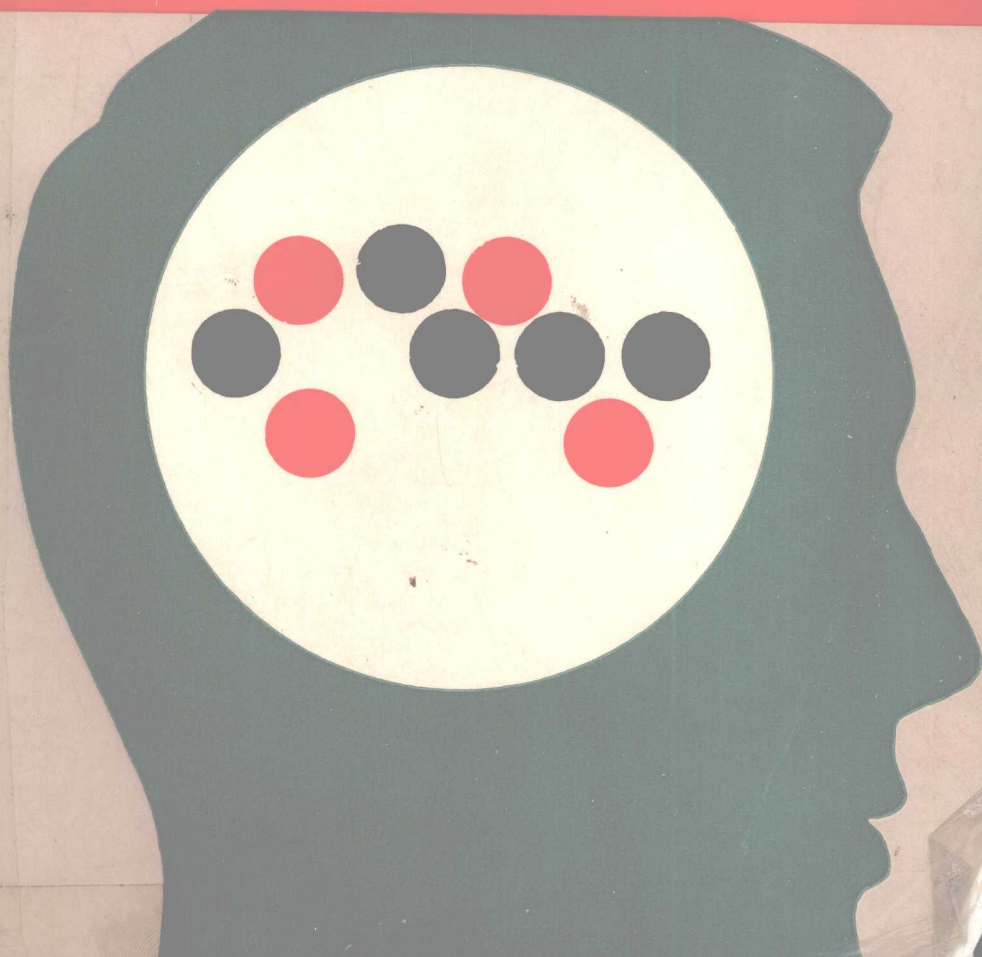


物理化學

李敏達著

科學技術叢書／三民書局印行



物 理 化 學

李 敏 達 著

學歷：台灣大學化工系畢業

經歷：台灣大學化工系教授

現職：台灣大學化工系教授

三 民 書 局 印 行

中華民國七十年七月初版

物理化學

基本定價伍元陸角柒分

行政院新聞局登記證 局版業字第二〇〇號

版權
所有
翻印
必究

著者 李

敏

達

發行人 劉

振

強

出版者
印刷所

三民書局股份有限公司
三民書局股份有限公司

臺北市重慶南路一段六十一號
郵政劃撥九九九八號

物理化學 目次

第一章 緒論

1-1	物理化學.....	1
1-2	力.....	2
1-3	壓力.....	2
1-4	溫度.....	4
1-5	能.....	7

第二章 氣體

2-1	氣體之 PVT 關係——狀態方程式.....	9
2-2	理想氣體.....	16
2-3	道耳吞分壓定律.....	24
2-4	真實氣體.....	27
2-5	分子間之作用.....	32
2-6	臨界常數.....	36
2-7	凡得瓦方程式.....	42
2-8	真實氣體之狀態方程式.....	49
2-9	對應狀態原理.....	54
2-10	氣體分子運動論.....	59

