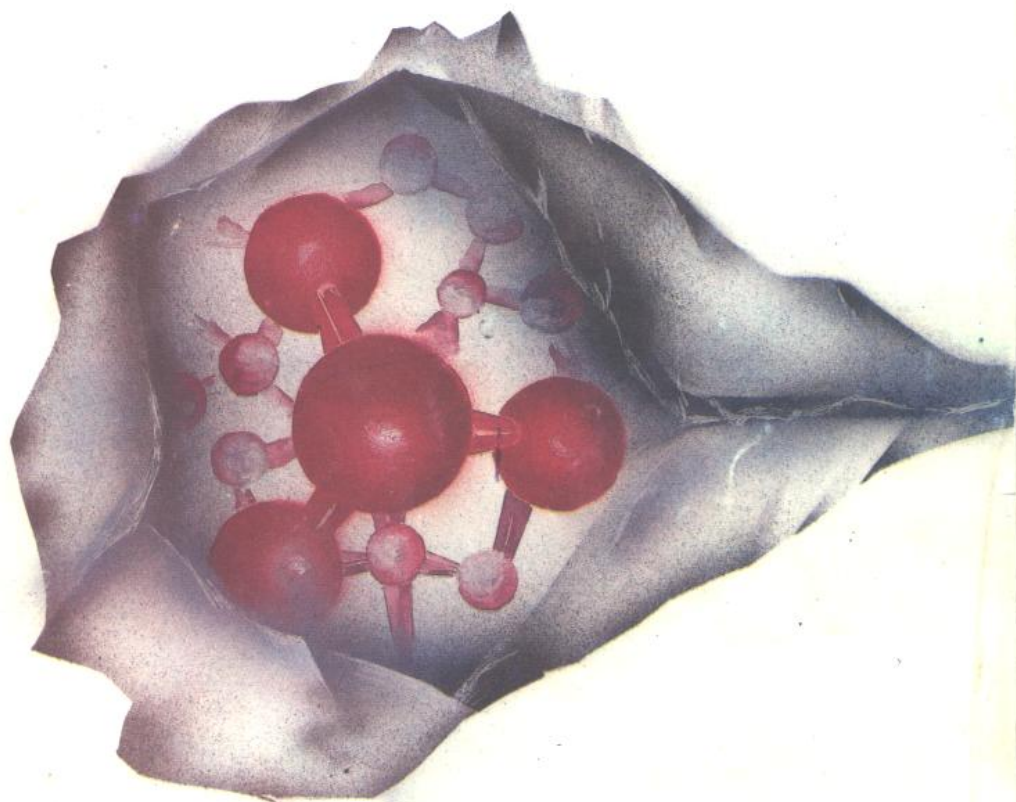


现代无机合成化学

张启昆 卢 峰 编著



汕头大学出版社

现代无机合成化学

张启昆 编著
卢 峰

LG04/08



汕头大学出版社

96年5月17日

¥14.00

#221267

粤新登字 15 号

图书在版编目 (CIP) 数据

现代无机合成化学/张启昆 卢 峰 编著

—汕头: 汕头大学出版社, 1995. 6

ISBN 7—81036—056—6/O · 2

I. 现…

Ⅰ. ①张…②卢…

Ⅲ. 化学—无机合成化学

Ⅳ. O 6

汕头大学出版社出版

(广东省汕头市汕头大学内)

揭阳市新华印刷厂印刷 新华书店经销

1995 年第 1 版 1995 年 6 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 11.75

字数: 280 千字 印数: 0~1,500 册

定价: 14.00 元

作者简介

张启昆：汕头大学化学系副教授。三十五年来，一直在高等院校从事无机化学专业教学工作，先后主讲《无机化学》、《无机合成化学》、《无机合成及无机材料》、《配位化学》等课程。曾主编北京师范大学出版社1987年出版的《无机化学（生物专业用）》一书，是北京师范大学等三校无机化学教研室合编的高等学校教材《无机化学》（上下册）的主要编者之一。此书由人民教育出版社1981年出第一版，高等教育出版社1986年、1992年出第二、三版并获1988年国家教委优秀教材二等奖。在应用无机化学研究方面已公开发表学术论文十多篇。

卢峰：汕头大学化学系讲师，硕士研究生。



内容简介

本书较系统地介绍了无机合成化学的基本原理、反应规律、现代无机合成的一般方法及新型合成技术、分离提纯技术。

全书共分八章，第一、二章讨论化学热力学及动力学原理在无机合成中的应用；第三章归纳了合成典型无机化合物的反应规律；四、五、六章分别讨论非水溶剂、高温、低温等特殊条件下的无机合成；第七章介绍了近年发展起来的合成新型无机材料的新技术；最后一章讨论了产物分离提纯的几种现代方法。

