

附高考題目

基本物理化學

下 冊

原著者

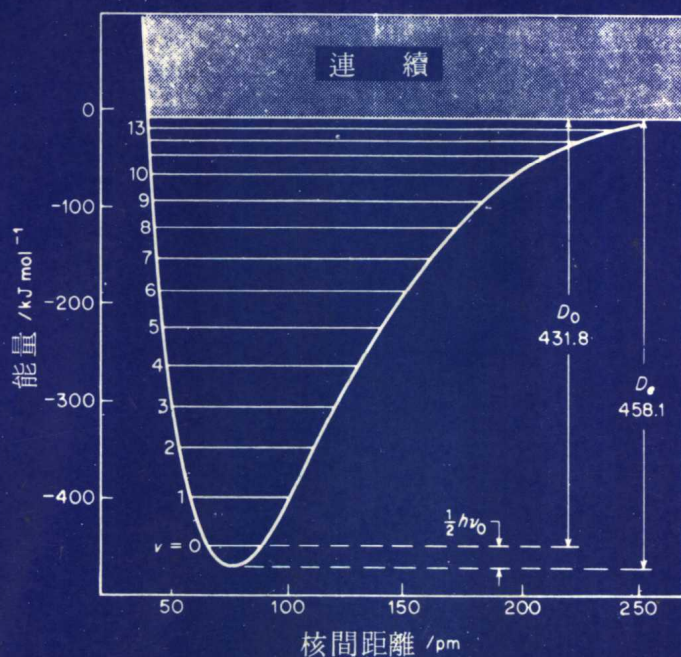
WALTER J. MOORE

譯著者

田福助

校訂者

劉端祺博士



中央圖書出版社出版

附高考題目

基本物理化學

下 冊

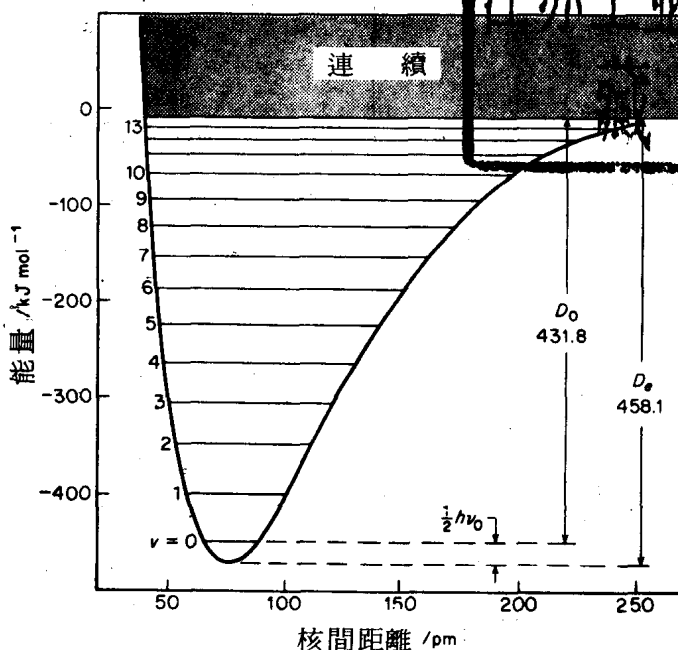
原著者

WALTER J. MOORE

譯著者 田福助

校訂者 劉端祺博士

江苏工业学院图书馆
藏书章



中央圖書出版社出版

行政院新聞局出版事業登記證，
局版台業字第〇九二〇號

（冊下）學化理物本基

究必印翻・有所權版

整元拾捌佰貳幣臺新價實

原著者：WALTER J. MOORE

譯著者：田福

出版者：中央圖書出版社

台北市重慶南路一段一四一號

發行人：林在

發行所：中央圖書供應社

台北市重慶南路一段一四一號

電話：三三一五七二六

郵撥：〇〇〇〇九一四一六

印刷所：國順文具印刷行

板橋市中正路216巷2弄13號

電話：九六七七二二六

中華民國七十三年九月初版

編號：2980

原 序

這本**基本物理化學** (Basic physical chemistry) 是爲了需要瞭解物理化學基本原理的科學與工程的學生而寫的。本書的內容分量適合典型的一年課程所需。先修課程爲化學、物理、及數學 (含初等微積分)。

