

物理化學實驗

王壽青編

國立北京大學工學院

物理化學實驗

王壽青編

國立北京大學工學院

序

物理化學實驗爲攻化學者之必修科目、由來已久、顧此類書藉西文者多、日文者少、國內出版者更不一見、著者鑑於時代之需要、本數年來之經驗、爰寫此編、聊供學子之參考、兼爲拋磚引玉之舉、惟錯誤之處、在所難免、尙祈海內大雅、不吝指正、則幸甚矣。

王 壽 青

中華民國三十二年九月

目 次

實驗一	分子量之測定 蒸氣密度法.....	1
實驗二	分子量之測定 擴散法.....	3
實驗三	空氣中各氣體之分壓力及分體積.....	4
實驗四	表面張力之測定 毛細管上升法.....	6
實驗五	液體密度與比重.....	8
實驗六	蒸汽壓力.....	10
實驗七	粘滯性.....	13
實驗八	凝固點降低.....	16
實驗九	沸點上升.....	19
實驗十	二元液體混合物而有一最低沸點之蒸餾.....	21
實驗十一	二元液體混合物而有一最高沸點之蒸餾.....	24
實驗十二	部分混合液.....	25
實驗十三	蒸氣蒸餾.....	27
實驗十四	溶液之分子性質.....	29
實驗十五	吸附作用.....	31
實驗十六	遷移溫度.....	33
實驗十七	相則 三成分系.....	35
實驗十八	溶解度與溶解熱.....	37
實驗十九	平衡.....	38
實驗二十	溶質在不混合溶劑間之分佈.....	41
實驗二十一	乙酸甲酯之水解速度.....	43
實驗二十二	二乙醇縮乙醛之水解速度.....	46
實驗二十三	乙酸乙酯之皂化.....	48
實驗二十四	測偏極學 (Polarimetry).....	51
實驗二十五	測定指示劑變色時之 pH 值.....	54
實驗二十六	折射率.....	56
實驗二十七	物質在溶液中之折射率.....	58
實驗二十八	蔗糖之轉化.....	59
實驗二十九	氫游子濃度之測定 比色法.....	61
實驗三十	光化學反應.....	64
實驗三十一	分光學.....	66
實驗三十二	中和熱.....	68

實驗三十三	燃燒熱.....	71
實驗三十四	電解質溶液之電導與電離度.....	74
實驗三十五	水解度之測定 電導法.....	76
實驗三十六	遷移數.....	78
實驗三十七	電動勢之測定 濃差電池.....	80
實驗三十八	氫游離度 電計測定.....	83
實驗三十九	指示劑 緩衝溶液 水解.....	87
實驗四十	微量液體之沸點測定.....	92

附 錄

參考書籍.....	93
表 一 水蒸汽壓力 (低溫).....	94
表 二 水蒸汽壓力 (高溫).....	95
表 三 水之折射率 (鎊光).....	95
表 四 液體之密度.....	95
表 五 冰點常數.....	96
表 六 沸點常數.....	96
表 七 鹽酸之密度、百分率及當量濃度.....	97
表 八 室溫時數種物質之密度及比熱.....	97
表 九 $\frac{N}{50}$ 氯化鉀之比電導.....	98
表 十 25° 時弱酸在無限稀薄時之當量電導.....	98
表 十一 遷移數.....	98
表 十二 氣壓計讀數換算為 0° C 之讀數.....	99
表 十三 水之絕對粘滯性.....	100
表 十四 緩衝溶液.....	100
表 十五 水之電離常數 K_w	101
表 十六 弱酸之電離常數 K_a	101
表 十七 弱酸之電離常數 K_a 及 pK 值 (25°).....	102
表 十八 數種液體之表面張力.....	102
表 十九 加熱用之液體.....	103
表 二十 元素表(1940).....	103
表 二十一 四位對數表.....	104

實 驗 一

分 子 量 之 測 定

蒸 氣 密 度 法

說 明 蒸氣密度有數種方法可資測定。Victor Meyer 方法比較簡便，為常用之方法。此法用一定重量之液體，使之氣化，量排出空氣之體積。

儀 器 修改式 Victor Meyer 氏儀器，量氣管及水平管，溫度計，氣壓計，小玻璃泡，四氯化碳，苯，丙酮，或三氯甲烷。

方 法 如圖一所示，外套C為派勃克斯試管所製，頂部與水蒸汽發生器B相連，底部接一小管，用以導出廢氣及凝結之水。C內之汽化管D以橡皮塞固定其位置，管上附一單孔橡皮塞，內插

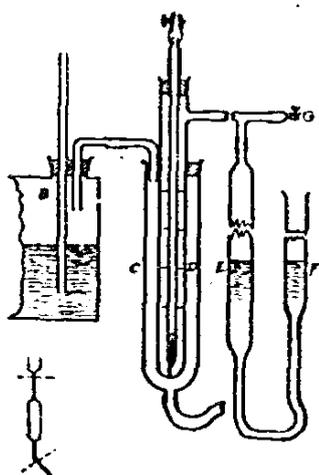


圖 一

一粗玻璃管，粗玻璃管中再插入一細長之玻璃管，兩管用橡皮管連結之。此種連結可使長玻璃管向下推動壓斷小玻璃泡之一端，再返回原處。此泡內盛欲汽化之液體，以金屬絲繫附於長玻璃管之下端。長玻璃管上附金屬片或玻片數枚，可減少液體汽化後之擴散作用，其上端連一橡皮管及鐵夾。

小玻璃泡A以徑約4mm之玻璃管為之，形似移液管，兩端甚細，較細之一端，略彎曲之，全長約3cm，中間部分直徑約4mm，泡之重量須預先稱出。所用液體之量，以汽化後之體積，不致超過量氣管之容積為度，通常約需0.4cc。將欲試之液體適量吸入後，用吹管封閉其兩端，封閉時取下之兩段，不可拋棄，須與小玻璃泡合併稱其重量，如是

即可求出所取液體之重。

氣化管中不得有他種蒸汽存在其中，除去之法，可通水蒸汽於C，同時自長玻璃管徐徐吸出之。

將儀器裝置如圖一所示，導水蒸汽於C，經15分鐘後，閉長玻璃管上之鐵夾，連結汽化管D及量氣管E，閉鐵夾G，降低水平管F。如量氣管中之水，不能繼續下降，可知已達熱之平衡及無漏氣之處。此時即開始實驗如下。

開G，升高F，令E中之水升至塔處(或他處)。閉G，記E中水面之位置。向下推動長玻璃管，壓斷小玻璃泡之一端，流出之液，立即汽化。當汽化進行時，徐徐降低F，使器內外之壓力相同，以防止氣體外漏。排出之空氣，在E中冷卻之際，體積漸縮小，待F中水面之位置恆定時，調整F之高度，令E、F中之水平面等高，記E中水面之位置，由此求得排出空氣之體積。倘放置時間過久，此空氣

之體積將積見縮小，乃因汽化管中之蒸汽，擴散外出，凝於較冷之處所致。故在最後記錄B中水面之位置以前，不得有此種現象，洵屬至要。排出空氣之溫度，通常懸溫度計於F側以求之。但較精密之結果，可套同心玻璃管於B外，內盛以水，插溫度計於其中以求之。

照上法用四氯化碳，三氯甲烷，苯等各作實驗兩次以上，以便比較。每次實驗以前，必須將器中之蒸汽完全排盡，方可得準確之結果。

由氣壓計讀出實驗時之大氣壓力，並用下式改正之：

$$p_0 = \left(1 - \frac{0.0001634}{1 + 0.0001818} \times t\right) p$$

式中 p_0 為改正為 0°C 時之壓力， t 為實驗時之溫度， p 為氣壓計所示之壓力

若E，F中用水，則排出空氣之壓力等於 p_0 —水蒸氣壓力。

蒸氣之分子量 M 可由下式求得之：

$$M = \frac{W}{PV} R T$$

式中 P 為排出空氣之壓力 (mm)， V 為其體積 (cc)； T 為其絕對溫度， W 為所取液體之重量， R 為氣體常數 = 62370cc—mm per degree。

記 錄 (以 CCl_4 為例)：

小 玻 泡 之 重g,
小 玻 泡 及 內 容 CCl_4 之 重g,
CCl_4 之 重g,
氣 化 前 量 氣 管 中 水 面 之 位 置cc,
氣 化 後 量 氣 管 中 水 面 之 位 置cc,
排 出 空 氣 之 體 積cc,
排 出 空 氣 之 溫 度 $^\circ\text{C}$,
實 驗 室 之 溫 度 $^\circ\text{C}$,
大 氣 壓 力mm,
改 正 後 之 大 氣 壓 力mm,
水 蒸 汽 壓 力mm,
排 出 空 氣 之 壓 力mm,
CCl_4 之 分 子 量mm,

問 題

1. 試述分子量測定法之應用。
2. 列舉本實驗應注意之各點。
3. 若結果與理論上應得之數值不符，試詳細解釋之。

實 驗 二

分 子 量 之 測 定

擴 散 法

說 明 在一定溫度之下，各種氣體分子之平均動能皆相等，此種事實含於溫度之定義中，可從下式推斷之：

$$P V = R T = \frac{1}{3} n m u^2 \dots\dots\dots(1)$$

式中R為氣體常數，其值為 8.315×10^7 ergs per degree. T為絕對溫度，P與V為氣體之壓力與體積，m為一分子之質量，n為分子數，及u為分子之均方根速度，以每秒若干厘米表之。

由(1)式可推出 Graham 氏定律即

$$\frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \dots\dots\dots(2)$$

式中 m_1 及 u_1 代表一種氣體之分子質量及速度，而 m_2 及 u_2 代表另一種氣體在同溫度同壓力時之數值。

如於同溫度同壓力之下，使等體積之數種氣體自一薄片上之小孔逸出，因分子數目相等，故所需時間與速度成反比，(2)式可變為

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$$

或

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{t_1^2}{t_2^2} \dots\dots\dots(3)$$

如兩種氣體在同樣情形之下，其擴散所需之時間已知，則此二種氣體之分子量，任知其一即可求出另一氣體之分子量。

儀 器 擴散器，純汞，停錶，二氧化碳，二氧化硫，氫及他種氣體，氯化鈣乾燥管。

方 法 如圖二所示，兩球體積各約50cc，內盛水銀約半滿。轉動三路管塞，壓入乾燥空氣，待水銀超過右邊上部標記相當距離後，閉管塞，稍候片刻，待球內外溫度一致，轉動管塞，令空氣自薄鋅片上之小孔逸出。當右邊水銀面降至上部標記處時，用停錶記時。待左邊水銀面升至下部標記處時，止住停錶，記所需之時間。作同樣實驗三次，求其平均時間。

用他種乾燥氣體，照上法作實驗，記其結果。更換氣體時須將最初遺留之氣體除去之。法將欲試之氣體，裝卸數次即可。

設空氣之分子量為28.9，算出其他氣體之分子量。

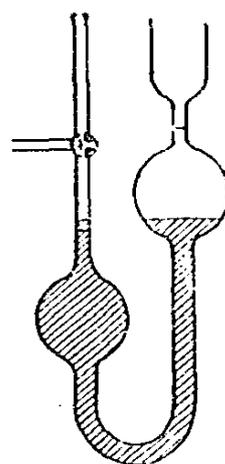


圖 二

記 錄

氣 體	時 間				分 子 量
	第 一 次	第 二 次	第 三 次	平 均	

問 題

1. 用厚鉛片可否？
2. 如結果不準確，試列舉其可能之錯誤。
3. 液體之分子量能用此器測定否？
4. 試由乾燥空氣之成分計算其分子量。
5. 本實驗有何應用？

實 驗 三

空氣中各氣體之分壓力及分體積

說 明 設將數種氣體混合之，假定不起化學作用，則各氣體仍保持其固有之壓力，與其他氣體之存在或否並無關係，故混合氣體之總壓力即等於各成分氣體分壓力之和。空氣為一氣體混合物，以體積論，約含氮 77%，氧 21%，氫 1%，水蒸氣 1%，二氧化碳 0.03%，惟後二者之含量常有變動。設大氣壓力為 76cm，則氮之壓力為 $76 \times \frac{77}{100} = 58.5\text{cm}$ ，氧之壓力為 $76 \times \frac{21}{100} = 16\text{cm}$ ，氫及水蒸氣之壓力可類推。

設於此混合氣體中除去其一，則總壓力之降低等於該氣體之分壓力。如已知總壓力，即可算出該氣體之百分率。

儀 器 氣體分析器(圖三)A 為量管，B 為水平管，C 為吸收管，內盛銅絲布數捲（或碎銅片）及 NH_4Cl 溶於 NH_4OH (SN) 之飽和溶液，管中藥品能吸收氧氣產生 $\text{Cu}(\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$ ，H 及 I 部分所裝之溶液可防止 C 管中之藥品被空氣氧化。

方 法 裝置儀器及藥品如圖三所示。自 D 處拔出毛細管 F，升高 B 排出 A 中之氣體，降低 B 吸入空氣 100cc，於 A，同時令 A，B 中之水等高。將 F 夾夾緊，則 A 中含濕空氣 100cc，其壓力等

於當時之大氣壓力。

取出毛細管 F，裝水於 E 處之橡皮管中，再插入毛細管 F，此時毛細管中應滿充以水。

於 J 處連一橡皮管，吹氣於其中，排出 C 管左側毛細管中之空氣，即用鐵夾夾緊之。插粗鐵絲

於 D 處之橡皮管中，連毛細管 F 之他端於 D，令兩玻璃管接觸，再抽出粗鐵絲。

拔出 J 處之橡皮管。啓 E 夾，升高 B，驅 A 中空氣完全入於 C，閉 E 夾，隨時搖動之，以促氧之吸收。約 10 分鐘後，開 E 夾，降低 B，導餘氣回入 A 中，再閉 E 夾。升降 B 令 A，B 中之水面等高。記餘下氣體之體積。

照上法再吸收之，直至餘下氣體體積不變為止。記最後不變之體積及大氣壓力。

A 中餘下之氣體，大部為 N，含氮，水蒸氣及微量之

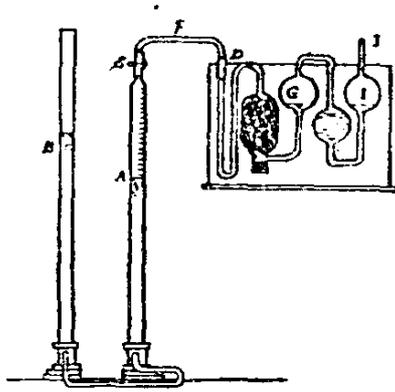


圖 三

他種氣體。此混合氣體之總壓力可求出如下：

$$\text{餘下氣體之總壓力} = \text{大氣壓力} \times \frac{\text{餘下氣體之體積(cc)}}{100}$$

假定氮之壓力佔此總壓力之 1%，再由書中查出相當於實驗室溫度之水蒸氣壓力，即可算出氮之分壓力及分體積。

由所吸收氧之體積，算出氧之分壓力。

由上實驗結果，算出乾燥空氣中，N, O, A 之分壓力及分體積。

記 錄：

實驗室之溫度	°C
大氣壓力	mm,
取用空氣之體積	cc,
吸收後餘下之氣體體積	cc,
吸收後餘下之氣體總壓力	mm,
氮之壓力	mm,
水蒸氣壓力	mm,
氧之分壓力	mm,
氮之分體積	cc,
氧之分體積	cc,
氮之分壓力	mm,

氣 體	濕 空 氣		乾 空 氣	
	P	V%	P	V%
氮 氧 氫				
水 蒸 氣 其 他 氣 體	微 量	微 量	微 量	微 量
總 計				

問 題

1. 列舉本實驗應注意之事項。
2. 試述空氣中稀有氣體之測定法。
3. 試將空氣成分由體積百分率化為重量百分率。

實 驗 四

表 面 張 力 之 測 定

毛 細 管 上 升 法

說 明 表面張力乃在液體表面向內部牽引之力，有使表面面積變為最小之傾向。此張力由分子間之吸引力不均衡所致，蓋表面上之各分子無牽引向外作用之分子也。

如一毛細管能被一液體所濡潤，則此液體上升於毛細管，因此變化乃趨於較小之表面也。當此液體上升達到平衡時，向下之重力與向上之毛細管牽引力，大小相等，方向相反，由毛細管上升之高度 h ，可依下式算出表面張力 S 。

$$S = \frac{hdgr}{2\cos\theta} \dots\dots\dots (1)$$

式中 d 為液體之密度， g 為重力加速度， r 為毛細管之半徑， θ 為液體與管壁所成之接觸角，在多數液體此角甚小， $\cos\theta$ 實際等於一，故上式變為

$$S = \frac{1}{2} hdgr \dots\dots\dots (2)$$

如 h , r , 及 g 皆用 cm 表示， S 即以每 cm 若干達因表之。

儀 器 毛細管，徑約 $0.2mm$ (已損壞之水銀溫度計亦可利用)，尺 (刻度至 mm)，大試管 (徑須大於 $2cm$)，恒溫器或大玻璃杯，測高計或放大鏡。

藥 苯，硝基苯，四氯化碳。醇類，冰醋酸，或其他純液。

方 法 將毛細管用熱硫酸及重鉻酸鉀洗淨，次用蒸餾水沖洗之。如所測液體能與水混合，則再用該液洗之。否則使清潔空氣通過其中乾燥之。微量之塵埃或油脂等存在毛細管中時，頗能影響結果之準確。

如圖四所示，繫毛細管於尺，用木塞夾持之，裝入大試管中。置此儀器於帶窗恆溫器中，令溫度為 25°C，並得自窗外窺見刻度尺。傾欲測之純液於大試管中，深約 3cm。待溫度與恆溫器相等（約需10分鐘），將毛細管上下移動兩三次，使毛細管全部濕潤。靜置後，用測高計或放大鏡測管內外液面高度之差，以彎月形底部為標準，用測高計可得較準之結果。

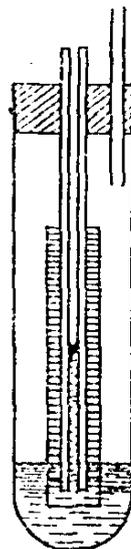


圖 四

令毛細管升高及降低，各作實驗數次，求其平均值，再用他種液體作同樣實驗，令每次毛細管內之液面約佔同一位置。（註 25°C 時硝基苯之密度 = 1.199 g/cc, 四氯化碳之密度 = 1.587 g/cc.）

管之半徑有數種方法，可查測定，茲錄其二期如下：

1. 用純水測定在 25°C 時之毛細管上升。25°C 時水之表面張力為 71.8 dynes/cm，密度為 0.997 g/cc，由所得結果代入 (2) 式即可求出半徑。

2. 裝水銀一段於毛細管中，精密測定其長度。傾出水銀，精密測定其重量。假定毛細管之孔為圓形，求出其半徑，以上兩法所得結果應極近似。

記 錄：

液 體	毛 細 管 上 升				表 面 張 力 (25°C)
	第 一 次	第 二 次	第 三 次	平 均	

毛細管半徑之測定

第一法

25°C 時水在毛細管中上升之高度 = $h = \dots\dots\dots$ cm

25°C 時水之表面張力 $\dots\dots\dots = S = 71.8$ dynes/cm

25°C 時水之密度 $\dots\dots\dots = d = 0.997$ g/cc.

重力加速度 $\dots\dots\dots = g = 980$ cm/sec²

$$r = \frac{2S}{\rho g} = \dots\dots\dots \text{cm}$$

第二法

$$\text{水銀柱之長度} = L = \dots\dots\dots \text{cm}$$

$$\text{水銀柱之重量} = W = \dots\dots\dots \text{g}$$

$$\text{水銀之密度} = D = 13.6 \text{ g/cc}$$

$$R = \sqrt{\frac{W}{\pi L D}} = \dots\dots\dots \text{cm}$$

問 題

1. 試述表面張力之應用。
2. 舉出本實驗最應注意之事項二則。
3. 毛細管之內半徑是否均勻，應用何種方法試驗之。
4. 清潔乾燥空氣，可用何法得到之。

實 驗 五

液 體 密 度 與 比 重

說 明 液體或固體之密度（絕對）乃該物體單位體積之質量。惟於一定溫度之下，此二字之意義，恒為相對密度，即於一定溫度之下，其密度與標準物質（水）之密度之比。如溫度相同則以 $D_4^{t_0}$ 表之。如與 4°C 時之標準物質相比則以 $D_{44}^{t_0}$ 表之。若對空氣浮力加以改正，則後者所得之數值，亦即為該物質之比重。

液體之密度常以比重瓶測之，比重瓶形狀不一，如圖五所示乃 Sprengel 氏比重瓶之 Ostwald 氏修改式。容積約 5—15cc，此式構造簡單最為有用。

儀 器 比重瓶及其附件，恆溫器，溫度計，四氯化碳，硝基苯。

方 法 將比重瓶細心洗淨，次用少量酒精洗之，然後置蒸氣爐中熱之，同時用抽氣筒使清潔乾燥空氣通過其中約 10—15 分鐘。惟須注意者，比重瓶既經加熱，冷卻後不能立即恢復尋常溫度時之體積。所需時間之多寡，視構成該比重瓶所用之玻璃而定，少則十餘小時，多則需數日之久，故加熱後不宜立即使用，否則結果難期十分準確。

若為時間所限，可將比重瓶洗淨後順次以蒸餾水，酒精，以脫（蒸餾過）洗之，然後使清潔乾燥

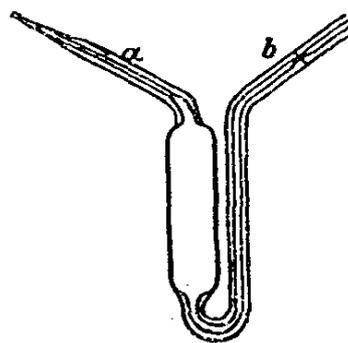


圖 五

空氣通過其中。

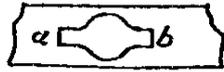
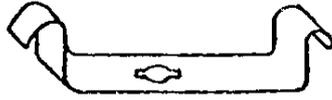
懸空比重瓶於鉗絲鈎(圖六)或銅絲鈎，以便掛於天平中之秤鈎上，精密測定其重量，連橡皮管一段於比重瓶之 b 端，吸入預先煮沸又冷卻之蒸餾水於其中。置比重瓶於恒溫器或大玻璃杯內之水中，以圖七所示之穿孔金屬片夾持之，使比重瓶上之 a, b 兩點(圖五)恰在金屬片上之 a, b 兩點處(圖七)。

維持溫度不變，相差不得超過 0.1°。

約二十分鐘後，比重瓶及其內容之水可與杯中之水等溫，調整比重瓶內之水量，使 a 方裝滿，b 方恰在標記 b 處。如水不足，可用玻璃棒沾水一滴與 a 方之尖端接觸，藉毛细管之作用自能將水引入。如水過多，可用濾紙一片與 a 方之尖端接觸，自能將水吸出。



圖六



圖七

取出比重瓶，用布擦乾，注意勿因室溫或手中之熱使水外溢。若無法防止，可於 b 之右方，吹一小球形部分。待比重瓶之溫度與天平之溫度相等，精密測其重量。

傾出比重瓶中之水，乾燥後，裝入欲測密度之液體，放於恒溫器中，維持溫度不變，調整液體之量如前所述，擦乾後精密秤其重量。

計算 如比重瓶中盛水時與盛液體時之溫度相同，則液體之重(W')與水之重(W)之比為此液與同溫度之水相比時之近似密度(未施空氣浮力之改正)，可以 $d_{t^{\circ}} = \frac{W'}{W}$ 表之，若欲測定一液體之比重，則必需將 t° 之液體之重與同體積 4° 之水之重相比。t° 之液體之密度與 4° 之水相比可依下式求之：

$$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = \frac{W'}{W} \times D$$

式中 D 為 t° 時水之密度。

以上所得數值對於空氣浮力尚未加以改正。故須依下式求得液體之比重：—

$$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = \frac{W'D}{W} - \frac{0.0012(W' - W)}{W}$$

如比重計盛水時與盛液體時之溫度不同，則尚須對玻璃膨脹加以改正，故得求液體比重之通式如下：

$$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = \frac{W'D}{W} - \frac{0.0012(W' - W)}{W} + \frac{W'D}{W} \times 0.000024(t - t')$$

在此式中

W 為溫度 t 時水在空氣中之視重量，

W' 為溫度 t' 時液體在空氣中之視重量，

D 為溫度 t 時水之密度，

0.000024 為玻璃之容積膨脹係數，若易派勃克司玻璃應改為 0.000011 又 0.0012 為空氣之平均密度。

記 錄：

比重瓶之重量	g,
比重瓶及水之重量	g,
水之重量	g,
水之溫度	cc,
比重瓶及液體之重量	g,
液體之重量	g,
液體之溫度	cc,
液體之比重	

問 題

1. 裝蒸餾水於比重瓶時何故須預先煮沸冷卻。
2. 列舉本實驗中不易避免之誤差。本實驗之準確度如何？

實 驗 六

蒸 汽 壓 力

說 明 由氣體動力論，液體中之分子藉其動能繼續由表面向外逸出，同時蒸氣中之分子亦不斷歸返液體之表面，惟其速度視蒸氣之濃度而定，當液體分子外逸速度與蒸氣中之分子回返速度相等時，液體與蒸氣之間即成立平衡狀態。此時之蒸氣謂之飽和蒸氣，其所生之壓力謂之蒸汽壓力。

當溫度增高時，分子之動能增加，逸出之分子較多，蒸汽壓力亦隨之而增。當蒸汽壓力與外界之氣體壓力相等時，液體即沸，標準沸點乃蒸汽壓力達到 760mm 時之溫度。

Clausius—Clapeyron 方程式表明液體汽化熱與蒸汽壓力之溫度係數兩者之關係，寫作下式較為簡便。

$$\frac{dP}{dT} \times \frac{1}{P} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (1)$$

或

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L}{2.303R} \frac{(T_2 T_1)}{(T_2 \times T_1)} \quad (2)$$

式中 P_2 及 P_1 為溫度 T_2 及 T_1 時之蒸汽壓力， L 為克分子汽化熱， R 為氣體常數。 L 及 R 須用同種單位表示之，通常用 cal。

儀 器 Ramsay—Young 儀器，四氯化碳，丙酮，三氯甲烷，苯，酒精，水等液體。

方 法 裝置儀器如圖八所示，漏斗及圍校溫度計球部之布（不得超過兩層），皆須用供試

液體充分沖洗，如瓶中有以前實驗時殘留之液體，必須除去之，將塞蓋緊，注供試之液於漏斗中，用抽氣機盡量抽出器中之氣，閉抽氣機後之活塞，如壓力計經過相當時間並無變化，即無漏氣之處，可開始以下手續。

細心啓開漏斗上之活塞，令液體順溫度計徐徐流下，以每分鐘自溫度計下端落下四或五滴為度，維持水湯浴之溫度高於溫度計所示者約 20° ，俾液體與瓶底一經接觸，可立即蒸發，瓶底不得積聚液體，否則將產生較高之蒸氣壓力，但布上必須十分溼潤，第二瓶則浸於冰水中，以為凝結蒸汽之需。

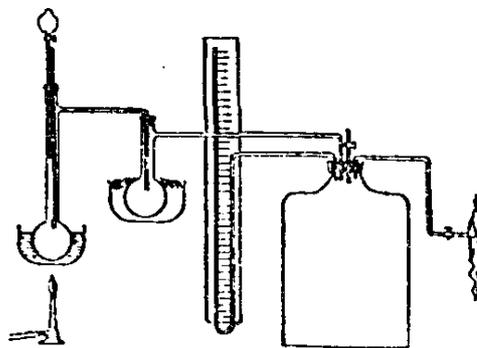


圖 八

布上之液體，一方為蒸汽凝結及由瓶之輻射所熱，一方為蒸發所冷卻，至溫度不變時，記其溫度。此乃相當於壓力計所示之壓力時之沸點，不致因過熱或微量雜質而生差異，記壓力計之壓力。

