

# **熱力學、化學熱力學、氣體動力學、流體力學與 化學動力學**

沈威宇

2025 年 1 月 17 日

# 目錄

|   |   |
|---|---|
| 第一章 熱力學 (Thermodynamics)、化學熱力學 (Chemical Thermodynamics)、氣體動力學 (Gas Kinetics)、流體力學 (Fluid Mechanics) 與化學動力學 (Chemical Kinetics) . . . . . | 1 |
| 第一節 熱力學系統、狀態與過程 . . . . .   | 1 |
| 一、 熱力學系統 (Thermodynamic system) . . . . .   | 1 |
| 二、 熱力學狀態 (Thermodynamic state) . . . . .  | 1 |
| 三、 熱力學過程 (Thermodynamic process) /熱力學路徑 (Thermodynamic path) . . . . .  | 2 |
| 四、 狀態函數 . . . . .   | 2 |
| (一) 質量 (mass) . . . . .   | 2 |
| (二) 壓力 (pressure) . . . . .   | 2 |
| (三) 體積 (volume) . . . . .   | 2 |
| (四) 密度 (density) . . . . .  | 2 |
| (五) 比容 (Specific volume) . . . . .  | 2 |
| (六) 絕對溫標 (Absolute scale of temperature) /克爾文溫標 (Kelvin scale of temperature) . . . . .   | 2 |
| (七) 莫耳數 (Number of moles) . . . . .   | 2 |
| (八) 粒子數 (Number of particles) . . . . .   | 2 |
| (九) 內能 (Internal energy) /熱能 (Thermal energy) . . . . .   | 3 |
| (十) 焓 (Enthalpy) . . . . .  | 3 |
| (十一) 熵 (Entropy) . . . . .  | 3 |
| (十二) 吉布斯能 (Gibbs energy) /吉布斯自由能 (Gibbs free energy) . . . . .  | 3 |
| (十三) 亥姆霍茲能 (Helmholtz energy) /亥姆霍茲自由能 (Helmholtz free energy) . . . . .  | 3 |
| (十四) 濃度 (Concentration) . . . . .   | 3 |
| 五、 路徑函數 . . . . .   | 3 |
| (一) 速率 . . . . .  | 3 |
| (二) 對系統外作的功 . . . . .   | 3 |
| (三) 對系統外作的非體積功 (非膨脹功) . . . . .   | 3 |

|   |   |
|---|---|
| (四) 自系統外獲得的熱量 . . . . .   | 3 |
| (五) 化學勢 (Chemical potential) . . . . .  | 3 |
| (六) 潛熱 (Latent heat) /相變焓 (Heat of transformation) . . . . .  | 4 |
| (七) 反應進度 (Extent of reaction) . . . . .   | 4 |
| (八) 活化能 (Activation energy) . . . . .   | 4 |
| (九) 化學計量 . . . . .  | 4 |
| 六、 熱容 (Heat capacity) . . . . .   | 4 |
| (一) (莫耳) 熱容 . . . . .   | 4 |
| (二) 絕熱指數 (Adiabatic index) /等熵膨脹係數 (Isentropic expansion factor) /熱容比 (Heat capacity ratio) . . . . . | 4 |
| (三) 比熱容 (Specific heat capacity) . . . . .  | 4 |
| 七、 常數 . . . . .   | 4 |
| (一) 波茲曼常數 (Boltzmann constant) . . . . .  | 4 |
| (二) 亞佛加厥常數 (Avogadro constant) . . . . .  | 5 |
| (三) (理想) 氣體常數 ((Ideal) gas constant) . . . . .  | 5 |
| 第二節 熱力學基本定律 . . . . .   | 5 |
| 一、 焦耳 (Joule) 熱功當量 (Mechanical equivalent of heat) 實驗 . . . . .                                       | 5 |
| 二、 熱力學第零定律/熱力學平衡定律 . . . . .  | 5 |
| 三、 熱力學第一定律/能量守恆定律 . . . . .   | 5 |
| 四、 熱力學第二定律/熵增原理 . . . . .   | 5 |
| (一) 熵增表述 . . . . .  | 5 |
| (二) 克勞修斯表述 (Clausius statement) . . . . .   | 5 |
| (三) 克耳文-普朗克表述 (Kelvin-Planck statement) . . . . .   | 5 |
| (四) 黑首保勞-肯南表述 (Hatsopoulos-Keenan statement) . . . . .  | 6 |
| 五、 克勞修斯定理 (Clausius theorem) . . . . .  | 6 |
| 六、 吉布斯能變化判斷定壓過程 . . . . .   | 6 |
| 七、 亥姆霍茲能變化判斷定容過程 . . . . .  | 6 |
| 八、 卡諾定理 (Carnot's theorem) . . . . .  | 6 |
| (一) 表述 . . . . .  | 6 |
| (二) 可逆熱機 . . . . .  | 7 |
| 九、 熱力學第三定律/絕對零度定律 . . . . .   | 7 |
| 十、 吉布斯-杜漢方程式 (Gibbs-Duhem equation) . . . . .   | 7 |

|  |    |
|--|----|
| 十一、 絕熱等熵關係 . . . . .                                     | 7  |
| 十二、 波茲曼熵公式 (Boltzmann's entropy formula) . . . . .       | 7  |
| 第三節 物質的變化、狀態與相 . . . . .                                 | 8  |
| 一、 物質的變化 . . . . .                                       | 8  |
| 二、 物質的性質 . . . . .                                       | 8  |
| 三、 化學反應的分類 . . . . .                                     | 8  |
| 四、 物質狀態 (State of Matter) . . . . .                      | 8  |
| (一) 固態 (Solid) . . . . .                                 | 9  |
| (二) 液態 (Liquid) . . . . .                                | 9  |
| (三) 氣態 (Gas) . . . . .                                   | 9  |
| (四) 等離子態/電漿態 (Plasma) . . . . .                          | 9  |
| (五) 玻色-愛因斯坦凝聚態 (Bose-Einstein Condensate, BEC) . . . . . | 9  |
| (六) 液晶態 (Liquid Crystal) . . . . .                       | 9  |
| (七) 超流態/超臨界流態 (Superfluid) . . . . .                     | 9  |
| (八) 非晶型固態/玻璃態 (Glass/Vitreous) . . . . .                 | 9  |
| 五、 相 (Phase) . . . . .                                   | 10 |
| (一) 常見的相的類型 . . . . .                                    | 10 |
| (二) 相變 . . . . .   | 10 |
| (三) 相變焓性質 . . . . .                                      | 10 |
| (四) 相圖 (Phase graph) . . . . .                           | 11 |
| (五) 純物質加熱/冷卻曲線圖 . . . . .                                | 12 |
| 六、 克勞修斯-克拉佩龍方程 (Clausius-Clapeyron equation) . . . . .   | 12 |
| 第四節 氣體動力學 . . . . .                                      | 12 |
| 一、 理想氣體分子假設 . . . . .                                    | 12 |
| 二、 氣體壓力 . . . . .  | 13 |
| 三、 馬克思威-波茲曼分布 (Maxwell-Boltzmann distribution) . . . . . | 14 |
| (一) 馬克思威-波茲曼分布描述理想氣體在熱力學平衡狀態的分子速率機率分布 . . . . .          | 14 |
| (二) 方均根速率 . . . . .                                      | 14 |
| (三) 最大可能速率 (最概然速率)、眾數 . . . . .                          | 14 |
| (四) 平均速率 . . . . .                                       | 14 |
| (五) 三維時的平均相對速率 . . . . .                                 | 14 |

|  |    |
|--|----|
| 四、 理想氣體方程式 (Ideal gas law)                         | 14 |
| 五、 凡得瓦方程式 (Van der Waals equation)                 | 14 |
| 第五節 能量均分定理 (Equipartition theorem)                 | 15 |
| 一、 基本類型  | 15 |
| (一) 平動   | 15 |
| (二) 轉動   | 15 |
| (三) 振動   | 15 |
| 二、 應用於莫耳熱容   | 15 |
| 第六節 流體力學   | 16 |
| 一、 符號約定  | 16 |
| 二、 連續性方程 (Continuity equation) /質量守恆               | 16 |
| 三、 納維-斯托克斯方程式 (Navier-Stokes equations) /動量守恆      | 17 |
| 四、 狀態方程式 (Equation of state)                       | 17 |
| 五、 歐拉方程式 (Euler equations)                         | 17 |
| 六、 不可壓縮約束  | 17 |
| 第七節 擴散作用 (Diffusion)                               | 17 |
| 一、 格雷姆定律 (Graham's Law)                            | 17 |
| 二、 菲克第一定律 (Fick's first law)                       | 18 |
| 三、 菲克第二定律 (Fick's second law)                      | 18 |
| 第八節 布朗運動 (Brownian motion)                         | 18 |
| 一、 歷史  | 18 |
| 二、 愛因斯坦布朗運動理論推導                                    | 18 |
| 第九節 化學動力學  | 19 |
| 一、 物的本性效應  | 19 |
| 二、 速率定律式/方程式 (Rate equation) 與速率常數 (Rate constant) | 19 |
| (一) 濃度速率定律式  | 19 |
| (二) 分壓速率定律式  | 20 |
| (三) 特性與習慣  | 20 |
| (四) 零至二級反應速率定律式函數形式與半生期                            | 21 |
| 三、 碘鐘/秒錶反應實驗                                       | 21 |
| (一) 試劑   | 21 |

