

第一章 氣體

一、大氣壓力及壓力計

1. 大氣壓力為重量在單位面積所造成的壓力，大氣壓力以地表最大，愈高處壓力愈小。
2. 測量大氣壓力的裝置稱為氣壓計。
3. 實驗室中常用壓力計測量氣體壓力。壓力計有兩種，一為開口式壓力計，可藉欲測氣體與大氣壓力的壓力差來測量欲測氣體的壓力，另一種為閉口式壓力計。
4. 開口壓力計：氣體壓力 = 當時大氣壓力 ± 兩管汞柱高度差
 即 $P_g = P_a + h \text{ cm-Hg} \Rightarrow$ 圖(b)
 $P_g = P_a - h \text{ cm-Hg} \Rightarrow$ 圖(c)
5. 閉口壓力計：氣體壓力 = 兩管汞柱高度差，即 $P_g = h \text{ cm-Hg} \Rightarrow$ 圖(d)

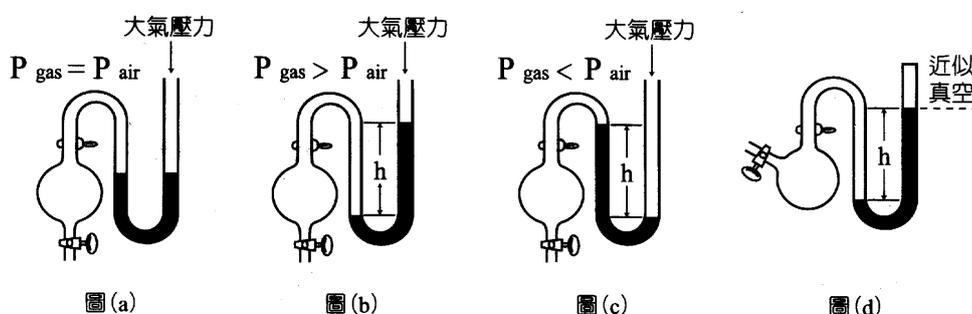


圖2-2 壓力計，(a) (b) (c)為開口式壓力計 (d)為閉口式壓力計

二、水面上收集氣體時壓力的校正

通常用排水集氣法所收集的氣體中必然含有水蒸氣，故集氣瓶中的總壓為收集的氣體分壓與當時溫度的水蒸氣飽和蒸氣壓之總和。且集氣瓶內水面與水槽水面不一定等高時，氣體壓力亦受其影響。故壓力的校正為：如圖 2-11

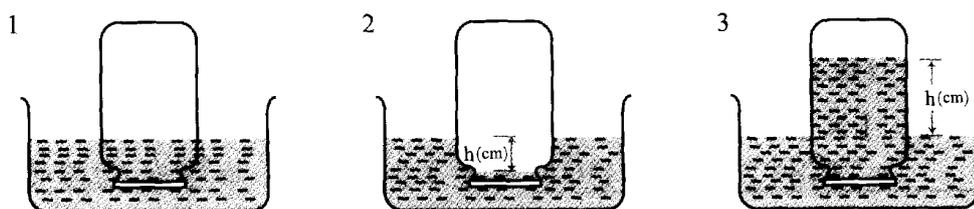


圖2-11 水面收集氣體之壓力校正

1. 乾燥氣體之壓力 = 大氣壓力 - 該溫度時的飽和水蒸氣壓力 ± 液面差壓力。
2. 瓶內外液面高度相等： $P_{gas} = P_{atm} - P_{H_2O}$
3. 瓶內液面較外面為低時： $P_{gas} = P_{atm} - P_{H_2O} + \frac{h \times 10}{13.6}$ (單位：mmHg)
4. 瓶內液面較外面為高時： $P_{gas} = P_{atm} - P_{H_2O} - \frac{h \times 10}{13.6}$ (單位：mmHg)

三、理想氣體與真實氣體

1. 理想氣體假設：分子間沒有引力，分子本身不具體積。
2. 理想氣體的特性：
 - (1) 混合氣體的質量為各分子質量的總和。
 - (2) 氣體分子本身的體積為零。
 - (3) 氣體分子間沒有作用力，各分子完全獨立，為不規則運動。
 - (4) 分子的平均動能與絕對溫度成正比。
 - (5) 絕對零度以上，分子就會不斷的呈現直線運動。
 - (6) 氣體分子間沒有作用力，各分子完全獨立，為不規則運動。分子為完全彈性體，碰撞前後的總動能不會改變。
 - (7) 0K 時分子的體積為零，不會被液化。
 - (8) 符合 $PV=nRT$ 。
3. 真實氣體的特性：
 - (1) 分子間有引力，本身具有體積。
 - (2) 分子的運動不完全為獨立，因分子間有引力存在。
 - (3) 低溫高壓下可被液化。
 - (4) 不符合 $PV=nRT$ 。
4. 真實氣體接近理想氣體的條件：
 - (1) 真實氣體的性質符合以下各項者都較接近理想氣體。
 - 分子間引力小
 - 沸點低
 - 莫耳體積大
 - 溫度高
 - 壓力低
 - 分子本身體積很小者
 - 難液化（即臨界溫度低）
 - 溫度高
 - 壓力低
 - (2) 真實氣體在**高溫低壓**下接近理想氣體。
 - 溫度升高，分子運動速度大，分子間引力的效應下降，真實氣體接近理想氣體。
 - 壓力越低，分子間距離越遠，引力效應較不重要，分子體積可以被忽略，真實氣體接近理想氣體。
 - (3) 真實氣體中以 H_2 與 He 最接近理想氣體。
5. 理想氣體與真實氣體的比較

理想氣體	真實氣體
具有質量，本身不具體積	具有質量，本身具體積
分子間無引力	分子間有引力
降低溫度，加大壓力不能液化	降低溫度，加大壓力可以液化

分子為完全彈性體	分子為非完全彈性體
運動的路徑為直線	運動的路徑為曲線
符合 $PV=nRT$	不符合 $PV=nRT$

四、理想氣體定律：

1. 亞佛加厥定律：

(1) 內容：同溫同壓下，同體積的氣體有相同的分子數；同溫同壓下，氣體的體積與莫耳數成正比。

(2) 公式： $V = kn$

(3) 應用：

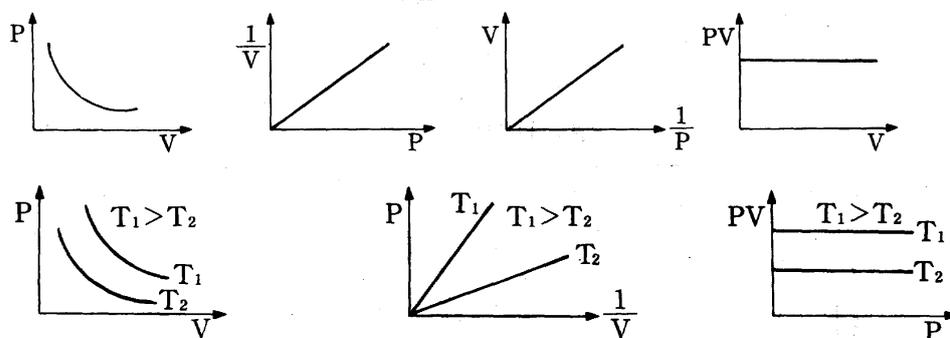
- 求氣體的比重： $d = \frac{w_1}{w_2} = \frac{M_1}{M_2}$
- 求氣體的分子量： $M_1 = d(\text{對第二種氣體的比重}) \times M_2$ (第二種氣體分子量)
 $M = d(\text{對 } O_2 \text{ 的比重}) \times 32$ (O_2 分子量)
 $M = d(\text{對 } H_2 \text{ 的比重}) \times 2$ (H_2 分子量)
 $M = d(\text{對空氣的比重}) \times 29$ (空氣的平均分子量)
- 標準狀態(STP)(0°C 、 1atm)下，一莫耳的理想氣體具有體積 22.4 升。
- 正常狀態(NTP)(25°C 、 1atm)下，一莫耳的理想氣體具有體積 24.5 升。

2. 波以耳定律：

(1) 內容：定溫下，一定量氣體的體積與壓力成反比。

(2) 公式： $PV = K$ 或 $PV_1 = P_2V_2$

(3) 圖形：

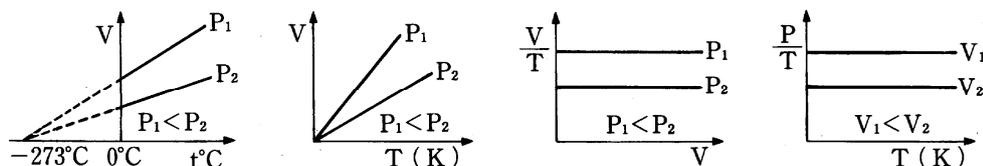


3. 查理定律：

(1) 內容：定壓下，一定量的氣體其體積與絕對溫度成正比。

(2) 公式： $V = KT$ 或 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

(3) 圖形：



4. 給呂薩克定律：

(1) 內容：定壓下，一定量的氣體溫度每 1°C 升高時，其體積比原來的體積多 $\frac{1}{273}$ 。

(2) 公式： $V = V_0(1 + \frac{t(^{\circ}\text{C})}{273})$

5. 道耳吞分壓定律：

(1) 內容：混和氣體中，各成分的分壓和等於混合氣體的總壓。

(2) 公式： $P_t = P_A + P_B + \dots$

(3) 分壓與總壓的關係： $P_A = P_t(\frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}) = P_t y_A$

(4) 分壓間的關係：分壓比 = 莫耳數比 = 莫耳分率比

$$P_A : P_B : P_C = n_A : n_B : n_C = y_A : y_B : y_C$$

6. 亞馬加特分容定律：

(1) 內容：混和氣體中，各成分的分容和等於混合氣體的總體積。

(2) 公式： $V_t = V_A + V_B + \dots$

(3) 分容與總體積的關係： $V_A = V_t(\frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}) = V_t y_A$

(4) 分容間的關係：分容比 = 莫耳數比 = 莫耳分率比 = 分壓比

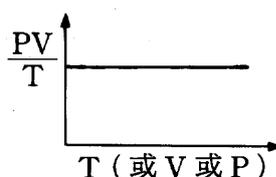
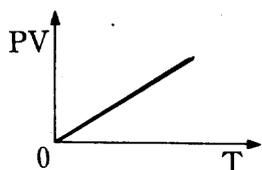
$$V_A : V_B : V_C = n_A : n_B : n_C = y_A : y_B : y_C = P_A : P_B : P_C$$

7. 聯合氣體定律（波查定律）：

(1) 內容：定量氣體其體積與壓力成反比，與絕對溫度成正比。

(2) 公式： $PV = KT$ 或 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$

(3) 圖形：



8. 理想氣體方程式：

(1) 內容：氣體與其體積與壓力成反比，與莫耳數及絕對溫度成正比。

(2) 公式： $PV = nRT = \frac{W}{M_w} RT$

(3) 氣體常數 R ： $R = \frac{PV}{nT}$

$$R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{gmol} \cdot \text{K} = 1.987 \text{ cal} / \text{gmol} \cdot \text{K} = 8.314 \text{ Joule} / \text{gmol} \cdot \text{K}$$

