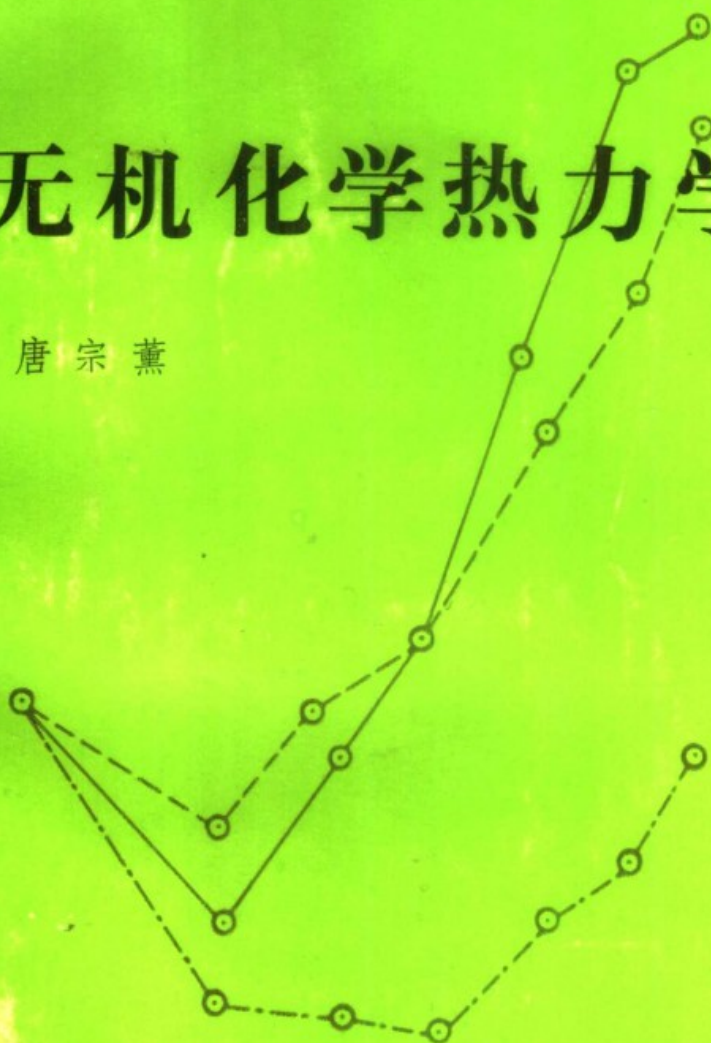


无机化学热力学

唐宗薰



无机化学热力学

唐宗薰

西北大学出版社

无机化学热力学

唐宗薰

西北大学出版社出版

(西安市太白路)

新华书店经销 西安电子科技大学印刷厂印刷

850×1168 毫米 1/32 开本 10.125 印张 254 千字

1990 年 10 月第 1 版 1990 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1-1,000

ISBN7-5604-0186-4/O·9

定价: 4.40 元

序

随着科学技术的进步和教学改革的深入进行，教材内容也在不断地向深度和广度发展着。无机化学也不例外。例如，在无机化学中更多地介绍物质微观结构的知识和理论，用以阐述无机物的宏观性质和反应历程，使学生在无机化学中不仅获得丰富的感性知识，而且尽可能多地寻找其内部联系，从而更好地理解和掌握这些知识。这是无机化学教材内容变动的一个显著特点。另一方面，在无机化学中更多地引入热力学，根据人们在长期实践中得到的坚实不破的热力学规律，从能量转化的观点定量地或半定量地阐明物质的性质、物理的和化学反应的方向及速度和进程，这又是无机化学内容变化的另一显著特点。从某些方面看，用热力学说明问题似比用微观结构更为直观，更易被接受。

限于学生的基础和学时，要使学生在一年级学习无机化学时能较好地接受这些内容，并较自如地应用，显然是不可能的，所以很有必要为学生创造一定的条件，使学生掌握这些内容，并提高他们的无机化学素养。《无机化学热力学》就是西北大学化学系为适应这些要求给高年级学生开设的选修课程之一。

《无机化学热力学》是作者在原有讲义的基础上，经过多年的教学实践，包括钱博同志在陕西师范大学使用的实践，广泛听取校内外同行的意见、建议，参考历届学生的反应与感受，总结经验并反复修改、补充而成的。全书共七章，几乎涉及到无机化学中能用热力学更好阐述的全部内容。在各章节，对有关的基础概念和基本理论作了一些必要的叙述，但因为都着力于这些概念和理论在无机化学中的应用，兼之内容丰富、条理清晰、讨论问