第三章 熱力學第一定律

3-1	基本觀念	77
3-2	熱力學第一定律	90
3-3	可逆過程	95
3-4	焓	100
3-5	熱容量	102
3-6	熱力學第一定律在理想氣體上之應用	109
3-7	絕熱膨脹與焦耳—湯木生效應	115
3-8	溶解熱	119

第四章 熱力學第二與第三定律

4-1	自然與非自然變化	131
4-2	熱力學第二定律	132
4-3	熵	143
4-4	熱力學第三定律	163
4-5	自由能與功函數	169
4-6	自然變化與平衡之條件	177
4-7	熱力學性質之關係式	180
4-8	部分莫耳量	185
4-9	化勢	194
4-10	逸壓	197
4-11	活度與活度係數	199

第五章 熱化學

5-1	反應熱	216
5-2	熱化學方程式	219
5-3	生成熱	224

5-4	燃燒熱	229
5-5	離子溶液之熱化學	231
5-6	化學鍵能	235
5-7	溫度對反應熱之影響	240
5-8	火焰溫度	246
5-9	生成自由能與生成功函數	248

第六章 溶液

註：冠有 * 號之章節在教學時可酌予省去。

6-1	溶液之組成與濃度	260
*6-2	相與相間平衡之條件	263
*6-3	溶液之熱力學之性質	264
6-4	理想溶液	266
6-5	非理想溶液	275
6-6	亨利定律	279
6-7	溶液之統一性質	282
*6-8	電解質溶液之統一性質	296
6-9	氣體之溶解度	299
*6-10	溶質在不溶二溶劑間之分配	302

第七章 物理平衡

7-1	相律	315
7-2	相之穩定性	321
7-3	Clapeyron 方程式	324
7-4	單成分系之相平衡	333
7-5	二成分系之氣液平衡	339

7-6	二成分系之液固平衡	352
7-7	二成分系之液液平衡	372
7-8	二成分系之固氣平衡	374
7-9	三成分系之液液平衡	377
7-10	三成分系之固液平衡	382

第八章 化學平衡

8-1	化學平衡之條件	400
8-2	標準自由能變化與平衡常數	401
8-3	氣體之反應平衡	409
8-4	勒沙特列—布朗原理	420
8-5	鈍氣對平衡之影響	421
8-6	壓力對化學平衡之影響	424
8-7	溫度對化學平衡之影響	424
8-8	溶液反應平衡	431
8-9	含固相之反應平衡	434

第九章 化學動力學

9-1	反應速率	450
9-2	反應機構	455
9-3	一級反應	461
9-4	二級反應	468
9-5	三級反應	474
9-6	零級反應及 n 級反應	476
9-7	反應級之決定	478
9-8	複雜反應	482

9-9	溫度對反應速率之影響	492
9-10	活化能	496
9-11	氣體反應之碰撞論	499
9-12	絕對反應速率論	507
9-13	鏈反應	511
9-14	均勻系催化作用	517
習題答案		531
中英名詞對照表		541

第一章 緒 論

1-1 物理化學

化學之研究對象爲物質及有關物質轉變之問題，物理學則著重於能量及能量變化之研究。物理化學可視爲介於兩者間之一種科學，主要目的在於討論物質之物理性質與構造，物理與化學變化中之質能關係，及有關化學相互作用之定律。其內容係藉各種物理的測定方法及實驗記錄，探討氣體、液體、固體、溶液，及膠液等之性質，將其相互間之關係加以系統化，並歸納成若干定律，以爲闡釋物質各種物理及化學現象之準據。

