

萬有文庫

第一集一子種
王雲五主編

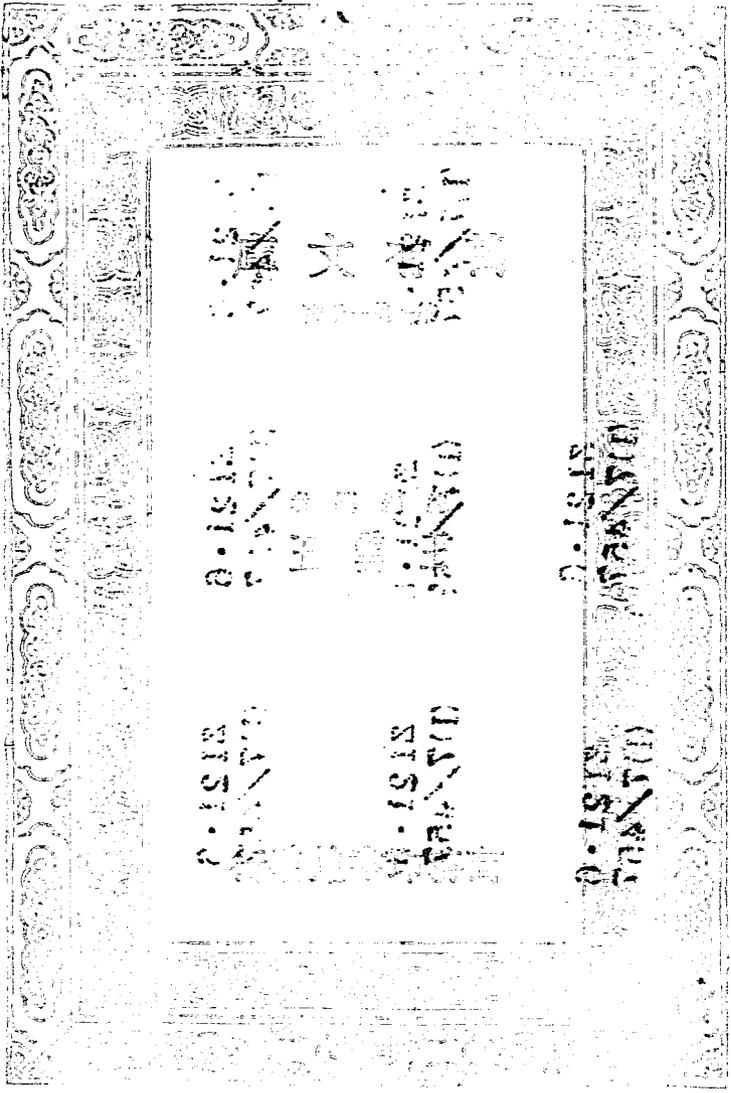
化學原理

(一)

歐斯伐著
湯元吉 柳大維譯



商務印書館發行



11/11/11
11/11/11
11/11/11

11/11/11
11/11/11
11/11/11

11/11/11
11/11/11
11/11/11

11/11/11
11/11/11
11/11/11

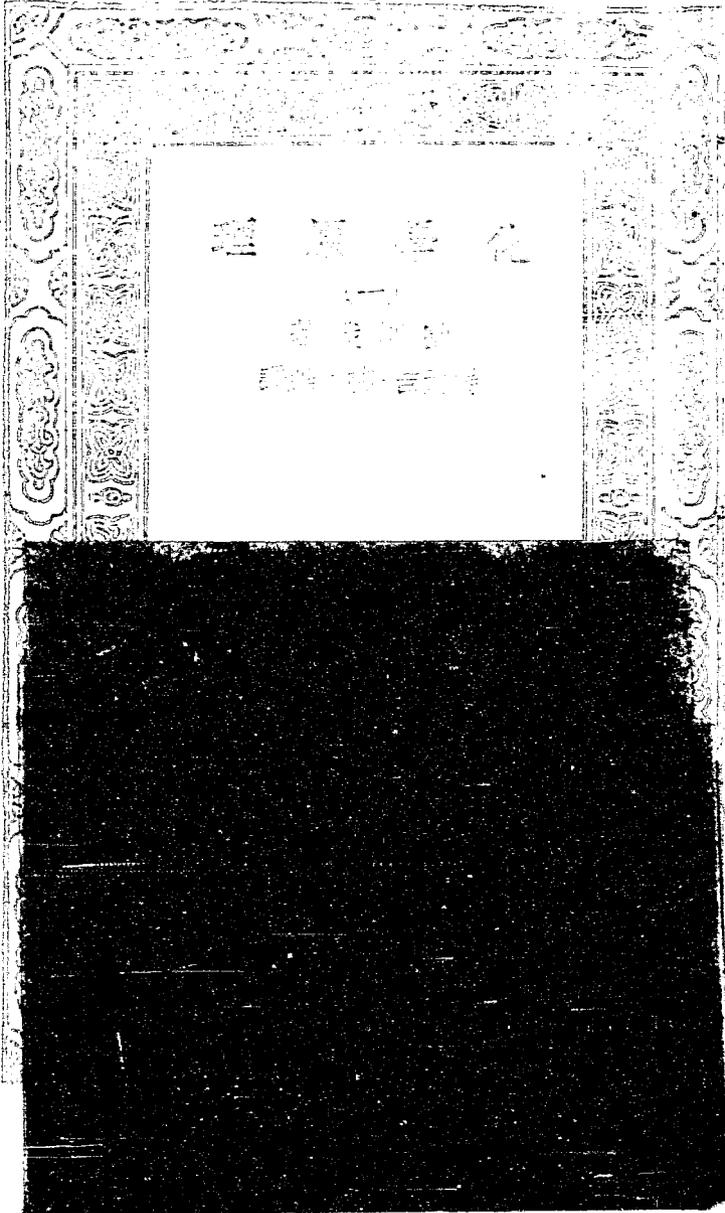
11/11/11
11/11/11
11/11/11

2121.6

(1) 7/457

1-3 册

040419



譯者序

維廉·歐斯伐 (Wilhelm Ostwald 1853 — 1932) 爲德國近代傑出之化學家；生平致力於物理化學，貢獻特多；因研究接觸作用之特殊功績，嘗于一九〇九年獲得諾貝爾化學獎金。氏又善爲文章，著述宏富，此書卽其名著之一也。書中所討論者均爲化學上之基本原理，故雖係一九〇七年所出版，但至今除三數處因輓近化學研究之進步，需要修正外，猶不失爲一極有價值之參攷書。今予等不揣愚陋，將其譯成中文，倘可爲青年學子攻讀化學之一助，快慰何似！但譯時過於匆促，未暇詳加推敲，焉能必其無誤。如蒙海內學者不吝指正，則幸甚矣！又我國科學名詞向不統一，抑亦不敷應用；故譯者之一（元吉）在本書創設若干名詞，如「熱調」「超羣值」之類。凡此名詞，實不敢必其有當，敬以質諸高明；或有人已先我而用，則限於時間，亦未能廣加參攷尋索，是以疎忽之譏，亦不敢辭也。抑尤有進者，舉凡名詞，不但須符合其含義，更應便於講述及行文；時下習用之科學名詞，頗多單語，竊以爲不便，故不揣淺陋，除習用已久，不能變更者外，間易爲雙語，誠以名詞

之如「質素」「位相」一類者，若一一以「質」「相」等單語出之，如「審定」者然，事實上似將有多少困難，譯者此舉，並非好異於新，實以就譯此書時之經驗，深覺非此不可；幸海內學者有以教之。

譯本書時，承柳君大綱，閔君任之多所幫忙，誌此以表謝忱！

譯者

廿二，十一，卅一。

化學原理

目錄

第一冊

第一章 物體、質素與性質

物體——自然律——不定性質與特有性質——質素與混合物——化學反應——
能——機械性質容積——容積——重量——重量不滅——質量——密度與
容度——容積能與壓力——量與強度——熱與溫度——壓縮性——膨脹率

第二章 物態

物態——固態物體及晶體——彈性與形狀能——表面能——固體容積之變更
——晶體之膨脹率——液體——液體之表面能——滯性——容積——水之例

外——密度之測量——液態晶體——氣體——波義耳定律——蓋羅薩克定律

——絕對零度與絕對溫度——氣體方程式

第三章 混合物, 溶液及純粹質素

形態——混合物——分離方法——混合物之性質——液態溶液——別種形態之

溶液——液體及固體構成之溶液——液體混合物——氣體之混合物——泡沫

第四章 形態之變化與平衡

甲. 液體與氣體間之平衡

情形方程式——氣體之液化——純粹質素與溶液——可逆性——平衡——飽

和——壓力之影響——水之蒸汽壓力——圖——蒸發時容積之變化——蒸發

熱——熱量之測量——爐——臨界點——位相——自由度——昇華——過度

現象

乙. 固體及液體間之平衡

凝固及溶解——壓力之影響——過度冷却——平衡變位之定律

丙·三態間之平衡

三相點——平衡定律——在三相點之蒸汽壓力曲線

丁·固體及固體間之平衡

同質異相性——壓力之影響——過度現象——逐步定律——同質異相形式之蒸汽壓力

第二册

第五章 溶液

緒論——溶液之種類——氣態溶液——擴散——氣體定律之應用——部分壓力——溶液中之氣體常數——氣態溶液之其他性質——氣態溶液成分之析出——半透性之隔膜——逐步分離法——與形態變化之比較——純粹質素——氣體與液體構成之氣態溶液——飽和——壓力之影響——溫度影響——位相

定律——成分——組成——液態溶液——氣體溶解於液體中之溶液——收吸
 定律——液體與液體構成之溶液——無限溶解度——極大與極小——有限溶
 解度——溫度及壓力之影響——溶液之臨界點——液態溶液之分離法——溶
 液之蒸汽——蒸餾——部分蒸餾——超羣點——單純溶液——由液體質素構
 成之氣態溶液——相互間僅作部分溶解之液體之蒸汽——可能發生之情形——
 複綫——與固態質素之平衡——壓力及溫度之影響——固態質素構成之液
 態溶液——最低融點——與普通溶解曲線之關係——在融點時之溶解度——
 同質異相形式之溶解度——較高級之溶液——超羣點之普通性質

第六章 元素與化合物

互變性——狹義的化學作用——元素——化學作用之可逆性——元素之常住
 ——綜合作用——連續定律——圖解表明——由各種同態位相構成之溶液——
 一固體——不相似形態構成之溶液——一氣體及一液體——溫度軸——沸

點曲線——二液態位相——一氣態位相及二液態位相——融點曲線——昇華
曲線——更複雜之情形——化合物之出現——結論——溫度之影響——更普
遍之條件——二氣體——能——恆比定律——兩個液體——兩個固體——分
析方式——氣體——液體——三元系統——個別之情形——氣體之放出——
液體之析出——固體之析出——溶液保持均勻

第三冊

第七章 化合量之定律

定比定律——化合量——三元及多元化合物——化合質素之化合量——倍數
定比定律——化學式——化學方程式——測量化合量之方法——化合量之不
定性——化合量之普通意義

第八章 總括性質

氣體容積之定律——對於化合量之關係——化合量及分子量——數值——稀

薄溶液之性質——蒸汽壓力之分子減少量——滲透壓力——數字關係——解

釋——對於凝固點之影響——溶液定律之重要性——總括性質

第九章 反應速度及平衡

反應速度——可變的速度——反應速度之定律——接觸劑——理想接觸劑——

——化學平衡——多數位相——質量作用之定律——例外情形之解釋——平衡

狀態之測量——接觸劑是否影響平衡——歸納法與演繹法

第十章 同分異性

組成與性質間之關係——同質異形——同質異形形式之穩定性之測定——同

分異性——異性與異量——結構——原子價

第十一章 游子

鹽類溶液及游子——法拉第定律——化學上的游子概念——一價與多價的游

子——鹽類之分子量——位相定律之應用——電解游離

化學原理

第一章 物體 質素* 及性質

(一)物體。 化學爲無機自然科學之一種，其所研求之對象，爲宇宙間之無生物，換言之，卽爲無生命的物體。

凡空間之一部分，與其環境相較，有明晰之不同者，是爲物體。此種表現於吾人前之差異，其初乃由吾人之感官自彼等所得之印象，有所不同。除此直接由感官得來之印象外，吾人尙可由觀察

* 德文中 Stoff 一字，相當於英文中之 Substance。此字吾國通常譯爲「質」，但「質」爲單語，用之行文中，頗感不便。茲根據柳君大綱之建議，譯爲「質素」，是否有當，尙祈海內學者不吝賜教爲幸。 譯者識。

各物間之相互作用，得間接之經驗。但吾人所得之一切印象，最後仍有賴於從前所論涉之諸物體上直覺得來之印象也。

物體概念之發生，乃由於同一部分之空間內，常可尋出某種共同性質，且在此系統中，雖其空間變更而性質仍不改也。即如余之認識一種物體，稱之燒瓶，第一步即由其上某點之光，射達吾目。而此點復由余之觸覺，給吾以明確之印象，且與從視覺得來者，相合一致，斯則余可知余未有誤。余更悉如欲使彼由此種性質表徵之一部份空間，對其環境，變更地位，余必須做某量之工作，方可辦到。因此余稱此瓶曰有重量。又如余做此必需之工作時，所論之全部性質，將偕另外種種性質，一遷至新佔之位置，而無絲毫變更。日常之經驗示吾，有數種性質恆同時出現，不可分離，而所有此類經驗之綜合，即寓於物體概念之中。此類經驗，常常循序重複出現者，是謂自然律。由此觀之，如某某種性質，彼此相互聯絡，不能獨自遷移，而常須一致移動，即為一種自然律。此種重複之經驗，另有一種表現法，是謂概念。概念者，實即自然律之簡稱也。通常均以名稱表之；但在科學上，尚有其他方法以表明各種明確之概念，如化學式，并非名稱，即其例也。

物體二字乃用以指示某某數種性質（尤指顏色，光澤，形狀及重量）在經驗上，恆相聯絡，而同時存在之概念者也。

(二)自然律。自然律一名之選擇，非極適宜，因其易使吾人聯想到普通之法律，而生出完全錯誤之觀念也。吾人所謂自然律，乃表示某某數種現象在經驗上恆有一種連帶關係，而能一同或依時循序發生者也。然則所謂物體存在之自然律，乃表示一種經驗，即云吾人在尋出光澤，硬度，一定形狀等等性質之處，同時亦必尋得重量之性質，而此等性質，僅能同時全體由一處移至他處也。然吾人決無方法可以見到所有一切，具有上述連帶關係之事實，故欲吾人絕對肯定此種連帶關係在過去及將來無往而不存在，乃不可能之事。但吾人在任意取出而加以考驗之各種狀況中，既未遇有例外，則吾人自不妨假設將來亦屬如此也。吾人早已有此結論，現經無窮次之攷驗，業已證實其非謬誤矣。故此結論將來亦必獲得證實之可能性至大。

故自然律亦可認為係推測某數種經驗中將發生一種連帶關係者，此種推測，自有其根據，因此種連帶關係過去均曾發現是也。是故此種推測所經之攷驗與證實愈多，則其將來應驗之可能

性亦必愈大。

由此觀之，自然律之觀念中，既不含有任何必需條件，亦無絲毫勉強之處；而其根本意義，端在觀察過去種種事實中之空間與時間上的連帶關係，以預卜未來之事而已。故自然定律極與道標相似，能使吾人根據以往之某種經驗，而推測何事之將臨，或示吾人以何種條件必須做到，方能使另一事實發生。

此最後一點，尤能表明自然律之重要性，蓋吾人以此種定律之知識為根據，不僅可預測未來事件之結果如何，且可隨意使其發生也。

茲舉例以明之：譬如室中寒冷，吾人即置煤於爐中。然非置煤於爐，即能使室內溫暖；蓋吾人必引火而使之燃燒，室中始可溫暖也。根據此自然律給予吾人之知識，即當煤着火燃燒時，恆能發出熱量，則吾人可預知置煤於爐，而燃燒之，即可使室內溫暖。此定律，無論何時吾人皆可應用而證實其非謬誤，且以深信不疑之故，即令吾人於嚴冬將屆之際，費相當金錢，儲煤以備禦寒之用，亦不稍加躊躇也。

(三)不定性質與特有性質。吾人從一種物體所尋出之種種性質，并非全具永久共存之特點。如吾人除增減一種物體之一部份外，固無別法改變其重量；但吾人能改變其溫度，其受電狀況，及其運動情形等等，故吾人可將物體之性質分爲兩類：其一爲固着於一物體而綜合各種性質即呈現一物體之觀念者；另一類則爲可隨時附着或取去者。前者稱爲特有性質，後者稱爲偶有性質，或不定性質。此種區別，極屬重要，蓋據此可以分成兩種科學：化學，係研究特有性質者，而不定性質，則屬於物理學之範圍。

譬如吾人能使任何物體或冷或熱；能照之以紅光或青光；能使之受電或感磁等等。然此種種，皆屬不定性質，其研究乃屬於物理學之範圍，不與化學發生直接之關係。但如銀，有金屬性質；爲電與熱之良導體；在空氣中及高溫度下有相當之穩度；在硝酸中呈可溶性；且此類性質，吾人不能獨去其一，或每次改變其一種。故此類性質之研究，則屬諸化學。

物體之多寡及其外形，皆屬不定性質，因其能任意改變也。故化學上研究之物體，其多寡與外形，均無須注意。物體僅就其特有性質論列者，可稱之曰質素，爲化學研究之材料，故質素之特有性

質相似時，亦可稱其在化學上相似。

(四)質素與混合物。如吾人欲論列某一物體所具有性質之質與量時，則此等性質必在全部物體上相同方可；否則，吾人將無法決定此一羣性質中，何者屬於此物體之何部矣。

然此條件，亦非所有一切物體——無論其為自然的或人工的——均能辦到者。設吾人於河底取出石子而攷驗之，則可在其中尋出各部完全相同者若干枚，設擊碎之，則每塊碎石之顏色，硬度，密度等等恆與他塊或全塊石子相同；但我人亦可尋出若干含有雜色與成分完全不相同之石子，大凡顏色不同之各部，其性質亦各相異。故前一種物體，通常稱為均勻物體，後者則曰混合物。

此後吾人將專研究均勻物體，因僅均勻物體含有明確之特有性質，而質素則常為均勻物體也。例如刀片與銼刀，斧鉞，剪刀，以及其餘種種相似之器械，均係由同一質素——鋼——所造成，因各物之特有性質，如硬度，光澤，密度，在溼氣中生鏽等等，彼此均屬相同；故刀之利鈍或折斷否，在化學家視之，固無差別，因其同一為鋼也。然在工匠見之，則迥乎不同矣。是以同一對象，往往可用幾種不同之科學眼光觀察之；且因立場之不同，所發生之問題亦因之而互異。譬如磁性之刀，可使物

理學者對之發生興趣；有歷史價值之刀，可使攷古家及骨董家對之發生興趣；又以其爲人類器械之故，可使研究人類文化歷史之專家對之發生興趣。然此種種觀點雖不同，而其研究之對象，固同爲一刀也。

(五)化學反應 欲改變一質素之特有性質，並非不可能之事，但須同時將其全部性質加以改變耳。換言之，即須使已經存在之質素歸於消滅，而使含有他種性質之另一質素出現。譬如吾人注硝酸於銀塊上，則立有一種令人不快之褐色臭氣發生。此種臭氣，爲前此所未有；而向之銀塊，片刻後已化爲烏有，所餘者僅爲一無色之液體矣。此種液體，又異於吾人所用之硝酸，因通常食鹽溶液加於硝酸中，硝酸仍甚清晰而并不變色；但若以此同樣溶液，注入上述之含銀液體中，則立生沈澱。此種沈澱，初呈白色，見光則立即變成灰色。

此類反應，吾人知之甚夥，如煤之燃燒，鐵之生鏽，動植物在空氣中之腐爛等等皆其例也。凡此現象，均有一共同點，即某質素消滅後，同時必產生含有他種性質之另一質素，此種變化謂之化學反應。吾人欲決定一種化學反應已經發生與否，必先洞悉原有質素之各種性質，然後再以之與新

生質素之各種性質相較；如二者相異，則已發生化學反應。然此種性質之改變，並不盡如上述各例之明顯，故吾人必須在一實驗之前後，詳細測量各種質素之性質，以便尋出其差異而加以決定焉。

(六)能。前已言之，所謂物體性質者，乃表示物體直接或間接與吾人之感覺器官所發生之關係是也。但吾人感覺器官之作用，實不外乎彼與外界發生之能之交通而已。故物體之一切性質，亦可以能之作用解釋之。

能即爲工作，凡工作所生或生工作者，皆爲能。許久之前，吾人已有一機械工作之常住定律，即謂吾人在一密閉系統中，無論用何機械設計，均不能增加工作量是也。及吾人探知工作可以化爲熱、電、光等之後，始知此數物亦皆服從此定律。故由一定量之機械工作，僅能獲得一定量之電工作，或光等；而當此電工作或光等同變爲機械工作時，後者之產量復與原來相同。故能亦可作爲一種質素解釋，因質素可在種種環境下常住而不滅也。此質素（指能）可化成多種形式，但其數量，却非任何變化可以使其稍爲加減。

能有數種係永久附於物體之上者；如物之有重量、質量及容積，皆其影響所致也。然重量、質量

及容積，其本身固非能也；不過爲其相當之能之性質或因子，卽所謂重力能，運動能，及容積能是也。至其他形式之能，如電，光，熱等等則可隨意加於一物體，或從此物體取去之。由此觀之，所謂物理的或化學的反應，實隨某種反應中之能之形式而易其定義。從此吾人將由研究各種化學現象中，尋出一種特殊之化學能；此種能與物體之質量，重量，及容積具有連帶之關係。物體之概念，卽由此不可分離之關係所產生，故化學現象，亦必在物體上，換言之，卽具有重量質量及容積之一種系統上方能發生。

研究無機物之自然科學，因與彼有關之能之形式不一，故其全部分類甚易：一方面，有若干形式之能，卽有若干專門科學，如吾人分子學，熱學，電學，磁學，光學（最近似將歸入電學一門）以及化學等科是也。他方面，更有數種科學，係因此各式能之相互關係而成立，如從上述六科中可得十五對，而其中五對係與化學有關，故吾人除純粹化學外，尚有機械化學，熱化學，電化學，磁化學，及光化學五門。因吾人欲用壓力及溫度特別研究機械能及熱對於化學反應所發生之影響，故除純粹化學之外，僅機械化學及熱化學對於吾人最爲重要。而電化學與光化學，則僅欲擇其重要之現象

加以討論；至於磁化學之範圍，本極狹隘，因磁能除與電能外，與其他各種形式之能，均無甚大關係也。

爲求有系統起見，吾人本應備有研討三種，或三種以上之各種形式之能之學科；但至今尙未有人實行此種工作，而僅以此歸入上列各種對偶中，即認爲滿意焉。吾人此後將特別加以研究者，乃化學能，機械能，及熱能，三者同時所發生之作用是也。

(七)機械性質與容積 依照上述之分類，吾人將先討論質素之機械性質。此種性質中，有爲各質素所共有者，亦有僅分別現於各質素者。質素共有之性質，爲容積，重量及質量三者。

任何物體，吾人可隨意分割之，故此三種性質似屬不定的；但物體分割時，此三種性質之各個價值，亦必皆受到同樣比率之分割。譬如吾人分割一物體之容積成爲原有之一半時，則其重量及質量，必輒爲原有價值之一半。是以容積，重量及質量之絕對價值，雖屬不定的；然其中有一改變時，則其餘之量亦必作同比例之改變，故此三量之比率，并非不定的，而在一定之質素上恆保持其一定之常數，各自成爲一種特有性質。

上述之結果，亦爲一重要之自然律，換言之，卽一常常重複之經驗是也。此經驗，吾人嘗以「物質」之概念表示之，而稱重量、質量及容積爲「物質」之基本性質。此概念原係從經驗中得來，設吾人能將此點認清，則如此命名，本屬無害。但以往尙未發育完全之觀念，猶有遺留至今者；此種觀念認爲「物質」概念之所表示者，尙不合於上述之經驗及其所產生之自然律，而視「物質」在原始卽已存在，且屬一切現象之基礎，而在或種意義上，又與此一切現象不生連帶關係。但吾人深知「物質」之概念，僅爲重量、質量及容積等較爲簡單之概念綜合而成，故在歷史上，尙不及此三種概念之悠久。且關於此等性質恆同時出現之自然定律，吾人已用物體及質素二概念表示之，實無造一新概念以表同一事實之必要。况「物質」之一字，常使我人發生不幸之聯想，故不僅可以省去，且屬有害，故吾人將棄而不用。

爲欲求上述定律之明瞭起見，此後吾人將對於如何決定與測量重量、質量及容積之方法，加以討論。

(八)容積。通常測量各種量之大小，須用一相當之一定不變之量，與之比較，而求出該種未

知量與此不變之「單位」之比率。故首先規定容積、重量及質量之單位，乃當前之急務也。

科學上常用之容積單位爲立方公分 cm^3 。此單位起原於一長度，此長度等於某規尺一千萬倍之長，同時約等於由地球之一極至赤道之距離。此種長度稱曰一公尺 m ，其百分之一長稱曰一公分 cm ，故一立方體，其每邊之長爲一公分時，卽成容積單位。

爲保全此單位規尺永遠不變起見，此規尺係用最穩固之鉑銻合金製成，而妥存於巴黎城中。此外尚有許多國家，亦各在其首都藏有類似之規尺；而其長度，均曾與巴黎之標準公尺比較一過。此外，世間尙多吾人已知其長度（公尺制）之器具，故巴黎之標準公尺，縱一旦偶然被毀，而公尺之單位仍可保存不致同歸於盡也。

所有物體，皆有一定之容積，而可以立方公分之數字表示之。設有一物體，其形態爲一定之幾何式，則吾人可先測量其各邊爲若干公分，然後再用幾何公式以求得其容積之大小。然大多數物體爲不規則的，其容積之如何測量，往後吾人當再提及，茲不多述。一物體在空間所佔之容積，往往亦稱爲此物體之體積。

(九)重量。吾人知物體之重量，即使物體下墜之力也。此力在地球上，隨其所在地而不同；離赤道愈近，或離地面愈高，則此力亦愈弱。但觀察示吾人以自然律曰：此種力之變化，對於任何物體，均起同樣作用。故當兩物體在地球上任何一處重量相同時，其重量換至任何地點亦必依然相同。吾人分重量爲絕對重量及相對重量兩種。前者隨地點而改變，而可用一物體加諸其支持物上之力，或其下墜力以測量之。相對重量所表示者，乃某一物體之絕對重量，比較吾人選作重量單位之物體之絕對重量，究竟大過或小過若干倍是也。

依上述之定律，此選作重量單位之物體之絕對重量亦隨其所在地而改變；然因其他所有一切物體之絕對重量亦同樣隨其所在地而改變，故一切物體之相對重量皆保持其一定之數目；不以其所在地之不同而稍有增減也。

測量相對重量之標準物，爲一由鉑銻合金製成之法碼，與標準公尺同樣收藏於巴黎，並有多數極準確之做樣，分散於世界各國，以防萬一。此物爲稱一公斤 kg 。其千分之一稱爲一公分 g ，乃科學上常用之單位也。

公斤之制，乃根據下列事實而創立：設有每邊各長一公尺之立方體之水，則其在攝氏四度時（即在其密度最大時）之重恰爲公斤之一千倍，或一千公斤。故每邊一公分之立方體之水，其重將爲一公分。此等單位間關係之決定，其創造時雖遠不如今日之準確；然其所期望之精確程度竟能偶然如願以償，不可謂非一幸事也。故吾人此後將永稱一立方公分之水在攝氏四度時之相對重量爲一公分。

因吾人此後所用者泰半爲此種相對重量，故爲簡便計，將僅以「重量」二字代表之；間或涉及絕對重量時，則吾人將用其全名以示區別焉。

任何物體之重量，均可用天秤測量之。其法係以被測之物體置於一端之盤中，而在他端盤上，置已知重量之法碼，待兩邊平衡後，取出法碼總計之，則此物體之重量，即等於諸法碼重量之和。

水之容積單位與重量單位相同，換言之，即此二種單位，係基於同一物體（水）之上，故任何量之水，其重量指示之公分數目，同時即其容積或體積指示之立方公分數目；然此亦僅在攝氏四度時爲然。至在其他溫度時爲如何情形，下文當再加以申述。

(十)重量常住。關於重量方面，吾人有一極須注意而極普通之自然律，即無論經過何種反應，物體之重量恆不改變是也。故一物體，無論其爲冷，爲熱，爲正電化，爲負電化，恆保持其原有重量而不變；倘無另一有重量之質素加入或取出，即化學反應對於重量亦無影響。如吾人將實驗之質素封閉於一適當器具內，使其不能外出或有其他質素侵入，則此封閉之質素，雖經極大之化學變化，亦不變其重量，此固不難測量者也。是即所謂重量常住定律。

此定律有時亦稱爲物質常住定律，然此乃一非科學的說法，因「物質」之概念并無確切不移之定義故也。（參看第七節）

重量常住定律，近時又經一度異常精密之複查，其方法爲將若干質素封閉於一玻璃器具之中，而測量其全部重量；然後使其在內發生化學反應，而再測量其全部重量。則兩數相較，約差全部重量之十萬分之一弱，由此可見重量常住定律已獲巨大之證明矣。但此實驗所測量之重量差別，實已超過觀察錯誤之限度，且恆係反應後之全部重量小於反應之前。由此觀之，質素發生化學反應時，其全部重量並非不變的，而重量常住定律之亦非絕對可靠者明矣。

此雖爲科學上新近發生而尚未完全解決之問題，然吾人之所以不憚將上述之實驗提出討論者，實因此種實驗能示吾人以重量常住定律之性質，正與其他一切自然定律相似，係由某某幾種經驗歸納而成，故其價值全視此等經驗之範圍與精確程度而定，或謂重量常住定律係一種思想上之要素，謬矣。蓋科學上所用之觀察方法，恆在進步中，而各種經驗之範圍與精確程度，亦同時隨之愈臻廣大與進步。故前人認爲正確之定律，以今人之科學眼光視之，往往已非完全可靠者矣。夫測量此種定律之例外與尋求此等例外中之連帶關係，俾在可能範圍內，能再以一新定律表明之，則爲今人應做之新工作也。

(十一)質量 物體之質量，係根據其對於運動起因所發生之行爲而測量。如有二質量，各用同量之工作，加於其上而得相同之速度時，則此二質量爲相等。故兩種不同物體之質量，可由其各得相同速度時所需之工作量測量之。質量與工作成比例，故一物體較他物體需十倍工作方能得相同速度時，其質量亦必爲他物之十倍。且經驗啓示吾人，不論吾人用何種速度測量，二質量之比

率恆不改變。故吾人又得一質量與速度無關*之自然律矣。

質量之單位，最初爲一公分鎊銻合金之質量；但經驗示吾人以自然律曰：任何物體之質量與其重量之比，永不改變，而不受其他全部性質之任何影響。故任何質素皆可作爲製造質量單位之用，因吾人實際上只認一公分之質量爲質量之單位也。

質量與重量既在任何物體中保持其上述之比而不改變，則吾人自不難由重量常住定律中，演繹出一質量常住定律。譬如在化學反應中重量不變時，則其質量亦必不變，因質量係由重量乘一常數因子得來，而此常數因子，又在任何情形之下不能改變也。且質量常住定律，亦可直接用實驗證明之，而其精確程度，並不減於重量常住定律也。

然亦僅此二量——質量與重量——爲物體所有之常住性質。其他一切不定及特有性質，則多少皆能改變。所不同者，乃前者之變化，往往可大至完全歸於消滅之程度，而後者僅可在狹小範

*最近發現速度大至光之速度時，此定律或不可靠。但普通物體鮮有此高速度者，故吾人在化學中仍不妨大膽應用之也。

圍內改變耳。

(十二) 密度與容度。設吾人以 V 表容積， G 表重量， M 表質量，則於此三量中，可求得六個比率： $\frac{V}{G}$ ， $\frac{V}{M}$ ， $\frac{G}{M}$ ， $\frac{G}{V}$ ， $\frac{M}{V}$ ，及 $\frac{M}{G}$ 。然任何質素之容積，質量及重量之性質，僅能依一定之比率改變，故上述六比率實與物體之多寡及形狀無關，而為質素之特有性質。（參看第三節）

前節已經述及， $\frac{M}{G}$ 及 $\frac{G}{M}$ 二比率在一切物體之中，不論其性質如何，恆屬相同。因重量單位與質量單位相同，故 $\frac{M}{G}$ 及 $\frac{G}{M}$ 之值常為一。^{*} 但因其與物體間其他一切不同之點無關，故吾人不能以之區別物質之異同，以後將不復討論之。

此外，因吾人所選擇之單位，恰為 $G = M$ ，故 $\frac{V}{M} = \frac{V}{G}$ ； $\frac{G}{M} = \frac{M}{V}$ 。

因相對重量 G 之測量，較質量 M 為易，故吾人雖有時亦須用到 $\frac{V}{M}$ 及 $\frac{M}{V}$ 之比率，而實際上

^{*} 在此吾人須加注意者，即上述之比率，僅指 G 為相對重量時，方能成立，蓋質量雖不變，而絕對重量却隨地而異，故

此二量并不相等。

所測量者僅爲 V/G 及 G/V ，是以吾人以後將專注意 V/G 及 G/V 。

G/V 之意義，爲以容積除重量，換言之，即每容積單位之重量而通常稱爲密度。或比重者是也。 V/G 之意義，爲以重量除容積，換言之，即每重量單位所佔之容積而通常稱爲容度者是也。此與前述之比率 G/V 互爲倒數；今於此二比率中，任取其一以除一，即得另一比率。故二者之形式雖異，然其所表示之性質則一也。密度通常多用以表此性質，但從理論之觀點看來，以用容度爲佳，蓋容積可隨壓力與溫度而改變，而重量則爲物體之不變性質，故以重量爲標準，似與事理較合。

水在攝氏零上四度時，其容積與重量之值相同，故二者之比恆爲一。因此，水之密度及容度，在攝氏零上四度時，亦等於一。

世間天然出產或人工造成之質素，其密度恆屬不同。其中有高至二二·五者（容度等於 $0 \cdot 0444$ ）。他方面，質素之密度可小至何種程度，吾人尙不知悉，因在一定之容積中，吾人可任意投以極少之質素而使其平均分配於此容積之中也。但就常情觀之，質素之密度亦非可以小至漫無限度者；惟吾人目前尙無方法以證明之耳。

(十二)容積能與壓力。物體之質量與重量，非由其自身之增減或他物之加入，不能改變；而容積則不然。設吾人以某種形式之能，與物體聯合一起，則其容積可因種種關係而改變。吾人將特別提出機械能與熱能對於物體容積之影響而討論之。

機械能之形式甚多，此處所欲討論者，僅爲容積能一種。容積能係發生於壓力使容積發生變化之時，而可由壓力乘容積差測量之。

譬如吾人必須工作，方能將空氣打入腳踏車車胎之中；而胎中之壓力愈大，則吾人所做之工作亦愈大；又若使大小二車胎達到同樣之壓力，則大車胎所需之工作，比較小車胎爲大，因前者之容積亦較大也。

容積之單位，上文業已表明；現爲計算工作起見，尙須將壓力之單位決定之。普通所用之壓力單位，爲空氣對於地面之平均壓力，換言之，即爲大氣壓。此大氣壓，能以氣壓表測量之。測量之法，係使大氣壓與一可以自由轉動之水銀柱成爲平衡，則此水銀柱所示之高度，即爲大氣壓之標準。通常係以七十六公分爲標準值，故一大氣壓即爲高七十六公分之水銀柱所生之壓力。

(十四)量與強度。就計算方面而言，容積與壓力二值確有某種特殊之不同。以言容積，吾人可用物理方法任意使之相加或相分割；如吾人以『能直接相加或分割』作爲量之特徵，則在此狹義中，容積卽爲量。反之，壓力則不能用物理方法使之相加或分割。譬如有一定質量之空氣，在某種壓力之下，分成數份，而其總容積并未改變，則每份所受之壓力，仍與原質量之空氣所受者相同。故聚合數種壓力相同之物體於一處，其壓力并不依物體之倍數增加，而仍保持其原有之壓力不變。因此當兩種不同壓力合併時，其結果并非二者之和，而爲二者之平均數，然亦須視別種情形而定。

是以吾人在可自由相加之量外，尙另有一值，卽通常所謂強度者是也。兩等量合併時，其結果增加一倍；兩相等強度合併時，其強度並不改變。譬如吾人周圍之空氣，恆爲一「大氣壓」而非任何空間上的處理所能使其稍有增減，因壓力之改變，必賴外界之能，如熱，或各種形式之機械能之助也。

因此吾人測量上述兩值時，所用方法亦大不相同。夫測量量之制度甚易產生，祇須先製成許

多等量或單位，然後將此種單位合併，或二個，或三個，以至於無窮，依次尋之，即告成矣。至於測量強度之制度，則不能如此成立，因將數個同值之強度合併，其總強度並不改變，故吾人遂不能不另採一較複雜之方法以測量之。

由吾人之觀察，深知不同之強度，其作用亦不同。設連合兩空間之壓力，而無相互之影響發生，則兩者可視為相同。即如大氣，設其鄰近各區均為同樣之壓力而不改變，則此部空氣亦永不少動。如生變動，必係各區間因壓力不同而發生相互影響矣。地球上之大氣，當其各點之壓力不同時，空氣即將依照壓力所示之方向而移動。凡空氣流向他處之地，其壓力必較高；而空氣流入之地，其壓力必較低。

如吾人討論許多不同壓力時，可將每個壓力依照上述方法，與其餘諸壓力比較之。比較之結果將產生一自然定律，即所有壓力，皆可由最高至最低依次排為一列，而每個壓力所佔之位置必有一定是也。是以壓力之特性（其他各種強度，亦有此同樣之特性）可用下列定律表之：當甲壓力高於（或低於）乙壓力，而乙壓力又高於（或低於）丙壓力時，則甲壓力亦高於（或低於）

丙壓力。此外，吾人尙知當甲壓力等於乙壓力，而乙壓力又等於丙壓力時，則甲壓力亦等於丙壓力。此種解釋似極自然，故吾人平日對之亦深信而不疑。殊不知在他方面，吾人從上述定律中尙可引出其他重要而深奧之結論，是卽此處所欲特別加以申述者也。

因數字造成之系列，與壓力所造成者，同屬單意義的，（謂由小而大或由高而低依次而進之意。）故在相當條件之下，吾人亦可用數字以量壓力。其最簡單而肯定之測量方法，係借助於能之方法，現特敘述於下。

茲須先加說明者，卽就狹義言之，能亦爲量之一種，因任何機械能與熱能之量，吾人皆可使其分割或相加也。

譬如吾人用電，係用一適當之電表以計其數；故電燈公司每月所派之收賬員只須一查電表所記錄之數字，卽可推算所耗之電能與其所值之銀數矣。

經驗嘗示吾人以各種形式之能，常能分成爲兩種因子，一爲含有量之性質者，一爲含有強度之性質者。前者稱曰能之容量因子，或量因子，後者稱曰能之強度因子。準此，設吾人加已知之能量

於某系統之中，而使其容量因子保持不變，則可求得其強度。設再於加入之能量與求得之強度中間，尋出其比率，亦不難獲得一準確之強度表矣。

此表須用一特製之儀器儲藏之，以備測量同類強度時之用。普通一切測量強度之儀器，其名稱均帶希臘「計」(meter)字之尾音，例如：溫度計爲測量熱之強度（即溫度）之儀器；電位計爲測量電能之強度（即電壓）之儀器；氣壓計爲測量容積能之強度（即壓力）之儀器。所有一切之氣壓計，均係根據壓力可以產生工作之原理所造成。至壓力所產生之工作量，則視儀器之構造而各不相同；惟其所表示之動作，則均極易觀察。如指示鍋爐中蒸汽壓力之氣壓表，含有一金屬製之彈簧，隨壓力之大小而伸縮。其伸縮之程度，則由一附着之指針表示之。水銀氣壓計，係根據壓力可以支持水銀柱之原理所造成；此柱之高度，須俟其所生之壓力與外間壓力平衡時，方始不變。

例如：壓力計上之刻度尺，吾人即可依此原則，用下述方法製造之：先將氣壓計與一盛空氣之器具聯在一起，而將此器具之龍頭放開，使其內外之壓力相等；此時氣壓計上所示之位置即爲零。

點；然後以一已知量之空氣壓入器中，則氣壓計昇高，再記其位置。第二次，復加以同量之空氣，則氣壓計上，將另有一新記錄，指示現時之壓力，已變爲前者之兩倍。若再以同量之空氣加入，則氣壓計所示之壓力，將增至三倍矣；餘可類推。

同樣之刻度表，吾人亦可用下述方法製造之。即在前述之實驗器具中添一直立之圓管，而盛之以水；則每逢吾人依照上述步驟，壓入空氣時，水在圓管中之上升高度，必係每次相等。

在上述各實驗中，吾人每次所輸入之工作量，均須從當時已蘊藏於該器具中之強度值算起，結果方能一致。茲舉例以明之：設在後一實驗中上升之水，均係取自該器具之底層，則歷次舉水至其最高層所需之工作，必將隨水柱之高度同時繼續增加，而獲不同之結果。反之，吾人如認爲該實驗中上升之水係來自上次已經達到之水平面，則其每次所需之工作，庶可相等矣。此處所述之強度特點，係一種極其重要之性質，吾人不能不時常注意也。

(十五)熱與溫度。除上述物體之機械能性質外，其熱能性質在化學上，尤屬重要。此種所謂熱能與容積、重量及質量，係同時存在於各種物體之中。故爲敘述物體性質精確起見，吾人必先認

清熱能之主要性質。吾人可將一物體置於各種不同壓力之下而使其得到各種不同量之容積能，同樣，吾人亦可將一物體置於各種不同溫度之下而使其得到各種不同量之熱能。夫溫度爲熱之性質，用以表示各物所含熱量是否相同者也。如一物體，因接觸他物而失去熱量，則吾人謂此物有較高之溫度，而謂他物有較低之溫度；是以二物互相接觸而不發生吸熱或放熱作用時，其溫度亦必相同。此種情形，與前述之壓力，完全相似。

吾人藉溫度計之助，可知熱之遷移與否。溫度計爲一滿注水銀之小容器與一細玻璃管連結而成；而溫度變更之影響，可使水銀升至某一定之位置。今設以一溫度計與一物體接觸，而其熱量發生遷移，則熱量由物體傳至溫度計時，水銀上昇，否則下降。若水銀停止不動，則指示兩者爲同一溫度。因各種溫度在水銀柱上均有其相當之位置，故各物體之溫度，皆可用溫度計以比較之。爲求一共同基礎以表明溫度起見，科學家常用下列方法以定之。

實驗指示吾人，融化之冰，恆爲同一溫度。茲若將許多之溫度計，置於融冰中，而標其水銀之高度，則吾人於重作此種實驗時，各溫度計之水銀高度必與第一次完全相同。

同樣，沸水之溫度，亦恆不變。*

在一溫度計上，既將其在融冰中及沸水中所示之二點測定，則此二點間之距離，可等分爲一百份。若以冰點爲零度，則沸點爲一百度；而中間之溫度，亦皆各有其相當之數值。此種度數，更因各種不同之用途，有刻至十分之一，百分之一，或千分之一者。

在第十四節中所述之定律，亦可應用於溫度之上。

用溫度計測得二物體爲相同之溫度時，則彼等互相接觸時，亦無熱之流動發生。由此觀之，可見甲乙二溫度等於丙溫度時，則甲乙丙三溫度亦必彼此相等。此種推論，純由經驗之中得來，并非由上述如甲乙二量等於丙量時，則甲乙丙三量亦必彼此相等之普通定律中所演繹者，因溫度爲一種強度，並非量也。故以同溫度之二物體相合併時，其溫度并不增至一倍，而仍保持原有之溫度。

* 沸點雖因壓力大小而稍有變化，但在同一氣壓之下，則恆相同。因氣壓對沸點之影響，爲吾人所知悉，故吾人不難任取一氣壓作爲標準，而將其他氣壓下所測定之沸點，統統歸納於標準氣壓下而計算之。

然通常對於量可適用之定律，實際上對於溫度與各種強度亦能適用，此乃經驗所示吾人者也。

(十六) 壓縮性。物體佔有之容積，常隨壓力與溫度而改變。當壓力增加時，其容積恆行縮小；此縮小之量與原容積之比率，通常稱為物體之壓縮性。物體因壓力增加而縮小之容積，顯與其佔有之容積成比例，因吾人設有物體在此，而定其容積單位所縮小之容積量，則此量在 n 倍之容積單位上，亦必為其原值之 n 倍，因容積乃可直接相加者也。在壓力之變化較小時，則容積之縮小，亦必與壓力之變化成比例；惟壓力所引起之容積變化過大時，則上述之比例，即不可靠。因物體之容積，壓至較小時，已非佔有原容積時之物體，故其性質吾人不能謂為尙保持未變也。

在容積變化與壓力變化成比例之範圍內，吾人可用下式表此壓縮性：設以 p 表改變之壓力， v 表改變之容積， V 表原有之容積，則壓縮係數 z 等於 $\frac{v}{V} = \frac{p}{p_0}$ ，換言之，即壓縮性等於改變之容積除以原容積及改變之壓力。設 Δv ， ΔV ， Δp ，則 $\frac{\Delta v}{V} = \frac{\Delta p}{p_0}$ ；即當一單位壓力加諸一容積單位時，則此物體之壓縮性等於其改變之容積。

此種性質之數值，常因各種物體之特性而變，以後當擇主要之例加以申述也。

(十七)膨脹率。容積因溫度而改變，其關係與壓力相似，故吾人可依上述壓縮性之公式，作一相似之公式以表之。膨脹係數，即等於容積單位在溫度改變一度之時，所膨脹之容積。茲如以 V 表容積， t 表改變之溫度， v 表改變之容積，則膨脹率 α 可以 $\frac{v}{V} \frac{1}{t}$ 表之。

此處膨脹之容積 v ，在上述同樣條件之下，亦恆與原容積 V 成比例。至於溫度之影響則不然，因物體在不同溫度時，其性質亦恆異，故同一物體之膨脹率在不同溫度時，亦往往不同。通常在溫度愈接近時，則膨脹率之差亦愈小，換言之，即膨脹率為溫度之連續函數。惟此說須在甲物體并不因溫度之影響，而忽然變為乙物體——譬如冰遇熱化為水——時，方能成立。

有少數物體，其容積遇熱并不膨脹，且反縮小；然此實為罕見之現象，而普通則皆為溫度增高，容積亦因之而加大。

茲若將一物體緊閉於一堅固之外殼內，則此物體當加熱時，將不能膨脹其容積，而僅能改變其壓力；且照例為增大，因物體之容積，往往遇熱即脹故也。準此，設吾人在不變之壓力下，將熱加於某物體之上，則吾人欲使其容積仍復原狀時，只須加大壓力可耳。此實驗之關鍵，全在壓縮性 β ；而

在下述三量之中，——壓縮性，膨脹率，因加熱而發生之壓力變量——僅有兩個為獨立的，其第三者則全視彼二者為轉移。

此種因溫度而產生之壓力變量，迄今尚未有一適當之名稱，吾人今姑名之曰「溫度壓力」，然後再用數式表之。依定義所云，容積始終不變，故溫度壓力與容積無關，甚為明晰，因此容積對於溫度壓力之數值，亦不能發生影響，此固不難推算者也。設以 V 表某物體之容積，則其容積之變量 ΔV ，當溫度改變 t 度時，可以上述方程式得之，即 $\Delta V \propto \Delta T$ 。又因容積壓力改變為 p 時，容積之變量為 $\Delta V \propto -\Delta V/p$ 。依上述情形，此二式須相等，故 $\Delta V \propto -\Delta V/p$ 或 $\frac{t}{\Delta T} \propto -\frac{1}{p}$ 。 t/p 即所求之溫度壓力，其意義為溫度變更一位而容積不變時之壓力變量，其數值即膨脹率與壓縮率之比率。故此三量中之任何一量，不難由其餘已知之二量計算得之。

三量皆與溫度及壓力有關，已如前述。再者，此三量，可為物質之特有性質，即在相同質素中，其三量亦各相同。換言之，須物質之三量相同時，吾人方稱此種質素為相同也。

第二章 物態

(十八)物態。除前述之各物體共有之三種性質外，尚有他種性質；然此等性質視物體而異，故吾人可依此等性質之有無，而分物體爲若干類。此種區別，通常稱爲物體之三態，卽所謂固態物體、液態物體及氣態物體是也。

吾人之所以用「態」之一字指示此三種性質者，因物體之外表形狀，確爲區別各種物體之主要元素也。固態物體，爲其自身有一定之形狀，而不變者。液態物體之形狀，則恆由外界原因而定；但其形狀雖不定，而其容積則絕不改變也。氣態物體，則既無一定之形狀，又無一定之容積；而此兩性質恆隨其盛入之器具而定。

尚有他種重要性質，與上述者有密切之連帶關係，故現須詳細述之。

(十九)固態物體及晶體。固態物體外表之特徵，在具有一定之形狀；且此一定之形狀，除加

以外來之工作外，恆不改變。此種形狀，有時爲不定的（或偶然的）譬如玻璃瓶，或玻璃器具之碎塊之形狀，卽爲其例。有時則爲有規則之形狀，譬如食鹽，爲正方體及其相似之形狀。此類具有特種形狀之物體，稱曰晶體。固態物體泰半爲晶體，但遇意外原因，常可使之模糊或難於認識。凡一質素之晶體，因環境之不同可大可小，或發生其他之差異。但吾人久知同一質素之晶體，雖其形狀大小有所不同，然其所含各平面，恆互相截成相同角度而不變。例如食鹽之各晶體，恆由互相垂直之平面所構成；故食鹽之晶體爲正方體及有規則之平行六方體。吾人茲假將同質素之大小不同各晶體之所有平面平行移去（卽各平面相截之角度并不改變之意），則各晶體可變成爲同一之形狀。此種晶體，吾人稱之爲具有同一結晶形。

物體之結晶形，與其密度，顏色等，同爲其特有之性質；因物體之任何碎片，其形狀苟不經意外之變化，恆與任何大塊之同樣物體之結晶形完全相同也。

一物體之不定形狀，不能作爲其特性，此說已如前述（參看第三節）；然此處却將固態質素之結晶形，歸入其特有性質之內。此在表面上似前後抵觸，而實際則不然，因晶體之形狀並非不定。

的。或偶然的，而爲自然的，即不需人力之助而可在任何場合自行造成者也。且吾人先已聲明，一物體之結晶性質僅能決定其爲互相截成某種一定角度之平面所造成，而各平面之相互位置及其晶體最後之形狀與大小，仍有種種不同，初未嘗表示一物體之形狀，可由其結晶性完全決定之也。由此觀之，結晶性質並不能決定物體形狀之本身，而僅爲無窮不同形狀之某種性質而已。此所謂某種性質者，亦僅能於某種一定之質素上方能發現之。

自然界中，常能發現由同一質素造成之晶簇。如將其中之各個晶體互相比較之，則彼等往往各不相同；然其各方面互相截成之角度則顯屬於一系之中。故研究結晶學者，可一見而知其結晶形爲「相同」也。

固態物體并非全係晶體，如玻璃，樹脂，溶化糖汁等是。此種物體稱爲非結晶的物體。換言之，即此種物體不能自然造成互相截成一定角度之平面是也。其原有及破碎時新生之界面恆爲曲線的，而晶體破碎時新生之界面則恆爲平面的；且此等平面與其自然的界面亦恆平行。

晶體與非結晶的物體之間，尚有一重要之異點，即同一晶體之彈性，硬度，光之折射，（有時甚

至如顏色)等性質,常因其測定時所取之結晶方向不同而所得結果亦互異;但在非結晶的固態物體則不然,蓋其一切性質無往而不相同也。

(二十)彈·性·與·形·狀·能。固態物體,能保持其形狀不變,已如前述。茲若我人更進而研究其原因,則知此等形狀之改變,必有賴於若干工作或機械能之助;若無工作加於其上,此形狀亦不改變。此種特殊之機械能,吾人稱之曰彈·性·或·形·狀·能。

改變固態物體形狀所耗費之工作之作用可分為兩種。第一種:如加工作於一物體上,使其彎曲,則工作停止時,此物體即恢復其原狀,而向之工作加其上者,亦復於此時完全放出。譬諸鐘之發條,一次捲繞停止後,即能轉運全鐘之機械。此種物體,吾人稱之為有彈·性·的。此種有彈性之物體,既能攝取形狀能,亦能將其復行放出,而其所攝取之能之量,則與其原有形狀之改變程度成比例。茲再述第二種作用:有一種物體,工作加於其上後,可保持其新取之形狀而不變;且因其不能恢復原形,此種工作往往不能重新放出;如欲其放出,則尚須加以新的工作。然則初次加入之工作,殆已化為烏有乎?斯則吾人又知其不然,蓋依前述之定律,能固不滅者也。故此問題之答案,為工作已化為

熱能矣。譬如吾人取一鐵棒，認定一點而往復彎曲之不已，則結果此點必將發熱。此種物體吾人稱之爲無彈性的，而其將工作變成熱能之性質，則稱爲此種物體之滯性。此類性質吾人在討論液態物體時尚將提及，但不及固態物體所具有者顯著耳。

上述二項性質乃一切固態物體所共有，但其程度稍有不同。有數種金屬，如鋼，能吸收多量之形狀能，而變其原形；但仍可將其盡行放出而恢復其原有形狀。另一種物體則僅能稍變其形狀；設其形狀變更過甚時，則其所攝取之形狀能將化爲熱。此界限，名曰彈性極限。即富有完全彈性之物體，亦各有一彈性極限，過此極限即變其原有形狀。他方面，表面上似無彈性之物體，如鉛，在極狹之限度下，亦有其彈性。

(二十一) 表面能。吾人設繼續不斷改變一物體之形狀，則將發生一新現象；即此物體將折斷或破裂是也。大凡物體之形狀改變愈快，則其破裂亦愈易。破裂時之特徵，爲新表面之產生；而此新生之表面，爲一種稱爲表面能之所在地。故物體之折斷、破裂，簡言之，即物體之變細作用，必須消耗機械工作，而此機械工作，即表面能之來源也。但一部分之機械工作，同時常化爲熱能；如吾人平

常所用之各種磨細機，其工作時所發出之熱能愈少，則其效率即愈大。因固態物體產生新表面時，所需之工作，祇為吾人所做工作之一部份，故吾人殊難單獨測量之。是以關於表面能之進一步的研究，須俟討論液態物體時，方能述及也。

(二十一) 固體容積之變化 溫度與壓力，對於固態物體之影響甚小，故固體之壓縮性，微小異常，以致往昔竟無法以測量之；近雖可以測量，然亦極感困難矣。因溫度變化之影響而產生之膨脹率，則比較顯著，如固態物體在高溫度下之容積當較在低溫度下為大，而吾人於日常生活中所見之各種現象，其發生原因即基於此。譬如玻璃塞緊着於瓶口，只須熱其頸部，即能拔出，因在瓶塞自身尚未感熱之前，瓶口已遇熱膨脹矣。

至於膨脹係數之數值，全因各種質素之性質而不同，并不因溫度之變化而大變也。下表所載，係各種物質在通常溫度——即攝氏十八度——時之膨脹係數，依前述之定義，此等數值係指容積之餘數，換言之，即容積單位在溫度改變一度時之變量是也。

第一 表

攝氏 18° 時之膨脹係數

鉛.....	0.000083
鋁.....	0.000065
銀.....	0.000055
銅.....	0.000048
金.....	0.000041
鋼.....	0.000030
鉑銻合金.....	0.000026
玻璃.....	0.00002—0.00003
石英(熔化時)	0.000012

物體之綫膨脹係數與其立體

之膨脹係數不同因前者為溫度增

高一度時，每單位長度所增加之長

度也。其計算之方法，以三除立體膨

脹係數，即可得其近似之值。

有少數固態物體，其容積可因

溫度增高而縮小；然常見諸物體中，

則無一有此性質者。

(二十三) 晶體之膨脹 物體容積因熱膨脹時，無論此物體呈何形狀，其全部之大小當然亦

隨之而改變。如為非結晶的物體時，則其膨脹後之大小，與原有之大小完全成比例，故其幾何形狀，

在各種溫度時，仍可保持不變。

晶體則不然，在各種不同之方向上，其膨脹程度亦不同；且往往有在同一晶體中，某種方向選

熱則脹，某種方向遇熱反縮之現象發生。但在此等變化中，晶體上之直綫，仍爲直綫，而其平面，仍爲平面。

設用各種晶體，製成許多圓球，而改變其溫度，則僅有數種晶體，仍爲球狀，惟其半徑稍有改變耳。至其餘數種，則完全失其球形，而變成單軸的或三軸的橢圓球。單軸橢圓球，猶如蛋形，或似一以橢圓形依其一軸旋轉所得之扁平物體。三軸橢圓球亦由一橢圓形依其一軸旋轉而成，惟轉動之時，此橢圓形一面縮小，一面擴大，以故其上諸點，皆不能作圓形運動，而成爲許多相似之橢圓形。在單軸橢圓球上，與其旋轉軸成垂直之各截面，均爲圓形。此同樣截面，在三軸橢圓球上，則爲橢圓形。職是之故，晶體可分爲等軸晶系，單軸晶系及三軸晶系等三大要類。

同樣情形亦可因壓力之變化而在晶體上發生。故原有各種圓球，有仍爲圓球者，亦有變爲單軸或三軸之橢圓球者，與加熱或冷卻時之情形，完全無異。是以此兩種作用——壓縮性及加熱時引起之膨脹性——任用其一，均可決定晶體屬於何系之中。不過晶體之壓縮性，極不顯著，故尙不甚爲人所知耳。

此外，如光之速度及導熱性等，在不同之晶體中，亦各不同。經驗對此曾示吾人以一普通定律曰，只須吾人在上述各種性質中，任擇其一而加以測驗，即可完全決定晶體之種類。

(二十四) 液體。液體與固體之區別，在前者自身之無一定形狀，而完全隨外來原因改變。茲如注水器中，其下面之形狀即視器底如何而定；其表面，則因地心吸力之關係，在可能範圍中，盡量下沉。因此，液體遂完全充滿於該器之下層，其表面則以一與地心吸力互成垂直之平面爲界。

(二十五) 表面能。各種液體之表面上，均有一種使其表面縮小至極限之能的作用。此能稱爲表面能，其強度因子爲表面張力。雨滴下降時之恆成球狀者，即在此種表面張力之作用，而球狀則爲含有同樣容積之各種形狀中，獨具最小表面之一種也。水銀之小滴，常成球狀，亦因其表面張力之影響遠勝於地心吸力。又滴之較大者，其地心吸力之影響較爲顯著，故其形狀常較小者爲扁平。

液體與氣體爲界時，其表面張力之情形，已如上述。設液體係與固體爲界，則可發生下述兩種情形：一則與氣體爲界時之情形相同，一則與此情形適相其反，蓋此時液體之表面，將不再盡量縮

小，而在可能範圍內，反將盡量擴大。結果則發生吾人所謂液體浸濕固體之現象。前一種情形，可以水銀之試驗代表之；後一種情形，可以油之試驗代表之，因水銀滴在玻璃上，其形狀恆近似一圓球，而油滴在玻璃上，則盡量向四面分散，必至其接觸面大至無可再大時方止。普通各種液體與固體，大都適於第二種情形，換言之，即液體與固體間發生浸濕現象之時比較為多也。

設一固體之表面，為一液體浸濕，則此被浸濕之表面，宛似液體之本身，亦欲盡量縮小其面積。例如液體在管中上昇，又如液體在容器中，與其四壁接觸之邊，恆成一向上之曲綫，其原理皆不外乎此耳。因此，祇有將液體盛在一較闊之容器中，方能使其中部成為平面；至其近邊之表面，則成碟形。如容器之闊度僅為一公分或小於一公分時，則此液體表面彎曲之程度，頗為顯著。

(二十一) 滯性。液體之形狀，既可用外力任意使之改變，則不啻謂液體變其形狀時，并無需消耗任何工作。（指假定同時需消耗工作於抵抗地心吸力等阻力之上而言。）但此定義，僅對於理想液體方可適用；因實際上，一切液體，多少均不能與此定義恰相符合。蓋液體中各部份互相移動時，實非消耗工作不行。至於工作之大小，則視液體之性質而定。如在乙醚及熱水中，此種工作之

量較少；在糖蜜中則甚大。此種性質，名曰液體之滯性（參看第二十節），可由液體中各部份互相運動時所需之工作測定，故熱水及乙醚之滯性小，而糖蜜之滯性大。

當物體之滯性逐漸加大時，則此物體將由液體變為固體。例如土瀝青，當加熱時，似一黏性液體；冷卻後，即變成一形似玻璃之脆性固體。又如玻璃在高溫度下為一黏性液體；遇冷時，則逐漸變成固體。此種由液體逐漸凝固而成之物體，常為非結晶的（參看第十九節）。此種非晶形的固體，經加熱後，復軟化而逐漸變成液體；且其黏性最初尚甚大，但溫度昇高時，逐漸歸於消失焉。

（二十七）容積。液體自身之形狀雖無一定，然其容積則有一定。此並非謂液體之容積絕對不能改變，僅謂其在一定之溫度與壓力下，其容積總有一定，而當溫度與壓力改變時，容積亦隨之稍有改變耳。今設吾人能將地面上各物所受之大氣壓增加一倍，則水所減少之容積，僅為其原有數值百萬分之四十三，換言之，即每公升之水，僅減去四十三立方公釐之容積耳。此種容積之變量，為數甚微，須用極精密之儀器，方能窺見與測量之。

其他液體之作用，與水相似，不過普通均比較易於壓縮耳。其壓縮性之大小，則全視液體之性

質而定，換言之，即各有各之壓縮性是已。

壓縮性之測量（參看第十六節），常以改變一壓力單位時之容積變量與原有容積之分數表之。如此原有容積適爲一容積單位時，則此壓縮性之數值名曰壓縮係數。吾人通常所用之壓力單位，爲一大氣壓，故水之壓縮係數，如前所述，當爲 0.000043 ；但亦隨溫度與壓力而改變耳。

液體佔有之空間，隨溫度而改變；依普通定律，溫度升高，其體積亦增大。同容積之各種液體，同樣加熱時，其膨脹之量往往大有分別；故液體之膨脹率與其壓縮性同係一種特有性質。通常以其在零度時之容積與溫度升高一度時之容積變量之分數表之。此種分數，通常亦依溫度而改變，即溫度升高時，膨脹率亦愈大是也。惟水銀在零度至一百度間之膨脹與氣體之膨脹成比例，故水銀猶如氣體，亦可作爲測量溫度之用。水銀溫度計即本此原理製成，其末端爲一滿注水銀之器，上與一細管相連。（參看第十五節）當水銀因溫度變化而改變其容積時，此管中之水銀柱，遂有高低之別，其位置可用其近旁之刻度尺測量之。在溫度自零度變至一百度時，水銀增加之容積爲 0.0 。

○一八一倍，故其膨脹係數爲 0.000181 。

在溫度計上，吾人實際所觀察者并非單獨爲水銀之膨脹，而爲水銀之膨脹與滿注水銀之玻璃器之膨脹二者之差。但玻璃之膨脹率，極屬有限，故當溫度升高時，結果仍爲水銀之上升。假設玻璃之膨脹率較大於水銀，則當溫度升高時，水銀將在溫度計中下降矣；又假設兩者之膨脹率相等，則溫度改變時，溫度計上之記錄，將不起任何變化。

(二十八) 水之例外。前述液體之容積因溫度升高而增大之定則中，有一極其重要之例外。查水在零度至四度之間，其容積以收縮代膨脹，故在四度時，水之容積爲最小；過此，則一如其他之液體，其容積亦將因溫度升高而增大矣。因此，冬日湖沼之水，或因與冷空氣接觸，或因其表面輻射之關係而冷卻時，僅能冷至四度，其溫度卽不再行下降，蓋冷水較重於熱水，故能下沉於湖底。及全湖之水，已達四度，則表面之水直至結冰時亦不復下沉，因此時彼已較輕於下層之水矣。而最後結成之冰，亦較輕於液態之水，故恆浮於表面，此卽冬日死水不全部凍結成冰之原理也。

今如用水注入一玻璃器中，使成一溫度計，用以測量溫度之變化，則吾人將見此玻璃管中之

水柱，其高度並非在四度，而係在八度時為最小。蓋吾人在此儀器中所觀察者，乃為水膨脹率與玻璃器膨脹率之差也。例如溫度自四度昇至五度時，水之膨脹程度遠不及玻璃器膨脹之程度，故結果遂為水柱之下降。直至八度時，水之膨脹方始超過玻璃器之膨脹，從此而後，管中之水柱，將因溫度之增加而上昇矣。

水之密度及容度，吾人常須應用，故特將其列表於後。

第 二 表

溫 度	容 度	密 度
0°	1.000132	0.999868
1°	1.000073	0.999927
2°	1.000032	0.999968
3°	1.000008	0.999992
4°	1.000000	1.000000
5°	1.000008	0.999992
6°	1.000032	0.999968
7°	1.000071	0.999929
8°	1.000124	0.999876

9°	1.000192	0.999808
10°	1.000273	0.999727
11°	1.000368	0.999632
12°	1.000476	0.999525
13°	1.000596	0.999404
14°	1.000729	0.999271
15°	1.000874	0.999126
16°	1.001031	0.998970
17°	1.001200	0.998801
18°	1.001380	0.998622
19°	1.001571	0.998432
20°	1.001773	0.998230
30°	1.00435	0.99567
40°	1.00782	0.99224
50°	1.01207	0.98807
60°	1.01705	0.98324
70°	1.02270	0.97781
80°	1.02899	0.97183

90°	1.03590	0.95838
100°	1.04343	0.95838

(二十九) 密度之測量。液體密度與容度之測量，較諸固體，簡易多多，故固體此種性質之測量，常以液體為其基礎。其原因為液體可充滿吾人指定之任何形狀之空間，故其容積極易於測量，然測量固體之容積，則有許多困難，而此種困難，在不規則形狀之固體為尤甚也。

測量液體密度之最簡便方法，僅須將一液體注入一已知其容積之器中，然後再測定其重量；吾人既如此測量 V 與 G 之值，即不難依 $\rho = \frac{G}{V}$ 與 $V = \frac{G}{\rho}$ 計算密度與容度之值矣。此實驗中所用之器具，有為一長頸瓶而其頸上刻有度數者，亦有為同樣之瓶而其頸上具一毛玻璃塞者。設此空瓶之重量——通常稱為「皮重」——與其容積一度測定後，則此後每逢吾人欲測量溶液之密度及容度時，只須將此溶液傾入此空瓶之中秤之可耳。

瓶容積之測量，可用已知密度之液體注入而秤之。此重量除以密度即為容積。水為此種實驗中最常用之液體，因其在四度時之重量，同時即為其容積之值也。

若使器具之容積爲立方公分之整數時，例如一或十或百等是，則吾人之工作即愈簡單矣。設器中液體之容積適爲一立方公分時，則其重量即直接指出其密度；如其容積爲十或百立方公分時，則其密度將爲前一密度之十倍或百倍。

在測量重量時，須將空氣浮力引起之作用加入計算，此點吾人不得不加以注意也。

此外，尚有一極普通之液體密度測量法，僅須用一含有圓柱形長頸之器具，使之浮於液體中，而觀其降沈之點。依亞基米得原理，此種浮體，只沈至其所擠去液體之重量等於其自身之重量時爲止。由此觀之，用前法所測量者爲相等容積之各種不同重量，而用此法所測量者，則爲相等重量所作之各種不同容積，蓋浮體——通稱曰比重計——頸上之記錄，即爲每次與彼重量相等之液體所佔有之容積也。吾人若將此浮體之長度視爲其相當之整個容積，而在其頸上以此容積爲標準，製成一刻度尺，則此刻度尺即可直接指出液體之容度，猶如在前法中，吾人可直接求得密度是也。

應用亞基米得之原理，吾人亦可直接求出液體之密度。此法須使該浮體完全沈沒於液體之

中，俾每次擠出容積相同之液體。浮體所受之浮力，可由其在空氣中之重量及其在液體中之重量之差而測量之。此浮力恆等於擠去液體之重量，而擠去液體之容積，又適與浮體之容積相等。因此浮體之容積，若適當於立方公分之整數，則其失去之重量，即可直接或將近直接指出液體之密度矣。

實際應用此法時，係以細綫繫一浮體於天秤之一端，而先在空氣中稱之，然後再將其放在液體中稱之。為測量其容積起見，再將彼放在四度之水中稱之。若以公分表重量，立方公分表容積，則此浮體失去之重量即等於其容積。

上述諸方法，亦能用以測量固體之密度及其容度。如用第一法，則先稱空瓶之重量，然後以任何量之固體，置入其中，再全部稱之。二數之差，即為此固體之重量 G 。茲再以水注入瓶中，至其一定之標記而稱之。則此增加之重量，即等於瓶中未為固體佔去之容積。今若以全瓶盛滿水時之重量，減去此種重量，其差數必為此固體擠去之水之重量，同時即等於此固體之容積 V 。

如以亞基米得原理應用於測量固體密度時，可用頭髮或細綫懸該物體於天秤上，先後測量

其在空氣中及放在水內之重量。第一次之重量直接爲G，第二次之重量，則爲G減去浮力，或減去擠出之水之重量。故自第一次之數值中，減去第二次之數值，其結果即爲擠去之水之重量，亦卽等於此固體之容積。

(三十)液態晶體。在第二十六節中，吾人嘗述及一種液體可因其滯性之逐漸增加而變成固體；並謂當其滯性增加時，同時亦可發生彈性之作用；所謂彈性作用者，乃物體因受外力變其形狀，當外力移去，卽又恢復其原狀之一種性質也。此外尚有另一種轉變，其性質與上述者適相其反。蓋在前種情形中由液體漸次轉變而成之固體，全爲非結晶的及各向同性的；而吾人此處所述者，則爲結晶的，含有比較微小之滯性及幾無或全無彈性之固體也。由此觀之，此種物體應稱之爲液態晶體與結晶的液體。其結晶性質，在光學中，最爲顯著；光在其中的速度，因方向之不同而有大小，故光屈折亦呈特殊現象；尤以用極化光作試驗之時，此特殊現象最爲明顯。他方面，此種物體又極與液體相似，蓋彼等因受表面張力之影響，亦能成爲小滴也。此種小滴之性質及形狀，可造成各種階段；有爲近似固體而其晶狀尙約略可見者，然以性質柔軟故，其所有之邊及角，均爲表面壓力所

毀而成爲圓形矣。有爲與此種小滴之性質極形相似，但僅能在極順之環境中而呈晶狀者；又有爲極似液體，不再呈晶狀而僅形成圓滴者。

液態晶體，極爲稀少；在千萬不同之質素中，據吾人所已知者，僅有數打而已。

(三十一) 氣體。氣體之所以異於液體者，在其自身既無固定之形狀，又無固定之容積。故吾人試給以任何空間，彼即能完全充塞之，非若液體僅能佔有其一部分也。

氣體之所以能充塞任何空間，完全由於其所謂壓力者造成。此種壓力，爲容積能之強度因子（參看第十四節）。此種充塞任何空間之性質，却非固體與液體所有，因彼等之容積有定，故其所佔之空間，亦僅能達到其容積之大小而已。

