

14

最新化學工業大全

化學熱力學  
應用膠質化學



# 最新化學工業大全

第十四冊

原著者

箕作新六

厚木勝基

譯述者

陸志鴻

主編者

王雲五 周昌壽

商務印書館發行

中華民國二十四年十二月初版

(86028N)

最新化學工業大全十五冊

全部定價國幣叁拾陸元  
第十四冊定價國幣貳元肆角

外埠酌加運費匯費

\*\*\*\*\*  
\* 版 翻 \*  
\* 所 必 印 \*  
\* 有 究 \*  
\*\*\*\*\*

發 行 所	印 刷 所	發 行 人	主 編 者	譯 述 者	原 著 者
商 務 印 書 館	上 海 商 務 印 書 館	上 海 王 雲 南 路 五	周 昌 壽	王 雲 五	陸 志 鴻
	及 各 埠 館			厚 木 勝 基	箕 竹 新 六

(本書校對者 袁秉美 殷師竹 徐培生 李家超)

六六五上

# 最新化學工業大全 第十四冊

## 目 次

### 化學熱力學

(箕作新六)

第一章 熱力學 .....	1
1. 化學熱力學 .....	1
2. 能量不滅定律 .....	1
3. 熱之功當量 .....	3
4. 熱力學第一定律 .....	4
5. 比熱及分子熱 .....	8
6. 總熱量爲一定之定律 .....	11
7. 噶爾諾熱機 .....	12
8. 熱力學第二定律 .....	16
9. 熵 .....	20
10. 熱力學上諸關係式 .....	22
第二章 平衡 .....	25
11. 自然變化時熵之增加 .....	25



12.	一般平衡條件	26
13.	恆溫系之平衡條件	27
14.	恆溫恆壓系之平衡條件	30
15.	化學位	33
16.	化學位與分子率	36
17.	一般異相系之平衡條件及相律	38
<b>第三章 純粹物質</b>		<b>42</b>
18.	固體之比熱	42
19.	德拜氏之固體比熱式	46
20.	氣體及液體之比熱	51
21.	比熱之恆溫變化	52
22.	焦耳湯姆孫效應	56
23.	純粹物質之異相平衡	60
24.	二相間之平衡	61
25.	氣液兩相間之平衡及汽壓	62
26.	汽壓曲線	64
27.	汽壓曲線(前節之續)	65
28.	化學常數	72
29.	涅恩斯特汽壓式	74
30.	液相與固相之平衡	76
31.	氣體液體及固體三相間之平衡與三重點	79
<b>第四章 熱力學第三定律</b>		<b>82</b>

32. 熱力學第三定律	82
33. 吉勃林爾姆霍茲式之積分	83
34. 熱力學第三定律之圖上意義	91
35. 低溫度時固體之比熱	92
36. 固體間之變移	95
37. 固體間之化學反應	100
<b>第五章 均質系之平衡</b>	<b>103</b>
38. 活動率	103
39. 均質系之一般化學平衡	104
40. 平衡常數對於溫度及壓力間之關係	106
41. 均質氣體反應系之平衡	107
42. 均質氣體反應系之平衡(續前節)	110
43. 對於均質氣體反應時熱力學第三定律之適用	112
44. 常用化學常數	115
45. $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	118
46. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$	122
47. $I_2 + H_2 = 2HI$	126
48. 水氣反應	131
49. 二氧化碳之解離	136
50. 水蒸汽之解離	140
51. 氮之生成上之平衡	143
52. 硫酐生成上之平衡	146

53. 溶液內之均質平衡 .....	148
54. 過氧化氮之會合 .....	150
55. 苯溶液中酯之分解 .....	151
<b>第六章 異相系之平衡 .....</b>	<b>153</b>
56. 異相系之化學平衡 .....	153
57. 一變數系之固體解離 .....	154
58. 含水鹽之熱分解 .....	159
59. 由氣相與固相所成其他之一變數系化學平衡 .....	161
60. 二變數系中固體之解離 .....	162
61. 二變數系中固體與氣體間之反應 .....	164
62. $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ .....	166
63. $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + \text{CH}_4$ .....	170
64. $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$ .....	175
65. 氣體與固體間一般異相系之化學平衡 .....	177
66. 氣體與溶液間之平衡, 譚姆定律 .....	178
67. 苯與乙酸系之平衡 .....	181
68. 水與苯及乙酸三者所成之系 .....	185
69. 溶液與其成分固體間之平衡 .....	187
70. 共熔點 .....	192
<b>第七章 電解質之平衡 .....</b>	<b>194</b>
71. 電解質 .....	194
72. 奧斯德華之稀釋定律 .....	195

73. 水之電離 .....	197
74. 含有共同游子之二種電解質溶液間之平衡 .....	198
75. 水解作用 .....	203
76. 酸及鹽基之分奪度 .....	206
77. 游子之活動率及游子之活動係數 .....	208
78. 混合溶液中游子之活動係數 .....	209
79. 固體鹽類與其水溶液間之平衡 .....	210
80. 電解質溶液與其蒸汽間之平衡 .....	211
81. 溶液之凝固點下降 .....	213
82. 電池 .....	219
83. 電池之電動勢與反應熱間之關係 .....	220
84. 金屬與含有金屬游子之溶液間所有界面上之電位差 .....	221
85. 標準電極 .....	222
86. 規定電位差 .....	225
87. 液體界面電位差 .....	226
88. 汞齊電池 .....	228
89. 電池之電動勢與化學平衡常數 .....	229

## 應用膠質化學

(厚木勝基)

緒言 .....	233
第一章 膠質之意義及其一般性質 .....	235
第一節 膠質 .....	235

第二節 分散系與膠質系 .....	236
第三節 懸膠質之通性 .....	239
第四節 凝膠質 .....	240
<b>第二章 懸膠質之製法 .....</b>	<b>242</b>
第一節 凝集法 .....	242
1. 因溶液之條件變化所起之凝集 .....	245
2. 還元後之凝集 .....	245
3. 氧化後之凝集 .....	246
4. 因水解作用所起之凝集 .....	246
5. 其他種種化學反應所起之凝集 .....	246
第二節 分散法 .....	246
1. 機械分散法 .....	247
2. 電分散法 .....	250
3. 沈澱劑除去法 .....	251
4. 解膠法 .....	251
<b>第三章 界面及界面張力 .....</b>	<b>253</b>
第一節 表面張力 .....	253
1. 表面張力之解說 .....	253
2. 表面張力之測定 .....	256
3. 表面張力之變化 .....	261
第二節 液體與液體間之界面張力 .....	262
第三節 固體與氣體及液體間之界面張力 .....	263



---

第四節 懸膠質之界面張力 .....	263
第四章 吸着 .....	265
第一節 吉勃氏之吸着理論 .....	265
第二節 傅勞因特里氏吸着等溫曲線 .....	268
第三節 用固體時氣體之吸着 .....	273
第四節 固體上液體之吸着 .....	280
第五節 固體上固體之吸着 .....	282
第六節 液體上氣體之吸着 .....	282
第七節 液體上液體之吸着 .....	283
第八節 固體上溶質之吸着 .....	284
1. 非電解質之吸着 .....	285
2. 電解質或游子之吸着 .....	287
3. 膠質之吸着 .....	288
4. 溶質吸着之應用 .....	289
第九節 凝着及膠着 .....	291
第十節 吸着層之構造 .....	293
第十一節 吸着與第二次諸反應 .....	299
1. 吸着與解膠或凝結 .....	299
2. 吸着與接觸反應 .....	299
第十二節 吸着劑 .....	300
1. 矽酸鹽及矽酸之凝膠質 .....	300
2. 吸着炭 .....	302

3. 吸着劑之比表面積 .....	304
<b>第五章 界面之電性 .....</b>	<b>307</b>
第一節 電滲 .....	308
第二節 電泳 .....	311
第三節 流動電壓 .....	316
第四節 泳動電位 .....	319
第五節 動的界面電位差與靜的界面電位差 .....	319
第六節 誘電常數與誘電力 .....	322
第七節 二重電層 .....	326
1. 二重電層之觀念 .....	326
2. 二重電層之生成 .....	327
3. 二重電層與凝膠質之凝結 .....	328
第八節 膠質粒子之荷電量 .....	330
<b>第六章 懸膠質之光學性質 .....</b>	<b>335</b>
第一節 懸膠質之溷濁 .....	335
第二節 丁鐸爾現象 .....	338
第三節 超顯微鏡 .....	346
第四節 懸膠質之雙折射 .....	354
第五節 膠質之X射線分析 .....	354
第六節 懸膠質之色 .....	356
<b>第七章 膠質分散質之運動,大小,形狀,組織及     分離 .....</b>	<b>361</b>

---

第一節 沈降 .....	361
第二節 布朗運動 .....	367
第三節 膠質粒子之單位與其大小 .....	372
第四節 膠質粒子之組織與形狀 .....	375
第五節 膠質粒子大小之測定 .....	378
1. 用顯微鏡之直接測定 .....	379
2. 用沈降速度之測定 .....	379
3. 由單位容積中粒子數而算出之法 .....	381
第六節 擴散 .....	383
第七節 滲透壓 .....	385
第八節 滲透分析 .....	393
1. 滲透分析裝置 .....	393
2. 滲透分析之應用 .....	396
3. 電解滲析 .....	399
第九節 陶南氏之隔膜平衡 .....	401
第十節 超濾過及超遠心力分離 .....	405
1. 超濾過 .....	405
2. 超遠心力分離 .....	410
第八章 黏度 .....	411
第一節 黏度之定義 .....	411
第二節 黏度之測定 .....	413
1. 毛細管黏度計 .....	413

2. 落球式黏度計 .....	415
3. 同心圓筒式黏度計 .....	416
第三節 液體及真溶液之黏度 .....	418
第四節 膠質溶液之黏度 .....	419
1. 疎液懸膠質之黏度 .....	420
2. 親液懸膠質之黏度 .....	423
3. 膠質溶液黏度之不規則性 .....	427
4. 黏度起變化之原因 .....	428
第五節 黏度之應用 .....	429
1. 膠工業 .....	430
2. 橡皮工業 .....	430
3. 纖維素酯之製造 .....	430
4. 黏膠纖維素法之人造絲工業 .....	430
5. 製紙工業 .....	431
6. 紡織工業 .....	431
7. 澱粉工業 .....	431
第九章 懸膠質之安定性與其凝結 .....	432
第一節 懸膠質之安定性 .....	432
第二節 疎水懸膠質之凝結 .....	434
1. 無電荷之疎水懸膠質之凝結 .....	434
2. 帶電疎水懸膠質粒子之凝結 .....	438
3. 膠着之或然率 .....	439

---

4. 凝結值 .....	440
5. 凝結值與懸膠質之濃度 .....	446
6. 凝結速度與凝結測定法 .....	447
第三節 親水懸膠質之凝結 .....	448
1. 親水懸膠質之凝結 .....	448
2. 鹽析 .....	451
3. 丹寧之凝結作用及其應用 .....	453
第四節 懸膠質之保護作用與增感作用 .....	455
1. 保護作用 .....	455
2. 增感作用 .....	458
第五節 凝結之應用 .....	459
1. 橡皮溶液之凝結 .....	459
2. 黏膠纖維素之凝結 .....	460
3. 糖汁之凝結精製 .....	461
4. 水之精製 .....	462
第十章 膠質分散質之結合水 .....	463
第一節 氫氧化物之水 .....	463
第二節 含水物之水 .....	464
第三節 結合水 .....	465
第十一章 凝膠質及凝膠質之生成 .....	470
第一節 凝膠質之定義 .....	471
第二節 凝膠質之構造 .....	472



第三節 凝膠質之分類 .....	475
第四節 凝膠質之生成 .....	476
1. 所使用固體之特性 .....	476
2. 濃度 .....	477
3. 溫度 .....	477
4. 沈澱速度 .....	478
5. 攪拌 .....	478
6. 鹽類之存在 .....	478
7. 非電解質之存在 .....	479
第十二章 彈性凝膠質之性質 .....	480
第一節 離漿 .....	480
第二節 膨潤 .....	481
1. 膨潤之測定 .....	481
2. 膨潤速度 .....	482
3. 膨潤壓與膨潤熱 .....	482
4. 對於膨潤上藥品之影響 .....	485
5. 膨潤之機構 .....	487
第三節 凝膠質內之擴散 .....	487
第四節 凝膠質內之反應 .....	488
第五節 凝膠質之滯後現象與老成 .....	491
第十三章 非彈性凝膠質之性質 .....	493
1. 矽酸凝膠質之製造 .....	493

---

2. 矽酸凝膠質之吸水及脫水 .....	494
<b>第十四章 凝膠質之機械性質 .....</b>	<b>499</b>
第一節 可範性 .....	500
第二節 彈性 .....	502
第三節 強度 .....	504
<b>第十五章 乳濁液 .....</b>	<b>506</b>
第一節 乳濁液之生成 .....	506
第二節 乳濁液之性質 .....	509
1. 乳濁液之種類 .....	510
2. 乳濁液之濃度 .....	510
3. 乳濁液中分散質之大小 .....	511
4. 乳濁液之電荷及其運動 .....	512
5. 乳濁液之安定度 .....	513
第三節 乳濁液之生成理論 .....	514
1. 界面張力說 .....	514
2. 黏度說 .....	516
3. 吸着說 .....	516
第四節 乳濁液之應用 .....	519
1. 人造牛奶油 .....	519
2. 蛋黃油 .....	519
3. 糖果類 .....	519
4. 油乳 .....	520

5. 鹼化 .....	520
6. 塗料 .....	522
7. 其他 .....	522
第五節 乳濁液之破壞 .....	522
1. 用機械力之破壞 .....	523
2. 用物理變化之破壞 .....	523
3. 用電處理之破壞 .....	523
4. 用化學處理之破壞 .....	524
第十六章 蛋白膠質 .....	526
第一節 蛋白懸膠質 .....	526
第十七章 親有機溶劑膠質 .....	532
第一節 親有機溶劑膠質與分散媒之關係 .....	532
第二節 分散系之性質 .....	534
第三節 親有機溶劑懸膠質之凝結 .....	538
第四節 有機懸膠質之乾燥 .....	539
第五節 乾燥凝膠質之機械性質 .....	540

# 最新化學工業大全

## 第十四冊

# 化學熱力學

## 第一章 熱力學

**1. 化學熱力學** 化學熱力學 (chemical thermodynamics) 者以熱力學說明化學上諸現象。對於繁雜現象加以統一之說明，藉此演繹之，更可推知未知之現象。因熱力學僅適用於靜止狀態之事象，而不適用於變動之事象，故化學熱力學亦僅能討論靜止中之平衡狀態系，而不能討論變動之現象。因之化學熱力學亦得謂之化學平衡論。

例如化學熱力學可討論化學平衡，而不能討論化學反應之速度。可討論電解質溶液內之滲透壓，而不能討論該溶液內之導電性等是也。

化學熱力學所涉及之範圍甚廣，決不能盡納於此短冊中。茲僅就對於化學工業上關係較重之化學平衡問題記述之。至於理論化學之初步知識當為讀者所明曉，茲不贅焉。

**2. 能量不滅定律** 1847年赫爾姆霍茲 (Helmholtz) 始發表一

論文，謂能量決不消失亦決不創生。能之形態有種種，例如在高處之物體有位置能 (potential energy)，運動中之物體有運動能 (kinetic energy)，高溫度之物體有熱能，將起反應之物質有化學能，其他尚有電能，光能等等。此種種形態之能雖可相互轉變，但各皆不能消失或創生者也。外觀上雖若有某種形態之能消失而不得見之者，但此乃轉變爲他種形態之能。反之，雖若有新形態之能自無中創生者，但此乃自他種形態之能所轉變而來者也。

今設有某系與外界全無能之交換者，該系稱曰獨立系。而系內所有能量，一定不變。例如將氫與氧各依其當量比，盛於器中。設該器與其周圍全無熱之出入，且其容積亦全不變化，則該器與兩氣體成一獨立系。若該器內氫與氧起爆發而化合爲水，則兩氣體原有之化學能全消失，因此化合而發生熱，增高水與容器之溫度，即消失之化學能全部轉變爲熱能。自該系全體視之，其含能總量固絲毫無變化者也。

以上所述者稱曰**能量不滅定律**。與十八世紀終拉伐席 (Lavoisier) 所發見之質量不滅定律相對峙，同爲物理學及化學上之二大根本原理也。

今設能量不滅定律有不成立之情形。例如第 1 圖示一圓筒，其內具有一活塞 (piston)。圓筒中活塞下方盛以氣體，此氣體壓力設與加於活塞上之外力  $F$  相平衡。今假定無任何來源，此圓筒突然生熱，則其內氣體受熱而增加其壓力。此壓力即勝過  $F$  力而將活塞推上，氣體容積即起膨脹。因此容積膨脹，即減小其壓力，而得再與  $F$  力相平衡，活塞復歸於靜止。此時圓筒內之氣體對於  $F$  力已做若干量之功。但氣體自身



溫度較前升高。設初時氣體溫度與周圍之溫度相等，則變化後之氣體溫度當較高於其周圍之溫度。因熱之傳導與輻射，此氣體漸失其熱而降下其溫度。因之該氣體之壓力又減低而小於  $F$  力。故即被活塞所推下而復歸於原有之狀態。此第二段之現象，全屬自然起生，不必自外方加以能。此時若再無任何來源而突然生熱，則更反覆上述變化。苟熱之發生不斷，則圓筒中之氣體將永久繼續其變



第 1 圖

化，而對於  $F$  力可繼續做功。由上所論，苟熱自無中創生，則永久運動之機械可得存在。一般若假定無中生能，則其結果即不得不承認永久運動為可能。但此顯然為不合理。故能量不滅定律亦可謂之為「永久運動為不可能」之定律也。

**3. 熱之功當量** 1842 年梅安 (J. R. Mayer) 曾發表謂功若全部變為熱，或熱若全部變為功時，熱量  $q$  與功量  $w$  間有次之關係。即

$$(1) \quad w = Jq$$

但  $J$  為常數，有一定之值，與狀態全無關係。其數值因功量與熱量所取單位而定。此稱曰熱之功當量。若功量單位為焦耳 (joule)，熱量單位為卡 (calorie)，則

$$(2) \quad J = 4.182$$

焦耳 (Joule) 氏曾由種種實驗，亦歸納而得上之關係。且經晚近種種改良方法之測定，知 (2) 式所示之值最可信賴。

熱之功當量有一定之值，此定律不過前節所述能量不滅定律之一

特殊條項耳。即若假定熱之功當量無一定，其值因情形之不同而相異。例如循  $A$  之變化徑路，熱變為功時，熱之功當量設有  $J_A$  之值，又若循  $B$  之變化徑路，功變為熱時，熱之功當量設有  $J_B$  之值，且假定  $J_B$  小於  $J_A$ ，如是則最初熱量苟為 1 時，循  $A$  之徑路此熱量全部消費之為功，此功量當為  $J_A$ ，更循  $B$  之徑路再復成為熱，此熱量當為  $\frac{J_A}{J_B}$ ，因  $J_A > J_B$ ，故此復原後之熱量當大於 1，即大於原有熱量。換言之，用單位熱量經  $A$  與  $B$  之變化後，可得較大之熱量，此前後二熱量之差，即  $\frac{J_A}{J_B} - 1$  之增加熱量乃自無中創生。此結果顯然違背於能量不滅定律，故  $J_A > J_B$  之假定為不合理。次若假定  $J_A < J_B$ ，則經  $B$  之徑路，熱變為功，更經  $A$  之徑路，功復變為熱時，仍與前同樣有增加熱量自無中創生。此仍違背於能量不滅定律，故此假定亦屬不合理。因之  $J_A \geq J_B$  之假定皆屬不可能，故不得不為  $J_A = J_B$ ，即熱之功當量有一定不變之值。由上推論，即可證明熱之功當量為一定之定律，實為能量不滅定律之一特殊條項耳。

**4. 熱力學第一定律** 以上所述能量不滅定律有時稱曰熱力學第一定律。又或將狹義的定律即熱之功當量為一定之定律，稱曰熱力學第一定律者亦有之。

某系若在於二相異狀態  $I$  及  $II$  時，其於各該狀態內所有能量之差，僅因決定該狀態之數個變數而定，與其變化徑路之如何無關係。此事實亦可由能量不滅定律導得之。蓋設該系在  $I$  及  $II$  二狀態中所有能量之差因其徑路而相異時，則最初循相差較大之徑路由  $I$  變為  $II$ ，次再循相差較小之徑路由  $II$  復歸於  $I$  時，能量可自無中創生，而違

背於能量不滅定律。故此假設為不可能。以上所論，若用數學方法述之，則某系所有能量乃為決定其狀態之變數之單值函數。

今設某系之能量為  $u$ ，決定其狀態之變數為  $x, y, z, \dots$  等，則以上所述可以式表示之如下。

$$(3) \quad u = f(x, y, z, \dots) + u_0$$

但  $u_0$  為一常數，因所取該系能量之基準而定。

今設變數  $x, y, z, \dots$  等各生  $dx, dy, dz, \dots$  等變化時， $u$  之變化設為  $du$ ，則由微分學知

$$(4) \quad du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz + \dots$$

但  $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial u}{\partial z}, \dots$  等各為  $u$  對於  $x, y, z, \dots$  等之偏微分係數。

變數  $x, y, z, \dots$  等乃表示該系所取狀態之變數。其所指之意義首推溫度，壓力及容積三者為先。例如  $25^\circ \text{C}$ . 之物體變為  $50^\circ \text{C}$ . 時，或一氣壓下之物體變為 100 氣壓時，又或某物質之容積自 1 c.c. 變成 100 c.c. 時，其前後所取狀態迥相異也。其次如物質之組成亦為狀態變數中之一者。例如 1% 之食鹽水與 10% 之食鹽水，其狀態相異。此外如物體在地面上所受重力之強度，在電磁場內所受電場或磁場之強度，又討論物體表面時所有表面張力之大小等，均可取之為狀態變數也。

今設有某系，其組成為一定，且略去重力，表面張力等關係，則狀態變數僅為該系之溫度，壓力及容積三者。但此三者間又常有一定之關係，即三者中任何一者為他二者之函數。例如以  $v, p, T$  各表示容積，壓力及溫度時，則下之關係常可成立。

$$(5) \quad v = f(p, T)$$

因之此三變數中僅二者可為獨立變數。故(4)式變成下形。

$$(6) \quad du = \frac{\partial u}{\partial p} dp + \frac{\partial u}{\partial T} dT$$

或以  $v$  與  $T$  視為獨立變數時，則

$$(6') \quad du = \frac{\partial u}{\partial v} dv + \frac{\partial u}{\partial T} dT$$

又或以  $p$  與  $v$  視為獨立變數時，則

$$(6'') \quad du = \frac{\partial u}{\partial p} dp + \frac{\partial u}{\partial v} dv$$

一般設任意之系經某種變化而吸收  $\delta q$  (表示微量時於文字前附以  $\delta$  之記號者示該量之極小變化，附以  $d$  之記號時，示該量之微分，故該量為變數之單值函數時，方可用  $d$ ) 之熱量，其能量增加為  $du$ ，同時對於外界做  $dw$  之功，則由熱力學第一定律，知次之關係必可成立。

$$(7) \quad \delta q = \delta u + \delta w$$

今設某系無容積變化，即為恆容變化時，則得  $\delta w = 0$  (除容積變化外雖尚可做功，但若僅考慮機械的功時，苟無容積變化，當不做功)。故(7)式為

$$(8) \quad \delta q = \delta u$$

但由上述， $u$  為狀態變數之單值函數，故得微分之。因之  $q$  亦得微分之，即

$$(9) \quad dq = du$$

換言之，當恆容變化時，該系所吸收之熱量等於該系之能量增加。即該熱量不因變化徑路而異，僅因變化前後之狀態而定。將(9)式就 I 與 II 間積分之，得

$$(10) \quad \Delta q = u_{II} - u_I$$

但  $u_I$  及  $u_{II}$  各為狀態 I 與 II 時該系所有之能量。 $\Delta q$  為該系自狀態 I 變為狀態 II 時所吸收之熱量。

次設該系壓力為一定，即為恆壓變化時，因

$$(11) \quad \delta w = p dv$$

故(7)式可書為

$$\delta q = du + p dv$$

此式右邊皆為狀態變數之單值函數。故左邊之函數亦為單值函數。因之  $\delta q$  可以  $dq$  代之。即

$$(12) \quad dq = du + p dv$$

或因  $p$  為一定，上式可改書為

$$(12') \quad dq = d(u + pv)$$

式中  $u + pv$  亦為狀態變數之單值函數，故可以下式代之。

$$(13) \quad h = u + pv$$

此稱為熱函數〔美國魯伊思 (Lewis) 氏稱此函數為含熱量 (heat content)〕。由此則 (12') 式可改書為

$$(12'') \quad dq = dh$$

此(12'')式可與(9)式相對應。恆壓變化時之  $h$  乃相當於恆容變化時之  $u$ 。今將(12'')式與(9)式同樣積分之，得

$$\Delta q = h_{II} - h_I$$

但  $h_I$  及  $h_{II}$  各為該系在 I 及 II 狀態時熱函數之值，而  $\Delta q$  為該系自 I 之狀態變為 II 之狀態時所吸收之熱量。



5. 比熱及分子熱 設有某系吸收  $\delta q$  之熱，其溫度增高  $\delta t$ ，且以下式示其關係，

$$(14) \quad \delta q = k \delta t$$

式中之  $k$  稱曰該系之熱容量，因物質種類，質量及溫度，壓力等而變化。今設該系自第一物質  $m_1$  克，第二物質  $m_2$  克，……等而成時，則於一定狀態內可以下式表示  $k$  值。

$$(15) \quad k = c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots$$

但  $c_1, c_2, \dots$  等稱曰第一，第二，……等物質之比熱。若該系屬於純粹物質時，則(15)式可書之如下。

$$k = cm$$

因之(14)式可改爲

$$\delta q = cm \delta t$$

或

$$(16) \quad c = \frac{1}{m} \frac{\delta q}{\delta t}$$

今就恆容變化時考察之，則此時之比熱  $c_v$  (此稱曰恆容比熱) 可由(9)與(16)兩式得

$$(17) \quad c_v = \frac{1}{m} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{m} \left( \frac{du}{dt} \right)_v$$

即此時之比熱爲該系所有能量之溫度係數，以其質量除得者。

若爲恆壓變化時，則此時之比熱  $c_p$  (此稱曰恆壓比熱) 可由(12'')與(16)兩式得

$$(18) \quad c_p = \frac{1}{m} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{m} \left( \frac{dh}{dt} \right)_p$$

即此時之比熱為該系所有熱函數之溫度係數以其質量除得者。

今設純粹物質之分子量為  $M$  時，且設

$$(19) \quad \begin{cases} C_v = Mc_v \\ C_p = Mc_p \end{cases}$$

則  $C_v$  與  $C_p$  各稱為該物質之恆容分子熱及恆壓分子熱。將(17)式與(18)式各代入於(19)式得

$$C_v = \frac{M}{m} \left( \frac{du}{dt} \right)_v$$

$$C_p = \frac{M}{m} \left( \frac{dh}{dt} \right)_p$$

今就一克分子所有能量及熱函數，各稱為分子能及分子熱函數，且各以  $U$  及  $H$  表示時(此後關於一分子所有諸量，概以大體字表之，關於任意之量，以小體字表之)，則得

$$(20) \quad \begin{cases} C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial t} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{cases}$$

但  $T$  表示絕對溫度。

今於一定壓力時將(13)式對於  $T$  微分之，得

$$\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

或取純粹物質之一克分子論之，則上式成爲

$$(21) \quad \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

以(21)式代入於(20)式之第二式，得

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

更將(6')式代入上式,得

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

將(20)式中第一式代入之,得

$$(22) \quad C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right\}$$

由此(22)式可得二種比熱之差。同樣亦可得下之關係。

$$(23) \quad C_p - C_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left\{ V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right\}$$

第1表 氣體之恆容分子熱及恆壓分子熱

氣 體	$C_p$	$C_v$	$C_p - C_v$
氫	6.818	4.842	1.976
氧	6.960	4.979	1.981
氮	8.849	6.717	2.108
二氧化碳	9.544	7.344	2.200

就理想氣體 (ideal gas) 論之, 苟不對於外界做功時, 其容積雖變化, 其溫度仍不變。故

$$(24) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

又理想氣體之狀態式, 就一克分子言之, 爲

$$(25) \quad pV = RT$$

微分之得

$$(26) \quad p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R$$

將(24)及(26)代入於(22)得

$$(27) \quad C_p - C_v = R$$

即理想氣體時不問其狀態之如何，二種分子熱之差一般等於氣體常數，約為 2 卡。

近於理想氣體之實際氣體如氫，氧等，其  $C_p - C_v$  之值亦近於 2 卡。但愈遠離於理想氣體之性質者，此值亦愈差離。如第 1 表所示。

6. 總熱量為一定之定律 熱化學上反應熱之測定，主於大氣壓力下行之。即測定恆壓變化時所生之熱量。如是所測得之熱量由第 4 節可知其等於最初狀態與最後狀態二熱函數之差。此值不因變化徑路而異，故反應中途雖經過任何狀態，全無關係。又若於爆炸卡計 (bomb calorimeter) 內測定時，則為恆容變化，故測得熱量亦為最初與最後二狀態所有能量之差，仍與變化徑路無關。爆炸卡計內，於燃燒途中，系之溫度常上昇極高，但最後溫度仍下降，故途中高溫無甚影響也。

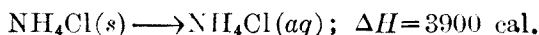
要之，反應熱恃最初與最後狀態而定。今設某系經第一，第二，第三，……等數段變化而達最後狀態時，此第一，第二，第三，……等變化時所生熱量之代數和，不問此等變化之如何，常為一定。此定律為熱力學第一定律之必然結果，但其發見在於第一定律發見以前，即 1840 年為海斯 (Hess) 氏所獨立發見者，當時稱之曰總熱量為一定之定律，亦為熱化學上一重要定律也。

例如混合氮氣  $\text{NH}_3(g)$  及氯化氫氣  $\text{HCl}(g)$  而生成氯化銨固體  $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$  時，其恆壓反應熱等於此變化時該系內熱函數之增加  $\Delta H$ ，以式表之如次。



(此種寫法雖與普通熱化學方程式相異，但此寫法可由  $\Delta H$  明示恆壓時之反應，且與熱力學之常用符號相一致，故近年用之。但  $\Delta H$  表示反應生成物有 1 克分子生成時所有熱函數之增加。本例中當氯化銨固體 1 克分子生成時，熱函數有 42100 卡之減少，即有 42100 卡之熱量放出於外界。若恆容變化時則用  $\Delta U$ 。)

此固體氯化銨溶解於多量之水中時，其溶解熱為

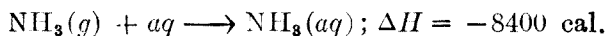
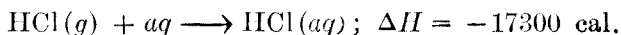


故由  $\text{HCl}(g)$  與  $\text{NH}_3(g)$  生  $\text{NH}_4\text{Cl}(aq)$  時之反應熱總量當以上之二種反應熱之代數和表示之。即

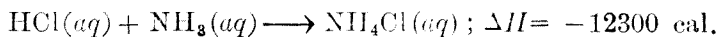


此時發生 38200 卡之熱量。

但若由下之徑路，將  $\text{HCl}(g)$  與  $\text{NH}_3(g)$  各別溶解於水中時，得



次混合上之二種水溶液，以作成氯化銨水溶液時，得



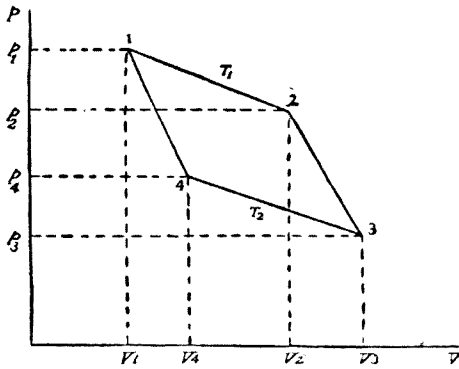
由此等之值計算  $\text{HCl}(g)$  與  $\text{NH}_3(g)$  所生成  $\text{NH}_4\text{Cl}(aq)$  之反應熱當為



故由二種相異徑路之變化所求得反應熱之值，略相一致。因之總熱量為一定之定律可成立矣。

7. 噶爾諾熱機 今設於如第 1 圖所示，具有活塞之圓筒內，盛以理

想氣體之 1 克分子。其最初狀態設為壓力  $p_1$ ，容積  $V_1$ ，溫度  $T_1$ ，且設該圓筒全部置於恆溫槽內。加於活塞上之外力設稍小於  $p_1$ ，且其相差為無限小，則活塞受內外壓力作用之結果，因此二力差之無限小壓力，被徐徐推向外方，而氣體容積即起膨脹。凡受無限小之壓力而膨脹者，稱曰可逆膨脹。此因加無限小之外力於其反對方向時，前之膨脹即可變為壓縮故也。起可逆膨脹時，氣體自身之壓力即減小，同時加於活塞上之外力亦即漸次減小，使活塞上內外壓力之差常保持為無限小，而繼續其可逆膨脹。至最後，氣體壓力達  $p_2$  而其容積達  $V_2$  而後止。其間因圓筒在於恆溫槽中，故其溫度保持於一定之溫度  $T_1$ ，此時之變化與第 2 圖之  $p-V$  圖內 1-2 線相當。



第 2 圖

當此變化時氣體所做之功  $w_1$  為理想氣體在可逆膨脹時所做之功。

故

$$(28) \quad w_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dv = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

次將圓筒自恆溫槽取出，全部以絕熱 (adiabatic) 之壁包圍之。與

前同樣，稍減小活塞上之外壓力，使與氣體壓力相差為無限小。如是則氣體起可逆膨脹，其容積自  $V_2$  增至  $V_3$ ，此變化與第 2 圖之 2-3 線相當。此時氣體對於外界所做之功設為  $w_2$ ，因為絕熱變化，故不自外界吸收熱量。因之此時所做之功乃消費該系所有能量而得之。即

$$w_2 = - \int dU$$

此時氣體自身之溫度下降，自  $T_1$  減至  $T_2$ ，由 (20) 式得

$$\int dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

今設  $C_v$  與溫度無關係，則

$$(29) \quad w_2 = \int dU = C_v(T_1 - T_2)$$

次將圓筒自絕熱之壁取出，仍置於恆溫槽內。併使活塞上所加外力稍大於氣體壓力，但其差為無限小。此時內外二力差之無限小壓力使氣體起可逆壓縮，將其容積自  $V_3$  減至  $V_4$ ，其變化與第 2 圖之 3-4 線相當。此時被做於氣體上之功設為  $w_3$ ，則與 (28) 式同樣得下式。

$$(30) \quad w_3 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

最後再將圓筒以絕壁包圍之，并使氣體起可逆壓縮，將容積自  $V_4$  減至  $V_1$ ，則氣體自外方受入功量  $w_4$  可與 (29) 式同樣得下式（此變化與第 2 圖之 4-1 線相當）。

$$(31) \quad w_4 = C_v(T_1 - T_2)$$

但當 3-4 之變化時，4 之位置須適當選定，以使 4-1 變化之末可復歸於 1 之狀態。

經上之四段變化，圓筒內之氣體全恢復其原有之狀態。故變化完竣後，其所有能量亦不得不等於最初狀態時之能量。即該系所有能量全無增減。由熱力學第一定律，則上述變化中氣體所做功量之代數和( $w_1 + w_2 - w_3 - w_4$ )必等於其所吸收之熱量。但第二與第四之變化，為絕熱變化，無熱量之吸收。今設第一與第三之變化中所吸收之熱量各為  $q_1$  及  $-q_2$ ，則全部變化中所吸收之熱量當為  $q_1 - q_2$ ，故得

$$(32) \quad q_1 - q_2 = w_1 + w_2 - w_3 - w_4$$

將(28)，(29)，(30)及(31)諸式代入於(32)式，得

$$(33) \quad q_1 - q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

但第二與第四之變化為絕熱變化，故有下之關係。今假定  $\gamma$  為二種比熱之比，則

$$\begin{cases} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{cases}$$

或

$$\begin{cases} \frac{V_3}{V_2} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \\ \frac{V_4}{V_1} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \end{cases}$$

故得

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

或

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

將此代入於(33)式得

$$q_1 - q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$



但第一段之變化，因為理想氣體，故不因容積變化而起能量之變化。即吸收之熱量適等於對外所做之功量。因之

$$q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由上之二式得

$$(34) \quad \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

一般，利用熱以做功之機械稱曰熱機 (heat engine)。以上所假想之機械亦為一種之熱機。凡熱機吸收  $q$  熱量而做  $w$  之功時，則

$$(35) \quad \frac{w}{q} = \varepsilon$$

稱曰該熱機之效率 (efficiency)。前述噶爾諾熱機之效率為

$$(36) \quad \varepsilon = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

又噶爾諾熱機中諸變化均為可逆，故此種熱機一般稱曰可逆熱機。

**8. 熱力學第二定律** 熱力學第一定律中曾述功與熱互變時，功量與熱量相比例，且比例常數常一定。然功果可變為熱乎，熱果可變為功乎？若有時可能有時不可能時，則何時為可能，何時為不可能乎？此種問題在熱力學第一定律中尚未論及之。

今就自然界諸現象中，就摩擦生熱之例討論之。一般二物體相摩擦時，則該處因摩擦而生熱。此乃摩擦時之機械功 (mechanical work) 變為熱者也。若考查此時之功量與發生熱量，則知功量全部皆變為熱。故僅由摩擦方法已可使功全變為熱也明矣。

反之，將熱全變為功之機械，即(35)式中  $\varepsilon = 1$  之熱機果能存在乎？

今若假定其能存在，則由此種熱機，可將熱全變爲功。次再由摩擦而將功全變爲熱。如是反覆，則熱與功可永久互相轉變，即可成一種永久運動。此永久運動並非自無中得能，故不背於熱力學第一定律。此種永久運動稱曰第二種之永久運動。要之，若假定效率爲 1 之熱機可存在時，則第二種永久運動當屬可能矣。

然根據吾人長期經驗，已知此種永久運動亦爲不可能，故效率爲 1 之熱機亦不能存在。

上述定律爲 1820 年噶爾諾(Sadi Carnot) 氏所發見，一般稱之爲熱力學第二定律。

今設起自然變化之系，不生他種任何影響而復歸於原有狀態時，則由此種變化之反覆，能生第二種之永久運動，即違背於熱力學第二定律。故自然現象苟不起他種影響，決不能復歸於原有狀態。換言之，凡自然現象乃爲不可逆者。

例如有高溫度物體及低溫度物體，二者相接觸時，漸次平均其溫度，卒達同一之溫度而後止。此乃一種之自然現象也。然使此二物體各復歸於原有狀態，即使一者爲高溫度而他爲低溫度時，則須用第三之低溫度物體使與原爲低溫度之物體相接觸，而使之復成爲低溫度，更用第四之高溫度物體使與原爲高溫度之物體相接觸，而使之復成爲高溫度。此時原有二物體雖各復歸於原有狀態，但第三物體之溫度上升而第四物體之溫度下降。即此變化遺留影響於原有二物體以外。故凡自然現象所起之變化，若復原於其最初之狀態時，必留他影響於該變化系以外，若無此影響遺留時，則該系不能復於原狀。

由上所述則熱機效率必小於 1，今就第 7 節噶爾諾熱機言之，於 (36) 式中若  $T_2$  不等於零，則

$$T_1 - T_2 < T_1$$

故  $\varepsilon < 1$ ，其結果亦與上述相符合。

今設噶爾諾熱機以外，另有一他種之可逆熱機，於  $T_1$  時吸收  $q_1'$  之熱，於  $T_2$  時放出  $q_2'$  之熱而復歸於原有狀態。其間設對於外界做  $w'$  之功，其效率設為  $\varepsilon'$ ，則

$$\varepsilon' = \frac{q_1' - q_2'}{q_1'} = \frac{w'}{q_1'}$$

今設  $\varepsilon' < \varepsilon$ ，則

$$\frac{q_2}{q_1} < \frac{q_2'}{q_1'}$$

故若  $q_1 = q_1'$  時，則必  $q_2 < q_2'$ 。

但此所討論之熱機與噶爾諾熱機，同為可逆熱機，故其運動方向當可任意變換。今將此二種熱機相連結，當噶爾諾熱機於  $T_1$  時吸收  $q_1$  熱量，於  $T_2$  時放出  $q_2$  熱量之際，使其  $w$  功量之一部，做功於第二熱機。同時，假定此第二熱機於  $T_2$  時吸收  $q_2'$  熱量，併自噶爾諾熱機受  $w'$  之功量，於  $T_1$  時放出  $q_1$  熱量，而復歸於原有狀態。就此相互連結之二熱機全體論之，則對於外界所做之功為噶爾諾熱機所做之功量中減去第二熱機所用去之功量  $w'$  後之差，即  $w - w'$  是也。又自外界吸收之熱量為噶爾諾熱機所吸收之熱量  $q_1 - q_2$  減去第二熱機所放出於外界之熱量  $q_1 - q_2'$  之差，即

$$(q_1 - q_2) - (q_1 - q_2') = q_2' - q_2$$

是也。但由上所述  $q_2 < q_2'$ ，故

$$q_2' - q_2 > 0$$

但由熱力學第二定律，得

$$q_2' - q_2 = w - w'$$

故必

$$w - w' > 0$$

即相互連結之熱機，於  $T_2$  溫度時吸收  $q_2' - q_2$  之熱量，而對於外界做  $w - w'$  之功量。如是則此功更由摩擦而全變為熱，因之可起第二種之永久運動。此乃違背於熱力學第二定律，故  $\varepsilon' < \varepsilon$  為不可能。又將上之二熱機，反逆其連結方法，同樣可證明  $\varepsilon' > \varepsilon$  亦為不可能。即  $\varepsilon' \geq \varepsilon$  皆為不可能，故不得不為

$$\varepsilon' = \varepsilon$$

換言之，凡可逆熱機作用於相同二溫度之間時，其效率均可由次式表示之。

$$(37) \quad \varepsilon = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

將(37)式改書之得

$$(38) \quad \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0$$

若取熱之吸收為正，放出為負時，上式可書成下形。

$$(39) \quad \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

上述之熱機僅於  $T_1$  時自外界吸收熱量，於  $T_2$  時放出熱量於外界。此種熱機屬於特殊種類，稱曰單循環 (single cycle) 之可逆熱機。

但通常熱機自外界吸收熱時，並不若單循環熱機之僅於一定溫度

吸收之。實際上於某溫度範圍內繼續其吸收。又熱之放出，亦於某溫度範圍內繼續其放出。此時將該熱機所作用之溫度範圍，分成充分多數之小範圍，而連續起生之熱之交換亦視為起生於多數階段。各階段內吸收之熱設為  $q_i$ ，溫度設為  $T_i$ ，則與(39)式同樣得次之關係（參照箕作氏著化學平衡論第 57 頁）。

$$(40) \quad \sum_i \frac{q_i}{T_i} = 0$$

以上乃就可逆熱機論之。若不可逆熱機，則下式常可成立。

$$(41) \quad \sum_i \frac{q_i}{T_i} < 0$$

**9. 熵** 今設任意一系於溫度  $T$  時為恆溫可逆變化，而吸收熱量  $\delta q$ ，此時稱曰該系因此變化而增加  $\frac{\delta q}{T}$  之熵 (entropy)。一般不為恆溫變化時，則將變化分成充分多數之各溫度階段，每階段內可視為一定溫度。設各階段內所吸收之熱量為  $\delta q$ ，則

$$\sum \frac{\delta q}{T}$$

稱為此變化時該系內熵之增量。今以  $s$  表示熵時，則

$$(42) \quad \delta s = \frac{\delta q}{T}$$

$$\text{或 } (42') \quad \Delta s = \sum \frac{\delta q}{T}$$

今設任意一系自第一狀態 I 循  $A$  之徑路，依可逆變化，而變成第二狀態 II，則此時該系內熵之增量  $\Delta s_A$  為

$$\Delta s_A = \sum_A \frac{\delta q}{T}$$

又該系循  $B$  之徑路,以可逆變化,自 I 變成 II 時,則其熵之增量  $\Delta s_B$  爲

$$\Delta s_B = \sum_B \frac{\delta q}{T}$$

今設該系以可逆變化,循  $A$  之徑路,自 I 變成 II, 次仍以可逆變化,循  $B$  之徑路,自 II 復歸於 I, 而恢復其原有狀態時,則可視爲一可逆熱機,故由(40)式得

$$\sum_A \frac{\delta q}{T} - \sum_B \frac{\delta q}{T} = 0$$

即  $\sum \frac{\delta q}{T}$  對於  $A$  與  $B$  二徑路,均有相等之值,故其值僅因狀態而變化。因之此量爲狀態變數之單值函數,故可微分之。即

$$(43) \quad ds = d\left(\frac{\delta q}{T}\right)$$

$$\text{或 } (43') \quad \Delta s = \int d\left(\frac{\delta q}{T}\right)$$

因熵之增量不因變化徑路而異,故由數部分所成之系自狀態 I 變化爲狀態 II 時所有熵之增量  $\Delta s$  必等於各部分單獨自 I 達 II 時所有各熵之增量  $\Delta s_1, \Delta s_2, \dots$  等之總和。即

$$(44) \quad \Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \dots$$

但熵量  $s$  僅爲狀態變數之函數,故該系自 I 變移爲 II 時,常可用(43)式以表示該系所有熵之增量。若該系由 I 至 II 爲不可逆變化時亦然。但(43)式中  $\frac{\delta q}{T}$  之意義,並非當不可逆變化途中於  $T$  度時吸收  $\delta q$  之熱量,乃假定使該系自 I 至 II 爲可逆變化時於  $T$  度處,吸收  $\delta q$  之熱量。即不可逆變化之際所有熵之增量乃等於使該系自最初狀態至最後

狀態，假定爲任意之可逆變化時所有  $\int \left( \frac{\delta q}{T} \right)$  之值。

例如將理想氣體 1 克分子盛於第 1 圖所示之圓筒內。設加於活塞上之力突然減小，而使氣體自  $V_1$  至  $V_2$  起恆溫膨脹。此時熵之增量並非等於該期間內實際所吸收之熱量  $q$  以該溫度  $T$  除得之值，乃假定於同一狀態變化時，使該系起可逆變化，即加於活塞上之外力較氣體壓力之相差，使爲無限小時，由  $V_1$  至  $V_2$  起恆溫膨脹之際，該系所吸收熱量  $q_r$  以溫度  $T$  除得之值  $\frac{q_r}{T}$  是也。此  $q_r$  之值由第 7 節所述，當爲

$$q_r = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

故 1 克分子之氣體由  $V_1$  至  $V_2$  起任意之恆溫膨脹時(可逆或不可逆)，所有熵之增量  $\Delta S$  如下。

$$(45) \quad \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**10. 熱力學上諸關係式** 以下所述，苟無特別申明，則系之物質均爲 1 克分子。若系非爲純粹物質時，設各成分之克分子數各爲  $n_1, n_2, \dots$  等，苟此等克分子數之總和爲 1，則該系物質亦爲 1 克分子。又對於本節中所述諸變化，均視爲無組成上變化之起生。

如(7)式所示，凡某系起任意變化時，

$$(7) \quad \delta Q = \delta U + \delta W$$

若此變化爲可逆變化，則由熵之定義，自(43)式得

$$(43) \quad dS = d\left(\frac{\delta Q}{T}\right)$$

今設  $U$  與  $S$  皆爲  $T$  及  $V$  之函數，則

$$(46) \quad \begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \\ dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \end{cases}$$

今對於可逆變化，設系之所做功量為起容積變化時所有機械的功。將

(7)式以  $T$  除之，且微分後得

$$(47) \quad d\left(\frac{\delta Q}{T}\right) = dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T}$$

以(46)式之值代入於(47)式而整理之得

$$(48) \quad \left\{ T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p \right\} dV + \left\{ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right\} dT = 0$$

若(48)式常成立時，則次之關係必須成立。

$$(49) \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p = 0$$

$$(50) \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0$$

將(49)式對於  $T$  取偏微分，又(50)式對於  $V$  取偏微分時，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right\} - \frac{1}{T^2} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right\} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \end{aligned}$$

上二式之左邊全相同，故其右邊亦必相等。因之得

$$(51) \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

今就純粹物質，以(22)式代入於(51)式得

$$(52) \quad C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$



但由微分學得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

將此關係代入於(52)式得

$$(53) \quad C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

但物質之膨脹係數  $\alpha$ , 壓力係數  $\beta$ , 及壓縮係數  $\kappa$  各為

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{V_0}, \quad \beta = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{p_0}, \quad \kappa = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{V}$$

將此代入於(52)及(53), 得

$$(54) \quad C_p - C_v = p_0 V_0 T \alpha \beta$$

及 (55) 
$$C_p - C_v = -\frac{TV_0^2 \alpha^2}{V\kappa}$$

若  $V_0$  與  $V$  相差甚微時, 則

$$(55') \quad C_p - C_v = -\frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

即物質之  $\alpha$ ,  $\beta$  及  $\kappa$  中若已知其二量, 可計算二種分子熱之差。

又將(51)與(49)兩式併合之, 得

$$(56) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0$$

## 第二章 平衡

11. 自然變化時熵之增加 今設有一系，對於外界全無能之交換。

即不自外方吸收熱量，亦不對於外界做功。此種之系即為獨立系。

今設此獨立系自 I 之狀態自然變化為 II 之狀態。此時熵之增量  $\Delta s$  由熵之定義，得下式。

$$(1) \quad \Delta s = \int_I^{II} d\left(\frac{\delta q}{T}\right)$$

但  $\delta q$  為該系自 I 至 II 起可逆變化時，於溫度  $T$  處所吸收之熱量。

因獨立系對於外界全無能之交換，故雖自 I 變化至 II，但其所有能量仍為一定。由熱力學第一定律，則該系依可逆變化，自 I 移變於 II 時，其吸收熱量即為該系對於外界所做之功量。今假定於此可逆變化時，外界對於該系做功，而該系放出熱量於外界，則其反逆即由 II 至 I 為可逆變化時，該系自外界吸收熱量而做功於外界。故若該系由 I 自然變化而為 II，再依可逆變化由 II 而復原於 I 時，該系可吸收熱量而全部變換之為功。因之完成此循環 (cycle) 之熱機，其效率當為 1，而違背於熱力學第二定律。故該系自 I 至 II 為可逆變化時，上述外界對於該系做功，而該系放出熱量於外界之假定為不可能。換言之，自 I 至 II 為可逆變化時，不得不吸收熱量也。

此關係在自然變化之任何階段均可成立，故必

$$\frac{\delta q}{T} > 0$$

因之由(1)式得

$$(2) \quad \Delta s > 0$$

換言之，凡獨立系為自然變化時，其熵量常有增加。

例如一克分子之氣體於真空中為絕熱變化，自  $V_1$  膨脹而為  $V_2$ ，則此為自然變化，故其熵量之增加，由第一章(45)式(以下以 I, (45) 之記號表示之)得

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

因  $V_2 > V_1$ ，故  $\Delta S > 0$ ，即熵量確有增加也。

**12. 一般平衡條件** 前節中曾說明獨立系為自然變化時，其熵量必增加。換言之，凡獨立系雖使之起任何變化，苟其熵量不增加，則該系決不為自然變化。即凡獨立系者永不變化者也。此種狀態即所謂平衡狀態。故雖使獨立系起任何變化，苟其熵量不增加，則獨立系在於平衡狀態。凡某系，雖使之起任何方向之變動，苟其熵量不增加時，則該系之熵當取極大值。故獨立系之熵為極大時，該系必在於平衡狀態。

今以  $s$  表示某系之熵。當該系雖起任何變化，而

$$(3) \quad \delta s \leq 0$$

時，則獨立系在於平衡狀態。或由微分學上之極大條件，則獨立系在於平衡狀態時，至少必

$$(4) \quad ds = 0$$

以上所論為獨立系之平衡。但吾人討論非獨立系時，則將有關於該系變化之諸系全部總括討論之。如是則此全部即可視為一獨立系，故上之條件可稱為一般之平衡條件。

13. 恆溫系之平衡條件 前節中曾對於可為任意變化之獨立系，求其平衡條件。本節則就恆溫之系而討論其平衡條件。凡恆溫之系例如置於恆溫槽內之系未必皆為獨立系。蓋系之溫度保持於一定時，必自周圍吸收熱量或放出熱量於周圍。但此時若總括該系之周圍所有與該系起熱量交換者全部視為一系時，則可形成一獨立系。今設此恆溫系為  $A$  系，與之起熱量交換之他系為  $B$  系，且設此  $B$  系僅與  $A$  系間有熱之交換，而決不對於外界做功，例如容納  $A$  系之恆溫槽等是也。

今設  $A$  系與  $B$  系共同起某微小變化時， $A$  系及  $B$  系之熵量增加及能量增加設各為  $\delta s, \delta s', \delta u, \delta u'$ ， $A$  系對於該變化若為可逆變化時其所做功量設為  $\delta w$ ，則由熱力學第一定律，對於  $A$  系有

$$(5) \quad T\delta s = \delta u + \delta w$$

又對於  $B$  系有

$$(6) \quad T\delta s' = \delta u'$$

由(5)，(6)兩式得

$$(7) \quad T(\delta s + \delta s') = (\delta u + \delta u') + \delta w$$

此等式中之  $T$  為所討論之系之溫度，因為恆溫系故其值一定。

(7)式乃表示  $A$  系與  $B$  系相組合之獨立系當可逆變化時之關係式。若該系為平衡，則由前節(3)式必有下之關係。

$$\delta s + \delta s' \leq 0$$

但 
$$\delta u + \delta u' = 0$$

故 (8) 
$$\delta w \leq 0$$

將(5)式代入於(8)式得

$$(9) \quad \delta u - T\delta s \leq 0$$

即  $A, B$  二系相組合之獨立系在於平衡時,或即其一部分之  $A$  系在於平衡時,則(9)式必可成立。或將(9)式用微分表示時得

$$(10) \quad du - T ds = 0$$

$$\text{設 (11)} \quad \varphi = u - Ts$$

則(10)式成爲

$$(12) \quad (d\varphi)_T = 0 \quad \text{或} \quad (d\varphi)_T \geq 0$$

此即爲平衡條件。

(11)式所定義之  $\varphi$  函數稱爲自由能。故恆溫系之平衡條件乃其自由能爲極小者也。

(11)式中視  $T$  爲常數而微分之,得

$$(d\varphi)_T = (du)_T - T(ds)_T$$

由熱力學第一定律,則

$$T(ds)_T = (du)_T + (dw)_T$$

由上二式得

$$(13) \quad (dw)_T = -(d\varphi)_T$$

即恆溫系中,系爲可逆變化時,其所做功量等於該系中自由能之減量。

例如就理想氣體之 1 克分子言之,則

$$(14) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v$$

$$\therefore U = U_0 + C_v T$$

由熱力學第一定律得

$$TdS = C_v dT + pdV$$

以  $pV = RT$  之關係代入而積分之，則

$$(15) \quad S_v = -S_0 + C_v \ln T + R \ln V$$

但  $U_0$  及  $S_0$  各為標準狀態時之能量及熵量。且積分時假定  $C_v$  不因溫度而變化者。

以(14)與(15)兩式代入於(11)式時得

$$\Psi = U_0 - TS_0 + C_v T - C_v T \ln T - RT \ln V$$

式中假定

$$\Psi_0 = U_0 - TS_0$$

則 
$$\Psi = \Psi_0 + C_v T - C_v T \ln T - RT \ln V$$

即由(15)式可求理想氣體 1 克分子之自由能。

上式中視  $T$  為一定而微分之，得

$$d\Psi = -RT d \ln V$$

若氣體於恆溫時自  $V_1$  膨脹而為  $V_2$ ，則

$$\Psi_1 - \Psi_2 = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由 I (28) 之關係得

$$\Psi_1 - \Psi_2 = -w$$

即理想氣體當恆溫膨脹時，減少其自由能。而其自由能之值等於該氣體以可逆方法行此同一變化時對於外界所做之功量。

今取自由能之全微分，得

$$(16) \quad d\phi = du - T ds - s dT$$

以熱力學第一定律

$$Tds = du + pdv$$

代入於上式得

$$(17) \quad d\varphi = p dv - s dT$$

又以  $v$  及  $T$  之函數表示  $\varphi$  時,得

$$(18) \quad d\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_v dT$$

由(17)與(18)兩式得

$$(19) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)_T = -p \\ \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_v = -s \end{cases}$$

以(19)式代入於(11)式,得

$$(20) \quad \varphi = u + T \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_v$$

此式稱曰吉勃·赫爾姆霍茲(Gibbs-Helmholtz)式,乃表示自由能與能之重要關係式也。

**14. 恆溫恆壓系之平衡條件** 前節中專就恆溫系述之,茲更就恆溫恆壓變化之  $A$  系討論之。此種之系當然不能為獨立系,但若假定一  $B$  系,專與  $A$  系為熱之交換,更假定一  $C$  系,專與  $A$  系為功之授受,則就  $A, B, C$  三系一併考察之時,仍可視為一獨立系。今設使此獨立系起任意變化,且假定此同一狀態變化為可逆變化時,其熵量與能量之增加各為  $\delta s, \delta s', \delta s'', \delta u, \delta u', \delta u''$ , 又設  $A$  系對於  $C$  系所做之功為  $p\delta v$ ,  $A$  系對於  $C$  系以外所做之功為  $\delta w$ , 則由熱力學第一定律,諸系間有次之關係式可成立。

$$(21) \quad \begin{cases} T\delta s = \delta u + p\delta v + \delta w \\ T\delta s' = \delta u' \\ T\delta s'' = \delta u'' - p\delta v \end{cases}$$

$$(22) \quad T(\delta s + \delta s' + \delta s'') = (\delta u + \delta u' + \delta u'') + \delta w$$

此(22)式乃表示  $A, B, C$  三系合成一獨立系而變化時之關係式。該系若在於平衡狀態，則其熵量必為極大。故

$$\delta s + \delta s' + \delta s'' \leq 0$$

但對於獨立系之變化，則

$$\delta u + \delta u' + \delta u'' = 0$$

故該系若在於平衡狀態時，由(22)式得

$$\delta w \leq 0$$

將此關係代入於(21)式中第一式得

$$(23) \quad \delta u + p\delta v - T\delta s \geq 0$$

$$\text{今設 (24) } \quad \zeta = u - Ts + pv$$

則(23)式可書為

$$(25) \quad \delta\zeta \geq 0$$

此為獨立系在於平衡狀態時之關係式，故上式若成立時，則其中之  $A$  系亦必在於平衡狀態。此  $\zeta$  稱為熱力學位。故恆溫恆壓系中，熱力學位若為極小時，則該系在於平衡狀態。

用微分學之表示法，則(25)式為

$$(26) \quad d\zeta = 0$$

例如一克分子之水於壓力  $p$ ，溫度  $T$  時蒸發於恆溫恆壓之狀況下。



此時對外所做之功約為  $pV$  ( $V$  為水蒸汽之分子容)。今使此變化為可逆變化時，先將水變為該溫度  $T$  時蒸汽壓  $p_0$  之水蒸汽，然後再使起恆溫可逆變化，使膨脹之至壓力為  $p$  後即可。此可逆變化途中之蒸發熱設為  $\Lambda_0$ ， $p_0$  時之分子容設為  $V_0$ ，則水蒸發於溫度  $T$  及壓力  $p$  之際，其熵之增量  $\Delta S$  當為

$$(27) \quad \Delta S = \frac{\Lambda_0}{T} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

又設在溫度  $T$  壓力  $p$  時水之蒸發熱為  $\Lambda$ ，此時能之增量設為  $\Delta U$ ，則

$$(28) \quad \Lambda = \Delta U + p\partial V$$

以(27)及(28)兩式代入於(23)式，則蒸發時所有熱力學位之增量  $\Delta Z$  為

$$(29) \quad \Delta Z = \Lambda - \Lambda_0 - RT \ln \frac{V}{V_0}$$

若  $p = p_0$  時即得  $V = V_0$ ，此時  $\Lambda = \Lambda_0$ ，故(29)式之右邊當為零。即

$$\Delta Z = 0$$

由(25)式則水蒸汽與水當在於平衡狀態。

將(24)式微分之，得

$$(30) \quad d\zeta = du - sdT - Tds + pdv + vdp$$

但由熱力學第一定律得

$$Tds = du + pdv$$

將此關係代入於(30)式得

$$(31) \quad d\zeta = -sdT + vdp$$

設  $\zeta$  為  $p$  與  $T$  之函數，則

$$(32) \quad d\zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T dp$$

由(31)與(32)兩式得

$$(33) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p = -s \\ \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = v \end{cases}$$

以此關係代入於(24)式得

$$\zeta = u + pv + T\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p$$

但  $h = u + pv$

故 (34)  $\zeta = h + T\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p$

此(34)式對於恆溫恆壓變化之系方可成立，與恆容變化時之(20)式相當。此式亦稱為吉勃赫爾姆霍茲式。

**15. 化學位** 以前所述諸熱力學之平衡條件均視系之組成 (constitution) 為常數。即某系之各相 (phase)，其組成皆無變化而相同者。但多數之化學系中，系內各相多有起組成上之變化者。故此時更須將組成視之為變數。今就此種情形，論其平衡條件。

今設有某相，其溫度為  $T$ ，壓力為  $p$ ，而形成該相之成分設為 I, II, ……X 等，此等成分構成該相之質量設各為  $m_1, m_2, \dots, m_x$  等。此系設為 A 系。又設另有一 B 系，其溫度與壓力皆同為  $T$  與  $p$ ，且其成分亦為 I, II, ……X 等，但此等成分構成該系時之質量設各為  $m_1', m_2', \dots, m_x'$  等。今求 A 系與 B 系相互平衡之條件。形成 A 系之物質質量  $m_1, m_2, \dots$  等起變化後，若此等質量因系內需量減少而生剩餘時，假定其悉供給於 B 系。又若此等質量因系內需量增加而生不足時，假定

其悉自  $B$  系取得而補足之。即假定  $A$  系之物質交換僅與  $B$  系間起生，對於  $B$  系以外全無關係。如是則將二系併合討論時，其組成可視為不變，故前節所述平衡條件可適用之。即設  $A$  系與  $B$  系之熱力學位各為  $\zeta$  及  $\zeta'$  時，則對於  $A$  系與  $B$  系之併合系，其熱力學位當為  $\zeta + \zeta'$ ，故二系若在於平衡狀態時，則由 (26) 式得

$$d(\zeta + \zeta') = 0$$

$$\text{或 (35)} \quad d\zeta + d\zeta' = 0$$

以上假定  $A$  系可變化其組成而有物質之出入， $B$  系為有關係於此物質出入之系，但  $A$  系周圍凡有關係於  $A$  系上物質交換之各系皆可取為  $B$  系，故 (35) 式可視為  $A$  系在於平衡狀態時之一般條件。但此時  $\zeta'$  為  $A$  系周圍各系之熱力學位。

前節所述熱力學位僅為  $p$  及  $T$  之函數，但本節則同時又為組成  $m_1, m_2, \dots, m_x$  等之函數，故  $d\zeta$  及  $d\zeta'$  須以下式表示之。

$$(36) \quad \begin{cases} d\zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial m_1}\right) dm_1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial m_2}\right) dm_2 + \dots + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial m_x}\right) dm_x \\ d\zeta' = \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial m_1}\right) dm_1' + \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial m_2}\right) dm_2' + \dots + \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial m_x}\right) dm_x' \end{cases}$$

$$\text{設 (37)} \quad \begin{cases} \mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1}, \mu_2 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_2}, \dots, \mu_x = \frac{\partial \zeta}{\partial m_x} \\ \mu_1' = \frac{\partial \zeta'}{\partial m_1}, \mu_2' = \frac{\partial \zeta'}{\partial m_2}, \dots, \mu_x' = \frac{\partial \zeta'}{\partial m_x'} \end{cases}$$

此  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_x$  及  $\mu_1', \mu_2', \dots, \mu_x'$  等稱為  $A$  系及  $B$  系中 I, II,  $\dots, X$  等成分之化學位。以 (37) 式代入於 (36) 式得

$$(38) \begin{cases} d\zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right) dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots + \mu_x dm_x \\ d\zeta' = \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial T'}\right) dT' + \left(\frac{\partial \zeta'}{\partial p}\right) dp + \mu_1' dm_1' + \mu_2' dm_2' + \cdots + \mu_x' dm_x' \end{cases}$$

若壓力與溫度不變化，僅組成變化時，則  $\frac{\partial \zeta}{\partial T}$ ,  $\frac{\partial \zeta}{\partial p}$ ,  $\frac{\partial \zeta'}{\partial T'}$ ,  $\frac{\partial \zeta'}{\partial p}$  皆消失。

故將(38)式代入於(35)式得

$$(39) \quad \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots + \mu_x dm_x + (\mu_1' dm_1' + \mu_2' dm_2' + \cdots + \mu_x' dm_x') = 0$$

但 A 系中物質增加時，B 系中物質必有減少，故下式必可成立。

$$(40) \quad \begin{cases} dm_1 = - dm_1' \\ dm_2 = - dm_2' \\ \dots\dots\dots \\ dm_x = - dm_x' \end{cases}$$

以(40)式代入於(39)式得

$$(41) \quad (\mu_1 - \mu_1') dm_1 + (\mu_2 - \mu_2') dm_2 + \cdots + (\mu_x - \mu_x') dm_x = 0$$

上式為恆等式，故

$$(42) \quad \begin{cases} \mu_1 - \mu_1' = 0 \\ \mu_2 - \mu_2' = 0 \\ \dots\dots\dots \\ \mu_x - \mu_x' = 0 \end{cases}$$

即於恆溫恆壓之下，A 系若在於平衡狀態時，其各成分之化學位必與周圍系各相應成分之化學位相等。

若 A 系不在於平衡狀態而起自然變化時，則熱力學位移動於其減

少之方向，故

$$(43) \quad d\xi + d\xi' < 0$$

若僅就恆溫恆壓之情形討論之，則與(41)式同樣得

$$(44) \quad (\mu_1 - \mu_1') dm_1 + (\mu_2 - \mu_2') dm_2 + \dots + (\mu_x - \mu_x') dm_x < 0$$

(44)式若對於  $dm_1 < 0, dm_2 < 0, \dots, dm_x < 0$  即物質自  $A$  系移至  $B$  系之情形常可成立時，則

$$(45) \quad \begin{cases} \mu_1 - \mu_1' > 0 \\ \mu_2 - \mu_2' > 0 \\ \dots\dots\dots \\ \mu_x - \mu_x' > 0 \end{cases}$$

即自然變化時，物質常自化學位大者之系移至小者之系。

例如醇與水之混合溶液與其混合蒸汽相接觸，若醇與水均自蒸汽凝結而入於溶液中時，則醇與水之蒸汽中所有化學位必大於溶液中之化學位。至最後二化學位相等時，醇及水之移動方始停止而達於平衡狀態。

**16. 化學位與分子率** 某系之各成分質量  $m_1, m_2, \dots, m_x$  等之單位，前節中未述及之。今設用各成分之克分子量為其單位，各質量之值設為  $n_1, n_2, \dots, n_x$  等。則

$$(46) \quad \begin{cases} \mu_1 = \frac{\partial \xi}{\partial n_1} \\ \mu_2 = \frac{\partial \xi}{\partial n_2} \\ \dots\dots\dots \\ \mu_x = \frac{\partial \xi}{\partial n_x} \end{cases}$$

今設此等克分子數  $n_1, n_2, \dots, n_x$  等之和適為 1 時之系稱為一克分子系, 此系之熱力學位設以  $\zeta_0$  表示之, 則一般系之熱力學位  $\zeta$  可以下式表示之。

$$(47) \quad \zeta = n\zeta_0$$

但  $n$  為系內克分子總數。(47) 式對於  $n_1$  之偏微分為

$$(48) \quad \mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_1} = \zeta_0 + n \frac{\partial \zeta_0}{\partial n_1}$$

同樣得

$$(48') \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_2 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_2} = \zeta_0 + n \frac{\partial \zeta_0}{\partial n_2} \\ \dots\dots\dots \\ \mu_x = \frac{\partial \zeta}{\partial n_x} = \zeta_0 + n \frac{\partial \zeta_0}{\partial n_x} \end{array} \right.$$

設  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_x$  為各成分之分子率, 則下列各式即表示分子率之定義。

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_x} = \frac{n_1}{n} \\ \nu_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots + n_x} = \frac{n_2}{n} \\ \dots\dots\dots \\ \nu_x = \frac{n_x}{n_1 + n_2 + \dots + n_x} = \frac{n_x}{n} \end{array} \right.$$

因之得

$$(50) \quad \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_x = 1$$

故分子率可謂為各成分之克分子數總和適為 1 時之系之克分子數, 因之亦可謂為熱力學位為  $\zeta_0$  時之系中各成分之克分子數。此種之系在恆







$$F = r(x + 1) - (r - 1)(x + 2)$$

$$(55) \quad \therefore F = x + 2 - r$$

此(55)式爲吉勃(Gibbs)氏所首先導出者,此即謂之相律(phase rule)。而  $F$  稱爲異相系之自由度(degree of freedom)。

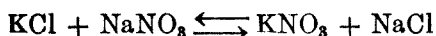
以上導出(55)式之時,曾假定  $r$  個相中皆各有  $x$  個成分之全部。但此假定,對於(55)式之證明上,非屬必要。若某相內缺除數個成分之時,即有同數個之變數亦減少。同時(53)式之方程式亦有同數個減少。故表示二者之差之(55)式仍無變化,即(55)式可適用於一般之異相系。

對於相律中成分個數  $x$  之取法宜注意下列各條件。

1. 變化成分之個數時可表示系內任意一相之組成變化。
2. 各分量可互相獨立變化者。
3. 具備 1, 2 兩條件時,尚須擇成分之數爲最少者。

例如食鹽之水溶液,可取食鹽與水爲其成分。此時氣相之水蒸汽,液相之食鹽溶液及固體之食鹽結晶與冰,其量均可由上述二分量之變化得表示之(條件 1)。又食鹽與水之量可完全相互獨立變化,其一者變化時,另一者不必隨之變化(條件 2)。且較此更少之成分即一個成分不能表示該系之組成(條件 3)。

又如水中溶解  $\text{KCl}$  及  $\text{NaNO}_3$ ,此二鹽在水中起下之複分解而有四種之鹽存在,



故因狀況之變化,可析出四種之鹽或其複鹽之結晶。對於此系,外觀上

雖似須取上記四種之鹽與水之五者爲成分，但此四種之鹽間顯然有下之關係（〔〕示其中之濃度），

$$[\text{K}] + [\text{Na}] = [\text{Cl}] + [\text{NO}_3]$$

故四種鹽中苟決定其三者之量，其第四者之量亦因之而定。即四種鹽中之任意三者與水合併爲本系應取之成分，而得四成分系。此種之鹽稱曰互變二對鹽。

### 第三章 純粹物質

18. 固體之比熱 杜龍(Dulong) 與普替(Petit) 二氏於 1819 年由實驗上發見下之定律, 即「凡固體元素之原子熱皆為一定, 約為 6 卡。」此稱曰杜龍普替之定律。例如第 2 表所示。

第 2 表 固體元素之恆容原子熱(室溫)

元 素	原 子 熱 ( $C_v$ )	元 素	原 子 熱 ( $C_v$ )
Li	6.6	Ag	6.1
Na	6.9	Pt	6.1
Mg	6.0	Te	6.4
Al	5.8	Pb	6.3
K	7.1	B	2.8
Ca	6.0	C(金剛石)	1.6
Fe	6.0	C(石墨)	2.0
Cu	5.8	Si	4.5
Zn	6.0	I	6.9

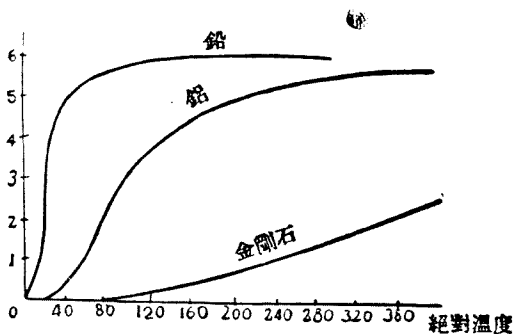
又化合物之分子熱以其分子中之原子數除得之值, 若視為該化合物之原子熱時, 則固體化合物之原子熱亦約為 6 卡。即杜龍普替之定律對於固體化合物亦可成立。例如第 3 表所示。

第 3 表 固體化合物之原子熱(室溫)

物 質	原 子 熱	物 質	原 子 熱
NaCl	6.4	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5.7
KCl	6.2	SiC	3.2
KI	6.8	MgO	4.8
AgCl	6.5	CuO	5.2
AgI	6.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1
TeCl	6.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1
PbS	5.9	CaCO <sub>3</sub>	4.1
PbCl <sub>2</sub>	6.2	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.1

由上二表，則離定律相差較大者亦有之。尤以輕元素及含有輕元素之固體化合物為甚。又室溫時與定律相符合，至低溫時減小其原子熱者亦有之。又或室溫時其原子熱雖小，至高溫時漸近於 6 卡者亦有之。此等皆由實驗可知。例如第 3 圖中示鉛，鋁及金剛石之原子熱與溫度之關係。

室溫時鉛與鋁約適合於杜龍普替之定律，但金剛石則其原子熱甚小。但溫度低降至絕對溫度 200° 附近，則鋁之原子熱較定律



第 3 圖

所示之值甚小，達絕對溫度 20° 至 30° 時，則三者之原子熱均急減而趨近於零。又金剛石在絕對溫度 1200° 時，則其原子熱為 5.4 卡，近於本定律所示之值。即杜龍普替之定律，因溫度而異其適用範圍也。

杜龍普替之定律全賴實驗而發見之者。但其後鮑茲孟 (Boltzmann) 氏由分子運動論，假定能之等分定律，自理論上導得本定律。且證明恆容原子熱之值為

$$(1) \quad C_v = 3R = 5.98 \text{ cal.}$$

但由此理論則原子熱不因溫度而異，與實驗結果不符。其後愛因斯坦 (Einstein) 由蒲郎克 (Planck) 輻射定律之理論，導得量子論上之理論式，始得理論與實驗之一致。即發見鮑茲孟理論中能之等分定律實有錯誤。愛因斯坦氏之式如下：

$$(2) \quad C_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

但

$$(3) \quad x = \frac{h\nu}{kT}$$

式中  $\nu$  爲物質之固有振動數， $h$  及  $k$  各爲蒲郎克及鮑茲孟之常數， $e$  爲自然對數之底。 $(h=6.547 \times 10^{-27}, k=1.345 \times 10^{-16})$ 。上式明示比熱爲溫度之函數，且溫度增高時達  $3R$  之極限值，而近於本定律之值。第 4 表及第 5 表之第 2 行乃由 (2) 式算得之恆容原子熱值，各取  $\frac{h\nu}{k} = 221$  及  $\frac{h\nu}{k} = 218$  者。第 3 行乃由第 2 行之值，改算爲恆壓原子熱者。與第 4 行之實測值相比較時，則第 4 表之銀，頗能一致，但第 5 表之 KCl 則高溫部份不能充分一致。即 (2) 式尙未完善，其證明途中所假定之種種論據尙有牽強者也。

第 4 表 銀之原子熱

絕對溫度 $T$	$C_v$ (計算值)	$C_p$ (計算值)	$C_p$ (實驗值)
35.5	1.59	1.59	1.58
39.1	1.92	1.92	1.90
42.9	2.22	2.22	2.26
45.5	2.43	2.44	2.47
51.4	2.81	2.82	2.81
53.8	2.97	2.98	2.90
77.0	4.07	4.11	4.07
100.0	4.72	4.77	4.86
200.0	5.60	5.77	5.78
273.0	5.77	6.02	6.00
331.0	5.82	6.12	6.01
535.0	5.90	6.45	6.46
589.0	5.92	6.57	6.64

上表中由  $C_v$  改算  $C_p$  之法如下。即根據 I(55') 之式，

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

但由實驗結果， $\frac{V}{\kappa}$  略與溫度無關而有一定之值，且  $\alpha$  略與  $C_p$  成比例，故上式可改書之如下：

$$(4) \quad C_p = C_v + C_p^2 TA$$

但  $A$  為物質特有之常數。第 3 表及第 4 表之改算乃由 (4) 式求得。第 6

第 5 表 KCl 之原子熱

絕 對 溫 度	$C_v$ (計算值)	$C_p$ (計算值)	$C_p$ (實測值)
22.8	0.61	0.61	0.58
26.9	0.70	0.70	0.76
30.1	1.23	1.23	0.98?
33.7	1.53	1.53	1.25?
39.0	1.98	1.98	1.83
48.3	2.66	2.66	2.85
52.8	2.96	2.97	2.80
57.6	3.25	3.26	3.06
63.2	3.57	3.59	3.36
70.0	3.85	3.87	3.79
76.6	4.10	4.13	4.11
86.0	4.40	4.43	4.36
137.0	5.26	5.33	5.25
235.0	5.70	5.86	5.89
331.0	5.83	6.06	6.16
416.0	5.87	6.21	6.36
550.0	5.91	6.36	6.54

表示數種物質之  $A$  值及  $V$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$  等值。

第6表  $A$  值

物 質	$V$	$\alpha \times 10^6$	$\kappa \times 10^{12}$	$A \times 10^5$
Al	10.0	72	1.48	2.2
Cu	7.1	48	0.785	1.3
Ag	10.3	55	0.775	2.5
Pb	18.3	82	2.4	3.0
Pt	9.1	27	0.40	1.0
NaCl	13.5	121	4.28	2.7
KCl	18.9	114	7.6	2.0

若  $A$  不能求得之時，則因  $A$  值略與物質熔點  $T_m$  成反比例，故

$$(5) \quad A = \frac{A_0}{T_m}$$

故(4)式可書之如下：

$$(6) \quad C_p = C_v + C_p^2 \frac{T}{T_m} A_0$$

但  $A_0$  爲常數，以 c. g. s. 單位表之，則其值爲 0.214。

19. 德拜氏之固體比熱式 前節所述愛因斯坦氏之式與實驗值不甚一致，故其後德拜 (Debye) 氏更改換其若干假定，而求得新理論式，至今多用之。愛因斯坦氏以爲物質之振動數有一定值  $\nu$ ，但德拜氏則以爲此數由最大值  $\nu_m$  以下可取種種之值，而得下式。

$$(7) \quad C_v = 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\}$$

但

$$(8) \quad \xi = \frac{h\nu}{kT}, \quad x = \frac{h\nu_m}{kT}$$

今若  $T$  較  $\frac{h\nu_m}{k}$  爲極大時，則

$$\begin{cases} \frac{\xi^3}{e^{\xi}-1} = \xi^2 \\ \frac{3x}{e^x-1} = 3 \end{cases}$$

故

$$C_v = 3R$$

又若  $T$  小時, 則

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi}-1} &= \int_0^x \xi^3 (e^{-\xi} + e^{-2\xi} + e^{-3\xi} + \dots) d\xi \\ &= 6 \left( 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right) = 6 \times 1.0823 \end{aligned}$$

$$\therefore C_v = 3R \frac{12 \times 6 \times 1.0823}{x^3}$$

$$(9) \quad \therefore \frac{C_v}{3R} = 77.938 \frac{T^3}{\Theta^3}$$

但 (10)  $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$

即低溫時恆容原子熱與絕對溫度之三乘方成比例。

第 7 表 螢石之比熱

絕對溫度	比熱 $C_v$	$C_v \frac{1}{3}/T$
17.5	0.0670	2.32
19.9	0.1028	2.30
21.5	0.1316	2.37
23.5	0.1680	2.35
25.6	0.2180	2.35
27.6	0.276	2.36
29.1	0.331	2.38
31.0	0.536	2.39
36.8	0.663	2.37
37.8	0.713	2.38
39.8	0.836	2.37

測定低溫度之比熱, 用 (9) 式可求  $\Theta$ , 再由 (10) 式可計算  $\nu_m$  之值。

低溫度時比熱與絕對溫度之三乘方成比例, 可由第 7 表所示螢石之例

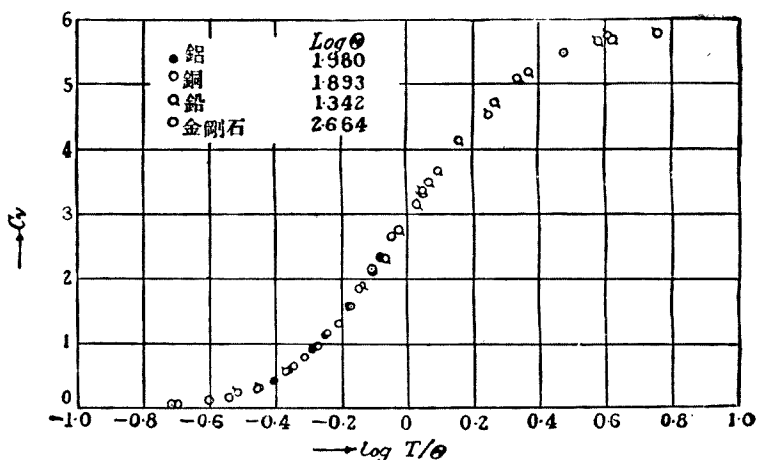


而明。用該表之值可計算  $\text{CaF}_2$  之  $\Theta$  爲 645。

更由(7)式知  $C_v$  爲  $x$  之函數，即爲  $\frac{\Theta}{T}$  之函數，故可書之如下：

$$(11) \quad C_v = \varphi\left(\frac{T}{\Theta}\right)$$

但  $\varphi$  可稱爲德拜氏之函數。故將  $\frac{T}{\Theta}$  取於一軸， $C_v$  取於他軸，則諸物質之原子熱必皆在於一曲線上。此關係由第 4 圖可明。



第 4 圖

但(7)式或(11)式僅適用於等方性固體，對於此外之固體則生若干之偏差。

由(2)式之愛因斯坦氏式所計算之原子熱值示於第 8 表，又由(7)式之德拜氏式所計算之原子熱值示於第 9 表。此等表之用法，乃先就各物質求(2)式中之  $\nu$  或(7)式中之  $\nu_m$  (其求法從略)，次再由此計算  $x$  之值，然後由表求其相當之  $C_v$  值，此即爲所求之原子熱。

第 8 表 由愛因斯坦式求得之  $C_v$  值 ( $x=0 \sim 13$ )

$x$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	5.955	5.947	5.935	5.921	5.878	5.833	5.780	5.718	5.648	5.568
1	5.483	5.401	5.279	5.184	5.071	4.954	4.832	4.708	4.578	4.446
2	4.312	4.176	4.039	3.902	3.764	3.626	3.489	3.353	3.218	3.086
3	2.954	2.827	2.701	2.578	2.458	2.342	2.229	2.119	2.013	1.910
4	1.811	1.715	1.623	1.536	1.451	1.370	1.292	1.218	1.148	1.081
5	1.017	0.956	0.898	0.843	0.791	0.745	0.696	0.652	0.610	0.571
6	0.535	0.499	0.466	0.436	0.407	0.379	0.354	0.330	0.307	0.286
7	0.266	0.248	0.231	0.215	0.200	0.185	0.172	0.160	0.149	0.138
8	0.128	0.119	0.110	0.102	0.0945	0.0884	0.0811	0.0752	0.0695	0.0650
9	0.0600	0.0554	0.0509	0.0468	0.0435	0.0400	0.0372	0.0340	0.0310	0.0286
10	0.0266	0.0247	0.0231	0.0212	0.0196	0.0180	0.0167	0.0152	0.0142	0.0129
11	0.0199	0.0110	0.0102	0.0093	0.0085	0.0078	0.0073	0.0067	0.0062	0.0057
12	0.0052	0.0048	0.0045	0.0041	0.0038	0.0035	0.0032	0.0029	0.0027	0.0024
13	0.0022	0.0020	0.0019	0.0017	0.0016	0.0015	0.0014	0.0013	0.0012	0.0011

第9表 a 由德拜式求得之  $C_v$  值 ( $x=0 \sim 15$ )

$x$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	5.955	5.95	5.94	5.93	5.91	5.88	5.85	5.81	5.77	5.72
1	5.670	5.61	5.55	5.48	5.41	5.34	5.26	5.18	5.09	5.01
2	4.918	4.83	4.74	4.64	4.54	4.45	4.35	4.25	4.15	4.05
3	3.948	3.85	3.75	3.65	3.56	3.46	3.36	3.27	3.18	3.09
4	2.996	2.91	2.82	2.74	2.65	2.57	2.50	2.42	2.34	2.27
5	2.197	2.13	2.06	1.99	1.93	1.87	1.81	1.75	1.69	1.63
6	1.582	1.53	1.48	1.43	1.39	1.34	1.30	1.26	1.21	1.18
7	1.173	1.100	1.065	1.031	0.998	0.966	0.935	0.906	0.878	0.850
8	0.823	0.798	0.774	0.750	0.727	0.704	0.683	0.662	0.642	0.623
9	0.604	0.588	0.570	0.552	0.537	0.521	0.507	0.492	0.478	0.465
10	0.452	0.439	0.427	0.415	0.404	0.394	0.383	0.373	0.363	0.353
11	0.345	0.335	0.324	0.319	0.310	0.303	0.295	0.287	0.280	0.273
12	0.267	0.260	0.254	0.248	0.242	0.237	0.231	0.226	0.221	0.216
13	0.211	0.206	0.202	0.197	0.193	0.188	0.184	0.180	0.176	0.172
14	0.169	0.165	0.162	0.159	0.155	0.152	0.149	0.146	0.143	0.140
15	0.137	0.135	0.132	0.130	0.127	0.125	0.122	0.120	0.118	0.116

第9表 b 由德拜式求得之  $C_v$  值 ( $x=16 \sim 30$ )

$x$	$C_v$	$x$	$C_v$	$x$	$C_v$
16	0.113	21	0.0502	26	0.0264
17	0.0945	22	0.0436	27	0.0236
18	0.0796	23	0.0382	28	0.0212
19	0.0677	24	0.0336	29	0.0190
20	0.0581	25	0.0298	30	0.0172

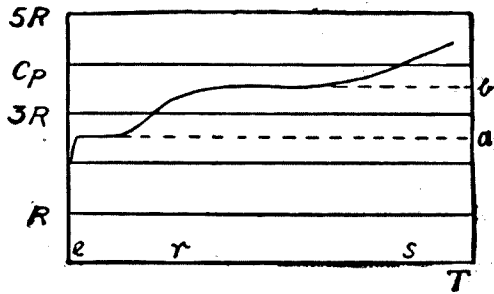
例如銀之  $\frac{h\nu}{k}$  值，於愛因斯坦式中為221，故絕對溫度 221°時  $x=1$ ，該溫度時之原子熱，由第8表得 5.483。又  $\text{CaF}_2$  之  $\frac{h\nu_m}{k}$  值，於德拜式中為645，故  $T=30$  時  $x=21.5$ ，由第9表求  $C_v$  得  $\frac{0.0502+0.0436}{2} = 0.0469$ 。

關於原子熱與溫度間種種實驗式，以後尚隨處就實例應用以說明之。

**20. 氣體及液體之比熱** 氣體之比熱大別之為三部份。即由於氣體分子移動 ( translation ) 之部份，由於分子內之原子或原子團振動 ( vibration ) 之部份及由於迴轉 ( rotation ) 之部份是也。此等理論的計算，可與固體同樣，用量子論而就簡單之情形內求得之。

二原子氣體之分子熱與溫度之關係，略如第5圖所示。圖中橫軸表示溫度，縱軸表示恆壓分子熱。絕對溫度零度時，分子熱為零，但溫度稍上昇時，分子熱急增，而有  $\frac{5}{2}R$  即  $a$  處所示之值。且此值在某範圍之溫度內為一定。此部份主屬於分子之移動運動上所有之能。但溫度增至  $r$

時，分子熱增加而達  $\frac{7}{2}R$  即  $b$  處，在某範圍之溫度內又為一定。此增加之量，乃屬於分子之迴轉運動上所有之能。溫度更上昇而



第 5 圖

達  $s$  時，則分子熱更增加，此乃由於分子內部之振動上所有之能也。對於實驗數值之討論，則以後隨處就實例述之。

液體之比熱因難明其狀態，故理論的計算幾屬不可能。

21. 比熱之恆溫變化 由 I (51) 式，則

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

將此關係代入於 I(49) 式

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p = 0$$

則 (12) 
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

將(12)式對於  $T$  取偏微分，則

(13) 
$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

又將 I (50) 式即

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0$$

改書之為

$$(14) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T}$$

將(14)式對於  $V$  取偏微分, 得

$$(15) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T$$

故由(13)與(15)兩式, 得

$$(16) \quad \left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$$

對於理想氣體時則  $pV = RT$ , 故

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V}, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

由(16)式得  $\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 0$ , 而恆容分子熱, 不問氣體濃度之如何, 常為一

定。但實際之氣體, 液體及固體中非為  $\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0$ , 故恆容分子熱亦因

濃度而變化。例如二氧化碳之比熱如第 10 表所示。

第 10 表 二氧化碳之比熱

壓 力 (氣 壓)	恆 容 比 熱 12° ~ 100° C.
1.	0.1654
7.20	0.16841
12.20	0.17054
16.87	0.17141
20.90	0.17305
21.66	0.17386

固體及液體之  $\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$  值甚小, 故比熱對於濃度之變化難由實驗上

求之。

由熱力學第一定律，

$$TdS = dU + p dV$$

$$(17) \quad \therefore dS = \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} \frac{dT}{T} + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\} \frac{dp}{T}$$

但 (18) 
$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

(17)與(18)兩式為相同之式，故

$$(19) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}$$

$$(20) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\}$$

此二式中上式對於  $p$  取偏微分，下式對於  $T$  取偏微分，則得

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p} + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} \right\}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p} + p \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} \right\} - \frac{1}{T^2} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right\}$$

將兩式右邊置為相等，并整理之，得

$$(21) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

將(21)式代入於(20)式，得

$$(22) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

就(22)式對於  $T$  取偏微分，得

$$(23) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

又因

$$H = U + pV$$

$$\therefore \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$(24) \quad \therefore C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

以(24)式代入於(19)式,得

$$(25) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

將(25)式對於  $p$  取偏微分,得

$$(26) \quad \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T$$

由(23)式與(26)式,得

$$(27) \quad \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

對於理想氣體時有  $pV = RT$  之關係,故

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}, \quad \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$$

即  $\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0$ , 因之理想氣體時之恆壓比熱不因壓力而變化。但實際之

氣體,液體及固體時仍因壓力而有變化,尤以實際氣體為更甚。

羅薩那 (S. Lussana) 氏於  $10^\circ \text{C}$ . 時將數種氣體增加其壓力,對於 45 氣壓以下之各種壓力,測定其恆壓比熱,其實測值如下式所示。



$$(28) \quad C_p = a + b(p-1)$$

但  $a$  爲一氣壓時氣體之恆壓比熱， $b$  爲壓力係數。第 11 表中示其實驗數值。

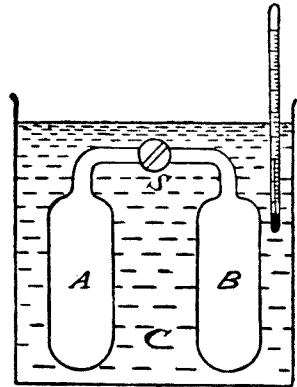
第 11 表 恆壓比熱對於壓力之變化

氣 體	$a$	$b$
H <sub>2</sub>	3.4025	0.013300
空氣	0.23707	0.001498
N <sub>2</sub>	0.22480	0.0018364
CH <sub>4</sub>	0.5915	0.003463
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.40387	0.0016022

22. 焦耳湯姆孫效應 第 6 圖所示之裝置中， $A$  爲滿貯氣體之金屬器， $B$  爲金屬製之真空器。 $A$  與  $B$  間有管塞  $S$  相連絡，且全部浸於量熱器  $C$  中。今將  $S$  開通，使  $A$  中氣體急激膨脹而入於  $B$  中。此時見量熱器內並無任何熱之發生與吸收。此實驗爲古代給呂薩克 (Gay-Lussac) 氏所施行，可以證明對於氣體時，

$$(29) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

但此實驗更精密行之，則知量熱器內有若干熱量之發生或吸收。即(29)式之關係僅對於理想氣體可嚴密成立，而對於其他之實際氣體，則不成立。



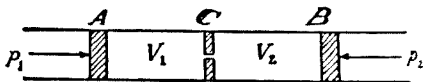
第 6 圖

上述實驗之氣體，膨脹於真空內，故對外界不做功。但此膨脹若非

行於真空內，則必對外界做功，而需要若干之能，因之不得不吸收熱量。即因氣體自身膨脹時之熱變化，與對外界做功之熱量消費，此二者之影響使氣體膨脹之際發生熱量變化者也。

但如第 6 圖中若氣體與其周圍有良好之熱接觸，則上述之熱量變化即放散於其周圍，或被周圍所吸收。苟氣體與其周圍間為絕熱 (adiabatic) 時，則氣體自身必增高或下降其溫度。此現象因其發見者之名，稱為焦耳湯姆孫效應 (Joule-Thomson effect)。

今設第 7 圖之容器全部為不傳熱之物質所製成，器內變化完全為絕熱變化 (adiabatic change)。圖示器之中央有隔壁  $C$ ，其上有小孔，將該器分為二部。各部之他端有活塞  $A$  及  $B$ ，皆無摩擦而可滑動。自外方各加壓力  $p_1$  與  $p_2$  於各活塞  $A, B$  上，而  $AC$  及  $BC$  內之氣體設在於平衡狀態。此時  $AC$  及  $BC$  內之氣體一克分子所占容積設各為  $V_1$  及  $V_2$ ，其溫度相等，皆為絕對溫度  $T$  度。



第 7 圖

設壓力  $p_1$  與  $p_2$  之差甚小，而有  $dp$  之無限小值，則可書成下形。

$$p_1 = p$$

$$p_2 = p + dp$$

因之

$$V_1 = V$$

$$V_2 = V + dV$$

若  $dp < 0$  則  $dV > 0$  而  $AC$  內之氣體向  $BC$  內起可逆移動。此一克

分子之氣體自  $AC$  向  $BC$  之移動為絕熱變化，故由熱力學第一定律得下之關係。

$$dU = pV - (p + dp)(V + dV)$$

$$(30) \quad \therefore \quad dU + Vdp + pdV = 0$$

但  $TdS = dU + pdV$

故得(31)  $TdS + Vdp = 0$

但一般  $dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$

將此代入於(31)式得

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left\{ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right\} dp = 0$$

將(22)及(25)兩式代入於上式得

$$C_p dT + \left\{ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp = 0$$

$$(32) \quad \therefore \quad dT = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} dp$$

即因  $dp$  之壓力差而實際氣體起絕熱膨脹時，有(32)式所示  $dT$  之溫度低降也。

若為理想氣體，則

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \frac{R}{p} = V$$

故(32)式右邊之分子為零，即  $dT=0$  而無溫度之低降也。

對於空氣或氧等氣體， $p_1$  與  $p_2$  之差雖為一氣壓時，(32)式仍可

適用。今就壓力差爲一氣壓時，由(32)式所算得之各種壓力下之溫度降下值如第12表。

第12表 焦耳湯姆孫效應(室溫)

壓力 (氣壓)	溫度降下值 (度)	
	空	氣
20	0.260	0.309
40	0.243	0.292
60	0.225	0.275
80	0.208	0.258
100	0.191	0.241
120	0.174	0.224
140	0.157	0.207
160	0.139	0.190

對於空氣，氧等多數氣體，其焦耳湯姆孫效應常爲溫度下降。但對於氫，則常溫時爲溫度上昇，然溫度降至 $-80^{\circ}\text{C}$ 。以下亦爲溫度下降。故由溫度上昇轉變爲溫度下降之點必爲 $dT=0$ ，此時(32)式中

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}$$

即恆壓時之膨脹爲直線變化。

次將(32)式積分之則可知對於有限壓力差時之焦耳湯姆孫效應。

即將(32)式改書爲

$$dT = \frac{T^2}{C_p} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{T} \right)_p dp$$

將此積分之得

$$(33) \quad \Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T^2}{C_p} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{T} \right)_p dp$$

今使  $p_2$  保持於一定氣壓，而將  $p_1$  種種變化時，由(33)式算得之焦耳湯姆孫效應示於第 13 表。

空氣或其他所謂永久氣體之液化可利用上述焦耳湯姆孫效應以行之，此乃吾人所熟知者也。

第 13 表 空氣之焦耳湯姆孫效應

t° C.	$\Delta T(^{\circ}\text{C.})$				
	$p_1=68$	$p_1=102$	$p_1=136$	$p_1=190$	$p_1=204$
0	17.1	25.0	32.6	39.4	44.6
-10	18.7	27.4	35.6	42.6	48.2
-20	20.3	30.0	38.7	46.0	52.1
-30	21.9	32.7	42.1	49.7	56.4
-40	23.8	35.7	46.0	54.0	61.1
-50	25.8	39.0	50.4	58.7	66.4
-60	28.2	43.0	55.5	64.2	72.5
-70	31.6	48.3	61.8	71.0	79.5
-80	35.4	54.9	69.5	79.6	88.2
-90	40.2	63.4	79.5	91.6	99.2
-100	47.4	74.3	92.8	—	—
-110	57.2	—	—	—	—

**23. 純粹物質之異相平衡** 第二章曾就一般異相系間證明相律之成立。即

$$F = x - r + 2$$

但純粹物質時  $x=1$ , 故

$$F = 3 - r$$

異相系之相數, 其最小為 2, 故  $F=1$ , 而形成一變數系 (monovariant system)。即溫度, 壓力, 或容積中僅一者可取任意之值, 此一者若已知時, 則其他即因之而定。例如液體與其蒸汽在於平衡狀態時, 若其溫度既定, 則蒸汽之壓力即取相當於該溫度之值, 而不能有其他之壓力值。即一定溫度時有一定之蒸汽壓力。反之, 蒸汽壓力若既定時, 則其溫度亦定, 而不能有其他之溫度也。

$r=3$  時  $F=0$ , 而形成不變系 (non-variant system)。即純粹物質有三相共存而相平衡時, 其狀態全屬一定。此時之點稱曰三重點 (triple point)。

**24. 二相間之平衡** 第二章之(20)式即

$$\varphi = u + T \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v$$

可適用於一般在於平衡狀態之系。今將此式應用於純粹物質之二相平衡。設一克分子之物質自第一相於恆溫時不破其平衡狀態即可逆的移至於第二相時, 其能與自由能之增加各為  $\Delta U$  及  $\Delta \Psi$ , 則

$$(34) \quad \Delta \Psi = \Delta U + T \left( \frac{\partial \Delta \Psi}{\partial T} \right)_v$$

但該物質在第一相與第二相時之分子容設各為  $V_1$  及  $V_2$ , 而該系之壓力設為  $p$ , 則

$$\Delta \Psi = -p(V_2 - V_1)$$

$$\therefore \left( \frac{\partial \Delta \Psi}{\partial T} \right)_v = - \frac{dp}{dT} (V_2 - V_1)$$

又 
$$\Delta H = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$

將上之三式代入於(34)式得

$$(35) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

此(35)式乃克拉配雄(Clapeyron)氏就氣相與液相平衡之時所導得者，其後克勞修斯(Clausius)氏更就一般二相間之平衡時導得之。普通稱之曰克勞修斯式。

**25. 氣液兩相間之平衡及汽壓** 液體若僅與其蒸汽相平衡時，則該蒸汽壓力於一定溫度時有一定之值。前節中已述及之。此蒸汽壓力稱曰某溫度時該液體之汽壓(vapor pressure)。或有特稱之為飽和汽壓(saturated vapor pressure)者。

(35)式乃表示一般二相間平衡關係之式，故亦可適用於氣液兩相間之平衡。此時  $p$  為汽壓， $V_1$  為液相之分子容， $V_2$  為氣相之分子容， $\Delta H$  為一克分子之物質自液相移於氣相時所吸收之熱量，即分子蒸發熱。

液相之分子容  $V_1$  較氣相之分子容  $V_2$  通常為極小，故可略去之。

即

$$V_2 - V_1 = V_2$$

因之(35)式可書為

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{V_2 T}$$

若蒸汽濃度甚小，可適用理想氣體之狀態式時，則

$$V_2 = \frac{RT}{p}$$

故 
$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

或 (36) 
$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

此(36)式常使用為氣液兩相平衡時之關係式。

例如水蒸汽之汽壓在 99.5° C. 時為 746.52 mm.，在 100.5° C. 時為 773.69 mm.，故平均溫度 100° C. 時

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{773.69 - 746.52}{1} = 27.17 \text{ mm./}^\circ\text{C.} \\ &= 0.03570 \text{ atm./}^\circ\text{C.} \end{aligned}$$

又 100° C. 時水蒸汽之比容積為 1.674 l.，故分子容  $V_2$  為

$$V_2 = 1.674 \times 18 = 30.13 \text{ l.}$$

又水之分子容  $V_1$  略可視為 0.018 l.，故

$$V_2 - V_1 = 30.11 \text{ l.}$$

將此等之值代入於(35)式，得

$$\begin{aligned} \Delta H &= T \frac{dp}{dT} (V_2 - V_1) \\ &= 373 \times 0.03570 \times 30.11 \\ &= 401.2 \text{ l. atm.} \\ &= 9706 \text{ cal.} \end{aligned}$$

又代入於(36)式得



$$\begin{aligned}\Delta H &= RT^2 \frac{d(\ln p)}{dT} \\ &= 2.303 \times 373^2 \times \log \frac{773.69}{746.52} \\ &= 9892 \text{ cal.}\end{aligned}$$

但實測值爲 9696 cal., 略與由(35)式算得之值相一致。與(36)式算得之值有2%之相差, 此蓋因將蒸汽視爲理想氣體之所致歟。

**26. 汽壓曲線** 將(35)式或(36)式積分時, 則汽壓可以溫度之函數表示之。此函數之曲線稱曰汽壓曲線。今將(35)式積分時得

$$(37) \quad p = \int \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} dT + \text{const.}$$

又將(36)式積分時得

$$(38) \quad \ln p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + \text{const.}$$

(37)式中  $\Delta H$  與  $V_2$  及  $V_1$  三量須先以溫度之函數表示後方可積分, 但(38)式則僅將  $\Delta H$  以溫度之函數表示時即可。然特殊情形時可直接求上式之近似積分。例如所討論之溫度範圍甚小時,  $\Delta H$  與溫度爲無關係, 而(38)式即可求之如下:

$$(39) \quad \ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.}$$

設  $T_1$  與  $T_2$  時之汽壓各爲  $p_1$  及  $p_2$ , 則

$$(40) \quad \ln p_1 - \ln p_2 = \frac{\Delta H}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

若改爲常用對數時, 得

$$(41) \quad \log p_1 - \log p_2 = \frac{\Delta H}{4.578} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

用(41)式將前節例中自水之汽壓計算  $\Delta H$  如下:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 0.01553 \times 4.578 \times 373.6 \times 372.6 \\ &= 9897 \text{ cal.} \end{aligned}$$

與前節計算結果甚近。

又  $\Delta H$  若以  $T$  之指數函數表示之,而取其一次與二次之項,將(38)式積分時,可得汽壓曲線之實驗式。其常用之式有下示之形。

$$(42) \quad \log p = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

但  $A, B, C$  爲由實驗決定之常數。第 14 表示其數種之值。

第 14 表 汽壓曲線實驗式之常數

物 質	A	B	C	溫 度 範 圍 ( 絕 對 溫 度 )
二硫化碳	8.07419	1482.4	0.22161	259—346
火	9.30027	2111.3	0.28771	173—638
酒 精	14.12550	2292.2	1.84465	362—516
木 精	16.14328	2327.8	2.52151	273—513
四氯化碳	11.10019	1789.7	1.22295	311—516
苯	13.79233	1998.3	2.66721	273—561

此外尚有亨格倫(Henglein)之實驗式如下。

$$(43) \quad \log p = J + \frac{k}{T^n}$$

但  $p$  以氣壓表示時,  $J$  對於一切物質,略同爲 4.622 之常數值。 $k$  及  $n$  亦爲常數,其值因物質而異。

27. 汽壓曲線(前節之續) 今有一克分子之純粹物質,於恆溫可逆

之條件下，自液體變為蒸汽時，其熵量增加為

$$(44) \quad \frac{\Delta H}{T} = S_2 - S_1$$

但  $S_1$  及  $S_2$  各為該物質在液體與蒸汽時之分子熵。將(44)式對於  $T$  微分之得

$$\frac{1}{T} \frac{d\Delta H}{dT} - \frac{\Delta H}{T^2} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial S_2}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \left( \frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial S_1}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}$$

以(22)及(25)式代入上式得

$$\frac{1}{T} \frac{d\Delta H}{dT} - \frac{\Delta H}{T^2} = \frac{C_{p_2}}{T} - \left( \frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} - \frac{C_{p_1}}{T} + \left( \frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}$$

但  $C_{p_1}$  及  $C_{p_2}$  各為液體與蒸汽之恆壓分子熱。以(35)式代入於上式得

$$\frac{d\Delta H}{dT} = C_{p_2} - C_{p_1} + \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta H}{V_2 - V_1} \left\{ \left( \frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p \right\}$$

或

$$(45) \quad \frac{d\Delta H}{dT} = C_{p_2} - C_{p_1} + \frac{\Delta H}{T} \left\{ 1 - T \left( \frac{\partial \ln(V_2 - V_1)}{\partial T} \right)_p \right\}$$

若  $V_1$  較  $V_2$  極小，可略去之，且設  $V_2$  可適用於理想氣體之狀態式時，則

$$\left( \frac{\partial \ln(V_2 - V_1)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \ln V_2}{\partial T} \right)_p = \frac{p}{RT} \frac{R}{p} = \frac{1}{T}$$

故(45)式可成為下形。

$$(46) \quad \frac{d\Delta H}{dT} = C_{p_2} - C_{p_1}$$

若  $T_0$  時之  $\Delta H$  以  $\Delta H_0$  表示時，則將(46)式積分之得

$$(47) \quad \Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T (C_{p_2} - C_{p_1}) dT$$

以(47)式代入於(38)式得

$$(48) \quad \ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_{T_0}^T (C_{p_2} - C_{p_1}) dT + \text{const.}$$

$T_0$  時之汽壓設為  $p_0$  則

$$(49) \quad \ln p - \ln p_0 = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta H_0}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_{T_0}^T (C_{p_2} - C_{p_1}) dT$$

(48) 或 (49) 之右邊積分時，先須將  $C_{p_2}$  或  $C_{p_1}$  以溫度之函數表示之。

但液體及氣體之比熱對於溫度之關係，不能自理論上求之。尤以液體為甚。故(49)式中苟不導入實驗上之假定，其右邊不能積分之。

然固體與其蒸汽在於平衡狀態時，亦可以類似方法求得與(48)或(49)相同之式。此時附有 1 之記號者均為關係於固體之量。由本章第 18 節及第 19 節所述愛因斯坦式或德拜式，則此時之  $C_{p_1}$  與溫度之關係，完全可由理論上知之。氣體之分子熱  $C_{p_2}$  中，屬於分子移動速度之部份，可視為與溫度無關係，設為  $C_{p_0}$ ，其屬於分子內之振動及迴轉運動之部份則理論上略與固體分子熱同樣可以愛因斯坦式或德拜式或其類似之式表示之，設為  $C_s$ ，則

$$(50) \quad C_{p_1} = C_{p_0} + C_s$$

以(50)代入於(49)，且將(47)中之  $T_0$  取為絕對零度，而使  $\Delta H_0$  表示絕對零度時之  $\Delta H$ ，則

$$\begin{aligned} \ln p - \ln p_0 = & -\frac{\Delta H_0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{C_{p_0}}{R} (\ln T - \ln T_0) \\ & + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_s - C_{p_1}) dT \end{aligned}$$

上式中之  $T_0$  若取為  $p=1$  時之溫度，則  $\ln p_0 = 0$ ，故

$$(51) \quad \ln p = -\frac{\Delta H_0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{C_{p_0}}{R} (\ln T - \ln T_0) \\ + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_s - C_{p_1}) dT$$

(51)式右邊最後項之積分若分爲二項時，得

$$(52) \quad R \ln p = -\frac{\Delta H_0}{T} + C_{p_0} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_s - C_{p_1}) dT \\ - \left[ -\frac{\Delta H_0}{T_0} + C_{p_0} \ln T_0 + \int_0^{T_0} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T_0} (C_s - C_{p_1}) dT \right]$$

但  $C_s$  與  $C_{p_1}$  可以愛因斯坦式或德拜式或其類似式表示之，已如前述。故低溫時與  $T^3$  成比例， $T=0$  時其值近於零。因之(52)式右邊大括弧內之值爲一定，若以  $-4.578 i$  表示時，則

$$R \ln p = -\frac{\Delta H_0}{T} + C_{p_0} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_s - C_{p_1}) dT + 4.578 i$$

上式之對數，全部改用常用對數時，得

$$(53) \quad \log p = \frac{\Delta H_0}{4.578T} + \frac{C_{p_0}}{1.983} \log T + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_s - C_{p_1}) dT + i$$

$i$  爲汽壓曲線之積分常數，稱曰化學常數。

(53)式爲固體與蒸汽平衡時求得之式，但液體與蒸汽間亦可求得類似之式。

今就(53)式之實例，取水之計算結果示於第 15 表。該表中第 1 行爲絕對溫度，第 2 行爲汽壓之實測值，第 3 行爲(53)式右邊第 1 項  $\frac{\Delta H_0}{4.578T}$  之值，第 4 行爲該式右邊第 2 項  $\frac{C_{p_0}}{1.983} \log T$  之值，第 5 行爲其第 3 項二重積分之值。但水之  $C_s$  值甚小可略去之，即

$$\psi = \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{p_1} dT$$

第 6 行爲由此等之值所算得之  $i$  值, 第 7 行爲用第 6 行之  $i$  平均值而算得  $\log p$  (mm.) 之值。

第 15 表 水之汽壓

$$(\Delta H_0 = 11330 \text{ cal.}, i = -1.937)$$

$T$	$\log p$ mm. 實測值	$\frac{\Delta H_0}{4.578T}$	$\frac{C_{p_0}}{1.988} \log T$	$\psi$	$i$	$\log p$ mm. (計算值)
187.10	4.154	13.242	9.088	0.627	-1.946	4.162
193.32	4.617	12.816	9.145	0.651	-1.942	4.621
199.55	3.051	12.416	9.200	5.675	-1.949	3.052
205.36	3.431	12.064	9.250	0.698	-1.938	3.431
217.12	2.140	11.411	9.347	0.743	-1.934	2.136
222.54	2.439	11.133	9.390	0.763	-1.936	2.438
223.0	2.462	11.110	9.393	0.766	-1.936	2.462
233.1	2.968	10.629	9.470	0.804	-1.950	2.981
243.1	1.447	10.192	9.543	0.842	-1.953	1.454
253.1	1.888	9.789	9.613	0.880	-1.937	1.888
263.1	0.289	9.417	9.680	0.918	-1.937	0.289
273.1	0.661	9.072	9.745	0.956	-1.937	0.661
283.1	0.964	8.752	9.808	1.036	-1.937	0.964
293.1	1.244	8.453	9.868	1.115	-1.937	1.244
303.1	1.503	8.175	9.926	1.192	-1.937	1.503
313.1	1.743	7.913	9.983	1.270	-1.937	1.743
323.1	1.966	7.668	10.037	1.349	-1.937	1.966



第 17 表 由德拜式求得  $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_v dT$  之值

$x$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	—	15.9180	12.0098	9.8111	8.3113	7.1921	6.3134	5.5993	5.0065	4.5030
1	4.0766	3.6949	3.3650	3.0756	2.8192	2.5889	2.3839	2.1968	2.0307	1.8781
2	1.7414	1.6158	1.5016	1.3973	1.3011	1.2124	1.1318	1.0573	0.9886	0.9851
3	0.8865	0.8122	0.7619	0.7157	0.6731	0.6324	0.5954	0.5612	0.5290	0.4992
4	0.4708	0.4449	0.4210	0.3985	0.3774	0.3576	0.3389	0.3212	0.3044	0.2885
5	0.2739	0.2605	0.2476	0.2361	0.2251	0.2246	0.2049	0.1951	0.1860	0.1771
6	0.1688	0.1613	0.1540	0.1474	0.1408	0.1351	0.1298	0.1246	0.1196	0.1146
7	0.1097	0.1055	0.1014	0.0947	0.0937	0.0901	0.0868	0.0835	0.0804	0.0776
8	0.0751	0.0730	0.0709	0.0687	0.0667	0.0646	0.0629	0.0609	0.0590	0.0572
9	0.0553	0.0536	0.0518	0.0500	0.0483	0.0466	0.0449	0.0433	0.0417	0.0401
10	0.0386	0.0371	0.0358	0.0348	0.0338	0.0329	0.0320	0.0311	0.0303	0.0296
11	0.0289	0.0282	0.0275	0.0268	0.0261	0.0254	0.0247	0.0241	0.0235	0.0229
12	0.0224	0.0218	0.0213	0.0208	0.0203	0.0198	0.0193	0.0188	0.0184	0.0180
13	0.0175	0.0172	0.0167	0.0164	0.0160	0.0157	0.0154	0.0150	0.0147	0.0144
14	0.0141	0.0137	0.0134	0.0132	0.0129	0.0126	0.0124	0.0122	0.0119	0.0117



但第 16 第 17 兩表均就  $C_v$  求之，對於  $C_p$  時須加其差。 $C_p - C_v$  之值及其算法雖已述於本章之始，但由此方法，手續甚繁，故用下法爲便。即由實驗值考察之，下之關係式可成立。

$$(54) \quad C_p - C_v = bT^n$$

但  $b$  與  $n$  爲常數，對於各物質可由實驗求之。但大多數物質其  $n$  之值近於 1.5，故假定 (54) 式可成立時則前之二重積分值可求之如下。

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_v dT + \frac{b}{(n+1)n} T^n$$

上式右邊第 1 項由第 16 表及第 17 表可求之，再加第 2 項之值即可。

**28. 化學常數** 化學常數雖可如第 15 表之例求之，但  $i$  之值亦可用分子論計算之如下。即就單原子分子時，

$$(55) \quad \begin{aligned} i &= \log \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{N^{\frac{3}{2}} h^3} + \frac{3}{2} \log M \\ &= -1.587 + \frac{3}{2} \log M \end{aligned}$$

但  $M$  爲分子量。又就二原子分子時，

$$(56) \quad \begin{aligned} i &= \log \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{N^{\frac{3}{2}} h^3} + \log M + \log \frac{8\pi^2 I k}{h^2} + \log \frac{g}{s} \\ &= i_m + 36.81 + \log I + \log \frac{g}{s} \end{aligned}$$

但  $i_m$  爲單原子分子之化學常數，如 (55) 式所示。 $I$  爲分子之轉動慣量 (moment of inertia)， $g$  爲量子重， $s$  爲分子之對稱數。又就多原

子分子時，

$$\begin{aligned}
 (57) \quad i &= i_m + \frac{3}{2} \log \frac{8\pi^2 k}{h^2} + \frac{3}{2} \log \bar{I} + \log \frac{g}{s} \\
 &= i_m + 56.27 + \frac{3}{2} \log \bar{I} + \log \frac{g}{s}
 \end{aligned}$$

但  $\bar{I}$  爲三方向上分子之轉動慣量之幾何平均值。

第 18 表 單原子分子之化學常數

物	質	$i$ (實測值)	$i$ (計算值)
Ne		+0.36 ± 0.04	+0.37
Ar		+0.79 ± 0.04	+0.81
Hg		+1.95 ± 0.08	+1.86
K		+1.11 ± 0.3	+0.81
Na		+0.85 ± 0.15	+0.45
Cd		+1.57 ± 0.10	+0.49
Zn		+1.15 ± 0.05	+1.18
Pb		+2.27 ± 0.38	+1.88
Ag		+2.10 ± 0.40	+1.45
Cu		+1.00 ± 0.40	+1.11

第 18 表示單原子分子之化學常數，第 19 表示多原子分子之化學常數。表中  $i$  (實測值) 之行乃由汽壓實測值如第 15 表之方法而算得者。 $i$  (計算值) 之行乃由(55)至(57)式而算得者。第 19 表中并示轉動慣量  $I$  或  $\bar{I}$ ，量子重  $g$  及對稱數  $s$  各值。 $I$  之計算方法主由光譜 (spectrum) 線之分析得之，茲從略。又  $i$  之值皆以氣壓單位表示壓力時所得之值。第 15 表中之壓力雖以 mm. 表之，但求  $i$  時仍改

算為氣壓後而計算之。

第 19 表 多原子分子之化學常數

物 質	$g$	$s$	$I \times 10^{10}$	$i$ (計算值)	$i$ (實測值)
H <sub>2</sub>	1	2	0.463	-3.363	-3.685±0.03
N <sub>2</sub>	1	2	13.8	-0.772	-1.09 ±0.02
O <sub>2</sub>	3	2	19.15	+0.531	+0.546±0.03
Cl <sub>2</sub>	1	2	93~109	+1 130	+1.664±0.08
Br <sub>2</sub>	1	2	329.	約+2.338	+2.59 ±0.10
I <sub>2</sub>	1	2	742.6	+2.992	+3.078±0.05
HCl	1	1	2.656	-0.419	-0.355±0.05
HBr	1	1	3.314	+0.197	+0.238
HI	1	1	4.309	+0.609	+0.650
CO	1	1	14.9	+0.159	+0.066±0.05
NO	2	1	16.55	+0.551	+0.52 ±0.06
CO <sub>2</sub>	1	2	63.50	+0.782	+0.90 ±0.04
N <sub>2</sub> O	1	2	52.0	+0.695	
H <sub>2</sub> O	1	2	1.525	-1.878	-1.935±0.025
NH <sub>3</sub>	1	3	2.98	-1.654	-1.50 ±0.04
CH <sub>4</sub>	1	12	5.66	-1.878	-1.971±0.05

29. 涅恩斯特汽壓式 涅恩斯特 (Nernst) 氏用次法以求得汽壓之近似式。即就蒸發熱，用下之實驗式，以導出其計算。

$$(58) \quad \Delta H = (\Delta H_0 + 1.75 RT - \epsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$$

但  $\pi_0$  為臨界壓力， $\frac{p}{\pi_0}$  在臨界溫度時當為 1，由 (58) 式則該溫度時  $\Delta H=0$ 。實驗結果，臨界溫度時，確為  $\Delta H=0$ ，故相符合。普通以  $T$

之指數函數表示  $\Delta H$  時，則決不能與實驗現象有此符合也。

今將(58)式代入於(37)式而施行積分之前，先用下之實驗關係。即就實測值視之，可有以下式。

$$(59) \quad p(V_2 - V_1) = RT(1 - \frac{p}{\pi_0})$$

將此代入於(35)式時，得

$$(60) \quad \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2(1 - \frac{p}{\pi_0})}$$

以(58)式代入於(60)式得

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{1.75}{T} - \frac{\epsilon}{R}$$

將上式積分之得

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + 1.75 \ln T - \frac{\epsilon}{R}T + 4.578 c$$

上式全部改用常用對數時得

$$(61) \quad \log p = -\frac{\Delta H_0}{4.578T} + 1.75 \log T - \frac{\epsilon}{4.578}T + c$$

此(61)式即所謂涅恩斯特汽壓式。該式中之積分常數稱為常用化學常數，以與  $i$  相別，可由實驗上決定之。

(61)中  $\Delta H_0$ ,  $\epsilon$  及  $c$  等值，大多自汽壓實測值用最小二乘法算出之。液體氰化氫之汽壓實測值與由此等常數值所得下式

$$\log p = -\frac{1556.14}{T} + 1.75 \log T - 0.0038273T + 4.90192$$

相比較時，如第 20 表所示(篠崎，原，箕作，日本化學會誌 1926, 47,643)。

第 20 表 液體氰化氫之汽壓

絕 對 溫 度	汽 壓(實 測 值) mm.	汽 壓(計 算 值) mm.
256.74	120.05	118.40
260.07	142.32	141.08
265.63	186.54	185.98
268.96	219.81	218.14
273.18	265.2	265.33
277.19	316.8	314.86
280.09	358.6	360.15
283.09	407.8	409.59
288.98	519.4	521.79
291.97	584.7	588.72
294.90	654.4	658.17
297.75	730.6	733.27
300.78	816.2	820.37
303.75	911.1	913.48
307.08	1028.4	1027.5
313.25	1272.2	1268.0
316.02	1393.2	1389.2
319.39	1564.1	1548.3

