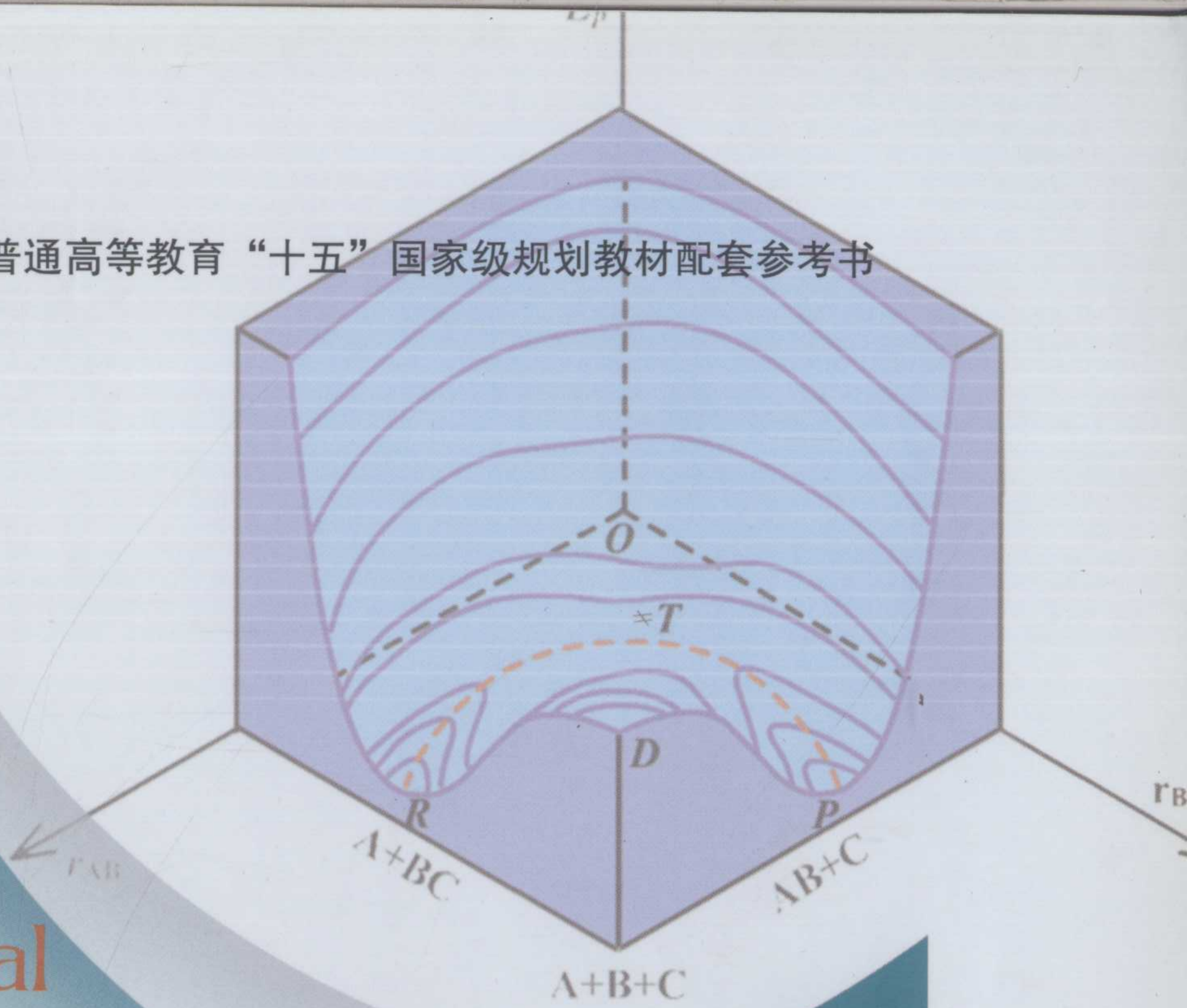




普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书



Physical  
Chemistry

# 物理化学习题集

南京大学化学化工学院  
侯文华 淳 远 姚天扬



高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

# 物理化学习题集

南京大学化学化工学院  
侯文华 淳 远 姚天扬

高等教育出版社

## 内容简介

本书共 11 章,内容包括:热力学第一定律、热力学第二定律和第三定律、偏摩尔量和活度、质量作用定律和气体平衡、溶液平衡、化学电动势、溶解、络合和氧化还原平衡、酸-碱平衡、电解质的电迁移、反应速率、相界面 原子和分子。书中给出了物理化学各方面的习题 700 余个,每章之前有扼要的说明和例题,书末附有习题参考答案。本书大部分题目都取材于实际科研工作,并附有原始文献,因此,这类题目对培养学生独立工作能力,了解物理化学理论知识的实际应用都会有一定帮助。在习题集中也有一部分题目运算较为繁复,这类题目在普通物理化学课程中未必适用,但它对进一步学习有关课程(例如,化学热力学等课程)时仍不无帮助。全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的“中华人民共和国法定计量单位”和国家标准(GB 3100~3102—93)所规定的符号。

本书不仅可作为高等学校化学、化工类专业物理化学课程的参考书,而且可供科学技术人员解决实际问题或进修时参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题集/侯文华,淳远,姚天扬. —北京:  
高等教育出版社,2009.9  
ISBN 978-7-04-025741-0

I. 物… II. ①侯…②淳…③姚… III. 物理  
化学-习题 IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 139677 号

策划编辑	鲍浩波	责任编辑	周岳峰	封面设计	于涛
版式设计	余杨	责任校对	张颖	责任印制	张泽业

---

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社址	北京市西城区德外大街4号	咨询电话	400-810-0598
邮政编码	100120	网址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>
总机	010-58581000		<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
经销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	<a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a>
印刷	北京丰源印刷厂		<a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a>
开本	787×960 1/16	畅想教育	<a href="http://www.widedu.com">http://www.widedu.com</a>
印张	20.75	版次	2009年9月第1版
字数	390 000	印次	2009年9月第1次印刷
插页	1	定价	23.10元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 25741-00

# 前 言

本书是一本内容非常新颖的《物理化学习题集》，主要表现在两个方面：

1. 题目来源于实验。目前一些习题集，大多是训练学生如何使用已经给出的公式，即给出几个已知的数据，只要找到一个合适的公式，经过运算，就能解决问题。由于脱离了实验基础，所以学生并不知道这些数据是如何通过实验而获得的。与这些类型的习题集不同，本书最大的特点是书中的大部分题目是根据有关学术期刊论文中的实验数据编写而成的。其目的是启发或训练学生如何从实验中获取实验数据，从已知求未知，以有助于学生加深对书本上所列公式的理解，更进一步理解诸多物理量的相互关系，从而有益于提高学生的逻辑思维能力、分析问题能力以及理论联系实际的能力。

2. 尽可能提供相关原始文献的出处。物理化学作为一门学科分支，在发展过程中，经过诸多前辈的努力，建立了诸多最基本的原理或定律，为后续的发展提供了坚实的基础。对前人的重要工作，书中大多提供了原始文献的出处，供读者参考。读者从原始文献中，可以理解前人解决问题的思维过程和思维方法，这是非常有益的。