(4) 應用

➤ 看到莫耳數 \Rightarrow 想到 $PV = nRT$

➤ 看到重量 \Rightarrow 想到 $PV = \frac{W}{M_w} RT$

➤ 看到密度 \Rightarrow 想到 $PM = \rho RT$

➤ 看到分子量 \Rightarrow 想到 $PVM = WRT$, $PM = \rho RT$

五、真實氣體行為：

1. 壓縮因子 z ：同溫下，真實氣體的壓力與體積的乘積與理想氣體壓力與體積的乘積的比值，其值受溫度、壓力與氣體種類所影響。

(1) 公式： $z \equiv \frac{P_r V_r}{P_i V_i}$ ，同壓時 $z = \frac{V_r}{V_i}$

(2) $z=1$ 時，真實氣體 = 理想氣體

(3) $z>1$ 時，真實氣體較理想氣體難壓縮。

(4) $z<1$ 時，真實氣體較理想氣體易被壓縮。

2. 真實氣體的狀態方程式

(1) 理想氣體修正公式： $PV = znRT$

(2) 凡得瓦方程式： $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$

➤ a 為單一氣體分子間的引力，其單位為 $\frac{l^2 \cdot atm}{mol^2}$

➤ b 為一個氣體分子的體積，其單位 $\frac{l}{mol}$

➤ 凡得瓦常數與臨界常數的關係： $a = 3P_c V_c^2$, $b = \frac{V_c}{3}$

因 V_c 不易測得，常以 P_c 及 T_c 表示 $V_c = \frac{3RT_c}{8P_c}$

故 $a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$, $b = \frac{RT_c}{8P_c}$

➤ 凡得瓦氣體的臨界可壓因數 $z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$

➤ $V - nb$ = 表氣體可活動的自由體積。

3. 對應狀態性質：氣體的某性質與臨界常數的比。

(1) 對比壓力： $P_r = \frac{P}{P_c}$

(2) 對比溫度： $T_r = \frac{T}{T_c}$

(3) 對比體積： $V_r = \frac{V}{V_c}$

4. 對應狀態方程式： $(P_r + \frac{3}{V_r^2})(3V_r - 1) = 8T_r$

(1) 不同氣體具有相同的對比壓力與對比溫度時，則這些氣體也會有相同的對比體積。

(2) 任何在同一 P_r 及 T_r 的氣體，則可稱為處在同一對應狀態。

5. 對應狀態原理：不同氣體具有相同的對比壓力及對比溫度時，這些氣體也會有相同的可壓因數。

六、氣體擴散定律：

1. 擴散：氣體分子不藉外力，由本身濃度的不同而在空間中均勻分佈。
2. 擴散的表示法：單位時間內液體的擴散量（莫耳數、體積、長度）。

$$R = \frac{n}{t} = \frac{V}{t} = \frac{l}{t}$$

3. 小孔擴散：定溫下，氣體經由小孔擴散的擴散速率與其分子量（或密度）的平方根成反比，與壓力成正比。

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{P_A}{P_B} \times \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \frac{n_A}{n_B} \times \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

4. 格銳目擴散：定溫定壓下，氣體經由小孔擴散的擴散速率與其分子量（或密度）

的平方根成反比。
$$\frac{R_A}{R_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

5. 同溫同壓下，擴散時間與閹算體積成正比，與分子量平方根成正比。

$$\frac{\Delta t_A}{\Delta t_B} = \frac{\Delta V_A}{\Delta V_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

七、氣體或易揮發液體密度與分子量的測定

1. 密度 ρ ：單位體積中所具有物質的質量。 $\rho = \frac{w}{V}$
2. 分子量：可利用 $PM = \rho RT$ 或 $PVM = wRT$
3. 惹紐法：用以測量常溫常壓下氣態物質的密度與分子量。步驟：測氣體的重量→藉加入水由水的重量與密度來測氣體的體積→利用公式求氣體的密度與分子量。
4. 維多-梅而法：用以測加熱時不起分解且易揮發的液體或固體的蒸汽壓。
5. 極限密度法：用於測氣體的精確分子量，其步驟為
 - (1) 壓力趨近於零時，任何氣體都趨近於理想氣體，可推知在 $P \rightarrow 0$ 時理想氣體時的分子量。
 - (2) 定溫及低於一大氣壓下測氣體的密度。
 - (3) 把 $\frac{\rho}{P}$ 對 P 作圖，再用外差法將線延長到縱軸的交點，即為該氣體的 $(\frac{\rho}{P})_{P \rightarrow 0}$ 值。
 - (4) 利用 $M = (\frac{\rho}{P})_{P \rightarrow 0} RT$ ，求精確分子量。

八、氣體動力論：

1. 氣體動力論的基本假設
 - (1) 氣體是由分子所構成，同一種氣體具有相同的大小與質量。
 - (2) 氣體分子在容器內會不斷的運動，運動過程會互相碰撞。

- (3) 氣體分子本身不具體積。
- (4) 氣體分子間沒有引力，所以分子間的碰撞屬於彈性碰撞，碰撞前後分子的動能不會改變。
- (5) 氣體分子的平均動能與絕對溫度成正比，即在同溫下，不同氣體具有相同的平均動能。

2. 氣體動力方程式： $PV = \frac{1}{3}Nmu^{-2} = \frac{1}{3}nMu^{-2}$ ，式中

N, n, M, m 分別為氣體的分子數，莫耳數，分子量及一個分子的質量

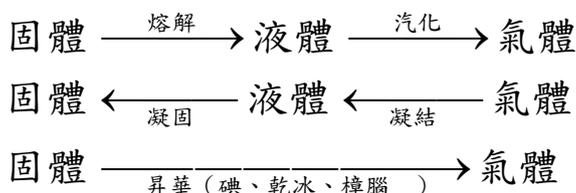
3. 氣體分子的平均動能： $\frac{1}{2}Mu^{-2} = \frac{3}{2}RT$

4. 氣體分子的平均速度： $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$

第二章 液體

一、物質的狀態變化

1. 物質的三態變化：



2. 凝固與熔化

- (1) 凝固：定壓下，將液體溫度降低，分子運動減少，僅能在固定位置上振動，液體就會變成固體，此時的溫度稱為凝固點。
- (2) 熔化：將固體加熱使得分子得到熱量離開固定位置，而自由運動，固體變液體，此時的溫度稱為熔點。
- (3) 同一物質的凝固點與熔點會相等。
- (4) 分間引力小的物質，熔點低，如氫氣；分子間引力大者，熔點較高，如食鹽。
- (5) 熔化後體積變小者，壓力增加熔點降低，如冰；熔化後體積變大者，壓力增加熔點升高，如乾冰。

3. 凝結：氣體物質分子迅速運動，分子本身所佔的體積很小。當壓力加大時，分子聚集，使得分子間的引力加大，如同時將溫度降低，分子的運動速度變小。當溫度夠低，壓力夠大時，氣體變液體，稱為凝結。

- (1) 氣體液化時，溫度必須降到某一溫度(臨界溫度)，再加壓，才可使氣體液化。
- (2) 使氣體液化的必要條件是溫度要低於臨界溫度。
- (3) 溫度越低，液體液化所需的壓力越小。
- (4) 在臨界點時氣體與液體無法分辨。

4. 汽化：物質從液體變成氣體的現象。

- (1) 液體汽化有沸騰與蒸發兩種。
 - 沸騰：在沸點溫度時，液體內部及表面都起汽化現象。此時液體的蒸汽壓等於外界壓力。
 - 蒸發：低於沸點溫度時，液體表面部分具有高動能的分子脫離其他分子間的引力，而變成氣體的現象。此時液體的蒸汽壓小於外界壓力。
- (2) 蒸發：發生在液體表面，在 0K 以上的溫度就可進行。沸騰：在液體表面及內部同時發生，需在沸點時才發生。
- (3) 若液體在沸點以上仍沒有沸騰現象，此液體稱過熱液體。過熱液體不安定，受小刺激就引起暴沸。

5. 昇華：固體受熱，不經液體直接由固體變氣體的現象。

- (1) 其蒸汽壓隨溫度的升高而增加。

(2) 常溫下能昇華的物質有：樟腦、乾冰、碘、萘。

二、液體的蒸汽壓與沸點

1. 蒸汽壓：定溫下，密閉容器內的液體與其蒸汽達平衡時，蒸汽所呈現的壓力稱為此液體在該溫度時的飽和蒸汽壓。

- (1) 同溫度下，不同的液體有不同的蒸汽壓。
- (2) 液體的蒸汽壓隨溫度的增加而增加，但不是正比例增加。
- (3) 蒸汽壓與絕對溫度的關係—克勞秀士-克拉柏壤方程式

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{或} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

2. 沸點：當液體的蒸汽壓與外界壓力相等時，液體開始沸騰，此時的溫度稱為該壓力下的沸點。

- (1) 外界壓力為一大氣壓時，液體的沸點稱為正常沸點。
- (2) 當外界壓力越大，沸點越高。
- (3) 沸點定則：液體的正常沸點與其臨界溫度的比約為 2/3。

$$\frac{T_b}{T_c} \approx \frac{2}{3}$$

(4) 曲吞定則：液體在正常沸點下的莫耳汽化熱與其正常沸點的絕對溫度比為定值。

➤ 非極性物質： $\frac{\Delta H_v}{T_b} \approx 21 \text{ cal/mol} \cdot K$

➤ 極性物質及金屬： $\frac{\Delta H_v}{T_b} \approx 26 \text{ cal/mol} \cdot K$

三、黏度

1. 牛頓黏度定律： $\tau_{yx} = -\mu \frac{du_x}{dy}$ ，黏度可用來表示流體對簡應力的抵抗程度。黏度大，對剪力的程度越大。刀片在油的滑行力量比在水中的滑行力量小，表示油的黏度大於水。

2. 黏度的單位：

$$1 \text{ cp} = 10^{-2} \text{ p} (= \text{g/cm} \cdot \text{s}) = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} (\text{SI}) = 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s} (\text{MKS}) \\ = 6.72 \times 10^{-4} \text{ lb/ft} \cdot \text{s} (\text{英制}) = 10^{-2} \text{ dyne/cm} \cdot \text{s} (\text{CGS})$$

3. 黏度的因次：工程系統： $\text{FL}^{-2}\theta$ ；絕對系統： $\text{ML}^{-1}\theta$

4. 黏度的性質：

- (1) 同溫同壓下，液體黏度 > 氣體黏度。
- (2) 黏度與溫度的關係：
 - 液體：溫度增加，液體的黏度降低。
 - 氣體：溫度增加，氣體的黏度增加。
 - 室溫下空氣的黏度為 0.02 cp。
 - 室溫下，水的黏度為 1 cp。

(3) 動黏度：流體黏度與流體密度的比，動黏度 $\nu = \frac{\text{黏度 } \mu}{\text{密度 } \rho}$

$$\text{單位： } \text{stoke} = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad \text{因次： } \text{L}^2/\theta$$

(4) 比黏度：流體黏度與參考黏度(通常用水)的比，為一無因次

5. 黏度的測量

(1) 帕醉法（毛細管法）：利用奧斯瓦黏度計來測量，測定體積的液體通過已知長度及半徑的毛細管所需的時間，再依據**哈根-普瓦醉方程式**算出黏度。

$$\text{➤ 公式： } \mu = \frac{\Delta P \pi r^4 t}{8Vl}$$

➤ 推演：由一已知黏度流體，推出另一流體的黏度 $\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1}$

(2) 墮球法：是根據**史托克沈降定律**來設計，利用球體在流體中受力平衡推導出來。

①公式推導：向下的重力=向上的浮力+阻力

$$F_g = F_B + F_d$$

$$\text{➤ 向下重力： } F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s g$$

$$\text{➤ 向上浮力： } F_B = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g$$

➤ 向上阻力： $F_d = 6\pi r^3 \mu u_t$ (史托克方程式) ← 與流體的密度無關

$$\text{②公式： } \mu = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho) g}{18u_t} = \frac{2r_p^2 (\rho_s - \rho) g}{9u_t}$$

$$\text{③已知黏度的液體時 } \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{(\rho_s - \rho_2)t_2}{(\rho_s - \rho_1)t_1}$$

四、表面張力

1. 內聚力與附著力

(1) 內聚力：同類分子間的引力。

(2) 附著力：異類分子間的引力。

(3) 潤濕：固體與液體間的附著力 > 液體的內聚力，如水與清潔玻璃接觸。

(4) 液體的內聚力 > 固體與液體間的附著力，則液體會在固體表面上聚成液滴，如雨滴在打蠟的玻璃上或樹葉上的露珠。

2. 表面張力：

(1) 定義：靜止液體內的分子受到周圍其他分子的引力都相同而達平衡。但液-氣界面處分子，因向上所受的氣體分子引力遠小於向下同類分子的引力，使其表面收縮到最小的力，稱之表面張力。如：針放水面不會下沉。

