

8 热力学函数 等电子原理的应用

二元化合物 含氧酸盐 次级周期性

严宣申 编



高等教育出版社

热力学函数 等电子原理的应用

二元化合物 含氧酸盐 次级周期性

严宣申 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是编者在多年从事无机化学教学和研究的基础上，为大学生和青年教师编写的一本教学参考书。书中针对学生在学习元素与化合物知识时常感到内容多、记不住、难掌握规律等现象，从热力学函数、等电子原理等方面，讨论各类物质的性质、相互间的反应倾向及影响各类反应的主要因素等，从而沟通化学理论与学习元素和化合物性质之间的联系，达到既巩固所学的化学理论又为掌握元素及化合物性质找到规律，提高学习效果。

本书作为大学一年级学生的学习参考书，也可供教师和从事化学工作的科技人员参考。

(京)112号

热力学函数 等电子原理的应用

二元化合物 含氧酸盐 次级周期性

严宣申 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

三河科教印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.5 字数 180 000

1992年7月第1版 1992年7月第1次印刷

印数 0001—2 254

ISBN7-04-003158-2/O·975

定价 4.65 元



前 言

许多大学一年级学生在学习元素的性质时，认为这部分内容“多、杂、乱”，“一看就懂，一放就忘”需要“死记硬背”。

元素性质内容较多，需要记忆，记了会忘等都是事实，若让学生感到：元素性质的内容“多而不乱”，就必须引导学生注意元素性质间的内在联系，才有可能扭转学生对元素性质的看法，从而提高学习兴趣和效果。

一个最有效的途径是注意元素性质和理论间的联系，同时注意对学生思维的培养。本书就是本着这些目的从以下几个方面来介绍元素的某些性质及其内在联系。

热化学循环 在它解释元素及化合物的某些性质，如锂的电极电势、氢氟酸不是强酸的基础上，要求学生注意热化学循环常被用来分析、讨论某些问题。它的特点是：把一个过程解析为若干个分过程。从反应的焓变看，某些分过程的焓变往往是互相抵消的（如电离能和水合能）及必有某个分过程的焓变起着主要的作用。

焓驱动反应和熵驱动反应 在运用 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 于具体反应时，常出现反应的 ΔG° 值主要取决于 ΔH° 或 ΔS° 两种情况。前者是焓驱动反应，后者是熵驱动反应。

对于某一类反应，如 $\frac{2a}{b}M(s) + O_2(g) = \frac{2}{b}M_2O_b(s)$ ，其焓变值相差很大，但其熵变值相近，因此可简化为用焓变值判断这反类应的倾向。

另一类反应，如 $MSO_4(s) = MO(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ ，因

其熵变为较大的正值，致使某些含氧酸盐在一定温度下的热分解反应成为自发反应。

耦联 欲使某些不易进行的反应能较顺利进行或使很高的反应温度适当降低，需借助于耦联反应。从原则上讲，耦联或能减小反应的焓变值(代数值)，如硫酸钙热分解时加二氧化硅，因生成硅酸钙 ($\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$) 而使(总)反应的焓变减小；或设法使(总)反应的熵变值增大，如在碳酸钡热分解反应中加碳，使 1 mol CO_2 转变为 2 mol CO ；或者两者兼而有之，如二氧化钛和氯的反应中加碳。