(三十二) 波義耳定律。設將某量氣體所佔之容積加以擴大，則其壓力將逐漸減小，換言之，即其充塞較大空間之傾向，將愈形衰弱。容積與壓力間之關係適成反比，乃極簡單，即當容積增至其原有值之 n 倍時，其壓力則減至其原有值之 $\frac{1}{n}$ 。此律稱爲波義耳定律，因波義耳爲發明此定律之第一人也。茲如以 P 表用一定單位測定之壓力，則波義耳定律可由下式表之：

$$PV = K$$

上式中之 K 有一定之值，憑氣體之多寡而定，而與此量成比例。

固體及液體之多寡，與其重量及容積成比例，故可直接從後二者中推算之；氣體之容積，則僅在同壓力之下，與其含有之量成比例。在不同壓力之下，一定容積所含氣體之重量，與壓力成比例，換言之，即壓力加大時，在同一容積中，氣體可以逐漸增加也。此亦可用 $P \propto V^{-1}$ 式表之，故吾人欲知氣體之多寡或其重量時，即可利用 K 測量之。

設令 $V = 1$ ，則 $P = K$ ，故 K 在此處之意義，等於氣體在壓力單位下所佔有之容積；反之，如 $P = 1$ ，則 K 所代表者，即為氣體之容積等於容積單位時所生之壓力。

物理學上所採用之壓力單位，等於七十六公分高之水銀柱之流體靜壓；因其與地球表面上大氣之平均壓力相近，故名之曰一大氣壓。（參看第十三節）準此，凡與其周圍空氣平衡之氣體，均係在此壓力之下。吾人若用水或水銀，禁閉氣體，使與大氣隔絕，則此氣體所受壓力之大於或小於一大氣壓，全憑此液體柱之壓力應與大氣壓相加或相減而定。因水銀之密度為一三·六，故一

三·六公分高之水柱，與一公分高之水銀柱，其值適形相等。

氣壓計測出之大氣壓，常依其平均值，上下變異，故當氣體不全與外間空氣隔絕時，吾人於測量其壓力之先，必須測量大氣之壓力。大氣壓力，常用氣壓計測之；此種氣壓計，可直接用水銀柱之公分值將其表出。

吾人於討論波義耳定律時，曾假定其溫度保持不變，而未嘗言及此溫度本身之高低。實際，該律無論在何種溫度之下，皆可適用。故氣體之壓力或容積，雖恆因溫度變化而改變，但就每個溫度而言，波義耳定律依然可以適用也。

(三十二)蓋羅薩克定律。氣體之容積，常依溫度變化而改變，已如前述。溫度升高時，一切氣體均增加其容積（如容積保持不變時，則增加其壓力）而無例外。吾人曾記固體與液體之膨脹係數，全視造成該物體之質素而改變，此在氣體則不然，因其膨脹性完全與其本質無關也。氣體之壓縮性，亦復如是，蓋波義耳定律，對於一切由各種不同質素所造成之氣體，原均適用也。

茲如在某種一定壓力之下，任取一氣體而量其在零度時（相當於冰水混合時之溫度）之

容積，然後在同壓力下，將此氣體熱至一百度（沸水之溫度），則無論此氣體之本質如何，其增加之容積，恆與其他一切氣體相同。此種增加之量，等於其零度時原有容積之 $\frac{100}{273}$ ；如以小數表之，則爲其原有容積之 0.367 。吾人若將零度至一百度間之距離，分成一百等份，而名之曰度數，則每度增加之容積，適爲其冰點時原有容積之 $\frac{1}{273}$ 或 0.00367 。

（三十四）絕對零度與絕對溫度。冰點爲吾人隨意擇定之一點；實際溫度尙能遠降於此點之下。吾人設將冰點以下之溫度，亦分成若干度，使每度相當於氣體在零度時所佔容積之 $\frac{1}{273}$ ，則明明尙可降下二百七十三度；但在零下二百七十三度之時，氣體之容積，將等於零；而當溫度更行下降時，且將變爲負數矣。此不可思議之事，與低溫試驗實際所示吾人之結果，其中之關係究何如乎？

此問題之答案，爲吾人迄今所能達到之溫度，尙比氣體容積應變爲零時之溫度高出十度，換言之，即在冰點以下二百六十三度是也。（譯者按：此說現已不能成立，因科學家目前可達到之溫度，比絕對零度高出尙不及一度云。）

然吾人可相信冰點下二百七十三度，實為最低之溫度，過此決無負溫度之存在矣。故吾人儘可從冰點下二百七十三度算起，而將該度作為絕對零點，以別於普通之所謂零點。此種標度，稱為絕對標度，其度數與普通者無異。準此，水之冰點當為二百七十三度，而水之沸點，當為三百七十三度。換言之，絕對度數可由攝氏度數加二百七十三求得之，如用公式表之，則為 $t_c + 273$ 。式中 t_c 為絕對度數， t_c 為攝氏度數。絕對溫度有時用 A 表示之，猶如攝氏溫度之用 t_c 表之也。

用此方法表示溫度，頗多科學上之優點，但此處僅能就其中之一種加以敘述，即其在計算氣體因溫度改變而發生之變化時，殊多方便是也。

茲如以 V_0 表一氣體在水之冰點時之容積， V_t 表其在攝氏 t 度時之容積，則後者之容積適較其在攝氏零度時之容積大過 $V_0 \frac{t}{273}$ 。茲以公式表之如次：

$$V_t = V_0 + \frac{V_0 t}{273} \quad \text{或} \quad V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

若吾人計算溫度時，從氣體容積應為零時之一點計起，則其容積與絕對溫度之值適成一簡單之

比例；可表之以下列公式， $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 。式中之 V_1 爲絕對溫度 T_1 時之容積， V_2 爲絕對溫度等於一時之容積。

絕對零度爲較水之冰點低下二百七十三度之溫度，惟吾人迄未能達到，已如前述。然 r 果如何測量乎？此問題之答案甚易，只須將 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 一式，變成 $r = \frac{V_1}{V_2} \frac{T_2}{T_1}$ 耳。故吾人在任何溫度 T 將容積測定之後，只須將此溫度之絕對度數除之，即可求出 r 矣。譬如在冰點時測定之容積，須以冰點時之絕對溫度，即二百七十三除之。

關於溫度對於氣體容積所生之影響，今可用一與壓力所生之影響類似之公式表之，蓋吾人無論在何溫度，均可求出 $\frac{V}{r}$ 也。 r 在此式中，爲一常數。第三十二節中之常數 K 所表者，爲相當於壓力單位之容積，而此處之常數 r 所表者，則爲相當於溫度一度時之容積。茲如吾人攷察在絕對溫度 T_1 與 T_2 時之某種氣體，則可求得下列之比率： $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 與 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ ；或 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 。由此觀之，假定壓力保持不變，則氣體在不同溫度下所佔之容積之比，與彼等之絕對溫度之比，適形相等。

在上述情形中，吾人會假定壓力可有任何之值，只須彼等保持不變，則氣體容積在任何溫度下之變量，恆屬相等。此種假定，吾人不但可用實驗，并可從下述理論上證明其完全無誤。假設上述氣體之容積，係在壓力等於一時所測定；今若在 T_1 與 T_2 時，將壓力增加一倍，則依波義耳定律，該氣體之容積雖各將縮小一半，但二數之比，則依然與前相同，因吾人若以相同之因子乘任何比率中之各分子，該比率恆保持不變。而氣體膨脹定律所指者，正為不同溫度下之容積之比，并非其絕對值也。

(三十五) 氣體方程式。尚有一問題，須待討論者，即當溫度與壓力同時改變時，氣體之容積，究起如何之變化是也。

吾人可從 $PV = RT$ 之公式出發，(參看第三十二節)， K 係指氣體在一大氣壓下之容積。此公式可應用於任何溫度，因波義耳定律乃與溫度無關者也。茲假設溫度為 T ，則 K 為在壓力單位及 T 溫度下之容積。此容積，可以前述公式 (參看第三十四節) 表之： $PV = RT$ 。如以之代入上列公式中，則得 $PV = RT$ 。在此處之 P ， V 與 T ，代表任何壓力，容積與溫度之值，而 r 則相當於溫度

與壓力皆爲一時之容積。故當氣體之多少規定後， r 爲不變之常數，而壓力，容積與溫度則皆爲變數。因此， r 在任何壓力與溫度之下，均可視爲測量氣體多寡之一種標準： $r \parallel \frac{Pv}{T}$ 。

此式 $r \propto \frac{Pv}{T}$ 通常稱爲氣體方程式，在物理學上，及化學上，同樣重要。

第三章 混合物 溶液 及純粹質素

(三十六)形態。吾人在大地上所見之固態物體，有爲天然者，有爲人工者，如皆依其特有性質編列之，則可發現下列之事實，卽有許多不同之物體，恆含有相同之特有性質是也。因此，吾人可將其分爲若干類，而每類所包括之物體，其特有性質皆屬相同，換言之，卽係由同樣質素所造成。故宇宙間不同之質素，較不同之物體少多多矣。

吾人僅可憑藉質素特有之性質而區別其異同，前已述及。今吾人如將對此特有性質，加以詳盡之研究，則下列問題遂因之而發生焉。卽吾人聚集多種含有一種相同之特有性質之物體於一處，然則其別種性質將因此不同，而使吾人能依此種種不同之性質，作種種不同之分類乎？

此問題之答案，至爲簡易。蓋吾人普通既可對構成各種不同物體之質素，作肯定之答復，吾人亦必可依照各物體之特有性質，將其編成肯定之分類。此分類法，究屬如何，乃吾人此處所欲詳細

討論者也。吾人若憑直接之觀察區別物體，則其性質中將有若干種僅能示吾人以大致之區別。例如有許多物體，皆係白色，而其他性質則全異。由此觀之，此處僅有一種特種性質——白色——為該物體等所共有，但其餘之性質，仍有不同之可能。惟白色與某種光學性質（特別為折射指數）有聯帶關係；故吾人如將此種白色物體之折射指數，再加以測量，則將發現其值，往往並不相等。此時，若再依其折射指數，編列此等物體，則結果將為折射指數相同之物體，其別種性質亦必屬相同。

吾人設能多致驗幾種性質，則結果當更可靠。大凡在兩種物體之特有性質中，有數種彼此相同時，則其餘之特有性質，亦必完全相同。故吾人不論根據何種性質，以編物體之分類，所得結果恆屬一致。

經驗啓示吾人，此種特點乃一切自然產生或人工造成之物體所共有。故物體可區別為若干分類，而每一分類中所包括之物體之特有性質，必係完全相同，不與他類之中者混淆，實為一自然律也。

就此一點觀察，物體與動植物，甚形相似，因動植物亦可編列成類，使屬於同類之各份子，皆呈相同之性質，而不與他屬之中者相同。

不同種類之動植物，吾人可用研究及鑑定其性質之方法辨別之；同樣，吾人對於各種物體，亦可根據其性質而區別之。如欲達此目的，勢非將一切物體之全部性質加以鑑定不可；然此乃不能之事也。吾人在動植物學中，如將數株白楊或數隻烏鴉之性質加以鑑定後，即可得一結論，謂此種性質在其他之白楊或烏鴉亦必相同，並可隨時隨地，用實驗證明此結論之無誤。在研究物體之分類時，吾人所採之方法，即係如此，同時並證明上述之自然律乃極可靠者也。

準此，吾人並無需研究一切物體之全部性質；僅須在每類之中取出任一物體，而測驗其性質，即可達到目的矣。但新性質及新物體，可在自然科學中，不斷的發生，故此問題又發生困難焉。化學一科之使命即在將一切質素之性質，盡可能的給予圓滿之敘述；然彼亦如其他各種自然科學，深知此問題之圓滿解決，乃一可近而不可即之理想也。

自然律在此處可給吾人以莫大之幫助，如上述之自然律即爲一例。吾人根據此律不但可依

少數已知之性質，辨別一物體應該屬於何類；並能預測此物體尚應有何種其他之性質。故研究一切物體之工作，實無此必要，因在每一類中，取出任一物體而研究之，即已足矣。其他之自然律尚可使吾人作範圍更廣之預測，而同時省去不少吾人之工作。然吾人雖儘可有此種種之便利，而化學所負之使命，正如其餘之各種自然科學，仍屬漫無限制也。

(二十七) 混合物。宇宙間之固態物體，無論其為天然產生，或為人工製造，其性質之恆久，並不完全適合於上項之敘述。吾人僅憑目力觀察，即可往往發現在同一物體之上，含有不同之性質。譬如地殼上天然產生之石塊，泰半即由顏色及性質不同之碎塊所構成。又如在花崗石中，吾人可同時辨出灰色之細粒，紅色之角礫，及有光彩之小片等等。

但假設吾人將花崗石擊成碎塊，而將其不復含有不同性質，換言之，即為同一質素所組成之各種碎塊，分別聚於一處，則結果可分為以下三類：一為灰色堅硬之細粒，此為石英；另一為紅色角礫之長石；第三為有光彩之雲母。每一類中之性質，恆屬相同而不改變，故為同一質素所造成。用此機械式之分離方法，吾人已證明花崗石為一由三種不同之固態質素構成之混合物。因此吾人除

質素之外，又多一種混合物，須加以注意焉。

混合物之成分，其外表往往各異，故嘗試樣大過一公釐之時，吾人即用肉眼亦可辨別之。如試樣小過此數時，則吾人憑顯微鏡之助力，尚可辨別小至四千分之一公釐之細粒（約等於光波一半大小）；過此則甚感困難矣。但用斜射之強烈光線，雖小於前者一百倍之微粒，（其直徑約等於三百至六百萬分之一公釐）猶能辨別之，惟其周圍之介質須極透明耳。

混合物含散光性，故係渾濁而不透明。吾人亦可藉此特徵以辨別之。至於純粹質素之光學性質，則極均勻，換言之，即光在其中透過時，係有規律的。茲若將一均勻之固態質素，研成細粉，則結果將產生一種由此質素與空氣造成之不透明之混合物。大凡不透明之固體或液體必係混合物無疑。渾濁之氣體混合物，僅能暫時存在，因氣體相混，恆能造成均勻之溶液故也。

但當質點小過光之波長時，則上述辨別混合物之方法，即將失敗矣。同時因細粒界面廣大之故，却發生別種特別之新現象；此種新現象中之主角，即為表面張力是也。惟此處所討論者，均為基本原理，此種特殊問題，姑從略焉。

(三十八) 分離方法。

以上所述分離混合物之方法，係一積根據其外觀（顏色與光澤）而成立之機械式的借助於手指之分離方法，換言之，此方法乃建築在混合物性質中之可用肉眼鑑別者之上。設此種性質不適用時，則吾人尙可應用他種性質，使不同之部份聚集於不同之處，而將其機械式的分開。如密度之差別，即可作爲此種分離方法之用。依亞基米得原理，物體恆浮於密度較大之液體之表面，而沈於密度較小之液體之底層。今設吾人將一由兩種密度及性質各不相同之固態質素所造成之混合物，投於一密度介乎此二質素間之液體中，則立見密度較大之固體下沈，而密度較小之固體上昇。少頃，該二質素已全部分離，而可聽便吾人將其分別取出，加以保存或研究矣。

作此實驗時，並無須預知該二質素之密度。今如將該二質素組成之混合物投於一密度大於彼等之液體中，則兩者必皆浮於液體之表面。現若以另一能與此液體混和而密度較小之液體審慎注入，則前者之密度將逐漸減小，終將達到介於該二質素間之密度。當此時也，該二質素，一則浮於表面，一則沈於底層，而分離之工作遂告完成焉。

混·合·物·常·能·由·其·各·成·分·再·合·併·而·成。然事實上，聚集已經分出之石英，長石與雲母諸細粒而混合之，並不能再造成一整塊之花崗石。但就化學的立場而言，物體之大小與外形，固絲毫無闕；故彼由細粒之石英，長石及雲母合併而成之混合物與自成整塊之花崗石，以化學家之眼光視之，固無區別也。由此觀之，任何混合物之可由其各成分合併而成，正如吾人之用各種方法可使其分離為各成分也。

(二十九) 混·合·物·之·性·質。吾人合併不同物體為混合物時，該物體所含之特有性質，并不改變。故混合物之性質，可依所謂混合物定則，由其所含成分之性質計算之。假設某混合物係由 x 份之均勻物體 A 及 $1-x$ 份之物體 B 組成，又假設 a 為 A 物體中某種特有性質之值， b 為此性質在 B 物體中之值，則該混合物所含此性質之值，將為 $ax + (1-x)b$ 之和。若該混合物含有之成分為三份時，則其公式將為 $ax + yb + (1-x-y)c$ 。『份』字用在此處之意義，當特有性質基於重量之單位時，係指重量之份數；當特有性質基於容積之單位時，係指容積之份數。

上述第一公式 —— $ax + (1-x)b$ —— 之用途有二：第一當 a 、 b 及 x 為已知數時，可用

計算該性質在混合物中之值；第二當 a 、 b 及該性質在混合物中之值（能由實驗中測量之）爲已知數時，可用以計算 x 及 $\frac{1}{m}$ 。設以 m 表混合物中該性質之值，則 $B = \frac{1}{m} a + (1 - \frac{1}{m}) b$ ，或 $x \parallel \frac{B - b}{a - b}$ 。故 a 及 b 如爲已知數時，則吾人只須測定 m ，即可用第二式計算 x 及 $\frac{1}{m}$ 。又當吾人不能斷定一物體是否確爲混合物時，亦可用該式解決之。

吾人在此處只須測定 $\frac{1}{m}$ a 及 b ，即可將 m 算出。假設此算出之 m ，不能在測量錯誤限度之內，與實際測定之 m 恰相符合，則吾人可斷定其決非一種混合物。反之，如二值恰相符合時，則此物係一種混合物之可能性極大；惟有時均勻質素所含性質之值，亦可與此算出之 m 偶然相等，不過此乃罕有之事實耳。

（四十）液態溶液。液體除在力學性質方面與固體不同之外，其化學性質亦與後者全異。故在第三十六節中論及之質素定律，僅當物體爲固體之時方能適用；（偶有少數例外，以後當再加以解釋。）設爲液體時，則情形即較複雜矣。該律嘗告吾人曰，固態物體幾全能編列成類，而各類中所包括之性質，恆能保持不變，且彼此間之區別，均極顯明。此律用之於液體時，則服從之者僅佔少

數，蓋大部份之液體，皆介於各類之間，故其性質恆連成一串，而不呈顯明之區別。此種中間物，可用兩種性質不同之液體配合而成。雖此種新成立之液體，未必全含均勻之性質，但能如此者，實不在少數耳。此種作用，稱爲互相溶解；其產生之物，則稱爲溶液。

此種溶液，與造成彼等之原來液體，同樣含有均勻之性質，故雖用極精密之光學方法攷驗之，亦不能發現其成分之痕跡。因此，吾人斷不能將彼等與第三十七節中論及之固態混合物併爲一談。且此種溶液與其他遵循第三十六節中質素定律之液體，吾人實無直接方法可以區別之；僅當前者發生或種轉變（如形態之轉變等）時，彼方能顯示與後者之根本區別究屬何在。此處僅欲指出除純粹質素之外尚有此種溶液存在；至二者中間之區別，則須俟諸將來討論焉。

（四十一）別種形態之溶液 固態物體，亦能構成溶液，換言之，即構成一種能在某種限度以內，造成一連串不同性質之溶液。然此種固體之溶液，較諸液體者，爲數極少，通常大多係由非結晶的質素所造成；（此種質素亦可視爲含有極大滯性之液體，參看第十九節。）在晶狀質素中，並不常見。且晶狀質素之能造成固體之溶液者，又以同性形質素較佔多數。

至於氣體之情形，則完全相反，因一切氣體均能互相造成各種比率之溶液，故欲決定一氣體係溶液抑係純粹質素，往往甚感困難。關於此項決定之基本方法，下章將加以討論焉。

(四十二) 液體及固體造成之溶液 液體與固體造成之混合物，與上述單由固體所造成之混合物，頗屬相似，因其性質之如何，亦全視其所含之各種成分之比而決定。故當少量之固體，混於大量之液體中，則成爲渾濁之液體；當液體與固體之量約形相等時（其範圍可極廣）則成爲半液體與黏土狀之物；最後尙有形似固體物而實際亦含有液體者。

此等物體呈渾濁及不透明之特徵，固可一望而知；惟其渾濁性在兩種成分之折射指數偶然相等時，亦可消滅；不過此亦僅限於或種祇有一種波長之光，並非各種不同之光，均能發生同樣作用也。當渾濁性消滅後，卽有一種特別之光彩現象隨之發生，然此處恕不詳細敘述焉。

分離此種混合物之方法甚多，最常用者爲濾液法。此法係使混合物通過一篩；倘其中之固態物體爲大塊時，則所用之篩須擇其網眼較大者；倘分出之細粒逐漸變小時，則篩之網眼亦須逐漸擇其愈細者。通常化學工作上所用之篩爲濾紙，係由髮狀成分組成之一種薄質，其空隙易使液體

流過，而固體分子則被留住。至於其空隙之大小，選擇時須視固體分子之粗細而定。空隙愈細時，液體通過此紙之速度亦愈小。但通常舉行濾液法時，率皆希望其在可能範圍之內，愈快愈妙，故當須行留截之細粒愈大時，亦必選擇空隙較大之濾紙。液體之所以能流過濾紙，全賴地心吸力之作用。倘欲使其速度增加，祇須使液體方面之壓力加大，或使濾紙方面之壓力減小，即可達到目的。前法用於大規模工作之時較多；後法用於實驗室工作之時較多。

第二種分離法，全賴地心吸力對於混合物之直接作用。通常固體之密度，均較液體為大，故當此種混合物靜置時，前者恆聚集於容器之底層，而將純粹清晰之液體留於上層。

此種自動式的澄清濁液體之方法，其應用之範圍極廣，尤在大自然中，到處均可發現此種作用。

設使離心力對於一混合物發生作用，亦可獲得同樣結果，因含有較大密度，即等於含有較大相對質量之固體分子，將被拋至液體之表面，而與彼分開也。此種作用，依速度之平方而增加，故速度愈增，作用亦愈大。因此，採用第二方法以分離混合物之成分，既較採用第一方法敏捷，且所得結

果亦較完滿。

大部份之固體，爲能被液體浸濕者；故用上述方法，決不能使之完全分離，因一方面，分開之液體雖能純淨，却不能完全，而他方面，分開之固體雖能完全，却不能純淨，換言之，即後者猶含有尙未去淨之液體是也。此種附着之液體，吾人雖加以壓榨，離心力種種作用，亦祇能使其減少，而不能使其完全等於零也。

當固體分子較多時，則形成半液體或黏土狀之物，已如上述。此類物體與滯性甚大之液體，雖極相似；然其力學性質，彼此却不盡同。前者質地柔輦，可使其變成任何形狀，故其實際用途極廣，如膠泥，黏土等皆爲此類物體。

設液體過少時，則彼將因表面張力之作用而聚集於固態物體之表面，例如置在潮溼空氣中之一切固體，其表面皆蔽有一層水分，而其作用與普通液體不同，故不能將其拭去。如欲去之，須加高溫始克奏效，然彼之蒸發，較諸平常之水困難多矣。此點對於測量固體之重量，關係極大，蓋在表面狹小之塊狀物體上如此附着之水分雖極微小，但當物體爲粉狀或細片而其表面因此亦形廣

大，時該水分之量即可增至極大也。

此種水分薄膜之存在，可用下述試驗證明之。法以一玻璃管或玻璃棒燒紅後，將其拉成許多細絲，則當此種細絲互相擦過時，常能黏在一起。惟此現象僅能發生於新拉之細絲；設將細絲置在空氣中，則此作用片刻後即形消失矣。其原因乃在固體之純淨表面，亦與液體相似，而欲縮小其表面（表面張力作用），故接觸時可黏在一起。及其在空氣中攝取水分之後，其表面不能再行接觸，故上述之作用，亦遂無從發生焉。

（四十三）液體之混合物。以兩種不同液體相合併，有產生一種均勻之溶液者（參看第十四節）亦有仍相分開而不混合者。然往往亦須視該種液體之比而定，因有各種液體，僅能溶於大量之另一液體之中，而當其本身之分量過多時，即不能全行溶解，結果遂造成一種混合體焉。

在後述情形中，可發生兩種現象：第一現象為該兩種液體實際上之完全分開，而密度較小者浮於較大者之上呈一顯明之接觸表面。第二現象為液體分佈於另一液體中，而因表面張力之作用，使其變成細滴，浮於第一液體中。因此，其折光作用遂不能相同（參看第二十七節），而該混合

物亦多少呈不透明之形狀焉。吾人如將清水及油先後注入一燒瓶內而振盪之，則上述兩種現象，均不難一一觀察之。此種含有細滴而由兩種液體造成之混合物，稱曰乳膠。

此種液體混合物之分離法，與上述由液體與固體造成之混合物之分離法，其原理實屬相同。惟濾液法用在此處，僅當被截留之液體不能浸濕濾器時，方能奏效；否則該液體亦將愈聚愈多，而照樣從濾器之中流過矣。然若利用離心力以分離之，則無論乳膠細至何種程度，或該液體密度之差小至何種程度，均可達到目的。例如牛乳——係乳油與含有乳糖及酪素之水溶液造成之一種乳膠——即可用此法分離也。

惟乳粒愈細，則表面能之影響亦愈顯，故分離之工作，亦愈感困難；但其間之相互作用，此處恕不詳述焉。

(四十四) 氣體之混合物。一切氣體均可在各種比率下，互相溶解，故其本身並不能造成混合物；然與液體或固體却能合成爲混合物。此種混合物，可別爲兩類，蓋普通因表面張力之關係，其含有之二質素，一恆成球狀或形似球狀之細粒藏於另一質素之內；依該二質素何者爲氣體，何者

爲非氣體，其現象遂亦互異焉。

設後一種質素係氣體，而浮於其中者爲固體細點，則吾人稱之爲塵埃氣體；若浮點爲液體時，則吾人稱之爲霧。但該兩種浮點之密度恆遠大於氣體，如欲此種混合物能比較耐久，則其浮點必須極小方可，因物質下墮時所遇之阻力，係與其總截面成正比，而與其每次分割時新生之直徑平方成比反也。故當浮點極小時，其下墮時所遇之阻力可大至使其雖在氣體中浮至數小時或數日之久，亦不致因地心吸力之作用而與之分離。液體之細點，通常較諸固體者，易於製造。

(四十五) 泡沫。設上述之前一種質素（指浮點）爲氣體時，則該混合物稱曰泡沫。此名稱，初僅用於液體爲混合物中主要成分之時；但當液體凝結而變爲固體與氣體混合物時，仍呈完全相似之結構，故亦可以泡沫稱之。普通之浮石，卽係如此造而成爲固體泡沫中之一種。

表面能對於泡沫所生之影響極巨，且往往給予泡沫以甚大之穩定性。通常當液體含有數種成分時，此種穩定性亦卽愈大，而尤以其成分之表面張力彼此不同之時爲最。反之純粹液體造成之泡沫，不穩定者，實佔多數。

第四章 形態之轉變與平衡

甲 液體與氣體間之平衡

(四十六)情形方程式 質素之性質，僅在其存在情形不變時，保持不變。

此等情形，包括前述之一切不定性質，故可分爲多種。在此一切可能的情形中，吾人將擇其最重要之二種討論之；此二者爲溫度與壓力，換言之，即熱能與容積能之強度因子是也。吾人於敘述物體之各種形態時，對於此二者之影響，嘗反覆提及，而發現吾人所特加討論之特有性質——密度或容度——受溫度與壓力之影響，尤爲顯著。如溫度與壓力之區域愈廣，則彼等之影響亦愈大，甚至能使一質素自一形態達到另一形態。

如在各種壓力與溫度之下，研究一質素之行爲，則改變此二因子之值，能使此質素在一完全貫連之情形中，轉變一過。吾人對於此等情形，依下法觀察，最易了解：先研究壓力保持不變而溫度

改變時所引起之情形（即所謂等壓變），然後再研究溫度保持不變而壓力改變時所引起之情形（所謂等溫變）。

（四十七）氣體之液化。茲先述氣體。設吾人在壓力不變時提高其溫度，則其形態並無變化，而仍為氣體，不過其容積將依蓋羅薩克氏定律改變耳。設吾人降低其溫度，則將尋得氣體變成液體時之一點。

依質素本性之不同，此一點可在吾人所能達到之極限內改變。有數種氣體在液化時須用極低之溫度，故極感困難。此等困難，現已漸次排除，且就吾人今日所知之氣體而言，殆無一不能實際液化矣。

氣體化成液體，係一種突然的或不連續的作用；因恰在某一定溫度之上時，所攷驗之質素具有一切氣體之性質，而恰在此同一溫度之下時，其所有性質，則全屬液體。氣體變為液體時，其密度常行增大，而在其他性質上，亦輒發生一種忽然的，往往甚烈的變化。同時且可發生某種新性質，如表面張力即為一例。

此種變化，依普通之定義，吾人可視爲一種化學變化，因在一質素——氣體——消滅後，隨即有具有一組新性質之另一質素——液體——產生也。往昔吾人常因此形態變化頗易於回復，而稱之爲物理變化；但許多化學現象，其回復亦有如斯之易；且合於此等變化之普通定律，實際與合乎真正的化學變化之定律亦正復相同。故在理論上，吾人對於形態變化，毋寧視爲一種最簡單之化學變化。

(四十八)純粹質素與溶液 關於此種變化，可區別爲兩種；而兩者之特徵，殊屬重要。當液作用進行時，有不須溫度改變（壓力保持不變），而氣體之全部即變爲液體者；亦有當液作用進行時，須溫度逐漸降低，方能使氣體之剩餘部分亦完全液化者。

第一類氣體，有一定之液化溫度，故稱爲純粹質素，或狹義的質素。第二類氣體，則稱爲溶液。吾人通常均稱後者爲氣體之混合物，而將溶液一字，留爲某類液體所專用。然在事實上，溶液之概念實可通用於所有三態，而同時以氣態溶液，固態溶液，與液態溶液相提并論。

經驗啓示吾人，溶液常由純粹質素合成，并可復行分離爲同樣之純粹質素。故吾人在研究溶

液之先，應作純粹質素之研究。由同樣二種純粹質素，可製成無數之溶液，因其成分之重量可由吾人任意規定也。故溶液之數，可較純粹質素多至無限。根據此二理由，關於純粹質素之知識，較諸關於溶液者，重要遠甚，吾人此後將專力研究之。

(四十九)可逆性 上述諸現象，皆具可逆性。換言之，即一由氣體液化而成之液體，在相同壓力下經過加熱後，即仍變為氣體，而此時之溫度，與氣體當初液化時之溫度恆屬相同。如此由液體得來之氣體，常稱為蒸汽。吾人嘗以為並非一切氣體皆可液化，因有「氣體」與「蒸汽」之分；然此種區別，晚近已被拋棄，故「氣體」一字，用以表示在此種狀態下之質素；而「蒸汽」一字，則當表示此類氣體與在液體狀態及固體狀態下之質素間之相互關係時方始用之。

由液體達到氣體（或蒸汽）之變化，稱為蒸發或沸騰。此二者之意義，實際相同，但通常所謂「沸騰」僅用於液體蒸發而附有氣泡升起之現象時，至如「蒸發」則表示在液體表面發生蒸汽之現象。

純粹質素與溶液在蒸發時之異點，與其在液化時相同。純粹質素在其蒸發之整個程序中，恆

保持其溫度不變；而溶液蒸發時則不然，蓋其溫度變化之方向與液化時適形相反，且當其蒸發作用在一定溫度之下開始後，吾人須漸次增高其溫度，其作用始得賴以完成。此固由於吾人在此處係自液態溶液出發，使其變為氣態溶液，而先前則係自氣態出發，使其變為液態溶液也。

從此種相互關係之中，可得到下列之結論：純粹質素，不論其形態如何，將永為一純粹質素；而一液態溶液，雖經蒸發之後，亦仍為一溶液（氣態溶液），反之亦然。

（五十）平衡。關於純粹質素，吾人更可作一結論。因此種質素在某種壓力及等恆溫度下可自一種形態變為他種形態，故在此壓力及此溫度下，任何量之液體，與任何量之蒸汽，恆可同時存在，而相互間不發生任何影響。此種情形稱為平衡。略與機械平衡相似，因假設平衡之條件（此處指壓力與溫度）不變，則平衡本身亦不改變也。即在此等情形下，蒸汽與液體之相對量與絕對量，並不影響其平衡。在溶液中則迥異，蓋液體與蒸汽間多寡之比，完全隨溫度而異也。

純粹質素，無論在液體狀態或蒸汽狀態時，皆能保持其純粹性質；故吾人在習慣上，概用同一名稱稱之；惟遇必要時，對其形態加以注明耳。即如「水」（在化學意義上）之名稱，不僅用以指

明習見之液體，並指明其蒸汽；如欲加以區別時，吾人可稱之爲液態水與水蒸汽。至於冰則爲固態之水也。

故從他方面言，純粹質素之特徵，乃在其於某一壓力下，自一形態變至另一形態時，可不變其溫度。此特徵在液體於沸點化成氣體之時，最易見之。設在通常之大氣壓下，加熱於器中之水，則生成之蒸汽，漸次增快；迄達攝氏一百度，不論器中遺留之水量及業經蒸發之量若干，此溫度將保持不變，直至全部水量，蒸發完竣爲止。此乃製造某種一定溫度最可靠之方法；吾人於第十五節中嘗利用之以定溫度計之標度。至於用水而不用他種質素者，不過以其最易於製造與保存耳。由此觀之，純粹質素皆有一定不變之沸點，而溶液之沸點，則在蒸發進行中，常愈變愈高。此乃溶液所具之特徵也。

(五十一)飽和。氣體因被冷或壓力加大，可變爲液體，設吾人就此種變化攷驗一氣體之情形，則可得下述數種情形。最初爲一低壓力與高溫度之區域，氣體在此區域內，不能變爲液體。此種情形，對於吾人行將討論之飽和情形而言，稱爲未飽和情形，而在此區域中之蒸汽，稱爲未飽和蒸

汽。設將壓力加大或使溫度降低，直至液體能與蒸汽同時存在而後止，則此種情形，稱爲飽和情形，而在此情形下之蒸汽稱爲飽和蒸汽。是以所謂飽和者，乃一位相與另一位相平衡時之情形也。吾人誠可稱一液體對於蒸汽係成飽和狀態；但習慣則不然，因液體之密度，在壓力與溫度改變時，通常僅有極小之改變，而氣體之密度，在此等情形有同樣之改變時所發生之變化則頗大。故飽和一字，常用於有此等顯而易見之變化（包括濃度之變化）之各種位相。

如吾人更進而降低溫度，加大壓力，或增加濃度，直至越過飽和點時，即達到過度飽和之區域。（五十二）壓力之影響。如在他種壓力下研究上述之變化，則通常可得下列之結果。凡質素在一種壓力之下證明爲純粹時，則在他種壓力下，亦具有同樣之性質。但其發生變化時之溫度，在不同壓力下，恆各不同。較大之壓力，常相當於較高之溫度。在另一方面，凡質素在一種壓力之下，證明爲溶液時，則在他種壓力之下，亦具有溶液之作用。至於溶液在開始變爲另一形態時之溫度，亦如純粹質素同樣隨壓力之增大而升高；此在變化完成時之溫度亦然。

故就純粹質素言，在液體與蒸汽存在於平衡狀態時之壓力及溫度之間，恆有完全一定之關

係，即二者或同時增大或同時減小是也。此壓力，稱為質素在相當溫度時之蒸汽壓力；此溫度，則稱為質素在相當壓力下之沸點。吾人平素所云沸點，係指相當於一大氣壓之沸點，——即液體在開放器中開始沸騰時之溫度也。

(五十二) 水之蒸汽壓力 附表所

示為水之蒸汽壓力與其溫度之關係。溫度係用攝氏度數表之，壓力則以水銀柱公分數表之。在零度下有兩組數值。第一組相當於固態水（即冰）第二組則為過度冷卻之液態水。

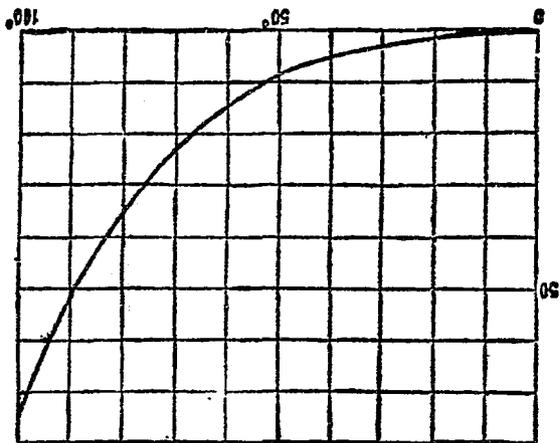
第三表

水之蒸汽壓力				
溫度	壓力		溫度	壓力
	冰	液態水		
-15°	0.126 cm	0.145 cm	+18°	1 538 cm
-14	0.138 "	0.157 "	+19	1.637 "
-13	0.151 "	0.171 "	+20	1 741 "
-12	0.16 "	0.185 "	+21	1.850 "
-11	0.181 "	0.200 "	+2	1.966 "
-10	0.197 "	0.216 "	+23	2.088 "

- 9	0.215 „	0.234 „	+24	2.218 „
- 8	0.235 „	0.252 „	+25	2.3 5 „
- 7	0.256 „	0.272 „	+30	3.156 „
- 6	0.279 „	0.294 „	+35	4.185 „
- 5	0.303 „	0.317 „	+40	5.497 „
- 4	0.330 „	0.341 „	+45	7.150 „
- 3	0.359 „	0.368 „	+50	9.217 „
- 2	0.389 „	0.396 „	+55	11.78 „
- 1	0.422 „	0.426 „	+60	14.92 „
- 0	0.458 „	0.458 „	+65	18.75 „
+ 1		0.492 „	+70	23.38 „
+ 2		0.529 „	+75	28.93 „
+ 3		0.568 „	+80	35.55 „
+ 4		0.609 „	+85	43.38 „
+ 5		0.653 „	+90	52.60 „
+ 6		0.700 „	+95	63.40 „
+ 7		0.802 „	+100	76.00 „
+ 8		0.918 „	+110	107.5 „

+9		0.858 „	+120	149.1 „
+10		0.917 „	+130	203.0 „
+11		0.981 „	+140	272 „
+12		1.048 „	+150	358 „
+13		1.119 „	+160	465 „
+14		1.194 „	+170	596 „
+15		1.273 „	+180	755 „
+16		1.357 „	+190	944 „
+17		1.445 „	+200	1169 „

(五十四)圖。上述關係，亦可設法使其明瞭，即在一平面中，沿水平線上，記載溫度，而沿垂直線上，記載相當於各溫度之壓力（例如以水銀柱之公分數表之）。至於二者之長度，可按繪圖之尺寸任意選擇，并無規定。如將壓力之上端諸值連接之，即可得一曲綫；此曲綫稱為蒸汽壓力曲綫或飽和蒸汽之曲綫。一切質素之蒸汽壓力曲綫，皆有相似之形狀，而與第一圖所示之水之蒸汽壓力曲綫相同。此等曲綫之凹部皆向上方，隨溫度之昇高而愈峭。然不同質素之曲綫，其路徑與位置，迥不相同；故決無兩種不同質素之蒸汽壓力曲綫却



第一圖

能相同者。由此觀之，此等曲綫之爲質素之特殊性質，恰如其密度或容度等也。

但有時兩種不同質素可在同一溫度下具有同一之蒸汽壓力；然在其他溫度下，其蒸汽壓力並不相同，故彼相同之蒸汽壓力，僅表示其曲綫在某一定之溫度下適相交截而已。但此種情形實不多觀。

之沸點；因其最易測量，故吾人常用以鑒別各種質素之異同。

(五十五) 蒸發時容積之變化

如將溫度與壓力加以調節，使液體與蒸汽可以同時存在，則

爲測量各物體之蒸汽壓力曲綫有無不同之處起見，通常僅須測量各曲綫上之一點即可，固無須將其全部加以測量也。此點即通常在大氣壓下

此二位相之容度，將起下列之變化。

液體可因溫度升高而膨脹，然其容積膨脹之程度因受壓力同時增大之影響，實較壓力不變時為小；但壓力之影響極小，故結果仍為容積之增加，惟液體之膨脹係數甚微，故其容積增加之量極獨有限耳。

至於蒸汽則完全不同。依波義耳氏定律，氣體之容積與壓力適成反比例，故在相當於低溫度之低蒸汽壓力之下，其容積甚大；但隨溫度之升高與同時引起之蒸汽壓力之增加，而迅即變小。此更有一相反結果，即假定壓力不變，其容積則將依蓋羅薩克氏定律，隨溫度之升高而增加。在此處，壓力變化之影響甚大，能使與液體平衡之蒸汽，發生一種與溶液適相其反之作用，換言之，即其容度將隨溫度之升高而大行減少是也。

如上述蒸汽之容度經一度測定之後，再以容積與溫度與壓力之觀察值，代入氣體方程式 $\frac{pV}{T} = r$ 中，則可如此測量此種蒸汽之常數 r 。如已知 r 之值，即可顛倒此程序，在各個溫度及壓力之下，按公式 $V = \frac{rT}{p}$ 算得其容積。如已知一飽和蒸汽之壓力曲綫，則不難用同法計算其容度，

因此項曲綫，能表出蒸汽與液體平衡時壓力及溫度之相當數值也。

氣體方程式，僅能在容度較大時，有正確之結果。如在壓力隨溫度之升高而迅速加大，及容度勢必變小時，應用此簡單之氣體公式計算，則所得之結果之正確性亦將逐漸減少。此種差別有一特性，即實際之容積，常較小於所計算者，如壓力加大，此差別之數亦更大。

爲校正此種差別起見，吾人嘗將氣體方程式加以補充。但此處恕不
論及矣。下表所示係從實驗中直接測得之結果，用以表示液態水與水蒸
汽間之關係。第一行爲溫度，以攝氏度數表之；第二行係在此等溫度時之
水之蒸汽壓力，以水銀柱之公分數表之；第三及第四行之數值，係表明飽
和蒸汽與液態水之容度，以立方公分表之。吾人在此表中，可明白看出蒸
汽之容度，隨溫度之升高而迅速減少；與夫液態水之容度，隨溫度之升高
而增加極慢。

第 四 表

溫 度	蒸 汽 壓 力	容 度	
		水 蒸 汽	液 態 水
0°	0.46	203500	1.00

20°	1.74	57800	1.002
50°	9.20	12030	1.012
100°	76.0	1681	1.043
120°	149.1	945	1.060
160°	465	317	1.101
180°	765	203	1.127
200°	1169	140	1.158

由上列諸值觀之，當液態水變為水蒸汽時，其容積增加甚多。在攝氏零度時，蒸汽之容積約增大二十萬倍；但在二百度時，增大僅約一百二十倍而已。

(五十六) 蒸發熱。當液體變為氣體時，隨即發生容積之變化。如是時溫度保持不變，換言之，即使此種反應在等溫下進行，則蒸汽勢必同時吸收極多之熱量。此種熱量，稱為潛熱，因熱量雖加入此系統內，並未提高其溫度也。然潛熱名稱之創設，僅為權宜之計，蓋吾人當初尚未了解此現象，換言之，即未知此現象與其他事實之聯帶關係也。按諸較普通之解釋，則謂在每一化學反應中，當某物體變成具有他種性質之另一物體時，此物體之能亦必隨之改變。此能可循多種途徑而出現。夫容積

在某壓力下之變化，乃由壓力與容積之乘積所測得之工作量表之；而能者即爲工作，凡工作所生或生工作者又皆爲能也。工作既能變爲互成比例之熱量，故熱量亦爲能之一種；例如用蒸汽機或氣體引擎，可使熱能復變成機械工作，即其證明。由此觀之，吾人亦可言每一物體若無工作之協助，決不能變爲另一物體。此工作或爲正或爲負，換言之，即可被吸收或被放出。故液體蒸發時，恆吸收熱量；而蒸汽液化時，則放出相等之熱量。

若吾人研究在各種溫度與壓力下之蒸發情形，則立可發現當此二因子數值較大時，蒸發熱必隨溫度與壓力之增加而愈變愈少。

(五十七) 熱量之測量 熱既爲能之一種，故就狹義上言，亦即爲量之一種，而可相加及直接測量者也；不過其單位，吾人須預先加以決定耳。最好之辦法，爲一切形式之能，均用同樣之單位；因如此吾人方能用同一數字以表可以互相產生或轉變之同量熱也。此種單位制，稱爲絕對單位制；但其應用尙未普遍。迄今在熱學上猶通用另一種單位；此單位創設之時，吾人對於能之各種形式可互相轉變之原理，尙無所知也。

此單位與重量及密度相似，均係根據一切純粹質素中最著名之水之性質而定。所定熱量之單位係一公分水之溫度昇攝氏一度時所需之熱量。惟此種單位隨溫度而略有改變，故通常概以十八度（即平常室溫）爲此項定義之標準。此單位稱爲卡羅里，略稱爲卡（cal）。

在大氣壓之下，如以一公分之水蒸汽通入已知量之水中，則水漸熱；此時所昇高之溫度，比較加入一公分之與蒸汽同溫（即攝氏一百度）之液體水所昇高者，超過甚多。此差數爲五百三十六卡，適當於一公分水蒸汽在此情形下之液化熱。此數係用水重之公分數與昇高之攝氏溫度數值相乘而得。熱量與受加熱作用之水量及昇高之溫度，悉成比例；故與此二者之乘積，亦皆成比例。

化學中有一部分，專研究隨質素間之轉變而發生之熱量變化，稱爲熱化學。吾人能測量水蒸汽液化時或液態水蒸發時所聯帶發生之熱值，恰如吾人能實施必需的測量，以求得在其他任何化學反應中所附帶產生之熱值也。

（五十八）熵。蒸發現象中含有兩種形式之能，即容積能與熱，此二者極相類似。容積能可視爲壓力與增加之容積二因子之乘積；倣此，熱能之變化，亦可視爲另二因子之乘積，其一即溫度也。

溫度在此處實相當於壓力，因二值皆爲強度，而非量也。至於溫度之非量，吾人早已知之，因溫度相同之兩物體，經合併後，其溫度並非原有之兩倍，而仍保持不變。至於另一因子，應爲一種可以相加之量；但此量不如容積——即容積能中相當於此量之因子——爲一般所共曉耳。

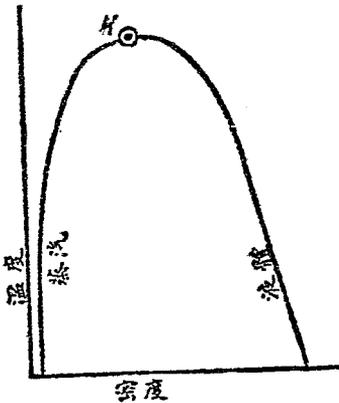
此蓋由於吾人習於應用熱能之本身及其因子之一（溫度），遂使其另一因子，迄今僅見用於算學物理學上，其實此因子令人了解之程度，正與電量或動量相似，並非甚難。在容積能，則情形適得其反，因壓力及容積二因子，爲普通所習見，而容積能自身，反不常用也。

熱能之容量因子，稱曰熵。溫度與熵之乘積，即爲熱能；故吾人以溫度除能，即得熵。在大氣壓下，一公分之水化成蒸汽時須吸收五百三十六單位之熱。其相當之熵之增加，可以攝氏一百度之溫度或三百七十三度之絕對溫度，除此數目即得，結果爲 $\frac{536}{373} = 1.44$ 單位之熵。

（五十九）臨界點。由吾人適所討論之事實，可發生數個普通問題。第一，蒸汽壓力隨溫度升高而增加。此種增加，將前進無限乎？第二，液體及蒸汽之容度，隨溫度之升高互相接近，而容積在蒸發時之變化，逐漸減少。此容積之變化，最後將等於零乎？第三，蒸發熱（或熵之改變）隨溫度之昇

高逐漸變小。此蒸發熱最後亦將變爲零乎？第四，假定以上二者，悉變爲零，彼等將同時達到零乎？抑在不同點達到零乎？

此類問題可按諸實驗作下列之答覆。當溫度升高時，蒸汽壓力（即蒸汽與液體平衡時之壓力）並不連續增加而無止境，因蒸汽壓力曲綫，達到某一最高溫度與某一最高壓力時，即有一確定之終點而不復繼續下去。此最高兩數值，相當於蒸汽之容度與液體之容度相等時之一點。蒸發熱及熵之改變，在此點皆變爲零，此際液體與蒸汽之區別將不復存在，換言之，即液體與蒸汽失其同時存在之可能性，而蒸汽壓力曲綫亦遂終止焉。超過此點，即無液體變爲蒸汽之可能，故此時任何壓力及溫度，均可同時存在。一切情形，均詳第二圖。蒸汽及液體之密度（並非容度）在圖內係依水平線繪出，而溫度則依垂直線繪出。蒸汽之密度隨溫度之昇高而增大，而液體之密度



第二圖

則適相其反。故二者愈趨愈相接近，終且在同一點相遇焉。

此點稱爲臨界點，相當於一定之溫度及一定之壓力，即臨界溫度及臨界壓力是也。在此點之共同容度，則稱爲臨界容積。故臨界點，即爲液體及蒸汽變成相同之一點。

上述各種臨界值，均隨質素之本性而改變。臨界溫度之範圍甚廣，吾人所知最高及最低之溫度，均已包括在內。臨界壓力所包括之範圍則較小，其數值約在二十五大氣壓至一百大氣壓之間，而全視質素之性質爲轉移。臨界容積則在一·五至五之間，亦無甚大之差異。大抵溫度較高時，則臨界容積亦較大。

關於臨界點（即液體與蒸汽變成相同之點）最重要之現象，頗易於觀察。法以較易揮發之液體，封入一真空玻璃管中，使其容積約當玻璃管容積之一半。如溫度升高，則液體與在液體上之蒸汽間之差別，即逐漸變小；及達臨界溫度時，介於兩者間之平面遂形消滅，而管中遂充滿一均勻之質素。如將此管漸次冷卻，則在達到臨界溫度時，將有一種特殊之褐色霧出現，而在管之下端，亦漸漸聚有較重之液體，其上端則有較輕之蒸汽聚集於液體之上。

(六十)位相。上述質素因受溫度及壓力之影響而發生之變化，亦可視為一種由均勻之質素而變為混合物之作用。如均勻之氣體，受壓縮及冷卻作用後，可產生一氣體及液體之混合物。又如冷卻一均勻之液體時，可得液體與固體之混合物。設溫度再行下降，此混合物仍可變為均勻之質素，* 而於此時，液體已盡歸消滅，所餘下者，則全為固體矣。

由此類變化所產生之混合物之成分，通常稱為位相。故位相即為現於混合物中之均勻質素，或為純粹質素，或為溶液。位相之定義與質素之定義相似，凡含有相同特有性質之混合物之各部，悉歸入一個位相之中，至其偶有之形狀與數量，則可不必注意也。

設兩種或兩種以上之位相，可以同時存在，而不影響彼此之性質時，斯為平衡。

平衡時應有之條件，為諸位相必須在同一壓力暨同一溫度之下；否則，欲彼等同時存在，而不

* 設吾人所用者非均勻液體，而係溶液，則產生者必為混合物。例如食鹽溶液冷卻時，可產生固態水與固態鹽之混合物。故此處係專指純粹質素而言，至於溶液方面之情形，當於另章內再作探討。

發生任何變化，乃爲事實所不許也。此外，其他條件，亦須履行，吾人稍緩即討論及此。當兩種或兩種以上之均勻質素合併時，通常並不能構成平衡之位相，因彼等之壓力與溫度縱屬相等，然彼此間往往仍可發生相互之作用；而化學大部分所研究之對象，即爲此種作用也。

(六十一)自由度。因壓力與溫度均可改變，故吾人有兩種方法可影響質素之情形；而僅在此兩因子爲一定時，質素之情形方可決定。吾人可任意處置溫度與壓力（惟可達到之程度，係被產生之新形態所限），故每一質素實占有兩個自由度。此對於任何質素皆然，初不論其爲純粹質素，抑爲溶液；更無論爲固體，液體，或氣體，雖壓力與溫度對於氣體及固體之影響大小甚爲懸殊。

就吾人所知，當第二位相出現時，此項情形即變。如吾人欲使液體與蒸汽同時存在，則已用去一自由度，所餘僅一個矣。此與事實恰相符合，即每一溫度必有一完全一定之蒸汽壓力屬之，而此壓力，僅視液體之性質而異。故吾人若已將溫度決定，則關於壓力之選擇，吾人將不能再有自由。做此，吾人既指定某一壓力，即不能再作任何溫度之選擇。故溫度在此處，僅能具有一值，即液體在選定之壓力下之沸點是也。設吾人改變在此狀況下之溫度或壓力，則兩位相之一，將歸於消滅矣。

由此觀之，吾人可得二結論，一爲若有第二位相與一已知位相接觸而並存時，卽不啻用去一自由度；二爲位相與自由度之和，其數恆有一定。至於此數能大至如何程度，則視吾人所研究者爲純粹質素，抑爲溶液而定。因純粹質素中之此種關係較爲簡單，故先論列之。

若一純粹質素經過壓力與溫度之適當變化，而產生一新位相時，則此兩位相之性質均有一定，因吾人雖能改變容積或熵，從而改變兩位相存在時之相對比率，但不能使各位相之性質，發生任何變化，蓋質素之所以稱爲純粹者，正以當其一部分轉變爲新位相時，其性質決不起任何變化也。故吾人在此情形下，遂不復再有自由度焉。

屬於獨一位相之自由度，其數爲二，因吾人能在使質素保持同一狀態之限度內，加以任何之溫度與壓力也。今設吾人規定一條件，卽使第二位相與第一位相平衡存在，則吾人已用去一自由度，而僅餘其一矣。此不過上述事實（見第五十二節）之另一表現，卽當純粹質素之兩位相平衡時，僅有一一定之溫度相當於每一壓力，反之亦然。而在此種情形之下，兩位相方能同時存在。設加第三位相，則最後之自由度亦已用去，故在每一純粹質素，其三個位相僅能在一定壓力及一一

定溫度下同時存在。

吾人若總計上述諸實驗中之位相與自由度，將發現其結果恆爲三。是以一個位相恆具有兩自由度；兩位相僅具有一自由度；而三位相則全無。因此，吾人得一定律，即在純粹質素，其位相與自由度之和恆爲三。此律稱爲位相定律。

位相定律不能應用於溶液，因在溶液內可有兩位相在一既定之壓力及任何溫度下平衡存在也。夫溶液有一特性，即當第二位相逐漸產生時，其沸點在等恆壓力下，並非不變，而係隨轉變之進行，繼長增高。

反之，如溫度保持不變，則對於壓力，亦具同樣之現象。故自由度在溶液中之數目實大於在純粹質素中者。然此數目可大至何種程度，則全視溶液之性質而定。關於此點吾人稍緩尙將論及；但在此處不妨先加申明，即在另一位相存在時，溶液可根據其所含自由度之數目，分爲許多類。若不與第二位相接觸，則溶液亦與一純粹質素相同，僅具有兩個自由度，即溫度與壓力二自由度是也。（六十二）昇華 氣體冷卻時，往往不產生液體，而產生固體；反之，此固體經過加熱後，亦即直

接變爲氣體或蒸汽。適用於此類變化之定律，與適用於氣體轉變爲液體，或液體轉變爲氣體之定律相同，換言之，即在純粹質素，每一溫度必相當於某種一定之壓力，而蒸汽與固體，非在此壓力下，則不能同時存在。所謂昇華，即通常用以表明蒸汽直接達到固態物體之轉變者也。

固態物體之蒸汽壓力曲線，升至更高之壓力及溫度時，並不能直接達到臨界點。根據以往研究之一切情形而言，吾人知其恆在臨界點未達到之先，即轉變爲液體或融解，而此時產生之液體，自身亦有一蒸汽壓力曲線，線之末端，則止於臨界點。

在溶液方面，可發現特殊之現象，蓋一切氣體皆可作無限制之相互溶解，而此相互溶解，在固體中則爲比較罕有之現象。故當溫度降低或壓力增高時，將有各種固態物體，自一氣體溶液中分出；此等物體，按諸常例，並不構成溶液，僅爲諸固體之混合物。此種關係，於討論溶液時，當加以詳盡之研究，茲不贅述。

(六十三) 過度現象。前者吾人嘗默認當溫度及壓力達到新位相可以存在之情形時，則此新位相亦必產生。此種假定，並不正確，因有時新位相並不能立刻出現也。然在此種情形下，若有少

許之新位相存在，則其構成作用，即已成立矣。由此觀之，必在絕無新位相之痕跡時，該新位相方爲未曾構成也。

吾人如有特殊之設備，雖取水熱至攝氏一百度以上，仍可不必使沸騰，或蒸發。吾人設加水於熱脂肪或熱油內，其溫度可遠在攝氏一百度之上，而不致有氣體位相之出現。如溫度逐漸增高，則蒸發作用，即突然開始；同時溫度昇至頗高，遂發生極多量之蒸汽，並爆炸之現象。

同樣，雖當水蒸汽所受之壓力，大過彼與液體水平衡時應有之蒸汽壓力時，彼亦可以存在。惟此種實驗，在實驗室中，殊不易使之實現；但在自然界中，當多量含有水蒸汽之空氣，因氣象變化而遇冷時，即可發生此種現象，因此水蒸汽在空中與液體水（雨或霧）相遇時，其形態必起突然變化，結果則爲傾盆大雨及暴風雨之形成。

此等事實，並不與位相定律違背，且可作爲解釋該律之助，蓋當僅有液體水而無蒸汽時，壓力與溫度均可自由，故此時祇有一位相；及有極微量之另一位相加入後，則原有之二自由度中，勢必有一自由度歸於消滅。

上述理應有一新位相成立而實際上並不出現之情形，在超過飽和狀態或平衡狀態時，類能發生。此情形稱爲過飽和情形。過飽和情形雖能單獨堅持不變，但若加入少許理應成立之新位相，則彼即立起驟然之轉變。故嚴格言之，此情形并非穩定，是以通常稱爲類似穩定情形。且過飽和之程度，愈形增高，則新位相之出現亦愈容易；及達某一限度，即無些微之新位相從外界加入，彼亦可自動出現。此即所謂不穩定情形是也。

在上述各種情形中，蒸汽之特有性質或保持不變，或隨溫度及壓力之變化，而連續改變，蓋此等情形之特徵，僅在新位相之出現與否，故並非蒸汽本身之情形，而係蒸汽與新位相聯帶關係下之情形也。是以蒸汽之飽和點，并不呈蒸汽特有性質之任何特點。普通關於此點，常有謬誤之見解發生，故特加以申述焉。

(乙) 固體及液體間之平衡

(六十四) 凝固及融解 從上述各節中，吾人已知液體當溫度升高或壓力減小時，概化爲氣體。現應繼續討論者，爲在溫度降低及壓力增大時，液體之作用又將如何。茲先述其第一種情形。

液體受冷至適當之低溫度，則變爲固體，換言之，即所謂凝固是也。在晚近數年中，藉已達到之最低溫度，已能證明此說之可以普遍適用矣。

此種自一形態轉變爲另一形態之情形，與氣體轉變爲液體之情形，完全相似，蓋此際亦有兩種情形，應加辨別：一爲此全部轉變，完全發生於一定溫度之下，而此溫度即所謂凝固點是也；一爲轉變進行時，溫度可逐漸下降，致凝固作用發生於一有限的——但往往甚大的溫度區域之內。第一種情形，屬於純粹質素，第二種情形則屬於溶液。

然則業經用蒸發試驗（根據其沸點之變化）證明爲一溶液之質素，在凝固進行時，其作用是否如溶液，呈不定之凝固點乎？對於此問題，吾人可應之曰：然，蓋一切質素在應用甲方法中證明爲溶液，則在乙方法中亦呈溶液之表徵。故純粹質素或溶液之特徵，無論應用何種方法，均可加以決定。

凝固作用之反面爲融解，即由固體情形達到液體情形之轉變是也。適用於此處之定律，與前述者完全相似：即全部之融解作用，若在一等恆之溫度下（即融解點之溫度下）發生，則表示爲

一純粹質素；若融解作用進行時，溫度在某種一定之限度內，逐漸增高，則表示爲一溶液。

純粹質素（例如純粹水）之融解及凝固，恆在等恆溫度之下進行，此事實化學家早經見及，故以水之融解點，定爲溫度計之下端基點，并依此以規定溫度之定義。反之，融解點及沸點均可用以表徵純粹質素，或用以判明所研究者，爲純粹質素，抑爲溶液。純粹質素之融解點與凝固點，恆屬相同，因此兩點之溫度，同一爲液體位相與固體位相平衡存在時之溫度也。

（六十五）壓力之影響。當融解及凝固之作用發生時，則爲具有兩位相之系統。惟位相與自由度之和依位相定律所規定恆等於三，故尙餘有一自由度，換言之，即融解點應依壓力而改變是也。

然過去此種期望，雖經長時期之觀察，亦未能將其完全證實。雖吾人久已察出大氣壓之變化，對於水之沸點能發生易於觀察之影響，唯大氣壓對於水之融解點之影響，則歷久未能證明。及將壓力增至極高時，始察出融解點確有移動。此現象所以異於蒸發現象者，不僅壓力對融解點之影響極微，且當彼增大時，融解點有時升高，有時降低，而沸點輒隨壓力之增高而上昇也。

此二事實——壓力所生之極小影響，及融解點在變化時之高昇或低降——可解釋如次：當蒸發時，容積必增加，且增加極多。卽就一大氣壓下之水而言，彼蒸發後所佔之容積，幾較其原有容積增至一千二百倍。但在融解時，容積之變化輒甚小，且通常雖係增加，然有時亦能縮小，如冰之密度恆低於水，而能浮於水面是也。壓力對於平衡之影響，視容積變化之方向及其程度而定；又彼對於融解之影響甚小，而在蒸發時則極大，且常爲正面的，卽壓力與溫度係同時上升之謂也。容積變化在大部份質素，皆爲正面的，卽其容積在融解進行時，多少有所增加，但在水，則爲反面的，因水自固體變爲液體時，其容積恆爲減小也。壓力增加一大氣壓，可使水之融解點降低攝氏 0.007 三度。是以大氣壓之改變，對於水融解點之影響，吾人未能早日發現者，實因大氣壓之改變，超過一大氣壓之十分之一者恆不多觀也。

吾人已用一蒸汽壓力曲線，表示純粹質素之蒸汽壓力與溫度之關係。茲尙有一所謂融解壓力曲線。惟此曲線雖在極大之壓力變化下，亦僅能包括融解點鄰近之極小溫度區域，因欲產生與測量數千大氣壓之壓力，殆不可能。故當固體變爲液體或液體變爲固體時，吾人對於相當於此等

轉變之臨界現象，頗難作任何確切之說明。

(六十六)過度冷卻。在液體變爲固體之過程中，常有一類似過度飽和情形之現象發生，吾人稱之爲過度冷卻。設任何固態位相之痕跡，概能慎防其存在，則液體能受冷至凝固點以下，仍不變爲固體。惟過度冷卻，達到某種程度後，此類似穩定之情形，不久即變爲不穩定者，而凝固遂自動發生矣。至於相反之現象——即將一物體加熱至其融解點以上，而使其不變爲液體——則從未發現。至於其所以不可能之理由，誠難解釋，但有一點爲吾人所能了解者，即欲使液體位相絕對不發生，乃一極感困難之事也。

(六十七)平衡變位之定律。上述隨形態變化而起之容積變化及壓力對於平衡之影響等現象，係包括於一普通定律之中；此定律可應用於一切類此之平衡，蓋此定律實際上即爲平衡概念本身之最概括的表白是也。欲使一系統保持其情形不變，則必具有一條件，使此系統在無論何時雖受外界之移動後，仍恢復其原有之情形。例如以綫懸一重物，而此物係在一平衡之位置，則欲移動之，必需加以工作，而此物移動時所產生之反抗作用，必仍驅此物恢復其原來之平衡位置。

上述諸平衡，正係如斯。蓋吾人欲強使其情形發生變化，其中必發出一種反抗作用。故當吾人強逼冰水混合物之容積縮小時，必將引起一種變化；此變化將儘量使加入之壓力，失其效力；而減少容積之作用，遂行發生，即冰之一部將行融解，因其容積大於彼所化成之水之容積也。冰在融解時，恆吸收熱量，故溫度必下降，直至達到一新平衡爲止。是以較低之溫度，適當於較高之壓力。若在此實驗中用一遇融解反行膨脹之質素（如石蠟），則僅能由此質素一部份之凝固，使其容積減小。當凝固時，熱量放出，而溫度升高。故在較高壓力下之新平衡已轉至較高溫度之下。

至於由液體達到蒸汽之轉變，其關係較簡，蓋容積常隨之增加，從不見減少也。此相當於上述之第二種情形，故當容積減少時，蒸汽漸行消滅，而同時放出熱量，是以在較高壓力下之新平衡，遂在較高溫度下成立焉。

(丙) 物態間之平衡

(六十八) 三相點 在含有純粹質素之兩位相之諸系統中，尙餘一自由度，故吾人可利用此點，使第三位相出現。此時一切自由度，已均用去，是以吾人可得一推論，即純粹質素之三個位相，僅

能在一單獨溫度及一單獨壓力下，同時存在，蓋此時已無任何變化之自由矣。

吾人今可敘述水之此類情形。以言液體水及水蒸汽，此二者，能同時存在於頗不相同之溫度下。但同時如有冰存在，則其溫度必離零度極近，因壓力之任何變化，對於融點僅能發生極微之影響也。反之，欲使蒸汽可以同時存在，則壓力又須極小，因水蒸汽僅能在壓力等於水銀柱高度〇·四五八公分時（參看第五十三節）與液體水同留於零度也。在此壓力下，冰之融點為零上〇·〇〇七四度。所謂零度溫度，即冰在大氣壓之下之融點；而此融點每逢壓力減去一大氣壓時，必升高〇·〇〇七四度，故壓力為零時，其融點應為十〇·〇〇七四度。此處所述之壓力為〇·四五八公分，其融點應較壓力等於零時減少 $\frac{0.458}{76} \times 0.0074$ 度。惟此差數極微，故實際上仍為零上〇·〇〇七四度。

由此觀之，冰、水及水蒸汽，僅在壓力等於〇·四五八公分及溫度等於十〇·〇〇七四度時，方能同時存在。此種可使純粹質素之三個位相同時存在之一點，謂之三相點。廣而言之，每一純粹質素均有其三相點，惟吾人往往為實驗方法所限，尙不能達到是點耳。

(六十九)平衡定律。吾人對於上列之討論，亦可提出一種異議，而引起一重要之普遍觀察焉。水之蒸汽壓力在三相點，爲 $0 \cdot 458$ 公分，已如前述。然冰亦有其完全確定之蒸汽壓力，故在 $0 \cdot 0 \cdot 0$ 七四度時，冰之蒸汽壓力究爲若干大，（彼顯然可與水之蒸汽壓力相同或相異。）實爲吾人所當發問者也。

茲假定冰之蒸汽壓力在三相點上，與水之蒸汽壓力不同，則欲彼等在三相點上平衡，換言之，即欲使處於該點下之情形不因時而變，殆不可能，因水之蒸汽壓力，若大於冰之蒸汽壓力，則水必不斷蒸發而沈澱爲冰。換言之，假設空間最初係由相當於水之蒸汽壓力之蒸汽所充塞，則此蒸汽對冰將呈過度飽和之狀態，因此蒸汽壓力，實較蒸汽與冰平衡時應有之蒸汽壓力爲大，結果此蒸汽必變爲冰，待達至相當於冰之蒸汽壓力而後止。但既達此情形，則就液體水而言，空間內之蒸汽爲未飽和的，故將有更多之水，繼續蒸發。如溫度保持不變，則全部之水，勢將蒸發而變爲冰；故在此情形下，欲使冰、水及水蒸汽同時存在，殆不可能矣。

反之，吾人若假定在同溫度時，冰之蒸汽壓力，大於水之蒸汽壓力，則依同樣理由，亦可得到冰

不能與水及水蒸汽同時存在之結論。

然經驗啓示吾人，此種不含時間性的，而相當於真正平衡之三相點，確可使之實現。自此經驗上之事實，可得一結論，即在三相點下，固體位相之蒸汽壓力及液體位相之蒸汽壓力，二者必屬相同。

吾人可將此結果，作一更普遍之申述如下：設某系統中之平衡情形之存在，業經證實，則吾人可得一推論，即可加諸此情形之任何變化，皆能引起一種阻止該變化實際發生之力。爲證明此類之力，在變化所循之任何路徑中皆係存在起見，吾人僅須安排該系統，使其有發生變化之可能。若事實上該變化並不發生，則該力之存在，實無疑義矣。此類之力，在上述之實例中，即該兩相共同存在時所具之相等之蒸汽壓力是也。

上述理論，可將其全部摘要如次：一系統在一種意義下爲平衡，則在每一意義下皆爲平衡。

應用此原理以發現數字上之關係，在過去頗著成效，蓋無論何種複雜之系統，既經證明係在平衡狀態之下，則對於任何加於此系統之變化，吾人皆能說明該系統所循之變化方向；且不論此

等方向如何，又能斷言該系統中所含各種舉足輕重之因子，皆將達於彼此均勢之境地，而使該程序無從實現。是以該系統所循之任何變化方向，皆能使吾人獲得一由此等舉足輕重之因子造成之方程式，而在其相當之性質間求得一數字上之關係。此種近於抽象的觀察在實際上之應用究屬如何，吾人此後尚將舉例以說明之。

惟吾人須知應用此基本原理所求出之此種關係，與普通應用邏輯或算術的方法所求出之天然關係不同，因前者恆須借助於經驗也。此處之所謂經驗，即吾人每次須先證明平衡情形確係存在，換言之，須能直接觀察及測定該系統在等恆壓力及等恆溫度下確係不變之謂也。故由此基本原理中所演出之一切個別定則，其所包含之意義，亦不外平衡情形在實驗中所表現之事實而已。

(七十) 在三相點之蒸汽壓力曲線 吾人從上述推理中，可得一反面的結論，即在三相點外，冰與水之蒸汽壓力，必不相同，因在此點外，冰、水及水蒸汽，并不能在平衡狀態下存在，蓋在較低溫度之下，水將凝固為冰，而在較高溫度之下，冰將融解為水也。夫水在低溫度之下，既不能與冰共

存，而須轉變為冰，則吾人可以斷言水之蒸汽壓力必大於冰之蒸汽壓力。故如以水及冰置於同一空間之內，而不使之直接接觸，則水在零上 $0 \cdot 0 \cdot 0$ 七四度之下，必因其蒸汽壓力較高之故，發生蒸溜作用。且此作用必繼續進行，直至全部之水，轉變為冰而後止。此結論早由實驗所證實矣。在另一方面，在零上 $0 \cdot 0 \cdot 0$ 七四度以上之冰，其蒸汽壓力較高於水之蒸汽壓力，故雖使其不與水作直接之接觸，彼亦將蒸發而凝結為水，直至全部歸於消滅為止。

上述之全部理論，可用第三圖所示冰及水隨溫度而改變之蒸汽壓力曲線以說明之。二者相交於零上 $0 \cdot 0 \cdot 0$ 七四度，在圖中已明白註出，蓋僅在此點，兩者之蒸汽壓力方相同也。

