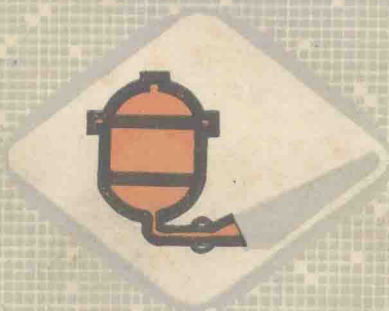


# 无机化学的 一些热力学问题

〔英〕D.A. 约翰逊 著  
湖南师范大学化学系 译  
康 衡 审校



湖南大学出版社

# 无机化学的一些热力学问题

[英] D. A. 约翰逊著

湖南师范大学化学系译

康 衡 审校

江苏工业学院图书馆  
藏书章

湖南大学出版社

**内容简介** 本书是根据英国剑桥大学出版的D. A. Johnson所著《Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry》第二版(1982)译出。该书中心内容是应用热力学原理阐明无机物性质和变化规律,具有取材广泛,内容新颖,论述简明,便于自学等特点。书中各章均有20多个问题,并附有说明和简要解答。本书可作为大专院校学生、函授生、夜大学和电视大学学生,自学青年学习无机化学的参考书,也可作高年级学生的“无机选论”的部分教材和学习物理化学的参考书,对于从事无机化学和物理化学的教师来说,也不失为一本好的参考资料。

## 无机化学的一些热力学问题

[英] D. A. 约翰逊 著

湖南师范大学化学系 译

康 衡 审校

\*

湖南大学出版社出版发行

湖南师范大学印刷厂印刷

\*

787×1092毫米 32开本 印张:  $11\frac{1}{4}$  字数: 255千

1985年10月第1版 1985年11月第1次印刷

统一书号: 13412·1 定价: 2.60元

## 译 者 的 话

D. A. Johnson所著“无机化学的一些热力学问题”(Some Thermodynamic Aspect of Inorganic Chemistry)是英国剑桥大学出版的一本无机化学参考书。该书于1968年出版,1979年重印,1982年又发行第二版。全书共七章,书末有附录。在第二版中,除采用SI单位外,内容亦有更新,特别是第六和第七两章。第六章大部分重写,第七章作了大量的修改,其余各章虽没有大的变动,但每章后增加了约20多个问题,这些问题中补充了许多新的资料。有些问题是正文讨论的练习,另一些是扩充各章所引出的概念,可作为正文讨论的补充。所有这些问题都附有答案供参考。

本书以热力学观点,自始至终运用了热力学循环方法,它从晶格能、键焓、晶体场稳定化能、电极电势以及固体化合物溶解焓等方面说明无机物的性质和变化规律。如一些无机化合物的稳定性和盐类的溶解性,特别是对过渡元素(包括镧系和锕系)的+Ⅱ、+Ⅲ、+Ⅳ氧化态的化合物和水合离子的稳定性,作了深入系统的讨论。对于一些非金属元素化合物在性质和结构上的差别,以相互比较的方式作了详细的说明。其中有些讨论包括了作者多年来从事这方面研究所取得的成果,具有一定的特色。对于问题的处理,虽没有引入艰深的理论,但说明比较透辙,有说服力。无论是正文中的讨论还是每章后所列的问题,都富有启发性。诚然,本书是大学生学习无机化学课程的一本好的补充读物,对于从事无机化学和物理化学教学的教师来说,亦不失为一本好的参考书。

鉴于我国目前尚无类似的专著出版，我们翻译了这本书的第二版。参加翻译的有陈林阶（第一章和第三章）、张灿久（第二章和第五章）、刘士荣（第四章和附录）、汤望士（第六章）和吴际初（第七章），由康衡副教授审校定稿。由于我们的水平有限，加之时间匆促，译文难免有错误和不妥之处，敬希读者批评指正。