介绍等电子原理很有必要，它不仅能使读者在学习时注意到许多物质结构的相似性，而且在目前的研究和实际工作中等电子原理仍然是很有价值的。

在元素性质周期规律性方面，将主要介绍主、副族元素性质的某些差别及次级周期性。

在化合物方面，本书重点介绍氧化物、氯化物及含氧酸盐，基于讨论这些化合物性质时所总结得到的一些“观点”，再来论及硫化物、其他卤化物、硫代酸盐和过氧酸盐的性质。

本书在编写过程中曾得许多同行的关心和鼓励，吉林大学曹锡章同志审阅了全稿并提出宝贵意见，谨向他们表示谢意。

限于作者的水平和经验，书中一定有不少的疏漏，望读者批评指正。

严宣申

于北京大学化学系

目 录

第一章 二元化合物

1.1 单质参与化学反应的倾向和哪些因素有关	1
一、非金属单质参与化学反应的倾向	1
1. 生成离子型化合物	2
2. 生成共价型化合物	4
二、金属单质参与化学反应的倾向	6
三、金属的离子化倾向和有关问题	7
1.2 二元化合物	16
一、氧化物	16
二、硫化物	33
1. 硫化物的性质	34
2. 硫化物的制法	37
三、卤化物	39
1. 氯化物的生成焓	39
2. 卤化物的性质	41
3. 卤化物的制备	43
4. 卤化物的热分解反应	53
5. <i>p</i> 区元素卤化物(有限分子)的组成、结构和性质	55
四、氢化物	67
1. 氢化物的制备	67
2. 共价氢化物(有限分子)的性质	69
3. 离子型氢化物的性质	74
1.3 一种二元化合物转变为另一种二元化合物	76
一、氧化物转变为氯化物, 氯化物转变为氧化物	76
1. 氯化物转变为氧化物	78

2. 氧化物转变为氯化物	79
二、氧和硫化物的反应	80
1. 硫化物和氧反应生成氧化物	81
2. 硫化物和氧反应生成硫酸盐	82
3. 不活泼金属的硫化物在适量空气中的反应	84
第二章 金属的制备	
2.1 还原法制备金属单质	85
一、如何以生成吉布斯自由能变 ΔG° 比较化合物的稳定性	85
二、某温度下反应的 $\Delta G^\circ(T)$ 值和 $\Delta G^\circ(298)$ 值符号相同的反应	93
三、不同温度下, ΔG_m° 值和 $\Delta G_m^\circ(298\text{K})$ 值符号不同的反应	94
2.2 还原金属氧化物的还原剂	97
一、镁、铝还原剂	98
二、氢还原剂	99
三、一氧化碳还原剂	101
四、碳还原剂	102
2.3 硫化物, 硫化物和氧化物的 Ellingham 图	105
一、硫化物的 $\Delta G^\circ - T$ 图(Ellingham 图)	105
二、硫化物和氧化物的 Ellingham 图	107
2.4 氯化物的 Ellingham 图	108
2.5 电解熔融盐和化学还原法制备活泼金属	114
一、电解法制钠 电解熔融化合物的有关问题	114
二、化学还原法制备活泼金属	118
2.6 电极电势介于锰和汞之间金属的制备	120
一、氢气作还原剂	120
二、碳和一氧化碳作还原剂	121
三、金属还原剂	122
四、电解还原	122
2.7 贵金属的制备	122
一、银	122
二、金	123

第三章 含氧酸及其盐

3.1 含氧酸的性质	124
一、含氧酸的酸性	124
1. 主副族元素(最高氧化态)含氧酸的酸性	124
2. 酸性和成酸元素氧化态的关系	124
3. 缩合含氧酸的酸性	125
4. p 区同族元素(最高氧化态)含氧酸的酸性	125
5. 多元弱含氧酸分级电离常数之间的关系	126
二、含氧酸的氧化还原性	126
3.2 含氧酸盐受热时所发生的反应	127
一、含氧酸盐热分解反应的类型	127
二、氯的含氧酸盐热分解反应的热力学和动力学	129
三、非金属含氧酸盐热分解反应的产物	134
1. 由卤素含氧酸盐热分解反应产物谈起	135
2. 其他非金属元素含氧酸盐热分解反应的产物	135
四、再从焓变、熵变看含氧酸盐和某些化合物的热分解反应	138
五、如何判断中间氧化态含氧酸盐受热时能否发生歧化反应	142
六、如何降低含氧酸盐的热分解温度——耦联	143
1. 非金属含氧酸盐和碳的反应	143
2. 含氧酸盐和二氧化硅的作用	145
3. 磷灰石和碳、砂子的反应制备单质磷	146
3.3 含氧酸(根)的结构和命名	147
一、 p 区元素最高氧化态含氧酸(根)的结构	147
1. NO_3^- 的结构	148
2. PO_4^{3-} 的结构	148
3. $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 的结构	148
二、 p 区某些元素中间氧化态含氧酸(根)的结构	149
1. NO_2^- 的结构	149

2. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的结构	149
3. ClO_3^- 和 SO_3^{2-} 的结构	149
三、含氧酸(盐)的命名	150
3.4 缩合酸及其盐	152
一、同多酸(盐)的结构	152
1. 硅酸盐的结构	153
2. 缩合含氧酸的组成和缩水的关系	153
二、如何制备缩合含氧酸(盐)和某些酸酐	160
三、 p 区某些元素缩合含氧酸盐的性质	163
3.5 硫代酸盐	164
一、硫代酸盐的制备	164
二、硫代酸盐的性质	166
3.6 过氧酸盐	169
一、IVB、VB、VIB 族元素的过氧化物	169
二、 p 区某些元素的过氧酸盐	172
第四章 p 区元素性质的某些规律	
4.1 第二周期 p 区元素原子的成键特征和某些性质	175
一、第二周期 p 区元素原子的成键特征	175
1. 配位数为四的化合物	176
2. 配位数为三的化合物	178
3. 配位数为二的化合物	180
二、等电子体	181
1. 二原子 10 电子的等电子体	182
2. 三原子 16 电子的等电子体	183
3. 三原子 18 电子的等电子体	184
4. 四原子 24 电子的等电子体	185
5. 五原子 32 电子的等电子体	186
6. 六原子 30 电子的等电子体	187
4.2 第三周期 p 区元素原子的成键特征和某些性质	190
一、第三周期 p 区元素原子的成键特征	190

二、等电子体	196
4.3 第四周期 <i>p</i> 区元素原子的成键特征及某些性质	200
一、第四周期 <i>p</i> 区元素原子的成键特征	200
二、第四周期 <i>p</i> 区元素最高氧化态含氧酸(盐)	202
4.4 第五周期 <i>p</i> 区元素原子的成键特征和某些性质	204
4.5 第六周期 <i>p</i> 区元素的某些性质	209
4.6 次级周期性简介	211
一、第四周期 <i>p</i> 区元素的几个实例	211
二、第六周期 <i>p</i> 区元素的特殊性	217
三、第二周期 <i>p</i> 区元素的特性	218
四、对次级周期性的解释	219
附录一 常见单质、化合物的 ΔH_f° 、 ΔG_f° 及 S°	223
附录二 常见水合离子的 ΔH_f° 、 ΔG_f° 及 S°	230

第一章 二元化合物

若化合物的分子中只含有二种元素的原子，则这类化合物叫二元化合物。常见的有氧化物、硫化物、卤化物等，本章将从能量的角度讨论二元化合物的生成和性质。为了能更好地从能量观点理解某些问题，先讨论有哪些因素影响单质参与化学反应的倾向。

1.1 单质参与化学反应的倾向和哪些因素有关

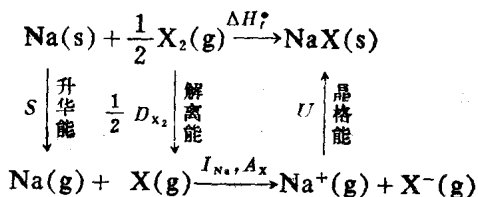
一、非金属单质参与化学反应的倾向

有人认为：非金属单质参与化学反应的倾向取决于其电子亲和能。气态原子亲合电子时释放的能量越多，则非金属活泼性越强，如溴比碘活泼、……。然而，氟亲合电子释放的能量 (339 kJ/mol) 比氯 (355 kJ/mol) 少；氧原子第一电子亲和能 (141 kJ/mol) 小于硫原子的第一电子亲和能 (200 kJ/mol)，事实是氟、氧参与化学反应的倾向却分别比氯、硫强，并且氟化物、氧化物也分别比相应氯化物、硫化物稳定。既然是这样，能否按元素电负性大小来衡量非金属单质参与化学反应倾向的强弱呢？电负性最大的是氟，是最活泼的非金属，氧的电负性其次，它也是活泼的非金属。然而，氮和氯、碳和硫、磷和氢的电负性几乎相同或相近 (Pauling 电负性)，在常温时，以上三对原子的活泼性、参与化学反应的倾向都有相当大的差别。看来，不能把电子亲和能或电负性作为非金属单质参与反应倾向强弱的唯一判据。为了正确理解非金属单质参与化学反应倾向的强弱，下面将从形成离子型化合物和共价型化合物两个方面进行讨论。

