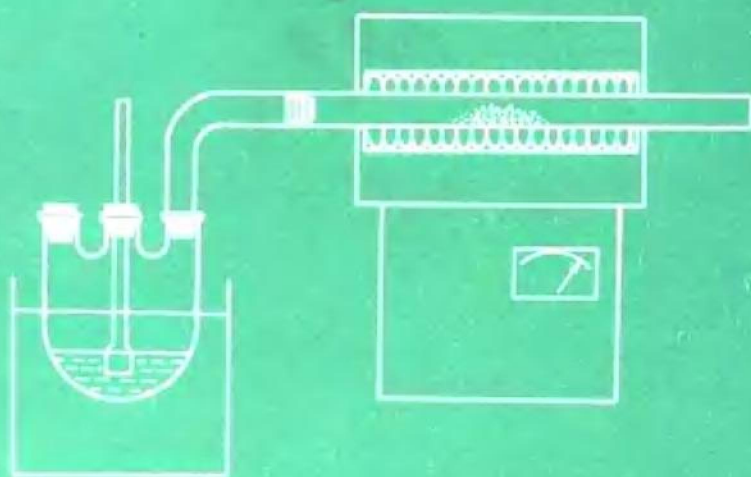


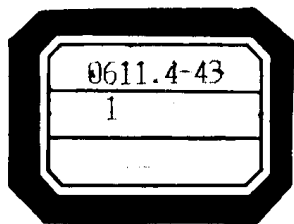
内蒙古大学教材丛书

无机合成

苏海全 刘树堂 编
胡 襄 梁成钢



内蒙古大学出版社



1743894

内蒙古大学教材丛书

2011/205/27

无机合成

(本书的出版得到内蒙古大学出版基金的资助)

苏海全 刘树堂 编
胡 襄 梁成钢



内蒙古大学出版社



北师大图 B1358755

无机合成

苏海全 刘树堂 编
胡 襄 梁成钢

内蒙古大学出版社出版发行
(呼和浩特市大学西路1号)
内蒙古自治区新华书店经销
内蒙古大学印刷厂印刷

开本:787×1092/16 印张:23 字数:531千
1996年12月第1版 1996年12月第1次印刷
印数:1-600册

ISBN 7-81015-694-2/O·62

定价:20.00元

内蒙古大学出版基金委员会

主任:旭日干

副主任:梁希侠(常委) 呼格吉勒图

委员:旭日干 梁希侠 呼格吉勒图

曹之江 包 祥 王 璋

刘 成 刘树堂 陈羽云

内 容 提 要

本书是一本无机合成方面的教学参考书,共十章。书中详细介绍了化学热力学及动力学在无机合成中的应用和提纯,以及分离无机化合物的各种方法,对常见各类无机化合物的合成方法进行了较详细的阐述,深入浅出地介绍了近代无机合成中的一些新领域、新技术,最后列有十四个无机合成实验供选做。

本书可作为各类高等院校化学、应用化学及化工专业的教学参考书,对从事无机合成的科研人员亦有一定的参考价值。

前 言

大学本科学学生在完成了基础课和相应的实验之后,开始进入专业课学习,“无机合成”是无机化学专业学生的一门重要课程,旨在让学生系统地了解无机合成的原理,掌握各类化合物的合成、提纯和分离技术,最终能够使學生独立地进行新化合物(包括新材料)的合成研究工作。但目前我国出版的无机合成教材很少,现有的几本国外译著不适合我国的教学情况,因而编写一本无机合成方面的教学参考书是非常迫切的。作者在原有为内蒙古大学化学系本科生及应化专科生编写的无机合成讲义的基础上,查阅了大量国内外资料,整理编写了这本教学参考书,目的是为各类高等院校的化学、应用化学及化工专业的学生及科研工作者提供一本有实用价值的学习参考书。