細心啓開大瓶之活塞，使壓力增加約 100mm，照上法實驗之，當溫度計及壓力計恒定時，記溫度及壓力，再於較高壓力之下，做實驗數次。直至壓力漸等於大氣壓力為止。

於大氣壓力之下再做實驗，次將壓力逐漸降低，做實驗數次。

計 算 以橫坐標代表溫度，縱坐標代表壓力作圖。再以橫坐標代表絕對溫度之倒數，縱坐標代表蒸汽壓力之對數作圖。

第二圖應為一直線，試求其方程式，其通式為

$$\log P = \frac{-A}{T} + B$$

A 及 B 二常數可應用兩點式求之，所得經驗方程式以實驗時記錄之溫度，任擇一二代入之，算出相當於該溫度之壓力並與實驗時所記錄之壓力比較之。

用 (2) 式算出液體之汽化熱，與表中查得之數值比較之。

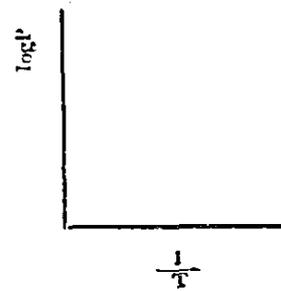
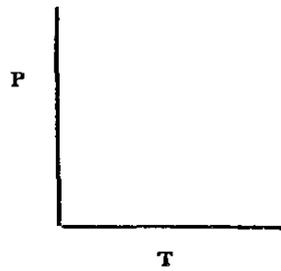
由 (1) 式之積分式可知以橫坐標代表 $\frac{1}{T}$ ，縱坐標代表 $\log P$ 所得之直線，其斜率即等於 $\frac{-L}{2.303R}$ ，如線為直線，L 可用直線之斜率乘以 2.303R 求得之，所得數值，頗為準確。

如 L 隨溫度而變，則線不直，可於各不同壓力之下作切線，在此種情形之下，(2) 式不能十分準確。

於線上任擇一點，其蒸汽壓力為 P_1 ，溫度為 T_1 ，代入 (2) 式算出另一溫度 T_2 時之蒸汽壓力 P_2 ，於是在一定壓力之下，蒸汽壓力之溫度係數 $\frac{dP}{dT}$ 即可算出，此係數之倒數， $\frac{dT}{dP}$ 對於沸點之改正，頗為有用。

記 錄：

T	P	$\frac{1}{T}$	$\log P$



由圖求得絕對溫度與蒸汽壓力之對數兩者之關係並用下式表之：

$$\log P = \frac{-A}{T} + B$$

- 實驗求得溫度 T_1 時之蒸汽壓力.....mmHg
- 用上式算出溫度 T_1 時之蒸汽壓力.....mmHg
- 實驗求得溫度 T_2 時之蒸汽壓力.....mmHg
- 用上式算出溫度 T_2 時之蒸汽壓力.....mmHg
- 用 (2) 式算出液體之汽化熱.....
- 表中查得之數值.....
- 由圖求得直線之斜率.....
- 液體之克分子汽化熱 = $-(\text{斜率} \times 2.303 \times 1.987) =$
- 壓力為 P 時, $\frac{dP}{dT} =$, $\therefore \frac{dT}{dP} =$

實 驗 七

粘 滯 性

說 明 液體之一部分流動時，恒受其鄰近部分之阻力，此內部阻力或磨擦力謂之粘滯性，粘滯係數之意義可說明如下。

如圖九所示，設 AB 為液體之靜止層，相距 X 處之 CD 層依速度 V 而運動。ST 為該兩層間之任意一層，其速度當與 AB 之距離成正比。依牛頓氏假定，即液體之粘滯性與鄰層液體速度之差成正比，則 ST 層之速度應為其相鄰上下兩層之平均速度，因此理可應用於任一層，故下式為真：

$$V = KX, \quad V' = KX', \dots\dots\dots(1)$$

式中 $K = \frac{V}{X} = \frac{V_1}{X_1} = \text{常數}$ ，

設 F 為作用於 CD 層上面積 W 以維持速度 V 之切線力按照牛頓運動定律，則同力 F 亦作用於 AB 層上等面積 W 之處，惟方向相反。

故
$$F = \eta W \frac{V}{X} \dots\dots\dots(2)$$

式中 $\eta = \text{比例常數} = \text{粘滯係數}$ ，如令 W, V, 及 X 皆等於 1, 則

$$F = \eta \dots\dots\dots(3)$$

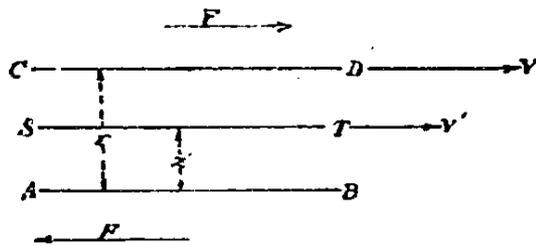


圖 九

粘滯係數之 c.g.s. 制單位為泊 (poise) 由上所述可知，液體之粘滯性可從相隔一單位距離之任一兩平行面上單位面積上之切線力，用以維持兩平行面間相對速度為一單位速度求之，兩平行面間皆充以該液體。

液體之粘滯性恒從觀察液體經過毛細管之流率 (Rate of flow) 求之，表明液體由細管中粘滯流動之定律，最初乃由泊讓葉 (Poiseuille) 推得，此律表明粘滯係數 η ，時間 t, t 時內由管中流過之液體體積 V, 壓力 p, 管之半徑 r, 及管長 L 之關係如下：

$$\eta = \frac{\pi p r^4}{8 V L} t \dots\dots\dots(4)$$

測定各種液體及混合液體之相對粘滯性頗為簡單，在簡單粘滯計中，驅液體經過細管之力 F ，視液體降落之高度 h ，重力加速度 g 及液體之密度 d 而定，此力可以 $h \times g \times d$ 表之，如容同體積之他種液體，密度為 d_2 於此器，則驅液體之力 F_2 應為 $h \times g \times d_2$ 故驅液體之力與兩液體之密度成正比，如所用兩種液體體積相同，則流出此體積所需之時間，與驅液之力成比例，以上關係可用下式表之：

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \dots \dots \dots (5)$$

式中 η_1 及 η_2 ， d_1 及 d_2 ， t_1 及 t_2 皆各為兩液體之粘滯性，密度，及流出所需之時間。此式表明如一標準液體在一定溫度下之粘滯性已知，則該溫度時他種液體之粘滯性，可藉兩者之密度，及流出所需之時間求之。

儀器 粘滯計；停錶；帶窗恆溫器；甲醇；乙醇；及其他有機液體。

方法 如圖 10 所示乃泊羅葉粘滯計之 Ostwald 修改式，將此器用熱硫酸及重鉻酸鉀洗

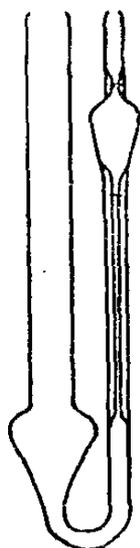


圖 十

淨，再用蒸餾水沖洗，低溫乾燥後放入恆溫器中垂直夾持之，維持溫度為 15° ，用移液管移入適量之水（或其他標準液體於粘滯計中）待計內外之溫度一致，連接皮管一段於右端吸之，使液體上升至右側上部標計處，用夾夾之。啓夾，用停錶量液面自上標記降至下標記所需之時間。再做實驗數次，取其平均值。取出粘滯計乾燥之（低溫），用同體積之他種液體，如甲醇，於同樣狀況下做實驗數次，記所需之時間，取其平均值。

配甲醇與水之混合液三種，令含甲醇重量為 25%，50%，75%，依上法測定之。

計算 用附表（或實驗五方法）查得水及甲醇等在 15° 時之密度。假定水之粘滯性為一，求出相對粘滯性，所得數值，再乘以該溫度時水之絕對粘滯係數，即得絕對粘滯係數，次將甲醇及水之混合物粘滯係數與其成分（百分數及分子分數）繪圖表示之。

甲醇及水之混合液密度 (15°)

甲 醇 % 重 量	25	50	75	100
密 度	0.98103	0.91852	0.96300	0.79577

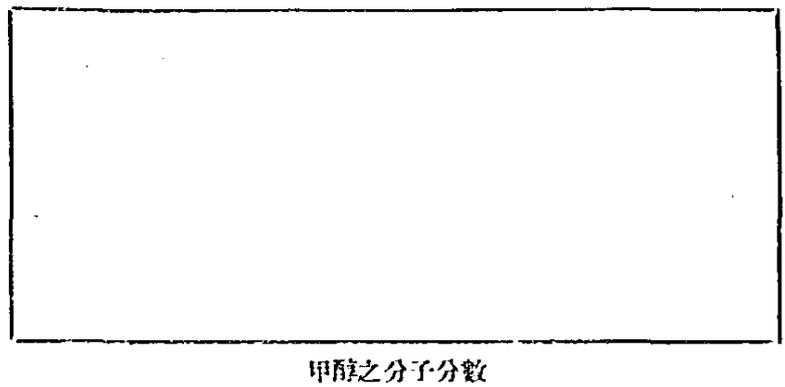
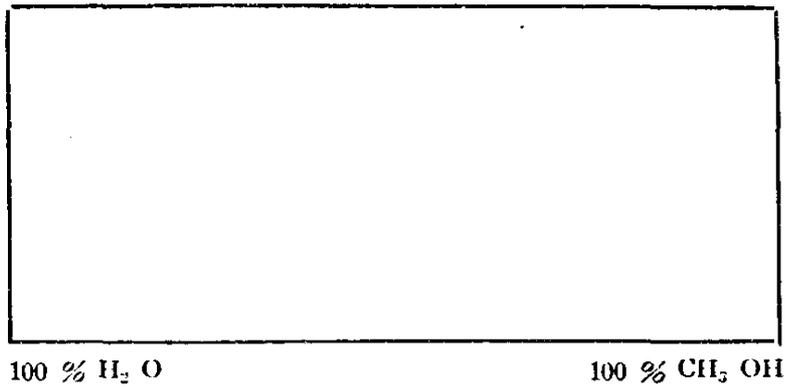
記 錄：

15° 時水之密度..... $0.99913g/cc$

15° 時水自上標記降至下標記所需之時間..... sec

15° 時甲醇之密度.....0.79577g/cc
 15° 時甲醇自上標記降至下標記之時間..... sec
 甲醇之相對粘滯性.....
 15° 時水之絕對粘滯係數..... 0.01140poise
 15° 時甲醇之絕對粘滯係數.....

三種混合液做此記錄



問 題

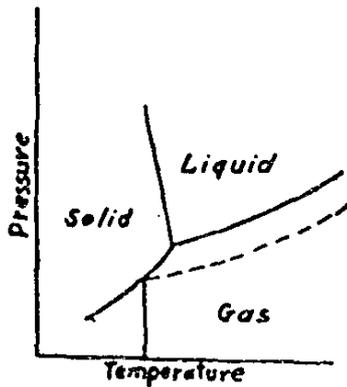
共 四

1. 粘滯性之測定有何應用。
2. 已知用 $\log \eta$ 與 $\frac{1}{T}$ 作圖得一直線，則用 $\log p$ 與 $\log \eta$ 作圖應得何種曲線。
3. 本實驗中用 $\frac{1}{\eta}$ 與甲醇之分子分數所作之圖若為直線，表示何種意義，若為曲線，表示何種意義。

實 驗 八

凝 固 點 低 降

說 明 投溶質於液體可使溶劑分子逸出外界之傾向減少。故溶劑之汽壓隨之降低，如溶質本身無揮發性，則溶液之總汽壓必降低。當溶液之汽壓降低時，其凝固點亦降低，此因溶液之汽壓曲線



(2)

圖 十 一

與固體之昇華曲線相交於較低溫度之故。圖十一可說明此理，圖中虛線表示溶液之汽壓，當溫度降低至某一定點，以致溶液中溶劑之汽壓恰稍大於固體之昇華壓力時，溶劑即變為固體(以水為例則為冰)而析出。溶劑成固體析出後，溶液濃度即增加，此際濃度，通常可依下列二法求之：

1. 與析出固體成平衡時之溶液濃度，用分析法測定之。

2. 若析出固體之量極少，原濃度可認為不變。

有時溶液冷至凝固點以下，但溶劑並不凍結，故呈過冷現象。過冷恢復時，恒有相當量之溶劑凍結而出，於是餘下溶液之濃度亦增加。故求溶液之凝固點時，對於上述各點不可不知。

凝固點降低之多寡視濃度而定，其數量的關係如下：

$$M = \frac{1,000K_f g}{G \Delta T_f} \dots \dots \dots (1)$$

式中M為溶質之分子量， ΔT_f 為溶質g克溶於G克溶劑所生之凝固點降低， K_f 為凝固點常數，即一克分子溶質溶於1000克溶劑所生之凝固點降低。

若溶質溶解時分離為游子，則凝固點降低較大，假定溶質之分離度視此增加量之大小而定，則用下式求分離度，

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M(n-1)} \dots \dots \dots (2)$$

式中 α 為分離度， M_0 為理論上由原子量求得之分子量，M 為由凝固點降低算出之分子量，n 為一分子所產生之游子數。

此式根據於 Arrhenius 氏之電離學說，僅適用於弱電解質，較新之 Debye-Huckel 氏之學說則認為強電解質在水溶液中完全分離為游子，而凝固點降低並非恰為非電解質之 2,3,4 等倍數，則以其

所生各游子彼此吸引之關係而解釋之。

儀器 Beckmann 凝固點儀器，壓片機，尿素，氯化鉀，鹽酸，真空瓶，0.1N 氫氧化鈉。

方法 如圖 12 所示，A 爲 Beckmann 溫度計，（用法見後），B 及 C 爲攪拌器，以玻璃爲之，攪拌器 B 能在小玻璃管 D 內上下運動，而其下端圓圈不致觸及溫度計爲宜，E 管旁側之支管 F 爲輸入溶劑及溶質之用，E 管下部套一較大之管 G，兩管之間被空氣隔開，可使冷卻遲緩，G 管之外，圍以冷劑，令其溫度低於所測之凝固點約 3° ，H 爲溫度計。

Beckmann 溫度計構造精細，用時務必小心以防損壞，其上端部分可參看圖 12 附圖，此計通常刻度至 0.01° ，用時可估計至 0.001° ，刻度範圍雖祇 5 或 6° ，但調整頂部水銀槽中之水銀量，則各溫度皆可使用，如水銀過多（即水銀在實驗時之溫度範圍內，其位置在各刻度以上）可置水中熱之，至溫度超過所需最高溫約 2 或 3° 時，以手掌輕輕拍其上端，使過量之水銀墜入槽中，設逐出之水銀過多（即水銀在實驗溫度範圍內有降至最下刻度以下之情形時）或原來水銀不足則將溫度計熱之，待水銀進入槽中時，將溫度計顛倒，令入槽水銀與槽中水銀連結，再直立之，置於適宜溫度之水中，徐徐冷卻，此時即將槽中水銀引入，待溫度高於實驗時之最高溫度約 2 或 3° 時以手掌輕拍其上端，使水銀自槽之上部離開。若一次校正未能合宜，須細心重複爲之。若溫度計之頂部附有刻度，則校正時較爲便利。

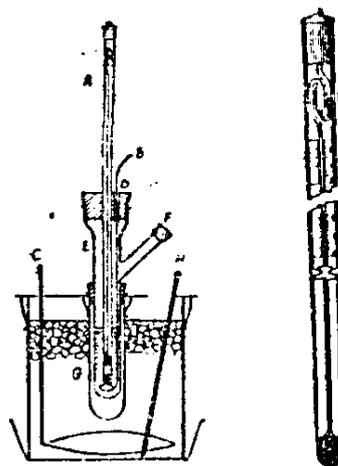


圖 十二

將 Beckmann 溫度計校正後（即在溶劑之凝固點時，水銀面在上部刻度處），用移液管送入蒸餾水 20.0cc 於 E 管中。注意勿令管壁沾有水滴，將 Beckmann 溫度計及攪拌器 B 放入 E 管中。置 E 管於冷劑中，使其急速冷卻，俟有冰析出，取出擦乾，放入套管 G 中，再將 G 管置冷劑中，如圖 12 所示，用攪拌器上下攪動，隨時觀察 Beckmann 溫度計，至溫度恆定時，輕拍溫度計，記其溫度，此即 Beckmann 溫度計所示之水之凝固點。

將 E 管取出，微熱之（用手掌之熱）再放入 G 管，測水之凝固點。做同樣實驗二三次。如有過冷現象發生，則溫度降至凝固點以下，始有冰析出，此時因凝固放出之熱，溫度乃上升，攪拌之，至溫度恆定時，記其溫度。過冷現象，可用攪拌防止，若攪拌無效須投入水一微粒。

取尿素約 0.4g 在壓片機上製成一片，精密權其重量後，自 F 管送入，溶解後，照上法測溶液之凝固點數次，注意避免溫度之過冷現象，或冰析出太多。

用氯化鉀約（約 0.2g。）或其他純電解質做同樣實驗。

以上方法因水之析出致濃度微有不符，欲求較準之結果，須將與冰成平衡時之溶液取出，用分析法測定其濃度，如時間充分，可應用此理做下節實驗。

用真空瓶配一雙孔木塞，一插Beckmann溫度計，一插攪拌器。另取一玻璃杯，內盛蒸餾水，以冷劑圍繞之，不絕攪拌，使結成小粒之冰而不致損害玻璃杯。

將溫度約為 0° 之蒸餾水(預先冷卻備用)注入真空瓶中(約盛滿 $\frac{1}{3}$)投純冰於其中，攪拌之，至溫度恒定而仍有相當量冰粒存在時，記其溫度。

將瓶中之水及冰倒出，注入預先冷卻至 0° 左右之HCl(約2N)約200CC。投純冰於其中，攪拌之，至溫度恒定而仍有多量冰塊存在時，記其溫度。

用移液管取出瓶中溶液兩份，各為5CC分別裝入秤瓶中，稱其重量(移液管端須用清潔薄布包裹以防冰塊吸入影響濃度)用0.1N 氫氧化鈉測定之，記所用氫氧化鈉之體積。

記 錄：

1 尿素

Beckmann 溫度計所示純水之凝固點	=
Beckmann 溫度計所示尿素溶液之凝固點	=
凝固點降低 (ΔT_f)	=
尿素之重量 (g)	=
水之重量 (G)	=
K_f (水)	= 1.855

$$\therefore \text{尿素之分子量} = M = \frac{1000K_f g}{G \Delta T_f} =$$

2 氯化鉀

Beckmann 溫度計所示純水之凝固點	=
Beckmann 溫度計所示氯化鉀溶液之凝固點	=
凝固點降低 (ΔT_f)	=
氯化鉀之重量 (g)	=
水之重量 (G)	=
K_f (水)	= 1.855

\therefore 由凝固點降低算得氯化鉀之分子量

$$= M = \frac{1000K_f g}{G \Delta T_f} =$$

由原子量算得氯化鉀之分子量 = M

$$\therefore \text{氯化鉀之電離度} = \alpha = \frac{M_0 - M}{M(n-1)} =$$

3 鹽酸

Beckmann 溫度計所示純水之凝固點	=
Beckmann 溫度計所示鹽酸之凝固點	=
凝固點降低 (ΔT_f)	
鹽酸之重量	=
0.1N Na OH 之體積	=
氯化氫之重量 (g)	=
水之重量 (G)	=
K_f (水)	= 1.855
∴ 由凝固點降低算得氯化氫之分子量	
$= M = \frac{1000K_f g}{G \Delta T_f}$	=
由原子量算得氯化氫之分子量 = M_0	
∴ 氯化氫之電離度 = $\alpha = \frac{M_0 - M}{M(n-1)}$	

問 題

1. 試說明電解質之水溶液其凝固點降低與濃度之關係。
2. 試由下式計算水之克分子冰點降低

$$K_f = \frac{R T_f}{1000 l_f}$$

式中 R 為氣體常數， T_f 為冰點， l_f 為融解熱 (一克)

實 驗 九

沸 點 上 升

說 明 當無揮發性溶質溶於溶劑時，溶劑之汽壓即降低，故溶液之沸點乃高於溶劑之沸點，其上升之多寡視濃度而定。設一克分子之溶質，溶於1000克之溶劑，沸點上升 K_b 度又 g 克溶質溶於G克之溶劑，沸點上升為 ΔT_b 度，則此溶質之分子量M可從下式求得：

$$M = \frac{1000K_b g}{G \Delta T_b} \dots\dots\dots (1)$$

K_b 為沸點常數，視所用溶劑而定，此常數因壓力之變化而微異其值，茲將常用溶劑之沸點常數列表於下：

溶 劑	沸 點 °(760mm)	K_{11}	$\frac{\Delta K_b}{P(\text{cm})}$
醋 酸	118.1°	2.93	0.033
苯	80.3	2.43	0.024
三 氯 甲 烷	81.2	3.41	0.010
乙 醇	78.5	1.14	0.010
乙 醚	34.5	2.01	0.007
甲 醇	64.5	0.83	0.009
水	100.0	0.512	0.007

測定溶液沸點時，溫度計之下端，必須沒入溶液中，故防止過熱，頗為重要。若置螺旋線圈於溶液之內，令其位置在溫度計之下，通電流熱之，可無過熱現象發生，惜此法祇能應用於不易導電之液體耳。

依 器 Beckmann 儀器，純乙醇，苯，或其他溶劑，苯甲酸，索或其他溶質，秤瓶。

方 法 如圖十三所示，A為沸管，徑約2.5cm，下端焊入粗鉛絲一段，以為導入外界之熱使蒸汽盛發於此，以防止過熱。管中盛小玻璃珠，深約4cm，玻璃珠有使大汽泡變為小汽泡之功用，因此蒸汽與溶液得以充分混合。如用 Beckmann 鎢製四面體（倘溶質及溶劑與鎢無作用，可用鋁製）代替玻璃珠則更為有效。插Beckmann 溫度計於沸管中，令其下端約在玻璃珠上方數mm處，溫度計中之水銀含量須預為校正，以相當於溶劑沸點時，其水銀面在各分度中間略偏下為宜，其校正方法可參考實驗八。

沸管之外圍以汽套A，套中盛溶劑約20cc。實驗之際，熱之使沸，俾充分減少沸管之輻射，故對沸管供給少量之熱，即可維持沸騰，不僅溫度均勻且過熱亦易避免矣。 K_1 , K_2 為附於沸管及汽套之冷凝器。若溶劑之沸點較低，宜用水冷凝器，管與汽套間之空間，靠下端處宜用石棉環填入以防熱空氣之流通。

石棉加熱室C內有石棉環二 b_1 及 b_2 以防止火焰與A,B直接接觸，而使焰熱經由銅絲布傳入，d下之虛線即為布之位置，SS為二小烟突。

實驗時須先測定溶劑之沸點，測時注15至20克之溶劑於沸管，汽套中亦注入此液約20cc，然後加熱，沸時不宜劇烈，待溫度恒定達十分鐘之久時，輕拍溫度計，記其溫度。

撤火，放置數分鐘，使溫度降低，移開 K_1 ，速將預知重量之溶質（如為固體最好在壓片機上壓成圓

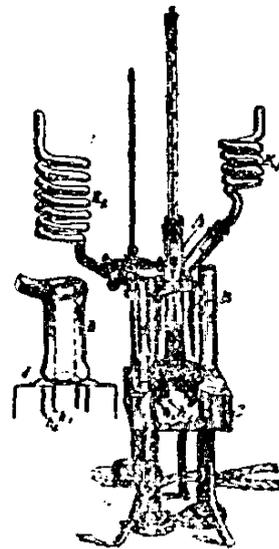


圖 十 三

餅狀) 自支管送入，立即裝妥 K_1 。加熱待溫度增高而恒定達五分鐘之久時記其溫度。

撤火，放置數分鐘使溫度降低，移開 K_1 再送入一定量之溶質，照上節求其恒定溫度。

由溶劑及溶液之沸點，算出各濃度時溶質之分子量。若所用溶劑為苯，乙醚，或丙酮，計算時須自所取溶劑之重減去 0.2 克，作為溶劑成氣態存在於沸管及冷凝器中之重。若溶劑為水，則須減去 0.35 克。

記 錄

溶劑之重.....	g.
溶劑成氣態存在於沸管及冷凝器中之重.....	g.
有效溶劑之重.....	g.
溶劑之沸點 (Beckmann 溫度計所示者)	
第一次加入溶質之重 (g).....	g.
溶液之沸點 (Beckmann 溫度計所示者)	
ΔT_b	
第二次加入溶質之重 (g')	g.
溶液之沸點.....	
ΔT_b	
K_b	

$$\therefore M = \frac{1000K_b g}{G \Delta T_b} =$$

$$M' = \frac{1000K_b (g+g')}{G \Delta T_b} =$$

問 題

1. 溶劑之沸點何以須經數十分鐘之久始能恒定不變。
2. 列舉本實驗應行注意之點。

實 驗 十

二元液體混合物而有一最低沸點之蒸餾。

說 明 二元液體混合物頗有研究之價值，因此混合物中之兩種成分，其分離之方法與其溶液中所生汽壓恒有密切關係存在，若各成分之分壓力各與其溶液中濃度成比例，則此溶液為理想溶液，實際上此種溶液甚少，大部分不外下列三種情形之一：

1. 混合液之汽壓介乎成分汽壓之間，亦即其沸點在各成分沸點之間，理想溶液當然屬於此類，惟為一特例耳。

2. 混合液有一最小汽壓，亦即有一最高沸點。

3. 混合液有一最大汽壓，亦即有一最低沸點。

研究二元混合液之分餾時，必須同時測定液相及汽相兩者之成分，蒸逸出之汽，其成分通常與溶液不同，測定成分可用化學或物理方法。

儀器 200cc 蒸餾瓶，冷凝器，毛細管，溫度計，比重瓶，量管，量筒，恒溫器，帶蓋小瓶二十隻，乙醇，苯，乙醇及苯之混合液9瓶，每瓶約100cc，分別含苯10%，20%……90%（體積）

方法 裝置儀器如圖 14 所示，溫度計之外，固一玻璃管，管之上部開孔於其側，依此裝置，可減少過熱現象。當溶液漸少時，須將玻璃管壓下，使其下端恰在液面之上約1或2mm處。由旁側之毛細管，可隨時取出瓶中之液，以測定其成分。

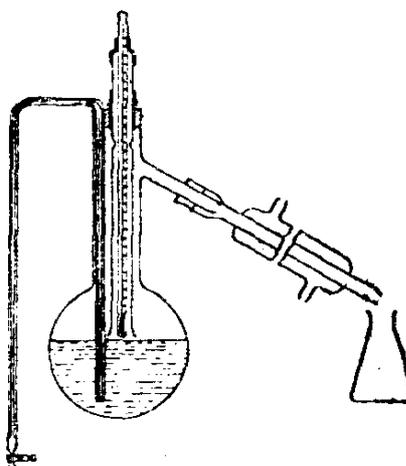


圖 十 四

先將第一瓶溶液完全傾入蒸餾瓶中，加無稜碎磁數十片而熱之，待沸騰均勻而溫度徐徐增高時，收取蒸餾物約5cc，同時自毛細管取出瓶中之液體約5cc（棄去最初之2cc），各用帶蓋小瓶盛之以防蒸發，記收取時之平均溫度及氣壓。用適宜方法在25°時測所集液體之密度，測密度後之兩液及蒸餾瓶中之餘液俱傾回第一瓶中，慎勿令水混入。

