

# 基礎物理化學

W·J·穆尔 原著

曉園出版社

世界圖書出版公司

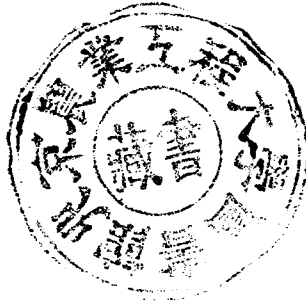
064  
36

# 基礎物理化學

( 1983年新版 )

原著者 Walter J. Moore

譯著者 黃麗鵬·林基興



曉園出版社

世界图书出版公司

**基础物理化学**

W.J.穆尔 著

黄丽鹏 林基兴 译

**晓园出版社 出版**

**世界图书出版公司北京分公司重印**

(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 各地新华书店经营**

1992年5月 重印      开本 850×1168 1/32  
1992年5月第一次印刷      印张 25.5

印数: 0,001—1,700

ISBN: 7-5062-1174·2/O·32

定价: 21.70元

**世界图书出版公司通过中华版权代理公司**

**购得重印权 限国内发行**

2086/22

## 譯 序

本版基礎物理化學 (1983) 較之前版有許多修改，對於基礎原理之解說極為詳盡而完美，使讀者更易於學習。每章並附許多啓發性之例題，有助於讀者之思考及應用能力。與坊間常見之物理化學教本相較，更顯示出本書結構之完美及說理之清晰。無怪乎許多美國一流大學紛紛採用作教本。

本書除如作者所言適於理、工科同學使用外，譯者認為對於研習與生化 (Biochemistry) 有關學門之學者亦為極佳之參考書。蓋因本書係就分子層次對許多化學現象，以物化觀點 (viewpoint of physical chemistry) 闡述其基本原理，因此頗有助益於將許多概念融會貫通，使能靈活運用以收舉一反三之效。是以，將本書推薦與理、工、農科之學生及教師們。

本書共有三十章，第二十二章至三十章為林基興先生翻譯；第一章至二十一章為本人負責。

譯者不才，尚祈讀者及先進不吝指正，當於再版時改進。

譯者 黃麗鵬 謹誌

中華民國七十三年十一月於台北市

# 原 序

基礎物理化學是為須瞭解物理化學基礎知識之理、工科學生而寫的一本。該書之份量適用於一年的課程範本。先修課程為化學、物理學、及包含初等微積分之數學。

目前，標準之第一年化學教本幾乎包括了我學生時代物理化學所涵蓋之所有論題。然而，與二年級學生討論時，我發現僅有少數學生能充分瞭解諸如熵、自由能、波函數、波子曼因數、等等之概念。因之，我討論物理化學中之此等基本量之概念時，係假定學生於第一年課程中尚未習得此等知識。另一方面，敝人省略了第一年教本中已詳述，如混成軌域、價殼層電子斥力等之圖解概念。

前數章中先介紹分子之內部運動及能量狀態，之後方討論熱力學定律。根據敝人之經驗，若學生瞭解分子層次上所發生之現象，則較易於瞭解熱力學。學習以分子及其屬性來思考係為研習物理化學時之一重要課題。

本書包含許多精心設計之例題，大多數均極其簡單，所涉及者僅是將數據代入方程式。然此種方程式之實際應用，可使學生對於許多不同物理量之大小獲得良好概念。這對學生在性質和進展程序先後次序上的感覺是很重要的。一俟建立此種感覺，則彼等始能開始對愈趨複雜之系統以半定量之術語思考。此等簡單例子之另一功能為學生練習時能針對各種化學數據使用適宜之單位。有時以簡短之問題，中斷課文，俾學生能停下來以思考其內容。

學院內同儕對於本書之寫成貢獻頗多。印地安那大學 (Indiana University) 之 Charles Parmenter 教授參與最初計劃並撰寫本書前半部。其諸多重要貢獻實難以寥寥數語適切申謝。Jerry Ball 教授閱讀全部手稿並就改進解說方面提供許多建議。Sydney 大學 (University of Sydney) 之 Robert Hunter 教授、Peter Wright 博士、及 G.L.D. Ritchie 博士對各章提供評閱 (critical reading)。敝人感謝 I.M. Ritchie 教授、R.A. Craig

博士、及 P.J. Thistlethwaite 博士、以及彼等之出版公司，准予自其物理化學問題 ( Problems in Physical Chemistry ) ( John Wiley & Sons Australia Pty. Ltd., 1975 )，一書中引用若干有趣之問題再次感謝劍橋大學出版部 ( Cambridge University Press ) 准許引用 Charles Sherrington 具啟發性之作品。