物理化學之重要中心論據爲熱力學與動力學。熱力學方法係利用熱力學之三個基本定律，從變化前後二狀態之能差，討論物質之變化與平衡之特性。熱力學雖可解答某種特定變化進行之方向與範圍，但無法解析該變化所循之機構及進行之速率。動力學之最大特徵爲時間因素之導入，在其處理上必須涉及過程之本質結構，從變化機構之探討所導出之若干定律，可用以闡解變化之每一階段或整個過程中之某些複雜問題。

物理化學係以物理學之理論爲基礎，研究化學之原理及理論者，其論證需配合數學、物理，及化學等之基本科學，如何加以融會貫通，連成一體，以利探討，至屬重要。對於化學及化學工程學之學習者言，物理化學皆屬重要工具之一。化學家習用小型裝置進行各種化學反應及物理操作；化學工程師則使用大規模之商業設備，作大量之生產。

欲將實驗室之製造程序放大而轉移至工廠之大量生產，除需要併用工程與經濟之原理外，尚必須充分了解整個程序之基本化學特性。有關物理化學之學識，對於領悟程序之化學原理與物理性質，將有所裨益。

1-2 力

依據牛頓之運動第二定律，力 F 等於質量 m 與加速度 a 之乘積。

$$F = ma \quad (1-1)$$

而

$$a = \frac{du}{dt} = \frac{d^2s}{dt^2} \quad (1-2)$$

式中 u 表示速度， s 表示距離。

式 (1-1) 表示時間、距離、質量及力四個基本量之關係，其形成亦可寫為，

$$F = \frac{d(mu)}{dt} \quad (1-3)$$

m 與 u 之乘積稱為動量 (momentum)，由此可知，力即等於動量之變化速率。

在 CGS 制中，長度之單位為公分 (cm)，質量為公克 (g)，時間為秒 (sec)，力之單位為達因 (dyne)。在國際單位系統 (SI system) 中，長度之單位為公尺 (m)，質量為公斤 (kg)，時間為秒 (sec)，力之單位則為牛頓 (N)。

1-3 壓力

所謂壓力乃單位面積所受之力，故所用之單位有 dyne/cm^2 , g/cm^2 或 lb/in^2 等。壓力之大小常以適當液柱之高度表示之，例如，一液

體之密度爲 ρ ，液柱之高度爲 h ，質量爲 m ，斷面積爲 A ，重力加速度爲 g ，則該液柱所表示之壓力爲，

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = h\rho g \quad (1-4)$$

在 0°C ，標準重力加速度 $g = 980.665\text{cm/sec}^2$ 下，1mm 汞柱之靜壓稱爲 1 托 (torr，爲 torricelli 之簡稱)。又 0°C 時，汞之密度爲 $\rho = 13.5951\text{g/cm}^3$ ，故在 CGS 單位中 1mmHg 相當於，

$$\begin{aligned} h\rho g &= 0.1 \times 13.5951 \times 980.665 \\ &= 1.33322 \times 10^3 \text{ dynes/cm}^2 \end{aligned}$$

海面大氣壓稍高於 10^6 dyne/cm^2 (14.7 lb/in^2)，其值隨位置與氣候而定。1 標準大氣壓等於 760 torr，又相當於 $1,013,250 \text{ dyne/cm}^2$ 或 14.691 lb/in^2 之壓力。1 氣壓可承受 760 mm 或 29.9213 in 高之汞柱，或 32 ft 高之水柱。