30. 液相與固相之平衡 液相與固相間平衡時，(35)式亦可成立。

但液固兩相與液汽或固汽兩相不同，即液體及固體之分子容中無有一者較他者為極大之事，因之不能略去其一者而簡單其式。即常須用下形之式。

$$(35) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

若氣體與固體或氣體與液體之時，設  $V_2$  為氣體之分子容，則  $V_2 - V_1$  及  $\Delta H$  常為正，故  $\frac{dp}{dT} > 0$ ，但液體與固體時，則  $V_2 - V_1$  可取正負兩值，而  $\frac{dp}{dT}$  可為正亦可為負。例如以苯言之，則  $V_2 - V_1 > 0$ ，但以水言之，則  $V_2 - V_1 < 0$ 。若  $V_2 - V_1 > 0$  時  $\frac{dp}{dT} > 0$ ，故壓力增加則熔點上昇。反之  $V_2 - V_1 < 0$  時則壓力增加，熔點下降。載重物於冰上時其受壓力部分，即起熔解，此蓋該部分熔點下降故也。

實際測定熔融時之容積變化，即  $V_2 - V_1 = \Delta V$ ，則知對於 3000 kg./cm.<sup>2</sup> 以下之壓力，可有下列式之關係。此乃湯孟(G. Tammann)氏所發見者。

$$(62) \quad T\Delta V = A - Bp$$

但  $A$  與  $B$  為實驗上所決定之常數。以(62)式代入於(35)式得

$$\frac{dT}{dp} = \frac{A}{\Delta H} - \frac{B}{\Delta H} p$$

將上式積分之(視  $\Delta H$  為常數)，得

$$(63) \quad T - T_{p=0} = \frac{A}{\Delta H} p - \frac{B}{2\Delta H} p^2$$

即熔點為壓力之二次函數。一般設熔點為  $t$ ，則

$$(64) \quad t = t_0 + ap + bp^2$$

但壓力達 3000 kg./cm.<sup>2</sup> 以上時，上式生偏差。

據白利其孟氏之測定，對於苯與鈹在高壓下之熔點  $t$ ，每 1 g. 物質之容積變化  $\Delta v$ ，及 1 g. 物質之熔融熱  $\Delta h$  分示於第 21 與第 22 兩表。

第 21 表 苯在高壓下之熔點

壓力(kg./cm. <sup>2</sup> )	熔 點 $t^{\circ}$ C.	$\Delta v \times 10^4$ (c.c./g.)	$\Delta h$ (kg.m/g.)
1	5.4	• 1317	12.88
1000	32.5	1028	12.94
2000	56.5	872	13.06
3000	77.7	759	13.24
4000	96.6	675	13.47
6000	131.2	564	13.90
8000	162.2	485	14.15
10000	190.4	422	14.21
11000	204.2	394	14.20

第 22 表 鈹在高壓下之熔點

壓力(kg./cm. <sup>2</sup> )	熔 點 $t^{\circ}$ C.	$\Delta v \times 10^4$ (c.c./g.)	$\Delta h$ (kg.m/g.)
1	271.0	-345	5.49
1000	267.5	-354	5.36
2000	263.8	-362	5.24
3000	260.0	-370	5.11
4000	256.0	-378	4.98
6000	247.6	-794	4.72
8000	238.6	-407	4.44
10000	228.8	-419	4.16
12000	218.3	-429	3.88

31. 氣體, 液體及固體三相間之平衡與三重點 純粹物質之系, 有三相共存時, 則成不變系而自由度為零, 已如前述。故此三相平衡僅於特殊點上為可能。今設三相為氣相, 液相與固相, 該點之溫度及壓力各為  $T$  與  $p$ , 且三相之分子容各為  $V_g, V_l$  與  $V_s$ 。

(35)式可成立於一般二相平衡之時, 今三重點處每二相間, 此式亦不得不成立。故

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg} = \frac{\Delta H_{lg}}{T(V_g - V_l)} \\ \left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg} = \frac{\Delta H_{sg}}{T(V_g - V_s)} \\ \left( \frac{dp}{dT} \right)_{sl} = \frac{\Delta H_{sl}}{T(V_l - V_s)} \end{array} \right.$$

但  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg}, \left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg}, \left( \frac{dp}{dT} \right)_{sl}$  及  $\Delta H_{lg}, \Delta H_{sg}, \Delta H_{sl}$  各為自液體變為氣體, 自固體變為氣體, 及自固體變為液體時, 各該  $\frac{dp}{dT}$  及  $\Delta H$  之值也。

今將 (65) 式中第一與第二兩式組合之, 得

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg} - \left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\Delta H_{sg}}{V_g - V_s} - \frac{\Delta H_{lg}}{V_g - V_l} \right\}$$

若  $V_s$  及  $V_l$  較  $V_g$  為甚小而可略去時, 則上式為

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg} - \left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H_{sg} - \Delta H_{lg}}{V_g}$$

但  $\Delta H_{sg} - \Delta H_{lg} = \Delta H_{sl}$

故得



$$(66) \quad \left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg} - \left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H_{sl}}{V_g}$$

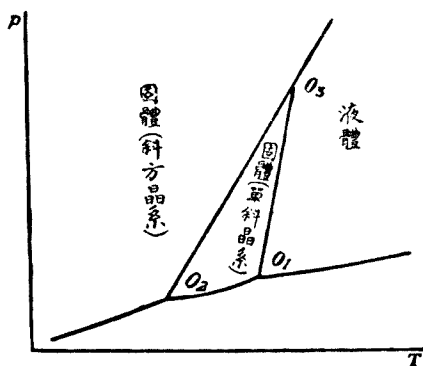
(66)式之右邊常為正，故左邊亦不得不為正。即

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg} > \left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg}$$

即三重點處表示固體與氣體間之平衡曲線，及液體與氣體間之平衡曲線並非連續，成某角度而相交。且前者在三重點處之切線斜度較後者為大。

又常溫時  $V_g$  甚大，故 (66) 式右邊之值甚小。因之  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg}$  與  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg}$  之差甚小。但壓力增加時， $V_g$  之減小較  $\Delta H_{sl}$  之變化更急，故  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg}$  與  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg}$  之差急增。但壓力過高，則  $V_s$  或  $V_l$  較之於  $V_g$  不能略去，故 (66) 不能適用。然  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{sg}$  與  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{lg}$  之差隨壓力增大而亦增加，此點雖由 (66) 式視之亦可明瞭。

同樣可證明液體固體間之平衡曲線，在  $p$ - $T$  圖上，與他之二平衡曲線亦各成某角度而相交。即  $p$ - $T$  圖上表示每二相間平衡關係之三曲線，互成適當角度而同交於一點。



例如就硫之例論之，如

第 8 圖

第 8 圖所示,  $O_1, O_2$  及  $O_3$  皆為三重點。 $O_1$  為固體液體及氣體三相平衡時之三重點,  $O_2$  為二固體與氣體三相平衡時之三重點,  $O_3$  為二固體與液體三相平衡時之三重點。但固體為斜方晶系與單斜晶系二種, 前者在低溫時為安定, 後者在高溫時為安定。此等三重點之各壓力與溫度之值如下:

$O_1$ : 114.0°C. 常壓

$O_2$ : 95.4°C. 常壓

$O_3$ : 152.0°C. 1040kg./cm<sup>2</sup>

## 第四章 熱力學第三定律

**32. 熱力學第三定律** 第一章中曾述熱力學第一定律及第二定律，并述熵之定義，而闡明二狀態間熵量差之意義。故取任意一狀態為基準狀態時，他狀態之熵值可求得之。但此值乃為某狀態對於該基準狀態之熵值，苟基準狀態變換時，其熵值亦因之而變。即此熵值僅表示其相對的比較上之值，而不能知其絕對值也。換言之，熵之絕對值為零之點，在熱力學第一定律與第二定律上，未曾述及之也。

涅恩斯特氏根據以前多數學者之經驗，謂下之關係式對於凝縮系（液體及固體）可得成立。

$$(1) \quad \lim_{T=0} s = 0$$

但  $s$  為任意系中所有熵之絕對值。由此式，則若取絕對零度為基準狀態時，某系之熵值可為絕對值。

由 II(19)式及(33)式得

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p = -s$$

故(1)式可書為

$$(2) \quad \lim_{T=0} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_v = \lim_{T=0} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p = 0$$

將(2)式代入於 II(20)及 II(34)之吉勃赫爾姆霍茲式，即

$$\begin{cases} \varphi = u + T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_v \\ \zeta = h + T \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p \end{cases}$$

則絕對零度時得

$$(3) \quad \begin{cases} \varphi = u \\ \zeta = h \end{cases}$$

涅恩斯特氏更假定下式亦可成立。

$$(4) \quad \lim_{T=0} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \lim_{T=0} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = 0$$

以上諸關係式乃 1906 年涅恩斯特氏所發表者，稱曰熱力學第三定律或涅恩斯特熱定理。

(1) 式若成立時，則下之二式必可成立。

$$(5) \quad s_v = \int_0^T \frac{c_v dT}{T}$$

$$(5') \quad s_p = \int_0^T \frac{c_p dT}{T}$$

因之得

$$(6) \quad \lim_{T=0} c_v = \lim_{T=0} c_p = 0$$

### 33. 吉勃赫爾姆霍茲式之積分 今將吉勃赫爾姆霍茲式，即

$$\varphi = u + T \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v,$$

$$\zeta = h + T \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p,$$

積分之。先將前兩式各保持  $v$  或  $p$  為一定，而就  $T$  偏微分之，得

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + T \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_v + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v, \\ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + T \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial T^2} \right)_p + \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p, \end{cases}$$

故

$$(7) \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \\ \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \end{cases}$$

將(7)式積分之得

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v = -\int \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + C \\ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p = -\int \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + C' \end{cases}$$

故

$$(8) \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v = -\frac{u}{T} - \int \frac{u}{T^2} dT + C \\ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p = -\frac{h}{T} - \int \frac{h}{T^2} dT + C' \end{cases}$$

將(8)式代入於吉勃赫爾姆霍茲式中得

$$(9) \quad \begin{cases} \varphi = -T \int \frac{u}{T^2} dT + CT \\ \zeta = -T \int \frac{h}{T^2} dT + C'T \end{cases}$$

但對於凝縮系時，由熱力學第三定律，(2)式必須成立，故(8)式中之  $C$  與  $C'$  皆不得不為零。即

$$(10) \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_v = -\frac{u}{T} - \int_0^T \frac{u}{T^2} dT \\ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p = -\frac{h}{T} - \int_0^T \frac{h}{T^2} dT \end{cases}$$

故(9)式成爲下形。

$$(11) \quad \begin{cases} \varphi = -T \int_0^T \frac{u}{T^2} dT \\ \zeta = -T \int_0^T \frac{h}{T^2} dT \end{cases}$$

即將吉勃赫爾姆霍茲式積分時，其積分常數對於凝縮系時爲零，而(11)式可得成立。因之  $u$  或  $h$  對於溫度之函數若已知時，則  $\varphi$  或  $\zeta$  可由(11)式計算之。

將(11)式代入於 II (11) 或 II (33) 及(34) 中則對於凝縮系時，

$$(12) \quad \begin{cases} s_v = \frac{u}{T} + \int_0^T \frac{u}{T^2} dT = \int_0^T \frac{1}{T} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \\ s_p = \frac{h}{T} + \int_0^T \frac{h}{T^2} dT = \int_0^T \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT \end{cases}$$

但

$$(13) \quad \begin{cases} u = \int_0^T c_v dT \\ h = \int_0^T c_p dT \end{cases}$$

故由(11)與(12)得

$$(14) \quad \begin{cases} s_v = \int_0^T \frac{c_v dT}{T} \\ s_p = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} \\ \varphi = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_v dT \\ \zeta = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_p dT \end{cases}$$

若  $c_v$  或  $c_p$  對於溫度之函數為已知時，則凝縮系之熵，自由能，及熱力學位等絕對值可由(14)式求之。

(13)式及(14)式中之  $c_v$  或  $c_p$  以愛因斯坦式或德拜式代入之，可算得  $u$ ,  $h$ ,  $s$ ,  $\varphi$ ,  $\zeta$  等之數值。其中

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_v dT$$

之值已示於第 16 表及第 17 表，今將其他之值示於第 23 表至第 24 表。各表均與前同樣，由  $\nu$  或  $\nu_m$  而計算  $x$  後，即可由表求其相當之積分值。

表中所示者均為  $C_v$ ，故由表所得者為  $u$ ,  $s$ , 及  $\varphi$  三者。但若用 III(54)式即

$$C_p - C_v = bT^n$$

則由表中所得之  $u$ ,  $s$ , 及  $\varphi$ ，加以下式之補正，即可得  $h$ ,  $s_p$  及  $\zeta$  之值。

$$(15) \quad \begin{cases} h = u + \frac{b}{n+1} T^{n+1} \\ s_p = s_v + \frac{b}{n} T^n \\ \zeta = \varphi - \frac{b}{(n+1)n} T^{n+1} \end{cases}$$





第 24 表 由德拜式求得  $\frac{1}{T} \int_0^T C_v dT$  之值

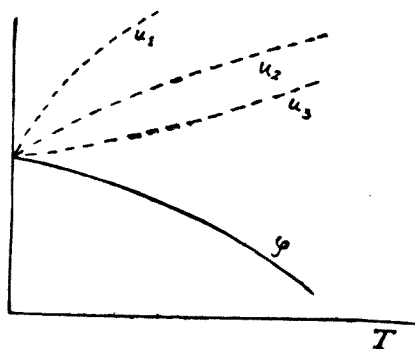
$x$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	5.9550	5.7830	5.6195	5.4622	5.3100	4.9130	4.7220	4.5394	4.3578	4.1862
1	4.0168	3.8536	3.6951	3.5450	3.3991	3.2592	3.1229	2.9920	2.8640	2.7395
2	2.6266	2.5138	2.4068	2.3047	2.2044	2.1078	2.0166	1.9288	1.8446	1.7642
3	1.6873	1.6131	1.5423	1.4756	1.4118	1.3492	1.2917	1.2394	1.1825	1.1314
4	1.0921	1.0361	0.9931	0.9517	0.9118	0.8733	0.8361	2.8002	0.7654	0.7317
5	0.7009	0.6712	0.7438	0.6187	0.5944	0.5708	0.5478	0.5255	0.5037	0.4824
6	0.4618	0.4437	0.4259	0.4088	0.3926	0.3787	0.3652	0.3519	0.3387	0.3257
7	0.3128	0.3017	0.2908	0.2803	0.2702	0.2605	0.2513	0.2423	0.2340	0.2263
8	0.2195	0.2135	0.2077	0.2017	0.1959	0.1905	0.1855	0.1797	0.1744	0.1691
9	0.1639	0.1588	0.1536	0.1485	0.1435	0.1384	0.1336	0.1289	0.1242	0.1195
10	0.1149	0.1107	0.1070	0.1028	0.1009	0.0983	0.0957	0.0953	0.0907	0.0886
11	0.0866	0.0845	0.0824	0.0804	0.0783	0.0763	0.0742	0.0722	0.0704	0.0686
12	0.0671	0.0655	0.0640	0.0625	0.0610	0.0595	0.0580	0.0565	0.0552	0.0540
13	0.0526	0.0514	0.0502	0.0491	0.0481	0.0471	0.0461	0.0451	0.0441	0.0431
14	0.0420	0.0411	0.0403	0.0395	0.0388	0.0380	0.0373	0.0365	0.0358	0.0350
15	0.0343	0.0335	0.0328	0.0320	0.0313	0.0308	0.0303	0.0298	0.0293	0.0288



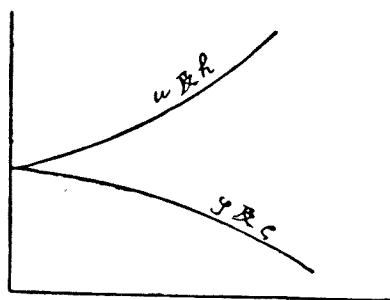
第 26 表 由德拜式求得  $\int_0^T \frac{C_v}{T} dT$  之值

$x$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	—	21.6510	17.5293	15.1233	13.4213	12.1051	11.0354	10.1357	9.3643	8.6892
1	8.0934	7.5484	7.0601	6.6206	6.2183	5.8491	5.5068	5.1906	4.8947	4.6176
2	4.3680	4.1296	3.9084	3.7020	3.5055	3.3203	3.1484	2.9861	2.8332	2.7493
3	2.5538	2.4253	2.3042	2.1913	2.0849	1.9816	1.8871	1.7976	1.7115	1.6306
4	1.5529	1.4810	1.4141	1.3502	1.2892	1.2309	1.1750	1.1214	1.0698	1.0202
5	0.9748	0.9317	0.8914	0.8548	0.8195	0.7854	0.7525	0.7206	0.6897	0.6595
6	0.6306	0.6056	0.5789	0.5562	0.5334	0.5138	0.4950	0.4765	0.4583	0.4403
7	0.4225	0.4072	0.3922	0.3777	0.3639	0.3506	0.3381	0.3258	0.3144	0.3033
8	0.2946	0.2865	0.2786	0.2704	0.2626	0.2551	0.2484	0.2406	0.2334	0.2263
9	0.2193	0.2124	0.2054	0.1985	0.1918	0.1850	0.1785	0.1722	0.1659	0.1596
10	0.1535	0.1478	0.1428	0.1386	0.1347	0.1312	0.1277	0.1242	0.1210	0.1182
11	0.1155	0.1127	0.1099	0.1072	0.1044	0.1017	0.0989	0.0963	0.0939	0.0915
12	0.0895	0.0873	0.0853	0.0833	0.0813	0.0793	0.0773	0.0753	0.0736	0.0720
13	0.0701	0.0686	0.0669	0.0655	0.0641	0.0628	0.0615	0.0601	0.0588	0.0575
14	0.0560	0.0548	0.0537	0.0527	0.0517	0.0506	0.0497	0.0487	0.0477	0.0469

34. 熱力學第三定律之圖上意義 熱力學第三定律中若假定一條件(2)時,則與吉勃赫爾姆霍茲式相組合,必可得(3)之關係式。將此關係示於圖上,取絕對溫度於橫軸,能於縱軸,(即  $u$  及  $\varphi$  二者。以下僅示恆容時之值,若恆壓時則以  $h$  代  $u$ ,以  $\zeta$  代  $\varphi$ ,即可導得,故從略。)則因  $\varphi$  之切線在  $T=0$  處為水平,且該處  $u$  之值等於  $\varphi$ ,故必如第 9 圖所示。圖中實線之曲線即為  $\varphi$ ,其與縱軸相交點上之切線須為水平。但表示  $u$  之曲線,僅有  $T=0$  處等於  $\varphi$  值之一個條件,故可如點線所示,取  $u_1, u_1', u_1'', \dots$  等形。但熱力學第三定律中更有(4)之條件必須成立,故表示  $u$  之曲線亦與  $\varphi$  曲線同樣,在  $T=0$  處之切線必為水平。因之得第 10 圖所示之形,即  $T=0$  處,  $\varphi$  與  $u$  均有水平切線。



第 9 圖



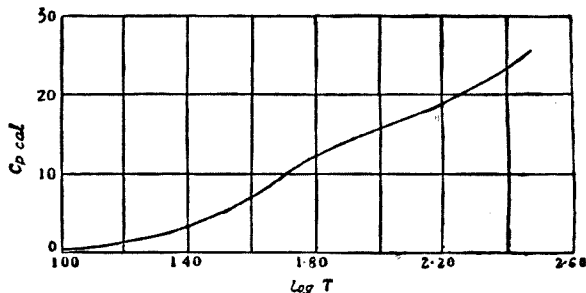
第 10 圖

又熱力學第三定律中  $T=0$  處比熱須為零,如(6)式所示。此關係就實例上亦可明瞭。第 11 圖示氯酸鉀之例,圖中取  $\log T$  於橫軸,取分子熱  $C_p$  於縱軸。實測值雖僅至  $\log T=0$  即  $T=10$  而止,但圖上可

明示  $T=0$  處  $C_p=0$  也。

如第 11 圖形狀之圖既求得後，其曲線下方之面積可由圖上求得為

$$\frac{1}{2.303} \int_0^T C_p d \ln T$$



第 11 圖

故若乘以 2.303 可得

熵值。例如第 11 圖中求出  $T=298.1^\circ$  以上之面積，更以 2.303 乘之，得 36.1 cal./度之值，此即一克分子之氯酸鉀在  $25^\circ\text{C}$ . 時之熵量也。

用類似方法，取  $C_v$  與  $T$  或  $C_p$  與  $T$  為兩軸，可得  $U$  或  $H$ ，更若取  $\frac{U}{T^2}$  與  $T$  或  $\frac{H}{T^2}$  與  $T$  為兩軸，則可得  $\Psi$  或  $Z$  之值。此種圖法乃為實際所常用者。

**35. 低溫度時固體之比熱** 由前所述，熱力學第三定律中一條件謂  $T=0$  時  $C_p$  與  $C_v$  須為零。此條件對於實驗結果，即如前節所述氯酸鉀之例，大抵亦可符合。熱力學第三定律之實驗上證據，最為簡單且最為直接者。今示數例，並列舉求固體比熱之二三式，以供計算比熱上之便利焉。但愛因斯坦式或德拜式已述於前章，茲不贅。此處所述者乃此等之式所不能表示之者。

例如 KCl 之分子熱實測值如第 27 表第 6 行所示，由表可知近於低溫度時，其值趨近於零。

第 27 表 KCl 之分子熱  $\Theta_1=166, \Theta_2=2135$

$T$	$3RE(\Theta_2/T)$	$3RD(\Theta_1/T)$	$22 \times 10^{-5} T^{1.5}$	$C_p$ (計算值)	$C_p$ (實測值)
22.8	0.046	1.04	—	1.086	1.16
26.9	0.13	1.48	—	1.61	1.52
30.1	0.25	1.87	—	2.12	1.96
33.7	0.43	2.25	—	2.68	2.50
48.3	1.43	3.52	—	4.95	5.70
57.6	2.13	4.06	0.02	6.21	6.12
70.0	2.89	4.57	0.04	7.50	7.58
86.0	3.66	4.97	0.06	8.79	8.72
235	5.55	5.81	0.32	11.68	11.78
416	5.83	5.91	0.68	12.42	12.72
550	5.87	5.93	0.90	12.70	13.08

又 KCl, NaCl, AgCl 等二原子固體之分子熱常有以愛因斯坦式 ( $E$ ) 及德拜式 ( $D$ ) 之和表示之者。上表乃由下式算出之。

$$C_p = 3RD\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) + 3RE\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) + 22 \times 10^{-5} T^{1.5}$$

第 2 行之  $3RE\left(\frac{\Theta_2}{T}\right)$  值及第 3 行之  $3RD\left(\frac{\Theta_1}{T}\right)$  值乃將表示之  $\Theta_1$  與  $\Theta_2$  值代入後用第 8 表及第 9 表而算得者。式之右邊第三項乃 III (54) 式所示  $C_p - C_v$  之值也。

有時不取上記德拜式與愛因斯坦式之和，而以德拜式二個之和表示之。例如 AgCl 之低溫度時分子熱可用此種之式以表示其實測值也。其式如下：

$$C_p = 3RD\left(\frac{110}{T}\right) + 3RD\left(\frac{250}{T}\right) + 22 \times 10^{-6} T^{1.5}$$

用此式所算得之值與實測值相比較，如第 28 表所示。由此表則比熱在低溫度時亦近於零。

第 28 表 AgCl 之分子熱

$T$	$C_p$ (計算值)	$C_p$ (實測值)
23.5	3.00	2.98
26.4	3.55	3.44
32.8	4.77	4.79
45.6	6.63	7.25
87.0	9.77	9.74
116.	10.74	10.34
207.5	12.24	11.81
330.	13.02	13.01
405.	13.55	13.6
430.	13.75	13.72

又如冰之分子熱可以下式三項之和表示之。

$$C_p = 3RD\left(\frac{155}{T}\right) + 3RE\left(\frac{355}{T}\right) + 12RE\left(\frac{1130}{T}\right)$$

其實驗結果與計算值之比較如第 29 表所示。

第 29 表 冰之分子熱

$T$	$3RD\left(\frac{155}{T}\right)$	$3RE\left(\frac{355}{T}\right)$	$12RE\left(\frac{1130}{T}\right)$	總 和	$C_p$ (實測值)
22.5	1.18	—	—	1.18	1.10
24.4	1.40	—	—	1.40	1.33
28.3	1.90	—	—	1.90	1.75
33.9	2.53	0.01	—	2.54	2.52
37.7	2.91	0.04	—	2.95	3.09
43.0	3.35	0.10	—	3.45	3.54
53.0	4.01	0.32	—	4.33	4.38
63.0	4.48	0.67	—	5.15	5.20
73.0	4.80	1.11	—	5.91	5.90
83.0	5.02	1.54	—	6.56	6.60
93.0	5.21	2.00	0.02	7.23	7.16
103.0	5.33	2.40	0.04	7.77	7.72
133.0	5.56	3.40	0.40	9.36	9.98
163.0	5.70	4.08	1.08	10.86	11.12
193.0	5.77	4.57	2.24	12.58	12.88
223.0	5.82	4.85	3.88	14.55	14.74
243.0	5.84	5.01	5.00	15.85	16.22

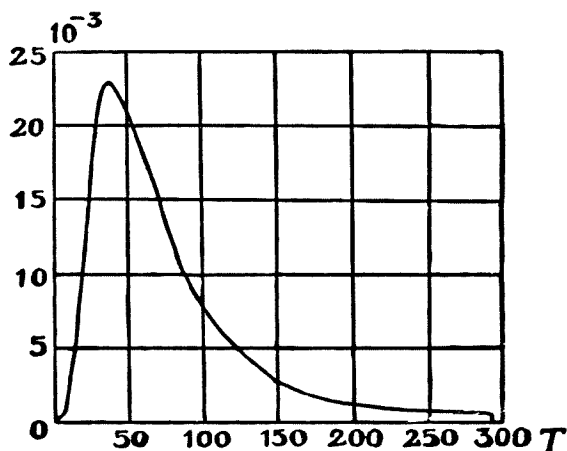
36. 固體間之變移 今設一種元素或化合物有二種之結晶形，在某一定溫度時相互平衡。此時有關係於變化之物質僅為固體，故可適用熱力學第三定律。設第一結晶形之恆壓分子熱，熱函數及熱力學位各為  $C_{p1}, H_1,$  及  $Z_1$ ，第二結晶形之各值設各為  $C_{p2}, H_2,$  及  $Z_2$ ，且設  $\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1}$ ， $\Delta H = H_2 - H_1$ ， $\Delta Z = Z_2 - Z_1$ ，則



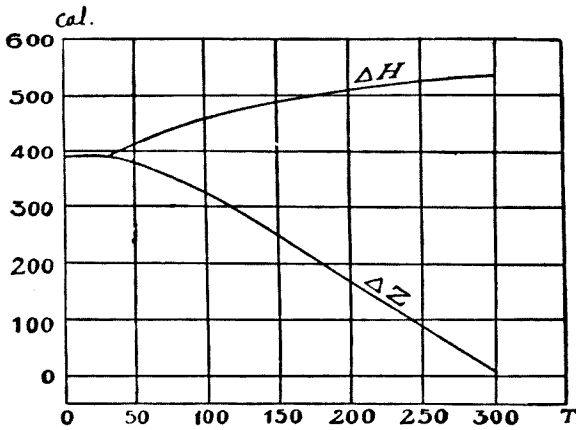
$$(16) \quad \begin{cases} \Delta H = \int_0^T \Delta C_p dT \\ \Delta Z = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT \end{cases}$$

若將  $C_{p_1}$  與  $C_{p_2}$  在近於絕對零度以前各種溫度，實測之，則用此等實測值可由(16)式求得各溫度時  $\Delta H$  及  $\Delta Z$  之值。若  $T = T_i$  (但  $T_i$  為二種結晶之變移溫度)，則由上式求得之  $\Delta H$  即為變移熱  $\Delta H_i$ ，又由上式求得之  $\Delta Z$  即為  $\Delta Z_i$ ，且此  $\Delta Z_i$  不得不為零。故若能得上之結果時則可推知(16)式可成立，而熱力學第三定律可適用之也。

例如就灰色錫變移為白色錫之例述之。此二種錫之恆壓分子熱據倫凱 (F. Lange: Z. physik. Chem., 1924, **110**, 352) 氏之測定，如第 30 表所示。由此表之值計算各溫度時之  $\Delta C_p$ ，而作成  $C_p-T$  圖，如第 12 圖所示。測定其到達各溫度時該曲線下之面積，可得各溫度時之



第 12 圖



第 13 圖

第 30 表 錫之分子熱

灰 色 錫		白 色 錫	
絕 對 溫 度	$C_p$	絕 對 溫 度	$C_p$
15.5	0.599	9.60	0.206
18.2	0.755	10.60	0.266
22.35	1.056	11.72	0.346
26.8	1.375	12.64	0.435
31.5	1.675	13.31	0.477
37.3	2.00	22.4	1.27
44.9	2.36	26.9	1.87
52.3	2.80	32.7	2.48
59.3	3.14	40.9	3.04
69.5	3.67	42.5	3.21
92.5	4.42	48.0	3.53
102.6	4.73	56.7	4.06
283.7	6.13	92.5	5.21
		101.1	5.40
		286.3	6.27

$\Delta H$  值。由此等之值計算  $\frac{\Delta H}{T^2}$ ，取於縱軸，并取  $T$  於橫軸，而作曲線，則同樣可得其到達各溫度時該曲線下之面積，而可求  $\Delta Z$  值。如此所得  $\Delta H$  及  $\Delta Z$  示於第 31 表。取此等之值於圖上，則得第 13 圖。

第 31 表 錫之  $\Delta H$  及  $\Delta Z$ 

絕 對 溫 度	$\Delta H$	$\Delta Z$
20	1.1	0.2
40	13.0	5.3
60	33.9	19.0
80	54.1	39
100	71.0	65.
150	100.	140.
200	117.	221.
250	128.	307.
292	136.	381.

由實測結果，自灰色錫至白色錫之變移點為  $T=292^\circ$ ，該溫度時變移熱之實測值為  $535 \pm 8$  cal.。更由第 13 圖上求  $292^\circ$  處之  $\Delta H$  值為  $535 \pm 30$  cal.，又  $\Delta Z=0$  處之點為  $295^\circ$ ，故在實驗誤差之範圍以內，與實測值相一致。即熱力學第三定律可由實驗上證明之矣。

同樣就斜方晶系之硫變移為單斜晶系之硫時，亦可由實驗上證明熱力學第三定律也。該兩種硫之比熱實測值示於第 32 表第 2 行及第 3 行，其差示於第 4 行。

第 32 表 二種硫之比熱

絕 對 溫 度	單斜硫之比熱 $C_{P_2}$	斜方硫之比熱 $C_{P_1}$	$C_{P_2} - C_{P_1}$
83	0.0854	0.0843	0.0011
93	0.0925	0.0915	0.0010
138	0.1185	0.1131	0.0054
198	0.1529	0.1473	0.0056
235	0.1612	0.1537	0.0075
290	0.1774	0.1720	0.0054
293	0.1794	0.1707	0.0089
299	0.1809	0.1727	0.0082
329	0.1844	0.1764	0.0080

今熱函數在實驗上可以指數函數表示之如下。

$$(17) \quad h = h_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

將(17)式代入於(9)式得

$$(18) \quad \zeta = h_0 + CT - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \dots$$

將(17)式及(18)式對於  $T$  微分之得

$$(19) \quad \frac{dh}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$$

$$(20) \quad \frac{d\zeta}{dT} = C - \alpha \ln T - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 - \dots$$

若熱力學第三定律可成立時，則

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dh}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d\zeta}{dT} = 0$$

將此條件代入於(19)及(20)式則必

$$\alpha=0, \quad C=0$$

故(17), (18)兩式必成下形。

$$(21) \quad \begin{cases} h = h_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \\ \zeta = h_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \dots \end{cases}$$

由第 32 表所示二種硫之比熱差及(21)式求得二種硫間變移之際所有  $\Delta h$  及  $\Delta \zeta$  之值如下式。

$$(22) \quad \begin{cases} \Delta h = 1.57 + 1.15 \times 10^{-5} T^2 \\ \Delta \zeta = 1.57 - 1.15 \times 10^{-5} T^2 \end{cases}$$

今於(21)式中略去  $T^3$  以下之項得

$$(23) \quad \Delta C_p = \left( \frac{dh}{dT} \right)_p = 2\beta T$$

又變移點  $T_i$  處必  $\zeta=0$ , 故

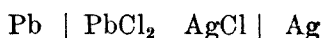
$$(24) \quad T_i^2 = \frac{h_0}{\beta}$$

將(24)式代入於(22)式得

$$T_i = \sqrt{\frac{1.57}{1.15 \times 10^{-5}}} = 369.5^\circ$$

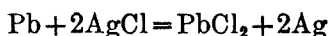
但變移點之實測值為  $368.5^\circ$ , 與上之計算結果甚相符合。因之熱力學第三定律之成立又得證明於茲矣。

**37. 固體間之化學反應** 電池之電動勢 (electro-motive force)  $E$  對於溫度之變化, 據實測結果, 如下式所示。



$$-E = 0.4917 - 0.000165 t$$

該電池中之化學反應如下：



此化學變化之際所生反應熱及熱力學位之增加設各為  $\Delta H$  及  $\Delta Z$ ，則

$$(25) \quad \Delta Z = -2FE$$

但  $F$  為常數，等於 96494 coulomb。將 (25) 式代入於吉勃赫爾姆霍茲式，得

$$(26) \quad -2FE = \Delta H - 2FT \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

$$\therefore E = -\frac{\Delta H}{2F} + T \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

將前述之  $E$  值及由此所得  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  值代入於 (26) 式得

$$-(0.4917 - 0.000165 \times 17) = -\frac{\Delta H}{2F} + 290 \times 0.000165$$

$$\Delta H = 2 \times \frac{96494}{4.182} (0.4917 - 0.000165 \times 17 + 290 \times 0.000165)$$

$$= 21768 \text{ cal.}$$

又將  $E$  值代入於 (25) 式，計算 290°K 時之  $\Delta Z$  值如下。

$$\Delta Z = 2 \times \frac{96494}{4.182} \times (0.4917 - 0.000165 \times 17) = 22562 \text{ cal.}$$

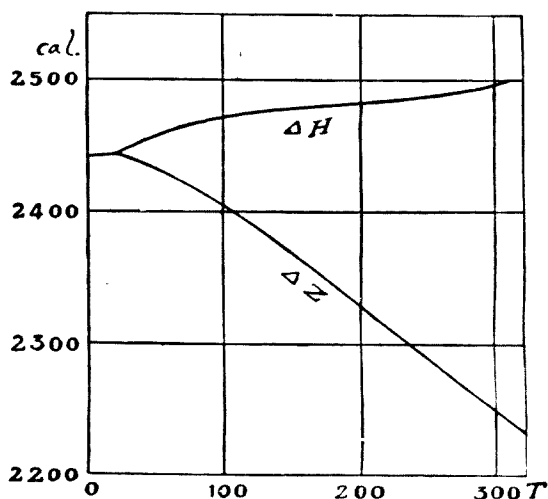
用量熱器所測定之  $\Delta H$  值為

$$\Delta H = 24880 \text{ cal.}$$

但他方面測定此反應中各物質之比熱，與前節同樣，應用熱力學第三定律，計算  $\Delta H$  及  $\Delta Z$  之值，其結果如第 14 圖所示。圖中 290°K 時

$\Delta H$  之值爲 24920 cal., 與上式中之值大體相一致。又上式中  $290^\circ \text{K}$  時  $\Delta Z$  之值亦適與曲線上之點相一致。即此時熱力學第三定律亦得成立矣。

同樣結果對於他種電池亦得成立，由第 33 表可明。



第 14 圖

該表中第 1 行爲電池之反應，第 2 行爲由電池電動勢所求得  $\Delta Z$  之值。第 3 行爲由電池電動勢及其溫度係數所求得  $\Delta H$  之值。第 4 行爲由量熱器所得之  $\Delta H$  值。第 5 行爲第 3 行與第 4 行之平均值。第 6 行爲由反應中各物質之比熱用熱力學第三定律算得之  $\Delta H$  值。第 7 行爲第 5 行與第 6 行之差，由此可知結果略相一致，而熱力學第三定律又可成立矣。

第 33 表 電池反應之  $\Delta H$  及  $\Delta Z$ 

反 應	$\Delta Z$	$\Delta H$ (電池)	$\Delta H$ (量熱器)	$\Delta H$ (平均)	$\Delta H$ (第三定律)	差
$\text{Pb} + \text{I}_2 = \text{PbI}_2$	41220	41960	41850	41905	42034	+129
$\text{Ag} + \text{I} = \text{AgI}$	15717	15160	15100	15130	15014	-121
$\text{Hg} + \text{AgCl} = \text{HgCl} + \text{Ag}$	-530	1382	1427	1405	1270	-135
$\text{Pb} + 2\text{HgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$	24020	21940	22070	22005	22519	+154

## 第五章 均質系之平衡

38. 活動率 論均質系之平衡時，宜導入所謂活動率之新函數為便。此活動率可如下式定義之。

$$(1) \quad \zeta - \zeta_0 = RT \ln a$$

式中  $a$  即為活動率， $\zeta$  及  $\zeta_0$  各為均質系之任意狀態及基準狀態時之熱力學位， $R$  為一般之氣體常數。

由第二章之所述，均質系之熱力學位對於各分量取其偏微分時，得各成分之化學位。今將(1)式對於各成分取偏微分得

$$(2) \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n_1} \right) - \left( \frac{\partial \zeta_0}{\partial n_1} \right) = \mu_1 - \mu_{10} = RT \ln a_1 \\ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n_2} \right) - \left( \frac{\partial \zeta_0}{\partial n_2} \right) = \mu_2 - \mu_{20} = RT \ln a_2 \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

(2)式中可定義各成分之活動率  $a_1, a_2, \dots$  等。 $\mu_1, \mu_2, \dots$  等為任意狀態時各成分之化學位， $\mu_{10}, \mu_{20}, \dots$  等為各成分在基準狀態時之化學位。

(1)式或(2)式中之基準狀態宜就均質系成分中之一者較他者有無限多量存在時之狀態取之。今設就第一成分較他者有無限多量存在之狀態，取之為基準狀態。該狀態時(1)式或(2)式之左邊為零，故

$$a = a_1 = a_2 = \dots = 1$$

但此狀態時第一成分之分子率  $\nu_1$  為 1，故得

$$(3) \quad \frac{a_1}{\nu_1} = 1$$



即該狀態時之活動率等於分子率。且(3)式在實驗誤差範圍內，對於有相當他成分加入時之狀態亦可成立。此種之均質系稱曰稀薄溶液。但據勞爾定律，於此狀態時，

$$\frac{p_{10} - p_1}{p_{10}} = 1 - \nu_1$$

$$(4) \quad \therefore \frac{p_1}{p_{10}} = \nu_1$$

但  $p_1$  為稀薄溶液之汽壓， $p_{10}$  為第一成分有無限多量存在時之汽壓。由(3)式與(4)式得

$$(5) \quad \frac{p_1}{p_{10}} = a_1$$

對於稀薄溶液亦可由(5)式得活動率。

但基準狀態於上述以外，尚可取他種之狀態。就各種情形選取適宜之狀態以為基準也。

**39. 均質系之一般化學平衡** 今設有由第一，第二，……等成分所成之系，其熱力學位為  $\zeta$ ，各成分之化學位各為  $\mu_1, \mu_2, \dots$  等。該系在基準狀態時之熱力學位設為  $\zeta_0$ ，各成分之化學位設為  $\mu_{10}, \mu_{20}, \dots$  等。由微分學之一般法則，於恆溫恆壓時，

$$d\zeta = \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left( \frac{\partial \zeta}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots$$

$$(6) \quad \therefore d\zeta = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

同樣得

$$(7) \quad d\zeta_0 = \mu_{10} dn_1 + \mu_{20} dn_2 + \dots$$

由(6)式減(7)式，

$$(8) \quad d(\zeta - \zeta_0) = (\mu_1 - \mu_{10}) dn_1 + (\mu_2 - \mu_{20}) dn_2 + \dots$$

將(2)式之活動率定義代入於(8)式得

$$(9) \quad d(\zeta - \zeta_0) = RT(\ln a_1 dn_1 + \ln a_2 dn_2 + \dots)$$

今設均質系內起下示之化學反應。

$$(10) \quad y_1 A_1 + y_2 A_2 + \dots = z_1 B_1 + z_2 B_2 + \dots$$

此時若  $A_1, A_2, \dots$  等之  $dn_1, dn_2, \dots$  等消失而  $B_1, B_2, \dots$  等之  $dn_1', dn_2', \dots$  等添生時，則由(10)所示必有次之關係。

$$(11) \quad \begin{cases} dn_1 = -y_1 d\eta, & dn_2 = -y_2 d\eta, \dots \\ dn_1' = z_1 d\eta, & dn_2' = z_2 d\eta, \dots \end{cases}$$

將(11)代入於(9)得

$$(12) \quad \begin{cases} d(\zeta - \zeta_0) = RT(y_1 \ln b_1 + y_2 \ln b_2 + \dots) d\eta \\ -d(\zeta' - \zeta'_0) = -RT(z_1 \ln a_1 + z_2 \ln a_2 + \dots) d\eta \end{cases}$$

但  $\zeta$  及  $\zeta_0$  爲由(10)式左邊物質所成均質系在某狀態與基準狀態時之熱力學位， $\zeta'$  及  $\zeta'_0$  爲由(10)式右邊物質所成均質系在某狀態與基準狀態時之熱力學位。今設

$$\Delta\zeta = \zeta' - \zeta$$

$$\Delta\zeta_0 = \zeta'_0 - \zeta_0$$

自(12)式之下式減去上式得

$$(13) \quad d(\Delta\zeta - \Delta\zeta_0) = RT(z_1 \ln a_1 + z_2 \ln a_2 + \dots - y_1 \ln b_1 - y_2 \ln b_2 - \dots) d\eta$$

將(13)式自基準狀態至某狀態時積分之，且基準狀態之活動率均爲 1，由此可得次式。

$$(14) \quad \Delta\zeta - \Delta\zeta_0 = RT \ln \frac{b_1^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots}$$

上之所謂某狀態若為(10)式所示化學反應在於平衡狀態時之點，則(10)式右邊與左邊之熱力學位必相等。故(14)式中之  $\Delta\zeta$  必為零。即

$$(15) \quad -\Delta\zeta_0 = RT \ln \frac{b_1^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots}$$

但(15)式之左邊為基準狀態時熱力學位之變化，故基準狀態若一定時，必有一定之值。因之上式右邊亦有一定之值。故於一定溫度時

$$(16) \quad \frac{b_1^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots} = K$$

此  $K$  稱曰平衡常數。即(16)式為均質系之一般化學平衡條件。

40. 平衡常數對於溫度及壓力間之關係 將(16)式代入於(15)式時得

$$(17) \quad -\Delta\zeta_0 = RT \ln K$$

但將 II (34) 式移項後得

$$(18) \quad \therefore \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p = \frac{\zeta - h}{T}$$

$$\therefore \frac{\partial \left( \frac{\zeta}{T} \right)}{\partial T} = \frac{h}{T^2}$$

由(17)式得

$$(19) \quad \therefore \frac{\partial \left( \frac{\Delta\zeta}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\Delta h}{T^2}$$

$$\therefore \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

但  $\Delta h$  爲基準狀態時(10)式所示之反應由左邊向右邊進行時所有熱函數之增加。即自  $A_1, A_2, \dots$  等物質之  $y_1, y_2, \dots$  克分子生  $B_1, B_2, \dots$  等物質之  $z_1, z_2, \dots$  克分子時所有熱函數之增加，換言之即此時所吸收之反應熱是也。

又於 II (33) 式即

$$\left( \frac{\partial \zeta}{\partial p} \right)_T = v$$

中以(17)式代入之，得

$$(20) \quad \left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT}$$

但  $\Delta v$  爲基準狀態時(10)式所示之反應由左邊向右邊進行時所有容積之增加，即自  $A_1, A_2, \dots$  等物質之  $y_1, y_2, \dots$  克分子生  $B_1, B_2, \dots$  等物質之  $z_1, z_2, \dots$  克分子時所有容積之增加也。

**41. 均質氣體反應系之平衡** 今設有僅由氣體所成之均質系，自第一，第二，……等各成分氣體之  $n_1, n_2, \dots$  克分子所形成。其全容積爲  $v$ ，其壓力爲  $p$ ，若各成分氣體單獨占有此  $v$  容積時之壓力設各爲  $p_1, p_2, \dots$ ，則此  $p_1, p_2, \dots$  稱爲各成分氣體之分壓。今設各氣體皆爲理想氣體，則

$$(21) \quad p_1 + p_2 + \dots = p$$

此(21)式稱曰道爾頓定律 (Dalton's law)。

但(21)式僅於成分氣體爲理想氣體時可成立，對於其他情形，均生若干之偏差。

今設成分氣體為理想氣體，則

$$(22) \quad \begin{cases} p_1 v = n_1 R T \\ p_2 v = n_2 R T \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

$$(23) \quad \therefore (p_1 + p_2 + \dots) v = (n_1 + n_2 + \dots) R T$$

設混合氣體之克分子總數為  $n$ ，則

$$n_1 + n_2 + \dots = n$$

將此式及(21)式代入於(23)式得

$$(24) \quad p v = n R T$$

由(24)式及(22)式得

$$(25) \quad \begin{cases} p_1 = \frac{n_1}{n} p = \nu_1 p \\ p_2 = \frac{n_2}{n} p = \nu_2 p \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

但  $\nu_1, \nu_2, \dots$  為各成分之分子率。對於此種混合氣體，(3)式可於各濃度時均可成立，且可得下式。

$$(26) \quad a_1 = \frac{p_1}{p}, \quad a_2 = \frac{p_2}{p}, \dots\dots$$

其理由如下。混合氣體中使分壓自  $p$  變為  $p_1$  時之熱力學位增加為

$$\zeta - \zeta_0 = R T \ln \frac{p_1}{p}$$

故若取基準狀態於  $p$ ，則比較上式與(2)式時，(26)式之關係必須成立。

將(26)式代入於(16)式得

$$(27) \quad K = \frac{q_1^{z_1} q_2^{z_2} \dots}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots} p^{v_1 + v_2 + \dots - (z_1 + z_2 + \dots)}$$

但  $p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots$  等各為  $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$  等在於平衡狀態時之分壓。

又將(25)式代入於(27)式得

$$(28) \quad K = \frac{o_1^{z_1} o_2^{z_2} \dots}{v_1^{v_1} v_2^{v_2} \dots} = K_v$$

但  $v_1, v_2, \dots, o_1, o_2, \dots$  等各為  $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$  等在平衡狀態時之各分子率。今設

$$\Sigma_s = z_1 + z_2 + \dots - (y_1 + y_2 + \dots)$$

$$(29) \quad K_p p^{-\Sigma_s} = K_v = K$$

又設以單位容積中之分子數即  $\frac{n_1}{v}, \frac{n_2}{v}, \dots$  等表示各成分之濃度，各以  $\eta_1, \eta_2, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots$  等表之。則

$$(30) \quad \begin{cases} p_1 = \xi_1 RT, & p_2 = \xi_2 RT, \dots \\ q_1 = \xi_1 RT, & q_2 = \xi_2 RT, \dots \end{cases}$$

將此代入於(27)式得

$$K = \frac{\eta_1^{z_1} \eta_2^{z_2} \dots}{\xi_1^{v_1} \xi_2^{v_2} \dots} \left( \frac{p}{RT} \right)^{v_1 + v_2 + \dots - (z_1 + z_2 + \dots)}$$

今設

$$(31) \quad K_\xi = \frac{\eta_1^{z_1} \eta_2^{z_2} \dots}{\xi_1^{v_1} \xi_2^{v_2} \dots}$$

則 (32) 
$$K = K_{\xi} \left( \frac{p}{RT} \right)^{-\Sigma_s}$$

將(28)式代入於(19)式及(20)式得

$$(33) \quad \begin{cases} \frac{\partial \ln K_v}{\partial T'} = \frac{\Delta h}{RT'^2} \\ \frac{\partial \ln K_v}{\partial p} = -\frac{\Delta v}{RT} \end{cases}$$

又將(27)式代入於(19)式時  $\frac{\partial \ln p^{\Sigma_s}}{\partial T} = 0$ , 故

$$(34) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

又將(32)式代入於(19)式得

$$(35) \quad \frac{\partial \ln K_{\xi}}{\partial T'} = \frac{\Delta h - \Sigma_s RT}{RT'^2} = \frac{\Delta u}{RT'^2}$$

但  $\Delta u$  爲  $A_1, A_2, \dots$  等之  $y_1, y_2, \dots$  克分子變化爲  $B_1, B_2, \dots$  等之  $z_1, z_2, \dots$  克分子時之恆容反應熱。

$$\text{又} \quad \frac{\partial \ln K_p}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial \ln K_{\xi}}{\partial p} = 0$$

**42. 均質氣體反應系之平衡 (續前節)** 今設(10)式所示化學反應之恆壓反應熱爲  $\Delta h$ , 反應後生成物質之恆壓分子熱與反應物質之恆壓分子熱之差設爲  $\Delta C_p$ , 則有次之關係式。

$$(36) \quad \frac{\partial \Delta h}{\partial T'} = \Delta C_p$$

將(36)式積分之, 絕對零度時之  $\Delta h$  設爲  $\Delta h_0$ , 則

$$(37) \quad \Delta h = \Delta h_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

將(37)式代入於(19)式,積分之得

$$(38) \quad \ln K = -\frac{\Delta h_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p dT + \text{const.}$$

(38) 式最後之項為積分常數,若某溫度  $T_0$  時之平衡常數  $K_0$  為已知時,則(38)式為

$$(39) \quad \ln K - \ln K_0 = -\frac{\Delta h_0}{RT} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p dT$$

由  $\Delta h_0$ ,  $\Delta C_p$  及  $K_0$  之值可求任意溫度  $T$  時之平衡常數  $K$  之值。

今就氣體反應時,將(37)式代入於(34)式積分之得

$$(40) \quad \ln K_p = -\frac{\Delta h_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p dT + \text{const.}$$

或 (41) 
$$\ln K_p - \ln K_{p_0} = -\frac{\Delta h_0}{RT} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p dT$$

或與(37)式相當,可得次式。

$$(42) \quad \Delta u = \Delta u_0 + \int_0^T \Delta C_v dT$$

將此代入於(35)式積分之得

$$(43) \quad \ln K_\xi = -\frac{\Delta u_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_v dT + \text{const.}$$

或 (44) 
$$\ln K_\xi - \ln K_{\xi_0} = -\frac{\Delta u_0}{RT} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_v dT$$



(42) 式至(44) 式中之  $\Delta u$  及  $\Delta u_0$  各為  $T$  度及絕對零度時之恆容反應熱。 $\Delta C_v$  為反應後生成物質與反應物質之恆容分子熱之差。

43. 對於均質氣體反應時熱力學第三定律之適用 就前節所得(38) 式或(43) 式觀之, 因含有積分常數, 故平衡常數之值如(39) 式或(44) 式所示, 苟未知其一特別值則不能求之。

今將(17) 式代入於(14) 式得

$$(45) \quad \Delta \zeta = RT \ln \frac{b_1^{v_1} b_2^{v_2} \cdots \cdots}{a_1^{v_1} a_2^{v_2} \cdots \cdots} - RT \ln K$$

若反應物質皆為理想氣體時, 將 (26) 式及  $K = K_p p^{-\Sigma v}$  代入於上式中得

$$(46) \quad \Delta \zeta_g = RT \ln \frac{q_1^{v_1} q_2^{v_2} \cdots \cdots}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \cdots \cdots} - RT \ln K_p$$

但  $\Delta \zeta_g$  為氣體反應中所生熱力學位之增加。

今設此反應系中相互反應之物質皆為固體, 且此等固體間假定有同一化學反應之起生, 而此固體間化學反應時所有熱力學位之增加設為  $\Delta \zeta_s$ , 則此時為凝縮系之反應, 故可直接適用熱力學第三定律。由 IV

(11) 式得

$$(47) \quad \Delta \zeta_s = -T \int_0^T \frac{\Delta h_s}{T^2} dT$$

但  $\Delta h_s$  為固體反應時所有熱函數之增加。因之可得次式。

$$(48) \quad \Delta h_s = \Delta h_{s_0} + \int_0^T C_{p_s} dT$$

由(47) 與(48) 兩式得

$$(49) \quad \Delta \zeta_s = \Delta h_{s_0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_{p_s} dT$$

然此反應中之固體必有多少之蒸汽壓力，設此汽壓各為  $p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots$  等，則此等蒸汽間若起均質汽體反應，則此時熱力學位之增加可以(46)式表示之。但固體與蒸汽間各在於平衡狀態，故自固體變為蒸汽，或自蒸汽變為固體時，其熱力學位之變化僅隨容積變化而起。因之

$$(50) \quad \Delta \zeta_s + RT \Sigma_z = \Delta \zeta_0$$

將(46)式與(49)式代入於(50)式得

$$(51) \quad TR \ln \frac{q_1^{z_1} q_2^{z_2} \dots}{p_1^{y_1} p_2^{y_2} \dots} - RT \ln K_p \\ = \Delta h_{s_0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_{p_s} dT + RT \Sigma_z$$

但由 III (53)式，固體之汽壓如下。

$$\log p = -\frac{\Delta H_0}{4.578T} + \frac{C_{p_0}}{1.988} \log T \\ + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - C_{p_0}) dT + i$$

將上式代入於(51)式而整理之得下式。

$$(52) \quad \log K_p = -\frac{\Sigma_z \Delta H_0 + \Delta h_{s_0} + RT \Sigma_z}{4.578T} \\ + \frac{\Sigma_z C_{p_0}}{1.988} \log T + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT + \Sigma_z i$$

上式中右邊第一項之分子可視為絕對零度時汽體反應之反應熱  $\Delta h_0$ ，即

$$(53) \quad \Delta h_0 = \Delta h_{f0} + \sum_i \Delta H_0 + RT \sum_i$$

故(52)式如下形。

$$(54) \quad \log K_p = -\frac{\Delta h_0}{4.578T} + \frac{\sum_i C_{p0}}{1.988} \log T \\ + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT + \sum_i i$$

但  $C_p = C_T + C_{p0}$ , 故將(54)式與(40)式相比較之,得

$$(55) \quad \text{const.} = \sum_i i$$

即表示均質氣體反應之平衡常數式中所有積分常數之值可以各反應物質之化學常數之和表示之。故  $K_p$  之值可不經一次之實測,而僅由熱量方面可知之。

(55)式之關係就實驗上亦可知其成立,如第(34)表所示。該表第2行之  $I$  值乃由第1行所示氣體反應之平衡常數實測值,用(40)式算得者也。第3行乃自化學常數之值由  $\sum_i i$  算得者也。此兩行之值在實驗誤差範圍內可謂極相一致者。

第34表 均質氣體反應時平衡常數式中之積分常數

反 應	$I$	$\sum_i i$
$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	-6.94 ~ -7.14	-6.96
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	-2.35 ~ -2.55	-2.44
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	-0.92 ~ -1.32	-1.23
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	-0.80 ~ -1.90	-1.42
$H_2 + I_2 = 2HI$	-1.38 ~ -1.62	-1.59
$2NO = N_2 + O_2$	+0.65 ~ -1.25	+0.75
$2CO + O_2 = 2CO_2$	-0.55 ~ -1.05	-0.72

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$	+0.75 ~ +0.90	+0.88
$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	-0.06 ~ -0.34	+0.01
$3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-6.75 ~ -7.25	-7.04
$2\text{H} = \text{H}_2$	+0.75 ~ +1.15	+0.789
$2\text{Cl} = \text{Cl}_2$	+1.25 ~ +1.55	+1.34
$2\text{Br} = \text{Br}_2$	+1.36 ~ +1.46	+1.39

44. 常用化學常數 前節中(48)式若以實驗式

$$(56) \quad \Delta h_s = \Delta h_{s_0} + \sum_z 3.5T + \beta T^2 + \gamma T^3$$

代之,則(49)式可以下式代之。

$$(57) \quad \Delta \zeta_s = \Delta h_{s_0} - \sum_z 3.5 T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3$$

又以涅恩斯特之汽壓近似式 III(61)即

$$\log p = -\frac{\Delta H_0}{4.578T} + 1.75 \log T - \frac{\epsilon}{4.578} T + c$$

代替 III(53)式,則(52)式可以下式代之。

$$\log K_p = -\frac{\Delta h_{s_0} + \sum_z \Delta H_0 + RT \sum_z}{4.578 T} + \sum_z 1.75 \log T$$

$$- \frac{(\sum_z \epsilon + \beta)}{4.578} T + \frac{\gamma}{2} T^2 + \sum_z c$$

$$(58) \quad \therefore \log K_p = -\frac{\Delta h_0}{4.578T} + \sum_z 1.75 \log T$$

$$- \frac{\sum_z \epsilon + \beta}{4.578} T + \frac{\gamma}{2} T^2 + \sum_z c$$

即所求積分常數可由涅恩斯特汽壓式中積分常數之和以求之。此處之  $c$  稱曰常用化學常數。

但實際上  $c$  之值鮮有自汽壓曲線求之者。普通自  $K_p$  之實測值由 (58) 式求之。又其他尚有自下列之實驗式求得之者。列舉三法如下。

第一法設臨界溫度為  $\theta_0$ ，臨界壓力為  $\pi_0$ ，則汽壓可以下式表示之。

$$(59) \quad \log \frac{\pi_0}{p} = a \left( \frac{\theta_0}{T} - 1 \right)$$

上式中常數  $a$  與常用化學常數  $c$  間，對於多數物質，有下之關係。

$$(60) \quad c = 1.1a$$

故由 (60) 式可求  $c$  值。

第二法設液體沸點  $T_B$  時之蒸發熱為  $\Delta H_B$ ，則由屈勞頓 (Trouton) 定律， $\frac{\Delta H_B}{T_B}$  略為一定之常數。其與  $c$  間之關係如次。

$$(61) \quad c = 0.14 \frac{\Delta H_B}{T_B}$$

故由上式亦可求  $c$  值。

第三法乃由臨界壓力  $\pi_0$  與  $c$  間所有下之關係以求  $c$  值。

$$(62) \quad c = 1.7 \log \pi_0$$

由以上各種關係求得常用化學常數之值如第 35 表所示，其值約為 3。故對於常用化學常數未知之物質，有可用 3 之值者。

第 35 表 常用化學常數

物 質	常用化學常數	物 質	常用化學常數
He	0.6	N <sub>2</sub> O	3.3
H <sub>2</sub>	1.6	H <sub>2</sub> S	3.0
CH <sub>4</sub>	2.5	SO <sub>2</sub>	3.3
N <sub>2</sub>	2.6	CO <sub>2</sub>	3.2
O <sub>2</sub>	2.8	CS <sub>2</sub>	3.1
CO	3.5	NH <sub>3</sub>	3.3
Cl <sub>2</sub>	3.1	H <sub>2</sub> O	3.6
I <sub>2</sub>	3.9	CCl <sub>4</sub>	3.1
HCl	3.0	CHCl <sub>3</sub>	3.2
HI	3.4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3.0
NO	3.5		

(58) 式為近似式，故常以常溫反應熱  $\Delta h$  以代  $\Delta h_0$  較為簡易。且略去其第 3 項而用下形。

$$(63) \quad \log K_p = -\frac{\Delta h}{4.578 T} + \Sigma_z 1.75 \log T + \Sigma_z c$$

此式對於  $\Sigma_z = 0$  即反應前後分子數無變化時之反應，最可適用。第 36 表即示其例。

第 36 表 常用化學常數之適用狀況

反 應	$\Delta h$	$\Sigma_z c$	$K_p$ (實測值)	$K_p$ (計算值)
I <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> =2HI	- 2760	-1.3	-1.34	-1.3
CO+H <sub>2</sub> O=H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	-10420	-2.3	-0.17	+0.03
H <sub>2</sub> +Br <sub>2</sub> =2HBr	-24200	-1.6	約-6.5	-6.9
H <sub>2</sub> +Cl <sub>2</sub> =2HCl	- 4400	-1.3	-10.43	-10.93

但上表之  $K_p$  爲絕對溫度  $1000^\circ$  時之  $K_p$  也。

**45.  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$**  此反應爲吸熱反應，據柏泰勞 (Berthelot) 及湯姆純 (Thomsen) 之測定，則生 2 克分子之 NO 時，其吸熱爲  $\Delta h = 43200$  cal.，因之溫度上昇時，反應向右進行。但室溫時 NO 可不完全分解而能存在。此非爲平衡狀態，因 NO 之分解速度極緩慢故也。故安定狀態時，常溫之 NO 濃度爲極小。空氣中雖有氮與氧，但不化合而生 NO，卽以此理也。今設將 NO 熱至  $1000^\circ C.$ ，則常溫時未分解之 NO 可增其分解速度，而全部解離，達平衡狀態，成爲  $N_2$  與  $O_2$ 。

今設用空氣爲原料，置於高溫度，使達平衡狀態。將此急速導入於冷處，分析其組成，則可決定於平衡狀態時氣體之組成。涅恩斯特氏用此法以實測其平衡，而得次之結果。(Z. anorg. u. allg. Chem., 1905, 45, 116 及同雜誌 1906, 49, 212)

第 37 表 氧化氮之平衡

試驗號數	絕對溫度	% $N_2$	% $O_2$	%NO
1	1877	78.89	20.69	0.42
2	2033	78.87	20.58	0.64
3	2195	78.61	20.42	0.97
4	2580	78.08	19.88	2.05
5	2675	77.98	19.78	2.23

此反應中之物質，沸點均低。因之絕對溫度  $2000^\circ$  附近，皆可視爲理想氣體。且皆爲二原子分子之氣體，故其分子熱皆可視爲相等。又反應氣體與反應生成氣體之分子數亦相等，故可視爲  $\Sigma_z = 0$  及  $\Delta C_p = 0$ 。

因之(40)式右邊第2項爲零。即

$$\ln K_p = -\frac{\Delta h_0}{RT} + \text{const.}$$

又(37)式中根據上之假定,右邊第2項亦爲零。故

$$\Delta h = \Delta h_0$$

$$\therefore R \ln K_p + \frac{\Delta h}{T} = \text{一定}$$

今將前之實測值代入於  $\Delta h$ , 改書上式如下。

$$(64) \quad 4.578 \log K_p + \frac{21600}{T} = \text{一定}$$

$$\text{但 (65) } K_p = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{[\text{NO}]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}$$

(64)式之關係果可成立與否可驗之如下。由第37表所示之實驗值,計算  $K_p$ , 代入於(64)式而驗其右邊是否爲一定之值。其結果如第38表所示,在實驗誤差範圍以內,可有一定之值。

第38表 氧化氮之平衡

試驗號數	$4.578 \log K_p$	$\frac{21600}{T}$	$4.578 \log K_p + \frac{21600}{T}$
1	-9.065	11.508	2.443
2	-8.204	10.625	2.422
3	-7.369	9.841	2.472
4	-5.847	8.372	2.525
5	-4.891	8.075	2.384



第 38 表第 4 行之平均值為 2.45, 以之代入於 (64) 式, 兩邊以 4.578 除之, 得次式。

$$(66) \quad \log K_p = -\frac{4725}{T} + 0.536$$

用 (66) 式求各溫度時氧化氮解離之平衡常數如第 39 表。

第 39 表 氧化氮之平衡常數

絕對溫度	1000	2000	3000	4000	5000
平衡常數	0.000659	0.0149	0.115	0.228	0.371

但由絕對溫度 2000 ~ 2500 附近之實測值所得 (66) 式, 用以求 5000° 時之平衡常數, 當然為不合理。然大體變化之趨向當可略以推知也。

又此反應中若用涅恩斯特之近似式, 則

$$\Sigma_{\nu} c = \frac{1}{2} \times 3.5 - \frac{1}{2} \times 2.6 - \frac{1}{2} \times 2.8 = -0.95$$

$$(67) \quad \log K_p = -\frac{4725}{T} - 0.95$$

此數值與 (66) 式中之值相異, 故與實測值不相一致。然用 (54) 式, 則

$$\Sigma_{\nu} \dot{a} = \frac{1}{2} \times 0.52 + \frac{1}{2} \times 1.09 - \frac{1}{2} \times 0.546 = 0.527$$

今設 (54) 式之第 2 項與第 3 項可消失時, 則

$$(68) \quad \log K_p = -\frac{4725}{T} + 0.527$$

此值略與 (66) 式中之值略同，因之可表示實驗值。

又如下法亦可表示實驗值。即不用積分式而用微分方程式。例如用 (35) 式，即

$$\frac{\partial \ln K_{\xi}}{\partial T} = \frac{\Delta u}{RT^2}$$

時，對於本節所討論之反應，因反應前後分子數無變化，故  $\Delta u = \Delta h$ ，即前示之反應熱 43,200 cal. 亦可用為  $\Delta u_{\infty}$  之值。然如前述當  $\sum \nu c = 0$  時， $\Delta u$  與溫度無關係而為一定。故上之微分式可積分之如下。

$$(69) \quad \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta u}{4.578} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

但  $K_1$  與  $K_2$  各為  $T_1$  與  $T_2$  時之平衡常數，如下式所示。( (69) 式之求法與前之積分式項置為零時全同，因示種種之求法故示於此。)

$$(70) \quad K = \frac{\xi_{\text{NO}}^2}{\xi_{\text{O}_2} \xi_{\text{N}_2}} = \frac{x^2}{\left(79.2 - \frac{x}{2}\right) \left(20.8 - \frac{x}{2}\right)}$$

但  $x$  示 NO 之容量百分率，79.2 及 20.8 各示空氣中氮及氧之量。

設  $T_1 = 2200$  時， $x$  之值由第 37 表，用內插法 (interpolation) 求得為 0.99。若  $T_2 = T$  時，則 (69) 式如下。

$$\log \frac{x}{\sqrt{\left(79.2 - \frac{x}{2}\right) \left(20.8 - \frac{x}{2}\right)}} = \log 0.0249 + 2.148 \frac{2200 - T}{T}$$

或將上式左邊之分母，取其近似值而得下式。

$$(71) \quad \log \frac{x}{40.8(1-0.0152x)} = \log 0.0249 + 2.148 \frac{2200 - T}{T}$$

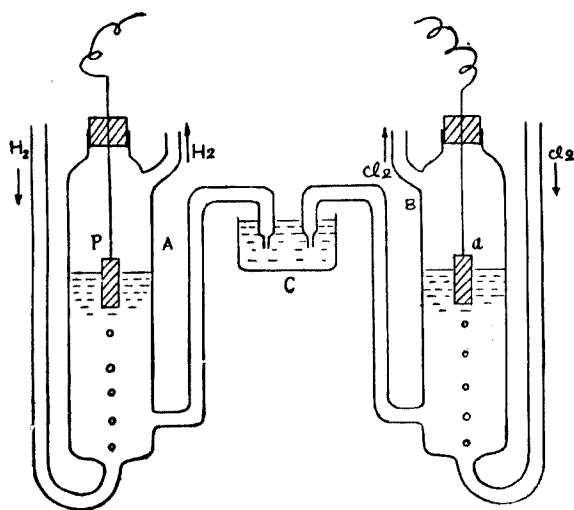
用(71)式計算第37表中各溫度之NO之容量百分率,則得第40表中未行之結果。其第2行則由第37表中抄得之值,與上之計算值極能一致。

第40表 氧化氮之平衡

絕 對 溫 度	$x$ (實 測 值)	$x$ (計 算 值)
1877	0.42	0.43
2033	0.64	0.67
2195	0.97	0.98
2580	2.05	2.02
2675	2.23	2.35

46.  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  氫與氯生氯化氫氣體之反應,在實驗室中易於目睹。但相當高溫度時氯化氫之解離度極小(於2500°K時為1.3%),故難直接分析之。其平衡關係可由下示之他種測定值誘導得之。

先用一定濃度之鹽酸,作成氫電極與氯電極而測定其電動勢。電池之略圖如第15圖。即A與B中半盛以鹽酸,且與盛有鹽酸之C相連通,三者間之鹽酸相互連絡。P與Q處置以白金板,半浸於鹽酸中,作為電池之兩極。今A與B中各通以氫與氯,如圖所示,則此等氣體經鹽酸中泡出後逸於外氣中。將全部裝置,入於恆溫槽中,保持於一定溫度,且繼續通以氣體,則電池卒達於定常狀態。今用電位計 (potentiometer)



測定兩極間之電位差，則得一定之值。此時之電位差  $E$  稱曰該電池之電動勢。所用鹽酸之濃度與電動勢間之關係如第 41 表所示。(Dolezalek: Z. physik. Chem., 1898, 26, 321)

第 15 圖

第 41 表 鹽酸電池之電動勢及汽壓 (30°C.)

試驗號數	濃度(規定度) $N$	電動勢 $E$ volt	汽壓 (mm.)
1	5.569	1.172	0.148
2	7.329	1.124	0.712
3	8.726	1.082	2.61
4	9.286	1.065	3.47

據著者之實驗，上述電池中若用第 41 表所示之濃鹽酸，則氯極被侵蝕而不呈一定之值。若用鈦以代鉑後方可得一定之值。

今就該電池內之化學變化考察之，則 1 faraday 之電量流過時，有  $\frac{1}{2}H_2$  及  $\frac{1}{2}Cl_2$  之消失而生  $HCl$ 。此反應雖起於鹽酸溶液內，但此

鹽酸與通過  $A$  與  $B$  中之氫及氯在於平衡狀態，且此鹽酸又與相當於該溫度時鹽酸汽壓之氯化氫相平衡。故由上述之氫與氯生成氯化氫時之熱力學位增加必等於鹽酸溶液內生成氯化氫時之熱力學位增加。但後者為

$$(72) \quad \Delta\zeta = -FE$$

故前者亦必如上式所示。

30°C. 時與各種濃度之鹽酸相互平衡之氯化氫汽壓為已知 (Bates and Kirschmann: J. Am. Chem. Soc., 1919, **41**, 1991) 但此實驗中以摩拉爾 (molal) 表示濃度, 故改算為規定度後, 對於第 41 表所示各濃度之鹽酸, 其汽壓可由上之實驗值用內插法求之, 得第 41 表第 4 行之結果。

電極上與鹽酸相互平衡之氫及氯與大氣相通, 故全壓力必為 1 atm., 但此 1 atm. 壓力中含有該溫度之鹽酸水蒸汽壓及氯化氫之汽壓, 故自 1 atm. 減去此等壓力後, 可得氫及氯之壓力。水蒸汽壓略為 0.002 atm., 氯化氫汽壓用第 42 表第 2 行所示者, 如是可得該表第 3 行之值。

第 42 表 氯化氫之平衡

試驗號數	$p_{\text{HCl}}$ atm.	$p_{\text{H}_2}$ 及 $p_{\text{Cl}_2}$ atm.	$RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}}$	$FE$	和
1	0.000195	0.980	-5113	27062	21949
2	0.000938	0.979	-4171	25916	21745
3	0.00368	0.976	-3347	25005	21658
4	0.00457	0.975	-3217	24612	21395

即此時可視為壓力各為  $p_{\text{H}_2}$  及  $p_{\text{Cl}_2}$  之氫與氯生成壓力  $p_{\text{HCl}}$  之氯化

氫，其熱力學位之增加可將此等之值代入於(46)式而求得之。即

$$(73) \quad \Delta\zeta = RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}} - RT \ln K_p$$

由(72)式及(73)式得

$$(74) \quad RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{Cl}_2}^{\frac{1}{2}}} + FE = RT \ln K_p$$

(74)式左邊第1行之值示於第42表第4行。 $FE$ 之值乃第41表之 $E$ 上乘以23074而得者，示於第42表第5行。其和示於第42表第6行，約為一定之值，故(74)式可能成立。

今將第42表第6行之平均值21687以 $4.578 \times 303.1$ 除之得 $\log K_p$ 之值。即

$$\log K_p = 15.64$$

由此可知解離之 $\text{H}_2$ 及 $\text{Cl}_2$ 實極少也。

高溫度時氯化氫之平衡，可用伏爾(K. Wohl)及卡道(W. Kadow)之爆發法以測定之(Z. physik. Chem., 1925, **118**, 460)。其值如第43表第2行所示。

第43表 氯化氫在高溫時之解離

$T$	$\log K$ (實測值)	$\log K$ (計算值)
1600	-6.65	-6.62
2000	-5.40	-5.37
2200	-4.95	-4.91
2400	-4.58	-4.53
2600	-4.27	-4.19

但涅恩斯特氏在伏卡二氏之先，用彼之熱定理導出次式。(Z. Elektrochem., 1909, 15, 689)

$$(75) \quad \log K = -\frac{5554}{T} + 0.553 \log T - 2.42$$

由此式算得之值示於第 43 表第 3 行，與第 2 行之值甚相一致。但上表所示  $K$  值適為前示  $K$  值之二乘。即

$$(76) \quad K = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}$$

又由 (75) 式求  $303^\circ \text{K}$  時之  $\log$  得 30.48，其  $\frac{1}{2}$  為 15.24，與前示  $K$  值之 15.64 略相一致。

**47.  $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2 \text{HI}$**  此平衡與氯化氫時相異， $300 \sim 500^\circ \text{C}$ . 時有相當解離可能測定，故由直接分析得知其平衡狀態之解離度。鮑屯斯坦 (Bodenstein) 氏一方面自  $\text{HI}$  出發使達平衡狀態，他方面更自  $\text{I}_2$  及  $\text{H}_2$  出發使達平衡狀態，而研究之。

第 44 表示其結果之一部份。此乃由  $\text{I}_2$  及  $\text{H}_2$  出發而達平衡狀態者。經數次反覆之實驗，其相互一致之程度，由該表可足觀摩。表中  $V_{\text{H}_2}$  及  $V_{\text{I}_2}$  乃(視為理想氣體)改算為  $0^\circ \text{C}$ . 與 1 atm. 時之容積 (c. c.)， $V_{\text{H}_2}'$ ， $V_{\text{I}_2}'$ ，及  $V_{\text{HI}}'$  均為達平衡狀態後此等氣體改算為  $0^\circ \text{C}$ .，1 atm. 時之容積。由此等之值計算平衡常數

$$(77) \quad K = \frac{V_{\text{HI}}'}{V_{\text{I}_2}' V_{\text{H}_2}'}$$

示於第44表之末行。用此  $K$  之平均值而計算  $V_{HI}'$  示於該表之第7行。

第44表 碘化氫之解離

$$t=444.5^{\circ}$$

$V_{H_2}$	$V_{I_2}$	$\frac{V_{I_2}}{V_{H_2}}$	$V_{H_2}'$	$V_{I_2}'$	$V_{HI}'$	$V_{HI}'$ (計算值)	$K$
8.10	2.94	0.363	5.27	0.13	5.66	5.64	46.7
7.94	5.30	0.668	3.18	0.54	9.52	9.49	52.5
8.07	9.27	1.149	1.40	2.60	13.34	13.47	49.0
8.12	14.44	1.780	0.72	7.03	14.82	14.93	43.1
8.02	27.53	3.433	0.32	19.83	15.40	15.54	38.9
7.89	33.10	4.195	0.33	25.54	15.12	15.40	26.8

$$t=357^{\circ}C.$$

$V_{H_2}$	$V_{I_2}$	$\frac{V_{I_2}}{V_{H_2}}$	$V_{H_2}'$	$V_{I_2}'$	$V_{HI}'$	$V_{HI}'$ (計算值)	$K$
6.63	2.59	0.391	4.12	0.08	5.02	4.98	72.4
6.22	5.71	0.918	1.42	0.91	9.60	9.55	52.3
6.41	10.40	1.623	0.57	4.56	11.68	11.88	53.2
6.41	26.22	4.103	0.22	20.05	12.34	12.54	34.3
6.21	23.81	3.834	0.22	17.82	11.98	12.17	36.2
6.51	22.29	3.424	0.17	15.95	12.68	12.71	60.2

此等結果中之  $K$  值不甚一致，但  $V_{HI}'$  之實測值與計算值甚相一致。故分析上稍有誤差，其影響於  $K$  值者甚大， $K$  之不相一致者，實亦不得已也。自  $K$  值計算  $V_{HI}'$  之法如下。即設

$$V_{H_2}=1 \text{ c. c.}, \quad V_{I_2}=a \text{ c. c.}, \quad V_{HI}'=2y \text{ c. c.}, \quad \text{則 } V_{H_2}'=1-y \text{ c. c.},$$

$$V_{I_2}'=a-y \text{ c. c.}, \quad \text{故由此得}$$



$$\frac{(1-y)(a-y)}{4y^2} = K$$

$$\therefore 2y = \frac{a+1 - \sqrt{a^2 - 1 - a(2-16K)}}{1-4K}$$

若所用之  $H_2$  容積不為 1 c. c. 而為  $d$  c. c. 時, 則由  $2yd$  可得  $V_{HI}'$  之值。

若取一克分子之 HI, 在平衡狀態時, 設其中之  $x$  克分子解離為  $H_2$  與  $I_2$ , 則此  $x$  稱曰 HI 之解離度。由鮑屯斯坦之實測值, 就各溫度時求  $x$  值, 如第 45 表。

第 45 表 碘化氫之解離度

溫度 $t^\circ C.$	解離度 $x$	溫度 $t^\circ C.$	解離度 $x$
508	0.2408	374	0.2010
487.2	0.2340	356	0.1946
443	0.2198	328	0.1885
427	0.2157	302	0.1815
410	0.2100	283	0.1787
393	0.2058		

由上表諸值, 求  $x$  與  $t$  之關係如次。

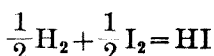
$$(78) \quad x = 0.13762 + 0.00007221t + 0.00000025764t^2$$

用(78)式, 對於第 46 表第 1 行各溫度求其解離度, 得該表第 3 行之值。

將此代入於

$$(79) \quad K = \frac{1-x}{\left(\frac{x}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{x}{2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{2(1-x)}{x}$$

而求  $\ln K$ , 如該表第 4 行之值。此時之  $K$  取前示  $K$  值之平方根, 此因取相當於下式之平衡常數故也。



次於小範圍之溫度內假定 (69) 式可成立, 就第 46 表相鄰二溫度間, 應用此式以求  $\Delta h$  (此時分子數無變化故  $\Delta h = \Delta u$ ), 如第 46 表末行所示。此  $\Delta h$  值與二溫度間平均絕對溫度之關係, 如次式所示。

$$(80) \quad \Delta h = -89.575 + 1.575 T - 0.00549 T^2$$

將 (80) 式代入於 (35) 式積分之得

$$(81) \quad \ln K = \frac{89.575}{RT} + \frac{1.575}{R} \ln T - \frac{0.00549}{R} T + \text{const.}$$

用第 46 表第 5 行之值  $\ln K = 1.9631$  代入於 (81) 式, 而求積分常數後得下式

$$(82) \quad \ln K = \frac{89.575}{RT} + \frac{1.575}{R} \ln T - \frac{0.00549}{R} T - 2.67$$

用此式計算  $\ln K$  得第 46 表第 5 行之值。

第 46 表 碘化氫之解離

$t^{\circ}\text{C.}$	$T^{\circ}$	$x$	$\ln K$ (實測值)	$\ln K$ (計算值)	$\Delta h$
520	793	0.24483	1.8195	1.8197	-2222
500	773	0.23813	1.8562	1.8562	-2084
480	753	0.23164	1.8922	1.8924	-1951
460	733	0.22535	1.9279	1.9280	-1821
440	713	0.21927	1.9631	1.9631	-1696
420	693	0.21339	1.9978	1.9979	-1575
400	673	0.20772	2.0319	2.0319	-1459
380	653	0.20226	2.0654	2.0657	-1343
360	633	0.19700	2.0983	2.0982	-1237
340	613	0.19195	2.1306	2.1306	-1135
320	593	0.18911	2.1621	2.1622	-1038
300	573	0.18247	2.1929	2.1929	-942
280	553	0.17803	2.2229	2.2231	

由第 46 表知  $\ln K$  (實測值) 與  $\ln K$  (計算值) 甚相一致。但此爲當然之事，因 (82) 式中積分常數亦自  $\ln K$  (實測值) 求得，故尤當一致。但自  $\ln K$  所求得之  $\Delta h$  與  $T$  之關係式 (80) 中，若於常溫時求  $\Delta h$ ，得  $\Delta h = -100$  cal. 此值甚小。然據柏泰勞之實測，則自固體碘與氫氣生成一克分子之碘化氫氣體時， $\Delta h = 6400$  cal.，湯姆純氏之結果則  $\Delta h = 6100$  cal.。但一克分子之固體碘當昇華時  $\Delta h = -15100$  cal.，故氣體碘與氫氣生成一克分子之碘化氫氣體時， $\Delta h = -7550 + 6400 = -1150$ ，或  $\Delta h = -7550 + 6100 = -1450$ ，與上之  $\Delta h = -100$  相較，其

差甚遠。即上式示  $300^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$ . 間之  $\Delta h$  及  $\ln K$  之值, 此溫度範圍以外則不能適用之也。

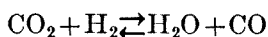
又於常溫時, 用碘化氫溶液, 作成碘與氫電極之電池, 而測定其電動勢, 亦可與氯化氫同樣驗上之關係。於  $43.7^{\circ}\text{C}$ . 時將電動勢之測定值與由 (82) 式算得之電動勢值相比較之, 則前者較後者大  $0.052$  volt. 此與  $1200$  cal. 相當, 與前之熱量實測值略呈同一之結果。

又高溫度時起



之平衡, 與前之反應相併合, 此亦為計算結果與實測值相異之一原因也。

**48. 水氣反應** 將過熱水蒸汽通過於赤熱之碳, 生  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  之混合氣體, 稱曰水氣 (water gas), 為工業上重要之氣體也。此混合氣體中下之反應在於平衡狀態。



$\text{H}_2$  及  $\text{CO}$  為永久氣體, 且皆為二原子氣體, 故其分子熱可視為相等。因之反應前後分子熱之差可視為  $\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{CO}_2$  間分子熱之差。該二種氣體之分子熱, 據霍爾邦 (Holborn) 及海恩寧 (Henning) 之測定值, 如次式所示。

$$(83) \quad C_v(\text{CO}_2) = 4.891 + 0.004914 T - 0.000000792 T^2$$

$$(84) \quad C_v(\text{H}_2\text{O}) = 6.8427 - 0.001031 T + 0.0000007927 T^2$$

又此反應之反應熱, 據柏秦勞之測定值, 在  $18^{\circ}\text{C}$ . 時為

$$\Delta u(18^{\circ}\text{C}.) = 10100 \text{ cal.}$$

今於下式中各代以上列數值而計算之，

$$\Delta u = \Delta u_0 + \int_0^T \{C_v(\text{H}_2\text{O}) - C_v(\text{CO}_2)\} dT$$

則得次式。

$$(85) \quad \Delta u = 9916 - 1.943 T - 4.945 \times 10^{-8} T^2 \\ + 1.5847 \times 10^{-6} T^3$$

將此代入於(35)式，積分之且以 1259°K 時平衡常數之實測值 1.57 代入之而求其積分常數，得下式。

$$(86) \quad \log K = -\frac{2170}{T} + 0.979 \log T - 1.082 \times 10^{-8} T \\ + 1.734 \times 10^{-7} T^2 - 0.02858$$

以上方法為最普通之  $\log K$  計算法。今更就此反應，應用熱力學第三定律，用化學常數而求平衡式如下。但此後取  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  之反應，故平衡常數為以前所示者之逆數。

先設二原子氣體  $\text{H}_2$  及  $\text{CO}$  之恆容分子熱可以下式所示之常數部與愛因斯坦式  $E$  表示之。即

$$(87) \quad C_v = \frac{5}{2} R + E \left( \frac{\Theta}{T} \right)$$

$$(88) \quad E = R \frac{\left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left( e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2}$$

溫度過低時此式不能成立，但如水氣反應者僅於高溫度時討論之，故可

成立。第 47 表示(87)式中之  $\Theta$  即  $\frac{h\nu}{k}$  值,除  $H_2$  與  $CO$  外并示他種二原子氣體之值。此等之值乃根據屋伊根 (A. Eucken) 等所示者 (Zeit. Physik., 1924, **29**, 44)

第 47 表 二原子氣體之  $\Theta$  值

氣體	$\Theta$	氣體	$\Theta$
$H_2$	5000	$Cl_2$	830
$N_2$	3800	$Br_2$	510
$O_2$	3300	$I_2$	350
$CO$	3100	$HCl$	4150
$NO$	2700	$HBr$	3700

$CO_2$  及  $H_2O$  爲三原子氣體,其分子熱可以下式表示之 (根據屋伊根氏)。

$$(89) \quad \begin{cases} C_v(H_2O) = \frac{6}{2}R + E\left(\frac{2300}{T}\right) + 2E\left(\frac{5800}{T}\right) \\ C_v(CO_2) = \frac{6}{2}R + 2E\left(\frac{900}{T}\right) + 2E\left(\frac{3500}{T}\right) \end{cases}$$

又由 293.5°K 時水之生成熱 115560 cal. 及  $CO_2$  由  $CO$  生成時之生成熱 135920 cal. 得反應熱如下。

$$\Delta h = 10167 \text{ cal.}$$

由此等之值求絕對零度時之反應熱  $\Delta h_0$  得 10060 cal.。將此代入於 (54) 式,得

$$(90) \quad \ln K_p = -\frac{10060}{4.578 T} + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left\{ 2E \left( \frac{900}{T} \right) \right. \\ \left. + 2E \left( \frac{3500}{T'} \right) + E \left( \frac{500}{T'} \right) - E \left( \frac{2800}{T'} \right) \right. \\ \left. - 2E \left( \frac{5800}{T'} \right) - E \left( \frac{3100}{T'} \right) \right\} dt + \Sigma_2 i$$

將  $K_p$  之實測值代入於上式而計算  $\Sigma_2 i$ , 得第 48 表第 3 行之值, 略有變化。但將上之  $\Delta h_0$  實測值稍加變換為 9360 cal. 而代入於(90)式內計算

第 48 表 水氣反應之平衡

$T$	$\log K_p$ (實測值)	$\Sigma_2 i (\Delta h_0 = 10060)$	$\Sigma_2 i (\Delta h_0 = 9360)$
826	-0.555	+0.978	+0.793
828	-0.561	0.967	0.782
869	-0.436	0.975	0.799
881	-0.454	0.922	0.749
959	-0.272	0.925	0.765
1059	-0.076	0.929	0.784
1159	+0.078	0.917	0.785
1259	0.196	0.895	0.773
1359	0.291	0.900	0.788
1453	0.378	0.898	0.793
1507	0.391	0.867	0.768
1519	0.418	0.884	0.784
1528	0.427	0.895	0.795
1578	0.447	0.871	0.775
1597	0.467	0.878	0.783
1635	0.491	0.872	0.778
1643	0.502	0.877	0.783
1783	0.567	0.857	0.771
1998	0.606	0.889	0.803

$\Sigma_2 i$ , 得第 48 表第 4 行之值, 甚相一致。蓋測定熱量時之精確度本較不佳, 且用比熱之值算得之  $\Delta h_0$  雖加以上之改變, 可視為在於實驗誤差範圍以內, 故如上所述, 使  $\Sigma_2 i$  為一定, 而取  $\Delta h_0$  為 9360 cal., 反較適宜。又自各物質之化學常數計算  $\Sigma_2 i$  得

$$\begin{aligned} \Sigma_2 i &= -0.90 + 3.685 - 1.935 + 0.066 \\ &= 0.916 \end{aligned}$$

此值與第 48 表第 4 行之平均值 0.803 相較, 有 10% 之差, 可謂能相一致。故反應常數式可取下形。

$$(91) \quad \ln K_p = -\frac{9360}{4.578 T} + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^T \Sigma_2 C_v + 0.803$$

將以上計算施行於各種反應, 得第 34 表之結果。該表第 2 行之  $I$  值乃為第 48 表第 4 行之  $\Sigma_2 i$  值。茲更就碘化氫之解離平衡時例示如下。

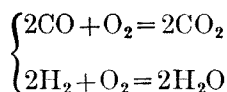
第 49 表  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$

$T$	$\log K_p$ (實測值)	$\Sigma_2 i(\Delta h=1950)$	$\Sigma_2 i(\Delta h=2315)$	$\Sigma_2 i(\Delta h=1700)$
304.6	-2.898	-1.662	-1.402	-1.846
328.2	-2.667	-1.550	-1.306	-1.720
354.6	-2.428	-1.428	-1.203	-1.786
556	-1.926	-1.487	-1.334	-1.588
575	-1.910	-1.507	-1.267	-1.604
601	-1.869	-1.512	-1.379	-1.605
629	-1.835	-1.511	-1.395	-1.610
647	-1.800	-1.514	-1.392	-1.601
666	-1.775	-1.518	-1.398	-1.602
683	-1.752	-1.520	-1.404	-1.602
700	-1.723	-1.513	-1.399	-1.593
716	-1.702	-1.514	-1.402	-1.592
760.2	-1.631	-1.497	-1.391	-1.569
781	-1.603	-1.492	-1.391	-1.564



由上表之結果，取  $\Delta h = 1950$ ， $\Sigma_i i$  之平均為  $-1.51$ 。

又水氣反應可視為下之二反應所合併者。即

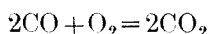


設第一式之平衡常數為  $K_1$ ，第二式之平衡常數為  $K_2$ ，則水氣反應之平衡常數  $K$  必如下式所示。

$$(92) \quad K = \frac{K_1}{K_2}$$

即  $K, K_1, K_2$  中任意知其二者，即可知其第三者之值。

**49. 二氧化碳之解離** 二氧化碳在高溫度時起下之解離。



關於此平衡上，有涅恩斯特及華爾登堡 (Wartenberg) 之研究。(Z. physik. Chem., 1906, **56**, 548)

今將二氧化碳之  $2n$  克分子，保持於溫度  $T$ ，使起解離而達平衡狀態時，其壓力設為  $p$ ，容積設為  $V$ ，此時之解離度設為  $\alpha$ ，並以  $p_{\text{CO}_2}$ ， $p_{\text{CO}}$ ， $p_{\text{O}_2}$  各表示  $\text{CO}_2$ ， $\text{CO}$  及  $\text{O}_2$  之分壓。則

$$p_{\text{CO}_2} : p = 2n(1 - \alpha) : n(2 + \alpha)$$

$$p_{\text{CO}} : p = 2n\alpha : n(2 + \alpha)$$

$$p_{\text{O}_2} : p = n\alpha : n(2 + \alpha)$$

但  $(2 + \alpha)n$  為平衡狀態時所有總克分子數。將上式代入於平衡常數之式

$$(93) \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}$$

中得

$$(94) \quad K_p = \frac{(1-a)^2(2+a)}{a^3 p}$$

又設  $\xi = \frac{p}{RT}$ , 則

$$(95) \quad K_\xi = \frac{\xi_{\text{CO}_2}^2}{\xi_{\text{CO}}^2 \xi_{\text{O}_2}} = \frac{(1-a)(2+a)RT}{a^3 p}$$

CO<sub>2</sub>, CO 及 O<sub>2</sub> 之分子熱有霍爾邦及奧斯丁 (Austin) 之測定值如下。

$$C_v(\text{CO}_2) = 5.106 + 0.00334 T - 7.36 \times 10^{-7} T^2$$

$$C_v(\text{CO 及 O}_2) = 4.68 + 0.000268 T$$

又定溫時之恆壓反應熱對於一克分子之 CO<sub>2</sub> 設為 68000 cal., 此時之恆容反應熱  $\Delta u$  (與 2 克分子之 CO<sub>2</sub> 相當) 為

$$\Delta u = \Delta h - RT = -2 \times 68000 - 1.988 T$$

將上之數值代入而計算之得

$$(96) \quad \Delta u = -135400 - 3.83 T + 0.00588 T^2 - 1.47 \times 10^{-6} T^3$$

將此  $\Delta u$  之值代入於(35)式積分之得

$$(97) \quad \ln K_\xi = \frac{135400}{RT} - \frac{3.83}{R} \ln T + \frac{0.00588}{R} T$$

$$- \frac{1.47 \times 10^{-6}}{2R} T^2 + \text{const.}$$

設  $T$  及  $T'$  時之反應常數各為  $K_\xi$  及  $K'_\xi$ , 則

$$(98) \quad \log \frac{K_\xi}{K'_\xi} = \frac{135400}{4.578} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) - \frac{3.83}{1.988} \log \frac{T}{T'}$$

$$+ \frac{0.00588}{4.578} (T - T') - \frac{1.47 \times 10^{-6}}{9.156} (T^2 - T'^2)$$

將(94)式代入於(98)式，并設

$$a = \frac{x}{100},$$

則

$$(99) \quad \log \frac{\left(1 - \frac{x}{100}\right)^2 \left(2 + \frac{x}{100}\right) T}{x^3} = \log \frac{\left(1 - \frac{x'}{100}\right)^2 \left(2 + \frac{x'}{100}\right) T'}{x'^3} \\ + \frac{135400}{4.578} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) - \frac{3.83}{1.988} \log \frac{T}{T'} \\ + \frac{0.00588}{4.578} (T - T') \\ - \frac{1.47 \times 10^{-6}}{9.156} (T^2 - T'^2)$$

上式中設  $T' = 1000$ ，以此時  $x'$  之實測值  $1.58 \times 10^{-5}$  代入之，且因  $x'$  較 1 甚小，故施以適當之省略，得

$$(100) \quad \log \frac{\left(1 - \frac{x}{100}\right) \left(2 + \frac{x}{100}\right)}{2x^3} = -15.48 + \frac{29600}{T} - 2.93 \log \frac{T}{1000} \\ + 0.001286(T - 1000) - 1.671(T^2 - 10^6)$$

由(100)式所算得  $x$  之值與實測值相比較時，如第 50 表所示。

第 50 表 二氧化碳之解離度

絕對溫度	解離度(計算值)	解離度(實測值)
1300	0.00389	0.00414
1400	0.0138	0.01~0.02
1478	0.0324	0.029~0.035

且此反應在反應前後有分子數之變化，故平衡常數因壓力而變化。因之解離度亦因總壓力而有變化。第 51 表示各種壓力時之  $x$  值。

第 51 表 各種壓力下  $\text{CO}_2$  之解離度(%)

$T$	$p=10 \text{ atm.}$	$p=1 \text{ atm.}$	$p=0.1 \text{ atm.}$	$p=0.01 \text{ atm.}$
1000	$7.31 \times 10^{-5}$	$1.58 \times 10^{-4}$	$3.40 \times 10^{-4}$	$7.31 \times 10^{-4}$
1500	$1.88 \times 10^{-2}$	$4.06 \times 10^{-2}$	$8.72 \times 10^{-2}$	0.188
2000	0.818	1.77	3.731	7.88
2500	7.08	15.8	30.7	53.

對於此反應若用涅恩斯特之近似式，則

$$\Delta h_0 = -135210$$

$$\Sigma_z \epsilon + \beta = -0.00267$$

$$\frac{\gamma}{2} = 0$$

$$\Sigma_z c = -3.4$$

可得次式。

$$(101) \quad \log K_p = \frac{135210}{4.578T} - 1.75 \log T + \frac{0.00267}{4.578} T - 3.4$$

用此式而求第 50 表所示  $K_p$  之溫度得第 52 表第 3 行之值，與第 2 行之實測值略相一致。

第 52 表 二氧化碳之解離

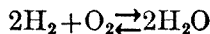
$x$	$T$ (實測值)	$T$ (計算值)
0.00414	1300	1375
0.029	1478	1560

又對於二氧化碳之解離用熱力學第三定律，自  $K_p$  實測值及比熱實測值，且假定  $\Delta h_0 = 132850$  cal.，而計算  $\Sigma_2 i$  之值如第 53 表。其平均值約為  $-0.80$ ，與自  $i$  之值算得之  $-1.14$ ，略相一致。

第 53 表 二氧化碳之解離

$T$	$\log K_p$	$\Sigma_2 i$
1443	-11.10	-0.68
1478	-10.91	-0.97
1498	-10.26	-0.58
1565	- 9.84	-0.99
2640	- 2.17	-0.92
2879	- 0.63	-0.31

50. 水蒸汽之解離 水蒸汽達高溫度時起若干之解離，有次之平衡式可成立。此乃今世紀初期以來之研究問題也。



此時與前節二氧化碳同樣討論之。設

$$(102) \quad C_v(\text{H}_2\text{O}) = 5.61 + 0.000717 T + 3.12 \times 10^{-7} T^2$$

$$\begin{aligned} \text{則 (103)} \quad \log \frac{\left(1 - \frac{x}{100}\right)^2 \left(2 + \frac{x}{100}\right)}{2x^3} &= -11.46 + \frac{25030}{T} \\ &- 2.38 \log \frac{T}{1000} + 1.38 \times 10^{-4} (T - 1000) \\ &+ 0.0685 \times 10^{-7} (T^2 - 10^6) \end{aligned}$$

用(103)式算得之  $x$  值與實測值(Nernst and Wartenberg: Z. physik. Chem., 1906, **56**, 534)相比較,如第 54 表所示。

第 54 表 水蒸汽之解離

$T$	$x$ % (計算值)	$x$ % (實測值)
1397	0.0084	0.0073
1480	0.0185	0.0189
1561	0.0368	約 0.034
2155	1.18	1.18
2257	1.79	1.77

用涅恩斯特近似式求  $\log K_p$  之式如次。此亦可有相當之精確度,而表示實驗值。

$$\begin{aligned} (104) \quad \log K_p &= \frac{113900}{4.578 T} - 1.75 \log T - \frac{2.2 \times 10^{-3}}{4.578} T \\ &+ \frac{1}{2} \cdot \frac{1.1 \times 10^{-6}}{4.578} T^2 + \frac{1}{3} \frac{9 \times 10^{-11}}{4.578} T^3 + 1.2 \end{aligned}$$

又用(54)式求之,可得次式。

$$(105) \quad \log K_p = \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = -\frac{114120}{4.578 T} + 2.5 \log T$$

$$+ \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[ 2E \left( \frac{5000}{T} \right) + E \left( \frac{3600}{T} \right) - 2E \left( \frac{2260}{T} \right) \right. \\ \left. - 4E \left( \frac{5000}{T} \right) \right] dT + \Sigma_2 i$$

此處所用之比熱式與第 48 節所述者，其數值略異，略如下形。但第 48 節中用  $C_v$ ，而此處用  $C_p$ 。

$$(106) \quad \begin{cases} C_p(H_2) = 6.96 + E \left( \frac{5000}{T} \right) \\ C_p(O_2) = 6.96 + E \left( \frac{3600}{T} \right) \\ C_p(H_2O) = 7.95 + E \left( \frac{2260}{T} \right) + 2E \left( \frac{5000}{T} \right) \end{cases}$$

第 55 表 水蒸汽之解離

實驗者	T	log K <sub>p</sub> (實測值)	$\frac{114120}{4.578 T}$	2.5 log T	ψ <sub>s</sub>	Σ <sub>2</sub> i
Le. & Br. <sup>(1)</sup>	290	-82.168	86.089	6.156	—	-2.235
H. <sup>(2)</sup>	743	-28.521	33.602	7.177	-0.040	-2.056
H.	843	-24.548	29.616	7.315	-0.058	-2.189
La. <sup>(3)</sup>	1300	-14.007	19.205	7.785	-0.158	-2.429
N. & W. <sup>(4)</sup>	1397	-12.625	17.871	7.863	-0.182	-2.434
La.	1500	-11.418	16.644	7.940	-0.208	-2.506
N. & W.	1561	-10.707	15.994	7.984	-0.233	-2.474
Lo <sup>(5)</sup>	1705	-9.276	14.643	8.079	-0.260	-2.452
W. <sup>(6)</sup>	2155	-6.077	11.586	8.334	-0.373	-2.452
B. S. <sup>(7)</sup>	2337	-4.941	10.683	8.422	-0.420	-2.260
B. S.	2505	-4.311	9.967	8.497	-0.458	-2.383
B. S.	2684	-3.882	9.302	8.572	-0.506	-2.646
B. S.	2731	-3.503	9.142	8.591	-0.518	-2.434
B. S.	3092	-2.866	8.075	8.726	-0.601	-2.916

(1) Lewis & Brösted (2) Haber & Fleischmann (3) J. Langmuir  
(4) Nernst & Wartenberg (5) Lowenstein (6) Wartenberg (7)  
Bjerrum & Siegel

第 54 表第 6 行之  $\psi_i$  爲二重積分之值。第 7 行之  $\Sigma_i i$  平均值爲  $-2.447$ ，由化學常數算得之  $\Sigma_i i$  爲  $-2.439$ ，可謂相一致者。

**51. 氨之生成上之平衡** 氮自各元素生成，或分解爲各元素時之反應，即



其平衡已爲哈勃(F. Haber)等氏詳細實驗而研究之者。其研究結果今已發達成爲大規模之氨之合成工業。乃物理化學之業績直接成爲工業化之一例。然自實驗室內之結果至工業化之途中，其間不知經過幾多困難，當不難推知者也。

在  $0^\circ\text{C}$ . 時自氫及氮之氣體發生 2 克分子之氨氣時，其發熱量之實測值爲 21900 cal.，又反應中三種氣體之分子熱在  $0^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$ . 間略如下。

$$(107) \quad \begin{cases} C_p(\text{H}_2) = 6.96 \\ C_p(\text{N}_2) = 6.96 \\ C_p(\text{NH}_3) = 8.04 + 0.0007 T + 5.1 \times 10^{-6} T^2 \end{cases}$$

將此等之值代入於(36)式得

$$\frac{\partial \Delta h}{\partial T} = \Delta C_p = 11.76 - 0.0014 T - 10.2 \times 10^{-6} T^2$$

由上式之值及氨之生成熱值計算絕對零度時之反應熱  $\Delta h_0$  得

$$\begin{aligned} \Delta h_0 &= +21900 - \int_0^{273} (11.76 - 0.0014 T - 10.2 \times 10^{-6} T^2) dT \\ &= +18810 \text{ cal.} \end{aligned}$$



故反應熱  $\Delta h$  與溫度間之關係如次式。

$$(108) \quad \Delta h = 18810 + 11.76 T - 0.0007 T^2 - 3.4 \times 10^{-6} T^3$$

將(108)式代入於(40)式而求平衡常數得

$$\begin{aligned} \log K_p &= \log \frac{p_{N_2} p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \\ &= -\frac{4111}{T} + 5.93 \log T - 0.00015 T - 0.37 \times 10^{-6} T^2 + I \end{aligned}$$

將平衡常數之實驗值代入而計算積分常數後得下式。

$$(109) \quad \log K_p = -\frac{4111}{T} + 5.93 \log T - 0.00015 T - 0.37 \times 10^{-6} T^2 - 6.7$$

由(109)式所計算之  $K_p$  與實驗值相較如第 56 表。

第 56 表 氨之分解平衡

$T$	$\log K_p$ (計算值)	$\log K_p$ (實測值)
834	5.34	5.34
904	5.85	5.886
995	6.41	6.47
1074	6.89	6.90
1187	7.39	7.40

此反應之分子數，反應後較反應前增加一倍。故總壓力有變化時，平衡狀態氣體之組成當有顯著之變化。但由第 41 節所述，關係於此反應之氣體全為理想氣體時， $K_p$  對於壓力全無關係。其實驗結果如第 57

表所示(A. T. Larson 等 J. Am. Chem. Soc. 1923, **45**, 2918; 1924, **46**, 367), 氣體組成雖因壓力而有顯著變化, 但  $K_p$  之值略為一定。然反應氣體中, 如氮氣者難視之為理想氣體, 故  $K_p$  之值不得不有多少變化。第 57 表中之  $K_p$  乃由次式求得者。

$$(110) \quad K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}$$

實驗所用  $\text{NH}_3$  之組成, 始初為氫 75%, 氮 25%,  $K_p$  乃由此值算得者。

第 57 表 對於氮之平衡上壓力之影響

$t^\circ\text{C.}$	10 atm.		30 atm.		50 atm.	
	%NH <sub>3</sub>	$K_p$	%NH <sub>3</sub>	$K_p$	%NH <sub>3</sub>	$K_p$
325	10.38	0.0401	—	—	—	—
350	7.35	0.0266	17.80	0.0273	25.11	0.0278
375	5.25	0.0181	13.35	0.0184	19.44	0.0186
400	3.85	0.0129	10.09	0.0129	15.11	0.0130
425	2.80	0.00919	7.59	0.00919	11.71	0.00932
450	2.04	0.00659	5.80	0.00676	9.17	0.00690
475	1.61	0.00516	4.53	0.00515	7.13	0.00513
500	0.20	0.00331	3.48	0.00386	5.58	0.00388

$t^\circ\text{C.}$	100 atm.		300 atm.		600 atm.		1000 atm.	
	%NH <sub>3</sub>	$K_p$	%NH <sub>3</sub>	$K_p$	%NH <sub>3</sub>	$K_p$	%NH <sub>3</sub>	$K_p$
375	30.95	0.0202	—	—	—	—	—	—
400	24.91	0.0137	—	—	—	—	—	—
425	20.23	0.00987	—	—	—	—	—	—
450	16.35	0.00725	35.5	0.00884	53.6	0.01294	69.4	0.02328
475	12.98	0.00532	31.0	0.00674	47.5	0.00895	63.5	0.01493
500	10.40	0.00402	26.2	0.00498	42.1	0.00651	—	—

又用熱力學第三定律時,  $\text{H}_2$  及  $\text{N}_2$  之分子熱用第 48 節之值, 對於  $\text{NH}_3$  用下式之值。

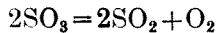
$$C_p(\text{NH}_3) = \frac{8R}{2} + 3E\left(-\frac{2900}{T}\right) + 3E\left(-\frac{5000}{T}\right)$$

且  $\Delta h_0$  用 18500 之值時，可求得實驗值。即此時與第 48 表同樣求得  $\Sigma_{2i}$ ，如第 58 表所示，其平均值為  $-7.042$ ，但由化學常數求得之  $\Sigma_{2i}$  值為  $-8.228$ ，略可視為能一致者。

第 58 表 氨之平衡

$T$	$\log K_p$ (實測值)	$\Sigma_{2i}$ ( $\Delta h_0=18500$ )
834	5.343	-7.039
893	5.799	-7.036
904	5.886	-7.028
973	6.335	-7.032
977	6.366	-7.025
983	6.380	-7.048
995	6.470	-7.029
1074	6.897	-7.036
1085	6.942	-7.047
1174	7.343	-7.060
1187	7.402	-7.056
1227	7.549	-7.065
		平均 -7.042

52. 硫酐生成上之平衡 亞硫酐氣體氧化後生硫酐之反應即



其平衡已有鮑屯斯坦等之詳細研究。(M. Bodenstein & W. Pohl: Zeit.

Elektrochem., 1905, **11**, 381) 其結果如第 59 表所示。

第 59 表 硫酐生成上之平衡

$T^\circ$	$K_\xi$	$\log K_\xi$	$\Delta \log K_\xi$	$\Delta T$	$\frac{\Delta u}{2}$
801	$1.55 \times 10^{-5}$	-4.810	0.684	51	21300
852	$7.55 \times 10^{-5}$	-4.126	0.626	48	22500
900	$3.16 \times 10^{-4}$	-3.500	0.587	53	21800
953	$1.12 \times 10^{-3}$	-2.914	0.463	47	21500
1000	$3.54 \times 10^{-3}$	-2.451	0.551	62	21700
1062	$1.26 \times 10^{-2}$	-1.900	0.347	43	21700
1105	$2.80 \times 10^{-2}$	-1.552	0.463	65	21100
1170	$8.16 \times 10^{-2}$	-1.089			

上表中

$$(111) \quad K_\xi = \frac{\xi_{\text{SO}_2}^2 \xi_{\text{O}_2}}{\xi_{\text{SO}_3}^2}$$

第 2 行之  $K_\xi$  值乃由鮑屯斯坦之實測值所得者，第 3 行之  $\log K_\xi$  乃由第 2 行之  $K_\xi$  值計算者，第 4 行之  $\Delta \log K_\xi$  乃相鄰二溫度間平衡常數之差， $\Delta T$  為相鄰二溫度之差。今取下之近似式，即

$$\frac{d \log K_\xi}{dT} = \frac{\Delta \log K_\xi}{\Delta T}$$

則

$$(112) \quad \frac{\Delta \log K_\xi}{\Delta T} = \frac{\Delta u}{4.578 T}$$

故由第 59 表第 4 行與第 5 行之值，用 (112) 式可計算  $\Delta u$ ，此  $\Delta u$  之

$\frac{1}{2}$  即一克分子之  $\text{SO}_3$  分解為  $\text{SO}_2$  與  $\text{O}_2$  時之反應熱示於第 59 表之第 6 行。其平均值約為 21650 cal., 與常溫時柏秦勞之實測值 22600 cal. 相較, 可視為適當之值。

又自上記高溫度時反應熱之值與常溫時反應熱之值, 推定絕對零度時之反應熱  $\Delta u_0$  時, 對於一克分子之  $\text{SO}_3$  約為 23650 cal., 其溫度係數每  $100^\circ$  為  $-200$  cal., 故用此值得

$$\frac{d \log K_\xi}{dT} = \frac{2 \times 23650}{4.578 T^2} - \frac{2 \times 2T}{4.578 T^2}$$

將此積分之得

$$(113) \quad \log K_\xi = -\frac{10373}{T} - 2.222 \log T + 14.585$$

由 (113) 式算得之  $\log K_\xi$  值與實測值相比較時, 得第 60 表。

第 60 表 硫酐生成上之平衡

$t^\circ\text{C.}$	$T^\circ$	$\log K_\xi$ (實測值)	$\log K_\xi$ (計算值)
528	801	-4.809	-4.817
579	852	-4.126	-4.099
627	900	-3.500	-3.502
680	953	-2.914	-2.893
727	1000	-2.451	-2.453
798	1062	-1.900	-1.922
832	1105	-1.553	-1.573
897	1170	-1.089	-1.083

**53. 溶液內之均質平衡** 本章之始已述均質系中起 (10) 式之化學反應而達平衡狀態時, 有下之關係式可成立。

$$(16) \quad \frac{b_2^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{v_1} a_2^{v_2} \dots} = K$$

此關係當然亦可適用於溶液內之均質平衡。

若為稀薄溶液時，由(3)式知  $a_1 = \nu_1$ ，故(16)式可改書如下。

$$(114) \quad \frac{o_1^{z_1} o_2^{z_2} \dots}{\nu_1^{v_1} \nu_2^{v_2} \dots} = K_v$$

若反應僅起於溶質間，而溶媒對於反應無關係時，又或溶媒雖對於反應有關係，但溶液稀薄而溶媒之濃度變化可略去之時，(114)式中之  $\nu_1, \nu_2, \dots, o_1, o_2, \dots$  等可取為溶質之分子率，而平衡常數中當不含有關於溶媒之項。

今單位容積中所含克分子數設各為  $\eta_1, \eta_2, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots$ ，則

$$(115) \quad \begin{cases} \eta_1 = \nu_1 \frac{n}{V}, & \eta_2 = \nu_2 \frac{n}{V}, \dots \\ \xi_1 = o_1 \frac{n}{V}, & \xi_2 = o_2 \frac{n}{V}, \dots \end{cases}$$

但  $V$  為溶液之全容積， $n$  為總分子數。故(114)式為

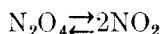
$$\frac{\xi_1^{z_1} \xi_2^{z_2} \dots \left(\frac{n}{V}\right)^{\sum z_i}}{\eta_1^{v_1} \eta_2^{v_2} \dots} = K_v$$

設 (116) 
$$\frac{\xi_1^{z_1} \xi_2^{z_2} \dots}{\eta_1^{v_1} \eta_2^{v_2} \dots} = K_\xi$$

則  $K_\xi$  於一定溫度時亦為常數，且有下之關係。

$$(117) \quad K_{\xi} \left( \frac{n}{V} \right)^{\sum z} = K_v$$

**54 過氧化氮之會合** 過氧化氮在氣體狀態時之會合，為普通所周知者，但稀薄溶液時亦同樣有下之平衡。



今將三氯甲烷之稀薄溶液中上之平衡關係述之如下。(J. T. Cundall: J. Chem. Soc., 1891, **59**, 1076; 1895, **67**, 794)

平衡之測定用比色法，其詳從略。全部視為  $\text{N}_2\text{O}_4$  時之濃度  $[\text{C}_0]$  與其中  $\text{NO}_2$  之濃度  $[\text{NO}_2]$ ，如第 61 表第 1 行及第 2 行所示。

第 61 表 過氧化氮之會合

$[\text{C}_0]$ mol/l	$[\text{NO}_2] \times 10^3$ mol/l	$\alpha \times 10^3$	$K_{\xi} = 4\alpha^2[\text{C}_0] \times 10^7$
1.615	4.96	1.54	152
0.975	3.49	1.79	125
0.780	2.84	1.82	104
0.585	2.71	2.32	126
0.406	2.14	2.64	113
0.325	1.85	2.85	105
0.260	1.70	3.27	111
0.228	1.61	3.53	114
0.129	1.17	4.54	107

由第 1 行與第 2 行之實測值計算解離度  $\alpha$  得第 3 行之值。由此求  $K_{\xi}$  時如下式所示。

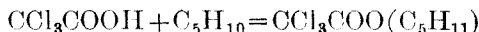
$$K_{\xi} = \frac{4 a^2 c_0^2}{c_0(1-a)}$$

但  $a$  甚小,故可用下式。

$$(118) \quad K_{\xi} = 4 a^2 c_0$$

(118)式之值示於第 61 表第 4 行,在實驗誤差範圍以內,可視為一定,其平均值為  $117 \times 10^{-7}$ 。

**55. 苯溶液中酯之分解** 苯溶液中三氯乙酸與戊烯相反應而作成酯時求其  $K_{\xi}$  之值。設溶液之全容積為  $v$ , 其中  $a$  克分子之戊烯與 1 克分子之酸生成  $x$  克分子之酯時,於



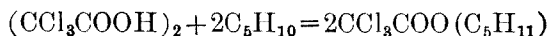
之反應中,下式必可成立。

$$(119) \quad \frac{(a-x)(1-x)}{xv} = K_{\xi}$$

但由涅恩斯特氏與霍孟(Hohmann)氏(Z. physik. Chem., 1893, **11**, 352),則以實驗值代入於(119)式計算之,得第 62 表第 4 行之值,其值不為一定。然用下式

$$(120) \quad \frac{(a-x)(1-x)^2}{x^2v} = K_{\xi}'$$

而計算  $K_{\xi}'$ ,則如第 62 表第 5 行所示,可有一定之值。此蓋如下式之反應較更為合理歟。





第 62 表 三氯乙酸與戊烯之分解 (100°C.)

