

116637

物理化学问题详解

物理化學問題詳解

馬仁堪編著

商務印書館發行

中華民國二十六年六月初版

(52124)

物理化學問題詳解一冊

每冊實價國幣貳元伍角

外埠酌加運費匯費

版權所
翻印必究

編著者 馬 仁 堪

發行人 王 雲 五
昆沙南正路

印刷所 商務印書館

發行所 各埠商務印書館

(本書校對者徐昌權)

序

仁堪弟兄交遊二十餘載，造詣精深，素所欽佩，且均不驚外，斤斤於數理化諸科，分功合作，更爲難能。今仁堪出其所著物理化學問題詳解一書，加以乃兄之校訂見示，內容豐富，題理艱深，而能以淺顯方法，指示其解答途徑，讀者得此而後，對於已明瞭之原理可得無窮之應用，未明瞭之理論可藉此推求，用於研究應試有左右逢源之樂，洵當代之大作，不應以普通問題解答視之。

現今全國學校，習數學，物理，化學者，每以竊聽教授之口講指授爲已足，然一經考試（如留學考試，就業應試）卽至易之題，亦不能答，類皆平時少練習，除教本而外無參考；甚有練習不得要領，因是不能隨機應變故矣。今馬君此作，當能補此缺陷，希望以後源源而來，將其他各科均有出版；則後之學者得此當能應付一切矣。

不佞難爲文，今亦聊誌數語於此，以質仁堪。

呂子方識於湖南大學物理研究室

24 年 6 月 10 日

序

駒光逝水，忽將念年。憶赴法時，在滬整置行裝，仁堪忙於搜集中國數理化材料，當時鄙之，謂中國科學落後，何必孜孜於是。彼謂因其中國科學幼稚，當須明其實際，俟歸國時一比較其進步情形可知矣，至是而後日共起居，十年如一日，同學於里昂大學時，彼勤求學業而外，仍搜求典籍，舉凡數理化名著傑作，無不賅備。

返國後同任國立勞動大學、暨南大學及中國公學教授，先後數年，譯著不少。惜典籍稿件，盡燬於一二八之役，所著未能行世，同儕爲之惜。近二年來各適外省任事，最近仁堪由河北農學院返，持所集物理化學問題詳解一書見示，嘉其篤學勤懇，百折不迴，教學有方，用此以啓迪後學，當更可以廣爲流傳，願爲之介紹，是爲序。

袁稅伯序於國立暨南大學

24年6月2日。

簡 序

先夫姓馬氏名克寬字仁堪，四川江津人也。幼聰慧，通經史，十二入中學，十七留學法國，入蒙達爾中學，繼入里昂大學研究理化農學諸科，得農業化學學士，理化碩士諸學位。民十八返國，歷任滬上勞動暨南中國各大學教授，課餘著有理論化學，膠質化學，生物化學等書，遭一二八之變，所作付之一炬，惜哉。旋研究製造化學流彈，因勞致疾，在病中猶著本書不懈，竟於民二十四年九月九日與世長別，享年三十五歲。惠清與仁堪結褵數載，情感素睦，不忍將其數年心血，置諸腦後，特刊此冊，以供學者之參考，而誌惠清之憾焉，是爲序。

未亡人簡惠清誌於重慶之博濟診所

民國二十五年三月十八日

校 閱 後 序

幼承庭訓，穩知聲光化電之名。當清季科舉廢時，先父恆言：欲中國之與列強抗衡，舍科學之道莫由。常戲謂吾儕弟兄曰，今後吾儒之出身頭地，當從算學入手，繼而聲光電化入科學之堂奧，汝其能乎？當應以唯唯。及長就外傳，入中校，每服膺斯言，與諸弟之在小學者，彼此以是自勵。旋升學高師，志在作數理化教員，諸弟亦相繼入工專，信函往還，均在勉勵作純粹科學之進研。迨後留學國別不同，而相互討論進求者，無不以算理化爲目的。

