

第一章 合成化学的理论基础

第一节 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他多种物质。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，要做出特征鉴定及对过渡状态进行研究非常困难，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，并对反应动力学做简单的介绍。

第二节 化学反应进行的方向

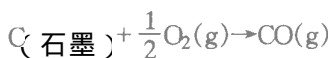
在化学热力学的计算中，常常涉及物质的标准状态问题，它有严格的规定。固体或液体纯液相，其标准状态是 $x_i = 1$ 即摩尔分数为 1；溶液中的物质 A 其标准态为 $m_A = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，常近似 c_A 或 $[A] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ；气相物质其标准状态为分压等于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，即 $p_i = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。物质处于标准状态的热力学函数值，可通过实验测定或理论计算得到，进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

1. 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

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 (1 mol) 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焓，或称为标准生成热，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焓是一种相对数值。

标准摩尔生成焓的符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 中， $\Delta H_m^\ominus$ 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焓。如查出 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{CO}, \text{g}) = -110.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这就告诉我们，反应



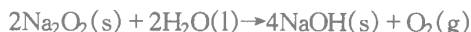
的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus = -110.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个反应就是 $\text{CO}(\text{g})$ 的生成反应 (r 是英语单词 reaction 的词头)。对于化学反应



其标准摩尔反应热可按下列式计算

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

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



解：由式 (1-1)

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

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 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$

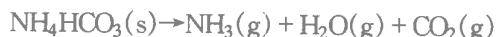
$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta_r H_m^\ominus &= [4 \times (-426.73) + 0] - [2 \times (-513.2) + 2 \times (-285.83)] \\ &= -108.9 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}). \end{aligned}$$

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。在许多其他情况下，这个判断是不正确的。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）：

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

实际上，这一过程很容易发生，又如反应



其中 $\Delta_r H_m^\ominus = 185.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，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，但不是惟一的影响因素。

2. 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 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

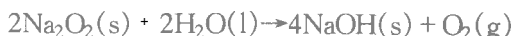
体系的混乱度与体系中的粒子活动范围和粒子数有关，粒子的活动范围越大，粒子的数目越多，体系的混乱度越大，表明其熵值越大。研究表明，化学反应总是向着混乱度增大的方向进行。换言之，化学反应趋向于熵值的增加，即趋向于 $\Delta_r S > 0$ 。化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可以由下式求得

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

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

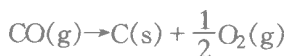
从对混乱度和熵的讨论可知，在化学反应过程中，如果从固态物质或液态物质生成气态物质，体系的混乱度增大；如果从少数的气态物质生成多数的气态物质，体系的混乱度也变大，这时体系的熵值增加，过程的 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 。反之，若是由气体生成固体或液体的反应，或气体物质的量减少的反应，过程的 $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 。这种对熵变情况的定性估计，在判断反应进行的方向时是很有用处的。

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，则应由综合考虑受 ΔH 和 ΔS 影响的其他热力学函数来进一步讨论。

3. 标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$

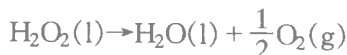
吉布斯自由能定义为 $G = H - TS$ ，其绝对值无法求出。因此要采取计算标准生成热所用的方法来解决自由能改变量的求法。

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，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能为零。

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

将查出的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 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。

【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; 当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 时, 只有 T 值大时才可能使 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 故反应在高温下才自发进行; 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 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 只有 T 值小时 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 故反应在低温下能自发进行。上述四种情况汇列在表 1-1 中。

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, 假定反应物和生成物的物理状态在升温过程中保持不变, 即在温度升高的范围内, 反应物或生成物都不熔化或沸腾。这种情况下, $\Delta H_m^\ominus$ 及 $\Delta S_m^\ominus$ 的变化很小。因而在较高温度 T , $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 可表示为

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

恒压下温度对反应自发性的影响

表 1-1

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	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
2	+	-	+	在任何温度反应都不能自发进行	$\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
3	+	+	在低温 + 在高温 -	反应只在高温下能自发进行	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
4	-	-	在低温 - 在高温 +	反应只在低温下能自发进行	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

注 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。

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,

$$T_d = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15K)} \quad (1-6)$$

【例 1-3】 讨论温度变化对下面反应方向的影响。



解: 从有关数据表中查出如下数据 (298K)

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus$	$-1128.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-604.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-394.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_f H_m^\ominus$	$-1206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-635.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$S_m^\ominus$	$92.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$39.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$213.64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298K) &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= (-604.0) + (-394.36) - (-1128.8) = 130.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于 $\Delta_r G_m^\ominus(298K) > 0$, 故反应在常温下不能自发进行。

用类似的方法可以求出反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。 $\Delta_r H_m^\ominus(298K) = 178.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus(298K) = 160.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

当温度 T 升高到一定数值时, $T\Delta_r S_m^\ominus$ 的影响超过 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的影响, 则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可以变为负值。

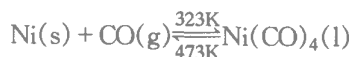
由式 (1-6)

$$T_d = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{178.29 \times 1000}{160.49} = 1110.9K$$

计算结果表明, 当 $T > 1110.9K$ 时, 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 故反应可以自发进行。 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在温度高于 $1110.9K$, 即高于 835°C 时能分解。

