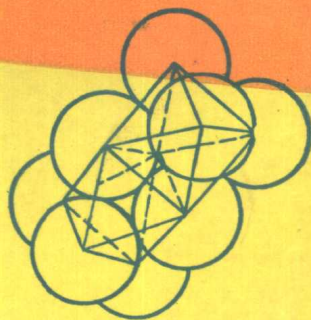
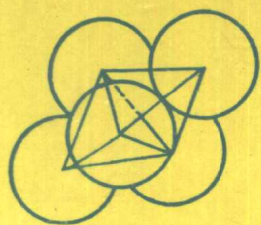
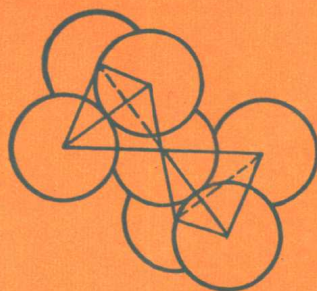
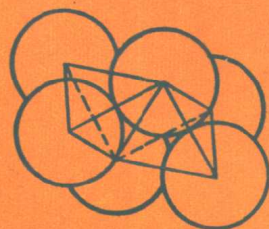


專科物理化學

上 冊

編 著 者

賈 秉 文



東華書局印行

專科物理化學

上 册

賈秉文編著

東華書局印行



版權所有·翻印必究

中華民國六十年九月臺初版

大專
用書 **專 科 物 理 化 學**

(全二冊)

上册 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	清水印刷廠有限公司 臺北市中山北路一段六十七號

內政部登記證

內版臺業字第一〇三一號
(60027)

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。遂不揣菲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

上册目次

第一章 氣 體

1-1	理想氣體狀態式	1
1-2	理想氣體混合物	5
1-3	氣體密度與分子量	7
1-4	氣體動力論	9
1-5	氣體分子之速度與壓力	10
1-6	分子速度之分佈	14
1-7	平均自由徑	19
1-8	氣體之粘滯性	21
1-9	氣體之擴散與導熱性	23
1-10	真實氣體	24
1-11	van der Waals 式	28
1-12	其他真實氣體狀態式	30

第二章 熱力學第一定律

2-1	幾個基本定義	33
2-2	熱力學與平衡狀態	35
2-3	熱力學第一定律	36

2 專科物理化學(上)

2-4	熱力學量——熱力學函數	37
2-5	第一定律之數式表示法	39
2-6	可逆過程	41
2-7	焓	44
2-8	熱容量	45
2-9	氣體之絕熱膨脹	49
2-10	熱化學	55
2-11	第一定律在熱化學上之應用	57
2-12	反應熱之種類	60
2-13	溫度對反應熱之影響：Kirchhoff 式	67
2-14	鍵能	70

第三章 熱力學第二與第三定律

3-1	熱力學第二定律	75
3-2	Carnot 循環	76
3-3	熵	80
3-4	理想氣體之熵變化	82
3-5	自然(不可逆)過程之熵變化	86
3-6	熵與或然率	88
3-7	第三定律	89
3-8	功函數與自由能	93
3-9	自然變化與平衡之條件	97
3-10	Gibbs-Helmholtz 式	99
3-11	熱力學基本關係式	101
3-12	Joule-Thomson 效應	106

第四章 液 態

4-1	臨界狀態	111
4-2	臨界狀態之條件	116
4-3	對應狀態	119
4-4	分子間之相互作用	122
4-5	氣體之液化	125
4-6	液體之蒸氣壓	126
4-7	Clapeyron 式	128
4-8	Clapeyron-Clausius 式	131
4-9	汽化熵	134
4-10	表面張力	137
4-11	毛細管作用	140
4-12	液體之粘滯性	143
4-13	液體之結構	147

第五章 原子結構

5-1	原子結構	150
5-2	電子殼之結構	152
5-3	元素之週期系與量子數	153
5-4	原子光譜	160
5-5	波—質點二元性及測不準原理	166
5-6	波動方程式	169
5-7	X-射線光譜	171
5-8	核之結構	172

4 專科物理化學(上)

5-9	同位素	172
5-10	緊束效應	174
5-11	放射性蛻變	174
5-12	原子核之人工蛻變	176
5-13	人工放射性	178
5-14	超鈾元素	180
5-15	核對裂與核融合	181

