

化学计算

化 學 計 算

T. S. Long 著
H. V. Anderson
陳 善 晃 譯

商 務 印 書 館 出 版

序

『解答具體問題，乃增進智慧之本。學者非先經過本學程一學期之訓練，則對於化學觀念，多不能深刻了解，是可斷言也。蓋對於四周現象之觀察，及新科學術語之諳練，必有賴於數值關係上之洞察故也。』此乃著者作書之主旨，亦即譯者所深表贊同者也。

原書為利海大學(Lehigh university)一年級下學期所用之教本，由著者格隆(L. S. Long)氏及安德孫(H. Y. Anderson)氏親任教授，頗著成效，我國各大學校近年亦頗有採用，且逐漸推廣。惟因文字隔閡學子諸多不便，爰譯之以嚮讀者。

書中材料，簡明扼要，極能引起學者興趣。每章之首，提綱挈要，以助學者研究之便，章末附習題二種，其一附答案，供課後練習之用；其一不附答案供課堂內考問之用。

本書注重心理方法(mental process)，不重視普通所用之比例法，故解答問題時，側重物理概念之印象。凡由一算式以揣摩題竅及推敲答案，均非本書之意旨也。

原書問世以來，已改版二次，至第三版(現譯版)增加原子量之各種測定法及當量之研究。並將容量分析一章擴充，闡述分子及當量值之概念，使學者對於分析化學問題之解答，獲得穩固之基礎。同時將氣體分析中吸收法及徐緩燃燒法上所用之儀器，加以更詳盡之討論，使學者對於氣體分析中得更深刻之了解。最後於可逆反應一章，加入 P_R 值之決定法。改版至此，頗稱完善，供大學教本之用，固極適宜，且因其淺題簡明，即作高中員生參考讀物，亦無不宜。惟自維譾陋，思慮不及之處，在所難免，尚希讀者不吝指正。

譯者識於上海大夏大學

(本序包括原序大意)一九四一年八月十八日

目 次

第一章	溫度之換算, 絕對零度, 絕對密度, 相對密度, 比重。.....	1
第二章	氣體溫度, 壓力及容積互相間之關係, 分壓, 水蒸汽壓力	14
第三章	定比定律。.....	26
第四章	倍比定律。.....	36
第五章	給呂薩克定律。阿佛加特羅定律。測定分子量之 <u>邁爾法</u> , 沸點法, 及冰點法。.....	49
第六章	實驗式及分子式之作法。.....	65
第七章	原子結構。原子價。化學方程式。.....	75
第八章	氧化及還原。氧化劑及還原劑。氧化及還原方程式之平 衡法。.....	89
第九章	化合量。化學當量。當量溶液。.....	106
第十章	容量分析。.....	121
第十一章	氣體法析。.....	135
第十二章	熱值。熱之強度。.....	148
第十三章	電解。.....	157
第十四章	可逆反應。質量作用。共同離子效應。 P_H 值之表示法。	165
第十五章	溶解度。液度積。 H_2S 之沈澱作用。.....	178
附錄	193
萬國原子量表		
對數表		
索引		

化學計算

第一章

提要

溫度之量度。

1. 百分溫標與華氏溫標之比較。
2. 絕對溫度，即 -273° 。

密度及比重。

1. 絕對密度。每單位容積之質量。
2. 溫度及壓力之標準狀況，即百分度計零度及 760 毫米水銀柱，英文縮寫作 S.T.P.
3. 相對密度。
4. 溫度及壓力對於密度之效應。

氣體。

1. 汽密度或相對密度。

固體及液體。

1. 相對密度。比重。

固體。

1. 阿基米得原理。
2. 物體重於水且不溶於水者之比重。
3. 物體重於水且可溶於水者之比重。
4. 粉狀物之比重。比重瓶。

液體。

1. 比重瓶法。
2. 比重計。

溫度之量度

一物體對於他物體傳熱之程度，稱曰該物體之溫度。通常以(a)百分，(b)華氏，(c)絕對及(d)列氏四種溫標之一之度數表示之。

此四種溫標之比較法，可按照其對於純水之冰點及沸點之基礎比較之。茲示其比較如次：

溫 標	純 水 之 冰 點	純 水 之 沸 點
百 分	0°	100°
華 氏	32°	212°
絕 對	273°	373°
列 氏	0°	80°

通常用之溫標可用第一圖所示比較之。

百分溫度計之冰點與沸點間分爲 100 度，華氏溫度計則分爲 180 度，故

$$1^{\circ}\text{C} = 180/100 = 9/5^{\circ}\text{F}. \quad 1^{\circ}\text{F} = 100/180 = 5/9^{\circ}\text{C}.$$

百分溫標冰點與沸點間之相差數與華氏溫標冰點與沸點間之相差數之比例，可依次式表明之：

$$\frac{^{\circ}\text{C}}{^{\circ}\text{F} - 32} = \frac{100}{180} = \frac{5}{9}$$

故 $^{\circ}\text{C} = 5/9(^{\circ}\text{F} - 32)$ ， $^{\circ}\text{F} = 9/5^{\circ}\text{C} + 32$ 。

惟應用此式時，不可不附帶解釋。

絕對溫標

一切氣體在 0°C 時受冷（假定壓力保持 760 毫米），則每下降 1°C ，其容積必較

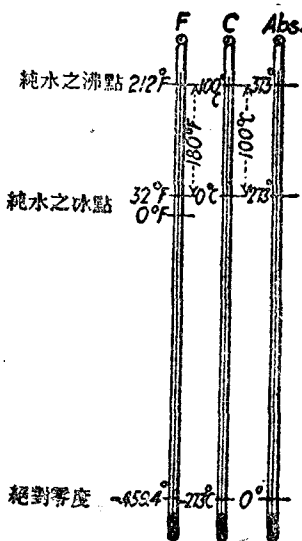
在 0°C 時之容積縮小 $\frac{1}{273}$ 。例如用 273 立

方厘米氣體，使其由 0°C 降至 -100°C ，則必依此關係而縮小，縮小後之容積爲 173 立方

厘米，若冷卻至 -200°C ，則縮小後之容積當爲

73 立方厘米。餘類推。當該氣體冷至 -273°C 時，則其容積在理論上應爲零。此種能使氣體容積在理論上縮小至零之溫度（ -273°C ），稱曰絕對零度（absolute zero）。

惟一切氣體未達此溫度之前，經已液化，故其容積即其液態容積。此種液態容積甚小，溫度變化時，僅稍受變化而已。



第一圖

現今溫度最低可達 -273°C ，達到此溫度時，可使充填氣球用之氫液化。

絕對溫標最先為愷爾文(Lord Kelvin)氏所提出，故有時稱為愷爾文溫標，簡稱愷氏溫標(Kelvin scale)，往往用“°K”或“°A”表示之。

百分溫度加 273°C 則得絕對溫度。例如 68°C 乃純水冰點以上百分度 68 度，而絕對零度為純水冰點下百分度 273 度，故 68° 加 273° ($=341^{\circ}\text{A}$) 即絕對溫度。惟絕對溫度常以百分度表示之。

例一——問百分溫標若干度方可與 120°F 相當？

120°F 為純水冰點以上華氏表 120—32 或 88 度。

華氏表 88 度 $=88 \times 5/9 =$ 百分度 48.8° 。因百分溫標之冰點為 0°C ，故 48.8 百分度係在 0°C 以上 48.8°C 。由是可知 48.8°C 與 120°F 相當。

密度及比重

一物質之絕對密度，為該物質單位容積內之單位質量數。在科學上通常以每毫升克數，或以每升克數表示之。一升空氣，在 0°C 及 760 毫米水銀柱壓力下，其重量為每升 1.293 克。比較氣體密度，習慣上常用 0°C 之溫度及 760 毫米水銀柱壓力作為標準狀況，任何氣體說明在標準狀況下測量者，意即在 0°C 及 760 毫米水銀柱壓力下測量之。760 毫米高之水銀柱之壓力與空氣之壓力相等。此種由四週空氣所成之壓力，稱曰大氣壓力，適與 760 毫米水銀柱壓力相等時，特稱一氣壓。

將相等容積二物質之重量比較時，則得相對密度，即

$$\text{相對密度} = \frac{\text{已知容積物質之重量}}{\text{容積相等之另一標準物質之重量}}$$

固體、液體及氣體之容積，隨溫度而變化，因之，其密度亦隨溫度而變化，故表示一物質之密度時，必須表明溫度。

壓力之變化對於固體及液體容積之效應甚微，故在問題中除非需要極端準確，否則對於固體及液體之密度，無須表明壓力。惟氣體容積對於壓力之效應甚大，表示其密度時，必須表明壓力。

氣體

氣體之密度常用氫或空氣之密度比較之。

$$\text{一氣體之相對密度} = \frac{\text{已知容積之氣體之質量}}{\text{容積相等之另一種標準氣體之質量}}$$

故表示氣體密度時，必須表明溫度及壓力。且欲着重於數字上之意義，必須在標準狀況下，即 0°C 及 760 毫米壓力下比較之。

汽密度 (vapor density) 常與相對密度 用作相同之意義。惟本書所述者乃用 0°C 及 760 毫米壓力之氫作比較之基礎；至相對密度 則係用其他氣體作比較基礎。一升氫在標準狀況下重量 0.08987 克。

例——設二氧化碳，在標準狀況下量得其容積為 2,000 立方厘米，重量為 5.148 克。試計算(a)其絕對密度，及(b)其汽密度。

$$\text{絕對密度} = \text{每單位容積質量} = \frac{5.148 \text{ 克}}{2.6 \text{ 升}} = \text{每升 } 1.98 \text{ 克 (標準狀況)}。$$

因一升氫在標準狀況下重 0.08987 克。而

$$\text{汽密度} = \frac{\text{一升二氧化碳在標準狀況下之重量}}{\text{一升氫在標準狀況下之重量}}$$

$$\text{故 汽密度} = \frac{1.98 \text{ 克/升}}{0.08987 \text{ 克/升}} = 22.03$$

固體及液體

固體及液體之密度常用水之密度比較之。與水比較所得之相對密度，稱曰比重 (specific gravity)。比較時除非特別注明，否則常在大氣壓力

下與 4°C 之水比較之。故固體或液體之比重 = $\frac{\text{某容積固體或液體之質量}}{\text{等容積 } 4^{\circ}\text{C} \text{ 之水之質量}}$ 。

一立方厘米，英文略作 cc，為千分之一升，稱爲一毫升，英文略作 ml。在 4°C 時一毫升之水重一克，在 15°C 時一毫升汞重 13.559 克。故在 15°C

$$\text{時，汞之比重爲 } \frac{13.559 \text{ 克/立方厘米}}{1.000 \text{ 克/立方厘米}} = 13.559。$$

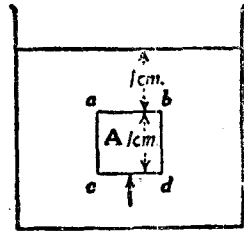
固 體

$$\text{如上所述，固體之比重} = \frac{\text{某容積固體在一定溫度時之質量}}{\text{與固體容積相等之水之質量}}$$

與固體容積相等之水其質量，係依次法求之：先權定固體在空氣中之重量，次權定其在水中之重量，二者相差乃固體在水中減少之質量，亦即與固體容積相等之水之質量。此種求比重法適與阿基米得原理(Archimedes principle) 相吻合。此原理謂一物體全部沈於一液體中，則該物體受一種浮力，此種浮力等於其容積之液體之重量。茲闡明之如次：如第二圖，設 A 為一正立方體，每邊長度一厘米，沈於水中，以線繫之，以便阻止其沈於器底，並使其離水面之距離適為一厘米。水中水平面壓力等於該立方體一面之面積與其最上一面至水面距離之水柱之質量。故 ab 面所受之下壓力為 1 克，而 cd 面所受之上壓力為 2 克。因上壓力大於下壓力，故有浮力施於該立方體上；而此種浮力遂等於上下二壓力之差或等於 1 克。被該立方體所排擠之水之容積為立方厘米，其重量當為 1 克，故該立方體所受之浮力等於與該立方體容積相等之水之質量。由是可知一物體先在空氣中權重，次在水中權重，所減少之質量等於與其容積相等之水之質量。

測定固體比重，計有下列三種情形：

1. 物體重於水時，其比重等於其在水中權重時所減少之重量除其在空氣中之重量。依上所示，在水中所失之重量等於固體所排擠之水之重量，而被排之水之容積當與固體之容積相等。



第 二 圖

2. 物質重於水，但可溶於水者，先將物質在空氣中權定重量，次將其沈入無溶解性之液體如石油醚中，再權定其重量；但所用之液體必須預先明瞭其比重。前後二重量之差，為與該固體物質容積相等之石油醚之質量。

由此，其比重(與水比較)即可依次例計算之：

例——設有糖一塊，在空氣中權之重為 4.00 克，沈入石油醚中權之重

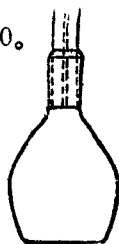
2.3752 克。假定石油醚之比重為 0.65，試計算糖之比重。

糖在空氣中之重量	4.000 克
沈於石油醚中之重量	<u>2.375 克</u>
與糖容積相等之石油醚之重量	1.625 克

惟石油醚之密度僅為水之百分之六十五倍，即 $\frac{65}{100}$ 。而與石油醚容積相等

時之水爲 $\frac{100}{65} \times 1.625 \text{ 克} = 2.5 \text{ 克}$ ，故糖之比重當爲 $\frac{1.00}{2.5} = 1.60$ 。

3. 物質不溶於水且成粉狀者，其比重測定法，係先權定一小瓶或比重瓶（第三圖所示者，最稱便利）之重量。假定爲 8.754 克。今以水充滿瓶中及其毛細管，再權定其重量。假定權得 20.004 克。二重量之差當爲瓶內水之重量，即 11.250 克。



第三圖

粉末在空氣中權得之重量，假定爲 3.555 克。

除去瓶塞，置粉末於瓶內，留心將瓶塞蓋上，如此則粉末排擠瓶內之水，從瓶塞上之毛細管溢出，排出之水之容積當與粉末容積相等。權定其重量。假定此時瓶與瓶內粉末及水之重量爲 21.782 克。

設 A 爲充滿水之瓶之重量與粉末在空氣中重量之和，B 爲瓶與瓶內粉末及水三者重量之和，則 A 減 B 等於被排擠之水之質量。

瓶充滿水時之重量 = 20.004 克

粉末在空氣中之重量 = 3.556 克

A = 23.560 克

B = 21.782 克

A - B = 被排擠之水之質量 = 1.778 克

因粉末在空氣中之質量 = 3.556 克

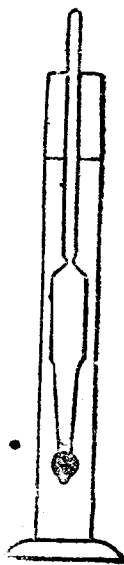
而與粉末容積相等之水之質量 = 1.778 克

故粉末之比重 = $\frac{3.556 \text{ 克}}{1.778 \text{ 克}} = 2.00$ 。

液 體

液體之比重可用 (a) 比重瓶，(b) 比重計或，(c) 未斯特法爾天平 (Westphal balance) 測定之。用比重瓶時，先將液體充滿瓶內，測定液體之重量，假定爲 M，次將 4°C 之純水充滿比重瓶，再測定純水之質量假定爲 L，則 M/L 爲該液體在該溫度時之比重。

比重計爲一已知重量之玻璃球管，上端可浮於液體面上，下端則沉入液內；沉入液內時之深度，視液體之比重而定，並可從球管莖上所刻之度數觀察之而求得液體之比重。其



第四圖

製造時係用已知比重之各種液體製成。第四圖所示爲一種最便利之形式。

習 題 一

1. 試將下列溫度變爲百分溫標之度數： 2°F , 2000°F , 200°F , -20°F , -200°F 。
答： -16.67°C ; 1093.33°C ; 93.33°C ; -28.88°C -128.8°C 。
2. 試將 16°C , 160°C , -16°C , 1600°C , 600°C 等溫度變爲華氏溫標之度數。
答： 60.8°F ; 320°F ; 3.2°F ; 2912°F ; 1112°F 。
3. 何爲『絕對零度』之意義？試申明之。絕對溫度通常如何表示之？
4. 絕對溫度若干度方可與 -180°C , 0°F , -40°F , 100°C , 200°F 相當？
答： 98°A ; 255.23°A ; 233°A ; 373°A ; 366.83°A 。
5. 試計算華氏溫標變爲百分溫標 5 倍時之溫度。
答： $+50^{\circ}\text{F}$ 。
6. 問華氏溫標及百分溫標各幾度方與 225°A 相當？
答： -544°F -48°C 。
7. 華氏溫標之零度與若干度 (a) 百分溫標及 (b) 絕對溫標相當？
答： $(a)-17.77^{\circ}\text{C}$, $(b)235.23^{\circ}\text{A}$ 。
8. 乙醇在 -117.6°C 結冰，在 78.4°C 沸騰。試計算與華氏溫標相當之度數。
答： -178.68°F ; 173.12°F 。
9. 進行一實驗時，由華氏溫度計表明 30° 之變化，問此溫度適合百分度若干度？
答： 16.66°C 。
10. (a) 液態氧之沸點爲 -297.4°F , (b) 液態氮之沸點爲 -37.3°F , (c) 液態氫之沸點爲 423°F , (d) 液態氯之沸點爲 -321°F 。試計算百分溫標上之相當值。
答： $(a)-183.0^{\circ}\text{C}$; $(b)-38.5^{\circ}\text{C}$; $(c)-252.77^{\circ}\text{C}$; $(d)-196.11^{\circ}\text{C}$ 。
11. 今有普通金屬五種，其沸點如下：
(a) 鉑 1755°C 。
(b) 鋁 658.7°C 。
(c) 銅 1083°C 。
(d) 金 103°C 。
(e) 銀 960.5°C 。
試計算各與華氏溫標相當之溫度。
答： $(a)3191^{\circ}\text{F}$; $(b)1217.66^{\circ}\text{F}$; $(c)1981.4^{\circ}\text{F}$ 。
 $(d)1945.4^{\circ}\text{F}$; $(e)1760.9^{\circ}\text{F}$ 。
12. 今有普通金屬五種，各沸點如次：
(a) 鎊 1166°F ; (b) 鎂 520°F ; (c) 鎘 609.5°F ; (d) 錫 449.4°F ; (e) 鋅 786.9°F 。
試計算百分溫標上之相當值。
答： $(a)630.0^{\circ}\text{C}$; $(b)271.11^{\circ}\text{C}$; $(c)320.83^{\circ}\text{C}$ 。
 $(d)231.88^{\circ}\text{C}$; $(e)419.39^{\circ}\text{C}$ 。
13. 今有一種氣體，在標準狀況下測得其容積爲 530 立方厘米，重量爲 0.4816 克。試計算其絕對密度。
答： 0.7707 克/升。
14. 設有氯化氫氣，在標準狀況時之容積爲 300 立方厘米，重量爲 0.4923 克。試計算其

絕對密度。

答：1.641 克/升。

15. 已知在標準狀況下之氮，5 升重 6.2535 克。試計算其汽密度。 答：13.91。

16. 在標準狀況下之氯，50 立方厘米重 0.161 克。試計算其汽密度。 答：35.81。

17. 在標準狀況下之氧，3 升重 4.2873 克。試計算其汽密度。 答：15.89。

18. 今有花崗石一片，在空氣中之重量為 2.36 克，在 4°C 時之水中重 1.56 克。試計算該樣品之比重。 答：2.95。

19. 試由 4°C 之水 1 立方厘米重 1 克之前題，以計算 1 加倫水在 4°C 時之磅數。 答：8.3 磅。

20. 試由下列紀錄計算一種紅石板(red slate)樣品之比重：

該樣品在空氣中之重量	5.0 克
比重瓶空虛時之重量	18.4786 克
比重瓶充滿水時之重量	37.9708 克
比重瓶+樣品+水(充滿該瓶)之重量	41.0397 克

答：2.58。

21. 試由下列紀錄測定一種礦物粉末之比重：

樣品在空氣中之重量	3.0 克
比重瓶空虛時之重量	13.2014 克
比重瓶充滿水時之重量	37.8103 克
比重瓶+樣品+水之重量	39.6307 克

答：2.54。

22. 今有一瓶，適可容 336 克水，亦可容 570 克硫酸。試計算該酸之比重。 答：1.695。

23. 試由下列紀錄計算一種油之比重：

比重瓶之重量	18.1482 克
比重瓶充滿水時之重量	64.4932 克
比重瓶充滿油時之重量	48.9615 克

答：0.664。

24. 試由下列紀錄計算一種礦物粉末之比重：

樣品在空氣中之重量	3.0 克
比重瓶充滿水時之重量	26.5 克
比重瓶+樣品+水之重量	28.5 克

答：3.0。

25. 設有一瓶重 50.5 克，充滿水時重 258.58 克，充滿油時重 220.2 克。試計算 (a) 該瓶之容量及 (b) 油之比重。 答：(a) 208.08; (b) 0.815。

26. 設有玻璃一小塊，在空氣中之重量為 258.6 克，在 4°C 時水中之重量 152.6 克，在硫酸中之重量為 92 克。試計算硫酸之比重。 答：1.571。

27. 設松節油之比重為 0.873，一加倫水之重量為 8.345 磅。試計算一加倫松節油之重

量。

答：7 285 磅。

28. 設亞麻仁油之比重為 0.926，一加倫水之重量為 8.345 磅。試計算 50 磅亞麻仁油之容積。
答：6.469 加倫。

29. 設有硝酸溶液一種，比重 1.25，含硝酸重量百分之 39.82。試計算該溶液 10 立方厘米內所含 HNO_3 之重量。
答：4.9775 克。

30. 設有鹽酸溶液一種，比重 1.19，含鹽酸重量百分之 39.8。問該溶液含 25.0 克鹽酸時，其容積應為若干？
答：52.78 立方厘米。

31. 設硫酸之比重為 1.525，含 H_2SO_4 重量百分之 62。問含 100 克 H_2SO_4 時，其容積若干？
答：105.6 立方厘米。

32. 設有氫氧化鈉溶液一種，比重 1.153，含 NaOH 重量百分之 14。(a) 問該溶液 5 升內含 NaOH 若干？(b) 問該溶液含 20 克 NaOH 時，其容積若干？
答：(a) 807.1 克；(b) 123.9 立方厘米。

33. 設有碳酸鈉溶液一種，比重 1.1029，含 Na_2CO_3 重量百分之 10。(a) 問該溶液 250 立方厘米應含 Na_2CO_3 若干克？(b) 問該溶液含 10 克 Na_2CO_3 時，其容積應為若干立方厘米？
答：(a) 27.57 克；(b) 90.6 立方厘米。

34. 設有硫酸一種，比重 1.615，含 H_2SO_4 重量百分之 70。(a) 問該酸 10 加倫時之重量若干？(b) 問該酸含 H_2SO_4 184 磅時，其容積應為若干加倫？
答 (a) 134.0 磅；(b) 19.6 加倫。

35. 今有一罐，可容水 100 磅或硫酸 183.9 磅。(a) 問該罐之容量為若干加倫？(b) 試計算該酸在 4°C 時之比重。
答：(a) 12.0 加倫；(b) 1.839。

36. 純鐵之比重為 7.85。何為其密度（以每立方英寸磅數表示之）？試計算長 25 英尺，每邊為 $1\frac{1}{2}$ 英寸見方之鐵棒之重量。
答：每立方英寸 0.282 磅 = 密度；鐵棒之重量 190.35 磅。

37. 鉑之比重為 21.36。設有鉑絲一種，直徑為 0.92 毫米。問該鉑絲重 1.1 克時，其長度若干？
答：77.52 毫米。

38. 銅之比重為 8.9。設有 12 英寸長之銅絲重 0.0078 磅。試計算該銅絲之直徑。
答：0.0507 英寸。

39. 設有金一小塊，其比重為 19.3 可排擠水 9.5 立方厘米。試計算其重量。
答：183.35 克。

40. 設有容量 100 立方厘米之量筒，盛水達 75 立方厘米之度；今加入 25 克斜方砒（比重為 2.04）。問筒內水平線應達何處？
答：87.2 立方厘米。

習 題 二

41 問百分溫標及華氏溫標若干度適與 200°A 相當？

42. 試計算華氏溫標與百分溫標度數相同時之溫度。

43. 今有金屬五種，各熔點如次：

鉍 1280°C, 銻 1615°C, 鈷 1480°C, 鎘 3400°C, 銻 651°C。

試以華氏溫度計之度數表示之。

44. 今有合金五種,各熔點如次:

鎂鋁齊 (magnalium, 90Al, 10Mg), 1126.4°F。

武茲合金 (Woods metal, 50Bi, 25Pb, 12.5Sn, 12.5Cd), 149.9°F。

不變鋼 (invar, 63.8Fe, 36Ni 0.2C), 2726.6°F。

摩內爾合金 (Monel metal 60Ni, 33Cu, 6.5Fe), 2480°F。

減摩合金 (antifriction, 75 Sn, 12.5Sb, 12.5Cu), 451.4°F。

試以百分度表示之。

45. 今有合金五種,各熔點如次:

鐘銅 (bell metal, 78Cu, 22Sn) 870°C。

紅黃銅 (red brass, 85Cu, 15Zn) 1030°C。

鎳鐵齊 (platinite), 53.85Fe, 46Ni, 0.15C) 1470°C。

鎳鎳齊 (nichrome, 60Ni, 24Fe, 16Cr) 1350°C。

鎳鋼 (nickel steel, 96.5Fe, 3.5Ni) 1530°C。

試以華氏溫度計之度數表示之。

46. 今有難熔物質五種,各熔點如次:

二氧化矽 3192°F。

氧化鎂 5072°F。

二氧化鎢 4892°F。

鉻鐵礦耐火磚 3956°F。

鐵鉍晶石耐火磚 3308°F。

試以百分度表示之。

47. 茲有貴重氣體五種,各臨界溫度及臨界壓力如次:

氦在 2.75 氣壓時 5°A。

氦在 29 氣壓時 53°A。

氫在 52 氣壓時 156°A。

氫在 54.3 氣壓時 210°A。

氖在 54 氣壓時 258°A。

試以百分度及華氏度表示各溫度。

48. 試將下表之空白處填上適當之溫度:

物 質	C	°F	°A
汞之沸點為	38.8		
一氧化碳之臨界溫度為			131.9
氫之沸點為	-186.0		
氬之冰點為			20.0

49. 次表所列各種氣體,通常用作凍劑,各氣體之臨界溫度及臨界壓力如表中所示:

氣 體	°C	°F	°A	臨 界 壓 力
氮		266.00		115.0
二 氧 化 碳	31.1			73.0
二 氧 化 硫		311.27		78.9
液 態 空 氣	-140.0			39.0

試將表內空白處填上適當之溫度。

50. 設有氣體一種，在標準狀況下為 500 立方厘米，重 0.982 克。試計算該氣體(a)與空氣比較時之相對密度及(b)與氮比較時之相對密度。

51. 設有一種氣體，對於空氣之相對密度為 2.265。試計算該氣體在標準狀況時一升之重量。

52. 下列各貴重氣體之絕對密度為：

氦 0.1782; 氖 0.9002, 氫 1.7809, 氮 3.7080, 氬 5.8510,

試計算各氣體(a)之汽密度及(b)與空氣比較時之相對密度。

53. 今有實驗室中常用之氣體五種，各絕對溫度如次：

硫化氫 1.5392; 氯 3.2140; 氮 0.7708; 二氧化碳 1.9768; 氫 1.2507;

試計算各氣體(a)之汽密度及(b)與空氣比較時之相對密度。

54. 今有氣體燃料四種，其汽密度如次：

乙炔 C_2H_2 , 13.120;

乙烷 C_2H_6 , 15.030;

乙烯 C_2H_4 , 14.030;

甲烷 CH_4 , 7.976;

試計算各氣體(a)之絕對密度及(b)與空氣相比較之相對密度。

55. 設有液體一種，容積 200 立方厘米時重 250 克。問何為該液體之比重？

56. 椰子油之比重為 0.926。試計算其重量 150 磅時之容積。

57. 設甘油 15 立方厘米，重 18.9 克。試計算其比重。

58. 試由下列記載計算一種液體之比重：

比重瓶空虛時之重量

18.1472 克

比重瓶充滿水時之重量

64.4635 克

比重瓶充滿油時之重量

48.9600 克

59. 設有一玻璃球，在空氣中之重量為 9.25 克，在水中之重量為 8.2 克，在汽油中之重量為 8.35 克。問何為汽油之比重？

60. 設有一比重瓶重 16.525 克，充滿水時重 35.639 克，充滿另一種液體時，重 42.779 克。試計算該液體之比重。

61. 今有 KOH 之樣品一種，在空氣中之重量為 11.3 克，在油中之重量為 7.4 克。假定 KOH 之比重為 2.00。試計算油之比重。

62. 一物體在空氣中之重量為 9.2 克，在水中之重量為 7.5 克，在油中之重量為 8.5 克。試計算油之比重。

63. 今有黃鐵礦一塊，在空氣中之重量為 4.894 克，在水中之重量為 3.89 克。試計算其比重。

64. 設有金屬一塊，重 15 克，可排擠水 10 立方厘米。試計算該金屬之比重。

65. 鐵之比重為 7.28。試計算其容積 230 立方厘米時之重量(克)。

66. 今有金屬一塊，在空氣中之重量為 2.9476 克，在水中之重量為 2.6470 克。試計算 (a) 該金屬之比重；(b) 該金屬成每邊 3 厘米正立方體之重量及 c. 該金屬重 2 仟克時之容積。

67. 試由下列記載計算一種金屬之比重：

樣品在空氣中之重量	2.500 克
比重瓶空虛時之重量	4.420 克
比重瓶充滿水時之重量	10.455 克
比重瓶含樣品及充滿水時之重量	12.665 克

68. 試由下列記載計算沙之比重：

瓶之重量	26.8990 克
沙之重量	3.1255 克
瓶內盛沙並充滿水時之重量	66.7250 克
瓶內充滿水時之重量	64.7990 克

69. 今有鋼製機械零件一種，重 1,250 磅。若用鎂鋁齊 (magnalium) 鑄成，問其重量如何？(假定鋼之比重為 7.83，鎂鋁齊之比重為 2.5。)

70. 設比重為 1.83 之硫酸，含 H_2SO_4 重量百分之 92.10。試計算該硫酸 25 立方厘米內所含之 H_2SO_4 重量(克數)。

71. 茲有一船硝酸，比重為 1.420，含 HNO_3 重量百分之 69.8。問該硝酸含有 10 克 HNO_3 時，其容積應為若干立方厘米。

72. 設有氫氧化鉀溶液一種，比重 1.424，含 KOH 重量百分之 40.9。問該溶液 50 立方厘米內含 KOH 若干克？

73. 設有氫氧化鈉溶液一種，比重 1.333，含 NaOH 重量百分之 35。問該溶液含 20 克 NaOH 時，其容積應為若干立方厘米？

74. 一鋼製糖藏乙醇(比重 0.8164，含 C_2H_5OH 重量百分之 90) 250 升。(a) 試計算該糖內乙醇之重量，(b) 該項乙醇含 C_2H_5OH 100 克時，其容積應為若干立方厘米？

75. 純醋酸之比重為 1.0524，含 $HC_2H_3O_2$ 重量百分之 99。(a) 問該酸 2.5 升內應含 $HC_2H_3O_2$ 若干克？(b) 問該酸含 25 克 $HC_2H_3O_2$ 時，其容積應為若干立方厘米？

76. 設有酸性溶液一種，係以 25 立方厘米硫酸(比重 1.8354，含 H_2SO_4 重量百分之 93.19) 與水稀釋至一升而成。試計算該溶液 25 立方厘米內所含 H_2SO_4 之重量。

77. 設有稀硝酸溶液一種，係以 6.4 立方厘米硝酸(比重 1.4134，含 HNO_3 重量百分之 70) 與水稀釋至 1 升而成。試計算該溶液 100 立方厘米內所含 HNO_3 之重量。

78. 設有稀鹼性溶液一種，係以 100 立方厘米苛性鈉溶液(比重 1.39，含 NaOH 重量百分之 36) 與水稀釋至 1 升而成。問該溶液含 1 克 NaOH 時，其容積應為若干立方厘

米？

79. 設有稀鹼性溶液一種，係以 100 立方厘米苛性鉀溶液（比重 1.390，含 KOH 重量百分之 40）稀釋至 1 升而成。試計算該溶液含 10 克 KOH 時之立方厘米數。

80. 設有稀鹽酸溶液一種，係以 100 立方厘米鹽酸（比重 1.2003，含 HCl 重量百分之 39.86）與水稀釋至 1 升而成。問該溶液含 5 克 HCl 時之容積，應為若干立方厘米？

第二章

提要

氣體性質之解釋。

波義耳定律：溫度不變時，氣體之容積與壓力成反比例。

溫度不變時，氣體之密度與壓力成正比例。

給呂薩克定律：壓力保持一定時，氣體之容積與絕對溫度成正比例。

壓力保持一定時，溫度升高，則密度降低。

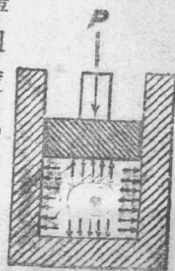
溫度及壓力之效應。

分壓力——道爾頓定律：混合氣體佔一空間時之總壓力，可視為各成分氣體獨自佔此空間壓力之和。

水蒸氣壓（見附錄第三表）。

壓力及溫度變化時，對於氣體容積之效應

由審慎之測定，知組成物質之分子幾乎有極不可壓縮性。意即以極大壓力壓於各分子，其形狀上之變化甚微。固體及液體被極大壓力所壓時，其容積僅略為縮小。由此證明固體及液體之分子，組織甚密，不易再行壓縮。但在氣體之情形內，吾人假定其分子疎鬆而互相離開。當其受壓時，壓力增加，則容積減小，即其明證也。氣體之分子富於活動性，時時以高速度依直線方向而運動，並互相衝撞，反動以致發生其他方向之運動。又因富於彈性，故雖衝撞，亦不致損失動能。又分子已互相衝撞，則在其藏器內，自然可與器壁起繼續性之衝撞，衝撞之結果，對於器壁生出一種壓力，而器壁對於氣體亦同時生出一種相等之壓力。試舉例說明之：如第五圖所示，設有氣體一種，藏於一圓筒內，以一種壓力 P 壓之。氣體粒子與筒壁衝撞所生之壓力，係與壓力 P 相等，故能阻止活栓向下移動。分子運動之速度，視溫度而不同，溫度愈高，則速度愈大，結果氣體所擁之能亦愈大。若該氣體受熱，則分子運動速度增加，能亦隨之而增加，其每分鐘衝撞次數以及衝撞筒壁時施於壁上之壓力亦因而增加。反之，若溫度降低，則分子速度降低，能亦減少，每分鐘衝撞筒壁之次數以及對於壁上所施之壓力亦隨之降低。

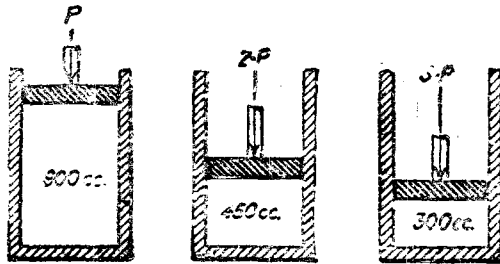


第五圖

如氣體之溫度保持不變，而僅增加壓力，則氣體即行縮緊。換言之，即氣體之容積縮小。分子縮緊之結果，能使互相衝撞之次數更為頻繁。衝撞次數已增加，則對於器壁所增之壓力，足以與所增之外壓力相平衡。

1660 年波義耳(Boyle)氏首先求得壓力增加時對於氣體容積數值上之效應。波氏以各種分量之水銀，將空氣壓於一個 U 形管內。由此實驗結果，證明溫度保持不變時，氣體之容積與壓力成反比例。此即波義耳之氣體定律。茲說明之如次：

如第六圖所示，設有圓筒盛一氣體 900 立方厘米，所受之壓力為 P 。如壓力增加一倍，則氣體容積縮小至原容積之半數為止。換言之，即壓力為



第 六 圖

$2P$ 時，氣體之容積為 450 立方厘米。若壓為 $3P$ ，則容積減至 300 立方厘米。餘類推。

大氣之標準壓力，等於水銀柱橫截面單位面積及 760 毫米高之重量。此種標準壓力，稱曰一氣壓。水銀之密度為 13.596，故 760 毫米或 76 厘米高之水銀柱之重量，每平方厘米 13.596 \times 76 克或 1,033.3 克。或為每平方英寸 14.7 磅。

溫度之效應

由實驗知氣體在 $0^{\circ}\text{C}(273^{\circ}\text{A})$ 時受熱，則每增高百分度一度，其容積必膨脹原容積 $\frac{1}{273}$ 。同理，每降低百分度一度，則縮小 $\frac{1}{273}$ 。此乃就壓力不變而言。故

在 $0^{\circ}\text{C}(273^{\circ}\text{A})$ 時之任何氣體，假定為 273 立方厘米，
則 在 $1^{\circ}\text{C}(274^{\circ}\text{A})$ 時 為 274 立方厘米，

在 2°C (275°A) 時	為 275 立方厘米,
在 100°C (373°A) 時	為 373 立方厘米,
在 -1°C (272°A) 時	為 272 立方厘米,
在 -2°C (271°A) 時	為 271 立方厘米,
在 -100°C (173°A) 時	為 173 立方厘米,
在 -200°C (73°A) 時	為 73 立方厘米,
在 -250°C (23°A) 時	為 23 立方厘米,

餘類推。

1801 年給呂薩克 (Gay-Lussac) 氏首先說明此種溫度增加,則容積增大之關係。給氏謂壓力不變時,氣體之容積與絕對溫度成正比例。是謂給呂薩克定律。

例 1.——設有氣體一種,在 0°C 時量得其容積為 10 升,假定壓力不變,問在 100°C 時之容積若干?

$$0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{A}$$

$$100^{\circ}\text{C} = 373^{\circ}\text{A}$$

溫度由 273°A 增至 373°A , 根據給呂薩克定律, 容積亦必隨之而增, 故所求之容積為 $10 \times 373 / 273 = 13.66$ 升。

例 2.——設有氣體一種, 在大氣壓力下, 32°C 時, 量得其容積為 3 升。假定壓力不變, 問溫度降至 18°C 時, 其容積若干?

$$32^{\circ}\text{C} = 305^{\circ}\text{A}$$

$$18^{\circ}\text{C} = 291^{\circ}\text{A}$$

此氣體由 305°A 冷降至 291°A , 根據給呂薩克定律, 其容積必減少。故所求之容積應為 $3 \times 291 / 305 = 2.86$ 升

溫度及壓力同時變化時,對於氣體之效應

溫度與壓力均變時,對於氣體容積之效應,可先假定壓力不變,以計算溫度變化時之效應,然後假定溫度不變,以計算壓力變化時之效應。茲示二例於次以說明之:

例 1.——設有某重量之氣體,在 20°C 及 700 毫米壓力下,容積為 250 立方厘米。試計算該氣體在 5°C 時, 740 毫米壓力下之容積。

如壓力保持不變,而僅溫度變化,則因

$$20^{\circ}\text{C} = 293^{\circ}\text{A}$$

$$5^{\circ}\text{C} = 278^{\circ}\text{A}$$

即溫度由 293°A 降至 278°A , 可知容積必縮小。故應以小於一之分數乘

原容積，或 $250 \times \frac{278}{293} = 237.2$ 立方厘米。

所得之 237.2 立方厘米數，係在 700 毫米壓力時之容積，今壓力由 700 毫米增加至 740 毫米，可知此容積當更縮小（波義耳定律）。故應以另一個小於一之分數乘此容積（237.2 立方厘米）即 $237.2 \times 700/740 = 224.3$ 立方厘米。此即所求之容積。

例 2.——設有一定量之氣體，在 15°C 時 750 毫米壓力下，測得 500 立方厘米。設將此一定量之氣體在 50°C 之容器內壓縮至 400 立方厘米，問需壓力若干？

$$15^{\circ}\text{C} = 288^{\circ}\text{A}$$

$$50^{\circ}\text{C} = 323^{\circ}\text{A}$$

溫度由 288°A 昇至 323°A 。若容積保持不變，則因溫度升高而壓力增加，此即溫度變化之效應。故應以大於 1 之分數乘原壓力，即 $750 \times 323/288$ 。

今須在 323°A 之溫度下，將該氣體由 500 立方厘米壓縮至 400 立方厘米，故壓力須視其縮小程度而增加（假定溫度保持不變）。由是再應以 $500/400$ 乘前值，即所求之壓力為 $(750 \times 323/288) \times 500/400 = 1,051.3$ 毫米。

壓力及溫度變化時，對於氣體密度之效應

由前已知氣體之容積與壓力成反比例。由此而知氣體之密度，與壓力成正比例。蓋氣體被壓時，則容積因之而縮小，其重量仍無變化。換言之，即使同一重量之氣體佔較小之容積，故密度增大。例如第六圖所示，假定

有 900 立方厘米氣體在圓筒內，重 4.5 克，則密度為 $\frac{4.5\text{克}}{900\text{立方厘米}} =$ 每立方厘米 0.005 克，或每升 5 克。

當該氣體之容積被二倍壓力壓縮至 450 立方厘米時，則其密度為 $\frac{4.5\text{克}}{450\text{立方厘米}} =$ 每立方厘米 0.01 克，或每升 10 克。因氣體之總重量始

終保持 4.5 克，故壓力增至二倍，密度亦增至二倍。同理壓力增至三倍，密度亦當增至三倍。餘類推。

溫度變化，對於氣體之密度亦有效應，此乃意中之事。試就暖室內之空氣而言，近天花板者必較近地板者為暖。因空氣較暖者，密度比較冷者為低，故暖者上昇，冷者下降。

溫度愈高，則氣體容積愈大，但其重量不變。故氣體之密度，(即每單位容積質量)隨溫度之昇高而減小。換言之，即氣體密度與絕對溫度成反比例。

茲示一例於次，以資說明溫度與壓力同時變化時，對於氣體密度之效應。

例——氮之絕對密度為 0.1782。試計算此氣體在 25°C 及 740 毫米壓力下之密度。

氣體之絕對密度等於標準狀況時每單位容積之質量，而以每升克數表示之，前章已述及矣。

今題中所問之溫度係由 0°C 變為 25°C ，壓力係由 760 毫米變為 740 毫米。因

$$0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{A}$$

$$25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{A}$$

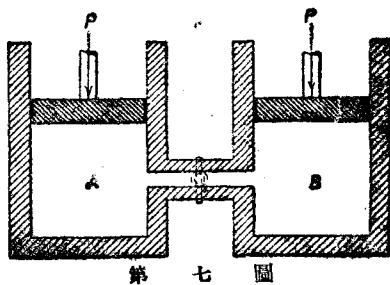
即溫度由 273°A 昇至 298°A ，故密度必減小，而應以小於 1 之分數乘其絕對密度，即 $0.1782 \times 273/298$ 。

同時因溫度之昇高而壓力減小，致使密度更行減少 $740/760$ (絕對密度與壓力成正比例)。

故氮在 25°C 及 740 毫米壓力下之密度為 $(0.1782 \times 273/298) \times 740/760 = 0.1588$ 克/升。

分壓力

設有 A, B 二容器(第七圖), 各在 P 之壓力下容相異氣體 1000 立方厘米。若使二器相通, 未幾則 A 器內之氣體彌散於 B 器內, B 器內之氣體彌散於 A 器內而互相混合, 至二氣體混合物之成分在二器內各點相同為止。A 器內之氣體由 1,000 立方厘米膨脹至 2,000 立方厘米, B 器內之氣體亦由 1,000 立方厘米膨脹至 2,000 立方厘米



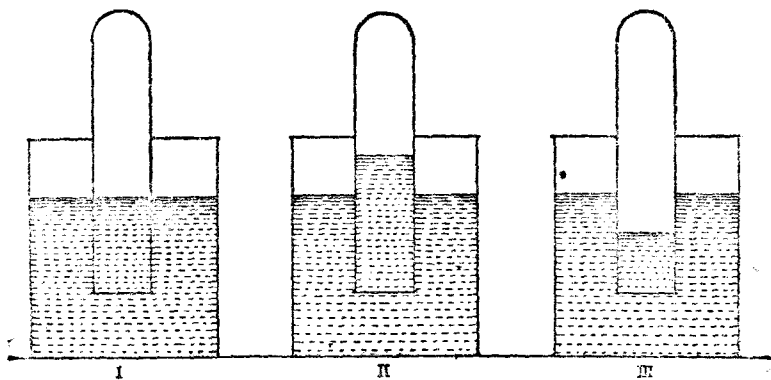
米。各氣體之容積已增至二倍，則所受之壓力必減半(波義耳定律)。即 A B 各氣體所受之壓力各為 $\frac{P}{2}$ ，於是二氣體所受總壓力遂為 $\frac{P}{2} + \frac{P}{2}$ ，而與活栓壓力 P 相等，否則活栓可向下移動。故混合氣體佔一空間時之總壓力，可視作各成分氣體獨自佔該空間時分壓力之和。此定律為道爾頓氏所提出稱為分壓定律。

水蒸氣壓力

設於某一定溫度下在水面上收集一種氣體，則當該氣體為水蒸氣所飽和時，遂達平衡狀態。此時氣體內之水蒸氣，與其他任何氣體無異，具有一種分壓力。此種壓力稱為此溫度時之水蒸氣壓力 (aqueous vapor tension)。通常以水銀柱之毫米數表示之。此種壓力雖因溫度之變化而不同，但氣體為水蒸氣所飽和時，若溫度相同，則水蒸氣壓力之值亦無二致。

當一種氣體在水面上收集時，其在收集器內之總壓力，包括水蒸氣壓力及該氣體自身之壓力。而該氣體乾燥時獨自所施之實際壓力，係以某溫度之大氣壓力或氣壓計壓力(水銀柱毫米數)減去此溫度時之水蒸氣壓力(水銀柱之毫米數)而得。

在液面上收集氣體時，水平線之改正——設於水面或水銀面上收集一種氣體，習慣上必須使收集器內液體之水平線與器外相齊。如此則器內



第八圖——I. 管內水平線與管外水平線相齊。II. 管內水平線高於管外水平線。III. 管內水平線低於管外水平線。

氣體所受之壓力始與大氣壓力(即氣壓計壓力)相等。實際上欲使內外水平線相齊,絕不可能,故必須改正之。假定在水銀面上收集氣體,若器內水銀面高於器外,則器內壓力小於大氣壓力,所小之數等於器內水銀柱高度(器外水銀面至器內水銀面之高度)所施之壓力。反之,若器內水銀面,低於器外水銀面,則器內氣體之壓力大於大氣壓力,即其實際壓力等於大氣壓力加器內水銀柱(高度自器外水銀面起至器內水銀面止)所施之壓力。若氣體係在水面上收集,亦須將內外水平線改正,而與在水銀面收集時無異。然大氣壓力係以水銀柱之毫米數表示之,故欲求器內氣體之實際壓力,必須將內外水平線相差時所得水柱之毫米數變為相當水銀柱之毫米數。

換算時將水銀之比重除水柱之高度而得。水銀之比重為 13.59。今設有水柱為 50 毫米高,則其所施之壓力等於 $\frac{50}{13.59}$ 或 3.6 毫米水銀。如此

變為水銀柱毫米數後,即可依水銀面收集時之情形改正之。

例——設於水面上集得氣體一種。在 22°C 時測得其在器內之容積 130 立方厘米。收集時讀得氣壓計為 758 毫米。器內之水平線高於器外水平線 68 毫米。問該氣體在標狀況下之容積如何?

1. 內外水平線之改正:

$$68 \text{ 毫米水柱} \div \frac{68}{13.59} \text{ 或 } 5 \text{ 毫米水銀, } 758 - 5 = 753 \text{ 毫米。}$$

2. 在 22°C 時之水蒸氣壓力 = 19.66 毫米水銀。

故該氣體乾燥時之實際壓力為 $753 - 19.66 = 733.34$ 毫米。

即該氣體在 22°C 及 733.34 毫米壓力下為 130 立方厘米。而溫度降至 0°C 及壓力增至 760 毫米下之容積,應依下法計算之:

因溫度由 22°C (295°A) 降至 0°C (273°A), 故假定壓力不變時該容積應縮小至 $\frac{273}{295} \times 130$ 立方厘米, 但壓力由 733.34 毫米增至 760 毫米, 故其容積當更為縮小, 即在 0°C 時, 760 毫米壓力下應為 $130 \times$

$$\frac{273}{295} \times \frac{733.34}{760} = 116.2 \text{ 立方厘米。}$$

附錄內列一水蒸氣壓力表, 示明自 0°C 至 100°C 間水蒸氣壓力之值可利用之。

習 題 一

81. 設有氮 623 立方厘米，壓力為 735.5 毫米。今壓至 800 毫米，假定溫度不變，問其新容積如何？ 答：572.7 立方厘米。

82. 設有一氣體，容積為 500 立方厘米，壓力為 745.5 毫米水銀。今使該氣體膨脹至 875 立方厘米。假定膨脹時溫度不變，問該氣體在後一狀況下所生之壓力如何？ 答：426 毫米。

83. 今有氧氣一種，在 21°C 時為 345 立方厘米。設在壓力不變下使其冷卻至 -10°C ，問其容積如何？ 答：308.6 立方厘米。

84. 今有氣體 100 立方厘米，溫度為 18°C ，設在壓力不變下加熱至 30°C 。試求其新容積。 答：104.1 立方厘米。

85. 設有綠氣一種，絕對密度為 3.22，容積為 450 立方厘米。今在溫度不變下使其膨脹至 900 立方厘米。試計算該氣體膨脹後 100 立方厘米之重量。 答：0.161 克。

86. 氮之絕對密度為 3.22。設其溫度保持 0°C 。問其容積 1 升重量適為 1 克時之壓力若干？ 答：236 毫米。

87. 氧之絕對密度為 1.429。設其壓力保持 760 毫米，問其容積 1 升重量適為 1 克時之溫度如何？ 答： 117.1°C 。

88. 二氧化碳之絕對密度為 1.9766。設其溫度保持 0°C ，問其容積 1 升重量適為 1 克時之壓力若干？ 答：384.49 毫米。

89. 空氣在標準狀下 1 升之重量為 1.293 克。設其壓力仍保持一氣壓，問其容積 200 立方厘米重量適為 0.1 克時之溫度若干？ 答： 432.9°C 。

90. 今有氧氣 300 立方厘米（在標準狀下）。設在溫度不變下將其壓縮至 130 立方厘米，試計算該須受壓氧氣 30 立方厘米之重量（已知氧之絕對密度為 1.42）。 答：0.0989 克。

91. 今有製氣一種，在標準狀下測得其容積為 500 立方厘米。設將該氣體加熱至 25°C ，假定膨脹時壓力不變，試計算膨脹後該氣體之密度（氮在 0°C 及 760 毫米壓力下，1 升之重量為 3.22 克）。 答：545.78 立方厘米；2.94 克/升。

92. 設在 21°C 及 750 毫米壓力下集得氮氣 1 升。試計算其重量（氮在標準狀下 1 升之重量為 1.25 克）。 答：1.145 克。

93. 氮之絕對密度為 3.22。設有容量 100 立方厘米之瓶盛滿該氣體，其溫度為 4°C ，壓力為 750 毫米。問瓶內氣體之重量若干？ 答：0.292 克。

94. 在標準狀下，1 立方英尺硫化氫重 1.539 英兩。今有容量 2.5 立方英尺之氣量計，滿盛該氣體，設氣量計之溫度為 20°C ，氣壓計壓力為 770 毫米。試計算氣量計內氣體之重量。 答：3.652 英兩。

95. 今有氣體一種，在 0°C 及 750 毫米壓力下，容積為 200 立方厘米。試計算此容積膨脹至 250 立方厘米壓力減至 740 毫米時所需之溫度。 答： 63.7°C 。

96. 今有輕氣一種，在 0°C 及 760 毫米壓力下之容積為 1 升。今加以 20 氣壓之壓力，並使其溫度增至 120°C 。試計算其新容積。 答：71.97 立方厘米。

97. 今有氣體一種，容積為 333 立方厘米，溫度為 25°C ，壓力為 750 毫米。設溫度變為 -11°C ，壓力變為 730 毫米。問其容積如何？ 答：300.79 立方厘米。

98. 今有氣體 250 立方厘米，溫度為 18°C ，壓力為 758 毫米。設將此氣體在 21°C 下壓縮至 100°C 。問需壓力若干？ 答：2.514 氣壓。

99. 今有氣體一種，在 21°C 及 745 毫米壓力下，1 升之重量為 0.9 克。設其狀況變為 10°C 及 755 毫米壓力時，問容量 200 立方厘米之容器可容該氣體若干克？ 答 0.189 克。

100. 今有乾燥空氣，在 22°C 及 755 毫米壓力下，容積為 250 立方厘米。設將該氣體在 700 毫米壓力下變為 100 立方厘米，問所需溫度如何？ 答： -163.6°C 。

101. 今有容量 2 升之鋼製圓筒，滿盛氣體 4 克，其溫度為 0°C ，所受之壓力為 200 氣壓。試計算該氣體在 70°F 及 700 毫米壓力下之密度。 答：0.0085 克/升。

102. 氮之絕對密度為 3.22。今有氮 1 升，重量為 1.26 克，壓力為 775 毫米。試計算其溫度。 答： 438.43°C 。

103. 設有一定量氣體，重 10 克，壓力為 400 毫米，溫度為 -148°C 。今將其加熱至 300°C ，並使其壓力變為 300 毫米時，求得其容積 500 立方厘米之重量為 1.0 克。試計算 (a) 該氣體之原容積及 (b) 其原來密度。 答：(a) 818.06 立方厘米；(b) 12.22 克/升。

104. 氮之絕對密度為 3.22。今有容量 50 立方厘米之器具，滿盛該氣，其溫度為 80°C ，壓力為 390 毫米。試計算器內該氣之重量。 答：0.181 克。

105. 設於 77°F 及每英寸 14.7 磅之壓力下集得氮氣若干容積。今以鋼製圓筒分盛該項氣體。設每個圓筒之容量為 2 立方英尺，盛氣體時之壓力為每英寸 2,900 磅，溫度為 70°F ，共用圓筒 10 個適可盛完該氣體。問該氣體之容積如何？ 答：2,757 立方尺。

106. 乙炔可得自鋼筒（可容 2.75 立方英尺）中。設於鋼筒內裝入疎鬆濾器，器內以丙酮飽和之。則乙炔在 70°F 及每英寸 250 磅壓力下溶解於丙酮內。問在 70°F 及每英寸 14.7 磅壓力下充滿一鋼筒時，該氣體之容積如何？ 答：46.76 立方英尺。

107. 今有 10 鋼筒，其容量各為 1.5 立方英尺。在 68°F 及每英寸 1,800 壓力下滿盛氮氣。問在 68°F 及每英寸 14.7 磅壓力時，該項氮氣之容積若干？ 答：1,836 立方英尺。

108. 設有鋼筒若干個，在 70°F 及每英寸 1,800 磅壓力下，每個容氮氣 200 立方英尺。今有氣球一個，容量為 2,500,000 立方英尺，壓力為每英寸 14.7 磅，溫度為 77°F 。問將鋼筒內之氮充滿該氣球時需氮鋼筒若干？ 答：100.6 個。

109. 定性分析實驗室內有學生一級，共 275 人，每學期在實驗室狀況下（ 21°C 及 758 毫米壓力）共用去硫化氫氣 1,400 立方英尺。假定硫化氫氣係由液體硫化氫供給，每磅液體硫化氫價值 1 元而在標準狀況下，可生硫化氫氣 4.68 立方英尺。問每學期每人所需硫化氫氣之費用若干？ 答：每人需硫化氫氣 1.01 元。

110. 氣體燃化計（刻有度數之玻璃管）內水銀面上含氣體一種，在 21°C 及氣壓計壓力 755 毫米下，測得其容積為 70 立方厘米；而管內水銀面之水平線較管外高出 35 毫米。問該氣體在 30°C 及 760 毫米壓力下，其容積若干？ 答：68.84 立方厘米。

111. 設於一氣體收集器內水銀面上集得氮氣 500 立方厘米，其溫度為 21°C ，氣壓計讀

數為 750 毫米，管外水銀面低於管內 50 毫米。問在標準狀況時該氣體之容積若干？

答：427.6 立方厘米。

112. 設於 22°C 及 730 毫米壓力下，在水面上集得氣體 850 立方厘米。問在標準狀況下，該氣體之容積若干？

答：735.1 立方厘米。

113. 設以一容器，於水面上集得氮氣 500 立方厘米，其溫度為 25°C ，壓力為 755 毫米，器內水平線較器外高 4 英寸。問該氣體在標準狀況下之容積若干？

答：436 立方厘米。

114. 設於 22°C 及 743 毫米壓力下，在水面上集得氫氣 500 立方厘米。問該氣體乾燥時之重量若干？

答：0.0396 克。

115. 氧之絕對密度為 1.429。設以容量 500 立方厘米之容器於 21°C 及 755 毫米壓力下在水面上集滿該氣體。問其乾燥時之重量若干？

答：0.6587 克。

116. 乾燥空氣以容積計，含氮 78.03%，氧 20.9%，氫 0.9%，二氧化碳 0.04%。試計算在 758 毫米壓下各成分之分壓力。

答： N_2 , 591.46 毫米； O_2 , 158.4 毫米；A, 6.8 毫米； CO_2 , 0.3 毫米。

117. 設將一容量 250 立方厘米之瓶抽空，壓入 150 立方厘米氫氣（壓力 750 毫米），75 立方厘米氧氣（壓力 350 毫米）及 50 立方厘米氮氣（壓力 250 毫米）。試計算(a)混合後各氣體之分壓力及(b)混合物之總壓力。

答：(a) H_2 , 450 毫米； O_2 , 105 毫米； N_2 , 50 毫米。b)605 毫米。

118. 設將一容量 300 立方厘米之玻璃瓶抽空；壓入氫氣（壓力 400 毫米）50 立方厘米，氧氣（壓力 250 毫米）180 立方厘米及氮氣（壓力 700 毫米）85 立方厘米。試計算 a) 混合後各氣體之分壓力及(b)混合物之總壓力。

答：(a)66.67 毫米，150.00 毫米，198.33 毫米；(b)415.0 毫米。

119. 設氮氣 4 升，盛於一容器內，其壓力為 2.5 氣壓；另有二氧化碳 6 升，盛於另一容器內，其壓力為 5 氣壓；二者之溫度同為 20°C 。今將二種氣體在 10°C 下移入容量 10 升之第三個容器內。問該器內氣體混合物之壓力若干？

答：3.86 氣壓或 2,933.6 毫米水銀。

習 題 二

120. 氫之絕對密度為 1.7809。問在 21°C 及 750 毫米壓力下該氣體 1 升之重量若干？

121. 設有氫氣 40 立方英尺，所受壓力為 29 英寸水銀，假定溫度保持不變，問壓力變為 28 英寸時，其容積若干？

122. 今有一瓶，可支持 2,500 毫米水銀之內壓力。設該瓶內滿盛氣體（溫度 21°C ，壓力 758 毫米）。問瓶內氣體溫度須超過何度方可使該瓶破裂？

123. 今有氣體 200 立方厘米，溫度為 200°C ，壓力為 700 毫米。設將其冷卻至 2°C ，並使其容積增加至 400 立方厘米。問其新壓力若干？

124. 今有氣體 200 立方厘米，溫度為 22°C ，壓力為 200 毫米水銀。設將其冷卻至 1°C ，並將壓力增至 3 氣壓。問新容積如何？

125. 設有一玻璃圓筒，在 750 毫米水銀之壓力下，容空氣 2.15 克。假定溫度不變，問筒內容空氣 4.1 克時，其壓力若干？
126. 設氫在 21°C 及 755 毫米壓力下之容積為 370 立方厘米。問在 745 毫米壓力下將其容積變為 200 立方厘米時之溫度若干？
127. 今有一玻璃瓶，在 21°C 及 725 毫米壓力下，滿盛氮氣 200 立方厘米。設將該瓶加熱至 200°C ，試計算該瓶之內壓力。
128. 今有氣體 700 立方厘米 溫度為 31°C ，壓力為 745 毫米。設於 20° 下將其容積壓縮至 350 立方厘米。問需壓力若干？
129. 設於 25°C 及 751 毫米壓力下，測得某氣體之容積為 217.5 立方厘米。今將該氣在 21°C 下壓縮至 146.5 立方厘米，問需壓力若干？
130. 設有氣體一種，其溫度為 18°C 。今將該氣體施以壓力，使其在標準狀況下之容積與前相同，問需壓力若干？
131. 今有某容積之稀有氣體重 8 克，在溫度不變下逐漸膨脹，至壓力減半時而止。設該稀有氣體 500 立方厘米重 1.25 克。(a) 問該氣體之原容積若干 (b) 試計算其原密度。
132. 今於水銀面上集得氣體 64 立方厘米，收集時之溫度為 75°F ，氣壓計讀數為 26.8 英寸。量管內水銀面較管外高出 3.9 英寸。試計算該氣體在標準狀況下之容積。
133. 設以量氣計於 15°C 及 748 毫米壓力下，在水面上集一種氣體 500 立方厘米。若將該氣體之水分除去，問在 -15°C 及 760 毫米壓力下之容積如何？
134. 設在水面上以量氣計集得氫氣 500 立方厘米 其壓力為 740 毫米 溫度為 20°C 。試計算該氣體乾燥時 (a) 在 20°C 及 740 毫米壓力下之容積及 (b) 在標準狀況下之容積。
135. 今以一器於 25°C 及 1 氣壓壓力下在水面上集得氮氣 400 立方厘米。器內水平面較器外高出 200 毫米。試計算該氣體乾燥時在 0°C 及 760 毫米壓力下之容積。
136. 設以一量筒於 15°C 及 758 毫米壓力下在水面上集得某氣體 500 立方厘米。若其狀況變為 20°C 及 745 毫米壓力，試計算氣體乾燥時之容積。
137. 設於 20°C 及 750 毫米壓力下在水面上集得氧氣 10 克。試計算其重量。
138. 今有容量 6.2 立方英尺之鋼筒，在 70°F 及每英寸 1,800 磅壓力下滿貯氫氣。問筒內氫氣之重量若干（假定在標準狀況下 22.4 立方英尺氫氣重 2.016 英兩）？
139. 今有一圓筒，高 4 英尺，直徑 $1\frac{1}{2}$ 英尺，在 21°C 及 744 毫米壓力下滿貯氧氣。試計算筒內氧氣之重量（假定 32 英兩氧氣在標準狀況下之容積為 22.4 立方英尺）。
140. 今有二玻璃器，一容二氧化碳 3.5 升，壓力為每平方厘米 26 仟克；一容氮氣 5.5 升，壓力為每平方厘米 1.5 仟克，二者之溫度相等。今以容量 5 升之容器，使二氣體混合，假定其溫度不變，試計算混合氣體在第三器內之壓力。
141. 今有二玻璃容器，各盛氣體 5 升，其壓力一為 750 毫米，一為 730 毫米，溫度同為 70°C 。今將氣體由一器內壓入餘一器內，假定操作時，溫度變為 120°C 。問器內氣體混合物之壓力若干？
142. 已知在標準狀況下 1 立方英尺之硫化氫，重 1.539 英兩。今有容量 5 立方英尺之

