

理論化學精義

鮫島實三郎著

薛德炯譯

商務印書館發行

義精化學理論

鮫島實三郎著

薛德炯譯

商務印書館發行

中華民國二十九年二月初版
中華民國三十八年四月三版

(51029)

理論化學精義一冊

定價 柒元

印刷地點外另加運費

* 版 翻 *
* 權 印 *
* 所 必 *
* 有 究 *

原 著 者 鮫 島 實 三 郎

譯 述 者 薛 德 炯

發 行 人 陳 懋 解
上海河南中路

印 刷 所 商 務 印 書 館
印刷書館

發 行 所 商 務 印 書 館
各地

目 次

第一章 總論.....	1
質量不變律.....	5
物質不滅律.....	6
能 不 滅 律.....	6
定 比 定 律.....	7
倍 比 定 律.....	7
亞佛加德羅假說.....	7
分 子 量.....	8
原 子 量.....	9
第二章 氣體.....	11
氣體反應容積律.....	11
氣體分壓律.....	11
波義耳定律.....	11
該呂薩克定律.....	11
理想氣體的特性式.....	12
氣體溫度計.....	13
氣體常數.....	16

分子量測定法	18
氣體膨脹的功	19
熱力學的定律	21
氣體動力論	32
氣體的瀉流	24
凡得瓦爾氏式	26
臨界點	29
第三章 液體	32
液體的比重	32
光線折射	34
介電常數	36
轉偏性	38
光的吸收與色	35
黏度	41
表面張力	43
第四章 固體與液晶體	49
同形的通則	50
固體的比熱	50
晶體的結構	52
液晶體	54
第五章 相的變化	57
液體的蒸氣壓與沸點	57

液體的蒸發熱	58
克拉培隆克勞齊烏斯式	58
蒸氣壓與溫度	60
特盧頓的通則	62
沸點的補正	63
固體的昇華	65
固體的熔解	65
多形變化	68
第六章 多相平衡	69
相律	69
一成分系	72
二成分系	76
三成分系	82
四成分系等	86
第七章 稀薄溶液	88
滲透壓	88
稀薄溶液的蒸氣壓	91
分佈律	93
沸點上升	94
凝固點下降	97
第八章 界面化學	100
溶液的表面張力	100

二種液體間的表面張力	100
小質點的蒸氣壓與溶解度	101
吸附	103
收附	105
薄膜	107
第九章 膠體	110
膠體狀態	110
膠體液的製造	112
膠體液的性質	113
膠體液的凝析與保護作用	118
膠凝體	121
乳濁液	124
氣體膠體與固體膠體	125
第十章 熱化學	127
第十一章 均一系的化學平衡	135
質量作用的定律	135
定積平衡式	139
活量	141
化學親和力	142
反應熱與親和力	144
化學常數	145

溫度與平衡常數	148
第十二章 電解質的性質	151
電離	151
法拉第定律.....	154
游子的移動速度	155
電離度	157
俄斯特發爾特的稀釋律	159
水的電離	161
水析作用	163
溶解積	164
強電解質的電離	165
指示劑的色與氫游子的濃度	167
同向的膜平衡	168
蛋白質類的等電點	170
第十三章 電池的電動勢	172
電動勢的測定	173
可逆電池的電動勢與反應熱	173
濃淡電池	175
金屬的電離溶壓	178
半電池的電動勢	179
氫游子濃度的測定	182
電解	183

第十四章	化學變化的速度	187
均一系的反應速度		187
固體的溶解速度		192
氣體的燃燒速度		193
催化劑反應		194
酵素		196
接觸催化劑		196
反應速度與溫度		198
第十五章	光化學	201
光度計和光量計		201
光化學當量的定律		203
光化學變化		203
發光		205
第十六章	原子與分子	207
元素的週期律		207
放射性元素		209
同位元素		211
原子的組成		213
元素的變換		214
原子價與化合		215
分子化合物		218

立體化學	219
分子光譜	221
刺曼效應	223

理論化學精義

第一章

緒論

化學本是研究物質的特性和其變化狀態的學問。但為學習及記述的便宜計，更可分為化學通論，無機化學，及有機化學。化學通論是就物質的特性和其變化，而論究其普遍的法則。無機化學及有機化學是就各種物質分別調查記述其事實。化學通論又名物理化學 (Physical chemistry) 或理論化學 (Theoretical chemistry)*。

先講所謂物質者，牠究有怎樣的結構，普通都把牠當作微細質點的集合體，粒子的直徑不過是 10^{-7} 到 10^{-8} cm. 光景。這樣的質點叫做分子。凡是一種物質由同一種類的分子組成的叫做純粹物質；由二種以上的異分子組成的叫做混合物質。

* 德文 "Allgemeine Chemie" 一語，可說和“化學通論”最相當，英文中所謂 "General Chemistry" 涵義總多少有些兩樣。因為 "General Chemistry" 所論究的，除了化學通論，無機化學，有機化學以外，連化學的應用方面都包含在裏邊的。所以這個名詞祇好譯作“化學”或“化學概論”；和“化學通論”是不相當的。

分子是由更微小的原子構成的。牠的構成方法可用化學式表示。化學式又可分為分子式和結構式。分子式是表示一分子中所有原子的種類和數目的式子；結構式是表示其中原子配列狀況的式子。決定物質的化學式是化學家研究工作中最重要的一種。分子的種類非常之多，現在所知道的，為數不下數十萬。原子的種類要少得多，大約不過幾百種。講到化學性質不同的原子，為數更少，現在所知道的不過九十二種。元素的種類與此相等。化學上，同性質的原子，牠的質量有的也有種種不同，這叫做同位原子。例如氫有質量為1的原子和為2的原子，氯有為35的和為37的原子，便是。

關於原子結構的知識，吾人近來大有增進。原子是由帶陽電的質子 (Proton) 和帶陰電的電子 (Electron) 構成的。質子和電子是一切原子的共同成分，惟其數是隨着原子的種類而不同的。

物質的結構既如上述，則化學上所謂相異的物質，是指其分子的不同者而言。同種類的分子組成的，在化學上，便是同一物質。分子多數集合便形成物質，可是其集合狀態也有各種不同。多數的分子各自獨立飛翔於空間的，這種物質是氣體的狀態。分子靠了引力相互牽引不能遠離的，是液體的狀態。分子的位置相互固定不能任意移動的，是固體的狀態。同一物質的固體，有時因分子的配列情形不同，可以形成種類相異的固體。因此物質便有多種形態。一種物質大致可有

氣體、液體、固體三種狀態存在。這叫做物質的三態。

物質出現於自然界的樣子叫相 (Phase)。物質的樣子(相貌)不是物體的樣子(形狀)。物質祇管是同一物質，其相卻有氣體、液體和固體的分別。譬如水蒸氣和水與冰是相異的相。物質不同相亦不同，氧與氮雖均為氣體而相卻不同，黃磷和紅磷雖是同一物質的固體，而相也互異。氣體的相叫做氣相，液體的相叫做液相，固體的相叫做固相。總之，分子的種類和聚集的樣子不同，相就兩樣。但是不論分子或原子，假使為量過微，而成功一個、二個的時候，那就難講牠的相是怎樣了。

一種相，其中所有的分子，若祇是一種，則叫做純相。一相之中若含有二種以上的分子，則叫做溶相或溶體。溶相是液體的時候叫做溶液。氧及氮都是純相，空氣便是溶相。

物質的各部分到處都是同一的相組成的時候叫做單相系 (Homogeneous system) 或均一系；若是由二種以上的相組成的時候叫做多相系 (Heterogeneous system) 或不均一系。石英是均一系，花崗岩是石英、雲母、長石三相組成的不均一系。

一種的相是純相或是溶相，要怎樣纔可判斷呢？這可以把那物質的一部分變作別種的相，看牠留存下來的相是否變更性質、組成等便可明瞭。若留存的相，性質不變，則原來的物質是純相，否則便是溶相。譬如蒸發液相的水，使其一部變作氣相的水蒸氣，那沒有蒸發的水，其性質和原來沒有兩樣，

這是純粹的水。再就糖水來講，一部分蒸發之際，其餘便要變作較前濃厚的糖水，所以是溶相。這樣的變化若就固體來看，可說和液相變作氣相是同樣的情形。譬如空氣，把牠冷卻而使液化時，殘存的空氣，其中的氮比了原來必定變濃。所以空氣是溶相。液體的沸騰溫度，固體的熔融溫度通常都是一定的，因而可用來決定物質的純否，事實上是和上述一致的。

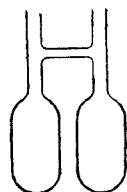
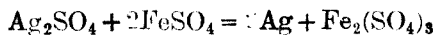
近年同位原子的發見接踵而來，所謂物質的純粹與不純，意義上不免受到相當的影響，發生模稜。譬如普通的氫是原子量為1的原子和為2的原子所組成的 H^1H^1 ， H^1H^2 ， H^2H^2 等混合物。更有所謂“鄰氫”(ortho-hydrogen)，“對氫”(para-hydrogen)的，乃是分子內的二個原子爲了對稱的、非對稱的關係而來的差異。就水而論，其中氫的原子量有爲1的，有爲2的，所以應得有 H^1H^1O ， H^1H^2O ， H^2H^2O 等種的水；普通的水是這幾種水的混合物。 H^1H^1O 和 H^2H^2O 沸點、熔點都不同，那末蒸餾或分別結晶起來，照理兩者應該分離。現在已有用電解法實際從事於這種分離的了。

爲了這樣的理由，普通的水或氫等，嚴密地講，不能說是純粹的物質。不但是氫，氧亦有原子量16和18的同位原子，因而現今所知道的有機化合物的全部，以及無機化合物的大部分，可以說都是混合物。所謂純粹的物質本來就非常稀少的。但是說到純粹的水和說到純粹的“重水”，在語義上自不能不加區別。確和說純粹的酒(假定可以這樣的說)與純粹的

酒精的關係相彷彿。所以‘純粹’一語的意義將來總要想法確定，勿任混亂。譬如說純粹的物質，或純相，就化學上言，認定是指同性質的分子所組成的東西；和就同位原子而說的純粹要有區別，這是要牢記的。

以下講述關於化學變化的基本的定律。

質量不變律 一個有限的物質系，其中不論起怎樣的變化，其全質量是不變的。這是化學上最重要的法則之一，十八世紀末葉法國化學家 Lavoisier 所發見者。其後，有 Stas, Eöt-vös, Landolt 等人從實驗上曾確定這項定律的正否。Landolt 所用的方法，如第 1 圖，玻璃器的各球中放入能起化學反應的兩種物質，把器口熔封後用精密的天秤稱定質量，然後把器倒轉，混合球內的兩物質使起反應，再行重稱。這樣就可檢驗反應前後質量上有無變化。所檢驗者有硫酸亞鐵水溶液與硫酸銀的反應，硫酸銅水溶液與鐵的反應等，混合起來發生的變化如下：



第 1 圖

實驗了 48 次，結果，內中 23 次因反應而質量減加，25 次是減少，不過量的變化很小，都在 ± 0.03 mg. 以下，沒有超過實驗誤差的範圍。因為所用反應的物質的量約為 0.00 g，這些變化和原物質量的千萬分之一以下相當。精密到這樣的程度可以

確定質量不因反應而變了。化學反應的種類無慮千萬，要一一實驗了來確定這項定律，當然沒有的事。不過類推起來，這項定律對於一切反應可以認為正確罷了。加以這種推考，在實驗上從沒有發見過矛盾的事實。所以在目下實用上，這項定律是可安心信賴的。

根據近時理論物理學者的所說，帶電的物體在電場內運動時，物體的質量隨速度而有變化的。因為物質之中也含帶電的部分——如電子，所以因反應而質量或有變化，亦未可知。一般的放熱較多的反應，隨着能的減少，質量也有幾分減少的可能。可是這類事象，從理論上說，可算是對的，從實驗上說，則現今還沒有達到這樣精密的程度；所以對於質量因化學變化而變化，尚未得到實證。在這樣情況之下，實際上固然可以充分信用這項定律，但在理論上已有懷疑其正否的餘地了。

物質不滅律 物質受了化學變化雖一時改變其性質，但用適當的方法仍舊可以使其回復本來。這因為雖起了化學反應，各元素的原子仍沒有破壞，所以仍舊可構成原來的物質。可是這項定律亦大有懷疑餘地。譬如鐳若分解則成 α 粒子和氦，這種變化是否可使逆行，現在尚未分曉。從物質與能的關係等來講，所謂物質不滅與所謂能不滅，其間自有密切的關係，亦未可知。

能不滅律 一個有限的能系，其中不論起怎樣的變化，

其全能量是不變的。這項定律和上述物質不滅律很相似，普通都把牠作為熱力學的第一律，為便宜計所以記述於此。

定比定律 一種化合物中所含成分物質的質量比常一定。這是十九世紀初，法國化學家 Proust 所確定的定律。但此定律的逆是不成立的。因為由同成分的同比構成的化合物可以有好多種；有機化合物中這種例尤多。

倍比定律 由相同的元素所成的化合物不只一種時，與甲元素一定量化合的乙元素的量，在各化合物間互成簡

	化學式	氮	氧
一氧化二氮	N_2O	14.008	8.000
一氧化氮	NO	14.008	16.000
三氧化二氮(亞硝酸)	N_2O_3	14.008	24.000
二氧化氮	NO_2	14.008	32.000
四氧化二氮	N_2O_4	14.008	32.000
五氧化二氮(硝酸)	N_2O_5	14.008	40.000

單的有理比。例如前表中所載六種氧與氮的化合物，與氮的一定量(假定 14.008 g.) 化合的氧的量各成 8.000 g. 的倍數。此定律是 1802 年 英國化學家 Dalton 所發見的。

亞佛加德羅假說 凡氣體在同溫度同壓力之下，同容積中含有同數的分子。這是 1811 年 意大利化學家 Avogadro 所創的假說，用來說明多種事實很為便利。

在 Avogadro 的當時，分子的實數等等是完全沒有分曉的，到了現在，一定量的氣體中所存在的分子數，大體已可知道。凡氣體 1 mol. 中常存在 6.06×10^{23} 個分子。這個數值叫做亞

佛加德羅常數 (Avogadro's constant). 各氣體 1 mol. 在同溫同壓之下, 占有同容積, 是不待言的。

分子量 根據 Avogadro 假說, 同溫同壓下同容積的二種氣體含有同數的分子, 所以諸氣體質量之比照理應等於分子質量之比. 設氧之質量為 32, 而求在同溫同壓下與其同容積的他氣體質量的值, 作為那氣體的**分子量** (Molecular weight). 大致是氧與那氣體質量之比與 32 的積. 這項的值是應與那氣體分子 1 個的質量成正比的。

但是如此求得的值不是精密的分子量. 因為受了溫度壓力的影響所起的容積變化, 各種氣體不是一樣的緣故. 欲求正確的分子量, 上述的值不能不加以適當的補正. 通例先求下述的原子量, 而後再回過來計算分子量, 纔能求得精密的分子量. 測定了氣體比重可求大體的分子量. 還有先藉分析把原子量確定, 再求牠的簡單整數倍的值, 作為所求大體的分子量的近值, 然後再變成正確的分子量的. 若是化合物, 則先求各元素的原子量, 再分別取其整數倍而求其和即可得分子量.

上述的分子量乃氣體分子的質量與氧分子的質量之比, 所以是不名數. 但為計算等便宜上, 常附以‘克’單位作為質量的值叫做**1 克分子**或**1 摩爾** (mol).

一切氣體 1 mol. 中含有 6.06×10^{23} 個分子, 已見上文. 故氣體的分子量除以 6.06×10^{23} 可得分子 1 個的質量. 例如氧分

子1個的質量爲 $\frac{32}{6.06 \times 10^{23}} = 5.3 \times 10^{-23} \text{g.}$; 氫分子則爲 $\frac{2.016}{6.06 \times 10^{23}} = 0.33 \times 10^{-23} \text{g.}$

原子量 氧原子的質量爲16時的各元素原子的質量叫做原子量. 乃是元素的原子與氧原子的質量比, 乘16所得的積. 這也是不名數, 計算的便宜上, 也附以‘克’單位叫做1克原子.

原子量的推考是從英國化學家 Dalton 所提出的原子說而來. Dalton 初用‘元素的化合量’一語, 是各元素相化合時的質量比的意思. 後來瑞典化學家 Berzelius 分析了許多化合物, 更把這種量詳細決定. 現在普遍用的元素符號也是 Berzelius 所創用的.

定原子量時, 先測定含那元素的化合物的分子量, 更把化合物分析, 以計算化合物一分子量中所存那元素的量. 這種測定所採的化合物種類要多. 然後把所得的諸值求出最大公約數來作爲那元素的原子量. 下表是定碳原子量用的.

化 合 物	分子量	碳量	原子量
二 氧 化 碳	44.00	12.00	} 12.00
甲 烷	16.03	12.00	
乙 炔	26.02	24.00	
乙 醇	46.05	24.00	
乙 醚	74.08	48.00	
苯	78.05	72.00	

這種方法所得的值本來是元素的化合量, 怎樣會和原子的質量成正比的呢, 還得要說明. 把各元素的物理的. 化學

的性質作比較，其間規則嚴整的順序很多；就原子量說，其大體的值也可用種種方法把牠推定爲了要求正確的值，所以要有上述的化學分析作比較。因此用化學分析求得的所謂元素的化合量便是正比於原子的質量值就很明顯了。

元素的原子量的值是化學定量分析的基礎，對於其他也是很重要的數值，所以每年多經世界各國的委員慎重選定最正確的值公表於世。

第 二 章

氣 體

先講關於氣體的重要諸定律。

氣體反應容積律 互相反應的氣體及所生成的氣體，在同溫度同壓力下測定時，其容積互成簡單的有理比。例如氧與氫化合而生水蒸氣時，這三種氣體容積的比為1:2:1。這是法國化學家 Gay-Lussac 所發見的，所以又叫做“該呂薩克氣體反應律”。

氣體分壓律 混合氣體的壓力等於與其同容積各成分氣體單獨所呈壓力的和。例如1氣壓的空氣其中氮的單獨壓力，即分壓，為 $\frac{4}{5}$ 氣壓，氧的分壓為 $\frac{1}{5}$ 氣壓，二者的和為1氣壓。此定律是1805年英國化學家 Dalton 所發見的。

波義耳定律 定溫下氣體的容積與壓力成反比。例如壓力加倍容積便變為原來的一半。這是英國化學家 Boyle 在1662年發見的定律，關於氣體的性質是最重要的。

該呂薩克定律 定壓下氣體的容積與其絕對溫度成正比。設 0°C .時的容積為1，則 1°C .時容積便增加其 $\frac{1}{273}$ 而為

1.00366; 100°C. 時便爲 1.366. 此定律是 1802 年 Gay-Lussac 所發見的, 當時還沒有知道所謂絕對溫度, 所以表示的方法略有不同, 是說“一切氣體上升一定溫度便要膨脹一定容積”。

本章所述的諸定律不能和前章所述的諸定律一樣嚴密的適合事實, 祇有對於理想的氣體是嚴密適用的, 對於實際的氣體不過近似的適合. 這許多定律都是理想定律, 祇能把實驗上所得的結果化得最簡單, 不能把事實的真相盡情表現的. 在理論上有了這些定律, 數式的處理可變簡單, 在實驗上有了這些定律, 大體的數值可以推知, 是很便利的.

理想氣體的特性式 聯合波義耳定律和該呂薩克定律所得的結果, 用方程式可以表示如下:

$$pV = rT.$$

但 V 爲氣體的容積, p 爲壓力, T 爲絕對溫度. r 爲與容積、壓力、溫度均無關係的一個常數, 是隨氣體的分量而變的. 這是就理想氣體表示壓力、容積、及溫度間的關係式, 即理想氣體的特性式.

今設取氣體 1 mol., 用 v 表其時的容積, R 表常數, 則上式便如次:

$$pv = RT. \quad [I]^*$$

這是理想氣體 1 mol. 的壓力、容積、及溫度間的關係式, R 是

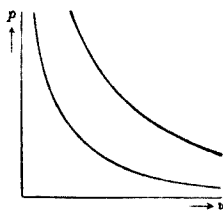
* 全書最重要的式子都用羅馬數字標示號碼, 以後引用時舉出號碼, 即係指那式子.

氣體常數。

此式中溫度一定時， p 與 v 的積也就一定，即可設

$$pv = k.$$

這是波義耳定律，用圖象來表示，便如第 2 圖。本圖以 p 和 v 為軸，曲線是直角雙曲線。 k 的值大，即高溫度時，曲線和軸遠離如上方的線； k 的值小，即低溫度時，曲線和軸接近如下方的線。結果都是等溫線。



第 2 圖

氣體溫度計 上式之中設壓一定，便如該呂薩克定律所示， v 與 T 成正比。今設溫度為攝氏 t 度，其時 1 mol. 的容積為 v_t ，代入 [I] 式，則得

$$pv_t = (273 + t)R.$$

又設容積在 0°C . 時為 v_0 ，則

$$pv_0 = 273R.$$

二式的兩邊相除，則得下式：

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{273 + t}{273},$$

即

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273}t \right).$$

此式所表示的是 0°C . 與 $t^\circ\text{C}$. 時容積的關係， t 的係數 $\frac{1}{273}$ 是理想氣體 1 mol. 的膨脹係數。因此在實驗上求得氣體 1 mol. 的膨脹係數，再取其逆數所得的值應近於 273。所以 273 是 0°C . 的絕對溫度。

由上式可得

$$t = \frac{v_t - v_0}{\frac{1}{273}v_0}$$

現在 t 是未知數，如果把這溫度下的氣體容積 v_t 與 0°C . 時的容積 v_0 測定，則根據此式可以明曉 t 的數值。這是恆壓氣體溫度計的原理。然為實驗上的便宜計，下述的恆容溫度計的用途實際上比了這種要廣大些。

設 v 為一定， $t^\circ\text{C}$. 時的壓為 p_t ， 0°C . 時的壓為 p_0 ，代入 [I] 式，則得

$$p_t v = (273 + t)R,$$

$$p_0 v = 273R.$$

試取二式的比，則

$$\frac{p_t}{p_0} = \frac{273 + t}{273},$$

即

$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{1}{273}t \right),$$

和上面的氣體膨脹時的式子完全相似。溫度由 0°C . 上升到 $t^\circ\text{C}$. 時壓的增加比率為 $\frac{1}{273}t$ 。因之上升攝氏 1 度應為 $\frac{1}{273}$ 。從實驗上推求因溫度上升的壓的增加，也可以得到 0°C . 的絕對溫度。

上式普遍上都記作

$$p_t = p_0(1 + at).$$

又可以記作

$$t = \frac{p_t - p_0}{\alpha p_0}$$

$(p_t - p_0)$ 的值就是溫度由 0°C . 上升到 $t^\circ\text{C}$. 時氣體的壓的增加. 若設冰的熔點為 0 度, 水在 1 氣壓下的沸點為 100 度, 則上式即變為

$$100 = \frac{p_{100} - p_0}{\alpha p_0}$$

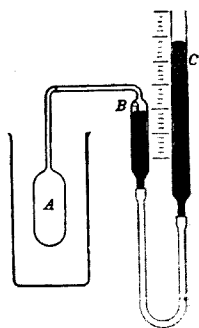
由此可以求得 α 值. 實測的結果 α 的值知為 0.003662 , 其逆數為 273.1 . 這雖是冰的熔點的絕對溫度, 其值尚可用他種方法求得, 隨着測定者而有多少差異, 現今所知者除了在 273.0 乃至 272.2 間以外, 還不能確定.

已知了 α 的值, 便可從上式得溫度. 這是恆容氣體溫度計的原理. 因

$$t = \frac{p_t - p_0}{273.1 p_0}$$

若取氣體的任意量, 測定 0°C . 時的壓 p_0 , 再測定在未知溫度 t 時的壓 p_t , 則由上式應可求得 t 的數值.

第 3 圖所示的是現今普遍所使用的恆容氣體溫度計. 玻璃球 A 內置入近於理想氣體的氣體如氫, 氮之類, 放在欲測的場所. B 中置有水銀, 靠着管旁的指針, 水銀面的高度常保持一定. C 管是可以上下的, A 內的壓若增加, 則 B 的水銀面勢必被其下壓,



第 3 圖

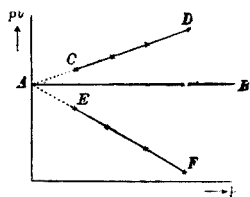
這時可把 C 提高來對抗，如此氣體的容積得常保一定， C 與 B 水銀面高度的差由尺度讀出氣體的壓便分曉了。實際使用時，須要種種細密的注意和補正，那是當然的。

這樣的氣體溫度計是溫度測定的基本，其他一切種類的溫度計，都以此作刻度的標準。即水銀溫度計，熱電堆，以及其他有溫度刻度的東西，都是和氣體溫度計比較而定的。例如講到水銀的膨脹，那末牠和溫度究有怎樣的關係，這種理論還沒有明曉，所以把水銀溫度計作為測溫度的標準是難能的，祇不過，為了便利用作副器罷了。

氣體常數 如前面所述，溫度一定時，依據波義耳定律便得成立下式

$$pv = k.$$

在理想氣體，此式雖得嚴密的適用，可是在實在氣體，總有多少違背。欲知違背的情形，可如第4圖，以 pv 的積作一方的軸，以 p 作他方的軸，畫出圖線來。上式若是成立的，則應成一條水平直線，如圖中的 AB 。即 p 的值無論怎樣， pv 的積總是一定的。這是理想氣



第 4 圖

體的一種性質。在實在氣體，可取其 1 mol.，把 p 種種改變，從實驗上求出對應的 v ，造成 pv 的積而作圖，則如 CD 或 EF 。去理想氣體愈遠則線的傾斜愈大。設於溫度 0°C . 時觀測氫，氮，氛三氣體，則如 CD 線。比了理想氣體線稍偏在上方；其他如氧，

氮, 一氧化碳等氣體, 則都如 EF 線, 比了理想線稍偏在下方. 把這樣的觀測點聯結線 CD 或 EF 延長, 求 p 為零的點, 即與 pv 軸的交點, 則應與 A 點一致. 爲什麼呢? 因爲壓爲零時, 容積便成無窮大, 一切實在氣體到了這種田地都可以看作理想氣體的緣故.

