

普通高等教育规划教材

高等无机化学

岳红 主编



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



普通高等教育规划教材

高等无机化学

主 编 岳 红
参 编 苏克和 管 萍 胡小玲
张新丽
主 审 陈亚芍



机械工业出版社

全书内容分为四部分，共二十一章。其中第一部分为无机化学热力学概论，共八章；第二部分为酸碱理论与非水溶液，共三章；第三部分为配位化学，共六章；第四部分为过渡元素概论，共四章。本书可以作为高等院校化工系、化学系、材料科学系、环境化学系、应用化学系等研究生的高等无机化学教材，也可作为本科高年级学生以及广大化学工作者学习和提高时的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

高等无机化学/岳红主编. —北京: 机械工业出版社, 2002.9
普通高等教育规划教材
ISBN 7-111-10897-3

I. 高… II. 岳… III. 无机化学-高等学校-教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 067038 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)
责任编辑: 季顺利 许丰兆 版式设计: 霍永明 责任校对: 张晓蓉
封面设计: 姚毅 责任印制: 付方敏
三河市宏达印刷有限公司印刷·新华书店北京发行所发行
2002 年 10 月第 1 版第 1 次印刷
787mm × 1092mm $\frac{1}{16}$ · 23.25 印张 · 577 千字
0 001—2 000 册
定价: 30.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换
本社购书热线电话 (010) 68993821、68326677-2527
封面无防伪标均为盗版

前 言

近些年来，随着科学技术的发展，在无机化学理论和实用方面的研究非常活跃，发表的论文和综述日益增多，使无机化学进入了飞速发展的时期。

本教材是根据我们多年使用的研究生高等无机化学讲义改编而成。在改编过程中，尽量与本科无机化学知识进行衔接，使研究生对无机化学知识的学习保持连续性，并且在理论学习方面有着系统性、渐进性。本教材注意反映了现代无机化学的一些新领域、新成就、新知识，使学生对现代无机化学的研究现状和发展趋势有全面的、概括性的了解，使无机化学的教学在知识面上有较大的扩展。与此同时，本教材特别注重理论联系实际，使学生不仅掌握高深的理论知识，更加强了运用现代理论解决实际问题的能力，特别是使学生了解并逐渐运用理论指导实践，以体现高等无机化学的特点。

本书共分四个部分，依次为无机化学热力学概论、酸碱理论与非水溶液、配位化学、过渡元素概论。

无机化学热力学概论部分第六章、第七章、第八章由苏克和编写；酸碱理论与非水溶液部分由管萍编写；配位化学部分第十二章、第十三章、第十四章由胡小玲编写；其余部分由岳红编写。全部习题由张新丽编写；全书由岳红统稿并定稿，由陈亚芍教授主审。陈亚芍教授、李秀仪教授为本书提出了不少中肯的意见和建议，在此致以诚挚的感谢和由衷的敬意。在本书编写过程中得到了李辉、葛琦老师的帮助与支持，在此一并致谢。

由于编者学术水平和教学经验所限，不足之处在所难免，诚恳希望读者惠予批评指正。

编 者

目 录

第一部分 无机化学热力学概论

第一章 稳定性与耦合反应	1	一、化合物对分解反应的稳定性	31
第一节 基本概念	1	二、碱金属和碱土金属化合物分解成单质的稳定性	31
一、吉布斯 (Gibbs) 函数 (G)	1	三、碱金属和碱土金属化合物分解成简单化合物的稳定性	33
二、焓 (H)	1	第二节 AH_3X (A 为 VA 族元素) 的稳定性	37
三、熵 (S)	2	第三节 卤化物歧化的稳定性	38
四、吉布斯-亥姆霍兹 (Gibbs-Helmholtz) 公式	2	第四节 高氧化态卤化物分解的稳定性	39
第二节 稳定性	4	一、高氧化态金属卤化物分解稳定性的热力学讨论	39
一、热力学稳定性与反应自发性	4	二、同一金属元素的氟化物和氧化物分解成单质的稳定性比较	41
二、动力学稳定性与反应速率	6	第五节 配合物的稳定性	42
三、对稳定性的解释	7	习 题	43
第三节 无机反应中的耦合现象	8	第四章 键焓及共价型化合物的热力学性质	45
一、反应的耦合	8	第一节 键离解能和键焓	45
二、耦合观点在无机反应中的应用	10	一、键离解能	45
习 题	13	二、键焓 (键能)	45
第二章 晶格能与热化学循环	15	第二节 影响键焓的因素及键焓的变化规律	47
第一节 晶格能与晶格焓	15	一、影响键焓的因素	47
一、晶格能	15	二、键焓变化的某些规律	48
二、晶格焓	15	第三节 共价型化合物的热力学性质	49
三、晶格焓的影响因素	16	一、III A 族硼氢化物的稳定性	49
第二节 热化学循环	20	二、IV A 族元素中某些共价化合物的稳定性	49
第三节 晶格焓在无机化学中的应用	22	三、V A 族元素中某些共价化合物的稳定性	50
一、离子型固体的热稳定性	22	四、VI A 族元素中单质氧、硫的稳定存在形式	52
二、溶解度	24	五、VII A 族元素中某些共价化合物的稳定性	53
三、判断无机化合物的键型	25	六、稀有气体化合物的稳定性	55
四、计算电子亲合能	26		
五、计算质子亲合能	27		
六、计算配合物的亲合能	28		
七、计算多原子离子的热化学半径	28		
八、指导无机化合物的合成	29		
习 题	29		
第三章 离子型化合物的热力学性质	31		
第一节 碱金属和碱土金属化合物稳定性的热力学处理	31		

