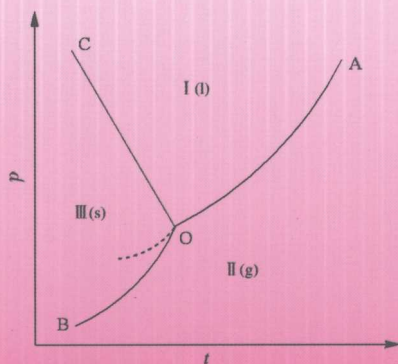


基础化学学习指导丛书

物理化学

学习指导

袁永明 万家义 胡常伟 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

本书为大学基础课物理化学同步的参考书。内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础、多组分体系热力学、相平衡、化学平衡、化学动力学基础、电化学、界面现象及界面反应动力学、胶体分散体系及基本特征共十章。每章均有内容提要、例题、习题和答案三部分,有助于培养学生科学思维的能力。

—本书可作为各类高等院校和成人大学(学院)化学专业、应用化学专业师生参考书,也可作为报考化学专业、应用化学专业研究生的复习指导书,还可供化工等其它专业的读者选用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/袁永明,万家义,胡常伟编著.
北京:中国石化出版社,2007
(基础化学学习指导丛书)
ISBN 978-7-80229-355-7

I. 物… II. ①袁…②万…③胡… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 084446 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

中国石化出版社图文中心排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 19 印张 488 千字

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

前 言

物理化学是普通高等学校化学、化工、医学、生物、材料等专业开设的一门重要的基础理论课程，也是以上各专业研究生入学考试的主要科目。

物理化学是采用物理学的基本理论和方法来探讨化学变化过程中共同的基本规律，它的逻辑推理十分严谨，概念抽象，公式、定律较多，初学者常常感到困难。物理化学中的概念、定律、公式都是在一定的严格条件下建立起来的。但不少学生在学习物理化学的时候常常不太注意，往往是记住了公式，忽略了公式的使用条件，把它们认为是在任何情况下都能成立的，结果常常导致严重的错误，得出荒谬的结论。要学好物理化学，牢固地掌握物理化学的基本原理和方法，关键是要有好的学习方法。在学习物理化学的过程中，除了要准确地理解物理化学中的基本概念、基本定律，掌握它的基本公式和严格的使用条件之外，还要善于归纳总结、找出章与章，节与节之间的联系，重点和难点，使学的知识系统化。做习题无疑是学好物理化学的重要环节，通过演算习题可以加深对基本原理、基本概念和基本公式的理解，提高自己分析问题和解决问题的能力。

《物理化学学习指导》一书是在我们长期教学实践的基础上，根据学生在物理化学学习过程中出现的一些问题，配合四川大学袁永明、何玉萼、薛英、胡常伟编著

的《物理化学》教材而编写的。希望本书的出版能对学习物理化学的学生有所帮助。本书共分十章，包括热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础、多组分体系热力学、相平衡、化学平衡、化学动力学、电化学、界面现象及界面反应动力学、胶体分散体系等。每一章分为三个部分，第一部分为内容提要，概括地介绍本章的基本概念、基本理论和主要公式，帮助学生系统地复习、牢固地掌握本章内容。第二部分为例题分析，通过对一些典型例题进行分析，指出解决问题所需要的基本原理或主要公式，阐明解题的思路和解题方法。通过对例题的分析解答加深对物理化学基本原理的理解，达到牢固掌握物理化学基本内容的目的。同时，通过例题分析解答可以开扩学生眼界、启发学生思维，提高学生独立解题能力。第三部分为习题解答，作者对书中的习题进行了详细的解答。

本书一律使用国际单位制(即 SI 制)。为使解题过程清晰简明，突出解题思路，在解题过程中省去了量纲，只在结果中给出。

本书可作为学习物理化学的学生的主要参考书，也是报考化学化工类研究生物理化学科目的复习指导书，对于从事物理化学教学的教师以及有关工程技术人员也有一定的参考价值。

限于编者水平，书中缺点和错误之处，请读者批评指正。

编 者
于四川大学

目 录

第一章 热力学第一定律	(1)
一、内容提要	(1)
二、例题分析	(9)
三、习题解答	(20)
第二章 热力学第二定律	(58)
一、内容提要	(58)
二、例题分析	(71)
三、习题解答	(86)
第三章 统计热力学基础	(132)
一、内容提要	(132)
二、例题分析	(141)
三、习题解答	(155)
第四章 多组分体系热力学	(177)
一、内容提要	(177)
二、例题分析	(185)
三、习题解答	(199)
第五章 相平衡	(228)
一、内容提要	(228)
二、例题分析	(236)
三、习题解答	(252)

