

部 編 大 學 用 書

物理化學新編

(第二冊)

國 立 編 譯 館 主 編

潘 貫 編 著

國 立 編 譯 館 出 版
正 中 書 局 印 行

部 編 大 學 用 書

物 理 化 學 新 編

(第二冊)

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 出 版
正 中 書 局 印 行



版權所有

翻印必究

中華民國六十八年八月臺版

物理化學新編 (全四冊)

第二冊 基本定價 精裝四元一角
平裝三元

(外埠酌加運費滙費)

主 編 者	國 立	編 譯	館
編 著 者	潘		貫
出 版 者	國 立	編 譯	館
發 行 人	黎 元		馨
發 行 印 刷	正 中	書	局

新聞局出版事業登記證 局版臺業字第〇一九九號(7417)西
分類號碼：34037 (1000)

正 中 書 局

CHENG CHUNG BOOK COMPANY

地址：臺灣臺北市衡陽路二十號

Address: 20 Heng Yang Road Taipei, Taiwan, Republic of China

經理室電話：3821145 編審部電話：3821147

業務部電話：3821153 門市部電話：3822214

郵政劃撥：九九一四號

海 外 總 經 銷

OVERSEAS AGENCIES

香港總經理：集成圖書公司

總辦事處：香港九龍油蔴地北海街七號

電話：3—886172—4

日本總經理：海風書店

地址：東京都千代田區神田神保町一丁目五六番地

電話：291—4345

東海書店

地址：京都市左京區田中門前町九八番地

電話：791—6592

泰國總經理：集成圖書公司

地址：泰國曼谷暹羅力路233號

美國總經理：華僑圖書公司

Address: 41 Division St., New York, N.Y. 10002 U.S.A.

歐洲總經理：英華圖書公司

Address: 14 Gerrard Street London W.1, England

加拿大總經理：嘉華圖書公司

Address: China Court, Suite 212, 208 Spadina Avenue Toronto,
Ontario, CANADA M5T 2C2

第二冊 目次

第六章 化學平衡

§ 1	平衡常數的誘導	1
§ 2	氣體的平衡常數	3
§ 3	K_p 、 K_c 與 K_x	4
§ 4	溶液中的平衡	15
§ 5	化學反應與自由能的變化	17
§ 6	分子組合自由能	20
§ 7	活性與逸壓	23
§ 8	標準狀態的選擇	24
§ 9	化學平衡與溫度的影響	26
§ 10	複相系的平衡與質量作用定律	34
§ 11	分配律	37

第七章 離子的導電與遷移

§ 1	電化學小史	43
§ 2	歐姆定律與電的單位	43
§ 3	導電性	45
§ 4	導電度測定法	49
§ 5	電解質的導電性與溶液的濃度	52

(2) 物理化學新編 (第二冊)

§ 6	電解	57
§ 7	Faraday 定律	60
§ 8	電量計	63
§ 9	離子遷移數	64
§ 10	離子遷移數與遷移速率	67
§ 11	離子遷移數的測定	70
§ 12	離子的獨立遷移—Kohlrausch 定律	73
§ 13	離子遷移率與當量導電度關係	77
§ 14	離子的靜電引力與電解質的分解能	78
§ 15	Arrhenius 的部分解離說	80
§ 16	導電性測定的應用	80
§ 17	擴散	86

第 八 章 電池的電動勢

§ 1	可逆電池的電動勢	91
§ 2	電池電位差測定法	95
§ 3	標準電池	97
§ 4	單極電位	98
§ 5	化學平衡與電動勢	99
§ 6	電極的分類	101
§ 7	電化學計算規定	107
§ 8	無液間電位的化學電池	110
§ 9	有液間電位的化學電池	112
§ 10	濃差電池	115
§ 11	離子遷移數與電池電動勢	119

§ 12	溶度積與電池的電動勢	120
§ 13	pH 的定義與測定	122
§ 14	弱酸的游離常數	128
§ 15	電位滴定法	130
§ 16	緩衝溶液	135
§ 17	電解與極化	136
§ 18	分解電壓	137
§ 19	可逆電解電壓的計算	139
§ 20	濃差極化	139
§ 21	過電壓	143
§ 22	滴汞電極	145