Prentice-Hall, Inc. 之化學編輯 Elizabeth Perry 多方協助，尤以其所物色三位富經驗之物理化學教師，彼等對於完稿提出許多卓越之建議。敝人特別要感謝密西根大學 ( University of Michigan ) 之 Thomas Dunn 教授、M.I.T. 之 Jeff Steinfeld 教授，及 Rose-Hulman 學院之 Theodore Sakano 教授之敏銳校閱。

吾人對下列校閱者致謝：Dewey K. Carpenter ( 路易斯安那州立大學，Louisiana State University )、Thomas R. Dyke ( 奧勒岡大學，University of Oregon )、Donald D. Fits ( 賓夕凡尼亞大學，University of Pennsylvania )、L. Peter Gold ( 賓州州立大學，Pennsylvania State University )、David Harrick ( 奧勒岡大學 )、及 George C. Schatz ( 西北大學，Northwestern University )。

最後，敝人當感謝內子 Patricia 協助整理手稿。

若蒙教師及學生們批評，敝人衷心感謝，並於再版時悉心酌採之。

W. J.M.

# 符 號

符號意義	SI 制單位
$a$ 凡得瓦常數	$\text{N m}^4 \text{ mol}^{-2}$
$a$ 活性	—
$a$ 加速度	$\text{m s}^{-2}$
$a_0$ 波耳半徑	$\text{m}$
$A$ 振幅	$\text{m}$
$A$ 面積	$\text{m}^2$
$A$ 黑目合子自由能	$\text{J}$
$A$ 指數前期因數	(視情況而變)
$A$ 吸光度、光學密度	—
$A$ 電子親和力	$\text{J}$
$A_0$ 超細偶合常數	$\text{Hz}$
$b$ 凡得瓦常數	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$b$ 吸附係數	$\text{m}^2 \text{ N}^{-1}$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]
$b$ 電子層厚度	$\text{m}$
$b$ 光吸收係數	$\text{m}^{-1}$
$B$ 轉動常數 ( $h^2/8\pi^2 I$ )	$\text{J}$
$\tilde{B}$ 轉動常數 ( $h/8\pi^2 c I$ )	$\text{cm}^{-1}$ [non SI]
$B$ 磁通量密度 [感應]	$\text{V s m}^{-2}$ [T]

符號意義	SI 制單位
$B(T)$ 第二維里係數	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$c$ 真空中之光速	$\text{m s}^{-1}$
$c$ 濃度 ( $n/V$ )	$\text{mol m}^{-3}$
$c$ 成分數	—
$\bar{c}$ 平均速度	$\text{m s}^{-1}$
$C$ 電容	$\text{C V}^{-1}$
$C$ 數目濃度 ( $N/V$ )	$\text{m}^{-3}$
$C$ 熱容量	$\text{J K}^{-1}$
$C_V$ 定容熱容量	$\text{J K}^{-1}$
$C_P$ 定壓熱容量	$\text{J K}^{-1}$
$C(T)$ 第三維里係數	$\text{m}^6 \text{ mol}^{-2}$
$d$ 分子直徑	$\text{m}$
$d_{\text{int}}$ 平面間空隙	$\text{m}$
$D$ 擴散係數	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_e$ 分光解離能	$\text{J mol}^{-1}$
$D_0$ 化學解離能 ( $D_e - \frac{1}{2}h\nu_0$ )	$\text{J mol}^{-1}$
$e$ 自然對數之底	—
$e$ 電荷單位	$\text{C}$
$E$ 電場	$\text{V m}^{-1}$

符號意義	SI 制單位
$E$ emf (電動勢)	$\text{V}$
$E$ 能量	$\text{J}$
$E_k$ 動能	$\text{J}$
$E_p$ 位能	$\text{J}$
$E_0$ 活化能 (阿瑞尼士)	$\text{J mol}^{-1}$
$f$ 自由度之數目 (變數)	—
$f$ 表面壓	$\text{N m}^{-1}$
$f$ 逸壓	$\text{N m}^{-2}$
$f$ 振盪器強度	—

符號意義	SI 制單位
$l$ 長度	$\text{m}$
$l$ 角量子數	—
$L$ 亞佛加厥常數	$\text{mol}^{-1}$
$L$ 角動量	$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
$m, m$ 質量	$\text{kg}$
$m$ 重耳其耳濃度	$\text{mol kg}^{-1}$
$m'$ 體積質量耳其耳濃度	$\text{mol m}^{-3}$
$m_e$ 電子質量	$\text{kg}$
$m_p$ 質子質量	$\text{kg}$
$m_l$ 磁量子數	—

