



水溶液体系 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 及 S_m^\ominus 的研究*

程浩亮 孙少学 吴欣 余高奇** 唐艳 石从云 陈阳

(武汉科技大学化学工程与技术学院 湖北武汉 430081)

摘要 依据单质与化合物热力学标准的基本概念,提出水溶液体系的热力学“0”标准,给出 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 S_m^\ominus 定义,并通过水合离子的 S_m^\ominus 计算实例和误差分析,论证了单质、化合物与水合离子热力学数据可以通用。

关键词 “0”标准 水合离子 质子 电子 热力学函数

单质、化合物与水合离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能及标准摩尔熵数据长期共存^[1-2]。从表面上看,两套热力学数据差异较大,缺乏“相互借用”的基础^[3-4];另一方面,单质、化合物时常参与水溶液反应,客观上要求热力学计算时两套数据能够“相互借用”。因此,探寻两套热力学数据的关联,进一步明确水溶液体系中物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能及标准摩尔熵的定义具有一定意义。

1 水溶液体系中物质的热力学“0”标准

水溶液体系中物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能及标准摩尔熵的绝对值均无法获得,只能取相对值,相应的热力学“0”标准参见表1^[5-8]。

表1 水溶液体系的热力学“0”标准

| $\Delta_f H_m^\ominus$ | $\Delta_f G_m^\ominus$ | S_m^\ominus |
|------------------------|------------------------|----------------|
| (1) 稳定单质 | (1) 稳定单质 | (1) 0K 下单质完美晶体 |
| (2) 质子和电子 | (2) 质子和电子 | (2) 质子 |

表1中质子即水合氢离子。质子、电子是水溶液或半反应中出现的基本粒子,因此选取它们作为水溶液体系的热力学“0”标准;另根据热力学第三定律,0K时纯物质完美晶体的标准摩尔熵为 $0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由表1可知:水溶液体系的热力学“0”标准既涵盖单质、化合物的热力学“0”标准,又包括水合离子的热力学“0”标准^[9-10],这表明水溶液体系中单质、化合物的热力学数据与水合离子的热力学数据可相互借用。

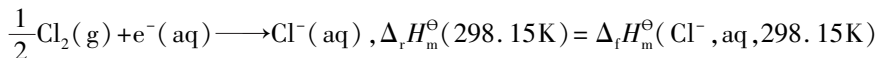
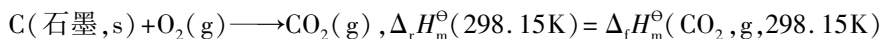
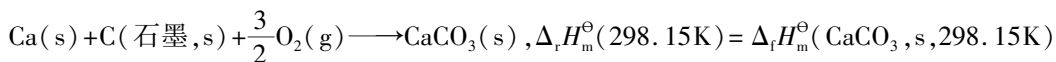
2 标准摩尔生成焓

标准态下,由最稳定的纯态单质(通过电子的得失)生成1mol的某物质时,反应或半反应的焓变称为该物质的标准摩尔生成焓,记为 $\Delta_f H_m^\ominus$,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;其中温度通常选取298.15K。规定最稳定的纯态单质、质子和电子的标准摩尔生成焓为 $0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

据此规定,可得到下列反应生成物的标准摩尔生成焓与该反应的标准摩尔焓变的关系式:

* 湖北省教育厅教改项目(No. 2008191);武汉科技大学校教改项目(No. 2007050X)

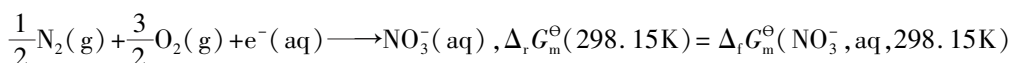
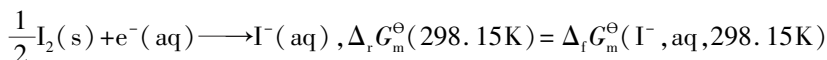
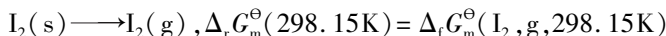
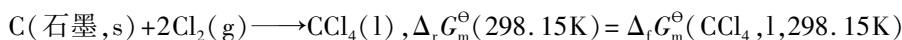
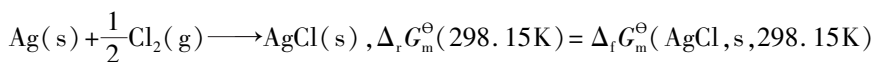
** 通讯联系人, E-mail: yugao_qi666@163.com