# 目 录

|            |                |      |
|------------|----------------|------|
| <b>第一章</b> | 绪论             | (1)  |
| 1.1        | 稳定性            | (1)  |
| 1.2        | 热力学的稳定性        | (1)  |
| 1.3        | 动力学的稳定性        | (3)  |
| 1.4        | 稳定性的说明         | (5)  |
| 1.5        | 焓项和熵项          | (8)  |
| 1.6        | 气体的熵           | (9)  |
| 1.7        | 固体的熵           | (12) |
| 1.8        | 熵和温度对于平衡的影响    | (14) |
| 1.9        | 焓项与熵项相对的重要性    | (16) |
| 1.10       | 热力学在解释化学问题中的作用 | (17) |
| 1.11       | 热力学的相互关系       | (21) |
| 1.12       | 对问题的介绍         | (21) |
|            | 问题             | (24) |
|            | 问题答案           | (32) |
|            | 参考文献           | (35) |
| <b>第二章</b> | 离子模型           | (36) |
| 2.1        | 引言             | (36) |
| 2.2        | 晶格能            | (39) |
| 2.3        | 压缩性公式的进一步检验    | (43) |
| 2.4        | 晶格能作为键型的判据     | (44) |
| 2.5        | 晶格能的定量应用       | (52) |

|            |                                            |              |
|------------|--------------------------------------------|--------------|
| 2.6        | 离子半径                                       | (58)         |
| 2.7        | Kapustinskii 公式                            | (61)         |
| 2.8        | 氟和氧对高氧化态的稳定作用                              | (63)         |
| 2.9        | 大阴离子对低氧化态的稳定作用                             | (68)         |
| 2.10       | 卤素交换反应                                     | (71)         |
| 2.11       | 含质子化碱的卤化物的稳定性                              | (74)         |
| 2.12       | 结语                                         | (77)         |
| 2.13       | 对问题的介绍                                     | (77)         |
|            | 问题                                         | (78)         |
|            | 问题答案                                       | (81)         |
|            | 参考文献                                       | (84)         |
| <b>第三章</b> | <b>碱金属和碱土金属</b>                            | <b>(86)</b>  |
| 1.3        | 引言                                         | (86)         |
| 3.2        | $\Delta H_f^\circ$ 值和 $\Delta G_f^\circ$ 值 | (89)         |
| 3.3        | 化合物分解为含有相同电荷的<br>阴离子的产物                    | (92)         |
| 3.4        | 化合物分解为含有不同<br>电荷的阴离子的产物                    | (96)         |
| 3.5        | 锂的异常的性质                                    | (99)         |
| 3.6        | 对问题的介绍                                     | (101)        |
|            | 问题                                         | (103)        |
|            | 问题答案                                       | (105)        |
|            | 参考文献                                       | (107)        |
| <b>第四章</b> | <b>溶解平衡和电极电势</b>                           | <b>(108)</b> |
| 4.1        | 水合离子的生成焓和生成自由能                             | (108)        |
| 4.2        | 水合离子的熵                                     | (109)        |
| 4.3        | 离子的热力学性质的处理                                | (112)        |
| 4.4        | 电池的电动势                                     | (112)        |

|            |                          |              |
|------------|--------------------------|--------------|
| 4.5        | 电极电势                     | (117)        |
| 4.6        | 电极电势和平衡常数                | (118)        |
| 4.7        | 标准电极电势的某些局限性             | (120)        |
| 4.8        | 电势图                      | (122)        |
| 4.9        | 歧化作用                     | (124)        |
| 4.10       | 氧化态的稳定性                  | (125)        |
| 4.11       | 溶剂的分解作用                  | (131)        |
| 4.12       | 非水溶剂                     | (134)        |
| 4.13       | 氧化态图                     | (140)        |
| 4.14       | 对问题的介绍                   | (143)        |
|            | 问题                       | (144)        |
|            | 问题答案                     | (148)        |
|            | 参考文献                     | (151)        |
| <b>第五章</b> | <b>离子型盐类的溶解度和离子的水化合能</b> | <b>(153)</b> |
| 5.1        | 引言                       | (153)        |
| 5.2        | 溶解熵                      | (155)        |
| 5.3        | 晶格的升华自由能                 | (157)        |
| 5.4        | 离子的水合自由能                 | (158)        |
| 5.5        | 溶解自由能随阳离子的大小和电荷的变化       | (164)        |
| 5.6        | § 5.5的一些含义               | (166)        |
| 5.7        | <b>MX型盐</b>              | <b>(168)</b> |
| 5.8        | <b>M<sub>2</sub>X型盐</b>  | <b>(170)</b> |
| 5.9        | <b>MX<sub>2</sub>型盐</b>  | <b>(171)</b> |
| 5.10       | 溶解自由能随阴离子大小和电荷的改变        | (171)        |
| 5.11       | § 5.5 - § 5.10概要         | (172)        |
| 5.12       | 水合物的形成                   | (176)        |
| 5.13       | 对问题的介绍                   | (176)        |

