

高等学校教学用书

物理化学例题及习题

北京钢铁学院 王 月 编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

物理化学例题及习题

北京钢铁学院 王 月 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 11 7/8 字数 312 千字

1984年6月第一版 1984年6月第一次印刷

印数00,001~9,000册

统一书号: 15062·4117 定价1.50元

主要符号对照表

A 功函	I 离子强度
A 频率因子 (动力学)	(i) 物质 i 溶于金属中
A 面积 (动力学、电化学、表面现象)	(i) 物质 i 溶于炉渣中
a 活度	K 平衡常数
(aq) 水溶液	K_f 凝固点降低常数
C 组元数	K_b 沸点升高常数
C_p 等压热容	K_s 溶度积
C_v 等容热容	k 速度常数
C 浓度	k 玻兹曼常数
C 质量百分浓度	L 液态溶液
C_N 当量浓度 (电化学)	L 电导
C 体积摩尔浓度 (动力学)	$\overline{L}$ 电导率
$\bar{C}$ 平均速率 (动力学)	l_{0+} 无限稀溶液中正离子的当量电导
D 扩散系数	l_{0-} 无限稀溶液中负离子的当量电导
d 直径	(l) 液态
E 电动势	M 摩尔质量
E° 标准电动势	M 体积摩尔浓度
E 活化能	m 质量摩尔浓度
e_i 活度相互作用系数	N_0 阿佛加德罗常数
F 法拉第常数	n 摩尔数
f 活度系数	n 反应物质的当量数 (电化学)
f 自由度	P 效正因子 (动力学)
G 自由能	p 压力
(g) 气态	p° 纯溶剂的蒸气压
H 焓	q 热量
ΔH_f 摩尔熔化热	R 通用气体常数
ΔH_v 摩尔蒸发热	R 电阻
h 普朗克常数	

r 半径
 S 熵
 S 物种数 (相律)
 (s) 固态
 T 绝对温度
 t 摄氏温度
 t 时间
 t_+ 正离子迁移数
 t_- 负离子迁移数
 U 内能
 U_+ 正离子淌度
 U_- 负离子淌度
 V 体积
 v 速率
 W 功
 W 膨胀功
 W' 非膨胀功
 x 摩尔分数
 Z 离子价数
 Z 分子碰撞次数
 α 热膨胀系数
 α 解离度
 α 电离度
 β 压缩系数
 Γ 吸附量
 $\gamma = C_p/C_v$ 热容商
 γ 活度系数
 η 超电位
 Λ 当量电导
 Λ_0 无限稀溶液的当量电导

μ_i 物质 i 的化学位
 ν_i 反应式中各物质的系数
 ν_+ 1 摩尔电解质完全解离时正离子的摩尔数
 ν_- 1 摩尔电解质完全解离时负离子的摩尔数
 Π 渗透压
 ρ 密度
 σ 界面张力
 Φ 相数
 φ 电极电位
 热力学函数的各种符号对照
 (以自由能 G 为例)
 G 自由能
 ΔG 自由能变化
 ΔG° 标准状态下的自由能变化
 ΔG_T° 温度 T 时的标准自由能变化
 $\Delta G_{\text{生}}^\circ$ 标准生成自由能
 ΔG^M 摩尔混合自由能
 $\overline{G}_i$ i 组元在溶液中的偏摩尔自由能
 G_i° 纯 i 组元的摩尔自由能
 $\Delta \overline{G}_i^M = \overline{G}_i - G_i^\circ$, 相对偏摩尔自由能, 即组元 i 的偏摩尔溶解自由能
 $G^{zs} = \Delta \overline{G}_{\text{实际}}^M - \Delta \overline{G}_{\text{理想}}^M$, 溶液的摩尔超额自由能
 $\overline{G}_i^{zs} = \Delta \overline{G}_i^M - \Delta \overline{G}_i^M$, i 组元的偏摩尔超额自由能