计算结果也说明, $\Delta_r G_m^\ominus$ 受温度变化影响相当显著, 在 $298K$ 时, CaCO_3 分解反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 130.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在 $1110.9K$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 降低为负值。

【例 1-4】 通常采用制高纯镍的方法是 将粗镍在 $323K$ 与 CO 反应, 生成的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 经提纯后在约 $473K$ 分解得到纯镍



已知反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = -420 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试由热力学数据分析讨论该方法提纯镍的合理性。

解: 对于 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的合成反应 即

$$\begin{aligned} \text{Ni}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) &\xrightarrow{323K} \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{l}) \\ \Delta_r G_m^\ominus(\text{合成}) &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -161 - 323 \times (-0.42) \\ &= -25.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

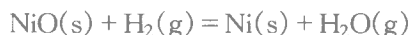
$\Delta_r G_m^\ominus(\text{合成}) < 0$, 反应在 $323K$ 可以自发地向生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的方向进行。

当温度升高到 473K 时，

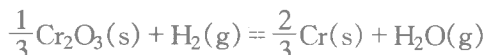
$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{合成}) = -161 - 473 \times (-0.42) = 37.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此时合成反应不能进行 其逆反应即 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的分解反应 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{分解}) = -37.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可以自发进行 因而通过控制不同的温度 可使反应方向逆转。在 373K 合成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 通过挥发、扩散，在 473K 温区分解 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 从而达到纯化镍的目的。这就是所谓的化学气相输运反应 见第八章第一节三)

【例 1-5】 利用热力学数据估计在 827°C (1100K) 与压力 10^5 Pa 下，用水蒸气氧化金属镍和铬的可能性。已知

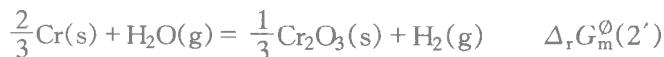
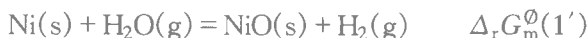


$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -49153 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = +278391 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解：金属的氧化是上述反应的逆过程，用方程式描述为



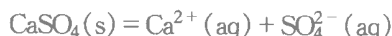
由已知条件得

$$\Delta_r G_m^\ominus(1') = -\Delta_r G_m^\ominus(1) = 49153 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2') = -\Delta_r G_m^\ominus(2) = -278391 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此我们可以判断，在 827 温度下，镍的氧化作用将不能发生，因为 $\Delta_r G_m^\ominus(1100\text{K})$ 是正值；而铬的氧化作用 $\Delta_r G_m^\ominus(1100\text{K})$ 是负值，这表明铬将被水蒸气氧化。

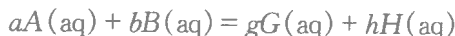
到此为止，我们涉及到的关于 ΔG 的计算，仅局限在各种物质均处于标准状态的情况，即仅计算了 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。不论 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ ，还是其他温度的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，都是没有离开标准状态的。如下列反应



$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3.4 \times 10^{-5}$, $\Delta_r G_m^\ominus = 25.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 表明标准态（指溶液中 Ca^{2+} SO_4^{2-} 均为 1M）时 CaSO_4 的溶解不能自发进行，其逆过程（ $\Delta_r G_m^\ominus = -25.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）即沉淀则能自发进行，这完全符合事实，且知道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} ）。

若化学反应中各物质不处于标准状态，则可利用化学反应等温式求算反应的自由能变化 $\Delta_r G_m$ 。

对于水溶液中的离子反应：

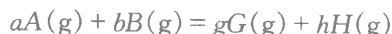


浓度商定义为

$$Q_c = \frac{(G)^g (H)^h}{(A)^a (B)^b} \quad (1-7)$$

式中 (A) 、 (B) 、 (G) 、 (H) 表示物质 A 、 B 、 G 、 H 在任意状态（如反应开始时）下的浓度。

对于气体的反应分压商



$$Q_p = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (1-8)$$

式中 P_A 、 P_B 、 P_G 、 P_H 分别表示气态物质 A、B、G、H 处于任意状态（例如反应开始时）下的分压。在计算中各分压必须应用 P/P^θ (P^θ 为标准压力)

通过化学热力学计算，我们可以证明化学反应在任意状态下的 $\Delta_r G_m$ 与 Q_c 或 Q_p 的关系为：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + 2.303RT \lg Q \quad (1-9)$$

式 (1-9) 称为化学反应等温式，式中 R 是气体摩尔常数。利用该式可以在已知某反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 的基础上，求出反应体系中各物质的浓度为任何值时反应的 $\Delta_r G_m$ 。

【例 1-6】已知空气中 CO_2 的含量为 0.030%（体积 %），即 CO_2 的分压为 30Pa。试估计在 298K 时， CaCO_3 固体在空气中的热分解反应能否自发进行。

解：对于反应



前面已求得 $\Delta_r G_m^\theta(298\text{K}) = 130.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

已知 CO_2 的分压 $P_{\text{CO}_2} = 30 \text{ Pa}$ ，根据式 (1-9)，可求得在此条件下反应的 $\Delta_r G_m$ 。由式 (1-8)， $Q_p = P_{\text{CO}_2}$ ，所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\theta + 2.303RT \lg P_{\text{CO}_2} \\ &= 130.44 + 2.303 \times \frac{8.314}{1000} \times 298 \lg \frac{30}{(1.01325 \times 10^5)} \end{aligned}$$

