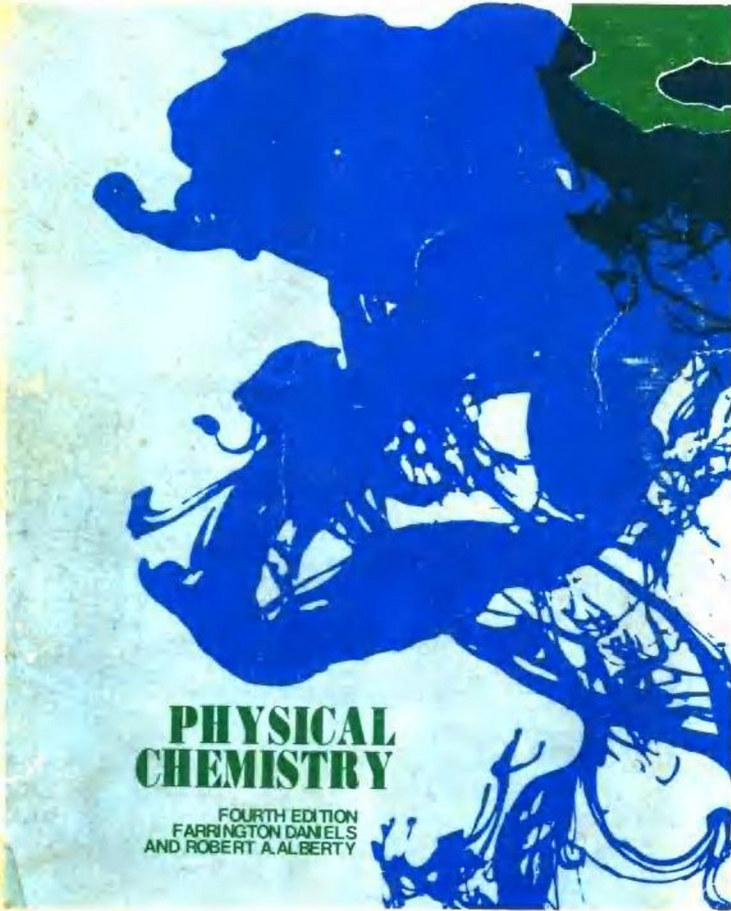


物理化學題解

(第四版)

DANIELS
ALBERTY

解題者 黃海宴



科技圖書股份有限公司

物理化學題解

(第四版)

DANIELS
ALBERTY

解題者 黃海宴

科技圖書股份有限公司

本公司經新聞局核准登記
登記證局版臺業字第1123號

書名：物理化學題解

解題者：黃海宴

發行人：趙國華

發行者：科技圖書股份有限公司

台北市博愛路185號

電話：3110953

郵政劃撥帳號15696

六十八年四月初版 特價新台幣110元

2011/209/29

前 言

故威斯康辛大學教授達尼爾 (F. Daniels) 與麻省理工學院教授阿爾培戴 (R. A. Alberty) 合著的物理化學，口碑載道凡二十餘年，現由本公司擇其最新版 (一九七五第四版)。譯成中文而成爲本國唯一的全譯本。鑒於本書所附習題達 977 題，解題繁雜，又無答案可資核對，使讀者無從證實解答是否適當，引爲憾事。茲商得原譯者黃海宴女士同意，乘其完全理解原著內容之便，將本書習題全部解出，與中譯本同時印行問世，以便讀者在研讀原書之時，隨時作爲參考核對之用。務請讀者視此書爲備而不用的參證用書，幸勿依賴此書以自誤，則幸甚矣。

科技圖書公司編輯部啓

物理化學題解

目 錄

第一篇 熱力學

第一章	熱力學第一定律	1
第二章	熱力學第二與第三定律	28
第三章	一成分系統	64
第四章	相平衡	87
第五章	化學平衡	124
第六章	電動勢	166
第七章	離子平衡與生化反應	194
第八章	表面熱力學	226

