

54.2055  
817



# 物理化学学习题集

L. G. 赛 冷  
P. W. 兰 吉 著  
C. O. 加布里桑  
傅 献 彩 等 译

36578/09

人民教育出版社

本书系根据瑞典化学家 L. G. 赛冷、P. W. 兰吉和 C. O. 加布里桑(L. G. Sillen、P. W. Lange 和 C. O. Gabrielson)所著的“物理化学习题集”(Problems in Physical Chemistry) 1952年英文版翻译而成。原书是为斯德哥尔摩大学和斯德哥尔摩皇家理工学院物理化学课程编写的。

本书包括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, 书末附有习题答案。本书大部分题目都取材于实际科研工作, 并附有原文献, 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, 但它对于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。

本书不仅可作为高等学校化学化工系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和进修时参考用。

本书由南京大学物理化学教研组傅献彩、申洁如、陈懿、孟中岳、张惠良、馮洪清翻译, 并由傅献彩、申洁如、陈懿校阅。

本书第一版第三次印刷时译者对全书进行了一次校订(修正了若干译文, 并在文字上作了些修饰)。

## 物 理 化 学 习 题 集

L. G. 赛冷 P. W. 兰吉 C. O. 加布里桑著

傅献彩等译

北京市书刊出版业营业许可证出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K13010·644 开本 850×1168  $\frac{1}{32}$  印张 11 $\frac{10}{16}$  插页 1

字数 282,000 印数 22,001—25,500 定价(6) 1.10

1959年10月第1版 1967年11月北京第5次印刷

## 英文本序言

約在十年或十二年前，我們的一部分工作是为斯德哥尔摩大学和斯德哥尔摩皇家理工学院編写物理化学試題。我們曾經長時間地为过去考試中所盛行的那种“书桌上”拟出的題目而感到煩惱，因为在實踐中从来也不会象那些題目里所叙述的那样去測定所要求的数量。那些題目使學生們很自然地感到，考試人的主要目的是使他們为难而不是給予他們一些关于物理化学計算在科学中实际应用的例子。

由于在物理化学习題中困难是不能完全避免的，所以我們想，如果选择在實踐中真正出現的那些困难，則必将使人更感到兴趣，并且也更有所收益。因此我們拟定了一个选题标准，即每一个題目應該是摘自化学文献，或者应含有当化学工作者使用已經发表的实验数据时多半会遇到的那些問題。

在一些教师和学生們的要求下，我們最后决定把所收集的习題汇编成书出版。在进行这项工作時我們又加进了許多新的題目，并把題目分类成为几章，还为每一章写了一个簡短的引言。在这些新的題目中，有一些(特别是在 2a, 2b, 6a, 8a 及 8b 中)并没有符合上面所提到过的选题标准；它們是一些非常簡單的問題，其目的是想通过它們来檢查一下學生們在开始做更困难的习題之前对原理是否已經了解。瑞典，丹麦，芬兰和挪威的教师及學生們似乎已經发现这本书对具有大学水平学习化学的人是有用的。瑞典文的第二版已在 1951 年印出<sup>①</sup>。

L. G. 賽冷

P. W. 兰吉

C. O. 加布里桑

---

① 这篇序是原作者为美国版写的，其中一部分内容主要是对美国讀者作些說明，对中国讀者用处不大，因此，这里仅将前三段譯出，其余部分均从略——譯者注。

## 引 言

学生要学会把握地解答物理化学问题，就必需准备付出相当多的精力。凡是用数学来处理某些物理量时，每一个学生应该首先对问题的本身、有关术语和适用的定律有充分的理解。如果不去审核具体公式的适用条件而直接使用那些凭记忆，或是从参考书中查到的乍看起来是很合适的公式，这样做有时似乎很方便，但是大量的经验证明用这种方法来接近问题非但不能节省时间，反而令人失望的是这样做的结果常常是不正确地使用了公式。

