



杨德壬编译

无机化学中的 一些热力学问题

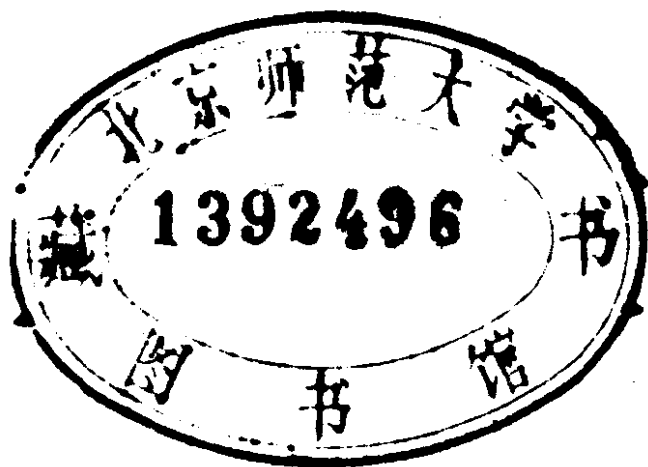
WUJIHUAXUE
ZHONG DE YIXIE
RELIXUE WENTI

上海科学技术出版社

无机化学中的一些 热力学问题

杨德壬 编译

741/781/7



上海科学技术出版社

D. A. Johnson

Some thermodynamic aspects
of inorganic chemistry
(Cambridge University Press)
2nd. Edition, 1982

无机化学中的一些热力学问题

杨德王 编译

责任编辑 周贞瑛

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

总发行所上海发行所发行 丹阳人民印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 11 字数 240,000

1986年9月第1版 1986年9月第1次印刷

印数 1—5,500

统一书号: 13119·1291 定价: 2.25元

内 容 提 要

本书根据英国剑桥大学无机及生物化学教材丛书之一“Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry” (1982) 为蓝本编译而成。全书共分七章，并运用热力学原理，着重讨论无机物质的稳定性及其变化规律。本书可作为高等学校化学专业无机化学教学参考书，也可供化学工作者及化学专业学生和教师参考。

编 译 者 序

原书 (Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry) 是英国剑桥大学无机及生物化学教材丛书 (Cambridge texts of inorganic and biochemistry) 之一。一九六八年出了第一版。书中运用热力学原理, 对无机化学中离子化合物和共价物质的化学稳定性作了比较全面的阐述, 并对离子型盐类的溶解性、过渡金属化学也有较多着墨。全书讨论问题所用方法颇具匠心。在一九八二年第二版中, 除改用 SI 单位制外, 作者还对第六、第七两章作了较多修改和充实。尤能为之生色的是还为各章编写了习题 (且附解答)。其中, 除有一定数量属常规练习外, 还有少量颇能发人深思、扩大视野的推理型习题, 有利于在教学中培养分析判断、推陈创新的能力。新版另一特点是在正文中注摘了较新参考文献 (至 1981 年), 并一并按章列于书末, 便于进一步查考。

七十年代以来, 在国外普通化学或无机化学教材中, 已普遍引入化学热力学初步概念及其应用的内容。近年来, 国内教材迅速反映了这种趋势。编译者认为, 在化学教学中, 为了阐明无机物性质与无机反应规律, 若能兼顾并用热力学能量观点, 要比以往单靠微观的结构观点可能更为合适。为能适应教学上这种需要, 原书无疑提供了丰富资料。尤其在当前国内书籍中, 以此命题作系统阐述尚无先行。故而本人愿编译该书, 以飨读者。

编译该书时, 以原书第二版为蓝本, 尽量保持原书特色,

并再结合编译者近年来教学实践,参考了W. E. Dasent “Inorganic energetics” 2nd Ed.(1982), A. F. Williams “A theoretical approach to inorganic chemistry”(1979)等书,作了某些增删。例如,在第一、四、七各章中,分别增加了热力学稳定性与反应自发性、电极电势的计算以及水溶液中无机酸的强度等内容。而对某些节次中有些离题太远内容则作了简写或删除。另外,根据我国读者情况,对某些估计不易阅读之处,或作附注,或作适当补充。对各章习题也作了少量增删,使更适合于我国读者选用。

相信本书对普通化学与无机化学教师的教学,对化学系无机专业选修课的开设,都能成为一本有价值的参考书;对已具备热力学初步知识的化学专业高年级学生,也可提供作为一本课外中级读物。由于时间仓促,水平有限,编译不免有谬误之处,还望指正。