第二篇 動力學

第九章	氣體運動學	239
第十章	化學動力學	260
第十一章	溶液內不可逆過程	326

第三篇 量子化學

第十二章	量子理論	343
第十三章	對 稱	369
第十四章	分子的電子結構	382
第十五章	分子光譜	393
第十六章	磁共振光譜	426
第十七章	統計力學	438

2 物理化學題解

第十八章 光化學.....465

第四篇 結 構

第十九章 晶體結構與固態.....483

第二十章 巨分子.....503

物理化學

第一篇

熱力學

第一章 熱力學第一定律

- 1.1 一人重 75 公斤 (165 磅)，爬上 555 呎高的華盛頓紀念碑，問作功多少？若人體內食物氧化所產生的能僅 25 % 可變為肌肉的機械功，則作此機械功將耗多少仟卡。

解 $w = mgh$

$$\begin{aligned} \text{功} &= (\text{質量})(\text{重力加速度})(\text{重量}) \\ &= (75 \text{ kg})(9.806 \text{ ms}^{-2})(555 \text{ ft}) \times (12 \text{ in ft}^{-1}) \times \\ &\quad (2.54 \times 10^{-2} \text{ m in}^{-1}) \\ &= 1.244 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

因所需的能量為所作功之四倍。

$$\begin{aligned} \text{故爲} \quad &4(1.244 \times 10^5 \text{ J}) / (4.184 \text{ J cal}^{-1})(10^3 \text{ cal kcal}^{-1}) \\ &= 118.9 \text{ kcal} \end{aligned}$$

- 1.2 在一大氣壓的總壓下，酸與金屬作用，產生 35 升氫氣，試計算其對大氣作的功，分別以(a)升一大氣壓，(b)卡，(c)焦耳表示之。

解

$$(a) \quad \text{氣體對外界所作的功爲 } w = \int_0^{35} P dV = P \int_0^{35} dV = 35 \cdot P$$

$P = 1 \quad \therefore w = 35 \text{ atm l}$ (本式未考慮功的符號，否則應加一負號)

$$(b) \quad 1 \text{ atm l} = 24.22 \text{ cal} \quad \therefore 35 \times 24.22 = 847 \text{ cal}$$

$$(c) \quad 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \quad \therefore 847 \times 4.184 = 3540 \text{ J}$$

- 1.3 用一 500 W 電熱器，將 10 升水加熱 1 小時，設熱能全無損失，則水溫將上升多少度？設水的比熱為 $1 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ，密度為 1 g cm^{-3} ，並不因溫度而變化。

2 物理化學題解

解 $w = 500 \times 60 \times 60 = 1.8 \times 10^6 \text{ (J)}$

$$10 \text{ l H}_2\text{O} = 1.0 \times 10^4 \text{ g (d} = 1 \text{ g cm}^{-3}\text{)}$$

$$\therefore \text{溫度升高: } 1.8 \times 10^6 / 4.184 \times 1.0 \times 10^4 = 43.1^\circ\text{C}$$

- 1.4 在 760 托下，將 100 克苯在其沸點， 80.2° 下氣化。若苯的汽化熱為 94.4 cal g^{-1} 。試求 (a) w_{rev} 、(b) q 、(c) ΔH 、(d) ΔU 。

