

物理化學講義

第一回

503500-1



社團
法人
考試
證照
考試
升學
考試
檢定
考試

考友社

出版
發行
考試
證照
考試
升學
考試
檢定
考試

物理化學講義 第一回 目錄

| | |
|--------------------|----|
| 第一講 基本單位 | 1 |
| 命題重點 | 1 |
| 一、基本單位 | 1 |
| 二、摩耳 (Mole) 的定義 | 1 |
| 三、恰當微分 | 1 |
| 四、循環微分 | 2 |
| 精選試題 | 3 |
| 第二講 氣體與液體 | 6 |
| 命題重點 | 6 |
| 一、理想及真實氣體 | 6 |
| 二、Boyle定律與Charle定律 | 7 |
| 三、狀態方程式 | 7 |
| 四、混合理想氣體 | 8 |
| 五、凡德瓦爾方程式 | 8 |
| 六、臨界常數與氣體的液化 | 10 |
| 七、臨界常數的推求 | 12 |
| 八、對應狀態原理 | 13 |
| 九、維里爾方程式 | 15 |
| 十、氣體和液體的PVT關係 | 15 |
| 十一、臨界體積的實驗測求 | 16 |
| 十二、氣體與液體的黏度 | 17 |
| 十三、理想氣體動力論 | 18 |
| 十四、Craham溢散定律 | 19 |
| 精選試題 | 20 |
| 第三講 熱力學第一定律 | 28 |
| 命題重點 | 28 |
| 一、系統與外界 | 28 |
| 二、熱力學程序 | 28 |
| 三、可逆與不可逆程序 | 29 |
| 四、熱與功 | 30 |
| 五、熱與功的符號約定 | 31 |
| 六、膨脹功 | 31 |
| 七、循環程序 | 32 |
| 八、內能與熱力學第一定律 | 33 |

| | |
|---------------------------|----|
| 九、 ΔE 的實驗測求 | 35 |
| 十、焓 | 36 |
| 十一、熱容量 | 36 |
| 十二、焦耳膨脹 | 37 |
| 十三、絕熱膨脹與焦耳—湯姆生效應 | 38 |
| 十四、第一定律的應用 | 40 |
| 十五、真實物質的熱容量 | 42 |
| 十六、熱力學程序分析 | 43 |
| 精選試題 | 46 |

第一講 基本概念

命題重點

一、基本單位(Basic units)

(一)時間、質量及長度是三個基本單位。時間常用秒表之，質量常用公斤表之，而長度則常用公尺表之，此即所謂國際單位系統的基本單位 (SI base units)。平常所用的體積單位“公升”乃指一公斤質量純水在標準大氣壓下及純水最大密度狀態下所具的體積。在 SI 單位中壓力的單位為“Pascal”，Pa，1 大氣壓等於 1.01325×10^5 Pa。

(二)熱量傳統上用“卡”(Calorie)為單位，在 SI 系統中則採用“焦耳”(Joule)，J，為單位。1 卡等於 4.184 焦耳。至於功率 (power) 的 SI 的單位為“瓦特”(Watt)，W。英制功率單位 1 馬力等於 746 瓦特。1 瓦特等於 1 焦耳/秒。英制熱量單位 $1 \text{ Btu} = 252 \text{ Cal} = 1054 \text{ J}$ 。

二、摩耳(Mole)的定義

(一)在 SI 單位裏代表物質數量的單位稱為摩耳。若一系統其所含有的基本單元 (Elementary units) 的數目恰等於 0.012 公斤碳-12 所含有的碳原子數，則此數量稱 1 摩耳。此處所謂基本單元可為原子、分子、離子、電子、質子等等。

(二)譬如一摩耳 HgCl 所具的質量為 0.23604 公斤，一摩耳電子的質量為 5.4860×10^{-7} 公斤，由摩耳的定義知一摩耳的任何物質 (如 HgCl、電子等) 皆具相等數目的基本單元，故 0.23604 公斤 HgCl 與 5.4860×10^{-7} 公斤電子各含相等數目的 HgCl 分子與電子。

(三)習慣上稱 1 摩耳物質所含的分子數目為 Avogadro 數 (Avogadro's number)，其值約為 6.022×10^{23} 。

三、恰當微分(Exact differential)

(一)設函數 $u = u(x, y)$ ，則由微積分知全微分 (Total differential)

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy \dots\dots\dots ①$$

$$= Mdx + Ndy \dots\dots\dots ②$$

若下式成立

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \dots\dots\dots ③$$

則表示 du 為恰當微分。故式③為 du 為恰當微分的充分必要條件。

(二)若有一函數 u ，當由起始狀態 (x_1, y_1) 變至終結狀態 (x_2, y_2) 時，其變化值與所取的途徑無關，只取決於 $u(x_1, y_1)$ ， $u(x_2, y_2)$ 的值，則此函數稱為狀態函數 (State function)。準此，若 u 為狀態函數，則

$$\Delta u = u(x_2, y_2) - u(x_1, y_1) \dots\dots\dots ④$$

由式①亦可積分得

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} du = u(x_2, y_2) - u(x_1, y_1) \dots\dots\dots ⑤$$

$$= \Delta u$$

若 $x_2 = x_1, y_2 = y_1$ ，則

$$\int du = 0 \dots\dots\dots ⑥$$

亦即，若 du 為恰當微分，則沿封閉途徑 (Closed path) 的積分為零，因其只取決於起始及終結狀態，而沿封閉途徑積分時，其積分上限與下限重合而為一之故。