(2) 單位與因次：

- ①單位長度所受的力，dyne/cm
- ②單位面積所需的功，erg/cm²
- ③因次：絕對系統：M θ ⁻²；工程系統：FL⁻¹

(3) 影響表面張力的因素：

- ①分子結構：分子間引力越大，液體的表面張力越大。水的表面張力(72.8dyne/cm)很大是因為水有氫鍵之故。
- ②溫度：溫度增加，液體的表面張力隨之減少；在臨界溫度時，液體的表面張力為零。
- ③添加物：
 - 水中加入**強電解質**（如食鹽）（**例外：蔗糖**）會使得水的表面張力，隨著溶質濃度的增加而慢慢增加。
 - 水中加入**弱電解質或非電解質**會使得水的表面張力，隨著溶質濃度的增加而慢慢減少。
 - 水中加入**界面活性劑**（如肥皂）會使得水的表面張力，隨著溶質濃度的增加而急速減少。

(4) 表面張力的測量：

①毛細管上升法：毛細管內液體上升高度與液體向上的表面張力及液體的向下重力有關，當兩力相等時即達平衡。

➢ 向上拉力=向下拉力

$$2\pi r\gamma \cos\theta = h\pi r^2 \rho g$$

$$\gamma = \frac{hr\rho g}{2\cos\theta}$$

- 內聚力<附著力時，毛細管液面上升，此時接觸角<90⁰
- 內聚力>附著力時，毛細管液面下降，此時接觸角>90⁰

②杜努蓄張力計：主要為白金圓環水平放在液體中後，藉一扭力天平測定拉起圓環所需的力，即得表面張力。

➢ 假設圓環恢復水平位置所需的物體質量為 m，則其重量為 mg

$$2L\gamma = mg \quad , \quad \gamma = \frac{mg}{2L} = \frac{mg}{4\pi R} \quad , \quad R \text{ 為圓環的半徑}$$

③滴數法：當液滴的重量=表面張力時，液滴就會落下。

- 液滴的密度 ρ 越大，則液滴的半徑越小，滴數 n 就越多。
- 液滴的表面張力 γ 越大，液滴的半徑就越大，滴數 n 就越小。

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2\rho_1}{n_1\rho_2}$$

④液膜法：長度為 L 的可活動金屬線框浸入待測液體中，取出使在框內形成一液膜，對活動金屬線施加 f 的力，恰可使液膜擴張，則液體的表面張力為

$$\gamma = \frac{f}{2L}$$

第三章 固體

一、無定型固體與結晶固體

1. 固體的分類

- (1) 晶體：組成粒子有一定的幾何形狀排列，具有一定熔點，如食鹽。
- (2) 非晶體：組成粒子沒有一定的幾何形狀排列，沒有一定的熔點，如玻璃、塑膠。

2. 比熱：使 1g 的固體物體升高 1°C 所需的熱量，稱為固體的比熱。

3. 熱容量：使 1mole 的固體物體升高 1°C 所需的熱量，稱為固體的熱容量。

4. 杜龍柏蒂定律：固體元素在室溫及恆壓下，其原子的恆壓莫耳約為 6.3cal/mol·K。

(1) 原子的比熱×原子量 \cong 6.3 cal/mol·K

(2) 用在推算固體元素的近似原子量。

5. 德拜三次方定律：在極低溫時，固體的熱容量與絕對溫度的三次方成正比。

二、晶系與晶體格子

1. 晶系

晶系	晶軸	面角	例子
立方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, KCl, ZnS, 鑽石
四方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO ₂ , SnO ₂
六方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	ZnO ₂ , PbI ₂ , Mg
三方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Al ₂ O ₃ , Bi
斜方晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	KNO ₃ , K ₂ SO ₄ , BaSO ₄
單斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	NaSO ₄ ·10H ₂ O, CuSO ₄ ·2H ₂ O
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	CuSO ₄ ·5H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇ , H ₃ BO ₃

2. 米勒指標：用來表示晶面與晶軸的關係。

- (1) 以 a、b、c 表示空間中的三軸 X、Y、Z 上的單位距離。
- (2) 晶面在三軸上的截距分別是 a、b、c 的倍數。
- (3) 此等倍數的倒數，乘以分母的最小公倍數，所得的一組整數比，稱為米勒指標，以(h、k、l)表示。
- (4) 若晶面與 X、Y 軸相交，而與 Z 軸平行，則米勒指標為(h、k、0)。
- (5) 若晶面與 X 軸相交，而與 Y、Z 軸平行，則米勒指標為(h、0、0)。
- (6) 若晶面與軸相交於負相時，則於該指數上方加一負號(h、k、 \bar{l})。

三、立方格子：三晶軸等長 $a = b = c$ ，各晶面皆互相垂直 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

1. 簡單立方格子：晶格的八個頂角有一個球體。

- (1) 邊長與球體半徑的關係：晶格的邊長為 a，球體的半徑為 r，則晶格邊長為球體半徑的 2 倍。

$$a=2r$$

- (2) 配位數：6
- (3) 單位晶格中的球體數：1
簡單立方晶格中，各球體僅佔立方體的八個角， $\frac{1}{8} \times 8 = 1$
- (4) 填充率：球體在晶格中所佔體積分率，52.36%。

$$\text{填充率} = \frac{\text{球體的體積}}{\text{晶格的體積}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6} = 0.5236 = 52.36\%$$

- (5) 空隙率：空隙在晶格中所佔體積分率，47.64%。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{空隙的體積}}{\text{晶格的體積}} = 1 - \text{填充率} = 1 - 0.5236 = 0.4764 = 47.64\%$$

2. 體心立方格子：除各頂角外，於晶格中心還有一個球體。鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs)及 Ba

- (1) 邊長與球體半徑的關係：體心立方晶格中體對角線為球體半徑的 4 倍。

$$\sqrt{3}a = 4r \quad \text{即} \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}}r$$

- (2) 配位數：8
- (3) 單位晶格中的球體數：2
體心立方晶格中，各球體僅佔立方體的八個角，且晶格中心還有一個球體，即 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$

- (4) 填充率：球體在晶格中所佔體積分率，68.02%。

$$\text{填充率} = \frac{\text{球體的體積}}{\text{晶格的體積}} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.6802 = 68\%$$

- (5) 空隙率：空隙在晶格中所佔體積分率，32%。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{空隙的體積}}{\text{晶格的體積}} = 1 - \text{填充率} = 1 - 0.6832 = 0.3198 = 31.98\%$$

3. 面心立方格子：除各頂角外，於六個晶面上各有一個球體。Ca、Sr、Cu、Al

- (1) 邊長與球體半徑的關係：面心立方晶格中，面對角線為球體半徑的 4 倍。

$$\sqrt{2}a = 4r \quad \text{即} \quad a = \frac{4}{\sqrt{2}}r$$

- (2) 配位數：12
- (3) 單位晶格中的球體數：4
面心立方晶格中，各球體僅佔立方體的八個角，且六個晶面中心各有一個球體，即 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$

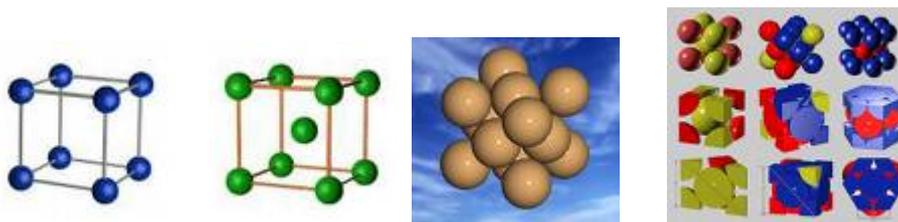
- (4) 填充率：球體在晶格中所佔體積分率，74.04%。

$$\text{填充率} = \frac{\text{球體的體積}}{\text{晶格的體積}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} r\right)^3} = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} = 0.7404 = 74\%$$

(5) 空隙率：空隙在晶格中所佔體積分率，26%。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{空隙的體積}}{\text{晶格的體積}} = 1 - \text{填充率} = 1 - 0.7404 = 0.2596 = 26\%$$

4. 最密堆積：填充率最大，空隙率最小的堆積，有兩種方式：六方最密堆積及面心立方最密堆積，如 Be、Mg。
5. 整理



堆積型態	填充數	填充率	配位數	排列方式
簡單立方堆積	1	0.5236	6	4,0,4
體心立方堆積	2	0.6802	8	4,1,4
面心立方堆積	4	0.7404	12	5,4,5
六方最密堆積	6	0.7404	12	7,3,7

四、X 射線之繞射：當 X-射線以適當的角度涉入晶體中，反射的射線將發生干涉的現象，稱為繞射。依晶體原子繞射的能力來決定晶體結構的方法，稱為晶體的 X-射線繞射法。

五、化學鍵

- 化學鍵為原子與原子間之作用力，其種類有：
 - 離子鍵：I A、II A 金屬與 VIA、VIIA 非金屬
 - 共價鍵：非金屬-非金屬
 - 金屬鍵：金屬-金屬
- 靜電吸引力為分子與分子間之作用力，其種類有：
 - 氫鍵：氫原子與電負度大的原子(如 F、O、N)以共用電子對形成極性共價鍵，共用電子偏向電負度大的原子，使的氫原子近似 H^+ 而與另一分子或同一分子之 F、O、N 未共用電子產生強大靜電吸引力，此即為氫鍵。
 - 凡得瓦引力
 - 偶極-偶極力：極性與極性分子間。
 - 偶極-誘導偶極力：極性與非極性分子間。
 - 分散力：非極性與非極性分子間。
- 化學鍵：兩個原子間之相互作用力，使它們能穩定地聚在一起，此種原子與原子間之作用力稱為化學鍵。
 - 鍵能及分子間作用力大小之比較：離子鍵、共價鍵 > 金屬鍵 > 氫鍵 > 凡

得瓦引力。

六、晶體的種類

1. 網狀共價晶體

(1) 共價鍵(庫倫引力)：非金屬與非金屬原子間常以共用電子之方式結合，沒有電子的轉移，使各原子達鈍氣組態。①鍵能：150~400 kJ/mole。②有方向性。

(2) 種類：

① 非極性共價鍵：相同原子所結合，電子均勻分佈於二原子間，其電子對均等共用，如： H_2 、 Cl_2 。

✧ 熔點沸點都低。

✧ 常溫為氣體或液體；蒸汽壓大。

✧ 不易溶於水等極性溶劑；易溶於非極性溶劑。

✧ 液態時為電的不良導體。

② 極性共價鍵：相異原子結合，電子對不均等共用，而略為偏向於電負度較大的原子，使化學鍵的一端稍帶正電(δ^+)，另一端稍帶負電(δ^-)，如 $H-Cl$ 。

✧ 熔點沸點比非極性共價化合物高，比離子化合物低。

✧ 常溫為液體或硬度低的固體。

✧ 液態時為電的不良導體。

✧ 易溶於水等極性溶劑。

(3) 網狀固體的特性

①沸點熔點都很高。

②硬度大，延展性不佳。

③不溶於水。

④熱電的不良導體(石墨為良導體)。

2. 離子晶體

(1) 離子鍵：非金屬與金屬原子間發生電子轉移形成陰陽離子而藉陰陽離子之靜電吸引力而結合，如： Na^+Cl^- 。①鍵能：150~400 kJ/mole。②無方向性。

(2) 離子鍵存在：金屬-非金屬及金屬或 NH_4^+ 與酸根，如 $KClO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 或金屬及 NH_4^+ 與 OH^- ；如： $NaOH$ 。

