

物理化學

(基本原理及習題詳解)

陳志雄 編著

曉園出版社
世界圖書出版公司

物 理 化 學

(基本原理及習題詳解)

陳志雄 編著

Y11/581.05



曉園出版社
世界圖書出版公司

物理化学 (基本原理及习题详解)

陈志雄 编著

★
晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

★
1994 年 10 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1994 年 10 月第一次印刷 印张: 7.25

印数: 0001—600 字数: 11 万字

ISBN: 7-5062-1929-8/O·138

定价: 11.80 元 (WB9403/10)

世界图书出版公司已向台湾晓园出版社购得重印权
限国内发行

前 言

研習理工的同學，都有一種認識，那就是：一本書的習題往往是該書的精華所在，藉着習題的印證，才能對書中的原理原則澈底的吸收與瞭解。

有鑒於此，曉園出版社特地聘請了許多在本科上具有相當研究與成就的人士，精心出版了一系列的題解叢書，為各該科目的研習，作一番介紹與鋪路的工作。

一個問題的解答方法，常因思惟的角度而異。曉園題解叢書，毫無疑問的都是經過一番精微的思考與分析而得。其目的在提供對各該科目研讀時的參考與比較；而對於一般的自修者，則有啓發與提示的作用。希望讀者能藉着這一系列題解叢書的幫助，而在本身的學問進程上有更上層樓的成就。

序 言

物理化學的範疇非常廣泛，它包括了一切有關化學的基本原理。本書為便利讀者能利用很短的時間，將物理化學課程的部份或全部做有效的複習，而由數種目前通用的教科書中做有系統的精要的整理。主要的參考書有：

- (1) Farrington Daniel, "Physical Chemistry" 4th Ed.
- (2) Walter J. Moore, "Physical Chemistry" 4th Ed.
- (3) 潘貫, "物理化學"
- (4) Arthur W. Adamson "Understanding Physical Chemistry" 2nd Ed.
- (5) Marron "Physical Chemistry"

全書共分十章，並配合書中的內容，在每一章之後附有範例，俾使讀者由範例中多瞭解物理化學中一些實驗的方法，並且熟悉理論如何應用在各實驗及實際問題上。本書的每一章雖依邏輯推展的過程編寫，但為求明朗、簡要，省略了許多繁冗的說明及公式詳細的推演。讀者研讀本書，於每一定理公式的運用時，須逐一思考書中所提有關之條件。如此可幫助瞭解各定理及公式的真正意義而收事半功倍的效果。

編者才疏學淺，且本書倉促編成，錯誤之處尚祈各前輩先進不吝指教。

編者識

目 錄

1 氣體	1
1. 理想氣體 1 / 2. 非理想氣體 1 / 3. 氣體分子飛動說 3 / 基本 習題範例 4	
2 熱力學	15
1. 導論 15 / 2. 熱力學第一定律 15 / 3. 熱化學 17 / 4. 熱力學第 二定律 18 / 5. 熵 20 / 6. 自由能與功量 21 / 7. 熱力學中各狀態函數的重 要微分方程式 21 / 8. 熱力學第三定律 23 / 基本習題範例 24	
3 相的平衡	51
1. 部分分子量 51 / 2. 平衡之條件 51 / 3. Clapeyron 方程式 52 / 4. Clausius-Clapeyron 方程式 53 / 5. 理想溶液 53 / 6. 活性與 活性係數 54 / 7. 蒸餾與蒸氣壓 55 / 8. 非揮發性溶質之稀薄溶液 56 / 9. 相律 58 / 基本習題範例 59	
4 化學平衡	69
1. 化學反應之可逆性 69 / 2. 非理想體系 71 / 3. 反應趨勢 73 / 4. 電解質的活性 75 / 5. 溶液中反應平衡問題 76 / 基本習題範例 77	
5 電化學	85
1. 導論 85 / 2. 電池反應的表示法及電壓之測定 86 / 3. 過電壓與參 考電極 87 / 4. 導電度及離子的遷移 88 / 5. 電化學動力學 91 / 基 本習題範例 91	
6 表面化學	103
1. 表面張力與有關定理 103 / 2. 表面壓力 106 / 3. 在固體表面的吸 附 107 / 基本習題範例 108	