此種關於水在各種形態下之解釋，亦可應用於其他一切之純粹質素，惟須彼等之三相點在事實上可以實現及測量耳。

(丁) 固體與固體間之平衡

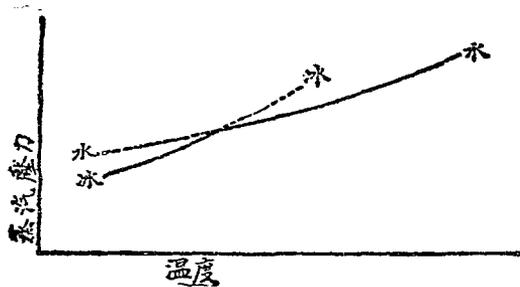


圖 三 第

(七十一)同質異相性 質素之氣體及液體形式，雖僅有一種，但其固體形式則可無限制。當一質素有數種固體狀態時，則此等狀態之相互關係，與普通狀態相同，蓋固體質素之融解及質素之由一固體形式變為另一固體形式，係同在一定溫度下發生者也。

後一現象，在二碘化汞極為明顯。二碘化汞在平常溫度下，為一猩紅色之質素，其顏色在一百二十六度以下并不隨溫度之昇高而改變；如熱至此點以上，則其紅色消滅，而代以類似硫黃之黃色。同時其他一切性質，如其結晶形，密度及硬度等等，亦均較前不同。但當使其溫度復行降低時，則發生一相反之轉變，即黃色仍變為紅色，而其他一切性質，亦恢復原狀是也。

此種變化，與普通形態之變化實極相似。即根據較精確之研究，亦不能證明二者間有何根本不同之處。故此類稱為同質異相之變化，亦可包括於普通之形態變化中。此類變化，不能在液體及氣體中出現，前已申述，故吾人可得一結論，即任何質素，可具有一氣體形式，一液體形式，及數固體形式。

(七十二)壓力之影響 在一固體形式因同質異相之變化而可轉變為另一固體形式之溫

度下，兩形式能同時存在；但在此溫度（普通稱爲臨界溫度）之上或下，兩形式中僅有一種爲穩定者。根據沸點及融點之情形，吾人可推測此同質異相之臨界點，亦應隨壓力而改變。然在此類變化中，容積之變化大抵極爲有限，故壓力對於臨界溫度，亦僅能發生極微之影響。抑尤有進者，當質素自其低溫度下之穩定情形，變爲其高溫度下之穩定情形，常須吸收熱量，此與沸騰作用及融解作用完全相似。是以壓力對於臨界點之影響，恰與對於融點之影響相同。故增加壓力時，臨界點將循下述方向而改變，即佔有較小容積之形式在較諸原有臨界溫度更大之溫度下將愈見穩定是也。準此，當屬於高溫度區域之形式佔有較小之容積時，則臨界溫度將隨壓力之增加而降低。反之，如此形式在高溫度區域佔有較大之容積，則增加壓力之結果，將使臨界溫度升高。在此兩種情形中，壓力之影響雖極微小，但吾人却能證明其確係存在，且與理論上所預料者完全相符。

（七十三）過度現象。就量的方面言，同質異相之現象，與沸騰及融解之現象互異，蓋前者之中較易發生類似過度飽和之現象，故在既存情形下不穩定之形式，亦能有長久之存在，且縱與比較穩定之形式接觸，其轉變之經過，亦極迂緩。

因此吾人常能見到此類不穩定之形式而不能察出其不穩定性。位相定律嘗告吾人謂壓力及溫度既經決定後，則通常僅有一單獨形態得以存在；兩種形態之存在，卽與一連串之壓力與溫度間之聯立數值有關；若三種形態，則僅能在一單獨溫度下存在焉。準是以論，吾人僅在臨界溫度之附近，可以尋得一質素之兩種同質異相之形式，且其中亦僅有一單獨形式，應屬穩定者。然實際上則不然。例如礞卽具有金鋼石，石墨，煤三種固體形式，而此等形式中之任何二者，并無歸於消滅以構成第三種之傾向。又如磷亦具有紅色及黃色兩種形式，然二者皆能在平常溫度下，經過極長之時間，而不由任一形式變爲另一形式。不過黃色磷在此處已微具變成較穩定之紅磷之傾向，惟其轉變之經過，實極迂緩耳。

此類轉變，事實上確不能立刻發生，而常須若干相當時間，以完成其作用。在吾人前述之形態變化中，所需時間頗短，例如融解進行之速度，僅視吾人供給其必需之熱量之速度而定。但同質異相之轉變所需之時間，則大抵較長，且有時因過久之故，致吾人從未能察出之。惟此類轉變，能與在可測量之速率中所發生之轉變編列爲一不斷之連系，且其速度，往往能因溫度之增加（普通任

何轉變之速度，均可因溫度升高而大行增加。達到可以測量之程度，故吾人可斷言該種轉變確係存在，不過其經過之迂緩，超出吾人觀察力範圍之外而已。惟此種推斷，確已越出經驗所許吾人之界限；然吾人之所以採用者，實因無理由將此類轉變劃在普通一切轉變之性質範圍以外耳。

(七十四) 逐步定律。同一質素之各種形式中，往往有與另一形式接觸而呈不穩定性者，吾人可用兩種方法以觀察之。其一，即先使質素採取一種穩定形式，然後或同時改變其溫度與壓力，或單獨改變二者之一，使越過穩定之限度。此時倘能使在新區域中具有穩定性之新位相不致發生，則穩定性較少之形態，依情形之不同，可在較短或較長之時間內，甚或在無限制之時間內，保持不變；此種情形，吾人已稱之爲類似穩定。(參看第六十三節)

此外尚有一種形式，在吾人能達到之壓力與溫度之限度內，並不具有穩定之區域。如黃磷之形式即其例也。就吾人所知，在一切情形下，紅磷之穩定性，遠在黃磷之上，但實際上黃磷不僅較紅磷爲著名，且其發現時期，亦較紅磷爲早，蓋用化學方法製磷時，首先出現者恆爲黃磷，而非紅磷也。夫此黃磷決非因穩定性範圍發生或種變遷，而留下者；然本應有較穩定之形式出現者，茲竟爲不

穩定形式所代，此中必有其原因存在焉。

事實上，確有一自然定律啓示吾人曰，當質素自一形式轉變爲另一形式時，其首先出現之形式，較諸歸於消滅之原有形式，雖更穩定，但彼在一切於新情形下可能發生之新形式中，實係一最不稳定者。

吾人試就一質素之可於某種情形下存在之各種形式，按其穩定性之次序，標爲一，二，三，四；如以一代表最不稳定者，則當此質素自動離開形態一時，出現者并非最穩定之形式四，而係比較穩定之形式二。至於此形式將保持不變，或變爲形式三，又須視其本身爲類似穩定者，抑爲不穩定者而定。又在同樣情形之下，設有一較形式三更爲穩定之形式四，有如上所述，則形式三將先自形式二構成，然後再轉變爲形式四。

吾人日常所見適合於此定律之現象，不勝枚舉。例如貯水於一小曲頸甌中，先用沸騰法排出空氣，再將此管密封，則吾人雖將此甌之頸部置於一零下五度至十度之混合冰劑中，亦僅能獲得液體水而已，蓋冰在此溫度雖爲比較最穩定之形式，然所具穩定性介於冰與水蒸汽之間者，尙有

液體水在，故首先出現者爲液體水而非冰也。又如紅色二碘化汞，雖較黃色者穩定，然當其在一百二十六度下於真空中昇華時，黃色者輒先出現。是以吾人可以說明，磷之蒸汽形式何以先凝結爲不穩定之黃色形式，而後始在適當情形下，變成較穩定之紅色形式。此處所謂適當情形，意即充分提高溫度，可使轉變速度，達到足夠之程度是也。

根據上說，吾人當不難了解許多形式之穩定限度，何以不爲人所知悉，蓋此等形式若爲類似穩定者，則僅須防其與較穩定之形式接觸，即能使其永久保持其原有形式而不變；又此等形式如爲不穩定者，則彼僅能在某一時期內不變，惟此所謂某一時期，往往能因轉變之速度過小，而使吾人疑爲漫無極限耳。

(七十五)同質異相形式之蒸汽壓力。質素之穩定問題，在研究其同質異相之形式時，極爲重要。惟用直接觀察以解決此問題，輒因轉變過緩而發生困難。但吾人在直接觀察法以外，尚有數種方法，可用以測定質素之穩定性，而其中最簡單者，厥爲測量蒸汽壓力之方法。

茲設以某種質素之兩種不同形式，及其蒸汽納入一空內，則能發生下述之兩種情形，即兩

形式之蒸汽壓力，或相同，或互異是也。依前一情形言，兩形式係成平衡，換言之，即其中任何一形式不能消毀另一形式而自行增加，蓋以前述之定律，任何系統在一方面爲平衡時，則在一切方面均爲平衡，故此處之蒸汽壓力既係平衡，則該兩形式雖直接接觸，亦不發生相互影響。依後一情形言，兩形式之蒸汽壓力既不相同，則兩者必不能成爲平衡，且蒸汽壓力較低者，必較穩定，蓋在此情形下，兩形式均先放出蒸汽，及達到較低之蒸汽壓力時，相當於此壓力之第一形式，卽不復繼續蒸發；但在另一形式，其蒸發作用，則仍繼續進行。此形式之蒸汽對於第一形式，成爲過度飽和，故凝結爲第一形式。因此第二形式之蒸汽，永不能達到飽和之程度，故必繼續蒸發不已。由此觀之，獲得平衡之唯一方法，厥爲含有較大蒸汽壓力之形式，盡行蒸發，而所遺下者，僅爲第一形式及其蒸汽。

吾人亦可應用別種反應，使該兩形式中發生一共同之第三位相，而依上述原理，作同樣之觀察，因吾人由第三位相之探討，卽可知該兩形式（設存在於非平衡時）將循何種方向而轉變。但適所討論之測量蒸汽壓力之方法，係最簡單者；因其他方法，類需借助於第二種質素也。

由此推理，吾人可得一結論，卽兩種同質異相之形式，若在臨界點上互爲平衡，則其蒸汽壓力

亦必相同。此結論與研究質素在固體及液體形態時之蒸汽壓力所得之結論（參看第六十九節）完全符合，因在該節中所論及之蒸汽壓力，在融點（相當於此處之臨界點）時，亦屬相等，而越過此點以外，穩定性較小之形式，亦具有較高之壓力故也。

因此，該處所列之第三圖，亦能直接應用於同質異相之形式上。

此外尚有若干同質異相之形式之臨界點不為吾人所知，因在吾人所知之整個溫度區域內，（其向上之極限，係由該形式之融點所限定）。其中之一形式較諸另一形式，恆為不穩定的，故其蒸汽壓力亦恆高出於後者；是以彼等亦不具有臨界點。

1-3
9

040419



2121.6

萬有文庫

第一集一第

王雲五主編

化學原理

(二)

歐斯伐著

湯元吉 柳大維譯



商務印書館發行

尊有文庫

第一卷

目錄

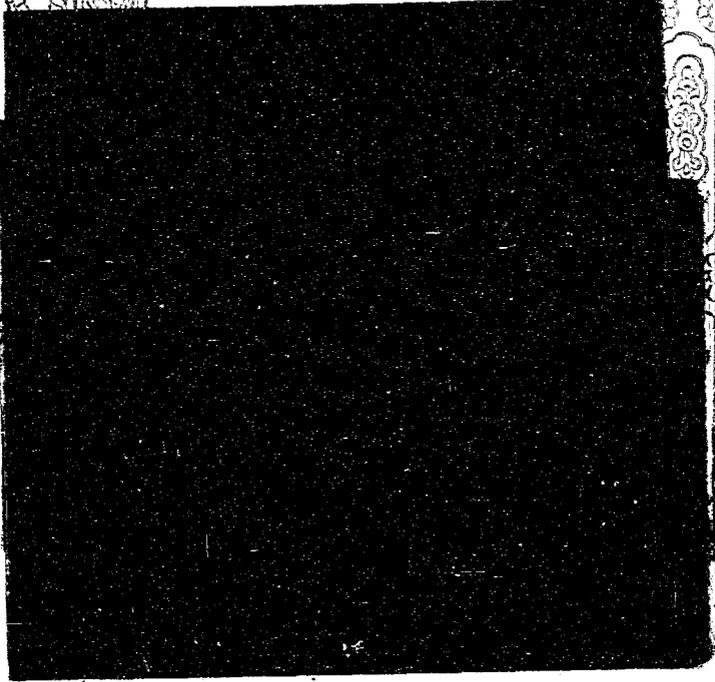
商務印書館

040424

化學原理

二

歐斯氏著
楊克言 譯



第五章 溶液。

(七十六)緒論。天然出產或人工製成之固態物體，類皆遵循第七節所述之質素定律，故能造成彼此截然不同之分類。但液體及氣體則往往違反此律，因一部份之液體及氣體所含之性質，可在某種限度內具有一切可能之值，故可造成無數之中間形式，而使彼此截然不同之分類，不能成立。

此等中間形式，稱爲溶液，吾人除在自然界可常遇見外，亦能混合各種不同之液體或氣體而製造之。設吾人用固體作此實驗，則結果將產生一種非均勻之混合物；而其所含之各成分，不僅可由直接觀察，或用顯微鏡一一鑑別之，且可用機械方法，將其析出。然在氣體及液體則不然，因前者恆能造成均勻之質素，而後者則往往可造成均勻之質素；故欲鑑別其所含之成分，或用機械方法，使其分離爲原有質素，殆不可能。此等溶液之性質，與其所含成分之性質迥然不同，故溶液之形成，實爲一種化學反應。

溶解作用，究爲物理反應，抑爲化學反應，科學家嘗加以長期之爭辯。但在溶解一字之定義未確定之前，該問題必仍未由解決。吾人嘗謂化學反應中所產生之質素，其性質應完全異於原有質素之性質；是以溶解作用，殆屬於化學反應。惟此說並不能示吾人以溶液及其成分間之關係，尤不能告吾人以此等成分，是否尙存在於溶液中而未起變化。

溶解反應與形態變化之最顯著之區別，卽爲至少須有兩種不同之質素，始能構成一溶液。反之，由形態上之變化（或普遍言之，卽由一新位相之構成），吾人又可將一溶液分離爲遵循質素定律之各質素。凡遵循此律之質素，吾人嘗稱之爲純粹質素，因其在等恆溫度及等恆壓力下，可由一形態完全達於另一形態也。（參看第四十八節）是以對於任何溶液，僅須指出其由何種純粹質素所造成，及此等純粹質素之分量成何比率，或指出其可分離爲何種純粹質素，卽可明白規定其特徵矣。夫溶液之構成及分析，乃一種可逆的作用。例如一溶液係由三分之一之甲質素及三分之二之乙質素所構成；今如將其完全分析，則三分之一必仍爲甲質素，三分之二必仍爲乙質素。

含有兩種，三種或多種成分之溶液，稱爲二元的，三元的，或……元的溶液。吾人茲將加以討論

者，大抵爲二元的溶液，因其中之關係比較最簡單也。

(七十七) 溶液之種類。溶液除有上述區別外，尙可分爲氣體的、液體的、及固體的三種。惟上文嘗謂固態物體，大抵遵循質素定律，換言之，即彼等大抵不能構成溶液是也。此說現須加以限制，因固態溶液實際確可發生；不過其所含質素大抵須相類似，故比較殊不常見耳。是以當吾人論及氣態及液態質素時，須常防其爲溶液；但論及固態物體時，則視之爲純粹質素，較爲可靠。故化學家欲製純粹質素，常在可能範圍內設法使之變爲固體，而往往用降底溫度之法，以求達到此目的；至於別種方法，吾人於討論溶液性質時，尙將認識焉。

兩種氣體合併，即產生氣體溶液；但當一氣體與一溶液或固體接觸時，因此二者發生蒸發作用，亦能產生氣體溶液。有時由液態物體或固態物體之交互作用，亦可構成氣體溶液。此等情形，雖非絕對不能發生，惟其成立，須具有特殊之條件，故此處暫不予以討論。然在此後之探討中，遇有此等情形，仍當將其提出也。

(七十八) 氣體溶液。氣體具有隨時構成溶液，及以各種不同分量構成溶液之性質。換言之，

即任何兩種或兩種以上之氣體合併後，無論其分量成何比率，其直接結果，輒爲由此等成分構成之均勻氣態質素是也。

由氣體之交互作用，而產生液體或固體，並非罕有之事。此種作用爲一狹義的化學反應，因有一種新的純粹質素構成也。但此項反應恆可視爲發生在氣體互相溶解之後，其表徵則爲熱、光，或其他各式之能之出現。惟氣體間發生溶解作用時，並無能之變化發生，故溫度恆保持不變，亦不發生光之放射。吾人茲將專擇此種現象討論之。

(七十九)擴散。當兩種不同之氣體，貯入同一容器之後，則其中之較重者將沉於該器之底層，而留較輕者於上層。惟此種情形，勢不能持久，因遲早（時間之長短，隨氣體之性質，溫度及容器之形狀爲轉移。）該兩氣體，必在全容器中均勻散開也。吾人嘗謂任何單獨之氣體，皆能滿佈於藏彼之任何容器中；現又知雖容器中已滿佈另一氣體，但後來加入之氣體，仍具同樣之性質，不過其散佈之速度，較諸貯入空容器之中，迂緩多多耳。但吾人如用機械式的混和（如在容器內用一個態物體往復移動。）亦能增加其速度，而使其在數秒鐘之內，完成散佈之工作；否則，其佈滿於較大

容器中所需之時間，往往可歷數日或數星期之久。至於散佈速度可因機械式之混和而增加者，實不外乎氣體互相混和及溶解時所經之路程大為縮短所致；而氣體之溶解，則有賴於彼此之先行滲透也。此種作用，即所謂擴散是也。

在兩種或兩種以上之氣體中，已完成溶解作用後，彼等即不能再自動分離。故氣體溶液中密度較大之成分，決不能聚集於容器之底層，而留較輕之成分於上層。是以溶液存在之情形，即為數種氣體自動並存於同一空間之內而不復自動分離之情形，故係一種較穩定之情形。

(八十) 氣體定律之應用。壓力及溫度之變化，對於氣體之溶液所發生之影響，與對於純粹氣體所發生者，完全相同，故第三十二節至第三十五節中所敘述之一切性質，不能據以判別純粹氣體與氣體溶液。但氣體溶液當溫度降低或壓力增高而轉變為液體或固體時，其作用即與純粹氣體不同矣。蓋純粹氣體之轉變，能在等恆溫度及等恆壓力之下完成；而氣體溶液則從開始產生一新位相起，至其轉變之作用全部完成為止，所經過之溫度與壓力之區域，往往廣狹不一。此種普遍之現象，吾人於第四十八節中，已用作溶液之初步表徵矣。

(八十一)部分壓力。使兩種具有相同壓力之氣體恰好充滿一容器內，則彼等初將依其密度之大小，分爲上下兩層，而不互相溶解，已如上述。設其共有之壓力爲 p ，其容積一爲 v_1 ，一爲 v_2 。今若用機械方法使該氣體混和，或待其自動完成擴散作用，而成爲一種溶液，則吾人將見其壓力 p 并不改變。但彼等現已佈滿於容器中，故每一氣體之容積已變爲 $v_1 + v_2$ ，同時其壓力亦必會發生相當之變化，因據觀察所示，現在兩氣體之共同壓力，與以前每一氣體之壓力，彼此實相同也。

由此可見波義耳定律，對於氣體溶液亦可適用。根據上文所述，甲氣體之原有容積爲 v_1 ，擴散後之容積爲 $v_1 + v_2$ ，則其方程式當爲 $p_1 v_1 = p_1 (v_1 + v_2)$ 或 $D_1 = \frac{p_1 v_1}{v_1 + v_2}$ 。式中 p_1 係代表氣體在全容器中所生之未知壓力。依同一原理，吾人可爲乙氣體之最後壓力立出下之方程式： $D_2 = \frac{p_2 v_2}{v_1 + v_2}$ 。

如將此兩式相加，則得 $D_1 + D_2 = p$ 。此即表示由兩種氣體造成之溶液之壓力，實等於該兩氣體單獨存在於容器中之壓力。氣體溶液中所含之每一氣體之壓力，稱爲該氣體之部分壓力。設將上列中兩氣體之部分壓力相加，則所得之和，即爲由該兩氣體所構成之溶液之壓力。

吾人設從上列兩式中消去壓力 p ，則得 $\frac{D_1}{D_2} = \frac{v_1}{v_2}$ 。此即表示兩部分壓力之比率，係等於該兩

氣體在同樣壓力（指尚未實行混和前之壓力）下，所佔之容積之比率。

由此觀之，氣態溶液之密度，係等於其各成分在部分壓力佔有全容器時應有之密度之和，蓋每一成分在發生溶解作用前後所有之密度，係與其所佔之容積成比例也。夫部分壓力與容積之關係亦復如此；而部分壓力之和，又係等於該溶液之總壓力，故由部分壓力中算出之部分密度之和，即等於該溶液之總密度。

如以同樣計算法，用於三種或三種以上之氣體，其結果恆屬一致。故氣態溶液之壓力，恆等於此溶液內各成分之部分壓力之和。

（八十二）溶·液·中·之·氣·體·常·數。經驗又示吾人曰，氣態溶液遇熱之膨脹係數，係與純粹氣體之膨脹係數相等。此固意料中事，因吾人前已證明膨脹係數與氣體之本性無關也。（參看第三十三節。）

是以 $\frac{PV}{RT} = n$ 一式對於氣態溶液，亦可應用，而與壓力及溫度無關。此處之溫度 T 及容積 V ，係溶液中一切成分所共有，惟一切成分各有其獨具之部分壓力。此等部分壓力間之關係可由：

$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$ 一式表之。至於式中右方所含項之多寡，全視該溶液中所含氣體成分之數目而定。由各個氣體之部分壓力中所求出之 r ，如別之爲 r_1, r_2, r_3, \dots 等，則可得下列諸方程式：

$$pV_1/T = r_1 pV_2/T = r_2 pV_3/T = r_3 \dots$$
 如以各式相加，則得 $(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) \frac{V}{T} = r_1 + r_2 + r_3 \dots$ 又因 $\frac{pV}{T} = r$ ，故 $r_1 + r_2 + r_3 + \dots = r$ 。此即表示氣態溶液之氣體常數 r 係等於其成分之氣體常數之和。（成分之氣體常數，可由部分壓力中推算得之。）

部分壓力定律，爲道爾頓氏所發現；彼嘗用氣體間並不發生相互壓力一語，以表之。彼之所以能發現此律，實由於氣體之擴散作用，表明氣體在空間之散佈，並不因該空間中已有另一氣體存在，遂生阻礙也。但實際上未經混和之氣體，常能同時存在而相互間發生一種壓力。故吾人於敘述氣態溶液之作用時，最好避免道爾頓氏之可以令人發生誤會之說法，而將部分壓力之定律視爲較爲合理之表白。第八十一節中所述之實驗，嘗證明當兩種或兩種以上之氣體自混合物之形態達到溶液之形態時，並無能放出；此實驗最能表出氣體在進行溶解時之作用，而 $r_1 + r_2 + r_3 + \dots$ 一方程式，對於溶液及其成分間之熱力學上的關係，亦爲最概括之表白。

(八十三) 氣態溶液之其他性質。至於溶液與其成分間之其他關係，與適纔所述者，極相類似。總之，吾人倘將其各成分視爲佔有該氣態溶液之總容積而均勻分配於其中者，則氣態溶液之任何性質，皆可用各成分之性質之和以表之。此對於顏色，折射指數，電性質等，皆可適用。

故計算氣態溶液之性質，實極簡單，因氣態溶液之性質實際即等於其成分之性質之和是也。惟此計算法，僅對於此種溶液方爲適用，而液態溶液（據吾人所知，尙有固態溶液）則不遵循此定律，故後者之性質與吾人從其成分之性質依照混和定則所算出者，迥不相同。是以氣態溶液之此種性質，殆與機械式之混和物完全相同。因此，吾人可斷定氣體互相溶解而變爲氣態溶液時，其唯一之變化，厥爲容積之改變；且根據此前提，從氣態溶液之成分之性質，計算該溶液本身之性質，當不致有犯錯誤。故一般認爲氣體係以其『本來面目』存在於氣態溶液中，之假設，其意義在此處亦至爲明瞭。

是以氣態溶液之性質，可隨其組成作任意及連續之變化，換言之，即爲其組成之連續函數是也。今若取少至無窮之純粹氣體，加於多量之另一氣體中，則在後一氣體之性質上，亦僅能發生一

小至無窮之變化。因吾人可使氣體在任何比率之下合併，故可使氣態溶液之性質，在其成分之性質間，取得任何值，更可製出無窮之溶液，使之排列於兩種不同組成之溶液間，而獲得無窮之介於該兩溶液性質間之性質。凡此事實，均可用溶液性質爲其組成之連續函數一義以解釋之。雖有時溶液之性質，不復能如在氣態狀況下由其各成分之性質推算，然其性質始終不能越出此律之範圍也。

(八十四) 氣態溶液成分之析出。夫氣體之構成氣態溶液及其在空間內之均勻散佈作用，既係自動發生，則吾人即不妨作一結論，謂此種溶液決不能復行自動分離爲各成分，蓋凡自動發生之反應，若不借助於外界輸入之工作，決無自動恢復其原來情形之理也。故吾人欲從一溶液中提出其成分時，不僅須先覓得一提取之方法，且須輸入工作，方能奏效。

此際，吾人對於溶液顯然應給予任何動力，使氣體中各成分，獲得不同之運動（例如不同之速度）。倘再能將此等相異之點加以適當之利用，則不難使不同之成分，聚集於各個不同之場合矣。

然能發生此種功效之方法，并不甚多，其中以使氣體通過一種多孔性與固態之隔壁之方法最爲顯著。設在同樣溫度及壓力下，對於不同之氣體加以壓榨，使其通過一種用焙乾之陶土製成之隔壁，則彼等通過該物之速度將隨其不同之性質而互異。故當一由速度大小不同之兩氣體構成之溶液，通過該類隔壁時，其速度較小之氣體，亦必較爲落後。

隔壁之作用，視其性質而互異，但氣體通過彼等之次序，通常均屬相同。設今有一僅容甲氣體通過而能將乙氣體全行截住之隔壁，則此隔壁之性質，不啻已近於理想的極限。吾人現有之隔壁，事實上雖不能完全達到此種理想的極限，然相去亦不遠矣。茲將先就完全與理想的極限符合之隔壁，加以研究，次再及於實際上之缺點所引起之影響。

(八十五) 半透性之隔壁。設吾人已備 A B 兩種氣體之溶液，而以之貯入一具有一僅容氣體 A 而不容氣體 B 通過之隔壁（此種隔壁稱爲半透性之隔壁）之容器中，則氣體 A 不久即通過隔壁而離開該溶液。倘吾人在隔壁之他面，將通過之氣體 A 隨時移去之，則結果爲氣體 A 完全分出，氣體 B 獨留於容器內。

惟此處應注意者，即吾人必須將氣體A自隔壁之他方移去，始能達到目的。設不履行此條件，則當氣體A之部分壓力，在內外兩層中達到相等之程度時，該氣體即不復能通過隔壁，因此時驅彼通過該壁之力，已失效矣。此處所謂移去氣體A之意義，即等於上述必須輸入工作是也。

(八十六) 逐步分離法。設吾人於上述之法中，以一滲透程度稍有差異然非絕對不同之實

際隔壁，替代理想的隔壁，則將不能達到使A，

B二氣體完全分離之目的；惟最初通過該壁

之氣體A，確較多於氣體B，且溶液亦因之分

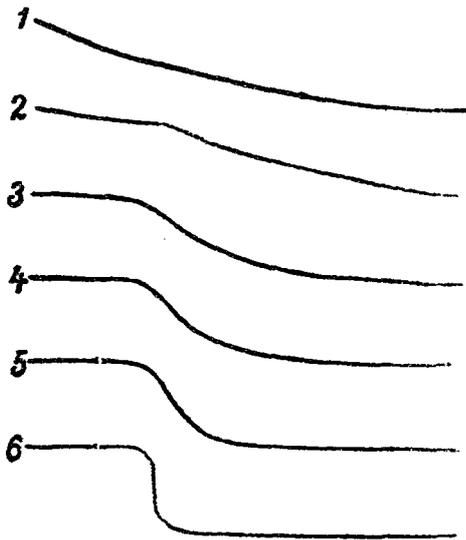
為一含有較多氣體A，一含有較多氣體B之

兩部分。設吾人再依同法處理此兩半部，則最

初獲得之四分之一，必含有更多之氣體A，而

最後獲得之四分之一，必含有更多之氣體B。

至其介於兩者間之兩部，則大致相同，并與原



第四圖

溶液亦相類似。若將此兩部合併，而加以同樣之處理，則又可獲得四部分：一爲含有較多氣體A者，一爲含有較多氣體B者，其他二部分則爲介於兩者之間者。故吾人倘一面繼續分離含有較多氣體A或氣體B之各部分，一面將每次獲得之中間部分繼續加以上述之同樣處理，則不難使A B二氣體，事實上完全分離。

上圖所示，與實際情形相去不遠，吾人閱後，對於上述之分離方法，不難獲得一更圓滿更有系統之認識。設吾人將一通過隔壁之溶液，分爲十等份收集之，而以其每次之速度，在分爲十等份之水平綫上，循垂直線繪出，則可獲得一均勻向下之綫，如第四圖第一形狀所示者。

茲若將該十等份加以分別處理，并將其分離爲兩半部，而分別收集之，則第一個十分之一之前半部，將以近似最高之速度通過隔壁；而其後半部比較遲緩。如依同法將第二個十分之一分爲兩部，則其前半部通過隔壁之速度將極似第一個十分之一之後半部，而其後半部比較更緩。吾人若合併第一個十分之一之後半部與第二個十分之一之前半部，而將第三個十分之一同樣分爲兩半部，并將其中之前半部與第二個十分之一之後半部加以合併，則當此法繼續進行到底，即可

獲得如第五圖 b 所示之各部分。圖中之 a，表示第一次分離後之結果；複線表示分離所得之各部分；單線表示合併之各部分。



第五圖

茲若將 b 綫所包括之九個十分之一，再分離為兩半部，而合併其毗連之各部分，則可獲得 c 綫所示之分配狀況。但再合併 b 綫及 c 綫末端之四個二十份之一，彼等極相類似，如括弧所示，則復可獲得十部分，而用同樣之分離手續繼續之。其結果，將有如第四圖中 2 3 4 5 各綫所示者。吾人須使此分離手續繼續進行，直至獲得第六綫所表示之形狀為止。

就理論方面言，完全之分離，固非有賴於無窮次數之分離手續，不能奏效；惟吾人測量性質之一切方法之精確程度有限，故用有限次數之手續，亦能獲得實際之完全分離焉。

此處所得之結果，為兩種不同之氣體。二者通過隔壁之速度雖異，但當其通過時各速度可保持不變；故通過隔壁之部分及所遺賸之部分，其性質亦各不變。

此等純粹氣體之所以異於原有氣體溶液，及分離時所獲得之全部氣體溶液者，其原因即因溶液通過隔壁時，恆起變化，即一部分之氣體常以較大之速度通過而聚集於外面；另一部分之氣體則以速度較小之故，成爲餘賸之部分也。

(八十七)與形態變化之比較。此情形與吾人在第四十八節中所論之純粹質素及溶液間之區別，顯然相似。惟在彼處所用者爲由一形態達到另一形態之機械方法，而此處所用者，爲滲透性各不相同之隔壁。設吾人在此處用一理想的隔壁，則該二情形之相似，更爲顯著，蓋理想的隔壁，能如形態之轉變，使分離手續一次完成也。吾人在此二情形中，嘗爲純粹質素下一定義曰：純粹質素自一形態達到另一形態，或由一區域經過隔壁而達到另一區域時，其性質恆不改變，換言之，即其轉變，常在等恆情形之下進行。至於溶液則不然，蓋彼當轉變時，恆變其性質也。

經驗啓示吾人，用一任何隔壁分出之純粹質素，當其通過任何別種隔壁時，亦恆保持其純粹之性質不變，換言之，即其轉變，常在等恆情形下進行是也。故純粹質素之定義，實具有普遍性，而與所用隔壁之特性完全無關。

抑尤有進者，此種以具有滲透性之隔壁分開之純粹質素，當吾人以形態轉變之方法考驗時，仍能不失其爲純粹質素。由此觀之，此實爲一最普遍之定義是也。

(八十八) 純粹質素。根據前此之一切觀察，純粹質素實堪稱爲溶液之近於極限者。吾人試取一切溶液，依其性質排成一連系，而使此連系中互相毗連之溶液間，僅呈小至無窮之差別，則連系之兩端，必爲純粹質素所佔有。當此種溶液從一形態轉變爲另一形態，或通過一隔壁時，輒現出不同之可變性。設此可變性，愈變愈小，終至消滅，則純粹質素將取溶液之地位而代之。

純粹質素或永住質素既佔有此種連系兩端之位置，故用作敘述溶液之性質或組成之基礎，尤爲適宜。吾人可用兩種純粹質素，製成無數之溶液；此等溶液之性質則能在純粹質素之性質中，取得任何值，而悉由純粹質素之性質表現之。設今有一氣態溶液，吾人對其所含純粹質素之性質及百分比均已洞悉，即不難對該溶液作一切可能之敘述。是以研究純粹質素，實含有極重大之科學上的意義，故吾人開始即將其視爲化學中主要工作焉。

吾人爲簡便計，曾假設一溶液內僅含有兩種純粹質素，或可分離爲兩種質素。現假設一溶液

內含有三種或三種以上之純粹質素，則討論雖將益趨複雜，但與前例在原則上并無不同之處。

(八十九) 氣體與液體構成之氣態溶液。氣態溶液亦能由一氣體與一液體構成，惟此處有一前提，即液體須能蒸發（意謂可以變為氣體）是也。至於在此情形中所應用之定律，其簡賅一如氣態溶液之定律。

吾人嘗在第四十九節中，述及一液體注入一容積較彼為大之真空容器內，則其一部或全體，必變為蒸汽。設該器內，已有另一氣體存在，則按諸吾人之定律，此氣體對於該溶液實為有等於無，故後者仍能隨其環境之轉移，局部或全部變為蒸汽；而此蒸汽之壓力，將加入已先存在之氣體之壓力中，變為一種部分壓力。

此律所述，與第七十九節中就氣體所述者相似，僅為一種終點情形；而此終點情形在真空之容器中，較在已為另一氣體所佔有之容器中，可較速達到，彼此亦復相同。

茲假設該容器大至可使吾人注入之液體，在既存之溫度下，完全變為蒸汽；又假設容器內原為真空，則該蒸汽將具有一適合於 $P \backslash \sqrt{P}$ 一式之壓力。倘容器內已有具有 P 壓力之另一氣體

存在，則因液體蒸發而產生之溶液之總壓力將等於 $P + p$ 。

反之，假設容器小至僅容一部分之液體蒸發，則當容器內原為真空時，該液體將在既存之溫度下，繼續蒸發，至達到其蒸汽壓力 d 而後止。又假設容器內已有具有 P 壓力之另一氣體存在，則該液體亦必在達到其蒸汽壓力 d 之後，方停止其蒸發作用；而如此獲得之溶液之總壓力將等於 $P + d$ 。

吾人倘以一固態揮發體，替代該液態揮發體，則一切情形，與上述者，完全相同。

此等定律，均係道爾頓氏由其所發現之『在同一空間中之各種不同氣體，彼此間并不發生任何壓力作用』一基本原理中引伸而得。惟吾人尚有一較好說法，可表達道爾頓氏之原理：即當一空間內含有數種氣體時，則各氣體所給與溶液之性質，與該氣體單獨存在時所具有者，完全相同之說也。

(九十)飽和 液體與氣態溶液并存之情形，吾人可仿別種情形，(彼等之類似性，以後將見明瞭)稱之為氣體為液體所飽和之情形；此名稱在習慣上雖不常用，願自有其理由。然吾人亦常

稱之爲氣體爲液體之蒸汽所飽和。

飽和情形之特徵，在於溶液之組成，與其所含質素之分量之比，已完全無關。現若再加以液體，則彼仍保持其液體形態與氣態溶液并存之情形不變；而後者之組成，亦能不因之而改變，但須溫度與壓力亦保持不變耳。在此情形中唯一可起變化者，厥爲兩位相之相對量。然吾人於討論質素之各種形態間之平衡時，嘗得一原則，即同時并存之位相之絕對或相對量，對於平衡之性質，毫不發生影響是也。

上述一切，實爲此原則之進一步的解釋；由此可見此定律乃可普遍應用者也。

夫此原則之重要性，吾人可以下述思維方法證明之。即兩個位相間之影響，除在二者之接觸面上，不能再在任何其他處所發生。茲姑假設平衡僅存在於接觸面及其鄰近部分間。然就每一位相言，此等部分與同一位相中距離較遠之其他部分間，亦有平衡存在，蓋同一位相中之一切性質均屬相同也。是以任何位相所佔之區域，可隨意增加，而不使平衡情形發生任何變化；故任何位相之量，對於平衡之存在，亦無任何影響也。但上述情形中所謂增加液體之意義，僅爲使液體位相之

量隨之增加而已；至於氣態溶液之組成，則仍保持不變也。

(九十一) 壓力之影響。壓力對於此處所述之平衡之影響如何，極爲明顯。若壓力增加，則氣體之密度亦必隨之，作相當比率式之增加。茲若將不足產生飽和之若干揮發性液體，注入已爲此較大密度之氣體所佔據之空間內，則一切情形與前完全相同，即該液體將行蒸發，而使其產出之蒸汽之壓力，併入氣體之壓力而變爲一種部分壓力。及此部分壓力達到液體之蒸汽壓力時，液體即不再蒸發，吾人遂復得一飽和之氣態溶液。然此溶液之組成，與前不同，因蒸汽之壓力雖保持未變，* 而氣體自始即具有較大之部分壓力也。故壓力愈大，吾人所獲得之飽和溶液中所含之氣體亦愈多。

通常吾人亦可謂一飽和氣態溶液之組成，恆循下述方向而改變，即當蒸汽量不變之時，氣體

* 此說并不完全正確，因揮發性液體之蒸汽壓力，與其所受外界壓力之大小，並非完全無關。惟以外界壓力所生之影響極微，放在此處爲簡便起見，將其略去。

常隨其本身之部分壓力作比率式之改變也。

吾人嘗根據固體溶解於液體中之簡單情形，常以爲飽和僅與參加之質素之性質有關；但從上述一切觀之，則知其殊不盡然，蓋飽和云者，實爲一種平衡現象，而此種平衡現象，全視參加之位相之性質而定，故質素在量上之比率儘可不同，而該平衡現象往往仍可發生也。

(九十二) 溫度影響。上節所討論之飽和平衡，除與壓力有關外，亦隨溫度而爲轉移。當容積不變時，氣態溶液中所含之蒸汽，顯然亦隨液體之蒸汽壓力而增加。故溫度愈高，則溶解於氣體中之揮發性液體亦愈多；及達臨界點，遂成爲一整個之氣態溶液。(氣體與液體蒸汽二者在此溶液中之比率，可取得任何值。)至於具有溶解作用之氣體之性質如何，全無關係，故無論用何種氣體，溫度之影響輒相同。而溫度之影響又與壓力換言之，即與該氣體之密度無關。是以僅有溶解於氣體中之液體之性質，可以影響該液體隨溫度而發生變化之溶解度。夫氣體在空間內之作用，不論此空間已否含有他種氣體，恆恰相同；上述一切，即由此原則中得來之結論也。

(九十三) 位相定律。設吾人將第六十一節所述之位相定律，應用於上述之情形，則吾人勢

非將該律之範圍擴大不可。吾人在此處有氣態及液態二位相，及二自由度；蓋吾人可使溫度改變，而不必規定壓力，故壓力亦係自由也。是以位相與自由度之和，在以往之情形中爲三者，現已爲四。

此外尙有一連帶發生之區別，即在前述形態轉變之情形中，每一位相均能完全轉變爲另一位相（例如液體水變成水蒸汽或冰），而此處則不然。蓋此處之氣態位相，係由氣體及蒸汽（二者重量之比率，係隨溫度及壓力之變化爲轉移）合成之一種溶液，而液態位相，則僅爲液體而已。惟此液體中，亦含有溶解之氣體，且其量亦多寡不一。故在以往之情形中，一位相之情形及其性質，可完全由壓力及溫度兩變量而決定者，在此處已不存在，因位相之組成，在此處亦係可以變更者也。設有兩個成分時，則吾人僅須表明該二成分之重量之比，即可規定位相之組成。設有三個成分時，則須有兩個比率，始能規定位相之組成。例如以 A, B 及 C 代表三成分，而 $\frac{A}{B}$, $\frac{A}{C}$ 二比率爲已知數，則位相之組成已可規定，因此二值相除，即可得到第三比率 $\frac{B}{C}$ 矣。是以有 B 個成分時，必須有 $\frac{B}{1}$ 個之比率，方可規定一位相之組成。

設位相之組成爲不定時，則吾人除壓力及溫度二自由度外，尙有可隨位相組成之變更而轉

移之別種自由度。而溶液者，實即此種在組成上含有可變性之位相是也。凡位相之組成可用一個，兩個，或 $\omega - 1$ 個變量規定時，吾人稱之爲含有兩個，三個，或 B 個成分。故當 B 個成分存在時，吾人除壓力及溫度二自由度外，尚有 $\omega - 1$ 個之自由度。

此等自由度，可由吾人直接支配，或由吾人提出須有多數位相平衡存在之條件而支配之。如爲直接之支配，則吾人僅有一個位相，故可有 $\omega + \omega - 1 \parallel \omega + 1$ 個自由度。（式中之 B ，係指成分之數目。）倘欲使兩個位相同時存在，則僅餘 B 個自由度；倘欲使 P 個位相同時存在，則此處比上例中多出 $P - 1$ 個之位相，故自由度亦須少去 $P - 1$ 個；以公式表之，則得 $B - (P - 1) \parallel B - P + 1$ 個自由度。設以 F 表自由度的數目，則可獲得下列二公式： $F \parallel \omega - P + 1$ 或 $F + P \parallel B + 1$ 。後式最便於記憶；其含義爲：自由度及位相之和，恆等於成分之數加二，此即所謂位相定律者是也。

位相定律，適用於吾人前所提出之僅具一個成分之情形與否，極易證明：依該定律算出之自由度及位相之和應等於三，與吾人在第六十一節中所述者，完全相等，故吾人知其可以適用。又此律對於此處研討之情形，亦完全適用，因在吾人此處之情形中，具有兩個成分及兩個位相，其和爲

四，故應有兩個自由度。是以實際上，在含有液體及氣體之系統內，溫度及壓力二者，如上文所述，確係可以任意改變者也。

(九十四)成分。位相定律之成立，成分之概念與有功焉，茲欲詳加研討者，即吾人當時對此概念之解釋是也。吾人嘗視下列事實爲含有一個成分之情形之特徵：在此種情形中，因壓力及溫度之變化而發生之任何新位相，均僅能從已經存在之該位相（指該一成分而言）中產生，而無需借助於其他第三位相，亦不容任何第三位相之留下。換言之，此種實例中之每一位相，均能完全變爲另一位相也。凡能實現此條件者，吾人方稱之爲一個成分。綜言之，當一個單獨位相，足以產生任何另一位相時，則爲一個成分。

此等位相，并不必平衡存在，斯固顯而易見者。例如任何壓力下之水蒸汽，皆可用以製冰，不過祇須使其溫度降至一相當程度耳。故吾人在研究一系統時所探之整個壓力及溫度區域內，可任意選擇一位相，使之再產出其他位相，唯須前者本身能存在於吾人擇定之條件下，乃不待贅言者也。

設在所論之系統內，一位相不足以產出另一位相，則吾人稱該系統爲含有數個成分。如吾人發現此種事實時，則此系統必爲一種溶液無疑，故溶液者，乃爲數個成分在任何比率下，造成之均勻質素是也。吾人若將純粹質素，視爲此種溶液之成分，最爲合理，因一切溶液，通常均能由純粹質素構成也。然實際上亦不盡然，蓋用各種不同之溶液，亦能構成其他之新溶液，不過此法之應用範圍較狹耳。例如吾人以各種性質相同而分量不相同之成分構成二溶液，則此二溶液，雖又可由適當之配合而構成其他各種溶液，然就其所含各個成分之百分比言，此等新溶液僅能介於前二溶液之間，而不能超過之。故就各方向言，最合理之辦法，莫如將純粹質素（假設各位相爲溶液時，彼等均可分析爲純粹質素）視爲此等系統之成分。然事實上却非必要，蓋吾人自此等系統所含之位相中，選擇其組成近於極限者若干個，顯然亦能以之構成所有其他之位相，而此等選出之位相，初不必一定爲純粹質素也。

吾人可將一切系統，分爲下列數種：一爲具有兩個位相，即足以構成所有其他位相者；其他各種，則須具有三個位相，四個位相，五個位相……各不相等。吾人視位相之多少，而稱該系統爲含有

兩個成分，三個成分，或數個成分。蓋其他位相賴以構成之必不可少之位相之分量，既能由吾人在某種限度內，任意加以改變，則就該系統所含成分言，彼等即可具有若干相當之自由度。而此等自由度，恆較該類必不可少之位相，少去一個，乃上文業經提及者也。

根據此種觀察，亦可看出純粹質素實與溶液毗連，且具有可以構成一切溶液之特點；然此種特點，乃一切含有有限成分之溶液所無者也。雖吾人不妨假設一種負量，俾具有任何組織之一切溶液，能由任何兩種（或三種，或四種，……）之溶液合併而成；然此種假定之方法，在物理學上，殊不易使之實現；故事實上，純粹質素之地位，即在吾人表明溶液之性質時，亦係非常重要也。

（九十五）組成。在僅含有一個成分之系統中，任何位相皆能由任何另一位相中產出，而使後者完全歸於消滅，此事實亦可用「此等位相之組成，彼此均屬相同」一語表之。然此解釋，顯係借自比較複雜之情形中，因此處所舉之一種情形，為僅有一個成分者，故一切位相均屬單純的，無所謂「組成」也。是以稱此種系統為第一級系統較妥。至於第二級系統，即須用兩個位相以構成第三位相者。此種命名，顯須在一個以上之位相存在時，始為適用。倘僅有一個位相存在時，即根

本不能問其能否由其他（並不存在之）位相合併而成；是以吾人必須當另一位相因壓力及溫度之變化而產生後，始可問此新位相之組成，是否與原有位相之組成相同，而予以答覆也。此問題之提出實與提出「由一個位相達到另一位相之轉變，是否全在等恆情形下進行？」一問題含有同樣之意義。倘該轉變果在等恆情形下進行，則就原有之位相言，無論其轉變程度如何，其性質須保持不變。夫溶液之性質，既隨其組成而連續改變，則凡在轉變為另一位相時連續改變其性質之位相，亦必為一溶液，蓋性質既變，其組成亦必隨之改變也。反之，如以組成之變更，證明一位相之是否為溶液，較為困難矣！蓋使一溶液轉變為另一位相後，仍保其原有之組成而不變，換言之，即使一溶液之轉變在等恆情形下進行，並非不可能之事也。惟此種溶液在別種情形（如別種壓力及溫度）下，或因別種形態之位相之形成，亦能轉變為不同組成之另一溶液，而其轉變作用遂不復在等恆情形下進行。夫新位相之組成，既異於舊位相，則前者之構成，必使餘下之舊位相之組成，發生變化，而其轉變情形（例如沸點）亦隨之而改變焉。

由此觀之，吾人在此處為溶液所下之「溶液係一種均勻位相，此位相可含有任何分量之成

「分之定義，與前此所下之『溶液係一種均勻質素，其蒸發及凝固作用，常在非等恆情形下進行』之定義，實相脗合。

(九十六) 液態溶液。氣態溶液所表現之性質與純粹氣體所表現者相似；液態溶液之於純粹液體亦復如斯，故用直接方法斷定一液體是否為溶液，頗非容易。吾人必須使之發生局部變化而變為另一種情形，其溶液性質方行出現，例如其凝固或蒸發作用，均不能在等恆情形下進行，故常有一種視二位相之比率為轉移之平衡存在。

吾人從經驗得知，液態溶液或一切溶液，不論彼以何種形式由其各成分所構成，其性質恆屬相同。故由 A B 二質素構成一種溶液時，無論吾人加入於液體 A 中之質素 B 為液體，固體或氣體，結果，溶液之性質輒無差異，惟該二質素之重量與壓力，溫度二者，每次均須相同。吾人在研究溶液與其他任何位相並存於平衡時所應注意者，厥為一切有關係之質素之形態是也。故溶液之性質，可區別為以下兩組：一組為溶液所獨有，一組為溶液與其他位相平衡時所具有。就前者言，僅存之位相即為溶液之本身，故應注意者，僅為一個位相；就後者言，則至少可有兩個位相存在。此種區別，

與前此討論純粹質素具有一個位相或數個位相時所發現之區別，完全相同；惟所討論者，一爲特有性質，一爲平衡性質耳。

是以溶液之通性，即等於前次論及之液體之通性，其壓縮性與膨脹性均極微小，且常變更。溶液與純粹質素相似，所含之一切性質，均有一定。所不同者，純粹質素性質間之區別，係具有斷續性的；而溶液性質間區別之大小，通常可由吾人任意加以規定；如吾人可製造一溶液，而使其性質與另一已經存在之溶液之性質，僅呈極微之區別也。是以就構成液態溶液之純粹質素言，所有一切液態溶液之性質，亦爲其組成之連續函數。但液態溶液與氣態溶液所不同者，爲前者之性質不能如後者可依混合物定則（參看第八十三節）由其成分之性質中算得；且吾人經審慎之測量後，恆可發現前者之性質之實際值，與吾人用該定則所算得者，相差甚遠。至於此差別爲正爲負，換言之，即實際之值大於或小於吾人所算得者，則全視吾人如何表明其性質而定。溶液所佔之容積，與其成分在混合前所佔者，大抵不同。倘前者較小，則差別爲負。然該溶液之密度，勢必較大於成分之平均密度，故就密度言，則差別爲正。

溶液愈稀，（即一成分較另一成分愈多之謂）此種差別大抵亦愈少。茲假設吾人所論者，爲一純粹質素，則上述之差別，根本即不存在，而等於零；然所謂純粹質素，乃爲溶液之界限是也，故在稀溶液間，上述之差別，極爲有限。此結果係得自「溶液之一切性質，爲其組成之連續函數」之普通定律，故在組成上發生極微之變化時，性質之變化亦必甚微也。

吾人論及溶液時，常區別之爲溶劑與溶質二者。此等名稱，係由吾人任意擇定，而謂溶劑爲構成溶液較大部分之成分。然在溶液爲相等部分之成分所構成時，則此名稱即不適用矣。又如使一溶液一次含有較多之甲成分，一次含有較多之乙成分，則二者勢將互易其名稱；但按諸適所敘述之定律，性質之變化，係屬諸連續性者，故溶劑一名稱，僅在吾人欲特別指出溶液之某成分遠多於其他成分時，始可適用。

（九十七）氣體溶解於液體中之溶液。氣體，液體，或固體溶解於液體，即構成液態溶液。有時氣體與氣體，或固體與固體間亦能因交互作用而構成液態溶液，但此均爲罕有之現象，容後討論之。此處先就氣體溶解於液體中之情形，加以申述。

吾人於此有一定律，即一切氣體可與一切液體構成液態溶液是也。若僅就此點而論，此種液態溶液，固與氣態溶液相似；但氣體與氣體間之溶解度可漫無限制，而氣體在液體中之溶解度大抵均有一定也。

設吾人使一極少量之氣體，在某種等恆溫度及壓力下，與一既知量之液體合併，則該氣體之位相即行消滅，結果爲一均勻溶液。若氣體與液體之差愈小，則此溶液與原有之純粹液體二者性質之差亦愈小。故溶液之性質，係隨純粹液體之性質而連續改變。夫液態溶液與氣態溶液相似者，亦正在此；惟其性質不能由其成分之性質中預先算出，則爲彼此不同之一點也。

設今逐漸增加氣體之分量，則該氣體最初尙能溶解於液體中，而使所構成之溶液，與原有純粹液體二者性質之差，亦漸形增大。故在任何兩個由液體與氣體以不同分量構成之溶液間，吾人可製造無窮數之其他組成不同之溶液排列之。而此等溶液之性質，亦係介於該二溶液之性質之間。故吾人亦可謂一切溶液，就組成及性質言，均可形成一不斷之連系，換言之，即溶液之性質，恆爲其組成之連續函數是也。

設當輸入之氣體量，超過某種程度，則不能復為液體所溶解，而過剩之氣體遂成為另一位相而與溶液並存。此時，無論吾人再輸入若干氣體，溶液之性質總不改變，而所輸入之氣體，亦僅能聚集於氣態位相中而已。此種與另一位相成為平衡之溶液，吾人稱之為飽和的（參看第五十一節）。

（九十八）**吸收定律**。但在氣體與液體之系統中，保持不變者為容積而非壓力，則其情形即異於上述者。設吾人使一容器不為某一液體所充滿，而復加入少量氣體，則此氣體雖將溶解於液體中，而構成溶液；*但氣體位相並不能完全消滅，因液體並不充滿該容器，乃此處之前提也。故在此場合僅有一部分之氣體溶解，而所餘下之一部分，將在較小壓力下據有該容器之空位。此時吾人若繼續輸入更多之氣體，則在氣體與溶液間，勢必發生一種新的分配，換言之，即在二位相間，

* 普通言之，在此實驗中，亦有一小部分之液體蒸發，故氣體位相亦將變為溶液。但為避免吾人初步討論過於複雜

起見，姑假設液體僅有一小至可以略去之蒸汽。

每次均有一新平衡發生。至於此種平衡可否由一定律表出，乃此處所當發問者也。

吾人首當注意者，即此種平衡，並不受該兩位相之絕對分量或相對分量之任何影響，而唯一關鍵，則在與此等分量無關之另一量，即分量與容積之比率，或稱爲濃度者是也。夫在氣態位相中，濃度即等於密度。至於溶液，吾人可做部分壓力之先例（參看八十一節），爲其立一部分密度之概念，如是，則濃度即等於此種部分密度，換言之，即等於溶液之容積除溶液之氣體量。惟濃度一名稱較爲普通，故吾人將與比較合理之部分密度一概念並用之。

下列定律，可適用於氣體與液體構成之溶液：在平衡時，兩位相所含氣體之部分壓力，恆成一定比。與壓力無關之不變比率。故若氣態位相中之壓力，或與此壓力成比例之密度，增加三倍，則液態溶液中部分密度，亦將增加三倍，換言之，即須有三倍之氣體被溶液所吸收，始能達到飽和也。氣態位相中之密度與液態位相中之部分密度之比率，稱爲氣體之相對溶解度。此定律亦謂氣體之相對溶解度與壓力無關。但其絕對溶解度，即液體之容積單位所吸收之氣體量，係與壓力及氣體之密度成比例。此重要定律爲亨利氏所發現，後經本生氏加以複查與證明，惟此定律亦僅能適用於

溶液含有少量氣體之時也。

(九十九) 液體與液體構成之溶液。吾人若加少量之液體於另一液體中，通常即得一液態溶液；而此溶液之性質，與其所含較多量之液體之性質極相近。就原則上言，任何液體皆可溶解於任何另一液體中，惟其溶解度往往甚為有限耳。夫所有液體一方面既能溶解任何之氣體，他方面又具有往往雖屬極小，然總有一定之蒸汽壓力，故吾人可斷定每一液體必能溶解另一液體之蒸汽。但就構成之溶液而言，其構成之方式，絕不能對其性質發生影響。由此觀之，吾人倘可用液體甲之蒸汽與液體乙製成一溶液，則同樣可用液體乙與蒸汽經液化後所產生之液體甲，製成同一溶液。

此結論在吾人具有精密方法，可將溶解於一大量之液體中之另一微量之液體證出之場合，已為經驗所證實矣。倘吾人證明微量質素之方法愈有進展，則可以溶解該質素之溶劑之數目亦將隨之愈形擴大，而根據此理由，吾人可得一結論，即證明方法愈見精密，結果將可證明一切液體均為溶劑。是以此種假說，實最適合吾人已得之一切經驗者也。

此種擴大已經獲得之經驗之範圍，使其可以包括未經探討之類似情形之結論，稱爲歸納結論，而係建築於一種不健全之歸納之上。此種結論並不能指出真確性，而僅能指出信率；且信率之大小，又須視吾人所比較之事實之相似程度而定。此類結果在自然科學中實佔一極重要之地位，因學識之進步，有賴於彼也。然此類結論，在未經實驗證實之前，吾人須常防其有發生錯誤之可能也。

(一〇〇) 無限溶解度。吾人如繼續增加溶解於第一液體中之第二液體，則可發生下述兩種情形。第一爲加入之液體，將繼續溶解，而構成含有一連系之不同性質之新均勻溶液；第二爲加入之液體，既達某種限度之後，即不復繼續溶解，而成爲第二液態位相與第一液態位相並存焉。第一種情形稱爲無限溶解度，請先論之。

吾人如繼續增加第二液體，則其量比之第一液體，必將隨之繼續增加，而所構成之溶液之性質，必愈趨愈與第二液體相接近。故一切可能構成之溶液將造成一由第一液體通至第二液體之連系；而此連系兩端之界限，即爲該二液體是也。若此二液體爲純粹質素，則其所構成之溶液，將

成爲一種由一液體之性質達到另一液體之性質之連續不斷的過渡物。是以液態溶液與氣態溶液完全類似，惟氣體與氣體間之溶解性通常均無限制，而在液體與液體間，無限溶解度祇爲一種不甚常見之特殊現象耳。

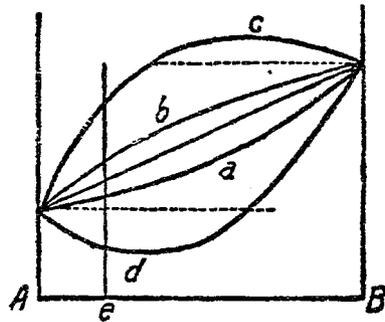
此外液態溶液與氣態溶液間，尚有一重大之區別，即前者之性質，雖能在其成分之性質間造成一連系但其所含性質之值，不僅不能由其成分之性質用普通加法算得，且往往與吾人用混合物定則所得之值，現出若干顯著之差別，至於此類差別是否爲有規則的，至今猶爲懸案也。

吾人若將兩種成分可以構成之一切溶液之性質，沿一水平線繪出，又以其各點之垂直線，表示各溶液所含之某一性質之值，則此等垂直線之終點將形成一連續之線，而其兩端，可表出該二純粹成分之該種性質。就氣體言，此線係一直線，因成分之性質，並不受溶解作用之影響，故其變化係與溶液中所含成分之多寡成比例，此吾人之所以能獲得一直線也。但在液體溶液中，此線通常均非直線（其異於直線之程度，吾人往往亦不能將其察出耳。）然恆爲一連續之綫，換言之，即彼不含有任何曲折或折斷之處是也。此固意料中事，因加入溶液中之成分之量，其比率亦含有連續

性也。此理嘗爲人所懷疑，但經過極精密之攷驗與研究後，業經證明在吾人所研究之一切情形中，確均有連續性存在。故吾人不妨歸納此事實而作一結論曰：連續性乃一普遍之現象；且此結論大致亦不會錯誤也。

(一〇一) 極大與極小 上述之液態溶液形成之曲線，與直線之差，可使前者位於後者之上方或下方，如第六圖中 a 與 b 所示。此兩種情形，均曾發現。而其他較複雜之綫，亦屬可能。

設綫之曲率逐漸增加，則可形成 c、d 二形式，此即表示將有若干溶液之性質，越出純粹性質之性質之外，而不復介於其間。此種曲綫有一極大及一極小。且在此時能有溶液之某種性質，與其某一成分之性質完全相同。故吾人如從相當於一成分之性質之一點起繪一橫線，則此橫線與曲綫相交之一點，即能表出該溶液之組成。設曲綫有一極大，則適繼所述，係指含有較小值之性質之成分。設曲綫有一極小，則指含有較大值之性質之成分。此在第六圖中，甚爲了然也。



第 六 圖

吾人在該圖中又不難察出，如兩成分所含性質之值愈相接近，其曲綫與直綫之差別亦愈小，結果極大與極小亦易產生。又兩成分所含性質之值如屬相等，則其曲綫之兩終點之高度亦將相等，於是任何差別，勢必產生一極大與一極小。在此極限之情形中，溶液性質之一切值，均將超出於成分性質之值以外。

此種極大與極小，或普通言之，即一種超羣值之存在，往往表示其所屬之溶液具有一特殊之點。此種情形，吾人容當擇其一二加以討論焉。

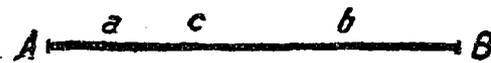
(一〇二)有限溶解度。茲就兩液體僅在某種限度內得以互相溶解之情形申述之。設吾人以成分A爲出發點，則加入之成分B初尚可以溶解於其中，及後者之量超過某種限度以外，溶解作用即行停止焉。夫一切液體均能互相溶解，故倘以A加入於B之中，其結果亦復相同。是以兩成分中之任何一種以較多量存在時，彼即不復爲一純粹質素，因恆有另一成分溶解於其中也。由此觀之此兩種不復互相溶解而並存之液體，實爲兩種飽和之溶液，惟一較富於A成分，一較富於B成分耳。

設吾人現將溶液之組成，復循一水平線繪出，則在A之近處可以發現一a點，此點即表示B可溶解於A中之最大量；同時在B點近處亦可發現一b點，此點即表示A可溶解於B中之最大量。至於含有一切位於a、b二點間之組成之溶液，決不能存在也。

茲若使A、B二成分，依其位於A、a中間之分量比率互相合併，則可獲得因含有較多A成分而與純粹質素A相似之一種均勻溶液。反之，在b、B中間所獲得之溶液之性質，則與純粹質素B相似。

現若使A、B二成分，依c所示之分量比率互相合併，則將如何？在此情形下，既不能構成一單獨溶液，遂有a、b兩種溶液發生焉。至於此兩種飽和溶液之多寡，則視A、B二成分之比率較近於a點，抑較近於b點而定，而其量之比率，則可由a、c、b一比率中直接求得之。

因二者均為飽和溶液，故在等恆壓力與溫度下，二者亦恆同樣具有不變之組成。此與位相定



第七圖

律恰相符合，蓋一方面因壓力與溫度不變，已用去二自由度；他方面因兩個液態位相之存在，又用去二自由度，故結果共用去四自由度。今者既為兩個成分，則所有之四自由度均被用去，故該種位相之組成實含有一定之值者也。

(一〇三) 溫度及壓力之影響。如上所述，a b 二極限點係與壓力及溫度有關，故根據第六十七節中所述之原理，不難求出下列之關係。

夫液體互相溶解時之容積變化極小，故壓力之變化，影響於溶液之平衡者亦極有限。是以 a b 二點隨壓力之變化，僅能發生些微之移動。蓋由增加壓力而發生之移動，恆能使此壓力復歸無效，換言之，即容積恆行縮小是也。通常在溶液構成時，容積亦恆形縮小。故假設溶液之全容積，可因其所含較少成分之增多而縮小，則壓力增加，此成分之溶解度亦必隨之增大，反之亦然。

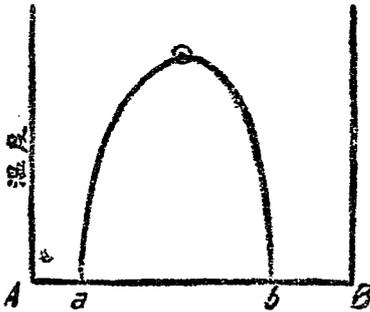
溫度之影響，與此亦復相似。夫溫度升高而引起之反應，恆可吸收熱量，故雙方濃度增大時必須吸收熱量，而溫度升高勢必使濃度亦形增大，反之亦然。此二現象，（指濃度隨溫度升高之變大與變小）吾人可在實驗中見之；惟第一種現象（指兩種僅能為部分溶解之液體，其溶解度將隨

溫度之升高而增大之現象)似較普通耳。

吾人在此當注意者，即 a 、 b 二點因上述變化而起之移動，彼此絕不相關，蓋因某種濃度上之變化，而引起之容積變化，或熱量轉移，在 a 、 b 二溶液中通常並不相同。如壓力之變化，常能使一點移向綫之中部，而另一點移向綫之終點是也。故吾人對於 a 、 b 任何一點所發生之影響，均須特別加以測定焉。

(一〇四) 溶液之臨界點 今若改變兩種不能完全互相溶解之液體之溫度，俾 a 、 b 二點可以愈趨愈近，則此二點終能相遇；換言之，即兩種飽和溶液得以存在之區域，將愈縮愈小，而至於消滅焉。故吾人如將溫度循適纜所述之方向繼續加以改變，即可獲得以任何比率互相溶解之液體。是以此二情形間之相互轉變，實係含有連續性者。

在兩點相遇之前，兩溶液之性質，可發生下述之變化，即當 a 、



第八圖

b 二點，愈相接近，則兩溶液之組成，亦愈變愈同。及兩點相遇時，組成遂變為完全相同焉。又因吾人已將兩溶液之壓力及溫度假定為相等，故二溶液間不復有任何區別存在，而變為相同。且在此時，兩溶液間之原有界面，（因其不能互相混和，故有此界面。）亦必消滅，而兩溶液遂化為一單獨之均勻液體。設吾人就第七圖中，將屬於逐漸增高之溫度之 a, b 各點，依其應有之相當高度繪出，則第七圖將擴充為第八圖；而吾人適纔所述之情形，均能由其表出焉。

兩個位相（指液體及蒸汽）因性質上之連續不斷的接近，而終變為相同之現象，吾人前已述及。至於發生此現象時之一點，吾人亦嘗稱之為臨界點。夫臨界點者，即為兩個位相變成相同之一點，故吾人亦不妨在此處提一溶液之臨界點之名。惟吾人現所討論者，為一具有兩個成分之系統，故情形亦較複雜耳。

在前述之一種情形中，每一質素，僅有一單獨之臨界點。因在具有一個成分之系統中，位相與自由度之和為三；設液體與蒸汽並存，則僅餘一個自由度；若再提出一液體與蒸汽須變為相同之條件，則最後之一個自由度，亦被用去矣，故可履行此項條件者，僅有一個溫度與一個壓力，即所謂

臨界溫度與臨界壓力是也。此外尙有一臨界密度或臨界容度，亦爲臨界點之特徵，然彼所有之特徵亦盡於此矣。

吾人若就溶液之臨界點言，則具有兩個位相，及此兩位相變爲相同之一個必須條件。故吾人所有之四個自由度已用其三，而僅餘一個矣。此乃表示若壓力可由吾人自由選擇，則其發生之變化，將使溶液之臨界壓力受其影響；若表示溶液之臨界溫度可由吾人加以自由選擇，則其發生之變化，將使溶液之臨界壓力受其影響。惟巨大之壓力變化，對於液體之溶解度，僅能產生極微之影響，而溫度之移動，亦至有限，故吾人在實驗時亦僅能達到相當於一大氣壓左右之溶液之臨界溫度而已。

是以嚴格言之，吾人所有之臨界點，實爲一臨界綫，不過其所包括之溫度範圍，雖當壓力發生極大之變化時，亦至狹隘耳。故此類由於壓力所引起之變化，其無關重要，亦正如壓力對於融點所引起之變化也。

(一〇五) 液態溶液之分離法 溶液通常均具可逆性，故由純粹質素構成之液態溶液，事

實上確能復行分離爲各成分。此處所用之方法，雖與吾人應用多孔的隔壁以分離氣體之方法，在表面上大有不同，然兩方之情形，實極類似也。

分離溶液，初可用降低溫度至固態位相之產生之方法，以求達到目的。夫固態位相大抵均爲純粹質素，吾人早已洞悉，故就原則上言，此問題不啻已經解決矣。此種分離方法，與應用一理想的半滲透性隔壁，析出各純粹質素之法實極相似。惟液態位相與固態位相間之平衡，吾人迄今尚未加以申述，故此種分離法，稍緩始能論及也。

另一分離溶液之方法，爲利用提高溫度或減小壓力之法，以製造一氣態位相。因在高溫度下工作，較在低壓力下工作容易多多，故普通所用者，均爲第一種方法；至於第二種方法，僅用於根據或種原因而須避免提高溫度時之時也。吾人倘欲明瞭此種方法，勢必對於此際發生之平衡所遵循之諸定律先有一番認識。

(一〇六) 溶液之蒸汽。設有一液態溶液與蒸汽并存於平衡情形之下，則此中即含有吾人嘗爲簡便計而分別加以討論之兩種現象。(參看第八十九及九十七兩節) 在第一種現象中，

吾人會假定氣態位相可以構成溶液，而液態位相則否；在第二種現象中，則會作一與上相反之假設。惟吾人當即聲明，謂此種假設，係代表極限之情形者；而就普通情形言，兩個位相均爲溶液也。

茲請做諸慣例，先就等壓綫加以討論，換言之，即先測量各種溶液在同樣壓力下之溫度是也。設此壓力適爲一大氣壓，則此類溫度即爲普通之沸點。

夫此類沸點可視爲溶液之一種性質，故吾人在第一百節中所作之一切觀察，此處亦可適用。是以每一由A B兩成分構成之溶液連系，均有一由各種沸點（此類沸點，係介於純粹成分之間者）造成之連系屬之，惟須A B二液體能在任何比率下互相溶解耳。此前提，吾人將常用之，故應牢記焉。至於此類沸點之曲綫，具有第六圖所示之各種形式，已由實驗一一證實矣。

吾人試取一任何溶液而使之沸騰，則其蒸汽之組成，大抵與液體不同。此種差別，勢必使餘下之溶液因蒸汽之形成而獲得較高之沸點。吾人亦常曰，較易揮發之部分，恆先變爲蒸汽也。蓋沸點若因蒸發而降低，則在既存溫度下之蒸汽壓力，瞬即超過一大氣壓，而蒸發作用勢必在爆發狀態中繼續進行矣。然此顯與吾人所作之『一切討論均屬諸平衡範圍』之前提相反；故此種溶液之

沸點，實係向高移動者也。

沸點之可以改變，全在溶液組成之先有改變。故吾人試取毗鄰之各種溶液之沸點曲綫加以觀察，則可預料某一液態溶液之組成在蒸發時，可發生何種變化，或切實言之，即其組成將移向相當於較高沸點之組成是也。

吾人如在第六圖中表示某一溶液之組成之 c 點上，繪一垂直線，使之通過沸點曲綫；則沸點曲綫之形式若為 a ， b 或 c 之一，該組成將向右方移動；沸點曲綫之形式若為 d ，則該組成將向左方移動。

至於蒸汽之組成，係循與此相反之方向移動，因若使渣滓中含有較多之質素 A ，則勢須有較多之質素 B 蒸發。

是以吾人倘使此類溶液沸騰，則其蒸發作用並非在等恆溫度下進行，而係在逐漸增高之溫度下進行；且此溫度之增高，須繼續至溶液之最後一部分亦揮發完竣為止。故吾人在純粹質素中所有者為固定之沸點，而在溶液中所有者，則為一沸騰區域，此與吾人於第四十八節中所下之溶