杨德壬

一九八四年四月

目 录

编译者序

第一章 导论

§1.1 稳定性	1
§1.2 热力学稳定性	1
§1.3 热力学稳定性与反应自发性	3
§1.4 动力学稳定性	4
§1.5 对稳定性的解释	7
§1.6 焓项和熵项	9
§1.7 气体的熵	10
§1.8 固体的熵	13
§1.9 熵及温度对平衡的影响	15
§1.10 焓变项及熵变项的相对重要性	17
§1.11 热力学在描述性化学中的作用	19
§1.12 热力学相关性	22
§1.13 对习题的指导	23

第一章习题

习题解答

第二章 离子模型

§2.1 导言	34
§2.2 晶格能	36
§2.3 压缩方程的其它试验	41
§2.4 晶格能作为键型的判据	43
§2.5 晶格能的定量应用	48
§2.6 离子半径	54
§2.7 Kapustinskii 方程	57

§2.8 含氟和氧的高氧化态化合物的稳定性	60
§2.9 低氧化态大阴离子化合物的稳定性	64
§2.10 卤素互换反应	66
§2.11 含质子化碱的卤化物的稳定性	70
§2.12 结束语	72
§2.13 对习题的指导	73

第二章习题

习题解答

第三章 碱金属与碱土金属

§3.1 导言	80
§3.2 ΔH_f° 及 ΔG_f° 值	83
§3.3 化合物分解成含相同电荷阴离子的产物	86
§3.4 化合物分解成含不同电荷阴离子的产物	89
§3.5 锂的反常性质	92

第三章习题

习题解答

第四章 溶液平衡和电极电势

§4.1 水合离子的生成焓和生成自由能	98
§4.2 水合离子的熵	99
§4.3 离子热力学性质的处理	102
§4.4 电池的电动势	102
§4.5 电极电势	105
§4.6 电极电势和平衡常数	110
§4.7 标准电极电势的一些局限性	112
§4.8 电势图	114
§4.9 歧化作用	115
§4.10 氧化态的稳定性	116
§4.11 溶剂分解	122
§4.12 非水溶剂	124
§4.13 氧化态图	130

§4.14 对习题的指导	131
第四章习题	
习题解答	
第五章 离子型盐的溶解度和离子的水合能	
§5.1 导言	141
§5.2 溶解熵	145
§5.3 晶体升华自由能	146
§5.4 离子水合自由能	147
§5.5 溶解自由能随阳离子半径和电荷而变化	153
§5.6 §5.5的一些应用	155
§5.7 MX 型盐	157
§5.8 M_2X 型盐	159
§5.9 MX_2 型盐	160
§5.10 溶解自由能随阴离子半径和电荷而变化	161
§5.11 §§5.5~5.10的小结	162
§5.12 形成水合物	165
§5.13 对习题的指导	166
第五章习题	
习题解答	
第六章 过渡金属化学	
§6.1 导言	176
§6.2 配位体场理论	176
§6.3 配位场稳定化能	179
§6.4 络合物的稳定常数	183
§6.5 第一过渡系电对 M^{3+}/M^{2+} 电极电势的变化	187
§6.6 第一过渡系的二卤化物和三卤化物	195
§6.7 镧系元素的氧化态	195
§6.8 锕系元素的氧化态	208
§6.9 论点的复述	211
§6.10 强场配位体存在下氧化态的稳定性	212

§6.11 过渡金属络合物中的自旋成对	215
§6.12 标准原子化焓	217
§6.13 氧化还原电势 $E^\circ(M^{2+}/M)$	221
§6.14 对习题的指导	224

第六章习题

习题解答

第七章 键能和非金属化学

§7.1 化学键	235
§7.2 键离解能	236
§7.3 键焓项(Bond enthalpy terms)	237
§7.4 内在(Intrinsic)键焓	245
§7.5 键焓的某些变化趋势	249
§7.6 电负性	252
§7.7 对后面数节的引导	254
§7.8 硼	256
§7.9 碳和硅	261
§7.10 氮和磷	267
§7.11 氧和硫	272
§7.12 卤素	278
§7.13 水溶液中无机酸的强度	285
§7.14 对习题的指导	289

第七章习题

习题解答

附录一 符号、基本常数等	302
附录二 一些能量项的推导	307
附录三 压缩方程中 n 的测定	309
附录四 元素的电离能	310
附录五 热力学数据	315

