

第十三卷

[illegible]

64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

斜 学 出 版

《无机化学丛书》

第十三卷

无机物热力学	曹锡章	肖良质
无机物动力学	郑汝骊	王恩波

科学出版社

1997

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第十三卷,包括 33 和 34 两个专题。第 33 专题是无机物热力学,共分八章,分论了热力学基本关系式、热力学理论及应用、数据的来源、非过渡和过渡元素、金属-碳键、水溶液和非水溶液、无机合成化学。第 34 专题是无机物动力学,共分十三章,在绪论之后分论了键合强度及反应速度、溶液中络合物的稳定度、轻元素的取代反应、金属离子的氧化还原、含氧阴离子的反应、自由基及质子迁移反应、无机光化学、金属络合物的取代反应及亲核取代。

本书可供高等院校师生及从事无机化学研究的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机物热力学 无机物动力学 / 曹锡章等著. —北京:
科学出版社, 1997

(无机化学丛书第十三卷/张青莲主编)

ISBN 7-03-005699-X

I. 无… II. 曹… III. ①无机物-化学热力学
②无机物-反应动力学 N. O611

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 20046 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

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

*

1997 年 10 月第 一 版	开本: 850×1168 1/32
1997 年 10 月第一次印刷	印张: 17 ³ / ₈
印数: 1—1 200	字数: 447 000

定价: 38.00 元

《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳 唐任寰

序

无机化学是化学科学的一个重要分支，也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物，但不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来，无机化学进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域，如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求人们利用无机化学的理论探索和研制种种具有特殊性能的新材料，研究极端条件下物质的性质和反应机理，以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时，现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础，因此无机化学人才培养得较少，科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有了很大发展，但仍然比较落后。为了扭转这种局面，加速无机化学科学人员的培养和提高，促使教学和研究工作的迅速发展，以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题，有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此，科学出版社和中国化学学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作。经过多次讨论和协商，拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷，共四十一个专题，从

1982年起陆续出版. 全丛书共约六百余万字, 前十卷为各族元素分论, 后八卷为无机化学若干重要领域的专论.

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅. 编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见, 以便在再版时加以修改.

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第十三卷 前 言

《无机化学丛书》第十三卷包括两个专题：33. 无机物热力学；
34. 无机物动力学。

无机物热力学共八章，分论了热力学基本关系式、热力学理论及应用、数据的来源、非过渡和过渡元素、金属-碳键、水溶液和非水溶液。吉林大学曹锡章、肖良质两教授分别撰写了第七章及其它各章，北京大学韩德刚教授审阅了本专题。

无机物动力学共分十三章，在绪论之后分论了键合强度及反应速度、溶液中络合物的稳定度、轻元素的取代反应、金属离子的氧化还原、含氧阴离子的反应、自由基及质子迁移反应、无机光化学、金属络合物的取代反应及亲核取代。本专题由东北师范大学郑汝骈、王恩波两教授撰写，南开大学申泮文教授、赵学庄教授和北京大学高盘良教授先后作了审阅。全卷由韩德刚教授最后统整。

希望本卷的问世能对我国无机化学界起着它作为中型参考书的作用。由于作者水平有限，书中不免有缺点及错误，幸祈读者批评指正。

《无机化学丛书》第十三卷作者

《无机化学丛书》总目

- 第一卷 1 . 稀有气体 2 . 氢 3 . 碱金属
- 第二卷 4 . 铍 5 . 碱土金属 6 . 硼 7 . 铝
8 . 镓分族
- 第三卷 9 . 碳 10 . 硅 11 . 锗分族
- 第四卷 12 . 氮 13 . 磷 14 . 砷分族
- 第五卷 15 . 氧 16 . 硫 17 . 硒分族
- 第六卷 18 . 卤素 19 . 铜分族 20 . 锌分族
- 第七卷 21 . 钪 22 . 稀土元素
- 第八卷 23 . 钛分族 24 . 钒分族 25 . 铬分族
- 第九卷 26 . 锰分族 27 . 铁系 28 . 铂系
- 第十卷 29 . 铜系 30 . 铜系后元素
- 第十一卷 31 . 无机结构化学
- 第十二卷 32 . 配位化学
- 第十三卷 33 . 无机物热力学 34 . 无机物动力学
- 第十四卷 35 . 无机物相平衡 36 . 非整比化合物
- 第十五卷 37 . 有机金属化合物 38 . 生物无机化学
- 第十六卷 39 . 放射化学
- 第十七卷 40 . 稳定同位素化学
- 第十八卷 41 . 地球化学