第九章 多相平衡

§ 1	相與獨立成分	155
§ 2	相律理論	155
§ 3	單成分系	157
§ 4	互變二形與單變二形	164
§ 5	兩成分系	166
§ 6	固體的加熱分解	166
§ 7	含水鹽的蒸氣壓	167
§ 8	風解與潮解	170
§ 9	吸溼物質	171
§ 10	轉變點測定法	172
§ 11	混液的蒸氣壓	174
§ 12	兩液體的互相溶解	175

(4) 物理化學新編 (第二冊)

§ 13	鹽的溶解度	177
§ 14	液相與固相的平衡	179
§ 15	熱分析	186
§ 16	三成分系	187
§ 17	部分互相溶解的三液系	189
§ 18	兩鹽與水系	191

第十章 光化學

§ 1	分子與光子	193
§ 2	輻射能與光譜	194
§ 3	光化學定律	195
§ 4	光化學實驗	198
§ 5	光化學反應方式	199
§ 6	光敏化作用	202
§ 7	發光	204
§ 8	化學發光	204
§ 9	螢光與磷光	205
§ 10	光線的吸收	206

第十一章 化學動力學

§ 1	反應速率與濃度	210
§ 2	反應速率與反應級數	212
§ 3	第一級反應	213
§ 4	第二級反應	221
§ 5	氣體的第二級反應	223

§ 6	溶液的第二級反應·····	226
§ 7	吸收光譜光度法與反應率常數·····	228
§ 8	第三級反應·····	230
§ 9	零級反應·····	231
§ 10	第 n 級反應的半衰期·····	232
§ 11	擬似第一級反應·····	233
§ 12	複雜反應·····	235
§ 13	連續反應·····	237
§ 14	可逆反應·····	240
§ 15	反應速率常數與平衡常數·····	242
§ 16	並行反應·····	243
§ 17	極快速反應·····	244
§ 18	化學弛緩現象·····	245
§ 19	反應速率與溫度·····	248
§ 20	氣體飛動說與氣體反應·····	250
§ 21	分子活化·····	251
§ 22	兩分子碰撞理論·····	253
§ 23	離子反應·····	255
§ 24	催化作用·····	258
§ 25	鏈式反應的催化·····	263
§ 26	鏈式反應·····	266
§ 27	抑止作用·····	268
§ 28	固體吸附理論·····	269
§ 29	固體表面的化學反應·····	271
§ 30	觸媒的性質·····	276

第六章 化學平衡

化學反應的可逆性(reversibility)理論，遠在1799年已爲 C.L. Berthollet 所啟發。1862年 M. Berthelot 與 P. St. Gilles 發表有關醋酸乙酯的化學平衡研究，化學平衡遂成爲物理化學之重要分科。基於此等實驗的事實，M. Guldberg 與 P. Waage 始於 1867 年發現質量作用定律(mass action law)。即“化學反應的反應率(reaction rate) 與其反應物 (reactants) 的活性質量 (active masses) 成正比”。化學反應的重要因素不在反應物質之多少，而在單位容積中所含活性物質之多少。用容量克分子濃度作單位來表示質量作用定律，其結果未盡正確，須以活量(activity)表示有效濃度 (effective concentration)，纔可得正確的結果。

§ 1 平衡常數的誘導

設使一般化學反應



的自由能變化爲 dG ，則

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (6-2)$$

假定沒有新的物質加在上述物質系，則當反應物(reactants)或生成物 (products) 的某一成分的克分子數發生變化時，反應物及

2 物理化學新編 (第二冊)

生成物的其他成分同時受到當量的變化，各成分間保持一定的量的關係，

$$n_i - n_i^{\circ} = \nu_i \lambda \quad (6-3)$$

n° 是起初的克分子數， ν_i 是量的係數 (stoichiometric coefficient)， λ 是平衡方程式的進行變數 (progress variable)，則

$$dn_i = \nu_i d\lambda$$

$$\frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_G}{\nu_G} = \frac{dn_H}{\nu_H} = d\lambda \quad (6-4)$$