目 录

第一章 热力学第一定律	1
第一节 热力学第一定律	1
第二节 一些关系式	19
习题一	24
第二章 热化学	34
第一节 化学反应热效应	34
第二节 反应热效应与温度的关系	38
第三节 非等温反应	45
习题二	48
第三章 热力学第二定律	55
第一节 热力学第二定律, 熵	55
第二节 自由能 (自由焓) 与功函数	66
第三节 热力学函数关系式	75
第四节 克拉贝龙方程与楚顿规则	78
习题三	81
第四章 热力学第三定律及化学反应的 ΔS 、 ΔG	89
第一节 热力学第三定律	89
第二节 化学反应熵变的计算	91
第三节 化学反应 ΔG 的计算	91
第四节 理想气体熵的绝对值 (参考材料)	100
习题四	103
第五章 化学平衡	107
第一节 平衡常数	107
第二节 化学反应等温方程式	115
第三节 温度及总压力对化学平衡的影响	120
第四节 转化温度	124
习题五	127
第六章 溶液	136

第一节	偏摩尔量	136
✓ 第二节	理想溶液	141
第三节	稀溶液的规律	142
第四节	活度	149
第五节	溶解过程 ΔG° 的计算	161
第六节	活度标准状态的换算	165
第七节	溶液中的化学反应	167
第八节	形成实际溶液时热力学函数的变化	171
第九节	超额(过剩)函数	172
第十节	正规(规则)溶液	173
习题六		176
第七章	相平衡	188
第一节	相律	188
第二节	二元相图与杠杆规则	192
第三节	三元相图与重心规则	198
习题七		208
第八章	电化学	221
第一节	电导、当量电导和离子电导	221
第二节	离子淌度与离子电导的关系, 电离度	222
第三节	离子的迁移数	223
第四节	电解质的离子平均活度与平均活度系数	228
第五节	电极电位	232
第六节	电池电动势的计算及应用	233
第七节	固体电解质氧浓差电池	249
第八节	分解电压与离子析出电位	257
习题八		260
第九章	化学反应速率	272
第一节	基本概念	272
第二节	简单级数的反应	274
第三节	反应级数的确定	275
第四节	温度对反应速率的影响	283
第五节	用稳定态法确定反应速率方程	285
第六节	碰撞理论和过渡状态理论	289

第七节 扩散	294
习题九	296
第十章 表面现象	304
第一节 表面张力	304
第二节 微小液滴蒸气压与润湿现象	305
第三节 表面吸附	308
习题十	314
附录	318
一、 一些物质的热力学数据	318
二、 某些物质的 $H_T - H_{298}$ 及 C_{p1800}	325
三、 元素溶于铁液生成1% (质量) 溶液的标准溶解自由能	327
四、 某些氧化物及化合物的标准生成自由能	328
五、 1600°C下铁溶液中各元素的活度相互作用系数 e_i^f	330
六、 标准电极电位 (25°C)	333
七、 国际原子量表	334
八、 常用物理化学常数	335
九、 常用的新旧制单位换算表	336
十、 本书习题答案	337
参考文献	368

第一章 热力学第一定律

第一节 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在宏观体系的应用。它反映了内能、功和热的相互转化关系。对于没有物质交换的封闭体系，热力学第一定律的数学表达式是：

$$\Delta U = q - W \quad (1-1)$$

式中 ΔU ——体系内能的变化， $\Delta U = U_2 - U_1$ ；

q ——热，体系与环境之间有温度差时所传递的能量，一般规定体系吸热为正值，放热为负值；

W ——功，是指除热以外的其他各种被传递的能量。如膨胀功、电功、表面功等。一般规定体系对外做功，功为正值；环境对体系做功，功为负值。

式 (1-1) 对在封闭体系内进行的任何过程都适用。

一、热

在物理化学中主要讨论三种热。

(1) 体系不发生化学变化的简单升温或降温过程所吸收或放出的热，称为物理热或显热，可利用热容进行计算（见本节四）。

(2) 物质在等温等压下聚集状态变化（气、液、固三态转变）或同素异构体中晶型转变所吸收或放出的热，称为相变热或潜热，可从手册上查到。

(3) 化学反应热（见第二章热化学）。

二、膨胀功

微小量的膨胀功为 $\delta W = p_{\text{外}} dV$ ($p_{\text{外}}$ 为外界压强， V 为体系的体积)。在本章中讨论体系所做的功时，只考虑膨胀功。