壓力之計量常用流體壓力計 (manometer)，如圖 1-1 所示，其

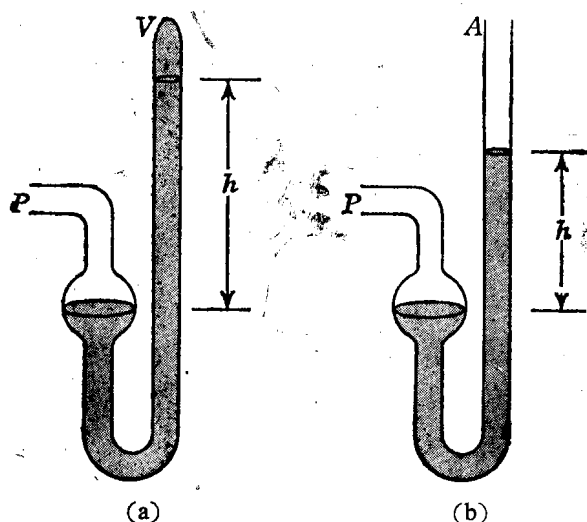
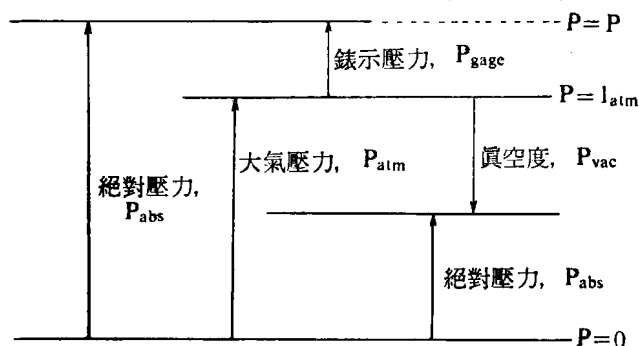


圖 1-1 流體壓力計 (a) 真空用，(b) 大氣壓用

形式有末端閉式與末端開式兩種。末端閉式壓力計又稱真空壓力計，利用式(1-4)可直接讀出氣體之壓力。開口式壓力計之一端係開放於大氣壓力下，其所顯示之壓力為錶示壓力 (gage pressure)。絕對壓力、錶示壓力，及真空度之關係可表示如下。



1-4 溫度

溫度為熱能傳遞之一種推動力，若將溫度不同之兩物體相接觸，則熱能必由高溫物體傳遞至低溫物體，至其推動力（即兩物體溫度差）消失為止。

溫度測定所用之設備稱為溫度計 (thermometer)，溫度計之主要構成一種測溫物質 (thermometric substance)，此種物質必須具備某種可隨溫度之改變而變化之性質，且其變化必有再現性。例如，恒壓下氣體之容積可隨溫度而變；鉑絲之電阻亦可隨溫度而變，此等性質之溫度依附性皆有再現性，故氣體或鉑絲均可充當測溫物質。

測量溫度最常用之溫度計為「液充玻璃溫度計 (liquid in glass thermometer)」，其構造係於粗細均勻之玻璃管中，裝入汞、酒精、或其他適當之液體，利用液體受熱時之膨脹特性指示熱度者。科學

者常用之溫標爲百分標度 (centigrade scale), 又稱攝氏溫標 (Celsius' temperature scale)。此溫標規定水之冰點 (在標準大氣壓下水之凝固點) 爲零度, 而以蒸汽點 (大氣壓下水之沸點) 爲 100 度。將溫度計分別浸入冰浴及沸騰水中, 俟達熱平衡後, 在液面處各刻下記號, 再將二記號間之長度均分爲 100 等分, 每一等分稱爲 1 度。此種溫度計常依液體之種類而顯示不同之讀數。例如, 不論使用何種液體, 若依照上述方法校準刻度, 雖可讀出相同之零度與 100 度, 然在其他溫度則顯示不同之讀數。因此, 必須選擇一種標準之測溫流體。

