

物理化學

Physical Chemistry

4th Edition

原著者：Farrington Daniels
Robert A. Alberty

譯述者：黃 海 宴

科技圖書股份有限公司

物 理 化 學

Physical Chemistry

4th Edition

原著者：Farrington Daniels

Robert A. Alberty

譯述者：黃 海 宴

科技圖書股份有限公司

原 序

本書編撰目的，係供大學物理化學初級課程之用，其內容側重於了解化學所必備的基本學理。

第四版的編排方式與第三版相同，亦分為四篇：依次為熱力學、動力學、量子力學與結構。章數雖仍相同，但有三章為新增的，另將第三版中的三章拆散，併入其他章節中。新增的三章為，第七章的“離子平衡及生化反應”、第十六章的“磁共振光譜學”與第二十章的“巨分子”。此三章雖非嶄新論題，但其重要性與日俱增，故本版特闢專章討論。第七、二十章反映了物理化學在生物上的應用日益重要，第十六章則反映了核磁共振與電旋共振的重要性。第三版原有的“氣體”、“其他結構法”與“核及放射化學”等現不再以專章形式出現，而併入量子論，分子的電子結構、光化學及固態化學為主的各章中，其改編情形茲不贅述。

本版有一重大改變，即逐漸採用國際制單位（SI 制）。SI 制為一種精細設計的單位制，適於表達所有的物理量，已廣為國際間所採用。本版已儘量採用 SI 制的基本單位、代號及縮寫。但在能量方面，猶未能用 SI 制的焦耳取代熱力學的卡。因目前的物理化學標準數據表仍多以卡為單位。另外三個繼續使用的非 SI 單位為，大氣壓（等於 101.325 巴或每平方米牛頓）、托（1/760 atm）與埃（ 10^{-10} m）。此外，尚有若干雖非 SI 單位但却因其實用價值或在某方面習用而為國際標準化組織所認為可繼續使用者，例如升（ 10^{-3} m³）、電子伏特（eV）等。至於 cgs 制的專名單位如達因、爾格、靜電單位等則不再採用。

物理化學課程的學分數隨校不同，所需較深教材的份量亦互異。故本版特添入較多份量的教材以備選擇。這些較深教材的章節，皆附有*號，在初級課程中可予省略。

本版新增了 229 個習題。每章末所附習題共分三組，以期能充分適合基礎及興趣不同的同學的需要。其中第一組附有解答，其他兩組則供同學自解。有些典型的問題，則採作章中的例題。

本書原名理論化學概要（Outlines of Theoretical Chemistry）

1962/10

，爲蓋特曼 (Frederick H. Getman) 博士在 1913 年寫成，至 1927 年已改寫了四版，後來丹尼爾 (Farrington Daniels) 博士又接手寫了四版，故迄今已有 62 年歷史。我在 1955 年加入丹尼爾博士主持的第一版編撰工作。

丹尼爾博士對本書第三版應如何改進曾作甚多的指示，原期積極參與第四版的改編工作。他雖不幸於 1972 年 6 月 23 日逝形，但他的睿智指導與卓越判斷已深印在我們心中。丹尼爾博士與本書的編務垂 45 年，在物理化學教學方面發明極多。

感謝辭略！

阿伯提 (Robert A. Alberty)

麻州劍橋、麻州理工學院。

國際制單位

物理化學上所用的單位，過去是 cgs (厘米—克—秒) 制，另加上一些特定單位如卡等。近年國際間漸趨於採用以米、仟克、秒與安培為四大基本單位的新制。到了 1960 年召開第十一屆度量衡大會，正式將其確立，定名為國際制單位 (International System of Units)，簡稱 SI 制。其基本單位計有七種列如下表：

物 理 量	符 號	SI 制單位名稱	SI 單位代號
長 度	l	米	m
質 量	m	仟 克	kg
時 間	t	秒	s
電 流	I	安 培	A
熱力學溫度	T	凱	K
物質質量	n	莫 耳	mol
光 度	I ₀	燭 光	cd