侯文华、淳远、姚天扬三位教授在南京大学化学化工学院从事物理化学教学多年，有较丰富的经验和积累。相信本书的出版一定会对广大读者研习物理化学有所帮助。

华东理工大学吕瑞东教授对此书的出版极为关注，他非常认真地审阅了书稿，指出了稿中存在的许多不妥之处并提出了具体的修改意见。对此我们表示衷心的感谢。

傅献彩

2008年6月于美国罗切斯特市

# 元素周期表

族	1																18							
周期	IA																0	电子层	18族 电子数					
1	1 H 氢 $\frac{1}{1}$ 1.00794(7)	2															2 He 氦 $\frac{2}{2}$ 4.002602(2)							
2	3 Li 锂 $\frac{3}{3}$ 6.941(2)	4 Be 铍 $\frac{4}{4}$ 9.012182(3)															5 B 硼 $\frac{5}{5}$ 10.811(7)	6 C 碳 $\frac{6}{6}$ 12.0107(8)	7 N 氮 $\frac{7}{7}$ 14.0067(2)	8 O 氧 $\frac{8}{8}$ 15.9994(3)	9 F 氟 $\frac{9}{9}$ 18.9984032(5)	10 Ne 氖 $\frac{10}{10}$ 20.1797(6)		
3	11 Na 钠 $\frac{11}{11}$ 22.98976928(2)	12 Mg 镁 $\frac{12}{12}$ 24.3050(6)	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII	9	10	11 IB	12 II B	13 Al 铝 $\frac{13}{13}$ 26.9815386(8)	14 Si 硅 $\frac{14}{14}$ 28.0855(3)	15 P 磷 $\frac{15}{15}$ 30.973762(2)	16 S 硫 $\frac{16}{16}$ 32.065(5)	17 Cl 氯 $\frac{17}{17}$ 35.453(2)	18 Ar 氩 $\frac{18}{18}$ 39.948(1)						
4	19 K 钾 $\frac{19}{19}$ 39.0983(1)	20 Ca 钙 $\frac{20}{20}$ 40.078(4)	21 Sc 钪 $\frac{21}{21}$ 44.955912(6)	22 Ti 钛 $\frac{22}{22}$ 47.867(1)	23 V 钒 $\frac{23}{23}$ 50.9415(1)	24 Cr 铬 $\frac{24}{24}$ 51.9961(6)	25 Mn 锰 $\frac{25}{25}$ 54.938045(5)	26 Fe 铁 $\frac{26}{26}$ 55.845(2)	27 Co 钴 $\frac{27}{27}$ 58.933195(5)	28 Ni 镍 $\frac{28}{28}$ 58.6934(4)	29 Cu 铜 $\frac{29}{29}$ 63.546(3)	30 Zn 锌 $\frac{30}{30}$ 65.38(2)	31 Ga 镓 $\frac{31}{31}$ 69.723(1)	32 Ge 锗 $\frac{32}{32}$ 72.64(1)	33 As 砷 $\frac{33}{33}$ 74.92160(2)	34 Se 硒 $\frac{34}{34}$ 78.96(3)	35 Br 溴 $\frac{35}{35}$ 79.904(1)	36 Kr 氪 $\frac{36}{36}$ 83.798(2)						
5	37 Rb 铷 $\frac{37}{37}$ 85.4678(3)	38 Sr 锶 $\frac{38}{38}$ 87.62(1)	39 Y 钇 $\frac{39}{39}$ 88.90585(2)	40 Zr 锆 $\frac{40}{40}$ 91.224(2)	41 Nb 铌 $\frac{41}{41}$ 92.90638(2)	42 Mo 钼 $\frac{42}{42}$ 95.96(2)	43 Tc 锝 $\frac{43}{43}$ (98)	44 Ru 钌 $\frac{44}{44}$ 101.07(2)	45 Rh 铑 $\frac{45}{45}$ 102.90550(2)	46 Pd 钯 $\frac{46}{46}$ 106.42(1)	47 Ag 银 $\frac{47}{47}$ 107.8682(2)	48 Cd 镉 $\frac{48}{48}$ 112.411(8)	49 In 铟 $\frac{49}{49}$ 114.818(3)	50 Sn 锡 $\frac{50}{50}$ 118.710(7)	51 Sb 锑 $\frac{51}{51}$ 121.760(1)	52 Te 碲 $\frac{52}{52}$ 127.60(3)	53 I 碘 $\frac{53}{53}$ 126.90447(3)	54 Xe 氙 $\frac{54}{54}$ 131.293(6)						
6	55 Cs 铯 $\frac{55}{55}$ 132.9054519(2)	56 Ba 钡 $\frac{56}{56}$ 137.327(7)	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 $\frac{72}{72}$ 178.49(2)	73 Ta 钽 $\frac{73}{73}$ 180.94788(2)	74 W 钨 $\frac{74}{74}$ 183.84(1)	75 Re 铼 $\frac{75}{75}$ 186.207(1)	76 Os 锇 $\frac{76}{76}$ 190.23(3)	77 Ir 铱 $\frac{77}{77}$ 192.217(3)	78 Pt 铂 $\frac{78}{78}$ 195.084(9)	79 Au 金 $\frac{79}{79}$ 196.966569(4)	80 Hg 汞 $\frac{80}{80}$ 200.59(2)	81 Tl 铊 $\frac{81}{81}$ 204.3833(2)	82 Pb 铅 $\frac{82}{82}$ 207.2(1)	83 Bi 铋 $\frac{83}{83}$ 208.98040(1)	84 Po 钋 $\frac{84}{84}$ (209)	85 At 砹 $\frac{85}{85}$ (210)	86 Rn 氡 $\frac{86}{86}$ (222)						
7	87 Fr 钫 $\frac{87}{87}$ (223)	88 Ra 镭 $\frac{88}{88}$ (226)	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭎 $\frac{104}{104}$ (261)	105 Db 𨭏 $\frac{105}{105}$ (262)	106 Sg 𨭐 $\frac{106}{106}$ (266)	107 Bh 𨭑 $\frac{107}{107}$ (264)	108 Hs 𨭒 $\frac{108}{108}$ (277)	109 Mt 𨭓 $\frac{109}{109}$ (268)	110 Ds 𨭔 $\frac{110}{110}$ (271)	111 Rg 𨭕 $\frac{111}{111}$ (272)	112 Uub 𨭖 $\frac{112}{112}$ (277)	.....											

原子序数  
元素符号  
元素名称  
(注\*的是人造元素)

稳定同位素的质量数  
(底线指丰度最大的同位素)

放射性同位素的质量数

外围电子的构型  
(括号指可能的构型)

相对原子质量(括号内数据为放射性元素最长寿命同位素的质量数)

金属

稀有气体

非金属

过渡元素

- 注:
1. 相对原子质量源自1999年国际相对原子质量表,以<sup>12</sup>C=12为基准,元素的相对原子质量末位数的准确度加注在其后括弧内。
  2. 商品Li的相对原子质量范围为6.939-6.996。
  3. 稳定元素列有天然丰度的同位素;天然放射性元素和人造元素同位素的选列与国际相对原子质量表的有关文献一致。

镧系	57 La 镧 $\frac{57}{57}$ 138.90547(7)	58 Ce 铈 $\frac{58}{58}$ 140.116(1)	59 Pr 镨 $\frac{59}{59}$ 140.90765(2)	60 Nd 钕 $\frac{60}{60}$ 144.242(3)	61 Pm 钷 $\frac{61}{61}$ (145)	62 Sm 钐 $\frac{62}{62}$ 150.36(2)	63 Eu 铕 $\frac{63}{63}$ 151.964(1)	64 Gd 钆 $\frac{64}{64}$ 157.25(3)	65 Tb 铽 $\frac{65}{65}$ 158.92535(2)	66 Dy 镝 $\frac{66}{66}$ 162.500(1)	67 Ho 铥 $\frac{67}{67}$ 164.93032(2)	68 Er 铒 $\frac{68}{68}$ 167.259(3)	69 Tm 铥 $\frac{69}{69}$ 168.93421(2)	70 Yb 镱 $\frac{70}{70}$ 173.054(5)	71 Lu 镥 $\frac{71}{71}$ 174.9668(1)
锕系	89 Ac 锕 $\frac{89}{89}$ (227)	90 Th 钍 $\frac{90}{90}$ 232.03806(2)	91 Pa 镤 $\frac{91}{91}$ 231.03588(2)	92 U 铀 $\frac{92}{92}$ 238.02891(3)	93 Np 镎 $\frac{93}{93}$ (237)	94 Pu 钚 $\frac{94}{94}$ (244)	95 Am 镅 $\frac{95}{95}$ (243)	96 Cm 锔 $\frac{96}{96}$ (247)	97 Bk 锫 $\frac{97}{97}$ (247)	98 Cf 锿 $\frac{98}{98}$ (251)	99 Es 镄 $\frac{99}{99}$ (252)	100 Fm 镆 $\frac{100}{100}$ (257)	101 Md 镈 $\frac{101}{101}$ (258)	102 No 镎 $\frac{102}{102}$ (259)	103 Lr 铹 $\frac{103}{103}$ (262)