量氣計，在 22°C 及氣壓計壓力 762 毫米水銀下滿盛該氣體，問其重量若干？

143. 設於 755 毫米氣壓計壓力下 將一開口瓶由室內溫度 (21°C) 加熱至 200°C ，旋即緊塞之，並冷卻至 23°C 。試計算瓶內之最後壓力。

144. 今有一鋼筒，在 70°F 及每英寸 1,500 磅壓力下，盛氧氣 7.25 英兩。設於 70°F 及 1 氣壓壓力下，將筒內氧氣取出，問其容積若干（假定 32 英兩氧氣在標準狀況下之容積為 22.4 立方英尺）？

145. 今有一銅筒，在 70°F 及每英寸 1,200 磅壓力下，含甲烷重 2.75 英兩。設於 70°F 及 1 氣壓壓力下，將筒內甲烷取出，問其容積若干（假定在標狀況下，16 英兩甲烷之容積為 22.4 立方英尺）。

第三章

提 要

根據若利 (Jean Rey) 氏觀察，金屬燃燒時可吸收一定量之空氣。

一定量之鎂可與一定量之氧結合。

某一定量之元素可與某一定量之另一元素相結合。

設將 32.06 克硫與 55.84 克鐵之混合物加熱，則硫與鐵完全互相結合，決不致有多餘之硫或鐵保持未結合狀態。

設將 32.06 克硫與 55.84 克以上之鐵混合共熱之，則餘留一部分鐵不與硫結合。

設將 55.84 克鐵與 32.06 克以上之硫共同加熱，則餘一部分硫不能結合。

硫與鐵之結合互相間必有一定之比例，即重量 32.06 與 55.84 之比。

定比定律：當數種元素互相結合而成一化合物時，各元素間重量之比例，必有一定之關係。

一化合物常可依數種不同方法製備之。但無論由何法製成，其構成元素必依相同之重量比例而化合。

道爾頓氏對於定比定律之解釋。化合作用乃原子間互相起簡單結合。解釋之例。

定比定律

1630 年若利 (Jean Rey) 氏即注意金屬在空氣中加熱之現象。若氏：『金屬在空氣中燒灼若干時後，則重量增加，但金屬為空氣所飽和後，則不能再吸收空氣』，所以若氏續稱：『金屬飽和後，不必繼續燒灼以祈再行多吸空氣，即繼續燒灼亦徒枉工作而已。』

此種概念，可由次述之實驗說明之：設將 24.32 克之鎂置瓷坩堝內在空氣中加熱，則鎂與空氣中之氧結合，同時失去光澤，而成一種白色粉末。其重量亦隨光澤之逐漸消失而逐漸增加，至全部金屬鎂變為白色粉末為止。此種白色粉末，含鎂及氧，稱為氧化鎂，求得其重量為 40.32 克。今將坩堝及其白色粉末重行依照前法加熱十分鐘，再權定之，其重量毫無變化。再依法加熱二十分鐘，重量仍無增加，即仍為 40.32 克。由此可知無論鎂之周圍有若何多量氧，或延長任何加熱時間，24.32 克之鎂完全變為白色粉末時，必與 16.00 克之氧相結合（絕不能超過此數）。故鎂與氧相結合之重量比例，為 24.32 比 16.00。

又根據其他化學家經長時間觀察，知鎂與硫結合，鐵與硫結合，或任

何元素與任何其他元素結合時，此一定重量之元素必與彼一定重量之元素結合，而成一定重量之新物質。換言之，即元素間必由一定重量之比例互相結合以成新物質。

今試進一步闡明此種之概念：鐵屑與硫粉可依任何比例混合，以磁鐵可將混合物之鐵分出，用二硫化碳又可將混合物內之硫溶解而出。

惟將此混合物研細，置本生焰上加熱，則鐵與硫化合而成一種新物質，即硫化亞鐵。其性質與原混合物完全不同。並知鐵與硫結合成此新物質時，二者間之重量比例，為硫 32.06 分比鐵 55.84 分。故將 32.06 克與 55.84 克之鐵相混合後，加熱之，則發生完全之化合作用。今將加熱後之物質研細而加以考察，則不發見多餘之鐵，亦無未經結合之硫，以二硫化碳處理之，已不見有硫溶解。

如將 32.06 克硫與 165.00 克鐵相混之混合物加熱，則鐵不能完全與硫化合以成硫化亞鐵，尚餘 109.16 克之鐵未與硫化合保持其原來性質。而與硫化合之鐵則僅為 165.00-109.16 克或 55.84 克而已。由是可知 55.84 克之鐵必與 32.06 克之硫化合，如鐵超過此數，則必剩餘一部不能化合。

同理，設將 55.84 克鐵與 250.00 克硫相混之混合物加熱，則僅有 32.06 克之硫與 55.84 克之鐵化合，而餘 217.94 (250.00-32.06) 克之硫未經化合。由此可知 32.06 克硫必與 55.84 克之鐵化合，若硫量超過 32.06 克則超出之數不起化合，而保持原性質。

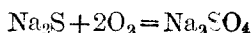
從以上各方面觀察，證明各元素互相化合時，必有一定之重量比例。換言之，數種元素互相化合而成一種新物質時，各元素間之重量，必有一定之比例。是即所謂定比定律(law of definite proportions)。

對於定比定律另一方面之解釋

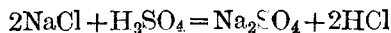
一化合物常可依數種不同方法製備之，但無論由何方法製成，其組成元素必依相同之重量比例而化合。

今試舉例闡明之：硫酸鈉可由下列各法製備之：

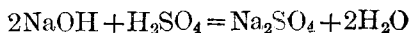
1. 將硫化鈉氧化，其反應如次：



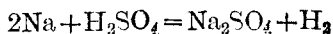
2. 以硫酸處理鈉鹽類：



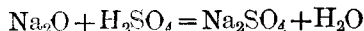
3. 以硫酸處理氫氧化鈉：



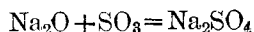
4. 以硫酸處理鈉：



5. 以硫酸處理氧化鈉：



6. 以三氧化硫(即硫酐)處理氧化鈉：



7. 將鈉硫及氧直接化合：



細察以上任何一法所製備之硫酸鈉，其組織及性質必與其餘各法所製成者相同。換言之，即均由鈉硫及氧三元素組織而成，且各元素之相對重量常相同，即由鈉之重量 46.00 份，硫 32.06 份及氧 64.00 份，組成 142.06 份硫酸鈉。

故定比定律，又可用下文敘述之：凡相同之化合物，必由相同之各元素所組成；且各元素必依相同之重量比例而化合。

原子學說對於定比定律之解釋

前已述及：凡相同之化合物，必由相同之各元素所組成，且各元素必依相同之重量比例而化合。惟各元素因何而必依相同之重量比例而化合？則有進一步闡明之必要。1802年道爾頓氏所發明之原子論，對於此種概念之解釋至為完滿。即對於倍比定律，道爾頓氏亦以原子論為基礎而得完滿之解釋(參閱第29頁提要)。原子論之基本概念為一切元素均由極細之粒子或單位所構成，凡元素相同，則粒子亦必相類似。此種粒子稱為原子(atom)。同一元素之粒子，互相間之重量必相同。例如鐵內各粒子之重量必彼此相等；同理，硫內各粒子之重量亦彼此相同。至各元素內原子間之相對重量，業已確定，此種相對重量，稱為原子量(atomic weights)。例如，氧之原子量為 16.00，氫之原子量為 1.008，硫為 32.06 及鐵為 55.84 等是也。此等原子量均由比較而得。次章當詳述之。書後列有原子量表可參考之。

化學作用爲原子依一定關係互相化合之現象。卽由一元素內一個或一個以上之原子與他元素內一個或一個以上之原子互相化合。

● 惟原子不能單獨存在（卽無游離狀態之原子），而常與其他同類原子互相結合。例如，氧之原子常與氧內各原子互相結合而成氧之分子是也。故分子係由原子組織而成。

原子爲化學變化之單位，換言之，卽起化合時之最小粒子。

分子爲物質之最小粒子，可成游離狀態而存在。有數種氣體元素，每一分子含二個原子。例如氯之分子含二個氯原子是；因氯原子之符號爲 Cl，故其分子應以 Cl_2 表示之。同樣，氫之分子應以 H_2 表示之，而氧之分子應以 O_2 表示之。

不同元素之原子相結合則成化合物之分子。例如二原子氫與一原子氧化合則成一分子水，又一原子鈉與一原子氯相化合而成一分子氯化鈉等是。

原子互相結合之概念，不獨與化學之基本定律相符，且足以闡明化學之基本定律。例如，一原子碳與一原子氧化合而成一分子一氧化碳。碳原子之相對重量爲 12，氧原子爲 16，卽二者相化合時之重量比例爲 12 比 16。設將一氧化碳分成一百萬份，則一百萬碳原子仍各與一百萬之氧原子結合，碳與氧重量之比仍爲 12 比 16。

如氧原子爲一百萬，碳原子超過一百萬，則必剩餘一部分碳原子不能化合。而化合部份，碳與氧之重量比例，仍爲 12 比 16。

由此可知原子概念足以闡明定比定律。

此種有定之成分，係以化學式表示之；而化學式云者，乃用以代表一已知化合物成分之式也。以化學式表示成分時，係依化合物內所含各元素之原子數，書一數字於各元素符號之左下方。例如本章所述之硫酸鈉，雖可由七種不同方法製得，但無論由任何一法製成，硫酸鈉均爲 2 原子鈉，1 原子硫及 4 原子氧所組成，其化學式當以 $\text{Na}_2\text{S}_1\text{O}_4$ 表示之，但元素僅含一原子者，習慣上爲便利計僅將符號書出而略去附屬之數字，故硫酸鈉之化學式應簡作 Na_2SO_4 。至分子之重量，則等於其中各原子相對重量之和。

由上已知 2 原子鈉（1 鈉原子之重量 = 23.00）與 1 原子硫（1 原子硫之重量 = 32.06）及 4 原子氧（1 原子氧之重量 = 16.00）化合而一分子 Na_2SO_4 （重量 142.03）。故在重量 142.03 份之硫酸鈉中，Na, S 及 O 之相

對重量，常為 46.00:32.06:64.00。

若各原子依另一方法結合，例如由 2 原子鈉（原子量 23）與 2 原子硫（原子量 32.06）及 3 原子氧（原子量 16）化合，則各元素之相對重量為

鈉 46.00 份
 硫 64.12 份
 氧 48.00 份

所成化合物之重量為 158.12 份。此化合物必非硫酸鈉，其性質亦與硫酸鈉大異。

某種元素有時可依數種不同方法互相化合而成不同之化合物，但化合時元素間之比例，仍常依各情形或所成之各物質而有一定關係；因非屬本章範圍，容次章述之。

茲進而敘述定比定律在習題上之應用：

例 1.—(a) 問 10 克硫酸鈉中，含硫若干？

根據定比定律，無論 Na_2SO_4 係由任何法而成，其中 Na, S 及 O 之相對重量常相同：

2 原子鈉之重量， $2 \times 23.00 = 46.00$
 1 原子硫之重量， $1 \times 32.06 = 32.06$
 4 原子氧之重量， $4 \times 16.00 = 64.00$
 1 分子 Na_2SO_4 之重量， $= 142.06$

以重量計，142.06 份之 Na_2SO_4 內，有 S 32.06 份，即 142.06 克 Na_2SO_4 內有 S 32.06 克，故 1 克 Na_2SO_4 內有 S $\frac{32.06}{142.06}$ 克，而 10 克 Na_2SO_4 內則有 S $10 \times \frac{32.06}{142.06} = 2.25$ 克。

(b) 問 10 克 Na_2SO_4 內含鈉若干克？

142.06 份 Na_2SO_4 重量，含 46.00 份鈉，即 142.06 克 Na_2SO_4 內含 Na 46.00 克，故 1 克 Na_2SO_4 內含 Na $\frac{46.00}{142.06}$ 克，而 10 克 Na_2SO_4 含 Na $10 \times \frac{46.00}{142.06} = 3.23$ 克。

(c)問 10 克硫酸鈉含 SO_3 若干克?

題中之 SO_3 爲一種原子團,可視作一種單位。即就第 34 頁第六法而言,硫酸鈉可由 SO_3 與 Na_2O 直接化合而成。足見 SO_3 可視作一種單位。

1 原子 S 之重量(32.06)與 3 原子 O 之重量(48.00)化合則成一分子 SO_3 , 重量爲 80.06。由是可知 142.06 克 Na_2SO_4 含 80.06 克 SO_3 , 即 1 克 Na_2SO_4 含 SO_3 $\frac{80.06}{142.06}$ 克,故 10 克 Na_2SO_4 含 SO_3 $10 \times \frac{80.06}{142.06} = 5.63$ 克。

例 2.—設有氯化銀礦之樣品一種,含銀百分之 65, 問含氯化銀百分之幾?

該礦除氯化銀外,尙含其他物質。

氯化銀之化學式爲 AgCl 。

1 原子 Ag 之重量 = 107.88

1 原子 Cl 之重量 = 35.46

故 1 分子 AgCl 之重量 = 143.34

143.34 克之 AgCl 含 Ag 107.88 克,即 1 克 AgCl 含 Ag $\frac{107.88}{143.34}$

或 0.7526 克。故 100 克 AgCl 含 Ag 100×0.7526 或 75.26 克。意即氯化銀內含銀百分之 75.26。

設該礦完全含氯化銀,則應含銀百分之 75.26,今僅含銀百分之 65.00,故礦內所含氯化銀應爲

$$\text{百分之} \frac{65.00}{75.26} \times 100 = 86.38$$

故該礦除含氯化銀外,尙含其他物質百分之 $(100.00 - 86.38 =)13.62$ 。

解答下列習題,須牢記定比定律之原理。

習 題 一

146. 試求下列各化合物之分子量: (a) 結晶碳酸鈉, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; (b) 酸式碳酸鈣, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; (c) 氯酸鈉, NaClO_3 ; (d) 鹼式碳酸銅, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

答：(a)286.15; (b)162.09; (c)106.45; (d)344.72。

147. 試求下列各化合物之分子量：(a)酒石酸銀 $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ；(b)氟矽化鈉， Na_2SiF_6 ；(c)結晶硫酸鈉，(芒硝)， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ；(d)鹼式碳酸鉛，(白鉛)， $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。

答：(a)363.79; (b)188.05; (c)322.21; (d)775.67。

148 何為下列各化合物之分子量？(a)結晶硫酸亞鐵， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ；(b)磷酸氫鈉鈉，(小天地鹽) $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；(c)鹼式碳酸汞， $2\text{HgO} \cdot \text{HgCO}_3$ ；(d)亞鐵氰化鐵-普魯士藍， $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ 。

答：(a)278.02; (b)209.12; (c)693.83; (d)859.02。

149. (a)問辰砂 (Hg_2S) 重量 252.66 份，含汞若干份？(b)問重量 100 份之辰砂內含汞若干份？(c)問辰砂內汞之百分數若干？

答：(a)209.6; (b)86.22; (c)86.22。

150. (a)問重量 87.9 份之硫化亞鐵內含硫若干份？(b)問重量 100 份硫化亞鐵內含硫若干份？(c)問硫化亞鐵內硫之百分數若干？

答：(a)32.06; (b)56.47; (c)百分之 36.47。

151. (a)問 219.086 克 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中含鈣及水若干克？(b)問該化合物內鈣及水之百分數若干？

答：Ca, 40.07; H_2O , 108.096; (b)Ca, 18.24%; H_2O , 49.34%。

152. (a)問 BaSO_4 重量 233.43 份中含三氧化硫 (SO_3) 若干份？(b)問 BaSO_4 含 SO_3 百分之幾？

答：(a)80.06; (b)34.29%。

153. (a)問 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [222.72] 克內含鎂及磷若干克？(b)試計算該化合物中鎂及磷之百分數。

答：(a)鎂 48.64 克，磷 62.08 克，(b)鎂，21.83%；磷，27.87%。

154. 問(a)一氧化碳，(b)二氧化碳及(c)甲烷等化合物內碳之百分數若干？

答：(a)42.86%；(b)27.27%；(c)75.00%。

155. 試計算(a) FeO ，(b) Fe_2O_3 及 (c) Fe_3O_4 內鐵之百分數。

答：(a)77.73%；(b)69.94%；(c)72.35%。

156. 試計算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之百分組成。 答：K, 26.59%；Cr, 35.35%；O, 38.06%。

157. 試計算高嶺土 (Kaolinite)， $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之百分組成。

答： Al_2O_3 , 39.54%； SiO_2 , 46.51%； H_2O , 13.93%。

158. 試計算白雲石 (dolomite)， $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 之百分組成。

答：Ca, 21.73%；Mg, 13.18%；C, 13.01%；O, 52.08%。

159. 試計算 200 克 NaHCO_3 鈉之重量。

答：54.76 克。

160. 問 4.730 克 BaSO_4 中含硫若干克？

答：0.649 克。

161. 問 200 磅 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 可得若干磅磷？

答：40 磅。

162. 問硫 10 噸可製硫酸若干？

30.5 噸。

163. 問製 H_2SO_4 2 噸需硫若干磅？

1,307 磅。

164. 今有不純銀樣品一種，重 0.160 克；設將該樣品溶解，加過量氯化鈉於其溶液中，使成氯化銀沈澱，沈澱後計得氯化銀 0.1914 克。試計算樣品內銀之百分數。

答：90%。

165. 今有不純氯化銀樣品一種，重 50 克，含不純物百分之 15。試計算樣品內銀之重量。

答：31.98 克。

166. 今有不純氯化銀樣品一種，重 10 克。設將該樣品溶解於硝酸中，再以鹽酸處理所得

溶液，計得 10 克 AgCl 沈澱。試計算樣品內銀之百分數。 答：75.26%。

167. 設在實驗室內，用 0.563 克 S 製得 2.5 克 Na_2SO_4 ；從另一實驗，用 2 克 S 製得 8.82 克 Na_2SO_4 。試依其結果以闡明定比定律。並計算 Na_2SO_4 中 S 之百分數。

答：22.57%。

168. 試計算重晶石 $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 內 (a) Al_2O_3 及 (b) 水之百分數。

答：(a) 10.76% (b) 45.56%。

169. 問 10 噸鐵鋁氧石 (bauxite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 可製鋁若干磅 (設鐵鋁氧石含 Al_2O_3 65%)？

答：6,894 磅。

170. 今有磷酸鉛礦 $[\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$ 一種，設其中之鉛均為有效鉛，問該礦 10 噸可製鉛若干？

答：1,527 磅。

171. 今有銅樣品一種，重 10 克。設將該樣品與硫酸共同加熱，俟溶解後，注入冷水，並將所得溶液蒸發至乾，計得 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 30 克。試計算樣品內銅之百分數。

答：76.37%。

172. 設有鉻鐵礦一種，含 Cr_2O_3 57.2%。今欲製 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 一噸，問需該礦若干？

答：1,806 磅。

173. 設有灰石 (limestone) 一種，含 CaCO_3 百分之 95.05。問 10 噸灰石可製 CaO 若干噸？

答：5.3 噸。

174. 今有輝鉍礦 (bismuth glance, Bi_2S_3) 一種，含鉍百分之 72.9。今欲由該礦製出 500 磅無水純硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$ ，問需輝鉍礦若干磅？

答：362.8 磅。

175. 設有鉛礦一種，含 PbS 百分之 75。今欲利用該礦製造一種殺蟲劑，即 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{CuAs}_2\text{O}_6$ 。問該礦 10 噸可製殺蟲劑若干磅？

答：27,924 磅。

176. 今有磷酸岩 [不純 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] 一種，含 P_2O_5 百分之 30.35。問該岩石 1 噸，可製磷酸氫二鈉 Na_2HPO_4 若干磅？

答：1,214 磅。

177. 今有磷酸岩 [不純 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] 一種，據分析結果知其中含有 P_2O_5 百分之 33.37。問該岩石 1 噸，可製磷若干磅？

答：293.88 磅。

178. 今有鉻鐵礦樣品一種，重 1.5195 克，可產生鉻酸鉛 1.5634 克。試計算原樣品內 Cr_2O_3 之百分數。

答：24.21%。

179. 設有不純氯化鈉樣品一種，重 4.00 克。今將其溶解於水中，次加過量硝酸銀溶液於此溶液內，計得氯化銀沈澱 6.9420 克。試計算原樣品內氯之百分數。

答：42.92%。

180. 設有鉀鹽 (sylvite, KCl) 一種，含氯 2.13 克。問含鉀若干？

答：2.35 克。

181. 今有結晶硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 樣品一種，由分析結果知其中含有硫 (S) 百分之 53.37。問含銅若干？

答：42.37 克。

182. 問製造 1 噸磷酸二氫銨 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 需磷若干磅？

答：539 磅。

183. 設有純氯化鈉樣品一種，重 2 克。今溶解於水中，加過量硝酸銀，計得氯化銀沈澱 4.628 克。試計算原樣品內氯之百分數。

答：57%。

184. 今有可溶性硫酸鹽一種，重 1.023 克。溶解後，以過量 BaCl_2 處理其溶液，計得 BaSO_4 沈澱 1.509 克。問原樣品內硫之百分數若干？

答：20.25%。

185. 今欲製磷酸(比重 1.610, 含 H_3PO_4 重量百分之 75) 100 升, 問需磷若干仟克(kilograms) 答: 38.2 仟克。

186. 今欲製比重 1.835 且含 H_2SO_4 重量 93.56% 之硫酸 1,000 加倫, 問需硫若干磅? 答: 4,675 磅。

187. 今欲製備 20 升鹽酸(比重 1.2, 含 HCl 重量 39.11%), 問需 99% 之石鹽(rock salt, NaCl) 若干仟克? 答: 15.2 仟克。

188. 今有黃銅樣品一種, 重 2.6235 克。設將其溶解於硝酸中, 次使其中之鉛變成 $PbSO_4$ 沈澱。計得 $PbSO_4$ 沈澱 0.0147 克。試計算黃銅中鉛之百分數。 答: 0.38%。

189. 今有磷灰石 (apatite) 一種, 其主要成分為 $Ca_3(PO_4)_2$, 由分析結果知其中含有 P_2O_5 30.5%, 問 100 噸磷灰石可製磷酸四氫鈣 $CaH_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 若干? 答: 57.9 噸。

190. 今有高嶺土 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 一種, 含 Al_2O_3 百分之 31.25。問 50 噸高嶺土可製硫酸鋁 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 若干? 答: 102 噸。

習 題 二

191. 何為下列各化合物之分子量? (a) 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$; (b) 砷酸鎂銨 $Mg(NH_4)AsO_4$; (c) 磷鉬酸 $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$; (d) 結晶硫酸亞錳銨 $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 。

192. 試計算下列各化合物之分子量: (a) 鉑酸 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$; (b) 氟矽化鉀 K_2SiF_6 ; (c) 結晶硫代硫酸鈉 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; (d) 鹼式碳酸鎂 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 。

193. 試求出下列各化合物之分子量: (a) 鹼式砷酸鈉 $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$; (b) 銀氰化鉀 $KAg(CN)_2$; (c) 焦磷酸鉀 $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$; (d) 亞硝酸鉀 $2Co(NO_2)_3 \cdot 6KNO_2 \cdot 3H_2O$ 。

194. 試計算下列各化合物之百分組成: (a) 碳酸鋰 Li_2CO_3 ; (b) 氟化鈉鋁 $AlF_3 \cdot 3NaF$ (冰晶石); (c) 亞磷二氫鈉 $2NaH_2PO_3 \cdot 5H_2O$ 。

195. 何為下列各化合物之百分組成? (a) 磷酸鉛 $Pb_3(PO_4)_2$; (b) 鹼式碳酸鎳 $2NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 。

196. 試計算下列各化合物之百分組成: (a) 碘化銻鉀 $2HgI_2 \cdot 2KI \cdot 3H_2O$; (b) 砷酸氫鎂 $2MgHAsO_4 \cdot 13H_2O$ 。

197. 試計算 (a) 氯硼鎂礦 (boronite) $2Mg_3B_3O_{15} \cdot MgCl_2$ 中鎂之百分數及黃銅礦 (chalcopyrite) $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ 中銅之百分數。

198. 試計算光鹵石 (carnalite) $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 中 (a) KCl 及 (b) 水份之百分數。

199. 試求 (a) 硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 中 B_2O_3 之百分數及 (b) 焦磷酸鎂 $Mg_2P_2O_7$ 中 P_2O_5 之百分數。

200. 某學生在實驗室內實驗時, 得下列紀錄:

以 5.60 克銀變為 $AgCl$ 時, 得 $AgCl$ 7.45 克。

以 3.91 克銀變為 $AgCl$ 時, 得 $AgCl$ 5.20 克。

試以此等結果闡明定比定律。

201. 今有瀉利鹽 (epsom salt) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 樣品一種, 重 1.2 克, 由分析結果, 得

$Mg_2P_2O_7$ 0.585 克。試計算該鹽內鎂之百分數。

202. 設有氯化鈉一種，含 NaCl 百分之 99，問其重量一噸可得鈉若干？
203. 設有黃鐵礦一種，含硫百分 42，問其重量 10 噸可製硫酸若干噸？
204. 巴黎綠 (Parris green) $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu_3As_2O_6$ 係由銅製造而成。今有銅礦 1 噸內含 CuS 百分之 40，問其中銅量可製巴黎綠若干？
205. 今有光鹵石 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 一種，據分析結果，得氯百分之 35.5，問樣品內含氯化鉀百分之幾？
206. 今有白雲石樣品一種，據分析結果，得 CO_2 百分之 40.2。問樣品內含 MgO 百分之幾？
207. 今有氧化鋅樣品一種，據分析結果，得鋅百分之 73.6。問樣品內含氧化鋅百分之幾？
208. 今有氯化銀樣品一種，含氯百分之 18，問氯化銀佔百分之幾？
209. 今有石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 樣品一種，據分析結果，得 SO_3 百分之 30.5，問該樣品純度若干？
210. 今有菱鎂礦 (magnesite) $MgCO_3$ 樣品一種，重 1 克，含 CO_2 百分之 0.43，問樣品之純度若干？
211. 今有大理石 10 克，在 $25^\circ C$ 及 740 毫米壓力下可產 CO_2 1.2 升，問大理石之純度若干？(在標狀況下，1 升 CO_2 重 1.9766 克)。
212. 今有黃鐵礦 FeS_2 一種，含硫百分之 35.5，可生硫酸銀沈澱 1.02 克。問該礦之純度若干？
213. 有銀角一個重 2.488 克，含 Ag 92.5%，Cu 7.5%。今將其溶解於硝酸中。問能得 $AgNO_3$ 及 $Cu(NO_3)_2$ 若干？
214. 問 10 噸硫酸鋁 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 可製若干磅該礬 $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ ？
215. 今有黃銅礦 (chalcopyrite) $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ 一種，含銅百分之 26.53。問製 100,000 磅金屬銅需該礦若干？
216. 今有赤鐵礦 (hematite) 一種，含 Fe_2O_3 百分之 53.5。問製鍊鑄鐵 (含鐵百分之 94) 100,000 噸，需礦若干噸？

第四章

提 要

道爾頓氏測定乙炔及甲烷之成分，知二化合物內均由碳與同一重量之氫化合；但碳與碳之重量比例為 2 比 1。甲烷及乙炔為天然煤氣(natural gas)及燈用煤氣(illuminating gas)之重要成分。

碳之二種氧化物，係由不同重量之碳與同重量之氧相化合，碳與碳之比為 2 比 1。

在氮之五種氧化物中，氮之重量依 1:2:3:4:5 之比與同一重量之氧相化合。

道爾頓氏說明甲元素與一定重量之乙元素化合，如能成數種化合物，則此數種化合物中，甲元素重量之比，恆為簡單整數比。是謂倍比定律(law of multiple proportions)。

道爾頓氏對於倍比定律之解釋。原子說(atomic theory)。原子之重量。原子之相對重量。原子之實際重量。例題。

倍比定律

前已說明：凡數種元素相化合而成某一化合物時，各元素間必有一定之重量比例。然，有時同種類之甲元素，可依數種不同比例，與其他一定重量之乙元素相化合，而成性質相異之數種化合物。且在各化合物內甲元素之各種重量間恆成簡單整數比。

1803 年道爾頓氏曾分析乙炔(ethylene)及甲烷(methane)二種氣體；道氏發見二種氣體，性質完全相異，且均由碳與氫組織而成，並發見二化合物內碳與氫之比例，各不相同。其分析結果雖因儀器不精而非極準確，但二化合物內 C 與 H 之實際比例為：

	C 之重量		H 之重量
乙炔	24.00	:	4.032
甲烷	12.00	:	4.032

由上可知二化合物內碳與氫之重量比例，有一定之關係；且知同一重量之氫可與不同重量之碳化合而成乙炔及甲烷，至二化合物內碳與碳之比(24.00:12.00)，適為 2 與 1 之比。

道氏分析碳與氧所成之二種化合物，亦得同樣之結果，即定量之碳可與不同重量之氧相化合，而成一氧化碳及二氧化碳；至二化合物中，氧與

氧之比適為 1 與 2 之比如：

	C (重量)	O (重量)
一氧化碳	12.00	16.00
二氧化碳	12.00	32.00

學者若使二化合物內氧之重量相等，則可發見碳與氧重量之比，適為 2 與 1 之比。

道爾頓氏就上述各結果觀察，深信其中必有一種原理存在，於是復從事分析氮與氧所成之五種化合物，得各化合物之成分如次：

	N (重量)	O (重量)
氧化亞氮	28.02	16.00 (1)
氧化氮	28.02	32.00 (2)
三氧化二氮	28.02	48.00 (3)
過氧化氮	28.02	64.00 (4)
五氧化二氮	28.02	80.00 (5)

由是可知在各化合物內，氮與氧之比例，均有一定之關係；且在五種化合物中，均由同一重量之氮與五種重量之氧化合而成五種氮之氧化物，其中氧之比例，適成 1:2:3:4:5 之比。

因此道爾頓氏得結論曰：二元素以不同之比例化合成二種以上之化合物時，若一元素之量不變，則他一元素於各化合物中相異之各量，成一簡單整數比。是謂倍比定律。此定律業經以多數相類似實驗證明，絕無例外。

道爾頓氏曾總匯各方關於物質構造的學說，創立原子說，作為倍比定律之根據，但其思想不能予倍比定律以完滿之推論。茲從各書引道爾頓原子說之解釋於次，以窺其梗概：

I. 『一切物質均由無數之小粒子或物質原子所組成。此種原子均由互相吸引之力所吸着，以阻止互相間之分離。此種引力謂之內聚力(cohesion)。內聚力係將原子由分散狀態而聚集之，故簡稱為愛力(affinity)。』
(註一)

II. 『一切均質物體所含之粒子或原子，其重量與狀態莫不相同。例如水內每一粒子必與其他粒子相同，氫內每一粒子必與其他粒子相同等是也。』
(註二)

III. 『化學作用不能創造或毀滅任何物質。組成元素之各粒子雖成

結合狀態，但粒子間仍留相當之距離。』(註三)

IV.『物體之最小單位就是原子，成球形，不能分割，且有一定之重量。此重量可以數字表示之。』(註四)

V.『設使二物質互相化合，則化合作用乃由其原子而起。』(註五)

上述概念雖大致無訛，但必須與現代原子說比較之。茲將現代原子說述之如次，以資比較：

I.各元素均由最小之粒子所組成；此種粒子稱為原子，為物質之真實粒子，不能由化學方法再分割之。

II.化合物係由各不同元素之原子結合而成：即由一元素之一原子或一個以上之原子與他元素之一原子或一個以上之原子結合而成。

III.同一元素內各原子之重量相同。例如氫內每原子之重量必與其餘各原子相同，又鐵內每原子之重量必與其餘各原子相同是也。

IV.元素不同，其原子之重量亦不同。例如鐵原子之重量，與氫或氯之原子不同是也，餘類推。

吾人不能確知任何元素內一原子之實際重量，亦不能將元素分出置天平上權定其重量。但可用合理之觀察測知原子之實際重量並知原子之重量甚小，例如一氫原子之重量約為 0.000,000,000,000,000,000,001,66克 (1.66×10^{-24} 克)。且可知原子之相對重量，例如氫及氧一原子之相對重量順次為 1.008 及 16.00 是也。意即假定一氧原子之重量為 16.00 時，則一氫原子之重量為 1.008，亦即一氧原子之重量約為一氫原子之 16.00 倍(15.88 倍)，反之，假定氫原子之重量為 1 時，則氧原子之重量為 15.88。但實際上為比較便利計，均假定氧原子之重量為 16.00，故氫原子之重量為 1.008 (略大於 1)。計算原子之重量時，吾人常取氧作標準，因氧可與一切已知元素(氯及稀有氣體除外)結合而成各種化合物，且所成化合物內各元素之相對重量又可直接測定故也。

原子之重量(原子量)並非一原子之實際重量，而為相對重量，係以

註一：Dalton's "System of Chemical Philosophy" p.143.

註二：Dalton's "New System," p.141.

註三：Dalton's "New System, p.212.

註四：Thomson's "History of Chemistry, p.289.

註五：Dalton's "New System, p.216.

氧原子之重量(16.00)爲標準所算得之重量。例如稱鐵之原子量爲 55.84, 乃以氧之原子量(16.00)作標準所算得之數值。換言之, 即鐵原子之重量爲氧原子重量 $\frac{55.84}{16.00}$ 倍之意。書未附有各種元素之原子量表, 可供參考。

吾人雖未見過原子, 亦不能看見原子, 但原子說對於化學上之事實絕無矛盾, 故證明可在科學上應用。

前章已說及, 凡碳與氧化合時, 則一原子碳與一原子氧結合, 因而明瞭元素互相結合, 必有一定之重量關係, 換言之, 即物質之成分一定不變, 此即所謂定比定律。

若一個碳原子在某狀況下, 亦與二個氧原子結合, 即碳重量 12 份與氧 32 份結合。則此比例爲一定不變之值, 例如一百萬碳原子與二百萬氧原子結合, 其重量之比亦爲 12 比 32。一氧化碳內, 碳與氧之比爲 12 比 16, 二氧化碳內, 碳與氧之比 12 比 32, 由此可知二化合物內與同一重量之碳(12)相結合之氧, 爲 16 比 32, 即 1 比 2。此即所謂倍比定律。此定律乃由原子結合之概念而來。

茲進而討論原子說如何吻合觀察事實之點。

由分析結果, 已證明 1 克一氧化碳, 含 0.4286 克碳及 0.5714 克氧, 即 0.4286 克碳與 0.5714 克氧結合, 故

$$1 \text{ 克碳與 } \frac{1}{0.4286} \times 0.5714 \text{ 或 } 1.333 \text{ 克氧相結合,}$$

即 12 克碳與 12×1.333 或 16.00 克氧相結合。

茲所示之 12 爲碳之原子量, 16 爲氧之原子量, 故證明一氧化碳, 係由一原子碳一原子氧結合而成。

又分析二氧化碳, 知其 1 克重量中含碳 0.2727 克, 含氧 0.7273 克, 故

$$1 \text{ 克碳與 } \frac{1}{0.2727} \times 0.7273 \text{ 或 } 2.666 \text{ 克氧相結合,}$$

即 12 克碳與 12×2.666 或 32 克氧相結合。

故證明二氧化碳係由一原子碳與二原子氧結合而成。

二氧化碳內之氧爲一氧化碳內之氧之二倍, 故知二化合物氧與氧之比爲 2 比 1。

氮之氧化物

前已說及：由分析結果，已知氮之五種氧化物之成分如次：

	N 之重量	O 之重量
氧化亞氮	28.02	16.00
氧化氮	28.02	32.00
三氧化二氮	28.02	48.00
過氧化氮	28.02	64.00
五氧化二氮	28.02	80.00

已知氮之原子量爲 14.01，氧之原子量爲 16.00，故可由上表之紀錄，計算各化合物分子中各元素之相對原子數：

	氮之原子數	氧之原子數
氧化亞氮	$\frac{28.02}{14.01} = 2$	$\frac{16.00}{16.00} = 1$
氧化氮	$\frac{28.02}{14.01} = 2$	$\frac{32.00}{16.00} = 2$
三氧化二氮	$\frac{28.02}{14.01} = 2$	$\frac{48.00}{16.00} = 3$
過氧化氮	$\frac{28.02}{14.01} = 2$	$\frac{64.00}{16.00} = 4$
五氧化二氮	$\frac{28.02}{14.01} = 2$	$\frac{80.00}{16.00} = 5$

在上述五種化合物內，氮之原子數均爲 2，氧之原子數則順次爲 1, 2, 3, 4 及 5。由此可知氧在各化合物內之重量比例爲 1:2:3:4:5。

故將原子說之概念應用於分析結果，可闡明定比定律及倍比定律。

例 1. ——鐵之二種氯化物之成分如次：

氯化亞鐵：	Fe = 44.05%	Cl = 55.95%
氯化鐵：	Fe = 34.42%	Cl = 65.58%

試由此成分闡明倍比定律。

以百分數表示物物質之成分，不能顯示倍比定律。但計算氯在各化合物內與一份鐵相結合之量，即可顯出之。在氯化亞鐵內 44.05 克鐵與 55.95 克氯相結合，即

1 克鐵與 $\frac{1}{44.05} \times 55.95 = 1.270$ 克氯相結合。

在氯化鐵內，34.42 克鐵與 65.58 克氯相結合，即

1 克鐵與 $\frac{1}{34.42} \times 65.58 = 1.905$ 克氯相結合。

在二化合物內，鐵之重量相同，均為 1 克，但氯與氯之比為 1.270 比 1.905，因 $\frac{1.270}{2} = 0.635$ 及 $\frac{1.905}{3} = 0.635$ ，故氯與氯之比為 2 比 3。

例 2.——三種硫之含氧酸之成分如次：

亞硫酸： H=2.45%； S=39.061%； O=58.482%。

硫酸： H=2.055%； S=32.688%； O=65.255%。

焦硫酸： H=1.131%； S=35.994%； O=62.874%。

亞硫酸內 2.456 克 H 與 39.061 克 S 及 58.482 克 O 相結合，
即

1 克 H 與 $\frac{1}{2.456} \times 39.061 = 15.904$ 克 S 相結合，

1 克 H 與 $\frac{1}{2.456} \times 58.482 = 23.811$ 克 O 相結合。

硫酸內 2.055 克 H 與 32.688 克 S 及 65.255 克 O 相結合，即

1 克 H 與 $\frac{1}{2.055} \times 32.688 = 15.906$ 克 S 相結合；

1 克 H 與 $\frac{1}{2.055} \times 65.255 = 31.754$ 克 O 相結合。

焦硫酸內 1.131 克 H 與 35.994 克 S 及 62.874 克 O 相結合，
即

1 克 H 與 $\frac{1}{1.131} \times 35.994 = 31.824$ 克 S 相結合，

1 克 H 與 $\frac{1}{1.131} \times 62.874 = 55.591$ 克 O 相結合。

在三化合物內，H 之重量均為 1 克，硫之重量順次為 15.90 克，15.90 克及 31.824 克，故硫之重量比為 1:1:2。

又三化合物內與 1 克 H 相結合之 O 之重量，順次為 23.81 克，31.754 克及 55.591 克，因 $\frac{23.81}{3}=7.94$ ， $\frac{31.754}{4}=7.94$ 及 $\frac{55.591}{7}=7.94$ ，故三化合物內，氧成 3:4:7 之比。

如已知三化合物內任何一化合物之分子式，則其餘化合物之分子式即可根據此等結果直接書出。例如已知亞硫酸之分子式為 H_2SO_3 ，則硫酸之分子式必為 H_2SO_4 ，而焦硫酸之分子式必為 $H_2S_2O_7$ 。因 O 在三種酸內之比順次為 3:4:7，而 S 之比為 1:1:2 故也。

習 題

217. 磷之三種氧化物之組成爲：

(a) P=56.395% ; O=43.604%。

(b) P=49.258% ; O=50.741%。

(c) P=43.693% ; O=56.306%。

其分子量爲 (a)110.08, (b)126.08 (c)142.08。試以此等化合物闡明倍比定律。

218. 錫成二種氧化物，其組成如次：

(a) Sn=88.121% O=11.878%

(b) Sn=78.765% O=21.234%

試以此等化合物闡明倍比定律。

219. 氯之三種含氧酸之組成如次：

(a) H=1.902% Cl=67.584% O=30.514%

(b) H=1.152% Cl=41.984% O=56.864%

(c) H=1.003% Cl=35.294% O=63.703%

試就此等酸類闡以倍比定律。

220. 氫與氧成二種化合物，各化合物之組成如次：

(a) H=11.190% O=88.810%

(b) H= 5.923% O=94.073%

試闡明倍比定律，並定出(b)之分子式及其名稱。(a)爲水)。

221. 鉀、氯及氧成四種化合物，各化合物之百分組成如次：

(a) K=43.176% Cl=33.156% O=17.667%

(b) K=36.632% Cl=33.277% O=30.030%

(c) K=31.902% Cl=28.932% O=33.164%

(d) K=28.220% Cl=25.591% O=46.183%

試就此等化合物闡明倍比定律。

222. 鈉、硫及氧成三種化合物，各化合物之組成如次：

(a) Na=56.490% S=25.432% O=38.077%

(b) Na=32.380% S=22.567% O=45.05%

(c) Na=29.091% S=40.551% O=30.356%

試就此等化合物闡明倍比定律。

223. 今有三種鉀鹽，其組成如次：

(a) K=49.412% S=20.257% O=30.331%

(b) K=44.876% S=18.308% O=36.726%

(c) K=30.748% S=25.212% O=44.040%

試就此等鹽類闡明定比定律。

224. 今有氮之含氧酸三種，其組成如次：

(a) H=3.250% N=45.149% O=51.599%

(b) H=2.144% N=29.782% O=68.073%

(c) H=1.59% N=22.219% O=76.181%

試就此等酸類闡明倍比定律。

225. 銻之二種氧化物之組成如次：

(a) Sb=83.856% O=16.643%

(b) Sb=75.031% O=29.968%

試就此等氧化物闡明倍比定律。

226. 砷之二種氧化物之組成如次：

(a) As=75.747% O=24.252%

(b) As=65.205% O=34.794%

試就此等氧化物闡明倍比定律。

227. K, Cr 及 O 所成之二種化合物之組成如次：

(a) K=40.26% Cr=26.77% O=32.95%

(b) K=26.5% Cr=55.39% O=38.02%

試就此等化合物闡明倍比定律。

228. 鐵成二種氯化物，即 FeCl_2 及 FeCl_3 。試由計算法證明此二種鹽，並就其結果闡明倍比定律。

229. 試將下列化合物由計算法證明倍比定律，並加以說明：

(a) K₂O=48.50% CrO₃=51.50%

(b) K₂O=32.02% CrO₂=67.98%

230. 在銅之一種氯化物中，求得銅 31.5 克與氯 17.57 克相結合。在另一種銅之氯化物中，又求得銅 40.88 克與氯 45.05 克相結合。試將此等化合物由計算法證明並闡明倍比定

律。

231. 分析鉛之各種氧化物，知鉛與氧相化合之量如次：

一氧化二鉛：鉛 28.884 克與氧 1.116 克相化合；

一氧化鉛：鉛 59.412 克與氧 4.588 克相化合；

三氧化二鉛：鉛 179.24 克與氧 20.76 克相化合；

二氧化鉛：鉛 129.93 克與氧 20.07 克相化合；

試將此等化合物由計算法證明並闡明倍比定律。

232. 氮與氧化合可成五種氧化物。由分析結果，知

一氧化二氮係由氮 21.015 克與氧 12 克相化合而成；

二氧化二氮係由氮 21.23 克與氧 24.27 克相化合而成；

三氧化二氮係由氮 8.3631 克與氧 14.3369 克相化合而成；

二氧化氮係由氮 6.1478 克與氧 14.0522 克相化合而成；

五氧化二氮係由氮 4.0185 克與氧 11.4815 克相化合而成；

試將此等化合物，由計算法證明並闡明倍比定律。

233. 錳與氧化合可成數種氧化物。由分析結果求得

50 克一氧化錳中，含錳 38.721 克，氧 11.279 克；

60 克三氧化二錳中，含錳 41.756 克，氧 18.244 克；

70 克二氧化錳中，含錳 44.232 克，氧 25.768 克；

80 克三氧化錳中，含錳 42.693 克，氧 45.434 克；

90 克七氧化二錳中，含錳 44.566 克，氧 45.434 克。

試將此等化合物，由計算法證明並闡明倍比定律。

234. 氯化亞汞係由汞 1 克與氯 0.1767 克相化合而成，而氯化汞則由汞 1 克與汞 2.8285 克相化合而成。試此等化合物闡明倍比定律。

235. 三氯化磷係由磷 1 克與氯 3.427 相化合而成，而五氯化磷係由磷 1 克與磷 0.17507 克相化合而成。試由計算法闡明倍比定律。

236. 硫與氧可成二種化合物，即 SO_2 及 SO_3 。試由計算法證明並闡明倍比定律。

237. 鐵可成二種氧化物，其成分如次：

氧化亞鐵：Fe=77.73%，O=22.27%；

氧化鐵：Fe=69.94%，O=30.06%。

試由計算法證明此等數值與倍比定律相符合。

238. Na, H, P, 及 O, 可成二種化合物，其成分如次：

(a) Na=32.385%, H=0.7069%, P=21.851%, O=45.053%；

(b) Na=52.155%, H=1.409%, P=21.697%, O=44.737%。

試以此等數值闡明倍比定律。

239. 鈉之二種硫酸鹽之成分如次：

(a) Na_2O =43.643%, SO_3 =56.356%；

(b) $\text{Na}_2\text{O}=27.912\%$, $\text{SO}_3=72.087\%$ 。

試此等數值闡明倍比定律。

240. H_2O 與 P_2O_5 可成二種酸類。其成分如次：

(a) $\text{H}_2\text{O}=11.253\%$, $\text{P}_2\text{O}_5=88.747\%$;

(b) $\text{H}_2\text{O}=27.557\%$, $\text{P}_2\text{O}_5=72.443\%$ 。

試由此等數值闡明倍比定律。

241. 鐵之二種硫酸鹽之成分如次：

(a) $\text{Fe}=26.761\%$, $\text{S}=21.106\%$, $\text{O}=42.132\%$;

(b) $\text{Fe}=27.923\%$, $\text{S}=24.053\%$, $\text{O}=48.016\%$ 。

試就此等數值闡明倍比定律。

242. 將氯酸鉀 2.5 克強熱之，設失去氧 0.98 克 依同法加熱過氯酸鉀 4.16 克，設失去氧 1.918 克。試由計算法闡明倍比定律。

243. 今有含氯、碳及氮之化合物三種，其成分如次：

(a) $\text{C}=23.779\%$, $\text{H}=5.989\%$, $\text{Cl}=70.232\%$;

(b) $\text{C}=14.135\%$, $\text{H}=2.374\%$, $\text{Cl}=83.481\%$;

(c) $\text{C}=10.066\%$, $\text{H}=0.844\%$, $\text{Cl}=89.110\%$ 。

試將此等化合物證明並闡明倍比定律。

244. 今有含氯、碳及溴之化合物三種，其成分如次：

(a) $\text{C}=12.758\%$, $\text{H}=3.214\%$, $\text{Br}=84.028\%$;

(b) $\text{C}=22.035\%$, $\text{H}=4.625\%$, $\text{Br}=73.340\%$;

(c) $\text{C}=12.780\%$, $\text{H}=2.146\%$, $\text{Br}=85.074\%$ 。

試就此等化合物證明倍比定律。

245. 今有碳氫化合物四種，其成分如次：

(a) $\text{C}=85.620\%$, $\text{H}=14.380\%$;

(b) $\text{C}=92.252\%$, $\text{H}=7.748\%$;

(c) $\text{C}=73.878\%$, $\text{H}=20.122\%$;

(d) $\text{C}=74.858\%$, $\text{H}=25.142\%$ 。

試就此等化合物證明倍比定律。

246. 甲醇 (a) 及乙醇 (b) 之成分如次：

(a) $\text{C}=7.472\%$, $\text{H}=12.585\%$, $\text{O}=49.943\%$;

(b) $\text{C}=52.130\%$, $\text{H}=13.132\%$, $\text{O}=34.738\%$ 。

試就二種醇類闡明倍比定律。

247. 今有甲酸 (a) 及乙酸 (b) 二種普通有機酸類，其成分如次：

(a) $\text{C}=26.086\%$, $\text{O}=63.535\%$, $\text{H}=4.381\%$;

(b) $\text{C}=39.981\%$, $\text{O}=53.290\%$, $\text{H}=6.726\%$ 。

試就二種酸類證明倍比定律。

248. 今有含鐵、鉀、碳及氮之化合物三種，其成分如次：

- (a) K=35.63%, Fe=16.962%, C=21.878%, N=25.539%;
 (b) K=42.464%, Fe=15.161%, C=19.557%, N=22.818%;
 (c) K=22.604%, Fe=52.280%, C=20.820%, N=24.296%。

試以倍比定律應用於此等化合物上。

249. 試就下列四化合物之成分證明倍比定律：

- (a) Fe=51.768%, C=22.259%, N=25.973%;
 (b) Fe=41.709%, C=26.900%, N=31.391%;
 (c) Fe=47.214%, C=24.353%, N=28.433%;
 (d) Fe=45.500%, C=25.153%, N=29.347%。

250. 氰化亞鐵(a) 氰化鐵(b) 及鐵氰化亞鐵(c) 之百分組成如次：

- (a) Fe=51.768%, C=22.259%, N=25.973%;
 (b) Fe=41.709%, C=26.900%, N=31.391%;
 (c) Fe=47.214%, C=24.353%, N=28.433%。

試就三種化合物證明並闡明倍比定律。

251. 已知下列各化合物之成分。試就此等化合物證明倍比定律。

- (a) Fe=51.768%, C=22.259%, N=25.973%;
 (b) Fe=41.709%, C=26.900%, N=31.391%;
 (c) Fe=45.500%, C=25.153%, N=29.347%。

252. 硼酸鈉可成二種含水鹽。其一含結晶水 47.233%，其二含結晶水 30.919%。試由計算法證明倍比定律。

253. 偏硼酸(a) 正硼酸(b) 及焦硼酸(c) 之成分如次：

- (a) H=2.300%, B=24.790%, O=72.910%;
 (b) H=4.890%, B=17.456%, O=77.614%;
 (c) H=1.281%, B=27.515%, O=71.204%。

試就三種硼酸證明倍比定律。

254. 今有含氫、氧及氮之化合物五種。其成分如次：

- (a) N=27.441%, H=9.873%, O=62.686%;
 (b) N=28.569%, H=6.168%, O=65.263%;
 (c) N=45.149%, H=3.259%, O=51.599%;
 (d) N=29.782%, H=2.144%, O=68.071%;
 (e) N=22.219%, H=1.539%, O=76.181%。

試闡明倍比定律。

255. 今有化合物三種。其成分如次，試闡明倍比定律：

- (a) N=82.247%, H=17.753%;
 (b) N=87.420%, H=12.580%;

(c)N=97.658%, H= 2.342%。

256. 今有鐵與硫之化合物三種,其成分如次:

(a)Fe=46.557%, S=53.443%;

(b)Fe=63.527%, S=36.473%;

(c)Fe=53.723%, S=46.272%。

試闡明倍比定律。

257. 今有含鈣、碳及氧之化合物二種,其成分如次:

(a)Ca=31.285%, C=18.746%, O=49.969%;

(b)Ca=40.041%, C=11.996%, O=47.963%。

試闡明倍比定律。

258. 氧化鋇(a)及+水過氧化鋇(b)之成分如次:

(a)Ba=80.152%, O=18.671%, H=1.177%;

b. Ba=43.818%, O=51.036%, H=5.146%。

試闡明倍比定律。

259. 次氯酸鈣(a)及漂白粉(b)之成分如次:

(a)Ca=38.025%, O=22.380%, Cl=49.565%。

(b)Ca=31.556%, O=12.601%, Cl=55.843%。

試闡明倍比定律。

260. 燒石膏(a)及石膏(b)之成分如次:

(a)Ca=27.608%, S=22.089%, O=49.607%, H=0.696%;

(b)Ca=23.275%, S=18.622%, O=55.762%, H=2.341%。

試證明倍比定律。

261. 今有含鈣、碳及氮之化合物二種,其成分如次:

(a)Ca=43.509%, C=26.071%, N=30.420%;

(b)Ca=50.031%, C=14.988%, N=34.981%。

試闡明倍比定律。

262. 硝化甘油(nitroglycerine)及三硝基甲苯(trinitrotoluene)之成分如次:

硝化甘油: C=18.462%, H=2.584%, N=21.542%, O=57.412%;

三硝基甲苯: C=37.006%, H=2.219%, N=18.505%, O=42.270%。

試闡明倍比定律。

263. 2-甲基丁二烯-[1,3](isoprene)及苯(benzene)之成分如次:

2-甲基丁二烯-[1,3]: C=88.158%, H=11.842%;

苯: C=92.252%, H= 7.748%。

試闡明倍比定律。

264. 今有丙酮(a)乙醚(b)及乙醇(c)三種普通溶劑,其成分如次:

(a,C=62.029%, H=10.416%, O=27.555%。

(b) C=64.803%, H=13.603%, O=21.594%;

(c) C=52.130%, H=13.132%, O=34.738%。

試證明並闡明倍比定律。

265. 硫酸銅成三種含水鹽，其一含結晶水10.141%，其一含 25.294%，又一含 6.073%。

試就此等含水鹽證明倍比定律。

266. 由物理化學之研究，知氯化鐵成四種含水鹽。各鹽所含結晶水，(a)57.134%，(b)43.742%，(c)35.705%，(d)30.760%。試證明倍比定律。

267. 硝酸鈣可成四種含水鹽。各鹽所含之結晶水：(a)9.895%，(b)17.915%，(c)24.774%，(d)30.516%。試就此等含水鹽闡明倍比定律。

268. 研究鋁金齊(aluminum-gold alloys)時，應用相律 (phase rule) 之物理化學原理，表明金與鋁所成合金之成分如次：

(a) Au=78.522%, Al=21.478%;

(b) Au=87.970%, Al=12.030%;

(c) Au=93.602%, Al= 6.398%;

(d) Au=96.694%, Al= 3.306%。

試就此等化合物證明並闡明倍比定律。

269. 鈉與汞相化合，則成各種鈉汞齊。由其性質之研究，知其成分如次：

(a) Hg=74.440%, Na=25.560%;

(b) Hg=77.721%, Na=22.279%;

(c) Hg=85.326%, Na=14.674%;

(d) Hg=89.756%, Na=10.244%;

(e) Hg=94.578% Na=5.422%。

試就此化合物證明倍比定律，並加以闡明。

第五章

提要

給呂薩克 (Gay Lussac) 用實驗證明凡數種氣體相化合時 各氣體之容積必成簡單整數比。所成之產物如爲氣體，則其容積與參加反應各氣體之容積亦成簡單整數比。是謂給呂薩克容積定律。

用二例證明凡二種氣體在同一之溫度及壓力下 容積相等時，所含之分子數亦必相等。

阿佛加特羅 (Avogadro) 定律：在溫度及壓力之相同狀況下，等容積之氣體，必含同數目之分子。

阿佛加特羅定律對於給呂薩克容積定律之解釋。

證明氫、氧及氯等氣體，每一分子均含二原子，故各氣體之符號應順次書作 H_2 O_2 及 Cl_2 。

主要學說。凡物質在標準狀況下成氣態時，其一克分子量（一摩爾）所佔之容積約爲 22.4 升。此容積稱曰克分子容積 (gram molecular volume)。此學說對於多數物質均能成立。

由蒸氣密度法、沸點法及冰點法測定分子量。

給呂薩克容積定律及阿佛加特羅定律

吾人已知元素與元素化合，必有一定之重量比，且有時某一元素竟以數種不同重量與某一定量之元素相化合而成整數比，於是經多方面之觀察遂演出定比定律及倍比定律。並由是明瞭原子學說可予二定律以完滿之解釋，而二定律又可堅定原子學說之基礎。

氣體元素相化合時，其作用亦由一簡單定律所支配。換言之，即化合時各氣體之容積互成整數比，若所生之產物爲氣體，則其容積亦與反應前各氣體之容積成整數比。

此事實首先爲給呂薩克與洪保德 (Humboldt) 於 1905 年所觀察。二氏發見氫與氧化合成水時，氫之容積爲二，氧之容積爲一，若增加氫或氧之容積，使其不成 2 與 1 之比，則剩餘一部分氫或氧不起化合。

給氏進一步證明 1 容積氫適與 1 容積氯化合成 2 容積氯化氫氣，1 容積氮與容積氯化氫化合則成 1 容積氯化銨蒸氣。並證明 2 容積氮係由 1 容積氮與 3 容積氫相化合而成。就以上各方面觀察，知化合時各氣體之容積均成簡單比例，即此氣體 1 容積彼氣體 1 2 或 3 容積化合，或

此氣體 2 容積與彼氣體 1 2 或 3 容積化合，絕未發見此氣體以 1 容積與他氣體之分數容積如 2.177 化合者。故給氏下一結論曰：『氣體常依最簡單之容積比而化合。』由此結論擴大至多數實驗，均不發生矛盾，故吾人可將此結論擴大而成定律如次：當一氣體與他氣體化合時，其容積必成簡單整數比，如所成之產物為氣體，則其容積與參加反應各氣體之容積，亦成簡單整數比。是謂給呂薩克容積定律。

給氏認此定律之解說與道爾頓原子說相吻合，但不能說明其理由，至 1811 年阿佛加特羅始貫通二說。今試考察次述各氣體相化合時之二例，及其所得結論以窮阿佛加特羅之假說。

1. 氨與鹽酸氣之反應 以事實為根據，知此反應之方程式為 $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ 。由實驗亦知 1 升 NH_3 適與 1 升 HCl 相化合，故一分子 NH_3 適與 1 分子 HCl 相化合。

假定 1 升 NH_3 含 27,000,000,000,000,000,000 氨分子，今因 1 分子 NH_3 與 1 分子 HCl 相化合，故 1 升 HCl 在相同狀況下，必含 27,000,000,000,000,000,000 鹽酸分子。

2. 氫與氯之反應 由事實證明此反應為 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ，且 1 升氫適與 1 升氯相化合。故知 1 分子氫適與 1 分子氯相化合。

假定 1 升氫在標準狀況下，亦含 27,000,000,000,000,000,000 氫分子，則因 1 分子氫與 1 分子氯相化合，故 1 升氯在同一狀況下必含同數目之分子，即 27,000,000,000,000,000,000。此等事實在阿佛加特羅時代已明瞭。

阿佛加特羅由上述關係於 1811 年創立假說如次：凡氣體在同溫度及同壓力下，同容積中含有同數之分子。此假說今已公認為定律，名為阿佛加特羅定律。如吾人承認此定律，則由上述二例，足以證明氣體相化合時，其容積必成整數比而不成小數比之理矣。

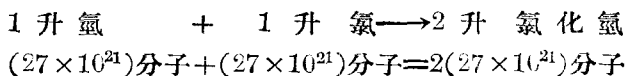
假定每種氣體在同溫度同壓下，1 升容積均含 27,000,000,000,000,000,000 個分子，若此氣體 1 升可與彼氣體 0.442 升化合（成小數比），則此氣體內之 27,000,000,000,000,000,000 分子，可與彼氣體內之 27,000,000,000,000,000,000 $\times 0.442$ 分子相化合，換言之，即此氣體之 1 分子可與彼氣體 0.442 分子相化合，但事實上不然，必成整數比，且小數分子不能存在，即整個分子不能分割成小數分子，祇

