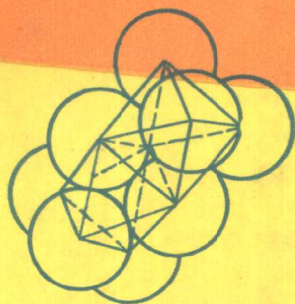
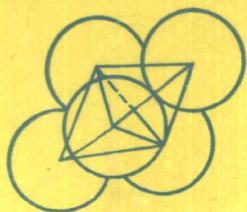
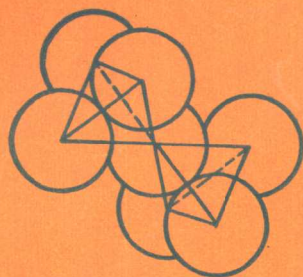
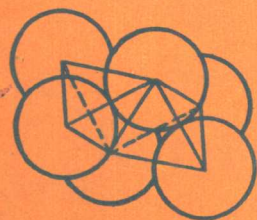


專科物理化學

下 冊

編 著 者

賈 秉 文



東華書局印行

專科物理化學

下 冊

賈秉文編著

東華書局印行



版權所有·翻印必究

中華民國六十一年三月臺初版

大專
用書 **專科物理化學**

(全二冊)

下冊 定價新臺幣四十元整

(外埠酌加運費滙費)

編著者	賈	秉	文
發行人	卓	鑫	森
出版者	臺灣東華書局股份有限公司		
	臺北市博愛路一〇五號		
印刷者	廣	益	印書局
	臺中市中正路九九號		

內政部登記證

內版臺業字第一〇三一號
(61004)

序 言

作者執教於師大化學系，中興化學系及農化系，北醫藥學系，以及臺北工專化工科諸校時，各校學生常以缺乏中文物理化學書籍爲苦。遂不揣非才於民國五十五年擇 Daniels 物理化學譯成中文本，供大學院校及臺北工專之教科書或參考書用。

輓近各界配合經建，紛紛設立專科學校。五年制工專猶如雨後春筍，提供適當物理化學教材尤爲當前之急務。作者憑廿年之教學經驗握管，內容務求淺顯，由淺入深。着重重要基本概念之灌輸，儘量避免高深數學之引用；以免習者畏難而退。期能符合初學入門之題材。

本書係於執教之餘，抽暇撰寫，疏漏之點尙多，希海內外專家不吝指正，則幸甚焉。

賈秉文

民國六十年七月於臺北工專

專科物理化學

下冊目次

第十章 相平衡

10—1	部分莫耳量	1
10—2	化勢	3
10—3	氣體之化勢與逸散性	5
10—4	活性	7
10—5	相律	9
10—6	相圖	10
10—7	硫之相圖	13
10—8	二元溶液之蒸氣壓	15
10—9	Henry 定律	17
10—10	二元溶液之沸點圖	19
10—11	蒸汽蒸餾	21
10—12	不完全互溶之二液體混合物	22
10—13	分佈定律	25
10—14	由固相與液相所組成之二成分系	27
10—15	二成分生成固態化合物	29
10—16	固溶體	32

2 專科物理化學(下)

10-17	部分互溶固溶體	34
10-18	氣體—固體系	36
10-19	三成分系	39
10-20	三液體所成系	41
10-21	二固體與一液體所成系	43

第十一章 化學平衡

11-1	質量作用定律	46
11-2	$K_p, K_c,$ 及 K_x 間關係	50
11-3	熱力學導出	52
11-4	平衡常數之測定	55
11-5	氣體之解離	56
11-6	氣相反應平衡	57
11-7	含固相之平衡	61
11-8	ΔG° 之計算	63
11-9	標準生成自由能	64
11-10	溫度對平衡之影響	67
11-11	化學反應之自發性	71

第十二章 電 導

12-1	電導	75
12-2	電解	76
12-3	Faraday 電解定律	78
12-4	遷移數	80
12-5	界面移動法	83

12-6	比電導與當量電導	85
12-7	無限稀釋溶液之當量電導	87
12-8	離子相互作用學說	90
12-9	離子遷移率	91
12-10	弱電解質之游離	94
12-11	電導滴定	95
12-12	分解電壓	96
第十三章 電 動 勢		
13-1	Galvanic 電池	99
13-2	電池電動勢之測定	102
13-3	基準電極	104
13-4	電池熱力學	105
13-5	電解質與離子之活性	108
13-6	電池之符號	110
13-7	Debye-Hückel 學說	112
13-8	無液接觸之電池	114
13-9	極電位	117
13-10	電化學慣法	119
13-11	濃差電池	122
13-12	pH 值之測定	122
13-13	電位滴定	124
13-14	燃料電池	126
第十四章 離子平衡		
14-1	弱電解質	129

