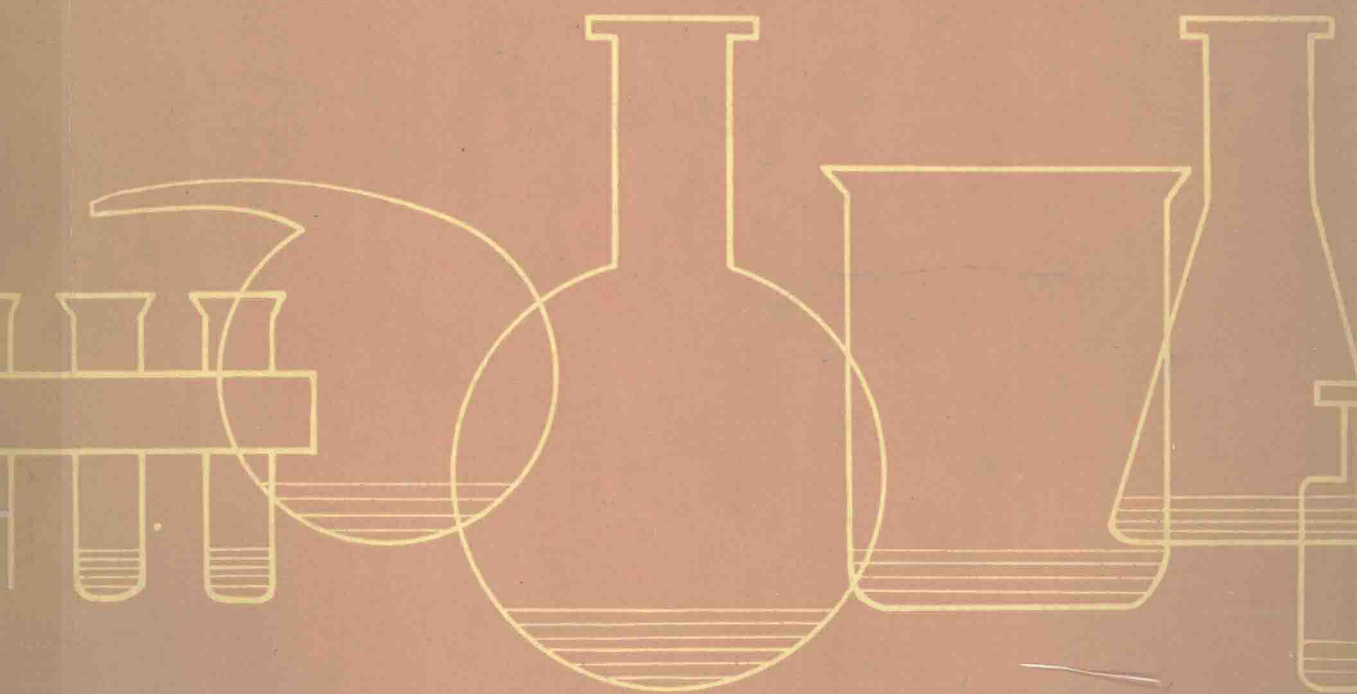


[美] F. A. 科 顿 著
[英] G. 威尔金森

基础无机化学

(上 册)



科学出版社

教育部“十二五”普通高等教育
国家级规划教材

基础无机化学

（第二版）



• • • • •

基础无机化学

(上册)

[美] F. A. 科顿 著

[英] G. 威尔金森

南开大学化学系 译

王积涛 臧弢石 廖代正 校

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是一本无机化学的基础读物,内容较新颖,包括许多过去认为不属于无机化学的材料,如软硬酸、 π 酸、超酸、多核络合物、簇状化合物、分子氮络合物、金属酶、铁的生物化学等。原书分四部分,共三十一章。第一部分基本原理;第二部分主族元素;第三部分过渡元素;第四部分一些特殊的论题。中译本分上下两册出版,原书前二部分为上册,后二部分为下册。

F. A. Cotton, G. Wilkinson
BASIC INORGANIC CHEMISTRY
JOHN WILEY & SONS, INC., 1976

基 础 无 机 化 学

(上册)

[美] F. A. 科顿 著
[英] G. 威尔金森

南开大学化学系 译

王积涛 臧骏石 廖代正 校

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年5月第一版 开本:787×1092 1/16

1984年5月第一次印刷 印张:17

印数:0001—14,550 字数:394,000

统一书号:13031·2557

本社书号:3518·13-4

定价: 2.65 元

译 者 的 话

近二十年来,由于许多新型化合物如夹心、笼状、簇状和穴状化合物等的出现,以及新的边缘学科如生物无机化学、金属有机化学和无机固体化学等的开拓与发展,加上结构分析、量子化学理论的广泛应用,给无机化学带来了一些新的变化. 为了及时反映这些新成就和新特点,陆续出版了许多新型无机化学教科书. 在众多的书目中, F. A. 科顿和 G. 威尔金森合著的《基础无机化学》是一部独具特色的著作. 该书既没有过于偏重理论,也没有堆积过多的新材料. 它除巧妙合理地安排了理论和叙述部分外,还注重于新内容的归纳与总结,并深入浅出地介绍了当代无机化学的某些前沿课题.