7 化學動力學

115

1. 動力學原理 115 / 2. 化學反應速率 116 / 3. 反應速率與反應級數 117 / 4. 反應速率與反應平衡常數 120 / 5. 複雜反應 121 / 6. 反應速率與溫度 123 / 基本習題範例 124

8 量子化學

139

1. 波 139 / 2. 黑體輻射與蒲朗克分配定律 141 / 3. 波爾原理及氫原子光譜 143 / 4. 戴布格里關係與海森堡不準度原理 144 / 5. Schrodinger 方程式與運算子 145 / 6. 粒子在有界狀態下之運動 146 / 7. 氫原子結構 148 / 基本習題範例 150

9 分子之電結構

163

1. 導論 163 / 2. 分子軌域法 164 / 3. 共價鍵理論 166 / 4. 混成軌域 167 / 5. σ 鍵, π 鍵與共振 169 / 6. Ligand Field 理論 170 / 7. 氫鍵及凡德瓦爾力 171 / 基本習題範例 172

10 光譜學

179

1. 導論 179 / 2. 藍伯-比爾定律 180 / 3. 分子之能階 180 / 4. 轉動光譜及振動轉動混合光譜 181 / 5. 螢光、磷光與拉曼光譜 183 / 6. 核磁共振儀及電子自旋共振儀 185 / 基本習題範例 186

附錄：歷屆考題

199

第一章 氣體

1. 理想氣體 (Ideal Gas)

理想氣體之假設，(1)分子與分子之間無作用力存在；(2)分子之體積視為零；(3)分子與分子之碰撞為完全彈性碰撞。真實之簡單氣體分子（例 H_2 ， He 等）在高溫低壓下接近理想氣體。

理想氣體定律

$$PV = nRT \quad \text{或} \quad M = \frac{\rho}{P} RT \quad (1-1)$$

P ：壓力
 V ：體積
 n ：摩爾數
 T ：溫度
 M ：分子量
 ρ ：密度

R = 氣體常數
 $= 0.082 \text{ } \ell\text{-atm/mole-deg}$
 $= 8.31 \times 10^7 \text{ erg/mole-deg}$
 $= 1.98 \text{ Cal/mole-deg}$

道爾頓分壓定律 (Law of Daulton's Partial Pressure)

$$P_{total} = \sum P_i \quad P_i = X_i P_{total} \quad (1-2)$$

$$X_i = \frac{n_i}{n}$$

P_{total} = 總壓力

P_i ：第 i 種氣體之分壓

X_i ：第 i 種氣體之摩爾分率

n_i ：第 i 種氣體之摩爾數

n ：全部氣體之摩爾數

膨脹係數 (expansivity)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-3)$$

壓縮係數 (isothermal Compressibility)

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1-4)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad (1-5)$$

2. 非理想氣體

理想氣體的三個假設在真實氣體中均不存在，所以理想氣體定律對真實氣

體並不完全適用，因此有許多為適合真實氣體的特性方程式提出。

$$PV = Z n RT \quad \text{或} \quad Z = \frac{PV}{n RT} \quad (1-6)$$

Z = 壓縮因數 (Compressibility)

凡得瓦爾方程式 (Van der Wall equation)

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad (1-7)$$

a , b 均大於零。由於真實氣體分子間具有引力，而減小其對外界的壓力。真實氣體分子佔有空間，使真實氣體所佔之體積較由理想氣體公式計算者為大。在高壓下，氣體分子體積的影響更形重要。在高壓下

$$P(\bar{V} - b) = RT \quad (D. Berthelot equation) \quad (1-8)$$

$$\left(P + \frac{A}{T\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - B) = RT \quad (Beattie-Bridgman equation) \quad (1-9)$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V}^2} \left[\bar{V} + B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{V}} \right) \right] \left[1 - \frac{C}{\bar{V}T^3} \right] - \frac{A_0}{A^2} \left(1 - \frac{a}{\bar{V}} \right) \quad (1-10)$$