第四节 化合物酸碱性的热力学讨论	55	第一节 电极电势与有关热力学数据的 求算	80
一、氢卤酸酸强度的热力学讨论	55	一、电极电势	80
二、同周期非金属元素氢化物的酸性 递变	57	二、电势与吉布斯函数变	81
三、酸的逐级标准离解常数	58	三、电势与焓变	83
四、含氧酸的酸强度	59	四、电势与熵变	85
习 题	59	五、电势与标准平衡常数	85
第五章 水合离子的热力学性质及离子 型盐溶解性的热力学讨论	61	第二节 金属活动顺序与金属的还原性	87
第一节 基本概念	61	第三节 歧化反应和元素价态的稳定性	92
第二节 水合离子的热力学性质	61	一、根据反应的吉布斯函数变和电池电 动势判别	92
一、化合物的标准溶解焓(热)	61	二、利用标准吉布斯函数变-氧化态图 判别	94
二、水合离子标准生成焓和水合离子 标准生成吉布斯函数变	62	三、标准吉布斯函数变-氧化态图的 应用举例	99
三、离子标准水合焓和离子标准水合 吉布斯函数变	63	第四节 pH 电势图及其应用	105
四、水合离子的标准熵	64	一、pH 电势图的构成	106
第三节 离子型盐类溶解性的热力学 讨论	65	二、pH 电势图的应用举例	110
一、溶解过程的标准吉布斯函数变	65	第五节 非水体系的热力学分析	115
二、溶解过程的热力学分析	67	一、非水体系的标准电极电势	115
三、标准溶解吉布斯函数变与阳离子半 径和电荷的关系	68	二、非水体系的应用举例	117
四、标准溶解吉布斯函数变与阴离子半 径和电荷的关系	70	习 题	118
五、溶解过程的近似计算处理	71	第八章 化学热力学在无机合成中的 应用	119
习 题	72	第一节 标准平衡常数在无机合成中 的应用	119
第六章 金属化合物还原过程的热力学 处理	74	一、合成 XeF_2	119
第一节 碳的氧化作用及艾林汉 (Ellingham) 图	74	二、合成 XeF_6	120
一、还原法提取元素	74	第二节 吉布斯函数变在无机合成中的 应用	120
二、热力学分析	74	一、定性推断反应的吉布斯函数变、确 定反应的方向	120
第二节 艾林汉图的综合应用实例	77	二、定量估算反应的吉布斯函数变、确 定反应方向	121
习 题	78	三、稀有气体化合物的发现	123
第七章 氧化还原反应与电化学体系 的热力学	80	习 题	124
第二部分 酸碱理论与非水溶液			
第九章 酸碱理论概述	125	一、质子理论简述	126
第一节 阿累尼乌斯的水-离子理论	126	二、溶剂的拉平效应	128
第二节 布朗斯特-劳莱的质子理论	126	第三节 富兰克林的溶剂理论	129

第四节 路易斯的电子理论	131	一、软硬酸碱理论简述	148
第五节 乌萨诺维奇的正负离子理论	134	二、对软硬酸碱理论的几种解释	150
第六节 鲁克斯的氧离子理论	135	三、建立酸、碱软硬标度的有关问题	151
第十章 酸碱强度	136	四、热力学酸度参数	155
第一节 二元氢化物	136	五、G. Klopman 标度	156
一、气态二元氢化物	136	第十一章 非水溶液和超酸	157
二、气态二元氢化物的取代产物	137	第一节 非水溶液中的酸碱反应	157
三、二元氢化物在水溶液中的酸性	139	一、酸性溶剂	157
四、拓扑指数法解释 p 区氢化物的酸性 强度问题	140	二、碱性溶剂	158
五、无机含氧酸的酸强度	142	三、非质子传递溶剂	158
六、拓扑指数法解释无机含氧酸的酸性 强度问题	145	第二节 酸度函数 H_0	159
第二节 路易斯酸碱强度	147	第三节 超酸	159
一、路易斯酸的强度	147	一、超酸的酸度	160
二、路易斯碱的强度	147	二、超酸的主要类型	160
第三节 软硬酸碱理论 (HSAB 理论)	148	三、超酸的用途	161
		习 题	162