高等教育出版社印制  
(2008A)

# 目 录

第一章 热力学第一定律 .....	1
习题 .....	8
第二章 热力学第二定律和第三定律 .....	18
习题 .....	29
第三章 偏摩尔量和活度 .....	37
习题 .....	50
第四章 质量作用定律和气体平衡 .....	56
习题 .....	66
第五章 溶液平衡 .....	79
习题 .....	93
第六章 化学电动势 .....	112
习题 .....	124
第七章 溶解、络合和氧化还原平衡 .....	137
习题 .....	145
第八章 酸 - 碱平衡 .....	158
习题 .....	172
第九章 电解质的电迁移 .....	192
习题 .....	203
第十章 反应速率 .....	213
习题 .....	224
第十一章 相界面 原子和分子 .....	241
习题 .....	244
附录一 关于数值的计算 .....	254
附录二 一些符号 .....	258
附录三 期刊和手册 .....	262
附录四 习题参考答案 .....	266
附录五 作者索引 .....	300
附录六 主题索引 .....	316
附录七 一些常量 .....	325

# 第一章 热力学第一定律

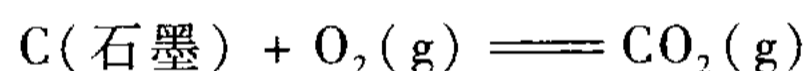
热力学第一定律指出世界上的能量是守恒的:能量既不能被创造也不能被毁灭。这个定律是约在 1842 年根据 Mayer(迈耶尔)和 Joule(焦耳)的工作而建立起来的(其简史可参见 Endeavour 6,137,1947)。

在热力学中,系统是指物质世界中的任何有限部分。能量能够以热(通过传导或辐射)或功的形式通过系统的界面而被传递,功包括了除热以外所有其他形式被传递的能量。经常讨论到的两种形式的功是体积功和电功。如果一定量的功  $W$  和一定量的热  $Q$  被传递到某一系统,则系统的热力学能  $U$  将会增加:

$$\Delta U = Q + W \quad (1.1)$$

$Q$  为负值时表示系统放热, $W$  为负值则意味着系统对外做功。

## 等容热效应



$$\Delta_r U_m = -394.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (291.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$$

式中  $\Delta_r U_m$  表示反应式右边产物的热力学能与左边反应物的热力学能之差,也就是在 291.15 K 和 101.325 kPa 下 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  与同温同压下 1 mol C(石墨)和 1 mol  $\text{O}_2(\text{g})$  的热力学能之差值:

$$\Delta_r U_m = U_m(\text{CO}_2, \text{g}) - U_m(\text{C, 石墨}) - U_m(\text{O}_2, \text{g})$$

$\Delta_r U_m$  为负值意味着若要使反应产物的温度与起始反应物的温度相同,则应从反应系统中放出 394.1 kJ 的能量。如果反应是在等容情况下进行,例如在弹式热量计中,则没有体积功。若进一步假定也不能做其他形式的功(如电功)<sup>①</sup>,则式(1.1)中的  $W=0$ ,于是该式就可以写为

$$Q_V = \Delta U \quad (1.2)$$

下标  $V$  表示过程是在等容情况下进行的。可以用文字表达式(1.2),即在等容过程中热力学能的所有变化都是由于吸热或放热而引起的。

**等压热效应** 当一化学反应在定压  $p$  下进行,体积通常会有  $\Delta V$  的改变(膨胀时为正,压缩时为负)。同时系统抵抗外压而做一定量的功  $W = -p\Delta V$ 。根据式(1.1),则系统吸热为

<sup>①</sup> 除非另有注明,否则在全书中都包含这个条件。

$$Q_p = \Delta U - W = \Delta U + p\Delta V$$

此时,若引进一个新函数  $H$  (即焓或热函),则要方便得多。其定义为

$$H = U + pV \quad (1.3)$$

由这个定义得到

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1.4)$$

$H$  的变化值通常可以直接用热量计来测定。根据式(1.4),  $\Delta H$  等于等压过程中系统所吸的热(若是负值,则是放出的热)。

严格而言,式(1.4)给出了等压过程中  $\Delta H$  和  $\Delta U$  之间的关系。如果反应中有气体参加,则固体和液体的体积与气体体积相比通常可忽略不计。如果再假定气体是理想气体,则

$$pV = nRT \quad (n \text{ 为气体的物质的量})$$

在等温、等压下,  $p\Delta V = \Delta n(RT)$ , 式中  $\Delta n$  是反应后与反应前气体的物质的量之差值。

根据(1.4)式,可得

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT) \quad (1.5)$$

由(1.5)式可知:若  $n$  不变,例如在反应  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$  中(碳的体积忽略不计),则  $\Delta H$  等于  $\Delta U$ 。

**例题 1.1** 1 mol 丙二酸  $CH_2(COOH)_2$  晶体在弹式热量计中与氧气完全燃烧, 25℃ 时放热 866.5 kJ。求 1 mol 丙二酸在 25℃ 时的等压燃烧热(LBEgl, 873)①。

解:反应式为  $CH_2(COOH)_2(s) + 2O_2(g) = 3CO_2(g) + 2H_2O(l)$

$$\Delta_r U = Q_V = -866.5 \text{ kJ}, \quad \Delta n = (3 - 2) \text{ mol} = 1 \text{ mol}$$

$$\Delta n(RT) = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 2.479 \text{ kJ} = 2.5 \text{ kJ}$$

从(1.4)式及(1.5)式得到

$$Q_p = \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT) = (-866.5 + 2.5) \text{ kJ} = -864.0 \text{ kJ}$$

故 1 mol 丙二酸在 25℃ 时的等压燃烧热为 -864.0 kJ。

应当注意  $R$  的单位用  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  来表示,并且把  $\Delta n(RT)$  的数值修整为 2.5 kJ。因为当  $\Delta_r U$  的准确度仅为 0.1 kJ 时,把  $\Delta_r H$  写为  $-866.5 \text{ kJ} + 2.479 \text{ kJ} = -864.021 \text{ kJ}$ ,则是不正确的。

**Hess 定律**  $U$  和  $H$  都是状态函数,也就是说对一定的系统[例如, 25℃、101.325 kPa 的 1 mol  $CO_2(g)$ ], 它们的数值仅决定于系统目前的状态,而与其过去的历史无关。因此,对一给定的过程(例如,一个化学反应),  $\Delta U$  和  $\Delta H$  仅依赖于系统的起始和终了状态,而与在该过程所经历的中间状态无关。这个规则是热力学第一定律的推论,通常称之为 Hess 定律(Pogg, 50, 392, 1840)。

对于一个给定的过程,可考虑用两种不同的途径完成,然后使这两种途径的  $\Delta H$  (或  $\Delta U$ ) 表达式相等。这种方法常常是很有用的。依照这种方法就有可能

① 所用的缩写体都在附录三中予以了说明。



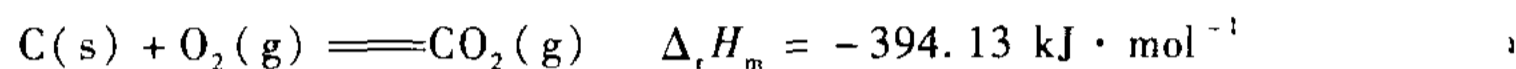
计算许多过程的  $\Delta H$  (或  $\Delta U$ ), 而这些数值是不能直接被测定的。

