

高等学校教学用书

高等基础化学
解题方法与技巧
物理化学

杨国臣 主编

北京师范大学出版社

主 编 杨国臣

作 者 (以姓氏笔划为序)

李庆生	张定国	孟双明	单 青	杨国臣
郝 义	赵世龙	郭 永	胡跃华	徐 敏
薛万华	魏怀生			

(京)新登字 160 号

责任编辑: 华兰

封面设计: 炆焯

高等学校教学用书

高等基础化学解题方法与技巧

物理化学

杨国臣 主编

北京师范大学出版社出版发行

全国新华书店经销

山西省大同市邮电局印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:9.75 字数:275千字

1993年8月第1版 1993年8月第一次印刷

印数:1—2500

ISBN7-303-03285-1/G·2237 定价:8.00元

前 言

《高等基础化学解题方法与技巧——物理化学》是根据国家教委一九八九年四月下达的教学大纲“教学建议”中“认真上好习题课,组织好课堂讨论,帮助学生掌握学习物理化学的规律,提高学生自学、书写和口头表达能力”的精神和要求,结合当前高师本、专科《物理化学》教学的需要,由部分师范学院、教育学院、师专化学系长期在教学第一线任教有多年教学经验的教师编写而成,本书旨在给学生一把打开学习《物理化学》的钥匙,在编写过程中我们着重解题的思路、方法和技巧,对每章中的重要原理、公式、学生作业中常见问题等作了简要的介绍和讨论,解答力争简明、条理、清晰、赋有启发性。

本书可作为高师化学专业所开设《物理化学》习题课教课书或教学参考书,亦可作为教育学院师资培训的教材,也可供高校青年教师、化学工作者参考。

本书在编写过程中,得到了北京大学高执棣教授的热情鼓励和支持,并审阅了全部书稿,提出了许多指导性意见。也

得到了山西省教委高教处、主编单位——山西省雁北师范学院院系领导的大力支持和帮助,在此一并表示谢意。

限于水平,书中不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

一九九三年四月

目 录

第一章 热力学第一定律及其应用	(1)
§ 1-1 目的要求	(1)
§ 1-2 内容提要	(1)
§ 1-3 学生作业中常见问题的分析	(9)
§ 1-4 各类习题解析及练习	(12)
§ 1-5 练习题参考答案	(41)
第二章 热力学第二定律及多组分体系热力学	(44)
§ 2-1 目的要求	(44)
§ 2-2 内容提要	(44)
§ 2-3 学生作业中常见问题的分析	(47)
§ 2-4 各类习题解析及练习	(49)
§ 2-5 练习题参考答案	(86)
第三章 化学平衡	(90)
§ 3-1 目的要求	(90)
§ 3-2 内容提要	(90)
§ 3-3 学生作业中常见问题的分析	(93)
§ 3-4 各类习题解析及练习	(94)
§ 3-5 练习题参考答案	(124)
第四章 相平衡	(128)
§ 4-1 目的要求	(128)
§ 4-2 内容提要	(128)
§ 4-3 学生作业中常见问题的分析	(134)
§ 4-4 各类习题解析	(138)
§ 4-5 练习题	(157)

§ 4-6	练习题参考答案	(166)
第五章	电化学	(168)
§ 5-1	目的要求	(168)
§ 5-2	内容提要	(168)
§ 5-3	学生作业中常见问题的分析	(174)
§ 5-4	各类习题解析及练习	(183)
§ 5-5	练习题参考答案	(200)
第六章	表面现象与胶体化学	(202)
§ 6-1	目的要求	(202)
§ 6-2	内容提要	(202)
§ 6-3	学生作业中常见问题的分析	(210)
§ 6-4	各类习题解析及练习	(213)
§ 6-5	练习题参考答案	(236)
第七章	化学动力学	(238)
§ 7-1	目的要求	(238)
§ 7-2	内容提要	(238)
§ 7-3	学生作业中常见问题的分析	(243)
§ 7-4	各类习题解析	(245)
§ 7-5	练习题	(259)
§ 7-6	练习题参考答案	(264)
第八章	统计热力学初步	(265)
§ 8-1	目的要求	(265)
§ 8-2	内容提要	(265)
§ 8-3	学生作业中常见问题的分析	(277)
§ 8-4	各类习题解析及练习	(281)
§ 8-5	练习题参考答案	(293)

