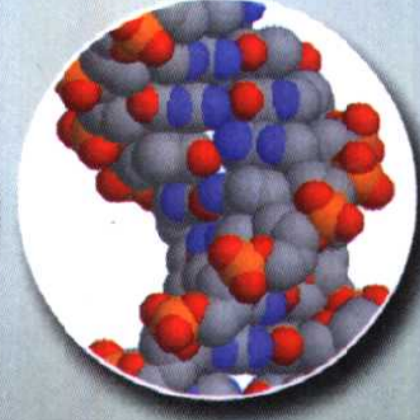
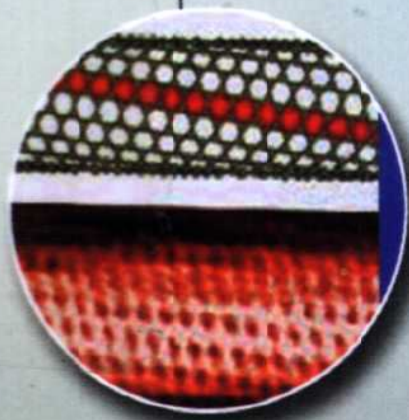
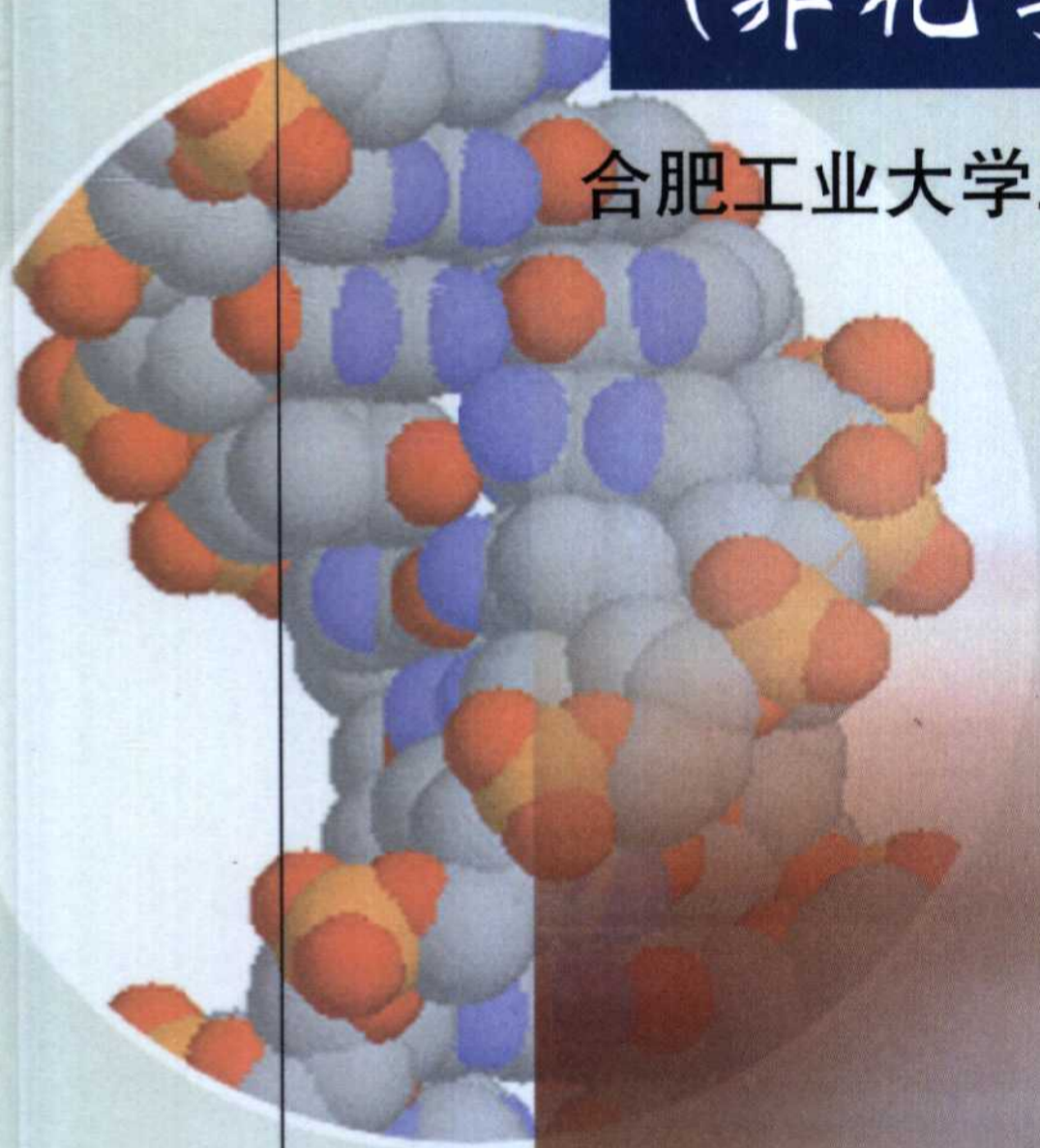