(1-10) 式為適用於高壓下的氣體特性方程式，(1-8) ~ (1-10) 各式中之 a , b , A , B , A_0 , B_0 , C 均為常數可用各種氣體的實驗值求得。

Virial equation

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots \quad (1-11)$$

B , C , D 均為常數。

波義爾溫度 (Boyle Temperature)

真實氣體的 $P\bar{V}$ 值在恒溫時，仍會隨壓力 P 之改變而有所不同。但在某一固定溫度時， $P\bar{V}$ 值不隨 P 之改變而不同，此固定溫度稱之為波義爾溫度。

$$\left(\frac{\partial(P\bar{V})}{\partial P} \right)_{T_B} = 0$$

利用凡得瓦爾方程式可得

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (1-12)$$

臨界狀態

非理想氣體，當處在某一固定溫度以上時，不論加任何高壓，亦不能使其液化。此一定之溫度稱之為臨界溫度 (Critical Temperature)。在臨界溫度下，可使氣體液化的最低壓力稱為臨界壓力 (Critical Pressure)。氣體或液體在臨界點的容積稱為臨界容積 (Critical Volume)。在臨界狀態，物質無法分辨其為氣態或液態，氣液不斷相互交變而成一連續狀態。

在臨界點時 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = 0$, $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right) = 0$ 利用 Van der Wall 方程式可得

$$T_c = \frac{8a}{27bR} , \quad V_c = 3b , \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1-13)$$

對比方程式 (Reduced equation)

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2}\right)(3V_R - 1) = 8T_R \quad (1-14)$$

$$P_R = \frac{P}{P_c} , \quad V_R = \frac{V}{V_c} , \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$

(1-14) 式不含物質特性的因素，為氣體狀態的普遍方程式。

正確分子量的求法——極限密度法

$$M = \left(\frac{\rho}{P}\right)_{P \rightarrow 0} RT \quad (1-15)$$

由 $\frac{\rho}{P} - P$ 圖形，外插至 $P = 0$ 可得 $\left(\frac{\rho}{P}\right)_{P \rightarrow 0}$

3. 氣體分子飛動說

Maxwell 分佈律

設有 n 個氣體分子在空間座標中自由飛動，則飛動速率介於 c 與 $c + dc$ 間的分子數為 dn

$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} c^2 dc \quad (1-16)$$

Boltzman 分佈律

設動能大於 E 的分子數為 n_E

$$n_E = n e^{-\frac{E}{KT}} \quad (1-17)$$

氣體擴散速率比

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (1-18)$$

t_i 表示一定量氣體通過小孔時所費的時間。

分子碰撞頻率，每 cc 相同分子，每秒的碰撞次數 Z_{AA}

$$Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d^2 \bar{c} C^2 \quad (1-19)$$

d : 分子直徑

$\bar{c}$: 平均速率 (mean velocity)

4 物理化學原理及題解

C : 分子濃度 (molecule/cc)

每 cc 中, 不同分子, 每秒碰撞次數 Z_{AB}

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} C_A C_B \quad (1-20)$$

d_{AB} : A, B 兩分子平均分子直徑

μ : A, B 兩分子之對比質量 (reduced mass)

C_A, C_B : 分別表 A, B 分子之濃度 (molecule/cc)

自由飛程 (mean free path)

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z_A} = \frac{1}{2\pi d^2 c} \quad (1-21)$$

基本習題範例

1. 20 克的氮氣置於 1 升的密閉容器中, 25°C 試用 (a) 理想氣體方程式, (b) 凡得瓦爾方程式計算其壓力。當容器體積縮小至 100 cm^3 時, 壓力又如何?
 $a = 1.39$ $b = 0.0391$ ($M, 1-6$)