至於各單位的定義，可參考附錄。

所有的物理量，均可用以上單位或經乘除而得的導出單位來表示，現將物理化學上最常用的導出單位列表如下：

物 理 量	單 位	代號	定 義
力	牛 頓	N	kg ms^{-2}
功、能、熱量	焦 耳	J	N m
功 率	瓦 特	W	J s^{-1}
壓 力	巴	Pa	N m^{-2}
電 荷	庫 倫	C	A s
電 位 差	伏 特	V	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-1} (= \text{JA}^{-1} \text{s}^{-2} = \text{JC}^{-2})$
電 阻	歐 姆	Ω	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2} (= \text{VA}^{-1})$
頻 率	赫	Hz	s^{-1} (週 / 秒)
磁通量密度	台斯拉 (tesla)	T	$\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1} (= \text{Vm}^{-2} \text{s})$

以上單位的十進制倍數與分數，可在單位前加上下列字頭以表示之：

分數	字頭	代號	倍數	字頭	代號
10^{-1}	deci	d	10	deka	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	milli	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f			
10^{-18}	atto	a			

物 理 化 學

目 錄

第一篇 熱力學

第一章 熱力學第一定律

1.1	系統、外界、系統的狀態與狀態變量	3
1.2	熱力學第零定律	4
1.3	理想氣體常數 R 的單位	6
1.4	功	7
1.5	焦耳實驗	8
1.6	熱	9
1.7	熱力學第一定律	9
1.8	正合與非正合微分	11
1.9	可逆過程	12
1.10	氣體的等溫可逆膨脹	13
1.11	液體的可逆汽化	14
1.12	焓	15
1.13	熱容量	16
1.14	固體的熱容量	20
1.15	熱化學	22
1.16	量熱法	22
1.17	熱力學第一定律在熱化學上的應用	24
1.18	生成焓	24
1.19	溶解熱	26

2 物理化學

1.20	離子的生成焓	31
1.21	溫度對反應熱的影響	31
1.22	溫度對反應焓的影響通則	32
1.23	鍵能	33
參考書目		35
習題		35

第二章 熱力學第二與第三定律

2.1	強度性質與廣度性質	
2.2	自然與非自然變化	45
2.3	熱力學第二定律	45
2.4	熵	46
2.5	藉熵敘述第二定律	46
2.6	熵變化量的計算	47
2.7	不可逆過程的熵變化量	47
2.8	理想氣體混合時的熵	51
2.9	依統計觀點解說混合熵	52
2.10	化學平衡的準則	55
2.11	以吉伯士自由能作為定溫定壓下判斷平衡的準則	59
2.12	密閉系統的基本方程式	60
2.13	馬克士威爾關係式	63
2.14	熱力學狀態方程式	64
2.15	溫度對吉伯士自由能的影響	65
2.16	開放系統的基本方程式	66
2.17	化學位能	68
2.18	部分莫耳量	68
2.19	熱力學第三定律	71
2.20	第三定律熵的求法	71
參考書目		75
習題		75

第三章 一成分系統

3.1	狀態方程式	85
3.2	水的溫度-壓力-體積圖	86
3.3	臨界現象	88
3.4	凡得瓦爾理論	91
3.5	以強度性質作平衡準則	95
3.6	相律	96
3.7	一成分系統的相律	98
3.8	一成分系的相	98
3.9	克雷沛倫方程式	100
3.10	克勞修斯-克雷沛倫方程式	102
3.11	氣化焓	104
	參考書目	105
	習 題	106

第四章 相平衡

4.1	兩成分系	113
4.2	理想溶液的蒸氣壓	115
4.3	理想溶液的熱力學	116
4.4	兩成分溶液的沸點圖	118
4.5	分餾	119
4.6	非揮發性溶質對蒸氣壓的降低	121
4.7	滲透壓	121
4.8	非理想溶液的蒸氣壓	123
4.9	亨利定律	125
4.10	活性與活性係數	127
4.11	計算兩成分液態系統的活性係數	128
4.12	兼含固液兩相的二成分系	131
4.13	吉伯士自由能圖與相圖	133
4.14	凝固點下降	134
4.15	併熔化合物	137
4.16	非併熔化合物	138
4.17	固溶體	138

4 物理化學

4.18	三成分系	141
4.19	三液體所成系	141
4.20	溶質在兩液相間的分配	143
4.21	兩固體與液體所成的系	144
參考書目		145
習題		145