参考文献

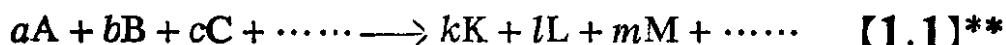
第一章 导 论

§1.1 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。物理化学在真实与表观稳定性之间作了明显区分。第一种情况下,体系处平衡状态,并且稳定一词有精确意义:就是指体系中不能自发进行可觉察的变化。第二种情况下,体系并非处平衡状态,而只是表观上的稳定:就是指至少有一种可自发进行的可觉察变化,可是仅以难以量度的缓慢速度进行。第一类稳定性,可用热力学这一物理化学分支来研究;第二类则用到反应动力学。

§1.2 热力学稳定性*

对任何化学反应,



平衡的位置可用平衡常数 K 表示,它是反应物及生成物活度 a 的函数:

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

对常压下的纯液体及固体,完全可以近似地把活度定为 1。

* 本书中热力学性质除另有说明外,都指 298.15K。基本常数值取自 Quantities, Units and Symbols, 2nd edition, Royal Society, 1975。

** 本书中反应方程式用【黑体字】编号,公式用(一般字体)编号。

对溶液中组份,不论其连续相是固体、液体、还是气体,其活度常可用浓度代替,若溶液相当稀,就不致有严重错误。

为了将热力学应用于描述性化学,重要的是引入一个可把平衡常数同化学能量联系起来的方程式。根据

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\ominus + RT \ln Q \quad (1.2)$$

式(1.2)中, $\Delta G_m^\ominus$ 是标准态下反应的自由能变化或 Gibbs 能量变化(上标 $\ominus$ 表示标准态,下标 m 表示对摩尔反应而言), ΔG_m 是任意指定态下反应的自由能变化, Q 是任意态下理想气体的分压商或浓度(或活度)商。当体系处平衡, $\Delta G_m = 0$, $Q = K$, 故

$$0 = \Delta G_m^\ominus + RT \ln K \quad (1.3)$$

或

$$-\Delta G_m^\ominus = RT \ln K \quad (1.4)^*$$

这就是把平衡常数同化学能量联系起来的 van't Hoff 等温式。热力学数据表中,常列出化合物的标准生成自由能 $\Delta G_f^\ominus$ 。对任何配平的反应,恒压下,

$$\Delta G_m^\ominus = \sum \Delta G_f^\ominus (\text{生成物}) - \sum \Delta G_f^\ominus (\text{反应物}) \quad (1.5)$$

因此根据数据表,很容易算出反应的标准自由能变化。若在 298.15K 转化为常用对数,并以 kJmol^{-1} 表示能量,式(1.4)成

$$-\Delta G_m^\ominus / \text{kJmol}^{-1} = 5.708 \lg K \quad (1.6)$$

根据式(1.4),可从一个反应的 K 求得 $\Delta G_m^\ominus$ 。鉴于 K 值常可从实验测得,故若再用式(1.5),便可求得该反应中某种物质的 $\Delta G_f^\ominus$ 值(若尚未获知),或进而又可求得包含此物质的另一反应的平衡常数。

$\Delta G_m^\ominus$ 仅取决于一个化学方程式的始态和终态。因此,热

* 对式(1.1)的 K 及(1.4)的 K 间相互关系的评述,见附录一。

力学稳定性或不稳定性同反应途径或机理无关。然而对动力学稳定性, 就不能如此理解。当一个化学物种尽管它有热力学上有利的、一或几种可能的分解形式, 然而若仅以无法量得的缓慢速度进行, 则该物种动力学上是稳定的。

§1.3 热力学稳定性与反应自发性

若一个反应的 ΔG_m° 正值很大, 表示 $\ln K$ 为负, 或 K 很小 (< 1)。由于达到平衡仅仅需要极少量生成物, 因而, 标准态的反应物对标准态的生成物而言, 热力学上是稳定的, 反应不自发; 其逆向反应则自发, 直至平衡, $\Delta G_m = 0$ 。相反地, 若 ΔG_m° 负值很大, 表示 $\ln K$ 为正, 或 K 很大 (> 1)。由于平衡到达前需要生成相当数量的产物, 因而, 标准态的反应物对标准态的生成物而言, 热力学上是不稳定的, 反应自发, 直至平衡, $\Delta G_m = 0$ 。