众所周知,本书的两位作者都是当代国际上第一流的无机化学专家. F. A. 科顿教授注重于无机化学理论的研究,其研究范围涉及到金属-金属多重键、金属原子的簇状化合物、过渡金属有机络合物和蛋白质结构等方面,所著《群论在化学中的应用》一书*至今仍是化学工作者所公认的有关群论基础知识的优秀著作. 另一作者 G. 威尔金森教授则是当代金属有机化学的权威,由于他在夹心化合物研究方面的卓越成就,同 E. O. 费塞尔 (E. O. Fisher) 共享了1973年的诺贝尔化学奖. 早在1971年,这两位化学大师就共同编写了《高等无机化学》一书**,迄今已出四版,一直深受读者欢迎. 其后他们又再次合作,编写出它的姊妹篇《基础无机化学》.

本书共分四部分. 第一部分是基本原理;第二部分是主族元素;第三部分是过渡元素;第四部分是一些特殊的论题. 中译本分上下两册出版,第一、二部分为上册;第三、四部分为下册. 本书可作为大专院校化学、化工、生物、医学专业师生的教学参考书,也可供广大化学工作者及中学化学教师阅读.

参加本书翻译工作的(按翻译章次先后为序)有南开大学化学系教师廖代正、王福元、宋德瑛、陈声昌、袁华堂、吴世华、姚凤仪、李家值、史淑民、臧弢石、樊春梅、桂明德、张若桦、郭德威同志. 南开大学外文系教师王友茨同志以及天津大学石油分校教师李科精同志也参加了部分翻译工作. 全书由王积涛教授和臧弢石同志校阅,廖代正同志也参加了部分校阅工作.

翻译工作中难免有不妥之处,恳请读者批评指正.

* 中译本: F. A. 科顿 (F. A. Cotton) 著,刘春万等译,《群论在化学中的应用》,科学出版社 (1975).

** 中译本: F. A. 科顿、G. 威尔金森 (F. A. Cotton, G. Wilkinson) 著,北京师范大学等校译,《高等无机化学》,人民教育出版社 (1980).

序 言

“凡不追求猜想和占卜而渴望发现和认识的人，凡不打算设想出主观臆测的摹拟和寓言般的世界而去调查和剖析现实世界本身性质的人，必然会到事实本身中去探求一切”。

F. Bacon, 1620

已经出版的好几种无机化学教科书比作者编写的综合性课本《高等无机化学》篇幅小得多，然而它们大多数还包含了许多入门的理论（这些理论在我们的上述课本中由于篇幅的考虑被删去了）。其结果是这些教科书中无机化学的实际内容——也就是关于无机化合物的性质和行为的实际情况——非常少。

作者编写这本《基础无机化学》的意图是想要满足讲授无机化学课的教师的需要，他们的学生或因没有时间或并不打算深入钻研这门课程，但对一些基础课题，例如原子的电子结构和基本价键理论，却也可能要求明确的讲述。所以，我们引入了这类基础题材，但只介绍其主要内容。

然而本书的特点是确实对这些内容作了系统的介绍。我们几乎对所有各门化学，尤其是无机化学，坚持明确的 Bacon 的哲学观点。我们确信：像其它教科书那样地没有或几乎没有包含实际内容的无机化学，就像是没有乐器演奏的一张乐谱。虽然懂一些乐理当然能提高人的欣赏能力，但完全不懂乐理的人也是能欣赏音乐的。然而，一本乐理书，即使它是用听得见的片断主旋律及几段和弦相继进行加以说明，也还是跟完整地听到真正的乐曲很不相同的。

我们认为：一个学生读了一本“无机化学”书，而这本书几乎完全由理论和所谓的原理组成，只是偶尔在“恰当地”说明那些“原理”时，才提到一些不容置疑的实际内容，那末他实际上等于没有学过无机化学这门课程。当前，对非无机专业的学生的教学就倾向于这种方式。对此，我们深感痛惜。我们认为：即使对他们也应当讲授本课程的实际内容——要“有骨有肉”。编写本书就是想鼓励大家用 Bacon 的方式讲授无机化学。

本书在每章末尾都附有学习指导。偶尔还就该章的范围和目的给以提示，以帮助学生了解全书上下文的衔接。各章都附有补充读物目录，列出了比较近期的专题著作和评论文章。愿意更详尽地探求该内容的人是会对它们感兴趣的。在某些情况，这类有用的文献很少。但学生和导师仍可在下列两书中找到所有元素和各类化合物的较为详尽的论述和更多的参考文献：

(1) 我们编写的“Advanced Inorganic Chemistry”，third edition, Wiley, 1972；

(2) J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. S. Nyholm and A. F. Trotman-Dickinson, eds., “Comprehensive Inorganic Chemistry”, Pergamon, 1973.

