

课程名称	《无机与分析化学》 Inorganic and Analytical Chemistry	总学时	48	
讲授内容题目	第三章 化学热力学的初步概念 Chapter 3 Primary Conception of Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibrium	6 学时	课型	专业必修课
教学目标及重点难点	<p><b>教学目标:</b></p> <p>1. 知识目标</p> <p>(1) 了解化学变化过程中的热效应概念, 恒容反应热和恒压反应热的概念和测定; 会写热化学方程式;</p> <p>(2) 初步了解焓的概念, 知道焓变是化学反应自发过程的一种驱动力;</p> <p>(3) 会进行有关热化学的一般计算;</p> <p>(4) 初步了解熵、熵变和绝对熵的概念, 知道熵变是化学反应的自发过程的另一种驱动力;</p> <p>(5) 初步了解热力学第一、第二、第三定律的概念;</p> <p>(6) 初步了解吉布斯自由能及吉布斯-亥姆霍兹方程, 初步学会用其判断化学反应的自发性;</p> <p>2. 能力目标</p> <p>(1) 通过热力学的学习, 使学生能够准确运用焓、熵、吉布斯自由能判断化学反应自发过程;</p> <p>(2) 培养学生能够灵活地运用该章知识点对具体的化学反应的可能性进行准确地分析、从而能够提高解决问题的能力。</p> <p>3. 情感目标</p> <p>(1) 通过实例“人每天活动的能量从哪里来?”以及“人类使用化石燃料面临哪些重大问题”的讲述, 一方面让学生掌握了反应焓变值的计算, 同时培养学生学习该课程的兴趣;</p> <p>(2) 通过弹式热量计 (<i>Bomb calorimeter</i>) 测定物质的燃烧热时热容值的讨论, 培养学生考虑问题的全面性, 严谨的分析问题能力;</p> <p><b>教学重点、难点:</b></p> <p><b>教学重点:</b> 化学平衡状态及标准平衡常数概念, 会进行简单的化学平衡移动判断及有关计算。</p> <p><b>难点:</b> 反应熵、平衡常数与自由能的关系。</p>			

<p>课时分配</p>	<p>1. 热力学中的常用术语: { 体系和环境 状态和状态函数 过程和途径 功和热 } (2 学时)</p> <p>2. 热化学: { 恒压反应热 恒容反应热 } (2 学时)</p> <p>(1) { 化学反应热效应 热量计 }</p> <p>(2) 焓和焓变——自发过程的一种驱动力;</p> <p>(3) 热化学计算</p> <p>3. 熵和熵变——自发过程的另一种驱动力;</p> <p>4. 自由能——反应自发性的判据</p> <p>5. 平衡状态和标准平衡常数;</p> <p>6. 平衡移动和与平衡有关的计算;</p> <p>每个问题各一学时</p> <p>P84 页的序言, 说明热力学与动力学的研究内容不同。</p>
<p>教学准备 (教具、课件、图片、资料)</p>	<p>教具: 多媒体幻灯片</p> <p>课件: 注意文、图、动有机结合, 将抽象内容形象化、深奥内容通俗化, 使枯燥的理论公式推导能使用现代化教学手段进行教学。</p> <p>图片: 精密转式弹式热量计</p> <p>资料: 化石燃料</p>
<p>教学方法</p>	<p>课堂教授</p>
<p style="text-align: center;"><b>教学内容</b> <span style="float: right;"><b>板书设计</b></span></p>	
<p><b>引言 (约5分钟)</b></p> <p><b>讲授</b></p> <p><b>3.1 热化学和焓</b></p> <p><b>3.1.1 热力学中的几个常用术语</b></p> <p>1. <b>体系和环境</b> System and environment</p> <p>体系: 研究的对象</p> <p>环境: 直接与体系相关的以外的其它部分</p> <p style="padding-left: 20px;">具有宏观界面的有大量结构离子构成的客体——宇宙</p> <p style="padding-left: 20px;">有时两者有实际界面</p> <p><math>\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})</math></p> <p>有时没有, 可有想象的界面, 空气中的<math>\text{O}_2</math>、<math>\text{N}_2</math> 等。</p> <p>依体系与环境之间的物质和能量的交换关系, 体系可分为:</p> <p>a. 敞开体系 open system 热水杯</p> <p>b. 封闭体系 closed system 加盖</p>	<p><b>3.1 热化学和焓</b></p> <p><b>3.1.1 热力学中的几个常用术语</b></p> <p>1. 体系和环境</p> <p>体系:</p> <p>a. 敞开体系 open system</p> <p>b. 封闭体系 closed system</p> <p>c. 孤立体系 isolated system</p> <p>环境:</p> <p>2. 状态和状态函数 state and state function</p>