$F$	力	N	$m_s$	電子自轉量子數	—
$F$	法拉第常數	C mol <sup>-1</sup>			
$F(hkl)$	結構因數	—	$M$	莫耳質量	kg mol <sup>-1</sup>
$g$	重力加速度	m s <sup>-2</sup>	$M$	磁化	A m <sup>-1</sup>
$g$	電子 $g$ 因數	—	$M_I$	核自轉量子數	—
$g_N$	核子 $g$ 因數	—	$n$	物質量	mol
$g_j$	$j$ 能階之統計加權	—	$n$	主量子數	—
$G$	吉布士自由能	J			
$h$	蒲朗克常數	J s	$N$	粒子數	—
$h$	高度	m	$\Sigma$	整體系統數	—
$H$	焓	J			
$\hat{H}$	哈密爾頓運算子	—	$P$	相數	—
$i$	電流密度	A m <sup>-2</sup>	$p$	動量	kg m s <sup>-1</sup>
$I$	離子強度 [ $\Sigma m_i z_i^2$ ]	mol kg <sup>-1</sup>	$p, \phi$	機率	—
$I$	慣性矩	kg m <sup>2</sup>	$P$	壓力	N m <sup>-2</sup> [Pa]
$I$	核自轉量子數	—	$P_c$	臨界壓力	N m <sup>-2</sup>
			$P_r$	對比壓力	—
$I$	游離能	J	$P$	極化	C m <sup>-2</sup>
$I$	電流	A	$P_m$	莫耳極化	m <sup>3</sup>
$I_p$	發光強度	Ca	$q$	熱	J
$J$	轉動量子數	—	$Q$	電荷	C
			$Q$	四極矩	C m <sup>2</sup>
$J$	自轉—自轉偶合常數	Hz	$r$	距離, 半徑	m
			$r_k$	每單位體積之反應速率	mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$k$	波子曼常數	J K <sup>-1</sup>			
$k_1$	一級常數	s <sup>-1</sup>	$R$	莫耳氣體常數	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$k_2$	二級速率常數	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$R_c$	平衡核間距離	m
$k_r$	對比速率常數	s <sup>-1</sup>	$\Omega$	雷得堡常數	m <sup>-1</sup>
$K$	平衡常數	—	$s$	立體因數	—
$K_p$	以分壓表示之平衡常數	—	$S$	重疊積分	J K <sup>-1</sup>
			$S$	重疊積分	—
$K_m$	米柯里斯常數	—	$t$	時間	s
$K_a$	酸解離常數	—	$t$	輸送數 (遷移數)	—
			$t$	百分 (攝氏) 溫度	°C
$K_b$	鹼解離常數	—	$T$	熱力學溫度	K
$K_w$	水解離常數	—			

符號意義	SI 制單位	
$T_c$	臨界溫度	K
$T_r$	對比溫度	—
$T_1$	自轉晶格 (縱向)	s
	弛豫時間	—
$T_2$	自轉—自轉 (橫向)	s
	弛豫時間	—
$\tau$	透射係數	—
$u$	速度分量	m s <sup>-1</sup>
$u$	電移動率	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup>
$U$	內能	J
$U$	位能	J

符號意義	SI 制單位	
$V_r$	對比體積 ( $V/V_c$ )	—
$w$	功	J
$w$	速度分量	m s <sup>-1</sup>
$W$	微狀態數	—
$X$	莫耳分率	—
$x_s$	不飽和常數	—
$z$	壓縮因數 ( $PV/nRT$ )	—
$z$	分子分配函數	—
$z$	電荷數	—



$v$	反應速率	$\text{mol s}^{-1}$	$Z_{AB}$	每分子碰撞頻率	$\text{s}^{-1}$
$v$	速度	$\text{m s}^{-1}$	$Z$	核電核數(原子序)	—
$v$	速度分量	$\text{m s}^{-1}$	$Z$	標準整體分配函數	—
$v$	速率	$\text{m s}^{-1}$			
$v$	振動量子數	—	$Z_{AB}$	每單位體積碰撞頻率	$\text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$
$V$	體積	$\text{m}^3$			
$V_c$	臨界體積	$\text{m}^3$			

