

物理化學問題詳解

F. 丹尼爾斯 R. A. 艾伯蒂
陳 志 雄

原著
譯著

曉 園 出 版 社
世界圖書出版公司

771158/06

前 言

研習理工的同學，都有一種認識，那就是：一本書的習題往往是該書的精華所在，藉着習題的印證，才能對書中的原理原則澈底的吸收與瞭解。

有鑒於此，曉園出版社特地聘請了許多在本科上具有相當研究與成就的人士，精心出版了一系列的題解叢書，為各該科目的研習，作一番介紹與鋪路的工作。

一個問題的解答方法，常因思惟的角度而異。曉園題解叢書，毫無疑問的都是經過一番精微的思考與分析而得。其目的在提供對各該科目研讀時的參考與比較；而對於一般的自修者，則有啓發與提示的作用。希望讀者能藉着這一系列題解叢書的幫助，而在本身的學問進程上有更上層樓的成就。



物理化学问题详解

F. 脏尔斯 R. A. 艾伯蒂 原著

陈克雄 译著

*

晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1994 年 8 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1994 年 8 月第一次印刷 印张: 12

印数: 0001—800 字数: 28.6 万字

ISBN: 7-5062-1909-3/O · 127

定价: 16.90 元 (W₉₄₀₂/10)

世界图书出版公司向台湾晓园出版社购得重印权

限国内发行

Daniels 物理化學問題詳解

(目 錄)

第一章	熱力學第一定律.....	1
第二章	熱力學第二、三定律.....	23
第三章	自由能與化學位.....	37
第四章	相的平衡.....	53
第五章	化學平衡.....	89
第六章	電化學電池.....	117
第七章	生物化學反應.....	131
第八章	表面熱力學.....	149
第九章	量子理論.....	159
第十章	原子結論.....	173
第十一章	對稱性.....	183
第十二章	分子之電子結構.....	193

第十三章	分子光譜·····	205
第十四章	核磁共振光譜·····	231
第十五章	統計力學·····	241
第十六章	氣體動力學·····	261
第十七章	動力學：氣體和基本關係·····	275
第十八章	動力學：液相·····	311
第十九章	光化學·····	335
第二十章	溶液中的不可逆過程·····	349
第二十一章	晶體結構和固體狀態·····	365

第一章 熱力學第一定律

1-1 假設大氣是在 0°C 定溫且空氣之平均莫耳質量為 29 g mol^{-1} ，計算在海平面上 20,000 ft 處之大氣壓力。

【解】：
$$h = (2.0 \times 10^4 \text{ ft}) (12 \text{ in ft}^{-1}) (2.54 \text{ cm in}^{-1}) (10^{-2} \text{ m cm}^{-1})$$
$$= 6096 \text{ m}$$

$$P = P_0 e^{-\rho g h / RT}$$

$$P = (1.013 \text{ bar}) \cdot$$

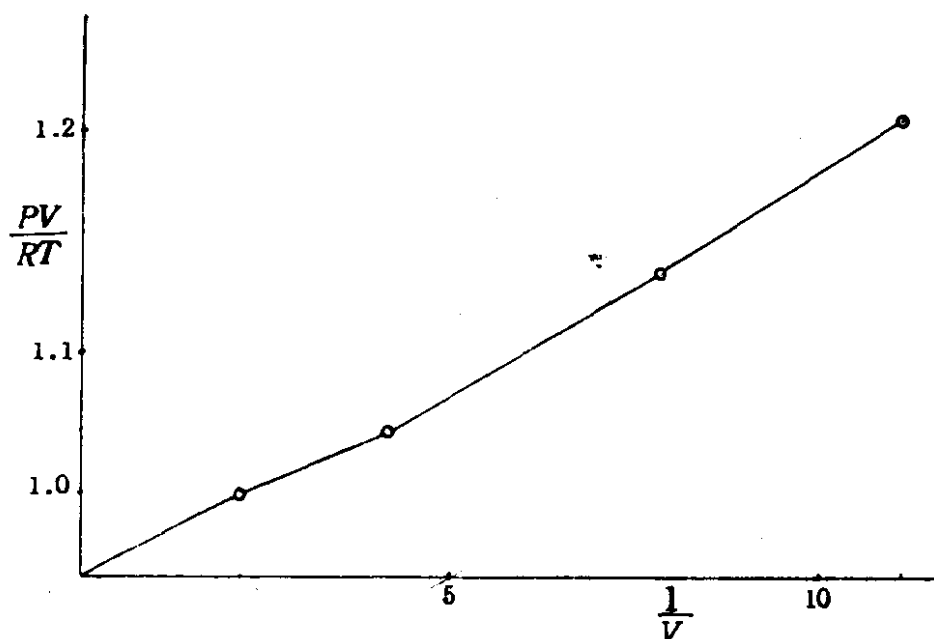
$$\exp \left[\frac{-(9.8 \text{ ms}^{-2}) (29 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) (6096 \text{ m})}{(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (273 \text{ K})} \right]$$

