

# 无机化学中的标准状态概念辨析\*

王自军

(石河子大学化学化工学院 新疆石河子 832000)

**摘要:** 无机化学各物理量标准状态的规定比较复杂,不同概念标准状态的含义不同。但是,它们却经常被学生们混用。本文从无机化学的角度对教学过程中出现的标准状态进行了辨析,希望能够从教与学上明确它们的准确含义,对于掌握和理解标准状态相关理论的学习具有重要意义。

**关键词:** 无机化学 标准状态 概念辨析

**中图分类号:** G642 **文献标识码:** A

**DOI:** 10.12218/j.issn.2095-4743.2022.33.065

列宁说过:“自然科学的成果是概念。”化学概念既是化学知识体系的基础,也是学习化学的基本单位,同时还是学生进行抽象思维的基础。它反映着化学现象及事实的本质,准确把握概念的内涵,对深入理解和应用化学原理具有重要的意义<sup>[1]</sup>。众多概念中有些概念需要对其进行定量描述,但其绝对值无法准确测定,因此,为了研究方便,需要找一个大家公认的基准或水准,也就是需要规定一个参考值,即标准状态。热力学标准状态、标准平衡常数和标准电极电势三个概念是无机化学中非常重要的概念,都有“标准”二字,且具有一定的相同点,但“标准”所处概念不同,其含义也不同,因此需要具体概念具体分析。基于现代教育技术的进步及在线教学实践的新背景,无机化学教学呈现出了的多元新鲜教学模式,但概念教学仍然是教学的重点<sup>[2]</sup>。

## 一、无机化学中的标准状态概念教学出现的问题

在无机化学教学中,我们发现,同学们容易将中学学过的标准状况与标准状态混为一谈,导致标准状态相关的概念、原理和计算的理解和学习出现偏差。标准状况是中学阶段学习的一个重要概念,因此,学生会将标准状况的条件套用到标准状态上。标准状况从温度和压强两个方面进行了限定,及标准温度与标准压强下的状况,简称标况。通常指的是温度为0℃为标准温度、压强为101.325kPa为标准压强,它是气体的一种理想状态。由于各处海拔不同,因此其温度、压强也不同,即使是同一地点的温度与压强也随测量时间不同而出现差异,因此,为了研究方便,人们规定了气体的标准状况,使得在研究气体体积时有了统一的标准。

在无机化学的学习过程中,还容易将不同概念标准状态使用相同的条件和标准,如热力学标准状态、标准平衡常

数、标准电极电势等。学生在学习这些概念的时候,错误地将标准状况的温度和压强应用到这些概念上,即温度为0℃、压强为101.325kPa的状态为热力学标准状态,温度为0℃、压强为101.325kPa下的平衡常数为标准平衡常数,温度为0℃、压强为101.325kPa下的电极电势为标准电极电势。或是将热力学标准状态的条件套用到标准平衡常数和标准电极电势概念上。这些和概念本身的含义相差甚远,严重影响到学生对这些概念及相关理论的学习。学生出现这样的理解偏差,可能是因为没有从本质上去认识理解这些概念,也容易被任课教师教学时忽视。

## 二、无机化学中的标准状态选择

众所周知,有些热力学函数如U、H、G等的绝对值是无法求得的。但是由于温度、压力和组成等参数的变化而引起这些热力学函数的变化值是可以精确的实验测量而求得,因此需要选择某一参考态作为计算热力学物理量的基线。也就是说,描述这些概念的物理量均无法准确确定其绝对值。为了研究方便,人们选择了一个标准,或者水准作为衡量其他状态的一个基础,即这些物理量求出来的值是一个相对值。热力学标准态就是这样一种基线、标准,或者水准。概念不同,这个标准不同,应用范围也不同。

无机化学的学科基础地位决定了概念教学的重要性。无机化学是研究无机物的组成、结构、性质和反应的科学,一般为大一新生开设的专业基础课,其基础学科地位决定了它在化学专业教学中的重要的先导地位。它不仅为分析化学、有机化学和物理化学等其他专业课程提供必备的理论基础和知识基础,还自然地担负着使学生尽快适应大学的教学模式和学习方式的重要任务,对于培养学生对课程的兴趣乃

\*项目名称:石河子大学教育教学改革项目“基础化学实验素材库的建设”,项目编号:JGY2020-2。

至专业思想的确立和巩固有着极为重要的作用。因此,对于无机化学中重要概念的教与学显得尤为重要<sup>[1]</sup>。标准状态这个概念贯穿无机化学整个教学过程,其重要性不言而喻。

