

PHYSICAL CHEMISTRY

物理化學

(上册)

FARRINGTON DANIELS
ROBERT A. ALBERTY 原著

吳華 譯

新興圖書公司

59.2
292
1:1

物 理 化 學

PHYSICAL CHEMISTRY

上 册

FARRINGTON DANIELS 原著
ROBERT A. ALBERTY

吳 華 譯

ELST



物理化學

上册

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

上册 目錄

第一篇 熱力學

第一章 熱力學第一定律…………… 2~ 48

- 1-1 系，外界，系之狀態，及狀態變數
 - 1-2 熱力學第零定律
 - 1-3 理想氣體常數R之單位
 - 1-4 功
 - 1-5 JOULE 實驗
 - 1-6 熱
 - 1-7 熱力學第一定律
 - 1-8 適合與不適合微分
 - 1-9 可逆過程
 - 1-10 氣體之可逆等溫膨脹
 - 1-11 液體之可逆汽化
 - 1-12 焓
 - 1-13 熱容量
 - 1-14 固體之熱容量
 - 1-15 熱化學
 - 1-16 熱之測定
 - 1-17 第一定律在熱化學之應用
 - 1-18 生成焓
 - 1-19 溶解熱
 - 1-20 離子生成焓
 - 1-21 反應熱之溫度依附性
 - 1-22 反應熱溫度效應之全般處理
 - 1-23 鍵能
- 習 題

第二章 熱力學第二與第三定律…………… 49~ 97

- 2-1 示強與示量特性值
- 2-2 自然與非自然變化

- 2-3 熱力學第二定律 2-4 焓
 2-5 藉焓陳述第二定律 2-6 焓變化之計算
 2-7 不可逆變化之焓變化 2-8 混合理想氣體之焓
 2-9 混合焓之統計解說 2-10 化學平衡之準據
 2-11 以 GIBBS 自由能充判斷恒溫恒壓平衡之準據
 2-12 密閉系之基本方程式 2-13 WAXWELL 關係
 2-14 熱力學狀態式
 2-15 溫度對於 GIBBS 自由能之影響
 2-16 開放系之基本方程式 2-17 化勢
 2-18 部分莫耳量 2-19 熱力學第三定律
 2-20 第三定律焓之計算
 習 題

第三章 一成分系..... 98 ~ 129

- 3-1 狀態式 3-2 水之壓 - 溫 - 容圖
 3-3 臨界現象 3-4 van der Waals 學說
 3-5 藉示強特性值敘述平衡之準據
 3-6 相律 3-7 一成分系相律
 3-8 一成分系之多相共存 3-9 Clapeyron 方程式
 3-10 Clausius - Clapeyron 方程式
 3-11 汽化焓
 習 題

第四章 相平衡..... 130 ~ 180

- 4-1 二元系 4-2 理想溶液之蒸氣壓
 4-3 理想溶液熱力學 4-4 二元溶液之沸點圖
 4-5 分餾
 4-6 非揮發性溶質所致蒸氣壓下降

- 4-7 滲透壓
 4-8 非理想溶液之蒸氣壓
 4-9 Henry 定律
 4-10 活性與活性係數
 4-11 二元溶液活性係數之計算
 4-12 由固相與液相組成之二成分系
 4-13 GIBBS 自由能曲線與相圖
 4-14 凝固點下降
 4-15 相合溶解化合物
 4-16 不相合溶解化合物
 4-17 固溶體
 4-18 三元系
 4-19 三液體所成系
 4-20 兩相間溶質之分佈
 4-21 二固體與一液體所成系
- 習題

第五章 化學平衡..... 181 ~ 231

- 5-1 理想氣體熱力學
 5-2 理想氣體混合物熱力學
 5-3 簡單氣體反應熱力學
 5-4 一般平衡式之導出
 5-5 理想氣體化學平衡
 5-6 非理想氣體化學平衡
 5-7 K_p 、 K_c 、與 K_x
 5-8 平衡常數之測定
 5-9 溶液反應平衡
 5-10 含固相平衡
 5-11 ΔG° 之計算
 5-12 標準生成 GIBBS 自由能
 5-13 化學反應之自發性
 5-14 化學平衡之溫度效應
 5-15 溫度對於 GIBBS 自由能變化之影響
 5-16 壓力對平衡之效應
 5-17 平衡常數之理論上計算法
 5-18 自由能函數
- 習題

