



物理化學

下 冊

賈秉文譯

**PHYSICAL
CHEMISTRY**

FOURTH EDITION
FARRINGTON DANIELS
AND ROBERT A. ALBERTY

54.2
1029
2

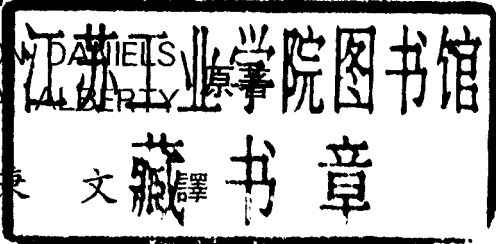
物理化學

PHYSICAL CHEMISTRY

FOURTH EDITION

下 册

FARRINGTON DANIELS
ROBERT A. ALBERTY



賈

秉

文

藏

書

章

東華書局印行



版權所有 翻印必究

中華民國六十五年 五 月初版

大學
用書

物 理 化 學 (全二冊)

下冊 定價新臺幣玖拾元整
(外埠酌加運費匯費)

原 著

FARRINGTON DANIELS
ROBERT A. ALBERTY

譯 者
發行人
出版者

賈 秉 文
卓 鑫 森
臺灣東華書局股份有限公司
臺北市博愛路一〇五號
合 興 印 刷 廠
臺北市大理街 130 巷 2 弄 1 號

印 刷 者

內政部登記證 內版臺業字第一〇三一號
(65008)

原 子 量 表 1971*

相對原子質量按照A: (¹²C) = 12比例

表列A_r(E)之數值乃根據該元素在地球上存在之物質及某些人造元素而訂。

元 素	符號	原子序	原 子 量	元 素	符號	原子序	原 子 量
錒 Actinium	Ac	89	—	汞 Mercury	Hg	80	200.5 ₉
鋁 Aluminium	Al	13	26.98154	鎢 Molybdenum	Mo	42	95.9 ₄
錒 Americium	Am	95	—	釷 Neodymium	Nd	60	144.2 ₄
銻 Antimony	Sb	51	121.7 ₅	氖 Neon	Ne	10	20.17 ₀
氬 Argon	Ar	18	39.94 ₀	鈾 Neptunium	Np	93	237.0482
砷 Arsenic	As	33	74.9216	鎳 Nickel	Ni	28	58.7 ₁
砹 Astatine	At	85	—	鈮 Niobium	Nb	41	92.9064
鋇 Barium	Ba	56	137.3 ₄	氮 Nitrogen	N	7	14.0067
錕 Berkelium	Bk	97	—	諾貝利 Nobelium	No	102	—
鈹 Beryllium	Be	4	9.01218	銱 Osmium	Os	76	190.2
鉍 Bismuth	Bi	83	208.9804	氧 Oxygen	O	8	15.999 ₄
硼 Boron	B	5	10.81	鈀 Palladium	Pd	46	106.4
溴 Bromine	Br	35	79.904	磷 Phosphorus	P	15	30.97376
鎘 Cadmium	Cd	48	112.40	鉑 Platinum	Pt	78	195.0 ₈
鐯 Caesium	Cs	55	132.9054	鈾 Plutonium	Pu	94	—
鈣 Calcium	Ca	20	40.08	錒 Polonium	Po	84	—
鈣 Californium	Cf	98	—	鉀 Potassium	K	19	39.09 ₈
碳 Carbon	C	6	12.011	鐳 Praseodymium	Pr	59	140.9077
鈰 Cerium	Ce	58	140.12	鉈 Promethium	Pm	61	—
氯 Chlorine	Cl	17	35.453	錒 Protactinium	Pa	91	231.0359
鉻 Chromium	Cr	24	51.996	鐳 Radium	Ra	88	226.0254
鈷 Cobalt	Co	27	58.9332	釷 Radon	Rn	86	—
銅 Copper	Cu	29	63.54 ₆	錒 Rhenium	Re	75	186.2
錒 Curium	Cm	96	—	銩 Rhodium	Rh	45	102.9055
鐳 Dysprosium	Dy	66	162.5 ₀	銩 Rubidium	Rb	37	85.467 ₈
鐳 Einsteinium	Es	99	—	銩 Ruthenium	Ru	44	101.0 ₇
鐳 Erbium	Er	68	167.2 ₆	釷 Samarium	Sm	62	150.4
鐳 Europium	Eu	63	151.96	釷 Scandium	Sc	21	44.9559
鐳 Fermium	Fm	100	—	硒 Selenium	Se	34	78.9 ₆
氟 Fluorine	F	9	18.99840	矽 Silicon	Si	14	28.08 ₆
鐳 Francium	Fr	87	—	銀 Silver	Ag	47	107.868
鐳 Gadolinium	Gd	64	157.2 ₅	鈉 Sodium	Na	11	22.98977
鐳 Gallium	Ga	31	69.72	銩 Strontium	Sr	38	87.62
鐳 Germanium	Ge	32	72.5 ₄	硫 Sulfur	S	16	32.06
金 Gold	Au	79	196.9665	鉭 Tantalum	Ta	73	180.947 ₃
鈳 Hafnium	Hf	72	178.4 ₉	鐳 Technetium	Tc	43	—
氦 Helium	He	2	4.00260	碲 Tellurium	Te	52	127.6 ₀
釷 Holmium	Ho	67	164.9304	鐳 Terbium	Tb	65	158.9254
氫 Hydrogen	H	1	1.0079	鐳 Thallium	Tl	81	204.3 ₇
銩 Indium	In	49	114.82	釷 Thorium	Th	90	232.0381
碘 Iodine	I	53	126.9045	鐳 Thulium	Tm	69	168.9342
銨 Iridium	Ir	77	192.2 ₂	錫 Tin	Sn	50	118.6 ₉
鐵 Iron	Fe	26	55.84 ₇	鈦 Titanium	Ti	22	47.9 ₀
氬 Krypton	Kr	36	83.80	鐳 Tungsten	W	74	183.8 ₅
鐳 Lanthanum	La	57	138.905 ₅	鐳 Uranium	U	92	238.029
鐳 Lawrencium	Lr	103	—	鈮 Vanadium	V	23	50.941 ₅
鉛 Lead	Pb	82	207.2	鐳 Wolfram	W	74	183.8 ₅
鋰 Lithium	Li	3	6.94 ₁	氙 Xenon	Xe	54	131.30
鐳 Lutetium	Lu	71	174.97	鐳 Ytterbium	Yb	70	173.0 ₄
鎂 Magnesium	Mg	12	24.305	釷 Yttrium	Y	39	88.9059
錳 Manganese	Mn	25	54.9380	鋅 Zinc	Zn	30	65.38
鐳 Mendeleevium	Md	101	—	鈷 Zirconium	Zr	40	91.22

