

部 編 大 學 用 書

物理化學新編

(第一冊)

國 立 編 譯 館 主 編

潘 貫 編 著

國 立 編 譯 館 主 編

正 中 書 局 印 行

部 編 大 學 用 書

物 理 化 學 新 編

(第一冊)

國 立 編 譯 館 主 編

潘 貫 編 著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

國 立 編 譯 館 主 編

正 中 書 局 印 行



版權所有

翻印必究

中華民國六十七年四月臺初版

物理化學新編（全四冊）

第一冊 基本定價 精裝四元四角
平裝三元三角

（外埠酌加運費滙費）

編著者 國立編譯館

編著者 潘貫

發行人 國立編譯館

發行印刷 正中書局

（臺灣臺北市衡陽路二十號）

海外總經銷 集成圖書公司

（香港九龍油蔴地北海街七號）

海風書店

（日本東京都千代田區神田神保町一丁目五六番地）

東海書店

（日本京都市左京區田中門前町九八番地）

新聞局出版事業登記證 局版臺業字第〇一九九號(7401)西

分類號碼：340.34

(1000)

編輯大意

(一) 本書旨在講述一般物理化學的基礎知識，取材務期均衡以符合大學基礎教育的宗旨。

(二) 爲適應物理化學的進展，將本書改編爲四冊，承臺大林渭川教授、清大葉錫溶教授及其他教授專家等的贊助，各盡所長分工合作而編成。

(三) 本書第一冊講述氣體性質與動力學概要、化學熱力學與溶液理論，第二冊講述電化學、化學平衡、多相平衡及化學動力學，第三冊講述物質結構光譜與量子化學，第四冊講述核化學、固體等物理化學各分野的基礎。

(四) 本書述理務期簡明扼要，循序漸進，並多列舉例題以期有助於理解。

(五) 本書按照最近物理化學新規，數據盡量改用國際單位 (SI units)，即以公尺·公斤·秒 (mks 單位) 代替絕對單位 (cgs 單位) 而取焦耳 (Joule) 爲能的國際單位 (1971)，但爲顧及許多熱力學文獻習慣上還有以卡 (calorie) 爲熱能單位者起見，少數計算題沿用或並用卡單位 ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$)，以便閱讀文獻。

(六) 本書盡量說明實驗原理，務期理論配合實驗。

(七) 科學日新月異，取材難免遺漏或過繁之弊，錯誤亦所難免，尚希國內外斯學專家不吝指正。

物理化學新編 第一冊

目 次

緒 論

§ 1	物質系的分類.....	2
§ 2	物質狀態的變化.....	3
§ 3	實驗誤差.....	4
§ 4	最小二乘方.....	7

第一章 氣體性質與動力學

§ 1	氣體定律.....	9
§ 2	氣體常數.....	12
§ 3	氣體與液體蒸氣的分子量.....	14
§ 4	氣體或液體蒸氣密度及其測定法.....	16
§ 5	氣體溫度計與溫度.....	17
§ 6	理想氣體混合物.....	20
§ 7	氣體分子飛動說.....	22
§ 8	氣體定律的分子飛動說意義.....	24
§ 9	Maxwell-Boltzmann 分布律.....	26
§ 10	氣體分子的平均速率.....	27
§ 11	能的分布律.....	30
§ 12	氣體分子的平均自由飛程、碰撞頻數與直徑.....	32
§ 13	氣體的黏性係數.....	33
§ 14	實際氣體.....	37

2 物理化學新編 (第一冊)

§ 15	臨界狀態	38
§ 16	van der Waals 方程式	39
§ 17	van der Waals 常數與臨界常數	43
§ 18	van der Waals 常數 b	45
§ 19	Boyle 溫度	47
§ 20	對比方程式	48
§ 21	Berthelot 方程式與均功方程式	51
§ 22	平均密度定律	52
§ 23	氣體分子的分子間作用	53

第二章 熱力學第一定律、功能與熱能

§ 1	力與功	55
§ 2	能量	58
§ 3	能量與質量	60
§ 4	化學熱力學常用規約	62
§ 5	熱力學第一定律	64
§ 6	可逆變化	66
§ 7	焓	68
§ 8	能量單位的對比	69
§ 9	熱容量	70
§ 10	氣體分子熱的來源	72
§ 11	分子振動能	75
§ 12	狀態函數的性質	80
§ 13	理想氣體的內能變化	82
§ 14	Joule-Thomson 效應	83