第一章 热力学第一定律及其应用

§ 1—1 目的要求

- 1、准确理解热力学的一些基本概念,诸如体系、环境、状态、状态函数、热、功、变化过程等。
- 2、掌握热力学第一定律,明确内能的概念。
- 3、明确 U 和 H 都是状态函数,以及状态函数的特性。
- 4、明确热和功均非状态性质,只在体系和环境有能量交换时才有意义。
- 5、了解准静态过程,掌握可逆过程的特征及其意义。
- 6、了解理想气体的内能和焓。
- 7、能够熟练地应用热力学第一定律计算理想气体在升温、升压、绝热过程中的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 。
- 8、熟悉热化学中反应热效应、反应进度,生成焓、燃烧焓等基本概念,熟练地应用生成焓、燃烧焓来计算反应热及会用盖斯定律和基尔霍夫定律计算不同温度下的反应热效应。

§ 1—2 内容提要

热力学第一定律是指热力学体系中能量守恒和转化定律,是人类长期经验的总结。在物理化学中常常表达为:“第一类永动机是不可能造成的。”所谓第一类永动机就是不供给能量或供给少量的能量就能连续不断地对外输出功的机器。人类长期大量经验指出,这种机器是不能制造出来的。第一定律引出了两个重要的热力学状态函数:内能 U 和焓 H 。第一定律的主要任务就是要确立一个过程发生后体系和环境交换的能量,内能 U 和焓 H 就担负起这样的任务。作为第一定律对化学的应用,就是将要讨论和计算化学反应和相变的热效应,就是热化学。

1、热力学一些重要的基本概念

(1) 体系和环境

人们把被研究的对象(物质和空间)称为体系,热力学体系就是处在一定已知宏观约束下由大量微粒组成的宏观客体。而与体系密切相关的周围(体系的影响涉及到的有限空间)称为环境。体系和环境之间不一定有明显的物理界面,二者是人为地划分的,无一定的规则,根据需要而定。根据体系与环境之间是否有物质和能量交换地体系分成三类。

敞开体系:体系和环境之间既有能量交换又有物质交换。

封闭体系:体系和环境之间只有能量交换没有物质交换。

隔离体系(孤立体系):体系和环境之间既无能量交换又无物质交换。严格地说,绝对的孤立体系是没有的,目前在地球上还找不到一种材料能隔离重力场的影响,我们所研究的问题只能认为与重力场无关。由此可知,我们是在近似意义下应用孤立体系这一概念的。

(2) 热力学平衡态和状态函数

(a) 热力学平衡态.热力学状态是体系物理性质和化学性质的综合表现,当体系各相的诸性质均匀且不随时间而改变,则体系处于热力学平衡态。所谓热力学平衡时应包括四个平衡:热平衡;力学平衡;化学平衡;相平衡。上述条件若有一个不满足,就不是热力学平衡态。

应特别强,体系性质不随时间而改变未必是平衡态,如在两端加以恒定温差形成稳定热流的液体,温度在区部区域恒定但不均匀,这种状态称为定态,非热力学平衡态。

b) 状态函数.体系的状态是用体系的宏观性质(如温度,压力,体积……等)来描述的这些宏观性质亦称状态性质、据状态性质与体系总量是否有关可分为容量性质和强度性质,这种区别在热力学讨论中应该牢记,因为它是重要的概念。

状态性质亦称为状态函数。当体系状态一定时,其性质有确定的数值;状态变化时,其性质随着而改变,显然状态性质是体系状态的单值函数,这种由体系状态本身确立的量称为状态函数。状态函数的改变值只决定于体系的始态和终态与过程无关。在数学上状态函数的微分是