**例题 1.2** 在  $20^\circ\text{C}$  和  $101.325\text{ kPa}$  时, 反应 (a)  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$  和反应 (b)  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m$  分别为  $-394.13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-283.05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (LBEgIIIc, 2749, 2894)。求反应 (c)  $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m$ 。

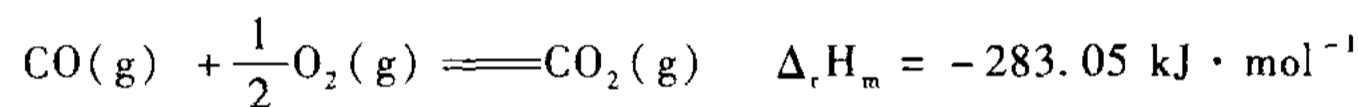
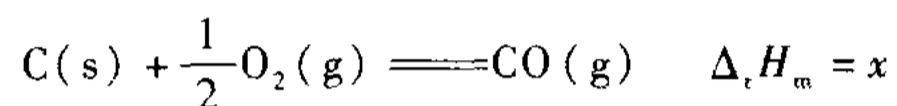
**解:** 前两个反应的  $\Delta H$  可以直接在热量计中测定, 但第三个反应的  $\Delta H$  却不能直接进行测定。因为当  $\text{O}_2(\text{g})$  与过量的碳反应, 总是会生成  $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  的混合物。

对于反应 (a), 可考虑以下两种不同的途径:

(1) 直接一步:



(2) 分为两步:



因为起始和终了状态是相同的, 所以在这两种情况下  $H$  的变化值必相等。因此,

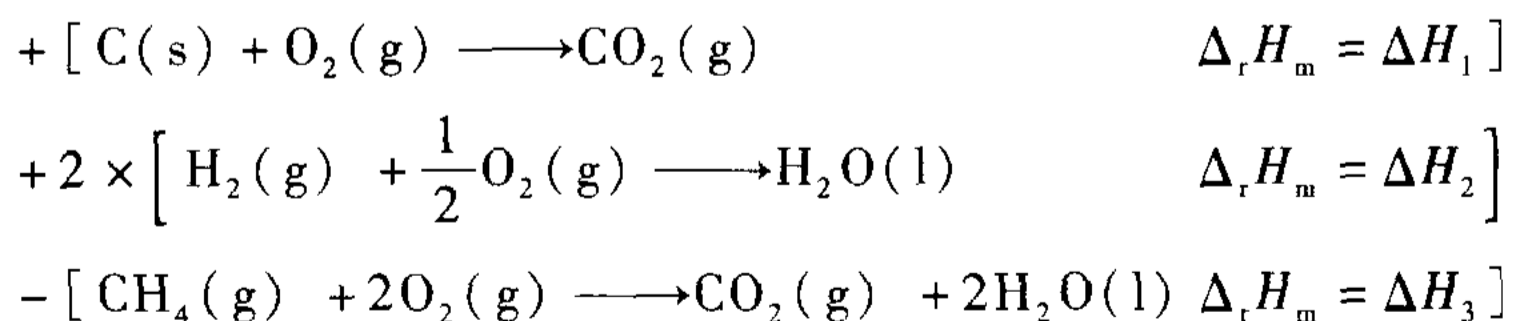
$$-394.13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = x - 283.05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$x = -111.08\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在这类情况中,  $\Delta_r H_m$  或  $\Delta_r U_m$  也可以用参加反应各物质的摩尔焓  $H_m$  或摩尔热力学能  $U_m$  来表示。例如, 在例题 1.2 中,

$$\begin{aligned} x &= H_m(\text{CO}, \text{g}) - H_m(\text{C}, \text{s}) - \frac{1}{2}H_m(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= [H_m(\text{CO}_2, \text{g}) - H_m(\text{C}, \text{s}) - H_m(\text{O}_2, \text{g})] \\ &\quad - [H_m(\text{CO}_2, \text{g}) - H_m(\text{CO}, \text{g}) - \frac{1}{2}H_m(\text{O}_2, \text{g})] \end{aligned}$$

一个通用规则是: 如果把几个反应的  $\Delta_r H_m$  (或  $\Delta_r U_m$ ) 相加, 结果就是这些反应式相加起来所得反应的  $\Delta_r H_m$  (或  $\Delta_r U_m$ )。通常用下面的方法书写反应式是很方便的 (见下文例题 1.4):



当把这些化学式相加时,  $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  显然从式中消去了。把式中的化学符号换为相应的摩尔焓, 则很容易证明这种计算方法是正确的。

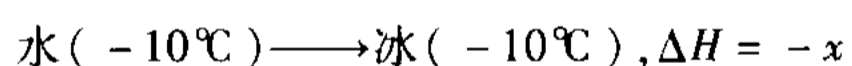
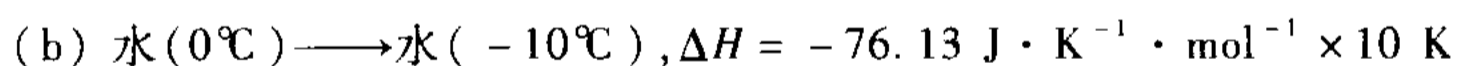
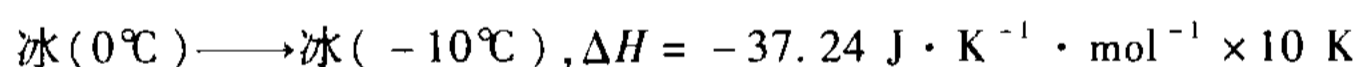
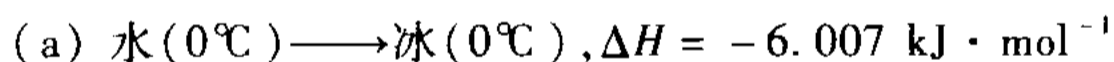
许多物质的标准摩尔生成焓或燃烧焓可以从表中查到 (例如, LB, Bichowsky

和 Rossini)。人们规定在标准压力(100 kPa)下,在进行反应的温度时,由最稳定的单质合成标准压力  $p^\ominus$  下 1 mol 物质 B 的反应焓变,叫做物质 B 的标准摩尔生成焓,用符号  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$  表示。可燃物质 B 的标准摩尔燃烧焓是指标准压力下、反应温度  $T$  时,1 mol 的物质 B 完全氧化燃烧为同温度下的指定产物时的标准摩尔焓变,用符号  $\Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$  表示。所得的这些数据通常是指在标准压力及 298.15 K 时而言的。借助于 Hess 定律和这些数据表,也可以计算出许多其他反应的  $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。

**$\Delta H$  和  $\Delta U$  随温度的变化** 一般说来,反应的  $\Delta H$  随温度而改变。在两个不同温度  $T_1$  及  $T_2$  时的  $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$  间的关系,可以根据下面的讨论而得到。设要计算最终产物在  $T_2$  时与起始物质在  $T_1$  时  $H$  的差值。在这两个状态之间考虑两个不同的等压途径。一种途径是使反应在  $T_1$  时进行,然后再将最终产物在等压下从  $T_1$  加热到  $T_2$ ; 另一种途径是先将起始物质在等压下从  $T_1$  加热到  $T_2$ , 然后再在  $T_2$  时进行反应。沿这两种不同途径系统所吸的热,即  $H$  的增加,必应相等。在计算中必须知道各反应物质的热容数据。如果其中某一物质在  $T_1$  和  $T_2$  之间发生了相变(如熔化或沸腾),则还需要知道相应的相变热。

**例题 1.3** 在  $0^\circ\text{C}$  时冰的摩尔融化焓为  $6.007 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若假定冰和水的平均摩尔等压热容分别为  $37.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $76.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求冰在  $-10^\circ\text{C}$  时的摩尔融化焓。所有这些数据均在 101.325 kPa 时适用,这些数据是根据文献(Giauque 和 Stout, JACS, 58, 1144, 1936 和 LBHwII, 1250)算得的。

