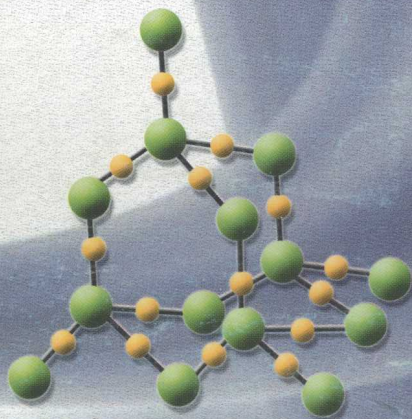




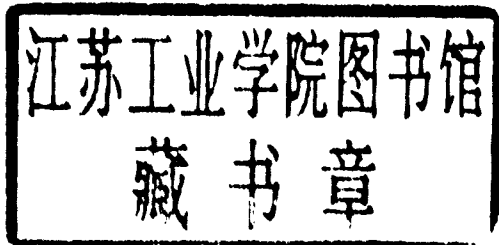
尹泳彪 梁明 程艳 编



 黑龙江出版社
朝鲜民族

无机化学选论

尹泳彪 梁明 程艳 编



黑龙江朝鲜民族出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学选论/尹泳彪,梁明,程艳编.—牡丹江:黑龙江朝鲜民族出版社,2002.12

ISBN 7-5389-1109-X

I.无... II.①尹...②梁...③程... III.无机化学-高等学校-教材 IV.O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 085443 号

书 名/ 无机化学选论

编 者/ 尹泳彪 梁明 程艳

责任编辑/ 赵海霞

责任校对/ 徐晶

封面设计/ 尹豪

出版发行/ 黑龙江朝鲜民族出版社

印 刷/ 牡丹江书刊印刷厂

开 本/ 850×1168 毫米 1/32·8 印张·230 千字

版 次/ 2003 年 2 月第 1 版 2003 年 2 月第 1 次印刷

印 数/ 1-1 000 册

书 号/ ISBN7-5389-1109-X/O·1

定 价/ 21.00 元

前 言

运用热力学原理和方法对无机化学反应及无机化学理论进行更深刻、更本质的研究,是无机化学工作者的重要任务。因为当代化学的发展方向是从宏观向微观探索,从定性向定量过渡,从经验半经验向理论跃迁,从静态向动态挺进,从简单体系向复杂体系转变。也就是说,现代化学数字化的趋势锐不可当。

本书运用实测热力学数据,热化学的计算方法把无机化学领域中的各个现象联系起来,给予了多方位多角度的阐明。

本书对无机化学常遇见的问题,例如:化合物的稳定性、化合物的酸碱性、反应的耦合、对无机物某些常数的测定等,在运用化学热力学讨论上述问题时,尽量提出理论依据、实验数据、计算方法,以便读者通过举一反三,提高自己的分析问题和解决问题的能力。

本书可供化学、化工、食品、制药本科四年学生使用,也可供教师参考。

此书在编写过程中得到吕孝江老师的热情指导,郑炜老师的大力帮助,在此一并致以衷心感谢。

鉴于水平有限,经验不足,书中错误及不妥之处欢迎批评指正。

目 录

第一章 绪论

1-1 热力学在无机化学中的作用	(1)
1-2 稳定性	(2)
1-3 热力学稳定性	(3)
习题	(6)

第二章 常用热力学量

2-1 热力学函数的标准状态及常用热力学量	(7)
2-2 电离能	(8)
2-3 电子亲和能	(10)
2-4 晶格能	(10)
2-5 键能	(13)
2-6 计算熵的经验公式	(16)
习题	(19)

第三章 无机物的稳定性

3-1 无机物的稳定性	(20)
3-2 二元化合物的热稳定性和标准生成焓	(21)
3-3 离子型化合物的热稳定性—晶格焓	(25)
3-4 合成原理	(28)
3-5 阳离子氧化态	(30)
3-6 离子氟化剂	(32)
3-7 火法冶金	(33)
3-8 碳酸盐的热分解	(39)
3-9 碱金属和碱土金属化合物分解成单质的稳定性	(42)