第六章 化學結合

6-1	離子結合	185
6-2	共價結合	186
6-3	混成	189
6-4	金屬結合	191
6-5	極性與非極性分子	192
6-6	共振	193

第七章 固 態

7-1	晶形	196
7-2	空間格子	197
7-3	X-射線繞射	203
7-4	晶體構造之測定	205
7-5	氯化鈉之 X-射線分析	207
7-6	格子因次與 X-射線波長之推定	211
7-7	其他 X-射線觀察法	214
7-8	結晶內部之結合力	216

7-9	最密充填	220
7-10	晶體之帶學說	221
7-11	固體之熱容量	223

第八章 稀薄溶液

8-1	Raoult 定律	228
8-2	沸點上升	232
8-3	凝固點下降	236
8-4	滲透壓	240
8-5	理想溶液與非理想溶液	242
8-6	溶質之解離	244

第九章 物理性質與分子結構

9-1	莫耳容	247
9-2	對容	249
9-3	莫耳折射	251
9-4	光之轉偏極面	253
9-5	偶極子矩	254
9-6	光之吸收	257
9-7	熔點及沸點	260
9-8	分子光譜	260
9-9	紅外域光譜	261
9-10	Raman 光譜	262

第一章

氣體 (Gases)

1-1 理想氣體狀態式

(Equation of State of Ideal Gases)

物質存在之狀態可粗分成氣態，液態及固態。其中氣態之性質最為簡單，其內容亦早經研究並闡明。氣體之容積深受溫度與壓力之影響，無明顯之界面；可彌散於任何空間。氣體與液體均無定形，其形狀隨容器變化，惟液體有一定大小之表面，所佔空間自受限制；液體之容積受溫度與壓力之影響不大，乃與氣體不同，此點反與固體相似，但固體有定形。液態與固態總稱曰凝態 (condensed state)。

氣態之最顯著特徵為其溫度，壓力，及容積三者間有簡單之關係，表示此種關係之方程式曰狀態式 (equation of state)。

1662年 Robert Boyle 發現：恆溫時定量氣體之容積與壓力成反比。此項關係曰 Boyle 定律 (Boyle's law)：

$$V = k/P \quad \text{或} \quad PV = k \quad (\text{恆溫}) \quad (1.1)$$

式中 k 為常數，其值視溫度與氣體之質量而定。

1802年 Gay-Lussac 公佈實驗結果：恆壓加熱於氣體時容積增加額與氣溫上升成正比。設 0°C 時氣體之容積為 V_0 ， $t^\circ\text{C}$ 時氣體之容

2 專科物理化學(上)

積為 V_t 則

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad (1.2)$$

α 為氣體之熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion)。此項關係曰 **Gay-Lussac 定律** (Gay-Lussac's law)。(1.1) 與 (1.2) 式關係祇限於低壓, 高溫時方能嚴格成立, 低壓高溫時一切氣體之 α 值皆趨近於 0.003661。故 (1.2) 式可寫成

$$V_t = V_0(1 + 0.003661t) = V_0 \frac{273.16 + t}{273.16} \quad (1.3)$$

觀上式知, -273.16°C 時氣體之容積為零, 因氣體之容積不能成負值, 故取 -273.16°C 為絕對零度 (absolute zero), 以 T 代表絕對溫度則

$$T = t + 273.16 \quad (1.4)$$

今以 T_0 代表攝氏零度, 則 (1.3) 式可簡化成

$$V_t = \frac{V_0}{T_0} T$$

或

$$\frac{V_t}{T} = \frac{V_0}{T_0} = k' \text{ (常數)} \quad (1.5)$$

組合 (1.1) 與 (1.5) 式得一氣體狀態式

$$\frac{PV}{T} = K \quad (1.6)$$

依 Avogadro 定律“同溫，同壓，同容中含同數之分子。”故同溫同壓時同莫耳 (mole) 任何氣體之容積必相等。換言之，就 1 莫耳氣體論一切氣體之常數 K [(1.6) 式中者] 必為等值。茲以 R 代表該值則不拘 1 莫耳任何氣體皆成立下式關係

$$P\bar{V} = RT \quad (1.7)$$

\bar{V} 代表 1 莫耳氣體之容積，曰莫耳容 (molar volume)。 R 曰氣體常數 (gas constant)。就 n 莫耳氣體成立

$$PV = nRT \quad (1.8)$$

關係。

(1.7) 與 (1.8) 式曰理想氣體狀態式 (equation of state of ideal gases)。滿足二式條件之氣體曰理想氣體 (ideal gases)，或曰完全氣體 (perfect gases)。真實氣體 (real or actual gases) 不能完全滿足上列二式關係，但壓力愈低真實氣體愈接近理想氣體，壓力趨近於零時所有氣體皆極近於理想氣體。