用種種的實在氣體, 多作些如 CD , EF 的線, 於是再分別求出 A 點的位置. 這個 A 點照理雖多應一致, 可是爲了有誤差發生, 實際上多少總不免有些差異. 須得取其平均方有 A 的確值. 這就是 0°C . 時理想氣體 1 mol . 的 pv 值, 若設 p 爲 1 氣壓, 則 v 值如次:

$$v = 22412 \text{ c.c.}$$

這個 v 是理想氣體 1 mol . 在 0°C ., 1 氣壓時應有的容積; 是把從實在氣體所得的值施用外推法 (Extrapolation) 所求得的理想氣體的值.

於是, [I] 式 $pv = RT$ 中, p 用氣壓單位表示, v 用升單位表示, 因理想氣體 1 mol . 在 0°C ., 1 氣壓時的容積, 如上所述, 爲 22.412 升, 代入 [I] 式, 得

$$1 \times 22.412 = 273.1R.$$

因而氣體恆數 R 的值如下:

$$R = \frac{1 \times 22.412}{273.1} = 0.08207 \text{ 升-氣壓.}$$

這個 R 有能的因次 (Dimensions of energy). 再, 壓用巴 (Bar), 即

$\frac{\text{達因}}{\text{cm}^2}$ 表示,容積用 cm^3 表示,則因 1 氣壓為 1013250 巴,故

$$R = \frac{1013250 \times 22412}{273.1} = 0.8316 \times 10^8 \text{ 爾格}$$

又改為熱量的單位時,則因 4.184×10^7 爾格相當 1 卡,故

$$R = \frac{0.8316 \times 10^8}{4.184 \times 10^7} = 1.985 \text{ 卡}$$

這些 R 的值,在化學的各計算上是很重要的數值.

分子量測定法 就理想氣體 1 mol. 論, [I] 式是成立的,就 n mol. 論,應作

$$pV = nRT.$$

V 為 n mol. 氣體的容積.今取分子量為 M 的物質 w 克來推考,因為改作 mol. 數

$$n = \frac{w}{M},$$

故

$$pV = \frac{w}{M}RT,$$

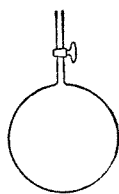
而

$$M = \frac{wRT}{pV}.$$

於是知了 w, T, p, V 便可求得 M . 這是普遍的用於測氣體物質分子量的原理.

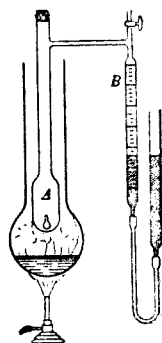
上式是理想氣體的式子,拿來適用於實在氣體的,所以這樣求得的分子量當然是近似值. 欲知精密的分子量,須加以補正,或從原子量方面以計算,如前章所述.

測定的方法有種種。測氣體比重時 Dumas 的方法最易正確。如第 5 圖，把氣體裝入已知容積的玻璃球中，置於恆溫槽內，再把牠和壓力計連接。讀得氣體的溫度和壓力後，密閉活塞架在天秤上稱測。如是求出 V, T, p, w ，由上式以計算分子量 M 。



第 5 圖

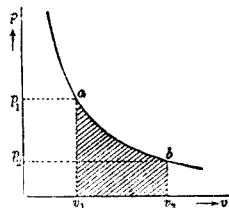
實用上便利的方法有 Victor Meyer 法，這是常用於測定易蒸發液體的蒸氣分子量的。如第 6 圖，由 A 管和 B 測氣管 (Burette) 而成， A 用蒸氣浴一樣的方法保持高溫。欲測的物質裝入小瓶或小玻璃球內秤量，放入 A 管使其蒸發。液體蒸發時，容積增大，押出與蒸氣同容積的空氣由 A 而移於 B 。這項空氣的容積可從 B 測氣管讀出。蒸氣的壓等於外氣壓。分子量的計算也是依據上式的。



第 6 圖

氣體膨脹的功 壓縮的氣體必有要膨脹的力量，施以適當的裝置可使作功。所作的功隨着使用的方法而有多有少；那末最多可以作怎樣大小的功呢？

取理想氣體 1 mol，設其容積為 v_1 ，壓力為 p_1 。在定溫時使其容積膨脹到 v_2 ，則壓就要降到 p_2 。照着前面的第 2 圖作第 7 圖，於是 v_1 相當於 a 點， v_2 相當於 b 點。



第 7 圖

本來，物體逆抗 p 壓膨脹到 dv 時應作

的功可用 $p dv$ 表示。因此由 v_1 到 v_2 的膨脹所作的功 A 應如次：

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

於是設取理想氣體 1 mol，則因 [I] 式能成立，故 $p = \frac{RT}{v}$ 。是以溫度 T 一定時則上式應如次：

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v} dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT [\ln v]_{v_1}^{v_2}.$$

但 \ln 是表自然對數的記號。即

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{[II]}$$

這是與上圖劃有斜線部分的面積相當的。如果不測容積而測壓力，則由

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = RT$$

的關係，可得

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

故

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

[II] 式很重要，是計算種種熱力學上數量的基本式之一。

功可用能的單位表示是當然的，可是這裏應注意，不是說 1 mol 的理想氣體保有這許多熱量，是說保有可作這許多功的能，所以實際上若要作這許多功，不能不由外面供給牠相當的能。普通都是由周圍取來的熱，因此理想氣體 1 mol 從

周圍吸了 A 量的熱，纔有能作 A 量的功的能。若是外面沒有熱的供給而作功，氣體自身的溫度是應當低降的。所以已經膨脹的氣體比了沒有膨脹以前作功的能當然是少，這可叫做自由能減少了。膨脹的前後理想氣體的全能是不變的。所減少的祇是自由能。

在定溫時，其全能可說與容積、壓力無關，這是理想氣體的一種特性。

熱力學的定律 此處所講的事項並不限於氣體，本來在緒論中就應說明，但為容易了解起見，所以在此地記述的。

熱力學的基本的定律現在有三條，都是吾人經驗上所知的定律，而未能有證明的方法。可是實驗上違背這些定律的例可說一樁都沒有找到過，好像和幾何學上的公理一般。這些定律的表示的方法有種種，茲記述其中之一如次：

第一律。 “在一與外界無能的出入的系中，不論其中起怎樣的變化，其系的全能量是不變的。” 若有能出入的系，則必成立下面的關係。

$$U = A - Q. \quad [III]$$

但 U 為其系全能的減量， A 為對於外部所作的功， Q 為其系由外部所吸收的熱量。所以這是關於能量的定律。

第二律。 “溫度不同的物體相接觸時，熱必從高溫度的物體向低溫度的物體移動。” 這是關於能的移動方向的定律。

就可逆熱機論，設於溫度 T_1 時吸收 Q_1 熱量，溫度 T_2 時放出 Q_2 熱量，應用熱力學第二律，可得關係如下：

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

變作功的能 A ，是

$$A = Q_1 - Q_2$$

所以熱機的效率如次：

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

今就溫度差 $T_1 - T_2$ 很小的時候來考量，把牠假定為 dT ，因為所得的功亦很小，假定為 dA 。於是上式變為

$$\frac{dT}{T} = \frac{dA}{Q} \quad \text{[IV]}$$

但在溫度 T 時所吸收的熱量為 Q 。從 [IV] 式和前面的 [III] 式，可得下面的關係：

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad \text{[V]}$$

這是把上面熱力學第一、二律合併所得的式子。有時叫做布斯黑爾姆荷爾茲式 (Gibbs-Helmholtz equation)。

第三律。 “吾人要得到溫度的絕對零度是不可能的”。此定律比較的還是在近年提出的，其說明留在後章再講。

氣體動力論 所謂氣體者，已如第 2 頁所講，其分子在空間呈上下縱橫任意飛翔的狀態。因此，這許多分子自己和自己衝突，或和器壁衝突，彈回來，撞過去，往來始終不絕。這樣的作用就統計的來計算，很可以說明氣體的種種性質。

氣體的溫度是隨着分子運動時的動能而定的，壓力是隨着分子衝突器壁的力量或彈回時所及於壁的力量而定的，這種考量是很適當。

從分子動力論來看，分子自身的容積比了氣體全體的容積是無窮小的，分子與分子間是沒有引力、斥力作用的；適合這兩種條件的是理想氣體。在實在氣體，分子都有容積，分子之間都有引力作用的。

分子飛翔的速度隨着各分子、各瞬間而不同。但是牠的平均速度在定溫時是有定值的。今把分子想像作完全的彈性球，設每個的質量為 m ，在某瞬間的速度為 c 。假定單位體積的氣體中有 n 個分子，計算牠們衝突器壁而彈回，壁的單位面積上所受到的力應為 $\frac{1}{3} mnc^2$ 。把牠當作氣體的壓力 p 。再， mn 是氣體單位體積的質量，即比重，設定為 ρ ，則

$$p = \frac{1}{3} mnc^2 = \frac{1}{3} \rho c^2,$$

於是，因

$$c = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}.$$

所以測定了氣體的比重和壓力，便可求得分子的平均速度

例如 0°C ，1 氣壓下 1 c.c. 的氧為 0.00143 g，故其分子的平均速度為

$$c = \sqrt{\frac{3 \times 76 \times 13.6 \times 980}{0.00143}} = 461 \times 10^2 \frac{\text{cm}}{\text{秒}}.$$

但 1 氣壓為 $(76 \times 13.6 \times 980) \frac{\text{達因}}{\text{cm}^2}$ 。

溫度上升氣體便膨脹,比重便減小.或是密閉在一定容積中則壓便增大.無論怎樣,溫度變高了,分子速度 c 是要增大的,從上式亦可知道.上式的兩邊同乘以理想氣體 1 mol. 的容積 v , 則由 [I] 式, 可得

$$pv = \frac{1}{3}vmnc^2 = kT$$

vn 是氣體 1 mol. 中的分子數, 即 亞佛加德羅 常數 N , 此數與分子質量 m 相乘的積便是分子量 M . 所以

$$\frac{1}{3}Nmc^2 = RT,$$

即
$$T = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{R} mc^2,$$

或
$$c = \sqrt{\frac{3RT}{Nm}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

氣體的溫度, 是和分子的運能 $\frac{1}{2}mc^2$ 成正比的.

氣體的瀉流 設有已裝氣體的器. 通過器壁所穿的孔, 任氣體瀉流 (Effusion) 於真空中, 則其瀉流的速度怎樣? 今就在同壓的二種氣體來推考, 分別設其比重為 ρ_1, ρ_2 , 分子的平均速度為 c_1, c_2 , 則從上述的式子, 成立下面的關係.

$$p = \frac{1}{3}\rho_1 c_1^2 = \frac{1}{3}\rho_2 c_2^2,$$

即
$$\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}.$$

是以氣體分子的平均速度比與氣體比重比的平方根成反

比例。設通過器壁的小孔經一定時間瀉流的氣體體積分別為 a_1 及 a_2 。就與分子速度 c 成正比來講，得

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

故

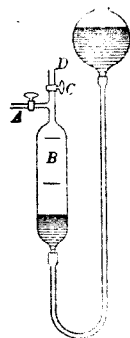
$$\rho_2 = \rho_1 \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^2$$

或設一定體積的氣體瀉流所需的時間為 t_1 及 t_2 ，則得

$$\rho_2 = \rho_1 \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^2$$

應用此式可以計算氣體比重 ρ ，因此可知氣體的分子量。

實驗時用第8圖所示的裝置。氣體從 A 口置入 B 中，然後開 C 經 D 的小孔而瀉流。外部最好是真空，可是因為實驗麻煩，普通多任牠向外氣中瀉流。測出 B 管中上下二標線間的氣體瀉流所需的時間。先就氣體比重 ρ_1 已知的標準氣體而行實驗以求 t_1 。然後再就欲測的氣體行同樣的實驗以測瀉流時間 t_2 ，從上式便可計算氣體的比重 ρ_2 。



第8圖

例如把空氣作標準氣體而行實驗，設由孔瀉流要經125秒，再就碳酐實驗要經151秒。設空氣的平均分子量為28.9，因為這是當然和氣體比重成正比的值，故得碳酐分子量為

$$M_{\text{CO}_2} = 28.9 \times \left(\frac{151}{125} \right)^2 = 42.8.$$

用這種方法以測氣體的分子量，是很便利的；並且因為不要。

使用天秤,所以在野外等研究氣體的性質,這種方法尤其有用.靠這種方法求得的分子量,其值當然是近似的而不是精密的.

D 的小孔普通所用的多是在白金板用針尖穿成的小孔;如果用多孔性的板,如素燒板,也可得同樣的結果.

凡得瓦爾氏式 在理想氣體,其特性式雖如 [I] 式,可是在實在氣體多少總不免有些違背.氦,氖,氬和理想氣體最相近,氧,氮,一氧化碳等次之,碳酐,氨,亞硫酐等相去頗遠.要知道和理想氣體違背的程度,照着前面第4圖,以 pv 與 p 為軸畫出圖來,便易分曉.許多學者常想創出一種和實在氣體很適合的特性式.其中最有名的是 van der Waals 所提出的式.

從氣體動力論而看的理想氣體,是適合分子容積很小和分子間無力作用兩條件的,前面已經講過.所以實在氣體和這兩條件多少總有些違背,因此 [I] 式不能不加補正,凡得瓦爾氏式就是如此.

$$[I] \text{ 式} \quad pv = RT$$

中, v 是氣體 1 mol. 所占的容積,可是就分子動力論言,乃係容許各分子飛動的空間的大小.如果把各分子自身的體積加入考慮,則分子可以飛動的空間,照理應比 v 略小.設關於分子的體積常數為 b ,則在理想化的氣體,不能不用 $(v-b)$ 以代 v .於是得下式:

$$p(v-b) = RT$$

以代 [I] 式。

其次，在實在氣體，分子間多少總有些引力作用。這是使各分子相互引合，因而衝突器壁的力量變弱的作用。如果沒有這樣的力，那末器壁上所受分子的力量，比了觀測所得的壓力 p ，照理還要強些，所以要表示理想化的氣體的壓，不能不在 p 的值上，加上若干補正項。

今設關於二分子間的引力常數為 a ，則因求全分子間的引力和， a 上應乘以分子密度的自乘，且因分子密度正比於容積 v 的逆數，所以壓的值不用 p 而用 $(p + \frac{a}{v^2})$ 。於是所求之式如下：

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad [VI]$$

這是凡得瓦爾氏特性式 (van der Waals' equation)。是表示實在氣體 1 mol. 實際觀測的壓 p ，容積 v ，溫度 T 間的關係式。 a 與 b 是於壓力、容積、溫度無關的常數， a 是關於分子間引力的值， b 是關於分子體積的值。但 $\frac{a}{v^2}$ 是應加算於 p 的項， b 是應由 v 減算的項，所以要隨着表示 p, v 的單位而變化的。[VI] 是論 1 mol. 物質的式子， R 是氣體常數物質的分量有變化， R, a, b 的值也要變化的。

試取碳酰 1 mol. 為例。此時 p 若用氣壓單位表示， v 若用 c.c. 單位表示，則 a 與 b 的 10^6 倍值如次：

$$a = 3.609 \times 10^6 \text{ c.c.}^2\text{-氣壓},$$

$$b = 42.75 \text{ c.c.}$$

又因氣體常數的值,照前面所記,是

$$R = 0.08207 \text{ 升-氣壓} = 82.07 \text{ c.c. -氣壓.}$$

所以凡得瓦爾氏式為

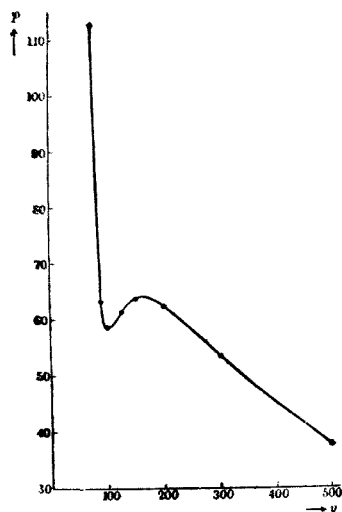
$$\left(p + \frac{3.609 \times 10^6}{v^2}\right)(v - 42.75) = 82.07T.$$

今設溫度為 20°C. , 則 $T = 273 + 20 = 293$, 代入上式得

$$\left(p + \frac{3609000}{v^2}\right)(v - 42.75) = 24046.$$

此式中的 v , 試以種種數值代入而計算 p , 則如下表. 再把牠畫出圖來, 則如第 9 圖.

v	p
50 c.c.	1870 氣壓
75	103.4
90	63.0
100	58.8
125	61.1
150	63.6
200	62.6
300	53.3
500	37.8
1000	21.5
10000	2.4
20000	1.2



第 9 圖

細看此圖,因為曲線通過極大和極小點,所以在這兩點間的壓力,對於一個 p 值應有三個 v 值.

這一事項照下面的處理更可明顯。把 [VI] 式展開，按 v 的降幂順序排列，則

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

這是關於 v 的三次方程式。所以對於一個 p 值， v 的根普遍應有三個。

凡得瓦爾氏式是簡單的，且因比較的很能表示事實，所以是最通用的式子。但就數字的方面來講，從此式計算得的值不合事實的亦不在少數。是以此外尚有許多氣體特性式提出。茲舉其中的二、三如次：

$$\left(p + \frac{c}{Tv^2}\right)(v - b) = RT.$$

這是 D. Berthelot 提出的式子。 a 與 b 也是常數。

$$pv = A\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \dots\right).$$

這是 H. K. Onnes 提出的式子。 A, B, C, D 等都是常數。

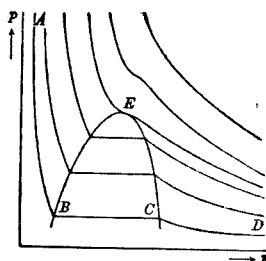
$$p(v - b) = RTe^{-\frac{A}{v}}.$$

這是 C. Dieterici 提出的式子。 e 是自然對數的底數， A 與 b 是常數。

臨界點 第 9 圖的極大、極小兩點間的部分曲線實驗上是顯不出的。實驗上所得的線這一部分是成水平直線，如第 10 圖。此圖是把溫度種種變更的所得，畫成的幾條曲線，在每一種溫度得一條如 $ABCD$ 的線。 AB 間表液體， CD 間表氣

體, BC 間相當於液體、氣體兩相共存的部分. BC 線的高應和那溫度時的蒸氣壓相當.

這樣的曲線, 溫度愈高, 去軸愈遠, 結果可有 B 與 C 會於一點 E 的溫度. 此後溫度若再上升, 水平直線的部分便沒有了, 這時不生液體只生氣體, 所以逐漸變成近於前面第 2 圖的曲線.



第 10 圖

通過 E 點的線是得生液體的最高溫度, 這叫做那物質的臨界溫度 (Critical temperature). E 點所示的壓叫做臨界壓 (Critical pressure), 所示的容積叫做臨界容積 (Critical volume), 臨界容積的逆數叫做臨界密度 (Critical density).

在第 10 圖的 $ABCD$ 線上, 氣液兩相共存時液體 1 mol. 的容積相當於 B 點, 氣體 1 mol. 的容積相當於 C 點. 因這兩點隨了溫度上升而相近, 到了 E 點二者便相一致, 所以在此處液體 1 mol. 的容積與氣體 1 mol. 的容積相等, 因而二者的比重應該相同. 不單是比重如此, 其他一切性質, 在 E 點氣液兩相就變相同. 結果在這一點上就沒有液體、氣體的區別了. 在 E 點以下的溫度, 祇要施以適當的壓力, 便可看出氣液兩相的共存. 但是在 E 以上的溫度, 沒有這樣的情形, 所以常呈均一的相. 通常把牠當作氣相是不妨的.

於是爲了把氣體液化, 其溫度不能不在臨界溫度以下

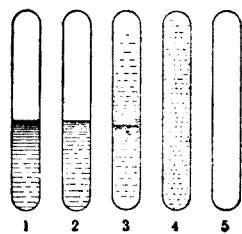
若在臨界溫度以上，無論壓怎樣加高是不成液體的。

下表所載是主要物質的臨界常數 (Critical constant)。

	臨界溫度	臨界壓	臨界密度
汞	1450°C.	1036 氣壓	5.0 g/c.c.
水	374	217.7	0.33
亞 硫 酐	157.2	77.7	0.52
碳 酐	31.0	72.9	0.46
甲 烷	- 82.5	45.7	0.162
氧	-118.8	49.7	0.430
氮	-147.1	33.5	0.311
氫	-239.9	12.8	0.0310
氦	-267.8	2.26	0.066

臨界常數的值是從實驗上求得的，是關於各氣體的重要常數，有了這些常數前面凡得瓦爾氏式中的 a , b 二常數便容易計算了。計算法從略。

把一定量的物質，裝入容量與其臨界容積相等的器中，漸漸把牠加熱。溫度低的時候，氣相和液相有明瞭的界面可以分清境界，可是隨了溫度的上升，這個境界面漸不明瞭，結果界面破壞，氣相和液相便連成一片了。這時器內充滿着如霧的東西。這是已達臨界點，溫度是臨界溫度，器內的壓力是臨界壓。溫度若再上升，便完全變作一個透明而均一的相。這許多變化的經過如第11圖所示。



第 11 圖

第三章

液體

液體的比重 液體的比重就是其單位容積的質量。比重的逆數叫做比容 (Specific volume), 與 1 g. 的容積相當。比容乘以分子量所得的積叫做分子容 (Molecular volume)。

測液體的比重可用浮秤, 比重天秤, 或比重計。浮秤使用雖輕便, 但不能得很精確的值。要知道酸, 鹼, 或酒精等類的濃度, 通常都用浮秤測其比重而推知的。比重的單位一般所用的, 是用克表示的 1 c.c. 液體的質量; 有時因為從來的慣例也有使用別種單位的。

液體的比重要精密測定可用比重計。這是一種小瓶或小管, 其中盛入液體, 浸入恆溫槽使溫度一定, 測出當時的容積, 然後由槽取出再測質量。取了質量與容積的比, 便易求得比重的值。

液體的比重, 溫度若上升, 大都要減小。但是也有例外, 例如 4°C. 以下的水, 溫度若上升, 比重反增大。容積是隨着溫度的變化而變化。測定此種變化情狀的器具, 叫做膨脹計。普通所

用的水銀溫度計或酒精溫度計,不外膨脹計的一種.氣體隨着溫度而膨脹,規則是很嚴整的,前面已講過,可是液體是否有這樣的情事尚未知曉.液體的膨脹率隨着液體的種類,隨着溫度而異.所以要利用液體來測溫度,則溫度與液體容積的關係不能不先明瞭.這種關係是用氣體溫度計推求的.

若是氣體,則如前章所述,在 0°C ., 1 氣壓下,一切氣體 1 mol. 的容積近於 22.4 升.若是液體, 1 mol. 的容積究有怎樣的值,還沒有知道像氣體那樣的簡單關係.惟在有機液體有到某種程度的規律存在.

例如脂肪酸的分子容,分別就各物質的沸騰溫度來試測,則如次表:

物 質	分子式	分子容	差
甲酸 (鐵酸)	CH_2O_2	41.3 c.c.	} 22.3
乙酸 (醋酸)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	63.6	
丙 (油酸)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	85.6	} 22.0
丁酸 (酪酸)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	107.8	

細看上表可知一類同系物隨着分子量的增大而液體分子容也增大,規則很嚴整.分子式有了 CH_2 的差,分子容約生 22 c.c. 的差.就種種的化合物而作這樣的比較,可知所謂有機物的液體分子容和牠的化學式有一定的關係.

分子式中的各原子,分別賦與特有的常數來推考,化合物的分子容,可就各原子而作常數和的表示.例如碳,氫,氧所成的化合物,若分子式為 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$,則其液體分子容 V 可照下

式計算。

$$V = nV_C + mV_H + pV_O.$$

但 V_C, V_H, V_O 分別為碳原子, 氫原子, 氧原子的常數。這類常數可說有如下的值

$$V_H = 3.7, V_C = 14.8, V_{Cl} = 22.1, V_{Br} = 27.0.$$

V_{Cl}, V_{Br} 是氯, 溴的值。就氧而論 $-OH$ 團時是 7.4, $=CO$ 團時是 12.0。結構式已明的物質, 用這類常數可計算其液體分子容。

例如乙酸的結構式為 $CH_3 \cdot CO \cdot OH$, 其中 C 有 2 原子, H 有 4 原子, O 成 CO 團的 1 原子, 成 OH 團的 1 原子。故分子容為

$$V = 2 \times 14.8 + 4 \times 3.7 + 12.0 + 7.4 = 63.8 \text{ c.c.}$$

實際測得的乙酸分子容是 63.7 c.c.

上述事項是德國化學家 H. Kopp 在 1855 年首先所發表。這不僅限於分子容是如此, 其他各種的性質, 如光線折射率, 燃燒熱等也可找出同樣的關係。普遍的討論物質的性質, 化學組成, 或結構的數量關係的叫做化學量論 (Stoichiometry)。

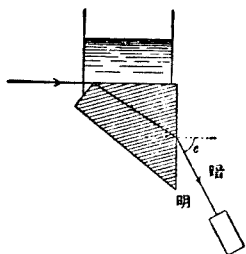
光線折射 光射到了液面, 就要在那裏被折射而入液內。其時入射角與折射角的正弦之比叫做那液體的折射率 (Refractive index)。折射率隨光的波長而異, 又隨溫度而異。

測液體的折射率可用巴爾夫利赤氏折射計 (Pulfrich's refractometer) 或阿俾氏折射計 (Abbe's refractometer)。所謂巴爾夫利赤氏折射計, 如第 12 圖, 在直角稜鏡上置液體。後側面射以單色的光。此時對於稜鏡面在某角度以下入射的光,

成了全反射,不進稜鏡.因此生出明暗的差.從稜鏡射出的光,可用望遠鏡測其角度.設液體的折射率為 n , 稜鏡的折射率為 N , 明暗的境界線與稜鏡的垂線所成的角為 e , 則可藉下式求得折射率.