|   |    |
|---|----|
| (二) 反應 . . . . .  | 21 |
| (三) 反應速率 . . . . .  | 22 |
| 四、 碰撞學說 (Collision theory) . . . . .                          | 22 |
| (一) 有效碰撞的條件 . . . . .   | 22 |
| (二) 活化能 . . . . .   | 22 |
| (三) 反應熱 (Heat of reaction) 與赫斯定律 (Hess' law) . . . . .        | 23 |
| (四) 催化劑 . . . . .   | 23 |
| (五) 中間產物 . . . . .  | 23 |
| 五、 反應機構 (Reaction mechanism) . . . . .                        | 23 |
| (一) 基本/基元反應 (Elementary reaction) . . . . .                   | 23 |
| (二) 條件 . . . . .  | 23 |
| (三) 速率決定步驟 (Rate-determining step, RDS) /瓶頸反應. . . . .        | 24 |
| (四) 舉例 . . . . .  | 24 |
| 六、 接觸面積效應 . . . . .   | 25 |
| (一) 異相反應 . . . . .  | 25 |
| (二) 反應速率比較 . . . . .  | 25 |
| (三) 增加接觸面積的方法 . . . . .                                       | 25 |
| 七、 溫度效應 . . . . .   | 25 |
| (一) 速率常數作為溫度的函數 . . . . .                                     | 25 |
| (二) 有效碰撞分率增加 . . . . .  | 25 |
| (三) 總碰撞頻率增加 . . . . .   | 26 |
| (四) 近似 . . . . .  | 26 |
| 八、 催化劑 (Catalyst) . . . . .                                   | 26 |
| (一) 原理 . . . . .  | 26 |
| (二) 均相催化 . . . . .  | 26 |
| (三) 非均相催化 . . . . .   | 26 |
| (四) 酵素/酶 . . . . .  | 26 |
| 九、 舉例、例外與相關 . . . . .   | 26 |
| 十、 影響反應速率的因素比較 . . . . .                                      | 27 |
| 十一、 化學平衡 (Chemical equilibrium) . . . . .                     | 28 |
| (一) 化學平衡與平衡常數 (Equilibrium constant) . . . . .                | 28 |
| (二) 濃度平衡常數 (Equilibrium constant for concentration) . . . . . | 28 |

|   |    |
|---|----|
| (三) 分壓/壓力平衡常數 (Equilibrium constant for (partial) pressure)         | 28 |
| (四) 平衡常數的特性與習慣  | 29 |
| (五) 濃度平衡常數與分壓平衡常數的關係  | 29 |
| (六) 反應商 (Reaction quotient)   | 29 |
| (七) 溶解度積常數 (Solubility product constant) /溶解度積 (Solubility product) | 29 |
| (八) 離子積 (Ion product)   | 29 |
| (九) 解離度 (Degree of dissociation)                                    | 30 |
| (十) 解離度與解離常數關係  | 30 |
| (十一) 解離平衡常數與溶解度的關係  | 30 |
| (十二) 同離子效應 (Common ion effect)                                      | 30 |
| (十三) 常見反應的平衡常數  | 31 |
| 十二、 質量作用定律 (Law of mass action))                                    | 31 |
| 十三、 比爾-朗伯定律與比色法   | 32 |
| (一) 比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law)                                      | 32 |
| (二) 比色法   | 32 |
| 十四、 勒沙特列原理 (Le Chatelier principle)                                 | 33 |
| 十五、 化學平衡相關實驗  | 33 |
| (一) 硫氰化鐵變色實驗  | 33 |
| (二) 二氧化氮雙聚反應實驗  | 33 |
| (三) 氯化亞鈷實驗  | 33 |
| (四) 硫氰化鐵比色法實驗   | 33 |
| 十六、 近似  | 34 |

# 第一章 熱力學 (Thermodynamics) 、化學熱力學 (Chemical Thermodynamics) 、氣體動力學 (Gas Kinetics) 、流體力學 (Fluid Mechanics) 與化學動力學 (Chemical Kinetics)

## 第一節 熱力學系統、狀態與過程

### 一、 熱力學系統 (Thermodynamic system)

指用於熱力學研究的有限宏觀區域，是熱力學的研究對象。它的外部空間被稱為這個系統 (system) 的環境 (surrounding)。一個系統的邊界 (boundary) 將系統與它的外部隔開。這個邊界既可以是真實存在的，也可以是假想出來的，但必須將這個系統限制在一個有限空間裡。系統與其環境可以在邊界進行物質、功、熱或其它形式能量的傳遞。而熱力學系統可以從它的邊界 (或邊界的一部分) 所允許的傳遞類型進行分類。

| 熱力學系統類型                               | 物質傳遞 | 功傳遞 | 熱傳遞 |
|---------------------------------------|------|-----|-----|
| 開放系統 (Open system)                    | 可    | 可   | 可   |
| 密/封閉系統 (Closed system)                | 不可   | 可   | 可   |
| 絕熱系統 (Insulated system)               | 不可   | 可   | 不可  |
| 力學孤立系統 (Mechanically isolated system) | 不可   | 不可  | 可   |
| 孤立系統 (Isolated system)                | 不可   | 不可  | 不可  |

### 二、 熱力學狀態 (Thermodynamic state)

- 熱力學狀態：指一組描述熱力學系統的狀態。
- 狀態函數 (State function)：是系統狀態的函數，其值僅取決於系統目前的狀態，而與系統如何到達該狀態的路徑無關，又稱狀態變數。
- 熱力學平衡狀態：指除非被引發熱力學過程的熱力學操作中斷，否則將保持不變的熱力學狀態。
- 系統的每個平衡狀態分別由一組適當的熱力學狀態函數完全指定，只要一熱力學系統中有足夠多的已知狀態函數，其他的就已被確定，而所需要的狀態函數數量視系統複雜程度而定。



### 三、 熱力學過程 (Thermodynamic process) /熱力學路徑 (Thermodynamic path)

- 熱力學過程/熱力學路徑：指系統熱力學狀態改變的過程，系統的改變是由從初始熱力學平衡狀態到最終狀態的轉變來定義的。在經典熱力學中實際過程常被忽略，但非平衡熱力學考慮的是系統狀態接近熱力學平衡的過程。
- 路徑函數 (Path function) /過程函數 (Process function)：是系統從一個狀態變到另一個狀態的過程的函數。
- 熱力學循環 (Thermodynamic cycle)：一熱力學系統經過一系列熱力學過程，最終回到初始狀態的過程。

### 四、 狀態函數

#### (一) 質量 (mass)

$m$  (kg)，以下除非特別標示否則以  $m$  表示單一分子之質量

#### (二) 壓力 (pressure)

$p$  (N/m<sup>2</sup>)

#### (三) 體積 (volume)

$V$  (m<sup>3</sup>)

#### (四) 密度 (density)

$\rho$  (kg/m<sup>3</sup>)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

#### (五) 比容 (Specific volume)

$v$  (m<sup>3</sup>/kg)。密度之倒數，即單位質量之體積。或有時定義為單位物量之體積，即莫耳體積  $v$  (m<sup>3</sup>/mol)。

#### (六) 絕對溫標 (Absolute scale of temperature) /克爾文溫標 (Kelvin scale of temperature)

$T$  (K)

#### (七) 莫耳數 (Number of moles)

$n$  (mole)

#### (八) 粒子數 (Number of particles)

$N$ (個)。第  $i$  種粒子的粒子數為  $N_i$ 。單位個有時或視為無因次。

### (九) 內能 (Internal energy) / 熱能 (Thermal energy)

$U$  (J)。指系統所含有的能量，但不包含因外部力場而產生的系統整體之動能（即有序動能）與位能。

### (十) 焓 (Enthalpy)

$H$  (J)

$$H = U + pV$$

### (十一) 熵 (Entropy)

$S$  (J/K)。指在動力學方面不能做功的能量總數，用於描述一個系統的無序程度。

### (十二) 吉布斯能 (Gibbs energy) / 吉布斯自由能 (Gibbs free energy)

$G$  (J)

$$G = H - TS$$

### (十三) 亥姆霍茲能 (Helmholtz energy) / 亥姆霍茲自由能 (Helmholtz free energy)

$F$  (J)

$$F = U - TS$$

### (十四) 濃度 (Concentration)

物質 X 每公升莫耳數記作  $[X]$ ，不限於溶液。

## 五、 路徑函數

### (一) 速率

$v$  (m/s)

### (二) 對系統外作的功

$W$  (J)

### (三) 對系統外作的非體積功 (非膨脹功)

$W'$  (J)

$$W = W' + p dV$$

### (四) 自系統外獲得的熱量

$Q$  (J)。由於溫度差而在系統之間傳遞的能量。熱量之於焓好比功之於古典力學動能。

### (五) 化學勢 (Chemical potential)

$\mu_i$  (J/個)

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, \text{all other state functions}}$$

## (六) 潛熱 (Latent heat) / 相變焓 (Heat of transformation)

$L$  (J/kg)。指單位質量物質相變時吸收的能量。但當比容定義成莫耳體積時，潛熱定義成單位物量物質相變時吸收的能量，即莫耳相變焓  $L$  (J/mol)。

## (七) 反應進度 (Extent of reaction)

$\xi$  (mol)。用於量化反映化學反應進行程度的量。

## (八) 活化能 (Activation energy)

$E_a$  (J)。化學反應的活化能。

## (九) 化學計量

- 產率： $\frac{\text{實際產量}}{\text{理論產量}}$ 。
- 限量試劑：在反應中耗盡的反應物。
- 原子使用效率/原子經濟 (Atom economy)： $\frac{\text{欲獲得的主要產物的質量}}{\text{所有產物總質量}}$ 。

# 六、 熱容 (Heat capacity)

## (一) (莫耳) 熱容

$C$  (J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

$$\text{無非體積功發生時 } C = \frac{dQ}{dT} n^{-1}$$

- 定容莫耳熱容  $C_v$ ：定容下，溫度升高  $dT$ ，吸收熱量  $dQ$  均轉變為系統內能，即  $dQ = dU$ 。
- 定壓莫耳熱容  $C_p$ ：定壓下，溫度升高  $dT$ ，吸收熱量  $dQ$  部分轉變為系統內能，部分對外做體積功  $dW = pdV$ ，即  $dQ = dU + pdV$ 。

## (二) 絕熱指數 (Adiabatic index) / 等熵膨脹係數 (Isentropic expansion factor) / 熱容比 (Heat capacity ratio)

$\gamma$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

## (三) 比熱容 (Specific heat capacity)

$c$  (J/K)

$$c = \frac{\delta Q}{m\Delta T}$$

# 七、 常數

## (一) 波茲曼常數 (Boltzmann constant)

$$k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

## (二) 亞佛加厥常數 (Avogadro constant)

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

## (三) (理想) 氣體常數 ((Ideal) gas constant)

$$R = k_B N_A \approx 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \approx 0.082057338 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

# 第二節 熱力學基本定律

## 一、 焦耳 (Joule) 熱功當量 (Mechanical equivalent of heat) 實驗

焦耳利用重物緩緩等速下降經滑輪帶動水腫的葉片轉動而攪動水使水溫因摩擦生熱升高，發現重物減少的重力位能轉換為水的熱能時，1 卡 (Calorie/cal) 等於 4.186 焦耳 (Joule/J)。

## 二、 熱力學第零定律/熱力學平衡定律

如果兩個系統都與第三個系統處於熱平衡，則它們彼此之間也處於熱平衡。

## 三、 熱力學第一定律/能量守恆定律

對於一系統：

$$\begin{aligned} dU &= dQ - \delta W \\ &= TdS + p\delta V + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \end{aligned}$$