(3) 離子晶體的特性

①常溫為固體，其蒸汽壓很低。

②沸點熔點都很高。

③晶體本身不導電，融溶狀態或水溶液時會導電。

④易溶於水等極性溶劑，但不溶於非極性溶劑。

⑤硬度大，易脆，不具延展性。

3. 金屬晶體

(1) 金屬鍵：藉金屬陽離子與"電子海"間之靜電引力結合。鍵能約為共價鍵或離子鍵的 1/3。無方向性。

(2) 特性：具金屬光澤，熱電良導體，具延展性，導電性隨溫度升高而降低。

(3) 半導體：導電性隨溫度升高而增加。

①N 型半導體：在鍺或矽中加入少量的 VA 族元素而成。

②P 型半導體：在鍺或矽中加入少量的 IIIA 族元素而成。

	離子鍵	共價鍵	金屬鍵	氫鍵
條件	正負離子藉 靜電 吸引力吸引形成	對 共用電子 的吸引力。	游離能低空價軌域多的金屬元素，藉 電子游動 形成。	氫原子與電負度較大之原子 (F、O、N) 之間形成。
組合	金屬+非金屬	非金屬+非金屬 (類金屬)	金屬+金屬	
能量	150~400KJ/mole	150~400KJ/mole	50~133KJ/mole	5~40KJ/mole
例如	NaCl、MgO(簡式)	H ₂ 、HCl(分子式)	Na(簡式)	HF、H ₂ O
方向性	無	有	無	有

第四章 溶液

一、溶液的種類

1. 溶液的定義：溶液 = 溶質+溶劑。

(1) 固體或氣體溶於液體時，固體或氣體為溶質，液體為溶劑。

(2) 習慣上，溶液中量較多的為溶劑，量少的為溶質。

2. 依溶劑分類：

(1) 水溶液：水為溶劑的溶液稱為水溶液。

(2) 非水溶液：不是以水為溶劑的溶液稱為非水溶液，如碘溶於酒精形成碘的酒精溶液。

3. 依型態分類：

溶 液	溶解時溶質與溶劑的狀態	例 子
氣態溶液 (一般稱混合氣體)	氣體溶於氣體 液體溶於氣體 固體溶於氣體	空氣、任何氣體的混合物 水於空氣、溴於空氣 萘於甲烷、碘於氯
液態溶液 (簡稱溶液)	氣體溶於液體 液體溶於液體 固體溶於液體	氨於水、二氧化碳於水 酒精於水、溴於四氯化碳 糖於水，碘於酒精
固態溶液 (亦稱固溶體)	氣體溶於固體 液體溶於固體 固體溶於固體	氫於鈹、汞於鈉(鈉汞齊) 水銀於鋅、補牙的銀汞齊 銅於金、銅於鋅(黃銅)

4. 依溶液的導電性：

(1) 電解質溶液：溶質可解離，溶液可導電。

(2) 非電解質溶液：溶質不可解離，溶液不可導電。

5. 依溶液的性質分類：

(1) 理想溶液：溶液的蒸汽壓符合拉午耳定律者。

(2) 非理想溶液：溶液的蒸汽壓不符合拉午耳定律者。

6. 依溶質粒子大小：

(1) 真溶液：溶液的粒子為分子或離子，粒子直徑小於 10^{-10}m ($=1\text{Å}$)，溶液為透明，用超顯微鏡仍無法觀察。

(2) 膠體溶液：溶液的粒子為高分子，粒子直徑界於 10^{-7}m - 10^{-4}m ，溶液為半透明，用超顯微鏡即可觀察。

➤ 分散媒：相當於溶液的溶劑；分散媒為水，稱為「水溶膠」。分散媒為酒精，稱為「醇溶膠」。分散媒為氣態，稱為「氣溶膠」。

- 分散質：相當於溶液的溶質。
- 分散系具流動者，稱膠體溶液或溶膠，如咖啡、雲、霧、煙、牛奶、豆漿等。
- 分散系不具流動者，稱膠凝體或凝膠，如果凍、矽膠、寶石、洋菜凍等。
- 廷得耳效應：光線通過膠體溶液時，因膠體粒子較大，足以分散光線，顯出一條光亮的通路。
- 布朗運動：同一時間，膠體粒子受很多溶劑粒子的不均勻碰撞，且成不停止的急速運動。
- 膠體的帶電性：膠體粒子吸附溶液中已有的離子或極性分子。如金屬的氫氧化物溶膠帶正電荷，金屬的硫化物溶膠帶負電荷。
- 膠體的凝聚：加入少許的電解質，則膠體粒子所帶的電荷，被電性相反的離子或電荷中和而凝聚析出。
- 凝聚的實例：豆花、牛奶（加醋酸，所以牛奶進入胃成膠體）、豆漿（加醋成鹹豆漿）、肥皂（加鹽使肥皂凝聚析出，稱鹽析）。

(3) 懸浮溶液：溶液的粒子為分子或離子，粒子直徑大於 10^4 \AA ，以普通顯微鏡即可觀察到。

7. 依溶液的飽和度分類：

- (1) 飽和溶液：溶液中溶劑所能溶解的最大量。飽和溶液是屬於一種動態平衡，即溶解速率 = 沈澱速率。
- (2) 未飽和溶液：溶解未達最大量的溶液，即溶解速率 > 沈澱速率。
- (3) 過飽和溶液：溶解超過最大量的溶液，即溶解速率 < 沈澱速率。

二、溶液濃度的表示法

1. 重量百分濃度：100 克溶液中所含溶質的克數。

$$P\% = \frac{\text{溶質重}}{\text{溶液重}} \times 100\% = \frac{\text{溶質重}}{\text{溶質重} + \text{溶劑重}} \times 100\%$$

$$\text{溶液重} = \text{溶液體積} V \times \text{溶液密度} d$$

$$\text{溶質重} w = \text{溶液重} \times P\% = \text{溶液體積} \times \text{溶液密度} \times P\% = V \times d \times P\%$$

2. 體積莫耳濃度：一升溶液中所含溶質的莫耳數。

$$M = \frac{\text{溶質莫耳數}}{\text{溶液體積(升)}} = \frac{\frac{\text{溶質重} w}{\text{分子量} M_w}}{\frac{\text{溶液體積} V(\text{mL})}{1000}}$$

3. 重量莫耳濃度：1000 克溶劑中所含溶質的莫耳數。

$$m = \frac{\text{溶質莫耳數}}{\text{溶劑的重量(千克)}} = \frac{\frac{\text{溶質重} w}{\text{分子量} M_w}}{\frac{\text{溶劑重量} G(\text{g})}{1000}}$$

4. 當量濃度：一升溶液中所含溶質的克當量數。

$$N = \frac{\text{溶質當量數}}{\text{溶液體積(升)}} = \frac{\frac{\text{溶質重}w}{\text{當量}E}}{\frac{\text{溶液體積}V(\text{mL})}{1000}} = \frac{\text{溶質的莫耳數} \times \text{價數}}{\frac{\text{溶液的體積}V}{1000}}$$

(1) 陰、陽離子價數(離子電荷數)：當量 $E = \frac{\text{分子量}}{\text{陰或陽離子價數}}$

(2) 酸鹼中和反應：當量 $E = \frac{\text{分子量}}{\text{酸鹼中和反應的}H^+ \text{或}OH^- \text{數}}$

(3) 氧化還原反應：當量 $E = \frac{\text{分子量}}{1\text{mol物質在氧化還原反應中的電子轉移數}}$

5. 莫耳分率：一莫耳溶液中所含溶質的莫耳數。

$$x = \frac{\text{溶質莫耳數}}{\text{溶液莫耳數}} = \frac{\text{溶質莫耳數}}{\text{溶質莫耳數} + \text{溶劑莫耳數}}$$

$$\text{莫耳數} = \frac{\text{重量}}{\text{分子量}} = \frac{\text{粒子數}}{6.02 \times 10^{23}} = \frac{\text{溶液的體積}}{22.4(STP)} = \frac{\text{溶液的體積}}{24.5(NTP)}$$

6. 百萬分率：1000 克溶液中所含溶質的毫克數。

$$ppm = \frac{\text{溶質}mg \text{數}}{\text{溶液}Kg \text{數}} = \frac{\text{溶質克數}}{\text{溶液的克數}} \times 10^6 = mg/L$$

三、氣體在液體中的溶解度—亨利定律

1. 溶解度 S：定溫時，一定量溶液或溶劑中所能溶解溶質的最大量。

(1) 表示法：

- 1 升溶液中所能溶解溶質的莫耳數(mol/L)
- 1000 克溶劑中所能溶解溶質的克數(g/1000 克溶劑)

(2) 分類：

- 可溶： $S > 10^{-1} M$
- 微溶： $10^{-1} > S > 10^{-3} M$
- 難溶： $10^{-3} > S > 10^{-4} M$
- 不溶： $S < 10^{-4} M$

2. 影響溶解度的因素：

(1) 溶質與溶劑的本性：極性溶質易溶於極性溶劑；非極性溶質易溶於非極性溶劑。

(2) 溫度：

- 固體在液體中的溶解度：吸熱反應時，溫度增加，溶解度增加；放熱反應時，溫度增加，溶解度降低。
- 氣體在液體中的溶解度，隨溫度的增加而降低。

(3) 壓力：

- 對固體及液體的溶解度幾乎沒有影響，可忽略。
- 對氣體的溶解度影響以亨利定律來解釋。

3. 亨利定律與氣體溶解度

(1) 內容：定溫下，氣體的溶解度（重量、莫耳數）與液面上該氣體的分壓成正比

比。

- (2) 亨利定律適用於稀薄溶液或壓力不高的情況下。
- (3) 與水會反應的氣體：如 SO_2 、 SO_3 、 NO_2 、 CO_2 、 NH_3 、 Cl_2 、 HCl 等不適用亨利定律。

4. 溶解度的計算

- (1) 大部分固體溶於水吸熱，其溶解度隨溫度的增加而增加；故飽和溶液溫度下降時，溶解度降低會有溶質析出。
- (2) $\frac{\text{溶質重}}{\text{溶劑重}} = \frac{\text{溶解度}}{100}$ 或 $\frac{\text{溶質重}}{\text{溶液重}} = \frac{\text{溶解度}}{100 + \text{溶解度}}$

5. 範例

- (1) 25°C 下空氣中氧的分壓為 150mmHg ，問 4 升的水能吸收多少克的氧？若氧的分壓變為 700mmHg ，則結果如何？(已知 25°C ， 1atm 下氧的溶解度為 $1.26 \times 10^{-3}\text{g mol/l}$)
- (2) 25°C 下吸收 0.1 克氧時需水若干 mL？(i) 氧的壓力為 200mmHg 時(ii) 氧的壓力為 760mmHg 時(已知 25°C ， 1atm 氧的溶解度為 $1.26 \times 10^{-3}\text{g mol/l}$)
- (3) 0°C ， 1atm O_2 ， 1atm N_2 對 1L 水的溶解度分別為 49， 24cm^3 ，(i) 0°C ，1L 的 1atm O_2 及 1atm N_2 所溶解氣體質量各為多少克？(ii) 0°C ，5atm O_2 ，1L 水可溶解 O_2 多少克？在此壓力下，其體積為若干 cm^3 ？若所溶體積換算為 1atm 下的體積，則又各為多少 cm^3 ？(iii) 0°C ，1L 水與 1atm 空氣接觸所溶氧與氮的質量及在其分壓下的體積各為多少？(空氣中氧與氮的體積比為 1:4)(iv) 於(iii)中若空氣的壓力為 2atm ，則所溶氧與氮的質量及在其分壓下的體積各若干？
- (4) 純氧 1atm 在 20°C ，1L 水中可溶解 $1.5 \times 10^{-3}\text{mol}$ ，則 20°C ， 1atm 的空氣在 500mL 的水中有多少克溶氧？
- (5) 已知 1atm 的純氧在 27°C 時，每 100mL 水中可溶 2.46mL，今在 27°C ， 1atm 的空氣(空氣中氧與氮的體積比為 20%:80%)，與 500mL 水做長時間接觸，則 (i) 500mL 水中溶解氧的體積為多少？(ii) 此時水中溶氧的濃度為多少 ppm？

