

化學叢書

物理化學

UNDERSTANDING CHEMISTRY PHYSICAL

Second Edition

Arthur W. Adamson

54.2
147.5(2)

化學叢書

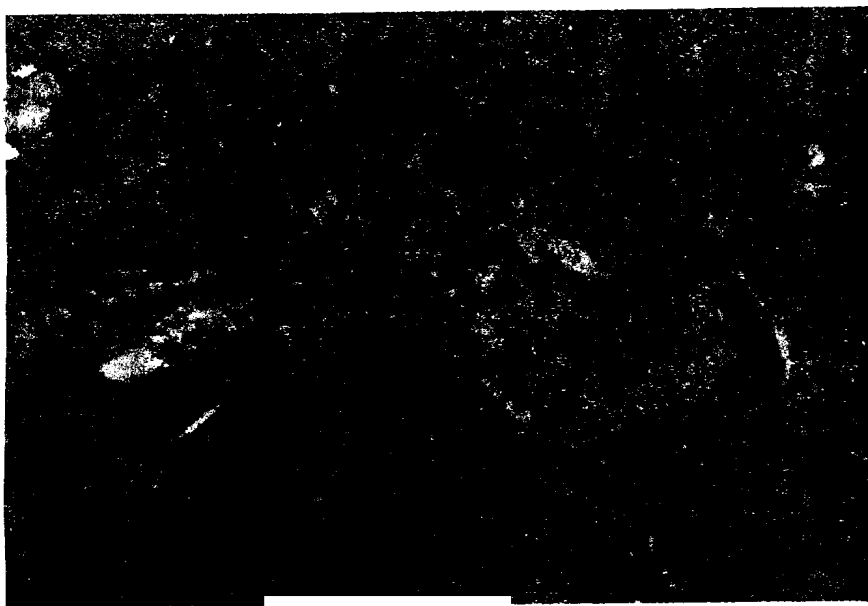
物理化學

UNDERSTANDING CHEMISTRY PHYSICAL

Second Edition

Arthur W. Adamson

University of Southern California



馬俊雄譯著
復漢出版社印行

中華民國七十一年七月出版

物理化學

原著者：ARTHUR W. ADAMSON

譯著者：馬俊雄

出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

打字者：克林照相植字排版打字行

版權所有
翻印必究

平裝 二一〇元
精裝 二五〇元

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序 言

「物理化學」乃是化工、應化科系的必修課程；也是頗教初學者傷透腦筋的一門功課。

一般「物理化學」的教科書均以敘述的性質來傳授理論概念，很少著重於理論的應用。而事實上，理論的應用對一個學習者來說，是極為重要的。惟有讓學習者懂得如何來應用所學的理论，才稱得上成功的教育。

要懂得如何來應用理論，最好且最實際的方法莫過於解決「問題」(problem)的訓練。然而，一般書籍却很少有「問題」來測驗學習者到底瞭解了多少；或有「問題」却無解答，同樣無助於學習者對自己的實力的評估。爲了彌補這個缺點，因此本書爲讀者們蒐集了各式各樣的問題，並且附有詳細解答，一方面可以讓讀者們將理論付諸於應用，一方面可讓讀者們測出自己「到底學了多少？」

此外，書中還將「物化」的重要觀念，方程式整理出來。如此的做法十分有助於讀者的學習，相信讀者們在研讀之後必有臆想不到的收穫

3/28/13/07

目 次

第一章	理想與非理想氣體：液化	
	IDEAL AND NONIDEAL GASES: CONDENSATION	1
第二章	氣體動力論	
	KINETIC MOLECULAR THEORY OF GASES	25
第三章	分子的一些物理性質	
	SOME PHYSICAL PROPERTIES OF MOLECULES	36
第四章	熱力學第一定律	
	FIRST LAW OF THERMODYNAMICS	49
第五章	氣體的熱容以及一些統計熱力學	
	HEAT CAPACITY OF GASES: SOME STATIS TICAL THERMODYNAMICS	69
第六章	熱 化 學	
	THERMOCHEMI STRY	81
第七章	熱力學第二定律及一些統計力學	
	SECOND LAW OF THERMODYNAMICS: SOME MORE STATISTICAL MECHANICS	95