$a$	$v$	$x$	$K$	$\sqrt{K}$
0.481	3.00	0.081	0.453	0.87
0.963	4.00	0.298	0.392	0.94
0.481	7.77	0.135	0.282	0.85
0.963	13.54	0.197	0.230	0.94

## 第六章 異相系之平衡

56. 異相系之化學平衡 第二章中曾述對於一般異相系，不論化學變化之起生與否，苟在於平衡狀態時，相律之關係必可成立。即

$$(1) \quad F = x + 2 - r$$

但  $F$  為異相系之自由度， $x$  為成分之數， $r$  為相數。

上式示相與相間之平衡關係，且此處所指各相之內部，均保持均質系之平衡。因之相中若有化學變化時，前章所述均質系之平衡關係必成立於相內。

今設所有化學變化皆僅起於一相之內部而不起於相與相間之境界面。此假定就實際化學變化之真況視之雖若不合理，但於理論上當無不可者也。例如形成第一相之物質與形成第二相之物質相反應，假定其生成物僅存在於第一相內，則自普通之觀察言之，此化學反應當起於第一相與第二相之境界面，但自他方面言之，可視為第二相中之反應物質以其原狀移入於第一相內，而後再於第一相中起化學變化。故由此種論法，則可假定化學變化僅起於均質系內，異相間決不起直接之化學變化。即異相系之化學平衡可分為異相系之物理平衡與均質系之化學平衡二部分論之。

異相系之物理平衡條件，由前所述，乃為各成分各相中之化學位必相等。或亦可謂為各成分各相中之活動率為相等。

均質系之化學平衡條件，如前章所述，乃下式所示質量作用 (mass

action)之定律必須成立者。

$$(2) \quad \frac{b_1^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots} = K$$

因之異相系之化學平衡可成立時，上述二種條件乃為其必須而兼充分之條件也。

以下就主要異相系間之化學平衡論之。

**57. 一變數系之固體解離** 此種情形中最普通者為固體化合物分解而為他種之一固體化合物及氣體是也。但固體相互間多不溶解，故此時可視為三相所成異相系之化學平衡，而為一變數系。

此反應乃固體化合物受熱分解，成為氣體與他之固體化合物，故為異相間之化學變化。但如前節所述可視為第一化合物之極少量氣化後，分解而成二種氣體化合物，其中一者當生成時，立即變為固體。如此則化學變化可視為均質系之化學變化，故設此化學變化以下式示之，



$$\text{則 } (4) \quad \frac{a_2^{z_2} a_3^{z_3}}{a_1^{z_1}} = k$$

必可成立。但  $a_1, a_2$  及  $a_3$  各為氣體化合物  $A_1, A_2$  及  $A_3$  之活動率， $k$  為平衡常數。本處所討論者為平衡狀態，故氣體  $A_1$  與該化合物之固體  $A_1'$  相互平衡，因之其活動率  $a_1$  與  $a_1'$  必相等。同樣設  $a_3'$  為  $A_3$  之固體  $A_3'$  所有之活動率，則  $a_3 = a_3'$ ，且假定固體不相溶解而在於純粹狀態，故此等活動率  $a_1'$  及  $a_3'$  於一定溫度及一定壓力時必有一定之值。今設

$$(5) \quad K = k \frac{a_1^{z_1}}{a_3^{z_3}}$$

則(4)式成為

$$(6) \quad a_2^{z_2} = K$$

今(4)式中之平衡常數  $k$  為均質系之平衡常數，故應用 V(19)式得

$$(7) \quad \frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

但  $\Delta h$  為(3)式所示之均質氣體反應於溫度  $T$  時所起熱函數之增加，即反應熱是也。

設一克分子之物質變化於任意二狀態間之熱函數增加為  $\Delta H$ ，其熱力學位之增加為  $\Delta Z$ ，則由第二章所述，

$$(8) \quad \begin{aligned} \frac{\partial \Delta Z}{\partial T} &= \frac{\Delta Z - \Delta H}{T} \\ \therefore \frac{\partial \left( \frac{\Delta Z}{T} \right)}{\partial T} &= - \frac{\Delta H}{T^2} \end{aligned}$$

設上之二狀態所有活動率各為  $a$  及  $a'$ ，則由活動率之定義，

$$(9) \quad \Delta Z = RT \ln \frac{a'}{a}$$

故以(8)式代入於(9)式得

$$\frac{\partial \ln \frac{a'}{a}}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

若取活動率為  $a'$  之狀態為基準狀態，則  $a' = 1$ ，故上式為

$$(10) \quad \frac{\partial \ln a}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

今取(5)式之對數，而對於溫度取其偏微分，得

$$(11) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\partial \ln k}{\partial T} + z_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} - z_3 \frac{\partial \ln a_3}{\partial T}$$

以(7)式及(10)式代入於(11)式得

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta h}{RT^2} + z_1 \frac{\Delta H_1}{RT^2} - z_3 \frac{\Delta H_3}{RT^2}$$

$$(12) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} (\Delta h + z_1 \Delta H_1 - z_3 \Delta H_3)$$

若取  $A_1'$  及  $A_3'$  即固體狀態為基準狀態時， $\Delta H_1$  為第一物質自固體變為氣體時所吸收之熱量，即蒸發熱是也。因之(12)式右邊括弧內之值等於第一固體  $z_1$  克分子分解而變為第二氣體  $z_2$  克分子與第三固體  $z_3$  克分子時所有熱函數之增加即反應熱之量。今設此為  $\Delta h'$ ，則

$$(13) \quad \Delta h' = \Delta h + z_1 \Delta H_1 - z_3 \Delta H_3$$

以(13)式代入於(12)式得

$$(14) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta h'}{RT^2}$$

此(14)式與均質反應時之關係式相類似。

將(6)式代入於(14)式得

$$(15) \quad \frac{\partial \ln a_2}{\partial T} = \frac{\Delta h'}{z_2 RT^2}$$

若氣體為理想氣體時，則活動率等於壓力，故

$$(16) \quad \frac{\partial \ln p_2}{\partial T} = \frac{\Delta h'}{z_2 RT^2}$$

(16) 式中之  $p_2$  稱曰第二物質之解離壓，其特性如 (16) 式所示，與純粹物質之氣壓相類似。即一定溫度時有一定之值，隨溫度上昇而其值急增。

今設  $C_{p_1}$ ,  $C_{p_2}$  及  $C_{p_3}$  各為第一固體，第二固體，及第三固體之分子熱，則

$$(17) \quad \Delta h' = \Delta h_0' + \int_0^T (-z_1 C_{p_1} + z_2 C_{p_2} + z_3 C_{p_3}) dT$$

但  $\Delta h_0'$  爲絕對零度時之反應熱。將(17)式代入於(14)式而積分之得

$$\ln K = -\frac{\Delta h_0'}{RT^2} + \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (-z_1 C_{p_1} + z_2 C_{p_2} + z_3 C_{p_3}) dT + \text{const.}$$

將上式變爲常用對數，且上式中積分常數取爲積分低極限等於零時之值。

(18)

$$\log K = -\frac{\Delta h_0'}{4.578T} + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (-z_1 C_{p_1} + z_2 C_{p_2} + z_3 C_{p_3}) dT + I$$

或將  $\Delta h'$  代入於(16)式而積分之得

(19)

$$\log p_2 = -\frac{\Delta h_0'}{4.578z_2 T} + \frac{1}{4.578z_2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (-z_1 C_{p_1} + z_2 C_{p_2} + z_3 C_{p_3}) dT + \frac{I}{z_2}$$

討論均質系之平衡時，曾適用熱力學第三定律，今亦同樣應用此第三定律時得

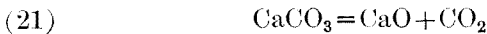
$$I = z_2 i_2$$

但  $i_2$  爲第二氣體之化學常數。即(19)式爲

(20)

$$\log p_2 = -\frac{\Delta h_0'}{4.578z_2 T} + \frac{1}{4.578z_2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (-z_1 C_{p_1} + z_2 C_{p_2} + z_3 C_{p_3}) dT + i_2$$

今取碳酸鈣之熱分解以爲上述異相平衡之例而說明之。此時之反應爲



$\text{CaCO}_3$  與  $\text{CaO}$  皆爲固體， $\text{CO}_2$  爲氣體。(20)式成爲下形。

$$(22) \quad \log p(\text{CO}_2) = -\frac{\Delta h_0'}{4.578T} - \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p(\text{CaCO}_3) dT + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p(\text{CaO}) dT + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p(\text{CO}_2) dT + i(\text{CO}_2)$$

今設上式中各值取之如下。

$$C_p(\text{CO}_2) = \frac{7}{2}R + 2E\left(\frac{960}{T}\right) + 2E\left(\frac{3400}{T}\right)$$

$$i(\text{CO}_2) = 0.91$$

$C_p(\text{CaCO}_3)$  及  $C_p(\text{CaO})$  由表中求其值。

$$\Delta h' = 41500 \text{ cal. (290}^\circ\text{K)}$$

$$\Delta h'_0 = 41300 \text{ cal.}$$

將此等諸值代入而計算之，得第 63 表之結果。該表中  $\psi$  爲二重積分之值以 4.578 除得之者。第 2 行之  $\log p(\text{CO}_2)$  實測值爲莊斯敦(Johnston: J. Am. Chem. Soc., 1910, **32**, 938) 及李純汎特(Riesefeld: J. Chem. Phys., 1909, **7**, 561) 二氏之測定值，由表可知其與第 7 行中由(20)式算得之計算值甚相一致也。

第 63 表 碳酸鈣之解離

$T$	$\log p(\text{CO}_2)$ (實測值)	$\frac{\Delta h'_0}{4.578T}$	$\psi(\text{CO}_2)$	$\psi(\text{CaO})$	$\psi(\text{CaCO}_3)$	$\log p(\text{CO}_2)$ (計算值)
873	-2.510 atm.	10.350	10.695	2.58	6.35	-2.515
973	-1.477	9.29	10.920	2.81	6.83	-1.48
1023	-1.048	8.83	11.030	2.93	7.08	-1.04
1073	-0.655	8.42	11.137	3.03	7.31	-0.65
1123	-0.307	8.04	11.236	3.13	7.55	-0.31
1171	-0.0	7.71	11.330	3.22	7.76	-0.01

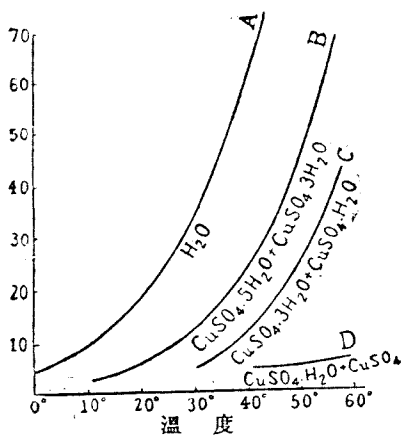
$\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  等鹼土族元素之碳酸鹽亦與上例同樣起固體解離。又其他金屬如鹼族元素之碳酸鹽  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  等

或  $\text{CdCO}_3, \text{MnCO}_3$  等亦然。

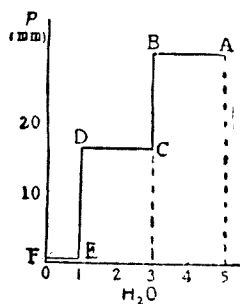
其他含水鹽分解時之關係亦與上述碳酸鹽之例相同。關於此現象，由相異觀察法而為定性的檢討時，如次節所述。

**58. 含水鹽之熱分解** 灼熱含水鹽時，其結晶水一般由結晶內逸出而為水蒸汽。此失去水後之結晶成為無水鹽之結晶，或結晶水含量較前減少之他含水鹽結晶。

此時有二固相與一氣相，成分為二，故與前節同樣，為一變數系。前節所述諸關係今仍可適用之。即此系在一定溫度時有一定之水蒸汽壓力。節 16 圖示含水硫酸銅鹽之例。該圖上 *A* 為水之汽壓曲線，以資比較。*B* 為五水鹽與三水鹽二種結晶共存時水之汽壓曲線，*C* 為三水鹽與一水鹽二種結晶共存時水之汽壓曲線，*D* 為一水鹽與無水鹽共存時水之汽壓曲線。



第 16 圖



第 17 圖

今於一定溫度例如  $45^\circ\text{C}$ . 時，將無水鹽盛於容器中，而吹入水蒸汽



時，則水蒸汽漸被無水鹽所吸收，苟有少量之一水鹽生成時，該系即成不變系（因溫度為一定）。於曲線  $D$  上取一定點，苟二種結晶共存時，常保持該點之值。此關係如第 17 圖所示，該圖之縱軸示水蒸汽之壓力，橫軸示對於無水鹽 1 克分子內所有固相中水之克分子數。即  $EF$  之值與第 16 圖  $D$  上之一定值相當。水之克分子數取  $E$  點之值時，為無水鹽全部變為一水鹽之處，故固相僅有一種，而成一變數系。然水再增加時，即生三水鹽，而復成不變系。水蒸汽壓力取第 16 圖中  $C$  上之一定值，即取第 17 圖上  $DC$  之值。此後再反覆上述變化， $BA$  為五水鹽與三水鹽所成不變系之汽壓，與第 16 圖  $B$  上之一定值相當。

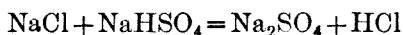
由第 16 圖上可知對於含水硫酸銅鹽時水之汽壓常較  $A$  曲線所示水之汽壓為小，故空氣中之水蒸汽壓力亦較含水硫酸銅鹽時為大。因之硫酸銅結晶在空氣中，決不自然失去其水分。然  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  之汽壓較同溫度水之汽壓稍低，較空氣中水之汽壓一般略高。因之此結晶鹽在空氣中自然失去其水分。此現象稱曰風解。一般含水鹽之汽壓高者均呈風解現象。

第 17 圖中  $BA$  之恆壓狀態當三水鹽消失時亦即告終，此時苟繼續吹入水蒸汽時，鹽遂溶解於水而生飽和溶液，復成不變系。若此時之水蒸汽之汽壓較低於空氣中水蒸汽之汽壓，則空氣中之水蒸汽被此不變系所吸收，而結晶漸次溶解。此現象稱曰潮解。如硫酸銅者不起此現象，但如  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  者易溶於水，其飽和溶液之濃度較高，故其水蒸汽之汽壓低， $25^\circ\text{C}$ . 時為  $6.7 \text{ mm.}$ ，因之較一般空氣中水蒸汽之汽壓為低，而起潮解現象。

含氨鹽亦與含水鹽同樣，可以氨之蒸汽壓力說明之。例如  $\text{NiCl}_2$  作成  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$  等化合物之結晶。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  與  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  與  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ; 及  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$  與  $\text{NiCl}_2$  各有其一定之氨壓力也。

59. 由氣相與固相所成其他之一變數系化學平衡 由 (1) 式可知凡一變數系中必有  $r-x=1$  之關係。即二成分系時必有三相，三成分系時必有四相等是也。但氣相常成一均勻之相，故固相之數在二成分系時為二，三成分系時為三。

前節已就二成分系述之。今就三成分系如下式所示之化學平衡論之。

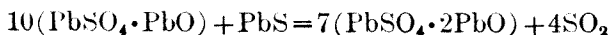
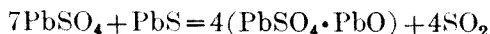


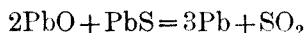
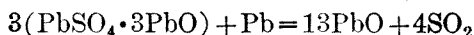
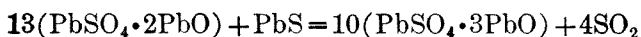
此時僅有 HCl 為氣相，其他 NaCl, NaHSO<sub>4</sub>, 及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 均為固相。此為一變數系，HCl 之壓力在一定溫度時有一定之值。其值  $p$  與 (20) 式相類似，可以下式表示之。

$$(23) \quad \log p = \frac{\Delta h_0'}{4.578T} + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Sigma_z C_p dT + i$$

但  $\Delta h_0'$  為絕對零度時上之化學反應之恆壓反應熱。 $\Sigma_z C_p$  為自 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 與 HCl 之恆壓分子熱總和減去 NaCl 與 NaHSO<sub>4</sub> 之恆壓分子熱總和之值。 $i$  為 HCl 之化學常數。

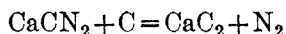
此種平衡當焙燒金屬硫化物時可起生。例如焙燒 PbS 時





等數種平衡漸次成立。此等均為一變數系之平衡也。

又將二碳化鈣強熱於氮氣中，可作成氰氨化鈣。此亦屬於一變數系平衡。



但此反應在 1250° 以下屬於一變數系，在此溫度以上，則  $\text{CaCN}_2$  與  $\text{CaC}_2$  作成固溶體，而固相數減少，成二變數系。

**60. 二變數系中固體之解離** 一種之固體若解離為二種之氣體時，成分數為 2，相數亦為 2，故自由度為 2。例如實驗室中常見之反應為



即為其例。

此系為二變數系，故溫度一定時，其壓力未必一定。但與一變數系時之(6)式，依同樣之理論得

$$(24) \quad a_{\text{NH}_3} + a_{\text{HCl}} = K$$

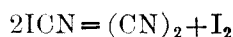
若視氣體為理想氣體時，則活動率等於分壓以全壓除得之值。故由(24)式得

$$(25) \quad p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}} = K p^2$$

今設僅由純粹之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  出發時，則  $\text{NH}_3$  與  $\text{HCl}$  之分壓必相等，故  $p_{\text{NH}_3}$  或  $p_{\text{HCl}}$  成為  $p\sqrt{K}$ 。然若最初於  $\text{NH}_4\text{Cl}$  以外有  $\text{NH}_3$  或  $\text{HCl}$  混存時，則  $p_{\text{NH}_3}$  與  $p_{\text{HCl}}$  未必相等，但(25)式必須成立。

上述之平衡，於 250 ~ 390°C. 間，全壓力變化於 16 ~ 820 mm. 間時，曾有實測 (H. Braun & S. Knoke; Zeit. physik. Chem., 1928, **135**, 49)。其結果在於該狀態時，幾全部解離。但此時 NH<sub>4</sub>Cl 有通常之乾燥程度，苟其乾燥達極度時，NH<sub>4</sub>Cl 之蒸汽不解離。但此可視為非屬於平衡之變化，乃由於解離速度極端遲緩之故也。

與上之反應相類似者尚有下之反應。



此時取純粹之 ICN，用比色法測定其解離時 I<sub>2</sub> 之分壓，得第 64 表第 2 行所示。(G. N. Lewis & D. B. Keyes; J. Am. Chem. Soc., 1918, **40**, 473)

第 64 表 ICN 之解離

溫度 °C	I <sub>2</sub> 之 分 壓	K <sub>p</sub>
90°	3.42 mm.	2.00 × 10 <sup>-5</sup>
110°	21.08	7.76 × 10 <sup>-4</sup>
116°	33.1	1.91 × 10 <sup>-3</sup>
123°	56.7	5.63 × 10 <sup>-3</sup>

但此時 I<sub>2</sub> 之分壓等於 (CN)<sub>2</sub> 之分壓，故設 I<sub>2</sub> 及 (CN)<sub>2</sub> 之分壓為 *p* mm.，將此改算為大氣壓之單位，且設

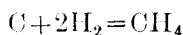
$$\left(\frac{p}{760}\right)^2 = K_p$$

而求平衡常數，得第 64 表第 3 行之 K<sub>p</sub> 值。

由此等實測值，用外插法求 25°C. 時平衡常數，得 log K<sub>p</sub> = -10.95。

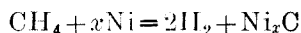
但此時  $\log K_p$  與溫度略有直線關係，由其傾斜度，自(7)式可得  $\Delta h$ ，由此知分解時有 48,000 cal. 之吸熱量。

61. 二變數系中固體與氣體間之反應 前節所述之例乃一種之固體解離而成二種之氣體者。但一種之氣體與一種之固體相反應而生一種之氣體時之化學平衡亦為二變數系之異相平衡。例如



即為其例。

此反應雖自任何方向，開始其速度均極緩，故難得真正之平衡關係。因之通常用鎳為觸媒。但此時鎳可起下式所示之平衡，而有加入於反應之虞。



然溫度高時，大抵可視鎳為僅呈觸媒作用者。

此平衡之實測在低溫度時有用無定形碳 (amorphous carbon) 而測定之者 (700° ~ 900°K, Mayer & Altmayer: Ber., 1907, **40**, 2134)。在高溫度時有用石墨而測定之者 (1,000° ~ 2,000°K, Pring & Fairlie: Journ. Chem. Soc., 1912, **101**, 91)。

對於此種異相平衡可仿前節之推論，設

$$(26) \quad \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = K_p$$

則在一定溫度時， $K_p$  必有一定之值。今由上述二種實測值以計算  $K_p$ ，得第 65 表第 3 行所示。

第 65 表 甲烷生成上之平衡

絕對溫度	$\log K_p$ (計算值)	計 算 用 式	$\log K_p$ (實測值)
600	2.45	(28)	約 2.5
800	0.45	(28)	0.40
900	-0.21	(28)	-0.37
1000	-0.74	(28)	約-1.0
1200	-1.99	(29)	-1.9
1400	-2.45	(29)	-2.50
1600	-2.79	(29)	-2.90
1800	-3.04	(29)	-3.16
2000	-3.22	(29)	-3.3

前章曾將涅恩斯特近似式應用於均質系之化學平衡，今再將該式應用於異相系之化學平衡時，可得次式。

$$(27) \quad \log K_p = -\frac{\Delta h}{4.578T} + 1.75 \sum z \log T + \frac{b \sum z}{4.578} T + \sum z c$$

但據湯姆純及柏泰勞之測定，20° C. 時甲烷之生成熱為 -21,730 cal.，且由有關於反應諸物質之比熱值，知  $\frac{b \sum z}{4.578}$  之值當為 0.000630，更設甲烷及氫之常用化學常數各為 2.5 及 1.6 時，則  $\sum z c$  之值為 -0.7，故將此等之值代入於(27)式中，得甲烷生成平衡之式如下。

$$(28) \quad \log K_p = \frac{4583}{T} - 1.75 \log T + 0.000630T - 0.7$$

(28)式乃對於無定形碳之式，若取石墨時，則  $\Delta h$  當有變化，而得次式。

$$(29) \quad \log K_p = \frac{4008}{T} - 1.75 \log T + 0.000630T - 0.7$$

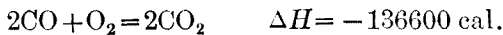
62.  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  此反應亦與前節所述甲烷生成之反應相同，爲二變系，而屬於氣體與固體間之平衡也。

此反應在  $750^\circ\text{C}$ . 以上雖無觸媒，亦可以相當速度進行而達平衡狀態。但低溫度時，達平衡之速度極緩，普通用鉑，鎳，鈷等爲觸媒。

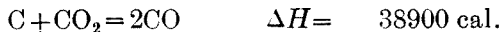
此反應中之碳究爲無定形碳或石墨碳尙屬未明。今用兩者之熱量實測值，並示其計算如下。(Falcke; Z. Elektrochem., 1927, **33**, 1)

先由反應物質之燃燒熱值，求上述反應在常溫時之反應熱。

若爲石墨，則



若爲無定形碳，則



自此等恆壓反應熱上減去關於容積變化之功，而得恆容反應熱如下。

$$\text{對於石墨} \quad \Delta U = 42000 \text{ cal.}$$

$$\text{對於無定形碳} \quad \Delta U = 38300 \text{ cal.}$$

次求反應熱之溫度係數如下。由文獻中求反應物質之比熱，則對於石墨有魏勃(Weber)之值。

$$C_p(\text{石墨}) = -1.76 + 1.62 \times 10^{-2}T - 1.15 \times 10^{-5}T^2 + 0.263 \times 10^{-8}T^3$$

對於無定形碳有薛柏勒(Schäpler)及德柏倫納(Debrunner)之值。

$$C_v(\text{無定形碳}) = -1.19 + 1.242 \times 10^{-2}T - 5.955 \times 10^{-6}T^2$$

對於二氧化碳及一氧化碳用次式。

$$C_v(\text{CO}_2) = 3.77 + 1.24 \times 10^{-2}T - 5.7 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_v(\text{CO}) = 4.84 + 0.054 \times 10^{-2}T$$

自此等諸值，將反應前後熱容量之差以溫度函數表示之如次。

$$\Delta u = \Delta u_0 + \int_0^T \sum_z C_v dT$$

對於石墨，

$$\Delta u = 40800 - 7.42T + 1.346 \times 10^{-2}T^2 - 6.4 \times 10^{-6}T^3 + 0.1138 \times 10^{-8}T^4$$

對於無定形碳，

$$\Delta u = 37200 - 7.10T + 1.187 \times 10^{-2}T^2 - 3.885 \times 10^{-6}T^3$$

設反應起於恆容時之平衡常數為  $K_v$ ，則與(7)式同樣得

$$(30) \quad \frac{\partial \ln K_v}{\partial T} = \frac{\Delta u}{RT^2}$$

若以  $p$  mm. 表示全壓力時，上式中之  $K_v$  為

$$(31) \quad K_v = \frac{\xi_{\text{CO}}^2}{\xi_{\text{CO}_2}} = \frac{p}{760} \frac{\% \text{CO}}{\% \text{CO}_2 \times 100 \times 0.0821T}$$

將上之  $\Delta u$  之值代入於(31)式而積分之得下式。

對於石墨時，

$$(32) \quad \log K_v = -\frac{40800}{4.578T} - \frac{7.67}{1.988} \log T - \frac{1.376 \times 10^{-2}}{4.578} T \\ + \frac{0.2865 \times 10^{-5}}{4.578} T^2 - \frac{0.0219 \times 10^{-8}}{4.578} T^3 + I$$

對於無定形碳時，



$$(33) \quad \log K_v = -\frac{37200}{4.578T} - \frac{7.10}{1.988} \log T + \frac{1.187 \times 10^{-2}}{4.578} T - \frac{1.942 \times 10^{-6}}{4.578} T^2 + I$$

上式中以  $T=1023$  時  $K_v$  之實測值  $-1.47$  代入後得

對於石墨即(32)式中  $I = -1.84$

對於無定形碳即(33)式中  $I = -2.047$

將此等  $I$  之值代入於(32)及(33)式，計算  $K_v$  之值，如第 66 表。

第 66 表  $C + CO_2 = 2CO$

絕對溫度	$\log K_v$ (計算值)	
	對於石墨時	對於無定形碳時
800	-3.86	-3.66
900	-2.64	-2.54
1000	-1.69	-1.64
1100	-0.89	-0.92
1200	-0.23	-0.34
1300	+0.28	+0.16

將此表中之  $K_v$  計算值與多數著者之實驗值相比較，則高溫度時之  $K_v$  值，對於石墨之情形與無定形碳之情形，二者之差較小。因之實驗值究近於何者之情形難以決定。即有關於反應中之碳究為石墨乎，抑為無定形碳乎，難判定之也。

今由上式於各種溫度時計算反應熱  $\Delta u$ ，得第 67 表所示。取溫度與反應熱為兩軸，由該表作成第 18 圖所示之二曲線。

更將實測值示於圖上，如第 18 圖中英文字母所示諸點。此等之值

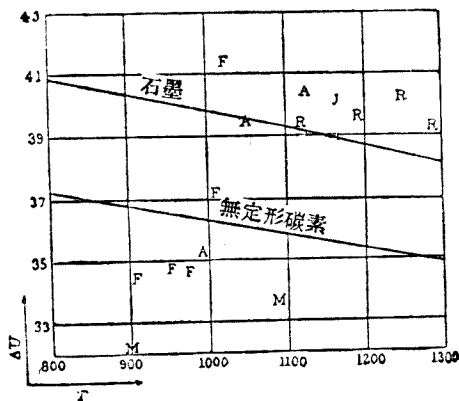
第 67 表 反應熱

絕 對 溫 度	$\Delta u$ (石墨之情形)	$\Delta u$ (無定形碳之情形)
800	40792	37270
900	40302	36800
1000	39782	36300
1100	39252	35800
1200	38728	35300
1300	38125	34900

乃由二平衡常數值，由下式算得之。

$$(34) \quad \Delta u = (\log K_v' - \log K_v) \frac{4.578TT'}{T' - T}$$

圖上所有之文字中， $R$  爲李特與徽勒 (Rhead & Wheeler) 之值， $J$  爲歐利內與第推爾姆 (Jellinek & Diethelm) 之值， $A$  爲阿倫德與希勞佩 (Arndt & Schraube) 之值， $F$  爲法爾凱與費孝 (Faleke & Fischer) 之值， $M$  爲梅安 (M. Mayer) 之值。



第 18 圖

由上之結果視之，於  $1,000^{\circ}\text{K}$  以上之高溫時，反應中之碳為石墨，若在該溫度以下時則為無定形碳。然實驗誤差均大，尤於低溫度時，結果不相一致，故難得明確之判定。

**63.  $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + \text{CH}_4$**  前節中曾述甲烷生成之反應速度極緩，須用觸媒以促進其反應而使達平衡。若此時用鐵為觸媒，則不起甲烷生成之簡單反應而起本節揭題所示之反應。即不能用鐵為觸媒，但古時之研究中屢有視鐵為觸媒之用，而起甲烷生成之反應者。

本節所述之反應中，成分數為三，相數有固相二與氣相一，合計三相。故由(1)式知自由度為2，即為二變數系之固體與氣體間之反應。因之此反應與甲烷生成之反應或二氧化碳生成之反應相類似，惟成分數與相數均較增多耳。

此反應曾為日本東北帝國大學金屬研究所之渡瀨武男氏所精密測定者。今示其測定結果與計算法如下。

第68表為實驗之一例。第1行為加熱之小時數。第3行之 $\Delta\xi$ 為氣相總濃度之增加，以 millimol/l. 表示之者。第2行為由最初之氣相總濃度與 $\Delta\xi$ 所算得之總濃度值。此實驗乃由甲烷含量較平衡狀態更豐富之方面出發，故甲烷消失而生氫，因之分子數增加，而第3行之 $\Delta\xi$ 為正。第4行與第5行為由最初氣相之組成與總濃度及濃度變化 $\Delta\xi$ 所算得各時間之甲烷及氫氣濃度，以 millimol/l. 表示之者。第6行之氮濃度乃最初成不純物而混入者，但氧氣因已注意除去之故未混入。第7行第8行及第9行乃各由第4，第5，第6行之值所算得之甲烷，氫與氮之百分率。

第 68 表 溫度 572°C., 固相: 還元鐵石綿

加熱 小時數	總濃度 mmol/l.	$\Delta\xi$	氣相各成分濃度			氣相之百分率		
			CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
0	15.58	—	11.88	3.60	0.10	76.2	23.1	0.7
2	17.17	1.59	10.29	6.78	0.10	59.9	39.5	0.7
6	18.41	2.83	9.05	9.26	0.10	49.1	50.3	0.7
14	18.98	3.40	8.48	10.40	0.10	44.7	54.8	0.6
20	19.07	3.49	8.39	10.58	0.10	44.0	55.5	0.6
26	19.10	3.52	8.36	10.64	0.10	43.8	55.7	0.5
總壓力					715.9±2.0 mm.			
固相鐵中碳之濃度					0.0→3.1%			
氣相之分析結果					CH <sub>4</sub> 43.5%, H <sub>2</sub> 55.9%			

第 68 表之實驗時所用固相為還元鐵石綿，如該表附註所載。此因增加固相之表面積而促進反應，故用之者。將純粹硝酸鐵溶於少量之水，浸入石綿，而以電爐徐熱之，除去水分。最後加熱於 500°C.，至過氧化氮停止發生後，於 550°C. 時還元於氫氣流中，即得還元鐵石綿。又該表中附載之總壓力值為氣相組成不生變化即達平衡狀態時之總壓力也。附載之氣相分析乃將平衡狀態之氣相取出而分析之者，與前之由  $\Delta\xi$  所算得之平衡狀態時氣相之組成甚相一致。

由此結果求

$$(35) \quad K_p = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}$$

得 1.499 之值。

第 69 表乃由氫氣過剩之側出發，達平衡狀態時所求得之結果，略

與第 68 表相一致。

第 69 表 572°C., 固相: 還元鐵石綿

加熱 小時數	總濃度 mmol/l.	$\Delta\xi$	氣相各成分之濃度			氣相之百分率		
			CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
0	18.90	—	7.56	11.25	0.09	40.0	59.5	0.5
4	18.71	-0.19	7.76	10.86	0.09	41.5	58.0	0.5
12	18.58	-0.32	7.88	10.62	0.09	42.4	57.2	0.4
20	18.56	-0.34	7.89	10.58	0.09	42.6	57.0	0.4
總壓力			691.0±1.0 mm.					
固相鐵中碳之濃度			3.1→2.1%					

此實驗於各種溫度時所實測之結果如第 70 表所示。其第 1 行為溫度, 第 2 行為進行反應之方向, 第 3 行及第 4 行為平衡狀態時氣相之組成, 第 5 行為平衡狀態時之總壓力, 第 6 行為由 (35) 式算得之  $K_p$  值, 第 7 行及第 8 行為由  $K_p$  之值所算得總壓力為 1 atm. 時氣相之組成。

第 70 表  $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + \text{CH}_4$

溫度	反應方向	平衡狀態時氣相之組成		總壓力	$K_p$	1 氣壓時之平衡組成	
		CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> %			CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> %
603	CH <sub>4</sub> →H <sub>2</sub>	41.5	58.2	1051.0	0.8859	36.1	63.9
572	CH <sub>4</sub> →H <sub>2</sub>	43.8	55.7	715.9	1.499	45.1	54.9
572	H <sub>2</sub> →CH <sub>4</sub>	42.6	57.0	691.0	1.442	44.4	55.6
562	CH <sub>4</sub> →H <sub>2</sub>	55.5	44.1	978.0	2.217	51.7	48.3
533	H <sub>2</sub> →CH <sub>4</sub>	52.4	47.1	630.4	2.848	55.7	44.3
515	H <sub>2</sub> →CH <sub>4</sub>	64.7	34.3	866.3	4.825	63.7	36.3
494	CH <sub>4</sub> →H <sub>2</sub>	70.7	28.3	746.0	8.994	71.8	28.2
450	CH <sub>4</sub> →H <sub>2</sub>	80.4	18.5	744.9	23.97	81.5	18.5

著者對於此反應中諸物質之分子熱，由文獻中求得其最可信用之值如下。

$$C_p(\text{CH}_4) = 4.38 + 14.17 \times 10^{-3}T$$

$$C_p(\text{H}_2) = 6.78 + 0.16 \times 10^{-3}T + 0.3 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_p(\text{Fe}) = 9.91 - 14.20 \times 10^{-3}T + 17.52 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_p(\text{Fe}_3\text{C}) = 35.76 - 15.66 \times 10^{-3}T \quad (0^\circ \sim 215^\circ\text{C.})$$

$$C_p(\text{Fe}_3\text{C}) = 17.10 + 27.29 \times 10^{-3}T \quad (215^\circ\text{C.} \sim 700^\circ\text{C.})$$

用此等之值以計算反應熱，則  $0^\circ \sim 215^\circ\text{C.}$  時，

$$(36) \quad \Delta h' = \Delta h_0' - 15.21T - 6.505 \times 10^{-3}T^2 + 17.32 \times 10^{-6}T^3$$

$215^\circ \sim 700^\circ\text{C.}$  時，

$$(37) \quad \Delta h = \Delta h_0 + 3.45T - 28.02 \times 10^{-3}T^2 + 17.32 \times 10^{-6}T^3$$

以此等之值代入於

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

而積分之，則  $215^\circ \sim 700^\circ\text{C.}$  時，

$$(38) \quad \ln K_p = -\frac{\Delta h_0}{RT} + \frac{3.45}{R} \ln T - \frac{28.02 \times 10^{-3}}{R} T$$

$$+ \frac{8.66 \times 10^{-6}}{R} T^2 + \frac{I}{R}$$

(38)式中設

$$(39) \quad -R \ln K_p + 3.45 \ln T - 28.02 \times 10^{-3}T + 8.66 \times 10^{-6}T^2 = \Sigma$$

則得

$$(40) \quad \Sigma = \frac{\Delta h_0}{T} + I$$

用第 70 表中所得  $K_p$  之值代入於(40)式, 由最小二乘法求  $\Delta h_0$  與  $I$  之值如下。

$$\Delta h_0 = -21152 \text{ cal.}$$

$$I = 29.94$$

將此二值代入於(38)式而計算  $K_p$  時, 得第 71 表第 2 行之值。與第 3 行之實測值, 甚相一致。

第 71 表  $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + \text{CH}_4$

絕·對溫度	$\log K_p$ (計算值)	$\log K_p$ (實測值)
876	-0.069	-0.053
845	+0.186	+0.159
845	0.186	0.176
835	0.273	0.346
806	0.533	0.455
788	0.702	0.684
767	0.910	0.954
723	1.377	1.380

第 72 表所示者乃用(38)式就每  $50^\circ$  之溫度差計算  $\log K_p$ ,  $K_p$  及 1 氣壓時之平衡組成等值。由此可知氣相組成對於溫度之變化狀況。

又由(36)式及(37)式計算  $25^\circ\text{C}$ . 時之  $\Delta h$  值, 得

第72表  $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + \text{CH}_4$

t°C.	log K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>	總壓力爲1氣壓時之平衡組成	
			CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
300	3.414	2594.	98.1	1.9
350	2.649	445.4	95.4	4.6
400	1.951	89.27	90.0	10.0
450	1.377	23.83	81.5	18.5
500	0.850	7.076	68.8	31.2
550	0.378	2.389	52.9	47.1
600	̄1.955	0.9024	36.4	63.6
650	̄1.574	0.3750	22.5	77.5 <sup>*</sup>
700	̄1.230	0.1697	13.0	87.0

$$\Delta h_{298} = -21822 \text{ cal.}$$

以甲烷之生成熱

$$\Delta h_{298}(\text{CH}_4) = -18000 \text{ cal.}$$

代入之，得碳化鐵 (cementite) 之生成熱如下。

$$\Delta h_{298}(\text{Fe}_3\text{C}) = +3822 \text{ cal.}$$

該著者曾實測碳化鐵之燃燒熱而計算其生成熱，得 2500 cal.，在實驗誤差範圍以內，可謂能略符合者。

64.  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  此反應亦有三成分，固相有二，氣相有一，合計三相，成二變數系之平衡。可與前節同樣討論之。

此平衡日本渡邊元雄氏曾有測定(理化學研究所彙報1930, 9, 477)。

今於平衡狀態時，將氣體分析之而決定氣相之組成，更由



$$(41) \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

計算  $K_p$  值, 得第 73 表第 4 行所示。

第 73 表  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$

$t^\circ\text{C}.$	平衡氣相之組成		$K_p$ (實測值)	$\log K_p$ (實測值)	$\log K_p$ (計算值)
	%CO	%CO <sub>2</sub>			
663	0.22	99.78	453.5	2.66	2.66
716	0.30	99.70	332.3	2.52	2.51
754	0.39	99.61	255.4	2.41	2.41
793	0.48	99.52	207.3	2.32	2.31
+ 852	0.63	99.37	157.7	2.20	2.19

今取各成分之恆壓分子熱如下。

$$C_p(\text{Ni}) = 6.25 + 0.001147T$$

$$C_p(\text{NiO}) = 11.86$$

$$C_p(\text{CO}) = 6.50 + 0.0010T$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 7.0 + 0.0071T - 0.00000186T^2$$

由此等之值計算反應生成物質與反應物質間分子熱之差  $\Delta C_p$ , 得

$$\Delta C_p = -5.11 + 0.007247T - 0.00000186T^2$$

又由各成分之生成熱計算此反應之反應熱, 得

$$\Delta h = 10060 \text{ cal.}$$

由  $\Delta C_p$  與  $\Delta h$  兩式得

$$(42) \quad \Delta h = 9543 - 5.11T + 0.00362T^2 - 0.00000062T^3$$

將(42)式代入於

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

而積分之，並改成常用對數，得

(43)

$$\log K = \frac{2087.7}{T} - 2.555 \log T + 0.000793T - 0.0000000068T^2 + I$$

將第 73 表中 754°C. 之平衡常數實測值代入於 (43) 式而決定其積分常數，得  $I=7.33$ 。更以此值代入於 (43) 式，計算  $\log K_p$ ，得第 73 表末行之值，與  $\log K_p$  之實測值甚相一致。

**65. 氣體與固體間一般異相系之化學平衡** 含有氣體與固體之異相化學系中諸特例已述於前數節。本節中更就一般論之。

今設  $z_g$  為化學方程式中氣體物質之係數， $z_s$  為化學方程式中固體物質之係數。與第 57 節經同樣之推論，可得下式。

(44)

$$\log K_p = -\frac{\Delta h_0}{4.578T} + \frac{1}{4.578} \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} (\sum z_g C_p + \sum z_s C_p) dT' + \sum z_g i$$

但  $K_p = \sum z_g \log p$

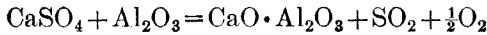
故反應熱與反應中各物質之分子熱及反應中各氣體之化學常數若已知後，可求平衡常數。又若不用化學常數時，則實測任意一溫度時之化學常數，由此決定積分常數後即可。

由反應熱，分子熱及平衡常數之值所算得之  $\sum z_g i$  值與由各個化學常數值之代數和所算得之  $\sum z_g i$  值相比較，則由第 74 表上可知此二者甚相一致。此等之值乃屋伊根氏所計算者，取適當之  $\Delta h_0$  值而使結果相一致，與均質平衡時所述者相同。

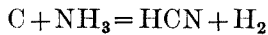
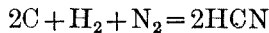
第74表 異相系化學平衡之積分常數

反 應	$\Sigma \Delta g_i$ (實測值)	$\Sigma \Delta g_i$ (計算值)
$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	-0.46	-0.68 ~ -1.03
$2\text{Hg} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}$	+4.84	+4.14 ~ +4.50
$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	-4.84	-4.20 ~ -4.70
$\text{H}_2 + \text{HgO} = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}(s)$	-3.36	-3.34 ~ -3.54
$2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}$	+1.30	+1.95 ~ +3.35
$\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$		+1.75 ~ +2.25
$2\text{Ag} + \text{I}_2 = 2\text{AgI}$	+3.00	+3.73
$\text{Pb} + \text{I}_2 = \text{PbI}_2$		+3.59
$2\text{Cu} + \text{I}_2 = \text{Cu}_2\text{I}_2$		+3.47

下述諸例之化學平衡，其成分數為4，自由度為2，



又三成分三變數系之例如下。



### 66. 氣體與溶液間之平衡，譚姆定律 今設形成溶液之成分，其化

學位為  $\mu_1, \mu_2, \dots$  等，其熱力學位為  $\zeta$ ，則

$$(45) \quad d\zeta = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

但假定  $n_1 + n_2 + \dots = 1$

今使上式中  $\mu_1, \mu_2, \dots$  等保持於一定而積分之，則

$$(46) \quad \zeta = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots$$

將(46)式再微分之得

$$(47) \quad d\zeta = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

將(45)與(47)兩式比較之，則

$$(48) \quad n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots = 0$$

(48)式中設僅將  $n_1$  變化之，則

$$(49) \quad n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + \dots = 0$$

若成分數為二時，

$$n_1 + n_2 = 1$$

故

$$dn_1 = -dn_2$$

因之(49)式為

$$(50) \quad n_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right) = n_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)$$

$\mu_1$  及  $\mu_2$  乃溶液中之第一及第二成分之化學位。但第一及第二成分之蒸汽與該溶液在於平衡狀態時，兩相之化學位必相等。故  $\mu_1$  及  $\mu_2$  可稱為第一與第二成分之蒸汽中各化學位。今蒸汽若視為理想氣體時，則

$$(51) \quad \begin{cases} \mu_1 = RT \ln p_1 \\ \mu_2 = RT \ln p_2 \end{cases}$$

但  $p_1$  及  $p_2$  各為第一及第二成分在氣相中之分壓。故將(51)式代入於(50)式得

$$(52) \quad n_1 \left( \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} \right) = n_2 \left( \frac{\partial \ln p_2}{\partial n_2} \right)$$

(52)式乃1889年譚姆(Duhem)氏所導得者，稱曰譚姆定律。

將(52)式積分之得二成分溶液之蒸汽汽壓與組成間之關係。但苟無任何條件時，不能得一定形之積分式。其最簡單者為

$$(53) \quad \begin{cases} p_1 = p_{10}n_1 \\ p_2 = p_{20}n_2 \end{cases}$$

但 $p_{10}$ 及 $p_{20}$ 各為第一與第二成分在純粹狀態時之汽壓。(53)式稱曰勞爾定律。

(53)式若成立時，必

$$(54) \quad \frac{p_1}{n_1} / \frac{p_2}{n_2} = \frac{p_{10}}{p_{20}} = k$$

此乃於苯與氯化乙烯系，溴化丙烯與溴化乙烯系等時實際上所體驗者。

第75表示前者之數值，並圖示於第19圖。

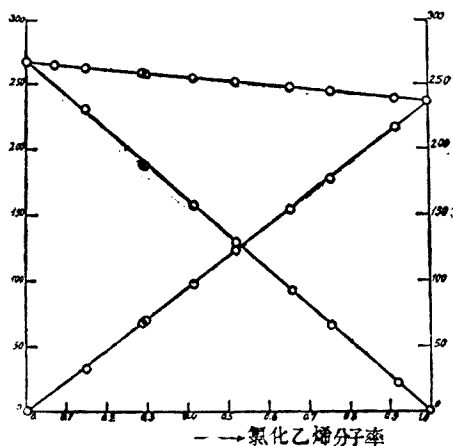
第75表 苯與氯化乙烯系(49.99°C.)

$$p_{10}/p_{20} = 0.881$$

溶液中氯化乙烯之分子率	總壓力(mm. Hg)	氯化乙烯之分壓	苯之分壓	$k$
0.	268.0	—	268.0	—
0.1500	263.3	30.4	232.0	0.738
0.2927	258.8	68.3	190.5	0.866
0.4156	254.7	98.6	156.1	0.888
0.5215	251.3	123.1	128.9	0.882
0.6566	247.3	155.0	92.3	0.878
0.7542	244.1	178.1	66.0	0.879
0.9206	238.7	217.2	21.5	0.872
1.0000	236.2	236.2	—	—

67. 苯與乙酸系之平衡 此系中苯與乙酸均有汽壓，且乙酸在苯溶液中，其一部成爲二分子之重合。涅恩思特氏曾用下述方法研究此平衡關係(Nernst: Zeit. physik. Chem., 1891, 8, 129)。

先將不含水之純粹乙酸溶解於苯中，作成各種濃度之溶液，測定其 750 mm. 外氣壓時之沸點。此時純粹苯之沸點爲 80°C.，於 100 g. 之苯中，將第 76 表第 1 行所示克 (g.) 數之乙酸溶解於其內，其沸點上昇如該表第 2 行所示。



第 19 圖

凡溶媒中溶解不揮發性

之溶質時，其沸點一般上昇。但溶解乙酸等揮發性溶質時，苟濃度稀薄，則沸點上昇，苟濃度稍增，則反下降。第 76 表中第 2 行之  $dt$  值最初爲負，其後變爲正，即示此關係也。

今設沸點時苯之蒸汽分壓爲  $p_1$ ，乙酸之蒸汽分壓爲  $p_2$ ，外氣壓爲  $B$ ，則由道爾頓定律，有次之關係。

$$(55) \quad p_2 = B - p_1$$

但由勞爾定律，

$$(56) \quad p_1 = p_{10} \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

上式中  $p_{10}$  爲該溫度時純粹苯之汽壓， $n_1$  及  $n_2$  各爲苯與乙酸在溶液中

之克分子數。今由(55)及(56)兩式得

$$(57) \quad p_2 = B - p_{10} \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

今設純粹之苯在其沸點附近，溫度上昇一度時，其汽壓增加  $\alpha$ ，則溫度上昇  $dt$  時，其  $p_{10}$  當為

$$(58) \quad p_{10} = B + \alpha dt$$

由(57)與(58)得

$$(59) \quad \begin{aligned} p_2 &= B - (B + \alpha dt) \frac{n_1}{n_1 + n_2} \\ &= B \left( 1 - \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) - \alpha dt \frac{n_1}{n_1 + n_2} \\ &= B \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} - \frac{\alpha dt}{B} \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \end{aligned}$$

今若取 100 g. 之苯，則

$$(60) \quad \begin{cases} n_1 = \frac{100}{78} \\ n_2 = \frac{m}{120} (1 + \alpha) \end{cases}$$

但 78 及 120 各為  $C_6H_6$  及  $(CH_3COOH)_2$  之分子量， $\alpha$  為  $(CH_3COOH)_2$  中解離為  $CH_3COOH$  之部分即解離度。

(60) 式中第二式之  $\alpha$  值甚小，故此值假定即用苯甲酸二分子於苯中重合時之解離常數。苯甲酸 0.663 g. 溶解於 100 g. 之苯中時，有 10% 解離，故由質量作用之定律，得

$$(61) \quad \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0.663 \times 0.1^2}{0.9} = 0.00737$$

就(61)式中對於各  $m$  值, 計算  $\alpha$  值, 得第 76 表第 3 行之值。

今設溶液中乙酸之分子率為  $\nu_2$ , 則用(60)式之值, 得

$$(62) \quad \nu_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m(1 + \alpha)}{154.4 + m(1 + \alpha)}$$

將此代入於(59)式得

$$(63) \quad p_2 = 750\nu - 22.2dt(1 - \nu)$$

由此式可計算乙酸之汽壓。但式中以  $\alpha = 22.2$  代入者。如此算得之  $p_2$  值示於第 76 表第 4 行。

次設氣相內 1 克分子之  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  中有  $\alpha'$  之解離, 則總分子數為  $1 + \alpha'$ , 故設  $\delta$  代表全部成爲  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  時之密度 (空氣 = 1) 即 4.146,  $\Delta$  爲實測密度, 則

$$(64) \quad \begin{aligned} 1 + \alpha' : 1 &= \delta : \Delta \\ \therefore \alpha' &= \frac{4.146 - \Delta}{\Delta} \end{aligned}$$

又設  $p_2'$  及  $p_2''$  爲  $p_2$  中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  與  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  之分壓, 則

$$(65) \quad \begin{cases} p_2' : p_2 = 2\alpha' : 1 + \alpha' \\ p_2'' : p_2 = 2\alpha' : 1 + \alpha' \end{cases}$$

$$\begin{cases} p_2' = p_2 \frac{2\alpha'}{1 + \alpha'} = 2p \left(1 - \frac{\Delta}{4.146}\right) \\ p_2'' = p_2 \frac{1 - \alpha'}{1 + \alpha'} = p \left(\frac{2\Delta}{4.146} - 1\right) \end{cases}$$

氣相內  $\text{CH}_3\text{COOH}$  與  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  之間亦必有質量作用定律可成立, 故



$$\frac{p_2''}{p_2'^2} = K_p$$

$$\therefore \frac{p_2 \frac{\Delta - 2.073}{2.073}}{4p_2^2 \frac{(4.146 - \Delta)^2}{4.146^2}} = K_p$$

$$(66) \quad \therefore \frac{\Delta - 2.073}{p_2(4.146 - \Delta)^2} \cdot \frac{4.146^2}{2.073} = K_p$$

然由實測結果，則 80°C. 時

$$\frac{\Delta - 2.073}{p_2(4.146 - \Delta)^2} = 0.021$$

故由(66)式可自  $p_2$  之實測值以求  $\Delta$ ，且用之而由(64)式求  $\alpha'$ ，此等之值示於第 76 表第 6 行及第 7 行。

液相中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  之分子數與  $\sqrt{m(1-\alpha)}$  成比例，氣相中該分子數則與  $p_2\Delta\alpha'$  成比例 但後者為

$$p_2\Delta\alpha' = p_2 \frac{\Delta(4.146 - \Delta)}{\Delta} = p_2(4.146 - \Delta)$$

若分配律此時能成立時，則  $\sqrt{m(1-\alpha)}$  與  $p_2(4.146 - \Delta)$  成比例。此比例常數設為  $k$ ，則

$$(67) \quad p_2 = k \frac{\sqrt{m(1-\alpha)}}{4.146 - \Delta}$$

由(67)式算得之  $p_2$  值示於第 76 表第 5 行，與第 4 行之值相一致。即氣相與液相間，對於  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ，可有分配律之成立。但以  $k=14.4$  代入上式而計算之者。

第 76 表 苯與乙酸系

100g. 苯中所有 乙酸之克數 m.	沸點上昇 $dt$	解離度 $\alpha$	$p_2$	$p_2$	$\Delta$	解離度 $\alpha'$
0.150	-0.070	0.20	2.4 mm.	2.6 mm.	2.24	0.87
0.663	-0.130	0.10	6.6	6.5	2.44	0.70
1.64	-0.152	0.065	11.8	11.6	2.61	0.60
1.87	-0.155	0.061	12.9	12.6	2.63	0.58
2.60	-0.132	0.055	16.1	15.7	2.71	0.54
4.13	-0.066	0.042	21.8	21.4	2.81	0.48
5.00	+0.032	0.038	23.6	23.9	2.83	0.47
6.83	+0.063	0.033	31.4	31.1	2.96	0.40
7.53	+0.118	0.031	33.5	33.4	2.99	0.38
8.42	+0.180	0.029	36.4	36.4	3.02	0.36

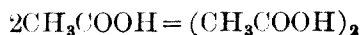
68. 水與苯及乙酸三者所成之系 水與苯有相互之一定溶解度，而成二種液相。若加入乙酸，則此又分佈於二液相內。在含水較多之相中，乙酸成游子 (ion) 而解離，在含苯較多之相中，乙酸成二分子重合而保持平衡。關於此系，曾有日本四方敬一氏之研究。(日本化學會誌 1931, 52, 319) 今轉錄如下。

今水層中單分子形乙酸之濃度設為  $C_{nH}$ ，他層中該形之濃度設為  $C_s$ ，則分配律可以下式示之。

$$(68) \quad C_s = kC_{nH}$$

分配常數  $k$  與溶質濃度無關係。溫度一定時其值亦為一定。

今設成二分子重合之複分子形與  $C_s$  共存時，則由下之平衡式，



其平衡常數  $K$  與該層中乙酸總濃度(以單分子形表示之)  $C_B$  間有次之關係。

$$(69) \quad K = C_s^2 / \frac{1}{2}(C_B - C_s)$$

由(68)及(69)兩式得

$$(70) \quad K = \frac{(kC_{nH})^2}{\frac{1}{2}(C_B - kC_{nH})}$$

(70)式中用二個實測值而消去  $K$  時得

$$(71) \quad k = \left( \frac{C_{B1}}{C_{nH1}} - \frac{C_{B2}}{C_{nH2}} \right) / \left( \frac{1}{C_{nH1}} - \frac{1}{C_{nH2}} \right)$$

故由多數實驗值可求  $k$ , 而  $C_B$  及  $C_{nH}$  則由分析及游子解離度而定之。

第77表示測定與計算之結果。第3行為  $C_{nH}/C_B$  之值, 不為一定。第4行之  $C_{nH}/C_B^{\frac{1}{2}}$  若於苯層中全部為複分子時, 當為定值, 但此亦非一定。由(71)式所算得之  $k$  值示於第5行, 此值始為一定。

同樣可求水與三氯甲烷或水與四氯化碳等二液相系中乙酸分佈時之關係。

第77表 水與苯及乙酸所成之系(30°C.)

$C_{nH}$	$C_B$	$C_{nH}/C_B$	$C_{nH}/C_B^{\frac{1}{2}}$	$k$
0.5732	0.0155	36.98	4.60	0.01557
0.7063	0.0207	34.12	4.91	0.01541
0.8123	0.0250	32.49	5.14	0.01521
0.9932	0.0340	29.21	5.39	0.01521
1.1744	0.0441	26.63	5.59	0.01517
1.2906	0.0518	24.91	5.67	0.01526
1.4041	0.0603	23.29	5.72	0.01539
1.5493	0.0687	22.55	5.91	0.01510
1.6786	0.0803	20.90	5.92	0.01530
1.8146	0.0913	19.87	6.01	0.01527
1.9695	0.1041	19.42	6.11	0.01520
2.1379	0.1217	17.56	6.13	0.01533
2.8285	0.1962	14.41	6.32	0.01520
3.1771	0.2459	12.92	6.40	0.01535
3.6008	0.3054	11.79	6.52	0.01527
3.8781	0.3490	11.11	6.57	0.01525
4.3536	0.4204	10.35	6.72	0.01503
4.7498	0.4882	9.73	6.80	0.01494

69. 溶液與其成分固體間之平衡 茲述一溶液與其中一成分之固體，在於平衡狀態時之關係。此即固體與其飽和溶液相共存。今設該成分在溶液中之化學位為  $\mu_1$ ，其固體狀態之熱力學位為  $\zeta_1'$ ，則因二者在於平衡狀態，故

$$(72) \quad \zeta_1' = \mu_1$$

因固體在於純粹狀態，故變數僅有溫度  $T$  與壓力  $p$  二者。因之

$$(73) \quad d\zeta_1' = \left(\frac{\partial \zeta_1'}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial \zeta_1'}{\partial T}\right) dT$$

然溶液之變數除溫度與壓力外，尚有濃度亦可變化。若二成分溶液時，第一成分之分子率  $\nu_1$  亦須視為變數。即

$$(74) \quad d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1}\right) d\nu_1$$

將(73)與(74)代入(72)時，

$$(75) \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} - \frac{\partial \zeta_1'}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} - \frac{\partial \zeta_1'}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1}\right) d\nu_1 = 0$$

但 (76) 
$$\left(\frac{\partial \zeta_1'}{\partial T}\right)_p = -s_1'$$

$$\left(\frac{\partial \zeta_1'}{\partial p}\right)_T = v_1'$$

又對於溶液之熱力學位  $\zeta$ ，有與(76)式相類似之式如下。

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_p = -s \\ \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = v \end{cases}$$

上式兩邊對於第一成分之分子率取偏微分，得

$$(77) \quad \left\{ \begin{aligned} \left\{ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial \nu_1} \right) \right\} &= \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = - \frac{\partial s}{\partial \nu} \\ \left\{ \left( \frac{\partial \zeta}{\partial p} \right) \right\} &= \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial v}{\partial \nu} \end{aligned} \right.$$

將(76)及(77)代入於(75),得

$$(78) \quad \left\{ \frac{\partial v}{\partial \nu_1} - v_1' \right\} dp - \left\{ \frac{\partial s}{\partial \nu_1} - s_1' \right\} dT + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \right) d\nu_1 = 0$$

若溫度一定時,  $dT=0$ , 故(78)式爲

$$(79) \quad v_1' - \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_1} \right) = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \right) \left( \frac{d\nu_1}{dp} \right)$$

又若壓力一定時,  $dp=0$ , 故

$$(80) \quad \left( \frac{\partial s}{\partial \nu_1} \right) - s_1' = \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \frac{d\nu_1}{dT}$$

設  $h$  及  $h'$  爲溶液與固體之熱函數時, (80)式可書爲下形。

$$(81) \quad \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial h}{\partial \nu_1} \right) - h_1' \right\} = \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \frac{d\nu_1}{dT}$$

溶液中成分之化學位與濃度間之關係, 一般甚爲複雜, 但就理想上, 可假定下之關係。

$$(82) \quad \mu_1 = RT \ln \nu_1 + B$$

或微分之爲

$$(83) \quad d\mu_1 = RT d \ln \nu_1$$

如此之溶液稱爲理想溶液。此時將(83)代入於(79),

$$(84) \quad \frac{\partial \ln \nu_1}{\partial p} = \frac{1}{RT} \left\{ v_1' - \frac{\partial v}{\partial \nu_1} \right\}$$

又代入於(80),

$$(85) \quad \frac{\partial \ln v_1}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left\{ \frac{\partial h}{\partial v_1} - h_1' \right\}$$

對於第二成分,可與(84)及(85)同樣導得下之二式。

$$(86) \quad \frac{\partial \ln v_2}{\partial p} = \frac{1}{RT} \left\{ v_2' - \frac{\partial v}{\partial v_2} \right\}$$

$$(87) \quad \frac{\partial \ln v_2}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left\{ \frac{\partial h}{\partial v_2} - h_2' \right\}$$

上之(84)及(86)兩式可明示飽和溶液之濃度,換言之即固體之溶解度,因外方壓力所起之變化。一般此二式右邊括弧中之值不甚大,而溶解度因壓力所生之變化亦小。例如溶萘於苯中,323°K時萘在苯中之溶解度約為0.50,萘之分子容 $v_1'$ 為115 c.c.,此濃度之 $\frac{\partial v_1}{\partial v_1}$ 為128 c.c.,將此等之值代入於(84)式得

$$\frac{\partial \ln v_2}{\partial p} = -0.0004$$

故雖有1氣壓之外壓力變化,然溶解度之變化僅0.0004即0.08%耳。

又(85)及(87)式中右邊括弧內之值各表示第一及第二成分在溶液內之微分溶解熱。若溶液為理想溶液時,則括弧內之值各為 $T$ 度時第一及第二成分之固體當融熔時所生之熔解熱。設此熔解熱各以 $\Delta h_1$ 及 $\Delta h_2$ 表示之,則

$$(88) \quad \begin{cases} \frac{\partial \ln v_1}{\partial T} = \frac{\Delta h_1}{RT^2} \\ \frac{\partial \ln v_2}{\partial T} = \frac{\Delta h_2}{RT^2} \end{cases}$$

若溫度範圍不甚大時, $\Delta h_1$ 及 $\Delta h_2$ 可視為與溫度無關係者。故將(88)

式積分之，則

$$(89) \quad \begin{cases} \ln \frac{\nu_1'}{\nu_1} = \frac{\Delta h_1}{R} \left\{ \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right\} \\ \ln \frac{\nu_2'}{\nu_2} = \frac{\Delta h_2}{R} \left\{ \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right\} \end{cases}$$

上式中  $\nu_1, \nu_2$ , 及  $\nu_1', \nu_2'$  各為  $T$  與  $T'$  時第一及第二成分之溶解度。

(89)式乃薛雷特 (Schröder: Z. physik. Chem., 1893, **11**, 449) 氏所導得，且彼更由實驗上證明之者。此式成立時，溶液須為理想溶液，而  $\Delta h$  須與溫度無關係。故實際上難免發生多少偏差。今就苯與甲苯系 (箕作新六, 中土晃, 東北帝大理科報告 I, 1926, **15**, 45), 應用前述公式，得第 78 表之值。

第 78 表第 1 行為與固體苯共存時之溶液中所有苯之分子率。第 2 行為此時之溫度，第 3 行乃由 (89) 式算得之  $\Delta h_1$  值。該式中之  $\nu_1'$  值通常取為 1.000。由此表則 5% 左右以下之溶液， $\Delta h_1$  值為一定，即示 (89) 式可成立者。

第 78 表 苯與甲苯系

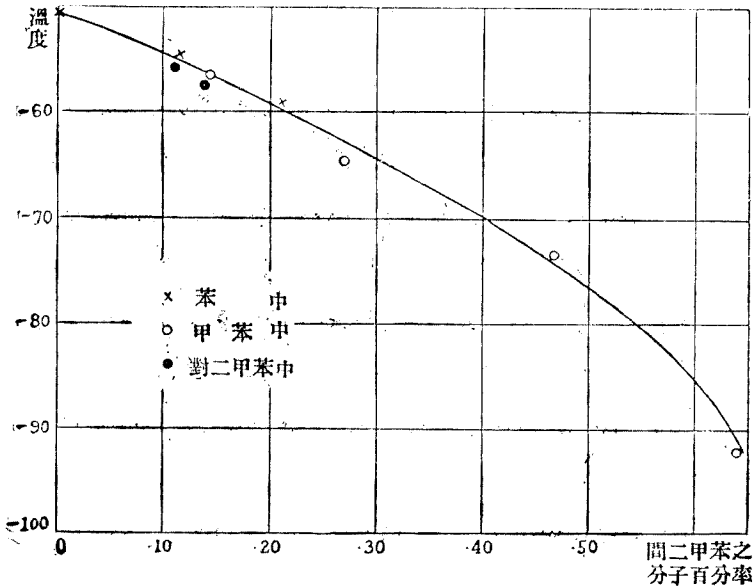
$\nu_1$ (苯之分子率)	溫 度	$h_1$
1.0000	+ 5.56° C.	—
0.8787	- 2.6	1600 cal.
0.7328	- 14.7	971
0.6405	- 21.4	1031
0.5390	- 33.6	922
0.3690	- 61.4	763
0.2310	- 92.6	654
0.2153	- 94.0	670
0.1739	-101.3	682

就(88)式或(89)式視之，則一式中僅含一種成分之項而不含他成

分之項。因之第二成分雖變異，苟第一成分相同者，可得同一之溶解度曲線。由實驗上亦可證明此關係。例如對位二溴代苯在二硫化碳，苯，及一溴代苯中之溶解度曲線均相同，此已為薛雷特氏所證明。又間位二甲苯於苯，甲苯，及對位二甲苯中亦有相同之溶解度曲線，如第 79 表之實驗結果及第 20 圖所示。(中土晃，東北帝大理科報告 I, 1923, 15, 53)

第 79 表 間位二甲苯之溶解度

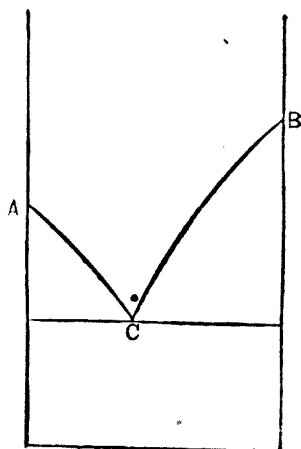
間位二甲苯之 分子百分率	溶 點		
	苯 中	甲 苯 中	對位二甲苯中
0.00	-50.5°	-50.5	-50.5
10.71	—	—	-55.9
11.45	-54.7	—	—
14.05	—	—	-57.0
14.17	—	-56.6	—
20.40	59.1	—	—
27.50	—	-64.5	—
46.58	—	-73.4	—
64.24	—	-87.0	—



第 20 圖



70. 共熔點 恆壓系中二個以上之固相與溶液在於平衡狀態而成不變系，苟稍變其濃度時，常成較高之平衡狀態。如此之點稱曰共熔點 (eutectic point)。例如二成分溶液與二成分固體在於平衡狀態時之點如第 21 圖之 C 點是也。圖中 AC 及 BC 為溶液與各成分固體在於平衡狀態時之兩溶解度曲線，共熔點在該二曲線之上，即在於由 (78) 式所得下示二方程式之曲線上。



第 21 圖

$$(90) \quad \begin{cases} \left\{ \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_1} \right) - v_1 \right\} dp - \left\{ \left( \frac{\partial s}{\partial \nu_1} \right) - s_1 \right\} dT + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \right) d\nu_1 = 0 \\ \left\{ \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_2} \right) - v_2 \right\} dp - \left\{ \left( \frac{\partial s}{\partial \nu_2} \right) - s_2 \right\} dT + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_2} \right) d\nu_2 = 0 \end{cases}$$

與(81)式同樣，將上式改書之為

$$(91) \quad \begin{cases} \left\{ \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_1} \right) - v_1 \right\} dp - \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial h}{\partial \nu_1} \right) - h_1 \right\} dT + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \right) d\nu_1 = 0 \\ \left\{ \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_2} \right) - v_2 \right\} dp - \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial h}{\partial \nu_2} \right) - h_2 \right\} dT + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_2} \right) d\nu_2 = 0 \end{cases}$$

(91)式中第一式乘以  $\nu_1$ ，第二式乘以  $\nu_2$ ，兩邊相加得

$$(92) \quad \begin{aligned} & \left\{ \nu_1 \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_1} \right) - \nu_1 v_1 + \nu_2 \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_2} \right) - \nu_2 v_2 \right\} dp \\ & - \frac{1}{T} \left\{ \nu_1 \left( \frac{\partial h}{\partial \nu_1} \right) - \nu_1 h_1 + \nu_2 \left( \frac{\partial h}{\partial \nu_2} \right) - \nu_2 h_2 \right\} dT \\ & + \left\{ \nu_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \right) d\nu_1 + \nu_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_2} \right) d\nu_2 \right\} = 0 \end{aligned}$$

但上式之第 3 項爲

$$\nu_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \right) d\nu_1 + \nu_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_2} \right) d\nu_2 = \left\{ \nu_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \right) - \nu_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_2} \right) \right\} d\nu_1$$

上式括弧中由(50)式爲零,故(92)式爲

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left\{ \nu_1 \left( \frac{\partial h}{\partial \nu_1} \right) + \nu_2 \left( \frac{\partial h}{\partial \nu_2} \right) \right\} - \left\{ \nu_1 h_1' + \nu_2 h_2' \right\}}{\left[ \left\{ \nu_1 \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_1} \right) + \nu_2 \left( \frac{\partial v}{\partial \nu_2} \right) \right\} - \left\{ \nu_1 v_1' + \nu_2 v_2' \right\} \right] T}$$

上式右邊之分子爲固體與溶液之熱函數差,可以  $\Delta h$  表示之。又分母爲容積之差,可以  $\Delta v$  表示之。因之得

$$(93) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

(93)式與純粹物質時之克勞修司式相類似。即一變數系之溶液中,與克勞修斯式相類似之(93)式亦可成立。

## 第七章 電解質之平衡

71. 電解質 酸根, 鹽基及鹽類等在水溶液或他特殊溶媒中解離為游子, 故此等稱曰電解質 (electrolyte)。於電解質溶液中其滲透壓呈異常現象, 而凡特荷甫定律 (Van't Hoff's law) 如下形。

$$(1) \quad P_v = iRT$$

式中須有  $i$  之補正項, 此  $i$  稱曰凡特荷甫係數。

電解質之分子在溶液內, 其  $\alpha$  部分分離為  $z$  個之游子, 而溶質分子之總數為

$$(2) \quad i = 1 + (z-1)\alpha$$

此  $\alpha$  稱曰電離度。

電解質溶液均可傳電, 於電極上起電分解之現象。電解質溶液之導電性與金屬之導電性所相異者, 主為其溫度係數。蓋前者之溫度係數為正, 而後者為負。又電極上起化學變化, 亦為二者導電性之相異也。

今設電解質溶液之當量導電度為  $\lambda$ , 無限稀薄溶液之當量導電度為  $\lambda_\infty$ , 則解離度  $\alpha$  可以下式示之。

$$(3) \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

但此時假定游子之移動速度不因濃度而有變化。

第 22 圖中示數種電解質溶液之當量導電度與濃度之關係, 縱軸上表示當量導電度, 橫軸上表示濃度之對數。由圖中知乙酸之曲線與其

他迥異。因前者為相當之稀薄溶液，故當量導電度繼續增加，而後者於相當濃度時，有近於最大值之當量導電度。此事實可說明之如下。乙酸於相當濃度時，其解離度甚小，而游子數亦少，但其他之物則於相當濃度時，幾全部解離，而游子數達其最大值。乙酸之例對於多數有機酸及有機鹽基之水溶液內均可見之。但其他物之例則於無機酸及無機鹽基與鹽類之水溶液中可見之。前者稱曰弱電解質，後者稱曰強電解質。

**72. 奧斯德華之稀釋定律** 設電解質溶液之中性分子解離而在於下式所示之平衡狀態。



但  $A^+$  及  $A^-$  示陰向游子及陽向游子。

今將一般化學平衡時之質量作用定律應用於(4)式之平衡上，則

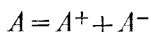
$$(5) \quad \frac{a_+^{z_+} a_-^{z_-}}{a} = K$$

但  $K$  為常數， $a_+$ ,  $a_-$  及  $a$  各為陰向游子，陽向游子及中性分子之活動率。

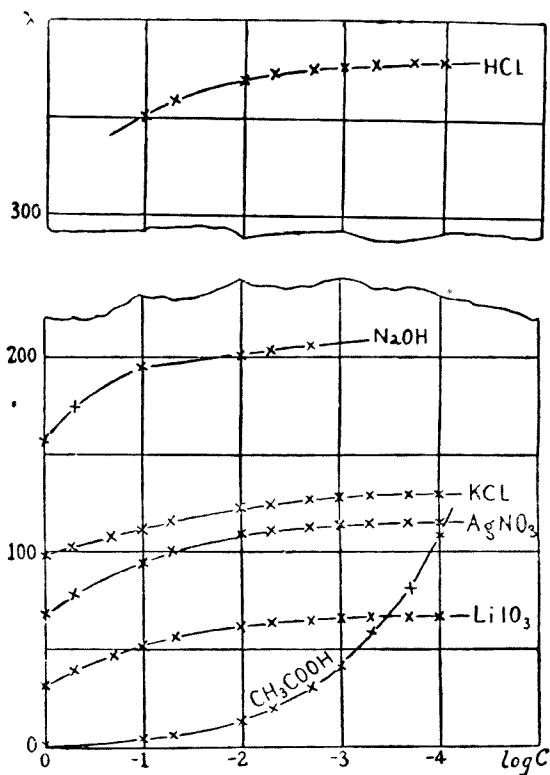
今設有電荷之游子亦可如中性分子論之，又稀薄溶液，可取濃度以代活動率，則(5)式成為下形。

$$(6) \quad \frac{\xi_+^{z_+} \xi_-^{z_-}}{\xi} = K$$

今就二元一價電價質論之，則表示電離變化之(4)式可簡單為下形。



設電解質  $A$  之總規定度為  $N$ ，其逆數  $\frac{1}{N}$  即稀釋度設為  $V$ ，則(6)式



第 22 圖

可成下形。

$$(7) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} N = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$$

但  $\alpha$  爲電解質之電離度。(7)式之關係爲奧斯德華(Ostwald)氏所最先發見者，稱曰奧斯德華之稀釋定律。

奧斯德華氏就有機酸而證明(7)式之成立，其次柏萊第希(Bredig)氏更由實驗上證明上式對於有機鹽基亦可成立。

將(3)式代入於(7)式得

$$(8) \quad \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} V = K$$

即由當量導電度之值可直接判定奧斯德華氏稀釋定律之正否。

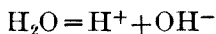
(7)式或(8)式對於有機酸及有機鹽基等弱電解質溶液可成立，但對於強電解質溶液則不成立。

**73. 水之電離** 普通之水有若干之電導度，故必有游子之存在。但此游子由水中所含不純物即各種鹽類及碳酸等而成。然據郭勞許(Kohlrausch)氏之實驗，雖任何純粹之水，仍有多少之導電度，而有游子之存在。彼將蒸餾水數次反覆蒸餾之，而後用鉑器具，再蒸餾於真空中，不使與大氣接觸，即測定其導電度，其結果仍有下之比導電度。

第 80 表 水之比導電度

溫 度	0°C.	18°	25°	34°	50°
$\mu \times 10^6$	0.014	0.040	0.058	0.089	0.176

上述之導電度不能視為由不純物所生游子而起，故水之自身必電離而生氫游子與氫氧游子如下式，此等游子即呈上述之導電性。



今於相隔 1cm. 處，置平行之二單位平面電極，其間置以 1 當量之氫游子及氫氧游子。則 18°C. 時之比導電度當等於各游子當量導電度之和，即

$$315 + 174 = 489$$

然實際上如第 80 表所示，為  $0.040 \times 10^{-6}$ ，故實際之游子數為

$$\frac{0.040 \times 10^{-6}}{489} = 0.82 \times 10^{-10}$$

因之 1l. 中所含游子之當量爲

$$0.82 \times 10^{-10} \times 1000 = 0.82 \times 10^{-7}$$

此數字即表示純水中氫游子與氫氧游子在 18°C. 時之規定度。

如上所述，假定水中分爲氫游子與氫氧游子，且游子之濃度甚小，故若由奧斯德華之稀釋律，得下之關係。

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

然多量之水起電離時，其濃度無變化，故上式可改書如下。

$$(9) \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$K_w$  稱曰水之游子積。

將上述 18°C. 時純水中游子濃度代入於(9)式時，可計算 18°C. 時之  $K_w$  值如下。

$$K_w = (0.82 \times 10^{-7})^2 = 0.67 \times 10^{-14}$$

第 81 表 水之游子積

溫度	0°	10°	18°	25°	40°	50°
$K_w \times 10^{14}$	0.12	0.31	0.67	1.11	3.26	6.15

他溫度時之游子積可同樣計算之，得第 81 表。

**74. 含有共同游子之二種電解質溶液間之平衡** 本節所論者爲弱電解質之混合溶液。今設 MA 電解質起下之解離。



則由前述，有下式關係之存在。

$$(10) \quad \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = K$$

今若加入第二弱電解質  $M'A$ ，與  $MA$  有共同之游子。因第二電解質之解離， $[A^-]$  增加，因之(10)式之分子增大。但於一定溫度時  $K$  之值須有一定。故  $M^+$  與  $A^-$  之一部相結合而增加  $MA$  分子，以增大其分母。即加入含有同游子之第二電解質後，第一電解質之電離度可減小。至於第一電解質對於第二電解質之影響亦相同。

今取二有機酸  $HA_1$  及  $HA_2$  之混合溶液為例，以計算其間之定量上關係。此二酸混合溶液中電離度設各為  $\alpha_1$  及  $\alpha_2$ ，二酸各單獨成為溶液而存在時，其電離度設各為  $\beta_1$  與  $\beta_2$ ，二酸之電離常數設各為  $K_1$  及  $K_2$ ，則於混合溶液中，下之關係可成立。

$$(11) \quad K_1 = [H^+] \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

$$(12) \quad K_2 = [H^+] \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2}$$

但  $[H^+]$  為混合溶液中氫游子之濃度。由(11)及(12)兩式得

$$(13) \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \cdot \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2}$$

因為弱電解質故電離度小，且為混合溶液，故由上所述，其電離度更小。因之(13)中可視為

$$1 - \alpha_1 = 1 - \alpha_2 = 1$$

$$\text{即 } (14) \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$



混合溶液中二酸之濃度設各為  $N_1$  及  $N_2$ ，則

$$[H^+] = \alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$$

以此式代入於(11)式得

$$(15) \quad K_1 = (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2) \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

然第一酸之單獨溶液中，

$$(16) \quad K_1 = \frac{\beta_1^2 N_1}{1 - \beta_1}$$

故由(15)及(16)兩式，

$$\frac{\beta_1^2 N_1}{1 - \beta_1} = \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} \left( N_1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} N_2 \right)$$

$$(17) \quad \therefore \frac{\beta_1^2 N_1}{1 - \beta_1} = \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} \left( N_1 + \frac{K_2}{K_1} N_2 \right)$$

上式中設

$$1 - \beta_1 = 1 - \alpha_1 = 1$$

則 
$$\beta_1^2 N_1 = \alpha_1^2 \left( N_1 + \frac{K_1}{K_2} N_2 \right)$$

$$(18) \quad \therefore \frac{\beta_1}{\alpha_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2}{K_1} \frac{N_2}{N_1}}$$

同樣對於第二酸，可得

$$(19) \quad \frac{\beta_2}{\alpha_2} = \sqrt{1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{N_1}{N_2}}$$

由(18)與(19)兩式則二酸混合時，其電離度之如何變化可以知矣。更將兩式併合時得

$$(20) \quad \frac{\beta_1}{\alpha_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2}{K_1} \frac{N_2}{N_1}} = \sqrt{\frac{K_2 N_2}{K_1 N_1}}$$

$$\frac{\beta_2}{\alpha_2} = \sqrt{1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{N_1}{N_2}}$$

次設有機酸內加入其鹽類時，則

$$(21) \quad K_1 = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)$$

但  $K_1, \alpha_1, N_1$  各為有機酸之電離常數，電離度及濃度， $\alpha_2, N_2$  各為鹽之電離度及濃度。因鹽類為強電解質，幾全部電離，故上式中  $\alpha_2 = 1$ 。但酸中則由前所述可視為  $1 - \alpha_1 = 1$ ，故(21)式為

$$(22) \quad K = \alpha_1^2 N_1 + \alpha_1 N_2$$

若  $N_1 = N_2$ ，且  $1 + \alpha_1 = 1$  時則(22)式為

$$(23) \quad \alpha_1 = \frac{K_1}{N_2}$$

蔗糖之轉化速度與其中存在之氫游子濃度成比例，故酸與鹽類之種種混合液中，該速度常數可由(23)式中算得之  $(H^+)$  值求之。如此所得  $k$  (計算值) 與  $k$  (實測值) 相較，得第 82 表所示，二者甚相一致。

第 82 表 蔗糖之轉化速度常數

溶 液	$k$ (實 測 值)	$k$ (計 算 值)
0.25 N 乙酸	0.75	0.74
0.25 N 乙酸 + 0.0125 N 乙酸鈉	0.125	0.129
0.25 N 乙酸 + 0.025 N 乙酸鈉	0.070	0.070
0.25 N 乙酸 + 0.05 N 乙酸鈉	0.040	0.038
0.25 N 乙酸 + 0.125 N 乙酸鈉	0.019	0.017
0.25 N 乙酸 + 0.25 N 乙酸鈉	0.0105	0.0100

如上所述，含有共同游子之二種弱電解質溶液相混合時，其電離度有變化。但滿足於某條件之特種二溶液相混合時，可不變其電離度。如此之二種溶液稱曰等水溶液。今取二種之酸為例以求該條件。將(11)式與(12)式改書之得

$$(24) \quad \frac{1}{\alpha_1} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1}$$

二溶液為等水溶液時，第一酸之濃度設為  $N_1'$ ，則於此等溶液中  $\alpha_1 = \beta_1$ ，故由(16)式，

$$(25) \quad K_1 = \frac{\alpha_1^2 N_1'}{1 - \alpha_1}$$

$$\therefore \frac{1}{\alpha_1^2} - \frac{1}{\alpha_1} = \frac{N_1'}{K_1}$$

以(24)式代入於(25)式得

$$(26) \quad \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1}\right)^2 - \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1}\right) = \frac{N_1'}{K_1}$$

$$\therefore N_1' = [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1}$$

$K_1$  甚小時，上式中第1項較第2項為小，可略去之。故

$$N_1' = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1}$$

同樣得

$$(27) \quad N_2' = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2}$$

將(26)與(27)兩式合併之得

$$(28) \quad \frac{N_1'}{N_2'} = \frac{K_2}{K_1}$$

即取  $N_1'$  與  $N_2'$  使滿足於(28)式時則二種溶液為等水溶液。

**75. 水解作用** 今於鹽類水溶液中，鹽因其解離度而解離為某程度之游子。但如前所述水自身亦稍解離為氫游子與氫氧游子。故由鹽類所得二種游子與由水所得二種游子合計為四種游子相共存。因之氫游子與酸基游子相結合，而氫氧游子又與鹽基游子相結合，作成酸及鹽基。其量各因其解離常數而定。即 MA 形之鹽起下之解離時，



其溶液內必有下列式所示之平衡。

$$(29) \quad K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

$$(30) \quad K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$(31) \quad K_w = [H^+][OH^-]$$

即溶液內有四種游子之存在，因下式與(29)式及(30)式同時成立，故四種鹽之濃度各有一定值。

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

今設酸及鹽基皆為強電解質，則其解離度大，故  $[MOH]$  及  $[HA]$  甚小，可略去之。若為弱電解質，則其解離度小， $[MOH]$  及  $[HA]$  均有相當之值。即鹽類因水而生酸或鹽基。此現象稱曰水解作用 (hydrolysis)。形成鹽之酸及鹽基中一者或二者為弱電解質時，可起此水解作用也。

今設 MOH 爲強鹽基，HA 爲弱酸，則 MOH 幾全部解離，故 (29) 式不必考慮之。MA 鹽之濃度設爲  $N$ ，起水解作用之部分設爲  $\alpha$ ，則 (30) 式爲

$$(32) \quad K_A = \frac{[H^+]N(1-\alpha)}{Na} = [H^+] \frac{1-\alpha}{a}$$

但未起水解作用之殘部之鹽即  $N(1-\alpha)$  在溶液中全部解離而爲游子，因之由此所生之  $[A^-]$  亦爲  $N(1-\alpha)$ 。起水解作用後成弱酸 HA 之部分中幾不生游子， $[A^-]$  之全部可視爲  $N(1-\alpha)$ 。而弱酸之濃度  $[HA]$  必爲  $Na$ 。

但由水解作用所生之 MOH 可全部成爲游子，故

$$(33) \quad [M^+] = [OH^-] = Na$$

將 (33) 式代於 (31) 式得

$$(34) \quad [H^+] = K_w / Na$$

以 (34) 式之  $[H^+]$  值代入於 (32) 式得

$$(35) \quad K_A = K_w \frac{1-\alpha}{Na^2}$$

$$\therefore \frac{1-\alpha}{Na^2} = \frac{K_A}{K_w} = K_H$$

(35) 中之  $K_H$  稱曰水解常數，而  $\alpha$  稱曰水解度。將 (35) 式就  $\alpha$  解之得

$$(36) \quad \alpha = -\frac{1}{2N} \frac{K_w}{K_A} + \sqrt{\frac{1}{4N^2} \left( \frac{K_w}{K_A} \right)^2 + \frac{1}{N} \frac{K_w}{K_A}}$$

$K_w$  之值甚小，已如前述。故若酸不甚弱時，即  $K_A$  不甚小時， $\frac{K_w}{K_A}$  之

值較  $\sqrt{\frac{K_w}{K_A}}$  爲小,可略去之。因之(36)式爲

$$(37) \quad \alpha = \sqrt{\frac{1}{N} \frac{K_w}{K_A}}$$

$K_w$  及  $N$  變化時,由(37)式可求  $\alpha$  之變化。其結果如第 83 表所示。

第 83 表 水解度

$N \backslash K_A$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$
1.	0.0003	0.0010	0.0032	0.0100	0.0311	0.0955
0.1	0.0010	0.0032	0.0100	0.0311	0.0955	0.275
0.01	0.0032	0.0100	0.0311	0.0955	0.275	0.618
0.001	0.0100	0.0311	0.0955	0.275	0.618	0.916

弱鹽基與強酸所成鹽之水解作用可與上同樣論之。

次就弱鹽基與弱酸所成鹽之水解作用論之。此時

$$(38) \quad \begin{cases} [M^+] = (1-\alpha)N \\ [A^-] = (1-\alpha)N \\ [MOH] = N\alpha \\ [HA] = N\alpha \end{cases}$$

將此等之值代入於(29)及(30)式得

$$(39) \quad K_B = \frac{[OH^-](1-\alpha)}{\alpha}$$

$$(40) \quad K_A = \frac{[H^+](1-\alpha)}{\alpha}$$

將(39)與(40)互乘而以(31)式代入之得

$$K_w \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^2 = K_A K_B$$

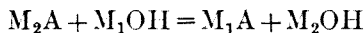
$$(41) \quad \therefore \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^2 = \frac{K_w}{K_A K_B} = K_H$$

由(41)式可求水解常數。此值與(37)式不同，與濃度無關係。將(41)式就  $\alpha$  解之得

$$(42) \quad \alpha = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_A K_B}{K_w}}}$$

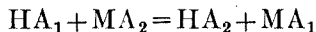
**76. 酸及鹽基之分奪度** 今於含有二種鹽基各一當量之溶液中加入一種酸之一當量時，則酸將二種鹽基之各一部分中和之。此時幾部分之酸將第一鹽基中和之，而幾部分之酸將第二鹽基中和之乎。又反之，於含有二種酸各一當量之溶液中加入一種鹽基之一當量時，鹽基中幾部分與第一酸相中和，而幾部分與第二酸相中和乎？

又一鹽基  $M_1OH$  之一當量與一鹽  $M_2A$  之一當量共存時，



之變化進行至某程度時，達平衡狀態而停止。此平衡與加一酸於二鹽基時同樣。

同樣加鹽  $MA_2$  之一當量於酸  $HA_1$  之一當量時，



之變化進行至某程度時，達平衡狀態而停止。此時與加一鹽基於二酸時同樣。

今取最後情形為例以進行其計算。今設  $HA_1$  與  $MA_2$  各有一當

量。MA<sub>2</sub> 中  $x$  當量保持原狀， $1-x$  當量與 HA<sub>1</sub> 相反應而變為 HA<sub>2</sub> 與 MA<sub>1</sub>。此時各物質之濃度為

$$[MA_1] = 1 - x$$

$$[MA_2] = x$$

$$[HA_1] = x$$

$$[HA_2] = 1 - x$$

其中若二種之酸為弱酸時，則各游子之濃度如次。

$$[A_1^-] = 1 - x$$

$$[A_2^-] = x$$

此弱酸之電離常數設各為  $K_1$  及  $K_2$ ，則

$$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} = [H^+] \frac{1-x}{x}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]} = [H^+] \frac{x}{1-x}$$

將上二式併合時得

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{1-x}{x}\right)^2$$

$$(43) \quad \therefore \frac{1-x}{x} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

由(43)式可計算  $x$ ，此  $x$  稱曰酸之**分奪度**。鹽基時亦同。

對於各種有機酸之組合，計算其  $x$  值，如第 84 表所示。用膨脹計實測之值亦示於該表。(Ostwald: J. Prakt Chem., (2), 1878, 18, 328)。



第 84 表 酸之分奪度

酸	100 x (實測值)	100 x (計算值)
三氯乙酸, 二氯乙酸	71	71
二氯乙酸, 2-羥丙酸	91	95
三氯乙酸, 甲酸	97	96
甲酸, 2-羥丙酸	54	55
甲酸, 乙酸	76	77
甲酸, 丁酸	80	79
甲酸, 丙酸	79	80
乙酸, 丁酸	53	53

77. 游子之活動率及游子之活動係數 本章之初, 曾示

$$(5) \quad \frac{a_+^{z_+} a_-^{z_-}}{a} = K$$

之關係。活動率之值因所取基準狀態而異, 故(5)式之  $K$  值亦因之而變化。今適當取定基準狀態, 使(5)式中之  $K$  值為 1, 即

$$(44) \quad \frac{a_+^{z_+} a_-^{z_-}}{a} = 1$$

設  $a_{\pm}$  為游子之平均活動率, 以下式表示之。

$$(45) \quad a_{\pm} = (a_+^{z_+} a_-^{z_-})^{\frac{1}{z_+ + z_-}}$$

則 (46)  $a_{\pm} = a^{\frac{1}{z}}$

但 (47)  $z = z_+ + z_-$

設 (48)  $\gamma = \frac{a_{\pm}}{\xi (z_+^{z_+} z_-^{z_-})^{\frac{1}{z}}}$

此  $\gamma$  稱曰游子之活動係數。對於二元一價電解質時，則

$$(49) \quad a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}$$

$$(50) \quad \gamma = \frac{a_{\pm}}{\xi}$$

**78. 混合溶液中游子之活動係數** (50)式所示游子之活動係數乃為游子之平均活動係數。設

$$(51) \quad \gamma_+ = \frac{a_+}{\xi_+}$$

$$(52) \quad \gamma_- = \frac{a_-}{\xi_-}$$

$\gamma_+$  及  $\gamma_-$  各為陰向游子與陽向游子之活動係數。

混合溶液中亦與單獨溶液同樣，可以(51)或(52)式表示游子之活動係數。例如 KCl 與  $K_2SO_4$  各為 1 摩拉爾 (molal) (以下略書 1 M.) 之混合溶液中， $K^+$ ,  $Cl^-$  及  $SO_4^{--}$  之各活動係數為

$$\gamma_K = \frac{a_K}{3}$$

$$\gamma_{Cl} = \frac{a_{Cl}}{1}$$

$$\gamma_{SO_4} = \frac{a_{SO_4}}{1}$$

混合溶液中一電解質之平均活動係數  $\gamma$  如下式所示。

$$(53) \quad \gamma = (\gamma_+^{z_+} \gamma_-^{z_-})^{\frac{1}{z_+ + z_-}} = \frac{(a_+^{z_+} a_-^{z_-})^{\frac{1}{z_+ + z_-}}}{(\xi_+^{z_+} \xi_-^{z_-})^{\frac{1}{z_+ + z_-}}} = \frac{a_{\pm}}{\xi_{\pm}}$$

故上記之例中，

$$\gamma_{KCl} = (\gamma_K \gamma_{Cl})^{\frac{1}{2}} = \frac{a_K a_{Cl}}{(3 \times 1)^{\frac{1}{2}}} = \frac{a_{\pm}}{3^{\frac{1}{2}}}$$

$$\gamma_{K_2SO_4} = (\gamma_K^2 \gamma_{SO_4})^{\frac{1}{3}} = \frac{(a_K^2 a_{SO_4})^{\frac{1}{3}}}{(3^2 \times 1)^{\frac{1}{3}}} = \frac{a'_{\pm}}{9^{\frac{1}{3}}}$$

**79. 固體鹽類與其水溶液間之平衡** 固體鹽類與其飽和溶液相平衡時，溶液中電解質之活動率  $a$  與固體鹽類之活動率  $a'$  必相等。且  $a'$  於一定溫度一定壓力時有一定值，故  $a$  亦有一定之值。因之(5)式爲

$$(54) \quad a_+^{z_+} a_-^{z_-} = K,$$

(54)式中之  $K$ ，稱曰活動率積。不問溶液中有否他游子之存在，(54)式常可成立。

若鹽類較難溶時，溶液中之游子濃度較小，因之活動率可視爲等於濃度。故(54)式爲

$$(55) \quad \xi_+^{z_+} \xi_-^{z_-} = K,$$

此時之  $K$ ，稱曰電解溶解積或游子積，一定溫度時，對於已知之鹽，有一定值。第 85 表即示其例。

第 85 表 電解溶解積

鹽	溫度	電解溶解積 mol/l.	鹽	溫度	電解溶解積 mol/l.
AgNO <sub>3</sub>	25°	5.86 × 10 <sup>-4</sup>	PbI <sub>2</sub>	25.2	1.0 × 10 <sup>-7</sup>
AgBrO <sub>3</sub>	24.5	2.45 × 10 <sup>-5</sup>	PbSO <sub>4</sub>	25.2	2.2 × 10 <sup>-8</sup>
AgIO <sub>3</sub>	25	3.6 × 10 <sup>-8</sup>	PbS	—	10 <sup>-50</sup>
AgCl	25	1.56 × 10 <sup>-10</sup>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	1.2 × 10 <sup>-6</sup>
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	1.3 × 10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	—	4.15 × 10 <sup>-12</sup>
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	18	1.0 × 10 <sup>-11</sup>	Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	—	5.06 × 10 <sup>-12</sup>

AgSCN	25	$2.56 \times 10^{-12}$	Cu <sub>2</sub> S	—	$2.0 \times 10^{-47}$
AgBr	25	$4.35 \times 10^{-13}$	CuS	—	$3.0 \times 10^{-42}$
AgCN	19.5	$1.0 \times 10^{-13}$	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	$3.6 \times 10^{-4}$
AgI	25	$9.4 \times 10^{-17}$	TlCl	25	$2.65 \times 10^{-4}$
Ag <sub>2</sub> S	18	$6.4 \times 10^{-32}$	TlSCN	25	$2.25 \times 10^{-4}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	$3.5 \times 10^{-18}$	TlBr	25	$4.0 \times 10^{-6}$
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	25	$1.3 \times 10^{-21}$	MgCO <sub>3</sub>	12	$1.93 \times 10^{-4}$
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	25	$1.2 \times 10^{-28}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	$1.22 \times 10^{-11}$
HgCl <sub>2</sub>	25	$2.6 \times 10^{-15}$	CaSO <sub>4</sub>	—	$6.11 \times 10^{-5}$
HgI <sub>2</sub>	25	$8 \times 10^{-20}$	CaCO <sub>3</sub>	16	$0.98 \times 10^{-8}$
HgI <sub>2</sub>	25	$3.2 \times 10^{-29}$	CaSO <sub>4</sub>	18	$0.84 \times 10^{-8}$
PbCl <sub>2</sub>	25.2	$1.0 \times 10^{-4}$	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18	$4.3 \times 10^{-7}$
PbBr <sub>2</sub>	25.2	$6.0 \times 10^{-6}$	BaSO <sub>4</sub>	18	$5.3 \times 10^{-10}$

由(55)式則於難溶固體鹽類與其飽和溶液在於平衡狀態時，將含有共同游子之易溶電解質加入後，其共同游子之濃度急增，此時因使 $K$ 保持於一定，故固體鹽類中他方之游子必急減其濃度。例如 AgCl 之飽和溶液與 AgCl 固體共存時，苟加入 KCl，則 Cl<sup>-</sup> 之濃度增加，而溶液中 Ag<sup>+</sup> 之濃度減少。此方法常用以減少溶液中 Ag<sup>+</sup> 之濃度。分析化學中常應用此種操作也。

**80. 電解質溶液與其蒸汽間之平衡** 氯化氫，溴化氫等水溶液中，其溶質常有相當之汽壓。設溶質之汽壓為  $p_2$ ，溶液內電解質中未電離分子之活動率設為  $a_2$ ，苟此時蒸汽與溶液在於平衡狀態，則下之關係必須存在。

$$p_2 = ka_2 = ka_{\pm}^2$$

$$(56) \quad \therefore \gamma = \frac{a_{\pm}}{\xi} = \frac{p_2^{\frac{1}{2}}}{k\xi}$$

若  $\gamma$  已知時，可計算  $p_2$ ， $p_2$  已知時可計算  $\gamma$  之值。但常數  $k$  須由實驗決定之。第 86 表乃示由氯化氫水溶液之汽壓測定值所計算之活動係數  $\gamma$ ，其  $k$  值由他方面之測定值決定之為 0.000664，此值即用於計算中。(Bates & Kirschmann: J. Am. Chem. Soc., 1919, **41**, 1991 所載之值，Lewis & Randall 氏用之以算得者。)

第 86 表 氯化氫之活動係數

$\xi$	$p_2 \times 10^4$ mm.	$k\gamma$	$\gamma$
4	0.2395	0.001222	1.84
5	0.6974	0.001669	2.51
6	1.842	0.002263	3.41
7	4.579	0.002958	3.60
8	11.10	0.004171	6.27
9	25.30	0.005586	8.43
10	55.26	0.007436	11.20

以上就溶質汽壓  $p_2$  時述之，但溶質雖為不揮發性，苟溶媒為揮發性時，設其汽壓為  $p_1$ ，溶媒在於純粹狀態時之汽壓為  $p_{10}$ ，則溶液中溶媒之活動率  $a_1$  為

$$(57) \quad a_1 = \frac{p_1}{p_{10}}$$

但與 VI (50) 式相類似，得

$$\nu_1 d \ln a_1 + \nu_2 d \ln a_2 = 0$$

$$\therefore \int d \log a_2 = - \int \frac{\nu_1}{\nu_2} d \log a_1$$

$$(58) \quad \therefore \int d \log a_2 = - \int \frac{\nu_1}{\nu_2} d \log \frac{p_1}{p_{10}}$$

81. 溶液之凝固點下降 溶液與溶媒之固體在於平衡狀態時，由

VI (81) 式

$$(59) \quad \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial h}{\partial \nu_1} - h_1' \right\} = \frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1} \frac{\partial \nu_1}{\partial T}$$

今此溶媒之溶液中，其活動率設為  $a_1$ ，則

$$(60) \quad \mu_1 = RT \ln a_1 + B$$

以(60)式代入於(59)式，得

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left\{ \frac{\partial h}{\partial \nu_1} - h_1' \right\}$$

但  $\frac{\partial h}{\partial \nu_1} - h'$  為溶媒固體在溫度  $T$ ，溶解於溶液內時所吸收之熱量，即

溶媒之微分溶解熱，設此以  $\Delta h$  表示之，則上式為

$$(61) \quad \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

今設純粹溶媒之熔點為  $T_0$ ，溶液之熔點為  $T$ ，且設

$$(62) \quad T = T_0 - \theta$$

將此微分之，得

$$(63) \quad dT = -d\theta$$

又純粹溶媒之熔點時，其溶解熱設為  $\Delta h_0$ ， $T$  與  $T_0$  間液體與固體溶媒之分子熱差設為  $\Delta C_p$ ，則近似上

$$(64) \quad \Delta h = \Delta h_0 - \theta \Delta C_p$$

以(62), (63)及(64)式之值代入於(61)式得

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial \theta} = - \frac{(\Delta h_0 - \theta \Delta C_p)}{R(T_0 - \theta)^2}$$

上式  $\theta$  較  $T$  甚小, 故將左邊展開為無限級數時,

$$d \ln a_1 = - \frac{1}{RT^2} \left( 1 + 2 \frac{\theta}{T_0} + 3 \frac{\theta^2}{T_0^2} + \dots \right) (\Delta h - \theta \Delta C_p) d\theta$$

$$(65) \quad \therefore d \ln a_1 = - \frac{d\theta}{RT^2} \left\{ \Delta h_0 + \left( \frac{2\Delta h_0}{T_0} - C_p \right) \theta \right. \\ \left. + \left( \frac{3\Delta h_0}{T_0^2} - \frac{2\Delta C_p}{T_0} \right) \theta^2 + \dots \right\}$$

將(65)式積分之,

$$(66) \quad \ln a_1 = - \frac{1}{RT_0^2} \left\{ \Delta h_0 \theta + \left( \frac{\Delta h_0}{T_0} - \frac{\Delta C_p}{2} \right) \theta^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{\Delta h_0}{T_0^2} - \frac{\Delta C_p}{T_0} \right) \theta^3 + \dots \right\}$$

但取無限稀薄溶液為活動率之基準狀態, 則  $\theta=0$  時  $a_1=1$ , 故(66)式之積分常數為零。

今就水溶液之情形論之。因

$$T_0 = 273^\circ, \quad \Delta h_0 = 1438 \text{ cal.}, \quad \Delta C_p = 9 \text{ cal.}$$

以此等之值代入於(65)式及(66)式, 并略去其高次項, 得

$$(67) \quad d \ln a_1 = - (0.009696 + 0.0000103\theta) d\theta$$

$$(68) \quad \begin{cases} \ln a_1 = -0.009696\theta + 0.000051\theta^2 \\ \log a_1 = -0.004211\theta + 0.000022\theta^2 \end{cases}$$

但 
$$d \ln a_2 = - \frac{\nu_1}{\nu_2} d \ln a_1$$

將上式代入於(67)式,并以  $\xi_2$  表示溶液之克分子數,則

$$(69) \quad d \ln a_2 = - \frac{55.51}{\xi_2} (-0.009696 - 0.0000103\theta) d\theta$$

對於無限稀薄溶液時,  $\theta = 0$ , 且  $a_2 = \nu_2 = \xi_2$ , 故(69)式爲

$$d \ln \xi_2 = \frac{55.51 \times 0.009696}{\xi_2} d\theta$$

$$(70) \quad \therefore \frac{d\xi}{d\theta} = 1.858 = \lambda$$

以(70)式代入於(69)式時,得

$$(71) \quad d \ln a_2 = \frac{d\theta}{\lambda \xi_2} + 0.00057 \frac{\theta d\theta}{\xi_2}$$

今設(72)  $\frac{\theta}{\lambda \xi_2} = 1 - j$

將(72)式微分得

$$\frac{d\theta}{\lambda \xi_2} - \frac{\theta d\xi}{\lambda \xi_2} = -dj$$

$$(73) \quad \therefore \frac{d\theta}{\lambda \xi_2} = (1 - j) d \ln \xi_2 - dj$$

以(73)式代入於(71)式,并自兩邊減去  $d \ln \xi_2$ ,得

$$(74) \quad d \ln \frac{a_2}{\xi_2} = -j d \ln \xi_2 - dj + 0.00057 \frac{\theta d\theta}{\xi_2}$$

將(74)式自無限稀薄溶液至  $\xi_2$  積分之則積分常數爲 0, 故

$$(75) \quad \ln \frac{a_2}{\xi_2} = \int_0^{\xi_2} -j d \ln \xi_2 - j + \int_0^{\xi_2} 0.00057 \frac{\theta}{\xi_2} d\theta$$



(75)式右邊第1項之積分,可將 $-\frac{j}{\xi_2}$ 與 $\xi$ 取於兩軸,定實測值於圖上,連成曲線,求該曲線下之面積可得之。第3項之積分可將 $\frac{\theta}{\xi_2}$ 與 $\theta$ 取於兩軸,同樣自圖上求之。故對於各種濃度 $\xi_2$ 時之 $\ln \frac{a_2}{\xi_2}$ 及 $a_2$ 之值可由(75)式求之。

溶液極稀薄時,(71)式右邊第2項可略去之,因之

$$d \ln a_2 = \frac{d\theta}{\lambda \xi_2}$$

$$(76) \quad \therefore \ln a_2 = \frac{\theta}{\lambda \xi_2}$$

由此可求 $a_2$ 之值。

以上為溶質不解離於溶媒內之情形,若為電解質之例,分成 $z$ 個游子時,則

$$\frac{1}{z} \ln a_2 = \ln a_{\pm}$$

故由(71)式得

$$(77) \quad d \ln a_{\pm} = \frac{d\theta}{z\lambda\xi_2} + 0.00057 \frac{\theta d\theta}{z\xi_2}$$

今與(72)式相類似,設

$$(78) \quad j = 1 - \frac{\theta}{z\lambda\xi_2}$$

則

$$\frac{d\theta}{z\lambda\xi} - \frac{\theta d\xi}{z\lambda\xi_2} = -dj$$

$$(79) \quad \therefore \frac{d\theta}{z\lambda\xi_2} = (1-j) d\ln\xi_2 - dj$$

以(79)式代入於(77)式得

$$d\ln a_{\pm} = (1-j) d\ln\xi_2 - dj + 0.00057 \frac{\theta d\theta}{z\xi_2}$$

溶液若稀薄時，略去上式右邊之第 3 項，則

$$d\ln a_{\pm} = (1-j) d\ln\xi_2 - dj$$

由上式兩邊減去  $d\ln\xi_2$ ，得

$$(80) \quad d\ln \frac{a_{\pm}}{\xi_2} = d\ln\gamma = -j d\ln\xi_2 - dj$$

但電解質稀薄溶液時，下之關係可由實驗證明之。

$$(81) \quad j = \beta\xi_2^a$$

但  $\alpha$  與  $\beta$  為常數。取(81)式兩邊之對數得

$$\log j = a \log \xi_2 + \log \beta$$

故若(81)式成立時，取  $\log j$  與  $\log \xi_2$  為兩軸而作圖，則實驗值必在於一直線上。第 23 圖示食鹽之例，實驗值略在直線上。

將(80)式與(81)式併合之，則

$$d\ln\gamma = -\beta d(\xi_2^a) - \beta\xi_2^{a-1}d\xi$$

將上式積分之，且無限稀薄溶液中  $\gamma$  為 1，故積分常數為 0，因之

$$\ln\gamma = -\beta\xi_2^a - \frac{\beta}{a}\xi_2^a$$

$$(82) \quad \therefore \log\gamma = -\frac{\beta(a+1)\xi_2^a}{2.303a}$$

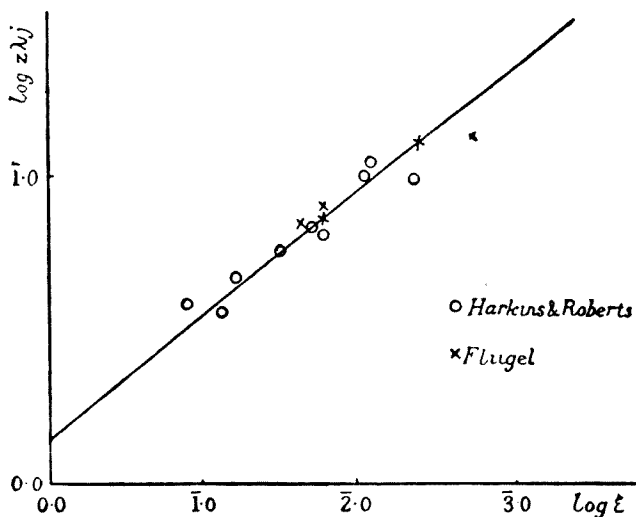
(82)式中設

$$\frac{\beta(a+1)}{2.303a} = \beta'$$

則

$$(83) \quad \log \gamma = \beta' \xi_2^a$$

此(83)式對於電解質溶液可成立。由凝固點下降之實測值，作與第 23



第 23 圖

圖同樣之圖，求  $a$  及  $\beta$ ，或  $a'$  及  $\beta'$ ，用(83)式可計算  $\gamma$ 。反之若  $\gamma$  已知時則求  $a$  及  $\beta'$  或  $a$  及  $\beta$ ，由此可求凝固點之下降。

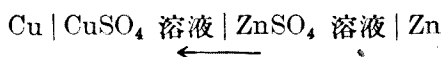
但(83)式僅對於 0.01 M. 以下之稀薄溶液方可成立。若對於以上之溶液則須加補正。

第 87 表乃對於數種電解質，用(83)式算得  $\gamma$  值之結果。

第 87 表 活動係數

電解質	$\alpha$	$\beta$	0.0001	0.0005	0.001	0.005	0.01
KCl, NaCl	0.535	0.329	0.993	0.984	0.977	0.946	0.922
KNO <sub>3</sub>	0.565	0.327	0.994	0.984	0.976	0.943	0.916
KIO <sub>3</sub> , NaIO <sub>3</sub>	0.500	0.417	0.988	0.972	0.961	0.915	0.882
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.374	0.572	0.935	0.885	0.853	0.749	0.687
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.417	0.970	0.932	0.871	0.831	0.606	0.617
BaCl <sub>2</sub>	0.364	0.477	0.939	0.894	0.865	0.771	0.716
CoCl <sub>2</sub>	0.362	0.411	0.943	0.900	0.873	0.784	0.731
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.420	1.148	0.922	0.853	0.808	0.657	0.571
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.420	1.148	0.922	0.853	0.808	0.657	0.571

82. 電池 一般利用化學的 (有時亦僅為物理的) 變化而得電能之裝置, 稱曰電池。例如丹聶爾電池 (Daniell cell) 中



起下之化學變化時,

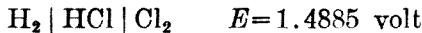


可將化學能變為電能。以導線連絡其兩極, 則電流在電池內依箭之方向流通, 蓋此時鋅自電極溶解於硫酸鋅內, 而銅自硫酸銅溶液析出於銅電極之上。但兩極間之電位差並不一定, 因流通於兩極間電流之大小而有變化。反之, 若於兩極間插入他之電動勢, 其方向與電池之電動勢相對, 又或插入無限大之電阻, 如是使流通於兩極間之電流為無限小時, 則上之變化成為可逆, 而有一定之電動勢。此時電極間之電動勢  $E$  稱曰該電池之電動勢, 乃該電池所有電動勢中最大之值也。

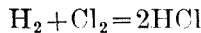
上述發生無限小電流時之電動勢與平衡狀態時之電動勢有同一意義。因之該電池內若有  $zF$  之電量流過時，其所做功量  $zFE$  為可逆之功量，與該變化時熱力學位之增加相當。但熱力學位乃由電池中所起化學變化而得者，故因此化學變化所生熱力學位之增加設為  $\Delta\zeta$ ，則有次之關係。

$$(84) \quad \Delta\zeta = -zFE$$

例如下之電池中，



電池之變化為



故因此化學變化所生熱力學位之增加  $\Delta\zeta$  為

$$\begin{aligned} \Delta\zeta &= -2FE \\ &= -2 \times 96496 \times 1.4885 \text{ volt-coulomb} \\ &= -2 \times 23074 \times 1.4885 \text{ cal.} \end{aligned}$$

### 83. 電池之電動勢與反應熱間之關係 第二章中曾述次之關係乃

一般可成立者(見 II(34)式)。

$$(85) \quad \zeta = h + T \left( \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_p$$

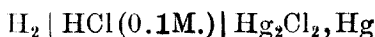
今將此式應用於電池，以(84)式代入於(85)式，且以電池內化學變化時所起恆壓反應熱  $\Delta h$  代替上式中之  $h$ ，得

$$(86) \quad E = - \frac{\Delta h}{zF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

由(86)式則已知  $E$  與  $\frac{\partial E}{\partial T}$  時可計算電池內所起化學變化之反應熱。

如此由電池之電動勢與其溫度係數而求反應熱時，常較直接測定反應熱時可得更精密之結果。但電池內起副作用時當然不能利用此法。

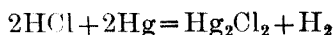
例如下之電池中，



其電動勢之實測值為

溫 度	17.85°C.	18.50°C.	25.30°C.
電 動 勢	0.3978	0.3984	0.3995

由此等之值，用(86)式計算電池內之反應



在 20°C. 時之反應熱得

$$\Delta h = -7995 \text{ cal.}$$

與實測值 -8000 cal. 相一致。

**84. 金屬與含有金屬游子之溶液間所有界面上之電位差** 設金屬與其游子之溶液中，其活動率各為  $a$  及  $a_{\pm}$ ，則該二狀態間熱力學位之增加  $\Delta\zeta$ ，由活動率之定義，當為

$$(87) \quad \Delta\zeta = RT \ln \frac{a_{\pm}}{a}$$

設界面上之電位差為  $E$ ，則

$$-\Delta\zeta = zFE$$

但  $z$  為游子之原子價。以此值代入於(87)式得

$$(88) \quad E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a}{a_{\pm}}$$

$$\therefore E = \frac{RT}{zF} \ln a - \frac{RT}{zF} \ln a_{\pm}$$

但固體金屬之活動率  $a$  在一定溫度與一定壓力時，有一定之值，故設

$$\frac{RT}{zF} \ln a = E_0$$

則 (89) 
$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{zF} \log a_{\pm}$$

即  $a_{\pm} = 1$  時，由(89)式得  $E = E_0$ ，故  $E_0$  為基準狀態時界面上之電位差。

若溶液稀薄時， $a_{\pm} = \xi_{\pm}$ ，故由(89)式得

$$(90) \quad E = E_0 - \frac{2.303 RT}{zF} \log \xi_{\pm}$$

(89)與(90)式中之  $\frac{2.303}{F} RT$  項當溫度一定時為一定。今就二三之溫度，計算其數值如下。

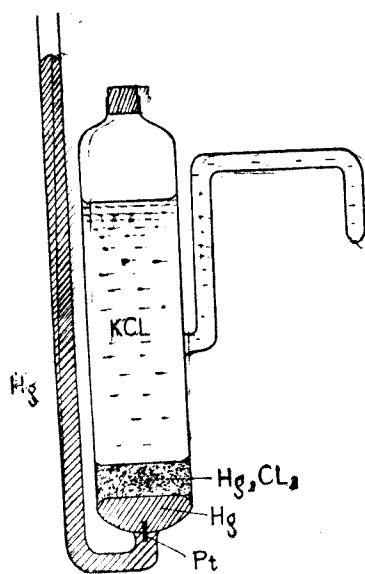
$t^{\circ}\text{C.}$	$0^{\circ}$	$13^{\circ}$	$25^{\circ}$	$30^{\circ}$
$\frac{2.303 RT}{F}$	0.0541	0.0577	0.0591	0.0601

**85. 標準電極** 前節所述金屬與含有該金屬游子之溶液間所有界面電位差常因固體表面狀態之小變化而受顯著之影響，又隨時間之經過，因種種原因而電位差有變化者。今於此等之電極中若用相當注意而製作之，則可得一定之電位差，不因時間經過而起變化者。如此之電極

稱曰標準電極，普通用氫電極及二氯化二汞電極以作成之。

二氯化二汞電極者如第 24 圖所示之構造，用汞為電極，其上置以二氯化二汞（但此先與汞相作用，以除去第二汞鹽），再加 KCl 溶液於其上。因 KCl 溶液所有濃度之如何，而有飽和，規定，及  $\frac{1}{10}$  規定等電極。其電位差如第 88 表所示。

此二氯化二汞電極中  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  雖難溶於水，但稍有溶解，生  $\text{Hg}_2^{++}$  與  $\text{Cl}^-$  之游子。因溶液中有 KCl，故  $\text{Cl}^-$  之濃度極增，而  $\text{Hg}_2^{++}$  之濃度極減少。今設  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  之溶解度為  $s$ ，KCl 溶液中， $\text{Hg}^{++}$  之活動率為  $a_{\text{Hg}}$ ， $\text{Cl}^-$  之活動率為  $a_{\text{Cl}}$ ，則



第 24 圖

$$(91) \quad a_{\text{Hg}} = \frac{s^2}{a_{\text{Cl}}^2}$$

但由(89)式，汞與溶液間之界面電位差為

$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{2F} \log a_{\text{Hg}}$$

$$\therefore E = E_0 - \frac{2.303 RT}{2F} \log \frac{s^2}{a_{\text{Cl}}^2}$$

$$(92) \quad \therefore E = (E_0 - \frac{2.303 RT}{F} \log s) + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{Cl}}$$



第 88 表 二氯化二汞電極之電位差

電 極	$E$ volt	$\frac{dE}{dT}$ volt / 度
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   飽和 KCl 溶液	+0.5266	0.00020
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   1N. KCl 溶液	+0.5648	0.0006
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   0.1N. KCl 溶液	+0.624	0.0008

(92) 式中左邊括弧內之值於一定溫度時為一定。故二氯化二汞電極之電位差，可謂與溶液中  $\text{Cl}^-$  之活動率有關係。

關於氫電極之構造，已示於第 15 圖。電極內使含氫游子之溶液與氫氣相接觸，而置以鉑、鈦、金或碳等不與溶液及氣體起化學作用之物為電極。如此裝置，則氫氣與含氫游子之溶液間，生一定之電位差，沿金屬而傳達於外部。

設電極上氫之分壓為  $p_{\text{H}_2}$ ，溶解於金屬中  $\text{H}_2$  之活動率為  $a_{\text{H}_2}$ ，此氫氣中若干部分，解離為原子狀，其活動率設為  $a_{\text{H}}$ ，而溶液中氫游子之活動率設為  $a_{\text{H}^+}$ ，則平衡狀態時為

$$p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \sim a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \sim a_{\text{H}} \sim a_{\text{H}^+}$$

其電位差由 (89) 式得

$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

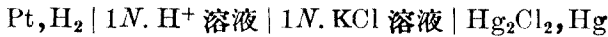
故 
$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{F} \log k p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}$$

$$(93) \quad \therefore E = (E_0 - \frac{2.303 RT}{F} \log k) - \frac{2.303 RT}{F} \log p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}$$

(93) 式右邊括弧中，於一定溫度時為一定。故氫電極之電位差可謂隨氫

氣分壓而變化。

今將上述二種標準電極組合之，作成



時，則氫之分壓為 1 氣壓時，其電位差在 25°C. 時為  $E = -0.2822 \text{ volt}$ 。

但  $\text{H}^+$  溶液與  $\text{KCl}$  溶液間假定無界面電位差。

**86. 規定電位差** 第 84 節曾求金屬與含有金屬游子之溶液間所有界面電位差，第 85 節復求標準電極之電位差。若假定前者與後者之連絡界面間無電位差時，則以金屬  $M$  為電極，置於含有該  $M$  游子之溶液內，而與標準電極相連絡，如此作成一電池，即



則該電池之電動勢  $E$  可以第 84 節與第 85 節所求二電位差之和表示之。即

$$(94) \quad E = E_1 + E_s$$

但  $E_1$  為  $M | M$  游子溶液之電位差， $E_s$  為標準電極之電位差。以 (89) 式代入於 (94) 式得

$$E = E_{10} - \frac{2.303 RT}{zF} \log a_+ + E_s$$

但  $a_+$  為  $M$  游子之溶液中所有之活動率。或將上式改書之為

$$E = (E_{10} + E_s) - \frac{2.303 RT}{zF} \log a_+$$

今設  $E_{10} + E_s = E_0$

$$(95) \quad E = E_0 - \frac{2.303}{zF} RT \log a_+$$

(95) 式中之  $E_0$  為上述電池之  $M$  游子溶液內活動率為 1 時之電動勢，

於一定溫度，一定壓力時，其值一定。今取氫電極為標準電極，但其氫游子之活動率為 1，氫氣之分壓為 1 氣壓，此時(95)式中之  $E_0$  值稱曰 M 金屬之規定電位差。茲由迄今諸測定值中擇其最可信者示於第 89 表。

若溶液稀薄，活動率與濃度可視為相等時，則(95)式可改書之如下。

$$(96) \quad E = E_0 - \frac{2.303 RT}{zF} \log \xi_+$$

**87. 液體界面電位差** 二種液體相接觸之界面，其電位差一般不能由理論上計算之。今就特別之例示其求法。

先就濃度相異之同種電解質溶液相接觸時之界面電位差論之。例如  $\text{AgNO}_3$  之  $\xi_1 M$  與  $\xi_2 M$  之二種溶液相接觸，且  $\xi_1 > \xi_2$ ，今設 1 faraday 之電量自第一溶液移動至第二溶液時，則  $\text{Ag}^+$  之  $n_+$  當量自  $\xi_1$  溶液移動至  $\xi_2$  溶液，而  $\text{NO}_3^-$  之  $n_-$  當量則起反方向之移動。但  $n_+$  及  $n_-$  各為  $\text{Ag}^+$  與  $\text{NO}_3^-$  之輸率。今設二溶液之電位差為  $dE$ ，則移動之  $\text{Ag}^+$  與  $\text{NO}_3^-$  所有熱力學位增加  $d\zeta_+$  與  $d\zeta_-$  各如下。

$$(97) \quad \begin{cases} d\zeta_+ = n_+ F dE \\ d\zeta_- = n_- F dE \end{cases}$$

設  $\text{Ag}^+$  之活動率為  $a_+$ ， $\text{NO}_3^-$  之活動率為  $a_-$ ，則

$$(98) \quad \begin{cases} d\zeta_+ = n_+ RT d \ln a_+ \\ d\zeta_- = -n_- RT d \ln a_- \end{cases}$$

將(97)與(98)兩式併合之得

第 89 表 規 定 電 位 差

電 極	規 定 電 位 差	研 究 者
Li, Li <sup>+</sup>	2.9578	Lewis & Randall
Na, Na <sup>+</sup>	2.7125	''
K, K <sup>+</sup>	2.9224	''
Rb, Rb <sup>+</sup>	2.9242	''
Be, Be <sup>++</sup>	1.9	Prytz
	1.69	Latimer
Mg, Mg <sup>++</sup>	2.47	柴田 榮一
	2.35	Devots
Ca, Ca <sup>++</sup>	2.810	柴田
	2.79	''
	2.758	Tamele
	2.90	Devots
Sr, Sr <sup>++</sup>	2.95	''
Ba, Ba <sup>++</sup>	2.96	''
Al, Al <sup>+++</sup>	1.92	Treadwell
	1.43	Smith & Gerding
	1.33	Drossbach
Cr, Cr <sup>++</sup>	0.557	Grube & Breitingen
Cr, Cr <sup>+++</sup>	0.509	''
Mn, Mn <sup>++</sup>	1.0	Abegg, Averbach & Luther
Fe, Fe <sup>++</sup>	0.441	Lewis & Randall
Fe, Fe <sup>+++</sup>	0.045	''
Co, Co <sup>++</sup>	0.29	Abegg, Averbach & Luther
Ni, Ni <sup>++</sup>	0.22	''
	0.2480	村田 寬
	0.231	Haring & Boshe
Pd, Pd <sup>++</sup>	-0.82	Abegg, Averbach & Luther
Pt, Pt <sup>++</sup>	-0.86	''
Cu, Cu <sup>+</sup>	-0.522	Feewich
Cu, Cu <sup>++</sup>	-0.3448	Lewis & Randall
Ag, Ag <sup>+</sup>	-0.7995	''
Au, Au <sup>++</sup>	-1.5	Abegg, Averbach & Luther
Au, Au <sup>+++</sup>	-1.3	''
Zn, Zn <sup>++</sup>	0.7571	Lewis & Randall
Cd, Cd <sup>++</sup>	0.3976	''
	0.3947	柴田
Hg, Hg <sup>+</sup>	-0.7986	Lewis & Randall
Hg, Hg <sup>++</sup>	-0.86	Abegg, Averbach & Luther
Ga, Ga <sup>+++</sup>	0.76	''
In, In <sup>+++</sup>	0.40	''
Tl, Tl <sup>+</sup>	0.3363	Lewis & Randall
Tl, Tl <sup>+++</sup>	-0.72	Abegg, Averbach & Luther
Sn, Sn <sup>++</sup>	0.136	Lewis & Randall
Pb, Pb <sup>++</sup>	0.122	''
Pb, Pb <sup>++++</sup>	-0.8	Abegg, Averbach & Luther
As, As <sup>+++</sup>	-0.3	''
Sb, Sb <sup>+++</sup>	-0.1	''
Bi, Bi <sup>+++</sup>	-0.2	''
O <sub>2</sub> , OH <sup>-</sup>	-0.3976	Lewis & Randall
S(Rhom), S <sup>--</sup>	0.51	''
Te, Te <sup>--</sup>	-0.51	Kasarnowski
Se, Se <sup>--</sup>	-2.285	Latimer
Cl, Cl <sup>-</sup>	-1.3594	Lewis & Randall
Br, Br <sup>-</sup>	-1.0659	''
I, I <sup>-</sup>	-0.5357	''

$$n_+ F dE = n_+ RT d \ln a_+$$

$$n_- F dE = -n_- RT d \ln a_-$$

上之二式各邊相加，且以  $n_+ + n_- = 1$  代入之得

$$(99) \quad F dE = n_+ RT d \ln a_+ - n_- RT d \ln a_-$$

今濃度  $\xi_1$  與  $\xi_2$  間之電位差設為  $E$ ，將(99)式積分之得

$$(100) \quad E = F \int_{\xi_2}^{\xi_1} dE = n_+ RT \int_{\xi_2}^{\xi_1} d \ln a_+ - n_- RT \int_{\xi_2}^{\xi_1} d \ln a_-$$

今設濃度為  $\xi_1$  與  $\xi_2$  時之游子活動率各為  $a_{1+}$ ,  $a_{1-}$  及  $a_{2+}$ ,  $a_{2-}$ ，則上式為

$$(101) \quad E = \frac{2.303RT}{F} \left( n_+ \log \frac{a_{1+}}{a_{2+}} - n_- \log \frac{a_{1-}}{a_{2-}} \right)$$

但溶液中僅含  $\text{AgNO}_3$  時，可視為  $a_+ = a_-$ ，故此時(101)式為

$$(102) \quad E = \frac{2.303RT}{F} (n_+ - n_-) \log \frac{a_{1\pm}}{a_{2\pm}}$$

若稀薄溶液時，濃度可等於活動率，此時

$$(103) \quad E = \frac{2.303RT}{F} (n_+ - n_-) \log \frac{\xi_1}{\xi_2}$$

次設有共同游子之二種電解質溶液有同濃度時，其界面電位差  $E$  可以下式表示之。

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{u_{1+} + u_-}{u_{2+} + u_-}$$

式中假定陽向游子為共同者， $u_+$  及  $u_-$  各為陰向游子與陽向游子之移動速度。

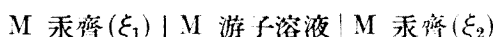
**88. 汞齊電池** 以上所述之電極均為純粹物質，但本節就電極為溶

液時，尤對於爲金屬汞齊時論之。

(88)式中  $a$  爲汞齊中金屬之活動率，故與純粹電極時相異。於一定溫度一定壓力時，不爲常數。因之電極電位差之式

$$(105) \quad E = \frac{RT}{zF} \ln a - \frac{RT}{zF'} \ln a_+$$

中右邊第 1 項與第 2 項皆爲變數。若將此種電極二個相連，作成



之電池時，其電動勢爲(105)式所示者二個之相併合，即

$$(106) \quad E = \frac{RT}{zF'} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

但  $a_1$  及  $a_2$  各爲  $\xi_1$  與  $\xi_2$  之濃度之汞齊中所有金屬之活動率。

今將鋅汞齊電池之電動勢實測值與由(106)式算得之值相比較之如第 90 表所示，甚能一致。但假定  $a_1 = \xi_1$ ,  $a_2 = \xi_2$  (Meyer: Z. physik. Chem., 1891, 7, 477)。

第 90 表 鋅汞齊電池

溫 度	$\xi_1$	$\xi_2$	$E$ (實測值)	$E$ (計算值)
0.0°	0.0000608	0.002280	0.0452	0.0426
58.2	0.0000608	0.002280	0.0520	0.0517
60.0°	0.0000608	0.002280	0.0520	0.0519
11.6°	0.00011305	0.003366	0.0419	0.0416
18.0°	0.00011305	0.003366	0.0433	0.0425

89. 電池之電動勢與化學平衡常數 第五章曾述均質系之化學反應中有下之關係可成立。

$$(107) \quad \Delta\zeta = RT \ln \frac{b_1^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots} - RT \ln K$$

今設 (107) 式表示電池內之化學變化，該電池之電動勢設為  $E$ ，則以 (84) 式代入於 (107) 式得

$$(108) \quad E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{b_1^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots}$$

(108) 式中  $K$  在一定溫度時為常數，故設

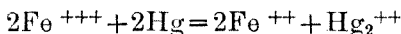
$$(109) \quad E_0 = \frac{RT}{zF} \log K$$

則 (108) 式為

$$(110) \quad E = E_0 - \frac{2.303RT}{zF} \log \frac{b_1^{z_1} b_2^{z_2} \dots}{a_1^{y_1} a_2^{y_2} \dots}$$

對於異相系之平衡時亦必須有與 (107) 式相類似之式可成立。故電池內之化學反應若為異相反應時，亦可得與 (110) 式相同之式。即 (110) 式為表示電池內電動勢之一般式，以前所得諸式可視為其特殊情形也。

例如含  $\text{Fe}^{++}$  與  $\text{Fe}^{+++}$  之溶液中插入鉛棒，而連於二氯化二汞電極時，則電池內之化學反應為



故平衡狀態時各物質之濃度設為  $\xi$ ，則此等濃度可視為等於其各活動率。

$$K = \frac{\xi_{\text{Fe}^{++}}^2 \xi_{\text{Hg}_2^{++}}}{\xi_{\text{Fe}^{+++}}^2 \xi_{\text{Hg}}}$$

但因用二氯化二汞電極，故  $\frac{\xi_{\text{Hg}^{++}}}{\xi_{\text{Hg}}^2}$  可視為一定。而上之平衡常數為

$$K = \frac{\xi_{\text{Fe}^{++}}}{\xi_{\text{Fe}^{+++}}^2}$$

$$(111) \quad E_0 = \frac{RT}{2F} \log \frac{\xi_{\text{Fe}^{++}}}{\xi_{\text{Fe}^{+++}}}$$

將(111)式代入於(110)式得

$$(112) \quad E = E_0 - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{\xi'_{\text{Fe}^{++}}}{\xi'_{\text{Fe}^{+++}}}$$

由此可得電池之電動勢。但  $\xi'$  為電池內溶液中各物質之濃度。第 91 表示上述電池之電動勢實測值，及用(112)式與該實測值所求得之  $E_0$  值及  $\frac{1}{2} \log K$  值。在實驗誤差範圍以內皆有一定值，故可證明(112)式確能成立也。

一般含有氧化程度相異之二種游子之溶液內，插入一不與該溶液起反應之電極時，其電位差稱曰氧化電壓或還元電壓。若與標準電極相連結時之  $E_0$  值稱曰規定氧化電壓或規定還元電壓。

第 91 表 鐵游子之氧化電壓

$\xi'_{\text{Fe}^{++}} / \xi'_{\text{Fe}^{+++}}$	$E$ (實測值)	$E_0$	$\frac{1}{2} \log K$
0.5 : 99.5	0.298	0.430	7.49
2.0 : 98	0.333	0.430	7.49
10 : 90	0.393	0.428	7.45
30 : 70	0.408	0.429	7.44
40 : 60	0.420	0.430	7.49
50 : 50	0.431	0.431	7.50
80 : 20	0.465	0.430	7.49
90 : 10	0.480	0.425	7.40





# 應用膠質化學

## 緒 言

化學工業上之原料，半製品及製品中屬於膠質 (colloid) 之物甚多。例如用粘膠纖維素 (viscose) 法製人造絲時，其原料之粘膠纖維素即膠質也。又其製品之人造絲亦為膠質也。其他化學工業製造之途中利用膠質性質者頗多。例如精製蔗糖時，糖汁中之膠狀物即利用膠質之凝集與吸着性質而得除去之。要之，膠質化學之應用在化學工業上實隨處可見其例。

本書敘述膠質化學之概要，尤注重於化學工業上之應用實例。以期闡明膠質化學對於化學工業上之關係焉。

爰將本書內容所參考各書籍舉要如下。並對於各著者聊申謝忱。

1. J. Alexander, Colloid Chemistry, vol. I, 1926; vol. III, 1931; vol. IV, 1932.
2. W. Bancroft, Applied Colloid Chemistry, 1932.
3. H. Freundlich, Kapillarchemie, I. Bd., 1930; II. Bd., 1932.
4. E. Hatschek, Viscosity of Liquids, 1928.
5. H. R. Kruyt, Kolloidchemie, 1926.
6. R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 1932.