本书可作为高等院校化学、化工、材料等有关专业本科生的教科书，也可供有关专业的教师、科研人员和工程技术人员参考。

前 言

无机合成化学是无机化学的重要分支。它是推动无机化学及其有关学科发展,开发新型无机功能材料,以及发展现代高、新技术的一个重要基础。近年来,国内许多高等院校化学系先后开设了《无机合成化学》课程。高等教育出版社1991年10月出版了徐如人教授主编的专著《无机合成化学》,但尚未见供本科生使用的简明教材问世。由于当前有关无机合成的著作和丛书都属于手册类型,正在迅速发展着的一些新型合成技术资料仍散见于学术论文和专利文献。为适应教学需要我们综合吸收了上述资料,编写了《无机合成讲义》,于1991年春季开始给汕头大学化学系应用化学专业三年级学生进行了系统讲授。在三年教学实践的基础上,经过较大修改和补充,现编写成这本《现代无机合成化学》。

现代无机合成化学涉及范围相当广泛,发展又非常迅速,已从常规条件下的合成到极端条件下的合成;从经典化合物的合成到具有特种组成结构和各种形态物质的合成以至定向设计合成;从化学家传统使用的方法到特殊的合成技术。作为简明教材,由于其学时和篇幅所限,本书在选材方面,重点介绍化学理论对合成实践的指导作用,合成反应的基本原理和反应规律,高温、低温、非水溶剂等特殊条件下的合成方法,现代日新月异发展的新型合成技术和分离提纯技术。编写过程中注意既有理论叙述又有具体的合成实例,通过合成实例,可以了解典型化合物合成路线及方法的基本模式,有的还可选作《无机合成实验》的内容。至于本书未能涉及的合成技术以及合成某一化合物的具体方法,则应通过查阅有关手册及化学化工文献来获得。为适应读者在应用上的需要,还介绍无机合成的重要实验操作技术、装置及有实用价值的知识和实用数据。

最后,我们要诚挚感谢东北师范大学化学系博士生导师刘景福、王恩波两位教授在百忙中审阅了全稿和提出的宝贵修改意见;感谢本系蒋洪忠、方奕文两位老师在本书编写过程中给予的大力协助和汕头大学出版社为本书出版所做的大量工作。

本书中的第一、第八两章为卢峰执笔,全书由张启昆统稿。限于编者水平,错误及不当之处难免,恳请斧正。

编 者

1994年7月

目 录

绪论	(1)
第一章 化学热力学在无机合成中的应用	(4)
第一节 判断合成反应的方向	(4)
第二节 反应的耦合	(7)
第三节 反应条件的控制和选择	(9)
第四节 电势—pH 图及其在无机合成中的应用	(10)
一、水的稳定区	(11)
二、 φ —pH 图的构成和绘制	(11)
三、 φ —pH 图在无机合成中的应用	(13)
主要参考资料	(15)
第二章 化学动力学与无机合成	(16)
第一节 反应速率与无机合成	(16)
一、温度对反应速率的影响	(16)
二、反应物浓度对反应速率的影响	(17)
三、溶剂对反应速率的影响	(17)
四、多相反应的反应速率	(18)
第二节 反应机理与无机合成	(19)
一、配位化合物的取代反应	(19)
二、八面体配合物的取代反应机理研究及其在无机合成化学中的应用	(20)
三、平面正方形配合物的取代反应机理研究及其在无机合成中的应用	(24)
第三节 催化剂与无机合成	(26)
一、配位催化	(26)
二、相转移催化	(28)
主要参考资料	(30)
第三章 典型化合物的合成原理及反应规律	(31)
第一节 单质	(31)
一、物理分离法	(31)
二、热分解法	(31)
三、电解法	(31)
四、化学氧化—还原法	(32)
第二节 氧化物	(32)
一、直接合成法	(32)

二、热分解法	(33)
三、碱沉淀法	(33)
四、水解法	(34)
五、硝酸氧化法	(34)
第三节 氢化物	(34)
一、氢化物的分类	(34)
二、离子型氢化物的合成	(36)
三、氢化物合成实例——氯化钠的合成	(37)
四、过渡型氢化物的合成	(38)
五、共价型氢化物的合成	(39)
第四节 酸和碱	(41)
一、含氧酸的合成	(41)
二、碱的合成	(42)
三、含氧酸合成实例——碘酸的制备	(43)
第五节 含氧酸盐	(44)
一、金属与酸作用	(44)
二、酸与氧化物、氢氧化物作用	(45)
三、酸与盐作用	(45)
四、盐与盐作用	(45)
五、碱与两性金属、非金属作用	(45)
六、氧化低价化合物制备高氧化态的含氧酸盐	(45)
七、碱性氧化物与酸性氧化物的高温反应	(45)
八、电解法	(46)
第六节 无水金属卤化物的合成	(46)
一、无水金属卤化物的分类及用途	(46)
二、合成方法	(47)
三、无水卤化物合成实例——无水三氯化铬的合成	(50)
第七节 配位化合物的制备	(52)
一、利用配体取代反应合成配合物	(52)
二、加成反应	(54)
三、固体配合物的热分解	(54)
四、氧化还原反应	(55)
五、顺反异构体的合成	(56)
主要参考资料	(58)
第四章 非水溶剂中的无机合成	(59)
第一节 溶剂的分类	(59)
一、质子溶剂	(59)
二、非质子溶剂	(59)
三、熔盐	(60)