第三部分 配位化学

第十二章 配位化学概述	164	一、晶体场中 d 轨道能级的分裂	189
第一节 配位化学的回顾与展望	164	二、晶体场稳定化能 (CFSE)	192
第二节 配位化学的基本概念	165	三、 Δ 的大小与光谱化学序列	193
一、配合物的定义和分类	165	四、晶体场理论的应用	196
二、配位数和配合物的立体构型	167	第三节 分子轨道理论 (MOT)	201
三、配合物的异构现象	170	一、正八面体配合物的分子轨道理论	202
四、特殊配合物的命名	174	二、正四面体配合物的分子轨道理论	206
第十三章 配合物的稳定性及其影响 因素	176	第十五章 特殊类型的配合物	209
第一节 配合物的稳定性	176	第一节 螯合物	209
一、标准稳定常数表示方法	176	一、螯合物和螯合效应	209
二、配离子标准稳定常数的测定	178	二、螯合剂的结构特征	211
第二节 影响配合物稳定性的因素	179	三、螯合剂的类型	213
一、金属离子性质的影响 (配离子在溶 液中稳定性的一些规律)	179	四、螯合剂在元素分析和分离中的 应用	215
二、配位体性质的影响	182	第二节 冠醚配合物	216
三、外界条件的影响	183	一、冠醚配合物的配位性能	217
第十四章 配合物的化学键理论	184	二、冠醚配合物的结构	217
第一节 价键理论 (VBT)	184	三、影响冠醚配合物稳定性的因素	218
一、鲍林价键理论的基本假设	184	四、冠醚配合物的应用	218
二、电中性原理和反馈键	186	第三节 羰基配合物	218
三、内轨和外轨配合物	188	一、概述	218
第二节 晶体场理论 (CFT)	189	二、制备	218
		三、羰基配合物中的化学键	219

四、应用	219	二、金属烯(炔)烃配合物的制备	233
第四节 分子氮配合物	220	三、金属夹心配合物的制备	234
一、概述	220	四、过渡金属-碳 σ 键化合物的制备	235
二、重要的分子氮配合物	220	第四节 大环配合物的模板合成	235
第五节 不饱和烃配合物	221	一、模板效应和模板反应	235
一、烯烃、炔烃配合物的合成	221	二、模板反应的分类	236
二、烯烃配合物的结构	221	三、大环配合物的模板合成	237
三、金属夹心配合物	221	第十七章 配合物的应用	239
第六节 簇状配合物	222	第一节 配合物在元素分离中的应用	239
第七节 超分子化学	223	一、在溶剂萃取分离中的应用	239
第十六章 配合物的制备	224	二、在沉淀分离中的应用	244
第一节 经典配合物的制备	224	三、在离子交换中的应用	245
一、以简单加合反应来制备配合物	224	第二节 配合物在元素分析中的应用	246
二、以取代反应来制备配合物	224	一、显色剂和金属指示剂的应用	246
三、以氧化还原反应来制备配合物	227	二、掩蔽剂的应用	247
四、以固态配合物的热分解反应来制备新配合物	227	三、三元混配化合物的应用	247
五、以金属配体间键不断裂的反应来制备新配合物	228	第三节 配合物在电镀工业上的应用	249
第二节 异构体的制备与分离	229	一、金属配离子迟缓放电理论	249
一、顺、反异构体的制备与分离	229	二、配位剂和添加剂	250
二、光学异构体的制备与拆分	230	第四节 配位催化作用	252
第三节 非经典配合物的制备	231	一、配位催化中的一些关键反应	252
一、金属羰基配合物的制备	231	二、催化反应的实例	254
		习 题	258

第四部分 过渡元素概论

第十八章 过渡元素通论和第一系列过渡元素	261	一、金属原子化焓和物理性质	273
第一节 过渡元素引论	261	二、电离能	274
一、过渡元素的定义	261	第五节 第一系列过渡元素的氧化态与物种的特征和分布	276
二、过渡元素的分类	261	一、氧化态与相应物种的分布和标准吉布斯函数变-氧化态图	276
三、过渡元素的通性与差别	262	二、低氧化态物种	278
第二节 d轨道的特性与第一系列过渡元素的电子构型	262	三、中等氧化态物种(+II、+III)	278
一、d轨道的特性	262	四、高氧化态物种的稳定性和电中性原理	279
二、(n-1)d与ns轨道能级的高低	263	第六节 第一系列过渡元素的化学性质与金属离子的电子构型	281
三、过渡元素的电子构型	266	一、d ⁰ 构型	281
第三节 第一系列过渡元素单质和化合物制备的一般方法	268	二、d ¹ 构型	281
一、元素在自然界的存在和提炼	268	三、d ² 构型	281
二、简单过渡金属化合物的制备	270	四、d ³ 构型	281
第四节 过渡元素的物理性质	273		

五、 d^4 构型	281	第二节 镧系元素的性质	305
六、 d^5 构型	282	一、镧系元素的物理性质	305
七、 d^6 构型	282	二、镧系元素的化学性质	308
八、 d^7 构型	282	三、氧化态	309
九、 d^8 构型	282	四、 Ln^{3+} 的颜色	309
第七节 铜的氧化态与电子构型和其他因素 的关系	283	第三节 镧系元素的化合物	310
一、铜的氧化态与电子构型	283	一、氧化物	310
二、 Cu^+ 与 Cu^{2+} 在水溶液中的稳定性 ..	283	二、卤化物	310
习 题	285	三、氢化物	311
第十九章 重过渡元素	287	四、镧系盐类	312
第一节 重过渡元素的特点	287	第四节 镧系离子的配合物	312
一、气态原子的基态电子构型	287	一、镧系离子配合物的特点	312
二、原子半径和离子半径	287	二、镧系离子的一些主要类型配合物	312
三、电离能	289	第二十一章 铜系和超铜系元素	315
四、高氧化态与低氧化态的稳定性	289	第一节 铜系元素在周期表中的位置	315
五、原子化焓	289	第二节 铜系元素的特点	315
六、 $d^4 \sim d^7$ 构型形成配合物的特征	289	一、电子层结构	315
七、重过渡金属化合物的磁矩不符合纯 自旋关系式	289	二、氧化态	316
第二节 IVB~VIIB 族重过渡元素	289	三、原子半径和离子半径	316
一、金属的性质	290	四、离子的颜色	317
二、主要价态及其简单化合物	290	五、磁性	318
三、配合物	292	六、放射性	318
四、同多酸与杂多酸	293	第三节 铜系元素的存在和制备	318
五、金属原子簇化合物	294	一、存在和制备	318
第三节 铂系金属	294	二、铜系金属的性质	319
一、铂系金属的特点	294	第四节 超铜系元素	320
二、金属的性质及用途	295	一、超重元素稳定存在的可能性	320
第四节 IB、IIB 重金属元素	295	二、超重元素合成的艰巨性	322
一、存在与提取	295	习 题	323
二、金属的性质和用途	296	附录	324
三、卤化物	297	附录 A 热力学数据	324
四、配合物	297	附录 B 一些有机物的标准燃烧热	337
习 题	298	附录 C 电离能、电子亲合能	338
第二十章 镧系元素	299	附录 D 一些常见弱电解质在水溶液中的 标准解离常数	341
第一节 镧系元素概述	299	附录 E 一些常见物质的标准溶度积 常数	342
一、镧系和稀土	299	附录 F 标准电极电势	344
二、镧系元素的矿产与提取方法	300	附录 G 一些常见配合物的标准稳定 常数	362
三、镧系元素的分离方法	301	参考文献	364
四、镧系金属的制备	304		
五、镧系元素的应用	305		