当体系反抗外压 $p_{\text{外}}$ ，体积由 V_1 变到 V_2 时，体系所做的膨胀

功为:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (1-2)$$

公式(1-2)为膨胀功的定义式。从此式出发可计算体系经过各种过程所作的膨胀功。

对可逆膨胀过程, 因为 $p - p_{\text{外}} = dp$ (p 为体系的压强), 故公式(1-2)中的 $p_{\text{外}}$ 可以用体系的 p 代替。若能找出 p 与 V 的函数关系, 代入下式积分之, 即可求得功。

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

等温过程(即恒温过程)是指 $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{外}} = \text{常数}$ 。 $T_{\text{始}}$ 、 $T_{\text{终}}$ 分别为体系的始态及终态温度, $T_{\text{外}}$ 为环境温度, 其值始终恒定。但在等温过程中, 体系的温度可以有波动也可以保持不变。而等温可逆过程则一定要符合 $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{外}} = T = \text{常数}$ 。 T 为体系在变化过程中任一时刻的温度, 即体系的温度。

理想气体经等温可逆过程所做的功为:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-4)$$

等压过程(即恒压过程)是指 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{外}} = \text{常数}$, $p_{\text{始}}$ 、 $p_{\text{终}}$ 分别为体系的始态及终态压强(压强俗称压力)。在该过程中, $p_{\text{外}}$ 是始终恒定的, 而体系的压强 p 则可以有波动也可保持不变。但等压可逆过程则一定要符合 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{外}} = p = \text{常数}$ 。只做膨胀功的体系经等压过程所做的功是:

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad (1-5)$$

在公式(1-5)中, $p_{\text{外}}$ 可按等压条件以 $p_{\text{始}}$ 或 $p_{\text{终}}$ 代替。

还有一种情况, 当 $p_{\text{始}} > p_{\text{外}}$, 而 $p_{\text{外}}$ 始终不变, 这时所做的膨胀功即常说的体系克服恒定的外压所做的功:

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad (1-6)$$

这个过程总是不可逆的, 也不是等压过程, 所以决不能用 $p_{\text{始}}$ 或

变量 p 代替 $p_{外}$ 。

对于等容过程，因体系的体积始终不变，故 $W=0$ 。

三、焓

只做膨胀功的体系经等压过程，吸收了 q_p 的热，则

$$q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (1-7)$$

焓的定义式即为 $H = U + pV$ 。此式对平衡体系而言，应用时没有任何其他附加条件。由(1-7)式得

$$\Delta H = q_p \quad (1-8)$$

公式(1-8)仅能应用于只做膨胀功的体系，并经等压过程（不论过程可逆与否以及是否发生化学反应）。

同样，对于只做膨胀功的体系若经等容过程，内能的变化为：

$$\Delta U = q_v \quad (1-9)$$

对理想气体，因为 $pV = nRT$ ，所以焓的定义式可以改写为：

$$H = U + nRT \quad (1-10)$$

对一定量的理想气体经变温过程（如等压、等容、绝热等过程），焓变为：

$$\Delta H = \Delta U + nR(\Delta T) \quad (1-11)$$

因为理想气体的内能仅为温度的函数，即 $U = f(T)$ ，故经等温过程的 $\Delta H = 0$ 。

四、热容

在等压或等容条件下，简单的升温或降温过程中，内能、焓与热容的关系为：

$$\text{等压时} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\delta q_p}{dT} = C_p$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1-12)$$

等容时

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{\delta q_v}{dT} = C_v$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (1-13)$$

若 C_p 、 C_v 为摩尔热容，在计算 n 个摩尔物质的 ΔH 、 ΔU 时，公式(1-12)及公式(1-13)分别成为：

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT \quad (1-12a)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT \quad (1-13a)$$

