

PHYSICAL CHEMISTRY

物理化學

(下冊)

FARRINGTON DANIELS
ROBERT A. ALBERTY 原著

吳華 譯

新興圖書公司

54.2
292
2:2

物 理 化 學

PHYSICAL CHEMISTRY

下 册

FARRINGTON DANIELS 原著
ROBERT A. ALBERTY

吳 華 譯

新 興 圖 書 公 司

物理化學 下冊

出版：新興圖書公司

發行：時代圖書有限公司
香港九龍彌敦道500號一樓
電話：3-308884

印刷：嶺南印刷公司

版權所有·不准翻印 1979年4月版

物理化學

下冊目錄

第十一章 溶液內不可逆過程..... 1~26

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 11-1 粘滯性 | 11-2 導電性 |
| 11-3 莫耳導電係數 | 11-4 非水溶液之導電係數 |
| 11-5 電遷移率 | 11-6 氫與氫氧基離子之電遷移率 |
| 11-7 導電係數與電遷移率間關係 | |
| 11-8 水之離子積測定 | |
| 11-9 遷移率與離子磨擦係數間關係 | |
| 11-10 擴散 | |
| 11-11 擴散係數與摩擦係數間關係 | |

習題

第三篇 量子化學

第十二章 量子論..... 28~82

- | | |
|------------|---------------|
| 12-1 物理常數 | 12-2 波動 |
| 12-3 中空體輻射 | 12-4 PLANCK學說 |

- 12-5 光電效應
 12-6 線光譜
 12-7 氫原子之 BOHR 學說
 12-8 DE BROGLIE 關係
 12-9 HEISENBERG 測不準原理
 12-10 SCHRODINGER 方程式
 12-11 算子
 12-12 1—因次箱中質點之量子力學處理
 12-13 平均值與對比原理
 12-14 3—因次箱中質點
 12-15 簡諧振動子
 12-16 剛體振動子
 12-17 氫原子
 12-18 角動量
 12-19 旋轉
 12-20 氦原子
 12-21 漸變法
 12-22 PAULI 不相容原理
 12-23 氫之第一被激態
 12-24 原子之電子結構
 12-25 週期表與 AUFBAU 原理
 12-26 游離電位與電子親和力

習題

第十三章 對稱..... 83~105

- 13-1 對稱要素與對稱操作
 13-2 對稱中心與反轉操作
 13-3 對稱軸及轉動操作
 13-4 對稱面與反映操作
 13-5 非原軸與非原轉動操作
 13-6 對稱操作之組合—點群
 13-7 SCHOENFLIES 點群之分類
 13-8 SCHOENFLIES 點群符號之決定
 13-9 波函數之對稱性
 13-10 對稱性與偶極子矩
 13-11 對稱與轉偏性

習題

第十四章 分子之電子結構 106 ~ 143

- | | |
|-------------------|-----------------------|
| 14-1 分子波函數 | 14-2 氫分子離子 |
| 14-3 氫分子 | 14-4 氫分子之位能曲線 |
| 14-5 同核二原子分子之電子組態 | |
| 14-6 陰電性 | 14-7 鍵徑 |
| 14-8 氫鍵 | 14-9 離子結合 |
| 14-10 偶極子矩 | 14-11 介質常數 |
| 14-12 極化 | 14-13 氣態分子之偶極子矩 |
| 14-14 莫耳折射 | 14-15 Van der Waals 力 |

習題

第十五章 分子光譜學 144 ~ 192

- | | |
|------------------|-----------------------|
| 15-1 電磁光譜 | 15-2 基本方程式 |
| 15-3 二原子分子之轉動光譜 | 15-4 二原子分子之振動光譜 |
| 15-5 振動—轉動光譜 | 15-6 二原子分子之電子光譜 |
| 15-7 多原子分子之轉動光譜 | 15-8 微波光學譜 |
| 15-9 多原子分子之振動光譜 | 15-10 RAMAN 光譜 |
| 15-11 分光光度計 | 15-12 LAMBERT-BEER 定律 |
| 15-13 多原子分子之電子光譜 | 15-14 游離電子模型 |
| 15-15 分散與吸收 | 15-16 圓雙折射與圓二色性 |

