

高等学校教学用书

无机化学热力学

林平娣 编著

北京师范大学出版社

· 高等学校教学用书

无机化学热力学

· 林平娣 编著

北京师范大学出版社

内 容 简 介

本书主要内容是运用热力学原理讨论无机化学中常见的问题：无机物的稳定性；金属化合物的还原过程(Ellingham图)；化合物的酸碱性；怎样通过反应的耦合而使某些化学反应较容易发生；金属元素(包括镧系元素)的价态问题；如何运用热力学指导无机合成；以及运用Born-Haber循环测定无机物的某些基本参数。此外还有一章“热力学量和习惯”，阐明一些常用热力学量的定义和习惯，以及一些能量项的相互换算。

本书可供高等院校无机化学及有关专业的学生、研究生及教师参考。

高等学校教学用书

无机化学热力学

林平梯 编著

*

北京师范大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

天津黎明印刷厂 印刷

*

开本：787×1092 1/32 印张：5.125 字数：106千

1986年5月第1版 1986年5月第1次印刷

印数：1—10,000

统一书号：13243·94 定价：0.70元

前 言

在参加高等师范院校试用教材《无机化学》(1981)的编写工作中,我执笔“化学热力学初步”一章,这项工作促使我关心这方面的资料,从而认识到在无机化学中能较广泛地运用热力学原理,这是提高课程理论水平的重要途径之一。我先后两次为化学系四年级和无机化学专业的研究生开了这方面的课程。本书是以1983年无机化学专业研究生用的无机化学热力学讲义为基础编写而成的。

本书选择了在无机化学中经常遇见的问题,如化合物对各类分解反应的稳定性;关于金属元素的价态问题;金属化合物的还原反应;化合物的酸碱性;反应的耦合;无机物某些基本参数的测定等。在运用热力学方法讨论上述各问题时,注意到处理问题方法的多样性。对于有关概念和热力学量,尽量给予简明阐述。每章都编写了一些习题,以便读者在分析问题的能力方面得到一定的锻炼。本书全部采用国际单位制(SI制)。

本书取材是以学完基础物理化学课程为前提的,但其中相当一部分内容是学完无机化学理论部分之后即可读懂。故可用作大学无机化学及其有关课程的教学参考书。亦可供有关专业的研究生参考。

我在从事这方面教学工作时,受到北京师范大学化学系胡志彬、傅孝愿和戚慧心老师的热情指导。在此一并致以衷

心感谢。

本人水平有限，经验不足。书中错误及不妥之处，欢迎批评指正。

林平娣

1984年2月于北京师范大学

目 录

第一章 引言	(1)
§ 1-1 热力学在无机化学中的应用	(1)
§ 1-2 稳定性	(2)
§ 1-3 热力学稳定性	(3)
习题	(5)
第二章 热力学量和习惯	(7)
§ 2-1 列入物质的热力学函数表内数据的标准 状态	(8)
§ 2-2 电离能	(9)
§ 2-3 电子亲合能	(10)
§ 2-4 晶格能	(11)
§ 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	(20)
§ 3-1 稳定性的描述	(20)
§ 3-2 化合物对于分解反应的稳定性	(21)
§ 3-3 碱金属和碱土金属化合物分解成单质的稳定性	(24)
§ 3-4 碱金属和碱土金属化合物分解成较简单化合物的稳定性	(28)

§ 3-5 某些共价键物质稳定存在形式的讨论	(34)
习题	(38)
第四章 金属化合物还原过程的热力学处理	(40)
§ 4-1 氧化物的 Elling ham 图	(40)
§ 4-2 氯化物的 Elling ham 图	(47)
习题	(49)
第五章 化合物的酸碱性	(50)
§ 5-1 磷酸的各级电离	(50)
§ 5-2 氢卤酸的强度	(53)
§ 5-3 简单氧化物的酸碱性	(58)
习题	(65)
第六章 反应的耦合	(67)
§ 6-1 反应的耦合 (Coupling)	(67)
§ 6-2 若干耦合反应实例	(68)
§ 6-3 关于沉淀溶解的定量处理	(74)
习题	(76)
第七章 关于金属元素的氧化态	(77)
§ 7-1 金属元素在离子型化合物中稳定价态的 讨论	(77)
§ 7-2 高价态金属的卤化物以氟化物为最稳定 ...	(82)
§ 7-3 大的阴离子使金属的低氧化态稳定	(85)
§ 7-4 铜系元素的氧化态	(87)
习题	(98)
第八章 指导无机合成	(99)
§ 8-1 关于 O_2^{2-} 离子的化合物合成	(99)
§ 8-2 稀有气体化合物的发现	(104)