第二节 溶剂的性质	(60)
一、溶剂的物理性质	(60)
二、溶剂的酸碱性质	(61)
三、溶剂的拉平效应和区分效应	(67)
第三节 常见非水溶剂	(69)
一、常见质子溶剂	(69)
二、常见非质子溶剂简介	(76)
三、熔盐溶剂	(78)
第四节 溶剂的选择	(79)
一、反应物在溶剂中的溶解度较大	(79)
二、反应产物不能与溶剂作用	(80)
三、使副反应最小	(81)
四、溶剂与产物易于分离	(81)
第五节 非水溶剂中的无机合成	(81)
一、无水硝酸盐的合成	(81)
二、乙硼烷的合成	(82)
三、甲硅烷的合成	(82)
四、熔盐法合成精细陶瓷粉末	(82)
五、金属有机化合物的合成	(83)
六、金属簇状配合物的合成	(83)
七、非水溶液中的合成实例——氨基钠的制备	(84)
主要参考资料	(87)
第五章 高温合成	(88)
第一节 高温的获得及加热设备	(88)
一、高温的获得	(88)
二、高温电阻炉	(88)
三、高温热浴	(89)
四、反应容器的选择	(90)
第二节 温度的测量	(93)
一、温度	(93)
二、测温仪表的分类	(93)
三、热电偶高温计	(95)
第三节 高温反应的类型	(98)
第四节 高温还原反应	(98)
一、高温下氧化、还原剂相对强弱的量度	(98)
二、 $\Delta_r G_m^\circ - T$ 图 (Ellingham 图)	(99)
三、氯化物的 Ellingham 图	(102)
第五节 化学转移反应	(103)
一、概述	(103)

二、化学转移反应条件的选择·····	(104)
三、化学转移反应合成实例——钛的提纯·····	(105)
主要参考资料·····	(107)
第六章 低温合成 ·····	(108)
第一节 低温的获得·····	(108)
一、低温冷浴·····	(108)
二、相变致冷·····	(108)
第二节 低温的测量与控制·····	(110)
一、低温的测量·····	(110)
二、低温的控制·····	(112)
第三节 低温下的无机合成·····	(114)
一、液氨中的低温合成·····	(114)
二、低温下稀有气体化合物的合成·····	(115)
三、低温下挥发性化合物的合成·····	(119)
主要参考资料·····	(120)
第七章 几种新型的现代合成方法 ·····	(121)
第一节 化学气相沉积法·····	(121)
一、热分解法·····	(121)
二、化学合成法·····	(122)
三、化学转移反应·····	(124)
第二节 等离子体合成·····	(124)
一、概述·····	(124)
二、高温等离子体在无机合成中的应用·····	(125)
三、低温等离子体在无机合成中的应用·····	(127)
第三节 激光技术在无机合成中的应用·····	(129)
一、激光的产生及特点·····	(129)
二、激光合成精细陶瓷粉末·····	(130)
三、激光化学气相沉积制备薄膜材料·····	(131)
四、激光合成超导材料·····	(132)
五、激光合成 C_{60} ·····	(132)
六、激光催化·····	(133)
七、激光分离提纯·····	(133)
第四节 溶胶—凝胶法·····	(134)
一、溶胶—凝胶法及其基本原理·····	(135)
二、溶胶—凝胶法在新型无机材料合成中的应用·····	(136)
三、金属醇盐及其合成·····	(139)
主要参考资料·····	(142)
第八章 产品的分离与提纯 ·····	(144)
第一节 无机合成中的分离方法概述·····	(144)

一、吸附分离·····	(145)
二、区域熔炼·····	(145)
三、萃取分离·····	(145)
四、分离方法的选择·····	(149)
第二节 离子交换法·····	(149)
一、离子交换剂·····	(150)
二、离子交换树脂的性质·····	(152)
三、离子交换平衡·····	(153)
四、离子交换柱上的交换与淋洗过程·····	(154)
五、操作条件的选择·····	(154)
六、离子交换法分离提纯实例——硼酸的提纯·····	(157)
第三节 液膜分离·····	(158)
一、液膜及其分类·····	(158)
二、液膜组成·····	(159)
三、液膜的制备·····	(160)
四、液膜分离的基本原理·····	(161)
五、液膜分离法的应用·····	(165)
六、液膜分离实例——含镉废水的处理·····	(167)
主要参考资料·····	(168)
附录一 无机合成方面的专著和文献·····	(169)
附录二 本书所用符号、代号和略语·····	(171)
附录三 一些反应的标准自由焓与温度的关系·····	(173)
附录四 离子交换树脂主要产品性能表·····	(176)