符號意義		SI 制單位	符號意義		SI 制單位
$\alpha$	膨脹係數	$\text{K}^{-1}$	$\theta$	繞射角	—
$\alpha$	(部分)解離度	—	$\theta$	覆蓋中心分率	—
$\alpha$	傳遞因數	—	$\Theta$	特性溫度	$\text{K}$
$\alpha$	馬德楞常數	—	$\kappa$	力常數	$\text{N m}^{-1}$
$\alpha$	極化性	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$	$\kappa$	電導度	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\beta$	可壓(縮)性	$\text{m}^2 \text{N}^{-1}$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$\kappa$	熱導度	$\text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\gamma$	逸壓係數	—	$\lambda$	波長	$\text{m}$
$\gamma$	活性係數	—	$\lambda$	平均自由路徑	$\text{m}$
$\gamma$	表面張力	$\text{N m}^{-1}$	$\Lambda$	莫耳電導 繞	$\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
$\gamma$	磁旋比	$\text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$	$\Lambda$	繞核間軸之角動量	$h/2\pi$
$\Gamma$	(吸附)表面過量	$\text{mol m}^{-2}$			
$\delta$	化學位移	—	$\mu$	簡化質量	$\text{kg}$
$\epsilon$	(粒子之)能量	$\text{J}$	$\mu$	化學勢	$\text{J mol}^{-1}$
$\epsilon$	莫耳吸收率(消光係數)	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	$\mu$	電化學電位	$\text{J mol}^{-1}$
$\epsilon_0$	真空通透性	$\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$	$\mu$	偶極矩	$\text{C m}$
$\epsilon_r$	相對通透性(介電常數)	—	$\mu_m$	磁偶極矩	$\text{A m}^2$ [J T <sup>-1</sup> ]
$\epsilon_F$	費米(Fermi)能量	$\text{J}$	$\mu$	通透性	$\text{kg m s}^{-2} \text{A}^{-2}$
$\eta$	熱機效率	—	$\mu_0$	真空通透性	$\text{kg m s}^{-2} \text{A}^{-2}$
$\eta$	粘度	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$	$\mu_B$	波耳磁子	$\text{A m}^2 [\text{J T}^{-1}]$
$\eta$	(超電壓)電化學極化	$\text{V}$	$\mu_N$	核磁子	$\text{A m}^2 [\text{J T}^{-1}]$
			$\nu$	頻率	$\text{s}^{-1} [\text{Hz}]$

符號意義		SI 制單位	符號意義		SI 制單位
$\rho$	波數	$\text{cm}^{-1}$ [non-SI]	$\phi$	角變數	—
$v_f$	化學計算係數	—	$\Phi$	電位	$\text{V}$
$\xi$	反應程度	$\text{mol}$	$\Phi$	量子產率	—
$\Pi$	滲透壓	$\text{N m}^{-2} [\text{Pa}]$	$\chi$	磁感性	$\text{A}^2 \text{N}^{-1}$
$\rho$	密度	$\text{kg m}^{-3}$	$\chi_c$	電感性	—
$\sigma$	遮蔽常數	—	$\Psi$	穩定狀態之波函數	—
$\sigma$	表面電荷密度	$\text{C m}^{-2}$	$\Psi$	包含時間關聯性之波函數	—
$\sigma$	對稱數	—	$\omega$	角頻率	$\text{rad s}^{-1}$
$\sigma_{AB}$	(碰撞)截面	$\text{m}^2$			
$\tau$	半生期	$\text{s}$			

註：向量以粗黑羅馬字體表示。此等向量之大小以相應之斜體符號表示。

例如：E為電場，而E為電場之大小。

## 基本常數

常數名稱	符 號	數 值	單 位
真空中的光速	$c$	$2.9979246 \times 10^8$	$\text{m s}^{-1}$
真空磁導率常數	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7}$	$\text{J s}^2 \text{C}^{-2} \text{m}^{-1}$
真空介電係數	$\epsilon_0$	$8.8541878 \times 10^{-12}$	$\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$
質子電荷	$e$	$1.60219 \times 10^{-19}$	C
普朗克常數	$h$	$6.62618 \times 10^{-34}$	J s
亞佛加厥常數	$L$	$6.02205 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
電子靜止質量	$m_e$	$9.10953 \times 10^{-31}$	kg
質子靜止質量	$m_p$	$1.67265 \times 10^{-27}$	kg
中子靜止質量	$m_n$	$1.67495 \times 10^{-27}$	kg
波耳半徑	$a_0$	$5.291771 \times 10^{-11}$	m
波耳磁子	$\mu_B$	$9.2741 \times 10^{-24}$	$\text{J T}^{-1}$
核磁子	$\mu_N$	$5.0508 \times 10^{-27}$	$\text{J T}^{-1}$
理想氣體莫耳體積 (STP)	$V_m$	$22.414 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
莫耳氣體常數	$R$	8.3144	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
波子曼常數	$k$	$1.38066 \times 10^{-23}$	$\text{J K}^{-1}$
法拉第常數	$F$	$9.6485 \times 10^4$	$\text{C mol}^{-1}$