氣體常數 R 值視所採用壓力與容積之單位而異。今若取 大氣壓 (atmos pheres) 為壓力單位，升 (liters) 為容積單位，因 0°C ，1 atm 壓力時 1 莫耳氣體佔 22.4136 升容積，故氣體常數

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} = \frac{(1 \text{ atm})(22.4136 \text{ l})}{(1 \text{ mole})(273.16 \text{ deg})} \\ &= 0.0820549 \text{ l-atm deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \end{aligned}$$

若取 CGS 單位 (取 dynes cm^{-2} 為壓力單位， cm^3 為容積單位) 則

4 專科物理化學(上)

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{(76.0000\text{cm})(13.5951\text{g cm}^{-3})(980.66\text{cm sec}^{-2})(22.4136\text{cm}^3)}{(1\text{ mole})(273.16\text{deg})} \\
 &= \frac{(1,013,250\text{ dyne cm}^{-2})(22,413.6\text{ cm}^3)}{(1\text{ mole})(273.16\text{ deg})} \\
 &= 8.314 \times 10^7 \text{erg deg}^{-1} \text{mole}^{-1} \\
 &= 8.314 \text{joule deg}^{-1} \text{mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

因 $1\text{ cal} = 4.184\text{ joule}$ 則

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{8.314\text{ joule deg}^{-1} \text{mole}^{-1}}{4.184\text{ joule cal}^{-1}} \\
 R &= 1.987\text{ cal deg}^{-1} \text{mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

設有 g 克純氣體 (pure gas), 其分子量為 M , 則理想氣體狀態式為

$$PV = \frac{g}{M}RT \quad (1.9)$$

應用此式計算時須注意 R 之單位必與 P 、 V 者相符。為防止單位上之錯誤, 式中各量均宜註明單位, 相消滅化後看是否得一適當單位? 參下例便知。

【例 1-1】計算 30°C , 740 mm 時 20 克 CO_2 所佔容積為若干升?

應用 (1.9) 式

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{gRT}{MP} = \frac{(20\text{g})(0.08205\text{l-atm deg}^{-1} \text{mole})(303.1\text{deg})}{(740/760\text{atm})(44.01\text{g mole}^{-1})} \\
 &= 11.6\text{ l}
 \end{aligned}$$

1-2 理想氣體混合物 (Ideal Gas Mixture)

所有氣體皆可以任一比例相混合。倘各成分氣體均為理想氣體則曰理想氣體混合物。同溫時混合物中某一成分氣體獨佔混合物之總容積時之壓力，曰該成分之分壓 (partial pressure)。

根據 Dalton 分壓定律：“氣體混合物之總壓力等於各成分氣體之分壓和。”設某容器之容積為 V ，內含三種氣體 A, B ，及 C ；莫耳數分別為 n_A, n_B ，及 n_C ，分壓值分別為 p_A, p_B ，及 p_C 。又設混合物之總容積為 V ，總壓力為 P ，總莫耳數為 n ，溫度為 T 。今各成分氣體皆為理想氣體則

$$p_A V = n_A RT \quad (1.10a)$$

$$p_B V = n_B RT \quad (1.10b)$$

$$p_C V = n_C RT \quad (1.10c)$$

三式相加

$$(p_A + p_B + p_C) V = (n_A + n_B + n_C) RT \quad (1.11)$$

因 $n_A + n_B + n_C = n$ ，比較 (1.8) 與 (1.11) 式得

$$P = p_A + p_B + p_C \quad (1.12)$$

(1.10a) 式除以 (1.8) 式得

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n} = X_A \quad (1.13)$$

6 專科物理化學(上)