F. Albert Cotton Geoffrey Wilkinson

(王友艾 译)

目 录

序言	iii
----------	-----

第一部分 基本原理

第一章 一些物理化学基础知识	1
第二章 原子结构	23
第三章 化学键	42
第四章 离子固体	70
第五章 阴离子化学	82
第六章 配位化学	95
第七章 溶剂、溶液、酸和碱	123
第八章 周期表和元素化学	137

第二部分 主族元素

第九章 氢	159
第十章 IA 族元素: 锂、钠、钾、铷和铯	165
第十一章 IIA 族元素: 铍、镁、钙、锶、钡和镭	172
第十二章 硼	177
第十三章 IIIA 族元素: 铝、镓、铟和铊	189
第十四章 碳	197
第十五章 IVA 族元素: 硅、锗、锡和铅	204
第十六章 氮	211
第十七章 VA 族元素: 磷、砷、锑和铋	220
第十八章 氧	230
第十九章 VIA 族元素: 硫、硒、碲和钋	239
第二十章 卤素: 氟、氯、溴、碘和砹	246
第二十一章 惰性气体	258
第二十二章 锌、镉、汞	262

第一部分 基本原理

第一章 一些物理化学基础知识

1-1 单 位

1-1 a 目前国际上采用的物理学单位称为 SI (Système International) 单位。SI 单位的设计是以公制为基础并尽可能达到内部的一致性。然而采用新单位就要放弃许多人们熟悉的单位和常数，所以普遍采用它还需要时间。在本书中我们将取折衷方式，即采用若干 SI 单位 [例如以 joule (焦耳) 代替 calorie (卡)] 而又保留某些非 SI 单位 [如 angstrom (埃) 等]。

1-1 b SI 单位。 SI 单位以下列规定的单位为基本单位：

物 理 量	单 位 名 称	单 位 符 号
长 度	米 (meter)	m
质 量	千克 (kilogram)	kg
时 间	秒 (second)	s
电 流	安培 (ampere)	A
温 度 ¹⁾	开尔文 (kelvin)	K
光 强 度	坎德拉 (candela)	cd
物质的量 ²⁾	摩尔 (mole)	mol

1) 也可以使用摄氏温度(°C)表示。

2) 原文无物质的量这一项。——译者

这些单位的倍数和分数规定采用下列词冠：

乘 数	中文词冠	英文词冠	符 号
10^{-1}	分	deci	d
10^{-2}	厘	centi	c
10^{-3}	毫	milli	m
10^{-6}	微	micro	μ
10^{-9}	纳诺	nano	n
10^{-12}	皮可	pico	p
10	十	deka	da
10^2	百	hecto	h
10^3	千	kilo	k
10^6	兆	mega	M
10^9	吉咖	giga	G
10^{12}	太拉	tera	T

除基本单位外,该单位制还包括许多导出单位,其中重要的有如下几种:

物 理 量	单 位 名 称	单 位 符 号
力	牛 顿 (newton)	$N = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
功,能,热量	焦 耳 (joule)	$J = N \cdot \text{m}$
功 率	瓦 特 (watt)	$W = J \cdot \text{s}^{-1}$
电 荷	库 伦 (coulomb)	$C = A \cdot \text{s}$
电 势	伏 特 (volt)	$V = W \cdot A^{-1}$
电 容	法 拉 (farad)	$F = A \cdot \text{s} \cdot V^{-1}$
电 阻	欧 姆 (ohm)	$\Omega = V \cdot A^{-1}$
频 率	赫 兹 (hertz)	$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$
磁 通	韦 伯 (weber)	$\text{Wb} = V \cdot \text{s}$
磁通密度	特 斯 拉 (tesla)	$T = \text{Wb} \cdot \text{m}^{-2}$
电 感	亨 利 (henry)	$H = V \cdot \text{s} \cdot A^{-1}$

1-1 c 本书应用的单位.

能量. 能量单位将专用焦耳*和千焦耳.但至今许多化学文献仍采用卡、千卡、电子伏特 (electron volts), 有的还用波数 (cm^{-1}). 为将这些单位转换成焦耳可参阅 1-1d.

键长. 仍将采用埃 (\AA) 这个单位. 10^{-8} 厘米定义为一埃. 纳米 (nm, 10\AA) 和皮米 (pm, 10^{-2}\AA) 在近期文献中也会碰到. 金刚石中的 C—C 键长为:

$$\begin{aligned} &1.54 \text{\AA} \\ &0.154 \text{ nm} \\ &154 \text{ pm} \end{aligned}$$

压力. 压力单位将沿用大气压 (atm) 和托 (torr, $1/760 \text{ atm}$).