第六章 化学平衡	(297)
一、内容提要	(297)
二、例题分析	(306)
三、习题解答	(326)
第七章 化学动力学基础	(375)
一、内容提要	(375)
二、例题分析	(385)
三、习题解答	(403)
第八章 电化学	(457)
一、内容提要	(457)
二、例题分析	(464)
三、习题解答	(481)
第九章 界面现象及界面反应动力学	(545)
一、内容提要	(545)
二、例题分析	(549)
三、习题解答	(560)
第十章 胶体分散体系及基本特征	(583)
一、内容提要	(583)
二、例题分析	(587)
三、习题解答	(592)

第一章 热力学第一定律

一、内容提要

热力学主要介绍热力学的三大经验定律，即热力学第一定律、热力学第二定律和第三定律，主要是第一定律和第二定律。热力学解决两大方面的问题，第一方面是：一个过程发生过体系与环境之间的能量交换问题，传了多少热，做了多少功。第二方面是：在指定条件下一个过程自动向什么方向进行？进行到什么时候为止？达到平衡的条件是什么？当外界条件发生变化后自动进行的方向及达到平衡的条件有什么样的变化？回答第一方面的问题用热力学第一定律，回答第二方面的问题用热力学第二定律。本章讨论热力学第一定律及其应用，下一章讨论热力学第二定律。在讨论热力学第一定律之前先介绍一些基本概念。

1. 一些基本概念

1) 体系与环境

人们把被研究的对象(包括一定的物质和空间)称为体系，而与体系密切相关的周围(体系影响涉及到的有限空间)称为环境。体系与环境是相对的，是为了研究问题的方便人为划出的。体系与环境之间的关系是进行物质交换和能量交换。根据体系与环境之间是否有物质交换和能量交换把体系分为3类：

孤立体系：体系与环境之间既无物质交换也无能量交换。

封闭体系：体系与环境之间无物质交换，但可有能量交换。

敞开体系：体系与环境之间既有物质交换也有能量交换。

2) 状态与性质

体系在一定条件下体系的温度(T)、压力(p)、体积(V)、

内能(U)、热容量(C_p)……有完全确定之值,这时称体系处于一定状态。而 T 、 p 、 V 、 U 、 C_p 等称为体系的性质。体系的这些性质是体系状态的单质函数,体系处于一定状态时,这些性质有完全确定值,体系发生变化时,这些性质的改变值,只决定于体系的始态和终态,与变化途径无关。这样的函数叫状态函数。体系的这些性质分为广度性质(容量性质)和强度性质。广度性质具有加和性,与体系内物质的数量成正比,如体积 V 、内能 U ; 强度性质无加和性,与体系内物质的数量无关,如温度 T 、压力 p 。

3) 热和功

在体系与环境之间由于温度不同而在体系与环境之间传递的能量称为热。用符号“ Q ”表示。规定体系吸热 Q 为正值,体系放热 Q 为负值。在微小变化过程中传递的热量用符号“ δQ ”表示。除热以外,其它各种形式传递的能量都称为功,符号为 W 。规定体系对环境作功 W 为正值,环境对体系作功,体系得到功 W 为负值。在微小变化过程传递的功用“ δW ”表示。热力学中经常遇到的是体积功(膨胀功),它是由于体系的体积膨胀(或压缩)反抗环境压力而作的功。

$$\delta W_e \stackrel{\text{def}}{=} p_{\text{外}} dV \quad (1-1a)$$

$$W_e \stackrel{\text{def}}{=} \sum p_{\text{外}} dV \quad (1-1b)$$

除体积功以外其它各种形式的功统称为非体积功,用符号“ W_f ”表示。

4) 过程与平衡

热力学状态指热力学平衡态,体系达热力学平衡态时体系的热力学性质不随时间而改变。体系从一个热力学平衡态变化到另一个热力学平衡态称为体系发生了一个过程。在热力学中把变化过程分为三类:简单物理变化过程(无相态变化和化学变化的过程,如恒温过程、恒容过程、恒压过程……)、相变化过程和化学反应过程。在不同变化过程中热力学关系是很不相同