全微分。这是状态函数显著的特性。

(3) 可逆过程

体系发生变化的经过称为过程。热力学讨论各种各样的过程，其中最重要的过程就是可逆过程。无摩擦的准静态过程就是可逆过程。热力学可逆过程的特点是当过程发生后，能够经原过程的反方向变化，体系和环境同时恢复原态，而不留下任何永久性的变化。

可逆过程有以下几个特征：

- 1) 整个过程是由一系列连续的、渐变的平衡状态所构成的。因而过程进行的速度无限慢，时间无限长。
- 2) 整个过程的推动力和阻力只相差无穷小。
- 3) 沿相反的过程进行时，体系和环境可同时复原。
- 4) 在恒温的可逆过程中，体系对环境作量大功，逆过程环境对体系作最小功。

可逆过程是科学的抽象，实际发生的过程都不是可逆过程，只能无限接近可逆过程。提出可逆过程的概念，一方面可提供提高实际过程的效率的可能性；另一方面可通过可逆过程来求算某些重要的热力学函数的改变值。

(4) 热量与功

在体系与环境之间由于温度差而引起的能量传递称为热，用 Q 表示，并规定体系吸热时 Q 为正值，体系放热时 Q 为负值。

在体系与环境之间由于力学因素作用而引起的能量传递称为功，用 W 表示，规定体系对环境作功时 W 为正值，环境对体系作功时 W 为负值。一般地各种形式的功可看作是由两个因素，即强度因素(X)和广度因素(Y)组成的，即：

$$\delta W = X \cdot dY \quad (1-1)$$

若体系和环境只有体积功时：

$$\delta W = P_{\#} dv \quad (1-2)$$

若在可逆过程(及定压变化)特殊情况下，可用体系压力代替 $P_{\#}$ ，

此时:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-3)$$

热和功都是在能量传递过程中才有意义,故热和功不是状态性质,而与变化途径有关。

式(1-2)(1-3)是计算体积功的基本公式。

(5) 内能和焓

内能 U 是体系内部能量的总和,包括体系内部分子运动的平动能,转动能、振动能、分子间相互作用的位能、分子中电子运动的能量、原子核能……。不包括体系整体运动的能量。内能的绝对值大小无法测定。内能是一状态函数,当体系处于一定状态时,内能有确定值;当体系状态发生变化时,内能的增量只与变化的始终态有关与经历途径无关。在无 非体积功的等容过程中,内能的变化等于体系与环境交换的热量, $\Delta U = Q_v$, 这就是内能的物理意义。

焓 ($H = U + PV$) 是在内能的基础上,为了讨论在等压条件下化学变化的能量交换定义出来的一个热力学函数,它也是一个状态函数,其绝对值的大小也是无法测定的。在无 非体积功的恒压过程中,焓的增量等于体系与环境交换的热量 $\Delta H = Q_p$ 这就是焓的物理意义。

(6) 热容

热容定义为体系温度升高 $1K$ 所需的热量称为热容,即:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-4)$$

$$\text{恒容热容: } C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \quad \frac{W_f = 0}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v} \quad (1-5)$$

$$\text{恒压热容: } C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad \frac{W_f = 0}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad (1-6)$$

对理想气体的热容,根据能量均分原理知:

$$\text{单原子分子} \quad C_{v,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{双原子分子或线性分子: } C_{v,m} = \frac{5}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

$$\text{多原子分子(非线性分子)} C_{v,m} = 3R \quad C_{p,m} = 4R \text{ 对一般气体、液}$$

体、固体的热容通常由下经验公式给出：

$$C_{P,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1-7)$$

或
$$C_{P,m} = a + bT + c'T^{-2} + \dots \quad (1-8)$$

其中 a, b, c, c' 为经验常数, 由物质本性决定。

2、热力学第一定律及基本关系式

$$dU = \delta Q - \delta w \quad (1-9) \quad \text{或} \quad \Delta U = Q - W \quad (1-10)$$