$$= 0.472 \text{ bar}$$

1-2 氫在 0°C 時壓力為 50, 100, 200, 300 atm 之摩爾體積分別為 0.4634, 0.2386, 0.1271, 0.09004 升，試求出 virial 方程式中第二個 virial 係數？

【解】：
$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

P	50	100	200	300
V	0.4634	0.2386	0.1271	0.09004
PV/RT	1.034	1.065	1.134	1.205
$1/V$	2.158	4.191	7.868	11.106



$$\text{斜率} = B = 0.15 \text{ L mol}^{-1}$$

1-3 methyl isobutyl ketone 的第二 virial 係數 B 在 120°C 爲 $-1580 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。由此試比較在 1 atm 下，其壓縮因數 (Compressibility factor) 與理想氣體的壓縮因數。

【解】：壓縮因數 Z

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

若 $Z \approx 1$ ，則 virial 方程式中第一項以後僅做很微小的修正，因此 $B/V \approx BP/RT$ ，在 1 atm， 120°C

$$Z = 1 + \frac{(-1.58 \text{ L mol}^{-1})(1 \text{ atm})}{(0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(393.15 \text{ K})}$$

$$= 0.951$$

而理想氣體之壓縮因數爲 1。

1-4 利用圖 1.4 計算在 400 K 及 50 bar 時 $\text{NH}_3(g)$ 之壓縮因數。

【解】： $B = -110 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$B' = \frac{B}{RT} = \frac{-(110 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})(10^{-3} \text{ L cm}^{-3})}{(0.08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(400 \text{ K})}$$

$$= -3.31 \times 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

$$Z = 1 + B'P$$

$$= 1 - (3.31 \times 10^{-3} \text{ bar}^{-1})(50 \text{ bar})$$

$$= 0.835$$

1-5 證明瓦得爾氣體在以壓力表示之維里方程式，若 P^2 ， P^3 等項被忽略時爲

$$Z = 1 + \left[b - \left(\frac{a}{RT} \right) \right] \left(\frac{P}{RT} \right)$$

【解】： $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ $\frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{VRT}$

在方程式之右邊加減 $\frac{V-b}{V-b}$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V-b} - \frac{a}{VRT}$$

因爲第二及第三項爲小的矯正項， b 與 V 比較可以忽略，且第二及第三項之 V 可以 RT/P 取代。

$$Z = 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{aP}{(RT)^2} = 1 + \left[b - \frac{a}{RT} \right] \left[\frac{P}{RT} \right]$$

1-6 對一球形分子，試證明凡德瓦爾方程式 (van der Waals equation) 中常數 b 為 4 倍的分子體積乘以亞佛加厥 (Avogadro's) 常數 N_A

【解】：一直徑為 d 的球形分子體積

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = \frac{\pi}{6} d^3$$

由於第二個球形分子中心不能與第一個球形分子的中心相距小於 d ，因此每一對分子互斥的體積 (excluded volume) 為 $\frac{4}{3} \pi d^3$

在凡德瓦爾方程式中常數 b 即為每一分子之互斥體積

$$b = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{4}{3} \pi d^3 \right) \cdot N_A = 4 \cdot \left(\frac{1}{6} \pi d^3 \right) \cdot N_A$$

1-7 某人負一重 75 kg (165 lb) 之重物爬上高 555 ft 之華盛頓紀念堂，此人做了多少功？假設由食物在體內氧化所生成之能量可有 25% 轉變為肌肉的機械能，則需供給此人多少 kcal 的能量？