|            |                                               |       |
|------------|-----------------------------------------------|-------|
|            | 问题·····                                       | (178) |
|            | 问题答案·····                                     | (181) |
|            | 参考文献·····                                     | (184) |
| <b>第六章</b> | 过渡金属化学·····                                   | (186) |
| 6.1        | 引言·····                                       | (186) |
| 6.2        | 配位场理论·····                                    | (186) |
| 6.3        | 配位场稳定化能·····                                  | (190) |
| 6.4        | 络合物的稳定常数·····                                 | (194) |
| 6.5        | 对 § 6.3—6.4 两节的评议·····                        | (199) |
| 6.6        | 第一过渡系元素中, $M^{3+}/M^{2+}$ 电对<br>的电极电势的变化····· | (199) |
| 6.7        | 第一过渡系元素的二 卤<br>化 物和三卤化物·····                  | (207) |
| 6.8        | 镧系元素的氧化态·····                                 | (209) |
| 6.9        | 铜系元素的氧化态·····                                 | (222) |
| 6.10       | 评论·····                                       | (225) |
| 6.11       | 强配位场中金属离子氧化态的稳定性·····                         | (226) |
| 6.12       | 过渡金属络合物中的自旋电子对·····                           | (229) |
| 6.13       | 原子化的标准焓·····                                  | (231) |
| 6.14       | 氧化还原电势 $E^\ominus(M^{2+}/M)$ ·····            | (237) |
| 6.15       | 对问题的介绍·····                                   | (241) |
|            | 问题·····                                       | (243) |
|            | 问题答案·····                                     | (247) |
|            | 参考文献(略)                                       |       |
| <b>第七章</b> | 键能和非金属化学·····                                 | (254) |
| 7.1        | 化学键·····                                      | (254) |
| 7.2        | 键的离解能·····                                    | (255) |

|                      |       |
|----------------------|-------|
| 7.3 键焓项 .....        | (256) |
| 7.4 内禀键焓 .....       | (264) |
| 7.5 键焓项中的某些倾向 .....  | (269) |
| 7.6 电负性 .....        | (272) |
| 7.7 其余各节的介绍 .....    | (274) |
| 7.8 硼 .....          | (276) |
| 7.9 碳和硅 .....        | (281) |
| 7.10 氮和磷 .....       | (287) |
| 7.11 氧和硫 .....       | (293) |
| 7.12 卤素 .....        | (299) |
| 7.13 对问题的介绍 .....    | (306) |
| 问题 .....             | (308) |
| 问题答案 .....           | (312) |
| 参考文献 (略)             |       |
| 附录 1 .....           | (317) |
| 课文中使用的一些符号 .....     | (317) |
| 基本常数 .....           | (318) |
| 标准状态 .....           | (319) |
| 课文中使用的某些参量的定义 .....  | (320) |
| 惯例 .....             | (321) |
| 原始资料 and 热力学数据 ..... | (321) |
| 附录 2 .....           | (322) |
| 图2.3中某些项的推导 .....    | (322) |
| 附录 3 .....           | (324) |
| 附录 4 .....           | (325) |
| 附录 5 .....           | (330) |