解 (A)

$$P = \frac{WRT}{MV} = \frac{20.00 \times 0.08206 \times 298.15}{28.01 \times 1.000} = 17.47 \text{ atm}$$

(B)

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} = \frac{0.7140 \times 0.08206 \times 298.15}{1.000 - 0.714 \times 0.0391} - \frac{0.7140^2 \times 1.39}{1.000}$$

$$P = 17.01 \text{ atm}$$

(C) 174.7 atm

(D) 171 atm

2. 當 318°K , 1 大氣壓下, N_2O_4 有 38% 分解成 NO_2 。試計算 20 升容器中裝入 1 摩爾 N_2O_4 溫度 318°K 時之壓力。壓力以 N cm^{-2} 和 atm 表示。(假設壓力不影響解離常數)。($M, 12$)

解 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

$$1 - 0.38 \quad 2(0.38)$$

$$n = 1 - 0.38 + 2(0.38) = 1.38$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1.38 \times 0.08206 \times 318}{20} = 1.80 \text{ atm}$$

$$P = 1.80 \times 1.0133 \times 10^5 = 1.82 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

3. 酒精的熱膨脹係數如下

$$\alpha = 1.0414 \times 10^{-3} + 1.5672 \times 10^{-6} \theta + 5.148 \times 10^{-8} \theta^2$$

θ 表攝氏溫度。假設酒精溫度計上 0°C 與 50°C 的刻劃以理想氣體溫度計校正。當理想氣體溫度計 30°C 時，酒精溫度計讀數為多少？(M, 1-13)

解

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P = a + b\theta + c\theta^2$$

$$V = V_0 \left(a\theta + \frac{b}{2}\theta^2 + \frac{c}{3}\theta^3 \right) + V_0$$

$$a = 1.0114 \times 10^{-3} \quad b = 1.5672 \times 10^{-6} \quad c = 5.148 \times 10^{-8}$$

$$V_{50} = 0.05617V_0 + V_0$$

酒精溫度計上之刻劃與溫度為綫性關係

$$\Delta / \text{deg} = (V_{50} - V_0) / 50 = 0.001123V_0$$

$$V_{30} = 0.03241V_0 + V_0$$

$$\text{讀數} = \frac{V_{30} - V_0}{\Delta V / \text{deg}} = \frac{0.03241V_0}{0.001123V_0} = 28.86$$

4. 在高溫高壓下，一較佳之狀態方程式 $P(V - nb) = nRT$ ， b 為常數，試求 $(\partial V / \partial T)_P$ 及 $(\partial V / \partial P)_T$ 並由此及 $dV = (\partial V / \partial T)_P dT +$

$$(\partial V / \partial P)_T dP \text{ 證實 } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad (M, 1-14)$$

解

$$P(V - nb) = nRT$$

(A)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} = \frac{V - nb}{T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-nRT}{P^2} = \frac{-(V - nb)}{P}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = (V - nb) \left(\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$$

(B)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} = \frac{P(\partial V / \partial T)_P}{-P(\partial V / \partial P)_T} = \frac{-(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{\alpha}{\beta}$$

5. 由理想氣體方程式，於量度 n 摩爾氣體的體積及溫度後，求壓力時所導出之百分率誤差為何？（假設量度溫度及體積所產生的誤差互相獨立）。

(M, 1-16)

解

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$dP = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V}$$

$$\frac{\Delta P}{P} 100 = \frac{\Delta T}{T} 100 + \frac{\Delta V}{V} 100 = \text{總百分率誤差}$$

6. 由 Dieterici 所提出之狀態方程式

$$P(V - nb') \exp \frac{na'}{RTV} = nRT$$

試求出以 $P_0 V_0 T_0$ 表示之 a' , b' 常數。(M, 17)

解

$$P = \frac{RT}{V - b'} e^{-a'/RTV} \quad \text{對一摩爾氣體而言}$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V - b'} + \frac{a'P}{RTV^2} = 0$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{a'^2 P}{(RTV^2)^2} - \frac{2a'P}{RTV^3} = 0$$