第八章	液體及其簡單相平衡	
	LIQUIDS AND THEIR SIMPLE PHASE EQUILIBRIA.....	118
第九章	溶 液	
	SOLUTIONS	138
第十章	束 一 性	
	COLLIGATIVE PROPERTIES	164
第十一章	均態與非均態的氣體平衡	
	HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS GAS EQUILIBRIUM	183
第十二章	非均態的平衡：相圖	
	HETEROGENEOUS EQUILIBRIUM: PHASE DIAGRAMS	201
第十三章	電化學：導電率和傳送	
	ELECTROCHEMISTRY: CONDUCTANCE AND TRANSFERENCE	245
第十四章	離子平衡	
	IONIC EQUILIBRIUM	265
第十五章	電化學電池	
	ELECTROCHEMICAL CELLS	291
第十六章	化學動力學	
	CHEMICAL KINETICS	330

第十七章	膠體與界面化學	
	COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY...	362
第十八章	晶體結構	
	CRYSTAL STRUCTURE.....	372
第十九章	核化學	
	NUCLEAR CHEMISTRY.....	394
第二十章	量子理論與波動力學	
	QUANTUM THEORY AND WAVE MECHANICS	414
第二十一章	元素的群理論與化學的鍵結	
	ELEMENTARY GROUP THEORY AND CHEMICAL BONDING.....	439
附 錄	偏微分.....	480

第一章 理想與非理想氣體：液化

IDEAL AND NONIDEAL GASES: CONDENSATION

1.1 說明 (Comments)

理想氣體定律在物理化學中扮演兩種不同的角色，這兩種角色都很重要，讀者應當加以區別清楚。

第一個概念是假設的物質狀態，即此物質在任何條件下均遵循理想氣體定律。關於這個概念，在後面的習題中有一些此類的問題供大家練習。雖然理想氣體定律本身只是個簡單的代數，但在習題中，仍有一些很難在所限定時間內做完的問題，在此先給大家一個善意的警告。通常輔助條件會在題中說明清楚，或者附在圖中。像在第十題中，壓力和體積是借著實驗性質的特殊方法來說明的。總之，這些題目將能幫助讀者對於理想氣體在各種不同狀況下的行為有更深一層的瞭解，同時也更能理解兩種變數間的附加條件。

氣壓的方程式 (barometric equation) 也包含在本章中，像有附加一個受重力場影響的高度變數的習題就是其中之一。此方程式提供了對波滋曼原理容易瞭解的式子。如果溫度是定值，則理想氣體受重力場影響的壓力與 $\exp(-mgh/KT)$ 成正比，亦即在 h 高度能找到一個分子之或然率的對數值與其位能的負值除以 KT 之值成正比。其他有關波滋曼原理 (Boltzmann principle) 的一些統計熱力學，我們留待第六章和第七章再加以討論。

我們反過來注意真實氣體，它們是不完美，可被液化，以及會顯示出臨界現象 (critical phenomena)；能用來表示這種行為的方程是相當複雜的，畢竟這些氣體沒有理想氣體那樣易於解釋的模型。無論如何，逐步就我們所需要的來一一介紹這些複雜的式子，在物理化學中是明智之舉。在凡得瓦爾方程式 (van der Waals equation) 中，我們僅知道分子的有限大小，而沒對其形狀做詳細的討論；其分子間的引力可以被探討，但那僅僅是最簡單的式子。許多理論學家樂於如此做，這是不容置疑的。無論如何，目前的目標是使你對真實氣體的一般行為能夠熟悉，甚至讓你驚訝地覺得凡

得瓦爾方程式 (Van Der Waals Equation) 是那麼樣的簡單。

再回到原先的主題。理想氣體所扮演的第二個角色是極限定律或真實氣體的狀態方程，也就是壓力趨近於零的所有氣體均趨近於理想氣體（可視為理想氣體）。請注意凡得瓦爾與其他相類似的方程在此極限下也遵循理想氣體定律。如此一個極限定律，雖然僅是基本定律之一，然而它也許與其他的熱力學定律一樣的重要。

1.2 方程式與觀念 (Equations and concepts)