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}.$$

第 12 圖



液體的折射率 n 雖是隨溫度而變的,若取

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = R_m$$

值,便不隨溫度而變了. M 是分子量, d 是液的比重. R_m 的值叫做液體的分子折射 (Molecular refraction). 這種關係是 1880 年荷蘭學者 H. A. Lorentz 與丹麥學者 L. V. Lorenz 各自獨立提出的,叫做羅楞茲羅楞茲式 (Lorentz-Lorenz's equation). 就種種有機液體求出分子折射的值來看,可知與化學式間有某種關係存在,好像論液體分子容時所講的一樣.用鈉的 D 線的光測得醇類的分子折射值如下:

物質	化學式	分子折射	差
甲醇	CH ₄ O	8.218	} 4.521
乙醇	C ₂ H ₆ O	12.739	
丙醇 [1]	C ₃ H ₈ O	17.515	
丁醇 [1]	C ₄ H ₁₀ O	22.130	

分子量上有了 CH₂ 的差,分子折射約有 4.6 的差可見.也可和分子容時一樣,用各原子特有的常數和以計算化合物的分子折射.這樣的原子特有的數,有時叫做原子折射.其值

如右表所載，但係就鈉的 D 線而測得的值。

現在以丙酮爲例而示計算的方法。丙酮的結構式爲 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ，故其分子折射如次：

$$R_m = 3 \times 2.418 + 6 \times 1.100 + 2.211 \\ = 16.065.$$

原 子	原子折射
C	2.418
H	1.100
O(=CO 的)	2.211
O(=O 的)	1.643
O(-OH 的)	1.525
Cl	5.967
Br	8.865
碳雙鍵結合	1.733
碳叁鍵結合	2.398

實測所得的值是 16.99.

介電常數 講到兩塊帶電板間電場的強度，先設真空時的強爲 E_0 ，有某物質存在時的強爲 E ，則此兩種強度的比 $\frac{E_0}{E} = \epsilon$ 叫做某物質的介電常數 (Dielectric constant)。帶 $+e$ 電的物體和帶 $-e'$ 電的物體，距離 r 而存在時，其相互吸引的力可用 $\frac{ee'}{\epsilon r^2}$ 表示。兩物體若在真空中時， $\epsilon = 1$ ，否則 ϵ 就大於 1。氣體的介電常數雖近於 1，若是液體，其值更大。例如右表：

介電常數大的液體，分子大都是會合的。所以在液體中的分子的質量比了在氣體中要大幾倍。這種事項從其種種性質也可推測。

物 質	介電常數
氯化氫	95.
過氧化氫	93.
水	81.
甲醇	33.
乙醇	25.
乙醚	4.3
苯	2.3

介電常數大的液體，其中溶解了鹽類等時，是容易電離的。在強電解質的電離理論，溶劑的介電常數是占重要的任務的。

氣體的介電常數，近時頗多趣味深長的研究。因為從這方面，分子結構有關的情狀漸次可變明瞭。現在來推想用波長無窮長的光測折射率 n ，則理論上成立

$$n^2 = \epsilon$$

的關係。於是就介電常數寫作和前面的羅楞茲羅楞茲式同形的式子，則為 $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$ ，其值叫做物質的分子極化 (Molecular polarisation)。Debye 曾提出下式：

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{3kT}$$

但 ϵ 為介電常數， M 為分子量， d 為密度， π 為圓周率， N 為亞佛加德羅常數， T 為絕對溫度， k 叫做普爾茲曼常數 (Boltzmann's constant)，是氣體常數 R 用亞佛加德羅常數 N 除得的值。 α 和 μ 是物質特有的常數。 α 表示分子置入電場，因其影響而起的分子極化度。 μ 表示分子縱使沒有置入電場，而常自然的極化度。這個 μ 叫做物質的偶極子矩 (Dipole moment)。

分子本沒有極性的物質， $\mu = 0$ 。氫，氧，氮，碳酐，苯等就是這一類。有極性的分子， μ 比 0 還大。水，氯化氫，亞硫酐，醇，醚等屬於這一類。右表所舉是數種物質的 μ 值。

物質	偶極子矩 (靜電單位)
氫	0
碳酐	0
水	1.85×10^{-18}
氯化氫	1.03×10^{-18}
亞硫酐	1.6×10^{-18}
醇類	1.7×10^{-18}
醚類	1.2×10^{-18}
乙酸	1.4×10^{-18}
苯	0
酚	1.7×10^{-18}
硝基苯	3.9×10^{-18}

μ 若為 0, 分子結構可以看作是對象的, 否則分子就稱做是非對象的. 例如碳酐, 因為 $\mu = 0$, 則如 $O=C=O$, 碳原子為中心, 兩旁同距離上有氧原子, 所以成對象的. 水的 μ 不是 0,

則如 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$, 可以說或許是二氫原子偏在氧原子的一旁的緣故.

轉偏性 測物質轉偏性的儀器叫做偏極計 (Polarimeter). 測糖溶液濃度所用的量糖計也是偏極計的一種. 在位置互成正交而遮斷光線的前後兩個尼科爾稜晶的中間, 插入物質, 先把稜晶調整到光可以通過的樣子, 再把後方的稜晶旋轉適當的角度, 使變成光被遮斷的樣子. 測定這時的角. 這就是偏極面因那物質的旋轉角, 顯示這樣作用的物質, 叫做轉偏性物質.

轉偏性固體也有, 液體也有, 溶液也有. 其中在化學上最重要的是溶液的轉偏性. 偏極面的旋轉角除了隨物質而異以外, 還隨通光物質層的厚薄、光的波長、溫度而有影響.

液體 1 c.c. 中含 1 g. 轉偏性物質的, 光通過其 10 cm. 的厚時的偏極面旋轉角, 叫做那物質的轉偏度 (Specific rotation). 轉偏度乘以分子量所得的積, 有時叫做分子轉偏 (Molecular rotation). 今設光通過比重為 d 的液體 1 dm. 時的旋轉角為 α , 則轉偏度 $[\alpha]$ 可用

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$$

表示。若是溶液，設其 1 c.c. 中所含轉偏性物質的克數為 c ，則轉偏度為

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{lc}$$

液體或溶液有轉偏性的，有機化合物最多。這樣的化合物，分子中均含所謂不稱碳原子。

物質置入強磁場中能顯轉偏性的也不少。這都是旋轉和磁場方向平行進行的光的偏極面的。可在裝物質的管捲繞導線通電流來實驗。此時偏極面的旋轉度和磁場的強度成正比。磁轉偏和化合物的結構好像也有密切的關係。

光的吸收與色 光射在液體上，反射了一部，透過了一部，其餘多被液體所吸收。今把強度 I_0 的光射在 l 厚的液層上，通過來的光，設其強度為 I ，則有

$$\frac{dI}{dl} = -kI$$

的關係。但 k 是常數。這種關係叫做拉姆柏特定律 (Lambert's law)。把牠積分起來，便得次式：

$$I = I_0 e^{-kl}$$

e 為自然對數的底數。這個 k 叫做物質的吸收係數 (Absorption coefficient)。假使把 10 代上式的 e ，而設

$$I = I_0 10^{-\alpha l}$$

時的 α 值，叫做物質的消光係數 (Extinction coefficient)。這與 $I = \frac{1}{10} I_0$ 時的層厚的逆數相當。

若是溶液，則光的吸收的多少隨着液的濃淡而不同。設通過濃度 c 的液層 l 厚時，光的強度從 I_0 減至 I ，則可令

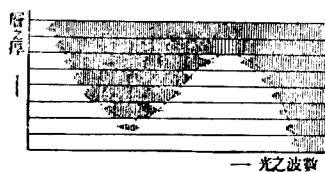
$$-\frac{dI}{dl} = kcI.$$

再把牠積分，則為

$$I = I_0 e^{-kcl}.$$

結果可說濃度與厚度的積 cl 若一定，則有同樣的吸收。這叫做培爾定律 (Beer's law)。

在着色的液，光的吸收隨其波長而異。通過液層的光，用分光鏡來觀察光譜，便可明瞭那種波長的光是被吸收的。被吸收的部分在光譜中是變暗黑的。這是吸收光譜。溶液中這種吸收普通成闊帶狀，液層愈厚則帶長愈增。所以把液層的厚度種種變更來觀察當時吸收帶的長有怎樣的變化，可以畫成一種曲線。例如第13圖就是表示吸收帶隨着液層的厚薄而變更的情狀曲線圖。此時雖可取光的波長作橫軸，普通多取其逆數，即所謂波數。縱軸是表層的厚薄的，便宜上也多取厚度的對數值。畫了這樣的吸收曲線，可以看出液中物質的化學結構和光的吸收曲線之間的關係。



第 13 圖

有機化合物的色與化學結構的關係，在色素製造等應用方面也正在作種種研究。有色的化合物經了多數的研究，

知其分子中大都含有共通的原子團。如 $=C=C=$, $=C=O$, $=C=N-H$, $-CH=N-$, $-N=N-$, $-N=O$, $-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$, $\begin{array}{c} -N-N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad O \end{array}$

等類，這樣的原子團叫做發色團 (Chromophoric group)。所以要合成有色的化合物，須把這類原子團引入分子中纔好。又分子中引入 OH , $COOH$, C_6H_5 等原子團，吸收光譜的吸收帶便向光的波長短的方面移動，若引入 NO_2 , NH_2 等原子團，則吸收帶便向光的波長長的方面移動，可說一般都如此的。

黏度 液體流動的時候，流速隨場所而不同，這是在快慢相異的液層間有了摩擦的緣故。在液的內部，假想有二枚的接觸面，設其面積為 f ，兩面間的速度梯度 (Velocity gradient) 為 $\frac{du}{dz}$ ，則作用於此處的摩擦力 F 可以用

$$F = -\eta f \frac{du}{dz}$$

表示。 η 是隨液體的種類而異的係數，叫做液體的黏度係數 (Viscosity coefficient)。

長為 l ，半徑為 r 的圓管，設有液在其中流動。在管的入口，假定液受了 p_1 壓而被壓入，在出口，受了 p_2 壓而被壓出。設在 t 時間通過 v 容積的液，則成立下式：

$$\eta = \frac{\pi(p_1 - p_2)r^4 t}{8vl}$$

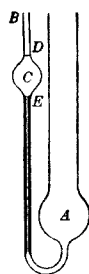
這叫做泊謨葉定律 (Poiseuille's law)。若在同一管中流過二種液體，測定牠們的等容積通過所需的時間，則因上式的 r ，

v, l 一定, 故

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(p_1 - p_2)_1 t_1}{(p_1 - p_2)_2 t_2}$$

但 $\eta_1, (p_1 - p_2)_1, t_1$ 分別表示第一液體的黏度係數、管的出入口的壓力差、及時間, $\eta_2, (p_1 - p_2)_2, t_2$ 是表示第二液體的各項的。

照這方針以測液體黏度的儀器, 有俄斯特發爾特黏度計 (Ostwald's viscosimeter)。如第 14 圖, A 中置入液體一定容積, 由 B 把牠吸進 C 球內。 C 球的上下有 D, E 兩標線。下方成毛細管。 C 中有了液後, 若把 B 口開放, 液就因自身的重量而由毛細管下流回到 A 內。如此可以觀測液面從 D 流到 E 所需的時間。此時液的重量因爲和上式的 $(p_1 - p_2)$ 相當, 若設液體的比重爲 d , 則因



第 14 圖

$$\frac{(p_1 - p_2)_1}{(p_1 - p_2)_2} = \frac{d_1}{d_2}$$

$$\therefore \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

就兩種的液而行實驗, 若設一種是已知 η 的標準液體, 則他一種液的 η 便可計算。標準液通常都用水。茲舉數種物質的黏度係數如右表。

黏度受溫度影響的處所是很大的。普通的液體大都溫

物質	溫度	黏度係數
水	0°C.	0.01793 g./cm. 秒
水	20	0.01006
水	40	0.00657
乙醇	20	0.01194
乙醚	20	0.00245
苯	20	0.00642
水銀	20	0.01589
甘油	20.9	7.776

度上升則黏度減少。

某液體的黏度係數與其同溫度的水的黏度係數之比，叫做液體的相對黏度 (Relative viscosity)。俄斯特發爾特黏度計是測這種相對黏度的。

測了管中液體流速以求黏度的儀器，除上述以外，還有工業上用測油的黏度的。對於黏度大的液所用的儀器，又有在液中落下金屬小球，測其下落的速率以計算液的黏度的。又有用有彈性的線把圓筒吊在液中，使液旋轉，測圓筒扭過多少以求黏度的。

半徑為 r 的球以速度 u 下落液體中時，所受的阻力 F ，可說是

$$F = 6\pi r\eta u.$$

這叫做斯托克斯定律 (Stokes' law)。

液體的黏度亦受其分子結構的影響的。分子中多OH團的物質，黏度大都是大的。這或許是分子會合的影響亦未可知。

黏度係數的逆數叫做流動度 (Fluidity)，就種種有機液體測其在種種溫度的黏度，再求顯示同樣流動度的溫度，也有說和分子式有密切關係的。

表面張力 液體的分子和分子間因為有引力，所以液體顯示有儘量縮小容積的傾向。露滴之成球形，就是這個緣故。這種使液面收縮的力叫做表面張力 (Surface tension)。藉作

用於單位長的力而測定的。

因為表面是要收縮的，那末假使要擴張表面，就不能不從外加功。又液面變小的時候，定能和張緊的橡皮膜收縮一樣，對外可以作功。因此，所謂液體的面是具有作功能力的，即具有自由能的。這叫做表面自由能 (Surface free energy)，通常單叫做表面能 (Surface energy)。若就液體表面的單位面積而取其值，便成和上述表面張力相同的數值。表面張力的單位是達因/cm。表面能的單位是爾格/cm²。以下表面張力或表面能用 γ 表示。

測表面張力的方法有種種。最通用的，是在液體中立毛細管，而測液上升管中的高，即所謂毛細管法。設毛細管的半徑為 r ，液上升的高為 h ，則

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d g.$$

但 d 為液的比重， g 為重力常數。

又有從管滴下液體，測其一滴的重量，以計算表面張力的方法。設管的下端出口處的外徑為 $2r$ ，從此滴下的一滴重量為 w ，則有

$$\gamma = \frac{w}{kr} g$$

的關係。 g 為重力常數， k 為無關於液體種類的常數。不測液滴重量而數一定容積流下時的滴數亦可。若用同一的管比較兩種的液，則

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{w_1}{w_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

n 為一定容積的液流下時的滴數, d 為液的比重. 附標字的 1, 2 是表第一, 第二液體. 用這種方針以測表面張力的儀器, 有叫做滴數計 (Stalagmometer) 的.

又有將鉑絲小環浸在液中, 把牠引上, 用扭秤測出離液所需的力的儀器. 這可以迅速測定表面張力, 所以近來很廣用了.

茲舉主要物質表面張力的值如下表:

表面張力大都隨溫度上升而減少的. 所以近了臨界溫度便變為 0. 結果表面就因此而消失.

設液體的比重為 d_i , 分子量為 M , 則 $\left(\frac{M}{d_i}\right)^{\frac{2}{3}}$ 的值是和液體

物質	溫度	表面張力
水	0°C.	75.64 達因/cm.
水	20	72.75
水	40	67.56
乙醇	0	22.27
乙醚	20	17.01
苯	20	23.83
水銀	20	476

1 mol. 化作球形或立方形時的表面積成正比故乘以表面張力所得 $\gamma\left(\frac{M}{d_i}\right)^{\frac{2}{3}}$ 便是比例於 1 mol. 的表面能的值. 這叫做液體的分子表面能 (Molecular surface energy).

Fötvös 提出的是下式:

$$\gamma\left(\frac{M}{d_i}\right)^{\frac{2}{3}} = k'(T_c - T).$$

T 為溫度, T_c 為液體的臨界溫度, k' 為無關於液體種類的常數. 後來 Ramsay 和 Shields 把牠訂正如次:

$$\gamma\left(\frac{M}{d_i}\right)^{\frac{2}{3}} = k(T_e - T - \delta).$$

k 為與物質無關的常數, δ 為各物質特有的常數, 大約有和 6 相近的值. 就數種物質所求得的 k 與 δ 的值如下表所示:

片山正夫氏曾提出下式:

$$\gamma\left(\frac{M}{d_i - d_v}\right)^{\frac{2}{3}} = \alpha(T_e - T).$$

d_v 為蒸氣的比重, α 為常數. 也就是把上述 Eötvös 式的 d_i 換作了 $(d_i - d_v)$.

把數值代入上述的 Ramsay 和 Shields 式中的 k, δ , 則

$$\gamma\left(\frac{M}{d_i}\right)^{\frac{2}{3}} = 2.12(T_e - T - \delta).$$

但是在水, 醇類, 脂肪酸類等, 此式便不合事實, k 的值比了 2.12 還要小, 如下表所示: 這類液體是起分子會合的. 即在氣體中的分子質量與在液體中的分子質量是不同的, 氣體分子幾個集合起來形成了液體分子. 這樣的液體叫做會合液體

物質	溫度	k
水	0—140°C.	0.87—1.21
乙醇	16—78	1.08—1.17
乙醚	16—132	0.90—1.07

(Associated liquid). 因此, 上式的 k 對於液體, 氣體的分子量相等者可說有近於 2.12 的值. 這叫做正常液體 (Normal liquid). 前面所講會合液體大都有大的介電常數. 更如後章所述, 可知會合液體的蒸發熱也非常之大.

在物質的化學結構和表面張力間也有關係。例如在沸點所測的表面張力，其與分子容的積，就種種有機液體來推考，有說是隨着分子式而變作加成的。

Sugden 創出

$$P = \frac{\sqrt[4]{\gamma} M}{d_l - d_v}$$

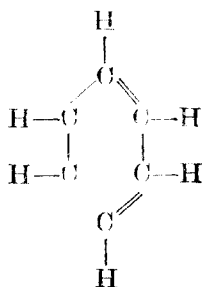
的值名爲液體的‘巴拉科’ (Parachor)。

但 d_l 爲液體的比重， d_v 爲蒸氣的比重， M 爲分子量。這項 P 值是不隨溫度而變的。就多種有機液體算出 P 的值而加以比較，則分子式增加 CH_2 ， P 的值便變大 39.0。此處有化學量論上的

原子或結構	‘巴拉科’的值
C	4.8
H	17.1
N	12.5
O	20.0
Cl	54.3
雙鍵結合	23.2
叁鍵結合	46.6
三原子環	16.7
四原子環	11.6
五原子環	8.5
六原子環	6.1

關係。再就分子式中的各原子或結構而計算牠們的常數則如上表。

用了此種常數可計算化合物的‘巴拉科’。試取苯爲例，其結構式爲



$$6C = 6 \times 4.8 = 28.8$$

$$6H = 6 \times 17.1 = 102.6$$

$$\text{叁鍵結合三處} = 3 \times 23.2 = 69.6$$

$$\text{六原子環} = \underline{\quad\quad\quad} 6.1$$

$$\text{合計} 207.1$$

從表面張力與比重的值所求的苯的‘巴拉科’爲 206.2，和計算值 207.1 可說是一致的。所以‘巴拉科’在化學結構式的決定上是很有用的。

第 四 章

固 體 與 液 晶 體

講到固體是怎樣的東西,有的說其自身具一定形狀的,有的說不流動的,有的說具彈性的.說法雖有種種,可是多不能把液體和固體的區別劃然的講得明白.譬如像松香,錫糖,軟糖一類的東西,或如瓊脂,凍膠等物,究竟是液體是固體,實在不易斷定.縱使像玻璃等物,受了熱亦就要熔解而變作液體.從那裏起是固體,到那裏止是液體,也不易清楚.因此固體的定義有不照上述而依下面所講的.即固體是指晶體而言,其分子照着嚴整的規則配列在一定的位置的.分子不規則的就是所謂無定形體,如玻璃等類,可把牠當作過冷液體——即液體冷至凝固溫度以下而仍保持液態者.講到玻璃是液體或許以為出乎常識之外,但是就化學的立場上說,不妨把固體解作是晶體的意義.

所以從化學上看,固體是實在難於處理的.譬如不起反應,也不容易說是否與別種東西混合.起了反應也大都祇在表面發生變化,所以各種測定多很不便利的.從這類事情來

看，無怪化學上關於固體的研究遲遲沒有進展了。

同形的通則 固體的晶形和化學組成是有關係的。化學組成相類似的化合物，其晶形也多相似。這是1820年德國學者Metscherlich所發見的通則，雖非可以嚴密適用的定律，可是在元素的原子量等決定上是很有用場的。

例如各種礬類如 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等結晶，都是八面體， $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 亦是同樣的晶體， H_2KPO_4 , H_2KAsO_4 , $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{NH}_4\text{AsO}_4$ 等等亦是同樣的晶體。

固體的比熱 所謂比熱(Specific heat)就是那物質1g. 升高溫度1度所需的熱量。元素的比熱乘以原子量所得的積叫做原子熱(Atomic heat)；化合物的比熱乘以分子量所得的積叫做分子熱(Molecular heat)。

關於原子熱有一通則如下：凡是固體元素其原子熱

元素	原子量	比熱	原子熱
鋰	6.94	0.94 卡	6.5 卡
碳	12.0	0.17	2.0
矽	28.1	0.17	4.8
硫	32.1	0.17	5.6
鐵	55.8	0.11	6.1
銅	63.6	0.092	5.9
銀	107.9	0.056	6.0
鉛	207.2	0.031	6.4
鈾	238.1	0.028	6.6

是一定的。這是 1819 年法國學者 Dulong 及 Petit 兩氏所發見的，叫做丟隆柏提通則 (Dulong-Petit's law)。熱量的單位若用‘卡’表示，則固體元素的原子熱約為 6.4。這項通則在發見的當時，對於元素的原子量決定亦很有用的。茲就數種元素而示其值如上表。

到了近來提倡了量子說，固體元素的比熱問題又被注意了，不單是原子熱得了理論上的意味，並且隨溫度而起的變化也變明白。碳矽的原子熱之過小，本屬丟隆柏提通則的缺陷，藉此也可以說明了。

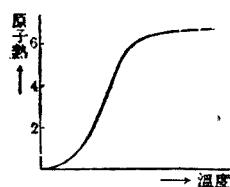
固體中的各原子可以看作各是 1 個振動器，各從外面吸收了能量以增加振動的能。振動停止的時候，對於外部便將能輻射。這種輻射的能是依着量子的行動的。根據此說可得計算比熱的式子。Debye 曾提出下式，可是沒有法子把牠寫出簡單的，便於計算的式子來。

$$C = 3R \left\{ \frac{12}{\left(\frac{\theta}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi - \frac{3\frac{\theta}{T}}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right\}.$$

但 C 為固體元素的恆容比熱， R 為氣體常數， θ 為那物質特有的常數， T 為溫度。又 $\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi$ 為 $\frac{\theta}{T}$ 的函數。 θ 為有關於原子振動數的值，可叫做那物質的特性溫度 (Characteristic temperature)。

固體的原子熱隨溫度降低而變小的，在絕對零度的左

近一切的原子熱都變爲零。溫度與原子熱的關係大體可用如第 15 圖的曲線表示。



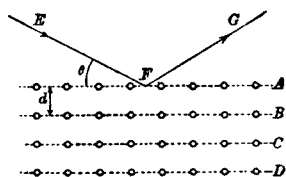
第 15 圖

關於化合物的分子熱有如下的通則：固體化合物的分子熱等於組織那化合物的原子的原子熱和。這是 1831 年 Neumann 所發見，而

經 Kopp 完成的，叫做那曼科普通則 (Neumann-Kopp's law)。例如計算硫化銅 (CuS) 的分子熱可取銅與硫的原子熱和，即 $5.9 + 5.6 = 11.5$ ，但實際上所求得的分子熱則爲 11.9。

晶體的結構 在晶體內，組織晶體的各原子規則嚴整地配列在空間的位置。普通的可見光線，因爲波長太長，各原子的位置等不能明曉，用了 X 射線便得了解。1912 年 Laue 所創的方法，是把已知波長的 X 射線射於晶體，晶體的後方放置照相用的乾片。於是就有規則嚴整的點的模樣照在乾片上。這就是所謂勞伊像。乃係晶體內的各原子配列而形成空間光柵，X 射線反射於各面，所以顯出這樣的模樣。檢察模樣的情狀便可明瞭原子配列的情狀。

1912 年 Bragg 父子所創的方法，是用電離函代替照相，旋轉晶體以測空氣離子化時的角。



第 16 圖

假定晶體內原子的配列如第 16 圖。A, B, C, D 爲各原子並列的面，設其面與面間的距離爲

d . 設想 X 射線從 EF 的方向射來. θ 爲 X 射線的方向與原子面所成的角. 此時若能滿足

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

的條件, X 射線便向 FG 的方向反射. 但 n 爲整數, λ 爲 X 射線的波長. 不滿足這條條件的時候, 各原子面上所反射的 X 射線不能相互輔助, 所以反射便不可認. θ 角可以從實驗上測定, 若 d 爲已知, 即得求 λ . 又 λ 若爲已知, 即得求 d .

食鹽的晶體爲立方體, 其原子面間的距離可計算如下: 食鹽的分子容爲 26.92 c.c., 其中所有的原子爲亞佛加德羅常數的 2 倍, 即 $2 \times 6.06 \times 10^{23}$ 個. 故原子 1 個的容積爲

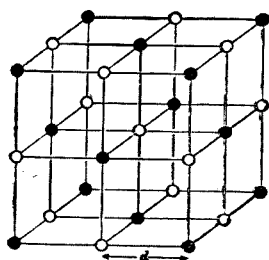
$$\frac{26.92}{2 \times 6.06 \times 10^{23}} \text{ c.c.},$$

把牠看作立方體, 則其直徑爲

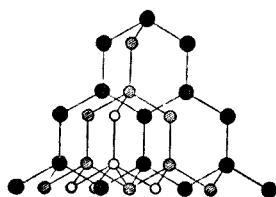
$$d = \sqrt[3]{\frac{26.92}{2 \times 6.06 \times 10^{23}}} = 2.81 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

這是與立方體面平行的原子面間的距離. 故用食鹽以測 θ , 從此可求得 X 射線的波長. 如此, 明白了波長, 用此 X 射線便可就原子距離不明的晶體求出 d 來.

食鹽的鈉原子與氯原子交互位置於立方體的角點如第 17 圖. 第 18 圖是金剛石的晶體結構, 可知各碳原子是每六個成一環的. 各原子間的距離爲 1.54×10^{-8} cm.