标准状况和无机化学中的标准状态,它们的定义都有相同的出发点。一是,物理量的绝对值都无法求得,因此需要选择一个水准。二是,为了研究方便。无机化学中的状态是系统中所有宏观性质的综合呈现,宏观性质确定,状态也就确定,宏观性质发生改变,状态也就发生了变化。宏观性质是由一系列物理量组成,物理量受众多因素影响,由此可推出物理量有无数多种情况,宏观性质也有无数多种存在形式,也就有无数多种状态存在。由于很多物理量无法测出其绝对值,因此需要规定一个状态作为比较的基准,这个比较的基准就是标准状态。

### 三、无机化学中的标准状态辨析

#### 1. 热力学标准状态

原则上讲,热力学标准态的选取是任意的,但根据国际上的标准,我国制定了国标GB3102.8-32,后修订为GB3100-3102-93。根据这一标准,将物质在各种聚集状态的热力学标准态的定义分为气体、液体或固体混合物和溶液三大类。热力学标准态是根据化学势定义式拟定的,它是无机化学中非常重要的一个概念,是其他概念如标准平衡常数、标准电极电势的基础。由于学生所学知识所限,所以无法从物理化学的角度即化学势来对学生讲解,学生也无法从物理化学的角度去深入理解和掌握,只能结合中学化学和无机化学知识来进行课程讲解。

气体的标准状态是指纯理想气体的标准状态,即温度 $T$ ,压力 $p=100\text{kPa}$ ( $p^\theta$ )下的状态。为了研究方便,我们一般把化学反应中的气体均看作理想气体。如果是混合气体,各组分气体的标准状态是指各组分的分压均为 $p^\theta$ 且单独存在下的状态<sup>[4]</sup>。标准态仅是温度的函数,标准态中的温度 $T$ 就是研究体系的温度 $T$ ,而不是指环境的温度 $298.15\text{K}$ 。

液体或固体的标准状态是指温度 $T$ ,压力为 $p^\theta$ 下液体或固体纯物质的状态。显然,对于温度 $T$ ,并没有特殊规定,也不是 $298.15\text{K}$ 。

溶液的标准状态是指溶液中溶剂A和溶质B的标准状态。溶剂A可看成纯物质,它的标准状态是指压力 $p^\theta$ 下纯溶剂的状态。溶液中溶质B的标准态是指在压力为 $p^\theta$ ,质量摩尔浓度 $b_b=b^\theta$ ,即 $b^\theta=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,并表现出无限稀释溶液特性时溶质的状态。当然,这个状态是一个理想状态,即离子之间没有相互作用且能自由移动,如果溶质是电解质则

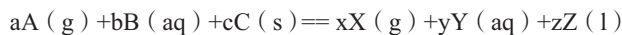
完全解离。无机化学中考虑到多数情况下溶液比较稀,因此,将标准质量摩尔浓度近似地等于标准物质的量浓度,即 $b^\theta \approx c^\theta = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

标准状态贯穿于化学热力学、化学动力学和统计热力学。化学热力学中,物质在温度 $T$ 和压强 $p^\theta$ 下的状态称为标准状态,简称标准态。在这个概念中没有规定温度,它可以是任意温度,不过一般情况下没有特殊说明,温度均为 $295.15\text{K}$ 为参考温度。例如,标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ ,是指在温度 $T$ 下,各物质均处于标准状态下由参考状态单质生成 $1\text{mol}$ 物质B这个反应的摩尔焓变。这就意味着参考状态的单质其标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 为零, $\Delta_f G_m^\theta$ 也为零,参考状态即为热力学上的稳定状态。

热力学标准状态是其他概念标准状态的基础,也是后续课程物理化学中一个非常重要而且很难讲授的一个概念,因此,必须让学生们理解和掌握热力学标准状态的具体规定,理解人们规定标准状态具体数值的初衷。

#### 2. 标准平衡常数

标准平衡常数是指化学热力学中的平衡常数,并不是各物质处于标准状态时的平衡常数,这是学生最容易犯的错误,以 $K^\theta$ 表示。化学反应的标准平衡常数 $K^\theta$ 的具体表示形式取决于标准状态的选择,而标准状态的选择是以保证 $K^\theta$ 的表示形式简单为前提的。对于化学平衡,各物质通常不是热力学中的标准状态,我们通常以化学反应达到平衡时各物质所处状态相对于热力学标准状态的相对值表示的平衡常数,即各物质均以各自的标准状态为基准,用平衡时各物质的相对值来表示平衡常数。平衡时如果物质是气体,要用相对压强表示,即用平衡分压除以 $p^\theta$ ,也就是除以 $100\text{kPa}$ 来表示。如果物质是溶液,要用相对浓度表示,即用平衡浓度 $c$ 除以 $c^\theta$ ,也就是除以 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 来表示。如果物质是纯液体或固体,其标准态就是其本身,我们认为在平衡过程中不发生变化,因此不在标准平衡常数的表达式中出现。