【解】：功 = $m \cdot g \cdot h$

$$\begin{aligned} &= (75 \text{ kg}) (9.806 \text{ ms}^{-2}) (555 \text{ ft}) \times (12 \text{ in ft}^{-1}) \\ &\quad \cdot (2.54 \times 10^{-2} \text{ m in}^{-1}) \\ &= 1.24 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

m ：質量 g ：重力加速度 h ：高度

所需供給之能量 E

$$\begin{aligned} E &= (1.24 \times 10^5 \text{ J}) / [(0.25)(4.184 \text{ J cal}^{-1})(10^3 \text{ cal kcal}^{-1})] \\ &= 118.5 \text{ kcal} \end{aligned}$$

1-8 導出瓦得爾氣體之可逆等溫功之式子。

$$\text{【解】：} w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-b} dV + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV \\ &= -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \end{aligned}$$

1-9 問下列式子是否正合微分。

$$(a) xy^2 dx - x^2 y dy$$

$$(b) \frac{dx}{y} - \frac{x}{y} dy$$

【解】(a)取交叉導數

$$\frac{\partial xy^2}{\partial y} = 2xy \quad \frac{\partial (-x^2 y)}{\partial x} = -2xy$$

因爲交叉導數不相等，此式子不是正合微分。

$$(b) \frac{\partial (1/y)}{\partial y} = -\frac{1}{y^2} \quad \frac{\partial (-x/y^2)}{\partial x} = -\frac{1}{y^2}$$

因爲交叉導數相等，此式子是正合微分。

1-10 一摩爾的水在 100°C ，760 torr 的條件下蒸發。水的蒸發熱爲 $9725 \text{ cal mol}^{-1}$ ，試求下列各值(a) w ，(b) q (c) ΔU 及(d) ΔH

【解】：(a)假設水蒸氣爲理想氣體，且液體水的體積忽略不計

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V = -RT \\ &= -(1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(373.15 \text{ K}) \\ &= -741.4 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b)蒸發熱爲 $9725 \text{ cal mol}^{-1}$ ，且熱爲被吸收故 q 爲正值

$$q = 9725 \text{ cal mol}^{-1}$$

(c) $\Delta U = q + w$

$$\begin{aligned} &= 9725 \text{ cal mol}^{-1} - 741 \text{ cal mol}^{-1} \\ &= 8984 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

(d) $\Delta H = \Delta U + (\Delta PV)$

$$\begin{aligned} &= \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \\ &= \Delta U + P\Delta V \\ &= \Delta U + RT \\ &= 8984 \text{ cal mol}^{-1} + (1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(373.15 \text{ K}) \\ &= 9725 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

1-11 試計算 H_2O 之 $H^\circ(2000 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K})$ 值並與表 A.2. 所列之值比較。

【解】： $H_{2000}^\circ - H_0^\circ = \int_0^{2000} C_P dT$

$$\begin{aligned} &= 4.968 \cdot (2000 - 0) \\ &= 9.936 \times 10^3 (\text{cal mol}^{-1}) \\ &= 9.936 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

由表A. 2. 中 $H(\phi)$ 的實驗數據

$$\begin{aligned} H_{2000}^{\circ} - H_0^{\circ} &= (H_{2000}^{\circ} - H_{298}^{\circ}) - (H_0^{\circ} - H_{298}^{\circ}) \\ &= 8.455 \text{ kcal mol}^{-1} - (-1.481 \text{ kcal mol}^{-1}) \\ &= 9.936 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

1-12 若將 H_2O 看做一堅硬 (rigid) 非線性的分子，則推測其氣體狀態時之 C_p 值為多少？若將分子的振動考慮進去，其 C_p 又如何？試將這些 C_p 值與表A. 1中水在298K及3000K時真實之 C_p 值做一比較。

【解】：一堅硬 (rigid) 分子有移動及轉動能量。分子移動可提供 C_v 值

$$\frac{3}{2}R = 2.981 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{。由於 } \text{H}_2\text{O} \text{ 爲非線性分子，有三度轉動自由度}$$

$$\text{，而對 } C_v \text{ 值提供 } \frac{3}{2}R = 2.981 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{。因此 } C_p \text{ 值}$$

$$C_p = C_v + R = 7.948 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

由於 H_2O 是非線性分子，因此分子振動的自由度爲 $3N-6=3$ ，每一振動自由度可提供 C_v 值

$$R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} C_p &= 7.948 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 3R \\ &= 13.909 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