的，这一点要特别注意。

在各种变化过程中，其中可逆过程在热力学中具有非常重要的意义。热力学的可逆过程是当过程发生后能够沿过程的反方向变化使体系与环境同时恢复原态而不留下任何永久性的变化、即不留下“痕迹”。可逆过程具有下面几个特征：①整个过程是由一连串无限接近于平衡态的状态所构成，因而过程进行的速率无限慢、时间无限长。②沿过程的相反途径进行时体系与环境可同时恢复原态不留下任何永久性的变化。③若在正过程中体系对环境作最大功，则在逆过程中环境对体系作最小功，并且两个功的数值相等符号相反。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律本质上就是能量守恒和转换定律。通常可表述为：“第一类永动机是不可能制造成功的。”所谓“第一类永动机”就是外界不供能量而能连续不断地对外作功的机器。因为它违背了能量守恒和转换定律，所以是不可能制造成功的。

1) 内能函数

通常研究的热力学体系是相对静止的体系，不考虑它的动能，同时也不考虑它的势能，这种体系只有内能，用“ U ”表示。内能是体系内部各种运动形式(包括分子的平动、转动、振动、电子运动和原子核运动……)能量的总和。其绝对值的大小目前还无法测定，但体系处于一定状态时体系的内能 U 有完全确定之值，故内能函数是状态函数。其改变值 ΔU 仅决定于始态和终态，与变化途径无关。

2) 第一定律的数学表达式

一个热力学体系从始态变化到终态，若体系从环境吸收了 Q 的热，对环境作了 W 的功，则其内能的改变为

$$\Delta U = Q - W \quad (1-2a)$$

在微小变化过程中上式可写为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-2b)$$

式(1-2)即为热力学第一定律的数学表达式。

3) 焓 H

在体系不作非体积功 ($\delta w_f = 0$)，同时在过程恒容时，第一定律可写为

$$\Delta U = Q_V \quad (1-3)$$

此式表示在不作非体积功的恒容过程中体系与环境交换的热量等于体系内能的改变。

如果过程恒压 ($p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = \text{常数}$)，则第一定律可写成

$$\Delta U = Q_p - \Delta(pV) = Q_p - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\text{或} \quad \Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\text{即} \quad (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_p$$

令 $H = U + pV$ ，则上式可表示为

$$H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p \quad (1-4)$$

H 称为焓，它也是一个状态函数。式(1-4)表示在无非体积功的恒压过程中，体系与环境交换的热量等于体系的焓的增量。

式(1-3)和式(1-4)指出，在一定条件下体系与环境交换的热量可以用体系状态函数的改变值 ΔU 、 ΔH 来计算。这就是热力学第一定律解决问题采用的方法。

内能和焓都是状态函数。内能常表示成 T 、 V 的函数，焓常表示成 T 、 p 的函数。内能和焓的微分是全微分，其全微分表示式为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1-5)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-6)$$

4) 热容量

关于热的计算，温度升高 1K 时体系所吸收的热量称为热容量，用符号 C 表示

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-7)$$

恒容过程的热容量称为恒容热容 (C_V)，恒压过程的热容量称为

恒压热容(C_p)。

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-8)$$

$$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-9)$$

对于 1mol 物质称为摩尔热容 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 。由式(1-8)

在恒容下
$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

在恒压下
$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

C_p 与 C_V 的关系由热容量的定义可以推出

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \end{aligned} \quad (1-10)$$

对于理想气体

$$C_p - C_V = nR \quad (1-11)$$

5) 理想气体的内能和焓

从微观角度来看理想气体的分子大小可以忽略, 分子之间的相互作用也可以忽略。因此, 理想气体的内能和焓都仅仅是温度的函数, 与体积和压力无关。故对于理想气体

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad (1-12a)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \quad (1-12b)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT \quad (1-13a)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \quad (1-13b)$$

可见, 理想气体在简单 pVT 变化过程中要计算内能和焓的变化 ΔU 、 ΔH , 关键是看其温度是否发生了变化, 如果温度不变,

则 $\Delta U_T = 0$, $\Delta H_T = 0$ 。如果温度发生了变化, 其 ΔU 、 ΔH 可由式(1-12)和式(1-13)求算。

理想气体在绝热可逆过程中 p 、 V 、 T 之间满足下面关系式

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (1-14a)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (1-14b)$$

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \quad (1-14c)$$

式中, $\gamma = C_p/C_V$ 称为热容商。式(1-14)称为理想气体绝热可逆过程方程式。过程方程式和状态方程式不同, 过程方程式表示在特定过程中 p 、 V 、 T 之间满足的方程式, 如恒温过程方程式为 $pV = \text{常数}$ 。状态方程式指在一定状态下 p 、 V 、 T 之间满足的关系式, 如理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 。