第一部分 无机化学热力学概论

第一章 稳定性与耦合反应

第一节 基本概念

热力学是专门研究能量相互转变过程中所遵循法则的一门科学，即无需知道物质的内部结构，只从能量观点出发，便可得到一系列规律的科学。热力学的基础主要是热力学第一定律、热力学第二定律以及热力学第三定律。

把热力学的定律、原理、方法用来研究化学过程以及伴随这些化学过程而发生的物理变化，就形成了化学热力学。

化学工作者常面临以下几个问题：①某物质或混合物能否在一定条件下发生化学变化？②如果发生化学变化，伴随着该反应将有多少能量变化？③如果这个化学反应可以进行，在一定条件下达到的平衡状态如何？对于指定反应物，由原料转化成产物的最大可能转化率有多大？④反应速率的大小？

化学热力学可以很好解决上述前三个问题，即热力学第一定律解决了第二个问题，热力学第二、第三定律解决了第一、第三个问题，但不涉及第四个问题。

一、吉布斯 (Gibbs) 函数 (G)

吉布斯函数是一个重要的热力学函数，吉布斯函数变 (ΔG) 是判断反应方向和限度的依据。 ΔG 的物理意义是：体系吉布斯函数的减少等于它在恒温恒压过程中所做的最大有用功 (非体积功)。标准生成吉布斯函数变 ($\Delta_f G_m^\ominus$) 是指在热力学标准状态下，给定温度 T 时，由稳定单质生成单位物质的量的物质时，其过程的吉布斯函数变 (规定：稳定单质的 $\Delta_f G_m^\ominus = 0$)。

根据状态函数的特征，一个化学反应的标准吉布斯函数变可由下式求得

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \gamma_B \Delta_f G_m^\ominus (\text{B 相态 } 298\text{K}) \quad (1-1)$$

另外，一个化学反应的标准吉布斯函数变与该反应达到平衡时的标准平衡常数 K_T^\ominus 具有下述关系

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K_T^\ominus \quad (1-2)$$

一个化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与该反应组成原电池的标准电动势 E^\ominus 具有下述关系

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus \quad (1-3)$$

二、焓 (H)

体系在恒压过程中若只做体积功，它所吸收的热量 (Q_p) 等于其焓 (H) 的增量

(ΔH), 可表示为 $\Delta H = Q_p$ 。

物质的标准生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta$) 是指在热力学标准状态, 指定温度 T 时, 由稳定单质生成单位物质的量的物质时的热效应。(规定: 稳定单质的 $\Delta_f H_m^\theta = 0$)

一个化学反应的标准焓变可由下式求得

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \gamma_B \cdot \Delta_f H_m^\theta \quad (\text{B 相态 } 298\text{K}) \quad (1-4)$$

另外, 反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 可由量热实验测得 (如测定燃烧热、中和热、溶解热等), 或从阐明化学平衡与温度变化关系的范德荷夫 (Van't Hoff) 公式求得

$$\ln K_T^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} \quad (1-5)$$

以 $\lg K_T^\theta$ 对 $\frac{1}{T}$ 做图, 直线的斜率为 $-\frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.30R}$, 截距为 $\frac{\Delta_r S_m^\theta}{2.30R}$ 进行图解测求, 但这种方法不如量热实验测得的 $\Delta_r H_m^\theta$ 准确。

由于反应的温度不同, 焓变也不同, 但当温度变化范围不大, 且无相变时, 一般可不考虑反应焓变随温度的变化, 即

$$\Delta_r H_{m,T}^\theta \approx \Delta_r H_{m,298}^\theta$$

三、熵 (S)

体系熵 (S) 变化 (ΔS) 的大小, 通常可作为体系混乱度的量度。根据热力学第三定律, 热力学温度零度时, 一切纯单质和化合物的完整晶体的熵值为零 ($S_0 = 0$)。由下式可以计算该物质在温度 T 时的绝对熵 S_T

$$S_T = S_0 + \int_0^T c_p \frac{dT}{T} \quad (1-6)$$

根据物质在不同温度时热容 c_p 的变化, 便可求得 S_T 。

在热力学标准状态下, 单位物质的量的任意物质在温度 T 时的熵值叫标准熵 ($S_{m,T}^\theta$)

