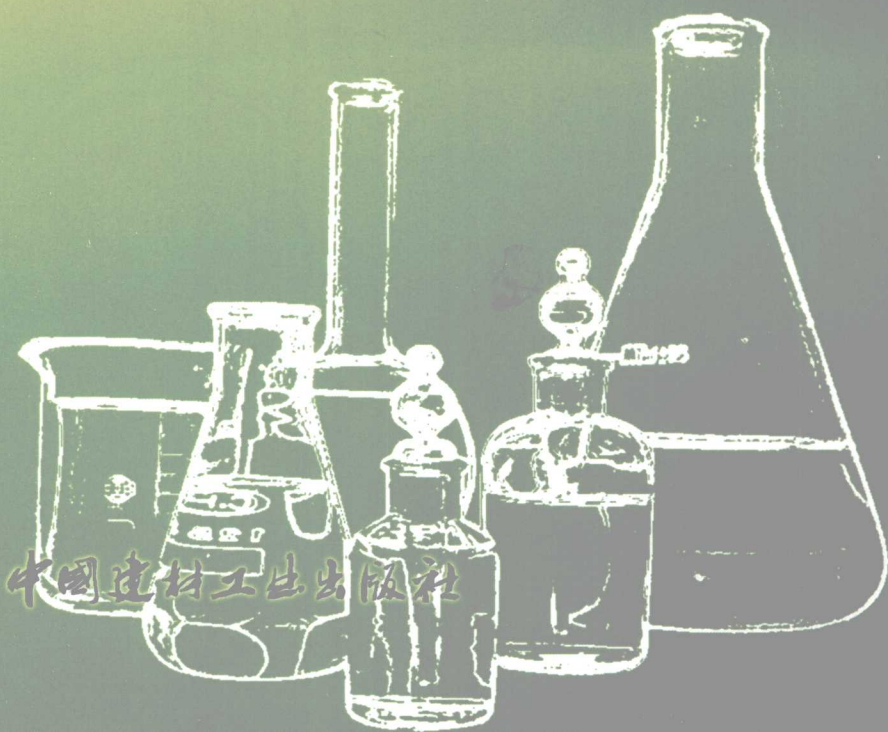


# 无机材料制备及技术

宋秀丽 岳庚威 张智敏 任建国 王自为 著



中国建材工业出版社

# 无机材料制备及技术

宋秀丽 岳庚威 张智敏 任建国 王自为 著

中国建材工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料制备及技术 / 宋秀丽等著. - 北京: 中国建材工业出版社, 2008.12

ISBN 978-7-80227-537-9

I. 无… II. 宋… III. 无机材料 - 制备 - 高等学校 - 教材  
IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 204819 号

## 内 容 提 要

“无机材料制备”即“无机合成”,是无机化学专业学生的一门重要课程,旨在让学生系统地了解无机材料合成的原理,掌握各类化合物的合成、提纯和分离技术,最终能使学生独立地进行新化合物(包括新材料)的合成研究工作。

本书除作为化学化工专业本科生、专科生的教材外,还可供中学化学教师、化学化工工作者、科研技术人员及自学者等参考。

## 无机材料制备及技术

宋秀丽 岳庚威 张智敏 任建国 王自为 著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

刷: 山西太原苹果印刷设计有限公司

开 本: 787 × 1092mm 1/16

印 张: 17.375

字 数: 434 千字

版 次: 2008 年 12 月第 1 版

印 次: 2008 年 12 月第 1 次

书 号: ISBN 978-7-80227-537-9

定 价: 27.00 元

本社网址: [www.jccbs.com.cn](http://www.jccbs.com.cn)

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话:(010)88386906

# 前 言

无机材料制备(无机合成)是无机化学的一个重要而广阔的领域,它具有两个重要的特点:一是它几乎涉及化学方面的全部内容——化学反应热力学和动力学,物质的提纯与分离技术,物理性质间的相互关系和预测,结构的测定和判断,化学分析以及实验仪器的设计和操作等;二是无机化合物的性质差异大,合成方法千变万化,合成反应的规律性不像有机化合物那么明显。鉴于上述特点,作者在完成本书时,对所选择的材料进行了精心的筛选和整理,在内容上突出重点,着重介绍了有代表性的无机化合物及合成技术,力求体现同族或同类无机化合物的合成规律。所涉及的内容主要包括:

1. 化学热力学及动力学在无机材料合成中的实际指导作用。使读者在合成一个预想的新化合物之前,务必利用现有的数据进行可能的预测,这样可以避免盲目性。

2. 溶剂的性质与选择。

3. 氢化物的制备与储氢材料。

4. 晶体的制备及技术。

5. 近代无机合成的一些新领域、新技术。

这些新的合成方法、合成手段将会促进无机材料合成化学的迅速发展。

作者在多年从事无机合成及新材料研制工作的基础上,查阅了国内外大量相关资料,整理完成了这本《无机材料制备及技术》一书。全书共分为十二章,每章均以相对独立的单元进行讨论,并附有参考文献,以供读者进一步阅读。