3 标准摩尔生成吉布斯自由能

标准状态下,由最稳定的纯态单质(通过电子的得失)生成 1mol 某物质时,反应或半反应的吉布斯自由能变称为该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能,记为 $\Delta_f G_m^\ominus$,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;其中温度通常选取 298.15K。规定最稳定的纯态单质、质子和电子的标准摩尔生成吉布斯自由能为 $0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

据此规定,可得到下列反应生成物的标准摩尔生成吉布斯自由能与该反应的标准摩尔吉布斯自由能变的关系式:



4 标准摩尔熵

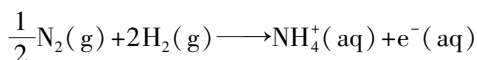
标准摩尔熵是 1mol 的某纯物质在标准态下的熵值,记为 S_m^\ominus ,单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,温度通常选取 298.15K。热力学第三定律认为 0K 时,纯物质完美晶体的标准摩尔熵为 $0\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;另规定水溶液中 $S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 0\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,由此可求其他水合离子的标准摩尔熵^[11-12],对应的标准偏差公式如下^[13]:

$$S_N = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 S_{X_1}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 S_{X_2}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3}\right)^2 S_{X_3}^2}$$

4.1 水合离子的标准摩尔熵计算

水溶液中 $\text{e}^-(\text{aq})$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 、 $\text{Li}^+(\text{aq})$ 、 $\text{OH}^-(\text{aq})$ 、 $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 、 $\text{FeCNS}^{2+}(\text{aq})$ 和 $\text{HCrO}_4^-(\text{aq})$ 的标准摩尔熵计算如下。

1) $\text{NH}_4^+(\text{aq})$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_4^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -133.26 \pm 0.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_4^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -79.37\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将上述数据代入公式:

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

得:

$$\Delta_f S_m^\ominus(298.15\text{K}) = -180.75 \pm 0.84\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

查文献^[1,14]得:

$$S_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 191.609 \pm 0.004 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 130.680 \pm 0.003 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{e}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 65.32 \pm 0.13 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1[14]}$$

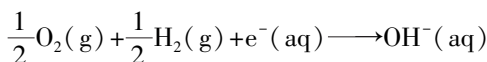
将已知数据代入公式:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = S_m^\ominus(\text{NH}_4^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) + S_m^\ominus(\text{e}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) - 2S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K})$$

得:

$$S_m^\ominus(\text{NH}_4^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 111.09 \pm 0.85 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) $\text{OH}^-(\text{aq})$



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -230.015 \pm 0.040 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -157.28 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将上述数据代入公式:

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

得:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = -243.954 \pm 0.134 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

查文献^[1,14]得:

$$S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 205.152 \pm 0.005 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 130.680 \pm 0.003 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{e}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 65.32 \pm 0.13 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

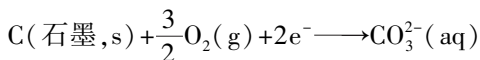
将已知数据代入公式:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = S_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) - S_m^\ominus(\text{e}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K})$$

得:

$$S_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -10.72 \pm 0.19 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3) $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -675.23 \pm 0.25 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -527.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将上述数据代入公式:

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

得:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = -494.15 \pm 0.84 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

查文献^[1,14]得:

$$S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 205.152 \pm 0.005 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{石墨}, s, 298.15\text{K}) = 5.74 \pm 0.10 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(e^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 65.32 \pm 0.13 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

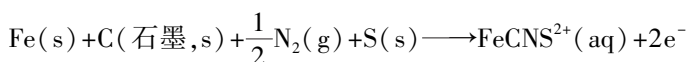
将已知数据代入公式:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = S_m^\ominus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}, 298.15\text{K}) - 2S_m^\ominus(e^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) - S_m^\ominus(\text{石墨}, s, 298.15\text{K}) - \frac{3}{2}S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K})$$

得:

$$S_m^\ominus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -50.04 \pm 0.89 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