由于 $\Delta_r G_m > 0$ ，反应在此条件下不能进行。

第三节 化学反应进行的程度

一、化学平衡和平衡常数

大量实验证明对于任何一可逆反应

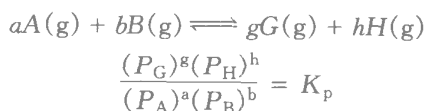


在一定温度下达到平衡时，生成物的浓度以反应方程式中计量数为指数的幂的乘积与反应物的浓度以反应方程式中计量数为指数的幂的乘积之比是一个常数

$$\frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} = K_c$$

K_c 就是该温度下反应的浓度平衡常数，简称平衡常数。

对于涉及气体的平衡系统，由于在一定温度时，气体的压力与浓度成正比，平衡常数既可用平衡时各物质浓度之间的关系来表示，也可用平衡时各气体的分压来表示。用气体分压表示的平衡常数叫做分压平衡常数，用 K_p 表示。对任何一个气体可逆反应



需要指出的是，在 K_p 的表达式中，压力必须用分压商 P/P^θ (P^θ 为标准压力) 表示，即表达式中分压通常需将以 Pa 为单位的数值除以 1.01325×10^5 。 K_c 表达式中浓度的单位用

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

二、平衡常数与化学反应的程度

化学反应达到平衡状态时，体系中各物质的浓度不再随时间而改变，这时反应物已最大限度地转变为生成物。平衡常数具体体现着各平衡浓度之间的关系，因此平衡常数与化学反应完成的程度之间必然有着内在的联系。通常平衡常数 K_c 越大，表示达到平衡时生成物浓度越大，或反应物浓度越小，也就是正反应可以进行得越彻底。我们利用平衡转化率这样一个量，来标志化学反应在某个具体条件下的完成程度。

$$\text{某反应物的转化率} = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{某反应物起始的量}} \times 100\%$$

【例 1-7】 1073 K 时 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_c = 1.0$ 。如果在该温度时 2.0mol CO (g) 与 3.0mol H_2O (g) 在密闭容器中反应，试计算达到平衡时氢气的物质的量和一氧化碳的转化率。

解：设达到平衡时氢气的量为 $x \text{ mol}$ ，则

	CO	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CO_2	+	H_2
起始时物质的量 (mol)	2.0		3.0		0		0
反应中物质的量的变化 (mol)	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
平衡时物质的量 (mol)	$2.0 - x$		$3.0 - x$		x		x

设容器的体积为 v (L)，则

$$\begin{aligned}
 K_c &= \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \\
 &= \frac{\left(\frac{x}{v}\right)\left(\frac{x}{v}\right)}{\left(\frac{2.0 - x}{v}\right)\left(\frac{3.0 - x}{v}\right)} \\
 &= \frac{x^2}{(2.0 - x)(3.0 - x)} \\
 &= 1.0 \\
 x &= 1.2
 \end{aligned}$$

平衡时氢气的物质的量为 1.2mol。

$$\text{CO 的转化率} = \frac{x \text{ mol}}{2.0 \text{ mol}} \times 100\% = \frac{1.2 \text{ mol}}{2.0 \text{ mol}} \times 100\% = 60\%$$

工业上 CO 的原料多为煤，为了节约能源，就要设法提高 CO 的转化率，这可通过适当增加水蒸气的含量来实现。

如果在上述平衡系统中继续保持恒温，再加入 3.0mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 通过计算表明达到新的平衡时 H_2 的量可增大到 1.5mol，CO 的转化率可提高到 75%。

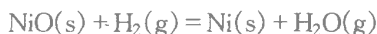
三、平衡常数和吉布斯函数变

对于一般反应来讲，当体系处于平衡状态时， $\Delta_r G_m = 0$ ，同时 $Q = K$ ，此时式 (1-9) 变成 $0 = \Delta_r G_m^\ominus + 2.303RT \lg K$ 即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT \lg K \quad (1-10)$$

式 (1-10) 是一个很重要的公式, 它给出了重要的热力学参数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数 K 之间的关系。这样, 利用化学热力学数据, 就可以求得在给定温度下与化学方程式相应的平衡常数 K_p 或 K_c 。在一定温度时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 值越负, K 值越大; $\Delta_r G_m^\ominus$ 值越正, K 值越小。

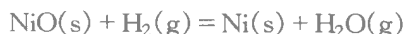
【例 1-8】 计算在 750℃ (1023K) 时, 反应的平衡常数。



已知:

$$\begin{aligned}\text{Ni(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) &= \text{NiO(s)} \\ \Delta_r G_m^\ominus(1) &= -244672 + 98.4 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) &= \text{H}_2\text{O(g)} \\ \Delta_r G_m^\ominus(2) &= -246555 + 54.8 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

解: 对于反应



由式(1-3) 知

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1) \\ &= -1883 - 43.6 T\end{aligned}$$

当温度为 1023K 时

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1023\text{K}) &= -1883 - 43.6 \times 1023 \\ &= -46486 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由式(1-10)

$$\begin{aligned}\lg K &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(1023\text{K})}{2.303RT} \\ &= \frac{-(-46486)}{2.303 \times 8.314 \times 1023} \\ &= 2.37 \\ K &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}}} = 234\end{aligned}$$