解

$$(a) \quad w_{\text{rev}} = -nRT - \frac{(100\text{g})}{(78.1 \text{ g mol}^{-1})} (1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (353.3 \text{ K})$$

$$= -898 \text{ cal}$$

$$(b) \quad q = (100\text{g})(94.4 \text{ cal g}^{-1})$$

$$= 9440 \text{ cal}$$

$$(c) \quad \Delta H = 9440 \text{ cal}$$

$$(d) \quad \Delta U = \Delta H + w = 9440 - 898$$

$$= 8542 \text{ cal}$$

- 1.5 在 25° 、760 托下，使 100 克氮氣等溫可逆膨脹至壓力為 100 托。(a) 試求 w 值，(b) 若溫度改為 100° ，試求 w 。

解

$$(a) \quad w = - \int_{P_2}^{P_1} P dV = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -2.303 nRT \log \left(\frac{760 \text{ 托}}{100 \text{ 托}} \right)$$

$$= - (2.303) \left(\frac{100 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \right) (1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$\times (298 \text{ K}) (0.8808)$$

$$= -4289 \text{ cal}$$

$$(b) \quad w = - (4289 \text{ cal}) (373 \text{ K}) / (298 \text{ K})$$

$$= -5368 \text{ cal}$$

- 1.6 (a) 設二氧化硫為理想氣體。試求一莫耳二氧化硫在 27° 下，由 2.46 升等溫可逆膨脹至 24.6 升時，所作的功為多少卡？(b) 若二氧化硫分子間有吸引力，則此膨脹所作功將變大或變小？

解 對等溫可逆之膨脹過程而言：

$$(a) \quad w = - \int_{2.46}^{24.6} P dV = - \int_{2.46}^{24.6} \frac{nRT}{V} dV$$

$$\begin{aligned}
 &= -1 \text{ RT } \ln \frac{24.6}{2.46} \times \\
 &= -1.987 \times (273 + 27) \times 2.303 \log 10 \\
 &= -1370 \text{ cal mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(b) 若氣體分子之間有吸引力，則其真正的壓力 P' 為

$$P' = P - P_{\text{吸引}}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore |w| &= \int P' dV = \int (P - P_{\text{吸引}}) dV \\
 &= \int \frac{nRT}{V} dV - \int P_{\text{吸引}} dV < \int \frac{nRT}{V} dV
 \end{aligned}$$

\therefore 膨脹時所作功的數量將會變小

1.7 氣體絕熱膨脹時，因 $q = 0$ ，故須降低內能以對外界作功，而致溫度下降。對一莫耳理想氣體，由第一定律可知。

$$dU = -P dV = C_v dT$$

試由此證明理想氣體絕熱可逆膨脹時，成立

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

解 由理想氣體定律 $PV = RT$ 解得 P 後代入上式，可得

$$-\frac{RT}{V} dV = C_v dT$$

$$-R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\therefore -R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

1.8 試計算一莫耳氮氣 0°C 、44.8 升絕熱可逆壓縮至 22.4 升時，升溫若干？終壓為若干？已知氮的 C_v 為 $3.00 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，不受溫度影響。

解 $\log \frac{P_2}{T_1} = \frac{P}{C_v} \log \frac{V_1}{V_2}$

$$\log \frac{T_2}{273.15} = \frac{(1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{(3.00 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \log \frac{(44.8 \text{ l})}{(22.4 \text{ l})}$$

$$T_2 = 432.1 \text{ K}$$

4 物理化學題解

$$T_2 - T_1 = 159.0 \text{ K}$$

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.08205 \text{ l atmK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(432.1 \text{ K})}{22.4 \text{ l}}$$

$$= 1.583 \text{ atm}$$

1.9 正丁烷的 $\bar{C}_P = 4.64 + 0.0558 T$

試計算將一莫耳正丁烷在定壓下，由 25° 加溫至 300° 需熱若干？

解 $q = \int_{298.15}^{573.15} \bar{C}_P dT = 4.64 (573.15 - 298.15) + \frac{0.0558}{2} (573.15^2 - 298.15^2)$

$$= 7961 \text{ cal}$$

1.10 氫是一種單原子分子氣體，將 10 克氫(a)在定容下，(b)在定壓下升溫 10 度需熱若干？

解 氫是單原子氣體，其熱容量與氮相同，由表 1.2 可知其定容熱容量為 $2.98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，故