可知對於一封閉系統：

$$dH = dQ - V\delta p - \delta W'$$

## 四、 熱力學第二定律/熵增原理

熱力學第二定律是古典物理唯一沒有可逆性的定律。

### (一) 熵增表述

對於一孤立系統：

$$dS \geq 0$$

### (二) 克勞修斯表述 (Clausius statement)

不可能把熱量從低溫物體傳遞到高溫物體而不產生其他影響。

### (三) 克耳文-普朗克表述 (Kelvin-Planck statement)

不可能從單一熱源吸收能量，使之完全變為有用功而不產生其他影響。

#### (四) 黑首保勞-肯南表述 (Hatsopoulos-Keenan statement)

對於一個有給定能量，物質組成，參數的系統，存在這樣一個穩定的平衡態：其他狀態總可以通過可逆過程達到之。

### 五、 克勞修斯定理 (Clausius theorem)

對於一封閉系統，考慮一個熱力學微分過程：

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} : \text{該過程為不可逆過程}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} : \text{該過程為可逆過程 (熵的克勞修斯定義)}$$

### 六、 吉布斯能變化判斷定壓過程

對於一定壓且與外界無非體積功的封閉系統：

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + pdV - TdS - SdT = \delta Q + W + pdV - TdS - SdT = Q - TdS - SdT \leq -SdT$$

- 自發過程：一個熱力學過程具有自發性的必要條件是  $dG < -SdT$ 。吉布斯自發過程必為克勞修斯不可逆過程。
- 平衡狀態：一個熱力學過程處於平衡狀態的必要條件是任何自該狀態的微分過程之  $\frac{dG}{d\xi} = -SdT$ ，其中  $\xi$  為該微分過程的反應進度（此不限於化學反應）。
- 平衡過程：指  $\frac{dG}{d\xi} = -SdT$  的熱力學過程。吉布斯平衡過程必為克勞修斯可逆過程。
- 不會發生：不會發生  $dG > -SdT$  的熱力學過程。

### 七、 亥姆霍茲能變化判斷定容過程

對於一定容與外界無非體積功的封閉系統：

$$dF = dU - TdS - SdT = \delta Q - TdS - SdT \leq -SdT$$

- 平衡狀態：一個熱力學過程處於平衡狀態的必要條件是任何自該狀態的微分過程之  $\frac{dF}{d\xi} = -SdT$ ，其中  $\xi$  為該微分過程的反應進度（此不限於化學反應）。
- 平衡過程：指  $\frac{dF}{d\xi} = -SdT$  的熱力學過程。吉布斯平衡過程必為克勞修斯可逆過程。
- 不會發生：不會發生  $dF > -SdT$  的熱力學過程。

### 八、 卡諾定理 (Carnot's theorem)

#### (一) 表述

- 在相同的高溫熱源和低溫熱源間工作的一切可逆熱機的效率都相等。

- 在相同的高溫熱源和低溫熱源間工作的一切熱機中，不可逆熱機的效率不可能大於可逆熱機的效率。

可用熱力學第一定律和第二定律得出。

## (二) 可逆熱機

可逆熱機的一種實作為卡諾熱機，即進行卡諾循環的熱機。卡諾循環步驟：

- 可逆等溫膨脹：此等溫的過程中系統從高溫熱庫吸收了熱量且全部拿去作功。
- 等熵（可逆絕熱）膨脹：移開熱庫，系統對環境作功，其能量來自於本身的內能。
- 可逆等溫壓縮：此等溫的過程中系統向低溫熱庫放出了熱量。同時環境對系統作正功。
- 等熵（可逆絕熱）壓縮：移開低溫熱庫，此絕熱的過程系統對環境作負功，系統在此過程後回到原來的狀態。
- 可逆熱機的熱效率  $\eta$  只取決於始狀態的溫度  $T_1$  與末狀態的溫度  $T_2$ 。令從環境中吸收的熱量  $Q_1$  和放出的熱量  $Q_2$ ：

$$\eta = \frac{|Q_1 - Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## 九、 熱力學第三定律/絕對零度定律

當系統的溫度趨近於絕對零度時，任何過程之熵變趨近於零，系統的熵趨近於該系統熵之最小值。

## 十、 吉布斯-杜漢方程式 (Gibbs-Duhem equation)

對於一系統：

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = -SdT + Vdp$$

## 十一、 絕熱等熵關係

對於絕熱等熵過程：

$$pV^\gamma = \text{constant}$$

## 十二、 波茲曼熵公式 (Boltzmann's entropy formula)

$S_0$ ：當系統的溫度趨近於絕對零度時的熵

$\Omega$ ：The number of real microstates corresponding to the system's macrostate

$$S - S_0 = k_B \cdot \ln(\Omega)$$

為熵的波茲曼定義。

## 第三節 物質的變化、狀態與相

### 一、 物質的變化

- 物理變化 (Physical change)：影響化學物質形式的變化，但不影響其化學成分。服從質量數守恆、電荷守恆、質量守恆、能量守恆。例如電子躍遷、相變、溶解、溫度改變。除電子躍遷、與溫度正比的能量與體積功外，能量級通常小於 100kJ/mol。氫原子電子躍遷能量小於等於 1312kJ/mol。
- 化學變化 (Chemical change) /化學反應 (Chemical reaction)：是導致一組化學物質化學轉化為另一組化學物質的過程。服從質量數守恆、電荷守恆、質量守恆、能量守恆。例如氧化還原、酸鹼中和、鹽類沉澱。能量級通常介於 100-1000kJ/mol。
- 核變化 (Nuclear change) /核反應 (Nuclear reaction)：是兩個原子核或一個原子核與外部亞原子粒子碰撞產生一種或多種新元素的過程。服從質量數守恆、電荷守恆、質能守恆 ( $E=mc^2$ )，能量級可達  $10^8$ kJ/mol。

### 二、 物質的性質

- 物理性質 (Physical property)：是物理系統的任何可在不發生物理變化以外的變化下測量的性質。如密度、狀態、顏色、導電度、熔點、沸點、溶解度、延性、展性。
- 化學性質 (Chemical property)：是物質僅能在化學反應期間或之後測量的任何性質。如可燃性、助燃性、酸鹼性、氧化還原性、活性。

### 三、 化學反應的分類

- 化合反應：由兩種或兩種以上物質生成另一種物質的反應。
- 分解反應：由一種反應物生成兩種或兩種以上其他物質的反應。
- 無機反應：
  - 置換/單取代反應：由元素或離子反應物取代化合物反應物中的一個元素或離子。
  - 複置換/複分解/雙取代反應：兩個化合物交換元素或離子形成不同的化合物，大多發生在水溶液中。
- 有機反應：
  - 取代反應：底物分子中的一個原子或原子團被其他原子或原子團取代。
  - 加成反應 (Addition reaction)：底物分子不飽和度降低的過程。
  - 脫去/消去反應 (Elimination reaction)：底物分子不飽和度降低的過程。

### 四、 物質狀態 (State of Matter)

物質狀態：是物質存在的獨特形式之一，主要由分子排列與運動方式決定。四種古典物質狀態包含固體、液體、氣體和等離子體，另存在許多非古典物質狀態，例如液晶為晶體固態與液態的中間態。四種古典物質狀態為固態、液態、氣態與等離子態，另有其他非古典物質狀態。

## **(一) 固態 (Solid)**

- 特徵：具有固定的形狀和體積。屬於凝 (Condensed) 態。
- 分子排列與運動：分子僅剩振動自由度，位置相對固定，排列整齊。

## **(二) 液態 (Liquid)**

- 特徵：具有固定的體積但無固定的形狀，可以流動。屬於凝態、流體 (Fluid)。
- 分子排列與運動：分子間距離較固態大，排列不規則，能夠相對自由地移動，具有振動、轉動、平移自由度，但分子間作用力較氣態大。

## **(三) 氣態 (Gas)**

- 特徵：無固定形狀和體積，可以充滿任何容器。屬於流體。
- 分子排列與運動：分子間距離遠，具有振動、轉動、平移自由度，運動速度快且自由。

## **(四) 等離子態/電漿態 (Plasma)**

- 特徵：由高能粒子（電子和離子）組成，帶有電荷，常見於高溫環境如太陽或閃電中。
- 分子排列與運動：粒子運動非常劇烈，擁有足夠的能量使電子游離。

## **(五) 玻色-愛因斯坦凝聚態 (Bose-Einstein Condensate, BEC)**

- 特徵：在極低溫下，玻色子（整數自旋粒子）聚集成一個量子狀態，表現出宏觀量子現象。
- 分子排列與運動：粒子運動極其緩慢，幾乎靜止，處於最低能量狀態。

## **(六) 液晶態 (Liquid Crystal)**

- 特徵：介於液態和固態之間，具有液體的流動性和晶體固體的某些光學特性。
- 分子排列與運動：分子具有一定的排列規則，但可以像液體一樣流動。

## **(七) 超流態/超臨界流態 (Superfluid)**

- 特徵：零黏度，能夠無摩擦地流動。
- 分子排列與運動：粒子形成宏觀量子狀態。

## **(八) 非晶型固態/玻璃態 (Glass/Vitreous)**

- 特徵：像固態物質一樣，具有固定的形狀和體積。
- 分子排列與運動：分子具振動自由度，平移與轉動自由度受到極大限制。沒有規則的晶體結構，而是無序排列。
- 玻璃轉變溫度 ( $T_g$ )：玻璃在其玻璃轉變溫度以上時表現出一些液態的特性，但在其以下時則表現出固態的特性。
- 過冷液體：玻璃態可以看作是過冷液體，即液體在冷卻過程中沒有結晶。



## 五、 相 (Phase)

相：指某種或多種物質呈現某種物質狀態時，若該物質或這些物質所占的體積內的分子均勻分佈，則這片區域就是一個相。同一個物質狀態可以有多個相，例如斜方硫與單斜硫。

### (一) 常見的相的類型

- 固相 (Solid phase, s)：固態的相。
- 液相 (Liquid phase, l)：液態的相。
- 氣相 (Gas phase, g)：氣態的相。
- 等離子相 (Plasma phase)：等離子態的相。如太陽和閃電。
- 超臨界流相：超臨界流態的相。