四、理想溶液的蒸汽壓—拉午耳定律

1. 拉午耳定律：定溫下溶液中各成分的蒸汽壓等於各純成分的蒸汽壓與溶液中該成分的莫耳分率的乘積。

$$(1) \text{ 公式： } P_A = P_A^0 \times x_A = P_A^0 \times \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

- (2) 符合拉午耳定律的溶液稱為理想溶液。

2. 揮發性溶質：

$$(1) \text{ 若 A 與 B 完全互溶： } P_t = P_A + P_B = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

$$(2) \text{ 若 A 與 B 完全不互溶： } P_t = P_A^0 + P_B^0$$

3. 非揮發性溶質：

- (1) 溶液的蒸汽壓由溶劑而來 $P_t = P_A = P_A^0 x_A$
- (2) 蒸汽壓下降量為 $\Delta P = P_A^0 - P_t = P_A^0(1 - x_A) = P_A^0 \times x_B$
- (3) 揮發性溶劑中，加入非揮發性溶質，將使溶劑的蒸汽壓下降，其下降量與溶質的莫耳分率成正比。

五、非電解質溶液的依數性

1. 沸點上升：

- (1) 含非揮發性溶質的溶劑的蒸汽壓較純溶劑為低，欲使溶液的蒸汽壓與外界壓力相等必須提高溫度，亦即溶液的沸點上升。
- (2) 溶液沸點上升的度數與其所含非揮發性溶質的重量莫耳濃度成正比。
- (3) 公式： $\Delta T_b = k_b \times m$ ，其中 k_b 為莫耳凝固點下降常數，隨溶劑的種類而異，水的 k_b 為 $0.52 \text{ }^\circ\text{C/m}$ 。

2. 凝固點下降：

- (1) 含非揮發性溶質的溶劑的蒸汽壓較純溶劑為低，溶液的蒸汽壓曲線與固態溶劑的蒸汽壓曲線相交於較低溫處，即為溶液的凝固點下降。
- (2) 稀薄溶液中，溶液的凝固點下降度數與所含溶質的重量莫耳濃度成正比。
- (3) 公式： $\Delta T_f = k_f \times m$ ，其中 k_f 為莫耳凝固點下降常數，隨溶劑的種類而異。

3. 滲透壓上升：

- (1) 半透膜：只能小分子溶劑通過，某些溶質分子不能通過。
- (2) 滲透：用半透膜將濃度不同的兩種溶液分開，則溶劑的分子從稀溶液的一方透過半透膜的速率比濃溶液這一方來的大，因此發生溶劑由稀溶液跑到濃溶液的現象，稱之。
- (3) 滲透壓：一大氣壓時施加於半透膜，以阻止純溶劑分子穿透半透膜進入溶液中所需的壓力。
- (4) 公式：非電解質稀薄溶液的滲透壓與溶液的體積莫耳濃度及絕對溫度成正比。
$$\pi = C_M RT$$
- (5) 人體的血液的滲透壓約為 7.7atm ；血液注射時需考慮注射液的滲透壓，否則紅血球會萎縮或破裂。

六、電解質溶液的依數性

1. 電解質：水溶液可以導電，在水中可解離出陰陽離子者，如酸、鹼、鹽。
2. 非電解質：水溶液不可以導電，在水中以分子狀態存在者，如乙醇、葡萄糖。
3. 強電解質：在水中完全解離為離子者，如強酸、強鹼及大部分的鹽類。
4. 弱電解質：在水中僅部分解離者，如弱酸、弱鹼及少部分的鹽。
5. 依數性：溶液的性質與溶質本性無關與溶液濃度所含溶質粒子數有關者，如蒸汽壓下降、沸點上升、凝固點下降、滲透壓等。

$$\Delta P = P_A^0 - P_t = P_A^0(1 - x_A) = P_A^0 \times x_B$$

$$\Delta T_b = k_b \times m$$

$$\Delta T_f = k_f \times m$$

$$\pi = C_M RT$$

七、溶液的分配率 K ：在一定溫度及壓力下，某溶質在二種互不相溶的溶劑中的濃度比。

1. 適用於稀薄溶液且溶劑完全不互溶且溶質在溶劑中不發生結合與解離現象。
2. 分配係數的大小與溶質與溶劑的種類、溫度有關，與溶質及溶劑的量無關。
3. 在相同溶劑量時，以少量溶劑做多次萃取比多量的溶劑一次萃取的效果好。
4. 一次萃取：有一溶質對溶劑 1 與溶劑 2 的分配係數為 K ，已知體積 V_1 的溶液，內含 W_0 克的溶質，以體積 V_2 的溶劑萃取後，原溶液中尚有 W_1 克溶質未被萃取出來。

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\frac{W_1}{V_1}}{\frac{W_0 - W_1}{V_2}} \quad W_1 = W_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)$$

5. 多次萃取：若連續萃取 n 次，每次以體積 V_2 萃取，則原溶液中尚未被萃取出來的

$$\text{溶質 } W_n \text{ 為 } W_n = W_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

第五章 相與相平衡

一、相與相律

1. 相律： $f = c - p + 2$
2. 成分數 c :
 - (1) 系統中各項都是由數種物質所組成，而各相的組成皆可由化學式表示。
 - (2) 平衡系中化學成分有化學反應存在時，最小的獨立成分數為系統中所有獨立成分數減去獨立化學反應的數目。
3. 相數 p :
 - (1) 固體：幾個固體幾相。
 - (2) 液體：兩液體①完全互溶：1相②完全不互溶：2相③部分互溶：3相
 - (3) 氣體：不管幾個氣體皆為1相。
4. 自由度 f ：用以表示系統狀態的獨立變數。
5. 物系中所含成分數越多，則自由杜越大。
6. 系統中所含相數越多，則自由度越小。
7. 若平衡系是由凝相（固相、液相）組成，不包含氣相時，因壓力對固、液的影響很小，則壓力變數需去除，故 $f = c - p + 1$

二、單成分物系的相平衡 $f = c - p + 2 = 1 - p + 2 = 3 - p$

1. 單相 $p = 1$ ： $f = 3 - p = 3 - 1 = 2$
2. 雙相 $p = 2$ ： $f = 3 - p = 3 - 2 = 1$
3. 三相 $p = 3$ ： $f = 3 - p = 3 - 3 = 0$
4. **最大相數為3，最大自由度為2。最小相數為1，最小自由度為0。**
5. 水的相圖：三相點：4.58mmHg、0.0098°C，其自由度為0。臨界點：218atm、374°C。
6. CO₂的相圖：三相點：5.1atm、-56.7°C。臨界點：73atm、31.1°C。

三、互溶二成分物系的氣--液相平衡 $f = c - p + 2 = 2 - p + 2 = 4 - p$

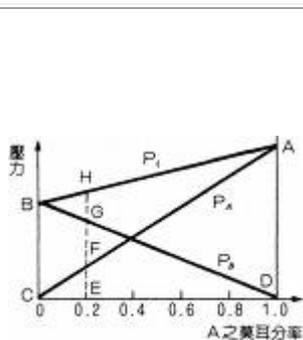
1. 單相 $p = 1$ ： $f = 4 - p = 4 - 1 = 3$
2. 雙相 $p = 2$ ： $f = 4 - p = 4 - 2 = 2$
3. 三相 $p = 3$ ： $f = 4 - p = 4 - 3 = 1$
4. **最大相數為4，最大自由度為3。最小相數為1，最小自由度為0。**

四、理想溶液與非理想溶液

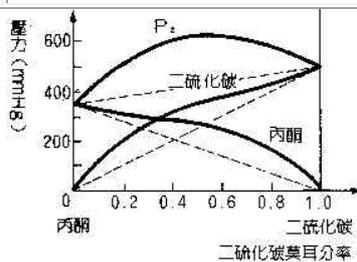
1. 理想溶液：溶液的蒸氣壓符合拉午耳定律者。 $P_t = P_A + P_B = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$
2. 理想溶液的特性：
 - (1) 蒸氣壓行為符合拉午耳定律。
 - (2) 同類分子間的引力=異類分子間的引力。
 - (3) 混合時體積可加成。
 - (4) 混合時不吸熱也不放熱。

- (5) 溶液的沸點在兩純成分沸點之間。
- (6) 苯-甲苯、苯-四氯化碳、甲醇-水。
3. 正偏差非理想溶液：
- (1) 蒸氣壓大於拉午耳定律所計算的。
 - (2) 同類分子間的引力 $>$ 異類分子間的引力。
 - (3) 具有最低共沸點。
4. 負偏差非理想溶液：
- (1) 蒸氣壓小於拉午耳定律所計算的。
 - (2) 同類分子間的引力 $<$ 異類分子間的引力。
 - (3) 具有最高共沸點。
5. 比較：

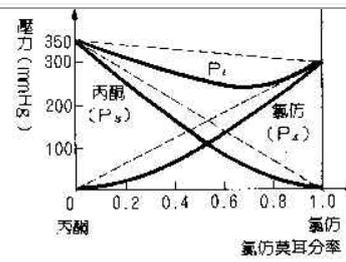
理想溶液	非理想溶液(a)	非理想溶液(b)
遵守拉午耳定律	對拉午耳定律呈正偏差	對拉午耳定律呈負偏差
A-B 間引力等於 A-A 或 B-B 單獨存在之引力	A-B 間引力小於 A-A 或 B-B 單獨存在之引力	A-B 間引力大於 A-A 或 B-B 單獨存在之引力
溶液形成時，不吸熱不放熱	溶液形成時吸熱	溶液形成時放熱
混合體積具有加性	混合體積大於成份體積和	混合體積小於成份體積和



理想溶液

圖(二) 丙酮——二硫化碳
35.2°C 之分壓與總壓

正偏差

圖(三) 丙酮——氯仿
35.2°C 之分壓與總壓

負偏差

五、共沸混合物

1. 共沸現象：溶液進行蒸餾時，所得蒸氣組成與原溶液的組成相同時，無法用蒸餾來分離，稱為共沸現象。此時的組成稱為共沸組成。
2. 共沸混合物的分離：改變溫度或壓力，加入第三成份（如乙醇與水的混合物中加入苯）。

第六章 界面化學與膠體

一、界面與表面

1. 界面：相與相間的接觸稱之。
2. 表面：固體與氣體的界面或是液體與氣體間的界面；所以表面是界面的一種。
3. 表面張力：液體表面分子所受各方向的吸引力不均衡，使得液面收縮成最小表面積的力。
 - (1) 單位：dyne/cm 或 erg/cm²。
4. 界面張力：當不互溶或難溶的兩液體互相接觸時，可發現兩液層界面有界面張力存在。
 - (1) 相互溶解度越大者，界面張力越小。
 - (2) 完全互溶時，則界面張力為零。

二、潤濕

1. 接觸角：液體滴在固體表面時，從液體與固體的接點畫出和液面的接觸線，此接觸線與固體表面所形成的夾角稱之。
 - (1) 液體的接觸角越小，越容易發生潤濕現象。反之，接觸角越大者，越不容易發生潤濕現象。
 - (2) 接觸角的範圍在 0~180⁰ 之間。
2. 潤濕：固體表面的空氣，被液體取代的現象。
3. 潤濕的種類：
 - (1) 擴展潤濕：液體滴在固體表面擴展，而潤濕表面者，其接觸角 $\theta=0$ 。如水滴在玻璃上。
 - (2) 附著潤濕：液體滴在固體表面無法擴展，但仍破壞液體及固體的表面，而形成固液界面，其接觸角 $\theta\leq 180$ 。如汞滴在玻璃上。
 - (3) 浸漬潤濕：固體進在液體中，而被液體整個潤濕者，其接觸角 $\theta\leq 90$ 。如水滲透在濾紙。