7. 箕作新六, 膠質化學, 昭和 4 年
8. Svedberg, Colloid Chemistry, 1924.
9. J. C. Ware, The Chemistry of Colloidal State, 1930.
10. A. Kuhn, Wörterbuch der Kolloidchemie, 1932.
11. J. Eggert, Physical Chemistry, 1932.
12. 龜山直人, 電氣化學之理論及應用, 昭和 5 年
13. Colloid Symposium Monograph, vol. 1-9.
14. Kolloid Zeitschrift.
15. Kolloid Beiherfte.

## 第一章 膠質之意義及其一般性質

膠質之定義因學者及時代而稍異。故有種種矛盾混亂之觀。本書開始，首先確示膠質之定義，并概述其一般性質，以使讀者易窺其全豹焉。

### 第一節 膠質

1861年克蘭姆 (Th. Graham) 氏曾使溶液隔羊皮紙而互相擴散，始知糖等結晶性溶液可透過羊皮紙，而純膠 (gelatine) 等膠狀物則不可能。因之稱前者之物質為結晶質 (crystalloid) 而後者之物質為膠質 (colloid)。此膠質之語源出自希臘文 κολλα (colla)，其意即自膠所得之物也。

據克蘭姆之觀念，則物質可大別之為結晶質與非結晶質二種，前者可透過隔膜而擴散，後者則不可能。但其後關於物質構造之研究漸有進步，即如克氏所謂不通過隔膜之膠質未必皆為非結晶質。例如木炭，纖維素，蛋白質等不通過隔膜之膠質，經 X 線之分析，則亦為結晶性。如蛋白質者可分離之為結晶也。由是言之，則膠質之本質不能以非結晶質定義之。又據克氏之觀念，則結晶質不能成為膠質，但由現代之事實言之，則結晶質之無機鹽類等，苟用適當方法分散之，亦可得明瞭之膠質。

故據現代之觀念則膠質非為物質之本性，乃於某種條件下，物質之一種狀態也。該條件失去時，即不成膠質。

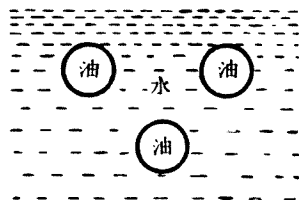
由上所述，物質之為膠質與否，全由於該物質所取之狀態而定。此

狀態不外於該物質於其系內所取粒之大小而定。就克蘭姆氏之實驗言之，則糖溶液中糖粒大小，較羊皮紙孔更細，而可自由擴散。動物膠溶液中膠粒大小，較羊皮紙孔為大，故不能通過之。此種論法雖不甚嚴密而須稍加修正者，但就大體言之，則粒之小者成為克氏之所謂結晶質，而粒之大者成為克氏之所謂膠質也。此粒子即為一般化學上所謂分子之集合體。故膠質者乃某範圍內大小之粒子所呈特殊狀態也。此粒子大小之範圍因各人所說而異。郭德納 (Gortner) 氏謂  $1\mu\mu \sim 100\mu\mu$ ，傅勞因特里 (Freundlich) 氏謂  $1\mu\mu \sim 500\mu\mu$ ，奧斯德華 (Ostwald) 與齊克蒙第 (Zsigmondy) 氏謂  $1\mu\mu \sim 100\mu\mu$ ，鮑古 (Bogue) 氏謂  $5\mu\mu \sim 200\mu\mu$  云云。本書內暫可視為  $1\mu\mu \sim 100\mu\mu$  可矣。

## 第二節 分散系與膠質系

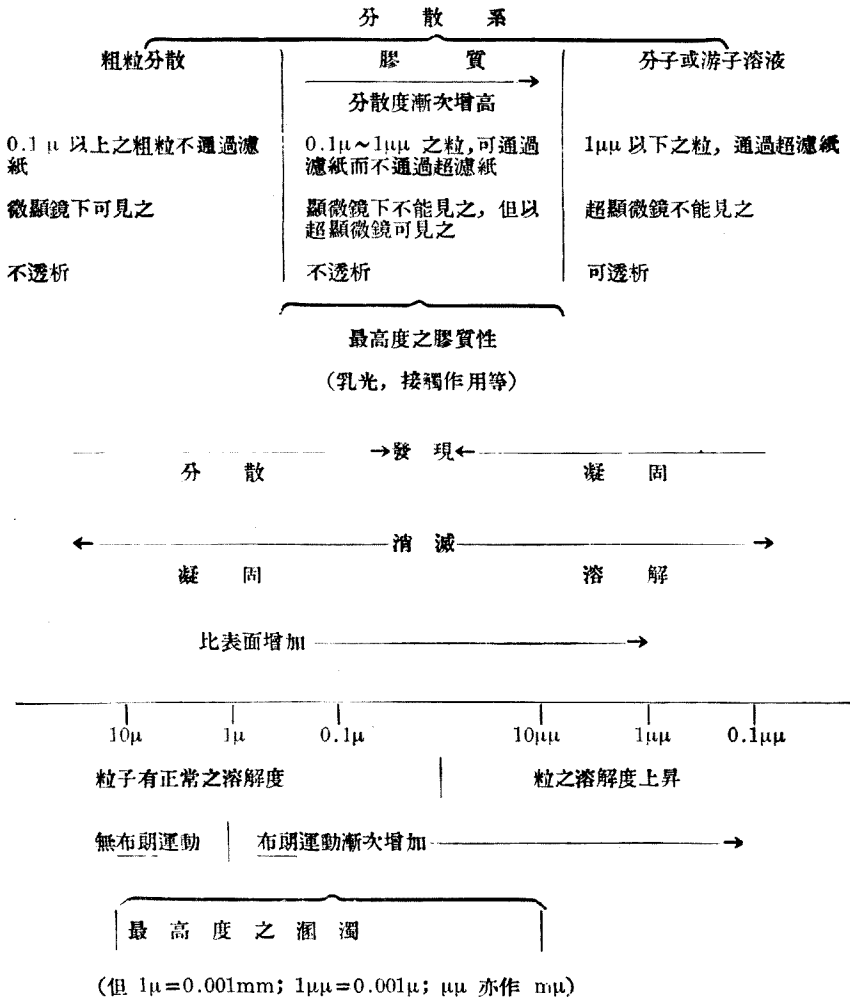
膠質可成為溶液而亦可成為凝固體。成為溶液者稱曰懸膠質或溶膠質 (sol)，其性質易知。茲先將膠質溶液說明之。

奧斯德華 (Wo. Ostwald) 氏就均勻混合之二相系，稱曰分散系 (disperse system)。於兩相之接觸處，有凸出之界面而周圍受包圍限隔之相，稱曰分散質 (disperse phase)，有凹入之界面而成連互之相，稱曰分散媒 (dispersing medium)。第1圖中油為分散質，水為分散媒。即分散質與溶液中溶質 (solute) 相當，而分散媒與溶劑 (solvent) 相當。



第1圖

奧斯德華氏將分散系分類之如次表。



分散系更因分散質與分散媒之有氣體, 液體, 與固體之分, 而作成各種之系。

分散質	分散媒	例		
		分子分散	膠質	粗粒分散
固體	液體	食鹽水溶液	金，銀等分散系	黃泥水
固體	固體	明礬等混合結晶	分散金於玻璃中所成之假寶石	花崗岩等
固體	氣體	—	噴燈之燃燒生成物	香煙之煙，與煤煙等
液體	液體	水與醇	礦油與純膠等水溶液	魚肝油乳濁液
液體	固體	結晶水	沸石(zeolite)	包藏液體之礦石
液體	氣體	—	—	霧，水蒸汽，雲
氣體	液體	水中溶解氣體	—	水泡
氣體	固體	固體中溶解氣體	稀少	熔岩
氣體	氣體	通常隨處可存在	—	—

上列諸例中，化學工業上重要之膠質乃以液體為分散媒而以固體或液體分散於其中之系也。以液體為分散媒之膠質分散系，稱曰懸膠質(sol)。分散媒為水時稱曰水懸膠質(hydrosol)，若為有機溶劑時稱曰有機懸膠質(organosol)，為醇時稱曰醇懸膠質(alcohol sol)。又懸膠質更因分散質之性質分成親水懸膠質(hydrophilic sol)與疎水懸膠質(hydrophobic sol)兩種。前者或可一般稱為親液懸膠質(lyophilic sol)，後者可稱為疎液懸膠質(lyophobic sol)。

親水懸膠質之分散質因加水或吸水而與水相結合，親液懸膠質之分散質亦與分散媒之溶劑相結合，故二者之分散質均呈廣義的液狀。澱粉，純膠，石花粉(agar-agar)等分散於水中時成親水懸膠質。硝酸纖維素分散於丙酮，醚，或醇中時成親液懸膠質。一般天然產出之有機物多

成親液懸膠質。

疎水懸膠質之分散質不與水結合，苟或結合時，其量極少。疎液懸膠質之分散質不與分散媒之溶劑相結合，苟或結合時，其量極少。金、銀、硫化砷等之懸膠質屬於此類。天然產出者無疎水懸膠質。

膠質分散系之分類尚有種種之名稱。分散質為固體而分散於液體中之膠質系稱曰懸濁體 (suspensoid)，其分散質之固體粒若粗大，直徑在  $10^{-6}$  cm. 以上時稱曰懸濁液 (suspension)。金之懸膠質屬於前者，石灰乳則屬於後者。即懸濁液非為安定，其分散之粒當靜置時，即徐徐降沉。

若分散質為液體或液狀，而分散於液體中之系，稱曰乳濁體 (emulsoid)，其分散質之液體粒若粗時稱曰乳濁液 (emulsion)。純膠 (gelatine) 之懸膠質屬於前者，油之散布於水中時屬於後者。乳濁液為不安定，放置時即分離為二層之液。

### 第三節 懸膠質之通性

據奧斯德華氏之定義，直徑  $1 \sim 100\mu\mu$  之粒分散於液體中之系，謂之懸膠質。此粒子不問其為液相或固相，其全量所有表面積極大，面積以容積除得之比表面積有甚大之值。此大值之比表面積，使懸膠質之諸性質與普通溶液相異。但粒子之固相或液相，當然使懸膠質之性質有別，然其差不過程度之不同耳。

茲將懸膠質之通性述之如下。

1. 因分散粒之界面甚發達，故界面上之能不可略視之。因之由界



面上起吸着等現象。

2. 分散粒使投射光線起偏光而分散。故投射光線於懸膠質上，自其直角方向視之，見光線之條紋，即呈丁達爾(Tyndall)現象。

3. 在高度顯微鏡下使起丁達爾現象，於暗黑視野下視之，則粒子成光點之觀。此光點呈不規則之布朗運動。但疎液懸膠質內可明睹此現象，而親液懸膠質則難視之。

4. 懸膠質之擴散速度極小，無滲透壓。縱或有之亦極低。且一般不透過隔膜而擴散。

5. 懸膠質之分散粒常帶電，有正或負之電荷。但親水懸膠質除電荷外，尚結合多量分散媒於粒之周圍。

6. 一般懸膠質之粘度較分散媒為高。於親液懸膠質中尤呈顯著之粘度。

7. 懸膠質呈凝結或凝膠等類似於沉澱之現象。疎水懸膠質內若給以游子或電荷，苟其電荷與分散粒子所有者相反，則分散粒子之電荷必減少或起中和，因之懸膠質之安定性低減而分散粒子開始凝集。親水懸膠質內若加以電解質脫水劑，以減少或中和其分散粒子之電荷，而除去其結合水，則分散粒子亦凝集。有機懸膠質內若加以液體以除去分散粒子所含有之分散媒，則亦起凝結。此等凝結可視為懸膠質之一特性。

#### 第四節 凝膠質

膠質中除懸膠質外尚有所謂凝膠質 (gel) 者。懸膠質中所有遊離狀

態之分散媒，若因溫度變化等條件之變更，與分散質相結合時，則懸膠質之性質起變化，帶有固體所具之物理性質。凡懸膠質不分離其中之分散媒而全部起均勻之固體化者，謂之凝膠質。

然凝膠質並非以與分散媒之結合為其必要條件。若用脫漿或乾燥等方法以除去其分散媒，則其硬度與彈性等凡固體所具之物理性質成為顯著。若分散媒完全除去時，則成乾燥之凝膠質，如純膠，澱粉，橡皮，纖維素，羊毛等是也。

凝膠質中有不膨潤之非彈性凝膠質，如矽酸凝膠質等，潤濕時不膨脹。又有可膨潤之彈性凝膠質，如純膠等，潤溼時起膨脹。

親液膠質天然產出時呈凝膠質之狀態。又多數人造之親液膠質當乾燥時亦呈凝膠質之狀態。故凝膠質之生成，組織，性質與反應等對於化學工業上有重大關係。

本書中先述懸膠質，次述凝膠質。茲依次記述之如下。

## 第二章 懸膠質之製法

膠質中之親水懸膠質或親液懸膠質之製法可將蛋白質，碳化氫，醣類等之凝膠質以分散媒浸潤之，更適當調整其溫度等條件即得。例如純膠，澱粉，伊奴林 (inulin) 等沒於水中加熱之，離解凝膠質組織，即得懸膠質。纖維素可分散於氧化銅氨溶液，及沸騰之氯化鋅溶液內作成懸膠質。硝酸纖維素，乙酸纖維素等之酯類可分散於丙酮等有機溶劑而作成懸膠質。橡皮等之碳化氫可溶解於苯而作成懸膠質。一般分子量甚大之化合物，溶解於各溶劑時，縱令其為分子狀之分散，但亦可作成大形之分散粒，故易製為懸膠質溶液。惟對於金屬及無機化合物常須賴特別條件方可作成膠質溶液。本章內主就金屬及其鹽類之懸膠質製法述之。

### 第一節 凝集法

分子凝集而生沉澱時，凝集團之大小即增加。近於單一分子之粒子凝集而為可目睹之大塊，最後即自溶液析出。此粒子大小之增加有或與時間成比例漸次增大，有或經過幾個階段，每階段時起急激之增大。但在沉澱未出現以前，粒之大小有膠質之一定最大限度，苟未達此最大限度而停止凝集時，即可得膠體之分散系。

故由凝集法而得膠質溶液時，須先使凝集，同時使此凝集達某程度時即行停止。此時須賴乎物理學上及化學上之種種方法。關於由溶液中分散質之凝析，有范麥倫 (Von Weimarn) 氏 (1905—1906 年) 之研究。

范麥倫氏任取 63 種物質，實驗其溶液濃度與沉澱速度。據其實驗結果，凡對於粒子之依結晶所特有配列而凝集之力增其抵抗時，則任何物質均成膠質狀態。反之若減其抵抗時，則任何物質皆成結晶狀態而析出。范氏謂凝集由(1)凝集核之生成與(2)結晶生成二階段而成。對於前者之反應以下式示之。

$$W = K \frac{\text{凝集壓力}}{\text{凝集抵抗}}$$

或

$$W = K \frac{C - L}{L}$$

但  $W$  為反應速度， $K$  為實驗常數， $C$  為由反應或其他方法而入於溶液中之物質總量， $L$  為物質之溶解度。 $L$  即為一定溫度時可存留於安定溶液中之物質最大量， $C - L$  即為必須沉澱之物質過剩量，換言之，乃為由真溶液內析出而成膠質分散或沉澱之物質量。

凝集核粒既生成後，結晶之生長速度可依納恩斯特·諾伊斯·徽德尼(Nernst-Noyes-Whitney)氏之式求之。

$$V = \frac{K}{l} S(C - L)$$

但  $V$  為結晶之生長速度， $K$  為擴散常數， $l$  為擴散徑路之長度，以附着於結晶上之層厚表示之， $S$  為核之全表面積。

作成膠質系之條件乃為多數小核之生成，而其生長速度須遲緩者也。

華胥朋(Washburn)氏更將范麥倫氏之說簡單之，以分散係數  $\delta$  表示分散度即凝集生成物之狀態，而示下式。

$$\delta = \frac{N_P}{S_P} \cdot \eta \cdot K_{AB} \cdot K_{CD} \text{ etc.}$$

但  $N_P$  為過飽和狀態時之當量，即濃度降至安定溶液之限度時，須凝析之物質。量。 $S_P$  為安定飽和溶液之濃度即為普通之溶解度。 $K_{AB}$ ,  $K_{CD}$  等為對於物質特性之補正因數。例如於  $AB+CD \rightleftharpoons AD+CB$  之反應中，若  $AD$  為不溶解質則有結晶析出，若稍有溶解度，則其過飽和量即生沉澱。此量即為  $N_P$ ，而飽和溶液之濃度為  $S_P$ ， $N_P+S_P$  即等於  $AD$  之總量。范麥倫氏就  $BaSO_4$  之實驗得  $\delta$  與沉澱之性質如下表。

分散係數  $\delta$  與沉澱之性質

$\delta$	$\frac{N_P}{S_P}$	分散狀態	最初沉澱出現時所需之時間	沉澱完結時所需之時間
0~3	$\frac{N}{2000} \sim \frac{N}{7000}$	大結晶	數月~數年	數年
3~48	$\frac{N}{7000} \sim \frac{N}{600}$	小結晶或膠質之懸垂系	數分~數秒	1年~1月
43~22000	$\frac{N}{600} \sim 0.75N$	第二次針狀生長懸垂系有高濃度	瞬間	數秒~1小時
22000~87600	$0.75N \sim 3N$	粉末沉澱，雲狀，片狀，凝膠狀	瞬間	數秒
87600~204000	$3N \sim 8N$	凝膠質	瞬間	瞬間

但本實驗中用等量之  $Ba(CNS)_2$  與  $MnSO_4$ ，變更此兩液以調制  $BaSO_4$  之濃度。生成溶液之容積與  $BaSO_4$  濃度之比保持於一定，而  $BaSO_4$  之沉澱量在本實驗中常為同一。

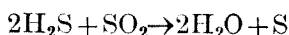
今應用上說以說明  $PbS$  常呈膠質狀態之理由。 $PbS$  之溶解度極小， $18^\circ C$ . 時為  $7 \times 10^{-5}$  moles/l. 即  $1.67 \times 10^{-2}$  g/l.，但定性分析等所使用之溶液普通於  $1 \text{ cm}^3$ . 中含  $\sqrt{11}$  mg. 之量。即 1 l. 中含有

$Pb^{++}$  10g., 此量約生  $PbS$  11g. 之沉澱。若應用范麥倫說則  $N_P=11 - (1.67 \times 10^{-12})$  約爲 11 g., 以  $S_P=1.67 \times 10^{-12}$  除之, 得  $\delta$  之值爲 6,000,000,000,000, 故常生凝結沉澱。即僅自濃度言之,  $PbS$  之沉澱常呈膠狀。然天然產出之方鉛礦爲  $PbS$  之大結晶, 其理由蓋因溶液濃度極小, 其  $\delta$  不過 3 左右, 且結晶之出現與生長乃經過長年月者也。

茲就用凝集法作成膠質分散系之方法中述其重要者如下。

1. 因溶液之條件變化所起之凝集 本法乃變化真溶液之狀態, 以減少溶解物質之溶解度。例如將松脂溶解於醇中, 徐徐攪拌而投入水內, 則溶劑之酒精爲水所置換, 因松脂不溶於水, 故凝集而成膠狀分散。此法多應用於有機物之精製。

2. 還元後之凝集 本法之例如下之反應中

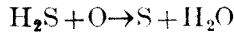


硫黃分散而成膠狀。例如鋅之定性分析時, 溶液內須通以  $H_2S$ , 若通  $H_2S$  之時間過長, 則溶液中與  $ZnS$  沉澱同時發生乳光, 此蓋有膠狀硫黃之分離故也。若加以  $HCl$  則  $ZnS$  即溶解而  $S$  則否。

此還元法用以作成金, 銀, 銻等之懸膠質。例如金之懸膠質, 由齊克蒙第氏方法, 則將特別純粹之蒸餾水 120 c.c. 煮沸於 300~500 c.c. 之玻璃杯內, 另將 6 g. 之  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  結晶溶解於蒸餾水, 得 1l. 之溶液, 取其 2.5 c.c. 與 0.18 N. 之  $K_2CO_3$  溶液 3 c.c. 同加於上之玻璃杯內, 再煮沸之。更加入甲醛之稀薄溶液 (以市販之品 0.3 c.c. 加於 100 c.c. 之水內) 3~5 c.c. 而攪拌之。此時經數秒或數分後, 呈強赤

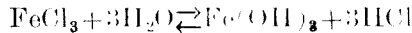
色而得金之懸膠質。其他丹寧酸 (tannin), 洛瑟爾鹽 (Rochelle salt), 丙烯(2)醛 (acrolein), 苯肼 (phenyl hydrazine) 等, 亦可用為還元劑。又銀之懸膠質可將硝酸銀溶液以丹寧酸還元之而得, 硒之懸膠質可將氧化硒以二氧化硫還元之而得。

**3. 氧化後之凝集** 因氧化而起凝集之例雖不普通, 但下之反應中



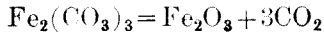
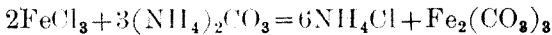
生膠狀硫黃即為其一顯著之例也。

**4. 因水解作用所起之凝集** 氯化鐵之水溶液中加以鹽酸雖呈透明, 但酸之加量不足, 或溶液放置過久, 則起水解作用如下,



而生膠狀之  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 溶液成為瀾濁。亞砷酸鹽或砷酸鹽之溶液放置時亦起水解作用, 其生成之氫氧化物失去水分子而生氧化物, 液呈瀾濁。鉍, 銻, 錫等多數溶液亦因水解作用而成懸膠質。又多數金屬鹽類, 溶於水中, 對於水起滲透分析時其氧化物即成懸膠質。

**5. 其他種種化學反應所起之凝集** 自上述以外尚有其他多種化學反應, 可使懸膠質得以生成。例如



等是也。

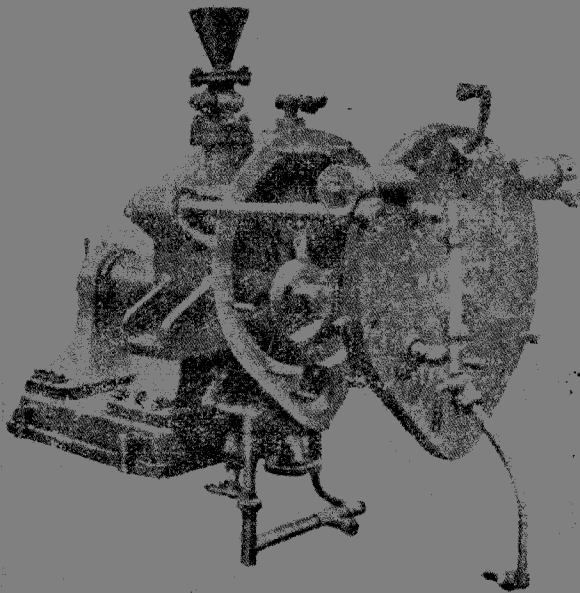
## 第二節 分散法

分散法與凝集法相反對。分散之方法為機械法, 電力法及消化法是

也。

1. 機械分散法 若僅用機械方法將物質壓碎磨細之，決不能得膠質範圍內之細粒。然將物體磨成細粉後，使懸游於分散媒中，將液中一層靜止之，而使其隣接他層以極大速度運動時，則兩層面間之粒因液體之剪斷力而被破裂混合，作成膠質粒。若使兩層之液體運動於相反方向，則其效果當然更大。膠質磨機 (colloid mill) 即基於此原理而作成者。尤以泊勞生 (Plauson) 氏之磨機為最著名。今日所使用者有多種之優秀式樣，但其要部皆具有以極大速度運動於相反方向之二迴轉面，此二面間即使粗粒與分散媒同時通過焉。

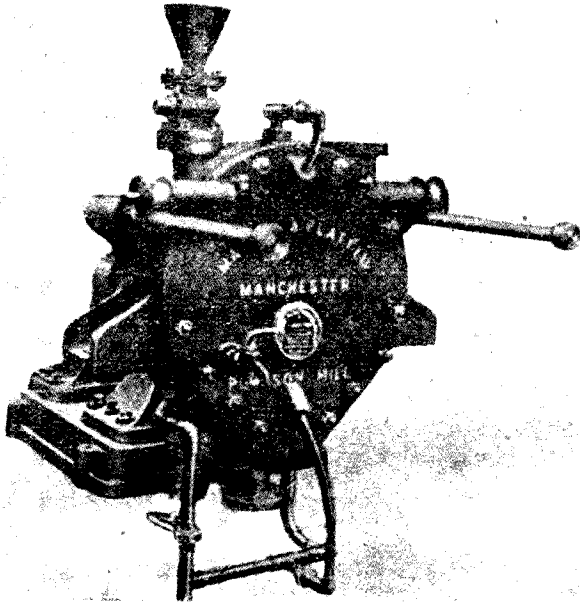
泊勞生磨機 (Plauson mill) 泊勞生磨機如第2圖所示，為一鐵



第 2 圖(一) 泊勞生磨機



製圓櫃內設一水平迴轉軸，軸周附有多數之翼，其上下更有固定之翼。迴轉翼與固定翼間僅留極小間隙。將物質與分散媒同入於該機，使迴轉軸每分間迴轉 3,000 次，則翼端之圓周速度每分達 3,000 公尺，而物質於每分間約起 168,000 次之撞擊。

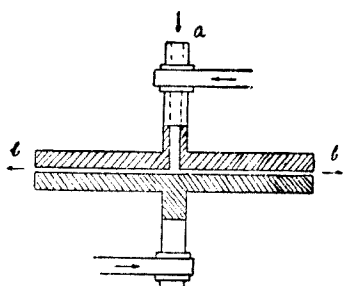


第 2 圖(二) 泊勞生磨機

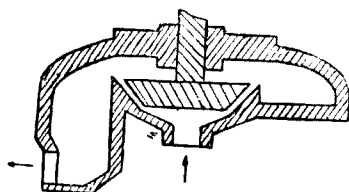
**圓盤式磨機** 此為斯凡德保 (Svedberg) 氏所設計者。二金屬圓盤迴轉於相反方向，將分散質與分散媒通過其間，賴強大之剪斷力以分散之。第 3 圖中 *a* 為送入口，*b* 為出口。

**圓錐式磨機** 此機如第 4 圖所示。於固定圓錐形面上，使他圓錐面迴轉於其間，而起剪斷作用。

用膠質磨機分散後之膠質粒有再起凝集之傾向。故普通加入純膠，



第3圖 圓盤式磨機



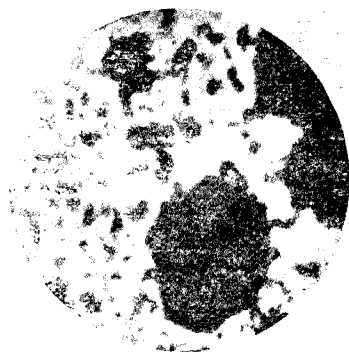
第4圖 圓錐式磨機

橡皮, 澱粉, 肥皂等分散劑 (dispersator) 約 1% 左右以防止之。

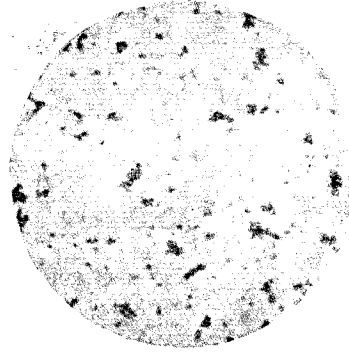
次示泊勞生磨機之分散效果如下。

紅色氧化鐵

粒之大小	1,000 $\mu$ 以上	1,000~400 $\mu$	400~45 $\mu$	45~4.8 $\mu$	4.8~1.0 $\mu$	1.0~0.1 $\mu$
處理前	0.5%	3.3%	56.7%	34.6%	3.4%	1.5%
處理後	0	0	0	10.9%	13.0%	76.1%



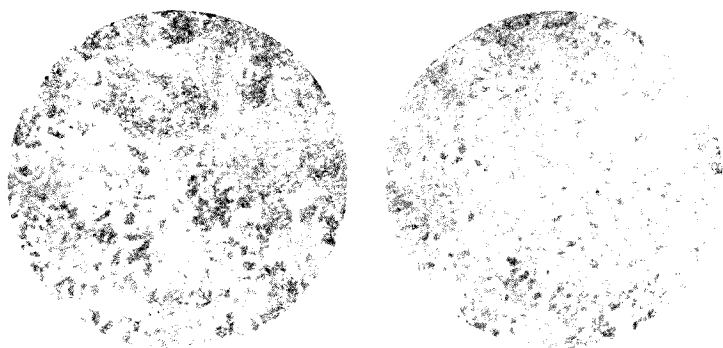
處理前



處理後

粘土

粒之大小	1,000 $\mu$ 以上	1,000~400 $\mu$	400~45 $\mu$	45~4.8 $\mu$	4.8~1.0 $\mu$	1.0~0.1 $\mu$
處理前	0	0	0	30.0%	54.2%	15.7%
處理後	0	0	0	0	11.3%	88.7%



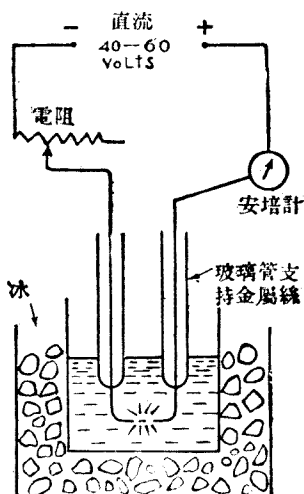
處理前

處理後

**2. 電分散法** 電分散法之要點，乃以欲分散之金屬為電極，其間通以交流或斷續電流。此電流須無連續性，而常有斷續者。若用交流，則兩極可均勻分散，若用直流則主由陽極分散。此電流之作用即使金屬分割成爲極微細之狀態。據斯凡德保(Svedberg)氏則金屬因電流之熱而蒸發，此蒸汽即凝縮而作成分散粒子。故本法實分散與凝集二者之結合法也。

普通作成電弧於液體中。且使液體有佳良之導電性，更使分散粒子安定起見，亦有添加電解質於液體中者。又有以合金作成電極，調節分散作用而增高分散粒子之安定度者。第5圖示本例裝置之一例。斯凡德保氏用本法以作成多數之膠質。又分散於有機溶劑中，可作成鈉等活性金屬之膠質。

用斷續電流時，約爲 50 volts,



第5圖 電分散法

5~10 amp. 之電流，作成短形電弧。用交流時則普通用感應圈 (induction coil)。若用有機溶劑為分散媒時，苟不適當調制其電壓與電流，則有起分解之虞。通電流之期間內若加輸於液體，則分散系極為安定。此蓋因  $\text{OH}^-$  游子之吸着及其安定作用之故歟。

有種金屬，安定其分散系之法極為困難。鉛即為其一例。凡分散系之安定性，乃賴於多數之條件，但由於電弧之分散作用或游子吸着所生之電荷對於分散性有重大影響，與粒之大小及兩相密度之差有同樣之重要性。電弧間有氧化物生成時對於分散系之安定性甚有影響。若氧化物容易生成而有水之存在，則有  $\text{OH}^-$  之供給，此  $\text{OH}^-$  之量較僅有水者更大。且用電弧法時，氧化物易於生成。以電弧法作成之鉛膠質內若加鹽酸而通以硫化氫時，則可見硫化物之沉澱，此乃生成鉛硫化物之證據也。

**3. 沉澱劑除去法** 使溶質自溶液中沉澱時，若加以游子或電解質，則此等游子或電解質為沉澱所吸着，即相結合。但洗滌此沉澱，除去此游子或電解質時，則沉澱有可復成膠質狀者。因吸着游子或分子後，不成膠質狀分散系而起沉澱，此亦為分析上所常見之現象。此沉澱用水洗之，有時不能除去其吸着之游子或分子，但洗滌水中加以酸，則被吸着物可被置換而溶解，復得膠質溶液。

故某種沉澱或物質中，除去其吸着物後可復成膠質系。此為可逆反應之一特質，可稱為製造膠質上之一種分散法也。

**4. 解膠法** 沉澱或廣義的凝膠質上加以某種電解質或非電解質時，苟有分散媒存在，則生懸膠質。電解質之作用乃使胞粒 (micell) (見第十一章第二節) 帶電。懸膠質有負電荷時， $\text{OH}^-$  游子為有效，懸膠質有

正電荷時， $H^+$  游子為有效。對於解膠即懸膠質化之適宜濃度為 0.2 至 80 millimol，粒子與液體間電位差增高時，即起分散。但游子濃度過高，則洗去游子之一部即起解膠。

通硫化氫使  $As_2S_3$  沉澱時，若用過剩  $H_2S$  則生膠質分散系，其原因乃在於負電荷粒  $(As_2S_3)SH^-$  之生成。初沉澱而經洗滌之  $Fe(OH)_3$ ，若以濃  $FeCl_3$  消化而滲透分析之，可得帶正電荷之  $[Fe(OH)_3]_2Fe^{+++}$  懸膠質。普魯士藍 (Prussian blue) 為草酸所解膠，砷酸鐵為濃厚之氯化鐵或氨所解膠。

非電解質之解膠劑以糖類與高級醇例如甘油等含 OH 基之化合物為有效。 $CuCl_2$  之溶液中加以 KOH 使生氫氧化銅之沉澱時，若豫加蔗糖於溶液，則不生普通之沉澱而生  $Cu(OH)_2$  之懸膠質。但此反應可謂為凝集之調劑，較稱之為解膠者更適當。即沉澱核為解膠劑所包被而保護之也。

親液膠質之解膠或懸膠質化，一般較為容易。純膠，澱粉，石花粉等親水懸膠質浸於水中加熱時，則胞粒與水結合，其凝膠質組織起膨脹，次再分散而作成懸膠質。此時所用水之  $P_H$  及種種添加物，雖有影響於解膠速度，但大抵與第十二章第二節關於膨潤之節內所述者有同樣之影響。

對於有機溶劑之親液膠質，若浸於與該膠質之極性有對應極性之有機溶劑時，則即吸着液體，起膨脹解膠而分散。例如橡皮為苯所解膠，乙酸纖維素與硝酸纖維素為丙酮所解膠。其詳尚述於第十七章親有機溶劑膠質之章中。

### 第三章 界面及界面張力

膠質系之界面能 (interfacial energy) 甚重要。蓋分散質之表面極大, 其與分散媒間之界面亦極大, 故界面能占膠質系之能量之大部分。

設將 1c.c. 之水分割成爲直徑  $0.01\mu$  之球滴, 若單位面積之表面能與平面時爲同一, 則全數水滴之表面遊離能爲 2,180,000,000 erg, 即 10.5 cal., 由此可以推知膠質系之分散粒子內所有界面能之大矣。

界面之存在隨處有之。鐵, 岩石等固體由結晶粒構成, 此等結晶粒周圍各有界面。動植物由細胞構成, 細胞周圍亦有界面。卽如空氣與水等勻質流體中亦有界面之存在。要之界面可存在於氣體, 液體與固體之各內部, 且亦存在於氣體與液體, 氣體與固體, 液體與液體, 液體與固體, 及固體與固體等之相互接觸面間。

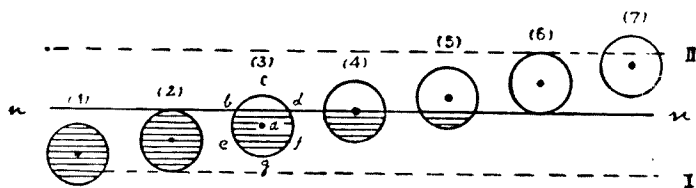
此等界面未必盡屬於膠質之領域。固體與固體之界面多屬於結晶學上所論之部分。液體與液體之界面多屬於普通物理化學上所討論之範圍。膠質系之界面當推懸膠質內分散質與分散媒之界面, 凝膠質與氣體及凝膠質與液體等之界面爲最重要。

本章內就膠質系內之界面現象論之, 但同時對於一般之界面亦述及之, 以明其基礎焉。

#### 第一節 表面張力

1. 表面張力之解說 表面張力最普通存在於氣體與液體之界面上。

此氣體即為液體之飽和蒸氣或空氣。此界面之狀態如第 6 圖所示。黑點  $a$  示液體之分子，互相牽引，此牽引力以分子為中心作用於各方向上。今以牽引球表示此牽引力之有效範圍，如圖示附有影線之圓。但牽引球



第 6 圖 氣體與液體之界面

以外可視為無牽引力之存在。今設  $m$  為界面，其下方 I 為液體，上方 II 為氣體。液體中某分子(1)牽引其周圍所均布之分子，因之各方面皆為同一大小之力所牽引而保持平衡。換言之，(1)分子之上半部與下半部各有同數之分子，而(1)分子得以平衡。今設某分子達於(3)之位置，此時氣體 II 中有與液體相同之分子成為蒸汽，其數較液體 I 中所有者極少。因之  $egf$  弧處之分子牽引力，較同大之  $bcd$  弧處所有者甚大，故分子  $a$  被拉向於液體內。此牽引力稱曰內部壓力 (intrinsic pressure, internal pressure; Innerdruck)。但液體與氣體之境界，非成一顯明之表面，氣體中有液體分子之存在，其境界實為一層 (layer) 狀。氣體中之分子愈接近於液體者，被牽引之力愈強。圖中 I 及 II 間，密度生連續之差異，而保持於平衡狀態。故謂之界層 (boundary layer) 者較界面 (boundary surface) 更妥當也。

分子愈接近於液面時，內部壓力愈大。在液面位置即(4)處此內部壓力當為最大。分子由(2)移於(3)，(4)等位置時，必須抗內部壓力而

做功。反之分子由(4)移於(3)，(2)等位置時，放出與上同量之功於外部。故分子之位能由(2)，(3)，而至於(4)漸次增大。但據魯斜斗里 (Le Chatelier) 定律，凡物體自然放置時，有移向於位能較小處之傾向。如上述之例，則液面分子欲移向液體內部，而離開液面，即液面分子欲減小而有縮小液面面積之傾向。因此結果，液體表面受其切線方向之力所作用而有縮小其表面之傾向。此力稱曰液體及氣體間之界面張力 (interfacial tension)。但二相中之一者為氣體時，則他相與氣體之界面普通稱曰表面。故此時之界面張力一般稱曰表面張力 (surface tension)。

表面張力之存在乃吾人日常所經驗而易知者也。苟不受外部欲使變形之力所作用，則熱板上之水滴，由細孔內滴出之水均因表面張力而成球形。將駱駝毛製成之刷浸於水中時則與乾燥而在於空氣內時同樣，其毛擴展而分離，但苟自水中取出，則因毛與毛間所有水之表面張力，毛遂併集而成束形。

表面張力之存在更可解說之如此。以銅絲彎成  $CDEF$  之形，如第7圖，其上置以一直線形之  $AB$  銅絲，而作成  $ADEB$  之液膜。設  $AB$  不受摩擦力等之作用而可自由移動，則  $AB$  因液體膜之收縮力，被拉向上方。若加他力於  $AB$  下方，與此表面張力相平衡，則膜不伸縮而靜止。此膜之收縮力即為表面張力，設以  $\sigma$  表示之，其反對方向相平衡之力設為  $F$ ， $AB$  之長設為  $d$ ，因膜有表裏二面，故表面張力所作用之長為  $2d$ ，因之作用於單位長度上之表面張力為

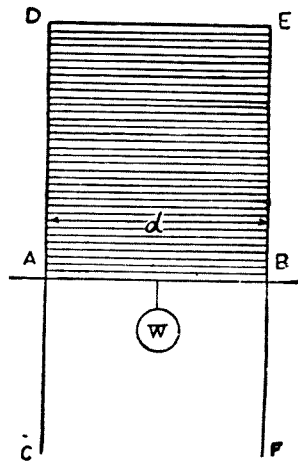
$$\sigma = \frac{F}{2d}$$



與表面張力相平衡之力若以  $AB$  銅絲及砝碼之重量  $W$  表示之，則作用於單位長度上之表面張力可得測定，其單位以  $\text{dyne}$  表示之。

設  $d$  為  $\frac{1}{2}$   $\text{cm.}$ ，將銅絲  $AB$  向下方拉動  $1$   $\text{cm.}$ ，則液面增加  $1$   $\text{cm.}^2$  之面積。故所做功量為(力 $\times$ 面積) $=F\times 1=F$   $\text{erg.}$ 。當液膜收縮於原位時，復放出同量之能，故此能為遊離能 (free energy)。因之水  $20^\circ\text{C.}$  時之表面張力為  $72.8$   $\text{dyne/cm.}$ ，而該溫度時水之遊離能為  $72.8$   $\text{erg/cm.}^2$ 。

上述裝置中膜之表面為液體與空氣之界面，故此表面張力視為生於液體與空氣之間。然液體一般有蒸汽壓，自液體表面常放出蒸汽於空氣中，其一部沿界面而存在。故此表面張力實為液體，與其蒸汽及空氣二者之混合氣體間界面上之



第 7 圖 表面張力之試驗

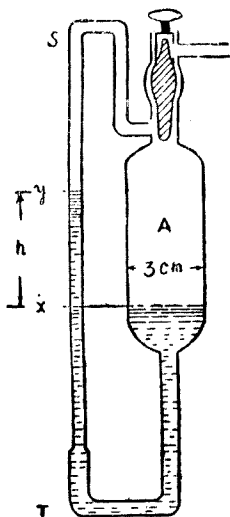
表面張力也。故嚴密言之，液體與該溫度時飽和蒸汽間之表面張力為該液體在該溫度時之表面張力。但實際上液體蒸汽之影響極微，可不考慮之。故計算上所有諸補正公式均從略。

**2. 表面張力之測定** 表面張力之測定法略有三種。茲分述如下。

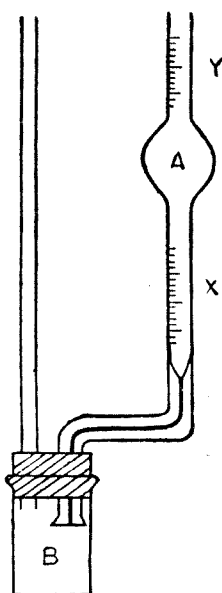
**毛細管液面上昇法** 第 8 圖上  $A$  之直徑至少為  $3$   $\text{cm.}$ ，以使其中心液體面為水平。其下端與直立之毛細管  $ST$  相連通，上昇之液高  $h$ ，即於該毛細管內測定之。設毛細管之半徑為  $r$ ，液之密度為  $d$ ，重力加速度為  $g$ ，表面張力為  $\sigma$ ，則

$$\sigma = \frac{1}{2} r h d g \text{ dyne/cm.}$$

但假定液體與管壁間所成之接觸角為  $0^\circ$ 。



第 8 圖 液面上昇法



第 9 圖 滴下法

**滴下法** 第 9 圖所示之滴管用移液管 (pipette) 中之一種，稱曰 stalagmometer 者。其下端磨平，該處作成液滴。當重力與表面張力相平衡時，液滴即落下。表面張力愈大者液滴愈大。液滴將落下時，其向下引力為  $mg$ ，向上引力為  $2\pi r\sigma$ ，但  $m$  為滴之質量， $g$  為重力加速度。在落下之瞬間，兩力相平衡，故

$$mg = 2\pi r\sigma$$

即測定滴之重量可求表面張力。但液滴之向上引力尙較  $2\pi r\sigma$  為複雜，一般設為  $2\pi r\sigma k$ ，此比例常數  $k$  可用自實驗上求得之值。設  $v$  為液滴之

容積， $d$  爲密度，則

$$mg = vd = 2\pi r\sigma$$

二種表面張力之比如次。

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\frac{v_1 d_1}{2\pi r}}{\frac{v_2 d_2}{2\pi r}} = \frac{v_1 d_1}{v_2 d_2}$$

自同容積之二種液體所得滴數，各與其密度成反比例。故得次之關係。

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

但  $n_1$  及  $n_2$  爲自同一容積而密度各爲  $d_1$  與  $d_2$  之二種液體所得之滴數。故取同一容積之二種液體，若知其密度，更知其落下滴數，則可比較其表面張力。若第一種液體之表面張力已知時，可計算第二種液體表面張力之絕對值。第一種液體通常用水以爲標準，由此以求他種液體之表面張力。

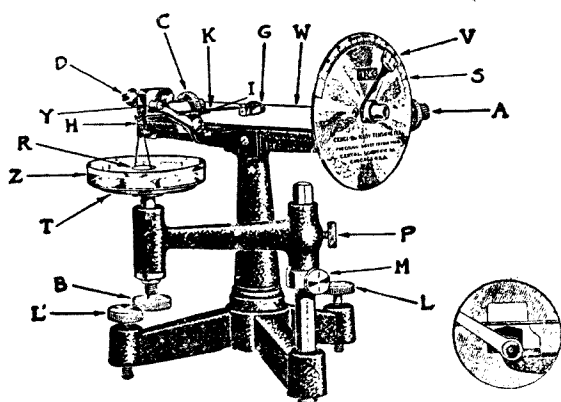
落下管端爲一定時，將種種液體之表面張力與滴量比較之如下。

表面張力與滴量

物 質	溫 度 C°	表面張力 $\sigma$	滴量 $\omega$ mg.	$\frac{\omega}{\sigma}$
醚	20.0	16.80	21.4	1.27
氯苯	20.0	32.10	41.4	1.30
水	20.0	70.60	89.1	1.26
苯	22.5	29.38	35.2	1.21
碘乙烷	19.1	50.19	56.1	1.20
苯堊	15.4	39.19	49.8	1.27
苯胺	17.4	44.10	52.9	1.21
苯聯吡啶	15.4	45.13	57.0	1.26

(本表由 Millard's Physical Chemistry, p. 69 轉錄)

**液膜法** 本法乃置小板，小環等於液體表面，而測定其自液面拉開之力。杜諾(du Noüy)氏之張力計 (tensiometer) 乃為有名之表面張



第 10 圖 杜諾氏之表面張力計

力測定器。本器如第 10 圖所示，具有扭線 (torsion wire)  $W$ ，自其中央突出之棒  $K$ ，及吊於其末端之鉑線環  $R$  等部分。 $R$  置於容器  $Z$  中之液體表面，迴轉右端之螺絲  $A$ ，扭轉  $W$  線，可將鉑線環由液面拉起。環與液面間所生液膜被破時之扭度可由指針先端之游尺 (vernier)  $V$  與圓板上刻度  $S$  讀之。其讀數即示表面張力，以 dyne 表之。該器之用法可參攷 Du Noüy: "Surface Equilibrium of Colloid, 1926, 及該器附屬之說明書等。

表面張力之測定有動的 (dynamic) 方面與靜的 (static) 方面兩種。液體表面之大小有變化時之表面張力，或新形成表面之表面張力屬於動的方面，表面大小有一定時之表面張力屬於靜的方面。故用滴下法所求得之表面張力乃為動的方面之值，用毛細管上昇法及杜諾氏張力計

之表面張力爲靜的方面之值。據吉勃氏定律(Gibbs law),凡有減少液體表面張力之力之物質達液體之表面時則增加其濃度。此現象即爲吸着現象,多起生於瞬間,但實際上未必於瞬間起生者。溶解油酸鈉之水(0.02% 溶液),據貝里斯(Bayliss)氏,則有 26 dyne 之靜的表面張力及 79 dyne 之動的表面張力。即測定表面張力時,油酸鈉被吸着而達於表面時,需要時間,故有新表面生成時,有較高之表面張力。逮油酸鈉吸着於液面,其濃度達最大而液面大小爲一定時,則表面張力降低而取最低之一定值。

動的表面張力隨時間而變化,故測定時須考慮時間之關係。但靜的表面張力常有一定之值。膠質系中新生成之表面,因分散質粒子之吸着,而變化其表面張力,故其測定以靜的方法爲宜,杜諾氏張力計特爲優良者。

普通液體之表面張力中,水有最高之值。較水有更高之表面張力者惟水銀,熔融金屬,與熔解鹽等耳。次示數種液體之表面張力以資比較。

液體之表面張力

物 質	表面張力(dyne/cm. 20°C.)	物 質	表面張力(dyne/cm. 20°C.)
乙醚	16	四氯化碳	28
乙醇	22	吡啶 (pyridine)	38
甲醇	23	苯	29
乙二醇	46	水	73
乙酸	23	溴	38
三氯甲烷	26	三氧化磷	30
二硫化碳	33	水銀	400

3. 表面張力之變化 表面張力受種種因子 (factor) 之影響。此等因子中之最重要者為溫度及加入於作成界面之二相中任意一相內之物質是也。

溫度上昇則表面張力常低下。但據藍姆塞及希爾茲氏 (Ramsay and Shields) 則有次之關係。

$$\sigma(Mv)^{\frac{2}{3}} = K(t_c - t - d)$$

但  $(Mv)^{\frac{2}{3}}$  為與液體一克分子之表面相比比例之因子，幾不與溫度相變化。 $t_c$  為對於液體蒸汽相之臨界溫度， $t$  為實驗溫度， $K$  為實驗常數， $d$  為補正常數，而等於  $6^\circ$ 。溫度愈近於  $t_c$  時，則表面張力低降，若  $t_c - t = d$  時，則表面張力為零。至於溫度在  $t_c$  以下  $6^\circ \text{C}$  時，何以  $\sigma$  為零，則尚未明。

水等液體中添加他物質時，該物質對於液體表面張力之影響極重要。但電解質呈複雜之界面電現象，故茲討論之添加物質內，將此除去之。添加物質對於液體表面張力之影響因物質而大異。有種物質可降低表面張力，有種物質不起變化，有種物質則增高表面張力。但添加物質苟使表面張力起變化時，則其變化程度因添加物質濃度之增大而同增加。

液體之表面能可以其表面積  $S$  與表面張力  $\sigma$  之積表示之。表面能常有欲減少之性質，故表面積於已知狀態下，取最小之值。但若表面為一定時，則  $S$  不能縮小，故不得不減小  $\sigma$  以低降其表面能。若添加於液體之物質，因液體之表面與內部濃度之不同而得降低表面張力時，則添加物質後，液體之表面與內部，其濃度卒成不同。即於二成分系或多成分系之溶液內，若因溶液之表面與內部之濃度差而得降低溶液之表面張

力時，則最後必生濃度之差。換言之，二成分系或多成分系之溶液內，其中一成分之濃度在表面上必較溶液內部或大，或小，或相等。據吉勃氏 (Gibbs) 之說，若物質降低液之表面張力時，該物質多集於表面，反之若物質增高液之表面張力時，該物質多集於液之內部。普通對於界面濃度之變化稱曰吸着 (adsorption)，界面濃度增加時稱曰正吸着 (positive adsorption)，減少時，稱曰負吸着 (negative adsorption)。

## 第二節 液體與液體間之界面張力

於不相混合之二種液體界面上亦有表面張力之存在。此表面張力實可稱為界面張力。將少量之油入於水中，雖油滴因重力而略成扁平，但大體上仍為球形。此現象因油與水之界面上有張力之存在而起生，界面欲取最小之值，因之而有表面能之存在焉。此液相間之表面張力更因第三者之存在而受影響。例如添加少量肥皂時，則油與水之表面張力即甚減少。此關係可由前述吉勃氏之說同樣說明之。

液體與液體間之界面張力可將一液體之滴作成於他液體之中，用落滴法測定之。茲示數種液體間之界面張力如次。

### 液體與液體間之界面張力

	$\sigma$
水/苯	32.6
水/三氯甲烷	27.7
水/橄欖油	22.9
水/松脂油	12.4

水/乙醚	9.7
橄欖油/牡牛膽汁液(9%)	7.2
橄欖油/肥皂(Venetian soap)液(1/4000)	3.65
醇/橄欖油	2.26
水/異丁醇(isobutyl-alcohol)	1.76

混合二種液體時，有界面張力之存在，此張力在相接界面之兩側各異。而界面向界面張力較大之側為凹曲。故界面張力大者之液體於他液體中成滴狀。但如此所生之乳濁液為不安定，易分成原有二相，故普通加入乳化劑(emulsifier)，以使乳濁液為安定。

### 第三節 固體與氣體及液體間之界面張力

固體之界面上易知其有表面張力，但此張力尚無直接方法以測定之。

因表面張力而生之吸着現象亦起於固體之界面。由此結果亦可推知其原因之表面張力當可存在。

### 第四節 懸膠質之界面張力

膠質溶液之表面張力與液體或真溶液之表面張力有多數之共通性質。但膠質溶液內除溶液表面上表面張力之外，分散質粒子與分散媒之接觸界面上之張力亦甚重要。此界面張力與存在於大形物質間接觸面上之界面張力，其性質相同。因分散粒甚小，其全界面極大，故懸膠質系中之全界面張力對於遊離能之影響甚大。



凡一系之遊離能，常有減小之傾向，已如前述。分散粒凝集時，其界面可減小。因之欲減小系之全遊離能時，常有凝集之傾向。此亦為使膠質溶液成為不安定之一原因也。

## 第四章 吸着

若因二相接觸其界面張力下降而遊離界面能減少時，則即起兩相接觸即吸着之現象。此由上述之界面現象即可明瞭。一般兩相之遊離界面能因吸着而可減少時，則即起吸着。

遊離界面能為界面張力之結果。但由另一方面觀察之，則遊離界面能因界面電位差，極性，與化學位差等種種原因而起。此等原因若再窮究之，則遊離界面能因自表面向外方之過剩牽引力而起。在原子中可歸因於外側之電子環，在分子中可歸因於副原子價(secondary valence)，在粒子中可歸因於靜電力。界面上之牽引力或親和力即為作成遊離界面能之原因也。

故吸着之原因可歸因於界面上之不飽和狀態。即若因吸着而可減少界面之電位差，或可滿足其極性，或可降低其表面張力時，則可因之以減少遊離界面能，故遂起吸着。

本章中敘述因表面張力所起吸着之理論與實驗，更就吸着之各例，說明其吸着界面上所起之現象，並舉吸着應用之一端焉。

### 第一節 吉勃氏之吸着理論

吉勃(W. Gibbs)氏(1876年)曾發表關於吸着之學說如下。凡降低液體界面張力之物質入於該液體時，其界面即濃縮。換言之，因界面濃度之增加而減少界面能，降低其界面張力。反之，增高液體界面張力之

物質加入於該液體時，界面之濃度減小，而液體內部之濃度增大。此時可視為界面液體濃度之增大。如前所述，界面濃度之增加為正吸着，普通簡稱吸着，而界面濃度之減小為負吸着。

上述吉勃氏之說由等溫循環方法可解釋之如下。今設有一溶液，其表面積為  $s$ ，表面張力為  $\sigma$ ，容積為  $V$ ，滲透壓為  $p$ ，依下之順序考察其變化。

1. 使容積一定，增其表面則需  $\sigma ds$  之功，其滲透壓由  $p$  變為

$$p + \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v ds$$

2. 次保持表面張力於一定，而增加容積。換言之，將全表面保持於一定，變更容器之形，以溶劑稀釋溶液。此時功量等於滲透壓與容積變化之積，而為

$$- \left\{ p + \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v ds \right\} dv$$

但因稀釋而濃度變化，其結果表面張力變為

$$\sigma + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_s dv$$

3. 次再恢復於原有表面，該系所做之功等於表面張力與表面變化之乘積。即

$$- \left\{ \sigma + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_s dv \right\} ds$$

同時滲透壓亦復歸於原有之值  $p$ 。

4. 最後做功量  $p dv$  而復歸於原有容積。能之變化總和為零，故

$$\sigma ds - \left\{ p + \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v ds \right\} dv - \left\{ \sigma + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_s dv \right\} ds + p dv = 0$$

由此得下式。

$$-\frac{d\sigma}{dv} = \frac{dp}{ds} \dots \dots \dots (1)$$

由此吉勃式可得界面上過剩濃度(正或負)之式。

設物質之  $n$  mole 溶解於  $v$  l. 之液中, 若物質均勻分布於液內, 則液中之濃度為

$$c = \frac{n}{v}$$

今界面上過剩濃度每  $\text{cm}^2$  設為  $u$ , 則

$$c = \frac{n - us}{v} \dots \dots \dots (2)$$

(1) 式可改書之如下。

$$-\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{dc}{dv} = \frac{dp}{dc} \cdot \frac{dc}{ds} \dots \dots \dots (3)$$

由(2)式得

$$\frac{dc}{dv} = \frac{n - us}{v^2} = -\frac{c}{v}$$

及

$$\frac{dc}{ds} = -\frac{u}{v}$$

以此等之值代入於(3)式得

$$-c \frac{d\sigma}{dc} = u \frac{dp}{dc}$$

因  $p = RTC$ ;  $\frac{dp}{dc} = RT$ , 故最後結果為

$$u = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \dots \dots \dots (4)$$

由(4)式則吉勃定律可述之如下。 $\frac{d\sigma}{dc}$  爲負時,或換言之,因添加物質而表面張力低下時,  $u$  爲正,界面上該物質之濃度增大。反之,  $\frac{d\sigma}{dc}$  爲正時,或換言之,因添加物質而表面張力上昇時,  $u$  爲負,界面上該物質之濃度減小。

以上所述液體與氣體間界面上之現象難由實驗上試驗之。但吉勃定律亦可適用於他相間之現象,故由此可得實驗上證明之。

## 第二節 傅勞因特里氏吸着等温曲線

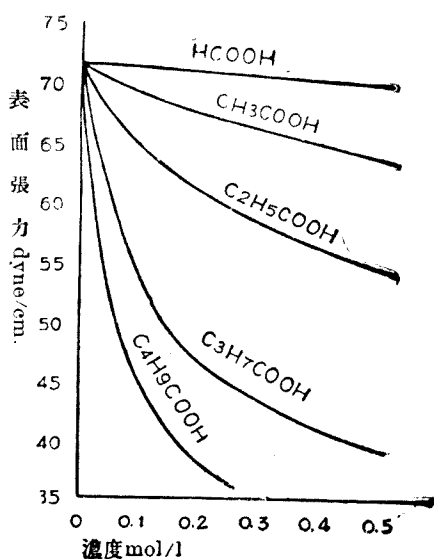
吉勃氏之吸着理論,其理論上之討論今姑不論。傅勞因特里 (Freundlich) 氏(1909年)由實驗上研究吸着,將吸着事實以一數式表示之。

傅氏就接觸於氣體,例如空氣之液體中,溶解某物質時,若濃度適中,則液體表面張力之低下可以下之實驗式表示之。

$$\Delta\sigma = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

但  $\Delta\sigma$  爲表面張力之減少率,  $C$  爲溶質之濃度,  $K$  及  $n$  爲已知物質之常數。

例如水中各加以甲酸(HCOOH), 乙酸(CH<sub>3</sub>COOH), 丙酸(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH), 丁酸(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH), 異戊酸(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH)時,表面張力之變化如第11圖所示。



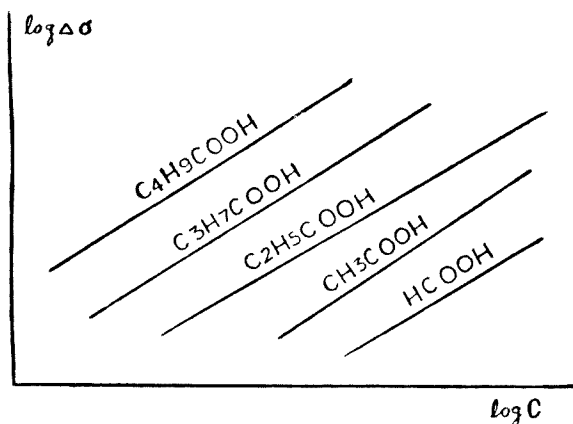
第 11 圖

溶質濃度低時，溶液之表面張力因濃度增加而急降，濃度高時則低降率減小。即表面張力之低降與濃度之分數乘方為比例，此等曲線形與前式相符。

將上式改為對數式之形，則

$$\log \Delta\sigma = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

即  $\log \Delta\sigma$  與  $\log C$  有直線關係。取第 11 圖上各曲線之對數作成曲線得第 12 圖，實驗結果與上式相一致。



第 12 圖

此等同族體之脂肪酸，其分子量愈大，則低降表面張力之作用亦愈大。前圖中若克分子濃度同一時，每增一個  $\text{CH}_2$  基，表面張力約低減 2 倍。同樣關係對於醇類，酯類，胺類，羥脲酯 (urethanes) 等亦可見之。此現象稱曰屈勞倍 (Traube) 氏定律。倫格妙氏 (Langmuir) 曾將此定律述其意義如下 (1917 年)。液體中有機物之分子，自液體中攜至表面，所需功量當濃度低時，在同族化合物內，自低級向高級，每進一級，增加一

定量。即此等有機物與水之牽引力，隨分子量之增加而減少，各  $\text{CH}_2$  基有同程度之影響。此關係於吸着上可同樣成立。將上之有機酸溶解於水，入以吸着炭時，得第 13 圖所示之吸着結果。

更將前之濃度與表面張力減少之對數曲線視之，因各線相平行，故對於各酸之  $\frac{1}{n}$  實際上為常數。

然由吉勃定律之第 (4) 式，則被吸着物質之吸着量與表面張力之變化有直接關係。表面張力之變化與  $C^{\frac{1}{n}}$  成比例，故吸着量亦與濃度有同樣關係。因之傅勞因特里氏就一定溫度時之吸着量  $x$  舉下之關係式。

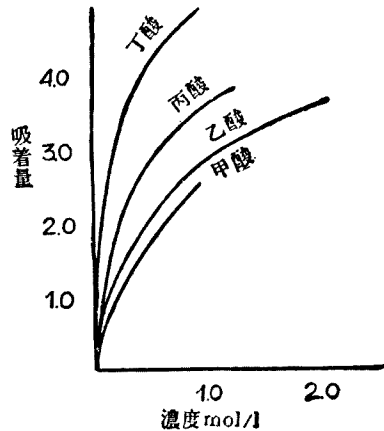
$$\frac{x}{\Sigma s} = K_1 C^{\frac{1}{n}}$$

但  $\Sigma s$  為全界面，故  $\frac{x}{\Sigma s}$  為  $1 \text{ cm}^2$  界面上被吸着之量。但  $\Sigma s$  實際上不能測定之，故用吸着劑量  $m$  以代  $\Sigma s$ ，此時上式成下形。

$$\frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}}$$

此式稱曰傅勞因特里氏吸着等溫式 (adsorption isotherm)。第 14 圖之  $A, B, C$  為吸着等溫曲線。

將吸着等溫曲線以對數式表示之，得



第 13 圖

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

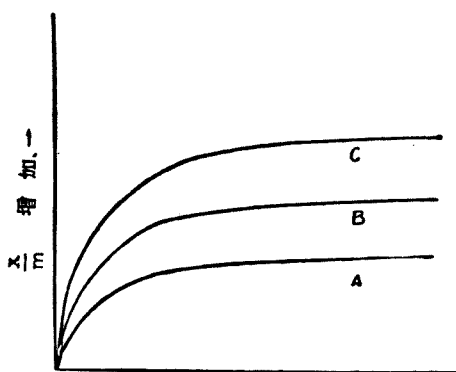
將此式圖示之得第 15 圖上  $ST$  之直線。濃度為零時直線與  $y$  軸交於  $S$ ， $OS$  即示吸着式中之  $K$  值，直線之傾斜  $\frac{b}{a}$  或其斜角正切即示  $\frac{1}{n}$  值。

傅勞因特里之吸着曲線為拋物線。若此為吸着之基本曲線，則某反應之是否為吸着，可作其濃度與結合量之曲線，由該曲線之是否為拋物線可判別之。或作該曲線之對數曲線，由其是否為直線可判別之。實際上作成對數曲線而判別之法為易。

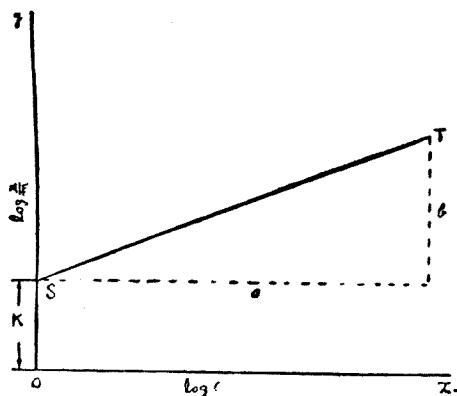
傅勞因特里之式可應用於各種吸着，但是否可真實表示吸着之根本法則則屬疑問。然與最簡之氣體定律可表示一般之氣體反應同樣，

傅氏之式可實際上用為吸着之最簡式。

傅氏之式對於溫度無關係，但此乃表示一定溫度時，種種溶液之濃度與溶液界面之濃度間之關係。又由該式則吸着劑之種類與吸着無影



C 增加一  
第 14 圖



第 15 圖



響,但事實上不然。故吸着非為純粹之物理學上現象。

關於傅氏之式中指數 $\frac{1}{n}$ ,據多數實驗,約在0.1~0.8之間。即 $\frac{1}{n} < 1$ ,由此可知自溶液中吸着溶質時,濃度愈低者吸着愈大。

用木炭自乙酸水溶液中吸着乙酸時,乙酸水溶液之濃度對於吸着量之關係如下表所示。

用木炭時乙酸之吸着

乙酸濃度 $C_s$ g./c.c. H <sub>2</sub> O	乙酸吸着量 $\frac{x}{m}$ g. g/g.炭	$\frac{x}{m}/C_s$
0.0181	0.467	25.1
0.0309	0.624	20.2
0.0616	0.801	13.0
0.1259	1.110	8.7
0.8817	2.480	2.8
2.7850	3.760	1.3

極淡色溶液可用吸着劑完全脫色之。但濃色溶液,雖用多量吸着劑,不過稍稍脫色。此事實可由此證明之。

吸着隨溫度之上升而減少,其原因在於吸着之發熱反應。例如自乙酸之水溶液,用木炭吸着乙酸時,當溫度上升,吸着量 $\frac{x}{m}$ 減少,如下表所示。

用木炭時乙酸之吸着

溫度 C°	$\frac{x}{m}$ (乙酸)
0	1.150
30	0.728
94	0.466

化學反應之速度每溫度增加  $10^{\circ}\text{C}$ . 時, 增加 2 倍, 但此關係對於吸着時不成立。

吸着速度 (即被吸着劑之極大量當吸着時所需時間) 較大, 傅氏謂於 10~20 分間可終結。麥克朋 (McBain) 氏謂反應速度之大者可區別之爲吸着反應。溶液濃度愈大者, 反應速度愈大。但如前述, 溶液濃度大者, 吸着率低。又吸着與化學變化同起生時, 速度減小者, 其例甚多。尤以有機化合物吸着時其例更爲普通。

吸着反應有平衡點, 故可視爲可逆反應。普通達平衡後以溶劑洗滌之, 則被吸着物可得除去。但膠質之吸着可視爲不可逆反應, 膠質凝結於吸着劑之表面時普通難除去之。

### 第三節 用固體時氣體之吸着

固體上氣體之吸着, 其實例甚多。工業上應用於混合氣體之分離, 溶劑蒸汽之回收等。此固體上氣體之吸着因固體界面上遊離能有減少傾向而起者。

氣體凝縮於木炭表面之現象, 即氣體被吸着於固體與氣體界面上之現象爲一般所知者。裝入水銀於氣體燃化計 (eudiometer), 其上盛以氨氣, 并置入預熱之木炭, 則水銀柱即時上昇, 此因氣體凝縮而被吸着於木炭表面之故也。

前節中  $\Sigma s$  表示界面之全面積,  $x$  爲吸着量,  $C$  爲濃度,  $K$  及  $n$  爲常數, 曾示下之關係式。

$$\frac{x}{\Sigma s} = K \cdot C^n$$

木炭時之  $\Sigma s$  不能測定，今將木炭碎成細粉，均勻混合之，其 2 g. 之表面積設為 1 g. 時之二倍，則可以所用木炭之重量  $m$  以代  $\Sigma s$ ，但木炭之種類為同一。此時將上式改書為

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

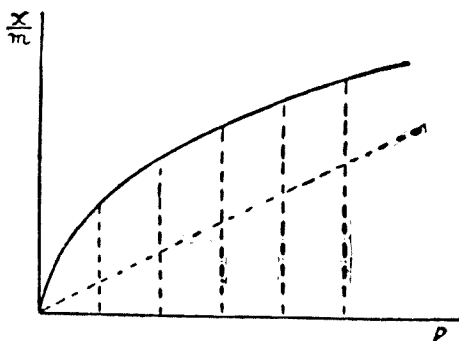
對於適從波義耳定律 (Boyle's law) 之氣體，壓力與分子濃度相比例，故用氣體壓力  $p$  以代  $C$ ，得

$$\frac{x}{m} = K \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

故  $\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log p$

此式圖示之如第 16 圖。吸着隨壓力之增加而增大，但壓力低時之吸着較高壓力時其對於壓力之增加率為大。根據多數研究，則上式確與實驗相一致。將此吸着等溫式由理論研究之，則有倫克妙 (Langmuir) 氏之說最為有力。

吸着劑由結晶格子 (crystallographic lattice) 構成。其內部之原子價為飽和，而表面則不飽和。此不飽和之原子價為吸着之原因。且此等原子價在表面上為有規則之分布，作成吸着部位



第 16 圖 (5)

於表面上，凡入於該部位上牽引領域內之氣體分子均被吸着。但氣體分子有動能 (kinetic energy)，欲向牽引力之反對方向逸去。故吸着面上

氣體分子之凝縮與蒸發同時起生，每  $1 \text{ cm.}^2$  之表面上，其凝縮速度與蒸發速度適相等時始有平衡之成立。

固體表面對於吸着上其有效部位中，已飽和之部分設為  $\theta$ ，其未飽和部分設為  $1 - \theta$ ，單位時間內與單位表面積相衝突之氣體分子數設為  $\mu$ ，衝突於  $1 - \theta$  部分而被吸着之氣體分子數設為  $a$ ，更設每秒間自  $1 \text{ cm.}^2$  之飽和單位表面積蒸發之分子數為  $v$ ，因氣體與表面相平衡時蒸發與凝縮之分子數相等，故

$$v\theta = a\mu(1 - \theta)$$

即

$$\theta = \frac{a\mu}{v + a\mu}$$

設  $\frac{a}{v} = B$ ，則

$$\theta = \frac{B\mu}{1 + B\mu}$$

單位時間內與單位表面積相衝突之氣體分子數  $\mu$  與氣體壓力  $P$  相比例。故  $B\mu$  可以  $K_1 P$  代之。但比例因數與因數  $B$  二者總括之為  $K_1$ 。又  $\theta$  與吸着分子數  $u$  相比例，故可以  $u$  代  $\theta$ ，且將  $K_1$  與此比例因數總括之，以  $K_2$  表示之，得

$$u = \frac{K_2 P}{1 + K_1 P}$$

此式示被吸着之氣體量  $u$  與平衡壓力  $P$  間之關係。壓力極低時，分母  $K_1 P$  較 1 極小，可略去之。故

$$u = K_2 P$$

此式與吸着等溫曲線之最初傾斜較大部分相當。又壓力極高時， $K_1 P$  比 1 極大，故

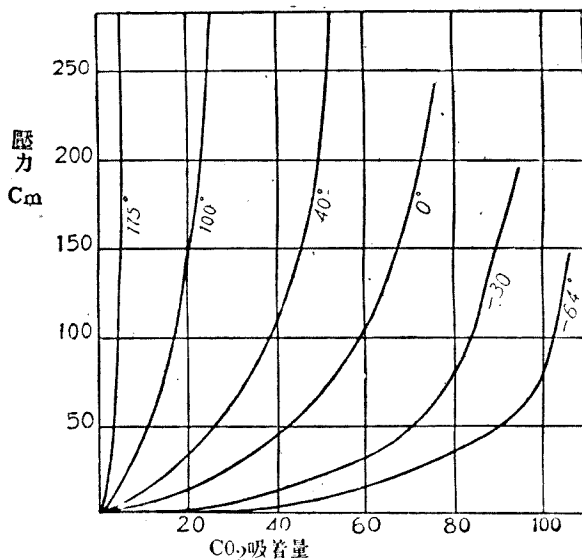
$$u = \frac{K_2}{K_1} = \text{常數}$$

即高壓時與吸着等溫曲線之水平部分相一致。

第 17 圖爲鐵托夫 (Titoff) 氏之等溫曲線(1910 年), 乃於各種溫度與壓力下, 木炭吸收  $\text{CO}_2$  時之結果。溫度愈低, 氣體吸着量愈大, 且壓力之影響亦愈著。

由上所述可知氣體壓力愈大者, 固體內氣體之吸着量亦愈大。而壓力之增加其結果與增大氣體之密度或濃度相等。然溫度降低, 其結果亦增大氣體之密度, 故與壓力之增加可同樣增大吸着。換言之, 吸着隨氣體壓力之增加及溫度之低降而增加者。

氣體之壓力及溫度一定時, 吸着有選擇性。即因氣體與固體之性狀而吸着有不同。此事實即示除物理學上關係以外, 吸



第 17 圖

着對於化學特性尚有關係焉。

氣體之吸着量對於沸點愈高者愈多, 但亦有例外。例如以吸着量之多少言之, 則  $\text{H}_2 > \text{He}$ ;  $\text{N}_2 > \text{H}_2$ ;  $\text{NH}_3 > \text{CO}_2$ ; 對於此等氣體則沸點

愈高者，吸着量愈多。但  $N_2 > A$ ;  $CO > A$ ;  $CO > O_2$ ;  $C_2H_4 > N_2O$ ; 此等氣體吸着量之多寡與沸點之順序不相一致。次示亨貝爾 (Hempel) 氏實驗之一例 (1912 年) 如下。

20° C. 時氣體對於木炭之吸着量與氣體沸點之關係

氣 體	吸着氣體 c.c./c.c. 木炭	沸 點 °C.
H <sub>2</sub>	7.3	-252.6
A	12.6	-186.1
N <sub>2</sub>	21.0	-195.7
O <sub>2</sub>	25.4	-182.8
CO	26.8	-190.0
CO <sub>2</sub>	83.8	- 79.0
CH <sub>4</sub>	41.7	-164.0
NO	103.6	-153.0
N <sub>2</sub> O	109.4	- 89.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	119.1	+ 80.2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	135.8	- 82.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	139.2	-105.0
NH <sub>3</sub>	197.0	- 33.5
H <sub>2</sub> S	213.0	- 60.2
Cl <sub>2</sub>	304.5	- 33.7
SO <sub>2</sub>	337.0	- 10.0

吸着對於液化之關係亦為不規則變化。例如 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> 較 CO<sub>2</sub> 可多量吸收, 但 CO<sub>2</sub> 乃易於液化者。

對於二種氣體混合之氣體, 苟單獨分離時吸着量大者, 其吸着量仍大。但其吸着量之比與各單獨分離時吸着量之比不相同。吸着量大者之

氣體排除吸着量小者之氣體而多被吸着。一般氣體混合物之吸着比在相當溫度之範圍內不變化。但溫度極高時，或極低時，則吸着比有變化。尤於高溫時自吸着以外，尚有化學上之結合同時起生焉。又極低溫度時，則接近於沸點，或實際上起氣體之液化，因之吸着比亦異。

混合氣體可於低溫時，利用選擇性吸着而得分離之。用椰子炭可於 $100^{\circ}\text{C}$ . 時自空氣中吸着氧，氮，氫諸氣體而得定量之。對於氛與氫則不吸着。但於 $-185^{\circ}\text{C}$ . 時，可吸着氛之全量，而不吸着氫。除溫度以外，尚可變化壓力以分離氣體而精製之。

吸着劑之吸着力亦極易起銳敏之變化。有孔性之最大者未必為最良之吸着劑。有同一表面積者，毛細管孔較球形孔，其吸着效果大。又孔之深度亦有有效限度。吸着劑內含有微量不純物者，有時可極增大其吸着力。吸着劑主用炭類，矽酸，矽酸鹽類，而其製法則各須特別注意焉。

氣體吸着時同時起顯著之發熱。溶液之吸着上，亦起發熱，但其量小。氣體吸着時因生密度之大變化，故發熱效果強大。茲將華爾(Ware) 氏之表(1932年)轉錄如下。

氣體之吸着熱與液化熱

氣 體	吸 着 劑	發 熱 量	液 化 熱
		g.-cal./吸着物, mol.	g-cal.
$\text{H}_2$	鉑	46,200	240
$\text{CO}_2$	炭	73,000	6250
$\text{N}_2\text{O}$	炭	74,000	4400
HCl	炭	9,700	3600
HBr	炭	15,500	4000
HI	炭	22,000	2400
$\text{SO}_2$	炭	10,500	5600

被吸着氣體之外觀上密度極大。有時被吸着氣體之密度較氣體液化後之密度更大。杜華 (Dewar) 氏 (1906 年) 曾示下之比較表。

吸着氣體之密度

被吸着氣體	吸着溫度 °C.	被吸着氣體之外觀上密度	沸點時液化氣體之密度
CO <sub>2</sub>	+ 15.0	0.70	0.80
O <sub>2</sub>	-183.0	1.33	1.12
N <sub>2</sub>	-193.0	1.00	0.84
H <sub>2</sub>	-193.0	0.06	0.07
H <sub>2</sub>	-252.0	0.11	0.07

吸着氣體之量及液化氣體之密度因溫度而異。故兩密度之比較須於同溫度比較之。上表中 CO<sub>2</sub> 之外觀上密度乃於 15°C. 所測定者，若改算為液化點 -79°C. 時之值，則大於 0.80。外觀上密度由吸着劑之孔值與吸着氣體量算得之。

氣體之吸着屢為工業上所應用。利用矽酸凝膠質，(1) 送入於高爐 (blast furnace)，以除去空氣中水分，(2) 收回煤氣中微量之苯，(3) 捕集煤油氣體中之低級碳化氫，(4) 收回製造工場內排氣 (exhaust gas) 中之有機溶劑氣體，(5) 施行亞硫酸與亞硝酸等之捕集與濃縮。矽酸凝膠質之吸着力甚強大，且有相當之機械的強度 (mechanical strength)，而為不燃性，甚為有利之吸着劑。被吸着於凝膠質上之焦油 (tar) 類物質，可於 400~500°C. 時燃燒於空氣中以除去之，甚為便利。

氣體吸着炭亦為常所應用者。用於捕集煤氣中之苯，收回空氣中微量之醚，醇，苯，粗汽油 (benzine) 等。尤以空氣中有機溶劑之收回，已



實用於火藥工廠，賽璐珞工廠，製革工廠等。置入活性炭(active carbon)於塔中，將含有有機溶劑之空氣送入之，使充分吸着，後再送入過熱蒸汽，即可逐出溶劑而收回之。

#### 第四節 固體上液體之吸着

固體對於液體有正負兩種之吸着。例如玻璃可吸着水，而不吸着水銀。

固體可吸着液體之原動力亦在於兩者之遊離表面能，與一般之吸着相同。固體吸着液體時，則液體成皮膜而存在於固體面。此現象特稱曰濕潤(wetting)。

濕潤不過為吸着之一現象。巴斗爾(Bartell)氏(1930年)謂固相與液相於某種狀態相接觸時，作成固相與液相之界面者稱曰濕潤，此時遊離界面能之變化量表示濕潤度。巴氏又謂濕潤分膠着性濕潤(adhesive wetting)，散布性濕潤(spreading wetting)，及浸漬性濕潤(immersional wetting)三種。膠着性濕潤者，將平行於液面之固體平面放下而接觸於液面時所起生之濕潤，其實例甚少，膠着劑之作用可視為其一例。散布性濕潤者液滴散布於固體面上之謂也。將油漆塗於固體面時為其一例。浸漬性濕潤者，固體浸於液體中時所起生之濕潤，將砂石或木炭粉末浸於液體內時為其一例。

更據巴斗爾氏則固體被濕潤之傾向稱曰被濕潤性(wettability)，液體濕潤固體之力稱曰濕潤力(wetting power)。此等性質由固體與液體對於空氣之表面張力或表面能及固體與液體間之界面張力或表面能

之相互關係而解說之。但尙未有充分之研究，其詳可參閱 Alexander, Colloid Chemistry, Vol. III, 1931 所載之巴斗爾氏報告。

濕潤在工業上應用之著例爲潤滑油 (lubricating oil) 之作用。潤滑油須使金屬軸承 (bearing) 充分濕潤。據韋爾遜氏 (1923) 則某種液體強固膠着於金屬面，宛如作成可範性 (plastic) 之固體皮膜。而液體與固體之膠着，較液體相互之膠着，其功量極大。據哈迪 (Hardy) 氏 (1925 年) 則此時固體面上液體分子起一定之定位。用良好潤滑油之軸承中，其潤滑不起於金屬與液體間而起於兩金屬中間之潤滑油內。由此方面之意義言之，則潤滑油之黏度愈低者愈佳。又脂肪酸分子其極性較礦油爲大，故加入少量於礦油中，於金屬面間取定位，可改良潤滑效果。在今日機械時代，潤滑油極爲重要，但其根本性質與作用尙乏定量的研究，故關於潤滑理論尙無明確之說明。

顏料之精碎時，宜將顏料以液體濕潤之，此時須充分濕潤。用膠質磨機 (colloid mill) 精碎顏料時須應顏料之種類而選擇液體。對於有極性之固體，用極性之液體，對於碳等非極性之固體，用苯等非極性之有機溶劑，則極易濕潤。又油漆等中之顏料，因不使沉降，須用極易濕潤之液體。

汽車窗上玻璃，毒氣面具之眼鏡玻璃等附着雨滴或霧滴等，即散布之而不成滴狀，此爲濕潤之極端顯著之例。玻璃對於水有強大之膠着張力，故不作成水滴，但此僅限於玻璃完全清淨之時，若玻璃污染，則生水滴。此時可塗以無色透明之膠質，使膠着於玻璃，但該膠質對於水須有較低之界面張力。

反之，有時亦有防止濕潤之必要。因固體及液體之種類與性質之不

同，宜塗附於固體上之物質亦異。若固體爲布，液體爲水，即作成普通之防水布時，須將布浸於不溶解性肥皂，石蠟，橡皮等中。此時布與塗附物間之膠着力甚強，而塗附物對於水之界面張力甚大，故布可不爲水所濕潤。

### 第五節 固體上固體之吸着

固體表面亦有表面張力。尤以新作成之表面上，其分子具有未取定位之不飽和分子力，而呈強大之吸着力。例如新作成之清潔鋼鐵面相互接觸時，有強大之吸着力，二面間起凝着 (cohesion)。

固體粒富於吸着性。粗粒與細粒相混合振盪時，前者被後者所包被。若兩者之色相異時，粗粒爲細粒所塗色。據勃里克 (Briggs) 氏 (1918年) 之實驗，羣青 0.032 g. 與通過 40 眼 (40 mesh) 篩而不通過 100 眼篩之白雲石 (dolomite) 粉 10g. 相混合時成深青色。但同量之羣青與通過 200 眼篩之白雲石粉 10 g. 相混合時成白色。

此外金屬與其氧化物之吸着等實例尚多，茲從略。

### 第六節 液體上氣體之吸着

純液體與其蒸汽間之平衡時，自液體變移爲蒸汽之途中無截然之轉移點。兩者中間層之範圍雖狹，而有密度之順列的變化。例如二氧化碳於 20°C. 時，其轉移膜有 3 分子之厚度。此時可視爲液體吸着其自身之蒸汽。

液體除其自身蒸汽外，可吸着一般之蒸汽及氣體。水滴可吸着空氣，

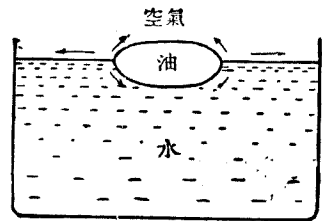
作成皮膜於其周圍。此水滴落於水層上，入於水面下，次即浮於水面而可不濕潤其上面。

據伊萊台爾 (Iredale) 氏(1923 年)，則甲酸乙酯及其他有機蒸汽被水銀所吸着，而水銀之表面張力因之下降。

蒸汽被液體吸着時，於正規露點以上之溫度，可凝縮而成液體薄膜。

### 第七節 液體上液體之吸着

一液體上置他液體時，後者或擴散於前者之表面，或成滴狀而浮於前者之表面。油落於水面上則如第 18 圖所示，水與空氣，水與油，油與空氣間各成界面。水與空氣間之界面張力若較油，水間界面張力與油，空氣間界面張力之和更大時，則油滴擴散於水面，若更小時，則油滴取球形。然雷萊 (Rayleigh) 氏(1902 年)假定三者不能同時接觸，以吸着說明此現象如次。油被水吸着時，則油使水濕潤而擴散於表面。此吸着層之厚度極薄，不在  $2\mu\mu$  以上。在此厚度以上之層之油可自水上油面自由分離，故因表面張力而收縮為滴狀。油之最初部份則為水所吸着而保持於水面，故擴展於水面。油之其餘部分則在擴展於水面之油膜上流動。但油成滴狀時，可有最小之表面張力，故其餘部分之油成滴狀，自數滴合為一大滴。若一滴極大時，則因重力之助，卒掩被



第 18 圖

於水面，此部分之油對於水無吸着關係。

倫格妙 (Langmuir) 氏 (1917 年) 將油酸置於水面，其  $\text{COOH}$  基與水相吸着，而  $\text{CH}_3$  基與水相遠離。油酸之鏈狀體卒成直立於水面云云。即流於水面之油酸，其  $\text{CH}_3$  基作成酸膜之上層。此油酸膜由單一分子而成，其上再添加之油酸則在此油酸膜上成滴狀而靜止焉。

### 第八節 固體上溶質之吸着

溶液中之溶質為固體所吸着，此現象為吸着中最一般者，且實際上應用之處亦多。溶質中有游子，分子，膠質胞粒等，吸着劑用炭，矽酸纖維質等主成凝膠狀之物。

溶液中加以吸着劑時，若溶液之表面張力較溶劑之表面張力低時，則由吉勃定律，溶質濃縮於固體與溶液之界面，降低界面張力，減少遊離能，而增高系之安定度。

吸着之起生可就溶液中溶質濃度之減少，由分析以知之。吸着量雖可由吸着劑之固體單位面積上所有被吸着物之量以表示之。但因面積之測定困難，故普通以單位重量之被吸着物之量以表示之，即可以  $\frac{x}{m}$  示之。但  $x$  及  $m$  各為被吸着物與吸着劑之重量。

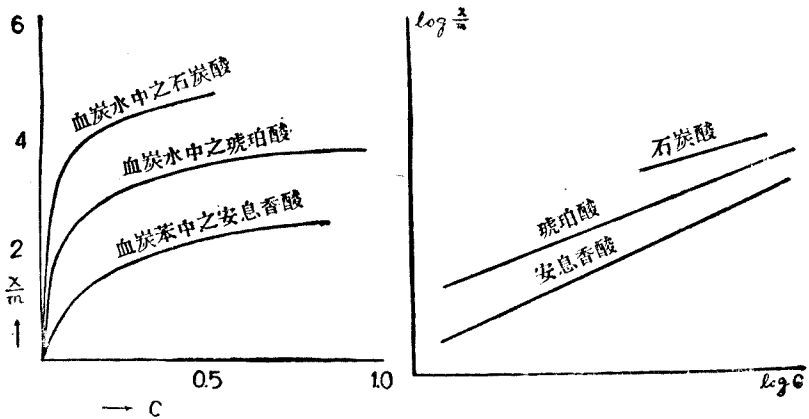
固體上溶質之吸着乃依吉勃定律而起生，其吸着作用可適從於傅勞因特里氏之吸着等溫式，即可以  $\frac{x}{m} = K \cdot C_n^{\frac{1}{n}}$  表示之。

關於溶質之吸着，曾有極多數研究之發表。但此等研究中多示相互矛盾之結果。因吸着物質之為分子狀或為電解質或為胞粒等之不同，吸着之機構及吸着時或吸着後所起反應亦異。此等事實不能盡述之。茲就

其重要者，引用傅勞因特里氏等之學說以說明之。

1. 非電解質之吸着 一般非電解質之吸着可適從於吸着等溫式。例如水中之酚及琥珀酸，苯中之苯甲酸等可為血炭所吸着而適從於吸着等溫式。

溶質濃度低時，吸着等溫式可成立，濃度高時，則呈相異現象。此時除溶質外，并起溶劑之吸着，且此溶劑吸着更較顯著。因之溶液中溶質濃度，在吸着前後無大差，有時當吸着後反減少。因此結果，實際所吸着之溶質量不能決定之。蓋溶劑與溶質同被吸着，而溶劑之量不能測定之故也。吾人僅能知外觀上之吸着量耳。

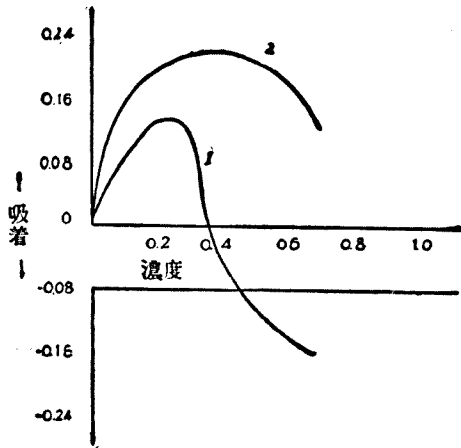


第 19 圖

今就第 20 圖而說明上之關係。曲線(1)示甲苯中之乙酸以獸炭吸着時之關係，曲線(2)示乙醇中之酚以獸炭吸着時之關係。濃度增大時吸着達極大值，其後濃度更增則外觀上之吸着減少，曲線(1)反示負吸着之值。負吸着者即示溶劑較溶質有更多吸着時之謂也。

討論吸着時須就溶質，溶劑及吸着劑三者之性質考慮之。關於溶質，

則前述屈勞倍定律於某範圍內可適用之。但溶質所及於溶劑表面張力之影響，未必與被固體所吸着之現象相平行。溶質之變化溶液表面張力未必與變化固體及溶劑之界面張力全同。



第 20 圖

茲舉卜勒尼(Polanyi)氏 (1920 年) 之說如下。假定某物質溶解於數種之溶劑中，而各溶劑略以同一之力被吸着劑所吸着。此時該物質溶解於溶解度最

低之溶劑時，被吸着劑所吸着之力最強。將碘溶解於  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  中而以血炭吸着之，則溶解度最低之  $\text{CCl}_4$  中之碘被吸着之力最強。反之吸着性相異之數種溶劑溶解某一物質，而溶解度為同一時，則溶解於吸着性最強之溶劑中之物質最難被吸着。

吸着劑之性狀，一般視為與種種物質之吸着量無關係。屈勞倍定律可適用於任何之吸着劑。但實際上多有例外者。例如 *d*-naphthol flavone 等凡構造中有二重結合點之物質可易將碘吸着之。但若假定吸着之原因在於吸着劑表面所有遊離原子價力，則吸着劑之選擇性乃屬於可能者。

次示吸着等溫式中之指數  $\frac{1}{n}$  之值如下。

吸着等溫式中指數  $\frac{1}{n}$  之值

溶劑	溶質	吸着劑	n	實驗者
醇	碘	炭	4.0	Schmidt (1891 年)
苯	碘	炭	4.4	同上
水	乙酸	炭	2.0	同上
水	琥珀酸	炭	10.0	同上
水	草酸	炭	1.0	同上
水	碘化鉀	矽酸	1.0	同上
水	氯化鉀	炭	1.95	Lucas-Michaelis (1911 年)
水	硫酸	酪質	2.0	Van Slyke (1897 年)
水	靛青(indigo carmine)	絹	2.0	Georgievics (1894 年)
水	甲基藍(methylene blue)	纖維素	5.0	同上
水	碘	澱粉	5.0	Küster (1891 年)
水	茜素(alizarine)	氧化鎂	3.0	Biltz (1905 年)
水	乳糖	炭	4.5	Wagner (1911 年)
水	蔗糖	炭	8.2	同上
水	苦味酸(picric acid)	絹	2.7	Walker-Appleyard (1896 年)

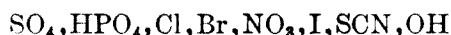
2. 電解質或游子之吸着 電解質溶液中入以吸着劑，則因電解質之解離所生之游子被吸着。但游子之吸着，同時有相當複雜現象之起生。

電解質之水溶液中置以炭，則吸着其陽向游子與陰向游子之各當量。此吸着甚弱，每吸着劑 1 g. 約 0.1—0.5 millimol 耳。但兩游子之配列由吸着劑之性質而異，被強烈吸着之游子位於吸着劑之表面，被微弱吸着之游子為前者之游子所牽引而位於其周圍。前者之吸着力愈強則後者之吸着力亦愈強。例如有微弱吸着力之  $\text{Na}^+$  存在時， $\text{Cl}^-$  之吸着

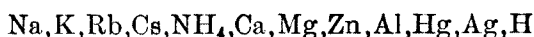


力亦弱，有強大吸着力之  $Al^{+++}$  存在時， $Cl^{-}$  之吸着力亦強。

一般對於同一之陰向游子，陽向游子之吸着如下之順序。



又對於同一之陽向游子，陰向游子之吸着如下之順序。



與此等相當之酸及鹽基則更被強烈吸着。

有機電解質為炭所強烈吸着。

然電解質之吸着起種種複雜現象。例如電解質游子中一者被吸着劑所吸着時，則與之有同等電荷之游子自吸着劑而入於溶液中，即起所謂交換吸着。又或入於溶液中者不為被吸着游子而為自水解作用所生之  $H^{+}$  游子或  $OH^{-}$  游子。此游子入於溶液中，而溶液內氫游子濃度生變化，即起所謂分解吸着。充分精製後之糖炭，因水解作用而吸着甲基藍，此時  $H^{+}$  游子占有甲基藍陰向游子之位置。

**3. 膠質之吸着** 有種固體其吸着氣體及溶質等之現象亦可適用於膠質粒子。但此時張力不特存在於懸膠質之表面，且亦存在於分散粒與分散媒之間。故現象更增複雜。

對於膠質系之吸着，不僅須考慮分散粒被炭，矽酸凝膠質等吸着劑所吸着，同時更須考慮懸膠質中游子，分子或他分散粒之被分散粒所吸着。

色素水溶液多成膠質狀，但加入凝膠質狀之種種吸着劑則起吸着。炭可自鹼性色素溶液中吸着色素鹽基而殘留陽向游子於溶液中。結晶紫 (crystal violet) 即為其一例。矽酸凝膠質及陶土，其自身為酸性，

僅吸着鹼性色素。氧化鐵及礬土則吸着酸性色素。氧化鐵時則色素之陽向游子  $\text{Cl}^-$  殘留於溶液中。

陰性色素僅稍被中性纖維所吸着，纖維若為陰性時則被反斥。但陰性纖維上若使吸着陽性物質即所謂媒染劑者，則陰性色素可被強烈吸着焉。

關於膠質粒之吸着游子有下之適例。於  $\text{KI}$  之  $0.002N$  溶液內，將  $\text{AgNO}_3$  之  $0.1N$  溶液，滴加而攪拌之，則呈綠色乳光之膠質狀懸濁液 (suspension)。但加以電泳實驗（見第五章第二節），則粒子將相當於  $\text{AgI} \cdot \text{I}^-$  之  $\text{I}^-$  游子吸着之而有負電荷。反之於  $\text{AgNO}_3$  之  $0.002N$  溶液內將  $\text{KI}$  之  $0.1N$  溶液，滴加而攪拌之，則仍得懸濁液，但其粒子帶有電荷，與  $\text{AgI} \cdot \text{Ag}^+$  相當。被吸着之  $\text{Ag}^+$  及  $\text{I}^-$  均有過剩存在。若  $\text{AgNO}_3$  與  $\text{KI}$  之量各為當量，則  $\text{AgI}$  之沈澱可完全起生。

**4. 溶質吸着之應用** 吸着溶液中溶質之反應，在化學工業上隨處有所利用。有或於製品之製造上利用吸着，有或除去不純物時利用吸着。

關於纖維工業上吸着之應用最廣。棉，羊毛，人造絲等均成凝膠質狀，其染色上乃利用分散為膠狀之染料之吸着也。染色之理論有多種學說，但染色曲線多為吸着等溫曲線，其有不相一致者則視為除吸着以外併起他之正負反應之故。且吸着不但起於纖維之表面，纖維濕潤於染色浴中時，染料滲透於纖維中，而被吸着於胞粒之周圍。但纖維與染料之性或電荷當然對於吸着有重大影響。又化學構造上之親和力亦可呈牽引作用。

製紙上膠質間相互之吸着為製造工程之一部。製漿時，使松脂吸着

於纖維，以防其吸水性。此時分散於水中之松脂爲有陰電荷之疎水懸膠粒，而纖維爲有陰電荷之親水凝膠質。兩者同爲陰性，不能吸着。故實際作業上，於兩者懸浮之水中加以硫酸鋁，使生帶有陽電荷之氫氧化鋁之膠質粒，以爲媒介，而使松脂與纖維相吸着也。三者之結合順序雖不明瞭，但可視爲氫氧化鋁爲纖維所吸着，使纖維爲陽性而松脂得被吸着也。

水彩色（亦稱沉澱色質）(lake) 之製造亦利用吸着。例如茜素水彩色(alizarine lake)，乃將茜素陽向游子使吸着於氫氧化物而作成之。吸着劑用酸性之丹寧，清蛋白質(albumin)，磷酸，矽酸等，又鹼性之鉻，鋁，鐵，錫，銅等氫氧化物亦用之。

又鞣皮之製造亦利用吸着，其他種種之化學工業上常多用之。

吸着又利用於溶液或液體之精製。此時利用吸着劑而除去色素，無機物及膠質等物。

製糖工業上，用骨炭以施行粗糖液之脫色，此已爲數百年來所使用者。裝骨炭於塔內，將粗糖液流於其中。但最近因植物性活性碳其脫色力甚強，故盛用之。Norit, eponit 等多數活性碳市場上可得之。凡糖液中之色素及無色膠質，有機與無機化合物等均可用以吸着除去之。

油類精製上亦有用活性碳者，但主用漂白土。若爲動植物油，則以碳酸鈉中和之，乾燥後加以 0.5~6% 之漂白土，於 80~90°C. 時處理 1 小時後濾過之。若爲石油，則以硫酸洗滌後，加以漂白土脫色之。

脫色作業有二法。其一將吸着劑裝於塔內，須脫色之液徐徐流於其中，或使於一定時間靜置於其內，逮脫色達平衡時，然後抽去液體。其二將吸着劑與液體混合，有時充分混加之，逮吸着達平衡時，以濾過機濾

過之。製糖工業上將粗糖溶液脫色後，製為精糖時，多用塔式。對於甘蔗或甜菜之榨汁則用混加法。油類之脫色主用混加法。

### 第九節 凝着及膠着

凝着 (cohesion) 者同種分子或同一物質之相附着也。故凝着對於固體甚強，液體甚弱，氣體則無之。膠着 (adhesion) 者二異種物質之相附着。但上述定義未必為一般所用者。現在所謂膠着者，二物質表面用第三物質為膠着劑 (adhesive)，插入中間，而相膠合附着之謂也。所謂凝着者則二物質表面直接附着之謂也。故某物質之強度乃凝着之結果。甲物質與乙物質間介有丙物質為膠着劑而膠着時，則甲物質與膠着劑間或乙物質與膠着劑間之附着各為凝着。

凝着起因於相附着面間分子之牽引力。存在於物質表面之分子多為不活性 (inactive)，但於適當條件下可變成極活性。賓伏 (Devaux) 氏 (1914 年) 之實驗，對於此點之說明上，極饒興趣。將液狀脂肪油之透鏡狀一滴浮於溫水，放置而冷卻之，次經注意乾燥後，再使接觸於水，則其下面為水所濕潤，而上面則否。此原因乃因滴面分子之定位，接於水側與接於空氣側相異，前者有吸水性之親水基  $\text{COOH}$  突出於表面，而後者有非吸水性之疎水基鏈烴突出於表面。故表面分子之排列對於凝着有重大關係。凝着與吸着，其根本原因全同。金屬等固體面當新製成之瞬間，可相互接合，但隨時間之經過而失其附着性。此原因乃由於表面上有大氣水分等之吸着，或由於表面分子取不活性之定位歟。例如將生鐵破碎入於水銀中，則雖接合其破面亦不能接着。但將生鐵於水銀中

破碎之則接合其破面時，可相互接着。故新表面之活性僅於瞬時間可全失去也。

元來二物質之牽引力起因於其表面上過剩靜電力向外方存在之故。牽引力在原子上主起因於外側之電子環。在分子上則起因於第二次原子價，副原子價，或不飽和力場。對於更粗大之粒，則起因於單位表面上之殘留電力。物質之強度即起因於此牽引力，但原子，分子或分子集團之排列未必皆為同一方向，故牽引力因方向而異，而物質強度亦因方向而異。

膠質上粒之牽引力極強大，例如矽酸凝膠質，人造絲之粘膠纖維素 (viscose) 及其他之凝膠質，因粒之牽引力而相接着，作成集塊，而起離漿。一般膠質粒之附着性較諸結晶性物質極為強大。

膠着可謂為異物質之接合，但膠着之原因與凝着相同，亦在於二物質表面間之殘存牽引力。膠着劑介在於所接合之二物質間，此膠着劑之液體，將所膠着之表面濕潤之，次經冷卻，燥乾，氧化等變成黏韌性之物質。酪質 (casein)，阿拉伯樹膠，膠，硝酸纖維素液等均有上記之性質，而用為膠着劑。

膠着在工業上應用甚廣。將木材薄板貼合作成層膠板 (ply wood) 時，用酪質為膠着劑。牛乳酪質雖亦用之，但主用廉價之大豆酪質。木材之膠着，亦可用膠。皮革類之膠着用硝化綿液，紙類之膠着用阿拉伯樹膠及澱粉糊等。近時所謂安全玻璃者，二玻璃板間插入無色透明之賽璐珞薄板而接着之。其製法以溶劑塗於賽璐珞板面，使解膠軟化之，即使接着於玻璃面已可。又或玻璃與賽璐珞間塗以純膠溶液，以此為媒介

而將兩者接合之亦可。

膠着劑與其所膠合之物體面間所有之接着力有時極大。例如以純膠或硝化綿之溶液塗於玻璃面，再固化之使成皮膜，則剝去皮膜時，玻璃自身破裂，而皮膜附着於其上。故膠着劑與玻璃間之膠着力較諸玻璃自身粒子之凝着更強。

### 第十節 吸着層之構造

對於吸着上被吸着物與吸着劑間是否僅有物理的關係，抑或進而尚有化學的關係乎？此為本節所將討論之疑問也。

有孔性固體中有氣體被吸着時，其吸着可視為分數段進行。葛斯泰佛(Gustaver: J. Am. Chem. Soc., 1915, 1139; 1916, 1145; 1917, 1848)氏謂氣體最初被固體表面或界面所吸着，次再成為液體而凝集於細孔中。或有更謂氣體被吸着劑表面所強烈結合而作成分子層，次再起兩者之化合云。固體上氣體被吸着時，所發生熱量較該氣體之液化熱量大，由此事實可推知氣體之吸着不僅為液化，且呈化學反應。據白倫區及葛那(Blench and Garner)氏則炭中氧之吸着熱為 50000 ~ 224000 cal.，將此值與同量之氧氣燃燒熱 94,000 ~ 97,500 cal. 比較之，可知吸着時有甚於氧化之化學反應。即吸着時有分子反應以上之能量關係存焉。

關於被吸着之分子所取之狀態有二說。其一說謂此等分子成為單一分子層，此為表面吸着說。又一說謂此等分子成多層分子層，此為毛細管吸着說。即吸着層之分子深度為兩說所不同之點也。

倫克妙 (Langmuir) 及漢金斯 (Harkins) 等氏謂平面上之氣體皮膜爲單一分子層，又適遮掩於水面上所必要之最薄油層亦爲單一分子層云。然卜勒尼 (Polanyi) 氏等謂吸着層爲多層分子層，例如某情形時有 120 個分子所成之層云。此二說孰是孰非雖無定說，但各人實驗未必於同一溫度同一壓力下行之，故上述之假說僅於其所實驗之特別情形下爲真。傅勞因特里 (Freundlich) 氏謂低壓低溫度時不被強固吸着之物質成單一分子相。極強固吸着之物質與高壓高溫時被吸着之物質成多層分子層。

根據諸學者之研究，則雲母片上甲烷及其他氣體之吸着，玻璃上甲苯蒸汽之吸着，水溶液中色素 Ponceau red 2R 之爲  $\text{PbSO}_4$  所吸着等作成單一分子層。然  $\text{CO}_2$  於 12 cm. 水銀柱之壓力下，爲玻璃絲所吸着時，作成 5~6 層之分子層(厚 2.5~3  $\mu\mu$ )。銀鹽爲銀粉或金粉所吸着時作成數分子之分子層。又  $\text{CO}_2$  爲椰子炭所吸着， $\text{SO}_2$  爲矽酸凝膠質所吸着，苯，醚，丙酮等蒸汽爲活性碳所吸着，皆於中位壓力或高壓力時作成多分子層。或至少亦作成凝着層。由上所述諸學者均各維持其單一分子吸着說，與多分子吸着說也。

次就單一分子層之吸着時就其分子配列法或其定位討論之。

液體中之分子可視爲無特別之排列，但吸着層上則據哈迪 (Hardy)，漢金斯 (Harkins)，倫格妙 (Langmuir) 等氏，其分子有一定之定位，而有特殊之排列，分子之一端突出於第二相中云。即分子之一端對於第二相有大溶解度。但研究此界面上分子之定位時，須先知原子及分子構造上之特質。茲將此點概述如下。

據原子構造說，則原子(atom)之核心處有帶陽電荷之質子(proton)，其周圍有數多同心之空間層，諸層上各配列帶陰電荷之電子(electron)。空間層之數及每空間層上所有電子數，作成價電子(valence electron)之電子數，原子量及原子價對於電子及質子間之關係等問題有鮑安(Bohr)，魯伊斯(Lewis)，倫格妙(Langmuir)等氏諸說。關於此等學說，茲略其詳，僅就有關於吸着之部分概述之。

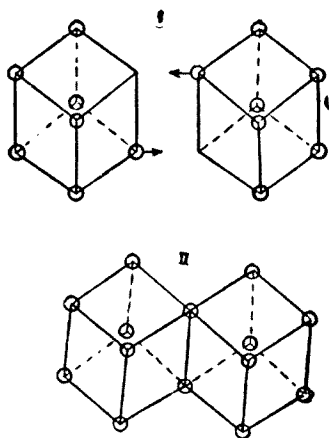
存在於空間層之外層上諸電子稱曰價電子(valence electron)，其最大數有8個。若價電子增加至8個以上，則即作成新層。核心外側之電子數等於核心中過剩之質子，故原子為電的中性。若除去一個價電子，則原子得單位之陽性原子價，又外層若增加一個電子，則原子得單位之陰性原子價。

分子應核心與電子之對稱而有種種之安定度。氦，氖，氬等不活性氣體，有最大對稱度，即有最小之化合力。氦有二個電子之單一空間層，可視為有最大之安定度。氖，氬，有八個價電子，乃次於氦之安定度，據八隅體說(octet theory)則化合之原因乃因元素本性欲作成有8個價電子之外層之一對安定原子。原子集成分子時起電子之移動或分割。例如NaF之分子因電子自Na原子移至F原子而作成者。鈉之三空間層上各有2, 8, 1個之電子，氟之二空間層上各有2, 7個電子，故電子移動之結果，鈉及氟之外層各有8個電子，而得必須之安定配列。NaF中之鈉失去一個電子而成陽性，F得一個電子而成陰性。

如NaF等分子其二成分在電性上不相同，故謂之極性(polar)。強極性之分子沿分子之對稱線，完成其空間構造，而作成結晶之傾向甚



強。2 個電子作成八隅體對稱時，若欲移動電子而不可能時，則惟有將某電子共有之。第 21 圖示有價電子之 2 個原子。此時不能將價電子相互移合以作成 8 個價電子之外層，故其結果兩原子相結合，將 2 個價電子共有之。如 II 所示，作成八隅對稱體而得安定。在結合前為電的中性之 2 個原子，不互移其電子，僅將電子共有後而構成此種分子，故此種分子為非極性。



第 21 圖

## 極性與非極性

極性

 $\text{H}_2\text{O}$  $\text{HCl}$  $\text{NH}_3$  $\text{CH}_3\text{OH}$ 

非極性

 $\text{O}_2$  $\text{CS}_2$  $\text{CCl}_4$  $\text{NO}$ 

用價電子表示原子結合時，有魯伊斯(Lewis)式如下。

鈉原子

 $\text{Na}\cdot$ 

氯原子

 $\cdot\ddot{\text{Cl}}:$ 

食鹽分子

 $\text{Na}^+:\ddot{\text{Cl}}:^-$ 

氫分子

 $\text{H}:\text{H}$ 

氧分子

 $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$

氧之價電子為 6 個，故若將 2 個共有之，則分子成為對稱。今就水之表示式，用魯伊斯式及原子價結合法比較如下。

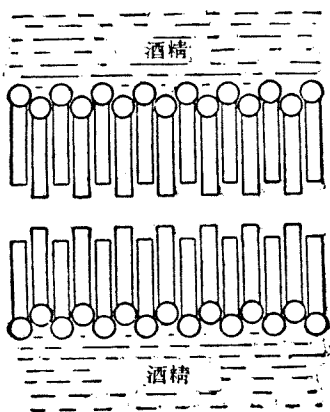


極性與非極性分子之狀態更可用靜電矩 (electrostatic moment) 表示之。即非極性分子時，陰陽電荷之中心相一致，而無靜電矩。極性分子時，陰陽電荷不一致，而有靜電矩之存在。

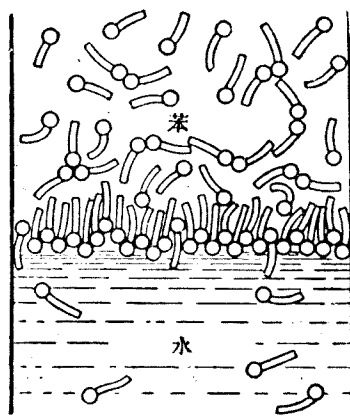
非極性即為飽和，而極性即成不飽和。不飽和度愈高者有多量之遊離原子價，而易於化合。但極性非基本的特性，僅不過示其程度耳。

少量之靜電矩，對於吸着現象甚重要。兩端有反對性質之分子適於取定位。有 OH, COOH, CHO, NH<sub>2</sub>, SCN, NO<sub>2</sub> 等極性團之分子易取定位。不飽和分子或團，其少量結合力稱為遊離原子價或遊動電能 (stray electric energy)。

極性團之存在宛如增大分子對於水之溶解度。此原因可視為相同



第 22 圖



第 23 圖

特性團之互相混合。由  $\text{CH}_3$  與  $\text{CH}_2\text{OH}$  團所成極性分子之乙醇，若將其少量加於水時，則濃縮於水面，而  $\text{CH}_2\text{OH}$  入於水面膜中， $\text{CH}_3$  則自水面離開而位於反對方向。第 22 圖中之圓圈示  $\text{OH}$  之極性團，長方形示烴基即醇分子之非極性部。今設將醇分離之，其隙縫中入以空氣層，則表面極性團與液中極性團相牽引， $\text{OH}$  基入於液中，而烴基則向於其反對方向。又水與苯之界面加入丁酸，則其分子取第 23 圖所示之定位，極性基  $\text{COOH}$  與水之極性基  $\text{OH}$  相牽引，而烴基則向於苯側。

屈勞倍 (Traube) 氏曾發見同族類中表面張力之降下及其他物理性質與鏈烴之長度成反比例。但事實上烴基增加時，對於水之溶解度減少，界面上之定位亦減，分子之軸卒至於與表面相平行。屈勞倍之說由下之事實可證之。

25° C. 時 1 g. 之炭自 0.1 mol 溶液中所吸着之脂肪酸量

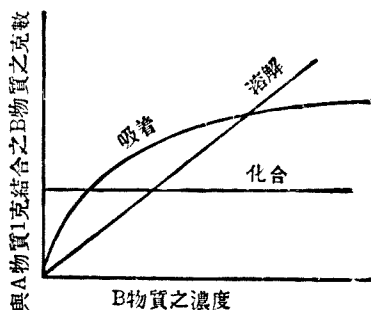
酸	吸着量：millimol
甲酸	0.79
乙酸	1.00
丙酸	1.55
正丁酸	2.43

要之關於被吸着物與吸着劑間之反應，及被吸着物被吸着劑所吸着之狀態尙未能完全說明。吸着與溶解異，與化學反應亦異，如第 24 圖所示。華爾 (Ware: Chemistry of Colloidal State) 氏謂任何固體表面對於他物質均有牽引力。此牽引力雖對於某物質較強對於某物質較弱，但皆有之。所謂吸着者即吸附他物質於其表面，以與化學反應或固溶體

(solid solution)相區別也。吸着之原因乃在於表面原子之遊離原子價、

### 第十一節 吸着與第二次諸反應

二種或二種以上諸物質於其各親和力所及之範圍內，因吸着而相接近或接觸時，則除吸着現象以外尙起種種之第二次反應。茲分述之如下。



第 24 圖

#### 1. 吸着與解膠或凝結 親水凝膠

質吸着水後，親有機溶劑凝膠質吸着

有機溶劑後，各皆膨潤，在某種條件下并起解膠分散之現象，其詳當述於他章。又懸膠質中之分散粒對於其所有電荷有同一符號之電荷，則吸着後更起分散。AgI 懸膠質因  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  等而再解膠。此時蓋因此等游子之銀鹽與 AgI 作成混合結晶也。

反之，當吸着時懸膠質起凝結之例亦為膠質系之通性。但此時分散粒須吸着其與自身有相反符號之電荷。

#### 2. 吸着與接觸反應 與吸着同時起生之反應中最重要者為接觸反應。

此時之吸着劑稱曰觸媒 (catalyser)，於反應前後其量不變。但觸媒於使用後起物理的變化，故第二次使用時須施行活性化。便利上可將觸媒分成遞傳體， $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  游子，固體觸媒，及酵素之 4 種。遞傳體者如鉛室法之硫酸製造時所用之  $\text{N}_2\text{O}_3$  等類，與反應物質相化合，作成中間生成物，次再分解而再生之，如此循環而得進行其反應。 $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  游子如蔗糖轉化 (inversion) 等類，所以促進水解作用，故亦呈遞傳體之

作用。固體觸媒如促進  $\text{SO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{SO}_3$  反應之鉑，促進油脂內加氫之鎳，鉑，鐵等，促進哈勃(Haber)法中  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  反應之特殊鐵等物是也。酵素為有機性膠狀觸媒，主於助成水溶液中大分子量之有機物分解而成為小分子量之物之反應。

此等觸媒之機構，其第一步反應即為與被作用物或反應物質之相結合。固體觸媒及酵素二者將反應物質吸着於其表面。即吸着為促進該化學反應之誘因也。

吸着結果何以可促進反應，又吸着進行之狀況果若何乎？關於此等疑問，其說紛紜。或謂吸着結果，反應物質之濃度增加，因之反應速度增大。或謂被吸着之反應物質與觸媒作成不安定之中間生成物。或謂吸着時，表面皮膜中起分子之定位。又或謂觸媒表面有局部中心，此中心被活性化而呈氣體反應之特性云。

## 第十二節 吸着劑

吸着劑者如字義所示，乃吸着他物質於其表面之物質。一般有極大之表面積，通常無明瞭之結晶性，即為非結晶質。

吸着劑一般呈凝膠質之狀態，有親水性與疎水性二種。矽酸，白土，膠狀氫氧化金屬為親水性。此等之物不適於吸着水溶液中之溶質，而適於非水溶液中溶質之吸着及親水性物質之吸着。又可用於空氣之乾燥。活性碳為疎水性吸着劑之一例。可用以吸着水溶液中之溶質。

1. 矽酸鹽及矽酸之凝膠質 矽酸鹽凝膠質為普通所用吸着劑中之一種。此物主為天然物，其主成分為矽酸鋁。產於世界各地。市場上有種

種名稱，酸性白土即為其中著名之一種。次示漂白黏土成分之一例。

漂白土之組成

成分 %	德國土 (Deckert 氏報告)	美國土 (Deckert 氏報告)	日本土 (小林博士報告)
SiO <sub>2</sub>	59.00	56.53	60.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.90	11.57	15.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.40	3.32	1.19
CaO	0.90	3.06	1.60
MgO	1.20	6.29	3.21
鹼類	0.00	1.28	0.76
水分	12.60	17.95	21.33

矽酸凝膠質 (silica gel) 本為美國 Baltimore 之 Silica Gel Cooperation 之製品。其製法大抵如次。

比重約 1.2~1.4 之矽酸鈉溶液即水玻璃中，於 10° C. 時加 5~10% 之鹽酸而攪拌之，使生弱鹼性之 SiO<sub>2</sub> 凝膠質。懸膠質於 10~30 分間變為凝膠質。其次須除去凝膠質中之殘存鹼，若僅用洗滌法則難除去之，須加可溶性氯化物如氯化鉛等於凝膠質中，使與鹼起複分解，成為食鹽與氫氧化鉛，前者可用水洗法去之，後者可以酸洗去之。但金屬氯化物多無害於吸着。實驗室中製矽酸凝膠質之法，或將凝膠質長時水洗之而除去電解質，或使懸膠質滲透分析後更以凝膠質作為透析器之壁而除去其電解質。

洗滌後之凝膠質，當其濕潤之際，即粉磨後壓榨之。凝膠質最初含有 95% 之水，壓榨後約含 65% 之水。次再加熱乾燥之，除去其水分。此

乾燥法對於凝膠質之吸着性有甚大之影響，一般初熱於 120~160°C.，次再熱於 300~350°C. 左右。最後製品中約含 2~10% 之水。

矽酸凝膠質呈無色或黃色至褐色。魯夫及毛得納(Ruff und Mautner; Z. angew. Chem., 1927, 428) 二氏曾就市場上二製品示其組成如下。

#### 矽酸凝膠質之成分

	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HF 所不溶解之氧化物 %
1.	87.56	10.67	1.77
2.	94.32	4.46	2.22

硬度 4.5~5，密度 2~2.5，為非結晶質，表面積達 450 m.<sup>2</sup>/g.，凝膠質每 1 g 在 0°C 時之吸着熱，對於 SO<sub>2</sub> 為 21.2 cal.，對於水蒸汽為 20.6 cal.。每 1 g 凝膠質對於液體之溼潤熱，對於醇為 22.63 cal.，對於水為 19.22 cal.，對於苯胺為 17.45 cal.，對於苯為 11.13 cal.，對於四氯化碳為 8.42 cal.。凝膠質當加熱後變為結晶性，同時減其吸着力。

矽酸凝膠質內具有直徑 2.5~6.0 μμ 之細孔，被吸着物即潛入於此孔中。被吸着於孔之表面時尚有毛細管現象之說。

**2. 吸着炭** 吸着炭大別之為動物性之骨炭，血炭等及植物性之活性炭二者。

動物性炭中，骨炭最為一般所用者。骨炭乃以動物之骨碳化後而得，自 1500 kg. 之骨約得 100 kg. 之骨炭，其組成之一例如下。

#### 骨炭之成分

碳 10~11%

磷酸鈣	73 ~ 80 %
碳酸鈣	7 %
氮	1.0 %
其他礦物質	痕跡

骨炭若用於粗糖液之脫色時，雖亦有脫色作用，但極能吸着無機質。然脫色作用於短時間後即減退，此時將骨炭燒之即可恢復其吸着性。

植物性炭乃將木材，泥炭等碳化之，碳化之前後或碳化途中須施以活性化處理而製成之。木炭，褐炭，焦炭等亦可用為原料。此種之吸着炭普通稱為活性碳(active carbon)。

活性碳之製法大抵分為二法。一為氯化鋅法，一為水蒸汽法。

氯化鋅法乃將木材或其他植物質浸於氯化鋅溶液內，將其泥狀混合物壓榨成形後乾燥之。然後碳化於  $400 \sim 800^{\circ} \text{C}$ ，將碳化物以水浸出，再洗滌之，必要時再粉磨乾燥之。用為脫色炭之細粉狀 Carboraffin 及用為氣體吸着炭之粒狀 Bayersche T. Kohle 皆用本法製成也。

水蒸汽法者先將木材碳化於低溫，製成原炭(primary coal)。其成分為非結晶質之碳與複雜之碳化氫，而無吸收力或吸着力。然氧化此炭而除去碳化氫，並於某程度內氧化此殘滓之碳，則成為強力之吸着炭。此活性化須使碳化氫迅速氧化，使碳極徐徐氧化。氧化劑或用  $350 \sim 400^{\circ} \text{C}$  之空氣，或用  $800 \sim 1000^{\circ} \text{C}$  之水蒸汽。

活性碳每 1g. 有  $250 \sim 1250 \text{ m.}^2$  之表面積。活性碳之吸着力雖起因此廣大之表面，但其根本原因在於表面之碳因活性而亂其定位，其不飽和之親和力向外方突出之故也。茲示市場上數種活性碳之性質如下。



## 吸着炭之成分

品名	灰分%	H <sub>2</sub> O% (105°C.)	吸着量	
			酚%	糖蜜%
Carbo medicin, Merck	7.15	14.8	35.18	—
Carbon 1 (Ratibor)	16.5	0.48	46.8	79.5
Carboraffin (Aussig) Verk No. 6830	1.63	49.42	23.0	96.5
Darco (Amer. coal)	29.9	9.40	14.8	79.5
Eronit (Ratibor)	2.7	14.38	30.8	99.0
同上	5.7	7.20	35.3	95.0
Norit (Amsterdam)	1.28	5.75	19.0	80.0
Supra-Norit (Amsterdam)	1.00	2.16	54.0	100.0
Suchar (Amer. coal)	2.97	15.6	26.2	86.0

3. 吸着劑之比表面積 吸着劑之比表面積乃求吸着層之厚度，即吸着層之分子層時所以必須知之者。其詳不能盡述於此，僅略記其測定法之要領於下。

吸着法 此法為潘內克 (Panec; Z. physik. Chem., 1922, 101, 455; Ber., 1924, 57, 12221) 氏所提出，乃應用一定溶質之吸着等溫式。增加濃度至被吸着溶質之量與濃度成爲無關係而後止。假定所得曲線之水平部即表示吸着劑之表面已被飽和，即吸着劑之全表面爲被吸着劑所掩蔽。此時若已知被吸着物分子之大小與吸着層之厚度，則可計算吸着劑之表面積。潘氏研究金剛石之色素吸着而發見其吸着層爲單一分子層。以此應用於各吸着炭，使色素，硝酸鉛，及丙酮等吸着於炭，而計算炭之表面積。其後多數研究者試用此法，卒未得相一致之結果。

本法中假定任何吸着層皆為單一分子層，且假定被吸着物僅為溶質，關於此等數點假定，未必盡能成立，故本法未可謂為正確之法也。

**溶解度法** 此法為烏爾甫(Wolf; Z. angew. Chem., 1922, **35**, 138)氏所提出。就某物質已知形狀之表面積，例如板狀體與該物質之粉末，測定其溶解度，由 $\frac{a}{s} = \frac{b}{x}$ 計算其粉末體之表面積。但  $a$  為自表面積  $s$  之板所溶解之量， $b$  為自表面積  $x$  之粉末所溶解之量。此法縱令可應用於玻璃等，但對於溶解度極小之炭與矽酸凝膠質果可適用與否尚屬疑問。對於活性碳因無溶劑，故不能適用之。

**蒸汽壓法** 此法為陸黎及休雷 (Lowry and Hullet; J. Am. Chem. Soc., 1920, **42**, 1393) 二氏所提出。對於毛細管表面積與蒸汽壓之關係，用下式以計算之。

$$r = \frac{2Sd_2 \cdot 0.4343}{d_1 p_0 \log\left(\frac{p_0}{p}\right)}$$

但  $r$  為毛細管之半徑， $S$  為液體之表面張力， $d_1$  為液體之密度， $d_2$  為蒸汽之密度， $p_0$  及  $p$  各為液體全量與毛細管內部分之蒸汽壓，0.4343 為對數之改算因數。由此法計算四種吸着炭之表面積得每 1 g. 各為 100, 230, 300 及 440 m.<sup>2</sup> 云云。

**顯微鏡法** 此法為巴克斯(Parks; Phil. Mag., 1902, **4**, 240) 氏所創用者，用顯微鏡測定吸着劑之表面積。

**濕潤熱法** 此法為白斗爾及傅(Partell and Fu; Colloid Symposium Annual, 1930) 二氏所用者。使吸着劑吸着各種液體，測定其時所發生之溼潤熱，則該熱表示全表面能之減小。故由此求吸着劑之單

位表面積上全表面能，用以計算吸着劑之全表面積。此表面積由下式求之。

$$a = \frac{-Q}{A - KT} \frac{dS}{dT}$$

但式中  $a$  為表面積， $-Q$  為溼潤熱， $S$  為浸吸着劑之液體之表面張力， $K$  為對於已知固體液體系之常數， $T$  為絕對溫度， $A$  為自固體與空氣間界面張力  $S_1$  減去固體與液體間界面張力  $S_2$  之差，即

$$A = S_1 - S_2 \text{ 而 } A = KS$$

測定時將吸着劑置於薄壁之玻璃球中，裝入於量熱計中之液體內。及溫度達一定時，破碎此玻璃球，使固體與液體相接觸。由貝克孟溫度計(Beckmann thermometer)上讀其溫度之變化而計算此時所發生之溼潤熱。白博二氏用此法以計算活性碳及矽酸凝膠質之表面積，各得  $6.3 \times 10^8 \text{ cm.}^2$  及  $4.5 \times 10^8 \text{ cm.}^2$  之值。

## 第五章 界面之電性

固體與液體，液體與液體，液體與氣體之界面上各有電之二重層，有相互反對之帶電，而生電位差。膠質溶液內分散媒與分散質之界面上有同樣之電，因此而生種種之現象。

以隔膜將某液體分成二室，各室中置以電極，加以電壓，則液體自一室通過隔膜而移於他室。此現象稱曰電滲 (electrosmosis; electro-endomosis)。反之使液體通過隔膜而流通之，則生電動勢。此曰流動電壓 (streaming potential)。

懸膠質內粒子帶電時，入以電極，加以電壓，則粒子移動於相反符號之電極上，此現象稱曰電泳 (electro-cataphoresis; cataphoresis; electrophoresis)。反之，使液體中粒子起運動時，則生電動勢。此曰泳動電壓 (migration potential)。

### 懸膠質之電

名	稱	方	法	結	果
電滲		加以	E. M. F.	液體對於固體起運動	
電泳		加以	E. M. F.	固體對於液體起運動	
流動電壓		使液體對於固體起移動		發生	E. M. F.
泳動電位		使固體對於液體起移動		發生	E. M. F.