(a) 定容下

$$\Delta U = n \int \bar{C}_V dT$$

$$= \frac{10 \text{ g}}{39.9 \text{ g mol}^{-1}} (2.98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(10 \text{ K})$$

$$= 7.47 \text{ cal}$$

(b) 定壓下

$$\Delta H = \int \bar{C}_P dT = n \int (\bar{C}_V + R) dT$$

$$= \frac{10 \text{ g}}{39.9 \text{ g mol}^{-1}} (4.97 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(10 \text{ K})$$

$$= 12.5 \text{ cal}$$

1.11 在一絕熱卡計中，將 0.4362 克萘氧化，溫度上升 1.707° ，若

卡計與水的總熱容量為 2460 cal K^{-1} ，而反應器內引燃導線與殘餘氮氣的氧化可以忽略不計。試計算萘的莫耳燃燒焓。

解

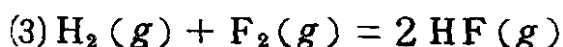
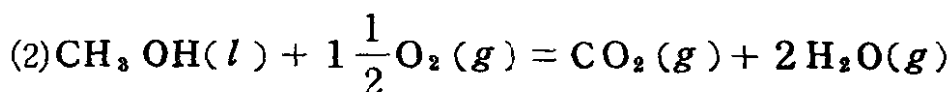
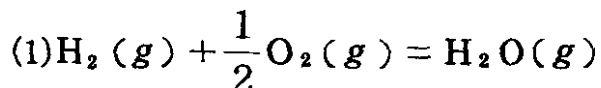
$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{(2460 \text{ cal K}^{-1})(1.707 \text{ K})(128.19 \text{ g mol}^{-1})}{(0.4362 \text{ g})(1000 \text{ cal kcal}^{-1})} \\ &= -1234 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

- 1.12 單斜硫遷變為斜方硫，在室溫下反應太慢而無法直接測其遷變的焓，若兩者的燃燒焓依次為 -71.03 kcal ， -70.96 kcal ，試求此遷變的焓變化值。

解

$$\begin{aligned}S(\text{單斜}) &\rightarrow S(\text{斜方}) \\ \Delta S &= S_c(\text{斜方}) - S_c(\text{單斜}) \\ &= -71.03 \text{ kcal} - (-70.96 \text{ kcal}) \\ &= -0.07 \text{ kcal}\end{aligned}$$

- 1.13 下列反應可能用以推進火箭：



(a) 計算 25° 下，各反應每仟克反應物的焓變化值。($\text{HF}(\text{g})$ 的 $\Delta H_f^\circ = -64.2 \text{ kcal}$)，(b) 因曆氣的分子量愈小，產生的推力也愈大。試將(a)所得值除以生成物的分子量(如式(2)則除以生成物的平均分子量)，據此將上述各反應依推力的大小排列之。

解

$$\begin{aligned}(a) (1) \Delta H &= -57.79 \text{ kcal mol}^{-1} \\ &= (-57.97 \text{ kcal mol}^{-1})(1000 \text{ g kg}^{-1}) / \\ &\quad (18 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= -3210 \text{ kcal kg}^{-1} \\ (2) \Delta H &= -94.05 + 2(-57.78) + 57.02 \\ &= -152.61 \text{ kcal mol}^{-1} \\ &= (-152.61 \text{ kcal mol}^{-1})(1000 \text{ g kg}^{-1}) / \\ &\quad (80 \text{ g mol}^{-1})\end{aligned}$$