使用氣體作爲測溫流體之裝置, 稱爲氣體溫度計。圖 1-2 所示爲一恒壓氣體溫度計之略圖。溫度計球管內汞之上方充填測溫氣體。恒溫槽內先放入冰與水之混合物 (作爲冰點), 當氣體收縮時, 藉汞注入器將汞壓入裝置內, 俟達成熱平衡後, 再度調節球管內之汞面, 使其高度與壓力計內之汞面保持相等, 此等球管內氣體之壓力應爲 1 大氣壓, 而其溫度爲零度, 故汞面可刻劃爲零。依同樣步驟, 恒溫槽內放入沸騰水, 則可刻出 100 度記號。將零度至 100 度之間均分爲 100 等分, 此溫度範圍之上下亦可伸延刻劃相同之刻度, 如此則得 1 大氣壓氣體溫度計。若氣體溫度計內充填不同之氣體, 惟其量可其顯示相同。

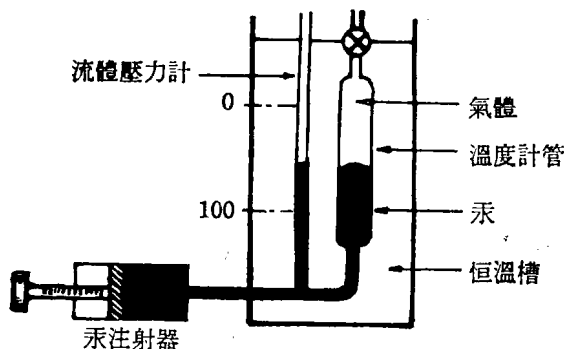


圖 1-2 氣體溫度計

之零度，則可發現不論使用何種氣體，同一溫度所指示之讀數幾乎相同，尤其壓力接近零時，讀數則完全相同。此表示零壓狀態下之氣體可作為標準之測溫物質。任何氣體在壓力接近零時，其行為可適合理想氣體（關於理想氣體之特性將於第二章中詳論），因此，在零壓狀態下所建立之溫標常稱為理想氣體溫標 (ideal gas temperature scale)。

當氣體受冷卻時，容積隨之成規則性收縮，溫度續降至容積收縮為零時，溫度為 -273.16°C 。此最低溫度係由克耳文 (Kelvin) 所建立者，稱為絕對零度。克氏溫度 $T^{\circ}\text{K}$ 與攝氏溫度 $t^{\circ}\text{C}$ 之關係為，

$$T^{\circ}\text{K} = t^{\circ}\text{C} + 273.16 \quad (1-5)$$

華氏溫標 (Fahrenheit temperature scale) 為英語系統國家所習用者，其標度係以水之凝固點為 32°F ，水之沸點為 212°F ，兩點之間均分 180 刻度。華氏溫標之絕對溫度使用冉肯 (Rankine) 溫標， 0°F 相當於 459.69°R ，故

$$T^{\circ}\text{R} = t^{\circ}\text{F} + 459.69$$

攝氏溫度與華氏溫度之關係為，

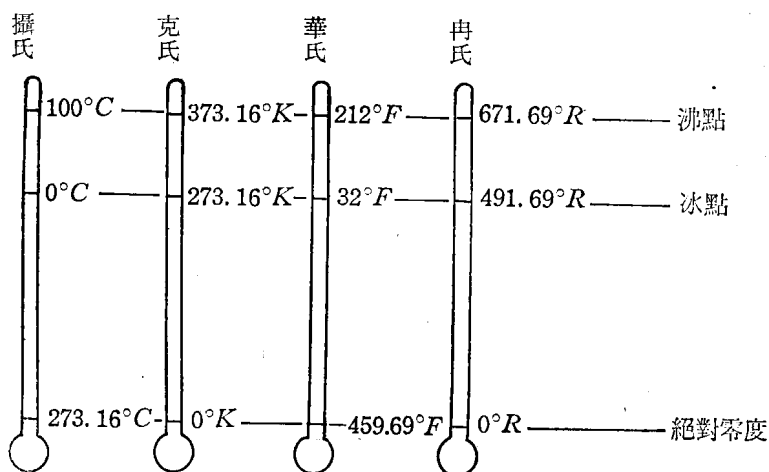


圖 1-3 各種溫標之關係

$$t^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} \times t^{\circ}\text{C} + 32$$