在定溫定壓下，(6-4) 式代入 (6-2) 式得

$$dG = \sum \mu_i dn_i = (\nu_G \mu_G + \nu_H \mu_H - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) d\lambda \quad (6-5)$$

在定溫定壓下達到平衡時，反應系達到最低的 Gibbs 自由能，

$$\text{即 } \frac{\partial G}{\partial \lambda} = 0$$

$$\therefore \nu_G \mu_G + \nu_H \mu_H - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0 \quad (6-6)$$

設使反應系內第 i 種成分的化學勢與活量各為 μ_i 與 a_i ，則

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (6-7)$$

μ_i° 是 $a_i = 1$ 時的自由能，在定溫定壓下， μ_i° 是常數。

(6-7) 式代入 (6-6) 式得

$$\nu_G \mu_G^{\circ} + \nu_H \mu_H^{\circ} - \nu_A \mu_A^{\circ} - \nu_B \mu_B^{\circ} = -RT \ln \frac{a_G^{\nu_G} a_H^{\nu_H} \dots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots} \quad (6-8)$$

設使平衡常數為 K ，則

$$K = \frac{a_G^{\nu_G} a_H^{\nu_H} \dots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots} \quad (6-9)$$

$$\therefore \Delta\mu^\circ = -RT \ln K \quad (6-10)$$

溫度一定則 K 爲一定。反應物與生成物在標準狀態的化學勢 μ° 各等於克分子標準自由能 G_i° ，所以 (6-10) 式亦可用

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6-11)$$

來表示。

當 $\Delta G^\circ < 0$ ，在標準狀態下，該反應是自然反應。

當 $\Delta G^\circ = 0$ ，在標準狀態下，反應物與生成物達到平衡。

§ 2 氣體的平衡常數

理想氣體以分壓 P_i 表示第 i 種成分的活量 a_i ，以分壓表示化學勢 μ_i

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad (6-12)$$

μ_i° 爲 $P_i = 1$ 氣壓時的化學勢，是溫度的函數。

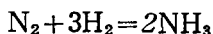
設使 $\nu_A A + \nu_B B + \dots = \nu_G G + \nu_H H + \dots$

則

$$K_P = \frac{P_G^{\nu_G} P_H^{\nu_H} \dots}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B} \dots} \quad (6-13)$$

$P_A, P_B, \dots, P_G, P_H \dots$ 表示各成分的平衡分壓。

〔例 1〕設 $\text{NH}_3(g)$ 在 400°C 的組成常數，



$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = 1.64 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

4 物理化學新編 (第二冊)

1 克分子的組成常數 (formation constant) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} = (1.64 \times 10^{-4})^{\frac{1}{2}} = 1.28 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$$

逆反應 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ (400°C)

$$K'_P = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} = \frac{1}{1.64 \times 10^{-4}} = 0.61 \times 10^4 \text{ atm}^2$$

K'_P 爲 NH_3 的分解常數 (dissociation constant)。

§ 3 K_P 、 K_C 與 K_x

設使理想氣體的濃度爲 C_i mol/l, 分壓爲 P_i , 則在定溫 $T^\circ\text{K}$ 下

$$P_i = C_i RT \quad (6-14)$$

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{則} \quad P_i = n_i RT/V$$

$$K_P = \frac{P_G^{\nu_G} P_H^{\nu_H} \dots}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B} \dots} = \frac{C_G^{\nu_G} C_H^{\nu_H} (RT)^{\nu_G + \nu_H + \dots}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} (RT)^{\nu_A + \nu_B + \dots}}$$

$$= K_C (RT)^{\Delta n} \quad (6-15)$$

$$\Delta n = (\nu_G + \nu_H + \dots) - (\nu_A + \nu_B + \dots)$$

$$K_C = \frac{C_G^{\nu_G} C_H^{\nu_H} \dots}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \dots} \quad (6-16)$$

假如 $\Delta n = 0$, 則 $K_P = K_C$ 。

除 K_P 與 K_C 以外可用克分子率 X_i 來表示,

$$K_x = \frac{X_G^{\nu_G} X_H^{\nu_H} \dots}{X_A^{\nu_A} X_B^{\nu_B} \dots} \quad (6-17)$$