3-10 碱金属和碱土金属化合物分解成 较简单化合物的稳定性	(46)
3-11 某些共价键物质稳定存在形式的讨论	(52)
习题	(57)
第四章 化学过程的方向和限度	
4-1 化学过程方向性的判据	(58)
4-2 自由能变判据规则	(60)
4-3 熵原理	(61)
4-4 熵原理的应用	(66)
4-5 键强度原理	(73)
4-6 键强度原理的应用	(81)
4-7 化学反应的自由能与化学平衡	(85)
4-8 氧化还原反应与自由能	(91)
4-9 标准电极电势的理论计算	(95)
4-10 由已知标准电极电势计算未知标准电极电势 ...	(96)
4-11 能斯特方程式	(97)
习题	(99)
第五章 无机物水溶液热化学	
5-1 气态离子的绝对水合焓和水合离子的 标准生成焓	(100)
5-2 在水溶液中固体溶质的标准生成自由能	(105)
5-3 弱电解质在水溶液中离子标准生成自由能	(107)
5-4 单独水合离子标准熵	(107)
5-5 离子化合物的溶解度	(111)
5-6 酸根的质子亲和能与无机酸的强度	(116)
5-7 氧化态的稳定性和自由能—氧化态图	(123)
习题	(130)
第六章 用热力学处理金属化合物还原过程	
6-1 氧化物的 Ellingham 图	(131)

6-2 氯化物的 Ellingham 图	(138)
习题	(140)
第七章 利用热力学讨论化合物的酸碱性	
7-1 磷酸的各级电离	(141)
7-2 氢卤酸的强度	(144)
7-3 简单氧化物的酸碱性	(149)
习题	(155)
第八章 反应的耦合	
8-1 反应的耦合(Coupling)	(157)
8-2 若干耦合反应实例	(158)
8-3 关于沉淀溶解的定量处理	(162)
习题	(165)
第九章 金属元素的稳定氧化态	
9-1 金属元素在离子型化合物中的稳定氧化态	(166)
9-2 镧系元素的氧化态	(175)
习题	(187)
第十章 指导无机合成	
10-1 关于 O_2^+ 离子的化合物合成	(188)
10-2 稀有气体化合物的热化学	(192)
习题	(196)
第十一章 运用 Born—Haber 循环求算无机物的 某些基本参数	
11-1 晶格能的计算	(197)
11-2 热化学半径的计算	(200)
11-3 电子亲和能的计算	(202)
11-4 质子亲合能的计算	(202)
11-5 电离能的计算	(206)
习题	(216)

附录	(217)
参考文献	(241)

第一章 绪论

§ 1—1 热力学在无机化学中的作用

热力学研究热和其它形式能量之间的转换关系,它包含当体系变化时所引起的这些物理量的变化,或者反之。当这些量发生变化时,也将引起体系状态的变化。广义地说,热力学研究体系宏观性质变化之间的关系。

热力学中的最基本原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象,就称为化学热力学(chemical thermodynamics)。化学热力学的主要内容是利用热力学第一定律来计算变化中的热效应,利用热力学第二定律来解决变化的方向和限度问题,以及相平衡和化学平衡中的有关问题。热力学第三定律是一个关于低温现象的定律,主要阐明了规定熵的数值。

热力学是解决实际问题的一种非常有效的重要工具。在无机化学研究中,需要解决的问题:物质在什么条件下能发生什么样的化学变化,以及在什么条件下能使某反应发生或不发生。还要研究怎样能取得最大的产率。热力学告诉我们,在某条件下化学反应是否能够自发进行,如果能发生,它能达到的限度是多少。所以热力学在无机化学中是很重要的。例如判断化学反应能否发生,选择最佳路线指导无机合成,研究无机化合物的稳定性,解释一些无机化学的现象及测定无机物的某些基本参数等。有关上述各方面的工作很多。在教学上,20世纪50年代,一般只在一些高等无机化学中应用一些热力学原理去讨论某些问题。从20世纪60年

代以来,其应用逐渐广泛,并有这方面的专门教科书出版。20 世纪 70 年代,国外的大学用的基础无机化学教科书里普遍增加关于热力学的章节,并在适当的地方用以讨论无机化学变化。甚至有的国家将其引入高中化学课程里。我国自 20 世纪 80 年代开始,大学的无机化学课中也普遍增加了一些这方面的内容。这是因为,许多化学教师认识到,在各种无机化学课程中应用热力学去分析和讨论问题,有利于提高无机化学课程的理论水平,并且能够加强学生理论联系实际的锻炼。