### (二) 相變

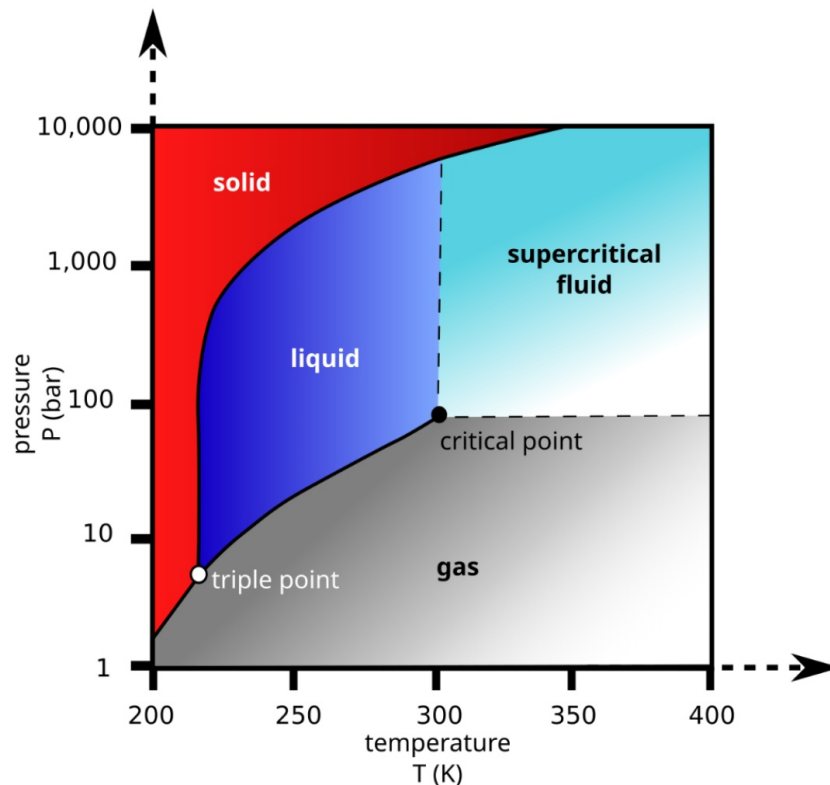
- 凝固 (Solidification)：由液相轉變為固相的過程。
- 熔化 (Melting)：由固相轉變為液相的過程。
- 汽化 (Vaporization)：由液相轉變為氣相的過程。
- 蒸發 (Evaporation)：液體表面上部分分子因溫度增加而獲得足夠能量，從液體的表面逸出成為氣體的過程。
- 沸騰 (Boiling)：液體內部和表面各處分子獲得相同的飽和蒸氣壓，並且液體內部的分子快速地從液態轉變為氣態的過程。
- 凝結 (Condensation)：由氣相轉變為液相的過程。
- 離子化 (Ionization)：轉變為等離子相的過程。
- 昇華 (Sublimation)：由固相轉變為氣相的過程。
- 凝華 (Deposition)：由氣相轉變為固相的過程。

### (三) 相變焓性質

- 物質之汽化熱必大於其熔化熱。如水的熔化熱  $334 \text{ kJ/kg} = 80 \text{ kcal/kg} = 6.0 \text{ kJ/mol}$ ，汽化熱  $2266 \text{ kJ/kg} = 540 \text{ kcal/kg} = 40.8 \text{ kJ/mol}$ 。
- 晶體之熔化熱或昇華熱與其晶格能正相關。
- 不同物質在同壓下，沸騰熱較高者沸騰點較高，但熔化熱較高者熔點不一定較高。

#### (四) 相圖 (Phase graph)

相圖：指描述物質在不同溫度和壓力下相變關係的圖表。它顯示了不同相之間的平衡狀態和轉變條件。一般以溫度為橫軸、壓力為縱軸。



- 三相點：固相、液相、氣相同時存在於平衡狀態的點。即固相的飽和蒸氣壓、液相的飽和蒸氣壓均與當下氣壓相等的溫度與壓力組合。
- 熔點 (Melting point, m.p.)：即凝固點。固相、液相同時存在於平衡狀態的點。固相的飽和蒸氣壓與液相的飽和蒸氣壓相等的線。多數物質之此線斜率為正，代表固相密度大於液相（因為克勞修斯-克拉佩龍方程），如二氧化碳；少數物質斜率為負，代表固相密度小於液相，如水、銻、鉍。水的固相密度小於液相造成鐵線切冰冰不斷的復冰現象、壓力鍋高溫快煮、溜冰時壓力大冰面的水復結為冰故溜冰速度極快。
- 沸點 (Boiling point, b.p.)：即凝結點。液相、氣相同時存在於平衡狀態的點。即液相的飽和蒸氣壓等於當下氣壓的線。斜率為正。終於臨界點。
- 昇華點：即凝華點。固相、氣相同時存在於平衡狀態的點。固相的飽和蒸氣壓等於當下氣壓的線。斜率為正。
- 臨界點：超臨界流相、液相、氣相同時存在的點。當溫度與氣壓同時高於該點且未等離子化時物質呈超臨界流相。當溫度與氣壓至少一者低於該點且未呈固體時物質呈液相或氣相。將物質加熱、加壓，恰達到臨界點時，液相與氣相的分界消失，可以通過克勞修斯-克拉佩龍方程證明，從氣體變成超臨界流體或反之，無相變焓。二氧化碳臨界點 31.2 攝氏度、72.9 大氣壓，常用於萃取咖啡因等。

- 正常熔點：一大氣壓下熔化的溫度。即一大氣壓下固相的飽和蒸氣壓與液相的飽和蒸氣壓相等的溫度。溫度大於熔點時固相的飽和蒸氣壓小於液相的飽和蒸氣壓，溫度小於熔點時固相的飽和蒸氣壓大於液相的飽和蒸氣壓。固相達到熔點時再吸熱會發生熔化。液相達到熔點時再放熱會凝固，若因沒有晶種等原因而繼續降溫未凝固則稱過冷現象，實際熔點應為得失熱量-溫度圖上液相線與固相線的交點。
- 正常沸點：一大氣壓下沸騰的溫度。即液相的飽和蒸氣壓等於一大氣壓的溫度。液相達到沸點時再吸熱會發生沸騰。氣相達到熔點時再放熱會凝結。

## (五) 純物質加熱/冷卻曲線圖

定壓下，橫軸為熱量（一般以  $\frac{dH}{dt}$  方向為正），縱軸為溫度，斜率正比於該相之比熱，溫度不變之線段為相變過程，該溫度為相平衡溫度。

過冷/超冷凍（Supercooling）：指液體溫度降低到低於熔點仍未凝固的現象。冷卻曲線通常先以液態下降到凝固點之下，直到出現晶種方升溫與凝固，到達凝固點時則恆溫凝固，直到全部凝固後放繼續降溫。

## 六、 克勞修斯-克拉佩龍方程（Clausius-Clapeyron equation）

在純物質的壓力-溫度相圖上：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

其中， $\frac{dp}{dT}$  是共存曲線任意點的切線斜率， $L$  是潛熱（相變焓）， $T$  是相平衡溫度， $\Delta v$  是相變過程中的比容變化。

## 第四節 氣體動力學

### 一、 理想氣體分子假設

- 遵守馬克思威-波茲曼理想氣體分子速率機率分布函數，即遵守理想氣體方程式。
- 除碰撞外，無分子間作用力，即無分子間位能，即氣體分子的內能等於其總動能。
- 分子只會平移運動（簡稱平動、平移），不會轉動與振動。
- 分子有質量，無體積，無形狀。
- 所有碰撞皆為完全彈性碰撞。
- 氣體無法液化或固化。
- 在任一時刻，向各方向運動的分子數目皆相同。
- 分子數量足夠大，以至於對該問題進行統計處理和假設是合理的。

$$T \ll \frac{mc^2}{k_B}$$

$v \ll$  光速，即相對論效應可忽略

## 二、 氣體壓力

$N$ ：容器中氣體分子總數

$V$ ：容器體積

$$p = \frac{1}{3} N m \frac{v_{\text{rms}}^2}{V}$$

*Proof.*

考慮一個分子在  $x$  軸方向上的運動。假設分子在  $x$  軸方向上的速度分量為  $v_x$ ，則這個分子與與其運動方向垂直的容器壁碰撞時，會產生動量變化：

$$\Delta p_x = 2mv_x$$

分子在容器內的長度為  $L$  的方向上運動，兩次碰撞同一器壁之間的距離為  $2L$ ，所以單個分子在單位時間內與容器壁碰撞的次數是：

$$\text{碰撞次數} = \frac{v_x}{2L}$$

單個分子對容器壁的平均力是：

$$F_{ix} = \frac{\Delta p_x \times \text{碰撞次數}}{\text{單位時間}} = \frac{2mv_x \times \frac{v_x}{2L}}{1} = \frac{mv_x^2}{L}$$

所有  $N$  個分子對容器壁的總力為：

$$F_{\text{total}} = N \cdot \frac{mv_x^2}{L}$$

對正方體容器  $L = \sqrt[3]{V}$ ，容器壁的面積  $A = L^2$ ，所以壓力為：

$$p = \frac{F_{\text{total}}}{A} = \frac{N \cdot \frac{mv_x^2}{L}}{L^2} = \frac{Nmv_x^2}{L^3} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

在三維空間中，分子的總速度平方  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ，所以有：

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

因此，

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

代入得到最終公式，

$$p = \frac{Nmv_x^2}{V} = \frac{Nm \frac{1}{3}\overline{v^2}}{V} = \frac{1}{3}Nm \frac{\overline{v^2}}{V}$$

根據定義，均方根速度  $v_{\text{rms}}$  是：

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

所以得到：

$$p = \frac{1}{3}Nm \frac{v_{\text{rms}}^2}{V} = \frac{2}{3} \frac{NE_k \text{ average}}{V} = \frac{2}{3} \frac{E_k \text{ total}}{V}$$

□

### 三、 馬克思威-波茲曼分布 (Maxwell-Boltzmann distribution)

#### (一) 馬克思威-波茲曼分布描述理想氣體在熱力學平衡狀態的分子速率機率分布

$P(v)$  : 分子數占總分子數比例

$$a = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$
$$P(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v^2}{a^3} e^{-\frac{v^2}{2a^2}}$$