4) $\text{FeCNS}^{2+}(\text{aq})$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{FeCNS}^{2+}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 23.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{FeCNS}^{2+}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 71.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将上述数据代入公式:

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

得:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = -159.99 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

查文献^[1,14]得:

$$S_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 191.609 \pm 0.004 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{石墨}, s, 298.15\text{K}) = 5.74 \pm 0.10 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(e^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 65.32 \pm 0.13 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{S}, s, 298.15\text{K}) = 32.054 \pm 0.005 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{Fe}, s, 298.15\text{K}) = 27.32 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

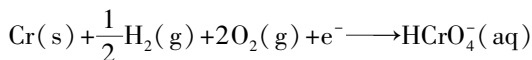
将已知数据代入公式:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = S_m^\ominus(\text{FeCNS}^{2+}, \text{aq}, 298.15\text{K}) + 2S_m^\ominus(e^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) - S_m^\ominus(\text{石墨}, s, 298.15\text{K}) - \frac{1}{2}S_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) - S_m^\ominus(\text{S}, s, 298.15\text{K}) - S_m^\ominus(\text{Fe}, s, 298.15\text{K})$$

得:

$$S_m^\ominus(\text{FeCNS}^{2+}, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -129.72 \pm 0.28 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5) $\text{HCrO}_4^-(\text{aq})$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCrO}_4^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -878.22 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{HCrO}_4^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = -764.84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将上述数据代入公式:

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

得:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = -380.28 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

查文献^[1,14]得:

$$S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 130.680 \pm 0.003 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(e^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 65.32 \pm 0.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = 205.152 \pm 0.005 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{Cr}, \text{s}, 298.15\text{K}) = 23.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

将已知数据代入公式:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = S_m^\ominus(\text{HCrO}_4^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) - S_m^\ominus(e^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) - S_m^\ominus(\text{Cr}, \text{s}, 298.15\text{K}) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) - 2 S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K})$$

得:

$$S_m^\ominus(\text{HCrO}_4^-, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 184.48 \pm 0.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

4.2 数据对比

4.1 得到的计算结果与文献值的比较见表2。

表2 数据对比

| 水合离子 | $S_m^\ominus/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | |
|--------------------------------|--|-------------|
| | 计算值 | 文献值 |
| $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ | 111.09±0.85 | 111.17±0.40 |
| $\text{OH}^-(\text{aq})$ | -10.72±0.19 | -10.90±0.20 |
| $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ | -50.04±0.89 | -50.0±1.0 |
| $\text{FeCNS}^{2+}(\text{aq})$ | -129.72±0.28 | -130 |
| $\text{HCrO}_4^-(\text{aq})$ | 184.48±0.13 | 184.1 |

表2 结果表明,在误差允许范围内,单质/化合物与水合离子的热力学数据可通用。

5 结论

单质/化合物的热力学数据与水合离子的热力学数据可通用。

参 考 文 献

- [1] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. 14th ed. New York: McGraw-Hill, 1992
- [2] William M H. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 93th ed. Florid: CRC Press, 2012
- [3] Marky L A, Breslauer K J. *Biopolymers*, 1987, 26(9): 1601
- [4] Zwolinski B J, Danti A. *Ann Rev Phys Chem*, 1961, 12: 325
- [5] Branko R, Reinhardt E P, Melita L M, et al. *J Phys Chem A*, 2004, 108(45): 9979
- [6] 李建宇. 大学化学, 2001, 3(16): 55
- [7] Robaszekiewicz S, Micnas R, Chao K A. *Phys Rev B*, 1981, 23: 1447
- [8] Galam S, Hansen J P. *Phys Rev A*, 1976, 14: 816
- [9] Némethy G, Scheraga H A. *J Chem Phys*, 1962, 36(12): 3401
- [10] Redlich O, Kister A T. *Ind Eng Chem*, 1948, 40(2): 345
- [11] Tod A P. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 169
- [12] 王路得, 黄在银, 范高超, 等. 中国科学: 化学, 2012, 42(1): 47
- [13] 费业泰. 误差理论与数据处理. 第6版. 北京: 机械工业出版社, 2010
- [14] 余高奇, 陈阳, 李凤莲. 大学化学, 2013, 28(3): 61