其他8瓶溶液依次照上節所述方法處理之，用過之液俱傾回原瓶保存之。更換溶液時，毋須洗滌蒸餾瓶。

用適當方法測定乙醇及苯之沸點，記當時之壓力。

計算 以上在各溫度所得之蒸餾物，及液體，其成分可由其密度推得。方法如下：

將乙醇與苯依多種不同之比例混合，於25°時求其密度。繪圖表示各混合物之分子分數(Mole Fraction) 與其密度之關係。

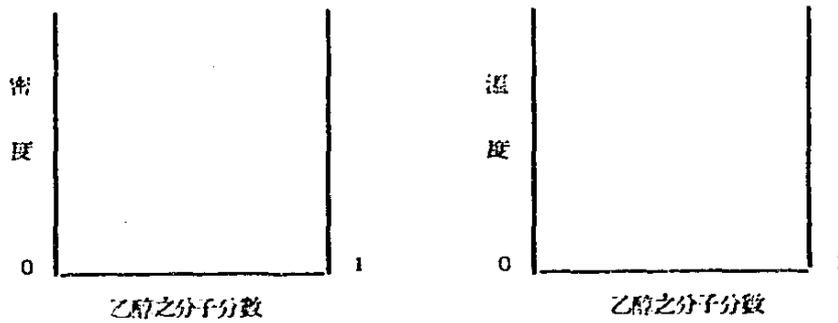
將蒸餾時所得各蒸餾物及瓶中取出之液體，於25°時各求其密度，應用上節所得之圖，可求其分子分數，繪圖表明各溫度時，蒸餾物及瓶中餘液之分子分數關係，並由圖求出最低沸點。

記錄：

實驗室之溫度 = °C 大氣壓力 = mm

溫 度	密 度		分 子 分 數 (乙 醇)	
	蒸 餾 物	瓶 中 取 出 之 液	蒸 餾 物	瓶 中 取 出 之 液

成 分 (% 體 積)		分 子 分 數		密 度
乙 醇	苯	乙 醇	苯	
100.0	0			
85.0	5.0			
87.5	12.5			
80.0	20.0			
70.0	30.0			
60.0	40.0			
50.0	50.0			
40.0	60.0			
30.0	70.0			
20.0	80.0			
12.5	87.5			
5.0	95.0			
0	100.0			



由圖求出最低沸點為..... °C

問 題

1! 試舉數種二元混合物而具有最低沸點之例。

2. 所得溫度與成分關係之曲線，試討論之。
3. 最低沸點是否為一定不變之常數。

實 驗 十 一

二元液體混合物而有一最高沸點之蒸餾

說 明 本實驗說明見實驗十，所用溶液須有兩種濃度，一大於最高沸點混合液之濃度，一小於最高沸點混合液之濃度（以一種成分為標準）最熟悉之例為鹽酸及水。

儀 器 1000c.c. 蒸餾瓶，冷凝器，毛細管，帶蓋小瓶十只，滴定管，移液管兩支 (5 c.c.) 溫度計 (0.1° 刻度在 100° 與 110° 之間)，濃鹽酸，0.1N 氫氧化鈉，1N 氫氧化鈉，水。

方 法 裝置儀器如圖十四所示，注濃鹽酸 75 c.c. 水 700 c.c. 及無粘碎小瓷片數十片於瓶中熱之，待沸騰均勻，溫度穩定而緩慢上升時，收集蒸餾物約 10 c.c. 同時由毛細管，放出瓶中之液約 10c.c. (棄去其最初放出之液 2c.c.)。記當時之溫度。取出之液，裝入小瓶中，收取之際，瓶外用冰水冷却之，以防熱液之汽化。

繼續蒸餾工作，至溫度上升約 1° 時，再照上法收集蒸餾物及瓶中之液各約 10c.c. 並記當時之溫度，如是每升高約 1° 時收集一次，直至沸點不再增高或餘液將盡為止。

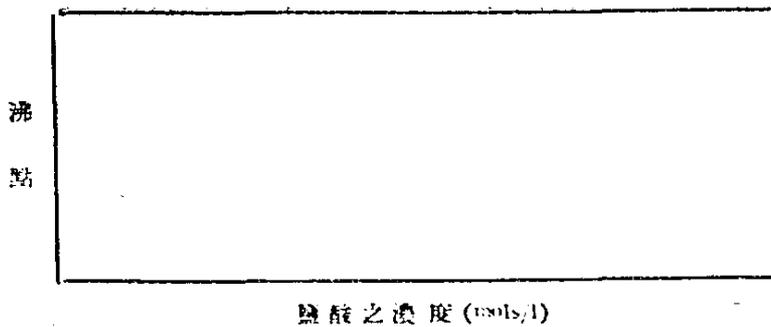
傾出瓶中餘液，注入濃鹽酸 340c.c. 及水 170c.c. 熱之，照上法於各溫度收集蒸餾物及瓶中之液。用 0.1N 或 1N 氫氧化鈉測定蒸餾物及自瓶取出之液體之濃度。

實驗時須隨時注意氣壓計之記數。若有較大之變化時，則所得之沸點宜加以適當之修正。

繪圖表示鹽酸濃度與沸點之關係，由圖求出最高沸點。

記 錄： 大氣壓力 = mm

溫 度	中和 5CC 蒸餾物所需 0.1N 氫氧化鈉 (CC)	中和 5CC 瓶中之液所 需 0.1N 氫氧化鈉 (CC)	鹽 酸 之 濃 度 (moles/l)	
			蒸 餾 物	瓶 中 之 液



由圖求出鹽酸之最高沸點為..... °C
 最高沸點鹽酸之濃度為..... mols/l
 最高沸點鹽酸含氯化氫之百分數.....%

問 題

1. 試舉數種二元混合而具有最高沸點之例。
2. 討論二元混合物在最高沸點時為化合物抑混合物。
3. 試述本實驗之應用。
4. 討論本實驗所繪之曲線其代表之意義。

實 驗 十 二

部 分 混 合 液

說 明 於一定溫度混合兩種液體時，不外 (a) 完全混合 (b) 不混合或 (c) 部分混合，通常增高溫度可增加兩液之溶解度，當溫度增高至某點以上時，往往能使部分混合之兩液體，變為完全混合，但亦有溫度降低而使兩液之溶解度增加者，如二乙醚與水，故兩種液體在某溫度時，若能完全混合，則在另一溫度時，亦可變為部分混合，反之亦然。

研究混合性時，其溫度與成分之關係，可藉溫度-成分曲線表之，最為便利。

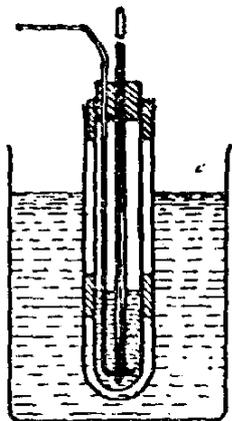
本實驗研究苯酚與水兩者之混合性，因其價格低廉，且實驗時之溫度，亦頗易維持也。

儀 器 8 吋試管，10 吋試管，0.1° 刻度溫度計，攪拌器，移液管，大玻璃杯。

方 法 取 8 吋試管，配一雙孔木塞，一孔在中央，以為插入溫度計之用，一孔在側，攪拌器得自此上下運動，攪拌器之下端為環形，其大小以上下運動時不致觸及溫度計為宜，8 吋試管之外，套以 10 吋試管，用木塞（如圖 15 所示）固定其位置，全體儀器放入大玻璃杯之水中。

傾苯酚約 10g 於 8 吋試管中，注入適量之水，使其成分為苯酚 70%，水 30%，置試管於熱水中

熱之，隨時攪拌，待兩液混合為一，取出擦乾，放入10吋試管中，使其徐徐冷卻，同時用力攪拌之，



第十五

待液體初呈乳狀時記其溫度 (t_1)，再緩緩熱之，用力攪拌，至液體透明時，再記其溫度 (t_2) 如細心為之 t_1 與 t_2 可相差甚微，取其平均值，作為飽和時之溫度。

加適量之水於8吋試管中使其成分以重量計為苯酚60%水40%，照上法測其飽和時溶液度。

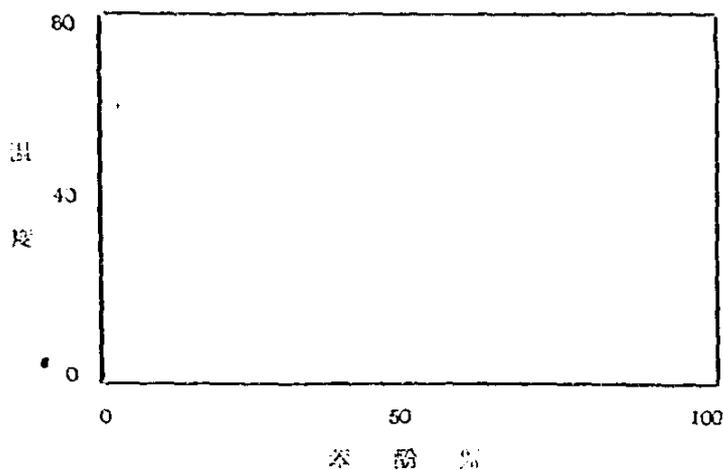
依次配製 50%，40%，30%，20%，10%，苯酚溶液測定其飽和時之溫度，當溶液稀薄時，容積過大，可傾出管中之液於一玻璃杯，加適量之水配製之，務必混合均勻，然後取其一部分，作為測定溫度之用。

以苯酚之百分率，為橫坐標，溫度為縱坐標繪圖。

記錄：

苯酚之重 = G

所加水重	總重量	苯酚 %	t_1	t_2	平均溫度



問 題

1. 說明由實驗結果所繪之曲線之意義。
2. 本實驗有何應用。

實 驗 十 三

蒸 氣 蒸 餾

說 明 設將兩種互不混合液體共熱之，則各液所生之汽壓與他液無關，當兩液之汽壓總和等於大氣壓時，即共同蒸餾而出，蒸餾時之溫度及蒸餾物之成分恒定不變，直至其中任一液體蒸發完畢，始克改變。

蒸餾物之成分，視汽壓與分子量而定，氣壓較高者，其汽相中所含之分子較多，若分子數目相同，則分子量較大者，重量較大。

蒸氣蒸餾與真空蒸餾相似，得於較低溫度之下蒸餾一液體。

儀 器 500-cc 蒸餾瓶，冷凝器，100-cc 量瓶兩個，0.1° 刻度溫度計，量筒，蒸汽發生器，玻管，硝基苯。

方 法 如圖十六所示，連接 500-cc 蒸餾瓶及冷凝器，自蒸汽發生箱導入蒸汽於空蒸餾瓶，（蒸汽導管之出口處宜製成球形，穿數孔於此部分，俾蒸汽得與他液所生之汽充分飽和）插溫度計於瓶，記其溫度，惟此溫度尚須施以下述之改正。

自表中查得相當於實驗時之大氣壓之水之沸點，此溫度與溫度計所示者之差數，即為應行校正之值，溫度計所示之溫度須加以或減去此值，但此種校正僅限於溫度計之位置未變，而溫度大致相同之時。

注硝基苯 100cc 於瓶，導入蒸汽使經過較重之硝基苯層，待溫度恒定，用兩個 100-cc 量瓶，依次收集蒸餾物至標記處，靜置一夜。

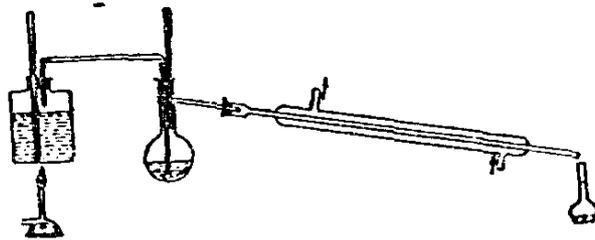


圖 十 六

自量瓶中傾出大部分之水，用小量筒量硝基苯之體積，附於瓶壁之硝基苯須沖出之注於量筒中。

當硝基苯沒在水下時其彎月形部分即顛倒，若依普通方法讀其體積則因量筒構造關係而生誤差，宜預註硝基苯數 (cc)。於量筒，上覆以水，此彎月形之位置與自蒸餾瓶傾入硝基苯後彎月形之位置之差，即為被蒸汽帶過之硝基苯之體積。

計 算 設蒸餾物中為 A, B 兩液則其重量之關係如下：

$$\frac{A\text{之重量}}{B\text{之重量}} = \frac{A\text{之汽壓} \times A\text{之分子量}}{B\text{之汽壓} \times B\text{之分子量}}$$

在上實驗中硝基苯之重量可由其體積與密度求之。硝基苯之密度與溫度之關係為 $d = 1.198 + (25 - t) \cdot 10^{-4}$ 水之重量乃為 100 與硝基苯之體積之差，兩液之汽壓可由蒸餾時之溫度自表中查得。

因兩液並非絕對不混合，故汽壓總和不能恰等於大氣壓，計算時乃稍有錯誤。

由實驗結果代入上式以驗之。

記 錄：

硝基苯之體積.....	cc.
硝基苯之重量.....	g
水之體積.....	cc.
水之重量.....	g.
大氣壓.....	mm.
相當於大氣壓時水之沸點.....	°C
溫度計所示之水之沸點.....	°C
應行改正之度數.....	°C
蒸餾時溫度計所示之溫度.....	°C
改正後之溫度.....	°C
硝基苯之汽壓.....	mm.
水之汽壓.....	mm.
硝基苯之分子量.....	
水之分子量.....	

$$\frac{\text{硝基苯之重量}}{\text{水之重量}} =$$

$$\frac{\text{硝基苯之汽壓} \times \text{硝基苯之分子量}}{\text{水之汽壓} \times \text{水之分子量}} =$$

問 題

1. 設 A, B 為不能互溶之兩液體，其混合物之沸點為 85°。若 85° 時 A 之蒸汽壓為 700 mm 則 85° 時 B

之蒸汽壓若何？

2. 液體之蒸汽壓與溫度之關係若何？試說明之。

實 驗 十 四

溶 液 之 分 分 子 性 質

(Partial Molal Properties of Solutions)

說 明 自路易士 (G.N. Lewis) 發表分分子之量的觀念以來，關於溶液之數量的研究乃有長足之進步。一溶液之性質，如水與醇之混合液之容積，恒因其成分而變。昔時以成分之函數表明溶液之性質，極呈混亂。路易士氏應用微分學，對於溶液之一種成分之分分子性質，界說為溶液性質與濃度之變率，以數學方法表之，分分子容積 \bar{V} 乃溶液之容積對其一成分之濃度 n 之偏導微函數，其他各成分維持不變。

以水與醇之混合液為例，設 \bar{V}_1 及 \bar{V}_2 分別為水及醇之分分子容積， n_1 及 n_2 分別為水及醇之分子數，則

$$\bar{V}_1 = \frac{\partial V}{\partial n_1} \quad \text{及} \quad \bar{V}_2 = \frac{\partial V}{\partial n_2},$$

溶液之容積乃溶液中各成分之容積總和，而每一成分之容積等於該成分之分子數乘其分分子容積。用數學式表之則為

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + n_3 \bar{V}_3 + \dots$$

若為理想溶液，則溶液中一成分之容積與該成分單獨存在時之容積完全相同，假定乙醇與水能成理想溶液，則由同數分子造成之溶液，其分子容積（含乙醇及水各半分子）應為

$$V_{1,2} = n_2 = 0.5 = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = 0.5 \times 18 + 0.5 \times 58.6 = 33.3 \text{cc.}$$

實際上之容積為 36.9cc，此乃因乙醇與水混合時其性質變更，兩者之間生成新化合物，或分子之各種結合狀態如 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 其平衡改變，此種變化之結果，頗為複雜亦難預言，惟其總效果甚易測定，並可用上述數學方法表示之。

分分子容積之意義可從後述理解之，加 18cc 之水於巨量之水，則容積增加 18cc 若加 18cc 之水於巨量之水溶液，溶液中水之分子分數為 0.5，則容積僅增加 16.8cc，因有巨量之溶液，故溶液之成分可視作無變化，在成分不變時，此一克分子水所生之容積增加，即為水之分分子容積。

溶液之他種性質，如熱容量，溶解熱等，皆可仿上法研究之。

儀 器 比重瓶，恒溫器，天平，帶蓋小瓶六個，乙醇。

方 法 精密配製乙醇與水之溶液，內含乙醇重量約 0,20,40,60,80 及 100% 各約 25cc，用小瓶裝妥蓋緊。依實驗五所述方法測定 25°C 時各溶液之密度，計算時對於空氣之浮力須加以改正。

25° 時水之密度為 0.99707。

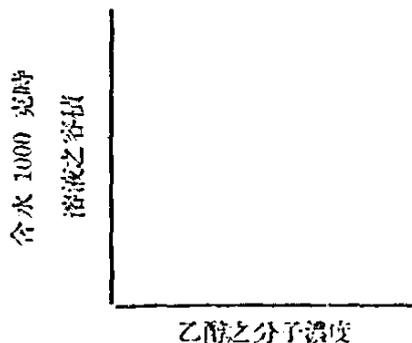
由溶液之密度及百分組成算出含水 1000 克時溶液之容積。假定水為溶劑，算出乙醇之濃度以 molality 表之。

以乙醇濃度為橫坐標，含水1000克時之溶液容積為縱坐標作圖，於曲線上任取一點 P，過 P 點作一切線，此切線之斜率即為相當於 P 點之濃度時乙醇之分子容積。

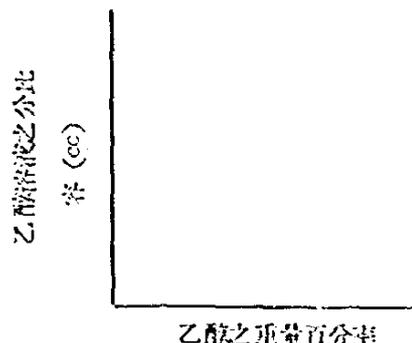
再以乙醇之重量百分率為橫坐標，溶液之比容為縱坐標作圖，於所得曲線上擇代表某一濃度之一點，過此點作曲線之切線，則切線與 0% 縱坐標之截點代表該濃度時水之分比容 (partial specific volume)，與 100% 縱坐標之截點代表該濃度時乙醇之分比容，分比容乘以分子量即為分子容積。

記 錄：

乙 醇 %						
溶 液 密 度						
含水1000克時溶液之容積						
乙 醇 濃 度						



乙醇濃度為10時之分子容積 = cc



乙醇濃度為10時含乙醇之百分數.....

乙醇濃度爲10時之分比容.....

乙醇濃度爲10時之分分子容積.....

實 驗 十 五

吸 附 作 用

說 明 固體每具有執持分子於其表面之性質，此種作用或爲生成不穩固之化合物，或爲物理的吸引，雖難確定，但大致或爲正負電荷間之吸引，被吸附之分子往往厚僅一層，蓋晶體格子之表面覆滿分子後，吸附作用即停止矣。

低溫時吸附作用較大，此作用亦視吸附物質及被吸附物質之性質而異，若在溶液中，則溶劑亦有關係，且溶液中之物質與吸附劑表面所吸之物質成一平衡。

吸附作用之數量的關係可藉弗郎立克氏 (Freundlich) 之等溫吸附方程式表明之，即

$$\frac{x}{m} = kc^n$$

式中 x 爲被吸附物質之重量， m 爲吸附劑之重量， c 爲溶液中之濃度， n 爲常數，約在0.1與0.5之間， k 爲另一常數。 k 之值雖因溫度及吸附劑之性質而有甚大之變更，但在各溶液中兩種不同吸附劑之 k 值之比恒爲常數。

弗郎立克氏之方程式純爲經驗的，僅示及曲線之一部分，假定吸附作用爲表面上之一種簡單情形，藍格苗氏推得下列之方程式：

$$a = \frac{\alpha c}{1 + \beta c} \text{ 或 } \frac{a}{c} = \alpha - \beta a$$

式中 a 爲被吸附之量， c 爲濃度， α 及 β 皆爲常數，此式有時頗爲準確，但有時則生甚大之差異，此種差異似因吸附之力可有數種不同方式，故假定一種簡單方式所得之方程式自難應用於一切情形矣。

儀 器 250cc 錐形瓶六隻，滴管兩支，5cc, 10cc, 及 25cc 移液管各一，N 醋酸，0.1N 氫氧化鈉，骨碳，100cc 容量瓶，恒溫器。

方 法 將 N 醋酸 50, 25, 10, 5, 2.5 及 1cc 共六份分別加水沖淡至總容積各爲 100cc，所得六種濃度不同之醋酸分別注於六隻 250cc 錐形瓶中，六瓶中各投入骨碳 1g。隨時搖動之，如室溫不定，宜用恒溫器。

一小時後，骨碳及附之醋酸與溶液中之醋酸大致已可平衡。（若隔一夜則更相宜）靜置之使骨碳下降，然後取出適量之溶液（5-25cc 視濃度而定）用 0.1N 氫氧化鈉滴定之。

若時間允許，可用他種礦或他種酸如草酸實驗之。

計 算 各溶液中醋酸之總重量若為已知，由滴定之結果可算出被骨礦吸附後每 100cc 中殘餘之醋酸重量，兩者之差即為被 1g 骨礦所吸附醋酸之重量 x 。

算出溶液中與骨礦吸附之醋酸成平衡時醋酸之濃度 c ，以 c 為橫軸， $\frac{x}{m}$ (此處 m 為 \cdot) 為縱軸作圖。

以 $\log c$ 為橫軸， $\log \frac{x}{m}$ 為縱軸作圖，應得一直線，求出其方程為：

$$\log \frac{x}{m} = n \log c + \log k$$

由此式算出等溫吸附方程式：

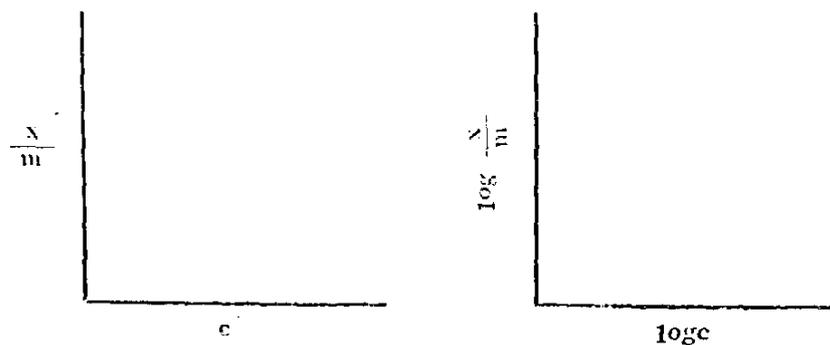
$$\frac{x}{m} = kc^n$$

中之常數 k 及 n 。

記 錄：

實驗時之溫度 =°C

瓶 號							
原來醋酸之濃度							
平衡時醋酸之濃度 (c)							
吸附之量 ($\frac{x}{m} = x$)							
$\log c$							
$\log \frac{x}{m}$ 即 $\log x$							



所得直線方程式為.....

由是 $n = \dots\dots\dots k = \dots\dots\dots$

故等溫吸附方程式爲.....

問 題

1. 吸附劑吸附時是否已與溶液達平衡狀況應如何決定之。
2. 平衡時用濾紙過濾，取出溶液加以滴定有無不妥之處。

實 驗 十 六

遷 移 溫 度

說 明 當物質由一種固體形態或相變為另一種時，恒有其他變化隨之而生，如熱之吸收或放出，汽壓，體積，顏色等之變遷。發生此種變化時之溫度謂之遷移溫度。若此種變化乃由固體變為液體者則稱之謂熔點，若由液體變為汽體則稱之為沸點。（一氣壓）。

遷移溫度可用數種方法測定之，最常用之方法乃從冷卻（或加熱）曲線求得之。此項曲線乃表明溫度與時間之關係者也。

本實驗所欲研究者即為測定硫酸鈉之遷移溫度。亦即含水硫酸鈉與無水硫酸鈉成平衡時之溫度也。



平衡時成分為二，相為四，故依相則應無自由度，亦即無水硫酸鈉，十水硫酸鈉，溶液，與汽，四者共存時，僅有一種溫度而矣。此溫度為 32.383°C （氣標度）與水之冰點，當成分為一，相為三時，同為固定不變之溫度。

儀 器 大試管， 0.1° 溫度計， 0 至 50°C ，無水硫酸鈉，十水硫酸鈉。

方 法 裝置儀器如圖十五所示，揀合少許無水硫酸鈉於十水硫酸鈉，裝入 8 吋試管中熱至約 35° ，然後插入大試管中。大試管外圍以冷水（室溫）。攪拌管中之溶液，每隔一分鐘記錄溫度一次，至連續數分鐘內溫度不變為止。倘溫度降至 32.4° 以下若干度，仍繼續降低，是為溶液已過冷，須投入十水硫酸鈉一小粒。

硫酸鈉中之雜質或溫度計之不準確，皆能引入誤差。欲除去前者所生之誤差，可將硫酸鈉用結晶法精製之，直至所測遷移溫度不因結晶次數之遞增而改變。

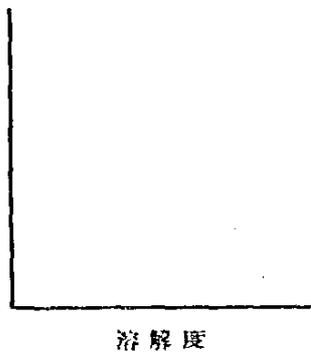
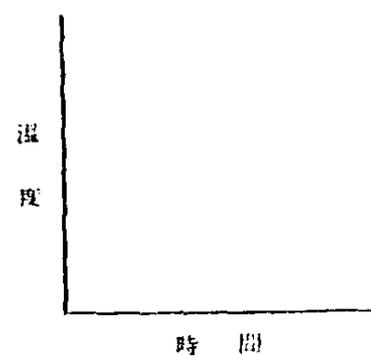
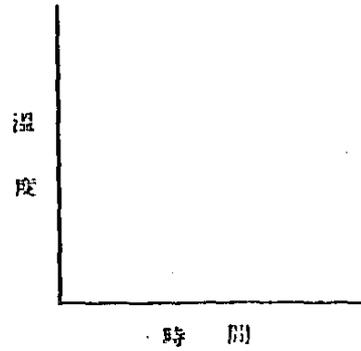
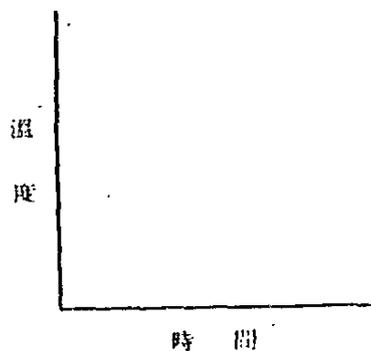
當遷移溫度不變時，此鹽可認為純潔。表明溫度與時間關係之曲線，其水平部分可算作 32.383°C 。

由書中查得含水及無水硫酸鈉在各溫度之溶解度，以溶解度為橫軸，溫度為縱軸作圖。試比較兩

曲線之交點處之溫度與遷移溫度，並解釋之。

記 錄

初 次		第一次結晶後		第二次結晶後	
時 間	溫 度	時 間	溫 度	時 間	溫 度



由圖求出最後不變之遷移溫度_____

相當於兩溶解度曲線交點之溫度_____

問 題

1. 若最後不變之遷移點溫度不為 32.383°C 試解釋之。
2. 遷移溫度有何應用？
3. 試列表比較遷移溫度與熔點之異同。

實 驗 十 七

相 則 三 成 分 系

說 明 三成分系中 A, B 及 C 三成分之百分數可用三角坐標表之，使其和為百分之百。圖十七所示者乃一等邊三角形，其頂點各代表一種單純成份，每邊分為一百等分代表百分數。欲求三角形內任一點之成分，可計算向頂點 A 之百分數，B 之百分數，C 之百分數。此三個百分數之和永為百分之百。例如圖中 C 點之成分乃 20% A, 30% B, 及 50% C。M 點之成分乃 80% A, 10% B, 及 10% C。