第 17 圖



第 18 圖

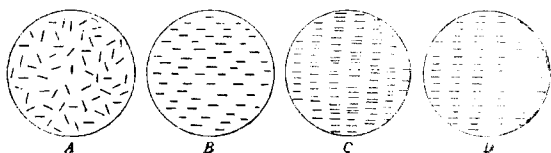
後來 1917 年 Hull 創用品體的粉末而測定的方法, Debye 及 Scherrer 亦與 Hull 不謀而合, 創出同樣的方法。這是把晶體粉置入玻管, 或塗在絹絲一類東西的上面, 射上 X 射線, 照在照相膜片上的。此時因為晶體的面種種方向都有, 所以反射的像不成點而成連續的線。把 X 射線直進而射到膜片的點作中心, 在其周圍生成幾條環狀的線。看了此環的距離或濃淡可決定晶體的種類。如果分子是全不規則的液體, 或是真的無定形體, 就不生環了。

近來這種方法不單用於晶體, 並且於無定形物質, 膠體物等, 以探索其中的分子成怎樣的狀態而存在, 很覺便利。像木炭, 黏土等物, 從來把牠當作無定形物質的, 現在已知其分子也成幾分規則的配列。像橡皮, 澱粉, 纖維素等物, 其分子或分子團多少也有些排列可見。最近在這方面努力研究的, 正不乏人。

液晶體 晶體是分子或原子規則嚴整地配列於其中的空間的。液體是分子全無規則且可互相移動變更位置的。講

到晶體與液體的中間狀態，即所謂**中間態** (Mesomorphic state) 或**中間相** (Mesophase) 者，從來就把牠叫做**液晶體** (Liquid crystal)。因為是光學的異方性，所以又叫做**異方性液體** (Anisotropic liquid)。不問牠分子的配列有幾分規則，終是和液體一樣能流動的。顯現這種狀態的物質，都是有機物，且其分子限於具細長形狀的。若是具苯環的，其取代原子團大部分是取對位的。

液體中的分子皆無定向，位置亦不規則，如第19圖的A圖中短棒各表示1個分子。因為分子是細長的，其位置雖不規則，有時長軸的方向卻有一定，如第19圖的B。這就是液晶體的一種狀態，因其偏近在液體方面，所以叫做**近液態** (Nematic state)。又如同圖的C，分子的軸方向既一定，而分子的頭腳又齊一而成板狀，好像幾個幾個相疊成層的樣子。板與板可以互相滑動，這也是液晶體的一種，因其偏近在晶體方面，所以叫做**近晶態** (Smectic state)。又如同圖的D，從各方面看，分子總是固定在規則嚴整的位置的，這纔是晶體。



第19圖

屬於近液態者，有 4:4'-二甲氧偶氮氧苯 (p-Azoxyanisole), 4:4'-二乙氧偶氮氧苯 (p-Azoxyphenetole) 等。屬於近晶

態者,有類似軟皂的,如油酸鈰等。

成液晶體的物質,溫度低時都是晶體,熱之至某溫度,便熔融而變為溷濁的流動性物質.這是液晶.更熱之則變為透明的真正的液體.晶體變作液晶體的溫度叫做轉移點,液晶體變作液體的溫度,叫做熔點.下表所舉是幾種液晶體的化學式及其轉移點和熔點.

物 質	化 學 式	轉移點	熔點
對 甲 氧 苯 丙 烯 酸 <i>O</i> -Methoxycinnamic acid	$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	171°C.	186°C.
4:4'-二甲氧·偶氮氧苯	$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NONC}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$	114	135
4:4'-二乙氧·偶氮氧苯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NONC}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$	137	167
苯 甲 酸 膽 石 醇 基 酯 Cholesteryl benzoate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_{27}\text{H}_{45}$	146	178.5

液晶體中溷濁而不透明的,卻和大理石的不透明相像,可說是爲了小的晶片集合在種種方向的緣故.

第 五 章

相 的 變 化

液體的蒸氣壓與沸點 溫度一定時，液體顯示一定的蒸氣壓。溫度變高則蒸氣壓變大，如下表所示：

溫度	醚	水	水 銀
0°C.	185. mm.	4.6 ^{mm.}	0.0004 ^{mm.}
20	442.	17.5	0.0013
100	4859.	760.	0.28

把牠畫出圖來，大都可得形狀如第 20 圖的曲線。



第 20 圖

設溫度 t 時蒸氣壓為 p ，則可謂此液體在 p 壓下有 t 沸點。水在 760 mm. 即

1 氣壓時，沸點為 100°C.，在 17.5 mm. 壓時沸點為 20°C.。普通不明言壓的大小而單講沸點幾度的時候，是指 1 氣壓下的值而言的。

在一氣壓近旁下的水的沸點，可用下式表示。但此式當

然是實驗式,不是理論式.

$$t = 100.00 + 0.0367(p - 760) - 0.000023(p - 760)^2.$$

尚有其他主要物質在 1 氣壓下的沸點如下表:

把液體加熱,達到沸點時,是否必定沸騰?通常實在不是如此.不到比沸點較高多少的溫度是不沸騰的.液與容器愈清潔愈難沸騰.這是過熱現象.到了比沸點再高數度的溫度突然起爆發的沸騰.這種現象叫做突沸(Bumping).要防止這種現象,可在液中預置少許白金小片,砂粒等,便得.

物質	沸點
氮	-268.9°C.
氫	-252.7
氧	-183.0
氫	-33.35
醇	+78.32
汞	356.7
硫	444.6
食鹽	1439.
鉛	1718.
鐵	3235.
碳	3927.

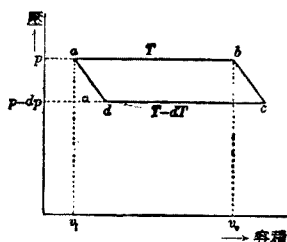
液體的蒸發熱 1g. 的液體在一定溫度時變作蒸氣所需的熱量叫做蒸發熱(Heat of vaporization). 蒸發熱乘以分子量所得的積叫做分子蒸發熱(Molecular heat of vaporization). 蒸氣凝縮變作液體時,當然放出與蒸發熱相同的熱量.

例如水的蒸發熱在 0°C. 時為 597 卡, 100°C. 時為 537 卡.

克拉培隆-克勞齊烏斯式 如上所述,液體的蒸氣壓隨溫度而上升. 理論上表示這種關係的式子叫做克拉培隆-克勞齊烏斯式 (Clapeyron-Clausius equation), 是化學上最重要的一個式子.

今取 1 mol. 的液體. 在溫度 T 時, 容積為 v_1 . 假定相當於第 21 圖的 a 點. 在此溫度把牠徐徐蒸發, 吸了 Q 熱而蒸發完了

容積變作 v_2 。此時的壓是 p 。相當於圖上的 b 點。此後和外面斷絕熱的出入，更使膨脹，溫度變為 $T-dT$ ，壓變為 $p-dp$ 。即圖上的 c 點。更在此溫度把牠液化，使達 d 點。最後再斷絕熱的出入而壓縮，回後到原來的 a 。這樣地想像



第 21 圖

熱力學的輪迴。此時對外所作的功 dA ，即圖中的平行四邊形 $abcd$ 的面積，為

$$(v_2 - v_1)dp = dA.$$

把牠代入前面的 [IV] 式

$$\frac{dT}{T} = \frac{dA}{Q},$$

則如次：

$$\frac{dT}{T} = \frac{(v_2 - v_1)dp}{Q}.$$

Q 為在 T 溫度蒸發時所吸收的熱量，等於分子蒸發熱 L 。故

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{(v_2 - v_1)T} \quad \text{[VII]}$$

這就是克拉培隆-克勞齊烏斯式。但 p 為蒸氣壓， T 為絕對溫度， L 為分子蒸發熱， v_2 為蒸氣的分子容， v_1 為液體的分子容。若取 1g. 的物質，則取 L 為其蒸發熱， v_2 為其蒸氣的容度， v_1 為其液體的容度亦可。在取 1g. 時與取 1mol. 時，祇不過上式的分子、分母乘以分子量的相差，所以祇要能辨明這點，兩者都可應用的。

[VII]式是從熱力學導出來的，對於一切物質自可嚴密適用。

此式更不限於液體與蒸氣間的關係，即對於液體與固體，蒸氣與固體，或二種固體間都可適用的。在上述的導出法中，設第一相的容積為 v_1 ，第二相的容積為 v_2 ，兩相間的轉移熱為 q ，在溫度 T 兩相保有 p 平衡壓時，普遍的可記作

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{(v_2 - v_1)T} \quad \text{[VIII]}$$

蒸氣壓與溫度 [VII]式是成微分式的形式，可表示對於溫度上升的蒸氣壓變化的比率。實際要明白在那一度有多大的蒸氣壓，不能不把此式積分。因為此積分很難，加進了三條假定，還祇可得近似的計算。

第一，先假定 v_1 比了 v_2 是很小，把牠略去。例如水，在 100°C ，1 氣壓下，1g. 蒸氣的容積約為 1700 c.c.，液體的容積約為 1 c.c.，所以 v_1 祇不過是 v_2 的 $1/1700$ 。於是 [VII] 變成下式：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{v_2 T}$$

第二假定蒸氣是遵循理想氣體式，即 [I] 式的，則

$$pv_2 = RT.$$

代入上式，得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2},$$

即

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

第三,蒸發熱不隨溫度而變更.這項假定祇可適用於溫度狹小的範圍,在相差過大的溫度是不合事實的.據這假定可把 L 提出於積分符號之外,故可記爲

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \int \frac{dT}{T^2} + i.$$

i 爲積分常數.故

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + i.$$

\ln 是自然對數的符號.

若設溫度 T_1 時的蒸氣壓爲 p_1 , T_2 時爲 p_2 , 則因

$$\ln p_1 = -\frac{L}{RT_1} + i,$$

$$\ln p_2 = -\frac{L}{RT_2} + i.$$

故兩式的差爲

$$\ln p_1 - \ln p_2 = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [\text{IX}]$$

這是 [VII] 的積分式.

又 1 氣壓下的沸點若設爲 θ , 取氣壓作蒸氣壓的單位, 則 [IX] 式可寫作

$$\ln p = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{R} \right).$$

溫度 T 時的蒸氣壓爲 p . 因此沸點 θ 與蒸發熱 L 若分開, 則任意溫度 T 時的蒸氣壓 p 可得計算.

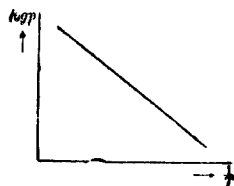
就一種物質而論, L 和 θ 都是一定的, R 是氣體常數. 再

把自然對數改作常用對數則如下：

$$\log p = a - \frac{b}{T}$$

但
$$a = \frac{0.4343L}{R\theta}, \quad b = \frac{0.4343L}{R}$$

所以若取 $\log p$ 與 $\frac{1}{T}$ 為軸，而畫出圖來，則應得如第 22 圖的直線。



第 22 圖

特盧頓的通則 分子蒸發熱與沸點的比，多數的液體都是一定的，這叫做

特盧頓的通則 (Trouton's rule)。分子蒸發熱若用卡來表示，則其與沸點 θ 的比大約是 21.8 左右。如再除之以氣體常數 R ，則多為

$$\frac{L}{R\theta} = 10.8.$$

這項通則是從實驗上求得的，就沸點不過高過低的物質而論，大體合乎事實。茲舉數例如下：

物 質	沸 點 θ (絕對溫度)	分子蒸發熱 L	$\frac{L}{R\theta}$
醚	307.	6260 卡	10.3
三氯甲烷	334.	7320	10.9
苯	353.	7450	10.6
汞	631.	13900	11.0

但是在水、醇類、脂肪酸等，大都此項通則不能適用，如下表所示：

物質	沸點 θ	分子蒸發熱 L	$\frac{L}{R\theta}$
水	373	9690 卡	13.0
乙醇	351	9970	14.2
乙酸	391	5670	7.3

這許多物質是會合液體，前已講過。水或醇等液體，蒸發時，除了為分子飛散要吸熱能以外，還有會合的分子解離時也要吸能，所以蒸發熱是異常大的。因而 $\frac{L}{R\theta}$ 的值也變大了。乙酸在沸點時，其蒸氣仍起分子會合的，分子量比了 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 60$ 還大得多。所以取 60 作分子量而計算的分子蒸發熱便嫌過小了。 $\frac{L}{R\theta}$ 也可說因此而變小了。實在乙酸蒸氣的分子量在其沸點 120°C . 左右測量起來，其值約有 97 光景。

沸點的補正 物質的純粹度有從測其沸點而定的。在氣壓不同的地方或不同時候測沸點，行蒸餾，是常有的事。遇到這類情形，應隨氣壓的變化加沸點以補正，再改算為 1 氣壓時的溫度，否則便不能比較。若是蒸發熱已知的液體，則用 [X] 式可求得對於任意壓的沸點。若蒸發熱是未知的，則不能用此式。

今用水銀柱的 mm. 作壓的單位，記

$$p_1 = 760 + \Delta p, \quad T_1 = \theta + \Delta\theta;$$

$$p_2 = 760, \quad T_2 = \theta.$$

p_1 與 T_1 是觀測所得的壓及沸點的值。 Δp 是當時的氣壓與

760 mm. 之差, $\Delta\theta$ 是當時的沸點與 θ 之差, 都是比了 760 及 θ 是很小的值於是 [IX] 式爲

$$\ln \frac{760 + \Delta p}{760} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta + \Delta\theta} \right).$$

再把牠改寫爲

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta p}{760} \right) = \frac{L}{R} \frac{\Delta\theta}{\theta(\theta + \Delta\theta)}.$$

因爲 Δp , $\Delta\theta$ 均是很小的值, 故上式的近似值如下:

$$\frac{\Delta p}{760} = \frac{L}{R} \frac{\Delta\theta}{\theta^2}.$$

把特盧頓的通則

$$\frac{L}{R\theta} = 10.9$$

代入, 得

$$\Delta\theta = \frac{\theta}{8284} \Delta p.$$

爲了要求出 $\Delta\theta$ 的很小的值, 就把觀測到的沸點 T_1 代入上式中 θ 亦無防礙故得下式:

$$\Delta\theta = \frac{T_1}{8284} \Delta p.$$

由此可知沸點的補正值 $\Delta\theta$.

例如蒸餾苯時, 在 760 mm. 下, 沸點爲 79.60°C., 則

$$\Delta p = 750 - 760 = -10,$$

$$T_1 = 79.60 + 273.1 = 352.7.$$

補正值爲

$$\Delta\theta = \frac{-352.7 \times 10}{8284} = -0.43.$$

故 760 mm. 下的沸點 θ 如下:

$$\theta = T_1 - \Delta\theta = 79.60 + 273.1 + 0.43 = 80.03 + 273.1,$$

即 80.03°C.

固體的昇華 固體在一定溫度時有一定的昇華壓。昇華壓隨溫度的上升而變大。例如萘與樟腦的昇華壓如下表所示:

溫度	萘	樟腦
0	0.022 mm.	0.08 mm.
40	0.32	1.05
30	7.4	8.83
120	40.2	46.2

溫度 T 與昇華壓 p 的關係,也

可用 [VIII] 式表示。即

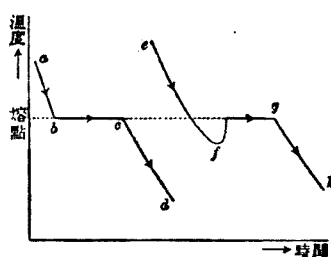
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{(v_g - v_s)T}$$

但 q 為 1 mol. 的固體變為蒸氣時所吸的熱量,即昇華熱, v_g 為蒸氣的分子容, v_s 為固體的分子容。此式的積分,和液體蒸發時完全同樣處理,所得的結果,也和 [IX] 式相同。

固體的熔解 一切純粹的晶體,都有一定的熔點 (Melting point)。若是混合物,或如玻璃等無定形體,熔解溫度普通都沒有一定的。

測定熔點時,把固體置入玻璃細管,使溫度慢慢的上升,而讀取熔解而變透明的溫度。像金屬一類的東西,則不用溫度計,而用熱電堆與毫伏特計 (Millivoltmeter)。此時熔解的點難於直接觀察,大都作出所謂冷卻曲線而定的。這就是如第 23 圖取溫度與時間為軸而畫成的曲線。

把預行熔解的液體，讓牠自然冷卻，測定那時溫度下降的速度。如是，到了凝固點，全部的液體直到固化為止，溫度總是一定的。等到全體凝固了，溫度又開始下降。第23圖從 *a* 到 *b* 是液體，從 *b* 到



第 23 圖

c 是液體與固體共存的部分，這是凝固點，即熔點。 *c* 以下是固體。冷卻曲線在成水平的溫度，一般的都顯示析出新相的。

可是液體冷卻時，實際上縱達熔點，也不能說就可析出晶體。大都總有多少過冷現象 (Supercooling)。即到了熔點，溫度雖下降並不即生固體，必得再低幾度，方始突然析出多量固體，而溫度重行上升再達熔點。如第23圖 *efgh* 曲線所示。為防過於冷卻，可在降到熔點時，把那物質的現成小晶片投入，即得。

例如取含結晶水的硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 加熱，則在 78°C 。熔解，放冷之，雖到了室溫，也不結晶。水若慢慢放冷，也是這樣，須比 0°C 。再低幾度纔見結冰。等到與冰接觸，溫度纔升到 0°C 。

右表所示是主要物質的溶點。

物質	熔 解
氮	- 270.7 C. (48 氣壓下)
氫	- 259.
氧	- 219.
醚	- 116.3
銀	- 77.7
汞	- 38.87
水	0.
苯	+ 5.58
鉛	327.
食 鹽	804.
鐵	1535.
鉛	1755.
氧化鈣	2570.
鎢	3370.
碳	3800.

固體熔解時必吸熱.這叫做熔解熱.

茲舉二、三物質每 1 g. 的熔解熱如次:

物質	熔解熱
水	79.7 卡
鉛	5.4
汞	2.8
食鹽	123.5

熔點所受壓力的影響雖少,可是壓
若很大,也有相當的影響現出.其間的關
係也可用[VIII]式表示.即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{(v_l - v_s)T}$$

但 T 為熔點, p 為外壓, q 為 1 mol. 物質的熔解熱, v_l 為液體的
分子容, v_s 為固體的分子容. 惟此式中的 v_l 與 v_s 是溫度的怎
樣的函數沒有明曉,所以不能把牠積分.

液體和固體的容積,普通液體的方面較大,而水則固體
的方面較大.不論怎樣, v_l 與 v_s 的差,總很小.因此,上式的右邊
絕對值變做大值,所以 $\frac{dp}{dT}$ 亦大.是以熔點若要稍稍改變,不
能不把壓力增大.

$v_l > v_s$, 則 $\frac{dv}{dT}$ 變做正值,故加高壓力則熔點亦上升.但在
水的方面, $v_s > v_l$, 故上式為負值,因而壓力增高則熔點下降.
0°C. 時水與冰的分子容為

$$v_l = 0.0010000 \times 18^{\text{升}},$$

$$v_s = 0.001091 \times 18^{\text{升}}.$$

1 mol. 的熔解熱為

$$q = 79.7 \times 18^{\text{卡}} = \frac{79.7}{24.19} \times 18^{\text{升-氣壓}},$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \frac{dp}{dT} &= \frac{79.7 \times 18}{24.19 \times (0.0010000 - 0.001091 \times 273.1 \times 18)} \\ &= -133 \text{ 氣壓/度.} \end{aligned}$$

即冰的熔點若欲變做 -1°C ., 則壓力不能不加高 133 氣壓.

多形變化 硫有斜方系晶體和單斜系晶體, 碘化汞有黃色體和赤色體. 可知一種物質, 固相有二種以上者. 固體與固體間這樣的變化, 即多形變化. 起這種變化的溫度, 叫做轉移點 (Transition point). 斜方系硫變為單斜系硫的轉移點為 96°C ., 赤色碘化汞變為黃色碘化汞的轉移點為 127°C .. 金屬或鹽類等因溫度改變而起多形變化的物質, 為數頗多. 鐵除普通的以外, 在高溫時尚有二種固相; 冰除普通的以外, 在高壓低溫下尚有四種固相, 這都是已發見的.

壓力對於轉移點的影響, 也可藉 [VIII] 式顯出. 但 q 為轉移熱, v_1 與 v_2 為互相轉移的固相的容積.

一種物質雖有二種以上的固相, 其間沒有一定轉移點的也很多. 大致這是一方的相是安定的, 他一方的相是不安定的. 例如赤磷和黃磷, 石墨和金剛石的關係. 可說赤磷, 石墨是安定的相, 黃磷, 金剛石本來不是安定的相.

在固體, 一種物質雖可這樣的成功多種的相, 但在液體或氣體, 一種物質祇有一種的相. 這因為固體分子的位置雖一定, 而其配列法卻可有幾種. 液體和氣體, 分子是亂動的, 所以一種分子祇有一種的相近時液態的氮, 有說也有二種液相, 其轉移點為絕對溫度 2.19 度. 理由如何還沒有明曉.

第 六 章

多 相 平 衡

相律 二種以上的相成平衡狀態時,須要怎樣的條件?
美國的學者 Willard Gibbs 從 1876 年至 1878 年把他從熱力學中推究出來,叫做**相律** (Phase rule). 這是任意若干種的成分所成的物質系中,表示其間應生的相數,與溫度,壓力的關係的定律.

先講成分數有二種以上時,表示成分間分量的比率,即濃度的方法. 實用上比較便利的,為重量百分率或容積百分率;理論上便於研究的,為 mol. 分率或 mol. 百分率. 譬如有二種成分所成的系,若將此二成分的量及濃度等的關係表示出來則如下頁的表.

濃度的表示法有時用第一成分 100 量中所混第二成分的量來表示. 例如溶解度等就是這種表示法,這是沒有把二種成分對等的處理.

相律的內容究竟是怎樣呢?現在說明於下:

設有多種成分所成的二種的相. 要滿足怎樣的條件,這

		第一成分	第二成分	兩值的和
分 子 量		M_1	M_2	-----
	重 量	g_1 克	g_2 克	$(g_1 + g_2)$ 克
容 積		v_1 c.c.	v_2 c.c.	$(v_1 + v_2)$ c.c.
	重量百分率	$\frac{100g_1}{g_1 + g_2}$	$\frac{100g_2}{g_1 + g_2}$	100
濃 度	容積百分率	$\frac{100v_1}{v_1 + v_2}$	$\frac{100v_2}{v_1 + v_2}$	100
	mol. 分 率	$\frac{g_1}{M_1 + \frac{g_2}{M_2}}$	$\frac{g_2}{M_1 + \frac{g_2}{M_2}}$	1
	mol. 百分率	$\frac{100 \frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}}$	$\frac{100 \frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}}$	100

二種的相纔會成平衡呢？今從高低兩處的水面接觸着想，高處的水向低處流下，必得兩處的水面達到同高方成平衡。又高溫的物體和低溫的物體相接觸，則熱從高溫的方面向低溫的方面流動，必待兩物體達到同溫方得平衡。

要二種的相成平衡，也和這一樣，須待兩相中各成分的化學力 (Chemical potential) 相等，方能成功。再詳細地講，第一相中第一成分的化學力 X' 須等於第二相中同成分的化學力 X'' 。第一相中第二成分的化學力 Y' 須等於第二相中同成分的化學力 Y'' 。以下照此類推，直到一種成分的化學力在各相中都成同值方達平衡。但是化學力究竟是什麼呢？這是化學能的強度因子。化學力與質量的積便是化學能。化學力是隨成分的濃度而變的，又是隨溫度、壓力而變的值。

若成分有 N 種,相有 r 種,而此物質系是成平衡的,則其平衡的條件可用下式表示:

$$\text{第一成分: } X = X' = X'' = \dots = X^r;$$

$$\text{第二成分: } Y = Y' = Y'' = \dots = Y^r;$$

$$\text{第三成分: } Z = Z' = Z'' = \dots = Z^r;$$

.....

$$\text{第 } N \text{ 成分: } W = W' = W'' = \dots = W^r.$$

但 X, Y, Z, \dots, W 表示第一,第二,第三……第 N 成分的化學力,藉文字右上角所標的點數以分辨相的種類.角上標一點的是關於第一相的值,標兩點的是關於第二相的值,其餘仿此.於是條件數,即方程式的數為 $N(r-1)$ 個.

再講到這許多方程式中共有多少個變數,則除了本系的溫度 T , 及壓力 p 是變數外,各相中所有各成分的濃度也是變數.今設第一相中第一成分的濃度為 x' , 第二成分的濃度為 y' , 第三成分的濃度為 z' , 第 N 成分的濃度為 w' . 若用 mol. 分率表示濃度,則有

$$x' + y' + z' + \dots + w' = 1$$

的關係.故獨立可變的濃度,其數為 $(N-1)$ 種.在第二相,也照樣設其中的各成分的濃度分別為 $x'', y'', z'', \dots, w''$, 則

$$x'' + y'' + z'' + \dots + w'' = 1.$$

此中也有 $(N-1)$ 個獨立變數.第三相以下也都一樣,最後到第 N 相,為

$$x^r + y^r + z^r + \dots + w^r = 1.$$

獨立變數也有 $(N-1)$ 個。於是所有 r 種的相，即本系全體中關於濃度的獨立變數共 $r(N-1)$ 個。加上溫度和壓力，變數的總計，共 $r(N-1) + 2$ 個。對於這幾個變數，前面曾講過有 $N(r-1)$ 個方程式。故其差

$$\{r(N-1) + 2\} - N(r-1) = N - r + 2$$

個變數，我們有任意決定其值的自由。此數叫做自由度 (Degree of freedom)，可用 F 表示。因此可得下式：

$$N - r + 2 = F. \quad [X]$$

這個關係就是所謂相律。但 N 為平衡系中的成分數， r 為相數。

一成分系 因成分數 N 為 1，故 [X] 式為 $3 - r = F$ 。此時的變數為溫度與壓力的值。若相數 r 為 1，則 $F = 2$ ，所以溫度，壓力二者可以隨意選擇。而相的種類是氣相，液相，固相中的任一種。因此成為均一系平衡，詳見第十一章。

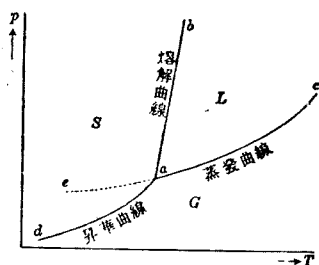
$r = 2$ 時，應知有四種情形，即氣相與液相，氣相與固相，液相與固相，以及兩種的固相。其共存的關係已如前章所述。就 [X] 式而論， $F = 1$ ，溫度或壓力，自由選定了一種，其餘一種的值也就自然而定了。譬如氣相與液相共存時，自由選定了溫度，則壓力，即液體的蒸氣壓也就定了。換句話說，即在一定的溫度有一定的蒸氣壓。

再講 $r = 3$ 時，也有四種情形，即氣相，液相及固相，氣相與

兩種固相,液相與兩種固相,以及三種固相.此時 $F=0$,溫度或壓力都是一定的,我們一種都沒有選擇的自由.即祇有在一定溫度,一定壓力之下,三相纔得共存.