目前典型的第一年化學教本幾乎包含了我在學生年代時物理化學教本中的所有論題。然而，與二年級的學生討論，我發現極少學生對於像熵、自由能、波函數、波子曼因數、及此類的觀念獲得充分的了解。因此，我在物理化學中討論這些基本量的觀念時未曾假定學生在第一年的課程已學到這些知識。另一方面，我已省略像混成軌域及價殼電子斥力等的圖解觀念，因這些在第一年的課程中已詳細的敘述。

在前面幾章中於進行討論熱力學定律之前，介紹內部運動及分子能態。根據我的經驗，如果學生了解分子級所發生的，隨後討論熱力學就更容易在研究物理化學時，學習以分子及其屬性來思考，這是一個重要的目標。

本書含有相當數目精選 (設計) 的例題，大部份很容易，包含只將數值資料代入方程式。但此類方程式實際的應用，可使學生對許多不同物理化學的量有良好的大小觀念。對於各種性質及程序得到一個大小次序的感覺對學生而言是很重要的。此種感覺的建立，使他們能夠對於較複雜系統以半定量的術語開始思考。這些簡單例題的另一個功用是使學生練習對極多化學數據使用適當的單位。偶而，本書以短的問題中止，使學生能停下來而思考其內容。

一些同事對本書的寫成有貢獻。印第安納大學的 Charles Parmenter 教授他最初計畫並寫本書的前半部。他的許多重要貢獻用幾句話不足以表明。Jerry Bell 教授閱讀全部手稿並提出許多建議以改進其解說。Sydney 大學的 Robert Hunter 教授，Peter Wright 博士，及 G.L.D. Ritche 博士

IV 原 序

等提供個別章節的批評。對於 I.M. Ritchie 教授，R.A. Craig 博士，及 P.J. Thistlethwaite，及他們的出版公司，我很感激他們准予從他們的書**物理化學問題** (Problems in physical chemistry) (John Wiley & Sons Australasia Pty. Ltd., 1975) 中引用若干有趣的問題。我感謝劍橋大學出版部許可引用 Charles Sherrington) 鼓舞的作品。

Prentice-Hall 公司化學主編 Elizabeth Perry 在很多方面協助我們，尤其是替我們物色三位物理化學有經驗的教師，對於最後的手稿提出許多優越的建議。我特別感謝密西根大學的 Thomas Dunn 教授，MIT 的 Jeff Steinfeld 教授，及 Rose-Hulman 學院的 Theodore Sakano 教授等敏銳的檢閱。

我們對下列的評論者致謝：路易西安那州立大學的 Dewey K. Carpenter，俄勒岡大學的 Thomas R. Dyke，賓夕凡尼亞大學的 Donald D. Fitts，賓州大學的 L. Peter Gold，俄勒岡大學的 David Harrick，及西北大學的 George C. Schatz。

最後，我應該感謝我的妻子 Patricia，她協助我預備手稿。

對於採用本書的教師們及學生們的批評我們將帶著感謝的心接受，再版時我們將謹慎地採用這些意見。

W. J. M.

譯者序言

1983年版的基本物理化學(Basic physical chemistry)在內容及結構上與過去的四版有很大的差異而更趨完美理想。本書在美國廣泛被採用作教本，尤其是一流的大學。因為本書在內容上相當完整，所討論的主題很廣泛且深入淺出；更難得的，每章中均列有例題10題左右(有多至15題)，這對初學者極有幫助。本書的特色是每章的份量相近，甚符合學習心理，一方面不會有厭倦感，另方面容易把握住學習的重點。在教學上也甚方便。本版誠然是一本難得的好書。

譯者教學十多年來，常發現同一個英文名詞，因編者或譯者不同，所使用的中文名稱就不同，而使學生無所適從。例如Compressibility factor有譯為壓縮因子，壓縮因數，壓縮性因子……，而在化學工程名詞中為“可壓因數”。在今日教育部推行科技教材中文化的呼聲中，統一名詞是最起碼的工作，故譯者在教學餘暇從事編著及譯述工作時，均採用教育部所公布的標準名詞為依據，並附英文原名，期能對讀者有所助益，並為科技教材中文化，盡些力量！