- c. 孤立体系 isolated system 换成理想的保温杯
2. **状态和状态函数** state and state function  
 状态：表征体系性质的物理量所确定下来的体系存在的形式。  
 状态函数：确定体系性质的物理量， $pV=nRT$ 。  
 对于状态函数应注意：这也是热力学与动力学的不同点。
- 状态一定则体系的各状态函数有一定值；
  - 体系发生变化前的状态——始态  
体系发生变化后的状态——终态

c. 状态函数：  
 具有加合性质的，如V、n 叫量度性质  
 不具加合性质的，如P、T、M 叫强度性质

3. **过程和途径** process and rood  
 体系的状态发生变化，从始态到终态，我们说体系经历了一个热力学过程，简称过程：  
 恒压过程：constant pressure  
 恒容过程：constant volume  
 恒温过程：isothermal process

### 3.1.2 热化学 thermochemistry

化学反应热：研究物质化学和物理变化过程中热效应（heating effect）的学科叫化学反应热(heat of chemical reaction)

- 讲活化能时的反应历程图即可看出（P73）；
  - 相变即物理过程；
  - 木材燃烧即化学过程；
- 热总是由高温物体流向低温物体，如不与环境发生能量交换，则  $Q_{得} + Q_{失} = 0$ （能量守恒定律）

The law of conservation of energy

吸热用“+”号，放热用“-”号（P85 第一段文字）

- 功和热及热力学第一定律（first law of thermodynamics）

Work heat

体系与环境之间的能量交换有两种方式（热传递 做功）  
 热力学中规定：体系吸热为正，体系放热为负，功是指体系对环境做功，为正，反之为负。

功和热的相同点：

- 都是能量，在体系获得能量后，便不再区分热和功。
- 都不是体系的状态函数，与过程相联系的物理量。
- 功是有序运动的结果，热是无序运动的结果。
- 功能完全变热，而热不能完全转换为功。

能量守恒定律也叫热力学第一定律，可以说体系热力学能（内能）的改变量等于体系从环境吸收的热量减去体系对环境所做的功：

$$\Delta U = Q - W$$

U：热力学能（thermodynamic energy）指体系内一切能量的总和。

（体系内各种物质的分子或原子的位能，振动能、转动能、平动能、电子的能以及核能等等）

虽然U 现在尚无法测定，但U 仍是体系的状态函数，状态定，U 值定，体系变化时， $\Delta U$

一定： $\Delta U = U_{终} - U_{始}$ ，具有加合性。

**例题：**某过程中，体系从环境吸收热量100J，对环境做体积功20J。求过程中体系热力学能的改变量和环境热力学能的改变量。

解：由  $\Delta U = Q - W = 100 - 20 = 80$ （J），环境的正好相反-80J， $\Delta U' = -100 - (-20) = -80$ J，正说明两者之和是宇宙。