能分裂成原子，而不能再分。由是可知等容積之氣體含同數目之分子之假說，足以闡明氣體相化合時，其容積必成整數比之理。此假說與多數氣體之實驗紀錄相吻合，故為今日之化學家所贊同。經多方面之測定，知一切氣體在標準狀況下一升容積內，約含分子數 $27,000,000,000,000,000,000$ ，即 27×10^{21} 。

至原子與分子之區別，前已說及，今進一步說明之：原子為起化合作用之最小粒子。二個以上之原子相化合則成一個較大之粒子，稱曰分子 (molecule)。原子互相化合時，有各種不同方法，如 1 原子碳與 2 原子氧相化合，則成 1 分子二氧化碳，其方程式為 $C + O_2 = CO_2$ ，又同一元素之原子可互相結合而成分子，如 1 原子氧與另一原子氧結合，則成 1 分子氧，其方程式為 $O + O = O_2$ 。氧之 1 分子含 2 原子氧、氫、氮及氯各氣體，每分子亦含各該氣體之 2 原子(容後證明之)。某種元素，其分子與原子相同，即每分子含 1 原子，如氫、氫(在平常溫度中為氣體)及汞(在常溫度為液體)是也。至於在平常溫度為固體之元素，每一分子究含若干原子，則多未明瞭。

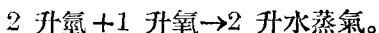
氫氣及氧之分子各含二原子之證明

由實驗已知 1 容積氫與 1 容積氯相化合，則成 2 容積氯化氫氣，今以 1 升作容積之單位，並根據阿佛加特羅定律，1 升任何氣體在標準狀況下含 27×10^{21} 分子，則



1 升氫含 (27×10^{21}) 分子，1 升氯含 (27×10^{21}) 分子，而 2 升氯化氫中，每升亦含 (27×10^{21}) 分子，即 2 升氯化氫含 $2(27 \times 10^{21})$ 分子。今已知每個氯化氫分子至少含一個氫原子，且知原子完整，絕無不能分裂為半個或成分數，故 $2(27 \times 10^{21})$ 分子氯化氫中，至少有 $2(27 \times 10^{21})$ 氫原子。但起作用前，係由 (27×10^{21}) 分子氫與氯相化合，故知 $2(27 \times 10^{21})$ 原子氫係由 (27×10^{21}) 分子氫而來，或 2 原子氫係由每 1 分子氫而來，換言之，即 1 分子氫含 2 原子氫，以符號表之當書作 H_2 。由其他化學紀錄均證明此結論無訛。依同理學者自可證明氯之分子含 2 原子氯，茲不贅。

由實驗知 2 容積氫與 1 容積氧相化合，則成 2 容積水蒸氣。今以 1 升作容積之單位，則此反應可示之如次：



因任何氣體在標準狀況下，均含 (27×10^{21}) 分子，故

$$2(27 \times 10^{21}) \text{ 分子氫} + (27 \times 10^{21}) \text{ 分子氧} = 2(27 \times 10^{21}) \text{ 分子蒸氣。}$$

2 升氫中每升含 (27×10^{21}) 分子；1 升氧含 (27×10^{21}) 分子；而 2 升水蒸氣中每升亦含 (27×10^{21}) 分子，共含 $2(27 \times 10^{21})$ 分子。今已知水蒸氣每分子至少含 1 原子氧，即 2 升水蒸氣含 $2(27 \times 10^{21})$ 原子氧。由是知 $2(27 \times 10^{21})$ 原子氧係由 (27×10^{21}) 分子氧而來，且因原子不能再行分裂，故 1 分子氧必含 2 原子氧。由其他實驗上紀錄亦證明此結論無訛。

氧 1 原子之重量（原子量）為 16.00，1 分子氧已由 2 原子氧所成，故氧 1 分子之重量（分子量）為 $2 \times 16.00 = 32.00$ 。同理，

$$\text{氫之分子量為 } 2 \times 1.008 = 2.016,$$

$$\text{氯之分子量為 } 2 \times 35.46 = 70.92,$$

$$\text{氮之分子量為 } 2 \times 14.01 = 28.02.$$

由實驗已知在標準狀況下，

$$1 \text{ 升氫重 } 0.08987 \text{ 克；}$$

$$1 \text{ 升氧重 } 1.429 \text{ 克；}$$

$$1 \text{ 升氮重 } 1.2505 \text{ 克；}$$

$$1 \text{ 升二氧化碳重 } 1.977 \text{ 克；}$$

$$1 \text{ 升氫重 } 0.7621 \text{ 克。}$$

設將以上各氣體之克數，伸算至與各該氣體之分子量相等之重量（摩爾），然後就各重量求出各該氣體在標準狀況下所佔之容積，即可知各容積幾相近似。例如，氫在標準狀況下，1 升之重量重 0.08987 克，反言之，即

$$0.08987 \text{ 克氫在標準狀況下佔有 } 1 \text{ 升之容積，故 } 1 \text{ 克氫應佔 } \frac{1}{0.08987}$$

或 11.14 升。但氫之分子量為 2.016，故 2.016 克氫在標準狀況下，應佔 2.016×11.14 或 22.14 升。

依同理，1.429 克氧佔 1 升容積，即 1 克氧佔 $\frac{1}{1.429}$ 或 0.7 升，故 32.00 克氧在標準狀況下佔 32.00×0.7 或 22.40 升。

氮之分子量為 28.02, 故 28.02 克氮在標準狀況下佔 $28.02 \times \frac{1}{1.250}$

或 22.41 升。

二氧化碳之分子量為 $12 + (2 \times 16) = 44.00$, 故 44.00 克二氧化碳在標準狀況下佔 $44.00 \times \frac{1}{1.977}$ 或 22.25 升。

氮之分子量為 $14.01 + (3 \times 1.008) = 17.034$, 故 17.034 克氮在標準狀況下佔 $17.034 \times \frac{1}{0.7621}$ 或 22.35 升。

以上所求得各容積之值幾等於 22.4 升。

由是演出一重要假說如次：凡氣態物質一克分子量，在標準狀況下，均佔有 22.4 升之容積。此種容積，稱曰：克分子容積 (gram molecular volume)。

然溫度及壓力非標準狀況，則此容積亦非 22.4 升。且氣體分子互相間之吸引略能使克分子容積較 22.4 升為小，例如氯在標準狀況下之克分子量佔 $70.92 \times \frac{1}{3.22}$ 或 22.02 升是也。然此種差誤，究屬微小，可忽略之，故應用此假說時可用 22.4 升為標準。

茲討論給呂薩克定律及阿佛加特羅定律對於問題上之應用。

例——設一氧化碳在標準狀況下為 2,750 立方厘米，重 3.4375 克，試計算該氣體之分子量。

2,750 立方厘米之一氧化碳重 3.4375 克，則

1 立方厘米重 $\frac{1}{2,750} \times 3.4375$ 克，即

1 升之重為 $\frac{1000}{2,750} \times 3.4375 = 1.250$ 克，故

22.4 升之重量為 $22.4 \times 1.250 = 28.00$ 克。

已知任何氣體之克分子量，在標準狀況下佔 22.4 升之容積，今求得 28.00 克一氧化碳在標準狀況下佔 22.4 升，故該氣體之分子量為 28.00。

一英兩 (Cunco) 等於 28.35 克, 1 立方英尺等於 28.31 升。故氣體之英兩數與其分子量相等時, 則在標準狀況下, 佔 22.4 立方英尺, 或磅數與其分子量相等時, 則在標準狀況下, 佔 358.4 立方英尺。

在實用上, 尤其在冶金術上, 計算氣體容積, 常用較大之單位, 故氣體之分子量常以仟克 (=1000 克) 表示之, 其容積則常用立方米 (=1,000, 000 立方厘米) 表示之。例如氣體之仟克分子量在標準狀況下, 佔 22.4 立方米之容積是也。

茲將氣體之分子量與其在標準狀況下所佔容積之關係所用之各種單位, 總括如次:

- (a) 任何氣體之克分子量, 在標準狀況下, 佔 22.4 升 (克分子容積)。
- (b) 任何氣體之英兩分子量, 在標準狀況下, 佔 22.4 立方英尺。
- (c) 任何氣體之仟克分子量, 在標準狀況下, 佔 22.4 立方米。

由蒸氣密度法測定氣體之分子量

氣體之分子量常由該氣體之蒸氣密度測定之, 即將一氣體之絕對密度與氫之絕對密度相比較而得, 亦即阿佛加特羅定律之應用也。今試用此法求氮之分子量以明此定律之應用。

氮在標準狀況下 1 升之重量為 1.250 克, 故 1 升氮之重量為 1 升氫之 $\frac{1.250}{0.08987}$ 或 13.91 倍。

已知 1 升氮與 1 升氫在標準狀況下所含分子數目相同, 故 1 分子氮之重量適為 1 分子氫之 13.91 倍。

前已說明氫之分子含 2 原子氫, 且 1 分子氫之重量為 $2 \times 1.008 = 2.016$ 。故氮之分子量為

$$13.91 \times 2.016 = 28.04$$

今以 M 表示所求氣體之分子量, 而以次式

$$\frac{1 \text{ 升氣體在標準狀況下之重量}}{1 \text{ 升氫在標準狀況下之重量}}$$

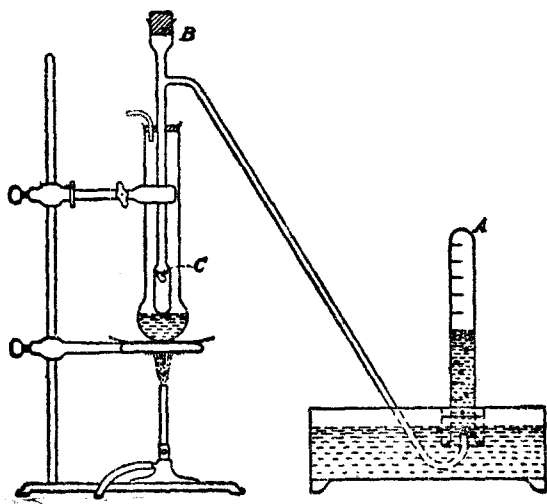
表示蒸氣密度, 則此方法可用方程式表示如次:

$$M = \text{蒸氣密度} \times 2.016$$

上式有時可用文字述之如次：一氣體或蒸氣之分子量，等於其蒸氣密度之二倍。

揮發性液體分子量之測定

液態物質變成蒸氣後不致分解者，其分子量可用邁爾法 (Victor Meyer method) 求之。此法之原理視物質在液態時之分子量與在氣態時之分子量相同。其詳細手續如次：權取一定重量之液態物質，置小玻璃管 C 中 (見第九圖)，使其在充滿空氣之套管 B 內受蒸發，如是則發生之蒸氣，驅出與其本身容積相等之空氣，被驅出之空氣，從 B 之旁管進入滿貯淨水之集氣管 A 內，又驅出與其容積相等之水，此容積適與液態物質所發生蒸氣之積相等。記錄 A 管內空氣之容積，並記出溫度及氣壓計之壓力。再求出 A 管內水平線與槽內水平線之差，並改正在該實驗溫時之水蒸氣壓力。然後將所得之空氣容積，伸算至標準狀況下之容積，並求出該蒸氣每 22.4 升之重量，遂得該氣態物質之分子量。



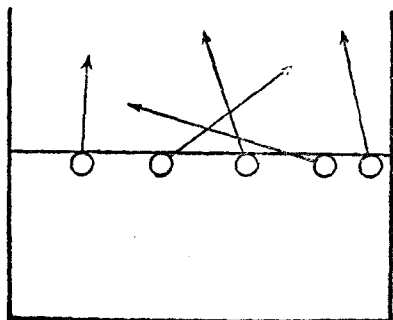
第九圖 測定揮發性液體之分子量 (邁爾法)

凡需高溫度方能氣化之固體及液體，均不能用蒸氣密度法求其分子量，氣化後則分解之物質，亦不能用是法求其分子量。然均可用沸點法

(boiling point method) 或冰點法 (freezing point method) 求之。二法係利用溶質能使溶媒增加沸點或降低冰點之效應以完其使命。

由沸點法及冰點法求分子量

液體之分子常從其液面依各方向而飛散，如第十圖所示。設將液體加熱，則分子之動能增加，每平方厘米面積內所飛散之分子亦愈多，故吾人可想像液體之蒸氣壓力隨溫度之升高而增加。然，若將比較上不揮發物質溶於溶劑內，則所得溶液，每平方厘米面積內所飛散之分子數必減少。蓋因溶質之分子一部份分佈於液面，由機械作用阻礙溶劑分子之分散，且物質溶解於液體，則溶劑分子與溶質分子間發生一種吸引力，而溶質分子對於溶劑分子之吸引力，大多數大於溶劑分子自身間之吸引力，換言之，即溶質分子由分子吸引力吸引溶劑之分子勿使揮發，故溶劑之分子每分鐘之擴散數因而減少。在任何溫度時之蒸氣壓力已因溶質之存在而減低，故欲得一氣壓之蒸氣之壓力，必須將溶液之溫度增加，使高於溶劑之溫度，方可成功。由是可知溶液內含有不揮發性溶質時，則其沸點必較溶劑為高。



第 十 圖

某一定數目之溶劑分子內所含液質之分子數愈多，則效應愈大，而溶劑沸點與溶質沸點間之相差亦愈大。此種相差數，稱為沸點升高，常以 ΔT 表示之。

同理，溶劑內含外物之分子時，亦能妨礙其結晶或結冰，此種效應亦與外物分子之數目成正比例。故欲溶液結冰，必須冷卻至溶劑冰點以下之溫度。此種溫度相差數，稱為冰點降低，通常亦以 ΔT 表示之。

吾人不能就每一個分子作為研究之基礎，其理甚明。惟已知一摩爾物質含 60.6×10^{23} 分子，故比較各種物質時，若以一克分子量（摩爾）為標準，則可知各物質內確含若干分子。

由實驗已知 1 摩爾（342 克）蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 溶解於 1 升水中，可升高其沸點 $0.52^\circ C$ ，1 摩爾（46 克）乙醇 (C_2H_5OH) 溶解於 1 升水中亦

可昇高其沸點 0.52°C ，而 1 摩爾(92克)甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)溶解於 1 升水，仍可昇高其沸點 0.52°C 。

設十分之一摩爾蔗糖溶解於 1 升水中則可昇高其沸點 $\frac{1}{10} \times 0.52^{\circ}\text{C}$ ；

變更物質之分量，昇高之度數亦依其比例不同。故沸點之昇高與溶質之分子數成正比例。

設以 1 摩爾蔗糖溶解 10 升水中，則溶質之效應亦必減少十分之一，故就溶劑之效應而言，沸點之升高與溶劑分子數成反比例，或與溶劑之單位容積之重量成反比例。

今以 ΔT 表示沸點昇高之度數， w 表示溶質之重量， M 表示溶質之分子量， W 表示溶劑之重量， M_1 表示溶劑之分子量，則上述關係可以方程式表示之如次：

$$\Delta T = \frac{K_1 \frac{w}{M}}{\frac{W}{M_1}} \quad (K_1 \text{ 爲一常數})$$

移項得

$$M = \frac{K_1 M_1 w}{\Delta T W}$$

因 M_1 爲已知數，故可與 K_1 相乘而成一新常數 K ，由是上式變爲

$$M = \frac{Kw}{\Delta T W}$$

w 及 W 爲已知數， ΔT 由實測而知，如溶劑之常數 K 已知，則溶質之分子量 M ，可由計算而得。

K 值之求法，乃秤取一定重量之已知分子量之物質，溶解於一定重量或一定容積之溶劑中，測定其沸點昇高之度數，然後由上式計算而得。例如苯(benzene)爲用以測定一種物質(一種油)之分子量之一種溶劑，設溶解 0.2 克蒽(anthracene)即 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (分子量=178)於 25 克苯中，求得其溶液之沸點較苯之沸點升高 0.120°C ，則 K 值可依下法計算而得：

$$M = \frac{Kw}{\Delta T W} \quad K = \frac{M \Delta T W}{w} = \frac{178 \times 0.120 \times 25}{0.2} \quad \text{故 } K = 2,670$$

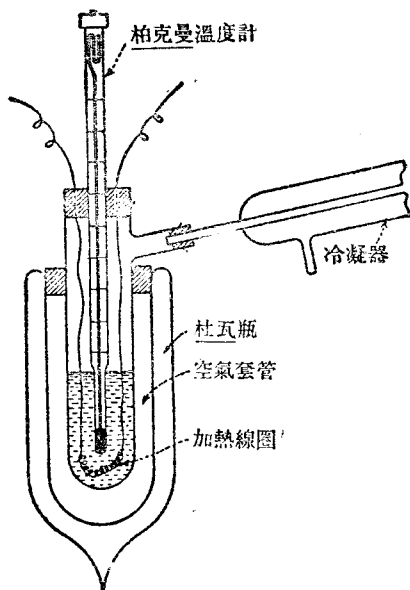
溶劑不同，K 值亦異。各種溶劑之 K 值往往述於物理化學書中。茲臚列數種常用溶劑於次表（第一表），並舉其沸點升高法及冰點降低法之常數，以資參考。

第 一 表

物 質	沸點升高法之K 值	冰點降低法之K 值
乙醇(ethyl alcohol)	1,150	
石油精(benzine)	2,670	5,000
醚(ether)	2,100	
丙酮(acetone)	1,670	
水	520	1,860

測定固態及液態物質之分子量，以用第十一圖所示之儀器最為便利。其構造為一玻璃試管，管旁有一側管，與一冷凝器相連。試管口以橡皮塞密閉之，插一柏克曼溫度計穿過橡皮塞，使水銀球沈於管內液面下。柏克曼溫度計為柏克曼(Beckmann, 氏所發明，故名。此溫度計極靈敏，可讀出其千分之一度，全長分為 5°C 。其製法係利用精巧的漲溢裝置，使適能起 5°C 變化的水銀分量，從一儲汞器流入溫度計之球，或從球流入儲汞器而成。而溫度計之全長度數，係自 0°C 至 5°C ，或自 95°C 至 100°C 。如此製成之溫度計，可讀出 $1/1,000$ 度甚至可讀出 $1/10,000$ 度，故決定物質之分子量時，可用以準確測定沸點升高或冰點降低。

加熱管內之液體，係用加熱線圈。用此器加熱，可使溫度均勻，故溶劑或溶液達沸點時，不致發生過度振動。因之讀溫度計時，無虞擾亂視覺。冷凝器係用以使



第十一圖 沸點測定器

管內蒸出之蒸氣冷凝而回復管內，管內液體隨蒸發而生蒸氣，蒸氣又隨時凝結而流返管內，故管內之液體無論在何之瞬間內，其重量每較原有重量略少，所少之量應加測定，並減去之以求結果準確。

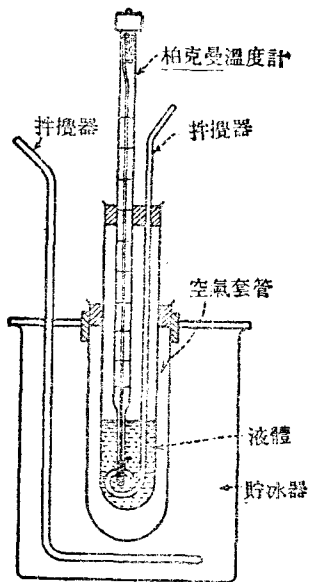
測定溶劑之沸點後，秤取一定重量之物質，置管內，靜待若干時間任其溶解於溶劑內，並俟溶液均勻後，增加溫度，至溫度計之讀數幾達一定不變時，記錄之。溶劑沸點與溶液沸點之差，即沸點升高之度數(ΔT)。

同理，秤取一定重量之物質溶解於溶劑後，測定其冰點降低數，亦可求出溶質之分子量。所用之儀器(第十二圖)與前略異，加熱器係用燈以代加熱線圈。如圖，將試管套於空氣套管內，而空氣套管則沈於儲冰器內。此套管之用途在保護試管，並防止管內溫度之激變。實驗時如用苯為溶劑，則其冰點為 5.4°C ，故儲冰器內所儲之冰水，應略低於溶劑之冰點，即保持 $1-2^{\circ}\text{C}$ 可耳。此器已不需側管，亦不需冷凝器，惟管內及儲冰器之液體，均需拌攪器拌攪之，以資溫度均勻。

俟溫度降至開始凍結之際，則放出融解之潛熱，溫度升高達真冰點之上，然後再行降低。因此多數液體開始凍結前已達過冷之程度，故一切操作須重複行之，且冷卻之速率及過冷之程度，又須先後一致。如此則可重複結果，以求其平均數。

二法間之選擇，視物質之性質及溶劑之沸點或冰點而定。如物質有相當揮發性或達沸點時有分解之傾向，則宜用冰點法。至在冰點法內，冷卻時最先析出之結晶乃純溶劑，並非溶質，亦非二者所成之固體溶液。

酸類、鹽基類及鹽類或電解質通常在溶液內電離至不同之程度，且所生粒子較其一定重量物質所生者為多，故電解質之沸點升高及冰點降低，無一定之規則。若已知電解質之分子量，此種不規則值可用以計其質之電離度，但不能計算其分子量耳。



第十二圖 冰點測定器

欲得較詳細之敘述，可參閱物理化學實驗(註)茲不贅。

註: Findlay's "Practical Physical Chemistry"

習 題 一

270. 某氣體在 0°C 及 760 毫米壓力下，其容積為 250 立方厘米，重 0.3125 克，試計算其分子量。 答: 28.0。

271. 由實驗知 1 升氦可與 3 升氫化合而成 2 升氨，而一升氨在標準狀況下重 0.7621 克。試就氫分子含 2 原子之前題證明氨之化學式為 NH_3 而非 N_2H_6 或 N_3H_9 等。

272. 氧化氮之絕對密度為 1.339; 由實驗已知 1 容積氮與 1 容積氧化合而成 2 容積氧化氮，試證明氧化氮之化學式為 NO 而非 N_2O_2 或 N_3O_3 等，並詳述其理。

273. 設空氣在標準狀況下 450 立方厘米之容積重 0.5818 克，試計算其假定的或平均的分子量。

274. 問 8 克氧在 21°C 及 705 毫米壓力下應佔若干容積? 答: 6.478 升。

275. 設有一氣體，其分子量為 26.016。試計算該氣體在 24°C 及 742 毫米壓力下 1 升之重量。 答: 1.042 克。

276. 氫之分子量為 39.9。問在 21°C 及 745 毫米壓力下 1 升之重量若干? 答: 1.621 克。

277. 氧化亞氮之分子量為 44。試計算其在標準狀況下 150 立方厘米之重量。 答: 0.2946 克。

278. 設某物質，在 10°C 及 1,000 毫米壓力下所成之氣體，重 10 克，佔 10 升容積，試計算該物質之分子量。 答: 17.65。

279. 設有揮發性液體一種，重 0.08 克，在 27°C 及 740 毫米壓力下化為蒸氣後，其容積為 32 立方厘米。試計算該物質之分子量。 答: 63.33。

280. 某氣體重 0.091 克，在 100°C 及 740 毫米壓力下，其容積 33.5 立方厘米。試計算其分子量。 答: 85.39。

281. 設於水面上集得某氣體，在 22°C 及 743 毫米壓力下，求得其容積為 1.1 升，重量為 1.225 克。試計算其分子量。 答: 28.34。

282. 設有一氣體收集器，於 22°C 及 35 毫米壓力下之容量為 5 升，今在同溫同壓下儲滿氫氣，試計算氫之重量。 答: 0.0191 克。

283. 某氣體之蒸氣密度為 18.05，設在 21°C 及 752 毫米壓力下，測得其容積為 5,182 立方厘米，問其重量若干? 答: 7.674 克。

284. 設有某容積之氧，在標準狀況下重 4 克，今假定壓力不變但使其容積適佔 5.61 升。問溫度如何? 答: 273°C 。

285. 設有一氣量計(gasometer)，在 22°C 及 762 毫米壓力下之容量為 1.5 立方英尺。今在同溫同壓之下貯滿硫化氫，問該氣體之重量若干? 答: 2.11 英兩。

286. 設有一氣體收集器，在 21°C 及每平方英寸 15.6 磅壓力下之容量為 2 立方英尺。

今於同溫同壓下儲滿二氧化碳，問該氣體之重量若干？ 答：3.87 英兩。

287. 氧氣在標準狀況下所佔之容積與氫在標準狀況下 0.504 克所佔之容積相同。問氧之重量若干？ 答：8 克。

288. 試由計算法決定 O_2 , NH_3 , CO_2 , CO 等氣體，何者重於空氣，何者輕於空氣。

289. 在 $180^\circ C$ 及 740 毫米壓力下，求得 120 立方厘米之水蒸氣重 0.0566 克。試就此等紀錄證明水蒸氣之分子量為 18.016。

290. 設有某分量之氮，在標準狀況下重 8 克，今於溫度不變下，將該氣體壓入容量 6 升之瓶內。試計算該瓶之壓力。 答：7.4 氣壓。

291. 氮之相對密度（與空氣相比較）為 2.4491。試計算其分子量。 答：70.92。

292. 今有揮發性液體一種，重 0.1 克。當其在邁爾器內氣化時，適排出空氣 20 立方厘米。設空氣之溫度為 $17^\circ C$ ，氣壓計之壓力為 710 毫米。試計算該液體之分子量。 答：130.0。

293. 今有揮發性液體一種，重 0.125 克。氣化時於水銀面上收集其蒸氣，所生蒸氣在 $100^\circ C$ 及 735 毫米氣壓計壓力下，為 31 立方厘米。而集氣管內水銀面較槽內水銀面高出 200 毫米。試計算 (a) 該液體之水蒸氣密度及 (b) 其分子量。 答：(a) 87.5; (b) 175。

294. 試由下述紀錄計算一有機化合物之分子量：

化合物之重量	0.4618 克
所得蒸氣之容積	265.36 立方厘米
溫度	$75.0^\circ C$
氣壓計讀數	640.3 毫米

答：58.72。

295. 設將氯酸鉀與二氧化錳之混合物在試管內加熱而得下述紀錄：

所生之氧可排擠水	377.4 立方厘米
溫度	$21^\circ C$
氣壓計讀數	747.4 毫米
試管減量	0.4798 克

試就上開紀錄計算氧之分子量。 答：31.70。

296. 設於 $23^\circ C$ 及 755 毫米壓力下，在水面上集得某氣體 2.825 升，今除去其水蒸氣，求得其重量為 3.1275 克。試計算該氣體之分子量。 答：26.95。

297. 設用邁爾法實測三氯甲烷之分子量時，得下列紀錄：

樣品重量	2.016 克
所排出空氣之容積	440.0 立方厘米
溫度	$16.5^\circ C$
氣壓計讀數	707.5 毫米

試由上開紀錄計算三氯甲烷之分子量。 答：119.28。

298. 某學生實驗時，求得試管內 $KClO_3$ 受熱後，失去重量 0.5 克，放出之氧係在水面收集之，其容積在 $28^\circ C$ 及 749 毫米氣壓計讀數下為 375 立方厘米。問在標準狀況下 1 升氧

之重量若干? 答: 1.55 克。

299. 於水面上集得某氣體, 在 24°C 及 754 毫米壓力下, 測得其容積為 1.13 升, 除去其水蒸氣後, 重 1.251 克。試計算該氣體之分子量。 答: 28.02。

300. 某金屬重 0.3288 克, 以過量酸處理之, 並在水面上收集所放出之氫, 其容積在 22°C 及 750 毫米壓力下為 0.472 升。試計算在標準狀況下, 可放出 2.016 克氫所需之金屬。 答: 17.58 克。

301. 設溶解某有機化合物 30 克於 500 立方厘米水中, 求得溶液之沸點為 100.173°C 。試計算該物質之分子量。 答: 180.3。

302. 問需葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)若干克溶解於 500 立方厘米水中方可使冰點降低 0.15°C ? 答: 7.26 克。

303. 由實驗知某物質 0.365 克溶解於 90 克苯中, 則冰點降低 0.45°C 。試計算該物質之分子量。 答: 45.0。

304. 設溶解某有機化合物 5 克於 150 克酚(酚之沸點常數=3,040)中, 求得其沸點升高 0.22°C 。問該物質之分子量若干? 答: 460.0。

305. 設溶解某物質 0.090 克於 10 克丙酮內, 求得其溶液之沸點較丙酮高 0.105°C 。試計算該物質之分子量。 答: 143.0。

306. 問需若干克乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)溶解於 200 立方厘米水中, 方能使冰點降低 0.12°C ? 答: 0.494 克。

習 題 二

307. 氧化亞氮在標準狀況下 1 升之重量為 1.964 克。試計算其(a)蒸氣密度, (b)對於空氣之相對密度及(c)對於氧之相對密度。

308. 在標準狀況下, 某氣體之容積為 200 立方厘米, 重 0.6445 克。試計算其(a)蒸氣密度, (b)對於空氣之相對密度及(c)對於氧之蒸氣密度。

309. 某氣體之絕對密度為 1.2507。試計算其分子量。

310. 試計算(a)氯化氫氣之絕對密度及(b)其蒸氣密度。

311. 試計算氧在(a)標準狀況下(b) 18°C 及 740 毫米壓力下, 1 升之重量。

312. 甲烷在標準狀況下, 100 立方厘米之重量為 0.0714 克。試計算其分子量。

313. 某物質之分子量為 4.0。試計算該物質成氣態時, 在標準狀況下 440 立方厘米之重量。

314. 試計算硫化氫在 18°C 及 740 毫米壓力下 200 立方厘米之重量。

315. 某氣體對於空氣之相對密度為 0.6908。試計算其分子量。

316. 二氧化碳對於氧之相對密度為 1.3831。試計算其分子量。

317. 硫化氫對於空氣之相對密度為 1.177。試計算其(a)絕對密度(b)蒸氣密度及(c)分子量。

318. 試由計算法, 決定 SO_2 , H_2S , CH_4 , Cl_2 等氣體, 何者輕於空氣, 何者重於空氣。

319. 於 20°C 及 750 毫米壓力下集得某氣體 2.5 克。其絕對密度為 1.25。問該氣體在該狀況下之容積若干?

320. 於 24°C 及 755.5 毫米壓力下, 在水面上集氫氣 0.2016 克。問其容積若干?

321. 於 25°C 及 758 毫米壓力下在水面上集得乙炔(acetylene) 0.5 克。已知其絕對密度為 1.61。問其容積若干?

322. 於標準狀況下, 將 14 克氮與 35.46 克氧相混合。試計算混合物之(a)容積, (b)絕對密度及(c)對於空氣之相對密度。

323. 試由下列紀錄計算一有機化合物之(a)蒸氣密度及其(b)分子量:

化合物之重量	0.150 克
所得蒸氣之容積	50.500 立方厘米
溫度	95.0°C
氣壓計讀數	745.0 毫米
集氣管內水銀面較槽內水銀面高出	345 毫米

324. 試由下列紀錄計算苯蒸氣之分子量:

苯之重量	0.3625 克
所得蒸氣之容積	143.75 立方厘米
溫度	100.00°C
氣壓計讀數	752.0 毫米

325. 試用邁爾法所得下列紀錄, 計算 1 摩爾四氯化碳之重量:

化合物之重量	0.8680 克
被排擠之空氣之容積	125.66 立方厘米
溫度	21.0°C
氣壓計讀數	759.0 毫米

326. 用邁爾法測某揮發性物質之分子量時, 用樣品 240 毫克所發生之蒸氣, 能排擠空氣 40 立方厘米(在 27°C 及 765 毫米壓力下)。問該物質 1 摩爾之重量若干?

327. 於玻璃球內滿儲某種蒸氣。設該氣之重量為 625 毫克, 球在 273°C 及 1 氣壓下之容量為 150 立方厘米。試計算該項蒸氣 2 摩爾之重量。

328. 用邁爾器測定三氯甲烷(CHCl_3)之重量時, 已知該樣品所生之蒸氣, 在 22°C 及 750 毫米壓力下, 可排擠 25 立方厘米空氣。問樣品之重量若干?

329. 設用邁爾法測定四氯化碳(CCl_4)之重量。問需若干克 CCl_4 , 方可使其蒸氣排擠空氣 22.4 立方厘米(在 21°C 及 1 氣壓下)。

330. 設某氣體之分子量為 26。問該氣體 58 毫克, 在邁爾器內可排擠空氣若干容積(以 25°C 及 740 毫米壓力計算)。

331. 設某有機化合物之分子量為 78.048。試計算該物質 103 毫克, 在 100°C 及 750 毫米壓力下可發生若干蒸氣。

332. 設丙酮 1 摩爾之重量為 58.08 克。問 200 毫克丙酮可發生蒸氣若干容積(以 75°C 及

755 毫米壓力計算)。

333. 問硫化氫在 25°C 及 750 毫米壓力下, 100 立方米之容積重若干仟克?
334. 問氧在 20°C 及 740 毫米壓力下 32 立方米之容積重若干仟克?
335. 問 100 仟克二氧化碳在 22°C 及 760 毫米壓力下之容積若干?
336. 問 10 仟克氮, 在 27°C 及 745 毫米壓力下之容積若干?
337. 在 22°C 及 760 毫米壓力下, 某氣球之容量為 6,500,000 立方英尺, 設在此狀況下, 充滿氫氣, 問該氣體重若干噸?

第六章

提 要

化學式係由分析之結果而作成。

化學式代表重量。

以某元素內一原子之相對重量，除該元素之重量，則得該元素內之相對原子數。

實驗式係表示化合物一分子內各元素之相對原子數。

分子式係表示化合物一分子內各元素之實際原子數。

欲決定分子式，必須了解化合物之分子量或其他性質相類似之紀錄。

礦物之化學式。

化學式之作法

一化合物之組成 (composition)，係由實驗、分析、即將化合物分為數份，權定其重量而知之。化學式係用以代表或表示組成。故一化學式之作成，係以分析之結果為根據。例如吾人收到某種物質，欲知其中究含何種元素，第一步須進行定性分析，鑑定其中所含之元素，假定由定性分析之結果，已知該物質僅含鉛與氯，則須進一步行定量分析，以求出各元素之成份比例。今又假定由定量分析求得該物質 1 克含

鉛	0.7450 克
氯	0.2550 克

則工作進行至此步驟，所得知識雖較定性分析為詳盡，但吾人仍可將上述定量分析結果以百分數表示之如次：

Pb	74.50 %
Cl	25.50 %。

在實際上化學家分析時，亦依此法以百分數表示結果。然則吾人究竟如何方可由此等結果引出能表示組成之化學式乎？吾人在未討論此問題以前，必須明瞭：凡化學名表示組成應一若化學式所表示者達同一完全之程度。但化學式表示組成，往往較為完全而清楚，例如『硫酸鈉』一詞，乃指組成份一定之硫酸鈉，以 Na_2SO_4 表示此化合物，吾人一望而明其組成矣。如單獨依賴化學名，則常須參考分析所得之結果，甚至須將結果牢記

之，方可明瞭。且表示分析結果最便利之法則，係以已知相對重量之原子表之。而化學式之所以可貴，乃其中符號不特可表示元素之名，抑亦可表示元素之重量關係，如 S 不獨代表硫，且表示硫之重量為 32.06 份；又 O 不獨表示氧，且表示氧之重量為 16.00 份是也。

今試討論由分析所得百分數以引出化學式之法：由分析結果已知該化合物含 Pb 74.50 %，Cl 25.50 %，即該化合物 100 克含

Pb	74.50 克
Cl	25.50 克

但鉛 1 原子之相對重量為 207.2，氯一原子之相對重量為 35.46。

故該化合物，無論重量如何，常含鉛 $\frac{74.50}{207.2}$ 或 0.3595 原子，含氯 $\frac{25.50}{35.46}$ 或

0.7191 原子。

惟此等數值皆為相對數，實則鉛 1 原子之重量並非 207.2 克，亦非 207.2 英兩或磅，而氯 1 原子之重量，亦非 35.46 克或磅，且元素之原子甚小，不能由天平秤其重量。故此等數值不過示各元素之原子量，或元素之相對重量而已。例如鉛之原子量為 207.2，氯之原子量為 35.46，意

即鉛原子較氯原子重 $\frac{207.2}{35.46}$ 倍是也。

由是可知上述 0.3595 及 0.7191 兩數不能代表各元素之實際原子數，不過示原子相對數目而已。換言之，即該化合物有 0.3595 鉛原子必有 0.7191 氯原子，惟因原子無分數，即原子不能再行分裂成更小單位，故吾人可將此等原子相對數伸算而成小整數：蓋化合物內有 0.3595 鉛原子時必有 0.7191 氯原子，故有 1 原子鉛時，必有 $\frac{0.7191}{0.3595} = 2$ 原子氯。

由是可知氯化鉛之化學式為 Pb_1Cl_2 或 $PbCl_2$ 。此式表示二元素原子之相對數，特稱為實驗式 (empirical formula)。此數僅指明化合物內有 1 原子鉛時必有 2 原子氯，則其化學式亦可書作 $PbCl_2$ ， Pb_2Cl_4 ， Pb_3Cl_6 或 Pb_4Cl_8 等。

凡化學式不特表示化合物分子內各元素之原子相對數，且可表示原子之實際數目者，稱曰分子式 (molecular weight)。

在未決定氯化鉛之分子式前，必須知其分子量或其他可幫助決定各元素實際原子數之紀錄。惟不揮發性固體之分子量，吾人無法測定之，氯化鉛已為不揮發性之固體，自然無從明瞭其分子量，故雖知其實驗式仍不決定其分子式，惟習慣上取上列各實驗式之最簡單者，即 PbCl_2 作為分子式。

氣體之分子式

氣體之分子式可由實測而得，蓋其分子量可由克分子容積之重量（即在標準狀況下 22.4 升之重量）計算而得故也。今試舉一例說明之。

例——今有一種氣態烴，含碳 85.62%，氫 14.38%。在標準狀況下該氣體 1 升之重 1.2609 克。試求該烴之分子式。

$$\text{該烴內碳原子相對數目爲 } \frac{85.62}{12} = 7.135$$

$$\text{氫原子之相對數目爲 } \frac{14.38}{1.008} = 14.265$$

即該烴內有 7.135 原子碳時必有 14.265 原子氫，亦即有一原子碳時

$$\text{有 } \frac{14.265}{7.135} = 2 \text{ 原子氫，或 } \text{C:H} = 1:2。$$

故該化合物之實驗式為 CH_2 。

該烴之克分子量即該氣體在標準狀況下 22.4 升之重量，即 22.4×1.2609 或 28.244 克。因其實驗式 CH_2 之分子量為 $12 + 2 \cdot 0.16 = 14.016$ ，今已知該烴之真實分子量為 28.244，故其分子式應為其實驗式之倍數，即 C_2H_4 。

凡液態物質之能氣化而不致分解者，可假定其在液態時之分子量與在氣態時之分子量相同。故其分子式可由氣體之分子量求之。第五章所述之邁爾法可用以測定其分子量。一俟求得其實驗式及分子量，可依前例求其分子式。

凡物質之化氣而分解或可溶解於適當溶劑者，其分子量可用冰點法、沸點法或蒸氣壓力法測定之。

礦物之化學式(即實驗式)

大多數礦物由氧化物而成，即各種元素先與氧結合成氧化物，然後由各氧化物互相結合而礦物。分析此等礦物之結果，常以各氧化物之百分數表示之。例如橄欖石(olivine)可視作 MgO 與 SiO_2 二種氧化物所成之礦物，分析時以氧化物之百分數表示結果，較以 Mg , Si , O 等元素之百分數表示之為妥。

假定分析時其結果如次：

MgO 57.215 %

SiO_2 42.784 %

則該礦物之化學式，可以此等氧化物之相對的分子數目作為單位。如

MgO 之分子量為 $24.32+16.00=40.32$

SiO_2 之分子量為 $28.3+(2 \times 16.00)=60.30$

故 MgO 與 SiO_2 之相對分子數為

$$\frac{57.215}{40.32} = 1.4190 \text{ 分子 } MgO$$

$$\frac{42.784}{60.3} = 0.7095 \text{ 分子 } SiO_2$$

因 1.4190:0.7095 即 2:1，故 MgO 與 SiO_2 之相對分子數為

2 分子 MgO : 1 分子 SiO_2

故該礦物之分子式為 $(MgO)_2SiO_2$ 。

此最簡單之化學式用之已久，至今尚無實驗事實足以推翻之。

如礦物內含有少量其他氧化物，而此等氧化物之化學性又與主要氧化物相似，則此等少量氧化物，可視作不純物。且可假定此等少量氧化物在化學上已取代主要氧化物相當量之地位。其相對分子數可加於其可取代之主要氧化物之相對分子數中，所得之總數視作主要氧化物之相對分子數。用此方法可使礦物化學式簡單化，且可抵銷此等視作不純物的少量的氧化物之影響。

今試舉例說明之：

例——設有礦物一種，其組成如次，試求其實驗式：

CaO

9.13 %

MgO	1.25 %
K ₂ O	0.50 %
Al ₂ O ₃	39.78 %
Fe ₂ O ₃	1.50 %
SiO ₂	48.07 %

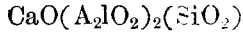
CaO, MgO, K₂O 等之分子量順次爲 56.07, 40.32, 94.2 等, 而此等視作單位之氧化物之相對分子數順次爲

CaO	$\frac{9.13}{56.07} = 0.1627$
MgO	$\frac{1.25}{40.32} = 0.0310$
K ₂ O	$\frac{0.50}{9.24} = 0.0053$
Al ₂ O ₃	$\frac{39.78}{102.2} = 0.3892$
Fe ₂ O ₃	$\frac{1.50}{159.68} = 0.0094$
SiO ₂	$\frac{48.07}{60.3} = 0.7971$

0.031 分子 MgO 及 0.0053 分子 K₂O 可視爲已取代等數目分子之 CaO。同理, 0.0094 分子 Fe₂O₃ 可視爲已取代等數目分子之 Al₂O₃。故可將 MgO K₂O 及 Fe₂O₃ 等之分子數加於其可取代之主要氧化物之分子數中, 所得之分子總數, 用以計算該礦物之化學式。茲列表說明之如次:

氧 化 物	百 分 數	分 子 量	相 對 分 子 數
CaO.....	9.13	56.07	0.1627
MgO	1.25	40.32	0.0310
K ₂ O.....	0.50	94.2	0.0053
Al ₂ O ₃	39.78	102.2	0.3892
Fe ₂ O ₃	1.50	159.68	0.0094
SiO ₂	48.07	60.3	0.7971
			0.3986
			0.7971
			4

故該礦之實驗式爲



或



習 題

338. 由分析結果知某物質含 Ca 18.28%, Cl 32.36%, H₂O 49.86%。試作其實驗式。
339. 某化合物含 K 16.08%, Pt 40.15%, Cl 43.76%。試作其實驗式。
340. 由分析知某物質含 K 30.75%, S 25.21%, O 44.04%。試作其實驗式。
341. 試由下列百分組成作該物質之實驗式: N 36.79%, H 5.30%, C 15.77%, S 42.13%。
342. 由分析知某化合物含 Al 75.07%, C 24.93%。試作其實驗式。
343. 試由下列組成作各該化合物之實驗式:
- | | |
|------------------|------------------|
| (a) Fe = 27.929% | (b) Fe = 36.761% |
| S = 24.053% | S = 21.166% |
| O = 48.016% | O = 42.132% |
344. 試由下列百分組成作各該化合物之實驗式:
- | | |
|----------------|----------------|
| (a) K = 26.59% | (b) K = 40.26% |
| Cr = 35.39% | Cr = 26.77% |
| O = 38.02% | O = 32.95% |
345. 由分析得某物質之百分組成如次: 鐵 69.94%, 氧 30.06%。試作該物質之實驗式。
346. 某物質之分子量爲 34.016。由分析知其含氫 5.92%, 氧 94.07%。試作其分子式。
347. 由分析知某物質含 K 32.54%, S 26.67%, O 39.94%, H 0.84%。試作其實驗式。
348. 由分析知某物質含 Si 16.63%, Cl 83.36%。試作其實驗式。
349. 分析某物質, 得結果如次: C = 10.05%, H = 0.84%, Cl = 89.10%。試作該物質之實驗式。
350. 由分析結果, 知某物質含 H 2.24%, C 26.6%, O 71.09%; 其分子量爲 90.016。試作其分子式。
351. 某煙之百分組成如次: C = 92.25%, H = 7.75%。其蒸氣密度爲 13。試作其分子式。
352. 分析某煙, 得其百分組成如次: C = 82.65%, H = 17.35%; 其蒸氣密度爲 29。試作其分子式。
353. 由分析知某物質含 Na 22.31%, S 31.10%, O 46.57%。其分子較氫之分子重 102.24 倍。試作其分子式。
354. 今有一種氮之氧化物, 含 N 50.44%, O 63.56%; 該氣體在標準狀況下, 250 立方厘米之容積重 1.0268 克。試作其分子式。

355. 某物質含 N 12.27%, H 35.3%, S 28.09%, O 65.09%; 其分子量為 228.184。試作其分子式。

356. 今有氮之氧化物一種, 已知其中 8.363 克之氮適與 14.337 克氧結合; 其蒸氣密度為 38。試作其分子式。

357. 今有氮之氧化物一種, 已知其分子量為 108, 其中之氮 4.0185 克, 可與 11.4815 克氧相化合。試作其分子式。

358. 在標準狀況下, 1 升光氣(phosgene)重 4.416 克; 其百分組成爲 C=12.13%, O=16.17%, Cl=71.69%。試作其化學式。

359. 氫氟酸之百分組成如次: H=5.04%, F=94.96%; 其分子較氫之分子重 19.849 倍。試作其分子式。

360. 今有汞之氯化物一種, 其中 50.55 克汞適與 8.935 克氯相化合; 其分子較氫之分子重 234.186 倍。試求該氯化物之分子式。

361. 今有鉛之氧化物二種, 在 (a) 化合物內, 179.24 克鉛與 20.76 克氧相化合; 在 (b) 化合物內, 129.36 克鉛與 20.07 克氧相化合。試作各該氧化物之實驗式。

362. 鉻可成二種氧化物。在鹼式氧化物內, 3.45 克鉻與 3.184 克氧相化合; 在鹼式氧化物內, 5.25 克鉻與 2.423 克氧相化合。試作二者之實驗式。

363. 今有氯之氧化物一種, 重 0.9035 克, 在標準狀況下, 佔 300 立方厘米容積。其百分組成爲 Cl=52.56%, O=47.43%。試作其分子式。

364. 某煙之百分組成爲 C=92.25%, H=7.75%。該化合物之蒸氣較氫重 38.71 倍。試作其分子式。

365. 今有有機化合物二種, 其百分組成如次:

(a) C=52.12% H=13.13% O=34.74%

(b) C=42.08% H= 6.48% O=51.43%

二化合物之分子量(a)爲 46.048, (b)爲 342.176。試作各化合物之分子式。

366. 今有二種煙, 其百分組成相同, 即 C=92.55%, H=7.75%。其一在標準狀況下, 每 100 立方厘米重 0.1161 克; 其另一之蒸氣在相同之狀況下, 較前者重 3 倍。試作各煙之分子式。

367. 某有機酸之百分組成爲 C=39.96%, H=6.71%, O=53.30%。其分子較氫分子重 29.77 倍。試作該酸之分子式。

368. 今有二種有機物, 其百分組成相同, 即 C=54.51% H=9.15%, O=36.33%。由實測已知二者中較簡單者之蒸氣, 在標準狀況下, 每 100 立方厘米重 0.3931 克; 其另一化合物之密度爲前者之 2 倍。試作二化合物之分子式。

369. 今有三種煙, 其百分組成相同, 即 C=85.61%, H=14.39%。三者中最簡單之分子較氫分子重 13.904 倍; 第二種化合物之分子適爲第一種化合物之分子之 2 倍; 而第三種化合物之分子又爲第二種之 2 倍。試作三者之分子式。

370. 某種揮發性氮化合物, 含 C 46.15%, N 53.85%。在標準狀況下, 其蒸氣 47 立方

厘米,重 0.1092 克。試作其分子式。

371. 某有機溶劑,含 C 62.029%, H 10.416%, O 27.555%。在 80°C 及 740 毫米壓力下,其蒸氣 265.5 立方厘米,重 0.5182 克。試作該溶劑之分子式。

372. 今有氮之氧化物一種,含 N 30.44%, O 69.56%。在 140°C 及 755 毫米壓力下,其蒸氣 228.5 立方厘米,重 0.308 克。問該氣體之分子式如何?

373. 某有機化合物之百分組成如次: C=37.215%, H=7.815%, Cl=54.970%。在 21°C 及 750 毫米壓力下,其蒸氣 109 立方厘米,重 0.2879 克。試決定該揮發性化合物分子式。

374. 某揮發性化合物,含 C 24.259%, H 4.075%, Cl 71.655%。在 100°C 及 740 毫米壓力下,其蒸氣 140.2 立方厘米重 0.4416 克。試作該物質之分子式。

375. 由分析知某礦石之百分組成爲 Na=12.19%, K=20.71%, Mg=6.44%, Si=22.2%, O=38.15%。試求其實驗式。

376. 某礦物之百分組成如次:

氧化鈣(CaO)	9.20%
氧化鋁(Al_2O_3)	16.79%
二氧化矽(SiO_2)	59.21%
水	14.80%

試作其實驗式。

377. 綠寶石 (gem stone emerald) 之理論上組成爲 Be=5.06%, Al=10.05%, Si=31.48%, O=53.40%。試作其理論上實驗式。

答: $5BeO \cdot 6SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 或 $Be_3Al_2Si_6O_{13}$ 。

378. 高嶺石 (kaolinite) 之理論上組成爲 $SiO_2=46.59%$, $Al_2O_3=39.48%$, $H_2O=13.92%$ 。試作其實驗式。

379. 希爾布蘭德 (註一) (Hillebrand) 曾分析冰晶石標本,得次述結果: Al=12.81%, Na=32.40%, Ca=0.28%, F=53.55%, $Fe_2O_3=0.40%$, $H_2O=0.30%$ 。試作該標本之實驗式。

答: Na_3AlF_6 。

380. 斯泰革 (註二) (Steiger) 曾分析石榴子石 (garnet) 之標本,得次述結果: $SiO_2=38.59%$, $Al_2O_3=22.24%$, $Fe_2O_3=0.45%$, $FeO=0.36%$, $MnO=0.10%$, $CaO=35.75%$, $MgO=064%$, $H_2O=1.11%$, $CO_2=0.39%$, $F=0.17%$ 。試作該礦物之實驗式。

答: $(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)(FeO \cdot MnO \cdot CaO \cdot MgO)_3(SiO_2)_3$ 。

381. 白雲母 (muscovite) 之理論上組成爲 Al=20.36%, K=9.79%, H=0.50%, Si=21.26%, O=48.08%。試作該礦物之實驗式。

註一: 見美國地質調查彙報第 591 號第 311 頁 (U. S. Geol. Survey Bull. 591, p. 290)。

註二: 見美國地質調查彙報第 501 號第 290 頁 (U. S. Geol. Survey Bull. 501, p. 290)。

382. 根據維特斐爾德(Whitfield)(註一)分析硬硼酸鈣石(colemanite)樣品所得之結果,知該礦物之組成爲 $B_2O_3=49.56\%$, $CaO=27.36\%$, $MgO=0.25\%$, $H_2O=22.66\%$, $SiO_2=0.44\%$ 。試求該礦物之實驗式。 答: $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 或 $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ 。

383. 根據斯泰革(Steiger)(註二)分析一種得自新墨西哥(New Mexico)之海泡石(meerschaum)之結果,知其組成如次: $SiO_2=57.10\%$, $Al_2O_3=0.58\%$, $Fe_2O_3=$ 痕跡, $CaO=0.17\%$, $MgO=27.16\%$, $H_2O=14.78\%$, $CO_2=0.32\%$ 。試作該礦之實驗式。

答: $(MgO)_5(SiO_2)_7(H_2O)_8$ 。

384. 某結晶鉛鹽之組成爲 $Al=8.13\%$, $S=14.42\%$, $O=71.93\%$, $H=5.44\%$ 。今將該鹽 10 克加熱,求得其失去結晶水 4.864 克。試作該鹽之實驗式。

385. 洗濯蘇打(washing soda)之理論上組成爲 $Na=16.07\%$, $C=4.19\%$, $O=72.68\%$, $H=7.04\%$ 。今取該鹽 5 克加熱,求得其失去結晶水 3.147 克。試作其實驗式。

386. 某種鐵之結晶鹽,理論上含 $K 37.03\%$, $Fe 13.22\%$, $C 17.01\%$, $N 19.89\%$, $H 1.43\%$, $O 11.36\%$ 。今已知該鹽 1 克脫水後失去結晶水 0.1279 克。試作該鹽之實驗式。

387. 今有氣態烴四種,其百分組成如次:

(a) $C=74.858\%$ $H=25.142\%$

(b) $C=79.878\%$ $H=20.122\%$

(c) $C=92.252\%$ $H=7.748\%$

(d) $C=85.620\%$ $H=14.380\%$

各氣體之絕對密度 (a)0.7167, (b)1.3567, (c)1.1708, (d)1.2644。試求各氣體之分子式。

388. 棕櫚酸(palmitic acid)及脂蠟酸(stearic acid)之百分組成,如次:

棕櫚酸: $C=74.920\%$ $O=12.484\%$ $H=12.586\%$

脂蠟酸: $C=75.185\%$ $O=11.253\%$ $H=12.762\%$

前者之分子量爲 256.256, 後者爲 284.288。試求各有機酸之分子式。

389. 試由次述百分組成,求各化合物之分子式:

(a) $Ca=31.285\%$ $C=18.746\%$ $O=49.965\%$ 分子量=128.07

(b) $Ca=40.041\%$ $C=11.916\%$ $O=47.963\%$ 分子量=100.07

390. 焦石膏(a)及石膏(b)之百分組成如次:

(a) $Ca=27.608\%$ $S=22.089\%$ $O=49.607\%$ $H=0.696\%$

(b) $Ca=23.275\%$ $S=18.622\%$ $O=55.762\%$ $H=2.341\%$

前者含 6.26% 結晶水,分子量爲 290.276; 後者含 2.09% 結晶水,分子量爲 172.162。試求各化合物之化學式。

391. 今有鈉之結晶鹽,含 13.05% 結晶水,其百分組成爲 $Na=16.66\%$, $S=23.19\%$, $H=2.19\%$, $O=57.96\%$ 。其分子量爲 138.024。試求其分子式。

392. 某結晶性有機酸,含 28.58% 結晶水。其理論上百分組成爲 $H=4.80\%$, $C=$

註一: 見美國地質調查彙報(U. S. Geol. Survey Bull.)第 591 號第 346 頁。

註二: 見美國地質調查彙報第 591 號第 340 頁。

19.04%, O=76.16%。其分子量=126.048。試作其分子式。

393. 鈉之某種結晶鹽, 含 39.72% 結晶水。其分子量為 136.072。其理論上組成爲
Na=16.90%, C=17.64%, H=6.66%, O=58.80%

試求其分子式。

394. 鈉之某種磷酸鹽, 含 60.35% 結晶水, 其分子量為 358.22。其理論上組成爲
Na=12.84%, P=8.66%, H=7.03%, O=71.47%

試求其分子式。

395. 今有鈉之磷酸鹽一種, 含 23.03% 結晶水, 其分子量為 156.068。其百分組成爲
Na=14.74%, P=19.87%, H=3.87%, O=61.52%

試求其分子式。

第七章

提 要

原子結構之電子概念。原子序數。

原子價。 原子價數。

化學方程式——相等。

方程式用以表示參與反應物質之分子數及生成物之分子數。

平衡方程式時之機構作用。

方程式代表事實。此等事實可由(A)實際上實驗或(B)定律作成之。

用實際事實及定律闡明方程式作法之例。

方程式用以代表參與反應物質之相對重量及生成物之相對重量。

方程式用以代表任何參與反應之氣體或生成之氣體之容積。在標準狀況下。克分子容積為 22.4 升。

方程式所代表事項之總括。

原子結構之電子概念

現代原子結構說，認原子係由等量之正電及負電組織而成。正電單位稱曰質子(proton)；負電單位稱曰電子(electron)，常以 \ominus 表示之。每原子含一原子核，原子核含一團質子，質子之周圍有一定數目之電子圍繞之，此種電子稱為外電子或稱行星電子(planetary electron)。氫原子之結構最簡單，其原子核僅含一個正電荷(質子)。其他一切原子之原子核均含二個或二個以上之質子及電子。原子核上質子之總數多於電子之總數，但質子之電荷與電子之電荷，大小相同〔質子及電子之電荷均為 4.774×10^{-10} 電標準單位(E.S.U)〕。原子核上多餘之質子數等於原子核外之電子數，原子上正電荷之總數數等於其負電荷之總數，故整個原子呈中和性。元素內原子核上多餘之質子數或原子核外之電子數(即行星電子數)，稱為該元素之原子序數(atomic number)。故行星電子數即元素之原子序數。元素之原子序數，已由 1 順次至 92，換言之，即由最輕之氫(原子序數為 1)至最重之鈾(原子序數為 92)，故行星電子數亦由 1 至 92。他如鋰之原子序數為 3，故其行星電子數為 3；由此推之，氧(原子序數為 8)有 8 個行

星電子，氯(原子序數為 17)有 17 個行星電子，其餘元素亦無例外。

因一個電子之質量為氫原子之 $\frac{1}{1,846}$ 倍，故最重之原子內如鈾之原

子內各行星電子之質量，最高為 $\frac{92}{1,846} \times 1.008$ 或 0.05 單位。鈾之原子序數為 92，其行星電子數自然亦為 92；其原子量為 238.17，就中僅 0.05 單位屬於 92 個行星電子之質量，故原子之質量大部集中於原子核內。

行星電子在行星系(planetary system)最外層者，可自由離開其原子或進入他原子內。凡原子價及化學活動性均視此種最外層行星電子之數目及排列而定，故此種電子，特稱曰價電子(valence electron)。起化學作用之際，原子有失去或攝取此種價電子之傾向。

氫原子(原子序數 1)之結構最簡，前已說及。其原子核僅含一個質子，核外有一電子圍繞之。氦原子(原子序數 2)之原子核，有二個多餘質子，核外有二個電子圍繞之。其化學活動性甚弱，換言之，即無失去電子或獲得電子之傾向。就已知之元素中，行星電子之排列，最稱安定者，首推氦。其他不活動性或貴重氣體如氖(Ne)氫(A)氪(Kr)及氙(Xe)等，亦不易發生化學反應，即其外層電成安安排列。其他元素之原子起化學變化，則有失去或獲得電子之傾向。

原子起化學變化之際，如失去其價電子，則原子內電的平衡狀態被破壞，原子遂呈陽性，行星電子亦回復其安安排列，原子內多餘之質子數適等於失去之電子數。反之，若原子獲得電子，則不復呈中性，而變為陰性，行星電子亦趨於安安排列。超過與核電荷相等之電子數等於所獲得之電子數。

總 括

(a) 原子分為二部份，即原子核及外電子或行星電子。

(b) 氫之原子核僅含一個質子。

(c) 其他元素之原子核，均含若干質子及較質子為少之核電子。故原子核內質子數常較電子數為多。

(d) 原子核之正電荷等於核內質子與電子之相差數。

(e) 原子核內之多餘質子數或原子核外之電子（即外電子或行星電子）數，等於該元素之原子序數。

(f) 實際上原子之質量全部集中於原子核，而外電子之質量甚微，可忽視而不計。

(g) 最外層行星電子，稱曰價電子。

(h) 多數化學作用，係因價電子之給與或攝取所致。

(i) He, Ne, Ar, Kr 及 Xe 等不活動元素（電子成安定排列）無失去或獲得電子之傾向。故不發生化學作用。凡不發生化學作用之元素假定其原子價為零。

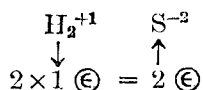
原子價

前已說明凡起化學反應，則一元素將原子之價電子給與另一元素之原子後，二種原子之行星電子遂成安定排列。此時放出電子之原子變為陽性，獲得電子之原子，變為陰性，二原子之電荷已相反，遂生一種電的吸引力，故二原子乃得互結合而成化合物。故凡一原子可與他原子互相結合而成化合物之本能，稱曰原子價 (valence)。當一元素之原子起化學作用時，如失去一個價電子，則原子多出一個正電荷，故可稱該原子有一個正原子價數 1，通常以 +1 表示之。反之，若原子獲得一個電子 \ominus ，則該原子多出個 \ominus ，故其原子價數為負 1 (-1)。由是可知原子價有二：其一稱為正原子價，簡稱正價 (positive valence)，其一稱為負原子價，簡稱負價 (negative valence)。元素互相化合時所顯示之原子價為正或為負，全視其失去電子或獲得電子而定。而原子所失或所得之電子數稱曰原子價數 (valence number)。元素之正原子價數等於其原子所失之價電子數，反之負原子價數等於其原子所得之價電子數。

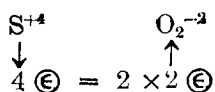
多種元素，在不同的狀況下，可有正原子價數，或負原子價數。換言之，即元素之原子，在此狀況下，可將其電子給與其他元素之原子；在另一狀況下，又可從其他元素之原子處獲得電子。

茲以硫為例說明之：硫與氫化合則成 H_2S ，與氧化合則成 SO_2 及 SO_3 。當硫與氫化合時，每個氫原子將其一個價電子給與 S 原子，故氫之原價數為 +1。同時，硫原子有獲得 2 \ominus 之傾向，故其原子價數為 -2。由此

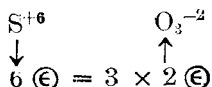
以觀，欲生成 H_2S ，必須 2H 原子方可供給 2⊖ 於 S 原子。茲示其關係如次：