因此, 在还原氧化镍 (II) 时不仅可以利用未干燥的氢气, 而且甚至在 1 体积的氢气中有不少于 230 体积水蒸气情况下还原作用也能进行。

根据等温方程式 (1-9), 从化学平衡的观点出发, 我们可以导出判断反应进行方向的另一判据:

$Q_c < K_c$ 或 $Q_p < K_p$ 自发反应, 反应能向正方向进行;

$Q_c = K_c$ 或 $Q_p = K_p$ 平衡状态;

$Q_c > K_c$ 或 $Q_p > K_p$ 非自发反应, 反应能向逆方向进行。

此判据适用于非标准状态下的化学反应。

【例 1-9】 已知反应 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在某温度下平衡常数 $K_p = 1$, 在此温度下, 于 6dm³ 的容器中加入 2dm³、3.04×10⁴Pa 的 CO, 3dm³、2.02×10⁵Pa 的 CO₂, 6dm³、2.02×10⁵Pa 的 H₂O(g) 和 1dm³、2.02×10⁵Pa 的 H₂。问净反应向哪个方向进行。

解: 由 $P_1 V_1 = P_2 V_2$ 求得各气体在容器中的分压为:

$$P_{\text{CO}} = \frac{2 \times 3.04 \times 10^4}{6} = 1.01 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{3 \times 2.02 \times 10^5}{6} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6 \times 2.02 \times 10^5}{6} = 2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{1 \times 2.02 \times 10^5}{6} = 3.37 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$Q_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\left(\frac{1.01 \times 10^5}{1.01 \times 10^5}\right) \times \left(\frac{3.37 \times 10^4}{1.01 \times 10^5}\right)}{\left(\frac{1.01 \times 10^4}{1.01 \times 10^5}\right) \times \left(\frac{2.02 \times 10^5}{1.01 \times 10^5}\right)} = 1.49$$

$Q_p > K_p$ ，所以净反应向生成 CO 的方向进行。

四、焓变项及熵变项的相对重要性

我们先从同一化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 及 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值考查生成反应的焓变及熵变的不同作用。表 1-2 中的左侧化合物，由稳定单质生成它们时气态物质摩尔数无变化，熵变极小， $T\Delta_r S_m^\ominus$ 项仅几个 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值甚为接近。其中右侧化合物生成时气态物质的摩尔数有变化，熵变较大。虽然 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值相差稍多，但焓变项值仍较大地超过熵变项。

对于气体摩尔数有变化的反应， $T\Delta_r S_m^\ominus$ 对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的贡献随温度升高而变得极为重要。

化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 及 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

表 1-2

化合物	$\Delta_f H_m^\ominus$	$\Delta_f G_m^\ominus$	化合物	$\Delta_f H_m^\ominus$	$\Delta_f G_m^\ominus$
SO ₂ (g)	-297	-300	SO ₃ (g)	-396	-371
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	SiF ₄ (g)	-1615	-1573
FeS (s)	-95	-98	MgO (s)	-602	-569

一些反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，300K)

表 1-3

反 应	$\Delta_r H_m^\ominus$	$\Delta_r G_m^\ominus$
(1) SF ₆ (g) + 3H ₂ O(g) = SO ₃ (g) + 6HF(g)	-188	-318
(2) Xe(g) + 2F ₂ (g) = XeF ₄ (g)	-402	-280
(3) PCl ₃ (g) + AlBr ₃ (s) = PBr ₃ (g) + AlCl ₃ (s)	-13	-17
(4) CH ₄ (g) + 2O ₂ (g) = CO ₂ (g) + 2H ₂ O(g)	-803	-799
(5) CH ₃ OH(l) + NH ₃ (g) = CH ₃ NH ₂ (g) + H ₂ O(g)	17	-17

从表 1-3 可看出，反应 (1)、(2) 中，气态物质摩尔数有明显变化，熵变较大。反应 (3)、(4) 中，气态物质摩尔数无变化，熵变很小，具有 $\Delta_r G_m^\ominus \approx \Delta_r H_m^\ominus$ 的特征。反应 (5) 也有明显熵变，且由于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 很小， $T\Delta_r S_m^\ominus$ 项发生的影响使 $\Delta_r G_m^\ominus$ 具有与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 相反的符号。此外，盐类溶于水的热效应一般也很小，故而溶解过程中熵变项影响也会增大。

一些金属碳酸盐分解的标准熵变 (298.15K)

表 1-4

碳酸盐	$\Delta_r S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	碳酸盐	$\Delta_r S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
BaCO ₃	172	MgCO ₃	175
CdCO ₃	176	SrCO ₃	171
CaCO ₃	165	ZnCO ₃	175

表 1-4 数据表明, 某种金属碳酸盐分解的标准熵变



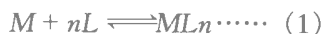
几乎同金属种类无关。因而, 若将一系列相同类型反应做比较, 可发现熵变项影响 $\Delta_r G_m^\ominus$ 很小, 这时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的变化规律可近似地用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 代替。