其中：

$$\begin{cases} a > 0 \\ v \in (0; \infty) \end{cases}$$

#### (二) 方均根速率

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{rms} = \sqrt{3}a$$

恰有一半的分子其速率  $< v_{rms}$ ，一半的分子其速率  $> v_{rms}$ ，即：

$$\int_0^{v_{rms}} P(v) dv = \int_{v_{rms}}^{\infty} P(v) dv = \frac{1}{2}$$

#### (三) 最大可能速率 (最概然速率)、眾數

$$v_p = \sqrt{2}a$$

#### (四) 平均速率

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}}a$$

#### (五) 三維時的平均相對速率

$$\langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle = v_{rel} = 4\sqrt{\frac{1}{\pi}}a$$

### 四、 理想氣體方程式 (Ideal gas law)

由馬克思威-波茲曼分布與氣體壓力公式可得到理想氣體方程式：

$$pV = Nk_B T = nRT = \frac{2}{3} N E_{k \text{ average}} = \frac{2}{3} E_{k \text{ total}}$$

### 五、 凡得瓦方程式 (Van der Waals equation)

真實氣體更接近凡得瓦方程式，其中  $a, b$  為與物質種類相關的係數：

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT$$

## 第五節 能量均分定理 (Equipartition theorem)

描述在熱平衡狀態下，系統中的每個獨立的能量存儲模式（如平動、轉動、振動等）會依自由度均分能量，每個自由度平均會有  $N \frac{1}{2} k_B T$  的能量。考慮相對論效應的影響，該定理依然成立，但在量子效應的影響下失效。

低溫時，部分能量形式會依序消失，莫耳熱容會顯著減少，應改湧其他模型。

### 一、基本類型

#### (一) 平動

- 非液晶的流體分子：分為三個方向，即三個自由度，故有  $\frac{3}{2} k_B T$  的能量。
- 固體分子：無。

#### (二) 轉動

- 單原子分子、固體分子：無。
- 非液晶的流體雙原子分子：分為兩個方向，即兩個自由度，故有  $k_B T$  的能量。
- 非液晶的流體非直鏈分子：分為三個方向，即三個自由度，故有  $\frac{3}{2} k_B T$  的能量。

#### (三) 振動

一個振動分為動能與位能兩個自由度，故有  $k_B T$  的能量。

- 非晶體單原子分子：無。
- 非晶體雙原子分子：一個振動，故有  $k_B T$  的能量。
- 非分子晶體、共價網狀晶體或液晶的晶體中原子：依杜隆-泊替定律 (Dulong-Petit law)，有三個振動，故有  $3 k_B T$  的能量。

### 二、應用於莫耳熱容

$$\text{非液晶的流體單原子分子 } C_v = \frac{3}{2} R$$

$$\text{非液晶的流體單原子分子 } C_p = \frac{5}{2} R$$

$$\text{非液晶的流體雙原子分子 } C_v = \frac{5}{2} R$$

$$\text{非液晶的流體雙原子分子 } C_p = \frac{7}{2} R$$

$$\text{非分子晶體、共價網狀晶體或液晶的晶體中原子 } C_v = 3 R$$

$$\text{非分子晶體、共價網狀晶體或液晶的晶體中原子 } C_p = 4 R$$

## 第六節 流體力學

### 一、 符號約定

- $\mathbf{x}$ : 位置場
- $t$ : 時間
- $\rho$ : 密度
- $V$ : 任意控制體積
- $\partial V$ : 控制體積  $V$  的邊界
- $\mathbf{u}$ : 流速場
- $\mathbf{n}$ : 外法向單位向量
- $dA$ : 邊界  $\partial V$  的面積元素
- $M$ : 分子量
- $p$ : 氣壓
- $R$ : 理想氣體常數
- $T$ : 絕對溫度
- $U$ : 內能
- $\mathbf{g}$ : 加速度
- $\frac{D}{Dt}$ : 物質導數 (Material derivative) / 隨質導數 (Substantial derivative)。對於任意場  $y$ ，定義：

$$\frac{Dy}{Dt} = \frac{\partial y}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot (\nabla y).$$

- $e$ : 單位質量的內能

### 二、 連續性方程 (Continuity equation) / 質量守恆

*Statement.*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0$$

*Proof.*

質量守恆定律：

$$\forall V : \frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_{\partial V} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA$$

使用高斯散度定理：

$$\int_{\partial V} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV$$

得到：

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV$$

對於任意的控制體積 均成立，則必須滿足局部的守恆形式，即體積積分項中的被積函數（integrand）必須處處相等。因此：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0$$

□

### 三、 納維-斯托克斯方程式（Navier-Stokes equations）/動量守恆

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p$$

### 四、 狀態方程式（Equation of state）

狀態方程式描述流體的熱力學狀態，形式為：

$$f(p, V, T) = 0$$

一個著名的狀態方程式為理想氣體方程式：

$$p = \frac{\rho RT}{M}$$

### 五、 歐拉方程式（Euler equations）

即零黏度和零導熱率的納維-斯托克斯方程式，對於零黏度和零導熱率的流體：

$$\begin{aligned} \frac{D\rho}{Dt} &= -\rho \nabla \cdot \mathbf{u} \\ \frac{D\mathbf{u}}{Dt} &= -\frac{\nabla p}{\rho} + \mathbf{g} \\ \frac{De}{Dt} &= -\frac{p}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{u} \end{aligned}$$

### 六、 不可壓縮約束

對於不可壓縮的流體：

$$\begin{aligned} \frac{D\rho}{Dt} &= 0 \\ \frac{De}{Dt} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \end{aligned}$$

## 第七節 擴散作用（Diffusion）

### 一、 格雷姆定律（Graham's Law）

$$\frac{Rate_1}{Rate_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$



其中： $Rate_1$  和  $Rate_2$  分別是第一種和第二種氣體的隙流速率，因次為長度<sup>3</sup>·時間<sup>-1</sup> 或物量·時間<sup>-1</sup>； $M_1$  和  $M_2$  分別是兩種氣體的分子量。

在氣體中各處的密度差別不大的情況下，格雷姆定律可以用來估算氣體的擴散速率比。

## 二、 菲克第一定律 (Fick's first law)

假設從高濃度區域往低濃度流的通量大小與濃度對空間位置的梯度成正比：

$$J = -D\nabla\phi$$

其中：

- $J$  為擴散通量，即於單位時間內通過某單位面積的物質量，方向與物質流向相同，單位  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
- $D$  是擴散係數/擴散率/擴散常數，單位  $\text{m}^2/\text{s}$ ，是一個比例常數，反映了物質擴散的速度，與物質本身的性質、溫度、壓力等因素有關。
- $\phi$  是擴散物質的濃度，單位為  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。
- $\nabla\phi$  為濃度對空間位置的梯度。

## 三、 菲克第二定律 (Fick's second law)

菲克第二定律預測擴散會如何使得濃度隨時間改變，可由質量守恆定律與菲克第一定律導出：

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = D\nabla^2\phi$$

# 第八節 布朗運動 (Brownian motion)

## 一、 歷史

- 1827 布朗 (Robert Brown)：觀察到花粉微粒的不規則折線運動，後發現微粒均有之，且顆粒愈小愈活躍，稱布朗運動。
- 1905 愛因斯坦 (Albert Einstein)：從分子運動觀點發表布朗運動第一個可用實驗檢驗的定量理論，預言微粒平均運動路徑長與溫度、微粒大小、微粒濃度、液體年的等因素的關係。
- 1910 佩蘭 (Jean Baptiste Perrin)：驗證愛因斯坦布朗運動理論，使原子論受接受而不再只是假說。

## 二、 愛因斯坦布朗運動理論推導

流體動力學斯托克定律：

$$\begin{aligned} f &: \text{阻力} \\ \eta &: \text{液體黏滯係數} \\ a &: \text{小球半徑} \\ v &: \text{小球運動速度} \\ f &= -6\pi\eta av \end{aligned}$$

溶液理論滲透壓公式：

$P$ ：滲透壓

$V$ ：單位體積所含小球數

$$P = k_B T V$$

得：

$D$ ：擴散係數

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

$\lambda$ ：方均根位移

$t$ ：時間

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{k_B T t}{3\pi\eta a}} N_A \quad \text{：亞弗加厥常數}$$

$R$ ：理想氣體常數

$$N_A = \frac{RTt}{3\lambda_x^2 \pi\eta a}$$

## 第九節 化學動力學

### 一、 物的本性效應

常溫下：

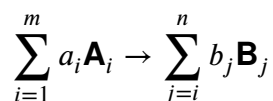
- 酸鹼中和（快， $10^{-7}s$  內完成 99%） > 錯離子生成（快） > 沉澱（因需排入晶格）（快） > 氧化還原反應僅電子轉移者（中） > 氧化還原反應有斷鍵重組者（中） > 有機反應（慢，常需催化） > 燃燒反應（慢，常需催化，否則若不點火幾乎無反應）。
- 同類型反應，斷鍵重組愈多愈慢。
- 離子間反應 > 有自由基（半對 lp）的分子間反應 > 無自由基的分子間反應。
- 同類型反應，活性愈大愈快。

### 二、 速率定律式/方程式（Rate equation）與速率常數（Rate constant）

速率定律式表示反應速率受反應物濃度或分壓的影響。

#### （一） 濃度速率定律式

對於勻相液態反應：



速率定律式：

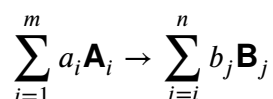
$$r = k_r \prod_{i=1}^m [\mathbf{A}_i]^{c_i}$$

其中：

- $r$ ：反應速率，可用  $-\frac{d[\mathbf{A}_i]}{dt}$  或  $\frac{d[\mathbf{B}_j]}{dt}$  表示，其中  $i \in [1, m], j \in [1, n]$ 。
- $[\mathbf{A}_i]$  為  $\mathbf{A}_i$  的體積莫耳濃度。
- $c_i$ ：反應物  $\mathbf{A}_i$  的級/階數。
- $\sum_{i=1}^m c_i$ ：反應總級/階數。
- $k_r$ ：速率常數。

## (二) 分壓速率定律式

對於勻相氣態反應：



速率定律式：

$$r = k_r \prod_{i=1}^m P_{\mathbf{A}_i}^{c_i}$$

其中：

- $r$ ：反應速率，可用  $\frac{dP_{\mathbf{A}_i}}{dt}$  或  $\frac{dP_{\mathbf{B}_j}}{dt}$  表示，其中  $i \in [1, m], j \in [1, n]$ 。
- $P_{\mathbf{A}_i}$  為  $\mathbf{A}_i$  的分壓。
- $c_i$ ：反應物  $\mathbf{A}_i$  的級/階數。
- $\sum_{i=1}^m c_i$ ：反應總級/階數。
- $k_r$ ：速率常數。