6 物理化學題解

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

$$(3) \Delta H = 2(-64.2)$$

$$= -128.4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$= (-128.4 \text{ kcal mol}^{-1})(1000 \text{ g kg}^{-1}) / (40 \text{ g mol}^{-1})$$

$$= -3210 \text{ kcal kg}^{-1}$$

(b) 各反應之推力爲

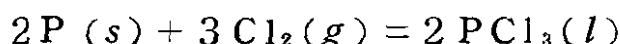
$$(1) -3210/18 = -178$$

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

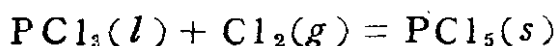
$$(3) -3210/20 = -160.5$$

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

1.14 已知 25° 下



$$\Delta H^\circ = -151,800 \text{ cal}$$

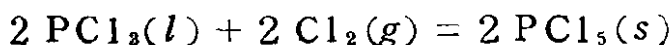


$$\Delta H^\circ = -32,810 \text{ cal}$$

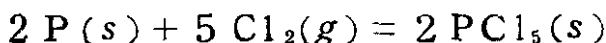
試求 $\text{PCl}_5(s)$ 的生成焓。



$$\Delta H^\circ = -151.80 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = -65.62 \text{ kcal}$$

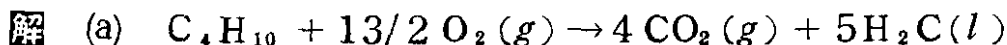


$$\Delta H^\circ = -217.42 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^\circ_f = (-217.42 \text{ kcal}) / (2 \text{ mol})$$

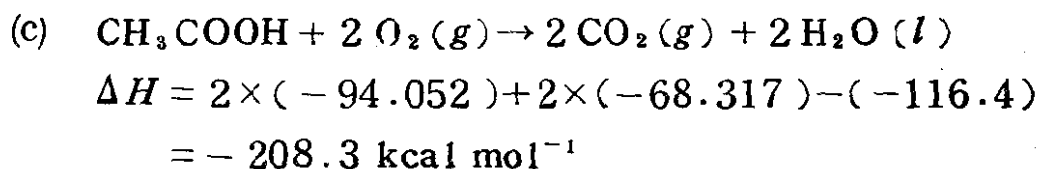
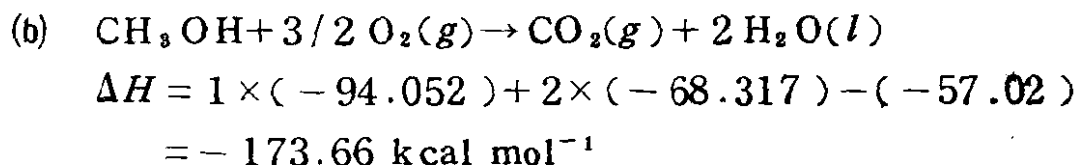
$$= -108.71 \text{ kcal mol}^{-1}$$

1.15 根據表 1.3 的生成焓數據，計算(a)正丁烷，(b)甲醇，(c)乙酸在 25° 下燃燒成 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 與 $\text{CO}_2(g)$ 的焓變化。

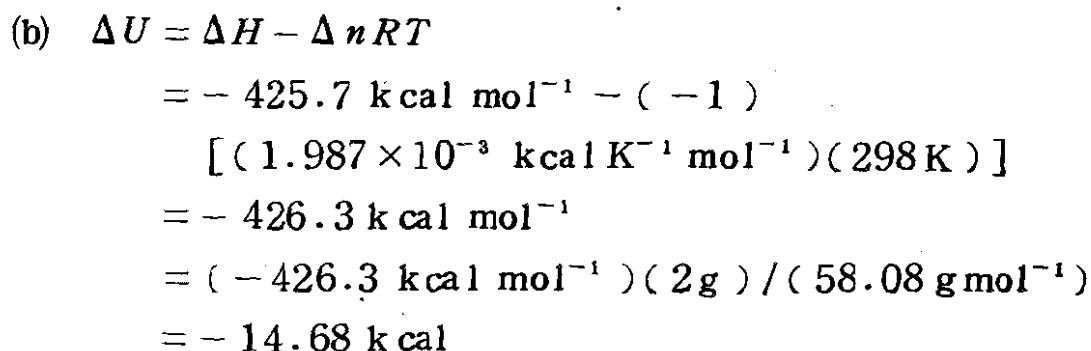
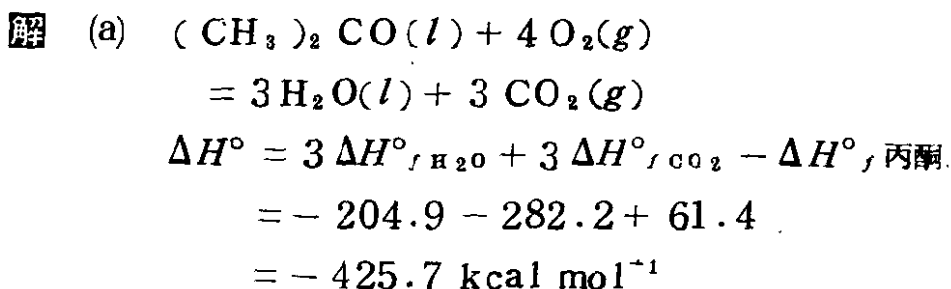