过渡金属离子络合反应的焓变值常较小, 尤其是碰到弱场配体, 因而稳定常数绝对值在很大程度上由熵变项决定。

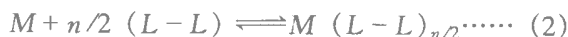
【例 1-10】 比较下列两组配合物的稳定常数 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} K_{\text{稳}} = 9.0 \times 10^7$, $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+} K_{\text{稳}} = 4.0 \times 10^{18}$; $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} K_{\text{稳}} = 10^{14}$, $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+} K_{\text{稳}} = 10^{19}$ 。

可以发现, 由双齿配体形成的配合物要比单齿配体稳定, 试用热力学观点解释这一原因。

解: 对于反应



$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{L}) = \Delta_r H_m^\ominus(\text{L}) - T\Delta_r S_m^\ominus(\text{L}) = -RT \ln K_{\text{L}}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{L}-\text{L}) = \Delta_r H_m^\ominus(\text{L}-\text{L}) - T\Delta_r S_m^\ominus(\text{L}-\text{L}) = -RT \ln K_{\text{L}-\text{L}}$$

(2) - (1) 得



$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{L}-\text{L}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{L}) = \Delta_r G_m^\ominus(3)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) - T\Delta_r S_m^\ominus(3) = -RT (\ln K_{\text{L}-\text{L}} - \ln K_{\text{L}})$$

所以反应 (3) 的自由能变化为

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -RT \ln \frac{K_{\text{L}-\text{L}}}{K_{\text{L}}}$$

由于 $K_{\text{L}-\text{L}} \gg K_{\text{L}}$, 所以 $\Delta_r G_m^\ominus(3) < 0$ 。

反应 (3) 能够自发进行, 也就是说反应总是向着生成螯合物的方向进行。因而螯合物要比具有相同配位原子的单齿配体生成的配合物更稳定。

对于大多数金属离子的络合反应, 由于螯合物中 $\text{M}-\text{L}$ 键能与非螯合物的 $\text{M}-\text{L}$ 键能很接近, $\Delta_r G_m^\ominus$ 变化很小, 这时反应的 ΔG 主要取决于 ΔS 。如:



反应 (4) 反应前后溶液中的分子数未变, 而反应 (5) 的分子数增加了。同反应 (4) 相比, 反应 (5) 熵变值有较大增加, 这是螯合络离子 $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ 比非螯合络离子 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 稳定得多的重要原因之一。

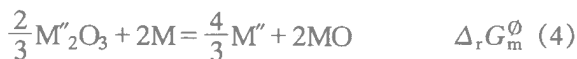
第四节 Ellingham 图及其应用

一、氧化物的 Ellingham 图

制备金属的常用方法为还原金属氧化物，还原剂通常用碳、一氧化碳或另一种金属。根据热力学原理，将有关反应的自由能变化对温度作图，由图可一目了然地看出哪些金属氧化物在什么温度下可被某种还原剂还原。这种图是由 Ellingham 在 1944 年首先提出的，后来又有许多人作了卤化物、硫化物的图。这些图在金属的制备中有重要作用。

1. 作图的反应原理

金属氧化物还原反应可表示如下：



反应能否发生，取决于其 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是否小于零。

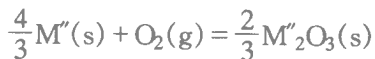
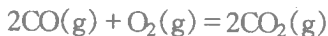
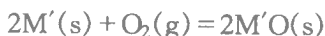
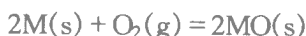
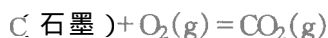
$$\Delta_r G_m^\ominus (1) = \Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}_2) - 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{MO})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (2) = 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{M}'\text{O}) - 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{MO})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (3) = 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}_2) - 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{MO}) - 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{CO})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (4) = 2\Delta_r G_m^\ominus (\text{MO}) - \frac{2}{3}\Delta_f G_m^\ominus (\text{M}''_2\text{O}_3)$$

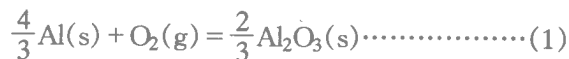
式中， M 、 M' 和 M'' 代表不同的金属。由此看到，若规定各反应中氧的量为 1mol O_2 ，则各还原反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 决定于下列各相关反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之差。



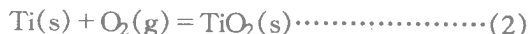
而且与 1mol O_2 生成氧化物时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 负值较大者（绝对值）能还原 $\Delta_r G_m^\ominus$ 负值较小者，这一点可从下面的例题得到说明。

【例 1-11】 假定反应中消耗 1mol O_2 生成相应的氧化物，讨论铝能否还原二氧化钛。

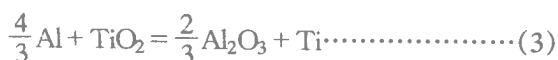
解：298K 时



$$\Delta_r G_m^\ominus (1) = \frac{2}{3}\Delta_f G_m^\ominus (\text{Al}_2\text{O}_3) = -1055\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus (2) = \Delta_f G_m^\ominus (\text{TiO}_2) = -889.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2) = -165.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\ominus(3) < 0$ ，所以铝能将二氧化钛还原成金属钛。

$\Delta_r G_m^\ominus$ 随温度而变，若用各种物质消耗 1 mol O_2 生成相应氧化物的过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 对温度作图，则可由图直接比较不同氧化物的稳定性，亦能指出哪一种物质在什么温度下能还原哪一种氧化物。