反应的标准熵变 ($\Delta_r S_m^\theta$) 可由下式求得

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \gamma_B \cdot S_m^\theta \quad (\text{B 相态 } 298\text{K}) \quad (1-7)$$

根据 $S_{m,T}^\theta$ 和 $\Delta_r S_m^\theta$ 的物理意义, 可以理解以下规律:

- (1) 物态不同, 熵值不同。一般情况下, 固态物质的熵值小, 气态物质的熵值大。
- (2) 在同一物态的情况下, 分子中的原子数或电子数越多, 一般熵值越大。
- (3) 混合物的熵值比相应纯物质的熵值大。
- (4) 物质的熵值随温度升高而增大, 随压力增加而减小。

虽然物质的熵总是随着温度的升高而增加, 但在多数情况下产物的熵与反应物的熵增加的数量相近, 所以反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 随温度无明显变化, 在近似计算中可以认为

$$\Delta_r S_{m,T}^\theta \approx \Delta_r S_{m,298}^\theta$$

四、吉布斯-亥姆霍兹 (Gibbs-Helmholtz) 公式

上述三个热力学函数间的关系是

$$G = H - TS \quad (1-8)$$

恒温过程下

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

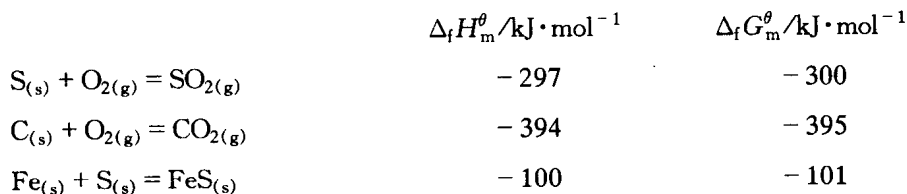
$$\text{故} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-9)$$

由此式可知，一个反应的吉布斯函数变包括熵变和焓变两个部分，两者的关系及对 $\Delta_r G_m^\theta$ 的影响见表 1-1。

表 1-1 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 及温度对反应方向的影响

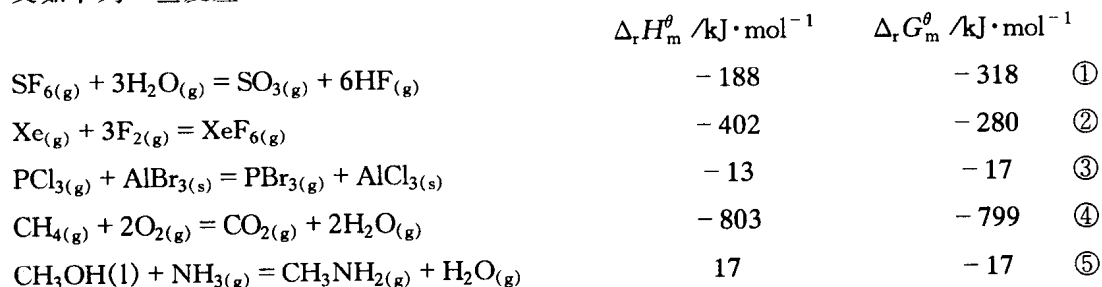
类型	$\Delta_r H_m^\theta$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r S_m^\theta$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_r G_m^\theta$ /kJ·mol ⁻¹	反 应 方 向
1	-	+	-	任何温度皆正向进行
2	+	-	+	任何温度皆逆向进行
3	+	+	$\left\{ \begin{array}{l} + \text{ (低温)} \\ - \text{ (高温)} \end{array} \right.$	低温逆向进行，高温正向进行
4	-	-	$\left\{ \begin{array}{l} - \text{ (低温)} \\ + \text{ (高温)} \end{array} \right.$	低温正向进行，高温逆向进行

一般情况下，熵变项在 $\Delta_r G_m^\theta$ 中占较小部分（尤其在常温状态下），这时焓变项就成为决定吉布斯函数变的主要因素。但当热效应很小或高温下，气体 Δn 有变化时，熵变项对吉布斯函数变的影响就会增大。例如



从以上反应可以看出，由稳定单质生成上述化合物时，气态物质的 Δn 无变化，因而，熵变极小，所以 $\Delta_f H_m^\theta$ 和 $\Delta_f G_m^\theta$ 值甚为接近。这是由于 $T\Delta_r S_m^\theta$ 项仅为几个 kJ·mol⁻¹，它要比 $\Delta_f H_m^\theta$ 项小一到二个数量级的原故。

又如下列一些反应



从以上反应可以看出反应①和②在反应前后气态物质 Δn 有明显变化，熵变较大，因而焓变和吉布斯函数变相差较大；反应③和④在反应前后气态物质的 Δn 无变化，熵变较小，因而焓变和吉布斯函数变数值相近；反应⑤反应前后气态物质的 Δn 有变化，熵变明显，且由于焓变较小，吉布斯函数变符号不同于焓变符号。

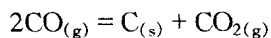
当反应有较大熵变，温度有较大变化时，能使 $\Delta_r G_m^\theta$ 改变符号。例如



$$\Delta_r G_m^\theta = 91.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = 285 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