總之，氫與其他元素化合時，氫原子常將 1 價電子給與其他元素，故氫之原子價為 +1。又硫 6 個價電子，起化學作用時，可將一部或全部給與其他元素。如硫與氧化合成二氧化硫時，則硫原子失去 4 個價電子，故其原子價數為 +4。但 4⊖ 之得主為氧原子，而每個氧原子僅可接受 2⊖，故必需 2 原子氧方可容納 4⊖。其關係如次：



由是可知氧原子常接受 2 個電子，故氧之原子價數為 -2。同理，硫與氧起作用成三氧化硫時，硫原子失去全部價電子，即失去 6⊖，必需 3 原子氧方可容納 6⊖，故硫之原子價數為 +6。其關係如次：



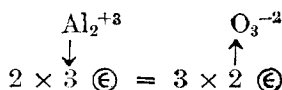
由上所述，可知硫原子之原子價數有三種：即 -2，+4 及 +6 是也。

故『原子價』一詞，係論及一元素之原子與他元素之原子相化合時之狀況。由是可知自由狀態或未經起作用之元素之原子價為零。

一原子之原子價數之總變化不超過 8。就 H_2S^{-2} ， S^0 ， $S^{+4}O_2$ ， $S^{+6}O_3$ ，等而言，硫原子原子價數之變化，自 -2 至 +6，總變化為 8。就 $N^{-3}H_3$ ， N_2^0 ， $N_2^{+1}O$ ， $N^{+2}O$ ， $N_2^{+3}O_3$ ， $N^{+4}O_2$ ， $N_2^{+5}O_5$ 等而言，氮原子之原子價數之變化，自 -3 至 +5 總變化亦為 8。就 $K^{-1}Cl$ ， Cl_2^0 ， $KCl^{+1}O$ ， $KCl^{+5}O_3$ ， $KCl^{+7}O_4$ 等而言，氯原子之原子價數，亦不過自 -1 變至 +7，總變化亦為 8。元子獲得電子或失去電子之本能，即原子之原子價數之變化，並非盡如上述各例所示，變化甚大，其間亦有不因狀況之變遷而變化者，亦有因狀況之變遷而變化不大者。例如氫之原子價數常為 +1，氧之原子價數常為 -2 是也。又鐵在亞鐵化合物中之原子價數為 +2，

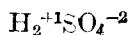
在高價化合物中之原子價數為 +3，在金屬狀態中為零，其變為自零至 +3，總變化為 3，尚較 8 為小。

元素起化學變化時，其原子價數之決定，殊為重要，故學者必須熟習之。茲示決定原子價數之法於次，以免強記各種原子價數之繁：學者已知氧與大多數金屬元素化合，則成金屬氧化物。例如鋁與氧化合則成氧化鋁，化學式為 Al_2O_3 。因氧之原子價數常為 -2，即每原子氧常可接受 2Ⓢ，但上式內有 3 原子氧，故總共可接受 6Ⓢ。此等電子均由 Al 原子供給，即 2 原子鋁供給 6Ⓢ 於氧原子，故每原子鋁必可供給 3Ⓢ，由是可知 Al 之原子價數為 +3。其關係如次：

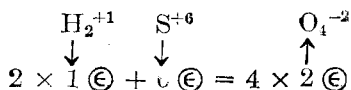


最主要之點為使分子式內各分子成電的平衡或彼此互相中和，換言之，即使正電荷之和應等於負電荷之和，毋得有誤。

欲決定較複雜化合物如 H_2SO_4 ， HNO_3 ， $KMnO_4$ ， $K_2Cr_2O_7$ 等化物內各元素之原子價數，較為困難。但可用次示之法決定之： H_2SO_4 內 H 之原子價數為 +1，O 之原子價數為 -2，依前法將已知之原子價數置各原子上，得



4 原子氧起化學作用時，接收 $4 \times 2 \text{ Ⓢ} = 8 \text{ Ⓢ}$ ，即 4 原子氧內共有負電荷 -8，欲使該化合物內負電荷與正電荷相等，以顯示其中性，則氫與硫之原子應共有 8 個正電荷。今已知 2 原子氫可供給 2Ⓢ，即 2 原子氫內有 2 個正電荷，故硫原子內應有 6 個正電荷，即硫原子在硫酸內（或任何硫酸鹽內）可供給 6Ⓢ，故其原子價數為 +3。其關係如次：



由是可知在化物內各種原子所有正電荷之總和必須等於負電荷之總和，方可發生電的平衡或中和現象。

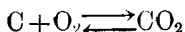
在大多數反應內，往往有原子團成反應之單位，此種原子團稱曰基或

根(radical)。根亦帶正電荷或負電荷以資與其他原子或原子團起電的中和現象，故根亦有原子價數。例如硫酸 H_2SO_4 內，氫原可被一種活動金屬所取代，而留下 SO_4 。此根為一單位，含 2 個多餘負電荷，即其原子價數為 -2，蓋離子 $(SO_4)^{--}$ 內，S 之原子價為 +6，而氧原子內有 4×2 或 8 個負電荷，於是整個根或離子內應有 2 個多餘負電荷或 $2\ominus$ ，故此離子之原子價數為 -2。於是可與其陽性元素或根結合而成硫酸鹽。

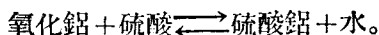
學者對於此種原子價數之決定法，必須熟習之。蓋獲得此種知識後，對於方程式之作法，殊有價值。即對於習化者日常所遇見的方程式之完成或平衡亦有莫大之幫助，

化學方程式

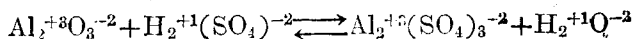
吾人已知凡二種物質起化學變化而成新物時，其重量絕無增減(質量不滅定律)，換言之，即生成物之重量，等於原物質各重量之總和。例如煤炭燃燒，其中碳素並不損失，不過與空氣中某一定重量之氧結合而成一種新物質，即二氧化碳而已。該二氧化碳之重量，等於碳素與氧起化學作用時各重量之和。化學作用可以化學方程式代表之。所謂化學方程式乃一種速記法，用以代表事實。例如碳與氧之化學作用，可以次式表示之：



學者務須明白化學方程式係用以代表化學反應之事實，並代表其質及量。換言之，方程式必須表出反應所生之產物(由實驗證明者)，尤須不違背質量常住定律。今試就硫酸與氧化鋁之反應，以闡明方程式之作法。由實驗已知硫酸與氧化鋁相作用，則產生一種鹽(硫酸鋁)及水，其關係可表示之如次：

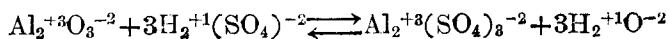


利用各種元素之符及各種原子之原子價數，可將反應內化合物之化學式書之如次：



考查各參與反應物質及生成物之化學式是否無訛(換言之，即考查各元素之原子價數是否正確，及各化學式是否成電的平衡現象)，遂成初步化學方程式。在此反應內，鋁可取代硫酸中之氫，與 SO_4 基結合而成硫酸鋁，氫則取代氧化鋁內之鋁而成水。然 Al 之原子價數為 +3，能取代 3 原子

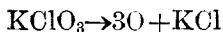
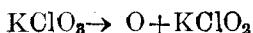
H;故 2 原子 Al 可取 6 原子 H, 欲使硫酸供給 6 原子 H, 必需 3 分子 H_2SO_4 , 故須將係數 3 置於 H_2SO_4 之前, 使成 $3H_2SO_4$ 。該係數貫通 H_2SO_4 全部分子, 換言之, 即 $3H_2SO_4$ 內含 6 原子氫($3 \times H_2$), 3 原子硫 ($3 \times S$), 及 12 原子氧($3 \times O_4$); 亦即含 6 原子 $H^{+1}(3 \times H_2^{+1})$ 及 3 個 $(SO_4)^{-2}$ 根。因 2 原子 Al^{+3} 與 3 個 $(SO_4)^{-2}$ 根結合而成一分子 $Al_2^{+3}(SO_4)_3^{-2}$ (注意: 該化合物成電之中和性), 而 6 原子 H^+ 與 3 原子 O^{-2} 結合而成 3 分子 H_2O , 故上方程式應書作:



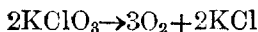
由此可知作方程式時, 須使兩邊元素之原子數 (或原子量) 相等, 換言之, 即不獨使方程完全, 且須使其平衡, 並須能表實驗結果之化學事實。

故作方程式時, 必須明瞭化學反應內之實驗事實。由是可知學者除非已知各物質之實際反應及其生成物之性質, 否則方程式不可憑空而作。至此種作方程式之知識, 或得自化學反應之報告, 或由學者應用反應之普通常識而得, 前者須藉助於記憶力, 後者藉助於應用化學原理之本能; 而是項本能之獲得, 則有賴於化學之訓練。

設將氯酸鉀 $KClO_3$ 熱於試管內, 則放出氧, 可以燃着之木片置近發生之氣體證明之。此反應除放出氧外, 試管內殘留一種白色固體。理論上此作用可以各種不同方程表之如次:



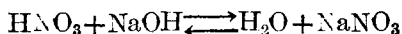
上述各產物如 $KClO_2$, $KClO$ 及 KCl 等, 必須予以實驗上之鑑定。由實驗知此反應之產物為 KCl 。因方程式二邊元素之原子數 (或原子量) 相等, 且放出之氧成分子狀態, 故將各產物書出以表實際事實, 應如次式:



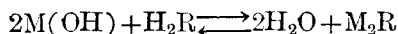
上式一視之, 即知其完全而平衡。

化學作用往往可由一通則推究而知, 且通則係由多數相似實驗及類同實驗所演出, 故由通則之推究, 以作化學方程式, 並非難事。例如酸與鹽基中和時, 則生成水及一種鹽, 吾人儘可依此通則以作方程式。至所成之鹽, 其組成則可由酸與鹽基之性質推究而知; 例如 HNO_3 與 $NaOH$ 相

作用時，自可推定其方程式爲



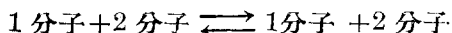
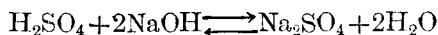
無須證明所生之鹽必爲 NaNO_3 。由此推之，則無論何種酸如 H_2R 與一種鹽基如 $\text{M}(\text{OH})$ 起中和作用時，均可由此通則之推究以作成通式如次：



同理，他種反應，如一種活動性金屬取代酸中之氫離子而成鹽，以及今後所舉多種反應之例，均可由通則作成方程式。

在可能時，利用通則，使方程式作法成系統化，固甚便利；惟必須明瞭：除非已知反應之事實（普通或特別），否則勿以方程式表示化學反應。

化學方程式已可表起反應之分子數，亦可表參與反應物質之相對重量；例如硫酸全被氫氧化鈉中和時，其方程式書作：



此式不獨表明硫酸與氫氧化鈉之分子數，抑表明二者間之重量關係。蓋式中各原子之相對重量（原子量）已知，各分子之相對重量（分子量）爲各原子量之和，故 H_2SO_4 之相對重量可計算之如次：

$$\text{H}_2 = 2 \times 1.008 = 2.016 \text{ 份}$$

$$\text{S} = 1 \times 32.06 = 32.06 \text{ 份}$$

$$\text{O}_4 = 4 \times 16.00 = \underline{64.00} \text{ 份}$$

$$\text{即 } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 分子量} = 98.076 \text{ 份}$$

同理， NaOH 之分子量，可計算之如次：

$$\text{Na} = 23.000 \text{ 份}$$

$$\text{O} = 16.000 \text{ 份}$$

$$\text{H} = \underline{1.008} \text{ 份}$$

$$\text{即 } \text{NaOH} \text{ 之分子量} = 40.008 \text{ 份}$$

硫酸與氫氧化鈉之分子量並無單位，如克、英兩或磅等，不過示明 98.078 份重量之硫酸，適與 2×40.008 份重量之氫氧化鈉相作用而已。然此種份量，未始不可以重量單位如格令 (grains)、克、仟克、英兩、磅及噸等以表示之。在實驗室中計算時，往往多以克爲單位，工業上計算，多以磅或噸爲單位。

參與反應物或生成物為氣體時之反應

氣體之重量(克數)與分子量皆同時,則其容積在標準狀況下,約為 22.4 升,此容積稱為克分子容積,前已述及。例如二氧化碳 CO_2 之分子量為 44, 故 44 克二氧化碳在標準狀況下之容積約為 22.4 升。

故參與反應物質之一或生成物為一種氣體時,則不獨可測定其重量,亦可計算其在標準狀況下之容積。計算時可用第五章所述各種分子量單位為標準,即 1 克分子量氣體,在標準狀況下佔 22.4 升,1 英兩分子量佔 22.4 立方英尺,1 磅分子量佔 358.4 立方英尺,及仟克分子量佔 22.4 立方米等是也。

總 括

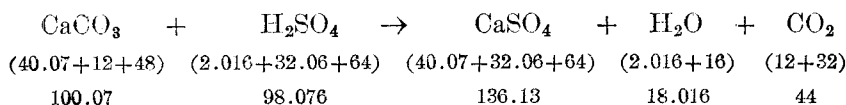
化學方程式表下列各事項:

- (a) 參與反應物及生成物。
- (b) 參與反應物與生成物之相對分子數。
- (c) 參與反應物與生成物之相對重量(原子量及分子量)。
- (d) 參與反應之氣體或生成之氣體在標準狀況下之容積。

例——設有大理石 1 克,含 CaCO_3 99.5%, 今以比重 1.20 之稀硫酸(含 H_2SO_4 重量 27.32%) 處理之,問:

- (a) 需若干立方厘米硫酸,方可使化學反應完全。
- (b) 可生成若干硫酸鈣。
- (c) 在標準狀況下,可生二氧化碳若干升。

酸類與一種碳酸鹽起作用,則放出二氧化碳,同時生成該酸之鹽,此為該反應之通則。所成之鹽為硫酸鹽,即硫酸鈣。故表示該作用之方程式為



各化合物下均表明相對重量,各之單位或為克,或為英兩,或為噸,或為仟克均可。

因該樣品僅含 99.5% 純 CaCO_3 ，故樣品 1 克，實際上僅含 CaCO_3 0.995 克。

(a) 由方程式所示，已知

100.07 克 CaCO_3 需 98.07 克 H_2SO_4

即 1 克 CaCO_3 需 $\frac{1}{100.07} \times 98.076$ 克 H_2SO_4

故 0.995 克 CaCO_3 需 $0.995 \times \frac{1}{100.07} \times 98.076$ 或 0.971 克 H_2SO_4

已知硫酸之比重為 1.2，含 H_2SO_4 重量 27.32%，即該酸 1 立方厘米重 1.2 克，但其中僅含 H_2SO_4 重量 27.32%，故實際上該酸 1 立方厘米，僅含 H_2SO_4 $0.2732 \times 1.2 = 0.3278$ 克。

因 1 克大理石需 0.975 H_2SO_4 方可使作用完全，又每立方厘米硫酸溶液內，含 H_2SO_4 0.3278 克，故

1 克 H_2SO_4 必與 $\frac{1}{0.3278} \times 1$ 立方厘米硫酸溶液相當，

即 0.975 克 H_2SO_4 與 $0.975 \times \frac{1}{0.3278} \times 1$ 立方厘米或 2.97

立方厘米硫酸溶液相當。

換言之，即 1 克大理石需該酸 2.97 立方厘米，方可使作用完全。

(b) 因 100.07 CaCO_3 可生 136.13 克 CaSO_4 ，即

1 克 CaCO_3 可生 $\frac{1}{100.07} \times 136.13$ 克 CaSO_4 ，

故 0.995 克 CaCO_3 可生 $0.995 \times \frac{1}{100.07} \times 136.13 = 1.353$ 克 CaSO_4 。

(c) 因任何氣體，在標準狀況下，一克分子量所佔之容積為 22.4 升，則 CO_2 之一克分子量（即 44 克），在標準狀況下，亦應佔 22.4 升。故由方程式，知 100.07 克 CaCO_3 可生 22.4 升 CO_2 （在標準狀況下），即

1 克 CaCO_3 可生 $\frac{1}{100.07} \times 22.4$ 升 CO_2

故在標準況下，

$$0.995 \text{ 克 } \text{CaCO}_3 \text{ 必生 } 0.995 \times \frac{1}{100.07} \times 22.4 = 0.2227 \text{ 升 } \text{CO}_2$$

習 題 一

(解答下列各題，必先作成完全且平衡之化學方程式)。

396. 問 100 磅氯化鐵可製若干磅普魯士藍(Prussian blue)? 答: 132.3 磅。
397. 設有灰石 7 噸，據分析結果，知其中含 CaCO_3 96.5%，(a)問可製生石灰若干？(b)設將所得之生石灰製氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，並分裝於袋內，若每袋可裝 50 磅，問需袋若干？ 答: (a)3.782 噸 (b)200 袋。
398. 設將含 50 克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之溶液，加於含過量 $\text{Pb}(\text{O}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 之溶液內，試計算所生鉻酸鉛之重量。 答: 109.84 克。
399. 今有硬水一種，每加倫含 CaSO_4 0.22 克， MgSO_4 0.255 克，問 5,000 加倫硬水，需若干 Na_2CO_3 方可使鈣、鎂完全沈澱？ 答: 1,979 克。
400. 設以 25 磅硫酸(含 H_2SO_4 重量 93.19%)處理過量之 NaNO_3 。問可生 (a)硝酸(含 HNO_3 重量 70% 者)若干磅？(b) Na_2SO_4 若干磅？ 答: (a)42.76磅;(b)33.74磅。
401. 設有硝酸鈉一種，含 NaNO_3 89.5%，今用以製造 50 噸含 HNO_3 重量 65.8% 之硝酸。問需該項硝酸鈉若干噸？ 答: 49.21 噸。
402. 問需硫酸(比重 1.8354，含 H_2SO_4 重量 93.19%)若干立方厘米方可中和 25 立方厘米氫氧化鈉(比重 1.345，含 NaOH 重量 31.22%) 答: 7.52 立方厘米。
403. 問需氫氧化鉀(比重 1.252， KOH 重量 27.0%)若干立方厘米方可中和 15 立方厘米鹽酸(比重 1.20，含 HCl 重量 39.8%)？ 答: 32.59 立方厘米。
404. 試計算二氮化三鎂(magnesium nitride)與熱水起完全化學作用時之理論上重量比例。 答: 1:1.07。
405. (a)消石灰與硫酸銨相作用，則放出氫。問(a)使一噸 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 完全放出氫時，需消石灰若干？(b)放出之氫在標準狀況下之容積若干？ 答: (a)1,121磅;(b)10,850立方英尺。
406. 問(a)需若干容積硫酸(比重 1.83，含 H_2SO_4 重量 92.1%)方可與 100 磅硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 起完全作用？(b)可生若干磅硼酸？ 答: (a)1,827 加倫;(b)64.8 磅。
407. 今有硫化亞鐵一種，含 FeS 95%。問需該項物質若干方可製得 2.5 立方英尺硫化氫(在 21°C 及 750 毫米壓力下)。 答: 0.59 磅。
408. 今有每 1000 立方厘米含 CuCl_2 0.75 克之溶液，設以硫化氫通入該溶液內，問在標準狀況下，需該氣體若干容積方可使該溶液 100 立方厘米內之銅盡成 CuS 沈澱？ 答: 12.4 立方厘米。
409. 設以必需量之濃硫酸加於含 100 磅鉻酸鈉之溶液內。試求所生鉻酸鈉之重量。 答: 80.8 磅。

410. 設以硫化氫導入過量之 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 內以製銻黃 CdS 。問產生 100 磅銻黃需 H_2S 若干容積 (在 21°C 及 755 毫米壓力下)? 答: 270 立方英尺。

411. 以 CO_2 導入氫氧化銨溶液以製碳酸氫銨時, 設氫氧化銨溶液為 15 立方厘米, 比重為 0.90, 含氮重量 28.3%。(a) 問需 CO_2 若干容積 (在標準狀況下) 方可使該溶液飽和? (b) 試求所生碳酸氫銨之重量。 答: (a) 16.75 升; (b) 59.20 克。

412. (a) 問需若干立方厘米鹽酸 (比重 1.115, 含 HCl 重量 22.86%) 方可與 90 立方厘米硝酸銀溶液 (每升含 40.6 克銀離子) 起完全作用? (b) 試求所得之 AgCl 。

答: (a) 4.81 立方厘米; (b) 4.85 克

413. 今有鹽酸 40 立方厘米, 比重為 1.14, 含 HCl 重量 27.76%。設以比重 1.1404, 及含 AgNO_3 重量 15% 之硝酸銀溶液與該酸起反應。問需硝酸銀溶液若干, 方可發生完全作用? 答: 343.8 立方厘米。

414. 問需若干容積 a) 氮及 b) CO_2 (二者均以標準狀況計算) 方可製得足量碳酸銨以與 22 克 SrCl_2 發生完全作用? 答: (a) 氮 6.21 升; (b) CO_2 3.1 升。

415. 今有硫酸溶液一種, 比重 1.8374, 含 H_2SO_4 重量 94.4%。問需該溶液若干容積方可使 3.427 克 PbCl_2 完全變為 PbSO_4 ? 答: 0.70 立方厘米。

416. 今有醋酸銨溶液一種, 每 100 立方厘米內含 $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 4.253 克。問該溶液若干立方厘米方可與 1.092 克 PbSO_4 起完全作用? 答: 12.96 立方厘米。

417. 今有硫酸溶液一種, 比重 1.7849, 含 H_2SO_4 重量 83%。問(a) 該溶液若干立方厘米, 方可溶解 6 克鹼式碳酸銻 [$\text{Zn}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$]? (b) 可生二氧化碳若干容積 (在標準狀況下)? 答: (a) H_2SO_4 3.06 立方厘米; (b) CO_2 489.7 立方厘米。

418. 今以 5 立方厘米鹽酸 (比重 1.185, 含 HCl 重量 36.31%) 處理鉻酸銀沈澱 4.270 克。試以計算法, 表明 BaCrO_4 溶解作用。

419. 設以過量碳酸鈉處理 27.2 立方厘米硝酸銀溶液 (每 100 立方厘米含 18 克 AgNO_3)。試求所得 Ag_2O 之量。 答: 3.339 克。

420. 今有一種高價鐵鹽, 含 Fe 20.3%。進行化學分析時, 用該樣品 0.42 克處理之, 使變為氯化鐵, 然後以氫氧化銨使鐵素沈澱。設氫氧化銨溶液之比重為 0.951, 含 NH_3 11.6%。問需若干立方厘米之氫氧化銨溶液, 方可使氯化鐵完全沈澱而成氫氧化鐵? 答: 6.7 立方厘米。

421. 問含 2,000 克硫酸銨溶液, 可製若干立方厘米氫氧化銨溶液 (設所製之氫氧化銨溶液, 比重為 0.924, 含 NH_3 重量 20.5%)? 答: 2,719 立方厘米。

習 題 二

422. 設 0.132 克氫氧化鈣適與 0.3497 克磷起作用。問所成之鹽, 其化學式如何?

423. 設 1.653 克 RbOH 適與 1.581 克 H_2SO_4 起反應。試求所成之鹽之化學式。

424. 問 3 3 克 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 與 8.73 克 H_3PO_4 相作用時可生水若干克?

425. 今有一種硫酸, 比重 1.25, 含 H_2SO_4 重量 3.4%; 設將該酸與 NaOH 相作用。

問需該酸若干立方厘米方可製得 10 克 NaHSO_4 ?

426. 今有比重為 1.20 含 HCl 重量 39.11% 之鹽酸,與 FeS 相作用。問需該酸若干立方厘米方可發生 10 升硫化氫(在 21°C 及 745 毫米壓力下)?

427. 今有小天地鹽溶液,每升含 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 50 克。問需若干立方厘米方可使含 1 克 MgCl_2 之氨溶液之鎂完全沈澱?

428. 問 (a) 在 22°C 及 750 毫米壓力下需若干容積二硫化碳方可與含 100 磅氫氧化鈉(設氫氧化鈉含 NaOH 75%)之溶液起完全作用?(b)可得 Na_2SO_4 若干?

429. (a) 今欲製 4 升氫氧化鈉溶液,其比重為 1.370,含 NaOH 重量 33.73%。問需苛性蘇打(含 NaOH 92.5%)若干?(b) 問該項苛性蘇打若干立方厘米方可與 1,000 克硫酸氫發生完全作用?(c) 反應時可發生氮若干升(以標準狀況計算)?

430. 今有 1 升碳酸鈉溶液,比重 1.125,含 Na_2CO_3 重量 11.81%; (a) 問需若干生石灰(含 CaO 90%)方可與該溶液發生完全作用?(b) 該反應可生苛性蘇打若干克?

431. 設以 200 克 Na_2CO_3 溶解於 3 升水中,再加普通石灰(含 CaO 90%) 100 克。問所成之溶液,每升含 NaOH 若干?

432. 今有硫酸一種,比重 1.83,含 H_2SO_4 重量 92.10%。問需該酸若干立方厘米方可與 100 克 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 相作用以成第一磷酸鈣?

433. 今以稀鹽酸與一定量之灰石相作用。設灰石含 CaCO_3 97.5% 作用時,發生二氧化碳 1 立方英尺(以 70°F 及 30.7 英寸水銀壓力計算)。試求所需灰石之重量。

434. 一滅火器內碳酸氫鈉 1 磅。問 (a) 需若干容積硫酸(比重 1.83,含 H_2SO_4 重量 92.10%) ,方可發生完全作用以成硫酸氫鈉?(b) 該反應可發生 CO_2 若干容積(以標準狀況計算)?

435. 設以 CO_2 導入含有 5 克 CaCO_3 之懸浮液內。問在 21°C 及 758 毫米壓力下,需 CO_2 若干容積,方可使全部不溶性碳酸鈣變為可溶性酸式碳酸鈣?

436. 今欲製 100 立方厘米過氧化氫溶液,其比重為 1.15,含 H_2O_2 重量 30%。問需過氧化銀若干?

437. 設氫氟酸之比重為 1.15,含 H_2F_2 重量 48%。問需若干立方厘米方可與 0.965 克二氧化矽 SiO_2 發生完全作用?

438. 酸式亞硫酸鈉係導 SO_2 於苛性蘇打溶液內而成。今欲製 100 立方厘米酸式亞硫酸鈉溶液,其比重為 1.286,含 NaHSO_3 重量 35.31%。問需二氧化硫若干(以標準狀況計算)?

439. 今有 1,000,000 加侖酸式碳酸鈣溶液,含 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 重量 0.015%。問需若干 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 方可與該溶液發生完全作用?

440. 水玻璃係以矽與過量無水碳酸鈉熔融後加水而成。設用矽 1 噸(假定該矽含 99.5% SiO_2) ,問可製比重 1.394,且含 Na_2SiO_3 重量 37.9% 之水玻璃若干加侖?

441. 依前題製 100 加侖水玻璃時,問需矽及無水碳酸鈉各若干?

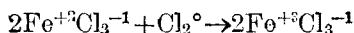
442. 設以 100 克磷化鈣 Ca_3P_2 與水相作用,問可製磷化氫 PH_3 若干(以 21°C 及 750 毫米壓力計算)?

443. 氯化鋇溶液, 每升含 50 克 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。問該溶液若干立方厘米方可與 10 克無水碳酸鈉起完全作用?

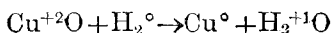
444. 某磷酸之比重為 1.333, 含 H_3PO_4 重量 50%。今將此酸與 NaOH 起完全作用以製 1 仟克磷酸二鈉。問需該酸若干立方厘米?

445. 藥沫滅火器內盛 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 及一種含甘草浸膏 (extract of licorice) 之 NaHCO_3 溶液。二種溶液相混時, 則發生一種反應, 同時放出一種含氫氧化鋁與 CO_2 之泡沫 (甘草浸膏用作泡沫之穩定劑)。設器內盛 5 磅 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 時, 問需若干 NaHCO_3 方可使作用完全?

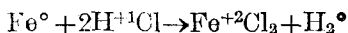
2. 通氯氣於氯化亞鐵溶液內，使氯化亞鐵變為氯化鐵：



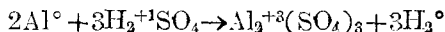
3. 以乾燥氫通過加熱之氧化銅，則該化合物內之氧被除去：



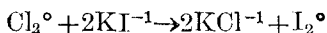
4. 氫被一種活動金屬所取代：



或

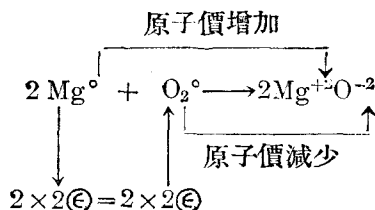


5. 游離氯取代碘離子：

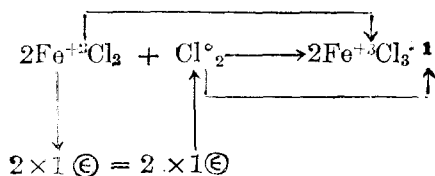


比較上述二類反應，知第二類中各元素之原子價多已變化；第一類中各元素之原子價均未變化。第二類反應為吾人討論之對象，亦即學者最難平衡及完全之反應。

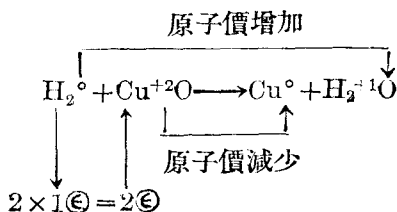
1. 就第二類第一例而言。鎂與氧結合時，每原子鎂（原子序數12）可供給 2 電子（2⊖）與每原子氧。而每原子氧則常可接受二電子。因氧之分子含二原子，故必須 2 原子鎂方可供給 4⊖ 與氧之分子。又鎂與氧結合時表明鎂之原子價為 +2，氧之原子價為 -2，且知自由或不結合之元素，其原子價為零，可知鎂之原子價由零變為 +2，氧則由零變為 -2。其關係如次：



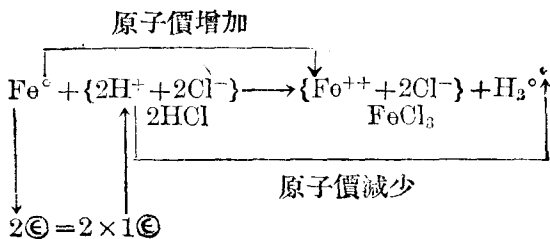
2. 通氯於氯化亞鐵溶液中，則得氯化鐵溶液。鐵於氯化亞鐵中，其原子價為 +2，於氯化鐵中為 +3；氯於未化合前，其原子價為零，變為氯化物離子時，原子價為 -1。此二元素原子價之改變乃由 2 個亞鐵離子傳遞 2 電子與氯之分子，使其變為 2 個新氯離子；又二分子氯化亞鐵電離時，原有四個氯離子，於是溶液內共有 6 個氯離子，此 6 個氯離子（6Cl⁻¹）與 2 個鐵離子（2Fe⁺³）結合而成 2 分子氯化鐵。故鐵之原子價由 +2 變為 +3，氯則由零變為 -1，其關係如次：



3 通乾燥氫氣於加熱之氧化銅 CuO 內，則可除去其中之氧。CuO 內銅原子之原子價本為 +2，但發生作用後原子價變為零。氫之原子價本為零，與氧結合成 H₂O 後變為 +1。此等原子價之改變，亦如前例之理相似，乃氫原子將電子讓與銅原子。氫原子常有失去 1 電子之傾向，已如前述，故二原子氫或一分子氫可供給 2 電子與氧化銅內之銅原子而成零價之自由銅，故氫之原子價由零變為 +1，銅則由 +2 變為零，其關係如次：

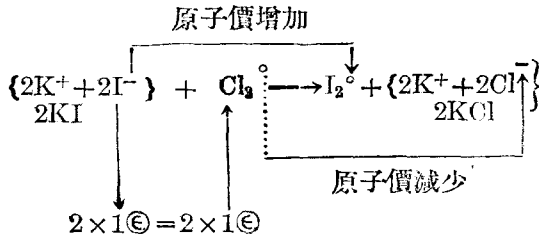


4. 離子取代：吾人已知酸類、鹽基類或鹽類在水溶液中均成電離狀態，所成之離子帶有電荷，故與同一元素或基之原子不同。此種電荷乃因原子之電子多餘或不足所致。如欲在溶液內取代一個陽電荷，必須有一種可供給一個電子之物質存於溶液內，以便使陽離子成電之中和狀態。就鐵與稀鹽酸之反應而言：



鐵原子之原子價由零增至+2, 氫由離子狀態變為分子狀態, 其原子價由+1變為零。此種原子價之改變, 乃鐵原子易供給2e⁻與2氫離子。當該2氫離子各獲得1e⁻時, 遂成中性氫原子, 此等氫原子復互相結合遂成氫之分子。

5. 離子取代之又一例, 即通氯於碘化鉀溶液內。發生作用係氯取代碘離子。碘離子將1電子e⁻讓與氯原子, 使氯之原子價由零變為-1; 同時, 碘離子之原子價由-1變為零。其關係如次:

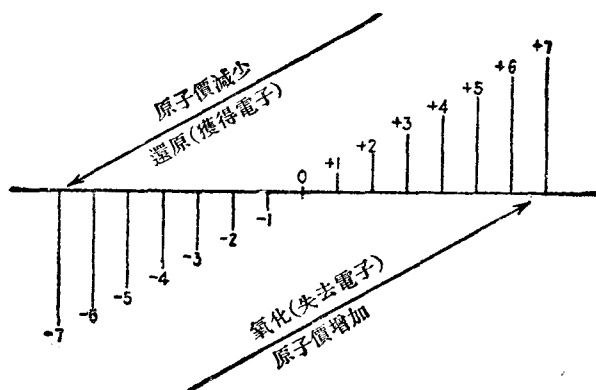


總之, 以上各種反應, 以及包括原子價變化之其他相似反應, 皆因發生化學作用時, 各種原子或離子失去電子或獲得電子所致。此等反應即普通所謂氧化作用或還原作用之代表。

凡物質所含之元素, 增加原子價時, 則該物質稱曰被氧化(oxidized); 此種變化常失去電子。故氧化作用, 乃被氧化物質內原子或離子失去電子之反應。反之, 凡物質所含之元素減少原子價時, 則該物質稱曰被還原(reduced); 此種變化常獲得電子。故還原作用, 乃被還原物質內原子或離子獲得電子之反應。

凡在原子價變化之反應內, 氧化作用與還原作用, 必同時發生, 有氧化則有還原, 反之, 有還原則有氧化, 二者均不能單獨存在。不包括原子價變化之反應, 無氧化作用, 亦無還原作用。

次圖(第十三圖)可為辨別氧化與還原作用中原子價變化之助。



第 十 三 圖

氧化劑及還原劑

凡物質可由其原子或離子獲得電子者時稱曰氧化劑 (oxidizing agents)。例如上述各例中，氧、氯、氧化銅及氫離子，均為氧化劑。因其所含原子或離子，易於獲得電子故也。

反之，凡物質可由其原子或離子失去電子者，稱曰還原劑 (reducing agents)。例如上述各例中， Mg° 、 Fe^{++} 、 H_2° 、 Fe° 及 I^{-} 等均為還原劑。因其所含原子或離子，易於失去電子故也。

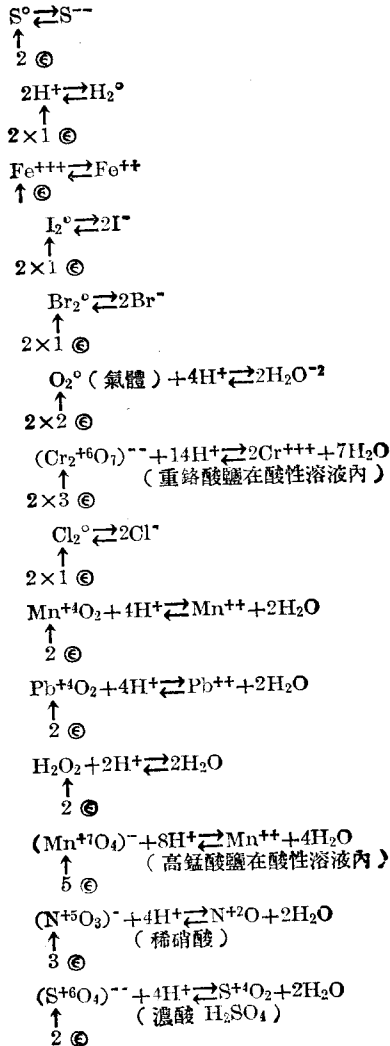
普通最活潑之氧化劑，為鹵素 (Cl_2 、 Br_2 及 I_2)、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 MnO_2 及 $Fe_2(SO_4)_3$ 等。此等物質所含之原子或離子易獲得電子。

普通還原劑為 H_2 、 H_2S 、 HI 、 HBr 、 $FeCl_2$ 、 H_2SO_3 、 $SnCl_2$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 Na 、 Zn 、及 Al 等。此等物質所含之原子或離子易失去電子。

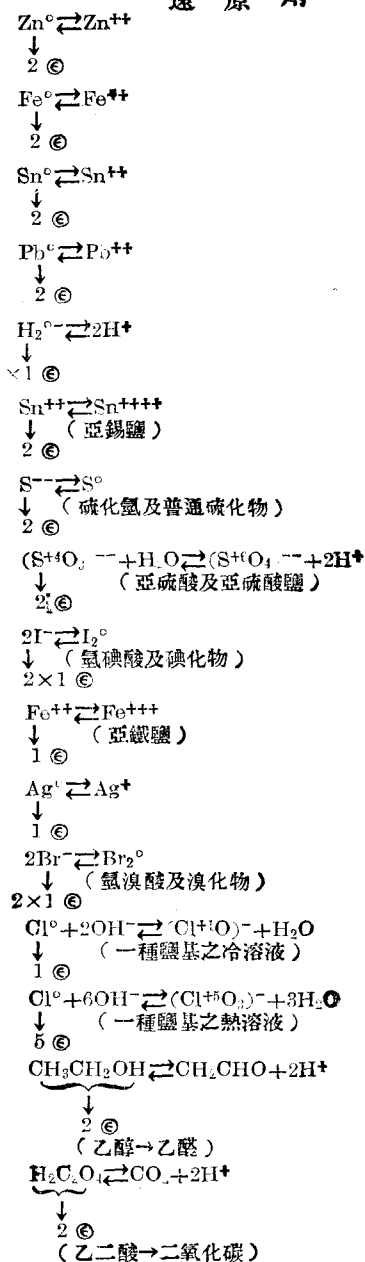
茲列氧化劑及還原劑列表於次。表內物質可由其原子失去電子者(還原劑)以向下之箭號(↓)表之；可由其原子獲得電子者(氧化劑)以向上之箭號(↑)表之。

第 二 表

氧 化 劑



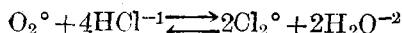
還 原 劑



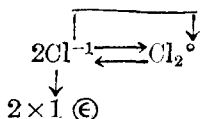
氧化與還原方程式之平衡法

吾人對於氧化及還原作用，已獲得化學方法上之機構知識，今可進而討論在乾燥狀態，氣態及水溶液中各種反應方程式之完成及平衡法。

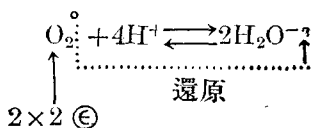
1. 由提肯法 (Deacon process) 製氯，係於 CuCl_2 接觸劑存在時，將乾燥氯化氫與空氣之混合物加熱至 400°C 而得。其方程式如次：



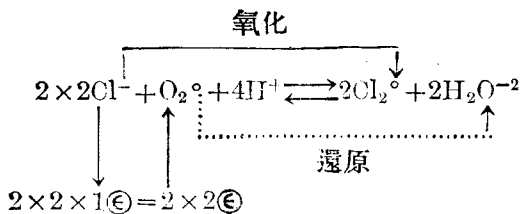
於此方程式中，可知氯化氫中之氯原子(原子價 -1)變為游離氯，即 Cl_2° (原子價為零)。此乃原子價增加(氧化)，並因氯原子失去 1e^- 所致。然一分子氯之生成，乃因 2 原子氯失去 2e^- 所致，故此種作用為氧化作用，且可用部分方程式(partial equation)表之如次：



同時，氧分子起變化，俟氧原子之原子價由零變為 -2 ，即原子價減少，故為一種還原作用。然當氧原子獲得 2e^- 時，與 2 個帶正電荷之氫原子(H^+) 結合，而成二分子水。故其部份方程式如次：

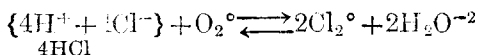


就前一個部份方程式觀之， 2 氯原子(2Cl^{-1})失去 2e^- 而成游離氯；就後一個部份方程式觀之，氧分子獲得 4e^- 而成 $2\text{H}_2\text{O}$ 。因氧化與還原二作用必同時發生，已如前述，故提肯法之實際結果，必包括二個部份方程式。然在一切氧化與還原反應中，失去之電子數必與獲得之電子數相等。故必須選擇氧化劑及還原劑之分子數(或離子數)，使氧化劑如 O_2° 所獲得之電子數等於還原劑如 Cl^- 所失去之電子數。例如欲使此等電子互相平衡，必須以因數 2 乘 2Cl^- ，以便作成骨幹方程式(skeleton equation)：



還原劑所失電子數與氧化劑所得電子數之間，須置一等號(=)。

由上式得離子或分子方程式如次：

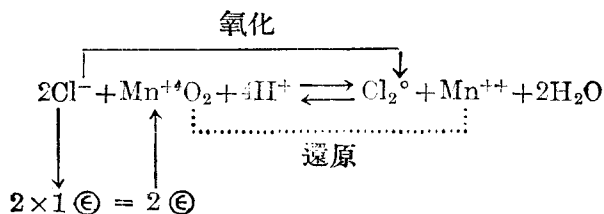


2. 實驗室中製氯之法，係以濃鹽酸處理二氧化錳(氧化劑)，

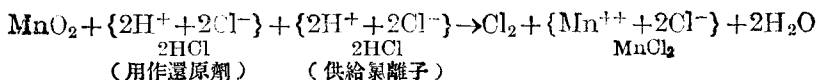


於此反應內，由鹽酸所成之氯離子 Cl^- 變為游離氯(氧化)，同時， MnO_2 發生亞錳離子 Mn^{++} (見第二表，氧化劑)。

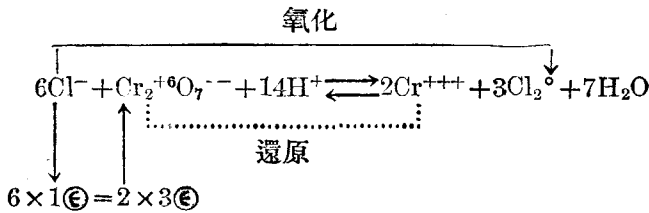
氯離子變為游離氯 Cl_2 (中性分子)時，每離子失去 1e^- ，而讓與 MnO_2 中之錳原子。但此錳原子於 4 氫離子(4H^+)存在下能接受 2e^- ，故需 2Cl^- 供給之。至 Mn^{++} 之生成，錳原子價由 $+4$ 降至 $+2$ (還原)。代表此等事實之電子骨幹方程式(skeleton ionic equation)可表之如次：



考查此方程式，證明在離子及電之關係上，已平衡且完全。但式中已有 4H^+ 離子表明反應內必有 4 分子 HCl 存在，故可多供給 2 氯離子 2Cl^- ，以便與 Mn^{++} 結合以成氯化亞錳 MnCl_2 ，且反應向左進行，鹽酸之濃度或氫離子濃度必須降低，換言之，即 H^+ 與 MnO_2 之 O^{--} 結合而成 H_2O 。其離子或分子方程式可書作：

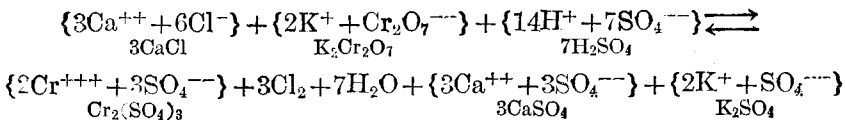


3. 設以重鉻酸鉀 $K_2Cr_2O_7$ 處理氯化鈣與濃硫酸之混合液,亦可製氯。溶液由重鉻酸離子 $Cr_2O_7^{--}$ 之橙紅色變為暗綠色時,表明有三價鉻離子 Cr^{+++} 存在。由第二表氧化劑觀察,知重鉻酸離子,於氫離子 H^+ 存在時,為一種強氧化劑。 $Cr_2O_7^{--}$ 內每鉻原子可獲得 3e ,共可獲得 6e ,故 $Cr_2O_7^{--}$ 離子可產生 2 鉻離子即 $2Cr^{+++}$ 。可知 $Cr_2O_7^{--}$ 內鉻之原子價由 +6 降至 +3 (還原);同時, $CaCl_2$ 內 2 氯離子 Cl^- 共失去 2e ,成遊離氯 Cl_2° 。足見氯之原子價增加 (氧化)。由是可將此等事實以電子骨幹方程式表之如左



欲使電子在上式內互相平衡,必需 $6Cl^-$ 供給 6e 與 $Cr_2O_7^{--}$ 離子內之 2 原子鉻,且反應向左進行,容液之酸度低降,換言之,即 H^+ 離子與 $Cr_2O_7^{--}$ 之氧原子結合而成 H_2O ,又 $Cr_2O_7^{--}$ 內已有 7 原子氧,故需 $14H^+$ 離子以成 $7H_2O$ 。

欲作成完全離子式,僅須將反應內互相結合之各種離子書出。陽離子在溶液內不能無同數之陰離子而存在;反之,陰離子在溶液內,亦不能無陽離子而存在。上例,方程式左邊 $6Cl^-$ 離子與 $3Ca^{++}$ 離子相結合; $2K^+$ 離子與 $1Cr_2O_7^{--}$ 離子相結合; $14H^+$ 離子與 $7SO_4^{--}$ 離子相結合。故方程式右邊, $2Cr^{+++}$ 離子必與 $3SO_4^{--}$ 離子結合; $3Ca^{++}$ 必與 $3SO_4^{--}$ 離子結合;又 $2K^+$ 離子必與 $1SO_4^{--}$ 結合。其完全離子式如次:



方法之概括

茲將氧化與還原方程式之平衡法概括之如次:

第一步 由考察決定何種物質或離子起變化,即決定何種物質或離

子被氧化及被還原。次表明各種原子之原子價變化，並示明電子數傳遞。
(大多數可參考第二表所列之氧化劑及還原劑完成此工作)。

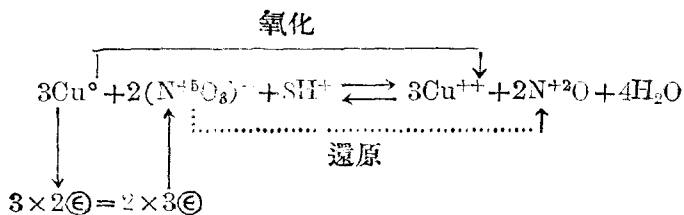
第二步 選定氧化劑及還原劑之分子(或離子)係數，務使氧化劑所獲得之電子數與還原劑所失去之電子數相等。由以上二步工作，即可得電子骨幹方程式。

第三步 以適當數字乘全部反應內各種互相組合之離子，務使各化合物陽電荷之和等於陰電荷之和，換言之，即使各化合物自身成電之中和性。並使箭號二邊同一元素之原子數相等。如此則方程式完全而平衡。

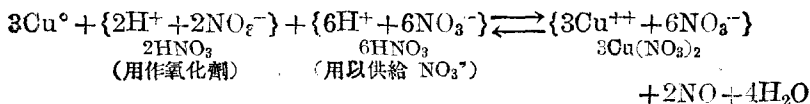
茲進而討論此種方程式平衡法對於其他氧化與還原反應之應用。

以稀硝酸作氧化劑之作用

稀硝酸與金屬之反應——參考第二表，知稀硝酸為一種氧化劑。此酸與多種金屬相作用，則硝酸離子($N^{+5}O_3^-$)被還原，其中之氮獲得3 \ominus ，原子價由+5降至+2，而成氧化氮(NO)。例如稀硝酸與銅相作用，銅之原子價原為零，但被氧化成高價時，失去2 \ominus ，其原子價變為+2，遂成高價銅離子 Cu^{++} ；同時，稀硝酸還原而成 NO，已如上述。故表示此事實之電子骨幹方程式如次：



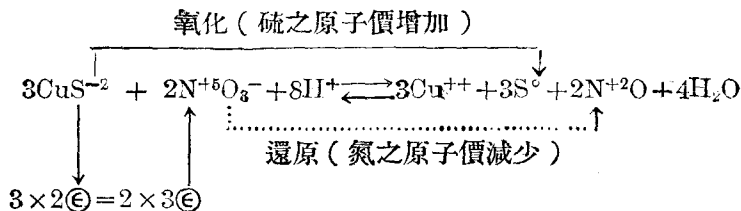
SH^+ 必須與 $8(NO_3)^-$ 離子結合，上式所示者，又僅為實際氧化及還原之物。且此 $8(NO_3)^-$ 離子中，僅 2 離子被 Cu^0 所還原，其餘 $6(NO_3)^-$ 與 $3Cu^{++}$ 離子結合，而成硝酸銅。其離子或分子方程式如次：



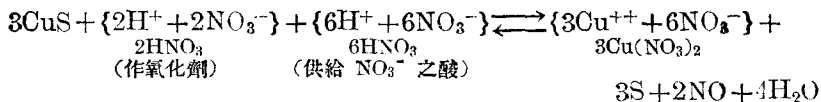
反應內稀硝酸之使用，有二目的，即 2 分子 HNO_3 用作氧化劑，6 分子

HNO_3 用以供給 6NO_3^- ，以便 3Cu^{++} 結合以成 $\{3\text{Cu}^{++} + 6\text{NO}_3^-\}$ 或 $3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 。

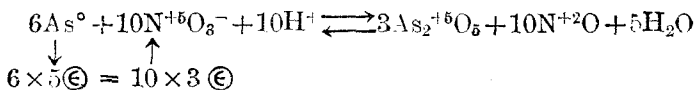
稀硝酸與金屬硫化物之反應——此類反應可以稀硝酸對於硫化銅之氧化作用代表之。據第二表，知硫離子 S^{--} 為還原劑，被氧化時，則每離子失去 2e^- 成游離硫 S^0 ，其原子價由 -2 變為零（氧化）。此種游離硫可以肉眼察出。同時稀硝酸內之硝酸離子 NO_3^- 被還原而成 NO ，氮原子在硝酸離子內之原子價為 $+5$ ，但因獲得 3e^- ，故其原子價由 $+5$ 降至 $+2$ （還原）。由此等知識，可得離子骨幹式如次，以示電子之傳遞及其平衡：



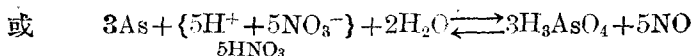
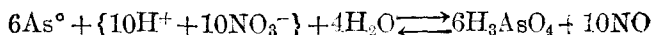
又 8H^+ 離子係與 8NO_3^- 離子相結合，但僅 2NO_3^- 離子被還原，其餘 6NO_3^- 離子係與 3Cu^{++} 離子相結合，而成硝酸銅，故全作用可示之如次：



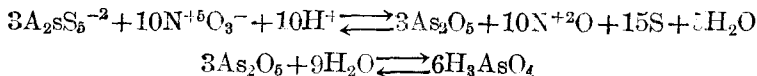
稀硝酸對於非金屬之還原——設以稀硝酸處理一種非金屬，如磷或砷，則生成磷酸或砷酸及氧化氮：



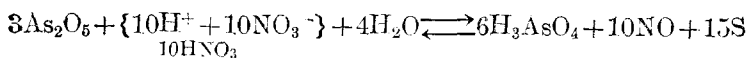
相加：



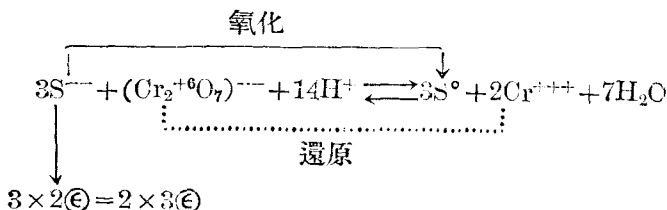
同理，稀硝酸與硫化砷相作用，亦產生砷酸及 NO ，並析出游離硫：



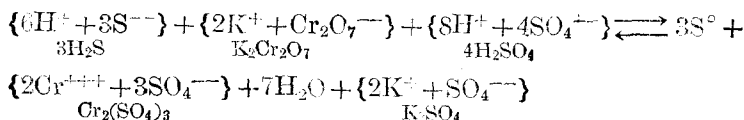
相加：



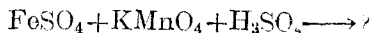
還原劑對於重鉻酸鹽及高錳酸鹽之還原——設以硫化氫導入含有過量硫酸之重鉻酸鉀溶液中，則重鉻酸離子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 之橙紅色，變為鉻離子 Cr^{+++} 之綠色，同時析出遊離硫，即由硫離子 S^{--} 失去 2 e 而變為遊離硫 S^0 ，故 S^{--} 為還原劑。在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 內之鉻原子各獲得 3 e，共獲得 6 e 而成鉻離子 Cr^{+++} 故 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 內之鉻原子為氧化劑。此反應之電子骨幹式如次：



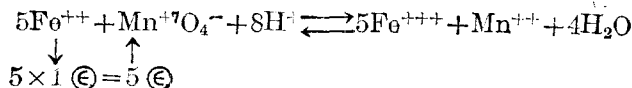
但 K^+ 及 Cr^{+++} 二種離子，均成硫酸鹽，故反應內必需 4 分子 H_2SO_4 。其完全方程式如次：



以高錳酸鉀溶液氧化含有過量硫酸之硫酸亞鐵時，方程式左邊物質如次：

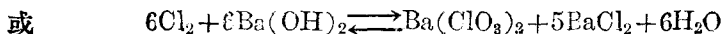
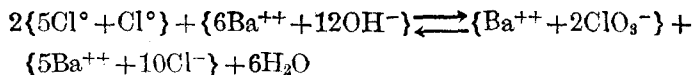


其電子骨幹式如次：



反應內生成三價鐵及二價錳之硫酸鹽，而 5Fe^{++} 需 $7\frac{1}{2}\text{SO}_4^{--}$ 離子相結

並將上式 2 倍之：



習 題 一

欲解答下列問題，必先將電子骨幹式畫出以表明電子之平衡及原子之變化，次畫出分子方程式，然後進行計算。

446. 設將 10 克銀溶解於比重 1.26 之硝酸(含 HNO_3 重量 41.34%)中。問需若干立方厘米硝酸，方可溶解該樣品？ 答：14.95 立方厘米。

447. 設以過量濃鹽酸處理 25 克二氧化鉛。試計算所生氯氣在標準狀況下之容積。 答：2.34 升。

448. 設以 100 立方厘米鹽酸處理過量 KMnO_4 ，試計算所生氯氣在標準狀況下之容積(假定鹽酸之比重為 1.2，含 HCl 重量 39.8%)。 答：9.169 升。

449. 加鹽酸於 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之溶液內，使呈酸性，通以 H_2S ，則 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 還原而成氯化鉻。設 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之重量為 1 克，問需 H_2S 若干立方厘米(以標準狀況計算)？ 答：228 立方厘米。

450. 硫酸與銅屑共熱，則生成 SO_2 及 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。(a)問需若干立方厘米之硫酸(比重 1.8439，含 H_2SO_4 重量 97.5%)，方可產生 2 升 SO_2 (以標準狀況計算)？(b)若將所得之溶液蒸乾，問可得 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 若干克？ 答：(a)9.73 立方厘米；(b)22.28 克。

451. 設用比重 1.2，且含 HNO_3 重量 33% 之硝酸以溶解 5 克黃銅(含銅 70%，銻 30%)。問需該酸若干立方厘米？ 答：32.10 立方厘米。

452. 設以過量氯氣導於含有 100 克 NaOH 之冷溶液內。(a)問可得次氯酸鈉若干？(b)若使該重量之 NaOH 適可變為 NaClO 而止，問需氯氣若干(以標準狀況計算)？ 答：(a)93.05 克；(b)27.99 升。

453. 以氯氣導於苛性鉀之熱溶液內，則成氯酸鉀。設苛性鉀溶液內含 50 克 KOH ，問可成氯酸鉀若干？ 答：18.20 克。

454. 設以氯氣導於每升含 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 30 克之熱溶液內。(a)問需氯氣若干升(以標準狀況計算)，方可使作用完全？(b)問該反應可產氯酸鉀若干？ 答：(a)3.921 升；(b)8.87 克。

455. 用熔接劑(thermite)焊鋼時，係以鋁粉對於氧化鐵之還原作用為根據(即哥德斯密特法 Goldschmidt process)。紅熔接劑(red thermite)為鋁粉與 Fe_2O_3 之混合物；黑熔接劑(black thermite)為鋁粉與 Fe_3O_4 之混合物。若二種混合物，各發生完全作用時，(a)問紅熔接劑中鋁與 Fe_2O_3 之比如何？(b)黑熔接劑中鋁與 Fe_3O_4 之比如何？ 答：(a)1:2.947；(b)1:3.219。

456. 電解氯化鈉之水溶液，則於陽極放出氯，於陰極放出氫，同時生成氫氧化鈉。問電解 100 克氯化鈉(含 NaCl 99.6%)，(a)可得氯及氫若干立方英尺(以標準狀況計算)？(b)可得

氫氧化鈉(含 NaOH 85%)若干噸?

答: (a) 氫, 610,000 立方英尺; 氮, 610,000 立方英尺。(b) 80.1 噸。

457. 設以 20 立方厘米氫碘酸(比重 1.7, 含 HI 重量 57%)與 $K_2Cr_2O_7$ 相作用, (a) 問需 $K_2Cr_2O_7$ 若干克, 方可使作用完全?(b) 問該反應可得昇華之碘若干克?

答: (a) 3.18; (b) 8.24 克。

458. 設以必需量之 $KMnO_4$ 及 H_2SO_4 處理含 10 克硫酸亞鐵之溶液使化學作用完全。問可得硫酸鐵若干?

答: 13.17 克。

459. 設加硫酸於含 20 克硫酸亞鐵之溶液內, 使呈酸性後, 以過量硝酸處理之。問可得 (a) 硫酸鐵若干?(b) 所放出 NO 在標準狀況下之容積如何?

答: (a) 26.85 克; (b) 985 立方厘米。

460. 設以 0.2 克草酸鈉溶解於水中, 加硫酸使呈酸性, 再與高錳酸鉀溶液相作用。若已知 30 立方厘米 $KMnO_4$ 溶液適與該草酸鈉溶液起完全作用。問 30 立方厘米 $KMnO_4$ 溶液內, 含 $KMnO_4$ 若干克?

答: 0.0343 克。

習 題 二

461. 欲使 15 克氯化鐵還原而成氯化亞鐵。試計算所需 H_2S 在 $21^\circ C$ 750 毫米壓力下之容積。

462. 設以過量鹽酸與 10 克 $K_2Cr_2O_7$ 相作用, 問所得之氯氣, 在 $23^\circ C$ 及 758 毫米壓力下, 其容積如何?

463. 將焦炭、磷酸鈣 $Ca_3(PO_4)_2$ 及砂 SiO_2 置電爐內共熱。則得磷。問產生 1,000 磅時, 需若干焦炭(含碳 97.5%)。

464. 以過量 KOH 溶液與 25 克黃磷共熱時, 所得之磷化氫, 在標準狀況下, 其容積如何?

465. 加稀硫酸於含有 0.83 克 KI 之溶液內, 使呈酸性。問 (a) 需硫酸鐵若干, 方可使該碘化物氧化而成游離碘?(b) 可析出碘若干?

466. 碘離子可還原濃硫酸而成 H_2S 。設以過量濃硫酸(比重 1.835, 含 H_2SO_4 重量 93.19%)處理含 0.52 克 NaI 之溶液。問 (a) 可生碘若干?(b) 需硫酸若干立方厘米, 方可使作用完全?

467. 設以濃硫酸處理 KCl 與 $KMnO_4$ 之混合物。問 (a) 氧化 10 克 KCl 需 $KMnO_4$ 若干?(b) 可產氯若干(以標準狀況下之容積計算)?

468. 實驗室內製溴之一種方法, 係以濃硫酸處理 NaBr 與 $K_2Cr_2O_7$ 之混合物。若製 100 立方厘米溴(比重 3.119), 問需 (a) NaBr 及 (b) $K_2Cr_2O_7$ 各若干?

469. 將二氧化錳 MnO_2 與 K_2CO_3 及 $KClO_3$ 相混熔融之, 則得一種含高錳酸鉀 K_2MnO_4 之綠色物質。若用二氧化錳 1 克, 問理論上需 K_2CO_3 及 $KClO_3$ 各若干, 方可使作用完全?

470. 加硫酸於 $KMnO_4$ 之溶液內使呈酸性後, 導入 H_2S 則發生還原作用。若溶液內含 10 克 $KMnO_4$, 問需硫化氫若干(以 $25^\circ C$ 及 750 毫米壓力計算), 方可使作用完全?

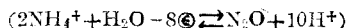
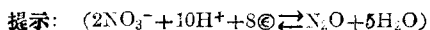
471. 問需若干 H_2S (以 $22^\circ C$ 及 755 毫米壓力計算), 方可還原含 10 克硫酸鐵之酸

性溶液?

472. 有強氧化劑存在時，過氧化氫有還原劑之行爲 ($\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+$)。問需若干立方厘米之過氧化氫 (比重 1.15, 含 H_2O_2 重量 30%) 方可與 10 克氧化銀起完全作用?