# 第一章 绪 论

## 1.1 稳定性

无机化学除描述别的以外，还企图说明不同化学体系的不同稳定性。如果一个体系明显不随时间而变化，就说该体系是稳定的。物理化学描述了真实稳定性和表观稳定性之间的严格区别，在真实稳定的情况下，体系处于平衡状态，就严格的词义来说，该体系是稳定的，即在体系中没有可想像的变化能自发地发生。在表观稳定的情况下，体系不是处于平衡状态，仅仅是表观上稳定的，即至少有一个可想像的变化能自发地发生，不过它是以无法测量的慢速进行的。第一类稳定性由物理化学的一个分支称为热力学来研究，第二类稳定性则由其另一分支称为反应动力学来研究。

## 1.2 热力学的稳定性<sup>1</sup>

对于任意的化学反应



平衡位置可方便地用平衡 $K$ 表示， $K$ 是反应物和产物的活度 $a$ 的函数：

$$K = \frac{a_K^k \cdot a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots} \quad (1.1)$$

对于在标准压力下的纯液体和纯固体，令其活度等于1是一个

<sup>1</sup> 在本书中除另有说明外，引用298·15K时的热力学性质。基本常数数值取自 Quantities, Units and Symbols, 2nd edition, Royal Society, 1975。

气近似理想。对于溶液的组分，不管连续相是固体、液体还是很稀，如果溶液是相当稀的，活度通常可用浓度代替而不会有严重的误差。

为了将热力学应用于描述性化学，一个联系平衡常数与化学能的方程式是必需的。这个方程式就是由 van't Hoff 所提供的等温式

$$-\Delta G_m^\circ = RT \ln K \quad (1.2)^2$$

$\Delta G_m^\circ$  是与  $K$  有关的反应的标准自由能，即 Gibbs 能的变化，在热力学数据表中，通常记载的就是化合物的标准生成自由能  $\Delta G_f^\circ$ 。对于任何平衡反应，在恒温时

$$\Delta G_m^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{产物}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{反应物}) \quad (1.3)$$

所以反应的标准自由能变化，容易通过查表计算出来。将自然对数换算成常用对数，能量以  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示，在  $298.15\text{K}$  时，(1.2) 式便成为

$$-\Delta G_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1} = 5.708 \log K \quad (1.4)$$

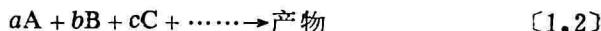
对于任何反应， $\Delta G_m^\circ$  为一个大的正值，就意味着平衡常数很小。那么反应物相对于形成的产物是热力学稳定的，因为只需要生成很少量的产物，就达到平衡。相反  $\Delta G_m^\circ$  为一个大的负值，就意味着有一个大的平衡常数，反应物是不稳定的，因为达到平衡以前，必需有大量的产物生成。

$\Delta G_m^\circ$  仅仅取决于化学反应的始态和终态。因此热力学稳定性或不稳定性，与反应的途径即历程无关。对于动力学稳定性却不能这么说，某种化学物质具有一种或多种可能的分解方式，而这些分解方式在热力学上是可行的，但是它以慢得不可测量的速率进行，则该种物质在动力学上是稳定的。

<sup>2</sup> 关于 (1.1) 式和 (1.2) 式中  $K$  之间的关系，参看附录 1。

### 1.3 动力学的稳定性

对于下面的化学反应



其速度方程通常采用下列形式

$$\text{速度} = k [A]^{n_a} [B]^{n_b} [C]^{n_c} \dots \quad (1.5)$$

式中  $n_a$  是对于反应物A的反应级数， $k$ 是速度常数。在较复杂的体系中，速度可用这样一些项的总和表示。在实验上，对于一个好的近似，速度常数随温度的变化，通常可用Arrhenius 方程式：

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (1.6)$$

来表示，式中  $A$  和  $E$  是随温度变化很小的正值。因为

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (1.7)$$

以  $\ln k$  对  $1/T$  作图，得出一条斜率为  $-E/R$  的直线，由此  $E$  和  $A$  便可确定。在这些方程式之间，式(1.5)到式(1.7)意味着化学反应速度因加热而增加。用下标  $f$  和  $b$  来分别表示正逆反应的参数。由式(1.6)得出

$$k_f/k_b = A_f/A_b \exp[-(E_f - E_b)/RT] \quad (1.8)$$

因为

$$K = k_f/k_b \quad (1.9)$$

又由式(1.2)