由此看来, ΔG_m° 的符号指出标准态体系趋向平衡的方向, 它的数值大小是标准态体系离平衡态尚有多远的量度, 即表明反应的方向及限度。

应该指出, 达成平衡的标志是 $\Delta G_m = 0$ 而不是 $\Delta G_m^\circ = 0$ 。一般情况下, $Q \neq 1$, 故由式(1.2)可知

$$\Delta G_m \neq \Delta G_m^\circ \quad (1.7)$$

而当 $Q = 1$ 时就有

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\circ \quad (1.8)$$

当 $Q = 1$, 一般并非处平衡态。而只有恰逢反应的 $K = 1$, 处平衡态时才有 $Q = K = 1$ 。这时

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\circ = 0 \quad (1.9)$$

应该再着重指出, 用 ΔG_m° 判别反应自发方向, 是指体系中各物质(包括反应物和生成物)起始时都处于标准态而言。

否则就该用 ΔG_m 作为判别依据。这里可举下例说明,



$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3.4 \times 10^{-5}$ (或用活度代替浓度, 但在
这种稀溶液中差别不大), 故

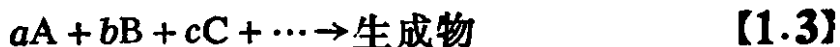
$$\begin{aligned} \Delta G_m^\circ &= -RT \ln K_{sp} \\ &= 25.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta G_m^\circ > 0$, 表明标准态(指溶液中 Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 均为 1M)时,
 CaSO_4 的溶解不自发; 相反, 其逆过程 ($\Delta G_m^\circ = -25.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)
即沉淀倒是自发, 这完全符合事实, 且知这种沉淀过程将一直
进行到建立固液相平衡(离子浓度积减小到等于 K_{sp})。而当溶
液中起始离子浓度积尚小于 K_{sp} 或甚至是纯水状态, 则 ΔG_m
 < 0 , 必引起自发溶解, 一直到建立平衡, $\Delta G_m = 0$ 。

然而, 从实用和方便来讲, 当反应的 ΔG_m° 负值或正值越
大(这时 K 离 1 越远), 大致也可用以判别任意态下反应的自
发方向。

§1.4 动力学稳定性

一个化学过程



的速度方程式常表示为

$$\text{速度} = k[A]^{n_a}[B]^{n_b}[C]^{n_c} \dots \quad (1.10)$$

n_a 是相对于物质 A 反应的级数, k 是速度常数。在较复杂的
体系中, 速度可表示为诸项之和。通过实验, 速度常数随温度
的改变可相当成功地用 Arrhenius 方程式作近似表示:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (1.11)$$

式中 A 及 E 为正值, 随温度变化很小。由于

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (1.12)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 给出斜率为 $-E/R$ 的直线, 由此可测得 E 及 A 。式(1.10) 及 (1.12) 指出, 加热时化学反应速度增加。若用下标 f 及 b 分别表示正向及逆向反应的参数, 式 (1.11) 给出

$$k_f/k_b = A_f/A_b e^{-(E_f - E_b)/RT} \quad (1.13)$$

因为

$$K = k_f/k_b \quad (1.14)$$

以及从式(1.4),

$$K = e^{-\Delta G_m^\ominus/RT} \quad (1.15)$$

$$= e^{\Delta S_m^\ominus/R} \cdot e^{-\Delta H_m^\ominus/RT} \quad (1.16)$$

对照式(1.13)同式(1.16)中诸项可得

$$\Delta H_m^\ominus = E_f - E_b \quad (1.17)$$

以及

$$A_f/A_b = e^{\Delta S_m^\ominus/R} \quad (1.18)$$

这些结果表明, 应该把常数 E 看作是一个焓项。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 $B-C$ 键断裂时 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 $(A \cdots B \cdots C)$ 这类构型时达到最高值, 最后下降到 $(AB + C)$ 的能量并脱除了 C 。 E 等于称作活化络合物的 $(A \cdots B \cdots C)$ 及 $(A + BC)$ 之间的焓差。这就是活化能。可用图 1.1 中轮廓线 RQP 来说明这些变化。沿 x 轴标出的是反应坐标, 它是表示反应过程中分子几何形状改变的一些参数。当活化能较高, 反应物具有足以能形成活化络合物的能量的几率是低的, 并且, 在给定浓度下, 过程进行很慢。这些事实都