分壓 P_i 與總壓力 P 的比是克分子率 X_i ，即

$$P_i = X_i P \quad (6-18)$$

(6-18) 式代入 (6-13) 式得

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{(X_G P)^{\nu_G} (X_H P)^{\nu_H} \dots}{(X_A P)^{\nu_A} (X_B P)^{\nu_B} \dots} \\ &= \frac{X_G^{\nu_G} X_H^{\nu_H} \dots}{X_A^{\nu_A} X_B^{\nu_B} \dots} P^{\Delta n} \end{aligned} \quad (6-19)$$

[例 2] N_2O_4 的分解 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ，試求 K_c 與 K_P 。

設 1 克分子 N_2O_4 的分解度 (degree of dissociation) 為 x ，混合氣體的總體積為 V ，總氣壓為 P ，則氣體的克分子數各為 $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1-x$ ， $[\text{NO}_2] = 2x$ ，總克分子數為 $(1+x)$ 。又設氣體的濃度各為

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{1-x}{V}, \quad [\text{NO}_2] = \frac{2x}{V}$$

氣體分子率各為

$$\frac{1-x}{1+x}, \quad \frac{2x}{1+x}$$

氣體分壓各為

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P, \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P$$

則

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2/V^2}{(1-x)/V} = \frac{4x^2}{(1-x)V} \quad (6-20)$$

在定溫下， K_c 為一常數，故 V 大則 x 隨之而大。換言之，即氣體的

6 物理化學新編 (第二冊)

密度愈小，氣體的分解度 x 愈大。若以分壓表示之，則

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2 P^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right) P} = \frac{4x^2}{1-x^2} P \quad (6-21)$$

P 大則 x 小，故氣體的壓力愈小愈易分解，又假定在定溫定壓下，混合氣體的密度為 D ， N_2O_4 的密度為 d ，則當 1 克分子的 N_2O_4 分解為 $(1+x)$ 克分子混合氣體時，

$$d = D(1+x)$$

$$\therefore x = \frac{d-D}{D}, 1-x = \frac{2D-d}{D}, 1+x = \frac{d}{D}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P = \frac{2D-d}{d} P$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P = \frac{2(d-D)}{d} P$$

$$\therefore K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4(d-D)^2}{(2D-d)d} P \quad (6-22)$$

故由 N_2O_4 的密度 d 及混合氣體在 P 氣壓下的密度 D 可以算出 K_P 。

凡在 $A \rightarrow nB$ 分解反應時，設其分解度為 x ，未分解時 A 的密度為 d ，混合氣體的密度為 D ，則 1 克分子的 A 氣體分解為 nx 克分子的 B 時，其總克分子數為

$$(1-x) + nx = 1 + (n-1)x$$

分解前後氣體的重量不變，所以

$$\frac{d}{D} = \frac{1 + (n-1)x}{1}$$

$$\therefore x = \frac{\frac{d}{D} - 1}{n-1} = \frac{d-D}{D(n-1)} \quad (6-23)$$

故知分解前 A 氣體的密度 d ，與分解後混合氣體的密度 D ，則可以算出分解度 x 與平衡常數 K_P 。

$$\text{在未分解時 } x=0 \quad \therefore d=D \quad (6-23a)$$

$$\begin{aligned} \text{完全分解後 } x=1 \quad \therefore d-D &= D(n-1) \\ \therefore d &= nD \end{aligned} \quad (6-23b)$$

且在 (6-23) 式中，分子量可以代密度。設 A 的分子量為 M_A ，平衡時混合氣體的平均分子量為 M ，則

$$x = \frac{M_A - M}{M(n-1)} \quad (6-24)$$

〔例 3〕將 1.588g 的 N_2O_4 裝在 500ml 玻璃瓶內。在 $25^\circ C$ ，1 氣壓下分解時，設平均分子量為 M ，則由下列關係可以算出其分解度 x 如下：

$$\begin{aligned} PV &= nRT = \frac{a}{M} RT \\ M &= \frac{RT}{P} \cdot \frac{a}{V} = \frac{0.08206 \times 298.2 \times 1.588}{1 \times 0.5} = 77.68 \end{aligned}$$