本书由太原师范学院宋秀丽(第一、二、三、六章),山西三维集团岳庚威(第九、十二章),山西大学张智敏(第七、八章),山西大学任建国(第四、五章),山西大学王自为(第十、十一章)共同完成。

全书由宋秀丽老师统一策划、组织和指导。

由于时间仓促,水平有限,书中缺点和错误在所难免,我们恳切希望广大读者批评指正。

作者

2008年8月于太原

# 目 录

## 前言

第一章 合成化学的理论基础	(1)
第一节 导论	(1)
第二节 化学反应进行的方向	(1)
第三节 化学反应进行的程度	(7)
第四节 Ellingham 图及其应用	(12)
第五节 通过耦合反应制备化合物	(15)
第六节 无机化合物某些基本参数的计算	(18)
第七节 热力学指导无机合成的实例	(21)
第八节 影响化学反应速度的因素	(23)
第二章 高温合成	(30)
第一节 高温的获取	(30)
第二节 高温的测量与控制	(35)
第三节 高温氯化	(50)
第四节 高温还原	(64)
第五节 区熔原理及应用	(75)
第三章 低温合成	(80)
第一节 低温获得	(80)
第二节 低温的测量和控制	(87)
第三节 低温下无机化合物的合成	(90)
第四章 电解合成	(100)
第一节 水溶液电解	(100)
第二节 熔盐电解	(108)
第五章 高压合成	(118)
第一节 高压的获得	(118)
第二节 高压技术在无机合成中的应用	(123)
第六章 晶体合成	(134)
第一节 晶体	(134)
第二节 晶体形成的热力学和动力学	(137)
第三节 人工合成晶体的办法和质量控制	(149)
第四节 工业结晶	(158)
第七章 溶剂	(168)
第一节 溶剂的分类	(168)
第二节 溶剂物理性质的影响	(169)
第三节 溶剂的选择	(171)
第四节 合成反应与溶剂化效应	(180)

第五节	非水溶剂简介	(191)
第六节	非水溶剂在无机合成中的应用	(196)
第七节	溶剂的提纯	(197)
第八章	氢的化合物	(213)
第一节	氢在形成化合物时价键的特征	(213)
第二节	氢的二元化合物	(214)
第三节	络合金属氢化物	(217)
第四节	金属储氢材料	(222)
第五节	氢的规模生产	(226)
第九章	真空技术	(230)
第一节	真空的一般概念和应用	(230)
第二节	气体的基本定律和真空下气体的某些性质	(230)
第三节	真空的获得	(235)
第四节	真空度的测量	(238)
第五节	真空蒸馏与精馏	(241)
第十章	化学气相淀积	(248)
第一节	化学气相淀积的方法	(248)
第二节	化学气相淀积的应用实例	(251)
第十一章	等离子体技术在无机合成中的应用	(258)
第一节	等离子体产生原理	(258)
第二节	等离子体的分类	(259)
第三节	等离子体在无机合成中的应用	(260)
第十二章	激光技术在无机化学中的应用	(263)
第一节	激光催化化学反应	(263)
第二节	激光诱导化学反应	(263)
第三节	激光选择化学反应	(264)
第四节	激光显微化学反应	(266)
第五节	激光合成精细陶瓷粉末	(267)
参考文献		(269)

# 第一章 合成化学的理论基础

## 第一节 导 论

合成反应，就是在一定条件下使一种物质转变为另一种或几种物质，或者是两种或多种物质在一定条件下转变成一种或其他多种物质。通过合成反应和分离、提纯，我们可以制备许多自然界存在的物质，也可以制备自然界本来不存在的物质。对于合成化学家来说，要想得到预期的化合物，就必须研究物质在什么条件下能发生什么化学变化，以及在什么条件下能使某反应不发生，还要研究怎样才能在最短时间内取得最大的产量。化学热力学告诉我们，在某条件下化学反应是否能够自发进行；如能发生，它能达到的限度是多少。反应动力学则给我们描述了影响化学反应速度的诸多因素，以及反应进行的机理。所以，在合成化合物之前，有必要了解化学热力学和动力学的基础理论，这对合成新的无机化合物，或寻找新的合成方法，都具有指导性意义，在很大程度上可以减少工作的盲目性。

由于一个简单反应进行时会有多种途径，而有些中间产物存留时间很短，要做出特征鉴定及对过渡状态进行研究非常困难，所以目前对动力学理论的认识有待于深入和发展。本章将主要讨论热力学在无机合成中的应用，并对反应动力学做简单的介绍。