1-1 d 一些有用的换算因子和常数.

换算因子:

$$1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦 (J)}$$

$$1 \text{ 电子伏特} \cdot \text{分子}^{-1} = 96.5 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$1 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1} = 83.54 \text{ 波数} (\text{cm}^{-1})$$

重要常数:

$$\text{Avogadro 常数} (^{12}\text{C} = 12.0000 \dots), N_A = 6.02252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{电荷, } e = (4.8030 \pm 0.0001) \times 10^{-10} \text{ 绝对静电单位} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{电子质量, } m = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.00054860 \text{ 质量单位} = 0.5110 \text{ MeV}$$

$$\text{气体常数, } R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 0.082057 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{冰点: } 273.150 \pm 0.01 \text{ K}$$

$$\text{摩尔体积(理想气体, } 0 \text{ }^\circ\text{C, } 1 \text{ atm)}$$

$$= 22.414 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 2.241436 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

* 此处指中文名称,实际应用时本书将采用符号表示. ——译者

Plank 常数, $h = 6.6256 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s} = 6.6256 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$

Boltzmann 常数, $k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

真空中的光速 $= 2.99795 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

$\pi = 3.14159$

$e = 2.7183$

$\ln 10 = 2.3026$

1-1 e 以 SI 单位进行的库伦力和能量计算. 虽然 SI 单位能使大部分计算简化, 但是对无机化学来说是重要的一种计算却变得稍微复杂起来. 这一点现在在此予以说明. 由公式 $D = \epsilon E$ 的概念, 追溯介电常数 ϵ , 它是与在一种物质中感应出的电场强度 D 以及外加电场的强度 E 有关的一个常数. 同一参数还出现在计算静电作用力 F 的 Coulomb 方程中, F 是浸沉在介电常数为 ϵ 的介质中相距为 d 的两个电荷 q_1 和 q_2 之间的作用力:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{\epsilon d^2}$$

在 SI 制所取代的旧的厘米克秒 (cgs) 单位制中 ϵ 被定义为一个无量纲的量, 在真空中 $\epsilon_0 = 1$.

当采用 SI 单位时, 静电作用力的 Coulomb 定律必须写为

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon d^2}$$

其原因在此就不讨论了. 式中的电荷单位用库伦 (C)、距离用米 (m), 所得力的单位为牛顿 (N). 现在 ϵ 就具有单位 $\text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$ (即不再是一个无量纲的量). 另外, 真空中的介电常数 (正规地说来应称为电容率) 不再是 1, 而是

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$$

因此, 为计算以焦耳 J 表示的 Coulomb 能 E 必须采用下式:

$$E = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon d}$$

式中所用各量都与上述 Coulomb 作用力中定义的相同.

1-2 热 化 学

1-2 a 标准状态. 为使化学过程中的能量变化值为世人所公认和理解, 必须首先规定物质的标准状态.

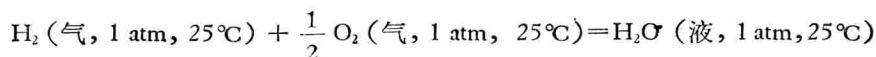
任何物质的标准状态是指它处于 25°C (298.15K) 和 1 大气压 (每平方米 101.325 牛顿) 下的状态. 溶液中的物质其浓度要为每升 1 摩尔.

1-2 b 热函或焓. 实际上所有的物理和化学变化都伴随有能量的产生或消耗, 这种能量通常采取热的形式. 热的获得或损失是由于参与变化过程的物质的“热函”变化造成的. “热函”称为焓, 以符号 H 表示. 热函的变化称为焓变 ΔH° ,

$$\Delta H^\circ = H_{\text{产物}} - H_{\text{反应物}} \quad (1-2-1)$$

当所有产物和反应物都处于标准状态时, 焓变以 ΔH° 表示, 即过程的**标准焓变**. 在标准状态下, 虽然由 H_2 和 O_2 生成水的反应实际上不可能以可观的速度进行, 但是间接地了解

下列过程仍然是有用的,



$$\Delta H^\circ = -285.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1-2-2)$$