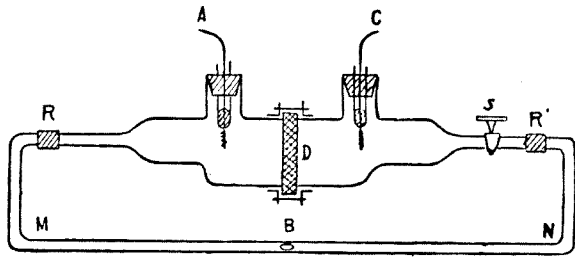
此等電現象皆起因於界面之電性，為電化學上之重要問題。在膠質化學上對於探討分散質之性質及其行動時亦有重大意義。且應用於膠質化學工業，能收相當之效果。其詳當參考電化學之專門書籍，以下

僅述其概要焉。

### 第一節 電滲

第 25 圖示馬修斯及史屈里克勒(Mathews-Strickler) 二氏之內滲計 (endosmometer)。

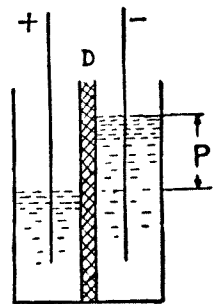
室之中央有固定隔膜 *D*, 分成二室。各室內盛以液體, 各插入電極 *A* 與 *C*, 加



第 25 圖

以電壓, 則因隔膜不能移動, 液體即通過隔膜而向一方之電極移動。此流動可由刻度管 *MM* 中氣泡 *B* 之移動以知之。若隔膜為濾紙, 而液體為水, 則濾紙帶負電, 水帶正電, 水通過隔膜而向陰極移動。此時隔膜當然有運動之傾向, 因為固定故不能移動。即由液體之移動得完成其位置之相互變化。下述之電泳, 其分散粒可視為隔膜, 故此時, 其粒子起生運動。

電滲若如第 26 圖所示, 於中央有隔膜之容器中行之, 則對於水時, 水向陰極室移動, 其液面上昇。達某一定高度時, 與滲透水壓相平衡而滲透遂停止。關於此液高即第 26 圖中之水頭 (water head) *p* 有下之實驗式。



第 26 圖

$$p = K \frac{i \cdot l}{\kappa \cdot q} = K \cdot E \dots \dots \dots (1)$$

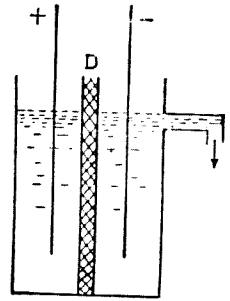
式中 *i* 表示電流之強度, *l* 為隔膜之厚度, *q*

為隔膜之面積， $\kappa$  為液之比電導度。比例常數  $K$  因隔膜與液之相對的性質而定。 $\frac{l}{\kappa q}$  為液所浸入之隔膜上抵抗，故  $\frac{il}{\kappa \cdot q}$  與隔膜兩側電位差  $E$  成比例。由此式，則  $E$  若一定時，液頭 (head) 與隔膜之面積無關係，又膜之性質一定時，液頭與膜之厚度無關係，由  $E$  而決定之。

然若如第 27 圖所示，不作成液頭而使液流去時，則液以一定速度流出。關於此流速有下之定律。

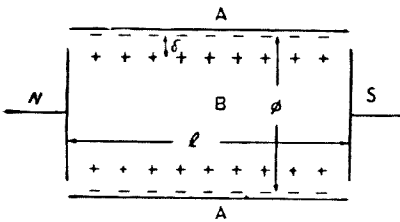
$$u(\text{cm./sec.}) = K \cdot \zeta \cdot \frac{\epsilon}{\eta} H \dots \dots \dots (2)$$

$$v(\text{c. c./sec.}) = K \cdot \zeta \cdot \frac{\epsilon i}{\kappa \eta} \dots \dots \dots (3)$$



第 27 圖

但  $\zeta$  為固體(即膜或粒子)對於分散媒所有之電位差， $\epsilon$  為液之誘電常數， $\eta$  為液之粘度， $\kappa$  為液之比電導度， $H$  為電場之強度， $i$  為流過隔膜全面積之電流。



第 28 圖

探討液之滲透速度時，可就隔膜中一細隙研究之，則較簡單。第 28 圖中  $A$  為細管，液體  $B$  因電極  $N$  與  $S$  之電位差而流通於其中。設壁帶負電，而二重電層之正電荷存在於液體

之側。設電極間之電位差為  $E$ ，電極間之距離為  $l$ ，管之直徑為  $\phi$ ，二重層之厚度為  $\delta$ ，液體粒之電滲速度為  $u$ ，則關於 1 秒間移動之容積  $v$  有下式可成立。

$$v = \phi u \dots \dots \dots (4)$$

電力抗摩擦而生速度  $u$ ，此摩擦力與液之粘度  $\eta$  及速度差  $\frac{du}{dx}$  成比例。但  $dx$  為液體粒離壁之距離。液體粒子之速度為  $u$ ，且二重層之負側設為靜止，則界面上，距離  $\delta$  之間其速度可視為由  $u$  而漸減為零。故有下式：

$$\frac{du}{dx} = \frac{u}{\delta}$$

摩擦等於  $\eta \frac{u}{\delta}$ ，或由(4)式當等於  $\eta \frac{v}{\phi \delta}$ 。又對於電位差  $E$ ，電極距離  $l$ ，則電位減少率為  $H = \frac{E}{l}$ 。今每  $1 \text{ cm.}^2$  之壁上所有電量設為  $e$ ，則作用於單位面積上之電力為  $He$ ，若摩擦力與電力相等，則

$$He = \frac{\eta v}{\phi \delta}$$

或 
$$e = \frac{\eta v}{H \phi \delta} \dots \dots \dots (5)$$

二重電層可譬之於容電器。該容電器上帶正負電之二層，相隔  $\delta$  之距離，可有下列式之關係。

$$\zeta = \frac{4\pi \delta e}{\epsilon} \dots \dots \dots (6)$$

但  $\zeta$  為二重電層間之電位差 (potential gradient)。 $\epsilon$  為液體之誘電常數。若  $i$  為電流強度， $\kappa$  為液體之比導電度， $W$  為電極側之全電阻，則由歐姆定律 (Ohm's law)，得

$$H = \frac{E}{l} = \frac{iW}{l} = \frac{i}{l} \frac{l}{\kappa \phi} = \frac{i}{\kappa \phi} \dots \dots \dots (7)$$

將(7)式之  $H$  與(5)式之  $e$  代入於(6)式得

$$\zeta = \frac{4\pi}{i\epsilon} \cdot \eta \cdot \kappa \cdot v \dots \dots \dots (8)$$

此式示二重電層之電位與電滲間之關係，故  $\zeta$  及  $v$  以外之因子可直接測定之。

將(8)式改書之為

$$v = \frac{1}{4\pi} \zeta \cdot \frac{\epsilon i}{\eta \cdot \kappa}$$

或 
$$v = K \cdot \zeta \frac{\epsilon i}{\eta \cdot \kappa}$$

此與前之(3)式相一致。

電滲應用於泥狀物之脫水。

第 29 圖略示其方法。圖中 1,2,3,

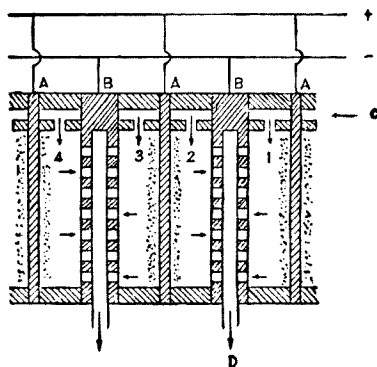
4 等為以電極板所隔離之小室，

第 29 圖

其中自  $C$  處流入泥狀物。 $A$  及  $B$  為電極板，泥狀體中之水達陰極板  $B$  處，放電於板面上，經細孔入於  $D$  而流去。固體物質則密着於陽極板  $A$  上。凡炭粉漿，粘土漿，紙漿等種種含水泥狀物之脫水，均可應用此法。但電力消費量較大，附着於陽極板上固形物之處理甚困難，且脫水達某程度(如 60%)以下時更多費電力，此等皆為其缺點。

### 第二節 電泳

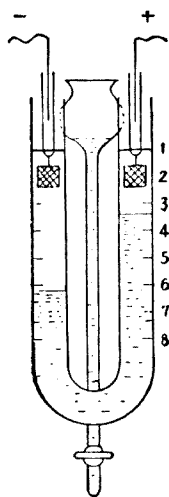
膠質溶液中插入陰陽兩電極，加以電位差時，則分散粒向一方之極移動，呈電泳之現象。由此可知膠質之分散粒必帶有正負中一者之電荷。金屬，硫化金屬，硫黃，粘土，綿，紙，矽酸及其他多數有機化合物於



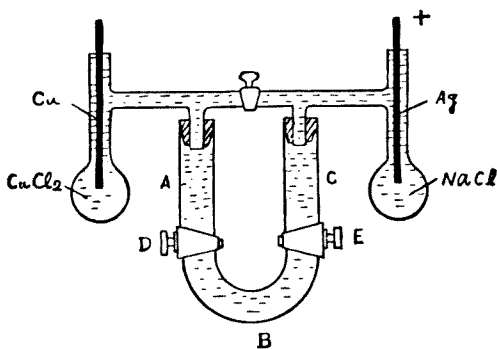


水中帶負電荷，向陽極泳動。氫氧化金屬，及某種色素在水中帶正電荷，向陰極泳動。一般中性或酸性物質之粒子帶負電荷，鹼性物質之粒子帶正電荷。但膠質粒子之電荷成爲赫爾姆霍茲 (Helmholtz) 之二重電層，例如粒子帶負電荷時，其周圍有帶同量正電荷游子之存在，因之系之全體，外觀上若無電荷者。即膠質各粒子均帶電荷，懸膠質非爲靜電荷之集塊。關於此事實尙述於第七節中。

電泳之實驗以白登 (Burton) 氏 (1906年) 之裝置爲最便。第 30 圖中玻璃 U 字管之下部裝入膠質溶液，其上部盛以純溶劑，而吊兩電極於溶劑中。液體自中央管注入。若膠質溶液與溶劑之境界明瞭時，則可測定因電位差所起境界面之泳動。但境界面不能明辨時，本器不能用之。



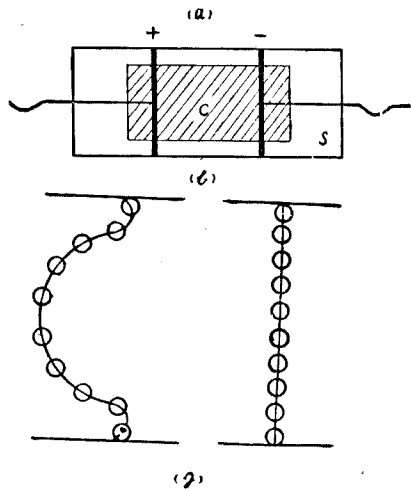
第 30 圖



第 31 圖

若僅須辨別粒子之電荷符號時，則有密哈愛里 (Michaelis) 氏 (1908年) 等裝置。第 31 圖中置懸膠質於 *B* 內，*A* 及 *C* 中裝入分散媒，一定時間內通以電流，閉 *D* 及 *E*，將 *A* 與 *C* 中之膠質分析測定之。此裝置利用於蛋白質之泳動試驗。

其他之實驗方法，則用顯微鏡或超顯微鏡 (ultra-microscope) 以觀察分散粒之泳動。試樣之製法雖有多種，但其要旨如第 32 圖所示，裝入懸膠質於顯微鏡之底玻片 (slide) 與蓋玻片 (cover glass) 間，插入陰陽兩極，而觀察於顯微鏡下。或如第六章第三節關於超顯微鏡之節內所述，可利用超聚光器 (ultra-



第 32 圖

condenser)。但此時接觸於玻璃壁之液，起電滲。例如玻璃壁間置入帶負電粒子之懸膠質，則粒子向陽極移動，而水接於壁，向陰極移動。此流動乃搬運粒子，故結果沿壁側粒子向一方移動，其次層之粒子則靜止，而中央粒子向反對方向移動。即取第 32 圖之形。但觀察離壁各距離處之運動，則可知其泳動速度。

設電泳之速度為  $u$ ，則如本章第一節所述，由電力與摩擦力之平衡，得

$$\eta \frac{u}{\delta} = H e$$

$$\text{或} \quad \eta \frac{u}{\delta} = \frac{E}{l} e$$

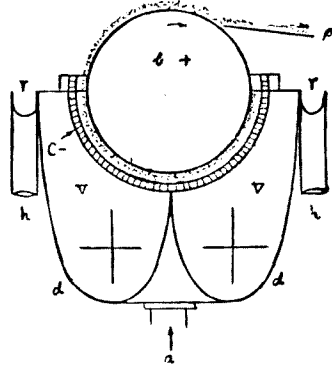
$u$  爲粒子之速度，故將自電容器之式所誘導之值以代  $e$ ，得

$$u = \frac{\zeta E \epsilon}{4\pi \eta l}$$

$$\zeta = \frac{4\pi l}{E \epsilon} \eta u = \frac{4\pi \eta}{H \epsilon} u]$$

若以球形粒子以代圓筒，則 4 成爲 6。泳動速度與粒之大小無關係，由動的界面電位差  $\zeta$  與粘度爲  $\eta$  之媒質所有誘電常數  $\epsilon$ ，與相離 1 cm. 處之電極上所有外部電壓  $E$  而決定。由上式則對於一定之  $E$  時  $\zeta$  與  $u$  間有直線的比例關係。

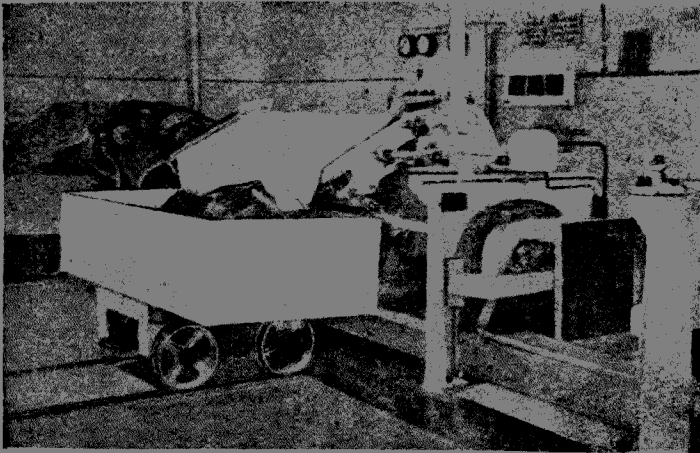
電泳之工業上應用爲粘土或陶土之脫水精製。將粘土粉末攪拌於水中製成泥漿，加以少量之氨或水玻璃，以安定其懸游狀態。然後用第 33 圖所示之裝置，(德國第 252370, 263454, 272383 號等專利權) 使起電泳。 $b$  爲直徑 60 cm. 長 170 cm. 之硬質鉛製圓筒，用爲湯極，其下半部浸於  $V$  槽中。 $C$  爲黃銅絲網，與圓筒下半部隔相當距離而圍繞圓筒，用爲陰極。粘土泥漿由  $a$  入於  $V$  槽，沿圓筒軸之方向流動。槽底有攪拌器  $d$ ，防泥漿之沈降。粘土之懸游粒子有負電荷，故向陽極泳動而附着於圓筒面。圓筒之迴轉極慢，約數分間始迴轉一次。附着於圓筒面上之粘土，用刮板  $p$  刮去之。



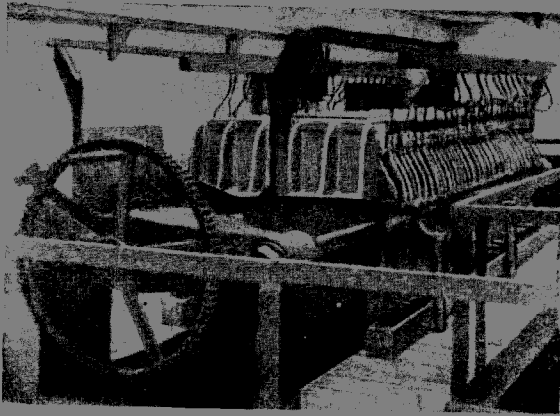
第 33 圖

粘土層之厚度有 6—12 mm., 水中含有夾雜物及大粒之粘土粒, 自槽面溢出而入於  $\tau$ , 由  $h$  流去之。由上法可將粘土水分減至 20~25%, 且可除去其夾雜物與粗粒等。既可脫水又可精製, 故為水篩之代用。例如用 110 volt, 0.01 amp./cm.<sup>2</sup> 之直流, 一日間可得 8000 kg. 之乾燥粘土, 每 1000 kg. 需 25 kw. 之電力。

電泳又用於橡皮之製造。天然之橡皮液乃碳化氫所構成之橡皮微粒, 被蛋白質薄膜所包被, 而浮游於水中者。此分散粒有負電荷, 約有 30 millivolt 之  $\zeta$ , 液之  $H^+$  為  $10^{-6.8} \sim 10^{-6.4}$ , 但使變為  $10^{-4.8}$ , 則因外皮為蛋白質, 故粒子起凝結而沈澱。橡皮粒子之泳動速度為  $2.7 \times 10^{-4}$  cm./sec./volt/cm.。應用電泳, 則乳汁中之分散粒子凝集於陽極。又將橡皮溶解於有機溶劑, 投於含肥皂及乳化劑之水中而使成為乳濁, 再施以電泳動, 則橡皮凝集而附着於陽極。此時加硫黃, 填充劑, 顏料, 加硫



第 34 圖 利用電泳之粘土精製與脫水裝置



第 35 圖 電滲式之加壓濾過器

形如普通之 filter press，濾過板上附以電極，陽極為硬質鉛，陰極為有孔黃銅板，陰極前置以布，用於粘土漿之脫水。

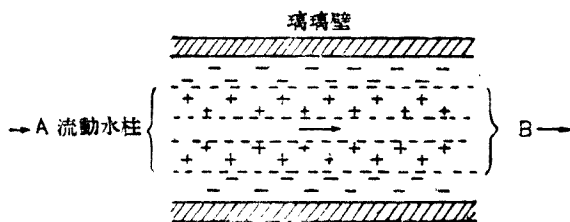
促進劑等於乳化劑，而使凝集之，則可即加熱於凝集物，加硫而成為製品。關於橡皮之電泳有薛伯特 (Sheppard) 氏 (1925 年) 等之研究，均可成為工業化。電流為  $110\sqrt{\text{volt}}$ ,  $3 \sim 5 \text{ amp./dm.}^2$ ，用複雜之陽極面，可得均勻之電附着，故可用於橡皮之電鍍，實用上甚饒興趣。陽極板之前面若作成石膏等隔膜，則其上亦可以橡皮電鍍之。

電泳之應用甚廣。例如織物細孔中，使耐水性物質附着之，可作成耐水性之布。以稀薄之油酸鈉將布處理後，可使氫氧化鋁附着之。

### 第三節 流動電壓

流過液體於有孔隔膜或毛細管中，則液體之出入口間生電位差。

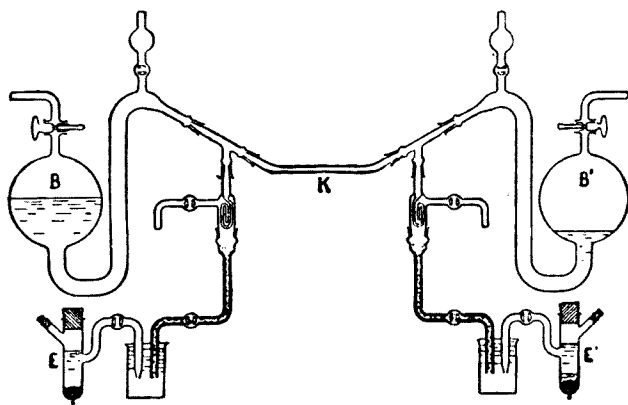
凡液體流過固體面時所生之電位稱曰流動電位。第 36 圖示玻璃管之縱斷面，管壁面有負電荷，其外層有水之正電荷。使水自 A



第 36 圖

流於 B 時，則 B 處有較 A 處更高之電壓。因之水自管內流出之際較流入時有更強之正電荷。

行此實驗時，傅勞因特里 (Freundlich) 氏 (1920 年) 曾用第 37 圖所示之裝置。液體自 B' 經過毛細管 K 流入於 B，毛細管之兩端與滿盛 KCl-石花粉凝體之甘汞電極 E, E' 相連絡，以測定其電位差。



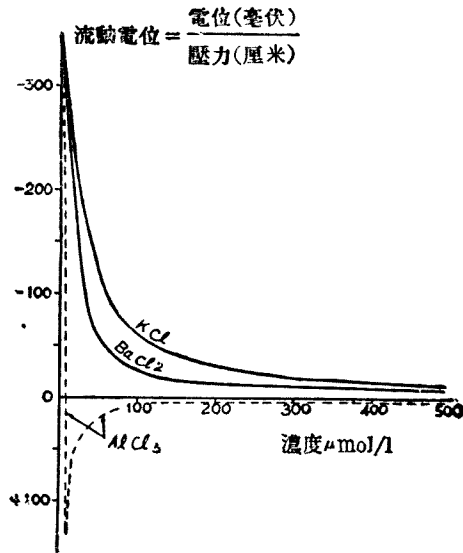
第 37 圖

設流動電壓為  $E$ ，自毛細管一端流通液體於他端時，液體所受壓力為  $P$ ，則  $E$  與動的界面電位差  $\zeta$  間有次之關係。

$$E = \frac{\zeta P \epsilon}{4\pi\eta\kappa}$$

液體為水，固體為玻璃時，則流動電位因溶解之電解質而受影響。據克萊德 (Kruyt) 氏 (1914 年, 1918 年) 之實驗，如第 38 圖所示。即以對於水銀柱 cm. 之 millivolt 表示流動電壓時，則加入電解質後，流動電壓即減少。

因液體向陰極流動，故對於毛細管壁帶正電。因之陰向游子之電荷與壁之電荷有相反符號。又游子之價亦有影響。例如三價之鋁游子有反變其電荷之力。



第 38 圖

#### 第四節 泳動電位

粒子運動於液內時亦生電壓。粒子落下運動時，液柱之上下端置以電極而測定其間之電位差，可知其泳動電位。但此測定甚難實行。

#### 第五節 動的界面電位差與靜的界面電位差

界面之動的電位差對於界面電常有關係，因其值之有大小而界面電常為所支配。此電位差對於二相間起相互運動時有關係，稱曰動的界面電位差 (electrokinetic potential difference)，以  $\zeta$  表示之。

又自他方面言之，將鋅浸於硫酸鋅之水溶液中，或將銅浸於硫酸銅之水溶液中，凡將固體浸於液體時，兩者界面間亦生電位差。此電位差乃於界面在靜止狀態時，用電位計可測定之，稱曰靜的界面電位差 (electrostatical potential difference)，以  $\epsilon$  表示之。

$\epsilon$  與  $\zeta$  其性質雖異，但其關係一般可論之如次。

今設將金屬浸於其水溶液中，例如以鋅浸於硫酸鋅溶液內，則水溶液中有金屬游子之存在。此時金屬游子因其電解溶解壓而溶解於溶液中。但此金屬游子帶正電荷而入於溶液中，故其餘金屬面起正電荷之不足，而帶負電荷。然同時溶液中之游子因其游子之滲透壓，將正游子析出於金屬面上。因之金屬面上生正電荷之過剩而帶正電荷。上之二現象同時並起。然金屬之電解溶解壓與溶液中之游子滲透壓，若前者較後者大時，金屬面上帶負電荷，相對於金屬面之溶液面帶正電荷。反之後者較前者大時，金屬面帶正電荷，而相對於金屬面之溶液面帶負電

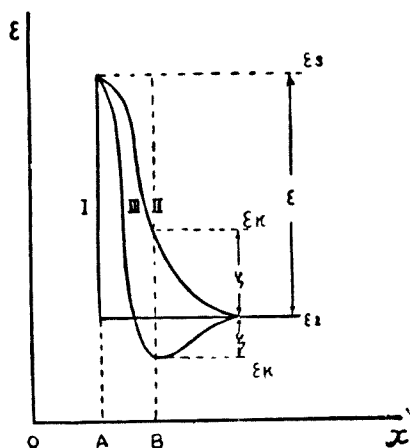


荷。對於此二種情形，金屬面與其相對之溶液面間之界面上生電位差。僅當電解溶解壓與游子滲透壓相等時，界面上不生電位差。

界面上生電位差時，金屬面與其相對溶液面間有相反之電荷，而生二重電層。此時因金屬面與溶液面直接接觸，故二重層之距離為金屬面上之分子與溶液面上分子間之距離，此距離與分子之大小相當，約為  $10^{-8}$  cm. 之程度。且現象限於表面，自溶液側視之，僅向於金屬之表面分子層上多正或負之電荷，而其次之分子層則可視為電中性。即電位差生於金屬面與其相對溶液面間相當於單一分子層之距離處。第 39 圖中縱軸示電位差，橫軸示直交於界面方向之距離，若電位差起於單一分子層厚度之距離處，則電位關係可以曲線 I 表示之。但 A 為固體與溶液之界面。以上之所論乃赫爾姆霍茲 (Helmholtz) 與納恩斯特 (Nernst) 等氏之假定也。

然假定電位差非存在於單一分子層而連續存在於溶液之內部時，亦非不合理者。即第 39 圖中取曲線 II 之關係，亦無不可。此為畢里得 (Billiter) 甘伊 (Gouy) 等氏之說。然根據任何假定，其界面上之靜的界面電位差均可以  $\epsilon_s - \epsilon_l = \epsilon$  表示之也。

若以曲線 II 表示電位差



第 39 圖

時，則電位差不但存在於固體與溶液之界面，且亦存在於液體內部離表面相當距離之處。今固體與液體起相對的運動時，若假定兩者運動於其界面上，則  $\varepsilon$  與動的界面電位差  $\zeta$  相同一。但實際上接於固體之液體面不運動，該面上因界面電位差所生電的引力或其他之粘着力常相粘着，故與外部所加之力相抵抗而不動。實際上起運動者為液體內部之層。第 39 圖上  $A$  與  $B$  間為密着之液相而不動，離  $B$  較遠之液體則起運動。而動的界面電位差乃自 II 線與  $B$  相交處之電位差  $\varepsilon_k$  減去液體內部電位差  $\varepsilon_l$  所得之  $\zeta$  是也。

但  $\varepsilon_l$  之值因 II 線之變位而異。II 線因微量不純物之影響而變化，有時取 III 線之形。此時之  $\zeta$  符號與前相反。

一般與固體金屬有同一金屬游子之溶液內，其濃度一定時， $\varepsilon$  常為一定。但  $\zeta$  則因不純物而異其值，有時并變其符號。

懸膠質之粒子與分散媒間可有  $\zeta$  電位差之存在。其  $\zeta$  電位差可由次式算之。

$$\zeta = \frac{ed}{\varepsilon r(r+d)}$$

但假定分散粒為半徑  $r$ ，靜電荷為  $e$  之球形容電器，且分散媒之誘電常數為  $\varepsilon$ ，其二重層之距離為  $d$ 。

茲舉數種懸膠質之  $\zeta$  電位差如下。

懸膠質之  $\zeta$  電位差

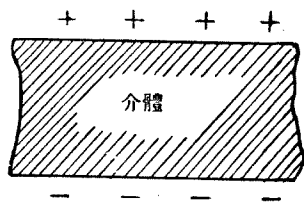
	$\zeta$ 電位差 volt	測 定 者
硫化砷	-0.03	Quincke
柏林藍 (Berlin blue)	-0.058	Whitney
金	-0.03 ~ -0.058	„

鉑	-0.030 ~ -0.044	Burton
銀	-0.034 ~ -0.048	„
氫氧化鐵	+0.044	Whitney
鐵	+0.028	Burton
鉛	+0.018	„
鉍	+0.016	„

### 第六節 誘電常數(介質常數)與誘電力(介質電力)

懸游系之懸濁液粒子多帶負電。據柯恩 (Coehn) 氏 (1908 年) 則電荷由二物質之相互誘導常數而定，常數大者之物質較低者之物質常帶正電。例如誘電常數之值玻璃為 6~8，水為 81.7，松脂油為 2，故玻璃在水中帶負電，在松脂油中帶正電。但柯恩之實驗定律不能於任何情形時皆可成立。因之有或譏之為不過偶然之一致，然誘電常數之與帶電有關係，乃不容否認之事實也。故欲明瞭界面電現象時，須先知誘電常數 (dielectric constant) 及誘電力 (dielectric force) 也。

第 40 圖上設玻璃板兩側各有正負之靜電荷，兩者有相互中和之傾向。玻璃為良絕緣體，而成誘電體 (dielectric)。對於正負電荷欲相中和之傾向而生反抗之力即為玻璃之誘電力。此誘電力與普通歐姆定律上所謂對於電流之電



第 40 圖

阻相異。良導體之電阻乃對於電流之遲滯作用。但誘電力則可譬之於樑之抗彎力或柱之抗壓力。此等之力僅可耐一定之應力 (stress)，若超過之則即破壞。同樣存在於某厚度之誘電體上兩側之電荷，其電位

差可增加至該誘電力所能支持之程度。若達其限度則誘電體即破壞。

誘電力因物質而異。對於同一物質則對抗靜電破壞之誘電力與誘電體之厚度成正比例，表示誘電力之法以真空或 1 cm. 之空氣為單位，以誘電常數表示之。欲明瞭誘電常數時須先研究容電器之作用為便。

41 圖示容電器之橫斷面，此容電器乃

於誘電體  $D$  上塗以良導體如錫箔等，

而作成二平行表面  $X$  及  $X'$ ，將容電器

置於絕緣臺上，以靜電機之陽極觸於

$X$  面，則  $X$  面上即帶正電荷。 $X'$  面因

電力通過誘電體之作用而帶負電荷。

$X$  面之正電荷即為除去數個電子之意

義， $X'$  面之內力即為增加電子之意義。

若使  $X$  面觸於陽極， $X'$  面連於地中，

則  $X'$  面之電子被除去而不能容電。次

自  $X$  面取去陽極則不問  $X'$  面之連於地中與否，其容電器仍保持其帶電

之原狀。但此帶電不能永久保存。蓋因空氣中之水分及塵埃或誘電體

之漏電，而漸次失去其電荷。

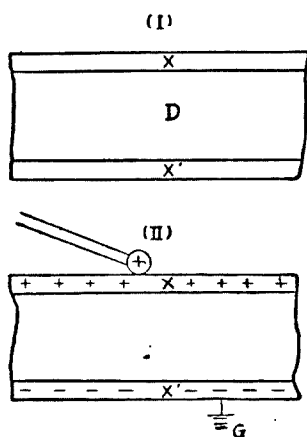
容電器之容量乃以二面間電位差增加 1 volt 時所需電荷之量表示

之。由此定義則容量無最大之普通意義。據定義則容電器之電荷可

增加至容電器破壞而止。但容電器之容量非容電器破壞前所到達之狀

態。

容電器之容量因表面之增加及二面間距離之減少而得增加，且與



第 41 圖

誘電常數亦有關係。設容電器之容量為  $C$ ，一面之面積為  $S$ ，誘電體之厚度為  $d$ ，誘電常數為  $\epsilon$ ，則有下之關係。

$$C = \frac{S\epsilon}{4\pi d} \dots\dots\dots (1)$$

但由前述定義，一面上之電荷設為  $Q$  庫倫，此電荷所需表面間電位之增加設為  $V$ ，則

$$C = \frac{Q}{V} \dots\dots\dots (2)$$

第 2 式示實驗的關係，(1) 式示此關係中一項之如何變化。(2) 式中  $\epsilon$  之增加與  $S$  之增加有同一結果。增加  $S$  時，若添增 1 伏 (volt) 之電位差，須使表面帶電。即表面增為 2 倍時，若使有同樣帶電，必須有 2 倍庫倫數之電荷。 $\epsilon$  之增加即為因容電器之特性而增其容量之意義。即用同一大小相異材料而更較優良之誘電體，僅增加其  $\epsilon$  時，則對於同一電荷可減少兩面間之電位差。故  $\epsilon$  之增加即為誘電常數之增加或即對於通過體內電力之作用上所有抵抗之增加也。

誘電常數在靜電之庫倫定律 (Coulomb's law) 式中為比例常數之逆數。即設  $f$  為靜電荷  $q_1$  及  $q_2$  間之引力或斥力， $l$  為電荷之距離， $\epsilon$  為誘電常數，則有下之關係。

$$f = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{l^2}$$

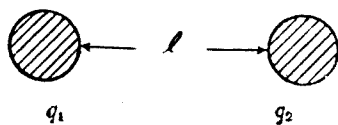
第 42 圖中  $q_1$  及  $q_2$  為帶電荷之物體， $l$  為分隔兩者之誘電體厚度，則其引力或斥力  $f$  為  $\frac{q_1 \times q_2}{l^2}$ 。今若不考慮  $q_1$  與  $q_2$  間之介質 (medium)，則引力或斥力與電荷積成正比例，與兩者間距離之自乘成反比例。但

若  $l$  爲一定，而兩電荷間之介質變化時，則引力或斥力亦同時變化。其力當介質爲真空時爲最大，設爲  $f_0$ ，則對於誘電常數爲  $\epsilon$  之介質有下之關係。

$$f = \frac{f_0}{\epsilon} \text{ 或 } f_0 = f \times \epsilon$$

設真空爲介質時，

$$f_0 = \frac{q_1 q_2}{l^2}$$



第 42 圖

則誘電常數爲  $\epsilon$  之誘電體爲介質時，

$$f \times \epsilon = \frac{q_1 q_2}{l^2}$$

$$f = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{l^2}$$

即對於誘電常數愈大之介質，其引力或斥力愈小。

### 誘電常數

物 質	誘 電 常 數	溶液之解離(0.001N 溶液 $\pm 5^\circ \text{C}.$ )
水	81.7	91
硝基苯	33.4~37.0	71
乙醇	21.5~27.0	54
丙酮	20.5~22.0	50
雲母	8.0	—
玻璃	6~8	—
石油	3.1	—
硬質橡皮	2.5	—
空氣	1.0059(1 氣壓)	—

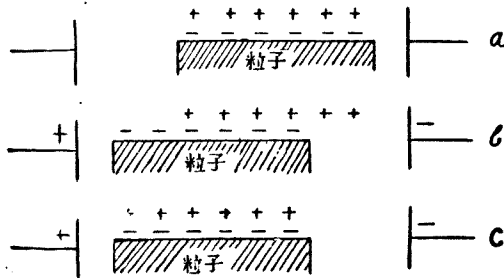
研究溶劑中荷電體之狀態時，須考慮溶劑之誘電作用，誘電常數最大之溶劑，其不使荷電體結合而保持其分離狀態之力亦爲最大。換言

之，最良之誘電體對於解離上為最良之介質也。

### 第七節 二重電層

1. 二重電層之觀念 說明電滲，電泳等現象時，坤凱 (Quincke) 氏提出下之假說，即固體與液體相接觸時，固體有正或負之荷電，隣接於固體之液體層上，其荷電與固體之電荷為同量而有相反之符號。赫爾姆霍茲 (Helmholtz) 氏由數學上推論坤凱氏之假說，而確樹赫爾姆霍茲氏之二重電層 (electric double layer) 之觀念。

據坤赫二氏之觀念，則膠質粒子均帶有正或負之電荷。現在一般均承認此說。但懸膠質不能視為有靜電荷。以驗電器近接於懸膠，亦不呈若何反應。故膠質粒子上之電荷與粒子周圍液層中同量而異符號之電荷相抵消。即膠質粒子為可相互抵消之正負電荷二重層所包圍，外觀上呈無帶電之狀態。但懸膠質上加以電位差，則二重層間起滑動，二重層即起移動，而粒子運動。第 43 圖將帶負電之膠質粒置於電極間，如 (a) 所示，通以電，則二重層滑動，粒子攜其負電荷而移向陽極，如 (b) 所



第 43 圖

示。因此結果，粒子之兩端殘留其遊離電荷。但此電荷為粒子間液體所抵消，如 (c) 圖之狀況。故其結果，粒子攜其二重層而移動於陽極。但同時與粒子有電當量之電解質移動於陰極。

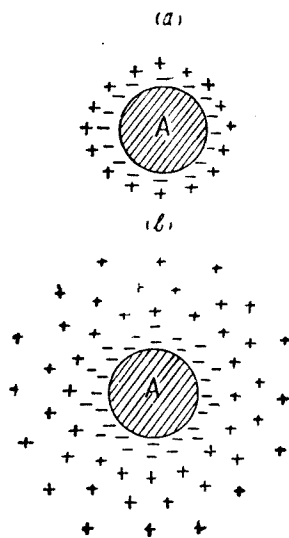
關於二重電層之厚度尚無定說。第 44 圖中設膠質粒子 A 分散於水中，表面上有負帶電層，其外周生正帶電層。赫爾姆霍茲氏等謂帶電層之厚度如 (a) 所示，等於單一分子層之厚。甘伊 (Gouy) 氏等謂如 (b) 所示，最接近於粒子之處，游子濃度最大，愈遠離之則濃度愈小，二重層有相當之厚度或深度云。

但電荷大而濃度大時，甘伊氏所主張之擴散狀況極微弱，實際上如赫爾姆霍茲氏所說，於一定空間內有相反電荷之層相對峙而存在，擴散於液體中之電荷可略去之也。

**2. 二重電層之生成** 關於二重電層之生成，在實驗上與理論上均尚未充分

明瞭。但據密哈愛里 (Michaelis: Alexander's Colloid Chemistry, Vol. 3, 1926) 氏等之研究，游子吸着，膠質粒子之解離，及誘電現象等皆可視為有關係於二重電層之成因也。

膠質粒子或一般之固體，常見其於溶液中吸着電解質所解離之游子。例如  $\text{AgNO}_3$  與  $\text{KI}$  二溶液相混合時生  $\text{AgI}$ ，此時若有過剩之



第 44 圖



$\text{AgNO}_3$ ，則膠質粒子之  $\text{AgI}$  吸着  $\text{Ag}^+$  游子而帶正電， $\text{I}^-$  游子位於其周圍，而成二重層。但若  $\text{KI}$  過剩時，則膠質粒子之  $\text{AgI}$  吸着  $\text{I}^-$  游子而帶負電， $\text{Ag}^+$  游子位於其周圍，而成二重層。此兩者雖二重層內外兩側之電荷符號有異，但皆同成二重層。膠質粒子或其相當之固體，若為血炭等無極性物質時，可吸着同量之陰陽游子。血炭之吸着氯化甲基藍時，可吸着同量之色素鹽基與氯。但對於兩游子之吸着力相異，由此而成二重層。被強力吸着之游子取其定位於膠質粒子之表面，作成二重層之內側電荷，而他方之游子則位於其周圍，作成外側電荷。

次就解離時生成二重層之例，舉矽酸凝膠質以說明之。使矽酸懸游於水中時，矽酸解離而放出  $\text{H}^+$  游子，此即成為二重層外側之電荷，矽酸自身，其表面帶陰游子而作成二重層內側之電荷。水中若有電解質，則  $\text{H}^+$  游子為他之陽游子所置換，起交換吸着。

然有種物質不起定位吸着亦不起解離而形成二重層者。柯恩 (Coehn) 氏欲以誘電常數說明此時二重層之成因，而提出下之假說。即任何之相若使與誘電常數較大之相接觸時，則帶負電。例如以大誘電常數之水為分散媒時，則纖維素，棉膠 (collodion) 等帶有負電。但柯恩之說亦有例外。因之密哈愛里氏更提出下之假說。即液體之表面與其內部有電位差，例如水之表面有  $\text{OH}^-$  游子取其定位。但  $\text{OH}^-$  游子較  $\text{H}^+$  游子更呈毛細管現象上之活性。因之不活性物質之表面吸着  $\text{OH}^-$  游子，對於水帶負電，而生成二重層。

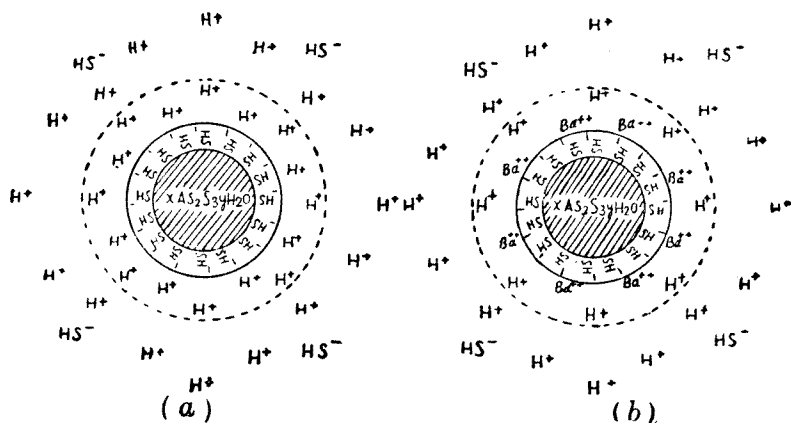
關於二重層之成因尚有多數學說，本書中限於篇幅，不能備舉焉。

**3. 二重電層與凝膠質之凝結** 凝膠質中膠質之二重電層有防止胞

粒相接近而凝着之作用。粒子之外側層均有同一符號之電荷，故如機械上緩衝物之作用。粒子相互接觸時，須克服此外層之斥力。但若凝結時此電荷不必爲零。二粒子或二胞粒間之推斥與具有遊離電荷之二球體間之推斥相異。凡二重層之胞粒爲電的中性，但二胞粒相接近時，則二重層之空間分布使推斥較牽引更爲有力。二粒子之推斥與距離之高次方相比例而減少。

膠質粒子當凝結時，其二重電層起變化。魏善及葛萊（Wieser and Gray; J. Physical Chem., 1932, **36**, 2797）兩氏就硫化砷凝結之機構，依二重層觀念，說明之如次。硫化砷爲含水性，其膠質粒子可以  $x\text{As}_2\text{S}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  表示之。粒子帶有負電。因分散媒中之主要電解質爲  $\text{H}_2\text{S}$ ，故包圍此粒子之二重層內側，恐爲由  $\text{H}_2\text{S}$  第一次解離所生之  $\text{HS}^-$  游子。亞砷酸之陰游子作成其內側層之一部。二重層之外側部分爲  $\text{H}^+$  游子之擴散層，其大部有充分之滲透壓，影響 H 電極，可以電位計 (potentiometer) 測定之。粒子及二重層如第 45 圖 (a) 所示之構造。點線圓內之  $\text{H}^+$  游子爲吸着  $\text{HS}^-$  層所強力牽引，不影響於 H 電極。點線圓外之  $\text{H}^+$  游子可測定其電位。又少量之  $\text{H}^+$  游子亦可由  $\text{H}_2\text{S}$  之解離而生成。

加  $\text{BaCl}_2$  等電解質於懸膠質時，則如 (b) 圖所示受強力吸着， $\text{Ba}^{++}$  入於二重層之外側層，置換  $\text{H}^+$  游子，而較  $\text{H}^+$  游子更接近於內側層。如是而二重層之厚度減少，外側層之荷電密度增加，粒子之電荷亦減。但此電荷減少達一定值時，粒子之衝突卒起凝結。 $\text{Al}^{+++}$  之影響較  $\text{Ba}^{++}$  更強， $\text{NH}_4^+$  之影響則較  $\text{Ba}^{++}$  爲弱。



第 45 圖

### 第八節 膠質粒子之荷電量

討論膠狀物質諸電現象時，其粒子之如何荷電，及其電荷符號與荷電量等問題亦須研究之者。

粒子電荷之種類與其量，可由下法推知之。即添加游子於懸膠質，以中和粒子之電荷，由此所加入游子之種類與其量可推測粒子電荷之種類與其荷電量。例如帶負電荷粒子之懸濁液內，加入陰向游子，則膠質粒子之負電荷減少或被中和，粒子即凝集而生沉澱。若粒子電荷被完全中和時始生沉澱，則起沉澱時所需添加游子之量，即示懸膠質之荷電量。次再求懸濁液內之粒子總數，即可知一個粒子之電荷量。

但此方法有種種困難。實際上一價游子之單位電荷大多不能除去懸游粒子之電荷。由此結果則懸濁液中一個粒子所有之電荷或較游子

之電荷爲大。然此論法果屬正當與否尙屬疑問。懸濁液未必須完全失去其荷電量後方起凝結而沉澱者，荷電量減至一定之最小值時，即可開始凝結而沉澱。完全失去電荷時當然最不安定，但起凝結沉澱之點爲特別之點，電荷減少至相當於凝結點程度時，則即近於完全沉澱。此事實即示凝結時所需添加游子之量不能即表示膠質系之電荷。且添加游子時即爲添加電解質，此時僅使吸着一種之游子，實爲近於不可能之事，他種游子亦必多少有同被吸着者。此沉澱粒子雖可完全不失其吸着游子而澱過之，以確定其組成，但不能確定其粒子之原有電荷。因被吸着之量非爲所須知之問題，吸着及最後沉澱時所起粒子上電荷之變化乃爲所須知之者。但粒子電荷之減少與最後電荷若能用沉澱法以正確測定之，則懸濁液中粒子之數可由種種方法計算之，故粒子之原有電荷量與其種類亦可知之也。

懸游粒子上電荷之測定，尙有下之第二法，即利用史篤克 (Stokes) 氏之式是也。由此式則受電壓時之粒子速度與電位差有關係。其式如下：

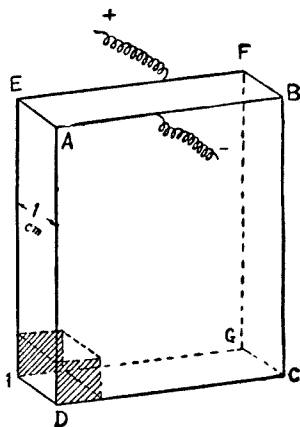
$$v = \frac{\epsilon H}{6\pi\eta r}$$

但  $v$  爲粒子速度，以 micron/sec. 示之， $H$  爲對於電極間距離 1 cm. 之電壓降下， $\eta$  爲懸濁液之粘度， $r$  爲粒子之半徑。 $\epsilon$  爲電荷，以靜電單位示之。但電之實用單位爲庫倫 (coulomb)，1 庫倫等於 3,000,000,000 靜電單位。靜電單位 (electrostatic unit) 者同一電荷量於真空中置於相距 1 cm. 處，其推斥力適爲 1 dyne 時之電荷量也。

含有半徑約  $25\mu\mu$  粒子之銀懸膠質，若利用本式計算粒子電荷時，傅勞因特里曾得  $297 \times 10^{-10}$  靜電單位值。此值為  $(297 \times 10^{-10})/3 \times 10^9 = 99 \times 10^{-19}$  庫倫。一價物質之 1 g.-atom 因電流而生成沉澱時，需 96500 庫倫，故各游子之帶電量等於 96500 庫倫以 1 g.-atom 中游子數除得之值。然亞佛加德羅常數 (Avogadro's number) 為  $6.06 \times 10^{23}$ ，此數即示 1 mol 中之分子數。但銀之 1 分子即由 1 原子而成，故  $96500/6.06 \times 10^{23}$  或  $1.59 \times 10^{-19}$  為銀原子之電荷量。然銀懸膠質各粒子之電荷等於  $99 \times 10^{-19}$  庫倫，故懸膠質內銀粒子之電荷與一價游子之電荷之比為  $99 \times 10^{-19}/1.59 \times 10^{-19} = 62$ 。

懸游粒子雖有相當於 62 個一價游子之電荷，然並非即可假定該粒子由 62 個一價游子而成。蓋雖假定懸游粒子由游子結合而成，然粒子內有原子價力之配置變更故也。故決定粒子電荷之有效游離原子價力因該物質之內部結合狀態而定。凡有同一電荷之同數游子，在懸游粒子中可取相異配置，故殘存電荷有相異之值。

懸游粒子上電荷之測定，尙有下之第三法。此法由導電度之實驗可測定懸濁液中之單位電荷。第 46 圖中設以懸濁液盛滿於圖示之器內。面  $ABCD$  與  $EFGH$  間全抵抗之歐姆數以一面面積  $\text{cm.}^2$  數除得之值為懸濁液之比電阻，其逆數即為比導電度。設以  $\kappa$  示比導電度。



第 46 圖

比電阻爲每邊 1 cm. 之正六面體所有相對面間電阻之歐姆數，以姆歐 (mho) 示之。

據郭勞許 (Kohlrausch's law) 定律，則  $A = A_c + A_a$ ，但  $A$  爲溶液之當量導電度， $A_c$  及  $A_a$  各爲陰向游子及陽向游子之當量導電度。第 46 圖中  $ABCD$  面與  $EFGH$  面有 1 cm. 之距離，器內入以 1 mol 溶液時，溶液之導電度爲當量導電度。然陽向游子及陰向游子之當量導電度，各等於一當量之遷移率 (mobility) 與電荷之積。即  $A_c = uF$ ， $A_a = vF$ ，但  $u$  及  $v$  各爲陰向游子及陽向游子之遷移率。

懸濁液內具有二重電層上內層之帶電粒子，作成帶電體之一組，具有分散媒帶電分子之外層作成其他之一組。用超濾過方法，可將分散媒自分散粒分別之，分散媒之比電導度可測定之，原有懸濁液之比導電度亦可測定。故

$$K_s = K_i + K_z$$

若用實驗方法測定懸濁液之比導電度  $K_s$  與分散媒之比導電度  $K_z$ ，則可算得分散粒子之比導電度  $K_i$ ，而此值與分散粒子之當量濃度  $n$  及  $A$  皆有關係。 $n$  之值等於懸濁液 1 cm.<sup>3</sup> 中全數粒子之重量以一粒子重量除得之值，其商上乘以一粒子之電荷即得。換言之，當量濃度者 1 cm.<sup>3</sup> 之懸濁液內因粒子移動所得粒子上電荷之總量。故

$$K_i = nA$$

$K_s$ 、 $K_z$  及  $A$  可由實驗上測定之。因之前式中之  $K_i$  可算得之。由第二式即可算得  $n$  之值。而一粒上之電荷可由下式求之。

$$\frac{1 \text{ c.c. 中分散質之全量}}{1 \text{ c.c. 中粒子之數}} \times \text{各粒子之電荷}$$

關於膠質粒子之電荷量與其符號，其測定法除上述三法以外尚有種種方法。均利用電泳，沈降電位，電滲，流動電位等現象也。

懸膠質與溶液中，苟兩者溶解物質之濃度相同一時，不可即視為前者較後者有更高之規定度 (normality)。各懸游粒子雖較游子有更大電荷，但當量濃度溶液 1c.c. 中粒子之數較游子之數甚少。故懸膠液中單位容積內之電荷全量較電解質內單位容積之電荷全量為小。由導電度試驗，則半徑  $10^{-7}$ cm. 之懸游粒子約與 0.0001N 之游子溶液相當。

由上所述，則界面之電現象頗複雜 其真相多有未明。但對於膠質化學有極重要之關係，尤成為懸膠質安定性之原因。利用膠質分散系之界面電性以施行化學工業上某段工程，在理論上亦屬可能。故將來研究在經濟上若能成功時，必可成為實地應用者。膠質分散系之電化學在化學工業上將來當為最有希望者中之一也。

## 第六章 懸膠質之光學性質

懸膠質由分散質與分散媒二相而成，因二相之光學性質相異，故呈種種之光學現象。即將光線投射於懸膠質時，有呈溷濁或乳光之現象，有呈丁鐸爾現象 (Tyndall phenomena)，又有呈各種之色。此等現象起因於分散粒子之大小，組成，形狀等各性質，及分散媒之光學性質，又因此等原因之變化，亦起種種之變化。懸膠質之光學現象，其理論雖甚複雜，但其現象實為膠質化學上一重要問題也。

### 第一節 懸膠質之溷濁

分散質粒子於分散媒中，其大小較大，且為疎水性時，則粒子雖有布朗運動，電泳，對於電解質之凝結，微弱之丁鐸爾現象等現象，而有懸膠質之共通性質，但其懸膠質為不透明，對於透過光線呈溷濁乳光，自熱力學上視之為不安定系。此種之系有特稱之曰溷濁系者。將粘土攪拌於水中時即為其例。所謂溷濁 (turbidity, opalescence; Trübung) 者乃因光線為懸游之分散粒子所分散而起之現象，且光線因懸游粒子而大多成為偏光 (polarized light) 也。

溷濁因懸垂粒子之大小而異其程度。投射白光時，硫酸鋇懸垂液之溷濁度如第 47 圖所示，粒子大小約  $800\mu\mu$  時為最大。但粒子大小同一時，則溷濁度與單位容積中粒子之數成比例。但此時粒子須較波長為甚小者。

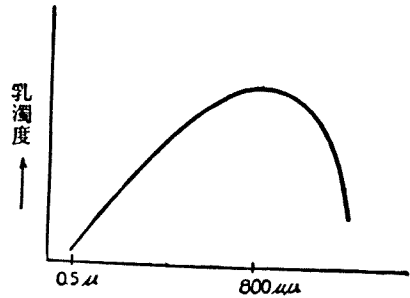


設  $I$  爲濁度,  $C$  爲單位容積內粒子之濃度,  $d$  爲粒之直徑, 則有下之關係。

$$\text{對於小粒時 } I = KCd^3$$

$$\text{對於大粒時 } I = \frac{K_1 C}{d}$$

但  $K$  及  $K_1$  爲比例常數。此等關係式與第 47 圖所示之現象相一致也。



第 47 圖

濁度之測定用比光計 (colorimeter) 或濁度計 (turbidimeter)。第 48 圖示杜卜斯克氏之比光計,  $B, B'$  爲玻璃筒, 下有玻璃板之底。 $B$  中盛以標準液,  $B'$  中盛以試驗液。 $D, D'$  爲玻璃管, 浸於液中時, 則液層應其浸入程度而減淺。光線爲  $A$  鏡所反射, 通過  $BD$  及  $B'D'$ , 各爲稜鏡所屈曲, 而出於目鏡 (eye piece)。自目鏡視之, 視野分成左右二部, 而二分於中央。 $B$  中盛以標準液, 用測微螺旋 (micrometer screw)  $E$  調整  $D$  之適當高度。次盛試驗液於  $B'$  中, 用測微螺旋調整  $D'$  之高度, 使目鏡中兩半圓之視野光度全相同一。讀  $B$  及  $B'$  中液之深度, 其讀數設各爲  $h_1$  及  $h_2$ ,  $B$  及  $B'$  中液之濃度設各爲  $d_1$  及  $d_2$ , 又設  $I_1$  及  $I_2$  各爲左右兩側視野之強度, 則

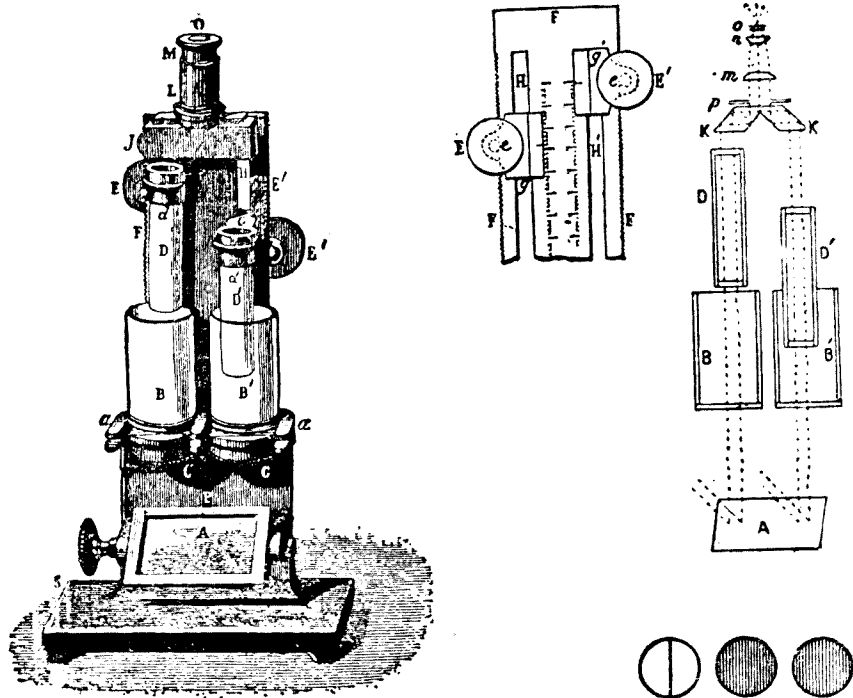
$$I_1 = h_1 d_1 \quad \text{及} \quad I_2 = h_2 d_2$$

$$\text{因 } I_1 = I_2, \quad \text{故} \quad h_1 d_1 = h_2 d_2,$$

$$\text{或} \quad d_2 = \frac{h_1 d_1}{h_2}$$

故與標準液相比較其光度，可知試驗液之濁濁度。

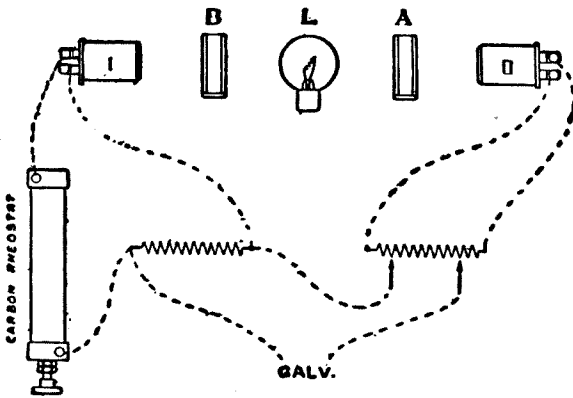
又濁濁度之極精密測定裝置，尙有毛爾(Moll)氏之濁濁計 (nephelometer and absorptiometer)。第 49 圖中 *L* 爲光源，乃用 25 燭光 4 volt,  $\frac{1}{2}$  watt 之白熾燈，*I* 及 *II* 各爲熱電堆 (thermopile)。以電阻相等之分路 (shunt) (150 歐姆) 各與熱電堆相並聯 (in parallel)，更與電流計 (galvanometer) 相連結。*A* 與 *B* 爲玻璃匣，*A* 中盛以標準液，*B* 中盛以試驗液。此時由 *L* 發出之光通過 *A* 及 *B* 時，因吸收度相異，故熱電堆 *I*



第 48 圖

所受之輻射熱較 II 之所受者為少，其相差之量，可由電流計上針之移動讀之。此針之讀數即直接表示 B 中液之溷濁度。

懸濁液中分散質之濃度可用上之溷濁計，與一定濃度之標準溷濁液相比較而測定之。又懸膠質變為凝膠質時，若起溷濁，則比較其溷濁度，可推知凝膠質化時所起組織上之變化。



第 49 圖

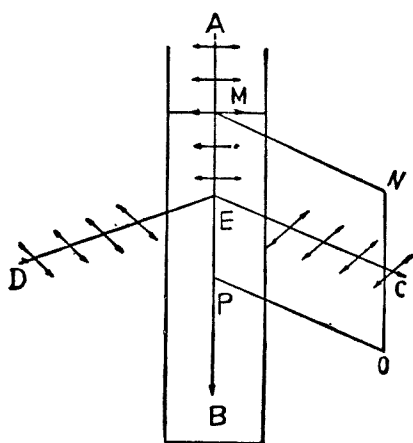
## 第二節 丁鐸爾現象

第 50 圖中於 AB 方向上通過光線於粘土等物質之懸垂溶液內，則其光路可由側面 C 等位置目睹之。用尼科爾稜鏡 (Nicol's prism) 觀察其分散之光，則知其為偏光。即投射光線為粒子所偏極化，沿直交於光線之軸上，振動於一平面內。此光線遇膠質程度之粒子而分散成為偏光之現象，乃 1869 年為丁鐸爾 (Tyndall) 氏所最初研究之者，稱曰丁鐸爾現象。

此現象起生之基本條件乃光線所照射之粒子大小須較光之波長為小者。此外尚有所謂乳光 (fluorescense) 之現象者，此時光線不起偏光，或起極微弱之偏光也。

雷萊 (Reyleigh) 氏對於此現象曾示下之關係式。

$$I=f\left(\frac{v^2}{d\lambda^4}\right)$$



第 50 圖

但  $I$  為被分散於側面方向上光之強度， $v$  為光所照射之粒子容積， $d$  為粒子與觀察者間之距離， $\lambda$  為分散光之波長。上式可適用於絕緣體。硫黃，乳香 (mastic)，藤黃 (gamboge) 等呈特別之青色丁鐸爾光即因此也。又波長愈短者丁鐸爾效果愈強。呈丁鐸爾現象之粒子最大限度為膠質粒子之最大直徑  $100\mu\mu$ ，且一般疎水懸膠質較親水懸膠質，其丁鐸爾效果更強。

丁鐸爾現象之觀測器有種種，第 52 圖所示，凡倫的納及美克倫白 (Valentiner and Mecklenburg) 之裝置為其一例。

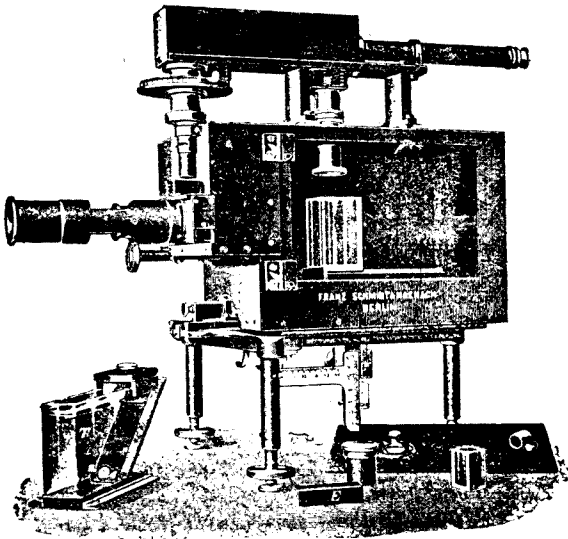
陶南及克利胥那姆底 (Donnan and Krishnammuti; Colloid Symposium Annual, Vol. VII, 1930) 二氏曾應用丁鐸爾現象以研究石花粉 (agar-agar) 之懸膠質及凝膠質之性質與組織。茲述其概要，以明丁鐸爾現象之意義焉。兩氏所用之裝置如次。

第 53 圖中  $P$  爲 1000 燭光之小燈 (point lamp) 內所有之鎢弧光 (tungsten arc), 藏於內外塗有黑色而無反射之木匣中。自  $P$  發出之強大白光, 經透鏡  $L$  而成平行光線, 進於  $C$  處, 吸去其熱。 $C$  爲有兩平行面之玻璃匣, 中盛冷水, 以除去光中熱線。此吸收熱線之液, 雖可用明礬溶液, 但長使用之則生溷濁。冷水之吸熱與明礬溶液有同一效果。圖中  $S_1, S_2, S_3$ , 爲圓形之孔隙, 置於光線通路內可除去散亂之光線。光線依次經過  $B_1$  及  $B_2$ ,  $B_1$  中盛滿標準液體,  $B_2$  中盛滿試驗之懸膠質。 $B_2$  浸於玻璃槽內, 槽中有一定溫度之水, 使  $B_2$  中懸膠質之溫度爲一定。 $B_1$  及  $B_2$  爲方形玻璃匣, 側面相互平行,

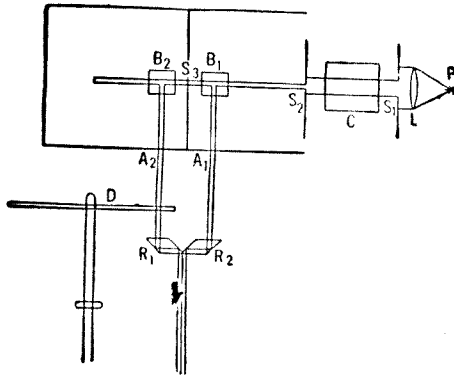


第 51 圖 丁鐸爾現象之一例

除光線通過點外, 悉塗黑之。通過  $B_1$  及  $B_2$  時, 其散亂光線通過方形小孔隙  $A_1$  及  $A_2$ , 經稜鏡  $R_2$  及  $R_1$ , 二次反射而出於外。通過懸膠質及凝膠質之散亂光線, 帶有青色, 有時與標準液之散亂光線, 其色不同。此時用濾光器使成同一之色。自標準液及試驗之懸膠質或凝膠質所發出散亂光線之強度用安勃尼光度計 (Abney photometer)  $D$  比較之。

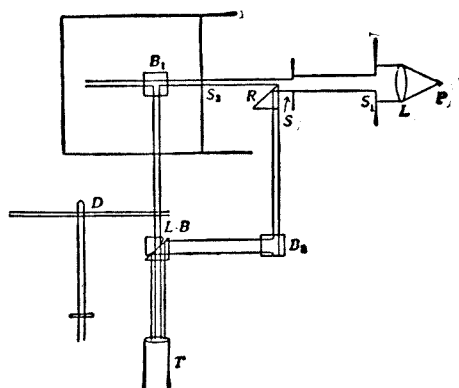


第 52 圖 Nephelometer



第 53 圖

第 54 圖所示之裝置，與上述者相異。自  $P$  發出之光線，一部進於含試驗懸膠質之  $B_1$ ，餘部由全反射稜鏡  $R$ ，轉折  $90^\circ$  而進於標準液  $B_2$ ，自



第 54 圖

$B_1$  及  $B_2$  發出之散亂光線經  $L-B$  而成爲平行，入於觀測鏡筒  $T$  中。

此外尚可用裝有尼科爾稜鏡及二重映像福勒斯頓稜鏡之裝置以觀測散亂光線之去偏極值 (depolarization)，即不偏光與偏光之比。

陶南及克利胥那姆底氏用上之裝置，作成石花粉之透明懸膠質，測定種種條件下散亂光線之強度即丁鐸爾值。但用  $CS_2$  爲標準液，其丁鐸爾值爲 1，由此以比較懸膠質之強度。其去偏極值則以 (不偏光線強度/偏光線強度)  $\times 100$  表示之。

石花粉懸膠質乃以石花粉與水共煮沸而作成之。其濃度若低，如 0.5% 時則冷至  $35^\circ C$ 。即成凝膠質。然將凝膠質加熱時雖至  $90^\circ C$ 。亦不化爲懸膠質。在  $90^\circ C$ 。以下之溫度，雖長熱之，凝膠質亦不變爲懸膠質。即石花粉懸膠質有極大之滯後現象 (hysteresis)。但陶南氏利用此性質，於  $35^\circ \sim 90^\circ C$ 。間能研究懸膠質與凝膠質兩狀態之丁鐸爾性質。次示實驗結果之數例如下。

1% 石花粉懸膠質之丁鐸爾值

溫度 °C.	丁鐸爾值 (CS <sub>2</sub> =1)	去偏極值	溫度 °C.	丁鐸爾值 (CS <sub>2</sub> =1)	去偏極值
75	10.5	7.2	31	44.0	6.2
70	10.5	7.2	30	60.7	8.2
60	10.6	7.2	29	70.4	9.4
50	10.6	7.2	27	88.0	10.6
40	10.9	7.2	25	98.2	12.3
35	14.0	7.2	18	110.0	16.3
33	35.2	7.2			

冷至 35°C. 左右時丁鐸爾值急增加,此後隨冷卻而繼續增加。散亂光線之增加乃示膠質凝集體或胞粒數之增加,或大小之增加,又或兩者之同時增加。而此增加乃懸膠質變為凝膠質前所起之現象,此現象繼續至全系成為凝膠質後而止。當凝膠化之時期內無突然增加者。又去偏極值在 33°C. 以前無變化。31°C. 時有極少之減低,溫度再下降時,則不偏光部分即增加。去偏極值增加之原因雖未明瞭,但可視為胞粒大小增加之所致也。陶南氏謂散亂光線之強度因溫度降下而急增之原因乃在於多數膠質粒子由含有多量石花粉分子之多相分散系而生成,其分散程度為分子狀者,且此等胞粒隨溫度下降石花粉分子凝縮於其上,漸增其大小所致云。陶氏更謂此凝縮與粒子生長雖遲早必增加不偏光線之比,但其最初影響乃增加初時生成胞粒之球對稱,而減少去偏極值云。

次就凝膠質出發,加熱之至化為懸膠質時之實驗,有下之結果。



1% 石花粉凝膠質之丁鐸爾值

溫度°C.	丁鐸爾值 (CS <sub>2</sub> =1)	去偏極值	溫度°C.	丁鐸爾值 (CS <sub>2</sub> =1)	去偏極值
15	110.0	16.0	50	97.7	14.0
20	110.0	16.0	60	88.7	11.2
30	110.0	16.0	70	73.5	9.7
40	107.4	15.5	70-80	58.5	

加熱凝膠質時，在 90° 以前則不化為懸膠質而仍為原狀。但由表所示，達 40°C. 時，丁鐸爾值與去偏極值開始減少。即凝膠質狀態雖無變化而胞粒有變化。隨溫度之上升，凝膠質胞粒之構成成分漸次入於分散媒中，最後消失其作成凝膠質之構造，而生懸膠質也。懸膠質由多相分散系而成，但尚含有多量石花粉分子，其分散程度為分子狀或近於分子狀者。

更將同溫度時懸膠質與凝膠質之丁鐸爾值比較之如下表。

1% 石花粉懸膠質之丁鐸爾值

溫度 °C.	1 (懸膠質)	2 (凝膠質)	2 (凝膠質) / 1 (懸膠質)
70	10.5	73.5	7.0
50	10.6	88.0	8.3
60	10.6	97.7	9.2
40	10.9	107.4	9.9

由上表視之，凝膠質之丁鐸爾值較懸膠質為大。懸膠質內有分散為分子狀之石花粉粒，但凝膠質內則有較大之粒。又所謂凝膠化者可視為石花粉含量較多之相與較少之相，較懸膠質時更多分離者。此時

凝膠質粒子與胞粒中間之液體，二者之比旋光度之差甚大。

懸膠質與凝膠質之濃度影響，由下表可知。

石花粉懸膠質之丁鐸爾值

濃度 %	丁 鐸 爾 值 (CS <sub>2</sub> =1)			
	60°	50°	40°	35°
0.2	2.6	2.6	2.5	2.6
0.5	6.7	6.5	6.5	6.5
1.0	10.6	10.6	10.9	14.0
2.0	13.5	13.5	14.7	19.0

石花粉凝膠質之丁鐸爾值

濃度 %	丁 鐸 爾 值 (CS <sub>2</sub> =1)				
	60°	50°	40°	35°	20°
0.2	12.8	13.8	14.7	16.3	16.3
0.5	46.8	53.8	53.3	55.0	55.0
1.0	88.0	97.7	107.4	110.0	110.0
2.0	176.0	220.0	226.0	220.0	220.0

懸膠質中濃度 0.2 及 0.5 % 時，散亂光線強度與濃度成比例。濃度更大時，丁鐸爾值/濃度之比漸次減少。凝膠質中濃度 0.5, 1.0, 2.0 % 時，散亂光線強度略與濃度成比例，但 0.2 % 時其值較小。且由上之二表，懸膠質之丁鐸爾值與同一濃度凝膠質之丁鐸爾值，二者之比與濃度同增加。由此可推知濃厚之凝膠質，其膠質粒子大，且其數亦多。

陶南氏更謂石花粉懸膠質之光線散亂力，在 40°C. 以上，雖經長時

間亦不變化，但在  $35^{\circ}\text{C}$ . 以下，則與時間共增加，最後達一定之值。

陶南氏等更謂去偏極值若隨懸膠質溫度之降下而增加時，則懸膠質濃度愈高時，其去偏極之傾向愈大。

要之，陶南氏等於種種條件下，就石花粉懸膠質及凝膠質二者之丁鐸爾值與其去偏極比較研究之。據其結果則冷卻懸膠質時，當未起凝膠化前，胞粒量先起顯著之增加，且溫度降下時，懸膠質凝為硬質彈性凝膠質後，胞粒之全容積亦起顯著之增加。反之，增高凝膠質之溫度時，胞粒之全容積漸次減少，且此減少繼續至凝膠質變為懸膠質後而止。故石花粉之懸膠質或凝膠質，其膠質度之增減，隨溫度之連續變化而連續起生。通常視懸膠質→凝膠質及凝膠質→懸膠質之轉移為不連續變化者實不合理也。

由上所述丁鐸爾值受粒子之大小，形狀，密度等種種條件之影響，而呈極複雜之現象，但若適當應用之，則研究懸膠質及凝膠質之性狀時為有力之武器。陶南氏以前，馬特爾 (Mardle) 氏曾用丁鐸爾值以研究乙酸纖維素之懸膠質及凝膠質，而得相當之效果也。

### 第三節 超顯微鏡

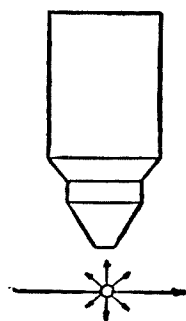
懸膠質雖以顯微鏡觀察之，亦不能辨別粒子之存在。由顯微鏡之理論，則物鏡所可分解之最小限度，據阿佩 (Abbe) 氏之顯微鏡繞射 (diffraction) 論，當為  $\frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$ ，但  $\lambda$  為光之波長， $\alpha$  為自顯微鏡光軸上之物體所發出之光線與物鏡透鏡之有效外周所成角度之半， $n$  為檢視體與物鏡間介質之折射率 (index of refraction)。今設  $\lambda$  為  $0.4\mu$ ， $\alpha$

爲  $90^\circ$ ，即  $\sin a = 1$ ， $n$  之值假定用溴萘 (bromo-naphthalene) 時爲 1.66，則此時顯微鏡所可視之最小限度爲  $\frac{0.4}{2 \times 1.66} = 0.12 \mu$ 。若用杉油 (cedar oil) ( $n=1.515$ )，水 ( $n=1.33$ )，空氣 ( $n=0.95$ ) 等以代溴萘，則最小限度尙大於  $0.12 \mu$ 。故用普通顯微鏡，則懸膠質中之分散粒子決不能辨別之也。

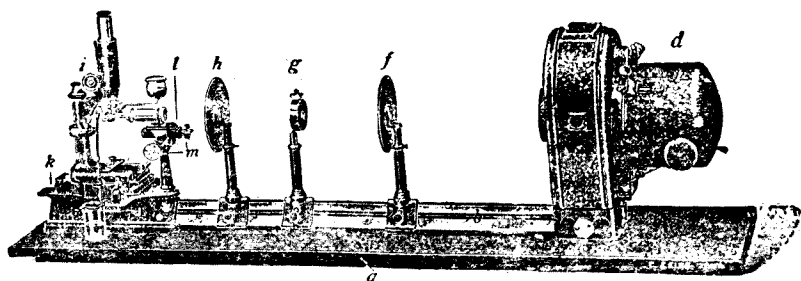
然膠質粒子有丁鐸爾現象即可分散其投射光線。因之投射光線於懸膠質，在投射光線不入於觀察者眼中之方向上觀察其分散光時，則雖不能目睹粒子本身，但可辨別各粒子所發出之光輪。西屯篤夫及齊克蒙第 (Siedentopf and Zsigmondy) 二氏應用此原理於 1903 年發明超顯微鏡 (ultramicroscope)。該器要點如第 55 圖所示，爲強力平行光線之直交方向上置以顯微鏡，而於光線之進行方向與顯微鏡視線方向之交點上置以懸膠質是也。若僅有光線時，則視野暗黑，但有懸膠質時，則其中之分散粒子上起光之分散，而見光輪。此光輪可表示粒子之存在，但不能表示粒子之像也。此超顯微鏡實爲觀察各個粒子上丁鐸爾現象之裝置也。

超顯微鏡之最初形式如第 56 圖所示。 $d$  爲弧光燈，由此發出之光線經透鏡  $f$ ，細隙  $g$ ，通過目鏡  $l$ ，而投射於顯微鏡  $i$  之物鏡下方。物鏡下方裝有盛液管，盛懸膠質於其中。光線通過懸膠質時粒子上呈丁鐸爾現象而由顯微鏡內視之。

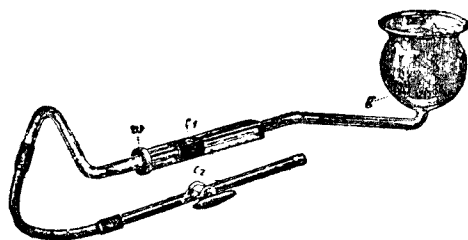
盛液管如第 57 圖所示，盛有懸膠質部分爲黑色壁，其一側有孔  $C_2$ ，光線自此射入。與之成直交



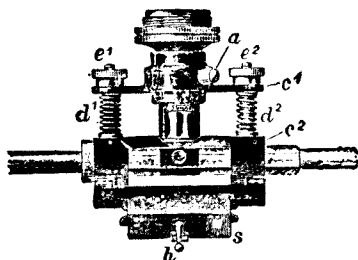
第 55 圖



第 56 圖 細隙超顯微鏡(懸膠質用)



第 57 圖

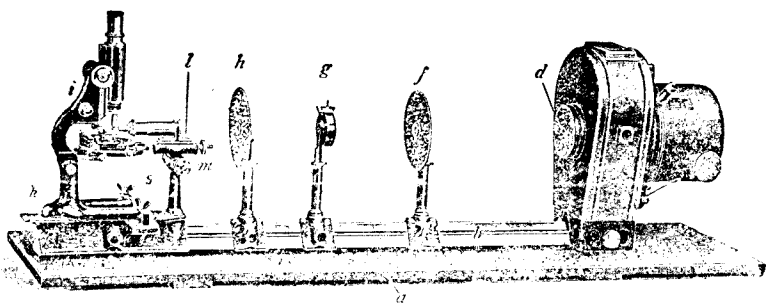


第 58 圖

之他側，有孔  $C_1$ ，與物鏡相接，以供顯微鏡之觀察。懸膠質自漏斗  $g$  流入。第 58 圖示盛液管裝置於顯微鏡下部之狀況。

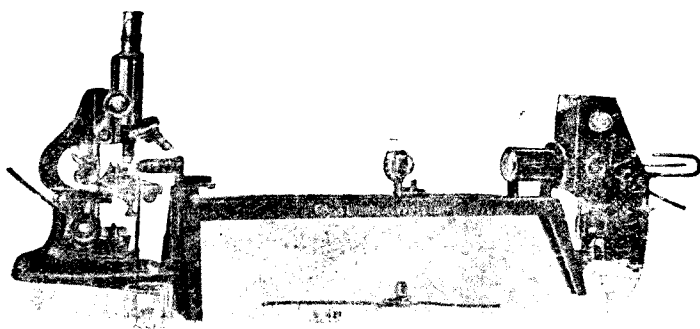
細隙  $g$  由上下運動及水平運動之二組屏片 (screen) 而成，將此調整，可作成所要大小之細隙於圓板中央。

觀察凝膠質之組織時，用第 59 圖之裝置。此裝置上不用上述懸膠質時所用之盛液管，而以盛受凝膠質之臺代之。將此置於物鏡之下，投射水平光線於凝膠質上，用以觀察純膠之凝膠質，透明賽璐珞板，及賽璐芳等之組織。



第 59 圖 細隙超顯微鏡(凝膠實用)

以上所述，用細隙之超顯微鏡稱曰細隙超顯微鏡 (slit-ultramicroscope)。但最近施以多種改良，構造堅固，使用簡單，且極精巧。第 60 圖所示者為萊芝 (Leitz) 公司之製品，其微細間隙之構造為其特色。



第 60 圖

次述用細隙超顯微鏡測定粒子大小之法。以超顯微鏡所辨別之粒子，非為粒之本身，乃其干涉光輪。此光輪之大小非粒之大小。例如就金懸膠質粒子之大小測定法論之。先作成含金一定量之懸膠質 1l.，設

分散粒之密度與金之密度相同，由此計算懸膠質中金粒之全容積。此已知量之金，由分散而作成粒子之數，若用超顯微鏡測定後，即可計算粒子之大小。

測定粒子數時，須嚴密限定視野之範圍。其一法將歐里希光闌 (diaphragm) 置於目鏡內，注入乳光溶液於盛液管，使視野成爲易睹之綠色，用測微目鏡測定視野之長及寬。次將細隙旋轉  $90^\circ$ ，測定液內有光輝部容積之深度。次將懸膠質置於盛液管內，但將懸膠質充分稀釋之，使視野內平均僅有  $2\sim 3$  粒子之出現。因粒子有布朗運動，不留於一定位置，故須測定  $100\sim 200$  次，而取其平均。由此可計算原有懸膠液內 11. 中之粒子數。



第 61 圖

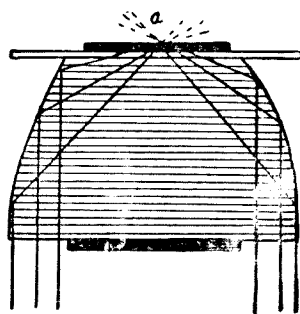
超顯微鏡之視野(光線自  $a$  進入，生焦點於  $c$ ，

自  $b$  射出。  $c$  之輝點處示粒子之光輪)

細隙超顯微鏡上光束沿水平方向投射於懸膠質，於其直角方向之上部，以顯微鏡觀察之。然此外尚有光束與顯微鏡軸相平行之種類。前者稱曰直角照射式 (orthogonal system)，後者稱曰共軸照射式 (coaxial system)。

共軸法者乃置聚光器 (condenser) 於顯微鏡物鏡之下，置懸膠質於聚光器之上面而觀察之。第 62 圖示拋物線體 (paraboloid) 聚光器，側面為拋物線之鏡面，光線自下方入，遇  $a$  點之膠質粒子。被粒子所分散之光，自上部視之。而投射光線則不入於顯微鏡之透鏡內。第 63 圖示 Cardioid 聚光器，其光線之聚集更完全。第 64 圖示萊芝式超聚光器 (Leitz ultra-condenser)。置懸膠質於  $a$ ，此聚光器全部裝於金屬匣中。第 65 圖示該聚光器裝置於顯微鏡下之狀況， $C$  為聚光器， $a$  及  $b$  為懸膠質之出入口， $X$  為弧光燈。此聚光器可裝於普通之顯微鏡下，故甚簡便。

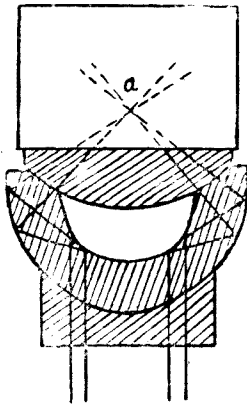
超顯微鏡為膠質研究上所不可缺者，由此可知分散粒子之大小，運動，及其他諸性質。但對於疎液懸膠質雖可充分發揮超顯微鏡之偉力，然對於親液懸膠質，則分散質與分散媒略有同一之光學性質，故用超顯微鏡大多難以辨別其分散粒子。例如粘膠纖維素 (viscose) 中之分散質，即硫羧鞣酸乙酯 (xanthogenic acid) 纖維素



第 62 圖  
拋物線體聚光器

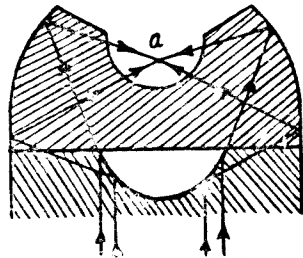


鈉粒子極難識別。但此時將粘膠纖維素保持於一定溫度，施以熟練，隨時以超顯微鏡觀察之，則卒至於可辨認分散粒子之存在。由此現象可推知粘膠纖維素之分散粒子隨熟練而脫水，成爲疎水性，且此推論可由他實驗證明之。故粘膠纖維素可用超顯微鏡以推知其紡絲上所必需之熟練度。且進行熟練時，其粒子起生凝結之狀況亦可觀察之。



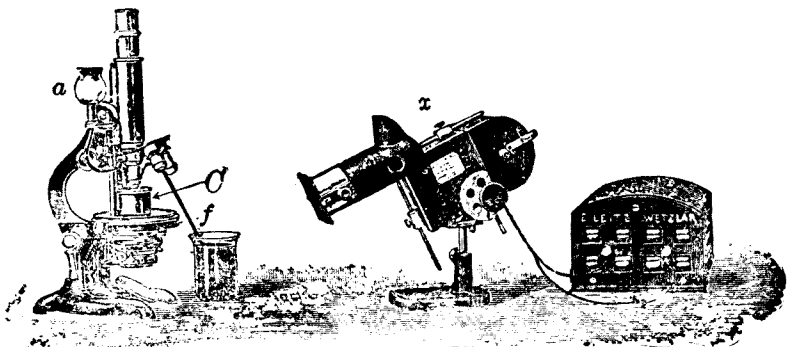
第 63 圖

Cardioid condenser



第 64 圖

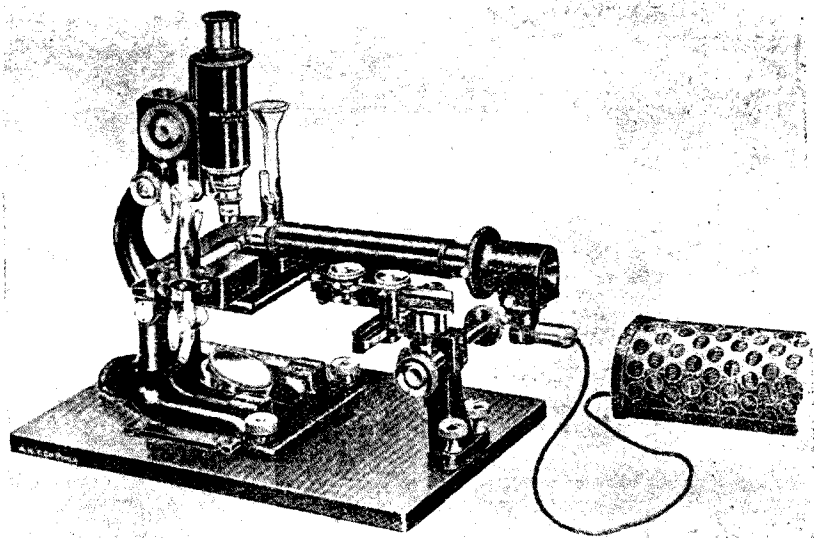
Leitz ultra-condenser



第 65 圖 萊芝共軸照射式超顯微鏡

一般親液懸膠質內加以脫水劑使分散質成爲疎水性，可用超顯微鏡觀察之。

某溶液中膠質粒之存在與否亦可用超顯微鏡檢驗之。此時若用特別聚光器，則更有效。例如萊芝聚光器之觀測腔內通有二條之鉑電極，若送以 0.01 milliamp. 之直流，則不特可知膠質之存在，並可知其電性。例如甘蔗搾液中有負電荷之膠質。今於糖汁之一定量中加以有正電荷之適量甲基藍 (methyl blue)，以中和膠質粒子，並着色之，將此置於聚光器，通以電流，可觀察色素量是否可中和膠質粒子上之電，及其是否移向陽極或移向陰極，又可知膠質粒之電性，並可概算其電荷量。啤酒等酒類中蛋白質膠質之存在爲其腐敗之原因，此等膠質之存否及其



第 66 圖 超顯微鏡電泳裝置

性質與含量等亦可同樣知之。第 66 圖所示之裝置可供此等目的之用，乃阿塞湯麥斯(Arther H. Thomas) 式之超顯微鏡電泳裝置也。

#### 第四節 懸膠質之雙折射

某種懸膠質例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  懸膠質， $\text{V}_2\text{O}_5$  懸膠質等於某條件下呈雙折射 (double refraction) 現象。尤於流注懸膠質於管中，或置之於電場或磁場內時，易起雙折射。將  $\text{V}_2\text{O}_5$  懸膠質於超顯微鏡下視之，則放細長光輪，故其粒子可視為呈長形針狀。將懸膠質流於細管中，則針狀粒子排列於流動方向，又將懸膠質置於電場內使起電泳，則粒子排列於電流方向。因之多數粒子之光軸並列於一方向，而全體成爲一單位而起作用。故粒子若爲結晶質，有雙折射性時，懸膠質亦當有雙折射性。粒子若爲不規則排列，則透過光線之徑路起擾亂，但粒子極小，故此擾亂不能見之，雖起溷濁，亦不能辨之也。但粒子取局部的定位時，則溷濁可得辨認。粒子若爲圓盤狀亦有同樣現象。

#### 第五節 膠質之 X 射線分析

X 線對於物質之結晶構造上有甚大之貢獻。最近又應用之以研究凝膠質之構造，及分散粒子之構造。

凝膠質之 X 線分析對於纖維素，橡皮，純膠等之研究上已有相當進展，此等凝膠質之結晶性構造已可闡明至相當程度。即纖維素有結晶組織，其單位胞爲  $7.9 \times 8.4 \times 10.2 \text{ \AA}$ 。U. (根據赫爾爪克氏)，屬於單斜晶系，由  $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  而成。但纖維素胞粒可視為葡萄糖  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  約

100 分子依糖原質 (glucosido) 式結合而成之長鏈體約 100 個左右凝集而成者也。纖維素凝膠質乃由此胞粒依平行或亂雜之排列更凝集而成者。橡皮，純膠等有環狀 X 線圖，故可視為非結晶質。但加以拉力拉長之，則由 X 線示結晶性之干涉圖。由此可知其胞粒之排列因拉力而取定位也。即構成此等凝膠質之胞粒常為微小結晶體，但其排列若無規則時，則由 X 射線分析，示非結晶圖。其排列若有規則時，則由 X 射線分析，示結晶干涉圖。故凝膠質之粒子即分散系內之胞粒可謂為微結晶體。

然最近可直接由 X 射線分析之結果，推知或計算膠質分散粒之構造。德拜與薛勒 (Debye and Scherrer) 二氏之粉末法乃將 X 射線投射於細粉之結晶集合體上。此等結晶雖取種種方向而為不規則排列，但結晶體面上示特有之干涉圖，故由此可知其是否為結晶體，及其所屬之結晶系與單位胞之大小等。此法亦可應用於懸膠質或凝膠質。德拜與薛勒 二氏曾應用之以研究金之懸膠質，知其粒子乃由與金粉有同樣結晶形之微細結晶體所集合而成。更由他之研究，知其粒子大小為  $1.8\mu\mu$ 。故此大小之粒子沿六面體一邊，有 5 個以下之原子當存在也。

利用 X 射線之膠質研究，近時有顯著之進步。但 X 射線對於膠質系尚有種種之作用。即於某條件下，X 射線實起膠質之凝結。據 費爾諾 (Fernau) 氏，X 射線可使蛋白懸膠質起凝結。其原因乃因 X 射線生成  $H_2O_2$  於懸膠質中，此  $H_2O_2$  分解為水時，放出電子，而將帶電之懸膠質中和之故云。又 X 射線似有使膠狀觸媒呈活性化之作用。例如使亞硫酸氧化為三氧化硫時所用膠狀鉑上，投射 X 射線時其接觸作用即可增

大云。

### 第六節 懸膠質之色

懸膠質可將光線透過或吸收之，尤以疎水懸膠質爲甚。因此呈懸膠質特有之色。

光線投射於物體時，一部被吸收，其餘部分，若物體爲不透明時，則被反射，若透明時則透過之。不透明物體之表面，若不起波長之選擇的吸收，且表面甚粗，足使反射光線起分散時，則呈白色。但表面起選擇的吸收，例如金屬表面等，則因被反射之波長種類而呈不同之色。但此反射色有表面上所生之表面色，及表面下所生之體色二種。例如靛藍(indigo)之表面色爲紅，而體色爲青。黑色體可吸收各種之光波。光線自研磨後之表面上起反射時之根本法則在於共鳴(resonance)法，即表面所反射之光波波長與其所強力吸收之光波波長相同。故膠質之微小粒子，依表面共鳴之理，與一側所吸收之光波有同一波長之光波自他側反射，故宛如透過其所吸收之光，而呈變則之觀。

半透明或透明體之色因其表面反射之光，或通過物體之光而異。例如同一結晶可於反射光時呈青色，而透過光時呈紅色者。極薄之金箔，其反射光爲黃色，而透過光爲綠色。

疎水懸膠質或懸濁液時尙有分散媒之影響。因空氣與液體之折射率相異，故分散粒在空氣中時之色與在液體中時之色不同。且懸膠質之色除分散質外，分散媒之反射及吸收亦有影響。例如硫酸銅之結晶因透過光呈青色，但磨爲細粉而成爲不規則之表面時，則透過光分散而

呈白色。但此粉末分布於折射率相同之液體中而不溶解時，則復顯其色。

又固體，真溶液，及懸膠質之色因其厚度而異。然厚度相異時色之變化又因物質之表面反射，及體反射之變化，與物質之光線透過力而受影響。鈷玻璃若極薄時呈青色，稍厚時變為紅色，高錳酸鉀溶液因濃度之不同而呈紫青紅等色。又同一濃度時，因液層而異。盛溶液於試驗管內，自管之中心視之呈青色，自管端薄層視之，呈紅色。

表面及體內之性質因種種方法而得改變，宛如反射色及透過色之不相同。例如金普通反射黃色，但多孔質之非結晶體則呈褐色或黑色。金箔可透過綠光，但燒成粒狀組織則透過光為紫色。

如上所述，疎水懸膠質或懸濁液之色不僅因粒子大小而有變化，且因其他多種條件，例如表面之物理性，粒子中物質所有之選擇性吸收力，粒子本身之性質，分散媒之選擇性吸收，波長，及由反射視光，或由透過視光之觀測者位置等條件而異。

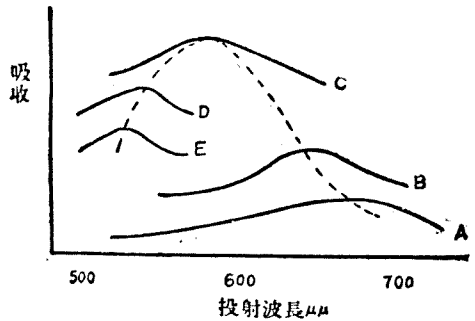
同一色之懸膠質未必有同一大小之分散粒子。反之，同大粒子之懸膠質可呈完全相異之色。通常呈褐色之粒較綠色之粒為大，但未必皆然。亦有謂分散粒愈大者，其色自紅向青而起變化云。紅色之金懸膠質中加以  $\text{BaCl}_2$ ，攪拌之而使起凝固，則其液中可得青色。同樣現象尚有其他多種之例。齊克蒙第 (Zsigmondy) 氏謂由第一次粒子所成之懸膠質為紅色，第一次粒子凝結時則成青色云。但未必全無例外也。

色之變化有時分數段進行者。例如硫黃懸膠質分黃→赤→青或紫→褐等分段變化。據奧斯德華 (Ostwald) 氏，則分散度最高之膠質金

屬呈黃色或橙色。即此等金屬吸收紫光或青光。分散度低下時，則變成紅，紫，青，綠等色云。此等色之變化雖其例甚多，但例外亦有之。

今取分散度相異之5種金懸膠質，設分散度依A,B,C,D,E之順序而增高。以波長500~700 $\mu\mu$ 之光投射之而觀察其吸收，則分散度愈大者，其最大吸收波長，移於短波長之側，同時各最大吸收值，次第增加，達極大後更再減小。(第67圖)

彭克洛夫脫氏 (Bancroft, J. Physical Chemistry, 1932, 36, 2575) 研究膠質粒子上光之散亂，就分散粒之大小與色，得下示之實驗結果。但下表中反射光線為通過光線之餘色。



第 67 圖

硫黃懸膠質之色

粒 子 大 小	通 過 光 線	反 射 光 線
硫黃沈澱時粒子大小之增加 ↓	黃	青
	橙	青
	深橙	青
	紅	綠青
	深紅(透明)	綠青
	紫	?
	青紫	黃紅
	深青	橙紅
	綠青	橙紅
	綠	紅
淡綠	桃紅	

## 各種懸膠質之通過光線色

物 質	色	粒 子 大 小	比 旋 光 度
硫黃	{ 紅 青 綠	0.5 $\mu$	1.93
		1~2 $\mu$	
		3~4 $\mu$	
氧化鋅	{ 紅 紫	0.1~0.15 $\mu$	2.03
		0.5~1.0 $\mu$	
溴化銀	{ 紅 綠	0.1 $\mu$	2.25
		0.5 $\mu$	
氧化銅	{ 紅 青	0.1~0.5 $\mu$	2.70
		1~2 $\mu$	
碳黑	{ 紅 青	0.1~0.5 $\mu$	2.42
		1 $\mu$	
硒	青	0.5 $\mu$	2.9
銀	{ 黃 紫 青綠	0.09 $\mu$	0.16
		0.15 $\mu$	
		0.18 $\mu$	
金	{ 紅 青	0.01~0.04 $\mu$	0.37
		0.08 $\mu$	
銅	紅	0.1 $\mu$	0.64

懸膠質之色又有與其氫游子濃度 pH 有關係者。紅色金懸膠質可於鹼性或中性液中得之，紫色金懸膠質則於酸性液中得之。一般金之酸性懸膠質易於溷濁而卒生沉澱，但鹼性懸膠質，則為安定，雖煮沸或蒸發濃縮之，亦不起色之變化。

溶解某物質時，其溶液之為真溶液，或為膠質溶液，大多可由其色



以判別之。例如  $\text{FeCl}_3$  之不解離分子之水溶液為黃色， $\text{Fe}^{+++}$  及  $\text{Cl}^-$  游離子為無色，但  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之含水懸膠質呈赤褐色。故溶解  $\text{FeCl}_3$  於水時，其有否因水解作用而生  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  懸膠質，即可由其色以判別之。

膠質粒所呈之色可應用於色玻璃等。玻璃為矽酸鹽之液狀混合物或相互溶解之溶液，其粘度極大，常溫時呈固體之狀態。即所謂固溶體 (solid solution) 是也。玻璃中可含有他元素或化合物，成膠質分散系。但其膠質不能自由運動，至於其他性質，則與分散於液體中時呈同一現象。故玻璃因金、銲，及他金屬之分散度，而呈種種之色，與懸膠質時全相同。

玻璃中用金着色之法自古所知，但現在則加氯化金於熔融玻璃中。如此所得之玻璃出自熔化坩堝時，帶黃色，但再熱於還元焰中時，生桃紅色，更反覆加熱或長時加熱，又或強熱之，則變為紅紫青等色。此等色之變化乃因分散於玻璃中之金粒子，自分子狀分散之狀態變為膠質狀分散，更生長其粒子之故也。齊克蒙第氏示下之關係。

玻璃中金粒子之大小

對於通過光線時之玻璃色	粒 子 色	金 之 濃 度 $\text{mm.}^3/\text{dm.}^3$	粒 子 大 小 $\mu\mu$
桃紅	淡綠	—	—
淡紅	淡綠	8.3	9.3~12.5
紅	綠	13.3	20.6~32.8
青色至紫色	黃	6.8	68~74
青	銅赤色	6.8	68.8~103
褐	深黃	10.1	131~173
無色	金黃色	12.6	487~791

## 第七章 膠質分散質之運動,大小,形狀, 組織及分離

本章中就膠質分散質之運動,大小,形狀,組織及其分離法述之。但膠質分散質之運動中關於電壓之運動及凝結時之運動另詳於他章。

### 第一節 沉降

分散系中之分散質上,有重力之向下引力及液體之浮力二者之作用。因此二力之差,分散質起垂直方向之運動。分散質下沉時,其沉降力  $G$  由次式表示之。

$$G = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_2) g \dots \dots \dots (1)$$

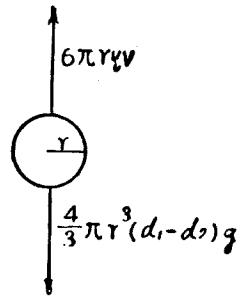
但  $r$  為粒之半徑 cm.,  $d_1$  及  $d_2$  各為粒子及液體之比重,  $g$  為重力加速度。然粒子受沉降力而下降時,受相反之力所作用,而妨礙其沉降。此力  $F$  起因於液之黏度,由下式示之。

$$F = 6 \pi \eta r v \dots \dots \dots (2)$$

但  $\eta$  為液體之黏度,  $v$  為沉降速度 (cm./sec.)。若液體與粒子間之摩擦力與重力之真效果相等,即  $G = F$  時,則粒子之沉降速度為一定,而次式可成立。

$$6 \pi \eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_2) g$$

$$\therefore v = \frac{2r^2 (d_1 - d_2) g}{9 \eta}$$



第 68 圖

此關係稱曰史篤克定律 (Stokes' law)。\$d\_1, d\_2, g, \eta\$ 爲一定時， $v = kr^2$ ，粒子半徑愈小，則沉降速度亦愈小。

由下表視之，則粒子大小在 \$0.1 \mu\$ 以下之懸膠質，其安定度極大。

水中銀粒之沉降速度

半徑 cm.	沉降速度 cm./sec.	1 cm. 之沉降時間 sec.
1	200000	0.000005
0.1	2000	0.0005
0.01	20	0.05
0.001	0.2	5
0.0001	0.002	500
0.00001	0.00002	50000(約 \$\frac{1}{2}\$ 日)
0.000001	0.0000002	5000000(約 58 日)

沉降對於各方面之關係多甚重要。例如測定黏土，顏料等粉末混合物中各種大小粒子之量時可應用之。

史篤克氏之定律可書之如次。

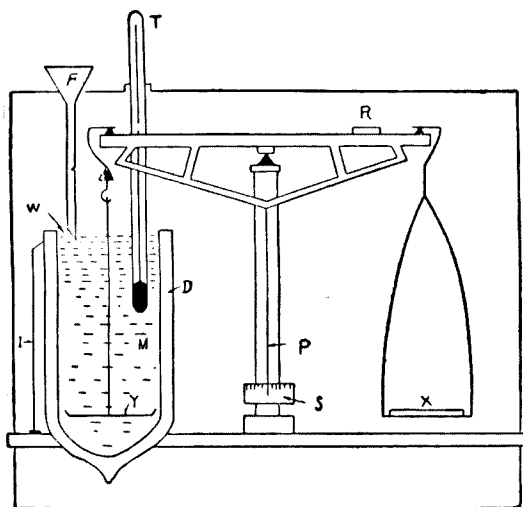
$$r^2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta h}{(d_1 - d_2) 60gt}$$

但 \$h\$ 爲沉降之距離 cm.，\$t\$ 爲沉降之時間 min.，\$g\$ 爲重力加速度 cm./sec.<sup>2</sup>。故若沉降之實驗裝置爲一定，測定沉降之距離與時間，則他因數爲已知，即可計算 \$r\$ 之值。若使沉降距離爲一定時，則 \$r\$ 爲 \$t\$ 之函數。例如四氧化三鉛時，用 \$r = 11.7\sqrt{11t}\$ 之式可計算粒子之半徑。

沉降之實驗裝置有種種，卡爾培及哈納 (Calbeck and Harner; Ind. Eng. Chem., 1927, 19, 58) 二氏之裝置較爲簡單，且有實用上

充分之精密度。

第 69 圖中  $D$  為長約 19 cm., 內徑約 4 cm 之杜華瓶(Dewar flask), 用為沉降室。先盛以溶媒, 達  $I$  高度, 表面上掩以水之薄層, 以防溶媒之蒸發。將  $X$  與  $Y$  二皿正確平衡之。次取出  $D$ , 去其液而清淨之, 復置於原位置。另以約 0.5 g. 之顏料使分散於一定之溶媒中, 自漏斗  $F$  迅速注入於  $D$ , 表面再掩以水之薄層, 而液面復使達於  $I$  之高度。被分散之粒子即沉降於  $Y$  皿上, 天平指針向右移動。同時  $X$  皿上順次添加一定之法碼例如 5 mg., 此時指針因沉降於  $Y$  皿上之粒子, 自左動向零點, 以停錶 (stop watch) 測定其所需之時間。

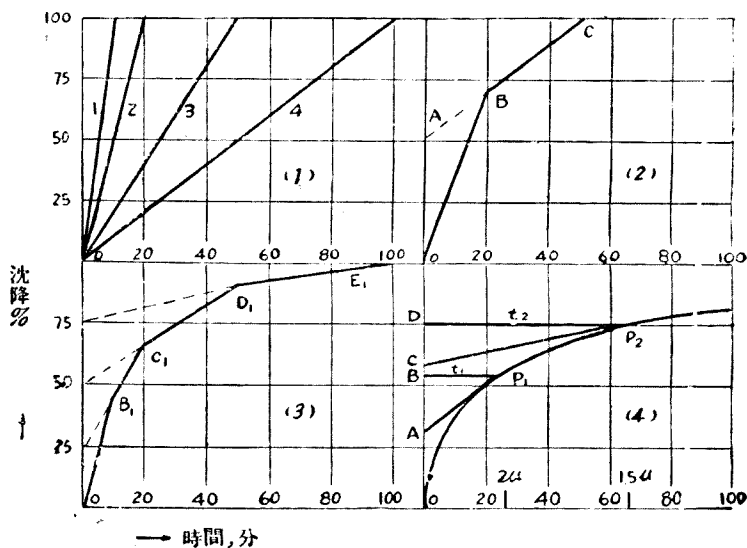


第 69 圖 沉降天平

用以上方法可觀察固體 1 g. 懸垂於水中時所起沉降之狀態。今先由理論上解說之。

先設固體粉末全部有同一之大小。此時因粒子大小之不同，沉降時間亦異。全部沉降完結時所需時間，對於粒之大者約 10 分。沉降曲線如第 70 圖 (1) 之 1 線。粒子減小時，各需 20 分，50 分，100 分，如 2, 3, 4 各線所示。沉降速度為一定，而沉降曲線為直線。

次將相當於直線 2, 3 之粒子試樣 (以下稱為 No. 2 及 No. 3) 各取 0.5 g. 混合之，而施以沉降試驗。20 分後 No. 2 全部沉降完結，而 No. 3 則僅沉降其  $\frac{2}{5}$  即 0.2 g.。50 分後 No. 3 之餘部即 0.3 g. 亦完全沉降。第 70 圖 (2) 中之 BC 線為混合物之沉降曲線，將此線延長之，與縱軸交於 A 點，則此點示各種大小粒子之量。



第 70 圖

次更將上之四種試樣，各取等量混合之，合成 1 g.。即各試樣有 0.25 g.。此時之沉降如次。

最初 10 分間

	g.
No. 1 之全部	0.25
No. 2 之 1/2	0.125
No. 3 之 1/5	0.050
No. 4 之 1/10	0.025
共 計	0.450

其次之 10 分間

最初 10 分間沉澱量	0.450
No. 2 之 1/2	0.125
No. 3 之 1/5	0.050
No. 4 之 1/10	0.025
共 計	0.650