学生不要因为感到不能透彻理解例如“熵”这样的概念而灰心。不少人在计算时间和电荷这些数量时并不感到困难，但是如果要求他们给这些名词以严格的逻辑上的定义，则也会感到茫茫然。他们通过使用已经对这些概念如此之熟悉，以致在应用时就不必再去思索它们的定义了。同样地，学生对一些热力学量只要通过学习它们之间的关系，以及掌握它们是如何随条件的不同而改变，也将能达到融会贯通。这样，学生就可以开始进行解题，仅仅偶而需要停顿下来去查对那些被遗忘了的定律，而不会受到在哲理上过多推敲的阻难。

这里假定读者在物理、数学和化学方面都已具备了一定的基础。为了解答一些问题和充分领会在某些章节中的引言，必需掌握基本的微分和积分知识。在某些问题里还需要用到图解和数值积分，这些方法在标题为“数值计算”的一节附录中已有扼要叙述。

每章中的引言部分，主要是企图汇集所需要的定义与公式，并且给读者以着手解决该章问题以前一些必要的启发。这些引言对于没有预先从其他教科书里得到有关该项主题知识的读者来说，

有时可能还是不够的。

我們已试图按邏輯上的順序来編排內容，所以不会有这一章的习题需要用到在下一章里才介紹的知識。然而，有些讀者可能願意采用不同于这里所安排的次序来閱讀这些章节及各章中所包含的問題。例如，在4, 5, 7和8各章中的一些有关平衡的問題，只需要用到質量作用定律及1到3章中所討論到的不太深的热力学知識就可以解决了。先肤淺地讀一下第三章，然后再回过头来作更深入的学习，这样做常常也是适宜的。

关于各种物理化学量的符号，一般都按照英国的慣例，这些慣例見于“化学学会，法拉第学会，物理学学会联合會議关于热力学和物理-化学量的符号，以及其使用慣例的报告”，倫敦，1937，(Report of a Joint Committee of the Chemical Society, The Faraday Society, and the Physical Society on Symbols for Thermodynamical and Physico-Chemical Quantities, and Conventions Relating to Their Use, London, 1937)。热力学函数  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$  和  $S$  的标号，后来也为美国标准协会 (the American Standards Association.) (ASAZ10.4-1943) 所同意，并且除了  $A$  的标号而外，其他亦均为国际化学联合会 (International Union of Chemistry) 所贊同 (見會議記錄，倫敦，1947, pp. 109—119)。

遺憾的是，国际化学联合会迄今尚未定出关于电位測量数据的符号和标号。因此我們特別把表示半电池电位的方式可以变成与将来 IUC<sup>①</sup> 所推荐的相一致。关于压力的单位  $1/760$  大气压，我們應該采用縮写字 (torr) 来表示 (原字为 Torricelli)，但是为了避免美国讀者的誤解，我們采用了虽然似乎还是不能令人滿意的縮写字母 “mm” 来表示。然而，由于“汞”压力的单位已逐漸为“巴”

① I. U. C 为国际化学联合会的縮写——譯者注。

和“毫巴”所代替，所以在将来这个问题也将会失去意义。按照美国所通行的使用惯例，我们对于体积克分子浓度(克分子/升)用  $c$  代表数量， $M$  代表单位，对于重量克分子浓度(克分子/千克溶剂)用  $m$  代表数量， $m$  代表单位。但是，我们想，如果用  $cC$  表示体积克分子浓度，用  $mM$  表示重量克分子浓度，则更为恰当一些。

有时可以发现对于某一个量所给的数值会因问题的不同而异，这是不足为奇的，因为不同的测量常常会得到稍有出入的数值。在查阅文献时常常遇到的一个困难就是要从不同作者所得的数值中决定出那些是最为可靠的。在离子平衡的问题中，我们有时用到活度系数来计算，有时又不用活度系数。就我们从他们的工作中选择习题的那些作者来说，也同样是不一致的。在某些问题中，有一些多余的数据，但是这些多余的数据是不会迷惑那些能够理解到问题意义的读者的。