在一成分系中,可以共存的相,為數沒有在3以上的.總之, $F=0$ 時的 r 值,便是可以共存的相的最大數.以下各圖中, T 為溫度, p 為壓力,而 G 為氣相, L 為液相, S 為固相.若有多種的液相或固相時,則用 L_1, L_2, S_1, S_2 等記號以示區別.

前章已就 $r=2$ 的情形講述,此時的平衡溫度是沸點,昇華點,熔點;平衡壓力是蒸氣壓,昇華壓,熔解壓.今在以 T 和 p 為軸的圖中,這許多平衡條件都可以分別用一條曲線表示.大致如第24圖的形狀.在這類線上的條件是二種相共存的.譬如在蒸發曲線上是表氣相和液相的共存,在昇華曲線上是表氣相和固相的共存,在熔解曲線上是表液相和固相的共存.不在曲線上的條件下是



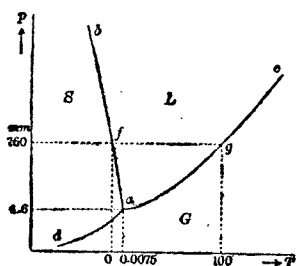
第24圖

成一種相的,各相的領域如圖所示.三條曲線所會集的一點 a ,叫做三重點 (Triple point). 在 a 點所表的溫度,壓力下,氣,液,固三相是共存的.蒸發曲線從 a 連續到 c , c 點是臨界點.昇華曲線從 a 連續到 $T=0$,熔解曲線從 a 連續到 T 及 p 很大的值,這是很普通的.可是有些在中途生成他種固相的,昇華曲線或熔解曲線便生彎曲.因而三重點也多出幾個來,下面所講

的硫便是例子。

ac 線向低溫的方面延長所成的 ae 線是過冷液體的蒸發曲線。這雖不是安定的相，可是聽其放置，不稍攪動，不論到多少時候仍還是過冷液體。這種的相叫做介安定相 (Metastable phase)。介安定相的蒸氣壓比了同溫度的安定相蒸氣壓必大。圖中 ae 線比了安定固相的昇華曲線 ad 還在上方。

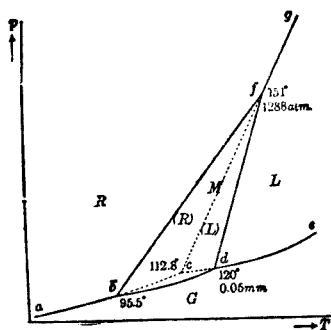
第 25 圖是就水而論的圖。加壓於水則熔點下降，前章亦已說明，所以熔解曲線向左傾斜如圖所示。但圖爲了使我們容易了解而畫的，往往不按實際尺度的比率，這點不可不知。 f 爲冰的熔點，即 0°C ， g 爲水的沸點，即 100°C 。



第 25 圖

三重點 a 相當於壓爲 4.6 mm.，溫度爲 0.0075°C 。之處。亦就是水和冰存在於其自身的蒸氣壓下，達到了熔解曲線 ab 的上方，則起複雜的變化。即普通的冰施以 2000 氣壓以上的高壓，則變爲他種的冰。現在已知固相的水除了普通的冰以外，還有四種。

第 26 圖是硫的平衡圖。因硫有斜方晶系的和單斜晶系的二種固相，所以圖中用 R 及 M 分別表示這兩種硫的昇華曲線爲 ab 及 bd 。 b 點

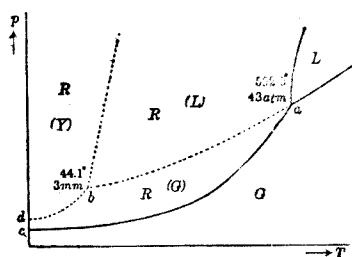


第 26 圖

是兩相間的轉移點, bf 線為轉移曲線, d 點為單斜晶硫的熔點。單斜晶硫在 151°C 以上不能存在, 所以轉移曲線到了 f 點便終止。在此系中有 d, b, f 三個三重點。 b 是 G, R, M 的共存點; d 是 G, L, M 的共存點; f 是 R, M, L 的共存點。再把 ab 的延長線 bc, de 的延長線 cd, fg 的延長線 cf 畫了出來, 作為介安定相的曲線, 則 c 為介安定的三重點, 這點表示 G, L, R 的共存。把斜方晶硫加熱, 普通不變為單斜晶硫而熔解。此時的熔點為 c 點, 所生的液體為過冷液體。

嚴密地說, 表 1 氣壓的水平線與 bf 線的交點應為轉移點, 與 df 線的交點應為熔點, 但是轉移點和熔點所受壓力的影響很少, 所以 1 氣壓下的值與三重點普通不妨把牠認為是沒有什麼差異的。

第 27 圖是磷的平衡圖。普通所知的磷的固相, 有黃磷與赤磷。黃磷遇到了光或稍微加熱便能變為赤磷, 並且比了同溫度的赤磷有較大的昇華壓。故黃磷是介安定相, 赤磷是安定相。圖中 R 表

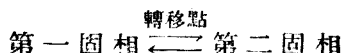


第 27 圖

赤磷, Y 表黃磷, 加括號的表介安定相。 cc 是赤磷的昇華曲線, bd 是黃磷的昇華曲線, 點線是二種介安定相間的平衡線。 a 是 G, L, R 間的三重點, b 是 G, L, Y 間的介安定三重點。黃磷因為沒有安定的領域, 所以熔解時成為過冷液體。安定相

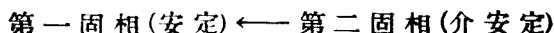
的赤磷直接變作介安定相的黃磷是不能的，須得赤磷先化作氣體，或加 43 氣壓以上的壓力化作液體，再把牠冷卻使成過冷液體或成過冷氣體的狀態，然後纔能析出黃磷。磷的固相此外還有黑磷和第二黃磷兩種，其平衡關係此處從略。

固相有二種時，大都以一定的轉移點為界，在點以下第一固相是安定的，點以上第二固相是安定的。硫就是這種例子，可以記作



這樣的兩種固相，叫做雙變二形 (Enantiotrope)。

還有，一方的固相雖有安定的領域，而他一方的固相，不論在何處，多沒有安定的溫度和壓力的條件，所以常是介安定；有了機會便要變作別種的安定相，因而沒有一定的轉移點。磷就是這種例子，赤磷雖是安定相，而黃磷則常是介安定相。即



這種情形叫做隻變二形 (Monotrope)。

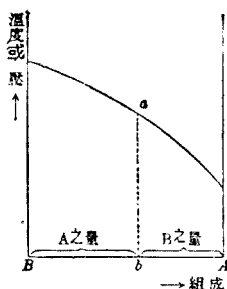
如上所述，則赤色及黃色碘化汞間，鐵的種種固體間，冰的種種固相間，可說是都有雙變二形的關係；石墨與金剛石間，二苯甲酮的兩種固相間都有隻變二形的關係。

二成分系 [X] 式中，若 $N=2$ ，則 $4-r=F$ 。此時支配平衡的變數，除了溫度、壓力以外，便是各相的組成。組成是用相中

第一成分的濃度表示的，至於就各相而言，其值的不同是當然的。

二成分系中，相數若為 1，即均一系時，則 $F=3$ ，溫度，壓力及相的組成，我們可以自由決定。又 $r=2$ ，則 $F=2$ ，溫度，壓力及相的組成三者之中，可以自由決定其二，其餘一種也自然而定了。再 $r=3$ ，則 $F=1$ ，變數之中祇可自由選擇其一，其餘二種則採自然確定的值。又 $r=4$ ，則 $F=0$ ，溫度，壓力，組成都採定值，我們可以自由選擇的變數，一種多沒有。

圖表的方法則如第 28 圖，取縱軸表溫度或壓力，橫軸表組成。橫軸的長是有限的，其兩端表純成分 A 及 B 。中間的地方表含有 A, B 兩成分。例如有如圖的曲線，由其上的一點 a 作垂線，設其足為 b ，則點 a 所示的組成可知有 Bb 長的 A 的分量， Ab 長的 B 的分量。組成的表示法用

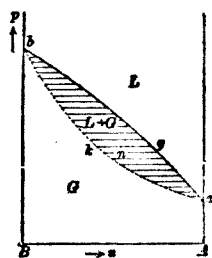


第 28 圖

分率，用百分率，均可。若用分率則橫軸的長作為 1，若用百分率則橫軸的長作為 100。以下各圖中，均以 x 表組成。溫度，壓力及組成三變數欲同時表示，不能不畫立體圖，所以便變複雜了。

二成分系中，氣、液二相共存時，若將其組成和壓力的關係圖示，則如第 29 圖。這是溫度一定的圖， a 為純粹的 A 的蒸氣壓， b 為純粹的 B 的蒸氣壓。 agb 是表示兩相共存時液相的

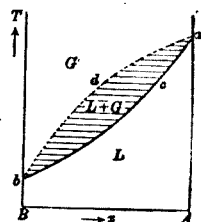
組成和蒸氣壓的關係的曲線, akb 是表示氣相的組成和蒸氣壓的關係的曲線. 試取 n 點所表的壓及組成的混合物為例. 共存的相在同壓之下當然可以存在, 故從 n 引水平線, 則與二曲線的交點 g 及 k , 表示共存的液體及氣體的組成. 這樣的



第 29 圖

二曲線中間的點雖都表示成二種的相, 而餘外的點則單表示成液體的均一系或成氣體的均一系. 因為引水平線的部分是成二種相的, 所以線的兩端組成的相是共存的.

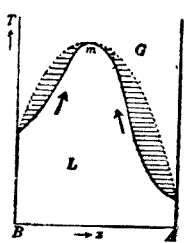
第 30 圖是在定壓下的溫度組成圖. 此時液相的線行向下方, 氣相的線行向上方. a 為純粹的 A 的沸點, b 為純粹的 B 的沸點. acb 線是表示氣、液兩相共存時液相的組成和沸點的關係的曲線, adb 線是表示氣相的組成和沸點的關係的曲線. 共存的相當然是同溫度的. 譬如與 c 液共存的蒸氣, 有 d 的組成, 設將 c 蒸餾, 則起初發出的是



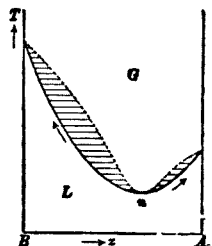
第 30 圖

B 成分所富有的 d 的蒸氣, 所以殘餘的液漸變為從 c 傾向於 a 點的組成.

有時, 沸點曲線上會顯出極大點. 水和硝酸, 水和鹽酸, 便是其例, 如第 31 圖.



第 31 圖



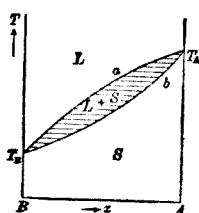
第 32 圖

沸點曲線上又會顯出極小點,如水和醇,便成第32圖的樣子。

水和硝酸等,蒸餾時,殘餘的液便顯近於極大沸點 m 的組成。水和醇蒸餾時,殘餘的液便顯近於各純粹成分,如圖中箭向所示。在極大點 m , 或極小點 n , 液體和蒸氣的組成一致, 所以這種的液不論蒸餾幾次, 都看不出組成的變化。這叫做共沸混合物 (Azeotropic mixture)。

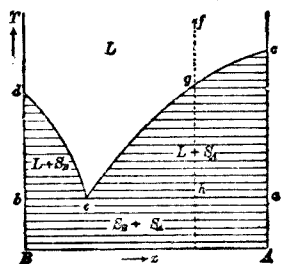
再就二成分系中固相與液相共存時推考。此時因所受壓的影響很小, 故溫度組成圖仍多可用。

二種成分照任意的比率混合形成均一的固相時, 這叫做固溶體 (Solid solution) 或混晶 (Mixed crystal)。第33圖為 A 與 B 形成固溶體 S 的圖。 T_A, T_B 分別為純粹的 A 及 B 的熔點。 $T_A a T_B$ 曲線是表示液體組成和熔點的關係的液相線 (Liquidus), $T_A b T_B$ 曲線是表示固體組成和熔點的關係的固相線 (Solidus)。 a 與 b 是共存的兩相鎳與鈷的系便如這樣的圖。



第 33 圖

再就不成固溶體的時候來講, 則如第34圖。液相線折為 ce 及 de 二段, 固相線是沒有了, 各領域分割成圖的樣子。也是引水平線的部分是成二種相的, 所以線的兩端組成的相是共存的。 S_A, S_B 分別表示純粹的 A 及 B 的固

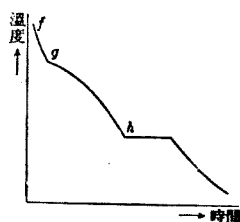


第 34 圖

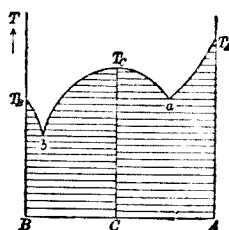
相。e 點叫做共熔點 (Eutectic point), 是液相存在的最低溫度。在此溫度 L, S_A, S_B 三相是共存的, 所以其時的液相組成相當於 e 點, 固相組成相當於 a 點及 b 點。把 e 點的組成液體冷卻, 則 S_A 和 S_B 生成很緻密混合的固體。這樣的固體叫做共熔混合物 (Eutectic mixture)。

今取 f 點的液體, 把牠慢慢地冷卻而觀測溫度下降的快慢。則如前第 23 圖所示, 得畫成冷卻曲線如第 35 圖。將溫度照着第 34 圖點線所示而使遞降。從 f 到 g 單是液體, 從 g 開始便有 A 固相析出, 故冷卻曲線就在此生曲折。於是 A 一面不斷的析出, 一面沿着 ge 線液相的組成逐漸改變到了共熔溫度 h, 殘液變作 e 的組成, 從此向下液相不得再存在, 故所有液體在此全行固化, 於是其間的溫度便一定在此析出的固體是共熔混合物。全部成了固相後, 溫度再開始低降。冷卻曲線的形狀大體如第 35 圖。這樣畫了冷卻曲線藉以推測其系的狀態的方法, 叫做熱理分析 (Thermal analysis); 是合金的研究等所廣用的。

再就二成分間生成固體化合物時來講, 則如第 36 圖。c 為化合物的組成, 此處液相線上生成極大點 T_c 。 T_c 為化合物的熔點, a 與 b 均是共熔點。如果化



第 35 圖

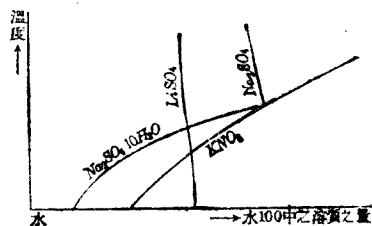


第 36 圖

物生成兩種，則極大點亦有兩個出現。例如在鋅與鎂系生成 $MgZn_2$ 化合物，在銅與鎂系則生成 Cu_2Mg 與 $CuMg_2$ 二種化合物。但化合物在到達其熔點之前，有的早就分解了，因而就不會現出極大點來。例如在水與食鹽系，雖有化合物 $NaCl \cdot 2H_2O$ 生成，但沒有熔點顯出，在 $-2^\circ C$ 便分解為其成分的食鹽與水。

固體中如鹽類等投入水中時，便溶解於其中而生飽和溶液，成為固體與飽和溶液的平衡。在第34圖，若以水作 B ，以鹽類等作 A ，則 ce 曲線成為表示飽和水溶液組成的線，是為 A 的溶解度曲線。

現在變更軸的取法，把橫軸作水 100 量中所溶溶質的量，則如第37圖。也就是把第34圖的 A 軸移到了無窮遠的地方。這樣的表示法，即普通所謂的溶解度曲線。第37圖是表示硝酸鉀，硫酸鋰，硫酸鈉的溶解度曲線。硫酸鈉在 $32.4^\circ C$ 因從



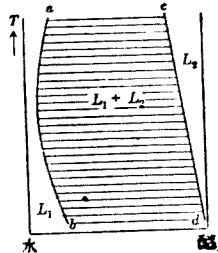
第37圖

固體 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 變做了 Na_2SO_4 ，故線在此點曲折。硝酸鉀的溶解度隨溫度上升而急增，硫酸鉀的溶解度則反減少。

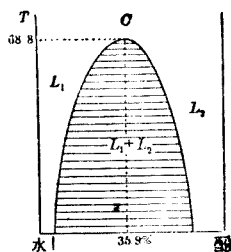
再就生成二種液相時來講。例如在水與醚系，能生成醚微溶於水的液和水微溶於醚的液兩種。若把這兩種液分別畫出曲線來，則得如第38圖的二條曲線。 ab 線是水層的曲線，

cd 線是醚層的曲線其間的部分表示二液相,線外的部分表示均一的一種液相.

如水與酚,則二種曲線在點 c 合一,如第 39 圖. 這個 c 點是二種液相的組成變為同一的點,也就是一切物理的性質一致之點.這是一種臨界點,叫做臨界完溶點 (Critical solution point). 在水與酚系,這點若用重量百分率表示,則前者為 64.1, 後者為 35.9, 其溫度為 68.8°C . 在此溫度以上,水與酚不成二種液相,可以照任意的比率混合.



第 38 圖



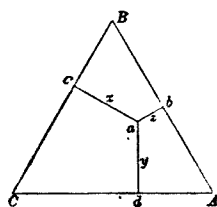
第 39 圖

三成分系 [X] 式中,若 $N=3$, 則

$5-r=F$, 相的數可以共存到五種.此時的變數雖為溫度,壓力與各種的組成,但因成分為 3, 所以決定組成的值有二,即第一及第二成分的濃度.如是就各相而論,變數也有 4 個,若欲把牠完全圖示,須用四次空間;這是不可能的.所以無論如何,非把變數中的一個作為定值畫不出圖來.例如要畫壓力,組成間的關係圖須把溫度作為一定;要畫溫度,組成間的關係圖須把壓力作為一定等是.如此,則變數還有 3 個,故仍舊要作立體圖.若把條件再減少,而畫在定溫,定壓下的平衡狀態圖,纔可用平面圖.

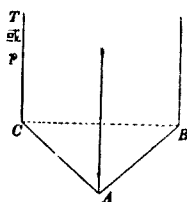
設第一成分 A 的濃度為 $x \text{ mol}$, 第二成分 B 的濃度為 $y \text{ mol}$,

第三成分 C 的濃度為 z mol., 則有 $x + y + z = 1$ 的關係. x, y, z 若用百分率表示, 則 $x + y + z = 100$. 顯示這三種量的最公平的圖表法, 可取正三角形的座標, 把牠的各角頂作為純粹的 A, B, C 的位置, 把三角形的各邊分別作為 AB, BC, AC 各二成分系的位置, 把三角形內的點表示含三成分的系. 例如第 40 圖的 a 點, A 成分 x 量相當於 ac 的長, B 成分 y 量相當於 ad 的長, C 成分 z 量相當於 ab 的長, 因 ab, cc, ad 的長的和等於正三角形的高, 故此圖表法中, 取 1 或 .00 作三角形的高.



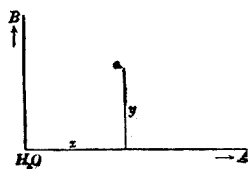
第 40 圖

因為表示溫度或壓力時成為立體圖, 故從正三角形的各頂點立垂線於紙面, 則如第 41 圖. 溫度或壓力可取此垂直軸表示.



第 41 圖

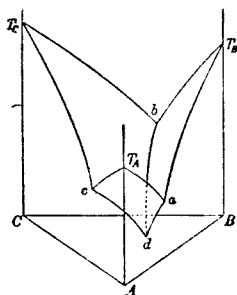
表示水中溶有二種鹽類時的溶解度等, 也有用直角座標圖的, 這是特別情形. 把純水置在原點, 在水平軸上取 A 成分的量, 垂直軸上取 B 成分的量. 純粹的 A 或 B 的位置, 得向水平或垂直方向的無窮遠的地方移動. 對於水的一定量, 例如 1 或 100, 設所溶鹽類 A 的量為 x , B 的量為 y , 則可用第 42 圖的 a 點表示. 若更加入溫度的軸便成立體圖.



第 42 圖

三成分系中最重要的是液相和固相的平衡. 今就最簡

單的情況——即化合物、固溶體、二液相等都不發生的，來講述這種情況的溫度、組成的關係，大致如第43圖的立體圖。圖中 TAB , TBC , TCA 的平面，是分別用以表示 AB , BC , CA 二成分系的熔解曲線的，故和前面的第34圖相同。即 T_A , T_B , T_C 各為純成分 A , B , C 的熔點，而 a , b , c 又各為 AB 間， BC 間， CA 間的共熔點。在 AB 間的共熔點 a 上，加以第三成分 C ，則得成液相而存在的溫度，便沿 ad 線而下降，結果到達

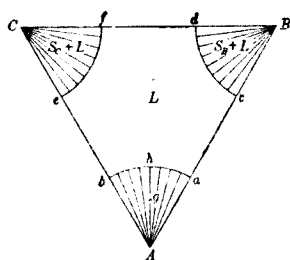


第43圖

d 點。於是 ad 線成為與 A 固相及 B 固相共存的液相的線。有時叫做共熔線 (Eutectic line)。因而 bd 線是與 B 及 C 間的共熔線， cd 線是與 C 及 A 間的共熔線。又 d 為與 A , B , C 三固相共存的液相的點，即三成分系中的共熔點。 T_Aadc 曲面是表與純粹 A 固相共存的液相的；換句話說，便是 A 成固相而存在時的熔解曲面或溶解度面。因而 T_Badb 面是 B 成固相時的熔解曲面， T_Cdbc 面是 C 成固相時的熔解曲面。這三個曲面的上部的空間都是液相單獨的領域，下部的空間是固相和液相，或固相單獨的領域。

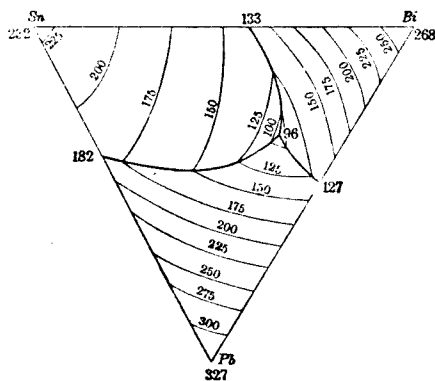
要明白共存的相的組成，不能不把上面的立體圖按着一定溫度的平面來截斷。例如用比 a , b , c 都較高，比 T_A , T_B , T_C 都較低的溫度平面來截斷，則如第44圖。圖的中央記有 L 的是液相單獨的部分，靠近三角成扇骨形的部分，是液、固二相

的共存場所。ab 是液相和 A 固相共存的部分，設取用 g 點所表組成的系為例，這是顯示由 h 組成的液相與 A 固相而成的。也就是共存相的組成，若用直線來連繫着，便成扇骨的形狀。同理，cdB 是液相與 B 固相共存的部分，efC 是液相與 C 固相共存的部分。



第 44 圖

這樣情況的實例有鉛，錫，鉍系。其圖如第 45 圖；這是第 43 圖從上方下瞰的形狀。圖中的數字是表示溫度的，細線是溫度的等高線。三成分間的共熔點為 96°C，其組成用重量百分率表示則鉛為 32%，錫為 16%，鉍為 52%。這種組成的合金，在水的沸點以下的溫度熔解。鉛，錫間的

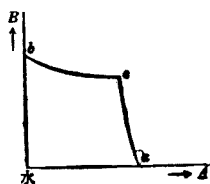


第 45 圖

二成分共熔點為 182°C，相當於鉛 37%，錫 63% 的點。鉛，鉍間的共熔點為 127°C，是鉛為 45% 的地方，錫，鉍間的共熔點為 133°C，是錫為 42% 的地方。

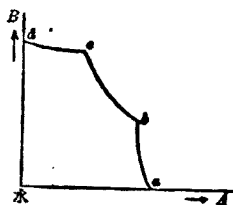
三成分系中生成固體化合物時，大致熔解曲面上有極大點顯出，但其化合物若在到達熔點以前便分解的，即不能顯出極大點

再就以水爲一成分，其中加二種鹽類所成的三成分系而論，則多用如第42圖的表現法。例如第46圖，其中的 a 點表純粹的 A 溶解於水一定量（譬如100量）中的量，即溶解度。因而 b 點表 B 成分的溶解度。 c 點表 A, B 兩固相與液相共存時的液相的組成。 ac 線爲與 A 固相共存的液相組成線， bc 線爲與 B 固相共存的液相組成線。



第46圖

若 A 與 B 間生成化合物時，有如第47圖的 cb 曲線現出，則 cb 線爲表與固相化合物共存的液相組成線。而 b 點表與 A 和化合物共存的液相的組成。

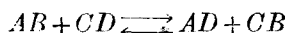


第47圖

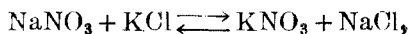
若要表示隨着溫度變化的溶解度的變化，須作加入溫度軸的立體圖。

四成分系等 以下再簡單的講一些四成分系。此時在 $[X]$ 式中 $N=4$ ，故 $6-r=F$ ，相的數可以共存到6種變數除了各相的溫度，壓力以外，還有關於各成分濃度的值3個，所以共有5個。因此在定溫，定壓之下，還有變數3個，故不能不作立體圖。通常多採用正四面體，把各純粹成分配置在其各頂點。

多數的鹽類與水成平衡時，其關係雖非常複雜，可是在實用上有很重要的，所以這一方面的研究頗多。其中如互變鹽對 (Reciprocal salt pair)，即設 A, C 爲陽離子， B, D 爲陰離子，則在水中雖起如



的雙分解反應,其多相平衡現亦明曉.如



便是一例.

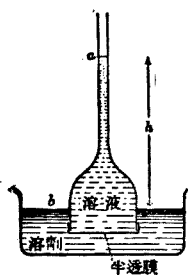
又鹽湖的水蒸發乾涸時,有什麼鹽類按怎樣的順序析出等一類的問題,亦多考究出來了;其中最有名的,便是 van't Hoff 關於德國斯塔斯孚特 (Stassfurt)的岩鹽礦狀態的研究.

