

# 物理化学習題集

L. G. 賽 冷  
P. W. 兰 吉 著  
C. O. 加布里桑

高等教育出版社



# 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

高等教育出版社

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. Sillön 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，书末并附有习题答案，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、冯洪涛翻译，并由傅献彩、申洁如、陈懿校阅。

## 物理化学习题集

傅献彩等译

高等教育出版社出版 北京宣武门内承恩寺 7 号

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 054 号)

京华印书局印装 新华书店发行

统一书号 13010·644 开本  $850 \times 1168 \frac{1}{32}$  印张  $11 \frac{1}{16}$   
字数 282,000 印数 0001—7,000 定价 (6) 元 1.30  
1959 年 10 月第 1 版 1959 年 10 月北京第 1 次印刷

## 引 言

学生要学会把握地解答出物理化学问题，就必需准备付出相当多的精力。凡是用数学来处理物理量时，每一个学生应该首先充分理解问题本身、有关术语和适用的定律。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，或是从参考书中得到的乍看起来是很合适的公式，这样做有时似乎是很方便的，但是大量的经验证明了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，这些方法已扼要地叙述于题为“数值计算”的一节附录中。

每章中的引言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。

我們已試圖按邏輯上的順序來編排內容，所以不會有這一章的習題需要用到在下一章里才介紹的知識。然而，有些讀者可能願意採用不同於這裡所安排的次序來閱讀這些章節及各章中所包含的問題。例如，在4, 5, 7和8各章中的一些有關於平衡的問題，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學知識就可以解決了。先肤淺地讀一下第三章，然後再回過來作更深入的学习，这样做常常是适宜的。

關於各種物理化學量的符號，一般都按照英國的慣例，這些慣例見於“化學學會，法拉第學會，物理學學會聯合會議關於熱力學和物理-化學量的符號，以及其使用慣例的報告”，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)。熱力學函數 $U, H, A, G$ 和 $S$ 的記號，後來也為美國標準協會(the American Standards Association.)(ASA Z10.4-1943)所同意，並且除了 $A$ 的記號而外，其他亦均為國際化學聯合會(International Union of Chemistry)所贊同，(見會議記錄，倫敦，1947, pp. 109—119)。

很遺憾，國際化學聯合會迄今尚未定出關於電位測量數據的符號和記號。因此我們特別使表示半電池電位的方式可以變成與將來IUO<sup>①</sup>所推薦的相一致。關於壓力的單位1/760大氣壓，我們應該採用縮寫字(torr)來表示(原字為Torricelli)，但是為了避免美國讀者的誤解，我們採用了雖然似乎還是不能令人滿意的縮寫字母“mm”來表示。然而，由於“汞”壓力的單位已逐漸為“巴”和“毫巴”所代替，所以在將來這個問題也將會失去意義。按照美國所通行的使用規則，我們對於體積克

① I. U. C 為國際化學聯合會的縮寫——譯者注。

分子濃度(克分子/升)以  $c$  代表數量,  $M$  代表單位, 對於重量克分子濃度(克分子/千克溶劑)以  $m$  代表數量,  $m$  代表單位。但是, 我們想如果用  $CC$  表示體積克分子濃度, 用  $mM$  表示重量克分子濃度, 則更為恰當。

有時可以發現對於某一個量所給的數值會因問題的不同而異, 這是不足為奇的, 因為不同的測量常常會得到稍有出入的數值。在查閱文獻時常常遇到的一個困難就是要從不同作者所得的數值中決定出那些是最為可靠的。在離子平衡的問題中, 我們有時用到活度系數來計算, 有時不用。就我們從他們的工作中選擇習題的那些作者來說也同樣是不一致的。在某些問題中, 有一些多餘的數據, 但是這些多餘的數據是不會迷惑那些能夠理解到問題意義的讀者的。