譯者譯述時發現英文版中有些可能是打字的錯誤，已予以一一更正。對有些難懂的敘述，譯者盡可能用括弧加以補充說明。而人名方面，教育部已公布者均採用之，而未公布者則直接用英文表示。另外有些名詞，一般所習用者，列在前面，然後列出教育部所公布者，後面附上英文。例如，平均自由徑或平均自由路徑(Mean free path)。

雖譯者已從事過十幾本書的編譯工作，但學淺才疏，或有欠妥之處，尚祈讀者及先進不吝賜正，俾再版時更正為感！

譯者 田福助 謹識

中華民國七十三年二月於台北

符 號

符號及意義			SI 制		
a	凡得瓦常數	$\text{Nm}^4\text{mol}^{-2}$	$B(T)$	第二維里係數	$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$
a	活性	—	c	在真空中的光速	ms^{-1}
a	加速度	ms^{-2}	c	濃度	mol m^{-3}
a_0	波耳半徑	m		(n/V)	
A	振幅	m	c	成分數	—
a	面積	m^2	$\bar{c}$	平均速度	ms^{-1}
A	黑日合子自由能	J	C	電容	CV^{-1}
A	指數前因子	(改變)	C	數目濃度	m^{-3}
A	吸光度, 光密度	—		(N/V)	
A	電子親和力	J	C	熱容量	JK^{-1}
A_0	超細偶合常數	Hz	C_V	定容熱容量	JK^{-1}
b	凡得瓦常數	$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	C_P	定壓熱容量	JK^{-1}
b	吸附係數	m^2N^{-1} [Pa^{-1}]	$C(T)$	第三維里係數	$\text{m}^3\text{mol}^{-2}$
b	離子群厚度	m	d	分子直徑	m
b	光吸收係數	m^{-1}	d_{hkl}	平面間的空間	m
B	旋轉常數 ($h^2/8\pi^2 I$)	J	D	擴散係數	m^2s^{-1}
$\tilde{B}$	旋轉常數 ($h/8\pi^2 cI$)	cm^{-1} [非 SI 制]	D_e	分光解離能	Jmol^{-1}
B	磁通量密度 [感應]	Vs m^{-1} [T]	D_0	化學解離能	Jmol^{-1}
			e	自然對數的底	—
			e	單位電荷	C
			E	電場	Vm^{-1}

符號及意義			符號及意義		
SI 制			SI 制		
E	電動勢, emf (electromotive force)	V	I	電流	A
E	能	J	I_0	發光強度	Cd
E_k	動能	J	J	旋轉量子數	—
E_p	位能	J	J	自轉 - 自轉偶合常數	Hz
E_a	活化能 (阿瑞尼士)	Jmol ⁻¹	k	波子曼常數	JK ⁻¹
f	自由度的數目 (變數)	—	k_1	一級速率常數	s ⁻¹
f	表面壓	Nm ⁻¹	k_2	二級速率常數	m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
f	逸壓	Nm ⁻²	k_r'	對比速率常數	s ⁻¹
f	振盪器強度	—	K	平衡常數	—
F	力	N	K_p	分壓的平衡常數	—
F	法拉第常數	Cmol ⁻¹	K_m	米奇耳常數 (Michaelis constant)	—
$F(hkl)$	結構因數	—	K_b	鹼解離常數	—
g	重力加速度	ms ⁻²	K_w	水解離常數	—
g	電子 g 因數	—	l	長度	m
g_N	核 g 因數	—	l	角量子數	—
g_j	j 能階的統計重量	—	L	亞佛加厥常數	mol ⁻¹
G	吉布士自由能	J	L	角動量	kg m ² s ⁻¹
h	蒲朗克常數	Js	m, m	質量	kg
h	高度	m	m	重量莫耳濃度	mol kg ⁻¹
H	焓	J	m'	容積莫耳濃度	mol m ⁻³
H	哈密耳頓運算子	—	m_e	電子質量	kg
i	電流密度	Am ⁻²	m_p	質子質量	kg
I	離子強度 [$\Sigma m_i z_i^2$]	mol kg ⁻¹	m_t	磁量子數	—
I	慣性矩	kg m ²	m_s	電子自轉量子數	—
I	原子核自轉量子數	—	M	莫耳質量	kgmol ⁻¹
I	游離能	J	M	磁化	Am ⁻¹
			M_I	核自轉量子數	—
			n	物質的量	mol