无机合成是无机化学的一个重要而广阔的领域,它具有两个主要的特点:一是它几乎涉及化学方面的全部内容——化学反应热力学和动力学,物质的提纯与分离技术,物理性质间的相互关系和预测,结构的测定和判断,化学分析以及实验仪器的设计和操作等;二是无机化合物的性质差异大,合成方法千变万化,合成反应的规律性不象有机化合物那样明显。鉴于上述特点,作者在编写本书时,对所选择的材料进行了精心的筛选、整理,在内容上突出重点,着重介绍了有代表性的无机化合物,力求体现同族或同类无机化合物的合成规律;在编排上按照化合物的种类分章叙述。第一章的内容涉及化学热力学及动力学在无机合成中的实际指导作用,读者在合成一个预想的新化合物以前,别忘了利用现有的数据进行可能的预测,这样可避免盲目性。第二章介绍了提纯和分离无机物常用的方法、仪器,这是一个合成化学工作者所必须掌握的基本内容。第三——七章详述了各类常见无机化合物的合成方法,读者可从中发现合成化合物的规律性和差异。第八、第九两章则介绍近代无机合成的一些新领域、新技术。这些新的合成方法,合成手段将会促进无机合成化学的迅速发展。第十章给出十四个实验供选做。如果没有条件做这些实验,读者也应阅读这部分内容,因为化合物的鉴定表征方法和某些常规仪器的使用方法等在各实验中都有详细介绍。每章末附有参考文献,供读者进一步阅读或查阅数据之用。

本书初稿第一、二、五、七章及总附录由苏海全副教授执笔;第八章由刘树堂教授执笔;第九章由胡襄教授执笔;第三、四、六章由包头师专化学系梁成钢讲师执笔;第十章由四位同志共同编写。由苏海全、刘树堂、胡襄统一修改,最后由苏海全、刘树堂定稿。由于时间仓促,水平有限,书中缺点和错误在所难免,我们恳切希望广大读者批评、指正。

在本书编写初期,化学系孙元洪教授、连锡山教授曾提出不少有益的建议;书中全部插图由内蒙古工业学校制图教研室王桂茹老师绘制,作者在此对他们表示衷心的感谢。

作 者

一九九六年一月于呼和浩特

目 录

第一章 合成化学的理论基础	(1)
§ 1-1 导论	(1)
§ 1-2 化学反应进行的方向	(1)
一、几个重要的热力学状态函数	(1)
二、反应方向和方式的判据	(4)
§ 1-3 化学反应进行的程度	(7)
一、化学平衡和平衡常数	(7)
二、平衡常数与化学反应的程度	(7)
三、平衡常数和吉布斯函数变	(8)
四、焓变项及熵变项的相对重要性	(9)
§ 1-4 Ellingham 图及其应用	(11)
一、氧化物的 Ellingham 图	(11)
二、氯化物的 Ellingham 图	(15)
§ 1-5 通过耦合反应制备化合物	(15)
一、反应的耦合(Coupling)	(15)
二、若干耦合反应实例	(16)
§ 1-6 无机化合物某些基本参数的计算	(18)
一、电离能	(18)
二、电子亲合能	(18)
三、晶格能	(18)
§ 1-7 热力学指导无机合成的实例	(20)
一、关于 O_2^+ 离子的化合物的合成	(20)
二、稀有气体化合物的发现	(22)
§ 1-8 影响化学反应速度的因素	(23)
一、化学反应的速度	(23)
二、浓度对化学反应速度的影响	(24)
三、温度对化学反应速度的影响	(25)
四、活化能	(26)
五、催化剂和催化作用	(27)
六、溶剂	(29)
参考文献	(31)
第二章 物质的分离和纯化	(32)
§ 2-1 物质的干燥	(32)
一、气体的干燥	(32)
二、液体的干燥	(33)
三、固体的干燥	(34)

四、常用的干燥剂·····	(34)
五、冷冻干燥·····	(35)
§ 2-2 常用溶剂的提纯·····	(36)
一、干燥剂·····	(36)
二、过氧化物的清除·····	(37)
三、提纯和处理步骤·····	(37)
§ 2-3 常用气体的性质、制备和纯化·····	(40)
一、氢·····	(40)
二、氮·····	(42)
三、氨·····	(43)
四、氧·····	(45)
五、二氧化碳·····	(47)
六、一氧化碳·····	(47)
七、硫化氢·····	(48)
八、氯·····	(49)
九、光气·····	(51)
十、氫·····	(52)
§ 2-4 蒸馏与升华·····	(52)
一、简单蒸馏·····	(52)
二、精馏·····	(56)
三、水蒸汽蒸馏·····	(63)
四、共沸蒸馏·····	(66)
五、升华·····	(67)
六、实例·····	(68)
§ 2-5 过滤法和离心法·····	(73)
§ 2-6 结晶及重结晶·····	(76)
一、原理·····	(77)
二、溶剂的选择·····	(77)
三、重结晶的程序·····	(78)
四、实例·····	(79)
§ 2-7 利用化学反应提纯物质·····	(79)
一、置换反应·····	(79)
二、中和反应·····	(80)
三、分解反应·····	(80)
四、络合反应·····	(81)
五、水解反应·····	(82)
六、沉淀反应·····	(82)
七、常见阴离子的除去·····	(83)
§ 2-8 色谱分离法·····	(84)
一、吸附柱色谱法·····	(84)