理想气体在绝热过程(可逆和不可逆)中功可按下式计算

$$W = C_V(T_1 - T_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (1-15)$$

6) 实际气体的 ΔU 和 ΔH

实际气体不满足 $pV = nRT$ 的关系, U 和 H 通常不仅是温度 T 的函数, 也与体系的体积和压力有关, 在变化过程中

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \quad (1-16a)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \quad (1-16b)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (1-17a)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (1-17b)$$

例如, 对于范德华气体, 其状态方程式为

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

故在恒温下

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{nRT}{V - nb} - p \right] dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 a}{V^2} dV = n^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = n^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

3. 热化学——第一定律在化学反应中的应用

1) 反应进度

定义反应进度 $\xi = \frac{n_{B,t} - n_{B,0}}{\nu_B}$ ，它表示反应进行的程度。式中 $n_{B,t}$ 、 $n_{B,0}$ 分别表示反应在 t 时刻和起始时刻 B 物质的物质的量， ν_B 为 B 物质在反应方程式中的计量系数，对于产物 ν_B 取正值，对于反应物 ν_B 取负值。

2) 恒容反应热和恒压反应热

化学反应在无非体积功时恒容过程的热效应为恒容反应热，当反应进度为 $\xi = 1\text{mol}$ 时，由第一定律可知

$$\Delta_r U_m = Q_V$$

为化学反应的内能改变。在恒压下的热效应为

$$\Delta_r H_m = Q_p$$

为反应的焓变。通常说的反应热即指反应的焓变 $\Delta_r H_m$ 。恒容反应热 Q_V 与恒压反应热 Q_p 之间的关系为

$$Q_p = Q_V + \Delta n RT \quad (1-18a)$$

或

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum \nu_B RT \quad (1-18b)$$

注意，在使用上式时 $\sum \nu_B$ 只考虑气体物质的计量系数。即 $\sum \nu_B = \Delta n$ 为反应产物气体物质的计量系数之和减去反应物气体

物质计量系数之和。对于凝聚体系

$$Q_p \doteq Q_v \quad (1-19a)$$

$$\Delta_r H_m \doteq \Delta_r U_m \quad (1-19b)$$

3) 反应焓(反应热)的计算

化学反应的热效率(反应焓)通常有以下几种计算方法:

利用物质的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad (1-20)$$

利用物质的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B) \quad (1-21)$$

利用键焓 $\Delta_b H_m^\ominus$ 进行估算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum n_B \Delta_b H_{\text{反}}^\ominus - \sum n_B \Delta_b H_{\text{产}}^\ominus \quad (1-22)$$

① 反应焓与温度的关系——基尔霍夫定律。

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (1-23a)$$

式中, $\Delta_r C_p = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$ 。此式也适用于相变化过程, 即已知 T_1 温度下的相变热 $\Delta_\alpha^\beta H(T_1)$, 求 T_2 温度下的相变热 $\Delta_\alpha^\beta H(T_2)$

$$\Delta_\alpha^\beta H(T_2) = \Delta_\alpha^\beta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_\alpha^\beta C_p dT \quad (1-23b)$$

② 反应焓与压力的关系。压力对反应焓的影响在通常条件下比较小, 常可以不考虑。但是, 当压力变化较大时, 压力的影响不能忽略。

$$\text{由} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial p} \right)_T = \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p$$

故

$$\Delta_r H_m(p_2) = \Delta_r H_m(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (1-24)$$

二、例题分析

【例1】内能 U 是状态函数，由热力学第一定律 $\delta Q = dU + p dV$ 证明热 Q 不是状态函数。

【分析】一个函数是否为状态函数可以利用全微分的性质来证明。即如果一个函数是状态函数，它对其自变量的先后微分与微分顺序无关，满足对易关系。

【证】

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

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

若 Q 为状态函数，则 δQ 应是全微分，由全微分的性质

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T \right]_V$$

此式左边为

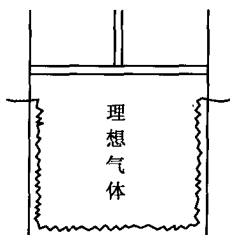
$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

右边为

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T \right]_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

因此，要求 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$ ，但这是不可能的。即当体系的体积一定时，温度改变压力不变，这是不可能的。例如，理想气体 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \neq 0$ 。故热 Q 不是状态函数。