题的方法颇具匠心，文字亦相当简练，读起来确实毫无重复之感。每章后附有较多的习题，对提高学生学习的兴趣、巩固所学知识等都是相当得力的。

由于这类教材在国内外尚不多见，《无机化学热力学》的问世无疑是作者的一项成功而有益的尝试。

该书除适于作为化学专业高年级学生选修课教材外，对其它院校同类专业教师、学生和无机化学科研工作者以及对无机化学感兴趣的同志们也有较高的参考价值。

陈运生

1990年4月

前 言

自从北京大学化学系付鹰先生将热力学引进无机化学的教学以来,已经过去 30 多年了。国外从 70 年代起,在普通化学教材中已有了热力学初步知识的介绍,随着教材的更新,已越来越感到需要运用能量变化规律来阐明一些化学现象,用化学热力学的知识来加深对无机化学知识的理解。运用热力学的知识,除能更好地阐明无机化学的四大平衡及其联系之外,还有助于从理论上定量地讨论化学反应,寻求影响反应进行的因素并指导进行无机合成。所以,在近几年所出版的无机化学和普通化学教材中都增添了有关热力学的章节。笔者在教学实践中也发现,在阐明无机物的性质及无机反应的规律时,若能运用热力学的观点,往往比单靠微观的结构观点更能得到满意的结果。然而,限于学生的基础和学时等诸方面的原因,在现有的无机化学教科书中,关于热力学的內容只能作一般性的介绍。为此,笔者参考了近几年国内外的有关杂志、书籍,并结合自己在教学实践中的体会编写了这本教材,献给已具有了热力学初步知识的化学专业的高年级同学。期望为提高学生的无机化学素养创造一定的条件。

本书所涉及的一些概念,基本上在无机化学和物理化学中都已介绍,但笔者力求对这些概念作高层次的解释,并重点介绍这些概念在无机化学上的应用,期望读者能喜欢这本教材。但是,由于本人水平有限,特别是在国内外对此命题作系统阐述尚不多见的情况下,编写这样的教材不免有错误之处,恳请读者予以批评指正。

本书作为无机化学系统教材建设的目标之一,在教研室的支

持和关怀下，于1986年完成了初稿，作为讲义曾在西北大学、陕西师范大学多次试用过，从学生那里得到不少启示。在编写过程中陈佩珩教授、任友贤副教授提出了许多宝贵意见并给笔者以热情的支持和鼓励；陕西师范大学钱博副教授在该校试用并参加了本书的修改；张进胜副教授以及我的同事冉新权、张逢星同志对本书的修改也提出了很多有益的建议；陈煦霞同志绘制了插图；本书责任编辑陈家珍同志为本书的出版做了大量细致的工作。借本书出版之机，笔者对所有热情关怀和支持本书的人们、对使用过我的讲义的学生们表示诚恳的感谢。

笔者以最诚挚的心情感谢我的导师陈运生教授对我的指导和帮助，感谢他对本书初稿和几次修改稿所进行的审校以及对本书所作的序。

唐宗薰

1990年3月

目 录

第一章 热力学稳定性和反应的自发性	
第一节 热力学稳定性和动力学稳定性	1
第二节 无机物稳定性的描述	7
第三节 焓、熵及温度对反应吉布斯自由能变的影响	9
第四节 埃灵罕姆图及其应用——产物 和反应物稳定性的比较	15
第五节 无机反应中的耦合现象——变非 自发反应为自发反应的方法	23
习题一	30
第二章 晶格能及其应用	
第一节 晶格能	34
第二节 晶格能的确定	36
第三节 晶格能在无机化学中的应用	47
习题二	66
第三章 离子型化合物的热力学性质	
第一节 碱金属和碱土金属化合物稳定性的热力学处理 ...	69
第二节 AH_4X (A 为 V A 族元素) 的稳定性	91
第三节 卤化物的歧化	93
第四节 高氧化态卤化物分解的稳定性	96
第五节 卤素交换反应	101
第六节 复分解反应	102
第七节 配合物的稳定性	106
第八节 碱金属、碱土金属和铝的稳定氧化态的讨论 ...	107
第九节 镧系元素氧化态的讨论	110
习题三	116
第四章 水合离子的热力学性质及离子性盐溶解性的热力学讨论	