大学化学

(非化学化工类)

合肥工业大学工科化学教学组 编



合肥工业大学出版社

大学化学

(非化学化工类)

合肥工业大学工科化学教学组 编

合肥工业大学出版社

内 容 简 介

本书是集体智慧的结晶。全书将以现代化学的基本知识和原理为基础,注重与化学密切相关而又被社会特别关注的能源、材料、信息、环境和生命等学科的交叉内容,强调化学与社会(Social)、经济(Economic)、技术(Technological)的联系(SOCET)。重视科技新内容和新发展,追踪学科前沿,强调案例教学,突出科学思维方法和创新能力的培养,注重素质教育。

全书分上下两篇,上篇介绍化学热力学、化学动力学、化学平衡、溶液化学、电化学和物质结构理论,下篇介绍化学在生命科学、材料科学、环境科学、信息科学、能源科学等领域中的应用。

全书可作为高等工业学校非化学化工类各理工专业的工科化学(普通化学)教材,下篇适合作为高等学校文科、财经、政法类专业学生开设化学选修课的教材。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学:非化学化工类/合肥工业大学工科化学教学组编. —合肥:合肥工业大学出版社,2003.8

ISBN 7-81093-054-0

I. 大… II. 合… III. 化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 070267 号

大学化学(非化学化工类)

合肥工业大学工科化学教学组 编

出版	合肥工业大学出版社	印刷	合肥现代印务有限公司
地址	合肥市屯溪路 193 号 邮编 230009	开本	787×960 1/16
电话	0551-2903038(总编室) 2903198(发行部)	印张	16.25 插页 1 字数 300 千字
网址	www.hfut.edu.cn/出版社	版次	2003 年 8 月第 1 版
发行	全国新华书店	印次	2003 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 7-81093-054-0/O·8

定价:22.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行科联系调换

前 言

当今世界,科学技术突飞猛进,知识经济已见端倪,国力竞争日趋激烈。为把高水平、高效益的高等教育带入 21 世纪,合肥工业大学化工学院工科化学教学组的全体教师,深切感受到自己肩上的重任,认识到工科大学化学的教学,必须转变教育思想与教育观念,改革现有的课程体系、教学内容、教学方法和教学手段。为此,本着“加强基础,注重素质,立足工程背景,突出工科特色,关注社会、生活热点论题,丰富时代气息”的基本思路,编写了这本适用于高等学校非化学化工类各专业的《大学化学》教材。

联合国教科文组织在 1988 年底提出的国际合作研究新项目中指出:数学、物理、化学、生物是一切学科的基础,也是进行科学、工程、医学、农业和科技专业教育的基础。原国家教委高教司和高等教育出版社于 1994 年初曾召开了“关于为高等学校文科、财经、政法类专业学生开设化学选修课的教学和教材建设”研讨会,会议认为国家之现代化和社会之进步有赖于同时建设物质文明和精神文明,落实到大学课程设置上,文科和理科当有适当交叉,文科和理科可分别设置若干科学和文史课程,且现代科学技术和社会的关系已经远远超过生活和生产的范围,国家和地方的某些法律和法令以及某些政策和法规的制定,都有明显的科技背景,如分子机器人、分子计算机、克隆技术、纳米科技等,文理渗透已是不争的事实。因此,对理工科学生来说,化学与数学、物理一样,也是一切学科和专业教育的基础,即使是文史、政法、财经等类专业学生,为其开设化学选修课和编写切合他们需要的实用教材,是培养其具备现代化学素养的当务之急。