在後面習題中會用到的重要方程式和觀念，我們都蒐集在下面。這是每一章開始我們為讀者所做的整理工作。主要是讓這些列式來指示該章的重要內容所在，如果你願意的話，則可將這些方程式抄在小紙片上，像一種叫 “crib sheet” 一樣，對於使用是很方便的。

理想氣體定律 (Ideal Gas Law)

$$PV = nRT, \text{ 或 } PV = \frac{wRT}{M}, \text{ 或 } PM = \rho RT \quad (1-1)$$

第二式子是用（重量／分子量）來取代第一式中的 n ，而第三式是以 ρ 來取代第二式的 $\frac{w}{V}$

道耳吞的分壓定律 (Dalton's Law of Partial Pressure)

$$P_{\text{tot}} = \sum P_i; \quad P_i = N_i P_{\text{tot}} \quad (1-2)$$

此處的 P_i 代表第 i 類的粒子壓力， N_i 乃其莫耳分率。理想氣體定律也可以分別以各個組成物來表示： $P_i V = n_i RT$ 。

氣體常數 (Gas Constant)

$$\begin{aligned} R &= 0.0821 \text{ liter-atm/mole-deg} = 82.1 \text{ cc-atm/mole-deg} \\ &= 8.31 \times 10^7 \text{ erg/mole-deg} = 1.98 \text{ cal/mole-deg} \end{aligned}$$

這些用各種不同單位來表示的氣體常數，如果你熟記，對你將會有莫大

的方便。

標準狀況 (STP Conditions)

即 0°C (或 273°K) 1 atm

氣壓的方程式 (Barometric Equation)

$$\text{微分式: } d\ln P = -\frac{Mg}{RT} dh \quad (1-3)$$

$$\text{積分式: } P_2 = P_1 e^{-Mgh/RT} \quad (1-4)$$

假設此二式均遵循理想氣體定律；而第二式還假設其 T 和 g 為定值。

凡得瓦爾方程式 (Van der Waals Equation)

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (V = \text{莫耳體積}) \quad (1-5)$$

常數 a 和 b 分別表示分子間的引力和分子的大小，圖 1-7 是一組 P - V 的等溫線圖，低於臨界溫度，所計算出來的等溫線會有一個極大值和一個極小值，而物理上的解釋是有液化的產生。此處的蒸氣壓是由所做的有效功來決定（可參考教課書）。像圖中 275°C 和 250°C 兩條等溫線，理論上做出的功所生的蒸氣壓應是條水平線，因此在凡得瓦爾曲線（即虛線）與實線間的總面積和應等於零。在臨界溫度、壓力和體積處，凡得瓦爾等溫線的極大值與極小值會併成一個反曲點，從此可求得

$$V_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27b} \quad (1-6)$$

最後，極小值可能發生在壓力的負值區，而且可以液體的正拉張強度來解釋。

維里方程式 (Virial equation)

$$PV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + \dots \quad (1-7)$$

V 是莫耳體積； B 和 C 與溫度有關而與體積無關。

對應狀態原理 (Principle of Corresponding States)

作一壓縮因子， PV/RT ，對 P/P_c 的圖，來描述真實氣體在各種 T/T_c 下的情形。這些真實氣體的行為也許可基於原理，憑實驗的結果，畫出非常近似的圖來，如圖 1-1。

凡得瓦爾方程式也遵循對應狀態的原理，因為它可以被改寫成 $(\alpha + 3/\beta^2)(3\beta - 1) = 8\gamma$ ，此處的 α ， β ， γ 分別代表對比壓力 (reduced pressure) 體積和溫度。

(註：對比壓力即 P/P_c ，對比體積： V/V_c ，對比溫度： T/T_c)

其 他

波以耳溫度是當 P 趨近於零時，導函數 $d(PV)/dP = 0$ 時的溫度。有一對於記憶很有用處的規則，即液體的正常沸點約為其臨界溫度 (以絕對溫度來表示) 的 $2/3$ 倍。