## 第二节 化学反应进行的方向

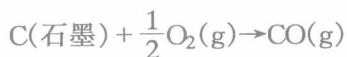
在化学热力学的计算中，常常涉及物质的标准状态问题，它有严格的规定。固体或液体纯液相，其标准状态是  $x_i=1$ ，即摩尔分数为 1；溶液中的物质 A，其标准态为  $m_A=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，常近似  $c_A$  或  $[A]=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ；气相物质，其标准状态为分压等于  $1.013\times 10^5\text{Pa}$ ，即  $p_i=1.013\times 10^5\text{Pa}$ 。物质处于标准状态的热力学函数值，可通过实验测定或理论计算得到，进而可求得物质在任意反应条件下的热力学函数值。通过这些热力学函数值，我们可以判断化学反应进行的方向、方式及反应进行的程度。

### 一、几个重要的热力学状态函数

#### 1. 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

化学热力学规定，某温度下，由处于标准状态的各种元素的最稳定的单质生成标准状态下单位物质的量（1mol）某纯物质的热效应，叫做这种温度下该纯物质的标准摩尔生成焓，或称为标准生成热，用符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示，其单位为  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。同时规定标准状态下的各元素的最稳定的单质的标准生成热为零，因而各种物质的摩尔生成焓是一种相对数值。

标准摩尔生成焓的符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  中， $\Delta H_m^\ominus$  表示恒压下的摩尔反应热，f 是 formation 的字头，有生成之意，“ $\ominus$ ”表示物质处于标准状态。我们可以测得各种物质的生成反应的热效应  $Q_P$ ，即各种物质的相对焓值，在恒压和标准状态下，这些物质的相对焓值即为其标准摩尔生成焓。如查出  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.52\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这就告诉我们，反应



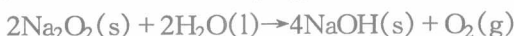
的标准摩尔反应热  $\Delta_r H_m^\ominus = -110.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个反应就是  $\text{CO}(\text{g})$  的生成反应 (r 是英语单词 reaction 的词头)。对于化学反应



其标准摩尔反应热可按式计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-1)$$

【例 1-1】 求下列反应的摩尔反应热  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



解：由式 (1-1)

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物}) \\ &= [4\Delta_f H_m^\ominus (\text{NaOH}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g})] \\ &\quad - [2\Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) + 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \end{aligned}$$

查表得

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus (\text{NaOH}, \text{s}) &= -426.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) &= -513.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{O}_2$  是稳定单质, 其  $\Delta_f H_m^\ominus = 0$

$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta_r H_m^\ominus &= [4 \times (-426.73) + 0] - [2 \times (-513.2) + 2 \times (-285.83)] \\ &= -108.9 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

反应热  $\Delta_r H_m^\ominus$  和反应温度有关, 但一般来说这种影响很小, 我们可近似认为在一般温度范围内  $\Delta_r H_m^\ominus$  和 298K 的  $\Delta_r H_m^\ominus$  相等。在合成反应的温度特别高时, 则必须找出  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度  $T$  的关系式。

如何判断一个化学反应能否发生, 一直是化学家所极为关注的问题。人们首先想到的是反应的热效应。放热反应, 在反应过程中体系能量降低, 这可能是决定反应进行的主要因素。研究表明, 在常温下放热反应一般都是可以进行的。但这个判据只有在  $\Delta H$  值很大时才是正确的, 即当反应时放出大量的热量, 例如在金属的热反应中。在许多其他情况下, 这个判断是不正确的。例如, 硝酸铵的溶解作用是不应该发生的, 因为焓变是正值 (反应吸热):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus (\text{NH}_4^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{NO}_3^-, \text{aq}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{s}) \\ &= -132.51 - 207.36 - (-365.14) = 25.27 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

实际上, 这一过程很容易发生, 又如反应



其中  $\Delta_r H_m^\ominus = 185.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 该吸热反应在常温下不能进行, 在 389K 以上, 反应仍然是吸热的, 但却能够向正方向进行。由上述分析可知, 反应的焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  对反应的进行方向有一定的影响, 但不是惟一的影响因素。

## 2. 标准熵 $S_m^\ominus$

热力学上把描述体系混乱度的状态函数叫作熵。根据热力学第三定律, 人们求得了各种物质在标准状态下的摩尔绝对熵值, 简称标准熵, 用符号  $S_m^\ominus$  表示, 其单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



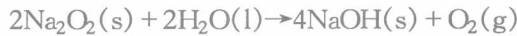
体系的混乱度与体系中的粒子活动范围和粒子数有关，粒子的活动范围越大，粒子的数目越多，体系的混乱度越大，表明其熵值越大。研究表明，化学反应总是向着混乱度增大的方向进行。换言之，化学反应趋向于熵值的增加，即趋向于  $\Delta_r S > 0$ 。化学反应的标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  可以由下式求得

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_i \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (1-2)$$

$S_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  受温度变化的影响较小。

从对混乱度和熵的讨论可知，在化学反应过程中，如果从固态物质或液态物质生成气态物质，体系的混乱度增大；如果从少数的气态物质生成多数的气态物质，体系的混乱度也变大，这时体系的熵值增加，过程的  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 。反之，若是由气体生成固体或液体的反应，或气体物质的量减少的反应，过程的  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 。这种对熵变情况的定性估计，在判断反应进行的方向时是很有用处的。