绪 论

一、研究无机合成化学的意义

人类的生产和生活活动需要消耗大量资源。当今世界为解决 50 多亿人的衣、食、住、行及各种文化生活的需要，每年要消耗 7 亿多吨钢材、800 多万吨铜、1600 多万吨铝、35 亿吨煤、23 亿吨石油。但是，这些自然资源不能再生，例如地壳中的石油储量，比较乐观的估计也只能再用 100 年左右，因此，人类必须采取有效措施节约资源，并寻找代用品。何况自然资源在世界各国分布不均，必须具有先进的科技优势，才能弥补本国自然资源之不足。更为重要的是，自然资源的品种如今已不能满足现代科学技术发展的需要，例如制造电子计算机和太阳能电池需要的高纯硅（6 个 9）、超纯硅（9 个 9），发展光通讯技术的光导纤维都是科学家在实验室合成出来的。

可见，合成化学是人类开发利用自然资源、补充自然资源之不足、创造超自然物质的有力手段。

近 30 多年，各种合成产物大量问世，自然界中有的（如金刚石、水晶、宝石、橡胶等）人们合成出来了，自然界没有的（超导材料、各种超纯超细的精细陶瓷材料、储能和能转换材料，具有光、电、声、磁相互转换的特殊功能材料，耐高温、耐高压、高强度的结构材料等），人们也合成出来了。

目前，世界上每年有数万种以上的无机化合物和新物相被合成出来，进入无机化学各相关研究领域，因此，无机合成化学已成为推动无机化学及有关学科发展的重要基础，成为发展新型无机材料及现代高、新技术的重要基础之一，它有力地推动了现代高新技术的发展。可以说，没有高纯度的半导体，就没有今天的计算机。没有高强度、耐高温结构材料的合成，就没有今天的航空航天工业……。有时，一种新物质的合成或新合成方法的出现，会大大促进化学理论、科学技术的发展和社会进步。研究无机合成化学具有重要意义。

二、无机合成化学的主要任务

研究无机合成化学的主要任务是：

1. 研究新型无机化合物和无机材料的合成

通常是根据实际需要，研究具有一定结构、性能的新型无机化合物合成路线的设计及合成条件的选择。

例如，1973 年之后世界上出现的能源危机，促使人们积极开展利用自然界丰富存在而且无污染的太阳能的研究。太阳能的利用，主要是实现光—电转换和光—热转换。利用光电效应，使太阳能直接转换为电能，关键是制造太阳能电池的光电转换材料。单晶硅、硫化镉、砷化镓等材料，光电转换效率较高（单晶硅可达 20%），但它们的价格贵、寿命短，很难推广。1974 年初步研制成功非晶硅太阳能电池，非晶硅制造工艺简单，能制成 $1\mu\text{m}$ 厚的大面积薄膜，光转换效率 10% 以上，光吸收系数比晶态硅高 10 多倍，这是有效利用太阳

能的重大突破。可以说，人们在材料合成的研究上取得多大成就，能源的开发利用就能取得多大进展。

2. 研究已知化合物的新合成方法及新合成技术

同种化学物质，可以有多种合成路线和方法。为了改善产品质量或降低生产成本，常需寻找更新更好的合成方法。

例如，1825 年就被发现的铝，是地球上丰度仅次于氧和硅的元素，由于其性质活泼，冶炼困难，其制备比铜、铁晚得多。1854 年，法国亨利首先在实验室用 Na 还原 Al_2O_3 制得金属铝，由于价格昂贵，当时的铝制品仅仅是皇宫贵族的装饰品。直到 1886 年，美国青年化学家 C. M. Hall 电冶炼铝研究成功，由 Al_2O_3 廉价生产铝的方法工业化之后，铝制品才大量用于工业上并进入平民百姓之家。

精细陶瓷是 20 世纪 60 年代飞速发展起来的一类新型无机材料，其应用几乎遍及现代科学技术的每个领域，有人称之为“万能材料”。为了确保精细陶瓷制品的致密度和高性能，要求原料高纯、超细、化学成分均匀、粒度分布均匀。