解聯立方程式得

$$a' = 2RT_0V_0$$

$$b' = \frac{V_0}{2}$$

7. SO_2 在 $273.15^\circ K$ 時之氣體密度如下

$$P \text{ (atm)} \quad 0.25 \quad 0.50 \quad 1.00$$

$$P \text{ (g.dm}^{-3}\text{)} \quad 0.71878 \quad 1.44614 \quad 2.92655$$

試將這些數值與由 Berthelot 方程式計算所得之結果比較。並由這些數值

做 $\frac{\rho}{P}$ 圖形外插至 $P = 0$ 而求出精確之分子量。(M, 1-18)

解 (A) Berthelot's 方程式

$$V = \frac{RT}{P} \left[1 + \frac{9}{128} \frac{P_R}{T_R} \left(1 - \frac{6}{T_R^2} \right) \right]$$

$$T_0 = 430.3 K, \quad P_0 = 77.6 \text{ atm}$$

$$T_R = \frac{273.15}{430.3} = 0.6348$$

P	P_R	V	ρ_{calc}	ρ_{obs}
0.25	0.003222	89.2100	0.71811	0.71878
0.50	0.006443	44.3828	1.4434	1.44614
1.00	0.01289	21.9691	2.9160	2.92655

(B)

P	0.25	0.50	1.00	zero
$\left(\frac{\rho}{P}\right)$	2.87512	2.89228	2.92655	(2.8585)

做 $\frac{\rho}{P}$ vs P 圖，並外插 $\frac{\rho}{P}$ 至 $P = 0$

$$M_{sc} = \left(\frac{\rho}{P}\right)_{P \rightarrow 0} RT = 2.8585 \times 22.4136 = 64.069$$

8. 在溫度 $\theta = 0^\circ\text{C}$ 至 40°C 之間，1 公斤水的體積可以下列方程式表示：

$$V = 999.87 - 6.426 \times 10^{-2} \theta + 8.5045 \times 10^{-3} \theta^2 - 6.79 \times 10^{-5} \theta^3$$

試求在何溫度水有最大之密度。(M, 1-19)

$$\text{解 } V = 999.87 - 6.426 \times 10^{-2} \theta + 8.5045 \times 10^{-3} \theta^2 - 6.79 \times 10^{-5} \theta^3$$

$$\frac{dV}{d\theta} = -6.426 \times 10^{-2} + 17.0090 \times 10^{-3} \theta - 20.37 \times 10^{-5} \theta^2 = 0$$

$$\theta = \frac{83.50 \pm (83.50^2 - 4 \times 315.46)^{1/2}}{2} = 79.535, 3.965$$

極大密度時之溫度 = 3.965°C

9. 1 摩爾理想氣體於 25°C 時置於一圓筒內並用唧筒給予 10^7 Nm^{-2} 的壓力。唧筒的壓力分三段逐漸減小至 5×10^6 , 10^6 , 10^5 Nm^{-2} 。試計算在此恒溫非可逆膨脹中，氣體對外所作的功。並計算恒溫可逆膨脹壓力由 10^7 Nm^{-2} 降至 10^5 Nm^{-2} 氣體所作的功，且與上述的功作一比較。(M, 1-20)

解 (A) 分三段膨脹的功

$$W = P_z \int dV = P_z (V_2 - V_1) = P_z \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) RT$$

$$W_1 = 5 \times 10^6 \left(\frac{1}{5 \times 10^6} - \frac{1}{10^7} \right) 8.314 (298) = 1239$$

$$W_2 = 10^6 \left(\frac{1}{10^6} - \frac{1}{5 \times 10^6} \right) 8.314 (298) = 1982$$

$$W_3 = 10^5 \left(\frac{1}{10^5} - \frac{1}{10^6} \right) 8.314 (298) = 2230$$

$$W_T = 5450 \text{ J}$$

(B) 恒溫可逆膨脹的功

$$W = \int P_z dV$$

$$P_z = P - dP = \frac{RT}{V}$$

8 物理化學原理及題解

$$W = \int RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = 8.314 \times 298 \ln \frac{10^6}{10^5} = 5705 \text{ J}$$