第一节	水合离子的热力学性质	118
第二节	离子性盐类溶解性的热力学讨论	130
第三节	离子半径对盐类溶解度的影响	144
第四节	形成水合物	151
习题四		152
第五章 电极电位的热力学讨论 氧化还原反应		
第一节	电极电位和吉布斯自由能变	155
第二节	电极电位和平衡常数	170
第三节	吉布斯自由能-氧化态图	174
习题五		205
第六章 键焓及共价键型物质的热力学性质		
第一节	键离解能和键焓	211
第二节	影响键焓的因素及键焓的变化规律	216
第三节	共价型化合物的热力学性质	222
第四节	化合物酸碱性的热力学讨论	229
习题六		243
第七章 配位场稳定化能及过渡元素化学的热力学讨论		
第一节	配位场理论和配位场稳定化能	247
第二节	配合物的稳定性	257
第三节	过渡元素的氧化还原性	262
第四节	过渡金属配合物中的自旋成对	277
第五节	过渡元素的标准原子化焓	280
第六节	第一过渡系的二卤化物和三卤化物	282
习题七		284
附录 1	原子的电离能	287
附录 2	热力学数据表	291
主要参考文献		313

第一章 热力学稳定性和 反应的自发性

第一节 热力学稳定性和动力学稳定性

不同的化学体系有不同的稳定性，如果体系不随时间而变，则该体系是稳定的。物理化学指明了体系是真正稳定和表观稳定之间的显明区别。在第一种情况下，体系处于平衡状态，在体系中没有一种可以想象的变化会发生。例如碳酸钙在常温下既不能分解成 CaO 和 CO_2 ，也不能分解为碳、氧和钙的单质。在第二种情况下，体系处于不平衡状态，至少有一个可以想象的变化会自发发生，但是是以无法计量的缓慢速度进行的，因而体系在表观上是稳定的。例如 H_2 和 O_2 混和气在室温下是稳定的，然而我们一旦将一块铂箔投入其中，立刻就会发生猛烈的反应。第一种稳定性叫做热力学稳定性，它是热力学研究的范畴；第二种稳定性叫做动力学稳定性，它是动力学研究的范畴。

无机化学的一个重要问题就是试图说明不同化学体系的稳定性。

例如，某元素能否以单质状态存在于自然界，这决定于该单质在自然界环境中的稳定性如何；某元素能否形成某种化合物，这要看该化合物是否在一定条件下能稳定存在；在研究一个合成反应是否可行时，也可以把问题归结为这一化学体系的有关反应

物是否稳定上来。

对于任意一个化学反应而言,其热力学稳定性可由反应的平衡常数来判别。如果平衡常数 K 值很小,则只要生成极少量产物,反应就达到了平衡,此时反应物的量接近于原始的量。于是我们认为,反应物是稳定的。反之,反应物则不稳定。

根据范特荷甫等温式,反应的平衡常数可由反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta G^\ominus$ 给定

$$\ln K = -\Delta G^\ominus / RT \quad (1-1)$$

对于平衡了的反应,在常温下

* (1). 在本书中,右上角标有“ $\ominus$ ”的热力学性质表明它们处于标准态。对于纯的固体或液体,标准态是处于 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 压力下的凝聚相物质,对于气体,它是 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 下的假想理想气体;处于水溶液中的溶质,其标准态是 1 重量摩尔浓度的假想理想溶液,在此状态,溶质的偏摩尔焓同它在无限稀释真实溶液里相同。

(2). 国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 于 1982 年决定以 $\text{bar} (= 10^5 \text{Pa} = 0.986923 \text{atm} = 750.064 \text{mmHg})$ 作为新的标准态压力。标准态压力的这一新的变动对纯物质的热力学数据将产生不同的影响: ① 基本上不改变纯物质的标准生成焓数据。② 气体的熵值应加以校正: $S^\ominus = S^\circ + \delta$, 其中“ $\ominus$ ”表示建立在新标准态压力下的数据,“ $\circ$ ”表示建立在 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa} (1 \text{atm})$ 下的数据,下同, δ 为改变量, $\delta = R \ln 1.01325 = 0.10944 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。③ 气体的标准生成吉布斯自由能因气体的标准摩尔熵的改变而变化,例如,对于生成反应 $\Delta G_f^\ominus = \Delta G_f^\circ - \delta T \sum \nu_{(g)}$, 其中 $\nu_{(g)}$ 为气体组分化学计量系数之和。④ 对于标准电极电位 $\varphi^\ominus = \varphi^\circ - \delta T \sum \nu_{(g)} / nF$ 。⑤ 对于压力平衡常数 $K_p^\ominus = K_p^\circ (1.01325)^{\sum \nu_{(g)}}$ 。详细情况可参阅 R. D. Freeman, High. Temp. Sci., 11, 73 (1979); J. Chem. Educ., 62, 618 (1985)。