四弟仁堪，留法十載，以舊有之算理化程度繼長增高，當得精微之旨不少。不過國中科學幼稚，所學當不及適用。歸國時愚已從事教育有年，卽以國情相告，甚歎所學者非十數年後難見其爲用。

然因勢利導，責在吾人，恆勸以淺近者譯著爲國文，使中國科學中國化，然後學者漸增，精深之作方可行世。曾憶當時日夜勤劬，除教課而外，分功譯著，計仁堪譯著者有：

物理化學約千頁，

膠質化學約五百頁，

電化學約五百頁，

有機化學約二千頁，

熱力學約五百頁，

當時持稿求售，書賈恆謂，著作高深，銷路有限。殊一二八之役，盡毀於火，數年辛苦，竟灰燼而不可見，惜矣。

是時愚雖任教湖南大學，然書物稿件，多存滬上，同受損失，忿慨不

已，再不談譯著事。最近因講授所需，又因嗜讀性成，隨筆記其要理，亦略有成稿。本年由河南大學教學之餘，利用暑假旅行來滬，各示其最近工作。仁堪取所集物理化學問題詳解稿一束見示，詳閱一過，謂此當有出版之可能，現代學生之要求者，正爲此類之書，爰慫恿出以問世。想今後由漸而進，純粹科學或大放光明，而歷來廢棄之稿或有有用之一日，

至本書內容之取材，多英，美，德，法，物理化學雜誌所載有名問題，或爲研究生應試考題，或爲征集之難問解答，今每題均附解法大意。閱此而後不能遽謂本題已能解答，尤須實地計算，按理推求，始能明瞭究竟。與坊間一問一答之常識問題，相去遠矣。往年教部不準坊間出版題解書，閱此而後對之當如何！爰書數語以作校閱後之感想。

追念 先父，未盡其志，今距十年忌辰不遠，悲痛異常！

民國二十四年七月二十四日次兄孟強識於滬上旅次（適應廣西大學之約臨行前日）。

編 輯 大 意

(1) 程度·目的·用途。——本書爲大學理、農、工、醫各學院之物理化學，或理論化學學程中之物理化學部份之問題，有一部份爲考試問題，均由有名學者詳細——解答而成。故適合大學理、農、工、醫各學院物理化學之程度；高級中校學生，對於算、理、化有心得者，亦易了解。

研究物理學者，解答物理化學問題較易，其餘次之，特編此書，以供參考，想可減少困難，而爲之助。

我國現時此類書籍缺乏，除參考外國文外，欲尋一相當程度之中文書，以爲參考，頗非易事，故本書之目的，即欲解決此等困難，

研究理化，約與研究算學相似，有時原理懂得甚多，作題尙感困難。故本書之用途，不僅可供習物理化學者之參考，且能爲留意算、理、化者之參考；本書中有軍事化學問題，故又可供留意此種問題者之玩味。用途甚多，不克詳及。

(2) 分章節之次序及範圍。——本書依 Hoekh 氏之化學分類法（詳見附錄 IV 之表）；分物理化學爲四部：力化學，熱化學，電化學，光化學。所選光化學問題過少，附於力化學中。每部化學，因討論之範圍有別，各分二章，每章又依其小範圍，各分爲五節或四節。

每部化學，均先述重要原理及公式，以便離原理書，均易了解。

(3) 符號之說明。——本書每種原理及問題，均依次編號，以免混亂。

題目末加直線。(——)，以示注意。正文下加波線(~~~~)者，表重要關係語；或示基本公式；或示計算結果之意義。

式中左邊號數，由(I)至(LXXX)均有基本公式性質；後面問題大都均需用之，方能計算。式中左邊，間或記(A) (B) (C)等符號，係為易說明而設，無特別意義。化學方程式左邊，間或記(a) (b) (c)等符號，亦因易說明而設，無特別意義。

式中右邊號數，由(1)至(248)，均有公式性質；後面問題，可應用前面公式計算之。式中右邊，間或記(附1)，(附2)等符號，係編好後，復閱該式重要，所加符號；有此種符號者，可作為有公式性質視之。