VIII 符 號

符號及意義			SI 制		
n	主量子數	—		(縱長)鬆弛時間	
N	粒子數	—		T_2 自轉-自轉	s
π	總體的系統數目	—		(橫長)鬆弛時間	
p	相數	—		σ 透射係數	—
P	動量	kg ms^{-1}		u 分速度	ms^{-1}
p, ϕ	概率	—		u 電移動率	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
p	壓力	Nm^{-2} [Pa]		U 內能	J
P_c	臨界壓力	Nm^{-2}		U 位能	J
P_r	對比壓力	—		v 反應速率	mols^{-1}
P	極化	Cm^{-2}		v 速度	ms^{-1}
P_m	莫耳極化	m^3		v 分速度	ms^{-1}
q	熱	J		v 速率	ms^{-1}
Q	電荷	C		v 振動量子數	—
Q	四極矩	Cm^2		V 體積	m^3
r	距離, 半徑	m		V_c 臨界體積	m^3
r_k	每單位體積的反應速率	$\text{molm}^{-3} \text{s}^{-1}$		V_r 對比體積 (V/V_c)	—
R	莫耳氣體常數	$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$		w 功	J
R_e	核間平衡距離	m		w 分速度	ms^{-1}
α	海增白常數	m^{-1}		W 微狀態數目	—
s	立體因數	—		X 莫耳分數	—
S	熵	JK^{-1}		x_e 不諧和常數	—
S	重疊積分	—		z 壓縮因數 (PV/nRT)	—
t	時間	s		z 分子分配函數	—
t	遷移數	—		z 電荷數	—
t	攝氏溫度	$^{\circ}\text{C}$		z_{AB} 每分子的碰撞頻率	s^{-1}
T	熱力溫度	K		Z 核電荷數, 原子序	—
T_c	臨界溫度	K		Z 正確整體分配函數	—
T_r	對比溫度	—		Z_{AB} 每單位體積的碰撞頻率	$\text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$
T_1	自轉格子	s			

符號及意義			符號及意義		
SI 制			SI 制		
α	膨脹係數	K^{-1}	Θ	特性溫度	K
α	解離度 (部分的)	—	κ	力常數	Nm^{-1}
α	傳遞因數	—	κ	導電度	$\Omega^{-1}m^{-1}$
α	馬德隆常數 (Madelung constant)	—	κ	導熱度 (Thermal conductivity)	$JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$
α	極化性	Cm^2V^{-1}	λ	波長	m
β	可壓性	m^2N^{-1} [Pa $^{-1}$]	λ	平均自由路程	m
γ	逸壓係數	—	Λ	莫耳電導	$\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$
γ	活性係數	—	Λ	繞核間之軸的角動量	$h/2\pi$
γ	表面張力	Nm^{-1}	μ	簡化質量	kg
γ	磁化比	$s^{-1}T^{-1}$	μ	化勢	$Jmol^{-1}$
Γ	表面過量 (吸附)	$molm^{-2}$	μ	電化學電位	$Jmol^{-1}$
δ	化學位移	—	μ	偶極矩	Cm
ϵ	能量 (粒子的)	J	μ_m	磁偶極矩	Am^2
ϵ	莫耳吸收係數 (消光係數)	m^2mol^{-1}	μ	透氣性	$kgms^{-2}A^{-2}$
ϵ_0	真空透氣性	$C^2J^{-1}m^{-1}$	μ_0	真空透氣性	$kgms^{-2}A^{-2}$
ϵ_r	相對透氣性 (介電常數)	—	μ_B	波耳磁子	Am^2 [JT $^{-1}$]
ϵ_F	費米能量	J	μ_N	核磁子	Am^2 [JT $^{-1}$]
η	熱機效率	—	ν	頻率	s^{-1}
η	粘度	$kgs^{-1}m^{-1}$	ν	波數	[Hz] cm^{-1}
η	電化學極化 (超電壓)	V	ν	化學計量係數	[非 SI 制] —
θ	繞射角	—	ξ	反應程度	mol
θ	中心覆蓋的分數	—	Π	滲透壓	Nm^{-2} [Pa]
			ρ	密度	kgm^{-3}
			σ	掩蔽常數	—