§ 15	理想氣體的分子熱容量	87
§ 16	氣體的體膨脹係數與壓縮係數	89
§ 17	理想氣體的定溫可逆膨脹功	89
§ 18	理想氣體的斷熱可逆變化	90
§ 19	理想氣體的斷熱可逆膨脹功	91
§ 20	$C_p - C_v$ 的實驗測定	92
§ 21	固體的熱容量	93

第三章 熱化學

§ 1	熱量測定法	99
§ 2	熱化學方程式	103
§ 3	溶解熱	107
§ 4	鍵能	113
§ 5	標準生成熱	117
§ 6	溫度對於反應熱的影響	122

第四章 熱力學第二定律、熵與自由能

§ 1	Carnot 循環	130
§ 2	熱機的效率	132
§ 3	熱力學第二定律與熵	134
§ 4	自然變化	136
§ 5	熱力學第一定律與第二定律的綜合	139
§ 6	熵的溫度係數	140
§ 7	熵隨體積與壓力的變化	141
§ 8	熱力學狀態方程式	144

4 物理化學新編 (第一冊)

§ 9	$C_P - C_V$	144
§ 10	理想氣體的混合熵.....	145
§ 11	Helmholtz 與 Gibbs 自由能.....	147
§ 12	壓力對自由能的影響.....	149
§ 13	化學反應與自由能變化.....	151
§ 14	自由能變化與溫度變化.....	153
§ 15	逃逸趨向.....	159
§ 16	逸壓.....	160
§ 17	熱力學諸量總括.....	163
§ 18	Clausius-Clapeyron 方程式.....	166
§ 19	液體的汽化.....	167
§ 20	固體的熔化.....	171
§ 21	固體的昇華.....	173
§ 22	固體的分解.....	174
§ 23	同質多形固體的轉變.....	176
§ 24	氣體的液化與絕對溫度的迫近.....	177

第五章 熱力學第三定律與統計力學

§ 1	斷熱去磁法.....	181
§ 2	熱力學第三定律.....	183
§ 3	統計力學與化學熱力學.....	191
§ 4	分配函數與熱力學諸量.....	193

第六章 溶 液

§ 1	溶液的組成.....	209
-----	------------	-----

§ 2	理想溶液.....	212
§ 3	溶液與蒸氣的平衡.....	215
§ 4	Raoult 定律與 Henry 定律.....	217
§ 5	氣體的溶液.....	218
§ 6	氣體的溶解度測定法.....	219
§ 7	二元系溶液的組成.....	221
§ 8	分餾.....	223
§ 9	共沸混合物的分離.....	226
§ 10	蒸汽蒸餾.....	227
§ 11	部分量.....	228
§ 12	克分子部分量決定法.....	230
§ 13	部分分子自由能.....	233
§ 14	二元溶液的分子部分量.....	235
§ 15	理想溶液的熱力學性質.....	236
§ 16	化學勢.....	239
§ 17	溶液中的逸壓與分子率.....	240
§ 18	稀薄溶液的蒸氣壓下降.....	243
§ 19	稀薄溶液的沸點上升.....	244
§ 20	溶劑的凝固點下降.....	248
§ 21	滲透壓.....	253
§ 22	活量與逸壓.....	258
§ 23	活量與壓力.....	261
§ 24	弱電解質的游離.....	262
§ 25	強電解質的活量與活量係數.....	264
§ 26	強電解質理論.....	270

6 物理化學新編 (第一冊)

附錄 I	物理化學常數表	283
附錄 II	物理化學諸量單位一覽表	285
附錄 III	物理化學常用數學提要	287
附錄 IV	Maxwell-Boltzmann 分布律	293
附錄 V	Debye-Hückel 理論與活量係數	299
附錄 VI	最新精選熱力學數據	303
附錄 VII	普通對數表	305
附錄 VIII	希臘字母表	307
索引		309