四、循環微分

設 $z = f(x, y)$ ，則 z 的全微分為

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \dots\dots\dots ⑦$$

若 z 為定值，則 $dz = 0$ ，式⑦成

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \dots\dots\dots ⑧$$

或
$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \dots\dots\dots ⑨$$

故知
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \dots\dots\dots ⑩$$

或
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \dots\dots\dots ⑪$$

此即循環微分。

精選試題

一試求 1 公噸硫酸中含有多少公斤的硫？

【答】1 公噸 = 1000 公斤，而硫酸的化學式為 H_2SO_4 ，所以含硫量為：

$$1000 \text{ 公斤 (硫酸)} \times \frac{32 \text{ 公斤 (硫)}}{98 \text{ 公斤 (硫酸)}} = 326.5 \text{ 公斤 (硫)}$$

二試證明“ $dz = (x^2 + y^2)dx + 2xy dy$ ”為恰當微分。

【答】依式②知 $M = x^2 + y^2$ ， $N = 2xy$

$$\text{而 } \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = 2y = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y, \quad \text{故得證}$$

三求函數 $W = x^2 + y^2 + z^2$ 之全微分。

【答】仿式①得

$$\begin{aligned} dw &= \left(\frac{\partial (x^2)}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial (y^2)}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial (z^2)}{\partial z}\right)_{x,y} dz \\ &= 2x dx + 2y dy + 2z dz \end{aligned}$$

四壓力的單位為 Nm^{-2} ，體積的單位為 m^3 ，試證明（壓力 × 體積）具有和功或能的相同單位。

【答】在 SI 單位中，功、能和熱的單位為焦耳（Joule），簡記為 J，而 $J = Nm$ 。
今（壓力 × 體積）= $Nm^{-2} \cdot m^3 = Nm$ ，所以得證。

五某氣體的凡德瓦爾常數 $a = 5.49 \text{ atm} \cdot \ell^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 0.0638 \text{ } \ell \text{mol}^{-1}$ ，試將之改寫成用 SI 單位表示。

【答】在 SI 單位系統，壓力用 Pa，體積用 m^3 表示，而已知

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, \quad 1 \ell = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

所以 $a = 5.49 \text{ atm } \ell^2 \text{ mol}^{-2}$

$$\begin{aligned}
&= 5.49 (\text{atm}\ell^2 \text{mol}^{-2}) \times \frac{101325 (\text{Pa})}{1 (\text{atm})} \times \frac{10^{-6} (\text{m}^6)}{1 (\ell^2)} \\
&= 0.5563 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \\
b &= 0.0638 \ell \text{ mol}^{-1} \\
&= 0.0638 (\ell \text{ mol}^{-1}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 (\ell)} \\
&= 6.38 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

六設煤的熱值為 $12000 \text{ Btu} / 1 \text{ b}$ ，試將之改用 SI 單位表示。

【答】因為 $1 \text{ Btu} = 1054 \text{ J}$ ， $1 \text{ lb} = 0.454 \text{ kg}$ ，所以

$$\begin{aligned}
12000 \text{ Btu} / 1 \text{ b} &= 12000 (\text{Btu}) \left(\frac{1054 \text{ J}}{1 \text{ Btu}} \right) \left(\frac{1}{1 \text{ lb}} \right) \left(\frac{1}{\frac{0.454 \text{ kg}}{1 \text{ lb}}} \right) \\
&= 2.786 \times 10^7 \text{ J kg}^{-1}
\end{aligned}$$

七試求 1 個碳原子的質量？

【答】因為 1 摩耳碳-12 原子的質量為 0.012 kg ，所以一個碳原子的質量為

$$\frac{0.012 \text{ kg}}{6.022 \times 10^{23} \text{ 個碳原子}} = 1.99 \times 10^{-26} \frac{\text{kg}}{1 \text{ 個碳原子}}$$

八試問 $1 \ell\text{-atm}$ 等於多少爾格 (ergs) ？

【答】 $1 \ell = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa} = 101325 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\begin{aligned}
\text{故得 } 1 \ell\text{-atm} &= (10^{-3} \text{ m}^3) (101325 \text{ Nm}^{-2}) \\
&= 101.3250 \text{ Nm} \\
&= 101.325 \text{ J} \\
&= 1.01325 \times 10^9 \text{ ergs}
\end{aligned}$$

九試問 1 庫侖 - 伏特等於多少焦耳？

【答】 $1 \text{ 庫侖} = 1 \text{ 安培} \cdot \text{秒} = 1 \text{ A} \cdot \text{S}$

$$1 \text{ 伏特} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg S}^{-3} \text{ A}^{-1}$$

$$1 \text{ 庫侖} - \text{伏特} = (1 \text{ A} \cdot \text{S}) (1 \text{ m}^2 \text{ kg S}^{-3} \text{ A}^{-1})$$