$M_A(N_2O_4) = 92.02$ ， $n=2$ ，故由 (6-25) 式可算出 x 如下：

$$x = \frac{92.02 - 77.68}{77.68} = 0.1846$$

〔例 4〕設 9.2g 的 N_2O_4 在 $27^\circ C$ 、1 氣壓下的體積為 2.92l，則由此可以算出分解度 x 與平衡常數 K_c 。設氣體在 $27^\circ C$ 、1 氣壓下，達到平衡時的總克分子數為 $n(1+x)$ ，總壓力為 P ，分解度為 x ，則

$$\frac{PV}{RT} = \frac{a}{M} (1+x) \quad (6-25)$$

$$P = 1 \text{ atm}, \quad V = 2.92 \text{ l}$$

$$\therefore \frac{1 \times 2.92}{0.08206 \times 300} = 0.1 \times (1+x)$$

$$x = 0.1860$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{a}{M} \frac{(1-x)}{V}, [\text{NO}_2] = \frac{2ax}{MV}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{4ax^2}{MV(1-x)} \quad (6-26)$$

$$K_c = \frac{4 \times 9.2 \times (0.1860)^2}{92 \times 2.92 \times (1 - 0.1860)} = 0.00582$$

〔例 5〕 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad (6-27)$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P, \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P$$

$$\therefore K_P = \frac{\left(\frac{2x}{1+x} P \right)^2}{\frac{1-x}{1+x} P} = \frac{4x^2}{1-x^2} P \quad (6-28)$$

在 25°C , 1 氣壓下, 由氣體密度的測定, 知 N_2O_4 的分解度 x 爲 18.46%, 則

$$K_P = \frac{4x^2}{1-x^2} P = \frac{4 \times (0.1846)^2}{1 - (0.1846)^2} \times 1 = 0.141$$

由此又可以算出在 25°C , 0.5 atm 下的 N_2O_4 分解度如下:

$$K_P = 0.141 = \frac{4x^2}{1-x^2} \times 0.5 \quad \therefore x = 0.256$$

在 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 反應中, 1 克分子的 N_2O_4 分解而成 2 克分子的 NO_2 , 故依照 Le Chatelier 原理, 則壓力增大時, 平衡向體積減少的方面, 就是向 N_2O_4 移動, 此與 (6-28) 式所表示的 P 與 x 的關係

完全一致。就是 P 越大 x 越小。



$$[\text{PCl}_5] = \frac{1-x}{V}, \quad [\text{PCl}_3] = \frac{x}{V} = [\text{Cl}_2]$$

總克分子數 $(1-x) + x + x = 1+x$

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{1-x}{1+x}P, \quad P_{\text{PCl}_3} = \frac{x}{1+x}P, \quad P_{\text{Cl}_2} = \frac{x}{1+x}P$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V}} = \frac{x^2}{(1-x)V} \quad (6-29)$$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left(\frac{x}{1+x}P\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}P} = \frac{x^2}{1-x^2}P \quad (6-30)$$

〔例 7〕設將 2.695g 的 PCl_5 裝在容量 1 公升的真空容器內，加熱至 250°C，部分分解而達到平衡時的氣體總壓為 1 氣壓，則由分解後混合氣體的密度 D 可以算出 PCl_5 的分解度 x 與 K_p ，(PCl_5 分子量為 208.3)。設 1 克分子的 PCl_5 部分分解而成為 $(1+x)$ 克分子的混合氣體，則

$$D = \frac{a}{V} = \frac{208.3}{(1+x)} \frac{P}{RT} \quad (6-31)$$

$$a = 2.695 \text{ g}, \quad V = 1\text{l}, \quad P = 1 \text{ atm},$$

$$T = 273.2 + 250 = 523.2^\circ\text{K},$$

$$\therefore D = 2.695 = \frac{208.3 \times 1}{(1+x) \times 0.08206 \times 523.2}$$

$$\therefore x = 0.80$$