焓: $H = U + PV \quad (1-11) \quad \text{或} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1-12)$

内能和焓的微分是全微分：

$$U = f(T, V) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1-13)$$

$$H = f(T, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (1-14)$$

式中: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

恒容过程无非体积功

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-15)$$

恒压过程
$$\Delta H = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-16)$$

3、第一定律对理想气体的应用

(1) 理想气体的内能和焓

焦耳实验知, 理想气体的内能和焓都仅是温度的函数与体积和压力变化无关。

$$U = f(T) \quad H = f(T) \quad (1-17)$$

等温过程: $\Delta U_T = 0 \quad \Delta H_T = 0 \quad (1-18)$

变温过程: $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-19)$

等温可逆过程:

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1-20)$$

绝热过程 $W = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2)$

$$\text{绝热方程: } \begin{cases} P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \\ P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \end{cases} \quad (1-21)$$

式中 $\gamma = C_P/C_V$ 称为热容商。

(2) 理想气体 C_P 与 C_V 的关系

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{普遍化公式}) \end{aligned} \quad (1-22)$$

对理想气体

$$C_P - C_V = nR \text{ 或 } C_{P,m} - C_{V,m} = R \quad (1-23)$$

4. 实际气体的节流膨胀

气体节流膨胀过程是一个等焓过程 ($\Delta H = 0$) 定义 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ 为焦耳-汤姆逊系数, 它表示了节流膨胀过程中气体的温度随压力的变化率。

$$\text{因为: } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

当 $dH = 0$ 时:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{C_P} [T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V]$$

$\mu_{J-T} > 0$ 时, 节流膨胀后气体温度降低;

$\mu_{J-T} < 0$ 时, 节流膨胀后气体温度升高;

$\mu_{J-T} = 0$ 时, 节流膨胀后气体温度不变。此时的温度称为转换温度。

5. 实际气体的内能和焓

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

实际气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \neq 0$, 但由第二定律知

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

所以:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (1-24)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (1-25)$$

式中 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 可由实际气体状态方程求得。

6. 相变过程

恒温恒压下的可逆相变化过程

$$\Delta H = Q_p \quad (1-26)$$

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \quad (1-27)$$

不可逆相变化过程, 可设计一个可逆相变化过程来计算。

7. 第一定律在化学反应中的应用 —— 热化学

(1) 反应热效应

在恒容或恒压条件下, 化学反应在无非体积功的等温过程中吸收或放出的热量称为反应热。通常所说的反应热都是指恒压反应热。

$$\text{恒压反应热: } Q_p = \Delta_r H \quad (1-28)$$

$$\text{恒容反应热: } Q_v = \Delta_r U \quad (1-29)$$

恒压反应热和恒容反应热的关系为:

$$Q_p = Q_v + P\Delta V \quad (1-30)$$

对气相反应, 视气体为理想气体时:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot RT \quad (1-31)$$

其中 Δn 为反应产物气体摩尔数总和与反应物气体摩尔数总和之差。

对凝聚体系的反应:

$$\Delta V \approx 0 \quad \therefore Q_p \approx Q_v \quad (1-32)$$

(2) 反应进度的概念

反应进度在讨论化学反应热效应时是一重要的概念, 以 ξ 表示。



定义反应进度为： $\xi \stackrel{def}{=} \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B} V$ 为计量系数，无量纲，反应物取负值，产物取正值。 ξ 单位 mol 。

当 $\xi = 0$ 时，表示反应没有进行。

当 $\xi = 1$ 时，表示按反应计量系数的特定组合为一个基本单元进行了 $1mol$ 反应。

一个化学反应的焓变取决于反应进度，不同的反应进度有不同的 $\Delta_r H$ 值，当反应进行了一摩尔反应，则摩尔焓变为：

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \xi = \nu_B \Delta_r \bar{H} / \Delta n_B \quad (1-33)$$