在题目中的数据往往是按原文献中所记载的数字，虽然其中有些看来是不需要那么准确的。答案中的数据常常给到足够的小数位数，所以仅仅是最后一位稍不准确。时常也会发现到我们答案的数字与原始工作稍有不同，除去应当保留的计算上的误差外，这两者间之所以有差别的原因，通常是由于我们所使用的一套基本物理常数数值与原作者所用的不同而引起的。例如原来的数据使用的是较旧的单位(例如，旧的伏特单位)，则应该把它重新用绝对单位计算。但是因为其间的差别不大，所以并没有这样做。如果更严密地检查一下，就能发现在不同的问题中“卡值”也稍有不同。

在大部分问题里都已给出了在不同化学期刊中的原始文献，衷心地期望读者们尽可能经常地去查阅一下原始著作。这样做了以后，读者将不仅能找到正确的答案和计算这些问题的方法，而且也能学习到如何进行数据的测定，以及为什么要选择某种方法去

---

接近問題。这和本书的主要目的是一致的，那就是試图使讀者明了在物理化学科学領域內的思考方法和工作方法。

# 目 次

英文本序言 .....	iv
引言 .....	v
克分子的概念 .....	1
1. 热力学第一定律 .....	3
2. 热力学第二定律和第三定律 .....	26
3. 偏微分量 · 活度 .....	49
4. 质量作用定律 · 气相平衡 .....	71
5. 溶液平衡 .....	98
6. 化学电动势 .....	138
7. 溶解度 · 络合物和氧化还原平衡 .....	169
8. 酸-碱平衡 .....	195
9. 电解质的电迁移 .....	238
10. 反应速率 .....	263
11. 相間的界面 · 原子和分子 .....	298
<b>附录</b>	
附录一 关于数值的计算 .....	313
附录二 一些符号 .....	317
附录三 期刊和手册 .....	320
附录四 答案 .....	324
<b>各种表</b>	
对表数 .....	362
常数表 .....	364
国际原子量表 .....	(本书末)

07667



## 克分子的概念

在气体中,分子是作为独立的单位而运动的,它们一般都有惯用的化学式(例如,  $N_2$ ,  $H_2O$  等)。在液体中,分子常常缩合为较大的聚合体[例如,  $(H_2O)_n$  等]。许多固体物质的结构例如萘  $C_{10}H_8$ , 是由一些独立的分子所构成。而另一方面,大多数盐类(如  $NaCl$ ) 无论在固态,熔融状态,或在水溶液里都不含有分子。也有许多其他固态物质如  $Fe$  或  $C$  根本没有能独立存在的分子。虽然如此,在所有上述的情况中,我们根据化学式可以把克分子的概念定义为:

一克分子的物质是  $N$  个由化学式所表示的单位所构成 (这里  $N$  是亚佛加德罗常数); 也就是说, 一克分子物质的重量等于其化学式所表示的该物质的克数。

1 克分子  $O_2 = 32.0000$  克,      1 克分子  $N_2 = 28.016$  克,

1 克分子  $H_2O = 18.016$  克,      1 克分子  $NaCl = 58.454$  克,

1 克分子  $Hg_2Cl_2 = 472.13$  克,      1 克分子  $Fe = 55.85$  克,

假如化学式可以写成不同的形式,那么同一物质也可以具有不同的克分子量(化学式量),如

1 克分子  $S = 32.066$  克,      1 克分子  $S_8 = 256.53$  克,

1 克分子  $NO_2 = 46.008$  克,      1 克分子  $N_2O_4 = 92.016$  克。

如果把克分子的概念依上述方法推广,则克原子和克离子等名称都变成是多余的了,例如:

1 克分子  $C = 12.01$  克,      1 克分子  $SO_4^{2-} = 96.07$  克。

克当量(val)的概念往往是不十分明确的,通常如果不采用这

一概念,并不会有有什么不方便之处。但是在討論离子的电导时(第九章),濃度的单位用当量 $^{-1}$ ( $\text{val}^{-1}$ )来表示很方便,方程式(9, 10)清楚地給出了当量 $^{-1}$ ( $\text{val}^{-1}$ )的定义。

克分子分数, 体积克分子濃度和重量克分子濃度的概念均在第三章中討論。

# 1. 热力学第一定律

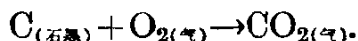
热力学第一定律指出宇宙中的能量是守恒的：能量既不能被創造也不会被毀灭。这个定律是約在1842年根据迈而(Mayer)及焦耳(Joule)的工作而建立起来的。(其簡史見 Endeavour, 6, 137, 1947.)