473. 亞硝酸在酸性溶液內，可被 MnO_4^- 離子氧化而成 NO_3^- 離子 (提示: $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$)。問含 5 克 KMnO_4 之溶液 (預加硫酸使呈酸性) 可氧化亞硝酸若干?

474. 問需 NH_4Cl 及 NaNO_3 若干, 方可使產出之一氧化二氮, 滿盛於容量 2 立方英尺之鋼筒內, 假定氣體在鋼筒內之溫度為 15°C , 壓力為每平方英寸 146.97 磅?



475. 一鋼筒可容重 3 磅 $14\frac{1}{2}$ 英兩, 容積 250 加倫之一氧化二氮。設欲製該氣體, 使其在標準狀況下, 能儲滿 10 鋼筒, 問需硝酸銨若干?

476. 問 500 立方厘米鹽酸 (比重 1.2, 含 HCl 重量 39.11%) 與過量重鉻酸鉀相作用時, 可產氯氣若干 (假定在 20°C 及 755 毫米壓力下收集之)。

477. 氯與過量氫氧化鉀之熱溶液相作用, 則生氯酸鉀。問欲製 100 磅氯酸鉀, 需氯若干 (以 55°C 及 75 毫米壓力計算)?

478. (a) 問需若干立方厘米之硝酸 (比重 1.2, 含 HNO_3 重量 32.31%) 方可與 10 克磷發生完全作用? (b) 此反應可產磷酸若干?

479. 設將鐵 100 克, 加熱至紅, 通以蒸汽。問 (a) 可產 Fe_3O_4 若干? (b) 可產氫若干 (以標準狀況計算)?

480. (a) 問需若干立方厘米硝酸 (比重 1.20, 含 HNO_3 重量 32.31%), 方可與 100 克碘發生完全作用? (b) 此反應可生碘酸若干?

481. 設以過量鹽酸處理二氧化錳, 使所生之氯吸收於 KOH 之冷溶液中。問製 100 克次氯酸鉀, 需 MnO_2 若干?

482. 設以過量濃鹽酸處理二氧化鉛, 使所生之氯吸收於 KOH 之熱溶液中。問製 100 磅氯酸鉀, 需 PbO_2 若干?

483. (a) 問需若干立方厘米硝酸 (比重 1.41, 含 HNO_3 重量 67.50%) 方可與 10 克金屬鋇起完全作用? (b) 此反應可產 NO_2 若干 (以 23°C 及 745 毫米壓力計算)?

484. 今用比重 1.225, 而含 HNO_3 重量 40.58% 之硝酸以處理一銀角, 設銀角之重為 2.488 克, 含銀 92.5%, 銅 7.5%。問需該酸若干立方厘米, 方可完全溶解該銀角?

485. 今以 0.1370 克草酸鈉, 溶解於水中, 再加過量硫酸使呈酸性。若已知 30.7 立方厘米之高錳酸鉀溶液, 適能與所得之草酸鈉溶液起完全作用。問高錳酸鉀溶液每立方厘米內含 KMnO_4 若干?

第九章

提 要

32.685 克之鋅，在化學上與 9.033 克鋁，23.00 克鈉或 27.92 克鐵相當，因各量均可與酸相作用放出一定量 (1.008 克) 之氫故也。此等重量稱為化學當量。

水由 8 克氧與 1.008 克氫結合而成。故 8 克氧在化學上與 1.008 克氫相當。

通常以重量 8 分之氧作為化合物之基礎。元素與 8 分氧相結合之重量，稱為該元素之化合量。

化學之結合，發生於原子間。

化合量之例。(1) Si 在 SiO_2 中之化合量。(2) Al 在 Al_2O_3 中之化合量。

化合物之化學當量：通常亦用重量 8 分之氧作為化合物內化學當量之基礎。

化學當量之例。(1) 一種酸，(2) 一種鹽基，(3) 一種鹽，及(4) 一種氧化劑之化學當量。

標準溶液，一種已知濃度之溶液。

當量溶液。1000 立方厘米內含一化學當量物質之溶液。

1 立方厘米酸之 1 當量溶液等於 1 立方厘米鹽基之 1 當量溶液。

A. 酸 (H_2SO_4)，B. 鹽基 (NaOH)，C. 鹽 (NaCl) 及 D. 氧化劑 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 之當量溶液。

化合量——化學當量

吾人在實驗室中，大都已知多種金屬可溶解於酸中，且溶解時則放出氫。設以已知量之各種金屬溶解於酸中，測定所生之氫，並伸算其在標準狀況下所佔容積之重量，則得下列之關係：

32.685 克鋅，放出 1.008 克氫；

8.99 克鋁，放出 1.008 克氫；

23.00 克鈉，放出 1.008 克氫；

27.92 克鐵，放出 1.008 克氫。

換言之，即欲由酸中放出 1.008 克氫，必需 32.68 克鋅或 23.00 克鈉。故 32.68 克鋅，在化學作用上，與 23.00 克鈉相當。同理，8.99 克鋁在化學作用上與 27.97 克鐵，32.68 克鋅，23.00 克鈉或 1.008 克氫相當。總而言之，茲所列各元素之重量，在化學上均相當。

設以電流通過水內，則水分解，在陽極放氧，在陰極放出氫，且氫與氧之比必為 1.008:8。由是可知水必由 1.008 分氫與 8 分氧化合而成。故

8 克氧在化學上與 1.008 克氫相當，亦即與 32.685 克鋅，8.99 克鋁，23.00 克鈉或 27.92 克鐵相當。茲總括其關係如次：

32.685 克 Zn \leftrightarrow 1.008 克氫 \leftrightarrow 8 克氧

8.99 克 Al \leftrightarrow 1.008 克氫 \leftrightarrow 8 克氧

23.00 克 Na \leftrightarrow 1.008 克氫 \leftrightarrow 8 克氧

27.92 克 Fe \leftrightarrow 1.008 克氫 \leftrightarrow 8 克氧

故鋅、鋁、鈉或鐵與氧結合時，其比例如次：

32.685 克 Zn : 8 克氧；

8.99 克 Al : 8 克氧；

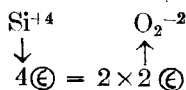
23.00 克 Na : 8 克氧；

27.92 克 Fe : 8 克氧。

由分析結果，亦可證明此概念無訛。

元素之化合量(combining weight)或化學當量(chemical equivalent)

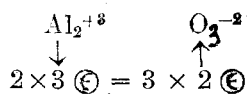
——由相異元素原子間之結合以成化合物時，係由一原子將外層電子授與其他原子，即由一陽離子與一陰離子起靜電上之結合。例如矽與氧結合成二氧化矽時，矽原子（原子序數為 14）將 4 個價電子（valence electrons）授與氧原子，但氧原子僅能接受 2 個價電子（因氧之原子價為 -2），故需 2 原子氧方可接受矽原子之 4 個價電子，電子授受後，矽原子多餘 4 個正電荷，二原子氧共得 4 個負電荷。二種原子之電荷，數目已相等，符號又相反，故為靜電之力所維繫，遂成二氧化矽 SiO_2 。



由是可知凡原子與其他原子結合時，其相對重量，與電子之傳遞及其數目有關。蓋原子之結合，成簡單比，每原子之重量有一定常數，結合時元素之重量（化合量）又與原子量成比例故也。且元素之化合量不獨與總原子量成正比例，抑亦與傳遞之電子數成反比例。例如上例，矽之化合量等於矽與 2 氧原子結合時所授與之電子數，除矽之原子量。即 $\frac{28.06}{4} =$

7.015。至氧之化合量則為 $\frac{2 \times 16}{4} = 8$ 。

同理，鋁與氧結合時，每個鋁原子將 3 個價電子授與氧原子，但每個氧原子僅可授受 2 \ominus ，故欲使電子數相平衡或相等，必須二原子鋁與 3 原子氧相結合，方可生成一分子 Al_2O_3 。



故鋁原子化合量爲 $2 \times \frac{26.97}{6} = 8.99$ 。至氧原子之化合量。爲 $\frac{3 \times 16}{6}$ 即 8。

與上所求者毫無二致。

化合物之化學當量——化合量或化學當量之原理，可由元素擴大至化合物。本書所用『化學當量』一詞，乃就化合物而言，至『化合量』一詞，則就元素而言。

根據電離學說，凡電解質溶解於水中，則其分子離解而成二種帶電粒子，此種粒子，稱曰離子。酸類在水溶液中，可產生氫離子 H^+ ，鹽基類可產生氫氧離子 OH^- 。此等離子，爲各該類化合物之主要成分，足以表現各該類化合物之特殊性質。酸與鹽基中和，則酸中之氫離子 H^+ 與鹽基中之氫氧離子 OH^- 結合而成略能電離之 $\text{H}(\text{OH})$ 分子。結合時氫離子或原子之相對重量，與氫之原子量即 1.008 成比例，且因氫原子常能放出 1 \ominus ，故氫之化合量或化學當量，與其原子量相同，即重量 1.008 分。同理，氫氧離子或氫氧基與其他陽離子或原子結合時，其相對重量與其本身內各成分原子量之和成正比例，且因 OH 基僅能接受 1 \ominus ，氫氧基之化學當量爲氫與氧原子量之和，即重量 17.008 分。

習慣上，吾人採用 1.008 克氫或 8 克氧作爲比較之基礎或標準，以資決定化合物之化學當量。上述決定化學當量之法，對於各類化合物雖均可適用，但應用於酸類與鹽基類間之反應者，往往與氧化還原法或沈澱法所應用者不同。茲將決定化學當量之法分述之。

(a) 酸類之化學當量——因一切酸類均含氫離子，且已知氫之化學當量爲重量 1.008 份，故酸之化學當量，爲含 1.008 克（可電離） H 時之重量。

例——何爲硫酸之化學當量？

1 分子硫酸含：

2 原子 H = $2 \times 1.008 = 2.016$ 份重量

1 原子 S = $1 \times 32.06 = 32.060$ 份重量

4 原子 O = $4 \times 16.00 = 64.000$ 份重量

共 98.076 份重量

98.076 克 H_2SO_4 已含 2×1.008 克 H, 則 $\frac{98.076}{2}$ 或 49.038 克

H_2SO_4 當含 1.008 H, 故 49.038 克 H_2SO_4 為硫酸之化學當量或其一克當量。

(b) 鹼類之化學當量——因一切鹼類 (或鹽基類) 均含 OH^- 離子, 且已知 OH 基之化學當量為 17.008 克, 故鹽基之化學當量為含 17.008 克 OH 時之重量。前已證明 1 分子水, 含 1 原子 H 及 1 個 OH 基。即重量 1.008 份之氫與 (16.00 + 1.008) 份或 17.008 份之 OH 基結合而成水, 可視重量 17.008 份之 OH 基, 在化學上, 與 1.008 份 H 相當。

例——試決定 $Fe(OH)_3$ 之化學當量。

1 分子 $Fe(OH)_3$ 含:

1 原子 Fe = $1 \times 55.840 = 55.840$ 份重量

3(OH)基 = $3 \times 17.008 = 51.024$ 份重量

共 106.864 份重量。

$Fe(OH)_3$ 重量 106.864 份含 (OH) (3 × 17.008) 份, 則 $\frac{106.864}{3}$ 或 35.62 克之 $Fe(OH)_3$ 含 (OH) 17.008 克, 故 35.62 克 $Fe(OH)_3$ 為氫氧化鐵之化學當量, 或其一克當量。

(c) 鹽類之化學當量——一切鹽類均由金屬成分 (陽離子) 與非金屬成分 (陰離子或根) 所組成, 此等成分之結合量甚易決定。故鹽類之化學當量, 可計算其所含金屬成分或非金屬成分之結合量而得。

例——試求 $Cr_2(SO_4)_3$ 之化學當量。

先決定 Cr 之結合量。Cr 之分子量為 52, 其原子與其他元素結合時, 失去 3 個價電子。故其結合量為 $\frac{52}{3} = 17.33$ 。

$Cr_2(SO_4)_3$ 之分子量為 $(2 \times 52) + (3 \times 32.06) + (12 \times 16) = 392.18$ 。

392.18 克 $Cr_2(SO_4)_3$ 含 Cr 104 克, 即 $\frac{392.18}{104} Cr_2(SO_4)_3$ 含 Cr 1 克。

故 $17.33 \times \frac{392.18}{104}$ 克或 65.33 克之 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 含 Cr 17.33 克。因

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 內含 Cr 17.33 克時之重量，乃 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 之化學當量，故 65.33 克之 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 遂為 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 之化學當量，或其克當量。

決定鹽類化學當量，尙有更簡單之方法：即從化合物內與非金屬成分或根結合時之金屬成分為着手點。換言之，即將此金屬成分所失電子之總數，除其化合物之分子量，遂得該化合物之化學當量。例如上例 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 內 2Cr 原子與 3(SO_4) 根結合時，失去 $2 \times 3 \text{e}^-$ 即 6e^- ，故以 6 除

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 之分子量 $\left(\frac{392.18}{6}\right)$ ，所得之商，即 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 之化學當量。若

以 3 個 SO_4 根所得之電子總數，除 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 之分子量亦得相同之結果。因每個 SO_4 根可獲得 $2 \times \text{e}^-$ ，總共可得 6e^- ，故也。總而言之，鹽類之化學當量，可用次式求之：

$$\text{化學當量} = \frac{\text{鹽之分子量}}{\text{鹽內金屬成分所失去電子之總數}}$$

此法亦可應用於酸類及鹽基類。就酸類而言，其中 H^+ 離子為陽性成分。可視作金屬成分。故將酸中氫離子所失去之電子總數，除酸之分子量，即得該酸之化學當量。例如磷酸 H_3PO_4 內每個 H^+ 離子失去 1e^- ，3 個 H^+ 離子共失去 3e^- 以與 PO_4 相結合。故

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 之化學當量} = \frac{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 之分子量}}{3 \text{ 個 H 原子所失去之電子總數}} = \frac{98.051}{3} =$$

32.6836。

鹽基類之化學當量，亦可依法求之。蓋鹽基內之 OH^- 離子為非金屬成分，每個(OH)基與一金屬成分相結合時，可獲得 1e^- 。故以氫氧基所獲得電子之總數，除其化合物之分子量，即可得該化合物之化學當量。例如氫氧化鋁 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 內，每個(OH)基可獲 1e^- ，3 個(OH)基共得 3e^- 以與 1 原子 Al 相結合。故

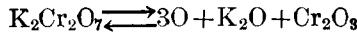
$$\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ 之化學當量} = \frac{\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ 之分子量}}{(\text{OH}) \text{ 基所獲得電子之總數}} = \frac{77.994}{3} =$$

25.998。

(d) 氧化劑之化學當量 (第一法) —— 氧化劑能放出 8 克氧之重量，乃該物質用作氧化劑時之化學當量。

例——試計算 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液內用作氧化劑時之化學當量。

$K_2Cr_2O_7$ 用作氧化劑時，每分子可放出 3 原子氧，其方程式如次：



2 原子 K 之重量 = $2 \times 39.1 = 78.2$ 份

2 原子 Cr 之重量 = $2 \times 52.0 = 104.0$ 份

7 原子 O 之重量 = $7 \times 16.0 = 112.0$ 份

∴ 1 分子 $K_2Cr_2O_7$ 之重量 = 294.2 份

294.2 克之 $K_2Cr_2O_7$ 放出 3×16.6 或 48.0 克氧。

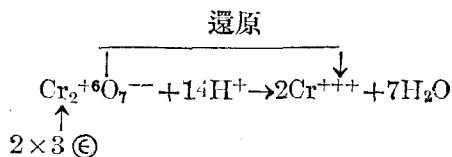
8 克氧為 48.0 克六分之一。故 $K_2Cr_2O_7$ 之化學當量為其分子量之 $\frac{1}{6}$ ，即 $\frac{1}{6} \times 294.2$ 克，或 49.033 克。

氧化劑及還原劑之化學當量 (第二法) —— 氧化劑含有一種能接受電子之原子或離子，還原劑含有一種能失去電子之原子或離子，已於前章述及。故知氧化作用及還原作用，乃某種原子發生原子價上之變化，換言之，氧化劑內某種原子或離子可獲得電子，以致原子價減少，還原劑內某種原子或離子可失去電子以致原子價增加。關於氧化劑及還原劑之知識，可由第二表而得，因該表臚列普通氧化與還原反應常見之氧化劑及還原劑故也。

原子價之變化，已為原子或離子獲得或失去電子之問題，可知化學當量與電子之授受有關。故在一已知之氧化與還原反應內，氧化劑或還原劑之化學當量，可以電子授受時變化之總數，除元素之總原子量或化合物之分子量而得。換言之，氧化劑之化學當量，係以其授與還原劑之電子總數除其分子量而得；還原劑之化學當量，則以其由氧化劑所獲之電子總數除其原子量或分子量而得。

例——試求 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液內，用作氧化劑時之化學當量。

$K_2Cr_2O_7$ 有 H^+ 離子存在時，則 $Cr_2O_7^{--}$ 離子被還原而成 Cr^{+++} 離子。此為 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液內氧化效應所根據之事實。反應時， $Cr_2O_7^{--}$ 離子內每原子 Cr 獲得 3 e。



在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 內 Cr 之原子價，由 +6 變為 +3，故重鉻酸鉀之化學當量，係以 Cr 原子所獲得之電子數除重鉻酸鉀之分子量而得。因 Cr 原子所獲之電子數為 6 e ，重鉻酸鉀之分子量為 294.20，故

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 之克當量} = \frac{294.20}{6} \text{ 或 } 49.033 \text{ 克。}$$

還原劑之化學當量，可依同理求之。茲不贅。

當量溶液

在容量化學分析中，製標準溶液時，最適用而便利之法，係將若干克物質，即將化合物一化學當量之克數溶解於溶劑中，使成一升溶液，此種溶液，稱曰當量溶液(normal solutions)。習慣上，為簡便起見，以 N 表之。今為發展化學當量之知識起見，當重伸化學當量之意義。化學當量云者，乃化合物在化學作用上與 8 克氧或 1.008 克氫相等之重量。故任何物質之一當量溶液，係該物質與 8 克氧或 1.008 克氫相當之重量溶解以成 1000 立方厘米之溶液。換言之，一當量溶液，乃一升（或 1000 立方厘米）中含物質一克當量之溶液，或 1 立方厘米中含物質一毫克當量之溶液。

(A) 酸類之當量溶液

例 1.——今欲製一當量硫酸溶液一升，試計算所需 H_2SO_4 之量。

由前（見第 108 頁）已知酸之化學當量，乃其含 1.008 克可取代氫時之重量。

H_2SO_4 之克分子量，為 $(2 \times 1.008) + 32.06 + (4 \times 16.00)$ 或 98.076 克；98.076 克 H_2SO_4 含 2×1.008 克可取代之氫，即 $\frac{98.076}{2}$ 克，或

49.038 克 H_2SO_4 含 1.008 克氫，換言之，即硫酸之化學當量為 49.036。

故溶解 49.038 克 H_2SO_4 於足量之水後，使成一升，遂可得 H_2SO_4 之

一當量溶液。

(B) 鹽基之當量溶液

例 2.——今欲製一當量氫氧化鈉溶液一升，試計算所需 NaOH 化鈉之量。

由前（見第 109 頁）已知鹽基之化學當量為含 17.008 克 (OH) 基時之重量。

NaOH 之分子量為 23.00+16.00+1.008 或 40.008。

40.008 克 NaOH 內含 17.008 克(OH)基。

故 NaOH 之化學當量為 40.008, 或其一克當量為 40.008 克。

由是可知溶解 NaOH 40.008 克於足量水中，使成一升，遂可得 NaOH 之一當量溶液

一升 N NaOH 溶液含一克當量 NaOH。此溶液適能中和一升 N H₂SO₄ 溶液內所含之 H₂SO₄。即

1 升 N NaOH 溶液 ⇌ 1 升 N H₂SO₄ 溶液。

1 立方厘米 N NaOH ⇌ 1 立方厘米 N H₂SO₄ 溶液。

(C) 鹽類之當量溶液

由前（見第 109 頁）已知欲求鹽類之化學當量，最便利之法係計算其中金屬成分或非金屬成分之化合量。即將與非金屬成分結合時之金屬成分所失電子之總數，除該化合物之分子量而得。

例 3.——今欲製 N AgNO₃ 溶液一升，試求所需 AgNO₃ 之量。

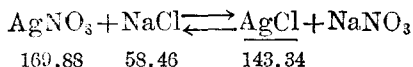
因 Ag 原子與一 NO₃ 基或其他非金屬成分結合時，僅放出 1 e⁻，而 Ag 之化合量與其原子量相同，均為 107.88。

AgNO₃ 之分子量為 107.88+14.00+(3×16)=169.88。

AgNO₃ 含 Ag 化合量 107.88 時之重量為其化學當量，可知 169.88 為 AgNO₃ 之化學當量，即 AgNO₃ 之一克當量為 169.88 克。

故欲製一升 N AgNO₃ 溶液，須溶解 169.88 克 AgNO₃ 於足量水中，稀釋至一升而得。

硝酸銀與氯化鈉相作用，其方程式如次：



由上式已知 169.88 克 AgNO₃ 與 58.46 克 NaCl 相作用，產生

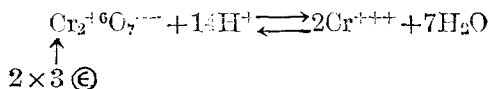
143.34 克 AgCl 沈澱。而 169.88 及 58.46，順次為硝酸銀及氯化鈉之化學當量，故一升硝酸銀當量溶液含 AgNO_3 169.88 克，一升氯化鈉當量溶液含 NaCl 58.46 克。由是可知 1 升硝酸銀當量溶液所含 AgNO_3 之量，適與 1 升氯化鈉當量溶液所含 NaCl 之量起完全作用。

(D) 氧化劑及還原劑之當量溶液

由第 111 頁第一法，已知欲決定氧化劑之化學當量，必須求得氧化劑能放出 8 克氧時之重量。然第二法（見第 111 頁）為求氧化劑化學當量之普通法則。其求法係以其授與還原劑之電子數除其原子量或分子量而得。

例 4.——今欲製 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 當量溶液一升，假定此溶液係特別於酸性溶液內用作氧化劑，試求所需 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之量。

由第二表，已知



因 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 分子係由 1 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 離子與 2 K^+ 離子所組成，可知 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之化學當量，係以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 離子內 2 Cr 原子被還原時所得電子之總數除該化合物之分子量而得。2 Cr 原子獲得 6 e⁻，每個 Cr 原子由 +6

價變為 +3 價，故以 6 除 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之克分子量（即 $\frac{294.2}{6}$ ）所得之商（即 49.033 克）為 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之一克當量。由是可知 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用作氧化劑時，如欲製 1 升當量溶液，須溶解 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 49.033 克於足量水中，然後稀釋而得。

當量值

以上各例所述者均為一當量溶液 (1 N)，但製標準溶液時，未必需要適為 1.0000 N 之溶液。實則為大多數目標計，常製成較一當量溶液為濃或稀之溶液以供實用。此等溶液係以當量值 (normality) 表之。今闡明當量值如次：凡一溶液每升所含某化合物之量，等於製備該化合物一當量溶液所需量之 $\frac{1}{10}$ ，或等於該化合物克當量之 $\frac{1}{10}$ 時，則該溶液之當量值

爲一當量之 $\frac{1}{10}$ 。稱爲 $\frac{1}{10}$ 當量溶液，簡作 $\frac{N}{10}$ 溶液。由此類推，凡一溶液每升所含某化合物之量爲製備該化合物一當量溶液所需之 0.5213 倍，或爲該化合物克當量之 0.5213 倍時，則該溶液之當量值爲 0.5213，或作 0.5213 N。

例 5. —— 今欲製 250 立方厘米之 0.525 N 硫酸鎂溶液，問需 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 若干克？

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 之化學當量爲其分子量之 $\frac{1}{2}$ ，即 $\frac{246.492}{2}$ 或 123.246。故將 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 123.246 克，或其克當量溶解於水內，稀釋至 1,000 立方厘米，遂成一當量溶液。

今所需者爲 0.525 N，故每升溶液需 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.525×123.246 或 64.704 克。又所需之溶液爲 250 立方厘米，故僅需 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $\frac{250}{1000} \times 64.704$ 或 16.176 克。

習 題 一

486. 試求下列各氧化物中各金屬之化合量： ZrO_2 , TiO_2 ，及 UO_2 。
答：22.65；12.02；59.54。
487. 試求下列各化合物內各金屬之化合量：氧化亞鈷、氧化鋰、氧化鈹、硫化亞砷、及氮化硼。
答：29.48；6.94；69.66；24.98；3.63。
488. 試求(a)氯化亞鐵及氯化鐵中鐵之化合量。(b)氧化亞銅及氧化銅中銅之化合量。
答：(a) Fe 27.92, 18.61；(b) Cu 63.57, 31.78。
489. 試求(a)三氯化砷及五氯化砷中砷之化合量。(b)氧化鉻及三氧化鉻中鉻之化合量。
答：As 24.98, 14.99；Cr 17.33, 8.66。
490. 已知 15.2151 克銀與溴化合而成 26.487 克溴化銀。銀之化合量爲 107.88。試求溴之化合量。
答：79.92。
491. 由分析已知 1.25 克氧化鐵含 0.8742 克 Fe。試求 Fe 之化合量。答：18.61。
492. 設 $KMnO_4$ 係於含硫酸之酸性溶液內用作氧化劑。試求其化學當量。答：31.60。
493. 試求稀硝酸用作(a)一種酸及(b)一種氧化劑時之化學當量。
答：(a) 63.0；(b) 21.0。
494. 試求濃硫酸用作(a)一種酸及(b)一種氧化劑時之化學當量。
答：(a) 49.038, (b) 49.038。
495. 試求下列各物之化學當量：(a) CaF_2 , (b) $Al(OH)_3$, (c) $Ca_3(PO_4)_2$, (d) La_2O_3 。

答: (a) 22.008; (b) 25.998; (c) 51.71; (d) 54.3.

496. 試求下列各物之化學當量: (a) KHCO_3 , (b) H_3BO_3 , (c) PH_3 , (d) V_2O_5 .

答: (a) 100.10; (b) 20.614; (c) 11.35; (d) 181.92.

497. 試求下列各物之化學當量: (a) AsH_3 , (b) CuS , (c) KCN , (d) MoO_3 .

答: (a) 25.99; (b) 47.817; (c) 65.104; (d) 24.04.

498. 試求下列各物之化學當量: (a) $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, (b) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, (c) K PO_4 , (d) $\text{K}(\text{ClO})$.

答: (a) 60.03; (b) 85.69; (c) 70.78; (d) 90.53.

499. 試求下列各物之化學當量: (a) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (b) CuSO_4 , (c) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (d) $\text{Rb}(\text{OH})$ 均用作一種氧化劑。

答: (a) 44.53; (b) 111.60; (c) 43.66; (d) 102.45.

500. 試求下列各物之化學當量: (a) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, (b) $\text{B a}_3(\text{PO}_3)_2$, (c) MnO_2 , (d) $\text{Cs}(\text{OH})$ 均用作一種氧化劑。

答: (a) 92.06; (b) 95.03; (c) 44.63; (d) 149.81.

501. 溶解 2.5 克鋅於過量鹽酸內, 在標準狀況下, 測得所發生之氫為 853.6 立方厘米, 試求 Zn 之化含量。

答: 32.6.

502. 以過量稀硫酸 12.5 克與 Al 相作用, 在標準狀況下, 測得所發生之氫為 1,549.8 立方厘米, 試求鋁之化含量。

答: 9.03.

503. 設以水蒸氣通過 5 克紅熱之鐵, 在標準狀況下, 測得所發生之氫為 2674.3 立方厘米, 試求鐵之化含量。

答: 20.94.

504. 以過量鹽酸溶解 2,541 克 Zn, 在水面上收集所放出之氫, 設於 21°C 及 758 毫米壓力下, 測得其容積為 963.66 立方厘米, 試求 Zn 之化含量。

答: 32.7.

505. 將 2.5 克鋁與 NaOH 稀溶液相作用, 並行加熱, 於水銀面上收集所放出之氫, 設於 20°C 及 745 毫米壓力下, 測得其容積為 3,393.6 立方厘米, 試求 Al 之化含量。

答: 9.03.

506. 加 5 克鋅於氯化汞溶液內, 適能取代 15.343 克 Hg. Zn 之化含量為 32.685. 試求 Hg 之化含量。

答: 100.3.

507. 投鋅片於含有 1.8962 克 SnCl_2 之溶液內, 俟作用完竣後, 沈澱之錫為 1.187 克, 而鋅片之重量則減輕 0.6537 克. 已知 Zn 之化含量為 32.685. 試由此等紀錄求錫及氫之化含量。

答: 59.34; 25.45.

508. 以過量鹽酸處理 2.5 克 Ag_2O , 並行加熱. 設生成 AgCl 3.092 克. 試求氯之化含量。

答: 35.5.

509. 以過量鹽酸處理 2.0226 克鋅, 於水面上收集所放出之氫. 已知 Zn 之化含量為 32.685. 問在 26.5°C 及 760 毫米壓力下, 氫之容積若干?

答: 787.6 立方厘米.

510. 以過量稀硫酸處理 1.025 克 Al, 在水銀面上收集所放出之氫. 已知 Al 之化含量為 9.033. 問在 20°C 及 748 毫米壓力下, 氫之容積若干?

答: 1,390 立方厘米.

511. 設加 HgCl_2 於含有 0.8301 克 KI 之溶液內, 生成 1.1361 克 HgI_2 . 已知鉀之化含量為 39.1, 原子量亦為 39.1, 碘之原子量為 126.92. 試由此等紀錄計算碘及汞之化含量。

答: 126.92; 100.3.

512. 設欲製 (a) $\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, (b) CaCl_2 , (c) $\text{Li}_2(\text{SO}_4)$, (d) BiCl_3 各化合物之 N 溶

液各一升。問各需若干克？答：(a)45.008 克；(b)55.5 克；(c)54.97 克；(d)105.127 克。

513. 設欲製 (a) $(\text{NH}_4)\text{OH}$ ，(b) $\text{H}(\text{ClO}_3)$ ，(c) $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ ，(d) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 各化合物之 2.5 N 溶液各 500 立方厘米。問各需若干克？

答：(a)43.8 克；(b)105.58 克；(c)166.85 克；(d)203.28 克。

514. 今欲製 (a) KMnO_4 (用於酸性溶液內作氧化劑)，(b) KOH ，(c) H_2SO_4 ，(d) Li_3PO_4 各化合物之 $\frac{N}{80}$ 溶液各一升。問各需若干克？

答：(a)0.395 克；(b)0.7013 克；(c)0.6129 克；(d)0.4827 克。

515. 問(a) 25 立方厘米之 0.9875 N H_2SO_4 溶液及(b) 50 立方厘米之 $\frac{N}{20}$ H_2SO_4 溶液各含 H_2SO_4 若干克？

答：(a) 1.2106 克；(b) 0.1225 克。

516. 問(a) 30.5 立方厘米之 0.4580 N HNO_3 溶液及(b) 45.0 立方厘米之 $\frac{N}{10}$ HNO_3 溶液各含 HNO_3 若干克？

答：(a) 0.8801 克；(b) 0.2835 克。

517. 製一升之 $\frac{2}{5}$ N 硫酸溶液，問需硫酸(比重 1.8354，含 H_2SO_4 重量 93.19%)若干立方厘米？

答：11.46 立方厘米。

518. 製 250 立方厘米之 $\frac{1}{2}$ N 碳酸鈉溶液。問需碳酸鈉溶液(比重 1.19，含 Na_2CO_3 重量 17.9%)若干立方厘米？

答：31.10 立方厘米。

519. 製一升 6 N HCl 溶液，需鹽酸(比重 1.2，含 HCl 重量 39.11%)若干立方厘米？

答：466.1 立方厘米。

520. 問 135.90 克硝酸銀可製 $\frac{2}{5}$ N AgNO_3 溶液若干立方厘米？

答：200 立方厘米。

521. 設高錳酸鉀係用作氧化劑，問該鹽 0.3950 克，可製 $\frac{1}{20}$ N KMnO_4 溶液若干立方厘米？

答：250 立方厘米。

522. 設以重鉻酸鉀用作氧化劑，問該鹽 3.9226 克，可製 $\frac{2}{5}$ N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液若干立方厘米？

答：200 立方厘米。

523. 一氫氧化鉀溶液每 44 立方厘米，含 (OH) 0.6850 克當量。試求該溶液之當量值。

答：0.9153 N。

524. 今有(a)每升含 3.56 克 SO_3 之硫酸溶液及(b)每 500 立方厘米含 3.875 克 Na_2O 之碳酸鈉溶液，試求各溶液之當量值。

答：(a)0.0839 N；(b)0.4166 N。

525. 今有(a)每 500 立方厘米含 7 克 BaO 之氫氧化鋇溶液及(b)每 250 立方厘米含 8.885 克 NH_3 之氫氧化銨溶液。試求各溶液之當量值。答：(a)0.1825 N；(b)2.087 N。

習 題 二

526. 試求下列各化合物內各金屬之化合量：(a)氧化亞錫，(b)氧化錫，(c)三硫化二銻。

(d) 碳化鎳, (e) 氧化汞。

527. 試求下列各化合物內各金屬之化合物量: (a) 碳化鋁, (b) 磷化鈣 (calcium phosphide), (c) 碳化銀, (d) 氮化鋰 (lithium nitride), (e) 氧化鎳。

528. 試求下列各化合物內金屬之化合物量: (a) Mg_3N_2 , (b) GeO , (c) WO_2 , (d) MoS_2 , (e) Cu_2S 。

529. 試求下列各化合物內金屬之化合物量: (a) Cu_2F_2 , (b) Co_2O_3 , (c) CrF_2 , (d) Ca_3N_2 , (e) Be_2C 。

530. 試求下列各化合物之化學當量: (a) $BaCrO_4$, (b) $Mg_2P_2O_7$, (c) $Ca(MnO_4)_2$ (用作氧化劑), (d) $SnCl_2$ (用作還原劑), (e) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (用作氧化劑)。

531. 試求下列各化合物之化學當量: (a) $NH_4C_2H_3O_2$, (b) $(NH_4)_2PtCl_6$, (c) $BaCl_2 \cdot H_2O$, (d) $FeCl_2$ (用作氧化劑)。

532. 試求下列各化合物之化學當量: (a) $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$, (b) $PbCrO_4$, (c) $Fe_2(SO_4)_3$ (用作氧化劑), (d) $NaIO_3$ (用作氧化劑), (e) $NaB_4O_7 \cdot 10H_2O$ 。

533. 試求 $CaCl_2$; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$; $CaCl_2 \cdot 4H_2O$; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 之化學當量。

534. 試求 $CuSO_4$; $CuSO_4 \cdot H_2O$; $CuSO_4 \cdot 3H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 之化學當量。

535. 水與 10 克鈉相作用, 可生 4,869.5 立方厘米氫氣(在標準狀況下)。試求鈉之化合物量。

536. 投 25 克重之鐵片於 $CuSO_4$ 溶液內, 經相當時間後, 取出鐵片, 求得其失去重量 3.15 克, 被取代之銅為 3.586 克。鐵之化合物量為 27.92 試求 Cu 之化合物量。

537. 某金屬重 6.775 克。在標準狀況下可生氫 0.756 克。試求該金屬之化合物量。

538. 某金屬之化合物量為 23.0。問其重量 3.0 克可生氫若干立方厘米(假定氫氣係於水面上集得; 溫度為 $22^\circ C$, 壓力為 750 毫米)?

539. 以硫酸溶解某金屬 4 克, 於水面上收集所放出之氫。假定於 $20^\circ C$ 及 752 毫米壓力下, 求得其容積為 900 立方厘米。試求該金屬之化合物量。

540. 設以酸處理某金屬 1.25 克, 於水面上收集所放出之氫。假定該金屬之化合物量為 8.99 克。問於 $21^\circ C$ 及 753 毫米壓力下可得氫若干?

541. 某金屬 0.3288 克, 可產生氫 0.472 升, (係於水面上集得, 其溫度為 $22^\circ C$, 壓力為 750 毫米)。試求該金屬之化合物量。

542. (a) 氧化鋁內含鋁 89.65%, 氧 10.35%, (b) 氧化汞內含汞 92.61%, 氧 7.39%, (c) 一氧化錳內含錳 77.44%, 氧 22.56%。試求各化合物內金屬之化合物量。

543. 設以酸處理某金屬 2.029 克, 於水面上收集所放出之氣體。假定該金屬之化合物量為 32.5。問在 $28^\circ C$ 及 748 毫米壓力下, 可得氫若干立方厘米?

544. 以過量鹽酸處理某金屬, 用容量一升之瓶於水面上收集所放出之氫氣。試由下列紀錄, 求該金屬之化合物量:

金屬之重量	0.625 克
被氫所排出之水之重量	850.0 克

瓶內水平線高於瓶外水平線 3 英寸。

氣壓計壓力	745.0 毫米
溫度	20.0°C
在 20°C 時之水蒸氣壓力	17.4 毫米
在標準狀況下,一升氫氣之重量	0.0898 克

(不計氫在水中之溶解度)。

545. 以過量鹽酸處理某金屬,用容量一升之瓶於水面上收集所放出之氫。試由下列紀錄,求該金屬之化合物量:

金屬之重量	2.541 克
被氫所排之水之重量	963.66 克
瓶內水平線高於瓶外水平線 2 英寸。	
氣壓計之壓力	758.0 毫米
溫度	21°C
在 21°C 時之水蒸氣壓力	18.5 毫米
在標準狀況下,一升氫之重量	0.0898 克

(不計氫在水內之溶解度)。

546. 以過量鹽酸處理某金屬,用容量一升之瓶於水面上收集所放出之氫。試由下列紀錄,求該金屬之化合物量:

金屬之重量	2.022 克
被氫排出之水之重量	787.6 克
瓶內水平線高於瓶外水平線 100 毫米。	
氣壓計壓力	760 毫米
溫度	25.5°C
在 25.5°C 時水蒸氣壓力	24.27 毫米
在標準狀況下一升氫之重量	0.0898 克

(不計氫在水內之溶解度)。

547. 以稀硫酸處理某金屬,用容量一升之瓶於水面上收集所放出之氫。試由下列紀錄,求該金屬之化合物量:

金屬之重量	1.025 克
被氫所排出之水之重量	1300.0 克
瓶內水平線高於瓶外水平線 100 毫米。	
氣壓計壓力	748.0 毫米
溫度	22.0°C
在 22°C 時水蒸氣之壓力	19.66 毫米
在標準狀況下一升氫之重量	0.0898 克

(不計氫在水中之溶解度)。

548. 三氯化磷與水相作用，則起加水分解而生亞磷酸及磷酸。今以水分解 2.35 克三氯化磷後，加 AgNO_3 於溶液內，得 AgCl 沈澱 7.353 克。銀之結合量為 107.88，氯之結合量為 35.46。試由此等紀錄求磷之化合物。

549. 今欲製 (a) Na_3AsO_4 ，(b) HgCl_2 ，(c) LiOH ，(d) HBr 。各化合物之 0.15 N 溶液各 500 立方厘米。問各需若干克？

550. 今欲製 (a) Na_2HPO_4 ，(b) KI ，(c) K_2CO_3 ，(d) $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。各化合物之 $\frac{2}{5}$ N 溶液各 250 立方厘米。問各需若干克？

551. 今欲製下列各物之 $\frac{1}{10}$ N 溶液各 2.5 升，試求所需各物之量：(a) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (用作氧化劑)，(b) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (用作沈澱劑)，(c) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (用作氧化劑)，(d) SnCl_2 (用作還原劑)，(e) $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ (用作氧化劑)。

552. 問 (a) 50 立方厘米 36 N H_2SO_4 溶液及 (b) 25 立方厘米 $\frac{2}{5}$ N H_2SO_4 溶液內，各含 H_2SO_4 若干克？

553. 設硝酸用作一種氧化劑時，問 (a) 50 立方厘米之 8 N HNO_3 及 (b) 25 立方厘米之 4.385 N HNO_3 溶液各含 HNO_3 若干克？假定還原時係由 NO_3^- 變為 NO 。

554. 今有 (a) 比重 1.10，含 HCl 重量 20 % 之稀鹽酸及 (b) 比重 0.8946，含 NH_3 重量 30.88 % 之氫氧化銨溶液。試求各溶液之當量值。

555. 製備 500 立方厘米 $\frac{1}{10}$ KOH 溶液。問需比重 1.546，含 KOH 重量 59.6 % 之氫氧化鉀溶液若干立方厘米？

556. 製備 10 升 0.25 N HNO_3 溶液。問需比重 1.255，含 HNO_3 重量 40.53 % 之硝酸若干立方厘米？

557. 製 5 升 2.7 N H_3PO_4 溶液。問需磷酸若干摩爾？

558. 今有 (a) 比重 1.8487，含 H_2SO_4 重量 98 % 之濃硫酸及 (b) 比重 1.42，含 HNO_3 重量 69.8 % 之濃硝酸。試求二者之當量值。

第十章

提 要

測定商業硝酸每立方厘米內所含 HNO_3 之重量。

滴定之例。由滴定法測定食鹽中 NaCl 之百分數。

各種當量溶液互相間之關係。

製一定容積之標準溶液時，所需某物質之量，係以原子量為基礎，由計算而得。製備此種溶液係以此種計算為基礎。溶液製成後，由實驗測定其濃度。此最後一步驟，稱為標準 (standardization)。

問題之解答。

關於氧化及還原反應之問題。

容量分析

科學上及工業上所用之方法，最要者在確知所用試藥(reagents)之濃度。例如製造電影軟片用之硝酸銀時，必須使硝酸之濃度與銀量相當。

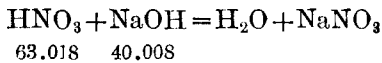
商業硝酸通常貯於玻璃器或罐內，可取其少量至實驗室內施行檢驗。欲知其每單位容積如每立方厘米內含若干 HNO_3 ，最便利之法係先取其一定之量稀釋之，例如取 25 立方厘米加水稀釋至 1000 立方厘米，使水與硝酸之比成 40:1。惟取該 25 立方厘米硝酸時，最準確而便利之法，係用一種刻度玻璃管即通常所稱之滴定管(burette) 行之。滴定管最普通者，其容量為 50 立方厘米，如第十四圖所示。

測定稀釋後之硝酸每立方厘米所含 HNO_3 之量，可用滴定管精確量取其一定之量，求出其中和時所需 NaOH 之量。例如今有一種氫氧化鈉溶液，每立方厘米含 NaOH 0.0142 克，由實驗求得該氫氧化鈉溶液 28.7 立方厘米適能中和 25.6 立方厘米稀硝酸內所含之 HNO_3 ，故 25.6 立方厘米稀硝酸在化學觀點上適與 28.7 立方厘米 NaOH 溶液相等。

$$1 \text{ 立方厘米稀硝酸} = \frac{28.7}{25.6} = 1.121 \text{ 立方厘米 NaOH 溶液。故 1 立}$$

方厘米稀硝酸等於 1.121×0.0142 或 0.0159 克 NaOH 。

氫氧化鈉與硝酸相作用時，其方程式如次。



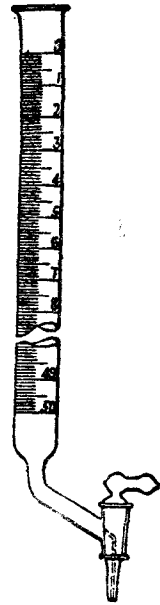
上式表明 40.008 克 NaOH 適能中和 63.018

克 HNO₃ 故 1 克 NaOH 可中和 $\frac{63.018}{40.008}$ 或 1.575 克

HNO₃，因而 0.0159 克 NaOH 可中和 0.0159×1.575 或 0.0250 克 HNO₃，即 1 立方厘米稀硝酸含 0.025 克 HNO₃。

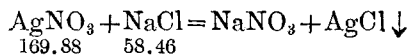
稀硝酸係由原來之普通硝酸稀釋而成，酸與水之比為 1 立方厘米：40 立方厘米，故原硝酸每立方厘米含 40×0.0250 或 1.00 克 HNO₃。此種測定商業硝酸濃度之法，稱曰滴定法（titration）。故分析者稱『已以 NaOH 滴定硝酸』一詞，意即由中和一定容積硝酸所需已知濃度之 NaOH 容積以測定硝酸濃度。

世界上實驗室無慮千百，而滴定各種液體乃化學分析家之一種責任。滴定係用以測定酸類如硝酸之濃度，及其他各種液體如醋及果汁等之酸量。不僅如此，且可返其道而行之，例如測定肥皂液中之鹼量是也。欲測定鹼量，係取每立方厘米內含已知 HCl 量之鹽酸溶液，求出中和鹼性液時所需鹽酸溶液之立方厘米數。



第十四圖 滴定管

更有進者，滴定不僅限於酸類及鹽基類（base），且可推而廣之。例如欲測定食鹽中氯化鈉 NaCl 之量，係將一已知濃度之硝酸銀溶液（假定 1,000 立方厘米含 24.0 克硝酸銀）注入滴定管中，滴加於食鹽溶液內，則發生一種化學反應，生成硝酸鈉及氯化銀。所生之氯化銀不溶解於溶液內，故為一種沈澱。由實驗知 169.88 份硝酸銀適與 58.46 份氯化鈉起作用以成硝酸鈉及氯化銀。其反應方程式如次：



進行分析時精確秤取少量食鹽，如 0.2068 克，溶解於少量水內，然後由滴定管滴加硝酸銀溶液於溶液內，每次約數滴，至直所加之量適能使 NaCl

盡行沈澱爲止。此時觀察滴定管內溶液之水平線。假定用去 19.0 立方厘米硝酸銀溶液。因一立方厘米硝酸銀溶液含 0.0240 克 AgNO_3 ，故需 19.0×0.0240 或 0.456 克硝酸銀方可與氯化鈉發生完全作用。

上方程式表明 169.88 克硝酸銀適與 58.46 克 NaCl 相作用。故

1 克硝酸銀可與 $\frac{1}{169.88} \times 58.46$ 克 NaCl 相作用，而 0.456 克硝酸銀遂

可與 $0.456 \times \frac{58.46}{169.88}$ 或 0.1569 克 NaCl 相作用。換言之，即 0.2068 克

之食鹽含 0.1566 克 NaCl ，亦即 1 克食鹽含 $\frac{1}{0.2068} \times 0.1569$ 或 0.7587 克 NaCl 。故 100 克食鹽含 100×0.7587 或 75.87 克 NaCl 。

總而言之，分析一種物質時，滴定法實爲一種最便利之法。而被滴定溶液之濃度，通常以每升含若干克物質之數表示之。

當量溶液互相間之關係

任何酸類之化學當量爲 1.008，任何鹽基類之化學當量爲 17.008。故任何酸類一當量之重必能完全中和任何鹽基類一當量之重。且一升之一當量酸類溶液必與一升之一當量鹽基溶液相等。換言之，即 1 立方厘米當量酸類溶液與 1 立方厘米當量鹽基溶液相當。

因一切物質之當量溶液，每升所含物質之量（克）必與 1.008 克氫相當。故一物質之 1 立方厘米當量溶液必與他物質之 1 立方厘米當量溶液相當。茲示數題的次，以闡明此種原理之應用：

例 1.——問含 0.125 克 Na_2CO_3 之溶液需 $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 溶液若干立方厘米方可完全中和？

解：因一物質之 1 立方厘米當量溶液與其他物質之 1 立方厘米當量溶液相當，故

$$1 \text{ 立方厘米 } \frac{N}{10} \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow 1 \text{ 立方厘米 } \frac{N}{10} \text{Na}_2\text{CO}_3$$

題示碳酸鈉溶液含 0.125 克 Na_2CO_3 ，故第一步須將該溶液變爲 $\frac{N}{10}$ Na_2CO_3 溶液之立方厘米數。

Na_2CO_3 之化學當量爲其分子量之 $\frac{1}{2}$, 即 $\frac{106}{2}$ 或 53.0 (何故?). 故當量 Na_2CO_3 溶液每升含 53.0 克 Na_2CO_3 , 而 $\frac{1}{10}$ 當量 Na_2CO_3 溶液每升必含 5.3 克 Na_2CO_3 , 或每立方厘米含 $\frac{5.3}{1000} = 0.0053$ 克 Na_2CO_3 . 由是可知 $\frac{1}{0.0053}$ 立方厘米之 $\frac{1}{10}$ 當量 Na_2CO_3 溶液必含 1 克 Na_2CO_3 . 由此類推, $0.125 \times \frac{1}{0.0053}$ 或 23.58 立方厘米之 $\frac{1}{10}$ 當量 Na_2CO_3 溶液必含 0.125 克 Na_2CO_3 .

因 23.58 立方厘米之 $\frac{1}{10}$ 當量 Na_2CO_3 溶液含 0.125 克 Na_2CO_3 , 且 1 立方厘米 $\frac{1}{10}$ 當量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons$ 1 立方厘米 $\frac{1}{10}$ 當量 H_2SO_4 , 故 23.58 立方厘米 $\frac{1}{10}$ 當量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons$ 23.58 立方厘米 $\frac{1}{10}$ 當量 H_2SO_4 , 換言之, 即需 23.58 立方厘米之 $\frac{1}{10}$ 當量 H_2SO_4 方可中和 0.125 克 Na_2CO_3 .

關於此問, 可利次述之關係而得另一種有效解答:

$$\text{當量值} = \frac{\text{克當量數}}{\text{升數}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{當量值} = \frac{\text{毫克當量數}}{\text{立方厘米數}} \dots\dots\dots (2)$$

由(1)式,

$$\text{克當量數} = \text{升數} \times \text{當量值} \dots\dots\dots (3)$$

由(2)式,

$$\text{毫克當量數} = \text{立方厘米數} \times \text{當量值} \dots\dots\dots (4)$$

第一步——決定 0.125 克 Na_2CO_3 含若干毫克當量。

Na_2CO_3 之化學當量爲 $\frac{106}{2} = 53.0$, 即 53.0 克 Na_2CO_3 含 Na_2CO_3

1 克當量。故 1 克 Na_2CO_3 含 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{1}{53.0} \times 1$ 克當量。由是 0.125 克

Na_2CO_3 含 $\text{Na}_2\text{CO}_3 0.125 \times \frac{1}{53.0}$ 或 0.002358 克當量。

0.002358 克當量 = 2.358 毫克當量。

第二步——1 克當量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1$ 克當量 H_2SO_4 ，或

1 毫克當量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1$ 毫克當量 H_2SO_4 ，

$\therefore 2.358$ 毫克量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2.358$ 毫克當量 H_2SO_4 。

第三步——應用前頁(4)式，並設 $X = \frac{1}{10}$ 當量 Na_2CO_3 溶液之立方厘米數，

$$2.358 = X \times 0.1$$

$\therefore X = 23.58$ 立方厘米之 $\frac{1}{10}$ 當量 H_2SO_4 。

次述各題所問多為製備一定容積當量溶液時所需物質之量。然須留意者為所謂化學純粹(英文縮寫作 C.P.)之化學藥品(chemicals)多不能如其所標明者一致，多少均含雜質，不能達 100%。且製一種酸如鹽酸之當量溶液時，若以該酸之比重或比重表所指示之酸量作計算之基礎，則製成之溶液殊不準確。換言之，即製成之溶液未必與吾人所計算者相同。

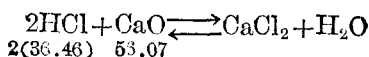
因此以計算為基礎所製成之溶液。必須由實驗測定其濃度。列如今以計算為基礎製得一種約為一當量之鹽酸溶液，須由實驗測定其濃度，即求其與一定重量之純粹 Na_2CO_3 相中和時所需之立方厘米數。此種測定溶液濃度之法，稱曰校準(standardization)。

例 2.——今製 2 升鹽酸溶液，使 1 立方厘米與 0.001 克 CaO 相當。問需 (a) HCl 若干克？(b) 又需比重 1.2，含 HCl 重量 39.11 % 之鹽酸若干立方厘米？

(a) 項解答法有三，茲先述之：

第一法——鹽酸溶液 1 立方厘米須與 0.001 克 CaO 相當。

由下列反應：



已知 53.07 克 CaO 須 2(36.47) 克 HCl 方可完全中和。故 1.0 克 CaO 需

$\frac{1}{56.07} \times 2(36.46)$ 克 HCl, 由此類推, 則 0.001 克 CaO 需 $0.001 \times \frac{1}{56.07} \times 2(36.46)$ 克或 0.0013 克 HCl。換言之, 即該鹽酸溶液每立方厘米含必含 0.0013 克 HCl。但題示須製 2 升鹽酸溶液, 故需 $2,000 \times 0.0013$ 或 2.60 克 HCl。

第二法——以當量為基礎解答此問題。

第一步先求 0.001 克 CaO 所含之克當量數:

CaO 之化學當量為其分子量之 $\frac{1}{2}$, 即 $\frac{56.07}{2} = 28.035$ 。亦 1 克當量

之 CaO 含 CaO 28.035 克。故 $\frac{1}{28.035}$ 克當量之 CaO 含 CaO 1 克。由

此類推, 則 $0.001 \times \frac{1}{28.035}$ 或 0.0000357 克當量之 CaO 含 0.001 克 CaO。因 1 克當量 CaO 與 1 克當量 HCl 相當, 故 0.0000357 克當量 CaO 等於 0.0000357 克當量 HCl。

1 克當量 HCl = 36.46 HCl, 而 0.0000357 克當量鹽酸 = $0.0000357 \times 36.46 = 0.0013$ 克 HCl。換言之, 即 1 升溶液必須含 0.0013 克 HCl, 方可使 1 立方厘米與 0.001 克 CaO 相當。但題示須製 2 升溶液, 故需 2000×0.0013 克或 2.60 克 HCl。此值與第一法所得之結果毫無二致。

第三法——由當量值之關係解答此問題。

1 立方厘米當量 CaO \Leftrightarrow 1 立方厘米當量 HCl

CaO 之化學當量為其分子量之 $\frac{1}{2}$, 即 $\frac{56.07}{2} = 28.035$ 。故理論上當量 CaO 溶液每升含 28.035 克 CaO, 每立方厘米含 0.028035 克 CaO。

求每立方厘米含 0.001 克 CaO 之溶液之當量值, 係以每立方厘米當量 CaO 溶液所含 CaO 之量即 0.028035 除此量 (0.001 克) 而得。即 CaO 溶液之當量值為

$$\frac{0.001}{0.028035} = 0.0357 \text{ N}$$

但 1 立方厘米 0.0357 N CaO \Leftrightarrow 1 立方厘米 0.0357 N HCl。題示須製 2 升鹽酸溶液, 使每立方厘米與 0.001 克 CaO 相當, 即使所製鹽酸

溶液等於 0.0357 N, 故今須求 2 升之 0.0357 N HCl 溶液所需含 HCl 之量。

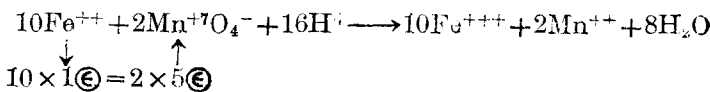
因 N HCl 溶液每升含 36.46 克 HCl。故一升之 0.0357 N HCl 溶液含 0.0357×36.46 克 HCl。而 2 升 0.0357 N HCl 必含 $2 \times 0.0357 \times 36.46$ 或 2.60 克 HCl。此值與第一法及第二法所得之結果, 仍無二致。

(b) 鹽酸之比重為 1.2 含 HCl 重量 39.11 %。故每立方厘米內含 1.2×0.3911 或 0.4693 克 HCl。由是 $\frac{1}{0.4693} \times 1.0$ 立方厘米鹽酸含 1 克 HCl。由此類推, 則 $2.6 \times \frac{1}{0.4693}$ 或 5.54 立方厘米鹽酸含 2.6 克 HCl。換言之, 欲製 2 升鹽酸溶液, 使每立方厘米與 0.001 CaO 相當, 必須將比重 1.2, 含 HCl 重量 39.11 % 之鹽酸 5.54 立方厘米溶解於蒸餾水內, 稀釋至 2 升而得。

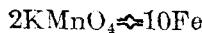
氧化及還原

例 3. — 設加硫酸於硫酸亞鐵溶液內使呈酸性後, 以高錳酸鉀溶液滴定之。問高錳酸鉀溶液每升須含若干克 KMnO_4 方可使其 1 立方厘米與 0.005 Fe 相當?

解 — 此反應為一種氧化-還原反應。二價鐵 Fe^{++} 被高錳酸離子 MnO_4^- 氧化而成三價鐵 Fe^{+++} , 同時高錳酸離子則被還原而成亞錳離子 Mn^{++} , 此種關係可以次式表之:

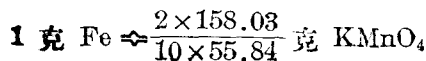


由上式知



或 10 克原子 Fe \rightleftharpoons 2 摩爾 KMnO_4

故 10×55.84 克 Fe \rightleftharpoons 2×158.03 克 KMnO_4



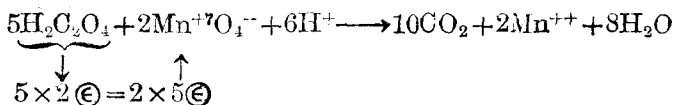
$$0.005 \text{ 克 Fe} \Leftrightarrow 0.005 \times \frac{158.03}{5 \times 55.84} = 0.00283 \text{ 克 KMnO}_4$$

茲另示一法（有時用於定量分析計算法中者）闡明如次：由上方程式已知 2 摩爾 KMnO_4 適與 10 克原子 Fe 相作用，或 $2\text{KMnO}_4 \Leftrightarrow 10 \text{ Fe}$ ，故可得一比例式如次：

$$2\text{KMnO}_4 : 10\text{Fe} = X \text{ 克 KMnO}_4 : 0.005 \text{ 克 Fe}$$

$$X \text{ 克 KMnO}_4 = \frac{0.005 \times 2 \times 158.03}{10 \times 55.84} = 0.00283 \text{ 克 KMnO}_4$$

例 4. — 設加硫酸於 50 立方厘米之 1.055 N KMnO_4 溶液內使呈酸性後，問需草酸， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 若干克，方可與該溶液發生完全作用？

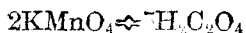


計算法有二：

第一法——第一步：先求 50 立方厘米之 1.055 N KMnO_4 溶液內所含 KMnO_4 之克數。

由上方程式知 KMnO_4 之化學當量為其分子量之 $\frac{1}{5}$ ，即 $\frac{158.03}{5} = 31.606$ 。故 N KMnO_4 溶液每升含 31.606 克 KMnO_4 。由此類推，則 1.055 N KMnO_4 溶液每升含 1.055×31.606 克 KMnO_4 。或每 50 立方厘米之 1.055 N KMnO_4 溶液含 $\frac{50}{1,000} \times 1.055 \times 31.606$ 或 1.667 KMnO_4 。

第二步：由上方程式知



或 2 摩爾 $\text{KMnO}_4 \Leftrightarrow 5$ 摩爾 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之分子量 = $24 + 64 + 2.016 = 90.016$ ，故

2×158.03 克 KMnO_4 可與 5×90.016 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 相作用。

1 克 KMnO_4 可與 $\frac{5 \times 90.016}{2 \times 158.03}$ 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 相作用。

1.667 克 KMnO_4 可與 $1.667 \times \frac{5 \times 90.016}{2 \times 158.03} = 2.3738$ 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

相作用。

第三步：因 1 摩爾 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可產 1 摩爾 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，或 90.016 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可產 126.048 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，故 1 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可產 $\frac{1}{90.016} \times 126.048$ 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由此類推，則

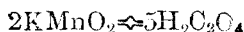
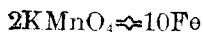
$$2.3738 \text{ 克 } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 可產 } 2.3738 \times \frac{126.048}{90.016} \text{ 或 } 3.324 \text{ 克 } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

第二法——利用當量溶液相等原理為基礎之法，以解答此問題，較為簡單。例如 1 立方厘米任何當量溶液 \Leftrightarrow 1 立方厘米其他當量溶液，故 50 立方厘米 1.055 N $\text{KMnO}_4 \Leftrightarrow$ 50 立方厘米 1.055 N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。於是僅須求出 50 立方厘米 1.055 N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液內所含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之重量。

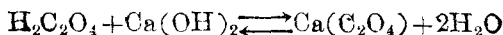
由上方程式已知草酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 為一種還原劑，而 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之化學當量為其分子量之 $\frac{1}{2}$ ，即 $\frac{126.048}{2} = 63.024$ 。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之克當量 = 63.024，故 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之 N 溶液每升含 63.024 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由此類推則 1.055 N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液每升含 1.055×63.024 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，故 50 立方厘米之 1.055 N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液含 $\frac{50}{1,000} \times 1.055 \times 63.024 = 3.324$ 克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

以上各例所示之各種不連貫關係，均可藉各物均與某一物相等之關係，以明各物互相等之原理，而造成一連貫之關係。例如，

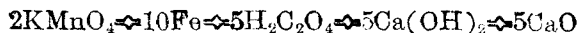


又由下列方程式



已知 $1\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \Leftrightarrow 1\text{Ca}(\text{OH})_2 \Leftrightarrow 1\text{CaO}$

故可將各種關係造成一連貫之關係，即



由一物質變為一相當量之其他物質時，將此種關係擴充應用之，最為便利。

習 題 一

559. 間比重 1.8437, 含 H_2SO_4 重量 98.0% 之硫酸 10 立方厘米, 需 2.5 N NaOH 溶液若干立方厘米方可中和? 答: 147.3 立方厘米。

560. 間比重 1.0412, 含 $HC_2H_3O_2$ 重量 30% 之醋酸 5 立方厘米, 需 $\frac{N}{5}$ NH_4OH 溶液若干立方厘米方可中和? 答: 10 立方厘米。

561. 問需若干克 $BaCl_2$ 方可與 30.5 立方厘米 $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 起完全作用以成 $BaSO_4$ 沈澱? 答: 0.3176 立方厘米。

562. 加氨水於 100 立方厘米 $\frac{N}{10}$ $Cd(NO_3)_2$ 溶液內使呈鹼性後, 導入硫化氫使之飽和。問可生 CdS 沈澱若干克? 答: 0.7223 克。

563. 某溶液含 2.5 克 $(NH_4)_2SO_4$ 。問需 $\frac{2}{5}$ N $BaCl_2$ 溶液若干立方厘米方可與該溶液起完全作用以生 $BaSO_4$ 沈澱? 答: 94.6 立方厘米。

564. 設 35 立方厘米氫氧化鈉溶液適與 34.8 立方厘米之 0.1234 N HCl 相中和。試求氫氧化鈉溶液之當量值。 答: 0.1227 N。

565. 設 30 立方厘米氫氧化鉀溶液適與 31.8 立方厘米之 0.1198 N H_2SO_4 溶液相中和。試求氫氧化鉀溶液之當量值。 答: 0.1227 N。

566. 今有方解石(純 $CaCO_3$) 樣品一種, 需 395 立方厘米鹽酸溶液方可完全中和。試求該酸之當量值。 答: 0.506 N。

567. 加過量硫酸於 47 立方厘米之 $\frac{N}{2}$ $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 溶液內。問可生硫酸鉛若干克? 答: 3.563 克。

568. 設加過量鹽酸於 $\frac{N}{2}$ $AgNO_3$ 溶液內而得 0.988 克 $AgCl$ 沈澱。問該硝酸銀溶液爲若干立方厘米? 答: 13.76 立方厘米。

569. 含有 25 立方厘米之 $\frac{N}{5}$ $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 溶液。問需若干克 $K_2Cr_2O_7$ 方可使 $PbCrO_4$ 完全沈澱? 答: 0.7355 克。

570. 今有重鉻酸鉀溶液一種, 每 100 立方厘米, 含 0.3922 克 $K_2Cr_2O_7$ 。問需 $\frac{2}{5}$ N $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 溶液若干立方厘米方可使該溶液一升內所含之鉻完全成鉻酸鉛沈澱? 答: 66.6 立方厘米。

571. 某溶液含氯化鐵 1.5 克。問需 0.5 N $K_3Fe(CN)_6$ 溶液若干立方厘米。方可使該溶液之 Fe 完全成亞鐵氰化鐵 (ferric ferrocyanide) 沈澱? 答: 55.5 立方厘米。

572. 今有石鹽 (rock salt) 樣品一種, 重 0.2340 克 含 $NaCl$ 99.23%。問需 0.1222 N $AgNO_3$ 若干立方厘米方可使該樣內之氯化鈉完全成 $AgCl$ 沈澱? 答: 32.5 立方厘米。

573. 今有 32.8 立方厘米之 0.1452 N H_2SO_4 溶液, 設將其濃度變爲 N, 問其容積如

何? 答: 47.6 立方厘米。

574. 試將 29.8 立方厘米之 0.1383 N KOH 溶液變為 N 時之容積。

答: 41.2 立方厘米。

575. 某溶液含 0.453 克 $H_2C_2O_4$ 。問需 $\frac{N}{10}$ $KMnO_4$ 溶液若干立方厘米方可氧化該溶液之 $H_2C_2O_4$?