三、界面活性劑：濃度很低時就可以將液體的表面張力降低很多的物質稱之。如肥皂、清潔劑。

1. 溶質對液體表面張力的效應有三：
 - (1) 曲線 A：液體表面張力隨溶質的濃度增加而慢慢增加，如強電解質及蔗糖。
 - (2) 曲線 B：液體表面張力隨溶質的濃度增加而慢慢降低，如弱電解質及非電解質。
 - (3) 曲線 C：液體表面張力隨溶質的濃度增加而迅速下降，即使很低的濃度也可以使表面張力下降很多，如肥皂。
2. 表面張力隨濃度的增加而增加，此為負表面化性劑；即負表面活性劑是由於溶質自液體表面被排斥而產生。
3. 表面張力隨濃度的增加而減少，此為正表面化性劑；即正表面活性劑是由於溶質

自液體表面被吸附在液體表面而產生。此時液體表面所含溶質濃度高於液體內部。

4. 界面活性劑分子的結構上包含疏水基（長鏈烷基）與親水基（ $-COOH$ 、 $-COONa$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-OH$ 等），常見的界面活性劑為肥皂與合成清潔劑。
5. 界面活性劑的性能：包含有潤濕劑、清潔劑、乳化劑、浸透劑、肥皂、消泡劑、分散劑、溶化劑。
6. 界面活性劑的性能是由 HLB 的大小來表示。
 - (1) HLB 為親水基與親油基的平衡的簡稱，以 1-20 來表示界面活性劑中親水基所佔的比例。

$$HLB = \frac{\text{親水基部分的分子量}}{\text{界面活性劑的分子量}} \times 20$$

界面活性劑的作用	消泡	W/O 乳化	潤濕	O/W 乳化	洗淨	溶解
HLB 值	1~3	3.5~6	7~10	8~18	13~15	15~20

(2) 界面活性劑的種類：

- 陰離子界面活性劑：親水基在水中解離成陰離子。**肥皂（硬脂酸鈉）及洗衣粉（十二烷基苯磺酸鈉）**
- 陽離子界面活性劑：親水基在水中解離成陽離子。常做軟化劑及防水劑。
- 非離子界面活性劑：親水基在水中不會解離成離子。常做液體清潔劑及乳化劑。
- 兩性離子界面活性劑：親水基在水中解離兼具陰離子及陽離子特性。常做消毒劑

四、乳化與乳化劑

1. 乳化：兩不互溶的液體將其中一液體分散在另一液體中的作用稱之。所得的溶液稱為乳液或是乳膠。例如：沙拉就是將蛋清與油攪拌形成乳化物。
2. 乳化劑：乳化過程中，無法藉由攪拌來形成時，常加入界面活性劑或其他物質者。
3. 乳液的種類：
 - (1) W/O 型：水分散在油中，即少量的水加入多量的油。
 - (2) O/W 型：油分散在水中，即少量的油加入多量的水。
4. 界面活性劑的乳化作用（肥皂的去污原理）：衣服沾有油污，油污是非極性，水是極性，所以加入界面活性劑（肥皂或是洗衣粉），則界面活性劑的親油機溶於油污中，親水基溶於水中，使得油污能夠去除。

五、吸附

1. 吸附：物質與固體或液體接觸後表面的濃度高於內部的現象，是屬於一種表面現象；不涉及相的變化，所以沒有質量傳遞。
 - (1) 吸附質：被吸附的物質。吸附劑：吸附別人的物質。
 - (2) 吸附量的表示常以單位質量的吸附劑，所能吸附吸附質的質量、莫耳數或體積。
2. 吸收：物質停留在固體或液體的表面，透過表面均勻分佈在固體或液體內部的現象，涉及兩相間的質量傳遞。
3. 吸著：吸收與吸附的合稱。

4. 吸附的種類：物理吸附及化學吸附兩種

	物理（凡得瓦）吸附	化學（活化）吸附
作用力	凡得瓦力	化學鍵
放出熱量	較低	較高
發生溫度	低溫就發生	高溫才開始
	可逆吸附	不可逆吸附
	多層吸附	單層吸附
吸附的選擇性	不具選擇性	具選擇性

5. 影響吸附的因素：吸附質與吸附劑的種類、溫度、壓力及濃度。

- (1) 壓力越大或濃度越高，吸附量越大。
- (2) 在不發生化學吸附時，溫度越高，吸附量越小。

6. 吸附等溫式：定溫下，吸附量與吸附質的平衡分壓或濃度間的關係。常見的吸附理論有三種：

- (1) 夫若因立希(Freundlich)吸附方程式：若吸附質為氣體，在定溫下吸附量 $\frac{x}{m}$ 與氣體分壓的 $\frac{1}{n}$ 次方成正比。用在壓力或濃度不高的情況下。

$$\text{公式： } \frac{x}{m} = KP^{\frac{1}{n}}$$

- (2) 蘭牟耳(Langmuir)吸附方程式：有以下幾個基本假設

- 每個吸附位置只能吸附一個吸附質分子，而形成單分子層吸附。
- 吸附速率與分子碰撞速率及吸附劑表面積成正比；脫附速率與吸附劑被覆蓋的表面積成正比。
- 吸附速率與脫附速率相等時即達吸附平衡。

$$\text{公式： } \frac{x}{m} = \frac{aP}{1+bP}$$

- (3) BET 吸附方程式：有以下幾個基本假設

- 多層吸附
- 第一層的吸附與藍牟耳吸附相同
- 其他層的吸附，所發生的吸附熱=吸附質的凝結熱
- 各吸附層間不會相互影響
- 壓力接近吸附質的飽和蒸汽壓時，其吸附量為無限大

六、膠體

1. 膠體粒子

(1) 真溶液： $<10^0 \text{ \AA}$

(2) 膠體： $10 \sim 10^4 \text{ \AA}$

(3) 懸浮液體： $>10^0 A$

2. 膠體的特性

- (1) 廷得耳效應：膠體溶液因析光而產生光帶的現象。
- (2) 布朗運動：膠體溶液因具有相同的表面電荷，彼此間會互相排斥。
- (3) 電泳運動：膠體置於電場中，則膠體粒子會游向陽極或陰極的現象。
- (4) 凝析：膠體溶液中加入電解質，會中和膠體粒子的表面電荷，使膠體粒子因互相碰撞而聚集沈澱現象。

第七章 熱力學第一定律

一、熱力學常用的術語

1. 系統：

	質量	能量
開放系統 open system	✓	✓
密閉系統 close system	x	✓
孤立系統 isolate system	x	x

2. 性質：

- (1) 內含（示強）性質：與系統內物質的量無關的性質，如溫度、壓力、密度、比熱、莫耳體積。
- (2) 外延（示量）性質：與系統內物質的量有關的性質，即具有加成性，如質量、體積、內能、焓、熵。

3. 函數：

- (1) 狀態函數：系統的性質僅與系統的初終狀態有關，如：內能，焓及熵。
- (2) 路徑函數：系統的性質與狀態與路徑無關，如：功及熱。

4. 過程：

- (1) 可逆過程：一程序的各階段以一「無限小的推動力」來推動，且改變推動力的方向及可使該程序逆行並使系統與外界恢復原狀，此程序稱之。
- (2) 自然過程：不假借外力而能自然發生的過程。
- (3) 循環過程：系統經過一連串變化後，又恢復原狀的過程，也就是起始與終點相同的過程。

二、熱力學第零定律：若系統 A 與系統 B 都與系統 C 達成熱平衡 \Rightarrow 系統 A 與系統 B 亦處於熱平衡。

三、熱力學第一定律：能量不能創造也不能被毀滅，即能量不滅定律。

1. 公式： $\Delta U = Q - W$

2. 特性：系統獲得熱能 Q 為正，系統損失熱能 Q 為負。

3. 系統對環境作功 $\Rightarrow W$ 為正；環境對系統作功 $\Rightarrow W$ 為負。

四、內能、焓與熱容量

1. 熱容量：使物質溫度每升高一度所需的熱量。

2. 種類：

- (1) 恆壓莫耳熱容量：恆壓下，使一莫耳物質升高一度所需的熱量。
- (2) 恆容莫耳熱容量：恆容下，使一莫耳物質升高一度所需的熱量

3. 討論：

- (1) 固體或液體的恆壓莫耳熱容量與恆容莫耳熱容量相等。
- (2) 理想氣體的莫耳熱容量與溫度無關；真實氣體的莫耳熱容量與溫度有關。

	C_p	C_v
單原子分子	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{3}{2}nR$
雙原子分子	$\frac{7}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$

$$\therefore C_p - C_v = nR$$

- 內能： $\Delta E = nC_v \Delta T$ 恆溫過程中內能變化為零。
- 焓： $H \equiv E + PV$ $\Delta H = nC_p \Delta T$

五、功的求法

$$1. \quad dW = Fdr = PAdx = PdV \Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

$$(1) \text{等壓過程：} \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow W = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P\Delta V$$

$$(2) \text{等容過程：} dV = 0 \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow W = 0$$

$$(3) \text{等溫過程：} PV = K$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$\Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

(4) 對著固定壓力膨脹：

$$\Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} P_{ex} dV = P_{ex} (V_2 - V_1)$$

(5) 絕熱過程： $PV^\gamma = K$

$$\Rightarrow \text{熱量不變} \Rightarrow Q = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = W$$

(6) 循環過程所做的功：沿封閉曲線循環一周

$$\Rightarrow \text{初始狀態} = \text{末狀態}$$

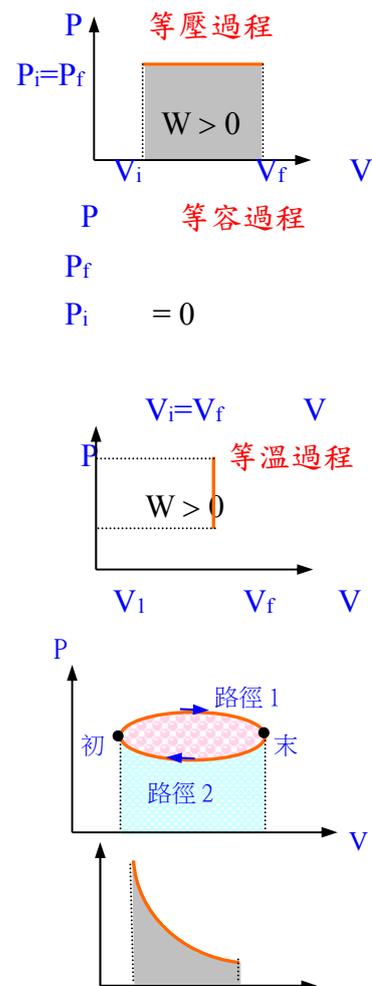
$$\Rightarrow \text{內能不變} \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow Q = \Delta U + W = W$$

- 外界壓力 $P_{ex} >$ 氣體壓力 P_{gas} 時，則氣體被壓縮。
- 若 P_2 表示氣體的最終壓力，則 $P_{ex} \geq P_2$ 時，表示急速壓縮； $P_{ex} \leq P_2$ 則表示急速膨脹。
- 若 P_{ex} 為零，則是對真空膨脹，稱自由膨脹，此時的功為零。

六、功的討論：

- 膨脹過程，功為正；壓縮過程功為負。
- 恆容時，因為體積不變，所以功為零。此時，系統所吸收的熱等於內能的變化量。
- 恆壓過程中系統所吸收的熱等於焓的變化量。
- 可逆恆溫膨脹過程，所做的功為最大功；同樣地，可逆壓縮過程系統所需的功最小。



5. 恆溫過程因為內能為零，所以系統由外界所吸收的熱量等於系統對外界所做的功。

七、絕熱過程：

1. 系統在變化過中與外界沒有熱量交換者，稱之。
2. 絕熱過程中系統內能的變化量等於外界對系統所做的功。
3. 氣體進行絕熱膨脹時，溫度會下降。反之，進行絕熱壓縮時，溫度會上升。
4. 可逆恆溫膨脹過程與可逆絕熱膨脹過程比較：