$\Delta_r H_m$ 就是 $\xi = 1mol$ 时的焓变纲为 $J \cdot mol^{-1}$ 。

(3) 赫斯定律

化学反应无论是一步完成还是分几步完成的，反应热效应是相同的。而反应热效应只与始终态有关与变化途径无关，这就是赫斯定律。

赫斯定律的应用条件是，1) 反应过程不做非体积功；2) 化学反应必须在恒容或恒压条件下进行。它是第一定律的必然结果。利用赫斯定律可通过一些已知反应的热效应求出难于直接测量的反应热效应。

(4) 生成焓和燃烧焓

在指定温度 T 、 $101.325KPa$ 压力下由稳定单质生成 $1mol$ 化合物的相对焓称为该化合物的标准生成焓，用符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示。规定稳定单质的生成焓等于零。

利用物质的标准生成焓数据可求出化学反应的反应热。即

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B (P_B \Delta_f H_m^\ominus)_{产物} - \sum_B (R_B \Delta_f H_m^\ominus)_{反应物} \quad (1-34)$$

P_B 、 R_B 分别代表产物和反应物的计量系数。

一摩尔有机物在一个标准压力 P^\ominus 下完全燃烧时放出的热量称为燃烧焓，用符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示。所谓完全燃烧指化合物中的元素变成稳定的单质和氧化物，如物质中 C 变成 $CO_2(g)$ ，H 变成 $H_2O(l)$ ，S 变成 $SO_2(g)$ ，N 变成 $N_2(g)$ ……。燃烧焓的相对标准是规定 O_2 及燃烧产物的相对焓为零。

由燃烧焓数据求反应热：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B (R_B \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - \sum_B (P_B \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产物}} \quad (1-35)$$

此外,还可由键焓数据来估算反应热:

$$\Delta_r H_m = \sum_B \epsilon_{\text{反应物}} - \sum_B \epsilon_{\text{生成物}} \quad (1-36)$$

(5) 反应热与温度的关系 —— 基尔霍夫定律

$$\text{微分式} \quad \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_r = \Delta_r C_p \quad (1-37)$$

$$\text{积分式: } \Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (1-38)$$

上两式均称为基尔霍夫定律。利用基尔霍夫定律可从温度 T_1 时的反应热 $\Delta_r H_m(T_1)$ 求出温度 T_2 时的反应 $\Delta_r H_m(T_2)$ 。亦可求不同温度下的相变潜热。

§ 1-3 学生作业中常见问题的分析

1、普遍存在的问题

① 状态函数的概念搞不清;应用不活。

② 热力学公式多,学生在计算中往往不注意公式的应用条件,机械地套用。

③ 为什么 $dU = C_v dT$ 和 $dH = C_p dT$ 两式对理想气体的任何过程都适用,对实际气体则不行?而 $dU_v = \delta Q_v = C_v dT$ 和 $dH_p = \delta Q_p = C_p dT$ 却对任何气体均适用?

④ 混淆热量与温度的概念。

⑤ 对焓及焓变的概念理解不透。

2、各类问题解析

① 状态函数是物理化学中一个重要的概念,初学者其概念难以建立,应用时更是无所适从。因此掌握此概念应注意以下几个特点:1) 状态函数是体系和状态的单值函数,就是它的数值只取决于体系当时所处的状态,而与体系在此之前所经过的历史无关。2) 状态函数的改变值只决定于体系变化过程的始态和终态,而与实现这一变化的具体途径无关。3) 当体系恢复原始状态时,状态函数也恢复原来值,而其变化值为零。其数学特征为:状态函数变化的无限小量是全微分,即若 $Z =$

$f(x, y)$, 则其全微分为: $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy$; 当体系由状态 A 变到状态 B , 状态函数的改变 $\Delta Z = \int_A^B dz = Z_B - Z_A$; 循环过程中状态函数的改变等于零, 即 $\oint Z = 0$ 。据上述状态函数的特点, 对实际过程尽管相当复杂, 但我们可设想比较简单的途径, 来计算其改变值, 其结果与实际过程是一样的。在热力学研究中, 将要引出五个重要的热力学函数, 正确理解其基本概念和物理意义, 进而运用这些状态函数来解决实际问题, 掌握解题的基本路线和方法, 是学好化学热力学的重要关键。