10. 在 273.15°K 一氧化氮在各種不同壓力下的密度如下：

$P (\text{atm})$	1.0000	0.8000	0.5000	0.3000
$\rho (\text{g dm}^{-3})$	1.3402	1.0719	0.66973	0.40174

試求出各壓力時 ρ/P 之值，並求 $P \rightarrow 0$ 時 ρ/P 之極限值，利用氧的原子量等於 15.9994，求氮之原子量。（ M ，1-29）

解 $P_{10} + \left(\frac{\rho}{P}\right)VS \cdot P$

$$M = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{P}\right) RT = 1.3397 \times 0.082055 \times 273.15 = 30.005$$

$$\text{At. wt. N} = M - \text{At. wt. O} = 30.005 - 15.999 = 14.005$$

11. 試由下列數據求出氯化甲烷之正確分子量及氯之原子量。

P	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$
-----	---	---------------	---------------	---------------	---------------

視分子量	51.6534	51.2516	51.0445	50.8473	50.7356
------	---------	---------	---------	---------	---------

$$\text{碳原子量} = 12.011$$

$$\text{H 原子量} = 1.008$$

- 解 由視分子量與壓力作圖，外插視分子量至 $P = 0$ 得正確分子量為 50.435

$$\text{氯原子量} = 50.435 - 12.011 - 1.008 \times 3 = 35.453$$

12. 一氣球在 25°C 一大氣壓下充裝氣體，上升力為 200 kg 試分別求出氣球中充(a)氫氣(b)氦氣時氣球之體積。若充氦氣球在同溫層中（溫度為 -60°C ，壓力為 0.1 atm ）仍有相同之上升力，則氣球體積為多少？假設空氣中 80% 為氮 20% 為氧。（ M ，1-30）

解 上升力 $= V(\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{gas}}) = 200 \text{ kg}$

$$\rho_{\text{air}} = 1.184 \text{ gl}^{-1}$$

$$\rho_{\text{H}_2} = \frac{PM}{RT} = \frac{1 \times 2.0159}{0.08206 \times 298.15} = 0.0824 \text{ gl}^{-1}$$

$$\rho_{\text{He}} = 0.1636$$

(A) 裝入 H_2

$$V = 181 \times 10^3 \text{ l}$$

(B) 裝入 He

$$V = 196 \times 10^3 \text{ l}$$

(C) He 氣球於 $-60^{\circ}C$, $0.1 atm$

$$V_2 = \frac{T_2 P_1 V_1}{T_1 P_2} = \frac{213 \times 1 \times 196 \times 10^3}{298 \times 0.1} = 140 \times 10^4 \ell$$

13. 一氣船設計利用熱空氣球 (內裝 $100^{\circ}C$ 之熱空氣) 而有 $200 kg$ 的上升力。外界的溫度為 $25^{\circ}C$ 壓力為 $1 atm$ 。試求此氣球的體積應為若干? (假設空氣的平均分子量為 $29 g/mol$, 熱空氣因為有二氧化碳的存在平均分子量為 $32 g/mol$) (Adm, 1-4)

解 $W_{air} - W_{hot air} = 2 \times 10^5 g$

$$= \frac{1 \times V}{0.082} (29/298 - 32/373)$$

解方程式 得 $V = 1.4 \times 10^6$ 升

14. 一體積 11 升之容器內裝 $20 g Ne$ 及未知量的氫氣。此混合氣體於 $0^{\circ}C$ 時之密度為 $0.002 g/cc$ 試計算平均分子量, 氫含量, 及容器內之氣壓。(Ne 之原子量 $= 20 g/mol$) (Adm, 1-5)