X 符 號

符號及意義			SI 制		
σ	表面電荷密度	Cm^2	χ	磁感受性	A^2N^{-1}
σ	對稱數	—	χ_e	電感受性	—
σ_{AB}	(碰撞) 截面	m^2	ψ	在靜態(穩態)的波函數	—
τ	半生期	s	Ψ	包含時間關聯性的波函數	—
ϕ	角變數	—	ω	角頻率	rad s^{-1}
Φ	電位	V		($2\pi\nu$)	
Φ	量子產率	—			

註：向量用粗黑體符號表示。這些向量的大小用相對應的斜體符號表示。例如， $\mathbf{E}$ 為電場而 E 為電場的大小。

目 錄

下 冊

第十六章 電化學——溶液中的離子

16-1	電化當量——法拉第	1
16-2	溶液的導電度	2
16-3	莫耳導電度	4
16-4	阿瑞尼士游離說	6
16-5	高介電常數的溶劑易於使離子分開	8
16-6	遷移數與移動率	9
16-7	遷移數——希陶伏法	10
16-8	遷移數——移動界面法	11
16-9	遷移實驗的結果	12
16-10	水的電離	15
16-11	氫及氫氧離子的移動率	16
16-12	擴散與離子移動率	16
16-13	活性與標準狀態	19
16-14	離子活性	19
16-15	離子溶液的實測活性係數	22
16-16	離子強度	23
16-17	德拜-胡克耳學說	24
16-18	離子大氣(離子群)	25
16-19	德拜-胡克耳極限定律	28

XII 目 錄

第十七章 電化電池

17-1	金屬電極·····	35
17-2	電化電位·····	37
17-3	二金屬間的接觸·····	38
17-4	電極的種類·····	39
17-5	電池的分類·····	40
17-6	電化電池·····	41
17-7	電池圖示法及電池反應·····	42
17-8	電化電池的平衡條件·····	42
17-9	電池的電動勢 (emf) ·····	43
17-10	標準電池·····	45
17-11	可逆電池·····	45
17-12	電池反應的熱力學·····	46
17-13	電池的標準電動勢·····	48
17-14	標準電極電位·····	51
17-15	電池電動勢的計算·····	52
17-16	溶解度積的計算·····	55
17-17	電解質濃差電池·····	55
17-18	pH 的測定·····	57
17-19	生物膜電位·····	58
17-20	神經傳導·····	62

第十八章 表面與膠體

18-1	表面張力·····	68
18-2	楊氏與拉氏方程式·····	69
18-3	毛細現象·····	70
18-4	小液滴增強的蒸氣壓——克耳文方程式·····	73
18-5	溶液的表面張力·····	76
18-6	不溶性表面薄膜·····	78
18-7	表面薄膜的結構·····	80

18-8	界面活性劑及微膠粒·····	80
18-9	細胞膜·····	83
18-10	膠態溶膠——粒子大小分布·····	84
18-11	膠體的穩定性——電雙層·····	86
第十九章 電化學速率程序		
19-1	電極動力學·····	93
19-2	極化·····	95
19-3	電場如何控制電極反應速率·····	95
19-4	塔弗方程式·····	99
19-5	氫離子放電的動力學·····	101
19-6	擴散超電位·····	102
19-7	燃料電池·····	104
第二十章 粒子與波		
20-1	波動·····	110
20-2	古典的波方程式·····	111
20-3	與時間無關的古典波方程式·····	112
20-4	薛丁格波方程式·····	114
20-5	移動能·····	116
20-6	波函數的統計解說·····	118
20-7	波函數的進一步特性·····	119
20-8	波函數的正交性·····	121
20-9	移動的波函數·····	122
20-10	能量的量子化·····	125
20-11	零點能量與測不準原理·····	126
20-12	自由粒子·····	126
20-13	如何由波函數提取進一步資料·····	127
20-14	運算素(運算子)·····	129
20-15	哈密耳頓運算子·····	130
20-16	共軛染料的自由電子模式·····	132