“工科化学”(非化学化工类)课程是高等工程教育中实施化学素质教育的基础课程,是培养“基础扎实、知识面宽、能力强、素质高”的迎接新世纪挑战的高级工程科技人才所必需的。通过本课程教学活动,可使学生掌握现代化学的基本知识和理论,了解化学科学在发展过程中与其他学科相互交叉渗透的特点,了解化学在工程、生活、社会各重要领域中所起的作用,培养学生正确的科学观、科学的社会观。学生可以通过化学事例认识自然科学与社会科学的相互联系,达到提高科学文化素养、开阔视野的目的。

本书是集体智慧的结晶,在编写时特别注意了以下几点:

以现代化学的基本知识和原理为基础,注重与化学密切相关而又被社会特别关注的能源、材料、信息、环境和生命等学科的交叉内容,强调化学与社会(Social)、经济(Economic)、技术(Technological)的联系(SOCET),力图使其成为工程技术教育的基础。

在保持化学基本理论系统性的同时,重视科技新内容和新发展,追踪学科前

沿,力求做到经典与现代并重。

强调案例教学,通过对耗散结构理论的建立,诺贝尔的成长,从阿司匹林到磺胺类药物、再到青霉素、头孢菌素的发展过程等许多案例,突出科学思维方法和创新能力的培养。

本书由合肥工业大学化工学院工科化学教学组教师合编。各章编写人分别为:史成武(内容简介,前言,绪论,上篇第1章,下篇第7章的第1、2节和下篇第9章),姚保知(上篇第2章),张海岩(上篇第3章,下篇第5章和下篇第6章),邱治国(上篇第4章,下篇第8章),翁坚(中国科学院等离子体物理研究所,下篇第7章的第3、4、5节)。

本书在编写过程中得到了教务处和化工学院的大力支持,合肥工业大学出版社为本书的编辑出版做了大量的工作,在此谨向他们表示衷心的感谢。此外,本书编写时参考了许多兄弟院校的教材和公开出版的书刊中的有关内容,在此也向有关的作者和出版社表示深切的谢意。

由于编者水平有限,书中仍会有不妥甚至是错误之处,敬请读者批评指正。

合肥工业大学化工学院工科化学教学组

2003年3月1日

目 录

绪论..... (1)

上篇 化学基本理论

第 1 章 化学反应的基本原理..... (7)

1.1 热化学与能量变化..... (7)

1.2 化学反应进行的方向和吉布斯函数变..... (13)

1.3 化学反应进行的程度和化学平衡..... (19)

1.4 化学反应进行的快慢和反应速率..... (23)

习题..... (28)

第 2 章 溶液和离子平衡..... (29)

2.1 溶液的通性..... (29)

2.2 酸碱理论..... (35)

2.3 弱电解质的解离平衡..... (37)

2.4 配离子的解离平衡..... (45)

2.5 多相离子平衡与溶度积..... (49)

习题..... (57)

第 3 章 电化学与氧化还原..... (58)

3.1 氧化还原反应..... (58)

3.2 原电池和电极电势..... (60)

3.3 电极电势的应用..... (67)

3.4 氧化还原反应的应用..... (70)

3.5 电化学加工..... (75)

习题..... (78)

第 4 章 物质结构基础..... (80)

4.1 原子结构理论的发展..... (80)

4.2 原子结构的近代概念..... (82)

4.3 化学键和分子结构..... (96)

4.4 晶体结构..... (111)

习题..... (116)