这一反应进行时, 产生气态物质, 熵变明显。随着温度升高, $\Delta_r G_m^\theta$ 从大于零变为小于零。又如



$$\Delta_r G_m^\theta = -120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = -176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

这一反应进行时熵减小, 随着温度升高, $\Delta_r G_m^\theta$ 从小于零变为大于零。

若将一系列相同类型反应作比较时, 常常发现熵变项对吉布斯函数变的影响更小。例如一些碳酸盐热分解反应的熵变数值非常接近。

	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃	MgCO ₃
$\Delta_r S_m^\theta$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	161	170	172	175
	ZnCO ₃	CdCO ₃	CuCO ₃	MnCO ₃
$\Delta_r S_m^\theta$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	175	163	169	188

此时, 与反应 $\text{MCO}_{3(s)} = \text{MO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ 中的 M 种类几乎无关, 这种情况下, $\Delta_r G_m^\theta$ 变化规律就可近似地用 $\Delta_r H_m^\theta$ 的变化规律来替代。

第二节 稳定性

无机化学中很多内容都试图去说明各种化学体系的不同稳定性。若一个体系不随时间呈现变化, 就称它是稳定的。但究其根本, 稳定性分为两大类, 其一是指体系处于平衡状态, 不能自发进行可觉察的变化, 属热力学稳定; 其二是指体系并非处于平衡状态, 而只是表现上的稳定, 即指至少有一种可自发进行的可觉察变化, 以难以量度的缓慢速率进行, 属动力学稳定。

一、热力学稳定性与反应自发性

1. 化合物的稳定性

化合物的稳定性是指化合物本身是否容易分解, 或该化合物能否与其环境中的物质发生化学反应。所以在讨论化合物的稳定性时, 先要考虑可能发生的分解反应, 如分解成单质、分解成简单的化合物以及化合物的歧化反应等。此外还要考虑化合物是否能与大气中常见组分发生反应。

化合物分解成单质的稳定性, 可以用 $\Delta_f G_m^\theta$ 来衡量。一般说来, 如果化合物的 $\Delta_f G_m^\theta < 0$ 时, 该化合物是稳定的, 且越小越稳定; 若化合物的 $\Delta_f G_m^\theta > 0$ 时, 则该化合物是不稳定的。表 1-2 列出了卤化氢 (HX) 的 $\Delta_f G_m^\theta$ 值。

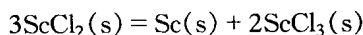
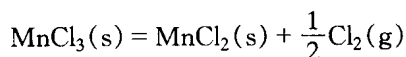
表 1-2 HX_(g) 的 $\Delta_f G_m^\theta$ (单位: kJ·mol⁻¹)

HX _(g)	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta_f G_m^\theta$	-275.4	-95.3	-53.4	1.7

由表中数据可以看出, 气态 HX 的 $\Delta_f G_m^\theta$ 值从 HF→HBr, 依次增大直到 HI 成为正值, 其稳定性按 HF→HI 顺序依次减小。

事实上, HI 在 573K 时已明显分解, 是较不稳定的, 而 HBr、HCl 在 1273K 时才稍有分解, HF 在此温度还相当稳定。

若化合物并非分解成组成它的稳定单质, 就不能用 $\Delta_f G_m^\theta$ 直接判断其稳定性。例如 Mn-Cl₃(s) 及 ScCl₂(s) 的 $\Delta_f G_m^\theta$ 均为负值, 即分解成组成单质的稳定性较高。但不说明这两个化合物不能进行其他反应。例如



因为上述反应的 $\Delta_r G_m^\theta < 0$, 均为负值, 所以一个化合物的稳定性不能仅从其 $\Delta_f G_m^\theta$ 值来考虑, 确切地说, 稳定性大小是针对这个化合物对应于某一特定变化而言的。

2. 反应自发方向和化合物的稳定性

根据反应的 $\Delta_r G_m^\theta = \sum \gamma_B \Delta_f G_m^\theta$ (B 相态 298K) 若产物较稳定, 反应的 $\Delta_r G_m^\theta < 0$, 反应按正向自发进行; 若反应物较稳定, 反应的 $\Delta_r G_m^\theta > 0$, 反应按逆向自发进行。

(1) 若体系处于标准态, 则从 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 可以看出当 $\Delta_r G_m^\theta > 0$ 则 $K^\theta < 1$, 表示在标准态时正向反应不自发进行, $\Delta_r G_m^\theta$ 正值很大, 则 $K^\theta \ll 1$ 。若反应开始时仅有反应物, 生成极少量产物即达到平衡, 表示反应物很稳定。当 $\Delta_r G_m^\theta < 0$ 则 $K^\theta > 1$, 表示在标准态时正向反应自发进行, $\Delta_r G_m^\theta$ 值很小, 则 $K^\theta \gg 1$ 。反应必须生成大量的产物才能达平衡, 表示反应物极不稳定。

由此看来, $\Delta_r G_m^\theta$ 的正、负和值的大小是体系离平衡态有多远的量度 (反应方向和限度)。

根据 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$ 将 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 可表示为

$$\ln K^\theta = \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT}$$

由上式看出, 当反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 值越大, 或 $\Delta_r H_m^\theta$ 值越小, 则 K^θ 值越大, 越有利于在标准态时反应正向自发进行。