C. 热容 C (heat capacity)：指物体温度升高1K 所需的热量。热容除以物质的量得摩尔热容  $C_m$  (molar heat capacity)

3. 过程和途径 process and rood

### 3.1.2 热化学 thermochemistry

化学反应热：

热力学第一定律（first law of thermodynamics）：

功和热的相同点：

- 都是能量，在体系获得能量后，便不再区分热和功。
- 都不是体系的状态函数，与过程相联系的物理量。
- 功是有序运动的结果，热是无序运动的结果。

d. 功能完全变热，而热不能完全转换为功。

恒容反应热（reaction heat of constant-volume）

恒压反应热（reaction heat of constant pressure）

热化学方程式：

（thermochemical equation）

书写时注意事项：

$$Q = nC_m \Delta T \quad (\text{P85})$$

据此，我们设计一个热量计（calorimeter）来测定反应的热效应。其原理是在一个热量计内，将一定量物质在化学变化或物理变化中所吸收或放出的能量，与一定量电能或已知反应放出的能量相比较。

热量计，状态B， $T_B$

一定量物质反应放出的热量 热量计，状态A。 $T_A$  已知量电能放出的能量

$Q_x = Q_e$

**P73 例题3.1.**

d. 恒容反应热（reaction heat of constant-volume）

恒压反应热（reaction heat of constant pressure）

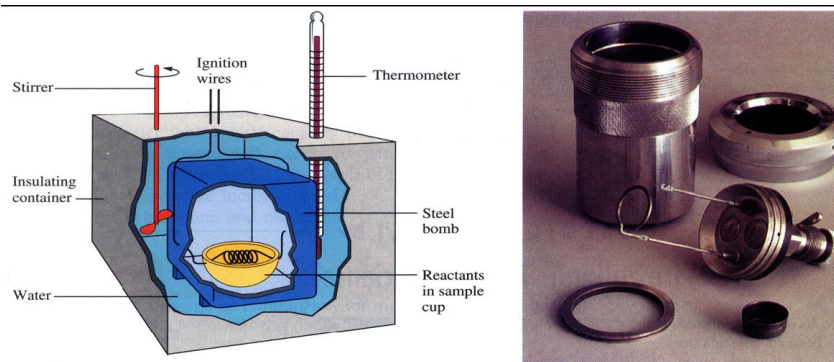
这是由于不同反应方式而产生的。

弹式

$$Q_v = \Delta U$$

弹式量热计（P73 图3.1） 转动弹剖面示意图

恒容反应热测量



e. 热化学方程式：表示出反应热效应的化学方程式叫做热化学方程式（thermochemical equation）

书写时要注意：

- （1）要说明T、P；
- （2）注明各物质的状态；
- （3）方程式中的配平系数只表示计量数，不表示分子数，因式必要时可写分数，常温常压可不写T.P。

### 3.1.3 焓和焓变——要让学生理解：这是反应自发性的一种判据

（1）恒容反应热：因  $\Delta U = Q_v - W$

式中  $W = P \cdot \Delta V$ ，恒容中  $\Delta V = 0$ ，故  $W = 0$ 。

所以  $\Delta U = Q_v$

即恒容反应过程中，体系吸收的热量全部用来改变体系的热力学能。 $Q_v < 0$ ，放热，

$Q_v > 0$ ，吸热。

（2）恒压反应热： $\Delta U = Q_p - W$

由于  $W = P \cdot \Delta V$ ，上式可变为：

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V$$

$$\therefore Q_p = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$= H_2 - H_1$$

因为U、p、V 都是体系的状态函数，故U+PV 必然是体系的状态函数，可用H 表示，称为热焓，简称焓（enthalpy）

即  $H = U + pV$

$$\therefore Q_p = \Delta H \text{ (enthalpy change)}$$

即恒压反应过程中，体系吸收的热量全部用来改变体系的热焓。

### 3.1.3 焓和焓变

什么是焓？

什么是焓变？

什么是标准焓？

什么是标准生成焓？

什么是标准摩尔燃烧焓？

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta H = Q_v + \Delta nRT$$

( $\Delta n$  是反应前后气体的物质的量之差)

**注意:** a. 由于H与U有联系, 因而H无法测得, 只以测 $\Delta H$ ;

b. 理想气体的U只是温度的函数, 故H也只是温度的函数;

c. 焓具有量纲。

## 标准焓 (standard enthalpy)

(1) 为使各种反应的反应的 $\Delta_r H$ 值有可比性, 固定某些反应条件是必不可少的。可使我们判断化学键的相对强度, 或判断具体反应发生的可能性等(P75)。