处于标准状态的所有元素的热函为了热化学的目的被人为地规定为零。

1-2c ΔH 的符号. 在上面的方程中 ΔH° 为负值。其产物的热函低于反应物的热函,意为有热释放出来,通常

$$\text{放热: } \Delta H < 0 \cdot$$

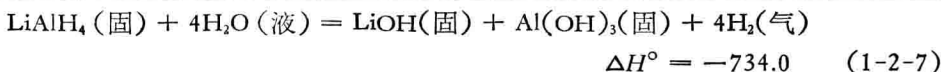
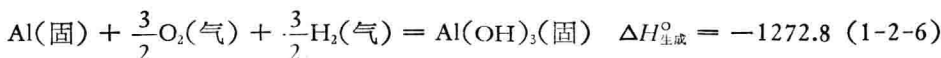
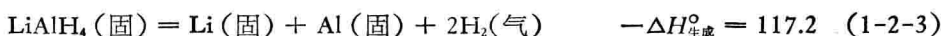
$$\text{吸热: } \Delta H > 0 \cdot$$

同一规定也适用于即将讨论的自由能变化 ΔG 。

释放热量(或其它形式能量)的过程 ($\Delta H < 0$) 称为**放热过程或放能过程**。消耗能量的过程 ($\Delta H > 0$) 称为**吸热过程或吸能过程**。

1-2d 标准生成热 (焓). 如果每种反应物和产物的标准生成热 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 都是已知的话,那么任一反应的标准焓变都是可以计算的。因此备有 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 值表是有用的。一种物质的 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 值就是由处于标准状态的元素形成标准状态的该物质的过程的 ΔH 值。式 1-2-2 描述了这样一个过程,给出的 ΔH° 即水的 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 。

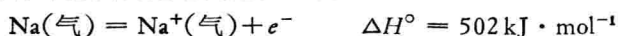
任一反应的 ΔH° 可由 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 值计算出来,这是因为焓变为 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 的一组方程总能加合成一个所期望的过程的方程式,在加合过程中各项元素都被抵消掉,而其它物质必然出现在最后的方程中。这可由式 1-2-3 到 1-2-7 说明:



检查上述过程可见,当式 1-2-3 到 1-2-6 相加为式 1-2-7 时,全部元素都被抵消,并可清楚地看到:净 ΔH° 不过是产物的 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 值之和与反应物的 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 值之和的差值而已,当然在运算时每个 $\Delta H^\circ_{\text{生成}}$ 都要乘以平衡的化学方程式所需要的系数。

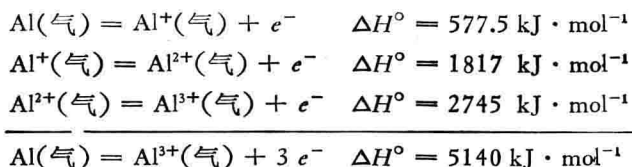
1-2e 其它特殊的焓变. 除由元素生成化合物之外,还有几种常常用到 ΔH 或 ΔH° 值的特别重要的物理和化学过程。熔化(熔融)和气化(固体或液体的气化)过程就是其中的两个。

电离焓. 具有特殊意义的是电离过程。例如,



因此,我们称之为电离焓。在比较通用的数据表中,都把这些量的单位不适宜地列为电子伏特(参阅 1.1 节),并称之为**电离势**,但此处并不沿用这一术语。

对于许多原子说来,失去第二,第三等等电子的焓也有重要的化学意义,大多数元素的这些焓值是知道的。例如,铝的前三个电离焓以及产生 $\text{Al}^{3+}(\text{气})$ 离子的总能量为:

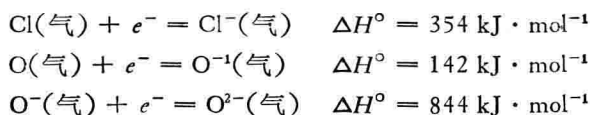


也可确定分子的电离焓,例如



应该注意的是分子和原子的电离焓总是正值. 必须供给能量以拆开电子. 另外, 如上述铝的情况所示, 逐级电离焓值的依次提高是一个普遍规律. 原子或分子带正电越多, 则进一步电离就越难.

电子亲合焓. 考虑下列过程:



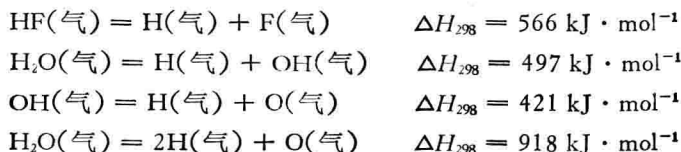
$\text{Cl}^-(\text{气})$ 离子的形成是放热的. 其它卤素离子的形成也是这样. 还可观察到氧离子 $\text{O}^{2-}(\text{气})$ 的形成首先需要放热步骤, 然后是一个吸热步骤. 这是可以理解的, 因为已经带有负电荷的 O^- 离子将倾向于排斥另一个电子.

在大多数化学文献中, 这种过程焓变的负值 $-\Delta H^\circ$, 称为原子的**电子亲合势** A . 然而本书只用前面阐明的系统符号.

直接测量 ΔH_{EA}^* 值是困难的, 间接方法也倾向于不准确. 为给出有关它们大小的概念, 下面列出若干已知者, 其中括号内的值仅仅是估计值.