H_2O 在298K時 C_p 之實驗值爲 $8.025 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 僅略高於僵硬狀態分子的預測值 $7.948 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。 H_2O 在3000K時 C_p 之實驗值爲 $13.304 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 也僅略低於有振動狀態的水分子之預測值 $13.909 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1-13 n-butane 的摩爾比熱可由下式表示

$$C_p = 4.64 + 0.0558T \text{ (cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{)}$$

在恆壓下將1摩爾 n-butane 由 25°C 升溫至 300°C 需熱若干？

$$\text{【解】： } q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$= 4.64(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(0.0558)(T_2^2 - T_1^2)$$

$$= 4.64(573.15 - 298.15) + \frac{1}{2}(0.0558)(573.15^2 - 298.15^2)$$

$$= 7961 \text{ (cal mol}^{-1} \text{)}$$

1-14 1 摩爾氮氣在 25°C , 760 torr 條件下恆溫可逆膨脹至壓力 100 torr (a)此系統作功若干? (b)若溫度為 100°C , 則作功又為多少?

【解】: (a) $w = -RT \ln \frac{P_1}{P_2}$

$$= -(1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15\text{K}) \ln \frac{760}{100}$$

$$= -1202 \text{ cal mol}^{-1}$$

(b) $w = (-1202 \text{ cal mol}^{-1})(373.15\text{K})/(273.15\text{K})$

$$= -1504 \text{ cal mol}^{-1}$$

1-15 一摩爾氮氣在 0°C 由 44.8 升絕熱可逆壓縮至 22.4 升, 若氮之摩爾比熱 C_V 為 $3.00 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 且固定不變, 試計算上升之溫度及最後之壓力?

【解】: $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{3.00 + 1.987}{3.00} = 1.66$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_2 = (273.15\text{K}) \left(\frac{44.8}{22.4} \right)^{0.66} = 432.3\text{K}$$

$$P = \frac{RT}{V} = (0.08205 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(432.3\text{K})/(22.4\text{L})$$

$$= 1.587 \text{ atm}$$

1-16 1 摩爾氫氣由 10 atm , 298.15K 絕熱膨脹至 1 atm , 問最終之溫度為何? 且作功若干?

【解】: $\gamma = C_P/C_V = \left(\frac{5}{2} \right) / \left(\frac{3}{2} \right) = \frac{5}{3}$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_2 = (298.15\text{K}) \left(\frac{1}{10} \right)^{\frac{2}{5}} = 118.70\text{K}$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{3}{2} (1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(118.70\text{K} - 298.15\text{K})$$

$$= -535 \text{ cal mol}^{-1}$$

1-17 一容器盛裝 20 升壓縮之氮氣，壓力 10 atm 溫度 25°C 當依(a)恆溫過程(b)絕熱過程膨脹至壓力 1 atm 問各作功若干？

【解】：(a)一摩爾理想氣體在此條件下恆溫膨脹所作之功

$$\begin{aligned}w_{r, is} &= -RT \ln \frac{P_1}{P_2} \\&= -(1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln 10 \\&= -1364 \text{ cal mol}^{-1}\end{aligned}$$

原有氣體

$$\frac{(10 \text{ atm})(20 \text{ L})}{(0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 8.18 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{所作之功 } w &= (-1364 \text{ cal mol}^{-1})(8.18 \text{ mol}) \\&= -11.72 \text{ kcal}\end{aligned}$$

(b)一摩爾氮氣的絕熱膨脹作功

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_P}{C_P - R} = \frac{6.981}{6.981 - 1.987} = 1.399$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_2 = (298.15 \text{ K}) \left(\frac{1}{10} \right)^{0.285} = 154.7 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}w &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) \\&= (4.974 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(154.7 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) \\&= -714 \text{ cal mol}^{-1}\end{aligned}$$

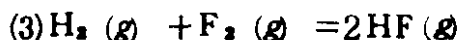
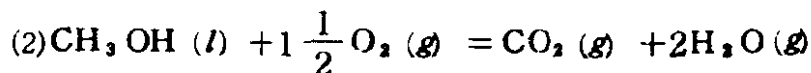
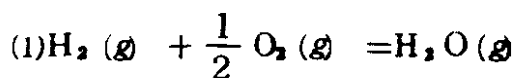
8.18 摩爾氮氣所作之功

$$\begin{aligned}w &= (-714 \text{ cal mol}^{-1})(8.18 \text{ mol}) \\&= -5.84 \text{ kcal}\end{aligned}$$