在此種三角坐標中，可繪出各種性質，如在一指定溫度時，一固相之出現，或兩液相之出現。本實驗研究三氯甲烷，醋酸，及水三成分系呈兩液相時之情形。先配就成分已知之三氯甲烷與醋酸之混合液數種，次測定使各混合液成混濁狀所需之最小水量。

儀 器 恒溫器 (25°)，滴定管 (25cc)，帶玻璃瓶五個 (50cc)，三氯甲烷，冰醋酸。

方 法 在五個小玻璃瓶中配製三氯甲烷與冰醋酸之混合液五種，每種二十克，令其內含三氯甲烷之百分數為 80, 60, 40, 20 及 10。由三氯甲烷之密度 1.499 及冰醋酸之密度 1.051 算出所需之體積，分別自滴定管注於瓶中。

放五瓶於 25° 之恒溫器中，各用水滴定至初呈混濁狀。滴定时每加水一次即力搖其瓶。水須逐漸加入，尤以三氯甲烷之濃度大時更須注意。最妥方法可預用移液管取出瓶中之液少許，待混濁後再送回瓶中，則溶液復清，然後細心滴定之。記所用水量。

計 算 由各混合液初呈混濁狀時三者之重量，算出三者之百分數。繪圖於三角坐標紙上而

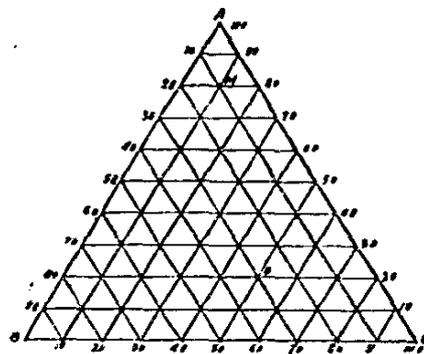


圖 十 七

討論之。

記 錄：

第 一 瓶

成 分	三 氯 甲 烷	冰 醋 酸	水
重 量			
百 分 數			

第 二 瓶

成 分	三 氯 甲 烷	冰 醋 酸	水
重 量			
百 分 數			

第 三 瓶

成 分	三 氯 甲 烷	冰 醋 酸	水
重 量			
百 分 數			

第 四 瓶

成 分	三 氯 甲 烷	冰 醋 酸	水
重 量			
百 分 數			

第 五 瓶

成 分	三 氯 甲 烷	冰 醋 酸	水
重 量			
百 分 數			

實 驗 十 八

溶 解 度 與 溶 解 熱

說 明 當一固體與能溶解此固體之液體接觸時，即逐漸溶解直至溶液達一定濃度，在一定溫度之下，此濃度與溶液中存留之固體之量之多寡無關，特名之為飽和溶液，即溶質與溶液成平衡時之溶液也。

飽和溶液之濃度，不僅與溶質及溶劑有關，溫度亦有影響，通常溫度較高則濃度較大，亦即溶解度較大也。

應用范荷夫氏等容反應式 (van't Hoff's reaction isochore) 於溶解度，可得

$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots(1)$$

式中 S 為溶解度，T 為絕對溫度， ΔH 為溶解熱，R 為氣體常數，假定 ΔH 與溫度無關，積分上式得

$$\log \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2.303R(T_2 T_1)} \dots\dots\dots(2)$$

式中 S_2 及 S_1 各為絕對溫度 T_2 及 T_1 時之溶解度，以溶劑 1000 克所溶之克分子數表之， ΔH 為克分子溶解熱，R 為氣體常數。溶解熱表示一克分子之固體溶於實際已為飽和之溶液中所吸收之熱，此值與一般常數表中所示在無限稀薄時之溶解熱不同，其差相當於淡化熱。

儀 器 恒溫器，水，大試管，0.1N 氫氧化鈉，草酸，0.1° 溫度計，5-cc 移液管。

方 法 於 0°, 15°, 25° 或其他適宜溫度測定草酸之溶解度，溫度須讀至 0.1°，溫度計須放在溶液中。

於大試管中在較高溫度溶草酸於水，然後冷卻至所需溫度以製飽和溶液，此時必須有晶粒析出，維持溫度不變，攪拌 15 分鐘，用移液管取出 5cc 注入小秤瓶中，稱其重至 0.01 克。吸取之際宜用濾紙一片包裹管口以防晶粒投入，用 0.1N 氫氧化鈉滴定之，每一溫度皆須測定兩次。

計 算 算出各溫度時之溶解度以溶劑 1,000 克所溶之克分子數表之，任用兩組數值代入 (2) 式可求出溶解熱。溶解熱求出後即可計算他溫度時之溶解度，試計算另一實驗溫度時之溶解度並與實驗所得數值比較之。

記 錄：

溫 度				
溶液之體積				
溶液之重量				
滴定时所用 0.1N NaOH (cc數)				
草酸之克分子數				
草酸之重量				
水之重量				
草酸之溶解度				

草酸之溶解熱

草酸之溶解度方程式

應用方程式算出溫度 t 時之溶解度。

實驗測定溫度 t 時之溶解度。

問 題

1. 說明用公式計算所得之溶解度與實測者不能完全相符之理由。
2. 試舉數種測定溶解度之方法。

實 驗 十 九

平 衡

說 明 設 $aA + bB + \dots \rightleftharpoons gG + hH + \dots$ 為一可逆反應，式中 a, b, \dots 表示反應物 A, B, \dots 之係數， g, h, \dots 表示生成物 G, H, \dots 之係數，由質基作用定律可知

$$\text{反應物化合爲生成物之速度} = k_1 C_A^a \times C_B^b \dots$$

式中 k_1 爲常數， C_A, C_B, \dots 爲 A, B, \dots 之濃度，同理生成物化合爲反應物之速度 $= k_2 C_G^g \times C_H^h \dots$ ，式中 k_2 爲常數， C_G, C_H, \dots 爲 G, H, \dots 之濃度。

平衡時，雙方速度相等，故

$$k_1 C_A^a \times C_B^b \dots\dots = k_2 C_G^g \times C_H^h \dots\dots$$

即

$$\frac{C_G^g \times C_H^h \dots\dots}{C_A^a \times C_B^b \dots\dots} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

式中 K_c 為平衡常數。

平衡常數之值，於一定溫度時，可利用上式求之。此常數視方程式之寫法，所用之質量單位，及表示濃度之方法，而異其值，且溫度大時，用上式求得之值，頗不準確。

達到平衡狀態，每需相當之時間尤以有機反應為甚，往往須增高溫度或應用接觸劑以縮短時間。

本實驗研究乙醇，醋酸，乙酸乙酯，及水所成之平衡，用鹽酸為接觸劑，溶液中之鹽酸濃度，雖足以影響水之性質，而改變平衡常數之數值，但在定濃度之鹽酸中，各實驗結果仍可一致。

儀器 滴定管，5-cc 移液管，2-cc 移液管，1-cc 移液管，帶蓋玻璃瓶 (100cc) 六個，2N 氫氧化鈉，酚酞，乙酸乙酯，6N 鹽酸，冰醋酸，純乙醇。

方法 在帶蓋玻璃瓶中照以下比例配製溶液六瓶。

- (a) 5cc 6N HCl + 5cc 水
- (b) 5cc 6N HCl + 5cc 乙酸乙酯
- (c) 5cc 6N HCl + 4cc 乙酸乙酯，+ 1cc 水
- (d) 5cc 6N HCl + 2cc 乙酸乙酯，+ 3cc 水
- (e) 5cc 6N HCl + 4cc 乙酸乙酯，+ 1cc 乙醇
- (f) 5cc 6N HCl + 4cc 乙酸乙酯，+ 1cc 醋酸

蓋妥各瓶，放一星期。瓶中各物之重量可秤下列各物之重量然後計算之，惟水之重量須加入 5cc 6N HCl 中所含之水，即 5cc 6N HCl 之重量與其所含 HCl 之重量之差，HCl 之重量可用滴定法求之。

- 5cc 6N HCl
- 5cc 及 2cc 乙酸乙酯
- 1cc 乙醇
- 1cc 醋酸
- 2cc 及 1cc 水

一星期後，用 2N NaOH 滴定各溶液，以酚酞為指示劑。

計算 由滴定 (b),(c),(d),(e) 及 (f) 各液所用 2N NaOH 與滴定 (a) 液所用者之差，可算出所生醋酸之量，惟 (f) 液中須除去原加之醋酸。在以上反應中，每生成醋酸一克分子，亦生成乙

醇一克分子，同時水及乙酸乙酯，各減少一克分子。

由原來各溶液中各物之克分子數，及由反應所生之醋酸克分子數，可算出平衡時各物之濃度，假定溶液之總體積皆為 10cc, (濃度以每升所含克分子數表之) 用下式算出各液之平衡常數

$$K = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \times C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \times C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

記 錄：

5cc 6N HCl 之重.....	g
5cc 乙酸乙酯之重.....	g
2cc 乙酸乙酯之重.....	g
1cc 乙醇之重.....	g
1cc 醋酸之重.....	g
2cc 水之重.....	g
1cc 水之重.....	g
中和 5cc 6N HCl 所用 2N NaOH.....	cc
5cc 6N HCl 中氫化氫之重.....	g
5cc 6N HCl 中水之重.....	g

最 初 成 分

	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
乙酸乙酯 (g)					
醋 酸 (g)					
乙 醇 (g)					
水 (g)					
滴定時所用NaOH (cc)					
中和5cc 6N HCl 所用NaOH(cc)					
生成醋酸 (g)					

平衡時成分

乙酸乙酯(g)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
醋 酸(g)					
乙 醇(g)					
水 (g)					
乙酸乙酯 (m.l)					
醋 酸 (m.l)					
乙 醇 (m.l)					
平衡常數 (K)					

問 題

1. 溶液中各物質是否達到平衡，如何決定之？
2. 欲得較精密之平衡常數，應如何計算。
3. 平衡常數與溫度之關係如何？又 K_c 與 K_p 之關係如何？

實 驗 二 十

溶質在不混合溶劑間之分佈

說 明 當兩種不混合溶劑，彼此接觸時，一溶質分佈於兩液，恒依一定之平衡，此現象與一溶解之氣體，分佈於氣體空間及液體類似，故算學的處理方法，與處理亨利定律相似。此種平衡，亦若他種平衡，用動的方法解釋之，頗為合宜。當溶質之分子，由第一種溶劑到第二種溶劑之速率，與由第二種到第一種之速率相同時，即成一動的平衡，雙方濃度亦不繼續改變矣。斯際兩溶劑中濃度， C_1 及 C_2 之比即為分佈系數：

$$K = \frac{C_1}{C_2} \dots\dots\dots(1)$$

若溶質在第二種溶劑中呈結合作用，則因下列反應



之故，(1) 式之比不為常數，相應於此締合作用之平衡常數為

$$K_2 = \frac{(C_2)^n}{(C_2)_n} \dots\dots\dots (3)$$

溶質之分佈僅就分子之一種式樣而言，但化學分析不能區別簡單分子與締合分子。

當 $n=2$ 時，未締合分子之濃度與締合分子之濃度平方成正比比例即

$$K' = \frac{C_1}{\sqrt{C_2}} \dots\dots\dots (4)$$

若溶質之分子呈分離作用，亦可應用上述之理。

若締合並不完全，則 n 不為整數，倘締合或分離因濃度而有相當之變化，則須列入各濃度時之締合度或分離度。

儀器 小分液漏斗六個，苯，乙醚，苯甲酸，0.1N 氫氧化鈉，不含二氧化碳之水。

方法 溶苯甲酸於乙醚，製 1%、2% 及 3% 溶液各 50cc，傾各溶液於分液漏斗，各加等體積不含二氧化碳之水，漏斗下端，用閉口橡皮管套之。置漏斗於恆溫器中約半小時，令其溫度為 5° ，隨時搖動之。

另溶苯甲酸於苯，製 3%、5% 及 7% 溶液各 50cc，然後照上節所述處理之。

待漏斗中兩層液體已達平衡，自恆溫器中取出漏斗，令其水層流出，入於玻璃杯中。

用移液管取苯甲酸之乙醚層溶液 10cc，水層溶液（含乙醚）20cc，苯層溶液 10cc，水層溶液 10cc 各用 0.1N 氫氧化鈉滴定，以酚酞為指示劑。

滴定手續宜速，以防吸收空氣中之二氧化碳，滴定苯層及乙醚層時宜加甲酸數 cc，含乙醚之水層中，苯甲酸之量甚微，滴定時宜細心為之，最妥可將 0.1N 氫氧化鈉沖淡至 0.01N。

計算 由所用氫氧化鈉之體積算出各溶液之濃度，以每升之克分子數表之，所得之值代入 (1) 式或 (4) 式，算出分佈比。選用公式，以在各濃度所得之結果俱為常數者為標準。

記錄：

苯甲酸之分佈(25°)

中和 20cc 水層所需 0.01N NaOH	中和 10cc 乙醚層所需 0.1N NaOH	水中之濃度 C_1	乙醚中之濃度 C_2	K

苯甲酸之分佈(25°)

中和 10cc 水層所需 0.1N NaOH	中和 10cc 乙層所需 0.1N NaOH	水中之濃度 C_1	苯中之濃度 C_2	K

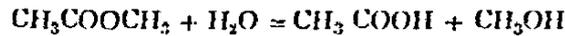
問 題

1. 試述本實驗之應用。

實 驗 二 十 一

乙酸甲酯之水解速度

說 明 乙酸甲酯依下式水解為乙酸與甲醇



此反應在純水中進行極緩，氫離子對此反應呈接觸作用，若水量甚多，水之濃度可認為不變，故此反應可視作一元反應 (First-order reaction)，即其反應之速度與乙酸甲酯之濃度成正比也，設 c 為乙酸甲酯之濃度， t 為時間則

$$-\frac{dc}{dt} = kc \dots\dots\dots(1)$$

式中 k 為一比例常數，此常數特稱之為反應速度係數，積分(1)式，得

$$-\log c = \left(\frac{k}{2.303}\right) t + \text{常數} \dots\dots\dots(2)$$

乙酸甲酯之濃度，隨時可藉 NaOH 滴定，間接求出之，實驗開始時之滴定，及兩日後，水解完全時之滴定之差，即為乙酸甲酯在零時之濃度，最後滴定及任一時間 t 之滴定之差，即為該時間乙酸甲酯之濃度。

本實驗之成功與否端賴移液與滴定之精密，以及溶液與 NaOH 中不含碳酸或碳酸鹽。

儀 器 恆溫器 (25°)，150-cc 瓶兩隻，5 及 50-cc 移液管，錘，乙酸甲酯，0.1N NaOH，(不含碳酸鹽) 2N HCl, 2N H₂SO₄，不含二氧化碳之水。

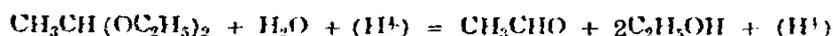
方 法 注 50cc 準確 2N HCl 及 45cc 不含二氧化碳之水於 150-cc 瓶中而嚴塞之，另以硫酸代鹽酸製同樣溶液一瓶。置兩瓶於 25° 之恆溫器中約 15 分鐘，同時用試管裝乙酸甲酯，亦故

實 驗 二 十 二

二乙醇縮乙醛之水解速度

說 明 若一反應之生成物之體積，大於（或小於）反應物之體積時，則此反應之進行，可用膨脹計 (dilatometer) 測定之，所用溶液須稀薄，方可使體積之變化與反應之進展成比例。

二乙醇縮乙醛之水解，以氫游子為接觸劑，頗可用膨脹計研究之，其反應為



若水甚多，接觸劑之濃度可認為不變，故反應之速度，應與二乙醇縮乙醛之濃度成比例，且遵守一元反應之公式也。

此反應或其他類似者之反應速度係數，可作為測定氫游子有效濃度之用。

儀 器 膨脹計，恒溫器，毛細管，二乙醇縮乙醛，

方 法 如圖十八所示為一膨脹計，此計宜用派勃克司玻璃製之，下端球形部分為裝入反應物質之處，中部為一毛細管，徑約 1mm，長約 10cm，為測定體積變化之用，上端為應用空氣壓力裝液體於下端之用。

用新蒸餾過之二乙醇縮乙醛，於瓶中配 0.4M 之水溶液約 100cc 放入恒溫器中，令其溫度為 25° 於另一瓶中配 0.001M 鹽酸約 100cc 亦放入恒溫器中，置膨脹計於恒溫器，待三者溫度俱為 25° 取出二乙醇縮乙醛及鹽酸各 25cc，注於膨脹計上所附之分液漏斗中而混合之，用抽氣筒抽出膨脹計中之空氣，關閉活塞，啟分液漏斗之活塞，令混合液流入膨脹計之下端。

若膨脹計之下端並未裝滿須再抽氣，然後使上端液面與外界接觸，則液體即可流入下端，若仍未裝滿，須依上法連續為之。

熱平衡後，取出橡皮塞，用毛細管吸出膨脹計上毛細管中之液體，令其液體之水平面約降至膨脹計上毛細管之下端。以上各項操作，必須敏捷，俾兩液混合後之作用，得以立即測定。

液體在毛細管中之水平面，置最初每隔 3 或 4 分鐘記錄一次，迨作用漸慢，可酌量增加時間，繼續記錄，至體積不變為止。

用 0.1M 醋酸代 0.001M 鹽酸，作實驗一次，

計 算 開始觀察體積變化時，二乙醇縮乙醛之濃度與由反應所增之總體積成比例（此體積僅以分度尺之分度量之，）末讀 r_1 與 t 時間後之讀數 r_2 之差，與該時之 溫度

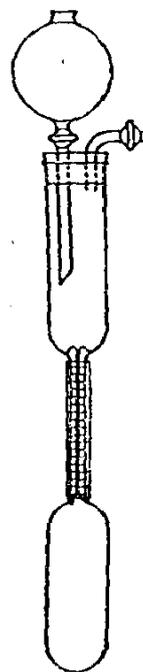


圖 十 八

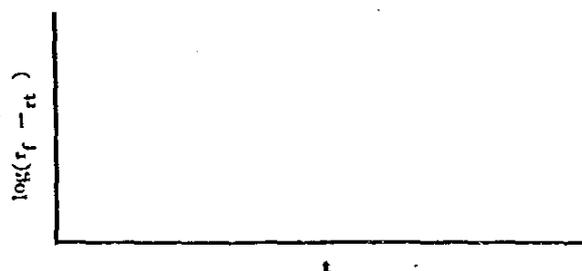
成比例，故以縱軸代表 $\log (r_f - r_t)$ ，橫軸代表時間 t 作圖，應得一直線，惟兩液初混合時，溫度稍有變化，如開始記錄時之溫度，尚未與恒溫器之溫度一致，則作直線時可忽略最初數點，直線之斜度，乘以 -2.303 ，即為此反應之反應速度係數。

假定反應速度係數與氫游子濃度成比例，且稀鹽酸完全電離，則醋酸之氫游子濃度及其電離度俱可算出。

記錄：

接觸劑為鹽酸

t	r_t	r_f	$r_f - r_t$	$\log (r_f - r_t)$



由圖求出直線之斜度 =

故反應速度係數 =

接觸劑為醋酸

t	r_t	r_f	$r_f - r_t$	$\log (r_f - r_t)$



由圖求出直線之斜度 =

故反應速度係數 =

0.001M 醋酸之氫游子濃度 =

0.1M 醋酸之氫游子濃度 =

0.1M 醋酸之電離度 =

實 驗 二 十 三

乙 酸 乙 酯 之 皂 化

說 明 化學反應中，進行速度較慢，易資測定者，常見於二分子反應 (bimolecular reaction)，由分子之撞擊產生活動性(activation)，具有活動性之分子乃得化合為生成物。

反應速度係數 k 得依下式表之

$$k = se^{-\frac{E}{RT}}$$

式中 e 為自然對數之底， E 為使每克分子得有活動性所需之能， R 為氣體常數， T 為絕對溫度，

$\frac{E}{RT}$ 代表分子之能力等於或大於 E 之部分，故相當於一分數。以二分子氣體反應而論，常數

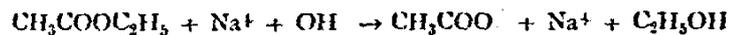
s 等於撞擊次數。關於溶液中之反應之研究，迄今猶未臻完善。

二分子反應之速度 $\frac{dx}{dt}$ ，與兩反應物質之濃度皆成比例，可依下式表之。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

式中 x 為 t 時間內已起反應之克分子數， a 及 b 分別為兩種反應物質之最初濃度。

本實驗所研究者乃藉氫氧化鈉使乙酸乙酯皂化，其反應為



反應物質為氫游子及乙酸乙酯，與鈉游子無關。

儀 器 恒溫器，750-cc 錐形瓶兩個，250-cc 容量瓶，50-cc 移液管，0.01M 乙酸乙酯，0.02M 氫氧化鈉（不含碳酸鹽）0.02MHCl（不含碳酸鹽），不含二氧化碳之水。

方 法 溶純乙酸乙酯於水，製 0.01M(約)溶液約 500cc，水須預先煮沸以除去二氧化碳。用 750-cc 錐形瓶兩個，一裝乙酸乙酯溶液 250cc，另一裝 0.02M 氫氧化鈉 250cc，皆須準確。置兩瓶於 25° 之恒溫器中約 20 分鐘。

傾乙酸乙酯於氫氧化鈉中，充分混合之，記混合時之時間。

取出溶液 50cc 傾入已知過量之 0.02M 鹽酸中，（自兩液之混合起至傾入鹽酸中止，相隔之時間宜在兩分鐘以內，記移液管每流一次所需之時間，移液管宜用流出速度較大者），用 0.02M 氫氧化鈉滴定之，嗣後隔 5 分鐘，8 分鐘及相隔逐漸加長之時間，取出 50cc 照上法實驗之。最後留下約 100cc，靜置一兩日再照上法實驗之。

本實驗開始後半小時，可重複作第二次實驗以便比較結果。

計 算 實驗開始時，氫氧化鈉之濃度 a （以每升所含克分子數表之）可從原用溶液，及混合液之體積算出。

反應進行時，每生成乙酸一分子，即減少一氫氧游子及一乙酸乙酯分子，每升中氫氧游子，或乙酸乙酯所減少之克分子數即為 x ，

任一時間 t ， x 之值等於氫氧化鈉之原來濃度 a 減該時之氫氧化鈉濃度，此濃度由反滴定求之，二元反應(Second order reaction) 之積分式為

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

式中 t = 距實驗開始之時間。

x = t 時後每升中已起反應之氫氧化鈉或酯之克分子數。

a = 反應前之氫氧化鈉之濃度。

$a - x$ = t 時後氫氧化鈉之濃度。

b = 反應前乙酸乙酯之濃度。

$b - x$ = t 時後乙酸乙酯之濃度。

若反應前 a, b 兩濃度相等則公式簡為

$$k = \frac{1}{ta} - \frac{x}{a-x}$$

以橫軸代時間，縱軸代 $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ 作圖應得一直線，以 $\frac{2.303}{a-b}$ 乘線之斜度，則得反應速度係

數 k

記 録:

溶液體積 cc	0.02 M HCl cc	0.02M N ₂ OH cc	x m/l

t 秒	a-x m/l	b-x m/l	$\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$



線之斜率 =

反應速度係數 = $k =$

問 題

1. 何謂二元反應，三元反應，試各舉數例。

實 驗 廿 四

測 偏 極 學 (Polarimetry)

理 論 當一柱光 (Beam of light) 通過冰洲石 (Iceland spar) 時，則見有兩光柱透射而過，分別在相互垂直的兩平面內振動。尼科爾稜鏡 (Nicol Prism) 係將冰洲石截為兩部，再用加拿大樹膠 (Canada balsam) 將截面粘合而成，以使透射的兩光柱之一，向旁邊折射，然後能透射而過的光只在一平面內振動。按之光學理論，平面偏極光 (Plane polarized light) 係由二成分構成，一為左圓偏極光 (Left circularly polarized light)，一為右圓偏極光 (Right circularly polarized light)。當平面偏極光射入光活動介質時 (optically active medium)，則現圓雙折射 (Circularly double refraction) 現象，此乃射入光柱之左旋或右旋成分因介質的性質為左旋或右旋引起減速不同所致。當二成分離開介質時，仍合為一平面偏極光，惟此平面已依原偏極光平面旋轉。

某種物質具有旋轉振動平面之力，此現象可見於若干氣體並多數晶體，液體，及溶液。非對稱的碳原子能引起旋光，依附於這種碳原子上的原子或基都各自不同。

旋光度 (Optical rotation) 之大小，係用旋光計 (Polarimeter) 測量之，此計之主要部分為兩個尼科爾稜鏡，兩稜鏡之間可置以光活動介質，第二尼科爾稜鏡 (名檢偏鏡 Analyzer) 和第一稜鏡 (名起偏鏡 Polarizer) 成直角時，光不能透過，斯際若將能旋轉偏極光平面的物質按持於兩稜鏡間，則又可從檢偏鏡看到光，旋轉檢偏鏡，則視場復呈黑暗，藉此旋轉角度可為旋光量之測定。如順時針方向旋轉檢偏鏡以至視場復呈黑暗，則置於兩稜鏡間之物質為右旋性，如逆時針方向旋轉檢偏鏡以至

視場復呈黑暗，則置於兩稜鏡間之物質為左旋性。吾人雖可在視場最暗時記旋轉的度數，但如此作法錯誤較大，如用半影或三重影旋光計 (Half-shadow or triple-shadow polarimeter)，比較明度近似的視場，則結果較佳。

儀器 旋光計，鈉蒸汽燈 (Sodium-vapor lamp) 或他種單色光源 (Monochromatic light)，糖溶液。

方法 如圖19所示可說明 Landolt-Lippich 三重影旋光計之原理，主偏極尼科爾稜鏡的後面放兩個輔助尼科爾稜鏡，使成旋轉角度稍異的位置。依光之強度調準 $\theta^\circ - 0^\circ$ 之差，當檢偏鏡轉到和主偏極尼科爾稜鏡成直角時，從放大視鏡視之，則視場的中間一條呈黑暗而兩側較明，如 I 所示。當檢偏鏡轉一角度 $\theta^\circ - 0^\circ$ 而與小尼科爾稜鏡垂直時，則視場之兩旁呈黑暗而中間一條較明亮，如 II 所示。當檢偏鏡轉回二分之一之 $\theta^\circ - 0^\circ$ 時，則視場均勻，無明暗之分，如 III 所示。這個適當位置，頗易得到，並可從刻度盤記當時的讀數。普通這種刻度盤是分度到一度的四分之一，再用游標 (Vernier) 和放大鏡 (magnifying lens) 則可記到 0.01° 。

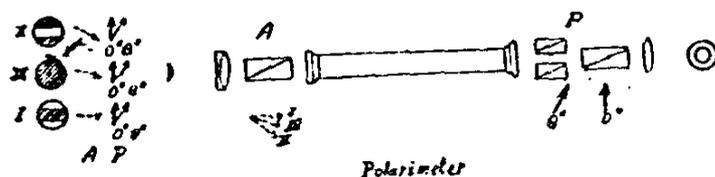


圖 十九

本實驗之目的在測定糖之旋光度，用重約 5 克 10 克和 15 克糖分別放入三個 100-cc 量瓶內，各配成 100cc 溶液。配製溶液之前須預將糖乾燥之，精密權其重，用溶液之前須搖動均勻，糖溶液之濃度，可由其旋轉度而測定之。