問 題

- 1 (13 分鐘) 有一裝有 10 g H_2 的氣球，問需加入多少重的 Ar (原子量是 40 g/mole) 才能使氣球的浮力剛好為零 (也就是氫，Ar，的重量等於同體積的空氣)？假設 Ar 為理想氣體；氣球本身的重量可以忽略不計，且又具有不可滲透和完全彈性的性質。空氣的平均分子量是 29 g/mole。
- 2 (11 分鐘) 一個細頸瓶，裏面裝滿 1.6 g 在 1 atm，25°C 下的純氦氣 (He) 其原子量是 4 g/mole。問需加入多少重的氫 (原子量是 40 g/mole)，才能使在 25°C 下 He-Ar 的總重等於同體積在 25°C，1 atm 下的空氣重？同時求出 He-Ar 的平均分子量？(空氣的平均分子量為 29 g/mole)
- 3 (7.5 分鐘) 空氣的組成約是 80 % 的氮 (N_2) 和 20 % 的氧 (O_2) 如果有 6 g 的氫加入 22.4-liter (升) 的細頸瓶中，並維持在 0°C，然後裝滿 1 atm 的空氣，問此 He-Air 混合氣體的平均分子量為多少？

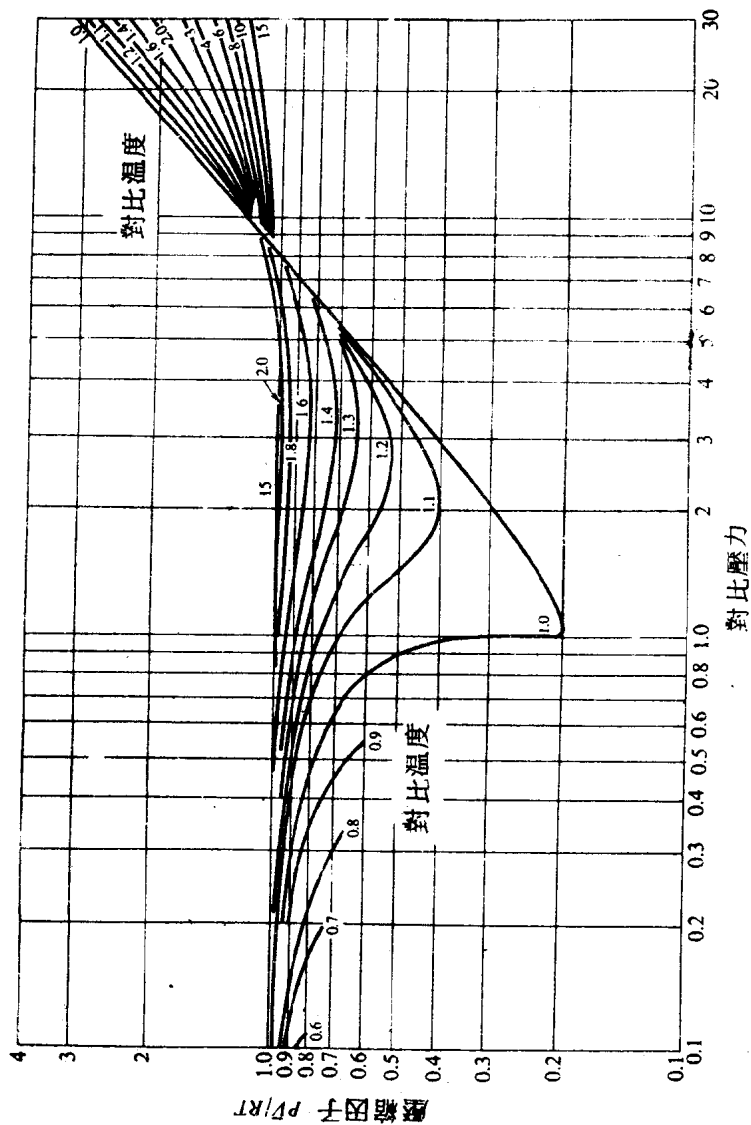


圖 1 - 1 壓力、體積和溫度的關係，在高壓下的Houghen Watson-Tagaty圖

4. (9 分鐘) 一個航空的首創者，正在計劃熱空氣球的設計，如果使氣球升高的力量是 200kg (即排開空氣重減去熱空氣的重)，問需要 100°C 空氣的體積為若干？周圍的溫度和壓力分別是 25°C 和 1 atm ；空氣的平均分子量是 29 g/mole ，而熱空氣是 32 g/mole (由於有一些 CO_2 存在之故)。
5. (12 分鐘) 有一個 11 升 的細頸瓶，內裝有 20 g 的 Ne 和未知量的 H_2 ，此氣體密度在 0°C 時是 0.002 g/cc 。求此氣體的平均分子量、壓力和所含的 H_2 重？(已知 Ne 的原子量是 20 g/mole)
6. (7 分鐘) 有兩個分離的圓球容器，分別裝入 A 與 B 兩種氣體。氣體 A 的密度是氣體 B 的兩倍，而其分子量為 B 的一半，求在同一溫度下的氣體壓力比？(P_A / P_B)