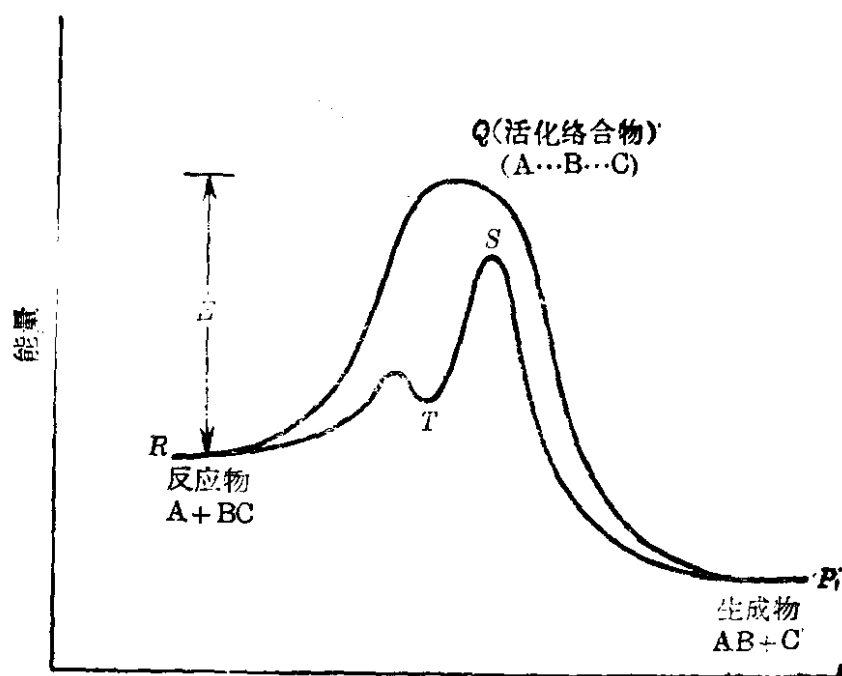


图 1.1 无催化剂(RQP)及有催化剂(RTSP)存在，一化学反应的可能途径

定性地符合式(1.10)及式(1.11)*。

一个反应的实际过程可能比上述更复杂些。例如，它可包括一系列象 RQP 那样的基本步骤，因而能量轮廓线将能示出明显的最低点，它对应于一种可觉察得出存留时间的中间物。这种情况下，最高过渡状态的能量将决定反应速度。

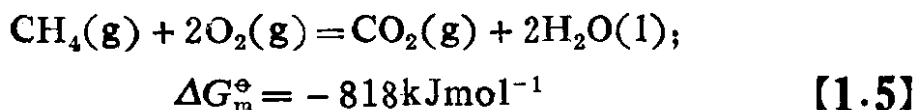
加入催化剂可改变反应机理，但热力学保持不变。图1.1中，用催化剂可生成一种中间体 T。若 T 及反应物间的平衡很快建立，T 向生成物的转化将成为决定反应速度的一步。这类变化是常有的，不过也只是间接涉及到催化剂的加速作用。在上部过渡状态 S 及反应物间的能量差依然是活化能，若它比 E 小，且如果式(1.11)中 A 为有利，催化反应就较快。无论如何，由于反应完毕催化剂并无改变，始态及终态保持相

* 在有关反应动力学的规范教材中，可找到对本节内容作更详尽的处理，例如，见 Laidler(1966)。各章的参考材料见本书末附录后。

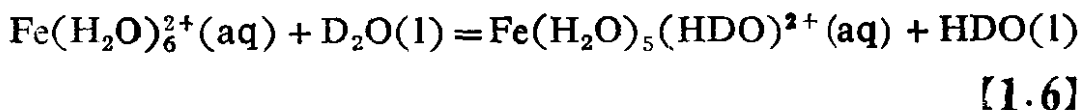
同,因而平衡未受影响。

§1.5 对稳定性的解释

催化剂的这种现象指出了动力学和热力学之间的明显差别。图 1.1 中,能量座标点 R 及 Q 之差对反应速度有很大影响,而平衡位置决定于 R 及 P 点间能差。因此,在反应速度及其平衡常数之间,并不存在必然的联系,除非处在反应能量同活化能间建立起某种关系的特殊情况下。有时候,在反应速度及标准自由能变化间甚至还存在某些恰恰相反的关系。例如,室温下甲烷的燃烧



其速度慢得无法测量,而热力学上是有利的。对比而言,下一反应



其自由能变化几乎为零,但其速度是快的。这就更令人困惑不解。因此,一种化合物的稳定性可以属于动力学原因,也可以属于热力学原因,而从其中一个,无法得出对另一个的结论。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度而言,还是指反应的平衡常数。当作出这样的分析后,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,还因为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更不够些。本书涉及的几乎全是热