2. $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 关系式的推导

为了绘图，必须求得反应



的 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 关系式。根据吉布斯—赫姆霍兹方程

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (1-11)$$

先用基尔霍夫公式求得 ΔH 随 T 变化的关系式

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT \quad (1-12)$$

然后将求得的 $\Delta H - T$ 关系式代入式 (1-11) 并积分可以求得 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 关系式。计算结果表明， $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 T 的关系可表示为

$$\Delta_r G_m^\ominus = A + BT \quad (1-13)$$

式中 A 和 B 是常数，随物质不同而异，它是一种经验公式，表 1-5 给出了某些氧化物的 A 、 B 值。

某些氧化物的 $\Delta_r G_m^\ominus = A + BT$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

表 1-5

反 应	A	B	温度范围(K)
$\frac{4}{3} \text{Al}(s) + \text{O}_2(g) = \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	-1115454	209.2	298~932
$\frac{4}{3} \text{Al}(l) + \text{O}_2(g) = \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	-1120475	214.2	932~2345
$2\text{Fe}(s) + \text{O}_2(g) = 2\text{FeO}(s)$	-519234	125.1	298~1642
$2\text{Fe}(s) + \text{O}_2(g) = 2\text{FeO}(l)$	-441412	77.8	1642~1809
$2\text{Fe}(l) + \text{O}_2(g) = 2\text{FeO}(l)$	-459403	87.4	1809~2000
$2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g) = 2\text{HgO}(s)$	-184096	225.9	298~630
$2\text{Hg}(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{HgO}(s)$	-281583	380.3	630~740

从表 1-5 可看出，对于一种氧化物常具有一个以上的 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 式 这是因为达到一定温度时 单质或氧化物会发生相变。例如 1642K 是 FeO 的熔点，1890K 是铁的熔点 各氧化物的图线可能涉及的相变有熔化、沸腾、升华和晶型转变等 在相变温度处 特别是沸点处 线条发生明显的转折。这是由于反应物或产物发生相变后，其 C_p 改变 关系式中 B 值不同。

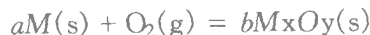
3. 对 Ellingham 图的分析

比较下列二式

$$\Delta_r G_m^\ominus = A + BT$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

可以看出, A 相当于各温度的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的平均值, B 相当于 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的平均值的负值。对于下列类型的反应



$$\Delta_r S_m^\ominus = bS_m^\ominus(M_xO_y, s) - aS_m^\ominus(M, s) - S_m^\ominus(O_2, g)$$

氧是气体, 其熵比凝聚相 M 或 M_xO_y 的熵大得多 而且 $bS_m^\ominus(M_xO_y, s)$ 与 $aS_m^\ominus(M, s)$ 互相抵消。故 $\Delta_r S_m^\ominus$ 都是负值, 从而直线的斜率是正的, 即向上倾斜。

碳是常用的还原剂, 碳和氧的反应有:

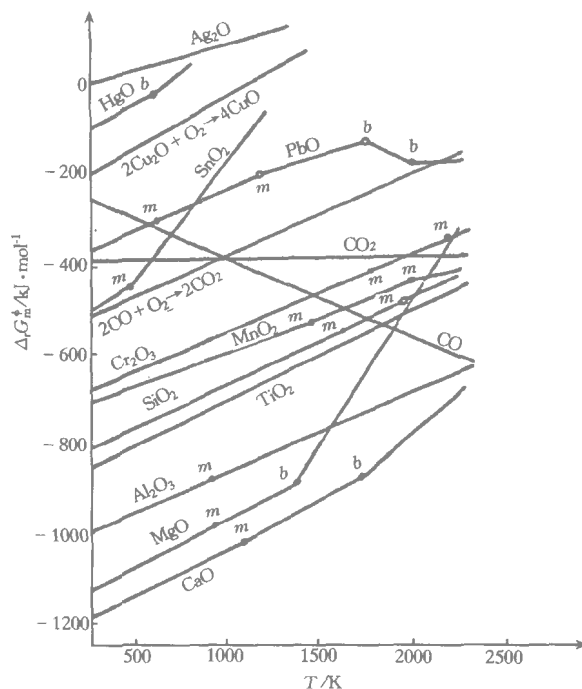


图 1-1 Ellingham 图 表示消耗 1mol O_2 生成氧化物

过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 随温度的变化图

(无反应式者皆表示由相应单质和 1mol O_2 反应生成该氧化物) 论上所有氧化物在足够的温度能分解成
m—表示熔点; b—表示沸点; —表示单质; o—表示氧化物
氧和金属。但只有 Ag, Hg, Au 的氧化物容易达到其分解温度, 可以考虑用热分解法由金属氧化物制得金属。其他金属氧化物的分解温度过高, 实际上难以达到。

(2) 若将图中各反应归结为: 还原型 + 氧 = 氧化型, 则可以看出, 任一还原型能还原在图中位于其上方的其他氧化型, 反应的自由能变化恰是该温度下两线的纵坐标之差。