習題

第十六章 磁共振光譜學 193 ~ 220

- | | |
|-----------------|---------------|
| 16-1 磁化係數 | 16-2 磁共振之原理 |
| 16-3 高分解力NMR分光計 | 16-4 熱平衡與旋轉鬆弛 |

- | | |
|-----------------|----------------|
| 16-5 化學位移 | 16-6 旋轉 - 旋轉分裂 |
| 16-7 液體NMR光譜之解析 | 16-8 電子自轉共振 |
| 16-9 超微細耦合 | 16-10 ESR應用 |

習題

第十七章 統計力學..... 221 ~ 256

- | | |
|-----------------------|------------------|
| 17-1 微視狀態與不規則度 | 17-2 總體 |
| 17-3 Boltzmann 分佈之導出 | 17-4 內能, 熵, 與壓力 |
| 17-5 藉分配函數 Q 表示熱力學量 | |
| 17-6 分配函數之計算 | |
| 17-7 非限於局部系之正則總體分配函數 | |
| 17-8 理想氣體之熱力學特性值 | |
| 17-9 移動分配函數 | |
| 17-10 理想單原子氣體之熱力學特性值 | |
| 17-11 二原子分子之轉動分配函數 | |
| 17-12 振動分配函數 | |
| 17-13 電子分配函數 | |
| 17-14 熱力學量之統計計算概要 | |
| 17-15 氣體之熱容量 | 17-16 平衡常數之理論上計算 |

習題

第十八章 光化學..... 257 ~ 277

- | | |
|--------------|-------------|
| 18-1 光化學定律 | 18-2 分子激發 |
| 18-3 螢光與磷光 | 18-4 激發態之消光 |
| 18-5 量子產量 | 18-6 閃光光解 |
| 18-7 化合光與熱發光 | 18-8 照像術 |

18-9 光合作用

18-10 Einstein 係數

18-11 雷射

習題

第四篇 結構

第十九章 晶體結構與固態..... 279 ~ 321

19-1 格子

19-2 單位格子

19-3 晶體內轉動對稱性

19-4 結晶學點群

19-5 六種晶系

19-6 230種空間群

19-7 晶面之表示法

19-8 繞射法

19-9 立方格子

19-10 立方晶之粉末花樣

19-11 單位格子因次

19-12 晶內離子半徑

19-13 球狀體之緊密充填

19-14 球狀體之體心立方結構

19-15 X - 射線研究之成效

19-16 中子繞射

19-17 液體之結構

19-18 液晶

19-19 晶內結合力

19-20 固體之電子結構

19-21 點瑕疵

19-22 線瑕疵與面瑕疵

19-23 稟賦與非稟賦半導體

19-24 聚合物之機械性質

習題

第二十章 大分子..... 322 ~ 355

20-1 蛋白質結構與機能

20-2 蛋白質之酸 - 鹼性質

20-3 電泳

20-4 多肽類與蛋白質中螺旋形結構

20-5 多肽類之螺旋線 - 紊亂線圈轉移

20-6 縮合聚合物之分子量分佈

20-7 聚合物鍊之組態

20-8 稟賦粘滯性

20-9 速度沈降

20-10 平衡超離心作用

20-11 擴散

20-12 滲透壓

20-13 光散射

20-14 乳膠體滲入層析

習 題

附錄.....356

第十一章 溶液內不可逆過程

IRREVERSIBLE PROCESSES IN SOLUTION

本章專論若干物理過程發生之速度，所考慮各例中有粘滯性，電導性，及擴散作用。測定粘滯係數，擴散係數，及沉積係數，用以計算大分子 (macromolecules) 之分子量，與分子形狀；此等應用詳第二十章。關於溶液內不可逆過程之理論，受缺乏足用液態理論之障礙，觀測電導度可獲得有關離子溶液之多項資料。

11.1 粘滯性 (VISCOSITY)

9.12 節研討氣體動力論時，曾為粘滯係數下定義。此定義適用於線流 (或層流) (laminar flow)，即流動時一薄層滑過另一薄層者。流速充分高時發生擾動。11.1 圖說明幾種測定液體粘滯係數之方法；內包括測定流過毛細管之速度，測定小球在液體中落下之速度，及測定以一定角速度轉動二同心圓筒之一所需力等。

粘滯性之 SI 單位為 pascal second (Pas)，係指在 1Pa 切應力 (shear stress) 下，於垂直於切力面方向，每 meter 有 1ms^{-1} 之速度梯度時流體之粘滯性。*