$$\Delta H = 4 \times (-94.052) + 5 \times (-68.317) - (-29.812)$$

$$= -687.982 \text{ kcal mol}^{-1}$$



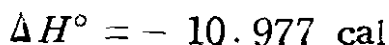
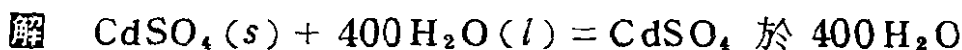
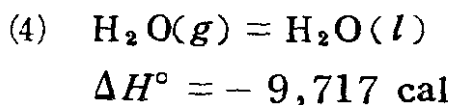
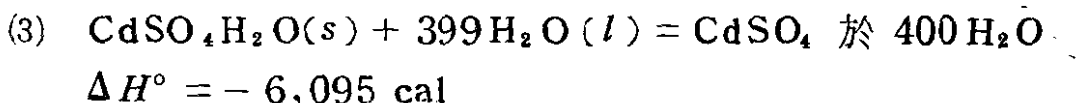
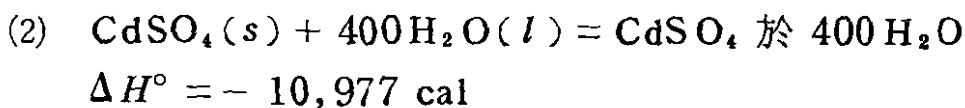
1.16 丙醇， $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ，在 25° 下的 $\Delta H^\circ_f = -61.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。
 (a) 試求其定壓燃燒熱值。(b) 試求 2 克丙酮在 25° 下，加壓密封圓筒中，燃燒所放出的熱。



1.17 求下列反應的 ΔH°_{298}

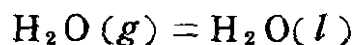


引用下列的資料。



8 物理化學題解

$$\Delta H^\circ = +6,095 \text{ cal}$$

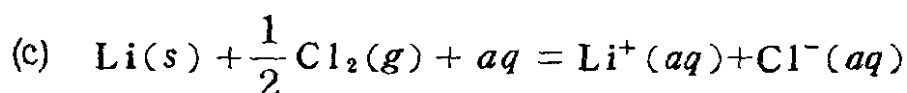
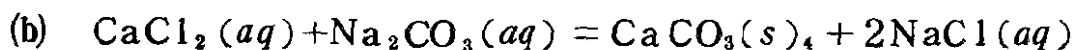
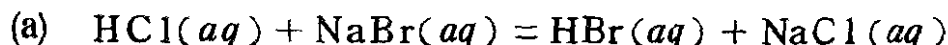


$$\Delta H^\circ = -9,717 \text{ cal}$$

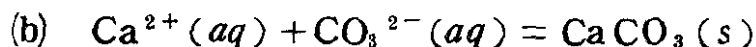
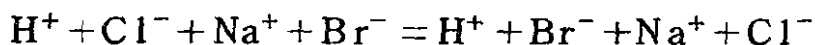
相加得 $\text{CdSO}_4(s) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$,