關於 4 種溫標之關係，可參閱圖 1-3。

1-5 能

能之觀念甚難加以定義。在作功或加熱物體之過程中均涉及能量之效應。在山頂上之一岩石具有位能，當其滾至山腳時，位能則轉變為滾動之動能。假如岩石落入一湖中，則石與水相摩擦使滾動減慢，部分動能由摩擦作用而轉變為熱，其結果將使岩石與水之溫度升高。同時另一部分動能傳至水中，從撞擊點放射波動。

輻射能為重要能量之一。可見光、紅外輻射、紫外輻射、及 X -射線等均屬於輻射能，此等能量具有極為相似之性質。

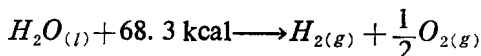
所有化學反應均伴生能量之變化，此種能量大部屬於熱效應。反應物分子經原子之重行排列而轉變為產物，每一分子質均具有其特定之熱含量 (heat content) 或簡稱為焓 (enthalpy)。此種熱含量乃一質形成時所儲存之能量 (即化學能)，由於反應物與產物二者熱含量之差，於反應進行時即產生熱效應；若反應物較產物儲存能量多，則釋放熱量，反之，則吸收熱量。

化學反應中之能量變化亦有以熱量以外之形式發生者。例如炸藥內所儲存之化學能可用以作功，使懸崖之岩石炸成碎塊。又如電池內物質所含化學能，因化學反應而轉變為電能。

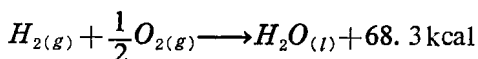
能量可互相轉變，任何一種形式之能量消失時，必有相當量他種形式之能量產生。此一原理稱為能量不減定律 (The law of conservation of energy)。例如位於一定高度之物體，在自由落下時必發生位能 (PE) 與功能 (KE) 之轉變，二者之間必成立下示關係，

$$\Delta PE + \Delta KE = 0 \quad (1-5)$$

又如水之電解時，測量電流與電壓可知分解 1 莫耳水需作功 $W = 68.3 \text{ kcal}$



若以卡計測量氫與氧之反應熱時，生成 1 莫耳水將產生熱量 $Q = 68.3 \text{ kcal}$ 。



此表示 $W = Q$ ，其總效應為能量不減。熱力學第一定律在本質上即為能量不減定律。

第二章 氣 體

物質依其構成粒子之凝聚狀態可分為氣體、液體與固體三類。氣體之最大特徵為不具一定之形狀與容積，就分子論言之，由於構成分子之凝聚濃度低，分子間距離小而相互作用力弱，各分子得以向各方作自由運動。液體雖亦無一定之形狀，惟因具有一表面，僅能佔據有限之容積。氣體與液體同稱為流體 (fluids)。固體乃指晶體構成固體之分子、原子或離子必須排列成一定之幾何組態。其與氣體、液體不同之處為，在一定之溫度與壓力下具有一定之形狀與容積。

從結構上看之，氣體可視為一種最單純的物質形態，各種氣體在低壓高溫下顯示最簡單之分子或原子凝聚，因此具有單純且有規律之性質。研討此種規律性可確立若干物質模式，對於了解物質結構及變化殊有幫助。

2-1 氣體之 PVT 關係——狀態方程式

氣體之狀態視壓力、容積與溫度三變數而定，任意指明其中之二變數，可固定純質之狀態。例如，取壓力 P 與容積 V 為獨立變數，則純質之溫度為 P 與 V 之函數。因此，

$$T = f(P, V) \quad (2-1)$$

對任何一固定之 T 值，式 (1-1) 可規定純質之一等溫線 (isotherm)。倘若不特別指出何者為獨立變數，則可寫成，

$$\phi(P, V, T) = 0 \quad (2-2)$$