下篇 人类发展与化学

第 5 章 生命与化学	(119)
5.1 人体中的化学元素	(119)
5.2 人体中重要的生命有机化合物	(122)
5.3 人体中的化学反应	(130)
5.4 人体中的致癌元素	(135)
习题.....	(137)
第 6 章 环境与化学	(138)
6.1 环境与生态平衡	(138)
6.2 化学工业及其他因素对环境的污染	(139)
6.3 污染的治理方法	(148)
6.4 绿色化学	(153)
习题.....	(155)
第 7 章 能源与化学	(156)
7.1 能源概述	(156)
7.2 煤 石油 天然气 氢能 燃料电池	(157)
7.3 核能	(161)
7.4 理想能源——太阳能	(171)
7.5 太阳电池	(177)
习题.....	(189)
第 8 章 材料与化学	(190)
8.1 金属材料及其合金	(190)
8.2 无机非金属材料	(196)
8.3 高分子材料	(203)
8.4 复合材料	(213)
习题.....	(216)
第 9 章 化学的回顾与展望	(217)
9.1 21 世纪的化学展望	(217)
9.2 20 世纪的化学回顾	(219)
习题.....	(234)
附录	(235)
主要参考文献	(253)

绪 论

化学与数学、物理等同属于自然科学基础课,是高等工程教育中实施素质教育的必备基础课程,是高等工科大学大多数专业不可缺少的一门基础课,是化学与工程技术间的桥梁,是培养全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,是造就“基础扎实、知识面宽、能力强、素质高”的迎接新世纪挑战的高级工程科技人才所必需的课程。

化学是一门古老而又年轻的科学,是一门中心性的、实用性的和创造性的科学,是研究和创造物质的科学。若按照学科的研究对象由简单到复杂的程度可分为上、中、下游。数学、物理是上游,生物、医药和社会科学等是下游,化学是中游,是自然科学中一门承上启下的中心科学。上游学科研究的对象比较简单,但研究的深度很深。下游学科的研究对象比较复杂,除了用本门学科的方法外,如果移上游科学之花,接下游科学之木,往往能取得突破性的成就。

化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。其研究的物质对象包括原子、分子、生物大分子、超分子和物质凝聚态(如宏观聚集态晶体、非晶体、流体、等离子体等,以及介观聚集态纳米、溶胶、凝胶、气溶胶等)等多个层次。若按研究对象或研究目的的不同,可将化学分为无机化学、有机化学、高分子化学、分析化学和物理化学等五大分支学科(即化学的二级学科)。

(1)无机化学 是研究无机物的组成、结构、性质和无机化学反应与过程的化学。无机化学研究的动向主要在现代无机合成、配位化学、原子簇化学、超导材料、无机晶体材料、稀土化学、生物无机化学、无机金属与药物、核化学和放射化学等方面。

(2)有机化学 是研究碳氢化合物及其衍生物的化学,也有人称之为“碳的化学”。世界上每年合成的近百万个新化合物中约70%以上是有机化合物。有机化学的迅速发展产生了不少分支学科(三级或四级学科),包括有机合成化学(如天然复杂有机分子的全合成、不对称合成等)、金属有机化学、有机催化、元素有机化学、天然有机化学(如天然产物的快速分离和结构分析、传统中草药的现代化研究、天然产物的衍生物和组合化学、生物技术等)、物理有机化学(如分子结构测定、反应机理、分子间的弱相互作用等)、生物有机化学、有机分析、有机立体化学等。