液定義正相符合。

茲若顛倒此實驗之程序，先擇一頗高溫度，使溶液全部存在於蒸汽形態之下，則一切關係，仍屬相似。蓋在此時欲將溶液漸漸冷卻，則在某一確定之溫度下，將有第一滴之液體出現。然此溫度並非具有同一組成之液體開始沸騰時之溫度，而係最後一部分溶液蒸發時之溫度。在上述之兩種情形中，吾人悉假定蒸汽與液體係常在平衡狀態之下。吾人於此有一液化區域，恰如以前有一沸騰區域；而此兩區域之相照合，又恰如一純粹質素之沸點與凝結點相照合也。

爲敘述此整個現象起見，吾人對於每一組成，必須測定兩個溫度：一爲最初形成之蒸汽與液體得以共存之最低溫度，一爲最初一滴之液體與蒸汽得以共存之最高溫度。而介於此兩點之間者，即蒸發及凝結之區域是也。

因溶液之每一組成，均具有此兩點，而每點又各形成一連續之曲綫，故得一如第九圖所示之形狀。夫此兩曲綫，如圖中所示，須在兩端始能相遇，因兩端係表示純粹質素者，故彼處之蒸發或凝結之全部作用，係在某一固定不變之溫度下進行者也。在兩線之其他互相隔開之整個區域內，表

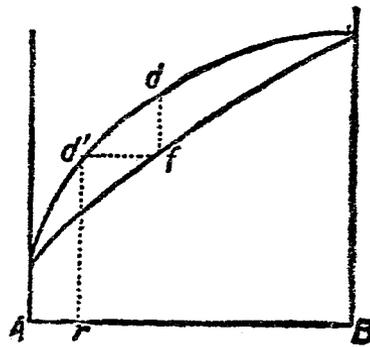
蒸汽之組成之綫，恆位於表液體之組成之綫之上。

在已知溶液之沸點爲其組成之函數後，則此二綫之路徑，即可用兩種方法測量之。在第一法中，先使一已知其組成之溶液完全變爲蒸汽，然後在其冷卻時測定第一滴液體出現時之溫度。由是吾人可在蒸汽綫上求出一點，係與液體綫上之一點成垂直線者，例如第九圖中所示之 f 與 d 點。在另一方法中，須測量第一滴蒸溜液之組成（指與液體平衡之蒸汽之組成）

此組成屬於溶液最低之沸騰溫度。設以 r 點表此組成，則 r 之垂直綫與通過 f 點之水平綫之交點，將位於 d' 點。

反之，吾人亦可根據此法，在已知之雙綫中，用與彼等互截之水平綫，求出平衡狀態下之一切液態及氣態位相之組成。而每一水平綫截成兩點，即表出兩個組成。

此種觀察，亦可應用於第六圖中 a, b 兩種情形之上，不論沸點曲綫之凹陷，係向上或向下者。



第九圖

若在沸點曲綫上有一極大或極小，則有新關係出現，吾人即將論及之。但在討論之前，請先將上述各種關係在液態溶液分離法上之應用，加以敘述焉。

(一〇七) 蒸溜 在液態溶液上之蒸汽，大抵含有與液體本身不同之組成，故吾人可使蒸汽液化，而由此將一溶液分離為不同組成之兩部分。至於最完全之分離，可於一個成分僅具有小至不可測量之蒸汽壓力，而蒸汽中僅含有另一成分時形成。蓋在此情形中，吾人僅須將不斷發生之蒸汽陸續移去而使之液化，則移去者為一成分，餘下者為另一成分矣。此法常用以從河水或泉水中製造純粹之水。泉水中常含有與地面接觸時所溶解之各種質素，然當泉水沸騰時，此等質素之蒸汽壓力小至不可測量，故吾人如使該種「不純粹」之水所發生之蒸汽液化，則所得之水即為不復含有別種質素之「純粹」水矣。

此種先使液體變為蒸汽，再將蒸汽凝結為液體之作用，稱為蒸溜。蒸溜法中所用之器具，一為供液體變為蒸汽之曲頸甌；一為供蒸汽液化之冷凝器，此類器具應用於小規模工作者，大抵為玻璃所造成；應用於大規模工作者，則為金屬所造成，蓋因玻璃易於破碎耳。

用蒸溜法可製造純粹質素一事，對於化學家極為重要；此法在中古時代已通行，其發現實為科學上一大進步，因彼對於促進純粹質素之智識，曾有極大之助也。

(一〇八)部分蒸溜。設兩成分皆易於揮發，則經過一次蒸溜，尚不能將其完全分開，因所得之兩部分中，均含有該兩成分，不過此等成分之比，較之在原有溶液中，已不相同。但在此種情形下，吾人若將蒸溜法加以適當之反覆應用，亦可使該兩成分完全分離。

此處之情形，與第八十四節所述應用多孔的隔壁以分離氣態溶液之情形，完全相似，蓋彼處之只許一個成分完全通過隔壁，實相當於此處之只許一個成分構成蒸汽，而彼處所利用之程度不齊之滲透性，又相當於此處所利用之程度不齊之揮發性也。由此觀之，凡兩質素在一切情形下係具有相等之通過隔壁之力或具有相等之揮發性者，則欲使之分離，殆不可能；且吾人亦不能區別之，因二者原屬相同者也。

夫用多孔性隔壁以實行分離一法中之說明（參看第八十六節）亦能應用於蒸溜分離法。即吾人可將全部溶液，先用蒸溜法分為十份（或其他任何等份），再將每份用蒸溜法分為兩部分，

而將其中之相似者加以合併及蒸溜，直至全部溶液已分成各成分爲止。就原則上言，絕對之分離，在此處亦非經無窮次之蒸溜，不能達到目的。惟通常在絕對之分離尚未達到之前，吾人用以證明將近純粹之液體中所含剩餘之別種成分之方法，已失其效矣。故在實際上，此種分離手續，并無繼續至無窮次之必要也。

吾人設將適纔所述之各手續，同時進行，則蒸溜分離法即可簡便多多。法使溶液中發出之蒸汽，復行部分凝結而成爲溶液，則當此溶液（其中所含較易蒸發之質素多於原有之溶液）向下返流而與上升之蒸汽接觸時，彼將再度發生部分蒸發作用，致其蒸汽中含有之較易蒸發之質素較前更多。至於此時上昇之蒸汽，其作用亦復如前，即較難蒸發之一部分將復行液化，而仍留較易蒸發之一部分於蒸汽中是也。由此觀之，此種一次作成之蒸溜，實包括許多次互相銜接之蒸溜手續於其中；故結果遂使留於蒸汽狀態中者，僅爲具有最高蒸汽壓力之一部分，而留於液體狀態中者，爲具有最低蒸汽壓力之另一部分。

實施此法時，可使蒸汽通過一「蒸溜管」中，使其可以發生部分的液化作用，有如上述者。此

「蒸溜管」之構造，視其用途之大小而不同。在大規模之工作中，大抵由疊起之各小室構成；而每一小室中之溫度，則用冷却設備以調節之。至於小規模之工作中，則可在蒸溜容器上，置一滿貯玻璃小球之闊口玻璃管，而將熱之輸入，加以適當之調節，俾玻璃管四周之冷空氣適可維持一漸進之蒸溜作用。吾人於此敘述中顯可看出在此器具中所發生之每一單獨蒸溜作用，勢須較緩於蒸汽本身凝結時所發生者，因在前一情形中，有一部分之蒸汽復回至曲頸甌也。然用此器具，可在較短時間內，達到實際的圓滿分離，蓋每一此種帶有部分凝結之蒸溜，實抵得多次之簡單蒸溜也。

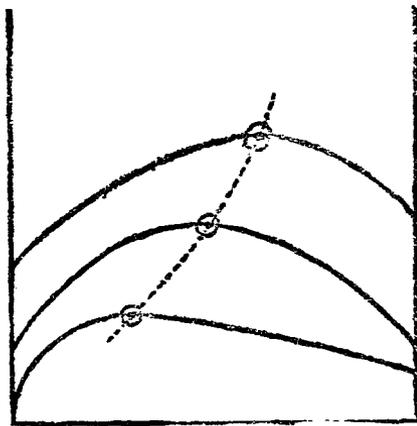
(一〇九)超羣點。倘溶液之組成發生變化，而其沸點經過一極大與極小時，此溶液之作用如何，吾人尚須加以討論。

茲先就第六圖中 c, d 兩線觀察之，其位於超羣點左方之部分，與缺少超羣點之 a 綫或 b 綫完全相合。至於其另一部分，亦屬如此；換言之，即在此兩區域之內，蒸汽及剩餘液體之組成，於蒸溜時所發生之變化，恆使剩餘液體之組成向沸點升高之方向轉移，而使蒸溜液之組成沿相反之方向轉移。但此定則並不能應用於超羣點上，因沸點在該處係向兩旁上昇及下降也。由是可得一結

論，即在超羣點時，液體及蒸汽之組成決不能互異是也。蓋沸點在超羣點既具有最高或最低之值，故決不能再因組成之改變而產生具有更高或更低沸點之任何溶液也。

(一一〇) 超羣溶液 據上所述，吾人可得一重要結論，即具有最高或最低沸點之溶液，其蒸汽之組成與液體之組成完全相同，故不能用蒸溜法將其成分分出；而僅就此點言之，此類溶液實與純粹質素完全相似也。

惟二者在另一方面實有一極大之區別。吾人設就任何另一壓力下，研究溶液之沸點曲綫與其組成之關係，則大抵可以發現超羣點將相當於另一組成。第十圖所示，即為各種壓力下之沸點曲綫，而此類曲綫之極大係向右上方向移動者也。



第十圖

由此觀之，今若製成一大氣壓下蒸溜時，宛似一純粹質素之溶液，則此溶液在兩大氣壓下將似一普通之溶液，因此時彼之蒸汽與剩餘之液體係不同也。故凡質素之僅能在一固定壓力及相當之溫度下與純粹質素相似者，換言之，即當其形態改變時，并不能分離為成分者，吾人亦將其歸諸溶液一類中。惟彼等與平常溶液既不相同，有如上所述，故吾人稱之為超羣溶液。

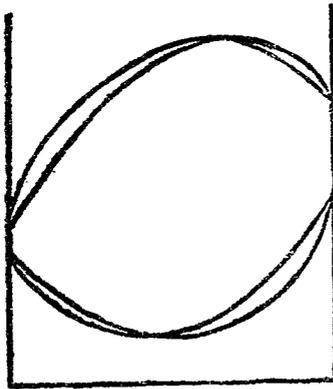
夫此類溶液，曩者嘗被列諸純粹質素；迨吾人探知其組成可隨壓力改變之後，始將其歸諸溶液焉。

凡在沸點曲綫上具有一超羣點之質素所構成之溶液，其作用如何，吾人根據上述一切，不難加以預測。即設其組成位於超羣點之外，則在蒸溜時，此溶液將分為一純粹部分及一超羣溶液。至於各成分中，何者可分析為純粹部分，則視溶液之組成而定，然就超羣溶液之組成言，此成分常為以過剩量存在者。

吾人如欲將此超羣溶液亦分為其成分，則須在另一壓力下蒸溜之，始能達到目的。此時彼將分為兩部分：一為其所含成分之一（然非全部）；一為相當於此時所用新壓力之另一超羣溶液。

設再將後者在原有壓力下蒸溜之，則又可分離為兩部分：一為其另一成分（亦非全部），一為原有之超羣溶液（其量現已減少）。故吾人可在不同壓力下，藉蒸溜法之反覆施行，而任意促進分離之程度。然欲使分離儘量迅速完成，則所擇之壓力亦須儘量不同方可，蓋擇定之壓力相差愈遠，則超羣溶液間之區別大抵亦愈大。此種關係，觀第十圖即可明瞭。

吾人如按第一百零六節所述之方法，繪成兩綫，一以表示諸液體之組成，一以表示蒸汽之組成，則適纔所述之關係，將更明晰。蓋超羣點上之兩位相，既具有相同之組成，則兩綫在該處，必有一共同點。然因兩綫係連續不斷的，而蒸汽之沸點曲綫又恆位於液體之沸點曲綫之上，故此共同點并非一交截點，而僅為彼等互相正切之一點。也是以吾人結果所獲得者，乃為第十一圖所示之雙綫，而就此點言，吾人亦可看出超羣溶液與純粹質素之相似處，因吾人僅就超羣點旁之雙綫加以觀察，即知其與純粹質素完全相似也。



第十一圖

惟以下二點爲吾人尙須詢問者，卽當吾人討論用隔壁分離氣體時何以未曾提及此等現象，及此種超羣溶液可否發生於氣體是也。夫吾人於第一百零一節中，嘗得一結論，謂必須溶液之性質，與吾人用混合物定則由其成分之性質所算出者相差，溶液之性質曲綫上始能發現超羣值。然所謂混合物定則乃可適用於氣體之一切性質者，故欲氣體之性質曲綫上發生一極大或極小換言之，卽一超羣點，殆不可能。是以上項問題之答案爲超羣溶液並不發生於氣體中是也。

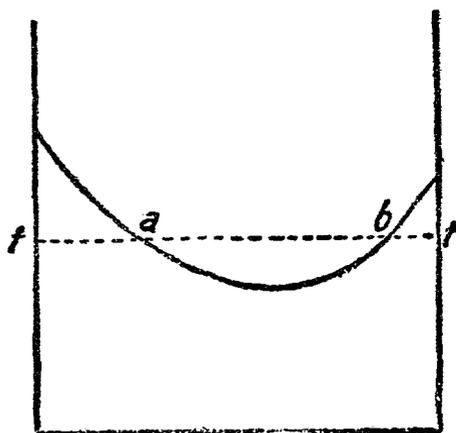
(一一一) 由液體、質素構成之氣態溶液。第七十七節中所謂液體能否構成氣態溶液之問題，吾人現可加以解答矣。卽沸點曲綫如具有一極小，則答案爲正面的，卽液體可以構成氣態溶液是也。此類溶液之沸點，恆較其所含成分之沸點爲低。茲設吾人混合此種成分時所用之溫度，係在成分沸點之下，及極小之上，則獲得之溶液將變爲蒸汽；且於溫度保持不變時，將完全變爲蒸汽焉。如第十二圖所示 a 與 b 間之一切溶液，在 t 綫所示之溫度下，均爲氣態，然其成分，在同樣溫度下，則爲液體也。吾人可用改變溫度之方法，使此等溶液之範圍擴大或縮小；惟此範圍，一面爲在較低溫度下沸騰之成分之沸點所限，一面爲超羣溶液之沸點所限耳。

(一一二) 相。互。間。僅。作。部。分。溶。解。之。液。體。之。蒸。汽。

兩液體有不能以一切比率互相溶解，但能構成兩個液態位相或兩個互相飽和之溶液者；吾人欲明此情形中發生之平衡，必先研究該兩純粹液體絕不互相溶解之極限情形。嚴格言之，此種情形或許根本不能發生；然有數種實際情形，極與此理想之情形相似，故吾人不難因此推知後一情形究屬如何也。

夫兩液體若絕不互相溶解，則亦不互生影響，故二者之蒸汽壓力，亦不發生變化。吾人試取兩個此類液體貯入一真空之空間內，則每一液體將與其蒸汽平衡，一若其他液體并不存在。換言之，即每一液體之蒸汽壓力，將保持不變，而混合物之共同蒸汽壓力，將等於各個蒸汽壓力之和。

然在事實上，一切液體，均可視為互相溶解者，故問題應為：液體間若發生溶解作用，則其與理



第十二圖

想的情形相較，究有何不同乎？對於此問題吾人可答曰：實際之蒸汽壓力，恆小於兩液體之蒸汽壓力之和。是以每一液體所具之部分壓力，常因溶液之構成而減小，乃絕無例外者也。若溶液所含成分之一，僅有極小之揮發性，致其蒸汽壓力實際上無從測量，則溶解作用所引起之蒸汽壓力之減少，僅可屬之於另一液體，而溶液之蒸汽壓力，將小於此具有揮發性之純粹成分之蒸汽壓力。若第一成分亦具有可資測量之蒸汽壓力，則溶液全部壓力之大於或小於較易蒸發之成分之蒸汽壓力，全視較難蒸發之成分對於較易蒸發之成分之蒸汽壓力所生之影響，與夫兩成分之蒸汽壓力之區別而定。此區別愈大，則第一種情形（指溶液之全部壓力，將大於較易蒸發之成分之蒸汽壓力而言）亦愈易發生，意即謂由溶解作用而起之蒸汽壓力之減低量，實大於被溶解之質素本身之蒸汽壓力，亦即謂溶液之全部壓力，實小於較易蒸發之成分之蒸汽壓力是也。

至於沸點之性質，當然與此相反。若兩液體絕不互相溶解，則混合物之沸點，將較在較低溫度沸騰之成分之沸點為低，因當兩部分壓力之和達到一大氣壓時，沸騰即行開始焉。若兩液體發生溶解作用，則在較低溫度沸騰之成分之沸點，可因其他質素之加入而升高或降低，即當加入之液

體之沸點與原有液體之沸點相似時，則發生沸點降低現象；倘加入之液體之沸點甚高，則發生沸點昇高之現象。

以上各種觀察，當兩液體僅作部分相互溶解時，亦可直接應用。

先就僅有一個位相存在之區域而論，則並無任何新穎可述之處，蓋此類不飽和溶液所具之變化不定之沸點，係相當於其不定的組成，而由沸點造成之複綫，係可上昇或下降者也。

次就非完全溶液之區域而論，則該處構成兩個互相飽和之液態位相，而此兩位相之組成，係與其成分之量之比率無關；故吾人由此應得一結論曰，此類由兩對液體構成之混合物之沸點，應能保持不變，蓋無論兩成分之量成何比率，其構成之液態位相之組成並不改變，不過每一位相之量有所改變耳。夫量之多寡既不能影響蒸汽壓力或沸點，則沸騰者必恆為相同之位相，換言之，即在各飽和溶液之區域內，沸點及蒸汽壓力係與成分之量之比率完全無關也。

吾人亦可應用位相定律，而獲得同樣之結果。在適纔所述之區域中，吾人有液體二，蒸汽一，共為三個位相。因此處位相及自由度之和為四，故當餘一個自由度。現倘將溫度加以規定，則系統之

全部情形已有一定，故不能因成分之量有所改變，而發生任何變化，此意即表示壓力係與量之比率無關也。又設將壓力加以規定，則溫度與量之比率亦屬無關。故若做諸往例，依成分之一切可能的比率繪一沸點曲綫，則此綫經過兩液態位相并存之中間區域時，將成一水平綫，因在此區域內，不論兩成分成何比率，沸點却恆相同也。

吾人若稱以一切比率并存於中間區域中之兩飽和液態溶液（彼等構成兩個位相）為極限溶液，則又可得一結論，即每一極限溶液之蒸汽壓力及沸點，無論另一極限溶液存在與否，必與彼等並存時所有之蒸汽壓力及沸點相同。蓋就「彼等并存時所有之蒸汽壓力及沸點相同」一點而論，僅須甲（或乙）極限溶液與任何微小之乙（或甲）極限溶液并存，則相同之說即可成立。故吾人若任取甲乙二極限溶液之一而使其逐漸減少，即可與僅有一個溶液存在之情形漸形接近。且在此時，蒸汽之壓力，不僅當溶液之一減少時，並不發生變化，即當溶液之一完全歸於消滅時，根據連續定律所示，亦不改變也。

此結論吾人亦可由前此所述「一系統在一種意義下為平衡，則在每一意義下皆為平衡」

之普通原理中引得之。

吾人嘗根據此原理，發現冰水兩質素平衡時，其蒸汽壓力亦必彼此相等；否則二位相之一，必消耗另一位相而增加，然此顯與平衡存在之前提相背。吾人於此同樣可得一結論，即兩液體當直接接觸時如不發生相互之影響，則在間接方式下接觸，亦不發生相互之影響。茲設在並列之兩容器中，貯以兩種極限溶液，而覆以鐘罩，使彼等之蒸汽，充滿於鐘罩內。若一極限溶液之蒸汽壓力較大於另一極限溶液之蒸汽壓力，則將發生一種由前一溶液變為後一溶液之蒸溜作用；換言之，即此系統將不復為平衡矣。

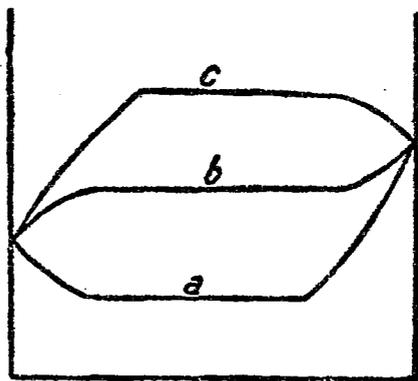
吾人由此可得一結論，即不僅兩溶液之總蒸汽壓力係屬相等，即二者所含之兩個成分之部分壓力亦必相等；否則又須發生蒸溜作用矣，惟此時之蒸溜作用，係雙方同時發生者，蓋因二成分之蒸汽壓力之和必須相等，故甲溶液中A（或B）成分之蒸汽壓力，必大於乙溶液中B（或A）成分之蒸汽壓力也。是以A（或B）成分將由甲溶液蒸溜至乙溶液，而B（或A）成分將由乙溶液蒸溜至甲溶液也。此際二溶液間，將發生互相變化，然此又與平衡存在之前提相反。

(一一三)可能發生之情形。再就屬於由極限溶液達到純粹成分之區域內之蒸汽壓力曲綫及沸點曲綫而論，彼等將在表示極限溶液之水平綫之末端及純粹成分之數值間，取得一規則之路徑。此時所發生之情形，吾人可想像者計有三種，如第十三圖中 a, b, c 三綫所示。但吾人不難證明僅 a, b 可以實現，而 c 則具有矛盾性焉。

茲先論第十三圖中代表沸點之 a 綫。由前述之觀察，吾人業已洞悉蒸汽具有與液體不同之組成，有如下垂之沸點

曲綫所表示者。是以由左方之極限溶液發出之蒸汽之組成，將位於水平綫左首開始一點之右方；由右方之極限溶液發出之蒸汽之組成，將位於水平綫右首開始一點之左方。惟依適纔所證明兩蒸汽之組成係屬相同，故蒸汽之組成，必以位於兩極限溶液間之任何一點表示之。

吾人若取兩極限溶液之一蒸溜之，則蒸溜液中將復含有兩極限溶液。若先使兩極限溶液以



第十三圖

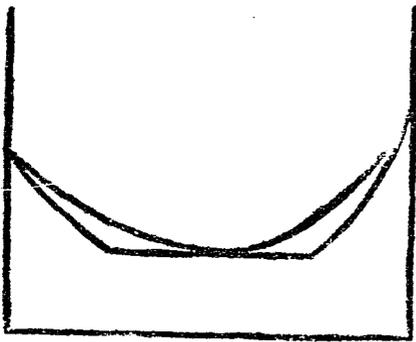
任何比率合併，然後蒸溜之，則結果亦復相同，因此時蒸汽之組成亦瞬即變為與前一實驗中者相同也。

吾人若對b綫作同樣之觀察，則由右方極限溶液發出之蒸汽之組成，必位於水平綫右首開始一點之左方；至於由左方極限溶液發出之蒸汽之組成，將不復如適纜所述，位於水平綫左首開始一點之右方，而係位於該點之左方，因沸點亦在該處向左下墜，而蒸汽之組成與液體之組成，恆在蒸汽壓力減低時互異也。由此觀之，吾人可斷定此處論及之蒸汽之組成，在此情形中極為偏狹，因其所含二成分之比，可以極偏左方之一點表之也。是以此組成並非位於兩極限溶液佔有之區域之內，而係位於可使兩液體構成均勻溶液之區域之內，而此區域則為饒於較易揮發之液體之溶液所據有者也。茲若取兩極限溶液之一蒸溜，則獲得之蒸溜液，將不復如適纜所述，含有兩極限溶液，而為一饒於較易揮發之成分之均勻溶液矣。

若就第十三圖中c綫而論，則由左方極限溶液中獲得之蒸溜液之組成，應位於該極限溶液之組成之左方，而由右方極限溶液中獲得之蒸溜液之組成，應位於該極限溶液之組成之右方。然

此二條件，絕不相容，故此類系統殆無成立之可能。故事實上，吾人迄今所發現者，亦僅限於 a, b 二情形而已。

(一一四) 複綫 茲設捨去專表液態位相組成之單獨沸點曲綫不用，而代以一連氣態位相組成亦被包括在內之複綫，則上述一切觀察將更完備，並能獲得證實。夫通常蒸汽曲綫恆位於液體曲綫之上，故第十四圖所示，即為吾人在第十三圖中業經論及之 a 情形，而加上一蒸汽曲綫者；此蒸汽曲綫，如適纔所述，須位於液體曲綫之上，然因蒸汽係能以一切比率互相溶解者，故其曲綫全部，不含有上述由兩位相形成之水平部分再則，該蒸汽曲綫必與液體曲綫上位於兩極限溶液間之水平部分接觸，因兩極限溶液發出之蒸汽，係具有同樣組成而可凝結為含有該二液體位相之混合物者也。此混合物沸騰時發出之蒸汽之組成，與其凝結之前完全相同，故可全部變為蒸汽而不變其



第十四圖

沸點。由此觀之，此混合物之性質殆似一純粹質素，因其亦具有一固定之沸點，而非如溶液之具有一沸騰區域也。故在此處，蒸汽曲綫與液體曲綫上之水平部分，必有一共同點，換言之，即兩綫必爲正切也。

吾人於一一〇節中，嘗發現一種所謂超羣溶液，現更發現一種由兩個液態位相構成之超羣混合物，其作用在蒸發時，殆與純粹質素完全相似也。

夫此種超羣混合物式之蒸溜液，其性質不難直接察出，故彼雖亦含有等恆沸點，而欲鑑別其爲非純粹質素，固非難事。惟此後論及固體時，將發現一類似之情形，致使吾人作此鑑別時，即無如斯之易，但此處所作之一切觀察，屆時將予吾人以幫助焉。

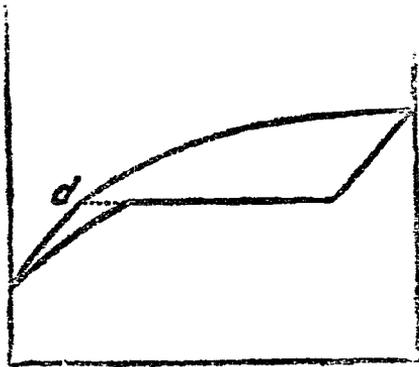
夫此類超羣混合物之組成，通常亦隨溫度而改變，（參看一一〇節）故吾人又可由此點而得到一種鑑別超羣混合物與純粹質素之方法矣。

吾人設就第十三圖中b所表示之情形言，即無產生超羣混合物之可能，因蒸汽之組成係位於兩極限溶液所佔之區域之外，而蒸溜液并非混合物，乃爲一種未飽和之溶液也。惟此溶液之組

成，當兩液體位相並存時，亦恆有一定，不過因其位置偏於一邊，故絕無產生一種可在蒸溜時始終保持其沸點不變之混合物（換言之，即超羣混合物）之可能也。蓋被蒸汽帶走者大部分為較易蒸發之成分，故當蒸溜進行若干時後，僅餘之極限溶液，為一饒於較難蒸發之成分者，其沸點將隨蒸溜之繼續進行愈趨愈高，而其中所含較難蒸發之成分，亦將因此而愈形增多焉。

吾人倘就第十三圖 b 線之上，添繪一蒸汽曲綫，如第十五圖所示者，則於尋求蒸溜液之組成時，僅須將溶液曲綫之水平部分加以延長，直至與蒸汽曲綫交截於 d 點即可。至於此組成之位置勢須位於一邊，不難在該圖中一望而知也。

(一一五) 與固態質素之平衡 溶液中所含諸成分在發生溶解作用以前所有之形態，對於溶液之性質，並不能發生影響，故單就溶液言，並無任何特殊關係可資申述，惟就含有固態位相之混合物言，則不然。通常關於後一情形所可



第十五圖

述者，計有下列數端

凡與固態位相所構成之平衡，較諸與液態位相所構成者，簡單多多，因固態質素照例不能構成固態溶液也。彼等概爲純粹質素，且與其他固態質素並存時，亦類能保持其純粹性質不失。故結果在此類系統中，僅有一個位相表現溶液之可變性，而另一位相則具有不變之組成，從而亦具有不變之性質。此說初僅對於液態位相保持真確；然就氣態位相言，其情形亦不複雜，因多數之固態質素，亦並無可資測量之蒸汽壓力也。故此類溶液之蒸汽位相，大抵僅爲一個成分所構成，而適用於此類系統之定律，較之蒸汽位相亦爲溶液時，實爲簡單多多。換言之，此類系統，實即特別簡單之一種飽和現象是已。

茲設將一固態質素，加於一液體中，則前者大抵發生溶解，換言之，即能構成一種液態溶液。若加入之固體愈少，則溶液之性質，即愈似液體（或溶劑）之性質，故吾人不難製成許多在某種限度內含有一連串不同性質（性質係隨組成而改變）之溶液。而就此點言，此類溶液並不異於其他一切溶液也。

但吾人設將固態質素之量逐漸增加，使其超過某種限度以外，則彼將不再溶解，而與溶液並存焉。此種與另一位相並存之溶液，吾人慣稱之爲飽和溶液，而所謂飽和云者，係指溶液爲該固體飽和而言。當一溶液已飽和時，其組成及性質卽屬固定，而不受繼續增加之固態位相之影響。蓋位相間之平衡，如其定義所啓示吾人者，原與位相之相對或絕對的量無關也。

至於液體及固體須成何比率，方能達到飽和狀態下之平衡，則首先須視該兩質素之本性而定。有時溶液中僅須含有極微量之固體，（換言之，僅須發生極小之溶解作用）即可使平衡發生，而往往使吾人發出有無溶解作用發生之疑問。惟近來檢定少量溶解質素之改良方法（例如測量傳導率之方法）已證明前此所認爲不溶解之許多質素，實皆具有一固定而往往甚小之溶解度，故吾人即使有時未能將微小而有限之溶解度，在實驗上予以證實，亦儘有理由假定其無往而不存在也。

是以可知在飽和情形時，液態溶液中所含之原有液體（雖液體與固體均參與溶液之構成，然吾人儘不妨在此處稱液體爲溶劑）及溶解之固體二者之比率，係有一定。通常均以百分率表

明此種飽和比率，而指出每一百份重量之溶液中，含有若干重量之固態質素。間有以一百份重量之溶劑內所含固體之重量表明飽和者，惟第一種計算法較為合理，故吾人此後將專採用之。

(一一六) 壓力及溫度之影響。夫含有兩個成分之系統，其位相及自由度之和為四；故在適纔所討論之飽和情形中，其位相為二，則自由度亦應為二。是以飽和比率可隨溫度及壓力而改變，乃意中事也。

吾人於論及壓力影響時，首須加以聲明者，即液體與固體構成一溶液時，其容積之變化，大抵甚為有限，且通常以縮小居多，惟有時亦可增大。故吾人若在等恆溫度下加大壓力，則就容積縮小一例言，溶解度將行增加；就容積增大一例言，溶解度將行減小。然此種影響極微，頗難證明，故吾人但能證明該影響所及不與理論相違，則吾人對彼發生之興趣，已盡於此矣。

吾人對於溫度在等恆壓力下所生之影響，亦可作同樣之觀察。固體在液體中溶解時，或吸收熱量，或放出熱量，換言之，即縮或增或減，全視彼等之本性而定。是以溫度對於平衡亦能發生影響，即凡在溶解進行時，吸收熱量（此作用之特徵為溫度之降低）之質素，恆隨溫度之升高而增加溶

解度，反之亦然。此原理已在實驗上得到無數次之證實矣。

惟有一特殊情形，可使適纔所述之現象變爲複雜，此處不得不一提也。所謂特殊情形者，卽隨溶解作用發生之熱量，與濃度本身並非無關是也。例如取等量之硝石，分數次加於某已知量之水中，則第二次加入該鹽時，所吸收之熱量，將較諸第一次加入時，該鹽所吸收者爲小，及第三次則更小矣。惟適纔引用之定則所根據之原理，係指平衡及其變化而言，是以欲判斷平衡因受溫度之影響而發生之變化如何，全視吾人對於「當平衡發生變化時，此系統吸收或放出之熱量究爲若干？」一問題之答案而定。故吾人應於隨濃度而改變之溶液熱之值中，擇定一相當於飽和濃度之值，換言之，須將熱量當飽和溶液吸收或失去鹽時，所起之變化加以測量。此問題驟視之似不能解決者，但有數法可使吾人獲得一近似之解決，而吾人僅在顧及此等關係時，始能證明理論與觀察之完全契合。

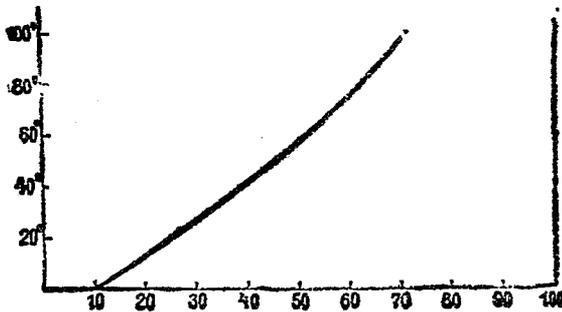
吾人對於溫度之影響如欲獲一大略之概念，則最好莫如借用第一百零四節中解釋液體構成之溶液時所繪之圖以解釋之。不過此處之圖較爲簡單，卽對於每一溫度僅須注上一個濃度，而

在一〇四節圖中則須注上兩個濃度，因溶解於固態位相中之液體量，少至無從測量，故不表現不同之濃度，而吾人遂僅須注上液態位相之濃度焉。

此類表示溶解度之圖，大抵近似直線。例如第十六圖所示，乃硝石在水中之溶解度是也。再則，若固態位相之性質不起變化，則吾人所獲得者，恆為一連續曲線。

(一一七) 固態質素構成之液態溶液 鹽溶解在水中而構成之溶液，其凝固溫度恆較純粹水為低。故若使冰與鹽在零度混合，則該二質素將一併變為液體，結果為鹽與水構成之一種液態溶液。

此種作用，極為普遍。若固態質素，不與其本身之純粹液體，而與任何液態溶液（此溶液所含成分之一，係由或可由該固態質素所形成者）接觸，則其融點往往降低；此種現象僅有極少之例



第十六圖

外(例外之起因爲構成固態溶液)。融點在此處所表示者，爲固體與溶液間之平衡，而非固體與純粹液體間之平衡，至其降低之程度，則可隨溶解於溶液中之固體量而繼續增加；此時設無另一固態質素與溶液間之作用對彼加以限制，則融點之降低，將漫無止境焉。

吾人倘於第十七圖中，以 a 表示純粹質素 A 之融點，而將溫度在垂直線上註出，組成在水平綫上註出，則就 A B 構成之溶液（根據此溶液之組成，吾人須將其繪於 A B 二者之間）言，當其組成愈與 A 點接近，則其融點之位置亦愈低。經驗已證明融點之降低，與 B 在溶液內之量，幾成比例，故結果遂形成近似一直綫之 ak 綫焉。

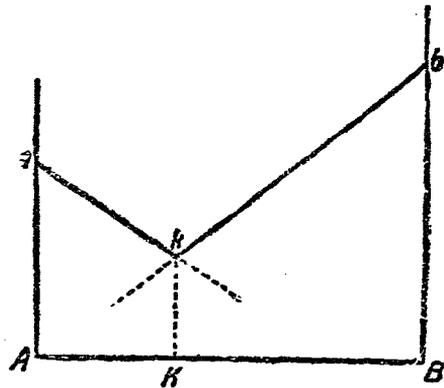
同樣之觀察，亦可用之於質素 B。即彼之融點位於 Bb 綫上之 b 點，其位置之高於或低於 a 點，須視情形而定。倘 B 與一含有 A 與 B 二質素之溶液接觸，則其融點亦將形成一向下之 bk 綫。若將 ak 及 bk 之綫逐漸引長，則二者終將交截於 k 點。茲將就此點之意義，加以探討焉。

ak 一綫係表示固體 A 與由 A, B 二質素構成之溶液間之平衡情形。 bk 一綫表示固體 B 與由 B, A 二質素構成之溶液間之平衡情形。二者所不同者，爲前一溶液中含有較多之 A，而後一溶液

中含有較多之B是已。

k點表示A, B二固體與具有某種組成之溶液平衡存在時所具有之溫度及組成, 故為ak及b_k二線所共有。并存於此點之位相, 共有三個(兩固態, 一液態), 則尚餘一個自由度, 故吾人可於壓力及溫度二者之中, 任擇其一。惟由A, B二固體構成液態溶液時, 容積之變化大抵甚小, 故壓力對於平衡點, 所引起之變化, 亦極微小, 甚至頗難加以證明。是以吾人可將此點暫置勿論, 而作一結論曰: 由A, B

二質素構成之溶液, 僅能在一固定之溫度及一固定之組成下與該二固態質素平衡存在。同時吾人可看出, 該溫度為A或B可與該溶液平衡存在之最低溫度。惟欲使平衡在較此更低之溫度下存在, 并非不可能之事, 例如吾人僅須避免固體B之存在, 則ak一線尙可越過k點以下, 如圖中之虛線所示。對b_k一線, 亦可作如是觀。然此種情形, 當ak或b_k二線愈向下行, 愈不穩定。是以吾人所



第十七圖

論者，倘僅限於完全穩定之情形，則 k 在事實上，確係固態及液態A、B二質素所具有之最低平衡點。

(一一八) 最低融點。吾人若取微量之固態A、B二質素，加入具有組成K之溶液中，而使之凝固，則無論已有若干溶液凝固，其溫度並不能降至 k 點以下，因 k 點為固態A、B二質素可與其溶液平衡存在之最低溫度。至於溫度之升高，亦為同樣不可能之事，因自溶液中分出固態成分，溫度僅能下降也。蓋溫度果能自動升高，則平衡將不能存在矣。由此觀之，不僅溫度唯有保持不變，且溶液之組成，亦須保持不變，初不能因有固態質素自其中析出遂生變化也。然欲使此說成立，則原有之溶液與析出之二質素（彼等與溶液原成平衡）構成之混合物，必須具有同樣之組成。此固態混合物之性質，殆與純粹質素相似，因彼在同樣之等恆溫度 k 下，可由其溶液中析出或復行融化也。

溶液之具有組成K，換言之，即當其在等恆溫度下凝固時，能析出由A、B構成之固態混合物者，稱為最低溶液；該混合物，稱為最低混合物；溫度 k 稱為最低溫度；由組成及溫度二者表徵之 k

點稱爲最低融點。至於最低溶液對於最低混合物之作用，宛如一純粹質素，不復表現溶液特有之不定之凝固點也。

吾人若取任何在組成上與最低溶液不同而含有較多質素A之一種溶液，使之發生凝固，則質素A將變爲固體析出，而餘下之液態溶液將較前含有較多之B質素，結果其凝固點將行降低。吾人設將溶液繼續冷卻，（但須避免其過度冷卻）則此作用可進行不輟，直至達到最低點爲止。從此點起，凝固點將保持不變，因此時從溶液中析出者已非僅爲A質素，而爲含有A、B二質素之最低混合物矣。至於含有較多B之溶液，其作用亦屬如此，不過從此溶液中析出者先爲純粹質素B，繼則爲最低混合物。

此種作用，與具有極大與極小之超羣溶液（參看第一〇九節）頗形相似，因後者之組成與其蒸汽之組成亦屬相同，而亦宛似一純粹質素也。但二者亦有其不同之點，即彼處平衡存在之兩種溶液一爲液態，一爲氣態；而此處則一爲液態溶液，一爲固態混合物是也。故最低混合物及純粹質素之鑑別，亦比較容易。

夫固態位相既屬一種混合物，則凡適用於闡明混合物之性質與其所含諸成分之性質間之關係之定律，此處亦能適用（參看第三十九節）。關於此點所作之實驗，實際上已證明最低溶液，確係一種真正之溶液，換言之，已證明其一切性質確能根據混合物定則，由其成分之性質預先求出矣。

（一一九）與普通溶解曲綫之關係。吾人若對適纔所述一切與第十六圖中表示固體溶解度隨溫度而改變之曲綫之關係，加以研究，即不難看出該圖中之曲綫實爲第十七圖中由各融點通至最低融點之兩綫中任一綫之一部分耳。惟在大多數業經研究之鹽水溶液中，鹽類之融點往往甚高，致使含有液態鹽較多而水較少之溶液發出之蒸汽壓力，亦隨之達於極高點。故此類溶液既難於製造，又難於觀察；因此，吾人對彼等所知者亦極少也。

他方面，鹽類在零度以下之溶解度，常極有限，且吾人對於此類溶液與冰之平衡，亦鮮有發生實際之興趣者，故固態水（冰）與液態溶液平衡存在之區域，吾人對之大抵亦不甚了了也。

吾人如將第十六圖加以補充，使硝石與水之一切平衡均表現於該圖之內，即可獲得第十八

圖。*此圖中之ak一段所示者，概為在相當之溫度下，與水成爲平衡之硝石溶液所有之組成，換言之，即其凝固點是也。最低融點係位於一百分溶液內含有一

〇·九份之鹽及零下二·九度之處。自該點起，至固態鹽之融點(三三二度)止，液態溶液與固態鹽之平衡

及第十六圖之溶解度曲綫ku，均在此由k到b之一段以內；爲使ku更明顯起見，故用粗綫繪出。至於u及

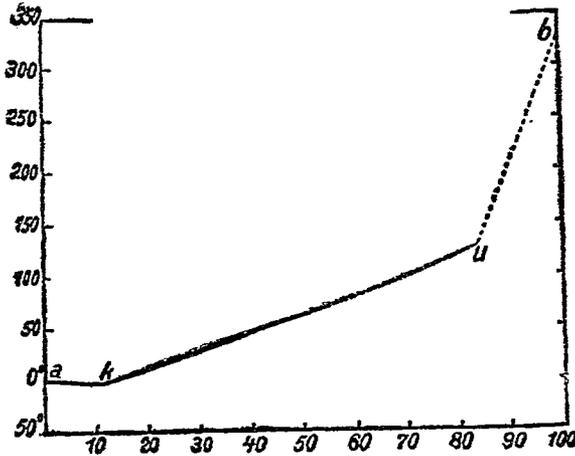
b所包括之一段，吾人並無所知，其理由已詳上文。*

(一二〇)在融點時之溶解度。若取一與飽

和溶液平衡存在之固態質素，用適當之高溫度，使其

*爲求明瞭起見，圖中之溫度軸已被縮短。

**b點並不位於溶解度曲線之延長直線上，其理由至少有一部分爲硝石在一二九·五度發生一實質異相之轉變，致新產生之形式另呈一溶解曲綫。關於此點，吾人即將加以申述焉。



第十八圖

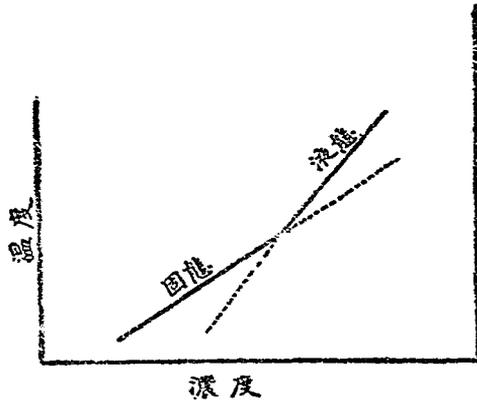
溶解，則無論彼爲固體，抑爲液體，其在此溫度下所具有之溶解度，恆屬相同。此又爲前述「凡一系統在一種意義下爲平衡，則在每一意義下皆爲平衡」一原理必然產生之結果，蓋因固態與液態二形式既能並存（融點之定義不外乎此），則二者亦應能與溶液並存也。然此僅當固態及液態二形式之溶解度彼此相同時始有其可能性，若該二形式之溶解度不同，則第六十九節中對於蒸汽壓力所作之一切觀察，亦可適用於此，而使吾人藉以證明兩形式之不可同時存在也。

夫融解時，常能吸收熱量，故液態形式之溶解熱與固態形式之溶解熱，應不相等，（所差適等於融解熱，）蓋據能常律，不論一系統自第一情形變爲第二情形時所取之途徑如何，兩情形間之能的差別，却恆相等也。設吾人使固態物體先在其融點上溶解，而其溶解熱爲 δ ；又假設須使之先行融解，使其吸收融解熱 l ，然後再溶解之，而其溶解熱爲 f ，則據適纔所述之原理，吾人得公式(11)。而在此式中，被系統所吸收之熱量，應作爲正數。

溶解度隨溫度之變化，與溶解熱有直接之關係，故二者或同時爲正，或同時爲負，換言之，即溶解作用進行時須吸收熱量者，則溶解度當隨溫度之昇高而增加。因此，當溶解熱（例如在融點上）

突蒙損失時，（損失之量，適等於融解熱之量）則隨溫度而增加之溶解度，亦必突然減小，換言之，即此時液體之溶解度曲線之增加率（或減小率）必小於（或大於）固體之溶解度曲線。至於在融點上，兩溶解度則係相同。故液體之溶解度曲線，與固體之溶解度曲線，在融點上必形成一折角，如第十九圖所示。

他方面，吾人可假設液體受到過度冷卻，而研究其溶解度之情形。研究此問題時，吾人僅須照例將液體所有之情形，延長至融點以下，即可獲得一答案。夫融點原非液體之超羣點；其特徵為液態及固態二位相可在此點平衡，故彼與該兩位相之關係，實屬相同。因此，吾人就過度冷卻之液體之溶解度曲線對於固體之溶解度曲線所具之關係言，前者應能表明液體之溶解度係大於固體之溶解度。反之，吾人若能將固體熱至其融點以上，而不使之融解，則其在融



第十九圖

點以上之溶解度，應大於液體之溶解度。此兩種過度現象，在第十九圖中係用虛線表出，不難一望而知也。

據上所述，吾人可得一普通結論，即穩定性較小之形式之溶解度，常大於穩定性較大之形式之溶解度。吾人倘在此處應用第六十九節中所作之觀察，亦可直接獲得同樣之結論；惟須以溶解度代蒸汽壓力耳。夫能由各方面獲得同樣之結論，實可證明吾人所作之觀察並未錯誤。且第十九圖與第七十節中解釋穩定及不穩定二形態之蒸汽壓力之第三圖，亦根本相符也。

吾人曾於作此討論時，為簡便計而設一假定；惟此假定不常可靠，故不得不特別一提也。根據該假定，溶解質素之液態應與溶液並存，而不吸收或溶解吾人稱為溶劑之另一質素。夫就固體言，此假定幾全真確，已詳上文；但就液體言，則不盡然也。吾人現欲發問者，即此情形對於吾人適纔所作之結論究能發生何種影響是也。

夫液態形式既因吸收另一質素而發生變化，則不復能與固體平衡。至於平衡將循何方向而移動，吾人不難由第一一七節推知之。平衡溫度因第二質素溶解於液態位相內而降低；其降低之

程度與溶解質素之量係成正比。故飽和溶液與固體及融態位相三者之平衡不能正在融點下，而僅能在一較低之溫度下發生。且溶劑在融態位相中愈易溶解，則溫度亦愈低。

此情形與吾人前已論及者，完全相同，即溶液及融態位相兩液體，僅在彼此已互相飽和後，始能平衡成立。此處所有者為兩個成分及三個位相（二液體及一固體），故吾人尚應有一個自由度，即平衡存在時之溫度，尚可隨壓力而改變。但該三位相皆非氣態，故壓力對於平衡之影響，至極微小。

此餘下之一個自由度，吾人可規定一固定之壓力（例如一大氣壓）以支配之。但吾人亦可使一第四位相（例如氣態位相）發生，而支配之。蓋在此二情形下，自由度不復有餘，換言之，即氣態位相僅能於一固定之溫度及一固定之壓力下與其他三個位相並存也。

（一二一）同質異相形式之溶解度。吾人對於同一質素之各種同質異相形式在一溶劑中之飽和情形，亦可作同樣之觀察。此固意料中事，因自一同質異相形式轉變為另一同質異相形式，與自一形態轉變為另一形態，根本並無不同之處，而與融解及凝固之作用尤極相似。是以互為

平衡之兩種同質異相形式之溶解度，在轉變溫度下必屬相同；惟該二形式之溶解度曲綫必在轉變溫度下相互截成某種角度，而在此交點兩旁之溫度區域內，穩定性較小之形式，將具有較大之溶解度。^{*}由此觀之，較小之穩定性與較大之溶解度，或較大之穩定性與較小之溶解度，通常均係連在一起，惟此說僅對於具有兩個成分之溶液，始能成立；當成分較多時，則關係即形複雜矣。

吾人由此不難對於「具有不穩定性之形式，在吾人可以觀察之整個區域內，究能表現何種性質？」一問題獲得一答案。此答案即為彼等在此整個區域內，較穩定形式易於溶解是也。故當吾人因反應速度過小，以致無法證明實際上是否確可發生轉變時，因此又多一求出同質異相之諸形式所具穩定性間之相互關係之方法矣。

惟在此處有一前提，即各種形式之溶液，當其濃度相同時，亦須具有相同之性質是也。否則，適纔借助於溶解部分對於自一形式轉變為另一形式所作之證明，將不復適用，而該二質素間之關

*關於此點吾人亦可從第十八圖中看出。即新形式之溶解度曲綫須有一較陡之途徑，因其構成時，熵亦附帶增加也。

係將宛似任何兩種不同之質素矣。

此等結論賴以產生之理論，對於一切溶劑，皆可適用，故吾人可知此種普遍之關係實與溶劑之本性無關，猶彼等與溶解之固態質素無關也。而僅須吾人所作之前提（即同質異相形式之存在與溶液之相同）可以成立，則上述理論，無往而不適用矣。

（一二二）較高級之溶液。上述一切原理，係專就第二級之溶液，或能分爲兩種純粹質素或由兩種純粹質素製成之溶液而言。此外尚有較高級之溶液，此等溶液能分爲三個，四個，或許多個成分，故亦須同樣數目之純粹質素，始能製成之。敘述此類溶液之特別定律，雖在較高各級中，愈趨愈複雜；但一切普通關係，與前仍屬相同。尤以從任何溶液中將其成分分開之可能性，根本到處存在，蓋溶液一概念，原係建築在均勻質素構成位相或從位相中分出時所表現之差異之上也。

（一二三）超羣點之普通性質。在較高級之溶液中，亦可有超羣溶液；此種超羣溶液亦容位相發生轉變，而不使剩餘物之性質及組成發生變化。僅就此點言，彼等殆與純粹質素相似；惟彼等與超羣二元溶液相同，僅在一固定之溫度（及相當於此溫度之壓力）下，始具有此種性質，若

將溫度及壓力加以改變，則此性質亦隨之消失焉。

在超羣二元溶液，嘗發生下述兩種情形：即或變為另一溶液，或變為與原有溶液具有相同組成之混合物。第一種情形，發生在具有等恆沸點之溶液中；第二種情形，發生在最低溶液中。至於第一一四節中所述兩個相互飽和之液態溶液（彼等具有等恆沸點，亦可構成具有等恆組成之蒸汽）之轉變，則可歸入第二種情形中，因吾人僅在此混合物之整個組成與等恆蒸汽之組成相同時，方能使其在等恆情形下完全變為蒸汽也。惟構成此液態混合物之二溶液之量初不必有所規定，而該混合物仍將在固定之沸點下沸騰。然此說僅在兩個液態位相共存時，始能成立；若二者中有一在不停之蒸溜時完全離去，則沸騰不復能發生於等恆溫度之下；而此時剩餘之溶液之沸點將繼續升高，致使全部轉變亦不能在等恆情形下完成矣。由此可知，兩溶液之整個組成必須與蒸汽之組成完全相同，始能同時蒸發完竣也。

三元溶液與更高級之溶液，亦具有同樣之作用。有時一溶液可蒸發而變為另一具有同樣組成之液體。而當此種轉變發生時，溫度及壓力恆保持不變，蓋新位相之組成與原有位相之組成既

屬相同，則剩餘物之組成及沸點亦必保持不變也。再則此沸點恆爲一極大或極小，故由超羣溶液經過任何組成上之變化而構成之其他一切溶液，均具有高於或低於原有超羣溶液之沸點。否則，蒸溜物之沸點將低於剩餘物之沸點矣。故在超羣溶液之毗鄰處，倘有具有較高或較低沸點之溶液，則組成將因蒸溜而發生變化焉。

是以「等恆沸點」、「剩餘物及蒸溜物相同之組織」與「互相毗鄰之各溶液之最高及最低之沸點」三種特點，實彼此關聯而互爲因果。茲三者，吾人顯可稱之爲此等系統所具性質之超羣值，且因此而獲得一普遍之結論，即超羣性質，必當變量含有某種固定值時，始能隨之同時出現是也。此說對於溶液及一切具有連續變更性之系統，均可成立。

倘吾人所論者，不僅爲自一位相變爲另一位相，而係自一位相變爲許多位相之情形，則吾人亦可作一同樣觀察。如第一一八節中所述之最低溶液，卽一例也。在此例中，兩位相之總組成，必須與彼等所由構成之單獨位相之組成相同。故除超羣溶液外，倘有超羣混合物，能在等恆情形下，完全變爲另一位相。就此種超羣混合物言，其所含兩位相平衡時之重量之比，不復能如普通混合物

可由吾人隨意選定，因該比已由新構成之位相之組成加以規定矣。吾人若使該混合物所含成分在另一比率下發生轉變，則二成分之一將在另一成分之前用罄，致使全部之轉變不復能在等恆情形下完成也。

倘吾人所論者爲第三級或更高級之溶液，則除前述各種可能性外，尙有一新的可能性。此可能性爲一超羣混合物。能變爲另一超羣混合物，換言之，卽由 m 個位相變爲 n 個位相時，溫度及壓力可在整個轉變之過程中保持不變是也。（ m 及 n 皆爲整數）而此種等恆之轉變，又僅當新位相之總組成所表現之成分之比與原有混合物中所含成分之比相同時，換言之，卽當全部之轉變進行時，剩餘物之總組成須保持不變，（欲達此目的，則新構成位相中所含成分之比，必與原有混合物中所含成分之比相同），方爲可能。故此轉變之溫度及壓力，亦爲一極大及極小焉。

第六章 元素與化合物。

(一二四) 互變性。位相變化時，新構成之位相，時時具有與原來系統相同之性質及相同之整個組成，此種適纜所述之變化之方法，稱爲互變的轉變；相當於此之一般關係，則稱曰互變性。由此觀之，吾人以前所論之一切形態變化，其可逆性之前提，僅謂原來系統之整個組成，與轉變發生後之系統之整個組成必須相同；而此處所論之互變的轉變則不然，因在全部過程中，原有系統所含之成分之比，與新系統所含成分之比係時時相同也。此種特殊前提，同時附帶另一條件，卽此系統將具一超羣特性，而互變的轉變僅能發生於壓力及溫度之極大或極小值處，已如上述。

最簡單之互變的轉變，可於純粹質素之形態變化中見之。所謂純粹質素云者，卽在等恆壓力與等恆溫度之下能改變其形態，換言之，構成新位相之質素。溶液則反是，因其僅可在不定之情形下，方容新位相形成也。故欲在等恆溫度下，轉變一溶液爲蒸汽，乃可能之舉，但其實現，必於蒸發時，將壓力繼續減低，此外在等恆壓力下實施此轉變，亦屬可能，惟當此反應進行時，必須繼續增高其

溫度。

吾人已論及若干超羣溶液及超羣混合物，亦可於等恆情形下發生轉變作用。故彼等之含有互變性，一如純粹質素然。惟吾人於此處仍欲特加說明者，即彼等與純粹質素所異之點何在是也。超羣或互變之溶液及混合物，僅在某一單獨溫度及某一單獨壓力下，具此性質。設轉變發生於任何其他壓力及相應之溫度下，則此類溶液或混合物，不復呈互變性，因新構成之位相之組成將與剩餘物之組成互異，一如任何其他溶液或混合物所有之情形。

是以超羣溶液及超羣混合物二者與純粹質素間之區別，乃在前者於其一切可能之情形中，僅在一點爲互變者，而後者却可在一固定之區域內，具有互變性也。此區域可大可小，有時且大至可將一切可能達到之情形皆包括在內。而純粹質素中之重要差別，即在於此。

然到吾人所謂純粹質素僅在溫度及壓力所屬之某種固定限域內，方屬互變，其意安在？此意即若其位相變化發生於該限域之外時，則其性質及組成，將於轉變進行之際，連續改變。但此種現象，係溶液及混合物之特徵。吾人若稱此互變性呈現所在之區域爲該純粹質素之穩定區域，則可

得到一種解釋，即純粹質素恆在其穩定區域之極限處變為溶液或混合物。至於在此區域之極限處，純粹質素究變為溶液或混合物，則視情形而異。因氣體恆構成溶液，故在高溫度時，純粹質素將變為溶液。反是，常穩定之極限在普通或低溫度時，乃變為混合物。吾人所論者，若為固體或液體，則據第六十七節所釋之理論，壓力所生之影響甚為有限；若所論者為氣體，則影響極大。

關於穩定極限之實際證明，吾人於討論混合物，溶液，及純粹質素間之區別時，已述及之。如欲在高溫度及低壓力下，鑑別一氣體為純粹質素，抑為溶液，最善之法，莫如用有孔性隔膜以分離之。惟吾人所應牢記者，即曾經某種方式證明為混合物或溶液之系統，在此方法中，通常亦必含有混合物或溶液之特徵。執此而論，則一切可能的證明方法均可引用也。

(一二五) 狹義的化學作用。一溶液至少能分離為兩個純粹質素，而一混合物，亦至少含有兩個純粹質素。據此，則一個系統中所含有或能由此系統產生之純粹質素之數，當其超過穩定限域時，必行增加。若以一單獨之純粹質素，至少將變為兩種其他之純粹質素。

此種作用，與以往所探討者根本不同。蓋在前此所論之形態變化中，一純粹質素僅能變為另

一純粹質素，而溶液構成或分離時，個中純粹質素之數亦始終不變。此則不然，因在現在所論之作
用過程中，純粹質素之數係在改變者。

此類由若干純粹質素產生更多其他純粹質素之作用，吾人稱之曰狹義的化學作用。

就原則上言，下列數種情形，均屬可能：即純粹質素之數，或可在作用時增加，如前所述；或可不
變；或可減少。吾人常稱第一種作用爲分析作用，或分解；第三種爲綜合作用，或化合；第二種（如至
少有兩種純粹質素參與其中時）爲複分解，或易位。至於僅有一個純粹質素，變爲另一單獨質素
之情形，吾人前已論及。此爲廣義之形態變化，其中包含所謂多形態。

吾人若將重量常住定律應用於此等情形中，則可獲得以下諸定則。設一質素分裂爲兩個或
兩個以上之質素，則每個新質素之重量必比原有質素者小，蓋各新質素重量之和，應等於原有重
量也。因通常新質素皆能復合而成原有之舊質素，故此新者，可以稱爲舊質素之成分。是以每個成
分之重量，恆較原有質素之重量爲小，孰是而論，則如在某一化學作用中，新獲之質素較原有質素
爲輕時，即可斷定已有一種分解作用發生；即使該新質素未經發現或未經秤稱，亦可確信其然。

(一二六)元素。吾人現可更進一步，研究由此產生之成分因壓力及溫度之變化而容或變爲混合物或溶液之情形。惟此種變化出現與否，殊不一定。如有此種變化發生，則吾人又可將混合物或溶液分爲純粹質素，而復使此等質素再轉變爲混合物或溶液。設將此手續反覆施行，直至所獲之質素，不能在任何情形下再轉變爲混合物或溶液（換言之，即待此等質素不能再經分解或分離爲成分）而後止。如此獲得之質素，名曰元素，或簡單質素。或稱之爲未經分解之質素，尤爲明顯。

假設在此不斷之轉變中，質素之數必繼續增加（蓋因每經一次轉變，每個質素至少分而爲二），則必得一臆測，即元素之數，應遠過於化合物之數是也。惟實驗結果與吾人此種臆測適相其反。吾人今日已知有五萬以上之不同之化合物，但元素之數猶不及八十。（譯者按：現今不同之化合物爲數十餘萬，元素已確定者將近九十。）

此種表面上之矛盾，極易解釋，蓋此種種不同之化合物分解時，並非分爲種種完全不同之元素；而實際上，同一元素能出現於多數化合物中，譬如已知之種種化合物中，大多數含有同一之元

素，即碳是也。故從化合物到元素之途徑，集合於比較少數之若干點，而從元素到化合物之途徑，則分爲無窮之方向焉。

由此觀之，元素之特徵有二。第一，在一切非互變的化學轉變中，元素之重量只能增加，因其所受之一切非互變的轉變，皆係變爲化合物之過程；而此種化合物，又僅於原有質素與其他元素合成混合質素時方能產生也。由元素所合成之新質素之重量，必須較元素自身者爲大，而係等於加入化合之諸元素重量之和。

第二特徵，即元素能在吾人可以達到之壓力及溫度之整個區域內含有穩定性。是也。此處須注意者，即除去熱能及容積能外，亦往往可用其他形式之能（以電能爲最有效），使原有質素變爲新質素。故元素之穩定範圍之概念，必須使其擴大至可以包含一切形式之能的應用。

惟吾人在此尚有一事應加注意者：即一元素如經互變的轉變，則所構成之兩種形態可形成一混合物或溶液，其結果將使原有之純粹質素失去其純粹之特徵而變爲溶液，但不發生狹義的化學作用。故穩定範圍之概念，應專指非互變的轉變之化學作用而言。據此，則元素云者，即在吾人

可以獲得之能的影響之整個區域內永久不能轉變爲另一非互變的質素之質素。而所謂受能的影響，卽一切不需其他質素常川加入，而能產生之作用也。

此兩定義，因重量常住定律而相關聯。蓋一質素之能變爲另一非互變的質素，非同時化爲至少具有二元組成之又可分離爲成分之混合物或溶液不可。故若有一互變的新質素產生，則至少應有另一同類之質素同時出現。據重量常住定律，兩質素重量之和，應等於原有質素之重量，是以每一新質素之重量，必較原有質素者爲小。設與此定義不合，則此質素或僅能作互變的轉變，（重量在此不變，）或僅能作化學的轉變。（此時須有別種質素加入，故重量必須增加。）

（一二七）化學作用之可逆性。以往吾人常將一切系統之廣義的化學狀態，視爲其存在時所具有之情形（特別是壓力及溫度）之唯一舉足輕重之函數，故情形發生變化時，系統亦恆隨之發生變化。此一假設中，包含另一假說，卽一切作用均係可逆的，此意殆謂：如將原有情形恢復，則一切轉變均可逆行。是以根據上述之假說，則僅須恢復原有之情形，特別是壓力及溫度，卽可使可逆作用實現，蓋系統情形本身如何，既全繫於壓力及溫度等情形，故其原有情形亦應隨之而恢

復也。

此前提在以往所論一切簡單情形中，均屬確當，因一切純粹質素，通常均能反覆轉變為各種狀態中之任何一種。然此作用發生之難易，在各種情形中，差異殊甚。各種固態、同質、異相體之互相轉變之發生尤極迂緩，常能達到或竟超出實驗可及之界限以外。惟吾人常能用迂迴方法達到目的。因此，可逆定律對於此等一切簡單情形，似均可以普遍適用者。

此定律對於溶液之構成及分解亦可適用，即僅須某某質素係確能構成溶液者，則欲使其構成溶液，通常可無些微之困難；但欲將其溶液分離為成分，則工作困難多矣，蓋因許多分離方法，須經過無數次之手續始能完成也。然就原則上言，吾人在此亦儘可認溶液通常均係可分離為成分者。此處不過須附帶說明者，即溶液之級次愈高（此猶謂須分離之成分愈多），則問題亦愈形複雜是也。

就吾人適纔所述之狹義的化學反應言，化學轉變可逆性之原理並不全部真確，夫欲使純粹之化合物質素轉變為較簡單者，以至於其所含之元素，雖有時須用迂迴方法，然根本上恆可使其實

現；但從較簡單質素，或從元素以製化合物，則在今日往往猶爲不可能之事。換言之，卽質素之分析，尤以其元素之尋覓，或元素分析，雖常屬可能；但綜合，則不能常常辦到。故有多數之質素，吾人僅知其可作單方面之轉變；至於彼等究如何由其所含之元素構成，則不得而知已。

但關於綜合，經驗曾獲得下述之結果。在化學發達之初期，已知之綜合頗少；而當時之所謂化學，不過分解質素之一種藝術而已。如德文中之化學舊名爲『分解術』(Scheidekunst)原義至今猶存。但隨科學之進步，綜合之發現逐漸增加，至今則大多數已知之純粹質素，並非得自自然界，或產自自然物之部分分解，而係由綜合方法所製成。惟在動植物身體中形成之若干質素，吾人迄今仍不能用綜合法製造之。但多數同樣產生之其他質素，已用綜合方法製造成功。至於此種已由綜合法製成之質素及尙未能用綜合法製成者，有無區別，吾人尙未有所發現，故可作一歸納之結論曰，質素之能綜合及尙不能以人工製備者，其間之界限，僅隨吾人知識與技巧之演進情形而定。蓋嘗有多數前此不能實現之綜合，後經科學之研究，結果竟變爲可能之事，故此結論自有其科學上之立場也。是以欲爲一切質素均覓得一綜合製備之法，似僅爲一時間及工作問題而已。

(一二八)元素之常住。一化合物及由其中製出之元素或其所含之元素(如此說法雖較簡略,但不甚明瞭)間之關係,係有一定。此意即謂由某種質素中,亦僅能獲得某幾種之元素是也。夫分解此質素之方法雖有多種,但此對於分解之最後結果,即所謂元素分析,却無些微之影響。

反之,元素及其化合物間之關係,却非確實固定者。往往有數個純粹質素或溶液,雖其元素分析之結果,證明彼等含有同樣之元素,然其具有之性質,仍可彼此不相類同。此種情形,吾人於前此討論種種形態(同質異相之固體形態亦包含在內)時,已數見不鮮矣。此種可以相互轉變之質素(即所謂互變的質素),在作元素分析時,當恆能得到相同之結果,蓋因無論用何方法,對於結果概無影響,故吾人不妨先直接分析此質素;然後於將此質素轉變為其另一互變形態後,再作第二次之分析,其所獲結果,固依然相同也。

此事實,吾人亦可表之如下:即轉變一元素為另一元素,乃不可能之事也。此事實亦稱為元素常住定律。設此律並不真確,則同一質素之種種元素分析(或使其產生應直接獲得之元素,或使

此等元素繼續轉變爲他種元素，能發生種種不同之結果。反之，由元素常住定律亦能證明元素分析之結果，必須一致。蓋因同一質素若因種種不同方法之元素分析，而產生不同之結果，初無異於可使由一種方法所得之元素，轉變爲由另一種方法所得者也。

倘吾人所論之化學作用爲可逆者，則適纔所述之定律，亦適用於化合物之綜合。意即謂，若某一化合物，能復從其元素合成，則合成時所需之元素，當爲該化合物於元素分析時所產生之元素。此原理亦爲元素常住定律必生之結果，蓋吾人苟能在某一可逆情形中製造一化合物，而構成此化合物之諸元素，係與前此分解此化合物時所獲之諸元素不同者，則吾人只須先用若干元素合成一化合物，然後再分解此化合物爲若干其他元素，即能將第一批元素變爲另一批元素矣。

(一二九) 綜合作用。欲完全明瞭吾人所認爲溶液及狹義的化學作用的兩種現象，勢須對可能實現之各種情形，作一有系統之觀察。達到此目的之最好方法，爲先認定溶液之一切情形，然後作一假說，即假設 A 與 B 兩個純粹質素合併成一新質素 AB，而此新質素能同 A 或 B 在任何範圍內構成溶液。換言之，即如將一溶液作用中可能發生之種種情形，均雙雙加以配合，并限定在

每雙溶液範式之合併處須有一公共之成分（即新成立之質素 AB ），則一種化學的化合所有之一切範式皆能獲得。

吾人現將問題縮小，假定將A與B合併之現象，在等恆溫度及等恆壓力下觀察之。且對於在此情形下，可觀察之一切變化（如色、滷或熱之情形，以及容積與形態之變化）僅擇最後之一種變化，加以注意，而研究A與B兩質素以各種不同之量之比率合併時，當有何種形態變化發生。

茲設從純粹質素A起始，用O·九份之A與O·一份之B，O·八份之A與O·二份之B，O·七份之A與O·三份之B，直至純粹之B為止，構成各種混合物，而觀察每次混合所發生之形態變化。在或種情形下，該兩成分之量之差，以較小為佳，而以研究一新形態出現或一舊形態消失時為尤甚。就原則上言，吾人對於一切可能想像之比率，均應加以探討。但此在實際上殊不可能，且因有連續定律，亦非必要也。

（一三〇）連續定律 在以前討論中，吾人已常利用此定律，惟未特加申述或舉其名稱耳。此定律，吾人於日常經驗中過於熟悉，故對其適用性，絲毫不加懷疑。但欲其應用準確，則仍須於其

意義及範圍，作更精密之探討焉。

所謂連續事物者，即該物相隣接之各部分，無何區別現出是也。惟此意並非謂空間或時間上距離甚遠之部分，其間亦可無區別也。例如無雲之天空顏色，在地平線與天頂處並不相同。但天空中銜接之各部分間，彼此並無區別，故吾人恆言地平線處之青灰色係連續變至天頂之深青色者。若相隣接之部分顯然不同，則爲不連續之事物。

連續定律啓示吾人曰，一物體或一作用之互相關連的諸性質，恆在同時或同地爲連續性的或非連續性的。故此律并未將非連續性予以擯除；惟彼却含有下述之意義，即某一性質如在某一點上爲非連續性的，則與該性質有連帶關係之其餘一切性質，亦均將變爲非連續性的。例如水結爲冰，則不僅機械性質有一非連續性的突然變化；即容積，屈折率，熱容量及一切其他兩體之特有性質，亦突然變化。反之，當水因加熱，壓縮或因別種原因，發生連續變化時（其形態須保持不變）則其任何性質并不因此發生非連續性的變化。

欲此定律應用適當，非先將關於此概念之定義上的某種困難除去不可。連續性及非連續性

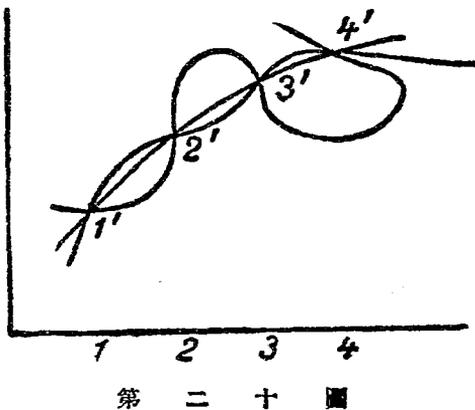
之證明，全繫於實驗上所用之方法。今有由青黃兩色混合所產生之綠色顏料，若僅憑肉眼鑑別，乃為連續的綠色；但在顯微鏡下，即能見黃青二色之顆粒并存於其中。又若取此顏料塗於一物之上，而以肉眼視之，則彼似甚平滑，但在顯微鏡下，即現出其顆粒狀的及不平滑的性質。同此理由，其他一切用大於十分之一公釐的單位觀察之性質，均能現出其連續性；若用較小之單位，則該一切性質將變為非連續性的。故當此定律應用於此類連續性及非連續性兩者之界限時，須加相當之審慮焉。