	恆溫膨脹過程	絕熱膨脹過程
溫度的比較	不變	下降
PV 值	$P_1V_1 = P_2V_2$	$P_1V_1^r = P_2V_2^r$
功的比較	比絕熱膨脹過程的功大	比恆溫膨脹過程的功小

八、循環過程：系統經過一狀態連串的變化後，又恢復原來的過程，也就是起始與終點相同。

1. 在一循環過程中的狀態函數的變化量皆為零。即 $\Delta E, \Delta H, \Delta S = 0$
2. 循環過程中系統所吸收的熱量等於系統對外界所做的功。(因為 $\Delta E = 0$)

第八章 熱力學第二定律與第三定律

一、熱力學第二定律

3. 定義：

- (1) 無法將系統所吸收的熱完全轉變成功。
- (2) 沒有外力介入，無法將熱由低溫傳到高溫。
- (3) 所有自然過程都是不可逆過程。
- (4) 摩擦所產生的熱是不可逆。
- (5) 理想氣體的自然膨脹為不可逆的變化。
- (6) 宇宙的熵值趨向增加到最大值。

4. 熵的表示法：
$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T} = \int \frac{dq}{T} dT$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} > 0 \Rightarrow \text{自然(不可逆)過程}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0 \Rightarrow \text{自然可逆(達平衡)過程}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} < 0 \Rightarrow \text{非自然過程}$$

5. 熵的特性：

- (1) 熵的單位：cal/K，簡稱 eu(entropy unit)
- (2) 藉由系統與外界的總熵變化可以判斷是否為一自然程序。
- (3) 熵增加的方向與亂度的方向相同。



6. 熵的求法：

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

(1) 總公式

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 恆溫過程： $$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(3) 恆容過程： $$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_v \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \text{ (相變化)}$$

(4) 恆壓過程：

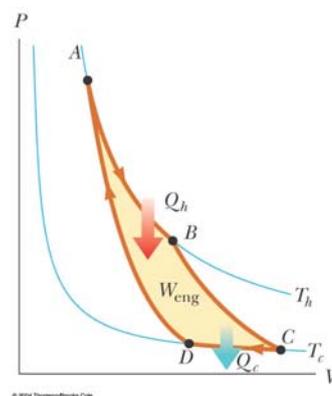
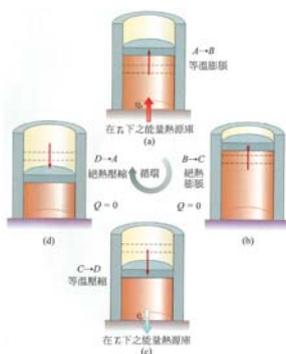
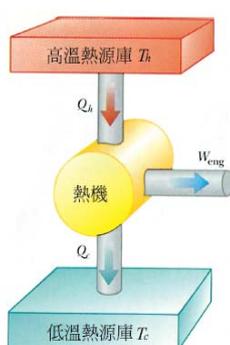
$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(5) 絕熱過程： $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{C_v}{R}} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{C_p}{R}}$

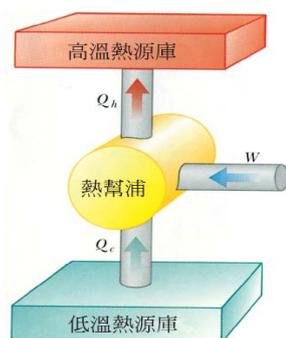
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = 0$$

二、卡諾循環與熱機效：

1. 卡諾循環是個可逆循環，包含恆溫膨脹、絕熱膨脹、恆溫壓縮、絕熱壓縮四個步驟。
2. 卡諾熱機效應： $\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{W}{Q_H}$ ，其值永遠小於1，一般熱機的最大效率約在40%。



3. 卡諾冷機效應： $\eta = \frac{T_h - T_c}{T_c} = \frac{W}{Q_c}$



三、熱力學公式總結公式

1. 恆溫過程：

$$\Delta E = nC_V \Delta T = 0$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = 0$$

$$Q = W$$

$$W_{mzx} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2. 恆壓過程：

$$\Delta E = nC_V \Delta T$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T$$

$$Q_p = \Delta H = nC_p \Delta T$$

$$W = P_{ex} (V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) \text{ (沒有相變化)}$$

$$W = P_2 (V_g - V_l) \approx P_2 V_g = nRT \text{ (liquid} \rightarrow \text{gas 的相變化)}$$

$$W = P_{ex} (V_2 - V_1) \text{ (對抗固定壓力膨脹)}$$

$$W = 0(V_2 - V_1) = 0 \text{ (自由膨脹)}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3. 恆容過程：

$$\Delta E = nC_V \Delta T$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T$$

$$Q_V = \Delta E$$

$$W = 0$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4. 絕熱過程：

$$\Delta E = nC_V \Delta T$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T$$

$$Q = 0$$

$$W = \Delta E$$

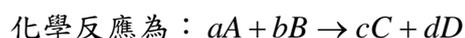
$$\Delta S = 0$$

四、熱力學第三定律：完全結晶物質的熵在絕對零度時熵值為零，且在絕對零度以上時就有一正值的熵。

1. 物質在各溫度的熱容量及各種相變化下的熱為已知，則可算出氣體在溫度為 T 時的熵。

$$\Delta S = \int_0^{T_m} \frac{C_{P(s)}}{T} dT + \frac{\Delta H_f \text{ (熔化熱)}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_{P(l)}}{T} dT + \frac{\Delta H_v \text{ (汽化熱)}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{P(g)}}{T} dT$$

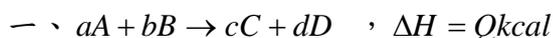
2. 化學反應熱的熵變化



$$\text{則其 } \Delta S = \sum nS(\text{生成物}) - \sum nS(\text{反應物}) = (c\Delta S_C + d\Delta S_D) - (a\Delta S_A + b\Delta S_B)$$

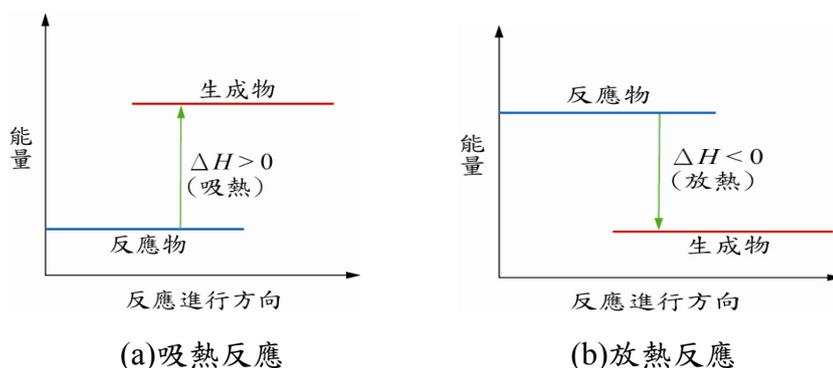
第九章 熱化學

熱化學方程式：能同時表示物質狀態與反應熱的化學式，稱為熱化學方程式，如



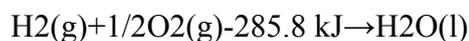
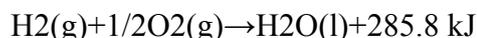
二、反應熱：化學反應所伴隨的能量變化稱為反應熱，以 ΔH 表示

- 表示法：反應熱(ΔH) = 生成物總能量 - 反應物總能量。 $\Delta H > 0$ ，表吸熱， $\Delta H < 0$ 表放熱。

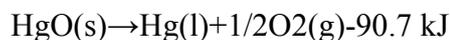
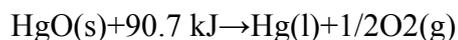


- 反應熱寫法：

- 吸熱反應：



- 放熱反應：



三、反應熱的種類：

- 生成熱：一莫耳物質由其成分元素化合生成時，所產生的熱量變化，稱為莫耳生成熱，可用符號 ΔH_f 表示。

- 在標準狀態（即 1 atm、25°C）下測得其反應熱，可用符號 ΔH_f° 表示，稱為標準莫耳生成熱。

(2) 元素如 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{Hg}(\ell)$ 等的標準莫耳生成熱(ΔH_f°)為零。

(3) 若元素具有同素異形體，則以標準狀態下最穩定存在者定為零，如碳元素中的石墨、硫元素中的斜方硫等。

2. 分解熱：一莫耳物質分解為成分元素時的熱量變化，與生成熱等值異號。

3. 燃燒熱：一莫耳物質與氧完全反應所放出的熱量，稱為莫耳燃燒熱，可用符號 ΔH_c 表示。

(1) 在標準狀態下測得其反應熱，可用符號 ΔH_c° 表示，稱為標準莫耳燃燒熱。

4. 中和熱：酸與鹼作用生成一莫耳水的反應熱。

5. 溶解熱：一莫耳物質溶於溶劑中的反應熱。

四、反應熱的加成定律(黑斯定律)：一個反應若能以二個(或多個)其他反應的代數和表示時，則反應熱 ΔH 為此二個(或多個)反應熱的代數和。反應熱與反應物的最初狀態與生成物的最終狀態有關，而與反應的途徑無關。

1. 方程式逆行，則反應熱變號。

2. 方程式乘以 n 倍，則反應熱也變成 n 倍。

3. 方程式相加減，則反應熱也相加減。

4. 反應熱求法：

反應熱 = 生成物的熱含量總和 - 反應物的熱含量總和

反應熱 = 生成物的位能總和 - 反應物的位能總和

反應熱 = 生成物的生成熱總和 - 反應物的生成熱總和

反應熱 = 正反應物的活化能 - 逆反應的活化能總和

反應熱 = 反應物的燃燒熱總和 - 生成物的燃燒熱總和

反應熱 = 反應物的鍵能總和 - 生成物的鍵能總和

五、熱量計

第十章 均勻相反應動力學

一、反應速率：化學反應中反應物或生成物，在單位時間內濃度的消耗量或生成量。

$$1. \text{ 表示法： } R = \frac{\text{反應物的消耗量}}{\text{單位時間}} = \frac{\text{生成物的生成量}}{\text{單位時間}}$$



$$R = -\frac{1}{a}R_A = -\frac{1}{b}R_B = \frac{1}{c}R_C = \frac{1}{d}R_D$$

$$R = -\frac{1}{a} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta C_C}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta C_D}{\Delta t}$$

二、影響反應速率的因素

1. 反應物本性：

- (1) 反應過程中不需破壞化學鍵者，反應速率快。化學鍵破壞越多，反應越慢。
- (2) 有機反應常溫下較慢。
- (3) 離子反應比分子反應快。
- (4) 同一物質：氣體 > 液體 > 固體。

2. 濃度：

- (1) 碰撞學說：反應時粒子需互相碰撞才能發生反應，反應快慢與碰撞次數成正比。濃度增加會使反應速率增大。
- (2) 反應物濃度越大，碰撞頻率越大，有效碰撞機會增加，反應速率也變快。

3. 溫度：溫度增加，反應速率變快。一般來說，溫度每升高 10°C，則反應速率增為

$$\text{原來的 2 倍，即 } \frac{R_t}{R_0} = 2^{\frac{\Delta t}{10}}。$$

4. 催化劑：添加於反應中，改變反應速率的物質。但反應前後的性質不會改變。

- (1) 催化原理：改變反應途徑，降低活化能，增加反應速率。
- (2) 正催化劑：可使反應速率增加的催化劑。一般催化劑都是指正催化劑。
- (3) 催化劑可同時降低正、逆反應活化能。
- (4) 催化劑可同時加速正、逆反應速率。
- (5) 催化劑可改變反應速率，但不能改變平衡狀態。

5. 接觸面積：接觸面積越大，反應速率越快。

三、速率方程式與反應級數（含半生期）

1. 反應級數： $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ，其反應速率為

$$R = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^m C_B^n$$

- (1) 反應級數為 $m+n$ ，由反應機構中最慢步驟決定。
- (2) m 與 n 不一定是反應式中的 a 與 b ，若為一次完成的反應才會相等。

(3) 若反應 $A \rightarrow B$ 為 n 級反應，則 $R = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$