在題目中的數據往往是按原文獻中所記載的數字給出, 雖然其中有些看來是不需要那麼準確的。答案中的數據常常給到足夠的小數位數, 所以僅僅是最後一位稍不準確。時常也會發現到我們答案的數字與原始工作稍有不同, 除去應當保留的計算上的誤差外, 這兩者間之所以有差別的原因, 通常是由於我們所使用的一套基本自然常數數值與原作者所用的不同所引起的。例如原來的數據使用的是較舊的單位(例如, 舊的伏特單位), 則應該把它重新用絕對單位計算。但是因為其間的差別不大所以沒有這樣做。如果更嚴密地檢查一下, 就能發現在不同的問題中“卡值”也稍有不同。

在大部分問題里都已給出了在不同化學期刊中的原始文獻, 衷心地期望讀者們儘可能經常地去查閱一下原始著作。這樣做了以後讀者將不僅能找到正確的答案和計算這些問題的方法, 而且也能學習到數據的測定是如何進行的, 以及為什麼要選擇某種方法去接近問題。這和本書的主要目的是一致的, 那就是試圖使讀者明瞭在物理化學科學領域內的思考方法和工作的方法。

# 目 次

引言	vii
克分子的概念	1
1. 热力学第一定律	2
2. 热力学第二定律和第三定律	23
3. 偏微分量·活度	45
4. 质量作用定律·气相平衡	66
5. 溶液平衡	92
6. 化学电动势	130
7. 溶解度, 络合物和氧化还原平衡	159
8. 酸-硷平衡	184
9. 电解质输电	224
10. 反应速率	248
11. 相界面·原子和分子	282
附录	297
数值计算	297
符号	301
期刊和手册	304
问题的答案	308
各种表	
国际原子量表(在封面内)	
常数表(在封面内)	
对数表(在封底内)	

## 克分子的概念

在气体中,分子是作为独立的单位而运动的,它們一般都有慣用的化学式(例如,  $N_2$ ,  $H_2O$ 等)。在液体中,分子常常締合为較大的聚合体[例如,  $(H_2O)_n$ 等]。許多固体物質的結構例如萘  $C_{10}H_8$ , 是由一些单个的分子所构成。而另一方面,大多数盐类(如  $NaCl$ ) 無論在固态, 熔融状态, 或在水溶液里都不含有分子。也有許多其他固态物質如  $Fe$  或  $C$  沒有分子能作为独立的单位存在。虽然如此, 在所有下述的情形中, 从化学式出发則可以把克分子定义为:

一克分子的物質是  $N$  个由化学式所表示的单位所构成 (这里  $N$  是亞佛加德罗常数); 这就是說, 一克分子物質的重量是等于其化学式所表示的物質的克数。

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, 那么同一物質也可以具有不同的克分子重量(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, 則克原子和克离子等名称都变成是多余的:

1 克分子  $C = 12.01$  克,

1 克分子  $SO_4^{2-} = 96.07$  克。

克当量 (val) 的概念往往是不明确的, 一般不采用这种概念, 并没有什么不方便之处。但是在討論离子的电导(第九章)时, 濃度用当量 $^{-1}$ ( $val^{-1}$ ) 来表示是很方便的, 方程式 (9, 10) 清楚地給出了当量 $^{-1}$ ( $val^{-1}$ ) 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

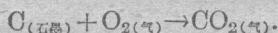
热力学第一定律说明宇宙中的能量是守恒的：能量既不能被创造也不会被毁灭。这个定律是约在1842年根据迈而(Mayer)及焦耳(Joule)的工作而建立起来的。(其简史见 Endeavour, 6, 137, 1947.)

在热力学中，体系是指物质世界中的任何有限部分。能量可以以热(由传导或辐射)或功的形式穿过体系的界面而被传递，功包括了除热以外所有其他形式的传递能量。在这里我们将经常讨论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  $q$  传递到某一体系，则这体系的内能  $U$  将会增加：

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

$q$  为负值时表示体系放出热量， $w$  为负值则表示体系做出了功。

恒容情况下的反应热 下式中



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

$\Delta U$  表示右边成分与左边成分的内能之差，也就是在  $18^\circ\text{C}$  及 1 大气压下 1 克分子  $CO_2$  与同温同压下一克分子石墨和一克分子氧气相比较的内能差：

$$\Delta U = u_{CO_2} - (u_C + u_{O_2}).$$

$\Delta U$  的负值表示若是生成物和起始反应物的温度相同则应放出 94,200 卡。如果反应是在恒容情况下发生，例如在弹式量热计内进行；则不做压力-体积功。假如也不做其他形式的功例如电功<sup>①</sup>，则式(1,1)中  $w=0$ ，该式现在就可写为