第六章 電動勢..... 232 ~ 268

- 6-1 Coulomb 定律、電位、及單位

- | | |
|----------------------|----------------|
| 6-2 電池 | 6-3 電池電動勢之測定 |
| 6-4 電池符號 | 6-5 液界電位 |
| 6-6 電池熱力學 | 6-7 電池之基本方程式 |
| 6-8 電解質之活性 | 6-9 離子強度 |
| 6-10 Debye-Hückel 學說 | 6-11 無液界電池 |
| 6-12 極電位 | 6-13 電池與極反應之慣例 |
| 6-14 測定 pH 值 | 6-15 電池組 |
| 6-16 燃料電池 | |

習 題

第七章 離子平衡與生化學反應..... 269 ~ 308

- | | |
|-------------------------|-------------------|
| 7-1 酸與鹼之平衡 | 7-2 單質子酸之離子平衡 |
| 7-3 弱酸之滴定曲線 | 7-4 鹼之游離 |
| 7-5 胺基酸 | 7-6 錯離子 |
| 7-7 酸解離之熱力學函數 | |
| 7-8 二氧化碳、碳酸、及酸性碳酸根離子熱力學 | |
| 7-9 統計上效應 | 7-10 離子強度對解離常數之效應 |
| 7-11 生化學反應熱力學 | 7-12 ATP 之水解熱水學 |
| 7-13 肌紅朊與血紅朊之束縛氧 | |

習 題

第八章 表面熱力學..... 309 ~ 332

- | | |
|-------------------|------------------|
| 8-1 表面張力 | 8-2 具有表面之一成分系熱力學 |
| 8-3 凝結之成核 | 8-4 接觸角與附着 |
| 8-5 溶液之表面張力 | 8-6 Gibbs 方程式 |
| 8-7 表面壓 | 8-8 藉固體吸附 |
| 8-9 Langmuir 吸附學說 | 8-10 色層分析 |
| 8-11 膠體 | |

習題

第二篇 動力學

第九章 氣體運動論 334 ~ 368

- | | |
|--------------|--------------|
| 9-1 完全氣體之模式 | 9-2 分子速度之分佈 |
| 9-3 分子速度之或然率 | 9-4 平均速度之類型 |
| 9-5 熱容量與能之均分 | 9-6 與器壁或孔之碰撞 |
| 9-7 氣體之分子碰撞 | 9-8 平均自由徑 |
| 9-9 分子相互作用 | 9-10 碰撞截面 |
| 9-11 氣體之輸送現象 | 9-12 粘滯係數 |

習題

第十章 化學動力學 369 ~ 444

- | | |
|----------------------|-----------------|
| 10-1 反應速度 | 10-2 反應速度之實測法 |
| 10-3 速度定律 | 10-4 一級反應 |
| 10-5 二級反應 | 10-6 三級反應 |
| 10-7 零級反應 | 10-8 速度定律之熱力學限制 |
| 10-9 化學反應之機構 | 10-10 可逆基本反應 |
| 10-11 連續一級反應 | 10-12 更複雜機構 |
| 10-13 詳陳平衡之原理 | 10-14 溫度之效應 |
| 10-15 活化複合體 | 10-16 計算活化焓與活化熵 |
| 10-17 雙分子氣相反應 | 10-18 單分子氣相反應 |
| 10-19 三分子反應 | 10-20 游離基反應 |
| 10-21 分枝鍊鎖反應 | |
| 10-22 由擴散作用所支配之液體內反應 | |
| 10-23 簡單反應之鬆弛時間 | |
| 10-24 催化 | 10-25 酸與鹼之催化 |

10-26 酵素催化
習題

10-27 非均勻反應

第一篇 熱力學

THERMODYNAMICS

熱力學專論平衡系性質，不涉及時間。提供各種測定間之正確關係，並解答「某特定反應進行至如何程度達成平衡」問題。同時提供判定溫度，壓力，及濃度對化學平衡之效應之依據。熱力學對分子結構與達成平衡之機構上並無任何假定，簡言之，熱力學祇涉及系之初態與終態。然熱力學仍為物理化學最有力工具之一，鑑於其重要性於本書第一編內專論之，所幸者熱力學之完全啓發不需高深之數學，因之在本書之水準殆可完全處理。先論熱力學第零（zeroth），第一，第二，及第三定律在化學方面之應用。再適用此等原理於化學平衡，電動勢，相平衡，及表面現象。