第七章

稀薄溶液

滲透壓 把溶液與純溶劑,要_不讓互相混合的,放入器內而靜置,則溶質自會擴散,結果成爲濃度全體均一的溶液.講到溶質怎樣會擴散的呢?那就要說具有所謂滲透壓 (Osmotic pressure) 的壓力的緣故.溶質受了滲透壓擴散在溶劑中,可說和氣體受了氣壓擴散在真空中一樣.

測定滲透壓時,可如第48圖,在漏斗狀器上張半透膜,盛了溶液再浸在溶劑中.如是一兩日之後,溶液面的上升便如圖所示.測定此時溶液面 a 與溶劑面 b 的高差 h ,即知滲透壓.半透膜是讓溶劑通過而不讓溶質通過的膜,通常用動物膜,硫酸紙,或亞鐵氰化銅等.



第48圖

溶液的濃度及溫度,與滲透壓之間,實驗上大體已知其成立下面的關係:

$$PV = RT. \quad [XI]$$

但 P 爲滲透壓, V 爲含溶質1 mol.的液的容積, R 爲氣體常數,

T 爲絕對溫度。這項關係是 1885 年荷蘭的學者 van't Hoff 所發見的，非常重要。若設 V 的逆數爲 C ，則此便爲單位容積的溶液中所含溶質的 mol. 數，即濃度。因此

$$\frac{P}{C} = RT.$$

滲透壓在一定溫度時比例於液的濃度。 V 或 C 一定時，滲透壓比例於絕對溫度。這類關係全和理想氣體時一樣；甚至 R 的值也可說是和氣體時相同，確是可驚的事實。即 $R = 0.08207$ 升-氣壓

例如蔗糖 1 mol.，即 342 g.，溶於 22.4 升溶液中時，其滲透壓在 0°C . 爲 1 氣壓。

若溶液 v c.c. 中含有分子量 m 的溶質 g 克時，則因 $C = \frac{g}{mv}$ ，故上式變爲

$$\frac{Pmv}{g} = RT,$$

或
$$m = \frac{gRT}{Pv}.$$

因此，測定了溶液的滲透壓，照理可以算出溶質的分子量來

在沒有知道這樣的方法以前，所謂分子量者，是祇能單就氣態的物質來測定的。有了這種方法，凡可製成溶液的，都有測定分子量的可能了。所謂溶液當然不限定是水溶液，隨使用什麼溶劑都可以的。但是要正確測定滲透壓，實驗上恰須十分熟練。因此，分子量的測定多採下面所講的蒸氣壓

下降,凝固點下降,或沸點上升等方法.

酸,鹼,鹽等電解質的水溶液,因其解離為離子,所顯的效果好像分子量變小一樣,所以[XI]式有加下列補正的必要.

$$PV = iRT.$$

i 的值比 1 還大,隨着電解質的種類,濃度,及溫度等而變.這個 i 有時叫做凡特荷夫係數 (van't Hoff's coefficient).

使理想氣體 1 mol. 從 v_1 膨脹到 v_2 時,所作的功,其最大的量可用 [II] 式

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

表示,前已講述,在溶液方面也可照此同樣的方法計算膨脹的功.即溶劑通過了半透膜慢慢地混入,溶液的容積便慢慢地增加.結果含溶質 1 mol. 的溶液得容積 V_1 膨脹到容積 V_2 應作的功 A 為

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

或取容積的逆數,即濃度,則

$$A = RT \ln \frac{C_1}{C_2}. \quad [XII]$$

這是含溶質 1 mol. 的液,其濃度從 C_1 變到 C_2 時應得的功量.

[XI] 式及 [XII] 式均祇能嚴密適用於理想溶液,在實際的溶液都不免有多少違背,這是和氣體時相同的.大概的講,這類式子對於濃度無窮小的溶液,最能嚴密適用;液愈濃違

背的程度便愈大了。

稀薄溶液的蒸氣壓 溶質若為不揮發性的，則其溶液的蒸氣壓，比同溫度的純溶劑的蒸氣壓小。若把第48圖的裝置在沒有空氣的閉器中，則 b 上的壓力比了 a 上的壓力大，其差應等於高 h 的蒸氣柱的重。因此溶液的蒸氣壓下降比例於其滲透壓，並且也比例於液的濃度。

在一定溫度時設純溶劑的蒸氣壓為 p ，溶液的蒸氣壓為 p' ，溶劑的 mol. 數為 N ，溶質的 mol. 數為 n ，則有

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n}{N+n} \quad [\text{XIII}]$$

的關係。這是法國學者 Raoult 所創的式子。 $\frac{n}{N+n}$ 實在便是溶質的 mol. 分率。又因是稀薄溶液，故上式右邊的分母 $N+n$ 改作 N ，也無大誤。故

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n}{N}$$

設溶劑的質量為 G 克，其分子量為 M ，溶質的質量為 g 克，分子量為 m ，則上式變為

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}}$$

或

$$\frac{p-p'}{p} \frac{m}{g} = \frac{M}{G}$$

從此式化出溶質的分子量 m ，則為

$$m = \frac{Mg}{G} \frac{p}{p-p'}$$

故可根據了以求分子量。

滲透壓 P 和蒸氣壓間有下面的關係：

$$P = \frac{d}{M} RT \frac{p-p'}{p}$$

但 d 爲溶液的密度。

上面所講的，是一切不揮發性溶質所成的液，溶液的蒸氣中祇含有溶劑物質。溶質若是揮發性物質便怎樣呢？這是現在要討論的。

在稀薄溶液，從溶液發出的蒸氣，其中溶質的分壓，與液中溶質的濃度成正比。這叫做亨利定律 (Henry's law)。至於溫度當然是一定的。這條定律又可換作下說：氣體溶解於液體時，其溶解量與氣體的壓力成正比。氣體的容積是和壓力成反比的，所以又可換成下說：溶解於液體的氣體，其容積與壓力無關。這項定律也祇適用於稀薄溶液。

例如稀薄的酒精水溶液，其蒸氣中的酒精含量與液中的酒精含量是成比例的。氧、氮、碳酐等雖多比例於壓力而溶於水中，而氨、氯化氫等溶解度較大，所以液也變濃，便不和亨利定律一致了。

單位容積的液體中所溶氣體的容積，叫做牠的溶解度係數 (Solubility coefficient)。氣體的壓力爲 1 氣壓時，單位容積的液體中所溶氣體的容積換算成 0°C . 時的容積，所得的値

叫做牠的吸收係數 (Absorption coefficient). 二者都是隨着溫度而變的值. 氣體中順循亨利定律的有如下的關係:

$$\frac{273}{T} \times (\text{溶解度係數}) = (\text{吸收係數}),$$

T 為絕對溫度.

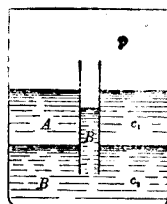
氣體的溶解度常隨溫度的上升而減少. 但氦及氖溶於水中時則反增加.

分佈律 互成二液相的兩種溶劑中, 把一溶質溶入時, 各溶劑中溶質的濃度之比常一定的. 但其時的溫度也作為一定.這叫做分佈律 (Law of distribution 或 Partition law). 於是在兩液層的溶質濃度的比叫做分佈係數 (Partition coefficient). 這亦是稀薄溶液特有的定律.

如第 49 圖, A 及 B 二液層中, 溶入一種溶質, 設其在各液層中的濃度為 c_1 及 c_2 , 則

$$\frac{c_1}{c_2} = k,$$

k 是分佈係數, 在一定溫度時 c_1 與 c_2 的值雖變, 而 k 是不變的. 譬如續加溶質, 使 c_1 變作 $2c_1$, 即濃度加了一倍, 則溶質的蒸氣壓 p 亦必變為 $2p$, 這



第 49 圖

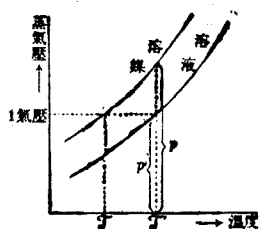
根據亨利定律可推知的. 於是要和 $2p$ 的壓平衡, c_2 亦不能不變作 $2c_2$. 所以亨利定律若成立, 分佈律也就成立.

若各液層中所溶物質的分子量是兩樣的, 則此定律便不成立. 是以兩層中須有同一分子量. 利用這種事項有時可

以探知某物質在某液體中能起分子會合一類的事象。

例如水與苯中，溶入苯甲酸(安息酸)時，分佈律便不成立。這因為苯甲酸在水中雖是 $C_6H_5CO_2H$ 的分子量，而在苯中時則變為 $(C_6H_5CO_2H)_2$ 的分子量，所以分佈律不能成立了。

沸點上升 在含有不揮發性溶質的溶液，其沸點比純溶劑的沸點高。這是由於溶液的蒸氣壓比了溶劑的蒸氣壓小，所以有這樣的情形。設 1 氣壓下純溶劑的沸點 T ，溶液的沸點為 T' ；又溫度 T 時純溶劑的蒸氣壓為 p ，溶液的蒸氣壓為 p' 。第 50 圖為以溫度與壓力為軸所畫溶劑與溶液的蒸氣壓曲線。這種溶液因為是稀薄的，所以二條曲線可以看作互相平行的。於是此二曲線的傾斜度是 $\frac{dp}{dT}$ ，可以記成下式：



第 50 圖

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p - p'}{T' - T}$$

克拉培隆·克勞齊烏斯 式，即 [VII] 式，為

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{(v_g - v_l)T}$$

如前面所講對於 v_g 把 v_l 省略，且從蒸氣依循理想氣體的 [I] 式着想，則

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

故在沸點 T 時，

$$\frac{p-p'}{T'-T} = \frac{Lp}{RT^2}$$

可以變形為

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{L}{RT^2}(T'-T)$$

根據 [XIII] 式, 得

$$\frac{L}{RT^2}(T'-T) = \frac{n}{N+n}$$

因為是稀薄溶液, 再把 $\frac{n}{N}$ 代 $\frac{n}{N+n}$, 更因其等於 $\frac{g}{m} / \frac{G}{M}$, 所以代入計算得

$$\frac{mG}{g}(T'-T) = \frac{MR}{L}T^2 = k. \quad [\text{XIV}]$$

但 m 是溶質的分子量, M 是溶劑的分子量; g 為溶質的質量, G 為溶劑的質量, L 為溶劑 1 mol. 的蒸發熱, R 為氣體常數. 此式右邊的值與溶質無關, 是祇關於溶劑的值, 所以設定為 k . 用一種溶劑, 若 G 及 $\frac{m}{g}$ 一定, 則 $(T'-T)$ 常一定. 即一定量的溶劑中, 溶入同 mol. 數的溶質, 則不問溶質的種類如何, 常在一定的沸點上升.

實際上測量沸點的上升, 若就各溶劑算出 $\frac{mG}{g}(T'-T)$ 的值則如右表: 這許多 k 值, 和測了蒸發熱, 從 $\frac{MR}{L}T^2$ 算得的值大致是一致的. 於是要知道液體的蒸發熱, 可在液中溶入分子量已知的溶質, 測出牠的沸點上

溶劑	k
醚	2160
醇	1200
苯	2570
水	511

升以求 k , 蒸發熱便可逆算出來。熱化學的測定困難時, 這樣的方法是更可採用的。

從沸點上升以求溶質的分子量時, 祇須把上式變形如下, 便可根據。即

$$m = k \frac{g}{G(\mathcal{T}' - \mathcal{T})}$$

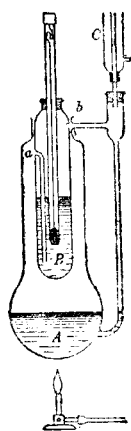
滲透壓和沸點上升間有下面的關係:

$$P = \frac{d}{M} \frac{L}{\mathcal{T}} (\mathcal{T}' - \mathcal{T}),$$

但 d 爲溶液的密度。

測沸點上升的儀器如次:

第 51 圖是基於櫻升錠二氏所創的方法而製成的。A 中置溶劑, B 中置溶液。把 A 煮沸, 則其蒸氣從 a 管入 B, 便加熱於此處的溶液, 結果遂使沸騰。由 B 發出的蒸氣經 b 口到冷卻器 C, 再被液化還入 A 中。B 中插入銳敏的溫度計, 以便讀出沸點; 普通所用的是培克曼溫度計 (Beckmann's thermometer)。這種溫度計, 管的上部也有水銀溜, 是可是把多餘的水銀移入其中的一種裝置。溫度的刻度普通到 1 度百分之一; 但用此所測的並不是實際的溫度的值, 乃是溫度升降的多少。

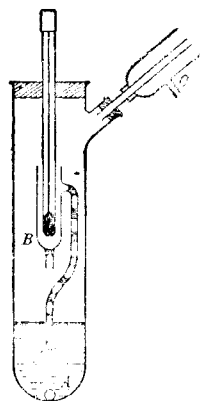


第 51 圖

第 52 圖是科特利爾 (Cottrell) 方法的改良裝置。A 中置溶液, 把牠煮沸時, 蒸氣泡將液押上, 升入 B 管。於是溫度計的

水銀球便漸沒入液中。所有蒸氣藉冷卻器
C再行液化回入A中。

測沸點時，可就簡單所行的單用溫度計置入液體中的樣子推考。但是爲什麼要用上述的煩難裝置呢？這因爲液體易被過熱，如第五章所述，往往熱到沸點以上而起突沸，因而本來的沸點便不易測定。爲了要防止這種過熱，所以不惜加上種種的工夫。



第 52 圖

凝固點下降 溶液的凝固點比了純溶劑的凝固點低。但析出的固體可以認爲祇含溶劑物質的。否則固相是固溶體時，上述事項便不能適用了。

設純溶劑的凝固點爲 T ，溶液的凝固點爲 T' ，在溫度 T' 時純溶劑的蒸氣壓爲 p ，溶液的蒸氣壓爲 p' ，又設溶劑 1 mol 的溶解熱爲 L ，則可成立下式：

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{L}{RT'^2}(T-T').$$

R 是氣體常數。也就是和沸點上升的式子是同樣的形式。於是可和前面一樣，得

$$\frac{mG}{g}(T-T') = \frac{MRT'^2}{L} = K. \quad [\text{XV}]$$

但 m 是溶質的分子量， M 是溶劑的分子量； g 爲溶質的質量， G 爲溶劑的質量， K 是與溶質無關的值。測量凝固點的下降，若從 $\frac{mG}{g}(T-T')$ 算出 K 的值來，則如下表。

這許多 K 值,測了溶劑所變成的固體的熔解熱,從 $\frac{MRT^2}{L}$ 也可算出來.兩者的值可相一致.要知道熔解熱的值得時,先從凝固點下降求 K ,然後逆算出 L 來,這也是屢用的.

從凝固點下降以求溶質的分子量時,可據

$$m = K \frac{g}{G(T - T')}$$

這是 Raoult 所提出的式子.

滲透壓和凝固點下降間的關係有如下式:

$$P = \frac{d}{M} \frac{L}{T} (T - T')$$

d 為溶液的密度,是和前面一樣的.

測凝固點下降的實驗法很簡單,祇須在試管中把液注入,再將培克曼溫度計插入,任其慢慢的冷卻,讀出凝固時的溫度便得.如起過冷現象,則可破壞過冷,讀出有固體析出時的溫度.

樟腦在常溫時雖是固體,熔點為 175°C ., 而其 K 值則很大,如上表所載.所以把牠用作溶劑時,雖少許溶質亦可測定其分子量,這是拉斯特 (Rast) 的方法.

稀薄溶液的蒸氣壓下降,沸點上升,及凝固點下降,都是比例於液的滲透壓的值,已如上述.是以滲透壓可不必直接測定,可由這許多方法間接推算.

物質	K
水	1860
苯	5120
乙酸	3860
樟腦	49800

電解質溶液的滲透壓,其式爲

$$PV = iRT,$$

不能不加 i 補正係數,前面已講過.於是蒸氣壓,沸點,凝固點等也應有類此的補正係數.所以溶質的分子量 m 常用 $\frac{m}{i}$ 的值來替代.這可從分子起了電離,分子量所以變小推想.

第 八 章

界 面 化 學

所謂界面化學(Surface chemistry),主在研究二相間關於界面的變化,包括表面張力,界面張力,吸附作用,收附作用,薄膜等.表面張力(Surface tension)雖是液體或固體和其自身的蒸氣相接觸的表面上張力,可是普通和空氣相接觸的表面上,也叫做表面張力.因為二者是無十分差異的.界面張力(Boundary tension)是液相和液相的境界面,液相和固相的境界面等上面的張力.純液體的表面張力,已在第三章講過,所以此地不再講了.

溶液的表面張力 液體中溶入他種物質,其表面張力大致是要改變的.食鹽及其他無機鹽類等溶入了水中,水的表面張力變更極微.但是溶入的物質如爲肪脂酸,醇類,肥皂等,則雖少許,而水的表面張力已大減低.前者叫做表面不活性物質(Surface inactive substance),後者做做表面活性物質(Surface active substance).

二種液體間的表面張力 二液成層而相接時,其接觸

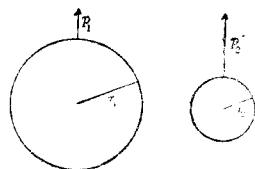
面有一定的界面張力。茲舉數例如下表：

液 體	溫度	界面張力
水—苯	20°C.	35.00 達因/cm.
水—二硫化碳	20	48.36
水—醚	20	10.70
水—水銀	20	375

二種液體間的表面張力，大體上等於各液體對於空氣的表面張力的差。但二種液體多能互相溶合，所以其值和純液體的表面張力是不同的。

小質點的蒸氣壓與溶解度 液體在一定的溫度有一定的蒸氣壓，第五章已講過。但是液體變成極小的質點時，其蒸氣壓多少總應變大一些。這因為液體的表面積變大，表面能的值也隨着變大。質點愈細，則比了質量或體積，表面積也愈廣。因而表面能的值，比了別種的能，不能忽視，結果表面的形狀遂致影響到蒸氣壓。

現在如第 53 圖，把在同溫度的大水滴和小水滴假想浮遊在空中。設大滴的半徑為 r_1 ，小滴的半徑為 r_2 ，大滴所發的蒸氣壓為 p_1 ，小滴所發的為 p_2 。此時成立下列關係：



第 53 圖

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{p_2 - p_1}{d} = \frac{2\gamma}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

但 R 為氣體常數， T 為絕對溫度， M 為分子量， d 為液體的比

重, γ 爲表面張力. 這是 W. Thomson 所提出的式子. 式的左邊第二項因是很小的值, 故可省略, 取

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

作近似式

於是如第 53 圖, 若 $r_1 > r_2$, 則 $p_1 < p_2$. 質點小的方面蒸氣壓大. 試把數值代入而計算, 則水滴的半徑爲 0.00001 cm. 時, 蒸氣壓比了普通的值約增 1% 光景. 在眼所能辨的水滴或雨滴, 實際上蒸氣壓殆無變化.

所以小滴與大滴相近而存在時, 蒸氣壓大的小滴蒸發而凝縮在蒸氣壓小的大滴面上. 因此小滴漸次消失. 就固體質點的昇華壓而論也和此相同. 也是小質點的昇華壓比了大質點的大.

就固體或液體的質點溶解於水的溶解度來講, 小質點的溶解度也比了大質點的大. 這因爲小質點蒸氣壓大, 依據亨利定律, 溶解度也應當大. 此時

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

但設半徑 r_1 及 r_2 的質點的溶解度爲 c_1 及 c_2 , M 爲質點物質的分子量, d 爲質點物質的比重, γ 爲質點和液體間的界面張力.

於是小質點與大質點浮在一液中時, 小質點漸次溶解, 向大質點的周圍析出, 所以結果單成大質點而沈澱.

上式中的 γ 是質點和液體間的界面張力，若為固體質點浮於水的樣子，則 γ 便為固體與水的界面張力。是以把半徑 r 已知的質點置入水中以測溶解度 c ，然後再由此求出固體、液體間的界面張力 γ 。

如是測得的固體的界面張力，其值雖不十分正確，大體為 1000 達因/cm。測量固體的表面張力或界面張力的方法，此外雖尚有二、三種，但都是不能得正確的值的。

吸附 二種物質成二種相而相接觸的場所，各相的密度和相的內部總有幾分不同。譬如空氣和固體或液體接觸的時候，在其面上空氣的密度總有幾分和別的部分不同。若是溶液，在其與固體接觸的界面，或與空氣接觸的表面，液的濃度和液的內部大致是兩樣的。這種相的表面上吸物的作用叫做**吸附** (Adsorption)。

又如無水氯化鈣的吸水汽，水的吸氨等，被吸的物質滲透到吸引物質的內部的，叫做**吸收** (Absorption)。

又如木炭等多孔物質的吸氣體，氣體的分子究竟是附着於固體的表面呢？還是滲入內部呢？不能確切明言的場所；或者表面固然吸附，同時內部也行吸收的場所可以總稱做**收附** (Sorption)。

此中，吸收的現象是不在界面化學討論的範圍內的。吸附和收附近時有種種的研究。現在先從吸附講起。

今有溶液於此，設其溶質是吸附於固體或氣體的界面

上的那末溶液的濃度與吸附量間有怎樣的關係呢？在熱力學上有岐布斯的吸附式 (Gibb's adsorption equation) 是表示這種關係的。設單位面積上所吸附的溶質的量為 u ，溶質的濃度為 c ，液與吸附相間的界面張力為 γ ，則

$$u = -\frac{c}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial c} \quad [\text{XVI}]$$

但 R 為氣體常數， T 為絕對溫度，而 ∂ 為部分微分的符號。液若依循理想溶液的條件，則不論何時上式總是正確的。因此，稀薄溶液應都適用此式。

若溶液的濃度增加，而界面張力減少時，則 $\frac{\partial \gamma}{\partial c} < 0$ ，因而 u 取正值。這就是溶質可以吸着在界面上的意義，所以起吸附作用。

若溶液的濃度增加，而界面張力亦增加時，則 $\frac{\partial \gamma}{\partial c} > 0$ ，因而 u 取負值。這是溶質從界面上逃散的意義，所以這叫做負吸附 (Negative adsorption)。

在脂肪酸，肥皂等水溶液，因為和空氣接觸的表面張力很小，所以這類溶質吸附於水的表面很強。如為食鹽，則因能增進水的表面張力，故在水的表面呈負吸附的作用。

岐布斯式，吸附相為固相時雖也可適用，但所謂固相的界面張力，前面曾講過，其值不甚明瞭，實際上此式是不能用的。

還有不是從熱力學導出而藉分子論的計算法衍化來

的式子,創自 Langmuir 氏.根據氏的理論,吸附作用是因與化學的結合同樣的力而起,不過其力較弱而已.在固體表面的分子或原子吸引氣體或溶質分子時,恰有和原子價相像的東西以定二者結合的比率.等到固體面為吸附的分子蔽滿了一層,即達飽和狀態.照這樣的假定來計算,可得下式

$$x = \frac{abp}{1+ap} \quad [\text{XVII}]$$

但 x 為一定溫度時固體的一定表面上所吸附的氣體的量, p 為與固體成吸附平衡時的氣體的壓力, a 與 b 均為與壓力無關的常數.這叫做蘭捨牟爾的吸附式(Langmuir's adsorption equation). 此式是表示固體在一定溫度吸引種種壓力的氣體的分量,即所謂吸附等溫式(Adsorption isotherm)的一種.

Langmuir 曾就低溫,低壓使氮,甲烷,碳酐,氫,氧等吸附於雲母板,玻璃板,白金板上.測定其量以檢驗上式.據說這許多情形大體都合事實.但是氣體的壓力若逐漸變高,則固體面上吸附的分子有了幾層,上式就將難於適用了.

收附 木炭,矽酸膠凝體等之吸氣體,溶質等是收附現象.此時氣體的壓力 p , 或溶液的濃度 c 與收附於一定量固體的分量 x 間,常用下式表示其關係.

$$\left. \begin{aligned} x &= kp^n \\ x &= kc^n \end{aligned} \right\} \quad [\text{XVIII}]$$

或

但 k 與 n 都是與壓力或濃度無關的常數, n 的值比 1 還大.此

式不是出於理論的，乃是憑着實驗造成適與相合的實驗式。取 x 與 p 或 c 為軸，可以把牠表示成一拋物線，故稱拋物線式 (Parabolic equation)。若 $n=1$ ，則便和亨利定律及分佈律相同。所以此式可認為添上了 n 的任意幕數把這類定律推廣出來的。

上式的兩邊取其對數，則為

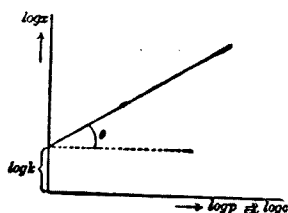
$$\log x = \log k + n \log p,$$

或

$$\log x = \log k + n \log c.$$

取 $\log x$ 與 $\log p$ 或 $\log c$ 為軸而畫圖，則應得一直線。如第 54 圖。

設此直線的傾斜角為 θ ，則 n 的值為 $\tan \theta = n$ 。又 $\log p$ 或 $\log c$ 取零值時，線的高為 $\log k$ ，如圖所示。故畫了這樣的圖，可知是否適用拋物線式，同時可知 n 與 k 的值。



第 54 圖

拋物線式是收附等溫式 (Sorption isotherm) 的一種。此外，所提出的收附等溫式還有幾種。

善吸氣體或溶質的物質，以木炭、矽酸膠凝體為最有名。這類東西都是多孔質，但其孔有種種大小，最小的和分子或原子的大小相彷彿。總之，碳原子或矽酸分子互相結合時，到處都留出空隙。於是這樣的固體吸氣體時，大部分的氣體分子填充這許多微細的空隙，形成了一種類似固溶體的狀態。

木炭吸種種氣體的分量，試測起來，大致臨界溫度高的

氣體，即容易液化的氣體，最易被吸。又溫度有變動時，則溫度愈低吸得愈多。

單把木材燒成的炭，收附量大都很小，必得賦活 (Activate) 以後方始會變大。其法，先把木材在氯化鋅，磷酸，碳酸鈉等藥品中浸過，然後炭化；或把木炭重置於空氣，碳酐等氣流中加熱至 1000°C . 左右。這樣製得的就是所謂活性炭 (Active charcoal)，工業上，軍事上用量很多。

纖維類吸色素而染色，有的是吸附，也有的是收附，甚至有的是起化學反應的，現在尚未能一一加以明瞭的解釋。

薄膜 所謂薄膜，其實尚有種種厚薄。金箔雖然薄，而肥皂膜還要薄。水汽能凝縮於金屬面上而成膜，油能成油膜，氧化物也能成薄層。油在水面擴布能成很薄的膜，可說是油的分子排成了一層。肥皂膜最薄的部分大約祇有 0.0000005 cm . 厚，即 50Å^* 光景。

把一滴油置在水面上，則油滴便成透鏡狀而溜動，有時更擴布而成薄層。第 55 圖是表示一滴油浮在水面時，A 點上所受各方面的張力。設水的表面張力為 γ_1 ，油的表面張力為 γ_2 ，水和油間的界面張力為 $\gamma_{1,2}$ 。此時若



第 55 圖

* 測量極短的長度，所用的單位有 μ , $\text{m}\mu$, Å 等 μ 讀作 micron (微米)， $\text{m}\mu$ 讀作 millimicron (毫微米)， Å 讀作 Ångström (埃斯特棧，簡作埃)，其關係如下：

$$0.00000001\text{ cm} = 0.0001\mu = 0.1\text{m}\mu = 1\text{Å}.$$

$$\gamma_1 < \gamma_2 + \gamma_{1,2}$$

則油成透鏡狀而在水面溜動；若

$$\gamma_1 \geq \gamma_2 + \gamma_{1,2}$$

則油成薄膜而擴布於水面 ($\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{1,2}$) 的值叫做油的擴張係數 (Spreading coefficient).