公式(1-12)及(1-13)可运用于体系只发生吸热或放热的物理过程，体系可为任何物质。公式(1-12)条件为等压，公式(1-13)条件为等容。 ΔH 、 ΔU 的数值只决定于体系的始终状态，与过程是否可逆没有关系，因为 H 、 U 是状态函数，因而 q_p 、 q_v 的值也只取决于始态和终态。

✓对理想气体，因为内能和焓都只是温度的函数，所以公式(1-12)、(1-13)不限于在等压或等容条件下应用。例如，在等压升温过程中，在绝热过程中，都可应用公式(1-13)来计算 ΔU 。在等容、绝热过程中，也可应用公式(1-12)计算 ΔH 。

在冶金原理计算中，常常会遇到计算物质在等压下的升降温热的问题。

若

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \Delta H &= H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + c'T^{-2}) dT \\ &= a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c'(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \end{aligned}$$

(1-14)

若物质从 T_1 升温到 T_2 过程中有相变发生，则

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_{\text{相}}} C_p dT + \Delta H_{\text{相}} + \int_{T_{\text{相}}}^{T_2} C'_p dT \quad (1-15)$$

式中 $\Delta H_{\text{相}}$ 为相变热，如熔化热、蒸发热、晶型转变热等。在升温过程中，数值当然为正值。 C_p 与 C'_p 为物质相变前后的热容。

在冶金生产的理论计算中，常用平均热容来计算物质在升降温过程中吸收或放出的热。例如，计算一定重量的钢锭、合金材料或造渣材料等加热时所需要的热量。在炼钢过程中加入废钢降温时，计算将一定重量废钢加热到钢水温度所吸收的热量。为了便于计算，这些钢锭、合金材料等都采用平均热容：

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \overline{C_p} dT = \overline{C_p} (T_2 - T_1) \quad (1-16)$$

为了避免在较大的温度范围内由于应用平均热容引起的误差，冶金工作者应用公式 (1-14)、(1-15) 计算出各种常用冶金物质在一定温度范围内 1 摩尔的 ΔH 值，例如，从 298K $\rightarrow$ 600K 的 $(H_{600} - H_{298})$ 值；从 298K $\rightarrow$ 1000K 的 $(H_{1000} - H_{298})$ 值等等列成表 (附表 2)，从表中可直接查出 ΔH 值，此表就称为 $H_T - H_{298}$ 表。附表 2 列出了从 298K 分别升温至四个不同温度 (600K、1000K、1400K、1800K)，得到四个范围的 ΔH 值。当计算的温度区间不是表中直接列出的，则应用内插法运算。如果超过 1800K，则将 1800K 以上的 C_p 视为常数计算。

国际单位制规定，热容的单位是焦/开，比热容的单位是焦/千克·开，摩尔热容的单位是焦/摩·开。过去冶金文献大多惯用“卡”作为能量单位，至今仍有不少冶金专业书刊沿用旧制，所以本书中有些结合冶金生产的习题，能量单位也采用“卡”，比热容单位为卡/公斤·度 (即卡/千克·开)；摩尔热容为卡/摩·开。本书的热力学数据表，仍保留原著的单位制，请读者在作题和查表时注意。

五、绝热过程

绝热过程的要点：

任意封闭体系经绝热过程： $q=0$ ， $\Delta U = -W$

理想气体经绝热过程： $q=0$ ， $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = -W$

理想气体经绝热可逆过程，通过绝热过程方程式可求得体系处于某状态的 p 、 V 、 T ，并可计算绝热功，

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad (1-17)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-18)$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数} \quad (1-19)$$

式中 $\gamma = C_p/C_v$, 称为绝热指数。公式 (17→19) 称为绝热过程方程式。

$$\text{绝热功: } W = \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (1-20)$$

当然, 功也可从 $W = -\Delta U = -\int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = nC_v (T_1 - T_2)$ 计算

(当摩尔热容 C_v 是常数时)。此式与公式 (1-20) 能互相转化。并且都不限于在可逆绝热过程中使用。

✓ 理想气体克服恒定的外压经不可逆绝热膨胀过程, 上述的公式 (1-17)、(1-18) 和 (1-19) 三个绝热过程方程式都不能用, 可用下式计算终态温度 (当摩尔热容 C_v 是常数时)。