$$K = \exp(-\Delta G_m^\circ/RT) \quad (1.10)$$

$$= \exp(+\Delta S_m^\circ/R) \cdot \exp(-\Delta H_m^\circ/RT) \quad (1.11)$$

比较式(1.8)与式(1.11)各项，得到

$$\Delta H_m^\circ = E_f - E_b \quad (1.12)$$

和

$$A_f/A_b = \exp(+\Delta S_m^\circ/R) \quad (1.13)$$

这些结果指出，常数  $E$  应认为是焓项。对于这点，可用很简单的过程



作为一个例子来说明。一个可能的反应历程，涉及  $A$  分子紧紧靠近  $BC$  分子，随后断裂  $BC$  键而释出  $C$ ，在这个过程中，体系的能量将从  $(A + BC)$  的能量增高，随着某种构型如  $(A \cdots B \cdots C)$  的形成而到达一个最大值，最后下降到  $(AB + C)$  的能量并释出  $C$ 。 $E$  等于活化络合物  $(A \cdots B \cdots C)$  与反应物  $(A + BC)$  的焓差。于是， $E$  就叫做活化能。在图1.1中，这些变化由  $RQP$

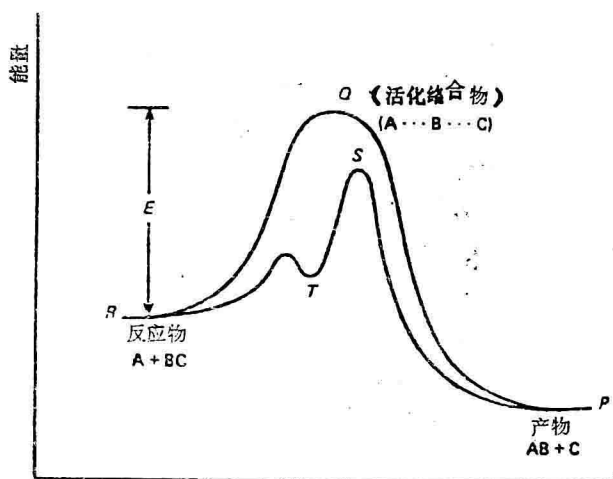


图1.1 化学反应的可能途径

RQP—无催化剂 RTSP—有催化剂

的侧面图来说明，反应坐标沿着  $x$  轴绘出，它表示反应过程中所发生分子几何构型变化的参数。当活化能高时，反应物分子具有足以形成活化络合物的能量的几率低，对于给定的浓度而言，则反应过程就会是很慢。这些事实在定性上与式 (1.5) 和

(1.6)<sup>3</sup>相符合。

反应的过程可能比上述的这个过程更复杂。例如，它可以是由一系列像 $RQP$ 那样的基元步骤组成，于是能量图会显示出几个不同的最小值，每一个最小值都可能对应着一个具有可觉察的寿命的中间体。在这种情况下，最高过渡状态的能量，将决定着反应速率。

反应的历程由加入催化剂而改变，但是反应的热力学仍然不变。例如，在图1.1中，催化剂可使中间体生成。如果在 $T$ 与反应物之间的平衡很快地建立，决定速率的步骤将是由 $T$ 转变成产物。这类型的情况是普遍的，但反应速度只是间接地与催化剂的加速作用有关。能量较高的过渡状态 $S$ 与反应物之间的能量差，仍是所观察的活化能，如果这个活化能比 $E$ 低，那么，在指前因子 $A$ 没有很不利的变化，催化反应是比较快的。但是在反应结束时，由于催化剂是不变的，始态和终态仍然相同，因此平衡未受影响。

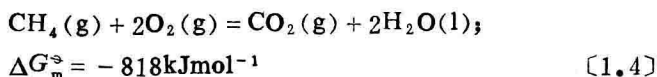
## 1.4 稳定性的说明

催化作用的单一现象就正确地指出了动力学与热力学之间的明显差别。在图1.1中，反应速度受到 $R$ 与 $Q$ 点能量纵坐标差值的很大影响，而平衡位置则取决于 $R$ 与 $P$ 点能量纵坐标的差值。因此在反应速率与反应的平衡常数之间，可以没有一般的联系，并且在特殊情况下，如果没有确立反应的能量与活化能之间的关系，反应速度与反应的平衡常数之间就没有联系。这点有些难于接受，因为在反应速度与标准自由能变化之间，无疑