§ 1—2 稳定性

在无机化学里讨论元素及无机化合物的性质时,其中一个中心问题是化学体系的稳定性。例如,某元素能否以单质状态存在于自然界中,这决定于该元素的单质在自然界中的稳定性如何。某元素能否形成某种化合物,这要看该化合物是否能在一定条件下稳定存在。在研究一个合成反应是否可行时,也可把问题归结为有关反应物这一化学体系是否稳定。因而,可以说无机化学里的一个重要问题是试图去说明不同化学体系的不同稳定性。一般来说,一个体系是稳定的,即表观上不随时间而变化。物理化学把稳定的体系划分为两类,一种是真正稳定的,即体系处于平衡态,在该条件下体系中的各种变化都不能自发进行。例如,碳酸钙在常温既不能分解成氧化钙和二氧化碳,也不能分解成碳、氧气和钙单质。另一种是表观稳定的,即体系不是处于平衡态,而只是表观稳定,即至少有一种变化会自发进行,但变化的速度很缓慢以致不可测量。例如氢气和氧气的混合气体在室温是稳定的,然而一旦我们将一块铂箔放入其中,立刻就会发生猛烈的反应。前一种稳定性是由热力学来研究,称为热力学稳定性,后者是由动力学来研究,称为动力学稳定性。

一般,关于物质的稳定性,不外乎其本身是否容易分解,或该

物质能否与其环境中的物质发生化学反应。所以,在研究物质的稳定性时,首先应列出该物质的所有可能的分解反应,例如,由化合物分解成单质,由化合物分解成较简单的化合物,化合物的歧化反应等。此外还要考虑该物质是否能与大气中常见组分发生化学变化。然后找出该物质的标准生成自由能以及各分解产物和参加反应的物质的标准生成自由能。求出各分解反应和可能发生的化学反应的标准自由能。热力学稳定性与反应的途径或机理无关。动力学稳定性则与此相反。若加入催化剂可以改变反应的途径,从而改变体系的动力学稳定性。但热力学稳定性保持不变,即始态和终态没有变化,平衡不被破坏。换言之,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。

§ 1—3 热力学稳定性

化学稳定性是对化学变化而言的,所以讨论时要指明反应热力学稳定性可由反应的平衡常数来判断。如平衡常数(K)值很小,则反应只要生成极少产物就达到平衡态,此时反应物和产物的量都不变,而且反应物的量接近于原始量,我们就认为反应物是稳定的。反之,反应物就是不稳定的。

平衡常数(K_a)与反应的标准自由能变化(ΔG°)有下列关系:

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

ΔG° 具有一个大的正值, K 值就很小,该反应物是稳定的。反之, ΔG° 具有一个大的负值,意味着大的平衡常数,要消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。

ΔG° 是反应的标准自由能变化。在热力学数据表中列有化合物的标准生成自由能 ΔG_f° , 对于任何配平的反应,在一定温度下

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{生成物}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{反应物}) \quad (1-2)$$

故用 ΔG° 比用 K 要方便些。

亦可用在一定条件下反应能否自发进行来判断反应物是否稳

定的。因为 ΔG° 所指的是反应物和生成物都处于标准状态时的自由能变化值,用它只能判断在这个特殊条件下的变化方向。而在实际情况下,反应物和生成物都未必处于标准状态。在一般情况下,不能用 ΔG° 作为判断反应方向的依据。严格地说,用 ΔG 才可以判断反应的方向,而 ΔG° 只能反映化学反应的限度。但是根据等温式:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_a \quad (1-3)$$

如果 ΔG° 的绝对值很大,则 ΔG° 的正负号基本上就决定了 ΔG 的符号。若 ΔG° 有很大的负值,则在一般情况下, ΔG 大致也是负值,要使 ΔG 改变正负号,就必须使 Q_a 变得很大才行,但在实际上有时是办不到的。

例如:298K 时,反应



$$\Delta G^\circ = -318.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

根据 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, $K_p = \left(\frac{1}{P_{\text{O}_2}}\right)^{\frac{1}{2}}$, 解得氧的平衡分压 $P_{\text{O}_2} = 3.73$

$\times 10^{-12}$ 大气压。如欲使此反应不能正向进行,则应使 Q_p 大于 K_p , 即 O_2 的分压要小于 3.73×10^{-12} 大气压,才能使 $\Delta G > 0$ 。这是很难办到的,通常情况下氧的分压总是大于这个数值。