## (三) 特性與習慣

- 亦可在氣相-液相反應中，氣相者以分壓，液相者以濃度，計速率定律式，例如亨利定律 (Henry's law)。
- 若反應式為一步驟反應， $\mathbf{A}_i$  的係數即其級數。
- 異相反應，與氣相或液相系統不同相者（通常為固體），其接觸面積可視為常數時，不放入速率定律式。
- 純物質的濃度為固定值，不放入速率定律式。如參與反應的溶劑若濃度可視為不變，則不放入速率定律式。
- 由速率常數的單位可推得反應總級數， $x$  級反應  $k_r$  之單位為  $M^{1-x} s^{-1}$ （對濃度）或  $atm^{1-x} s^{-1}$ （對分壓）。速率常數的單位有時省略不寫。
- $r$  取  $-\mathbf{A}_p$  對  $t$  微分者與取  $-\mathbf{A}_q$  對  $t$  微分者，其  $k_r$  之比值為  $\frac{a_p}{a_q}$ ； $r$  取  $\mathbf{B}_p$  對  $t$  微分者與取  $\mathbf{B}_q$  對  $t$  微分者，其  $k_r$  之比值為  $\frac{b_p}{b_q}$ 。

- 反應物本性、溫度、活化能、催化劑均會改變  $k_r$ ；反應物濃度、分壓、反應熱則不會改變  $k_r$ 。
- 以實驗可測得各反應物級數，接著可再以反應速率推得速率常數。
- 半生期  $t_{\frac{1}{2}}$ ：指濃度減半所需時間。

#### (四) 零至二級反應速率定律式函數形式與半生期

令只有一反應物濃度或分壓為  $a$ ， $t = 0$  時濃度或分壓為  $a_0$ ，速率  $r = -\frac{da}{dt}$ ，速率常數  $k_r$ ：

| 反應級數 | 速率定律式微分方程形式   | 速率定律式函數形式                             | 半生期   |
|------|---------------|---------------------------------------|---|
| 0    | $r = k_r$     | $a = a_0 - k_r t$                     | $\frac{a_0}{2k_r}$  |
| 1    | $r = k_r a$   | $a = a_0 \cdot e^{-k_r t}$            | $-\frac{\ln(\frac{1}{2})}{k_r} \approx \frac{0.693}{k_r}$ |
| 2    | $r = k_r a^2$ | $a = \frac{a_0}{1 + a_0 \cdot k_r t}$ | $\frac{1}{k_r a_0}$                                       |

### 三、 碘鐘/秒錶反應實驗

#### (一) 試劑

- A 試管： $\text{KIO}_3(\text{aq})$
- B 試管： $\text{NaHSO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{澱粉}$ （碘指示劑）

其中  $\text{NaHSO}_3$  可以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{NaHSO}_3(\text{aq})$  配製。

#### (二) 反應

1. 兩試管液體同時倒入盛水燒杯。
2. 初期反應： $\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 3 \text{HSO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{I}^-(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{H}^+(\text{aq})$ （慢）
3. 當  $\frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{HSO}_3^-]} > \frac{1}{3}$  時，發生歸中反應（反自身氧化還原反應）： $5 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{I}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ （快）
4. 如果  $\text{HSO}_3^-$  若非限量試劑，會發生還原碘之反應： $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ ，使碘無法累積，藍色無法產生。
5. 否則接著發生反應： $\text{I}_2 + \text{澱粉} \longrightarrow \text{藍色錯合物}$ （極快）。
6. 碘與澱粉的藍色錯合物在溫度超過  $45^\circ\text{C}$  時不易存在。因為在正常溫度下，澱粉分子呈螺旋狀葡萄糖長鏈可以形成疏水空穴，使碘分子能夠嵌入其中，產生藍色。但當溫度升高到  $45^\circ\text{C}$  以上時，澱粉螺旋結構會逐漸打開，不利於碘分子嵌入。

### (三) 反應速率

令反應速率  $r = -\frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt}$ 。

- 同溫、同  $[\text{HSO}_3^-]$  下， $r \propto [\text{IO}_3^-]$ ，即  $\text{IO}_3^-$  反應級數為一。
- 同  $[\text{HSO}_3^-]$ 、同  $[\text{IO}_3^-]$  下， $r \propto \ln(\text{溫度})$ 。

## 四、碰撞學說 (Collision theory)

- 反應物粒子必須相互碰撞，才有可能發生反應。
- 能夠產生化學反應的碰撞稱為有效碰撞。
- 化學反應速率的快慢取決於有效碰撞的頻率高低。

### (一) 有效碰撞的條件

- 低能：發生有效碰撞所需的最低動能，只有動能超過低限能的粒子才能發聲有效碰撞。該能量在反應中用於打斷鍵。必為正。阿瑞尼斯提出。
- 位向：碰撞位置與方向需碰撞到化學鍵生成與斷裂的位置，方能反應。

例如： $\text{O} \equiv \text{C} \rightarrow \leftarrow \text{O} - \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \end{array}$  不考慮有效位向：

$$\text{有效碰撞分率} = \frac{\text{超越低能分子總數}}{\text{總分子數}} = \frac{\text{有效碰撞頻率}}{\text{總碰撞頻率}}$$

### (二) 活化能

- 活化複合體 (Activated complex)：又稱活化錯合物。反應過程中，反應物彼此碰撞生成產物前，會先動能降低，位能增加，形成一高能量、極不穩定的過渡狀態 (Transition state)，即活化複合體，其原鍵結未完全破壞，新鍵結未完全形成，而後再降低位能，增加動能，轉變成產物或變回原來的反應物。其存在時間極短，不易偵測。波拉尼等提出。
- 活化能  $E_a$ ：指反應物產生活化複合體所需的能量。量值與低限能相同，惟低限能係考慮反應物之動能，活化能係考慮活化複合體之位能。必為正。
- 正反應活化能  $E_a$ ：活化複合體與反應物間的能量差。
- 逆反應活化能  $E'_a$ ：活化複合體與生成物間的能量差。
- 影響因素：活化能受反應物本性及反應途徑影響。催化劑改變反應途徑，形成較低能量的活化複合體，使活化能降低。
- 不影響因素：活化能與反應途徑不受反應熱、溫度或反應物濃度影響。
- 意義：活化能愈大，能量障壁愈高，反應愈難發生，反應速率愈慢，速率常數  $k_r$  值愈小，反之亦然。
- 反應條件：超過低限能的粒子間發生適當位向之碰撞（有效碰撞），且克服活化能障礙。

### (三) 反應熱 (Heat of reaction) 與赫斯定律 (Hess' law)

- 反應熱  $\Delta H = \text{反應活化能 } E_a - \text{逆反應活化能 } E'_a$
- 標準反應熱：1bar、25°C 測得的反應熱。
- 赫斯定律/反應熱加成定律：反應熱僅與反應物的種類與狀態有關，與反應途徑無關。
- 反應熱受溫度影響，但影響多不顯著，有時忽略不計。
- 標準莫耳生成熱 (Standard molar heat of formation)  $\Delta H_f$ ：由成分元素的最常見或最穩定狀態化合成一莫耳有興趣物質的反應熱。1bar、25°C 下，元素的最常見或最穩定狀態的莫耳生成熱訂為零，如石墨、斜方硫、氧氣、白磷。
- 莫耳燃燒熱 (molar heat of combustion)  $\Delta H_c$ ：一莫耳有興趣物質與氧氣完全燃燒放出的熱，有興趣物質不可燃者定為零。必不為負。
- 莫耳中和熱 (molar heat of neutralization)：酸鹼中和後產生鹽類和一莫耳水所放出的熱。強酸與強鹼中和之莫耳中和熱必為 56.7kJ，若有一者為弱酸或弱鹼，則因解離常數與酸鹼度有關故莫耳中和熱必小於 56.7kJ。
- 氧化還原反應，生成物莫耳生成熱減反應物莫耳生成熱等於反應物莫耳燃燒熱減去生成物莫耳燃燒熱。

### (四) 催化劑

參與反應，後又釋放出來，不出現於全反應中之物質。

### (五) 中間產物

於反應過程中，先被釋放出來，而後又參與反應，不出現於全反應中的物質。

## 五、 反應機構 (Reaction mechanism)

- 目的：解決碰撞學說與反應速率定律式的矛盾，碰撞學說無法解釋為何部分反應物的濃度對反應速率沒有影響。
- 定義：反應式不是單一步驟完成，而是由一系列連續而不能再解構的基本/基元反應所構成。

### (一) 基本/基元反應 (Elementary reaction)

- 基本反應中，反應物係數及其級數。如  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$  之基本反應步驟，其速率定律式即  $r = k_r[A]^a[B]^b$ 。
- 基本反應步驟為一步驟反應，無法再分解成更簡單的步驟。通常為一級或二級。

### (二) 條件

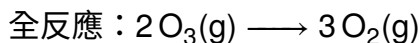
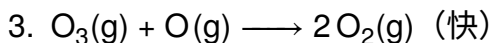
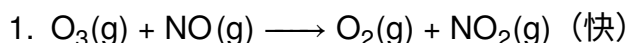
一個合理的反應機構須符合：

- 所有基本步驟相加會得到該反應的反應式。
- 由反應機構推導出的反應速率定律應與實驗結果一致。

### (三) 速率決定步驟 (Rate-determining step, RDS) / 瓶頸反應

指一個反應機構中速率最慢的基本反應步驟，即正向活化能最大者，其決定了整個反應的速率，其速率定律式即全反應之速率定律式。

以臭氧在NO 催化下反應為例，其反應機構為：

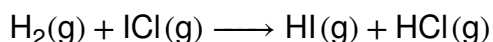


- 此時速率決定步驟為第二步。
- NO 為催化劑。
- $\text{NO}_2$  為中間產物。

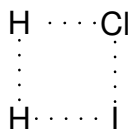
### (四) 舉例

以  $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ICl}(\text{g}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$  為例，其反應機構如下：

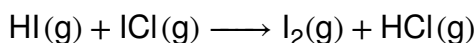
第一步驟：



- 反應速率： $r_1 = k_{r1}[\text{H}_2][\text{ICl}]$
- 活化能較大，反應速率較慢。
- 產生中間產物：HI。
- 活化複合體：



第二步驟：



- 反應速率： $r_2 = k_{r2}[\text{HI}][\text{ICl}]$
- 活化能較小，反應速率較快。
- 故速率決定步驟為第一步驟，全反應之反應速率定律式同之，即  $r = k_{r1}[\text{H}_2][\text{ICl}]$ 。