(2) **标准状态** (standard states) (**特别要注意!**)

(3) 标准生成焓 (standard enthalpy of formation)

表示:

$\Delta_f H_m^\ominus$ , 某温度下, 由处于标准状态的各种元素的最稳定的单质生成标准状态下单位物质的量(1mol)某纯物质的热效应。

单质的为0, 以反应物起点为参照物, 以燃烧终点为参照物

(4) 标准燃烧焓 (standard enthalpy of combustion)

在101.325 kPa下, 1mol物质完全燃烧时的热效应叫做该物质的标准摩尔燃烧热, 可换

算成标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

### 3.1.4 盖斯定律 (Hess' law)

一个化学反应的总焓变与该反应可能涉及的中间步骤的数目和涉及哪些中间步骤无关

### 3.1.5 化学计算

a. 反应热可由热量计测得。

b. 由标准生成焓求得 (P78, 习题3.6)

c. 由燃烧焓求得

d. 由盖斯定律, 设计循环(以上例题均为用了Hess Law)

可测不能直接得到的反应的热效应;

**不必设计太多, 以免引起误差。**

e. 可由键能估算。

**例题:** 计算乙烯与水作用制备乙醇的反应焓变。

**焓和焓变是自发过程的一种驱动力, 但不是唯一的!**

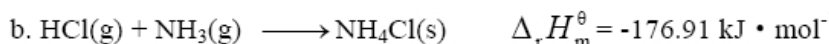
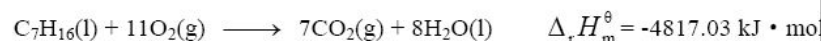
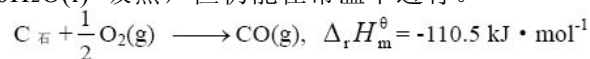
$\Delta_r H < 0$  反应往往能自发进行

$\Delta_r H > 0$  反应往往不能自发进行

**举例说明:**

常温下都能进行:

a.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{SCN}(\text{s}) \rightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  吸热, 但仍能在常温下进行。



### 3.1.4 盖斯定律 (Hess' law)

### 3.1.5 化学计算

反应的热效应:

a. 由热量计测得。

b. 由标准生成焓求得

c. 由燃烧焓求得

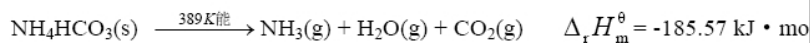
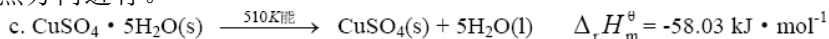
d. 由盖斯定律, 设计循环;

e. 可由键能估算。

$\Delta_r H < 0$  反应往往能自发进行

$\Delta_r H > 0$  反应往往不能自发进行

这两个反应常温下可以进行，温度高了逆转，但由于反应热效应和温度的关系不大，在逆转温度以上，正反应仍是放热的，即反应在逆转温度以上向吸热方向进行。



两个吸热反应，常温下不能进行，温度达一定值仍是吸热反应，却能进行。

综上所述，反应的焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  对反应的进行有一定的影响，是—中驱

动力，但不是唯一的影响因素。

## 3.2 熵和熵变——自发过程的另一种驱动力

状态函数——熵 (entropy) 具加合性

### 3.2.1 混乱度和微观状态数——热力学第二定律

棋子和冰、水的两例子说明：分子的活动范围大了，活动范围大的分子增多了。用形象的说明来描述，体系的（无序度）混乱度变大了，或者我们说体系的微观状态数多了。

经验表明：宏观物质世界中事物的变化方向，普遍受到两大类因素制约：

一是孤立体系趋向势能最低状态；

二是孤立体系有自发向混乱度增大的方向变化。

体系的状态一定，其微观状态数一定，它们之间必定有某种定量关系。热力学上把描述体系混乱度的状态函数叫做熵，用S表示，若用 $\Omega$ 表示微观状态数，则有

$$S = k \ln \Omega$$

$$K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ Boltzmann constant}$$

$S \uparrow \rightarrow \Omega \uparrow \rightarrow$  混乱度大

因此若用状态函数表示化学反应向着混乱度增大的方向进行这一事实，可以认为化学反应趋向于熵值的增加，即趋向于  $\Delta_r S > 0$

Second law of thermodynamics;