先用蒸餾水洗滌旋光計管 (Polarimeter tube)，再用欲測旋光度的溶液 (本實驗所用為糖溶液) 沖洗數次，然後將管內滿注該溶液，再將蓋視上，將積留管中的小氣泡 (或無此泡) 趕入視線以上的管的擴大部分，管端的玻璃片必須淨而且乾，如將蓋扭的太緊，則玻璃或因受張力的作用而有引起旋光之處。

因旋轉角度視光波之長度而異，故用旋光計測驗時需要一單色光源，以鈉蒸汽弧光燈所生之強光為最佳，如用細小鈉鹽精品或一些熔化的氯化鈉放在 Meker 燈上燃燒而得的光焰亦可，如用汞蒸汽燈的綠線 (Green line of the mercury-vapor lamp) 在 546.1nm 處的，再加一合適的濾光器，亦可得滿意的結果。

實驗時將光源放在適當的焦距處，約距旋光計 20cm，切勿太近，以致儀器受熱。

在管內滿注蒸餾水後，旋轉檢偏鏡，直至視場均勻，記刻度盤兩邊之讀數，(0° 和 180°)，各記數次，其平均數分別為左零點和右零點，移進檢偏鏡時，每次須從同一方向，以便保持其一致的機械

情形。

次用糖溶液沖洗旋光計管兩三次，然後滿注糖溶液，如前所述，在刻度盤的兩邊各取三次以上的讀數，右邊讀數的平均值和右零點之差即為旋轉量，因圓刻度盤之圓心未必恰合，故須將右側所得之旋轉量和左側所得之旋轉量平均之。

計 算 用三種以上不同濃度的糖溶液之旋光度和其濃度對照作圖，即得此旋光計的校準曲線(Calibration curve)，然後用內推法，在這曲線上測定一未知濃度之糖溶液之濃度。

旋光量之大小受濃度，管長，光波長度，及測驗時的溫度之影響，如略去其中幾個變值，則已知波長的光，在某溫度時的旋光係數 (Specific rotation) $[\alpha]_D^t$ ，可用下列公式示之：

$$[\alpha]_D^t = \frac{100\alpha}{lc}$$

式 中 α = 觀察所得的旋轉角度。

l = 管長 (以dm計)。

c = 100cc 溶液中所含溶質之克數。

t = 測定時之溫度。

D = 鈉蒸汽之線 (589m μ)。

普通在這種實驗中用的管，長為 2dm，另有稍長或稍短的管。分子量 (molecular weight) 和旋光係數之乘積稱為分子旋光度 (Molar rotation)。

測得之旋光係數須與表中之標準值比較，任一種溶液之濃度，可將其旋光係數代入公式中求得，再與用內推法在圖中求得者核對。

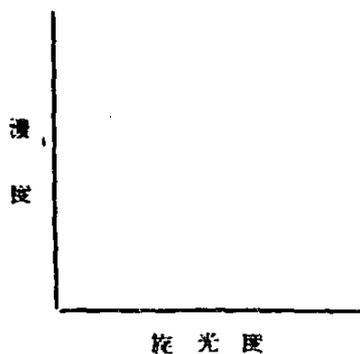
如已知某物質之密度 d ，及其在100克溶液中之克數 p ，則公式中之濃度。可用 pd 代替。

記 錄

旋光計之正確零點	=
100cc 溶液中蔗糖重量 c	=
管之長度 l	=
用糖溶液時旋光計的讀數	=
由糖溶液所生之旋光度 α	=
實驗時之溫度 t	=
鈉蒸汽之線 D	=

$$\therefore [\alpha]_D^t = \frac{100\alpha}{lc} =$$

蔗 糖 溶 液 濃 度	旋 光 度



未知溶液之旋光度 =

由圖求得溶液之濃度 =

問 題

1. 試述旋光性之應用。
2. 如結果與標準值不合，試指出誤差之原因。

實 驗 廿 五

測定指示劑變色時之 pH 值

說 明 各種指示劑變色時 pH 值大不相同，本實驗藉 pH 值不同之溶液試驗 methyl orange, phenolphthalein, methyl violet 及 trinitrobenzene 等指示劑，以測定其變色時之 pH 值。

材 料 methyl orange (0.05% 溶液)，phenolphthalein (0.5% 酒精溶液)，methyl violet (0.5% 溶液)，trinitrobenzene (2% 溶液)，1N HCl, 1N NaOH, 1cc 移液管，1000cc 量瓶。

方 法 (a) 取一 1000cc 量瓶，放入 1N HCl 1cc，加水至標記處，充分混合之，如是

得 0.001N 之 HCl。

取試管七枝，列於架上，分別加入 0.001N HCl 14cc., 12cc., 10cc., 8cc., 6cc., 4cc., 2cc. 加水於各試管使其總體積皆增至 20cc. 計算各試管中 HCl 之濃度，假定完全電離，算出其 pH 值。

加 methyl orange 一滴於各試管中，充分混合之，記溶液之顏色。

(b) 取 1cc. 1N NaOH 加水使其體積為 10cc. 充分混合後，取出 1cc. 傾入 1000cc. 量瓶中，注水至標記處，充分混合之得 0.0001N NaOH.

取試管七枝，分別加入 0.0001N NaOH 20cc., 18cc., 16cc., 14cc., 12cc., 10cc., 8cc. 加水於各試管（有一試管不加），使其總體積皆增至 20cc. 計算各試管中 NaOH 之濃度。假定完全電離，算出其 pH 值。

加 phenolphthalein 一滴於各試管中，充分混合之，記溶液之顏色。

(c) 用類似方法以 methyl violet 及 trinitrobenzene 各作實驗一次。

記 錄

Methyl orange

Phenolphthalein

HCl 濃 度	pH	顏 色	NaOH 濃 度	pH	顏 色

指 示 劑	酸性溶液之色	鹼性溶液之色	變色時之 pH 值

問 題

1. 何謂 pH 值？
2. 在何種情形之下，一溶液始克稱為恰當中性？
3. 酸性溶液中有無 OH^- 存在？
4. 鹼性溶液中有無 H^+ 存在？

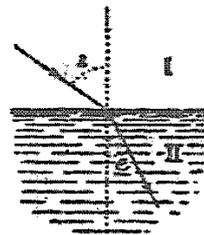
實 驗 廿 六 折 射 率

說 明 當單色光線由一較稀介質入一較密介質，則此光線即向法線折射。如圖二十所示，I 為較稀介質，II 為較密介質，則光線由 I 入 II 時，折射角 e 將小於入射角 i ，依照折射定律，此兩角之關係可以下式表之：

$$\frac{\sin i}{\sin e} = \frac{N}{n}$$

式中 n 為較稀介質之折射率， N 為較密介質之折射率，如 i 角增大時， e 角亦增大，如 i 角增大至直角，即入射光線為水平時，則 e 角達到最大值，因 $\sin 90^\circ = 1$ 故此際上式變為

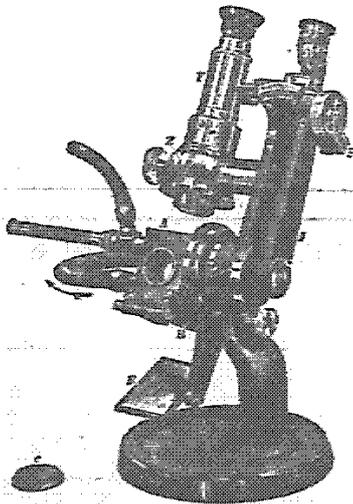
$$\sin e = \frac{n}{N}$$



第二十圖

一物質之折射率雖隨溫度改變，而格萊特斯頓及兌爾氏 (Gladstone and Dale) 發知若 n 為折射率， d 為密度，則 $\frac{n-1}{d}$ 之值幾乎不隨溫度改變，羅倫芝及羅倫斯氏式 $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$ 較上式更佳，此二式所示之值視物質之種類而定。此值代表一物質之特性，特名之為折射性，又折射性之數值以分子量乘之，所得之值謂之分子折射，可依下式表之：

$$\frac{M(n-1)}{d} \text{ 或 } \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$$



第二十一圖

儀 器 愛勃氏折射計 (Abbe refractometer)，比重瓶，純有機液體數種，橄欖油，玉蜀黍油。

方 法 圖二十一所示為愛勃氏折射計，此式用法簡單，雖在日間使用而所得結果相當於使用鎢光 D 線，主要部分為火石玻璃(折率射 $n_D = 1.75$) 所製之二稜鏡 (A,B)，兩鏡相合，藉機械裝置得任意開閉之以便引入欲測折率之液體數滴，稜鏡與一能轉動之臂 (J) 相連，

此臂可藉螺絲轉動，同時稜鏡亦隨之旋轉，臂之上端附一放大鏡，以便讀出圓弧(S)上所刻之折射率數值，望遠鏡(F)為觀察由稜鏡之位置所生之全反射界線，轉動活臂可使此界線與望遠鏡中之十字線交點疊合，補償器(Compensator.Z.)之功用能使界線由彩色帶狀變為顯明之線。因折射率隨溫度而變，故稜鏡與其外套之間可使恒溫之水流通，並附有溫度計以指示其溫度，圖中的箭頭指示水流方向。

實驗時之手續如下：

1. 置折射計於近窗之棹，避免直射日光，按置特製之溫度計於裝稜鏡之外套上，預備恒溫之水，令其流通稜鏡與外套之間。
2. 轉動活門使相合兩稜鏡張開。
3. 為檢查折射計是否校正妥善，置蒸餾水一滴於下面之稜鏡面上，再使兩鏡相合。
4. 轉動反光鏡(R)使光線射入稜鏡，旋轉螺旋使稜鏡隨J臂轉動，從望遠鏡向下窺視，求半明半暗之界線，由於色散(dispersion)此際之視場恒見彩色線條，轉動補償器上之螺旋使彩色線條消失，留下黑白分明之界線。
5. 旋轉螺旋，使稜鏡隨J臂轉動，令視場中界線與望遠鏡中之十字線交點疊合。
6. 自放大鏡讀出圓弧S上所示之折射率，記當時之溫度，連續做實驗數次，取其平均值。25°C時水之折射率 $n_D = 1.3325$ ，在15與30°之間，溫度每增一度此值減少 0.0001，如所得結果相差過鉅，須將儀器加以校正，此際應用隨儀器附帶之玻片，其方法可參考Reilly and Rae-Physico Chemical Methods 或 Daniels, Mathews, and Williams-Experimental Physical Chemistry.
7. 展開稜鏡，用棉紙及脫脂棉沾酒精與以脫輕輕將鏡面拭淨(注意：不可用力以防毀傷鏡面，上面磨光之面尤須細心，至要至要)乾燥後，依上法測定他種液體之折射率。
8. 若所測者為易揮發之溶液，則此項溶液宜自外套上之小槽引入，以防揮發，蓋可防止由揮發所生成分之變動。
9. 如欲計算一物質之分子折射，除測定其折射率外尚須測定其密度，測定密度可依實驗五或其他方法求之，應需之公式為

$$d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = \frac{W'D}{W} - \frac{0.0012(W' - W)}{W}$$

式中 W' 為 t° 時液體之重量，

W 為 t° 時水之重量，

D 為 t° 時水之密度。

記 錄

A. 折射率之測定

水之溫度 = °C 折射率.....

.....
.....

平均值：

公認值：

取用液體：.....

溫度：..... 折射率：.....

.....
.....

平均值：

公認值：

B. 密度之測定

比重計之重量 g

比重計加水之重量 (溫度 = °C) g

比重計加液體之重量 g

∴液體之密度 =

C. 液體之分子折射

(1) 應用格萊特斯林及克爾公式得.....

(2) 應用羅倫芝及羅倫斯公式得.....

(3) 應用原子折射計算而得之值為.....

問 題

1. 試述本實驗之應用。
2. 試設計一方法，利用本實驗以研究實驗十。

實 驗 二 十 七

物質在溶液中之折射率

說 明 溶液不甚濃時，溶質之折射率往往可由溶液與溶劑之折射率按照一般的混合公式求之，設 n_1 , n_2 , n_3 為溶質，溶劑及溶液之折射率， d_1 , d_2 , d_3 為其對應密度， p 為溶液中溶質之百分

數，應用格萊得斯棟及兌爾公式可得

$$\frac{n_3-1}{d_3} = \frac{n_1-1}{d_1} \cdot \frac{p}{100} + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot \frac{100-p}{100}$$

或

$$\frac{n_3-1}{d_1} = \frac{n_1-1}{d_2} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_2-1}{d_2} \cdot \frac{100-p}{p}$$

儀 器 愛勃氏折射計，比重計，恆溫器，氯化鉀。

方 法 將氯化鉀於適量之水製成 10% (重量) 溶液，於 20° 測定純水及溶液之折射率，次測定溶液在 20° 時與水之相對密度 (即 20° 時水之密度算作一)。由上結果應用格萊得斯棟與兌爾氏公式算出氯化鉀之分子折射

記 錄

20° 時水之折射率

.....

.....

平均

20° 時 10% (重量) 氯化鉀溶液之折射率

.....

.....

平均

20° 時氯化鉀溶液之相對密度

.....

.....

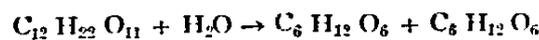
平均

∴ 氯化鉀之分子折射為

實 驗 二 十 八

蔗 糖 之 轉 化

說 明 蔗糖之轉化，極便研究，因考查反應進行情形時，可毋須防其反應之進行，反應進行之程度，可藉旋光計測定偏極化光經過糖溶液後所起之旋轉角度推測之，反應式為



蔗 糖 葡 萄 糖 果 糖

蔗糖為右旋性物質，而生成之葡萄糖與果糖之混合物微呈左旋性，當蔗糖逐漸變為轉化糖時，右旋之角漸小至零，終至變為左旋之角，反應之初與反應完全後兩旋轉角度之差，可為蔗糖原濃度之量度。末讀與任一時間 t 之讀數之差與該時蔗糖之濃度成比例。

此反應在純水中進行甚慢，惟可用氫游子促進之，因水量甚多故本反應遵守一元反應之方程式。

儀器 旋光計。銅蒸汽燈。恒溫器。水套層旋光管，純糖，2N 鹽酸，2N 硫酸。

方法 溶純蔗糖二十克於水，若溶液不清，則過濾一次，沖稀至 100cc，放入 25° 之恒溫器中，同時將 2N 鹽酸亦放入恒溫器中。

置水套層旋光管於旋光計中，令恒溫器中之水 (25°) 流通於套層間，用銅蒸汽燈求旋光計之零讀。

待糖溶液與 2N 鹽酸俱達 25° 時，各取 25cc 在瓶中混合均勻，用此溶液洗旋光管數次後，即裝滿此液於管中，將此管放入旋光計中，測定旋轉角，記當時之時間，以上各項操作務求敏捷。

以後每隔十分鐘記一讀數，約一小時後，反應漸慢，可隔開較長之時間記讀數，連續記數約三至四小時。

將旋光管中之溶液傾回原瓶中蓋緊，數日後用此液洗旋光管，再裝滿之以測定末讀。

用硫酸代鹽酸作同樣實驗。

計算 蔗糖之濃度 C 可藉旋轉角度表之，即

$$C \propto \alpha_t - \alpha_{\infty} \quad \text{及} \quad C_0 \propto \alpha_0 - \alpha_{\infty}$$

式中 α_t 為 t 時後之旋轉角度， α_0 為最初角度， α_{∞} 為最後角度 (其值為負)， C_0 為最初濃度。

以 X 軸代時間， Y 軸代濃度作圖，旋轉角之變動為反應進行之量度，依照質量作用定律，本實驗之反應速度隨時間而降低。

應用下式算出各時間之反應速度常數 k

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C}$$

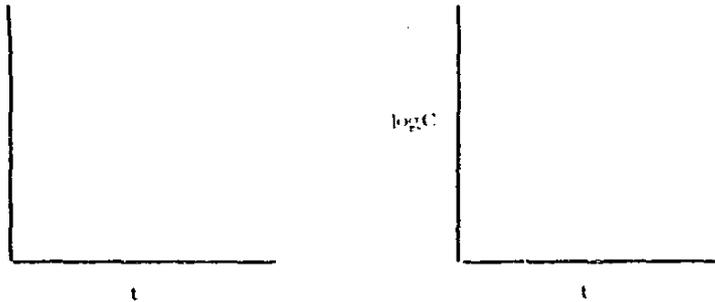
再以 X 軸代時間， Y 軸代 $\log C$ 作圖，所得直線之斜度乘以 2.303 即得反應速度常數 k ，試將此值與用上式計算所得者比較之。

記錄：

1. 鹽酸為接觸劑

旋光計之零讀 =

時 間	實 測 角 度	旋 轉 角 度	濃 度 (以 旋 轉 角 度 表 示)



由計算所得之 k 值(1).....(2).....(3).....(4).....

k 之平均值 =

直線之斜度 =

由作圖求出之 k 值 =

2. 硫酸為接觸劑 (記如上式)

問 題

1. 由計算所得及由作圖求出之 k 值，應以何者較為準確。
2. 應用本實驗之原理，試設計求一弱酸之電離度方法。

實 驗 二 十 九

氫游子濃度之測定 比色法

說 明 本實驗利用海立芝 pH 比儀器 (Hellige Comparator) 以測定氫游子濃度或 pH 值，其原理根據指示劑法，備以各種顏色玻璃代表各種指示劑配備九塊標準色玻璃，同裝於標準色盤上以示每相差 0.2pH 之顏色，此法既省配製標準溶液，復無日久變色之虞，且用法簡易不如電學方法之繁，同時仍可獲得 0.1pH 之準確度，其應用範圍極為廣泛，洵一利器也。

儀 器 海立芝 pH 比值器及其附件。

方 法 實驗方法分七節說明如下

1. 適宜指示劑之選用。

若溶液之 pH 值，毫不知曉，可先用石蕊試紙試之，若為紅色，則溶液之 pH 值小於 7。若為藍色，則大於 7，最好辦法係直接將 Bromthymol Blue 指示劑加於一部溶液中，蓋此指示劑在 pH 6.0 與 7.6 之間由草黃變至深藍色。

若 Bromthymol Blue 加入後溶液呈黃藍間之過渡色（黃綠，綠，藍綠）則可知此液之 pH 值在 6.0 與 7.6 之間，其準確值即可用此項指示劑在 pH 比值器中求得之。倘溶液呈草黃色，則其 pH 值小於 6.0。倘溶液呈深藍色，則其 pH 值大於 7.6。遇此兩種情形，須續用他種指示劑試之，求出溶液在用某一指示劑時呈過渡色，即用該指示劑於 pH 比值器中求溶液之準確 pH 值。

此項檢試驗亦可用海立芝通用指示劑 (Hellige's Universal Indicator) 及其標準色盤迅速求用 1.0 至 11.0 pH，其間為 0.5 pH，然後再選定適當指示劑以作精密測定。

2. 溶液之配備

若所試溶液為無色或淺色，可直接應用；若溶液色深或混濁不清，須用蒸餾水稀釋以消滅之，加入之水通常對於緩種溶液之 pH 值並無影響，避免過分稀釋，以防影響結果。如用稀釋度不同之溶液試之，可查出有無錯誤發生，總之，溶液之色愈淺，則結果愈準，故有時須稀釋至 1:100。

pH 比值器之上部有矩形槽兩個，右邊一個裝入未知溶液及適量之指示劑（參閱標準色盤之硬紙盒上之文字）務須混合均勻；左邊一個裝入同一溶液，惟不含指示劑，其功用為色澤補償或混濁補償，考查無色溶液時，左邊槽中可裝清水代替之。

3. pH 值之測定

撥 pH 比值器右面之扳紐，啓開前部，可見一環形物，將適當之標準色盤套上，令其有數值之面向觀察者，閉上此器。

比色時，目須距鏡 25cm，轉動色盤，比較溶液與各色玻璃並列之色，求其相同者，溶液之 pH 值可從器前下部之小孔中讀出，遇具有十種色玻片之標準色盤時，則從上部之小孔讀出，任何色盤決無在上下兩孔同時現出兩值之時，故絕不致有誤讀之虞。

萬一溶液之色在相隣二色玻璃之間，則此液之 pH 值必在此二色所示二數值之間，遇此情形，須依照溶液之色澤，估計兩值之間之適宜數值。

4. 標準色盤及光源

標準色盤包括之範圍為 0.2pH 至 12.8 pH，於相隣兩值之間應用內推法，讀數之準確度可增至 0.1pH。使用漫射日光，並在此值器之後面插入一塊毛玻璃，可得最佳結果。避免直射日光，若必須使用人工光時，則必須用此值器附帶之燈及特製濾光器。

為精密計，一色盤在中央處附有濾光器，使用稍稀後各種指示劑時，須用藍色毛玻璃代替上述之毛玻璃，則比色較易。

5. 比色槽

測氫游子濃度時，通常使用液深 13mm 者。

各指示劑溶液之 pH 值雖各不同，但同一指示劑有一定之值，尤有進者，指示劑溶液復具有緩和和作用，因此一緩和不足之液，如飲料水，當指示劑溶液加入時，其 pH 值將因指示劑溶液之緩和和作用而受相當改變。此項由於所加指示劑引起之 pH 值變更，必須設法減輕之，最簡方法乃以同量之水加入少量之指示劑溶液，用液深 250mm 之納斯勒比色管 (Nessler tube)，代替 13mm 之比色槽，在納斯勒管比色器中測定之，應需指示劑溶液之比例可在裝標準色盤之紙面上查得。

6. 排液棒

有時溶液本色過深，不能直接比色。若溶液緩和不足，不宜沖淡時，可利用排液棒以便比色，棒分兩種，一排液後變為 $\frac{1}{2}$ 液深，一排液後變為 $\frac{1}{3}$ 液深。使用時兩比色槽中須放同樣之棒各一。照所減液深，增加指示劑之用量，計算方法可看下列：

標準比 (13mm)	10.0 + 0.5cc
使用排液棒 $\frac{1}{2}$ 時	9.5 + 1.0cc
使用排液棒 $\frac{1}{3}$ 時	9.0 + 1.5cc

每次總液積若為 10.5cc 標準液深時使用指示劑 0.5cc， $\frac{1}{2}$ 液深時倍之， $\frac{1}{3}$ 液深時三倍之，指示劑在混合液中應估之比例須參照所用指示劑之種類而定。

7. 指示劑

因指示劑之製備甚難，一部指示劑不能絕對同樣複製，故欲期結果精密，須用隨比色器所附之指示劑，各指示劑所示 pH 範圍，pH 等級，及對一定量欲測溶液所需之量列表如下：

指 示 劑	pH 範圍	用 量 (cc)		pH 等級
		試 液	指示劑溶液	
Cresol red(acid interval)	0.2— 1.8	10	0.5	0.2.
Thymol Blue(acid interval)	1.2— 2.8	10	0.5	0.2.
Beta-Dinitrophenol	2.2— 3.8	6	1.0	0.2.
Bromphenol Blue	3.0— 4.6	10	0.5	0.2.
Bromeresol Green	4.0— 5.6	10	0.5	0.2.
Methyl Red	4.4— 6.0	10	0.2	0.2.
Chlorphenol Red	5.2— 6.8	10	0.25	0.2.
Bromthymol Blue	6.0— 7.6	10	0.5	0.2.
Phenol Red	6.8— 8.4	10	0.25	0.2.
Thymol Blue(alk. interval)	8.0— 9.6	10	0.5	0.2.
Thymolphthalein	9.4—10.6	10	1.0	0.2.
Alizarin Yellow R	10.4—12.0	10	1.0	0.2.
Tropaeolin O	11.2—12.3	10	0.25	0.2.

應用上述方法，測定一未知溶液之 pH 值，再任擇一種弱酸或一種弱鹼基測定其電離常數。

記 錄

未知溶液之 pH 值 =
取用酸名

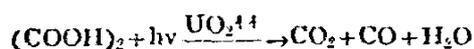
濃 度	p H	游 子 濃 度	電 離 常 數

實 驗 三 十

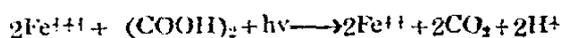
光 化 學 反 應

說 明 關於光化學反應作定量的研究需要特殊設備與技巧，然適當利用普通儀器與簡單手續亦可對光化學之基本定律作一半定量的證明，此基本定律可述之如下：

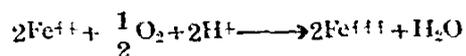
能產生化學作用者僅限於被吸收之光，且此作用與所吸收光之強度及曝光時間之相乘積成比例。精密言之，此定律僅能應用於初步過程，各種例外情形，經詳加考覈，率皆為副作用所生之結果，惟須知悉者，即吸收光之物質，未必即為起化學作用之物質，例如含硫酸鈾基質 (UO₂SO₄) 及草酸之溶液受紫外光線照射時，此光線被硫酸鈾基質吸收而化學變化則為草酸之分解。



式中 h 為普朗克常數 (Planck constant)，其值為 6.547×10^{-27} 爾格秒， ν 為頻率，其值等於以波長除光速，上述之反應或其類似者，如用 Fe⁺⁺ 氧化草酸，皆為光化學反應之便於研究者，當下列之反應



在空氣中進行時，生成之亞鐵游子極易氧化為鐵游子。



故最後結果乃為草酸被空氣中之氧而光敏化的氧化 (Photosensitized Oxidation)

儀 器 200 瓦特白熾燈，燈絲須圈狀，燈泡須用非毛玻璃者，8cm 蒸發皿 10 或 12cm Petri

培養皿，50cc 滴定管，0.100M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液及 0.0400M $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 溶液各 200cc，0.05N KMnO_4 溶液約 200cc，2N H_2SO_4 約 200cc。

方 法 預備 400cc 溶液，其濃度對於 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 為 0.0500M，對於 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 為 0.0200M。保存此溶液於暗處。此溶液在暗處雖相當穩定，但保留時間，應以數日為限。取清潔乾燥之蒸發皿於大盆流動之冷水中，冷水之功用為曝光時調節溫度之需。因外界之光防害本實驗，故儀器不可放在日光下或近窗之處，然亦無需在暗室中。用移液管取出供試溶液 25cc 注於蒸發皿中，將 200 瓦特電燈放在皿上直對中央部分，使燈絲距液面 10cm。

記明時間。立即用燈光照此溶液 45 分鐘，在此期中每隔約十分鐘用玻璃攪棒攪拌一次，同時另取未感光之溶液 25cc 用 0.05N KMnO_4 滴定之。由光化學作用所起之變化，比較甚少，故每次滴定務必依照一標準方法在完全同樣情形之下實行之（方法見後）。待 45 分鐘到達，熄燈，將已感光之溶液用 0.05N KMnO_4 滴定之。照上法再做實驗，將感光時間加倍。

再做實驗令燈絲距液面為 20cm，感光時間為 45 分鐘。

第四次實驗置 2.5cc 試液於蒸發皿，令燈絲距液面 10cm。另保存 25cc 試液於暗處，將餘液傾入 Petri 培養皿中，放培養皿於蒸發皿上。依此辦法，光須先通過培養皿中之較厚液層，然後始能照入蒸發皿中之試液。上層之液雖能使大部分之光透過，但試液能吸收之光幾已被上層之液吸收殆盡。依此裝置，曝光 45 分鐘後，將蒸發皿中之試液用 KMnO_4 滴定之。在曝光期中，將保存於暗處之 25cc 試液用 KMnO_4 滴定之。

滴定方法 將試液 25cc 放入 150-cc 錐形瓶中，加 2N H_2SO_4 20cc。加熱至 $80^\circ - 90^\circ$ 。用 0.05N KMnO_4 徐徐滴定，隨時搖動，務使先入者褪色後始可續加，直至溶液永呈淡紅，終點時溫度應在 60° 以上。