$$\Delta G^{\ominus} = \sum \Delta G_{f(\text{产物})}^{\ominus} - \sum \Delta G_{f(\text{反应物})}^{\ominus} \quad (1-2)$$

其中 $\Delta G_f^{\ominus}$ 是物质的标准生成吉布斯自由能。由于标准状态下 ($1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力) 的最稳定单质的标准吉布斯自由能等于零*, 所以, 由稳定单质生成 1 mol 某化合物时反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta G^{\ominus}$ 就是该化合物的标准生成吉布斯自由能。其数值可以由热力学数据表中查出。

对于任意一个反应, $\Delta G^{\ominus}$ 的大的正值意味着非常小的平衡常数。对于产物的生成来说, 反应物是热力学稳定的, 因为在达到平衡时, 仅有非常少量的产物生成。相反, $\Delta G^{\ominus}$ 的大的负值意味着大的平衡常数。这样, 须损耗相当量的反应物去生成产物才能达到平衡, 所以, 反应物是不稳定的。

因此我们可以直接使用反应的 $\Delta G^{\ominus}$ 来判断化学体系的稳定性。

由于 $\Delta G^{\ominus}$ 只决定于一个反应的始态和终态, 因此, 热力学稳定和不稳定与反应的途径或机理无关。

严格地说, 必须用 ΔG 来进行判断, 因为 $\Delta G^{\ominus}$ 所指的是反应物和生成物都处于标准态时的吉布斯自由能变化值, 它只能判定在这个特定条件下化学反应的趋势, 而在实际情况下, 反应物和生成物未必是处于标准状态。但是, 根据等温方程式

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q \quad (1-3)$$

* 其实也不尽然, 翻开热力学数据表, 可见到 $\Delta G_{f(\text{Fe}, \text{Cl})}^{\ominus} = 0 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta G_{f(\text{Fe}, \text{Li})}^{\ominus} = -12.1 \text{ kJmol}^{-1}$, 可见, 并不完全是规定最稳定单质的标准生成吉布斯自由能为零(但大部分如此), 事实上, 有的书上将“最稳定单质”改为“指定单质”(见王致勇, 《无机化学》, 清华大学出版社, 1983)。我们在本书中忽略这些例外而取大家公认的定义。

可以知道, 如果 $\Delta G^\ominus$ 的绝对值很大, 则 $\Delta G^\ominus$ 的符号基本上就决定了 ΔG 的符号。若 $\Delta G^\ominus$ 有很大的负值, 则在一般情况下, ΔG 大致也是负值, 因为要使 ΔG 改变符号必须使 Q 变得很大才行, 这在实际上有时是办不到的。

例如, 在 298K 时, 反应



根据 $\Delta G^\ominus = -RT\ln K_p$ 和 $K_p = \frac{1}{(P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}$, 解得氧的平衡

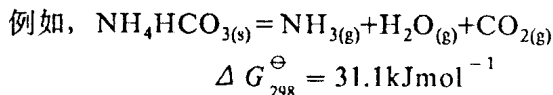
分压为

$$P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-212} (\text{Pa})$$

如欲使反应不能正向进行, 则应该使 $Q_p > K_p$, 即 O_2 的分压要小于 $2 \times 10^{-212} \text{Pa}$, 才能使 $\Delta G > 0$ 。这是难以办到的, 因为, 在通常的情况下, 氧的分压总是大于这个值。

同理, 如果 $\Delta G^\ominus$ 的正值很大, 也很难通过改变 Q 的数值使 ΔG 的符号与 $\Delta G^\ominus$ 相反。因此, 当 $\Delta G^\ominus$ 的绝对值很大时, 可以用 $\Delta G^\ominus$ 的值来判断反应的方向。