此外，在互相關聯之諸性質一概念中，更有一種困難發現。例如水之蒸汽壓力在零度時與冰之蒸汽壓力相同，而此兩形態間之區別固為非連續性的。然表示蒸汽壓力及形態間之相互關係之比式，其中並不包括蒸汽壓力本身之量，不過只示其隨溫度而發生之變化而已。而此變化在其它一切性質具有非連續性之處，亦係非連續性的。

吾人將如下所述，應用此連續定律於上述之情形：當吾人逐步改變A與B之混合比率時，如遇有由一級達至另一級而無新位相出現之情形，則可假定在此兩級之極限內，任何可變之性質，

均未經非連續性的變化，然仍有一可能之事，即在此兩級之極限內，在某一點本有新位相出現，然瞬即在另一點消失不見，故除非對此兩點之中間區域加以攷查，勢將忽視其出現焉。若所選之各級愈爲密接，則此種可能性亦愈減少，且實際上亦可使之不發生也。

連續定律最重要之實際應用，係在補間法中。茲若有一種連續性的可變性質之若干值，已從與該性質有聯帶關係之另一性質之相當值測定，則吾人即能假定其中間諸值，彼此俱係連續依隨者。惟此中間諸值并未因此而確實決定。試表明此兩種性質於一水平線及一垂直線之上，則 $1, 1', 2, 2', 3, 3'$ 等點將彼此相應。吾人現可因 $1', 2', 3'$ 等點繪出無限數之連續線，其中數線見於第二十圖中。但在此等曲綫中，有一線之連續性最大，因其轉折之程度遠不及其餘諸線，此在圖中固極易察出者也。通常此曲線確能表明所論之關係，此不難由測量其中間各



第 二 十 圖

點，加以證明也。

吾人可應用此法，在測量可及之全部區域內，實行補間法，且能保其準確；至其準確之程度，可因測量中間諸點之次數任意提高，更無論矣。吾人若將此連續定律應用於所測定之範圍以外，而用推定法以求上述之關係，則準確程度將漸次減低。惟吾人對於最靠近測定範圍之諸點，尙可認定其有不少之確定性。例如在第二十一圖中，吾人若認屬於 X_1 點之值爲 X_1' 而非 X_1'' 或 X_1''' ，當不致誤；（圖中所示之線，代表業已測定之值。）但吾人對於其他彼此相應之諸點，如 X_2 與 X_2' 或 X_2'' 或 X_2''' ，即不能作此同樣之結論，蓋此諸點相互間之距離雖與前者相等，然彼等離最後測定之點却過遠。也是以推定法之應用，通常當避免之；如有時勢在必用，亦必特加證明。例如絕對溫度（第二十四節）即用推定法求得者也。

（二二一）圖解表明 爲使對於以下諸關係所作之探討益爲顯明起見，吾人當採用圖解表明法。茲將由A與B兩種純粹質素形成之系統之總組成沿水平線表示之，而使A之含量自左至右逐漸減少，B之含量逐漸增加，如是則線之左端相當於純粹A，線之右端相當於純粹B，而其

正中點則表明由等份之A及等份之B所組成之系統此處所謂「份」係指重量計份而言；惟當吾人用容積或「化含量」計算時，此種圖表仍可保持其意義不失也。

此種圖表應示純粹A與純粹B以種種比率化合所生之種種位相。吾人將用粗線表固態位相，細線表液態位相，虛線表氣態位相也。

若假定壓力及溫度係不變者，則吾人已用去兩個自由度。據位相定律，在含有兩個成分之系統中，位相與自由度之和為四。若此則此系統僅能由一個或兩個位相構成。但位相之數，亦可增至三或四；但必須壓力及溫度容許三或四個位相並存方可。惟在普通觀察中，並不計及特別之質素，故此類情形，可以省略不論也。夫此種情形，當吾人探討壓力及溫度對於此等系統之影響時，始能現出其特徵也。倘在吾人所論之系統內，僅有一個位相，則尚有一個自由度。故

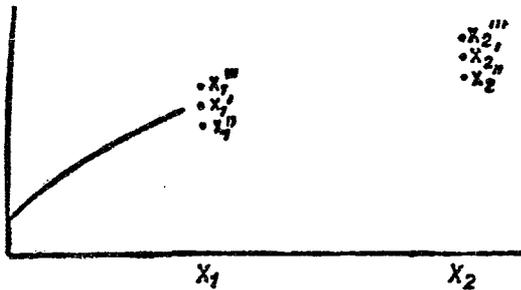
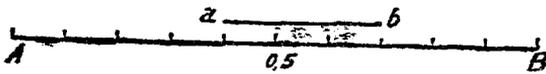


圖 一 十 二 第

圖中如現一單獨之線，即表示該處有一具有可以變更之組成之位相；此位相之組成，在其所佔之區域可以達到之極限間，處處不同。第二十二圖中之 ab 一線，即表明一溶液之組成在 A 爲 $O \cdot 六$ ， B 爲 $O \cdot 四$ 至 A 爲 $O \cdot 三$ B 爲 $O \cdot 七$ 之間，能發生變化也。

至於在含有兩線（即有兩個位相並存）之處，即不復有自由度矣。故此兩位相之組成，均有一定。夫此類成對之線，恆有其一定之長短，故該二位相之總組成之差即可由其表出，而總組成之差，又可表示各個位相之量之變化也。此等複線之末端，相當於此等不變位相之各個組成。第二十三圖中之複線 ab ，即表示在此區域內有一液態位相與一氣態位相平衡。在左端， A 之含量特大，故此時氣態位相之組成爲可變更者。在 a 處，有一液態位相出現，（其初爲量甚少）故該氣態位相在 a 處之組成遂變爲固定者矣。是以第二位相之出現，可使第一位相從此點起始得到不變之組成；故自 a 到 b 止，氣態位相之組成爲 a 。在 b 點氣態位相歸於消失，故由 b 點所表示之組成，即爲液體位相之組成。此組成在全部複線上，各處均屬相同；因之，即在 a 點處與氣體



第二十二圖

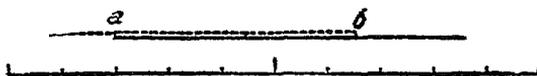
同時產生之液體，其組成亦係由 a 點而定也。

在此等圖中，吾人爲醒目起見，凡遇兩線應重疊時均使其平行。故線之位置在上或在下，并不含有表示差別之意，換言之，即在吾人所論範圍中，此兩種情形實係相同者也。

(一三二) 由各種同態位相構成之溶液。茲將第七十六至一百二十二節所述之簡單溶液作用，用圖解法表明之。先論含有兩同態成分之溶液。

吾人爲簡便計，此後將以 g 表示氣體，f 表示液體，s 表示固態位相。

在第二十四圖中之 I, II, 及 III 係表示兩種氣體之作用。此二氣體如能以一切比率構成溶液，則在圖中僅示一連續之虛線 (I)。在 II 所表之情形中，溫度固在兩個成分之沸點以上，但在許多溶液之沸點以下，在此情形下，如將 B 加入氣體 A 中，則最初可得一氣態溶液；此溶液之組成恆可改變，直至達到液態位相產生之一點爲止。此液態位相之沸點，即爲實驗時之溫度也。氣態位相之組成由 a 表之，液態位相之組成則由 b 表之。在 a 與 b 之間，

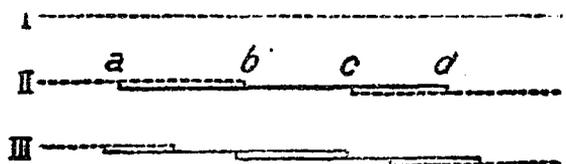


第二十三圖

液態位相可消耗氣態位相而自行增長；及達b點，氣態位相即全部消失矣。在b與c之間，僅有一具有不定組成之液態位相，其所有沸點，恆較實驗時之溫度為高。在c點上則達到另一液態溶液之沸點。吾人現即用c點表示此溶液之組成，而以d表示其蒸汽之組成。此液態位相又在d點上歸於消失；從d點起直至純粹B為止，吾人復得具有不定組成之氣態溶液。

第三種情形（Ⅲ）更為複雜。當圖樣之正中之液態區域為非連續性的，而溶液在此區域內可分離為兩個液態位相時，此第三種情形即行出現。夫使此種情形發生之諸條件，雖不能常會於一起，但為完備計，吾人亦須加以提及也。

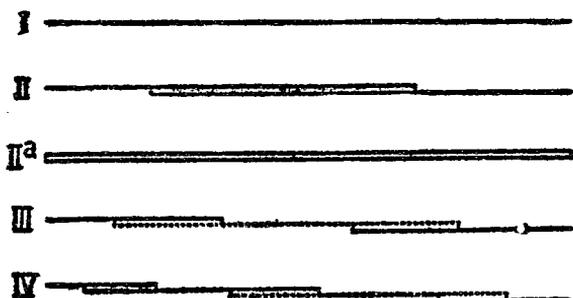
設在二元溶液之沸點曲線中無轉換點出現，則就形式上言，凡可能發生之情形，盡於此矣。但轉換點之確應不出現與否，吾人不能遽加決定，而僅能謂從來確未見有如此一回事耳。是以以下所論一切，均繫於此一前提（指溶液之沸點曲線上無轉換點出現）；至於此前提苟有一日被證明為不真確，則從而產生之結果之探討，乃未來科學之責任也。



第二十四圖

倘吾人所論者為兩個液體，則可獲得四個不同之位相圖樣，如第二十五圖所示。如此兩液體能以一切比率相互溶解，則此位相圖樣可由一簡單線表示之，一如氣體然（第二十五圖Ⅰ）。如此兩液體僅作部分之相互溶解，則位相圖樣之兩端皆為單線；而此種單綫，係表示具有不定之組成之溶液。吾人若自其兩端內移，則可達到表示飽和現象之兩點。其位於此兩點間之複綫，係表示兩個具有固定組成之液態位相能以一切比率平衡，存在如第二十五圖Ⅱ所示。惟此處尚有一特殊情形，即此兩液體之相互溶解度根本不可測量也。是以如用圖解法表之，則雙線直達於兩邊，如第二十五圖之Ⅱ'所示；惟在理論上此情形與Ⅱ之一般情形，並無不同也。

在第三情形中，有一氣態溶液出現於兩個液態溶液之間（第二十五圖Ⅲ）。此種情形僅於兩液體之沸點高低相仿，而由



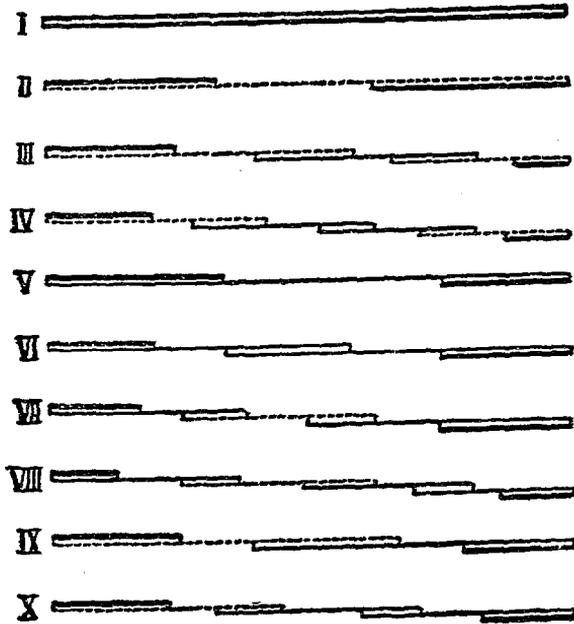
第 二 十 五 圖

其所構成之溶液之一部分之沸點高於實驗溫度時，始可發生。當此兩質素之量達到某種比率時，構成之蒸汽遂開始逸去，直至遺留部分停止沸騰爲止。故如圖樣所示，當蒸汽開始逸去時，遂有一包括蒸汽與液體二位相之區域出現，而兩者均具不變之組成也。及最後達到總形態之組成與蒸汽之組成相同之一點，液體位相遂爾消失，而此時之蒸汽位相又獲得不定之組成，直至最後一液態位相開始產生爲止。在此新液態位相中，適纔所述之現象，又將以相反之程序進行焉。

第四種情形IV，爲II及III兩情形合併而得，故毋須再加解釋矣。

(二二三)二固體。由二固體可構成十個種種不同之位相圖樣。第二十六圖I表示倘無別種形態之位相出現，則僅有一種情形爲可能的；然此處仍有一前提，即彼等應不能構成固態溶液是也。此圖樣表明在全部區域內有二固態位相共同存在，而相互間無任何影響。但當液體及蒸汽，甚或兩者同時在圖樣之兩端出現時，情形即較繁複矣。茲先假定該二固體不先融化而直接變爲蒸汽。此時，其溫度雖低於兩質素之沸點（因兩質素均爲固體，故須作此前提）但在實驗時之溫度下，其蒸汽壓力之和，實大於作實驗時之常壓，故荷加B於A，即立現一蒸汽位相。而此位相含有B

之總量，及相當於A之蒸汽壓力之A量。因此吾人除固體A外，尚有一由A、B二者構成之汽態溶液。若再加入更多之B，則蒸汽位相之量亦愈增加；惟其組成并不改變，因同時蒸發之A之含量係與B之含量成比例也。此作用將繼續進行，直至所有之A完全蒸發為止；從此點起，氣態溶液之組成將繼續改變，直至B之存量有餘，而以固態位相之資格與蒸汽并存為止。此後則蒸汽又恢復不變之組成，但與B之比率愈趨愈小，而最後遂如圖樣之末端



第 二 十 六 圖

所示僅餘下 B 矣。圖 II 即表示此全部現象者也。

若液態位相代氣態位相而出現，則不但所得之圖樣與 II 完全相似，即此二處之前提亦復相似，即溫度必在各成分之融點以下，但在最低融點之上是也。如此則當將 B 加入固體 A 中時，結果將在多量 A 以外，構成一飽和之液態溶液。如以 B 繼續加入，則液態部分將行增加，而固態位相將行減少。最後，固體 A 將全部消失，而液態位相則開始改變其組成，直至彼為固體 B 所飽和，而 B 以固態位相之資格與不變之溶液同時并存為止。從此點起，液態位相又將逐漸減少，而固態位相又將逐漸增加，而吾人最後所獲得者遂為純粹之固體 B 矣。表示此變化之圖樣 V，與前圖樣 II 之異點，僅在前者表示氣態之虛線，在後者中以連貫的液態綫代之而已。

吾人設以較複雜之 gg 綫（如第二十四圖中 II 及 III 所示者）代入圖樣 II 所示之簡單之氣體綫，則情形將變為較複雜者，如第二十六圖中 III，IV 所示。設再以第二十五圖中 II，III，IV 所示之複雜之液體綫，代入第二十六圖 V 所示之簡單之液體綫，則情形亦將變為較複雜者，如第二十六圖 VI，VII 所示。

最後尚有一可能的情形，即蒸汽在圖之一端，液體在圖之他端，各自與固態位相同時出現是也。此二情形由第二十六圖Ⅹ，Ⅺ表示之。

換言之，若以短粗線加諸第二十四圖中gg諸圖之各端，即可得Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ諸圖樣；因據吾人之假設，粗線所在之處固態位相係與氣體共存者也。以同樣之方法，吾人亦可從第二十五圖中ff諸圖樣獲得Ⅴ至Ⅷ諸圖樣，及由第二十七圖中gf諸圖樣，獲得Ⅸ，Ⅺ兩圖樣也。（第二十七圖之說明，後將詳及。）總之，用此種方法觀察，可以保證任何可能之情形，均不致遺漏也。

（一三四）不相似形態構成之溶液。在gg，ff，ss三種情形中，同形態之成分均可構成溶液；此外更有gf，gs，fs三種情形，溶液在此則係由不同形態之成分構成。至於後述諸情形中，不復具有前論情形中所具之對稱形式，固不待辭費也。

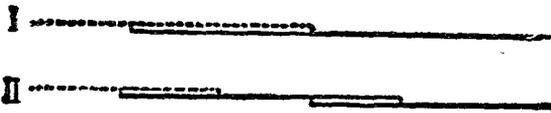
（一三五）一氣體及一液體。一氣體及一液體最先在氣體方面構成一氣態溶液，直至達到液體之蒸汽壓力爲止。從此點起，有爲氣體所飽和之液體出現爲第二位相；此位相因第一位相之減少而增加，直至最後所有之氣體全部消失爲止。此系之末段，表示具有不定之組成之液態溶

液，而以純粹之R爲終點。此最簡單之情形係以第二十七圖中之I表明之。

第二種情形雖較複雜，但其開始時之情形確與前者相同。不過在液態區域內，有兩個液態位想出現耳。換言之，此乃第二十七圖中之I與第二十五圖中之II共同形成之一種情形也。

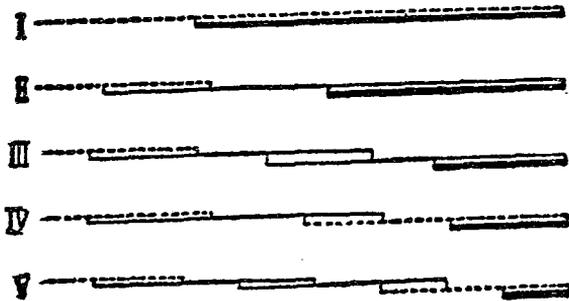
當一氣體與一固體相反應時，則最簡單之情形（第二十八圖I）爲固態質素逐漸變爲蒸汽，直至彼在試驗溫度下應有之蒸汽壓力爲止。從此點至終點爲止，固態位相均可與氣態位相并存，因固態質素不能與氣體構成溶液也。

此圖樣雖甚簡單，但可由種種形式，變爲較複雜者。或則在氣體飽和前，能有液體出現（II）；或則此液體可先形成兩個位相（III）；或則此液體在固體出現前已變爲氣態位相（IV）；或則在IV所示之兩個氣態位相間，尚有兩個液態位相出現（V）。如此則一切可能情形，盡於此矣。



一液體與一固體間發生之種種變化，與此約略相同；第二十九圖即用以表明其相當之諸位相者也。但以液體可構成兩個位相，而氣體則不能，故此處多出一種情形，而結果遂成爲六個不同之現象焉。但此種現象殊無詳述之必要，因一切情形與前根本相同也。

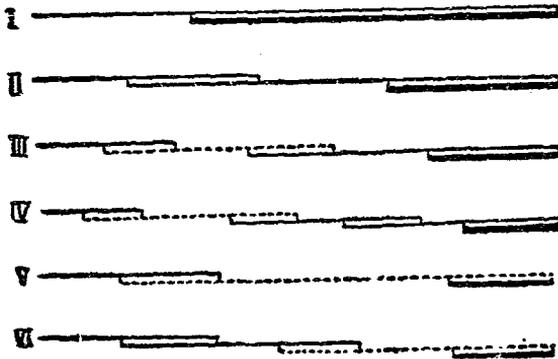
若將上述之三十種情形，作一概括的觀察，即可發現，若有固態質素參與溶解時，卽有若干之圖樣出現。夫在此種情形中，含有兩個位相之區域，循例恆可達到圖中表明固態位相之一邊之盡頭，故在含有兩個固體之情形中，其所複之複綫亦出現於圖樣之兩端。此乃普通所作之固態質素不構成溶液之假設之必然結果，因第二十五圖中之II所表之複綫，根據同樣之假設，亦達於圖樣之兩盡頭也。



第 二 十 八 圖

普遍言之，氣體中之複雜程度最小，液體中者較大，而固體中者為最大。

(一三六) 溫度軸。以上所作一切觀察，若不限於一個單獨之溫度，則在若干方面，將更為連貫而明晰。夫溫度與壓力兩者，既經假定為不變，則吾人先須決定，在兩個可能之自由度中採取何者。然壓力對於氣體雖有極顯著之影響，但對於液體及固體之影響極微，故壓力一自由度，并不能使液體及固體發生若何重要之變化。他方面，溫度對所有三態之影響，俱甚明顯，故吾人若將溫度改變，則所得之圖樣即遠較完備矣。吾人如欲了解因壓力及溫度兩者之變化（尚有含量之變化）而生之一切情形，則必須借助於具有三個變數之圖樣，即立體圖樣方可。但此種圖樣在實際上雖最完備，然因有許多表面上的困難，



第二十九圖

故置之不論

吾人將仍在一劃成單位之水平線上註上組成，而循垂直之方向標示溫度。是以以前一切位相圖樣中之每點，在此處皆變成一線，前之每線在此處皆變成一平面。惟當溫度改變時，表示新位相出現之各點之位置亦隨之發生移動而不逗留於其原有組成之處，故所得之線通常均含有曲度。若其所表示者，為一系統中之連續變化，則此等曲線亦為連續性的，反之為非連續性的。

此類曲線所劃定之平面共有兩種，一單一雙，一如曲線之有兩種也。相當於一個位相之平面，乃由單線所形成；相當於兩個位相之平面，則由複綫所形成。至於相當於兩個位相之平面，乃由互相毗連之相當於一個位相之兩個平面重疊而產生，一如複綫之由兩個平行之位相所形成也。

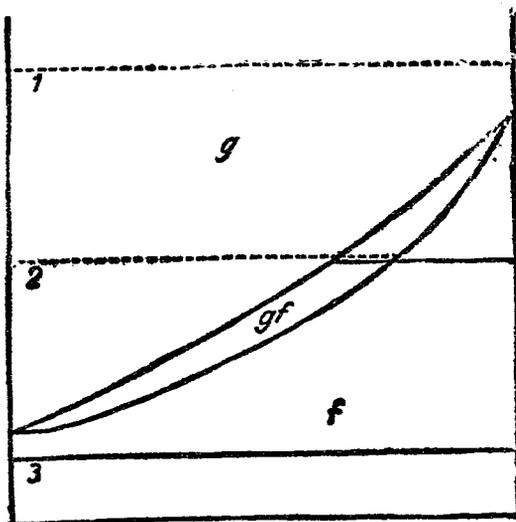
凡劃過此種圖樣之橫線，均可形成與前類似之位相圖樣；而此種位相圖樣之應用，又僅限於一固定之溫度（及為全圖所假定之壓力）。至於垂直線，則表示一個具有一定之組成及壓力之系統在各種不同溫度下之情形。此種情形相當於吾等尋常在試驗室中取開口容器置於火上所作之試驗，其溫度固可改變，然壓力及組成，則仍相同也。

一切質素均可在高溫度下變爲氣態，及在低溫度下變爲固態，故在吾人所繪之圖樣中，其上部大抵表示氣體之情形，其下部表示固體之情形，而液體情形則介於兩者之間。凡區分氣體情形與液體情形之線，皆爲沸點曲線，因其所表示之溫度，卽爲其相當之系統開始沸騰之溫度是也。凡區分固體區域與液體區域之線，則爲融點曲線，因在其所表示之溫度下，液態位相及固態位相能同時存在也。至於區分氣體與固態質素之線比較稀少；其所表示者，乃固體與氣體互相轉變之點，吾人名之曰昇華曲線，因所謂昇華云者，卽無須液態位相出現而固態質素可直接變爲蒸汽之意也。壓力對融點之影響極微，惟對沸點及昇華點之影響極大，通常能因氣壓之減低，而使沸點趨近融點，有時且能使其降至融點以下。故昇華現象在低壓力下，較在高壓力下，更爲常見；至在大氣壓下，則比較罕見矣。

(一三七) 沸點曲線 二元溶液之沸點曲線通常所取之途徑，已於第一百零六節中述及。吾人茲將就其在一定溫度下形成之位相圖樣（或其等溫位相圖樣）所有之三種範式加以討論焉。

沸點曲線無超羣點者與一切同樣之曲線相同，概爲一複線。其一相當於液態位相之組成，另一則相當於氣態之位相，如第三十圖所示。在此兩線之間，則存有相當於兩個位相之區域 gf 。故此複線將全圖劃成一在上之氣體區域 g ，一在下之液體區域 f ，而使此二區域之位於雙線中間之重疊部分形成一相當於兩個位相之區域 gf 。此後，吾人將以此等字母表明圖中各區域，即以 g 表上方，以 f 表下方，而以 gf 表位於二者間之區域是也。

設於第三十圖中添繪高低不同之若干橫線，則 1 所經過者爲一均勻之區域，因該區域中均爲氣體也。2 則割切所有之三區域，而使吾人獲得位相圖樣 g, f, gf 。在 f 區域內，吾人復得有一均勻



第三十圖

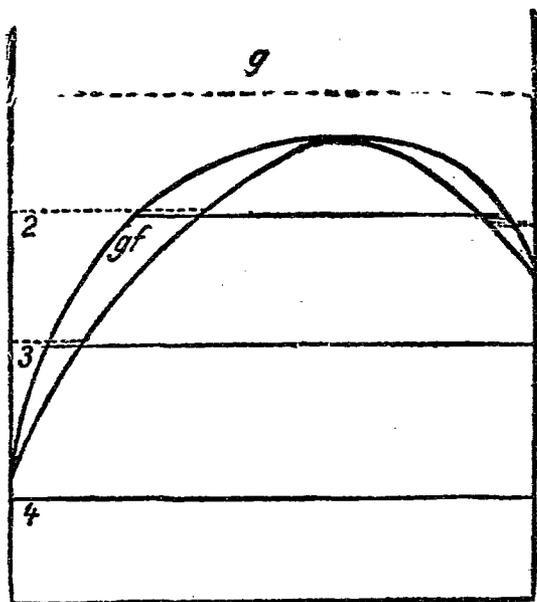
之液體圖樣 $ff'I$ 。

倘沸點曲線且有一極大，如第三十一圖所示，則上方又為一氣態線。綫 2 則表明二氣體之間有一液體，及在兩極限之處，有一相當於兩個位相之區域出現。此即位相圖樣 gf 與圖樣 $gf'I$ 造成之情形與圖樣 gf 相同；4 則為一簡單之液體線。

倘沸點曲線具有一極小，如第三十二圖所示，則綫 1 造成之圖樣相當於 $gf'I$ ，綫 2 造成之圖樣為 $ff'I$ 。

吾人至此，已將氣體可與簡單液態位相同時出現之情形，全部提到矣。

(一三八) 二液態位相 相當於

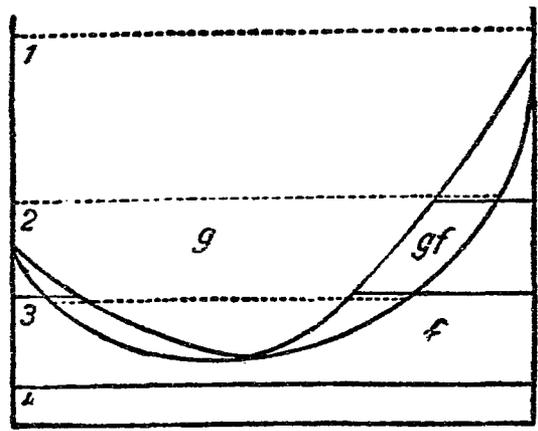


第三十一圖

兩個液態位相之區域，乃由二液態溶液重疊而成；此二溶液，一含較多之A，一含較多之B。故此相當於兩個位相之區域，形成一近於直立之帶，而位於圖之中間。此帶在較高溫度下，間亦在較低溫度下，以臨界點為終極。

第三十三圖即表示此第一情形。位於帶之上方之綫1為一連續之液體線，綫2形成位相圖樣 g, H 。如溶解度隨溫度之降低而逐漸減小，則此帶將展至兩邊之界綫為止；因之綫3遂形成一對不溶解之液體所具之複綫 f, H 焉。

吾人至此，又將液態位相單獨形成之系統，全部提到矣。此帶若在下方亦具有與上方相似之形狀，則吾人所獲得之位相圖樣，實與適纜所述者類似。不過

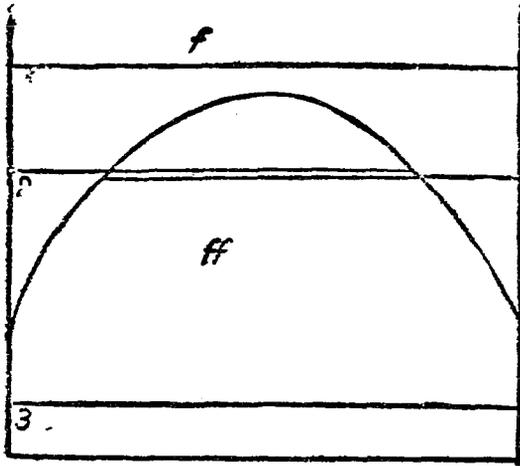


第三十三圖

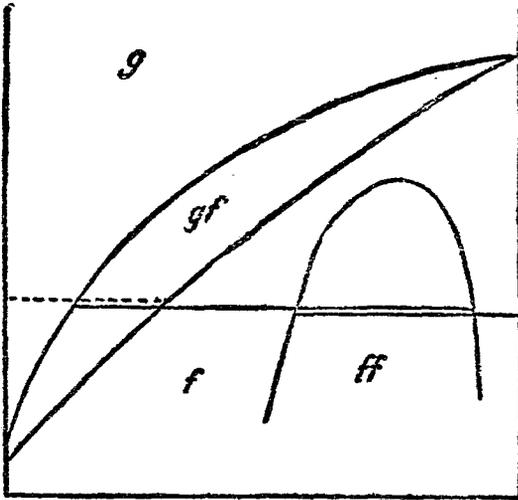
其程序為相反的而已。

(一三九) 一氣態位相及二液態位相

含有一個氣態位相及兩個液態位相之圖樣，必須

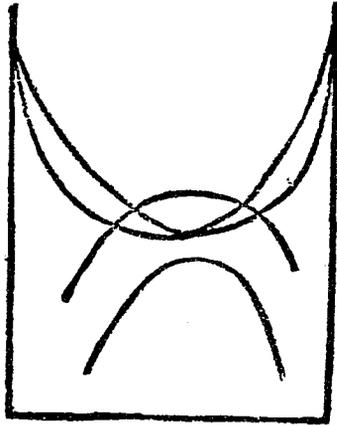


第三十三圖

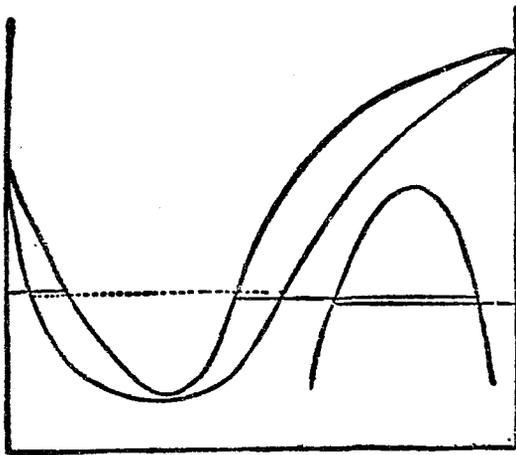


第三十四圖

沸點曲綫之帶，以及相當於兩個液態位相之區域，在同一高度（意即於同溫度下）同時出現，方能獲得。故欲達此目的，須將沸點曲線所有之三種形式與一相當於兩個液態位相之區域加以合

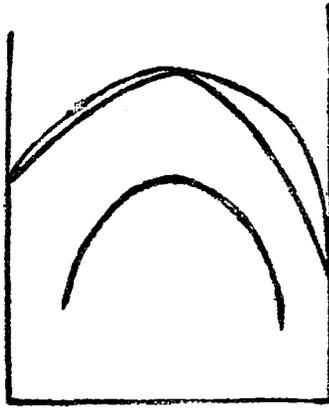


第三十五圖

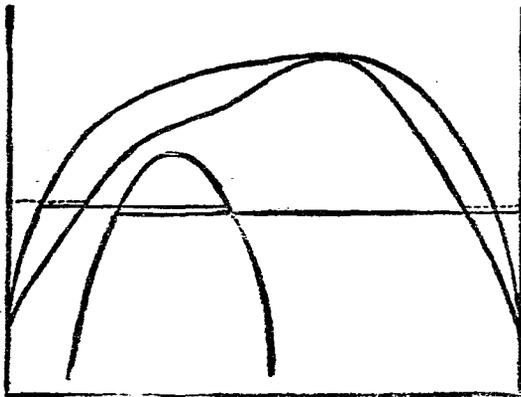


第三十六圖

併。至於此種形式互相割切與否，并無顯著之區別也。夫沸點曲綫能隨壓力發生劇烈之變化，而液態曲綫則實際上有如不變，故欲使此二區域重疊或分離，乃在吾人能力範圍之內。是以吾人可得



第三十七圖



第三十八圖

一結論曰，如該等形式在合併時發生矛盾現象，則此種合併方式事實上亦不能冀其實現，故將視之爲物理上不可能之事而置之不論。

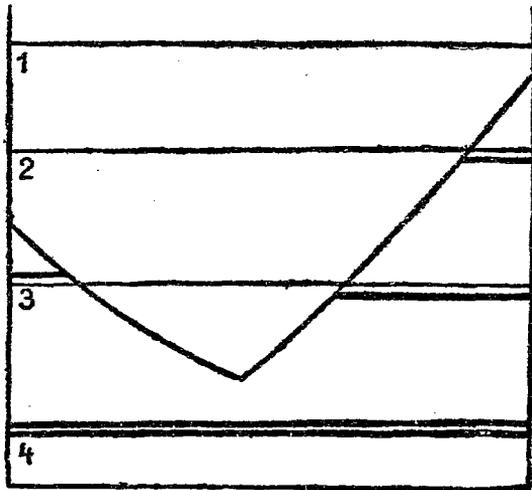
茲先論上昇之沸點曲綫與一相當於兩個液態位相之區域合併時所生之現象（第三十四圖）。圖中所示，僅爲一具有特徵之截面，此截面與前此所述一切位相圖樣均不相同。此乃 *spinodal* 之情形，不難識別。其餘一切形式所示之情形，前已論及，故無重述之必要。

當一凸向下方之沸點曲綫與一相當於兩個液態位相之區域相遇，如第三十五圖所示，其結果并無新位相圖樣出現，且無論兩區域互相割切與否也。但在第三十六圖所示之特殊情形中，即有一新位相圖樣 *spinodal* 出現。

此外更有一可能之情形，表示於第三十七圖中。此種形式，吾人固可想像；惟按諸前此（第一百十三節）關於中斷的沸點曲綫之各種可能的形式所作之觀察，吾人當知欲該兩區域互相聯合，乃一不可能之事也。但如第三十八圖所示者，則爲一可能之情形，且兩情形中之特殊截面實係相同，此則一經比較周密之攷驗，即可察出者也。

(一四〇)融點曲線。有規則的融點曲線，通常所採取之途徑，已於第一一七節中敘明。此曲線當兩質素可在液態時以一切比率，但在固態時却毫不相互溶解之時，恆可形成。此曲線乃由向中間下行而變成直線之兩支線所湊成。此兩支線相交於一最低點，即所謂最低溫度是也（第三十九圖）。

根據融點曲線與沸點曲線之類似性，此處亦應有一複線出現，但吾人現欲發問者，即複線中之另一線將位於何處是也。前此吾人所論及者，僅為表示液態位相之組成之曲線，故現尚須對於表示固態位相之曲線加以申述。惟固態位相在圖之一端，係由純粹固態之A所構成，在另一端則係由純粹之B所構成，故複線中之另一曲線，



第三十九圖

乃由限制此圖之左右兩垂直線所形成。此兩垂直線自純粹質素之融點開始下降，直至達到最低溫度時為止。

左方之垂直線，相當於融點曲線之左部；右方之垂直線相當於融點曲線之右部。在最低融點上，該兩固態質素能與融化之混合物，或液態溶液平衡存在。

是以吾人在此處所有之圖樣，與第三十二圖中之沸點曲線相似；惟二者亦有其不同之點，即複線中之一在此處係位於兩邊，而由兩不相連之部分所構成也。

吾人若在圖中添繪高低不同之若干橫行之等溫綫，則最初獲得簡單之液態曲線1。線2表示位相圖樣²²，線3表示²³；最後一線4則表示當溫度降至最低融點以下之時形成之位相圖樣²⁴。據適纜所述，吾人即可明瞭凡與固態位相構成之平衡有一特徵，即相當於兩個位相之區域趨至兩旁之界線為止，而液體及氣體則大抵在界線構成不定之溶液；換言之，即相當於一個位相之區域也。

融點曲線除此以外更無別種形式，故固體及簡單的液態位相間之一切平衡情形，已盡於此。

至於兩個液態位相存在之較複雜的情形，稍緩將論及之。

(一四一)昇華曲線。因氣體通常亦不溶解於固體質素中，一如液體之不溶解於固體質素中然；故由兩個固態質素構成之昇華曲線及其融點曲線兩者之形式，應能相同。惟前一情形更為簡單，因適用於此處之氣體定律較為簡單也。

每一固體A，必有一固定之溫度；在此溫度下，其蒸汽壓力係等於作實驗時之等恆壓力。此溫度吾人可稱之為此固體之沸點。

吾人設將少許之B加入A中，則B將蒸發，而形成氣態位相之壓力之一部分。此時，A之部分壓力行將減少；而吾人應使溫度降低，始能使A及B兩者之共同壓力仍等於作實驗時之壓力。故B之含量愈大，則A之部分壓力即愈小，而其沸點亦愈低。

此作用當B尚能蒸發時，可進行不輟，直至最後達到兩固體之壓力之和等於作實驗之壓力為止。在此時之溫度下，兩固體可與其蒸汽構成之氣態溶液并存。而此溫度同時即為使氣體位相在此系統中得以存在之最低溫度。故此溫度顯與第一一八節中述及之「最低溫度」可相比擬。

因倘由純粹B一方起始作此試驗，同樣之觀察亦可適用也。

據上所述，則表明此等關係之圖樣，確與表明融點曲線者完全相符，故此時第十七圖中之a與h仍表示兩固體之沸點，而c則表示『最高沸點』。至於複線中之另一曲線此時亦係沿左右兩界線而行，固無異於前例也。

因此，吾人若用氣態線代替前之液態線，則又可從第三十九圖中得到許多之位相圖樣：1爲solid，2爲gas，3表solid，4表solid。而相當於兩個位相之區域趨至圖中兩旁之界線爲止一特徵，在此處亦復存在也。

(一四二)更複雜之情形。固態位相之加入，對於已論及之液態系統及氣態系統中之複雜情形有若何之影響，吾人於此已得一般之觀念矣。同態位相常於圖之兩端，由外入內，故吾人僅須先在前列諸圖之右方，繼在左方，最後在雙方，添繪一表示固態位相之線，即可將一切可能發生之情形，包括無遺。至於通常在各種溫度下，因種種位相互相交錯而構成之一部分極爲複雜之圖樣，吾人在此將不論及，因如此構成之等恆位相圖樣，較諸一般由彼此分開之各位相區域構成之

圖樣，祇有簡單，而永不更較複雜也。

吾人若將適纜所述之定則，應用於各種位相圖樣中，則將見其中對稱之位相圖樣（即含有同一形態之兩質素者），彼此實屬相同，初不論固態位相之出現於右方或左方也。若此兩質素具有不同之形態，則結果亦必產生不同之圖樣。例如吾人由 fs 兩圖樣，可因另一固態位相之加入，而獲得四個圖樣也。

吾人設使此等組合一一實現，即見前此從另一觀點所獲之一切圖樣，均將重行出現。至欲窮究一切複雜情形中有無遺漏，則必由各種不同之觀點將所獲之一切圖樣加以整理及探求，並將每次獲得之結果加以比較。此種有系統的研究方法之意義極大，因欲保證任何可能情形，不為吾人所忽視，此乃惟一之方法也。

(一四三) 化合物之出現。吾人完成此預備工作後，當能解答下列一問題，即當二純粹質素合併時，除容或能構成溶液外，是否尙能構成化合物一問題是也。夫化合物之特徵，在於 A 與 B 以任何比率合併時所形成之位相圖樣，必異於彼等構成溶液時所形成之一切位相圖樣。此種新

位相圖樣常可出現。故吾人對於此種現象，尚須加以敘述及解釋。其最好方法，為假設有一新質素 AB 由 A 及 B 兩質素所構成。

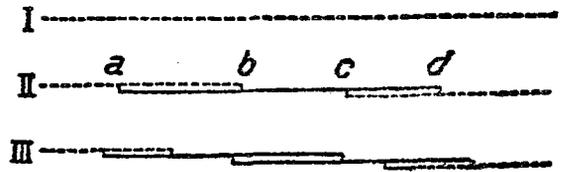
吾人將不根據新圖樣之性質，證明此假設之確能成立；且將自始即認彼在事實上確可適用，而進一步研究其所產生之各種結果焉。此不僅為一較便利而明晰之方法，且更符合化學演進之次序，因新質素之可在此種情形下產生一問題，已遠在應用位相觀察法之先，經別種實驗方法（特別是由純粹質素之析出）加以證實矣。然吾人不久即可證明所謂別種實驗方法，如經有系統的分析，亦同屬一種位相觀察法耳。吾人前在研究位相圖樣時，并未提出壓力及溫度須保持不變之限制，但現為明瞭起見，將暫設此限制焉。

吾人將如下述程序進行：設今有 A 及 B 兩質素，各具一定之形態，則由此二質素組合而成之可能情形，計有六種，即 gg, ff, ee, gf, ge 及 fe 是也。就中每一對，又能產生氣態、液態、或固態的三種新質素，故共有十八種不同的可能情形。此外，具有一定形態之每對質素能產生二至十個不同之溶液圖樣；而此等圖樣，又可盡量互相組合；故待研究之位相圖樣之總數甚大，共計不下三百六十六個。

「較高」之形態常從左方開始，如 g 恆在 f 之前， f 又恆在 s 之前，故形態之次序如與前相反，則位相圖樣中之左右二方向亦必互易也。

在 gg 情形中，吾人研究之對象，係由 gg 兩圖樣合併而成。據前第二十四圖中（茲為明瞭起見，使重見於第四十圖）所示，共有三種不同之 gg 圖樣。茲若使此三者盡量組合，則結果有六種情形，即 I I, I II, I III, II II, II III, 及 III III 是也。此六圖樣悉見於第四十一圖中。圖中直立之一劃，表示 A 與 B 在新化合物 AB 中之比。惟此處所應鄭重聲明者，即此直立之一劃，僅為求明瞭起見始行繪上。至於確有一新質素構成與否，尙有待於檢討，故吾人對於直立之一劃所表示之 A 與 B 之比，本無所知也。

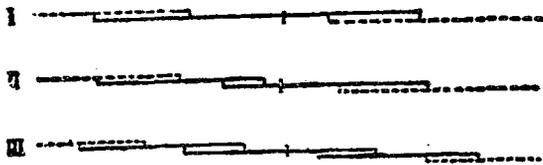
吾人若將第四十一圖與第四十圖相較，即見第四十圖所示之情形，在第四十一圖中均含有之。第四十一圖中之 I, II, III 三圖樣，係由第四十圖中簡單之溶液線 I 與 I 或 II 或 III 組合而成，然因此等圖樣所含之意義，僅在各種位相之次序，而不在各段之長短，故第四十



第 四 十 圖

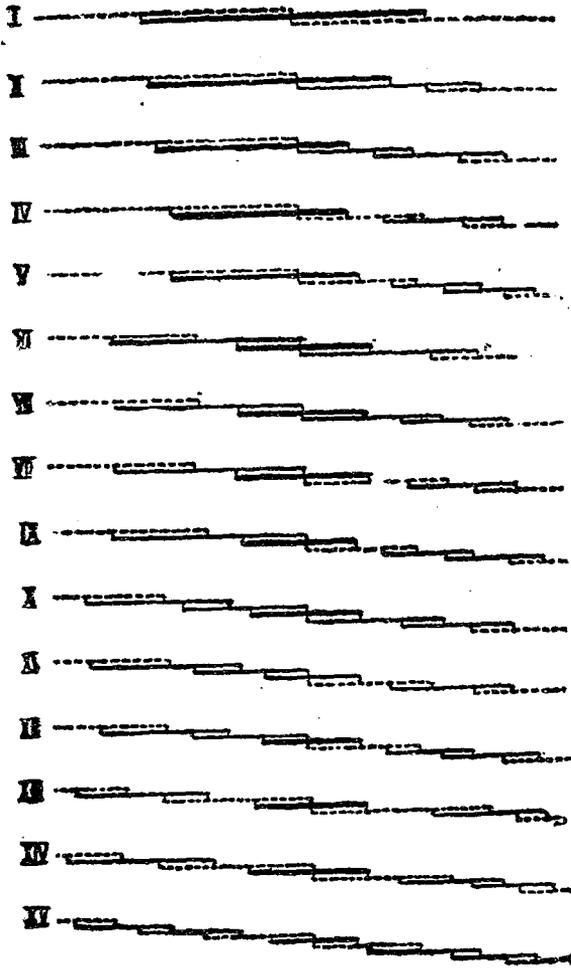
二圖中。因其中之 I, II 兩圖樣與 g_1g_2 II 及 g_1g_2 III 完全相同，故吾人在此等情形中，仍不能證明新質素之構成。然圖樣 II 係一新出現者，故吾人如發現此種情形，即可據以斷定有一新質素之構成。

g_1g_2 之情形 在兩氣體化合為一固體之情形中，可由五個 g_1g_2 圖樣之組合而產生十五個圖樣。此等圖樣與前有一不同之處，即彼等在正中間含有一固態位相是也。然此現象絕非僅僅構成溶液時可以發生，蓋在僅僅構成溶液之情形下，因每次加入其他質素時，純粹質素之融點必行低降，而構成液態位相，故固態位相祇能出現於圖樣之二端也。此外，在第四十三圖中所有之一切圖樣，均具同一特徵，即在比例點上（A 與 B 在此點化合為 AB）。每次均有一位相轉變，與固態位相同時出現，而在此際，一切可能之轉變如自氣體至氣體，自氣體至液體，自液體至液體，均能出現。夫當位相轉變時，原有位相愈趨近表明化合物之一點，則其含量亦愈減少，直至在該點上變為



第 四 十 二 圖 (gfg)

零爲止。故在表明化合物一點上，僅固態位相得以存在。當越過此點時，新位相（其初爲量甚少）遂開始出現焉。



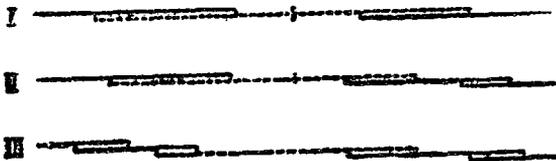
第四十三圖 (ggg)

此後每逢 A 與 B 化合爲一固態質素時，卽有相似之情形出現；而在此等情形中，吾人不僅可保證及證明有化合物構成，且 A 與 B 在化合物中之重量比，亦能每次加以決定焉。

ff. 之情形 此處所用之 *gf* 兩個溶液圖樣，與在 *gg* 情形中所用者完全相同，但在現所討論之情形中，彼等之組合式，係與前相反，卽在此情形中，係氣體與氣體相逢，而液體則位於圖樣之兩端也。

在第四十四圖所表示之三種情形中，前二種係與 *ff* 與 *ff* 相同，故不能用以證明化學作用之發生與否；惟圖樣 III 爲一新出現者，故可據以斷定有一新質素構成。

fff. 之情形 自四個 *ff* 圖樣，可生出十種組合式。如第四十五圖所示。其中之 I, II, III, IV, V, (吾人可將 IV 與 V 視爲相同) 五種情形，係與四個 *ff* 圖樣中之一個相同。其餘五種均爲新出現者，故可據以斷定有一新化合物構成。

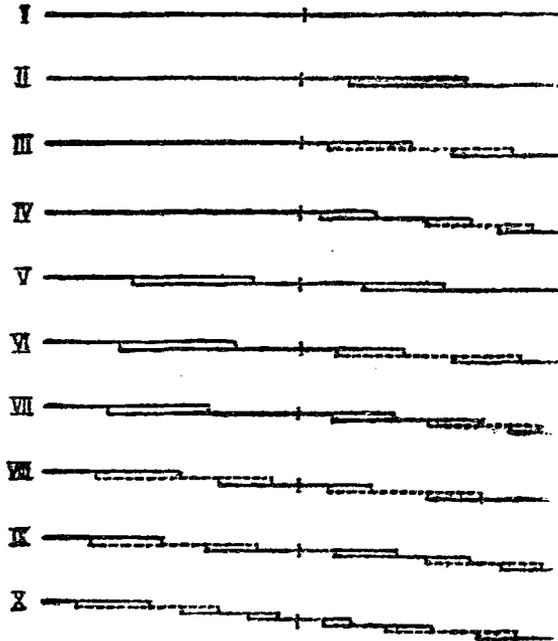


第 四 十 四 圖

吾人尙須提及者，即在兩端具有液態位相之非對稱的 Fe_2K ，能以其不同之兩端，從而以兩種不同之方式，與其他圖樣相組合，故吾人若將此特點一併加以探討，結果可多出三個圖樣。然著者之所以不將其一併提出討論者，實因其已見於專表化合物之新圖樣中，而絕不致引起任何疑問也。

之情形 由六個情形，

可生出二十一種組合式。故由兩種液體化合爲一固體時，亦可構成同類之圖樣。惟此二十一個圖樣，殊無一一繪出之必要，因在每一圖樣中，固態位相均出現於其中部，而從無出現於其兩端者，且



第四十五圖

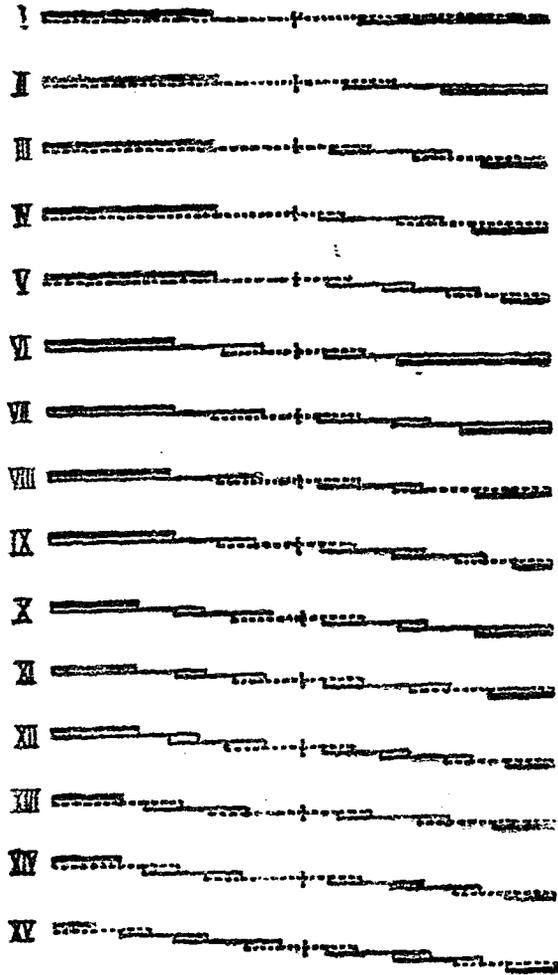
吾人又早知此現象，絕不能發生於構成溶液之情形中，故可據以斷言每次均有新質素構成也。

83. 之情形。吾人在此處所討論者，復由五個 83 圖樣組合而產生之十五種個別情形。此與

83. 一情形有一不同之點，即吾人在此處係使氣態位相與氣態位相相聯合，一反前者使固態位相與固態位相之聯合也。又在 83 一情形中所論及之圖樣，其中有多種反復現於此處，故全套圖樣之繪出，實有其必要焉。（見第四十六圖。）

吾人試將第四十六圖與第二十六圖作一比較，即可發現第二十六圖中之所有溶液圖樣（在此等圖樣中，氣體出現於固態位相之間，）又均出現於第四十六圖中，如第四十六圖中之 II, IX, X, III, IV, VII 與第二十六圖中之 I, II, III, IV, V, VI 諸圖樣均屬相同。然自 VII 至 XII 均為新圖樣，故吾人可用以證明有一新化合物構成。

但此處所舉之許多情形，實際上并不如此複雜，因在化學作用中，以氣體構成液體或固體，或液體構成固體者居大多數，而與此相反之化學作用則較少見，故由固體構成氣體，實為最罕見之情形也。（此種作用在較高溫度下比較最易發生。）



之前例，及根據該處所述之理由，遂將此處之一切個別情形置諸不論，因此處之二十一個圖

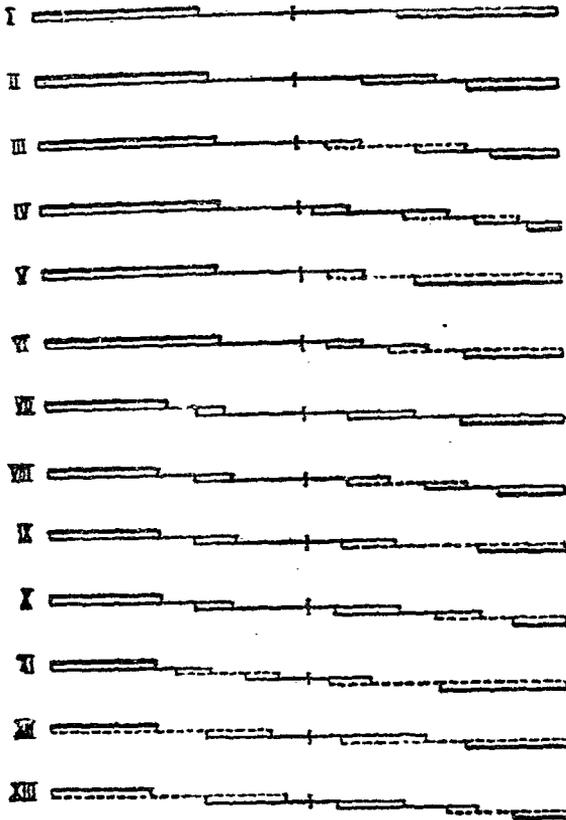
之情形 fs 之情形有六，故由其組合而成之情形，為數應不少於二十一種。吾人不能做

第四十六圖 (ags)

樣（在每一圖樣中，固態位相均係位於其兩端，而非位於其正中）中，至少有一部分能與溶液圖樣相同也。

惟此處應行繪出及加以研究之圖樣之數目，吾人確有一方法使其大行減少，蓋因吾人僅須對於二十一個圖樣中之能與 $\beta\beta$ 圖樣相同者加以研究，故只消作以下之推論，即可達到此目的矣。夫在第二十六圖中，至多僅能有五個相當於兩個位相之區域在同一圖樣中發生（如IV所示）故在 $\beta\beta$ 之情形應有之二十一個圖樣中，吾人僅須擇其具有五個複綫者（換言之，即具有五個相當於兩個位相之區域）加以研究可矣。是以吾人須探討之圖樣可不超過十三，如第四十七圖所示。其中，僅VII與V二圖樣為新出現者，其餘均曾見於 $\beta\beta$ 一情形中。又在所謂新出現之圖樣中，有兩個圖樣係重複者，即IV與 μ ，V與 ν 兩組是也。其不同之處，僅在表明新化合物構成之點之位置各有所異耳。由此觀之，此類圖樣，不僅不能表明一化合物之有否構成，且吾人雖用其他方法已證實化合物之構成，彼仍不能將新質素出現之點明示吾人也。（關於最後一點，以往所述之一切圖樣，均可辦到。）

之情形。由十個 88 之情形儘量組合後，可產生五十五個圖樣。而在每一圖樣之正中，均有一固態位相出現，故吾人可一望而知決無溶液圖樣能與其中任何一圖樣相似也。且每一圖樣中縱無液態或固態位相出現，換言之，即當 A 與 B 以一切比率所構成者恆為固態位相時，則吾人亦可察出由 A 與 B 構成之固態位相係一化合物，或一混合物。此兩種不同之位相圖樣，見第四十八圖

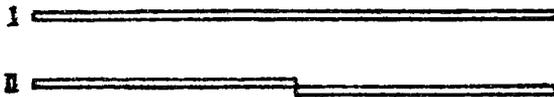


第四十七圖 (efs)

中，在此圖中，II 表固態化合物出現之情形，I 表混合物出現之情形。圖樣 II 中粗線之轉移，表示在該處有一固態位相消滅，而由另一位相起而代之。故 A 與 B 若以該點所示之比率混合，則結果得一唯一之固態位相，即化合物 AB 是也。若超過此比率以外，則為 AB 與 A 或 AB 與 B 之混合物。夫此種情形與無化合物構成時之情形，顯然不同，因在後一情形中，吾人不能獲得一僅容一單獨之固態位相由兩質素構成之比率也。

gg₁ 之情形。在此情形中，吾人可獲得另一組圖樣。此組之圖樣，係由兩種不同形態之質素構成一第三質素時所形成。故彼等不復為同一組中之個別情形，而係由兩組之各種情形組合而成。其組合之數，亦不復能用級數 $1+2+3+\dots+10$ (n 代表同一組之情形之數)，而須用 m 與 n 之乘積計算。(m 與 n 代表兩組中之情形之數)。

參與 gg₁ 之情形者，為 gg 及 gf 兩組，故所生之情形為 $3 \times 2 = 6$ ，如第四十九圖所示。吾人若將其與溶液圖 gf 相比較，即見 I 及 II 均係重現，而其餘四圖則為



第四十八圖

新出現者。

ggf 之情形 相當於此情形之十個圖樣，吾人固無需

將其一一繪出，方能明瞭其組合式茲若將第二十五圖 I 所示之連續液態線加諸 gf 兩個圖樣上，則後者根本並不發生變化，故當有化合物出現時，此兩圖樣亦不變其形狀。至於其餘八個圖樣，則較繁複，故可用以證明化合物之出現。

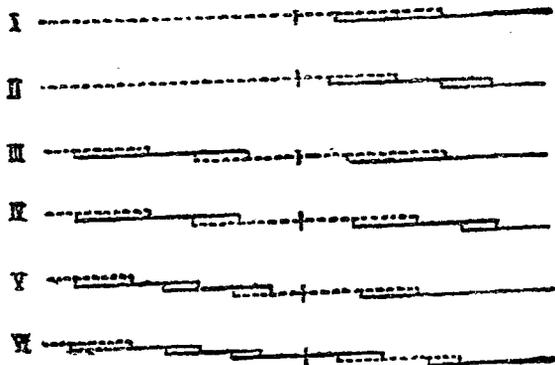
ggf 之情形 夫化合物為固態時，其形成者通常均

為新圖樣，故在此情形中應形成之 $5 \times 6 \parallel 30$ 個新圖樣，此

處無需一一將其表出也。

ggg 之情形 吾人若將連續氣態線 ggg 加諸 gg 五個圖樣上，則可獲得五種在形式上與 gg

諸溶液一致之情形，故不能用以證明無化合物構成。又若將 ggg 加諸 gg 三種情形上，所獲得者亦



第四十九圖 (ggf)

均爲重複之圖樣。是以在十五個圖樣中，有七個係與其相當之溶液圖樣相同，其餘八個則爲新出現者，可用以表徵化合作用也。

gs 之情形 在十二個可能形成之圖樣中，有四個係與溶液圖樣 gs (I 至 IV) 相同。至於溶液圖樣 gs ，因不含液態位相，故在此不重出現。

gsg 之情形 此處之五十個不同的圖樣中，無一係與溶液圖樣相似者，因在此類圖樣中，固態位相均位於正中也。

fgs 之情形 此情形共有十個圖樣。其中四個（在此四個圖樣中，有一氣態位相出現於固態及液態二位相之中）係與溶液圖樣 fs 相同，其餘六個則爲新圖樣，可用以表徵化合作用。

ffs 之情形 由 ff 與 fs 組合而得之二十四個圖樣中，有十一個與溶液圖樣 fs 相同。其餘諸圖樣均屬新出現者。

$fgsg$ 之情形 此處之六十個圖樣，均爲新出現者。（當化合物爲固體時，常屬如此。）

(一四四) 結論 吾人將二元化合作用中可以發生之一切情形，加以全部檢閱後，即知出

現於兩種質素構成溶液時之一切圖樣，在兩種質素構成一化合物時亦可出現。而唯一例外，僅發現於兩個固體能構成一混合物而彼此不生互相影響之時；故當吾人見到一個溶液之位相圖樣時，則構成者僅爲一溶液，抑爲一溶液及一化合物，不能遽加答復也。

但此外尚有許多更較複雜之圖樣，可使吾人一望而知有化合物構成也。

其最明確者，厥爲含有固態質素構成之情形。此類位相圖樣，通常均與溶液圖樣相異，且能示吾人以新質素所含成分之化合量。因此，吾人於解答是否有一新質素由原有之質素中構成一問題時，應在可能範圍之內，保留可使固態位相產生之條件。是以欲使化學作用實現，通常以高溫度爲宜，因其能促進作用之速度也。至欲分離或提淨已構成之產物，則低溫度較易使吾人達到所期之目的。然此處有一前提，即溫度之降低，不應使新質素越過其穩定區域是也。但在實際上許多質素之穩定區域，向下之極限並無限制，故適纔所保留之條件，對於吾人所探討之問題，並未加以重大之束縛也。

凡有固態位相構成之情形，其所以含有肯定之意義者，實因在此等情形中無溶液構成，或因

吾人假定其中無任何溶液構成也。然就其他形態之位相言，彼等與論及之質素間之溶解度當然亦能有小至無可測量者；果如是，則此種情形之意義亦爲肯定者，一如有固態位相構成之情形然。是以前相當之位相圖樣，因相當於一個位相之溶液區域（此溶液區域，吾人爲統一計，嘗假定其非漫無止境者。）之消失，而有所變更。此歸於消失之區域，將由相當於兩個位相之區域起而代之，而後者之範圍擴大至化合比之一點爲止；結果在此點發生一突然的轉變，即位相之一將歸於消失而由另一位相起而代之。吾人現爲使此種情形更爲明瞭起見，特舉第四十九圖中之 *Fig. 11* 圖樣爲例以闡明之。吾人前曾假定在新構成之液體中，氣體 A 及液體 B 二者均具可資測量之溶解度。現若作一相反之假定，即認爲二者實際上均不能溶解於 AB 中，則該圖樣（爲便利計，現重表於第五十圖中之 I）將變爲第五十圖中之 II，蓋因相當於兩個位相之二區域，同時迫近化合比之點而相遇於該點也。

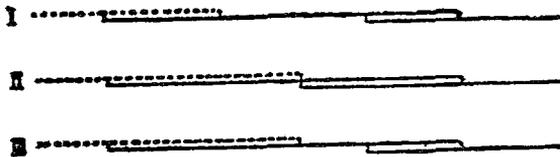
在此情形中，化合比顯然可直接由位相之觀察而推得之。即若 A 與 B 二者之中，僅有其一係實際上不能溶解於 AB 中者，則相當於兩個位相之二區域，亦祇有一個能向化合比之一點移動。在

此情形下（第五十圖之Ⅲ），設吾人對於A與B二者之溶解度之比未從他處探知，則亦不能由位相圖樣中斷定此種情形是否存在，故此位相意義之不定，一如在「中」也。

（一四五）溫度之影響。吾人嘗在第一百二十六節中，論及溫度對於簡單溶液之位相圖樣之影響。現又將解答一普遍之問題，此問題即在合併之位相圖樣中，當有化合作用發生時，其影響應為何如也。

普遍言之，此等圖樣可以視為由二單獨圖樣合併而得，一如前此之等溫圖樣然。故欲盡述一切如此合併而成之情形，幾為不可能之事，且亦非必要，蓋吾人所欲明瞭者，僅限於圖樣中部（即亦化合物出現之處）之特徵也。

在此中部，常有一點，即化合物以純粹質素狀態出現，或A與B在一定比率下相會，而恰恰構成化合物AB之處。至在此點之兩旁，A或B將為過剩；而此種過剩之量，當圖樣之中部有一氣體或一液體存在時，將產生



第五十圖

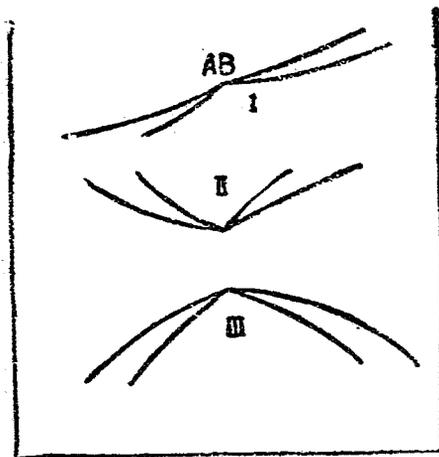
一連續之溶液系。故A與B如爲一固體，則吾人可於圖樣之正中點，得一純粹之固體質素；在其兩旁，則有別種形態之新位相出現。

就此等觀點而論，欲表明吾人行將論及之三種曲線之性質，應無困難，因在AB點相遇者或爲二沸點曲線；或爲二融點曲線（或二昇華曲線）；或爲一融點曲線及一昇華曲線也。至於融點曲綫與昇華曲綫並不能與一沸點曲綫相遇，因若有一固態位相發現於AB點之一方時，亦必同時現於點之兩旁也。

夫兩種沸點曲線相遇，則生出第五十一圖之形式；其所具之一特徵，即在AB一點之液體，均具有純粹之性質，因相當於兩個位相之帶狀區域之極限相遇於此點，故蒸汽之組成與液體之組成係相同也。又該二帶狀區域及其界綫，相遇於AB點時形成一一定之角度，故該處現一折角而不呈聯續之途徑。是以吾人欲從此種中間區域（或普遍言之，從非位於圖樣兩端之區域）中，就其所含之溶液之沸騰情形，加以研究，則第一可探知是否有一化合點存在於此區域內；第二可探知此點所表之組成爲何如。

此兩證明，當A、B點同時表明一超羣值時（第五十一圖II及III），最易獲得；即在例I中，折角之存在，亦往往極爲明顯。總之，此類液體在蒸溜時所表現之性質，及等恆沸點（縱令此等恆沸點係位於一移向單方面之沸點曲線上）之證明，均足爲有化合物存在之證據也。

設將第五十一圖與第九及第十一兩圖所示之沸點曲線加以比較，即見彼等在形式上實相類似。而等溫度相圖樣之所以恰在此等情形中不能使吾人得到一結論者，其故亦正在此耳。就中以II及III兩情形尤爲相似，誠以相當於沸點曲線上之超羣點之一切液體，可在等恆溫度下蒸溜，從而具有互變性也。吾人對於溶液與化合物之區別，可於其沸點曲線上求之；即溶液之沸點曲線爲連續的，而化合物之沸點曲線則有一折角也。此外，尚有一不同之處，即化合物之超羣點係與溫度



第五十一圖

之變化無關（溫度可隨壓力而大行改變）故恆位於相同之組成上，而溶液之超羣點則隨溫度之變化恆位於不同之組成上也。吾人對於此點，後當詳加解釋，並將證明，所論之化合物，若不令其越過穩定區域以外，則其所含成分A與B之比，絕不受溫度之影響也。

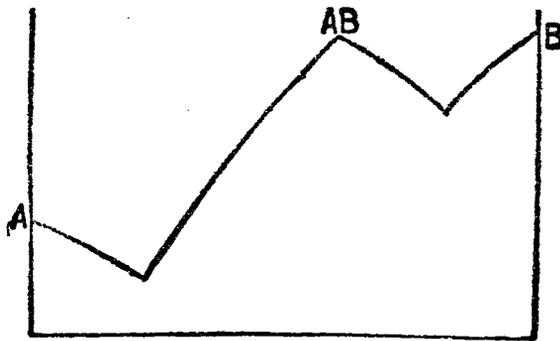
在適繞討論之情形中，等溫位相圖樣對於溶液抑化合物一問題，雖未予吾人以解答；然吾人若將研究範圍擴大，而在各種不同之溫度下（必要時，亦在各種不同之壓力下）細加探討，結果即能得到肯定之答案。但此處有一條件，即化合物AB須完全由A與B兩成分所構成也。設此條件未備，換言之，若構成者為一不完全之化合物，而在化合物及其成分間發生一均勻平衡狀態，則適纔所述之方法，亦將歸於無效，因在此情形中，在AB點所構成者，非復純粹質素，而為A、 A^B 及B三者之混合溶液。此溶液可在蒸溜時將其性質顯露；而前此AB上之折角將因溶液之出現歸於消失，而由一弧線代之。

AB如為一固體，則此圖樣更較簡單，因在此情形中，融點曲線僅由連接兩融點曲線（如第十七圖所示者）而成。故吾人獲得一如第五十二圖所示之形狀，即一鋸齒形曲線，其最高點相當於

純粹質素之融點，而其最低點則相當於鄰近諸質素之最低融點。但在此處尙有一點爲吾人須提到者，即在A與B之間，縱有幾個化合物出現時，亦祇構成一鋸齒狀之曲線，不過其形狀較爲複雜而已。至其內部所具之最高點之數，亦即A與B間所有化合物之數也。

適纔對於化學平衡所作之按語，亦可適用於此，但其應用僅限於液態位相，因固體間之均勻平衡，按諸定義乃爲不可能者也。此意殆謂：A₂B在固態時確爲一化合物，但其融體中，却包括一由A, AB, B三者構成之溶液結果使第五十二圖中之尖角AB變爲圓形；並見第五十三圖中。

適纔對於融點曲綫所作之觀察，亦可適用於昇華曲綫，因二者之形狀根本一致故也。與此同時結束者，尙有另一情形，即溶解曲綫終於AB之一邊，昇華曲綫終於AB之另一邊之情



第五十二圖

形是也。

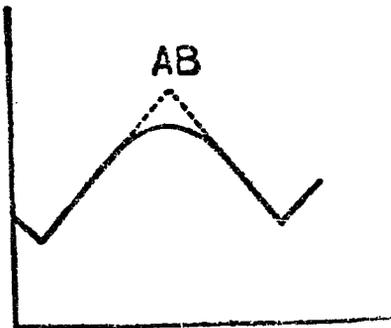
在此處論及之一切情形中，等溫位相圖樣既將化合物之存在及組成之問題解決，則溫度圖樣，僅能作前者之一種證明而已。然此類溫度圖樣之探討，仍為解答此種問題最有效方法之一。

(一四六) 更普遍之條件。

吾人在以往之討論中，僅藉位相圖樣以解決新化合物有否構成之問題，而同時嘗將溫度及壓力假定為始終不變者。然現將放棄此數前提，而不復用之。吾人在

以往之觀察中，已獲許多便利，即凡能僅僅由位相圖樣加以決定之一切情形，均已解決矣。故吾人尚須討論之情形，為相當於化學作用位相圖樣，在形式上完全與僅僅相當於一溶液之位相圖樣相合之情形。而吾人現所欲知者，即有無其他方法可以解答此問題；及用何方法始能確定構成新化合質素A^B之A與B二質素之比。

此同一之觀察，亦將視情形之如何而用於後一問題，即當



第五十三圖

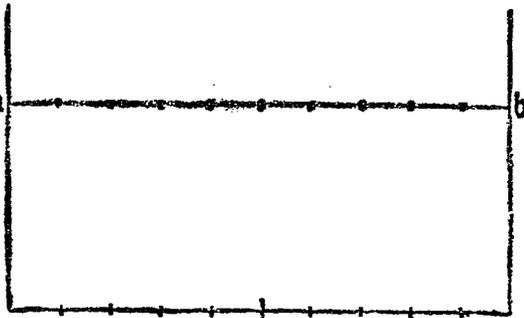
位相圖樣雖能表明新化合物之存在，但不能表明其組成時，吾人將如何求出其組成之問題是也。

