

## 水合离子的标准摩尔生成焓和生成自由能、标准熵

在科学研究和实际生产中，许多化学反应在水溶液中以离子方式进行。因此，开展相关热化学计算时会涉及这些水合离子的热力学函数，如水合离子的标准摩尔生成焓、标准熵和标准摩尔生成吉布斯自由能等。通过这些数据可方便地计算化学反应的热效应，进而判断化学反应的方向和限度等。

在溶液中，阴阳离子按照一定比例存在，溶液呈电中性。水合离子的热力学状态函数不能直接通过实验测试获得，因此，需假定某种离子的热力学状态函数为一定值，通过计算得到其他离子在溶液中的相对热力学状态函数值，再利用这些相对值开展热化学计算。

### 1. 水合离子的标准摩尔生成焓

为了获得水合离子的热力学状态函数的数据，人们选定  $\text{H}^+(\text{aq})$  为参考目标。规定在指定温度、热力学标准态下，水合氢离子的标准摩尔生成焓为零，即： $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。其他水合离子的标准摩尔生成焓定义为：在 100 kPa、温度  $T$  下，由参考单质生成 1 mol 溶于足够大量水中的离子(B)时的反应焓变即为水合离子(B)的标准摩尔生成焓，以符号  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{aq})$  表示，单位为  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。水合离子的标准摩尔生成焓数据可通过查化学手册等获得，表 4.1 给出了一些常见水合离子在 298.15 K 下的标准摩尔生成焓数据。

表 4.1 一些水合离子的标准摩尔生成焓(298.15 K)

离子	$\Delta_f H_m^\ominus(\text{aq}, 298.15 \text{ K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	离子	$\Delta_f H_m^\ominus(\text{aq}, 298.15 \text{ K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	离子	$\Delta_f H_m^\ominus(\text{aq}, 298.15 \text{ K})$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{Li}^+$	-273.2	$\text{Na}^+$	-233.8	$\text{K}^+$	-252.4
$\text{Rb}^+$	-236.6	$\text{Cs}^+$	-239.8	$\text{Ag}^+$	105.6
$\text{Al}^{3+}$	-531.4	$\text{Ba}^{2+}$	-537.6	$\text{Be}^{2+}$	-382.8
$\text{Cd}^{2+}$	-75.9	$\text{Cu}^+$	71.7	$\text{Cu}^{2+}$	64.8
$\text{Eu}^{2+}$	-527.2	$\text{Co}^{2+}$	-58.2	$\text{Co}^{3+}$	92.0
$\text{Fe}^{2+}$	-89.1	$\text{In}^{3+}$	-104.6	$\text{Fe}^{3+}$	-48.5
$\text{La}^{3+}$	-707.1	$\text{Pb}^{2+}$	-1.7	$\text{Mg}^{2+}$	-466.9
$\text{Mn}^{2+}$	-220.7	$\text{Hg}^{2+}$	171.1	$\text{Ni}^{2+}$	-54.0
$\text{Pd}^{2+}$	149.0	$\text{Pr}^{3+}$	-704.6	$\text{Ra}^{2+}$	-527.6
$\text{Sr}^{2+}$	-545.6	$\text{Tl}^+$	5.4	$\text{Tl}^{3+}$	196.7
$\text{Zn}^{2+}$	-153.9	$\text{Sn}^{2+}$	-8.8	$\text{Yb}^{3+}$	-674.5
$\text{F}^-$	-332.6	$\text{Cl}^-$	-167.2	$\text{Br}^-$	-121.5
$\text{I}^-$	-57.2	$\text{BF}_4^-$	-1574.9	$\text{BrO}_3^-$	-67.1
$\text{CO}_3^{2-}$	-677.1	$\text{HCO}_3^-$	-692.0	$\text{CNO}^-$	-146.0
$\text{CrO}_4^{2-}$	-881.2	$\text{OH}^-$	-230.0	$\text{IO}_3^-$	-221.3
$\text{NO}_3^-$	-207.4	$\text{NO}_2^-$	-104.6	$\text{SO}_4^{2-}$	-909.3

\*数据来源:

[1] Weast R. C. CRC handbook of chemistry and physics, 70 thedn. CRC press Inc, Boca Raton, FL, 1989.

[2] 唐宗薰, 无机化学热力学. 西安: 西北大学出版社, 1990.