各式前之括弧內，常注明【見前(某)式】，即直接應用前(某)式；又【參見前(某)式】即間接應用前(某)式之意。

(4) 權度之標準。——本書使用之權度，一律用國際通行之厘克秒(C. G. S.)制。至溫度通用百分度(或攝氏 Celsius 溫度)；間有用其他溫度者，但必聲明。

(5) 名詞之標準。——本書所有譯名，概依教育部頒布之【物理學名詞】及【化學命名原則】二書之譯名。惟高中理化書，或大學理化國文書中，已常用之名詞，未附入英文名，以省篇幅；不常用或新譯名，方附入英文名，以免誤會。至化學物質之名詞，簡單者僅寫符號或分子式，以俾簡明；繁複者方寫出其名詞並記其符號或分子式，以免誤會。

(6) 人名不譯音之說明。——本書所有人名，概未譯音，以免誤

會，所有單位借用之人名，或譯音之字，均附原名或原字。

(7) 附錄之說明。——本書末之。

附錄 I，可藉知本書使用算學之演算法；

附錄 II，爲本書常用之常數，宜於熟記；

附錄 III，不獨與本書有密切關係，且有暇參考之，可得物理化學或理論化學之充分知識；

附錄 IV，本書分章次序，即依該表而分，且對於研究化學亦甚有關係，故特舉之。

附言。——編輯本書，參考書籍雖多，然着手編譯之時間不多，不妥之處，自所難免，如承匡正，無任歡迎！

民國 24 年 4 月 30 日馬仁堪叔強識於上海

目 次

第 一 章	力 化 學 (I)	1
第一節	基本 原 理	1
第二節	分 離 度 平 衡 常 數	9
第三節	百 分 率 分 壓 力 效 率... ..	16
第四節	化 學 平 衡 與 溫 度 之 關 係... ..	26
第五節	化 學 親 和 力 或 自 由 能 之 減 少	43
第 二 章	力 化 學 (II) 附 光 化 學 問 題	52
第一節	完 全 反 應	52
第二節	不 完 全 之 反 應... ..	73
第三節	同 時 反 應	83
第四節	複 式 反 應	86
第五節	反 應 次 數	92
第 三 章	熱 化 學 (I)	106
第一節	基 本 原 理	106
第二節	燃 燒 熱 生 成 熱 反 應 熱 ...	110
第三節	水 化 熱 稀 釋 熱 溶 液 熱 ...	115
第四節	溶 液 熱 與 溫 度 之 關 係 	121

第五節	溶液熱與比熱之關係	稀釋	
	熱與接觸溫度之關係	...	123
第四章	熱化學 (II)		126
第一節	中和熱	變化熱	126
第二節	分離熱	沈澱熱	128
第三節	冷卻熱	燃燒熱	131
第四節	燃燒溫度	爆裂溫度	134
第五節	生成熱反應熱與溫度之關係		138
第五章	電化學 (I)		144
第一節	基本原理	電解分離	144
第二節	溶度積	...	150
第三節	分配係數	...	163
第四節	水解作用	...	173
第六章	電化學 (II)		191
第一節	電池原理之公式	...	191
第二節	電動勢公式之應用	...	195
第三節	Gibbs—Helmholtz 之微分方程式		
	之應用	...	199
第四節	Gibbs—Helmholtz 之積分方程式		
	之應用	...	204
附錄 I	本書應用之積分公式及微分方程式		211
附錄 II	常數之數值	...	215

附錄 III	參考書	216
附錄 IV	化學分類表	218

物理化學問題詳解

第 一 章

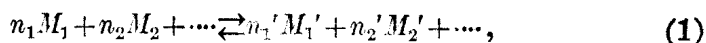
力 化 學 (I)

氣體分離 質量作用定律 化學平衡與溫

度之關係 化學親和力或自由能之減少

第一節 基本原理

(1) 質量作用定律及平衡常數: 平衡常數與濃度之關係。—— 設平衡反應:



$n_1, n_2, \cdots$ 表克分子 $M_1, M_2, \cdots$ 之數, 爲組成原物系, 即化學方程式左節之符號;

$n_1', n_2', \cdots$ 表克分子 $M_1', M_2', \cdots$ 之數, 爲組成末物系, 即化學方程式右

節之符號。

於平衡時，作用物質（即原物系）之濃度 $[M_1]^{n_1}$ 、 $[M_2]^{n_2}$ 、或 $c_1^{n_1}$ 、 $c_2^{n_2}$ 、……與生成物質（即末物系）之濃度 $[M_1']^{n_1'}$ 、 $[M_2']^{n_2'}$ 、……或 $c_1'^{n_1'}$ 、 $c_2'^{n_2'}$ 、……之比為常數 K_c ：

$$\frac{[M_1']^{n_1'} \cdot [M_2']^{n_2'} \cdots}{[M_1]^{n_1} \cdot [M_2]^{n_2} \cdots} = K_c, \quad (2A)$$

$$\text{或} \quad (I) \quad \frac{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdots} = K_c. \quad (2B)$$

此式稱為質量作用定律（Law of mass action）之關係式；表平衡常數與濃度之關係。

平衡常數 K_c 之值，於一定溫度時，能測定之。

此種數值與質量之單位及濃度容積有關係。設 V = 平衡時物質之總容積；

$N_1, N_2, \dots, N_1', N_2', \dots$ = 平衡時物質之克分子數。

任意一種濃度 c_1 ，由下式計算之：

$$c_1 = [M_1] = \frac{N_1}{V}. \quad (3)$$

而平衡常數 K_c ，則由下式計算之：

$$K_c = \frac{(N_1')^{n_1'} \cdot (N_2')^{n_2'} \cdots}{(N_1)^{n_1} \cdot (N_2)^{n_2} \cdots} V^{[n_1 + n_2 + \cdots - (n_1' + n_2' + \cdots)]}. \quad (4A)$$

$$\text{命} \quad (n_1' + n_2' + \cdots) - (n_1 + n_2 + \cdots) = \nu. \quad (\text{附} 4)$$

$$\text{得} \quad \ln K_c = \sum (n \ln N) - \nu \ln V \quad (\text{註} 1), \quad (4B)$$

（註 1） $\ln$ = 納氏對數或自然對數。

$\log$ = 常用對數。

或

$$(II) \quad \ln K_c = \Sigma (n \ln c), \quad (4C)$$

生成物質之濃度，用正號表之；

作用物質之濃度，用副號表之。

反是，若作用物質（即原物質）之濃度計為正數時，則平衡常數式變為：

$$(III) \quad K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{[M_1]^{n_1} \cdot [M_2]^{n_2} \cdots}{[M_1']^{n_1'} \cdot [M_2']^{n_2'} \cdots} \quad (5)$$

除詳細說明屬於相反濃度外，則用(4)式計算之。

(2) 平衡常數與分壓力之關係。—— 在氣體反應之情形中，並假定其為應用理想氣體 (Perfect gas) 定律，則分壓力 (Partial pressure) 能代替濃度：

$$(IV) \quad p_1 = \frac{N_1}{V} \cdot R T \quad (6)$$

由是，公式(4 A)得改變為：

$$\frac{(p_1')^{n_1'} \cdot (p_2')^{n_2'} \cdots}{(p_1)^{n_1} \cdot (p_2)^{n_2} \cdots} (RT)^{-\nu} = K_c. \quad (7)$$

此式亦為「質量作用定律」之關係式；表平衡常數與分壓力之關係。

若命

$$(V) \quad \frac{(p_1')^{n_1'} \cdot (p_2')^{n_2'} \cdots}{(p_1)^{n_1} \cdot (p_2)^{n_2} \cdots} = K_p, \quad (8A)$$

則(7)與(8 A)兩種平衡常數相聯絡，得：

$$(VI) \quad K_c (RT)^{\nu} = K_p. \quad (9A)$$

當此種反應生作用，無容積之變換時 ($\nu=0$)，則此兩種常數之數