(3)高分子化学(包括高分子物理和高分子成型) 研究链状大分子的合成、大分子的链结构和聚集态结构,以及大分子聚合物作为高分子材料的成型及应用。

其研究领域有：高分子合成、高分子高级结构和尺度与性能的关系、高分子物理、高分子成型、功能高分子、通用高分子材料及合成高分子的原料。

(4)分析化学 是测量和表征物质的组成和结构的学科。随着生命科学、信息科学和计算机技术的发展,分析化学进入一个崭新的阶段,它不只限于测定物质的组成和含量,要对物质的状态(氧化还原态、各种结合态、结晶态)、结构(一维、二维、三维空间分布)、微区、薄层和表面的组成与结构以及化学行为和生物活性等做出瞬时追踪,无损和在线监测等分析及过程控制,甚至要求直接观察到原子和分子的形态和排列。未来的分析方法应具有更高的灵敏度、更低的检测限,最终实现单分子(原子)检测;更好的选择性、更少的干扰,更高的准确度、更好的精密度,同时进行多元素、多组分(分析物)分析;更小的样品量、要求并且实现微损或无损分析;更大的应用范围、原位(in situ)、活体内(in vivo)和实时(real time)分析等特点。因此,分析化学的新增长点可能在光谱分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析(MS)、核磁共振(NMR)、表面分析、放射化分析、单分子(原子)检测系统和仪器的研制等方面。

(5)物理化学 是研究所有物质系统的化学行为的原理、规律和方法的学科。它是化学学科以及在分子层次上研究物质变化的其他学科领域的理论基础。在物理化学发展过程中,逐步形成了若干分支学科:结构化学、化学热力学、化学动力学、液体界面化学、催化、电化学、量子化学等。

化学科学的发展,已经达到从宏观深入到微观,从定性走向定量,从描述过渡到推理,从静态推进到动态,从平衡态拓宽到非平衡态,从线性研究到非线性,从体相外延到表相的新的发展阶段。一方面,19世纪形成的无机、分析、有机、物化四大学科的内部,在分化、综合、交叉、渗透发展中已经和继续填平鸿沟、模糊界线;另一方面,化学与物理学、生命科学、材料科学、环境科学、信息科学及自然科学的其他学科乃至人文和社会科学等众多学科相互交叉、渗透、融合、促进,形成更大、更多的综合趋势。有人估计,21世纪的化学化工及其相关产品将成为国际市场上仅次于电子产品的第二大竞争产品,将成为国力竞争的重要因素。

美国著名化学家 G. C. Pimentel 在《化学中的机会——今天和明天》一书中精辟地指出,化学正在成为“一门满足社会需要的中心学科。”当今人类面临的能源、粮食、环境、人口、资源等五大全球性问题无一不与化学密切相关。化学已深深地渗透到机械、电气、热力、能源、材料、信息、生命等各个科技领域之中。中国科学院院士唐有祺教授在《中国科学院院士谈 21 世纪科学技术》一书中指出,“物质和运动是同一个统一体的两个侧面,它们理当分属化学和物理两个学科。因此,比较全面的提法显然是,化学与物理合在一起在自然科学中形成了一个轴心。”谢友柏院士指出,“我们搞润滑理论,如果只在力学中转圈子,不管润滑油的材料,不管摩擦的材料,那是很难做出什么在技术上有意义的结果的。实际上,很多技术上的进

展,都与材料制备技术的突破分不开,而其中很大一部分是与化学的发展有关的。化学常常为解决难题提供出乎想像的可能性。例如在电磁轴承系统中辅助轴承占的空间太大,我们就用在磁铁表面做一层涂层巧妙地把它代替了。”成都理工学院地质专家刘宝琚院士指出,“地质学家在研究物质成分方面都尽可能使用化学的方法,包括尽可能使用最先进的测试仪器。在理论的建立方面,化学原理是极其重要的支撑。”中国工程院院士、重庆大学仪器科学与技术学科专家黄尚廉教授指出,“工程是各种各样的,但其基础仍是相通的。化学已深入到信息工程中来了。精密仪器及机械学科的特点就是多学科相互交叉、渗透、融合。它是在基础学科(物理、化学、数学、生物)与应用学科(材料、机械、电子、自控、计算机)发展的基础上形成的一门综合性学科。工科大学中的基础化学教育是需要,不能只看局部、眼前而就事论事。”中国工程院院士、大连理工大学土木工程专家赵国藩教授指出,“化学作为基础科学很重要。化学在工程中的应用很多、很广泛。土木工程中应用化学的有很多方面,例如建筑材料,给水、排水,污水处理等。材料的腐蚀是我们搞工程的务必关注的重要问题之一,例如钢筋的腐蚀对工程影响很大,如何防止腐蚀的问题我们也要解决。”雷廷权院士指出,“有些人认为,上述六大基础(即能源、信息、材料、粮食、环境和生命)中,信息最不需要化学。其实信息需要的化学知识也很多,因为信息离不开载体和介质,而载体和介质的组成和化学状态对信息有很大影响。如计算机硅片、大规模集成电路的制备及其质量保证都离不开化学,而这些都是保证计算机性能和正常运转的必要条件。”上述这些都体现了化学学科的基础性和巨大的渗透力。因此,实施高教层次的化学教育是十分必要的,它将有力地提高新世纪的高级人才对科学信息的评价、决策和分析、创新能力。