目 录

33. 无机物热力学

33.1	无机反应的基本热力学分析	3
1.1	引言	3
1.2	内能的变化 ΔU	3
1.2.1	内能 U	3
1.2.2	内能的组成部分	4
1.2.3	理想气体的内能的组成部分	5
1.3	焓的变化 ΔH 和热容	8
1.3.1	ΔH 与 ΔU 的关系, ΔH 的主要组成部分	8
1.3.2	焓的相对值及标准态	8
1.3.3	热容	9
1.4	熵 S 和熵变 ΔS	11
1.5	Gibbs 自由能的变化 ΔG	15
1.6	从 ΔH° 和 ΔS° 理解 ΔG°	20
1.7	Ellingham 图	24
1.8	耦合观点在无机反应中的应用	28
1.9	结束语	30
33.2	相平衡的热力学	32
2.1	引言	32
2.2	单元系的相平衡	33
2.2.1	单元系三相图	34
2.2.2	压力和温度对相变的影响	38
2.2.3	多晶转变	39
2.3	二元体系中相的组合	43

2.4	机械混合物和固溶体的摩尔 Gibbs 自由能表达式·····	44
2.5	稀溶液和理想溶液的摩尔 Gibbs 自由能·····	45
2.5.1	稀溶液·····	45
2.5.2	理想溶液的摩尔 Gibbs 自由能·····	46
2.6	理想溶液的平衡相图·····	48
2.7	理想体系中液相线和固相线的计算·····	52
2.8	非理想溶液的摩尔 Gibbs 自由能·····	54
2.9	低共晶体系的相图·····	55
2.10	相图的边界理论·····	57
2.11	相律的应用举例·····	61
33.3	气态原子和离子的热力学·····	66
3.1	在标准状态下从稳定单质形成气态原子 $M(g)$ ·····	66
3.1.1	金属的原子化焓·····	66
3.1.2	金属的沸点·····	69
3.1.3	金属的熔点·····	69
3.2	从气态原子形成气态离子·····	71
3.2.1	电离能、电离势·····	71
3.2.2	逐级电离能·····	78
3.2.3	周期系中不同元素的第一电离能的变化规律·····	79
3.2.4	气态单原子正离子的生成焓·····	81
3.3	从气态原子形成气态负离子·····	83
3.3.1	电子亲和能 电子亲和势·····	83
3.3.2	气态单原子的阴离子的生成焓·····	86
3.4	从气态分子形成气态多原子离子·····	86
3.5	气态原子和离子的熵·····	87
3.6	气体的热容·····	88
33.4	离子晶体的热力学·····	90
4.1	引言·····	90

4.2	晶格能	90
4.2.1	若干定义	90
4.2.2	实验晶格能	91
4.2.3	计算的晶格能——Born 方程	92
4.2.4	计算晶格能的扩展方程	96
4.2.5	晶格能的近似估计	98
4.3	晶格能的应用	104
4.3.1	气态多原子离子的生成焓的计算	104
4.3.2	质子亲和能的计算	105
4.3.3	电子亲和能的估算	106
4.3.4	氟使金属的高价态化合物稳定	107
4.4	离子型晶体的 ΔG_f° 和 ΔH_f° 随周期表变化的规律	110
4.4.1	同一族中碱金属卤化物生成热力学函数的变化规律	110
4.4.2	同一周期中 ΔH_f° 从左到右的变化	113
4.5	离子型化合物的熔点和沸点	116
33.5	共价化合物的热力学	118
5.1	键能	118
5.1.1	键离解能	118
5.1.2	平均键焓 $\bar{E}$	120
5.2	键焓的影响因素	124
5.3	键焓的半经验估算	126
5.4	共价键物质的熔点和沸点	128
5.4.1	分子型晶体的熔点	129
5.4.2	分子型物质的蒸发	130
5.5	共价化合物的键焓与周期表	131
5.5.1	单键键焓	131
5.5.2	VA 族元素的 $\text{XCl}_3(\text{g})$ 化合物	132
5.5.3	类似的化合物以不同形态存在	133