(2) 若体系处于任意态, 由下式判断

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_i \quad (Q_i \text{ 分压商或活度商})$$

$$\text{或} \quad \Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_i}{K^\theta}$$

$\Delta_r G_m < 0$ 还是 $\Delta_r G_m > 0$ 将取决于 Q_i 对 K^θ 的比值。所以 Q_i 对 K^θ 的比值是任意态体系离平衡态有多远的量度。当 $Q_i < K^\theta$ 时, $\Delta_r G_m < 0$, 正向反应能自发进行; $Q_i = K^\theta$ 时, $\Delta_r G_m = 0$, 反应达平衡; $Q_i > K^\theta$ 时, $\Delta_r G_m > 0$ 逆向反应可以自发进行。

例如, 反应 $2\text{CO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CO}_{2(\text{g})}$ 在 298K 时的 $K^\theta = 3.45 \times 10^{90}$ 。

① 在标准态时, 即各组分气体分压均为 100kPa 时

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta &= -RT \ln K^\theta \\ &= -8.31 \times 298 \times 10^{-3} \times 2.3 \times \lg 3.45 \times 10^{90} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= -5.7 \times 90.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -516.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

②若在某一任意态时, 如 $p_{\text{CO}_2} = 20 \text{kPa}$, $p_{\text{O}_2} = p_{\text{CO}} = 500 \text{kPa}$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta - RT \ln Q_i$$

$$= \left[-516.6 + 8.31 \times 298 \times 10^{-3} \times 2.3 \times \lg \frac{(20/100)^2}{(500/100)^2 (500/100)} \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

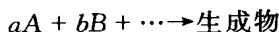
$$= (-516.6 - 19.9) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -536.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从上例可见标准态离平衡态已相当远, 但任意态离平衡态更远。随着反应向右进行, Q_i 逐渐增大, 当增大至 $Q_i = K^\theta = 3.45 \times 10^{90}$ 时, $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_i = (-516.6 + 516.6) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0 \text{kJ} \cdot \text{mol}$ 达到平衡。

二、动力学稳定性与反应速率

对任何化学反应



其速率方程常表示为

$$V = k C_A^n C_B^m \cdots$$

式中, n 是相对于物质 A 的反应级数, m 是相对于物质 B 的反应级数, 依此类推; k 是速率常数, 随温度的改变而改变。

k 可以用阿仑尼乌斯方程 (Arrhenius) 表示为

$$k = Z \exp(-E_a/RT) \quad (1-10)$$

或 $\ln k = -E_a/RT + \ln Z$

式中, E_a 称为实验活化能, 一般可将它看做是与温度无关的常数。

E_a 、 Z 均为正值, 随温度变化很小, 以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 斜率为 $-E_a/R$, 截距为 $\ln Z$, 由此可测得 E_a 及 Z 。若用正、逆分别表示正向及逆向反应的参数时, 上式可表示为

$$k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = (Z_{\text{正}}/Z_{\text{逆}}) e^{-(E_{a_{\text{正}}} - E_{a_{\text{逆}}})/RT}$$

因为

$$k = k_{\text{正}}/k_{\text{逆}}$$

$$K_T^\theta = e^{-\Delta_r G_m^\theta/RT} \quad (\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta)$$

$$K_T^\theta = e^{-(\Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta)/RT} = e^{(T\Delta_r S_m^\theta - \Delta_r H_m^\theta)/RT}$$

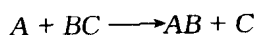
$$K_T^\theta = e^{\Delta_r S_m^\theta/R} \cdot e^{-\Delta_r H_m^\theta/RT}$$

由以上推导可得

$$\Delta_r H_m^\theta = E_{a_{\text{正}}} - E_{a_{\text{逆}}}$$

$$Z_{\text{正}}/Z_{\text{逆}} = e^{\Delta_r S_m^\theta/R}$$

这些结果表明, E_a 与焓变相对应, 对这一点可用很简单的过程为例加以阐明

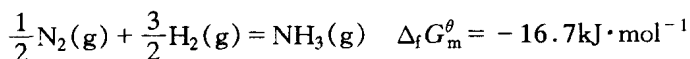
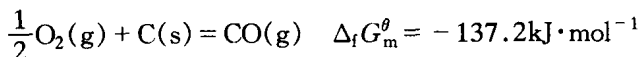


一个可能的反应机理是 A 紧密靠近分子 BC, 伴随着 B—C 键断裂 C 的脱除。在此过程中, 体系能量将比 (A + BC) 升高, 并在生成诸如 A...B...C 这类活化中间体时达到最高值,

最后下降到 $(AB + C)$ 的能量，并脱除了 C 。 E_a 等于活化中间体 $A \cdots B \cdots C$ 及 $A + BC$ 之间的焓差，即活化能。通常活化能较高时，反应物具有足以能形成活化中间体的能量的分子数较少，在给定浓度下，过程进行的很慢。若活化能较低时，反应物具有足以能形成活化中间体的能量的分子数较多，在给定浓度下，过程进行的较快。所以说，活化能的大小决定着反应物的动力学稳定性。

三、对稳定性的解释

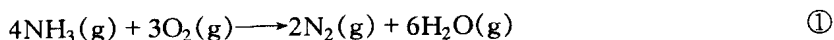
若一个反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 为很小的值时，则平衡常数 K^θ 值很大。这就意味着在标准态时反应物是热力学不稳定的，这个反应自发地正向进行。然而有些反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 虽是负值，却观察不到在标准态时反应的发生。例如