若反应的  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ，且根据上述方法估计出反应的  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ ，则能够肯定该反应是可以进行的。如已知反应



$\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ，由固相、液相产生了气相，故  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ ，由此能够判断该反应可以进行。

相反，若知道了反应的  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ，又估计出  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ ，则可以肯定此反应是不能进行的。如已知反应



$\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ，由于气相物质的量在反应过程中减小，由此可以判断此反应在一般条件下不能进行。

至于  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$  而  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$  或  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$  而  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$  的情况，反应究竟向哪边进行，则应由综合考虑受  $\Delta H$  和  $\Delta S$  影响的其他热力学函数来进一步讨论。

### 3. 标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$

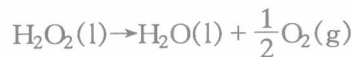
吉布斯自由能定义为  $G = H - TS$ ，其绝对值无法求出。因此要采取计算标准生成热所用的方法来解决自由能改变量的求法。

化学热力学规定，某温度下由标准状态的各种元素的最稳定单质生成 1mol 某纯物质的吉布斯自由能改变量，叫做这种温度下该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能，简称标准生成吉布斯自由能，用符号  $\Delta_f G_m^\ominus$  表示，其单位是  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。按这种规定，处于标准状态下的各元素的最稳定的单质的标准生成吉布斯自由能为零。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (1-3)$$

将查出的  $\Delta_f G_m^\ominus$  数据代入公式 (1-3)，即可求出化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 $\Delta_r G_m^\ominus$  表示化学反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量。它是在标准状态下化学反应进行的方向乃至进行方式的判据。

**【例 1-2】** 计算过氧化氢分解反应的标准摩尔吉布斯自由能变化。



解：查表得

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -120.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由式 (1-3) 得

$$\Delta_r G_m^\ominus = 1 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \frac{1}{2} \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - 1 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})$$

将查得的数据代入, 得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -237.18 - (-120.42) = -116.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据吉布斯自由能  $G$  的定义式  $G = H - TS$ , 可以得到等温等压下化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  三者之间的关系式

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (1-4)$$

虽然  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  受温度变化的影响很小, 以致于在一般温度范围内, 可以认为它们都可用 298K 的  $\Delta_r H_m^\ominus$  及  $\Delta_r S_m^\ominus$  代替, 但从式 (1-4) 可以看出,  $\Delta_r G_m^\ominus$  受温度变化的影响是不可忽略的。

## 二、反应方向和方式的判据

化学反应的方向性仅仅取决于反应物质的始态与终态, 而与反应进行的机理和速度无关。在通常的实验室条件下, 合成反应总是在等温等压下进行, 所以我们把反应的吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 作为反应进行方向和方式的基本判据。

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 反应以不可逆方式自发进行;

$\Delta_r G_m^\ominus = 0$ , 反应以可逆方式进行, 体系处于平衡;

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$ , 反应仅在相反方向能进行。

由  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$  看出,  $\Delta_r G_m^\ominus$  综合了  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  对反应方向的影响。当  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$  时  $\Delta_r G_m^\ominus$  恒为负, 反应在任何温度下都可自发进行; 当  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$  时, 只有  $T$  值大时才可能使  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 故反应在高温下才自发进行; 而当  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ , 反应在任何温度下都不能自发进行; 当  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ , 只有  $T$  值小时  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 故反应在低温下能自发进行。上述四种情况汇列在表 1-1 中。

利用公式 (1-4), 我们可以估算某一分解反应明显进行所需的温度。若所研究的反应温度从 298.15K 逐渐升高, 假定反应物和生成物的物理状态在升温过程中保持不变, 即在温度升高的范围内, 反应物或生成物都不熔化或沸腾。这种情况下,  $\Delta H_m^\ominus$  及  $\Delta S_m^\ominus$  的变化很小。因而在较高温度  $T$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  可表示为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \quad (1-5)$$

恒压下温度对反应自发性的影响

表 1-1

种类	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	讨 论	例
1	-	+	-	在任何温度反应都能自发进行	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
2	+	-	+	在任何温度反应都不能自发进行	$\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
3	+	+	在低温+在高温-	反应只在高温下能自发进行	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
4	-	-	在低温-在高温+	反应只在低温下能自发进行	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

注: 温度变化,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  也发生变化,  $\Delta H$  随温度变化较小。相对  $\Delta H$  而言  $\Delta S$  数值较小, 故往往只有  $T$  较高时,  $\Delta G$  才有负值。

若不考虑动力学因素，当在  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0$  时，反应就发生明显分解，这一温度称热力学分解温度，以符号  $T_d$  表示。由式 (1-5) 知，

$$T_d = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})} \quad (1-6)$$

**【例 1-3】** 讨论温度变化对下面反应方向的影响。



解：从有关数据表中查出如下数据 (298K)

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus$	$-1128.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-604.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-394.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_f H_m^\ominus$	$-1206.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-635.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_m^\ominus$	$92.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$39.75\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$213.64\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= (-604.0) + (-394.36) - (-1128.8) = 130.44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于  $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) > 0$ ，故反应在常温下不能自发进行。