例如, 铝位于 $Cr-Cr_2O_3$ 线的下方, 由图 1-1 可知 500K 时

前一个反应生成 CO_2 的体积与消耗 O_2 的体积相同, 所以 $\Delta_r S_m^\ominus$ 非常小, 即 $\Delta_r G_m^\ominus$ 随 T 的变化很小, $C-CO_2$ 线几乎是平行于温度轴。后一个反应每消耗 1 体积 O_2 生成 2 体积 CO 。因此 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为正值, 即 $C-CO$ 线的斜率为负值, 直线向下倾斜。 $\Delta_r G_m^\ominus$ 随 T 增加而负值更大。 $C-CO_2$ 线与 $C-CO$ 线相交于 $\sim 983K$ ($\sim 710^\circ C$)。

一氧化碳亦是一种还原剂, 它与氧化合生成 CO_2 , 其 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 关系式亦可用类似方法求得, 因 $\Delta_r S_m^\ominus$ 是负值, $CO-CO_2$ 线是向上倾斜的。

由图 1-1 可得以下结论:

(1) 金属氧化物生成反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为负值时, 表示该温度下金属氧化物稳定存在, 因为 $M-MO$ 线的斜率皆为正值, 当温度升高时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 会由负值变正值, 即氧化物逐渐变成不稳定。在理



故铝能将三氧化二铬还原成铬。还应注意某些金属的图线发生曲折, 当温度改变时, 这种关系可能倒转。

(3) C - CO₂ 线与 C - CO 线相交于 ~ 983K, 如图 1-2。

从能量角度看, 碳作为还原剂, 在温度 < 983K 时生成 CO₂ 有利, > 983K 则生成 CO 有利。

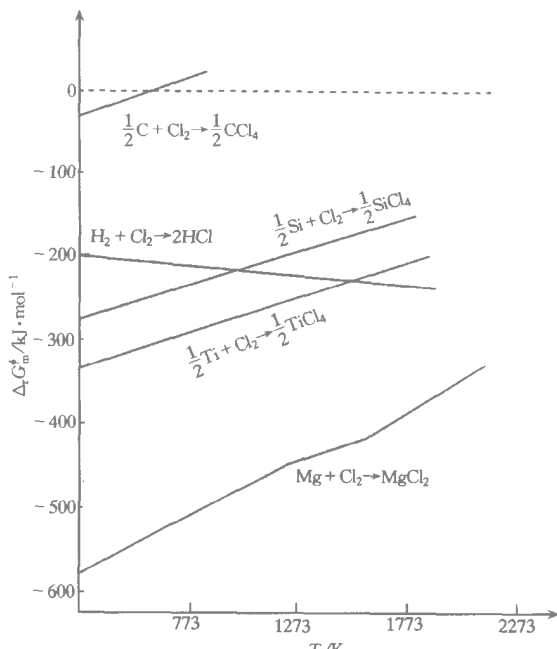


图 1-3 Ellingham 图

(表示消耗 1mol Cl₂ 生成氯化物过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 随温度的变化)

而采用镁还原法。

还可以看到高温下用氢可以还原 SiCl₄ 制硅, 这是常用的制纯硅的方法。

C - CCl₄ 线的位置高高在上, 说明碳不宜用作氯化物的还原剂。

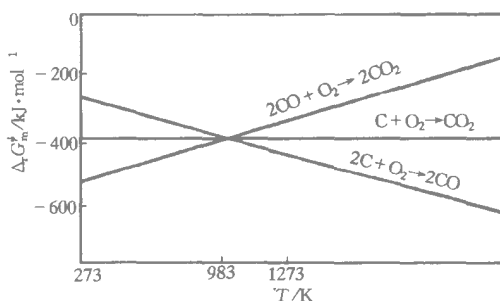


图 1-2 碳的 Ellingham 图

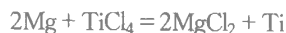
由于 C - CO 线向下斜, 使得许多金属氧化物在高温下能被碳还原。但对于一些像 TiO₂、Al₂O₃ 和 MgO 很稳定的金属氧化物要达到如此高的温度是不实际的。另外由于许多金属氧化物跟碳作用生成碳化物, 也限制了在冶金中用碳作为还原剂。

(4) CO 在冶金上也是常用的还原剂。按照热力学的观点, < 1000K 它是较碳好的还原剂。但因为 CO - CO₂ 线的斜率是正值, 其应用范围较窄。

(5) 硅也能还原一些金属氧化物。

二、氯化物的 Ellingham 图

用和氧化物相同的处理方法能得到氯化物的 Ellingham 图。由图 1-3 可以看到 MgCl₂ 比 TiCl₄ 稳定, 可以用 Mg 还原 TiCl₄ 制取钛

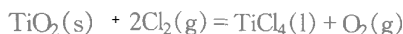


因钛在高温下易与碳生成碳化物, 所以工业上不采用碳还原二氧化钛的方法制钛,

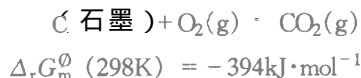
第五节 通过耦合反应制备化合物

一、反应的耦合 (Coupling)

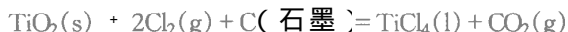
两个或两个以上的体系通过各种相互作用而彼此影响以至联合起来的现象叫做耦合。在化学中常把一个不能自发进行的反应和另一个易自发进行的反应耦合, 从而构成一个可以自发进行的反应, 这种情况称为反应的耦合。如欲用下列反应从二氧化钛制备四氯化钛