这是因为受到动力学条件的制约，这些反应中的反应物的热力学稳定性虽小，但动力学的稳定性却很大，即反应发生所需活化能很高。若使用适当催化剂（或选用其他条件）就能降低反应物的动力学稳定性，使反应加速进行。

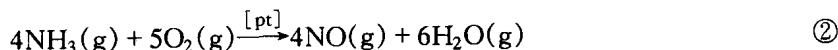
从上述分析可见，热力学的稳定与否，仅仅指出反应将可能发生，而不是反应已实际发生。 $\Delta_r G_m^\theta$ 是负值所象征的自发趋势，只是发生反应的必要条件，而并非充分条件。

对于氨的氧化，可以有不同产物生成，如下图两个反应。



（氨在纯氧中燃烧）

$$\text{反应的 } \Delta_r G_{m1}^\theta = -1305.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\text{反应的 } \Delta_r G_{m2}^\theta = -958.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 值来看， NH_3 的氧化，似乎更倾向于生成 N_2 ，但是当使用了 Pt 作催化剂时，第②个反应的速率大大提高，成为接触氧化制硝酸的基础。这种情况可简单的用图 1-1 和表 1-3 来说明。

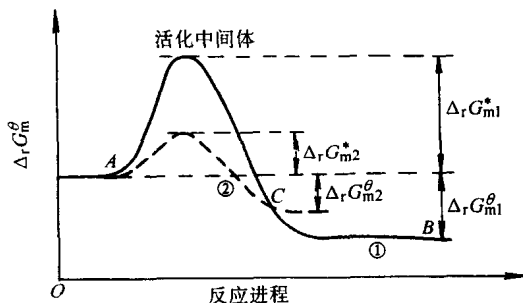


图 1-1

表 1-3 反应的吉布斯函数变和活化能

(单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

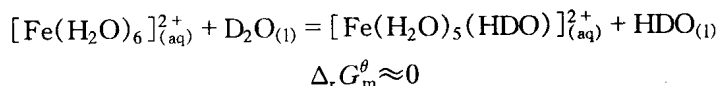
反 应	反应的标准吉布斯函数变	反应的活化能变
$A \rightarrow B$ (代表反应①)	$\Delta_r G_{m1}^\theta$	$\Delta_r G_m^*$
$A \rightarrow C$ (代表反应②)	$\Delta_r G_m^\theta$	$\Delta_r G_{m2}^*$

虽然反应① $A \rightarrow B$ 的 $|\Delta_r G_{m1}^\theta| >$ 反应② $A \rightarrow C$ 的 $|\Delta_r G_{m2}^\theta|$, 似乎 A 更倾向于生成 B , 但由于使用催化剂(或其他条件)使 $A \rightarrow C$ 的 $|\Delta_r G_{m2}^*| <$ $A \rightarrow B$ 的 $|\Delta_r G_{m1}^*|$ 。这样在活化能的影响起主要作用时 A 倾向于生成 C 而不是 B 。

由图 1-1 可以看出, 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, 若反应物的能量比生成物高, 表示生成物比反应物稳定, 存在反应的自发趋势。而动力学稳定性, 则是从反应物与活化中间体之间的能量差来考虑的, 反应物与活化中间体之间能量差越大, 表示反应的活化能越大, 动力学稳定性越高, 反应速度就越慢。加入适当催化剂改变了反应的历程和机理, 可减小反应的活化能, 使反应速度加快。换言之, 催化剂能用以降低动力学稳定性, 而不能改变热力学的稳定性。

由以上可以看出, 在热力学稳定性与动力学稳定性之间, 并不存在必然的联系, 有时候, 在反应速率及标准吉布斯函数变间甚至还存在某些恰恰相反的关系。

例如 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r G_m^\theta = -818\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
从热力学上看对反应较为有利, 但反应速率却小得无法测量。对比而言, 下一反应



从热力学上看, 标准吉布斯函数变几乎为零, 但速率却相当大。所以说, 从其中任一个无法得出对另一个的解释。因此, 若提出对某种化合物稳定性的说明, 有必要指出这一说明是就速率而言, 还是指反应的平衡常数。当做出这样的分析后, 对化合物的说明方为完全。

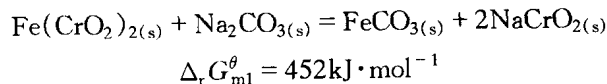
必须时常记住热力学和动力学稳定性间的差别。反应的动力学或热力学理论都不能说已达到高级阶段, 但由于一个简单反应进行时就会有一系列的机理, 且有些中间物存留时间很短, 要作出特征鉴定及对过渡状态的研究非常困难, 所以对动力学理论的认识还不够。本书涉及的几乎全是热力学稳定性。

第三节 无机反应中的耦合现象

一、反应的耦合

在化学中常把一个不能自发进行的反应和另一个易自发进行的反应耦合, 从而构成一个自发进行的反应, 称为反应的耦合。

由铬铁矿制备重铬酸钾的工艺中, 制备可溶性的 Na_2CrO_4 是最为关键的一步, 但是反应



从 $\Delta_r G_{m1}^\theta$ 判断, 该反应难以进行, 如果, 我们把下述反应与之耦合