其次之 30 分間

最初 20 分間沉澱量	0.650
No. 3 之 3/5	0.15
No. 4 之 3/10	0.075
共 計	0.875
50 分後之沉降量	0.875
100 分後之沉降量	1.000

上之結果如第 70 圖(3)之  $OB_1C_1D_1E_1$  線所示。No. 1 粒子沉降完畢以前，沉降速度為一定。但 No. 2 沉降開始時，沉降速度急變化，而此後再趨一定。其後復反覆上之狀況。且延長  $B_1C_1$ ， $C_1D_1$ ， $D_1E_1$  等線而與縱軸相交之點各示該部分之重量。

次將上述大小之四種粒子試樣，各以不同量混合時，如第 70 圖(4)所示之沉降曲線。此時由史篤克式可計算相當於各時間之粒子大小。例如 34 分時為  $2\mu$ ，65 分時為  $1.5\mu$ 。

取曲線上任意一點  $P_1$ ，假定此為  $t_1$  時間內所沉降之全量，設為  $Y$ ，而此  $Y$  由完全沉降之各粒子即半徑大於  $2\mu$  之粒子  $S$  及較小粒子之

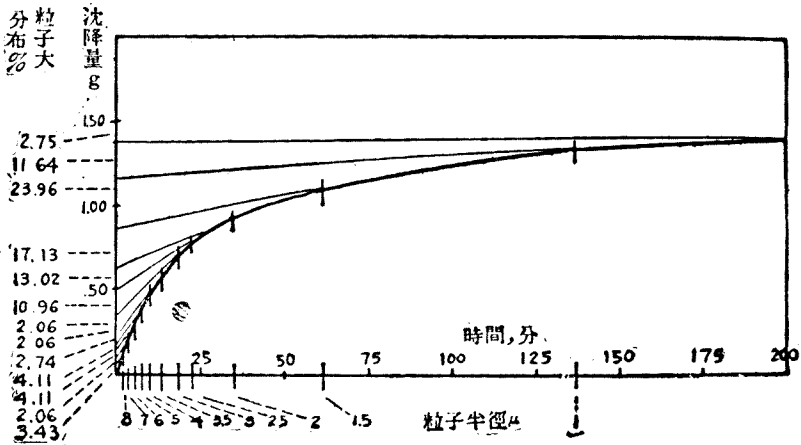
一部分而成。後者部分之沉降速度由  $P_1$  處切線之傾斜即  $\frac{dY}{dt}$  求之，該部分之重量等於  $t \frac{dY}{dt}$ ，故

$$Y = S + t \frac{dY}{dt}$$

$t_1$  時  $t \frac{dY}{dt}$  等於  $t_1 \frac{BA}{t_1}$  即  $BA$ ，故  $S = OA$ 。

因之曲線上任意點之切線交縱軸之點為該任意點所示時間內完全沉降之大小之粒子重量。同樣對於  $t_2$  時間後之沉降，則切線  $P_2C$  之傾斜示  $t_2$  時間內未沉降部分之沉降速度， $t_2$  時之  $t \frac{dY}{dt}$  等於  $DC$ ，完全沉降粒子之重量為  $OC$ 。故  $OA$  示半徑  $2\mu$  以上之粒子重量， $AC$  示半徑  $2-1.5\mu$  之粒子重量，而  $CD$  示半徑  $1.5\mu$  以下之粒子重量。

次就四氧化三鉛作沉降曲線，對於  $1-8\mu$  各半徑之粒子，引切線，得第 71 圖所示之粒子分布。



第 71 圖





1827 年布朗(Robert Brown)氏用顯微鏡觀察分散於水中之花粉時，發見花粉爲不規則之運動而無停息。布氏并闡明此運動並非因液體之流動或蒸發或外界之影響而起，乃粒子自身之運動。此粒子之運動稱曰布朗運動。1863 年維納(Wiener)氏謂布朗運動之起因乃分散粒被分散媒分子之衝突而起。其後 1888 年甘伊(Gouy)氏證明布朗運動與外界振動無關係，不受分散粒子性質之影響，粒子愈細，分散媒黏度愈低時，運動愈迅速云。其後斯凡得保(Svedberg)(1906 年)，潘侖(Perrin)(1909)年，愛因斯坦(Einstein)諸氏之有名研究先後發表，而布朗運動遂得說明矣。

布朗運動可視爲分散媒分子之運動與分散質粒子相衝突而起。然分散粒子受各方面之分子衝擊，故此等衝擊力若得平衡，則分散粒宜若靜止。但實際上衝擊合力殘存於某方向，故分散粒子起振動於各方向上。分散粒子愈小，則衝擊之不平衡愈甚，而布朗運動亦愈活潑，分散粒子若與分子同程度之大小時，則爲分子同樣之運動。反之分散粒子增大時，則分散媒分子受周圍均等之衝擊，其結果，分散粒子之運動幾等於零。

布朗運動之徑路雖不能精確研究之，但於顯微鏡或超顯微鏡下，其一粒子在一定時間例如 30 秒內所移動之距離可得知之。但此距離當然屬於水平方向者。

第 73 圖上不規則之線爲粒子移動在水平方向上之軌跡。 $t$  時間內設自(1)移動至(2)，則距離  $A$  爲投射於任意之  $X$  軸上之移動距離。此移動距離與擴散係數  $D$  有直接關係者。

愛因斯坦氏由理論上解說布朗運動如次。擴散係數  $D$  與摩擦抵抗

$W$  爲反比例, 即

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{W} \dots\dots\dots (1)$$

但  $R$  爲氣體常數,  $N$  爲亞佛加德羅常數,  $T$  爲絕對溫度。

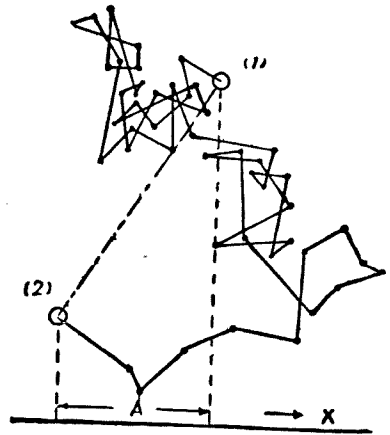
摩擦抵抗  $W$  可由水力學上定律, 就球體移動於液中時之抵抗求之如下。

$$W = 6\pi\eta r \dots\dots\dots (2)$$

但  $\eta$  爲黏度係數,  $r$  爲球體半徑。

由(1), (2)兩式得

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \dots\dots\dots (3)$$



第 73 圖

次由分子熱力學, 則分子之平均移動  $A$  之自乘與時間成比例, 即  $A^2 = Kt$ , 而單位時間內擴散於一定橫斷面上之量等於

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{A^2}{t} \cdot \frac{dc}{dx}$$

由此得

$$D = \frac{1}{2} \cdot \frac{A^2}{t} \dots\dots\dots (4)$$

$A$  爲分散粒子於  $t$  時間內移動於一定方向上距離之平均,

由(3), (4)兩式得

$$A = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}} \dots\dots\dots (5)$$

$A$  爲粒子移動距離,  $t$  爲移動  $A$  時之所需時間,  $R$  爲氣體常數,

$T$  爲絕對溫度,  $N$  爲亞佛加德羅常數,  $\eta$  爲分散媒之黏度,  $r$  爲粒子半徑。故測定他因子時, 可計算  $A$ ,  $N$ ,  $r$  等值。例如

$$r = 0.5 \mu \qquad R = 8.31 \times 10^7$$

$$\eta = 0.0135 \qquad T = 290^\circ$$

$$t = 1 \text{ sec.} \qquad N = 6.0 \times 10^{23}$$

$$A = 0.8 \times \mu$$

粒子直徑在  $3-5 \mu$  以上時, 布朗運動不能辨認。粒子大小在此以下時, 布朗運動漸次活潑, 若爲  $0.1 \mu$  時則極明瞭。但布朗運動除粒子之大小以外尚受他種因子 (factor) 之影響。

潘倫氏由布朗運動而研究粒子之沉降平衡。

完全氣體之 1 mol, 其平均動能等於  $\frac{3}{2} PV$ , 但  $PV = RT$ , 設  $E_k$  爲一粒子之平均動能, 則

$$E_k = \frac{3RT}{2N} \dots \dots \dots (1)$$

但  $P$ ,  $V$ ,  $N$ ,  $R$ ,  $T$  各爲氣體壓力, 氣體容積, 亞佛加德羅常數, 氣體常數, 及絕對溫度。若對於氣體狀態所導得之式可應用於液體中懸垂微細粒子之分散系時, 則苟測定  $E_k$  可由(1)式計算  $N$  值。對於滲透壓等, 氣體定律可適用於稀薄溶液。故同溫度時, 溶解分子之平均動能可假定其等於氣體分子之平均動能。換言之, 同溫度時, 一切液體之分子平均動能皆爲同一, 而與絕對溫度直接相比例者。氣體定律對於含有大粒子或小粒子之溶液均可適用, 故潘倫氏假定懸垂粒子可適從於氣體定律。若此假定爲合理, 則花粉分散系之粒子濃度, 當平衡成立時, 由上層至下層, 因重力而漸增大。換言之此分散系之分布似於地表上空氣層之分布,

其密度在地表上最大，漸上昇而減小。

今設分散系或懸濁液在於橫斷面積  $s \text{ cm.}^2$  之垂直圓筒內，設該系因重力影響而達於平衡。自圓筒底上  $h$  高度之單位容積內粒子數設為  $n$ ，因濃度隨高度增加而減少，故  $h + dh$  高度之粒子數為  $n - dn$ 。 $h$  高度時粒子之壓力，因  $nE_k = \frac{3}{2}PV$ ，故為  $\frac{2}{3} \cdot nE_k$ 。同樣  $h + dh$  高度時粒子之壓力為  $\frac{2}{3}(n - dn)E_k$ 。兩水平面之壓力差為  $-\frac{2}{3}E_k dn$ ，此壓力作用於  $s \text{ cm.}^2$ ，故作用於圓筒橫斷面積上之擴散力為  $-\frac{2}{3}sE_k dn$ 。因該系在於平衡，故此壓力差必為兩水平面上重力影響差之所平衡。設  $\phi$  為單一粒子之容積，其密度為  $d_1$ ，溶媒密度為  $d_2$ ，則作用於單一粒子上之向下引力為  $\phi(d_1 - d_2)g$ ，但  $g$  為重力加速度。兩水平面間液體容積為  $s dh$ ，故作用於兩水平面間全數粒子上之向下引力為  $ns\phi(d_1 - d_2)gdh$ 。此力與粒子欲均勻分布於溶媒全容積中之傾向相反對，或即與擴散力  $-\frac{2}{3}sE_k dn$  相反對而作用者也。當平衡時兩者相差，故

$$-\frac{2}{3}sE_k dn = ns\phi(d_1 - d_2)gdh \dots \dots \dots (2)$$

設  $n_0$  及  $n$  各為相離  $h$  單位之兩面間所有單位容積內之粒子數，則

$$\frac{2}{3}E_k \ln \frac{n_0}{n} = \phi(d_1 - d_2)gh \dots \dots \dots (3)$$

以 (1) 式之  $E_k$  值代入於 (3) 式得

$$\frac{2.303RT}{N} \log \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3}\pi r^3 g(d_1 - d_2)h \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式中若知  $n, n_0, d_1, d_2$  及  $r$ ，則可計算亞佛加德羅常數  $N$ 。但此時假定略去電荷之影響。

$d_1$  之測定可就各情形時用適宜方法。例如藤黃時，將粒子乾燥於  $110^{\circ}\text{C}$ . 使成一定之量，再熱於高溫，製成黏稠液。冷卻之使成爲玻璃狀之固體，將此固體懸垂於已知密度之碘化鉀中而測定其密度。

$n$  及  $n_0$  之測定法，乃用具有測微計之顯微鏡。高  $0.1\text{ mm}$ . 之室中盛以溶液，將顯微鏡之焦點合於各種深度，數其各深度處視野內之粒子數。由任意二水平面上粒子平均數，可知  $\frac{n_0}{n}$ 。次測定粒子之半徑時潘侖氏曾用史篤克氏之式。

由上所述，潘侖氏計算  $N$  之值。藤黃時其值爲  $N=6.9 \times 10^{23}$ ，乳香時其值爲  $N=7.0 \times 10^{23}$ 。

### 第三節 膠質粒子之單位與其大小

亞力克山達 (Alexander) 氏 (1926 年) 曾謂哲學教示下之真理於吾人。即吾人對於物質之極小單位，又對於極大之宇宙，皆不能描出其形態者。蓋兩者皆爲無限故也。然吾人就實際所能觀察之世界以外，仍用種種方法，努力於發見極小與極大之世界。關於此極小之世見可解說之如次。

成爲一個獨立相之實有物質，其最小單位爲質子 (proton) 及電子 (electron)。以質子爲核而配列電子於其周圍，作成原子 (atom)。故原子已爲複雜之單位，可視爲第一次複雜體。

由從來化學之所示，則原子結合而作成更複雜之分子 (molecule)。故分子可稱爲第二次複雜體。但對於分子之真相，尚有疑義。據勃拉克 (Bragg) 用 X 線分光計 (X-ray spectrometer) 之研究，則食鹽結晶中

各 Na 原子爲 6 個之 Cl 原子所包圍。此等原子成有規則之一定空間格子 (space lattice) 之排列。倫克妙 (Langmuir) 氏謂結晶實等於一個之大分子云。從來化學者所用食鹽分子式 NaCl 不過一個之假定單位，由此所表示之分子可謂爲化學者之分子 (chemist molecule)。

今姑認此假定單位爲實在，但此分子尙爲副原子價所結合而成大分子羣。又分子之結合爲不可逆時，成爲重合，另作成大重合分子。此等分子之結合體，較分子更複雜，可稱爲第三次複雜體。此分子結合體可視爲有相當之各種大小也。

分子集合體之大小因其組成之分子種類及分子數而異。若其大小在於  $1\ \mu\mu$ — $100\ \mu\mu$  之範圍內時，可以超顯微鏡觀察之，又或可由其起因於分子大小之種種特性而辨認之。此種粒子由定義上可稱爲膠質粒子，乃第四次複雜體也。

此種粒子更相集合而更大，但可作成膠質範圍內之粒子。前者若稱爲第一次膠質粒子，則後者可稱爲第二次膠質粒子。第一次膠質粒子，其成爲單位之安定性較高，但第二次膠質粒子上若加以不甚激烈之處理，可分裂爲第一次膠質粒子。此第二次膠質粒子可稱爲第五次複雜體。

膠質粒子若更集合而成大粒時，可以顯微鏡或肉眼目睹之。

由上所述，則膠質粒子由分子之集合體或結合體而成。將金，銀，硫化砷，氫氧化鋁等之膠質溶液與此等物質之真溶液相比較之，可易知此等物質之膠質粒子爲分子之結合體或集合體而成。例如某種之金膠質至少由金原子 (原子量 = 197.2) 300 個結合而成。又 7.5%  $As_2S_3$  之懸膠質粒子，其半徑爲  $5 \times 10^{-6}$  cm.，但可視爲含有  $3 \times 10^6$  個之分子。

但對於大分子量化合物之膠質粒子，則關於粒子之組成，尙有疑問。例如澱粉，纖維素，蛋白質，橡皮等，常成爲膠質之物質，則膠質狀態可視爲此等物質之常態。因之可疑爲分子本身或已成爲膠質粒子之大小。

茲就此等物質中研究較進步之纖維素論之。纖維素之構造單位爲葡萄糖，但關於葡萄糖構成纖維素之狀態尙有諸說。海斯 (Hess) 氏謂葡萄糖於分子內起脫水縮合而成纖維素，卡勒 (Karrer) 氏謂二分子之葡萄糖結合而成之二糖  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (cellobiose) 起分子內之脫水結合而生纖維素云。據此等之說，則纖維素之分子或相當於分子之物，其分子量較小。但無水葡萄糖或無水二糖，其凝着力均強。多數分子相凝集而作成纖維素之膠質粒子。故纖維素之膠質粒子乃由多數小分子所凝集之多分子而成，與金，硫化砷等之膠質粒子有同樣之組成。

然梅安 (Meyer) 馬克 (Mark) 等氏之說則與上相異。謂纖維素乃由葡萄糖之 50—100 分子經糖原質 (glucoside) 式之化合所成之長鏈狀體而成。此長鏈狀體之 50—100 個相平行凝着，作成膠質粒子。其大小約寬  $50 \text{ \AA. U.}$ ，長  $500 \text{ \AA. U.}$ 。據梅馬二氏之說，則纖維素之分子或相當於分子之物非甚小，而此等之集合體即成膠質粒子。

更據史篤定克 (Staudinger) 氏之說，則纖維素分子由極長之葡萄糖化合鏈而成，膠質粒子即不外乎此纖維素分子云。

對於纖維素之上列各說，議論紛紜，莫衷一是。對於澱粉，蛋白質，橡皮等亦復如是。此等膠質粒子究由分子集合體而成，抑由分子自身而成，此問題苟此等物質之分子未決定時，恐不能判明之也。又或假定分子之意義爲曖昧時，則此等物質獨立體之最小化合單位苟未明時，則膠

質粒子究自一個化合物而成，抑自化合物之集合體而成，恐難判明之也。

此等疑問對於染料，肥皂等亦有之。染料等類，其分子量小者，易知其作成真溶液，但分子量大者，有作成膠質溶液之傾向。

由今日之常識言之，則膠質粒子視為由多分子而成，最為妥當。懸膠質中當然有分子狀之分散者，但至少成為膠質狀態之部分可視為由多分子而成。就蛋白質之膠質溶液視之，則雖有分子狀分散之部分。但膠質之成為粒子之部分，顯然為多分子也。

由分子集合體所成之膠質分散相稱曰胞粒(micelle)。但胞粒之正確定義因學者而異。例如杜克洛(Ducleaux)氏謂超微粒子與吸着分子之羣稱曰胞粒，麥克朋(McBain)氏謂重合游子之含水單位稱曰胞粒。但最近用胞粒表示分散相，因之分散媒可稱曰胞粒間液體(intermicellar liquid)。

#### 第四節 膠質粒子之組織與形狀

膠質粒子之組織與形狀，前曾述及粒子為非結晶體而成球形。或又有謂粒子皆成結晶質者。或據超顯微鏡下種種異常現象之研究，則膠質粒子自球形外尚有圓盤狀，板狀，棒狀等特異形狀，且構成粒子之極微結晶有時為不規則之配列，有時取定位，而為有規則之排列。

傅勞因特里(Freundlich)氏(1925年)所論非球形粒子之懸膠質，其對於膠質粒子之組織及形狀之意見如下。

先就五氧化釩懸膠質觀察之。將釩酸鉍與稀鹽酸混和後，濾過其所生之五氧化釩之毛狀沉澱，使與液分離之，若以水洗滌，則沉澱即開始



通過濾紙。故將沉澱與適量之水共同激烈振盪時，則可得美麗之赤褐色透明懸膠質。新生成之懸膠質，通常無任何證據，可說明其粒子之不為球狀。但懸膠質放置經長時間後，則粒子之一定構造漸次明瞭。充分經過長時間後，則為布朗運動之棒狀粒子。於超顯微鏡下可直接見之。此棒狀體之長度有達  $1\mu$  以上者，但寬度極小，僅屬超顯微鏡之範圍，故普通顯微鏡下不能視之。若粒子更小，則超顯微鏡下，不能見連續性之反射光，而僅見閃光。此閃光之原因可論之如次。即光線投射於棒狀粒子時，若光之方向與棒狀粒子之長軸成直角，而棒狀粒子於視野內成水平時，則粒子可得見之。若光線方向與長軸平行，或長軸垂直於視野時，則不見粒子，縱令見之，亦不明瞭。因粒子為布朗運動，故於視野中取種種位置。若達於上述之適宜位置，則呈閃光而映於眼中。若於其他位置，則不能見之。此即呈閃光之理由。因之超顯微鏡下放閃光之粒子，必呈棒狀，或至少必不為球形。

五氧化釩呈馬喬拉那現象 (Majorana phenomena)。馬喬拉那現象者，1902 年為馬喬拉那氏所發見。盛有五氧化釩懸膠質之容器置於磁場內，將光線沿垂直於磁力線之方向投射之，則液層宛如依軸之平行方向切取等軸結晶，而置其軸於磁力線之平行方向上之薄片。即懸膠質於上記狀態下，在磁場內示特有之雙折射。若用電流以代磁力，亦呈同樣結果，又將懸膠質以機械方法流動之，亦呈同樣之結果。

說明此等現象時，必須視粒子為棒狀。且其長軸與磁力線，電流方向及流動方向相平行。且粒子宜視為結晶質。粒子之是否為結晶質，可將粒子用超濾過法濾過後，由德拜薛勒之 X 線分析法決定之。金，銀，

氫氧化鋁等膠質粒子，雖較粗大之結晶稍不鮮明，但亦示明瞭之干涉圖，故可證明其為結晶質。

但氫氧化鋁，氫氧化鐵等沉澱，若使急激生成時，成為非結晶質。此原因在於凝集速度與定位速度間之關係。急速沉澱時，凝集速而分子無取定位之餘暇，成為亂雜之配列，故卒成非結晶組織。但非結晶質之懸膠質長時放置時，則分子取定位而成結晶質粒子。

膠質粒子因其生成方法，可為結晶質而亦可為非結晶質。此現象可由次之實驗證明之。色素中之 benzopurpurine 及 cotton yellow 可作成非球形粒子之懸膠質。此等色素之濃厚溶液，為具有雙折射等結晶性現象之棒狀粒子所成，但其稀薄溶液則不呈雙折射現象。然稀薄溶液中加以電解質，使起溷濁，則因添加電解質之方法，或呈雙折射，或不呈之。色素膠質有負電荷，若加以陰向游子而使起凝集時，若添加量少，則凝集速度小，其懸膠質呈雙折射。然添加多量之陰向游子，則起急速之凝結，雖以水洗而使解膠為懸膠質時，亦不示雙折射。即急速凝結時，凝結體中之粒子取亂雜位置，雖解膠之亦不示雙折射。但徐徐凝結時，粒子取定位配列，而示雙折射。

要之膠質粒子乃由結晶質分子之集合體而成，因其集合狀態之如何，或為結晶性之膠質粒，或為非結晶性之膠質粒。即分子有定位配列時，粒子為結晶性，分子為不規則之雜亂集合時，粒子無結晶性。此關係對於由懸膠質所變成之凝膠質中亦有之。例如人造絲之製造時，絲之強度，因膠質粒之定位配列而增大。

關於粒子之形狀，則金，銀，鉑，硫化砷，乳香等呈球形或近於球形。

放置甚久之氫氧化鐵，與青色金成板狀。五氧化鈮，錳酸， benzopur-purine, aniline blue, cotton yellow 等之色素，纖維素，橡皮等則成棒狀。

### 第五節 膠質粒子大小之測定

膠質粒之大小依普通定義為  $1\mu\mu$ — $100\mu\mu$ ，但縱使為同一物質，然粒之大小，因其懸膠質之生成法而異。

膠質粒之大小，其測定法不能應用分子量之測定法。即用普通方法，測定溶液之蒸汽壓或冰點下降或滲透壓而計算膠質分散粒之量時，不能得與分子量相當之粒子量也。

懸膠質中之電解質游子，不能完全除去之。此等游子對於蒸汽壓，冰點及滲透壓之影響與膠質粒子相同，或更甚之。故膠質粒之作用反為所掩蔽者。

縱令游子可完全除去而僅有膠質粒存在時，然粒子自身之影響極小。例如 1 l. 水中溶解  $6 \times 10^{23}$  之分子時，冰點下降為  $1.86^\circ\text{C}$ ，但若假定此等單位之 10000 個結合而為膠質之一粒時，則因此所起之冰點下降不過  $0.000186^\circ\text{C}$ ，其殘留游子之影響反較大。以上方法中所常用之測定法乃以棉膠 (collodion) 為半透膜，於不顯游子影響之條件下，測定濃溶液之外觀上滲透壓。根據此法，曹倫遜 (Sorensen) 氏得卵黃白之粒子量為  $34000\mu$ ，阿竇 (Adair) 氏得血色素 (hemoglobin) 之粒子量為  $67000\mu$ 。

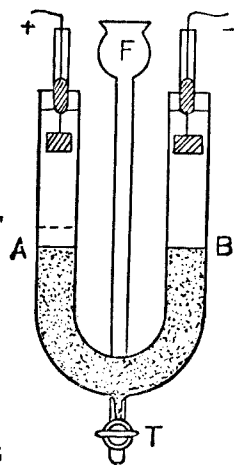
膠質粒子量之測定法，大多用下述諸法中之一者。第一為機械方法，

用史篤克式，由粒之沉降速度以計算之。沉降速度小者用電流或超遠心力（見第七章第十節），又或用擴散速度（見第七章第六節）。更或用已知大小之孔之濾紙，施以超濾過（見第七章第十節），或用已知滲透性之膜，施行滲透分析，亦可知粒之大小之概值。第二為光學方法，由布朗運動，丁鐸爾光線之強度，X 線干涉圖上線之寬度等以計算或推算之。茲就此等方法中較為可信用而他節所未述者，述其概要如次。

1. 用顯微鏡之直接測定 小密度之某種物質，其懸濁液之粒子，可用顯微鏡之測微目鏡，直接測定其大小。對於顯微鏡所不可視之小粒子，則有可用潘侖氏方法者。藤黃溶液微帶酸性時，分散粒有凝結而為鏈狀者。此時測定鏈之長度，計算其中所含粒數，可直接求得粒之直徑。但此種測定法對於大多數情形，不能應用。

2. 用沉降速度之測定 若粒大而可觀察其沉降現象時，則由史篤克法以計算粒之半徑。若粒小而不能由重力沉降時，可應用電力或離心力，以使起沉降。

白登(Burton)氏用第 74 圖之 U 管，測定電場內粒之移動，由此以計算粒之大小。U 管中之一部盛以分散媒，其下盛有溶液 *ATB*，自漏斗 *F* 及 *T* 塞注入之。浸入鉑電極於上部之分散媒中，於一定時間內保持其一定電位差。電位差於一方向上保持 10 分間，再於其反對方向保持 20 分間，取最後 20 分間 *A* 及 *B* 處移動之平均。此操作期間內，大多膠質之表面 *A* 及 *B* 處微起沉



第 74 圖

降。不通電流時，粒子因其布朗運動，不為重力所沉降，但為電場所上下移動時，則粒子受重力與電力之兩種作用，一方之管中上昇而他方之管中下降。上昇時其上昇力為電力與重力之差，可以

$$\text{電力} - \frac{4}{3}\pi r^3(d_1 - d_2)g$$

表之。下降時其下降力為電力與重力之和，可以

$$\text{電力} + \frac{4}{3}\pi r^3(d_1 - d_2)g$$

表示之。

設  $t$  時間內下降  $x$  cm.，則由史篤克式即

$$\frac{x}{t} = v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(d_1 - d_2) g r^2}{\eta}$$

可計算粒之大小。此法可應用於半徑  $10^{-5}$  cm. 以下之粒子。

斯凡得保 (Svedberg) 氏之方法應用遠心力而增強其沉降。第 75 圖中遠心力機之  $AB$  管，以高速度迴轉於  $PQ$  軸之周圍時，則作用於膠質粒  $O$  上之力為遠心力

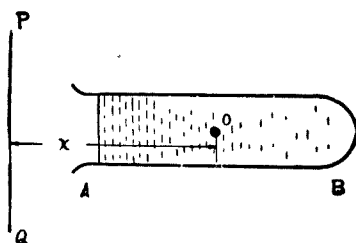
$$\frac{4}{3}\pi r^3(d_1 - d_2)w^2x$$

但  $w$  為管之角速度， $x$  為粒子  $O$  至迴轉軸之距離。然摩擦力為

$$6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

故對於均一運動，由上之兩式得

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{r^2(d_1 - d_2)w^2}{\eta} x$$



第 75 圖

此式與史篤克氏之沉降式相類似。若  $t$  時間內粒子自  $x=x_1$  移動至  $x=x_2$ ，則由積分得

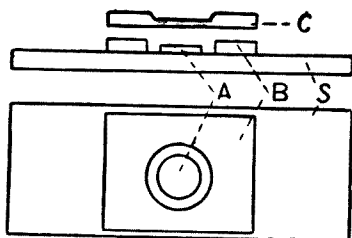
$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(d_1-d_2)}{\eta} \cdot w^2 \int_0^t dt$$

$$\log \frac{x_2}{x_1} = \frac{2}{9} \cdot \frac{v^2(d_1-d_2)}{\eta} \cdot w^2 t$$

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \log \frac{x_2}{x_1}}{(d_1-d_2)w^2 t}}$$

此方法之應用範圍較廣。

3. 由單位容積中粒子數而算出之法 最簡單之方法乃用血液計算器 (haemocytometer)。第 76 圖示特別之顯微鏡臺片 (slide)，玻璃板上固定圓錐柱  $A$ ，其周圍置以玻璃板  $B$ ， $B$  與  $A$  之上面高度有 0.1 mm. 之差。



第 76 圖

因之將  $C$  板置於  $B$  上時， $A$  之上面與  $C$  間有 0.1 mm. 之空隙。 $A$  上面之中央部刻有每邊 0.1 或 0.05 mm. 之正方形。將膠質溶液之一滴置於  $A$  上，蓋以  $C$  板，則過剩溶液流入於  $A$  周圍之溝中，而  $A$  之上面留有 0.00025 mm.<sup>3</sup> 之溶液。將顯微鏡之目鏡上下移動之，則厚 0.1 mm. 層中所有粒子之全部均可入於視野內。若溶液充分稀薄時，可讀取 1 mm.<sup>3</sup> 中之粒子數。次示實驗之一例如下。

100 c.c. 中含 6.8 mg. 之銀溶液以蒸餾水稀釋之，使成爲 100 倍

之溶液。今將其一滴觀察之，設  $0.1 \text{ mm.}^3$  中有平均 300 個粒子，則原液  $1 \text{ cm.}^3$  中有  $3 \times 10^8$  個粒子。其重量為  $6.8 \times 10^{-6} \text{ g.}$ 。設銀粒子之比重為 10.5，則溶液中粒子之平均容積為  $2.2 \times 10^{-14} \text{ c.c.}$ 。若粒子為球形，則平均半徑  $r$  可由  $\frac{4}{3}\pi r^3 = 22 \times 10^{-16}$  得  $r = 1.7 \times 10^{-6} \text{ cm.}$ 。

次用超顯微鏡，可測定分散度更高之粒子大小。以超顯微鏡所視之粒子，非為粒子本身，乃為粒子上所起之干涉環，故不能直接以此視為粒之大小。但若已知單位容積中之粒子數  $n$ ，粒子量  $m$  (g.) 及粒之比重  $d$ ，且假定粒子為球形，則粒之半徑  $r$  可由

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi nd}}$$

計算之。例如 100 c.c. 中含 Ag 6.8 mg. 之懸膠質稀釋為 100 倍，設其 0.01 c.c. 中含 300 粒，銀之比重為 10.5，則粒之半徑為  $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm.}$ 。

測定親水懸膠質之粒子大小時，有用電的黏性及電泳之方法者。例如取澱粉溶液，各添加相異濃度之二種電解質，測定其各黏度。兩黏度當滿足於史穆留可斯基 (Smoluehowski) 之黏度式

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \phi \left[ 1 + \frac{1}{k\eta_0 r^2} \left( \frac{\zeta D}{2\pi} \right)^2 \right]$$

但  $\eta_s$  及  $\eta_0$  各為溶液及溶媒之黏度。 $\phi$  為分散質之容積， $k$  為比傳導率， $r$  為粒之半徑， $D$  為誘電常數， $\zeta$  為二重電層之電動勢。

次測定同一懸膠質之電泳速度  $u$ ，則由

$$\zeta = \frac{6\pi\eta}{HD} \cdot u$$

可求  $\zeta$  之值。但  $H$  為電位差  $E$  以電極距離  $l$  除得之值即  $\frac{E}{l}$ 。

將  $\zeta$  之值代入上式，消去  $\phi$  後可求  $r$  之值。澱粉時  $r=14 \mu\mu$ 。

此澱粉粒子之大小乃含有水膜者。但由黏度測定之結果可計算此水膜之量。澱粉乾燥時之量與直徑  $6 \mu\mu$  之粒子相當。

## 第六節 擴散

水上徐徐注以比重更小之醇時，則水上升而入於醇中，醇下降而入於水中。不相混合之水與醚相接觸時，兩者於其境界面上相互侵入。水與糖液相遇時，糖液或糖亦浸入水中。凡二種液相接觸時所起互相混合之現象稱曰擴散 (diffusion)。此擴散之原因乃在於分子之運動。

關於擴散速度有費克(Fick)定律。即如次式。

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt$$

但  $dm$  爲橫斷面  $q$  兩側之濃度差等於  $\frac{dc}{dx}$  時每  $dt$  時間內通過該橫斷面之物質量。故擴散常數  $D$  等於濃度差爲 1 時，單位時間內通過單位橫斷面之物質量。

愛因斯坦(Einstein) 氏謂  $D$  與布朗運動之平均移動距離  $\bar{\Delta}_r$  有密切關係，其關係式如次式所示云。

$$D = \frac{\bar{\Delta}_r^2}{2t}$$

且

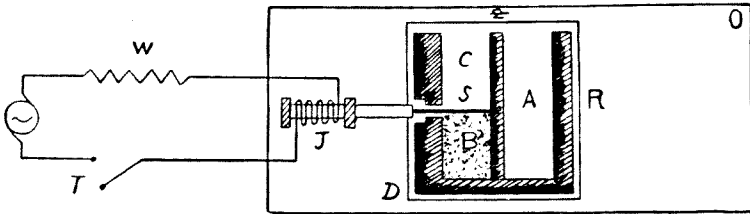
$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

但  $R$  爲氣體常數， $T$  爲絕對溫度， $N$  爲亞佛加德羅數， $\eta$  爲分散媒質之黏度， $r$  爲分子或粒子之半徑。



斯凡得保(Svedberg)氏用金懸膠質以試驗上式。得證明金粒子之行動宛如大形之分子，其粒愈大者擴散常數愈小。

弗斯(Furth)氏之擴散測定裝置如第 77 圖所示，擴散室  $D$  以  $Z$  壁二分之，其左方之室更以  $S$  桿分為  $B, C$  二室。 $B$  中盛以染料溶液， $C$  中盛以純溶劑。開始擴散時，用電磁器  $J$  除去  $S$ ， $A$  室中盛以染料之稀薄溶液，以此色用為標準色。用移動式顯微鏡以觀察此擴散之進行。



第 77 圖

擴散係數當然因各物質而異，茲示其數例如下。

擴散係數與粒子直徑

物 質	擴散係數 $D \cdot 10^5 (20^\circ C.)$	分 子 量		粒之直徑 " $\mu$ "	觀 測 者
		用他法之測定	自 $D$ 算得者		
脲	100	60	40	0.34	Öholm
甘 油	73	92	91	0.51	„
苯二酚-(1, 3) (resorcin)	66	110	111	0.56	„
蔗 糖	38	342	337	0.98	Graham Stephan
金 懸 膠 質					
伊 奴 林 (inulin)	14	{ 973? 2612?	2430	2.65	Öholm
糊 精	10.5		4440	3.57	„

可溶澱粉	7	10000	5.36	Öholm
胃液素 (pepsin)	7	10000	4.60	Herzog
牛胃醇 (lab)	6.6	11200	4.88	„
卵蛋白	5.9	14200	5.46	„
苦扁桃醇 (emulsin)	3.6	37700	8.88	„
轉化醇 (invertin)	3.3	44900	9.76	„

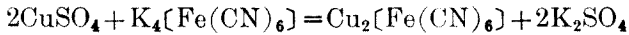
擴散可應用於膠質粒大小之測定。尤以對於超顯微鏡等方法所不能適用之親液懸膠質可應用之。日人山家信次氏實驗各種硝酸纖維素粒在溶劑內之擴散，而測定其大小。絕對分子量或絕對粒子量雖不能得，但由此可易於比較粒子大小之大概。硝酸纖維素受熱，光等外界作用而減小其分散粒或胞粒之大小，此減小之過程亦可由此而得明瞭比較之。且胞粒之崩壞與黏度，安定度，彈性凝膠質之強伸度間所有之關係，亦可由此知之。但擴散受溫度，動搖等條件之銳敏影響，故實驗時宜特別注意之。

### 第七節 滲透壓

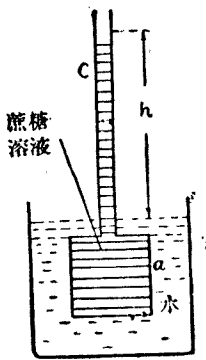
使溶液與溶媒相接觸，例如蔗糖水溶液與水相遇時，即起擴散，蔗糖分子向水內移動，水分子向糖液內移動。最後兩者間濃度相同一而成均質溶液。然以不通過糖分子而通過水分子之半透膜將蔗糖水溶液與水隔離之，則蔗糖分子不入於水。而水分子可自水側混入於糖液之側。此現象稱曰滲透 (osmose)。

滲透之實驗時，盛稀薄硫酸銅溶液於素燒之圓筒形器內，浸於黃血

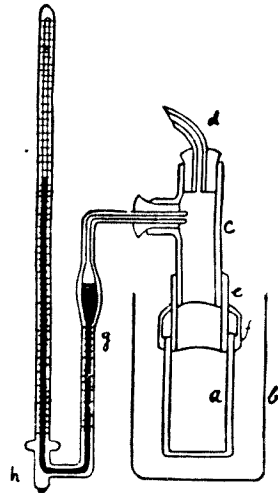
鹽溶液中凡數日間，則由下之反應，生亞鐵氰化銅(copper ferrocyanide)之沉澱膜於素燒細孔內。



此薄膜可通過水而不通過蔗糖分子，即為半透膜。將一定濃度之蔗糖溶液，盛於此素燒筒中，浸於水內，即起上述之滲透現象。第 78 圖中 *a* 為有半透膜之素燒，*b* 為盛水之容器，*c* 為玻璃管。*a* 中盛以稀薄之蔗糖水溶液，即起滲透現象。半透膜內之蔗糖溶液不能浸出於外部，而為由外部浸入之水所稀釋，增加其容積，故液頭上昇，達一定高度 *h* 而停止，此時即成平衡。



第 78 圖



第 79 圖

第 79 圖亦為一種之實驗裝置。*a* 為有半透膜之素燒容器，*b* 為溶劑容器，*gh* 為壓力計，內盛水銀，*e* 及 *f* 為嵌合裝置，*c* 為連絡管。

第 78 圖中滲透達平衡時，相當於溶液柱 *h* 之水壓力自溶液側向溶

媒側加於半透膜上。因之溶媒之滲透可被阻止。此壓力稱曰滲透壓 (osmotic pressure)。換言之，溶液與溶媒隔半透膜而相接觸時，防止溶媒侵入於溶液中之壓力，除原有溶液內壓力外，須另加相當於高  $h$  之溶液柱之水壓力，此壓力即為滲透壓。一般所謂滲透壓以水之靜壓力表示之。

滲透壓之測定，有邳弗 (Pfeffer) 氏之有名實驗。邳氏謂蔗糖溶液之滲透壓，隨其濃度之增加及溫度之上升而增加。但邳氏之實驗稍有不正確之處，其後毛斯與傅拉善 (Morse and Frazer) 兩氏，再行其實驗，而得更正確之結果。次示其實驗結果如下。

0°C. 時各種濃度之蔗糖溶液之滲透壓實測值及計算值

濃度 $C$ g-mol/l.	濃度 $C'$ mol/水1000g.	滲透壓(atm.) (對於濃度 $C$ 之計算)	滲透壓(atm.) (對於濃度 $C'$ 之計算)	滲透壓(atm.) 實測值
0.098	0.1	2.20	2.24	2.4
0.192	0.2	4.31	4.49	4.72
0.370	0.4	8.30	8.97	9.44
0.533	0.6	12.00	13.50	14.38
0.686	0.8	15.4	17.9	19.48
0.827	1.0	18.6	22.4	24.83

各溫度時蔗糖 0.029 mol 溶液之實測及計算值

°C.	滲透壓 (atm.) 實測值	滲透壓 (atm.) 計算值
6.8	0.664	0.665
14.2	0.671	0.682
22.0	0.721	0.701
32.0	0.716	0.725
36.0	0.746	0.735

方霍甫 (Van't Hoff) 氏由邳弗氏之結果，發見溶液中溶質之性質與氣體之性質極相似，并謂滲透壓與氣體壓乃相似者。就前表之實驗視之，則溫度一定時，滲透壓  $P$  與濃度  $C$  之關係為  $\frac{P}{C} = \text{常數}$ 。然濃度與一定量之溶質所溶解之溶液容積成反比例。故用  $\frac{1}{V}$  以代  $C$ ，因之  $PV = \text{常數}$  之關係可成立。此關係與氣體之波義耳定律相似。又溫度與滲透壓之關係亦與氣體之給呂薩克定律 (Gay-Lussac's law) 相似。方霍甫氏由上之二點，將理想氣體時氣體壓與氣體容積之關係，應用於稀薄溶液，得下之關係式

$$PV = R'T$$

但式中  $P$  為滲透壓， $V$  為含 1 mol 溶質之溶液容積 ( $l.$ )， $T$  為絕對溫度， $R'$  為相當於氣體常數之一常數也。

氣體常數為  $0.0821 l.-\text{atm.}$ ，但據方霍甫氏則滲透之溶液常數亦略同此值。由邳弗氏之實驗，1% 蔗糖溶液之滲透壓，在  $0^\circ\text{C.}$  時，為  $0.649 \text{ atm.}$ ，但 1% 溶液等於  $34,200 \text{ c.c.}$  或  $34.2 l.$  中含有蔗糖 1 mol. 之溶液。因之以此值代入上式，得

$$R' = \frac{PV}{T} = \frac{0.649 \times 34.2}{273} = 0.0813 l.-\text{atm.}$$

此  $R'$  之值與氣體常數  $R = 0.0821 l.-\text{atm.}$  極近。方霍甫氏由此  $R'$  與  $R$  相等之事實，謂溶液中溶質之滲透壓乃與該溶質成爲氣體而存在於與溶液容積相同之容積中時所呈之壓力相同云。但此時溶質所占之容積，須較溶劑所占之容積極小而可省略者，即須爲極稀薄之溶液也。

氣體 1 mol 在  $0^\circ\text{C.}$  與  $760 \text{ mm.}$  壓力下，占有  $22.4 l.$  之容積。同

樣，溶解 1 mol 之物質而稀釋其溶液至 22.4 l. 時則呈 1 atm. 之滲透壓。換言之，各物質之 mol 量，或比例於 mol 之量溶解於同一溶劑之同一容積內，則得同一之滲透壓。若以  $n$  mol 代 1 mol，則  $PV = RT$  之式成爲  $PV = nRT$ ，設  $g$  爲 1 l. 中溶質之克( $g.$ )數， $M$  爲分子量，則  $n = \frac{g}{M}$ ，故

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

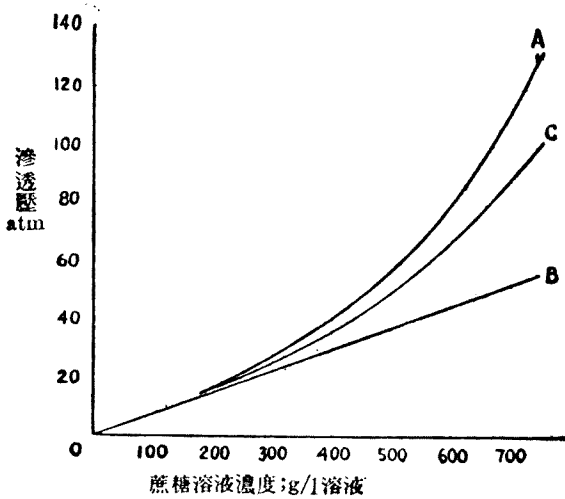
或

$$M = \frac{gRT}{PV}$$

但式中  $P$ ,  $V$ ,  $g$ ,  $R$ ,  $T$  爲已知，故可測定分子量。然滲透壓之測定極困難，故一般測定分子量時，用與滲透壓有比例關係之蒸汽壓，或冰點降下等。膠質之滲透壓應用於膠質粒子大小之計算。

溶液中之濃度大時，滲透壓之實測值與其計算值間，相差較大。第 80 圖示蔗糖溶液  $0^{\circ}\text{C}$ . 時之滲透壓，但  $A$  爲實測結果， $C$  爲  $PV = RT$  中之  $V$  表示含蔗糖 1 mol 之溶劑容積時，所算得之值， $B$  爲  $PV = RT$  中之  $V$  表示含蔗糖 1 mol 之溶液容積時所算得之值。由圖可知實測值與計算值之相差，隨濃度而同增加也。此原因乃因溶液非爲理想溶液，但更明瞭之說明尙付缺如。濃溶液時，使濃度與滲透壓之關係與實測值相一致之實驗式亦有之，茲從略。

關於滲透壓之成因，諸說紛紜。自運動學上說明之，則謂溶液內之溶質分子宛如氣體分子而有分子運動，其結果與阻止分子運動之隔膜相衝突而作用壓力於其上。而溶媒侵入於溶液中之原因可說明之如次。當衝突於半透膜而被推斥之溶質分子與溶媒分子相衝突而再向膜前進

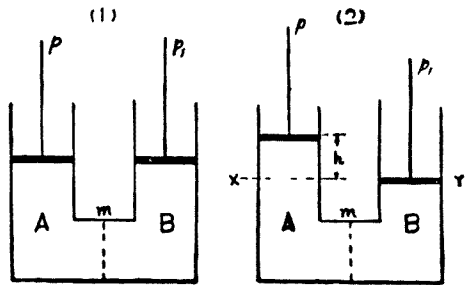


第 80 圖

時，因溶媒分子上所受之撞擊，溶媒全體向溶液內部移動。阻止此溶媒侵入時，必須稍加以水之靜壓力，此壓力即為滲透壓也。

此運動學上之說明中尚有以溶媒運動為主體之說明。第 81 圖(1)中同大二室  $A, B$  以半透膜  $m$  隔之。兩室上有活塞  $p$  及  $p_1$ ，今  $A$  與  $B$  中各盛以自由通過半透膜之純液體，即溶劑  $S$ ，其容積相等。壓力，溫度等條件在  $A$  與  $B$  中全同，故

溶劑  $S$  之分子運動，全體同一。於一定時間內有同數之分子各於膜之兩側，與膜衝突，即同數之分子自  $B$  侵入於  $A$ ，又自  $A$  侵入於  $B$ ，而起自由擴散。次取出  $A$  中溶劑，而盛以真溶液，



第 81 圖

此溶液乃溶劑  $S$  中溶有溶質  $T$  之  $C$  克(g.)。但假定溶質  $T$  不通過半透膜。此時  $A$  中  $S$  之分子數較  $B$  中為少。故溶劑與溶質間之牽引力若略去時，則  $A$  中  $S$  分子對於半透膜上之衝突較  $B$  中  $S$  分子之衝突為小。因之自  $A$  向  $B$  之擴散較自  $B$  向  $A$  之擴散為小。因此不平衡擴散之結果，溶劑自  $B$  流向於  $A$ 。嚴密言之，溶劑自  $B$  流向於  $A$  為外觀上之事實，實際上， $S$  分子自兩側相互擴散，最初自  $B$  向  $A$  之擴散較自  $A$  向  $B$  之擴散為大。但  $A$  中之稀釋繼續進行時， $A$  中  $S$  分子之衝突漸增加，最後擴散達於平衡狀態，自  $A$  至  $B$  之擴散與自  $B$  至  $A$  之擴散卒相同一。即  $A$  與  $B$  中之容積皆為一定。外觀上，液體自半透膜之一方向他方之流動即為滲透。

若活塞  $p$  與  $p_1$  當滲透時可自由移動，則  $A$  中之  $p$  上昇而  $B$  中之  $p_1$  下降，取 (2) 之位置。設  $A$  與  $B$  間之液面差為  $h$ ，則  $xy$  線上方， $A$  中液柱對於半透膜上，呈自左向右之水壓靜壓力，其壓力即等於  $xy$  線上方  $A$  液柱之重量。此壓力亦可視為阻止  $A$  中液體容積增加之平衡壓力。若平衡成立後，加重量於  $p$  上，則再起不平等之擴散，而達於他之平衡。 $p$  上置以適當重量時，可使  $A$  中容積與  $B$  中容積相等。相當於此重量之力為滲透壓之尺度。故滲透壓者可謂為防止溶液與純溶劑間所有溶劑分子之不平等擴散上所需之力也。

但滲透壓非為溶液中某物所作用之真實壓力，且單獨考慮溶液時，則滲透壓即不存在。溶液與溶劑隔半透膜而相接觸時，溶劑分子各自兩側透過隔膜之傾向差謂之滲透壓。

關於膠質之滲透壓曾有多數研究。但膠質之分散粒粗而分子量大，



故由前示滲透壓之式，可知其滲透壓卒至消滅或極低。例如潘侖 (Per-rin) 氏所作成之樹膠 (gutta percha) 懸膠質中，其外觀上分子量即粒子之比量，由布朗運動計算之得 30,000,000,000，故滲透壓在實際上可視為零也。黃金之懸膠質亦不呈滲透壓。各粒子縱令其為獨立行動，但計算上不過 0.1 mm. Hg 之壓力耳。據克萊德 (Kruyt) 氏，則由平均容積  $50 \mu\mu^3$  之粒子所成之金懸膠質，若 1 l. 中此大小之金粒有 1 g. 分散時，則 1 l. 中含  $10^{18}$  個粒子。設亞佛加德羅常數為  $60.6 \times 10^{22}$ ，則此常數乃表示金粒標準量或 mol 之分散粒標準數，因之  $10^{18}$  為 0.000002 mol，此量若存在於 1 l. 中，則理論上之滲透壓為水銀柱 0.037 mm.。相當於此滲透壓之冰點降下為  $0.000004^\circ\text{C}$ 。故膠質之滲透壓極微，在實際上不能測定之也。

但懸膠質亦有呈相當之滲透壓者。此時宜注意於電解質之存在。微量之電解質成為滲透壓之原因，此乃理論上與實際上皆所承認之事實也。用滲透分析或其他方法精製蛋白質時，滲透壓急激低下。黏膠纖維素 (viscose) 之滲透壓有時呈顯著之值，其原因可視為在於鈉鹽之存在。但此等鹽類若完全除去時，則懸膠質往往凝固。

要之膠質之吸着對於其滲透上亦有影響。半透膜之作用不僅為機械的效果或篩之效果，且吸着分散粒而生重大影響。膜面上若附有他物質時，則膜孔之電性等又生變化。

膠質之滲透壓與真溶液相比較，則呈特異之現象。例如滲透壓不達最大值而為一定，或達最大值後再下降而為一定值，又或因攪拌，振盪而異其值。真溶液之滲透壓與溫度相比例而上昇，但懸膠質則未必如此，

有時并呈相反之結果。

懸膠質中滲透壓之定量的正確度雖極低，但由此可知懸膠質之比較的分散度，故膠質之研究上常利用之也。

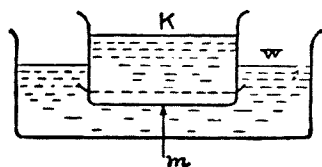
### 第八節 滲透分析

滲透分析 (dialysis) 者溶液中之物質通過隔膜而出於溶媒中之現象也。故滲透分析不外於凝膠質之薄膜內所起之擴散現象也。

膜為一定時則滲透分析速度與擴散速度成比例，但膜為相異時，則膜愈薄而膜內自由通路愈多且大時，滲透分析之速度亦大。

一般懸膠質之分散質，其粒大，故不通過隔膜。縱令其能通過，則速度亦必極小。然為分子狀分散之所謂結晶性物質，比較上可自由通過隔膜。故溶液中若膠質與分子狀或游子狀分散之非膠質共存時，則盛於膜內，浸於同一之分散媒中，膠質與非膠質可得分別，或將膠質自非膠質精製之。

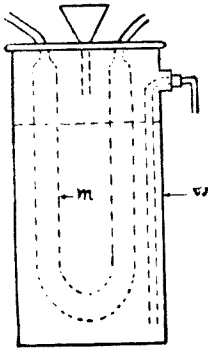
1. 滲透分析裝置 滲透分析器中克萊姆氏所使用者極簡單，如第 82 圖所示。玻璃容器中盛以水等分散媒  $W$ ，其中浸以玻璃容器，該器底上張以滲透分析膜  $m$ ，其中盛以懸膠質  $K$ ，此懸膠質若



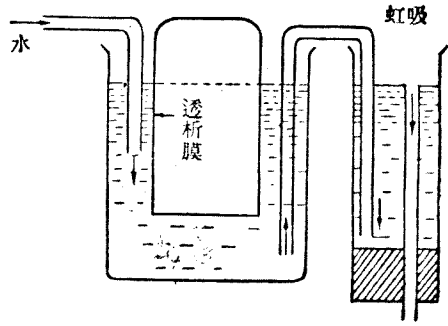
第 82 圖

用含有無機鹽類之純膠懸膠質，則鹽類通過薄膜，而純膠留於膜內，可得精製之。但此時因滲透作用，水擴散於膜內，而  $K$  被稀釋。

居奈 (Kühne) 氏之滲透分析器如第 83 圖所示。由玻璃圓筒及長



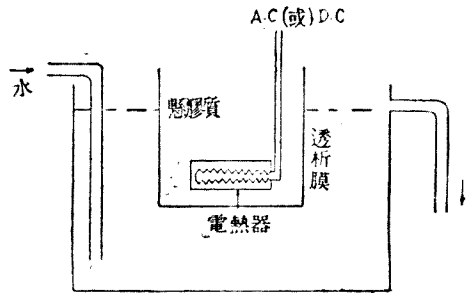
第 83 圖



第 84 圖

袋狀之滲透膜而成。盛分散媒於圓筒，盛懸膠質於膜內。圓筒之水可流去，故膜之內外常生濃度差，而滲透分析得完全進行。

第 84 圖示換水滲透分析之裝置，裝有虹吸管設備，更為便利。又若須加熱時，用第 85 圖所示之裝置。



第 85 圖

可支配滲透分析諸條件如下。即為隔膜之性質，對於施行滲透分析之液所用隔膜之大小，隔膜兩側之濃度差，滲透分析之溫度及隔膜兩側液之溫度差等。

隔膜材料，在動物質方面用魚之氣囊，牛馬豬等之膀胱膜及腸膜等。在植物質方面主用纖維素。在人造物方面用羊皮紙，棉膠即硝酸纖維素，

賽利德 (cellite) 即乙酸纖維素,賽珞芳等之膜。

隔膜對於膠質之不滲透性,可用色素溶液以試驗之。色素之滲透性隨分子量之增大而減小。例如甲基藍 (methylene blue),曙紅 (eosin), 甲基紫 (methylene violet), 專利藍 (patent blue) 等起迅速之滲透分析, ponceau, 結晶紫 (crystal violet), 中性紅 (neutral red) 等為徐緩之滲透分析, 剛果魯平 (Congo rubin) 為極緩慢之滲透分析, 夜藍 (night blue), 剛果紅 (Congo red), 鹼藍 (alkali blue) 等則不起滲透分析。

隔膜使非膠質起滲透分析之性質, 可用食鹽溶液等電解質對於水使起滲透分析, 測定其一定條件下所滲透分析之電解質量而比較之。例如普通所用之棉膠膜與羊皮紙膜於一定條件下比較之結果, 據斯凡得保氏如次表所示。

滲透分析膜之性質

棉 膠 膜		羊 皮 紙 膜	
滲透分析時間, 小時	殘存之電解質量	滲透分析時間, 小時	殘存之電解質量
0	205	0	193.5
$1\frac{1}{4}$	12.5	3	77.2
$2\frac{1}{2}$	2.5	6	36.8
$3\frac{1}{2}$	1.0	9	20.5
5	0.5	21	3.0
6	0.13	24	1.5
7	0.08	30	0.75
8	0.04	45	0.13
9	0.03	51	0.05
20	0.004	77	0.01

一般對於通過電解質之難易，以羊皮紙爲最劣，魚之氣囊爲最良，棉膠膜位於其中間。實際上因膜之強度價格等關係，以硫酸紙爲最多用者。分散媒若爲有機溶劑時，則有時以棉膠膜爲有效。

對於所欲滲透分析之液，滲透分析膜之面積愈大時，滲透分析速度亦愈大。工業上所用之滲透分析器對於此點尤須注意之。

滲透分析膜兩側之濃度差愈大時，滲透分析速度亦愈大。因之將膜兩側之液攪拌混合之，或常流去膜外之水而換以新鮮之水，使增大膜兩側之濃度差亦爲有效。

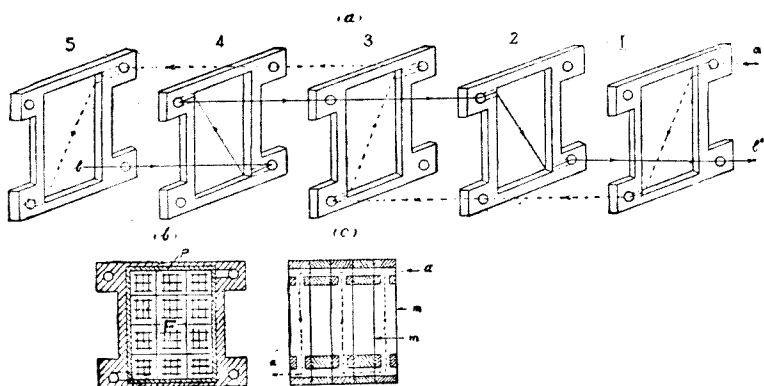
溫度之上昇亦使滲透分析速度增大。自  $20^{\circ}\text{C}$ . 增至  $30^{\circ}\text{C}$ . 時，滲透分析速度有可增爲 2 倍者。又增高懸膠質之溫度亦爲有效。

**2. 滲透分析之應用** 滲透分析在化學工業上，可利用之以分離膠質物與非膠質物。滲透分析之目的在於膠質物之精製與非膠質物之收回。純膠之精製屬於前者之例。用黏膠纖維素製造人造絲之工廠內，自使用於麥塞染色法(mercerization) 之鹼廢液，收回鹼時屬於後者之例。精製膠質時，盛有懸膠質之膜外分散媒可使自由流去，故其裝置較爲簡單，將上述滲透分析器適當改良之即可。但收回非膠質物即滲透於膜外之部分時，其濃度務使增高，故分散媒之量須有制限，而裝置上亦稍多複雜者。

次就用含水纖維素膠法製人造絲之工廠內自麥塞染色法之廢液收回鹼時之裝置說明之。此鹼廢液內通常含  $\text{NaOH}$  16%，半纖維素(hemi cellulose) 及其他有機膠質約 2%，而呈褐色。故施以滲透分析時，半纖維素及其他有機膠質殘留於膜內，取其膜外之鹼液，可得比較

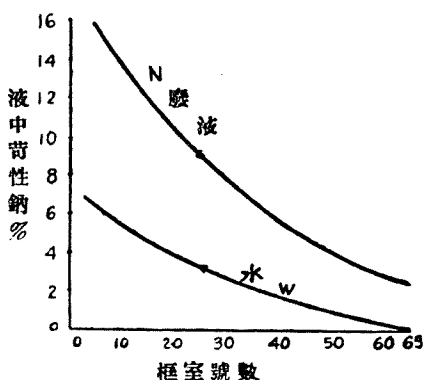
純粹之鹼溶液。

廢液之滲透分析機亦有種種，第 86 圖示海皮希 (Heibig) 氏之形式。此機與濾壓機 (filter press) 有同樣之構造。如該圖中 (b) 所示之鐵框為單位，共 66 個排列為 (c) 圖狀，而框與框間排列有半透膜  $m$ ，框之中央如 (b) 圖中  $F$  所示，嵌有格子形之板。此板可使液體自由通過，而支持各框間所插入之半透膜。半透膜可以  $p$  而插入於框間。框之四隅有孔，其對角線上之 2 孔由孔道而通於框之中央為半透膜所劃成兩側之室。廢液與水取 (a) 圖所示徑路而流通。即廢液自  $a$  入於框室 1，不入框室 2 而入於框室 3，此後經過 5, 7, 9, ……65 等奇數框室。水流方向與廢液所流方向相反，入於框室 66 後，經 64, 62, ……4, 2 等偶數框室而出。其間廢液與水常隔半透膜而相接觸，然兩者間常有鹼濃度之差，故鹼自廢液中通過隔膜而擴散於水，其有效膜面約  $2 \text{ m}^2$ 。鐵框 1 及 66 之外側各有鐵板，由其上之螺旋裝置，可將全部之框緊着之。



第 86 圖 海皮希滲透分析機

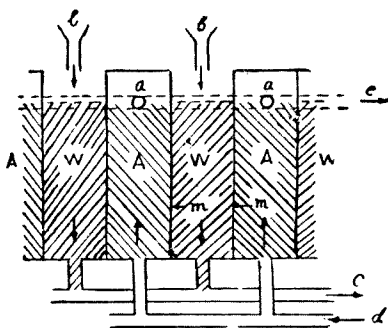
就此滲透分析機之工作一例視之，則各框內廢液中 NaOH 濃度之減少如第 87 圖 *N* 曲線所示，水中 NaOH 濃度之增如 *W* 曲線所示。半纖維素則殘留於廢液中。滲透分析之進行中水因擴散而入於廢液內稀釋之。



第 87 圖

海皮希滲透分析機中，通常含 NaOH 16%，半纖維素 2% 之廢液卒成爲 NaOH 0.5% 內外之液而出於機外，水中則約含 8% 之 NaOH 而出於機外。

第 88 圖爲多室式滲透分析機，由膜 *m* 所構成多數框室中，水自上方 (*b*)，廢液自下方 (*d*) 交互送入於框室。水流下於 *W* 室而



第 88 圖

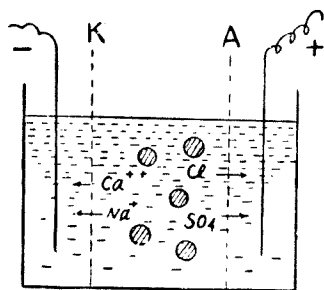
出於 *C*，廢液流上於 *A* 室自 *a* 孔而出於 *e*，水及廢液之流動極徐緩。水因滲透而自 *W* 室擴散於 *A* 室，因之 *A* 室內之液柱欲增加，但廢液因溢出而流去，且水室內水柱亦爲一定，故對於滲透膜上未加任何壓力。

此外尚有賽利尼 (Cerini) 式之滲透分析機。

隔膜可用羊皮紙，但賽利尼式則將綿布以硫酸處理之，膠化其表面後而用之。

3. 電解滲析 滲透分析中利用電解者稱曰電解滲析 (electro-dialysis)。由此可將游子, 分子或小膠質粒子與不能通過之膠質粒子分離之。第 89 圖示電解滲析之主旨, 以 *A* 膜及 *K* 膜將一室分隔為三室,

其中央盛以所欲電解滲析之溶液。左右兩室各盛以溶劑或分散媒。各浸以陰陽兩極, 而送以電流。若中央室所盛之溶液為含有電解質之懸膠質, 則電解時, 同時陽向游子例如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  等向陽極, 而通過隔膜, 入於陽極室, 陰向游子例如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  等向陰極而通過隔膜, 入於



第 89 圖

陰極室。中央室之電解質遂可除去, 但其量減少, 生充分之電位傾斜時, 膠質即起電泳, 因界面電位差  $\zeta$  而動於電場所指之方向。若能通過隔膜則繼電解後而出於左右兩室中之一, 若不能通過時, 則停留於中央室。

因之應用電解滲析時, 可除去膠質溶液, 凝膠質液體, 不溶性固體中之電解質, 以分離電解質與非電解質, 而各採集之。更利用電解滲析時所起之水解作用, 而得作成水解生成物。

電解滲析時須知隔膜之性質。例如植物性之膜多對於水帶負電, 此時雖正電荷之粒子易於通過, 而負電荷之粒子不易通過。又動物質之膜多對於水帶正電, 與上述者呈相反之結果。又因膜之組合不同, 中央室或呈酸性, 或呈鹼性。此等關係當施行電解滲析時所當注意之者也。

電解時所用電壓為 100—200 volt, 但溶液抵抗大時須用更高之電壓。其安培數甚小。電解滲析機之構造上, 須使膜之有效面積較大, 膜之



位置須固定，且電極室中之生成物常須除去之，故其構造稍複雜。

關於電解滲析有日本龜山直人等氏之數多研究。盛純膠（灰分 3.5% 其中主爲  $\text{CaCO}_3$ ）於三室器之中央室，以羊皮紙爲隔膜，盛蒸餾水於兩側之室中，以 200 volt 之電壓電解 7 小時，可精製成爲灰分 0.05—0.23%（主爲  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）之純膠。又羊皮紙上使  $\text{Cu}_2\text{FeCN}_6$  之沉澱附着後之膜，可通過鹽類而不通過糖類。以此爲隔膜，盛廢糖蜜於三室器之中央，盛水於兩側，施行電解滲析，則可除去廢糖蜜中之鹽類如  $\text{KCl}$ ， $\text{K}_2\text{SO}_4$ ， $\text{CaCO}_3$ ， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  等。即  $\text{K}^+$ ， $\text{Ca}^{++}$  等入於陰極室，放電而成鹼， $\text{Cl}^-$ ， $\text{SO}_4^{--}$  等入於陽極室。但上述之膜對於  $\text{NaOH}$  之抵抗力弱，故通碳酐於陰極室，使鹼成爲碳酸鹽。又此膜使陽向游子之通過較陰向游子爲困難，故中央室有成爲酸性之缺點。成爲酸性時，則起蔗糖之轉化，但在溫度  $40^\circ\text{C}$ . 以下，可防止之。又陽極隔膜上若用鉻純膠絹膜，則陽向游子之通過容易而近於中性。如是除去鹽類之廢糖蜜，可使蔗糖結晶析出，故本法可利用於工業上。

又水之清潔法亦可利用電解滲析。用鐵或鋅板爲陰極，用石墨或磁性氧化鐵爲陽極，用鞣皮爲陰極側隔膜，用帆布等織物爲陽極側隔膜，而施行電解滲析。則水中鹽類幾完全除去，而水得清潔成爲軟水也。

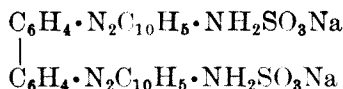
最後就電解滲析時所起水解作用，舉矽酸水溶液自矽酸鈉製成之例以說明之。以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  之水溶液爲陽極液，隔羊皮紙而與陰極室相對立，以鉑陽極施行電解滲析，則  $\text{Na}^+$  移向陰極室，若陰極室之水，常換以新鮮之水，則  $\text{Na}$  可全除去，而陽極室內可得矽酸水之膠質溶液。

如上所述，電解滲析之應用範圍甚廣，但電之價格不廉，故實際用

途目下尙有限也。

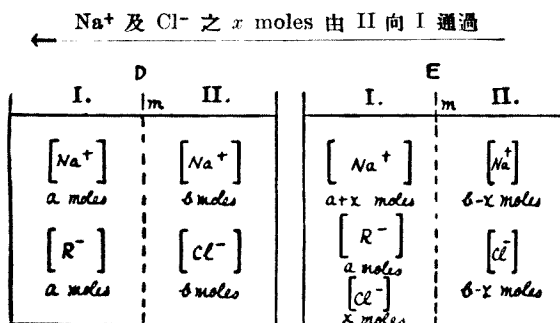
### 第九節 陶南氏之隔膜平衡

施行滲透分析時，若電解質由能擴散之游子與不能擴散之游子而成時，則呈陶南(Donnan)氏之隔膜平衡(membrane equilibrium)。陶南氏(1911年)將剛果紅之鈉鹽之膠質溶液施以滲透分析。剛果紅之分子式爲



此式略書之爲  $\text{Na}_2\text{R}$ ，若僅第一次解離爲必要時，可書爲  $\text{NaR}$ ，但  $\text{R}$  表示一價之帶陰電荷基。將剛果紅施以滲透壓實驗，則滲透壓與電解質濃度之關係不適從於一般定律。 $\text{R}$  在於溶液中雖成爲陽向游子但不滲透於隔膜。而平衡時游子之分布即取所謂陶南氏隔膜平衡之平衡狀態。

第 90 圖  $D$  中，於隔膜  $m$  之左右盛以剛果紅與食鹽之水溶液，但示其滲透分析以前之狀態。 $E$  中示其因滲透分析而達平衡後之狀態。



第 90 圖

D 中 NaCl 與 NaR 之濃度不必須為相同者，但須以同一單位表示之。隔膜雖可為  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  所通過，但不能為  $\text{R}^-$  所通過。但陰向游子苟不隨同其相當之陽向游子，則不能通過隔膜。蓋若假定僅一方之游子可通過時，則生電位，因之復於原有狀態，故為不可能也。即 NaCl 分子可自一室移於他室，但 NaR 則不可能。平衡成立時，雖兩室中游子之濃度相等，但游子之實際擴散未停止也。

設滲透分析前 I 室中  $[\text{Na}^+]$  與  $[\text{R}^-]$  之原有濃度各為  $a$  mol，II 室中  $[\text{Na}^+]$  與  $[\text{Cl}^-]$  之濃度各為  $b$  mol。平衡成立後設 II 室中 NaCl 之減少 mol 數為  $x$  mol，則此  $x$  mol 數即表示 I 室內 NaCl 之濃度。但 NaR 之濃度仍留於原狀。

平衡時，能擴散游子之濃度關係，由陶南氏之平衡，則為

$$\begin{array}{cccc}
 [\text{Na}^+] & [\text{Cl}^-] & = & [\text{Na}^+] & [\text{Cl}^-] \\
 a+x & x & & b-x & b-x \\
 \text{moles} & \text{moles} & & \text{moles} & \text{moles}
 \end{array}$$

即平衡時隔膜一側能擴散游子之濃度積等於他側同一游子之濃度積。

由上式得

$$x = \frac{b^2}{a+2b}$$

此式中若  $b$  大於  $a$  時， $x$  之值較大，滲透分析不因 NaR 之存在而受影響。反之若  $b$  小於  $a$  時， $x$  值極小，即 NaCl 在實際上不起擴散。

滲透分析之結果成為平衡。故不純物之極少量與用滲透分析法之分離有關係。

隔膜兩側能擴散之游子濃度若為不均等時，則繼續其擴散，至隔膜

兩側各游子之濃度積相等而後止。但平衡時未必須隔膜兩側同一游子有同一濃度也。

滲透分析之開始時須隔膜兩側能之含量有不均等時方可。第 90 圖  $D$  之兩室中置以標準甘汞電極及適當之電極，與電位計 (potentiometer) 相連絡時，則可知隔膜兩側含有  $\text{Cl}^-$  游子之不均等濃度二溶液間有電位差。此電位差 E. M. F. 可由納恩斯特 (Nernst) 氏之式以計算之。

$$\text{E. M. F.} = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{c_1}{c_2}$$

但  $R$  為氣體常數以焦耳 (joule) 示之。若以卡表示時則  $R=1.987$  卡。故以焦耳表示時， $R=1.987 \times 4.186=8.32$  焦耳。 $T$  為絕對溫度， $n$  為物質之氣體原子量所有游子價或即法拉第數。 $F$  為法拉第，與 96,540 庫倫相當。 $c_1$  與  $c_2$  各為 I 室及 II 室中  $\text{Cl}^-$  溶液之濃度，以規定度 (normality) 表示之數。

上式中以  $F$  除  $R$ ，再以 0.4343 除之改為常用對數，則得

$$\text{E. M. F.} = 0.000198 \frac{T}{n} \log \frac{c_1}{c_2}$$

若實驗時溫度為  $25^\circ\text{C}$ 。即  $T=298$ ，則對於一價游子，得

$$\begin{aligned} \text{E. M. F.} &= \frac{0.000198 \times 298}{1} \log \frac{c_1}{c_2} \\ &= 0.0591 \log \frac{c_1}{c_2} \end{aligned}$$

同樣對於二個之  $\text{Na}^+$  游子濃度，得

$$\text{E. M. F.} = 0.059 \log \frac{c_2'}{c_1'}$$

平衡時，全系中不增加任何之能，故  $E. M. F.$  爲零。因之得

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_2'}{c_1'}$$

即

$$\frac{[\text{Cl}]_1}{[\text{Cl}]_2} = \frac{[\text{Na}]_2}{[\text{Na}]_1}$$

或

$$[\text{Na}]_1 [\text{Cl}]_1 = [\text{Na}]_2 [\text{Cl}]_2$$

此最後之式即爲陶南平衡之數學上表示法。

今就依方霍甫氏假說之滲透壓由陶南平衡上考察之。第90圖所示平衡時之濃度可改書如次。

$\text{Na}^+$	⋮	$\text{Na}^+$
$a+x$ moles	⋮	$b-x$ moles
$\text{R}^-$	⋮	$\text{Cl}^-$
$a$ moles	⋮	$b-x$ moles
$\text{Cl}^-$	⋮	
$x$ moles	⋮	

平衡時， $x = \frac{b^2}{a+2b}$ 。設  $a=2$  mol， $b=1$  mol 則  $x = \frac{1}{4}$  mol，故平衡

時之全濃度以 moles 數示之可如次。

$[\text{Na}^+] 2\frac{1}{4}$	⋮	$[\text{Na}^+] \frac{3}{4}$
$[\text{R}^-] 2$	⋮	$[\text{Cl}^-] \frac{3}{4}$
$[\text{Cl}^-] \frac{1}{4}$	⋮	

據方霍甫氏，滲透壓僅與不滲透粒子之濃度有關係，而滲透壓  $= 4 RT$ 。

據陶南氏說，則須考慮所有一切之游子，而滲透壓與隔膜一側之過剩游子成比例。故

$$\begin{aligned}\text{滲透壓} &= \left(4\frac{1}{2} - 1\frac{1}{2}\right)RT \\ &= 3RT\end{aligned}$$

故據陶南氏方法之滲透壓常示較小之值。實際上之差與隔膜兩側最初所用物質之比較的濃度有關係。

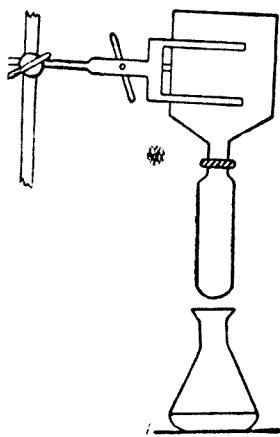
綜上所述，陶南平衡乃於解離為可滲透游子與不滲透游子之電解質存在時而施行滲透分析之際可應用之。且於平衡時，隔膜兩側能滲透之同一游子，其濃度積相等。又陶南平衡可將方霍甫氏滲透計算法中因略去滲透性鹽類之存在所生之誤舛補正之。

## 第十節 超濾過及超遠心力分離

**1. 超濾過** 膠質溶液若用普通濾紙濾過時，因濾紙之孔為 2000—5000  $\mu\mu$ ，故雖最大膠質粒子即 100—200  $\mu\mu$  之粒子亦可自由通過濾紙。雖以特別之瓷板用為濾過層，因其孔之直徑有 250—550  $\mu\mu$ ，故亦不能捕集膠質粒子。故對於膠質之濾過須用特別小孔之濾紙。此種濾紙稱曰超濾紙 (ultrafilter paper)。而濾過裝置稱曰超濾過器 (ultrafilter)。

超濾紙可用純膠，及矽酸凝膠質等製之，但以棉膠膜為最良。棉膠膜之孔在於 20—930  $\mu\mu$  間，因製法不同而可大可小。但該膜無強度，故多將棉布或其他之布，又或濾紙，素燒瓷板等浸於棉膠液後再將棉膠凝膠質膠着於此等支持物之內部或表面。

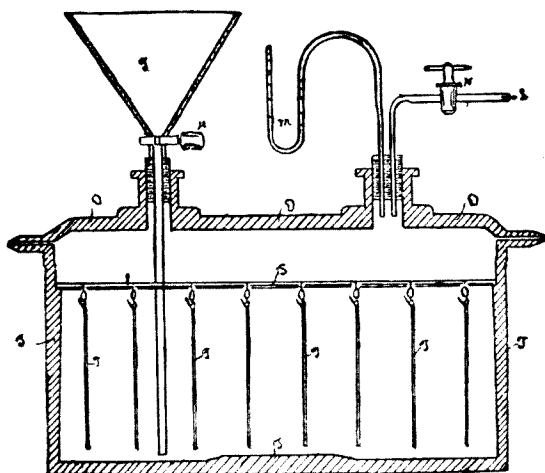
棉膠膜之製法先將硝酸纖維素溶解於醚或醇中，由此所得之棉膠，即均勻流布於試驗管或直徑較大之圓筒表面，迴轉而乾燥之，及生均勻之薄層後，急浸於水中，而使棉膠成爲凝膠質。俟醚或醇之大部溶解於水中後，將袋狀之膜剝取之。又或將棉膠流於試驗管或圓筒之內部亦可。如此所得之膜常浸於水中或用水適當處理而潤濕之。袋口套以玻璃環或木環，以線縫緊，更貼以棉膠。此膜可如第 91 圖所示之方法用以濾過。但不能加以壓力，故濾過速度小而不能稱爲有佳良之效果者也。



第 91 圖

貝克霍爾特(Bechhold)氏將棉膠浸潤於濾紙，用於貝氏之濾過裝置。乃於 20 氣壓或更高氣壓下而施行濾過之方法也。先溶解硝化棉 10%，碳酸鉀 2.5% 於冰乙酸內而作成棉膠，當浸潤時以冰乙酸任意稀釋之。次將預先浸於乙酸中之濾紙，浸入於此棉膠液，使於濾紙內構成棉膠之膠璃(collodion jelly)。此濾紙可用 Schleicher-Schull 濾紙第 566 號及第 575 號可也。

最優良品超濾紙之製法宜用減壓浸漬之法。第 92 圖爲其浸漬器， $T$  爲方形槽，有氣密蓋  $D$ ，將直徑 8 cm. 內外之濾紙吊於  $S$  棒上。 $L$  處與空氣唧筒相連結，使槽內減壓。自漏斗  $T_f$  處注入棉膠液。及液面掩蔽濾紙後，閉漏斗之管塞，而開空氣管塞，於大氣壓下浸入棉膠液於濾紙內。液之濃度低時約 10—20 分間，濃度高時 1—2 小時後，去  $D$  蓋，

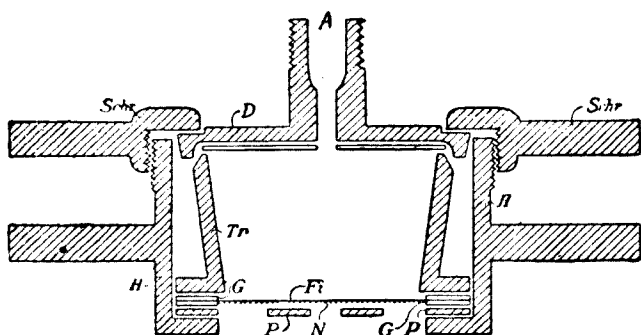


第 92 圖

而取出濾紙，滴去其餘剩之液後，急浸入水中，使棉膠成爲凝膠。若用純膠以代棉膠時，則浸槽於溫水中，浸潤於純膠之濾紙使凝膠於空氣中後，再浸於 2—4% 之三氯甲烷溶液內以硬化之，次暫時放置於冰室中。如是所得之濾紙洗滌於流水中約數日間，而貯藏於含有三氯甲烷之水中。最初浸潤時所用之濾紙，或乾燥而不含水分亦可，又或含有水分亦可。製成棉膠時用醚，醇，以代乙酸亦可。又懸膠質爲有機溶劑所成時，則濾紙中之水分爲丙酮等溶劑所置換。

濾過器有種種，對於濾過於 10 氣壓以下之壓力下時則第 93 圖之裝置爲便利。圖中  $H$  爲圓筒形容器，其內部有實際之濾過器  $Tr$ ， $H$  與  $Tr$  下端之邊緣 (flange) 間置以鑲之有孔板，或網  $N$ ，其上再置以濾紙  $F_i$ ，兩者嵌於橡皮輪  $G$  間，而由  $H$  與  $Tr$  之邊緣壓緊之。濾紙下方更加以大孔之有孔板  $P$  以支持濾紙。  $D$  蓋及  $H$  間用  $Schr$  旋緊之





第 93 圖

使成氣密。 $T_r$  內置以所濾過之懸膠質，送入壓縮空氣於  $A$  內，於壓力下濾過之。又於 10 氣壓以上之壓力下濾過時須用更強固之構造。又必要時  $A$  處可插入攪拌棒，此時將壓縮空氣之入口置於他處。

濾紙之濾過性甚為重要。其檢驗方法預將已知大小之粒子之懸膠質濾過之而視察其濾過狀況。例如將已知懸膠質依粒子自大至小之順序排列之，得(1)夜藍(night blue)或普魯士藍(Prussian blue)，(2)剛果紅(Congo red)，(3) 1%之血色素(hemoglobin)等可用為試驗物。由貝克霍爾特氏之製法，而浸以 2% 棉膠之濾紙，可不通過普魯士藍而通過他之小粒子。然浸以 5% 棉膠之濾紙，則不通過血色素。濾紙之濾過性雖因浸潤時所用棉膠液濃度而異，但其濾紙基體之性質亦有關係。用素燒瓷器為基體者，透過性高。若不使血色素通過時，對於濾紙上可用 5% 棉膠液已足，對於素燒瓷器上須用 7% 之棉膠液。

貝克霍爾特氏於壓力下使空氣通過濾紙，測定氣泡通過濾紙後之壓力  $P$ ，而由次式計算濾紙中毛細管之直徑。

$$d = \frac{4\sigma}{P \times 1.033 \times 10^6}$$

但  $\sigma$  爲表面張力。此計算中視濾紙爲毛細管之集合束，今設毛細管直徑等於通過濾紙之膠質粒最大直徑，則

膠質粒之大小

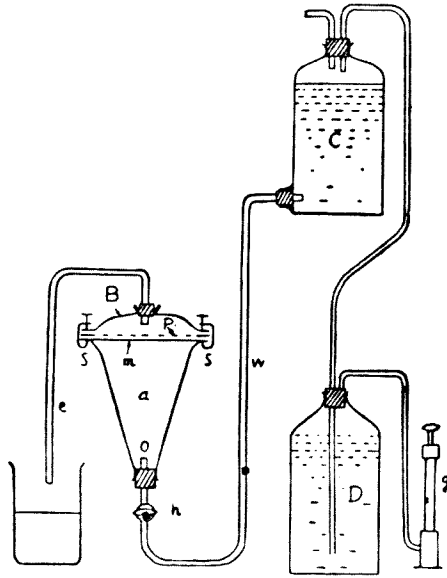
1 氣壓	300 $\mu\mu$
10 氣壓	30 $\mu\mu$
100 氣壓	3 $\mu\mu$

又貝氏更測定通過膜之水量用泊阿曹爾 (Poiseuille) 之式以計算孔之直徑。

但超濾過時，當粒子通過濾紙之際，起種種現象，例如粒子被吸着時，即難濾過，若粒子能變形，則濾過容易。故由超濾過而決定粒之大小甚爲困難。

此外尚有結合超濾過及滲透分析二者之方法。滲透分析時半透膜內外之電解或分子狀分散粒之移動極慢，故魏凱林 (Wegelin) 氏應用超濾過於滲透分析上，而用第 94 圖所示之裝置。圖中  $a$  爲漏斗形筒， $p$  爲板， $m$  爲超濾紙。 $p$  與  $m$  由橡皮輪而緊着於  $a$  及  $B$  蓋之邊緣間。盛膠質溶液於  $a$  內，在加壓下將洗滌液自  $C$  經  $O$  而使昇入於  $a$  內。懸膠質中不純分通過超濾紙而被除去。此即爲並用超濾過與滲透分析之方法，實用上爲有效者。 $D$  爲洗滌液， $g$  爲唧筒。

超濾過或加壓超濾過，曾試用之以分離樹膠汁 (latex) 中之橡皮粒，或分離乙酸纖維素之乙酮懸膠質中各種大小之粒子，其對於分析之目的雖有相當效果，但因濾過速度極慢，故難用之爲工業的處理法。



第 94 圖

2. **超遠心分離** 測定膠質粒子大小時，可用沉降法，由史篤克式以計算之。但此方法有重力作用之限度，例如對於金懸膠質時，不能應用於  $50 \mu\mu$  以下之粒子。

斯凡得保 (Svedberg) 氏用遠心力以代重力，對於  $20 \mu\mu$  之金懸膠質粒子，其沉降可告成功。且超顯微鏡所不能辨認之細粒，亦能使起移動。應用此遠心力之沉降器或分離裝置稱曰超遠心力器 (ultracentrifuge)。

本裝置有每分迴轉 10,000 次以上之遠心力櫃，並施以防止加熱等設備，且粒子運動可直接攝影之。其詳從略。

## 第八章 粘度

粘度 (viscosity) 爲懸膠質性質中最重要者。尤以處理膠質之工廠內，對於膠質上所必須知之而測定困難諸性質常由粘度以推知之，故粘度在實際上極爲重要者也。

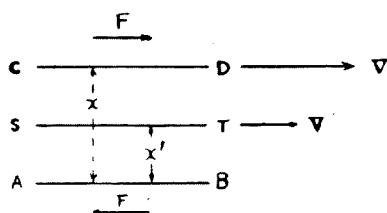
## 第一節 粘度之定義

粘度有種種之定義，即(1)對於剪斷力 (shear) 或流動之流體抵抗，(2)流體之內部摩擦，(3)分子在物質中運動時所受之抵抗，(4)對於起流體變形上應力之抵抗等。但由下之說明則粘度之定義可甚明瞭。

第 95 圖中  $AB$  爲流體之靜止層，離  $AB$  層  $x$  距離處之  $CD$  層設以速度  $V$  而運動。今就  $AB$  與  $CD$  兩層間有任意之流體層  $ST$ ，其距  $AB$  層之距離設爲  $x'$ ，其速度設爲  $V'$ ，則由牛頓氏之假設，得

$$\frac{V}{x} = \frac{V'}{x'} = K(\text{常數})$$

今  $CD$  層維持其移動速度  $V$  時，須加以層面上切線方向之力，在面積  $W$  上此力設爲  $F$ ，則  $AB$  層之同一面積上有同一力  $F$  作用於其相反方向。故



第 95 圖

$$F = \eta W \frac{V}{x}$$

式中  $\eta$  爲比例常數，稱曰粘度係數 (coefficient of viscosity)。由此式可得粘度之定義。若  $W, V$  及  $x$  使等於單位 1 時，則

$$\eta = F$$

故流體之粘度可定義之如次。即二個平行面互隔單位距離而相對，其中間滿盛流體時，對於維持其兩面間單位速度之移動差，所須加於一面上單位面積處之切線方向力即爲粘度。因之 C.G.S. 單位之粘度  $\eta$  者， $1 \text{ cm.}^2$  之二平行面相隔  $1 \text{ cm.}$ ，而滿盛所欲測其粘度之流體於其間，此時兩面間維持  $1 \text{ cm./sec.}$  之比速度時，所須加於一面上切線方向之力以 dyne 表示之值也。或可視爲固定上述之二面，使其中間之流體以  $1 \text{ cm./sec.}$  之速度流動時，所作用於流體  $1 \text{ cm.}^2$  上之力以 dyne 表示之值。

粘度之 C.G.S. 單位爲泊 (poise)，其  $\frac{1}{100}$  爲厘泊 (centipoise)。

(泊之名稱因紀念法國物理學家 Jean-Louis-Marie-Poiseuille 氏之功績而取定之名稱也。)

上述之粘度爲絕對粘度 (absolute viscosity)，工業上常用比粘度 (specific or relative viscosity)。比粘度者，以標準流體之粘度爲基準，而取他流體之粘度與之相比較者。對於低粘度之液體，以水之粘度爲標準，而取爲 1，但對於高粘度之液體，則以甘油 (glycerin)，蓖麻子油 (castor oil) 等爲標準。 $20^\circ\text{C.}$  之水，其絕對粘度爲 1.005 厘泊，故以水爲標準時之比粘度值略與絕對粘度相等。

## 第二節 粘度之測定

1. 毛細管粘度計 粘度測定法中最普通所用之簡單方法為用毛細管之法，以試樣一定量流過毛細管時測定其所需之時間。此裝置稱曰毛細管粘度計。奧斯德華氏將泊阿曹爾 (Poiseuille) 氏原裝置改良成爲奧斯德華粘度計 (Ostwald viscosimeter)，爲最通用者。如第 96 圖所示。但奧斯德華粘度計中亦有種種改良式樣。

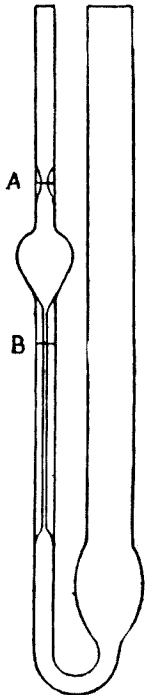
第 96 圖之裝置爲 U 字管，左方管之上部及右方管之下部均各有球，其一例中毛細管長 10 cm.，直徑 0.4 mm.。試樣盛於右管，而吸上於左管，測定試樣表面自 A 降至 B 時所需時間。

據哈根泊阿曹爾 (Hagen-Poiseuille) 定律，則粘度  $\eta$  如下式所示。

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$

但  $p$  爲使流體流下於管內之力，或即壓力， $r$  爲管之半徑， $t$  爲試樣容積  $v$  流過管長  $l$  時所需之時間。於大氣壓時，則得  $p = h \times d \times g$ ，但  $h$  爲粘度計之兩管內，液面之平均差， $d$  爲液體之密度， $g$  爲重力加速度。

今用同一粘度計，測定二種液體之粘度時， $\frac{\pi r^4}{8 v l}$  可使爲常數，故  $\eta = K \times p t$ ，因之得下之關係。



第 96 圖

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{p_1 t_1}{p_2 t_2}$$

但  $\eta_1, p_1, t_1$  爲第一液之粘度，壓力及時間， $\eta_2, p_2, t_2$  爲第二液之粘度，壓力及時間。由上式更得

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{h \times d_1 \times g \times t_1}{h \times d_2 \times g \times t_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

即取粘度爲  $\eta_1$  之液體爲標準時，第二液之比粘度  $\eta_2$  可由上式計算之。又  $\eta_2$  之絕對值可將  $\eta_1$  之 C.G.S. 單位值代入上式而得之。

應用泊阿曹爾之式時，粘度計中須不起渦流。又粘度受溫度之影響甚大，故測定時須於恆溫槽中之行，不使有  $0.1^\circ\text{C}$ . 以上之變化焉。

工業上所用之粘度計中有恩格勒 (Engler)，雷德胡特 (Redwood) 等式樣，皆爲毛細管粘度計之相類形。其原理皆同。恩格勒粘度計爲一定之小形圓筒形容器 (約 250 c.c.)，底之中央有細孔。試樣 200 c.c. 由此細孔流出時，測定其所需之時間。更於同一條件下使水流出時，測定其所需之時間。前者以後者除之得恩格勒度。此種粘度計不適於學術上之精密測定，但工廠內比較大粘性之液體或溶液之粘度時極爲便利。油類之粘度主用此種粘度計以測定之。又賽璐珞工廠內比較硝酸纖維素一定溶液之粘度時用之。茲示一例如下。

32% 樟腦醇中溶解 6% 硝酸纖維素之溶液

恩格勒度 ( $30^\circ\text{C}$ .)

純粹之棉纖維硝化物	10.8
氧化棉纖維硝化物	2.4
水解棉纖維硝化物	3.2

**2. 落球式粘度計** 粘度極大之親液懸膠質，常用落球式粘度計 (falling sphere viscosimeter) 以測定其粘度，蓋此時用毛細管粘度計之測定甚為不便也。落球式粘度計之要領乃盛液體或溶液之試樣於玻璃圓筒中，以一定之球例如球軸承 (ball bearing) 小直徑中之球 (密度 7.6) 落下於圓筒中，而測定其通過試樣內一定距離之所需時間。由下式以計算粘度。

$$\eta = \frac{2r^2(d-d_1)g}{9v\left(1 + \frac{2.4r}{R}\right)}$$

此式乃拉屯保 (Ladenburg) 氏 (1907 年) 就史篤克氏落體式改良之者。無限長度之圓筒中盛以液體，沿其軸向上，落下球時可用之。但  $d$  及  $d_1$  為球及液之密度， $r$  及  $R$  為球及液柱之半徑， $v$  為球之落下速度， $g$  為重力加速度。

但實際測定時，先用標準液，其粘度，密度與球之落下時間設各為  $\eta_1, d_1, t_1$ ，第二液之粘度，密度與球之落下時間設各為  $\eta_2, d_2, t_2$ ，則由下式可計算第二液之比粘度。

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{(d-d_2)t_2}{(d-d_1)t_1}$$

落球式粘度計有種種，第 97 圖為吉勃生·賈柯柏斯 (Gibson and Jacobs, Trans. Chem. Soc., 1920, 973) 二氏所創用者。管之內徑  $2 \pm 0.05$  cm.，長 29 cm.，每 5 cm. 處有刻線，球為直徑 0.15 cm. 之鋼球，落下於內徑 3 mm. 之玻璃管。於速度略為一定之第 2 及第 5 二刻線間 (=15 cm.) 測定其通過之時間。

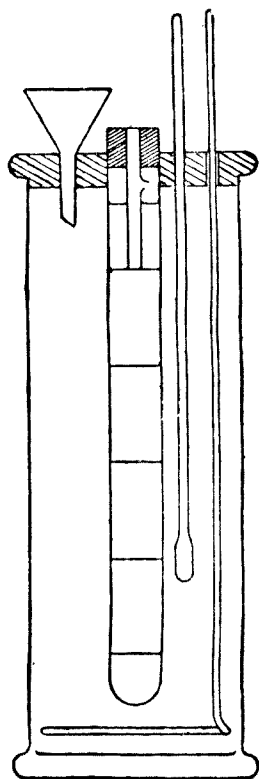


本粘度計對於硝酸纖維素原料之棉之粘度測定上可用之。此時將棉溶解於氧化銅鉍溶液後而測定之。

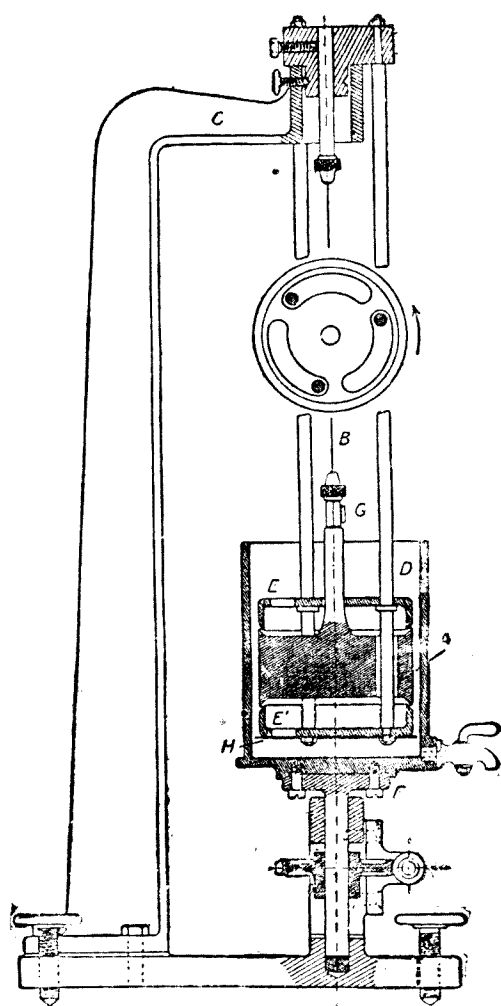
**3. 同心圓筒式粘度計** 第三種之粘度計稱為同心圓筒式粘度計，由內外二個之同心垂直圓筒而成。兩圓筒間盛以所欲測定其  $\eta$  之流體。將外側圓筒迴轉之，而內側圓筒因此所生迴轉之角度，由懸吊內側圓筒之金屬線扭轉角度而測定之。由

$$\theta = K\eta\omega$$

以計算其  $\eta$  之值。但  $\omega$  為角速度， $\theta$  為內側圓筒之迴轉角度。凱得 (Couette) 氏之粘度計為此種式樣中之最古者，其改良者有哈捷克 (Hatschek) 氏之粘度計，為實際所用，如第 98 圖所示。圖中  $A$  為中空圓筒，以金屬線  $B$  懸吊於支架  $C$  上。其兩端開放而與外側圓筒  $D$  有同一之中心軸。 $A$  之上下兩端各有短圓筒  $E$  及  $E'$ ，以避去圓筒端所起之複雜影響。此二短圓筒與  $A$  之端面間各有 2 mm. 之間隙。外側圓筒  $D$  支於  $F$  台上，此  $F$  台可以適當之機構迴轉之。今盛滿液體而迴轉外側之圓筒，則厚 0.5 cm. 之液於內外圓筒間被剪斷 (shear)。因此結果所起內側圓筒之扭轉可以  $G$  鏡及望遠鏡測定之。



第 97 圖



第 98 圖 哈捷克粘度計

屬於同心圓筒式者尚有麥克米蓋爾 (MacMichael) 粘度計，用於  
 油脂塗料等一般工業上。第 99 圖所示者即此也。圖中左側之櫃中有電  
 動機，因其迴轉而右側之圓筒亦起迴轉。圓筒中盛以試樣，而浸以內側

之圓筒，此內側圓筒之上部以金屬線吊懸之。

外側圓筒起迴轉時，則液亦迴轉，而內側圓筒亦欲起迴轉。其內側圓筒之迴轉角可由上部刻度盤以直接讀之。

### 第三節 液體及真溶

#### 液之粘度

水，甘油，醇，脂肪酸等一成分系之純粹液體，其性質苟不因外界影響而變化時，則當然有一定之粘度。但

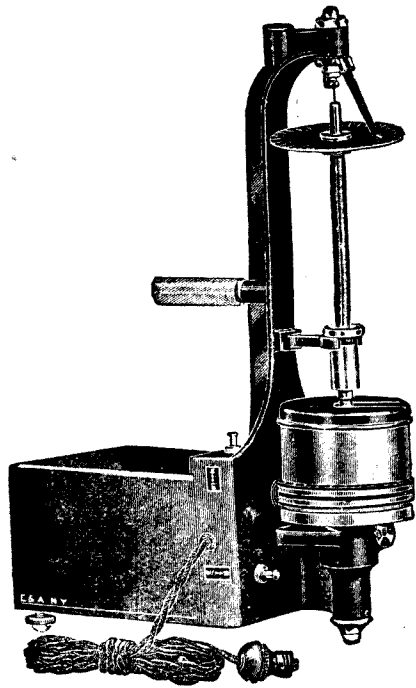
測定時之狀況有異時，則粘度結果亦應此而變化。

例如溫度上昇時，粘度一般低降。據泊阿曹爾氏 (1846 年)，設  $t^{\circ}\text{C}$ . 時水之粘度為  $\eta_t$ ， $0^{\circ}\text{C}$ . 時水之粘度為  $\eta_0$ ，則二者間之關係有下之實驗式。

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{1 + at + \beta t^2}$$

但梅安 (Meyer) 氏 (1877 年) 謂溫度範圍狹小時，可以下式示之。

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{1 + at}$$



第 99 圖 麥克米蓋爾粘度計

泊阿曹爾之式中用一定之粘度計時， $\frac{\pi r^4}{8l}$  為常數  $K$ ，因之設  $l=1$ ，則壓力  $P$  與流體容積  $V$  間之關係為

$$\eta = K \frac{P}{V}$$

或

$$P = K' \eta V$$

即  $P$  增加時  $V$  亦增加，而  $\frac{P}{V}$  常為一定之值，故  $\eta$  亦為一定。

一成分系之液體或真溶液中， $P, V$  共同增加，而  $\frac{P}{V}$  為一定。因之不問流通於毛細管內之液體上所加壓力之如何，而粘度示一定之值。但  $P$  達一定值以上，液體成渦流時，則  $\frac{P}{V}$  不為常數，而  $\eta$  亦異。又液體為極大壓力所壓縮時，分子間之空隙減少而粘度亦變化。

關於純粹液體之粘度尚有多數研究，因在本書範圍以外故略之。

二成分系或多成分系之溶液粘度，因各成分間起分子凝結，解離及其他種種現象，故更複雜。且溶液粘度更因溶質之性質及濃度等而起種種之變化。況粘度者，不問純粹液體，混合液體，或溶液之任何情形，均因該系性質之微小變化而即起銳敏之變化。例如表示乙酸纖維素溶液之粘度時，常用為標準液體之甘油等物，因他法所不易檢出之微量水分與不純物而其粘度之低減極顯著。比重，電導度等性質實際上無所差異之二種甘油，其粘度之相異常達可測得之程度也。故取甘油為標準液時，須有充分之注意也。

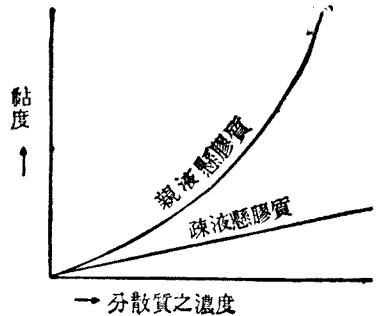
#### 第四節 膠質溶液之粘度

膠質溶液之粘度，較真溶液之粘度更甚複雜。蓋其分散粒有大界面，

此為懸膠質粘度之重要因子。且其粒子更有種種之形狀，大小，與組織，而又帶電荷，與分散媒相結合，故其粘度更呈複雜。尤以親液懸膠質時，粒子與多量之分散媒相結合，呈大粘度，且其抱持液體之程度因種種狀況而易變化，故粘度之變化更易起生。

親液懸膠質與疎液懸膠質之粘度，對於粘度與濃度之關係上，二者甚異。其濃度與粘度之關係一般如第 100 圖所示。

疎液懸膠質之粘度，大體上與分散媒之粘度無大差。且分散質之濃度雖增加時，粘度之增加極微。然親液懸膠質之粘度較分散媒之粘度極大，且分散質之濃度增加時，粘度起急激之增加。濃度粘度曲線對於疎液懸膠質時，近於直線，對於親液



第 100 圖

懸膠質時，近於拋物線。但由下所述，雖對於疎液懸膠質，其濃度粘度曲線亦不能如是簡單論之者也。

**1. 疎液懸膠質之粘度** 安定之疎液懸膠質，其粘度與懸膠質之年齡及以前之經過等無關係，僅為分散質濃度之函數。大多數之疎液懸膠質其濃度不能增大，故懸膠質與分散媒之粘度，不能辨其有實驗誤差範圍以上之相差也。但可作成高濃度之疎液懸膠質，例如硫黃，臟粉 (glycogen) 等之水性懸膠質，其粘度雖與濃度同增加，然其增加率乃可比擬於蔗糖等非電解質之真溶液時之程度也。

關於疎液懸膠質，其粘度之溫度係數與分散媒時相同。 $t^{\circ}\text{C}$ . 時之分

散媒與懸膠質之粘度設各為  $\eta_t$  及  $\eta_t'$ ，將  $\frac{\eta_t'}{\eta_t}$  之值對於  $t$  作成曲線時，則該曲線成爲平行於  $t$  軸之直線，由此可知分散媒與懸膠質之溫度係數相同。但硫黃之懸膠質例如 7.68% 之硫黃懸膠質中，與上述結果不相一致， $\frac{\eta_t'}{\eta_t}$  隨溫度之上昇而增加。即溫度上昇時，分散媒之粘度較懸膠質之粘度，其下降更急。但溫度之影響不若親液懸膠質時之顯著也。

關於疎液懸膠質之濃度與粘度之關係，有愛因斯坦 (Einstein) 氏 (1906 年) 之式。愛氏 將剛性球體懸游於粘稠液體中，假定球體總容積較液體之容積爲甚小，且球體間充分隔離而無相互影響，則由水力學上，可導得次式。

$$\eta_s = \eta_0(1 + 2.5\phi)$$

但  $\eta_s$  及  $\eta_0$  各爲懸濁液及分散媒之粘度， $\phi$  爲懸濁液單位容積中球體之總容積。此式之特徵即爲粘度與分散質粒子之直徑無關係，且與濃度成直線比例而增加。

彭賽林 (Bancelin) 氏 (1911 年) 就含有 0.3, 1.0, 2.0 及 4.0 $\mu$  之粒子之藤黃懸濁液，用奧斯德華 粘度計，測定其粘度。并謂若將愛因斯坦 式中之比例常數 2.5 改爲 2.9 時，則其結果可與該式相一致云。

$\phi$ (%) (半徑 0.3 $\mu$ 粒子)	$\eta_s$ (20°C.)
0.00	1.000
0.09	1.002
0.24	1.0069
0.33	1.0088
0.53	1.0128
<b>0.66</b>	<b>1.0167</b>
1.05	1.0276
<b>2.11</b>	<b>1.0570</b>

但奧屯 (Oden) 氏 (1913 年) 就硫黃懸膠質施以同樣之實驗,其結果不與愛因斯坦式相一致。奧氏作成粒子直徑  $100\mu\mu$  之懸膠質與  $10\mu\mu$  之懸膠質,測定兩者各濃度時之各粘度,視硫黃之密度為 2.0 而計算分散質之容積。對於水=1 時,求粘度關於濃度之變化,得次表。

$\phi$	粘 度 之 增 加		B:A
	(A) $100\mu\mu$ 粒子懸膠質	(B) $10\mu\mu$ 粒子懸膠質	
5	0.20	0.30	1.50
10	0.50	0.72	1.44
15	1.00	1.38	1.38
20	1.75	2.63	1.50

即此時粘度之增加與濃度之增加不為直線變化,其增加率在於直線關係以上。又同一濃度時,小粒懸膠質較大粒懸膠質有更大之粘度,不與愛因斯坦式相一致。哈捷克 (Hatschek) 氏 (1912 年) 將此不一致之原因歸因於粒子之含水作用。粒子被分散媒之吸着膜所包被,其影響於粘度者非為粒子實體,乃為有吸着膜之全容積云。奧屯氏謂此膜厚度有  $0.87\mu\mu$ , 但若各粒子之膜厚為同一時,則粒子愈小者,其懸膠質單位容積中分散質之有效容積當愈大也。

愛因斯坦所主張之粒子相互間無影響之假定,當濃度大時不能成立,且粒子之電荷亦有影響。

考慮上述諸因子,史穆留可斯基 (Smoluchowski) 氏 (1916 年) 將愛因斯坦式訂正之如下。

$$\eta_s = \eta_0 \left\{ 1 + 2.5\phi \left[ 1 + \frac{1}{\lambda\eta_0\sigma^2} \left( \frac{2\pi}{\zeta D} \right)^2 \right] \right\}$$

但  $\lambda$  爲液體 1 c.c. 之比電導度,  $r$  爲粒子半徑,  $\zeta$  爲二重膜之電位差,  $D$  爲液體之誘電常數。此式爲克萊德 (Kruyt) 等諸人所試驗之者, 與實驗相一致云。

海斯 (W. R. Hess: Koll. Z. **18**, 1919, 194) 氏就剛性球體懸游於分散媒中, 而使流過於毛細管時, 假定球體爲理想之排列, 且液之橫斷面全部均可流動, 而導得次式。

$$\eta_s = \frac{\eta_0}{1 - \phi}$$

但實際上球體所佔位置以外之全部橫斷面不能視爲均能流動者, 球體周圍當有靜止液體之存在。故須用  $a\phi$  以代  $\phi$ , 而上式應改爲

$$\eta_s = \frac{\eta_0}{1 - a\phi}$$

$a$  爲大於 1 之因數, 因實驗狀況而異。

由此式則濃度與粘度之關係非爲直線而爲曲線。海斯氏對於赤血球之懸游系就濃度 78.8% ( $\phi = 0.788$ ) 以下, 求濃度與粘度之關係, 得  $a$  之值爲 2.50 ~ 1.16。但赤血球非爲球形, 且易於變形, 故與海斯氏導得上式時自己所假定之剛性球粒相異也。

**2. 親液懸膠質之粘度** 親液懸膠質之粘度, 較分散媒之粘度甚大, 且其粘度隨濃度之增加而急激上昇。關於親液懸膠質之粘度具有此種性質之原因, 曾有種種議論, 但現今有次之二說。其第一說謂親液懸膠質之分散粒多呈線狀, 此即爲高粘度之原因, 且此等線狀粒子在懸膠質中相連結, 成一種之網狀組織, 因此而呈更高之粘度。其第二說謂分散粒子對於多量之分散媒有吸收, 吸着或結合等作用, 此含液粒子成爲有



効粒子而影響於粘度，故乾燥狀態之分散質濃度雖低，而懸膠質之分散粒濃度極大，遂使粘度上昇。且含液粒子宛如液體而容易變形，故更促進粘度之上昇也。

親液懸膠質之高粘度原因，雖如上述可推測之，但不能由此以得理論上之粘度式也。

阿雷紐斯 (Arrhenius) 氏 (1916 年) 假定親液懸膠質之粘度受粒子含水之影響，就蛋白懸膠質之濃度與粘度間關係，示下之實驗式。

$$\log \eta_s = \theta \frac{100w}{[100 - (n+1)w]}$$

但  $w$  爲懸膠質 100 g. 中所分散之乾燥物質重量， $n$  爲與分散質之乾燥重量 1 g. 相結合之水重量，以 g. 表示之， $\theta$  爲常數。此式對於蛋白懸膠質時極能適用，而  $\theta$  與  $n$  之值大抵皆爲常數。阿氏謂對於蔗糖液等真溶液，則濃度增加時，含水減小，但對於蛋白懸膠質，則含水度爲常數云。

但此式對於以有機溶劑爲分散媒之高粘度懸膠質不能適用之。貝克 (Baker) 氏 (1913 年) 就硝酸纖維素懸膠質，馬特爾 (Mardle) 氏 (1923 年) 就乙酸纖維素懸膠質，各確認其濃度與粘度之關係，不能以上式表示之。貝克氏謂硝酸纖維素懸膠質之粘度可以下式表示之。

$$\eta_s = \eta_0(1+ac)^n$$

但  $c$  爲硝酸纖維素之濃度，以 g./100 c.c. 懸膠質表示之， $a$  及  $n$  爲常數。此式爲實驗式，於濃度之一定範圍內，與實驗結果相一致。

然哈捷克 (Hatschek) 氏 (1911 年) 假定分散粒子因剪斷力 (shear)

而變形，導得粘度式如次。假定可起彈性變形之分散粒子占懸膠質全容積之半以上，加剪斷於此系，則粒子變形。然速度變化小時，其粒子雖可因彈性而復於原形，若速度變化增至一定值以上，則粒子留於變形後之狀態而不復原。在最初時期，粘度可隨速度而變化，但在第二時期，則粘度一定，有下之關係可成立。

$$\eta_s = \frac{\eta_0}{1 - \sqrt[3]{f}}$$

但  $\eta_s$  與  $\eta_0$  之意義與前同樣， $f$  為分散質容積以全容積除得之商，假定其為大於 0.5 者。

本式經種種之試驗，屈雷文 (Trevan) 氏 (1918 年) 就赤血球懸濁液試驗之結果，得次表，由此可知上式之適合程度也。

$\eta_s$	$f$ (測定值)	$f$ (計算值) $f = \left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_s}\right)^3$
4.42	0.470	0.462
4.56	0.515	0.500
4.97	0.521	0.510
6.01	0.583	0.580
6.53	0.593	0.608
7.10	0.625	0.635
11.13	0.735	0.745
15.05	0.791	0.789
30.50	0.905	0.910

但  $\eta_s$  之值為比較上之值，對於  $\eta_0=1$  而言者。測定值與計算值之相差

在 ±1% 以內。

用哈捷克之式可推算粒子之抱含量。測定  $\eta_s$  及  $\eta_0$  時，由

$$f = \left( \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} \right)^8$$

可知  $f = \frac{\text{分散質容積}}{\text{全容積}}$  之值。因分散質之重量濃度  $C$  為已知，故由  $\frac{f}{C}$

可知其所抱含之液量。

物 質	C%	f%	$\frac{f}{C}$
酪素鈉	6.05	58.31	9.638
	7.06	68.63	9.722
	8.49	79.62	9.377
	9.39	87.87	9.358
Globulin	10.57	74.85	6.698
	12.32	86.06	6.574
	13.20	20.17	6.415

酪素鈉之抱含量約為其乾燥量之 9 倍，而略為常數。此值較用阿雷紐斯式時之結果甚大。關於膠質之吸液量，尙述於第十章關於結合水之節內，其值較上述之記算值甚大。膠質當分散前起膨潤 (swelling) (第十二章第二節)，若視膨潤液以原狀而結合於分散粒時，則抱含量須極大也。

**3. 膠質溶液粘度之不規則性** 膠質溶液之粘度與粘度測定時，所加於懸膠質上外力之關係，不若真溶液時之簡單，尤以親液懸膠質為然。真溶液時如第 101 圖中曲線(1)所示，流通於毛細管時，所加於液中之壓力苟不極大，則壓力與液之流出量相成比例而增減，但粘度之值不隨

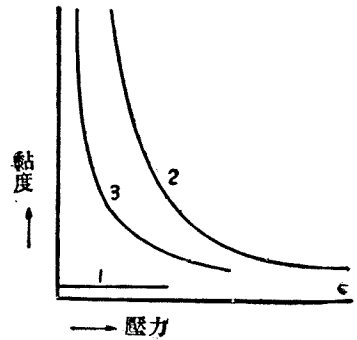
壓力而變化。然對於親液懸膠質，則流出壓力增加時，流出量之增加較泊阿曹爾定律所示者更甚。因之如第 101 圖(2)及(3)兩曲線所示，懸膠質之粘度隨壓力之增加而減少。

用同心圓筒式為粘度計時，增加外筒之角速度時，則內筒之扭角與之相比而增大，由  $\eta = \frac{\theta}{w}$ ，則粘度當為一定。然親液懸膠質中雖增大角速度，而扭角之增加不與之成正比例，較之尚少，故  $\frac{\theta}{w}$  之值減小，而  $\eta$  低減也。

即親液懸膠質之粘度非為常數，如毛細管粘度計所示，隨壓力之增加而減少，又如同心圓筒式粘度計所示，隨角速度之增加而減少。換言之，粘度為速度變化之函數。若壓力或角速度達一定範圍之值後，則粘度為常數。第 101 圖中曲線(2)及(3)，當壓力增大時，其粘度值趨於一定，而泊阿曹爾定律成為可適用者。故測定親液懸膠質之粘度時，於毛細管粘度計中，宜使於加壓時流出之也。

由以上所論之逆考察之，則親液懸膠質上當測定其粘度時，所加外力苟小，則其粘度較與外力相比者更大。此現象之原因今討論如次。

奧斯德華 (Ostwald) 氏倡構造粘度之觀念。謂懸膠質中有某種構造，此構造與懸膠質之流動起抵抗作用云。平根 (Bingham) 氏謂懸膠質中有受範性 (plasticity)，使懸膠質起變形之際，其克服受範性之外力被消費，因之粘度之值變大云。要之懸膠質中可視為有適當之組織，



第 101 圖

與加於其上之外力相抵抗，欲阻止其變形者也。此組織是否為分散粒子之形狀，大小，抱持液度，或為粒子之連結，尙未明瞭，須待研究者也。

**4. 粘度起變化之原因** 懸膠質之粘度因種種原因而起變化。奧斯德華 (Ostwald, Koll., Z. 1912, **12**, 213) 氏謂使親水懸膠質起粘度變化之原因至少有十種，列舉如下。

1. 分散質之濃度
2. 分散質之分散度
3. 抱持液體度
4. 溫度
5. 電荷
6. 以前之熱處理
7. 以前之機械處理
8. 其他親水膠質之存否
9. 系之年齡
10. 電解質及非電解質之存否

濃度之增加可使粘度上昇，已如上述。分散度之增加，在疎水懸膠質中雖可增大粘度，但在親水懸膠質中一般可減少粘度。此原因蓋因分散度增大時，粒子構造成為簡單，而抱持液體之度可低降。對於纖維素，則分散度之增大多為氧化或水解之意義，因抱持液體度低下，而粘度減少。抱持液體度之減少可低降粘度，已如前述，要之乃因分散質有効容積之減少故也。

溫度上昇可低降粘度，但其原因在於分散媒粘度降低時，粒子之抱

含液量起減少故也。如澱粉懸膠質者，溫度雖低下，而粘度幾不變。但溫度達一定之臨界點時，粘度驟然上昇，其後溫度再下降時，懸膠質即起凝膠。

電荷一般可使粘度上昇。例如蛋白懸膠質中荷電後粘度之上昇極顯著。

懸膠質上施以熱處理或機械處理時，一般粘度低下。又冷凍時，大多亦使粘度減小。

加以他親水膠質，及電解質與非電解質時，因懸膠質之種類而異其影響。但一般酸及鹽降低粘度，鹼則增加粘度。凡可中和分散粒電荷之添加物及使分散粒脫液之添加物均使懸膠質之粘度降低。

### 第五節 粘度之應用

懸膠質之粘度因懸膠質之製法，溫度，濃度等諸外界條件及分散質之分散度，抱持液體度等諸內部條件而異。今外界條件全為一定時，則內部條件苟稍有差異，即起顯著之變化。且生此粘度變化之內部條件不能由他種方法測知之。故粘度者可視為表示物質內部深處所藏匿之不可測定性質上所起微小差異之徵象也。因之不能用其他之化學或物理上之試驗法時，可用粘度以為便利之試驗法也。且粘度與物質之種種物理性質有關係，故可用粘度以預測此等諸性質也。

由上述理由，粘度可應用於膠質化學工業上。如製造之管理與調整，原料之試驗，製品之評價等，乃實際上所不可缺之試驗法也。

次舉數例以明化學工業上粘度之如何利用焉。

**1. 膠工業** 據美國材料試驗學會之報告，膠之水溶液粘度與其膠着強度間有直線比例之關係，故測定膠之懸膠質粘度，可管理其製造法，而品評其用為膠着劑之品位。但膠之粘度不但因其製造法而異，且亦因原料而不同，15%水溶液在 25°C. 時之粘度，若以皮為原料時，有 2~4 恩格勒度，但以骨為原料時，有 1.54~1.61 恩格勒度。

**2. 橡皮工業** 橡皮之苯懸膠質粘度與橡皮之彈性係數間有平行關係，故由前者可豫知後者。又橡皮懸膠質之粘度因分散媒而異，依醚，粗汽油，甲苯，苯，氯化碳之順序而增其粘度。

**3. 纖維素酯之製造** 以硝酸纖維素為原料之可韌性物質即賽璐珞，軟片 (film)，成形火藥等，其強度與彈性因硝酸纖維素懸膠質之粘度愈大，或其原料纖維素懸膠質之粘度愈大，而亦增大，三者間成直線的比例。故測定原料纖維素之懸膠質粘度，可決定原料之取捨，或豫測製品之品位及其半製品之硝酸纖維素之品位。將普通之棉或其他纖維素原料溶解於氧化銅銨溶液(銅 3±0.2%，NH<sub>3</sub> 16~22%)內作成 2% 之溶液，於嚴密之一定條件下測定其粘度。化學分析所不能識別之棉之性質，可由粘度以明瞭區別之。隨漂白度及酸處理之進行，而粘度低下。又棉之懸膠質及由此所作成之硝酸纖維素懸膠質，二者之粘度全相平行。對於製品之各種強度與彈性，規定其所需之粘度後，可由此以選擇原料上之棉。

**4. 粘膠纖維素法之人造絲工業** 粘膠纖維素者將纖維素以 17.5% NaOH 溶液於常溫處理之，使成為鹼纖維素，加以二硫化碳，使成為 Na-xanthogenate 纖維素，而溶解於水。濃度一定時，則粘膠纖維素之

粘度主因纖維素性質，粘膠纖維素之凝膠質年齡而異。用純正棉爲纖維素時，粘度最高，用木漿時，其粘度低。由漿（pulp）之品質而粘度有高低。

又粘膠纖維素爲不安定之懸膠質，製造後數日間其粘度降下，成爲最小而再上昇。粘度下降因分散粒之脫水而起，粘度之上昇，因分散粒之凝結與凝膠而起。故由粘膠纖維素之粘度而知木漿等原料纖維素之純度。由粘膠纖維素放置時之粘度變化而推測分散粒之變化。紡絲操作時，以粘度之低者爲便，但增大絲之強度時，須以原料纖維素之粘度大者爲宜。

一般纖維素之懸膠質中，其分散粒可視爲由構成纖維之單位胞粒而成，故分散粒所表現之粘度，與其所構成凝膠質之物理性質可視爲有共通之關係。即由粘度所表示之分散粒性質，與凝膠質之強度，彈性及可韌性有比例的關係，粘度高者，可得大強度與大彈性之凝膠質。

**5. 製紙工業** 製紙工業上例如用破布爲原料時，則破布之氧化銅鉍溶液之粘度，與紙之強度爲比例，故由原料纖維之粘度，可豫知紙之強度。

**6. 紡織工業** 又紡織工業上，纖維之新舊與漂白或氧化處理所生之損傷等亦可由粘度之降下而知之。尤以化學分析所不能檢知之輕微變化亦可由粘度而測知之。

**7. 澱粉工業** 以澱粉用爲織物之糊着劑時，須有一定之粘度。粘度之低者與高者均爲需要。因之澱粉上須施以乾熱，水煮沸，酸處理等適宜處理，而使有所要之粘度。但澱粉之粘度因其原料而大異。



## 第九章 懸膠質之安定性與其凝結

### 第一節 懸膠質之安定性

真溶液與膠質溶液，在廣義上言之，均為分散系。但前者為安定，而後者為不安定。例如溶解蔗糖之水溶液為真溶液，該系之遊離能較固相之蔗糖及液相之水均小。故溶液為安定。但使金分散於水中所得之膠質溶液即懸膠質時，則懸膠質之遊離能，較金及水之兩相有過剩者。此過剩之遊離能乃起因於金之分散為細粒者，故不外於表面能之結果。然遊離能欲減小而取極小之值，故表面能亦欲減小，其結果使分散粒子互相凝結，而欲縮小其表面。因之而膠質溶液遂起凝結，即成不安定者。

凡分散質起集合而併結之現象稱曰凝結 (coagulation, flocculation; Koagulation, Flockung)。凝結系較分散系為安定。但分散系之存在可視為因有妨害分散質凝結之反對作用所致。此所謂反對作用者，在疎水懸膠質時為分散粒之所帶電荷，在親水懸膠質時為分散粒子之電荷與分散粒在其組織內或周圍所有之多量分散媒是也。故疎水懸膠質時若減少或中和其分散質之電荷，親水懸膠質時若減少或中和其電荷，並除去其結合水時，則分散系即失去其安定性而分散質即起凝結。

茲更就凝結之機構稍考慮之。分散二粒子起凝結時，則兩者間第一須起衝突，此衝突即因粒子之布朗運動而起。由或然率 (probability) 之計算，苟粒子之平均距離已知時，於一定溫度，一定溶液之中，一定

大小之粒子，其衝突機會可測得之。此衝突之或然率 (probability of collision) 爲支配凝結之第一因子。

但粒子之衝突未必皆起凝結。衝突之粒子中僅一部分起凝結。而起凝結之衝突對於全衝突之比稱爲膠着之或然率 (probability of adhesion)，此爲支配凝結之第二因子。

粒子帶電時，布朗運動不因帶電而受影響，故衝突或然率雖不減少而膠着之或然率可減少。又粒子爲純膠等保護膠質所包被時，或粒子自身爲親水懸膠質時，因其外層之液體而膠着或然率亦減少。故分散系之凝結可自粒子衝突及膠着或然率考察之。

又懸膠質之凝結，其實際上原因可列舉如下。

1. 電解質或非電解質之添加
2. 光線之作用
3. 冷凍，凍結或煮沸
4. 相當時間之放置
5. 由滲透分析等方法除去對於懸膠質之安定上所必需之電解質
6. 機械處理

因添加電解質或非電解質而起之凝結當另節詳說之。

光線作用之著例爲放射活性  $\beta$  線可除去氫氧化鐵懸膠質之正電荷而使凝結。因冷凍作用而起凝結之例，如純膠是也。因煮沸而起凝結之例，如卵白及酪質是也。又粘膠纖維素經相當時間放置後則起凝結，矽酸懸膠質由滲透分析而除去其電解質後亦起凝結。

但此等處理法其結果皆所以降低分散粒子之電荷及其結合水，使

至一定之臨界值，故凝結之直接原因可謂為在於電荷與結合水之除去也。

由上所述，懸膠質之安定性可由分散粒之電荷及結合水而維持之。

然使懸膠質安定時，所需用之電荷量及結合水量，尚無一般可適用之定律以求之。但關於懸膠質之安定性，可由下述之凝結現象以得其大體之觀念也。

## 第二節 疎水懸膠質之凝結

茲先就疎水懸膠質之凝結考察之。

1. 無電荷之疎水懸膠質之凝結 對於疎水懸膠質粒子無電荷時之凝結，有史穆留可斯基 (Von Smoluchowski) 之機構論，為一般所信用者。今設懸膠質不受任何之保護作用，所有一切衝突均起衝突粒子之膠着，即假定膠着或然率=1，此無電荷粒子因表面張力之結果而互相牽引。今假定各粒子周圍，有引力所作用範圍之引力球體。若他粒子中心入於此球體內，則此二粒可視為確實膠着。設此引力球體之半徑為  $R$ ，粒子之半徑為  $r$  時，則  $R$  至少必為  $2r$ 。

今設 1 c.c. 中有  $v_0$  個粒子之懸膠質中有一粒不動，此粒可容納他粒於其球體內之或然率設為  $W$ ，則

$$W = 4\pi DR$$

但  $D$  為粒子因布朗運動所有之平均移動距離。即

$$D = \frac{R'T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

但  $R'$  爲氣體常數,  $N$  爲亞佛加德羅數,  $T'$  爲絕對溫度,  $\eta$  爲粘度。

$v_0$  個粒子中由單一粒子出發而相衝突, 至  $t$  時間後, 此等粒子數設爲  $v_1$ , 則

$$v_1 = v_0 e^{-4\pi DRv_0 t} \dots\dots\dots (1)$$

故其減少爲

$$-\frac{dv_1}{v_1} = 4\pi DRv_0 dt$$

僅有一小部分凝着時, 則可視爲  $v_0 = v_1$ , 將上式積分之得

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + \frac{4\pi DRv_0 t}{T}}$$

但  $T = \frac{1}{4\pi DRv_0}$ , 或簡單之爲  $T = \frac{1}{\alpha v_0}$ , 卽爲凝固時間。若粒子自身有運動, 則

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + \frac{2t}{T}}$$

膠着之結果不但作成二重粒子, 且二重粒子更可二個重合而作成四重粒子, 二重粒子與單一粒子更相結合而作成三重粒子, 或生成更多數粒子之重合體。今設由  $i$  個單一粒子所成之粒子, 其移動常數爲  $D_i$ , 由  $k$  個單一粒子所成之粒子, 其移動常數爲  $D_k$ , 又此二種重合粒子更結合而成之粒子, 其移動常數爲  $D_{ik}$ , 卽設  $D_{ik} = D_i + D_k$ , 同樣類推之, 設  $R_{ik} = \frac{1}{2}(R_i + R_k)$ , 則就複粒子  $v_1, v_2, v_3$  等之生成上考慮之, 得

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + \left(\frac{t}{T}\right)^2}, \text{ 或 } v_1 = \frac{v_0}{(1 + av_0t)^2} \dots\dots (2)$$

$$v_2 = v_0 \frac{av_0t}{(1 + av_0t)^3}$$

$$v_k = v_0 \frac{(av_0t)^{k-1}}{(1 + av_0t)^{k+1}}$$

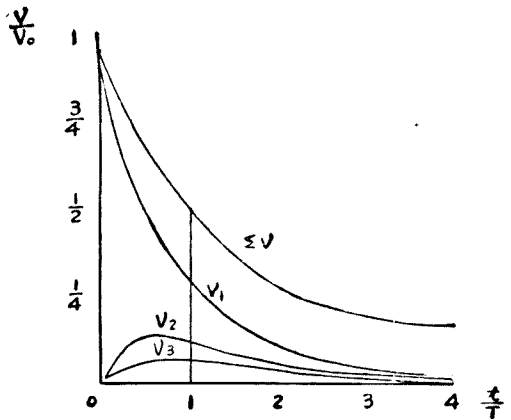
對於單一粒子，二重粒子，三重粒子等之合計，即粒子全數，則有次式。

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} \dots\dots\dots (3)$$

$T$  時間後即  $t = T$  時，由上式知粒子數減去半數。故  $T$  可稱為凝結時間。

第 102 圖示一切粒子  $\Sigma v$  之全數，及單一粒子  $v_1$ ，二重粒子  $v_2$ ，三重粒子  $v_3$  等各粒子數隨

時間而變化之狀況。粒子數以最初粒子數  $v_0$  之分數示於縱軸，時間以  $T$  為單位，示其凝結時間於橫軸。因最初僅有單一粒子，故  $\Sigma v$  及  $v_1$  曲線自同一點出發，兩曲線隨凝結時間而漸次下降。但二重粒子之數最初為 0，次因粒子之膠着而增其數，



第 102 圖

達最大後再行減少。三重粒子與四重粒子等均取同一傾向，但其最大值漸次遲後。

以上理論，由齊克蒙第 (Zsigmondy) 氏對於金懸膠質之研究，及克萊德 (Kruyt) 氏對於硒懸膠質之研究得證明其正確。但此等實驗乃添加電解質而除去其分散粒之帶電，使膠着或然率為 1，而起急激之凝結者也。

此等實驗中須數單一粒子及膠着粒子之數。金懸膠質以超顯微鏡視之，則單一粒子呈綠色，複合粒子呈黃色，兩者可區別之。又用有方形間隙之屏 (screen) 作成超顯微鏡之光束，投於懸膠質中，數其一定容積中之粒子數。懸膠質之容積宜稀釋之使僅有 2~3 粒子可見，如是求得粒之平均數，數其 1 c.c. 中之粒子數。次加電解質溶液於懸膠質之一部，使起凝結，於一定時間後加以保護膠質，中止其凝結，再稀釋溶液而數其粒子之數。於電解質之種種作用時間後，反覆此方法，得對於  $\Sigma v$  之值。

茲示魏斯得倫 (Westgren) 氏等之結果如下。

金懸膠質粒之平均直徑：96  $\mu\mu$

凝結劑：NaCl, 86 m. mol/l.