二、分配柱色谱法	(88)
三、离子交换色谱	(90)
四、薄层色谱法	(100)
五、纸色谱法	(101)
§ 2-9 萃取	(101)
一、基本原理	(101)
二、液—固萃取	(102)
三、液—液萃取	(103)
§ 2-10 化学气相输运反应	(106)
§ 2-11 从熔体中结晶	(107)
§ 2-12 电渗析法	(107)
一、电渗析法提纯氢氧化钾	(108)
二、水的电渗析脱盐	(109)
三、电渗析法进行复分解反应	(110)
四、电渗析法制备酸碱	(110)
参考文献	(111)
第三章 金属、合金的制备	(113)
§ 3-1 金属	(113)
一、金属在自然界的存在形态	(113)
二、矿石的预处理	(113)
三、金属的制备	(114)
§ 3-2 合金	(121)
一、合金的基本类型	(121)
二、常见合金简介	(123)
三、合金的制备	(124)
参考文献	(125)
第四章 金属氧化物和硫化物的制备	(126)
§ 4-1 金属氧化物	(126)
一、热分解法制备金属氧化物	(126)
二、金属单质和氧直接合成金属氧化物	(127)
三、在惰性气体或氢气气氛中热分解盐制备氧化物	(127)
四、碱沉淀法制备金属氧化物	(128)
§ 4-2 金属硫化物	(129)
一、复分解反应制备硫化物	(129)
二、直接反应法制备硫化物	(131)
参考文献	(132)
第五章 卤素及其化合物的合成	(133)
§ 5-1 氢卤酸的合成	(133)
一、氢氟酸的合成	(133)

二、盐酸的合成	(133)
三、氢溴酸的合成	(134)
四、氢碘酸的合成	(135)
§ 5-2 卤化物的合成	(135)
一、干法合成	(135)
二、湿法合成	(146)
§ 5-3 卤素的含氧酸及其盐	(148)
一、次氯酸钠的合成	(149)
二、溴酸钾的合成	(149)
三、碘酸(HIO ₃)的合成	(151)
四、碘酸钾的合成	(151)
五、氯酸钠的合成	(151)
参考文献	(153)
第六章 常见无机含氧酸盐及金属配合物的制备	(154)
§ 6-1 硫酸盐	(154)
一、硫酸正盐的制备	(154)
二、其它硫酸盐的制备	(155)
三、过硫酸盐的制备	(157)
四、硫的低氧化态含氧酸盐的制备	(157)
§ 6-2 硝酸盐	(160)
一、硝酸正盐的制备	(160)
二、亚硝酸盐的制备	(163)
§ 6-3 难溶碳酸盐	(163)
一、沉淀剂的选用	(164)
二、合成时的化学反应	(164)
三、沉淀条件	(165)
§ 6-4 磷酸盐	(165)
一、磷酸正盐的制备	(165)
二、焦磷酸盐和偏磷酸盐的制备	(169)
§ 6-5 金属配合物	(169)
一、配合物合成的理论基础	(169)
二、制备方法	(173)
三、实例	(174)
参考文献	(175)
第七章 一些常见过渡金属化合物的合成	(176)
§ 7-1 铜的化合物	(177)
一、氧化铜、氧化亚铜、氢氧化铜	(177)
二、铜(Ⅱ)盐的合成	(178)
三、铜(Ⅰ)盐的合成	(180)