1. 生成离子型化合物

活泼的非金属和金属反应常形成离子型化合物。

常温下,非金属单质存在型体有双原子分子(X_2, O_2, N_2)、多原子分子(P_4, S_8)及巨型分子(C, Si),金属单质绝大多数为金属晶体。它们之间形成离子化合物过程的能量变化可分为:非金属单质解离(D),金属单质的升华(S),气态非金属原子亲合电子(A),气态金属原子的电离(I),气态阴离子和阳离子形成离子晶体(U)。从热化学循环看,非金属单质和金属单质结合成离子型化合物的焓变(以卤化钠, NaX 为例)是上述各分过程能量变化的总和。



$$\text{即 } \Delta H_f^\circ = \frac{1}{2} D_{X_2} + S_{Na} + I_{Na} + A_X + U_{NaX}$$

氟化钠和氯化钠 ΔH_f° 之差值 (在两种情况下, 钠的升华能和电离能相同) 实际上是 $\frac{1}{2} D(F_2)$ 和 $\frac{1}{2} D(Cl_2)$ 、 $A(F)$ 和 $A(Cl)$ 及 $U(NaF)$ 和 $U(NaCl)$ 间的差值。(附: 若比较氟化钠和氟化钾 ΔH_f° 之差值, 实际上就是比较 $S(Na)$ 和 $S(K)$ 、 $I(Na)$ 和 $I(K)$ 及 $U(NaF)$ 和 $U(KF)$ 的差值。)

由于氟的解离能小, 氟化钠的晶格能又大, 导致 $\Delta H_f^\circ(NaF)$ 值明显小于其他三种卤化钠的 $\Delta H_f^\circ(NaX)$, 而且后三者的 ΔH_f° 较为相近。即从能量的角度看, 氟和钠反应的倾向比生成其他三种卤化钠倾向强得多。由上述热化学循环可知, 离子型化合物的 ΔH_f° 和非金属原子的电子亲合能有联系, 但不能认为 ΔH_f° 主要取决于

表 1-1 卤化钠的生成焓*

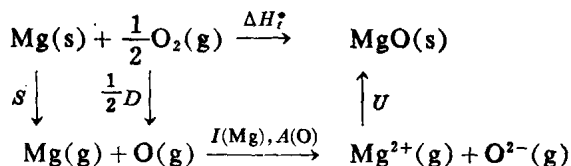
	F	Cl	Br**	I**
$\frac{1}{2}D(X_2)/(\text{kJ/mol})$	79	119	95	75
$A/(\text{kJ/mol})$	-339	-355	-331	-302
$U(\text{NaX})/(\text{kJ/mol})$	916	778	741	690
$(\frac{1}{2}D + A + U)/(\text{kJ/mol})$	-1176	-1014	-977	-917
$\Delta H_f^\circ/(\text{kJ/mol})$	-565	-411	-366	-307

* 数据取自不同参考书，所以相互之间有一定差值(下同)。

** 常温下溴是液态、碘是固态，所以在计算时必须加溴的气化热(30.7 kJ/mol)、碘的升华热(62.2 kJ/mol)。

电子亲合能。

在电子亲合能方面，氧和硫之间的关系与氟和氯间关系相似(数据见表 1-2)。因氧化物的晶格能比相应硫化物大了许多，所以离子型氧化物比硫化物稳定得多。下面以氧化镁、硫化镁为例，并把有关数据列于表 1-2(两种情况下，镁的升华能、电离能相同，所以未列出它们的数据。)