发达国家的高等教育对化学教育是相当重视的。如美国麻省理工学院所有的系都开设化学方面的课程。美国麻省理工学院及圣迭戈州立大学机械系教学计划中“普通化学”均被列为必修课,学分为5。美国大学电气工程与计算机科学系一般均把“大学普通化学”列为公共必修基础课,学分为5。英、美教育界把化学称为“中心科学”。原苏联高教部颁布的普通化学大纲中明确规定,“化学是一门基础自然科学,化学知识是当代任何专业工程师从事卓有成效、富有创造性的工作所必需的。”重视理工科专业基础化学教育,已引起众多有识之士的共鸣,非化学化工类专业的大学化学教育正出现一片勃勃生机。

工科化学课程简明地反映了化学学科的一般原理,学生通过学习本课程,能提高其对物质世界和人类社会及其相互关系的认识。能用化学观点,即从分子原子层次出发并深入到电子运动、扩展到聚集状态的观点,来理解宏观物质变化及其伴随能量变化的原因和规律。以化学在物理学、生命科学、材料科学、环境科学、信息科学、能源科学、海洋科学、空间科学等领域中的应用为实例,来帮助非化学化工类学生明确学习化学原理、应用化学原理的方法,培养学生正确的科学观、科学的社

会观,并突出科学思维方法和创新能力的培养,把化学的理论、方法与工程技术的观点结合起来,培养迎接新世纪挑战的高级工程科技人才,逐步树立辩证唯物主义世界观。

工科化学课程的教学内容,主要分为三大部分:

(1)理论化学 包括化学热力学、化学动力学、化学平衡、氧化还原和物质结构基础。

(2)应用化学 包括化学与能源、环境、材料、信息、生命和健康,以及与人文社会科学的关系和相互渗透等。

(3)实验化学 主要是性质或理论的验证,重要数据的测定,结合工程、社会生活的应用化学实验和设计性实验,并训练实验基本操作和现代化仪器的使用等。

上 篇

化学基本理论

第 1 章 化学反应的基本原理

1.1 热化学与能量变化

1.1.1 基本概念

1. 系统与环境

同其他科学研究一样,为了研究的方便常把被研究的对象从其他物质中独立出来。因此,在化学热力学中将被研究的对象称为系统(前称体系),系统之外,与系统密切相关、影响所能及的部分称为环境。

系统与环境是人为划定的,可根据讨论问题的需要来确定,两者之间并无严格的界限。系统与环境之间可以有实际的界面,也可以没有实际的界面。

按照系统与环境之间有无物质和能量交换,可将系统分为三类:

(1) 敞开系统 系统与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统,又称开放系统。

(2) 封闭系统 系统与环境之间没有物质交换,但可以有能量交换的系统。在化学热力学中,我们主要研究封闭系统。

(3) 隔离系统 系统与环境之间既无物质交换又无能量交换的系统,又称孤立系统。应当注意,真正的隔离系统是不存在的,热力学中有时把与系统有关的部分环境与系统合并在一起视为隔离系统。

2. 相

根据系统中物质存在的形态和分布的不同,又将系统分为不同的相。相是系统中具有相同的物理性质和化学性质的均匀部分。所谓均匀是指其分散度达到分子或离子大小的数量级。相与相之间有明确的界面,超过此相界面,一定有某些宏观性质(如密度、组成等)要发生突变。