习题.....	(106)
第九章 运用Born-Haber循环求算无机物的某些基 本参数.....	(107)
§ 9-1 晶 格 能.....	(107)
§ 9-2 热 化 学 半 径.....	(110)
§ 9-3 电 子 亲 合 能.....	(112)
§ 9-4 质 子 亲 合 能.....	(113)
§ 9-5 电 离 能.....	(117)
习题.....	(126)
附录.....	(129)
I 一些物质的热力学函数(298.15K).....	(129)
II 元素的电离能(kJ mol^{-1}).....	(149)
III 离子半径(pm).....	(153)
参考文献.....	(154)

第一章 引言

§ 1-1 热力学在无机化学中的应用

在无机化学中广泛地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。还要研究怎样能取得最大的产量。热力学能告诉我们，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大有作为的。例如指导无机合成，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报告是很多的。在教学上，五十年代，一般只在一些高等无机化学书中应用一些热力学原理去讨论某些问题。从六十年代以来，其应用逐渐广泛，并有这方面的专门教科书出版。七十年代，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里。我国自八十年代以来，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，这决定于该单质在自然界的环境中稳定性如何。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。一般地说，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，另一种是表观稳定的。前者是体系处于平衡状态，在该条件下体系中的各种可能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、氧和钙单质。后者不是处于平衡态，而只是表观稳定，即至少有一种可能变化会自发进行，但变化的速度是很缓慢以至不可测量。例如氢和氧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，称热力学稳定性。后者是由动力学来研究，称动力学稳定性。

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，即始态和终态依然如故，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) 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° 是一个大的负值，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

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

故用 ΔG° 比用 K 要方便些。

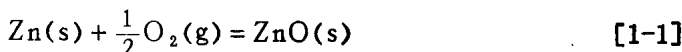
亦可以由在一定条件下，反应能否自发进行，来判断反应物是否稳定的。因为 ΔG° 所指的是反应物和产物都处于标准状态时的自由能变化值，用它只能判断在这个特殊条件下的变化方向。而在实际情况下，反应物和生成物都未必是处于标准状态。在一般情况下，不能用 ΔG° 作为判断反应

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,

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

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_r 变得很大才行, 这在实际上有时是办不到的。

例如: 298K时, 反应



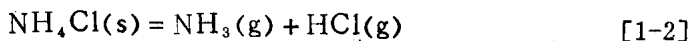
$\Delta G^\circ = -318.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。根据 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$,

$$K_p = \left(\frac{1}{p_{\text{O}_2}} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ 解得氧的平衡分压 } p_{\text{O}_2} = 3.73 \times 10^{-11.2} \text{ atm.}$$

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 $3.73 \times 10^{-11.2} \text{ atm}$, 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。

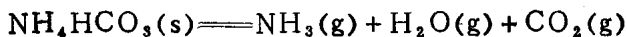
同理如果 ΔG° 的正值很大, 也很难通过改变 Q_r 的数值使 ΔG 的符号与 ΔG° 不同。因此当 ΔG° 的绝对值很大时, 可以用 ΔG° 的值来判断反应的方向。究竟 ΔG° 的绝对值要多大呢? 这没有一定标准。一般说, (1) 当 ΔG° 绝对值大于 42 kJ mol^{-1} (10 kcal mol^{-1}) 时, 如果 ΔG° 是正值, 可以认为正反应不能进行; 如 ΔG° 是负值, 可认为逆反应不能自发进行。(2) 当 ΔG° 在 42 — $(-42) \text{ kJ mol}^{-1}$ 之间, 存在着改变 Q_r 值使平衡向所需方向移动的可能性。

例如: 在298K时, 反应



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

可以认为在室温氯化铵不能分解。但反应



[1-3]