4 專科物理化學(下)

14-2	共通離子效應	131
14-3	水之離子積	133
14-4	酸與鹼之質子論	135
14-5	水解	137
14-6	緩衝溶液	140
14-7	溶解積	141
14-8	錯離子	142

第十五章 化學動力學

15-1	反應級數與分子數	145
15-2	化學反應速度之實測	148
15-3	一級反應	149
15-4	一級反應例	152
15-5	二級反應	156
15-6	二級反應例	158
15-7	三級反應	160
15-8	零級反應	162
15-9	決定反應級數	162
15-10	複雜反應	165
15-11	溫度對於反應速度之影響	166
15-12	活化能	169
15-13	二分子氣體之碰撞學說	171
15-14	反應速度之理論	173
15-15	離子反應與鹽效應	175
15-16	催化	178

第十六章 光 譜 學

16-1	基本方程式	181
16-2	分子能階	182
16-3	純轉動光譜	184
16-4	振動轉動光譜	190
16-5	電子光譜	195

第十七章 光 化 學

17-1	光化學定律	197
17-2	量子產量	199
17-3	實驗法	200
17-4	光敏化反應	203
17-5	照相術	203

第十八章 表面化學與膠體

18-1	吸附作用	206
18-2	溶液之表面張力	207
18-3	藉固體表面吸附氣體與溶質	208
18-4	Langmuir 吸附等溫式	210
18-5	Gibbs 式	211
18-6	色層分析法	212
18-7	單分子膜	213
18-8	離子交換	214
18-9	膠態	216
18-10	膠體之製備	218

6 專科物理化學(下)

18—11	懸膠體之淨化	219
18—12	懸膠體之光學性質	219
18—13	懸膠體動力學性質	221
18—14	沉降平衡	222
18—15	疏水懸膠體之電性	223
18—16	懸膠體之沉澱	224
18—17	親水懸膠體	225
18—18	乳膠	227

第十九章 統計力學

19—1	分佈或然率與熵	229
19—2	分配函數	231
19—3	分子分配函數之計算	233
19—4	理想單原子氣體之熵	234
19—5	理想2原子氣體之熵	235
19—6	氣體之熱容量	236

附錄 I	物理化學常數	240
附錄 II	希臘字母	241
附錄 III	對數表	242
附錄 IV	逆對數表	244
附錄 V	國際原子量表	246
附錄 VI	元素之週期表	250

第十章

相平衡 (Phase Equilibrium)

在一部分系內具有均勻之化學組成與物理性質，有明顯之界面可資與系內其他均勻部分劃分者曰相 (phase)。2 個或更多不同相間之平衡曰多相平衡。氣體有擴散之特性，因之一多相平衡系中祇能有 1 氣相，然可能有若干不同之固相，或 2 個以上之液相共存於平衡中。

10-1 部分莫耳量 (Partial Molar Quantities)

系之特性值中祇隨系之狀態而變化，與構成系之物質之多少無關者曰示強特性值 (intensive property)。例如溫度，壓力，密度，折射率，黏滯性等是。除視狀態而變化外尚與構成系之物質有關者曰示量特性值 (extensive property)。例如質量，容積，以及熱力學諸函數 E , H , S , A , G 等是。

設由 n_1, n_2, n_3, \dots 莫耳之 1, 2, 3, \dots 等成分構成之系，其任一示量特性值 X 為溫度 T ，壓力 P ，及各成分之莫耳數 n_1, n_2, n_3, \dots 之函數。各變數之極小變化所致 X 之總變化

2 專科物理化學(下)

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP \\ + \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots \quad (10-1)$$

式中 $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots}$ 代表成分 i 之部分莫耳量 (partial molar quantity), 通常於特性值符號上方加一小劃表示之。如

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots} = \bar{X}_1 \quad \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots} = \bar{X}_2 \quad (10-2)$$