<sup>①</sup> 在全书中经常包含这个条件，除非是另有注明。

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

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

**恒压情况下的反应热** 当某化学反应在恒压  $p$  下进行, 体积通常会改变一个数量  $\Delta V$  (膨胀时为正, 压缩时为负)。同时体系抵抗外压而做功  $(-w) = p\Delta V$ 。因而按 (1,1) 式加至体系的热应为:

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

在此若引进新函数  $H$ , 即热函或焓要方便一些, 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測定。根据 (1,4) 或  $\Delta H$  就等于过程在恒压恒温下进行时所吸的热 (若为负值则是放出的热)。

式 (1,4) 给出了  $\Delta H$  与  $\Delta U$  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較常可忽略不計。如果再假定气体都是理想气体, 則

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

在恒压及恒温情形下,

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

則依 (1,4) 式得

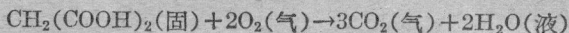
$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g. \quad (1,5)$$

从 (1,5) 式知若  $n_g$  不改变, 例如在反应  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  中 (碳的体积略而不計), 則  $\Delta H$  等于  $\Delta U$ 。

1:1. 一克分子丙二酸,  $CH_2(COOH)_2$  晶体, 在彈式量热計中与氧完全燃燒,  $25^\circ C$  时放热 207.1 千卡。求一克分子丙二酸在  $25^\circ C$ , 恒压情况下的燃燒热。(LBEgI, 873.) ①

① 所用的縮写体制都在附录 III 中予以說明。

反应式为



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

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

用(1, 4)及(1, 5)式, 我們得到

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

故所放的热(燃烧热)为 **206.5 千卡**。

应当注意到  $R$  的单位用卡表示, 并且把  $RT\Delta n_{\text{气}}$  的数值修整为 0.6 千卡。因为例如当  $\Delta U$  的准确度仅为 0.1 千卡时, 若  $\Delta H$  写为  $-207.1 + 0.592 = -206.508$  千卡则必是不正确的。

**盖斯(Hess)定律**  $U$  及  $H$  都是状态函数, 其意义就是一定的体系(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历史无关。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, 而与在該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)。

对于一个给定过程考虑两种不同的途径, 而使得这两种途径的  $\Delta H$  (或  $\Delta U$ ) 相等, 这常常是很有用的。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。

1:2. 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。(LBEgIIIc, 2749, 2894)。求反应  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$  的  $\Delta H$ 。

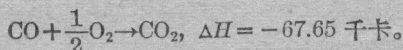
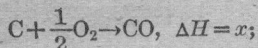
前两个数量可以直接由量热计测定, 但第三个则不可能, 因为当氧与过量的碳起反应时, 总是会产生  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$  的混合物。

对反应  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , 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,



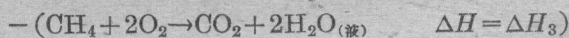
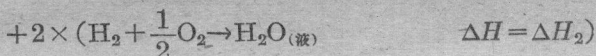
因为起始及終了状态是相同的, 所以这两种情况下  $H$  的变化值必定相等。因此:  
 $-94.20 = x - 67.65, x = -26.55 \text{ 千卡}.$

象这样的情况,  $\Delta H$  也可以用参加反应物质的克分子焓  $h_i$  来表示。

( $\Delta U$  用  $u_i$ )。在题 1:2 中,

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

这是一个一般的规则, 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到的反应的  $\Delta H(\Delta U)$ 。通常可以很方便地如下写出反应式(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。把式中的化学符号换为相应的克分子焓, 就能够很容易地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)。

**生成热**的定义就是由元素生成化合物的反应的  $-\Delta H$ 。**燃烧热**的定义就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(有时为  $20^\circ$  或  $18^\circ\text{C}$ )。借助