平衡狀況與機構（mechanism）無關，熱力學不談過程之機構或模式（models）（例如分子），亦不談時間，此為熱力學之優點（亦為缺點）。第三編中論及根據個別分子資料，應用統計力學方法怎樣計算各熱力學量。按古典方法所導出熱力學各量間關係，亦可適用於統計力學。統計力學使我們更深切了解熱力學。惟應用統計力學於液體及濃密氣體等分子間強力相互作用之系尚有困難。

第一章 熱力學第一定律

FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

溫度，功 (work)，內能 (internal energy)，及熱 (heat) 等概念對了解化學現象甚為重要。本章中闡明此等概念，並論熱與功 (特殊形式之能) 間關係。開始先談溫度之科學概念。迄熱力學第一與第二定律確立以後，解釋溫度之原理仍未為一般所公認，遂稱之曰第零定律 (zeroth law)。

第一定律表示能量不滅之概念。此項概念創始於力學，茲後擴展及靜電學 (electrostatics)，與電動力學 (electrodynamics)。1840-1845 年 Joule 完成實驗，證實熱亦包括於能量不滅關係內。第一定律引出內能 U 之定義。第一定律在化學上之一重要應用為解釋化學反應之熱效應 (heat effects)。倘知反應物與生成物之熱容量，測定某一溫度之反應熱便可計算其他溫度之反應熱。

1.1 系，外界，系之狀態，及狀態變數 (SYSTEM, SURROUNDINGS, STATE OF A SYSTEM, AND STATE VARIABLES)

熱力學系 (thermodynamic system) 乃所觀測物質宇宙之一部分，以界限 (boundary) 與外界 (surroundings) 分開。若界限能杜絕系與外界間一切作用時則曰孤立或隔絕系 (isolated system)。若物質可通過界限則曰開放系 (open system)；若系與外界不能交換質則曰密閉系 (closed system)。熱可出或入一密閉系。

系於連續變化中有功與熱通過界限而流出或流入，則系之內外同時發生變化。熱不能越過界限而流動之任何過程曰絕熱過程 (adia-

batic process)，此種界限曰絕熱壁 (adiabatic wall)。

系於特定狀況下成立平衡時為一種特殊狀態，系於特定狀態時各種特性值 (properties) 各為定值，故可藉以鑑定系之狀態。依實驗知，定量流體 (氣或液體) 之狀態可由壓力，容積，及溫度三變數中之二，完全確定其狀態。壓力，溫度等變數曰狀態變數 (state variables)。

熱力學與由初態至終態之變化有關，於此項變化中熱可能流過系之界限，系可能接受外界功，或對外界作功。

1.2 熱力學第零定律 (THE ZEROETH LAW OF THERMODYNAMICS)

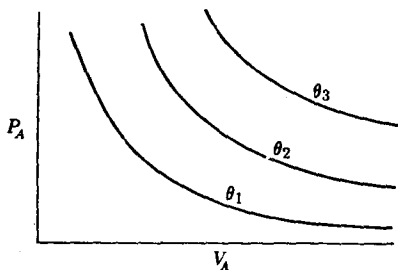
在未給溫度下定義之前先談談熱平衡 (thermal equilibrium)。令二密閉系作熱接觸時二系之特性值均起變化，終於達不再變化之狀態，此狀態曰熱平衡狀態，因之欲判定二系之溫度是否相同時，令二系相接觸，再觀察二系之特性值有否顯著變化便可。如無變化發生則二系之溫度相同。

茲有 A ， B ，與 C 3 系，根據實驗觀測， A 與 C 在熱平衡中， B 亦與 C 在熱平衡中，則 A 與 B 亦同在熱平衡中，此種經驗上關係曰熱力學第零定律。

此定律確立溫度之定量的概念，若二系在熱平衡中則二者之溫度相同；若二系未達熱平衡則二者溫度不同。那麼如何建立溫標 (temperature scale) 呢？

為建立溫標先取物體 B ，其狀態由容積 V_B ，與壓力 P_B 確定。令流體 A 與物體 B 達成熱平衡，實測流體 A 之容積與壓力分別為 V_A 與 P_A 。改變流體 A 之平衡壓力或容積得許多組 P_A 與 V_A 之組合，取 P_A 對 V_A 作圖得 1.1 圖曲線，根據熱力學第零定律，此種等溫曲線 (isotherm) 與物體 B 之個性無關，蓋以任何物體取代 B 而與流體 A 達成