(一四七) 二氣體。二氣體中最普通而最常見之情形，厥爲二者在任何比率之下，均能構成溶液，及前在第一三二節中嘗論及二者尙能構成一氣態化合物。此兩種情形間，並無區別，惟有一前提，即一切參與之質素，應距其液化點尙遠，而不構成液態位相是也。至於是否有一氣態化合物AB構成，吾人原可如上所述，使該系統因溫度低降而達到液態與固態位相區域，以謀解決，惟在此方法中，吾人不能保證化合物A^B之非在此較低溫度下始行構成，換言之，即無法保證其向上之穩定區域之非在此試驗溫度之下也。故吾人尙須探討者，即爲是否能在溫度（及壓力）不變情形之下，而就氣體系統用他種特徵以直接決定一新質素之構成與否。此探討之結果現已昭示吾人曰，就原則上言，此種決定方法在任何情形下殆屬可能也。

夫欲解答此問題時，如所論者爲氣體，即可借助於八十三節中所述之定律。據該定律，氣體溶液之一切性質，均可視爲其成分之性質之和。故當測量結果違反此定律之時，即證明必有一新成分構成矣。

吾人若將純粹成分A，由○·九之A與○·一之B，或由○·八之A與○·二之B……所構成之溶液，及純粹成分B三者共同具有之某一性質加以研究，而將測定之各值，表之於分爲十等份之水平線之各垂直線上，則據上述關於氣態溶液之定律，表示該性質在一切溶液中具有之值，均將位於同一直線上；而此直線，乃由連合A，B二自由成分所具有之該性質之值而成者也。此處所當注意者，即根據重量單位所測定之特有性質，僅當溶液之組成係用重量計算時方能適用；同樣，根據容積單位所測定之特有性質，亦僅當溶液之組成係用容積計算之時方能適用。

在壓力與溫度不變情形之下，容量本身即予吾人一簡單之例。即吾人設將各種如上所述方法由A與B構成之溶液之容積加以探討，則結果恆見溶液之容積係等於其成分之部分容



第四十五圖

積之和。設以 a 表 A 之容積，又假設每次減去其十分之一，而代以相等容積之 B ，則當無新質素產生時，總容積可保持不變。故所有表明容積之各點，均在等高處，如第五十四圖所示。

設總容積有改變，結果使水平線不能存在而為另一異形之線所代，則必有一新質素構成矣。與此相反之結論，則不常正確，因往往雖有新質素之構成，而總容積仍保持不變也。惟此時仍有若干其他性質可與氣體之溶解定律相違，所謂其他性質即通常一切具有可變性之特有性質是也。*

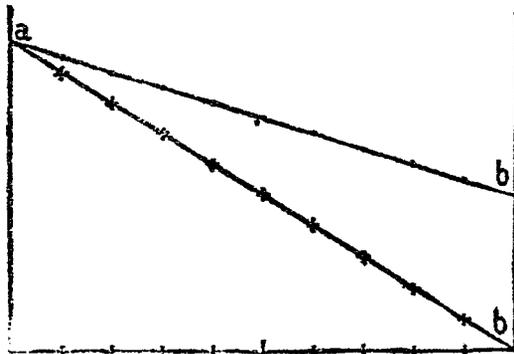
設一切性質均不與總和定律相違，是即證明絕無新質素構成也。

如實際情形並不如適纔所假設者之簡單，則吾人通常可獲得下述之圖解：即若以 a 表純粹 A 性質之值， b 表純粹 B 之性質之值，則一切由 A 與 B 構成之溶液，其所含此性質之值，均位於 ab 一線上，如第五十五圖所示。

*吾人早已洞悉質素發生極大變化，其質量與重量仍能保其原有之值不變。在此處之特別情形下，容積亦具此不

此氣體中之一，其性質之值當然亦可等於零（例如一氣體為有色者，一為無色。）在此情形中，a 與 b 二點中之一將位於橫軸之上，如第五十五圖所示。

在有純粹新化合物構成之情形中，表示性質之 ab 曲線應為如何之形狀，吾人可如此推想得之；夫此新構成之氣體質素無疑的必與原有之兩氣體構成溶液。故吾人可以想像此一切氣體系統係由新構成之氣體與剩餘之 A 或 B 所形成，是以種種相當之性質即可由其表出矣。吾人設以純粹 A 為出發點，加少量之 B 於其中，則 B 將與 A 完全化合為一新質素，此質素吾人稱之為 AB。此構成之 AB 如與尚未變化之 A 共同構成一溶液，則前所述及之諸定律，即可應用於此系統上。若再加入少許之 B，結果有一相同之作用發生；惟對 A 而言，A 較前已增多矣。吾人如將此試驗繼續進行，最後當可達到所有之 A 與 B 均起化合之一點（此時須無過剩之 B 存



第五十五圖

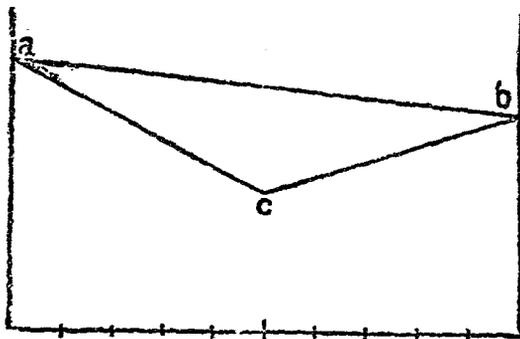
在 c ，而氣態位相完全為純粹新質素 AB 所組成。及達此點後，如再繼續將 B 加入，其結果為 AB 與 B 之溶液。而在此連系之終點，則為純粹 B 。

據上所述，吾人可得一表示 A 與 B 間之相互作用之圖，此圖係由兩部分所合成，而每部分係由如第五十五圖所示之直線表之。此兩直線應在某一角度下交截，如第五十六圖中之 acb 所示；反之， acb 若為一直線，則 AB 所表示者，將僅為兩氣體之單純溶液之性質；但此顯與吾人所立之前提相違背也。

至於兩直線在圖中之交截形狀如何，則全視所探討之性質之值而定。

吾人在實驗中所測得之圖，大抵呈上述之形式。間有非直線而係曲線者；此等曲線形成之圖，雖大體與第五十六圖所示

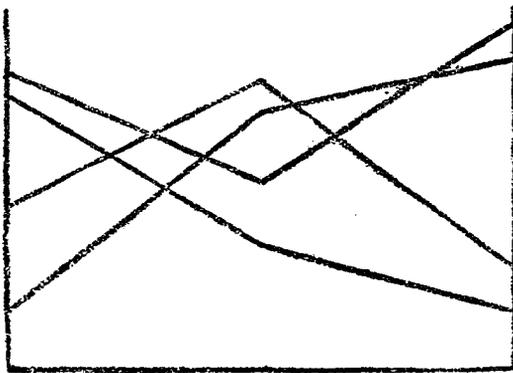
之形狀相仿，然在兩線相遇之點不復為一尖銳之折角，而為圓形。此種情形，即在分解作用上，亦



第五十六圖

呈異態。此殆因 A 與 B 兩質素之化合作用並不完全，而在化合物 AB 之外，尚能有若干未經化合之 A 與 B 兩質素存在，而共同構成一溶液所致。吾人對此較複雜之情形，將不申論，而暫就 A 與 B 能以適當之比率完成其化合作用之情形加以討論焉。

(一四八) 能，有一性質，為一切質素所共有，即在各個氣體中均具一一定之值，此性質即為能量。能量之總值吾人並無方法測量，因世間並無完全無能之質素也。但任何系統因情形不同而起之能量之差別，吾人却可測量之。蓋因吾人在作試驗時，幾常可使能量之差別，以熱之形式表現；故若將由系統中放出或被吸收之熱量各加測量，即可直接獲得吾人所求之差別矣。關於氣態溶液之總能，亦有一定律啓示吾人曰，一氣態溶液之總能即等於其成分之能之和。又一氣體之容積變化，如無外力參加時，亦不至引起總能之變化。由此推論，則在壓力及溫



第五十七圖

度保持不變之前提下，僅能構成溶液而不構成化合物之氣體，在合併後，永無「熱調」發生也。反之，熱在兩氣體混合時，倘發生變化，即表示有一狹義的化學作用出現，換言之，即有一新質素構成矣。

是以此種作用之圖解，與前此所述之一般情形者，極為相似。在第五十六圖中，設以 a 表氣體 A 之能， b 表氣體 B 之能，則 A 與 B 構成之一切溶液之能，均可由 ab 直線上各相當點表示之。若 A 與 B 所構成者為一化合物 AB ，則吾人可獲得兩直線 ac 與 cb ，而截成某種角度。此角通常以位於第五十六圖中 ab 直線之下者居多，此即表示氣體間之反應，多數為放出能者，而結果將使系統之溫度首先增高；故吾人欲恢復其原有之溫度，必須提出相當之熱量。由此觀之，吾人若僅欲證明熱調，而不擬精密測量之，則僅須觀察 A 與 B 兩氣體混合後之溫度可矣。即其混合後之溫度若與混和之前相同，則 A 與 B 構成者必為溶液；若已改變，則為一化合物。

(一四九) 定比定律。 A 與 B 兩質素化合為 AB 之作用，吾人前已述及。而從此申述中，吾人亦已洞悉 A 與 B 化合時，其容量，從而其重量間均有一定之比例。此說初雖僅對此一個試驗，保持正

確，但吾人可以斷言，此一個實驗所示之結果，於此後在同樣情形下繼作之一切實驗中，亦將出現，其所以然者，乃因 A 與 B 爲純粹質素，換言之，即具有一定之特有性質之質素爲前提也。此在化合物 AB 亦然，因性質係組成之函數，故 AB 性質之等恆性，同時即示 A 與 B 化合爲 AB 時之比亦應具有等恆性也。

此比在其他溫度及壓力下是否仍能保持不變，乃吾人須先加以解答之問題；然在某種範圍之內，吾人可應之曰，可以保持不變。其理由蓋如下述。

夫純粹質素，祇能在一一定之溫度及壓力範圍內，保持其純粹性質不變；換言之，即每一純粹質素均有其一定之壓力及溫度範圍，在此範圍內，彼不具有溶液之性質。是以吾人可由此推知，質素 AB 在一定之區域內，其作用亦當與純粹質素相同，即當應用位相分離法作分解試驗時，此質素 AB 將呈互變性，而完全變爲他種形態或位相。惟此與質素 AB 在此區域內係由 A 與 B 以等恆比率構成之說殆無二致。蓋假設此比隨溫度而改變，例如在較高溫度下，較少之 A 可與較多之 B 化合，則吾人可在此溫度下構成 AB，然後就其純粹狀態，使其冷至原有之溫度。此質素若在原有溫度下

恢復其原有之組成，則應分出相當量之未經化合之B，以致構成一溶液。然此顯與AB係一純粹質素之前提相違，因一純粹質素固不隨溫度之變化而易其特性也。是以AB在其穩定區域之內，可在一切溫度及壓力下始終保持其等恆組成不變。

此定律稱爲定比定律，或稱爲關係不變之定律。吾人初僅於氣體中將此定律證實。吾人已洞悉，純粹質素一概念中已包括有一前提，即在其穩定範圍內，其組成應保持不變是也。惟所論之純粹質素若爲液體或固體，而非氣體，則吾人對之亦可作同樣觀察，故上述證明，無往而不適用。換言之，因在吾人所作之前提與結論中，並未提及質素之形態，故定比定律之證明，遂亦與形態無關，而可適用於一切形態。於是吾人得一通律曰：凡一純粹之化合物，由A與B兩純粹質素構成時，其構成AB所需之A與B之重量之比，在此三質素之公共穩定範圍內，恆不改變。

現尚餘第四十圖中II與III兩圖樣所表示之情形，迄未加以申述，故尚須加以研究。

欲決定在此等情形中，所待討論者爲一溶液，抑爲一氣體化合物，吾人僅須將適纒所述之方法，應用於中部氣態範圍即可，因如有一化合物構成，必發現於該處也。此種試驗之結果如爲正面

的，則問題之答案亦爲正面的，反之亦然。

此後，遇有一切與此相似之情形，亦可以同法解答之。是以吾人僅須就一最簡單之情形作一普通之探討即可；因其可以自然應用於任何特殊情形也。

(一五〇) 兩個液體。根據吾人適纔所述種種，則在論及液體時，僅須就最簡單之情形加以敘述，卽足以闡明其他種種可疑之情形。此最簡單之情形卽爲無論A與B以任何比率混合，其結果僅有一液態位相成立，換言之，卽容許能構成之化合物，能以一切比率溶解於A與B兩質素中也。

但氣態溶液之簡單定律，不能適用於液體，故吾人前此論及氣體時，因氣體構成溶液，從而違背氣體定律所得之特徵，先失其效。換言之，液態溶液之性質，在圖中不復由聯絡諸成分所含性質之值之直綫表示，而以若干彎曲之綫代之矣。

惟有一要點，與上述之情形一致，卽當A與B兩成分之比連續改變時，終將達到一一定之數值；而A與B在此處俱無過剩，全部液體，亦概爲純粹質素AB所構成。故吾人若對若干由A與B二

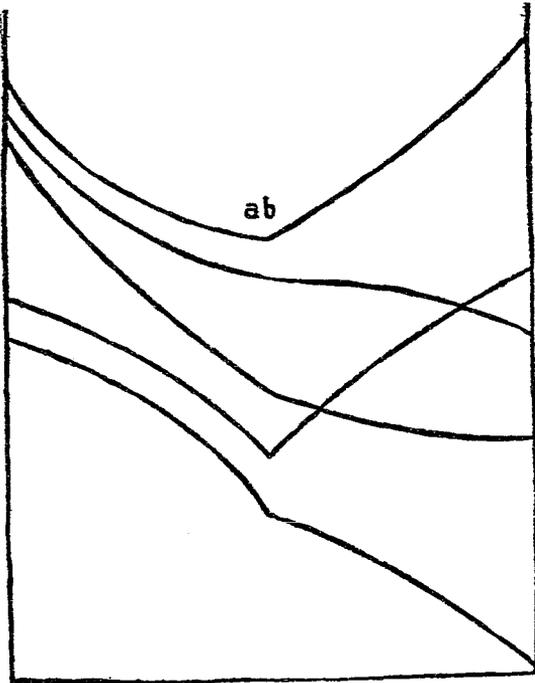
者以種種不同比率，構成之系統加以攷驗，通常將見彼等在蒸溜，凝固或結晶時，表現溶液性質，而僅有一系統，（在此系統中，A與B適作化合比），將爲唯一表示純粹質素之性質者。至於吾人在種種用作試驗之混合物中，可否尋出一適合於化合比者，則全繫於偶然。但就組成而言，溶液之距此化合比愈近者，其所含純粹質素AB之量，較溶解於其中之A與B亦愈多，因而溶液之性質亦愈與純粹質素相接近；此意殆謂，由液體變爲另一形態之溫度，其範圍亦愈縮小。由此觀之，吾人作此試驗時，當從組成相差較遠之混合物開始，然後在表現比較最等恆之沸點及凝固點之混合物間，漸漸縮小組成之差，直至尋出一表現完全互變的轉變之比率爲止。

惟在此種普通方法中有一前提，即用作試驗之一切質素之穩定極限，不能因蒸溜或凝固時所發生之溫度差別而被超過是也。是以吾人現欲發問者（此問題在理論上恆爲重要），卽是吾人能在等恆情形下，完成上述之試驗是也。吾人對此問題，可應之曰然。

蓋在相當於化合比之一點上，有二完全不同之液體互相接觸，故吾人對於液體之性質，不應冀其經過此點時表現連續性。試在第五十七圖中任擇一性質（例如容積），而將其具有之值作爲

A 與 B 二者形成之組成之函數，則 A 與純粹化合物 B，及 B 與純粹化合物 A 間之兩綫，雖均非直綫，但始終俱爲連續性者。不過彼等在 ab 點上，將在一定之角度下互切（換言之，即形成一折角），固無論其在此點兩邊之形狀爲何如也。至於角度之大小若何，則視 A 與 B 兩質素之本性及所探究之性質而定。倘遇此角度過小，甚至不能確定其爲一角時，則吾人尙須考驗另一性質，以求一在實驗上可以證明之角度。故吾人根本可認爲此種問題永有解答之可能也。

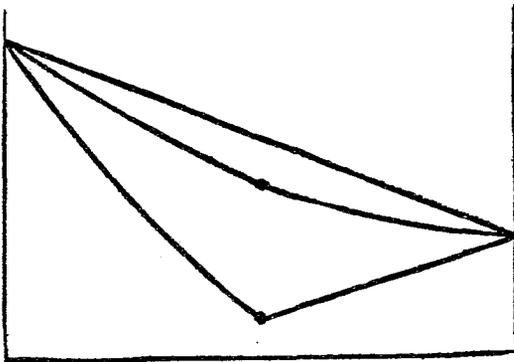
據上所述，則當液態溶液中構成化合物時，吾人若將性質與組成就其相互關係繪出，即可獲



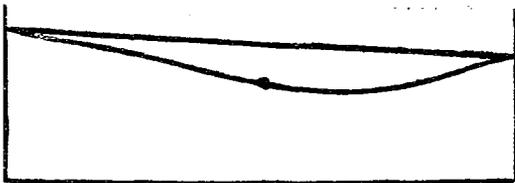
第五十八圖

得與第五十六圖中 B_1C_1 相似之綫，不過該處之直綫者，現已變爲在程度上各有不同之變曲之綫矣（此等變曲之綫，係由表示純粹質素（成分）及化合物之性質之諸點，連接而成者。）此種變曲之綫可因情形之不同而取得各種不同之形式；其中數式，見於第五十八圖中又若將此種形式之上下方向顛倒其數當更可增加。

當化合物之性質之值，大於或小於其成分之性質之值時，其情形最爲簡單，因此時吾人可在相當於化合物之數量比上，獲得所討論之性質之一極大或極小之值。且諸成分之性質之平均值與化合物之性質之實在值兩者間之差數愈大，上述之說亦愈準確。試一觀第五十



第五十九圖



第六十圖

九圖，即可明瞭，差適纜所述之差數極微，則諸綫之曲度，往往可造成極大與極小不出現於恰與化合比相當之一點上之現象，如第六十圖所示，

此種觀察，僅當A與B兩質素

能在適當之比率下完全成化合物

AB一前提下，始能適用。惟吾人已於

討論氣體時，發現若干情形；在此等

情形中，向之為直綫者，易為彎曲之

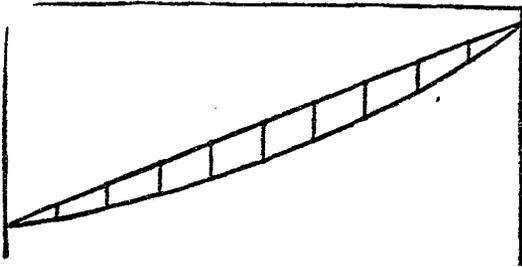
綫；向之為尖角者，易為圓形轉角，此

即由於A與B由兩成雖在適當比

率下，但未能完全合成為化合物，遂

使A與B兩成分以及AB化合物三

者間，有一所謂均勻平衡出現，有以致之耳。（此種平衡，則視壓力，溫度以及諸成分間之比而定）。



第六十圖



第六十一圖

此種現象當液態溶液構成化合物時，亦可發生。且因正在化合物之性質與其成分性質之平均值相差無幾之情相形中，常常發生適纔所述之不完全的化學作用，故此類問題中所發生之困難亦倍形增加，遂使科學家迄今猶未能將其完全解決也。

*吾人認爲在一切組成之溶液間，如有一性質之值經過一極大或極小時，即表示已在此點上有一化合作用發生。但吾人試一審視第六十一圖，則見常表示溶液性質之纜不爲直纜時，在A與B性質之值相同之情形下，恆有一極大或極小出現；且此兩值之差愈小，極大或極小亦愈有發生之可能。故吾人若尋出溶液之性質之值與A、B兩成分之性質之均值二者所表現之最大差別（如第六十二圖所示），而如此將化合物之位置加以決定，理由更爲充足。惟即此方法，目前亦猶不能保證其所獲結果確實可靠耳。

(一五二) 兩個固體。適纔所論之問題並不能出現於固體中，因在固體中，通常僅當成分之比率適與新構成之化合物之等恆化合比相合時，始發生位相變化也。*

(一五三) 分析方式。吾人此後所研究之問題，即如何確定一純粹質素已越出其穩定區。

域。也。夫越出穩定區域之結果，將見所論之質素，變爲一溶液混或合物；即如所論者爲氣體，則因其絕不能構成混合物，故結果必變爲溶液；如所論者爲固體，則結果惟有產生混合物；至於液體，則既可構成溶液，亦可構成混合物。而一般過度現象，概可由壓力及溫度之變化而引起也。

若越出穩定區域之結果有一混合物產生，則由前第三九節所述之特徵，立可將其察出，而尤以光學性質之變化最宜於作爲鑑別之標準；蓋所論之質素向爲透明體者，今則變爲乳狀矣；此外如顏色成其他外觀，亦往往可發生變化。但此種鑑別有時僅恃目力之攷察，終爲不足，而常需顯微鏡之幫助，尤以變化中有固體出現及消失時爲最。

是以過度現象之結果如爲一混合物，則問題通常可由此解答也。

設構成者爲一溶液，是必發生下列之一般情形。如由一純粹質素變爲一溶液，則此種轉變絕不能如自一形態轉變爲另一形態之可突然發生及全部完成也，且區分純粹質素之區域與其所構成之溶液之區域之一點，吾人通常即根本不能將其確定，而僅能約略測定一點以證明該處已有化學作用發生而已。且此點亦全視分析方法之精確程度而定。夫就一般理由言，吾人竟可云所

謂絕對純粹之質素，實無其物，因從無非連續性之一點可將所謂純粹質素之區域及其所構成之溶液之區域加以區分也。但在實際上，此穩定區域與不穩定區域之區別，亦自有其意義，因吾人雖在某種區域內，不能將已成事實之分解，在實驗上加以證明，然在他種區域內却能證明之，而該兩區域，通常亦顯然有別也。換言之，即在許多大區域中，所發生之分解作用為值雖極微，但此極微之值在比較微小之溫度及變化之下，可變為一定值焉。

因轉變具有如此之連續性以及均勻平衡之出現，遂使前第一百四十五節中所述之根據位相圖樣所求出之關係，類多不能應用，蓋吾人嘗迭次聲明，當位相圖樣之一部分經過構成新質素之一點而達到另一部分時，在該點上恆有一折角出現，而此折角當均勻平衡出現於所論之系統中時，恆失其尖角而變為圓轉之形，於是其表徵新質素之價值，亦同時歸於消失焉。

然則尚有何種特徵，可供吾人應用乎？此乃尚待研究者也。關於此問題之全部材料，吾人仍可就一般參與作用之形態加以整理；因此，吾人對純粹氣體、液體與固體變為其相當溶液（此溶液液之形態，須與純粹質素相同）之現象尚須加以研究。但以固體並不能構成溶液，故吾人得僅就

氣體及液體加以探討焉

(一五三) 氣體。若有一氣體溶液由一純氣體構成，則此現象通常可由簡單氣體定律之不復有效一點以察出之。例如吾人假設所論之氣體，因加熱而轉變為氣體溶液，同時新構成之氣體所具之容積，係與原有者不同，則將發生下述情形，即當溫度在穩定區域之內時，該氣體遵從波以耳定律與蓋羅薩克定律；若氣體達於分解區域之內，則膨脹係數在分解產物所佔容積較大於原有之氣體時，將大於 $\frac{1}{273}$ ，反之則較小。在同一情形中，氣體因壓力增加而縮小及因壓力減小而膨脹之程度，亦較波以耳定律所示者為較強，故亦與此律相違。

溫度之昇高，是否能使氣體入於分解區域，全視此氣體在分解時，吸收抑或放出熱量或熵而定。據普通平衡之定義，一切系統對於強迫加於其上之變化所起之反應，恆使該強力之效，為之減小（參看第六十七節）。若一氣體可因化學反應而改變其平衡，則熱量之增加（溫度之昇高），將引起一種反應，而減少其效果，亦即減少溫度之昇高是也。是以分解作用如須吸收熱量，則增加熱量之結果，將使該氣體發生分解作用。反之，若分解作用與放熱作用相連，則該氣體在較高溫度下，

將更爲穩定。第二種情形在普通之實驗情形下，較爲罕見，但吾人雖有充分之理由可以斷言，當溫度愈增高時，此種情形出現之時亦愈多。

壓力之作用，亦屬如此。即氣體轉變爲溶液時，若伴有容積增加之作用，則當壓力減小而容積愈增時，分解作用之進行亦愈力，蓋因減少之壓力，其一部分將因佔有較大容積之溶液之構成而抵消。又在轉變爲溶液時，若伴有容積縮小之作用，則當容積強被縮小時所造成之壓力，將較純粹質素依照波以耳定律所應造成者爲低。

除此種已構成之氣體溶液之特徵外，如第八十四節所述諸特徵，亦能引用；尤以氣體溶液經過部分溶解或他種分離作用（例如第八十四節中擴散作用）後，其餘部分所具之性質，將與原有之氣體互異。惟此處有一新現象發生，此現象雖無礙於原理上之決定，但定量測定將因之而失敗。蓋當成分中之一移去後，其賸餘部分中又立即發生化學反應，而通常可使被移去之成分之一部獲得補充（此亦爲適纜所表明與引用之原理之結果）。是以吾人若不顧及此事實，則將使吾人對於原有氣體中所含此移去成分之含量所作之結論，發生絕大錯誤。設今有一種反應，僅使溶

液失去其成分之一，則據適纔所述之普通定則，此質素應立即又行構成；又吾人若陸續將所有新構成之該成分，每次均從溶液中移去，則結果吾人所獲得該成分之總量，並未在原有系統中實際存在，不過潛伏在其中而已。此處之所謂「潛伏」，即將阻止該反應全部完成之一切障礙，悉行除去時，能由參與之質素構成之總量也。

此種觀察，殊爲重要，即在氣體反應之特殊情形外，應用亦廣。是以吾人卽就此義而將同樣之觀察法再復一遍，亦將知其確可解釋一切均勻平衡，固不論此平衡之在氣體抑在液體中也。

(一五四) 液體。因吾人對於液體，不能獲得一如氣體定律之普通的，定量的液體定律，如氣體定律然，故人對於液體，絕不能憑藉氣體定律之助，以鑑別純粹質素與溶液間之區別，又利用位相圖樣所示位於性質線連接點之折角，以作鑑別，亦爲不可能之事，因此等折角，在液體中將因均勻平衡而易爲圓形轉角也。是以吾人若僅論及液態位相之性質，則溶液與純粹質素間之一切顯明區別，將因以消失，而吾人遂不能由此類觀察斷定是否有一純粹液體離開其穩定區域，及在何處離開該區域也。

但吾人可用部分分離方法，以求達到此目的，然亦有一前提。即須有另一位相以任何形式構成也。通常應用蒸溜法，頗易決定一液體之是否穩定，蓋因蒸溜時，溶液中較易揮發部分將首先逸去，而蒸汽之組成，通常均與剩餘物之組成互異也。至於在超羣溶液中，則不盡然，因其在蒸溜時恆呈互變性；然超羣溶液之此種性質，可因壓力之變化，而歸於消失也。

部分凝結，在表面上似可促成部分分離，但實際並不能使吾人達到鑑別純粹質素及溶液之目的。此處所應研究之問題，乃首先析出者，究為溶液中之何種成分是也。蓋析出者若為原有之質素，則據適纔所釋之原理，此質素將由其餘留於液體中之部分重行構成，而全部液體之凝固將呈互變性，從而溶液之存在與否，亦不能由其表出矣。反之，首先析出者若為成分之一，則溶液之存在將行顯露。而吾人在此時若將凝固作用之圖樣加以檢考，即知在此情形下，首先析出者必為化合物。茲為明瞭起見，吾人將就第六十三圖復加研究。在該圖中之峯尖，因均勻平衡之出現已變為圓形轉角。惟因此溶液，乃由化合物之分解而構成者，故其組成即為化合物之組成。而吾人所作（冷卻液體）之實驗之經過情形，將由沿垂直線 uu 下降之形式表之。又此 uu 一綫，勢須在融點曲綫之

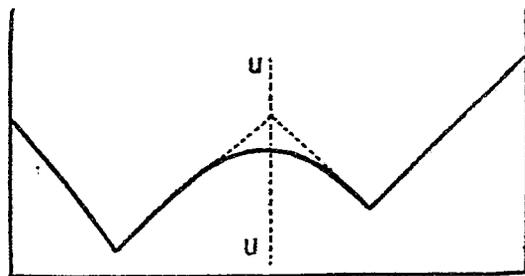
峯尖通過。是以，欲任何一成分變為固體析出，殆不可能，因在一切情形下，化合物應以固體狀態析出也。

由此觀之，液體之穩定區域界限之測定，常多困難，且常為不可能之事。

至於固態質素，當其越過穩定區域時，僅能構成混合物。而此等混合物之鑑別，亦恆可達到目的。

(一五五)三元系統。吾人以前所論者，均為能由兩種純粹質素構成之二元系統。而從此種二元系統所示之複雜情形，吾人可約略推知在三元系統中將有更多之別個情形與更普通之關係出現。因此，對於此處無數之可能情形，即欲作一概括的觀察亦不可能，故吾人僅擬就一特別重要之一羣情形加以申述，因其在實驗中，比較最常發現也。

此一羣情形所包括者，乃具同溶劑之稀薄溶液間之反應，而吾人之僅擇此一羣情形加以討



第三十六圖

論者，其理由有如下述：第一，稀薄溶液在自然界中可常發現，蓋因質素鮮有能單獨構成者，故數種質素接觸時，勢必構成溶液；而此等溶液，當質素相互間之溶解度極微時，遂為稀薄溶液矣。第二，溶解之質素較固體易生反應，故欲使參與之固體發生化學作用，通常以先使該固體變成溶液較優。

設今有A, B, C, 三質素，其中A與B係能溶解於C中者。吾人若使A在C中之稀液，與B在C中之稀薄溶液發生互相反應，其現象如何？此乃吾人所欲探討者也。

設在作此實驗時之情形下，A與B距其在C中之飽和度尚遠，則在A與不B能構成一新質素時，將又為一均勻之溶液。然兩成分中任一之溶解度，倘因兩溶液之合併而大行減小，則結果可使相當之質素析出而成一新位相，但此僅能在其一或其他溶液近於飽和時方能發生，故與吾人所作之前提，顯係不合，而早被擯棄矣。且此一情形，亦極易鑑別，吾人將不復論及之。

反之，兩稀薄溶液合併時，若有新位相出現，吾人即可斷言，已有一新質素因A與B之相互作用而構成；若無新位相出現，吾人則不能斷言無新質素之構成，因此新質素，或許亦能同樣易於溶解於C中，以致不能構成新位相也。是以此種情形下，吾人必藉其他方法以察出此化學作用

(詳後)此等方法之最普通者，爲總能變化之考驗，而總能變化之表現，卽放熱與吸熱作用是也。
吾人在此處可提出討論者，計有液態溶液及氣態溶液兩種；然因前者有上述之實際價值，故專論之，而吾人將行探討者，卽爲稀薄液態溶液中之位相變化。

普通言之，質素在稀薄液態溶液情形下，所遵從之定律，與彼等在氣態情形下所遵從者，實屬相同。其相似程度之深，吾人稍緩當可見到，並由此可使吾人能獲得一相當於氣體方程式之可以解釋溶解質素之普通狀態之方程式。惟在此處尙無引用之必要，因吾人現欲解釋者，僅爲構成位相時之一般現象，而非位相內之任何定量的規律也。

(一五六)個別之情形。就原則上言，在吾人所設之前提下，共有三種不同之情形可以發生：卽自液態位相中，可析出一氣體，一液體或一固體是也。此三種情形，均可發生，而每一情形均能使吾人獲得一每次析出者，必爲一新構成之質素之結論。但此新質素可爲A與B之化合物；然亦

爲表明熱量之正負兩方面的變化，現已通用「熱調」一名詞。(參看第一四八節)。

能含有少許之溶劑C或所含有之A與B，僅爲此兩原素之一部分。其最後一情形中，可有一個或數個新質素留於溶液中，而此等新質素，乃與析出之質素同時構成者也。

由此觀之，溶液中之反應，與在氣體中發生者有一相同之點，即苟有另一形態之新位相析出時，則新構成之質素，必可因此而察出。其不同之處，則在液態溶液析出之質素，無論爲氣體、液體，或固體，均不難於察出，而在氣態溶液中，若新構成之質素亦係一氣體，則不能出現爲一新位相也。故就化學作用言，溶液遠較便利，且液體之處理，亦遠較氣體爲易。溶液之能在實驗化學上含有實際價值者，正在此耳。

(一五七) 氣體之放出。茲先就在C中之A與在C中之B兩溶液因互相反應而構成一氣體之情形，加以觀察。至於此氣體之具有AB組成與否，或係由A與B與C所構成，並不影響一般之結果，故將置而不論。設吾人首先僅將極微量之A（爲簡計觀，此後論及「A之溶液」時，恆以A字代之。）加於一有限量之B中，則其結果將無氣體放出，因一切氣體均能溶解於一切液體中，故此新構成之氣體，亦能溶解於混合溶液之內也。夫根據所論之溶液均係稀薄者一前提，則新氣

體在混合溶液內之溶解度，較其在純粹溶劑 C 中之溶解度，當無大異。繼續加入之 A 量，將使氣體達到其飽和之一點；而在此時若再增加 A 量，則氣體即將放出，然此初非必然發生之現象，因氣體在液體中常能造成過飽和也。惟此過度飽和情形，可由加入之任何氣體而解除，故極易於察出。至於過度飽和，吾人可由下法推得之，即將此混和溶液之試樣，與一具有一定容積之另一無任何作用之氣體（例如空氣）合併振盪，然後復將容量加以測量。此時之容積倘已增加，即證明過度飽和之曾經存在矣*。

設吾人未將過度飽和設法解除，則結果因 A 量之繼續增加，通常亦可達到不穩定之狀態。在此狀態下，氣體將自動構成，而產生之氣體之量，亦將隨 A 量而增加，直至所有之 B 告罄時為止；而

*此處應注意者，即此無作用之氣體，特依照其溶解度溶解於液體中，同時液體之蒸汽，亦將視溶液之蒸汽壓力而使氣體之容積增加是也。惟欲識此等影響，或將其一併加入計算，並不困難。故吾人不妨假定此種情形

在吾人之討論中業已顧到矣。

從此點起，氣體遂亦停止放出焉。

由此觀之，吾人不難由測量逐漸加A於B所生之氣體量，以察出A與B之化合比，或二者用其他形式互相反應之比。

(一五八)液體之析出。如因A與B(有時C亦參加)之相互作用，有一液體構成而析出為新位相時，則吾人對之可作與前完全相同之觀察。換言之，即在此新質素能析出為新位相之先，必先達到飽和狀態。惟就經驗所示，當液體溶解於液體中時，鮮有造成過度飽和者(故此現象，僅在極狹領域之內得以發生)。故前此因過度飽和造成之複雜情形，在此處不復出現焉。但就他方面言：吾人在此處，却無一相似之方法，可以解除過度飽和，如一無作用之氣體之於氣體者然。

吾人尚有一點應加敘述者，即此處常常出現之局部沈澱。蓋當吾人加A於B時，常見在A與B接觸之處有一新位相析出為乳狀，但一經攪動，即又消失不見，而溶液復歸澄清矣。此殆因將A滴入B中時，滴點附近處之A對B之比，較兩者均勻混合後，其值特大，故能在此處造成乳狀，一如此局部之比值，因大量A之加入而遍及全體時，可使溶液之全部變為乳狀也。及將溶液加以機械

式的攪動後，則A將遍及溶液之全部，而因其量不足與B造成原有之比率，故局部析出之新位相又復溶解，而溶液遂復歸澄清焉。

就原則上言，吾人在此處將A對B之化合比加以測量，即當A與B之化合比達到以後，新位相亦將停止析出也。惟此種測量，在實驗上極爲困難，因析出後之液體通常又與總溶液構成一種均勻乳狀液體，即所謂乳狀液也。在此乳狀液因中，繼續加入之A而造成之乳狀，殊難察出。但此處尚有別種方法（如液體住定，或用離心機）可使已經構成之位相與原有之溶液彼此分開，俾吾人可因此察出新沈澱之發生，然此問題，吾人既將其原則上之解決途徑指出，將不復論及其技術問題矣。

（一五九）固體之析出。實際上有關重要之一切情形，其中大部分厥爲有固態位相析出者。此種析出之新位相，吾人通常稱之爲沈澱，因固體之密度通常均較液體之密度爲大，因而沈於容器之底層也。

夫將一溶液逐漸加入另一溶液中所發生之普通現象，與前此所述構成氣態相位或液態位

相時所發生之現象，並無二致，蓋此處，亦視新位相在溶劑中之溶解度（微受溶解質素之影響）而有一系之混和物，其每端皆有一均勻之區域成立；在兩區域之間爲一相當於兩個位相之區域，其中沈澱物與溶液並存焉。

至於過度飽和，在此處則極易發生，且固體位相雖往往在溶液中構成，但無論參與實驗之溶液或何比率，彼却不能自動出現。吾人通常可在此時因濃度之增加，而使該位相越過其類似穩定之區域而出現，但該液中最初已含有該固態位相之顆粒，則過度現象即根本不能發生矣。

總之，無論第二位相之形態如何，凡由三個成分構成之系統應有兩個自由度。是以壓力及溫度如已規定，則僅餘一個自由度。即謂吾人如已將A之濃度規定（在可能範圍內），則B之濃度亦有一定而不復能自由矣。反之亦然。故A：C與B：C兩比率中，僅有一個可以自由。（A：B已由A：C與A：B加以規定，故絕對不能自由。）惟在新位相尙未出現之區域中，又多一自由度，故溶液在相當之限度內，可任具何種組成也。

（一六〇）溶液保持均勻。現尙餘一種情形，須待申述，即當兩種溶液以一切比率合併，而

無任何位相出現之情形是也。在此情形中，有一新位相由 A 與 B（有時 C 亦參加）構成與否，可由類似吾人在第一百四十六節對於兩氣體構成一均勻溶液之現象所作之觀察決定之。而尤以該處對於能之關係所作之一切觀察，為最可直接應用於此處。惟當溶液自液態成分構成時，吾人雖無其他理由可假定確有一新質素構成，其中通常亦可有能之變化發生也。惟稀薄溶液與氣體有一相似之點，即當無新質素構成時，溶液之稀薄程度愈低，能之變化亦愈小是也。夫溶液之此種性質與氣體完全相似，因氣體互相溶解時，倘不發生化學作用，亦決無吸熱或放熱之作用發生也。反之，稀液中若有化學作用發生，其則中發生之能之變化將由吸熱或放熱之作用而顯露也。

除能之變化外，任何其他特有性質因化學作用而對於相當之混合物或溶液之平均值所起之變化，當然亦可應用。例如 A 具有顏色，而新構成之化合物則無，則當將 A 加於 B 中，而在未達到化△比之前，吾人將見 A 之顏色消失於 B 中，吾人由觀察此類性質獲得之曲綫，通常皆呈第五十七圖所示之形式，即係由相交於化△比一點上之兩綫造成者。

惟須聲明者，即此等簡單關係，有時並不盡然。而在兩綫相會之處，如係呈一圓轉形而非一折

角，則上述關係，尤不常見。在此種情形下，吾人嘗由有一視溫度及濃度而變化之化學平衡之假定，對觀察所得之結果獲得解釋，一如對氣體然。

適纔討論溶液時所述之關係，可用以識別質素在其溶液中之存在與否，故造成分析化學之基礎。吾人之不欲用他純粹質素而用溶液者，乃因溶液（至少在實際上極為重要之情形中）較諸其相當之純粹質素，能表現更簡單更普遍之關係也。此在鹽類（其定義及性質詳後）中，尤為顯著。惟當研究非鹽類之質素（尤其是碳化化合物——即有機物）時，以不用溶液為佳，故吾人於識別此等質素時所用之試樣，概為其純粹狀態而非溶液也。

040424



7191-8

萬有文庫

第一集一子種

王雲五主編

化學原理

(三)

歐斯伐著

湯元吉 柳大維譯



商務印書館發行

庫文有真

第一卷一第

著 羅 炳 乾
王 雲 王

行發館書印務商

040425

化學原理

(三)

歐斯伐著

湯元吉 謝大維譯

第七章 化合量之定律

(一六一) 定比定律 在前章之討論中，已表明新質素能由兩種方式，自舊質素中產生。其第一法，係使數個質素互相接觸；其第二法，係將單獨質素，置於其穩定區域以外之情形下。在此兩種情形中，新構成之純粹質素，常出現於溶液內，而不能獲得。至於諸成分之能自其溶液中分出，以及如何分出，前已述及。故吾人爲此後之研究起見，可假定在上述兩種情形下構成之新質素，已經適當手續而達於純粹狀態。

夫定比定律（參看第一百四十九節）係討論此等新質素自己存在之質素中產生時，其間之重量關係者，而嘗啓示吾人曰，在原有質素及新構成之質素產物兩者之重量間，恆有一確定關係存在。此種關係隨該質素等之本能而變，而與壓力、溫度，或其他在轉變時存在之任何情形無關。此類參與此轉變之質素之『本性』又係由其本身之性質表徵之；卽具相同性質之質素，亦可視爲有相同之本性。換言之，化學轉變時，其間之重量關係，亦屬於一般之確定及特有性質中；蓋在化

學上質素異同之分，視其一般性質而定也。

設今有A、B兩質素，能化合爲一AB化合物，而同時自身歸於消失；則有一定律啓示吾人曰：此兩質素在以一確定比率合併時，曾有一既非混合物，亦非溶液之純粹的新質素構成。此同一比率，在一切具有質素AB性質之純粹質素能經或種方式轉變或分解爲A、B兩質素時，皆可發現。此第二原理，藉原素常住定律之助，可以作爲演繹前一定律所得之結論。蓋吾人分解AB時，若能獲得另一A與B之比率（即與A與B從前化合爲AB時者不同之比率，則吾人即可先使A與B化合，然後分解其化合物，而獲得較原有更多之A或更多之B。然此與元素常住定律顯有違背也。

此證明初僅在A與B爲元素之前提下可以成立；但吾人可擴大其範圍使其在兩者之一爲化合物時亦可適用。蓋此定律苟不能對於後一情形保持正確，則吾人將獲過剩之A或B；倘再將此過剩之A或B分解爲元素，又將獲得過剩之元素矣。故吾人通常可說，每個由若干元素或若干相當之化合物構成之組合式之化合物，其所含各成分之重量之比率與將此組合式之化合物分析後所獲各成分之重量及比率，恆屬相同。是以化合物所含之元素間，恆具一一定之比率，而在分

析與綜合時，莫不皆然也。

此定比定律僅對於純粹質素保持正確，且僅能在彼等之穩定區域內保持其正確性；蓋越出此等區域之外，純粹質素即不復含有純粹性質矣！吾人前者證明此種比率與溫度及壓力之變異無關；但此證明之成立，全有賴於一前提，即在所論之變化範圍內，須不越出純粹質素之穩定區域是也。

吾人至此，尚須特別提及根本重要之一點，即定比定律，實對於一切純粹質素（無論彼等爲原素與否）皆可適用也。此意殆謂：任何兩質素，如由化學作用而構成一新質素時，則此二質素之重量間必有一比率；而在此比率下，一化合物構成另一化合物，係整個的參與此化合作用，一如元素然。今若有一質素，欲決定其是否爲一元素，或是否在吾人可達到之壓力、溫度等整個區域內，永不變爲溶液，此則全繫於技術之發展（譬如可施於質素之極限溫度，亦視此而定）。準此而論，則單純質素與化合質素之間，固無絕對的區別也。是以一切純粹質素與其他質素化合爲化合物之能力，彼此實同，固無論其爲化合物，或仍爲元素也。

適纔所述之自然律，係根據無窮數之觀察得來，吾人稱之爲整個反應定律。

(一六二) 化合量。茲設 A B C D 等爲若干能以互相化合之元素。又設其中任何一質素 (譬如 A) 與其他質素化合時之比率，須加以確定，換言之，吾人應將此等質素如 AB, AC, AD 之化合比加以測定。苟以 A 在每個綜合上所具之量定爲一，則能與此 A 之單位化合之 B, C, D 之量，吾人可稱爲此等元素對於 A 之化合量，而以 (B)A, (C)A, (D)A 等符號表之。

同樣吾人可確定對於 B 的一般化合量，即他種元素與 B 之單位量化合成 BA, BC, BD 等化合物所需之量，而因此獲得對於 B 之各種化合量而表之以 (A)B, (C)B, (D)B 等符號。

今姑認 (B)A x (A)B || 卽認第一元素對第二元素之化合量爲第二元素對第一元素之化合量之倒數。

此係根據下列之事實而成立：卽在兩種情形中，吾人所論及者，實爲同一化合物 AB。此化合物由 A 與 B 構成或分解爲 A 與 B 時，A 與 B 兩者含量之比，係有一定。

若 a 爲吾人在某種實驗中所求得之 A 之重量，b 爲 B 之重量，則根據定義可求得 (A)B ||

$$\frac{a}{b} \text{ 與 } (B)_A = \frac{b}{a} \text{ 從而推知 } (A)_B \times (B)_A = 1。$$

然此乃兩系間之唯一關係，因無其他化合物能為兩者所共有也。故若有 n 個元素，則其中每個有「1」之化合量，因每一元素對於另一元素，均有一個化合量也。如更論及由三個或三個以上之元素化合而成之化合物時，則此等化合量之數目，將增至無窮。此外，化合質素與元素相同，亦有其化合量，惟須彼等能與其他質素化合成更複雜之化合物，而同時不違反整個反應定律耳。

從元素常住定律與整個反應定律可推出另一普通定律，藉將上述之此種複雜情事化為極端簡略。

(一六三) 三元素及多元化合物 吾人可使定比律擴大至可直接應用於包含三個、四個或任何個數元素之化合物，蓋吾人為此定律所設之前提，僅謂所論者應為純粹質素而並無需為元素也。是以化合物 AB 若能與元素 C 化合而成一化合物 ABC，則在 AB 之重量與 C 之重量間，必又有一不變之關係存在。

此外，吾人如使三種元素同時互相反應，並確定其間只容一純粹質素而不容一溶液成立之

比率，則結果亦可產生一三元化合物 ABC 且同時關於 A, B, C 三元素之化合比，亦可一併加以確定。

夫 ABC 之組成，係與其產生之方式無關，故無論化合物 ABC 由 AB 與 C ，抑由 A 與 B 與 C 所構成，其 A, B, C 三者之化合比應恆為一致。是以與一一定量之 C 化合而構成化合物 ABC 所需用之 AB ，其量即為與同量之 C 化合成 ABC 時所須用之 A 與 B 二量之和。換言之，就同一化合物 ABC 言， AB 對於 C 之含量，即等於 A 與 B 分別對於 C 之含量之和。

吾人若先使化合物 AC 構成，然後使之與 B 化合而成 ABC ，或先構成 BC ，再使之與 A 化合，則適纔所用之觀察可同樣適用。

夫質素之本性，既與其產生之方式無關，故 ABC, ACB, BCA 三化合物，應視為完全相同。因之，構成此等化合物或由此等化合物中獲得之 A, B, C 三者，其相互間之重量比率亦恆屬相等。

吾人現可對質素 BC ，作一重要之結論曰：若 B 對 A 之化合比及 C 對 A 之化合比均已確定，則 B, C 二者與 A 之單位重量相化合之量，即示吾人以 A 與 C 互相化合時應有重量之比。此時並無

需 A 參與化合，蓋因 ABC 能由 AB 與 C ，或由 AC 與 B 構成，故 A 與 B 與 C 在化合物 BC 中之比，即爲彼等各個與 A 之單位相化合之比。又因 $A^m C^n$ 亦能由 BC 與 A 化合而成，故在 $A^m C^n$ 中 B 與 C 之比，亦即爲彼等自相化合成 BC 時之比，而此比率同時亦爲彼等對 A 之化合量之比。

吾人由此觀察中獲得之普通原理，可表之於次：若 B, C, D 等元素，對於一隨意擇定之元素 A 之化合比，已經測定，則如此獲得之數值，同時亦可表出 B, C, D 等元素互相化合之比。

吾人顯可藉此原理，確定一根本未經定量分析之化合物之組成。譬如 $A:B$ 與 $A:C$ 之化合比一經測定，則質素 BC 雖未經分析，甚或未曾產生，吾人已能從此等數目推知 $B:C$ 之化合比矣。

惟此種結果，將引起一問題，即吾人何以能洞悉一並不存在之物是也。此問題之答案，即爲吾人在此情形中所應用者，乃一自然律。而一切自然律通常又均有一特性，即能將尙未發現之關係預告吾人是也。例如吾人由任何方法獲得一氣體時，確可作下列之預言：假設壓力保持不變，則其容積於溫度自零度昇至一百度時，將增加其在零度時之容積之 $\frac{1}{273}$ 。假設其容積保持不變，則其壓力必將依同樣之比率增加。因一切表示氣體之機械性質之質素，在吾人以往之經驗

中，亦均表現有此種熱學上的性質；故吾人敢以科學的確實性，亦即以甚大之信率斷言具有氣體機械性質（吾人除對此之外，一無所知）之質素，亦必表現氣體之熱學上的性質。

吾人在上述之觀察中所引用之自然律，最著者即爲元素常住定律與化合質素之整個反應定律。後一定律乃謂此等質素互相化合時，其所含元素無一因過量而致贖餘者。此兩定律，與一切定律相同，均係根據經驗得來，故可由經驗予以限制或支配。但吾人於進作其他種種結論時，暫可認其爲一種適當之基礎。蓋前此根據此等定律而成立之化合量存在之結論，已同樣由經驗加以強有力之證實矣。至於每一違反化合量定律之化學作用之發現與證實，勢必均將搖動此等普通定律，而使吾人根據此新獲得之經驗重行加以探討也。

以往經驗，完全與化合量定律一致。每一元素被證明爲質素後，吾人旋亦測定其對於任意擇定之另一元素之化合量，而證明此元素與任何其他元素構成之化合物，均可由此測定之化合量之比解釋之。簡言之，即一切質素僅依其化合量之比而化合也。至於化合量僅爲元素之特有性質，而與其化合之形式完全無關。

此後，A, B, C, 不僅在性質方面代表各元素，且可代表元素之化合量。

(一六四) 化合質素之化合量。純粹質素，無論其為元素抑為化合物，恆整個加入一化合物中或由其中分出，故亦有其自身之化合量，而此化合量之值，乃吾人現欲加以討論者也。

一切化合質素之化合量，恆為其成分之化合量之和。此原理之證明，已見第一百六十三節中，蓋因化合物 ABC ，由A與B，與C或由AB與C構成也。故據元素常住定律，吾人只能照常用之證明法。說明與一定量C化合之AB之重量，應等於與同量C化合之A與B兩者重量之和。因此，吾人可直接推出上述之定律，因同樣結論乃可應用於任何組合質素上也。

(一六五) 倍數定律。以前種種討論，均具一前提，即元素僅能大多依一單獨之比率彼此化合，故吾人所作之結論，僅對合於此一前提之化合物方能生效。然A與B可依一種以上之比率化合，乃屢見不鮮之事，故吾人須對此等情形所遵從之定律，加以探求焉。

吾人又將研究一三元化合物，惟此三元化合物乃係由質素AB與另一質素AC合併而產生者。由此所得之質素，自不能復為前此論及之 ABC ，因後者乃係由AB與C化合而成。是以此新質素，所

含之A應較多於前。

試將化合量定律應用於此情形；則A、B之化合量為A與B兩者化合量之和，此於AC之化合量亦然。至於新構成之質素（吾人將因其構造以 $\triangleright B \triangleright C$ 表之）所含之A，其化合量係兩倍於前。據此，相當於B與C之A之量，較諸在 ABC 中，已增至一倍矣。

吾人若分解化合物 $ABAC$ ，使其中全部之C分出；則在餘下之質素 ABA 之中，A係以兩倍之化合量，B係以一單獨之化合量相化合。反之，若有一質素與C化合而成化合物 $ABAC$ ，則此新成質素必含有兩個A之化合量與一個B之化合量。

此種推論方法，吾人可任意使其繼續下去。彼係與所討論之元素及化合物之本性無關，而祇以元素常住及化合質素整個反應兩通律之正確性為前提而已。此結果之最普通的表示，有如下述：元素彼此以多種比率相化合，則必依彼等化合量之相當倍數化合。

蓋吾人可以就適纔表明之化合物 ABC （如就 AB 然）應用相似之化合與分離方法，而由此逐漸進行，以達於化合物之含有三個四個五個……等A之化合量者。因任何其他元素，皆能如A作

爲觀察之用，故吾人適纔所述之概論自有其立場也。

由此種引申，吾人因以洞悉此律對於三元，以及更高級之化合物，與對於二元者同樣保持其正確性。蓋因吾人能以任何化合物，代替A, B, C三元素，惟此等化合物須以純粹質素爲前提耳。準此而論，此種證明實係對任何複雜之化合物皆可適用也。

因此，一切純粹質素之組成，可由 $mA_nB_pC_qD$ 等公式表之（此中 m, n, p 及 q 等皆爲整數）此外吾人由經驗得悉 m, n 等，大都爲小數目，然一百或一百以上之數，亦曾發現。惟此等數目愈大，此定律之證明亦愈難，蓋因數目愈大，則量的組成上相當於一化合量單位之差異亦愈小也。譬如 m 爲一百，則具有相似組成（ m 爲一百零一）之質素，其元素A之含量較 m 爲一百時相差僅爲百分之一耳。

（一六六）化學式 據適所論述之化合量定律，一切質素在化學反應中，僅依一定之重量比而發生作用。（此等重量比，僅與參與反應之元素之本性有關。）此定律予吾人一極簡單而明晰之方法，以解決元素及其化合物之關係；而吾人前已常用之矣。但在此處有一科學上的使命發

生，即用一定之符號，以表明此等元素及其化合物間已成之一定關係。若將一切化合物當構成時所需及分解時所獲之一切元素，各予以一符號，然後集此諸符號以標示各該化合物，則科學的使命，即賴以完成焉。設 A, B, C 等爲元素之符號，則 AB 將爲一能由 A 與 B 構成之化合物之符號，而 ABC 爲另一能析爲 A, B, C, 三元素之化合物之符號也。

此種表明方式，初僅爲定性者，不過表示在一定之綜合與分析關係下存在之各種元素而已。根據化合量定律，此等符號，可使其爲定量者，但此則必先予此元素符號以另一意義，即使其亦能表示此元素之化合量是也（參看第一六三節）。惟元素僅能依照彼等化合量而化合，故如此廣大符號之意義，並不受任何限制，蓋除如此規定之情形外，並無化合物，而僅爲溶液也。若此則區別純粹質素與溶液之特徵，又增一個矣。

尚有一事應注意者，即元素彼此不僅以一個化合量而化合，有時參與化合之化合量爲數極多。因此吾人更加一數字於各元素之符號上，藉以指示當構成或分解所論化合物時，所需及所得之化合量之數。譬如 $A_m B_n C_p$ 一式，即係表示一由 m 個 A 之化合量與 n 個 B 之化合量，及 p

個C之化合量連合構成之質素。

此式同時亦表明各組合質素之化合量，爲彼等成分之化合量之和，此則即將論及者也。

此種公式常能引起一種謬誤見解，故吾人不能不詳加解釋。蓋以諸原素之符號可合併而成化合物之符號，故吾人因此可生一種想像，以爲元素實質在化合物中存在。一若元素之符號在化合物之符號中然。但在另一方面，化學作用之特徵，即在於質素之消失以具有別種性質之其他質素起而代之。是以如有化合物構成，諸元素與其性質即均消失；吾人在此時若謂元素繼續存於化合物中殆屬謬誤；或謂元素之性質雖已消失，就其本性言，元素則仍然存在，此語殊屬模糊，毫無科學上之價值也。

實際上僅有一可能性存在，即在何時可由而僅可由此等化合物中重獲各該元素是也。此事頗似以一宗包括種種貨幣之款項，存入銀行之情形。即同額之金錢（包括種種貨幣）雖可隨時自銀行中取出，但此並非謂在全部存儲期間，存入之各個貨幣均保存未動，不過因銀行恆存有大量之款項，足以隨時償還吾人之存款而已。至於存入之金錢在存儲期間有如何之變化，則爲吾

人所不得而知，抑亦不關重要。等此，吾人從化合物能隨時轉變為其所含諸元素一事實中，僅能推斷可使元素構成之條件時時存在，並不能確定各個元素本身均始終存在於化合物中也。但元素之種種性質中，因有能保存於化合物中者，如重量是，但一已定之重量，原不能用任何方法使之改變，故此事實，並不能證明元素在化合物中，依然存在也。

據此則問題並不在各該元素本身之是否含於化合物中。吾人苟設此問，則其答解必爲一「否」字，蓋因元素之性質在化合物中，並非不生變化者，如各個氣體之性質在氣態溶液中然。惟吾人可問：除重量（與其相當之質量）外，一切元素是否尚有其他性質，在化合物中保持不變？又在一切元素之性質與其化合物之性質間，是否尚有任何其他合乎定律之關係？此問題之解答頗多困難，而爲化學中一大部分之討論對象。吾人在此處僅能謂一切元素之性質中，除質量與重量外，無一能在化合物中保持不變者；但通常亦可發現化合物之性質約略爲其成分（元素）之各該性質之和。然此等關係，均不十分準確，至其準確之程度，則繫於所論之性質爲如何。蓋有若干性質，常與原來各該元素所具者，顯然毫無關係也。

(一六七)化學方程式。化學式之爲用，不僅表示化合物之爲何種元素所組成，且可述明化學作用也。

夫化學式之應用，係以元素常住定律爲基礎。此定律蓋謂：自含有某種一定元素之質素，僅能產生含有此相同之元素之質素，且此種轉變僅能在一定情形下發生，即每個存在元素之總量，在轉變後，保持不變是也。通常所謂元素存在及元素含有云者，即所論之元素隨時可由存在之組合質素中以其原有之總量產出也。（參看第一百六十六節）

在組合質素之化學式中，其元素既由此方式表徵之，則如以化學式表示一切化學作用時，其作用前後元素之數量（意即化合量之數目）必須相同。

因此，吾人恆作方程式，以記此種化學作用，而將原有質素置於左方，產出之質素置於右方；兩者間則作一等號（=）聯接之。設將方程式兩方元素之化合量加以計算，則該方程式若爲正確不誤者，其數必相等。蓋不如斯，元素常住定律，將不能成立矣。

但此僅爲化學作用發生之可能性之必需條件，而非充分者。故吾人顯然可將若干元素，就其

各種化合物由種種方式加以編排，更可於每兩排作一方程式，而就元素常住定律言，此方程式乃確定不移者也。然此方程式所表示之作用，並未均能實現，因據吾人所知，任意編排之一羣元素，並非均爲組合質素，而各個合乎常住定律之已知質素之轉變在實驗上亦非均爲可能也。執是而論，則常住定律與其他一切自然律相似，雖確能劃一包羅一切實在現象之範圍，但並非其中所有之情形均可實現，而所能實現者，不過其中之極小部分耳。至於何者能實現，及如何區分此種能實現者與僅爲形式上可能實現者，則尙有待於其他特殊之自然定律，此處暫不論及矣。

化學作用，能用此等方式表示者，共有兩類，其僅能在一個方向而不能在其相反之方向發生之化學作用，通常極易見之。例如使能互相溶解之兩液體相接觸，卽成一溶液；但此溶液，則不能自動分離爲其成分。然吾人若有一冰和水之混合物，則可因加熱而使冰消失及水量增加；因減熱而獲相反之作用。狹義的化學作用之現象與此亦相似。其中有多種作用發生一定之方向而外界情形卽有輕微之變化，對於彼等並不生顯明之影響。然亦有多種作用，能因此種變化而逆行者。前者稱爲偏於一方向的，或完全的反應；後者則稱爲化學平衡。吾人作化學方程式時，常以立即認明爲

此處所述之何種作用爲宜。

爲求明瞭計，吾人另以一可指示作用方向之符號以代等號。通常用矢或與其相似之 \Downarrow 符號表示一偏於一方向或完全的作用，而矢尖卽示該反應自動發生之方向；如所論者爲一化學平衡，則用 \Uparrow 符號，所以表示逆行反應可以發生也。若無特殊原因須表示其爲何種情形，則卽用平常之等號。

(一六八) 測量化合量之方法。測量一元素之化合量最簡捷之方法，卽爲使之與一標準元素化合，而由分析法或綜合法測量其化合比。是以可當標準元素之選者，應爲與儘可能多數之其他元素構成化合物者。惟在多種情形中，此種方法並不適用；因此等化合物之分析，常常引起特別困難，以致不及分析同一元素之其他化合物之正確也。於是乃有次述一通則曰：吾人若測定所探究之元素 X 與任何其他一元素 B 之一個化合量相化合之比率，則可得到元素 X 之化合量，此卽 X 與標準元素 A 之單位量相化合之量也。

此定則係直接由一通律引申而得，此通律卽元素僅能依其化合量化合是也。故與標準元素

A之單位量相化合之X量與B量，同時亦即彼等互相化合時雙方需量之比，因此，適纔所論之方法獲得證實矣。

尙有許多情形，因技術上之關係，適纔所述之方法，不宜應用之。故吾人有時將X與另一元素所成之化合物攢棄不用，而另取X與數個其他元素所成之化合物代之。解決此問題之最普通方法，即爲吾人並不追究元素X本身，而僅利用其化合物。例如，吾人可轉變一質素X₂O₃爲他一質素X₂O₄是也。但在一切情形中，除X之外，其他參加化合之一切元素之化合量，均應爲已知之值。於是吾人遂獲一關於重量在所論化學轉變作用時之方程式；此方程式中除X外一切數值均爲已知者，故吾人可因此求得X焉。

惟此處應加注意者，即所有此等假定已知之化合量，均須經過實驗之測量，是以尙有差誤之可能，而此種差誤則隨各個元素之本性而變也。因之，含有此等數值之數字方程式之結果亦具有此全部差誤之可能，而此諸差誤，將使所求之化合量之信率差誤隨之增加。故爲求準確計，應使方程式中之其他化合量爲數儘量減少，即測量化合量之方法，以最簡單者爲最佳。

化合物爲化學的數學中之真正單位。若B之化合物大，則有大量之B，與定量之A化合；若C之化合物小，則需一小量之C，與同量之A化合。爲此等計算計，則各種化合物之準確程度（以百分率計算）應彼此相同。

另一方面，在欲計算一化合物之化合物時，將其成分之化合物相加即得。根據信率計算：凡遇此種情形，如欲使準確性相互間之影響減至最低程度，則必須諸絕對的而非相的信差誤相等。

最後，尚須提及者，即吾人現今所知之一切化合物之準確程度，大都繫於該元素因常常出現或應用而如何顯著是也。此等較爲重要之元素之化合物，所經過之攷驗之次數，遠過於不常出現之元素，故其結果亦較爲準確多多也。

因科學之進步，吾人對於化合物認識之準確程度，亦隨之增加，故彼等之數值，亦隨此進步而受漸緩之變化。現在有一攷究元素化合物之國際委員會，正如吾人之於萬國長度與重量之單位設有一國際委員會。此國際委員會，每年發行一表，記載所有含有最大信率之化合物，此等數值爲一切化學家在彼等之計算中所採用。因此，將來欲確定一切研究報告中所採用之化合物，雖未經

著者註明，亦頗易爲此種情形，僅始於一九〇二年。至於欲在一切較早之研究報告中，確定其所採用之化合量，除非著者提及，則不可靠矣。

(一六九) 化合量之不定性。化合量之選取，亦實爲任意決定者，蓋一方面標準元素之選取，乃爲任意決定者；而他方面，相同元素相互構成數個化合物時，吾人則任意選擇其中之一，而假定其中所論該等元素之化合量爲相等是也。

關於第一問題，吾人早經有所論列。根據不同元素之化合量表，彼此之間，恆成比例，因自任何表中，均能推出符合於一切化合物之相同化合比也，故選取何種元素爲標準元素，實爲次要之事件。當今化學家皆同意用氧爲標準。此一元素，在地球表面上，存量之多，遠過其他元素，蓋如以重量論，構成地殼之可稱質素，半爲氧也。

倍數定比定律，應用於由存在之元素以若干比率構成之化合物，則生第二問題。例如吾人有兩種A與B之化合物，其第二個所含之B爲前者中之兩倍時，則吾人可書爲 A_1B 與 AB_2 ，或 A_2B 與 A_1B 。此意殆謂，在第一情形中，吾人假定兩化合物中之第一個含有其二元素相等之化合量，第二個

則應含兩個B之化合量。但吾人亦可以第二個化合物爲標準，書其式爲AB，則第一個化合物，應含有兩個A之化合量，蓋因其仍含有同量之B，但兩倍於第二化合物中之A也。在第二個化合物中，A之化合量，自必兩倍於其在第一個化合物中者，或B之化合量，爲前者之半也。

化合量定律之本身，對於此種化合自由，亦不能予以判斷。倍數定比定律亦然。無論吾人作何種可能之假說有如適纜所作者，與此兩定律，皆相符合。是以吾人在此處有一自由度可用以表明其他關係，而事實上在種種可能情形中確定選擇一事，實源自諸氣體之容積關係。嗣後吾人復發現，由此確定可進而得到若干定律，藉以達到更簡單與更適宜之解釋。至於確定選擇之理由，茲不詳述；僅需述及者，即吾人關於支配該自由度之決定，已得到化學家之公認矣。

(一七〇) 化合量之普通意義。化合量不僅以通常方式表明化合物與其元素間之重量關係，此外已經證明，一切質素之其他與重量有聯帶關係之性質，若以之根據化合量計算時，應呈簡單之關係。表明此種性質之最捷方法，即其與重量單位之關係。事實上此種說法，在物理學中最爲普通，前在第十二節中所述之容度之定義，即爲一例也。就化學而言，通常考究一質素所佔有之

容積，最好不就公分計算。而以相等於此質素之化合物之公分數爲準，此在氣體中，尤爲顯著；蓋如此計算之容積或相等，或彼此呈整數比也。至於液體與固體，則確無如此簡單之關係，但在許多情形中，此等容積，可以相當於元素化合物之容積之和表之。其他許多性質亦呈相似之簡單化，故現今在化學中，所有能適於此法之一切性質，習慣上恆求其與化合物量相關之值焉。

如以化合物爲量而一致其普通性質，則化合物應爲化學能之容量因子之單位也。此容量因子，本身則由此等單位在一定系統中之數目表明之。換言之，吾人須用該質素之化合物，除其重量，即得此等單位之數目。在此類計算中，吾人將見種種互相化合或彼此能作化學反應之質素之量，由相等之數目表示，或在關係複雜時，則由互相爲簡單倍數比例之數目表示。

此類系統，通常在分析分學中用之。各種質素之溶液之製備方法，乃在一公升之溶液中，含有各質素之一個化合物（以公分表之），或此量之簡單分數。此等溶液以其容積之簡單比例互相反應，如吾人一測量此等溶液之容積（此乃用以實現在一物體中之一定反應者）即可算出相當質素在此物體中之量。因此，此種測量數量之方法，稱曰容量分析。

第八章 總括性質

(一七一) 氣體容積之定律。當吾人論及等恆化合比之通律時，曾表示由此定律中，尚可演出一關於氣體之等恆容積比之定律。誠以一切氣體均因壓力與溫度之變化，以同一比率改變其容積，故兩氣體容積間在一定條件之下已經測定之比率，即使壓力與溫度共同改變時，亦始終如一焉。

但如將氣體互相反應時所佔之容積之數值一相比較，則經驗又示吾人以一定律曰：此等容積或相等，或成簡單倍數比。

此定律之用途，不僅限於兩個氣體互相化合一情形；此外一切個中有氣體產生或消滅之情形，皆可用以說明。設在任何一反應方程式中，有兩個或多數氣體素出現時，則諸氣體量相互間譯者按：凡一種性質，與分子中所含之原子本性及其中原子之結合方式無關，而惟恃所存在之分子總數為變更者，歐斯佻氏以“Kollektive Eigenschaften”名之。“Kollektive”一字之義為總括，姑譯如此。

恆成簡單之容積比；惟有一前提，即壓力與溫度不變是也。

不顧及壓力與溫度而表示一個氣體之量之最普通方式，即應用氣體方程式 $PV \propto r$ ，式中 r 值，即 $\frac{PV}{r}$ 也是以氣體定律可表之如次：如兩個或多數氣體出現於一化學反應中時，則各該相當之 r 值或相等，或成簡單整數比。

(一七二) 對於化合量之關係 試將適纔所述之定律與化合量定律一相比較，則可獲一極堪注意之結論，即具相等 r 值之各種氣體量，與此等氣體化合量或其簡單整數倍數，成同一之比。

此一定律係由另二定律之比較而生。此二定律即為一切氣體均以其化合量之比率而相化合；及一切氣體均以相等容積或彼此成整數比例之容積之比率而相化合。

由此推之，相等或彼此成整數比例之氣體容積所含之重量，與其化合量概成正比。

此外如就一切氣體之單位容積加以比較，則同容積氣體之重量與此等氣體之密度相等；故吾人更可謂一切氣體之密度與此等氣體之化合量，或其整數倍數，成同一之比。

因此兩數值彼此間有如此密切之關係，故吾人可由整數容積比例之定律演出「一化合量定律」。設今有若干同容積（例如均為一公升）之各種氣體（或普通言之，即具有相等 r 值之各種氣體量），則依定律所示，凡參與一切化合作用，分解作用，或其他化學作用者，必為其整數容積所含之氣體。故一切化學作用恆以整數公升進行，此殆謂一切化學作用所需或所產生者，視情形之不同，或為兩公升，或為三公升，或為其他數之公升，但斷非一公升之分數。吾人若稱此等「一公升之氣體之重量為各該氣體之化合量，即得前之定律，即通常僅能視其化合量或化合量之整數倍數互相反應也。

雖然，此之引申，初僅對於氣體有效。但就原則上言，一切質素均可因溫度之充分提高及壓力之充分抑低變為氣體，故此定律之效率範圍漫無限制，而吾人可以科學之正確性，將此定律應用於一切質素也。惟舉所有質素而試驗之，以期證實氣體定律之正確與否，殆不可能，誠以在若干情形中，吾人無充分之方法使質素變為氣體而加以考驗也。然將從中演出之化合量定律就一切質素加以探討，乃一可能之事，此在前章中業經證明矣。

反之，欲由化合物定律中演出氣體容積定律，則為不可能之事。是以化合物定律實較普通，而氣體容積定律則包括化合物定律及他一關於氣態之定律焉。

(一七三) 化合物及分子量 化合物及氣體密度間之直接關係引起吾人一種觀念，即利用吾人在選擇化合物之整數因子上之自由，(參看第一六九節)使兩者之關係互成比例；或在單位之選擇適當時，使兩者彼此互等是也。在該定律發現不久，即有人從事如此之試驗；但結果適得其反。蓋因吾人不能使化合物與氣體密度相等，而同時又使化合物之化合物量為其所含元素之化合物之和一原理成立也。