油向水面擴布時，若面積充分放大，則油便變成很薄的一層，結果變成單分子層，甚至分子與分子間，露出相當的距離。這種擴布的力叫做表面壓 (Surface pressure) 因為油的分子浮在水面，所以水的表面張力減少。表面壓不妨就作所減的量解。

設純水的表面張力為 γ ，上面浮有油時的表面張力為 γ' ，則表面壓 F 可用下式表示：

$$F = \gamma - \gamma'$$

就一種的油而論，油分子在水面上並疊了愈多，則表面壓愈大。油的分子浮在水面不能在那兒上下移動時便成爲一分子層的膜。於是這許多分子要想佔據廣大面積的力，就是表面壓。這和空間中氣體分子要想佔領廣大空間對器壁所生的壓相似。氣體時是三次元的壓，薄膜時是二次元的壓。

Langmuir 等曾藉着表面壓的測定，研究這樣的二次元的物質狀態。測定了油的表面壓和浮有這種油的水面面積間的關係，結果可說二次元的氣體，液體，固體是都能存在的。

根據這樣的實驗,可明瞭油分子的長度,大小,形狀等到某種程度.例如十六碳脂酸(棕櫚酸)分子的長度約為 24\AA ,分子的截面積約為 21\AA^2 .可說形若棍棒,一端細長而他端膨大的.

第九章

膠體

膠體狀態 所謂膠體,一般的是指一種的相或微細的質點懸浮在他種相中的狀態而言。這種質點叫做分散相 (Dispersed phase), 懸浮質點的介質叫做分散媒 (Dispersing medium)。

這種狀態固體也可有,液體也可有,氣體也可有。例如泥水,是固體質點懸浮在液體中的,牛乳是液體質點懸浮在液體中的,泡沫是氣體質點懸浮在液體中的,煙是固體質點懸浮在氣體中的,其他還有種種,此中最重要,是固體質點懸浮在液體中者,這叫做懸濁膠體 (Suspension colloid)。其次,是液體質點懸浮在別一液體中者,這叫做乳濁膠體 (Emulsions colloid)。固體或液體的質點懸浮在氣體之中成煙霧狀態的,近時也已着手研究,這種東西叫做氣體膠體 (Aero-sol)。

但是質點和介質之間不明瞭是怎樣的相的也很多例如白明膠 (Gelatine), 瓊脂等,其質點是固體還是液體不能分明因此,膠體的分類不照上述相的種類,而多依下述方法來分

如泥水與金膠體液等，黏度小，鹽類等投入其中，質點容易沈澱的，叫做疏液膠體 (Lyophobic colloid)。反之，如白明膠，英瓊脂等，黏度大，質點不容易和介質分離的，叫做親液膠體 (Lyophilic colloid)。若介質是水，則可特稱做疏水膠體 (Hydrophobic colloid) 及親水膠體 (Hydrophilic colloid)。

液態的膠體普通叫做膠溶體 (Sol)，簡稱做溶體；凝態的膠體，叫做膠凝體 (Gel)，簡稱做凝體。於是分散媒若是水，就叫做水溶體 (Hydro-sol)。若是其他的有機液體，就叫做有機溶體 (Organic-sol)。

普通作液態的膠體看待的，其質點是很微細的。大致液中的質點用肉眼或顯微鏡看得清的，尚不能叫做膠體液。須得其中的質點用顯微鏡是看不清了，而其直徑大體在 0.00001 cm. 即 0.1μ 以下， 0.0000001 cm. 即 $1\text{m}\mu$ 以上時，方可叫做膠體液。然而膠體液中的質點，也有粗有細。其中頂細的可說和分子的大小沒甚兩樣。普通簡單化合物的分子其直徑都在 $1\text{m}\mu$ 以下。例如水的分子為 $0.3\text{m}\mu$ ，蔗糖的分子為 $0.7\text{m}\mu$ 光景。但如卵蛋白質 (Albumine) 或糊精等的分子則甚大，可說有 $4\text{m}\mu$ 光景。因此，這樣的物質，分子一個個分別懸浮在水中時雖是真的溶液，但是因為已入了膠體液的範圍，所以有種種性質可以當作膠體看待。換句話說，就是這類物質要造成不是膠體的溶液是不可能的。這樣的物質有時叫做真膠體 (Eucolloid)。蛋白質類，澱粉，瓊脂，白明膠，橡膠等都是這一類組

織動植物體的東西大抵也是這樣的膠體。

膠體液的液層，若不十分厚，大都是透明的。可是當着反射光線來看，多少總有些渾濁，普通都是如此。所以要製造這樣的液須用特別的方法。

膠體液的製造 造膠體液的方法，可以大別為二種。一為**分散法** (Dispersion method)，一為**凝集法** (Condensation method)。前者是把塊狀或粗粒的東西碎成膠體質點的方法；後者是把分子或原子狀的東西集成膠體質點的方法。

分散法隨着所用的手段，可分為機械的破碎法，電的破碎法，洗出法，解膠法等。凝集法主用化學上還元，氧化，水析，雙分解等反應而行的。其中，利用溶解度減少等法也包括在內。

機械的破碎法，其原理雖簡單，可是實行起來卻不容易。雖然有叫做膠體磨 (Colloid mill) 或分散磨 (Disper-mill) 的機械，可以碎成很細的微粒，但很難達到膠體質點的地步。電的破碎法是在水中構成電弧，使其電極物質分散而生膠體液；這是 Bredig 所創的方法，製造白金等貴金屬的膠體液時，大都採用的。所謂**洗出法**，是把所生成的沈澱用水洗滌，因而沈澱漸漸分散而成膠體液。又有在水中洗滌時，用溶有他物質的液的，如是而使分散，則稱**解膠法**，所用的物質叫做解膠 (Peptiser)。例如氫氧化鉛，氫氧化鐵等沈澱中，加入鹽酸少許，則沈澱分散而生氫氧化鉛或氫氧化鐵的膠體液。

凝集法是以利用化學變化為主，其中最通行的是利用

還元反應，以造成金屬或其他的膠體液。有的如貴金屬鹽的水溶液中通以氫，或一氧化碳等氣體而使其還元的；有的加入甲醛液，過氧化氫，枸橼酸鐵，醇類等水溶液而使其還元的。還有用蛋白質的分解生成物氨基酸類等時，則除用作還元劑外，因其能顯膠體的保護作用，故可得很安定的膠體液。

藉氧化反應以造膠體液的方法，如把空氣或亞硫酸作用於硫化氫以造硫的膠體液，便是其例。利用水析反應的製法，大都用於製造金屬的硫化物或氫氧化物的膠體液。例如把三氯化鐵的稀薄溶液加熱，則因生成氫氧化鐵的膠體液，故液變濃褐色。利用雙分解的方法也常使用的。例如亞砷酸水溶液中通入硫化氫，則可造成硫化砷的膠體液。水玻璃即矽酸鈉水溶液中，加以酸類則分解成矽酸的膠體液。此時若液過濃，則成矽酸膠凝體。

凝集法中還有使溶解度減少，讓溶液中的溶質成膠體狀態而析出的。例如把硫的醇溶液加入多量的水中，則可得硫的膠體液。乙酸鈣的飽和水溶液中，注加乙醇，則乙酸鈣的溶解度立刻減少，因而成果醬狀而析出。

膠體液的製造，還有隨着各種情形的不同，而須施以種種手段的。

膠體液的性質 膠體液中的質點雖如前面所講是很微細的，可是比了分子卻還很大，所以過濾時質點和分散媒可以分開。過濾時不用普通的濾紙，而用膠棉膜或緻密的素

燒筒,這樣的操作叫做超過濾法(Ultrafiltration).膠體質點和別種分子混在一起的液也可藉隔膜的幫助單把分子流出.例如膠棉製的袋中置入膠體液,把牠浮在流水中,則祇有別種分子能透過袋膜到流水中來,膠體質點則因不能通過,仍留存在袋中.膠體液可藉此而使變純粹.這種操作叫做透析(Dialysis).

膠體液當着透過的光線來看,通常是透明的.但是當着了光從側面來看,則祇有光的通路可以看清.這種現象叫做丁達爾現象(Tyndall phenomena).從側面當着強光,用顯微鏡來看,則膠體質點的存在可以目擊.這是超顯微鏡(Ultramicroscope)的原理.普通用了透過光線所看不見的細質點,藉此得認知其成爲閃爍的光點而存在.好比暗夜眺望天空的繁星的樣子.藉此方法所得見的質點,其直徑大約可到 $5\text{ m}\mu$ 光景.

膠體液中有的有種種美麗的顏色.例如金或銀的膠體液有赤色,紫色,青色等,其色主隨質點的大小而變.金膠體中,質點細的液色多是赤色,銀膠體則爲黃色.但是液的色亦有隨着質點的形狀或其表面的狀態而有幾分兩樣的.

膠體液的黏度比了水普通總大一些,而親水膠體尤其變大.就疏水膠體而論可以成立下式:

$$\eta = \eta_m(1 + k\varphi).$$

但 η 是膠體液的黏度係數, η_m 是分散媒的黏度係數, φ 是單位容積的膠體液中所含全部質點的容積, k 是常數.這是

Einstein所創的式子，此式大體和事實相合，但因質點帶電等有時發生相當的誤差。

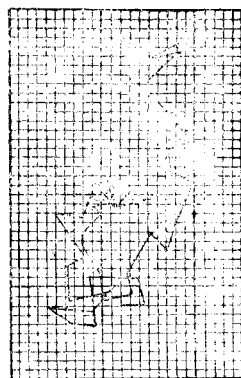
親水膠體黏度大都很大，但和普通的液體如糖湯或甘油等的黏度，意義上稍有不同。親水膠體黏度之大，可說是質點互相連繫合成網狀的緣故。於是如藉俄斯特發爾特黏度計等以測黏度，則因液在管中的流速有大小，黏度的值便有不同。在管中流得快的，黏度便小，慢的便大。這就是流動緩慢時網狀的結構容易成功的緣故。這樣的黏度叫做結構黏度 (Structural viscosity)。

膠體質點懸浮在水中都不是靜止的，乃是活潑運動不停的。用超顯微鏡來看便易知道。這種運動叫做布朗運動 (Brownian movement)，是因水的分子和膠體質點衝突而起的運動，英國植物學家 Brown 所發見的。其動的狀態，質點愈小愈見活潑。今試取 1 個球形質點，來觀察牠在一定時間，譬如每分鐘，改變位置的情狀。如果經過充分的長時間測定，就統計上來檢察其變位，則有下式所示的規律存在。

$$Z^2 = \frac{RTt}{6\pi\eta rN}$$

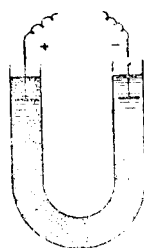
但 Z 為質點在 t 時間內所示一方向的變位， T 為溫度， η 為液的黏度， r 為質點的半徑， R 為氣體常數， N 為阿佛加得羅常數， π 為圓周率。把質點的位置來記入方格紙，每分鐘一次，再用直線把所得每 1 分鐘的變位聯結起來，便成如第 56 圖的

圖。因此可知質點時時刻刻變換位置的情狀。這樣的直線投射到方格紙橫軸及縱軸的長是和上式中的 λ 相當的。若就已知半徑的質點來測定 λ 則據上式可求得 N 的值。這種實驗是 Perrin 等所行過的。



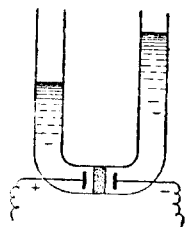
第 56 圖

膠體質點大都帶電。而於疏水膠體尤其顯著。所以膠體液中浸入電極而通電流時，可見質點向一方的極移動。這種現象叫做電泳 (Cataphoresis)。如第 57 圖，在 U 字管中盛膠體液，其中插入電極而與以電壓，則質點若帶負電，便向陽極移動，如圖所示。即陰極近旁結果變做沒有質點。這種現象雖和電解鹽類水溶液時有些相似，但是電解時是陰陽離子各向陽陰極移動的，電泳時質點祇向一極移動；向他一極移動的東西是看不出的。若照下面的樣子來實驗，便可明瞭水是向他一極移動的。



第 57 圖

如第 58 圖，U 字管中，塞以素燒板一類的多孔質物，兩側裝置電極，管中盛水而與以電壓時，因水向一方流動，故兩管水面的高度，便生差異。若水向陰極移動，則便如圖所示。兩水



第 58 圖

面的差達到了一定高度即成平衡。這是因為受了重力的作

用,一方的水面是不能無限制的上升的.這種液體向一極移動的現象,叫做電滲 (Electroosmosis).

電泳與電滲是互相關聯的事項,就質點可以移動的情狀來實驗,即可見電泳現象;把質點固定了,而來觀察液面的移動,即可見電滲現象.第58圖的素燒物質,若碎成粉末而使浮游於水內,則推想起來應向陽極移動,和第57圖所示一樣.

這兩種現象,結果可認為起於同一原因.即質點的表面和與其相接的水層間發生了電位差,即在此地形成了電的雙層 (Electrical double layer),本此原因,質點或水受了電壓所以移動.

第57圖質點移動的速度 u 可用下式表示:

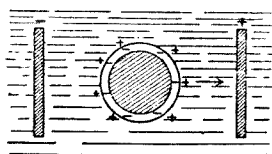
$$u = \frac{\zeta ED}{4\pi l \eta}$$

又如第58圖從液面的高度差而生的壓 p ,則可用下式表示:

$$p = \frac{2\zeta ED}{\pi r^2}$$

二式之中, E 為電極上所與的電壓, D 為水的介電常數, π 為圓周率, l 為電極間的距離, η 為水的黏度, r 為通水的孔的半徑.又 ζ 的值是上述電的雙層間的電位差.這二個式子是基於 Helmholtz 的推考而創出的.

現在設水中的質點向陽極移動如第59圖.此時固着於質點表面的水層帶負電,其外側所圍的水層帶正電.



第59圖

若把質點當做不移動的，則水應被向陰極吸引，固着於質點的水層與對此可以移動的外側水層間，其電位差便為 ζ 。此 ζ 的值叫做界面動電壓 (Electrokinetic potential)，或單稱 ζ -電壓 (ζ -電壓)。可行電泳或電滲的實驗，應用上述二式中的任一式把牠計算出來。 ζ 的值就普通的質點而論，大致為 0.01 以至 0.0 伏特光景。質點多帶負電，水多帶正電，但有時也有正相反對的。

膠體質點懸浮於水時，帶負電的叫做陰膠體 (Negative colloid)，帶正電的叫做陽膠體 (Positive colloid)。各種金屬，硫化金屬等多成陰膠體，黏土，玻璃粉等也成陰膠體。氧化金屬，氫氧化金屬等多成陽膠體。金膠體液，硫化砷膠體液是陰膠體的代表物；氫氧化鐵膠體液是陽膠體的代表物。

膠體液的凝析與保護作用 膠體液中的質點互相併合成大形而與分散媒分離的現象叫做凝析 (Coagulation)。這是隨着溫度的變化，分散媒的蒸發等而起；也有因為膠體液中加了少許電解質，或加了和其電荷相反的膠體而起的。

疏水膠體大致遇了電解質便易凝析。起凝析時所需電解質的最小濃度，叫做對於某膠質的某電解質的凝析價 (Coagulation value)；又叫做沈澱價 (Precipitation value)。

例如硫化砷的膠體液，若造成了每升中含 1.85 g. 的 As_2S_3 的，其中加以種種電解質，等到起凝析時而測量液中電解質的濃度，則所得的價如下表所載。

	電解質	凝析價
一價陽離子	NaCl	51.0 $\frac{\text{millimol.}}{\text{升}}$
	KCl	49.5
	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	65.5
二價陽離子	BaCl ₂	0.69
	MgCl ₂	0.72
	MgSO ₄	0.81
三價陽離子	AlCl ₃	0.093
	C ₂ (NO ₃) ₃	0.080

由此可知使硫化砷膠體凝析時，陽離子的原子價大的有效。再就氫氧化鐵膠體液而行同樣的實驗，則知陰離子的原子價大的有效。普遍的講，陽離子的原子價大的對於陰膠體最易引起凝析，陰離子的原子價大的對於陽膠體最易引起凝析。普通水中的泥粒或其他的膠體物，因為是陰膠體，所以使其凝析，祇要加原子價高的陽離子如鋁離子一類的便得明礬的用作水的清澄劑便是這個理由。還有用含鎂的鹽滷以使豆腐凝集時，或本乎同樣的理由亦未可知。

從這類的事實來推考，則膠體的所以起凝析，或因質點的電荷，被和其相反的離子的電荷所中和，失去了電荷而起。不帶電的質點要想安定的懸浮於水中是不可能的。二個質點若帶了電，則互相接近時便起反撥不能合併，若失了電，那就容易合併了。

硫化砷膠體液與氫氧化鐵膠體液，若取相當濃度的相混，便全凝析。這是因為陰膠體與陽膠體互相中和失去了電荷的緣故。

再講到親水膠體，一般的都不像疏水膠體那樣容易凝析。這因為和分散媒的水結合很固的緣故，所以要使親水膠體凝析，須加脫水作用很強的物質。若是脫水以外還能中和其電荷的物質尤其有效。現在把對於卵蛋白質的各種電解質的凝析作用，作一比較排成下列的順序：

枸橼酸鹽 > 酒石酸鹽 > 硫酸鹽 > 醋酸鹽 > 氯化物

> 溴化物 > 硝酸鹽 > 碘化物 硫氰酸鹽

即卵蛋白質中所加的，若是枸橼酸鹽，祇須少許，便能令其凝結，若是硫氰酸鹽，則非加多量決不凝結。這樣的順列叫做離液順列 (Lyotropic series)。凝結的理由可以認為鹽類因其自身與水結合，膠體所具的水全為所奪的緣故。所以離液順列不妨當做鹽類與水結合的強度順序解釋。此種順列的決定尚有其他種種方法可用。

疏水膠體遇了電解質是易起凝析的，已如上述；但是其中若混合了親水膠體，凝析便很難起了。此時的親水膠體因其能保護疏水膠體不起凝析，所以叫做保護膠體 (Protective colloid)。親水膠體包圍了疏水膠體的質點，則全體便帶有親水膠體的性質，對於電解質的感應變遲鈍，故難起凝析。現在將保護作用的強弱比較如次：

金的赤色膠體液(金的含量為0.005%)10c.c.中加入食鹽水溶液(10%)1c.c.，則液色變作紫色。若預在金液中先加了適量的保護膠體可以防其變色。防止變色所需保護膠體的最

小量,用毫克單位所表的數叫做保護膠體的金數 (Gold number). 茲舉二、三種保護膠體的金數的值如下表。

由表可知白明膠祇須加入少許,便足防止金液的變色,矽酸則不論加多少,終是不中用的。

質點因為受了保護膠體的包圍,不論到多少時光仍舊保持

保護膠質	金 數
白 明 膠	0.005 — 0.01
卵 蛋 白 質	0.1 — 0.2
阿 刺 伯 樹 膠	0.15 — 0.25
糊 精	6 — 20
矽 酸	∞

細粒的樣子,不能凝析,這是日常所屢見的. 作為藥劑出售的銀膠體之類,便是用保護膠體所包的銀粒. 因為沒有保護膠體,要製成濃厚的銀膠體液是不可能的. 墨汁中因為含膠,所以不論何時不會沈澱. 揚子江,尼羅河等大河的水所以永遠渾濁,可說是因為從陸上流注的水中帶有多量保護膠體的作用。

膠凝體 白明膠液或瓊脂液於冷時即固結而成膠凝體. 水玻璃的水溶液加一些酸即成矽酸的膠凝體. 講到這類的膠凝體究有怎樣的結構,雖有種種議論,現今所最信任的,是認其由固、液二相而成,固相成為網狀或蜂巢狀,液相溜集在其孔穴之中. 固相之部是膠體質點或其和水結合的連續而成;液相之部是稀薄的膠體液。

這類親水膠體和水結合的力很強,水和質點不單是相接而存在,乃是成近於溶解的或化合的狀態的. 這可從膠凝體的含水量不同的,試測其水汽壓,隨着水量的變化,水汽壓

也連續的變化的事實,以及其他如下面所講的事實,作這樣地推考.把白明膠等乾燥的東西放入水中,則不久便吸水而膨脹.這種乾燥膠凝體吸了液體而膨脹的現象叫做膨潤(Swelling).餅或海帶等食品浸了水便膨脹,也就是這個道理.樹膠浸入了苯,二硫化碳等有機液體中也能膨潤.木材或織品的纖維類,以及食品類等,多是膠凝體或其乾燥而生成的.所以濡着了水都能膨潤,把乾燥的白明膠放入水中以及各種鹽類的水溶液中測其膨潤的快慢,則所用的液濃度雖同,若鹽類不同快慢也就兩樣.下列順序便是其例

硫氰酸鹽 > 硝酸鹽 > 氯化物 > 純水 > 醋酸鹽 > 硫酸鹽

即在硫氰酸鹽水溶液中,白明膠膨潤最快,在硫酸鹽水溶液中最慢.這種順序卻和前面所講蛋白質的凝析時的順序相反.這也可以作離子保水力大小的順序解;也不外是離液順列.

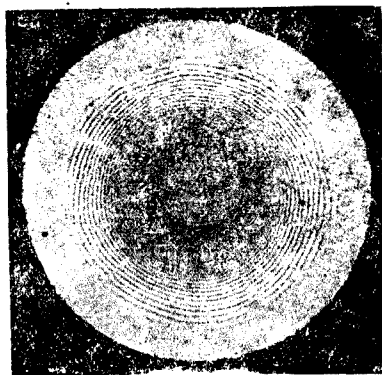
白明膠等膨潤時,水與膠質的全容積逐漸減小.此時有熱發出,叫做膨潤熱(Swelling heat).把乾燥膠凝體如乾白明膠,大豆之類滿裝在一素燒瓶中,緊塞瓶口,浸入水中,則水通過瓶壁而入瓶中,內部的膠凝體遂起膨潤,結果瓶必破裂.由此也可明瞭膠^質吸水的力量是相當強的.膠凝體加了壓力而浸於水中,可以測出在一定量以上不讓吸水的壓力.這叫做膨潤壓(Swelling pressure).

把含水較多的膠凝體置於器中以防蒸發,靜置稍久,便

有液體溜集於上部。這是膠凝體收縮而水自然的絞了出來。這種現象叫做離漿 (Syneresis)。在瓊脂等很易看到。其原因尚不明。

在膠凝體中藉擴散而使互相反應的物質相遇，則因反應的進行很慢，往往生成美麗的結晶。譬如水玻璃中混入醋酸鉛水溶液，再加醋酸而使凝結，則可造成矽酸膠凝體。把碘化鉛水溶液置於其上部，靜置數日，則可看到膠凝體中生出金色美麗的碘化鉛晶體。自然界礦物等的生成，或有與此相類的情形也未可知。

在溫暖的白明膠水溶液(約 5%)100 c.c. 中混入重鉻酸鉍，或重鉻酸鉀水溶液(10%)5 c.c. 把牠盛入平坦的皿中放冷而使凝結。然後在皿的中央部滴加濃厚的硝酸銀水溶液數滴，靜置到明天。於是可現出以硝酸銀滴為中心的赤褐色鉻酸銀環紋，如第 60 圖。這叫做利塞干格環紋 (Liesegang's ring)。是硝酸銀擴散於白明膠中，遇到重鉻酸離子，循着週期的析出鉻酸銀而起的。這種實驗若在試管中施行，則不成環狀而成層狀的條紋。



第 60 圖

這樣的現象還有在其他的膠凝體中起化學反應時也

常看見。譬如矽酸膠凝體中把氯化金溶入，再在其上加乙二酸(草酸)而使還元，則有金的細粒成條紋狀而析出。

乳濁液 由二種液相所成的膠體系是乳濁液 (Emulsion)。例如油的細粒浮游於水中的樣子，牛乳即其一例。乳濁液生成時，二種液相須不互相溶合。要造成安定的乳濁液時，並且還須有第三種物質存在。這項物質叫做乳化劑 (Emulsifying agent)。例如菜油，橄欖油等和水共振，雖一時也變成白濁的液，不久仍舊分成油與水二液相。此時若加少許鹼類，則液成白濁後，便常為安定的乳濁液。這因為油中所含的脂肪酸與鹼類反應後生成肥皂，肥皂吸附在油的細滴的周圍，因而細滴無論幾時還仍安定的。其時所生的肥皂便是乳化劑。若開首不加鹼類，即逕用肥皂代入亦可。其理由，可說是肥皂吸附在油滴的周圍，油滴與水間的界面張力大大減少的緣故。

在水與油的乳濁液，兩液分量的比率可以不論怎樣的改變的。球狀的滴與滴相接觸的地方，分散媒和液滴容積之比為 26 : 74。乳濁液中油滴的分量可以增到比此還大，所以滴不成球狀而成近於五角十二面體。滴與滴是以平面相接觸了。成了這樣的狀態，就不像普通的液體會流動，是變做半固體狀了。通常所謂乳霜 (cream)，所謂油脂 (grease) 等大致與此相當。食品，化粧品等的乳霜大都是乳濁液的濃厚的。橄欖油和醋與蛋白混合攪拌而造成的醬，是以蛋白作乳化劑的乳濁液。乳霜和膠凝體的不同點，前者是二種液體的膠體系，大

都缺乏彈性，後者是液體、固體的膠體系，乃富於彈性的。

由水和油而成的乳濁液，有的是水中懸浮油的細滴，有的是油中懸浮水的細滴。任何一種的成功，可說都不關所混二液的分量，是隨着其間所存在的乳化劑的性質而如此的。縱使用同一種的油，祇須選擇適當的乳化劑加入，就得造成任一型式的乳濁液。

乳濁液普通都像牛乳一樣成白濁的。但是分散媒和滴的光線折射率相等的，便成透明的乳濁液。光線折射率相等而光的分散力不同的二液形成乳濁液時，可成透明而有種種色彩的液。此種色彩頗美麗，隨着液的組成而有種種變化。這樣的液叫做多色乳濁液 (Chromophous emulsion)。例如丙酮與丙三醇(甘油)大略取同容積相混，一面振盪，一面加入少許的苯，則隨苯量的變換順次顯出黃、桃、赤、紫、青等美麗的色彩。

氣體膠體與固體膠體 分散媒是氣體的膠體系即氣體膠體或氣膠體 (Aero-sol)。霧或煙便是其例。關於這類的研究現尚不多。製造的方法有多種。含有水汽的空氣把壓急減，則溫度低降霧就成功。用噴霧器也可造成。把氯化氫，二氧化硫，四氯化錫等易於吸水的物質，鼓入空氣中，也可造成煙霧。化學反應中如可燃物的不完全燃燒，或氯化氫與氨的作用等也有煙生成。

空氣中有了帶電的質點如 α 質點或電子之類，則其周圍有水汽凝集也易生霧。如果沒有這樣的帶電質點時，空氣

中水汽的含量,大約可以保持到當時的飽和水汽量的 8 倍光景,還不凝集,而停止在過飽和的狀態.過飽和超過了 8 倍以上,方始凝集而生濃霧.