## 單位換算

$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$
$1 \text{ mm Hg} = 133.322 \text{ N m}^{-2}$
$1 \text{ eV} = 1.602189 \times 10^{-19} \text{ J}$
$\rightarrow 96.485 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\rightarrow 8065.5 \text{ cm}^{-1}$
$1 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1.986 \times 10^{-23} \text{ J}$
$\rightarrow 11.96 \text{ J mol}^{-1}$
$\rightarrow 1.240 \times 10^{-4} \text{ eV}$
$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
$1 \text{ debye} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m}$

## 希臘字母

A, $\alpha$	Alpha	N, $\nu$	Nu
B, $\beta$	Beta	$\Xi, \xi$	Xi
$\Gamma, \gamma$	Gamma	O, $\omicron$	Omicron
$\Delta, \delta$	Delta	$\Pi, \pi$	Pi
E, $\epsilon$	Epsilon	$\rho, \rho$	Rho
Z, $\zeta$	Zeta	$\Sigma, \sigma$	Sigma
H, $\eta$	Eta	T, $\tau$	Tau
$\Theta, \theta, \theta$	Theta	$\Upsilon, \upsilon$	Upsilon
I, $\iota$	Iota	$\Phi, \phi, \phi$	Phi
K, $\kappa$	Kappa	$\chi, \chi$	Chi
$\Lambda, \lambda$	Lambda	$\Psi, \psi$	Psi
M, $\mu$	Mu	$\Omega, \omega$	Omega

# 目 錄

## 第一章 因次與定義

1. 物理量及因次 1 / 2. 標準之進一步定義 3 / 3. 物質之量 3 / 4. 輔助單位 5 / 5. 壓力 6 / 6. 因次解析 6 / 7. 方程式 7 / 8. 化學反應 7 / 9. 系統 8 / 10. 平衡狀態 9 / 11. 狀態函數 10 / 習題 11

## 第二章 物質之狀態

1. 狀態方程式 13 / 2. 理想氣體之狀態方程式 14 / 3. 低壓下之氣體 15 / 4. 氣體混合物 17 / 5. 由分子觀點看理想氣體 18 / 6. 分子速度 21 / 7. 氣體之凝聚—臨界點 22 / 8. 真實氣體—維里方程式 24 / 9. 對應狀態 25 / 10. 凡得瓦方程式 27 / 11. 液體 28 / 12. 壓縮率與膨脹率 29 / 13. 固態 30 / 14. 相 30 / 15. 相間之平衡 31 / 16. 成分 32 / 17. 自由度 33 / 18. 相定則 34 / 習題 35

## 第三章 分子能量

1. 以分子觀點詮釋熱力學 39 / 2. 能量守恒 40 / 3. 分子之能量：移動、轉動和振動 43 / 4. 一個分子之能量：移動 45 / 5. 一個分子之能量：轉動 46 / 6. 一個分子之能量：振動 50 / 7. 振動之正常形式 53 / 8. 古典之能量等分配 54 / 9. 定容下之熱容量：平均分子能量之實驗量測 55 / 10. 氣體之實驗  $C_v$  值 57 / 習題 59

## 第四章 分子量子階

1. 電磁輻射：粒子與波 61 / 2. 分光術：分子能階之實驗觀點 62 / 3. 例示：CO之光譜 63 / 4. 物質之波（動）性質 65 / 5.

移動能 67 / 6. 作為分子能階量度之波數 70 / 7. 轉動能量 71 /  
8. 振動能 73 / 9. 藉紅外線分光術觀察 CO 分子中之振動及轉  
動能階 74 / 10. 電子能 77 / 習題 78

## 第五章 波子曼分佈與溫度

1. 波子曼分佈 81 / 2. 氣壓公式, 波子曼分佈之一簡單導衍例  
83 / 3. 沈積平衡 84 / 4. 波子曼分佈定律一般化導衍 87 / 5.  
分子能階相對羣數 90 / 6. 以分子觀點解釋溫度 94 / 7. 熱容量  
之分子觀 96 / 8. 分子速度之分佈 97 / 9. 馬克士威方程式與高  
斯密度函數之關係 98 / 10. 平均值之計算 101 / 11. 速度之三維  
表示 101 / 習題 104