H						
-73						
Li	Be	B	C	N	O	F
-58	(+60)	(-30)	-120	(+10)	-142	-333
Na			Si	P	S	Cl
(-50)			(-135)	(-75)	-200	-348
					Se	Br
					(-160)	-324
					I	
						-295

1-2f 键能. 现在讨论下列过程和它们的标准焓变 ΔH° :



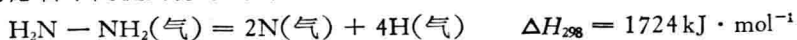
第一个过程需要的能量具有简单明了的意义. 它是断裂 $\text{H}-\text{F}$ 键所需的能量, 可明确地

* ΔH_{EA} 代表电子亲合焓. ——译者

称为“H—F 键能”，如果愿意的话，也可看作 H—F 键形成时释放出 $566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量，这是完全相同的、毫不含糊的论述。

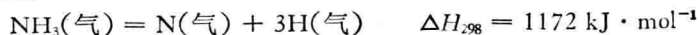
可是当考虑下面的三个方程时却发现**逐个断开**水中 O—H 键的实际过程具有不同的能量值。那么怎样定义“O—H 键能”呢？这要求我们改进定义。如果我们取二者的平均值，即其总量的一半， $918/2=459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，可称之为**平均** O—H 键能。这也是明确的，但必须记住，只知道这种平均值是不能预言任一单独断键（或成键）过程的实际焓变的。因此，“平均”键能的概念具有一定的人为性。

当考虑含不同键的分子时，定义键能的问题就变得更为复杂。例如，我们可以把过程



的总焓看作由 N—N 键能 $E_{\text{N-N}}$ 和 4 倍的 N—H 键能 $E_{\text{N-H}}$ 组成。但是有什么独特的或严格的方法将总能量分成这些组分的分量呢？答案是否定的。下面是实际应用的方法。

从实验知道



从而可认为

$$E_{\text{N-H}} = \frac{1172}{3} = 391 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果假定这种键能值能转移到 H_2NNH_2 分子中，那么就可计算 N—N 键能：

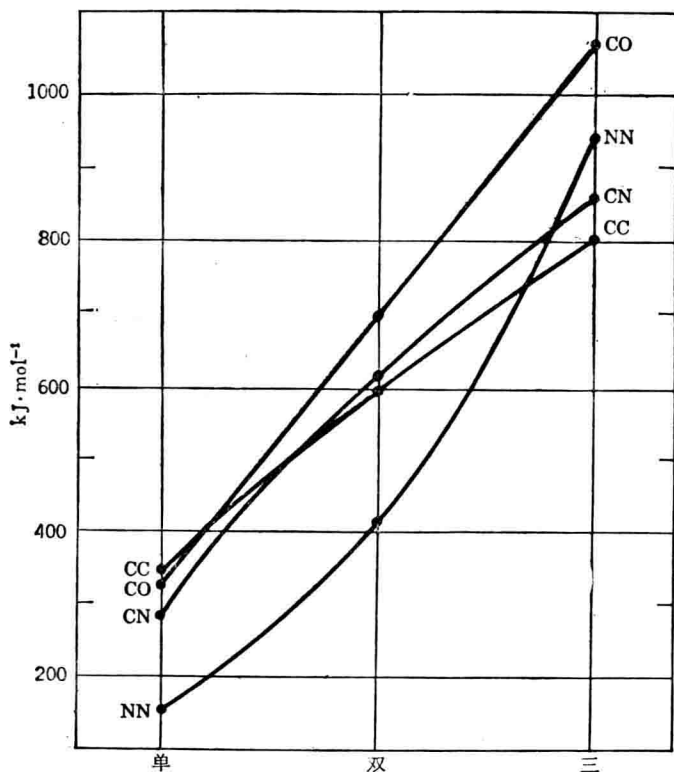


图 1-1 CC, NN, CN, CO 键能随键级的变化。

$$E_{N-N} + 4E_{N-H} = 1724 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{N-N} = 1724 - 4E_{N-H}$$

$$= 1724 - 4(391)$$

$$= 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

依这种方法可以编制一个键能表,在许多情况下由气态组分原子形成分子的焓就可用这种表相当准确地计算出来。可以指出的重要事实就是一对给定原子间的键能与键所存在的分子环境是基本无关的。这只是一种近似的方法,但在用于理解和阐明许多化学过程时却是一种足够好的近似方法。

至此只讨论了单键。某些原子对,例如C和C, N和N, C和N, C和O,可形成单键、双键、甚至三键。在所有情况中,键能都随键级的增加而增高。然而一般说来这种增加不是直线性的。图 1-1 给出了一些有代表性的数据。