解:考虑两种不同的途径将 1 mol  $0^\circ\text{C}$  的水转变为  $-10^\circ\text{C}$  的冰:



既然在两种途径中起始物质和最终物质均相同,则由 Hess 定律可得

$$-6.007 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 372.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -761.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - x$$

故

$$x = 5.618 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这种方法纯粹是以第一定律为根据,在解决类似的问题时总是可以用到的。现在来推导在温度  $T_1$  和  $T_2$  之间所有反应物质均不具有转变点(相变)时反应焓变与温度的关系的一个简单公式。

某系统在等压下的热容  $C_p$  决定于该系统从  $T$  升高到  $T + dT$  时所吸收的热量  $\delta Q_p$ 。

$$\delta Q_p = dH = C_p dT (\text{等压}), \quad \text{故 } C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.6)$$

同理,在等容时,

$$\delta Q_v = dU = C_v dT, \quad C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.7)$$

1 g 物质的热容称为比热容, 1 mol 物质的热容称为摩尔热容 ( $C_{p,m}$  和  $C_{v,m}$ )。

如果起始物质的焓和等压热容为  $H'$  和  $C'_p$ , 终了产物的焓和等压热容为  $H''$  和  $C''_p$ , 则(1.6)式对于每对  $H$  和  $C_p$  都适用, 相减后可得

$$dH'' - dH' = (C''_p - C'_p) dT$$

因为

$$\Delta_r H = H'' - H', \quad \Delta_r C_p = C''_p - C'_p,$$

故

$$d(\Delta_r H) = \Delta_r C_p dT (\text{等压}), \quad \left( \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p \quad (1.8)$$

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (1.9)$$

同法可证:

$$\left. \begin{aligned} d(\Delta_r U) &= \Delta_r C_v dT (\text{等容}) \\ \left( \frac{\partial \Delta_r U}{\partial T} \right)_v &= \Delta_r C_v \\ \Delta_r U(T_2) - \Delta_r U(T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v dT \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

这些公式(1.8 ~ 1.10)称为 Kirchhoff(基尔霍夫)定律(Pogg, 103, 203, 1858)。比基尔霍夫早几年, Person(皮尔逊)(Ann Chim & Phys, [3], 33, 459, 1851)对于溶解热这一特例曾使用过类似的公式。

在一些复杂的题目中, 建议最好直接使用热力学第一定律, 如同在例题 1.3 中那样。如果(1.8)式使用不当, 特别是当有一种物质经过转变点时, 很容易犯错。

**例题 1.4** 在 20°C 和 101.325 kPa 时, C(s)、H<sub>2</sub>(g) 和 CH<sub>4</sub>(g) 的摩尔燃烧焓分别为 -394.13 kJ·mol<sup>-1</sup>、-285.98 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 -891.11 kJ·mol<sup>-1</sup> (LBEgIIIc, 2894, 2749)。下面的摩尔等压热容表示式可以在 0°C 至 600°C 之间使用:

$$C_{p,m}(\text{C}, \text{s}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.60 + 0.0201(T/\text{K}) - 0.000005(T/\text{K})^2 \quad (\text{LR}, 569);$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.20 + 0.0038(T/\text{K}) \quad (\text{LR}, 80);$$

$$C_{p,m}(\text{CH}_4, \text{g}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.34 + 0.0481(T/\text{K}) \quad (\text{LBEgIIIc}, 2326)。$$

求在 500°C 和 101.325 kPa 时由稳定单质形成甲烷的  $\Delta_r H_m$ 。

**解:** 对反应:  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$

根据 Hess 定律,  $\Delta_r H_m(293 \text{ K}) = (-394.13 - 2 \times 285.98 + 891.11) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -74.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r C_p = [(22.34 - 2 \times 27.20 - 4.60) + (0.0481 - 2 \times 0.0038 - 0.0201)(T/\text{K})$$

$$+ 0.000005(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= [-36.66 + 0.0204(T/\text{K}) + 0.000005(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= [a_0 + a_1(T/\text{K}) + a_2(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由(1.9)式可得

$$\begin{aligned}
& \Delta_r H_m(773\text{K}) - \Delta_r H_m(293\text{K}) \\
&= \int_{293\text{K}}^{773\text{K}} \Delta_r C_p dT \\
&= a_0(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}a_1(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}a_2(T_2^3 - T_1^3) \\
&= \left[ -36.66 \times 480 + \frac{1}{2} \times 0.0204 \times 480 \times 1066 + \frac{1}{3} \times 0.000005 \times (773^3 - 293^3) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= (-17.60 + 5.22 + 0.73) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -11.65 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\Delta_r H_m(773\text{K}) = (-74.98 - 11.65) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -86.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**量热实验** 根据所研究的反应,量热实验可以安排成多种不同的方式进行,将在下面的题目中予以阐明。在计算时必须记住从系统的一部分传递到另一部分的各种不同形式能量的数值。在热量计中所进行的过程经常可以方便地拆分成几个想象的步骤。例如,可以想象化学过程是在起始温度下进行的,释放出的能量已被移去,所以温度得以保持恒定。然后,想象把移出的能量加入到系统中,使热量计及其内物质升温。根据热力学第一定律,可以随意选择中间步骤以使计算尽可能地简化。如果实验是在等压下进行的,则用  $H$  较用  $U$  为方便,因为这样就不需要考虑体积功。

**例题 1.5** 在一弹式热量计中放一个铂碟,其中盛有 1 061.35 mg 固体二水合草酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及 429.90 mg 煤油(纯草酸不能燃烧)。弹内充以  $21^\circ\text{C}$ 、3.8 MPa 的潮湿氧气。片刻后,用电火花和棉线点燃混合物,电火花及棉线燃烧放热 115.5 J。弹内的温度升高  $1.8465^\circ\text{C}$ 。随后,通入已知量的电能,从而测得弹的热容为  $11\,741 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。已测知煤油在等容时的燃烧热为  $-45\,756 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。试求在  $21^\circ\text{C}$  时,1 mol 的二水合草酸燃烧为  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r H_m$  (根据 Becker 和 Roth, ZElch, 40, 836, 1934)。

**解:**先假设反应的第一步是在起始温度及等容下进行的。由于煤油的燃烧放热为  $429.90 \times 10^{-3} \text{g} \times 45\,756 \text{J} \cdot \text{g}^{-1} = 19\,671 \text{J}$ ,设二水合草酸燃烧放热为  $x$ ,再加上电火花及棉线的燃烧放热 115.5 J。在第二步中这些能量恰好能够把盛有终了产物及其他物质的弹式热量计加热而比原来的温度升高  $1.8465^\circ\text{C}$ 。因此,

$$\begin{aligned}
1.8465 \text{K} \times 11\,741 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} &= 19\,671 \text{J} + x + 115.5 \text{J} \\
x &= 1\,894 \text{J}
\end{aligned}$$

1 mol (126.07 g) 二水合草酸等容燃烧放热为

$$1\,894 \text{J} \times \frac{126.07 \text{g}}{1.06135 \text{g}} = 225.0 \text{kJ}$$

故对于反应  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r U_m = -225.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为  $\sum \nu_B = 1.5$ , 故根据(1.5)式可得

$$\begin{aligned}
\Delta_r H_m &= \Delta_r U_m + 1.5 \times 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 294 \text{K} \\
&= -221.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Becker 和 Roth 曾引入了一些小的校正,他们最后所得到的数据为  $-217.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**理想气体定律** 理想气体是物质的一种理想状态,任何实际气体都不能完全达到这种状态。但是,大多数气体,特别是在低压及温度远高于沸点时,十分接近这种状态。在理想气体中,分子本身的体积与气体所占据的体积相比可以忽略不计,并且在分子之间没有相互作用力(除了在相互碰撞的瞬间外)。对于这一类气体,可以使用理想气体的状态方程式:

$$pV = nRT \quad (1.11)$$

如果在气体中有几种不同种类的分子,则对于每一种气体来说都有一个分压  $p_i$ 。所谓分压,就是在同一温度下,每种气体单独存在并且占有与混合气体相同体积时所具有的压力:

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V}, \quad p_2 = n_2 \frac{RT}{V}, \quad p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

根据 Dalton 分压定律 (Memoirs of the Manchester Literary and Philosophical Society, 1801),混合气体的总压等于各气体的分压之和。由此得到下式:

$$p = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i \quad \text{或} \quad pV = RT \sum_i n_i \quad (1.12)$$

对于理想气体, Gay - Lussac (盖·吕萨克) 第二定律 (Mémoires de la Société D'Arcueil, I, 191, 1807) 同样有效。这个定律指出理想气体的  $U$  和  $H$  与压力无关,即  $U(T)$  和  $H(T)$  与  $p$  无关,或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (1.13)$$

对于 1 mol 理想气体,从 (1.6) 式和 (1.7) 式可得

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p, \quad C_{v,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_v \quad (1.14)$$

由 (1.3) 式和 (1.11) 式,  $H_m = U_m + RT$ , 故根据 (1.14) 式可得

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R \quad (1.15)$$

如果某一理想气体等温膨胀,根据 (1.13) 式可知:  $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ , 从 (1.1) 式得  $Q = -W$ 。因此,如果要使气体做一定量的功 ( $-W$ ), 则为了维持温度不变,就必须以热的形式对气体供给等量的能量。

如果某一气体绝热可逆膨胀,即在膨胀过程中系统与环境之间不发生热量的交换,则由定义知  $Q = 0$ 。对于过程中的每一个无限小的步骤有

$$dU = \delta W = -pdV$$

由于热力学能的减少,温度将会降低(绝热压缩时  $dV < 0, dU > 0$ , 因此温度升高)。如果考虑物质的量为  $n$  的某一理想气体,则

$$dU = nC_{v,m}dT; \quad p = \frac{nRT}{V}$$

代入  $dU = -pdV$ , 则得

$$\frac{C_{V,m}}{R} d \ln \{T\} + d \ln \{V\} = 0$$

结合(1.11)式得

$$\left. \begin{aligned} VT^{\frac{C_{V,m}}{R}} &= \text{常数} \\ pV^{\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}} &= \text{常数} \\ p^{\frac{R}{C_{p,m}}} T^{-1} &= \text{常数} \end{aligned} \right\} \quad (1.16a)$$

或

$$\left. \begin{aligned} R \lg \{V\} + C_{V,m} \lg \{T\} &= \text{常数} \\ C_{V,m} \lg \{p\} + C_{p,m} \lg \{V\} &= \text{常数} \\ R \lg \{p\} - C_{p,m} \lg \{T\} &= \text{常数} \end{aligned} \right\} \quad (1.16b)$$

(1.16a)式同时适用于理想气体的绝热可逆膨胀和绝热可逆压缩,这个公式是Poisson推导出来的(Ann Chim & Phys, [1], 23, 339, 1823)。

$C_p$  和  $C_v$  间的关系 根据 Lewis 的文章(JACS, 29, 1166, 1907; LR, 136), 下式可适用于任何物质(气体,液体或固体):

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa} \quad (1.17)$$

式中  $\alpha$  是等压热膨胀系数,  $\kappa$  是等温压缩系数:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.18)$$

## 习 题

**1a:1.** 30°C时,在弹式热量计中燃烧苯甲酸,每克苯甲酸放热 26 419 国际焦耳。问在 30°C时燃烧 1 mol 苯甲酸的  $\Delta H$  为多少焦耳?(Jessup 和 Green, JResNBS, 13, 469, 1934。)1 国际焦耳 = 1.000 20 绝对焦耳(Birge, Revs Modern Phys, 13, 235, 1941), (注:1 J = 1 绝对焦耳)。

**1a:2.** 在约 18°C时,燃烧 1 mol 乙炔和苯反应的  $\Delta U$  分别为 -1 303.3 kJ 和 -3 274.0 kJ (LBHw II, 1588; Egl, 867)。求在 18°C时由乙炔生成 1 mol 液态苯的  $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。

**1a:3.** 在 25°C恒压下,分别燃烧 1 mol C(石墨)、甲烷和  $H_2$ 。若燃烧的产物是  $CO_2$  及水,其燃烧焓变分别为 -394.13 kJ、-890.31 kJ、-285.82 kJ (LBEg III, 表 331)。求 25°C时,在 (a) 恒压, (b) 恒容情况下,甲烷的摩尔生成焓。

**1a:4.** 在 25°C恒压下,丙烷的燃烧焓为 -2 219.9 kJ · mol<sup>-1</sup>, 水的摩尔生成焓为 -285.82 kJ · mol<sup>-1</sup>,  $CO_2$  的摩尔生成焓为 -394.13 kJ · mol<sup>-1</sup> (LBEg III, 表 331)。求 25°C时,在 (a) 恒压, (b) 恒容情况下,丙烷的摩尔生成焓。

**1a:5.** 在约 18°C, 101.325 kPa 时,燃烧 1 mol 葡萄糖和乙醇的  $\Delta H$  分别为 -2 820.0 kJ 和 -1 366.74 kJ (LBHw II, 1600; Egl III, 2898)。问在 18°C, 101.325 kPa 时,当葡萄糖发酵生成 1 mol 乙醇时放热多少? 稀释热等均不必考虑。

**1a:6.** 下列反应(1)  $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ , (2)  $HCl(g) + aq \longrightarrow HCl(aq)$ , (3)  $HI(g) + aq \longrightarrow HI(aq)$ , (4)  $KOH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow KCl(aq)$ , (5)  $KOH(aq) +$

HI(aq) → KI(aq), (6) Cl<sub>2</sub>(g) + 2KI(aq) → 2KCl(aq) + I<sub>2</sub>(s), 在 19℃ 和恒压时, 放热分别为(1) 184.10 kJ, (2) 72.43 kJ, (3) 80.37 kJ, (4) 57.49 kJ, (5) 57.20 kJ, (6) 219.33 kJ。求在 19℃ 时从氢气及固体碘生成 1 mol HI(g) 时的 ΔU 和 ΔH。(Thomsen, 2, 8 ~ 36, 1882; Pogg, 148, 177, 1873。)

**1a:7.** 从下列数据, 求氯的电子亲和势(即在 0 K 时反应 Cl + e<sup>-</sup> → Cl<sup>-</sup> 的 -ΔU)。

- (1) 金属钠的摩尔升华焓为 105.0 kJ · mol<sup>-1</sup>。
- (2) 使 1 mol Cl<sub>2</sub>(g) 解离为 Cl 原子吸热 241.0 kJ。
- (3) 当由 Cl<sub>2</sub>(g) 及金属钠生成 1 mol 的 NaCl 时, 放热 411.3 kJ。
- (4) 从钠蒸气的线光谱算得在 0 K 1 mol 钠蒸气电离时, Na → Na<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>, ΔU = 493.3 kJ。
- (5) 由 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 离子所构成的无限稀的气体形成氯化钠晶体时, 由于电力所做的总功已算得为 766.1 kJ, 其值可认为与 0 K 时该过程的 -ΔU 相等。
- (6) 在 101.325 kPa 下, 0 K 时把 (a) 1 mol NaCl(s), (b) 1 mol Na(g) + Cl(g) 加热到 18℃ 时所需的热量分别为 (a) 10.0 kJ, (b) 12.1 kJ, (1) 至 (3) 的数值系恒压及 18℃ 时的计算值 [Verhandl Deut Physik Ges, 21, 679 (Born), 750 (Haber), 1919; Mayer 和 Helmholtz, ZPhysik, 75, 27, 1932]。