因为 $\Delta U = -W$, 所以 $nC_v \Delta T = -p_{\text{外}} \Delta V$

$$\text{故 } \Delta T = -\frac{p_{\text{外}} \Delta V}{nC_v} \quad (1-21)$$

六、相变过程

正常的相变过程是近似于可逆过程的, 而且是等温等压的可逆过程。对于液体在沸点时的蒸发过程:

$$M_{(l)} \rightleftharpoons M_{(g)}$$

$$\Delta H = q_p = \text{蒸发热}$$

$$\text{膨胀功} \quad W = p(V_g - V_l)$$

式中 V_g 为气相体积, V_l 为液相体积。

$$\text{当 } V_g \gg V_l \text{ 时} \quad W \approx pV_g$$

若气体可视为理想气体时, 则 $W = nRT$ 。

对于固、液相变, 或晶型转变, 其膨胀功都很小, 与相变热相比可忽略。

非正常相变过程 (如过热液体的蒸发、过冷液体的凝固等) 都是不可逆过程。计算 ΔH 、 ΔU 时, 利用 ΔH 、 ΔU 只与始末态

有关与过程无关的特点，可设计另外的可逆等压（等容）过程求得（见例1-8）。

七、理想气体在各过程中的 ΔU 、 ΔH 、 W 、 q

	ΔU	ΔH	W	q
一般过程	$= q - W$	$= \Delta U + \Delta(pV)$	$= \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$	$= \Delta U + W$
等温可逆	0	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	同 W
等 压	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$p_{\text{外}} \Delta V$	同 ΔH
等 容	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$	0	同 ΔU
绝 热	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$-nC_v \Delta T$	0
自由膨胀	0	0	0	0

注： C_p 、 C_v 为摩尔热容。

例 1-1 2 摩尔氮气，从 0°C 、5大气压经

(a) 可逆膨胀到273K、1大气压；

(b) 等压膨胀到546K；

(c) 克服恒定的1大气压的外压，膨胀到273K、1大气压。

求各过程氮气所作的功是多少？

解：低压下的氮气可看作理想气体。

(a) 过程为等温可逆膨胀，应用公式 (1-4)

$$\begin{aligned}
 W &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\
 &= 2 \times 8.314 \times 273 \ln \frac{5}{1} = 7306 \text{ 焦}
 \end{aligned}$$

(b) 是等压膨胀，即气体在变化过程中，克服恒定的（与气体始态压强相同）5大气压的外压膨胀，终态气体压强也是5大气压。应用 (1-5) 式

$$W = p(V_2 - V_1) = p \left(\frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p} \right) = nR(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times 8.314 \times (546 - 273) = 4539 \text{ 焦}$$

(c) 是等温不可逆膨胀, 体系克服恒定的 1 大气压的外压, $p_{\text{外}} = 1$ 大气压, 应用公式 (1-6)

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_{\text{外}} \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = nRT \left(\frac{p_{\text{外}}}{p_2} - \frac{p_{\text{外}}}{p_1} \right)$$

$$= 2 \times 8.314 \times 273 \left(1 - \frac{1}{5} \right) = 3632 \text{ 焦}$$

〔讨论〕过程 (a) 与 (c) 具有相同的始、终态, 但一个是等温可逆过程, 一个是等温不可逆过程, 由计算结果知, 可逆过程体系对外所做的功大于不可逆过程对外所做的功。过程 (b) 的终态与 (a)、(c) 不一样, 不能比较。

例 1-2 证明公式 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$ 适用于理想气体一般的物理变化过程。

解: 如图 1-1, 设理想气体始态为 I ($p_1 V_1 T_1$), 经一任意物理变化过程到达终态 II ($p_2 V_2 T_2$), 求这一过程的 ΔH 。今设计另外一条途径从 I 经 I' 到 II, 即 I 态先经等压过程到达温度为 T_2 的 I' 态, 再从 I' 态经等温过程到 II 态, 过程的焓变分别为 ΔH_1 及 ΔH_2 , 因为 H 是状态函数, 所以