答: 100.6 立方厘米。

576. 今有氯化鈉溶液一種, 含 NaCl 1 克。設加入濃硫酸使呈酸性後, 再加 $K_2Cr_2O_7$ 溶液使其中之氯完全游離而出, 問需 $\frac{N}{5}$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液若干立方厘米?

答: 85.5 立方厘米。

577. 設加硫酸於硫酸亞鐵溶液內使呈酸性後, 再加 25.8 立方厘米之 0.1235 N $KMnO_4$ 溶液。問可氧化若干克 $FeSO_4$?

答: 0.434 克。

578. 設加 30.5 立方厘米之 0.2586 N $K_2Cr_2O_7$ 溶液於含過量碘化鉀之碘性溶液內。問可游離若干克碘?

答: 1 克。

579. 加稀鹽酸於 25.5 立方厘米之 0.1575 N $KMnO_4$ 溶液內使呈酸性後, 通以硫化氫使 $KMnO_4$ 完全還原。問需硫化氫若干立方厘米(以標準狀況計算)?

答: 87.7 立方厘米。

580. 問溶解 10 克銅屑需 8 N HNO_3 若干立方厘米? 假定硝酸之還原作用係由 NO_2 變為 NO 。

答: 52.5 立方厘米。

581. 問 10 克 As_2S_3 需若干立方厘米之 8 N HNO_3 方可發生完全作用? 假定其還原作用係由 NO_2 變為 NO , 其氧化作用係由 S^{-2} 變為 S^0 。

答: 13.45 立方厘米。

582. (a) 問 10 克 As 需若干立方厘米之 8 N HNO_3 方可發生完全作用? (b) 該反應可生砷酸若干克? (假定還原作用係由 NO_2 變為 NO)

答: (a) 27.83 立方厘米; (b) 18.93 克。

583. 問 (a) 100 克高錳酸鉀需若干立方厘米之 12 N HCl 方可發生完全作用? (b) 此反應可生氯若干升? (於溫度 $25^\circ C$ 及 750 毫米壓力下收集之)。

答: (a) 421.6 立方厘米; (b) 39.25 升。

584. 問 (a) 100 克立方厘米之 0.125 N $K_2Cr_2O_7$ 若干立方厘米之氫碘酸(比重 1.343, 含 HI 重量 36%) 方可發生完全作用? (b) 此反應可生碘若干克?

答: 76.8 立方厘米; (b) 1.585 克。

585. 今有 (a) $\frac{N}{10}$ HCl, (b) $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 , (c) $\frac{N}{20}$ H_3PO_4 , (d) N HNO_3 各 10 立方厘米,

問各需若干立方厘米之 $\frac{2}{5}$ N KOH 方可中和?

答: (a) 2.5 立方厘米; (b) 2.5 立方厘米; (c) 1.25 立方厘米; (d) 25 立方厘米。

586. 設加過量 NH_4OH 於 100 立方厘米之氯化鐵溶液內而得 1.4243 克 $Fe(OH)_3$ 沈澱。試求該溶液之當量值。

答: 0.4 N。

587. 今有 50 立方厘米硝酸溶液, 適能中和 48.5 立方厘米之 $\frac{2}{5}$ N KOH 溶液。試求該硝酸溶液之當量值。

答: 0.388 N。

588. 問中和 25.5 立方厘米 0.1453 N HCl 需若干立方厘米 0.1525 N NaOH?

答：24.34 立方厘米。

589. 今有 100 立方厘米 $\frac{N}{5}$ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 溶液，問 (a) 需硫化氫若干立方厘米 (以標準狀況計算) 方可使鉛完全沈澱? (b) 可生硫化鉛若干克?

答：(a) 224 立方厘米; (b) 2.8926 克。

590. 加硫酸於硫酸亞鐵溶液內使呈酸性後，以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定之。設 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 1 立方厘米等於 0.01 克 Fe，試計算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液之濃度。 答：0.179 N。

591. 加硫酸於硫酸亞鐵溶液內使呈酸性後，以 KMnO_4 溶液滴定之。設 KMnO_4 溶液 1 立方厘米等於 0.005 克 Fe_2O_3 ，試求其當量值。 答：0.0626 N。

592. 中和 25 立方厘米 0.2500 N H_2SO_4 ，問需 0.4980 N KOH 若干立方厘米?

答：13 立方厘米。

593. 今有 15.5 立方厘米 0.2532 N 硝酸溶液，問需 0.2225 N NaOH 若干立方厘米方可中和? 答：17.65 立方厘米。

習 題 二

594. 今有 20 立方厘米碳酸鈉溶液，其比重為 1.152，含 Na_2CO_3 重量 14.24%。問需 $\frac{N}{20}$ H_2SO_4 溶液若干立方厘米方可中和?

595. 今有 20.5 立方厘米 $\frac{N}{5}$ AgNO_3 溶液，問需 NaCl 若干克方可發生完全沈澱作用?

596. 加過量 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液於 20.0 立方厘米 2.5 N HCl 溶液內。問可生沈澱 AgCl 沈澱若干克?

597. 今有 25 立方厘米 0.25 N AgNO_3 溶液，問需 $\frac{N}{5}$ HCl 若干立方厘米方可使銀完全成 AgCl 沈澱?

598. (a) 今有 75 立方厘米 $\frac{N}{10}$ HgCl_2 溶液，問需硫化氫若干立方厘米 (以標準狀況計算) 可使 H_2 完全沈澱? (b) 可生 HgS 若干克?

599. 以過量二氧化碳導於 100 立方厘米 $\frac{N}{10}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液內。問可生 BaCO_3 沈澱若干克?

600. 設加過量 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 於 50 立方厘米醋酸鉍溶液內而得 1.234 克 BaCO_3 沈澱。試求醋酸鉍溶液之當量值。

601. 設加過量 K_2S 於鹽酸溶液內而得硫化氫 2,100.0 立方厘米 (標準狀況)。試求該鹽酸溶液之當量值。

602. 今有氫氧化鈉溶液 35 立方厘米，適能中和 46.5 立方厘米 $\frac{N}{10}$ HCl 溶液。試求

其當量值。

603. 間中和 20 立方厘米 0.3870 N HNO_3 溶液, 需 0.4320 N KOH 溶液若干立方厘米?

604. 已知中和 25 立方厘米稀硝酸溶液, 需 30.5 立方厘米 0.1254 N NaOH 溶液; 試求硝酸溶液之當量值。

605. 已知 2.05 立方厘米稀草酸溶液需 22.6 立方厘米 0.255 N KOH 溶液方可完全中和。試求草酸溶液之當量值。

606. 設以銅屑與 H_2SO_4 相作用, 則生氫。問需 2N H_2SO_4 若干立方厘米方可生氫 500 立方厘米(以標準狀況計算)?

607. 由分析已知一氫氧化鉀溶液為 0.252 N。問需取此溶液若干立方厘米方可由稀釋方法以製 1 升 $\frac{N}{10}$ KOH 溶液?

608. 問需若干立方厘米 0.456 N HCl 溶液方由稀釋法製成 500 立方厘米 $\frac{N}{5}$ HCl 溶液?

609. 試由計算法表明如何稀釋 1 升 $\frac{N}{10}$ NaOH 溶液, 方可使所得稀溶液每立方厘米等於 0.00729 克 HCl。

610. 問需加水若干立方厘米於 250 立方厘米之 1.25 N 溶液內方可成 0.5 N?

611. 一硫酸溶液每升含 H_2SO_4 0.2198 克當量, 問需 N NaOH 溶液若干立方厘米方可中和該酸性溶液 20 立方厘米?

612. 一硝酸溶液每 500 立方厘米含 HNO_3 0.1878 克當量。問需 $\frac{N}{5}$ KOH 溶液若干立方厘米方可中和該酸性溶液 10 立方厘米?

613. 一氫氧化鉀溶液每 500 立方厘米含 KOH 0.1237 克當量。問需 $\frac{N}{2}$ H_2SO_4 溶液若干立方厘米, 方可中和該鹼性溶液 25 立方厘米?

614. 今有氫氧化鈉溶液一種, 每升含 NaOH 0.2456 克當量。問需 6 N HClO_2 溶液若干立方厘米, 方可與該鹼性溶液 10 立方厘米完全中和?

615. 今有氯化鉍溶液一種, 每升含 BaCl_2 0.1782 克當量。設以 0.5 N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液使該氯化鉍溶液 10 立方厘米內之 Ba^{++} 離子完全沈澱, 問需硫酸鉍溶液若干立方厘米?

616. 校準一鹽酸溶液時, 已知其 25.8 立方厘米適與含 1.2588 克 Na_2CO_3 之溶液相中和。試求(a)該鹽酸溶液之濃度; 及(b)其當量值。

617. 以苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (當量 122.048)校準一氫氧化鈉溶液時, 已知該鹼性溶液 28.9 立方厘米適與含 1.0043 克苯甲酸之溶液相中和。試求該鹼性溶液之當量值。

618. 以純碳酸鈉校準一硫酸溶液時, 已知其 27.3 立方厘米適與 0.1312 克 Na_2CO_3 相中和。試求硫酸溶液之當量值。

619. 設硝酸銀標準溶液 1 立方厘米適與 0.005 克氯相當。試求該標準溶液之濃度。

620. 設高錳酸鉀標準溶液 1 立方厘米適與 0.005 克鐵相當。試求該標準溶液之濃度。

621. 今欲製硫酸溶液 5 升,使其 1 立方厘米適與 0.005 克 Na_2O 相當。問需硫酸(比重 1.5591, 含 H_2SO_4 重量 65.13%)若干立方厘米?

622. 今欲製硝酸溶液 10 升,使其 1 立方厘米適與 0.005 克 NH_3 相當。問需硝酸(比重 1.4216, 含 HNO_3 重量 70.33%)若干立方厘米?

623. 今有硝酸銀溶液一種,每立方厘米適與 0.005 克氯相當。問該溶液 30 立方厘米可與若干克 NaCl 起完全作用?

624. 設有高錳酸鉀溶液一種,每立方厘米適與 0.005 克 CaO 相當。今稱取純草酸鈉 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶於水中,再加硫酸使呈酸後,以高錳酸鉀溶液滴定之。問 30.5 立方厘米高錳酸鉀溶液需若干克 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 方可發生完全作用?

625. 設有硫酸溶液一種,每立方厘米適與 0.005 克 Na_2O 相當。問需純碳酸鈉若干克方可與該硫酸溶液 40 立方厘米完全中和?

626. 問需 0.250 N H_2SO_4 溶液若干立方厘米方可中和 30.0 立方厘米之 0.1367 N NaOH 溶液?

627. 問 10 立方厘米 0.1132 N H_2SO_4 溶液可中和氮若干容積?

628. 某溶液每升含 KOH 溶液(比重 1.3440, 含 KOH 重量 35%) 25 立方厘米。

問該溶液 25 立方厘米可中和 $\frac{N}{5}$ H_2SO_4 溶液若干立方厘米?

629. 某溶液每升含硫酸(比重 1.8354, 含 H_2SO_4 重量 93.19%) 20 立方厘米。問該溶液 25 立方厘米可中和 0.1077 N NaOH 溶液若干立方厘米?

第 十 一 章

提 要

氣體之結合，其容積成簡單比例。

氣體結合時，其相對容積可由化學方程式考究而得。

問題。計算一定容積之可燃性氣體在燃燒時所需氧氣或空氣之容積。

氣體分析。吸收法。徐緩燃燒法。氣體混合物之成分可由數種簡單測定法及考查其燃燒時所顯示之化學式計算而得。

氣體分析問題之解答。

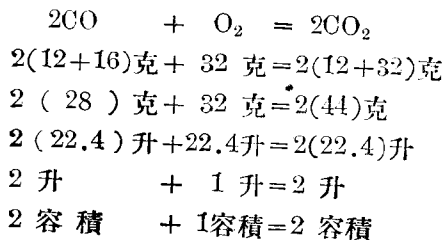
氣體之結合

由氣體結合上之多種實驗吾人已得一普通定律，即給呂薩克氏容積定律(Gay-hussac's law of volume)。氣體互相結合時，其容積常成簡單整數比，如 1 比 1；1 比 2；1 比 3；1 比 4；2 比 3 等是也。結合後所生之物，如為一種氣體，則其容積亦與反應時各氣體之容積成簡單比例。

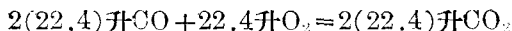
任何氣體在標準狀況下，每 22.4 升之重量，均與其分子量相等。例如 O_2 表 1 分子氧。其分子量為 32.00，故在標準狀況下，每 22.4 升重為 32 克。

同理 CO_2 之分子量為 44，故在標準狀況下，每 22.4 升重應重 44 克。

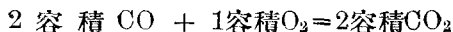
此種分子量與容積間之關係，極為有用，可使吾人由氣體重量計算容積。例如 CO 燃燒時其作用如次：



換言之，一氧化碳與氧結合時。其容積之關係如次：



即

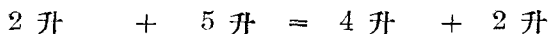
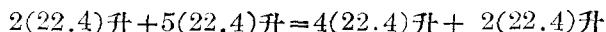


此等容積可以立方厘米、升、加倫、立方英尺或其他容積單位表之。由上各式可知各氣體結合時，其容積之比與其分子數之比相同。由是可知各種氣體在同溫同壓下，其容積相等時，則所含之分子數亦必相等[是謂亞佛加特羅定律(Avogadro's law)]。即每分子代表 1 容積。

茲試舉一例以闡明氣體結合之原理。

例——問 25 升乙炔(acetylene) C_2H_2 燃時，需(a)氧氣若干升？(b)空氣若干升？

乙炔燃燒時，其方程式如次：



即每 2 升 C_2H_2 與 5 升 O_2 結合而生 4 升 CO_2 及 2 升水蒸氣。2 升

C_2H_2 燃燒時需 5 升 O_2 ，則 1 升 C_2H_2 燃燒時需 $\frac{1}{2} \times 5$ 升 O_2 ，故 25

升 C_2H_2 燃燒時需 $25 \times \frac{5}{2}$ 或 62.5 升 O_2 。

空氣含氧 20.8%，氮 79.2%（空氣尚含氫、 CO_2 及水份，但為量甚微，可不計及），即 100 升空氣含氧 20.8 升及氮 79.2 升。

今已知 25 升 C_2H_2 燃燒時需 62.5 升 O_2 ，而每 100 升空氣含 20.8 升氧氣，故 25 升 C_2H_2 燃燒時，需空氣 $62.5 \times \frac{100}{20.8}$ 或 313.4 升。

由是可知由化學方程式可計算一定容積之任何可燃性氣體燃燒時所需氧氣之容積。反之，若已知一氣體燃燒時所產新氣體之容積，亦可計算原氣體之容積。吾人更可由數種簡單測量法測定所生氣體之容積後，以計算氣體混合物內各成分氣體之容積。方程式係用以表示氣體反應時之相對容積及所生氣體之相對容積，對於氣體分析，應用極大。

氣體分析

氣體分析有二法：其一為吸收法(Absorption method)，其又一為徐

緩燃燒法(Slow combustion method)。

吸收法——吸收法用以測定氣體混合物內各成分之量。通常係於定溫定壓下，以各種吸收劑(adsorbent agents) 處理氣體混合物。處理前及處理後，容積之差，即混合物內某氣體被吸收之容積。設氣體混合物之原容積為 100 立方厘米，則被吸收之量，為容積百分數，如原容積小於 100 立方厘米，則須由數學方法算成容積百分數。

茲將各種氣體及其吸收劑，列表如次：

吸 收 劑	氣 體
氫氧化鉀濃溶液.....	} 二氧化碳 二氧化硫
發煙硫酸.....	
黃磷	} 不飽和煙
鹼性焦沒食子酸溶液 (alkaline pyrogallol solution).....	
氯化亞銅氨溶液 (ammoniacal cuprous solution).....	} 氧氣
氯化亞鉑溶液 (palladous chloride solution).....	
	一氧化碳
	氮氣

例——設於相同之溫度及壓力下，由吸收法分析一氣體混合物，而得下列之紀錄：

樣品之容積	70.5 立方厘米
以苛性鉀處理後所餘之容積	66.5 立方厘米
以發煙硫酸處理後所餘之容積	61.5 立方厘米
以鹼性焦沒食子酸處理後所餘之容積	61.0 立方厘米
以氯化亞銅氨溶液處理後所餘之容積	51.8 立方厘米

試求該樣品內 CO₂，不飽和煙、O₂、CO 及 N₂ 之百分數。

CO₂ 之 容 積 = 70.5 - 66.5 = 4.0 立方厘米

不飽和煙之容積 = 66.5 - 61.5 = 5.0 立方厘米

O₂ 之 容 積 = 61.5 - 61.0 = 0.5 立方厘米

CO 之 容 積 = 61.0 - 51.8 = 9.2 立方厘米

N₂ 之 容 積 = 剩餘之容積 = 51.8 立方厘米

以容積百分數表各容積：

70.5 立方厘米樣品含 4.0 立方厘米 CO₂

1 立方厘米樣品含 $\frac{1}{70.5} \times 4$ 立方厘米 CO₂

100 立方厘米樣品含 $100 \times \frac{1}{70.5} \times 4$ 或 5.67 立方厘米 CO_2 ,

$\therefore \text{CO}_2$ 對於樣品之容積百分數為 5.67 %

依同理,

不飽和烴佔 $100.0 \times \frac{5.0}{70.5} = 7.09$ 立方厘米 = 7.09 %

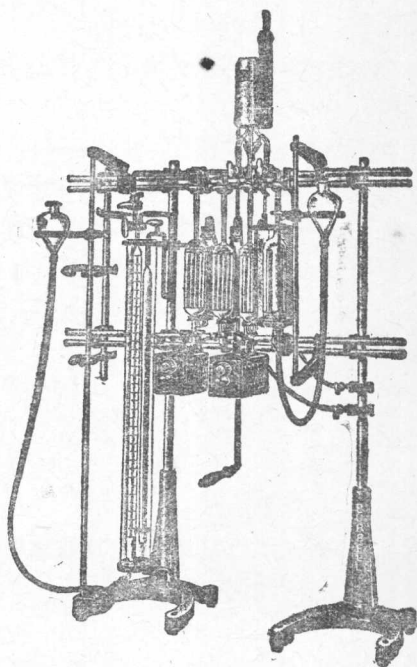
O_2 佔 $100.0 \times \frac{0.5}{70.5} = 0.70$ 立方厘米 = 0.70 %

CO 佔 $100.0 \times \frac{9.2}{70.5} = 13.04$ 立方厘米 = 13.04 %

N_2 佔 $100.0 \times \frac{51.8}{70.5} = 73.47$ 立方厘米 = 73.47 %

徐緩燃燒法——此法用以分析氣體混合物中含有可燃性氣體者,尤以含有數種烴(hydrocarbons)之混合物,更為適用。分析手續係將一定容積養氣入徐緩燃燒管 (slow combustion pipette), (見第十五圖) 以電流加熱管內之絲(filaments), 使該可燃性氣體徐徐燃燒, 同時逐漸送入一定量之分析氣體於管內。俟燃燒作用完竣後, 靜待所生氣體冷降, 並測定其容積。反應所生之 CO_2 及多餘之氧, 可用吸收法測定其容積, 然後由計算法求出各氣體之百分數。茲先述燈用煤氣之分析法, 次述其計算法。

分析燈用煤氣時, 須併用吸收法及徐緩燃法。即先將該氣體通過各種吸接管(absorption pipettes), 以除去 CO_2 、不飽和化合物及 O_2 。經過各種連續處理後,



第十五圖 氣體分析器(柏雷爾式)

測定所收縮之容積，並記錄之。現今有一種比較新式氣體分析器(gas analysis apparatus) (第十五圖)，可用以除去 CO 及 H₂。器內有 U 形管，稱為氧化管 (oxidation tube)，內貯氧化銅，其目的在使 CO 及 H₂ 同時氧化。氣體經過各種初期吸收作用及測量後，使剩餘氣體通過該灼熱之 U 形管。減少之容積即氫之容積。其中之 CO 因已通過灼熱氧化銅變為 CO₂，故由苛性鉀管吸收所生之 CO₂ 即可知 CO 之容積。除去 H₂ 及 CO 後，記出所餘氣體之容積。除去以上所述各氣體後，將一定量之氧送入徐緩燃燒管內，次將一定量之剩餘氣體逐漸送入管內，俟二氣體充分混合後，通以電流使燃燒管之絲受熱，管內氣體遂發燃燒現象。俟其作用完竣，冷降至室內溫度，測定燃燒時所收縮之容積。將燃燒後之殘餘氣體通過苛性鉀管後，測定其收縮之容積，即可得燃燒後所生 CO₂ 之容積。

經此分析後，即可計算各可燃性成分之容積。欲完成此目的，包括三要項：即(1)可燃性成分之總數及總容積；(2)燃燒後收縮之總容積；(3)燃燒時所生 CO₂ 之總容積。

茲舉一氣體分析之例於次，以闡明其計算法。

例——某氣體混合物含 CO、CH₄ 及 C₂H₂。今將該混合物 50 立方厘米送入一燃燒管內，加養氣 150 立方厘米（此量足以使該混合物完全燃燒而有餘），並通電燃之，燃燒後，冷降之，使所生之水蒸氣冷凝。冷降後之容積測得 122.5 立方厘米。將殘餘氣體，送入苛性鉀管內，吸收 CO₂ 後，所餘容積為 57.5 立方厘米。試由此等紀錄計算原樣品內所含 CO、CH₄ 及 C₂H₂ 各若干立方厘米。

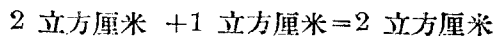
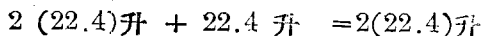
設 X = 原樣品內所含 CO 之立方厘米數

Y = 原樣品內所含 CH₄ 之立方厘米數

Z = 原樣品內所含 C₂H₂ 之立方厘米數

則 X + Y + Z = 50 立方厘米

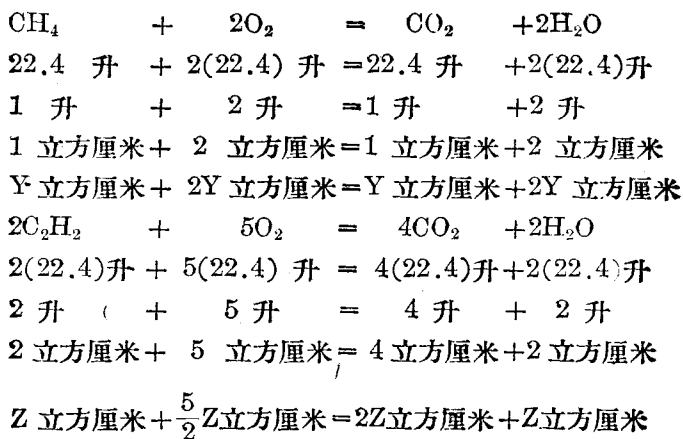
燃燒時，其反應方程式，各氣體之相對容積及所生氣體之相對容積如次：



$$X \text{ 立方厘米} + \frac{X}{2} \text{ 立方厘米} = X \text{ 立方厘米}$$

上方程式表明 2 立方厘米 CO 需 1 立方厘米氧氣方可完全燃燒，燃燒時發生 2 立方厘米 CO₂。故 X 立方厘米 CO 需 $\frac{X}{2}$ 立方厘米 O₂，方可完全燃燒，燃燒時，發生 X 立方厘米 CO₂。

同理，



X 立方厘米 CO 已與 $\frac{X}{2}$ 立方厘米 O₂ 相結合而成 X 立方厘米 CO₂，則

X 立方厘米 CO 與 $\frac{X}{2}$ 立方厘米 O₂ 之混合物（總容積 $\frac{3X}{2}$ 立方厘米）可

生 X 立方厘米 CO₂。故燃燒後收縮之容積為 $\frac{X}{2}$ 立方厘米。

同理，CH₄ 燃燒時，Y 立方厘米 CH₄ 與 2Y 立方厘米 O₂ 之混合物，可生 Y 立方厘米 CO₂ 及 2Y 立方厘米水蒸氣。冷卻後，水蒸氣凝為水，水之容積甚小，可忽而不計，故燃燒後收縮之容積為

$$Y \text{ 立方厘米} + 2Y \text{ 立方厘米} - Y \text{ 立方厘米} = 2Y \text{ 立方厘米}$$

又 C₂H₂ 燃燒時，Z 立方厘米 C₂H₂ 及 $\frac{5}{2}Z$ 立方厘米 O₂ 之混合物

$(\frac{7Z}{2}$ 立方厘米) 可生 $2Z$ 立方厘米 CO_2 及 Z 立方厘米水蒸氣, 因水蒸

氣冷凝成後, 其容積甚少, 可忽而不計, 故燃燒後, 收縮之容積為

$$\frac{7Z}{2} \text{ 立方厘米} - 2Z \text{ 立方厘米} = \frac{3}{2}Z \text{ 立方厘米}$$

總計收縮之容積為

$$\frac{X}{2} \text{ 立方厘米} + 2Y \text{ 立方厘米} + \frac{3}{2}Z \text{ 立方厘米}$$

反應之前氣體之容積為 $50 + 150$ 立方厘米, 即 200 立方厘米, 燃燒後其容積餘 122.5 立方厘米, 即收縮之容積為 $200 - 122.5 = 77.5$ 立方厘米。故

$$\frac{X}{2} \text{ 立方厘米} + 2Y \text{ 立方厘米} + \frac{3}{2}Z \text{ 立方厘米} = 77.5 \text{ 立方厘米}$$

燃燒後所餘氣體之容積 122.5 立方厘米, 經苛性鉀處理後, 其中由燃燒而生之 CO_2 , 已被 KOH 吸收, 而餘 57.5 立方厘米, 故此時收縮之容積為 65.0 立方厘米, 詳言之, 即 CO 、 CH_4 及 C_2H_2 等氣體燃燒時, 共發生 65.0 立方厘米 CO_2 。然 CO 燃燒時發生 CO_2 X 立方厘米, CH_4 燃燒時發生 CO_2 Y 立方厘米, C_2H_2 燃燒時發生 CO_2 $2Z$ 立方厘米, 故

$$X + Y + 2Z = 65.0 \text{ 立方厘米}$$

故得聯立方程式如次:

$$X + Y + Z = 50 \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{X}{2} + 2Y + \frac{3}{2}Z = 77.5 \dots\dots\dots(2)$$

$$X + Y + 2Z = 65.0 \dots\dots\dots(3)$$

解上列方程即可求得 CO 、 CH_4 及 C_2H_2 各氣體在原樣品中之容積。

解法:

$$\begin{array}{r} X + Y + Z = 50.0 \\ \underline{X + Y + 2Z = 65.0} \\ Z = 15.0 \\ \underline{X + 4Y + 3Z = 155.0} \\ \underline{X + Y + 2Z = 65.0} \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 3Y + Z &= 90.0 \\
 \hline
 Z &= 15.0 \\
 \hline
 3Y &= 75.0 \\
 Y &= 25.0 \\
 X + Y + Z &= 50.0 \\
 X + 25.0 + 15.0 &= 55.0 \\
 X &= 10.0
 \end{aligned}$$

故原樣品內，

$$\begin{aligned}
 \text{CO 之容積} &= X = 10 \text{ 立方厘米} \\
 \text{CH}_4 \text{ 之容積} &= Y = 25 \text{ 立方厘米} \\
 \text{C}_2\text{H}_2 \text{ 之容積} &= Z = 15 \text{ 立方厘米} \\
 &= 50 \text{ 立方厘米}
 \end{aligned}$$

習 題 一

630. 問(a)含 C 80% 之煤 1 噸, (b) 20 升甲烷, (c) 200 立方英尺乙炔, (d) 1,000 升一氧化碳完全燃燒時, 各需空氣若干(以標準狀況計算)?

答: (a) 281, 294 立方英尺; (b) 192.3 升; (c) 2, 403.5 立方英尺; (d) 2, 450 升。

631. 水煤氣(water gas)之容積組成如次: 甲烷 1.4%, 一氧化碳 55.7%, 氫 46.2%, 氮 4.0%, 二氧化碳 2.4%。試計算 1,000 立方英尺水煤氣完全燃燒時, 所需空氣在標準狀況下之容積。

答: 2, 340 立方英尺。

632. 煤氣(coal gas)之容積組成爲氫 49.0%, 甲烷 34.8%, 乙炔 4.2%, 一氧化碳 6.0%, 氮 4.0%, 二氧化碳 1.0%。試求 500 立方英尺煤氣完全燃燒時所需空氣在標準狀況下之容積。

答: 2, 636 立方英尺。

633. 問 631 題所示之燃燒作用可產二氧化碳若干磅?

答: 60.77 磅。

634. 問 632 題所示之燃燒作用可產二氧化碳若干磅?

答: 30.8 磅。

635. 由分析已知某項煤氣含甲烷 36.8%, 氫 47.2%, 一氧化碳 7.0%, 乙炔 4.8%, 氮 4.0%。試求該煤氣 1,000 立方英尺燃燒時所生二氧化碳之容積(以標準狀況計算)。

答: 534 立方英尺。

636. 某種氣體混合物, 其容積爲 100 立方厘米, 含氫 40%, 乙炔 10%, 甲烷 20%, 一氧化碳 30%。今加 150 立方厘米氧, 於燃燒管內燃燒之。試求所生之各種氣體在標準狀況下之容積。

答: H_2O 110 立方厘米; CO_2 70 立方厘米。

637. 今有氣體混合物一種, 其容積爲 100 立方厘米, 由吸收法分析之, 而得下列紀錄:

以 KOH 處理後, 其容積爲 93.4 立方厘米

以發煙硫酸處理後, 其容積爲 90.2 立方厘米

以鹼性沒食子酸處理後，其容積為 88.3 立方厘米

以 Cu_2Cl_2 氨溶液處理後，其容積為 87.3 立方厘米

試求該混合物內 CO_2 , C_2H_4 , O_2 , CO 及 N_2 之百分數。

答: CO_2 , 6.6%; C_2H_4 , 32%; O_2 , 1.9%; CO , 0.5%; N_2 , 87.8%。

638. 由吸收法分一種燈用煤氣，而得下列紀錄，試計算 CO_2 ，不飽和烴， O_2 ， CO ，及 H_2 之百分數。

樣品之容積 60.0 立方厘米

以 KOH 處理後 88.0 立方厘米

以發煙硫酸處理後 84.5 立方厘米

以鹼性沒食子酸溶液處理後 84.2 立方厘米

以 Cu_2Cl_2 氨溶液處理後 48.6 立方厘米

以氯化亞鉀處理後 11.1 立方厘米

答: CO_2 , 2.22%; 不飽和烴, 3.88%; O_2 , 0.33%; CO , 39.55%; H_2 , 41.66%。

639. 已知某氣混合物含 CS_2 蒸氣及 CO ，其容積為 100 立方厘米。今加養氣 200 立方厘米混合後燃燒之。燃燒後所餘容積 245 立方厘米。試求 (a) 該混合物內各成分之容積。(b) 所餘氧之容積。 答: (a) CS_2 , 10 立方厘米; CO , 90 立方厘米。(b) O_2 , 125 立方厘米。

640. 已知 CH_4 與 CO 之混合物為 90 立方厘米。今混加 O_2 126 立方厘米後燃燒之。燃燒後，所餘冷卻後之氣體，其容積為 50 立方厘米。試求該混合物內各成分之容積。

答: CH_4 , 14 立方厘米; CO_2 , 76 立方厘米。

641. 以氧 100 立方厘米混加於 H_2 與 CO 之混合物內，於燃燒管中燃燒之。燃燒後，所餘冷卻之氣體，其容積為 136 立方厘米。試計算原混合物之百分組成。

答: H_2 , 11.7%; CO , 88.3%。

642. 某氣體混合物含 CO 及 C_2H_2 ，其容積為 40 立方厘米。今混加 O_2 100 立方厘米而燃燒之。燃燒後冷卻之氣體，其容積為 105 立方厘米。試計算原混合物之組成。

答: CO , 25 立方厘米; C_2H_2 , 15 立方厘米。

643. 一氣體混合物含一氧化碳、甲烷及乙炔，其容積為 100 立方厘米。今混加養氣 400 立方厘米而燃燒之。冷卻後，所餘氣體為 375 立方厘米。再通過濃苛性鉀溶液後，其容積收縮至 224 立方厘米。試求原混合物之百分組成。答: CH_4 , 16.0%; CO , 33.0%; C_2H_2 , 51.0%。

644. 今有 H_2 , C_2H_4 與 CO 之混合物 50 立方厘米。混加養氣 80 立方厘米而燃燒之。燃燒後，冷卻之氣體為 65 立方厘米。再以 KOH 處理之，其容積收縮至 15 立方厘米。試求原混合物中各氣體之容積。答: H_2 , 20 立方厘米; C_2H_2 , 20 立方厘米; CO , 10 立方厘米。

645. 今有 CO , CH_4 與 C_2H_2 之混合物。混加養氣 65 立方厘米而燃燒之。燃燒後，冷卻之氣體為 55 立方厘米。再以 KOH 吸收其中所生之 CO_2 ，其容積收縮至 15 立方厘米。試求原混合物中各氣體之容積。

答: CO , 10 立方厘米; CH_4 , 10 立方厘米; C_2H_2 , 10 立方厘米。

646. 今有 CH_4 , CO 與 N_2 之混合物 100 立方厘米，混加養氣 100 立方厘米而燃燒

之。燃燒後，冷卻之氣體為 125 立方厘米。再經 KOH 溶液吸收後，其容積減至 65 立方厘米。試求原混合物內各氣體之容積。

答：CH₄，30 立方厘米；CO，30 立方厘米；N₂，40 立方厘米。

647. 試由下列記錄計算一混合物內 CO 及 C₂H₂ 之容積：

混合物之容積	40 立方厘米
所加養氣之容積	100 立方厘米
燃燒後，冷卻之氣體	96 立方厘米

答：CO，16 立方厘米；C₂H₂，24 立方厘米。

648. 今有 C₂H₄ 與 C₂H₂ 之混合物 50 立方厘米，混加氧氣 150 立方厘米後燃燒之。燃燒後，冷卻之氣體為 112.5 立方厘米。試求原混合物內各氣體之容積。

答：C₂H₄，25 立方厘米；C₂H₂，25 立方厘米。

649. 今有 CH₄ 與 C₂H₂ 之混合物 65.0 立方厘米，混加養氣 144.5 立方厘米後，於燃燒管中燃燒之。燃燒後未經冷卻其容積為 195.0 立方厘米。今將燃燒所得之產物通過氯化鈣管以除去水份後，其容積為 94.0 立方厘米。試求 (a) 原混合物內各成分之容積。(b) 所產水蒸氣之容積。

答：(a) CH₄，36 立方厘米；C₂H₂，29 立方厘米；(b) 水蒸氣，101 立方厘米。

650. 今有 CH₄，C₂H₂ 與 C₃H₈，H₂ 之混合物。試由下列紀錄計算各氣體之容積：

樣品之容積	25.0 立方厘米
所加養氣之容積	75.0 立方厘米
燃燒後，冷卻之氣體	49.5 立方厘米
吸收 CO ₂ 以後之容積	17.5 立方厘米

答：CH₄，20 立方厘米；C₂H₂，3 立方厘米；C₃H₈，2 立方厘米。

651. 今有 CO，CH₄，C₂H₄ 與 N₂ 之混合物。試由下列紀錄以求各成分容積：

樣品之容積	30.0 立方厘米
加入養氣	50.0 立方厘米
燃燒後之容積(未經冷卻)	75.0 立方厘米
由 CaCl ₂ 除去水蒸氣後之容積	45.0 立方厘米
由 KOH 吸收 CO ₂ 後之容積	15.0 立方厘米

答：CO，10 立方厘米；CH₄，10 立方厘米；C₂H₄，5 立方厘米；N₂，5 立方厘米。

652. 試由下列紀錄計算 CO，H₂，C₂H₄ 及 N₂ 之容積：

樣品之容積	80.0 立方厘米
加入養氣	100.0 立方厘米
燃燒後之容積(未經冷卻)	160.0 立方厘米
由 CaCl ₂ 除去水蒸氣後之容積	100.0 立方厘米
由 KOH 除去 CO ₂ 後之容積	40.0 立方厘米

答：CO，20 立方厘米；H₂，20 立方厘米，C₂H₄，20 立方厘米；N₂，20 立方厘米。

653. 一氣體混合物含 CO₂，CO，H₂ 及 N₂，分析時得下列結果：

樣品之容積	100.0 立方厘米
以 KOH 處理後之容積	93.3 立方厘米
以 Ca_2Cl_2 鉍溶液處理後之容積	72.9 立方厘米

今取所餘氣體 50 立方厘米(即從 72.7 立方厘米內取 50 立方厘米)混加養氣 50 立方厘米燃燒之(假定溫度保持 100°C 而不變)。燃燒後測得其容積為 60 立方厘米。試求原混合物內各成分之百分數。 答: CO_2 , 67%; CO , 20.4%; H_2 , 58.32%; N_2 , 14.58%。

654. 今有焦煤爐氣體 (coke-oven gas) 100 立方厘米。用柏雷爾氣體分析器 (Burrell gas-analysis apparatus) 得下列結果:

以 KOH 處理後之容積	98.3 立方厘米
以發煙硫酸處理後之容積	95.2 立方厘米
以鹼性焦沒食子酸溶液處理後之容積	94.8 立方厘米
以氧化銅處理後之容積	35.9 立方厘米
以 KOH 處理後之容積	31.1 立方厘米

今取所餘氣體 10 立方厘米混加養氣 80.0 立方厘米, 燃燒之。

燃燒後之容積	72.9 立方厘米
以 KOH 處理後之容積	63.6 立方厘米

試求該氣體內各成分之百分數。

答: CO_2 , 1.7%; 不飽和烴, 3.1%; O_2 , 0.4%; H_2 , 58.9%; CO , 4.8%; CH_4 , 22.7%; C_2H_6 , 3.1%; N_2 , 5.3%。

習 題 二

655. 今有 CH_4 與 C_3H_8 之混合物, 試由下列紀錄計算其百分組成:

樣品之容積	30.0 立方厘米
加養氣	105.0 立方厘米
燃燒後, 冷卻之氣體	60.0 立方厘米

656. 今取 CH_4 、 CO 與 C_2H_2 之混合物 75.0 立方厘米, 混加養氣 125.0 立方厘米後燃燒之。燃燒後冷卻之氣體為 132.0 立方厘米。再以濃 KOH 溶液吸收其中 CO_2 , 尚餘 52.0 立方厘米。試求(a)原混合物中各成分之容積;(b)所餘養氣之容積。

657. 今有 H_2 、 CO 與 C_2H_2 之混合物。試由下列紀錄計算該混合物中各氣體之容積。

樣品之容積	50.0 立方厘米
加養氣	20.0 立方厘米
燃燒後, 冷卻之氣體	44.9 立方厘米
除去 CO_2 後之容積	32.5 立方厘米

658. 今取 CH_4 、 C_2H_4 與 N_2 之混合物 30 立方厘米與 60.0 立方厘米養氣混和後燃燒之。燃燒後冷卻之氣體為 50 立方厘米, 再經除去 CO_2 後, 尚餘 20 立方厘米。試求原混合物內各氣體之容積。

659. 今取 CO 、 CH_4 與 C_2H_2 之混合物 45 立方厘米，混加養氣 97.5 立方厘米燃燒之。燃燒後冷卻之氣體為 82.5 立方厘米。再以 KOH 吸其中 CO_2 後，尚餘 22.5 立方厘米。試求原混合物中各氣體之容積。

660. 今有 CH_4 、 C_2H_2 與 C_2H_4 之混合物，試由下列紀錄計算該混合物之百分組成：

樣品之容積	100.0 立方厘米
加入養氣	300.0 立方厘米
燃燒後，冷卻之氣體	198.0 立方厘米
吸收 CO_2 後之容積	70.0 立方厘米

661. 今有 H_2 、 C_2H_2 與 CO 之混合物 25 立方厘米，混加養氣 40 立方厘米燃燒之。燃燒後，冷卻之氣體為 32.5 立方厘米。再以 KOH 處理溶液後尚餘 7.5 立方厘米。試求該混合物內各氣體之容積。

662. 今有燈用煤氣一種，由分析得下列紀錄：

樣品之容積	100.0 立方厘米
除去 CO_2 後之容積	95.8 立方厘米
除去不飽和煙後之容積	88.9 立方厘米

今取所餘之氣體(含 H_2 、 CH_4 、 CO 及 N_2) 10 立方厘米，混加養氣 20 立方厘米燃燒之。燃燒後之容積為 22.3 立方厘米。除去其中 CO 、後其容積為 18.6 立方厘米，除去過量之 O_2 後，其容積為 3.5 立方厘米。試求該氣體之百分組成。

663. 取某氣體 90.4 立方厘米加以分析，通過 KOH 溶液後餘 90.2 立方厘米，通過發煙硫酸後餘 88.0 立方厘米。將所餘氣體與磷相作用，其容積不減。今取其中 40.8 立方厘米通過熱 CuO ，冷卻後測得其容積為 38.0 立方厘米。再通過 KOH 溶液後，則餘 6.0 立方厘米。試求該氣體之百分組成。

664. 今有燈用煤氣，100.0 立方厘米，其組成如次： CO_2 4.2%， C_2H_6 8.9%， H_2 24.4%， CH_4 9.6%， CO 22.6%， N_2 30.3%。設混加過量空氣 10% 燃燒之。試求其生成物在 100°C 時之總容積。

665. 燈油 (kerosene) 係含碳化氫 C_9H_{20} 至 $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ 之混合物，可視為 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 。已知某煤油爐 (coal-oil stove) 每小時可消耗 500 克燈油，(a) 試求該爐燃點時每小時所需氧氣之容積，(b) 設將該爐在室內燃點三小時，試求室內空氣中所餘氧氣之百分數 (假定室內容積為 $7 \times 10 \times 10$ 立方英尺，燃燒時不許新鮮空氣進入室內)。

666. 設上題之爐每小時可消耗燈油 400 克 室內之容積為 $7 \times 10 \times 12$ 立方英尺，試求 (a) 每小時需氧氣之容積，(b) 每小時所生 CO_2 及水蒸氣之容積 (c) 燃點三小時後 室內所餘氧氣之容積。

667. 今有煤煙氣 100.0 立方厘米，用柏雷爾氣體分析器分析之，得下列紀錄：

樣品之容積	97.7 立方厘米
以發煙硫酸處理後之容積	63.7 立方厘米
以鹼性焦沒食子酸處理後之容積	63.4 立方厘米

以氧化銅處理後之容積 37.8 立方厘米

以 KOH 處理後之容積 29.6 立方厘米

今取所餘氣體，混加養氣 90.0 立方厘米燃燒之。其結果如次：

燃燒後之容積 83.4 立方厘米

以 KOH 處理後之容積 74.5 立方厘米

試求該氣體中各成分之百分數。

第十二章

提要

發生化學反應時，則發生熱或吸收熱。

一物質之熱值爲該物質每單位重量燃燒時所生熱能之卡數 (calories)，氣體之熱值爲其單位容積燃燒時所生熱能之卡數。

其他相似物質之熱值。

例題之解法。煤之熱值。

燃燒之產物因所生熱能而昇至理論上最高溫度時，此種溫度稱曰熱之強度。

氣體之比熱每單位容積(常用 1 升作單位)之氣體昇高 1°C 時所需之熱量。

N₂、H₂、O₂、CO、CO₂ 及水蒸汽之比熱。

例題之解答。氫在(a)氧中(b)空氣中燃着時，其火焰之溫度。

熱值及熱之強度

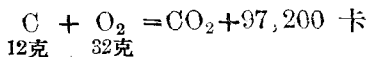
物質經過化學反應，則原物質消失，而成新物質，同時發生能之傳遞 (transformation of energy)。故化學反應必伴同放熱或吸熱現象而發生。換言之，即反應所生物質之溫度必高於或低於原物質之溫度。

凡化學反應其爲發熱者，稱曰發熱反應 (exothermic reaction)，吸熱者，稱曰吸熱反應 (endothermic reaction)。

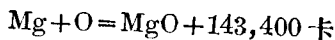
今專從燃燒作用 (combustion) 之發熱反應以闡明物質之熱值 (calorific power)。

物質之燃燒 (combustion)，普通爲燃着 (burns)。燃燒時發生光與熱。此種現象包含化學反應，可以方程式表示之。

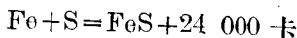
木炭在空氣中燃燒則碳與氧結合而成一氧化碳或二氧化碳，視空氣之缺乏或充足而定。同時發生熱能，例如而 12 克碳與 32 克氧結合，可發生熱量 97,200 卡。此種現象均可以次方式表之：



同樣，鎂帶 (magnesium ribbon) 在空氣中燃燒時，其反應所發生之熱可以次式表之：



設將鐵與硫於適當狀況下加熱，則二者相結合而發光與熱，如次式所示：



以上各種化學變化，若使其於一種精密儀器，如卡計(calorimeter)中發生，則所生之熱可得而測定之。此種熱能通常以卡(calories)表之，或以英國熱量單位(British thermal units)表示之，英文簡作 B.T.U。

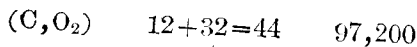
卡為 1 克純水昇百分度 1 度所需之熱量，更確澈言之，即 1 克純水自 15°C 昇至 16°C 所需之熱量。此種單位，通常嫌其過小，往往以 1000 倍大之，特稱為大卡(large calories)或稱仟卡(kilogram calories)，英文以 Cal 表之。

英國熱量單位為 1 磅純水昇高華氏溫度計 1 度所需之熱量。

由前人所測紀錄以計算一燃燒反應所發生之熱，雖不及由卡計實測者為準確，但大多數較為便利。惟欲由前人紀錄以求反應所生之熱，則不得不有賴於物質之熱值或燃燒熱矣。此種熱值均經前人由實驗方法慎重測定，足資憑信。

一物質之熱值(calorific power)乃其單位質量燃燒時所發生之熱，常以每克分子量或仟克分子量之卡數表之，或以每磅 B.T.U. 數表之。此種單位數值為物質之一種常數，與燃燒之方法無關，惟以作用完全為限耳。例如一物質無論在空氣中或純粹氧中燃燒其熱值毫無二致是也。

次表臚列各種物質之熱值，其單位以每克分子量卡數表之。茲舉一例以說明該表之用法。表中第一行



乃示 12 克碳與 32 克氧相結合而成 44 克二氧化碳，同時發生熱 97,200 卡。故碳由燃燒而成二氧化碳時，所發生之熱為每克分子量 97,200 卡或仟克分子量 97,200 大卡。於是每克碳之熱值為

$$\frac{97,200}{12} = 8,100 \text{ 卡}$$

熱 值 表

	分 子 量 (約數)	發 生 之 熱 (每克分子量卡數)
(C, O ₂)註一	12+32=44	97,200
(H ₂ , O)	2+16=18	68,977(液體)註二 58,060(氣體)
(S, O ₂)	32+32=64	69,260
(P ₂ , O ₅)	62+80=142	365,300
(CO, O)	28+16=44	68,040
(Zn, O)	65+16=81	84,800
(Mn, O)	55+16=71	90,900
(Si, O ₂)	28+32=60	196,000
(Sn, O)	118+52=150	141,300
(Fe ₂ O ₃)	112+48=160	195,600

氣體之熱值常以每升卡數表之，或以每立方米卡表之。且在氣體計算中，以每單位容積卡數表氣體之熱值，較用每單位重量卡數為佳，因測定氣體之容積大多數較測定其重量為便利故也。

例——工程上視產生熱之燃燒作用為各種燃料與空氣中之氧相結合。由煤之元素分析(ultimato analysis)，已知其組成如次，試求 1 克煤燃燒時所生之熱：

碳	93.00 %
氫	2.00 %
氧	4.00 %
氮	1.00 %
	<u>100.00 %</u>

一化合物之熱值未必等於其中各元素熱值之和。因各元素之熱值一

註一：見 Richards' "Metallurgical calculation" p.19.

註二：在普通工作中，氫由燃燒所生之水分常成水蒸氣，但在卡計中測定熱值時水蒸氣必冷凝成水，冷凝時發生水之冷凝熱(每克水 606.5 卡)，故發生之總熱為每克分子量 $58,060 + (18 \times 606.5) = 68,977$ 卡。

部份熱已消耗於互相間之結合故也。

因燃燒為一種化學反應，故可以下方程式表之：



惟氮則不然，因在此狀況下不能與氧結合故也。

煤中含碳 93.00%，即每克煤中含碳 0.93 克。由第 150 頁所示之表，已知 12 克碳燃燒時可發生熱 97,220 卡，即 1 克燒燃時可發生熱 8,100 卡，故 1 克煤可發生熱 $0.93 \times 8,100$ 或 7,533 卡。

氫與氧結合而成水蒸氣，燃料中之氧（即由分析所示之氧）假定已與一部份氫結合，而餘一部分氫與空氣中之氧結合。且燃料燃燒時，僅此部與空氣中氧相結合之氫可發生熱能，故第一步須計算與煤中氧元素相結合之氫量。

水由 16 克氧與 2.016 克氫相結合而成，即 1 克氧可與 $\frac{2.016}{16}$ 克氫相結合。今由分析結果，已知 1 克煤含氧 0.04 克，故與該重量氧相結合之氫，當為 $0.04 \times \frac{2.016}{16}$ 或 0.005 克。故多餘之氫（此時或稱有效氫 available hydrogen），當為

$$0.02 - 0.005 = 0.015 \text{ 克}$$

由第 150 頁所示之表，已知 2 克氫與 16 克氧結合而成水蒸氣，同時發生熱 58,020 卡，即 1 克氫燃燒時可發生熱 $\frac{58,020}{2}$ 或 29,030 卡（燃料燃燒時，生成物之溫度足以使水成水蒸氣，故可用 58,060 一值以代 58,020）。由有效氫所發生之熱為

$$0.015 \times 29,030 = 435.4 \text{ 卡}$$

將以上所得結果相加：

由碳所發生之熱	7,533.0 卡
由有效氫發生之熱	<u>435.4 卡</u>
每克煤所生熱之總量	7,968.4 卡

茲將各種普通物質之熱值臚列於次：

物 質	狀 態	化 學 式	每式量之燃燒熱(卡)
乙炔 (acetylene)	氣 體	C_2H_2	304,760
蒽 (anthracene)	固 體	$C_{14}H_{10}$	1,653,700
苯 (benzol)	液 體	C_6H_6	742,980
乙烷 (ethane)	氣 體	C_2H_6	339,480
乙醇 (ethyl alcohol)	液 體	C_2H_5O	293,680
乙烯 (ethylene)	氣 體	C_2H_4	319,220
醚 (ethyl ether)	液 體	$C_4H_{10}O$	638,200
甲烷 (methane)	氣 體	CH_4	191,620
甲醇 (methyl alcohol)	液 體	CH_3O	148,270
萘 (naphthalene)	固 體	$C_{10}H_8$	1,190,550
甲苯 (toluol)	液 體	C_7H_8	890,740

最高理論溫度

燃燒所生之物質因燃燒所生之熱而昇至理論上最高之溫度時，此種溫度有時稱為熱之強度—(calorific intensity)。

一物質燃燒時，則生成一定重量及一定容積之產物，同時發生一定量之熱，此種熱可昇高燃燒產物之溫度。欲計算此種溫度，必須先行計算產物之容積(註)或重量及所生之熱。如已知燃燒產物每單位容積昇高百分度一度時所需之熱量，則其最後溫度不難計算而得。

一定量物質昇高百分度 1 度時所需之卡數，稱為該物質之比熱容量(specific heat-capacity) 或稱比熱(specific heat)。固體物質 1 克升高百分度 1 度時所需之卡數，稱為固體之比熱。但氣體之比熱為簡便起見乃指 1 升氣體昇高百分度 1 度時所需之卡數。

次表所示乃各種氣體在 $0^{\circ}C$ 與 $T^{\circ}C$ 間之比熱。以每升每度 (0°) 之卡數表之。

今試舉一例以闡明以上各種關係之應用。

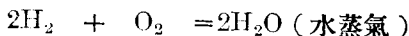
註：氣體之組成 通常以容積百分數表之。計算氣體重量時，必須牢記一克分子量之任何氣體在標準狀況下佔有 22.4 升之容積。此種數值可為吾人計算每升氣體之重量。

氮	}	(0.303+0.000027t)
氫		
氧		
一氧化碳		
二氧化碳		(0.370+0.00022t)
水蒸氣		(0.340+0.00015t)

今試舉一例，闡明以上各種關係之應用。

例——試求氫在(a)養氣中(b)空氣中燃燒時所達到之至高理論溫度。

(a) 氫燃燒時，可以次方程式表之：



$$2 \text{容積} + 1 \text{容積} = 2 \text{容積}$$

即 1 升氫需 0.5 升氧方可完全燃燒以成 1 升水蒸氣。

1 克分子量氫由燃燒以成水蒸氣時，所發生之熱量為 58,060 卡。1 克分子量氫在標準狀況時之容積為 22.4 升，故 1 升（標準狀況）氫之燃燒熱為 $\frac{58,060}{22.4} = 2,594$ 卡。

假定不計昇高四週物體溫度所需之熱，則可視物質燃燒時所生之熱均用以昇高燃燒產物之溫度。故此時所生 2,594 卡之熱，均用以昇高 1 升水蒸氣之溫度。

1 升水蒸氣昇高 1°C 所需之熱為 $(0.34+0.00015t)$ 卡，而燃燒時所發生之熱為 2,594 卡。故水蒸氣所昇之溫度 (t) 為百分度 $\frac{2,594}{(0.34+0.00015t)}$ 度，換言之，即

$$\frac{2,594}{(0.34+0.00015t)} = t$$

$$2,594 = 0.34t + 0.00015t^2$$

$$0.00015t^2 + 0.34t - 2,594 = 0$$

乘以 10,000,

$$1.5t^2 + 3,400t - 25,940,000 = 0$$

$$t = \frac{-3,400 \pm \sqrt{(3,400)^2 - 4 \times 1.5 \times 25,940,000}}{2 \times 1.5}$$

$$t = \frac{-3,400 \pm \sqrt{167,200,000}}{3}$$

$$t = \frac{-3,400 + 12,930}{3} = 3,177^{\circ}\text{C}$$

若以 0°C 為起點，則最高理論溫度為 $3,177^{\circ}\text{C}$ 。

(b) 氫於空氣中燃燒時，所生之物為水蒸氣及氮。燃燒所生之熱如(a)所生者相同，即 2,594 卡。但此種熱能一部份用以昇高水蒸氣之熱，一部份則用以昇高氮之溫度。由(a)已知水蒸氣之容積為 1 升。但氮之容積須從所需養氣之容積計算而得，今已知 1 升氫燃燒時所需養氣之容積為 0.5 升，則氮之容積不難求得之。

空氣含氮 79.1%，氧 20.9%，故空氣中含 0.5 升氧時，必含氮 $0.5 \times \frac{79.1}{20.9}$ 或 1.892 升。1 升水蒸氣昇高 1°C 所需之熱為 $1 \times (0.34 + 0.00015t)$ 卡，1.892 升氮昇高 1°C 所需之熱為 1.892 (0.303 + 0.000027t) 或 0.573 + 0.0000511t 卡，故水蒸氣與氮昇高 1°C 時所需之熱為 $0.34 + 0.00015t + 0.573 + 0.0000511t$ 即 $0.913 + 0.0002011t$ 卡。但燃燒所生之總量熱為 2,594 卡，故二者所昇之溫度 (t) 為百分度

$$\frac{2,594}{0.913 + 0.0002011t} \text{度，即}$$

$$\frac{2,594}{0.913 + 0.0002011t} = t$$

$$2,594 = 0.913t + 0.0002011t^2$$

以 10,000 乘上式得，

$$2.011t^2 + 9,130t - 25,940,000 = 0$$

$$t = \frac{-9,130 \pm \sqrt{83,356,900 - 4 \times 2.011 \times (-25,940,000)}}{4.022}$$

$$t = \frac{-9,130 \pm \sqrt{292,018,200}}{4.022}$$

$$t = \frac{-9,130 \pm 17,088}{4.022} = 1,978^{\circ}\text{C}$$

若以 0°C 為起點，則所達到之最高理論溫度為 $0^{\circ}\text{C} + 1,978^{\circ}\text{C}$ 或 1978°C 。

習 題 一

668. 試由下列分析結果以求發生爐煤氣 (producer gas) 之熱值: CO_2 6.0%; CO 22%; H_2 12%; N_2 60%。
答: 979 卡/升。
669. 由化學分析, 已知天然煤氣 (natural gas) 之組成如次: CO 0.6%; CO_2 0.2%; H_2 1.8%; CH_4 93.5%; N_2 3.4%。試求該氣體之熱值。
答: 8,063 卡/升。
670. 水煤氣 (water gas) 含 CH_4 1.4%, CO 45.5%, H_2 47.4%, CO_2 2.0%, N_2 4.0%。試求其熱值。
答: 2,750 卡/升。
671. 由分析已知無煙煤 (anthracite coal) 含 C 93.5%, 水分 3.0%, 灰分 3.5%。試求其熱值。
答: 7,573 卡/克。
672. 由分析已知瀝青炭 (bituminous coal) 含 C 74.0%, S 15.2%, H_2 54.6%, 灰分 7.92%, 水分 12.01%。試求其熱值。
答: 7,611 卡/克。
673. 迴轉水泥爐 (rotary cement kiln) 中所用之粉煤, 由分析結果, 已知含水分 2.17%。碳 85.00%, 灰份 8.83%, 硫 4.13%。試求其熱值。
答: 6,974 卡/克。
674. 某種油渣氣 (oil gas) 之組成如次: H_2 30.0%, CH_4 49.5%, C_2H_4 15.0%, N_2 3.5%。試求其熱值。
答: 7,149 卡/升。
675. 某種混合水煤氣 (carburetted water gas) 之百分組成如次: CO 29.8%, H_2 40.0%, CH_4 17.0%, C_2H_4 7.8%, N_2 3.8%, CO_2 1.5%。試求其熱值。
答: 4,509 卡/升。
676. 由分析已知某種木材含 H_2O 13.0%, C 81.0%, 灰分 1.0%。試求其熱值。
答: 6,561 卡/克。
677. 某種焦煤 (coke) 之百分組成如次: C 90.2%, H_2O 2.4%, 灰分 7.4%。試求其熱值。
答: 7,306 卡/克。
678. 試求一氧化碳在養氣中燃燒時所達到之最高理論溫度。
答: 2,969°C。
679. 試求一氧化碳在空氣中燃燒時所達到之最高理論溫度。
答: 2,030°C。
680. 設甲烷於空氣中燃燒, 試求其所達到之最高理論溫度。
答: 1,832°C。
681. 試求氫氧吹管 (oxyhydrogen blow torch) 之溫度。
答: 3180°C。
682. 試求氫在空氣中燃燒時, 熱之強度 (calorific intensity)。
答: 1937°C。
683. 試求乙炔 (acetylene) 在空氣中燃燒時之最高理論溫度。
答: 2307°C。
684. 試求氧炔吹管 (oxyacetylene blow torch) 之溫度。
答: 3,937°C。
685. 試求純碳在空氣中燃燒時之熱強度。
答: 2,007°C。
686. 試求乙炔在空氣燃燒時之最高溫度。
答: 2040°C。
687. 試求苯 (benzol) 在空氣中燃燒時熱之強度。
答: 1,971°C。
688. 設供給 10% 過量空氣於噴燈 (blast lamp) 中將 C_6H_6 燃燒。試求其所達到之最高理論溫度。
答: 1,883°C。
689. 設以一種空氣噴燈 (air blast lamp), 燃燒一氧化碳, 燃燒時供 25% 過量空氣。