在热力学中，体系是指物质世界中的任何有限部分。能量能够以热(由傳导或輻射)或功的形式穿过体系的界面而被傳遞，后者包括了除热以外所有其他形式傳遞的能量。在这里我們經常討論到的功的两种形式是压力-体积功和电功。如果把一定量的功  $w$  和一定量的热  $q$  傳遞到某一体系，則这体系的內能  $U$  将会增加：

$$\Delta U = q + w. \quad (1, 1)$$

$q$  为負值时表示体系放出热量， $w$  为負值則表示体系做出了功。

恒容情况下的反应热 下式中



$$\Delta U = -94,200 \text{ 卡}(18^\circ\text{C}, 1 \text{ 大气压}),$$

$\Delta U$  表示反应式右边物质的內能与左边物质的內能之差，也就是在  $18^\circ\text{C}$  及 1 大气压下 1 克分子  $\text{CO}_2$  与同温同压下一克分子石墨和一克分子氧气的內能差：

$$\Delta U = u_{\text{CO}_2} - (u_{\text{C}} + u_{\text{O}_2}).$$

負的  $\Delta U$  表示若是生成物和起始反应物的温度相同則应放出 94,200 卡。如果反应是在恒容的情况下，例如是在彈式量热計內进行的，則沒有压力-体积功。假如也不做其他形式的功例如电

功<sup>①</sup>, 則式(1,1)中的  $w=0$ , 于是該式就可写为

$$\overleftarrow{q_v} = \Delta U. \quad (1, 2)$$

注脚  $v$  表示过程是在恒容时进行的。我們可以用文字来表达(1,2)式, 即在恒容过程中能量的全部变化都是由于吸热或放热而引起的。

**恒压情况下的反应热** 当某一化学反应在恒压  $p$  下进行, 体积通常会有  $\Delta V$  的改变(膨胀时为正, 压缩时为负)。同时体系抵抗外压而做一定量的功  $(-w) = p\Delta V$ 。因而按(1,1)式加到体系中的热应为:

$$q_p = \Delta U - w = \Delta U + p\Delta V.$$

在此, 若引进一个新函数  $H$ , 即热函或焓要方便得多, 其定义为

$$H = U + pV. \quad (1, 3)$$

由这个定义, 我們得到

$$q_p = \Delta H (= \Delta U + p\Delta V). \quad (1, 4)$$

$H$  的变化值通常可以直接用量热計来测定。根据(1,4)式,  $\Delta H$  等于恒压恒温过程中体系所吸的热(若为负值則是放出的热)。

式(1,4)给出了  $\Delta H$  与  $\Delta U$  之間的关系。如果反应中有气体参加, 則固体及液体的体积与气体相比較常可忽略不計。如果再假定气体都是理想气体, 即

$$\underline{pV = n_g RT} \quad (n_g = \text{气体的克分子数}).$$

在恒压及恒温下,

$$p\Delta V = RT\Delta n_g,$$

根据(1,4)式得

① 在全书中經常包含这个条件, 除非是另有注明。

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{气}} \quad (1, 5)$$

从(1, 5)式, 若  $n_{\text{气}}$  不变, 例如在反应  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  中(碳的体积略而不计), 则  $\Delta H$  等于  $\Delta U$ 。

1: 1. 一克分子的丙二酸晶体  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 在弹式量热计中与氧完全燃烧,  $25^\circ\text{C}$  时放热 207.1 千卡。求一克分子丙二酸在  $25^\circ\text{C}$ , 恒压 情况下的燃烧热。(LBEgI, 873。)①