例如成分 1 之部分莫耳容為 \bar{V}_1 , 表示恆溫, 恆壓, 其他各成分之莫耳數亦保持恆定之狀況下, 加或減 1 莫耳成分, 所引起全系之容積變化。同理, 若 X 代表系之焓時, 則 \bar{H}_2 代表恆溫恆壓, 其他成分之莫耳數不變之情況下, 加或減 1 莫耳成分 2 所致全系之焓變化, 曰成分 2 之部分莫耳焓 (partial molar enthalpy)。

恆溫恆壓時 (10-1) 式減化成

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \dots \quad (10-3)$$

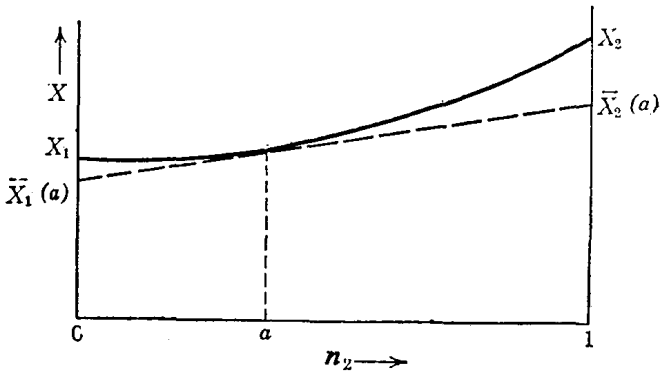
系之組成保持恆定則部分莫耳量亦恆定不變, 積分上式

$$X = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 + \dots = \sum n_i \bar{X}_i \quad (10-4)$$

部分莫耳量之概念對溶液或混合物之熱力學處理甚為重要。溶液或混合物內每一成分皆貢獻一部分示量特性值於系。譬如理想溶液之總容積雖等於各成分之容積和, 但一般真實溶液不能成立此種簡單之加成性關係。如混 100cc 硫酸於 100cc 水中, 所成溶液之容積並非 200cc, 而為 182cc; 同時放出相當量之熱, 另一方面, 硫酸與水作

用使硫酸游離，結果硫酸與水在溶液態所具容積，與純質態者發生差異，致容積上不能成立加成性關係。然觀(10-4)式關係，倘能設法求出溶液中各成分之部分莫耳容，即不難算出已知組成溶液之總容積矣。

決定二元溶液中各成分之部分莫耳量之簡易法為，逐漸改變某成分之莫耳數，其他成分之莫耳數保持不變。再以系之特性值對該成分之莫耳數作圖，得(10.1)圖所示曲線。於任一組成 a 處作曲線之切



10.1 圖 二元溶液莫耳量——組成圖

線，切線在兩縱軸上之截距，為 a 組成溶液中二成分之部分莫耳量。此法曰切線截取法 (tangent intercept method)。

10-2 化勢 (Chemical Potential)

最重要之部分莫耳量為部分莫耳自由能 \bar{G} ，亦稱曰化勢 (chemical potential)，通常以 μ 表示之。因之成分 i 之化勢

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \bar{G}_i \quad (10-5)$$

4 專科物理化學(下)

n_j 代表成分 i 以外各成分之莫耳數。若系由純質構成 (1 成分系) 則化勢等於莫耳自由能 (molar free energy)。

開放系之自由能之微分式

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (10-6)$$

恆溫恆壓時

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i \quad (10-7)$$

平衡時

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (10-8)$$

第三章第九節中曾論及藉示量特性質 S , E , G , A 等充判斷平衡之標準。多相平衡中相數為一重要因子, 惟與各相之相對量無關; 故宜以示強特性質, T , P , 及 μ 表示平衡之準據 (criteria)。吾人已熟悉 2 相平衡時二者之溫度與壓力必相等。今設 α 與 β 2 相共存於平衡, 有微量物質 i 由 α 相移入 β 相中, 全系溫度與壓力保持恆定則 $dG=0$, 即

$$dG_\alpha + dG_\beta = 0 \quad (10-9)$$

依 (10-8) 式關係

$$-\mu_{i\alpha} dn_i + \mu_{i\beta} dn_i = 0$$

或

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (10-10)$$

故任一成分在平衡中所有各相之化勢必相等。倘 α 與 β 2 相並非處於

平衡中，順乎自然接近平衡之方向，有微量物質 i 由 α 相移向 β 相，則恆溫恆壓時

$$dG_{\alpha} + dG_{\beta} < 0$$

或

$$-\mu_{i\alpha}dn_i + \mu_{i\beta}dn_i < 0 \quad (10-11)$$

若 dn_i 爲正值則

$$\mu_{i\alpha} > \mu_{i\beta} \quad (10-12)$$

因之順乎自然變化之方向，物質由化勢較高之相移入化勢較低之相。按此種觀點，化勢亦似電勢，重力勢等，自然變化之方向常係由高趨向低者，化勢之命名本基於此點。

10-3* 氣體之化勢與逸散性

(Chemical Potential and Fugacity of Gases)