緒 論

物質科學之基礎在於實驗。爲說明實驗的結果，常設假說 (hypothesis)，藉以解釋這些現象何以發生，經過用歸納法 (induction) 與演繹法 (deduction) 反覆證實，纔構成其理論體系。理論的對象常假定爲某種理想的標準模型。譬如理想氣體 (ideal gas)、理想溶液 (ideal solution) 等不過是一種假設的標準模型，只有在氣體的壓力接近零，或溶液的濃度接近零的極限狀態時，纔接近理想狀態。探討理想氣體的性質固爲研究物理化學的基礎，但探討實際氣體 (real gas) 與理想氣體性質的差別也是研究物理化學的重要課題。

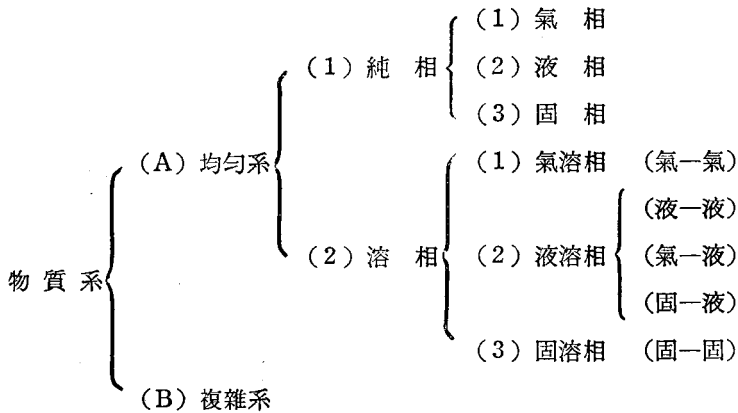
百餘年來研究物理化學，多以分子、離子或其集團的統計的性質爲對象。譬如氣體分子動力說 (kinetic theory of gas)、熱力學 (thermodynamics) 與其應用分科，膠體化學 (colloid chemistry)、電化學 (electrochemistry)、化學動力學 (chemical kinetics)、化學平衡論 (chemical equilibrium)、相律 (phase rule) 等，皆以分子或離子爲研究對象。自從 1900 年 Planck 發現輻射能與物質間的關係而發表量子說 (quantum theory) 以來，經過 Bohr 的原子結構論的啓發，繼之以 de Broglie、Schrödinger、Heisenberg、Dirac 等所作理論的研究，而展開量子力學 (quantum mechanics) 的新園地。新興物理學之發展已由牛頓力學進入量子力學，由分子性

2 物理化學新編（第一冊）

質的研究進入分子結構與原子結構的研究。更由於放射能的探討，人工原子核分裂與合成的成功，原子物理學的研究已打破電子殼的外牆而進入原子核的堂奧。原子能的研究亦已由實驗與理論而進入應用之新階段。雖然目前有關原子核研究的進展已在物理化學中構成一極重要的部門——核化學（nuclear chemistry），且在這一方面的研究，對於分子結構與化學反應機構的闡明已有了極大的貢獻；但在另一方面，基於分子動力論，熱力學的分反應機構與化學能間轉換的研究，以及分子結構的探討等，仍不失為近代物理化學的基礎與物理化學研究的重心。

§ 1 物質系的分類

凡在一定空間內，作為物理化學研究對象的物質集團稱為物質系（material system）。物質系中的任何部分均呈均勻的性質時，稱為均勻系（homogeneous system），所以均勻系常呈一相（phase），但不限於純相（pure phase），譬如氣相（gas phase）、液相（liquid phase），或固相（solid phase）。溶液亦為一種均勻系。兩相或兩相以上共存的物質系稱為複雜系（heterogeneous system）。譬如空氣是由氧與氮等氣相的混合，而呈均勻的氣溶相（gaseous solution phase）。海水是各種鹽與二氧化碳和氧等氣體的水溶液，是由數種純相均勻混和而呈的一種液溶相（liquid solution phase）。鋁礬與鉻礬的混晶（mixed crystal）是一種固溶相（solid solution phase）。由於氣體在空間能自由擴散（diffusion），所以兩種以上的氣體混合時，常呈均勻的溶相。液體則不盡然，譬如酒精與水以任何種比率混合，常呈一種均勻的液溶相；醚與水混合則極小部分的水