例如，较早发现的、具有机械能和电能相互转换功能的钛酸钡压电陶瓷材料，传统合成方法是以 BaCO_3 和 TiO_2 为原料，经高温固相法合成，该法生产的 BaTiO_3 纯度和细度都不能满足精细陶瓷材料对原料的要求，近代研究了许多合成精细陶瓷原料的新方法，如气相法（化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、激光化学气相沉积）、液相法（均相共沉淀法、熔盐法、溶胶—凝胶法等）。目前报道的合成 BaTiO_3 的液相法就有草酸盐法、氢氧化物法、溶胶—凝胶法、邻苯二酚络合法、熔盐法等等。这些新型方法，由于原料提纯方便，且在均相中进行反应，可以制得高纯度、超细微、粒度均匀的陶瓷粉末。

3. 利用已知的方法制备所需化合物

化学工作者在实际工作中常需要用某一原料，而在市场上无法购得（通常是不稳定的化合物或气体物质），这时需要自己动手合成制备，以解决工作之急需。这在实际工作中是经常会碰到的。

三、学习现代无机合成化学的基本要求

从事无机合成化学的工作者，首先必须熟练而深入地掌握无机化合物的物理、化学特性，无机合成反应的原理、规律及特点，以及化学热力学、动力学等基本原理和规律的应用。因为由周期表中 109 种元素组成的几百万种化合物（据统计目前世界上已有 700 多万种化合物，其中天然有机物 200 多万种，天然无机物 5 万多种，其余近 500 万种为人工合成的），其性质不尽相同，合成方法也因原料、产物性质、对产品性能的要求不同而异，同种化合物又有多种制备方法。因此不可能逐个讨论每一化合物的合成方法，而应该在掌握无机元素化学及化学热力学、动力学等知识的基础上，归纳总结合成各类无机化合物的一般原理、反应规律，特别是对主要类型的无机化合物或无机材料如碱、酸、盐、氧化物、氢化物、精细陶瓷二元化合物（C、N、B、Si 化合物）、经典配位化合物等的一般合成规律，对其合成路线的基本模式有所了解，这样才有利于合成路线的设计，减少工作的盲目性。

其次，必须具有熟练的实验技能、技巧，掌握一般无机合成实验仪器的使用方法。随着近代高、新技术的发展，无机合成中越来越广泛应用特殊技术和方法来合成具有特殊结构、状态（薄膜、纤维、超微粒、非晶态……）以及具有特殊功能的无机材料。因此对于高温、低温、超高压合成，放电合成、激光合成、无水无氧合成技术等特殊合成技术及相

关反应的原理及规律也应有所了解。

学会查阅化学化工文献是每个合成化学工作者必不可少的基本技能。无论是合成新化合物还是合成已知化合物，都必须首先查阅文献，通过广泛查阅文献，可以对你要进行工作的历史、现状、发展有所了解，即使是查不到你要合成的某一化合物的具体方法，也可以从类似化合物的合成规律中得到启示。

无机合成化学的有关文献大约可以分为三类：

第一类是有关无机化合物的性质、结构、反应规律的书籍及手册。如果对你要合成的化合物及其组成元素的性质并不熟悉，首先就应该查阅有关元素化学的一些参考书。

第二类是有关合成某一化合物的具体方法的专著及手册。这类文献对于合成已知化合物特别有用，可以从中找到具体的合成方法和可靠步骤。例如美国化学会“无机合成”编委会编写的“*Inorganic Syntheses*”(McGraw-Hill Book Company)，这套丛书(有中译本)收集的内容都是各卷出版时有兴趣的研究课题，所提供的每一个合成方法、步骤都经过不同实验室核对。

第三类是报道近期研究成果的无机化学方面的期刊杂志，它提供了最新的科研信息和动态。

查阅化学化工文献，要学会利用各种文摘、索引，如化学文摘(Chemical Abstracts)，中国化学化工文摘，全国报刊索引(科技版)，以及近来发展的计算机检索工具，例如中国科技信息所重庆分所的中文科技期刊篇名数据库，收集了1989年以来的中文科技期刊论文题录，收录的期刊(含港台刊)共5100多种。目前已有100万条数据，每年新增20万条，可以帮助你快速找到所要的文献。

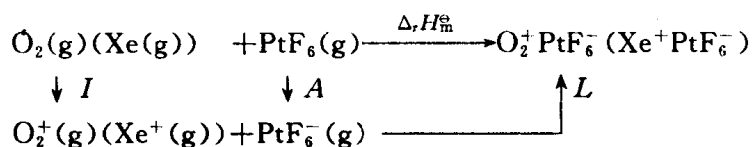
产品的分离、提纯是合成化学的重要组成部分，不仅要掌握传统常规的分离方法，还要学习近代发展的特殊分离技术。产品化学组成的分析和结构的鉴定，对无机合成具有指导作用，除去常规的化学分析外，还需要使用一些结构分析仪器和实验技术，例如x-衍射，差热、热重分析，及各类光谱如可见、紫外、红外、拉曼、顺磁、核磁等。