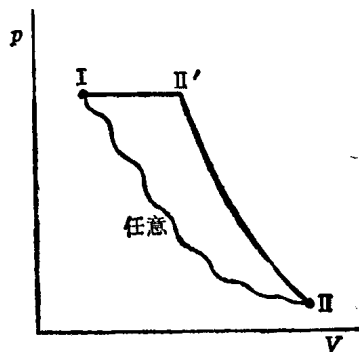


图 1-1 应用公式 $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$ 计算物理变化过程的 ΔH

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

而

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

$$\Delta H_2 = 0 \text{ [理想气体, } H=f(T)\text{]}$$

所以

$$\Delta H = \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

这个结论还可通过以下的计算得到证明:

一定量的纯物质的焓为温度及压强的函数, $H=f(T, p)$,

所以

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

因设物质是理想气体, 故焓仅仅是温度的函数, $H=f(T)$, 即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

所以

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT$$

C_p 单位为焦/摩·开, 若体系有 n 个摩尔, 则

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

〔讨论〕从 I 到 II, 还可设计先经等温过程再经等压过程的途径以计算 ΔH 。原则上还可选择其他途径, 如体系先经等容再经等压 (或先经等压再经等容), 即选择 $H=f(P, V)$ 进行计算, 而计算的最后结果不变。

例 1-3 2 摩尔理想气体, 在 1 大气压下从 10°C 加热到 100°C , 已知气体的 $C_v = 31.40 + 13.4 \times 10^{-3} T$ 焦/摩·开, 求此过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 、 q 。

解: 此过程为等压加热过程, $p_{\text{外}} = 1 \text{ 大气压} = p$,

$$W = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times 8.314 \times (373 - 283) = 1497 \text{ 焦}$$

因为体系是理想气体, 故 $U=f(T)$, 等压过程中也可用公式 (1-13a) 计算 ΔU ,

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = \int_{283}^{373} 2(31.40 + 13.4 \times 10^{-3}T) dT \\ &= 2 \left[31.40(373 - 283) + \frac{1}{2} \times 13.4 \times 10^{-3}(373^2 - 283^2) \right] \\ &= 6443 \text{ 焦}\end{aligned}$$

因为是等压过程, 故 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = 6443 + 1497 = 7940$ 焦
 $q_p = \Delta H = 7940$ 焦

ΔH 也可以用公式 (1-12a) 计算, 因对理想气体有 $C_p - C_v = R$, 则

$$\begin{aligned}C_p &= C_v + R = 31.40 + 13.4 \times 10^{-3}T + 8.314 \\ &= 39.714 + 13.4 \times 10^{-3}T\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT = 2 \left[39.714(373 - 283) + \frac{1}{2} \times 13.4 \times 10^{-3} \right. \\ &\quad \left. \times (373^2 - 283^2) \right] = 7940 \text{ 焦}\end{aligned}$$

例 1-4 平炉炼钢过程需加入预热的矿石, 假设矿石为纯 Fe_2O_3 , 试用 $H_T - H_{298}$ 表计算 500 公斤的矿石由室温加热到 1350°C 需热多少?

解: 换算成绝对温度: $1350 + 273 = 1623\text{K}$, 室温视为 298K 。

附表 2 不能直接查出 $H_{1623} - H_{298}$ 值, 故可按下式计算

$$\Delta H = H_{1623} - H_{298} = (H_{1400} - H_{298}) + (H_{1623} - H_{1400})$$

第二项数据用内插法求得:

$$H_{1623} - H_{1400} = (H_{1800} - H_{1400}) \times \frac{223}{400}$$

$$\text{即} \quad \Delta H = (H_{1400} - H_{298}) + (H_{1800} - H_{1400}) \times \frac{223}{400}$$

$$= 37.65 + (51.88 - 37.65) \times \frac{223}{400}$$

$$= 37.65 + 7.93 = 45.58 \text{ 千卡/摩尔}$$

500 公斤 Fe_2O_3 需热为