§ 7-2 银的化合物	(182)
一、可溶性银盐的合成	(182)
二、难溶银化合物的合成	(183)
三、含银废水的处理及金属银的回收	(184)
§ 7-3 锌化合物的合成	(185)
一、直接合成	(185)
二、锌和酸作用	(185)
三、氧化锌与酸作用或锌盐的复分解	(186)
四、实例	(186)
§ 7-4 镉化合物的合成	(186)
一、直接合成	(186)
二、镉与酸反应	(187)
三、复分解	(187)
四、置换	(187)
§ 7-5 汞化合物的合成	(187)
一、氯化汞	(187)
二、氯化亚汞	(188)
三、硝酸汞和硝酸亚汞	(189)
四、硫酸汞和硫酸亚汞	(189)
五、黄色氧化汞和红色氧化汞	(189)
§ 7-6 铬化合物的合成	(190)
一、三氧化铬(CrO_3)	(190)
二、可溶性铬酸盐和重铬酸盐	(191)
三、难溶铬酸盐的合成	(193)
四、 $\text{Cr}(\text{III})$ 盐的合成	(194)
§ 7-7 锰化合物的合成	(194)
一、 $\text{Mn}(\text{I})$ 化合物的合成	(194)
二、 $\text{Mn}(\text{IV})$ 化合物的合成	(195)
三、 $\text{Mn}(\text{VII})$ 化合物的合成	(196)
§ 7-8 铁化合物的合成	(196)
一、三氧化二铁及四氧化三铁的合成	(197)
二、亚铁盐的合成	(197)
三、高铁盐的合成	(198)
四、铁的配位化合物的合成	(200)
§ 7-9 钴化合物的合成	(200)
§ 7-10 镍化合物的合成	(201)
一、镍的化合物	(201)
二、 $\text{Ni}(\text{I})$ 盐	(202)
参考文献	(204)
第八章 无机固体材料的化学合成	(205)

§ 8-1 化学气相沉积法的化学反应·····	(20)
一、热解反应·····	(206)
二、化学合成反应·····	(207)
三、化学气相输运反应·····	(208)
§ 8-2 化学气相沉积法的技术装置和源物质的选择·····	(210)
一、化学气相沉积法的技术装置·····	(210)
二、源物质·····	(215)
§ 8-3 水溶液中化学合成法·····	(216)
一、化学沉淀法·····	(216)
二、溶胶——凝胶法·····	(217)
三、从溶液中生长单晶·····	(218)
§ 8-4 水热法和高压法合成·····	(218)
一、水热法·····	(218)
二、高压法·····	(219)
参考文献·····	(220)

第九章 现代无机合成简介····· (221)

§ 9-1 金属羰合物·····	(221)
§ 9-2 金属茂化合物·····	(225)
§ 9-3 含金属——金属键的过渡金属原子簇化合物·····	(227)
§ 9-4 低温技术应用·····	(229)
一、低温的保持·····	(229)
二、低温测量·····	(230)
§ 9-5 高温技术应用·····	(233)
一、加热设备·····	(233)
二、容器选择·····	(233)
三、温度测量·····	(233)
§ 9-6 真空与惰性气氛中的操作技术应用·····	(234)
一、真空管路及其操作技术·····	(234)
二、惰性气氛中的操作技术·····	(238)
§ 9-7 高压合成技术·····	(241)
§ 9-8 紫外光照合成·····	(242)
一、光源·····	(243)
二、反应容器·····	(243)
§ 9-9 静电放电合成·····	(243)
一、辉光放电·····	(243)
二、电弧放电·····	(245)
§ 9-10 非水溶剂技术·····	(245)
一、溶剂分类·····	(245)
二、在非水溶剂中的一些反应简介·····	(246)
三、非水溶剂中的合成工作·····	(247)