## 六、 接觸面積效應

### (一) 異相反應

異相反應，與主要氣相或液相系統不同相者，無濃度或分壓，而以接觸面積影響反應。接觸面積得視為常數時，故不放入速率定律式與平衡常數。一般而言接觸面積可視為常數。例如液相與氣相、不互溶的液相與液相、液相與固相、氣相與固相等。

### (二) 反應速率比較

- 均（勻）相 > 非均（勻）相
- 勻相： $r = k_r[\text{反應物}]^m$
- 非勻相： $r = k_r[\text{反應物}]^m \cdot \text{接觸面積}$
- 非勻相者，若增加接觸面積，碰撞次數愈多，可加快反應速率，但不會增加產率。有固體的非勻相反應之反應速率可視為與固體反應物表面積成正比。
- 水溶液中 > 氣相 > 固相

### (三) 增加接觸面積的方法

- 攪拌（同時增加有效碰撞）。
- 將固體研磨成更小顆粒。

## 七、 溫度效應

### (一) 速率常數作為溫度的函數

溫度增加，所有反應之速率均增加，吸熱反應平衡狀態右移，放熱反應平衡狀態左移。  
令反應速率常數  $k_r$ ，頻率因子  $A$ ，絕對溫度  $T$ ，理想氣體常數  $R$ ，活化能  $E$ ：

$$k_r = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

### (二) 有效碰撞分率增加

超過低限能的反應物粒子增加，有效碰撞分率增加，是溫度效應的主要原因。

令波茲曼常數  $k_B$ ， $a = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ ，粒子速率  $v$ ，反應物粒子質量  $m$ ， $u = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ ：

$$\begin{aligned} & \text{超過低限能的粒子比例} \\ &= \int_u^\infty \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v^2}{a^3} e^{-\frac{v^2}{2a^2}} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{u}{a} e^{-\frac{u^2}{2a^2}} + 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{u}{\sqrt{2}a}\right) \\ &= \sqrt{\frac{4E}{k_B T \pi}} e^{-\frac{2E}{k_B T}} + 1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{E}{k_B T}}\right) \end{aligned}$$



### (三) 總碰撞頻率增加

動能增加，總碰撞頻率增加，是溫度效應的次要原因。

令方均根速率  $v_{rms}$ ：

$$\frac{1}{2}mv_{rms}^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

### (四) 近似

活化能  $50\text{kJ mol}^{-1}$  的反應，溫度改變  $\Delta T$ ，反應速率自  $r_1$  變為  $r_2$ ，則：

$$\frac{r_2}{r_1} \approx 2^{\frac{\Delta T}{10}}$$

## 八、 催化劑 (Catalyst)

催化劑，又稱觸媒，參與反應，改變反應途徑與活化複合體，使活化能降低或增加，故使正逆反應速率等量增加或減少。

### (一) 原理

改變反應機構（反應途徑），使正、逆反應活化能等量降低，使正、逆反應速率均等倍增加，縮短達到平衡的時間。不因此改變平衡狀態與平衡常數或反應自發與否。

### (二) 均相催化

增加催化劑濃度（接觸面積）與其與反應物間的碰撞頻率，反應速率加快較多。但不易回收。

### (三) 非均相催化

催化發生在兩相接觸面。所以固態非均相催化劑多製成多孔結構或粉末。

### (四) 酵素/酶

指生物體中的催化劑，通常由蛋白質組成，具有催化能力部分為活性中心。因生物體多不耐高溫，故常以催化劑提升反應速率。

- 專一性：酵素對受質具高度專一性。
- 受限於溫度與酸鹼性：常見為  $25^\circ\text{C}$ - $45^\circ\text{C}$ 、pH 值 6-8 活性較佳。胃蛋白酶 pH 約 2，胰蛋白酶 pH 約 8.5。

## 九、 舉例、例外與相關

- 錯離子生成： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- 沉澱： $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$
- 氧化還原反應少斷鍵重組： $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 8\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- 氧化還原反應多斷鍵重組： $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 16\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow 10\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 鹵素活性： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
- 鹵素反應速率： $\text{H}_2 + \text{F}_2 > \text{H}_2 + \text{Cl}_2 > \text{H}_2 + \text{Br}_2 > \text{H}_2 + \text{I}_2$
- 鹵素鍵能： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{F}_2 > \text{I}_2$
- 鹵素 IE、EN： $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$
- 鹵素 EA： $\text{Cl} > \text{F} > \text{Br} > \text{I}$
- 例外快（不用加熱）： $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- 白色煙霧狀，數秒： $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
- 有自由基，紅棕色，約 7-8 秒： $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$
- 活性大，在暗處亦快： $\text{H}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{HF}$
- 活性大，照光處極快： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$
- 白磷易自燃，須存放在水中： $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$
- 反應速率因斷鍵重組多寡： $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr} > \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$
- 勻相催化劑： $2\text{O}_3(\text{g}) \xrightarrow{\text{Cl}_2 \text{ or } \text{NO}} 3\text{O}_2(\text{g})$
- 非勻相催化劑：汽車排氣管觸媒轉化器以鉑、銻、鈀等貴金屬催化將  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y$  轉化為  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 。
- 非勻相催化劑： $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{MnO}_2(\text{s})} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- 非勻相催化劑：哈柏法（Haber process）製氨： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{Fe, K}_2\text{O, Al}_2\text{O}_3, 200 \text{ atm, } 400-500^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3(\text{g}) + 92.4 \text{ kJ}$ 。

## 十、 影響反應速率的因素比較

| 影響因素       | 濃度或分壓增加 | 溫度升高    | 加入催化劑    |
|------------|---------|---------|----------|
| 改變反應自發與否   | 可能改變    | 可能改變    | 不變       |
| 活化能（低限能）   | 不變      | 不變      | 正逆反應等量變小 |
| 反應熱        | 不變      | 改變但多不顯著 | 不變       |
| 總碰撞頻率      | 可能變大    | 變大      | 不變       |
| 有效碰撞頻率     | 可能變大    | 變大      | 正逆反應等倍變大 |
| 有效碰撞分率     | 不變      | 變大      | 正逆反應等倍變大 |
| 速率常數 $k_r$ | 不變      | 變大      | 正逆反應等倍變大 |
| 產率         | 可能改變    | 可能改變    | 不變       |

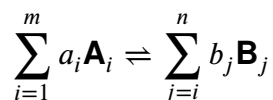
## 十一、 化學平衡 (Chemical equilibrium)

### (一) 化學平衡與平衡常數 (Equilibrium constant)

- 不可逆反應：只能單向發生的反應，平衡常數極大的反應常視為不可逆反應。
- 可逆反應：可以雙向發生的反應。
- 化學平衡：指可逆反應的正逆反應速率相等的狀態，此時反應物和生成物濃度、分壓、莫耳數、顏色等巨觀性質不再改變，呈現動態平衡。僅因一側物質消耗殆盡而使濃度或分壓不變不代表其處於平衡狀態。
- 反應速率：定溫定容下，從正反應較快到平衡狀態的過程中，正反應速率降低，逆反應速率升高，反之亦然。
- 對應：平衡狀態是初始狀態的函數。定溫定容下，若兩初始狀態依反應式全部反應到同一側後的各物質數量相同，則該二初始狀態之平衡狀態相同。
- 平衡常數  $K$ ：由伯特洛 (Berthelot) 發現其性質，由古伯格 (Guldberg) 和瓦格 (Waage) 於 1893 年提出與發展，可逆反應，所有溫度相同的平衡狀態之平衡常數相同，即同一反應之平衡常數是溫度的函數。平衡常數表達式中之濃度或分壓等狀態函數係指平衡狀態。

### (二) 濃度平衡常數 (Equilibrium constant for concentration)

對於平衡狀態時的勻相液態可逆反應：



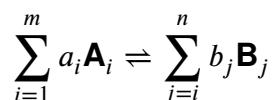
濃度平衡常數  $K_c$ ：

$$K_c = \frac{\prod_{j=1}^n [\mathbf{B}_j]^{b_j}}{\prod_{i=1}^m [\mathbf{A}_i]^{a_i}}$$

正反應為解離時，亦稱解離平衡常數或解離常數 (Dissociation constant)  $K_h$  或  $K_D$ 。解離 (Dissociation) 指分解，而不限於電解質 (Electrolyte) 解離成離子。

### (三) 分壓/壓力平衡常數 (Equilibrium constant for (partial) pressure)

對於平衡狀態時的勻相氣態可逆反應：



分壓平衡常數  $K_p$ ：

$$K_p = \frac{\prod_{j=1}^n P_{\mathbf{B}_j}^{b_j}}{\prod_{i=1}^m P_{\mathbf{A}_i}^{a_i}}$$

#### (四) 平衡常數的特性與習慣

- 亦可在氣相-液相反應中，氣相者以分壓，液相者以濃度，計平衡常數。
- 異相反應，與氣相或液相系統不同相者（通常為固體），其接觸面積可視為常數時，不放入平衡常數。
- 純物質的濃度為固定值，不放入平衡常數。如參與反應的溶劑若濃度可視為不變，則不放入平衡常數。
- 反應式逆寫，平衡常數變為原平衡常數之倒數；反應式乘以  $n$  倍，平衡常數變為原平衡常數之  $n$  次方；反應式相加，平衡常數相乘。
- 平衡常數的單位有時省略不寫。

#### (五) 濃度平衡常數與分壓平衡常數的關係

對於平衡狀態時的勻相液態或氣態可逆反應：

$$\sum_{i=1}^m a_i \mathbf{A}_i \rightleftharpoons \sum_{j=1}^n b_j \mathbf{B}_j$$
$$K_p = K_c (RT)^{\sum_{j=1}^n b_j - \sum_{i=1}^m a_i}$$

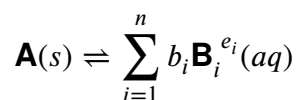
#### (六) 反應商 (Reaction quotient)

反應商  $Q$  之定義式與平衡常數  $K$  相同，惟在反應的任意狀態定義。

- $Q < K \iff$  正反應速率大於逆反應速率，反應向右進行。
- $Q = K \iff$  正反應速率等於逆反應速率，反應處於平衡狀態。
- $Q > K \iff$  正反應速率小於逆反應速率，反應向左進行。