熱平衡均得同樣結果也。改變 B 之熱狀態重複上述實驗時得流體 A 另一等溫線。每一等溫線皆可確定一溫度 θ ，如此可建立溫標。具相同



1-1 圖 假想流體 A 之等溫線，若干他種流體之等溫線形狀可能大不同。

溫度之任何物體，隔一傳熱壁相互作用熱接觸時，其壓力與化學組成縱然不同，其各項特性值不起任何變化。

溫標有多種，最簡單而實用者為根據理想氣體之行爲所劃定之理想氣體溫標，係藉外推法外推真實氣體行爲至零壓（zero pressure）而成。此溫標與根據熱力學第二定律不拘物質之個性之溫標一致。又與第十七章由統計力學導出之理想氣體溫標相同。

就同一溫度測定各組 P 與 V 值（例如 1-1 圖中曲線），可藉下列函數表示：

$$f(P, V) = \theta \quad (1.1)$$

式中 θ 為溫度，此種方程式曰流體之狀態式（equation of state）。所有真實流體（real fluids）各有不同之狀態式。根據此種狀態式得確定流體之狀態函數，曰溫度，相互成熟平衡之流體，溫度必相同。依據 1.1 式可確立多種溫標，以 θ 之函數代替 1.1 式右側之 θ 時，的確可得各種流體之溫標。為使用低壓氣體充流體先談 Boyle 定律

(Boyle's law) (1662)。低壓時定量氣體大致成立下列關係：

$$PV = k \quad (\text{恆溫}) \quad (1.2)$$

外推至零壓 (zero pressure) 時氣體之 PV 積與氣體之莫耳數 n (the number n of moles), 及溫度 θ 之函數成正比：

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_\theta = nf(\theta) \quad (1.3)$$

爲便宜計取 RT 充溫度之函數, R 爲理想氣體常數 (ideal gas constant), T 爲理想氣體絕對溫度。

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T = nRT \quad (1.4)$$

如此祇需指定若干標準狀況之 T 以便計算氣體常數 R , 則可確定溫標, 例如熱力學溫標, 即 SI 單位之 Kelvin K 之大小, 係取絕對零度爲原點, 並取水之三相點 (triple point of water) (在真空中會成冰, 水, 及蒸汽三相共存之平衡溫度與壓力) 爲 273.1600 K。

攝氏溫標 (Celsius scale) 則取冰點 (ice point) (冰與水在 1 大氣壓空氣中達成平衡時之溫度) 爲 0°C 。冰點比三相點低 0.0100°C , 即相當於 273.1500 K。因之以熱力學溫度 (T) 給攝氏溫度 (t) 下定義時可按下列式：

$$t = T - 273.1500.$$

1.3 理想氣體常數 R 之單位 (UNITS OF THE IDEAL GAS CONSTANT R)

經極細心實驗知, 無限降低壓力下, 0°C (273.1500 K) 時 1 莫耳 (31.9988 g) 氧之 PV 積大約爲 22.41383 liter-atm。據此應用 1.4 式可計算氣體常數：

$$R = \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T}{nT} = \frac{22.41383 \text{ liter atm}}{(1 \text{ mol})(273.150 \text{ K})}$$

$$= 0.0820569 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (1.5a)$$

1 標準大氣壓相當於 0°C 在地球上某地點，其重力加速度 (acceleration of gravity) g 為 9.80665 ms^{-2} ，支持 76 cm 高，截面積 1 cm^2 水銀柱所需壓力。0°C 時汞之密度為 $13.5951 \text{ g cm}^{-3}$ 。