XIV 目 錄

20-17	三維的盒子.....	133
20-18	隧道效應.....	135

第二十一章 原子結構與光譜

21-1	原子光譜.....	139
21-2	波耳軌道與游離能.....	140
21-3	氫原子的薛丁格方程式.....	144
21-4	能階的徑向方程式.....	146
21-5	角動量的角向方程式.....	147
21-6	量子數.....	149
21-7	徑向波函數.....	151
21-8	氫軌域的角相關性.....	152
21-9	自轉電子.....	156
21-10	泡立不相容原理.....	157
21-11	氮的光譜.....	158
21-12	原子的向量模式.....	161
21-13	原子軌域與能量——變分法.....	165
21-14	氮原子.....	167
21-15	較重原子——自相容場.....	168
21-16	原子能階——週期表.....	169

第二十二章 化學鍵

22-1	價鍵理論.....	173
22-2	氫分子離子—— H_2^+	175
22-3	波恩-歐片海墨近似.....	176
22-4	H_2^+ 的化學鍵.....	177
22-5	H_2 的角動量.....	178
22-6	H_2^+ 的簡單變異論.....	179
22-7	H_2 的共價鍵.....	181
22-8	價鍵法.....	186
22-9	均核二原子分子的分子軌域.....	188

22-10	相關圖	191
22-11	異核二原子分子	195
22-12	電負度	196
22-13	離子鍵	198
22-14	多原子分子 —— H_2O 爲例	201
22-15	分子幾何的計算	202
22-16	非定域分子軌域 —— 苯	204
22-17	光電子分光術	208

第二十三章 分子的電性與磁性

23-1	相對介質係數	213
23-2	介電的極化 —— 偶極矩	214
23-3	極化性	216
23-4	局部電場	218
23-5	偶極在電場中的方位	220
23-6	相對介質係數與頻率的關係	223
23-7	偶極矩與分子結構	225
23-8	分子的磁性	228
23-9	逆磁性及溫度無關的順磁性	230
23-10	溫度有關的順磁性	231

第二十四章 磁共振

24-1	原子核的電性及磁性	233
24-2	核磁共振	235
24-3	NMR 的實驗裝置	238
24-4	自轉 —— 格子鬆弛	239
24-5	自轉 —— 自轉鬆弛	240
24-6	化學位移 (化學轉化)	241
24-7	自轉 —— 自轉分裂	244
24-8	動態 NMR —— 反應速率的測定	248
24-9	傅立葉變換 NMR	250

XVI 目 錄

24-10	電子自轉共振	252
24-11	原子核超細交互作用	255
24-12	自由基的光譜	256

第二十五章 對 稱

25-1	對稱操作	261
25-2	群的定義	263
25-3	進一步對稱操作	264
25-4	點群的記號	266
25-5	點群與分子性質	267
25-6	對稱操作的向量變換	278
25-7	群 C_{2v} 的矩陣表示法	272
25-8	不可約表示法	274
25-9	不可約表示法的特性	275
25-10	群論的化學應用	277
	本章附錄：一些點群的特性表	279

第二十六章 旋轉與振動光譜—微波、紅外線、及拉曼光譜

26-1	分子光譜的偵察	283
26-2	光的發射與吸收	286
26-3	純旋轉光譜——剛性轉子	288
26-4	微波分光術	290
26-5	多原子分子的旋轉光譜	290
26-6	反轉與內旋轉	292
26-7	諧和振盪器	294
26-8	非諧和振盪器	296
26-9	二原子分子的振動—旋轉光譜	298
26-10	CO_2 的紅外線光譜	300
26-11	雷射	302
26-12	拉曼光譜	303
26-13	分光術的分子數據	306