用类似的方法可以求出反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。  $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = 178.29\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，  
 $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = 160.49\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

当温度  $T$  升高到一定数值时， $T\Delta_r S_m^\ominus$  的影响超过  $\Delta_r H_m^\ominus$  的影响，则  $\Delta_r G_m^\ominus$  可以变为负值。

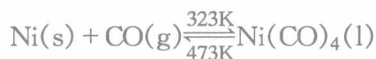
由式 (1-6)

$$T_d = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{178.29 \times 1000}{160.49} = 1110.9\text{K}$$

计算结果表明，当  $T > 1110.9\text{K}$  时，反应的  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，故反应可以自发进行。 $\text{CaCO}_3(\text{s})$  在温度高于  $1110.9\text{K}$ ，即高于  $835^\circ\text{C}$  时能分解。

计算结果也说明， $\Delta_r G_m^\ominus$  受温度变化影响相当显著，在  $298\text{K}$  时， $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = 130.44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而在  $1110.9\text{K}$  时， $\Delta_r G_m^\ominus$  降低为负值。

**【例 1-4】** 通常采用制高纯镍的方法是：将粗镍在  $323\text{K}$  与  $\text{CO}$  反应，生成的  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  经提纯后在约  $473\text{K}$  分解得到纯镍



已知反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = -161\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r S_m^\ominus = -420\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试由热力学数据分析讨论该方法提纯镍的合理性。

解：对于  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的合成反应，即

$$\begin{aligned} \text{Ni}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) &\xrightarrow{323\text{K}} \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{l}) \\ \Delta_r G_m^\ominus(\text{合成}) &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -161 - 323 \times (-0.42) \\ &= -25.3 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$\Delta_r G_m^\ominus(\text{合成}) < 0$ ，反应在  $323\text{K}$  可以自发地向生成  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的方向进行。

当温度升高到 473K 时,

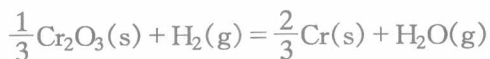
$$\Delta_r G_m^\ominus (\text{合成}) = -161 - 473 \times (-0.42) = 37.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此时合成反应不能进行,其逆反应即  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的分解反应  $\Delta_r G_m^\ominus (\text{分解}) = -37.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  可以自发进行,因而通过控制不同的温度,可使反应方向逆转。在 373K 合成  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,通过挥发、扩散,在 473K 温区分解  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,从而达到纯化镍的目的。这就是所谓的化学气相输运反应(见第五章第一节三)。

**【例 1-5】** 利用热力学数据估计在 827°C (1100K) 与压力  $10^5 \text{Pa}$  下,用水蒸气氧化金属镍和铬的可能性。已知

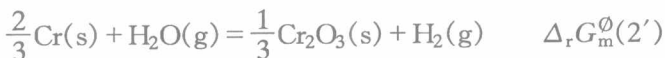


$$\Delta_r G_m^\ominus (1) = -49153 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus (2) = +278391 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解: 金属的氧化是上述反应的逆过程,用方程式描述为



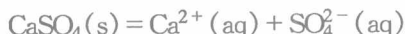
由已知条件得

$$\Delta_r G_m^\ominus (1') = -\Delta_r G_m^\ominus (1) = 49153 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (2') = -\Delta_r G_m^\ominus (2) = -278391 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此我们可以判断,在 827°C 温度下,镍的氧化作用将不能发生,因为  $\Delta_r G_m^\ominus (1100\text{K})$  是正值;而铬的氧化作用  $\Delta_r G_m^\ominus (1100\text{K})$  是负值,这表明铬将被水蒸气氧化。

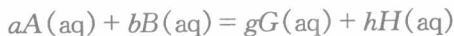
到此为止,我们涉及到的关于  $\Delta G$  的计算,仅局限在各种物质均处于标准状态的情况,即仅计算了  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。不论  $\Delta_r G_m^\ominus (298\text{K})$ ,还是其他温度的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,都是没有离开标准状态的。如下列反应



$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3.4 \times 10^{-5}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = 25.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ,表明标准态(指溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  均为 1M)时  $\text{CaSO}_4$  的溶解不能自发进行,其逆过程 ( $\Delta_r G_m^\ominus = -25.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 即沉淀则能自发进行,这完全符合事实,且知道这种沉淀过程将一直进行到建立固液相平衡(离子浓度积减小到等于  $K_{\text{sp}}$ )。

若化学反应中各物质不处于标准状态,则可利用化学反应等温式求算反应的自由能变化  $\Delta_r G_m$ 。

对于水溶液中的离子反应:



$$\text{浓度商定义为} \quad Q_c = \frac{(G)^g (H)^h}{(A)^a (B)^b} \quad (1-7)$$

式中 (A)、(B)、(G)、(H) 表示物质 A、B、G、H 在任意状态(如反应开始时)下的浓度。

对于气体的反应分压商



$$Q_p = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (1-8)$$

式中  $P_A$ 、 $P_B$ 、 $P_G$ 、 $P_H$  分别表示气态物质 A、B、G、H 处于任意状态（例如反应开始时）下的分压。在计算中各分压必须应用  $P/P^\ominus$  ( $P^\ominus$  为标准压力)。