通常任何气体均能无限混合,所以系统内无论其中含有多少种气体都是一个相,称为气相。氯化钠的水溶液也是一个相,称为液相。浮在水面上的冰不论是 2 kg 还是 1 kg,是一大块还是许多小块,都是同一个相,称为固相。相的存在和物质的量的多少无关,可以连续存在,也可以不连续存在。

根据系统中相的组成,可将系统分为单相系统和多相系统。

3. 状态与状态函数

由一系列表征系统性质的物理量所确定下来的系统的存在形式称为系统的状态。用来表征系统状态的物理量称为状态函数。

有些状态函数,如物质的量、质量等具有加和性的性质,称为系统的广度性质(又称容量性质)。而另一些状态函数,如温度、密度等不具有加和性的性质,称为系统的强度性质。

4. 过程和途径

系统的状态发生变化,从始态变到终态,我们就说系统经历了一个热力学过程,简称为过程。实现这个过程可以采取许多种不同的具体步骤,我们就把这样的每一种具体步骤称为一种途径。

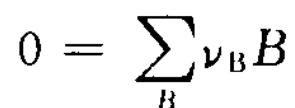
一个过程可以由多种不同的途径来实现。而状态函数的改变量只取决于过程的始态和终态,与采取哪种途径来完成这个过程无关,即过程的着眼点是始态和终态,而途径则是具体方式。

如果系统经过某过程由状态 1 到达状态 2 之后,当系统沿该过程的逆过程又从状态 2 回到状态 1 时,若原来过程对环境产生的一切影响同时被消除(即系统和环境完全复原),这种理想化的过程称为热力学可逆过程。反之,如果用任何方法都不可能使系统和环境完全复原的过程称为热力学不可逆过程。可逆过程是一种理想的过程,是一种科学的抽象,是系统在接近于平衡的状态下发生的无限缓慢的过程,它和平衡态密切相关,且指出了能量利用的最大限度,可用来衡量实际过程完善的程度,并将其作为改善、提高实际过程效率的目标。所以,热力学中的可逆过程有着重要的理论与现实意义。客观世界中的实际过程都是不可逆过程,只可能无限地趋近于它。

5. 反应进度

在研究化学反应的过程中,对涉及到反应过程中物质的量的变化,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐使用比利时化学家唐德(T. de Donder)提出的“反应进度”的概念,用符号 ξ 表示。

对于一般的化学反应方程式:



式中, B 表示反应中任一物质的化学式; ν_B 是 B 的化学计量数,是量纲为 1 的量(旧称无量纲的纯数),对反应物取负值,对产物取正值。

如果选反应开始时 $\xi = 0$, 则

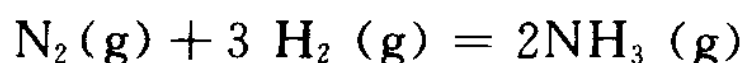
$$\xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B = \Delta n_B / \nu_B,$$

由此可得:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

式中, $n_B(0)$ 是任一组分 B 在反应开始时($\xi = 0$) 物质 B 的物质的量; $n_B(\xi)$ 是组分 B 在反应进度为 ξ 时的物质的量。 ξ 的量纲是 mol。

引入反应进度的最大优点是在反应进行到任意时刻时,可用任一反应物或产物来表示反应进行的程度,所得的值总是相等的。以合成氨反应为例,对于反应式:



反应开始时物质的量 /mol	10	20	0
反应至 t 时物质的量 /mol	9	17	2

则反应进度为

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{9\text{mol} - 10\text{mol}}{-1} = 1\text{mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{17\text{mol} - 20\text{mol}}{-3} = 1\text{mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{2\text{mol} - 0\text{mol}}{+2} = 1\text{mol}$$

因此,对于同一个反应方程式,不论选用哪种物质表示反应进度均是相同的。但反应方程式中的化学计量数与化学反应方程式的写法有关。对同一反应,反应方程式写法不同, ν_B 就不同,因而 ξ 也就不同,所以当使用反应进度时,必须指明化学反应方程式。