懸膠質濃度：5.22  $\times 10^8$  粒子 / c.c.

時間(分)	1 c.c. 中粒子數 $10^8$	T(分)	T = 5.3 分時之計算粒子數 $\times 10^8$
0	5.22	—	5.22
1	4.35	5.0	4.39
2	3.63	4.6	3.78
3	3.38	5.5	3.33
5	2.75	5.6	2.68
7	2.31	5.5	2.25

由上表則以(3)式之計算,使  $T=5.3$  時,可知實驗與計算甚能一致。又由(1), (3) 兩式可計算  $\frac{R}{r}$ , 即引力球體與粒子二直徑之比, 得 2~3 之值, 與理論又相一致。凝結速度與粒子數有關係, 與其形及大小則無關係。

由上所論, 可知無安定要素之懸膠質, 其凝結為粒子衝突之或然率, 及相互引力範圍之大小所支配。

2. 帶電疎水懸膠質粒子之凝結 分散粒帶電時, 其電為同符號, 而減少膠着之或然率, 引力範圍變成狹小, 有時粒子間起生推斥。粒子若相推斥時, 則懸膠質成為安定。此時可不必討論之。今就帶電極微, 而凝結速度稍小時考察之。此時凝結時間受電荷所生因子之影響, 設此因子為  $\epsilon$ , 則

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \epsilon \frac{t}{T}} \dots\dots\dots (4)$$

此式與前之(3)式為同形, 但  $\epsilon=1$  時所有一切之衝突皆起膠着,  $\epsilon < 1$  時, 僅衝突之一部分成膠着, 而  $T$  當為常數也。

然據實驗結果  $T$  不為常數, 克萊德氏就矽懸膠質實驗之, 加以電解質, 完全除去粒子電荷時, 即  $\epsilon=1$  時, 則  $T$  為常數, 而  $\epsilon < 1$  時,  $T$  之計算值不為常數。

懸膠質粒子之平均半徑：52  $\mu\mu$

凝結劑：NaCl, 50 m. mol/l.

懸膠質濃度：29.7  $\times 10^8$  粒子/c.c.

時間(時)	1 c.c.中粒子數 $10^8$	凝固時間 $T$
0.00	29.70	—
0.66	20.90	1.5
4.25	19.10	7.6
19.00	14.40	18.0
43.00	10.70	24.0
73.00	7.70	25.0
167.00	6.45	46.0

若此實驗無誤差，則可視為凝結之機構在凝結急速時與緩慢時相異。緩慢凝結時， $\epsilon$  為時間之函數，漸次生成之粒子上電荷在凝結進行時可增加，而電荷可視為隨粒子之增大而增加也。

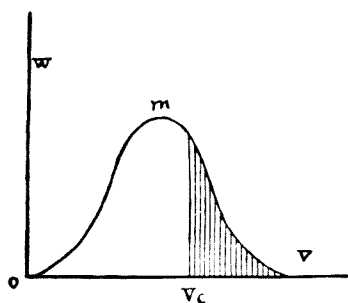
**3. 膠着之或然率** 史穆留可斯基之說乃於衝突或然率支配凝結時可成立，若將膠着或然率考慮時，則現象更複雜。但膠着或然率為 1 時，則懸膠質不能活動，故關於膠着或然率須重行討究之。

先設衝突結果不皆起膠着，僅其一部成為膠着。此時傅勞因特里 (Freundlich) 氏論之如次。

粒子帶電時互相反撥，故粒子在其相互引力之範圍內不能充分接近。然某粒子因布朗運動之結果，若以極大速度運動時，則此粒子突破其推斥之境域，而入於他粒子之引力範圍內。今設有稍安定之懸膠質，其粒子速度為溫度所支配，但同形粒子並非完全以同一速度而運動。據馬克士威 (Maxwell) 之分配定律，則可有偏離於平均速度之速度者。



第 103 圖上有橫軸所示各速度之粒子數示於縱軸，且有  $V_c$  速度之粒子設為互起膠着者。此時速度大於  $V_c$  之粒子當然亦起膠着。圖中施以影線部分之粒子起生膠着，白紙部分之粒子，則雖衝突時仍相排斥也。設  $V_c$  為臨界速度，則粒子排斥力愈大者，臨界速度愈大。因之起生膠着之粒子數減少。然粒子之推



第 103 圖

斥力當電荷愈大時亦愈大，故粒子電荷可謂為能支配膠着者也。若無電荷則臨界速度為零，曲線  $OmV$  間全部成為影線部分。此時與前述之無帶電疎水懸膠質相同，粒子之衝突必起膠着，而懸膠質缺乏其安定性。

**4. 凝結值** 疎水懸膠質起凝結時，須除去分散質之帶電，此時之一般方法乃添加電解質。凡使懸膠質起凝結時所需電解質之濃度稱曰凝結值 (coagulation value)。

此凝結值之定量測定法極困難。其原因乃在於起凝結現象時需相當之時間而凝結速度之測定極為困難也。故凝結值之絕對值不能得之僅於一定時間內起一定狀態之凝結時，方可得其凝結值。故表示凝結值時須記明其決定該值時之條件。

測定凝結值時之條件有種種，下所述者亦為其一。多數小玻璃杯中各盛以 10 c.c. 之懸膠質，各添加濃度相異之電解質溶液 10 c.c.，待 1~2 小時後，算出其起完全凝結之玻璃杯。次更就完全凝結與雖不完

全而已起凝結之間施以同樣實驗，可知最後完全凝結時所需電解質之量。次示凝結值測定之一例。

電 解 質	凝結值 millimol/l.			
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 懸膠質(1)	Au 懸膠質(2)		
一價陰向游子	a {	LiCl	53	—
		NaCl	51	24
		KCl	50	—
		KNO <sub>3</sub>	50	25
		$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63	23
	b {	HCl	31	5.5
		$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	—
		氯化苯胺 (aniline chloride)	2.5	—
		氯化番木鱉鹼 (strychnine chloride)	0.5	—
		氯化罌粟鹼 (morphine chloride)	0.4	0.54
二價陰向游子	a {	結晶紫 (crystal violet)	0.16	—
		新洋紅 (new fuchsine)	0.11	0.002
		MgSO <sub>4</sub>	0.81	—
		MgCl <sub>2</sub>	0.72	—
		CaCl <sub>2</sub>	0.65	0.41
	b {	SrCl <sub>2</sub>	0.63	—
		BaCl <sub>2</sub>	0.69	0.35
		ZnCl <sub>2</sub>	0.68	—
		(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.64	2.8
		硫酸金雜納	0.24	—
三價陰向游子	b {	硝酸 benzidine	0.09	—
		CuSO <sub>4</sub>	—	0.015
	PdCl <sub>2</sub>	—	0.007	
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	0.002	
	四價	b {	AlCl <sub>3</sub>	0.093
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			0.095	—
$\frac{1}{2}$ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			0.096	0.009
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			0.080	0.003
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0.080	—		

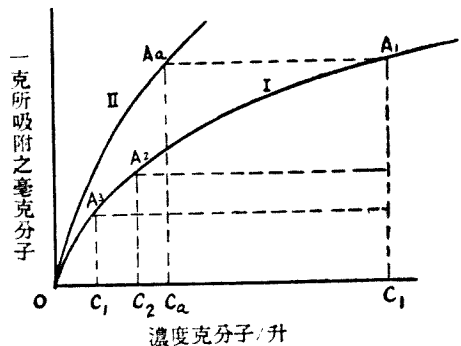
(1) Freundlich; Z. physik. Chem., 1903, 44, 129; 1910, 73, 385.

(2) Freundlich; Z. physik. Chem., 1921, 79, 385.

硫化砷及金懸膠質皆帶負電荷。其加入電解質之負電荷對於凝結無直接作用，而其陽電荷可決定凝結。就硫化砷之例視之，則三種鹼金屬之凝結值約 50 millimol，鹼土金屬之凝結值約 0.68，鋁與錫之凝結值約 0.1。對於金時亦同一順序。但表中 (b) 所示電解質之凝結值不適從於上述之簡單比率。氫游子，有機游子，與重金屬游子之凝結值乃大於相當於其原子價之值。

茲就加電解質於懸膠質時，懸膠質起凝結之階段考察之。第一須懸膠質之電荷為電解質電荷所中和。詳言之，分散質粒子周圍所有二重電層之電位為電解質內游子之相反電荷所減少，而須減至起凝結時所必需之電位。前之硫化砷及金之粒子，其二重電層之內側有負電荷而為陽性懸膠質，故得電解質之陰向游子而低下其二重電層之電位，卒起凝結。但並非電解質內陰向游子之全量為凝結之原因，僅其中被分散粒所吸着者使起凝結也。因之凝結之第二因子須為游子之吸着。故凝結者乃因被吸着之游子上所有電荷將分散粒上二重電層之電位低降至一定程度時方可起生也。

關於以上所述有傅勞因特里氏之研究。第 104 圖中取電解質濃度 mol/l. 於橫軸上，取吸着物 1 g. 中被吸着之 millimol 數於縱軸上。設將分散質上之電荷低降至臨界電位時



第 104 圖

所需之一價陰向游子量爲  $A_1C_1$ ，則對於二價之陰向游子，需要其半量即  $A_2C_2$ ，而對於三價之陰向游子，則需要其  $\frac{1}{3}$  量即  $A_3C_3$  ( $A_3C_3 = \frac{1}{3}A_1C_1$ )。即凝結時所需要之吸着游子量，對於一價游子時若爲 1，則二價時爲一價之  $\frac{1}{2}$ ，三價時爲一價之  $\frac{1}{3}$ 。然凝結值並非隨原子價爲二倍，三倍時亦成爲  $\frac{1}{2}$ ，或  $\frac{1}{3}$  者也。其理由可自吸着等溫曲線說明之。此時之吸着等溫曲線可以下式示之：

$$a = K(\gamma - a)^{\frac{1}{n}}$$

但  $a$  爲被吸着之游子量。 $\gamma$  爲凝結值， $K$ ， $n$  各爲常數。由此則存在於吸着後溶液中之游子量當爲  $(\gamma - a)$ 。因之游子爲二價與三價時， $(\gamma - a)$  當爲一價時之  $\left(\frac{1}{2}\right)^n$ ，與  $\left(\frac{1}{3}\right)^n$  倍。即凝結值隨游子原子價之增加而急激減少。換言之，相當於吸着量之平衡濃度，其減少程度較其與原子價增加量相比例者更甚大也。

對於被強力吸着之游子，如第 104 圖之曲線 II 所示。此時於低濃度  $C_a$  處，有  $A_aC_a$  量被吸着，而與  $A_1C_1$  有同一效果。由此可說明前表中 (b) 所示之電解質較同一原子價之他游子有更低凝結值之理由。氫游子，有機游子，及重金屬游子，其被吸着者較他游子更強而適從於曲線 (II) 之吸着狀況。

又同符號之游子亦有影響於凝結。例如負電荷之懸膠質，其凝結值，被強大負電荷之陽向游子所增高。次表示陽向游子之性質相異之鹽類

所有之凝結值。

電 解 質	凝 結 值 $As_2S_3$
(---) 檸檬酸鉀	> 240
(-) 乙酸鉀	110
(-) 甲酸鉀	86
(---) 硫酸鉀	66
(-) 氯化鉀	50
(-) 硝酸鉀	50

凝結亦起於有相反電荷之懸膠質間。例如陽性懸膠質之 $Fe(OH)_3$ ， $Al(OH)_3$ ， $Cr_2O_3$ ，鈦，鋯等與陰性懸膠質之鉑，金，銀，硒，鎘， $As_2S_3$ ， $Sn(OH)_4$ ，乳香等相混合時則起凝結。此時亦有相當於凝結值之量。

$As_2S_3$ 懸膠質：濃度 0.5% ( $As_2S_3$ )

$Fe(OH)_3$ 懸膠質：濃度 0.506% ( $Fe_2O_3$ )

$As_2S_3$	$Fe(OH)_3$	
1 c.c.	9 c.c.	完全透明，褐色
2.5 c.c.	7.5 c.c.	輕微之混濁
5.0 c.c.	5.0 c.c.	混濁
7.5 c.c.	2.5 c.c.	一部凝結，液為褐色
9.0 c.c.	1.0 c.c.	完全凝結，液為無色透明
9.5 c.c.	10 滴	沉澱混濁，液黃色
10 c.c.	5 滴	沉澱稍混濁，液黃色
10 c.c.	2 滴	沉澱稍混濁，液黃色
10 c.c.	1 滴	透明黃色

關於陽性膠質之凝結，亦與陰性膠質時相同。唯對於陽性膠質，以陽向游子為必要，而以陰向游子為副。

對於  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  懸膠質之凝結值

電 解 質	凝 結 值	
一價陽向游子	KI	16
	$\text{KNO}_3$	12
	KBr	12
	KCl	9
	NaCl	9.2
	$\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$	9.6
	$\frac{1}{2}\text{Ba(OH)}_2$	0.4
二價陽向游子	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0.20
	$\text{Ti}_2\text{SO}_4$	0.22
	$\text{MgSO}_4$	0.22
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.19

凝結所用之游子，被分散粒吸着後，與凝結物附着而共同出現於液中。以  $\text{BaCl}_2$  使  $\text{As}_2\text{S}_3$  懸膠質起凝結時，則其沉澱不含氯而含鉍。凝結之前後，氯量為 0.0865 g. 與 0.0863 g. 而相同，但鉍量則由 0.1675 g. 減為 0.1523 g. 云。

膠質粒之電荷成為二重電層之形。例如  $\text{As}_2\text{S}_3$  懸膠質中之電荷可視為起因於作成懸膠質時，被吸着之  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}^+$  及  $\text{HS}^-$  二游子位於二重電層之中， $\text{HS}^-$  游子接近於粒而在內側，氫游子位於外側。若加以  $\text{BaCl}_2$  時，粒子選取  $\text{Ba}^{++}$  而吸着之。其結果，界面游子之位置被攪亂，

電荷消失。同時氫游子不能再與  $\text{HS}^-$  游子結合，而置換分散媒中之鎂游子，因之凝結後分散媒成酸性。

除去電荷時，本須有一定量之游子。將界面電位低降至同一程度時，必須吸着相異原子價之游子之當量。次示因凝結而被吸着之游子量。

游 子	凝 結 值 (millimols/l.)	$\text{As}_2\text{S}_3$ 上被吸着之游子當量之 $\frac{1}{1000}$
$\text{K}^+$	50	2.05
苯胺 <sup>+</sup>	2.5	1.85
新洋紅(new fuchsine)	0.1	1.90
$\text{Ca}^{++}$	0.6	2.50
$\text{Sr}^{++}$	0.6	2.05
$\text{Ba}^{++}$	0.6	2.15
$\text{UO}_2^{++}$	0.6	2.20
$\text{Ce}^{+++}$	0.09	1.7

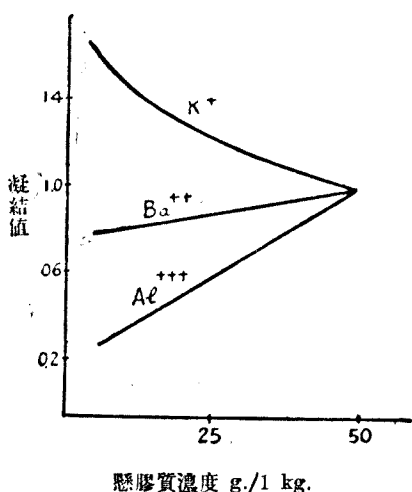
上表中乃就相等於凝結值之濃度加於懸膠質時，將其所生沉澱上所吸着之游子量表示之。由此可知凝結值雖異，而被吸着之陰向游子，其電當量在實際上相同一也。

**5. 凝結值與懸膠質之濃度** 例如以水稀釋  $\text{As}_2\text{S}_3$  懸膠質時，作成種種濃度之懸膠質，就其凝結時所需  $\text{K}^+$ ， $\text{Ba}^{++}$ ， $\text{Al}^{+++}$  之凝結值視之，如第 105 圖所示。濃度大時，其凝結值雖一致，但隨濃度之減低， $\text{K}^+$  之凝結值增大，而  $\text{Al}^{+++}$  之凝結值甚減小， $\text{Ba}^{++}$  之凝結值亦漸減。

取  $\text{As}_2\text{S}_3$  懸膠質，將其一部，以水稀釋之使成倍量。即後者較前者

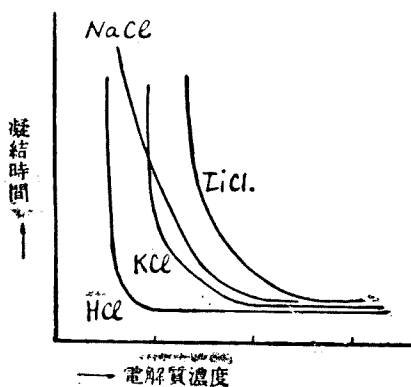
僅含半數之分散粒子。原有懸膠質上所需電解質之凝結值設為  $\gamma_1$ ，原有懸膠質 1 l. 中加以電解質  $\gamma_1$  millimol 時，設其中之  $\alpha$  millimol 被吸着，而  $x$  millimol 殘留於溶液中。即  $\gamma_1 = x + \alpha$ 。次將稀釋懸膠質凝結時，各粒須吸着同一量之電解質，但粒子數減半，故僅吸着  $\frac{\alpha}{2}$ 。此時設凝結值為  $\gamma_2$ ，且設

$x$  等於原有懸膠質時之值，則  $\gamma_2 = x + \frac{1}{2}\alpha$ 。即懸膠質稀釋度增大時，凝結值減小。Ba<sup>++</sup> 及 Al<sup>+++</sup> 時即為其例。但 K<sup>+</sup> 時成相反結果，懸膠質愈稀薄者凝結值愈大。此原因蓋懸膠質稀釋時，粒子距離增大，衝突或然率減少故歟。



第 105 圖

6. 凝結速度與凝結測定法  
疎水懸膠質之凝結速度，因其起凝結時所加電解質之濃度而異。第 106 圖中電解質濃度增加時，則凝結速度增大，最後可達一定值。對於各種電解質，其濃度與凝結速度間之關係 各不相同，如圖所示。其原因乃在



第 106 圖



於電解質之性狀，而尤在於游子之性狀也。

關於凝結急激起生時之機構，史穆留可斯基氏曾由理論上說明之。但凝結徐緩時，因加入自己接觸作用之關係，故其理論尚無定說。

### 第三節 親水懸膠質之凝結

親水懸膠質如石花粉，澱粉，純膠之懸膠質中，若僅除去電荷，不起凝結。故親水懸膠質與疎水懸膠質相異，電荷之外更有其他之安定因子。然親水懸膠質中除去電荷後，更加以脫水劑，以除去其結合於分散粒上之水分，則即起凝結。故結合水可視為第二之安定因子。即親水懸膠質因電荷與結合水之二因子，而保其安定，除去此兩者時，即起凝結。

親水懸膠質中加以電解質與脫水劑，即起凝結，故其操作較為簡單。但其反應之機構及理論極為複雜。如疎水懸膠質之凝結上所有史穆留可斯基說等已完成之凝結理論尚未有之。以下僅就親水懸膠質之凝固上，述其實驗事實如次。

**1. 親水懸膠質之凝結** 今取石花粉懸膠質之例以說明親水懸膠質之電荷除去，脫水及其凝結。

作成石花粉懸膠質，而滴加醇於其中。醇對於水有強大之親和力，作成含水醇，其生成反應為質量作用定律 (law of mass action) 所支配。因之加醇於石花粉懸膠質中時，分散粒所有水分可視為被醇所奪去。其結果，分散粒將由液相而變為固相，現疎水懸膠質之性狀。但實際上，醇之添加量達適當濃度可作成最大量之含水醇 (alcohol hydrate) 時，則石花粉粒脫水，其懸膠質之粘度速減，其光學上性質與疎水懸膠質時

全同。即此懸膠質呈乳香懸膠質之青色丁鐸爾效果，以超顯微鏡可明辨其粒子也。

但僅加以醇，則石花粉懸膠質，僅自親水懸膠質而變為疎水懸膠質，尙未至於凝結。蓋石花粉之疎水懸膠質因其帶電而起推斥，得保持其懸膠質之安定也。然更加以電解質，除去石花粉粒之電荷，則即起凝結。

石花粉懸膠質 1 容 + 醇 5 容

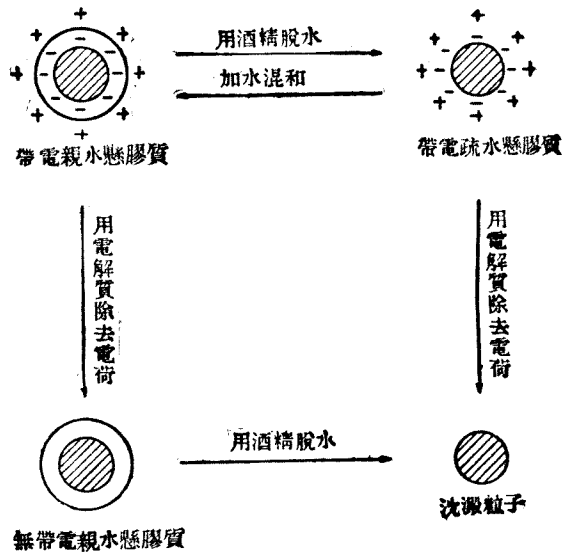
電解質	凝結值 millimol/l.
KCl	1.25
BaCl <sub>2</sub>	0.05
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	0.03

故使親水懸膠質起凝結時，須用脫水劑脫水後，再用電解質除去其電荷。或變更上之順序，先加電解質除去電荷而後加脫水劑亦可。例如石花粉懸膠質中加以微量電解質，除去其電荷，次再加以醇，即起凝結。

以上現象，用克萊德 (Kruyt) 氏之說以圖示之，如第 107 圖。

疎水懸膠質起凝結時，粒子電荷，不必完全除去之，僅將其電位降至臨界值以下即可。此事實對於親水懸膠質言之亦能成立。親水懸膠質粒之電荷及含水之兩因子，可決定粒子之膠着或然率。膠着或然率達近於 1 之一定值時，則起凝結，此時須電位與含水量，先降下至一定臨界值也。然電位與含水量之臨界值，苟兩者中僅有一者時，各有一定之值，而兩者共存時，取相互關連之值。例如起凝結時，應加於 5 c.c. 懸膠質內之醇之容量 c.c. 設稱為“醇數，”則此數因懸膠質電荷之愈大者亦愈大也。

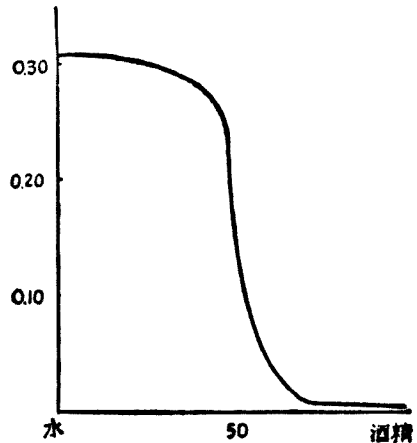
加醇以脫除分散質粒子之水，此現象可漸增醇之添加量而研究懸膠質之比粘度變化即可明瞭。例如石花粉懸膠質內添加醇時，求其粘度之變化，並求水中加醇時之粘度變化，前者以後者除之，求  $\eta_s/\eta_0$  之值。但  $\eta_s$  為懸膠質之粘度， $\eta_0$  為分散媒之粘度。此時得第108圖之曲線。用愛因



第 107 圖

斯坦氏之粘度式，即  $\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1 = \frac{5}{2} \phi$  (但  $\phi$  為分散質之容積)，以說明此曲線，則比粘度之低下即為  $\phi$  之減小，因之即為粒子周圍水膜之縮小也。

關於脫水之機構尚無定說，據海齊斯 (Hedges; J. Soc. Chem. Ind., 1932, 937) 氏，



第 108 圖

則結合於分散粒之水，於粒子周圍取有定位。直接與粒子相接觸之水分子，取定位而強固結合。但其外側之水分子，則離粒愈遠者，亂其定位，而結合力愈弱。添加脫水劑時，結合水外側擴散層之水雖被除去，而粒子上取定位而結合之水則不易除去。結合於粒子上之水若相當於一分子層時，則粒子互相凝結後，即得液體之分離體，更脫水之即生固體沉澱。

脫水劑中除醇以外尚可用丙酮，硫酸，乙酸等。但硫酸，乙酸等除脫水作用外，尚成爲電解質而影響於分散質之電荷，故其作用乃二重作用也。

**2. 鹽析** 親水懸膠質可以電解質，使沉澱之。但此時須較疎水懸膠質時，用更多之電解質。親水懸膠質因電解質而起沉澱之現象，稱曰鹽析 (salting out; Aussalzen)。鹽析亦爲凝結之一種。

鹽析劑，一般用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， $\text{MgSO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等最爲有效。此等鹽類若溶解度大時，可得較高之濃度。但鹽析劑之適否，不能僅以溶解度決定之。例如使石花粉懸膠質鹽析時， $\text{MgCl}_2$  雖較  $\text{MgSO}_4$  有更大之溶解度，但縱令用高濃度，不能達鹽析之目的。鹽析之強弱，可視爲由鹽類之陰向游子及陽向游子之性狀而定。

茲就鹽析作用依其自大至小之順序，將游子排列之如次。

陰向游子：Li—Na—K—Rh—Cs 及

Mg—Ca—Sr—Ba

陽向游子： $\text{SO}_4$ —Cl—Br— $\text{NO}_3$ —I—CNS

此種排列稱曰濼列 (lyotropic series; Lyotropereihen)。但濼列不

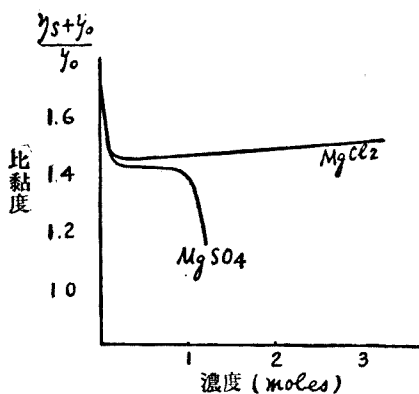
特關係於親水懸膠質之鹽析，其他如蔗糖之轉化及其他反應速度，水之最大密度（4°C.）之移動，非電解質溶解度之變化，水之表面張力之降低等均依潦列而受影響者也。

游子之潦列可由游子之含水（hydration）以說明其意義。研究各游子流動性之結果，可知一般之游子皆含有水分子。游子之含水量乃依潦列之順序，換言之潦列者乃示各游子含水程度之順序。此事實即示鹽類有影響於他物質之溶解度。游子自身愈需要多量之水時，對於他物質可利用為溶劑之水量愈可減少。故實際上與游子之可除去溶劑有同一結果。游子之含水當然適從於質量定律。

由上之事實，更可推知游子之含水亦影響於反應速度。但表面張力之變化及水之最大密度之移動不能由游子之含水以說明之。但游子之含水一般信以為與水分子之重合，即  $n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_n$  有密切關係。此水之重合度恐即為表面張力變化及最大密度變化之原因。而潦列中之游子，其一端進行重合，他端進行解離。故潦列者乃示游子之取水順序，或即游子影響於水之重合及解離時之順序也。

次由懸膠質之比粘度變化以討論懸膠質內鹽析中所起之變化。石花粉懸膠質中加以  $\text{MgCl}_2$  及  $\text{MgSO}_4$ ，而觀察其粘度變化，則如第 109 圖所示。最初加鹽類之數 millimol 時，則  $\text{MgCl}_2$  及  $\text{MgSO}_4$  之比粘度，均沿同一曲線而急降。其原因蓋分散質粒子之電荷為 Mg 游子所減少或除去，而起因於電荷之粘性亦可除去也。Mg 游子之量在兩鹽中相同，故比粘度之降低曲線亦同一也。然鹽類之添加量增加時，則開始脫水作用，由潦列可知  $\text{MgSO}_4$  之脫水作用較  $\text{MgCl}_2$  為甚大，故此

粘度曲線各取相異之方向。硫酸鹽之曲線在於下方而急速降下，極似於醇之脫水曲線。但醇之脫水時，分散粒之帶電不除去，故脫水之懸膠質留於安定狀態。但用硫酸鎂時，分散粒之電荷可除去，且同時又被脫水，故遂起凝結。因之比粘度之下降，達某程度時，即現凝結物。



第 109 圖

由上所述，則所謂鹽析者由分散粒上電荷之除去及其後續起之脫水二階段而成。換言之，鹽析者乃除去親水懸膠質之兩種安定因子也。硫酸，乙酸等對於親水懸膠質之作用亦同。

**3. 丹寧之凝結作用及其應用** 丹寧 (tannin) 可使各種親水懸膠質起沉澱。例如丹寧與純膠可相互沉澱，又蛋白質等親水懸膠質因加入丹寧而成為不溶解性。此後者之反應為鞣皮說之基礎。

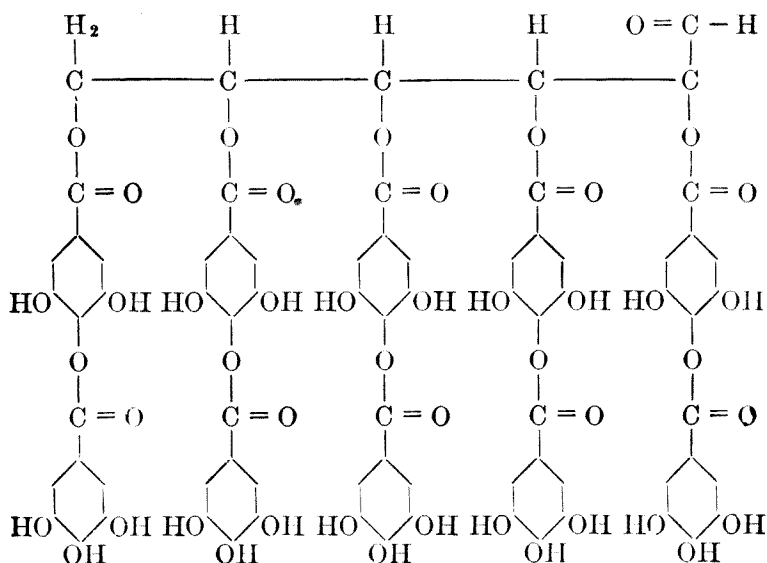
親水懸膠質不含電解質時，雖加入丹寧，未必可起凝結。含有丹寧之懸膠質呈乳狀，於超顯微鏡下可明辨之。其粘度甚近於水。而懸膠質對於電解質極為銳敏。例如石花粉懸膠質內加入丹寧時，與加入醇時有同一結果，即親水懸膠質可變為疎水懸膠質。經丹寧處理後之石花粉懸膠質雖冷卻時，亦不起含水粒特性之凝結，由此可知親水懸膠質之性質確已失去。

但丹寧之脫水作用與醇之脫水作用二者有大差。以醇脫水時須加

重量 50% 以上之醇 但以丹寧脫水時，微量已足。故丹寧之 1% 可與多量之醇有同一之脫水效果。其理由可說明之如次。

以醇脫水，乃由醇與水間所有質量定律之平衡而起生。然丹寧為降低表面張力之物質，即被強力吸着之物質也。丹寧被膠質粒所吸着，故其少量可有強大效果。以丹寧處理後之石花粉懸膠質中加以有置換作用之他化合物時，則膠質粒與其所吸着之丹寧相遊離，而恢復親水懸膠質之性質。此置換劑可用醇，以單寧脫水之石花粉懸膠質中加以少量之醇，則增加懸膠質之比粘度，而恢復其凝結性。然加醇達 50% 時，因其脫水作用，而懸膠質之凝結全被防止。

由上所述，丹寧之脫水作用與醇之脫水作用，根本不同。考慮丹寧之脫水作用時，先就其構造考察之。丹寧為五二沒食子酸葡萄糖 (penta-



digalloyl-glucose), 即五個二沒食子酸 (digallic acid) 與葡萄糖相結合者也。其分子式為  $C_6H_7O_6[COC_6H_2(OH)_2OCOC_6H_2(OH)_3]_5$  而有如上頁所示之構造。

據倫格妙及漢金斯 (Langmuir and Harkins) 之說, 則此物質被吸着時, 鏈中之葡萄糖端向於粒子方向, 而酚基向於水之方向云。粒子外側已不為水性分子所掩蔽, 而為酚基所掩蔽。最簡單之酚不過有一部分與水混合, 但複雜之酚, 其混合性更減少。故石花粉之親水性因其界面變化而減少甚著。但於鹼類媒質中, 酚基成為  $-ONa$ , 而化為游子, 故親水性多能殘留。丹寧在鹼類媒質中無脫水作用。

丹寧之脫水作用乃起因於其特殊構造。由此可推知凡有特殊分子構造之物質, 可應用其吸着而施行脫水歟。

#### 第四節 懸膠質之保護作用與增感作用

疎水懸膠質之安定性一般較親水懸膠質為低。然加親水懸膠質於疎水懸膠質時, 則後者之安定性或較更低, 或較更高。加親水懸膠質後, 疎水懸膠質之安定性若低減者謂之增感作用 (sensitization; Sensibilisierung), 若增高者謂之保護作用 (protection; Schutzwirkung)。

1. 保護作用 增高疎水懸膠質之安定性而防其凝結時, 可添加親水懸膠質。此法在膠質化學未成立以前, 古時即已實施之。例如吾國製墨, 以膠加於油煙, 此乃用親水懸膠質之膠液, 以防顏料之凝結者也。

親水懸膠質之保護作用, 因懸膠質之種類而異。齊克蒙第 (Zsigmondy) 氏於純粹金懸膠質之 10 c.c. 中, 加以保護膠質, 更加以 1 c.c. 之



10% 食鹽溶液，可防止其赤色之變為紫色。此時可防止變色之保護膠質，其所需之最小 milligram 數，齊氏稱之為金數 (gold number; Goldzahl)。或就添加保護膠質時減少其量至於不能再防止變色時，其所需保護膠質之 milligram 數，謂之金數者更為合理。赤色金懸膠質含有 0.005~0.006 % 之金，雖對於極微量之電解質亦有極靈敏之感應也。

茲就奧斯德華氏所測定之金數，舉其數例如下。

	金 數
純膠 (gelatine)	0.005—0.01
<u>俄羅斯膠</u> (Russian glue)	0.005—0.01
魚膠	0.01—0.02
酪質 (casein) (存在於乳中者)	0.01
卵血球質 (egg-globulin)	0.02—0.05
糖蛋白質 (gluco-proteins)	0.05—0.10
非結晶卵清蛋白質 (egg-albumin)	0.03—0.06
結晶卵清蛋白質	2.00—8.00
新鮮卵白	0.08—0.15
<u>阿拉伯樹膠</u> (gum arabic)	0.50—4.00
<u>德拉甘根樹膠</u>	2.00±
糊精	6.00—20.00
小麥澱粉	5.00±
馬鈴薯澱粉	25.00±
油酸鈉	0.40—1
脂蠟酸鈉 (sodium stearate) (100°)	0.01
脂蠟酸鈉 (60°)	10.00
蔗糖	∞
脲	∞

上表中就脂蠟酸鈉之結果視之，則可知保護膠質 (protective colloid) 之分散度於其保護作用上有實際效果。保護作用乃因分散質粒子之界面上有親水膠質薄層之吸着而得進行。由上所述，親水膠質對於電解質，較為安定，故其所包被之疎水懸膠質，其安定度亦增高。

親水懸膠質之量對於疎水懸膠質之量較大時，則保護作用與兩者電荷之種類無關係而進行。齊克蒙第氏用超顯微鏡得目睹施以保護作用之金懸膠質粒子為純膠膜所包被。

奧斯德華氏用保紅數 (rubin number) 以表示保護作用之量的關係。100 c.c. 之剛果紅 (Congo rubin) 懸膠質中，混以親水懸膠質，使其色適未起變化時之親水懸膠質中分散體量以 g. 表示之值即為保紅數。其凝結劑則用 160 millimol/l. 之 KCl 溶液。例如純膠之保紅數為 0.025，酪酸鈉為 0.004，馬鈴薯澱粉約為 0.2 等是也。

保護作用天然起生於自然界中，又應用於工業界中。動物乳汁中之酪質 (casein) 為不安定膠質，但為乳清蛋白質 (lacto-albumin) 所保護，而成為安定之分散系。故酪質對於乳清蛋白質之比若小時，成為不安定者。

	酪質	乳清蛋白質	脂肪	乳酸	酪質 乳清蛋白質
牛乳	3.02	0.53	3.64	4.88	0.175
人乳	1.03	1.26	3.78	6.21	1.220
山羊乳	3.20	1.09	4.78	4.46	0.340
驢乳	0.67	1.55	1.64	5.99	2.310

由上表觀之，各種乳中，牛乳之酪質乳清蛋白質即保護比甚低，故易為酸等所凝結。人乳較牛乳為安定，而驢乳則最為安定。但牛乳中加以純膠，糊精，阿拉伯樹膠，檸檬酸鈉等之膠質，則酪質被保護而成安定，對於乳兒之消化率亦良好。

又照相感光液之乳濁液亦為純膠所保護，染料之色素懸膠質中加以純膠，則可防止芒硝 (Glauber's salt) 所起之凝結。

保護作用上有種種複雜現象。以阿拉伯樹膠所乳狀化之橄欖油中，加以氯化鐵，則阿拉伯樹膠凝固而失其乳化作用，油亦分離，而乳濁液被破壞。反之，為純膠所保護之懸膠質中稍加以氨時，則可防止甲醛之使純膠起凝結也。即就呈保護作用之親水懸膠質，使起凝結時，或使更起分子狀分散時，則均失其保護作用。將保護膠質更保護時，稱曰二重保護 (cumulative protection)。

保護作用應用於玻璃失去透明之防止，啤酒溷濁之防止，及其他各膠質分散系起凝結之防止。

**2. 增感作用** 加親水懸膠質於疎水懸膠質中時，則後者之安定性增大，已如前述。但此現象並非於任何狀況下均可成立，有時呈相反之結果者。例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  懸膠質中加以清蛋白質時，及金，銀等懸膠質中加以純膠時，則疎水懸膠質之凝結值降低而成為不安定者。此現象稱曰增感。

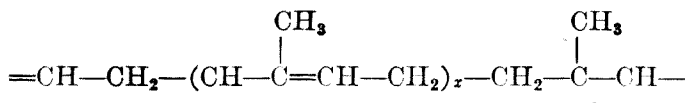
疎水懸膠質中加以有相反電荷之親水懸膠質少量時，則起增感作用。其原因蓋疎水懸膠質上二重電層之電位，為親水懸膠質之電荷所降低故也。

## 第五節 凝結之應用

化學工業上應用凝結之例甚多，茲示其一二如下。

1. 橡皮溶液之凝結 自橡皮樹 (*Hevea brasiliences*) 所採集之橡皮溶液稱爲樹膠汁 (latex)。此乃以水爲分散媒而分散橡皮粒於其中之懸膠質也。橡皮粒之大小約  $0.5 \sim 3\mu$ ，其形爲球形至梨形，於超顯微鏡下可見其爲布朗運動。有相當於接觸電位  $0.035$  volt 之負電荷，由電泳實驗，有  $2.7 \times 10^{-4}$  cm./sec./volt/cm. 之泳動速度。又樹膠汁之粘度與苯中溶有橡皮之懸膠質之粘度相比較之，則爲甚低。由此等諸點考察之，則樹膠汁爲疎水懸膠質之一種，而與苯中溶解橡皮之親液懸膠質迥異。

樹膠汁之分散粒當然由橡皮粒而成。橡皮分子之構造式如下。



分散粒由此橡皮分子之胞粒而成。但樹膠汁中橡皮粒子爲蛋白質，樹脂等之薄膜所包被。此蛋白質等對於分散粒呈一種之增感作用，較僅有橡皮粒而無包被者稍呈不安定。樹膠汁之分散粒究爲液體抑爲固體，尙無定說。但恐爲液體，故樹膠汁可視爲乳濁液也。橡皮爲固體，故液狀之樹膠汁分散粒，凝固分離而成固體時，當有重合之起生也。

自樹膠汁中捕集橡皮分散粒之法乃加電解質於樹膠汁而使粒子起凝結者也。次示蕭爾滋 (Scholz; Kuntshuk, 1929) 氏加各種電解質而行凝結試驗之結果於下。

## 凝結值 millimoles 1 l.

電 解 質	除去蛋白質後之樹膠汁	新鮮樹膠汁	牛 乳
KCl	300	>500	>500
BaCl <sub>2</sub>	20	{ 6 8	>450
MgSO <sub>4</sub>	20	{ 10 10	>450
MnSO <sub>4</sub>	20	—	>450
NiSO <sub>4</sub>	20	4	>50
CuSO <sub>4</sub>	2	{ 1.2 0.6	{ 3.0 0.8
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	{ 0.3 0.2	{ 0.4 0.2	{ 2.5 0.8
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	{ 0.3 0.2	{ 0.8 0.2	{ 2.5 0.8
CH <sub>3</sub> COOH	150	{ 1.7 0.8	{ 8.0 2.0

工業上用乙酸爲凝結劑。

據貝爾克萊甫 (Belgrave; Proc. Roy. Soc., Amst., 1923, 26, 675) 氏, 則樹膠汁之 pH 爲 1.8~6.4, 但 pH 爲 4.8 時, 起凝結。將樹膠汁貯藏時, 則因微菌之作用, pH 減少, 漸變酸性, 而起自己凝結。

將橡皮溶解於苯及其他有機溶劑中所得之懸膠質爲親液懸膠質, 與樹膠汁之懸膠質迥異。

**2. 粘膠纖維素之凝結** 粘膠纖維素者將纖維素以苛性鈉溶液及二硫化碳處理後, 所得之 xanthogene 酸纖維素鈉  $\text{NaS} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)_x$  分散於溶有少量苛性鈉之水中而成者。其分散粒有負電荷, 且有多量之結合水 因之粘膠纖維素爲親水懸膠質。人造絲及賽珞芳等製造上,

將含水纖維素膠射出於含酸及鹽類之水浴中，使凝結而成凝膠質狀，且同時使分解之，而使復生纖維素。將粘膠纖維素置於食鹽，硫酸銨，硫酸鋅，硫酸鎂等鹽類中時，則 xanthogene 酸纖維素鈉粒子脫水而失去負電荷，即起凝結。此凝結物為可逆性，溶解於水或鹼溶液中。然用酸或用酸與鹽類之混合物為凝結劑時，則 xanthogene 酸纖維素鈉凝結時即起分解，而再生纖維素。此種凝結體為不可逆者。

凝結劑之凝結作用，據霍甫曼斯德氏定律 (Hofmeister's law)，則依  $Al > Ni, Co, Mn > K, Na$  之順序。但凝結時，xanthogene 酸纖維素鈉為凝結劑金屬所置換，而霍甫曼斯德定律因之不能滿足。

粘膠纖維素之凝結時，因凝結方法之如何，凝結體或為沉澱，或為凝膠質。粘膠纖維素之濃度低時例如 3% 以下，則加以凝結劑後即生沉澱而凝結。然粘膠纖維素之濃度高時，例如 10% 左右，則置於凝結劑溶液中，成凝膠質狀而凝結。人造絲，賽路芳之製造，應用後者之凝結條件。

又粘膠纖維素，當放置時，則分解而生鹽類。因此而凝結，即起所謂自然凝結也。

**3. 糖汁之凝結精製** 自甘蔗中榨出之糖汁及自甜菜中浸出之糖汁，其不純分中約含有 0.05~0.5% 之蛋白質，果膠 (pectin)，色素等之膠狀分散質。將含有此不純物原狀之糖汁蒸發濃縮之，而作成糖之結晶，則濃縮液之粘度甚高，糖結晶之生成不自由，且膠質粒子成為結晶核，糖結晶之光澤不佳，稍帶色者。故不純物之懸膠質須先除去之。

膠質不純物可用活性碳等吸着劑以除去之。但原糖液直接以吸着劑處理之，則因有多量之不純物，故吸着劑之吸着力銳減，經濟上甚為

不利。因之用吸着劑時，須先除去不純物之大部也。

膠質不純物中一部分若熱至  $95 \sim 105^{\circ}\text{C}$ ，則起凝結。但僅增高溫度，則凝結不完全。若將糖汁之氫游子濃度適當調整之，而後加熱，則凝結可完全起生。或加磷酸使  $\text{pH}=4.38$ ，或加乙酸使  $\text{pH}=4.35$ ，或加  $\text{SO}_2$ ，使  $\text{pH}=4.04$ ，則甜菜糖汁中之膠質幾完全凝結云。又加石灰使成  $\text{pH}=10.4 \sim 10.5$  之鹼性而加熱之，則凝結亦可近於完全。此等之  $\text{pH}$  值不外於膠質不純物之等電點也。

今日之一般方法乃加石灰使成鹼性，加熱之，以使膠質不純物起凝結。如是凝結之物，柔軟而濾過困難。故加以稍過剩之石灰，加熱之，併吹入碳酐，使媒質之  $\text{pH}$  約成爲 10，而使膠質不純物起凝結。同時使該凝結物吸着於他方生成之  $\text{CaCO}_3$  沉澱上。或吹入  $\text{SO}_2$  而作成  $\text{CaSO}_3$  亦可。如是則凝結物內部有硬結晶，故濾過容易。膠質之凝結，爲製糖工程上一重要之階段也。

**4. 水之精製** 礦泉水，製酸工廠之廢水等多溶有鐵，鋁等之鹽類。除去此等鹽類時，加以石灰或鈉，使起  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$  之反應，作成氫氧化鐵，適當調整媒質之  $\text{pH}$  值，使起凝結而進行水之精製。又水爲鹼性，含有少量之鐵或鋁，且有過剩之碳酸鹽時，則加明礬或硫酸鐵，使起水解作用，以凝結沉澱之，而進行精製。

## 第十章 膠質分散質之結合水

水屢與化合物相反應，而成爲其所生新化合物上構造之一部。例如水與氧化物相反應而成氫氧化物。又水與化合物以一定之比，成分子的結合，而使該化合物有新物理性質。例如結晶水即爲其一例。但水更可與化合物或化合物集合所成之胞粒相結合，使此等物質之分散粒性狀起種種變化。此第三現象在親水懸膠質之膠質粒子上常得見之。金，硫化砷等疎水懸膠質上無此種結合水，苟或有之亦僅少量。但澱粉，蛋白質等，其分散粒周圍，有多量之結合水。親水懸膠質之與疎水懸膠質大異其特性者，蓋主因於此結合水也。茲就種種化合物，或種種之系，而研究其水之行動狀況焉。

### 第一節 氫氧化物之水

將水加於  $\text{Na}_2\text{O}$  則即起化合而成氫氧化鈉。



此全爲化學反應，屬於單位原子價之化合。 $\text{NaOH}$  在水溶液中放出  $\text{OH}^-$  游子。普通將  $\text{NaOH}$  加熱之亦不放出水分。即生成氫氧化物時，水爲新化合物之構造上一部分，而失其原有水之狀態。但水於化學反應中並非常作成氫氧化物者。例如水與  $\text{SO}_2$  作成  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ，水中之氫成爲  $\text{H}^+$  游子。要之水之作用中，其第一種乃爲作成新化合物之構造內一部分。



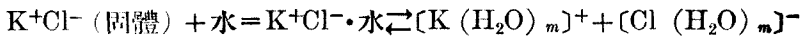
## 第二節 含水物之水

水之作用中第二種爲作成含水物之水 (hydrated water) 而與化合物相結合。例如加熱硫酸銅時，其青色消色，而失去結晶組織，成爲灰白色粉末，同時水成遊離而放出。然此灰白色粉末以水濕潤之，則復呈原有之青色，以此投於水中，則復生三斜晶系之青色結晶。由分析結果，則結晶硫酸銅之分子式可以  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  示之，即一分子之  $\text{CuSO}_4$  與五分子之水相結合者也。

此種之水稱曰含水物之水或結晶水。此水並非參加於硫酸銅之分子構造上一部分，乃以分子之狀態，由副原子價而與硫酸銅分子相結合者也。但結晶並非皆有結晶水，如石英者乃爲  $\text{SiO}_2$  而無結晶水也。

水之作用究成爲氫氧化物之水，抑成爲含水物之水，有時難判然區別之者。例如  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等若視爲  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  各與含水物之水相結合而成者亦無不可。即此等物之粒子可視爲以固體氧化物爲核，而與含水物之水相結合者。其水量並非一定。

含水現象並非僅起於分子上，游子上亦有之。華胥朋 (Washburn) 氏(1921年)謂  $\text{KCl}$  解離於水中時，如下式所示，游子上亦含水。



此平衡中， $\text{K}^+$  及  $\text{Cl}^-$  之荷電狀態已存在於結晶構造中。游子雖含水，但其所含水之水量不明。前之  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中水之分子可視爲於結晶生成以前已與  $\text{CuSO}_4$  相結合者。

含水現象又可起生於溶液內之分子上。例如蔗糖溶液之冰點下降，

較將溶液中之蔗糖分子視爲  $C_{12}H_{22}O_{11}$  時爲大，若將蔗糖分子視爲  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 6H_2O$  時，適與實驗結果相一致。

凡游子及分子含水時，游子及分子之滲透壓，擴散等受含水之影響，與不考慮含水時，其值相異。與 mol fraction (= 溶質之分子數 ÷ 溶質及溶劑之分子數) 有關係之諸測定上，含水物之水皆有影響。

含水作用對於膠質現象亦呈種種反應。游子之含水力有相當大值，故親水懸膠質之水爲添加之游子所奪去，而變化其性質。

### 第三節 結合水

結合水者水與其所結合之化合物間無一定之分子比，乃結合於化合物上之水也。但結合水亦有稱之爲含水物之水者。此時就前節之含水物之水，稱之爲結晶水。又或有總括前節之含水物之水與此結合水，而稱之爲含水物之水者。結合水之水於化合物周圍，可視爲作成一種之膜，而附着焉。其結合力可視爲電的引力。結合水與毛細管現象及赫爾姆霍爾茲之二重層有直接關係。

結合水於固體周圍成一種之外套狀而相結合，但此水與其餘之遊離狀之水其性質相異，缺除其成爲水之性質。結合水主存於膠質相內，與膠質相強固結合，無發揮水之特性之自由，亦無溶劑之作用，因冷卻或壓力而不與膠質分離。但乾燥於  $100^{\circ}C$ 。或常溫置於真空內時可除去之。但此處所當特別注意者，即結合水與前述含水物之水，其區別概爲抽象方面，有時竟難區別之。糖所結合之水，曾視爲含水物之水而說明之，但視爲結合水時，則於該水之性質上亦無甚妨害也。惟所謂結合水

者主視爲附着於親水膠質之周圍者也。

結合水之測定法有種種。牛頓及郭德納(Newton and Gortner)之冰點降下法 (Briggs, Colloid Symposium Monograph, Vol. XI, 1931) 爲一般所可應用者, 且亦不背於結合水之定義, 可視爲良法。第一測定膠質溶液之冰點降下, 設爲  $\Delta$ ; 第二加蔗糖於膠質溶液, 使與膠質溶液中之全水量共同作成克分子溶液, 而測定其冰點降下, 設爲  $\Delta_0$ ; 第三作成不含膠質之蔗糖克分子溶液, 而測定其冰點降下, 設爲  $\Delta_c$ 。設冰點降下  $\Delta$  爲起因於膠質試樣之結晶質成分者, 由  $\Delta_0$  減去之。將結晶質所保持之水自膠質所結合之水上除去之。此時對於全水量 1000 g. 中, 膠質所結合之水  $g$  由下式求之。

$$g = \frac{(\Delta_0 - \Delta) - \Delta_c}{\Delta_0 - \Delta} B$$

但  $B$  爲蔗糖之克分子溶液中自由存在之水量。若假定蔗糖成爲  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 6H_2O$  而溶解時, 則  $B = 892$ 。但勃里克 (Briggs) 自  $\Delta_0 - \Delta$  減去  $\Delta_c$  時注意於蔗糖之異常影響, 故取  $B = 1000$ 。

但若精製試樣之膠質而完全除去結晶質時,  $\Delta$  甚小可略去之。且  $\Delta$  因膠質或其相連結之游子而起, 故不應由  $\Delta_0$  減去之。因之對於全水量 1000 g., 與乾燥膠質 1 g. 相結合之水可由下式計算之。

$$g = \frac{(\Delta_0 - \Delta_c)1000}{\Delta_0 A}$$

但  $A$  爲對於水 1000 g. 之乾燥膠質之  $g$  數,  $\Delta_0$  爲結晶質膠質溶液內水之冰點降下,  $\Delta_c$  爲不含膠質而與測定  $\Delta_0$  時有同一克分子濃度之結晶

質溶液之冰點降下。勃里克氏用蔗糖及醇爲結晶質。

此時水之活動性 (activity) 可以下式計算之 (Lewis and Randall, Thermodynamics, 1923, 248)。

$$\log a = -0.004211\Delta - 0.0000022\Delta^2$$

但  $a$  爲活動性,  $\Delta$  爲求  $a$  值之溶液之冰點降下。

勃里克氏將阿拉伯樹膠粉碎之, 用電滲析法除其灰分, 精製之使成爲中和其 1g. 時適需鹼之當量。將其風乾物(無水物 = 風乾物之 84.3%) 溶解於蔗糖之克分子溶液中, 施以上述實驗, 得次之結果。

對於水 100 g. 之阿拉伯樹膠 g.	對於水 100 g. 之蔗糖 g.	$\Delta_0$ °C.	$\Delta_0 - \Delta_c$ °C.	$\frac{\Delta_0 - \Delta_c}{\text{阿拉伯樹膠 g.}}$	$\frac{(\Delta_0 - \Delta_c)100}{\text{阿拉伯樹膠 g.}} = S$	$\frac{S}{0.843} + 0.157$
0	34.2	2.045	0	0	0	0
1	34.2	2.061	0.016	0.0160	0.777	1.079
3	34.2	2.091	0.046	0.0153	0.734	1.039
5	34.2	2.138	0.093	0.0186	0.869	1.188
7	34.2	2.160	0.115	0.0164	0.760	1.058
10	34.2	2.192	0.145	0.0147	0.671	0.963
15	34.2	2.288	0.243	0.0162	0.708	0.997
20	34.2	2.368	0.323	0.0162	0.683	0.968
25	34.2	2.422	0.377	0.0151	0.623	0.896

蔗糖之克分子數	對於水 1000 g. 之阿拉伯樹膠 g.	$\Delta_0$ °C.	$\Delta_c$ °C.	$\Delta_0 - \Delta_c$ °C.	$\frac{(\Delta_0 - \Delta_c)100}{\Delta_0 20} = S$ g.	$\frac{S}{0.843} + 0.157$ g.	水之活動性 $a$
0.6	20	1.388	1.190	0.198	0.714	1.004	0.9866
1.0	20	2.368	2.050	0.318	0.672	0.954	0.9773
1.2	20	2.788	2.500	0.288	0.517	0.771	0.9733
1.8	20	4.213	3.880	0.333	0.395	0.625	0.9577
2.4	20	5.718	5.315	0.403	0.352	0.575	0.9459
3.0	20	7.240	6.775	0.465	0.321	0.538	0.9322
0	20	0.090	—	—	—	—	—

瓊斯及郭德納 (Jones and Gortner, Colloid Symponium Monograph, Vol. IX, 1931) 氏假定親水懸膠質冷卻時在  $-20^{\circ}\text{C}$ . 以下, 其遊離水可冰結, 而結合水不冰結, 由此假定以研究其結合水。以醇及固體碳酐使生低溫, 將種種濃度之純膠懸膠質, 新鮮卵之卵白, 活性矽酸凝膠質與水之種種濃度混合物, 含水氧化鐵等, 冷卻至  $0 \sim -50^{\circ}\text{C}$ ., 而就純膠懸膠質時得次之結果。

純膠懸膠質之濃度 %	以系之全水量% 所表示之結合水		乾燥純膠 1 g. 中之結合水	
	$-11^{\circ}\text{C}$ . %	$-30^{\circ}\text{C}$ . %	$-11^{\circ}\text{C}$ . g.	$-30^{\circ}\text{C}$ . g.
2	9.35	9.35	4.675	4.675
8	15.10	15.19	1.888	1.899
16	16.16	16.82	1.010	1.051
32	20.56	22.43	0.643	0.701

純膠之水結合, 宛如適從於吸着反應之定律, 純膠凝膠質與純膠 1g. 上所結合之水量間有對數關係。冰與凝膠質之平衡其成立速度極慢, 又自由水之冰結起於  $-6^{\circ}\text{C}$ . 內外, 時間若長, 則於此溫度時達平衡。純膠, 卵白等之冰結為可逆者。

對於矽酸凝膠質, 則溫度低下時, 全部之水起冰結。僅冰結不過有難易耳。故矽酸凝膠質中之水可視為有自由水及毛細管水二狀態。於  $-1.0^{\circ} \sim -20^{\circ}\text{C}$ . 不冰結之水為毛細管水, 毛細管水量與溫度降下成比例, 達  $-30^{\circ}\text{C}$ . 以下, 則迅速冰結。

結合水於彈性懸膠質中最高為顯著, 雖於親水懸膠質中亦然。在  $-6^{\circ}$

至 $-50^{\circ}\text{C}$ . 間不冰結而為一定之量。

結合水較易受外界影響而起增減。即易與膠質相互相分離，或相結合。因之親水懸膠質之性質起種種複雜現象。但結合水與親水懸膠質之分散質共同行動，此事實之影響於親水懸膠質之黏度，及可逆性者甚大。

結合水量可自凝膠質之膨潤度(第十二章第二節)推算之。例如純膠等乾燥凝膠質浸於水中，則吸水而膨潤。測定此吸水量，則此量可視之為結合水也。但此方法乃假定胞粒不增減其膨潤時所結合之水，以其原有狀態抱含之而成為分散粒者。此假定苟未證明其真確，則此方法果屬正當與否，實未知也。

結合水以如何狀態而結合於分散粒，尚無定量的研究。但可視為直接接觸於粒子之水分子層，取定位而極強固結合。與粒子遠離之水分子層，其定位度少而結合亦不強固。此關係對於親水懸膠質之凝結，亦可述之。

一般親水懸膠質之分散粒與溶劑相結合之機構可由分散媒與分散質之極性以說明之。其詳見第十七章親有機溶劑膠質之說明中。

## 第十一章 凝膠質及凝膠質之生成

溶解純膠於溫水中而作成 4% 之溶液，此溶液為親水懸膠質中之典型。放置之冷至室溫，則全體有多少之剛性而成固體。此生成物稱為凝膠質 (gel)，生成凝膠質之反應稱為凝膠質化，或凝膠 (gelation)。如此定義之，則凝膠質之本質可較明瞭。然實際上有與上之純膠凝膠質似是而非者，亦有難於斷定其是否為凝膠質者，凝膠質之定義決非若是之簡單也。次就二三之例述之。

例如西餐所用之蛋黃油 (mayonnaise)，使成濃厚體而冷卻之，則得略近於固體之組織。此蛋黃油乃以蛋黃為乳化劑之水中，棉核油或橄欖油所分散之乳濁液也。有固體所無之黏度及可範性，與純膠凝膠質之性質根本不同，故難稱之為凝膠質也。

羊毛，棉纖維，人造絲，濾紙，角質等與純膠凝膠質相異，有固體之組織。但其本質亦不外於凝膠質之通性，實亦凝膠質也。純膠凝膠質中逐出其包含之水所得之乾燥純膠，當然可稱為凝膠質，與上之物質可視為同樣者。此等凝膠質有彈性，而起膨潤者也。

氫氧化鋁  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等膠狀沉澱由極微粒子而成，最初出現時，數個粒子成集塊，此等集塊再起凝集，同時包含多量之水於其組織內。膠狀沉澱中之結晶成極微細之針狀體，極薄而缺剛性，甚軟韌而可彎曲成種種之形，由水分子之衝突可起動搖。此等針狀軟韌性之結晶網狀體，可強力吸水，而作成黏稠或可範性之物質。結晶雖緻密而為剛質，然此

等苟不作成絲狀或線狀組織，則不能作成膠狀沉澱。而作成膠狀沉澱時，其粒子並非必須爲結晶質也。此等膠狀沉澱果可認爲凝膠質與否尙無定說。

要之凝膠質在化學工業上甚屬重要。例如賽璐珞及人造絲之製造，以纖維素酯之懸膠質爲原料，使起凝膠質化，而以其凝膠質爲其製品也。因之凝膠質之生成及凝膠質之組織與性質等之概要在化學工業上實有根本闡明之必要也。

### 第一節 凝膠質之定義

克萊德 (Kruyt) 氏謂分散媒及分散質之全系固化成爲外觀上均一之固體之現象稱爲凝膠質化或凝膠，而其生成物稱爲凝膠質。前章所述之凝結時分散媒與分散質，當然分離爲二相，但凝膠中兩者不起分離而共同固化。故凝膠與凝結由此可得區別之。但實際上如氫氧化鋁者，分散媒之一部起分離，而殘餘之分散媒與分散質共同固化，呈此種中間現象者亦有之。因之如純膠等分散媒與分散質全部不分離而共同固化者，稱曰真正凝膠質，如氫氧化鋁等分離分散媒之一部而固化者稱曰擬凝膠質者亦有之。

克蘭姆 (Graham) 氏對於由懸膠質所得之凝集體均稱之爲凝膠質，但奧斯德華 (Ostwald) 氏(1924年)對於有固體與液體之兩性質之分散系，稱之曰凝膠質。由奧氏之說，若視凝膠質爲固體時，則有某程度內之一定形狀與彈性，且對於急激變形有抵抗力。但對於連續之機械的應力，則如液體之行動，置於另一容器時，因凝膠質自身重量所起之內



力，漸取該器之形狀。彭格洛夫脫 (Bancroft) 氏 (1926年) 由廣義上解釋凝膠質，將膠狀沉澱及膠璃 (jelly) 均包括於凝膠質之中。然郭德納 (Gortner) 氏 (1929年) 謂凝膠質者乃帶有多少剛性之膠質系，大多僅於濃度或分散度上與親水懸膠質相異者。即懸膠質有時增加分散質之含量而變為凝膠質，或因胞粒之凝集，自然變為凝膠質。而凝膠質僅因分散質之解膠可變為懸膠質也。郭德納 氏之說現在有多數之共鳴者。

## 第二節 凝膠質之構造

關於凝膠質之構造，有泊洛克德 (Procter) 氏 (1914年) 所主張之固溶體說，及奧斯德華 (Oswald) 氏 (1909年) 所主張之液體液體說，但今日所一般承認者為固體液體說。

固體液體說中有二說。其一為胞粒說 (micellar theory)，為法倫根亨 (Frankenheim) 氏 (1835年) 及奈凱利 (Nageli) 氏 (1858年) 所主張者。此說謂凝膠質之構造為不連續之粒狀固相，分散於液相中者。此固相均為結晶質云。奈凱利 氏謂凝膠質化者因周圍有分散媒之同心球狀皮殼之多數結晶質胞粒起分離所致。系之固化者，因液之大部分為胞粒所吸着之故云。

固體液體說中之第二說為胞壁說 (fibrillar theory)。此說謂凝膠質之構造成胞狀組織，如蜂巢之觀。懸膠質中成分散質之物質作成胞壁，其成分散媒之液，則被包含於其中。由此說則固相相連續而液相則不連續。此說為方彭梅倫 (Van Bemmelen) 氏 (1898年) 及布基利 (Butschli) 氏 (1898年) 所主張者。

關於凝膠質之構造，對於由固相與液相構成之說似無異論。但固相果連續與否，固相之形究爲胞形，抑爲纖維形，針形，或粒形，又固相之是否爲結晶質，液相之是否爲連續，液相與固相間吸着等關係果如何，關於此等疑問尙未明瞭。但凝膠質之研究，其實驗上甚多困難，故難明其真相。茲介紹其二三實驗如次。

克雷滿(Kraemer)氏(1925年)置水銀小粒於懸膠質中，使起凝膠，而將此凝膠質以超顯微鏡觀察之。由水銀粒之移動可試驗凝膠質各相異部分之布朗運動。其結果發見其有布朗運動極明瞭之部分與不明瞭部分。因之可推知凝膠質中必有一定之腔道。固相與液相之比旋光度幾相同一，兩者不能區別，但可推知其有一種毛細管構造之存在也。

更就凝膠質及由此所可榨出之液，試驗其擴散及導電度，則知其二者幾無差異。若其構造爲蜂巢式，則兩者之擴散及導電度當相異。巴哈孟(Bachmann)氏(1912年)以超顯微鏡觀察凝膠質，得知凝膠反應由含水粒子之凝集而成。2%之純膠溶液冷卻於超顯微鏡之視野中，則最初可辨認其似起因於不純物懸游粒子之光體，但至三小時後，更見有新閃光點。此閃光點乃示凝塊之生成。及懸游粒子之大小增加時，則可辨認迅速之布朗運動。但此運動漸成徐緩，卒至消失，於視場中遂出現膠着之粒子塊。此凝膠可視爲由含水粒子之凝集而起，而含水物之水乃保留其結合於毛細管壁上之狀態者。但凝結時普通須將電荷除去或中和之。然不施此操作而可起凝膠之原因，若僅由上述之觀察推論之，則不能得充分之說明。但將溫度下降時，則知懸膠質之黏度，及懸膠質與分散媒之黏度比均甚增大，而分散質之含水度亦增大。凝膠質化者乃與電荷之

除去與否可無關係而起生者也。

洛勃 (Loeb) 氏由倫格妙定位說而說明蛋白質之凝膠。蛋白質中有如氨基 (amino) 及羧基 (carboxyl) 等之極性基, 其對於水之親和力較對於其自身者更強大。然鏈烴或烴基, 其自身間之親和力較對於極性化合物之水更強大。故蛋白質之主體, 互相附着, 作成鏈狀或小纖維狀之排列, 而其極性基則將水堅固吸着之。沉澱與凝膠之差, 乃前者中分散粒與水之結合力起減少或消失, 而後者中則不減少, 仍留於原狀。

但此說對於蛋白質等有機化合物凝膠質之生成及構造上可加以首肯, 然對於矽酸凝膠質或鎘凝膠質等似不能適用。但成為凝膠質前之金屬微粒, 其表面上常有少量之氧化物或碳酸鹽, 此時之氧化物或碳酸基溶解於水, 而金屬原子互相牽引, 故洛勃氏定位說亦並非不可適用者。即就鎘凝膠質視之, 則分子之可溶部分為水相所吸引, 鎘原子互相凝集而作成纖維組織。要之關於凝膠質之構造尙無定說。然如勞意特 (Lloyd) 氏 (1926 年) 所說, 凝膠質可視為皆有固相, 固相與液相之界面有對於兩相之一定分子定位。又據勃拉特福 (Bradford) 氏 (1926 年) 之所說, 則凝膠質由固體液體之二相系而成。其固相由無數次微子 (submicron, 直徑  $6 \sim 250 \mu\mu$ ) 級之微結晶塊而成。其內部及周圍賴分子力或毛細管力而抱含分散媒, 此分散媒即固相結晶時所析出後之母液也。

但凝膠質所抱含之分散媒未必須與懸膠質時之分散媒為同一。將凝膠質乾燥時, 分散媒之液體被蒸發, 而彈性凝膠質一般起收縮, 接近於純粹之固體。此種凝膠質稱為乾燥凝膠質。

胞粒即固相之次微子, 在乾燥凝膠質中, 亦有界面之存在。但次微

子因有凡得瓦爾(Van der Waal)氏之牽引力，務相接近，故界面間之空隙極狹。該處吸着分散媒之殘渣或濕氣，又或存留空氣，而界面得不消失也。

乾燥凝膠質之例，其為彈性者如棉，毛，絹等之纖維類，其為非彈性者如矽酸凝膠質等是也。此等凝膠質中存有微細之胞粒界面，因此界面而起吸液膨潤等作用。

### 第三節 凝膠質之分類

凝膠質就各個之例視之，則各稍異其性質，但可大別之為二種。哈迪(Hardy)氏(1899年)將凝膠質分為熱可逆性與熱不可逆性二種。前者因溫度關係，凝膠質與懸膠質可相互變化，而後者則否。傅勞因特里(Freundlich)氏(1922年)將凝膠質分為彈性與非彈性(或剛性)二種。但此兩分類法全相一致。

屬於熱可逆性或彈性凝膠質者有下舉諸例。

水中之石花粉

水中之純膠

水及有機溶劑中之肥皂

水中之 dibenzoyl-*l*-cystine

甲苯中之 camphoryl phenyl thio semi-carbazide

苯甲醯基醇(benzoyl alcohol)中之乙酸纖維素

屬於熱不可逆性或非彈性凝膠質者有下舉諸例。

水中之矽酸

水中之硫酸鋇

水中之硫化金屬及氧化金屬

作成熱可逆與熱不可逆二種凝膠質之物質，其特性上差異，乃前者之溫度溶解度曲線有急激變化，而後者之溶解度在各溫度時，均為均勻之低降。

#### 第四節 凝膠質之生成

作成凝膠質之第一方法，為變化懸膠質之溫度。一般於高溫度時作成懸膠質，冷卻之即成凝膠質。純膠凝膠質之生成即為其例。

其第二方法則將須作成凝膠質之物質溶解於良好之溶劑中，將此溶液更加入於不良溶劑中即可。例如溶解 dibenzoyl-L-cystine 之結晶於醇中，再投入於水即得。

其第三方法乃使二種化合物起反應，以其生成物作成凝膠質。例如使氯化鐵與磷酸相反應，生含水磷酸鐵而作成凝膠質。其所生之鹽酸，則用滲透分析法除去之。范麥倫(Von Weimarn) 氏以二種可溶性鹽類於一定條件下混合之，使起複分解而作成各種凝膠質。此生成凝膠質之物質，須不溶解於所使用之溶劑中。以此方法作成硫酸鋇，鹼性硫酸鉻，礬土等之凝膠質。

此外尚有氫游子濃度，電解質，脫水劑等亦與凝膠質生成上有直接關係者。

次就影響於凝膠質生成上諸條件研究之。

1. 所使用固體之特性 一般使用於凝膠質生成上之物為親水膠質。

由定位說，則凡對於液相有極性的選擇性溶解度之物質均可作成凝膠質。凡極性基互有大牽引力，故此等不飽和基存在於分散質與分散媒之兩相間，則凝膠質可容易生成。但疎水膠質一般對於凝膠質生成上並不銳敏。疎水懸膠質內添加電解質時可成為凝膠質組織，其生成物有一種凝膠質狀之特性。但此等生成物若不由強力之解膠作用，則不能恢復為懸膠質。故不能稱為真正之凝膠質。

**2. 濃度** 懸膠質中分散質之濃度過小時，則小纖維狀構造乏於連續性，多少成獨立之相而分布於分散媒中。濃度稍大，則作成稀薄之膠璃 (jelly)，其剛性隨濃度之增加而共增大。純膠時，濃度達 36% 以上，則構造變化，而液相成為不連續性。但特別之例中可由濃度極低之懸膠質以得凝膠質。例如郭德納及霍甫孟 (Gortner and Hoffman) 氏 (1921 年) 由 dibenzoyl-*l*-cystine 之 0.2% 懸膠質得較有剛性之凝膠質。由 0.1% 懸膠質得較柔軟之凝膠質。此凝膠質頗為奇特，其固相無結晶水而結晶，乃為疎水性也。以超顯微鏡視之，則構造成筭狀，結晶甚微細，可略去其直徑者。

此化合物有氨基 (amino) 及羧基 (carboxyl)，而為極性化合物，故對於水可視為有選擇的溶解度，而能適用洛勃氏之定位說。又 0.17% 之礬土凝膠質及 0.17% 之氧化鉻凝膠質亦可製成。

**3. 溫度** 熱可逆性之凝膠質大多因懸膠質溫度之低下而得生成。但懸膠質凝膠為凝膠質之溫度有最高限界。於更高之溫度，則不特不起凝膠質之生成，且凝膠質反變為懸膠質。此最高溫度限界酷似於固體之融點。最高溫度限界下之溫度，則隨溫度之上昇，而助分子之定位與再

排列 (rearrangement), 促進纖維組織之發達, 使凝膠質化之速度更大。

冷卻速度, 使凝膠質組織受大影響。冷卻速度愈大, 則凝膠質之組織成爲細微而緻密。但不僅冷卻速度有影響, 一般凝膠質化之速度大時, 則凝膠質之組織成爲細小。

又凝膠質化時, 其黏度變化亦隨冷卻溫度而異。

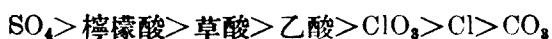
**4. 沉澱速度** 沉澱速度爲溫度等條件所支配, 沉澱速度愈大者, 凝膠質之組織細微而緻密。然沉澱速度甚大時, 則不生膠璃 (jelly) 而生膠狀沉澱。洛勃 (Loeb) 氏將此原因歸之於收縮之起生。

凝膠質化之速度與凝膠質之組織間之關係, 對於人造絲之製造等有重要意義。黏膠纖維素法之人造絲製造上, 因凝膠浴之作用, 黏膠纖維素化爲凝膠質。但此時凝膠質化速度與絲之組織亦有影響。

**5. 攪拌** 一般將懸膠質攪拌時, 則凝膠質之生成受妨害。又凝膠質化後, 攪拌之, 則凝膠質特有之組織受破壞, 而流動性增大。若生成之凝膠質不安定時, 則須將懸膠質保持於一定溫度, 而避去攪拌振盪等機械作用。

乙醇中加以 0.5% 之鎘, 則此凝膠質, 極不安定, 僅以玻璃棒觸之即起破壞。

**6. 鹽類之存在** 鹽類因其溶液內游子之種類, 又因其所選擇吸着之游子種類, 或可促進凝膠質之生成, 而又或可遲延凝膠質之生成。對於純膠凝膠質之生成上, 陽向游子依霍甫曼斯德定律 (Hofmeister's law) 而示次之順序。



但  $\text{NO}_3$ , Br, CN, CNS, I, 水楊酸(salicylic acid)等,使凝膠質化遲緩。尤以水楊酸在高濃度時妨害凝膠質化。

陰向游子之影響不如陽向游子之明確。因懸膠質之反應性而順序雖異,但對於弱酸性溶液之純膠,則為

Na, Ca, Zn, Mg, Cu, K,  $\text{NH}_4$ , Al, Fe

之順序。對於弱鹼性溶液之純膠,則為

Ca, Zn, Cu, Na, Mg,  $\text{NH}_4$ , Al, Fe, K

之順序。

**7.非電解質之存在** 非電解質之作用無一般定律。蔗糖可促進凝膠質化,而脲,一價醇等可遲延凝膠質化。又極微量之水可促進松脂,脂蠟酸鈉之凝膠質化,但可遲延松脂油酸鈉之凝膠質化。



## 第十二章 彈性凝膠質之性質

凝膠質性質上可討論之問題甚多。本章中擇其重要者述之。

### 第一節 離漿

凝膠質放置時，隨時間之經過而放出其所包含之液體，凝膠質自身即起收縮。此現象稱曰離漿 (syneresis; Synaerese)。離漿可稱為膨潤之相反現象。有機凝膠質中如純膠，石花粉，色素，肥皂，橡皮，纖維素酯，黏膠纖維素，澱粉等，又無機凝膠質中如矽酸，五氧化釩等均起顯著之離漿。一般彈性凝膠質時，濃度愈低者，離漿愈顯著。非彈性凝膠質時，濃度愈高者離漿愈顯著。

施行離漿實驗時，須測定凝膠質重量之減少或測定其所分離之液重。關於離漿速度，有李巴篤甫 (Liepatoff) 氏 (1926, 1929 年) 之式。

$$K_1 = \frac{1}{(a-E)t} \ln \frac{(a-z)E}{(E-z)a} \dots\dots\dots(1)$$

$$K_2 = \frac{1}{l} \log \frac{a}{a-z} \dots\dots\dots(2)$$

$a$  為凝膠質最初之含水量， $z$  為  $t$  時間內所失之液量， $K$  為  $t_{\infty}$  時間內所失之液量， $K_1$  及  $K_2$  為速度常數。著者及日人祖父江寬氏 (1930 年) 實驗黏膠纖維素之離漿，得下之結果。

時 間	$K_1$	$K_2$
14	0.00230	0.080042
24	0.00208	0.052899
34	0.00217	0.037498

由上表可知(1)式與實驗結果甚能一致。離漿時加一定方向之張力於凝膠質上,則分散質隨分散媒之分離,沿張力方向,有取定位而排列之傾向。因之離漿極端進行時,所得之大濃度凝膠質,或近於乾燥之凝膠質,沿張力方向有大強度。此現象對於增強離漿而製造人造絲上,生有利之結果。

## 第二節 膨潤

乾燥之凝膠質或一般多少失去液相之凝膠質,使與液體相接觸,或浸潤於其中時,則吸收該液體。尤以用為分散媒之液體易於吸收。此現象稱曰膨潤 (swelling: Quellung)。

膨潤度因凝膠質而異。一般如純膠等彈性凝膠質,起顯著之膨潤。如矽酸等非彈性凝膠質不過稍呈微弱之膨潤耳。凝膠質所吸收之液體量有限度,故有最大膨潤度。但有時則可無限膨潤。此時則分散繼膨潤而起,而生成懸膠質。膨潤一般起於一定之溫度範圍內,在此溫度以上則膨潤成為分散。又膨潤不但起於液體中,且亦起於該液體之氣體中。

**1. 膨潤之測定** 測定膨潤度之方法有重量法,容積法,線條法,黏度法等。

重量法者將凝膠質薄片浸於液體中,時時取出而秤其重量之增加。使膨潤於液體之蒸汽中時,則將凝膠質製成粉末,而置於適當容器內試驗之。容積法者於一端閉塞之已知直徑玻璃管內,置以試樣之一定重量或一定容積,添加液體於其中,由管中固體高度而讀其容積之增加。線條法者以試樣製成線條形,浸於液體而測其長度之伸長。充分增加線條

之長度時，則直徑之擴大可不必考慮之。此方法適於橡皮之膨潤試驗。黏度法者，將固體之粒置於液體中而測定液之黏度。

**2. 膨潤速度** 充分薄板之凝膠質，使膨潤時，由重量法或其他方法測定其膨潤速度，則由一分子反應，由下式表示之。

$$\frac{dM}{dt} = K(M_{max} - M)$$

但  $M$  為  $t$  時間內所吸收之液量， $M_{max}$  為極大吸液量。但膨潤速度與極大膨潤度不但因凝膠質物質而異，且因凝膠質之濃度，膨潤時之溫度等而異。凝膠質之濃度愈低，則膨潤度愈大而吸液量亦大。

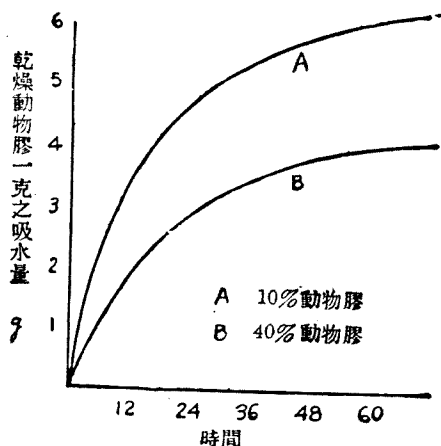
又膨潤時之溫度愈高時，膨潤速度愈大，而膨潤最大值亦愈大。例如據亞利斯茲 (Arisz) 氏則  $2 \sim 30^{\circ}\text{C}$ . 時膨潤速度隨溫度之上升而增大，吸液量亦增加。

**3. 膨潤壓與膨潤熱** 凝膠質吸液時，起容積之增大。此容積增大即為膨潤，乃對於強大壓力而起者。膨潤壓者自凝膠質壓出液相時所要之壓力也。

葛茲 (J. R. Katz; Kolloidchem. Beiheft, 1918, 9, 1) 氏由熱力學上導得膨潤壓  $P$  之式如下。

$$P = -\frac{RT}{MV_0} \ln h$$

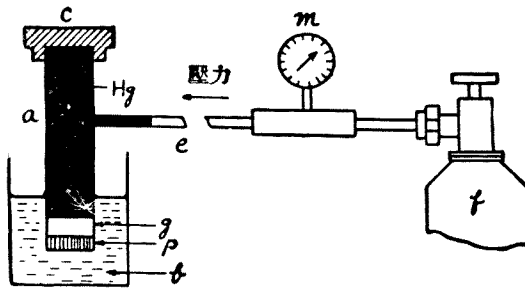
但  $M$  為凝膠質中所含液體之分子量， $V_0$  為同一液體之比容



第 110 圖

積,  $T$  為絕對溫度,  $R$  為氣體常數,  $P$  為某一定濃度之凝膠質當膨潤時, 作用於固體障害物表面上單位面積處之壓力,  $h$  為該濃度時凝膠質之比蒸汽壓。傅勞因特里氏亦導得同樣之式。

膨潤壓之測定上有卜生賈克(Posnjak)氏(1912年)之裝置。第111圖中  $a$  之底部盛以凝膠質  $g$ , 其下, 置以半透膜  $p$ , 此膜不通過凝膠質而可通過分散媒。凝膠質之上滿盛水銀  $Hg$ ,  $a$  之上端加以  $c$  蓋。此時



第 111 圖

凝膠質吸收分散媒之液  $b$ , 而膨脹, 因之水銀進於毛細管  $e$  中。以氣體唧筒加氣體壓力於其相反方向, 使達平衡。由氣體壓力可知膨潤壓。  $m$  為壓力計 (manometer)。

卜生賈克就橡皮膨潤於有機溶劑中時, 測定其壓力, 得第112圖所示之結果。膨潤壓有相當大值, 例如吸收氯化乙烯1倍半量時, 約有7 atm. 之壓力。

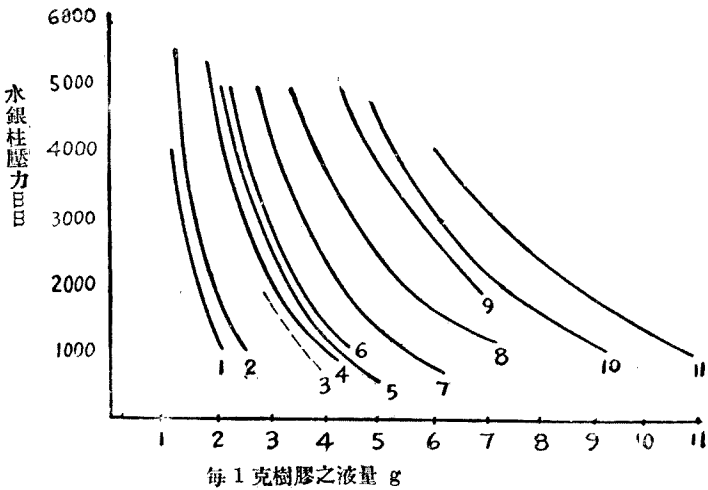
由第112圖可知最初吸液時其壓力極大。且溶劑雖異, 而膨潤吸液曲線略相平行。故對於溶劑無吸液特性。傅勞因特里氏曾示下之實驗式。

$$p = p_1 c^k$$

或

$$\log p = \log p_1 + k \log c$$

但  $p$  爲膨潤壓,  $c$  爲膨潤凝膠質中橡皮之濃度,  $p_1$  爲  $c=1$  時之  $p$  值,  $k$  爲常數。  $k$  之值皆相同一, 故此時之對數曲線皆爲平行之直線。且  $k$  值不因凝膠質之相異而異其值。橡皮爲 2.5~3.3, 純膠凝膠質爲 3.1 之值。



第 112 圖

1. 醚 2. 氯化乙烯 3. 異丙基苯 4. 百里香油 5. 苯 6. 甲苯  
7. 噻吩 8. 二氯乙炔 9. 四氯乙炔 10. 三氯甲烷 11. 四氯化碳

膨潤時凝膠質之容積增大。但加凝膠質於液體時, 則膨潤凝膠質之容積較原有凝膠質之容積與所吸收液之容積二者之總和容積爲小。換言之, 膨潤凝膠質與凝膠質外殘留液之合計容積, 較原有凝膠質與液之合計容積爲小。凝膠質吸收液體時, 其吸液凝膠質之容積, 較凝膠質與液之合計容積爲小, 故可視爲有某量之功做於其上。傅勞因特里氏由凝膠質與分散媒之汽壓計算功量。若被做功, 必有其相當量之熱之交換。

膨潤時所發生之熱量有意外之大值。例如澱粉膨潤於水中時，據洛特瓦爾特 (Rodwald) 氏，有下表所示之發熱量。

膨 潤 熱

吸 水 量 對 於 澱 粉 之 %	發 熱 量 cal./g. 澱粉
0.23	28.11
3.23	20.97
8.16	12.43
12.97	7.37
19.52	2.91

膨潤時所需機械的功 (mechanical work)，由汽壓關係決定之，又由發熱量而計算熱之功當量，則變熱為功之效率在膨潤上極高。據斯凡得保氏 (1924 年) 則此效率達 95% 云。但其他能之變換系中，其效率平均不出於 20% 耳。據魯斜斗里 (Le Chatelier) 氏之說，則平衡狀態時之某系上加以內力時，因該系吸收此內力，有欲改造其排列之傾向。將此應用於凝膠質之膨潤時，則若將凝膠質與其周圍之液體共同密閉之，而加以壓力，則膨潤結果減少其全容積。故此壓力可謂為助力於此膨潤也。由實驗結果視之，則加壓力於密閉系時，膨潤可增加。但僅於凝膠質上加壓力時，則使膨潤遲緩。若壓力充分增高，則不但停止膨潤，反將凝膠質中之水壓出之。

4. 對於膨潤上藥品之影響 對於膨潤上藥品之影響，就中性鹽，酸及鹼之影響分述之。

關於中性鹽之影響，有霍甫曼斯德(Hofmeister)氏之研究。其結果如第 113 圖所示。關於凝膠質膨潤上之電解質，對於分散法及陶南氏平衡之成立，有密切關係。

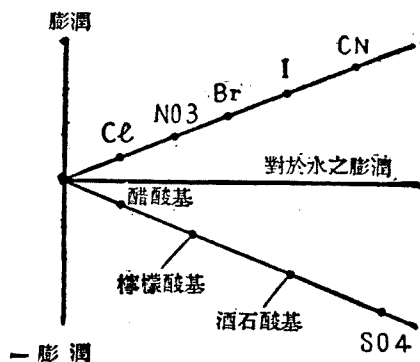
酸可使膨潤作用增大。

據奧斯德華(Ostwald)氏，如第 114 圖所示。純膠之膨潤隨酸之濃度增加時，最初通

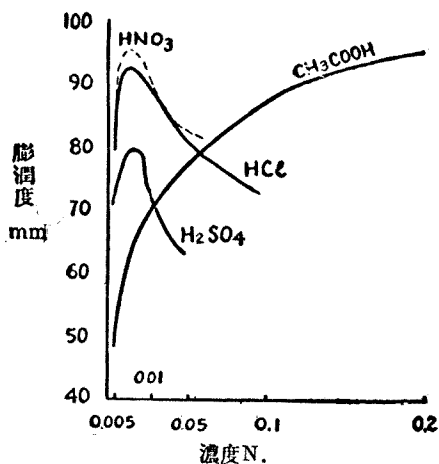
過極小值，次達極大值。極大值在強酸時，約為 0.01N，極小值與凝膠質之等電點相一致。又酸之濃度大時，膨潤度起低降者，蓋因有懸膠質生成故也。

鹼類多增高親水凝膠質之膨潤。其影響雖類似於酸之情形，但各種之鹼，其影響無大差。惟鹼土類金屬其作用較一價鹼更弱。

氫游子濃度 pH 之影響亦有頗顯著者。對於純膠及其他兩性化合物，則 pH 生等電點時，膨潤最小。如第 115 圖所示，純膠之等電點



第 113 圖

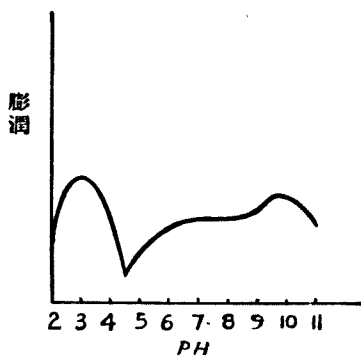


第 114 圖

即  $\text{pH}=4.7$  時，膨潤為最小。

**5. 膨潤之機構** 關於凝膠質膨潤之機構有多數之說。但大多似在限定之條件下可成立。惟對於特殊凝膠質吸收特殊液體時所有選擇的特性上，則不能用以說明之。

由泊洛克德與韋爾遜 (Procter and Wilson) 氏(1916年)及洛勃 (Loeb) 氏(1922年)之說，則膨潤為陶南平衡所誘起。即凝膠質成為包含某濃度溶液之膠質網狀構造，其內部與外部之溶液間有陶南之隔膜平衡云。將等電點  $\text{pH}=4.7$  之純膠加入於  $\text{pH}=4.7$  之酸溶液中，則純膠與酸所成之化合物不起游子化。但添加酸或鹼，將加有純膠之水中  $\text{pH}$  值變化之，則起其相應純膠鹽之游子化。通過毛細隔膜而起擴散，由陶南定律而平衡



第 115 圖

可成立。用鹽酸為酸時，則此擴散中，純膠鹽之蛋白成分不擴散，但氯化物游子起擴散。故此結果所生之滲透壓，可由毛細隔膜兩側之氯化游子而決定之。陶南平衡成立時，進行水之吸收或酸之吸收而起膨潤。洛勃氏之實驗由定量上證明泊洛克德與韋爾遜氏之說。

但洛勃之說，對於蛋白質雖可首肯，然不能一般承認之，故被反對。

### 第三節 凝膠質內之擴散

置凝膠質於溶液中時，溶液擴散於凝膠質中之速度，與溶液及凝膠



質之性質有關係。電解質之溶液及分子量較小之非電解質溶液擴散於純粹之分散媒中時，幾以同一速度而擴散於凝膠質中。但擴散分子之分子量大時，或溶液為膠質性時，則擴散速度甚小。又凝膠質極濃厚而其組織缺滲透性時則擴散速度極小，實際上可視為不起生者。凝膠質內之擴散速度，據虎克定律(Hooke's law)，則溶質濃度一定時為不變化者。但擴散起於小濃度之凝膠質時，其速度大，而速度之增加與濃度之減小成比例。

於電壓下使起凝膠質之擴散時，則利用其移動性之差，可將游子或物質分別之。今設有純凝膠質，其中含有欲分別其組成分之物質。將此凝膠質置於玻璃管內，俟其凝固後加電壓於玻璃管之兩端。經種種時間後作成凝膠質之橫斷片。此時欲分別之物質，以相異濃度存在於各橫斷片中。此法在理論上雖有興趣，而工業上不能利用之。

凝膠質中之擴散，其一般現象如上所述，較為簡單。但尚有種種特異現象。鹼及鹼土類之氯化物擴散，雖不受大障害，但酸及氨以外之鹽基，其擴散慢，硫酸鹽之擴散亦徐緩。凝膠質粒子與擴散分子或粒子間大多起吸著等特別作用。

電位差可橫斷隔膜而存在。若同時膜孔中，液體能自由移動之部分與吸着之部分間有電位差時，則通過隔膜生液之滲透流，即起所謂異常滲透。

#### 第四節 凝膠質內之反應

凝膠質內物質之移動，僅恃擴散而起生。故凝膠質內之化學反應較

之於其反應中二溶液用攪拌混合時，或因渦流而助其擴散時，其條件全異。凝膠內數多之區劃中，可起相異之反應也。

由范麥倫(Von Weimarn)氏定律，用極稀薄溶液，費長時間而使結晶之，可得大形結晶。又將較為稀薄之二溶液，由遲緩擴散，使相遇時，則得極大之美麗結晶。達此目的時，可用砂及其他有孔物質與凝膠質為媒質。

關於凝膠質內部所起之反應，則有所謂李壽根環 (Liesegang's ring) 之擴散現象極有興趣。此現象可如下法觀察之。

含有重鉻酸鉀 0.1 g. 之 110 c. c. 溫水中，加以 4 g. 之純膠粉末，完全混合溶解之。將此凝膠質盛於試驗管內，約達其  $\frac{2}{3}$  之高度。當凝膠質起凝膠質化時，注入 8% 濃度之硝酸銀溶液於凝膠質之上，而放置數小時。此時重鉻酸銀之赤褐色環現於凝膠質之表面，且同樣之環達於凝膠質內部之某深度。凝膠質因重鉻酸鉀而呈淡黃色，但於輪處幾無色。此現象為李壽根氏所發見，故稱曰李壽根環。若不用試驗管，而用玻璃板以作成之，則環更鮮明。

若改換凝膠質中之鹽及使擴散於凝膠質內之溶液時，尙可得各種美麗之輪。例如作成含有少量黃血鹽之矽酸凝膠質，浸於硫酸銅溶液中，數小時後破碎而視之，則見如瑪瑙中所現週期狀之環。天然瑪瑙恐因同樣方法而生成者。即矽酸凝膠質為原料，長時間與種種溶液相接觸，而生多數有色彩之環。

關於李壽根環之生成機構有多種學說。據奧斯德華氏，則前例中硝酸銀擴散於凝膠質內時，生重鉻酸銀之溶液，再擴散前進，其間增加濃

度，遂成準安定之狀態，重鉻酸銀沉澱而為輪形或環形。又據勃拉特福 (Bradford) 氏則反應溶質之一被吸着於沉澱。但霍爾姆 (Holmes) 氏之說，對於純膠凝膠質內環之生成上，最為一般所信者。其說如次。

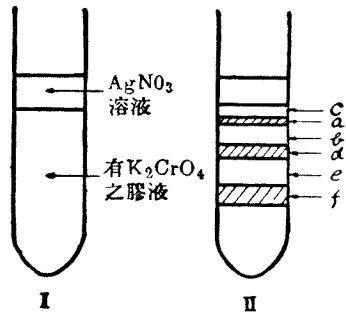
第 116 圖之 I 中於試驗管下部盛以含  $K_2CrO_4$  之純膠凝膠質，其上面注以  $AgNO_3$  溶液，此時有 II 中所示之反應進行於其中。a 層為由  $Ag_2CrO_4$  之極細微結晶膜所成。此  $Ag_2CrO_4$  乃由上方液層中之  $AgNO_3$  與凝膠質表面層之  $K_2CrO_4$  間之反應而生。b 層隣接於沉澱膜，此中  $CrO_4^{--}$  之濃度因沉澱之生成而

減少。c 層為同樣之區劃，此處起  $Ag^+$  之減少。華爾 (Ware) 氏 (1913 年) 謂  $Ag^+$  之擴散在凝膠質中極速，故 c 層之  $Ag^+$  於較短時間內可得補給，但  $CrO_4^{--}$  向 b 層移動之速度甚緩云。

霍爾姆 (Holmes) 氏應用虎克定律，謂游子濃度之差在 a 與 b 之下部間較 a

與 c 間為大，故  $Ag^+$  通過 b 而下降之速度較  $CrO_4^{--}$  之上昇速度為大云。因此結果，b 下部處  $Ag_2CrO_4$  之濃度充分增大，而生第二之環 d 矣。

對於霍爾姆氏之說，雖有不少之反對，要之凝膠質之根本性質未明，存在於凝膠質構造中之物未知時，則李壽根環之生成理由不能闡明之也。



第 116 圖

### 第五節 凝膠質之滯後現象與老成

凝膠質之膨潤曲線，與乾燥其膨潤凝膠質時，同量水分之減少曲線，一般不相一致。換言之，凝膠質吸水之速度，與放出水分之速度不相同。此現象起生原因之一，可舉之如下。蓋膨潤之際凝膠質接觸於液之飽和蒸汽，但乾燥之際，凝膠質周圍空氣之飽和度不為零。且空氣流之運動亦甚影響於乾燥速度。

更將膨潤凝膠質乾燥於膨潤以前之狀態，再使膨潤之，則其膨潤速度較初時為小。將膨潤與乾燥每反覆一次，則膨潤必減少。

材料學上對於物質特性當反覆使用時漸次減少之現象稱曰疲勞 (fatigue)。同樣現象在膠質化學上稱曰滯後現象 (hysteresis)。但滯後現象之語，原指鐵之磁石化及磁性消失之循環 (cycle) 內所有之落後 (lag) 即能量損失。今借用於膠質化學時，須稍變更其本來之意義。郭德納及霍甫孟 (Gortner and Hoffman) 氏 (1927 年) 研究凝膠質之滯後現象，以闡明反覆膨潤上所起之疲勞。但滯後現象不僅起於膨潤上。將凝膠質反覆融解及固化之，則融點漸次下降，此亦為滯後現象也。

施行膠質實驗時，其以前之歷史須充分知之者。對於膠質之機械的處理及電的處理，皆可以減耗膠質之性質。

將凝膠質放置於不為分散媒蒸汽所飽和之大氣中時，則漸減其重量。且大多之凝膠質起離漿而分離液相。凝膠質中之胞粒互相牽引接近，自液相中之溶液出現其結晶。普通食用之膠璃 (jelly) 中現糖之結晶者即其一例。

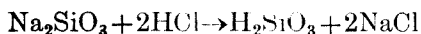
固相之構造及其他性質變化時，則膨潤力減少。植物及動物之組織愈舊時失去其結合水。又舊細胞汁較新者，含有較低濃度之膠質物。此等皆可視為凝膠質老化之一例。

### 第十三章 非彈性凝膠質之性質

彈性凝膠質之性質主取純膠爲代表物而研究之者。彈性凝膠質之性質，其大部分雖可視爲非彈性凝膠質之性質。但兩凝膠質之性質自有差異，或至少於程度上各有不同。故今就非彈性凝膠質之性質再總括述之。

非彈性凝膠質之代表物爲矽酸凝膠質。今即取此例以述之。

**1. 矽酸凝膠質之製造** 矽酸鈉或矽酸鉀之溶液上加酸時，普通生矽酸。



原液之濃度高時矽酸呈凝膠質之狀態，稀薄時生懸膠質或懸膠質與凝膠質之混合物。若得懸膠質時，則煮沸之使濃度約成爲 15%，放置數小時，則可得凝膠質。若少量時，則以除濕器乾燥懸膠質，或用滲透分析法，而製成凝膠質。

矽酸凝膠質者  $\text{SiO}_2$  上結合 1 分子或數分子之水而成者。可真空乾燥於  $15^\circ\text{C}$ . 之凝膠質則有  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  之組成，爲偏矽酸。但將凝膠質以無水醚脫水之，乾燥於濾紙間者爲  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_4$ ，乃正矽酸也。此外尚有含相異量水分子之凝膠質，但普通工業上及實驗室所用者乃上列之二種凝膠質也。

如上所製造之凝膠質，其硬度爲 4.5~5，密度爲 2~2.5，乃極爲多孔性者。1 g. 凝膠質之表面積約 450  $\text{m}^2$ 。矽酸凝膠體之強大吸着力即

因此異常發達之界面。凝膠質外觀上為非結晶質，但成為結晶質時，則失去其吸着力。工業上用為吸着劑之凝膠質，乃於水玻璃中加酸後，將其最初所生弱鹼性之懸膠質徐徐使起凝膠質化而成者也。初時溫度為  $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ ., 其後乾燥於  $300 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ..