* (註): 粘滯性之 cgs 單位為泊 (poise)，在 1dyne cm^{-2} 之切應力下，垂直於切力面方向每隔 1 cm 有 1cm s^{-1} 之速度梯度時流體之粘滯性。1 poise 等於 0.1 Pas。

至於估計是否為擾流 (turbulent flow) (或曰亂流) 可藉計算一無因次量曰 Reynolds 數 (Reynolds number) 得知。管中流之 Reynolds 數之定義為 $d\bar{v}\rho/\eta$, d 為管徑, \bar{v} 為平均流速, ρ 為流體密度, η 為粘滯係數。Reynolds 數大於 2000 者曰擾流。

若干懸膠體與粗大分子溶液之粘滯係數, 視切變率 (rate of shear) 而定, 此之謂非牛頓行為 (non-Newtonian behavior)。若切應力使懸浮微粒配向, 或畸變 (distorts), 則切變率增加時粘滯係數減少。

使小球在流體中降落之力, 等於該小球之實效質量 (effective mass) 乘以重力加速度; 實效質量為該小球之質量減去同容流體之質量。另一方面, 阻碍降落之力為摩擦係數乘以速度。摩擦係數 f 為單位速度之摩擦力。Stokes 提示球形微粒在線流中落下時

$$f = 6\pi\eta r \quad (11.1)$$

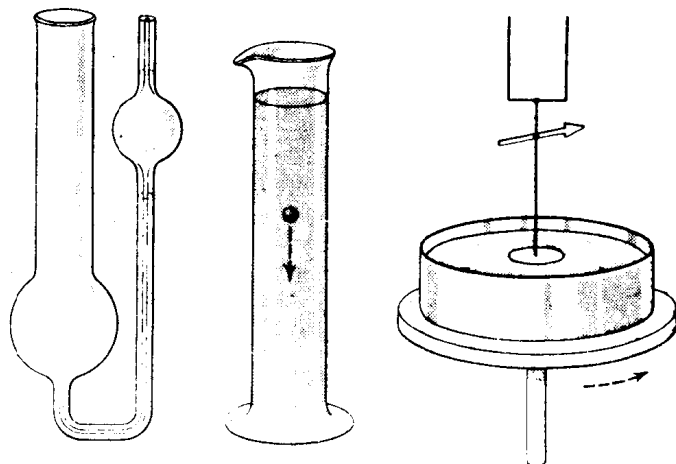
r 為小球半徑, η 為粘滯係數。設小球密度為 ρ , 流體密度為 ρ_0 , 使小球降落之力為 $4/3 \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$, g 為重力加速度。小球在液體內以恒定速度降落時, 基於流體粘滯性之阻力 $f(dx/dt) = 6\pi\eta r(dx/dt)$ 必等於小球之重力, 則

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r\left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (11.2)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (11.3)$$

因之測定小球落下之速度 dx/dt , 已知小球之半徑 r , 密度 ρ , 與液體之密度 ρ_0 , 可計算粘滯係數 η 。此法對於高粘滯性溶液, 如高分子聚合物濃溶液, 尤有價值。另一方面, 於已知粘滯性之液體中, 測定已知密度膠粒之降落速度, 可判定膠粒之實效半徑。

測定液體流過一直立毛細管之速度, 應用 Poiseuille 式可判定粘滯係數



11.1圖 幾種粘滯計 (viscometers)。

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8Vl} \quad (11.4)$$

t 乃容積為 V 之液體，在所施壓力 P 下，流過 l 長度毛細管所需時間， r 為毛細管半徑。

用此法測定絕對粘滯性 (absolute viscosity) 困難，故通常概取間接測定法，取某液體為標準物質，藉上述絕對法測出其粘滯性，而測定各種液體對標準物質之相對粘滯性 (relative viscosity)。此種物理化學常數之判定，係藉相對測定而與標準物質類似測定相比較，為一般程序。標準物質之絕對測定需若干年之鑽研，相對測定則簡易，迅速，而精確度高。

如 11.1 圖所示之簡單之粘滯計，令液體流過毛細管之壓力，與二管液面高度差，液體密度 ρ_1 ，及重力加速度 g 成正比。因之取同容積之二液體，令其流過同一毛細管則易於導出