② 准确应用热力学公式应注意以下两点: 其一, 应了解引入其一函数的目的。以焓 (H) 为例, 焓是在内能的基础上的一个导出函数, 我们知道, 化学变化过程, 变温过程和相变过程, 大多数是在恒压下进行的, 而且只做膨胀功不做非体积功, 对此种不做非体积功的过程, 其热效应可以由第一定律的数学式进行推算。即:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta W \xrightarrow{\delta W_f = 0} dU + p dv \xrightarrow{\text{恒压}} dU + d(PV) \\ &= d(U + PV) \end{aligned}$$

其中 $U + PV$ 亦是状态的性质, 用 $H = U + PV$ 表示, 所以 H 也是状态函数, 由此得出:

$$\delta Q_p = dH \quad \text{或} \quad Q_p = \Delta H$$

可见在恒压条件下过程的热直接等于焓的改变值, 在应用处理实际问题时显得特别方便。在第二定律的自由能 (G), 功函 (F) 将会看到同样的引入意义。了解这一点对热力学公式应用条件的注意是十分重要的。其二应注意任一热力学函数只有在特定条件下才有明显的物理意义, 如前述 $Q_p = \Delta H$, 在恒压无非体积功的条件下有明显的物理意义, 但在非恒压过程中, 仍有焓变 ΔH , 但 $\Delta H \neq Q_p$, 此时应该用 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ 来计算。诸如 $\Delta U \xrightarrow{dV=0} Q_v, \Delta U \xrightarrow{Q=0} -W, \Delta H = \int C_p dT$ 等等都有特定条件下的意义。注意以上两点对公式的正确应用是至关重要的。

③ 分析: 因为 $U = f(T, V)$; $H = f(T, P)$;

$$\text{则有: } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV \quad (1)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) dP \quad (2)$$

对理想气体而言,内能和焓仅仅是温度的函数,即 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ 。因而由①和②两式知,对理想气体任何过程的 $dU = C_v dT, dH = C_p dT$ 。而对实际气体的 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \neq 0$,故 $dU = C_v dT, dH = C_p dT$,对实际气体不适用。但在恒容过程中 $dV = 0$,在恒压过程中 $dP = 0$,由(1),(2)两式知,对任何气体在无非体积功的恒容,恒压过程均有: $dU = \delta Q_v = C_v dT, dH = \delta Q_p = C_p dT$ 。

④ 温度与热量的概念是初学物化最容易混淆的一个问题,常常误认为“物体的温度越高,其热量越多”。错误的原因对其性质及概念不理解。温度是体系的状态性质,而热量不是状态函数,是当体系与环境的温度不同时所引起的能量交换形式,也就是说热是传递过程的能量,对某一状态而言是没有热的概念的。从微观的角度而言,温度是物体中大量粒子无规则运动的剧烈程度的度量,温度的高低是说明物体中大量粒子无规则运动的剧烈程度不同。两物体温度相同,是热传递达到热平衡的最终结果,也就是两物体中大量粒子无规则运动剧烈程度相同了。而热是物质运动的一种表现形式,实质上就是发生了大量粒子无规则运动的传递,传递过程是通过大量粒子间碰撞、接触等相互作用来进行的。热量就是被传递的那部分热能,可见热量是与过程相联系的。涉及到物质的相变、化学反应,热量是体系内部能量的转变问题。

⑤ 焓是热力学第一定律中引出的状态函数,是热力学中较为抽象的函数之一,也是热力学第一定律知识中举足轻重的关键函数。对初学者不能很好地对其概念去理解,计算和应用。为此应明确以下几点。

(1) 焓的特定条件。焓只适用于封闭体系。如封闭体系内的状态变化,相变化和化学变化。也就是说体系与环境之间只允许能量交换无物质交换。若有物质交换,虽体系处于一定状态焓并非有定值。故强调封闭体系。