依 (3-51) 式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

1 莫耳純質之自由能等於化勢 μ ，

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad (10-13)$$

積分得

6 專科物理化學(下)

$$\int_{\mu^{\circ}}^{\mu} d\mu = \mu - \mu^{\circ} = \int_{p^{\circ}}^p \bar{V} dp \quad (10-14)$$

μ° 為基準壓力 p° 時之化勢，便宜上常取 1 atm 充基準壓力 p° ，則 μ° 為 1 atm 壓力，溫度 T 時之化勢。固體或液體於常壓時 \bar{V} 殆不受壓力之影響，故

$$\mu = \mu^{\circ} + \bar{V}(p - p^{\circ}) \quad (10-15)$$

理想氣體之 $\bar{V} = RT/p$ ，代入 (10-14) 式積分得

$$\mu - \mu^{\circ} = \int_{p^{\circ}}^p RT/p dp = RT \ln p/p^{\circ} \quad (10-16)$$

因 $p^{\circ} = 1 \text{ atm}$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln p \quad (10-17)$$

此式亦可用以計算理想氣體混合物中某成分 i 之化勢，設成分 i 之分壓為 p_i 則

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i \quad (10-18)$$

μ_i° 代表成分 i 在壓力 p° ，溫度 T 時之化勢。

非理想氣體之莫耳容 $\bar{V} \neq RT/p$ ，不能成立 (10-18) 式關係；而況依 (10-18) 式，壓力降至極低值時化勢趨近於 $-\infty$ ，故須以另一量——逸散性 (fugacity) 代式中壓力，始能成立 (10-18) 式關係。換言之，以逸散性代壓力則 (10-18) 式亦可適用於非理想氣體，或非理想氣體混合物。逸散性亦稱熱力學上實效壓力 (effective pressure)，為溫度與壓力之函數。恆溫時二氣體之逸散性相等時其壓力亦必相等。因之非理想氣體之化勢

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln f_i \quad (10-19)$$

f_i 為成分 i 於溫度 T ，壓力 p 時之化勢。設定溫 1 莫耳非理想氣體之壓力為 p_1 時之逸散性為 f_1 ，壓力為 p_2 時之逸散性為 f_2 ，依上式

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (10-20)$$

惟此式祇能決定 2 狀態之逸散性比 f_2/f_1 ，不能推知各狀態之逸散性絕對值。因之需約定一基準狀態以決定各種狀況之逸散性。

依 (10-17) 式理想氣體成立下式關係：

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (10-21)$$

理想氣體自亦可適用 (10-20) 式關係，比較 (10-20) 與 (10-21) 兩式知，理想氣體之逸散性與壓力 p 成正比。便宜上取其比例常數為 1 則

$$f/p = 1 \quad (10-22)$$

因之取理想氣體之逸散性常等於壓力以為基準。

真實氣體之逸散性與壓力之比一般非定值，然氣體之壓力愈低，愈近於理想氣體；故選定壓力趨近於零之氣體為基準狀態，此時 f/p 值趨近於 1，即

$$\lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \quad \text{或} \quad p \rightarrow 0 \text{ 時 } f/p \rightarrow 1 \quad (10-23)$$

如此選定基準狀態後，可決定任一壓力 p 時之逸散性 f 。

非理想氣體混合物中各成分氣體之逸散性，雖可按上述原理推定，惟實際上困難重重。恆溫混合氣體不發生容積變化時

$$f_i = x_i f_i^\circ \quad (10-24)$$

f_i° 代表純成分 i 在總壓力 p 下之逸散性， x_i 代表成分 i 之莫耳分率。此項關係曰 Lewis-Randall 定則 (Lewis-Randall rule)。

溶液或固溶體中各成分之逸散性，可藉平衡蒸氣中各成分之逸散性表示。

10-4* 活性 (Activity)

上節述及計算真實氣體之化勢時，須以適當之熱力學修正壓力，即逸散性代