现代无机合成化学涉及的范围相当广泛，限于本书的篇幅，只能重点介绍无机合成的基本原理、反应规律；典型无机化合物合成路线及方法的基本模式；现代无机合成方面的新进展及一些实用性的知识。有关结构鉴定等本书未能讨论的问题，读者可以通过仪器分析、波谱学、固体化学等有关学科了解。

第一章 化学热力学在无机合成中的应用

在无机合成中, 人们需要合成某种从未制备过的化合物时, 首先必须知道设计的合成路线是否可行, 该合成路线理论上最大产率是多少? 如何选择最合适的反应条件? 及所合成的化合物是否稳定? 不仅如此, 合成化学家还想知道那些已经发现了许多年的化合物, 能否再找到更新更好的合成方法, 以便改善产品性能或降低产品成本。利用化学热力学知识和估计, 能为合成新化合物, 寻找新的合成方法, 分离产品, 及合成过程中应该移去或补充的能量, 控制反应器温度等重要过程中提供理论依据, 能在很大程度上减少工作的盲目性。

稀有气体化合物的合成成功是化学发展过程中的重要里程碑, 也是应用化学热力学原理指导无机合成的一次重大胜利。1962 年, 英国青年化学家巴特利特 (N. Bartlett) 在研究铂和氟的反应时, 发现在玻璃或石英容器中, Pt 与 F_2 反应生成的化合物之一是深红色固体, 在 100°C 以下可以升华, 后又发现氧同 PtF_6 蒸气在室温下反应也可得此化合物, 经 X-衍射分析和其它实验确定该化合物是 $O_2^+PtF_6^-$, 巴特利特注意到 O_2 和 Xe 的第一电离能相当接近 $I_{O_2}=1164\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_{Xe}=1170\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, PtF_6 既然可以氧化 O_2 , 能否氧化 Xe 呢? 他利用 Bron-Haber 循环对两个反应比较:



因为 $I_{O_2}\approx I_{Xe}$, O_2^+ 的半径与 Xe^+ 半径相近, 两者所形成的化合物 $O_2^+PtF_6^-$ 与 $Xe^+PtF_6^-$ 的晶格能 (L) 也应相近, 从而反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 相近。于是巴特利特在室温下将等量的 Xe 和 PtF_6 蒸气进行混合, 立即得到桔黄色晶体, 该化合物为 $Xe^+PtF_6^-$ 。正是利用了热力学原理指导无机合成, 打破了“惰性禁区”。追随巴特利特的结果, 克拉森 (Claassen) 等合成化学家, 以 Ni 为容器, 将 Xe 与 F_2 的混合物加热至 400°C , 成功合成了无色晶体 XeF_4 。这两个结果给予 30 年代以来长期停滞不前的这个领域的研究带来了生机, 许多稀有气体化合物相继被合成出来, 人们不得不重新将惰性元素命名为稀有元素。从这个例子, 我们可以看到化学热力学原理对无机合成化学的指导意义, 同时还可以认识到, 并非所需的热力学数据都能查到, 经常是不能查到, 那么应该学会灵活运用有关原理和可以利用的间接数据进行估计和推算。

第一节 判断合成反应的方向

大家熟知, 大多数化学反应在等温、等压条件下, 或等温、等容条件下进行, 作为化

学反应方向性判据, 最主要是 ΔG 及 ΔF :

$$(\Delta G)_{T,P} \text{ 或 } (\Delta F)_{T,V} \begin{cases} < 0 & \text{反应自发进行} \\ = 0 & \text{平衡状态} \\ > 0 & \text{反应不能自发进行} \end{cases}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1-2)$$

由 (1-1) 式可知, 当 $\Delta H \ll 0$, 负值很大, 而且温度不高的情况下, ΔH 的符号可以粗略作为判断依据。即反应温度低时, ΔH 将作为影响反应方向的较重要因素。在较高温度下, 熵的问题变得很重要了, 这时 ΔG 随温度变化而明显变化, 如金属氧化物还原, 通常用 Ellingham 图 (见第五章) 来表达 $\Delta G-T$ 关系。

当反应体系还存在非体积功, 如电功, 则:

$$-(\Delta G)_{T,P} \geq W_{\text{电}} = nFE \quad (1-3)$$

且当电池可逆时, 反应的自由能减少能做最大电功。

$$-(\Delta G)_{T,P} = nFE \text{ 或 } (\Delta G)_{T,P} = -nFE \quad (1-4)$$

而当反应体系为溶液或称为多组分体系时, ΔG 还常表达为:

$$(\Delta G)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \leq 0 \quad (1-5)$$

化学位 μ_i 作为研究物质平衡状态的枢纽, 广泛应用于化学平衡、相平衡等问题中。

化学热力学非常有价值的成就, 是在原则上可以通过一系列数据 $\Delta_f G_m^\circ$, S_m° , $C_{p,m}^\circ$, $\Delta_f H_m^\circ$... 求得一个化学反应的平衡常数及判断反应方向性。对于任意反应:



$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \left[\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\circ(T) \right]_p - \left[\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\circ(T) \right]_R \quad (1-7)$$

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(T) - T\Delta_r S_m^\circ(T) \quad (1-8)$$

那么反应的自由能变化 $\Delta_r G_m$ 为:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln Q_a \quad (1-9)$$

Q_a 为活度商, 当 $\Delta_r G_m = 0$, 反应达平衡, 则可求得平衡常数 K° , 如式 (1-10) 所示。然后再通过式 (1-11) 求得另一温度下的平衡常数。

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (1-10)$$

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2} \quad (1-11)$$

在手册中, 一般化合物在 298K 时: $\Delta_f G_m^\circ(298K)$, $\Delta_f H_m^\circ(298K)$, $S_m^\circ(298K)$ 及 $C_{p,m}^\circ$ 均能查到。但是对于不常见化合物, 数据则难以在手册中获得, 我们还不得不根据物质的价键结构、原子数目、官能团、电离能、晶格能等来估计上述标准数据, 如用键焓估计 $\Delta_f H_m^\circ$ 。

但是, 很多反应并非在室温下进行, 尤其是高温反应, 在无机合成中十分常见。由于 $C_{p,m}^\circ = a' + b'T + c'T^2$, 即等压热容是温度的函数, 且有:

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298K) + \int_{298}^T \Delta C_{p,r}^\circ dT \quad (1-12)$$

$$\Delta_r S_m^\circ(T) = \Delta_r S_m^\circ(298K) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,r}^\circ}{T} dT \quad (1-13)$$

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298K) - T\Delta_r S_m^\circ(298K) + \int_{298}^T \Delta C_{p,r}^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,r}^\circ}{T} dT \quad (1-14)$$

于是对 $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 计算较为复杂, 如 $C_{p,m}$ 数据齐全, 则可用 (1-14) 式求算不同温度下 $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 。不少手册已将常见反应的 $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 用通式表达出来, 即将 (1-14) 式具体化为:

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta H_o + 2.303aT \log T + b \times 10^{-3} T^2 + c \times 10^5 T^{-1} + IT$$

ΔH_o , a , b , c , I 均为常数, 可供查阅 (见参考资料 13, 14)。

当数据不齐全或无必要精确计算时往往作近似计算, 可有两种情况:

(1) 如果反应的 $\Delta C_p \approx 0$, 则可视 $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$ 为常数, 则近似地简化为:

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298K) - T \Delta_r S_m^\circ(298K) \quad (1-15)$$

即: $\Delta_r G_m^\circ(T) = A + BT$, (A , B 为常数)

金属氧化物还原的 Ellingham 图 ($\Delta_r G_m^\circ(T) - T$ 图) 就是采用这种近似计算, 还有不少手册也列举了常用无机反应的 $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 中的 A 、 B 值, 并附有使用的温度范围, 误差范围等数据 (见本章参考资料 15)。

(2) 如果反应的热容差 ΔC_p 为常数, 则 $\Delta_r G_m^\circ(T)$ 可简化为:

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(T) - T \Delta_r S_m^\circ(T) + \Delta C_p T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \quad (1-16)$$

即 $\Delta_r G_m^\circ(T) = I + A'T + B'T \ln T$

其中 A' , B' , I 均为常数。

一般地大多数的化学反应 $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$ 符号相同, 即大多数吸热反应同时伴随熵增加, 而放热反应往往是熵减少的, 由 (1-15) 式明显地可以得出, 当 $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$ 均为正值时, 高温对反应有利。当 $\Delta_r H_m^\circ$, $\Delta_r S_m^\circ$ 均为负值时, 则低温对反应有利。以 $\Delta_r G_m^\circ = 0$ ($K^\circ = 1$) 作为转折温度, 可根据下式估计对反应有利的温度。

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{\Delta_r S_m^\circ}$$

例 1: 如果通过计算, 得到某反应 $\Delta_r G_m^\circ(298K) \gg 0$, 则一般地该反应不能正向进行, 如某化学家拟用 NO 与 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 合成 N_2H_4 (胍), 查得 $\Delta_r G_m^\circ(298K)$ 如下:

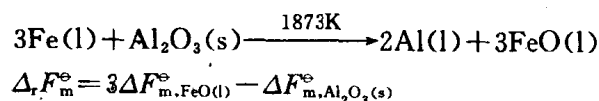
$$\begin{array}{ccccccc} 8\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{NO}(\text{g}) \longrightarrow 5\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) & & & & & & \\ \Delta_r G_m^\circ(298K) & -26.6 & 86.7 & 127.9 & -237.2 & & \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G_m^\circ(298K) = 5 \times 127.9 + 2 \times (-237.2) - 8 \times (-26.6) - 2 \times 86.7 = 204.5 & \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \ln K^\circ = \frac{-\Delta_r G_m^\circ(298)}{R \times T} = -\frac{204.5 \times 10^3}{8.314 \times 298} = -82.54 \\ K^\circ = 1.4 \times 10^{-36} \end{array}$$