記 錄

實驗開始時滴定未曝光試液 25cc 所需 0.05N $\text{KMnO}_4 = \dots\dots\dots$ cc

實驗終了時滴定未曝光試液 25cc 所需 0.05N $\text{KMnO}_4 = \dots\dots\dots$ cc

曝 光 時 間 (min)	液面與燈絲距離 (cm)	滴定 25cc 所用 0.05N KMnO_4 (cc)	較同量未曝光溶液少用 0.05N KMnO_4 (cc)	被氧化之草酸 (mole)
45	10			
90	10			
45	20			
45 (光先通過 濾光液)	10			

問 題

1. 討論實驗所得結果。
2. 試舉數例關於光化學反應者。

實 驗 三 十 一

分 光 學

說 明 當光線經過三稜鏡時，光波短者較長者折射較巨，故原光線即展開成一光譜，光譜中之可見部分為自紫色（ 4000\AA ）迄紅色（ 8000\AA ），此在區域中，可用玻璃製之透鏡及三稜鏡，短光波如紫外線須用石英或螢石代替玻璃，長光波如紅外線須用岩鹽或螢石。

由自然蒸氣發出之光，可藉分光計將其展開成爲各色亮線，每線皆爲光線進入狹縫所成之影，此項亮線得用以鑑別各種物質，因每種物質皆有其特殊的波長也。各線之波長，對於原子分子之構造，及電子在其中所生之位移，恒供與重要之指示。

當白色光經過吸收介質，由於電子在分子中之位移，某種波長之光，即被吸收而變爲熱或化學作用，此種波長之光，既被吸收，則原來連續光譜中，相當於此波長之地位，即呈黑暗。

儀 器 分光鏡，鎢絲，金屬鹽（ NaCl , KCl , LiCl , TlCl , CaCl_2 ）等，暗室，濃鹽酸。

方 法 如22圖所示爲分光鏡之主要部分，平行光管能使入狹縫之光變爲平行光線，經三稜鏡後，光即起折射作用，視波長大小而異其折射程度，隨之即分散而成光譜，可自望遠鏡中觀察之，此外並有一分度尺，藉燈光之照耀，使射於三稜鏡面，再反射入望遠鏡中，以資測定波長。

置分光鏡於暗室，用弱燈光照明分度尺，令鎢光自狹縫射入，自望遠鏡中觀察之，若校準合宜，則此鎢線甚狹而明顯於清晰之分度尺上。

分度尺須用數種已知波長之數種鹽類，如 NaCl , KCl , LiCl , TlCl , CaCl_2 等校準之，各鹽可在鎢絲上用無色木生燈火焰氣化之，燈焰距狹縫至少須 15cm ，且鎢絲位置須在狹縫以下，如鎢絲不潔，沾有他種物質，須先擦淨，浸入鹽酸中，再放在火焰中熱之，如是反覆爲之，至火焰無色即爲清潔之證。

分度尺校準後，取數種未知鹽類或鹽類混合物檢視之，由測得之波長，從常數表中推斷其成分。

計 算 應用下表以分度尺讀數爲橫坐標，波長爲縱坐標作圖。由所得曲線，用內推法求相當於各分度之波長。

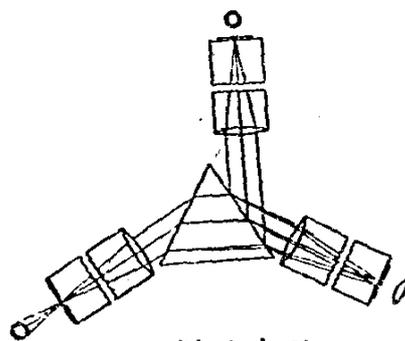


圖 二 十 二

標	波 長 nm	色	波 數
鐳	671	紅	14,900
鐳	763	紅	12,900
	404	紫	24,700
鈉	589	黃	16,900
鉀	535	綠	18,700
鈣	618至623	紅	16,300
	553	綠	18,000
	423	藍	23,600

記 錄：

取 用 鹽 類	分 度 尺 讀 數	波 長

波
長

分 度 尺 讀 數

未 知 鹽 類	分 度 尺 讀 數	波 長	推 定 成 分

問 題

1. 試述光譜之種類。
2. 試討論光譜分析之應用。

實 驗 三 十 二

中 和 熱

說 明 強酸與強鹽基之中和熱，若所用溶液甚淡（即相當於完全電離），可視作氫與氫氧游子化合成水之組合熱(Heat of Formation)，即



若所用反應物質之一為弱電解質，或溶液太濃，不能認為完全電離，則此中和熱與理論值不同，其差等於完成電離所需之熱。

儀 器 卡計，白克門(Beckmann)溫度計，普通溫度計(0-50°C 分度至 0.1°)，250-cc量瓶兩隻， $\frac{N}{2}$ 氫氧化鈉（不可含碳酸鹽，略濃無妨）， $\frac{N}{2}$ 鹽酸。

方 法 如圖23所示，卡計本體為光亮之金屬圓筒，筒蓋為電木製，具有三孔，以為安插白克門溫度計，攪拌器，及由上面器皿引入液體之玻璃管。上面器皿之底部有一能急速開放之活門，卡計本體之外，有四筒三，依次套入，最外兩筒之間充以水。

傾 $\frac{N}{2}$ NaOH 250cc 於卡計（下面容器），以蓋覆之，令攪拌器及白克門溫度計佔據適當之位置，此溫度計須預先調整其水銀量，俾放在 $\frac{N}{2}$ NaOH 溶液中時，所示溫度在最下一度之範圍內。

傾 $\frac{N}{2}$ HCl 約 260cc 於上皿，再令其流入於 250cc 量瓶中，增減瓶中之酸使恰為 250cc 後復傾向上皿，並將普通溫度計放入，依此辦法，當 250cc 鹽酸由上皿流向下而卡計時，因沾着上皿之酸所生誤差得以避免，所用鹼酸兩液溫度，愈相近愈宜。

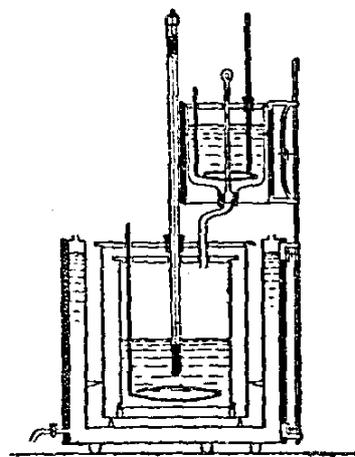


圖 二 十 三

攪拌兩液，每隔半分鐘，記兩溫度計所示溫度各一次，在白克門溫度計須記至小數三位，在普通溫度計須記至小數二位，連續記錄十五分鐘。

至第十六分鐘之初，啓活門，使酸液流入鹼液，並急速攪拌之，記其溫度，以後每隔一分鐘從白

克門溫度計記溫度一次，連續記錄十分鐘。

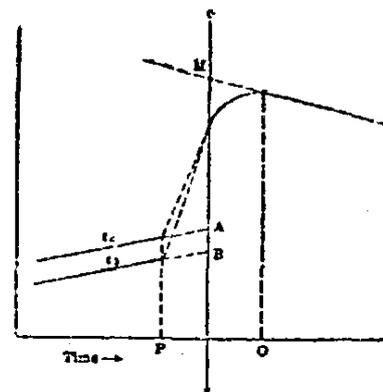
將普通溫度計從上皿取出，放在下皿白克門溫度計旁，隨時攪拌之，記兩溫度計所示各對應溫度，求其差數，籍此可得普通溫度計所示各溫度換算為白克門溫度計之溫度。

將卡計本體及攪拌器洗淨乾燥之，稱其重量至小數一位，由其重量及比熱算出其水當量。

用排水方法求出白克門溫度計水銀球部之體積，因 1cc 玻璃之水當量(2.5×0.19=0.47)與 1cc 水銀之水當量(13.6×0.034=0.46)相差甚微，故溫度計球部之水當量，可以 0.47 乘其體積求得之。

再用排水法求出白克門溫度計沒入液中部分之體積，由此減去球部之體積後，用 $\frac{1}{5}$ 乘之(因中空之故)，即為此段空心玻璃柱之體積，以 0.47 乘之，便得此部分之水當量，此值與球部水當量之和即為白克門溫度計沒入液中部分之水當量。

計算 以 X 軸代時間，Y 軸代白克門溫度計之溫度照圖 24 所示方法作圖，P 為兩液開始混合之時間，O 為混合後達到最高溫度之時間，於 OP 中點作垂線 ab，延長溫度時間三曲線與 ab 交於 A, B, M 三點。則 AM 代表酸液溫度之增高(dt_A)，BM 代表鹼液及卡計溫度之增高(dt_B)，設 W 代卡計之水當量，則由中和所生之熱(假定酸鹼之密度與比熱皆為一)可用下式表之。



圖二十四

$$250 dt_A + (250 + W) dt_B$$

設 N 為較稀溶液之當量濃度，v 為酸或鹼液之體積(cc)則得

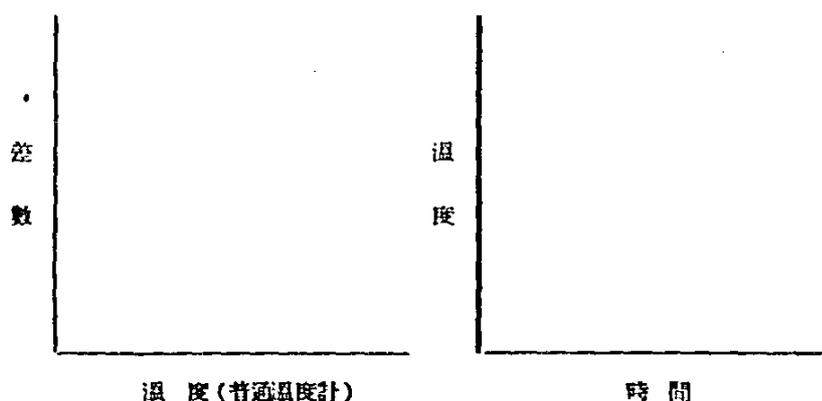
$$\text{分子中和熱} = \frac{\text{中和所生之熱}}{N} \times \frac{1000}{v}$$

記錄

時間(分)	普通溫度計 所示溫度(上皿)	換算為白克門 溫度計之溫度	白克門溫度計所 示溫度(下皿)

兩溫度計所示溫度之比較

普通溫度計	白克門溫度計	差數



- 卡計本體重量..... g.
- 攪拌器重量..... g.
- 白克門溫度計珠部之體積..... cc.
- 白克門溫度計沒入液中部分之體積..... cc.
- 空心玻璃柱之體積..... cc.
- 卡計本體之水當量..... cal/deg.
- 攪拌器之水當量..... cal/deg.
- 白克門溫度計沒入液中部分之水當量..... cal/deg.
- 卡計之水當量 (包括溫度計, 攪拌器) = W cal/deg.
- 由圖求得酸液溫度之增高 = dt_A °C.
- 由圖求得鹼液溫度之增高 = dt_B °C.
- 由中和所生之熱..... cal.
- 分子中和熱..... cal.

問 題

1. 列舉本實驗應注意之各點。
2. 分子中和熱與測定時之溫度有無影響。
3. 若已知在室溫時 $\frac{N}{2}$ HCl 之比熱為 0.965，密度為 1.007， $\frac{N}{2}$ NaOH 之比熱為 0.968，密度為 1.021，試計算本實驗應得之結果。

實 驗 三 十 三

燃 燒 熱

說 明 在熱化學反應中，以氧化為最普通而最重要。有機物質幾乎皆能完全氧化，且反應進行甚速，故燃燒熱較易測定，所得結果，在熱化學中應用頗廣。按照熱力學，一反應之自由能及其平衡常數可從反應熱及熵之變化計算之。他如分子之構造，分離熱等無不與反應熱有關。

燃燒時需要強烈氧化劑始可將各物質氧化至最高限度，作精密測定時，供試物質恒收入銅彈中，在25氣壓氧氣中燃燒之。製銅彈之材料必須用耐酸合金鋼，蓋燃燒之生成物中恒有水及硝酸故也。

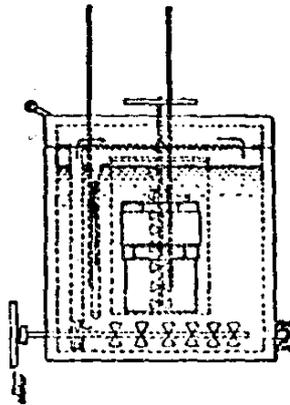
利用絕熱裝置，則輻射，蒸發，及溫度落後等項之改正，皆可省去，便利殊多。

在彈卡計中作測定時係等容情形，故無對大氣之工作，而其他多種熱化學測定，往往在等壓時實行之，兩反應熱之數值往往不同，惟知其一即可推算其他。等壓時之反應熱，等於等容時之反應熱加對大氣所作之工作，此項工作可依 $P\Delta V$ 一式計算之，式中 P 為大氣壓力， ΔV 為反應後所增加之體積， $P\Delta V$ 亦可用 $(n_2 - n_1)RT$ 一式代之，式中 n_2 為生成物之氣體分子數， n_1 為反應物質之氣體分子數， R 為氣體常數 (1.987 cal/deg)， T 為絕對溫度。液體固體之體積甚小，可以忽略。

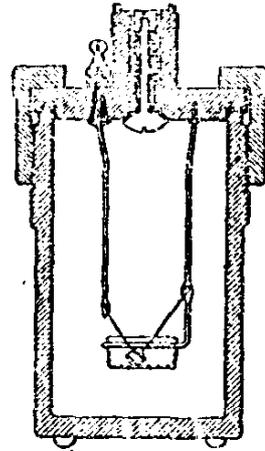
儀 器 巴爾絕熱卡計 (Parr adiabatic calorimeter) 或其他彈卡計；壓片機；溫度計分度至 0.01° 者兩枝；鐵絲 (徑約 0.2mm)；苯甲酸；萘；蔗糖；0.1N 氫氧化鈉。

方 法 如圖二十五及二十六所示為巴爾卡計，取欲測燃燒熱之物質約一克弱，在壓片機中壓成片狀。銅模中預放一根已知重量之鐵絲，則壓妥後，鐵絲即穿過此片，自總重量減去鐵絲重量即為所取物質之重量。連鐵絲之兩端於彈卡計下之兩支柱，使壓得之片懸於小盤中。放彈卡計於銅容器內，蓋妥，套上堅固之銅環，用板鉗旋緊，用金屬管自氧槽中向銅彈中送入氧氣至壓力為25氣壓，閉氧槽之活門，取下金屬管，使兩端鈕與電鍵連結。用適當阻力，如大燈炮，使電鍵關時通過之電

流為3或4安培（此時勿通電流）。通電之時間以引起燃燒為度，不可過久。



圖二十五



圖二十六

注熱水約1800cc於卡計，放入銅彈，令沒入水中，次放卡計於絕熱套層內，加蓋。連滑輪及皮帶於攪拌器，插入溫度計，調整冷熱兩水管之流率，使外套中之水與卡計內之水，溫度相差在0.02或.03°以內。

記錄溫度數分鐘，檢視絕熱狀況是否完善，溫度是否恒定，此恒定溫度為最初溫度。

閉電鍵，燈應暫亮片刻而熄，表明鐵絲已燃，並引起內容物質之燃燒，閉電鍵以防因電流而生熱。

卡計之溫度最初上昇甚速，調節熱水管，令外套中之水追隨卡計內水之溫度，最初數分鐘，調節較難，以後即稍易。

待溫度恒定，是為最後溫度，取出銅彈，壓迫活門使內部氣體散出。啓蓋，用少量之水沖洗內部，用NaOH 滴定此洗液以計算生成硝酸之重，秤未氧化鐵絲之重。

洗淨彈卡計，乾燥之，以便下次實驗。

用苯甲酸作實驗兩次，用萘或蔗糖作實驗兩次，所用物質俱須極純。

計 算 卡計之熱容量為使銅彈，溫度計之一部，盛水筒，攪拌器，及其他附件增高一度所吸收之熱，此值不能從構成材料之比熱及重量準確算出，必須由實驗測定之。

每燃燒苯甲酸一克，即放出6,319卡之熱，又每燃燒一克鐵放出之熱為1,600卡，硝酸每分子之組成熱為45,000卡，卡計放出之總熱量可由苯甲酸，鐵絲，及生成硝酸之重量計算而得。

水所吸收之熱量等於溫度之增高乘以水之重量，放出總熱量與被水所吸收之熱之差即為卡計所吸收者，此值用增高之溫度除之即得卡計之熱容量。

卡計之熱容量既知，則萘或其他物質之燃燒熱即可計算矣。

記 錄

卡計熱容量之測定

苯甲酸之重量	g.
鐵絲之重量 - 未燃燒部分之重量 =	g.
NaOH 溶液之體積	cc.
生成硝酸之重量	g.
燃燒苯甲酸所生之熱	cal.
燃燒鐵絲所生之熱	cal.
由於生成硝酸所生之熱	cal.
溫度增高 (最初溫度 = °C ; 最高溫度 = °C)	°C.
取用水量	g.
被水吸收之熱	cal.
卡計吸收之熱	cal.
卡計之熱容量	cal.

燃燒熱之測定

取用水量	g.
萘之重量	g.
鐵絲之重量 - 未燃燒部分之重量 =	g.
NaOH 溶液之體積	cc.
生成硝酸之重量	g.
溫度增高 (最初溫度 = °C ; 最高溫度 = °C)	°C.
燃燒鐵絲之熱	cal.
由於生成硝酸所生之熱	cal.
被水吸收之熱	cal.
卡計吸收之熱	cal.
由萘之燃燒所生之熱	cal.
萘之燃燒熱 (1g)	cal/g.
萘之燃燒熱 (1mole)	cal/mole.

問 題

1. 試述本實驗之應用。
2. 碳燃燒成爲一氧化碳所放之熱，應如何測定之？

3. 燃燒熱與溫度有何關係？

實驗三十四

電解質溶液之電導與電離度

說明 本實驗用電導法測定電解質之電離度並證明奧斯瓦 (Ostwald) 氏關於弱電解質之稀釋定律。測定溶液之電導時，往往將惠斯登電橋 (Wheatstone's bridge) 變通使用之，電池組以高頻率交流電或間隔直流電如蜂音器，感應圈或振動器代替之，電流計則以靈敏之牧話器代替之。

如圖二十七所示電橋之裝置應有下列之關係：

$$a:b = R:x$$

式中 a 及 b 為滑線被接觸器所分兩段之長度， R 為電路左側之已知電阻， x 為電池中電解質之電阻，溶液之電導 C ，相當於其電阻之倒數

$$C = \frac{1}{x}$$

溶液之比電導 L ，可界說為：兩平行電極各一厘米正方形，相距一厘米，內充溶液一立方厘米時之電導。

適合上述測定比電導之電池，製備既不便，保存亦難，因此之故，電導恒在各種尺寸之校準電池 (calibrated cells) 中測定之，此項電池之電池常數 (cell constant) 為已知者。

電池常數為一因子，此因子與由所試電池實測而得之電導相乘即得比電導，此常數可用已知比電導之溶液，如 $\frac{N}{50}$ -KCl，測定其電導，以此值除以電導 (已知) 求得之。

溶液之當量電導 Λ 為相距一厘米之兩電極，兩極之間充以含溶質一當量之溶液時之電導。設 V 為溶液含溶質一當量時之體積 (cc)，則

$$\Lambda = LV$$

當量電導隨溶液之稀釋而漸增至一最大值，此值又名為“無限稀薄時之當量電導 (Λ_{∞})”並代表各游子電導之總和。

奧斯瓦稀釋定律乃質量作用定律對於電離之應用，僅對弱電解質有效：

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

式中 K 為電離常數

α 為電離度

V 爲含溶質一當量之體積 (單位爲 l)

儀器 恒溫器, 電導電池 (conductivity cell), 電導電橋, 包含滑線, 阻力箱, 微音器 (microphone hummer), 電話機頭機 (telephone head-set), 電線, 10-cc 移液管兩個, $\frac{N}{50}$ KCl, 校準電導水, $\frac{N}{16}$ CH₃COOH, C₆H₅COOH, COOHCH₂.CH₂COOH, 或其他種弱酸弱鹼。

方法 實驗時注意電極之位置不可更動, 電極表面之鎊黑不可碰觸, 否則有改變其性質之處。

傾出電池中之液體, 用 $\frac{N}{50}$ KCl 沖洗三次, 電極亦然, 每次用數 cc. 沖洗之際, 將電極在電池內上下輕輕移動數次, 便可收效。

沖洗後, 裝入 $\frac{N}{50}$ KCl 10cc, 放電池於恒溫器中, 於 25° 時測其電導, 注意話機中最低音之獲得以接觸點隣近電橋線之中點爲宜。

記錄 a, b, 及 R。

以實測所得之電導除 $\frac{N}{50}$ KCl 之比電導即得電池常數。

傾出 KCl 溶液, 用校準電導水洗電池及電極, 並用濾紙 (輕輕接觸) 乾燥之。

用移液管送入 $\frac{N}{16}$ 供試之酸, 在 25° 時測定其電導。

加 10cc 不含 CO₂ 之蒸餾水於電池內之溶液, 將電極上下移動使充分混合, 然後取出 10cc 溶液 (可棄去之), 此時電池中酸之濃度爲 $\frac{N}{32}$, 照上法測定其電導。

照上述方法將酸液依次稀釋至 $\frac{N}{64}$, $\frac{N}{128}$, $\frac{N}{256}$, $\frac{N}{512}$ 每次測定其電導。

實驗完畢後, 電池中之溶液可任其存留電池中, 或另以蒸餾水充之, 切勿令其乾燥。

記 錄

電池常數之測定 (用 $\frac{N}{50}$ KCl)

電橋讀數, 左.....右..... R = ohms

電池常數.....

供試酸名.....

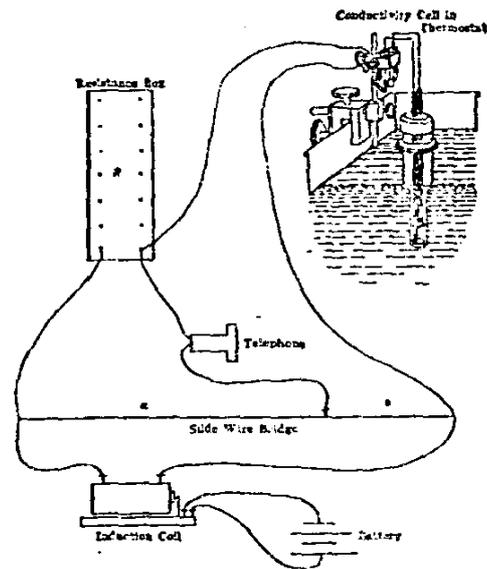


圖 二 十 七

	$\frac{N}{16}$	$\frac{N}{32}$	$\frac{N}{64}$	$\frac{N}{128}$	$\frac{N}{256}$	$\frac{N}{512}$
電橋讀數(左).....
電橋讀數(右).....
阻力(R)
阻力(X)
測得電導
比電導
當量電導
電離度
電離常數

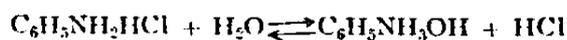
以體積為橫軸，比電導，當量電導，電離度為縱軸各作一圖

實 驗 三 十 五

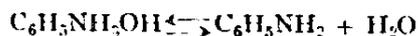
水解度之測定 電導法

說 明 本實驗應用電導法測定苯胺之鹽酸鹽之水解度及水解常數，當弱酸或弱鹽基之鹽溶於水中時即生水解作用，其水解度可藉電導法測定之。

苯胺之鹽酸鹽水解時之反應為



生成之苯基氫氧化銨為一極弱之鹽基，與苯胺及水成平衡，其式如下：



生成之鹽酸在稀溶液中可視作完全電離，水解度 x 之計算方法如下：

設 Λ_s = 苯胺之鹽酸鹽在不起水解情形時之當量電導，

Λ_h = 水解度 x 時之當量電導，

$(\Lambda_A + \Lambda_B)$ = 假定完全水解時之當量電導，

則

$$x = \frac{\Lambda_h - \Lambda_s}{(\Lambda_A + \Lambda_B) - \Lambda_s}$$

Λ_h 可直接測得， Λ_s 可加入過量之苯胺以阻止水解然後測定之， Λ_A 及 Λ_B 代表生成之酸及鹽基之當量電導。本實驗中 Λ_B ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ 之當量電導) 之值甚小，可忽略之。 Λ_A (HCl 之當量電導) 在 25° 相當於稀釋度 32,64,128 升時各為 393,399, 及 401 姆歐。

水解常數 K_h 可依下式算之：

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} = \frac{x^2}{(1-x)v} \frac{\alpha_a}{\alpha_s}$$

式中 K_{BOH} = 弱鹽基之電離常數

α_s, α_a = 鹽及酸之電離度，其值約等於一，可刪去之，

K_{H_2O} = 0.82×10^{-14} (25°C時)，

v = 含有一克當量之鹽所需之體積 (l)。

儀器 恆溫器，測電導器，10-cc 移液管四個分別標明“苯胺”，“苯胺之鹽酸鹽”，“苯胺鹽酸鹽在苯胺中”，及“水”，M/32 $C_6H_5NH_2$ ，M/32 $C_6H_5NH_2HCl$ ，M/32 $C_6H_5NH_2HCl$ 在M/32 $C_6H_5NH_2$ 中，校準電導水，M/50KCl。

方法 本實驗欲求結果良好，必須絕對避免一溶液為他溶液所攪混，每一溶液用一指定之移液管，不可互用。

依實驗三十四之方法測定電池常數(k)。

測苯胺鹽酸鹽之電導，其稀釋度為 32, 64, 128 升，所用之水，須為校準電導水。

測苯胺鹽酸鹽在 $\frac{M}{32}$ 苯胺中之電導，其稀釋度各為 32, 64, 128 升須用 $\frac{M}{32}$ 之苯胺稀釋之，

記錄

電池常數： a b R K

苯胺鹽酸鹽在水中：

濃度	a	b	R	電池電阻	比電導	Λ_h
M/32						
M/64						
M/128						

苯胺鹽酸鹽在苯胺中：

濃度	a	b	R	電池電阻	比電導	Λ_s
M/32						
M/64						
M/128						

濃度	Λ_h	Λ_s	$\Lambda_A + \Lambda_B$	X	K_h	K_{BOH}
M/32						
M/64						
M/128						

實 驗 三 十 六

遷 移 數

說 明 一游子之遷移數可界說為該游子所輸之電量與陽向游子及陰向游子兩者所輸之總電量之比，游子之遷移數與游子之遷移速度成比例，設 n_a 及 n_c 為陽向游子及陰向游子之遷移數， v 及 u 為陽向游子及陰向游子之遷移速度，則

$$n_a = \frac{v}{u+v} \quad ; \quad n_c = \frac{u}{u+v}$$

因遷移數與游子之遷移成比例，故此數通常借觀察三室電解池 (three-compartment electrolytic cell) 中濃度之變化以測定之。

本實驗測濃度已知之稀硝酸銀溶液中之 Ag^+ 及 NO_3^- 之遷移數。測定時，將此溶液放在電解池中，在兩銀電極間電解之，此電解池與庫侖計相串聯，以便知悉通過之電量，電解時間不得過久，以免引起中室 (middle compartment) 濃度之變化。

電解後，自陽極及陰極部分取出溶液，分別測定其中所含之銀。

根據由陽極溶液所得之記錄，加以計算，可知該部分 (陽極部分) 在電解後銀的當量數 C_2 。若硝酸銀之最初濃度已知，即可計算原有銀的當量數 C_1 。電解後陽極部分銀游子之濃度增加，令增加之量為 i 則 $C_2 - C_1 = i$ ，又陽極部分硝酸根游子之濃度亦增加 i 當量。