7. (13 分鐘) 欲想配製 $5\text{ mole \%}$ 的丁烷和 $95\text{ mole \%}$ 的 Ar 之混合氣體 (此類混合氣體被用來當 Geiger-Müller 計量管的充填物)，將氣態的丁烷加入原先被抽空的汽缸中，直到丁烷的壓力等於 1 atm 為止。然後稱此汽缸之重，再將 Ar 壓入汽缸，直到重量為 $w\text{g}$ ，若此汽缸的體積為 40 升 ，且在 25°C 下操作。計算配製我們所需之組成的混合氣體中， Ar 重多少？以及最終混合氣體的總壓？ Ar 的原子量是 40 g/mole 。
8. (11 分鐘) 在足夠高的溫度下，氫氣將會分解成原子，即 $\text{H}_2 = 2\text{H}$ 。假設氫分子和氫原子均是理想氣體，那麼在 2000°C 下氫 (hydrogen) 的密度有多大？如果有 33% 的 H_2 分解成 H 的話。此時壓力為 1 atm 。
9. (10 分鐘) 當 2 g 的氣體 A 裝入原被抽空的細頸瓶中時，如果溫度保持在 25°C ，則發現其壓力為 1 atm ，然後再加入 3 g 的 B 氣體，此時發現新的壓力是 1.5 atm ，問其分子量比，即 M_A / M_B 是多少？假設此二氣體均為理想氣體。
10. (9 分鐘) 一長 2 m 的鐵管，一端被封閉。將此鐵管垂直浸入水中，直到封閉的一端和水面齊平為止。(如圖 1-2)。求在管內水面和管外水面間的距體 h 。其他數據： 25°C ；管的直徑是 3 in ；水的密度是 1.00 g/cc ；氣壓是 1.00 atm 。 $1\text{ atm} = 10^6\text{ dyne/cm}^2 = 10\text{ m}$ 水柱高，(可以將水蒸氣壓忽略不計)
11. (12 分鐘) 有一兩升的杜瑪斯 (Dumas) bulb，內裝有在 0.5 atm ， $T^\circ\text{K}$ 下的 $n\text{ mole}$ 氮氣。當加入 0.01 mole 的氧氣時，必須將 bulb 的溫度降低 10°C 才能保持原來的壓力。求 n 和 T 。
12. (9 分鐘) 如圖 1-3 所示，有兩個細頸瓶 (flask) 內裝滿氮氣，當

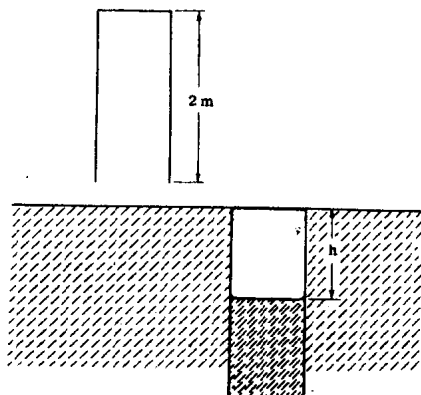


圖 1 - 2

將此二容器浸入正在沸騰的水中時，發現 flask 內的壓力是 0.5 atm ，若將其中之一 flask 浸在冰—水混合浴中，而另一 flask 仍置在沸水中。求此系統的新壓力。