于盖斯(Hess)定律和这些数量的表值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, 可以根据下列讨论求出: 我们计算最后产物在  $T_2$  时与原始物质在  $T_1$  时  $H$  的差别。在两个状态之间考虑两个不同的恒压过渡途径。其一, 反应在  $T_1$  时进行, 再把终了产物从  $T_1$  加热到  $T_2$ 。另一, 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。沿这两种途径所加的热——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(例如熔解或沸腾)则尚需知道其转化热。

1:3 在  $0^\circ\text{C}$  时冰的熔化热为  $76.69$  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。(这些数值系计算自 Gianque 及 Stout, JACS, 58, 1144, 1936, 及 LBHwII, 1250。)

我们考虑把 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。

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

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

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

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

既然在两种情形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 $^{-1}$ 。

在解决这类问题时总是要用到这种仅仅是以第一定律为根据的方法。现在我们来推导一个关于在温度  $T_1$  及  $T_2$  间所有反应物均无转换点出现的简单式子。

某体系在恒压时的热容量  $C_p$  决定于使体系从  $T$  升高温度到  $T + dT$  时所必须吸收的热  $\delta q_p$ 。

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

故 
$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.6)$$

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, 式(1.6)对于每一对  $H$  和  $C_p$  都能适用, 由相减可得:

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

而因为  $\Delta H = H'' - H', \quad \Delta C_p = C''_p - C'_p,$

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

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (1.8)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.9)$$

同理可证

$$d(\Delta U) = \Delta C_v dT \quad (V \text{ 为常数}) \text{ 以下类推。} \quad (1.10)$$

这些式子(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 AnnChim&Phys, [3], 33, 459, 1851)对于溶解热的特殊情形曾应用过一个类似的式子。

在一些复杂的题目中, 直接地使用第一定律, 如同在题 1:3 中那样是合适的。如果式(1.8)使用不当则易于造成错误, 特别是当物质中的任一种有经过转换点的情形时。

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

<sup>①</sup> 原文中为 molar heat, 似应为 molar heat capacity, 故译为克分子热容, 以下同一译者注。

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

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

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

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

由Hess定律(見第三頁), 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

$$\begin{aligned} \Delta H_{773} - \Delta H_{293} &= \int_{293}^{773} \Delta C_p dT = a_0(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}a_1(T_2^2 - T_1^2) + \\ &\quad + \frac{1}{3}a_2(T_2^3 - T_1^3) = -8.76 \times 480 + 0.00245 \times 480 \times 1,066 + \\ &\quad + 0.0000004(773^3 - 293^3) = -4,205 + 1,254 + 175 = \\ &= -2,776 \text{ 卡} = -2.78 \text{ 千卡}. \end{aligned}$$

$$\Delta H_{773} = -1792 - 2.78 = -20.70 \text{ 千卡}.$$

**量热(計)实验**可以按所研究的反应而安排为不同的方法, 这将在下列题目中予以闡明。在計算时必須記得从体系的一部分傳遞到另一部分的各种不同形式能量的数值。通常可以很方便地把量热計中的过想象的分为几步, 例如我們可以先假想化学反应是在开始时的温度下进行的, 所放出的能量已移去故使得温度得以保持恒定。然后再把移出的能量加至体系, 用来加热量热計及其含有物。由于第一定律我們就可以随意地選擇程序以使計算尽可能地簡化。如果实验是在恒压时进行的, 則用 $H$ 較用 $U$ 为方便, 因为这样選擇就不需考虑体积-压力功了。

1.5. 在彈式量热計中放一个鉑碟, 其中盛有1061.35毫克固体二水草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 及429.90毫克煤油的混合物的(純草酸不能燃燒)。彈內充以21°C, 和38大气压的潮湿氧气, 片刻后以电火花及棉綫使混合物燃燒, 电火花及棉綫燃燒

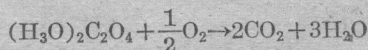
时放热 27.6 卡。彈内温度升高  $1.8465^{\circ}\text{C}$ 。然后加入已知量的电能, 从而求出彈的热容量为  $2806.2$  卡度 $^{-1}$ 。已测知煤油在恒容时的燃燒热为  $10,936$  卡克 $^{-1}$ 。試求在  $21^{\circ}\text{C}$  时把 1 克分子的草酸燃燒为二氧化碳及水的  $\Delta H$ 。(根据 Becker 和 Roth, ZElch, 40, 836, 1934.)