1-18 在一絕熱卡計中，0.4362 克的萘，氧化生成之熱使溫度上升 1.707°C，此卡計及水的比熱為 2460 cal K⁻¹ 若電阻絲的氧化及殘留氮引起的誤差的修正不予考慮，試計算萘每摩爾燃燒焓 (enthalpy)。

$$\begin{aligned}\text{【解】：} \Delta H &= \frac{(2460 \text{ cal K}^{-1})(1.707 \text{ K})(128.19 \text{ g mol}^{-1})}{(0.4362 \text{ g})(1000 \text{ cal kcal}^{-1})} \\&= -1234 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

1-19 下列反應是用於火箭的動力



(a) 試計算於 25°C 時，各反應物每公斤焓的變化。

(b) 由於排出氣體的質量越小，噴射力越大。試將每一公斤反應物的反應熱除以生成物的質量（或平均質量），依噴射力的大小，排出以上反應之效率次序。

【解】：(a)(1) $\Delta H = -57.80 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$= (-57.80 \text{ kcal mol}^{-1}) (1000 \text{ g kg}^{-1}) / (18 \text{ g mol}^{-1})$$

$$= -3211 \text{ kcal kg}^{-1}$$

$$(2) \Delta H = -94.05 + 2(-57.80) + 57.04 = -52.61 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$= (-52.61 \text{ kcal mol}^{-1}) (1000 \text{ g kg}^{-1}) / (80 \text{ g mol}^{-1})$$

$$= -1908 \text{ kcal kg}^{-1}$$

$$(3) \Delta H = 2(-64.8) = -129.6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$= (-129.6 \text{ kcal mol}^{-1}) (1000 \text{ g kg}^{-1}) / (40 \text{ g mol}^{-1})$$

$$= -3240 \text{ kcal kg}^{-1}$$

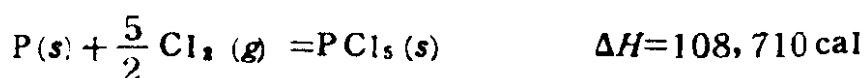
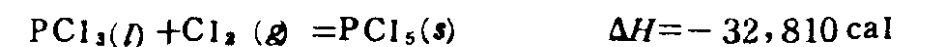
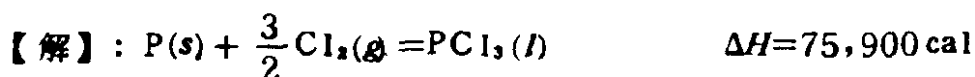
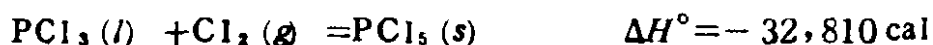
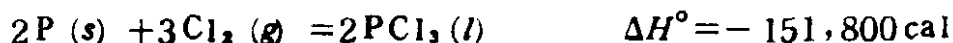
$$(b)(1) -3211/18 = -178$$

$$(2) \frac{-1908}{\frac{1}{3} (44 + 2 \times 18)} = 71.5$$

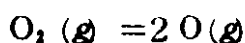
$$(3) -3240/20 = -162$$

$$\therefore (1) > (3) > (2)$$

1-20 由下列 25°C 之反應熱，計算 $\text{PCl}_5(\text{s})$ 之生成焓。



1-21 試計算反應



於 0, 298, 300K 時之 ΔH° 。在第 10.1 節中 O_2 在 0 K 時分解之焓變化等於其光譜分解能 D° (spectroscopic dissociation energy)。

【解】 $\Delta H^\circ(0K) = 2 \cdot (58.983) = 177.966 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$

$\Delta H^\circ(298K) = 2 \cdot (59.553) = 119.106 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$

$\Delta H^\circ(300K) = 2 \cdot (61.358) = 122.716 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$

於表 11.5 中，可得到 O_2 的光譜分解能 $D^\circ = 5.080 \text{ eV}$ 。此值可轉換成 kcal
 $D^\circ = (5.080 \text{ eV}) \cdot (23.06 \text{ kcal eV}^{-1})$
 $= 117.14 \text{ kcal}$