该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 152\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于其 $\Delta_r G_m^\ominus \gg 0$ ，反应不能自发进行。若在上述反应体系中添加一个 $\Delta_r G_m^\ominus$ 远远小于零的反应，并且该反应能消耗掉前一个反应的某种产物（当然不能是所需的 TiCl_4 ），则反应就可以自发进行。例如在上述反应中加入碳，碳可与副产物 O_2 发生如下反应



将两个反应式相加得

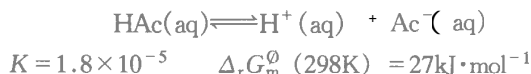


总反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{总}) = -242\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，可以判断这种情况下反应可以自发向右进行。实际上，总反应是制取金属钛过程中的一个重要反应。

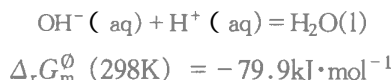
二、若干耦合反应实例

1. 弱酸与强碱的中和反应

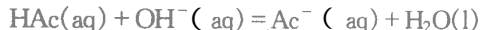
醋酸是一个弱酸，在水溶液中只发生微弱电离



若欲使醋酸全部转变成醋酸电离根离子，则可加入强碱，使其电离反应与中和反应耦合



两个反应相加得到总反应



$\Delta_r G_m^\ominus(\text{总}) = -53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，即弱酸和强碱的中和反应可以自发进行。

2. 难溶沉淀的溶解

CuS 是难溶盐，溶于盐酸时下列反应迅速达到平衡，但观察不到其溶解



$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 91.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若改用硝酸，使其与 H_2S 发生氧化-还原反应



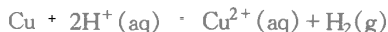
反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = -457.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，上述两反应相加



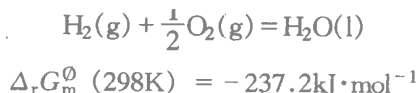
总反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 3 \times 91.2 + (-457.9) = -184.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，可以自发进行，即 CuS 可溶于硝酸。

3. 促进氧化-还原反应

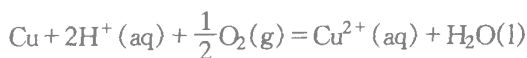
铜不溶于稀硫酸，但在氧气充足的条件下，则可使铜溶解。



反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 65.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，该反应不能自发进行。如引入氧，则有



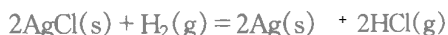
两反应相加得



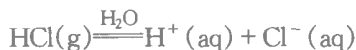
$\Delta_r G_m^\ominus$ (总) = $-171.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即在充足氧的存在下, 铜可溶于稀硫酸。

4. 溶剂对反应的影响

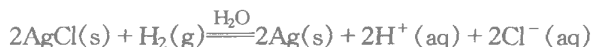
在 298K 和 1 个大气压下用氢气还原干燥固体 AgCl



其 $\Delta_r G_m^\ominus$ (298K) = $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应不能够自发进行。若使反应在水中进行, 则



$\Delta_r G_m^\ominus$ (298K) = $-36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 使上述两反应相加耦合, 就是使第一个反应的产物状态发生改变。



$\Delta_r G_m^\ominus$ (总) = $-36 \times 2 + 29 = -43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。AgCl 在水溶液中能被还原成银。

5. 降低分解反应的温度

(1) 碳酸钡的热分解

虽然热分解 BaCO_3 也可得到 BaO, 但需达极高的温度。



反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ (298K) = $218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ (298K) = $172 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m^\ominus$ (298K) = $269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从式 (1-6) 我们可以求得上述反应的分解温度 $T_d = 1564 \text{ K}$, 实际的分解温度还要更高些, 大约 1640K。由于上述反应是熵增加的过程, 故温度升高可以使 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值减小, 当温度大于 1564K 时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 可变成负值。若在反应体系中加入碳, 则碳与反应产物之一的 CO_2 发生如下反应



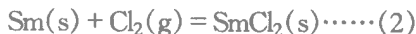
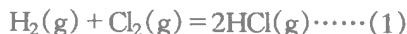
其 $\Delta_r G_m^\ominus$ (298K) = $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ (298K) = $182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 将上述两个反应耦合得总反应



$\Delta_r G_m^\ominus$ (总) = $338 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ (总) = $354 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H_m^\ominus$ (总) = $442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。虽然此时 $\Delta_r G_m^\ominus$ (总) 变得更大, 但 $\Delta_r S_m^\ominus$ (总) 也同时增大。而且前者只增大约 $\frac{1}{2}$ 倍, 熵变化却增大了一倍。同样我们可以算得加入碳后 BaCO_3 的分解温度 $T_d = 1249 \text{ K}$, 因而通过反应的耦合, 使熵因素变得更有利于分解反应的发生。实际上可以用碳酸钡与烟黑或碎碳混合然后加热来制备氧化钡。

(2) 三氯化钐的热分解

三氯化钐的制备方法有: 三氯化钐热分解; 氢还原三氯化钐; 金属钐还原三氯化钐等。三氯化钐的分解温度很高, 而且高温反应会造成容器污染。后两种制法就是利用下列反应



分别与