一些有用的键能列于表 1-1 中。

表 1-1 25°C 下的一些平均热化学键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	A. 单 键 键 能													
	H	C	Si	Ge	N	P	As	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H	436	416	323	289	391	322	247	467	347	276	566	431	366	299
C		356	301	255	285	264	201	336	272	243	485	327	285	213
Si			226	—	335	—	—	368	226	—	582	391	310	234
Ge				188	256	—	—	—	—	—	—	342	276	213
N					160	~200	—	201	—	—	272	193	—	—
P						209	—	~340	—	—	490	319	264	184
As							180	331	—	—	464	317	243	180
O								146	—	—	190	205	—	201
S									226	—	326	255	213	—
Se										172	285	243	—	—
F											158	255	238	—
Cl												242	217	209
Br													193	180
I														151

B. 复 键 键 能			
C=C	598	C=N	616
C=O	695	N=N	418
C≡C	813	C≡N	866
C≡O	1073	N≡N	946

1-3 自由能和熵

化学反应的方向和平衡点与两个因素有关: (1) 放出能量的倾向;放热过程是有利的; (2) 达到统计学上可能性大的状态的倾向,这种状态可粗略地描述为“较混乱”的状态。

前面已经介绍了关于体系能量变化的计量,即 ΔH 的大小和符号的问题。

体系给定状态的统计可能性是由它的熵来计量的,其符号为 S 。熵值越大则状态的

可能性越大（一般即更混乱）。因此可把第一段中的两个论断改写为：(1) ΔH 越负，或 (2) ΔS 越正则反应发生的可能性越大。

反应的 $\Delta H = 0$ 的情况是极少的。在这种情况下，反应的方向和限度只与 ΔS 有关。外消旋化就是一例，



在 $\Delta S = 0$ 的情况下，则由 ΔH 单独决定反应的方向和限度。但是这两种情况都是罕见的，从而有必要知道这两个量是怎样结合起来影响反应的方向和限度的。热力学提供了必要的关系式，即

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-3-1)$$

式中的 T 为绝对温度，单位为 K (Kelvins)。

字母 G 代表自由能，单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。熵的单位是焦耳每开尔文 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，但当 ΔG 和 ΔH 用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时， ΔS 必须表示为 $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1-4 化学平衡

对于任一化学反应，



在给定的温度和压力下，其平衡位置是由平衡常数 K 表征的，其定义如下：

$$K = \frac{[\text{K}]^k[\text{L}]^l[\text{M}]^m \dots}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c \dots} \quad (1-4-1)$$

式中 $[\text{A}]$ ， $[\text{B}]$ 等代表 A，B 等的热力学活度。对于溶液中的反应说来，只要溶液不是太浓，其活度就与摩尔浓度（每升多少摩尔）近似。气体的活度与压力近似。对于纯液相或纯固相，X，其活度定为 1，因此 $[\text{X}]^x$ 可从平衡常数表达式中略去。

1-5 作为预言手段的 ΔG°

任一反应在 25°C 时的平衡位置是由 ΔG° 值决定的。 ΔG° 的定义方法与 ΔH° 相似，即在 $298.15 \text{ K}(25^\circ\text{C})$ 时，

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G_{\text{生成}}^\circ(\text{产物}) - \Sigma \Delta G_{\text{生成}}^\circ(\text{反应物})$$

25°C 时可用焓和熵表示为

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298.15\Delta S^\circ$$

标准熵变 ΔS° 的定义与 ΔH° 及 ΔG° 相似。

ΔG° 和平衡常数 K 之间存在如下关系：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1-5-1)$$

R 是气体常数，为使单位上适合此式所以取值为

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25°C 时，

$$\Delta G^\circ = -5.69 \log K \quad (1-5-2)$$

对 $\Delta G^\circ = 0$ 的反应说来，其平衡常数为 1。 ΔG° 值越负，反应越易按反应式书写的方向，

即左端消耗物质右端产生物质的方向进行。

当把 ΔG° 看作焓 (ΔH°) 贡献和熵 (ΔS°) 贡献的综合结果时, 必须考虑多种的可能性。按书写的方向, 即由左向右进行的反应, 其 $\Delta G^\circ < 0$ 。能造成这种局面的主要有三种方式。

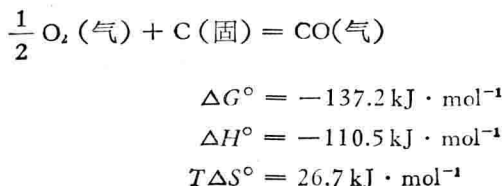
1. ΔH° 和 ΔS° 都对反应有利。即 $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$ 。

2. ΔH° 有利于反应而 ΔS° 则否, 但 $\Delta H^\circ (< 0)$ 的绝对值大于 $T\Delta S^\circ$ 的绝对值, 从而得出净值为负的 ΔG° 。