SI 制壓力單位為 pascal Pa，係 1 newton (使 1 kg 質量發生 1 ms^{-2} 加速度所需力) 力作用於 1 m^2 面積時之壓力。故以 Pa 表示大氣壓時按下式計算：

$$P = (0.76 \text{ m})(13.5951 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3})(9.80665 \text{ m s}^{-2})$$

$$= 101,325 \text{ Pa} = 101,325 \text{ N m}^{-2}$$

因壓力為作用於單位面積之力，壓力與容積之乘積之因次為力乘距離，相當於功或能。故可以 SI 能單位，joule J 表示氣體常數，壓力使用 Pa 為單位：

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(101,325 \text{ N m}^{-2})(22.41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(1 \text{ mol})(273.150 \text{ K})}$$

$$= 8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (1.5b)$$

經約定熱化學卡 (thermochemical calorie) 等於 4.184 J。因之 1 calorie 約相當於使 1 g 15°C 左近溫度之水溫上升一度所需熱量。大多數化學文獻中使用 calorie 為能單位，本書亦不例外，然基於國際間改用 SI 單位之方案，亦須知如何使用 SI 單位計算。

以 calorie 為單位之 R 值為：

$$R = \frac{(8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{(4.184 \text{ J cal}^{-1})} = 1.98719 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (1.5c)$$

總之，計算氣體之 $P-V-T$ 關係時常取 1-atm 單位表示 R 較為便利；電化學問題中涉及伏特與庫倫，最好取焦耳為 R 之單位，熱化學問題中則宜取 cal 或 joule 為 R 之單位。

大氣壓雖非 SI 單位，用以充氣體壓力單位頗為便利。另一壓力便利單位為 Torr，等於標準大氣壓之 $\frac{1}{760}$ ，相當於 0°C ， 9.80665 ms^{-2} 加速度下支持 1 mm 水銀柱之壓力。

適用理想氣體定律於 1 莫耳氣體使用下式：

$$P\bar{V} = RT \quad (1.6)$$

\bar{V} 為 1 莫耳氣體之容積。本書中 1 莫耳物質之各種熱力學量概以一橫劃標明。

1.4 功 (WORK)

在熱力學中熱與功為代數量，可為正或負值。力為一向量；除大小外有一定方向。本書中以粗體活字 (boldface type) 表示向量，力之定義為：

$$\mathbf{F} = ma \quad (1.7)$$

式中 \mathbf{F} 代表力，等於質量 m 與加速度 a 之乘積。

功 (w) 為一無向量 (scalar quantity) 其定義為

$$w = \mathbf{F} \cdot \mathbf{l} \quad (1.8)$$

\mathbf{F} 為力向量， \mathbf{l} 為位移向量，“ \cdot ”代表無向積（一向量與另一向量沿該向量方向投影之乘積）。設力向量 \mathbf{F} 與位移向量 \mathbf{l} 間角為 θ ，則 $w = F l \cos \theta$ 。SI 制之功單位為 joule J； $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$ 。

功可以兩項因子之乘積表示：一為強度因子 (intensity factor)，

一為容量因子 (capacity factor)。實例詳 1.1 表。某力作用一小段距離 dl 所作極微量功為 $f dl$ 。因壓力為作用於單位面積之力，設 A 為垂直於活塞移動方向之表面積，則作用於活塞之力為 PA ，因之氣體推動活塞移動 dl 距離時所作極小量功為 $PA dl$ 。但 $A dl = dV$ ，故極小量功 $dw = P dV$ 。

吾人常藉舉起特定重量之物體以度量功量之大小。在地心引力場中舉起質量 m 至一定高度 h ，所需功量為 mgh ， g 為重力加速度。

舉 1 kilogram 重物體至 $\frac{1}{10}$ m 高所要功

$$w = mgh = (1 \text{ kg})(9.807 \text{ m s}^{-2})(0.1 \text{ m}) = 0.9807 \text{ J} \quad (1.9)$$

功為一代數量須先約定符號。茲取正號 w 代表外力對系作功，系對外界作功則 w 為負號，例如氣體推動活塞而膨脹時，氣體對外作功， w 為負值。本版所約定功之符號與以前各版符號恰相反。

1.1 表 各種功之強度與容量因子

功之種類	強度因子	容量因子
機械功 (J)	力 (N)	位移 (m)
容積膨脹功 (J)	壓力 (N m^{-2})	容積變化 (m^3)
表面增加功 (J)	表面張力 (N m^{-1})	面積變化 (m^2)
電功 (J)	電位差 (V)	電量 ($C = A \times s$)
引力功 (J)	引力位 (高度 \times 加速度) ($\text{m}^2 \text{ s}^{-2}$)	質量 (kg)