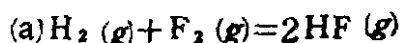
1-22 試比較於 298 和 2000K 時 $CH_4(g)$ 燃燒生成 $CO_2(g)$ 及 $H_2O(g)$ 的焓變化。

【解】 $CH_4(g) + 2 O_2(g) = CO_2(g) + 2 H_2O(g)$

$\Delta H^\circ(298K) = (-94.051) + 2 \cdot (-57.796) - (-17.88)$
 $= -191.755 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$

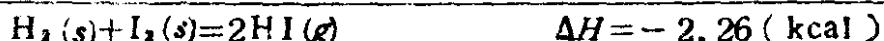
$\Delta H^\circ(2000K) = -94.799 + 2 \cdot (-60.150) - (-22.099)$
 $= -193 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$

1-23 下列反應於 298 K 之反應焓如何。

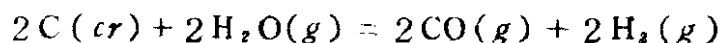


【解】：(a) $\Delta H^\circ = -64.8 \times 2 = -129.6 \text{ (kcal)}$

(b) $\Delta H^\circ = -22.062 \times 2 = -44.124 \text{ (kcal)}$



1-24 可以下列步驟之程序，從煤生產甲烷，此處煤大約可以石墨表示：



此三個反應之和為：



求在 500 K 每個反應之 ΔH° 查對前三個反應之 ΔH° 總和即等於第四個反應之 ΔH° 。從熱平衡觀點發展一以三個不同反應器完成全反應之程式較好或以單

一反應器較好。

$$\text{【解】: } \Delta H_{500}^{\circ} = 2(-110.02) - 2(-243.83)$$

$$= 267.62 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{500}^{\circ} = -393.68 - (-110.02) - (-243.83)$$

$$= -39.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{500}^{\circ} = -80.82 - 243.83 - (-110.02)$$

$$= -214.63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{500}^{\circ} = -80.82 - 393.68 - 2(-243.83)$$

$$= 13.16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

因為第一個反應非常吸熱，隨後的反應在同一反應器進行有一個好處以便能提供熱。

1-25 比較在 298 K $\text{CH}_4(g)$ 燃燒至 $\text{CO}_2(g)$ 及 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 之燃燒焓與石墨及 $2\text{H}_2(g)$ 之燃燒焓之和。原則上石墨及 $2\text{H}_2(g)$ 之燃燒可生產 $\text{CH}_4(g)$ 。

$$\text{【解】: } \text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$

$$\Delta H^{\circ}(298 \text{ K}) = -393.51 + 2(-285.83) - (-74.81)$$

$$= -890.36 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H^{\circ} = -571.66 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{C(石墨)} + \text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g) \quad \Delta H^{\circ} = -393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$$

最後兩個放熱反應之焓變化之和 ($965.17 \text{ KJ mol}^{-1}$) 比第一個放熱反應之焓變化大了 $\text{CH}_4(g)$ 之放熱生成焓的值 (74.81)。

1-26 試由 $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$ 與 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 於無限多量水中之積分溶解熱 (integral heat of solution) 求出 Na_2SO_4 的水合熱 (heat of hydration)。

$-0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ 與 $18.85 \text{ kcal mol}^{-1}$ 分別為兩者的溶解熱。(由於相的轉變的速率很慢無法直接量到水合焓)

$$\text{【解】: } \text{Na}_2\text{SO}_4(s) = \text{Na}_2\text{SO}_4(aq)$$

$$\Delta H^{\circ} = -0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$$

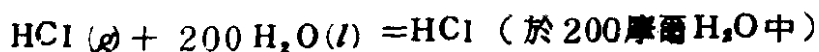
$$+ \text{Na}_2\text{SO}_4(aq) = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta H^{\circ} = -18.85 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4(s) + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -0.56 - 18.85$$

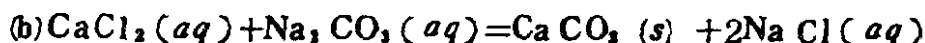
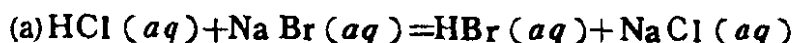
$$= -19.41 \text{ kcal mol}^{-1}$$