第五章 化學平衡

5.1	理想氣體的熱力學	157
5.2	理想氣體混合物的熱力學	159
5.3	簡單氣體反應的熱力學	161
5.4	平衡通式的推導	163
5.5	理想氣體的化學平衡	164
5.6	非理想氣體的化學平衡	166
5.7	K_p 、 K_c 與 K_x	167
5.8	平衡常數的測定	168
5.9	溶液中的反應平衡	172
5.10	含有固相平衡	174
5.11	ΔG° 的計算	174
5.12	標準生成自由能	175
5.13	化學反應的自發性	177
5.14	溫度對化學平衡的影響	178
5.15	溫度對吉伯士自由能變化的影響	181
5.16	壓力對平衡的影響	188
5.17	平衡常數的理論計算法	183
5.18	自由能函數	185
參考書目		188
習題		189

第六章 電動勢

6.1	庫倫定律、電位與單位	202
6.2	電化電池	203

6.3	電池電動勢的測定	204
6.4	電化電池的符號	205
6.5	界面電位	206
6.6	電化電池的熱力學	206
6.7	電化電池的基本方程式	208
6.8	電解質的活性	209
6.9	離子強度	211
6.10	狄拜-惠克理論	211
6.11	無液界電池	212
6.12	電極的電位	215
6.13	電化電池與電極反應的授法	217
6.14	pH的測定	220
6.15	電池	221
6.16	燃料電池	222
參考書目	224
習 題	224

第七章 離子平衡與生化反應

7.1	酸鹼平衡	233
7.2	單質子酸的離子平衡	234
7.3	弱酸的滴定曲線	237
7.4	鹼的解離	238
7.5	胺基酸	239
7.6	錯離子	241
7.7	酸解離的熱力學函數	243
7.8	二氧化碳、碳酸與碳酸氫根離子的熱力學	244
7.9	統計效應	245
7.10	離子強度對解離常數的影響	246
7.11	生成反應的熱力學	246
7.12	ATP 水解的熱力學	249
7.13	肌蛋白及血紅素與氧的結合	254
參考書目	257

習題	258
----------	-----

第八章 表面熱力學

8.1 表面張力	266
8.2 一成分系的表面熱力學	269
8.3 液核癱結	270
8.4 接觸角與附着力	272
8.5 溶液的表面張力	273
8.6 吉伯士方程式	274
8.7 表面壓力	274
8.8 固體的吸附	276
8.9 蘭格默吸附說	277
8.10 色層分析	279
8.11 膠體	280
參考書目	281
習題	281

第二篇 動力學

第九章 氣體動力學

9.1 完美氣體的模型	289
9.2 分子速度的分佈	292
9.3 分子速率的或然率	296
9.4 平均速率的類型	297
9.5 熱容量與能量均分	300
9.6 氣體分子與壁或孔的碰撞	301
9.7 氣體分子間的碰撞	303
9.8 平均自由徑	304
9.9 分子間的作用	305
9.10 碰撞截面	308
9.11 氣體的傳移現象	309

9.12 黏滯係數	311
參考書目	312
習 題	312

第十章 化學動力學

10.1 反應速率	316
10.2 反應速率測定法	317
10.3 速率定律	319
10.4 一級反應	320
10.5 二級反應	322
10.6 三級反應	324
10.7 零級反應	324
10.8 熱力學對速率定律的限制	324
10.9 化學反應的機構	325
10.10 可逆基本反應	326
10.11 連續一級反應	327
10.12 較複雜的反應機構	329
10.13 細部平衡原理	330
10.14 溫度的影響	332
10.15 活化複體	334
10.16 活化焓與活化熵的計算	336
10.17 雙分子氣相反應	338
10.18 單分子氣相反應	342
10.19 三分子反應	343
10.20 自由基反應	344
10.21 分枝鏈反應	347
10.22 液相中的擴散控制反應	349
10.23 簡單反應的鬆弛時間	352
10.24 催化作用	354
10.25 酸與鹼的催化作用	354
10.26 酵素催化	356
10.27 非均勻反應	360