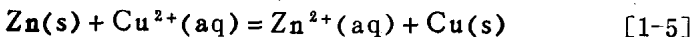
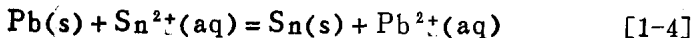
$$\Delta G^{\circ} = 31.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

因此时 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 298.15 K ，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. 利用表中的热力学数据求算 298.15 K 的 ΔH_f°

$[\text{AlCl}_3, \text{s}]$ 和 $\Delta G_f^{\circ} [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{s}]$

物 质	状态	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔG_f° (kJmol ⁻¹)	S° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
Al ₂ (SO ₄) ₃	s	-3440.8		239.3
Al	s	0	0	28.33
O ₂	g	0	0	205.03
S(斜方)	s	0	0	31.80
AlCl ₃	s		-628.9	110.7
Cl ₂	g	0	0	222.96

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

5. 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。

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?



第二章 热力学量和习惯

应用热力学于无机化学中讨论问题时，经常用到 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，在体系回复原状时，有：

$$\sum \Delta H = 0, \quad \sum \Delta G = 0, \quad \sum \Delta U = 0 \dots\dots$$

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的数值。因此有必要明确了解各常用热力学量的定义和习惯，以及一些能量项的换算。

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
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	$\Delta H^\circ = \sum (H_f^\circ)_{\text{产物}} - \sum (\Delta H_f^\circ)_{\text{反应物}}$
反应的熵	$\Delta S^\circ = \sum S_{\text{产物}}^\circ - \sum S_{\text{反应物}}^\circ$
B的熔化焓	$\Delta_s^l H^\circ$ 是 $B(s) = B(l)$ 的 ΔH°
B的蒸发焓	$\Delta_l^g H^\circ$ 是 $B(l) = B(g)$ 的 ΔH°
B的升华焓	$\Delta_s^g H^\circ$ (或 $\Delta_{\text{subl}}^\circ H^\circ$) 是 $B(s) = B(g)$ 的 ΔH°
B的原子化焓	$\Delta_{\text{atm}}^\circ H^\circ$ 是 $B(\text{标准参考态}) = B(\text{原子}, g)$ 的 ΔH°
B的电离能	IE 是 $B(g) = B^+(g) + e^-(g)$ 的 $\Delta U^\circ (C K)$,

量的名称	定义
B的电子亲和能	通常设 $IE \approx \Delta H_{298}^\circ$ EA 是 $B(g) + e^-(g) = B^-(g)$ 的 $-\Delta U^\circ$ (OK), 通常设 $-EA \approx \Delta H_{298}^\circ$
MA _n (c)的晶格能	L 是 $MA_n(c) = M^{n+}(g) + nA^-(g)$ 的 ΔU° (OK), 通常设 $L = \Delta H_{298}^\circ$
MA _n 中M-A键的离解能	$D(M-A)$ 是 $MA_n(g) = MA_{n-1}(g) + A(g)$ 的 ΔH_{298}°
MA _n 中M-A键的键焓	$B(M-A)$ 是 $MA_n(g) = M(g) + nA(g)$ 的 $\Delta H_{298}^\circ/n$
B的水化焓	$\Delta H_h^\circ(B)$ 是 $B(g) = B(aq)$ 的 ΔH_{298}°

注：在本书中下标皆用298代表298.15。

§ 2-1 列入物质的热力学函数 表内数据的标准状态

现时以298.15K和101325Pa(一大气压)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重量克分子浓度为一的理想溶液。

通常的热力学函数表列出 ΔH_f° 、 ΔG_f° 和 S° 的数值。用右上标 $^\circ$ 表示“标准”。

生成作用的标准热力学函数 ΔG_f° 、 ΔH_f° 指的是当由标准参考态 (standard reference state) 的单质合成标准状态 (standard state) 下一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。

§ 2-2 电 离 能

在OK从分立的处于基态的原子、离子或分子分离出一个电子所需要的能量叫做电离能,以 J atm^{-1} 或 kJ mol^{-1} 量度;也称为电离势,以 eV atm^{-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),依次类推。本书用 IE 表示电离能。

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

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

OK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 $\Delta H_{298.15}^\circ$, 按照基尔霍甫(Kirchoff)定律

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

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

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