## 第六章 熱力學第一定律—能量

1. 功之概念 107 / 2. 體積變化之功 108 / 3. 平衡路徑與可逆程  
序 110 / 4. 理想氣體之等溫可逆壓縮 111 / 5. 功之一般概念  
112 / 6. 熱之概念 113 / 7. 密閉系統之熱力學第一定律 114 /  
8. 恰當微分與狀態函數 115 / 9. 焓 116 / 10.  $C_p$  與  $C_v$  間之差  
118 / 11. 相變化之焓 118 / 12. 化學反應之  $\Delta H$  119 / 13. 反應  $\Delta U$   
之量測 121 / 14. 由  $\Delta U$  計算  $\Delta H$  122 / 15. 黑斯定律 123 / 16. 標  
準狀態 124 / 17. 化合物之生成焓 124 / 18. 水溶液中反應之  $\Delta H$   
125 / 19. 離子之生成焓 126 / 20. 反應焓與溫度之關係 127 / 21.  
鍵焓 128 / 22. 熱化學與平衡 132 / 習題 132

## 第七章 熱力學第二及第三定律—熵

1. 熵與可逆熱 138 / 2. 熱及功之分子解說 139 / 3. 理想氣體之  
熵變化 140 / 4. 狀態變化之熵 142 / 5. 不可逆程序之  $\Delta S$ : 熱  
傳導 143 / 6. 超冷液體之凝固—液體及宇宙之  $\Delta S$  為何? 145  
/ 7. 熱機 146 / 8. 卡諾循環 147 / 9. 吾人能否利用海洋之能量  
? 149 / 10. 熵與時間之指向 150 / 11. 混合之熵 151 / 12. 混合物  
之機率 153 / 13. 亂度機率及熵 155 / 14. 化合物之熵—由熱容量

計算 157 / 15. 熱力學第三定律 158 / 16. 第三定律熵 159 / 17. 化學反應之熵變化 161 / 習題 162

## 第八章 物理及化學平衡

1. 熵與平衡 165 / 2. 動態平衡 166 / 3. 自由能函數 167 / 4. 黑目合子函數 A 之解說 168 / 5. 由 A 導引出狀態方程式 169 / 6. 吉布士函數 G 之解說 170 / 7. 相平衡—克拉伯龍—克勞秀士方程式 172 / 8. 蒸氣壓受溫度之影響 174 / 9. 標準狀態與化學反應中吉布士自由能之變化 177 / 10. 理想氣體之吉布士自由能 178 / 11. 吉布士函數與反應程度之關係 179 / 12. 平衡常數與吉布士自由能 181 / 13.  $K_p$  之量測 183 / 14. G 隨 T 變化之關係 184 / 15.  $K_p$  隨 T 變化之關係 185 / 16. 氣—固反應 188 / 17. 壓力對平衡常數之效應 189 / 18. 化學勢 190 / 19. 化學勢與化學平衡 191 / 習題 192

## 第九章 理想溶液與稀薄溶液

1. 組成之量測 197 / 2. 部分莫耳量—部份莫耳體積 199 / 3. 其他之部分莫耳量 202 / 4. 如何量測部分莫耳量 203 / 5. 理想溶液—勞特定律 204 / 6. 理想溶液之熱力學 206 / 7. 氣體在液體中之溶解度—亨利定律 207 / 8. 麻醉作用之機構 208 / 9. 壓力—組成圖 210 / 10. 溫度—組成圖 211 / 11. 分餾 212 / 12. 固體在液體中之溶液 213 / 13. 滲透壓 216 / 14. 滲透壓與蒸氣壓 217 / 15. 聚合物溶液之滲透壓 219 / 習題 220

## 第十章 真實氣體與真實溶液

1. 逸壓與活性 225 / 2. 真實氣體—化學勢與逸壓 225 / 如何計算氣體之逸壓 227 / 4. 逸壓與相應狀態 228 / 5. 利用逸壓以計算平衡 230 / 6. 活性 232 / 7. 溶液中成分之標準狀態 233 / 8. 由溶液蒸氣壓求算溶媒及非揮發性溶質之活性 234 / 9. 溶液中之平衡常數 238 / 10. 水溶液中生化物質之  $\Delta G_f$  239 / 11. 溶液

與理想狀態之偏離 241 / 12.沸點圖 243 / 13.液體在液體中之溶解度 244 / 14.不互溶液體之蒸餾 246 / 15.油與水之混合物 248 / 習題 250