四、非水溶剂技术使用的封闭体系	(248)
参考文献	(250)
第十章 无机合成实验选编	(251)
实验一:硝酸三烷基甲铵萃取镨钕分离系数的测定	(252)
实验二:锌与镉离子的离子交换分离与测定	(258)
实验三:四氯化碳氯化法制备无水三氯化铬	(265)
实验四:过二硫酸钾的制备	(268)
实验五:碘化物热离解法由海绵钛制备致密	(271)
实验六:金属间化合物 LaNi_5 的合成及鉴定	(280)
实验七:六氯乙锗烷 Ge_2Cl_6 的制备	(289)
实验八:液氨介质中制备硝酸六氨合铬 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	(291)
实验九:三(乙二胺)合钴(Ⅲ)配合物光学异构体的制备与拆分	(293)
实验十:键合异构配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ 与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ 的制备与红外光谱表征	(298)
实验十一: $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Salen})]$ 配合物的制备和载氧作用	(301)
实验十二:四氯化八氯合六钼(Ⅰ) $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4$ 的制备	(305)
实验十三:1,3,5-三甲苯三羰基钼 $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 的合成及其谱学表征	(307)
实验十四:二茂铁 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 及其衍生物的合成和色层分离	(312)
总附录	(317)
一、无机合成实验的安全防护	(317)
二、常用的物理常数	(318)
三、国际单位制(SI)的基本单位、国际单位制中具有专门名称的导出单位 及非 SI 单位换算成 SI 单位	(318)
四、波数、能量与赫兹关系换算表	(320)
五、国际相对原子质量表(1979)	(320)
六、一些物质的热力学函数值(298.15K)	(322)
七、常用的重结晶溶剂	(341)
八、可混溶剂对	(342)
九、国产离子交换树脂的物理常数	(343)
十、各种离子交换树脂类似商品对照表	(345)
十一、钢瓶的标记、漆色和使用	(346)
十二、热电偶的种类及使用的温度范围	(347)
十三、缓冲溶液	(348)
十四、常见酸、碱水溶液的相对密度与百分浓度	(349)
十五、某些物质的商品名或俗名	(350)

第一章 合成化学的理论基础

§ 1-1 导论

合成反应,就是在一定条件下使一种物质转变为另一种或几种物质,或者是两种或多种物质在一定条件下转变成一种或其它多种物质。通过合成反应和分离、提纯,我们可以制备许多自然界存在的物质,也可以制备自然界本来不存在的物质。对于合成化学家来说,要想得到预期的化合物,就必须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。还要研究怎样才能在最短时间内取得最大的产量。化学热力学告诉我们,在某条件下化学反应是否能够自发进行,如能发生,它能达到的限度是多少。反应动力学则给我们描述了影响化学反应速度的诸多因素,以及反应进行的机理。所以,在合成化合物之前,有必要了解化学热力学和动力学的基础理论,这对合成新的无机化合物,或寻找新的合成方法,都具有指导性意义,在很大程度上可以减少工作的盲目性。

由于一个简单反应进行时会有多种途径,而有些中间产物存留时间很短,要作出特征鉴定及对过渡状态的研究非常困难,所以目前对动力学理论的认识有待于深入和发展。本章将主要讨论热力学在无机合成中的应用,并对反应动力学作简单的介绍。

§ 1-2 化学反应进行的方向

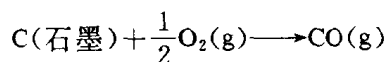
在化学热力学的计算中,常常涉及物质的标准状态问题,它有严格的规定。固体或液体纯液相,其标准状态是 $x_i = 1$,即摩尔分数为 1;溶液中的物质 A,其标准态为 $m_A = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,常近似 C_A 或 $[A] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;气相物质,其标准状态为分压等于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,即 $P_i = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。物质处于标准状态的热力学函数值,可通过实验测定或理论计算得到,进而可求得物质在任意反应条件下的热力学函数值。通过这些热力学函数值,我们可以判断化学反应进行的方向、方式及反应进行的程度。

一、几个重要的热力学状态函数

(一) 标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$

化学热力学规定,某温度下,由处于标准状态的各种元素的最稳定的单质生成标准状态下单位物质的量(1mol)某纯物质的热效应,叫做这种温度下该纯物质的标准摩尔生成热。或简称标准生成热,用符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,其单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同时规定标准状态下的各元素的最稳定的单质的标准生成热为零,因而各种物质的摩尔生成热是一种相对数值。

标准摩尔生成热的符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 中, $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示恒压下的摩尔反应热,f 是 formation 的字头,有生成之意,“ \ominus ”表示物质处于标准状态。我们可以测得各种物质的生成反应的热效应 Q_p ,即各种物质的相对焓值,在恒压和标准状态下,这些物质的相对焓值即为其标准摩尔生成热。一些物质在 298K 下的标准摩尔生成热见附录六。如从表中查出 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这就告诉我们,反应