通过化学热力学计算，我们可以证明化学反应在任意状态下的  $\Delta_r G_m$  与  $Q_C$  或  $Q_p$  的关系为：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + 2.303RT \lg Q \quad (1-9)$$

式 (1-9) 称为化学反应等温式，式中  $R$  是气体摩尔常数。利用该式可以在已知某反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  的基础上，求出反应体系中各物质的浓度为任何值时反应的  $\Delta_r G_m$ 。

**【例 1-6】** 已知空气中  $\text{CO}_2$  的含量为 0.030% (体积%)，即  $\text{CO}_2$  的分压为 30Pa。试估计在 298K 时， $\text{CaCO}_3$  固体在空气中的热分解反应能否自发进行。

解：对于反应



前面已求得  $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 130.44 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

已知  $\text{CO}_2$  的分压  $P_{\text{CO}_2} = 30\text{Pa}$ ，根据式 (1-9)，可求得在此条件下反应的  $\Delta_r G_m$ 。由式 (1-8)， $Q_p = P_{\text{CO}_2}$ ，所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + 2.303RT \lg P_{\text{CO}_2} \\ &= 130.44 + 2.303 \times \frac{8.314}{1000} \times 298 \lg \frac{30}{(1.01325 \times 10^5)} \end{aligned}$$

由于  $\Delta_r G_m > 0$ ，反应在此条件下不能进行。

### 第三节 化学反应进行的程度

#### 一、化学平衡和平衡常数

大量实验证明对于任何一可逆反应

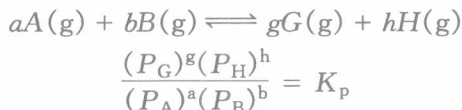


在一定温度下达到平衡时，生成物的浓度以反应方程式中计量数为指数的幂的乘积与反应物的浓度以反应方程式中计量数为指数的幂的乘积之比是一个常数

$$\frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} = K_c$$

$K_c$  就是该温度下反应的浓度平衡常数，简称平衡常数。

对于涉及气体的平衡系统，由于在一定温度时，气体的压力与浓度成正比，平衡常数既可用平衡时各物质浓度之间的关系来表示，也可用平衡时各气体的分压来表示。用气体分压表示的平衡常数叫做分压平衡常数，用  $K_p$  表示。对任何一个气体可逆反应



需要指出的是，在  $K_p$  的表达式中，压力必须用分压商  $P/P^\ominus$  ( $P^\ominus$  为标准压力) 表示，即表达式中分压通常需将以 Pa 为单位的数值除以  $1.01325 \times 10^5$ 。 $K_c$  表达式中浓度的单位用

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

## 二、平衡常数与化学反应的程度

化学反应达到平衡状态时，体系中各物质的浓度不再随时间而改变，这时反应物已最大限度地转变为生成物。平衡常数具体体现着各平衡浓度之间的关系，因此平衡常数与化学反应完成的程度之间必然有着内在的联系。通常平衡常数  $K_c$  越大，表示达到平衡时生成物浓度越大，或反应物浓度越小，也就是正反应可以进行得越彻底。我们利用平衡转化率这样一个量，来标志化学反应在某个具体条件下的完成程度。

$$\text{某反应物的转化率} = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{某反应物起始的量}} \times 100\%$$

**【例 1-7】** 1073 K 时，反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_c = 1.0$ 。如果在该温度时 2.0 mol CO (g) 与 3.0 mol  $\text{H}_2\text{O}$  (g) 在密闭容器中反应，试计算达到平衡时氢气的物质的量和一氧化碳的转化率。

解：设达到平衡时氢气的量为  $x$  mol，则

	CO	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}_2$
起始时物质的量 (mol)	2.0		3.0		0		0
反应中物质的量的变化 (mol)	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
平衡时物质的量 (mol)	$2.0 - x$		$3.0 - x$		$x$		$x$

设容器的体积为  $v$  (L)，则

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \\ &= \frac{\left(\frac{x}{v}\right)\left(\frac{x}{v}\right)}{\left(\frac{2.0-x}{v}\right)\left(\frac{3.0-x}{v}\right)} \\ &= \frac{x^2}{(2.0-x)(3.0-x)} \\ &= 1.0 \\ x &= 1.2 \end{aligned}$$

平衡时氢气的物质的量为 1.2 mol。

$$\text{CO 的转化率} = \frac{x \text{ mol}}{2.0 \text{ mol}} \times 100\% = \frac{1.2 \text{ mol}}{2.0 \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$$