**1a:8.** 在两套试验中分别把 (1) 气态氯, (2) 液态溴加到 N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>2+</sup> Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> 的稀溶液中。每有 1 mol 氮气释放出时, 放热分别为 (1) 643.1 kJ, (2) 448.5 kJ。当把 (3) HCl(g), (4) HBr(g) 溶于大量过剩的水中时, 放热为 (3) 73.68 kJ · mol<sup>-1</sup>, (4) 83.60 kJ · mol<sup>-1</sup>。由单质生成 1 mol HCl(g) 时放热为 91.59 kJ。所有这些数据均系适用于 18℃ 和恒压的情况。求 18℃ 时从氢气及液态溴生成 1 mol HBr(g) 的 ΔU 和 ΔH。(Roth, ZElch, 50, 109, 1944。)

**1a:9.** 试计算在 18℃ 和恒压时, 由斜方硫, H<sub>2</sub>(g), O<sub>2</sub>(g) 生成 1 mol 稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的生成焓。已知下列各反应: (1) S(斜方) + O<sub>2</sub>(g) → SO<sub>2</sub>(g), (2) SO<sub>2</sub>(g) + aq → SO<sub>2</sub>(aq), (3) SO<sub>2</sub>(aq) + Cl<sub>2</sub>(g) + 2H<sub>2</sub>O(l) → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) + 2HCl(aq), (4) H<sub>2</sub>(g) +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>(g) → H<sub>2</sub>O(l), (5)  $\frac{1}{2}$ Cl<sub>2</sub>(g) +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>(g) → HCl(g), (6) HCl(g) + aq → HCl(aq) 在约 18℃ 时的 -ΔH 值分别为 (1) 297.40 kJ, (2) 32.22 kJ, (3) 309.227 kJ, (4) 286.006 kJ, (5) 92.05 kJ, (6) 72.446 kJ。(Thomsen, 2, 245 - 246, 1882。)

**1a:10.** 皮克(Berker)及罗斯(Roth)测定了下列各过程在 20℃ 时所放出的热: (1) 1 mol 固体 (COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 在氧气中燃烧, (2) 1 mol 固体 (COOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 在氧气中燃烧, (3) 1 mol 固体 (COONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 溶于大量过量的水中, (4) 1 mol 固体 (COOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 溶于大量过量的水中, (5) 用气态氨来中和稀草酸溶液中 1 mol 的草酸。所测得的数值分别为: (1) 794.37 kJ, (2) 222.17 kJ, (3) -47.99 kJ, (4) -36.07 kJ, (5) 180.46 kJ, 其中 (1) 及 (2) 是在恒容时测定的, 其余则均系在恒压时所测定的。反应 (1) 及 (2) 的最终产物是氮气、二氧化碳及水。以前已经测得在 20℃ 恒压时, 从单质生成 1 mol 水的生成焓为 -285.98 kJ。求在 20℃ 时从单质生成 1 mol NH<sub>3</sub> 时焓的改变值。(ZElch, 40, 836, 1934。)

**1a:11.** 在 25℃ 及 101.325 kPa 时, 下列各物质 (a) 丙烯腈 CH<sub>2</sub>=CHCN (反应产物中全部的氮均变为 N<sub>2</sub>)、(b) 石墨和 (c) 氢气的摩尔燃烧焓分别为: (a) -1 760.7 kJ · mol<sup>-1</sup>, (b) -393.51 kJ · mol<sup>-1</sup>, (c) -285.85 kJ · mol<sup>-1</sup>。在相同的条件下, 从单质生成 1 mol 气

态的氰化氢及乙炔的  $\Delta H$  分别为  $129.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $226.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在  $101.325 \text{ kPa}$  时, 丙烯腈在  $-82^\circ\text{C}$  时凝固,  $78.5^\circ\text{C}$  时沸腾,  $25^\circ\text{C}$  时的蒸发焓为  $32.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算  $25^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  时从  $\text{HCN}(\text{g})$  及  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  生成  $\text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{g})$  的  $\Delta H$  值。(Stamm, Halver-son 和 Whalen, JPC, 17, 105, 1949。)

**1a:12.** 试从下列适用于  $19^\circ\text{C}$  及  $101.325 \text{ kPa}$  时数据, 计算由单质生成  $1 \text{ mol HBr}(\text{g})$  的  $\Delta H$ 。(a) 从  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  及  $\text{KI}(\text{aq})$  生成  $1 \text{ mol}$  的  $\text{AgI}$ , (b) 从  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  及  $\text{KBr}(\text{aq})$  生成  $1 \text{ mol AgBr}$ , (c)  $1 \text{ mol Br}_2(\text{l})$  与银作用生成溴化银, (d)  $1 \text{ mol I}_2(\text{s})$  与银作用生成碘化银, (e)  $1 \text{ mol KOH}(\text{aq})$  与  $1 \text{ mol HI}(\text{H}_2\text{O})_{100}$  作用, (f)  $1 \text{ mol KOH}(\text{aq})$  与  $1 \text{ mol HBr}(\text{H}_2\text{O})_{100}$  作用, (g)  $1 \text{ mol I}_2(\text{s})$  与氢气及水生成  $\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_{100}$ , (h)  $1 \text{ mol HBr}(\text{g})$  溶于  $100 \text{ mol}$  水中。所放的热分别为 (a)  $110.62 \text{ kJ}$ , (b)  $84.98 \text{ kJ}$ , (c)  $198.32 \text{ kJ}$ , (d)  $128.37 \text{ kJ}$ , (e)  $58.16 \text{ kJ}$ , (f)  $58.45 \text{ kJ}$ , (g)  $109.29 \text{ kJ}$ , (h)  $82.84 \text{ kJ}$ 。(根据 Roth, ZElch, 50, 110, 1944。)

**1a:13.**  $25^\circ\text{C}$  及  $101.325 \text{ kPa}$  下, (1) 环丙烷  $(\text{CH}_2)_3(\text{g})$ , (2) 石墨, (3) 氢气的摩尔燃烧焓分别为: (1)  $(-2091372 \pm 544) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , (2)  $(-393512.7 \pm 45.2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , (3)  $(-285840.0 \pm 40.2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。[(2) 及 (3) 取自 Wagman, Kilpatrick, Taylor, Pitzer 和 Rossini, JResNBS, 34, 155, 1945。]  $25^\circ\text{C}$  时从单质生成  $1 \text{ mol}$  丙烯  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g})$  的  $\Delta H$  为  $(20414 \pm 510) \text{ J}$  (Prosen 和 Rossini, JResNBS, 36, 274, 1946)。求  $25^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  时, (a) 从单质生成  $1 \text{ mol}$  的环丙烷的  $\Delta H$ , (b)  $1 \text{ mol}$  环丙烷经异构化作用变成丙烯的  $\Delta H$ 。(Knowlton 和 Rossini, JResNBS, 43, 113, 1949。)

**1b:1.** 从下列适用于  $101.325 \text{ kPa}$  及  $25^\circ\text{C}$  时的数据, 计算由  $\text{Mn}$  及  $\text{O}_2$  生成  $1 \text{ mol Mn}_3\text{O}_4$  的  $\Delta H$ 。已知 (a) 当把金属锰溶于加有  $\text{KI}$  的稀硫酸中时,  $1 \text{ mol Mn}$  对应放热  $225.64 \text{ kJ}$ 。反应的产物是  $\text{Mn}^{2+}$  及氢气, 并假定氢气已为水蒸气所饱和, 水蒸气的分压是  $3.07 \text{ kPa}$ 。然后再在溶液中加入固体碘,  $1 \text{ mol I}_2$  对应吸热为  $4753 \text{ J}$ 。(b) 当  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  溶于加有  $\text{KI}$  的稀硫酸中时, 有  $\text{Mn}^{2+}$  生成,  $1 \text{ mol Mn}_3\text{O}_4$  对应放热为  $327.36 \text{ kJ}$ 。控制溶液的组成, 使其经反应 (a) 及反应 (b) 后, 溶液的组成完全相同。(c) 由单质生成  $1 \text{ mol}$  水时放热  $285.85 \text{ kJ}$ 。(d) 从氢气、固体碘及水生成与 (a) 中浓度相同的  $\text{HI}$  时, 每生成  $1 \text{ mol}$  的  $\text{HI}$  放热  $(52.34 \pm 0.42) \text{ kJ}$ 。水的摩尔蒸发焓为  $43.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(Shomate, JACS, 65, 785, 1943。)