反应式为



$$\Delta U = -207.1 \text{ 千卡}, \Delta n_{\text{气}} = 3 - 2 = 1;$$

$$RT\Delta n_{\text{气}} = 1.987 \times 298.2 \times 1 \text{ 卡} = 592 \text{ 卡} = 0.6 \text{ 千卡}.$$

从(1, 4)及(1, 5)式, 我们得到

$$\begin{aligned} q_p &= \Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{气}} \\ &= -207.1 + 0.6 = -206.5 \text{ 千卡}. \end{aligned}$$

故所放的热(燃烧热)为 206.5 千卡。

应当注意到  $R$  的单位要用卡来表示, 并且把  $RT\Delta n_{\text{气}}$  的数值修整为 0.6 千卡。因为当  $\Delta U$  的准确度仅为 0.1 千卡时, 把  $\Delta H$  写为  $-207.1 + 0.592 = -206.508$  千卡, 则是不正确的。

**盖斯(Hess)定律**  $U$  及  $H$  都是状态函数, 也就是说对一定的体系(例如  $25^\circ\text{C}$ , 1 大气压时 1 克分子的  $\text{CO}_2$ ) 它的数值仅决定于体系的现存状态而与其过去的经历无关。因此某一给定过程(例如化学反应)的  $\Delta U$  及  $\Delta H$  仅依赖于体系的起始及终了状态, 而在该过程中体系所曾经历过的中间状态无关。这个规则是热力学第一定律的一个推论, 通常称之为盖斯(Hess)定律 (Pogg, 50, 392, 1840)。

对于一个给定的过程, 考虑用两种不同的途径来完成, 使这两种途径的  $\Delta H$  (或  $\Delta U$ ) 相等, 这种方法常常是很有用的。依照这种方法就有可能计算许多过程的  $\Delta H$  (或  $\Delta U$ ), 而这些数值是不能直接测定的。

① 所用的缩写体制都在附录 III 中予以说明。

1:2. 在  $20^\circ\text{C}$  及 1 大气压时反应 (a)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , (b)  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  的  $\Delta H$  分别为 (a)  $-94.20$  千卡, (b)  $-67.65$  千卡。(LBEg111c, 2749, 2894。) 求反应  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  的  $\Delta H$ 。

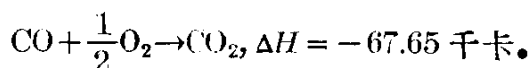
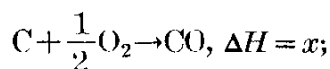
前两个数量可以直接由量热计测定, 但第三个反应的  $\Delta H$  却不可能直接进行测定, 因为当氧与过量的碳起反应时, 总是会生成  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$  的混合物,

对于反应  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , 我们考虑两种不同的途径:

(a) 直接的,

$$\Delta H = -94.20 \text{ 千卡。}$$

(b) 分为两步,

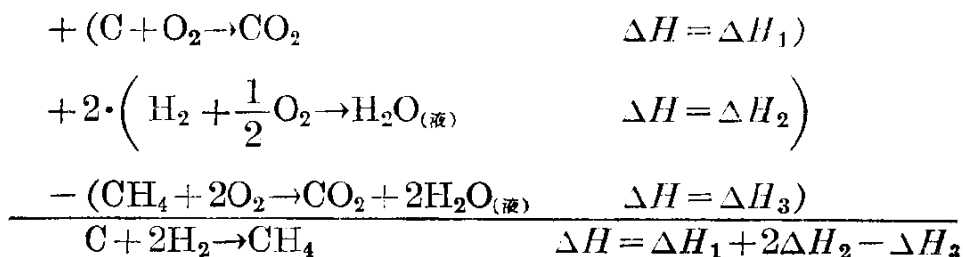


因为起始及终了状态是相同的, 所以在这两种情况下  $H$  的变化值必定相等。因此,  $-94.20 = x - 67.65$ ,  $x = -26.55$  千卡。