夫欲使二原理不相衝突，則在一切化合物中，具氣態之化合物之容積不能大於參與化合作用諸氣態元素之最小容積。換言之，即設今有一發生於氣體間之化學反應，其方程式為 $\epsilon A + \rho B + p C \dots = r D + s E + \dots$ 式中之 m, n, p, \dots 以及 r, s, \dots 等表參與該作用諸氣體容積之數目。此等數目係依其大小排列 (ϵ, v, n, p, \dots) 且均為整數，故 r 永不能大於 m ，僅能與之相等 ($\parallel \epsilon$) 或為 m 之有理分數而已。但吾人由經驗得知，在許多情形中， r 確大於 m 。若此，則 D

之容積單位中，必含有 A 之一個化合量之分數，而 D 之組成，不復能爲元素之化合量之和矣。

由此觀之，『氣體密度與化合量成比例』及『化合物之化合量爲其所含元素之化合量之和』二原理之所以不能同時成立者，乃此種由經驗中測得之容積間之關係，有以致之也。職是之故，吾人必須放棄二原理之一；至於放棄何者，初無二致。惟在若干情形中，元素（在標準情形下）之氣體密度（即『常值』 r ）各視溫度及壓力而改變，故前經決定放棄氣體密度與化合量成比例之意見，實較合理。是以吾人所保留之原理，乃謂一切化合物之化合量爲其所含諸元素之化合量之和，而方程式中絕不容有化合量之分數出現者也。

茲爲用簡明方式說明氣體容積定律起見，吾人將予一般與化合量有密切關係之具有相等容積之氣體之重量，以一特別概念曰：分子量。

分子量之選擇係以使之儘可能的與化合量接近爲標準。據適所論及之情形，則一般元素之能構成較大容積之氣體化合物者，其分子量應大於其化合量；且二者大小之比，應有如化合容積之較大於元素容積者。吾人現知在許多元素間，此種比率爲二。此種元素，永不能構成氣體化合物

之具有兩倍於其本身之容積者；故吾人僅須將其分子定爲其化合量之倍數，即可避免化合量之分數出現矣。

由此觀之，吾人已依照此法將選擇化合量之整個因子之自由度普遍加以支配矣。惟就分子量之定義言，彼恆與在標準情形下之氣體密度成比例，故吾人採用比例因子之標準，在化合物之分子量與其化合量相等，而上述之元素之分子量，則爲其化合量之兩倍焉。

亦有若干元素所呈之情形有異於此。其中有構成氣態化合物者，其所具容積至多能與其本身者相等，或爲其本身容積之一有理分數。此等元素之分子量，吾人恆使之等於其化合量。但亦有若干元素在構成化合物時，其容積擴大四倍；因之吾人必須使其分子量與四倍之化合量相等焉。在此一切情形中，均可適用下述之定律，即一經選定之關係，對於一元素之一切氣態化合物，均保持不變也，例如容積擴大四倍之元素，永不至參與構成容積擴大三倍或五倍之化合物。即間有例外情形，亦係因吾人所觀察者，僅爲該元素容積之有理分數耳。故此類元素構成之化合物，其氣體容積若僅爲各該元素容積之兩倍，而非四倍，則吾人須假定在化合物之分子式中，應有元素

之兩個化合量。一元素參與化合作用時，其容積之最大倍數若爲 m ，則此元素可取得之一切其他容積，均能由 $m \cdot n$ 一分數表之；此處之 n 表該元素在其相當化合物中化合量之數目，而爲一整數。

是以化合量之選擇已因吾人尋出其最大值而決定；至於最大值之選擇，殆避爲避免與整數係數之原理衝突故也。惟吾人若將此最大值之任何有理分數，視爲元素之化合量，則此基本原理顯然仍可保持，蓋此時所有之係數，不過自增數倍，從而仍爲整數也。故爲避免誤解起見，尙須加一條件，即吾人須選最大值本身爲化合量也；換言之，化合量之選擇，應使元素在其化合物之分子式中具有之係數，不致獲得公共之因子。

然此種決定方法，科未能通用於一切元素，誠以許多元素，據吾人所知，並不構成氣態化合物也。

夫吾人藉此分子量概念之助，不僅在氣體容積間獲得簡單之規律，即在一般質素之若干其他性質間亦然。根據此種規律，吾人尙能演出若干其他方法以確定化合量之選擇，同時得知循

此種種方法以確定化合物之選擇，結果所獲之數目全同。

因此，現有一關於化合物之系統，已爲世人所公認；而往昔關於何者爲最佳之選擇一問題之爭辯，亦不復聞見矣。

是以吾人今日所寫之化學式，大多數不僅表示該質素之化合物，且能表明其分子量。故第一七三節中所述元素（此種元素之氣態化合物有雙倍之容積）之一公分分子，應各用兩個化合物表之，其化學式爲 A_2 。元素之能構成四倍容積之化合物者，吾人恆書爲 B_4 ，餘以類推。就定義言，用分子式書成之化學方程式，係明白表出一般參與作用之氣態質素以如何之容積比率互相化合或互相產生者。最後，吾人尙知一切普通化學關係，可由分子式而獲一最明瞭而又最一貫之表示，故此種寫法之意義之重大遠勝於以氣體容積爲根據之表示法也。

（一七四）數值。所謂種種氣體之分子量者，即在相同壓力及溫度下，佔有相等容積之各該氣體之量是也。吾人在精確之絕對度量制中，所視爲分子數量之單位，應係在一溫度單位及一壓力單位下，佔有容積單位之氣體量。所謂一溫度單位，即爲絕對制中之一度，亦即攝氏零下 273° 。

或在零度或冰之融點下之容積之二百七十三分之一。(此等數值在氣體定律中均屬相等)。所謂一容積單位即一立方公分，所謂絕對制中之一壓力單位（一厄除以一立公分）約等於大氣壓之一百萬分之一。吾人若將此等數值代入氣體方程式 $P_1 V_1 = P_2 V_2$ 中，則就此處規定之各種氣體量言，每次結果均為「1」焉。

過去此等絕對單位初不為人所注意，現為吾人用以代此分子數量之單位乃遠大於此之另一單位。若此，則不過僅將分子數量循一一定之比例加以擴大而已。此外，氣體方程式之常數 r ，同時亦獲得另一值；但其特性仍保持不變，即其在各種氣體之分子數量中，均無往而不相等也。

吾人選擇分子數量，蓋循一標準，即使其重量之公分數與分子量之數值相等，亦即與分子式中一切化合量之和相等也。為達到此目的計，則設以立方公分計容量而以大氣壓計壓力時，吾人應定常數 R 等於 $82 \cdot 1$ 焉。*

* 化合量及分子量單位之關係，因受其特殊之演化影響，故略形雜亂。道爾登氏（氏曾根據其本人所立之質素成自原子之假說而演出化合量定律）曾取氫為單位，以其「原子量」（即化合量）最小故也。惟正以此故，一切氫化合物殊不

屬於分析準確(道爾登氏在其測量中所致之差誤約為百分之二十)故柏薩留斯氏改用氧為標準質素而化合量最先得以準確測定,即氏之功也。氏且為避免極小數值起見,定氧之化合量不為一而為一百。嗣後復經關於化合量之整數因數之改良(參看第一七三節,此與有機化學之演化史有關),公認新舊兩系統間應有極其顯明之區別,道爾登氏所定之氫單位復被引用,且以氫氧二者化合量之比當時似已精確,故有以促成之。惟嗣經探討,結果發現此二者之比,較諸其他諸化合量之比,其精確之程度為尤小;因之氧復被採用為標準元素,其動機一如當年柏薩留斯之採用氧為標準元素也。然所異者,僅為柏氏定氧之化合量為「百」,今則改為十六矣。後一數值,係以氫之化合量為單位而算出之氧之化合量;五十年來,所有化學家均採用之。然在實際上,二者之比並非1:16,而係1:15.89,或1.008:16。故現在公認氫之化合量為1.008,即在此數值有若何改正之必要時,其被改正者,亦僅為此數之本身,而非其他一切化合量。但設氧之化合量有所更動,則所有直接或間接與氧化化合物有關之一切其他化合量,勢將均須重加計算也。頃所述及之化合量計算法之基礎,係世界各國所公認者,故有保證其不變之最大可能性也。

吾人試以約小一百萬倍之絕對單位計算壓力,則r將等於 83.2×10^6 。

惟就其定義言,r對一切氣體及蒸氣之分子數量均具相同之值,故常常現於化學計算中。吾

人通常以 R 字代表之；故氣體方程式遂爲 $pV = nRT$ 。設吾人已知某一氣體之分子量，則藉此方程式可以算出該氣體之壓力，容積，密度及容度。即如此分子量爲 M，則得 $V = \frac{MP}{RT}$ ； $\frac{M}{V}$ 等於一立方公分之重量，亦即等於氣體在一定壓力及溫度下之密度。試定 T 等於二百七十三，P 等於一大氣壓，則得其在標準情形中之密度。

試將壓力及溫度之標準值同時代入 $pV = nRT$ 或 $V = \frac{nRT}{p}$ 式中，則可獲得一切氣體之公分分子容積。夫公分分子容積者，即在壓力及溫度之標準值下，任何一氣體之分子量（以公分計）所佔之容積；此容積爲二二四一二立方公分。設以分子量除此容積，則得在此同一情形下之氣體之容度。

適纔所述之數值（以公分計算之分子量）在化學計算上應用甚廣，故習慣上以「公分分子」一名詞代表之。因此，由一公分分子在一公升中構成之溶液，即謂一公升之溶液中含有之公分數等于所論質素之分子量之單位；而此種溶液，吾人簡稱之爲「公分分子溶液」；如此種溶液之每公升僅含有十分之一公分分子者，則名曰「什一公分分子溶液」焉。

吾人亦恆以「 $\frac{1}{1000}$ 公分分子」(即等于以千之一公分爲單位之公分分子量)一名用于一般較少而較稀薄之溶液。

(一七五)稀薄溶液之性質。一種液體及其蒸汽(或其固態位相)間之平衡,恆因在該液體中有任何另一質素溶解而致不能維持,此則吾人已數次說明矣。此種影響(如並無任何質素溶解時,自然爲零)恆視溶解質素之量而增加,其增加之程度係與溶解質素之量成正比例。惟以溶液之一切性質特別爲其組成之函數,故此種影響,在組成相同之溶液中,概爲相等。

此種影響恆有一定之意義,即溶劑之蒸汽壓力,恆因另一質素之溶解而減少,而其凝固點亦恆因此而降低焉。

前一原理,僅適用於爲量過多而名爲溶劑之質素之蒸汽壓力,但不適用於溶液之總蒸汽壓力。換言之,僅該溶劑之部分壓力減少而已。故吾人不克直接得一與此相當之關於沸點之原理。夫一種溶液之沸點,僅在該溶解質素並不顯著發揮時,方能高於溶劑沸點。設該質素本身即爲蒸汽組成之一部時,則沸點之升降即全繫于蒸汽之組成。若蒸汽中所含之溶解質素爲量較在液體中

者爲少時，則沸點上升，惟上升之程度不能大于該溶解質素全未變爲蒸汽之時耳。反之，設蒸汽中所含之溶解質素，爲量較其在液體中者爲多時，則其沸點將較溶劑爲低。至于該溶解質素在兩方面之量相等時，則沸點並無變化。此等原理之證明，試一觀察溶液沸點曲線，其爲沸點之極大或極小，即得之矣。（參看第一〇六及一〇九兩節）

類此之觀察，亦可適用於凝固溫度。上述冰自溶液中析出之溫度，低于自溶劑析出之溫度之原理，僅在冰之本身爲純粹質素一前提（此前提常具）下保持正確。設有一固態溶液構成，則適用於沸騰之定律，亦可適用於此；該定律即謂：如固態溶液中所含之溶解質素較少于液態溶液中，所含之溶解質素時，則凝固點下降；反之則上升；如雙方之組成相同時，則凝固點保持不變。因固態溶液殊爲罕見，故除須特加敘述者外，吾人以後之討論，將不計及此種可能性焉。

（一七六）蒸氣壓力之分子減少量。誠以一切溶解質素均使蒸氣壓力減少，（減少程度，在不十分狹隘之範圍內，係與溶液內所含該質素之量成比例。）故有一問題發生，即就一一定含

*「冰」之意義，爲相當于一液體之互變的固態位相。

量之溶解質素言，其蒸汽壓力之減少量究與何種性質有關是也。吾人或亦可發問曰，須若干量之溶解質素，方能產生相等之減少量？

關於此問題，經驗曾予吾人以答案曰：等公分子溶液引起相等之減少量。

據前節之解釋，所謂等公分子溶液云者，即在一定量之溶劑中，含有各種質素之等量公分子之溶液；或謂此種溶液中所含之溶劑，就每一公分子之各種質素言，其量均屬相等也。

由此推知：就溶解之質素言，氣體狀態與稀薄溶液狀態實具有某種相似之點。即各種氣體之相等容積所確定之量，與化合量間有簡單之關係；等此，相等之蒸汽壓力之減少量所確定之各種質素之量，亦與化合量有同上之簡單關係。而此兩方面確定之量，在大多數情形中，彼此成爲比例（如單位之選擇恰當時，或彼此相等）。由此觀之，分子量在昔僅能於氣體測量之，今則一切可溶解於任何一揮發溶劑中之質素之分子量，均能測量矣。

等公分子之此等相同之性質，名曰總括性質。除氣體容積及蒸汽壓力低減外，尚有許多總性質焉。

(一七七) 滲透壓力。上述溶液之蒸汽壓力及純粹溶劑之蒸汽壓力之關係，一如其他出現於溶液中之總括性質，係依據於當溶液構成時之能之變化。夫一已構成之溶液，如無外界之工作消耗，永不自動分離為其成分，此則吾人前已論及矣。茲若作一相反之引申，即知每當溶液由其成分構成時即能有工作放出；而吾人如有適當之設置，且可得而利用之。如一氣體在任何作用中出現，所生之情形與此全同。設以 P 表氣體所受之壓力， V 表其所佔之容積，則為使氣體能以構成計，容積 V 上之壓力 P 必將被其征服；此外工作等於壓力及容積之乘積，在此乃為 μ_1 。設從種種氣體中各取一公分分子加以比較，將見此工作 μ_1 之值於一切氣體概為相等，即 $\mu_1 = RT$ 是也。此工作與壓力 P 無關；蓋因容積與壓力成反比例，故無論壓力如何，乘積 μ_1 之值永遠如一。此外工作與絕對溫度 T 互成比例，此在 $PV = RT$ 一式中即可一望而知也。反之，吾人如欲使一氣體消滅，即謂欲其變為固體或液體時，則必須耗用工作 μ_1 。由公分分子量表示之關係殆亦昭示吾人，所謂各種氣體之公分分子量者，即曾經耗費同量之外界工作或容積能而後成立之數量（相同溫度為前提），各種氣體之此種數量，與其化合量亦各成簡單比例。

溶液間之關係與此極為相似。設吾人使一層純粹溶液劑停于一溶液之上，則立有擴散作用發生；而溶解質素因之自動散佈於溶劑中。此之作用，直至溶液各部之濃度相等時始止。此於氣體亦完全相同；即一氣體達於一真空之空間，亦立即散佈于其中；直至氣體之濃度在全部空間中各處相等時，始停止其散佈也。在此兩情形中，濃度之意義全同，即謂所論質素（溶解質素或氣體）在一容積單位中之量也。吾人於此尚可區分重量濃度及公分分子濃度；前者係以公分爲單位，計算在一立方公分之容積中所含之重量，後者乃在相同之容積中所含公分分子之數也。就氣體言，重量濃度與密度二者之定義相合；就溶液言，則重量濃度係指溶解質素在溶液所佔之容積中之部分密度而言也。

由此觀之，純粹溶劑之於溶液，一如真空之於氣體然。

設吾人置一固態之隔壁於相隣之一氣體與一真空間，則能阻氣體散佈於真空之中，而此隔壁將受一壓力，此壓力之大小則繫於氣體之容積及溫度也。如二者之值相等，則各種氣體之公分分子量將生相等之壓力，其值即由 $p = \frac{RT}{V}$ 式中推得之。

設吾人置一隔壁於相隣之一溶液與一純粹溶劑間，則能阻止溶解質素之散佈於溶劑中。若該隔壁受一可測之壓力，則應能移動，而俾溶解質素可佔一較大之容積。惟欲溶解質素佔有較大之容積，必須該溶解質素散佈於一較大容積之溶劑中。故隔壁須能在該溶劑中自由移動，即謂隔壁應容許溶劑通過，但不使溶解質素滲透也。此種隔壁，吾人可於植物細胞中獲得之。此種細胞在生活狀態之下，含有溶解於其中之或種質素；後者即使與純粹之水接觸，亦不得通過細胞；惟細胞却不能阻水之透入也。此種隔壁可用人工製造，亦經證明為可能之事；而此類人造隔壁至少能阻止質素之通過，吾人名之曰半透性隔壁。其作用之於溶解質素，一如固態隔壁之於氣體然；而應用固態隔壁於氣體中，及應用半透性隔壁於溶液中，兩者之一切手續概同。

吾人由經驗得知，此種介於具不同濃度之溶液間之半透性隔壁所受之壓力，與氣體之壓力遵從完全相同之定律，名之曰滲透壓力。范霍夫曾證明此種滲透壓力可由氣體定律 $p \propto nRT$ 表之。第一，滲透壓力與容積成反比例，亦即與濃度或部分密度為正比例；第二，滲透壓力與絕對溫度成正比例；第三，在一定之容積及溫度下，滲透壓力與該同一質素為氣體時在同一容積及溫度

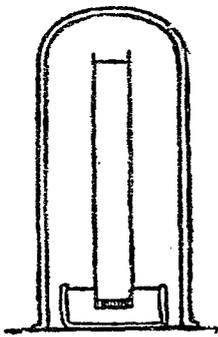
下，應含有之氣體壓力相等。由此推知，常數 R 對於溶解質素之等公分子量亦具相等之值，而此值與氣體之 R 值實相等也。設以大氣壓測算壓力，則 $P < P \parallel 82.1$ 之方程式，亦適用於溶解質素之滲透壓力焉。

一 溶解質素，當其濃度改變時，放出或收入之工作，與一氣體當其密度改變時所放出或收入者相等。惟二者亦有不同之點，即氣體之密度，通常（溫度之影響不計）僅能用機械的方法，如活塞圓筒等使之發生變化；至於濃度，則一切能使溶液吸入或損失溶劑之方法皆可應用也。半透性隔壁即此等方法之一；此外使溶劑蒸發亦係一法；其第三方法，則為將該溶劑析出為固態位相，即使之部分的凝固是也。由此觀之，吾人即將承認第一七五節中所述之關係之重要；即沸點之上升，（相當于分離溶液中應施之分解工作）僅在逸去之部分（即蒸汽）含有之溶解質素之量較少于液體本身所含者時，方能實現。設蒸汽與溶液二者所含溶解質素之量相等時，則無分解工作發生，因之沸點亦不改變。若蒸汽含有較多之溶解質素，則生相反之結果，即發生化為稀薄之作，而沸點隨之低降也。

再則，凝固點變化與適纜所述之沸點變化二者間因溶液及冰之蒸汽壓力而發生直接關係；故前者可由後者引申而出；此即吾人即將加以說明者。

(一七八) 數字關係，應用吾人屢已提及之一系統在一種情形下爲平衡，則在一切情形下皆爲平衡一原則，吾人可將適纜之觀察用一公式表出之。設用一半透性隔膜使一溶液與一純粹溶劑成立平衡，而應用等于滲透壓力之流體靜壓，使兩者互相抵消。吾人將一在如此平衡中之系統構成後，即能預斷，此系統在任何可使溶液中濃度發生變化之化學作用中均可保持平衡。換言之，因任何化學作用而引起之變化所依之量，其大小應以能阻止此等變化發生之可能爲準焉。

吾人現試一觀第六十四圖。一貯純粹溶劑之器具，中有一圓筒，筒之下方爲一半透性隔膜所封閉，筒中則含有某種之溶液。此溶液之高低，須使其流體靜壓適能與半透性隔膜上之滲透壓力保持平衡。故就滲透壓力言，此系統處于平衡之下，即謂



第六十四圖

既不能有溶劑從圓筒內之溶液中經半透性隔壁而榨出，（如此則溶液之濃度即將增加）亦不能有溶劑因液體柱之增高而經半透性隔壁以浸入也。（如此則溶液將更形稀薄。）

此外尚有一可能性，即蒸汽可以運輸溶劑而使溶液變為較濃或較稀薄也。例如溶劑在圓筒中溶液之表面蒸發而在下方凝結時，則溶液之濃度將愈增；反之亦然。是以根據上述之原則，吾人應絕對避免此兩種可能性之實現也。

夫當吾人甫見此情形時，或將立下斷語，以為溶液與溶劑二者之蒸汽壓力應當相等，因之一質素溶解於一揮發性液體時，後者之蒸汽壓力應不能生任何之影響也。惟此斷語恰與經驗相違；蓋水之沸點，因有鹽溶解於其中而上升一事，在百年之前已為人所習知矣。實際上，吾人作上述之斷語時曾忽略一事，即貯相同液體之二器皿之高低苟不相同，亦絕不能互成平衡是也。例如以一管通連二器，則較高器中之液體，將因重力關係流入較低之器中；又如連絡二者僅為一公共之蒸汽，則因同上之理由，較高器中之液體將經蒸溜而達于較低之器中。誠以凡在一種情形下不能互為平衡之質素，在情一切形下亦均不能互為平衡也。

實際上第六十四圖中高低不同之兩液體之表面間，確有一壓力差別，與該空間所含蒸汽之流體靜壓相等。故為使在具有半透性隔壁及圓管之儀器中成立平衡計，溶液之蒸汽壓力應小于純粹溶劑之蒸汽壓力，其相差之值，即等於與圓管中液體柱同高之蒸汽柱之流體靜壓。由此觀之，蒸汽壓力之低減與滲透壓力之關係，一如蒸汽之密度與液體之密度也。

茲為將此等觀察代入公式起見，吾人將以 h 代表液體柱及蒸汽柱之高，以 D 代表液體之密度。若此則與滲透壓力 P 相等之液體流體靜壓，將獲得 $P_0 = hD$ 之值。同時溶解質素在溶液中所生之滲透壓力，與彼此相同之分子量在氣態下佔有與溶液相同之容積時，應生之氣體壓力相等。故此壓力可由 $P_0 = \frac{RT}{V} = RT \frac{n}{V}$ 之方程式中得之，其值應為 $P_0 = \frac{RT}{V}$ 。在此式中，吾人尙應以溶液之相當值代容積 V 。茲假定有一溶液，其中每 n 個公分分子之溶劑，相當于每一個公分分子之溶解質素，又設 M 為溶劑之公分分子量，則溶劑相當于每一公分分子之溶解質素之重量應為 nM ，容積則為 nM/D 。吾人茲假定溶液之稀薄程度，可使吾人視溶液與純粹溶劑二者之密度及容積為相等。則滲透壓力之值為 $P_0 = RTD/nM$ ，惟更因 $P_0 = hD$ ，于是液體柱之高為

$$h = RT/NM$$

吾人即可應用此數值計算蒸汽柱之流體靜壓。其值爲 h_2 (d 爲蒸汽之密度) 此流體靜壓即亦表示溶劑溶解另一質素而發生之蒸汽壓力之降低。吾人若以 Δ 代表降低之值，則 $\Delta = h_1 - h_2$ 。茲爲求出未知數 d 起見，吾人復將氣體方程式用於蒸汽在 $pV = RT$ 之方程式中， p 爲純粹溶劑之蒸汽壓力， v 爲一公分分子之溶劑在壓力 p 下之容積。由此推算，則密度 d 應等于 1 公分分子之重量或溶劑之公分分子 M 而除以容積。更因 $v = \frac{RT}{p}$ ，故 $d = \frac{Mp}{RT}$ 。試將此值乘以 h 之值 ($h = \frac{RT}{NM}$) 則 $\Delta = h_1 - h_2 = p/N$ 或 $p/\Delta = N$ 。

試觀最後之式，因 R, T 及 M 等值均已消去，故極簡單，蓋溶劑之公分分子數與溶解質素之每一公分分子之比即等於溶劑之蒸汽壓力與溶液中蒸汽壓力之減少量兩者之比率也。設以 $\frac{1}{N}$ 爲公分分子濃度， a/p 比率爲相對的蒸汽壓力之減少量，則相對的蒸汽壓力之減少量即等於公分分子濃度矣。

(一七九) 解釋 上述之結果，最引人注意者即其頗爲簡單也。此結果既與溫度無關，亦與

論及之質素之本性無涉；而蒸汽壓力之變化乃全由溶解質素之公分分子與溶劑之公分分子二者數目之比而確定也。

吾人最先可明瞭溫度之影響何以消失不見。蓋溫度上昇，滲透壓力雖亦隨之而增大（彼之增大程度與絕對溫度之昇高係成正比例，因就液體之極微膨脹係數言，溶液之容積可視為不變者也。）但他方面，如壓力不變時，蒸汽之密度却將隨絕對溫度之降低而縮小也（二者係成正比例。）是以蒸汽柱（蒸汽壓力之減少量，可由其測定）在高溫度下確將增高，但同時將取得一相當之較低密度，以致流體靜壓保持不變而溫度之影響遂歸消失焉。然蒸汽壓力則不能保持相同而將循繫於液體本性之定律增加。至於蒸汽柱之流體靜壓亦將隨蒸汽之相當密度作比例式之增加，故二者永遠形成蒸汽壓力之相等分數。由此推知（如公式所示）與溫度無關者，并非蒸汽壓力之絕對的減少量，而為其相對的減少量。同時吾人可知結果之所以簡單，全因吾人在所觀察之雙方關係（滲透壓力及器皿中蒸汽之情形）均能應用氣體定律；因之與此式相因果之連帶關係遂爾消失焉。

此同一之理由亦可用以說明蒸汽壓力之相對的減少量何以僅能由公分分子之比率測定之。夫滲透柱 $\Delta \parallel \frac{RT}{NM}$ 與蒸汽密度 $\rho \parallel \frac{Mp}{RT}$ 所受公分分子量 M 與溫度之影響，彼此適成反比例，故在二者之乘積中，此等影響均行消去，而所餘者僅爲公分分子之比率，蒸汽壓力，及蒸汽壓力之減少量間之關係，如前所述。

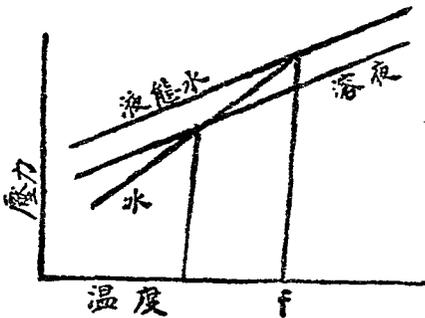
尚有一事，通常應加注意者，即滲透壓力恆爲一正數值，故在吾人儀器中之液體柱僅能因其作用上升，永不能下降；因之，一切產生滲透壓力之溶解質素，勢必僅能使其溶劑之蒸汽壓力減小，永不能使其增大也。但有若干溶液，就彼等之機械的及光學的性質言，殆與普通溶液毫無分別；然彼等亦不生若何可測之滲透壓力。此種溶液，各曰膠性溶液；彼等對於溶劑之蒸汽壓力，亦不生若何可測之影響焉。

(一八〇) 對於凝固點之影響。欲求關於凝固點降低之定律，最捷之途逕却爲觀察溶液及冰之蒸汽壓力。吾人前已應用一原理，從滲透定律中演出蒸汽壓力低減之定律矣。現就此同一原理可以推知，冰及溶液僅在使二者之蒸汽壓力相等之溫度下能保持平衡。蓋二者之蒸汽壓力

若不等，則結果或則溶劑將蒸發爲冰，及使濃度增加；或則發生相反之作用，即冰蒸發爲溶液，及使濃度減小也。

溶液原不能在純粹溶劑之融點上與冰互爲平衡；蓋在該點上，固態與液態兩位相之蒸汽壓力雖相等，而溶液之蒸汽壓力則恆較小也。至于固態與液態位相間之蒸汽壓力，則有一差異適可使前者之蒸汽壓力在融點上時大於後者之蒸汽壓力；在融點下時小於後者之蒸汽壓力。是以冰與溶液之蒸汽壓力，僅在純粹溶劑融點之下相等矣。

在第六十五圖中，純粹溶劑之蒸汽壓力曲線上，該明『水』字；而互變性固態位相之蒸汽壓力曲線與前者互對之形勢，有如註明『冰』字之線所示者。在融點 f 上，兩壓力相等；在此點之下，則冰之蒸汽壓力在水之蒸汽壓力之下。當溫度僅發生極微之變化時，（此正吾人在此處所討論者！）溶液之蒸汽壓力



第六十五圖

曲線與溶劑者幾成平行，一本以前各節中所演述之一切定律；此外二者間之距離且與溶液之公分分子濃度成比例焉。

溶液之凝固點，依適所述及之關於平衡之情形，由溶液與冰二者之蒸汽壓力曲線交切之點上可得而知之。如第六十五圖所示，該點確較純粹溶劑之凝固點位於較低溫度之下。若將蒸汽壓力曲線上爲吾人所討論之一段看作直線，更將水及溶液之兩曲線看作互相平行，則立見凝固點之低降與蒸汽壓力之減小恰成比例。又此兩量之關係，概繫於冰及水二者之曲線所成之角度焉。

由此推知，第一，各種質素之等公分分子溶液，（溶劑均屬相同）恆引起相同之凝固點之低降。此之原理，遠在吾人發現其與滲透壓力定律之關係以前，已由經驗證實矣。第二，凝固點之低降，應與公分分子濃度成比例。又因後者原與重量濃度成比例，故凝固點之低降亦應與重量濃度有同樣之關係。此之原理，在一世紀以前，亦已由試驗而顯明矣。第三，在種種溶劑中，凝固點低降之程度應隨確定水及冰二者蒸汽壓力曲線所成之角度而定。

惟以此種關係之理論，在本書中並未加以申述，故關於應用，此處亦不詳及。吾人僅須點明者，

卽此角度（或其切線）恆視固態位相之融解熱而作正比例之增大是也。是以凝固點之低降與融解熱應成反比例；卽角度愈小，兩曲線交切之點離融點亦愈遠也；此則亦爲經驗所證實矣。

最後吾人尙須發問者，卽凝固點之一切關係，不如蒸汽壓力之低降之簡單，其故安在此問題之答案爲：吾人論及後者時，所持以比較者爲相同溫度下之情形，而論及前者時，所持以比較者爲不同溫度下之情形也。尤有進者，吾人亦可捨因溶解質素而生之蒸汽壓力之減小不論，而論在此同一情形下，其沸點之上升，故在此處亦須顧及溫度之差異矣。相當於此計算之結果，將爲一與凝固點低降之公式極相類似之公式焉。

（一八一）溶液定律之重要性 因溶液定律能確定能及工作之值，且後者更不僅與溶液構成有關，卽在任何濃度改變時亦有關係，故吾人可根據此種定律，爲一切個中有濃度變化發生之作用，求出其中之平衡應具之條件。因之，此等定律遂成爲溶液中化學平衡之研究，及伏特電池電動力之理論等等之基礎。惟吾人對此種種應用，暫不詳及。此外，吾人前曾遇一問題，現亦可藉此溶液定律予以原理上之完全解答焉。在第一七三節中述及根據分子量及分子量中永無化合物量

分數出現之定則，可自一般可能的許多數值中選擇化合量，而因許多元素之氣態化合物或尚在未知之列，或在不可測量之情形下，而頗受限制。今則可藉溶液定律之助，將所有可溶解之質素之分子量加以測量矣。更據吾人所知，世間殆無不能代為尋出一適當溶劑之質素；故所有元素構成之一切化合物，吾人均可得而確定其分子量也。

至如已加探討之若干質素外，尚有若干其他質素，其分子量僅含有其中一個元素之化合量之一分數者，此事之信率，自將因上述之理論而變為極小，而吾人亦自可視一般根據如此加以推廣之分子量之定義而選出之化合量為充分確定矣。

欲毫無科學上的疑慮而應用此結論，則尚有一問題猶須置答，即從溶液之性質上推得之分子量與從氣體之性質上推得者相互間之關係如何是也。關於此問題，可參看第一七八節中之所述。吾人由該節中可知，蒸汽壓力減小定律之正確性（此定律最初係由經驗證實），原以氣體壓力定律與滲透壓力定律二者須能相符為前提，故可根據該定律從經驗上得到之證實，轉以證實後二定律之確係相符。至於分子量，無論其係根據氣體壓力抑係自滲透壓力所測定者，其結果是

否相等一問題，吾人亦由經驗上獲得一肯定之解答。間亦有得自溶液中之分子量，其值大於得自蒸汽形態中者；此顯然由於在該溶液中成立之分子量，倍於在蒸汽形態中成立之分子量所致，此乃吾人可以斷言者。此現象，現已經證明其與溶劑之本性有關。同一質素，溶於種種不同之溶劑中，其結果與一質素在種種不同之溫度下者，其情形蓋屬相等；吾人已述及，即在一般元素間，亦有在氣態時，視溫度而表現不同之分子量者。

尙另有一由溶液中測定之分子量，較其應有之值過小之情形；吾人將在討論游子一章中加以較詳盡之研究。

(一八二) 總括性質。分子量一概念特以成立之諸性質，通名總括性質。此種性質對於一切質素之等公分分子量爲值皆等，而與其別種本性及性質概無關係。此之所謂別種本性及性質者，第一即氣體之容積，或普遍言之，即氣體方程式中之R值；第二，即溶液方程式中與R相當之值。此外如凝固點降低，蒸汽壓力減小或沸點上升等一切由溶液方程式所確定之第二組性質亦均屬之。

是以有一問題發生，即是否尙有其他與此類似之性質存在；若然，則彼等與已述及者相互間之關係又爲如何是也。

吾人於此應先參看第一六九節中之觀察。在該節中，吾人得知，設以所論之質素之化合量爲根據，則各該質素之許多性質可取得彼此相等或成簡單整數比例之值。夫如此解釋之總括性質，固不常有，惟在相當於諸化合量之值彼此相等之整數因子在一切性質間概爲相等（如在氣體與溶液間然）時，乃得出現。但通常並不盡然。列如電解時，等量之電，並不隨各種質素之等分子數量出現；而所出現之整數因子完全另致。此一事實使吾人獲得另一概念，即化學當量是也。等此相等之熱容量，出現於與化合量成比例之元素數量；在化合物中，熱容量則與化合物中元素之化合量之個數成比例。

此外更有一種特質，與總括性質頗相近似；吾人名之曰公·分·子·表·面·能。此種性質爲純粹液體所有；吾人若假定彼爲一種總括性質，則可藉以測量純粹液體之分子量。而根據此種方法及別種方法測定之分子量，結果極爲相合，故爲此一假設之有力左證。且由溶液中測定之分子量往往

因溶劑之不同而得相異之結果一特殊情形，亦可因公分分子表面能而獲解釋焉。

公分分子概念如在此處應用之意義云者，在固態上尚不重要，蓋因吾人尚未發現一可靠之方法，能以測量當固態溶液構成或變化時所施之工作也。但吾人亦無任何原則上之理由，可遽言此乃絕不可能之事，是以將來或有一日，此公分分子之概念，亦將能應用於固態溶液也。

設吾人能知純粹質素之總括性質，則亦能應用公分分子概念於其上。至公分分子表面能（在不變溫度之下）恆等之定律，迄今尚不能將其應用範圍擴充至固態質素，誠以固體表面張力之測量，尚有許多極大障礙之存在，或另有其他因晶形關係而發生之困難焉。*

*吾人對於此種觀察與關於氣體液態及固態質素中之所謂分子大小根據假設所作之探討，應嚴加區分。所謂分子大小云者，即吾人所假設之分子之大小，而所謂假設之分子云者，即吾人釋為能以獨立存在之最小量之質素是也。吾人前曾由種種觀察（所有此等觀察多少均含有任意的假設或其他不可靠性）冀求出此量之大小，因此獲一假設，即假設分子之重量，應與由氣體及溶液定律計算而得之分子量彼此成比例是也。

第九章 反應速度及平衡

(一八三) 反應速度。物界萬象，莫不始於時間，終於時間。惟在以往一切討論中，吾人固始終以時間對所論之情形不生者何影響爲前提矣。所以然者，實因吾人更有另一前提，卽所論現象中與時間有關之一部已成過去，而達到一種不復隨時間而變化之情形矣。夫吾人已知之一切系統，均有達此不視時間而變化之趨向；蓋因每個未經抵消之能差，均爲有事發生之根由，斯意殆言：此種能差將彼此抵消，同時必將在所論之系統中引起能量之變化也。而窮其究竟，一切現象之發生，莫不緣於能量之變化，而與後者不能或離，蓋一切現象發生之意義，亦卽在此。夫能差既因現象之發生而抵消，換言之，卽化小而幾近於零，於是現象發生之根源亦自然因之而減消，自加限制。迨能差一旦抵消淨盡，自無復若何根由促使任何作用發生矣。

由此推知，一切現象在臨終止前，變化均應逐漸紆緩，故如其爲一連續現象時，是必在無限長久之時間以後，方能終了。此種現象，可在一個單獨位相中出現之反應（或均勻化學反應）中見

之，因在此等反應中，吾人從未能確定有不連續之現象發生也。此外吾人藉以證明及測量質素之方法，其感度向有限制，故每一如此之反應，均有一與之相當之有限之時間，過此時間後，吾人在系統中即不復能察出任何變化矣。此之時間，自視所用方法之逐漸精密而加增，然終不失爲有限者也。

吾人前所設立之前提，認所論之一般系統均處於平衡之下，換言之，即不受時間變化之影響者，在原理上可視爲得以實現，且在適宜之條件下，可視爲已經實現矣。至於吾人測量及觀察能力所不及之一切，即非復吾人經驗之對象，科學於此不惟無解釋之義務，抑亦無此權力也。其爲吾人所更不知者，即此假定爲連續性的反應，是否在吾人能力所不及之區域中，依然如故也。如其不然，則該反應綿延無限之一前提即不能成立矣。

有限的反應，其特徵爲速度。故速度之種類，爲數一如始於時間終於時間之反應者然。而關於化學反應，吾人應爲化學速度立一定義焉。夫所謂化學作用，即一切質素之構成與消滅之情形；故此之所謂化學速度，亦即參與作用諸質素之量之變化與時間之關係；而速度之標準，即此種量之

變化與所經過之時間兩者之比率是也。在科學上時間之單位通常為秒；一平均之太陽日，共有 $24 \times 60 \times 60 = 86400$ 秒。關於化學之單位，有如下述。

因吾人在一切觀察中所論者，概為質素之相對量而非其絕對量，故一切化學速度或反應速度，亦僅以參與作用諸質素之相對的量之變化為根據。此外，吾人之測量各種質素，並不就其重量而係就在化學上能以比較之單位為標準。其最適宜之單位，即為分子量（非化合量）而吾人茲更進一步假定所有應用於此之化學公式概為分子式。設有一化學作用，用普通方程式表出如

$$n_1A_1 + m_2A_2 + m_3A_3 + \dots = n_1B_1 + n_2B_2 + n_3B_3 + \dots$$

則此作用之反應速度，即由 $A_1, A_2, A_3, \dots; B_1, B_2, B_3, \dots$ 相等對的量之變化而表出之。

解釋化學速度之方法甚多；然其中最為吾人所常用者則為應用參與作用諸質素之公分子濃度之變化。此之所謂公分子濃度者，即含有一公分子之所謂質素之容積之倒數；而其值由吾人將在一系統中之所論質素之公分子數除以該系統之總容積，即可得之。此種計算方法，固僅在系統之容積在反應間始終不變一前提下，其結果方能得簡單之關係；惟在大多數於此範

圍內所作之試驗中，此前提已完全實現（至少距實現之程度極近），故此種計算方法可加以保留。此法有一優點，即反應速度及濃度二者之關係，可由一簡單之定律表出，因之關於以上之理論，可得十分簡明是也。

尙有一事吾人須加注意者。即在上述普通方程式中之諸分子係數 $m_1, m_2, m_3, \dots, n_1, n_2, n_3, \dots$ 並不均等於一時，則同一作用之反應速度，將視（每次所試驗之）質素不同而得相異之值。但即以各種不同之質素爲根據，而由此方程式中求出之值，彼此間必成簡單整數比例；而此等比率，則由諸分子係數之倒數而定也。

吾人之計算反應速度，恆須加以區分：即能使質素構成者，予以正號；使之消失者，予以負號。故凡質素之在反應方程式一邊者，其依據之反應速度之符號相同。

(一八四) 可變之速度。濃度及時間爲確定反應速度之二量，其定義吾人已於上文加以充分之確定矣。現將更進一步，在「一定情形中，解釋反應速度爲在一秒鐘內，公分分子濃度所起之變化。惟因化學反應之速度，通常變化不定，故如此之定義尙未恰切也。如此釋定之速度，恆視吾人

研究一化學反應時在何階段而獲不同之值，且其本身即為時間及濃度之函數，而後者則隨時間而改變者也。

且速度之大小，在吾人測量變化所經之一秒鐘之開始與終止時已經不同，故吾人將視觀察時間之長短而獲得不同之速度值。在此等情形中，吾人所應計算者，並非一有限時間中之速度而係一無限短時間中之速度。若以 dt 表此無限短時間， dc 表在此時間之內發生之濃度變化（此變化之量亦將為無限小），則可變之速度，可用 $\frac{dc}{dt}$ 表之。但如此微小之值，吾人不能加以測量，故須用間接方法推定之。此種方法有二，一為用於速度為濃度之函數時之計算法；一即試驗是也。如 $\frac{dc}{dt}$ 所示之值，並非無限小而係吾人觀察及測量可及者，則說以 Δc 及 Δt 代表此二值時，則二者愈小， $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 之值距 $\frac{dc}{dt}$ 者亦愈近。茲若由同時測量若干有限值，再測此值之一半以決定 $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ ；則當此兩商數相差過巨時，吾人應即將該等有限值之差縮小，而重作測量；設不然者，吾人所獲之速度差近正確，而尚可應用種種方法加以改正。至於此種種方法如何，此處則不復論及之矣。

(一八五) 反應速度之定律 以參與作用之質素之濃度作為標準，而計算反應速度，其便

利首在吾人可因此以成立一簡單之反應速度定律。此定律曰：在同等情形下，速度與參與反應之諸質素之濃度係成比例。若在濃度上發生變化者，僅爲一單獨之質素，則此律之如何應用，至爲明顯。欲參與反應者爲許多質素，則反應速度係與每一質素之濃度成比例，換言之，即與其乘積成比例是也。視情形之不同，此種濃度當反應進行時，或可減少，又說其消滅之量可由他一位相者加以補充，則在實際上或可保持不變。此種差異，雖能對反應過程發生零星之影響，然不影響於現象之全部性質也。

此定律之發現史，殊爲複雜；就時間上言，其中各章相距極遠。在十八世紀後半期中，溫采爾氏已發表在同等情形下反應速度與濃度成比例之說，惟未加以試驗上之證明而已。迨至十九世紀中葉，威爾海爾米氏復將極簡單化學反應中之一堪稱爲範式者，就試驗上與理論上加以極明確之探討。惟威氏雖經提及有多數質素參與反應之情形，然對之作充分之研究者，實乃哈庫爾特氏、厄遜氏，以及古爾德堡氏與瓦格氏，爲時蓋當前世紀之六十年頃也。在此之前，柏太洛及斐安吉爾兩氏亦曾對比較複雜之情形加以研究，惟其研究方法，不盡正確耳。

一化學反應之常態，完全遵守普通定律，即反應速度與所有參與作用之質素之濃度之乘積成比例是也。原有質素之濃度，經反應後，僅有減小而永無增大；然在某種情形之下，實際上亦能始終保持不變。故每一反應發生之初，計算所根據之主要乘積，恆為最大；在反應進行中，則逐漸減消，至多亦僅能保持不變而已。由此推論，則每一通常化學反應，苟係發生於溫度及壓力不變之情形下，從而僅其濃度可以減變時，其速度在最初時極大，在反應進行期中，作趨近綫狀的逐漸減小，以至於零。似此，則在理論上言，反應之完成實需無限長之時間；但在實際上，為吾人用以證明極小變化之方法所限制，故有一極限耳。

上述諸條件如不滿足時，則結果將與該範式相違。例如反應之結果，有熱產生而積於系統之中，致溫度增高時，速度亦將因之上升；在此情形之下，反應之速度，將為初時微小，而隨後逐漸增大矣。但即在此情形中，最後終因反應質素告罄而致速度漸減；故一切化學反應均作趨近綫狀的逐漸減小以至於零一說，實為一通則。當反應時，有一質素產生，致使反應速度增大，其情形亦與前者略同；蓋在此情形中，反應速度亦係初時增大，隨即漸減，終於無限小也。

(一八六)接觸劑。各種化學作用之速度，恆因情形而不同；其彼此間之差異，在吾人測量可及之兩極限得以伸縮。換言之，化學作用之最緩與最速者，其所需時間均絕非吾人所能確定者。此處有兩事須加區分：當兩種不同之質素（例如兩種液體）因互相接觸而生一化學作用時，則此作用最初僅發生於該二質素接觸之處，即發生於質素A及質素B毗連之界面，而有一層產物構成於兩者之間；此如欲作用得以延續，勢必移去此構成之物。達此目的之法有二：一曰擴散。一曰對流。因在同一位相中之一切質素，均有在此位相中均勻分佈之傾向；故有擴散作用；即設有一不均勻之情形存在，質素即能自然發生運動，而促成均勻狀態實現也。惟此種作用，僅在極短之距離內進行迅速；否則，即使距離僅數公厘，亦需極長之時間。此時，所謂對流或機械的混合遂爾發動。即各種質素間之接觸面，因攪動，衝激以及其他類似之動作而逐漸擴大，並延及液體中迄未參與作用之其他區域，結果擴散作用，須經之路程，即比較甚短矣，而化學作用中之機械的阻礙，即能由此方式而大獲減少焉。

此事在實際上固極重要，但與化學上所謂反應速度並無直接關係。化學上之所謂反應速度，

其特徵乃在此種機械的混和往往可在質素之已參與化學反應者尙少至幾不可測之前即使完成也。是以化學作用在已構成之均勻溶液中之緩緩發作，吾人亦可就溶液性質之相當變化察知其演化之狀態焉。吾人在此處，可發現緩慢與迅速兩種作用。其迅速者，當混合完成時，作用本身亦已終止；而吾人所尙能探討者，惟所構成之產物之性質而已。其緩慢者，能容吾人在均勻狀態實現後，而發生之化學作用尙未及影響原有質素，致引起變化之前，對未變之原有質素之性質加以確定焉。但就理論上言，吾人仍須假定在第二情形中，質素之一部分亦已發生變化；不過此一部分往往少至令人無法加以測量耳。此在經過一相當時間後，吾人設對之重測一次，則就所獲結果之是否與前相同，即可置信矣。

至於在——一定之情形中，速度究繫於何種因子，此則大部分尙在未知之列。對於反應速度可以發生影響者，首推溫度，蓋速度恆隨溫度之升高而迅速增大，且化學反應之速度隨溫度而起之變化，其程度遠超過其他一切隨溫度而發生者。在每十度之內，其值約增一倍。此外尙有一種隨溫

液體之蒸汽壓力，隨溫度而起之變化，堪與比擬。

度而發生之劇烈變化，即液體之滯性；計溫度每增一度，滯性之值亦增百分之二；是以必在五十度內，方能增加一倍。反應速度之增長，乃屬溫度之指數函數，即溫度每增二十度，速度即增大四倍，溫度每增三十度，即增大八倍（餘可類推）故溫度如昇高僅僅一百度時，反應速度之值必將增至千倍以上矣。

反應速度對於其他影響，亦呈相似之感度。設今有質素在濃度及溫度不變之情形下，而在其溶劑中發生反應，則溶劑之變化，即能使速度在極廣之範圍內大加改變，故同一質素，可因溶劑之不同，或作猛烈之反應，或實際上毫不發生反應，此意殆謂，即過若干時日之後，亦不呈任何變化也。吾人關於溶劑之影響，所知者尙屬不多；故就大體言，吾人所能說明者，即含氧之溶劑，對於反應速度之影響較諸不含氧之溶劑爲大耳。

此外尙有許多質素，其極小之量，亦能使一反應速度發生變化。惟此種質素本身大都並不參與化學作用，誠以當作用進行時或完成後，實際上其量並不變也。但吾人却不能因此遽言彼等絕不參與反應；而僅能據此假定彼等之參與反應祇是暫時的，此意殆謂，即使彼等與任何質素發生

反應，但旋又脫離一般反應產物而恢復其原有之情形。例如此等質素，雖可爲反應之中間產物之一成分；但此產物在反應繼續進行之際，不久即又被毀，而該等質素又恢復原有之自由矣。

此種質素，名曰接觸劑；其功效在量的方面所呈之複雜情形有如吾人通常在反應速度上所見者。此種有接觸功效之質素之極微量，往往可呈極顯著之影響；故檢驗微量之一切方法中，根據觸媒劑者之感性，實遠超過其他方法者之上。換言之，從經驗得知，吾人當用以證明某種（具觸媒功效之）質素之所有其他方法均已失效，因而不能證明其是否存在於一物體中時，尙可根據由此物發出之觸媒功效，證實該接觸劑實體之存在。且根據此法，吾人尙可將十萬萬公升中所含一公分分子之或種元素，加以證明焉。在極大多數之情形中，接觸功效實能促各該作用加速，即能增大其反應速度也。至於是否有具減速作用之接觸劑，或者所有一切由實地觀察得知之因少量外來質素而發生之減速作用，是否應一概視爲或種副影響所致，（如具加速作用之接觸劑有有效性之被毀）此則吾人尙未加以判定。惟吾人已可斷言，有減速作用之接觸劑，爲數實遠遜於有加速作用者也。

一切接觸劑多少均具特殊性質，此意殆謂，每一種反應對於影響其速度之外來質素（指接觸劑）所表現之特性，彼此均截然不同。然亦有若干質素，可對許多不同之反應，發生接觸功效，但吾人並不能視其功效係來自兩個因子（其一僅繫於接觸劑，另一則僅繫於反應）；蓋其間實有別種視情形而異之影響存在焉。至於此種影響是否與其他性質有所關連，此則尚非吾人所知也。

惟在此許多因子中，以具有加速作用之接觸劑比較最為重要，此蓋與純粹質素之反應常常極為紆緩一事實有關也。吾人前已言及，接觸質素之有效數量常極微小，遠非應用他種方法可察知者。是以如謂純粹質素相互間即有反應，其速度亦根本非吾人所可測量，而一切實際發生之反應，均由微量之具接觸功效之外來質素之存在而引起者一假設，縱不能因此獲得證明，但亦正因同一之理由，吾人不能遽加否認也；惟吾人可作一普通之結論曰，設一個反應之速度，在彷彿相同之條件下呈有不同之現象時，是必有一尙未察覺之接觸劑活動於其間；而彼彷彿相同之條件，實則互異，其原因可於接觸劑之濃度或其別種性質中求之。

（一八七）理想接觸劑 接觸劑之存在，在化學之普通理論中極為重要，因其可使實際發

生之作用變爲理想的簡單化也。此等理想化的方法，一切科學莫不利用之。如在力學中，所謂絕對靜止之固體絕對活動之液體等等佔有極重要之位置；在物理學之其他部份中，又有完全遵從氣體定律之所謂絕對完滿之氣體，熱與電之絕對完滿之絕緣物，絕對黑體，絕對反射鏡等等爲吾人所應用，然揆諸實際，則所有此等事物並不存在；吾人用之，殆有意與事實相違也。但彼等實能表示一般極限情形，且均能與實際情形近似，故此種帶有甚爲簡單之前提之極限情形，頗易於計算。至於計算所得之結果，自不能恆屬十分正確；然吾人假定此種理想情形時，實循有一定之標準，即當事實與假設之前提愈相符合時，則由此所獲得之結果之正確程度亦愈大。由此標準，吾人不僅能將實在情形預先加以相當之決定。且此種假設，尙予吾人以另一便利，即吾人在藉此窺知實在情形後，遂不難使其發生適當之變化，而藉以接近理想之極限情形矣。例如吾人設一理想擺之公式，同時即知實際上應如何製造一擺，使其儘可能的達到理想擺之最要性質，即達到擺動時間之相等是也。

就此種意義言，接觸劑實予吾人一理論上之方法，以求達到理想的化學情形。設今將一具無

限活動力之促速劑加入一個中之反應極爲緩慢之系統，則此系統將不復受時間之任何影響，即彼將永呈平衡情形也。吾人現可使過去一切探討一一理想化，一如所觀察之一切化學作用均曾受此理想促速劑之影響然，蓋吾人開始即假定各處均已達到完全平衡情形也。反之，吾人亦可假設有一理想的阻滯劑（吾人亦可假設如無促速劑，則反應不發生，而促速劑又確然不在此與阻滯劑之假設意義殆相同）使所有捲入化學轉變作用之系統均保持原有情形，而該系統所含諸質素不復互相影響。此種理想現象與上述之物理的理想現象具有兩種共同之性質，一即所有兩種現象，嚴格言之，均永不能實現；一即所有兩種情形，吾人均可用以簡作一切之觀察，而使其所產生之結果，多少均與事實極爲接近是也。

吾人遇此情形，如與一切類此之理想化方法相遇然，必將置問：然則此種假設，是否與真實之規律有所抵觸？蓋若如斯，則其所獲之結果，將不復爲極限值而係真正之錯誤矣。對於此問題，吾人通常雖不能作一澈底之答覆；但吾人固能斷言，此種假設與定律中之最普通者（即能定律）並無何矛盾也。理想的接觸劑之假設，恆有一前提，即化學作用之速度可以不需相當之能而使之變

化於零及無限之間是也。真正之接觸劑，固不能容速度變化於無限之界限間；但能容速度變化於極廣之有限之界限間。夫此種真接觸劑之實際存在，已能證明極大之反應速度變化可不需能而使之發生，則理想的接觸劑之假設，自非毫無理由也。蓋就能的立場言，吾人若已知一系統存在於某某幾種情形下，則吾人能確定其最後情形應為何如，惟不能確定彼達到此最後情形所需之時間耳。在化學系統中可以影響時間者，尙有其他種種不同之因子，一如在其他（如力學，電學，熱學等等）系統中。然此種因子，並不能由能學上之兩定律確實決定之，故對於反應速度尙有相當之影響自由也。

反應速度既可在零與無限之間變化，故化學系統亦因之而極形複雜，其複雜程度，且遠過吾人根據以往觀察所得而預料者。致一般本身絕非平衡，但僅以極爲渺小之反應速度而變化之情形，因此亦可被認爲平衡情形。故有許多質素或溶液，當世間所有一切化學作用，均能偶然以一無限大之速度（此所謂無限大，係以吾人之觀察工具爲準而言）完成時，將不復能爲吾人所認識矣。然因有上述之理由（指極少之反應速度），此種質素或溶液，吾人亦可得而見之。至於因此而

引起之許多新問題，尤爲同分異性、性及結構二者，後當詳加討論焉。

(一八八) 化學平衡 今設以一反應方程式 $m_1A_1 + m_2A_2 + m_3A_3 + \dots + n_1B_1 + n_2B_2 + n_3B_3 + \dots$ 表示左邊所列諸質素可轉變爲右邊所列者。則吾人往往可由溫度與壓力之支配，使式中所示之反應逆行，亦即使右邊所列諸質素歸於消失而構成左邊所列者。不僅此也，吾人試想，欲使一溶液之兩成分完全分離，殆非經過無窮次之手續不爲功，則應作一結論曰：當一系統中有一新質素構成時，其初必以極猛烈之形式出現也。實際上吾人如自始即作下述之假設，則尤合乎實驗上可得而觀察之情形，即假設在已定條件下可推想之一切質素早已存在，不過其含量往往小至令人不能加以證明耳。

因此，亦逐漸發現更多之作用，係爲上述之相反作用所限制者，而此類作用之數目，亦因此種發現而逐漸增多；又因在他方面，已經認爲屬於此類之作用永不再被擴於其範圍以外，故此類作用，爲數僅能有增無減矣。此外，吾人迄今尙未發現任何特徵，在此兩種作用與吾人迄今仍視爲單方面的作用之間作任何區分。（此種單方面的作用，吾人始終未能證明其有相反作用）。由此觀

之，吾人可仿科學上所用之一般歸納法，暫將一切化學作用均歸諸相反作用一類中，而此假說，至少在吾人未獲反證之前，可以保證其正確也。

此結論之正確性，係爲所立之前提所限制，因吾人之觀察，係根據於溶液之普通性質，故其應用亦應限於溶液而已。是以設所論者爲發生於固態質素上之化學作用，而此質素相互間之溶解度又係小至不可測量者，則吾人亦不能要求有一的確包括一切可能質素之化學平衡。至於適纔所謂固體間並不相互溶解一前提是否可以完全成立，以及適纔所作之普通觀察，是否亦能應用於固態質素，其中確有疑問耳。惟溶解度若小至使人不能加以證明時，則就實驗上言，吾人亦不妨認其爲實等於零。而根據此假說所得之實驗結果，與假設溶解度爲有限，但小至不可測量所得之細結，兩者並無異致也。

由此言之，設在一定情形下，每一反應通常均能循正反兩方向發生，則其結果全視此兩適相其反之反應，各個之速度如何而定；誠以實在之轉變，將爲此兩適相其反之轉變之差也。最初，兩作用之一，稱爲直接作用者，較佔優勢。繼則發生轉變作用之質素之濃度，即將因該作用而逐漸減少。

產物（此指產生該反向反應之質素而言）之濃度亦同時增大。此兩事實均能使直接反應漸趨紆緩，而使反向反應之速度增加，直至該二作用之速度相等時，此轉變作用方始停止，自此而後，則無論在何一剎那，直接反應所構成之產物之量恰與此產物所被消耗之量相等，而系統之情形遂不復隨時間而改變矣。此即化學平衡之定義也。是以一均勻位相所含許多質素間之化學平衡，其特徵乃在所有一切可能在此系統中存在之質素，均具有隨壓力、溫度及質素本性而改變之一定濃度是也。

吾人前已述及，反應方程式一邊諸質素間之濃度，往往可小至不可測量，以致反應在實際上乃為單方面者。此種情形，在實驗化學及工業化學中，恆佔優勢，以其最宜於純粹質素之製造，故為科學與工業兩方面所共同注重者也。因此，昔人嘗認此種單方面的作用為標準或模範作用，而視所含質素均具有有限濃度之化學平衡為例外情形。惟嗣後吾人對於化學作用之認識日益增長，而所發現之此等無常平衡之次數遂亦愈多；故吾人今日在理論上對於此事之解釋，恰與昔日相反矣。

(一八九)多數位相。當一化學系統中，除原有之位相外，復有其他位相構成時，則此系統中之平衡狀態將蒙極大之影響。吾人早已洞悉，並存於數個位相中之各個質素之濃度常能互相影響，而形成所謂『飽和』之情形。例如有一氣體與一液體並存，則氣體在液體中之濃度，不能較大於亨利氏定律（參閱第九十八節）所規定者。但在液態位相中構成之氣體量如較平衡所容許者為多時，則其過剩之量將為氣體逸去；結果遂又有新氣體構成，同時液態位相中之平衡逐漸轉移，促使繼續構成氣體，直至在液體中之化學平衡而外，即與氣態位相成立之飽和平衡亦均實現為止。今設氣體因壓力及溶解度之微小，而僅能以極微之量溶解於液體，則反應在液體內將繼續進行，直至此微小之濃度已足維持平衡為止。此殆表示，構成之氣體反應，較其相反之反應，實佔極大之優勢，故常被視為實際上完全之反應。

化學平衡中之此種特性，已於百年前為貝託雷氏所察知。蓋彼認為質素恆能變為氣態之此種本能（柏氏名之謂彈性）可助此質素本身在化學反應中實際完全構成也。

如參與作用諸質素中之一，可析出為僅具極微之溶解度之固態位相時，則吾人對之亦可作

相似之觀察。在此種情形中，此質素在液體內能有之最大溶度，係為其飽和溶液之濃度所限制。故當固態位相析出後，平衡即將轉移，直至溶液中之飽和濃度對於其他質素之濃度足以維持平衡方止。由此觀之，此難溶解之固態質素，其構成至極容易，以致往往能使反應專為促成其構造而發生者。此種情形柏氏亦已察出而名之曰『凝集力』之作用焉。

吾人此處關於液態位相（換言之，即由參與作用諸質素構成之溶液）所論一切，當可同樣適用於溶液位相為氣態時。至欲將其應用於固態溶液，則以此類溶液極為罕見，故實際上乃一不可能之事也。

（一九〇）質量作用之定律 當吾人論及由兩種相反反應速度之抵消而構成之化學平衡時，即可窺知參與作用諸質素之濃度與化學平衡之關係，殆可用一算學式以表之而在此式中，吾人僅須使該兩相反反應之速度相等而已。設在一反應方程式 $n_1A_1 + m_2A_2 + \dots + m_3A_3 + \dots + n_2B_1 + n_2B_2 + n_2B_3 + \dots$ 中， a_1, a_2, a_3, \dots 係此方程式一邊參與作用諸質素之各該濃度， b_1, b_2, b_3, \dots 係方程式另一邊諸質素者，則第一反應之速度為 $C_1 = k_1 a_1^{n_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots$ 第二反應之速

度爲 $C_2 = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots$ 如此兩速度應爲相等，則 $k_1 a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots = k_2 b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots$

如若以 K 代 $\frac{k_2}{k_1}$ ，則 $\frac{a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3}}{b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3}} = K$ 。此式如用辭語表明之，則爲：設將反應方程式一邊諸濃

度之乘積，除以另一邊之相當乘積，結果爲一常數時，卽有平衡成立矣。此外尙須注意者，卽此常數僅對濃度之差異言可保係不變；對溫度言則否，以其隨溫度而改變也。

根據此式，吾人卽可直接推出前節所述之特殊情形。茲爲明瞭起見，取一最簡單之情形而觀察之。在此情形中，反應方程式之兩邊，均祇有一個質素存在，例如反應 $nA \rightleftharpoons pB$ ，其平衡方程式乃爲 $\frac{a^{pn}}{b^p} = K$ 。設濃度 b 因爲或種原因（例如一個氣體，或一個難溶解之固態質素之構成）而變小時，則濃度 a 亦應隨之減小，藉使 K 值保持等恆。此卽謂在平衡恢復之前，應有相當之 A 轉變爲 B ，或就 B 之構成而言，此種反應，實際上可算完全。

設方程式之一邊或兩邊有多數質素，吾人亦可獲得相似之結論。誠以如乘積之一因子過小時，該乘積自身亦將隨之而小，而欲同時使他因子增大，通常殆不可能，蓋質素之容度原屬有限的，

其濃度亦有一定之極限，故一因子之減小，僅能在極狹之範圍內，由另一因子之增加而補償之也。

(一九一) 例外情形之解釋。吾人至此，尙因另一事由而須成立相反反應間之化學平衡

一假設。此另一事由，即吾人用以表徵一切純粹質素之性質之一般定律間發生之矛盾，須待解釋也。例如有許多氣體，雖在一頗廣之壓力及溫度範圍內，表現互變性，從而證明其爲純粹質素；但就他方面言，則又毫不遵從一般氣體定律；蓋彼等既不具有標準膨脹係數，而其容積並不與壓力成反比例。且亦不遵循蓋羅薩克氏容積定律，故欲解釋此點矛盾，而將此等質素概羅以普通定律，則非有一假設不爲功；此假設蓋即爲：此等氣體，乃兩個或兩個以上能在化學上相反應之質素構成之相互溶液是也。但就氣體方程式言，氣體之溶液與純粹質素之作用完全相同，因之前所成立之假設，亦不能用以解說上述之矛盾現象，惟吾人倘更作另一假設，即謂溶液所含成分間之比率，可隨溫度及壓力而改變，則僅須容積在反應進行時改變，吾人即可解釋所論之例外情形矣。今設有一反應，其式爲 $A_1 \parallel A_2$ ，式中之 A 可爲一元素亦可爲一化合物；又設 A_1 與 A_2 二者之比率可因壓力與溫度而改變，則此兩質素之溶液，其作用將有如上所述者，例如當壓力減小時，質素 A_1 變而爲

A, 結果氣體將在極小壓力, 或極大壓力下保持常態, 因在前一情形中實際上僅有 A 存在; 在後一情形中僅有 A₂ 存在也。設溫度能影響此平衡, 則因劇烈之溫度變化而引起之結果, 亦與適纜所述由壓力所引起者相同。吾人實際所發現者, 亦恰爲此等特性。尤在高溫度及低壓力下, 所有此等不規則之氣體, 皆變爲常規者, 從而亦遵從蓋羅薩克氏容積定律焉。

此種見解, 尙有其他之功效。茲若將第一九〇節中所述之質量作用定律應用於此類隨壓力 (即等於隨濃度) 而改變之化學平衡上, 則在量的方面, 不僅可解釋一切極限情形, 亦可解釋此系統所有之一切中間情形。吾人試觀察質素 A₂ 之一公分分子, 並假定此公分分子之一分數 x 已轉變爲 A, 則此氣體溶液之 r 值, 可由 A 及 A₂ 兩成分之部分值之和表之; 而氣體溶液之情形, 亦因而確定矣。A 與 A₂ 兩成分之量, 一爲 $\frac{x}{1-x}$ 公分分子; 一爲 x 公分分子; 於是吾人得 $r = (1-x)P + 2xP$ $\parallel (1+x)P$; 並可復得適用於溶液之方程式 $PV = (1+x)RT$ 。如 x 等於零, 則此方程式將化爲 $PV = RT$, 如 x 等於 1, 則將化爲 $PV = 2RT$, 而相當於上述兩極限情形。若將相當於 1 公分分子之 A 之氣體量之 p, v, 及 T 加以測量, 即可確定任何情形下之 x 值。蓋吾人可由 $r = (1-x)P + 2xP$ 式

出 $X \parallel \frac{r-R}{R}$ 並因此式中之 r 已經測知，而 R 原爲一已知之值（參看第一七四節），故 x 之值亦自可算出矣。

試應用質量作用定律於此一情形上，即可由反應方程式 $A_2 \rightleftharpoons 2A$ 中推出平衡方程式 $\frac{a_2}{a_1^2}$

∥ 惟因兩氣體構成一溶液，即佔有相等之容積，故濃度 a_1 及 a_2 與二氣體之量 $2x$ 及 $r-x$ 成比例，故 $\frac{(1-x)^2}{2x}$ ∥ 應爲一常數；或者，倘質量作用定律爲正確，則當壓力改變時， A 之濃度之改變，必

與 A_2 之濃度之平方成反比例。此種推測實際上已由實驗證實矣。

（一九二）平衡狀態之測量 吾人現尙有一待解決之問題，即吾人究根據何種事實而假

設液態位相中有化學平衡存在是也。茲先探討一最簡單之情形，即兩個或兩個以上之質素，不但能共同構成一溶液，且能因化學反應構成若干新質素；而此等新質素，又能相互間或與未變之賸餘之原有質素構成溶液一情形。然在此情形之中，究有何種現象強使吾人假設，有一如此之反應發生及新質素之構成耶？因吾人早已洞悉，液體中如無新位相析出時，一溶液根本不能別於一化學作用。但吾人如用位相分離法，例如用蒸溜法以分解之，則最易揮發之質素，將首先離去。惟化學

平衡，亦隨即移動，而使該種質素重復構成。此新產生之量亦同樣蒸溜過去，結果吾人所獲得之該質素之量，非僅原來所存在者，而係由此系統中可能構成之總量也。此時除此分出之質素之外，其餘一切成分，則均留于渣滓中。至于該首先蒸溜過去之質素，或為原有諸質素之一，或為反應之產物，均屬可能之事。設為前一情形，即可斷言並未有化學作用發生，設為後一情形，即可斷言彼已完成一完全反應。惟在任一情形中，對此系統中含有之一切質素間，是否有平衡存在，吾人均不能斷言也。

是以實際上吾人對參與作用之一切質素間成立化學平衡所作之假設，係憑間接之結論得來。此種情形，遇化學平衡恢復原狀之速度（視濃度而定）遠過吾人進行分離工作時之速度時，即行出現。而在此情形中，化學平衡在全部作用期間，永久成立，或在任何一成分分離之後，立即恢復其原有情形。因此，反應方程式一邊之一組質素，永無分出之可能也。

如速度關係適得其反，則情形亦與適纔所述者相反。吾人在新平衡尚未因濃度之變化而重新成立之前，若能應用構成新位相之方法實現分離作用，則此系統之情形，與質素間實際上並無

相互轉變發生之情形，初無二致。故用普通分離方法所獲得之一切參與平衡之質素，彼此間之比率，幾與未分離前完全相同。而吾人實不難證明一化學作用之會否發生，並可求出平衡存在時質素間之一切比率焉。

至於理想的情形，須有理想接觸劑之假設（參看第一八七節）方克成立。茲假設有一可促一系統於最短期間達到平衡之接觸劑加入此系統中，更假設此接觸劑復從該系統中取出，或爲一絕對阻滯劑所替代；則在此情形下，吾人大可從容實現分離作用，因根據前提所示，已固定之情形，絕不至再生變化也。

此種理想情形，當吾人在高溫度下研究一氣體反應時，差可達到之，因據前第一八六節所示，平衡情形在高溫度下，恆可迅速成立也。現若將該氣體突然冷卻，（例如用一全冷之細管，將其從反應器中導出），則情形將變成固定者，因反應速度在低溫度下實際上等於零也。是以吾人可用平常之分析方法，檢驗所論之氣體之本性矣。至在液態系統中，吾人亦能使液體突然冷卻而使一情形住定；故在此情形下，亦可作一近似之分析。

(一九三) 接觸劑是否影響平衡。適纔所述之方法，其正確性僅限於在所述之前提下，即化學平衡須不因接觸劑之加入而發生移動是也。夫接觸劑對於反應速度有極大之影響，且平衡原係由兩相反反應速度間之比率而確定者，故吾人似可推想接觸劑對於平衡，亦能發生影響。但實際上，接觸劑固能影響速度，却不能影響平衡也，故吾人所立前提確屬不誤也。

此理亦可由普通之推想中得之。即推想一個化學平衡之移動，必須消耗相當之工作；因在如化學平衡一情形下，系統已將其可放出之工作全部放出矣。蓋不如斯，則彼將自動放出其尚可放出之工作，而系統遂不復在平衡情形之下矣。反之，如一系統欲脫離平衡情形，必須由外方得到工作之供給，然此在接觸劑則為不可能；蓋就接觸劑之定義言，彼在反應發生之前後具有同一之情形，故可證明其未作任何工作也。準此而論，接觸劑促成平衡移動一事，實與第二定律相抵觸，然就經驗所知，此種抵觸，又從不發生也。