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (11.5)$$

下標 1 與 2 代表二液體。已知某一液體之粘滯性時，可按此法判定另一液體之粘滯性。

大多數液體之粘滯性隨溫度之升高而降低。按“孔學說”(hole theory) 液體內有許多空隙，液體分子連續移入空隙，故空隙之位置亦到處移動。液體分子經空隙而流動時需活化能。較高溫時分子獲得較多可用於活化之能，自易於流動。11.1 表 列載幾種液體在若干溫度之粘滯性。粘滯係數隨溫度變化情形，可藉下式正確描述

$$\frac{1}{\eta} = A e^{-E_a/RT} \quad (11.6)$$

E_a 為流動性 (fluidity) $1/\eta$ 之活化能。

壓力增高時孔減少，則液體之粘滯性增加，分子到處流動益增困難。與液體情形相反，溫度上升時氣體之粘滯性增加。理想氣體之粘滯性與壓力無關。

11.1 表 液體之粘滯性；單位： $P_{as} (\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1})$

Liquid	0°	25°	50°	75°
Water	0.001793	0.000895	0.000549	0.000380
Ethanol	0.00179	0.00109	0.000698	—
Benzene	0.00090	0.00061	0.00044	—

11.2 導電性 (ELECTRIC CONDUCTIVITY)

導電性可分成下列四類：

1. 金屬導電性 (metallic conductivity)，由於電子之移動而起。
金屬導體於高溫時導電量反減少，係基於高溫時格子內原子之熱運動更趨激烈，致電子通過晶體格子益困難。
2. 液體之電解導電 (electrolytic conductivity of liquids)，由於

離子之移動而起。高溫時溶液之粘滯性降低，且離子之媒合 (solvation) 作用減少，故電解導體高溫導電量增多。

3. 固體之半導體 (semiconductivity of solids) ，固體中電子於室溫藉相當於 kT 之能，由滿額能帶 (energy band) 移佔空帶，在電場感應下可導電。半導體之導電量隨絕對溫度作指數上升。
4. 氣體導電性 (electric conductivity in gases) ，藉氣體離子 (gas ion) 與電子導電。

電阻 R 之 SI 單位為 ohm，以 Ω 表示之。ohm 之定義為 $V A^{-1}$ ， V 為 volt， A 為 ampere。（ A 與其他基本單位之定義詳附錄）。

粗細均勻導體之電阻 R ，與其長度 l 成正比，而與其截面積 A 成反比。

$$R = \frac{r l}{A} = \frac{l}{\kappa A} \quad (11.7)$$

比例常數 r 曰電阻係數 (resistivity) ，比例常數 κ 曰導電係數 (conductivity) 。觀 11.7 式知，導電係數之 SI 系單位為 $\Omega^{-1} m^{-1}$ 。

11.2 表列出各種物質之導電係數。絕對零度左近金屬之電阻極低。超導體 (superconductors) 在臨界溫度時電阻變成零。

測定電阻時用 Wheastone 電橋 (Wheastone bridge) ，藉已知電阻與未知電阻平衡。測定電解質溶液之電阻，須用交流電，極面鍍以鉛墨，電流通向一方時電解質分解，倒轉電流之方向時，兩極反應亦反轉。極面上被覆一層鉛墨，吸附氣體並催化其反應。如此可防止生成不導電之氣膜 (gas film)

電解質之導電係數 κ 與所測定電解槽之電阻成反比。

$$\kappa = \frac{K_{cell}}{R} \quad (11.8)$$

K_{cell} 為容器常數 (cell constant) ，可測定已知導電係數溶液之電

阻而算出之。若干標準溶液之導電係數已經審慎測定。

【例 11.1】 25° 充 0.02 M 氯化鉀溶液 (導電係數為 $0.2768 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) 於某電導容器中, 以 Wheastone 電橋測出其電阻為 82.40Ω ; 另充以 0.0025 M 硫酸鉀時, 電阻為 326.0Ω 。

(a) 計算容器常數

$$K_{\text{cell}} = (0.2768 \Omega^{-1} \text{m}^{-1})(82.40 \Omega) = 22.81 \text{m}^{-1}$$

(b) 計算 $\text{K}_2 \text{SO}_4$ 溶液之導電係數

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{22.81 \text{m}^{-1}}{326.0 \Omega} = 6.997 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$$