**2. 矽酸凝膠質之吸水及脫水** 矽酸凝膠質自懸膠質生成時，其所含水分子數較矽酸分子所含者甚多。但置於硫酸除濕器內，則凝膠質中之水分漸失，得次表之結果。

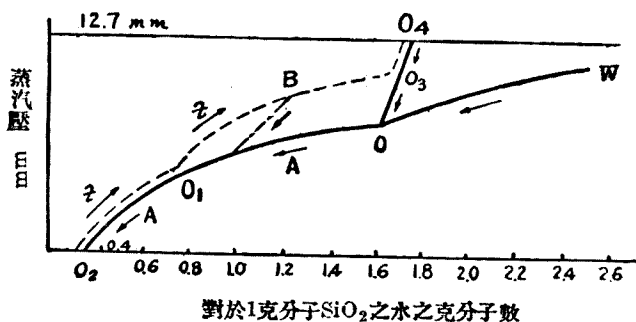
對於 $\text{SiO}_2$ 1 mol. 之 $\text{H}_2\text{O}$ mol. 數	凝膠質之性質
40 ~ 30 .....	凝膠質略硬，可截斷之
20 .....	有相當硬度
12 .....	甚硬，可粉碎之
8 .....	為固體而稍有彈性
6 .....	外觀上全呈乾燥狀態

凝膠質水分減至 6 moles 以下，則呈極有興趣之現象。方彭梅倫 (Van Bemmelen) 氏 (1896 年) 曾為詳細之研究，其後齊克蒙第 (Zsigmondy) 更反覆其研究，且說明方彭梅倫 氏之實驗。此等實驗結果如第 117 圖所示。

縱軸上示與凝膠質相平衡之水蒸汽壓，橫軸上示對於  $\text{SiO}_2$  之  $\text{H}_2\text{O}$  分子數。實驗溫度為  $15^{\circ}\text{C}$ .,  $15^{\circ}\text{C}$ . 時之水蒸汽壓為 12.7 mm.。

富水凝膠質與水蒸汽相平衡，其蒸汽壓僅較 12.7 mm. 之最大壓稍低耳。若水被除去，則蒸汽壓沿曲線  $WO$  而下降。通過其第一轉向點  $O$ ,

則呈特異之現象。 $WO$  間當脫水時，凝膠質之容積起微小之減少，但通過  $O$  點則容積不起減少。通過  $O$  點，繼續脫水時，則蒸汽壓之降下較前為少，且透明之凝膠質漸成為不透明。此白色混濁繼續進行，最後成為如白堊狀之純白凝膠質。但更進行其脫水，則凝膠質之白色混濁漸淡，達  $O_1$  點則凝膠質再成完全透明者。此  $O_1$  點為第二轉向點。次將凝膠質順次置於各高濃度硫酸上，而繼續其脫水，則循曲線  $O_1O_2$  而至於  $O_2$ ，其殘留少量之水在低溫不能除去，須燃燒後方得除之。



第 117 圖

次將上之脫水凝膠質置於濃度漸低降之各硫酸除濕器內，使吸水之，則凝膠質被吸水而循  $O_2O_1$  曲線增高其汽壓。但  $O_1$  點以後，汽壓不沿  $O_1O$  曲線，而另循  $O_1O_3$  曲線增高。更使繼續吸水，則汽壓自  $O_3$  點急增，循  $O_3O_4$ ，達  $O_4$  而為最大。

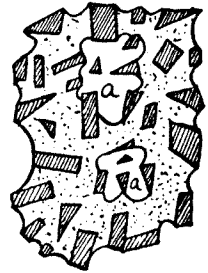
更乾燥時則汽壓循  $O_4O_3OO_1$  曲線降下。若吸水至  $B$  處停止，而再乾燥時，則汽壓沿  $BA$  降下。

如上所述，矽酸凝膠質之汽壓示特異之循環。僅  $O_1O_2$  間為可逆，



其他則吸水與脫水之汽壓曲線相異。關於此現象之起因，有齊克蒙第 (Zsigmondy) 氏(1911年)之考察，乃一般所承認者。

凝膠質由  $6\mu\mu$  以下及  $6\sim 250\mu\mu$  之微粒子而成。因之凝膠質之網狀組織中僅有超顯微鏡下之毛細管存在時，其不連續性較光之波長為小，故全為透明。將凝膠質乾燥之，達於  $O$  點以前，則凝膠質中之毛細管為水所充滿。達  $O$  點上，尚繼續其脫水，則不起凝膠質上容積之減小，故毛細管內有真空起。此真空不特起於凝膠質之表面，且亦起於內部。因之如第 118 圖  $a$  所示，凝膠質內生空氣泡。此氣泡不久成為顯微鏡下能視之大小，而不連續性較光之波長為大。故凝膠質成為不透明者。但更繼續脫水，則毛細管中之水分為空氣所置換，達  $O_1$  點則水分僅留有吸着於管壁內之部分。因之不連續性再小於光之波長，而凝膠質又成透明。即  $O$  與  $O_1$  處凝膠質之相異者，乃在於前者之毛細管為水所充滿，而後者之毛細管為空氣所充滿耳。



第 118 圖

$O_1$  以後之脫水乃除去壁內吸着之水，故為可逆，而  $O_1O_2$  曲線即不外乎吸着等溫線也。

次就再吸水時考察之。自  $O_2$  至  $O_1$  循吸着等溫曲線而可逆進行。過  $O_1$  後，其汽壓較脫水時為大。且水所充滿之凝膠質，其汽壓較純粹之水所有者為低。齊克蒙第 氏將此等原因考察之如次。

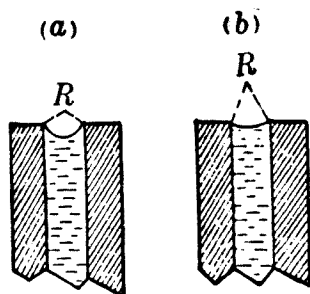
小滴較大滴有大蒸汽壓。一般彎曲面之蒸汽張力與水平面時相異。其關係如次式所示。

$$\Delta p = \frac{d_D}{d_l - d_D} \cdot \sigma \cdot \frac{2}{R}$$

但  $\Delta p$  示曲面與水平面之蒸汽張力差。 $d_l$  及  $d_D$  各為液體及蒸汽之密度， $\sigma$  為表面張力， $R$  為曲面半徑。

$R$  為正時，例如水滴者，則蒸汽壓增加， $R$  為負時，則蒸汽壓減小。此現象乃將液體盛於毛細管內時所起者，如第 119 圖所示。

凝膠質有超顯微鏡下之毛細管所成之海綿狀構造。但在於凝膠質表面上之毛細管中水之界面，對於蒸汽為凹曲。此凹曲彎月面(meniscus)可視為使蒸汽壓低於 12.7 mm. 之原因也。



第 119 圖

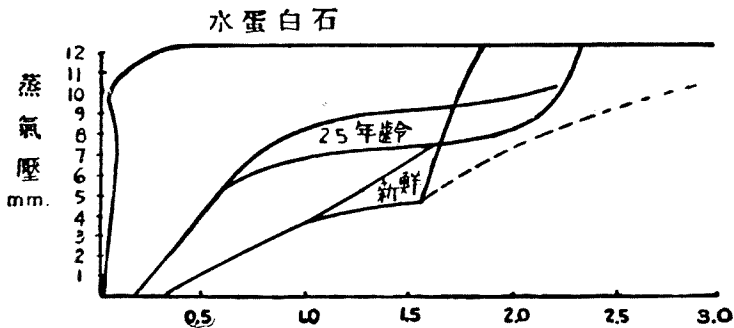
第 117 圖之  $O$  點上凝膠質取一一定之形。但在  $W$  與  $O$  之間，凝膠質尚受壓力，毛細管力欲將毛細管之水向外引出，其相當之壓力，於相反方向作用於壁上。因之自  $W$  至  $O$  起凝膠質之收縮，至  $O$  點時取最後之一定形。此時毛細管被充滿，而蒸汽壓取上式所示之值。最初凝膠質表面之毛細管被充滿，而氣泡僅生於凝膠質內部，故蒸汽壓略為一定。 $O$  之左方，曲線上之傾斜緩者，蓋以此也。

再吸水時之蒸汽壓較脫水時為高，此因毛細管中液之彎月面(meniscus)較脫水時，其彎曲較少故也。液體附着於乾燥之壁時，液之彎月面彎度本較附着於濕潤之壁時為小。第 119 圖中 (b) 為再吸水時液

之彎月面。大半徑圓弧所成之彎月面，較小半徑圓弧所成之彎月面，其  $R$  值大，故汽壓降下可減少。即前者之汽壓高，而後者之汽壓低也。通過  $O_3$  後，則毛細管被充滿，更加以水時，則凝膠質全部之周圍生水膜。而成爲正確水平水面之汽壓  $O_4$  也。

齊克蒙第氏等由汽壓降下，計算  $R$  之值，得矽酸凝膠質之毛細管直徑約  $5\mu$  左右。毛細管直徑既知後，則由  $h = \frac{2\sigma}{dt \cdot R}$  可計算毛細管之上昇。對於水時，其值爲數 km.。故水被毛細管孔所吸入時，其所需之力乃甚大也。

矽酸凝膠質經長時間之脫水吸水試驗，如第 120 圖所示。與新鮮凝



第 120 圖

膠質有相異之結果。圖中所謂 2.5 年齡者，乃經過 2.5 年之凝膠質。所謂水蛋白石 (hydrophane) 者，乃天然產出之凝膠質也。隨年代之經過，則毛細管徐徐消失。其原因在於膠質構造之不安定。由 X 線之試驗，則矽酸凝膠質愈舊時，其結晶性愈明確。 $\text{SiO}_2$  分子有空間格子之配列，取一定之定位，故毛細管消失，而失其凝膠質之特有性質。

## 第十四章 凝膠質之機械性質

凝膠質之機械性質中以可範性，彈性，強度，伸度，硬度等為重要。此等機械性質，在抱含多量分散媒之凝膠質中，雖無直接實用上之價值，但在乾燥凝膠質即纖維素，羊毛，橡皮，賽璐珞等時，乃實用上最重要之性質也。

可範性 (plasticity) 者，物質因外部應力 (stress) 而起形狀上之永久變化之性質也。彈性 (elasticity) 者，因外部應力起變形之物質，當應力除去時，恢復其原有形態之性質也。強度 (strength) 者物質之連續性為外部應力所破壞時，該物質所生抵抗力之最大限度，換言之，即破壞物質時所需之最小應力是也。應力中有拉力，扭力，剪力 (shear)，壓力等，因之強度中亦有此等各應力之強度。伸度 (elongation) 者，加拉力於物質時，物質所起之最大伸長，換言之，物質被應力拉斷時所有之伸長也。

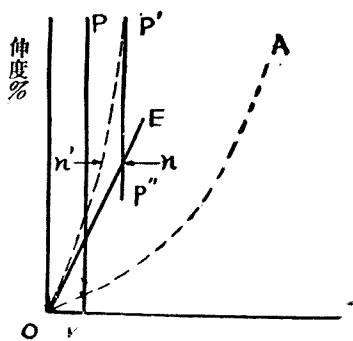
以少量之水所捏和之粘土塊，及加熱於  $100^{\circ}\text{C}$ . 左右之賽璐珞等，自外部加以微力時，則即起應變 (strain)，除去其力，亦不復原形，幾近於完全之可範性物質。但如橡皮等加以外力時，雖起應變，苟除去其力，幾完全恢復原形，此為彈性物質。

多數凝膠質或乾燥之凝膠質，兼有彈性及可範性。外部應力小時，成為彈性體之作用，若應力大時，成為可範性體之作用。且於彈性體作用之範圍內亦有多少之可範性。又於可範性體作用之範圍內亦呈彈性

者。此等性質由拉力與伸長之關係曲線上視之，即易於瞭解。

第 121 圖示物質受拉伸時之拉力與伸長之關係曲線。

可範性體受拉力  $Om$  時，起  $mp$  之伸長，而破斷於  $p$  點。彈性體則隨拉力之增加，而增加其伸長。有  $OE$  之拉力伸度曲線，而破斷於  $E$  點。然多數物質兼有彈性及可範性，而示  $Onp'$  之拉力伸度曲線。但兩性質相互重合，如點線所示之  $On'p'$  曲線，或如  $OA$  所示之曲線。



第 121 圖

$Onp'$  曲線或  $On'p'$  曲線上， $On$  或  $On'$  為彈性範圍， $n$  或  $n'$  為彈性界限， $np'$  或  $n'p'$  為可範性範圍， $p'$  為破壞點。彈性界限與破壞點之間，更有屈服點 (yield point)。

屈服點者，物質開始起永久變形之點，相當於此點之應力稱為屈伏值 (yield value)。屈服點存在時，則  $O$  點與彈性界限之間，無可範性。然彈性界限與屈伏點之間有少量之可範性，屈服點與破壞點之間僅有可範性之存在。

### 第一節 可範性

據平根 (Bingham) 氏，則可範性已存在於懸膠質內。粘稠之懸膠質例如約 7% 之硝酸纖維素溶液上加外力時，則其外力苟在某值 (例如壓力  $p$ ) 以下，而溶液未至於起變形時，則此壓力  $p$  稱曰屈服值。此屈服值即因其有可範性也。據平根氏則可範性之變形速度可以下式

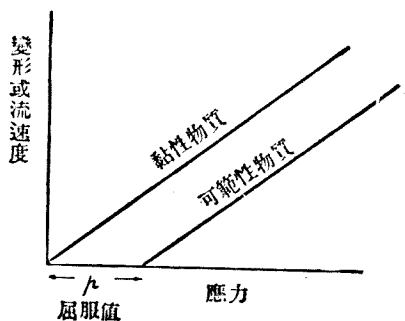
表之。

$$\frac{V}{t} = K(P-p)$$

但  $V$  為  $t$  時間內之變形量， $\frac{V}{t}$  為變形速度， $P$  為生變形時之壓力， $p$  為起變形時最初所加之外力，即  $p$  為屈服值。

懸膠質之濃度大時，因之可範性亦大。牛奶油，糖蜜等雖為真正之懸膠質，但此等濃厚溶液中亦有可範性之存在。至於凝膠質則不論其含有多量之分散相，或為乾燥之凝膠質，均有多少之可範性。

可範性之起因乃由於構成物質單位之分子粒子等所有之滑動 (slip) 或配列之變化。若為結晶體時，則起因於結晶面上之滑動，若結晶粒之配列無定位時，則起



第 122 圖

因於其變位。就纖維素之乾燥凝膠質視之，若胞粒之配列為不規則，而在 X 線分析時，示環狀圖者，則加拉力時，胞粒之配列起變化，呈可範性之伸長。但其結果，則胞粒之配列或取定位，或取近於定位之配置，由拉力所得新形狀之線條，則乏於可範性。由此等現象則可範性之起因可以瞭解。

奧爾白赫 (Auerbach) 氏(1892 年)以比可範度 (relative plasticity) 表示可範性。設強度為  $F$ ，彈性限度為  $V$ ，則下式中之  $u$  乃表示比可範度。

$$u = \frac{F - V}{F}$$

可範性之測定尚無正確方法。大多加壓力或拉力於試樣上，測定其所生試樣之變形。自此變形中減去彈性變形，而以其殘餘為比較可範性之值。例如測定強度與伸度，其自虎克定律所偏差之程度，即所以比較可範性之大小。

## 第二節 彈性

彈性有機性膠質之彈性起因，尚未得明確之解說。討論彈性時，須就物質因外力而受變形後，如何恢復其原形之機構上明究之。關於此點有取彈性甚大之橡皮為例而以分子形狀為彈性原因之說者。

據費根荃 (Fikontscher) 及馬克 (Mark) 兩氏。則橡皮之分子成螺旋形。將橡皮拉伸之，則螺旋形分子伸直。去其拉力則分子復歸於原有螺旋形，而顯其彈性。此恢復力可視為起因於分子中二重結合點之殘存原子價。由此見解，則變形之恢復，起因於橡皮分子中二重結合點之相互牽引。但多數彈性膠質之分子，未必皆有二重結合點，有為飽和者，亦有為事實上等於飽和者。Sturine, vinylacetic acid, acrylmethyl 等去其拉力仍可恢復原形，但無二重結合點。橡皮分子之二重結合點，若以氯化氫飽和之，則橡皮彈性有謂可失去之說。但此物在常溫雖為非彈性，加熱時則呈彈性。

徽德畢 (Whitby; Colloid Symposium Monograph, 1931) 氏之說與上全異，將彈性之原因歸之於凝着。彈性體有相當之大凝着力。脆弱體則凝着力極弱，受應力時，未起變形以前，即已破壞。液體中形狀之

變化甚易，凝着力不足以使其恢復原形也。彈性體上加以破壞應力以下之應力時，則凝着力不足以防止其形狀變化，但應力除去時，此凝着力甚足以恢復其原形也。即凝着為表示彈性之原因。

但對於稍不完全之彈性體，因其由重合度和異之分子所構成，故各重合分子之凝着力不相同，而現象成為複雜。彈性不僅由分子之第一次原子價或空間格子力所發揮，亦為分子連結等第二次力所支配。

彈性之測定，對於硬質凝膠質例如纖維，羊毛，橡皮等之乾燥凝膠質上，可由伸長及壓縮之測定以得之。由虎克定律 (Hooke's law)，則在彈性界限內，外力小且其作用時間短時，則物體所受之應變與應力成比例， $\text{應力} \div \text{應變} = \text{常數} = K$ ，此  $K$  值稱曰彈性係數。對於硬質凝膠質可測定其對於已知應力之應變而求其彈性係數之值。此彈性界限可求虎克定律範圍內之最大應力以得之。但彈性係數與彈性界限不同，例如鋼鐵之彈性係數雖大，而彈性界限則小，橡皮之彈性係數雖小，而彈性界限則大。

對於純膠凝膠質等之弱凝膠質，則難用伸長與壓縮之方法。此時以圓筒或球浸於凝膠質中，加以已知之力，使起迴轉，則可由其迴轉角度以測定之。或用傅勞因特里氏 (1923 年) 之方法，則將磁性物質之小粒例如直徑  $7 \sim 18\mu$  之鎳球投入於凝膠質中，於顯微鏡下，測定該球因磁力所移動之距離，而由次式計算其彈性率  $E$  之值。

$$E = \frac{p}{\Delta}$$

但  $p$  為磁力， $\Delta$  為球之移動距離。

由此等方法所測定之結果，則純膠凝膠質之彈性係數，隨凝膠質



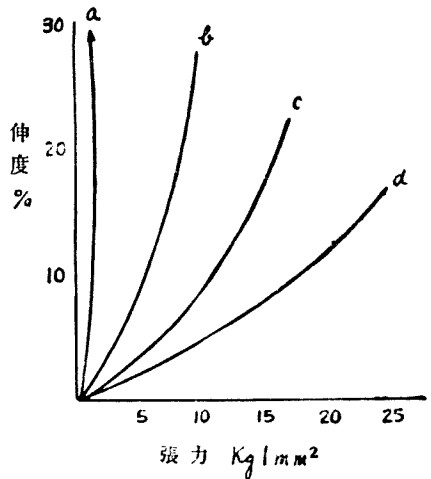
濃度之增加而亦增大。且因凝膠質之年齡而異。又因氯化物，硝酸鹽之添加而低下，因硫酸鹽，蔗糖之添加而增加。電解質與非電解質之添加乃所以變化凝膠質之組織者也。

### 第三節 強度

強度起生之原因乃在於構成物質之分子或粒子之牽引力。但此牽引力因下列各狀況而異。即分子之化學組成或構造粒子之是否為結晶，粒子之大小及其相互排列法，粒子間不純物之介在與否，等是也。故強度之原因或強度發生大小之原因，極為複雜者也。

關於凝膠質之強度及其相關聯之伸度，可範性，彈性等之概況，今舉凝膠質之代表物粘膠纖維素人造絲之實驗結果，以說明之。

將粘膠纖維素自細管射出於酸浴中，所得之絲狀體，再以酸液，硫化鈉溶液，漂白粉溶液，水等處理之，則得近於純粹纖維素所成之凝膠質。此凝膠質含有多量之水，如第 123 圖曲線 *a* 所示，幾缺除彈性，而僅有可範性，強度極小。但乾燥時生彈性，強度漸大，得 *b, c, d* 所示之曲線。水分在 *b* 中為 90%，*c* 中為 40%，*d* 中為 10%。凝膠質之水分大時，其水分之大



第 123 圖

部與分散質相結合，但一部成爲自由狀態，因之有顯著之可範性。但隨水分之減少，分散質相接近而連結，生凝着力而呈彈性。對於強伸度性上，則強度增而伸度減。

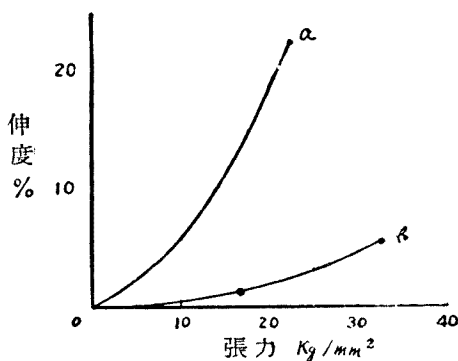
再生纖維素凝膠質之水分與強度間之關係，尙無可信賴之研究。但純膠凝膠質之水分與強度間有次示之米高特 (Michaud, Ann. Phys., 1923, 29, 63) 氏之實驗式。

$$F = 6.32(C - 0.39)^{2.8}$$

但  $F$  爲強度， $C$  爲純膠凝膠質 1000 g. 中純膠之克 (g) 數。

然凝膠質之強度，不僅由水分而決定，其他尙有多種因子之影響。其中尤以胞粒之配列有重大影響。試將粘膠纖維素所再生之絲乾燥時，加以拉力，則絲之伸度減小而強度增大。次由定性上示其略況。 $a$  曲線爲無拉力時所乾燥之絲， $b$  爲受拉力時所乾燥之絲。 $b$  絲中隨水分之除去，其胞粒沿拉力方向取定位而配列，因之強度愈大而富於彈性。使粘膠纖維素凝固爲絲時，苟加拉力於絲上則可得同一傾向。

即胞粒之定位可減少絲之可範性，增加彈性與強度。此種推論可由 X 線分析時得明認之。受拉力之際，乾燥之或紡絲時則可呈結晶性之勞厄斑 (Laue spot) 圖。



第 124 圖

## 第十五章 乳濁液

據哈捷克 (Hatschek) 氏則乳濁液 (emulsion) 由二液相合而成，其一者分散於他者之中。據霍爾姆 (Holmes) 氏，則一液體之微粒分散於他液體中。其分散粒之大小一般在膠質範圍以上，其電荷通常極小。但乳濁質 (emulsoid) 爲以膨潤固體爲分散粒之懸膠質也。此乳濁質與乳濁液之區別易於混淆。

乳濁液存在於自然界，亦常生成於實驗室或工廠內。有時可利用之，有時極爲化學操作上之障害。例如水中有土瀝青性之瀝青質或焦油分散時，其所成之乳濁液用於道路之鋪裝，或屋頂油毛氈之製造。但苯胺之蒸汽蒸餾時所生之乳濁液爲製造上之妨害物也。

### 第一節 乳濁液之生成

乳濁液之作成，第一須有在某程度內不相混合之兩種液體，第二須就兩者中適當選取其一者使分散於他者中，第三將上之所選定液體使起分散。且選用適當之乳化劑，以使該分散系成爲安定。乙醇與水能相混合，故難成乳濁液。石油與水不相混合，故可作成乳濁液，但僅將兩者混合振盪之，則不成乳濁液，放置之即分爲二層。然加以少量之油酸鈉爲乳化劑，而振盪之，即呈乳狀。可得安定之乳濁液。作成乳濁液之根本條件，乃選取不相混合之二種液體，加入乳化劑而使一者分散於他者之液體中。即須先加乳化劑而後混合之以使分散也。

由後所述，乳化劑 (emulsifier; emulsifying agent) 濃縮於不相混合之二液體界面間，減少其界面張力，可使液體中一相成爲滴狀而分散於他相之中。乳化劑一般用膠質或近於膠質之物質。作成油與水之乳濁液時若用水性膠質物質則可作成油分散於水中之乳濁液，若用油性膠質物質則可作成水分散於油中之乳濁液。

作成油分散於水中之乳濁液時，則不問油之屬於脂肪族或環族，皆可用純膠，蛋黃，亞克沙阿樹膠 (Acacia gum)，德拉甘根樹膠，酪質，鹼肥皂，松脂等爲乳化劑。然作成水分散於油中之乳濁液時，其乳化劑甚少，鎂，鈣，鋅，鎳等金屬之油酸肥皂可用之。除膠質物以外，金屬之鹽基性硫酸鹽，碳酸鈣，砷酸鈣，粉末粘土等亦可用爲乳化劑。此等主作成油分散於水中之乳濁液。

乳化劑之乳化作用有強弱。將橄欖油乳化於水中時，則乳化劑依 albumose, 血, 血清 (serum), 蛋白, 酸性清蛋白質, 鹼性清蛋白質之順序而增大其乳化作用。又使苯乳化於水中時，則乳化劑依糊精, 阿拉伯樹膠, 澱粉, 卵清蛋白質之順序而增大其乳化作用。又將植物油及礦油作成乳濁液時，若用亞克沙阿樹膠爲乳化劑，則油滴小，而乳濁液在  $\text{pH}=2\sim 10$  時爲安定。但用德拉甘根樹膠爲乳化劑，則油滴大，而乳濁液僅於  $\text{pH}=1.9\sim 2.3$  時爲安定。又電解質之存在亦多有影響於乳濁液之生成者。但關於乳化劑之效果，尙無一般之通則。因油之種類之不同各有適當之乳化劑。

一般作成乳濁液時，最初加乳化劑於分散媒，次再加欲使分散之液體而振盪之。乳化劑之量大多以 1% 以下爲足。

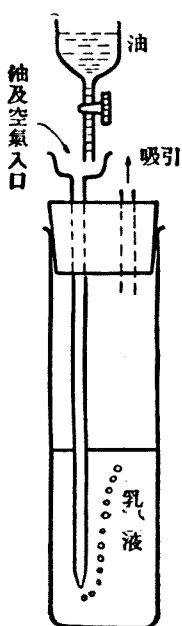
振盪有務須激烈之說，但由實際結果視之，則因振盪程度之不同有或助成乳濁液之生成，有或反破壞之者。據愛萊斯 (Ayres; Chem. Met. Eng., 1920, **22**, 1059) 氏，則振盪達某程度以上時，肥皂水溶液中乳化油滴之大小不減而反增大。據史高維爾 (Scoville) 氏 (1895 年)，則過度振盪時，乳濁液中之油分起分離云。使苯分散於純膠水溶液內之乳濁液，輕徐振盪之可生成，若激烈振盪之，其乳濁液反被破壞。故振盪或攪拌之強度及時間對於乳濁液之生成上有重大影響。

據史德姆 (Stamm, J. Phys. Chem., 1926, **30**, 922) 氏之所說，則乳化者乃分散與凝結兩相反作用在平衡時之狀態也。用適當機械方法使分散之，以乳化劑之皮膜包圍其所分散之粒滴，以安定其分散系，再用機械方法進行其分散，此種方法有時極為有效。例如以阿拉伯樹膠為安定劑，作成油之乳濁液時，將樹膠粉末與植物油共同磨碎，加以少量之水，更繼續磨碎，最後再加以油，更磨碎之，可得安定之乳濁液。一般於製造階段中若有充分時間，則可用少量之安定劑而得高安定度之乳濁液。

振盪或攪拌裝置可用具有普通攪拌器之槽。或作成少量之乳濁液時，可將其盛器振盪之。但亦有用種種之乳化法 (emulsifier) 者。

哈捷克 (Hatschek) 氏之乳化法用空氣攪拌法。第 125 圖中將分散媒之液體盛於玻璃管，次將所欲分散之液體與空氣共同吹入於玻璃管之液體內。此方法雖不迅速，但可得高濃度之乳濁液。用 1% 之油酸鈉，可得水中含有 90% 棉子油之乳濁液。

一般實驗室或工廠內所作成之乳濁液，含有直徑懸殊之分散滴。將



第 125 圖

此分散滴之直徑更使成爲微小，且使成爲均勻時之操作，稱曰均質化 (homogenisation)。均質化之裝置有種種，例如於相反迴轉之二有溝盤間以壓力送入乳濁液，因磨碎而使滴粒成爲微小。又或於互相嵌合之二圓錐間送入乳濁液，內側圓錐之外面上所刻之溝與外側圓錐之內面上所刻之溝間起細磨作用。又或可用一般之膠質磨機(colloid mill)。

韋格納(Wiegner; Koll. Zeits., 1914, 15, 105)氏將牛乳均質化後，比較其分散脂肪之大小，其結果如下。

試樣號數	比重	脂肪量 %	脂肪中分散滴之直徑		100 c.c. 中之脂肪滴數	
			原牛乳	均質化牛乳	原牛乳	均質化牛乳
1	1.0313	3.17	2.86 $\mu$	0.27 $\mu$	$2.87 \times 10^{11}$	$3.41 \times 10^{14}$
2	1.0320	2.87	2.94 $\mu$	0.17 $\mu$	$2.40 \times 10^{11}$	$3.02 \times 10^{14}$

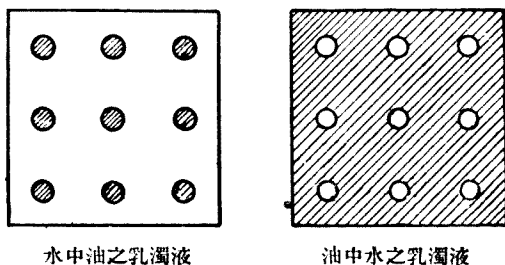
乳化時之溫度愈高，一般乳濁液之生成愈易。此原因雖亦在於液中粘度之降低，但主因於界面張力之減少，及界面上乳化劑之多被吸着也。

## 第二節 乳濁液之性質

乳濁液之種類極多，最普通者爲油與水之乳濁液。

**1. 乳濁液之種類** 油與水所成之乳濁液中，有水中油之乳濁液及油中水之乳濁液之分，前者油分散於水中，而後者水分散於油中。此不僅因兩者混合比之不同而有異者。水中油之乳濁液，可用油酸鈉或油酸鉀為安定劑，油中水之乳濁液可用重金屬之肥皂為安定劑。

油與水之乳濁液，究為油之分散於水中者，抑為水之分散於油中者，其決定方法，可將溶解於油，而不溶解於水之色素粉末少量加入之。對於水中油之乳濁液，則色素不遇油，故不染色。但油中水之乳濁液，則即為色素之色所染。又或將乳濁液之數滴置於玻璃板上，加以少量之油或水。若為水中油之乳濁液，則加水時分散媒之量可增加。以玻璃棒混合之，則水易於混合，而乳濁液被稀釋。但加油時，則油不與分散媒之水相混，且若不用相當方法使該油分散，則油不能成為分散質之一部。由此等現象可以將水中油之乳濁液及油中水之乳濁液區別之。更用導電性，亦可區別此兩者。水中油之乳濁液較油中水之乳濁液其傳導更為佳良。



水中油之乳濁液

油中水之乳濁液

第 126 圖

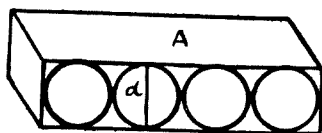
**2. 乳濁液之濃度** 純粹之油與水乳濁液，其可分散於水中之油量，

以 2% 左右爲其最大量。理論上視油滴爲同一直徑之剛體球時，則一個之球可與 12 個他球相接觸。故油在水中可占全容積之 74%。然實際上油滴爲柔軟而可變形，故可有更多之量得存在於水中，因之乳濁液中之分散相可達 99% 者。

但此種大濃度之乳濁液，一般爲不安定。故其作成時須加乳化劑以安定之。

**3. 乳濁液中分散質之大小** 乳濁液中分散質之大小，可由種種方法測定之。茲述倫克妙氏之方法如下。將水中油之乳濁液等乳濁液之一滴置於水之表面上，則即以速度而起擴散，作成由單一分子所成之膜。分散充分增大而懸游之粒子，可

假定之爲球狀。此時如第 127 圖所示。



第 127 圖

或各粒子之直徑。則膜之容積  $V$  等

於  $Ad$ ，此爲乳濁液一滴之容積。設容積濃度爲  $C$ ，懸游粒子之真容積

爲  $v$ ，則  $C = \frac{v}{V}$  或  $V = \frac{v}{C}$ ，故

$$Ad = \frac{v}{C} \text{ 及 } d = \frac{v}{CA}$$

分散質之容積可由下法求之。將乳濁液之一定容積以電解質溶液之已知容積凝結之，而決定水分之全含有量。由乳濁液與凝結劑之容積總和減去此水之容積，可得分散質之容積。陶南 (Donnan) 氏 (1903 年) 謂分散質粒子之大小爲  $10^{-6}$  c.c. 之程度。歐里斯 (Ellis) 氏 (1912 年)



謂水中油之乳濁液，其粒子直徑為  $2 \times 10^{-4}$  cm.。鮑特溫 (Baldwin) 氏 (1916 年) 謂牛乳中之奶油脂肪粒直徑為 0.005 ~ 0.006 mm.。此等之值較膠質粒子之普通最大限度為甚大。

最近費欽及漢金斯 (Fischer and Harkins) 氏 (1932 年)，將水中油之乳濁液，以顯微鏡，用特別操作，測定其油滴之大小，知大部分為 0.75 ~ 5  $\mu$  之滴，其中 0.75  $\mu$  者約占 15%，1  $\mu$  者約占 40%，2  $\mu$  者約占 16%。

**4. 乳濁液之電荷及其運動** 油分散於水中之乳濁液，其油滴一般帶負電荷。電泳時向陽性移動。此電荷之原因，可由柯恩之誘電常數說明之。但亦可視為因分散媒中水之解離，所生 OH<sup>-</sup> 游子被吸着於油滴表面所致。其電荷形成二重電層。

魯伊斯 (Lewis, Koll. Zeits., 1909, **4**, 211; Phil. Mag., 1910, **19**, 573) 氏就精製之油與水乳濁液，測定油滴與水間之電位差。U 字管之電泳試驗器中盛以乳濁液，於 25° C. 時，加以 230 volt 之電動勢。則知油滴對於 1 volt/cm. 之電位差，以  $4.3 \times 10^{-4}$  cm./sec. 之速度而泳動。因之用白登 (Burton) 氏之式，即

$$V = \frac{4\pi\eta v}{KX}$$

計算油與水間之電位差  $V$ ，而得 0.05 volt。但  $K$  為水之誘導常數， $\eta$  為水之黏度， $V$  為每 1 cm. 加以  $X$  volt 之電位差時，所有油之泳動速度 cm./sec.。其他尚有多數之人曾有同樣之研究，由其結果，則油滴之泳動速度大抵在  $3 \sim 4 \times 10^{-4}$  cm./sec. 之間，油與水之電位差在

0.04~0.06 volt 之間。

油滴之實有電荷，據魯伊斯 (Lewis) 氏等之計算，則為  $4 \times 10^{-4}$  靜電單位。

乳濁液中之油滴在一定大小以下，可見其有布朗運動。據薩甫里滋 (Seifriz; J. Phys. Chem., 1925, **29**, 746) 氏，則以 galactose 為乳化劑之水中橄欖油乳濁液，其油滴直徑在  $1 \sim 2 \mu$  時，布朗運動甚活潑， $3 \mu$  以上則極遲緩云。

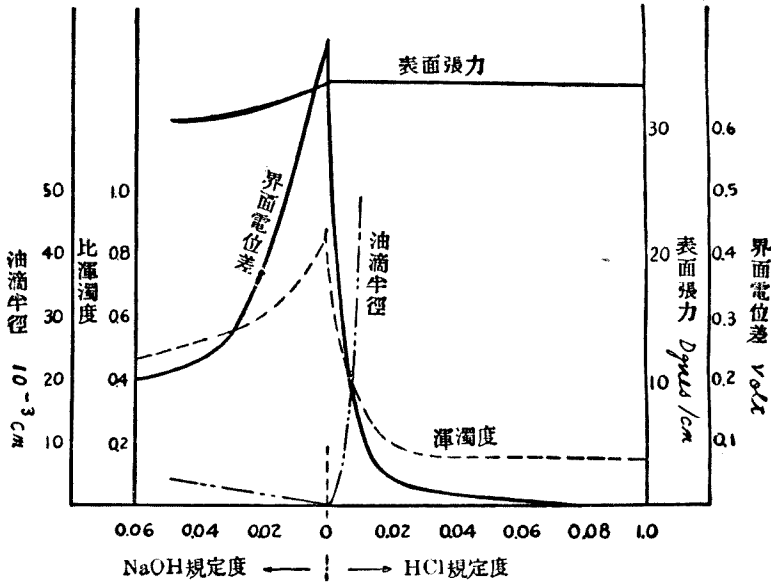
**5. 乳濁液之安定度** 乳濁液不含乳化劑時，其安定度受油與水間界面張力，及油滴之布朗運動，與油滴之電荷等影響。界面張力與布朗運動可促進油滴之凝結，電荷則妨害之。

水與石油之界面張力，其一例中為 48.3 dynes/cm.。界面張力因電解質之添加可稍變化，故安定度亦因之而變化。但油滴之電荷對於乳濁液之安定度有顯著之影響。關於此問題有歐里斯 (Ellis; Trans. Faraday Soc., 1913, **9**, 14) 氏之研究。

由歐里斯氏之研究則 0.001 N. NaOH 溶液，其界面電位差最大，油滴半徑最小，而乳濁液最安定。然界面張力無關係。

油滴電荷為負時，則陰向游子當可使起乳濁液之凝結，但實際上與鉛，金等懸膠質中電解質之凝結作用相同，依  $Al > Cr > Ba > Sr > K > Na$  之順序，使起乳濁液之凝結。

含有乳化劑之大濃度乳濁液，其安定度受乳化劑之種類與性質之影響。由後所述，則乳化劑作成分子膜於油滴周圍，而被吸着，故油滴之凝結及分散可視為由此乳化劑性質而被決定者。



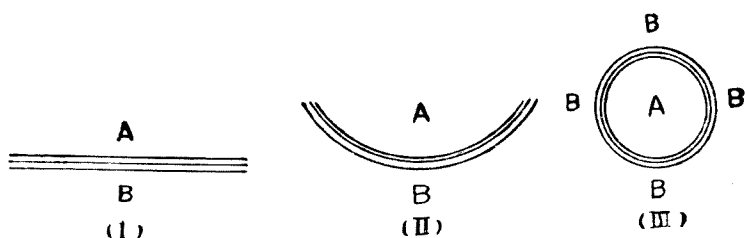
第 128 圖

### 第三節 乳濁液之生成理論

乳濁液之生成，理論上根據於乳化劑之作用，有種種之說。

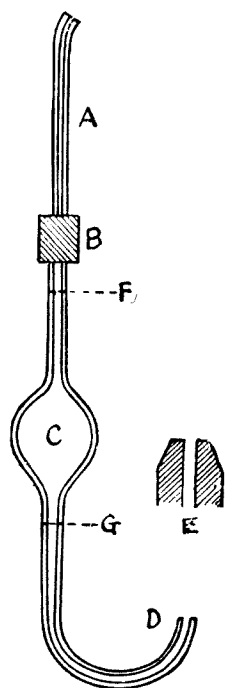
**1. 界面張力說** 乳濁液之生成上有謂起因於界面張力者。第 129 圖 (I) 中液體 A 與 B 之界面張力設相等。然 A 之張力較 B 之張力為大時，則如 (II) 所示，界面對於 A 為凹形彎曲。兩者之張力差更大時，則如 (III) 所示，A 為界面所包圍而作成獨立之相。A 與 B 之張力變化，乃起於 A 張力之增加，或 B 張力之減少，或兩者同時起生。乳化劑之作用普通減少分散媒 B 之張力。但因乳化劑之種類，有起相反之現象者。前述油與水之乳濁液，因乳化劑之種類而油或水中之一者，成為分散粒

者即以此也。



第 129 圖

陶南 (Donnan) 氏 (1910 年) 用滴管而研究界面張力變化對於液體——液體系中分散相內滴之大小，所有之影響。其滴管如第 130 圖所示，由內徑 1 mm. 之毛細管而成，并有內容 1~2 c.c. 之 C 球。A 為內徑極小之管，用以調節流量，而以橡皮 B 連結之。與滴數相當之所用液之容積，由 F 與 G 之劃線間讀之。管之前端 D 如 E 所示，有平滑之平面。實驗中將油滴下於水，而求其滴數。滴數之增加即相當於界面張力之減少。若液滴流出甚速，至於不能數時，則作成乳濁液時已有充分之分散。陶南氏用種種濃度之 NaOH 溶液，數取其中之油滴數，得次之結果。



第 130 圖

單位容積之油滴數	NaOH 之濃度 mol/l.
88	0.0
115	0.0005
306	0.001
430	0.0011
流出	0.0013

陶南氏謂鹼對於油之乳化作用，起因於肥皂之生成。此肥皂即為降下其水之表面張力者。由陶南氏之實驗，界面張力對於乳濁液之生成有重大關係。乳化劑即為變化此表面張力者。

**2. 黏度說** 乳化以分散為必要條件。故分散質之黏度可視為直接關係於乳化。例如低黏度之水較高黏度之重油，易於分散為細滴。但乳濁液之生成上，乳化劑及分散媒之黏度與乳濁液之安定度有直接關係。泊拉篤 (Plateau) 氏 (1870 年) 就泡之生成時，氣泡周圍所有安定劑膜之黏度對於泡之耐久性視為有一定關係，而謂泡之安定性因所用油之高黏度，及氣體與液體間之低界面張力而得增高云。其後希爾耶 (Hillyer) 氏 (1903 年) 根據泊拉篤氏之說，謂乳化主起因於油與乳化劑間之小表面張力云。因此小表面張力之結果，乳化劑擴散為薄膜，而使油滴分離。表面張力不強，則不能自油滴間除去其膜。乳化劑若有大黏度時，則膜不易變薄，而乳濁液成為永久者。

要之黏度亦有助於乳濁液之生成。但此並非實際有助於分散，乃防止分散滴之凝集也。

**3. 吸着說** 據吸着說則分散媒與分散質之界面上，吸着乳化劑，而

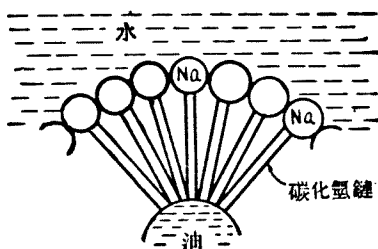
分散質之周圍可視為生有保護皮膜者。據吉勃氏之說，凡降低溶液表面張力之物質，濃縮於界面膜上。乳濁液之保護膜中，乳化劑之起濃縮者乃無疑也。

費欵及漢金斯氏 (1931 年) 曾確認下之事實，即一般乳化膜自擴大狀態變化為濃縮之單一分子膜時，乳濁液之安定度可增大。用油酸鈉等極稀薄之乳化劑，所得之水中油之乳濁液，非為安定。靜置時，則界面面積減少，對於膜內肥皂一分子之面積亦減，而面積與密集之單一分子膜者相當。但乳濁液老成時，過剩乳化劑，由溶液離去而移入膜中。以  $0.02 \text{ mol}$  之肥皂所作成之乳濁液中，膜內最初之肥皂分子面積，雖為  $41.5 \text{ \AA}^2$ ，但隨時間之經過而漸次縮小，卒達  $20 \text{ \AA}^2$  而為一定。但用充分濃厚之肥皂為乳化劑所得之乳濁液，則濃縮於界面之單一分子膜極迅速生成。此種乳濁液可互數年而為安定者。乳化劑之膜視為由單一分子膜所成，或起擴大或起濃縮者。

關於乳化劑之膜內分子之配列狀況，有霍爾姆 (Holmes) 氏及韋立姆 (Williams) 氏 (1925 年) 之實驗。苯可因甲醇與乙醇而乳化於水中，但高級之醇則難使乳化。此原因在於分子構造內碳鏈之長者破壞其定位故也。用醇為乳化劑時，其烴基為無極，故與無極之苯相牽引。其醇基 OH 為有極性，故與極性化合物之水相牽引。

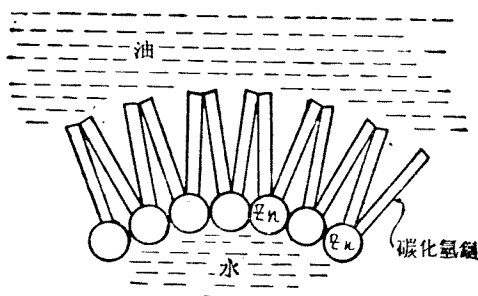
希爾特勃倫 (Hildebrand) 氏等 (1923 年) 對於鈉肥皂可作成水中油之乳濁液，及鋅肥皂可作成油中水之乳濁液，用核說以說明其理由。若假定鈉肥皂之分子如第 131 圖所示，由圓形之鈉原子及直帶狀之脂肪酸而成，則其成乳化基而作用時，碳化氫帶向於油方，而解離之鈉

原子向於水方。然鈉原子較碳化氫帶，其寬度較廣，故若配列緻密時，不得不如圖所示之排列，而油成滴狀。



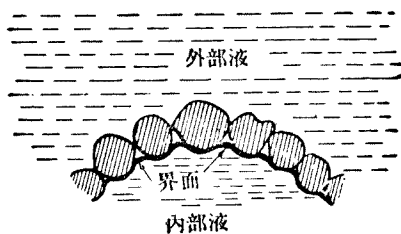
第 131 圖

然用鋅肥皂為乳化劑時，則鋅肥皂對於鋅之一原子有二個之碳化氫鏈，此後者可視為如第 132 圖所示，成劈 (wedge) 形而附着於鋅。此時鋅肥皂分子中寬度較廣之碳化氫鏈向於油方，因之如第 132 圖所示，水成滴狀。



第 132 圖

煤煙等固體粉末亦為良好之乳化劑。此時多分子體呈乳化作用如第 133 圖所示，接觸角較小之液，成



第 133 圖

滴狀，而較大之液成分散媒。

#### 第四節 乳濁液之應用

牛乳，橡皮，樹膠汁 (latex) 等乳濁液為天然產出者。但乳濁液亦可由人工製造，而利用於諸方面。舉其數例如次。

1. 人造牛奶油 (Margarine) 天然牛奶油 (butter) 者，乃牛乳脂肪中，水成滴狀分散，所作成一種之乳濁液也。脂肪約 80%，水約 16%。但此乳濁液乃由牛乳中分離牛奶油時，水被含藏於牛奶油中。次經捏和，壓榨，及混合等，水被分散為微滴而成者。水滴大小約 0.0011 ~ 0.047 mm.。

人造牛奶油為牛奶油之代用品。以動物性脂肪，植物性脂肪或植物油而代牛奶油中之牛乳脂肪。此等油脂與牛乳，腐敗牛乳或水共同製成乳濁液。牛乳用於上等之人造牛奶油，腐敗牛乳用以加特種風味於人造牛奶油中。市場上之人造牛奶油中有油之分散於水中及水之分散於油中者。此二者可以導電度或橄欖油中之溶解度得區別之。此二種乳濁液因製法而異。一般用水溶性膠質例如牛乳，酪質，卵黃中之 Lecithin，純膠等為乳化劑時，則成油之分散於水中之乳濁液。反之若用油溶性膠質例如氧化大豆油而得之膠狀油，椰子油脂蠟脂等為乳化劑，則得水之分散於油中之乳濁液。但實際工業上所製之人造牛奶油，除水與油脂外，含有乳酸，酪質，添味劑等，而有複雜之組成。又用膠質磨機，使人造牛奶油成為均質，且得佳味。

2. 蛋黃油 (Mayonnaise) 蛋黃油者普通以蛋黃為乳化劑，使玉蜀



黍油，棉核油，橄欖油等分散於少量之水中所作成之乳濁液也。但此外尚含香料，食鹽，醋等，故蛋黃油之組成頗複雜。一般之製造法乃加乳化劑及其他添加物於水中，然後徐徐加油於水，時時攪拌之。此攪拌若過於激烈，則乳濁液反被破壞。此乳濁液之性質因油之性質，水之含量，蛋之新舊，及所用之蛋是否為全體或僅為蛋黃等而異。若用蛋之清蛋白質，牛乳之清蛋白質，或阿拉伯樹膠等為乳化劑，則用棉核油可得安定之乳濁液。蛋黃油之乳濁液，有時破壞而分離水或油。水分離時，積於下層，油分離時，浮於上層。水分在 20% 以下，則可防止水之分離。又冷凍，加熱，及強力振盪等亦可起乳濁液之破壞。

3. 糖果類 (Candy) 巧古糖 (chocolate) 等各種糖果類皆為一種之膠質系，由蛋白，澱粉，糊精，脂肪，pectin，蔗糖，香料，水等而成。此等原料之混合物呈乳濁液狀態。煮沸冷卻之，則呈固體狀態。將牛油，巧古立 (Chocolate) 等分散於水中而作成乳濁液時，可用 lecithin 為乳化劑。Lecithin 為有機磷酸化合物，有強大之乳化作用，且於營養上有充分之價值。此物最初發現於腦之組織中，其後更發見於蛋黃內，現在則自大豆製之。此物為油溶性之膠質，且對於水有大親和力，故用為糖果類之乳化劑時最為適當。

4. 油乳 (Grease) 潤滑油中加水及乳化劑而攪拌之，則水分散而作成乳濁液。此稱為油乳 (grease)。取比重 0.900~0.910 之潤滑油 81% 與脂蠟酸 15% 及苛性鈉 2%，將油之一部與脂蠟酸相混合，以此加於 40% 苛性鈉溶液中而攪拌之，次再加油之餘部可得原動機用之油乳。此時脂蠟酸鈉肥皂呈乳化劑之作用。廉價之油乳中則用石灰肥

皂。油乳甚黏稠，無甚流動性。又燈用石油 (kerosene) 中加以肥皂水溶液，則得石油膠璃 (kerosene jelly)，或即俗名固化石油。加蠟時則更硬。又含丹寧等保護膠質之油，或水中混以石墨，則得 Acheson oil dag 或 Aqua dag 等潤滑材料。但此物非真正之乳濁液。

**5. 鹼化** 乳濁液對於油脂之鹼化有重大關係。據屈洛勃 (Treub; J. Chem. Phys., 1918, **16**, 137) 氏，則鹼化中之化學反應起於油相與水相之界面。此界面愈增加即乳化愈進行時則鹼化速度愈大。韋思敦 (Weston; Chem. Age, 1921, **4**, 604, 638) 氏謂膠質狀黏土，因其乳化作用，可促進鹼化。但泰甫斯 (Tefs; Z. deut. Oel. Felt. Ind., 1926, **46**, 801) 氏以 2.N. NaOH 溶液鹼化油時，就不加膠質狀黏土及每 10 g. 油中添加 1 g 之黏土兩種情形，比較其結果如次。

	鹼化度%	
	不加黏土時	添加黏土時
棉核油	59	100
亞麻仁油	60.2	100
大豆油	91	100
椰子油	85.4	93.9

深敦 (Langton; J. Soc. Chem. Ind., 1923, **42**, 51) 氏將牛脂，棕櫚油，亞麻仁油，鯨油等與 MgO 同置於增壓鍋 (autoclave) 內，以蒸汽鹼化之。取時間於橫軸，取遊離脂肪酸量%於縱軸，而表示其結果，得指數曲線。即最初鹼化遲緩，其後急成迅速，鹼化其油之 90%，其後再遲緩。若假定反應起於油與水之界面上，則此結果容易說明。鹼類水

溶液與油（即三甘油酯 triglyceride）之乳濁液幾不分散，然若鹼化進行，生肥皂，而其水溶液之濃度增大時，則油與水之界面張力減少，而乳濁液可分散。因之鹼化再進行，由此而界面再增大，鹼化更復進行。故乳濁液與鹼化相為因果。對於此種不溶解或不混合兩液體間之反應，可使兩相成爲乳濁液，增大其界面，如是則促進兩相間之反應，最爲有效也。

**6. 塗料** 塗料中亦有用水中油之乳濁液者。例如使油，橡皮，土瀝青（asphalt）乳化於水中，所得之塗料不含燃燒性溶劑，且價廉而使用簡易。故用於金屬。

**7. 其他** 乳濁液尚應用於化妝油（cosmetic），擦面油，皮鞋油，藥品等。此等乳濁液之製法各異，但皆爲因乳化劑之作用，所得水之分散於油中或油之分散於水中之乳濁液也。但使乳濁液安定之法，對於各種情形須特別注意者。

### 第五節 乳濁液之破壞

乳濁液之妨害於化學工業之操作者，其例頗多。例如開採石油時，得石油之乳濁油。其量在 1930 年時世界總額達 300 萬桶。由此提煉石油，實爲石油工業上一大問題。此石油乳濁液中有爲流動性大者，又有爲近於糊狀者。然大多爲水之懸游於油中之物，其水滴大小約爲  $10\mu$  左右，近於真正之膠質粒子，故其直徑有達數毫米（millimeter）者。石油乳濁液中以土瀝青，樹脂質，naphthene 酸，高級分子之碳化氫，及黏土等固體之微細粉末等爲乳化劑。破壞石油乳濁液後，方可將石油自

水分離採集之。又蒸汽機關之凝縮水 (condensed water) 中，油成 0.0006 ~ 0.00006 cm. 之滴狀而分散，作成乳濁液。當蒸汽通過活門 (valve) 及汽筒 (cylinder) 時，夾混潤滑油之細點，而凝縮，即作成乳濁液。此凝縮水再供給於高壓之汽鍋 (boiler) 內，則生薄膜於加熱面，起過熱而生障害。船舶之汽鍋內必須用此凝縮水，故不得不破壞此乳濁液也。與此同樣之例隨處可見。故一般乳濁液之破壞，乃化學工業上所常用之方法也。

乳濁液之破壞，不外於二法。即或除去包圍分散粒子之保護膜，或施以適當變化使分散粒子相集合凝結。

**1. 用機械力之破壞** 簡單之破壞乳濁液方法，乃將乳濁液攪拌或振盪之，更用遠心分離法則效果更著。用遠心分離法則分散相起濃縮，克服其相互之推斥力，而起凝結。牛乳為乳濁液之一種，以水為分散媒。分散於其中之脂肪吸着蛋白於其表面，因此膜而保護之。若施以機械處理時，則蛋白膜破壞，脂肪粒子相凝結。又用超濾過方法以破壞乳濁液亦甚有效。化粧用或醫藥用之乳濁液有時於搬運途中，受激烈振盪，而被破壞。

**2. 用物理變化之破壞** 乳濁液多因加熱或冷卻而破壞者。油乳濁液盛於容器而加熱之，則即破壞。若蒸餾之，則更迅速破壞。此蒸餾於常壓行之亦可，若加壓力行之，則可不起泡沫而更有效。石油之原油 (crude oil) 即以此方法而破壞其乳濁液。蛋黃油，乳酪 (cream) 等加熱後再冷卻之則起分離。大多之乳濁液當凍結時即被破壞。

**3. 用電處理之破壞** 乳濁液呈充分之電泳時，則因電沈澱而破壞

其乳濁液。但乳濁液之分散滴，一般有少量電荷，且系之黏度高，故須高電壓。油中水之乳濁液即原油乳濁液中通以高壓交流則即脫水。因通交流故電場連續變化，水滴沿電極間最短距離而排列，作成鏈狀，卒至漸次凝結。

**4. 用化學處理之破壞** 選定適當物質使與乳化劑相反應，而變化其溶解度或表面張力之關係。將此物質加於乳濁液，則乳化劑膜被破壞，而乳化液亦被破壞。又乳化劑之膜帶電時，則加以有相反電荷之乳化劑之當量，以中和其電荷，亦可破壞其乳濁液。酸及鹼可破壞多數之乳濁液。

穆萊爾及愛格洛夫 (Morrell and Egloff) 氏 (Alexander's Colloid Chemistry, Vol. III, 1931) 就油中水之原油乳濁液，述其破壞法如次。(1) 用氯化鈣，生石灰等脫水劑。(2) 加以使保護膜物質起凝結之物，例如食鹽，硫酸亞鐵，硫酸鈉等，則水滴凝集。(3) 加以能與膜之外相所有鹽及有機酸起反應之物質，例如苛性鈉，石灰，重碳酸鈉等。此等物質與 naphthene 酸及其他之酸起作用，作成可溶於水之肥皂。油中水之乳濁液有成爲水中油之乳濁液之傾向，而被破壞。(4) 加以氧化鐵，及黏土，矽石，澱粉，肥皂，蛋白質等粉末體，使作成與油中所有者成相反之乳濁液，而破壞其保護膜。此等物質乃使水中油之乳濁液成爲安定，故可破壞油中水之乳濁液。(5) 加以硫酸，乙酸，硝酸鐵，氯化鐵等，以中和乳化水滴之電荷。(6) 加以二硫化碳，苯，四氯化碳，丙酮，醇，揮發油 (gasoline) 等溶劑，以溶解保護膜之物質。工業上同時選用上述諸反應中之數個。

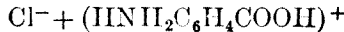
蒸汽機之凝縮水乳濁液，可利用其油滴有負電荷之性質，以破壞之。  
賈克生(Jackson)氏(1919年)加明礬而施以木纖維濾過及砂濾過之法。日人八田四次郎氏(1922年)加  $\text{FeCl}_3$  而施以砂濾過或焦炭濾過。二氏之法均添加碳酸鈉或苛性鈉，作成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  之沈澱，使與油滴相結合而後濾過之。

## 第十六章 蛋白膠質

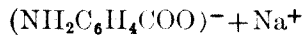
### 第一節 蛋白懸膠質

蛋白質之行動宛如氨基酸 (amino acid)。其分子量雖不明，但其溶液中分散粒之大小在於膠質粒子大小之範圍內。其粒子之是否由一分子而成，或由分子凝集體而成，尚多異論。但自膠質化學之觀點視之，則分散粒之作成懸膠質，乃無容置疑者也。

氨基酸可放出  $H^+$  與  $OH^-$  游子，因之有陰向游子之作用，而亦有陽向游子之作用。乃兩性電解質 (amphoteric electrolyte)。例如氨基苯甲酸  $NH_2C_6H_4COOH$  於強酸溶液例如  $HCl$  中解離為



在強鹼溶液例如  $NaOH$  溶液中解離為



故氨基酸可謂與  $H^+$  游子及  $OH^-$  游子相平衡。但此兩游子自身僅適從於下述水之解離式時可相平衡。

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w \quad (K_w = 0.64 \times 10^{-14} \text{ at } 18^\circ)$$

氨基酸成酸之作用時，其解離常數設為  $K_a$ ，成胺 (amine) 之作用時，其解離常數設為  $K_b$ ，則下之三式可同時成立。

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w \dots\dots\dots (1)$$

$$C_{H^+} \cdot C_{R^-} = K_a \cdot C_R \dots\dots\dots (2)$$

$$C_{OH^-} \cdot C_{R^+} = K_b \cdot C_R \dots\dots\dots (3)$$

但  $C_R$  為氨基酸未解離分子之濃度， $C_{R^+}$  及  $C_{R^-}$  各為氨基酸之陰向游子及陽向游子之濃度。氨基酸之酸性一般較鹼性為強。故通常  $K_a > K_b$

若使  $C_{R^+} = C_{R^-}$  時，則氨基酸之陰向游子及陽向游子成為同數。雖通以電流，而溶液中之氨基酸不起可辨察之移動。凡因電流而不起任何移動之條件稱曰氨基酸之等電點(isoelectric point)。

$C_{R^+} = C_{R^-}$  時，由(2)及(3)式，得下式。

$$\frac{C_{H^+}}{C_{OH^-}} = \frac{K_a}{K_b} \dots\dots\dots (4)$$

因  $K_a > K_b$  故等電點上  $H^+$  游子必較  $OH^-$  游子為大。因之等電點略存在於酸性溶液之側。

等電點上氨基酸之解離為最小。此條件可於弱酸性溶液中得之。此乃由氨基酸之解離為外部氫游子所抑制之事實上可明。此結論亦可如下得之。

對於  $C_{OH^-}$  之(1)式，解得  $C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}}$  將此代入於(4)式得

$$(C_{H^+})^2 = \frac{K_a K_w}{K_b}$$

故等電點之氫游子濃度，由三個平衡常數可決定之，與氨基酸之濃度無關係。換言之，等電點與溶液中之氨基酸濃度無關係，而在於一定之氫游子濃度也。

氨基酸與鹼類反應作成  $R < \begin{matrix} COONa \\ NH_2 \end{matrix}$  形狀之鹽。與酸作用，作成  $R < \begin{matrix} COOH \\ NH_2HCl \end{matrix}$  形狀之鹽。對於中性鹽則作用極微，或全不作用。此因氮



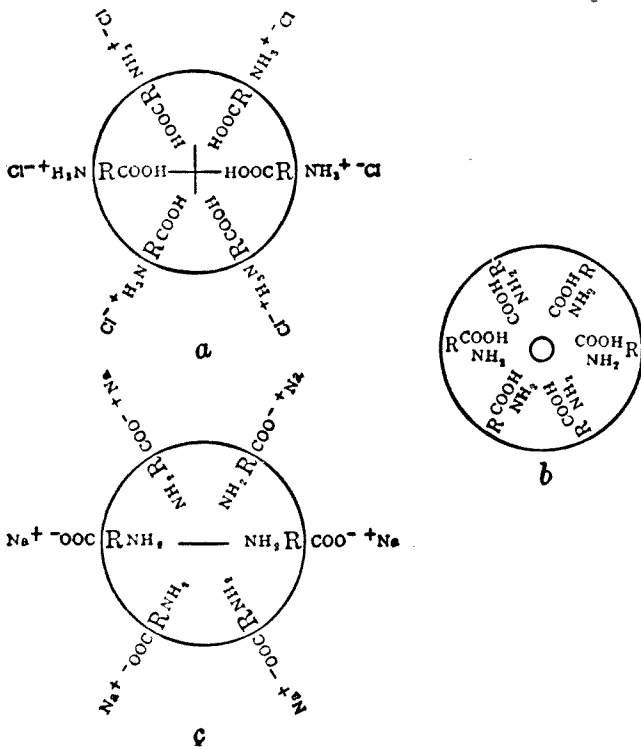
基酸爲弱酸，故不爲強酸及鹽基之中性鹽所作用故也。但其游子化則可得爲共通游子所抑制者。

今就蛋白質而觀察其膠質性。蛋白質內含有氨基酸分子，故與氨基酸取同樣之行動。隨媒質之反應，而蛋白游子可取正電荷或負電荷，但於媒質之氫游子達某值時，有蛋白等電點之存在。但氨基酸之等電點與懸膠質之濃度無關係，而出現於一定之氫游子濃度。然蛋白質懸膠質時，據包里及薩美克 (Pauli and Samec) 氏之研究，則等電點之氫游子濃度與蛋白質之濃度共同變化。克萊德 (Kruyt) 氏 (1926 年) 重視此事實，而斷定蛋白之膠質粒子由多數分子而成，其一部分在於粒子表面，其餘在於粒子內部。粒子外周之分子，由位置上言之，可與其周圍起反應，而決定粒子之電的狀態。前述所呈氨基酸之性質蓋起因於蛋白粒子之外側分子。因分散媒之爲酸性或爲鹼性，界面分子之游子化由



而定。且表面上電極性基務取直交於界面方向之定位，故粒子電荷可視爲由媒質之氫游子濃度所支配。第 134 圖中 *a* 示氫游子濃度較等電點時爲甚大者之粒子狀態，*c* 示氫游子濃度極少時之情形，*b* 示粒子不爲正亦不爲負時之狀態。即膠質粒子因氫游子之濃度而爲正，爲負或爲中性也。

據包里 (Pauli) 及洛勃 (Loeb) 等人之研究，則純膠之胞粒間，液體之氫游子濃度在  $\text{pH}=4.7$  時，其電泳管中不動。但純水之  $\text{pH}$  爲 7。 $\text{pH} = 4.7$  時，解離最小，故電極性基之數亦爲最小， $-\text{COONa}$  與  $-\text{NH}_3\text{Cl}$  之基數爲同一。即粒子之電荷爲零。



第 134 圖

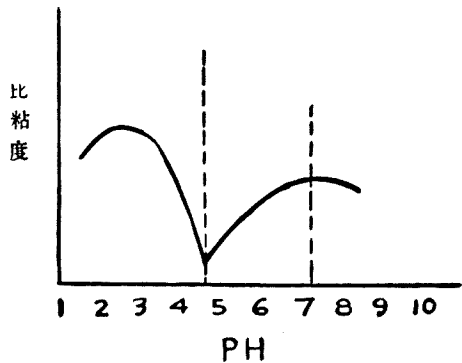
將蛋白質對於純水施以長時間之滲透分析，則變化為含有氫游子濃度  $\text{pH}=7$  之胞粒內液體之膠質。即得等電點移向負側之蛋白懸膠質。但此種蛋白懸膠質不可謂為中性。嚴密上言之，則中性蛋白乃對於含有相當於等電點濃度之酸之水而施行滲透分析時方可得之。

次將等電點時蛋白懸膠質之性質及狀況討論之。

氫游子濃度與黏度之關係，一般如第 135 圖所示，於等電點處黏度最低。此因等電點處電荷為零，因之電黏性作用為最小。但  $\text{pH}$  自等

電點增加或減少時，則粒子帶電，呈電黏性，而黏度上昇。但黏度至最高時，再減少。

但蛋白之性質並非僅由氫游子決定之。界面電荷不僅由界面之化學反應而變化，且亦因吸着其相反符號



第 135 圖

之游子而起變化。例如就  $\text{pH}=4.4$  之純膠懸膠質言之。此懸膠質帶正電，以等電點左側之點表示之。加以  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，則黏度下降，於  $1\frac{1}{4}$  milli-equivalent/l. 之濃度時，黏度達最低值。此可視為因三價陽向游子  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  被吸着而起之現象。 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  之濃度增加時，則黏度增大。但此等狀況之下， $\text{pH}$  不起變化。故使媒質之  $\text{pH}$  為 4.7 時亦可得等電點。又加  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  之  $1\frac{1}{4}$  milli-equivalent/l. 使  $\text{pH}$  為 4.4 時亦可得之。又加  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$  之 0.2 milli-equivalent/l. 而使  $\text{pH}=4.9$  時亦得同一結果。即並非  $\text{H}^+$  游子或  $\text{OH}^-$  游子有全權能，陰向游子與陽向游子之一般作用亦有關係焉。

醇對於純膠凝膠質之安定度上之影響，於等電點之氫游子濃度上最為顯著。加醇於懸膠質時，起粒子之脫水。粒子之安定因子為含水與帶電，但等電點上電荷最小，故除去懸膠質之安定性時，其脫水可極少。洛勃 (Loeb) 氏對於懸膠質 5 c.c. 內使起凝結時，應加醇之 c.c. 數稱曰醇價，此醇價在等電點上為最小。

---

等電點上有最小之導電度。二重電層之電位愈低者，其導電度愈低，此亦為當然之事也。又等電點上，其滲透壓亦為最小。

## 第十七章 親有機溶劑膠質

親有機溶劑膠質 (organophilic colloid) 者乃分散於有機溶劑中作成懸膠質之膠質也。橡皮, 纖維素酯, 纖維素醚等為其代表者。此種懸膠質稱曰有機懸膠質 (organosol)。親水膠質對於生物之機能上極有重要之職司, 但親有機溶劑之膠質在工業上為重要者。

親有機溶劑膠質從來未甚研究之者。但可視為較親水膠質更簡單之點甚多。親水膠質時其懸膠質及凝膠質之分散媒當然為水, 但水可化為游子而使膠質系更複雜。然親有機溶劑膠質時, 以有機溶劑為分散媒, 而有機溶劑普通不化為游子, 故膠質系之複雜度當減少也。

### 第一節 親有機溶劑膠質與分散媒之關係

親有機溶劑膠質不分散於水而分散於有機溶劑中。但因膠質種類之不同, 其分散媒之有機溶劑亦異。兩者間有一定之關係。徽德畢 (Whitby) 氏 (1926 年) 就親有機溶劑膠質中, 一方取橡皮為例, 他方取硝酸纖維素及乙酸纖維素為例, 而比較兩者之分散媒即有機溶劑, 將解膠分散之原因由極性說明之。

自少數之例外外, 一般纖維素酯之溶劑為橡皮之非溶劑, 而橡皮之溶劑為纖維素酯之非溶劑。大抵有三個氫氧基之纖維素  $C_6H_{10}O_5$  為極性極高之化合物。但以硝酸或乙酸將氫氧基化為酯後之硝酸纖維素或乙酸纖維素, 其極性度雖稍低, 然同為極性化合物。一般吸收極性之

有機液體，而膨潤分散於其中。即纖維素酯因分子較小之酮，醛，酯等而起膨潤分散。然橡皮為碳化氫，乃屬於無極性化合物。但一般無極性或極性極低之有機液體，例如碳化氫，及鹵素化碳化氫，吸收含極性基之高級分子化合物，由此而起膨潤。未硫化之橡皮則分散於此等溶劑中。

一般含極性基之化合物，其無極性之碳化氫體有某長度時，則成為橡皮之膨潤劑。碳化氫體愈大，則對於橡皮之膨潤作用亦愈大。反之長形碳化氫體對於纖維素酯雖不為溶劑，但極性基為良好之分散劑。含極性基之化合物，僅於小碳化氫體時，為纖維素酯之溶劑。

次就二三實例視之。碳化氫一般為橡皮之膨潤劑，而為纖維素酯之非溶劑。結合於醛基之碳化氫體若短時，則醛為乙酸纖維素之溶劑而為橡皮之非溶劑。但此結合之碳化氫體若長時，則成相反之結果。Salicylaldehyde, anis-aldehyde, cinnamaldehyde 等可溶解乙酸纖維素，但對於橡皮，則為極弱之膨潤劑。Hepta-aldehyde 則不溶解乙酸纖維素，而溶解橡皮。

對於酮，則此等關係更為明瞭。丙酮為乙酸纖維素之極良溶劑，但為橡皮之非溶劑，可使橡皮由其溶液內沈澱。Methyl-ethyl-ketone，則對於乙酸纖維素時，其溶解力小於丙酮，但對於橡皮則反有膨潤力。至於上級之 diethyl ketone 則不溶解乙酸纖維素而溶解橡皮。Ethyl-propyl ketone 則此傾向更強。

又乙酸纖維素之最初乙酸化物即三乙酸纖維素溶解於三氯甲烷，但不溶解於丙酮。然將三乙酸纖維素鹼化至某程度，則成為不溶於三氯

甲烷而可溶於丙酮。三乙酸纖維素之極性甚低，故溶解於無極性之三氯甲烷，但其鹼化物之極性大，故可溶於極性之丙酮。

此種之例對於酯性溶劑亦可見之。乙酸甲酯  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  之極性高，可溶解乙酸纖維素，但不溶解橡皮。乙酸丁酯  $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$  之極性低，不溶解乙酸纖維素而使橡皮膨潤。

即親有機溶劑膠質之懸膠質化，可視為起生於膠質與溶劑之極性共高或共低之時。例如脂蠟酸纖維素等，凡酯基分子量大而極性低者不溶於高極性之丙酮。又如苯甲基纖維素  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_3$  等極性極低者溶解於下之混合溶劑中，即於苯等無極性溶劑內，添加少量之醇等極性溶劑而得者。

## 第二節 分散系之性質

親有機溶劑膠質與親水膠質同樣，可起膨潤。但前者無游子之影響。親水膠質之蛋白當膨潤時受  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  等游子之影響，但親有機溶劑膠質，如橡皮等碳化氫膠質，則無游子之作用。

親有機溶劑膠質之膨潤與結晶質之溶解有同一現象。唯膨潤時液體與固體之結合達一定時，即受制止，而不使固體分散成爲分子狀也。

橡皮膨潤時，其誘電常數與極性間有平行關係。橡皮可膨潤於低誘電常數之液體內。誘電常數與極性間既有平行關係，則此可視為當然之結果。

膨潤更進行時成爲分散或溶解。對於分散之原因尚無定說，唯固體與液體間之結合力大於固體間之結合力時，即起固體之分散。

對於分散系之性質，一般須考慮分散粒子之電荷(electric charge)，含液(solvation)及組織(structure)三條件。此等條件可左右分散系之安定度及黏度等。

關於電荷有種種之說。克萊德(Kruyt)氏謂分散粒子之電荷不但關係於親水懸膠質之黏度，一般對於有機懸膠質之黏度亦有關係。橡皮之苯懸膠質內亦有電黏度。加以酸或氯化汞，則黏度下降，加以氨則黏度上昇。此乃視為因有電黏度所致也。但亨甫萊及錢恩(Humphrey and Jane)氏(1927年)就橡皮之苯懸膠質，實驗其電泳，知懸膠質中水分若不完全除去時，帶正電荷或負電荷之粒子可共存。但水分於可能範圍內完全除去之，則帶電荷之粒子不能存在。又徽德畢(Whitby)氏(1928年)謂 metasturine 之苯懸膠質中雖加酸或鹽基，但黏度仍不降下。胞粒之電荷雖有存在，而與有機懸膠質之黏度有某種程度之關係，但此非一般之現象云。

要之有機懸膠質中，分散粒子即胞粒之電荷是否存在，又若存在時，是否為有機懸膠質之必然性質，此等問題雖屬疑問，然電荷之不為重要因子已甚明瞭矣。

由是言之，則影響於有機懸膠質之性質者，其重要因子必在於粒子之含液及粒子之構造。

麥克朋(McBain)氏(1926年)由吸着實驗知硝酸纖維素之含液度不大於其重量之100%。有機懸膠質之粒子之所以示高黏度者，其原因不在於粒子之有大含液度，乃在於粒子之構造云。即溶劑被包圍於多間隙之粒子中，失去運動之自由，其結果呈高黏度。



有機懸膠質之粒子一般甚大，且有呈帶狀與線狀者。將此種粒子之大小及形狀，視之爲高黏度之原因者亦屬合理。若假定此種細長粒子之相互凝着，作成一種網狀組織之核，則其黏度之異常增高者，可視爲當然之結果也。

但粒子之含液度並非如麥克朋氏之所稱爲極低者，有數多實驗，可視之爲極高者。徽德畢 (Whitby) 氏 (1926年) 將橡皮浸於苯，四氯化碳等時，見其吸收 2000~4000% 之溶劑。此被吸收之溶劑當橡皮成爲分散粒子之後，仍不放出。故可推知橡皮之含液度有極大者也。又橡皮分散粒子之大含液度，亦可由下之實驗以想像之。以超顯微鏡觀察橡皮之苯懸膠質，雖不能辨明粒子之存在，但加熱之或以紫外光線照之，又或加以適量有沈澱作用之液體，則粒子之存在，可辨認之。更增其沈澱劑量，則粒子開始沈澱，但此沈澱物吸收多量之苯，膨潤而爲油狀。被吸收之苯量達橡皮量之 10 倍。此現象可說明之如下。即原液中之橡皮結合有極多量之溶劑，因之其組成近於溶劑，分散質與分散媒之旋光度實相同一，故不能用超顯微鏡辨認之。然由加熱，沈澱劑處理等方法，除去其結合溶劑之一部，則旋光度相異，可以超顯微鏡辨認之。由此論之，則苯懸膠質內橡皮粒子之溶劑結合量可知其極大也。

但纖維素酯不能由其膨潤度直接推測其分散粒子之吸液量。此時因纖維素酯之機械的強度甚低，故全體未膨潤時，表面已起分散。但克諾凡奈凱爾 (Knovenagel) 氏 (1921年) 將可溶於三氯甲烷之乙酸纖維素，浸於硝基苯醇 (8:2) 中，若爲皮膜形得 592.6% 之膨潤，若爲粉狀得 818% 之膨潤云。

綜上所述，有機懸膠質之高黏度及其他特性，雖亦起因於粒子之大小與形狀，但其主因在於分散粒子之大含液性。

分子之重合度對於其懸膠質黏度之影響，有徽德畢氏之實驗(1925年)，茲示如下。

多元乙稀乙酸 分子 量	重 合 度 (單一分子之近似數)	52° C. 之 比 黏 度 (0.328 g./100 c.c. 苯)
400	5	1.303
462	5	1.333
747	9	1.561
1068	12	3.304
1150	14	2.725
1450	17	3.700
3200	37	5.878
5000	60	8.389

但分子量乃於三溴甲烷中測定者

即隨重合度之增大，及分散粒子之增大，而懸膠質之黏度亦大。此點與疎液懸膠質中之某例相矛盾。

有機懸膠質之黏度因溶劑之種類而異。貝格(Baker)氏(1913年)就硝酸纖維素懸膠質得下之實驗結果。

溶 劑	懸 膠 質 濃 度 %	比 黏 度 (溶劑 = 1)
乙酸甲酯	0.397	11.7
	0.793	72.1
	1.585	980.0
甲酸乙酯	0.358	14.1
	0.717	70.6
	1.439	1050.0
乙酸乙酯	0.384	18.2
	0.7667	175.0
	1.531	3940.0

克可夫 (Kirchhof) 氏 (1914 年) 就橡皮之 3% 懸膠質得次之結果。

溶 劑	比 黏 度
石 油 醚	94.0
苯	97.3
四 氯 化 碳	211.3
四 氯 化 乙 烷	168.0
五 氯 化 乙 烷	213.5

據 卜生賈克 氏則膨潤時，被橡皮所吸收之苯，四氯化乙烷，及四氯化碳等量各為 50:60:69 之比。但 克可夫 氏謂橡皮分散粒之含液量亦循此順序而增大，由吸液度之差以說明黏度相異之原因。

有機懸膠質之安定性，可視為在於分散粒之含液，已如前述。但更進而考察之，則如 海齊斯 (Hedyes; J. Soc. Chem. Ind., 1932, 937) 氏所述，謂有機懸膠質之安定性在於膠質粒子表面上溶劑之雙極分子之定位極性云。換言之，安定性之原因在於包圍粒子之膜內所有雙極矩 (moment) 之值及雙極之數。少量之水可增大有機懸膠質之安定度，其原因在於水之有極大雙極矩，而使無極性液體帶有極性性質也。

### 第三節 親有機溶劑懸膠質之凝結

加非膨潤劑於有機懸膠質時則生沈澱。例如：metasturine 苯懸膠質內加醇時，或乙酸纖維素之苯醇懸膠質內加第三丁醇時，則分子粒各凝結而沉澱。

此時懸膠質之濃度愈高，則沉澱劑用量可愈少。又 metasturine

中，metasturine 之重合度愈高，而懸膠質之黏度愈高時，對於同一濃度，其沉澱劑之用量可愈少。即懸膠質中結合溶劑之量愈小時，沉澱劑之用量可少。

又於種種溫度使乙酸纖維素懸膠質生沉澱時，則於同一懸膠質中，溫度愈高者，所需沉澱劑愈多。例如乙酸纖維素之 1% 苯醇懸膠質起沉澱時，於 40°C. 時需 45c.c. 之丁醇，於 60°C. 時需 132 c.c. 之丁醇。故分散粒之結合液，可視為因溫度上昇而急增者。

由前所述，則有機懸膠質之溶劑結合量，可由沉澱劑之用量以比較之，但此比較僅可適用於同一溶劑及一定溫度之時。沉澱劑之作用在於破壞分散粒子與溶劑間之牽引。此沉澱劑與溶劑相結合，而使分散粒子起遊離者也。故分散粒子與溶劑間之牽引力不同時，又沉澱劑與溶劑間之牽引力不同時，則沉澱劑之用量亦異。

因之膠質為同一時，例如用一定之乙酸纖維素時，其對於各種溶劑粒子之結合量比，可由沉澱劑之用量以比較之。

#### 第四節 有機懸膠質之乾燥

有機懸膠質例如硝酸纖維素之樟腦醇懸膠質，橡皮之苯懸膠質等，可蒸發其分散媒之有機溶劑，而使分散質成為乾燥彈性凝膠質。此方法乃工業上所實際利用之者。

蒸發有機懸膠質時，懸膠質之濃度當然增大。黏度等直接與濃度有關係諸性質，亦皆增強。濃縮之懸膠質中有可範性。硝酸纖維素之樟腦醇懸膠質或丙酮懸膠質等，當濃度達 6~12% 時，可範性極著，而黏度

則超越普通能測定之範圍。

濃度更大，達 30~50% 時，可範性為最大。同時於懸膠質內有彈性出現，呈凝膠質之性狀。濃度達 90% 以上，即分散媒含量在 5% 以下，則生成物呈彈性凝膠質之性狀。

茲就分散媒之蒸發經過論之。最初懸膠質之濃度低時，不與分散粒相結合之所謂自由分散媒者先蒸發，因之抱含多量分散媒之分散粒子相互接觸。此時該系內突現對於應力之抵抗性，抵抗變形，而懸膠質呈可範性。其次則與分散粒相結合之溶媒漸次蒸發，組織成為彈性，而卒成固體。

將乙酸纖維素之 2~6% 丙酮溶液，甲基纖維素之 2~10% 苯溶液等流於玻璃板上使蒸發之際，若蒸發過速，則皮膜生龜甲狀之紋。溶劑之蒸發進行時，則分散粒子相連結欲取固相之組織。此時殘存之溶劑，若使分散粒子起充分流動時，則生成之皮膜為平滑，若無充分流動時，則組織起凝集收縮，各處生裂縫。此裂痕以一點為中心向三方向進展，因之多成六角形。

乾燥時幾完全除去分散媒後之乾燥凝膠質為彈性凝膠質。可分散成為懸膠質之分散粒子即胞粒，相互連結作成連續性組織，但胞粒界面依然殘存。因之浸於溶劑時，胞粒界面可吸着溶劑。乾燥凝膠質起膨潤。對於或種溶劑則即起分散。

### 第五節 乾燥凝膠質之機械性質

親有機溶劑膠質之機械性質大體與親水膠質之機械性質相類似。

但親有機溶劑膠質，則其彈性隨溫度而激變。

乙烯乙酸 (vinylacetic acid) 之重合物 (分子量=1555) 因溫度而急變其破壞伸度。

溫度 °C.	15	19	27	35	37	38	40	41	41.5
伸度 %	0	3	25	72	103	134	275	525	710

即常溫時雖極硬脆，溫度增高時，生伸展性。40°C. 時極易伸長。41.5°C. 時有 710% 之伸度。將此伸長後之帶狀片放置時，則 10 分間其伸度收縮為 103%。

重合 sturine 與乙烯乙酸相較，則彈性更大而伸長之恢復更迅速而完全。橡皮則於常溫有極大之彈性。

但亦有因溫度上昇而失去彈性，成為可範性者。纖維素酯即為其例。常溫有 5~15% 之伸度，此伸長隨應力之除去即復元。但至 90°C. 以上則有 30% 以上之伸度，此伸度雖除去應力，亦不復原。冷卻時其大部分仍殘留者。此種加熱後所得之可範性可應用於纖維素酯之加工上。

# 最新化學工業大全索引說明

本索引按照王雲五氏發明之『四角號碼檢字法』排列體例如下：

( 1 ) 單字注四角號碼及附角之號碼於本字之左；

( 例 ) 1062<sub>0</sub> 可

( 2 ) 名詞除第一字四角號碼已見該名詞上面單字用~記號代表外，  
第二字取上二角之號碼於本條之上；

( 例 ) 1062<sub>0</sub> 可

38<sup>△</sup> 逆熱機

( 3 ) 名詞之第三字仍依號碼順序排列，但不注號碼；

( 例 ) 1062<sub>0</sub> 可

38~逆熱機

~逆壓縮

( 4 ) 名詞之下所注數字代表頁數；

( 例 ) 可逆熱機16即第十六頁。

( 5 ) 每頁版心所列之數字，爲本頁起訖號碼。

( 6 ) 四角號碼檢字法詳見次頁。

# 第二次改訂 四角號碼檢字法

王雲五發明

第一條 筆畫分為十種，各以號碼代表之如下：

號碼	筆名	筆形	舉例	說明	注意
0	頭	一	言 王 戶 戶	獨立之點與獨立之橫相結合	0 4 5 6 7 8 9 各
1	橫	一 ㄠ ㄨ	天 土 地 江 元 風	包括橫、刁與右鈎	種均由數筆合為一
2	垂	丨 丿 丿	山 月 千 則	包括直撇與左鈎	複筆·檢查時過單
3	點	丶 丶	宀 不 一 么 之 衣	包括點與捺	筆與複筆並列，應
4	叉	十 义	草 杏 皮 刈 大 詩	兩筆相交	儘量取複筆；如 𠂇
5	插	扌	扌 戈 申 史	一筆通過兩筆以上	作 0 不作 3，扌 作
6	方	口	國 鳴 目 四 甲 由	四邊齊整之形	4 不作 2，厂 作 7
7	角	丿 ㄨ ㄨ ㄨ	羽 門 灰 陰 雲 衣 學 罕	橫與垂相接之處	不作 2，ㄨ 作 8 不
8	八	八 ㄨ 人 厶	分 頁 羊 余 災 余 疋 午	八字形與其變形	作 3 2，亦作 9 不
9	小	小 ㄨ ㄨ ㄨ	尖 糸 莽 杲 惟	小字形與其變形	作 3 3·

第二條 每字祇取四角之筆，其順序：

(一)左上角 (二)右上角 (三)左下角 (四)右下角

(例) (一)左上角.....端 (二)右上角  
(三)左下角.....端 (四)右下角

檢查時按四角之筆形及順序，每字得四碼：

(例) 𠂇<sup>0</sup> 𠂇<sup>1</sup> 𠂇<sup>2</sup> 𠂇<sup>3</sup> = 0128 截<sup>4</sup> 截<sup>5</sup> 截<sup>6</sup> 截<sup>7</sup> = 4326 𠂇<sup>8</sup> 𠂇<sup>9</sup> = 6789

第三條 字之上部或下部，祇有一筆或一複筆時，無論在何地位，均作左角，其右角作 0。

(例) 宣<sup>3</sup> 直<sup>4</sup> 首<sup>8</sup> 冬<sup>3</sup> 軍<sup>3</sup> 宗<sup>3</sup> 母<sup>3</sup>

每筆用過後，如再充他角，亦作 0。

(例) 干<sup>3</sup> 之<sup>3</sup> 持<sup>3</sup> 掛<sup>3</sup> 大<sup>4</sup> 十<sup>4</sup> 車<sup>5</sup> 時<sup>6</sup>

第四條 由整個口門門所成之字，其下角取內部之筆，但上下左右有他筆時，不在此例。

(例) 因<sup>6</sup> 因<sup>0</sup> 4 3 閉<sup>7</sup> 閉<sup>7</sup> 2 4 關<sup>7</sup> 關<sup>7</sup> 1 2

茵<sup>4</sup> 茵<sup>4</sup> 6 0 灑<sup>3</sup> 灑<sup>3</sup> 7 1 2



# 附 則

## I 字體均照楷書如下表

正	儷 <sup>0</sup>	巳 <sup>1</sup>	反 <sup>1</sup>	不 <sup>3</sup>	尸 <sup>3</sup>	安 <sup>3</sup>	心 <sup>3</sup>	卜 <sup>3</sup>	斥 <sup>3</sup>	刀 <sup>3</sup>	业 <sup>2</sup>	亦 <sup>3</sup>	草 <sup>4</sup>	真 <sup>4</sup>	執 <sup>4</sup>	罌 <sup>4</sup>	衣 <sup>3</sup>
誤	住 <sup>5</sup>	巳 <sup>2</sup>	反 <sup>2</sup>	不 <sup>1</sup>	尸 <sup>1</sup>	安 <sup>5</sup>	心 <sup>1</sup>	卜 <sup>4</sup>	斥 <sup>4</sup>	刀 <sup>5</sup>	业 <sup>3</sup>	亦 <sup>3</sup>	草 <sup>1</sup>	真 <sup>2</sup>	執 <sup>1</sup>	罌 <sup>5</sup>	衣 <sup>4</sup>

## II 取筆時應注意之點

- (1) 凶 尸 等字，凡點下之橫，右方與他筆相連者，均作 3，不作 0。
- (2) 尸 冫 門 等字，方形之筆端延長於外者，均作 7，不作 6。
- (3) 角筆之兩端，不作 7，如 <sup>1</sup>𠃉。
- (4) 交叉之筆，不作 8，如 <sup>4</sup>𠃉。
- (5) 𠃉 中 有 二 筆， 𠃉 旁 有 二 筆， 均 不 作 小 形。

## III 取角時應注意之點

1 獨立或平行之筆，不問高低，概以最左或最右者為角。

(例) 非<sup>1</sup> 倬<sup>1</sup> 疾<sup>3</sup> 浦<sup>3</sup> 帝<sup>2</sup>

2 最左或最右之筆，有他筆蓋於其上或承於其下時，取蓋於上者為上角，承於下者為下角。

(例) 宗<sup>x</sup> 幸<sup>x</sup> 寧<sup>x</sup> 共<sup>x</sup>

3 有兩複筆可取時，在上角應取較高之複筆，在下角應取較低之複筆。

(例) 功<sup>x</sup> 盛<sup>x</sup> 頗<sup>x</sup> 鴨<sup>x</sup> 奄<sup>x</sup>

4 斜撇為他筆所承，取他筆為下角。

(例) 春<sup>x</sup> 奎<sup>x</sup> 確<sup>x</sup> 衣<sup>x</sup>

5 左上之撇作左角，其右角取右筆。

(例) 勾<sup>x</sup> 鈎<sup>x</sup> 倂<sup>x</sup> 鳴<sup>x</sup>

IV 四角同碼字較多時，以右下角上方最貼近而露鋒芒之一筆為附角；如該筆業已用過，則附角作 0。

(例) 芒<sup>4</sup> = 44710 元<sup>1</sup> 洋<sup>1</sup> 是<sup>1</sup> 症<sup>2</sup> 歆<sup>2</sup> 畜<sup>3</sup> 殘<sup>3</sup> 圭<sup>4</sup> 難<sup>4</sup> 霖<sup>4</sup>  
 毳<sup>5</sup> 拼<sup>5</sup> 蠻<sup>6</sup> 覽<sup>6</sup> 功<sup>7</sup> 郭<sup>7</sup> 癩<sup>8</sup> 愁<sup>8</sup> 金<sup>9</sup> 速<sup>9</sup> 仁<sup>9</sup> 見<sup>9</sup>

附角仍有同碼字時，得按各該字所含橫筆（即第一種筆形，包括橫刁及右鉤）之數順序排列。

例如市<sup>7</sup> 帝<sup>7</sup> 二字之四角及附角均同，但市字含有二橫，帝字含有三橫，故市字在前帝字在後，餘照此類推。

<p><b>0014<sub>7</sub> 疲</b> 99~勞 491</p>	<p>~有機溶劑膠質 532 ~有機溶劑膠質與分散媒之關係 532</p>	<p><b>解離</b> 162 ~變數系中固體與氣體間之反應 164 ~種破之比熱 99 ~種電解質溶液間之平衡 198</p>	<p><b>1020<sub>0</sub> 丁</b> 34~達爾現象 240 86~鐳爾現象 335 ~鐳爾現象之觀測器 338 ~鐳爾值 342</p>
<p><b>0020<sub>7</sub> 亨</b> 47~格倫之實驗式 65 53~甫萊 535 60~貝爾氏實驗 277</p>	<p><b>0742<sub>7</sub> 郭</b> 24~德納 238 99~勞許 197 ~勞許定律 333</p>	<p>46~相間之平衡 61 71~原子氣體之<math>\Theta</math>值 133 80~氯化二汞電極之電位差 224 ~氧化碳之比熱 53 ~氧化碳之解離 136,140 ~氧化碳之解離度 139</p>	<p><b>1021<sub>4</sub> 霍</b> 10~爾姆 506 ~爾邦及奧斯丁之測定值 137 ~爾邦及海恩寧之測定值 131</p>
<p><b>0022<sub>3</sub> 齊</b> 40~克蒙第 236,245 347,357</p>	<p><b>1000<sub>0</sub> 一</b> 22~變數系 61,154 ~變數系化學平衡 161 ~變數系之固體解離 154</p>	<p><b>1010<sub>1</sub> 三</b> 12~水鹽 160 20~重點 61 46~相間平衡 79 80~氯乙酸與戊烯之分解 152</p>	<p><b>1022<sub>7</sub> 兩</b> 95~性電解質 526</p>
<p><b>0022<sub>7</sub> 方</b> 10~霍甫 388</p>	<p>27~般平衡條件 26 ~般化學平衡條件 106 ~般異相系之平衡條件及相律 38 ~般異相系之化學平衡 177</p>	<p><b>正</b> 67~吸着 262</p>	<p><b>1023<sub>2</sub> 汞</b> 00~齊電池 228</p>
<p><b>0023<sub>1</sub> 應</b> 22~變 499 77~用膠質化學 233</p>	<p><b>1010<sub>0</sub> 二</b> 20~重電層 326 ~重電層之生成 327 ~重電層之觀念 326 ~重電層之厚度 327 ~重電層與凝膠質之凝結 328 ~重保護 458</p>	<p><b>互</b> 22~變二對鹽 41</p>	<p><b>1040<sub>9</sub> 平</b> 21~衡 25 ~衡狀態時之一般條件 34 ~衡常數 106 ~衡常數對於溫度及壓力間之關係 106 47~均活動率 208 ~根 500</p>
<p><b>0025<sub>2</sub> 摩</b> 50~拉爾 209</p>	<p>~液溶膠質 238 ~液溶膠質之粘度 423 ~液溶膠質 238 40~有機溶劑溶膠質之凝結 538</p>	<p><b>五</b> 12~水鹽 160</p>	<p><b>1043<sub>0</sub> 天</b> 23~然產出之凝膠質 498 ~然牛奶油 519</p>
<p><b>0041<sub>4</sub> 離</b> 27~漿 480 30~液序 451</p>	<p><b>亞</b> 25~佛加德羅常數 369 40~力克山達 372</p>	<p><b>石</b> 35~油膠膏 521 44~花粉溶膠質之丁鐳爾值 343</p>	<p><b>0164<sub>0</sub> 譚</b> 47~姆 180 ~姆定律 178</p>
<p><b>0691<sub>0</sub> 親</b> 12~水溶膠質 238 ~水溶膠質之凝結 448 30~液溶膠質之粘度 423 ~液溶膠質 238 40~有機溶劑溶膠質之凝結 538</p>	<p><b>1060<sub>0</sub> 石</b> 35~油膠膏 521 44~花粉溶膠質之丁鐳爾值 343</p>		

~花粉凝膠質之丁  
鐸爾值 344

(1060)<sub>0</sub> 西

50~屯篤夫 347

1030<sub>3</sub> 雷

24~德胡特 414

44~萊 283

1061<sub>3</sub> 硫

11~酞生成上之平衡 146

44~黃溶膠質之色 358

1062<sub>0</sub> 可

38~逆熱機 16

~逆壓縮 14

~逆膨脹 13

88~韌性 499,500

~韌性範圍 500

1064<sub>7</sub> 醇

33~溶膠質 238

1071<sub>6</sub> 電

00~離度 194

17~子 372

20~位計 122

17~解滲析 399

~解溶解積 210

~解質 194,287

~解質之平衡 194

~解質溶液與其蒸  
汽間之平衡 211

33~滲 307,308

~滲式之加壓濾過  
器 316

~泳 307,311

~泳之工業上應用 314

~泳之現象 311

~泳之實驗 312

34~池 219

~池之電動勢 219

~池之電動勢與化  
學平衡常數 229

~池之電動勢與反  
應熱間之關係 220

~池反應之 $\Delta H$ 及  
 $\Delta Z$  102

80~分散法 250

1080<sub>6</sub> 賈

41~柯柏斯 415

1090<sub>6</sub> 不

22~變系 61

~變系之汽壓 160

1111<sub>1</sub> 非

10~電解質之解膠劑 252

~電解質之吸着 285

16~彈性凝膠質 475

~彈性凝膠質之性  
質 493

1223<sub>0</sub> 水

11~頭 308

17~蛋白石 498

22~彩色 290

27~解度 204,205

~解作用 203

~解常數 204

30~之電離 197

~之比導電度 197

~之活動性 467

~之汽壓 69

~之游子積 198

~之精製 462

33~溶膠質 238

44~蒸汽之解離 140,141

~蒸汽法 303

50~中油之乳濁液 510

~中銀粒之沉降速  
度 362

77~與苯及乙酸三者  
所成之系 185

~與苯及乙酸所成  
之系 186

80~氣 131

~氣反應 131

~氣反應之平衡 134

88~篩之代用 315

95~性溶膠質 420

1260<sub>0</sub> 副

71~原子價 265

1268<sub>9</sub> 碳

13~酸鈣之解離 158

1323<sub>6</sub> 強

00~度 499,504

10~電解質 195

1364<sub>7</sub> 酸

17~及鹽基之分奪度 206

30~之分奪度 207

208

1414<sub>7</sub> 玻

10~玻璃中金粒子之大小 360

1464<sub>7</sub> 破

40~壞點 500

1519<sub>6</sub> 疎

12~水溶膠質 238

~水溶膠質之凝結 434

30~液溶膠質 238

~液溶膠質之粘度 420

1568<sub>1</sub> 碘

24~化氫之解離 127

130

~化氫之解離度 128

1611<sub>4</sub> 理

46~想溶液 188

~想氣體 29

1625<sub>6</sub> 彈

95~性 499,502

~性係數 503

~性之測定 503

~性凝膠質 475

~性凝膠質之性質 480

~性界限 500

~性範圍 500

1712<sub>7</sub> 邨

55~弗 387

<b>1712<sub>7</sub> 弱</b>	~因斯坦氏之式 43	10~爾培 362	~濁液中分散質之大小 511
10~電解質 195	<b>2033<sub>1</sub> 焦</b>	<b>2123<sub>6</sub> 價</b>	~濁質 506
<b>1713<sub>6</sub> 蛋</b>	10~耳 3	10~電子 295	~濁體 239
26~水溶膠質 526	~耳湯姆孫效應 56, 57	<b>2171<sub>0</sub> 比</b>	90~光 339
~白膠質 526	~耳湯姆孫效應 (室溫) 59	10~可範圍 501	~光之現象 335
44~黃油 519	<b>2040<sub>7</sub> 雙</b>	44~熱 8	<b>2273<sub>2</sub> 製</b>
<b>1714<sub>7</sub> 瓏</b>	52~折射現象 354	~熱之恆溫變化 52	22~紙工業 431
42~斯及郭德納 468	<b>2071<sub>4</sub> 毛</b>	90~光計 336	<b>2290<sub>0</sub> 利</b>
<b>1761<sub>2</sub> 配</b>	10~爾氏之潤濁計 337	91~粘度 412	77~用電泳之粘土精製與脫水器 315
12~列 501	26~得納 302	<b>2191<sub>0</sub> 紅</b>	<b>2000<sub>0</sub> 卜</b>
<b>1762<sub>0</sub> 矽</b>	~細管液面上昇法 256	27~色氧化鐵 249	25~生質克之儀器 483
13~酸凝膠質 301	~細管粘度量計 413	<b>2220<sub>7</sub> 彎</b>	44~勒尼氏之說 286
~酸凝膠質之製造 493	42~斯 387	77~月面 497	<b>2320<sub>0</sub> 外</b>
~酸凝膠質之汽壓 495	<b>2091<sub>4</sub> 維</b>	<b>2224<sub>0</sub> 低</b>	07~部應力 499
~酸凝膠質之成分 302	24~納 368	36~溫度時固體之比熱 92	<b>2322<sub>7</sub> 偏</b>
~酸凝膠質之吸水及脫水 494	<b>2092<sub>7</sub> 紡</b>	<b>2224<sub>7</sub> 變</b>	41~極光 335
~酸鹽及矽酸之凝膠質 300	23~織工業 431	20~位 501	<b>2323<sub>4</sub> 伏</b>
~酸凝膠質 300	<b>2116<sub>0</sub> 黏</b>	<b>2241<sub>0</sub> 乳</b>	10~爾及卡道之爆發法 125
<b>1771<sub>0</sub> 乙</b>	00~度說 516	24~化劑 263, 507	<b>2324<sub>2</sub> 傳</b>
17~爾溶膠質 409	~度係數 369	~化法 508	50~拉善 387
<b>1780<sub>6</sub> 頁</b>	<b>2121<sub>1</sub> 能</b>	36~濁液 239, 506	99~勞因特里 236
67~吸着 262	60~量不減定律 1	~濁液之應用 519	~勞因特里氏吸着等溫式 270
<b>2021<sub>0</sub> 位</b>	<b>2121<sub>7</sub> 虎</b>	~濁液之電荷及其運動 512	~勞因特里氏吸着等溫曲線 268
60~置能 2	40~克定律 503	~濁液之破壞 522	<b>2395<sub>0</sub> 織</b>
<b>2024<sub>7</sub> 愛</b>	<b>2122<sub>1</sub> 衝</b>	~濁液之種類 510	20~維素酯之製造 430
44~萊斯 508	30~突之或然率 433	~濁液之生成 506	
47~格洛夫 524	<b>2123<sub>1</sub> 卡</b>	~濁液之生成理論 514	
60~因斯坦 43		~濁液之安定度 513	
		~濁液之濃度 510	
		~濁液之性質 509	

<b>2412<sub>7</sub> 動</b>	466	44~勃之值 166	80~茲孟 43
27~的界面電位差		80~善 329	<b>2732<sub>7</sub> 烏</b>
319	<b>2500. 牛</b>	<b>2690<sub>0</sub> 細</b>	10~爾甫 305
<b>2421<sub>0</sub> 化</b>	51~頓及郭德納之冰 點降下法 466	79~隙超顯微鏡 349 ~隙超顯微鏡(溶 膠質用) 348 ~隙超顯微鏡(凝 膠質用) 349	<b>2743<sub>0</sub> 奧</b>
24~裝油 522	<b>2520<sub>0</sub> 伸</b>	<b>2692<sub>2</sub> 穆</b>	42~斯德華 196, 236,357 ~斯德華之稀釋定 律 195 ~斯德華粘度計 413
77~學工業上精度之 利用 429	00~度 499	44~萊爾 524	10~爾白赫 501
~學平衡論 1	<b>2591<sub>7</sub> 純</b>	<b>2693<sub>0</sub> 總</b>	<b>2760<sub>3</sub> 魯</b>
~學位 33	77~膠 235	~熱量為一定之定 律 11	27~伊斯 512 ~伊斯式 296 50~夫 302 84~斜斗里定律 255
~學位與分子率 36	90~粹物質 42 ~粹物質之異相平 衡 60 ~粹液體 418	<b>2710<sub>0</sub> 血</b>	<b>2760<sub>4</sub> 各</b>
~學者之分子 373	<b>2600<sub>0</sub> 白</b>	30~液計算器 381	22~種溶膠質之通過 光線色 359 ~種濃度之蔗糖溶 液之滲透壓 387 ~種壓力下CO <sub>2</sub> 之 解離度(%) 139
~學熱力學 1	12~登 312,379	<b>2711<sub>0</sub> 凱</b>	
~學常數 68,72	~登氏之式 512	26~得氏之粘度計 416	
<b>2423<sub>1</sub> 德</b>	28~倫區 293	<b>2720<sub>7</sub> 多</b>	
21~拜 355	34~斗爾 305	30~室式滲透分析機 398	
~拜薛勒之X線分 析法 376	<b>自</b>	71~原子分子之化學 常數 74	
~拜氏之固體比熱 式 46	23~然變化時熵之增 加 25	<b>2722<sub>0</sub> 向</b>	
<b>2429<sub>0</sub> 休</b>	50~由度 40	10~下引力 371	
10~雷 305	~由能 29	<b>2725<sub>2</sub> 解</b>	
<b>2492<sub>7</sub> 納</b>	~由能與能之重要 關係式 30	00~離度 128 77~膠法 251	60~里 528 ~里及薩美克氏之 研究 528
60~恩斯特 320	<b>2622<sub>7</sub> 觸</b>	<b>2725<sub>7</sub> 伊</b>	<b>2771<sub>7</sub> 色</b>
~恩斯特氏之式 403	44~媒 299	44~萊台爾 283	50~素之滲透性 395
<b>稀</b>	<b>2629<sub>4</sub> 保</b>	<b>2731<sub>2</sub> 鮑</b>	<b>2791<sub>0</sub> 組</b>
44~薄溶液 104	04~護比 458 ~護作用 455 ~護膠質 457	24~特溫 512 40~古 236	53~成 33
<b>2496<sub>1</sub> 結</b>	21~紅數 457		
60~晶水 464	<b>2641<sub>3</sub> 魏</b>		
~晶生成 243	27~凱林 409		
~晶格子 274			
~晶質 235			
60~合水 465			
~合水之測定法			

**2791<sub>7</sub> 絕**  
 34~對零度時之反應熱 157  
 ~對粘度 412  
 44~熱 13,57  
 ~熱變化 15,57

**2822<sub>7</sub> 倫**  
 27~凱 98  
 40~克妙氏之說 274  
 47~格妙 269  
 ~格妙及漢金斯之說 455

**2824<sub>0</sub> 微**  
 80~分溶解熱 189  
 213

**微**  
 24~德畢 502,532  
 ~德畢氏之實驗 537

**2868<sub>0</sub> 鹼**  
 24~化 521

**2896<sub>1</sub> 給**  
 60~呂薩克 56

**3010<sub>1</sub> 空**  
 80~氣之焦耳湯姆孫效應 60

**3011<sub>3</sub> 流**  
 24~動電壓 307,318

**3012<sub>7</sub> 滴**  
 10~下法 257

**3014<sub>7</sub> 液**  
 46~相與固相之平

**衡 76**  
 74~膜法 259  
 75~體及真溶液之粘度 418  
 ~體及氣體間之界面張力 255  
 ~體上液體之吸着 283  
 ~體上氣體之吸着 282  
 ~體液體說 472  
 ~體之表面張力 260  
 ~體界面電位差 226  
 ~體與液體間之界面張力 262  
 ~體氰化氫之汽壓 76

**3023<sub>2</sub> 永**  
 27~久運動 17

**3040<sub>4</sub> 安**  
 44~勃尼光度計 340

**3077<sub>2</sub> 密**  
 68~哈愛里 313,327

**3080<sub>0</sub> 賽**  
 22~利尼滲透分析機 398

**寶**  
 23~伏氏之實驗 291

**3113<sub>0</sub> 濾**  
 22~紙之濾過性 408

**3119<sub>1</sub> 漂**  
 26~白土之組成 301

**3130<sub>1</sub> 遷**  
 27~移率 333

**3210<sub>0</sub> 測**  
 28~微計 372

**3213<sub>0</sub> 冰**  
 30~之分子熱 95

**3216<sub>4</sub> 活**  
 24~動率 103  
 ~動率積 210  
 ~動係數 219  
 95~性碳之吸着力 303  
 ~性碳之性質 303  
 ~性炭 303

**3216<sub>9</sub> 潘**  
 40~內克 304

**3219<sub>4</sub> 潔**  
 08~敦 521

**3312<sub>2</sub> 滲**  
 32~透 385  
 ~透之實驗 385  
 ~透壓 385  
 ~透壓之成因 389  
 ~透分析 393  
 ~透分析諸條件 394  
 ~透分析之應用 396  
 ~透分析器 393  
 ~透分析膜之性質 395

**3313<sub>2</sub> 冰**  
 24~動電位 319  
 ~動電壓 307

**3316<sub>0</sub> 溶**

02~劑 236  
 27~解度法 305  
 30~液之凝固點下降 213  
 ~液內之均質平衡 148  
 ~液與其成分固體間之平衡 187  
 ~液常數 388  
 72~質 236  
 77~膠質 236,238  
 ~膠質稀釋度 447  
 ~膠質之電 307  
 ~膠質之雙折射 354  
 ~膠質之製法 242  
 ~膠質之保護作用與增感作用 455  
 ~膠質之色 356  
 ~膠質之安定性 432  
 ~膠質之安定性與其凝結 432  
 ~膠質之混濁 335  
 ~膠質之通性 239  
 ~膠質之界面張力 263  
 ~膠質之光學性質 335  
 ~膠質之與電位差 321  
 ~膠質粘度之重要因子 420  
 80~着吸着之應用 284

**3410<sub>0</sub> 對**  
 08~於Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶膠質之凝結值 445

<b>3412, 滯</b>	<b>3612, 湯</b>	<b>澱</b>	80~着 282,291
22~後現象 342,491	17~孟 77	98~粉工業 431	~着及膠着 291
<b>3413, 法</b>	<b>3613, 濕</b>	<b>3716, 洛</b>	<b>3718, 次</b>
10~爾凱與費孝之值 169	37~潤 280	24~特瓦爾特 485	28~微子 474
28~倫根享 472	~潤度 280	44~勃 528	<b>3730, 過</b>
<b>3413, 漢</b>	~潤力 280	<b>3718, 凝</b>	80~氧化氮之會合 150
80~金斯 294,512	~潤熱法 305	20~集法 242	<b>3730, 運</b>
<b>3414, 波</b>	<b>3630, 迴</b>	~集核之生成 243	24~動能 2
80~義耳定律 274	55~轉 51	24~結 432	<b>3810, 塗</b>
<b>3424, 被</b>	<b>3630, 還</b>	~結系 432	94~料 522
36~濕潤性 280	10~元電壓 231	~結值 440	<b>3811, 汽</b>
<b>3430, 遠</b>	~元後之凝集 245	~結值與溶膠質之濃度 446	71~壓 62
33~心力之沉降器 410	~元鐵石棉 171	~結之應用 459	~壓曲線 64
~心力櫃 410	<b>3711, 涅</b>	~結速度與凝結測定法 447	~壓曲線之積分常數 68
<b>3516, 油</b>	60~恩斯特汽壓式74	77~膠 470	~壓曲線實驗式之常數 65
22~乳 520	~恩斯特熱定理83	~膠質 240	<b>3814, 游</b>
50~中水之乳濁液 510	<b>3711, 沉</b>	~膠質及凝膠質之生成 470	17~子積 210
<b>3610, 泊</b>	37~澱劑除去法 251	~膠質化 470	~子之吸着 287
50~拉篤 516	~澱色質 290	~膠質生成之諸條件 476	~子活動率 208
71~阿曹爾 409,413	77~降 361	~膠質之生成 476	~子活動係數 208
~阿曹爾之式 414,419	~降平衡 370	~膠質之束狀組織 496	~子之活動係數 209
99~勞生 247	~降天平 363	~膠質之定義 471	<b>3815, 海</b>
~勞生磨機 247	~降之實驗儀器 362	~膠質之滯後現象 491	00~齊斯 538
<b>潤</b>	~降之距離 362	~膠質之機械性質 499	40~皮希 397
36~潤 335	~降之時間 362	~膠質之構造 354	~皮希滲透分析機 397
~潤計 336	~降速度 361	~膠質之構造 472	42~斯 11,423
~潤系 335	~降曲線 364	~膠質之分類 475	<b>3830, 遊</b>
<b>3611, 混</b>	<b>3712, 潮</b>	~膠質內之撒散 487	00~離原子價 297
80~合溶液中游子之活動係數 209	27~解 160	~膠質內之反應 488	24~動電能 297
	<b>3712, 滑</b>	~膠質中之毛細管 496	
	24~動 501		
	<b>3714, 浸</b>		
	35~液性濕潤 280		

<b>3830<sub>6</sub> 道</b>	<b>4040<sub>7</sub> 李</b>	<b>4192<sub>0</sub> 柯</b>	<b>蕭</b>
10~齒頓定律 107	24~特奧徽勒之值 169	60~恩 322	10~爾滋 459
<b>4010<sub>7</sub> 直</b>	25~純汎特 158	<b>4199<sub>1</sub> 標</b>	<b>4423<sub>1</sub> 蔗</b>
27~角照射式 351	40~壽根環 489	30~準雷極 222, 223	90~糖之轉化速度常數 201
<b>4020<sub>7</sub> 麥</b>	~壽根環之生成機構 489	<b>4212<sub>2</sub> 彭</b>	<b>4423<sub>4</sub> 苯</b>
30~寒染色法 396	77~巴馬甫 480	30~賽林 421	33~溶液中脂之分解 151
40~克朋 273	<b>4050<sub>6</sub> 章</b>	40~克洛夫脫 355	40~在高壓下之溶點 78
	00~立姆 517	<b>4282<sub>1</sub> 斯</b>	77~與乙酸系 185
<b>4021<sub>6</sub> 克</b>	47~格納 509	77~凡德保 248	~與乙酸系之平衡 181
04~諾凡奈凱爾 536	60~思敦 521	~凡得保氏之方法 380	~與甲苯系 190
10~可夫 538	<b>4060<sub>1</sub> 吉</b>	<b>4 35<sub>3</sub> 機</b>	~與氯化乙烯系 180
22~利肯那姆底 339	44~勃生 415	43~械功 16	<b>4433<sub>1</sub> 蒸</b>
44~蘭姆 235	~勃赫爾姆霍茲式 30, 82	~械分散法 247	38~汽壓法 305
~萊德 528	~勃赫爾姆霍茲式之積分 83	<b>4410<sub>7</sub> 藍</b>	<b>赫</b>
~萊德氏之實驗 313	~勃氏之吸着理論 265	47~姆塞 261	10~爾姆霍茲 312
50~拉配雄 62	~勃氏定律 260	<b>4411<sub>2</sub> 范</b>	<b>熱</b>
99~勞修斯 62	<b>4073<sub>1</sub> 去</b>	40~麥倫氏之研究 242	10~函數 7
~勞修斯式 62	23~偏極值 342	<b>4412<sub>7</sub> 蒲</b>	~函數增加 155
<b>4022<sub>7</sub> 內</b>	<b>4090<sub>1</sub> 奈</b>	37~朗克 43	21~能 2
07~部壓力 254	27~凱利 472	<b>4416<sub>4</sub> 落</b>	30~之功當量 3
52~插法 121	<b>4090<sub>8</sub> 索</b>	13~球式粘度計 415	~容量 8
<b>布</b>	28~倫遜 378	22~後 461	40~力學 1
37~朗 348	<b>4191<sub>4</sub> 極</b>	<b>4421<sub>4</sub> 莊</b>	~力學位 31
~郎運動 240, 367	95~性 295	42~斯敦 158	~力學上諸關係式 22
<b>希</b>	~性化合物 532	<b>薩</b>	~力學第一定律 4
10~爾耶 516	~性團 297	53~甫里滋 513	~力學第二定律 16
~爾特勃倫 517	~性與非極性 298	<b>4422<sub>7</sub> 帶</b>	~力學第三定律 82
~爾茲 261		10~電疎水溶膠質粒子之凝結 438	~力學第三定律之適用 112
<b>有</b>			
42~機溶膠質 238			
~機溶膠質之乾燥 539			



~力學第三定律之圖解意義 91  
 42~機 16  
**4442<sub>7</sub>** 勃  
 50~拉特福 474  
 ~拉克 372  
 60~里克 262  
**4450<sub>4</sub>** 華  
 10~爾 490  
 ~爾氏表 278  
 17~胥朋 243,464  
**4460<sub>1</sub>** 茜  
 50~素水彩色 290  
**4471<sub>1</sub>** 老  
 24~化 12  
**4472<sub>7</sub>** 葛  
 17~那 293  
 42~斯泰佛 293  
 44~萊 329  
 80~茲 482  
**4474<sub>1</sub>** 薛  
 10~雷特 190  
 26~伯特 316  
 44~勒 355  
 46~柏勒及德柏倫納之值 166  
**4477<sub>0</sub>** 甘  
 27~伊 320  
**4480<sub>1</sub>** 共  
 55~軸照射式 351  
 67~鳴法 356  
 93~熔點 192  
 其

24~他種種化學反應所起之凝集 249  
**4490<sub>0</sub>** 樹  
 77~膠汁 409  
**4490<sub>4</sub>** 藥  
 60~品對於膨潤之影響 465  
**4490<sub>8</sub>** 萊  
 44~芝 59  
 ~芝式超聚光器 351  
 ~芝共軸照射式超顯微鏡 352  
**4491<sub>0</sub>** 杜  
 01~龍 42  
 ~龍替替之定律 42  
 04~諾氏之張力計 259  
 ~諾氏之表面張力計 259  
 40~克洛 415  
**4510<sub>0</sub>** 坤  
 27~凱 326  
**4622<sub>7</sub>** 獨  
 00~立系 2  
 ~立系之平衡 26  
 ~立系在平衡狀態時之關係式 31  
**4640<sub>0</sub>** 如  
 47~鞣酸 246

**4690<sub>0</sub>** 柏  
 44~萊第希 196  
 50~泰勞及湯姆純之測定 118  
 ~泰勞之實測值 148  
 ~泰勞之測定值 131  
 相 39  
 25~律 40  
**4712<sub>0</sub>** 均  
 72~質系之一般化學平衡 104  
 ~質系之平衡 103  
 ~質系之化學平衡條件 153  
 ~質化 509  
 ~質氣體反應系之平衡 107  
 ~質氣體反應時平衡常數式中之積分常數 114  
**4759<sub>4</sub>** 鞣  
 72~質之凝結作用及其應用 453  
**4780<sub>0</sub>** 超  
 17~聚光鏡 313  
 31~濾紙 405  
 ~濾過 405  
 ~濾過及超遠心力分離 405  
 34~遠心力器 410  
 ~遠心分離 410  
 61~顯微鏡 313,346

~顯微鏡電泳器 353  
**4793<sub>2</sub>** 橡  
 40~皮工業 430  
 ~皮溶液之凝結 459  
**4816<sub>0</sub>** 增  
 53~感 458  
 ~感作用 458  
**4824<sub>0</sub>** 散  
 40~布性濕潤 280  
**4841<sub>7</sub>** 乾  
 96~燥凝膠質 474  
 ~燥凝膠質之機械性質 540  
**4895<sub>7</sub>** 梅  
 30~安 374,418  
 ~安之值 169  
**5000<sub>0</sub>** 史  
 90~高維爾 508  
 24~德姆 508  
 26~穆留可斯基 422  
 ~穆留可斯基之黏度式 382  
 ~穆留可斯基之機構論 434  
 88~篤定克 374  
 ~篤克 331  
 ~篤克定律 362  
**5001<sub>0</sub>** 拉  
 40~力 499  
 50~屯保 415

<b>5008<sub>6</sub> 擴</b>	~德拜式求得之 $C_v$ 值 ( $x=0\sim 15$ ) 50	<b>5601<sub>0</sub> 規</b>	~格勒度 414 ~格勒粘度計 414
48~散 383	~德拜式求得之 $C_v$ 值 ( $x=16\sim 30$ ) 51	30~定度 403	<b>6043<sub>0</sub> 因</b>
~散係數與粒子直徑 384	66~單位容積中粒子數而算出 381	~定電位差 225, 227	12~水解作用所起之凝集 246
~散力 371	<b>5703<sub>2</sub> 表</b>	~定還元電壓 231	33~溶液之條件變化所起之凝集 245
<b>5013<sub>2</sub> 泰</b>	10~面張力 253, 255	~定氧化電壓 231	
53~甬斯 521	~面張力之試驗 256	<b>5701<sub>5</sub> 扭</b>	
<b>5022<sub>7</sub> 青</b>	~面張力之變化 261	26~線 259	
27~色丁鐸爾光 839	~面張力之解說 253	40~力 499	<b>6050<sub>0</sub> 甲</b>
<b>5060<sub>0</sub> 由</b>	~面張力之測定 256	<b>5703<sub>4</sub> 換</b>	93~烷生成時之平衡 165
20~愛因斯坦式求得	~面張力與滴量 258	12~水滲透分析 394	<b>6050<sub>4</sub> 畢</b>
$\int_0^T \frac{TdT}{T^2} \int_0^T C_v dT$	<b>5225<sub>7</sub> 靜</b>	17~子論上之理論式 43	60~里得 320
之值 70	10~電矩 297	<b>6021<sub>0</sub> 四</b>	<b>6060<sub>4</sub> 固</b>
~愛因斯坦式求得	27~的界面電位差 319	80~氧化三鉛沉降曲線 356	24~化石油 521
$\frac{1}{T} \int_0^T C_v dT$	<b>5401<sub>2</sub> 拋</b>	<b>6022<sub>8</sub> 界</b>	33~溶體 298
之值 87	27~物線體 351	10~面 253, 254	~溶體說 472
~愛因斯坦式求得	<b>5502<sub>7</sub> 弗</b>	~面張力 253	75~體元素之恆容原子熱 42
$\int_0^T \frac{C_v dT}{T}$ 之值 89	42~斯 884	~面張力說 514	~體上液體之吸着 280
~愛因斯坦式求得	<b>5580<sub>6</sub> 費</b>	~面上之電位差 221	~體上溶質之吸着 284
之 $C_v$ 值 ( $x=0\sim .13$ ) 49	10~爾諾 355	~面上過剩濃度之式 267	~體上固體之吸着 282
24~德拜式求得	40~克定律 383	~而能 253	~體化合物之原子熱 42
$\int_0^T \frac{TdT}{T^2} \int_0^T C_v dT$	47~根荖 502	~而之電性 307	~體液體說 472
之值 71	87~欽 512	77~層 254	~體之比熱 42
~德拜式求得		<b>6033<sub>0</sub> 恩</b>	~體之溶解度 189
$\frac{1}{T} \int_0^T C_v dT$		47~格勒 414	~體間之變移 95
之值 88			~體間之化學反應 100
~德拜式求得			
$\int_0^T \frac{C_v}{T} dT$ 之值 90			

~體與氣體及液體 間之界面張力 263	<b>6402<sub>7</sub></b> 噶	47~根泊阿曹爾定律 413	40~克 374
~體鹽類與其水溶 液間之平衡 210	10~爾諾 17 ~爾諾熱機 12	55~捷克 566 ~捷克氏之乳化法 508 ~捷克氏之粘度計 416 ~捷克粘度計 417	~克十威之分配定 律 439
<b>6080<sub>0</sub></b> 貝	<b>6650<sub>6</sub></b> 單	<b>7121<sub>4</sub></b> 厘	<b>7222<sub>2</sub></b> 膨
10~爾克萊甫 460	22~循環之可逆熱機 19	36~泊 412	37~潤 481 ~潤度 481 ~滯之測定 481 ~滯之機構 487 ~潤速度 482 ~滯壓 482 ~潤壓與膨潤熱 482
40~克霍爾特 406	71~原子分子之化學 常數 73	40~力 499	<b>7280<sub>6</sub></b> 質
~克孟溫度計 306	<b>6704<sub>7</sub></b> 吸	<b>7122<sub>0</sub></b> 阿	17~子 372
47~格 537	80~着 262 265	10~雷紐斯 424	<b>7324<sub>4</sub></b> 肢
60~里斯 260	~着劑 500 ~着劑之比表面積 304	28~倫德與希勞佩之 值 1-9	<b>7421<sub>4</sub></b> 陸
<b>6080<sub>1</sub></b> 異	~着說 516 ~着炭 302 ~着炭之成分 304 ~着法 304 ~着速度 273 ~着與解膠或凝結 299 ~着與接觸反應 299	30~塞湯麥斯 ~實 373	27~黎 305
46~相系 39	~着與第二次諸反 應 299	<b>7122<sub>7</sub></b> 隔	<b>7721<sub>0</sub></b> 凡
~相系化學平衡之 積分常數 178	~着層之構造 293 ~着氣體之密度 279	74~膜材料 394	24~特荷甫係數 194 ~特荷甫定律 194
~相系之平衡 39 153	~着等溫式中指數 $\frac{1}{n}$ 之值 287	<b>7124<sub>7</sub></b> 反	風
~相系之化學平衡 153	~着等溫曲線 270	00~應熱 155-169	27~解 160 48~乾物 467
<b>6080<sub>0</sub></b> 圓	<b>6806<sub>1</sub></b> 哈	<b>7129<sub>6</sub></b> 原	<b>7721<sub>1</sub></b> 尼
27~盤式磨機 248	24~納 362	17~子 372 ~子構造式 295 ~子團振動 51	24~科爾稜鏡 338
80~錐式磨機 248	35~迪 281	22~炭 303	<b>7721<sub>2</sub></b> 胞
<b>6091<sub>4</sub></b> 羅		<b>7132<sub>7</sub></b> 馬	70~壁說 472 60~粒 251 ~粒說 472 ~粒間液體 375
44~薩那 55		20~喬拉那現象 376 24~特爾 424 27~修斯及史屈里克 勒二氏之內滲 計 308	
<b>6138<sub>6</sub></b> 顯			
28~微鏡繞射論 346 ~微鏡法 305			
<b>6233<sub>3</sub></b> 懸			
30~濁液 239 ~濁體 239			

<b>7722。</b> 用	~質粒子之荷電量 330	~勞倍氏定律 269	<b>8011<sub>7</sub></b> 氮
10~電處理之破壞	~質系之界面能 253	<b>7744。</b> 丹	24~化氮之平衡 124
24~化學處理之破壞	~質粒子之單位與其大小 372	10~聶爾電池 219	~化氮之活動係數 212
27~物理變化之破壞	~質之吸着 288	<b>7760<sub>7</sub></b> 間	~化氮在高溫時之解離 125
37~沉降速度之測定	~質之×射線分析 354	20~位二甲苯之溶解度 191	~化鈉法 373
40~木炭時乙酸之吸着	~質溶液之粘度 419	<b>7771<sub>7</sub></b> 巴	~化鉀之原子熱 45
42~機械力之破壞	~質溶液粘度之不規則性 426	34~斗爾 280	~化鉀之分子熱 93
60~固體時氣體之吸着	~質分散質之結合水 463	40~克斯 3.5	~化銀之分子熱 94
61~顯微鏡之直接測定	~質分散質之運動 361	<b>7778<sub>2</sub></b> 歐	氫
同	~質粒子 373	22~利內奧第推爾姆之值 169	77~與氮生氯化氮氣體之反應 122
	~質粒子之組織與形狀 375	47~姆定律 310	80~氧化物之水 463
33~心圓式粘度計	~質粒子大小之測定 378	60~里希光閘 350	<b>8014<sub>1</sub></b> 鎂
陶	80~着 291	~里斯 511	10~汞齊電池 220
	~着劑 291	~里斯氏之研究 513	<b>8021<sub>7</sub></b> 氫
40~南	~着性濕潤 280	<b>7780<sub>7</sub></b> 閃	24~化碘之解離 163
401,511	<b>7722<sub>7</sub></b> 骨	90~光 376	<b>8022。</b> 介
~南氏之實驗 516	22~炭之成分 302	<b>7810<sub>7</sub></b> 鹽	72~質 324
~南氏之隔膜平衡 461	<b>7726<sub>4</sub></b> 居	13~酸電池之電動勢及氣壓 123	~質電力 322
<b>7722<sub>2</sub></b> 膠	40~奈氏之滲透分析器 393	42~析 451	~質體 322
10~工業 430	<b>7727<sub>2</sub></b> 屈	~析劑 451	~質常數 322
~瘡 406,472	10~雷文 425	<b>8000。</b> 八	<b>8022<sub>7</sub></b> 分
44~著之或然率 439	23~伏值 500	76~隅體說 295	17~子 372
72~質 233,235	37~洛勃 521	人	~子移動 51
~質磨機 247,509	77~服點 500	34~造牛奶油 519	~子之轉動慣量 72
~質之意義及其一般性質 235	99~勞倍 298	<b>8010<sub>9</sub></b> 金	~子運動 389
~質之滲透壓 391		58~數 456	~子蒸發熱 62
			~子熱 8

48~散劑 249	<b>8060<sub>7</sub></b> 含	~之 $\Delta H$ 及 $\Delta Z$ 98	36~溫系之平衡條件 27
~散系 236	12~水物之水 464	<b>8713<sub>2</sub></b> 銀	~溫恒壓系之平衡條件 30
~散系之性質 534	~水鹽之熱分解 159	30~之原子熱 43	71~壓比熱 8
~散系與膠質系 236	30~液 535	<b>8771<sub>2</sub></b> 飽	~壓比熱對於壓力之變化 56
~散係數 $\delta$ 與沉澱之性質 244	44~熱量 7	26~和溶液之濃度 189	~壓分子熱 9
~散法 246	<b>8061<sub>7</sub></b> 氣	~和汽壓 62	<b>9196<sub>0</sub></b> 粘
~散煤 236	30~液兩相間之平衡及汽壓 62	<b>8822<sub>7</sub></b> 第	00~度 411
~散質 236	75~體及液體之比熱 51	10~一次膠質粒子 373	~度係數 412
~散粒子之構造 354	~體之吸着熱與液化熱 278	~二次複雜體 372	~度之應用 429
~散粒標準數 392	~體之恒容分子熱及恒壓分子熱 10	~二次膠質粒子 373	~度之定義 411
71~壓 107	~體與液體之界面 254	~五次複雜體 373	~度之測定 413
(8022 <sub>7</sub> ) 剪	~體與溶液間之平衡 178	60~四次複雜體 373	~度之 C. G. S. 單位 412
40~力 499	~體分子有動能 274	<b>8834<sub>1</sub></b> 等	~度起變化之原因 428
<b>8033<sub>1</sub></b> 無	~體常數 388	10~電點 527	40~土 249
10~電荷之疎水溶膠質之凝結 434	<b>8112<sub>7</sub></b> 鎬	<b>9022<sub>7</sub></b> 常	77~膠纖維素 233
41~極性化合物 533	37~凝膠質 474	77~用化學常數 75	~膠纖維素之凝結 460
<b>8041<sub>7</sub></b> 氮	<b>8310<sub>0</sub></b> 鉍	~用化學常數 115	~膠纖維素法之人造絲工業 430
30~之平衡 146	40~在高壓下之溶點 78	~用化學常數 117	<b>9683<sub>2</sub></b> 爆
~之平衡上壓力之影響 145	<b>8315<sub>0</sub></b> 鐵	~用化學常數之適用狀況 117	98~炸卡計 11
~之生成上之平衡 143	38~游子之氧化電壓 231	<b>9082<sub>7</sub></b> 燭	<b>9892<sub>7</sub></b> 粉
~之分解平衡 144	52~托夫氏之等溫曲線 276	20	50~末法 355
44~基酸 526	<b>8315<sub>0</sub></b> 鐵	<b>9090<sub>4</sub></b> 米	<b>9913<sub>0</sub></b> 螢
<b>8051<sub>7</sub></b> 氧	60~恩 535	00~高特 605	10~石之比熱 47
24~化電壓 231	<b>8315<sub>0</sub></b> 鐵	<b>9096<sub>7</sub></b> 糖	<b>9942<sub>7</sub></b> 勞
~化後之凝集 246	52~托夫氏之等溫曲線 276	34~汁之凝結精製 461	10~爾定律 180
~化氮之平衡 118	<b>8315<sub>0</sub></b> 鐵	60~果類 520	71~厄斑 505
~化氮之平衡常數 119	60~恩 535	<b>9101<sub>0</sub></b> 恒	A 值 46
~化氮之平衡常數 120	<b>8315<sub>0</sub></b> 鐵	30~容比熱 8	X 線分光計 372
<b>8060<sub>1</sub></b> 普	<b>8612<sub>7</sub></b> 錫	~容分子熱 9	
55~替 42	30~之分子熱 97		