33.6	溶液中的无机物的热力学	135
6.1	水溶液中的标准态及单个离子的有关热力学性质	135
6.1.1	标准态和活度	135
6.1.2	单个离子的热力学性质	136
6.2	电解质在水溶液中的溶解度	138
6.3	水化焓和水化熵	141
6.3.1	水化焓的实验值: 相对值	141
6.3.2	水化焓的绝对值	143
6.3.3	计算的水化焓	145
6.3.4	水化熵	146
6.4	电极电势	147
6.4.1	电极电势	147
6.4.2	电极电势与平衡常数	148
6.4.3	应用电极电势表应注意之点	150
6.4.4	影响标准电极电势的因素	151
6.5	电势图解及其应用	154
6.5.1	Latimer 图解	154
6.5.2	歧化反应	155
6.5.3	氧化态图 (Ebsworth 图)	156
6.6	电势-pH 图及其应用	158
6.6.1	水的热力学稳定区	158
6.6.2	电势-pH 图的构造原理和方法	161
6.6.3	Cu-H ₂ O 体系的电势-pH 图	164
6.7	非水溶剂中的电极电势	165
6.8	水溶液中无机酸的强度	167
6.8.1	氢卤酸: HF, HCl, HBr 和 HI	167
6.8.2	多元酸的逐级离解常数	169
33.7	过渡元素化学	171
7.1	引言	171

7.2	金属-金属键	171
7.3	晶体场稳定化能 (CFSE)	173
7.4	过渡金属离子半径	176
7.5	过渡金属离子的水合焓	178
7.6	配位焓	180
7.7	过渡金属化合物的晶格焓 ΔH_L	184
7.8	标准电极电位 $E^\circ (M^{2+}/M)$	187
7.9	第一过渡系列电对 M^{3+}/M^{2+} 的电极电势的变化	190
33.8	复杂化学平衡计算和热力学数据的来源及估计	197
8.1	引言	197
8.2	平衡常数 K_p 的简便计算方法	199
8.3	质量作用方程组求解平衡成分的一般方法	202
8.4	Gibbs 自由能最小化方法	205
8.4.1	基本原理	205
8.4.2	一个具体的计算方法	206
8.4.3	一个实例	210
8.5	按独立组元计算复杂化学平衡的方法	212
8.5.1	引言	212
8.5.2	按独立组元法计算复杂化学平衡的原理和具体方法	212
8.5.3	独立组元法与其他方法的比较	216
8.5.4	几个实例	217
8.5.5	复杂化学平衡计算的应用范围和限制	220
8.6	热力学数据的来源	221
8.6.1	热力学数据简介	221
8.6.2	热力学数据来源简介	222
8.6.3	早期的数据汇编和有关专著	223
8.6.4	热力学数据的近期来源	224
8.6.5	文献和数据的电子计算机处理	230

8.6.6	热力学数据的评定和选择	230
8.7	离子型化合物热力学函数的估算	231
8.7.1	标准生成焓 ΔH_f° 的估算	231
8.7.2	标准绝对熵 S° 的估算	232
8.7.3	离子型化合物的 C_p 的估算	234
8.8	共价化合物的热力学函数的估算	236
8.8.1	ΔH_f° 的估算	236
8.8.2	S_{298}° 的估算	237
8.8.3	ΔG_f° 的估算举例	237
8.9	蒸发、熔化和升华过程中的焓变与熵变	239
8.9.1	蒸发	239
8.9.2	熔化	240
8.9.3	升华	242
8.10	热力学数据问题的补充说明	242

34. 无机物动力学

34.1	绪论	247
1.1	化学动力学的任务与范畴	247
1.2	反应机理	248
1.3	反应速率、级数和分子数	250
1.4	反应机理和反应速率	255
1.5	求速率常数的方法	262
1.6	Arrhenius 方程	265
1.7	反应生成物和反应的化学计量	266
34.2	过渡态理论及一些重要概念	268
2.1	过渡态理论	268
2.2	势能面	271
2.3	中间物质	272
2.4	惰性和活性配合物	273