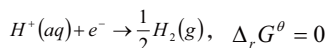
$$K^\theta = \frac{\{p(X)/p^\theta\}^x \{c(Y)/c^\theta\}^y}{\{p(A)/p^\theta\}^a \{c(B)/c^\theta\}^b}$$

式中: $p^\theta=100\text{kPa}$ , $c^\theta=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $p(X)$ 、 $p(A)$ 、 $c(Y)$ 、 $c(B)$ 分别代表各物质的平衡分压和平衡浓度。也就是说,标准平衡常数其实是一个相对平衡常数,即各自的平衡状态相对于各自的热力学标准状态表达的一个平衡常数,因为一个物质的平衡状态定了,它的热力学标准状态又是大家统一规定的,所以标准平衡常数也就是唯一的。

### 3. 标准电极电势

标准电极电势是各物种处于标准状态下的电极电势，它是氧化还原反应中一个非常重要的概念，理解和掌握这个概念对于学习氧化还原起着非常关键的作用。电极电势的绝对值是无法确定的，因此需要选择一个参考值或者一个基准，这个参考值或基准通常选取标准氢电极，由热力学可知，标准氢电极的电极电势为 $0.0000V$ ，即 $E^\theta(H^+/H_2)=0.0000V$ ，然后将其他电对的电极电势（各物质处于标准状态）与标准氢电极做比较，从而确定出各电对的电极电势。就像确定海拔高度以海平面为基准、确定物质硬度以金刚石作基准、确定物质的甜度以蔗糖作基准一样。标准氢电极指的是各物质均处于标准状态组成的电极，即 $c^\theta(H^+)=1mol\cdot L^{-1}$ ， $p(H_2)=100kPa$ ，此时它的电极电势为零。

$E^\theta(H^+/H_2)=0.0000V$ 由化学热力学推导而来<sup>[5]</sup>。等温等压下反应的Gibbs自由能变（ $\Delta_r G$ ）为负值是化学反应自发性的热力学判据。总反应方程是两个还原半反应之差，所以总反应的标准Gibbs自由能是两个半反应的标准Gibbs自由能之差。实际反应中的还原半反应总是成对发生的，因而只有标准Gibbs自由能的差值才能有意义。我们总是选定一个半反应的 $\Delta_r G^\theta=0$ ，其他半反应的 $\Delta_r G^\theta$ 都是前者的相对值。习惯上选定 $c^\theta(H^+)=1mol\cdot L^{-1}$ ， $p(H_2)=100kPa$ 时任何温度下 $H^+$ 的半反应的 $\Delta_r G^\theta$ 为零：



与半反应的 $\Delta_r G^\theta$ 相对应的电极电势二者的关系是：

$$\Delta_r G^\theta = -nFE^\theta(H^+/H_2) \text{ 即 } E^\theta(H^+/H_2) = 0.0000V$$

总之，标准电极电势的确定是以热力学标准状态为基础，以标准氢电极为基准，通过设计原电池测出来的。而标准氢电极的电极电势是人们为了研究方便和习惯规定为 $0.0000V$ 。

#### 四、准确界定辨析无机化学中的标准状态的意义

无机化学的教与学均以概念为基础，它是掌握和理解相

关化学原理和化学计算的基础<sup>[6]</sup>。标准状态贯穿于无机化学的整个教学过程。“标准”在无机化学不同的概念教学中既要强调其各自的含义，讲清楚各个概念的本质，又要强调其共性和相互联系，要用辩证的思维方式来理解和掌握标准状态的相关概念。理解各概念中标准状态的含义是学生学好相关理论的前提和基础，并以此为基础扩大、加深对相关原理的应用和发展，使学生获得探索和掌握知识的主动权，形成探究和解决无机化学问题的能力，进而揭示无机化学变化的客观规律。

#### 参考文献

- [1] 邹桂华,沈广志,程艳.谈在无机化学教学中的概念教学[J].中国医药导报,2008,5(25):95.
- [2] 樊红霞,牛子嵘,周花蕾,等.新背景下多元教学模式在无机化学教学中的实践与探索[J].化学教育,2022,43(6):49-54.
- [3] 郝志峰,温红丽,陈相,等.基于互动反馈教学系统的无机化学课堂教学改革[J].化学教育,2018,39(8):76-81.
- [4] 大连理工大学无机化学教研室编.孟长功.无机化学[M].北京:高等教育出版社,2018.
- [5] WellerOvertonRourkeArmstrong原著,李珺,雷依波,刘斌,王文渊,曾凡龙等译.无机化学[M].高等教育出版社,2018.
- [6] 王自军.论无机化学中的概念教学[J].甘肃联合大学学报,2009(23):40-43.

#### 作者简介

王自军（1971—），男，汉族，陕西汉中人，博士研究生学历，石河子大学大学化学化工学院副教授（通讯作者），硕士生导师，主要从事无机化学的教学及研究。