* 純粹及應用化學, 30, 637(1972)

11/52/05

一般物理常數

眞空中之光速	c	$2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
基本電荷	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Avogadro常數	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
原子質量單位	u	$1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$
電子靜質	m_e	$9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$
質子靜質	m_p	$1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Faraday 常數	F	$9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ $23,060 \text{ cal mol}^{-1} \text{ eV}^{-1}$
Planck常數	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Rydberg 常數	R_∞	$1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
氣體常數	R	$8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0.08205 \text{ liter atmK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
眞空誘電率	k	$1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Boltzmann 常數	ϵ_0	$8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$
	$\sqrt{4\pi\epsilon_0}$	$0.8988 \times 10^{10} \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$

*現行最佳數值及其測不準度附於附錄。

若干數字常數

$\pi = 3.14159265$	$2.54 \text{ cm inch}^{-1}$
$e = 2.718281828$	453.6 g lb^{-1}
$\ln x = \log x / \log e = 2.30258509 \log x$	$10^{-10} \text{ m \AA}^{-1}$
$101,325 \text{ Nm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$	
4.184 J cal^{-1}	
$1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}$	

每分子或每莫耳能量換算因子

	J mol^{-1}	kcal mol^{-1}	Electron Volts	Centimeters ⁻¹
$1 \text{ J mol}^{-1} =$	1	2.390×10^{-4}	1.036×10^{-5}	8.359×10^{-2}
$1 \text{ kcal mol}^{-1} \doteq$	4.184×10^3	1	4.336×10^{-2}	3.497×10^2
$1 \text{ eV} =$	9.649×10^4	23,060	1	8.065×10^3
$1 \text{ cm}^{-1} =$	1.196×10	2.859×10^{-3}	1.240×10^{-4}	1

LOGARITHMS

Natural Numbers	Proportional Parts																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	2	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4

物理化學

下冊 目次

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 |

2 物理化學(下冊)

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 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 氦之第一被激態 | 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 walls 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 |

4 物理化學(下冊)

- | | |
|-----------------|----------------|
| 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 光合成

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

6 物理化學(下冊)

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 ~ 357

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

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

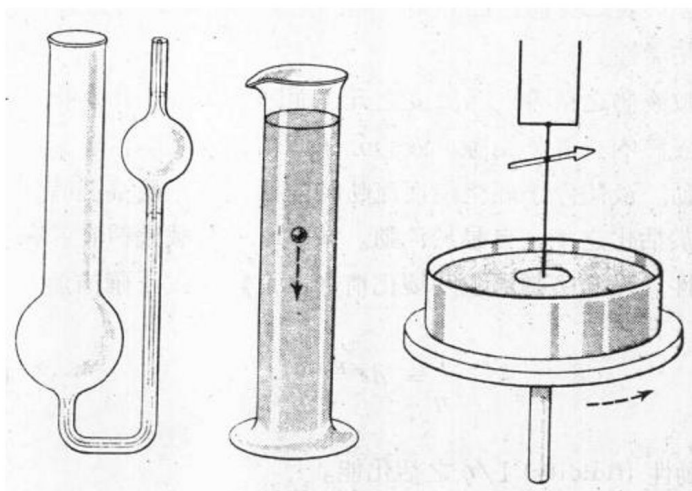
r 為小球半徑, η 為粘滯係數。設小球密度為 ρ , 流體密度為 ρ_0 , 使小球降落之力為 $4/3 \pi r^3 (\rho - \rho_0)g$, g 為重力加速度。小球在液體內以恒定速度降落時, 基於流體粘滯性之阻力 $f(dx/dt) = 6\pi\eta r(dx/dt)$ 必等於小球之重力, 則

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

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

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

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

4 物理化學(下冊)

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

$$\frac{1}{\eta} = Ae^{-E_0/RT} \quad (11.6)$$

E_0 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。

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

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。

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

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