1.1.2 热力学第一定律

系统与环境之间的能量交换有两种方式,一种是热传递,另一种是做功。在化学中的功有体积功、电功和表面功等,本章所研究的仅是体积功,不考虑非体积功。

热力学第一定律指出,若封闭系统由状态1(热力学能为 U_1)变化到状态2(热力学能为 U_2),同时系统从环境吸热 Q ,环境对系统做功 W ,则系统热力学能的变化为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

这就是封闭系统的热力学第一定律的数学表达式。式中, U 是热力学能,是指系统内分子的平动能、转动能、振动能、分子间势能、原子间键能、电子运动能、核内基本粒子间核能等能量的总和。不难看出,热力学第一定律的实质就是能量守恒,它表示封闭系统以热和功的形式传递的能量,必定等于系统热力学能的变化。

热力学中规定,若系统吸热, Q 取正值,系统放热, Q 取负值;若环境对系统做功(系统得功), W 取正值,系统对环境做功(系统做功), W 取负值。

1.1.3 化学反应的热效应和焓

在我们研究的无非体积功的系统和反应中,化学反应的热效应是指当生成物与反应物的温度相同时,化学反应过程中所吸收或放出的热量。化学反应的热效应一般称为反应热,通常有等容反应热和等压反应热两种,现从热力学第一定律来分析其特点。

在恒容、不做非体积功的条件下, $\Delta V = 0, W = -p\Delta V = 0, Q = Q_v$, 根据热力学第一定律有:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

这里的 Q_v 表示等容反应热, 右下标 v 表示恒容过程, 表明等容反应热全部用于改变系统的热力学能。虽然热不是状态函数, 但在等容反应热的条件限制下, 等容反应热与热力学能的改变量相等, 故等容反应热也只取决于始态和终态, 这是等容反应热的特点。

在恒压、不做非体积功的条件下, $W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1), Q = Q_p$, 根据热力学第一定律有:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$\text{令 } H = U + pV$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

这里的 Q_p 表示等压反应热, $H = U + pV$ 是热力学函数——焓 H 的定义式, 由于 H 是状态函数 U, p, V 的组合, 所以焓 H 也是状态函数。 ΔH 是焓的改变量, 又称为焓变, 若 $\Delta H > 0$, 表示系统吸热, 则为吸热反应; $\Delta H < 0$, 表示系统放热, 则为放热反应。

同样在等压反应热的条件限制下, 等压反应热与状态函数焓的改变量相等, 故等压反应热也具有只取决于始态和终态的特点。

在恒容或恒压条件下, 化学反应的反应热只与反应的始态和终态有关, 而与变化的途径无关, 这就是盖斯定律。1840年盖斯(G. H. Hess)从大量热化学实验中总结出来反应热总值一定定律, 它为热力学第一定律的建立起到了不可磨灭的作用, 而在热力学第一定律建立(1850年)后, 它就成为其必然推论。

1.1.4 化学反应的标准摩尔焓变

1. 热力学标准状态

焓 H 与热力学能 U 相似, 其绝对值也无法确定, 但实际应用中人们只需要知道在反应或过程中系统的焓变 ΔH 。为此, 热力学选定了—个公共的参考状态作为标准状态(简称标准态)。

对于纯液体或纯固体, 在温度 T 和标准压力 p^\ominus 下的状态为标准态, 对于纯气体, 在温度 T 和标准压力 p^\ominus 下, 具有理想气体性质的状态为标准态。由此可进一步规定各种系统的热力学标准状态: 对于气相系统, 每种气态物质的压力均处于标准压力 p^\ominus 的状态称为标准态; 对于液体或固体, 其标准态是指处于标准压力 p^\ominus 下的纯液体或纯固体; 对于理想溶液, 其标准态是指处于标准压力 p^\ominus 下, 浓度为标准浓度 c^\ominus 时的状态, 即为该溶液的标准态。在实际工程中, 绝对理想的标准状态