$$\Delta H^\circ = -14,599 \text{ cal}$$

1.18 試求 25° 下稀溶液中，下列反應的反應焓值：



解 (a) 此反應之反應物與生成物均已全部解離，故其 $\Delta H^\circ = 0$

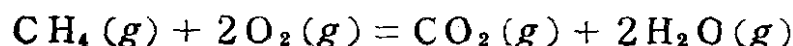


$$\Delta H^\circ = 288.45 - (-129.77) - (-161.63)$$

$$= 2.95 \text{ kcal}$$



1.19 試求 1000 K 下，下述反應的 ΔH°



解 $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = 2(-57.7979) + (-94.0518) - (-17.889)$

$$= -191.7586 \text{ kcal}$$

$$\Delta H^\circ_{1000\text{K}}$$

$$= \Delta H^\circ_{298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^{1000\text{K}} (2\bar{C}_P, \text{H}_2\text{O} + \bar{C}_P, \text{CO}_2 - 2\bar{C}_P, \text{O}_2 - \bar{C}_P, \text{CH}_4) dT$$

$$= -191.7586 + (10^{-3}) \int_{298}^{1000} (5.1575 - 2.4117 \times 10^3 T$$

$$+ 30.827 \times 10^{-7} T^2) dT$$

$$= -191.7586 + .401 = -191.358 \text{ kcal}$$

1.20 70 公斤重的一個人，如將一盞斯巧克力的燃燒熱 (150 kcal) 全變為向上攀登的功，可爬升多高？

解 $150 \text{ kcal} = 150 \times 10^3 \text{ cal} \times 4.184 \text{ J/cal}$

$$= 6.28 \times 10^5 \text{ J} = mgh$$

$$\therefore h = \frac{6.28 \times 10^5}{70 \times 9.807} = 915 \text{ m}$$

- 1.21 水在 25° 下的表面張力為 $71.97 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ ，即 $71.97 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ 。試求將一莫耳水噴散成半徑 $1 \mu\text{m}$ (10^{-4} cm) 的細滴水霧，須作多少卡表面擴張功？水的密度可視作 1.00 g cm^{-3} 。

解 一莫耳水散成半徑 10^{-4} cm 的細滴水霧後，其總表面積變為

$$\text{總表面積} = \frac{18 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3} \pi r^3} \times 4 \pi r^2 = \frac{54}{r}$$

故所需表面擴張功為

$$\begin{aligned} & \frac{54 \text{ cm}^3}{r} \times 71.97 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= \frac{54 \text{ cm}^3}{10^{-4} \text{ cm}} \times 71.97 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 3.89 \text{ J} = 0.929 \text{ cal} \end{aligned}$$

- 1.22 若欲將一含 10 升水的恒溫槽用一 100 歐姆的電熱器以 0.1 K min 的速率加熱，則應用電流若干？水的比熱可視為 $1 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ，其密度可視為 1 g cm^{-3} 。

解

$$\begin{aligned} P &= 10 \times 10^3 \times 0.1 \times 1 \times \frac{1}{60} \text{ cal sec}^{-1} \\ &= \frac{4.184 \times 10^3}{60} \text{ J} \cdot \text{sec}^{-1} = 69.73 \text{ J} \cdot \text{sec}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{又 } P = I^2 R \quad R = 100 \Omega$$

$$\therefore I = \sqrt{\frac{P}{R}} = \sqrt{\frac{69.73}{100}} = 0.835 \text{ (安培)}$$

- 1.23 將一莫耳氮氣在其標準沸點 -33.4°C ，用比一個大氣壓大一無限小量的壓力加壓凝結，若在此條件下，氣化一克氮吸熱 327 卡。試求 (a) w_{rev} ，(b) q ，(c) $\Delta \bar{H}$ ，(d) $\Delta \bar{U}$ 。