1-27 試計算一摩爾 $\text{HCl}(g)$ 溶於 200 摩爾 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 中之積分溶解熱 (integral heat of solution)

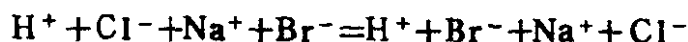


【解】： $\Delta H^\circ_{(298)} = \Delta H_{f, \text{HCl}} (\infty 200 \text{ H}_2\text{O}) - \Delta H_{f, \text{HCl}(g)}$
 $= -39.798 - (-22.064)$
 $= -17.734 (\text{kcal mol}^{-1})$

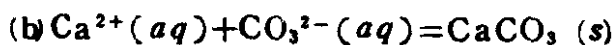
1-28 試計算下列反應於 25°C 時在稀薄水溶液中之焓



【解】：(a) 由於反應物與生成物完全解離



因此 $\Delta H = 0$



$$\Delta H^\circ = 288.45 - (-129.77) - (-161.63)$$

$$= 2.95 (\text{kcal mol}^{-1})$$

1-29 一氣體之熱容可以 $C_p = a + bT + cT^2$ 表示。對 N_2 ，當 C_p 以 $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 表示時， $a = 26.984$ ， $b = 5.910 \times 10^{-5}$ 及 $c = -3.377 \times 10^{-7}$ 。需要多少熱將一莫耳氮從 300 K 加熱至 1000 K 。

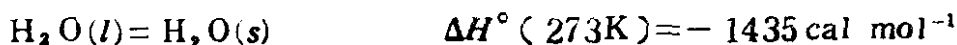
【解】： $q = \int_{300}^{1000} (26.984 + 5.910 \times 10^{-5} T - 3.377 \times 10^{-7} T^2) dT$

$$= 26.984 (1000 - 300) + \frac{1}{2} (5.910 \times 10^{-5}) \times$$

$$(1000^2 - 300^2) - \frac{1}{3} (3.377 \times 10^{-7}) (1000^3 - 300^3)$$

$$= 21.468 \text{ KJ mol}^{-1}$$

1-30 試計算於 -10°C 水凝固時放出之熱量。



且 $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 18 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

$C_p(\text{H}_2\text{O}, s) = 8.8 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

【解】： $\Delta H^\circ(263\text{K}) = \Delta H^\circ(273\text{K}) + [C_{p, \text{H}_2\text{O}(s)} - C_{p, \text{H}_2\text{O}(l)}] \cdot (263\text{K} - 273\text{K})$

$$= -1435 \text{ cal mol}^{-1} + (-9.20 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot (-10 \text{ K})$$

$$= -1343 \text{ cal mol}^{-1}$$

1-31 膨脹係數 α (coefficient of expansivity)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

恒溫壓縮係數 κ (isothermol compressibility)

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

試計算理想氣體之 α , κ

$$\text{【解】: } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial (RT/P)}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial (RT/P)}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P^2 V} = \frac{1}{P}$$

1-34 某氣體，其分子部分形成雙分子 (dimer)，其氣體狀態方程式的第一次近似 (first approximation)

$$\frac{PV}{RT} = 1 - \frac{K_c}{V}$$

其中 K_c 為雙分子的形成常數 (formation constant)

$$2A \rightleftharpoons A_2 \quad K_c = \frac{[A_2]}{[A]^2}$$

試證明之

$$\text{【解】: } 2A \rightleftharpoons A_2$$

$$1 - 2n_{A_2} \quad n_{A_2}$$

$$\text{總摩爾數} = 1 - 2n_{A_2} + n_{A_2} = 1 - n_{A_2}$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 - n_{A_2}$$

$$= 1 - \frac{n_{A_2} \cdot V}{V}$$

$$= 1 - \frac{(A_2)}{V}$$

$$\because (A) \approx (A)_0$$

$$\approx 1 - \frac{K_c}{V}$$

1-38 假設 CH_4 視為一球形分子，試由凡得瓦爾常數 b 求出分子之直徑。由黏度計法求得之值為 0.414 nm。

$$\text{【解】: } b = 4 \cdot N_A \cdot \left(\frac{\pi}{6} \cdot d^3 \right)$$