13. (11 分鐘) 一個 Dumas bulb 內裝滿氯氣 (Cl_2)，當溫度是 $T^\circ\text{K}$ 時，發現含有 Cl_2 7.1 g 。將此 bulb 放置於比前溫度高出 30°C 的自動調溫度中，打開在 bulb 上的開關，使 Cl_2 的壓力降至原來的值，此時發現 bulb 中的 Cl_2 是 6.4 g 。求原來的溫度 T 。如果 bulb 的體積是 22.4 L ，則其壓力是多少？已知氯的原子量是 35.5 g/mole 。
14. (16 分鐘) 如圖 1 - 4 所示，有兩個體積相等的 flask，被用一窄管（體積可忽略不計）連接起來。開始時，兩個 flask 中共含 0.7 mole 的 H_2 ，溫度和壓力分別是 27°C 和 1 atm ，若將其中一個 flask 浸在 127°C

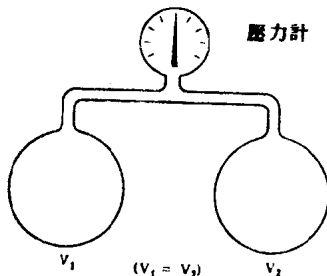


圖 1 - 3

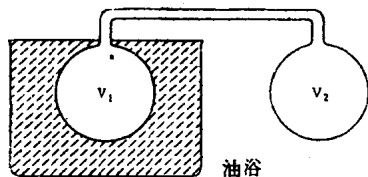


圖 1 - 4

℃的油浴中，而另一個仍是 27 ℃時，求在每一個 flask 中， H_2 的最終壓力？

15. (12 分鐘) 求在底面積 1 cm^2 ，高度 $1.5 \times 10^5\text{ cm}$ (大約 10 哩) 的圓柱體內所含的空氣莫耳數 (柱底與水平面齊平；氣壓是隨高度的增加而降低)。假設空氣是分子量均為 29 g/mole 的氣體，且溫度一致為 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ，請注意，大氣壓力是等於單位面積無限高度的圓柱體內所含的氣體總重。轉換因子： $R = 0.082\text{ l-atm/mole-deg} = 8.31 \times 10^7\text{ erg/mole-deg} = 1.98\text{ cal/mole-deg}$ ； $1\text{ atm} = 760\text{ mmHg} = 1 \times 10^6\text{ dyne/cm}^2$ 。
16. (6 分鐘) 在圖 1 - 5 中的曲線 1 乃是代表根據令 T 和 g 等於常數的簡單氣壓方程式 (barometric equation) 所畫出來的壓力隨高度變化的曲線。如果不假設 T 是常數，而令溫度是隨著高度的增加而漸減 ($T = a - bh$) 的話，那麼計算出來的結果是那一條曲線，是 2 呢？還是 3？又如果不假設 g 是常數，而令 g 是隨著高度的增加而漸減 ($g = a - bh$)