解 氫含量 $0.002 \times 1000 \times 11 - 20 = 2 g H_2 = 1 mole H_2$

$$20 g Ne = 1 mole Ne$$

$$\text{平均分子量} = \frac{0.002 \times 1000 \times 11}{1+1} = 11 g/mol$$

$$P = n RT / V = (2 \times 0.082 \times 273) / 11 = 4.07 atm$$

15. 氫氣在高溫時解離 $H_2 \rightleftharpoons 2H$, 若氫氣在 $2000^{\circ}C$ 時 33% 解離成原子狀態, 在 1 大氣壓下, 氣體之密度為何? (假設 H_2 及 H 可看做理想氣體)。(Adm, 1-8)

解 $H_2 \rightleftharpoons 2H$

$$1 - 0.33 + 2 \times 0.33 = 1.33$$

$$\text{平均分子量} = \frac{2}{1.33} = 1.5 g/mol$$

$$\rho = \frac{P M_{av}}{RT} = \frac{1 \times 1.5}{0.082 \times 2273} = 8.07 \times 10^{-3} g/\ell$$

16. $2 g$ 之氣體物質 A 注入一真空容器, 保持 $25^{\circ}C$, 此時壓力為 $1 atm$ 。於此容器中再加入 $3 g$ 氣體物質 B , 壓力升至 $1.5 atm$ 假設氣體 A , B 均看做理想氣體, 求 A , B 物質, 分子量之比 M_A / M_B 。(Adm, 1-9)

解 $\frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{1.5} = \frac{2}{3}$

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{2M_A}{M_B} = \frac{2g}{3g} \quad \frac{M_A}{M_B} = \frac{1}{3}$$

17. 一個 2 升的 Dumas 瓶入裝 n 摩爾氮氣，壓力 0.5 atm ， $T^\circ\text{K}$ 。另外再加入 0.01 摩爾的氧氣溫度降至 10°C 以保持原來之壓力，試求 n 及 T (Adm 1-11)

$$\text{解} \quad (n + 0.01) = \frac{PV}{RT} = \frac{0.5 \times 2}{0.082 \times 283} = 0.0432$$

$$n = 0.0432 - 0.01 = 0.0332$$

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{0.5 \times 2}{0.0332 \times 0.082} = 376^\circ\text{K}$$

18. 當一 Dumas 瓶裝入氯氣，其壓力與外界壓力相同時，於 $T^\circ\text{K}$ 可裝 7.1 g 氯氣。若將 Dumas 瓶置於 $(T + 30)^\circ\text{K}$ 之恒溫槽中，將瓶蓋打開放出一部分氯氣保持原來之壓力，此時瓶內尚餘 6.4 g 氯氣。試計算原來之溫度。若瓶之體積為 2.24 升，則外界壓力為多少。(Adm, 1-13)

$$\text{解} \quad \frac{7.1}{35.5} = 0.1 \quad \frac{6.4}{35.5} = 0.09$$

壓力及體積固定

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \frac{0.1}{0.09} = \frac{T_1}{T_1 + 30}$$

解方程式得

$$T_1 = 270^\circ\text{K}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1 \times 0.082 \times 270}{2.24} = 0.99 \text{ atm}$$

19. 兩相同體積容器用一細管相連。(細管體積可忽略不計)。兩容器先保持相同之溫度 27°C 。共裝 0.70 mole 氫氣，壓力為 0.5 atm 。其中一容器置於 127°C 之恒溫槽內，另一隻容器保持 27°C ，試計算最後容器內之壓力及在各分別容器內之氣體摩爾數 (Adm, 1-14)

解 設容器之體積為 V

$$0.7 = \frac{P \times 2V}{R \times 300} \quad \frac{V}{R} = \frac{0.7 \times 300}{1} = 210$$

兩容器分別置於 27°C 及 127°C 之恒溫槽中

$$0.7 = \frac{PV}{R} \left(\frac{1}{300} + \frac{1}{400} \right)$$

$$\frac{V}{R} \text{ 代入上式 得 } P = 0.57 \text{ atm}$$