飽和於醚，醚飽和於水，而呈兩種互不相溶的液溶相，分成兩層而共存。兩種液溶相間有一界面而不能更相溶，所以水與醚的混合是複雜系。固體與液體的共存、固體與固體的共存、氣體與液體、氣體與固體的共存等，凡兩相間有界面的存在時，皆屬於複雜系。

§ 2 物質狀態的變化

物質的狀態 (state)，由於外界條件的變化，譬如溫度與壓力之影響，或分子聚集 (molecular aggregation) 狀況之不同，而有氣態、液態和固態之分。物體的彈力是分子間的引力和斥力的表現。分子間的距離超過某一限度則引力發生作用；接近至某一定限度則斥力發生作用。各分子在引力與斥力相互控制下，保持其穩定的力學平衡，以此位置為中心不斷的發生振動 (vibration)。這種振動能 (vibrational energy) 以熱能 (thermal energy) 的姿態而出現，例如兩物體碰撞，則動能 (kinetic energy) 的一部分變成熱能而生熱 (heat)。固體的結晶結構 (crystalline structure) 是由原子、分子

4 物理化學新編（第一冊）

或離子的排列而構成，各原子、分子或離子在引力和斥力的平衡下，排成空間格子 (space lattice)，但非結晶性的固體如玻璃、蠟、肥皂、膠等可看作黏性極大的液體。固體受熱的作用時，結晶內的原子動能因而增大，以致變動其原有的位置而成液體，是為熔化(fusion)。液體的分子在周圍分子力的牽制下，比固體更易自由運動。在液面的分子由於激烈的熱運動，其動能勝過液體內分子間的引力而飛出液面，是為汽化(vaporization)。氣體分子間的距離極大，引力極小，除了氣體內分子與分子間的互相碰撞(collision)，或碰撞器壁以外，氣體分子常得自由飛動。在密閉容器內，氣體分子作直線運動而均勻布滿於容器之間。氣體的擴散、汽化等現象都是氣體分子自由飛動的明證。在高壓低溫下，氣體分子互相接近，分子間引力達到一定限度，即開始液化(liquefaction)。

§ 3 實驗誤差

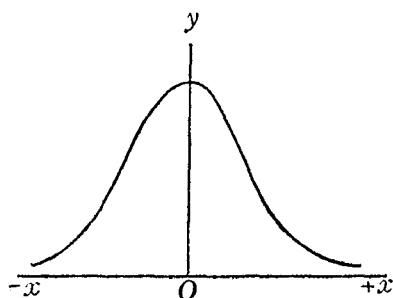
用任何精密的儀器和做任何細心留意的測驗，所測得數值總難免含有誤差 (error)。同一實驗者用同一儀器，且在同一條件下做實驗，亦難得完全一致的結果。誤差的原因可分為可定誤差 (determinate error) 與不定誤差 (indeterminate error) 兩種。屬於前者，有儀器誤差 (instrumental error) 或方法誤差；屬於後者，有個人誤差 (personal error) 與偶然誤差 (accidental error)。做實驗時雖難免有誤差，但由於儀器或方法的改良，計畫的周密以及增多同一實驗之操作次數等可以減小其誤差。幸而基於統計數學理論的證明，發現不定誤差之發生機率 (probability) 不致太大，太大的誤差亦不致時常發生。且可能發生的正的誤差與負的誤差的機率差不多

相等。由機率定律及其曲線可了解其關係。

$$y = ke^{-h^2 x^2} \quad (0-1)$$

x : 誤差之大小 (magnitude of error)

y : 誤差 x 出現的頻率 (frequency of occurrence of error)



誤差曲線圖

k 與 h 各為常數，當實驗誤差， $x=0$ 時， $y=k$ 。

設以 P 表示誤差大小處在 x_0 與 x 之間的機率，則

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{hx} e^{-h^2 x^2} d(hx) \quad (0-2)$$

表示實驗誤差的方法有三種：(1) 算術平均誤差 (arithmetic mean error)，或簡稱平均誤差 (mean error)，(2) 均方誤差 (mean square error) 或均方根誤差 (root-mean-square error)，(3) 最可能誤差 (most probable error)，或簡稱可能誤差 (probable error)。