### 3.2.2 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 对化学反应的方向都有着重要的影响

尤其是绝热过程， $\Delta_r H = 0$ ，过程进行的方向与方式将由  $\Delta_r S$  决定。

$\Delta_r S > 0$  自发

$\Delta_r S = 0$  可逆

$\Delta_r S < 0$  非自发

### 3.2.3 熵变entropy change

从熵值为零的状态出发，使体系变化到  $0\text{K} \rightarrow P=101.325 \text{ kPa}$  和某温度T，如果知道这一过程的热力学数据，原则上可以求出过程的熵变值，它就是体系终态的绝对熵变。

自然可以求出各物质在标准状态下的摩尔绝对熵值，简称标准熵。

$$S_m^\ominus \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

## 3.2 熵和熵变

3.2.1 混乱度和微观状态数——热力学第二定律

3.2.2  $\Delta_r H$  和  $\Delta_r S$  对化学反应的方向都有着重要的影响

$\Delta_r S > 0$  自发

$\Delta_r S = 0$  可逆

$\Delta_r S < 0$  非自发

3.2.3 熵变entropy change

如何判断物质熵值的大小：P92 1-6 点。

### 3.3 自由能 (gibbs free energy) ——反应自发性的最终判据

P82 例3.8 说明：必须找到统一的 ( $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S$ ) 才判断反应的自发性。

#### 3.3.1 自由能判据

若等温等压下，不做非体积功，即  $W_{\text{非}} = 0$ ，则

$\Delta G < 0$  反应以不可逆方式自发进行

$\Delta G = 0$  反应以可以可逆方式进行

$\Delta G > 0$  不能进行

从  $G$  的定义出发： $G = H - T \Delta S < 0$

得  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  综合了两种驱动力！

Gibbs equation

如何计算出  $\Delta G$  或  $\Delta G^\theta$ ：P94 之三种方法。

#### 3.3.2 标准生成吉布斯自由能

$G$  的绝对值不能求得，像  $H$  一样，只能相对的。

定义：

化学热力学规定，某温度下由处于标准状态下的各种元素的最稳定的单质生成 1 mol 某

纯物质的吉布斯自由能改变量，叫做这种温度下该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能，简称

标准生成自由能。Standard free energy of formation。

#### 3.3.3 温度对 $\Delta_r G_m^\theta$ 的影响

(1) 温度对  $\Delta H$  的影响不大

$\Delta H$  主要来源于化学键的改组，不论高温、低温，只要反应物和产物固定，化学键改组的情况是相同的，因此， $\Delta H$  也自然应相近。

(2) 温度对  $\Delta S$  的影响也不大

温度升高，对反应物和产物的混乱度都增加，而且增加的倍数也大致相同，因此变化不大。

(3) 但温度对  $\Delta G$  的影响却很大

见后“恒压下温度对反应自发性的影响”表

#### 3.3.4 化学热力学应用实例

1. 判断反应进行的方向

是否可通过热分解的方法消除汽车的尾气的CO？

### 3.3 自由能 (gibbs free energy) ——反应自发性的最终判据

#### 3.3.1 自由能判据

$\Delta G < 0$  自发进行

$\Delta G = 0$  可逆

$\Delta G > 0$  不能进行

$G = H - T \Delta S < 0$

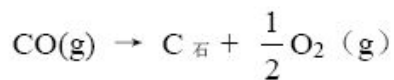
$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

#### 3.3.2 标准生成吉布斯自由能

#### 3.3.3 温度对 $\Delta_r G_m^\theta$ 的影响

#### 3.3.4 化学热力学应用实例

1. 判断反应进行的方向



$$S_m^\theta \quad 197.9 \quad 5.69 \quad 205.03 \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