工业上 CO 的原料多为煤，为了节约能源，就要设法提高 CO 的转化率，这可通过适当增加水蒸气的含量来实现。

如果在上述平衡系统中继续保持恒温，再加入 3.0 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，通过计算表明达到新的平衡时  $\text{H}_2$  的量可增大到 1.5 mol，CO 的转化率可提高到 75%。

## 三、平衡常数和吉布斯函数变

对于一般反应来讲，当体系处于平衡状态时， $\Delta_r G_m = 0$ ，同时  $Q = K$ ，此时式 (1-9) 变成  $0 = \Delta_r G_m^\ominus + 2.303RT \lg K$  即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT \lg K \quad (1-10)$$

式 (1-10) 是一个很重要的公式, 它给出了重要的热力学参数  $\Delta_r G_m^\ominus$  和平衡常数  $K$  之间的关系。这样, 利用化学热力学数据, 就可以求得在给定温度下与化学方程式相应的平衡常数  $K_p$  或  $K_c$ 。在一定温度时,  $\Delta_r G_m^\ominus$  值越负,  $K$  值越大;  $\Delta_r G_m^\ominus$  值越正,  $K$  值越小。

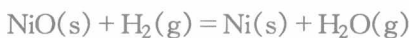
**【例 1-8】** 计算在 750℃ (1023K) 时, 反应的平衡常数。



已知:

$$\begin{aligned} \text{Ni(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) &= \text{NiO(s)} \\ \Delta_r G_m^\ominus(1) &= -244672 + 98.4T (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) &= \text{H}_2\text{O(g)} \\ \Delta_r G_m^\ominus(2) &= -246555 + 54.8T (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

解: 对于反应



由式 (1-3) 知

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1) \\ &= -1883 - 43.6T \end{aligned}$$

当温度为 1023K 时

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1023\text{K}) &= -1883 - 43.6 \times 1023 \\ &= -46486 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由式 (1-10)

$$\begin{aligned} \lg K &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(1023\text{K})}{2.303RT} \\ &= \frac{-(-46486)}{2.303 \times 8.314 \times 1023} \\ &= 2.37 \\ K &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 234 \end{aligned}$$

因此, 在还原氧化镍 (II) 时不仅可以利用未干燥的氢气, 而且甚至在 1 体积的氢气中有不少于 230 体积水蒸气情况下还原作用也能进行。

根据等温方程式 (1-9), 从化学平衡的观点出发, 我们可以导出判断反应进行方向的另一判据:

$Q_c < K_c$  或  $Q_p < K_p$  自发反应, 反应能向正方向进行;

$Q_c = K_c$  或  $Q_p = K_p$  平衡状态;

$Q_c > K_c$  或  $Q_p > K_p$  非自发反应, 反应能向逆方向进行。

此判据适用于非标准状态下的化学反应。

**【例 1-9】** 已知反应  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  在某温度下平衡常数  $K_p = 1$ , 在此温度下, 于  $6\text{dm}^3$  的容器中加入  $2\text{dm}^3$ 、 $3.04 \times 10^4\text{Pa}$  的  $\text{CO}$ ,  $3\text{dm}^3$ 、 $2.02 \times 10^5\text{Pa}$  的  $\text{CO}_2$ ,  $6\text{dm}^3$ 、 $2.02 \times 10^5\text{Pa}$  的  $\text{H}_2\text{O(g)}$  和  $1\text{dm}^3$ 、 $2.02 \times 10^5\text{Pa}$  的  $\text{H}_2$ 。问净反应向哪个方向进行。

解：由  $P_1V_1 - P_2V_2$  求得各气体在容器中的分压为：

$$P_{\text{CO}} = \frac{2 \times 3.04 \times 10^4}{6} = 1.01 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{3 \times 2.02 \times 10^5}{6} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6 \times 2.02 \times 10^5}{6} = 2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{1 \times 2.02 \times 10^5}{6} = 3.37 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$Q_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\left(\frac{1.01 \times 10^5}{1.01 \times 10^5}\right) \times \left(\frac{3.37 \times 10^4}{1.01 \times 10^5}\right)}{\left(\frac{1.01 \times 10^4}{1.01 \times 10^5}\right) \times \left(\frac{2.02 \times 10^5}{1.01 \times 10^5}\right)} = 1.49$$

$Q_p > K_p$ ，所以净反应向生成 CO 的方向进行。

#### 四、焓变项及熵变项的相对重要性

我们先从同一化合物的  $\Delta_r H_m^\ominus$  及  $\Delta_r G_m^\ominus$  值考查生成反应的焓变及熵变的不同作用。表 1-2 中的左侧化合物，由稳定单质生成它们时气态物质摩尔数无变化，熵变极小， $T\Delta_r S_m^\ominus$  项仅几个  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故  $\Delta_r H_m^\ominus$  与  $\Delta_r G_m^\ominus$  值甚为接近。其中右侧化合物生成时气态物质的摩尔数有变化，熵变较大。虽然  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  值相差稍多，但焓变项值仍较大地超过熵变项。