## 第十一章 相過渡與相平衡

1. 相關平衡之條件 253 / 2. 純物質——成分系統 253 / 3. 相變化時熱力學函數之行為 255 / 4. 熔化與汽化 257 / 5. 液晶 257 / 6. 高壓下之量測 259 / 7. 高壓系統 261 / 8. 趨近絕對零度：藉消磁作用冷卻 262 / 9. 超導性及超流性 263 / 10. 二成分系統 267 / 11. 固—液平衡—簡單共熔圖 267 / 12. 化合物之形成 270 / 13. 固體溶液 272 / 14. 固態中之部份互溶 273 / 15. 鐵—碳相圖 275 / 習題 277

## 第十二章 統計熱力學

1. 整體 280 / 2. 整體平均 281 / 3. 熱力學能量之統計計算 283 / 4. 熵之統計公式 283 / 5. 漢姆·赫茲自由能及狀態方程式 283 / 6. 如何估算無交互作用粒子之  $Z$  284 / 7. 移動分配函數 286 / 8. 單原子氣體之熱力學函數 287 / 9. 內部運動—分子分配函數 289 / 10. 轉動分配函數—剛體線形分子 289 / 11. 轉動能及熵—線形分子 290 / 12. 如何計算慣性矩 291 / 13. 非線形分子之轉動分配函數 292 / 14. 振動分配函數 294 / 15. 振動能與振動熵 296 / 16. 熱容量 298 / 17. 振動能及分子解離 299 / 18. 晶體之統計熱力學 301 / 19. 電子分配函數 302 / 20. 統計熱力學中之第三定律 303 / 21. 平衡常數 305 / 22.  $K_p$  之統計學詮釋 306 / 23.  $K_p$  之計算例 308 / 習題 310

## 第十三章 化學動力學

1. 化學變化之速率 313 / 2. 動力學之實驗方法 314 / 3. 反應級數之概念 316 / 4. 對比速率常數 317 / 5. 反應分子數與反應級數 318 / 6. 反應機構 319 / 7. 一級速率方程式 320 / 8. 二級速

半方程式 321 / 9. 反應級數之決定 324 / 10. 對向反應 325 / 11. 接續反應 326 / 12. 並列反應 328 / 13. 化學鬆弛 328 / 14. 流動系統中之反應 331 / 15. 靜止狀態與逸散程序 334 / 16. 鏈反應：溴化氫之形成 336 / 17. 自由基之鏈 337 / 18. 分支之鏈—爆炸反應 339 / 19. 反應速率對溫度之從屬性 340 / 20. 反應速率之溫度從屬性之實驗 342 / 習題 343

## 第十四章 催化作用

1. 催化劑影響速率但不影響平衡 349 / 2. 氣體反應中之同質催化作用 350 / 3. 酸鹼催化作用 351 / 4. 一般酸鹼催化作用 353 / 5. 酵素之催化作用 355 / 6. 酵素之結構—羧基酶 A 358 / 7. 表面催化作用 360 / 8. 蘭年而 (Langmuir) 吸附等溫線 361 / 9. 不均勻表面上之吸附 362 / 10. 表面反應之機構 364 / 習題 367

## 第十五章 反應速率理論

1. 氣體反應之碰撞理論—碰撞頻率 371 / 2. 氣體反應之碰撞理論—速率常數 374 / 3. 分子直徑 376 / 4. 碰撞理論與實驗 377 / 5. 位能曲面— $D+H_2$  之例 378 / 6. 反應速率之活化錯合物理論 381 / 7. 以熱力學項表示活化錯合物理論 383 / 8. 活化熵 385 / 9. 化學動力學 386 / 10. 分子束中之反應 386 / 11. 單分子反應理論 388 / 12. 溶液中之反應 391 / 13. 擴散控制之反應 392 / 習題 394

## 第十六章 電化學——溶液中之離子

1. 電化學當量—法拉第 397 / 2. 溶液電導性 398 / 3. 莫耳電導率 400 / 4. 阿瑞尼士游離理論 402 / 5. 溶媒之高介電常數促進離子之分離 403 / 6. 輸送數及移動率 404 / 7. 輸送數—希托夫法 404 / 8. 輸送數—移動邊界法 406 / 9. 輸送實驗之結果 407 / 10. 水之電解解離 408 / 11. 氫離子及氫氧根離子之移