在同一條件下做數次實驗時，常取其實驗值的算術平均 ($A.M.$ 或簡寫 M) 以減小其誤差。假定做 n 次實驗結果，各得實驗值， $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ 則

$$M = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{n} = \frac{\sum a_i}{n} \quad (0-3)$$

例如以 $0.1N$ NaOH 溶液滴定 50ml HCl 溶液時，假定做 10 次實驗，結果各需要下列容積 (ml) 的溶液：

303591

6 物理化學新編 (第一冊)

$$a_1=37.27, a_2=37.31, a_3=37.13, a_4=37.42, a_5=37.15,$$

$$a_6=37.28, a_7=37.30, a_8=37.35, a_9=37.19, a_{10}=37.24(\text{ml})$$

則其算術平均, $M=37.36(\text{ml})$, 又假定每次實驗偏差 (deviation) 各爲 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \dots, \alpha_n$, 則 $M-a_1=\alpha_1, M-a_2=\alpha_2, \dots, M-a_n=\alpha_n$ 。偏差是每次實驗所得數值與平均值(M)之差, 並不是真正誤差。

由上例計算得: $\alpha_1=-0.006, \alpha_2=0.046, \alpha_3=+0.134, \alpha_4=-0.156, \alpha_5=+0.114, \alpha_6=-0.016, \alpha_7=-0.036, \alpha_8=-0.086, \alpha_9=+0.074, \alpha_{10}=+0.024$, 平均偏差(mean deviation)爲 $\pm \sum |\alpha_i|/n = \pm 0.069$ 。

$$\text{誤差理論以 } A = \pm \sum |\alpha_i|/n\sqrt{n} \quad (0-4)$$

爲算術平均誤差。

$$\text{上例計算得 } A = \pm \frac{0.692}{10\sqrt{10}} = \pm 0.022$$

誤差理論導出更近於精確的均方根誤差

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \alpha_i^2}{n(n-1)}} \quad (0-5)$$

$$(\sum \alpha_i^2 = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots + \alpha_n^2)$$

$$\text{上例計算得 } \sum \alpha_i^2 = 0.07244,$$

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0.07244}{10 \times 9}} = \pm 0.028$$

$$\text{又以 } R = \pm 0.6745 \sqrt{\frac{\sum \alpha_i^2}{n(n-1)}} \quad (0-6)$$

爲可能誤差。由上例計算得

$$R = \pm 0.6745 \times 0.028 = \pm 0.019$$

可能誤差可簡化爲

$$R = \pm 0.8453 \frac{\sum |\alpha_i|}{n(n-1)} \quad (0-7)$$

上例計算得 $R = \pm 0.021$ 。

假使兩實驗值 A 與 B 各有實驗誤差 $\pm a$ 與 $\pm b$ ，則 A 與 B 的加減乘除結果所含的可能誤差各可表示如下：

$$A \pm B \quad R = \pm \sqrt{a^2 + b^2} \quad (0-8)$$

$$A \times B \quad R = \pm \sqrt{(Ab)^2 + (Ba)^2} \quad (0-9)$$

$$B/A \quad R = \pm \sqrt{\frac{(Ba/A)^2 + b^2}{A^2}} \quad (0-10)$$

§ 4 最小二乘方

在物理化學實驗過程中，用任何精細儀器與熟練周密的測定，實驗誤差亦無可避免，但由於做數次反覆實驗的結果取其平均數值，可得比較接近正確的結果。在同一條件下，如化學分析所得實驗值，可取算術平均值，但在理論方面常取幾何平均 (geometric mean)。

$$M = \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_n^2}{n}} \quad (0-11)$$

由條件不同的實驗結果，譬如：在 298°K 至 $2,000^\circ\text{K}$ 溫度範圍內，測定氮在攝氏 25° 、 30° 、 40° ……等，各溫度的定壓熱容量 C_P° ，用下述最小二乘方 (least square method) 算出 C_P° 的絕對溫度函數，

$$C_P^\circ = a + bT + cT^{-2}$$

的常數 a 、 b 與 c 的數值，獲得實驗式

$$C_P^\circ = 6.83 + 0.90 \times 10^{-3}T - 0.12 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

設使實驗值 y 是 x (T 、 P 等) 的函數

$$y = a + bx + cx^2 \quad (0-12)$$