X_A 代表成分 A 之莫耳分率 (mole fraction)。觀上式知混合物中某成分之壓力分率 (pressure fraction) 等於其莫耳分率。莫耳分率為該成分之莫耳數除以混合物內氣體之總莫耳數。混合物中各成分莫耳分率之總和必為一。

$$X_A + X_B + X_C = 1 \quad (1.14)$$

整理 (1.13) 式

$$p_A = X_A P \quad (1.15)$$

故若知混合物之組成與混合物之總壓力得計算各成分之分壓。

【例 1-2】 某氣體混合物內含 0.495 克之 A 氣體，與 0.182 克之 B 氣體，其分子量分別為 66.0，與 45.5，混合物之總壓力為 762 mm。計算 A, B 二成分之分壓。

$$\text{【解】 } A\text{-之莫耳數} = \frac{0.495}{66.0} = 0.0075$$

$$B\text{-之莫耳數} = \frac{0.182}{45.5} = 0.0040$$

$$\text{總莫耳數} = 0.0075 + 0.0040 = 0.0115$$

$$\text{故 } A\text{-之莫耳分率爲 } 0.0075/0.0115$$

$$B\text{-之莫耳分率爲 } 0.0040/0.0115$$

依 (1.15) 式

$$A\text{-之分壓 } p_A = \frac{0.0075}{0.0115} \times 762 = 497 \text{ mm}$$

$$B\text{-之分壓 } p_B = \frac{0.0040}{0.0115} \times 762 = 265 \text{ mm}$$

設混合物中各成分於同溫，混合物之總壓力下之容積為 V_A, V_B ，及 V_C ，則

$$V_A = n_A \frac{RT}{P} \quad (1.16a)$$

$$V_B = n_B \frac{RT}{P} \quad (1.16b)$$

$$V_C = n_C \frac{RT}{P} \quad (1.16c)$$

三式相加

$$\begin{aligned} V &= V_A + V_B + V_C \\ &= (n_A + n_B + n_C) \frac{RT}{P} = n \frac{RT}{P} \end{aligned} \quad (1.17)$$

故理想氣體混合物之總容積等於各成分氣體之容積和。此種關係曰 Amagat 定律 (Amagat's law)。

上述二定律可適於理想氣體混合物，低壓時真實氣體分子間殆無作用，應用上列各式計算近似值。惟高壓時將有顯著之偏差。

1-3 氣體密度與分子量

(Gas Density and molecular Weight)

按 (1.9) 式

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

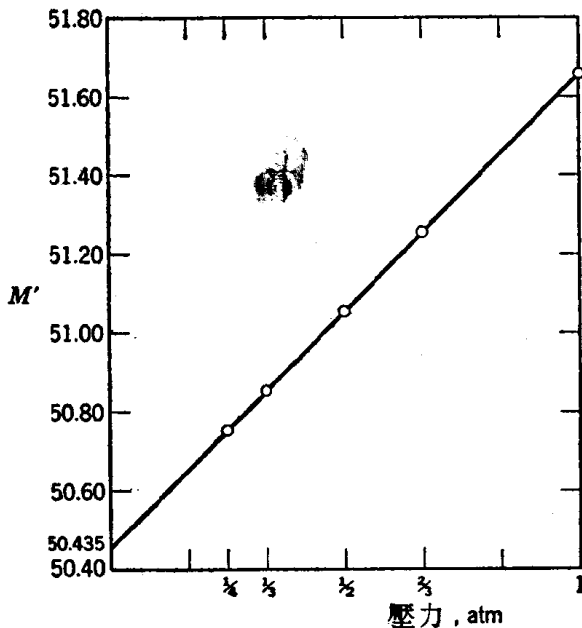
已知氣體之 P, V, T ，及質量 g 時可計算氣體之分子量。整理上式

$$P = \frac{g}{V} \frac{RT}{M} \quad (1.18)$$

式中 g/V 相當於氣體之密度。茲以 d 代表密度代入上式則

$$M = \frac{d}{P} RT \quad (1.19)$$

因之於特定溫度與壓力下測定氣體之密度，便可推算其分子量。惟 (1.19) 式係由理想氣體狀態式導出者，欲推定真實氣體之正確分子量，須於恆溫逐次降低壓力，連續測定氣體之密度；並藉 (1.19) 式算出各該低壓之近似分子量 M' 。然後以 M' 為壓力之函數作圖，依外推法 (extrapolation) 求得零壓 (zero pressure) 時之正確分子量 (參



1.1圖 測定氮代甲烷之分子量