由上面二个实例知道，晶格能的大小对离子型化合物的 ΔH_f° 值的影响甚大。所以要简单介绍一下晶格能。

相互远离的异号气态离子结合成 1 mol 离子型晶体所释放的能量叫做晶格能。晶格能是离子型化合物中离子间结合力的一种度量。

晶格能可根据 Born-Haber 热化学循环予以测定。如把前述

表 1-2 氧化镁和硫化镁的生成焓

	O	S
$D_{A(s)}/(\text{kJ/mol})$	251	226
$\frac{A(g) + 2e^- = A^{2-}(g)}{\text{kJ/mol}}$	640	390
$U_{M,A}/(\text{kJ/mol})$	3929	3347
$\Delta H_f^\circ/(\text{kJ/mol})$	-602	-347

计算化合物(NaX)生成焓的式子移项得

$$U = \Delta H - \frac{1}{2}D - A - S - I$$

式中 ΔH 等均可由实验测定, 因此可用实验方法测定晶格能。

晶格能也可由理论计算得到。1918 年 Born 和 Lande 提出计算 AB 型离子化合物晶格能的算式

$$U = \frac{NMZ_1Z_2e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right)$$

N 为 Avogadro 常数, r_0 为相邻异号离子间的距离, Z_1 、 Z_2 为阴、阳离子的电荷数, e 为电荷的电量, M 为 Madelung 常数*, m 为 Born 指数**。显然, 阴、阳离子半径小、电荷大, 则晶格能大; (化学式中) 阴阳离子数多的, 晶格能较大; 若电荷数相同, 阴阳离子半径相近, 构型相同, 则晶格能相近。

2. 生成共价型化合物

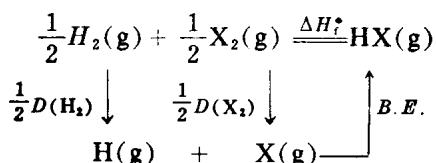
非金属元素形成共价型化合物和以下几种因素有关 (以卤化氢 HX 为例)。

	CsCl	NaCl	ZnS	CaF ₂	TiO ₂
配位数之比	8:8	6:6	4:4	8:4	6:3
Madelung常数	1.763	1.748	1.638	2.52	2.40

** 碱金属卤化物的 $m \approx 9$ 。

表 1-3 某些离子型晶体的晶格能

A^+B^- $U/(kJ/mol)$	NaF 916	NaCl 778	KCl 686	LiH 858	NaH 782
$A^{2+}B_2^{2-}$ $U/(kJ/mol)$	MgF ₂ 2913	MgCl ₂ 2326	Be(OH) ₂ 3477	Mg(OH) ₂ 2870	ZnH ₂ 2870
$A_2^+B_2^{2-}$ $U/(kJ/mol)$	Li ₂ O 2799	Li ₂ S 2464	K ₂ S 1979	K ₂ Se 1933	Ag ₂ S 2606
$A^{2+}B_2^{2-}$ $U/(kJ/mol)$	CaO 3477	CaS 3084	CaSe 2858	ZnO 4142	HgO 3907
$A^{3+}B_3^{3-}$ $U/(kJ/mol)$	AlF ₃ 5924	ScF ₃ 5096	ScCl ₃ 4874	SeBr ₃ 4711	AlH ₃ 5924
$A_2^{3+}B_2^{3-}$ $U/(kJ/mol)$	Al ₂ O ₃ 15916	Ga ₂ O ₃ 15590	Sc ₂ O ₃ 13557	La ₂ O ₃ 12452	Tl ₂ O ₃ 14702
$A_5^{2+}B_3^{3-}$ $U/(kJ/mol)$	Mg ₃ (PO ₄) ₂ 11632	Ca ₃ (PO ₄) ₂ 10602	Sr ₃ (PO ₄) ₂ 10125	Ba ₃ (PO ₄) ₂ 9652	
$A^{3+}B_3^{3-}$ $U/(kJ/mol)$	BPO ₄ 8201	AlPO ₄ 7427	FePO ₄ 7251	GaPO ₄ 7381	
$A^{4+}B_2^{2-}$ $U/(kJ/mol)$	SiO ₂ 13125	TiO ₂ 12150	CeO ₂ 9625	PbO ₂ 11217	MnO ₂ 12970