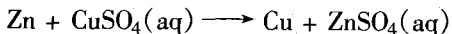
【例2】一绝热圆筒上有一理想的无摩擦的无重量的绝热活塞，筒内有理想气体，内壁有一电炉丝，当通电时气体慢慢膨胀，维持气体压力与环境压力相等。因为这是一个恒压过程， $Q_p = \Delta H$ 。又因为过程是绝热的 $Q = 0$ ，故 $\Delta H = 0$ 。试问这个结论是否正确？为什么？



【分析】 此题考察如何正确划分体系与环境问题。体系与环境的划分是相对的。可以以理想气体作为体系，也可以以绝热筒(包括电炉丝)作为体系。

解：若以理想气体为体系，气体慢慢膨胀过程压力保持不变， $Q_p = \Delta H$ ，但此过程并不是绝热的，气体在膨胀过程要从环境——电炉丝吸热，所以 $Q_p \neq 0$ ， $\Delta H \neq 0$ ；若以圆筒容器(包括理想气体和电炉丝)为体系，此时体系是绝热的 $Q = 0$ ，但由于体系(电炉丝)接受了环境的电功，故 $\Delta H \neq Q_p$ ，所以 $\Delta H \neq 0$ 。

【例 3】 298.15K, 101.325kPa 下反应



可经两条不同途径完成：途径 1 使反应在烧杯中进行；途径 2 使反应在电池中可逆地进行，判定下面哪些式子成立。

$$\Delta H_1 = \Delta H_2, Q_1 = Q_2, \Delta H_1 = Q_1, \Delta H_2 = Q_2.$$

【分析】 本题考察状态函数的性质。内能 U 和焓 H 是状态函数，其改变值只决定于始终态，与变化途径无关。而热 Q 不是状态函数，沿不同途径进行时， Q 的值一般不同。式子 $\Delta H = Q_p$ 成立的条件是体系与环境之间无非体积功并且过程恒压。

解： $\Delta H_1 = \Delta H_2$ ， $\Delta H_1 = Q_1$ 成立。而 $Q_1 = Q_2$ 、 $\Delta H_2 = Q_2$ 不能成立。

【例 4】 298.15K、50g O_2 从 $20p^\ominus$ 膨胀至 $p^\ominus$ ，求以下各过程的功：①反抗 $p^\ominus$ 的外压恒温膨胀；②恒温可逆膨胀；③自由膨胀。

【分析】 功 W 不是状态函数，因此从相同始态沿不同途径变化到相同终态时体系作的功不同。

解：①
$$n = \frac{50}{32} = 1.563(\text{mol})$$

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{1.563 \times 8.314 \times 298.15}{20 \times 101325} = 1.91 \times 10^{-3}(\text{m}^3)$$

$$V_2 = \frac{1.563 \times 8.314 \times 298.15}{101325} = 3.82 \times 10^{-2} (\text{m}^3)$$

$$W_1 = p_{\text{外}} \Delta V = 101325 (3.82 \times 10^{-2} - 1.91 \times 10^{-3}) \\ = 3677 (\text{J})$$

$$\textcircled{2} W_2 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ = 1.563 \times 8.314 \times 298.15 \ln \frac{3.82 \times 10^{-2}}{1.91 \times 10^{-3}} \\ = 11607 (\text{J})$$

$$\textcircled{3} W_3 = p_{\text{外}} \Delta V = 0$$

【例5】 求 $10\text{g N}_2(\text{g})$ 在 101.325kPa 下由 600°C 冷却到 20°C 时所放出的热量。已知 $\text{N}_2(\text{g})$ 的恒压摩尔热容为 $C_{p,m} = 27.32 + 6.23 \times 10^{-3} T / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【分析】 本题为气体在恒压过程热量的求算。它应等于过程的焓变。

$$\text{解: } Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \\ = \frac{10}{28} \int_{273.15}^{293.15} (27.32 + 6.23 \times 10^{-3} T) dT \\ = -6412 (\text{J})$$

负号表示气体在冷却过程放热。

【例6】 $8\text{g He}(\text{g})$ 在 101.325kPa 下从 298.15K 加热至 800K 求此过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

【分析】 在压力不高时 $\text{He}(\text{g})$ 可视为理想气体，其内能 U 和焓 H 都仅仅是温度的函数。 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$, $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$ 。同时 $\text{He}(\text{g})$ 为单原子理想气体，由能量按自由度均分原理， $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$, $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$ 。