**1b:2.** 使气态氟通过  $\text{NaOH}$  的水溶液, 反应产物是  $\text{F}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  的混合物。先用  $40\%$   $\text{KOH}$  水溶液润湿这个混合物, 然后再使该混合物缓慢地通过放在热量计中的  $40\%$   $\text{KOH}$  水溶液, 热量计的热容量为  $4301 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。有一部分  $\text{F}_2\text{O}$  起反应生成  $\text{F}^-$  及  $\text{O}_2$ 。在某次实验中, 溶液的质量增加了  $52.8 \text{ mg}$ , 温度上升  $0.293^\circ\text{C}$ 。若水的蒸发及气体的比热容均不予考虑, 并已知在  $101.325 \text{ kPa}$  及实验温度约为  $18^\circ\text{C}$  时, (a) 由单质生成  $1 \text{ mol}$  的  $\text{KF}$ , (b) 由单质生成  $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ , (c)  $1 \text{ mol KF}$  溶于水中, (d)  $1 \text{ mol}$  的  $\text{K}$  与水反应; 分别放热为 (a)  $562.7 \text{ kJ}$ , (b)  $286.6 \text{ kJ}$ , (c)  $15.1 \text{ kJ}$ , (d)  $194.6 \text{ kJ}$ 。试从这些数据求在  $18^\circ\text{C}$  时, 由单质生成  $1 \text{ mol F}_2\text{O}$  的  $\Delta H$ 。(von Wartenberg 和 Klinkott, ZAnorgCh, 193, 409, 1930。)

**1b:3.** 某水热量计, 具有温度计和搅拌器, 热量计内有一个密闭的银制容器和一根康铜丝电阻  $R_1$ 。在银制容器内充有氢气并放着一个装有  $\text{CuO}$  的小舟, 舟外绕以康铜丝  $R_2$ 。实验开始进行, 把蓄电池与  $R_2$  短路  $45.0 \text{ s}$ 。 $\text{CuO}$  受热并且开始还原为金属铜。在过程中氢气的压力用一个进气管使之维持恒定。还原作用完全后, 温度升高  $0.5769^\circ\text{C}$ 。然后, 再次使蓄电



池与  $R_2$  短路 45.0 s, 温度升高 0.199 5°C。最后以 1.702 A 的电流通过  $R_1$  5.00 min, 加于  $R_1$  的平均电压为 4.296 V, 温度升高为 0.613 6°C。在这一次实验中, 舟的质量(干燥后)减轻了 162.2 mg。求在实验温度下(约 18°C)由单质生成 1 mol CuO 的  $\Delta H$ 。设在恒压下由单质生成 1 mol 水时, 放热 285.85 kJ, 在容器中的水蒸气可以忽略不计。(根据 Götze, diss. Darmstadt, 1931。)

**1b:4.** 某热量计是由一个周围放有液态氨的杜瓦瓶所构成(为了减少由于辐射而散失热量), 瓶中盛有 533.4 mg  $\text{KNH}_2$  溶于 20 g 液态氨的溶液, 溶液已与其蒸气成平衡。把一个质量为 230 mg, 并盛有 947.9 mg  $\text{NH}_4\text{Br}$  的玻璃管迅速投入溶液中; 管的原始温度为 30.75°C, 作用的结果, 溶液的温度升高了 0.225°C 变为 -32.70°C, 并有 845 mg 的  $\text{NH}_3$  蒸发。在实验中压力维持恒定。在实验前测知热量计及溶液的热容量为  $113.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。玻璃与  $\text{NH}_4\text{Br}$  的比热容分别为  $0.837 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  及  $0.866 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。已知  $\text{NH}_3$  的蒸发焓为  $1368.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 并假定所生成  $\text{NH}_3$  气的温度等于反应的终了温度。

在另一个类似的实验中, 测出  $\text{NH}_4\text{Br}$  溶于液态  $\text{NH}_3$  中的  $\Delta H$  为  $-33890 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在液态氨中, 反应  $\text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+ \longrightarrow 2\text{NH}_3$  的  $\Delta H$ 。假定 K 及 Br 在溶液中仅以游离的离子形式存在。(Kraus 和 Ridderhof, JACS, 56, 79, 1934。)

**1b:5.** 一个冰热量计, 其中包括一个开口的薄壁容器 A, A 封接在一个密闭的容器 K 的内壁上。在 K 中充满了冰、水及汞( $0^\circ\text{C}$  时 Hg 的密度为  $13.5955 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的混合物。如果有热量从 A 传到 K, 则将有一些冰溶解, 同时将会有更多的汞经过一个毛细管被吸入 K 中。在三次不同的实验中, 开始时 A 中充以含有  $\text{I}_2$ 、 $\text{ICl}_3$  及 HCl 的溶液  $S \text{ cm}^3$ 。当在 A 中溶解 (a) 98.6 mg Au, (b) 60.9 mg  $\text{Cl}_2$  及 (c) 171.0 mg AuCl 时吸入 K 中的 Hg 分别为 (a) 143.6 mg, (b) 187.9 mg, (c) 195.8 mg。求反应  $\text{Au} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{AuCl}$  的  $\Delta H$ 。在计算中可以假定碘和金在溶液中仅以  $\text{I}_2$ 、 $\text{ICl}_4^-$  及  $\text{AuCl}_4^-$  的形式存在。已知  $0^\circ\text{C}$  时冰及水的比体积分别为  $1.0907 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  及  $1.0001 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。冰的融化焓为  $333.34 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(Kohlrausch, 251; Fischer 和 Biltz, ZanzorgCh, 176, 93-104, 1928。比较习题 1b:12。)

**1b:6.** 将金属镁粉在纯净的氮气中加热, 产物为 Mg 及  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  的混合物, 其中含有质量分数 0.2734 的氮。当把 262.5 mg 的这种混合物加到盛有稀盐酸的开口热量计中时, 温度上升 1.136 5°C。由通入电能测得热量计的热容为  $2751.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如果把 1 mol 的 Mg 用同法溶于稀盐酸中, 则放热 468.57 kJ。当把 1 mol 气态氨溶于过量的稀盐酸中时, 放热为 87.95 kJ。从单质生成 2 mol 气态氨的  $\Delta H = -92.05 \text{ kJ}$ 。试求在实验温度, 即约  $25^\circ\text{C}$  时, 由单质生成 1 mol  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  的  $\Delta H$ 。一些次要的误差来源业已校正。(Neumann, Krögger, 和 Kunz, ZanzorgCh, 207, 133, 1932。)

**1b:7.** 从汽车库出来的空气, 先经过干燥剂, 而后再通过盛有霍加来特(hopcalite)的容器 H。霍加来特是一种含有  $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  及  $\text{Ag}_2\text{O}$  的催化剂, 它可以在室温下使 CO 与  $\text{O}_2$  完全燃烧生成  $\text{CO}_2$ 。用放在靠近于管 H 两端的热电偶来测定空气进入与离开 H 管的温度差。经过片刻后, 此温度差即达到恒定, 为  $3.2^\circ\text{C}$ 。试问在空气中 CO 的摩尔分数为多少? 设空气中氧气的摩尔分数为 0.21, 其余均为氮气。空气的比热容为  $1.0071 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (LBEg II b, 1218)。在恒压下, 1 mol CO 的燃烧焓为  $-283069 \text{ J}$  (LBEg III c, 2749)。(Katz,