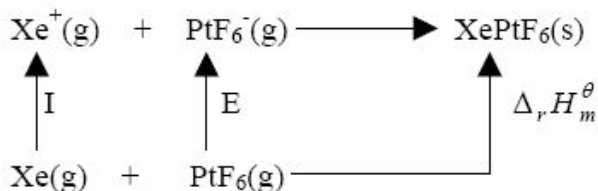
$$\Delta_f H_m^\theta \quad -110.5 \quad 0 \quad 0 \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\theta = +110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = -0.0897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\therefore \Delta_r G_m^\theta$  在任何温度下  $> 0$ ,  $\therefore$  不能

## 2. 指导新化合物的合成



$$\Delta_r H_m^\theta = U + I + E = -59.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \therefore \text{可以}$$

## 3. 判断化合物的溶解性



$$\Delta_r G_m^\theta = -9.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\therefore$  可溶解

$$\Delta_r G_m^\theta = -55.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\therefore$  不能溶于水

## 4. 判断化合物的稳定性

恒压下温度对反应自发性的影响

种类	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	讨论	例
1	-	+	-	在任何温度反应都能自发进行	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
2	+	-	+	在任何温度反应都不能自发进行	$\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
3	+	+	在低温+ 在高温-	反应只在高温下能自发进行	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
4	-	-	在低温- 在高温+	反应只在低温下能自发进行	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

## 本章总结（10分钟）

## 布置作业

2. 指导新化合物的合成


3. 判断化合物的溶解性

4. 判断化合物的稳定性



--	--

教和学的过程

教学内容	教师活动	学生活动
<b>热 化学和 焓</b>	 <p>100.0 J 的热量可使 1mol 铁的温度上升 3.98 K, 求铁的 <math>C_m</math>?</p>	<p><i>Solution:</i></p> $C_m = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{100.0\text{J}}{(1\text{mol})(3.98\text{K})} = 25.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	<p><i>Question1:</i></p> <p>450 g 水蒸气在 <math>1.013 \times 10^5 \text{ Pa}</math> 和 <math>100^\circ\text{C}</math> 下凝结成水。已知在 <math>100^\circ\text{C}</math> 时水的蒸发热为 <math>2.26 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}</math>。求此过程的 <math>W, Q</math> 和 <math>\Delta H, \Delta U</math>。</p>	<p><i>Solution</i></p> <p style="text-align: center;"> <math>\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \qquad \qquad \qquad \text{H}_2\text{O}(\text{l})</math> </p> $\Delta n = n_2 - n_1 = 0 - (450\text{g}/18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = -25 \text{ mol}$ $W = p \Delta V = \Delta nRT$ $= -25 \text{ mol} \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}$ $= -77 \text{ kJ},$ $Q = -2.26 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 450 \text{ g} = -1017 \text{ kJ}$ $\Delta U = Q - W = -1017 \text{ kJ} - (-77 \text{ kJ}) = -939.5 \text{ kJ}$ $\Delta H = Q_p = Q = -1017 \text{ kJ}$

<p>熵和熵变</p>	<p><i>Question2:</i></p> <p>已知 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 在 298 K 的标准熵分别为 130.6 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>, 191.5 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> 和 192.3 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>, 试计算反应 3H<sub>2</sub>(g) + N<sub>2</sub>(g) <math>\longrightarrow</math> 2NH<sub>3</sub>(g) 的标准摩尔熵。</p>	<p><i>Solution</i></p> $\Delta S_m^\theta = 2 \times S_m^\theta(\text{NH}_3) - [3 \times S_m^\theta(\text{H}_2) + 1 \times S_m^\theta(\text{N}_2)]$ $= 2 \times 192.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 3 \times 130.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 1 \times 191.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $= -198.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ <p>课后完成作业</p>
-------------	---	--

备注：教案的格式除了这里填写的基本内容外，建议根据课程的不同性质自行设计合理的教案，作为附页一同上交。