以氢离子的  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  为标准，可通过溶解反应的反应热来计算其他离子的标准摩尔生成焓。

【例 4.1】1 mol  $\text{HCl}(\text{g})$  在 298 K 下溶于水形成  $\text{H}^+(\text{aq})$  和  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ，溶解时放热 74.70 kJ。试计算  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})=?$

已知： $\text{HCl}(\text{g}) + \infty\text{aq} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ， $\Delta_r H_m^\ominus = -74.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) = -92.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

解：由赫斯定律可知，

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g})$$

将已知数据代入上式得：

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -74.70 - 0.0 - 92.30 = -167.00 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

【例 4.2】酸碱中和时的摩尔中和热为  $-55.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试计算  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq})$  的值。

已知： $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ， $\Delta_r H_m^\ominus = -55.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

解：由赫斯定律可知，

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - [\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq})]$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{OH}^-, \text{aq}) = -285.38 - (-55.84) = -229.99 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

【例 4.3】已知 1 mol KCl 溶解时吸收 17.22 kJ 的热量。试计算  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{K}^+, \text{aq}) = ?$ 。

已知： $\text{KCl}(\text{s}) + \infty \text{aq} \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ， $\Delta_r H_m^\ominus = 17.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{KCl}, \text{s}) = -435.87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

解：由赫斯定律可知，

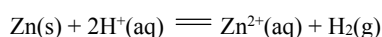
$$\Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_f H_m^\ominus(\text{K}^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})] - \Delta_f H_m^\ominus(\text{KCl}, \text{s})$$

将已知数据代入上式得：

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{K}^+, \text{aq}) = 17.22 - 435.87 - (-167.00) = -251.65 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

对于水溶液中有离子参与的化学反应，采用赫斯定律通过水合离子的标准摩尔生成焓 ( $\Delta_f H_m^\ominus$ ) 可计算反应的标准摩尔焓变 ( $\Delta_r H_m^\ominus$ )，即公式 4.4 也可用于有离子参与的反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  的计算。

【例 4.4】求下列反应的热效应。



解：由赫斯定律可知，

$$\Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_f H_m^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})] - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Zn}, \text{s}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq})$$

已知： $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) = -153.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Zn}, \text{s}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -153.9 + 0.00 - 0.00 - 2 \times 0.00 = -153.9 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

## 2. 水合离子的标准熵

规定在 298.15 K、热力学标准态下水合氢离子的标准摩尔熵为零，即  $S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 0.00 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。以此为基准计算得到的水溶液中其他离子的标准摩尔熵为相对值，但这并不影响化学反应的熵变的值。

【例 4.5】反应  $1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ， $\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = -121.48 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。求  $S_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$  的值。

解：由赫斯定律可知，

$$\Delta_r S_m^\ominus = [S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) + S_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})] - [1/2 S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + 1/2 S_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g})]$$

查表可知,  $S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 130.59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $S_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}) = 222.95 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

代入 $\Delta_r S_m^\ominus$  计算式得到:

$$S_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -121.48 + 1/2 \times 130.59 + 1/2 \times 222.95 - 0.00 = 55.29 \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

### 3. 水合离子的标准摩尔生成吉布斯自由能

规定在指定温度、热力学标准态下, 水合氢离子( $\infty\text{aq}$ )的标准摩尔生成吉布斯自由能为零, 即  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 0$ 。对于其他水合离子, 在指定温度、热力学标准态下, 由参考单质生成 1 mol 溶于足够大量水中的离子(B)时的吉布斯自由能变化, 即为离子 B 的标准摩尔生成吉布斯自由能, 以符号  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, \text{aq})$  表示, 单位为  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。以  $\text{H}^+(\infty\text{aq})$  为基准来求算其他离子的  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, \text{aq})$  的值。

**【例 4.6】** 1 mol  $\text{HCl}(\text{g})$  在 298 K 下溶于水形成  $\text{H}^+(\text{aq})$  和  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  的吉布斯自由能变为  $-36.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})$  的值。

解:  $\text{HCl}(\text{g}) + \infty\text{aq} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = -36.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由赫斯定律可知,

$$\Delta_r G_m^\ominus = [\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq})] - \Delta_f G_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g})$$

已知:  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) = -95.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

代入上式, 求得,

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -95.20 - 36.04 = -131.24 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$