2. 半生期：當反應物濃度變成原來一半所需的時間，稱之。

3. 零級($n=0$)反應：反應速率與反應物濃度無關，即 $R = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^0 = k$

(1) 積分式： $C_{A0} - C_A = kt$

(2) 半生期與初濃成正比。 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_{A0}}{2k}$

(3) 反應速率常數的單位： $k: \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}, \frac{\text{M}}{\text{s}}$

4. 一級($n=1$)反應： $R = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^1$

(1) 積分式： $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$

(2) 半生期與初濃無關。 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$

(3) 反應速率常數的單位： $k: \frac{1}{\text{s}}$

5. 二級($n=2$)反應： $R = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$

(1) 積分式： $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$

(2) 半生期與初濃成反比。 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kC_{A0}}$

(3) 反應速率常數的單位： $k: \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}, \frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}}$

第十二章 電化學

一、游離說與游離平衡

1. 阿瑞尼士電離學說

- (1) 電解質水溶液溶於水可產生帶正電荷的陽離子與帶負電荷的陰離子。
- (2) 溶液中陰陽離子的數目不一定相同，但總電荷會相等，溶液呈現一個電中性。
- (3) 通電時，陽離子往陰極移動，陰離子往陽極移動。
- (4) 陽極發生氧化反應，陰極發生還原反應。
- (5) 強電解質在水中是 100% 解離。
- (6) 弱電解質在水中是部分解離。

2. 解離度

$$(1) \text{解離度} = \frac{\text{作用掉的莫耳數}}{\text{解離前的莫耳數}}$$

- (2) 溶液越稀薄，溫度越高，弱電解質的解離度越大。
- (3) 共同離子效應：溶液中有共同離子存在時，弱電解質的解離度會降低。

二、電的基本認識

1. 電的單位

- (1) 電量 Q ：庫侖
- (2) 電流 I ：安培
- (3) 電阻 R ：歐姆
- (4) 電壓（電位差） V ：伏特
- (5) 電能（電功） J ：焦耳
- (6) 電功率 P ：瓦特
- (7) 電導度 L ：姆歐

2. 基本定律

- (1) 歐姆定律：流過一導體的電流強度與導體兩端的電位差成正比。 $V = I \times R$
- (2) 安培定律： $Q = I \times t$

三、電化電池與電解電池

1. 電化電池：利用氧化還原反應來產生電流的裝置，簡稱**電池**。
2. 電解電池：利用電流來產生氧化還原反應的裝置，簡稱**電解池**。
3. 陽極：發生氧化反應的電極。
4. 陰極：發生還原反應的電極。
5. 正極：電位高的電極。
6. 負極：電位低的電極。
7. 電池的陽極為負極，陰極為正極。
8. 電解池的陽極為正極，陰極為負極。

	電化電池	電解電池
--	------	------

能量的轉換	化學能→電能	電能→化學能
陽極（發生氧化反應）	負極	正極
陰極（發生還原反應）	正極	負極

9. 鹽橋的作用：溝通電流，保持電中性。

四、電導度及其測定

1. 電阻：將一表面積為 $A\text{cm}^2$ 的兩個極板，浸入電解質溶液中，使極板間的距離為 $l\text{cm}$ ，通以電流，則此液體導體的電阻與長度成正比，與面積成反比。

$$R = \rho \frac{l}{A}, \quad \rho: \text{電阻係數或比電阻, 單位為 } \text{ohm} - \text{cm}$$

2. 電導度：為電阻的倒數。

$$(1) L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{A}{l} \right) = L_s \left(\frac{A}{l} \right), \quad L_s: \text{電導係數或比電導, 單位為 } \text{mho} / \text{cm}$$

- (2) 電池常數 K ：電解槽其二極距離為 l 對兩極的截面積的比，同一電解槽，其電導池常數為一定。 $K = \frac{l}{A}$

$$(3) L_s = \frac{1}{R} \left(\frac{l}{A} \right) = \frac{K}{R} = K \times L$$

3. 電導度的測量：將電解質溶液放在電導池中，藉惠斯登電橋測其電阻，由電阻的倒數可得到電導度。電導所施加的電流為**交流電**，以防止電極上因電解發生化學變化。
4. 當量電導 Λ ：兩電極板相距 1cm ，其間充以 1 克當量的電解質溶液，則其電導度為該溶液的當量電導度。

$$(1) \text{求法: } \Lambda = \frac{L_s \times 1000}{N}$$

- (2) 溶液的濃度越稀薄，電解質的解離度越大，其當量電導度也會越大。

- (3) 溶液無限稀釋時，所有電解質完全解離 $\alpha = 1$ ，此時的當量電導度即為無限稀釋當量電導度，以 Λ_0 表示。

- (4) 柯耳勞希法則：無限稀釋溶液中，假設完全解離成離子，則電解質的當量電導度為各成分離子當量電導度的和。

➤ 公式： $\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$ ，式中

λ_0^+ , λ_0^- 分表示為陽離子與陰離子無限稀釋當量電導度

➤ 若電解質解離 $M_a X_b \Leftrightarrow aM^{b+} + bX^{a-}$ 可產生多個離子，則

$$\Lambda_0 = a \times \lambda_0^+ + b \times \lambda_0^-$$

五、電解與分解電壓

- 電解：利用外加電能，使其發生氧化還原反應。
 - 陽極發生氧化反應，陰極發生還原反應。
 - 電解**的陽極就是正極，陰極就是負極；**電池**的陽極就是負極，陰極就是正極。
 - 電解**的正極（陽極）接到**電池**的正（陰）極，**電解**負（陰）極接到電池的負（陽）極。
 - 電解**的陰離子往陽極移動，發生氧化反應，放出電子，該電子由陽極沿外電路流到電池的陰（正）極，再由電池的陽（負）極流出；流到電解的陰極；電解池內的陽離子因獲得電子而發生還原反應往陰極移動。
 - 電解需用**直流電**。

2. 法拉第電解定律：

- 第一定律：當物質被電解時，於電極中所析出物質的質量與所通入的電量成正比。

$$\frac{Q}{96500} = \frac{W}{E} \Rightarrow \frac{I \times t}{96500} = \frac{W}{E}$$

- 第二定律：不同的電解質溶液中，通入相同電量所析出物質的質量與各物質的化學當量成正比。及通入相同電量，析出物質的當量數相等。

$$\frac{W_1}{E_1} = \frac{W_2}{E_2} = \text{mol} \times \text{價數}$$

- 通電 1mol e⁻(=96500 庫侖=1 法拉第)恰析出任何物質一當量。
- 通相同電量於不同電解槽中，析出個物質的當量數相同。
- 通入 e⁻mol 數=析出物質當量數=析出物質 mole×價數。
- 通相同電量時，析出金屬的莫耳數與其所帶電荷數(即價數)成反比。
- 析出相同莫耳數金屬時，所需電量與其所帶電荷數(即價數)成正比。

3. 極化

- 可逆電壓：在可逆條件下電解所需的最小電壓。
 - 分解電壓：使電解質溶液發生連續電解所需最小電壓。
 - 極化：電解操作時為不可逆現象，因電阻的存在，所以分解電壓高於可逆電壓，此現象稱為極化。
 - 極化電壓：分解電壓高於可逆電壓部分，即極化電壓=分解電壓-可逆電壓。
 - 產生極化電壓的原因：濃度極化及過電壓。
 - 電解過程中，因電極反應電解質無法補充，使得電極附近的濃度發生變化，產生一個與所施電壓相反的電動勢（濃度極化電壓）。
 - 濃度極化電壓可藉由攪拌溶液來去除。
- 過電壓：為獲得一定電流密度，電解池所施電壓減去濃度極化電壓後，超過可逆電壓，超過的部分就是過電壓。
 - 分解電壓=可逆電壓+濃度極化電壓+過電壓
 - 鉑的過電壓最小。

六、電化電位與應用

- 氧化電位的定義：物質失去電子的電位。還原電位的定義：物質獲得電子的電位。

- 半反應不可能自己發生，同一半反應，氧化電位與還原電位是等值異號。
- 電位的大小會隨濃度、溫度與壓力而變。在標準狀態下所測得的電位稱為標準電位，以 ε^0 表示。
- 標準電位：在標準狀態下以標準氫電極的電位為零，所測得的電位。
- 標準氫電極：在 25°C 以下，以表面塗鉑黑的鉑電極，浸於濃度為 1M 的酸性溶液中，並將氫氣通到電極附近，保持 1atm 的壓力，此半電極稱為標準氫電極。
 $2H^+(1M) + 2e \rightarrow H_2(1atm) \quad \varepsilon^0 = 0.00V$
- 氧化（還原）電位越大表示物質越容易失去（獲得）電子，即越容易被氧化（還原），為強還原（氧化）劑。
- 電位電池的電位 = 陽極氧化電位 + 陰極還原電位 = 陽極氧化電位 - 陰極氧化電位 = 陰極還原電位 - 陽極還原電位。
- $\Delta\varepsilon^0 > 0$ ，表示反應可以自然發生。 $\Delta\varepsilon^0 < 0$ ，表示反應不可以發生。 $\Delta\varepsilon^0 = 0$ 反應處在平衡狀態。
- 電位不可加成，能量才可以加成。
- 能士特方程式： $aA + bB \rightarrow cC + dD$

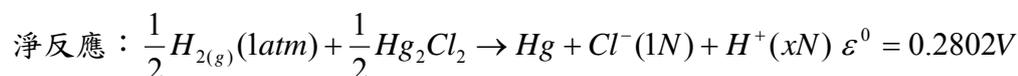
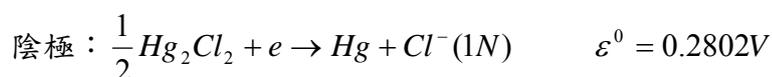
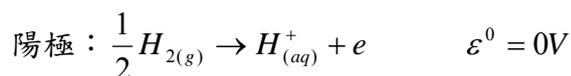
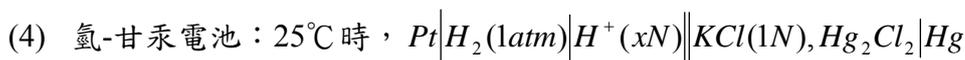
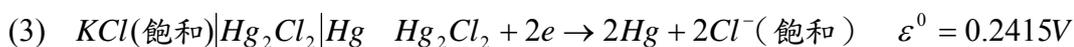
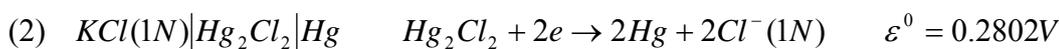
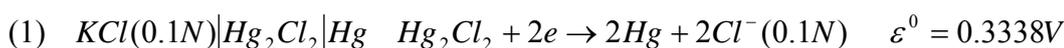
$$\text{則 } 25^\circ\text{C 時 } \varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$(1) \text{ 平衡時， } \varepsilon = 0, \text{ 所以 } \varepsilon^0 = \frac{0.0591}{n} \log K$$

七、電池介紹：詳見基礎化學

八、pH 值測定

- 測定方法有指示劑的比色法及電位差法。
- 參考電極：標準甘汞電極常被做成陰極。



$$\text{在 } 25^\circ\text{C 的反應電動勢 } \Delta\varepsilon = 0.2802 - 0.0591 \log [H^+]$$

$$\text{則 } pH = \frac{\Delta\varepsilon - 0.2802}{0.0591}$$

3. 測量電極：氫電極、玻璃電極。
4. pH 計是由玻璃電極與參考電極同浸在待測溶液中形成電池，由電池的電動勢來求得溶液的 pH 值。
 - (1) pH 使用時需要校正，一般校正都是用 pH=7，4，7 來校正。
 - (2) pH 用後要將電極放在蒸餾水中浸泡。