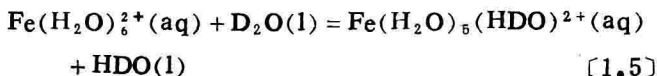
---

<sup>3</sup> 这节讨论的问题更详细的处理的可参考反应动力学的标准教科书，例如Laidler(1966)。

地存在着完全相反的某种关系。的确在某些情况下，诸如氧和氢的过电压，这是为迅速分解水所必需的，这种相互关系已成为重要的经验原则，虽然例外是众所周知的（参看 § 4.11）。然而，有些反应速度慢到无法测量，但在热力学上却是很有利的，例如甲烷在室温下燃烧。



与此相反，有些过程的速度很快，但其自由能变化几乎等于零，例如



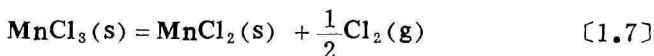
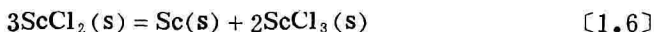
这些事实使人们以消极的观点坚持一般的默认。因此一个化合物是稳定的，或者是由于动力学的原因，或者是由于热力学的原因，而不可能从另外的原因得出什么结论。所以如果对一种化合物的稳定性提出了一种解释，必需弄清这种解释是适用于反应速率，还是适用于反应的平衡常数，直到作出了这种分析，解释才算是完善的。

动力学稳定性与热力学稳定性之间的区别，应该常常记住，现在的反应动力学理论和热力学理论都不能够说已经发展到了一个高级的阶段，只是由于一个反应可以按许多历程进行，加之过渡状态的寿命又短，使得描述和研究它们都很困难，所以关于稳定性的动力学理论了解得较少。本书几乎完全只涉及热力学稳定性。

用这种方法评价一个化合物的稳定性，并且考察其限度这是一个有益的训练。在探索这个问题中首先必须得出化合物的标准生成自由能，这可以由计算或者由实验测定得到。从所有可能的分解产物的标准生成自由能，可以确定所有分解反应的

标准自由能变化。如果所有这些 $\Delta G_m^\circ$ 是正值，化合物应该是稳定的。如果一个或多个是负值，它可能是稳定的，也可能是不稳定的，因为一个热力学有利的反应，能够由于动力学原因而被禁阻。显然化学稳定性或不稳定性的解释是一个很艰难的工作，单由热力学仅能得到部份的解答。对于稳定性问题，综合起来看，热力学方法比动力学方法更为重要。因为 $\Delta G_m^\circ$ 为大的正值的反应绝对不能发生。关于这类重要反应，反应动力学就其真正的本性而言，就没有什么帮助可说。

当讨论化合物的不稳定性时，必需考虑化合物对所发生的反应是不稳定的。这个明显的要点，有时被忽略。例如对于一个化合物为负的标准生成自由能的说明，有时引用来解释它的稳定性。但是化合物 $\text{ScCl}_2$ 与 $\text{MnCl}_3$ 有很负的 $\Delta G_f^\circ$ 值，它们在298.15K时是未知的，这是没有什么可怀疑的，其不稳定性是与下列分解反应有关，



在这个温度下，这些分解反应有负的标准自由能。此外，理论化学常常涉及化合物相对于它们的组份原子的稳定性，在几乎所有情况下，这些稳定性仅仅是间接地与真实的热力学的稳定性有关。本书里使用或暗示的“稳定性”一词，都企图把它与特定的反应即分解联系起来。

在说明稳定性时还有一个困难应当提到。(1.4)式表示，在298.15K时，平衡常数中因子10等于 $5.71\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它的对数的相关性意味着 $\Delta G_m^\circ$ 即使只有小的误差，将导致所计算的平衡常数有较大的误差。由于计算平衡常数任一种理论方法通常都是基于能量的计算，(1.4)式十分清楚地暗示稳定性的解释