2.5	亲核取代与亲电取代	274
2.6	过渡金属离子的立体化学	275
2.7	稳态近似方法	275
2.8	线性自由能关系	279
2.8.1	Brønsted 催化定律	279
2.8.2	Hammett 方程	282
34.3	实验方法	285
3.1	常规的方法	285
3.1.1	一般常用的物理和化学的方法	285
3.1.2	容量法	286
3.1.3	压力的测量	287
3.1.4	吸收计法	288
3.1.5	电位法	289
3.1.6	示踪原子法	290
3.2	快速反应的测定方法	290
3.2.1	气体反应的流动法	291
3.2.2	溶液反应的流动法	291
3.2.3	快速反应的骤冷方法	292
3.2.4	低温实验	292
3.2.5	松弛法	293
34.4	基元反应与复杂反应	302
4.1	基元反应与非基元反应	302
4.2	反应速率的指数定律	303
4.3	复杂反应	307
4.3.1	平行反应	308
4.3.2	连续反应	310
4.3.3	可逆反应	312
34.5	气相反应	316
5.1	单分子气相分解反应	316
5.1.1	林德曼的时滞理论	316

5.1.2	单分子分解反应	319
5.2	三级气相反应	322
5.2.1	氧化氮反应的几个实例	324
5.2.2	原子复合反应的几个实例	327
5.3	二级气相反应	331
5.3.1	双分子反应的碰撞理论	331
5.3.2	双分子反应的几个实例	332
34.6	溶剂对动力学机理的作用	339
6.1	溶剂的一般影响	339
6.1.1	溶剂的物理性质	340
6.1.2	溶剂的化学性质	341
6.1.3	溶剂化作用	342
6.2	溶液中的反应	345
6.2.1	“笼”效应	345
6.2.2	溶液反应的速率表示式	346
6.2.3	离子间的反应	347
6.2.4	离子强度的影响	353
34.7	均相催化反应	356
7.1	一般催化机理	357
7.1.1	平衡处理法	357
7.1.2	静态处理法	359
7.2	酸碱催化反应	360
7.3	广义酸碱催化反应	363
7.4	质子迁移和质子移变	366
7.5	均相络合催化	368
7.5.1	络合催化反应中 σ - π 配键的形成	368
7.5.2	络合催化的典型例子	370
7.5.3	络合催化与催化活性规律	372
7.6	原子簇型催化剂	373
7.7	杂多酸型催化剂	373

34.8	水溶液中同位素交换反应	379
8.1	过渡金属离子不同氧化态的交换反应	379
8.1.1	锰的不同氧化态间的交换反应	379
8.1.2	Fe^{I} 和 Fe^{II} 间的交换反应	380
8.1.3	Co^{I} 及 Co^{II} 间的交换反应	383
8.2	镧系元素不同氧化态间的交换反应	386
8.3	非过渡元素不同氧化态间的交换反应	
	铊 (I) 与铊 (III) 间交换反应	386
8.4	有关的理论考虑	389
34.9	八面体配位化合物的取代反应	392
9.1	配位体取代反应的可能机理	392
9.2	速率方程式与反应机理	395
9.3	八面体配位化合物的取代反应	397
9.3.1	一般规律	397
9.3.2	取代反应产物的立体化学	403
9.4	八面体配合物的水解反应	404
9.4.1	钴的五氨配合物的酸水解	405
9.4.2	钴 (III) 的五氨配合物的碱水解	411
9.4.3	$\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_5\text{X}$ 配合物中 X^- 为 Y^- 取代的反应	416
9.4.4	在 $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_5\text{H}_2\text{O}$ 配合物中 H_2O 被 Y^- 取代	417
9.4.5	双基配体的酸水解	418
9.4.6	某些 M^{3+} 水合离子的取代反应	419
9.4.7	某些其他 M^{2+} 水络离子的取代反应	421
9.4.8	中心金属离子的取代反应	422
34.10	平面正方型配合物中配位体取代反应	425
10.1	取代反应的一般机理	425
10.2	反位效应	430
10.2.1	顺式及反式异构体的制备	431
10.2.2	反位效应的理论说明	434
10.3	影响 $\text{Pt}(\text{II})$ 及其他 d^8 金属离子平面正方型	