$\because \Delta_r G_m^\circ > 0 \therefore$ 该方案不可行。

例 2: ΔF 作为反应的方向性判据, 其条件是反应在等温、等容条件下进行, 但一般地对于固态和液态金属, 在大气压下的情形, PV 这一项和其它热力学量 U 和 TS 相比往往很小, 可以忽略, 这样就可以用作为这种类型反应的判据, 因为:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(PV)$$

高温合成反应中, 反应容器如坩埚的选择是一项重要而困难的工作, 很多情况下, 可以直接根据热力学计算来推测某种坩埚材料与金属或需高温熔融的试料所可能发生的反应, 1600℃ 时用 Al_2O_3 刚玉坩埚熔化铁时最可能发生如下反应 (在惰性气氛中):



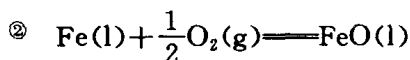
$$1873\text{K 时 } \textcircled{1} \Delta F_{\text{m}, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ = -1573 \times 10^3 + 257.6T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -1090 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\textcircled{1} \Delta F_{\text{m}, \text{FeO}(\text{l})}^\circ = -233.6 \times 10^3 + 47.53T \\ = -144.6 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

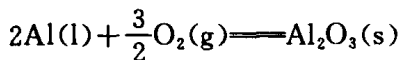
$$\therefore \Delta_r F_{\text{m}}^\circ = 656.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

因此刚玉坩埚可以熔化铁而不致与坩埚反应。假如在熔化条件下被熔化物可能与坩埚发生各种可能的反应，形成复合氧化物等，都可以预先通过计算预测，这样便可以减少选择坩埚材料的盲目性。如何选择高温反应器，前人已作了许多工作，常用高温反应器的选择可参阅第五章第一节。

上面反应也可以用 $\Delta_r G_{\text{m}}$ 来作判断，查得：



$$\Delta_r G_{\text{m}, \text{FeO}(\text{l})}^\circ = -256061 + 56.68T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



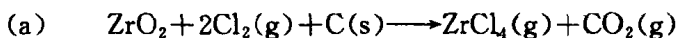
$$\Delta_r G_{\text{m}, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ = -1687.2 \times 10^3 + 326.81T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

那么上述反应：

$$\Delta_r G_{\text{m}}^\circ = 3\Delta_r G_{\text{m}, \text{FeO}(\text{l})}^\circ - \Delta_r G_{\text{m}, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ = 919017 - 156.77T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1873K 时： $\Delta_r G_{\text{m}}^\circ = 625.4 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故上述反应不可能发生。

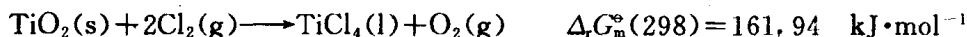
例3：对于体系同时存在若干反应时，提高反应温度往往有利于 $\Delta_r S_{\text{m}}^\circ$ 增大较多的反应，如 ZrO_2 的氯化反应，可能发生如下两个反应，反应 (b) 生成的 CO 量多， $\Delta_r S_{\text{m}}^\circ$ 增大较多，根据 (1-8) 式，可以预期温度升高有利于反应 (b)



但是从工业生产来看，(b) 反应生成的 CO 量多，这会给分离后处理步骤带来困难，工作量加大，而且焦炭耗量也增大，显然要选择最佳的反应温度确保反应能进行，以 (a) 反应为主，才能提高生产效率。

第二节 反应的耦合

当某化学反应 $\Delta_r G_{\text{m}}^\circ \gg 0$, $K^\circ \ll 1$ 不能自发进行，这种情况下，只要与一个 $\Delta_r G_{\text{m}}^\circ \ll 0$, $K^\circ \gg 1$ 的反应进行耦合，使不能自发进行的反应中某产物成为 $\Delta_r G_{\text{m}}^\circ \ll 0$ 反应中的反应物，这样就能把不能进行的反应带动起来。 TiCl_4 的制备，常将金红石或高钛渣（含 $\text{TiO}_2 > 92\%$ ）在炭存在下于 1000°C 左右氯化，得到产物，然后进行分馏提纯，除去杂质 FeCl_3 及 SiCl_4 。如果反应不加炭直接氯化：



① Thompson M de K. The Total and Free Energies of Formation of Oxides of Thirty-Two Metals, New York: The Electrochemical Society, 1942. Selected Values of Chemical Thermodynamical Properties, US Bureau of Standards, Series I, I, I.

② E. T 特克道根，高温工艺物理化学（中译本），冶金工业出版社（1988），P. 8