对于气体摩尔数有变化的反应， $T\Delta_r S_m^\ominus$  对  $\Delta_r G_m^\ominus$  的贡献随温度升高而变得极为重要。

化合物的  $\Delta_r H_m^\ominus$  及  $\Delta_r G_m^\ominus$  值 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

表 1-2

化合物	$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r G_m^\ominus$	化合物	$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r G_m^\ominus$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-297	-300	$\text{SO}_3(\text{g})$	-396	-371
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	-394.4	$\text{SiF}_4(\text{g})$	-1615	-1573
$\text{FeS}(\text{s})$	-95	-98	$\text{MgO}(\text{s})$	-602	-569

一些反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  值 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 300K)

表 1-3

反 应	$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r G_m^\ominus$
(1) $\text{SF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g}) + 6\text{HF}(\text{g})$	-188	-318
(2) $\text{Xe}(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g}) = \text{XeF}_4(\text{g})$	-402	-280
(3) $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{AlBr}_3(\text{s}) = \text{PBr}_3(\text{g}) + \text{AlCl}_3(\text{s})$	-13	-17
(4) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-803	-799
(5) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g}) = \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	17	-17

从表 1-3 可看出，反应 (1)、(2) 中，气态物质摩尔数有明显变化，熵变较大。反应 (3)、(4) 中，气态物质摩尔数无变化，熵变很小，具有  $\Delta_r G_m^\ominus \approx \Delta_r H_m^\ominus$  的特征。反应 (5) 也有明显熵变，且由于  $\Delta_r H_m^\ominus$  很小， $T\Delta_r S_m^\ominus$  项发生的影响使  $\Delta_r G_m^\ominus$  具有与  $\Delta_r H_m^\ominus$  相反的符



号。此外，盐类溶于水的热效应一般也很小，故而溶解过程中熵变项影响也会增大。

一些金属碳酸盐分解的标准熵变 (298.15K)

表 1-4

碳酸盐	$\Delta_r S_m^\ominus$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	碳酸盐	$\Delta_r S_m^\ominus$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
BaCO <sub>3</sub>	172	MgCO <sub>3</sub>	175
CdCO <sub>3</sub>	176	SrCO <sub>3</sub>	171
CaCO <sub>3</sub>	165	ZnCO <sub>3</sub>	175

表 1-4 数据表明，某种金属碳酸盐分解的标准熵变



几乎同金属种类无关。因而，若将一系列相同类型反应做比较，可发现熵变项影响  $\Delta_r G_m^\ominus$  很小，这时反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  的变化规律可近似地用  $\Delta_r H_m^\ominus$  代替。

过渡金属离子络合反应的焓变值常较小，尤其是碰到弱场配体，因而稳定常数绝对值在很大程度上由熵变项决定。

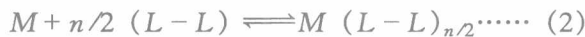
**【例 1-10】** 比较下列两组配合物的稳定常数  $Ni(NH_3)_6^{2+} K_{稳} = 9.0 \times 10^7$ ,  $Ni(en)_3^{2+} K_{稳} = 4.0 \times 10^{18}$ ;  $Cu(NH_3)_4^{2+} K_{稳} = 10^{14}$ ,  $Cu(en)_2^{2+} K_{稳} = 10^{19}$ 。

可以发现，由双齿配体形成的配合物要比单齿配体稳定，试用热力学观点解释这一原因。

解：对于反应



$$\Delta_r G_m^\ominus(L) = \Delta_r H_m^\ominus(L) - T\Delta_r S_m^\ominus(L) = -RT \ln K_L$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(L-L) = \Delta_r H_m^\ominus(L-L) - T\Delta_r S_m^\ominus(L-L) = -RT \ln K_{L-L}$$

(2) - (1) 得



$$\Delta_r G_m^\ominus(L-L) - \Delta_r G_m^\ominus(L) = \Delta_r G_m^\ominus(3)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) - T\Delta_r S_m^\ominus(3) = -RT(\ln K_{L-L} - \ln K_L)$$

所以反应 (3) 的自由能变化为

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -RT \ln \frac{K_{L-L}}{K_L}$$

由于  $K_{L-L} \gg K_L$ ，所以  $\Delta_r G_m^\ominus(3) < 0$ 。

反应 (3) 能够自发进行，也就是说反应总是向着生成螯合物的方向进行。因而螯合物要比具有相同配位原子的单齿配体生成的配合物更稳定。

对于大多数金属离子的络合反应，由于螯合物中 M-L 键能与非螯合物的 M-L 键能很接近， $\Delta_r G_m^\ominus$  变化很小，这时反应的  $\Delta G$  主要取决于  $\Delta S$ 。如：



反应 (4) 反应前后溶液中的分子数未变，而反应 (5) 的分子数增加了。同反应 (4) 相比，反应 (5) 熵变值有较大增加，这是螯合络离子  $Ni(en)_3^{2+}$  比非螯合络离子  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  稳定得多的重要原因之一。