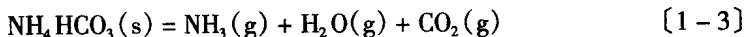
同理,如果 ΔG° 的正值很大,也很难通过改变 Q_a 的数值使 ΔG 的符号与 ΔG° 不同。因此,当 ΔG° 的绝对值很大时,可以用 ΔG° 的值来判断反应的方向。究竟 ΔG° 的绝对值要多大呢,这没有一定标准。一般来说,(1)当 ΔG° 绝对值大于 $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 时,如果 ΔG° 是正值,可以认为正反应不能进行;如 ΔG° 是负值,可认为逆反应不能自发进行。(2)当 ΔG° 在 $42 \sim (-42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,存在着改变 Q_a 值使平衡向所需方向移动的可能性。

例如:在 298K 时,反应



$$\Delta G^{\circ} = 92.3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可以认为在室温氯化铵不能分解。但反应

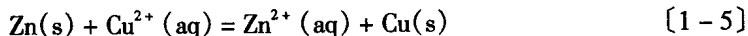
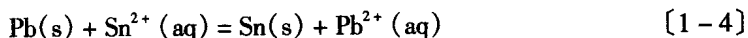


$$\Delta G^{\circ} = 31.1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则应该说,当 $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CO}_2} = 1$ 大气压时碳酸氢铵在室温中不能分解。但如果三种产物的分压皆等于 0.01 大气压,则根据 (1-3) 公式

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_p \\ &= 31.1 \times 10^{-3} + 8.31 \times 298 \times \ln(0.01)^3 \\ &= -3.1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为 ΔG 是负值,碳酸氢铵在室温可以分解。还有反应



都是说明上述规定的较常见实例。

习 题

1. 某无机化学书中介绍一氧化二氮时描述如下：“常温时，一氧化二氮比较稳定，但当它与金属接触，即发生分解反应。”试说明一氧化二氮在室温是否热力学稳定？

2. 在 298.15K，铝箔和固态氯化铁(II)的混合物表观上不随时间而变化。问该体系是热力学稳定，还是动力学稳定？

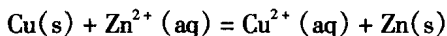
3. 欲使反应 $2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{KClO}_3(\text{s})$ 发生，氧的分压最少要达到多少大气压？

4. 试通过计算说明铅粒能从 1M 的 Sn^{2+} 水溶液中置换出锡。反之，锡粒亦能从 1M 的 Pb^{2+} 水溶液中置换出铅。

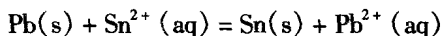
5. 试通过计算说明锌粒能从 1M 的 Cu^{2+} 水溶液中置换出铜。反之，铜粒亦能从 1M 的 Zn^{2+} 水溶液中置换出锌。

6. 试用适当的数据说明碳酸氢铵在室温即能察觉其分解，而氯化铵的分解则不易被察觉。

7. 通过计算说明能否用改变浓度的方法使下列反应向右进行？



8. 通过计算说明能否用改变浓度的方法使下列反应向左进行？



第二章 常用热力学量

在应用热力学讨论无机化学中的问题时,经常用到玻恩—哈伯(Born—Haber)循环。其依据是,当体系的状态发生改变时,状态函数的变化只决定于体系的始态和终态,而与变化的途径无关。若体系发生某一过程,不论这过程由几步完成,当体系回复原状时,有:

$\Sigma \Delta G = 0$, $\Sigma \Delta H = 0$, $\Sigma \Delta U = 0$ 等。故在一个循环中,各能量项都应是同一种状态函数。例如,在我们讨论问题时常用的焓循环,就应该在循环各步都用焓值。此外还应注意所选用数据是在什么温度下的数值。因此有必要明确了解各常用热力学量定义的习惯,以及一些能量项的换算。

§ 2—1 热力学函数的标准状态及 常用热力学量

现在以 298.15K 和 101325Pa 下最稳定的状态为标准状态,如氢(气)、水(液)、氯化钠(晶)、碳(石墨)等等。对于气体则还须指明其压力,因压力对于有气体参加的反应热效应的影响比对凝聚相的大,现在采用的标准是逸度为 101325Pa 的理想气体。水溶液中某一溶质的标准状态通常是浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的理想溶液。

通常的热力学函数表列出 $\Delta H_f^\ominus$ 、 $\Delta G_f^\ominus$ 和 $S^\ominus$ 的数值,用右上角标“ $\ominus$ ”表示标准。