吾人由此兩事實（即影響於反應速度及不影響於平衡）可以推知，如一接觸劑對一反應發生影響時，亦應對其相反反應在同樣意義下，以同樣之程度發生影響。是以彼若促使直接作用

增大速度，亦應促使相反作用之速度為相當的增大；蓋必如此方能使兩速度之比率保持如恆，而平衡可不致移動也。否則並平衡亦受影響矣。此一理論，已經實驗證實焉。

(一九四) 歸納法與演繹法。在最後數節中所述及之規律，具一特徵，即彼等均係演自他種定律，而再與事實對證者；其他定律則大都係直接得諸經驗，而經加以整理與綜合者也。從已知定律中推演其他定律之方法，名曰演繹法。直接由經驗發現定律之方法，名曰歸納法。故兩者適及其反。但演繹所得之定律，確不及歸納所得者為可靠；一則因演繹所根據之其他定律之正確與否，已可懷疑，再則因演繹本身亦或由不正確或不完全而有致誤之可能。故在應用此等演繹之定律於科學上之先，必須就事實上證實之，一如用歸納法從有限數之觀察或測量中所獲得之定律然。

現有一問題尙待解答，即吾人何以能由一已知定律推出另一不同之定律是也。蓋吾人姑不論定律本身之正確或精確與否，然每一定律，至多亦僅能包括其所適用之情形也。但吾人可答之曰：此種演出之定律，不過彼等所從演出者之若干特殊情形而已。設吾人將任一情形或一組情形之可用他種前提解釋者，繙以一普通之定律而觀察之，即將發現其作用常常似與此定律不合者，

蓋因吾人平常設立一普通定律時，永不能完全想到其範圍中可包括之一切特殊情形也。及吾人應用此普通定律於其各個所屬之範圍中之特殊情形成爲習慣，結果遂對此定律之效能十分確信，且不期然而應用之於未經敘述之情形毫不遲疑。是以吾人對此定律之正確性，殆認爲「自然之事」，而平常引用時亦全不加以任何之考慮，直至該定律與事實相抵觸時始引起吾人之注意焉。

今之科學家，例如對於力學之定律，尤其對於能常住定律，大都均持此態度。至於吾人對於第二定律之多方面的應用，即不如是之純熟，此由今日之著述中，常發現或種與此第二定律相抵觸之見解，可以推知也。惟他方面，在某種範圍中，尤以在普通化學中，許多科學家已由常常應用該律而不期然成爲習慣矣。

由演繹法推出諸定律之演化史啓示吾人，彼等所包括之範圍，同時可有二種或二種以上之定律適用於其中。例如波義耳氏定律及蓋羅薩克氏定律，均係應用歸納法而發現者也；反之，普通之氣體定律 $PV = RT$ ，吾人實從未能在經驗上發現之，而係由合併其他二定律得到後，再就實際

上加以考驗者。在此情形中，各該定律所適用之範圍，彼此相等，因波義耳氏定律適用於一切溫度，蓋羅薩克氏定律適用於一切壓力，而在此範圍之內，理想的氣體情形差可達到也。是以該合併定律所適用範圍之大小，亦與此相同。然在大多數情形中，一般爲演繹計而被合併之定律，其範圍僅能有一部分彼此相符合，故演繹所得之定律之應用，遂亦因此而受相當之限制焉。例如接觸劑不能影響化學平衡一定律，其應用僅限於一種情形，即在所論之系統中，化學平衡係屬可能之事，而確有接觸劑爲反應之用是也。至其演繹，則基於第二定律，而此定律即對與化學平衡及接觸劑均無關係之無數情形中，亦均可適用也。

如此演繹之定律，雖其應用範圍較狹，然在任何情形中所能昭示吾人者，均較一切其所從演出之定律所能單獨昭示吾人者爲多。蓋彼係從各種不同之定律演出，故此等定律所能單獨昭示吾人者，彼可得而同時表出之。準此而論，此演出之定律對於所論現象之敘述或確定，其詳盡處實較由其他定律所單獨敘述或確定者爲多。且引申此種定律，同時亦爲考驗所用之較普通之諸定律能否適用於此等特殊情形之絕好機會焉。

但此種特殊定律，亦絕非必須演自若干較普通之定律，而有時亦可直接得自吾人之經驗也。蓋吾人日常所觀察及測量之任何現象，其所遵從之定律爲數不知凡幾，此則視吾人如何總括各種現象，而指出其間之規律，即知有幾何普通定律包括於此表白之內矣。由此觀之，所謂普通定律及特殊定律相互間之界限，殊不一定。吾人常在實驗中，可由毫不關聯之途徑，發現若干普通定律，及可由此等定律中演出之較狹之定律。且往往亦不知其相互之關係，因從未有會故意將諸普通定律加以合併而從中演出該特殊定律也。惟他一方面對一切此等關係加以明釋，以便確定何種普通定律爲包括一切現存之特殊定律所必需，此實爲未來科學上之一大使命。近來在算學及幾何學上，已有人致力於此種工作，同時其間之困難亦已昭然。在物理學上，類此之零星工作雖久已有之，但系統的研究之開始，則尙有待。至就化學方面之此類工作言，則本書實爲嚆矢，或謂爲一種預備工作亦無不可。

第十章 同分異性

(一九五)組成與性質間之關係。在化學演化之初期中，所謂性質之同異與組成之同異，兩者非特合意全同，而且互相依據；此種原理，直至十八世紀末葉，尙可成立。換言之，每當發現質素之性質彼此互異時，即可斷定，經元素分析後，將發現彼此之組成亦不相同。(或就元素之本性而言，或至少就量之比率而言)反之，組成差異必連帶性質差異。是以性質殆被認爲組成之一定函數也。

但亦有一極普遍而爲吾人所常不覺到之例外，卽形態之差異是。水冰及蒸汽三質素之性質全異，而其組成則全同(因三者可以全體互相變化)，此中毫無疑義。昔人恆將此種種形式之最小部分彼此相同，惟各自之排列互異，作爲假定，並思藉此以解決此例外問題。根據此種假說，當時曾產生「聚合狀態」一名詞。實則此種假說，不能成爲科學的說明，因用以說明之理由，本身卽不能實際獲得證明也。果然由此同一假設中，能推出若何能與事實相合之論斷(在實際上此可能

性迄今未獲證明，則此種假設自可獲得科學的價值，因其與自然定律具同一功效，能以同一方式觀察種種事實是也。但在未達此步以先，則在任何情形之下，吾人仍以放棄此種應隨時需要而設之假說爲妙。

如吾人自問，「同一」質素之形態的一般差異者何，則當應之曰：其能之含量不同也。且氣體含能最多，液體次之，固體最少；此等差異，殆爲永遠不易者。爲形式上解決此問題起見，吾人可視能爲一化學元素，其異於其他一切元素之點，卽無有重量是也。至就整數比例定律之實效言，吾人或亦可在此處作一區分，如區分溶液與純粹質素然。一方面，各式之能（如熱、容積能等）在質素間之溫度、壓力以及種種能之強度可以作任意的及連續性的變化時，可以任意的及連續性的比率與一定之質素量聯合。但他方面，則有與整數比例相似之關於各式能之容量因數之一定關係成立焉（參看第一〇七節）。

至就各種形態間之能差言，則對於是否可因超越平衡界限而製造具同樣能容量及異樣性質之質素一問題，吾人尙須加以研究。例如假設水被過度冷卻而經喪熱，則可獲得與冰相等之能。

容量。惟此至少在一般簡單情形中，似不可能。蓋水被過度冷却並不能逾過度零下二十五度。苟逾此點，即將凝固，但水當凝固時，將因失熱過多，致冷却至零下八十度。由此言之，即在吾人可達到之過度冷却範圍內，水之容量亦不能小於冰在零度時所含者（冰在零度上，含能最多）。若將此兩種狀態在同溫度下加以比較，則此事之希望將更少。夫自零度而下，每下降一度，水所失之熱將倍於冰所失者；故欲使兩者在同一溫度下具同一之容量，必使溫度約降至零下一百六十度；且須顧及冰與水之比熱，須不繫於溫度一前提也。

其他質素之比熱，通常在固態與液態中，相差較小，故其被過度冷却之程度亦遠過於冰水之例中者。就另一方面言，其融解潛熱，亦往往確較冰為小耳。惟關於此處提出之問題，在試驗上及計算上尙少討論，亦可謂尙未論及；故吾人通常尙不能遽謂製作兩種組成相同，總能相等而性質相異之質素，為一絕對不可能之事。蓋在某種形式下，此事或者竟可以實現，例如總能雖係相等，而部分能却不相同，然因後者之和係等於總能，故結果如一。惟即在此情形中，此等質素之差異亦應根據於能容量之差異；所不同者，即前者僅須顧及定量能差，此則代以定性能差，或須同時顧及兩者

也。

(一九六)同質異形。組成相同而形態互異之情形外，更有形態相同而性質互異者。後者最初發現於固態質素中，且由結晶形表示最爲明顯，故吾人名之曰同質異形。後更有非結晶形固態質素加入此複雜情形中，故吾人今日所謂同質異形，即指組成相同之固態質素，既能爲非結晶形，又可作種種結晶形一事實也。在此等情形中，其他性質，如密度，折射指數，顏色，彈性等等照例亦係不同。

前述能之含量之差異，在此亦恆出現，即每逢一質素由一固態形式變爲另一形式，將有一一定量之能（常由熱表示）放出或消耗。且一切形態之特性將重現於此，此特性即爲，在已定之壓力與溫度下，通常僅一形態爲穩定者，其他形態均不穩定，而僅在無穩定位相存在之條件下，可由超越其本身之穩定區域而構成也。此外，下列之情形亦將出現，即在互相關應之各自成系之溫度與壓力下，恆能有兩位相並存；惟同時成自三個位相之系統則僅在二一定之溫度與二一定之壓力下可以成立。夫後者乃位相定律之必然結果也。

各種固態位相之作用，殆與普通之物態者完全相同，故吾人最好將其直接歸入物態之中。就普通之見解，認質素僅有三態，現則吾人已知質素之形態，爲數不定，因有一個氣態，一個液態，及許多固態也。

在較高溫度下穩定之氣態質素之變爲在較低溫度下穩定之液態質素；以及與此相當之由液態質素變爲固態質素，等等轉變，與在各種固態形式之情形全同，即當轉變時，恆因溫度低降而放出熱量，反之則吸收熱量。此種能之放出與能之吸收，恆因第六十七節所述之定律而獲明定；即據此定律，有一抵抗加於一系統之壓迫之熱之互易發生，故當同質異形之轉變發生時，倘溫度上昇，乃吸收熱量；溫度下降，乃放出熱量也。

夫溫度上昇，則產生具較大之能容量之形態，乃普通定律之一特例也。當形態變化時，能量增加，同時諸性質之不定性亦隨之而愈趨愈大，（液體無獨立之形狀，氣體既無獨立之形狀亦無獨立之容積）但此情形，尙無一普通定律可以解釋，故暫以上述之「聚合狀態」之假說代之耳。

（一九七）同質異形形式之穩定性之測定。據上述之說明，在固態範圍之內，僅能有一形

式可在一一定之壓力與溫度下爲穩定者，惟當所論之壓力與溫度下偶然出現一轉變點時，即可有兩種形式，以任何比率之量併存。是以在每一論及之情形下，同質異形形式中，應僅有一種形式得以存在。例如在普通溫度下，應僅有在此情形下爲穩定之一形式存在是也。然經驗所昭示吾人者，適得其反；即許多質素在同一情形下，可以種種形式同時存在；且吾人即使之互相接觸，使其中之超越其穩定區域者得回至該區域內；但彼等在一定時間內，常不至受何影響焉。

此中原因，殆爲此等反應之速度，在許多固態質素中極爲微小，且常在可觀察之區域之下。吾人縱能使一不穩定位相與一穩定位相並存，然在一般固態質素間，以其特性故，亦僅能在極少之若干點上發生接觸，且其接觸程度，亦遠不如液態與氣態位相彼此間及二者與固態位相間之接觸。故在此情形中，由直接觀察以判斷何種形式爲穩定，殆爲極難之事。

在此等情形中，吾人又需前在第七十節中關於諸形態間互相逾越穩定區域所作之考慮矣。該處研究之結果，認爲不穩定之形式，如可使其因互變的轉變而變爲氣體，恆有較高之蒸汽壓力。至在此處研究之諸情形中，則不易直接測量蒸汽壓力也。但關於此類同質異形形式之溶解度，顯

然亦應有一與溶劑無關之同樣定律。蓋設今在同一溫度下，將各個固態形式一一置於一滴溶劑之旁，則此溶液即將溶解蒸汽；其被溶解之蒸汽之多少，與蒸汽壓力係成比例，直至平衡成立後方始停止。是以與具有較大蒸汽壓力之形式毗鄰之溶液，其濃度亦較大。他方面，根據「一系統在一種意義下爲平衡，則在每一意義下皆爲平衡」之原理，此等爲蒸汽所飽和之溶液，同時亦可謂爲固態位相所飽和；換言之，即彼等與固體本身接觸時，各該平衡亦保持不變；結果上述「關於此類形式之溶解度，亦應有一與溶劑無關之同樣定律」之理，即能直接證實矣。且此理尙可加以推演，而使其包括下列之事實：即與蒸汽接觸或與固體本身接觸而構成之各該溶液之濃度之比率，應彼此相等，且同時等於蒸汽壓力之比率。（至少在亨利定律適用於此處所論之質素時爲然。）由此觀之，是以此理顯與用爲溶劑之液體無關。

吾人由此獲得一極普通之方法；蓋轉變試驗即使因作用迂緩不能求得一質素之諸同質異形形式之各該穩定性時，吾人亦可藉此方法而達到目的也。

（一九八）同分異性。在大多數情形中，一已定質素之諸同質異形式間之區別，恆歸消

失，或由於吾人將此質素溶解或溶化使呈液態，或由於將其蒸發而使呈氣態，惟此種作用並不普遍；此外尚有在平常情形下呈液態之若干質素，雖當其所含元素相同時，彼此間之性質仍極為異致；尤以自上世紀中葉開端之碳化化合物之研究，發現此種質素極多。將此種觀察所得結果，加以系統之整理，在化學理論之演化史中，曾佔一重要之位置。

此種具有相同組成及不同性質，且在形態改變後性質依然異致之質素，吾人通稱之為同分異性體。前述之同質異性質素永呈固態；其形式當變化而呈液態及氣態時，恆構成具同樣性質之液體與氣體。至於同分異性體則不然，蓋其彼此間之異致情形，在一切此等變化中始終不變也。

此二情形，自是可能範圍中之兩極例。然亦有若干同分異性之質素。雖在較低溫度下與較短時間內，所生之作用有如上所述，但如遇溫度增高及時間較長，則將呈一相互的轉變作用。結果在液態及氣態情形中，恆有一具一定性質之液體及氣體產生；此外吾人所獲此種液體及氣體，恆係同一質素，固不問此同分異性之諸質素中，何者曾被用作試驗也。

吾人設使此質素恢復其原有情形，在該情形下，相互之轉變作用極爲迂緩。實際上可認爲等於零。則成爲兩個或多個不同質素互相構成之溶液；而可用普通之方法（如蒸溜，擴散，結晶等等）將其分解爲其成分。

此處所論者，顯爲前在第一九二節中所述之種種化學平衡情形之一，吾人在此種情形中，可任意使反應在一有限之期間內完成；然後復使其由此情形達到另一情形之下，並使反應速度，實際等於零。然此與同質異形體之間，有一重要之區別，卽此處之等恆情形或平衡之特徵，在乎一切可能質素均存在於公共之溶液中；至於同質異形體，則因固態質素頗難溶解之故，僅有一形式出現，其餘則均被擯棄，而僅在轉變點上，有兩個形式能以並存而已。但卽在此點上，兩者之間亦有一重要之區別：卽同質異形體中，在轉變點上，有兩形式能以任何比率並存；而液態同分異性體之平衡，恆僅當存在之質素之濃度間達到一一定比率時，始能成立；否則，在此一定之比率尙未達到之前，轉變作用亦不停止也。

此種同分異性之情形，尤常見於碳化化合物中；蓋碳化化合物一則爲數極夥，而甚複雜，再則其所

具之反應速度幾均極爲微小，故吾人始可見到許多本非穩定之質素焉。

因有此情形，故以往之研究工作，概將此種因渺小之轉變速度而易於分開的，但本身實爲不穩定之質素；視作獨立的個別質素；致其彼此間之轉變作用，遂被忽視焉。是以就一般理由言，吾人應認定所有此種同分異性體均爲可相互轉變者，而在一加速體影響之下，應由各個質素獲得一包括所有可能產生之同分異性體，惟此一觀念，不應視爲充分經驗之結果，而係一尙待經驗證明之演繹的結論；換言之，吾人有極充分之科學根據，可以假定此種質素之作用，符合於化學平衡之普通定律，唯以真正之平衡，迄今僅在極小範圍內，就此等質素加以研究，故尙未證實該律之所以不能應用於此者是否別有原因焉。

(一九九) 同質異性與同質異量化學組成相同之兩質素，其分子量尙有不同之可能；但此兩分子量，因兩者組成相同，故應成整數比例。如 $A_aB_bC_c\dots$ 爲相當於質素組成之最簡化學式，則各個同分異性質素之分子量，應較之複雜數倍，當以 $m(A_aB_bC_c)\dots$ 式表之（ m 在此爲一整數）。兩個此種質素之分子量，彼此之比率應爲 $m:n$ ，即謂兩者爲一整數比例也。設有時此

兩數之一爲一，則第二同分異性質素之分子量，卽爲最簡單之第一質素者之倍數。因此吾人稱此種質素爲同質異量體。至於嗣後將此各詞之範圍擴大。而稱分子量根本不同之質素均爲同質異量體，實不切合也。

反之，同分異性體之分子量相同者，亦可各爲同質異性體。惟不習用耳。此外吾人對於同質異性情形恆用同分異性一通名，以別於同質異量者焉。

在同質異量體間之一般平衡關係，與同質異性體間者全同，故吾人關於此點無分別之必要也。

同分異性體與同質異形之固態質素有一共同性質，卽兩者具有不同之能容量。是當其相互轉變時，兩者俱能產生熱調；卽在若干情形中，因相互之轉變作用極難發生，致產生之熱調無法直接測量時，吾人仍有方法應付之。其法卽使同分異性體均達到一相等之最後形狀（如經完全燃燒）；其在此過渡期間所產生之熱調之差，卽等於吾人所欲研究之同分異性體間之能容量之差。蓋在每一系統之起始情形及最後情形間，能之總差僅繫於此兩情形之本身，而與自第一情形達

到第二情形時所取之方式無關也。凡此所論，皆係直接由能常住定律推演而得；蓋不如斯，則吾人可使反應循正反兩方向發生，而使任何量之能產生或消失矣。茲設同分異性體之達到相同之最後情形係循下列程序者，即第一個同分異性質素係直接達到最後情形者；第二個質素係先變為第一質素，然後再達到最後情形者；餘可類推。於是一般當第二、第三等同分異性體達到最後情形時所發生之熱調，將由各該質素變為第一同分異性體時所生之轉變熱與當第一質素達到最後情形時所生之在一切情形中相等之熱組成。而此等總和之差，即等於其他諸同分異性體變為第一同分異性體時之轉變熱。

上述之考慮，可用數字表之。設書各種同分異性體達到最後情形時之熱調為 H_1, H_2, H_3, \dots ；第二同分異性體轉變為第一同分異性體時所生之轉變熱為 H_2 ，第三同分異性體之轉變熱為 H_3 ，以下循此類推；則 $H_2 \parallel H_1 + H_2$ ； $H_3 \parallel H_2 + H_3$ ；……此外 $H_2 - H_1 \parallel H_2$ ； $H_3 - H_1 \parallel H_3$ ；此即上面須待證明之數也。

是以吾人亦可將同分異性質素及同質異形質素解釋為組成相同而能容量互異之質素焉。

(二〇〇)結構。一切同分異性質素之不同性質之一，即各該質素因受化學影響而構造新質素之本能是也。此意殆謂吾人設在同一情形下，以同樣之試藥加諸各種同分異性質素時，結果常得不同之產物。故每一同分異性組中之每個單獨質素（因三個或多個組成相同之不同質素亦能出現）均有一羣誘導體，形成一族，而為該單獨質素之特徵焉。

由此等事實，乃產生結構之概念。蓋諸族之各個誘導體中，各有一部分元素可以認為同式存在；同時其他元素，則因經化學變化而遭除去，或為他種元素所代替。其保持不變之部分，吾人稱之為根。且恆假定一質素係由若干相當之根所構成或組成，以表明此質素之一切反應。例如有兩化合物由各種不同之根所組合而成，然其所含各種元素之化合量之總和却屬相等；似此即有兩質素成立；而兩者之組成，就元素言則相同，就根言則互異。此中含有一種為同分異性性（指在化學組成相同之情形下，常有不同之性質存在一事實）之「說明」。

此種方法亦自有其缺點；蓋質素之反應之數愈大，則吾人在該質素中所應假設之根，亦將愈趨繁複。故化學家對於此等公式力求簡單以合吾人之用。其努力之結果，即所謂結構學。說是此學

說將於假定爲直接互相結合之元素與因其他元素之媒介而間接結合之元素二者，會嚴加區分且一切能由元素之彼此直接結合而構成之根，亦被假定爲存在（至少爲潛伏）於化合物中；是以吾人可應用之反應，確有極大之伸縮餘地焉。但吾人對於反應之認識之增加，適形成該方法在若干情形中不復能應用之原因，故質素之經過特別精密研究者，其假定之構造歷時愈久，可靠性亦愈小。

吾人前曾爲同分異性體下一定義，謂爲組成相同而能容量互異之質素；現更可下一定義，謂爲組成相同而結構互異之質素。但此二定義彼此並不衝突；蓋成分不同，則容量自亦因之而異也。然兩定義亦略有區別，卽以能爲標準之定義，雖純由經驗中得來，絕不容人懷疑，但關於吾人所求之化學反應則不能給予任何答案。致不能用以造成一系統。此所以然者，蓋此處所論之能，僅由一數值表出，而不含有其他意義，故不宜於表示化學反應在性質上之差別。因之構造之概念，遂應此需要而產生；至于此概念以較嚴格及含義較定之內容，同時復不減少其多方面性，則爲科學之職責；此外，爲實用起見，此概念之多方面性，亦應予以提高也。

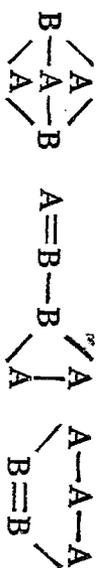
(二〇一) 原子價 構造一概念之內容，尙能因一事而增加，即一般元素不僅各以一個化合量互相結合，亦能以化合量之種種比率相結合也。半世紀以來之化學研究，雖多盡力於此種種比率，但至今猶未能完全尋出其中之規則。故吾人對此事實，僅可作一概括的敘述如下：

吾人如使一一定之化合物中發生轉變，則其結果有一元素爲其他一元素所代替，而在化合物之其餘部分完全不變時，此種替代作用可由種種方式實現：或則諸元素之互相替代係以化合量代化合量，而結果化合量之數目並不改變；或則此替代作用，不以 $1:1$ 而以他種比率如 $1:2$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 、 $4:3$ 等等出現。吾人乃先分出若干元素，其一、個化合量永不爲其他元素之數個化合量所替代；此等元素稱爲一價的。惟彼等有一性質，即其數個化合量可以替代若干其他元素之一個化合量是也。因此吾人稱此類其他元素爲多價的，並視替代其一化合量所需之一價的元素之化合量之個數而稱之爲二價的，三價的，四價的等等元素。吾人迄今所假定之最高原子價爲八；而現尙無充分之理由可將此數更爲提高也。

一切化合物之組成，照例必使所含元素之原子價各個均有其作用。在兩個一價的元素間，僅

有第一元素之原子價與第二元素之原子價互相連合或互相「飽和」之一種方式；同樣，一個二價的或其他多價的元素之一個化合量與相當數目之一價的元素之化合量二者連合之方式，亦僅有一種。但如遇一個三價的元素之兩個化合量與一個兩價的元素之三個化合量相連合時（雙方之原子價均為六），即可由三種方式表出之。吾人在化學中為明瞭起見，恆在元素符號之旁添繪若干綫，以標明原子價。

設以A表二價的，B表三價的元素，則得下列三式：



此三式中之一切原子價均已飽和，可由每個A具兩短綫，每個B具之短綫，而並無一短綫無有着落察知之。

且吾人可立即發覺，在此圖式中同樣含有一同分異性之理論。此理論與上述之較普通者大

體相合，因此處所討論者，亦係某種元素直接，某種元素間接連合之問題也。夫在上列三式中，元素間之關係各不相同；故發生下列一問題，即化合物之結構上的差異，（如在其反應之差異上得知者）是否可用此等原子價式之差異解釋也。

此問題之答案爲！此解釋在大體上固屬可能，惟既不準確又不完全耳，是以此種關係，與其謂爲自然律，毋甯視爲定則；誠以前者常呈例外，後者則就其性質言，根本不容有所例外也。

吾人現又須答覆一問題，即原子價之概念，是否含有下述之嚴格性，即吾人派定每元素一個原子價後，是否即可藉以表明其一切化合物是也。此問題之答案爲，此事通常殆不可能。蓋每個元素雖均有一主要原子價爲大多數之化合物所賴以構成者；但一切元素幾均能與一價的元素以種種比率構成化合物，故其原子價殆不限於一個也。

在此情形中，吾人如欲洞悉應用何種原子價以繪出一化合物之結構，則尚有賴於其他證據焉。此種數據，常可由化合物之性質繫於其所含之原子價一事實求得之。蓋吾人對屬於一化合物之原子價究爲若干，常由測量其性質而決定之也。吾人根據此法，用種種不同之性質測得之結果

類係相同；然亦非絕無顯然之矛盾。此現象即表明吾人用以解釋適纔所述之複雜情形之圖式，（在此處即爲原子價）尙不能盡自然律之能事也。

此外尙有一問題，即由實驗中得到之同分異性體，就其數目與組成言是，否與吾人所用之圖式所示者相同是也。至於由實驗中得知之同分異性體，爲數恆少於圖式所示者，並不足奇，蓋吾人不能認爲對於所有實驗上的可能性，均已一一加以審察矣也。反之，吾人亦常常遇有在實驗上發現之同分異性體，爲數較在理論上可能者爲尤多。因之吾人遂有將一新的因素（譬如不同之空間的排列）加入圖說之必要。惟此方法，在若干情形中，仍不敷用耳。

所有此類問題，在碳化化合物之研究中，最爲重要；因同分異性體之數量及其複雜情形，在碳化物中特多故也。彼由原子價概念演出之系統及同分異性體之學說（即所謂結構學說）對於此一大羣化合物確曾予以極大之襄助，而碳之原子價通常均被定爲四。迄今似尙無提高之必要。反之，有時如將原子價之數定爲二或三時，可予實際之情形以較佳之表示；且此等情形，亦時出現焉。

吾人尚須對原子價學說與分子概念兩者之關係，特加申述，即吾人雖不能使一個二價的元
素之原子價，爲一個三價的元素之原子價所飽和；惟在同質異量體中，此種情形亦有出現之可能，
固一顯而易見之事。試觀下式，則更明瞭。此式所示，卽爲一種分子量之倍數。



由此觀之，吾人對於結構式，尚有加以某種補充之必要。故吾人已公認一切結構式均須以分
子式爲根據，且就元素之化合量之相當數目言，其所有原子價在結構式中均須能彼此飽和，是以
分子量之測定，在一切涉及結構化學（此卽研究同分異性及結構之化學）之問題之觀察上，已
獲極其重要之位置矣。

第十一章 游子

(二〇二) 鹽類溶液及游子。化學上已知之質素，其中大部分之作用均合於上述諸定律，故對之加以科學的研討時，不需其他原則上之假說。惟此外尚有若干質素，恆與此等定律相違，蓋其並非純粹質素而係某種溶液也。就鹽類之水溶液言，吾人尤須擴大一般概念，誠以上述違反定律之現象，在鹽類中特爲顯著，同時所得之解釋，亦最滿意也。

首應論及者爲『鹽』一概念在實驗上之定義，即鹽之爲物，其溶液乃係第二類之導電體。此定義固頗簡單而肯定，但其缺點，在以一種能（即電能）爲根據；蓋後者雖與化學能有許多相互之關係，但兩者根本并不相同，則爲毫無疑義也。鹽類之化學定義爲：鹽類之爲物，在未溶解前，具一純粹質素之性質；既溶解後，其作用有如由兩個不同質素合成者。此兩定義，後將詳加申述焉。

吾人猶可憶及物理學中，所謂第二類導電體者，即該類導電體於電流出入之處，呈現與通過之電量成比例之化學反應，換言之，電流通過該體，必同時使之分解是也。設吾人假定，電流僅能同

時與溶液中之某種成分即（游子）發生運動，則其結果必致負電附於鹽之一部分，正電附於另一部分，而吾人遂可獲一切實之解說。前者稱爲鹽之陰游子，後者爲鹽之陽游子。電流出入之處，則稱爲電極；當電流在電極離去電解質時，該兩種游子遂爾析出焉。在最簡單之情形中，即當鹽類乃由在游離狀態時不能與溶劑發生反應，從而不因溶劑而發生變化之兩個元素所構成時，吾人恆見此二元素現於兩電極上，同時相當電量繼續在道內流去。在電解質中，此等元素尙與此電量相關連。此時彼所具之性質與在平常情形下（即在電量離去之後）所具者迥然不同。而此種區別當此等元素將其電量放於電極上，而在該處以普通形式出現時，即行顯現。故吾人可以推斷，此等元素在保有電量期間，具有其他之性質；蓋電量之保有亦即其具有其他性質之原因也。同時在電極上更有熱量效應產生；又相反之電勢亦以出現，且此種電勢，如以電流克制之，則有需於能之消耗。故當鹽之游子達到平常情形時，必附帶有能之變化。惟吾人前曾稱質素之組成相同而性質及能容量互異者爲同分異性；做此，一般游子及組成相同之元素，亦可視爲同分異性矣。此外，一般游子與一般普通（即中和）質素間尙有電差，故此種同分異性形式，前較所述者更爲複雜。茲爲特

別表明其與一般電的現象之重要關係起見，吾人可名此種形式爲電的同分異性性，或曰電解質的同分異性性。

(二〇三) 法拉第定律。蓋因固態鹽類之作用有如中和而不帶電之質素，故據一電學上熟知之原理（僅有等量之正負電可以同時產生）而論，則與鹽之兩種游子在溶液中相連之電量亦必相等而有正負之分。試將種種鹽類含有等量之相同游子之不同之量加以比較，則見與其他各種當量之游子相連之電量，彼此亦須相等；而此在陰游子與陽游子，莫不皆然。是以可知，當量之不同游子，所含之電量爲相等也。由此觀之，陰游子及陽游子如能與同量之任何陽游子或陰游子連合，則彼此亦必相當；故二者所含電量亦相等，而獲相當之符號。再則，因一陽游子可與一陰游子構成一中和鹽，故兩者亦可因此而稱爲相當，而兩者所含之電量相等，不過符號相反耳。但在他方面，此種相等之量概遵從化合量定律，故吾人可以斷言，相等之電量或與種種游子之各一化合量，或與此化合量之有理分數連合，蓋一元素之每一個化合量並非絕對，僅與其他元素之一個化合量構成一鹽，而兩者間尙可成若干比率，如1:2, 1:3, 2:3, 等等是也。

當進行電解而游子自電解質中析出之時，此定律即表現一特別作用。即此時可由相當之電流（亦即相等之電量），分出化學上當量之種種絕對相異之游子也。惟電量雖然相等，但所需之工作大有分別，因電能等於電量與電位差之乘積故也。至於游子轉變為電中和之同分異性質素時所需工作之大小，則可由電位之差異而察出之。

當相等之電量經過任何溶液或（普通言之任何電解），質時可分出化學上當量之游子（及其轉變產物）一定律係法拉第氏所發現，故即名為法拉第定律。當氏發現此定律之前，曾證明分出之質素之量通過之電量成正比，而此適為成立此定律之必要前提也。

法拉第氏定律之演繹，實基於電之中和性。吾人根據經驗得知，不論鹽類間發生何種相互作用，電之中和性恆保持不變。據法拉第氏定律測量之結果，此外又發現比較微量之質素之游子，其所負之電量却甚多；因此關於在鹽類互起反應時並無自由之電出現一事實之證明，即為法拉第定律。無往而不適用之極顯明之左證焉。

（二〇四）化學上的游子概念。前在第二〇二節中，吾人曾為鹽類下一定義曰：鹽類之為

物，在獨立時具一純粹質素之性質；既溶解後，則其作用有如由數個成分合成者。所謂此等成分，即爲游子，適緣已由其電的性質釋明矣。

設今有 A_1B_1 及 A_1B_2 二鹽，其所含 A_1 一成分，係屬相同，而 B_1 與 B_2 不然，則吾人最初所知者，即此兩種鹽就其本身言，乃各具特別性質之截然相異之兩質素。但設將其溶於水中，將見兩溶液之性質，僅有一部分彼此相同，而其餘則互異。及經過精密考察之後，又將發現一切性質實爲一和數，其一項繫於成分 A_1 ，他一項繫於成分 B 。他方面，雖此兩成分在原有之鹽中係互相連合，但當溶液極稀薄時，此事實並無任何影響。故由 A_1B_1 及 A_1B_2 構成之兩溶液，如就兩者均含有 A_1 言，則爲相同，如就各含有一 B_1 及 B_2 言，則爲相異。

此種性質之異同，在物理學上及化學上均有同樣之作用，譬如成分 B_1 有一定之顏色，則在一切含有此 B_1 之稀薄鹽溶液中，均有此色存在。初無關於 A 之爲何也。如 A 亦着色，則由兩有色成分構成之鹽溶液之色爲此兩色之和，即謂此兩成分對先各施其本身之吸收作用，而彼此殆不互相影響也。

同樣，若干化學性質，（如與一別種質素構成沈澱之性質，）亦可如上述情形，存在於一切含有A或B之鹽溶液中。又如鹽之生理學上及醫學上之有效性，亦繫於其各個成分；若鹽內含有此種在醫學上有效之成分時，則其中之其他成分可任意揀選，惟須其本身不再具何種效應而已。

此種特性，不僅在一般由兩個元素組成之鹽類中有之，即由許多元素組成者亦然。故吾人在此，可作一如前論組成與電解傳導率關係時之斷語：即二元鹽中之獨立效應，係來自構成此鹽之各該成分也。如所論者為一較複雜之化合物，則吾人可以之與二元鹽之與彼含有一公共成分者相比較。

夫一切游子皆可互相連合為鹽類，而絕無例外；故凡鹽之含有一游子為吾人所已知者，吾人皆可得而製造之，而由此確定其另一游子之組成。是以具有一切組成之鹽類，吾人皆可如此研究其性質焉。

此外尚有一問題，即鹽類在化學上及電學上之定義，如應用於不同之質素時，彼此是否可獲相同之結果是也。吾人對此問題可答之曰，可獲得相同之結果。蓋具電解傳導性之質素，亦含有呈

單獨化學反應之成分；反之亦然。惟吾人在此處，一如在一切此類情形中；可發見當傳導率極小時，鹽中之獨立部分亦極有限。關於此種情形，此處恕不能詳述，而僅略加提及，以免過度簡略之譏耳。

(二)(五)一價與多價的游子。鹽類之作用，亦同樣遵從普通之原子價定則，故多價的元
素能與相當數目的一價的或多價的其他元素構成鹽類；而此鹽類又可循此而分離為若干一價
或多價的游子。據法拉第定律測得之結果，得知與一個一價的游子之一個化合量相連合者為
九六五四〇個絕對的電量單位（庫隆）。然據當量定律算計之，與一個 n 價的游子之每個化合
量相連合者，應為 n 乘九六五四〇個庫隆矣。反之，如某一游子之一個化合量能與若干一價的游
子之 n 個化合量構成一鹽時，吾人即知其為 n 價的游子矣。

此種介於電量與化合量間之一定關係，使游子間更多一種同分異性之現象；蓋因一般同分
異性體之組成及分子量（據吾人所知，尚有其結構）彼此雖可相同，惟與一公分分子連合之電
量仍能互異也。茲若簡稱九六五四〇庫隆為 F ，則此種新發現之同分異性現象，乃在一個元素
（或元素之集合體）能與各種整數 F 相連合也。

此外，游子尙呈前曾述及之結構上之同分異性性，此與電的同分異性性相異之點，即呈結構上之同分異性性之游子，其原子價大概保持不變也。此等結構上同分異性之游子純係結構上同分異性之鹽之部分；至於同分異性之現象，在陰游子及陽游子間均可發生，固無論矣。

吾人據經驗得知，大多數之游子概爲一價或二價的；至於三價或多價的亦有之，但價數愈大愈較罕見耳。且此等多價的游子，出現於較爲複雜之化合物中時較多；在簡單化合物中則不多見也。基本游子之價數，通常至四爲止，實則四價的游子之存在，已極可疑矣。

(二〇六) 鹽類之分子量。具電解傳導性之溶液，當吾人應用第一七六節所述之方法測定其中所含之鹽類之分子量時，表現一極堪注意之現象，即由此測得之分子量，恆嫌過小也。吾人試先觀察極稀薄之溶液，(更濃之溶液容當論及)即可發現由兩個一價的游子構成之鹽所表現之分子量，僅爲其分子式所表現者之半數。若該鹽爲一個兩價的及兩個一價的游子構成，則其表現之分子量僅爲其分子式所表現者三分之一。總之，此種分數，通常均能由鹽類所產生之游子之數目計算也。

吾人欲解釋此等事實，仍舊前者根據鹽溶液之電的及化學的性質而成立之假設，蓋即一般游子係獨立並存於溶液中是也。故每一公分分子之含有兩個一價的游子之鹽，恆產生兩公分分子之游子，且亦應發生兩倍之滲透壓力。茲若假定其並未分離為游子，而計算其分子量，結果適得其半。普通所能獲得之鹽之分子量之分數，視能產自鹽中之游子之公分分子數而定，此則全與試驗結果相合也。

此等事實與前所述之化學的及電的事實完全一致。昔當一八八七年頃，阿累尼阿斯氏亦曾用為主要根據而創一說，即鹽類在其傳導性溶液中，常呈遊離之現象是也。

(二〇七)位相定則之應用。根據適纔所述之事實及關係，則就位相定則言，吾人須認一個鹽溶液為一個三元溶液。初不顧及其係由一單純鹽及水（即僅由兩個成分）所構成者也。惟試一研究其自由度，則將見其作用有如二元溶液者。即設液體之外更無其他位相，則此溶液只有三個自由度；設有許多位相併存，則自由度之數亦將相當減少焉。

若將兩種鹽併投於一溶液中，則情形將更繁複雜在若干情形中，系統之作用有如含三個成

分者，在若干其他情形中，則又有如含四個成分者；惟永無如含五個成分者；蓋後者僅在該二鹽各以兩個獨立成分加入溶液時方可實現也。吾人首能斷言者，即系統中之有三個或四個成分活動，全視該二鹽是否含有一個相同之游子而定。若有一個相同之游子，則有三個成分，否則，有四個成分活動於其中。換言之，即除水之外，似尚有游子之個數可以決定此系統之結果者；但自由度之數目，則較由游子及溶劑之數目計算應有者少一個焉。

此乃明示吾人，在此種情形下已有一個自由度被用去矣。蓋各種游子之數量彼此並非無關，換言之，即陰游子之總量與陽游子之總量彼此應適相當。否則，任何游子有剩餘時，必將有巨量之電負出現矣。是以陰電子與陽電子間就電性質言，必須彼此中和，或就化學性質言彼此必須相當，此一條件不啻已在自由度中用去其一，故其他變化能有之自由度遂因此少却一個矣。

由此觀之，使鹽溶液之作用符合於位相定律，乃一可能之事。吾人並可由此推出一定則曰：種種不同之游子，均應視為獨立之成分；而從如此之計算得到之自由度及位相總數中，應減去一個也。

尤有進者，由一單鹽構成之溶液，其作用間亦有如一單純質素者；而此種情形亦可用上述之理由加以說明。蓋因溶液含有三個獨立成分（其一為溶劑，其二為兩種分子）故倘僅有一個位相時，其溶液應有 $3 + 2 - 1 = 4$ 個自由度，但實際上只有三個，按諸上述之定則亦相符合也。惟因自由度之實在個數，與一個單純質素之溶液所呈示者相合，故吾人往昔將在溶液中之鹽類，亦認為單純質素一觀念，在此遂可獲得證明。而非遇到多數鹽類之溶液時，結果方不能與位相定律一致。而吾人之所以須將游子視作鹽溶液中之獨立成分者，此其另一原因也。

（二〇八）電解游離。鹽類在溶液中轉變為其游子，或謂鹽類之電解游離，亦係一種化學反應，而同樣遵守普通關於化學反應之定律者也。根據鹽溶液當其蒸發時，復呈未變之鹽一事實，吾人尤可確信，當鹽由鹽溶液析出時，游子必定分而復合為原有之鹽也。故至此處，可發一問，即在溶液內，電解游離是否完全，換言之，是否有一可測之平衡成立於未變之鹽及其游子之間是也。

關於此問題吾人之答案曰：然。惟正因為通常恆有如此之有限平衡出現，故前在第二〇六節中所論之簡單關係，須限於極稀薄之溶液。因當鹽分離為其游子時，公分分子之個數勢必增加，而滲

透壓力亦必有相當之增大；故吾人設強使滲透壓力發生變化，（此可由使溶液濃厚化或稀薄化達到目的。）則發生之反應，必是與強迫力對抗者，當吾人使溶液濃厚化時，滲透壓力勢必增大；此所生之反應，必使滲透壓力減小。又當吾人使溶液稀薄化時，則所生反因，乃必使滲透壓力增大。前一反應之結果，在於不游離鹽之構成；後一反應之結果，在於電解游離之完成。推而論之，鹽溶液濃厚化之結果，致鹽分離為固態而不游離之形態；其稀薄化之結果，則致鹽完全分解而為游子。二者之間，則有遵守普通之質量作用定律之平衡在焉。

在最簡單情形中，即由兩個一價的游子構成一種鹽時，吾人可用下式表之。若以 K 表陽游子， A 表陰游子，鹽 S 表，則反應方程式遂為 $K + A \rightleftharpoons S$ ，又若以 k 、 a 及 s 代表此各質素之濃度，則平衡方程式遂為 $\frac{a \cdot k}{s} = C$ 。茲以一公分分子之鹽為標準以計算此方程式，又若以 x （為該公分分子之一分數）代表鹽之已分解為游子者，則 $1-x$ 應為未曾分解之部分；若更以 V 代表容積，則各質素之濃度應為 $\frac{x}{V}$ 、 $\frac{x}{V}$ 、 $\frac{k(1-x)}{V}$ ，如將此諸值代入平衡方程式中，吾人乃得 $\frac{x^2}{V(1-x)} = C$ 。

此一方程式，係著者在一八八八年所發現，就定性方面言，確能表示電解質之總作用；且當游離甚微或居中時，即就定量方面言，亦極準確，至在游離於極強之極限情形中，則可發生之差異，迄今尚未獲得完滿之解釋也。設 γ 值過大，即謂當稀薄程度展至無限時，則 x 值將隨之增大，而趨近於一， γ 值趨近於零；換言之，游離將趨於完全是也。此外常數 c 在各個電解質或鹽類間為值各異，而與組成及結構則另有若干關係在焉。

有時溶液之中，含有較多之種種不同游子，然即在此種情形中，質量作用定律依然可以應用，而與游子有關之種種不同現象均可賴以解釋之。惟此間並無若何原理上新的事物出現，故吾人即可視上述最簡單之例為足能解釋一切情形矣。

8834₁ 等

36~溫位相圖樣 Isotherme Phasenbilder, 137

~溫變化 Isotherme Aenderungen, 46

55~軸晶體 Regulaere Kristalle, 23

71~壓繞 Isobare, 106

~壓變化 Isobare Aenderungen, 46

80~公分分子溶液 見 溶液

91~恆沸點 見 沸點

9021₁ 光

24~化學 Photochemie, 6

77~學 Optik, 6

9050₀ 半

21~透性隔壁 Halbdurchlaessige Waende, 85, 177

9060₆ 當

60~量 Aequivalente, 182

9082₇ 嫡

Entropie, 58

30~之單位 Entropieeinheit, 58

9148₆ 類

28~似穩定情形 Metastabile Zustaeude, 63, 74

9501₀ 性

71~質爲組成之連續函數 — als stetige Funktionen d. Zusammensetzung, 83, 96

7823₁ 陰

38~游子 Anion, 202

7876₆ 臨

6~界綫 Kritische Linie, 104

~界容積 見容積

~界溶液點 Kritischer Loesungspunkt, 104

~界溫度 見溫度

~界點 見點

~界壓力 見壓力

~界壓力之測量 見壓力

8022₇ 分

17~子量 Molargewicht, 173

可溶解質素分子量之測量 —
Ermittlung an loeslichen
Stoffen, 181

27~解術 Scheidekunst, 127

42~析 Analyse, 127

~析化學 Analytische Chemie,
160~析作用 Analytische Vor-
gaenge, 1258033₁ 無12~形狀物體 Gestaltlose Koer-
per, 1916~彈性物體 Unelastische
Koerper, 2077~限溶解度 Unbegrenzte Loes-
lichkeit, 1008073₀ 公

72~斤 Kilogramm, 9

80~分 Zentimeter, 8

~分 Gramm, 9

8091₇ 氣21~態物體 Gasfoermige Koer-
per, 18~態溶液 Gasfoermige Loesun-
gen, 77

71~壓計 Manometer, 14

75~體 Gase, 31

兩氣體構成化合物 — che-
mische Verbindungen
zweier G., 143兩氣體構成之溶液 — Loes-
sungen zweier G., 132

~體方程式 Gasgleichung, 35

~體方程式中之數值 — Zah-
lenwert, 174~體之液化 Gasverfluessigung,
47

~體之膨脹率 見膨脹率

~體容積定律 Gasvolume,
Gesetz der, 171~體密度之定律 Gasdichten,
Gesetz der, 172

~體定律 Gasgesetze, 80

~體溶液 Gasloesungen, 41,59

液態質素構成之氣體溶液 —
aus fluessigen Stoffen, 777

~體溶液之密度 — Dichte, 81

~體溶液之分離 — Scheidung
der, 84~體溶液之逐步分離 — stufen-
weise Scheidung der, 86

~體溶液之膨脹率 見膨脹率

~體溶液之性質 — Eigenschaf-
ten, 83~體在液體中之溶液 — Loes-
sungen ders. in Fluessig-
keiten, 97~體與液體構成之溶液 — Loes-
sungen aus einem G. u.
einer Fluessigkeit, 135~體與固體構成之液液 — Loes-
sungen aus einem G. u.
einem festen stoffe, 135~體與液體構成之溶液 — mit
Fluessigkeiten, 898771₂ 飽

26~和 Saettigung, 51, 90

~和現象 Saettigungserschei-
nungen, 115~和比率 Saettigungsverhaelt-
nis, 115

~和蒸汽 見蒸汽

8822₇ 第10~一級系統 Gebilde erster Ord-
nung, 95

7122₇ 隔

70~壁, 半透性 Waende, halbdurchlaessige, 85, 177
 多孔性隔壁 — poroese, 84

7124₇ 反

00~應速度 Reaktionsgeschwindigkeit, 183

~應速度定律 — Gesetz der, 185

38~逆性 Umkehrbarkeit, 49

7129₆ 原

17~子價 Valenz, 201

~子量 Atomgewicht, 174

7222₂ 膨

71~脹率 Waermeausdehnung, 17

液體之膨脹率 — der Fluessigkeiten, 27

固體物體之膨脹率 — fester Koerper, 22

氣體之膨脹率 — der Gase, 33

氣體溶液之膨脹率 — der Gasloesungen, 82

7280₆ 質

50~素 Stoffe, 3, 4

純粹質素 — reine, 48, 49

純粹質素之定義 — — Definition, 87

純粹質素爲極限溶液 — — als Grenzfaelle von Loesungen, 88

未經分解之質素 — unzerlegte, 126

50~素種類 Stoffarten, 35

~素定律 Stoffgesetz, 35

60~量 Masse, 6, 11

~量作用定律 Massenwirkung, Gesetz der, 190

~量常住 — Erhaltung der, 11

7622₇ 陽

38~游子 Kation, 202

7722₀ 同

12~形態之位相構成之溶液 見 溶液

72~質異形形式之穩定性 Bestaendigkeit polymorpher Formen, 197

~質異形性 Polymorphie, 196

~質異相性 Allotropie, 71

~質異相形式之溶解度 Loeslichkeit ders, 121

~質異相形式之溶解度 見 溶解度

~質異相形式之蒸汽壓力 Allotrope Formen, Dampfdrucke ders, 75

~質異量性 Polymerie, 199

~質異性性 Metamerie, 199

80~分異性性 Isomerie, 195, 198

游子之同分異性性 — der Ionen, 202

游子之電同分異性性 — — elektrische, 205

同分異性性之學說 — Theorie der, 201

7722₂ 膠

23~狀溶液 Kolloide Loesungen, 179

7780₁ 與

60~固態位相構成之溶液 見 溶液

~固態質素造成之平衡 見 平衡

80~氣體構成之混合物 Gemenge mit Gasen, 44

~氣體構成之混合物之分離 — Trennungsmethoden der, 38

具

10~不同形態之物體構成之溶液 見 溶液

7810₇ 鹽

91~類 Salze, 202

~類之分子量 — Molargewicht, 206

5560₀ 曲

11~頸蒸溜器 Destillieraufsatz,
108
~頸瓶 Retorte, 107

5810₁ 整

58~數反應之定律 Integrale
Reaktionen, Gesetz der,
161

6010₄ 量 Groessen, 14**6014₇ 最**

22~低溶液 Loesung, eutekti-
sche, 118
~低混合物 見 混合物
~低溫度 見 溫度
~低點 見 點
88~簡單之化學作用 見 化學作用

6044₀ 昇

44~華 Sublimation, 62
~華點曲綫 Sublimationslinie,
136, 141

6060₄ 固

21~態位相與液態位相構成之溶
液 Feste Phase, Loesun-
gen mit f. Ph., 115
~態物體 Feste Koerper, 18
兩個固體構成之化合物 —
chemische Verbindungen
zweier f. K., 143
~態溶液 見 溶液
~態物體之容積變化 Volum-
aenderung fester Koer-
per, 22
~態物體之膨脹率 見 膨脹率
~態溶液中之分子概念 Molar-
begriff bei festen Loesun-
gen, 182
~態質素構成之液態溶液 見 溶
液
75~體與液體間之平衡 見 平衡
~體與固體間之平衡 見 平衡

6066₀ 晶

12~形液體 — kristallinische, 30
~形液體 見 液體
75~體 Kristalle, 19
液態晶體 — fluessige, 30
~體膨脹率 — Waermeausdeh-
nung der, 23
88~簇 Kristalldrusen, 19

6080₀ 貝

02~託雷 Berthollet, C. L., 189

6136₀ 點

10~三相 Punkt, dreifacher, 68
最低點 — eutektischer, 118
臨界點 — kritischer, 59

6650₆ 單

55~軸晶體 Einachsige Kristalle,
23

6704₇ 吸

28~收定律 Absorptionsgesetz, 98

6806₁ 哈

00~庫爾特 Harcourt, 185

7121₂ 厄

32~遜 Eason, 185

7121₄ 壓

23~縮性 Zusammendruckbar-
keit, 16
液體之壓縮性 — der Flues-
sigkeit, 27
40~力 Druck, 13
臨界壓力 — kritischer, 59
臨界壓力之測量 — Messung
dess, 14
~力刻度尺 Druckskala, 14
~力對於融點之影響 見 融點
~力對於化學平衡之影響 見 平
衡
~力與溫度對於固態質素溶解度
之影響 見 溶解度

僅作部分溶解之液體之蒸汽 —
aus teilweise loesl. Flues-
sigkeiten, 112

38~汽壓力 Dampfdruck, 53

~汽壓力與滲透壓力 — und
osmotischer Druck, 178

~汽壓力之公分分子減小量
Dampfdruckverminde-
rung, molare, 176

~汽壓力之相對減小量 — rela-
tive, 178

~汽壓力曲綫 Dampfdruck-
kurve, 54

~汽飽和 Dampf, gesaettigter,
51

未飽和蒸汽 — ungesaettigter,
51

4690₀ 柏

40~太洛 Berthelot, 185

相

34~對重量 見 重量

77~同質素 Gleiche Stoffe, 3

90~當於一個位相之平面 Einpha-
senflaechen, 136

~當於兩個位相之平面 Zwei-
phasenflaechen, 136

4621₀ 觀

30~察 Beobachtung, 2

4712₀ 均

27~勻物體 Gleichteilige Koer-
per, 4

~勻物體 Homogene Koerper,
4

4780₆ 超

17~羣值 Ausgezeichneter Wert,
101

~羣溶液 見 溶液

~羣混合物 見 混合物

~羣點 Ausgezeichnete Punkte,
109, 123

4793₂ 根 Radikal, 200

5000₆ 中

77~間物 Zwischenprodukte, 186

5001₄ 推

43~求法 Extrapolieren, 130

5004₄ 接

26~觸劑 Katalysatoren, 186

理想接觸劑 — ideale, 187

~觸劑與平衡 — und Gleichge-
wicht, 193

5008₆ 擴

48~散 Diffusion, 79, 186

5023₀ 本

25~生 Bunsen, 98

5073₂ 表

10~面張力 Oberflaechenspan-
nung, 25

~面能 Oberflaechenenergie,
21, 25

5090₀ 未

21~經分解之質素 見 質素

87~飽和蒸汽 見 蒸汽

5202₁ 折

27~角爲化合物之表徵 Knick als
Kennzeichen chemischer
Verbindung, 150

5320₀ 成

80~分 Bestandteile, 76, 94, 125

威

10~爾海爾米 Wilhelmy, 185

5504₃ 轉

22~變物態之 Umwandlung der
Formarten, 46

~變, 互變的 — hylotrope, 123

~變溫度 Umwandlungstem-
peratur, 72

~變點上之蒸汽壓力 Umwand-
lungspunkt, Dampfdruck
beim, 75

3714₇ 浸

37~潮 Benetzung, 25

3718₁ 凝

20~集力 Kohäsion, 189

60~固 Erstarren, 64

~固點 Erstarrungspunkt, 64

~固點低降之定律 Gefrierpunktserniedrigung, Gesetze der, 180

~固點之低降 Gefrierpunkt, Erniedrigung dess, 179

3730₂ 過

00~度現象 Ueberschreitungsercheinungen, 73

~度冷却 Ueberkaltung, 66

~度飽和 Uebersaetigung, 51, 63

3813₇ 冷

37~凝器 Kuehler, 107

3814₇ 游

17~子 Ionen, 202

~子之電同分異性性 見 同分異性性

~子之化學定義 Ionenbegriff, chemischer, 204

~子之組成 見 組成

~子之同分異性性見 同 分異性性

3830₆ 道

10~爾登 Dalton, J., 82, 89, 174

4002₇ 力

77~學 Mechanik, 6

~學化學 Mechanochemie, 6

~學性質 Mech. Eigenschaften, 7

4003₀ 大

80~氣壓 Atmosphaere, 13, 32

4022₇ 內

53~擦 Reibung, innere, 20, 26

4060₀ 古

10~爾德堡 Guldberg, 185

4191₄ 極

77~限溶液 Grenzloesungen, 112

概

80~念 Begriff, 1

4410₇ 蓋

60~羅薩克氏定律 Gay Lussac'sches Gesetz, 33

4411₂ 范

10~霍夫 Hoff, J. H. van't, 177

4423₈ 狹

80~義的化學作用 見 化學作用

4433₁ 熱

潛熱 — latente oder verborgene, 56

07~調 Waermetoenung, 155

21~能 Waermeenergie, 56

24~化學 Thermochemie, 6, 57

60~量之測量 Waermemengen, Messung der, 57

66~單位 Waermeeinheit, 57

77~學 Thermik, 6

蒸

12~發 Verdampfen, 49

~發熱 Verdampfungswaerme, 56

~發時之容積變化 — Volumaenderung bei dem, 55

~發區域 Verdampfungsgebiet, 106

37~溜 Destillation, 107

斷續蒸溜法 — gebrochene, 108

38~汽 Daempfe, 49

具不同形態之物體構成之溶液
— aus ungleichen Form-
arten, 134
與固態位相構成之溶液 — mit
fester Phase, 115
等公分分子溶液 — aquimola-
re, 176

30~液定律之意義 Loesungsgese-
tze Bedeutung der, 181

~液中放出氣體 Gasentwick-
lung b. Loesungen, 157

~液中之氣體常數 Gaskon-
stante b. Loesung, 82

~液中析出液體 Flüssige Aus-
scheidung bei Loesungen,
158

~液中析出固體 Feste Aussei-
dung bei Loesungen, 159

~液曲綫 Loesungslinien, 100

~液曲綫之極大與極小 Maxi-
ma u. Minima von Loe-
sungslinien, 101

3318₂ 演

26~釋法 Deduktion, 194

3322₂ 補

77~間法 Interpolation, 130

3410₂ 對

30~流 Konvektion, 186

3412₂ 滯

95~性 Zaehigkeit, 26

3413₂ 法

50~拉第定律 Faradaysches
Gesetz, 203

3414₂ 波

80~義耳氏定律 Boylesches
Gesetz, 32

3512₂ 沸

61~點 Siedepunkt, 15, 52
等恒沸點 — konstanter, 50
~點曲綫 Siedelinie, 136
79~騰 Sieden, 49

3513₂ 濃

00~度 Konzentration, 98, 177
公分分子濃度 — molare, 178,
183

3530₂ 連

24~續函數 Stetige Funktionen,
17

組成之連續函數 — der Zusam-
mensetzung, 83, 96

~續性現象 Stetige Erschei-
nungen, 183

~續性定律 Stetigkeitsgesetz,
130

3611₂ 混

80~合物 Gemenge, 37

液體與固體構成之混合物 — v.
Fluessigkeiten m. festen
Koerpern, 42

混合物之性質 — Eigenschaf-
ten der, 39

超羣混合物 — ausgezeichnetes,
114

最低混合物 — eutektisches,
118

~合物之分離方法 Trennungs-
methoden der Gemenge,
38

3611₂ 溫

00~度 Temperatur, 15

最低溫度 — eutektische, 118

絕對溫度 — absolute, 34

臨界溫度 — kritische, 59

~度計 Thermometer, 15

~度對於反應速度之影響 —
Einfluss auf d. Reaktions-
geschwindigkeit, 186

~度對於飽和平衡之影響 —
Einfluss auf d. Sättig-
ungsgleichgewicht, 92

~度壓力 Temperaturdruck, 17

20~采爾 Wenzel, 185

3711₂ 泡

35~沫 Schaum, 45

- (25)~積 Volum, 8
 臨界容積 — kritisches, 59
 ~度 — spezifisches, 12
 ~積能 Volumenergie, 13
 ~積膨脹率 Volumausdehnung, 23
 60~量分析 Volumetrische Analyse, 170
 ~量分析 Massanalyse, 170

3077₂ 密

- 00~度 Dichte, 12
 ~度之測量 — Messung der, 29
 ~度之測量 見 密度

3080₁ 定

- 21~比定律 Proportionen, Gesetz der konstanten, 149

3113₆ 濾

- 37~過 Filtrieren, 42

3116₁ 潛

- 23~伏 Potentiell, 153
 44~熱 Verborgene Waerme, 56
 ~熱 見 熱

3130₃ 逐

- 21~步定律 Stufengesetz, 74

3210₀ 測

- 60~量 Messung, 7

3213₀ 冰

- 61~點 Eispunkt, 15

3312₂ 滲

- 32~透壓力 Osmotischer Druck, 177

3316₈ 溶

- 02~劑 Loesungsmittel, 96
 ~劑對於反應速度之影響 — Einfluss an d. Reaktionsgeschwindigkeit, 186
 27~解度 Loeslichkeit
 同質異相形式之溶解度 — allotroper Formen, 121

融點上之溶解度 — beim Schmelzpunkte, 120

液體間之有限溶解度 — begrenzte, bei Fluessigkeiten, 102

壓力與溫度對於固態質素溶解度之影響 — fester Stoffe, Einfluss von Druck u. Temperatur, 116

同質異相形式之溶解度 — polymorpher Formen, 197

~解物與溶劑 Geloestes u. Loesungsmittel, 96

~解質素之分子量 Loesliche Stoffe, Molargewichte, 181

30~液 Loesungen, 48, 49, 76

高級溶液 — hoeherer Ordnung, 122

兩液體構成之溶液 — aus zwei Fluessigkeiten, 132

兩固態質素構成之溶液 — aus zwei fest. Stoff. 133

稀薄溶液之性質 — Eigenschaften verduennter, 175

稀薄溶液間之反應 — Reaktionen zwisch. verduennten, 155

純粹質素爲極限溶液 — reine Stoffe als Grenzfaelle der, 88

液態溶液 — fluessige, 40, 96

液態溶液之分離 — Scheidung ders, 105

溶液之蒸汽 — Daempfe der, 106

液體與液體構成之溶液 — fluessig-fluessig, 99

液體與固體構成之溶液 — aus einem fluessigen und einem festen Stoffe, 135

超羣溶液 — ausgezeichnete, 110

固態溶液 — feste, 41

固態質素構成之液態溶液 — aus festen Stoffen, 117

同形態之位相構成之溶液 — aus Phasen gleicher Formart, 132

2496₁ 結

- 45~構 Konstitution, 200
 ~構學說 Strukturtheorie, 200, 201

2591₇ 純

- 90~粹平面 Reine Flaechen, 42
 ~粹質素 見 質素
 ~粹質素之定義 見 質素
 ~粹質素爲極限溶液 見 溶液
 ~粹質素爲極限溶液 見 質素

2600₀ 自

- 23~然律 Naturgesetze, 1, 2, 36, 163
 50~由度 Freiheiten, 61

2693₀ 總

- 52~括性質 Kolligative Eigenschaften, 171, 176, 182

2712₇ 歸

- 24~納結論 Induktionsschluss, 99
 ~納法 Induktion, 194

2720₀ 多

- 12~孔性隔壁 見 隔壁
 21~價的游子 Mehrwertige Ionen, 205
 58~數位相間之平衡 見 平衡

2724₇ 假

- 07~設之分子大小 Molekulargroesse, hypothetische, 182

2752₀ 物

- 16~理 Physik, 3
 21~態 Formarten, 18
 ~態之轉變 — Umwandlung der, 46
 72~質 Materie, 7, 10
 75~體 Koerper, 1

2760₀ 名

- 21~稱 Name, 1

2791₀ 組

- 53~成 Zusammensetzung, 95

游子之組成 — der Ionen, 204

- ~成與性質之關係 — Beziehung zu Eigenschaften, 195
 ~成之連續函數 見 連續函數
 80~合質素之化合物 Zusammengesetzte Stoffe, Verbindungsgewichte ders, 164

2791₇ 絕

- 34~對零點 Absoluter Nullpunkt, 34
 ~對重量 見 重量
 ~對溫度 見 溫度

3014₇ 液

- 21~態物體 Fluessige Koerper, 18
 ~態溶液 見 溶液
 ~態溶液之分離 見 溶液
 ~態晶體 Fluessige Kristalle, 30
 ~態質素構成之氣態溶液 見 氣態溶液
 24~化區域 Verfluessigungsgebiet, 106
 75~體 Fluessigkeiten, 24
 兩液體構成之化合物 — chemische Verbindungen zwier Fl., 143
 ~體混合物 Fluessigkeitsgemenge, 43
 ~體壓縮性 見 壓縮性
 ~體間之有限溶解度 見 溶解度
 ~體與液體構成之溶液 見 溶液
 ~體與固體構成之溶液 見 溶液
 ~體與固體構成之混合物 見 混合物
 ~體與氣體間之平衡 見 平衡

3021₁ 完

- 80~全反應 Vollstaendige Reaktion, 167

3060₈ 容

- 00~度 Raemigkeit, 12
 ~度 見 容積
 ~度之測量 — Messung der, 29
 25~積 Raum, 6
 ~積單位 — Einheit dess, 8

2121₁ 能 Energie, 6

化學能 — chemische, 6

30~之強度因子 — Intensitaetsfaktor der, 14

~之變化爲溶液中化學作用之特徵
Energieveraenderungen als Kennzeichen chemischer Vorgaenge i. Loesungen, 160

~之容量因子 — Kapazitaets- oder Quantitaetsfaktor der, 14

~之常住 Energie, Erhaltung der, 6

2123₁ 卡

60~羅里 Kalorie, 57

2171₀ 比

20~重見 重量

2224₀ 仟

10~一公分分子 Millimol, 174

2241₀ 乳

77~膠 Emulsion, 43

2272₁ 斷

24~續蒸溜法 見 蒸溜

2293₇ 穩

30~定區域 Bestaendigkeitsgebiet, 124

2399₁ 綜

80~合作用 Synthetische Vorgaenge, 125, 129

~合法 Synthese, 127

2421₀ 化

77~學 Chemie, 3

~學方程式 Gleichungen, chemische, 169

~學平衡 見 平衡

~學能 見 能

~學能之容量值 Kapazitaetswerte der chemischen Energie, 170

~學作用 Chemische Vorgaenge, 5

狹義的化學作用 — im engeren Sinne, 125

最簡單之化學作用 — einfachster Art, 47

~學作用之反逆性 — Umkehrbarkeit, 127

~學作用之普通關係 allgemeine Kriterien, 147

~學速度 Chemische Geschwindigkeit, 183

~學式 Formeln, chemische, 166

80~合物 Chemische Verbindungen, 143

~含量 Verbindungsgewicht, 162

應用分子量測量化合物 — Bestimmung aus d. Molar-gewicht, 173

~含量之不定性 — Unbestimmtheit, 169

~含量之測量法 — Methoden z. Bestimmung der, 168

~含量之普通意義 Verbindungs-gewicht, allgemeine Bedeutung, 170

~含量定律 — Gesetz der, 161

~含量單位 — Einheiten, 177

2421₄ 僅

28~作部份溶解之液體之蒸汽 見 蒸汽

2454₁ 特

40~有性質 Eigenschaften, art-eigene oder spezifische, 3

~有性質 見 性質

2492₇ 稀

44~薄溶液之性質 Verduennte Loesungen, Eigenschaften, 175

~薄溶液之性質 見 溶液

~薄溶液間之相互作用 — Reaktion zwisch. v.L., 155

~薄溶液間之反應 見 溶液

41~極 Elektroden, 202

77~學 Elektrik, 6

1090₀ 不

22~穩定形式 Unbestaendige Formen, 73

~穩定情形—Labile Zustände, 63

30~定性質 — willkuerliche, 3

~定性質 見 性質

1111₁ 非

24~結晶體 Amorphe Koerper, 19

25~健全之歸納 Unvollstaendige Induktion, 99

90~常態氣體 Anormale Gase, 191

1128₆ 預

00~言 Vorhersagung, 2

1173₂ 裴

30~安吉爾 Pean de St. Gilles, 185

1223₀ 水

30~之密度及容度 Wasser, Dichte u. Raemigkeit dess, 28

~之蒸發 — Verdampfungswaerme dess, 57

~之蒸汽壓力 — Dampfdruck dess, 53

~之膨脹率 — Waermeausdehnung dess, 28

1242₂ 形

21~態能 Formenergie, 20

1260₀ 副

28~作用 Sekundaere Wirkungen, 186

1323₆ 強

00~度 Intensitaeten, 14

~度 Staerken, 14

1523₆ 融

27~解 Schmelzen, 64

~解壓力曲綫 Schmelzdrucklinie, 65

61~點 Schmelzpunkt, 64

壓力對融點之影響 — Einfluss des Druckes auf den, 65

~點上之溶解度 見 溶解度

~點曲綫 Schmelzlinie, 136, 140

1611₄ 理

46~想液體 Ideale Fluessigkeit, 26

~想接觸劑 見 接觸劑

1625₆ 彈

95~性 Elastizitaet, 20, 189

~性極限 Elastizitaetsgrenze, 20

1723₂ 聚

80~合形態 Aggregatzustand, 195

1780₆ 負

60~量 Negative Mengen, 94

1863₂ 磁

24~化學 Magnetochemie, 6

77~學 Magnetik, 6

2010₄ 重

60~量 Gewicht, 6, 9

比重 — spezisches, 12

絕對重量 — absolutes, 9

相對重量 — relatives, 9

~量單位 Gewichtseinheit, 9

~量常住 — Erhaltung dess, 10

2021₈ 位

46~相 Phasen, 60

~相之組成 — Zusammensetzung, 93

~相定律 Phasengesetz, 61, 93

~相定律對於鹽類之應用 — Anwendung auf Salze, 207

2026₁ 倍

58~數定比定律 Rationale Vielfache, Gesetz ders, 165

74~隨留斯 Berzelius, 174

0010₃ 立

00~方公分 Kubikzentimeter, 8

0020₇ 亨

22~利 Henry, 98

0022₇ 高

27~級溶液 見 溶液

0023₁ 應

77~用分子量測量化合物量 見 化合物量

0041₄ 離

33~心力法 Zentrifugieren, 42

0460₀ 計

~ Meter, 8

0762₇ 部

80~分密度 Teildichte, 98

~分壓力 Teildruck, 81

1000₀ 一

21~價的游子 Einwertige Ionen, 205

1010₀ 工

28~作 Arbeit, 6

1010₁ 三

10~元系統 Dreifaeltige Gebilde, 155

21~態之平衡 見 平衡

46~相點 見 點

~相點上之蒸汽壓力曲綫 Dampfdrucklinien beim dreifachen Punkt, 70

55~軸晶體 Dreiachsige Kristalle, 23

1021₁ 元

50~素 Elemente, 126

~素分析 Elementaranalyse, 127

~素常住 — Erhaltung der, 128, 166

1022₇ 兩

30~液體構成之化合物 見 液體

~液態構成之溶液 見 溶液

60~固態質素構成之溶液 見 溶液

80~氣體構成之化合物 見 氣體

~氣體構成之溶液 見 氣體

霧 Nebel, 44**1040₀ 平**

21~衡 Gleichgewicht, 50

三態之平衡 — der drei Formarten, 68

化學平衡 — chemisches, 167

多數位相間之平衡 — mehrerer Phasen, 189

液體與氣體間之平衡 — Flüssigkeit-Gas, 46

固體與液體間之平衡 — festflüssig, 64

固體與固體間之平衡 — festfest, 71

壓力對於化學平衡之影響 — Einfluss d. Druckes auf das, 91

與固態質素造成之平衡 — mit festen Stoffen, 115

~衡定律 Gleichgewichtsgesetz, 69

~衡情形之測量 Gleichgewichtszustände, Messung, 192

1043₀ 天

21~秤 Hebelwage, 9

~秤 Waage, 185

1062₀ 可

33~溶解質素分子量之測量 見 分子量

1071₆ 電

24~化學 Elektrochemie, 6

27~解液離 Elektrolytische Dissoziation, 203

~解質 Elektrolyte, 202

~解質之湯離平衡 Dissoziationsgleichgewicht der Elektrolyte, 208

編主五雲王
庫文有萬

種千一集一第

理原學化

冊三

著伐斯歐

譯維大柳 吉元湯

路南河海上 王 人行發
五雲

路南河海上 所刷印
館書印務商

埠各及海上 所行發
館書印務商

版初月二十年二十二國民華中

究必印翻權作著有書此

The Complete Library

Edited by
Y. W. WONG

THE FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF
CHEMISTRY

BY W. OSWALD
TRANSLATED BY T'ANG YÜAN CHI & LIU TA WEI
PUBLISHED BY Y. W. WONG
THE COMMERCIAL PRESS, LTD.

Shanghai, China

1933

All Rights Reserved

04942E



7121.6