解

$$(a) \quad w_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1)$$

$$= 1 \times 22.4 \times \frac{239.7}{273}$$

$$= 19.6 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 476 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 24.22 \text{ cal})$$

$$(b) \quad q_P = 17 \times 327 = 5560 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(爲吸熱過程)

$$(c) \quad \Delta \bar{H} = q_P = 5560 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(d) \quad \Delta \bar{U} = q + w_{\text{rev}} = 5560 + (476) \\ = 6036 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 1.24 在 25° 下，將一莫耳 100 大氣壓的理想氣體等溫可逆膨脹至 5 大氣壓。試求 (a) 外界對此氣體所作的功爲多少升 - 大氣壓，(b) 此變化吸熱多少卡，(c) $\Delta \bar{U}$ ，(d) $\Delta \bar{H}$ 。

解

$$(a) \quad w_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -2.303 RT \log \frac{P_1}{P_2}$$

$$= -2.303 \times 1.987 \times 298.15 \times \log \frac{100}{5}$$

$$= -1775 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此值即外界對系統所作的功，故符號爲負

$$\because 1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 22.4 \text{ cal}$$

$$\therefore -1775 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = -73.25 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b) 理想氣體在等溫過程中

$$\text{其 } \Delta \bar{U} = 0, \text{ 故其 } q = -w_{\text{rev}} = 1775 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(c) \quad \Delta \bar{U} = 0$$

$$(d) \quad \Delta \bar{H} = \Delta \bar{U} + \Delta(PV) = 0$$

- 1.25 25° 下，10 克氦（設爲理想氣體）由 10 升等溫膨脹至 50 升，最多可作功若干？分別用 (a) 卡，(b) 升 - 大氣壓及 (c) 焦耳表示。

解

$$10 \text{ g He} = \frac{10}{4} = 2.5 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad w_{\text{rev}} &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= - 2.5 \times 1.987 \times 298.15 \times 2.303 \times \log \frac{50}{10} \\
 &= - 2384 \text{ cal}
 \end{aligned}$$

此可逆功的值即是系統所能作的最大功的量

$$\begin{aligned}
 \text{(b)} \quad 1 \text{ atm} \cdot l &= 24.22 \text{ cal} \\
 \therefore \frac{-2384}{24.22} &= - 98.43 \text{ atm } l \\
 \text{(c)} \quad 1 \text{ cal} &= 4.184 \text{ J} \\
 - 2384 \times 4.184 &= - 9975 \text{ J}
 \end{aligned}$$

1.26 在一個大氣壓下，將一莫耳甲烷（設為理想氣體）由 25° 定壓加熱至體積膨脹成兩倍，若其

$$\bar{C}_P = 5.34 + 11.5 \times 10^{-3} T$$

試求此(a) $\Delta \bar{H}$ ，(b) $\Delta \bar{U}$ 。

解

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad \Delta \bar{H} &= \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_P dT \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} (5.34 + 11.5 \times 10^{-3} T) dT \\
 \therefore \frac{V_1}{T_1} &= \frac{V_2}{T_2} , \\
 T_2 &= \frac{V_2}{V_1} \times T_1 = 2 \times 298.15 = 596.3 \\
 \therefore \Delta \bar{H} &= \int_{298.15}^{596.3} (5.34 + 11.5 \times 10^{-3} T) dT \\
 &= 5.34 (298.15) + \frac{1}{2} \times 11.5 \\
 &\quad \times 10^{-3} (596.3^2 - 298.15^2) \\
 &= 3125.5 \text{ cal}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(b)} \quad \Delta \bar{U} &= \Delta \bar{H} - P \Delta V \\
 &= 3125.5 \text{ cal} - 1 \text{ atm} \times 22.4 l \times \frac{298.15}{273.15} \times 24.22
 \end{aligned}$$