生成作用的标准热力学函数 $\Delta H_f^\ominus$ 、 $\Delta G_f^\ominus$ 指的是当由标准参考态

(standard reference state)的单质合成标准状态(standard state)下 1 摩尔该物质时的相应热力学量。一般选用在指定温度和 101325Pa 下的热力学稳定状态作为单质的标准参考态。只有磷是例外,选用了白磷。某些热力学数据手册还会有别的规定。在使用热力学数据手册时要注意其说明。还有一个习惯是在计算气态离子物种的生成焓时设气态电子的生成焓为零。

水溶液中单个离子的热力学性质的数值是相对于习惯上设标准水合氢离子的 ΔH_f° 、 ΔG_f° 、 S° 和 C_p° 等于零的。

本书中用到的一些热力学量汇编于表 2-1。

表 2-1 具有特定名称的热力学量

量的名称	定 义
MAn 中 M-A 键的键焓	$B(M-A)$ 是 $MAn(g) = M^{n+}(g) + nA^-(g)$ 的 $\Delta H_{298}^\circ/n$
反应的自由能	$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{产物}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{反应物})$
反应的焓	$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{产物}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{反应物})$
反应的熵	$\Delta S^\circ = \sum \Delta S^\circ(\text{产物}) - \sum \Delta S^\circ(\text{反应物})$
B 的熔化焓	$\Delta_f^\circ H^\circ$ 是 $B(s) = B(l)$ 的 ΔH°
B 的蒸发焓	$\Delta_g^\circ H^\circ$ 是 $B(l) = B(g)$ 的 ΔH°
B 的升华焓	$\Delta_s^\circ H^\circ$ 是 $B(s) = B(g)$ 的 ΔH°
B 的原子化焓	$\Delta H_{\text{atm}}^\circ$ 是 B 标准参考态 = B(原子, g) 的 ΔH°
B 的电离能	IE 是 $B(s) = B(g) + e^-(g)$ 的 $\Delta H^\circ(0K)$
B 的水化焓	$\Delta H_b^\circ(B)$ 是 $B(g) = B(aq)$ 的 ΔH_{298}°

§ 2—2 电离能

在 0K,使某一元素一个处于基态的原子、离子或分子分离出一个电子所需要的能量叫做电离能,以 $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 来量度;也称为电离势,以 $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 来量度。由于此过程通常是吸收能量,按照惯

例, 电离能通常为正值。对于某种物种, 移去第一个电子所需要的能量叫做第一电离能(或电离势), 从正一价离子再失去一个电子形成正二价离子时, 所需要的能量叫做元素的第二电离能, 依次类推。

电离能的大小, 主要取决于原子核电荷、原子半径, 以及原子的电子层结构。一般来说, 如果电子层数相同的元素, 核电荷越多, 电离能越大; 如果电子层数不同、最外层电子数相同的元素, 原子半径越大, 电离能越小。本书用 IE 表示电离能。

$$\text{对于过程 } B(g) = B^+(g) + e^-(g) \quad [2-1]$$

IE 是 $0K$ 时内能的变化, 即 $IE = \Delta U_0^\circ$

根据焓的定义: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

$0K$ 时, $T = 0$

$$\text{故 } IE = \Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ$$

通常用 $298.15K$ 的数据, 故需将 ΔH_0° 换算成 ΔH_{298}° , 按照基尔霍夫定律

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT$$

$$\int_0^T d(\Delta H) = \int_0^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_T^\circ - \Delta H_0^\circ = \int_0^T \Delta C_p^\circ dT$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_p^\circ dT \quad (2-1)$$

对于理想的单原子气体 $\Delta C_p^\circ = \frac{5}{2}R$, 但缺 $e^-(g)$ 的 ΔC_p° 值。一种近似处理的方法是设 $e^-(g)$ 为理想的单原子气体, 因而对于

$$B(g) = B^{n+}(g) + ne^-(g) \quad [2-2]$$

$$\text{有 } \Delta H_T^\circ = \sum_1^n IE_n + \frac{5}{2}nRT \quad (2-2)$$

在把电离能引入焓循环时, 可以根据(2-1)式把电离能换算成焓项再代入有关计算式。但一般电离能都是比较小的数值, 至少是几百千焦每摩, 在室温 $\frac{5}{2}RT$ 大约是 $6KJ \cdot mol^{-1}$ 。故在用玻恩—哈伯(Born—Haber)