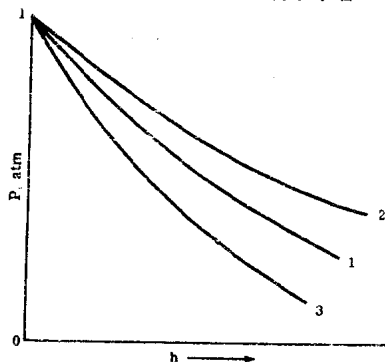


圖 1 - 5

的話，那麼計算出來的結果又是那一條曲線呢？是 2？是 3？

17. (15 分鐘) 引力常數 g 隨著高度增加而減小，其減少量與高度的關係是 $1.0\text{cm/sec}^2/\text{高度 (km)}$ ，假設溫度均保持定值—— 25°C ，導出一個修改的氣壓方程式 (barometric equation) 以適用於此題的 g 。計算在 300km 高的 N_2 之壓力，令海平面的壓力是一大氣壓 (1atm)。
18. (11 分鐘) 有兩個分離的圓球容器內含兩種氣體，分別是 A 和 B。兩者的 PV 值相等。A 是理想氣體；而 B 並非理想氣體，且所處的壓力和溫度均低於臨界值。請藉合適的曲線來說明 B 的溫度是等於，大於或是小於 A 的溫度。
19. (10 分鐘) 在定壓下將溫度升高兩倍，則其體積將會 (大於，小於) 氣體的兩倍體積，如果氣體是 (理想的，非理想且低於 T_c ，非理想且高於它的波以耳溫度 (Boyle temperature)，非理想且處在低壓下)。
20. (13 分鐘) 有一種遵循凡得瓦爾方程式 (van der Waals equation) 分子量為 150g/mole 的非理想氣體；它的臨界壓力和溫度分別是 100atm 和 100°C 。
 (a) 在 (500atm 與 80°C ； $5,000\text{atm}$ 與 120°C ， 50atm 與 60°C ； 50atm 與 120°C) 下壓縮因子， PV/RT ，將會大於 1。(或是以上情況均不能使 PV/RT 大於 1)。
 (b) 求出在臨界點 (critical point) 的壓縮因子之值。
21. (11 分鐘) 對比溫度為 0.8 的曲線被畫在壓縮因子對比壓力所作的圖 1-6，此曲線突然在 X 點停住，這是因為在這一點有液化的現象發生。
 (a) 請接 X 點繼續畫出液化的曲線到達對比壓力等於 1.5 時。也就是請你以圖來表示當某氣體通過凝結區時，其壓縮因子的變化如何？

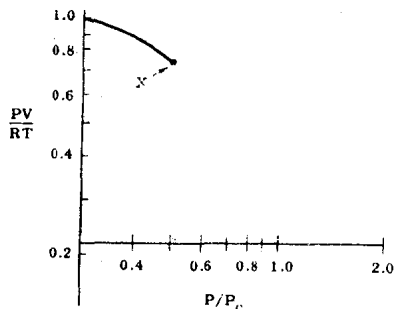


圖 1 - 6

(b) 假設 X 點是代表 C_2H_4 在 $-46^\circ C$, 17 atm 的狀況下, 請說明如何計算 (或估計) P_c , T_c , V_c 的值, 以及乙烯的正常沸點。

22. (10 分鐘) 作一水在 1 atm 之下, T 對 V 的近似圖, 其中體積 V 的範圍是從 17 cc/mole 到大約 40 liters/mole 處。
23. (15 分鐘) 一些 $P-V$ 的略圖被看出一種遵循凡得瓦爾方程式 (van der Waals equation) 的氣體, 求出此氣體的 a 與 b 兩個常數值。因為你的計算必須近似, 因此你必須清楚地說明如何從圖 1-7 得到你所需的值, 以及如何利用它們。同時也請你寫出 a , b 的單位。
24. (12 分鐘) 某一種在 $25^\circ C$ 下的氣體, 其 P 對 V 圖, 正如圖 1-8 所示根據凡得瓦爾方程式, 代入適當的 a , b 值, 估計下列各值: (a) 液體的抗張強度 (tensile strength), (b) 液體的蒸汽壓, (c) 液體的莫耳體積, (d) 臨界體積 V_c 。

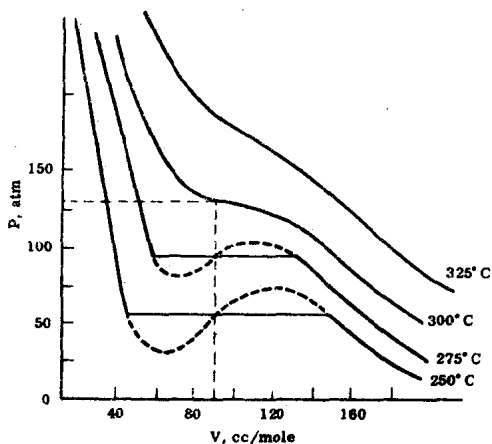


圖 1-7

25. (6 分鐘) 對於某種在 $25^\circ C$ 下的非理想氣體, 吾人得到下列資料:

ρ/P , g/liter-atm:	10	11	10	(ρ = 密度)
P , atm:	1	10	20	

請問氣體的臨界壓力是 (大於 10 atm , 大於 20 atm , 在 1 和 20 atm 之間, 在 1 和 10 atm 之間, 小於 20 atm , 無法得知)

26. (5 分鐘) 乙烷的臨界溫度和壓力分別是 $32^\circ C$ 和 48 atm 。