($B.E.$ 为键能,按定义, $H(g) + X(g) = HX(g)$ 释放的能量)

$$\Delta H_f^\circ = \frac{1}{2}D(H_2) + \frac{1}{2}D(X_2) + B.E.$$

在比较卤化氢的稳定性时,因 $\frac{1}{2}D(H_2)$ 是相同的,所以只要比较 $\frac{1}{2}D(X_2)$ 及 $B.E.(HX)$ 就可以了。

氟化氢比其他三种卤化氢稳定的主要原因是氟的解离能小及

表 1-4 卤化氢的生成焓

	F	Cl	Br*	I*
$\frac{1}{2} D(X_2)/(kJ/mol)$	79	119	95	75
$B.E.(HX)/(kJ/mol)$	-535	-405	-339	-272
$\left[\frac{1}{2} D(X_2) + B.E.(HX) \right]/(kJ/mol)$	-456	-286	-244	-197
$\Delta H_f^\circ/(kJ/mol)$	-269	-92	-36	26
$\Delta G_f^\circ/(kJ/mol)$	-271	-95	-53	1.3

* 同表1-1的注。

表 1-5 某些氧化物、硫化物的键能

	A—H	A—C	A=C	A=P
$B.E(A为O)/(kJ/mol)$	459	358	799	544
$B.E(A为S)/(kJ/mol)$	363	272	573	355

氟化氢键能大。

同理,由于共价型氧化物的键能远强于相应的硫化物,所以共价型氧化物比硫化物稳定。

二、金属单质参与化学反应的倾向

下面以碱金属和氯、碱土金属和氧反应为例,讨论金属单质参与反应的倾向和哪些因素有关。

电离能是气态原子丢失电子吸收的能量。金属单质(常温下除汞外都是固体)参与化学反应倾向还和它们的升华能有关。表1-6、表1-7分别列出碱金属氯化物、碱土金属氧化物的生成焓。

由表中数据可知,锂、钙的高升华能,电离能被其晶格能所“补偿”,致使 $\Delta H_f^\circ(\text{LiCl})$ 和 $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl})$ 相近, $\Delta H_f^\circ(\text{CaO})$ 小于

表 1-6 碱金属氯化物的生成焓

	Li	Na	K
升华能/(kJ/mol)	151	110	92
电离能/(kJ/mol)	527	502	426
$U(\text{NaX})$ /(kJ/mol)	837	778	686
上三项之和/(kJ/mol)	-159	-166	-168
ΔH_f° /(kJ/mol)	-409	-411	-436
ΔG_f° /(kJ/mol)	-384	-384	-408

表 1-7 碱土金属氧化物的生成焓

	Mg	Ca	Sr
升华能/(kJ/mol)	150	193	164
电离能/(kJ/mol)	2189	1735	1614
$U(\text{MO})$ /(kJ/mol)	3929	3477	3209
上三项之和/(kJ/mol)	-1590	-1599	-1431
ΔH_f° /(kJ/mol)	-602	-636	-570
ΔG_f° /(kJ/mol)	-570	-604	-560

$\Delta H_f^\circ(\text{SrO})$ 。这二个事实再次说明,不能仅从电离能值对金属参与化学反应倾向作出判断。因为 ΔH° 受各分步反应热焓的制约,所以同族元素某种化合物的 ΔH_f° 改变可能是:(1) 随着原子量增大, ΔH_f° 增大或减小;(2) 随原子量增大, ΔH_f° 改变无规律。这后一种情况在主族元素化合物,尤其是离子型化合物中是很普遍的。

三、金属的离子化倾向和有关问题

金属(M)在水溶液中的离子化倾向与电极电势和下列诸分过程的吉布斯自由能变有关,