動率 409 / 12. 擴散及離子移動率 410 / 13. 活性與標準狀態  
412 / 14. 離子活性 413 / 15. 離子溶液之實驗活性係數 415  
/ 16. 離子強度 416 / 17. 德拜-忽克耳理論 417 / 18. 離子  
球層 418 / 19. 德拜-忽克耳極限定律 / 習題 422

## 第十七章 電化學電池

1. 金屬電極 427 / 2. 電化學電位 429 / 3. 二金屬間之接觸 430  
/ 4. 電極之類型 431 / 5. 電池之分類 431 / 6. 電化學電池 432  
/ 7. 電池圖與電池反應 433 / 8. 電化學電池之平衡條件 433 /  
9. 電池之電動勢 434 / 10. 標準電池 435 / 11. 可逆電池 436  
/ 12. 電池反應之熱力學 437 / 13. 電池之標準電動勢 438 /  
14. 標準電極電位 441 / 15. 電池 emf 之計算 443 / 16. 溶解  
度積之計算 445 / 17. 電解質濃度電池 445 / 18. pH ( 醜標  
值 ) 之量測 446 / 19. 生物膜之電位 448 / 20. 神經傳導 451  
/ 習題 452

## 第十八章 表面與膠體

1. 表面張力 456 / 2. 楊與拉卜拉士方程式 457 / 3. 毛細現象 ( 作用 ) 458 / 4. 小滴之增高蒸氣壓—凱文方程式 461 / 5. 溶液之表面張力 463 / 6. 不溶性表面膜 464 / 7. 表面膜之結構 466 / 8. 表面活性劑與膠粒 467 / 9. 細胞膜 469 / 10. 膠體溶劑：粒子大小之分佈 470 / 11. 膠體之穩定性—電雙層 472 / 習題 475

## 第十九章 電化學速率程序

1. 電極動力學 479 / 2. 極化 481 / 3. 電廠如何控制電極反應之速率 481 / 4. 塔佛方程式 485 / 5. 氫離子釋出之動力學 487 / 6. 擴散超電位 487 / 7. 燃料電池 489 / 習題 491

## 第二十章 粒子與波



1. 波運動 494 / 2. 古典運動方程式 495 / 3. 非依時古典波方程式 496 / 4. 許瑞丁格波方程式 497 / 5. 移動能 499 / 6. 波函數之統計詮釋 501 / 7. 波函數之進一步特性 502 / 8. 波函數之正變性 503 / 9. 移動波函數 504 / 10. 能量之量子化 507 / 11. 零點能量與測不準原理 507 / 12. 自由粒子 508 / 13. 如何由波函數求得進一步之資料 508 / 14. 運算子 510 / 15. 哈美爾頓運算子 511 / 16. 共軛染料之自由電子模式 512 / 17. 三維盒子 514 / 18. 隧道效應 515 / 習題 516

## 第二十一章 原子結構與光譜

1. 原子光譜 519 / 2. 波耳軌道與游離能 520 / 3. 氫原子之許瑞丁格方程式 524 / 4. 由徑方程式得能階 526 / 5. 由角方程式得角動量 526 / 6. 量子數 528 / 7. 徑(向)波函數 530 / 8. 氫軌域之角(動量)從屬性 532 / 9. 自由轉子 534 / 10. 庖立不相容原理 535 / 11. 氫之光譜 537 / 12. 原子之向量模式 539 / 13. 原子軌域及能量—變分法 542 / 14. 氫原子 544 / 15. 較重原子—自一致場 545 / 16. 原子能階 / 週期表 546 / 習題 547

## 第二十二章 化學鍵

1. 價理論 549 / 2. 氫分子離子  $H_2^+$  550 / 3. 波恩-歐本海默近似 551 / 4.  $H_2^+$  的化學鍵 552 / 5.  $H_2^+$  的角動量 554 / 6.  $H_2^+$  的簡單變異論 554 / 7.  $H_2$  中的共價鍵 556 / 8. 價鍵法 562 / 9. 同核雙原子分子的分子軌域 563 / 10. 相關圖 567 / 11. 異核雙原子分子 570 / 12. 電負度 571 / 13. 離子鍵 573 / 14. 多原子分子—例如  $H_2O$  575 / 15. 分子幾何形狀的計算 578 / 16. 非定域化子軌域—苯 578 / 17. 光電子分光術 582 / 習題 584

## 第二十三章 分子的電磁性質

1. 相對介質係數 585 / 2. 介電的極化—偶極矩 586 / 3. 極化性 587 / 4. 局部電場 589 / 5. 偶極在電場中的方位 591 / 6. 相對