也可以用参加反应物质的克分子焓  $h_i$  来表示  $\Delta H$  ( $\Delta U$  用  $u_i$ )。在题 1:2 中,

$$\begin{aligned} x &= h_{\text{CO}} - h_{\text{C}} - \frac{1}{2}h_{\text{O}_2} \\ &= (h_{\text{CO}_2} - h_{\text{C}} - h_{\text{O}_2}) - \left( h_{\text{CO}_2} - h_{\text{CO}} - \frac{1}{2}h_{\text{O}_2} \right). \end{aligned}$$

这是一个一般性的规则, 即如果把几个反应的  $\Delta H$  ( $\Delta U$ ) 相加, 结果就是这些反应式相加起来所得反应的  $\Delta H$  ( $\Delta U$ )。通常用下面的方法书写反应式是很方便的 (见下文的题目 1:4)



当把这些化学式相加时,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$  显然从式中消去了。

把式中的化学符号换为相应的克分子焓，很容易证明这种计算方法是正确的。

许多物质的生成热及燃烧热都可以从表上查到(例如, LB, Bichowsky 及 Rossini)。

由元素形成化合物的反应的  $-\Delta H$  被定义为该化合物的生成热。燃烧热的定义是物质与氧完全燃烧时的  $-\Delta H$  (或者有时为  $-\Delta U$ )。所得的这些数据通常是指 1 大气压及  $25^\circ\text{C}$  时而言的(有时为  $20^\circ$  或  $18^\circ\text{C}$ )。借助于盖斯 (Hess) 定律和这些数量值的表, 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  $\Delta H_1$  及  $\Delta H_2$  间的关系, 可以根据下面的讨论而得到: 设我们要计算最后产物在  $T_2$  时与原始物质在  $T_1$  时  $H$  的差别。在这两个状态之间考虑两个不同的恒压过渡途径。一个途径是使反应在  $T_1$  时进行, 再把终了产物从  $T_1$  加热到  $T_2$ 。另一个途径是把起始物质先从  $T_1$  加热到  $T_2$ , 而后再使反应在  $T_2$  时进行。沿这两种途径所吸的热——即  $H$  的增加——必应相等。在计算中必须知道各反应物质的比热。如果其中某物质在  $T_1$  及  $T_2$  间有相的变化发生(例如溶解或沸腾)则尚需知道其转化热。

1:3. 在  $0^\circ\text{C}$  时冰的熔化热为  $79.69$  卡克 $^{-1}$ 。若假定冰及水的平均比热分别为  $0.494$  及  $1.010$  卡度 $^{-1}$  克 $^{-1}$ 。试求冰在  $-10^\circ\text{C}$  时的熔化热。所有这些数值均在 1 大气压时适用。(这些数值系根据 Giauque 及 Stout, JACS, 58, 1144, 1936, 及 LBHwII, 1250 算得的。)

设我们把 1 克  $0^\circ\text{C}$  的水沿两种不同的途径变为 1 克  $-10^\circ\text{C}$  的冰。

$$(a) \text{水}(0^\circ) \rightarrow \text{冰}(0^\circ), \quad \Delta H = -79.69 \text{ 卡};$$

$$\text{冰}(0^\circ) \rightarrow \text{冰}(-10^\circ), \quad \Delta H = -10 \times 0.494 \text{ 卡}.$$

$$(b) \text{水}(0^\circ) \rightarrow \text{水}(-10^\circ) \text{ 过冷}, \quad \Delta H = -10 \times 1.010 \text{ 卡};$$

$$\text{水}(-10^\circ) \rightarrow \text{冰}(-10^\circ), \quad \Delta H = -x.$$

既然在两种途径中起始物与终了产物均相同，则按盖斯定律  $79.69 + 4.94 = 10.10 + x$ ，故  $x = 74.53$  卡克<sup>-1</sup>。

这种方法是以前一定律作为根据，在解决类似的问题时总是要用到的。现在我们来推导在温度  $T_1$  及  $T_2$  间所有反应物均不出現轉換点的简单公式。

某体系在恒压下的热容量  $C_p$  决定于该体系从  $T$  升高到  $T + dT$  时所吸收的热  $\delta q_p$ 。

$$(\delta q_p =) dH = C_p dT \quad (p \text{ 为常数}),$$

$$\text{故} \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1, 6)$$

同理，在恒容时，

$$(\delta q_v =) dU = C_v dT, \quad C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1, 7)$$