電解時， Ag^+ 會由銀陽極產生，其數量可由庫侖計之記錄計算而得，令此值為 m ，則銀游子自陽極向外遷移之當量數 $= p = m - i$ ，此際移入陽極部分之 NO_3^- 當量為 i ，故

$$n_{Ag^+} = \frac{p}{i+p} = \frac{p}{m} \quad \text{及} \quad n_{NO_3^-} = \frac{i}{i+p} = \frac{i}{m}$$

同樣，根據陰極部分濃度變化之記錄，亦可算出。

儀 器 銀電極遷移數電解池，銅庫侖計，安培計 0-1 安培，可調準電阻，直流電源 (至少 32 伏特) 電鍵，鋼絲，鐵架兩個，鉗夾兩個，滴定管及管夾，250-cc 錐形瓶四個，坩堝鉗，25-cc 移液管，50-cc 量筒，洗瓶，銅庫侖計溶液¹，0.05N $AgNO_3$ 標準 $KCNS$ ($1cc = 0.005$ 克銀)，砷酸銨指示劑之飽和溶液，含硝酸足量以防水解，酒精，蒸餾水。

儀器之裝置如圖 28 所示，此種三室電解池對初學者

1. 銅庫侖計溶液之製法係將 150 克 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶於一升之水再加 28cc 濃硫酸及 60cc 乙醇。

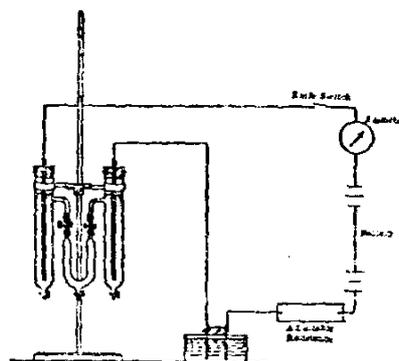


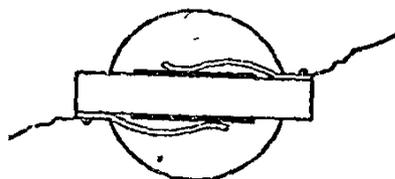
圖 二 十 八

最相宜，因自各室取出溶液時，不易引起錯誤。簡單而適用之銅庫會計可以秤約2吋之小結晶皿及正方形銅片兩張製之，此二銅片用黃銅簧夾持在硬木電極架上，電極架即放在皿上如29圖所示，此項裝置極易將電極夾住，毋須將端鈕銲接於銅片。上述三室電解池必須供以32伏特之電流。

方 法 庫會計之陰極頭次用蒸餾水及酒精洗之，用珊瑚鉗夾持陰極，燃附着之酒精，則陰極即可因熱而完全乾燥，放冷後權其重至十分之一毫克。

秤畢陰極後，將兩個帶蓋錐形瓶洗淨乾燥，並標明A, B以示區別，秤A瓶之重至百分之一克。

當一人操作上項手續時，他人可將電解池洗淨乾燥之，充以硝酸銀溶液，裝置儀器及詳細觀察電線之連結是否有誤。



圖二十九

將庫會計充以庫會計溶液殆滿，調整R令其阻力為最大。閉電鍵，記明時間，調整阻力使電流在0.01與0.02安培之間，通電流之時間應為兩小時，在此時期中，電流之強度應維持不變。

電解結束後，記明時間，閉彈簧夾，放出陽極部分之溶液，裝於錐形瓶A，並略用貯藏瓶中之硝酸銀沖洗陽極部分及陽極，洗液亦盛入A瓶中，閉鄰近陽極之彈簧夾，放出中間部分之液，盛入M瓶中，中間部分毋須沖洗。

由庫會計取出陰極，用水及酒精沖洗之，乾燥之，並權其重如上所述：

秤A瓶及其內容物至百分之一克。

當第一人秤瓶及陰極之重時，第二人可測定儲藏瓶中硝酸銀溶液及M瓶中硝酸銀之濃度，用標準KCNS 滴定之如下：

用少量欲分析之溶液沖洗25-c.c.之移液管，此小量摻乘後再取25-c.c.溶液之樣品，放入250-c.c.錐形瓶內，加50-c.c.蒸餾水及1-c.c.硫酸鐵銨溶液，然後將標準KCNS溶液由滴定管放入，直至初次永久紅色顯出為止，再做第二次核對之。

若儲藏瓶中之 Ag^+ 濃度與中間部分之 Ag^+ 濃度不同時，則已有擴散作用發生，結果將不準確。在秤定後同樣分析在A瓶內溶液。

在試驗完了之前將夾器及活栓開放，則器內溶液可流盡。

將庫會計溶液傾回適宜之儲藏瓶內。

記 錄

1c.c.標準硫代青酸鉀溶液等於..... g. Ag^+
 電解起始之時間.....
 電解完了之時間.....

電流強度	
電解後銅陰極之重量	
電解前銅陰極之重量	
陰極增重	
A 瓶加溶液之重量	
A 瓶之重量	
陽極溶液之重量	
滴 定		c.c.
儲藏溶液	
	
	
	平均
中間部分	
	
	
	平均
陽極部分	
	
	
	平均

計 算

1. 由庫侖計沉積銅之重量計算由陽極溶解銀的重量。
2. 由陽極溶液之總重量及分析，計算在陽極部分確有之 Ag^+ 量，假定此種溶液之密度為一。
3. 從儲藏液之分析計算於陽極溶液內原有之 Ag^+ 量，假定其密度亦為一。
4. 由 1. 2. 3 節所得之結果計算兩游子之遷移數。

實 驗 三 十 七

電動勢之測定 濃差電池

說 明 本實驗測定濃差電池的電動勢以定硝酸銀溶液之濃度，及氯化銀之溶解度。

欲精密測定電池之電動勢，避免電池之極化及因“RI降落”所致之電動勢降落，則電位計頗為合用。此器主要部分為一極均勻之阻力絲所繞妥之鼓，更輔以單線圈阻力，與此阻力線相串聯，經設計之結果，當一定值之電流通過此電路時，沿阻力線及線圈有一定之電位勢降低，每圈之阻力通常等於

電橋線之阻力。操縱選擇電鍵，即可插入任兩已給線間之電路，移動接觸器於數線之上，可接觸線上任何一點，故儀器上由零至最大值時之電位皆易精密的獲得，其精密程度能超過 0.1 毫伏特。

用此種方法，一未知電動勢可使之與沿電位計生成已知降低者相平衡以測定之，在記一讀數之前電位計電路內之電流值，必須調節適宜。其方法可將一標準電池（已知 E.M.F. 者）代替欲測定者連結之，使此器所示等於此已知之 E.M.F. 用外方未經校正之阻力調整之，直至與標準電池相串聯之電流計指示零讀為止。

單電位

金屬與其鹽溶液間之單電位，可用 Nernst 方程式計算：

$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{P}{p} \dots\dots\dots(1)$$

式中 E = 單電位，

R = 氣阻常數 8.316 joules/deg.，

n = 游子之價，

F = Faraday 數值即 96,500 庫倫，

p = 滲透壓力，

P = 電解液的壓力。

在測量單電位時，須用二電極(1)電極在密度之中者(2)已知 E.M.F. 之電極。作此項測定時，常可應用甘汞電極，其 E.M.F. 當充入 $\frac{N}{10}$ KCl 時為 0.3375 伏特，充入 1N KCl 時為 0.2830，充入飽和 KCl 時為 0.2488，以上均為在 20°C 時。當用甘汞電極時，測得之電位為單電位及甘汞電極電位之代數和。

濃差電池

一電池之兩極為同一金屬所組成，一極浸於較濃之該金屬所成鹽之溶液內，而他極浸於較稀之溶液內，此項電池謂之濃差電池，在此種電池中，

$$E = \frac{v}{u+v} \cdot \frac{2 \times 0.058}{n} \log \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中 $\frac{v}{u+v}$ = 陰游子之遷移數，(AgNO₃ 為 0.53)

n = 陽游子之價，

C₁ 及 C₂ = 兩種溶液之濃度，

α₁ 及 α₂ = 兩種溶液內鹽之電離度，

利用以上第(2)方程式可測定 (a) 一已知溶液之電離度如已知他溶液內之電離度，(b) 在未知濃度溶液內之游子濃度；(c) 不易溶解之鹽之溶解度。

儀 器 電位計，標準電池，1-10000 ohm 保險阻力，電流計，甘汞電池，5 個銀電極，電池相及電位計電路之節制電阻，雙極雙速電鍵，單極刀形電鍵，電鑰，50-c.c. 燒杯 100-c.c. 燒杯，通告器電線。約 N/100 AgNO₃，N/10 AgNO₃，N/5 AgNO₃，N/10 KCl，1N KCl，學生使用式之電位計，其接法如圖 30。圖31 為濃差電池。學生使用式電位計，於此實驗中使用之。

方 法 平衡電位計如下：放滑線指針 B 及選擇電鍵 A 以得相當於已知標準電池之 E.M.F. Weston 電池之 E 依在 20° 為 1.0138，其他溫度 t 時為 $E_t = E_{20} - 0.0000406(t - 20)$ 。關閉 S 並置 X 於“標準電池”位置之內，迅速按 K 視電流計之動向，調節可變電阻器，直至再按 K 時電流計不動為止。（注意電鑰 K 永勿放下，任何大小之電流通過標準電池，因為極化作用，要使其電位升高或降低）

(a) 測定 N/10 AgNO₃ 之電離度：

排列濃差電池，放較濃者於 L 位置，當量 KCl 於 50-c.c. 燒杯內，稀者於 R 位置。

用塊狀之金屬其結果往往不可靠，銀電極在使用前預先薄薄鍍一層電沉積的銀，其法可用硝化物鍍銀槽，每 100c.c. 溶液含 1.5g 的 AgNO₃ 與 1.5g 的 NaCN。保存數個電極在稀 AgNO₃ 內以保持均一。

裝備下列電池並測其電位。



(b) 未知濃度之銀鹽溶液之游子濃度測定

裝備並測定下列電池之電位：



(c) 測定 AgCl 之溶解度

裝備並測定下列電池之電位：

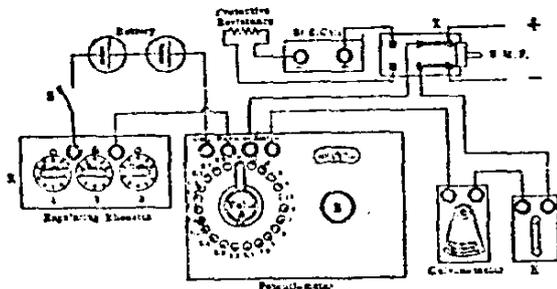
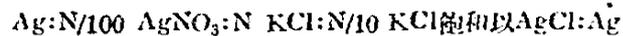


圖 三十

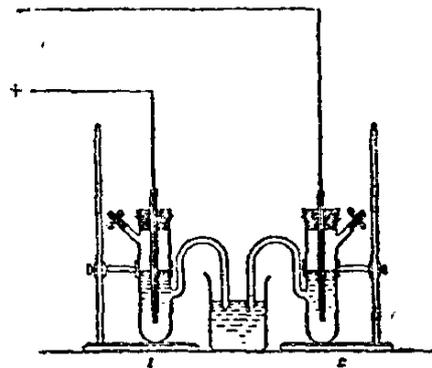


圖 三十一

含 N/10KCl 飽和以 AgCl 之半電池(half-cell)其製法可將 N/10KCl 充入電池，再加 N/5AgNO₃ 數滴

記 錄

- (a) 電池之 E.M.F. N/10 - N/100 AgNO₃
- (b) 電池之 E.M.F. N/x - N/100 AgNO₃
- (c) 電池之 E.M.F. N/100 AgNO₃ - 飽和 AgCl

問 題

1. 已知 N/100 AgNO₃ 之電離度為 0.93 計算 N/10 AgNO₃ 之電離度。
2. 計算未知濃度之 AgNO₃ 溶液中之游子濃度 (αC)
3. 設 AgCl 飽和溶液完全電離，試求 AgCl 之溶解度 (以 mols/l 表之) 及溶解度積數。

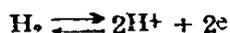
實 驗 三 十 八

氫游子濃度 電計滴定

說 明 本實驗用電計法測氫游子濃度，應用此項方法於酸鹼之滴定，並觀察數種指示劑之變色點。

在上一實驗中曾說明一金屬及其一種鹽之溶液間之單電位為其金屬游子濃度之函數，同理，氫電極與一水溶液間之單電位為該溶液中氫游子濃度之函數。

氫電極為一小片之鎂葉或金葉，上覆以鎳黑並用氫氣飽和之，飽和之法可將鎂葉用穿孔玻套圍繞之，使純氫由此徐徐通過，電極處之反應可以下式表之：



使用氫電極時，恒與甘汞電極合併之如下列之電池式樣：甘汞電極 (含當量 KCl) || 所試溶液 || 氫電極，其 E.M.F. 由下式表之：

$$\text{E.M.F.} = 0.283 + 0.059 \text{ pH}$$

式中 $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$

應用實測之 E.M.F. 與氫游子濃度之關係，則水解之測定，中和反應之進行，以及指示劑變色時 pH 值之測定，皆可用氫電極求之，其理甚明。

儀 器 在實驗37中所用電位計及其附帶裝置，可以下述簡單裝備代替之：標準電池，當量 KCl 甘汞電極，氫電極，滑線電位計 (3 ohm 阻力)，電池 (2 volts)，調節電阻 (約 10 ohm)，單極單連電鍵，單極變速電鍵，活動電流計，電綫，滑動接觸，Kipp 式氫氣發生器及洗瓶，電動機及攪拌

裝置，鐵架與鐵夾，滴定管兩枝，25-cc 移液管，150-c.c. 燒杯，量筒，儲藏瓶內容 N/10 之 HCl, CH₃COOH, NaOH, 與 NH₂OH, N/5 Na₂CO₃, 指示劑溶液 (甲燒橙，酚酞，Cochineal)。

裝置儀器如第32圖，電池B供給電流於電位計線，可用兩個乾電池組成之，如用兩個愛迪生電池或一個鉛板蓄電池，則更相宜。電池及電位計線 MN 之電路中，有電鍵 S，調節電阻 E。甘汞電極 C 及標準電池 W 之陽極皆連至電位計線的正端 M。標準電池之陰極及氫電極 H 皆連至雙連電鍵 D 之外側接觸，電流計 G 的一端連接於電鍵 D 之中央端鈕，電流計之他端，則經電輪 K 連於滑動接觸 P。

鐵台上鐵夾所夾持之電動機，攪拌裝置，甘汞電極，氫電極，及滴定管皆未表明於圖。Kipp 氫氣發生器 (或貯氣筒) 與洗瓶亦經省略，如用 Kipp 式儀器須選無砷之錳及無砷之酸。

註。Quinhydrone 電極類適用於 pH 值小於 8 時，此電極包括一鎢絲或一金絲，浸於 N/200 Quinhydrone 溶液中，這種電極無需氫氣氣流。

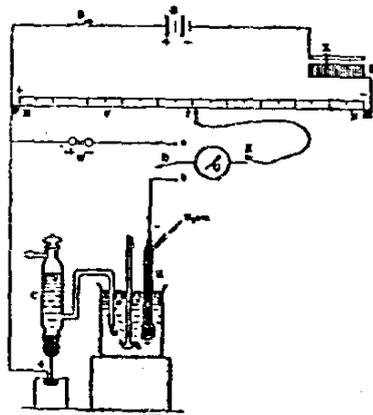


圖 三十二

方法 用電位計實測電動勢時，須先知幾通過滑線接正部份之電位降低。在 20°C 時標準錳電池之 E.M.F. 為 1.0186 volt，(溫度係度在 15° 與 25° 之間等於 -0.0004/度)。所以滑動接觸，若放在 50.93cm 處之 P 點 (室溫 20°C)，電位計電路內之電流經適當調整使滑線上 MP 間之電位降落等於標準電池之電位，則滑線上，從 M 至任何一點 p 每一厘米相當 0.02 volt 之電位。

為調整電位計電路內之電流起見，連電鍵 D 於 a 位置，俾與標準電池相接。關閉 S，置 P 於適宜之讀數處 (50.93)，再關閉電輪 K，但僅可輕輕接觸片刻，注視電流計之指針向何方轉動。注意不可使大量電流經過標準電池，否則其 E.M.F. 將改變。變動接觸點 X，再關閉電流計之電輪 K，如此觀察多次，直至 X 點調節合宜，即當 K 關閉時電流計之指針不動為止，此際沿 MP 之電位降低等於標準電池之 E.M.F.

電位計電路之電流既已調整，即可進而測量含有氫游子之溶液所生之 E.M.F. 當甘汞電極之支管及氫電極皆浸於該溶液中時。

A. 用 HCl 滴定 NaOH.

移開滴定用燒杯下之墊木，取出燒杯，傾出其中之液，用蒸餾水洗滌，同時小心沖洗電極及攪拌裝置。

將燒杯復置原位，加入 25c.c. 蒸餾水，用移液管送入 25c.c. N/10 NaOH，再加入甲燒橙兩滴。洗滌燒杯及氫電極時，動作要敏捷，如此不至將氫電極曝露於空氣中之時間過長。用 N/10 HCl，及

N/10 NaOH 各充滿一滴定管。

令攪拌器動作，並將活潑的氫氣氣流通過電極。

連電鍵 D 於 b 之位置，於是氫電極即與滑動接觸 P 相連。搖 K 片刻，調節 P 的位置，直至當 K 電鍵關閉時，電流計不動為止。避免大量電流經過“氣串”(Gas chain) 否則將起極化作用。

記錄 P 之位置，連續做間隔半分鐘之讀數，直至得到恒定值。

從滴定管加入 5c.c. 的 HCl 則得一新值。繼續加酸，測定加入 10, 15, 18, 21, 22.5, 23, 23.6, 24, 24.2, 24.3, ..., 26.4, 26.5, 27, 27.5, 28, 29, 30c.c. 後之電位。注意指示劑第一次及第二次之變色。

B. 用 HCl 滴定 NH_4OH 。

置電鍵 D 於 a 之位置，活動接觸 P 於 50.93 處，檢視是否需要重複調整接觸點 X 之地位方可仍如前述情形。

將玻璃杯，電極及攪拌器沖洗後，放入 25c.c. 蒸餾水及精確量得之 25c.c. N/10 NH_4OH 於燒杯中，加入兩滴 Cochineal 指示劑。

照 A 節實驗之，同時記錄加入酸之體積及電位計讀數。注意指示劑之變色點。

C. 用 NaOH 滴定醋酸。

校正電位計之電流，杯中之液換以 25c.c. 蒸餾水，及 25c.c. 醋酸。

加入兩滴酚酞後，此時由第二支滴定管放入 N/10 NaOH。

記錄容積及電位計讀數如前，注意永久淡桃紅色初顯於燒杯內時所加 N/10 NaOH 之體積。

D. 用 HCl 滴定 Na_2CO_3 。

放入 25c.c. N/5 之 Na_2CO_3 溶液及 25c.c. 之水於玻璃杯內，更加數滴酚酞溶液。

用 N/10 HCl 滴定，直至溶液無色，然後加甲基橙再滴定至酸性。注意指示劑之變色點，記錄容積及電位計讀數。

計 算

1. 電位計讀數乘以 0.02 即得 E.M.F.

2. 計算各種情形時之 pH 值應用對於下列電池

甘汞電極 (含當量 KCl) || 溶液 || 氫電極

之方程式

$$\text{E.M.F.} = 0.283 + 0.0591 \text{pH.}$$

或由 pH-E.M.F. 曲線 (圖三十三)，得 pH 之近似值。

3. 繪圖表示每次滴定时加入試劑之 c.c. 數與 pH 之關係，注意中和點 (pH=7) 及指示劑變色點。

4. 如果指示劑在“中和點”不變色，試解釋之。

定為一定之值，使指示劑僅部份的變為紅色狀態，其顏色之深淺可與標準樣相比，故變為桃紅色之酚酞量可估計之，代入以上公式可計算指示劑常數。

緩衝溶液：

在理論上將適量之酸或鹽基溶於水中，即可配製所需任何 pH 值之溶液，但此項溶液實際不能保存，因氣體的溶解及由玻璃容器浸出小量的鹼類，遂致影響其 pH 值。

配製此類溶液，恒用緩衝鹽類，先使配製溶液之總酸度或鹼度比所需者略大，然後加入一種適當之化合物，通常為具有公共游子之鹽類以減低其電離度使達所需之 pH 值。如將緩衝之弱酸或鹼之微量解離省略則可寫如下式：

若弱酸被其鹽緩衝時，則

$$(\text{H}^+) = \frac{(\text{HA})}{(\text{A}^-)} \times K_{\text{HA}}$$

式中 (HA) 為酸之濃度，

(A⁻) 為由鹽之解離所生陽向游子之濃度，

K_{HA} 為酸之游子乘積，

若弱鹽基被其鹽緩衝時，則

$$(\text{OH}^-) = \frac{1 \times 10^{-14}}{(\text{H}^+)} = \frac{(\text{BOH})}{(\text{C}^+)} \times K_{\text{BOH}}$$

式中 C⁺ 為由緩衝鹽之解離所生陰向游子之濃度。

用指示劑測定氫游子濃度：

指示劑並不在一定 pH 值時忽然變色，僅在一定氫游子濃度範圍之內漸變其色及色深，此項範圍視指示劑而異其值，在此可用範圍內之各 pH 值謂之指示劑之範圍，如酚酞顏色之改變在 pH 值 8.3 與 10.0 之間，則謂其範圍為 8.3-10.0。如果做一組比色液，用酚酞為指示劑，配妥 pH 值由 8.3 至 10 各不同等級的溶液，即可藉比色測定一未知溶液之 pH 值（在酚酞範圍之內）。測定時須加等量之指示劑，將所試之樣品與標準比色組中各液相比而得，準確度約為 0.2pH。

可用之指示劑頗多，其範圍可由最低 0.1pH 至最高 13.0 pH。經精細選擇，可棄去其大部，而所餘者足敷測定氫游子有用範圍內之應用，以下所示，即為一例：

指 示 劑	範 圍	色	$-\log K_1$	溶液組成* 百分率
1. Thymol blue	1.2 ~ 2.8	紅—黃	1.5	0.04
2. Bromphenol blue	3.0 ~ 4.6	黃—藍	3.98	0.04
3. Chlorphenol red	4.3 ~ 6.4	黃—紅	5.98	0.04
4. Bromthymol blue	6.0 ~ 7.6	黃—藍	7.0	0.04
5. Phenol red or Cresol red	6.8 ~ 8.4 7.2 ~ 8.8	黃—紅 黃—紅	7.9 8.5	0.02 0.02
6. Phenolphthalein	8.3 ~ 10.0	無色—紅	9.7	0.02
7. Alizarine yellow R	10.1 ~ 12.1	無色—黃	0.01

*指示劑溶液之配製，通常用 0.1g 之指示劑溶於 50c.c. 95% 之酒精中。配 0.04% 之指示劑溶液，取上項配製之溶液 10c.c. 混以 40c.c. 水。配 0.02% 指示劑溶液，取 5c.c. 原液加水 45c.c.。配 0.01% 者取 2.5c.c. 原液加水 47.5c.c.。

用指示劑測定水解度：

此實驗用兩種不同方法測定水解度。

第一法 加 NaOH 於硼酸，直至其溶液之 pH 值在酚酞之範圍內，然後測定硼酸鈉之水解度，水解常數，及硼酸之游子乘積。記硼酸及 NaOH 之用量。

當溶液之 pH 值已在酚酞之範圍內時，仍有過量之硼酸存在。假定溶液很稀，足使加入之鹽基游離硼酸根游子，則以 a 代表未分離之 HBO_2 之當量數，b 代表所加之 NaOH，可得

$$b/a = \frac{(\text{BO}_2^-)}{(\text{HBO}_2)} \quad (1)$$

硼酸之電離方程式為：

$$K_{\text{HA}} = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{BO}_2^-)}{(\text{HBO}_2)} \quad (2)$$

將 (1) 式代入 (2) 式即得，

$$K_{\text{HA}} = (\text{H}^+) b/a \quad (3)$$

此式中 (H^+) ，a 及 b 皆可測得。

弱酸強鹽基所成之鹽之水解常數 K_{H} 為：

$$K_{\text{H}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}} = \frac{\alpha_b}{\alpha_s} \cdot \frac{x^2}{(1-x)V} \quad (4)$$

式中 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 為水之游子乘積，

α_b 及 α_s 為鹽基及鹽之解離度（假定其值皆等於一），

x = 水解度，

V = 含有一當量鹽所需之溶液升數。

第二法 用指示劑求水解度僅為測定已知濃度之鹽溶液中之氫游子濃度，其水解常數之方程式已見前 (4) 式。

若鹽起水解而生強酸弱鹽基，則氫游子濃度，酸之陽向游子濃度，及弱鹽基之濃度均為 x/V 。因 V 為已知，所以測氫游子濃度，即能計算 x 。

若鹽起水解而生強鹽基及弱酸，則

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{1 \times 10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}$$

儀器 變深比色計（或六支 Nessler 管，或六支均勻的 6×1 吋的試管亦可應用），100-c.c.

量瓶八個，滴定管二支，5-c.c. Mohr 移液管一支，10-c.c.，25-c.c. 50-c.c. 移液管各一，試管十二支，試管架一。

飽和酚酞水溶液，在第88頁所列之七種指示劑溶液，N/10 NH_4Cl ，N/10 NH_4OH ，10%NaOH，N/10 HBO_2 ，N/10 NaOH， $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ， NH_4Cl ， Na_2CO_3 ，KCN，NaAc。

緩衝液：附錄第 14 表所列之六種儲藏溶液，俾學生可以自配所需之緩衝溶液。

方 法：

A. 指示劑常數：

用五個 100-c.c. 量瓶分別加入恰為 1,2,3,4,5c.c. 的飽和酚酞溶液，再各加入約 75 c.c. 之蒸餾水，及 0.5 c.c. 10 % NaOH，然後再加水稀釋至瓶頸刻度。以上配製一組新鮮的比色標準標樣，標明 1 至 5 號（註：如用變深比色計僅須配製 No.5 之標準標樣）。

配製一緩衝溶液，含 50 c.c. N/10 NH_4Cl ，10 c.c. N/10 NH_4OH ，與 40 c.c. 酚酞溶液，與標準者比較色之深淺，可用比色計，Nessler 管，或均勻之試管。若無比色計，則選其色澤最相近之兩管比較之，儘可能的以求準確之估計。觀察時溶液之深度須相同。

將結果記入記錄中。

B. 磷酸鈉之水解（第一法）：

置 25 c.c. N/10 之磷酸於 100-c.c. 量瓶內，加 40 c.c. 指示劑溶液，用 N/10 之 NaOH 滴定之，直至指示劑之桃紅色介於 A 節比色組之範圍內。充水至瓶頸之刻度，搖動均勻後置此溶液於比色管與標準者相比，記錄所得之結果，並記錄所用 NaOH 之容積，

C. 未知氫游子濃度之測定：

在用指示劑精確測定一未知溶液之 pH 值以前，必須確知何種指示劑包括未知溶液之 pH 於其範圍內。這步工作，應先將 5 c.c. 溶液置一小試管中，加 3 滴 No.4 之指示劑，注意指示劑所指示者為醞色或鹼色。如為鹼色，則繼續試以 Nos. 5,6,7，直至找到適宜的一種。如為醞色則試以 Nos. 3,2,1。

當已測出應當採用之指示劑後，再配與其範圍相當之緩衝溶液，可參考附錄第 14 表配製之。將所需之緩衝溶液各 10 c.c. 置入已加標記之各小試管中，各加 0.5c.c. 指示劑。

在同樣試管中加入 10 c.c. 未知溶液，及 0.5 c.c. 指示劑。溶液之 pH 值，可將所得之顏色與緩衝溶液中指示劑之顏色相比測得之。記錄 pH 值。

D. 水解之測定（第二法）：

配製指定為供試用之鹽之稀溶液（如 M/100）照 C 節方法測定其 pH。 記錄結果。

記 錄

A. 指示劑常數，

用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液比色相同之標準標樣：.....