#### (七) 溶解度積常數 (Solubility product constant) / 溶解度積 (Solubility product)

對於平衡狀態時的勻相液態可逆反應：



溶解度積常數：

$$K_{sp} = \prod_{i=1}^n [\mathbf{B}_i^{e_i}]^{b_i}$$

是一種解離平衡常數。

#### (八) 離子積 (Ion product)

即當溶解度積常數定義式中各物質皆為離子時，以該溶解度積常數為平衡常數的反應商。

- $Q < K \iff$  溶液未飽和。
- $Q = K \iff$  溶液恰飽和。
- $Q > K \iff$  溶液過飽和。

### (九) 解離度 (Degree of dissociation)

解離度  $\alpha$  指：

$$\alpha = \frac{\text{平衡時解離的莫耳數}}{\text{假設全部未解離時的莫耳數}}$$

常以解離百分率 (Percent dissociation) 表示。

例如水：

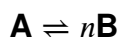
$$\alpha = \frac{\text{平衡時的}[\text{H}^+]}{\text{假設全部未解離時的}[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\text{平衡時的}[\text{OH}^-]}{\text{假設全部未解離時的}[\text{H}_2\text{O}]}$$

四氧化二氮 (假設僅四氧化二氮與二氧化氮存在，不考慮二氧化氮與一氧化氮平衡)：

$$\alpha = \frac{\text{平衡時的}p_{\text{NO}_2}}{2\text{假設全部未解離時的}p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

### (十) 解離度與解離常數關係

對於平衡狀態時的可逆反應：



平衡常數 (下設為濃度，分壓則逕替換之)：

$$K_c = \frac{[\text{B}]^n}{[\text{A}]}$$

令解離度為  $\alpha$ ，假設全部均未解離時的  $[\text{A}]$  為  $Z$ 。

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{\left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^n}{(1-\alpha)Z} \\ &= \frac{\alpha^n Z^{n-1}}{n^n(1-\alpha)} \end{aligned}$$

### (十一) 解離平衡常數與溶解度的關係

同型鹽類，無同離子效應等，解離平衡常數  $K_h$ ，溶解度 (水)  $s$ ，解離時共  $m$  個產物，係數依序為  $n_i$ 。

$$K_h = s^{\sum_{i=1}^m n_i} \prod_{i=1}^m n_i^{n_i}$$

### (十二) 同離子效應 (Common ion effect)

指有相同種類離子在溶液中時，溶解時會出現該種離子之物質溶解度降低，如氯化銀在硝酸銀或氯化鈉溶液中溶解度降低。

### (十三) 常見反應的平衡常數

| 反應   | 平衡常數                                      | 攝氏度 |
|--|---|-----|
| $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$           | $K_p =$<br>$K_c = 50$                     | 448 |
| $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$                      | $\frac{K_p}{RT} =$<br>$K_c = 0.87$        | 25  |
| $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$       | $K_p(RT)^2 =$<br>$K_c = 5.0 \times 10^3$  | 25  |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ | $K_c =$<br>$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-14}$ | 25  |
| $\text{AgI}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$         | $K_c =$<br>$K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$ | 25  |

## 十二、 質量作用定律 (Law of mass action))

由古伯格和瓦格提出。指出：

1. 基元反應之速率常數為生成物濃度或分壓之係數次方之積除以反應物濃度或分壓之係數次方之積。
2. 可逆基元反應之平衡常數為正反應速率常數除以逆反應速率常數。

第二者之證明：

*Proof.* 令一級數同係數之可逆基元反應，各反應物濃度或分壓的其係數次方之積對時間的函數  $\mathbf{A}(t)$ ，各生成物濃度或分壓的其係數次方之積對時間的函數  $\mathbf{B}(t)$ 。已知以  $-\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$  為速率的正反應速率常數  $j$ 、以  $\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$  為速率的逆反應速率常數  $k$ ，故：

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = k\mathbf{B} - j\mathbf{A}$$

令：

$$\mathbf{A}(0) = a$$

$$\mathbf{B}(0) = b$$

依據質量守恆定律：

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = a + b$$

試求  $\mathbf{A}(t)$ 、 $\mathbf{B}(t)$  和平衡常數  $K$ 。

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = -(j+k)\mathbf{A} + k(a+b)$$

$$\text{Let } \mathbf{A} = ce^{-(j+k)t} + d, \text{ where } c \text{ and } d \text{ are constants.}$$

$$-c(j+k)e^{-(j+k)t} = -c(j+k)e^{-(j+k)t} - d(j+k) + k(a+b)$$

$$\begin{aligned}
d &= \frac{k(a+b)}{j+k} \\
c+d &= a \\
c &= \frac{ja-kb}{j+k} \\
\mathbf{A} &= \frac{ja-kb}{j+k} e^{-(j+k)t} + \frac{k(a+b)}{j+k} \\
\mathbf{B} &= a+b-\mathbf{A} = -\frac{ja-kb}{j+k} e^{-(j+k)t} + \frac{j(a+b)}{j+k} \\
\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{A} &= \frac{k(a+b)}{j+k} \\
\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{B} &= \frac{j(a+b)}{j+k} \\
K &= \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{B}}{\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{A}} = \frac{j}{k}
\end{aligned}$$

□

### 十三、 比爾-朗伯定律與比色法

#### (一) 比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law)

一束單色光照射於一均勻非散射的吸光介質表面，在通過一定厚度的介質後，由於介質吸收了一部分光能，透射光的強度就要減弱。吸收介質的濃度愈大、介質的厚度愈大，則光強度的減弱愈顯著，其關係為：

$$A = -\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = \log_{10} \frac{1}{\mathcal{T}} = \mathcal{K} \cdot l \cdot c$$

其中：

- $A$ : 吸光度
- $I_0$ : 入射光的光度 (cd)
- $I_t$ : 透射光的光度 (cd)
- $\mathcal{T}$ : 透射比/透光度
- $\mathcal{K}$ : 吸收係數 ( $c$  之單位<sup>-1</sup> ·  $l$  之單位<sup>-1</sup>)
- $l$ : 吸收介質的厚度 (m 或 cm)
- $c$ : 吸收介質的濃度 (g/L 或 mol/L)

#### (二) 比色法

利用比爾-朗伯定律得知平衡常數的方法。根據朗伯-比爾定律，於兩同樣口徑比色管（平底試管）加入不同濃度的相同溶液，光自容器底部向上照射，兩溶液透光度相同時，溶液濃度與管內溶液高度成反比。

## 十四、勒沙特列原理 (Le Chatelier principle)

化學平衡達成後，若改變物系中的某些因素，如濃度、壓力或溫度，往往會破壞平衡狀態，此時反應就會朝向試圖抵銷造成平衡狀態破壞的改變的方向移動。

- 對於濃度和壓力，可以平衡常數求出。
- 對於溫度，放熱反應溫度升高時平衡常數變小，吸熱反應溫度升高時平衡常數變大。
- 加入催化劑，正逆反應速率等量增加或減少，故平衡常數不變。

## 十五、化學平衡相關實驗

### (一) 硫氰化鐵變色實驗

一燒杯中存在可逆反應  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ ，加入硝酸鐵則平衡向右，血紅色變深；加入氫氧化鈉則因為產生  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱故平衡向左，血紅色變淺，接近黃色。

### (二) 二氧化氮雙聚反應實驗

可逆放熱反應  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ，其中  $\text{NO}_2$  為紅棕色， $\text{N}_2\text{O}_4$  為無色。以有活塞之注射筒盛之，壓力加大，反應向右，分壓均增加，顏色變深；壓力減小，反應向左，分壓均減少，顏色變淺；溫度降低，反應向右，顏色變淺；溫度升高，反應向左，顏色變深。玻璃大試管中放濃硝酸加銅片或銅線，上雙孔橡皮塞兩孔各接玻璃彎管上各接橡皮管，一接漏斗窄端，或接一雙孔橡皮塞試管再以另一孔之橡皮管接漏斗窄端，並將漏斗寬端（以增加接觸面積）倒置於裝有 1M NaOH 的燒杯中，另一接至注射筒細端，各接口均應密閉。銅加濃硝酸係為發生  $\text{Cu}(\text{s}) + 4\text{HNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  反應。NaOH 係為以酸鹼中和吸收益處的  $\text{NO}_2$ ，反應  $2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。漏斗可增加氣體與 NaOH 的接觸面積。靜置一陣子後，以兩注射筒分別吸取大試管中的紅棕色二氧化氮氣體，立即用有凹槽之橡皮塞塞住管口。另以同法取等量空氣於另一注射筒為溫度對照組。取二氧化氮注射筒之一為顏色對照組，不壓縮。另一二氧化氮與空氣注射筒施以壓力壓至相同高度，觀察  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  反應之顏色與測量溫度，反應中前者為紅棕色，後者無色，且正反應放熱。

### (三) 氯化亞鈷實驗

可逆吸熱反應  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，其中  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$  為粉紅色， $\text{CoCl}_4^{2-}(\text{aq})$  為藍色。取 0.25M 氯化亞鈷溶液 25 毫升，加 2 毫升之一試管，呈粉紅色；又加 2 毫升之另一試管，又加 10 克無水氯化鈣於之，變藍色；又加 2 毫升之第三試管，又加 2 克無水氯化鈣於之，變紫色。配置同第三試管之試管五，一又加無水氯化鈣於之，變藍；二加熱，變藍；三泡冰水浴，變粉紅；四加水，變粉紅；五加硝酸銀溶液，產生白色  $\text{AgCl}$  沉澱，變藍。

### (四) 硫氰化鐵比色法實驗

以反應  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$  做實驗，其中三價鐵為淡黃褐色，硫氰根透明無色，硫氰化鐵為血紅色，以血紅色判斷。鐵用硝酸鐵溶液，可避免  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱；硫氰根用硫氰化鉀溶液。溶液均以安全吸球與分度吸量管加之比色管盛之，比色管為平底底部透光試管，用時外包黑紙。配置已知濃度之硫氰化鐵稱標準液，其配置以當三價鐵濃度遠大於或遠小於硫氰化鐵時視為較小者完全反



應耗盡。光源由下入，比色法燈具為佳，自上觀察，以滴管調整標準液高的使其與待測液之血紅色光度相同，知待測液濃度，而可計算平衡常數。

## 十六、 近似

一般而言：

- 平衡常數  $\gg 10^5$  可視為不可逆向右。
- 平衡常數  $\ll 10^{-5}$  可視為不可逆向左。
- 量級差 3（亦有言差 5）以上之數相加減，小者可視為 0。