試求該燈焰之溫度。

答：1,831°C。

630. 今以本生燈(Bunsen burner)燃燒某氣體。已知該氣體之組成為一氧化碳 30.0%，甲烷 3.5%，氮 60.0%，氫 6.5%。假定燃燒時不供給過量空氣。試求該燈所達到之最高理論溫度。

答：1610°C。

691. 某氣體之組成如次：一氧化碳 60.0%，甲烷 20.0%，氫 20.0%。試求其在 (a) 空氣及 (b) 養氣中燃燒時之最高理論溫度。

答：(a) 1945°C；(b) 3100°C。

692. 今於爐內爐格(grate)上燃燒某種煤炭。由分析已知該煤含碳 78.10%，氫 4.10%，氮 1.50%，硫 0.75%，氧 6.25%，灰份 7.05%，水份 1.98%。假定燃燒時，供給 20% 過量乾燥空氣，且燃燒作用可達完全，而煙囪內氣體之溫度為 1000°C。試求每磅煤因生成煙囪氣而損失之熱量。

答：1635 卡/克。

習 題 二

693. 設用 20% 過量空氣於噴燈中燃燒乙炔。試求燃燒時之最高理論溫度。

694. 試求乙醇 C_2H_5OH 在空氣中燃燒時之最高理論溫度。

695. 設用 15% 過量養氣使氧炔吹管燃燒。試求氧炔焰之溫度。

696. 試求乙烷 (ethane) 在空氣中燃燒時之最高理論溫度。

697. 試求甲醇 (methol or methyl alcohol) CH_3OH 在空氣中燃燒時之最高理論溫度。

第十三章

提 要

電解。

電極，陽極，陰極，陰離子，陽離子。

電流隨溶液內帶電粒子（離子）移動之方面而流動。

法拉第定律。在一定時間內，一電極所析出離子之量，與電流之強度成正比例。

以等量之電流，通於相異之電解質內，則析出之離子量，與離子之化學當量成正比例。

1 安培電流在 1 秒鐘內可析出 0.001118 克銀或 0.00001037 克氫。

在電極處析出一化學當量物質需 96,494 安培秒（庫侖）。

功率。

$P = EI$ ，P 表瓦特，E 表伏特，I 表安培。

電阻。

歐姆。電流通過導線與水通過水管相類似。

電阻係數。每邊 1 厘米立方體之電阻。

$R = \frac{KL}{S}$ ，K 表比電阻，L 表二電極間溶液之長度，S 表溶液截面之平方厘米數。

電 解

取二銅片懸掛於硫酸銅溶液中，並將上端分別與一蓄電池（battery）或其他電源之二端相聯，則其中之一可徐徐溶解，同時析出金屬銅於第二銅片上。此乃二銅片之表面上發生一種化學作用所致。此種由電流而生之化學作用，稱曰電解（electrolysis）。二銅片稱曰電極（electrodes）。其溶解者，稱曰陽極（anode），電流由此通過而入電池內。積聚金屬銅者，稱曰陰極（cathode），電流由此離開電池。

以破電極分解鹽酸溶液，可為簡單電解之第二例。電解時，陰極放出氫，陽極放出氯，結果使溶解物質之分子分為二部分。趨於陰極之部分（如氫）稱曰陰向游子或稱陽離子（cation）；趨於陽極之部分（如氯）稱曰陽向游子或稱陰離子（anion）。一切鹽類及鹽基類，其金屬組成為陽離子；酸根，鹵素，氫氧根等組成為陰離子。例如硝酸鈉 NaNO_3 ， Na^+ 為陽離子， NO_3^- 為陰離子。

鹽類如硫酸銅溶解於水，則立刻離解而生帶電之粒子。此種帶電粒子，稱曰離子(ions)。此溶液含 Cu 離子，SO₄ 離子及多少不離解之硫酸銅分子。且 Cu 離子(陽離子)帶正電，SO₄ 離子則帶陰電。

一切酸類鹽基類及鹽類溶解於水時，均呈此種離解行為，而分出帶電之粒子。

克勞斯阿斯(Clausius)氏於 1857 年首先提出此種假定。克氏於電解 CuSO₄ 時，發見陰極析出 Cu，陽極析出 SO₄，遂推論 CuSO₄ 分子如因電流而分解，則每種物質必需一定之最低電動力(電壓)以分解之，然用銀電極電解硝酸銀溶液時，雖用極小之電壓施於電解池內，其電流亦足以發生電解。因此，克氏斷定電流不能分解分子，不過隨溶液內離子移動之方向而流動耳。故二電極間如發生電位差，則陽離子附着於陰極上，而陰離子向陽極移動。俟各種離子到達各電極後，立刻失去電荷，而不能成為離子，同時呈元素之普通性質。

各電極所分出各種離子之量已由法拉第(Michael Faraday)氏用實驗方法測定。其與電流強度間之關係，可用二定律述之如次：

I. 在一定之時間內一電極所析出離子之量，與電流之強度成正比例。

II. 以同量電流通於相異之電解質中，則析出之離子量，與離子之化學當量成正比例。

法氏曾取硫酸銅、硝酸銀、稀硫酸、硫酸亞銅、硫酸鋅溶液及數種其他溶液，串聯之，通以同一之電流，於一定時間內，測定各陰極所析出離子之量。發現硫酸銅溶液內析出銅 31.78 克，硝酸銀溶液內析出銀 107.88 克，硫酸亞銅溶液內析出銅 63.57 克，硫酸溶液內放出氫 1.008 克。硫酸鋅溶液內析出鋅 32.68 克。

細察各數值，均可以各該元素之原子價除其原子量而得。故相同量之電流，所析出各種元素之量，與各該元素原子價除其原子量所得之商成正比例。換言之，即與各該元素之化合量成正比例。

一氫離子所帶之電量等於一銀離子或一 NO₃ 離子所帶之電量，或等於任何其他一價元素或根(radical)所帶者；二價元素或根一離子所帶之電量，等於一個一價離子所帶者之二倍；而一個三價離子所帶者，則為三倍，如類推。由此即可明瞭以等量電流通於溶液內時，所析出各種元素

之重量，必與各該元素之化合物成比例之理。

電流之單位爲安培(ampere)，乃於一秒鐘內能析出 0.001118 克銀之電流。1 安培電流析出一化合物之銀需 $\frac{107.88}{0.001118}$ 或 96494 秒，或 2 安培電流析出一化合物之銀需 48247 秒。換言之，析出一化合物之銀需 96,494 安培秒(庫侖 coulombs) 而 96,494 安培秒之電量，特稱爲法拉第(Faraday)。

一法拉第能析出 1.008 克氫，故 1 安培電流在 1 秒鐘內可析出氫 $\frac{1.008}{96,494}$ 或 0.00001037 克。

由 96,494 安培秒可析出物質一化學當量之事實，吾人即可由已知強度之電流求得一定時間內所析出任何已知物質之重量。

功 率

以電壓力施於二電極間，則電流通過溶液，此種電壓力稱曰電壓或電動勢(voltage of electromotive force)。此種驅使電流通過溶液之電動勢與電流之相乘積，稱爲功率(power)。可以次式表之：

$$P = EI$$

式中 E 表示電動勢，英文縮寫作 e. m. f.，其單位以伏特(Volts)表之。I 表示電流，其單位以安培表之，P 表示功率，其單位以伏特安培(Volt-amperes)表之，特稱曰瓦特(Watt)。

功率者工作效率也。例如一火車每小時之速率爲 50 英里，假定速率不變，則開行 10 小時，其行程(或功率)乃其速率與時間之相乘積。同樣，若以電工作率乘時間，則得電工作之量或電功率(electric power)。此種電功率係以瓦特乘小時表之，故其單位爲瓦特小時(Watt-hours)。電力公司亦用此單位作爲出售電能(electric energy)之標準。

詳言之，瓦特小時云者，乃以一瓦特工作率於一小時內所完成之功也。同理仟瓦小時(kilowatt-hours)云者，乃以一仟瓦(kilowatt，等於 1,000 瓦特)之工作率於一小時內所完成之功也。

電 阻

電阻之單位爲歐姆(Ohm)。此單位與其他單位如米(meter)、克

(gram)等相似,均以一定之標準為基礎。凡電流於 0°C 時通過長 103.3 厘米及截面 1 平方毫米水銀柱所生之電阻,稱曰歐姆。

電阻,如線之電阻與線長成正比例,例如某種一定粗細之線,其長 1 英尺時,電阻為某一定之歐姆數,則長 2 英尺時,其電阻必為此歐姆數之 2 倍。電流通過某一定之物質時,其電阻視物質之截面而不同。此種關係,可以水在管內流動時之情形類推之。管孔截面愈大,則阻力愈少,同時水流愈速。電流通過導線時亦然,線之截面愈大,則電阻愈小,而電流之通亦愈速。換言之,即電阻與截面成反比例。

每邊 1 厘米立方體之溶液,在 0°C 時,其電阻之歐姆數,稱為該溶液之電阻係數(specific resistance or resistivity)。當電阻係數,二電極之大小(dimensions),及其間之距離已知時,則二電極間電解質(electrolyte)之電阻可由計算而得。

設 L 為二電極間之距離(以厘米為單位), S 為二電極之截面積(假定二者相同), K 為溶液 1 立方厘米之電阻,則該溶液之面積為 1 平方厘米及長為 L 厘米時,其電阻為 LK 歐姆。而二電極間溶液之總電阻為

$$\frac{LK}{S} \text{ 即 } R = \frac{LK}{S}$$

式中 R 表電阻之歐姆數, L 表二電極相距之厘米數, S 表各電極截面積(通常假定二電極之截面積相等), K 表該溶液電阻係數之歐姆數。

上式表明溶液之電阻與液體之長成正比例,與電極截面積成反比例。

茲將數種溶液在 18°C 時,每立方厘米之電阻係數(以歐姆表之)臚列於次:

溶 液	濃度(百分數)	每升之克當量	電 阻 係 數
硫酸銅 (cupric sulphate)	10	1.387	31.25
硝酸銀 (silver nitrate)	5	0.307	39.06
硫酸鎳 (nickel sulphate)	—	3.000	22.12
硫 酸 (sulphuric acid)	5	1.053	4.80
硫酸銨 (ammonium sulphate)	5	0.778	18.11

關於電阻係數之知識,如學者欲更求擴充,可參考蘭多爾特與波因斯

泰 (Landolt-Börnstein) 所編之理論化學表 (physikalisch-chemische tabellen)。

溶液之電阻如已求得，則一定量電流通過溶液時所需之電壓可由次式求之：

$$E = RI$$

式中 E 表電動勢之伏特數，R 表電阻之歐姆數，I 表電流之安培數。

此式所示之關係，係以代數方法表明歐姆定律 (Ohm's law)，意即通過溶液之電流係與電壓成正比例，而與電阻成反比例。電動勢增大 2 倍，則通過溶液之電流亦增大 2 倍，若電動勢保持不變，惟電阻增大 2 倍，則電流降低至二分之一。

茲試舉一更實用之問題以闡明此種關係。

例——設有一電池含硫酸銅溶液 (18°C) 10%，其二電極之距離為 10 厘米，其截面面積為 900 平方厘米，其電流為 5 安培。假定功率每任瓦小時值 3 分，問精製 1 磅銅需費用若干？

因溶液之電阻與二電極間溶液柱成正比例，與溶液柱之面積成反比例，且因該溶液之電阻係數為每立方厘米 31.25 歐姆，故二電極間液柱電阻為

$$R = \frac{31.25 \times 10}{900} = 0.3472 \text{ 歐姆}$$

因電壓與電流強度及電阻成正比例，故電壓或電動勢 e.m.f. = $5 \times 0.3472 = 1.7360$ 伏特。今已知 1 安培流於 1 秒鐘內可析出 0.00001037 克氫，故可析出

$$0.00001037 \times \frac{63.57}{2} = 0.0003292 \text{ 克 Cu}$$

1 安培電流於 1 小時內可析出

$$0.0003292 \times 3,600 = 1.185 \text{ 克 Cu}$$

5 安培電流於 1 小時內可析出

$$5 \times 1.185 = 5.925 \text{ 克 Cu}$$

故 5 安培電流析出 1 磅 (453.6 克) 銅，需

$$\frac{453.6}{5.925} = 76.6 \text{ 小時}$$

消耗之總電量爲

$$5 \times 76.6 = 383.0 \text{ 安培小時}$$

因功率等於電壓乘電流，即 $P = EI$ ，故所需之功率爲 $1.736 \times 5.0 = 8.68$ 瓦特。

8.68 瓦特係用於 76.6 小時內，即 $8.68 \times 76.6 = 665$ 瓦特小時 = 0.655 仟瓦小時。故精製 1 磅銅所需之費用應以 0.655 仟瓦小時乘每仟瓦小時之費用而得，即

$$0.655 \times 3 = 2 \text{ 分}$$

在商業上，必須使用 110 伏特電動勢之發電機。此電壓可使 5 安培電流通 $\frac{110}{1.73}$ 或 64 個與此相同之電池。或此等電池之聯結法，必須自一電池之陰極與第二電池之陽極相聯，再由第二電池陰極與第三電池之陽極相聯，餘類推。此種聯結法，稱曰串聯(in series)。

習 題 一

698. 問 5 安培電流通過一種硫酸銅溶液時，5 小時內可析出銅若干克？

答：29.64 克。

699. (a) 問需若干庫侖之電方可從一硫酸鎳溶液內析出鎳 25 克？(b) 於 10 分鐘內析出 2.5 克鎳，需若干安培？

答：(a) 8,222 庫侖；(b) 13.70 安培。

700. 取一 50 瓦特、100 伏特之白熱燈 (incandescent lamp) 串聯於含硫酸鋅溶液之電解池 (electrolytic cell)。問該溶液所通過之電流於 1 小時內可析出鋅若干克？

答：0.5542 克。

701. 設以電流通過一種鹽酸溶液 20 分鐘之久，可放出氫 100 立方厘米 (在標準狀況下)。試求 (a) 所需電量庫侖數，(b) 所需之安培數。

答：(a) 861.5 庫侖；(b) 0.71 安培。

702. 設以電流通過一種硫酸溶液內，15 分鐘後，所放出之氫在 22°C 及 750 毫米壓力下其容積爲 50 立方厘米。試求 (a) 所需電量之庫侖數 (b) 所需電流之安培數。

答：(a) 396.6 庫侖；(b) 0.4403 安培。

703. 以 6 安培電流通過三氯化錫溶液內，2 小時可析出錫若干克？

答：17.63 克。

704. 取 100 瓦特，110 伏特之白熱燈串聯於含稀磷酸溶液之電解池內。問 15 分鐘內可放出氫若干立方厘米 (以 18°C 及 750 毫米壓力計算)？

答：102.6 立方厘米。

705. 以 1 安培之電流通於氯化亞錫之溶液內，問析出錫 50 克需時間若干？

答：22.58 小時。

706. 以某一定量之電流通過一鎳鹽溶液內，20 分鐘析出鎳 1.02 克。問該電流爲若干安培？

答：1.459 安培。

707. 假定某一定量之電流可析出 20 克鎳。問該電流可從鉑鹽溶液內析出鉑若干克？

答：33.26 克。

708. 某一定量之電流於 8 小時內可析出鋅 200 克。問該電流析出氣 1 立方厘米在標準狀況下，需時間若干？

答：116.7 小時。

709. 設以 0.55 安培之電流通過一稀硫酸溶液 75 分鐘之久。試求(a)陰極所放出氫之容積，(b)陽極所放出氧之容積。假定均以標準狀況計算。

答：(a)287.2 立方厘米；(b)43.6 立方厘米。

710. 設以 0.1 安培之電流分別導於含 $HgCl_2$ 、 $Cd(NO_3)_2$ 及 $AgNO_3$ 各溶液之電解池內。問 24 小時內，可析出 Hg、Cd 及 Ag 各若幾克？

答：Hg 8.99 克；Cd 5.02 克；Ag 9.67 克。

711. 1 安培電流通氯化銀溶液 1 秒鐘之久，可析出銀若干克？試依此基礎以述出安培之定義。

712. 以 0.5 安培電流分別導於(a)氯化亞銅及(b)氯化銅溶液內。問 24 小時內各可析出銅若干克？

答：(a)0.5923 克；(b)0.2961 克。

713. 問 23,247 庫侖可從亞鉛鹽溶液內析出鉛若干克？

答：7.10 克。

714. 一種硫酸鎳溶液，每升含硫酸鎳 3 克當量，其電阻係數為 22.12 歐姆。二電極之截面積為 20×20 平方厘米，溶液之電阻為 1 歐姆。試求二電極間之距離。

答：18.08 厘米。

715. 於 $18^\circ C$ 時電解 5% 之硫酸溶液。已知二電極之截面積為 50×30 平方厘米，其距離為 25 厘米，電流為 8 安培。電能之價格為每仟瓦小時 2 分。問製輕氣 500 升(在標準狀況下)需電能費用若干？

答：2.55 分。

716. 一銅鍊製池(copper-refining bath)共有電極 100，依串聯法締結。所用電解質為 10% $CuSO_4$ 溶液，其溫度為 $18^\circ C$ ，電極截面積為 100×100 平方厘米，陽極與陰極間之距離為 7 厘米，而其間之電動勢為 1 伏特(a)試求所用之功率，(b)假定電能之價格為每仟瓦小時 2 分，問精鍊銅 1 磅，需費用若干？

答：(a)4.571 瓦特；(b)0.765 分。

717. 今由電解沈積法以鍊銀，所用之溶液含硫酸鎳及硫酸鎂。該溶液之電阻係數為每立方厘米 15 歐姆，二電極間之距離為 15 厘米，電流之強度為每平方厘米 0.05 安培，電能之價格為仟瓦小時 3 分。問精鍊 1 磅銀，需費用幾何？

答：8.57 分。

718. 設以截面積 40×25 平方厘米而相距 10 厘米之二電極(銀製)電解 5% 之硫酸銀溶液，假定所用電流為 0.025 安培。試求(a)所需之伏特數，(b)所需之功率，(c)析出銀 20 仟克所需之時間。

答：(a)9.705 伏特；(b)0.244 仟瓦；(c)18.7 小時。

719. 設以截面積 20×20 平方厘米且相距 20 厘米之二電極電解 5% 硫酸鎳溶液。假定所用電流為每平方厘米 0.05 安培。試求(a)所需之伏特數，(b)功率，(c)在標準狀況下放出氫 50 升所需之時間。

答：(a)4.8 伏特；(b)6 瓦特；(c)5.98 小時。

720. 今有 5% 硝酸銀溶液，5% 硫酸溶液及 10% 硫酸銅溶液各一種，依串聯法連結之。各溶液內之電極，其截面積均為 50×40 平方厘米，溶液內二電極之距離均為 10 厘米，設以 10 安培之電流通過各種溶液。試求(a)所需之伏特數，(b)5 小時內所析各種陽離子之量。

答：(a)7.511 伏特；(b)銀 201.2 克，氫 1.86 克，銅 50.23 克。

721. 一鍍銀液 (silver-plating solution) 之電阻係數為每立方厘米 14.5 歐姆。試由下列紀錄計算被鍍物上每英兩銀所需電能之費用：被鍍物之面積為 478 平方厘米，電流之強度為 0.04 安培 電能之價格為每仟瓦小時 4 分，被鍍物至陽極平均距離為 12 厘米。

答：0.19 分。

722. 今有鍍金液 (gold-plating solution) 一種，含三價金。試由下列紀錄計算其鍍出 25 克金時所需之費用：該溶液之電阻係數為每立方厘米 12 歐姆；二電極之面積為 200 平方厘米，其距離為 20 厘米；電流之強度為每平方厘米 0.05 安培；電能之價值為每仟瓦小時 2 分。

答：0.24 分。

第十四章

提 要

可逆反應。

由氯化鉍之實驗表明 $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + 2\text{HCl}$ 之反應，可向左右進行，即可逆。

一可逆反應之機構作用以離子概念為基礎。

質量作用定律。

反應之速度與參與反應物質濃度之積成正比例。

質量作用原理之代數式之求法。

濃度係以每單位容積之摩爾數表之。

共同離子效應。

醋酸之電離為一可逆反應。

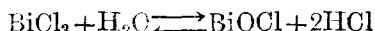
離解電離常數之求法。

加一可溶性醋酸鹽於醋酸溶液內，則其酸度或氫離子濃度降低。

由一可溶性醋酸鹽之加入，以計算氫離子濃度降低之值。 P_H 之表示法及其決定法。

可逆反應 質量作用 共同離子效應

設徐徐加水於氯化鉍之鹽酸溶液內，則生成 BiOCl 白色沈澱，今徐徐加入鹽酸，則 BiOCl 沈澱溶解。再依法加水， BiOCl 復行沈澱，如再加鹽酸，則沈澱復行溶解。此等事實可以次方程式表之：

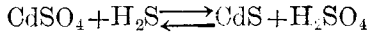


式中方向相反之二箭號，表明此反應可向左右進行。在某種濃度、溫度及壓力之狀況下，此反應可達平衡時，四物質之量均有一定。惟此種平衡狀態並非靜止，不過由左向右之速度等於由右向左之速度而已；換言之，即每分鐘所生 BiOCl 分子之量等於 BiOCl 分子與 HCl 相作用以成 $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 時之量。

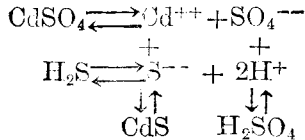
此實驗表明加水時，此反應即由左向右，而適於生成較多之 BiOCl ，或適於生成較多之 HCl ，當加 HCl 時，則作用由右向左，適於 BiOCl 之溶解及 BiCl_3 與 H_2O 之生成，此種反應稱曰可逆 (reversible)。在定性分析中所用之反應多數為可逆。

此種反應之機構作用 (mechanism) 當以離子概念為基礎。例如 H_2S

對於 CdSO_4 之作用，可以次方程式表之：



式中 CdSO_4 , H_2S , CdS 及 H_2SO_4 均電離，可依下法表示之：



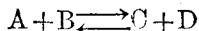
在某一定容積之溶液內，某一定數目之鎘離子與某一定數目之硫離子，每分鐘內發生某一定次數之衝撞(collisions)，遂生成某定數目之 CdS 分子。

如該容積之溶液內，鎘離子數增大四倍，硫離子數仍如前無異，則每分鐘衝撞之次數亦增大四倍，而每分鐘內所生 CdS 分子數亦增大四倍。同理，若鎘離子數保持不變，硫離子數較前增大四倍時，則每分鐘衝撞次數仍增大四倍，每分鐘內所成之鎘離子數亦增大四倍，但鎘離子數及硫離子數均增大四倍時，則由衝撞結果，每分鐘內可生 CdS 分子 $4 \times 4 = 16$ 倍。換言之，溶液之容積有定時，反應之速度與參與反應分子數之相乘積成正比例，或反應之速度與參與反應離子之濃度積成正比例。是謂質量作用定律(law of mass action)

此原理係以離子之概念為基礎，由多數正確實驗之結果而發明。就中尤以那威發明家哥爾德堡(Guldberg)及瓦華(Waage)二氏所研究者為多。此定律可應用於均系可逆反應(homogeneous reversible reaction)。欲明應用上之範圍，必須參考斯泰吉利茲(Stioglitz)所著定性分析(qualitative analysis)一書。

質量作用定律之代數式之求法

設有化學反應如次：



式中 A , B 表示參與反應之物質， C , D 表示生成之物質。今以 $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$, $[\text{D}]$ 順次代表 A , B , C , D 各物之濃度(以每升摩爾數表之)，而以 $v \rightarrow$ 表示反應中由左向右之反應速度，同時以 $v \leftarrow$ 表示由右向左之速度。則

$$v \rightarrow \propto [A] \times [B] \quad \therefore v \rightarrow = K_1 [A] \times [B]$$

K_1 爲一比例因數或數值。同理

$$v \leftarrow \propto [C] \times [D] \quad \therefore v \leftarrow = K_2 [C] \times [D]$$

K_2 爲另一比例因數。

A 與 B 未作用前，其濃度最高，而 $v \rightarrow$ 最大，此時 C 及 D 尙未生成，故 $v \leftarrow = 0$ 。A 與 B 作用時生成 C 及 D，而 A 與 B 之濃度遂降低，故 $v \rightarrow$ 亦降低，俟 C 及 D 之濃度逐漸增大時， $v \leftarrow$ 亦增加。最後始達平衡點，此時各方之速度相等，即 $v \rightarrow = v \leftarrow$ ，故

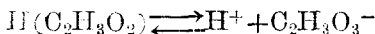
$$K_1 [A] \times [B] = K_2 [C] \times [D]$$

移項得

$$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

K 爲一常數，乃 K_2 除 K_1 之商，特稱曰質量作用常數 (mass action constant)。

此種代數式 (algebraic expression) 對於可逆反應之研究極爲有用，觀於次例即可信而不謬：例如一物質如醋酸在水溶液內電離時，其可逆反應，可以次方程式表之：



因此反應可逆，故爲質量作用律所支配，而可以次式表示其關係：

$$\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H(C_2H_3O_2)]} = K$$

此式表明常數 K 等於未電離醋酸濃度 $[H(C_2H_3O_2)]$ 除氫離子濃度 $[H^+]$ 與醋酸離子濃度 $[C_2H_3O_2^-]$ 之積，特稱曰電離常數 (ionization constant)。

今試舉一例以說明電離常數之計算法。

例 1.——某溶液每升含醋酸 0.1 摩爾，由精確之測定，已知醋酸在該溶液中，電離度爲 1.34%，換言之，即 0.1 摩爾醋酸可發生 0.00134 摩爾 H^+ 離子，同時可發生 0.00134 摩爾 $C_2H_3O_2^-$ 離子。故不電離之醋酸當爲 $0.1000 - 0.00134 = 0.09866$ 摩爾。因溶液爲 1 升，故各物質濃度之每升摩爾數如次：

$$[H^+] = 0.00134 \text{ 摩爾/升} \quad [C_2H_3O_2^-] = 0.00134 \text{ 摩爾/升}$$

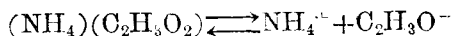
$$[H_2C_2H_3O_2] = 0.09866 \text{ 摩爾/升}$$

$$K = \frac{(0.00134) \times (0.00134)}{(0.09866)} = 0.000182$$

必須牢記者，K 之值爲一常數，縱令溶液之濃度變更，或溶液內有醋酸鹽存在，此值亦不發生變化。觀於次表，即可知溶液之濃度雖變，然 K 之值並不受影響。表內示明醋酸溶液在各種濃度時之電離常數 K，及醋酸之電離百分數。細察表中 K 值，略有不同，此乃測量時之差誤，並有所變化也。

溶液之濃度(摩爾/升)	電離百分數	K
0.1	1.34	0.0000182
0.08	1.50	0.0000183
0.03	2.45	0.0000185
0.01	4.17	0.0000181

今試加一種可溶性醋酸鹽如醋酸銨於該醋酸溶液內，以觀其效應：設溶解 0.1 摩爾(7.7 克)醋酸銨於該溶液內，再行蒸發使容積仍爲 1 升。此時醋酸銨之電離，可以次方程式表之：



一般言之，電離甚弱之酸，其所成之鹽，電離度亦甚高，例如 $(NH_4)(C_2H_3O_2)$ 在 0.1M 溶液內，其電離度可達 84% 是。故 1 摩爾 $(NH_4)(C_2H_3O_2)$ 可發生 0.84 摩爾 NH_4^+ 離子及同數目之 $C_2H_3O_2^-$ 離子，即該 0.1M 摩爾溶液內，含

$$[NH_4^+] = 0.1 \times 0.84 = 0.084 \text{ 摩爾/升}$$

$$[C_2H_3O_2^-] = 0.1 \times 0.84 = 0.084 \text{ 摩爾/升}$$

溶液內所含之 $C_2H_3O_2^-$ 離子，有二來源，其一來自醋酸其一來自醋酸銨：

$$\text{由醋酸而來之 } [C_2H_3O_2^-] = 0.00134 \text{ 摩爾/升}$$

$$\text{由 } (NH_4)(C_2H_3O_2) \text{ 而來之 } [C_2H_3O_2^-] = 0.084 \text{ 摩爾/升}$$

$$\frac{[C_2H_3O_2^-] \text{ 之總濃度}}{=} = 0.08534 \text{ 摩爾/升}$$

但 $\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H(C_2H_3O_2)]} = 0.0000182$, 而 $[C_2H_3O_2^-]$ 之值已變為 0.08534。

在一定容積之溶液內，增加 $C_2H_3O_2^-$ 離子數，其效應每分鐘能增多 H^+ 離子與 $C_2H_3O_2^-$ 離子相衝撞之次數，結果每分鐘可生較多之 $H(C_2H_3O_2)$ 分子，於是溶液內未電離醋酸之濃度，較加入醋酸鉍前為高。

然未電離醋酸之濃度，增加有限，極其量不過自 0.09866 摩爾/升增至 0.1 摩爾/升。因 $C_2H_3O_2^-$ 離子較前增大 $\frac{0.08534}{0.00134}$ 或 64 倍，故 H^+ 離子與 $C_2H_3O_2^-$ 離子之衝撞次數，較前當增大 64 倍。未電離醋酸濃度增加 $63/64 \times 0.00134$ 或 0.00132 摩爾/升。故增加後未電離醋酸之濃度 $[H(C_2H_3O_2)]$ 為

$$\frac{0.09866}{0.00134} \text{ 摩爾/升}$$

將 $[C_2H_3O_2^-]$ 及 $[H(C_2H_3O_2)]$ 之值代入次式，

$$\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H(C_2H_3O_2)]} = 0.0000182$$

得

$$\frac{[H^+] \times (0.08534)}{(0.09998)} = 0.0000182$$

故 $[H^+] = \frac{0.09998 \times 0.0000182}{0.08534} = 0.000021$ 摩爾/升

將此值與未加入 $(NH_4)(C_2H_3O_2)$ 前 $[H^+]$ 之值 (0.00134 摩爾/升) 相比較，證明加入 $(NH_4)(C_2H_3O_2)$ 後，氫離子濃度 $[H^+]$ 較前已降低 $\frac{0.000021}{0.00134}$ 或 $\frac{1}{64}$ 。

醋酸鈉或其他可溶性醋酸鹽亦有相同之效應。此種效應係因二物質如 $H(C_2H_3O_2)$ 及 $(NH_4)(C_2H_3O_2)$ 之共同離子而生。如此所生之效應 (茲所舉者能降低氫離子濃度) 稱曰共同離子效應(common ion effect)。

必須留意者，為質量作用式所用之濃度，均以每單位容積摩爾數表

之，並非以每單位容積克數表之，而反應之速度係與分子數或離子數成正比，並非與離子之克數成比例也。若問題係以克數或立方厘米數表示溶液之量，則須變為每單位容積之摩爾數，如下列各例所示者然。

例 2.——氯化鎂溶液每 100 立方厘米含 $MgCl_2$ 0.2 克。假定氯化鎂可完全電離。試求鎂離子之濃度 $[Mg^{++}]$ 。

解——100 立方厘米溶液內含 0.2 克 $MgCl_2$ ，故 1000 立方厘米內應含 $MgCl_2$ 2 克。因 1 摩爾氯化鎂之重量為 $24.32 + (2 \times 35.45)$ 或 95.22 克，故該溶液 $MgCl_2$ 之濃度為每升 $\frac{2}{95.22}$ 或 0.0210 摩爾，簡作 0.0210 摩爾/升。換言之，該溶液含 $MgCl_2$ 0.0210 摩爾。

摩爾濃度 (molar concentration) 與 電離度 (degree of ionization) 之相乘，等於溶液內離子濃度。此種濃度，習慣上，以每升摩爾數表之。

因 $MgCl_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + Cl^- + Cl^-$ ，且氯化鎂可完電離，故鎂離子之濃度為

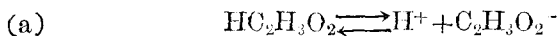
$$[Mg^{++}] = 0.0210 \text{ 摩爾/升}$$

例 3.——鹽酸溶液每 100 立方厘米含 2.5 立方厘米 6N HCl，試求其摩爾濃度。

解——2.5 立方厘米 6N HCl 被稀釋至 100 立方厘米，則鹽酸之濃度隨容積之增大而降低。故其當量值變為 $\frac{2.5}{100} \times 6 = 0.15N$ 。

HCl 之一當量溶液與一摩爾溶液等。(何故?) 故 0.15 當量 HCl 溶液為 0.15 摩爾，簡作 0.15 M。

例 4.——已知醋酸之電離常數為 18×10^{-5} 。試求 0.05 摩爾醋酸溶液內 (a) 氫離子濃度 $[H^+]$ 及 (b) 醋酸之電離度。



設 $X = [H^+]$ ，則 $[C_2H_3O_2^-] = X$ 及 $0.05 - X = [H(C_2H_3O_2)]$ 。

因 $\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H(C_2H_3O_2)]} = K$ ，故

$$\frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[H(C_2H_3O_2)]} = \frac{X^2}{0.05 - X} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$X^2 = (9.0 \times 10^{-7}) - (1.8 \times 10^{-5})X$$

$$X^2 + (1.8 \times 10^{-5})X - (9.0 \times 10^{-7}) = 0$$

解此二次方程式，得

$$X = [H^+] = [C_2H_3O_2^-] = 9.4 \times 10^{-4} \text{ 摩爾/升}$$

(b) 電離度為

$$\frac{9.4 \times 10^{-4}}{0.05} \times 100 \% = \frac{9.4 \times 10^{-4} \times 100}{5.0 \times 100} = \frac{9.4}{5.0} = 1.88 \%$$

例 5.——設醋酸之電離常數為 1.8×10^{-5} ，其電離度為 1.3 %。試求氫離子濃度。

設 $X = HC_2H_3O_2$ 之摩爾濃度，則 $X \times 0.013 = [H^+] = [C_2H_3O_2^-]$ ；
 $X - (0.013X) = [H(C_2H_3O_3)]$ 。

將此等數值代入質量作用式中，得

$$\frac{0.013X \times 0.013X}{X - (0.013X)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

同以 X 除分母及分子，得

$$16.9 \times 10^{-5} X = 1.776 \times 10^{-5}$$

解之，得

$$X = \frac{1.776}{16.9} = 0.105 \text{ 摩爾}$$

故氫離子濃度 $[H^+]$ 為

$$0.105 \times 0.013 = 0.00136 \text{ 或 } 1.36 \times 10^{-3} \text{ 摩爾/升}$$

P_H 值之表示法及其決定

純水電離甚微，其電離方程式如次：



應用質量作用律，得次式：

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]} = K$$

因水離解 (dissociation) 甚微， $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 雖有變化，對於 $[H_2O]$ 之值亦無何影響。故 $[H_2O]$ 可視為一常數。設以 K_1 表 $[H_2O]$ 之值，則

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{K_1} = K \text{ 或 } [H^+] \times [OH^-] = K_1 \times K = K_{H_2O}$$

K_{H_2O} 等於水之離子積 (ion product)。由實驗已知在 $25^\circ C$ 時， $K_{H_2O} = 1 \times 10^{-14}$ 。換言之，即 H^+ 與 OH^- 濃度之積等於 1×10^{-14} 。若 $[H^+]$

降低，則 $[\text{OH}^-]$ 增大；反之，若 $[\text{H}^+]$ 增大，則 $[\text{OH}^-]$ 降低。

純水內氫離子濃度 $[\text{H}^+]$ 及氫氧離子濃度 $[\text{OH}^-]$ 等於 1×10^{-7} 摩爾/升。因水為中性物質，故一種中性溶液之 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 可視為等於 1×10^{-7} 摩爾/升。

設有一略呈酸性之溶液，已知其中 $[\text{H}^+]$ 為 1×10^{-6} 摩爾/升，則因

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-6}} = 1 \times 10^{-8} \text{ 摩爾/升}$$

由此可知一溶液內， $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ 或 $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ 時，則該溶液為酸性溶液；反之， $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ 或 $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ 時，則其溶液為鹼性溶液。

習慣上吾人以 $\frac{1}{[\text{H}^+]}$ 之對數表示一溶液之酸度 (acidity) 或鹼度 (alkalinity)。依此所示之酸度或鹼度，特稱曰 P_{H} 值 (P_{H} value)。茲以方程式示之如次：

$$P_{\text{H}} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

如已知溶液內氫離子濃度，則 P_{H} 值可直接求之。例如某溶液內 $[\text{H}^+]$ 為 1×10^{-3} 摩爾/升，則

$$P_{\text{H}} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \log \frac{1}{10^{-3}} = \log 10^3 = 3$$

茲將 $[\text{H}^+]$ 與 P_{H} 值之關係以表闡明之：

	酸 性						中 性	鹼 性							
$[\text{H}^+]$	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	
P_{H}	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

此表表明：凡酸性溶液，其 $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ 或 $P_{\text{H}} < 7$ ；中性溶液其 $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ 或 $P_{\text{H}} = 7$ ；鹼性溶液其 $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ 或 $P_{\text{H}} > 7$ 。

茲舉二例以闡明 P_{H} 值與 $[\text{H}^+]$ 之計算法。

例 6.——一溶液之 $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-3}$ 摩爾/升。試求其 P_{H} 值。

$$P_{\text{H}} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \log \frac{1}{3 \times 10^{-3}} = \log \frac{10^3}{3} = \log 10^3 - \log 3 = 3.0 -$$

$$0.48 = 2.52$$

因 $P_H = 2.52$, 故 $[H^+] = 10^{-2.52}$ 而 $[OH^-] = 10^{-11.48}$.

例 7.——溶液之 P_H 值為 6.5。試求其 $[H^+]$ 。

$$P_H = \log \frac{1}{[H^+]} = 6.5$$

$$\frac{1}{[H^+]} = \text{Colog} 6.5 = 10^6 \times 3.1$$

$$[H^+] = \frac{1}{3.1 \times 10^6} = 0.30 \times 10^{-6} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ 摩爾/升}$$

校核:

$$P_H = \log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{1}{3.0 \times 10^{-7}} = \log \frac{10^7}{3} = 7 - 0.47 = 6.5$$

習 題 一

723. 某溶液每 100 立方厘米含 5 立方厘米 12N HCl, 試求其中鹽酸之濃度。
答: 0.6 摩爾,
724. 一硫酸溶液, 每 100 立方厘米含 10 立方厘米 36N H₂SO₄, 試求其摩爾濃度。
答: 1.8 摩爾。
725. 一種硫酸鎘溶液, 每 100 立方厘米含 0.25 CdSO₄, 試求其摩爾濃度。
答: 0.0119 摩爾,
726. 設以 0.75 克氯化鉛溶解而成 1 升溶液, 何為其摩爾濃度? 答: 0.00269 摩爾。
727. 一鹽酸溶液每 100 立方厘米含 2.5 立方厘米鹽酸 (比重 1.1983, 含 HCl 重量 39.83%)。試求該溶液之摩爾濃度。
答: 0.3275 摩爾。
728. 一溶液每 400 立方厘米含 8 立方厘米 6N HC₂H₃O₂ 及 16 立方厘米 6N NH₄C₂H₃O₂。試求各物質之摩爾濃度。 答: 0.12 摩爾 HC₂H₃O₂; 0.24 摩爾 NH₄C₂H₃O₂。
729. 一溶液每 50 立方厘米含 2 立方厘米 5N NH₄OH 及 10 立方厘米 5N NH₄Cl。試求各物質之摩爾濃度。 答: 0.2 摩爾 NH₄OH; 1 摩爾 NH₄Cl。
730. 設以 5 立方厘米鹽酸 (比重 1.1983, 含 HCl 重量 39.86%) 稀釋至 50 立方厘米。假定該溶液內鹽酸之電離度為 78% 試求 $[H^+]$ 。
答: 1.092 摩爾/升。
731. 一硫酸溶液, 每 100 立方厘米內含 8 立方厘米 36N H₂SO₄。假定該硫酸可電離至 45%。試求該溶液之 $[H^+]$ 。
答: 0.648 摩爾/升。
732. 氯化鉛溶液每升含 Pb⁺⁺ 3.36×10^{-4} 摩爾。試求氯化鉛之重量。
答: 0.0934 克。

733. 一溶液每 100 立方厘米含 CdCl_2 0.0048 克。假定 CdCl_2 可完全電離。試求該溶液之 $[\text{Cd}^{++}]$ 。
答： 2.6×10^{-4} 摩爾/升。
734. 一溶液每 100 立方厘米含 PbCl_2 0.027 克。假定 PbCl_2 可完全電離。試求 $[\text{Pb}^{++}]$ 。
答： 9.70×10^{-4} 摩爾/升。
735. 今有鉻酸鉀溶液，每 100 立方厘米含 0.5 立方厘米 2N K_2CrO_4 。試求其摩爾濃度。
答： 0.05 摩爾。
736. 試求 (a) 0.1 摩爾氫氧化銨溶液之電離常數，假定其電離度為 0.4%，(b) 0.1 摩爾氫氰酸之電離濃度，假定其電離度為 7.0%。
答： (a) 1.6×10^{-6} ；(b) 5.25×10^{-4} 。
737. 假定 0.1 摩爾 (a) 氫氰酸溶液之電離度為 0.01% (b) 氫氧化鈣溶液之電離度為 80%。試求各溶液之電離常數。
答： (a) 1×10^{-9} ；(b) 0.102×10^{-2} 。
738. 假定 (a) 1 摩爾 HCl 溶液之電離度為 85%，(b) 0.1 摩爾 HCl 溶液之電離度為 90%，(c) 0.5 摩爾 HCl 溶液之電離度為 88%，試求各溶液之電離常數。
答： (a) 4.816；(b) 0.81；(c) 3.226。
739. 假定醋酸之電離常數為 1.8×10^{-5} ，試求 0.5 摩爾 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液之氫離子濃度。
答： 2.99×10^{-3} 摩爾/升。
740. 氫氧化銻之電離常數為 1.8×10^{-5} 。試求 0.05 摩爾 NH_4OH 溶液之 OH^- 離子濃度。
答： 9.39×10^{-4} 摩爾/升。
741. 氫氰酸之電離常數為 7.0×10^{-10} 。試求 0.2 摩爾 HCN 溶液之氫離子濃度。
答： 1.179×10^{-5} 摩爾/升。
742. 假定 (a) 0.1 摩爾 LiOH 溶液之電離度為 63%，(b) 1 摩爾 LiOH 溶液之電離度為 50%。試求各溶液電離常數。
答： (a) 0.1072；(b) 0.5。
743. 試求 $\frac{N}{64}$ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶液之電離常數。假定其電離度為 93%。
答： 0.0028。
744. 氫氧化銻之電離常數為 9.55×10^{-6} 。試求 0.38 N NH_4OH 溶液之電離度。
答： 0.499%。
745. 試求 $\frac{N}{60}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液之電離常數。假定其電離度為 92%。
答： 2.7×10^{-3} 。
746. 試求 $\frac{N}{50}$ HNO_2 溶液之電離常數。假定其電離度為 40%。
答： 5.33×10^{-3} 。
747. 0.1 摩爾 HNO_2 溶液之電離常數為 5×10^{-4} 。試求其電離度。
答： 6.82%。
748. 醋酸之電離常數為 1.8×10^{-5} 。試求 $\frac{N}{20}$ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液之電離度。
答： 1.87%。
749. 醋酸之電離常數為 1.8×10^{-5} 。試求 0.04 摩爾 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液之電離度。
答： 2.09%。
750. 試就 (a) 5×10^{-6} 及 (b) 7.3×10^{-7} 各 $[\text{H}^+]$ 值以求其相當之 P_H 值。
答： (a) 5.3；(b) 6.14。

751. 試就(a) 2.6×10^{-8} 及 (b) 5.9×10^{-10} 各 $[H^+]$ 值以求其相當之 P_H 值。

答: a) 4.6; (b) 9.2.

752. (a) 0.3N HCl, 電離可達 90%, (b) 0.05 HCl, 電離可達 93%。試求各溶液之 $[H^+]$ 及 $[OH^-]$, 並將所得之 $[H^+]$ 表明(a) 及 (b)中之 P_H 值。

答: (a) $[H^+] = 0.12 = 10^{-0.92}$, $[OH^-] = 8.3 \times 10^{-14} = 10^{-13.08}$, $P_H = 0.57$

(b) $[H^+] = 0.047 = 10^{-1.33}$, $[OH^-] = 2.15 \times 10^{-13} = 10^{-12.67}$, $P_H = 1.33$

753. 試就(a) 6.2 及 (b) 2.3 各 P_H 值以求其相當之 $[H^+]$ 。

答: (a) 6×10^{-7} ; (b) 5×10^{-3} .

754. 試將(a) 5.6 及 (b) 9.5 各 P_H 值變為 $[H^+]$ 。

答: (a) 2.5×10^{-6} ; (b) 3×10^{-10} .

755. 試就(a) 7.5 及 (b) 4.05 各 P_H 值以求其相當之 $[H^+]$ 。

答: (a) 2.5×10^{-8} ; (b) 1×10^{-5} .

756. (a) 0.01N HCl 溶液。電離可達 92%, (b) 0.001N NaOH 溶液, 假定可完全電離。試求各溶液之 P_H 值及 $[OH^-]$ 。

答: (a) $P_H = 2.04$; $[OH^-] = 0.91 \times 10^{-12} = 10^{-11.04}$ (b) $P_H = 11$; $[OH^-] = 10^{-3}$.

757. (a) 0.1N $HC_2H_3O_2$ 溶液之電離度為 1.34%, (b) 0.1N NH_4OH 溶液之電離度為 1.3%。試求各溶液之 P_H 值。

答: $P_H = 2.87$; $P_H = 11.11$.

758. (a) 0.05 摩爾 HCN 溶液, 電離可達 0.01%, (b) 0.01 摩爾 $HC_2H_3O_2$ 溶液。電離可達 4.15%。試求各溶液之 P_H 值。

答: (a) $P_H = 5.30$; (b) $P_H = 3.38$.

759. (a) 0.08 摩爾 $HC_2H_3O_2$ 溶液。電離可達 1.5%, (b) 0.001 摩爾 HCl 溶液。電離可達 100%。試求各溶液之 P_H 值及 $[OH^-]$ 。

答: (a) $P_H = 2.92$; $[OH^-] = 1.5 \times 10^{-12} = 10^{-11.83}$ (b) $P_H = 3$; $[OH^-] = 10^{-11}$.

760. 以 1 摩爾醋酸鈉加於 1 摩爾醋酸溶液內。假定所得之新溶液為 1 升。醋酸鈉之電離度為 53%, 醋酸之電離度為 0.42%。試求新溶液之氫離子濃度。 答: 3.31×10^{-5} 摩爾/升。

761. 設以 1 摩爾氯化銨溶解於 1 升之 1 摩爾氫氧化鈉溶液內, 假定氯化銨之電離度為 8.6%。氫氧化銨之電離度為 0.4%。試求溶液內 OH^- 之濃度。

答: 1.85×10^{-5} 摩爾/升。

762. 茲有醋酸溶液 400 立方厘米內, 含 8 立方厘米 6N $HC_2H_3O_2$ 。今加醋酸鈉 7.7 克。假定醋酸之電離度為 1.34%, 醋酸鈉之電離度為 53%。問加醋酸鈉後溶液之氫離子濃度如何?

答: 1.87×10^{-5} 摩爾/升。

763. 茲有 NH_4OH 溶液 50 立方厘米, 含 3 立方厘米 5N NH_4OH 。今加 25 立方厘米 5N NH_4Cl 。已知氫氧化銨之電離度為 0.4%, 氯化銨之電離度為 86%。問加 NH_4Cl 後, 溶液之 OH^- 離子濃度如何?

答: 4.4×10^{-7} 摩爾/升。

764. 茲有醋酸溶液 300 立方厘米, 含 10 立方厘米醋酸 (比重 1.035, 含 $HC_2H_3O_2$ 重量 25%)。今加比重 1.30 含 $NH_4C_2H_3O_2$ 重量 50% 之醋酸鈉溶液 20 立方厘米, 已知醋酸之電離度為 1.34%, 醋酸鈉之電離度為 53%。問加醋酸鈉後, 溶液之氫離子濃度較前降低

幾倍?

答:原值之 $\frac{0.0000105}{0.00164}$ 或 $\frac{1}{153}$

習 題 二

765. 茲有醋酸溶液 200 立方厘米, 含 10 立方厘米醋酸 (比重 1.0783, 含 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 重量 28%), 今加 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1.64 克, 醋酸之電離度為 1.34%, 醋酸的之電離度為 52%, 問加醋酸鈉後, 溶液之 $[\text{H}^+]$ 較前降低幾倍?

766. 茲有氫氧化銨溶液 50 立方厘米 含 20 立方厘米 5N NH_4OH 。今加氯化銨 25 克。假定氫氧化銨之電離度為 0.5%, 氯化銨之電離度為 80%。試由計算法表明溶液內 $[\text{OH}^-]$ 所降低之倍數。

767. 茲有醋酸溶液 95 立方厘米, 含 5 立方厘米 6N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。今加 5 立方厘米 6N $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。已知醋酸的電離度為 1.34%, 醋酸鈉之電離度為 52%。試求溶液內之氫離子濃度。

768. 已知某溶液之容積為 50 立方厘米, 含 2 立方厘米 5N NH_4OH 。今加 10 立方厘米 5N NH_4Cl 。設氫氧化銨及氯化銨之電離度, 順次為 0.5% 及 85%。問加氯化銨後, 溶液之 $[\text{OH}^-]$ 降低幾倍?

769. 已知某溶液之容積為 150 立方厘米, 含 3 立方厘米 5N NH_4OH 。今加 NH_4Cl 6.7 克。設溶液內氫氧化銨之電離度為 1.0%, 氯化銨之電離度為 80%。問加氯化銨後, 溶液內 $[\text{H}^+]$ 及 $[\text{OH}^-]$ 降低幾倍?

770. 已知一氫氧化銨溶液之容積為 50 立方厘米, 內含 2 立方厘米 5N NH_4OH 。今加 25 立方厘米 5N NH_4Cl 。設 氫氧化銨及氯化銨之電離度順次為 0.5% 及 80%。試求溶液內之 $[\text{OH}^-]$ 。

771. 茲有醋酸溶液 335 立方厘米, 含 9 立方厘米 6N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。今加 15 立方厘米 6N $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 。已知醋酸及醋酸鈉之電離度順次為 1.34% 及 52%。試求溶液內之 $[\text{H}^+]$ 。

772. 假定醋酸及醋酸鈉之電離度順次為 1.34% 及 52%。問每升含 0.1 摩爾 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 及 0.1 摩爾 $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之溶液, 其氫離子濃度如何?

773. 假定氫氧化銨及氯化銨之電離度順次為 0.4% 及 80%。設加 0.5 摩爾 NH_4Cl 於 0.1 摩爾 NH_4OH 溶液 1 升中。問溶液內之 $[\text{OH}^-]$ 如何?

774. 假定醋酸及醋酸鈉之電離度順次為 1.3% 及 80%。問每升含 0.25 摩爾 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 及 16.4 克 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之溶液, 其氫離子濃度如何?

775. 假定氫氧化銨及氯化銨之電離度順次為 0.5% 及 84%。問每升含 0.5 摩爾 NH_4OH 及 40 克 NH_4Cl 之溶液, 其 $[\text{OH}^-]$ 如何?