习惯上, 人们把 $\Delta G^\ominus < -40 \text{kJmol}^{-1}$ (常温下相当于 $K > 10^7$) 和 $\Delta G^\ominus > +40 \text{kJmol}^{-1}$ (常温下约相当于 $K < 10^{-7}$) 分别作为判断反应可能和不可能自发进行的依据。如果 $+40 \text{kJmol}^{-1} > \Delta G^\ominus > -40 \text{kJmol}^{-1}$, 则常温下约相当于 $10^{-7} < K < 10^7$ 。此时, Q 值的大小就会影响反应进行的方向。



也就是说, 当 $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CO}_2} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 时,

NH_4HCO_3 在室温下不会分解。但是，如果三种产物的分压都是 $1.01325 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时，

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\ominus + RT \ln Q_p = 31.1 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \\ &\quad \times \ln 0.01^3 = -3.1 (\text{kJmol}^{-1})\end{aligned}$$

此时， ΔG 是负值，所以碳酸氢铵在室温下可以分解。

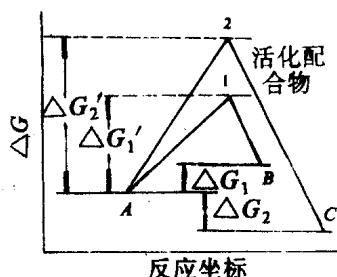


图 1-1 热力学稳定性和动力学稳定性示意图

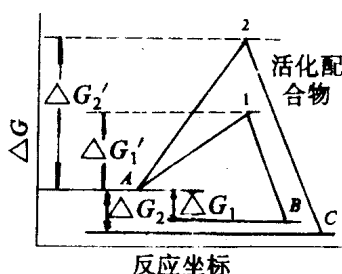


图 1-2 由动力学控制的热力学不稳定体系

如果说图 1-1 由 $A \rightarrow B$ 表明 A 是热力学稳定 ($\Delta G > 0$) 的体系的话，那么，由 $A \rightarrow C$ 则表明是动力学稳定体系的例子。

生成物 C 的能级较之反应物 A 低，即 $\Delta G_2 < 0$ ，所以，从热力学角度考虑，由 $A \rightarrow C$ 应该是自发进行的。但是，另一方面，根据阿伦尼乌斯公式：

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

生成一定产物的速度取决于反应的活化能 E_a ，严格地讲应为活化吉布斯自由能 ΔG_2 。在本体系中，活化吉布斯自由能很大，可以预计，反应速度会很慢，所以， A 属于动力学稳定的体系。

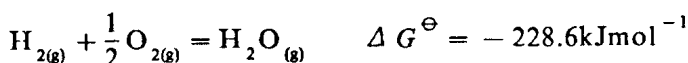
在图 1-2 中，反应的吉布斯自由能变化表明由 $A \rightarrow B$ 和由 A

$\rightarrow C$ 都是热力学不稳定的体系。但是，由 A 反应物生成产物 C 的能级较之生成产物 B 的能级要低，即 ΔG_2 较 ΔG_1 更负，所以，从热力学角度考虑，将有利于反应 $A \rightarrow C$ 的进行。但是，反应 $A \rightarrow C$ 的活化吉布斯自由能 ($\Delta G_2'$) 大于反应 $A \rightarrow B$ 的活化吉布斯自由能 ($\Delta G_1'$)，所以，从动力学角度分析，又将有利于反应 $A \rightarrow B$ 的进行。这就是说，从热力学上分析应生成稳定的产物 C ，而不是 B ，但从动力学角度来看，由于生成产物 B 的速度较快，倘使 $\Delta G_2'$ 相当大，则有可能只生成 B ，而不生成 C 。

因此，所谓热力学稳定性，是从反应物与生成物之间的能量差来考虑的。若产物的能量低于反应物的能量，则反应物有转变为产物的趋势，反应物在热力学上就是不稳定的。而所谓动力学稳定性，则是从反应物与活化配合物之间的能量差来考虑的。若某一反应物转变为产物的趋势很大，反应物在热力学上相当不稳定，但若实现这一反应所需的活化吉布斯自由能也相当大的话，则在动力学上反应物又是相当稳定的了。由此可见，热力学上的稳定或不稳定与动力学上的稳定与不稳定之间没有必然的联系。