11.3 莫耳導電係數 (MOLAR CONDUCTIVITY)

莫耳導電係數 Λ 之定義為

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (11:9)$$

c 為單位容積中之莫耳數濃度, 故莫耳導電係數為導電係數與含 1 莫耳電解質之容積之乘積。SI 系之濃度單位為每 m^3 中莫耳數, 故莫耳導電係數 Λ 之單位為 $\Omega \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ 。

【例 11.2】 根據例 11.1 數據, 計算 0.0025 M $\text{K}_2 \text{SO}_4$ 水溶液之莫耳導電係數

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{6.997 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}}{2.5 \text{mol m}^{-3}} = 2.799 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$$

11.2表 代表性導體之導電係數

導體	溫度, °C	導電係數 $\Omega^{-1} m^{-1}$
Silver	0	6.812×10^7
Copper	0	6.406×10^7
Aluminum	0	3.900×10^7
Iron	0	1.102×10^7
Lead	0	4.882×10^6
Mercury	0	1.043×10^6
Fused sodium nitrate	500	1.760×10^2
Fused zinc chloride	500	8.38
1 M potassium chloride	25	11.93
0.001 M potassium chloride	25	1.468×10^{-2}
1 M acetic acid	18	1.320×10^{-1}
0.001 M acetic acid	18	4.09×10^{-3}
Diamond	25	10^{-5}
Water	18	4.0×10^{-6}
SiO ₂	25	10^{-15}
Xylene	25	1.429×10^{-17}

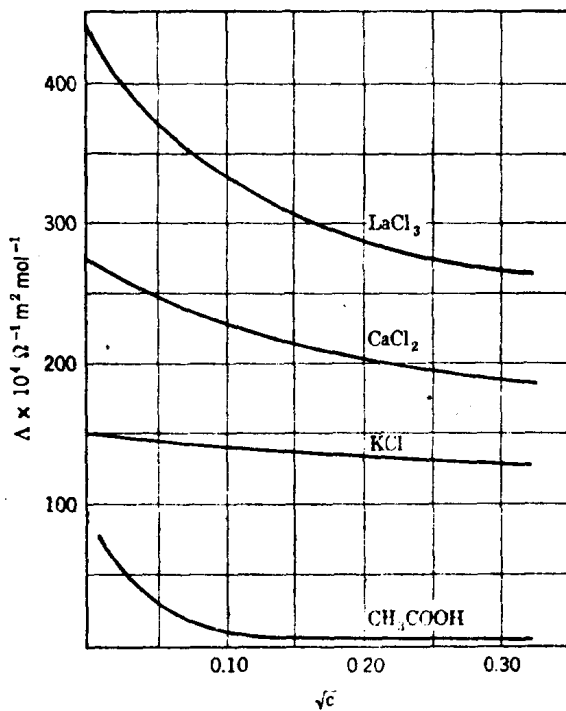
11.3 表列出 25° 氯化鉀水溶液之導電係數與莫耳導電係數。觀表知，增大溶液容積十倍時，濃度降低至原值之十分之一，導電係數亦大約降低至原值之十分之一。反之，莫耳導電係數則稍增加而隨溶液之稀釋漸近一極限值。

11.2 圖係以 25° 氯化鉀與其他電解質之莫耳導電係數，對濃度之平方根作圖所得曲線。外推至無限稀釋度，得莫耳導電係數之極限值 Λ° 。此值相當於離子相互間充分遠離，移向電極時不相作用與妨礙時之莫耳導電係數。精密測定稀薄溶液之導電係數時，須由溶液之導電係數減去純溶劑之導電係數，而得電解質之導電係數。即

$$K_{\text{solute}} = K_{\text{solution}} - K_{\text{solvent}} \quad (11.10)$$

11.3表 25°氯化鉀水溶液之莫耳導電係數

Moles per liter	Moles per m ³ , c	Conductivity κ , $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$	Molar Conductivity Λ , $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$
1	10 ³	11.19	0.01119
0.1	10 ²	1.289	0.01289
0.01	10	0.1413	0.01413
0.001	1	0.01469	0.01469
0.0001	10 ⁻¹	0.001489	0.01489



11.2圖 幾種典型電解質之莫耳導電係數對濃度之平方根圖。