的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus = -110.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个反应就是 $\text{CO}(\text{g})$ 的生成反应(r 是英语单词 reaction 的词头)。

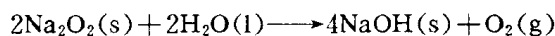
对于化学反应



其标准摩尔反应热可按下式计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-1)$$

例 1-1 求下列反应的摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$



解:由式 1-1

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物}) = [4\Delta_f H_m^\ominus (\text{NaOH}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g})] - [2\Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) + 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$$

查表得:

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{NaOH}, \text{s}) = -426.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{s}) = -513.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

O_2 是稳定单质,其 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$

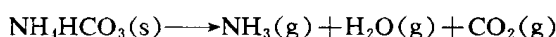
$$\text{故 } \Delta_r H_m^\ominus = [4 \times (-426.73) + 0] - [2 \times (-513.2) + 2 \times (-285.83)] = -108.9 (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和反应温度有关,但一般来说这种影响很小,我们可近似认为在一般温度范围内 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 298K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 相等。在合成反应的温度特别高时,则必须找出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度 T 的关系式。

如何判断一个化学反应能否发生,一直是化学家所极为关注的问题。人们首先想到的是反应的热效应。放热反应,在反应过程中体系能量降低,这可能是决定反应进行的主要因素。研究表明,在常温下放热反应一般都是可以进行的。但这个判据只有在 ΔH 值很大时才是正确的,即当反应时放出大量的热量,例如在金属的热反应中。在许多其它情况下,这个判据是不正确的。例如,硝酸铵的溶解作用是不应该发生的,因为焓变是正值(反应吸热):

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus (\text{NH}_4^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus (\text{NO}_3^-, \text{aq}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{s}) = -132.51 - 207.36 - (-365.14) = 25.27 (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

实际上,众所周知这一过程很容易发生。又如反应



其 $\Delta_r H_m^\ominus = 185.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,该吸热反应在常温下不能进行,在 389K 以上,反应仍然是吸热的,但却能够向正方向进行。由上述分析可知,反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 对反应的进行方向有一定的影响,但不是唯一的影响因素。

(二) 标准熵 S_m^\ominus

热力学上把描述体系混乱度的状态函数叫作做熵。根据热力学第三定律,人们求得了各种物质在标准状态下的摩尔绝对熵值,简称标准熵,用符号 S_m^\ominus 表示,其单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。一些物质在 298K 时的标准熵见附录六。

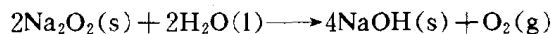
体系的混乱度与体系中的粒子活动范围和粒子数有关,粒子的活动范围越大,粒子的数目越多,体系的混乱度越大,表明其熵值越大。研究表明,化学反应总是向着混乱度增大的方向进行。换言之,化学反应趋向于熵值的增加,即趋向于 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 。化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可以由下式求得

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_i \nu_i S_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_i \nu_i S_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-2)$$

S_m^\ominus 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 受温度变化的影响较小。

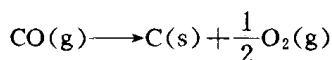
从对混乱度和熵的讨论可知,在化学反应过程中,如果从固态物质或液态物质生成气态物质,体系的混乱度变大;如果从少数的气态物质生成多数的气态物质,体系的混乱度也变大。这时体系的熵值增加,过程的 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 。反之,若是由气体生成固体或液体的反应,或气体物质的量减少的反应,过程的 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$,这种对熵变情况的定性估计,在判断反应进行的方向时是很有用处的。

若反应的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$,且根据上述方法估计出反应的 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$,则能够肯定该反应是可以进行的。如已知反应



$\Delta_r H_m^\ominus < 0$,由固相、液相产生了气相,故 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$,由此能够判断该反应可以进行。

相反,若知道了反应的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$,又估计出 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$,则可以肯定此反应是不能进行的。如已知反应



$\Delta_r H_m^\ominus > 0$,由于气相物质的量在反应过程中减小,由此可以判断此反应在一般条件下不能进行。

至于 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 而 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 或 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 而 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 的情况,反应究竟向哪边进行,则要由综合考虑受 ΔH 和 ΔS 影响的其它热力学函数来进一步讨论。