加入催化剂可以改变反应的机理，亦即改变反应的活化能，从而可以加速反应的进行。因此，催化剂可以降低动力学的稳定性。但是，欲降低热力学的稳定性，催化剂是无能为力的，因为催化剂并不改变反应的始态和终态。倘使反应进行的必要条件 ($\Delta G < 0$) 尚不具备，若要为它的实现去寻找催化剂只能是徒劳的。反之，如果某反应的 $\Delta G < 0$ ，但反应活化能很大，反应速度很小，此时，则可以努力寻找合适的催化剂以加速其反应。

我们在本章开头提到的 H_2 和 O_2 的反应就是动力学稳定、但是可以用催化剂加速的反应体系的例子。



由 $\ln K_p = -\Delta G^\ominus / RT$ 可求得 $K_p = 1 \times 10^{40}$ 。可是，由于 H—H 的键焓很大，反应的活化能很高，反应速度很慢，在常温下不能察觉。但是，加入铂箔作为催化剂可以加速其反应；或者气体经点燃，则将以惊人的高速度进行链式反应而发生爆炸。

综上所述，反应的自发性，即热力学不稳定性，是反应得以能够发生的必要条件。显然它不是充分条件。但如果综合起来看的话，热力学对体系稳定性的解释比动力学更为重要一些。因为，热力学指出不能自发进行的反应是不能通过使用催化剂而使其发生的，并且，在溶液中进行的无机反应多数都较为迅速，一般都属于热力学控制的反应。因此，本书涉及的体系和稳定性均指热力学的稳定性。

第二节 无机物稳定性的描述

无机物的稳定性，常可由它的标准生成吉布斯自由能 $\Delta G_f^\ominus$ 数值来量度。一般说来，如果化合物的 $\Delta G_f^\ominus < 0$ 时，该化合物是稳定的，负值越大越稳定。反之，若 $\Delta G_f^\ominus$ 为正值时，则该化合物是不稳定的。表 1-1 列出了 HX 的 $\Delta G_{f, 298}^\ominus$ 值。由表可见，气态卤化氢的 $\Delta G_{f, 298}^\ominus$ 值，从 HF 向 HBr，标准生成吉布斯自由能负值依次减小，HI 成为正值，其稳定性按 HF→HI 顺序依次降低。事实上，HI 是较不稳定的，在 573K 时已明显分解，而

表 1-1 HX 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta G_{f, 298}^{\ominus}$ (kJmol^{-1})

HX	HF _(g)	HCl _(g)	HBr _(g)	HI _(g)
$\Delta G_{f, 298}^{\ominus}$	-273.2	-95.3	-53.4	+1.7

HBr、HCl 在 1273K 时只稍有分解，HF 在此温度下还相当稳定。但须注意，这种稳定与不稳定，是对于卤化氢分解为单质时来讲的稳定性，它并不保证卤化氢在所有的情况下都稳定或不稳定。

例如，如果 HBr 与 Cl_2 接触，其中的 Br^- 将很快被氧化为 Br_2 ，因为 HCl 的标准生成吉布斯自由能比 HBr 更负，因而更稳定，所以 HBr 对于 Cl_2 来说是不稳定的(尽管 HBr 的 $\Delta G_{f, 298}^{\ominus}$ 是负值)。因此，尽管标准生成吉布斯自由能可以作为无机物稳定性的量度，但这种稳定性是指无机物相对于单质的稳定性。当 $\Delta G_f^{\ominus} < 0$ ，化合物对于分解为单质是稳定的，负值越大，稳定性越大。反之，当 $\Delta G_f^{\ominus} > 0$ ，化合物对于分解成单质是不稳定的，正值越大，稳定性越差。

所以，在讨论物质的稳定性时，除了要查出该物质的标准生成吉布斯自由能之外，还应列出该物质除分解为单质以外的所有可能的其它分解反应。例如，由化合物分解成较简单的化合物和化合物的歧化等。其次，还要考察该物质是否能与大气中常见的组分发生化学反应。找出各种分解产物和参加反应的物质的标准生成吉布斯自由能数值，求出各分解反应和可能发生的化学反应的标准吉布斯自由能变化。最后，根据有关的热力学处理，判断各反应是否可能自发进行。如果所有可能的反应都是非自发的，就可以称该物质是稳定的。如果有一个或多个反应是自发的，则称其为“对于…是稳定的”，或“对于…是不稳定的”。此