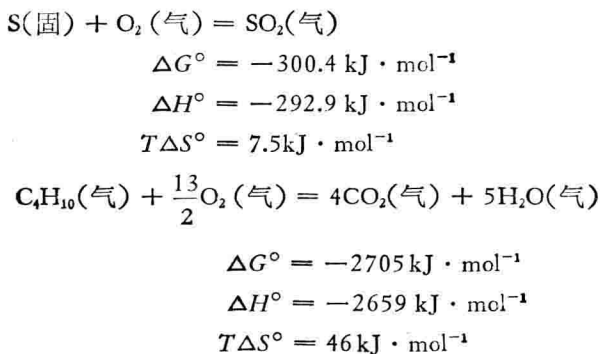
3. ΔH° 不利于反应 (> 0) 但 ΔS° 为正值并且足够大, 使得 $T\Delta S^\circ$ 的绝对值大于 ΔH° 的绝对值。

属于上述各种类型的实际化学反应都是存在的。

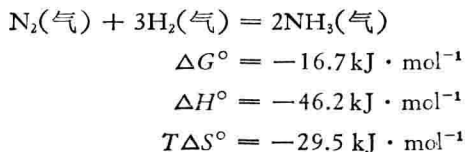
第一种情况是十分普遍的。由元素形成 CO 的反应就是一例:



许多燃烧反应也是这样, 例如

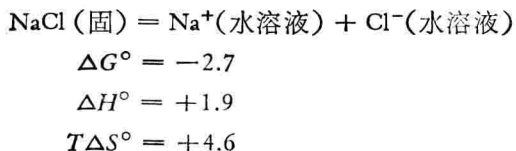


已用于工业中的合成氨反应是第二种情况的实例:



负熵值项的产生可归因于产物体系的较大“有序性”, 因为与含有 4 摩尔独立分子的反应物体系相比较产物体系只含两摩尔的独立质点。

第三类情况是最少的。实例可由溶解时吸热并形成浓度大于 1mol 的饱和溶液的物质提供。氯化钠就是这样的物质:



必须强调指出, ΔG° 值不一定预示反应的**实际结果**, 而只预言有关 25°C 的平衡到达的情况. 它表明什么是**可能的**, 但不回答实际上将**发生什么**. 因此, 对前面引用的四个反应说来, 虽然其 ΔG° 都小于 0, 但在 25°C 下简单地混合其反应物时没有一个反应实际发生到可检出的程度. 必须供给活化能和(或)催化剂(参阅 1-7d 节). 另外, 有许多 $\Delta G^\circ_{\text{生成}}$ 为正而实际十分稳定的化合物. 它们并不自发地分解为元素, 虽然那是平衡位置. 普通的实例有苯, CS_2 和肼 H_2NNH_2 .

反应的实际发生不仅要求 ΔG° 为负值而且需要可观的**反应速度**. 反应速度和动力学将于 1-7 节讨论.

1-6 化学平衡对温度的依赖关系

反应(或任一其它过程)的平衡常数与温度有关. 这种依赖性是由 ΔH° 的量值决定的, 并因而可用作作为一种测计 ΔH° 值的方式. 如果平衡常数值在温度 T_1 时是 K_1 和温度 T_2 时是 K_2 , 由 1-4-2 式可写出

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1-6-1a)$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1-6-1b)$$

二式相减得

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1-6-2)$$

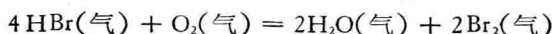
可见, 如果标准焐变 ΔH° 为负(放热反应), 则当 $T_1 > T_2$ 时 $K_1 < K_2$, ΔH° 为正则恰恰相反. 当然这在本质上是与 Le Chatelier 原理一致的, 并且是它的定量形式的表述. 式 1-6-2 的重要性在于, 如果已知两个不同温度下的平衡常数, 就可计算 ΔH° 值.

在实际工作中, 用测量几种温度下的平衡常数并以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图的方法可以保证较大的准确性. 这样的图应该是一条直线, 由 1-6-1 式可见, 该直线的斜率为 $-(\Delta H^\circ/R)$.

1-7 反应动力学

用实验方法研究反应速度通常涉及到测定它对两类因素的依赖关系: (1) 每种反应物的浓度或压力; (2) 反应条件, 即, 温度、溶剂极性、催化杂质、曝光情况等. 在这些因素中, 一般说来温度是最重要的.

1-7a 速度定律 这是一种由实验结果归纳出来的代数方程, 这种方程可以告诉我们在其它条件固定时速度对反应物浓度(或压力)的依赖关系. 例如, 反应



的速度定律为

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{HBr}][\text{O}_2]$$

它表明氧浓度减少的速度与 HBr 浓度的一次方和氧浓度的一次方成正比. 应该指出, 速