一克物质的热容量称之为比热 ( $c_p, c_v$ )，一克分子物质的热容量称为克分子热容<sup>①</sup> ( $C_p, C_v$ )。

如以  $H'$ ,  $C_p'$  及  $H''$ ,  $C_p''$  分别表示起始物质和终了产物的热函及热容，(1, 6) 式对于相应的  $H$  和  $C_p$  都能适用，相减后可得：

$$dH'' - dH' = (C_p'' - C_p') dT,$$

$$\text{而因为} \quad \Delta H = H'' - H', \quad \Delta C_p = C_p'' - C_p',$$

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT \quad (p \text{ 为常数}),$$

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (1, 8)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1, 9)$$

同法可证

$$d(\Delta U) = \Delta C_v dT \quad (V \text{ 为常数}) \text{ 以下类推。} \quad (1, 10)$$

① 原文中为 molar heat, 似应为 molar heat capacity, 故译为克分子热容, 以下同——译者注。



这些公式 (1, 8 到 1, 10) 称为基尔霍夫 (*Kirchhoff*) 定律 (Pogg, 103, 203, 1858)。比基尔霍夫早几年, 皮尔逊 (Person Ann Chim & Phys, [3], 33, 459, 1851) 对于溶解热这一个具体的例子曾使用过类似的公式。

在一些复杂的题目中, 如同在题 1:3 中那样, 建议最好直接使用第一定律。如果式 (1, 8) 使用不当, 特别是当物质中的任一种有经过转换点的情形时 1:4 则易于造成错误。

1:4. 在  $20^{\circ}\text{C}$  1 大气压时, C,  $\text{H}_2$  及  $\text{CH}_4$  的燃烧热分别为 94.20, 68.35 及 212.98 千卡克分子 $^{-1}$  (LBEgIIIc, 2894, 2749)。下面的克分子比热表示式可用于 0 至  $600^{\circ}\text{C}$  之间:

$$c_p(\text{C}) = 1.10 + 0.0048T - 0.0000012T^2 \text{ (LR, 569);}$$

$$c_p(\text{H}_2) = 6.50 + 0.0009T \text{ (LR, 80);}$$

$$c_p(\text{CH}_4) = 5.34 + 0.0115T \text{ (LBEgIIIc, 2326),}$$

其单位均为卡度 $^{-1}$  克分子 $^{-1}$ 。求在 1 大气压下,  $500^{\circ}\text{C}$  时由元素形成甲烷的  $\Delta H$ 。

根据 Hess 定律 (见第 5 页), 可知反应  $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$  的  $\Delta H_{293} = -94.20 - 2 \times 68.35 + 212.98 = -17.92$  千卡。

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 5.34 - 2 \times 6.50 - 1.10 + \\ &\quad + (0.0115 - 2 \times 0.0009 - 0.0048)T + 0.0000012T^2 \\ &= -8.76 + 0.0049T + 0.0000012T^2 \\ &= a_0 + a_1T + a_2T^2. \end{aligned}$$

由 (1, 9) 式得

$$\Delta H_{773} - \Delta H_{293} = \int_{293}^{773} \Delta C_p dT = a_0 (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} a_1 (T_2^2 - T_1^2) +$$

$$+ \frac{1}{3} a_2 (T_2^3 - T_1^3) = -8.76 \times 480 + 0.00245 \times 480 \times 1,066 +$$

$$+ 0.0000004 (773^3 - 293^3) = -4,205 + 1,254 + 175 =$$

$$= -2,776 \text{ 卡} = -2.78 \text{ 千卡。}$$

$$\Delta H_{773} = -17.92 - 2.78 = -20.70 \text{ 千卡。}$$

**量热的实验** 按所研究的反应对象不同可以把量热的实验安