776. HCN 之電離常數為 7×10^{-10} , 其電離度為 0.01%。試求該酸之 (a) 摩爾濃度及 (b) 氫離子濃度。

777. NH_4OH 溶液之電離常數為 1.8×10^{-5} , 其電離度為 0.5%。試求其 (a) 摩爾濃度及 (b) OH^- 離子濃度。

778. 氫氰酸之電離常數為 7×10^{-10} 。試求 0.1 摩爾 HCN 溶液之氫離子濃度。
779. 醋酸之電離常數為 1.8×10^{-5} 。試求 0.5 摩爾 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶液之氫離子濃度。
780. 氫氧化銨之電離常數為 1.8×10^{-5} 。試求 0.2 摩爾 NH_4OH 溶液之氫氧離子濃度。

第十五章

提 要

飽和溶液及過飽和溶液係以動力學之觀點為基礎。

溶解度。難溶性物質之溶解度，以其在溶液內『發生離子』一詞表之，最為便利。

溶度積。溶解度(微溶性物質之溶解度)係以已溶物質(溶質)所發生之離子濃度積表之。

由 BaCO_3 之溶解度(以每升克數表之)計算 $(\text{Ba}^{++}) \times (\text{CO}_3^{--})$ 之溶度積。並計算 $(\text{Ag}^+)^2 \times (\text{CrO}_4^{--})$ 之溶度積。

在定性分析中，以 H_2S 使第二組陽離子與第三組陽離子分離，為一種分段沈澱作用。

$(\text{H}^+)^2 \times (\text{S}^{--}) = 1.1 \times 10^{-23}$ 。

硫化物離子之濃度 (S^{--}) 係加一定量 HCl 於溶液內調節之。 HCl 電離時發生一定之氫離子濃度 (H^+) 。

適當調整 (H^+) ，使 (S^{--}) 濃度達於最高值，可使第二組陽離子完全沈澱以成硫化物。但不能使第三組陽離子同時沈澱，換言之，即 $(\text{S}^{--}) \times (\text{第二組陽離子}) > \text{該組金屬硫化物之溶度積}$ ，但 $(\text{S}^{--}) \times (\text{第三組陽離子}) < \text{該組金屬硫化物之溶度積}$ 。

在鹼性溶液內使 (S^{--}) 達於最高值，可使第三組陽離子完全沈澱以成硫化物。

溶解度及溶度積

設以固態物質投入水中，則物質之分子脫離其固體而溶解於水，遂成溶液。俟物質之分子積集於溶液中達相當程度，一部份因急速運動，再回復固態，與固體結合，無論任何瞬間，溶解之分子數增加，則回復固態之分子數亦增加。終至溶液達一定之濃度，換言之，即每分鐘溶解之分子數適等於由濃溶液內回復固態之分子數。此時溶液內之分子數無增減，惟兩方向之作用仍繼續不斷。當此種物理平衡狀態($\text{A}_{\text{固體}} \rightleftharpoons \text{A}_{\text{溶解}}$)到達時，該溶液稱為被物質所飽和(saturated)。故稱曰飽和溶液(saturated solution)。此時仍可將其他物質溶解於該溶液內，至新物質分子溶解之速率，等於分子由溶液回復固態之速率為止。

如溫度升高，則分子速度增大，物質之溶解度亦大多數因而增加。

設將為某物質所飽和之溶液過濾之，次冷卻此飽和溶液，則已溶物質之分子，有離開溶液而成固體之傾向，故可減少溶液內每單位容積所含之分子數。此種關係，正與溫度對於溶解度之普通效應相吻合。此時兩方向

之作用仍繼續進行，直至在此新狀況內，每分鐘離開溶液之分子數等於每分鐘溶解之分子數為止。惟在此狀況內，並無固體析出，雖行過濾，此溶液亦無若何變化或破壞平衡之現象，不過成非常飽和狀態或不穩定狀態而已。今加入少許結晶物質，則該飽和溶液內析出沈澱。凡溶液達此狀況時，稱為過飽和(supersaturated)。

各種鹽類對於水之溶解度視狀況不同而變化甚大。在普通討論中或在實用上所稱多種不溶解於水之物質，並非絕對不可溶解，不過暗示其溶解度極微而已。吾人比較物質之溶解度時，每謂在 25° 時，1000 克水可溶解

330 克 NaCl

1.5×10^{-3} 克 AgCl

或

8.6×10^{-16} 克 CdS

此種表示溶解度之常法頗難令人滿意，尤以對於溶解度小之物質為甚。其實物質溶解度，當以物質在溶液內所發生之離子濃度表示之為最善；試今闡明之：設在某溫度下，有某物質之飽和溶液，今加另一物質於該飽和溶液內，使原物質之某種離子濃度增加，則原物質必從溶液中析出(沈澱)；例如加 25 立方厘米濃鹽酸於 100 立方厘米之氯化鎘 0.1 摩爾溶液內，導入硫化氫，不能析出 CdS 沈澱；但溶液 HCl 之量減少至適當程度，則 H₂S 能使 CdS 成黃色沈澱而析出。前一種情形，係因 H⁺ 離子濃度過高，抑制 H₂S 電離，以至 S⁻ 離子濃度不足使 CdS 飽和其溶液。可知比較上不溶性物質如 CdS 之溶解度，應以物質在溶液內所發生之離子表示之。詳言之，CdS 之溶解度以 Cd⁺⁺ 及 S⁻ 離子之濃度積表示之，即 [Cd⁺⁺] × [S⁻] = K。

簡言之，在某一定之溫度下，微溶性物質之溶液，在飽和狀況時總離子濃度之積，稱為該物質在該溫度時之『溶度積』(solubility product)。簡作 S.P.，此積為一常數。

此種濃度，係以每升摩爾數(m/l)表之。今為闡明溶度積起見，試以碳酸鎂之溶解度(每升克數)為例，計算其溶度積 [Ba⁺⁺] × [CO₃⁻]。碳酸鎂為一種溶解度甚微之物質。

例 1.——BaCO₃ 在 25°C 時之溶解度為 1.3×10^{-2} 克/升。試計算其溶度積(S.P.)。

1 摩爾 $\text{BaCO}_3 = 137.37 + 12.00 + (3 \times 16.00) = 197.37$ 克 BaCO_3 。
每升含 197.37 克 BaCO_3 之溶液其濃度每升含 BaCO_3 1 摩爾，每升含

BaCO_3 1 克之溶液。其濃度為每升含 $\text{BaCO}_3 \frac{1}{197.37}$ 摩爾，故每升含

$\text{BaCO}_3 1.3 \times 10^{-2}$ 克之溶液，其濃度為每升含 $\text{BaCO}_3 (1.3 \times 10^{-2}) \times \frac{1}{197.37}$

摩爾，即 0.658×10^{-4} 摩爾/升。 BaCO_3 電離時，其離子方程式如次：



在此稀溶液內，碳酸鋇電離，實際上達於完全，即完全分裂而成離子。

每分子碳酸鈉發生 1 Ba 離子及 1 CO_3 離子，故在溶液內， Ba^{++} (及 CO_3^{--}) 離子之濃度與溶液內 BaCO_3 之濃度相等，即

$$\text{Ba}^{++} \text{ 離子濃度} = 0.658 \times 10^{-4} \text{ 摩爾/升}$$

$$\text{CO}_3^{--} \text{ 離子濃度} = 0.658 \times 10^{-4} \text{ 摩爾/升}$$

習慣上以方括弧表示濃度，例如 $[\text{Ba}^{++}]$ 係表示鋇離子每升摩爾數 (m/l) 是也。

BaCO_3 之溶度積為 Ba^{++} 及 CO_3^{--} 離子在 BaCO_3 飽和溶液內之濃度之相乘積，即

$$[\text{Ba}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}] = (0.658 \times 10^{-4}) \times (0.658 \times 10^{-4}) =$$

$$4.329 \times 10^{-9} \text{ (摩爾/升)}^2$$

計算任何微溶性物質之溶度積時，學者必須牢記離子濃度係以每升摩爾數表之。故當物質之溶解度以每升克數或每立方厘米克數或 100 立方厘米克數表示時，必先求出該物質之摩爾濃度，然後以電離度乘之，遂得離子濃度 (每升摩爾數)。

總而言之，溶度積之意義可簡括如次：微溶性物質在飽和溶液內，其總離子濃度之積為一常數。其求法係將 1 摩爾物質離解所得之摩爾數作為各種總離子濃度之乘積，然後依上述之法求之：

設以 M_xN_y 表 1 摩爾微溶性物質，則電離時可以次式表示之：



其溶度積之方程式如次：

$$S.P_{\text{M}_x\text{N}_y} = [\text{M}^{+++}]^x \times [\text{N}^{---}]^y = K_{\text{M}_x\text{N}_y}$$

$[\text{M}^{+++}]$ 表 M^{+++} 之總離子濃度， $[\text{N}^{---}]$ 表 N^{---} 之總離子濃度。

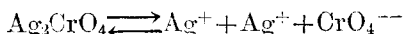
例 2.—— Ag_2CrO_4 之溶解度為每 100 立方厘米 3.6×10^{-3} 克。其電離度為 90%。試求 Ag_2CrO_4 之溶度積。

第一步——1 摩爾 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = (2 \times 107.88) + 52.01 + (4 \times 16.00) = 331.77$ 克 Ag_2CrO_4 。

題示 Ag_2CrO_4 之溶解度為每 100 立方厘米 3.6×10^{-3} 克，即 3.6×10^{-2} 克/升。

每升含 331.77 克 Ag_2CrO_4 之溶液，其濃度為每升含 Ag_2CrO_4 1 摩爾，每升含 1 克 Ag_2CrO_4 之溶液，其濃度為每升含 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \frac{1}{331.77}$ 摩爾。故每升含 3.6×10^{-2} 克 Ag_2CrO_4 之溶液，其濃度為每升 $(3.6 \times 10^{-2}) \frac{1}{331.77}$ 摩爾，即 0.000108 摩爾/升，或 1.08×10^{-4} 摩爾/升。換言之，即 Ag_2CrO_4 飽和溶液內之摩爾濃度為 1.08×10^{-4} 摩爾/升。

第二步—— Ag_2CrO_4 在溶液內電離時其離子方程式如次：



其電離度為 90%，故每種離子之濃度為

$$(1.08 \times 10^{-4}) \times 90\% = 0.000097 \text{ 摩爾/升} = 9.7 \times 10^{-5} \text{ 摩爾/升。}$$

第三步——由上方程式，1 摩爾 Ag_2CrO_4 生 2 摩爾 Ag^+ 及 1 摩爾 CrO_4^{--} ，故 1.08×10^{-4} 摩爾/升之 Ag_2CrO_4 可發生 $2 \times (9.7 \times 10^{-5})$ 摩爾/升之 Ag^+ 及 9.7×10^{-5} 摩爾/升之 CrO_4^{--} 。

Ag^+ 之總濃度 $[\text{Ag}^+] = 2 \times (9.7 \times 10^{-5})$ 摩爾/升 $= 1.94 \times 10^{-4}$ 摩爾/升 $= 19.4 \times 10^{-5}$ 摩爾/升。

CrO_4^{--} 之總濃度 $[\text{CrO}_4^{--}] = 9.7 \times 10^{-5}$ 摩爾/升。

第四步—— Ag_2CrO_4 之 S.P. $= [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{--}] = (19.4 \times 10^{-5})^2 \times (9.7 \times 10^{-5}) = 3.64 \times 10^{-12} = \text{S.P.}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ 。

例 3.——氟化鉛之溶度積為 3.2×10^{-8} 。試求 PbF_2 飽和溶液內之 Pb^{++} 離子濃度 $[\text{Pb}^{++}]$ 。

題示 PbF_2 之 S.P. $= [\text{Pb}^{++}] \times [\text{F}^-]^2 = 3.2 \times 10^{-8}$ 。

設 $X = [\text{Pb}^{++}]$ 則 $2X = [\text{F}^-]$

$$[\text{Pb}^{++}] \times [\text{F}^-]^2 = X \times (2X)^2 = 3.2 \times 10^{-8} = 32.0 \times 10^{-9}$$

$$4X^3 = 32.0 \times 10^{-9}$$

$$X^3 = 8.0 \times 10^{-9}$$

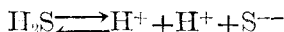
$$X = 2.0 \times 10^{-3} \text{ 摩爾/升} = [\text{Pb}^{++}]$$

定性化學分析中硫化氫之沈澱作用

第二組金屬與第三組金屬之分離。 H^+ 離子濃度效應。——第二組包含 Hg、Pb、Bi、Cu、Cd、As、Sb、Sn 等金屬，均可於酸性溶液內成硫化物沈澱。第三組包含 Al、Cr、Zn、Fe、Mn、Co、Ni 等金屬，此等金屬在酸性溶液內遇硫化氫不生成硫化物沈澱，但在鹼性溶液內，可生硫化物沈澱。然此種分組法，對於溶液之酸量極有關係：若酸量過多，則遇硫化氫時，第二組金屬如 Cd、Pb 及 Sn 不能完全沈澱，一部分留於溶液內，以後在鹼性溶液內仍隨第三組金屬沈澱而出。反之，如酸量不足，則遇硫化氫時，第三組金屬如 Zn、Co 及 Ni 之一部分可隨第二組金屬沈澱而出。

使第二組金屬完全分離清楚，最重要之問題為使溶液內 HCl 之濃度適宜，及如何方可使酸量正確之法。應用電離學說及質量作用原理，可解決此問題。

硫化氫電離時其方程式如次：



此為一種平衡反應，受質量作用原理所支配。溶液內氫離子及硫化物離子之量係由 $[\text{H}^+] \times [\text{H}^+] \times [\text{S}^{--}] = K$ 或 $[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{--}] = K$ 之關係所支配。式中之方括弧用以表示濃度，例如 $[\text{H}^+]$ 乃指氫離子在溶液內每升摩爾數。K 之數值業已測定，且甚微小，即 1.1×10^{-23} 。 $[\text{H}^+]^2$ 或 $[\text{S}^{--}]$ 之濃度可變化，但 K 之值不變，即 $[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{--}]$ 之積常等於 1.1×10^{-23} 。若加少許鹽酸於 H_2S 之水溶液內，則 HCl 電離，生 H^+ 離子及 Cl^- 離子。

加 HCl 之前，溶液內之 H^+ 離子係由 H_2S 電離而來，但加 HCl 後，溶液內含有 HCl 所離解之 H^+ 離子，溶液內之 H^+ 離子濃度增加，但 $[\text{H}^+] \times [\text{H}^+] \times [\text{S}^{--}]$ 之相乘積仍等於 1.1×10^{-23} ，故硫化物離子之濃度 $[\text{S}^{--}]$ 必降低。

H_2S 水溶液內硫化物離子之濃度 $[\text{S}^{--}]$ 業已測定，為每升 1.2×10^{-15} 摩爾。

$$\text{因 } [\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{--}] = 1.1 \times 10^{-23} = K, \text{ 而 } [\text{S}^{--}] = 1.2 \times 10^{-15}$$

摩爾/升。

以 $[S^{-}]$ 之值代入之，得

$$[H^{+}]^2 = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{1.2 \times 10^{-16}} = 0.9166 \times 10^{-8}$$

$$[H^{+}] = \sqrt{0.9166 \times 10^{-8}} = 0.000095 \text{ 摩爾/升}$$

$$\text{或 } [H^{+}] = 9.5 \times 10^{-5} \text{ 摩爾/升。}$$

使第二組金屬沈澱時，通常使其溶液含 0.3 M 鹽酸。100 立方厘米溶液內含濃鹽酸(比重 1.2) 2.5 立方厘米或含比重 1.1 之鹽酸 5 立方厘米即成 0.3 M 之鹽酸溶液。今進而計算每 100 立方厘米內含 2.5 立方厘米濃鹽酸之當量值(normality)。

濃鹽酸之比重為 1.2，即 1 立方厘米重 1.2 克，因比重 1.2 之濃鹽酸含 HCl 49%，故 1 立方厘米之濃鹽酸含 0.40×1.2 或 0.48 克 HCl，而 2.5 立方厘米之鹽酸共含 2.5×0.48 或 1.2 克 HCl。因 100 立方厘米內含 2.5 立方厘米濃鹽酸，故含 1.2 克濃鹽酸。

凡一升容積內含物質一克分子量之溶液，稱曰克分子溶液或摩爾溶液(molar solution)。

由是可知鹽酸之摩爾溶液每升含 HCl 36.46 克，或每 100 立方厘米內含 HCl 3.646 克。故 100 立方厘米內含 2.5 立方厘米濃鹽酸之溶液為 $\frac{1.2}{3.646}$ 或 0.329 摩爾。

加入溶液內之鹽酸如已知其當量值，則可由第十四章所示之法求其摩爾濃度。例如濃鹽酸之當量值約 12 N，今每 100 立方厘米溶液內含 2.5 立方厘米 12 N HCl，因 HCl 之濃度隨溶液之增加而降低，故其當量值變為 $\frac{2.5}{100} \times 12 \text{ N}$ 或 0.3 N。而其摩爾值(molarity)為 0.3M，與上述所求得之值(0.329M)相近似。

鹽酸之摩爾溶液，電離可達 90%，即 1 摩爾 HCl 可發生 0.9 摩爾之 H^{+} 離子及 0.9 摩爾之 Cl^{-} 離子。故 0.329M 之 HCl 溶液每升可發生 0.9×0.329 或 0.2961 M H^{+} 離子。

H_2S 電離時亦發生 H^{+} 離子，但所生之 H^{+} 離子濃度，小於鹽酸溶液內所生之 H^{+} 離子濃度，即小於 0.000095 摩爾/升(見第 182 頁)，

故不必計較。

然 H^+ 離子濃度 $[H^+]$ 因所加鹽酸之電離作用，已由 0.000095 摩爾/升增至 0.2961 摩爾/升。故 S^{--} 離子濃度 $[S^{--}]$ 必須降低，蓋

$$[H^+]^2 \times [S^{--}] = 1.1 \times 10^{-23}$$

$$\text{即 } [S^{--}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2} \dots\dots(1)$$

今 $[H^+] = 0.2961$ 摩爾/升，以此值代入(1)式，得

$$[S^{--}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[0.2961]^2} = 12.5 \times 10^{-23} \text{ 摩爾/升}$$

由此可知 S^{--} 離子濃度 $[S^{--}]$ 已由 1.2×10^{-15} 摩爾/升降至 12.5×10^{-23} 摩爾/升，即降至原值 $\frac{12.5 \times 10^{-23}}{1.2 \times 10^{-15}} = \frac{1}{9,600,000}$ 。

今進而探討各種陽離子被 H_2S 沈澱時之完全程度。

(1) 鉛—— PbS 之溶度積為 4.2×10^{-28} ，故 $[Pb^{++}] \times [S^{--}] = 4.2$

$\times 10^{-28}$ ，因溶液內 $[S^{--}] = 12.5 \times 10^{-23}$ (見前)，故 $[Pb^{++}] = \frac{4.2 \times 10^{-28}}{12.5 \times 10^{-23}} =$

0.336×10^{-5} 或 0.0000336 摩爾/升。即該溶液每升含 Pb^{++} 離子 0.0000336 摩爾。此值與 0.0000336×278.12 克或 0.000934 克 $PbCl_2$ 相當，換言之，即每升溶液內有 0.000934 克 $PbCl_2$ 保持溶解狀態，不為 H_2S 所沈澱。故 100 立方厘米溶液內，不為 H_2S 所沈澱之 $PbCl_2$

應為 $\frac{1}{10} \times 0.000934 = 0.0000934$ 克。設溶液內共有 0.2 克 $PbCl_2$ ，

$PbCl_2$ 之分子量為 278.12。

則沈澱之 $PbCl_2$ 為 $0.2 - 0.0000934$ 或 0.1999066 克；而不沈澱之 $PbCl_2$ ，則因其量甚微，對於第三組全屬之處理，不致發生任何困難。由此可知 100 立方厘米溶液內含 2.5 立方厘米濃鹽酸時，其所產生之 S^{--} 離子濃度，足使 Pb^{++} 離子成 PbS 沈澱。

如溶液內 HCl 之量為前量之十倍，而與平常使第二組全屬與第三組金屬分離時所需之量相等，則

$$[S^{--}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{(10 \times 0.2961)^2} = 12.5 \times 10^{-25} \text{ 摩爾/升}$$

故每 100 立方厘米溶液內 $[Pb^{++}] = \frac{4.2 \times 10^{-28}}{12.5 \times 10^{-25}} = 0.336 \times 10^{-3} = 0.000336$ 摩爾。而不為 H_2S 所沈澱之 $PbCl_2$ 當為 $0.000336 \times 278.12 = 0.0934$ 克。

此值不能忽略。蓋 0.0934 克 $PbCl_2$ 為 0.2 克之 4.67%，留於溶液內可進入第三組中。

(2) 二價汞——已知 $[Hg^{++}] \times [S^{--}] = K = 4.0 \times 10^{-53}$,

但

$$[S^{--}] = 12.5 \times 10^{-25}$$

故

$$[Hg^{++}] = \frac{4.0 \times 10^{-53}}{12.5 \times 10^{-25}} = 3.2 \times 10^{-29}$$

即每升溶液含 Hg^{++} 離子 0.000,000,000,000,000,000,000,000,000,032 摩爾。此值與 $0.000,000,000,000,000,000,000,000,000,032 \times 271.52 = 0.000,000,000,000,000,000,000,000,008,68$ 克 $HgCl_2$ 相當，即每升溶液內有 8.68×10^{-27} 克 $HgCl_2$ 保持溶解狀態，或每 100 立方厘米溶液內有 8.68×10^{-26} 克 $HgCl_2$ 保持溶解狀態。此值甚微，雖使 H^+ 離子濃度增至極大，亦可忽略之。

(3) 鎳——已知 NiS 之溶度積為 1.4×10^{-24} ，即 $[Ni^{++}] \times [S^{--}] =$

1.4×10^{-24} 。但 $[S^{--}] = 12.5 \times 10^{-25}$ 故 $[Ni^{++}] = \frac{1.4 \times 10^{-24}}{12.5 \times 10^{-25}} = 0.0112$

摩爾/升。此值與 0.0112×129.6 或 1.451 克/升之 $NiCl_2$ 相當。即 100 立方厘米溶液內含 2.5 立方厘米濃鹽酸時，則每升溶液必有 1.451 克 $NiCl_2$ 保持溶解狀態。

如 100 立方厘米溶液內所含之 $NiCl_2$ 超過 0.1451 克，則多餘之數必隨第二組金屬沈澱而出。

然當 2.5 立方厘米之濃鹽酸溶液尚未加入以前，導入硫化氫之際， $[S^{--}] = 1.2 \times 10^{-15}$ (見第 182 頁)。此時，

$$[Ni^{++}] \times [S^{--}] = 1.4 \times 10^{-24}$$

$$[S^{--}] = 1.2 \times 10^{-15} \text{ 摩爾/升。}$$

$$[\text{Ni}^{++}] = \frac{1.4 \times 10^{-24}}{1.2 \times 10^{-16}} = 1.166 \times 10^{-9} \text{ 摩爾/升。}$$

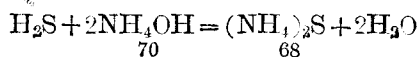
此值與 0.000,000,001,166 × 129.6 或 0.000,000,151 克 NiCl_2 相當，即每升溶液內有 0.000,000,151 克 NiCl_2 保持溶解狀態，或 100 立方厘米溶液內有 1.51×10^{-6} 克 NiCl_2 保持溶解狀態，其餘多之數必隨第二組金屬沈澱而出，換言之，即不加濃鹽酸時，實際上一切 Ni^{++} 可隨第二組金屬沈澱而出。

CoS 及 ZnS 之溶度積與 NiS 相同。故 CoS 及 ZnS 亦有相同之情形。由是可知利用 H_2S 使第二組金屬與第三組金屬分離時，若每 100 立方厘米溶液內含 2.5 立方厘米濃鹽酸，則鹽酸之量，堪稱適當。若鹽酸之量超過此數，則 Pb^{++} 及其他離子如 Cd^{++} 及 Sn^{++++} ，僅一部份沈澱，其不沈澱部份則混入第三組中。

反之，若鹽酸之量不及此數，則第三組金屬離子如 Ni^{++} Co^{++} 及 Zn^{++} 混入第二組中。總言之，使第二組金屬與第三組金屬分離，乃一種分級沈澱作用(fractional precipitation)或微分沈澱作用(differential precipitation)，係利用各種金屬硫化物溶度積之相異點為基礎，同時校正溶液內 HCl 之量，使 S^{--} 離子濃度達於適當程度，以便使 $[\text{S}^{--}] \times [\text{第二組陽離子}]$ 之積大於其飽和值，並使 $[\text{S}^{--}] \times [\text{第三組陽離子}]$ 之積小於其飽和值。

第三組硫化物之沈澱作用——使第三組硫化物沈澱時，係取過濾第二組硫化物所得之濾液，加入氫氧化銨使呈強鹼性，然後導入 H_2S 。如此則生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 及 $(\text{NH}_4)\text{HS}$ 。此等物質與大多數鹽類相同，電離度極高，且遠較第二組所用之 H_2S 為高。今設有第三組金屬之溶液，每 100 立方厘米內含 2 立方厘米過量氫氧化銨，試計算該組金屬如 Zn 之沈澱度。氫氧化銨之比重為 0.9，含 NH_4OH 58.5%。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 之電離度為 53%， ZnS 之溶度積為 1.2×10^{-23} ，

先假定 H_2S 與 NH_4OH 相作用時，僅生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，則其方程式如次。



1 立方厘米氫氧化銨含 0.585×0.9 或 0.5265 克 NH_4OH ，故 2 立方厘米氫氧化銨含 2×0.5265 或 1.053 克 NH_4OH 。因硫化氫之作用生成 $(8/70 \times 1.053)$ 或 1.023 克 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，即溶液內 100 立方厘米含

1.023 克 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 或 1 升內含 10.23 克 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 之摩爾溶液每升含 (8 克 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 故溶液內之 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 為 $\frac{10.23}{68}$ 或 0.15 摩爾。

如已知原氫氧化銨之當量值, 則由上式所生 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 之摩爾數可依下列方法計算之。

濃氫氧化銨之當量值為 15 N。2 立方厘米之 15 N NH_4OH 稀釋至 100 立方厘米, 故其當量值變為 $\frac{2}{100} \times 15\text{N} = 0.3\text{N}$ 。氫氧化銨之當量值適與摩爾值相等, 故 0.3N 之 NH_4OH 亦為 0.3M。

由上方程式, 已知 2 摩爾 NH_4OH 可生 1 摩爾 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。或

2M NH_4OH 可生 1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

1M NH_4OH 可生 0.5M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

0.3M NH_4OH 可生 $0.3 \times 0.5\text{M}$ 或 0.15M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

因 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 之電離度為 53%, 故 S^{--} 離子濃度 $[\text{S}^{--}]$ 為 0.53×0.15 或 0.0795 摩爾/升。

$$\text{今} \quad [\text{Zn}^{++}] \times [\text{S}^{--}] = 1.2 \times 10^{-23}$$

$$[\text{S}^{--}] = 0.0795 \text{ 摩爾/升}$$

$$\therefore [\text{Zn}^{++}] = \frac{1.2 \times 10^{-23}}{0.0795} = 15.1 \times 10^{-23} \text{ 摩爾/升。}$$

ZnCl_2 之分子量為 136.29。故不沈澱之 ZnCl_2 , 每升為 $(15.1 \times 10^{-23}) \times 136.29$ 或 20.6×10^{-21} 克, 或每 100 立方厘米 2.06×10^{-21} 克。此量甚微, 可忽略之。

前假定硫化氫與氫氧化銨相作用時僅先成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 但實際上同時生成 $(\text{NH}_4)\text{HS}$ 。因 $(\text{NH}_4)\text{HS}$ 之生成, 故溶液內 S^{--} 離之濃度 $[\text{S}^{--}]$ 實較計算值 (0.0795 摩爾/升) 略低。

在實驗之普通狀況下, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 與 $(\text{NH}_4)\text{HS}$ 之比, 可使 $[\text{S}^{--}]$ 降低, 降低之數約為計算值之 $\frac{1}{2}$ 至 $\frac{1}{10}$, 如 $[\text{S}^{--}]$ 降低至計算值之 $\frac{1}{10}$, 則不沈澱 ZnCl_2 之量, 亦較計算值增加十倍。

關於本章所論各點，必須牢記者，為氣體對於水之溶解度，係隨壓力而增大，且溫度變化，其溶解度亦隨之而變。故 $[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{--}]$ 之值即 H_2S 之溶度積係視其溫度及其容器上之分壓力而不同。

習 題 一

781. MgCO_3 在水內之溶解度為 4.3×10^{-4} 克/升。試求溶度積 $[\text{Mg}^{++}] \times [\text{CO}_3^{--}]$ 。
答： 2.59×10^{-8} 。
782. AgI 在水內之溶解度為 3.0×10^{-6} 克/升。試求溶度積 $[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-]$ 。
答： 1.61×10^{-16} 。
783. BaSO_4 之溶解度為 2.5×10^{-3} 克/升。試求溶度積 $[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}]$ 。
答： 1.14×10^{-10} 。
784. BaCrO_4 之溶解度為 3.8×10^{-3} 克/升。試求溶度積 $[\text{Ba}^{++}] \times [\text{CrO}_4^{--}]$ 。
答： 2.22×10^{-10} 。
785. Ag_3PO_4 之溶解度為 6.5×10^{-3} 克/升。試求溶度積 $[\text{Ag}^+]^3 \times [\text{PO}_4^{--}]$ 。
答： 1.55×10^{-18} 。
786. MgNH_4PO_4 之溶解度為 8.6×10^{-3} 克/升。試求溶度積 $[\text{Mg}^{++}] \times [\text{NH}_4^+] \times [\text{PO}_4^{--}]$ 。
答： 2.44×10^{-13} 。
787. CaSO_4 之溶解度為 2.00 克/升。試計算溶度積 $[\text{Ca}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}]$ 。假定其電離度為 95%。
答： 1.94×10^{-4} 。
788. 硫酸鉛之溶度積為 1.92×10^{-8} 。試求其溶解度。 答： 4.13×10^{-3} 克/升。
789. CaC_2O_4 之溶度積為 3.9×10^{-9} 。試求其溶解度。 答： 7.94×10^{-3} 克/升。
790. CaSO_4 之溶度積為 1.94×10^{-4} ，其電離度 95%。試求其溶解度。
答： 1.99 克/升。
791. 設有一種含第二組陽離子之溶液，100 立方厘米內含 10 立方厘米鹽酸(比重 1.20，含 HCl 重量 39%)。今於常溫中及大氣壓力下，導入 H_2S 使其飽和。已知 PbS 之溶度積為 42×10^{-28} ， H_2S 之溶度積為 1.1×10^{-23} 。假定鹽酸之電離度為 8.5%。試求溶液內不沈澱氯化鉛之量。
答： 1.26×10^{-3} 克。
792. 設於室內溫度中大氣壓力下，以硫化氫導入某溶液內，使其所含之第二組離子成硫化物沈澱。假定該溶液每 100 立方厘米含 25 立方厘米鹽酸(比重 1.20，含 HCl 重量 39%)， CuS 之溶度積為 3.6×10^{-39} ， H_2S 之溶度積為 1.1×10^{-23} ，鹽酸之電離度為 65%。試求不沈澱氯化銅之量。
答： 2.6×10^{-4} 克。
793. 今於室內溫度及大氣壓力下，以硫化氫沈澱某溶液所含之第二組離子。假定該溶液每 100 立方厘米含 10 立方厘米之 12 N HCl， CuS 溶度積為 8.5×10^{-45} ，鹽酸之電離度為 85%。試求不沈澱氯化銅之量。
答： 1.23×10^{-20} 克。
794. 某溶液含第二及第三組陽離子，每 100 立方厘米內含 1 立方厘米鹽酸(比重 1.20，含 HCl 重量 39%)。今於室內溫度及大氣壓力下，導入硫化氫使之飽和。已知 NiS 之溶度積

為 1.4×10^{-24} , H_2S 之溶度積為 1.1×10^{-23} 。假定鹽酸之電離度為 90%。試求留於溶液內氯化鋁之量。
答: 2.17×10^{-2} 克。

795. 設上題之溶液每 100 立方厘米含鹽酸 2 立方厘米。而 ZnS 之溶度積為 1.2×10^{-23} 。試求不隨第二組陽離子沈澱之 Zn^{++} 離子之量。
答: 0.7863 克。

796. 某溶液含第二組陽離子, 每 100 立方厘米含 5 立方厘米鹽酸 (比重 1.20, 含 HCl 重量 39%)。今於室內溫度及大氣壓力下, 導入硫化氫使之飽和。在此狀況下, 求得溶液內不為 H_2S 所沈澱之氯化錳為 0.005 克。假定鹽酸之電離度為 90%。試求 CdS 之溶度積。

答: 8.97×10^{-27} 。

797. 設上題之溶液每 100 立方厘米含 10 立方厘米 12 N 鹽酸。已求得溶液內不沈之氯化錳為 0.01 克。假定鹽酸之電離度為 85%。試求 PbS 之溶度積。
答: 3.3×10^{-27} 。

798. 設第 796 題之溶液每 100 立方厘米含 25 立方厘米之 12 N HCl 。已求得溶液內不沈澱之二氯化銅為 3.0×10^{-18} 克。假定鹽酸之電離度為 65%。試求 CuS 之溶度積。

答: 5.5×10^{-43} 。

799. 加鹽酸 (12 N) 於某溶液內使呈酸性。該溶液含氯化錳 200 毫克。今於室內溫度及大氣壓力下導入硫化氫使之飽和。在此狀況下, 求得溶液內不沈澱之氯化錳為 0.00032 克。假定鹽酸之電離度為 65%, CdS 之溶度積為 3.6×10^{-24} 。問 100 立方厘米溶液內須含該濃度 (12 N) 之鹽酸若干立方厘米?

答: 20 立方厘米。

800. 設上題之溶液含氯化鉛 200 毫克。已求得不沈澱之氯化鉛為 0.009 克。假定 PoS 之溶度積為 4.2×10^{-26} 。問 100 立方厘米溶液內須含該濃度之鹽酸若干立方厘米?

答: 34.7 立方厘米。

801. 設從上題求得溶液內不沈澱之氯化鉛為 0.0001 克, 而鹽酸之電離度為 90%。問 100 立方厘米溶液內, 須含該濃度之鹽酸若干立方厘米?

答: 2.6 立方厘米。

802. 今有含第三組離子之溶液, 內含 $(NH_4)_2S$ 0.01 摩爾。假定 $(NH_4)_2S$ 之電離度為 55%, MnS 之溶度積為 1.4×10^{-15} 。問溶液內不沈澱之 $MnCl_2$ 重若干?

答: 每升 3.2×10^{-11} 克。

803. 設上題之溶液含 $(NH_4)_2S$ 0.2 摩爾, 而 ZnS 之溶度積為 1.2×10^{-23} 。問不沈澱之 $ZnCl_2$ 若干?

答: 1.49×10^{-20} 克/升。

804. 設第 802 題之溶液含 $(NH_4)_2S$ 0.1 摩爾。而 FoS 之溶度積為 1.5×10^{-19} 。問不沈澱之 $FeCl_2$ 若干?

答: 3.45×10^{-1} 克/升。

805. 今有含第二及第三組陽離子之溶液。含 $(NH_4)_2S$ 0.25 摩爾。假定硫化鉍之電離度為 55%, CdS 之溶度積為 3.6×10^{-29} 。試由計算法表明溶液內不沈澱之 $CdCl_2$ 之量 (此量甚微, 實際上可不顧及)。

答: 4.8×10^{-6} 克/升。

習 題 二

806. 在 $20^\circ C$ 時, 100 克水可溶解亞砷酸銀 1.15×10^{-3} 克。試計算其溶度積 $[Ag^+]^3 \times [AsO_3^{---}]$ 。

807. 100 克水在 20°C 時，可溶鉍酸銀 8.5×10^{-4} 克。試求其溶度積 $[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{AsO}_4^{3-}]$ 。

808. 100 克水在 20°C 時，可溶解硫化銀 1.4×10^{-5} 克，試求其溶度積 $[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]$ 。

809. 100 克水在 0°C 時，可溶解醋酸銀 0.72 克，在 0°C 時溶解 2.52 克。試求各溫度時之溶度積 $[\text{Ag}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ 。

810. 在 25°C 時，碘化汞之溶解度為 5.91×10^{-3} 克。試求其溶度積 $[\text{Hg}^+] \times [\text{I}^-]^2$ 。

811. AgCl 之溶解度為每 100 立方厘米 1.5×10^{-1} 克； Ag_2CrO_4 之溶解度為每 100 立方厘米 2.5×10^{-3} 克。假定各鹽均能完全電離。試求各鹽之飽和溶液所成之 $[\text{Ag}^+]$ 。

812. AgBr 之溶解度為每 100 立方厘米 8.4×10^{-6} 克； Ag_3PO_4 之溶解度為每 100 立方厘米 6.5×10^{-4} 克。假定各鹽在其飽和溶液內均能完全電離。試求各溶液內之 $[\text{Ag}^+]$ 。

813. AgI 之溶解度為每 100 立方厘米 3.0×10^{-7} 克； Ag_3PO_4 之溶解度為每 100 立方厘米 6.5×10^{-4} 克。假定各鹽在其他和溶液內均能完全電離。試求各溶液內之 $[\text{Ag}^+]$ 。

814. AgCl 之 S.P. = 1.2×10^{-10} ； Ag_2CrO_4 之 S.P. = 6.2×10^{-12} 。試由計算法證明二種鹽類所發之 $[\text{Ag}^+]$ 為最小值。

815. PbCrO_4 之 S.P. = 1.8×10^{-14} ； PbI_2 之 S.P. = 1.4×10^{-8} 。試求各鹽飽和溶液內之 $[\text{Pb}^{2+}]$ 。

816. Ag_2S 之 S.P. = 1.6×10^{-49} ； PbS 之 S.P. = 4.2×10^{-28} 。今欲使各硫化物沈澱，問所需 $[\text{S}^{2-}]$ 之最低值如何？

817. BaSO_4 之 S.P. = 1.2×10^{-10} ； PbSO_4 之 S.P. = 1.92×10^{-8} 。今欲沈澱二種硫酸鹽，問所需 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 之最低值如何？

818. 硫化氫在水內之飽和溶液，在室內溫度及大氣壓力下，其 $[\text{S}^{2-}] = 1.2 \times 10^{-5}$ 摩爾/升， $[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-23}$ 。今有一溶液，每 100 立方厘米含 2 立方厘米 12N 之鹽酸（假定該鹽之電離度為 90%）。設於室內溫度及大氣壓力下，導入硫化氫使之飽和。試由計算法以表明硫化物離子濃度 $[\text{S}^{2-}]$ 因加入鹽酸而降低之值。

819. 設上題之溶液每 100 立方厘米含 10 立方厘米 6N 之 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ，而醋發之電離度為 1.34%。試由計算法以表明 $[\text{S}^{2-}]$ 因加入醋酸而降低之值。

820. 某溶液含第三組陽離子，其容積為 50 立方厘米，內含 2 立方厘米過量 5N NH_4OH 。今以硫化氫導入溶液內約數分鐘，假定所生之 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，電離可達 55%。已知 CoS 之 S.P. = 3.0×10^{-26} 。試由計算法證明 CoS 在實際上可發生完全沈澱作用。

821. 設上題之溶液為 75 立方厘米，其所含之過量 NH_4OH 為 15N。已知 MnS 之 S.P. = 1.4×10^{-15} 。試由計算法證明 MnS 在實際上可發生完全沈澱作用。

822. (a) 某溶液含第二組陽離子，每 100 立方厘米含 5 立方厘米 12N 之 HCl 。今於室內溫度及大氣壓力下，導入硫化氫使其中陽離子發生沈澱作用。在此狀況下，求得溶液內不沈澱之氯化鎘為 0.008 克。假定鹽酸之電離度為 90%。試求 CdS 之 S.P.。(b) 設以 15N 之 NH_4OH 中和 (a) 內之鹽酸溶液，再加 2 立方厘米使之過量。並假定該溶液仍保持 100 立方厘米之容積。今導入硫化氫於溶液內，所生之 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，電離可達 55%。試用 (a) 內所求得之

CdS 之溶度積，由計算法證明不沈澱之 Cd^{++} 量爲極微之數值，可忽略之。

823. (a) 某溶液每 100 立方厘米內含 20 毫克氯化鋅及 2.5 立方厘米 1 N 之 HCl。設於室內溫度及大氣壓力下，導入硫化氫使之飽和。鹽酸之電離度爲 90%，ZnS 之 S.P. = 1.2×10^{-23} 。試由計算法證明 ZnS 之沈澱甚微。(b) 設以 5 N 之 NH_4OH 中和上項溶液，再加 2 立方厘米使之過量。假定該溶液仍保持 100 立方厘米之容積。今以硫化氫導入溶液內約三分鐘。所生之 $(NH_4)_2S$ ，電離可達 55%。試由計算法證明 ZnS 在實際上可發生完全沈澱作用。

824. (a) 某溶液每 100 立方厘米含 200 毫克氯化鉛及 2.6 立方厘米之 12 N HCl。今於室內溫度及大氣壓力下，導入硫化氫使之飽和。在此狀況下，求得沈澱之氯化鉛爲 0.0001 克。鹽酸之電離度爲 90%。試求 PbS 之 S.P. (b) 設以氫氧化鉍中和上項溶液，並使其含 3 立方厘米過量 15 N NH_4OH ，且使溶液之容積仍保持 100 立方厘米。今以硫化氫導入該溶液內約 3 分鐘。所生之硫化氫電離可達 55%。試用(a)內所求得之 PbS 之溶度積由計算法證明 PbS 在實際上可發生完全沈澱作用。

825. (a) 某溶液每 100 立方厘米含 200 毫克氯化錳及 10 立方厘米 6 N HCl。設於室內溫度及大氣壓力下，導入硫化氫使之飽和。鹽酸之電離度爲 90%，CdS 之 S.P. = 3.6×10^{-28} 。試由計算法求不沈澱氯化錳之量。(b) 設將上項酸性溶液蒸發，加 5 N NH_4OH 中和之，再加 6 立方厘米使之過量，假定此時該溶液之容積爲 60 立方厘米。今導入硫化氫約三分鐘。所生之 $(NH_4)_2S$ 電離可達 55%。試由計算法證明 CdS 在實際上可發生完全沈澱作用。

826. 設於實驗室內，以 0.75 克氯化鉛溶解於 1 升之 1.2 N HCl 中。今將該溶液之容器置恆溫器 (thermostat) 內，保持 25°C 之溫度，在大氣壓力下，導硫化氫於該溶液內，使之飽和。在該溫度及壓力下， H_2S 之飽和值爲 $[H^+]^2 \times [S^{--}] = 1.1 \times 10^{-23}$ ，鹽酸之電離度爲 73.4%。所得之 PbS 沈澱，以濾紙過濾之。加氫氧化鉍於濾液內，使呈鹼性，導入硫化氫。如此則所生之 $(NH_4)_2S$ ，在實際上可使第一次導入硫化氫時不能沈澱之 Pb^{++} 盡行沈澱而出。過濾此時所得之沈澱，使該沈澱先變爲 $Pb(NO_3)_2$ ，次變 $PbSO_4$ ，烘乾所得之 $PbSO_4$ ，權定其重量。由計算法求得第一次不爲 H_2S 所沈澱之 $PbCl_2$ 爲 9.65×10^{-3} 克。試由此等紀錄計算 PbS 之溶度積。

827. 設先以氫氧化鉍中和上題之原溶液，再加 5 立方厘米 15 N 之 NH_4OH ，使之過量。假定該溶液仍保持 1 升之容積。今以硫化氫導入溶液內，所生 $(NH_4)_2S$ 之電離假定爲 55%。試用上題所求得之溶度積，由計算法證明溶液內不沈澱氯化鉛之量甚微，可不必顧及。

828. 某溶液每 50 立方厘米含 10 立方厘米 0.5 N $MgCl_2$ 。假 $MgCl_2$ 之電離度爲 70%。溶度積 $[Mg^{++}] \times [OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$ 。試求 $Mg(OH)_2$ 沈澱時 $[OH^-]$ 之最價值。

829. 設前題之溶液每 50 立方厘米含 200 毫克 $MgCl_2$ 。問其結果如何？

830. 鉻酸鉍在 20° 時之溶解度爲 0.0037 克/升。已知某溶液含 200 毫克。醋酸鉍及 0.5 立方厘米 0.2 N K_2CrO_4 。其容積爲 100 立方厘米。鉻酸鉍之電離度 80%。試求 (a) $[Ba^{++}] \times [CrO_4^{--}]$ 之溶度積，(b) 留於溶液內之鉻酸鉍之重量。

831. 鉻酸鉀在 20°C 時之溶解度為 1.2 克/升。已知某溶液含 200 毫克醋酸鉀及 0.5 立方厘米 $0.2\text{ N K}_2\text{CrO}_4$ ，其容積為 100 立方厘米。鉻酸鉀之電離度為 80%。試求 (a) 溶度積 $[\text{Sr}^{++}] \times [\text{CrO}_4^{--}]$ ；(b) 留於溶液內之鉻酸鉀之量。

832. 某溶液每 100 立方厘米含氯化鐵 200 毫克。假定氯化鐵在該溶液內之電離度為 60%，氫氧化鐵之溶度積 $[\text{Fe}^{+++}] \times [\text{OH}^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$ 。試求 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈澱時，所需 $[\text{OH}^-]$ 之最低值。

833. 某溶液每 100 立方厘米含氯化鋁 200 毫克。假定氯化鋁在該溶液內之電離度為 60%，氫氧化鋁之溶度積為 $[\text{Al}^{+++}] \times [\text{OH}^-]^3 = 1.1 \times 10^{-15}$ 。試求 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沈澱時所需 $[\text{OH}^-]$ 之最低值。

附 錄

第一表 度量衡換算表

長 度	
1英寸(inch) = 25.4毫米(mm) = 2.54厘米	1米 = 39.3700英寸
1英尺(foot) = 0.304801米(meter)	1米 = 3.28083英尺
1碼(yard) = 0.914402米	1米 = 1.093611碼
1英里(mile) = 1.60935千米(kilometers)	1千米 = 0.62137英里
面 積	
1平方英寸 = 6.452平方厘米	1平方厘米 = 0.1550平方英寸
1平方英尺 = 0.290平方分米(sq. dm.)	1平方米 = 10.764平方英尺
1平方碼 = 0.836平方米	1平方米 = 1.196平方碼
體 積	
1立方英寸 = 16.387立方厘米	1立方厘米 = 0.0610立方英寸
1立方英尺 = 0.02832立方米	1立方分米 = 61.023立方英尺
1立方碼 = 0.765立方米	1立方米 = 35.314立方英尺
	1立方米 = 1.308立方碼
容 量	
1奪蘭(fluid dram) = 3.70立方厘米	1立方厘米 = 0.27奪蘭
1英兩(fluid ounce) = 29.57立方厘米	1厘升(centiliter, 即 0.01升) = 0.338英兩
1瓜脫(fluid quart) = 0.94633升(liter)	1升(1,000立方厘米) = 1.0567瓜脫
1加倫(gallon) = 3.78533升	1什升(decaliter, 即 10升) = 2.6418加倫
重 量	
1克冷(grain) = 64.7989毫米(milligrams)	1毫米 = 0.01543克冷
1常權英兩(avoird. oz.) = 28.3495克(grams)	1佰克(100克) = 3.5274英兩(常權)
1常權磅(avoird. lb.) = 0.45359千克(kilogram)	1仟克(1,000克) = 2.20462磅(常權)
1美加倫(gallon U.S.) = 231立方英寸	
1加倫水重8.34磅(常權)	
1厘米Hg = 每平方厘米13.5956克 = 每平方英寸0.193376磅	
1厘米水 = 每平方厘米1克 = 每平方英寸0.0142234磅	

第二表 氣體之密度

氣 體	化學式	在標準狀下 每升之克數	氣 體	化學式	在標準狀下 每升之克數
空氣(air)		1.2927	氫(hydrogen)	H ₂	0.08987
乙炔(acetylene)	C ₂ H ₂	1.1791	硫化氫(hydrogen sulfide)	H ₂ S	1.5332
氨(ammonia)	NH ₃	0.7708	氫(krypton)	Kr	3.708
氬(argon)	A	1.7809	甲烷(methane)	CH ₄	7.168
溴(bromine)	Br ₂	7.1388	氖(neon)	Ne	0.9092
丁烷(butane)	C ₄ H ₁₀	2.6726	氮(nitrogen)	N ₂	1.2507
二氧化碳(carbon dioxide)	CO ₂	1.9768	一氧化氮(nitric oxide)	NO	1.3402
一氧化碳(carbon monoxide)	CO	1.2501	一氧化二氮(nitrous oxide)	N ₂ O	1.9777
氯(chlorine)	Cl ₂	3.214	氧(oxygen)	O ₂	1.4290
乙烷(ethane)	C ₂ H ₆	1.3562	磷化氫(phosphine)	PH ₃	1.5293
乙烯(ethylene)	C ₂ H ₄	1.2609	丙烷(propane)	C ₃ H ₈	2.0200
氦(helium)	He	0.1782	四氫化矽(silicon tetrafluoride)	SiF ₄	4.693
氫氟酸(hydrofluoric acid)	H ₂ F ₂	0.894	二氧化硫(sulfur dioxide)	SO ₂	2.9237
氫溴酸(hydrobromic acid)	HBr	3.6441	水蒸氣(在100°C時)		0.581
鹽酸(hydrochloric acid)	HCl	1.6392	氙(xenon)	Xe	5.851

第三表 在大氣下之水蒸氣壓力

溫 度 °C	壓 力 (水銀柱毫米數)	溫 度 °C	壓 力 (水銀柱毫米數)
0	4.60	21	18.50
1	4.94	22	19.66
2	5.30	23	20.89
3	5.69	24	22.18
4	6.10	25	23.55
5	6.53	26	24.99
6	7.00	27	26.51
7	7.49	28	28.10
8	8.02	29	29.78
9	8.57	30	31.55
10	9.17	31	33.41
11	9.79	32	35.36
12	10.46	33	37.41
13	11.16	34	39.57
14	11.91	35	41.83
15	12.70	36	44.21
16	13.54	37	46.69
17	14.42	38	49.30
18	15.35	39	52.04
19	16.35	100	760.00
20	17.39		

第四表 水之密度及容積 (以4°C時1立方厘米之重量爲單位)

溫度 °C	密度	容積
-10°	0.9981	1.0018
-5°	0.9993	1.0007
0°	0.9998	1.0001
4°	1.0000	1.0000
5°	0.99999	1.00001
10°	0.99973	1.00027
15°	0.9991	1.0008
20°	0.9982	1.0017
25°	0.9970	1.0029
30°	0.9958	1.0043
35°	0.9940	1.0059
40°	0.9922	1.0078
45°	0.9902	1.0098
50°	0.9880	1.0120
55°	0.9857	1.0144
60°	0.9718	1.0289
90	0.9653	1.0359
100	0.9583	1.0434
110°	0.9510	1.0515

第五表 由壓力計高度算至1°C之壓力應行減去之毫米數

壓力計之高度 (毫米)	攝氏每度應行 減去之毫米數	壓力計之高度 (毫米)	攝氏每度應行 減去之毫米數	壓力計之高度 (毫米)	攝氏每度應行 減去之毫米數
50	0.008	580	0.099	720	0.124
100	0.017	600	0.103	730	0.125
150	0.025	610	0.105	740	0.127
200	0.034	620	0.106	750	0.129
250	0.043	630	0.108	760	0.130
300	0.051	640	0.110	770	0.132
350	0.060	650	0.112	780	0.134
400	0.068	660	0.113	790	0.136
450	0.077	670	0.115	800	0.137
500	0.086	680	0.117	850	0.146
520	0.089	690	0.118	900	0.155
540	0.093	700	0.120	950	0.163
600	0.096	710	0.122	1,000	0.172

第六表 溶度積

物質	在常溫下之溶度積
CuS	$[Cu^{++}] \times [S^{=}] = 1.2 \times 10^{-42}$
HgS	$[Hg^{++}] \times [S^{=}] = 2.8 \times 10^{-54}$
CdS	$[Cd^{++}] \times [S^{=}] = 3.6 \times 10^{-29}$
MnS	$[Mn^{++}] \times [S^{=}] = 1.4 \times 10^{-15}$
NiS	$[Ni^{++}] \times [S^{=}] = 1.4 \times 10^{-24}$
PbS	$[Pb^{++}] \times [S^{=}] = 4.2 \times 10^{-23}$
ZnS	$[Zn^{++}] \times [S^{=}] = 1.2 \times 10^{-23}$
CoS	$[Co^{++}] \times [S^{=}] = 3.0 \times 10^{-26}$
FeS	$[Fe^{++}] \times [S^{=}] = 1.5 \times 10^{-19}$
Ag ₂ S	$[Ag^+]^2 \times [S^{=}] = 1.6 \times 10^{-49}$
AgCl	$[Ag^+] \times [Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$
HgCl	$[Hg^+] \times [Cl^-] = 2.0 \times 10^{-13}$
PbCl ₂	$[Pb^{++}] \times [Cl^-]^2 = 2.4 \times 10^{-4}$
Fe(OH) ₂	$[Fe^{++}] \times [OH^-]^2 = 1.6 \times 10^{-14}$
Fe(OH) ₃	$[Fe^{+++}] \times [OH^-]^3 = 1.1 \times 10^{-35}$
Mn(OH) ₂	$[Mn^{++}] \times [OH^-]^2 = 4.0 \times 10^{-14}$
Zn(OH) ₂	$[Zn^{++}] \times [OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-14}$
Mg(OH) ₂	$[Mg^{++}] \times [OH^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$
BaSO ₄	$[Ba^{++}] \times [SO_4^{=}] = 1.2 \times 10^{-10}$
CaSO ₄	$[Ca^{++}] \times [SO_4^{=}] = 2.3 \times 10^{-4}$
SrSO ₄	$[Sr^{++}] \times [SO_4^{=}] = 3.6 \times 10^{-7}$
PbSO ₄	$[Pb^{++}] \times [SO_4^{=}] = 2.3 \times 10^{-8}$
BaCO ₃	$[Ba^{++}] \times [CO_3^{=}] = 1.9 \times 10^{-9}$
CaCO ₃	$[Ca^{++}] \times [CO_3^{=}] = 1.7 \times 10^{-3}$
SrCO ₃	$[Sr^{++}] \times [CO_3^{=}] = 4.6 \times 10^{-3}$
MgCO ₃	$[Mg^{++}] \times [CO_3^{=}] = 2.6 \times 10^{-5}$
BaCrO ₄	$[Ba^{++}] \times [CrO_4^{=}] = 2.3 \times 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$[Ag^+]^2 \times [CrO_4^{=}] = 1.7 \times 10^{-12}$
PbCrO ₄	$[Pb^{++}] \times [CrO_4^{=}] = 1.8 \times 10^{-14}$
MgNH ₄ PO ₄	$[Mg^{++}] \times [NH_4^+] \times [PO_4^{=}] = 2.5 \times 10^{-13}$

第七表 普通元素之名稱、符號、原子價及原子量

名 稱	符 號	原 子 價	原 子 量
氫 (Hydrogen)	H	+1	1.008
氧 (Oxygen)	O	-2	16.000
硫 (Sulfur)	S	-2, +4, +6	32.064
硒 (Selenium)	Se	-2, +4, +6	79.2
碲 (Tellurium)	Te	-2, +4, +6	127.5
氟 (Fluorine)	F	-1	19.000
氯 (Chlorine)	Cl	-1, +1, +3, +5, +7	35.457
溴 (Bromine)	Br	-1, +1, +5	79.916
碘 (Iodine)	I	-1, +1, +5, +7	126.932
氮 (Nitrogen)	N	-3, +1, +2, +4, +5	14.008
磷 (Phosphorus)	P	-3, +3, +5	31.027
砷 (Arsenic)	As	-3, +3, +5	74.96
銻 (Antimony)	Sb	-3, +3, +5	121.77
硼 (Boron)	B	+3	10.82
碳 (Carbon)	C	-4, +2, +4	12.000
矽 (Silicon)	Si	+4	28.06
氦 (Helium)	He	0	4.00
氖 (Neon)	Ne	0	20.2
氬 (Argon)	A	0	39.91
氪 (Krypton)	Kr	0	82.9
氙 (Xenon)	Xe	0	130.2
鋰 (Lithium)	Li	+1	6.939
鈉 (Sodium)	Na	+1	27.997
鉀 (Potassium)	K	+1	39.096
鎂 (Magnesium)	Mg	+2	24.32
鈣 (Calcium)	Ca	+2	40.07
銣 (Strontium)	Sr	+2	87.63
鋇 (Barium)	Ba	+2	137.37
鋅 (Zinc)	Zn	+2	65.38
鎘 (Cadmium)	Cd	+2	112.41
鉛 (Lead)	Pb	+2, +4	207.20
錳 (Manganese)	Mn	+2, +4, +7	54.93
銅 (Copper)	Cu	+1, +2	63.57
汞 (Mercury)	Hg	+1, +2	200.61
錫 (Tin)	Sn	+2, +4	118.70
鐵 (Iron)	Fe	+2, +3	55.84
鈷 (Cobalt)	Co	+2, +3	58.94
鎳 (Nickel)	Ni	+2, +3	58.69
鉍 (Bismuth)	Bi	+3	209.0
鋁 (Aluminum)	Al	+3	26.97
鉻 (Chromium)	Cr	+3, +6	52.01
金 (Gold)	Au	+3, +1	197.2
鉑 (Platinum)	Pt	+4, +2	195.23
銀 (Silver)	Ag	+1	107.88

萬國原子量表

1 9 3 9

元素名	符號	原子序數	原子量	元素名	符號	原子序數	原子量
鋁	Al	13	26.97	鉬	Mo	42	95.95
銻	Sb	51	121.76	釷	Nd	60	144.27
氬	A	18	39.944	氖	Ne	10	20.183
砷	As	33	74.91	鎳	Ni	28	58.69
鋇	Ba	56	137.36	氮	N	7	14.008
鈹	Be	4	9.02	銻	Os	76	190.2
鉍	Bi	83	209.00	氧	O	8	16.0000
硼	B	5	10.82	鈳	Pd	46	106.7
溴	Br	35	79.916	磷	P	15	30.98
鎘	Cd	48	112.41	鉑	Pt	78	195.23
鈣	Ca	20	40.08	鉀	K	19	39.096
碳	C	6	12.010	銻	Pr	59	140.92
鈰	Ce	58	140.13	錒	Pa	91	231
銫	Cs	55	132.91	鐳	Ra	88	226.05
氯	Cl	17	35.457	鐳	Rn	86	222
鉻	Cr	24	52.01	氡	Re	75	186.31
鈷	Co	27	58.94	銲	Rh	45	102.91
鈾	Cb	41	92.91	銩	Rb	37	85.48
銅	Cu	29	63.57	銩	Ru	44	101.7
鐳	Dy	66	162.46	釷	Sm	62	150.43
鐳	Er	68	167.2	釷	Sc	21	45.10
鈣	Eu	63	152.0	硒	Se	34	78.66
氟	F	9	19.00	矽	Si	14	38.06
釷	Gd	64	156.9	銀	Ag	47	107.880
鋁	Ga	31	69.72	鈉	Na	11	22.997
錳	Ge	32	72.60	銻	Sr	38	87.63
金	Au	79	197.2	硫	S	16	32.06
鈳	Hf	72	178.6	鉭	Ta	73	180.88
氦	He	2	4.003	鈷	Te	52	127.61
釷	Ho	67	163.5	銻	Tb	65	159.2
氫	H	1	1.0081	鉍	Tl	81	204.39
銲	In	49	114.76	鈷	Th	90	232.12
碘	I	53	126.92	鈷	Tu	69	196.4
銲	Ir	77	193.1	錫	Sn	50	118.70
鐵	Fe	26	55.84	鈦	Ti	22	47.90
氪	Kr	36	83.7	鎢	W	74	183.92
釷	La	57	138.92	鈾	U	92	238.07
鉛	Pb	82	207.21	釷	V	23	50.95
鋰	Li	3	6.940	氙	Xe	54	131.3
鐳	Ln	71	175.0	鐳	Yb	70	173.04
鎂	Mg	12	24.32	鈷	Y	39	88.92
錳	Mn	25	54.93	鋅	Zn	30	65.38
汞	Hg	80	200.61	鈷	Zr	40	91.22

對 數

真 數										第四位尾數									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	12
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	12
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	6	7	8	9
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	5	6	7	8	9
49	6902	6911	6920	6929	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	8
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	7	8
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	7	8

對 數

真數											第四位尾數									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	4	5	5	6	
57	7559	7566	7574	7582	7590	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	4	4	5	6	
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	4	5	6	
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	4	5	6	
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	4	5	6	
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	4	5	6	
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	4	5	6	
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	4	5	
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	3	3	4	4	4	5	
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4	

逆 對 數

對數	第四位尾數																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	2	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	2	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	2	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	2	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.17	1479	1483	1485	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.32	2090	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	2	2	2	3
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.47	2951	2958	2965	2972	2978	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	2	2	2	2	2	3
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	2	2	2	2	2	3

逆對數

逆對數

對數	第四位尾數																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	I	1	2	3	4	4	5	6
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	I	2	2	3	4	4	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	I	2	2	3	4	4	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	I	2	2	3	4	4	5	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	I	2	2	3	4	4	5	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	I	2	2	3	4	4	5	6	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	I	2	3	3	4	4	5	6	7
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	I	2	3	3	4	4	5	6	7
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	I	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	I	2	3	4	4	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	I	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	I	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	I	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	I	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	I	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	I	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	I	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	I	2	3	4	5	6	7	8	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	I	2	3	4	5	6	7	8	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	I	2	3	5	6	7	8	9	10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	I	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	I	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	I	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	I	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	I	3	4	5	6	8	9	11	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	I	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5767	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	I	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	I	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	I	3	4	6	7	8	10	11	12
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	I	3	4	6	7	9	10	12	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	I	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	8	10	12	14	16
.88	7585	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7999	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8394	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9463	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

逆對數

索 引

A

- absolute zero 絕對零度 2
 absorbent agents 吸收劑 137
 absorption method 吸收法 136
 absorption pipettes 吸收管 133
 acetylene 乙炔 63, 152
 acetone 丙酮 58
 acidity 酸度 172
 affinity 亲和力 27
 algebraic expression 代數式 167
 alkaline pyrogallol solution 鹼性焦沒食
 子酸溶液 137
 alkalinity 鹼度 172
 aluminum-gold alloys 鋁金齊 48
 ammoniacal cuprous solution 氯化亞銅
 溶液 137
 ammonium sulfate 硫酸銨 160
 anion 陰離子 157
 anode 陽極 157
 arcene 弧 57, 152
 friction 減摩合金 10
 -acidic coal 無煙煤 155
 ite 磷灰石 34
 us vapor tension 水蒸氣壓力 19
 Arrhenius principle 阿基米得原理 5
 atom 原子 28
 atomic theory 原子說 36
 atomic number 原子序數 75
 atomic weights 原子量 28
 Avogadro 阿佛加特羅 49

B

- base 鹼基類 122
 battery 蓄電池 157
 bauxite 鋁礬石 33

- Beckmann 柏克曼 53
 bell metal 鐘銅 10
 benzene 苯 47, 57
 benzine 石油精 58
 benzol 苯 37, 47, 152
 bismuth glance 輝鉍礦 33
 bituminous coal 瀝青炭 155
 blast lamp 噴燈 255
 boiling point method 沸點法 53
 boronite 氮硼鎂礦 34
 Bunsen burner 本生燈 153
 burette 滴定管

C

- calcium phosphide 磷化鈣 118
 calories 卡 148
 calorific intensity 熱量之強度 152
 calorific power 熱值 148, 149
 calorimeter 卡計 149
 carnalit 光鹼石 34
 cathode 陰極 157
 cation 陽離子 157
 chalcopyrite 黃銅礦 31, 34
 chemicals 化學藥品 125
 chemical equivalent 化學當量 106
 Clausius 克勞斯阿斯 153
 combustion 燃燒作用 148
 cohesion 聚力 37
 colemanite 硬礬鈣石 73
 collisions 衝撞 166
 combine weights 化合量 107
 common ion effect 共同離子效應
 169
 composition 組成 65
 coulombs 庫倫 159
 cupric sulfate 硫酸銅 160

D

- Deacon process 提肯法 96
 degree of ionization 電離度 170
 differential precipitation 微分沈澱作用 186
 dimensions 大小 160
 dissociation 離解 171
 double decomposition 複分解 ●89

E

- electric energy 電能 159
 electric power 電功率 159
 electrodes 電極 157
 electrolysis 電解 157
 electrolyte 電解質 160
 electron 電子 75
 empirical formula 實驗式 68
 endothermic reaction 吸熱反應 148
 epsom salt 瀉利鹽 34
 ether 醚 58
 ethyl alcohol 乙醇 58,152
 ethyl ether 醚 152
 ethylene 乙烯 36,152
 exothermic reaction 發熱反應 148
 extract of licorice 甘草浸膏 88

F

- feric ferrocyanide 亞鐵氰化鐵 130
 fractional precipitation 分級沈澱作用 186
 freezing point method 冰點法 56

G

- garnet 石榴子石 72
 gas analysis apparatus 氣體分析器 139
 gasometer 氣量計 60
 Gay Lussac 給呂薩克 49
 Gay-Lussacs law of volume 給呂薩克容積定律 153
 gem stone emerald 綠寶石 72

- gold-plating solution 鍍金液 164
 gram 克 160
 gram molecular volume 克分子容積, 摩爾容積 49
 Guldberg 哥爾德堡 166

H

- hematite 赤鐵礦 35
 Hillebrand 布爾布蘭德 72
 homogenous reversible reaction 均系可逆反應 166
 Humboldt 附保德 49
 hydrocarbons 烴 138

I

- illuminating gas 燈用煤氣 36
 in series 串聯 162
 invar 不變鋼 10
 ionization constant 電離常數 176
 ion product 離子積 171
 ions 離子 158
 isoprene 甲基丁二烯 47

J

- Jean Rey 若利 26

K

- kaolinite 高嶺石 72
 Kelvin scale 憐爾文溫度 3
 kerosene 火油 146
 kilograms 仟克 34
 kilogram calories 仟卡 149
 kilowatt hours 仟瓦小時 159

L

- large calories 大卡 149
 law of definite proportions 定比定律 27
 law of mutiple proportions 倍比定律 36
 law of mass action 質量作用定律 163
 limestone 灰石 33

lithium nitride 氮化鋰 118

Load Kelvin 懷爾文 3

M

machanism 機構作用 156

magnesium ribbon 鎂帶 148

magnesite 菱鎂礦 35

magnalium 鎂鋁齊 10, 12

magnesium nitride 二氮化三鎂 85

mass action constant 質量作用定律
167

meerschaum 海泡石 73

methane 甲烷 36, 152

methyl alcohol 甲醇 156

methol 甲醇 256

mefer 米 159

Michael Faraday 法拉第 358

molarity 摩爾值 183

molar solution 克分子溶液, 摩爾溶液 183

molecule 分子 51

molecular weight 分子量 66

molar concentration 摩爾濃度 170

monel metal 摩內爾合金 10

muscovite 白雲母 72

N

naphthalene 萘 152

natural gas 天然煤氣 36

negative valence 負價 77

New Mexico 新墨西哥 73

nichrome 鎳鉻齊 10

nikel sulfate 硫酸鎳 160

nickel steel 鎳鋼 10

nitroglycerine 硝化甘油 47

normal solutions 當量溶液 112

normality 當量值 114

O

Ohm 歐姆 159

Ohm's law 歐姆定律 161

oil gas 油蒸氣 155

olivine 橄欖石 68

Ounce 英兩 51

oxidation tube 氧化管 139

oxidized 被氧化 92

oxidizing agents 氧化劑 93

oxy hydrogen blow torch 氫氧吹管 153

P

palladium chloride solution 氯化亞鉑溶
液 137

palmitic acid 棕櫚酸 73

partial equation 部分方程式 93

parris green 巴黎綠 35

phase rule 相律 48

phosgene 光氣 71

P_H value P_H值 172

planetary system 行星系 76

planetary electron 星電子 75

platinite 鎳鐵齊 10

positive valence 正價 77

power 功率 159

proton 質子 75

Prussian blue 普魯士藍 85

Q

qualitative analysis 定性分析 166

R

radical 根 70, 158

reagents 試藥 12

red brass 紅黃銅 10

reduced 被還原 92

reducing agents 還原劑 93

resistivity 電阻係數 160

reversible 可逆 165

rock salt 石鹽 130

rotary cement kiln 水泥爐

S

saturated 飽和 178

saturated solution 飽和溶液 178

silver nitrate 硝酸銀 160
 silver-plating solution 鍍銀液 164
 simple decomposition 單分解 89
 skeleton equation 骨幹方程式 96
 slow combustion method 徐緩燃燒法 13
 slow combustion pipette 徐緩燃燒管 138
 solubility product 溶度積 179
 specific gravity 比重 4
 specific resistance 電阻係數 160
 standardization 校準 121, 125
 stearic acid 脂蠟酸 73
 Steiger 斯泰革 72
 Stieglitz 斯泰吉利茲 166
 sulfuric acid 硫酸 160
 supersaturated 過飽和 179
 sylvite 鉀鹽 33

T

thermostat 恆溫器 191
 titration 滴定 122
 toluol 甲苯 152
 transformation of energy 能之傳遞 148
 trinitrotoluene 三硝基甲苯 47

U

ultimate analysis 元素分析 150

V

valence 原子價 76, 77, 108
 valence number 價數 77
 vapor density 溶密度 4
 victor Meyer method 邁爾法 55
 volt-ampere 伏特安培 159
 voltage of electromotive force 電壓或電
 動勢 159
 volts 伏特 159

W

Waage 瓦華 166
 washing soda 洗濯蘇打 73
 Watt 瓦特 159
 Watt-hours 瓦特小時 149
 water gas 水煤氣
 Westphal balance 未斯特法爾天平 6
 wilfield 維特斐爾德 73
 Wood's metal 勝茲合金 10