先假想反应的第一步是在起始温度及恒容下进行的。由于煤油燃燒放热  $0.4299 \times 10,936 = 4,701.4$  卡, 草酸燃燒放出  $x$  卡。再加上电火花及棉綫的燃燒放热 27.6 卡。在第二步中这些能量恰够把盛有終了产物及其他物質的彈式量热計加热而使之比原来温度升高  $1.8465^{\circ}$ 。因此

$$1.8465 \times 2,806.2 = 5,181.6 = x + 4,701.4 + 27.6,$$

$$x = 452.6 \text{ 卡。}$$

一克分子(126.07 克)二水草酸的燃燒热为  $452.6 \frac{126.07}{1.06135} = 53,761$  卡。故对于反应



的  $\Delta U = -53.76$  千卡。因为  $\Delta n_g = 1.5$ , 故按照(1,5)

$$\Delta H = \Delta U + 1.5 \times 1.987 \times 294 \times 10^{-3} \text{ 千卡}$$

$$= -53.76 + 0.88 = -52.88 \text{ 千卡。}$$

皮克(Becker)及罗斯(Roth)曾引入了一些不重要的校正, 所得到最終值为  $-51.97$  千卡。

**理想气体定律** 理想气体是一种物質的理想状态, 任何实际气体都不能完全地达到。但是大部分气体却能很接近于这种状态, 特别是在低压及远高于物質本身沸点的温度的时候。在理想气体中分子本身的体积与气体所占的体积相較可略而不計, 并且在分子之間除掉在相碰撞的瞬間外, 并不存在有力場的作用。对于这类气体**气体定律**的通式是适用的。

$$pV = nRT \quad (1,11)$$

如果在气体中有几种不同种类的分子, 則对于每种分子來說具有一个分压力  $p_i$ , 其定义就是如果在同体积的容器中这种分子单独存在时所具有的压力:

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



依照道尔顿 (Dalton) 定律 (Memoirs of Manchester Literary and Philosophical Society, 1801) 气体的总压力等于分压力之和, 由此得下式

$$p = \sum p_i = \frac{RT}{V} \sum n_i \text{ 或 } pV = RT \sum n_i. \quad (1,12)$$

对于理想气体, 給·呂薩克 (Gay-Lussac) 的第二定律 (Mémoires de la Société D, Arcueil, I, 191, 1807) 也适用。这个定律说明理想气体的  $U$  及  $H$  与压力无关, 即:

$U(T), H(T)$  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 1 克分子的某理想气体, 从 (1,6), (1,7) 及 (1,13) 可得

$$c_p = \frac{dh}{dT}, \quad c_v = \frac{du}{dT}. \quad (1,14)$$

因为按 (1,3) 及 (1,11),  $h = u + RT$ , 又从 (1,14) 可得

$$c_p = c_v + R. \quad (1,15)$$

如果某理想气体作恒温膨胀, 这就是说温度为恒定, 则按 (1,13),  $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。又从 (1,1) 得  $q = -w$ 。因此如果要使气体作一定量的功 ( $-w$ ), 为了维持温度不变, 就必需以热的形式供给等量的能。

如果某气体作绝热膨胀, 即与环境不发生热交换, 因此按定义即  $q = 0$ 。对于过程中的每一个极微小的步骤

$$dU = \delta w = -pdV.$$

由于内能  $U$  减少, 温度将会降低 (在绝热压缩时 ( $dV < 0$ ),  $dU > 0$ ; 所以温度升高)。如果我们考虑  $n$  克分子的某理想气体,

$$dU = nc_v dT; \quad p = \frac{nRT}{V}.$$

代入  $dU = -pdV$  则得

$$\frac{c_v}{R} d \ln T + d \ln V = 0$$