(三) 标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$

吉布斯自由能定义为 $G = H - TS$,其绝对值无法求出。因此要采取计算标准生成热所用的方法来解自由能改变量的求法。

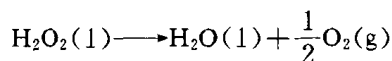
化学热力学规定,某温度下由标准状态的各种元素的最稳定单质生成 1mol 某纯物质的吉布斯自由能改变量,叫做这种温度下该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能,简称标准生成吉布斯自由能,用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示,其单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。按这种规定,当然处于标准状态下的各元素的最稳定的单质的标准生成吉布斯自由能为零。

一些物质在 298K 下的标准生成吉布斯自由能见附录六。

将从表中查出的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据代入公式(1-3),即可求出化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示化学反应的标准摩尔吉布斯自由能改变量。它是在标准状态下化学反应进行的方向乃至进行方式的判据。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum_j \nu_j \Delta_f G_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (1-3)$$

例 1-2 计算过氧化氢分解反应的标准摩尔吉布斯自由能变化



解:查表得

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -120.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

而 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由式(1-3)得:

$$\Delta_r G_m^\ominus = 1 \times \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \frac{1}{2} \times \Delta_f G_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) - 1 \times \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})$$

将查得的数据代入,得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -237.18 - (-120.42) = -116.76 (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

根据吉布斯自由能 G 的定义式 $G = H - TS$,可以得到等温等压下化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和

$\Delta_r S_m^\ominus$ 三者之间的关系式

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (1-4)$$

虽然 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 受温度变化的影响很小,以致于在一般温度范围内,可以认为它们都可用 298K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 代替,但从式(1-4)可以看出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 受温度变化的影响是不可忽略的。

二、反应方向和方式的判据

化学反应的方向性仅仅取决于反应物质的始态与终态,而与反应进行的机理和速度无关。在通常的实验室条件下,合成反应总是在等温等压下进行,所以我们把反应的吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$, 作为反应进行方向和方式的基本判据。

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 反应以不可逆方式自发进行;

$\Delta_r G_m^\ominus = 0$, 反应以可逆方式进行,体系处于平衡;

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 反应仅在相反方向能进行。

由 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 看出, $\Delta_r G_m^\ominus$ 综合了 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 对反应方向的影响。当 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 恒为负,反应在任何温度下都可自发进行;而当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 反应在任何温度下都不能自发进行;当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 时,只有 T 值大时才可能使 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 故反应在高温时才能自发进行;而当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 只有 T 值小时 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 故反应在低温能自发进行。上述四种情况汇列在表1-1中。

表1-1 恒压下温度对反应自发性的影响

种类	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	讨论	例
1	-	+	-	在任何温度反应都能自发进行	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
2	+	-	+	在任何温度反应都不能自发进行	$\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
3	+	+	在低温 + 在高温 -	反应只在高温下能自发进行	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
4	-	-	在低温 - 在高温 +	反应只在低温下能自发进行	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

* 温度变化 ΔH 和 ΔS 也发生变化, ΔH 随温度变化较小。相对 ΔH 而言 ΔS 数值较小,故往往只有 T 较高时, ΔG 才有负值。

利用公式1-4,我们可以估算某一分解反应明显进行所需的温度。若所研究的反应温度从 298.15K 逐渐升高,再假定反应物和生成物的物理状态在升温过程中保持不变,也即在温度升高的范围内,反应物或生成物都并不熔化或沸腾。这种情况下, $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的变化很小。因而在较高温度 (T), $\Delta_r G_m^\ominus (T)$ 可表示为

$$\Delta_r G_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus (298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus (298.15\text{K}) \quad (1-5)$$

若不考虑动力学因素,当在 $\Delta_r G_m^\ominus (T) = 0$ 时,反应就发生明显分解。这一温度称作热力学分解温度,以符号 T_d 表示。由式(1-5)知,

$$T_d = \frac{\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K})}{\Delta_r S_m^\ominus (298\text{K})} \quad (1-6)$$

例1-3 讨论温度变化对下面反应的方向的影响,