參考書目	361
習 題	362

第十一章 溶液中的不可逆過程

11.1 黏滯	380
11.2 導電性	383
11.3 莫耳電導係數	385
11.4 非水溶液的電導係數	387
11.5 電遷移率	388
11.6 氫離子及氫氧根的電遷移率	391
11.7 電導係數與電遷移率的關係	392
11.8 水的離子積的測定	393
11.9 離子遷移率及其摩擦係數間的關係	394
11.10 擴散	395
11.11 擴散係數與摩擦係數間的關係	398
參考書目	399
習 題	399

第三篇 量子化學

第十二章 量子論

12.1 物理常數	405
12.2 波動	406
12.3 穴體輻射	407
12.4 普朗克理論	408
12.5 光電效應	409
12.6 線光譜	410
12.7 波爾的氫原子理論	411
12.8 德勃勞意方程式	413
12.9 海森堡測不準原理	414
12.10 許瑞丁格方程式	414

12.11	算子	416
12.12	一度空間箱中質點的量子力學處理法	418
12.13	平均值及對等律	421
12.14	三度空間箱中的質點	422
12.15	簡諧振動子	423
12.16	剛體轉動子	426
12.17	氫原子	427
12.18	角動量	435
12.19	電子自旋	436
12.20	氦原子	437
12.21	漸變化	438
12.22	包立不相容原理	439
12.23	氦的第一基態	440
12.24	原子的電子結構	441
12.25	週期表與建立原理	443
12.26	游離電位與電子親和力	446
	參考書目	447
	習 題	448

第十三章 對 稱

13.1	對稱元素與對稱操作	454
13.2	對稱中心與反轉操作	454
13.3	對稱軸與旋轉操作	457
13.4	對稱面與反映操作	459
13.5	非原旋轉軸及非原旋轉操作	461
13.6	對稱操作的組合 - 點群	463
13.7	熊佛萊點群的分類	464
13.8	熊佛萊點群的推定	464
13.9	波動函數的對稱性	467
13.10	對稱性與偶極性	467
13.11	對稱性與光學活性	467
	參考書目	468

習題	468
----	-----

第十四章 分子的電子結構

14.1	分子的波動函數	475
14.2	氫分子離子 H_2^+	476
14.3	氦分子	477
14.4	氦分子的位能曲線	484
14.5	同核雙原子分子的電子組態	486
14.6	陰電性	492
14.7	鍵結半徑	494
14.8	氫鍵	495
14.9	離子鍵	496
14.10	偶極矩	498
14.11	介電常數	498
14.12	極化作用	500
14.13	氣體分子的偶極矩	501
14.14	莫耳折射	503
14.15	凡得瓦爾力	504
	參考書目	504
	習題	505

第十五章 分子光譜學

15.1	電磁光譜	507
15.2	基本方程式	509
15.3	雙原子分子的轉動光譜	510
15.4	雙原子分子的振動光譜	513
15.5	振動-轉動光譜	517
15.6	雙原子分子的電子光譜	520
15.7	多原子分子的轉動光譜	523
15.8	微波光譜	525
15.9	多原子分子的振動光譜	526
15.10	雷曼光譜	528

15.11	光譜光度計	531
15.12	蘭伯特 - 畢爾定律	532
15.13	多原子分子的電子光譜	534
15.14	自由電子模型	535
15.15	色散與吸收	536
15.16	圓雙折性與圓雙色性	537
	參考書目	541
	習 題	542

第十六章 磁共振光譜學

16.1	磁化率	551
16.2	磁共振的原理	553
16.3	高分析力NMR光譜線	557
16.4	熱平衡與自旋鬆弛	559
16.5	化學位移	560
16.6	自旋 - 自旋分裂	562
16.7	液體NMR光譜的分析	565
16.8	電旋共振	567
16.9	超微細耦合	569
16.10	E S R的應用	571
	參考書目	573
	習 題	573

第十七章 統計力學

17.1	微觀狀態與亂度	576
17.2	整體	582
17.3	波茲曼分佈律之導證	585
17.4	內能、熵與壓力	587
17.5	在分配函數Q中的熱力量	589
17.6	分配函數的計算	590
17.7	非定位系統的標準整體分配函數	591
17.8	理想氣體的熱力學性質	592