呈紅色狀酚藍之 c.c. 數:

全量酚藍之 c.c. 數:

轉變為桃紅色之百分率:

氫游子濃度 (計算而得):

K_1

B. 硼酸鈉之水解:

所用硼酸之體積:

所用 NaOH 之體積:

比色相同之標樣:

呈紅色狀酚藍之 c.c. 數:

全量酚藍之 c.c. 數:

轉變之百分率:

氫游子濃度 (測定者):

HBO_2 之電離常數 K_{HA} :

$NaBO_2$ 之水解常數 K_H :

水解百分率, x :

C. pH 值之測定。溶液之標號: 取用之指示劑:

範圍: 求得之 pH 值: H^+ 濃度:

D. 水解, 第二法。所用之鹽:

濃 度:

指 示 劑: 範 圍:

求得之 pH 值: H^+ 濃度:

OH^- 濃度:

水解度, x :

求得之 K_H :

K_{HA} 或 K_{BOH} :

計 算

1. 計算 NH_4OH-NH_4Cl 緩衝溶液中之氫游子濃度, 並測定酚藍之指示劑常數, 參考附錄之第15, 第16兩表。

2. 由 HBO_2-NaOH 滴定, 測定氫游子濃度, 並計算硼酸之電離常數, 硼酸鈉之水解常數及其水解度。

3. 計算D節中鹽之水解度，及水解常數，並計算相關之弱酸或弱鹼之電離常數。

實 驗 四 十

微量液體之沸點測定

說 明 當液體之蒸氣壓力等於外界大氣壓力時即為該壓力下之沸點，標準沸點乃大氣壓力等於 760 mm 時之沸點，本實驗應用微量測沸點器測定微量液體之沸點，再推算標準壓力(760mm)時之沸點，當壓力變化不大時，沸點因壓力而改變之關係可以下式表之：

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{RT^2}{Lp}$$

式中 ΔT = 壓力增 Δp 時之沸點增高量，

R = 1.987 卡，

L = 克分子氣化熱，以卡表之，

T = 壓力為 p 時之沸點，以絕對溫度表之。

為簡便計，上式可寫作

$$\Delta T = \frac{T}{L} \times \frac{R}{p} \times T^2 \times \Delta p$$

由脫勞頓定則 (Frouton Rule)， $\frac{L}{T}$ 之值約等於 21，則在 760 mm 壓力附近時

$$\Delta T = 0.00012 T^2 \Delta p$$

儀 器 微量測沸點器；苯，四氯化碳，等液體。

方 法 如圖所34示為微量測沸點器，先將欲測之液體裝於球形部分。裝入之法，可將球形部分在燈焰上面稍高之處熱之，然後將毛細管下端插入欲裝入之液體表面下，當球形部分冷卻時，

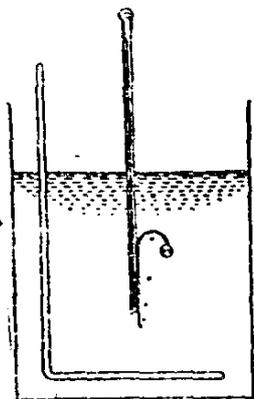


圖 三 十 四

自可將液體吸入，依圖所示將此毛細管部分轉於溫度計，使沒入玻璃杯內之水（或其他透明液體）中，杯內液體須擇其與所測液體不能混合且沸點較高者。

徐徐增高杯內水之溫度，待達到所測液體之沸點時，即有氣泡自毛細管連續噴出，將溫度略為降低，氣泡即停止發生，如再增高溫度少許，當復見氣泡噴出，記錄氣泡發生與停止之溫度。平均之即為液體在此壓力時之沸點，作同樣實驗數次，取其平均值，記當時之大氣壓力，及毛細管管口離液面之距離，以為改正壓力之用。

用他種液體數種，照上法測其沸點。

記 錄

大氣壓力 = mm

毛細管管口離液面之距離 = mm

壓力之改正數 = mm

改正後之蒸氣壓力 = mm

所測液名	氣泡噴出時之溫度	氣泡停止時之溫度	沸點	平均	壓力	標準壓力之沸點

問 題

1. 若大氣壓力小於標準壓力，試設計一法直接測定標準沸點。
2. 如何應用本實驗以便測定一液體之氣化熱。

附 錄

參 考 書 藉

1. 伍況甫：物理化學大綱。
2. 薛德爾：理論化學精義。
3. 太陽堂：物理化學。
4. 三宅三郎：工業物理化學。
5. 千谷利三：一般物理化學。

6. 松野吉松：理論化學實驗法。
7. A. J. Mee: Physical Chemistry.
8. Getman & Daniels: Outlines of Theoretical Chemistry.
9. James Walker: Introduction to Physical Chemistry.
10. Millard: Physical Chemistry for Colleges.
11. Noyes & Sherrill: Chemical Principles.
12. Taylor: Treatise on Physical Chemistry.
13. Daniels, Mathews, & Williams: Experimental Physical Chemistry.
14. Davison & Klooster: Laboratory Manual of Physical Chemistry.
15. Findlay: Practical Physical Chemistry.
16. Livingston: Physico Chemical Experiments.
17. Reilly & Rae: Physico Chemical Methods.
18. Traube: Physico Chemical Methods.
19. Hodgman: Handbook of Chemistry & Physics.
20. Langes: Handbook of Chemistry.
21. Perry: Chemical Engineers Handbook.
22. International Critical Tables, Vols I-VI.

表

表 一
水蒸汽壓力 (mm)
低 溫

4°	6.1	19°	18.5
5	6.5	20	17.539
6	7.0	21	18.7
7	7.5	22	19.8
8	8.0	23	21.1
9	8.6	24	22.4
10	9.2	25	23.783
11	9.8	26	25.2
12	10.5	27	26.7
13	11.2	28	28.4
14	12.0	29	30.1
15	12.8	30	31.8
16	13.6	31	33.7
17	14.5	32	35.7
18	15.5	33	37.7

表 二
水蒸汽壓力 (mm)
高 溫

沸 點	壓 力	沸 點	壓 力
90	528.0	97	682.1
91	549.3	98	707.3
92	567.2	99	733.3
93	588.8	100	760.0
94	611.0	101	787.8
95	634.0	102	818.0
96	657.7	103	845.3
97	692.1	104	875.4

表 三
水之折射率 (鈉光)

溫 度	折 射 率	溫 度	折 射 率
0	1.33395	22	1.33285
5	1.33393	23	1.33274
10	1.33393	24	1.33264
15	1.33391	25	1.33254
16	1.33390	26	1.33243
17	1.33388	27	1.33231
18	1.33386	28	1.33219
19	1.33385	29	1.33208
20	1.33383	30	1.33192
21	1.33292		

表 四
液 體 之 密 度
A. 水

0°	13.5956	8	13.5759	15	13.5586	40	13.4974
1	13.5951	9	13.5734	16	13.5562	50	13.4751
2	13.5947	10	13.5708	17	13.5537	60	13.4493
3	13.5942	11	13.5685	18	13.5513	70	13.4246
4	13.5937	12	13.5660	19	13.5489	80	13.4005
5	13.5933	13	13.5635	20	13.5463	90	13.3784
6	13.5929	14	13.5611	30	13.5218	100	13.3524
7	13.5783						

B. 水							
0°	0.9999	5	1.0000	16	0.9997	60	0.9333
1	0.9998	6	1.0000	20	0.9982	70	0.9776
2	1.0000	7	0.9999	30	0.9957	80	0.9719
3	1.0000	8	0.9999	40	0.9923	90	0.9655
4	1.0000	9	0.9993	50	0.9891	100	0.9596
C. 硝基苯							
0°	1.224	30	1.184	60	1.164	90	1.133
10	1.214	40	1.184	70	1.154	100	1.123
20	1.204	50	1.174	80	1.143		
D. 氯苯							
0°	1.128	30	1.085	60	1.082	90	1.029
10	1.117	40	1.084	70	1.051	100	1.018
20	1.108	50	1.073	80	1.040		
E. 溴苯							
0°	1.520	30	1.490	60	1.440	90	1.400
10	1.507	40	1.467	70	1.427	100	1.387
20	1.494	50	1.453	80	1.413		
F. 四氯化碳							
0°	1.832	30	1.576	50	1.533	70	1.494
10	1.815	40	1.555	60	1.516	78	1.490
20	1.597						

表 五
米點常數 (每 100 克溶劑)

物	質	水 (760 mm) 點	米 點 常 數
水 醋 苯 苯 酚	酸 醇	0°	18.6°
		17	89
		5.5	51.2
		80.1	69
		39	70

表 六
沸點常數 (每 100 克溶劑)

物	質	沸 (760 mm) 點	沸 點 常 數
水 醋 苯 四 三 乙 乙	酸 醇 化 甲 烷 乙 醇	100°	5.2°
		118.5	32.3
		80.15	25.8
		79.5	50.5
		60.2	38.4
		34.4	22.1
		77.1	29.0

表 七

鹽酸之密度，百分率（每溶液100克中 HCl 克數）及當量濃度

d_4^{25}	%HCl	N	d_4^{25}	%HCl	N
1.000	0.16	0.044	1.100	20.01	6.035
1.005	1.15	0.317	1.105	20.87	6.354
1.010	2.14	0.593	1.110	21.92	6.671
1.015	3.12	0.868	1.115	22.88	6.989
1.020	4.13	1.155	1.120	23.92	7.315
1.025	5.15	1.447	1.125	24.78	7.644
1.030	6.15	1.737	1.130	25.75	7.978
1.035	7.15	2.029	1.135	25.70	8.309
1.040	8.16	2.327	1.140	27.66	8.648
1.045	9.16	2.625	1.145	28.91	8.992
1.050	10.17	2.928	1.150	29.57	9.324
1.055	11.18	3.234	1.155	30.55	9.675
1.060	12.19	3.543	1.160	31.52	10.03
1.065	13.19	3.852	1.165	32.49	10.33
1.070	14.17	4.157	1.170	33.48	10.73
1.075	15.16	4.470	1.175	34.42	11.09
1.080	16.15	4.782	1.180	35.39	11.45
1.085	17.13	5.096	1.185	35.31	11.81
1.090	18.11	5.413	1.190	37.23	12.15
1.095	19.09	5.723	1.195	38.18	12.50
1.100	20.01	6.035	1.200	39.11	12.87

表 八

室溫時數種物質之密度及比熱

物 質	密 度	比 熱
玻璃	2.5	0.18
汞	13.5	0.034
黃銅	8.5	0.094
銅	8.8	0.092
金	19.3	0.0315
鐵	7.85	0.115
鋁	2.7	0.109
鉛	11.3	0.032
鋼	0.118
銀	10.53	0.055

表 九

$\frac{N}{50}$ KCl 之比電導
(每升溶液含 1.492 克)

溫 度	比 電 導	溫 度	比 電 導
10°	0.001521	24°	0.002712
15	0.002243	25	0.002765
18	0.002397	26	0.002918
20	0.002501	30	0.003036

表 十

25° 時弱酸在無限稀薄時之當量電導

醋酸	333	草酸	422.7
苯甲酸	331	琥珀酸	331
吡啶酸	373.5		

表 十一

18° 時陰向游子之遷移數

	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{1}$
AgNO ₃	.471	.471	.465
KNO ₃	—	.502	—
KCl	.495	.495	—
HNO ₃	—	.355	—
HCl	.333	.335	—
CuSO ₄	.375	.373	.350
H ₂ SO ₄	.324	.324	—

18° 時游子之最大電導

Na ⁺	43.5	Cu ⁺⁺	46.0
Ag ⁺	54.3	Cl ⁻	65.5
K ⁺	64.8	NO ₃ ⁻	61.7
H ⁺	315.0	SO ₄ ⁻⁻	63.0

表 十 二

氣壓計讀數換算為 0° 之讀數

當水銀柱之高度用玻璃或黃銅刻度尺度量時，此長度在 0° 時正確，當溫度為 1° 時，須從下表查得相當於實測時之溫度及高度應施改正之值，自讀數減去之。

玻璃刻度尺					黃銅刻度尺						
溫度	氣壓計讀數 (mm)					溫度	氣壓計讀數				
	749	750	760	770	780		740	750	760	770	780
1°	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	1°	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13
2	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	2	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25
3	0.33	0.33	0.33	0.40	0.41	3	0.38	0.37	0.37	0.38	0.38
4	0.51	0.52	0.53	0.53	0.54	4	0.43	0.49	0.50	0.50	0.51
5	0.64	0.65	0.65	0.67	0.63	5	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64
6	0.77	0.78	0.79	0.80	0.81	6	0.72	0.73	0.74	0.75	0.76
7	0.90	0.91	0.92	0.93	0.95	7	0.85	0.86	0.87	0.88	0.89
8	1.02	1.04	1.05	1.07	1.03	8	0.97	0.98	0.99	1.01	1.02
9	1.15	1.17	1.18	1.20	1.21	9	1.09	1.10	1.12	1.13	1.15
10	1.28	1.30	1.31	1.33	1.35	10	1.21	1.22	1.24	1.26	1.27
11	1.41	1.43	1.45	1.46	1.48	11	1.33	1.35	1.36	1.38	1.40
12	1.53	1.53	1.58	1.60	1.62	12	1.45	1.47	1.49	1.51	1.53
13	1.66	1.69	1.71	1.73	1.75	13	1.57	1.59	1.61	1.63	1.65
14	1.79	1.81	1.84	1.86	1.88	14	1.69	1.71	1.73	1.76	1.78
15	1.92	1.94	1.97	2.00	2.02	15	1.81	1.83	1.86	1.88	1.91
16	2.05	2.07	2.10	2.13	2.16	16	1.93	1.95	1.98	2.01	2.03
17	2.17	2.20	2.23	2.26	2.29	17	2.05	2.03	2.10	2.13	2.16
18	2.30	2.33	2.36	2.39	2.43	18	2.17	2.20	2.23	2.26	2.29
19	2.43	2.46	2.49	2.53	2.56	19	2.29	2.32	2.35	2.38	2.41
20	2.56	2.59	2.62	2.65	2.69	20	2.41	2.44	2.47	2.51	2.54
21	2.68	2.72	2.76	2.79	2.83	21	2.53	2.56	2.60	2.63	2.67
22	2.81	2.85	2.89	2.92	2.96	22	2.65	2.69	2.72	2.76	2.79
23	2.94	2.98	3.02	3.06	3.10	23	2.77	2.81	2.84	2.88	2.92
24	3.06	3.11	3.15	3.19	3.23	24	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05
25	3.19	3.23	3.28	3.32	3.36	25	3.01	3.05	3.09	3.13	3.17
26	3.32	3.36	3.41	3.45	3.50	26	3.13	3.17	3.21	3.26	3.30
27	3.45	3.49	3.54	3.59	3.63	27	3.25	3.29	3.34	3.38	3.42
28	3.57	3.62	3.67	3.72	3.77	28	3.37	3.41	3.46	3.51	3.55
29	3.70	3.75	3.80	3.85	3.90	29	3.49	3.54	3.58	3.63	3.68
30	3.83	3.88	3.93	3.98	4.03	30	3.61	3.66	3.71	3.75	3.80

表 十 三
水之絕對粘滯性
(單位爲泊)

溫 度	絕對粘滯性	溫 度	絕對粘滯性
0	0.0179	40	0.0068
5	0.0152	50	0.0055
10	0.0131	60	0.0047
15	0.0114	70	0.0041
20	0.0101	80	0.0038
25	0.0093	90	0.0032
30	0.0080	100	0.0028

表 十 四
緩 衝 溶 液

pH	0.2M Na_2HPO_4	0.1 M 檸檬酸	pH	0.2M Na_2HPO_4	0.1 M 檸檬酸
	cc.	cc.		cc.	cc.
2.2	0.40	19.60	5.2	10.72	9.28
2.4	1.24	18.76	5.4	11.15	8.85
2.6	2.18	17.82	5.6	11.60	8.40
2.8	3.17	16.83	5.8	12.09	7.91
3.0	4.11	15.89	6.0	12.63	7.37
3.2	4.94	15.06	6.2	13.22	6.78
3.4	5.70	14.30	6.4	13.85	6.15
3.6	6.44	13.56	6.6	14.55	5.45
3.8	7.10	12.90	6.8	15.45	4.55
4.0	7.71	12.29	7.0	16.47	3.53
4.2	8.28	11.72	7.2	17.39	2.61
4.4	8.82	11.18	7.4	18.17	1.83
4.6	9.35	10.65	7.6	18.73	1.27
4.8	9.89	10.14	7.8	19.15	0.85
5.0	10.32	9.70	8.0	19.45	0.55

硼酸鹽：12.404g, H₃BO₃ + 100c.c.N NaOH (每升)

HCl : $\frac{1}{10}$ N

pH	硼酸鹽(c.c.)	HCl(c.c.)	pH	硼酸鹽(c.c.)	HCl(c.c.)
7.61	5.25	4.75	8.79	7.5	2.5
7.93	5.5	4.5	8.99	8.0	2.0
8.13	5.75	4.25	8.99	8.5	1.5
8.27	6.0	4.0	9.15	9.5	0.5
8.49	6.5	3.5	9.23	10.0	0.0
8.67	7.0	3.0			

溶液 A: 每升含 Na₂CO₃ 5.3 克

溶液 B: 每升含 Na₂B₄O₇·10H₂O 19.10 克

pH	溶液 A	溶液 B	pH	溶液 A	溶液 B
9.2	0.0	103.0	10.2	82.15	17.85
9.4	35.7	64.3	10.4	86.9	13.1
9.6	55.5	44.5	10.6	91.5	8.5
9.8	66.7	33.3	10.8	94.75	5.25
10.0	75.4	24.6	11.0	97.3	2.7

表 十 五

水之電離常數 K_w

溫 度	K _w × 10 ⁻¹⁴	溫 度	K _w × 10 ⁻¹⁴
0	0.1	30	1.5
10	0.3	50	6.0
15	0.45	75	17
20	0.7	100	55
25	1.0		

表 十 六

弱鹼之電離常數 K_b (25°C)

鹼	K _b	鹼	K _b
NH ₄ OH	1.8 × 10 ⁻⁵	NH ₂ OH	1.0 × 10 ⁻⁸
C ₆ H ₅ NH ₂	3.5 × 10 ⁻¹⁰	CH ₃ NH ₂	4.0 × 10 ⁻⁴
CO(NH ₂) ₂	1.5 × 10 ⁻¹⁴	C ₂ H ₅ N	1.4 × 10 ⁻⁹
(C ₂ H ₅) ₂ NH	5.0 × 10 ⁻⁴	(CH ₃) ₃ N	6.5 × 10 ⁻⁵
N ₂ H ₄	3.0 × 10 ⁻⁶		

表 十 七

弱酸之電離常數 K_a 及 pK 值 (25°)

一 鹽 基 酸	K_a	pK								
CH_3COOH	1.81×10^{-5}	4.74	註 $pK = -\log K_a$ $pK_1 = -\log K_1$ $pK_2 = -\log K_2$ $pK_3 = -\log K_3$							
C_6H_5COOH	6.2×10^{-5}	4.21								
CH_2CNOOH	3.65×10^{-3}	2.44								
$HCOOH$	2.1×10^{-4}	3.68								
$CH_2OHCOOH$	1.49×10^{-4}	3.83								
HCN	1.3×10^{-9}	8.89								
$CH_3CHOHCOOH$	1.33×10^{-4}	3.87								
$CH_2ClCOOH$	1.52×10^{-3}	2.82								
HNO_2	4.6×10^{-4}	3.34								
C_6H_5OH	1.06×10^{-10}	9.97								
$C_6H_4(OH)COOH$	1.0×10^{-3}	3.0								
二 鹽 基 酸	K_1	pK_1					K_2	pK_2		
H_2CO_3	3.5×10^{-7}	6.46					6.0×10^{-11}	10.22		
H_2S	9.1×10^{-8}	7.04	1.0×10^{-15}	15.0						
$C_4H_4O_4$	1.17×10^{-2}	1.93	2.8×10^{-7}	6.55						
$H_2C_2O_4$	3.8×10^{-2}	1.42	4.9×10^{-5}	4.31						
$C_6H_4(COOH)_2(O)$	1.3×10^{-3}	2.89	3.9×10^{-6}	5.41						
$COOHCH_2CH_2COOH$	6.65×10^{-5}	4.18	2.7×10^{-6}	5.57						
$H_2C_4H_4O_6$	1.5×10^{-3}	2.82	9.7×10^{-5}	4.01						
三 鹽 基 酸	K_1	pK_1	K_2	pK_2	K_3	pK_3				
H_3BO_3	7.0×10^{-10}	9.16								
$H_3C_6H_5O_7$	8.0×10^{-4}	3.10	1.77×10^{-5}	4.75	3.9×10^{-7}	6.41				
H_3PO_4	9.0×10^{-3}	2.05	1.4×10^{-7}	6.85	2.7×10^{-12}	11.57				

表 十 八

數種液體之表面張力

物 質	表 面 張 力 (達因/厘米)					
	0°	10°	20°	30°	40°	50°
水	75.64	74.22	72.75	71.18	69.55	67.91
乙 醇	24.05	23.14	22.27	21.43	20.60	19.83
乙 酸 乙 酯	26.5	—	23.9	—	—	20.2
四 氯 化 矽	—	28.00	26.77	25.53	—	23.14
二 乙 硫	—	—	17.01	—	—	13.47
汞	31.53	30.22	28.88	27.56	26.26	24.93

表十九
加 熱 用 之 液 體

液 體	沸 點	液 體	沸 點
苯	80	苯 胺	184
水	100	硝 基 苯	209
甲 苯	110	萘	218
二 甲 苯	133	一 氣 異 駢 苯	253

表 二 十
元 素 表 (1940)

元 素	英 名	符 號	原 子 序	原 子 量	元 素	英 名	符 號	原 子 序	原 子 量
錳	Actinium	Ac	89	227.2	汞	Mercury	Hg	80	200.61
鋁	Aluminium	Al	13	26.97	鉬	Molybdenum	Mo	42	95.95
銻	Antimony	Sb	51	121.76	釷	Neodymium	Nd	60	144.27
氬	Argon	A	18	39.944	氖	Neon	Ne	10	20.185
砷	Arsenic	As	33	74.91	鎳	Nickel	Ni	28	58.69
鋇	Barium	Ba	56	137.55	氮	Nitrogen	N	7	14.008
鈹	Beryllium	Be	4	9.02	銻	Osmium	Os	76	190.2
铋	Bismuth	Bi	83	209.00	氧	Oxygen	O	8	16.0000
硼	Boron	B	5	10.82	鈀	Palladium	Pd	46	106.7
溴	Bromine	Br	35	79.916	磷	Phosphorus	P	15	30.93
鎘	Cadmium	Cd	48	112.41	鉑	Platinum	Pt	78	195.23
鈣	Calcium	Ca	20	40.08	錒	Polonium	Po	84	210.02
碳	Carbon	C	6	12.010	鉀	Potassium	K	19	39.096
鈦	Cerium	Ce	58	140.15	鐳	Praseodymium	Pr	59	140.92
銻	Caesium	Cs	55	132.91	錒	Protoactinium	Pa	91	231
氯	Chlorine	Cl	17	35.457	鐳	Radium	Ra	88	226.05
鉻	Chromium	Cr	24	52.01	釷	Racton	Ra	88	222
鈷	Cobalt	Co	27	58.94	銲	Rhenium	Re	75	186.31
鈷	Columbium	Cb	41	92.91	銲	Rhodium	Rh	45	102.91
銅	Copper	Cu	29	63.57	銲	Rubidium	Rb	37	85.48
鐳	Dysprosium	Dy	66	162.46	銲	Ruthenium	Ru	44	101.7
鐳	Erbium	Er	68	167.2	釷	Samarium	Sm	62	150.43
鐳	Europium	Eu	63	152.0	釷	Scandium	Sc	21	45.10
氟	Fluorine	F	9	19.00	硒	Selenium	Se	34	78.96
鐳	Gadolinium	Gd	64	156.9	矽	Silicon	Si	14	28.06
鋁	Gallium	Ga	31	69.72	銀	Silver	Ag	47	107.830
鐳	Germanium	Ge	32	72.60	鈉	Sodium	Na	11	22.997
金	Gold	Au	79	197.2	銻	Strontium	Sr	38	87.63
鐳	Hafnium	Hf	72	178.5	硫	Sulfur	S	16	32.06
氦	Helium	He	2	4.003	鉭	Tantalum	Ta	73	182.83
鐳	Holmium	Ho	67	163.5	碲	Tellurium	Te	52	127.61
氫	Hydrogen	H	1	1.0033	鐳	Terbium	Tb	65	159.2
鐳	Illicium	Il	61	?	鐳	Thallium	Tl	81	204.38
鐳	Indium	In	49	114.76	鐳	Thorium	Th	90	232.12
碘	Iodine	I	53	126.92	鐳	Thulium	Tm	69	169.4
鐳	Iridium	Ir	77	193.1	錫	Tin	Sn	50	118.70
鐵	Iron	Fe	26	55.85	鈦	Titanium	Ti	22	47.90
鐳	Krypton	Kr	36	83.7	鎢	Tungsten	W	74	183.92
鐳	Lanthanum	La	57	138.92	鐳	Uranium	U	92	238.07
鉛	Lead	Pb	82	207.21	釩	Vanadium	V	23	50.95
鋰	Lithium	Li	3	6.940	氙	Xenon	Xe	54	131.3
鐳	Lutecium	Lu	71	174.99	鐳	Ytterbium	Yb	70	173.04
鎂	Magnesium	Mg	12	24.32	鐳	Yttrium	Y	39	88.92
錳	Manganese	Mn	25	54.93	鋅	Zinc	Zn	30	65.38
鐳	Masurium	Ma	45	?	鈷	Zirconium	Zr	40	91.22

表二十一
四位對數表
LOGARITHMS

Natural Numbers.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PROPORTIONAL PARTS.								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0129	0170	0212	0255	0294	0334	0374	4	3	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	3	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0823	0854	0884	0914	0944	0974	1004	1033	1072	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1159	1175	1203	1233	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1555	1584	1614	1644	1673	1705	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1780	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	3	11	14	17	20	22	25
16	2041	2063	2095	2122	2149	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	3	11	13	16	18	21	24
17	2334	2350	2355	2333	2405	2433	2455	2481	2504	2529	2	5	7	13	12	15	17	20	22
18	2555	2577	2611	2625	2643	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2855	2859	2878	2900	2925	2945	2957	2999	2	4	7	8	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3593	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3633	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3765	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3832	3820	3833	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3982	2	4	5	7	8	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4163	4183	4203	4218	4232	4249	4265	4281	4293	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5033	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5118	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5195	5193	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6133	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6655	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	6	7	8	9
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6929	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6993	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7163	7163	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	8
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	7	8
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	7	8

表二十一
四位對數表
LOGARITHMS

Natural Numbers.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PROPORTIONAL PARTS.							
											1	2	3	4	5	6	7	8
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	6	7
56	7432	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	5	6	6
62	7924	7931	7939	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8095	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	4	4	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	4	4	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9259	9265	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	4	4

物理化學實驗

全一册 (定價國幣七元)

著 者 王 壽 青

發 行 處 國立北京大學工學院

印 刷 者 新 中 國 印 書 館

中華民國三十二年九月