質點的大小,就其直徑言,大體空氣中的塵埃在 10^{-3} cm. 以上,雲霧為 10^{-3} cm. 以至 10^{-5} cm.,煙則從 10^{-5} 到 10^{-7} cm.

有機物的粉末在空氣中飛散之際,若點以火,有時能起爆發.把飛散於空中的粉末加熱,測其發火時的溫度(即燃點)有如下表所示.近時軍事上爲了製造煙幕等,對於氣體膠體的性質及製法等頗有加意研究的.

分散媒是固體的,研究更少.玻璃中加入了金的質點,便成赤色玻璃,質點的大小足以變更其色調.除了金以外,如把銅,銀,錒等膠體質點加入玻璃,也有顯赤色的.羣青可說是矽酸鹽類中加入硫質點的膠體系.瑤瑯是玻璃中加入氧化錫等的質點的玻璃或礦物上當着了陰極線或鐳射線等,所以着色,或許是有膠體質點生成的緣故.墨晶等的成因也可說和此相似.

粉 末	燃 點
蔗 糖	540°C.
澱 粉	440°
小麥粉	650°

第 十 章

熱 化 學

一物質系起化學變化時，此系的全能也隨着而起變化，討論此種變化的學問，叫做**熱化學** (Thermo-chemistry)。隨着化學變化而起的能的變化並不限於熱，就是光或聲等方面也有能的出入。因為大部分是成熟而顯出的，所以名為熱化學。又化學變化之際，在作功上也有能的出入。這是**自由能** (Free energy) 的變化，其量和成熟而出入的全能 (Total energy) 的變化是兩樣的。自由能是表可以作功的能力的，普通藉蒸氣壓，化學平衡常數，電池的電動勢等以測定。總之，自由能若用以作功，固然可以作那麼多的功，若不讓作功，便不能見能的出入。全能的变化則和此不同，在起化學變化時，所有的能必全出入的。

測量全能的变化，即反應熱，可用卡計 (Calorimeter)。這是在一定容器中使起化學反應，讀出因此而生的溫度的變化而計算所出入的熱量的。測量可燃物與氧化合時的熱量，即燃燒熱時，可用**爆炸卡計** (Bomb-calorimeter)。這是在堅牢的鐵

器中,把可燃物和高壓的氧裝入,用電流點火而使燃燒.把牠浸在水槽中,用溫度計讀出水的上升溫度來計算燃燒熱的.

在這一方面,古時 Lavoisier 等亦曾從事探討,其後法國之 M. Berthelot 及丹麥之 J. Thomsen 二人曾做不少的研究.

熱化學上,不單是用普通化學方程式的物質符號表示物質的種類和質量,同時把全能的量也表示出來的.例如



除了表示氫,氯各 1 mol. 相反應生成氯化氫 2 mol. 的意義以外,還表示 1 mol. 的氫所有的能與 1 mol. 的氯所有的能,其和等於 2 mol. 的氯化氫所有的能加上 44000^{cal.} 的意義故氫與氯化合生成 2 mol. 的氯化氫時,有 44000^{cal.} 的能變作熱而發生. cal. 是卡[路里]的略號.

假定如上面所講,化學符號能也要表示時,須知同一物質,爲氣體時,爲液體時,和爲固體時,能的含量大有不同.爲明白表示計,凡是固體可在符號上加方括號,凡是液體加普通的括弧,氣體則什麼都不加.例如 $[\text{H}_2\text{O}]$ 1 mol. 即表示 18 g. 的冰, (H_2O) 即表示 18 g. 的水, H_2O 即表示 18 g. 的水汽.又成稀薄水溶液時,習慣上常在符號末尾添附 aq. 字樣.例如 (NaCl aq.) 是表示 1 mol. 的食鹽成稀薄水溶液時的能.

化學反應進行時有熱放出的叫做放熱反應(Exothermic reaction),要吸收熱的,叫做收熱反應(Endothermic reaction).

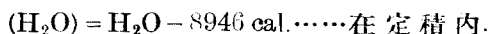
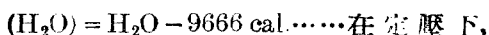
第二章 [III] 式,即設某系全能的減量爲 U ,對於外部所

作的功爲 A ，此系由外部所吸收的熱量爲 Q ，則 $U = A - Q$ 爲熱力學第一定律。故 A 若不爲零，則 U 與 Q 不相等。即反應之際若作功或被作功，則反應熱不會等於全能的變化。

例如在 100°C ，1 氣壓下，假使把 1 g. 的水化作水汽則非給與 537 卡的熱不可。此時因 1 c.c. 的水約化作 1.66 升的水汽，故非把 1 氣壓的空氣押退約 1.66 升不可。因此所需的功量應爲

$$1 \times 1.66 \text{ 升-氣壓} = 24.19 \times 1.66^{\text{cal.}} = 40.2^{\text{cal.}}$$

於是所給與的熱量 537 cal. 之中，有 40.2 cal. 消費在外部所作的功，其餘的 497 cal. 方是蒸發 1 g. 的水所用的。此時 537 cal. 相當於上式的 Q ，40.2 cal. 相當於 A ，497 cal. 相當於 U 。若爲 1 mol. 的水，則把以上各值乘以 18 得 $537 \times 18 = 9666 \text{ cal.}$ ， $40.2 \times 18 = 724 \text{ cal.}$ ， $497 \times 18 = 8946 \text{ cal.}$ 。故熱化學式如下：



8946 cal. 是假定容積沒有些少變化時的蒸發熱。

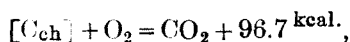
一般的從液體或固體生成氣體 1 mol. 時，設在 p 壓下增加容積 v ，則對外所作的功量可用 pv 表示。原來的液體或固體的容積不計，並且認定氣體是遵循理想氣體式的，則因 $pv = RT$ ，故祇要溫度 T 確定，上項的功量便容易計算。例如在 100°C 時， $RT = 1.985 \times 373 = 741 \text{ cal.}$ 。這是近似的計算。

反應之際假定容積是不變化的，則其時的反應熱叫做

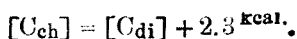
那反應的實熱量 (Heat toning). 在上例中, 894.3 cal. 便相當於此參與反應的物質若單是固體和液體, 則容積縱使有變化, 因所作的功, 為量極微, 故實際上, 一定壓的反應熱不妨當作和實熱量一樣. 但是反應之際氣體忽生忽滅的時光, 容積的變化頗大, 功的量便不能忽視, 因此一定壓的反應熱與實熱量, 其值大都便不同了.

反應熱最好是直接用卡計測定, 如辦不到, 祇有間接藉計算求出來. 這項計算的根本原理, 就是所謂黑斯定律 (Hess' law). 其實不外乎熱力學第一律的特別情形. 即一系變成他系時出入的熱量, 祇關於始終的狀態, 而不關於變化的方法. 這項定律是 1840 年左右俄國 Hess 氏所創出的, 因為還在熱力學定律未發明之前, 所以名為黑斯定律.

以下舉二、三個計算的例. 設以 C_{ch} 表木炭, C_{di} 表金剛石, 則其燃燒反應的熱化學式如次:



但 kcal. 為仟卡, 即以 1000 卡為單位的記號. 假使把木炭變作金剛石, 那末需要多少的熱量呢? 講到這個問題, 先把木炭化作碳酐, 放出 96.7 kcal. 的熱. 再把碳酐分解為金剛石和氧, 不能不給以 94.4 kcal. 的熱. 所以從木炭變作金剛石, 照理要發出 2.3 kcal. 的熱來. 即

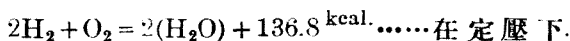


實際計算時可把前述二式兩邊相減，得

$$[C_{ch}] - [C_{di}] = 2.3 \text{ kcal.}$$

把 $[C_{di}]$ 變號而移於式的右邊便得上式，這是用代數學的計算法的。

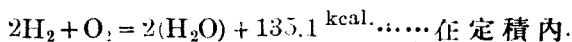
再舉氫氧化合成水時的生成熱為例。水的生成熱在 18°C ., 1 氣壓下如次：



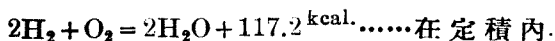
此時因為 3 mol. 的氣體變做沒有，所以應有相當於

$$3RT = 3 \times 0.001985 \times 291 = 1.7 \text{ kcal.}$$

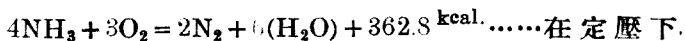
的功向外可作。假定變作了一定容積的反應熱，那末放熱量就變少這一些。即實熱量應如下：



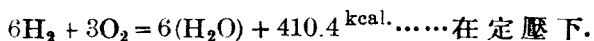
如果所生的是水汽，則應有 2 mol.，故以 2 乘前面所講的水的定積蒸發熱 8.946 kcal. ，再從 135.1 kcal. 減去，得 117.2 kcal. 。故得下式：



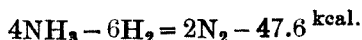
再以氮的生成熱為例。氮的燃燒熱測得如次：



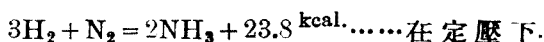
把上面所述水的定壓生成熱式 3 倍，得下式：



將此二等式兩邊相減，得

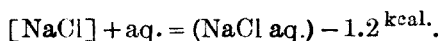


變號移項而除以 2, 得



即氨的生成是放熱反應.

使物質溶解於非常多量的液體中時的熱量, 叫做溶解熱 (Heat of dissolution). 用熱化學式來表示, 則如下例:

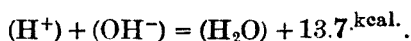


aq. 是 'aqua' 的縮寫即 '水' 的意思. 下表是使物質 1 mol. 在常溫溶解於水中時的溶解熱.

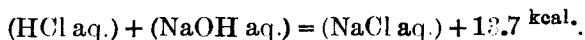
物 質	溶解熱
氨 NH_3	8.4 kcal. $\dots \dots$ 在定壓下
氯化氫 HCl	17.3 $\dots \dots$ 在定壓下
硫 酸 (H_2SO_4)	17.9
乙 醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	2.5
食 鹽 $[\text{NaCl}]$	- 1.2
硝酸鈉 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$	- 18.7
氫氧化鈉 $[\text{NaOH}]$	9.9

氣體溶解於水時大都是放熱的. 液體或固體則有的放熱, 有的收熱. 凡是放熱的, 溫度則升高而溶解度則減少.

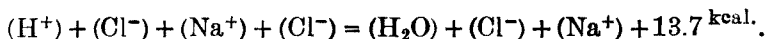
酸和鹼在水溶液中中和時的熱量, 叫做中和熱 (Heat of neutralisation). 強酸與強鹼的稀薄水溶液在一定溫度中和時, 其中和熱, 不問物質的種類而常一定. 中和的反應本來便是氫離子和氫氧離子化而生水的反應. 在 18°C . 時中和熱為 13.7 kcal. 可以記成下式:



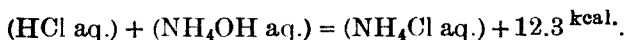
酸的陰離子,鹼的陽離子,不論什麼都無妨,譬如鹽酸和氫氧化鈉則為



若用離子式表示,則為



結果氯離子和鈉離子是不參與反應的,但是若為弱酸或弱鹼,中和熱便不同,這是因為電離時有熱出入的緣故,例如鹽酸和氨的中和,則為



以下再講燃燒熱 (Heat of combustion). 這不是從純正化學的立場來講的,乃是側重在實用方面的,所以對於燃料或食品等有很多的測定,下表是物質 1g. 的燃燒熱,用仟卡為單位的。

物 質	1 g. 的燃燒熱
蔗 糖 炭 [C]	8.06 kcal.
氫 H ₂	33.9 (定壓)
硫 [S]	2.2
甲 烷 CH ₄	13.3
乙 醇 (C ₂ H ₅ OH)	7.1
苯 (C ₆ H ₆)	10.0
蔗 糖 [C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁]	3.95
澱 粉	4.2
木 材	4.
石炭(煙煤)	7.
石 油	10.
蛋 白 質	5.7
牛 酪	9.2

有機物方面,就其同系物的燃燒熱而比較則如下表.但都是在定壓下1 mol. 氣體的燃燒熱.

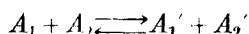
物質	1 mol. 的燃燒熱	差
甲 烷 CH_4	211.9 kcal.	} 158.5
乙 烷 C_2H_6	370.4	
丙 烷 C_3H_8	529.2	
丁 烷 C_4H_{10}	687.2	
甲 醇 CH_3OH	182.2	} 158.3
乙 醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	340.5	
丙 醇 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	498.6	
甲 酸 CH_3COOH	69.4	} 156.0
乙 酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	225.4	
丙 酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	386.5	

如表所示,同系物的分子量每有一 CH_2 的差,燃燒熱便顯 158 kcal. 的差.從這樣的事實可以深究化學結構式與燃燒熱間的化學量論的關係.

第十一章

均一系的化學平衡

質量作用的定律 氣體或溶液中設有化學反應發生。若是可逆反應，則在一定溫度有一定的平衡狀態即反應的進行到怎樣的地步是確定的。例如一相之中，有



的可逆反應，若是從式的左邊進行到右邊，則其快慢怎樣呢？因為反應的時候，凡是參與的分子不能不互相衝突。對於 A_1 的分子 1 個，在單位時間應衝突的 A_2 分子數和 A_2 的濃度成正比。而 A_1 分子數則和 A_1 的濃度成正比。故兩者衝突的總數與兩者濃度的積成正比。設 A_1 的濃度為 c_1 ， A_2 的為 c_2 ，則 A_1 與 A_2 的反應速度 u 為

$$u = kc_1c_2.$$

k 為比例常數。因為反應是可逆的，所以所生的 A_1' 與 A_2' 也得相反應。設從上式的右邊進行到左邊的反應速度為 u' ， A_1' 與 A_2' 的濃度分別為 c_1' ， c_2' ，則

$$u' = k'c_1'c_2'$$

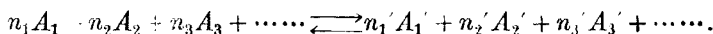
上項反應若達到平衡，則可認 u 與 u' 是相等的。故

$$kc_1c_2 = k'c_1'c_2'.$$

因而得到下式：

$$\frac{c_1'c_2'}{c_1c_2} = \frac{k}{k'} = K.$$

再從普遍的講，若是 A_1 的 n_1 mol., A_2 的 n_2 mol. 等相反應生成 A_1' 的 n_1' mol., A_2' 的 n_2' mol. 等的反應，則可寫作



此時的平衡條件為

$$\frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} c_3'^{n_3'} \dots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3} \dots} = K. \quad [XIX]$$

但 $c_1c_2c_3 \dots$, $c_1'c_2'c_3' \dots$ 分別為 $A_1A_2A_3 \dots$, $A_1'A_2'A_3' \dots$ 的濃度。 K 叫做此反應的平衡常數 (Equilibrium constant), 是隨溫度而變, 不隨濃度而變的值。這項關係叫做質量作用的定律 (Law of mass action), 是 1867 年挪威的 Guldberg 及 Waage 二氏所發見的。

氣體的平衡, 就分壓來講比了濃度要便利得多。此時可以記成下式：

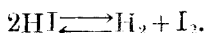
$$\frac{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} p_3'^{n_3'} \dots}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3} \dots} = K_p. \quad [XX]$$

但 $p_1p_2p_3 \dots$, $p_1'p_2'p_3' \dots$ 分別為 $A_1A_2A_3 \dots$, $A_1'A_2'A_3' \dots$ 的分壓, K_p 為常數。這個 K_p 與上述的 K , 其間有下述的關係：

$$K_p = K(RT)^{n_1' + n_2' + n_3' + \dots - (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)}.$$

但 R 為氣體常數, T 為絕對溫度.

現在舉例來說明. 把碘化氫加熱, 分解為氫與碘蒸氣, 其分解度隨溫度而不同. 今在一定的溫度, 將氫與碘照着種種的比率混合, 以測所生成的碘化氫的量. 在



適用質量作用的定律, 則

$$\frac{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}{C_{\text{HI}}^2} = K.$$

但 C_{H_2} , C_{I_2} , C_{HI} 分別表示 H_2 , I_2 , HI 的濃度. 在容積 v 的器中, 先把 a mol. 的氫與 b mol. 的碘混合, 假定達到平衡時生成 $2x$ mol. 的碘化氫, 則因

$$C_{\text{H}_2} = \frac{a-x}{v}, \quad C_{\text{I}_2} = \frac{b-x}{v}, \quad C_{\text{HI}} = \frac{2x}{v}.$$

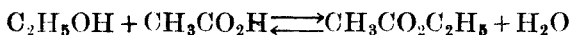
故在平衡時成立下面的關係:

$$K = \frac{\frac{a-x}{v} \times \frac{b-x}{v}}{\left(\frac{2x}{v}\right)^2} = \frac{(a-x)(b-x)}{4x^2}.$$

在溫度 444.5°C . 時實驗的結果如下表, K 的值大體是一定的.

最初的量 (mol.)		成平衡時的量 (mol.)			平衡常數 K
H_2	I_2	H_2	I_2	HI	
3.61×10^{-4}	1.28×10^{-4}	2.35×10^{-4}	0.058×10^{-4}	2.52×10^{-4}	0.0215
3.54×10^{-4}	2.36×10^{-4}	1.42×10^{-4}	0.24×10^{-4}	4.25×10^{-4}	0.0190
3.60×10^{-4}	4.14×10^{-4}	0.625×10^{-4}	1.16×10^{-4}	5.95×10^{-4}	0.0205
3.62×10^{-4}	6.44×10^{-4}	0.32×10^{-4}	3.14×10^{-4}	6.61×10^{-4}	0.0230

再講第二例. 在水溶液中從乙醇與乙酸生成乙酸酯的反應, 其式如下:

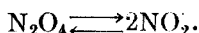


乙酸 1 mol. 和乙醇的各種量 a 混合, 測得所生的酯量 x 如下表. 所生的水的 mol. 數當然等於酯的 mol. 數. 平衡常數 K 可由下式計算.

$$K = \frac{[\text{酯的濃度}] \times [\text{水的濃度}]}{[\text{乙酸的濃度}] \times [\text{乙醇的濃度}]} = \frac{\frac{x}{v} \times \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v} \times \frac{a-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)(a-x)}$$

乙醇的量 $a(\text{mol.})$	酯及水的量 $x(\text{mol.})$	平衡常數 K
0.18	0.171	3.92
0.33	0.293	3.28
0.50	0.414	3.40
1.0	0.657	4.01
2.0	0.858	4.54
8.0	0.966	3.90

再以過氧化氮的解離反應作第三例. 因



用 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$, p_{NO_2} 表各氣體的分壓, 則 [XX] 式變為

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

在實驗上則測混合氣體的壓 p 及混合氣體的密度 D . 但密度是以同壓下的空氣為標準所表的值. 由計算的結果成立下式:

$$K_p = p \frac{(2d - D)^2}{(D - d)d}$$

但 d 為純粹 NO_2 的密度. 在溫度 49.7°C ., 因 $d = 1.59$, 故測定的結果如下表:

混合氣體的壓 $p(\text{mm.})$	混合氣體的密度 D	K_p
26.80	1.663	531
93.75	1.788	577
182.69	1.894	618
261.37	1.993	575
497.75	2.144	606
		平均 581.4

定積平衡式 平衡常數 K 的值隨溫度而變. 其關係式可用下式表示:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-q_v}{RT^2} \quad [\text{XXI}]$$

但 q_v 為定積反應熱, 反應進行時有熱放出的定為正值, 要吸收熱的定為負值. 即 $-q_v$ 為本系所吸收的熱量. 此式叫做**定積平衡式** (Equation of reaction isochore), 是 van't Hoff 所提出的.

把數值代入而計算不能不積分. 因而須明瞭 q_v 與 T 的關係式. 現在先近似的假定 q_v 是與溫度無關的. 於是得次式:

$$\int d \ln K = \frac{-q_v}{R} \int \frac{dT}{T^2} + [\text{積分常數}].$$

計算之, 則

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{q_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

但溫度 T_1 時的平衡常數為 K_1 , T_2 時的為 K_2 .

若 $q_p > 0$, 即若為放熱反應, 則 $T_1 > T_2$ 時, $K_1 < K_2$. 溫度下降, 則平衡常數變大. 所謂平衡常數變大, 就是反應生成物的濃度增大的意思. 因此在放熱反應, 溫度下降則反應進行. 反之, 溫度上升則反應逆行. 又, 若 $q_p < 0$, 即若為收熱反應, 則 $T_1 > T_2$ 時, $K_1 > K_2$, 故關係恰和上述相反. 即在收熱反應, 溫度下降則反應逆行.

總之, 外界若是要使溫度上升, 則自己便收熱, 照着不讓溫度上升的樣子起反應; 若是要使溫度下降, 則自己放熱而不讓溫度下降. 這叫做可動平衡的原理 (Principle of mobile equilibrium).

應用氣體的壓的 [XX] 式, 其中的 K_p 隨溫度所起的變化如次:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-q_p}{RT^2} \quad [\text{XXII}]$$

但 q_p 為定壓反應熱. 放熱的也是 q_p 取正值. 先近似的假定 q_p 是不隨溫度而變的, 積分起來, 則

$$\ln K_{p1} - K_{p2} = \frac{q_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

例如前面的過氧化氮的解離反應, 在種種溫度測定 K_p 的值, 則其結果如右表:

於是從表中選取任意二組的溫度與 K_p 的值,

溫度 ($T-273$)	K_p
0°C.	11.74
49.7	581.4
73.7	2531
99.8	10355

$$T_1 = 273 + 73.7 = 346.7, \quad K_{p1} = 2531;$$

$$T_2 = 273 + 49.7 = 322.7, \quad K_{p2} = 581.4.$$

代入上式，把自然對數改算為常用對數，則為

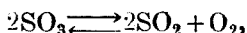
$$\log 2531 - \log 581.4 = \frac{q_p}{2.303 \times 1.985} \left(\frac{1}{346.7} - \frac{1}{322.7} \right).$$

由此得 $q_p = -13770$ 卡。這項反應因為 1 mol. 的氣體變做了 2 mol. 的氣體，故容積是增加的。對於外方應做 RT 的功，故定積反應熱 q_v ，則如次：

$$q_v = q_p + RT = -13770 + 1.985 \times 334.7 = -13100^{\text{cal.}}$$

但溫度 T 是取 346.7 和 322.7 的平均值的。從實驗上所得的定積反應熱的值為 -12620 卡。兩者可說是一致的。

再以亞硫酸酐與氧作用生成硫酸酐的反應為例。其反應式及平衡常數如次：



$$K = \frac{C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_3}^2}$$

在種種溫度求得的 K 值如右表。由

此得 $q_v = 43420$ 卡。

絕對溫度 (T)	K
801	1.55×10^{-5}
900	3.16×10^{-4}
1000	3.54×10^{-3}
1105	2.80×10^{-2}
1170	8.16×10^{-2}

活量 質量作用的定律本來祇在理想氣體的 [J] 式，或稀薄溶液的 [XI] 式成立時方能嚴密成立。遇到很濃厚的溶液，或極高壓的氣體，這項定律就不免發生很大的誤差。所以要使此項定律不論遇到怎樣情形都能嚴密適用，須照着下面來推考。

如上所述，取了濃度或分壓所創立的[XIX]式或[XX]式，遇到濃厚溶液或高壓氣體都要發生誤差，若不用濃度或分壓，另取別種的量來替代，再創出類似[XIX]或[XX]的式子來，或許能得適用於一切情形的關係式亦未可知。那末可以代濃度或分壓用的量是什麼呢？這就是所謂活量 (Activity) 了。

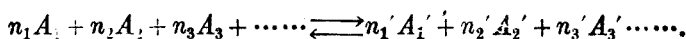
活量可以作表示物質作用的強度的量解釋。在稀薄溶液時雖和濃度一致，而在濃厚溶液，則活量與濃度恰不相同。總之，所謂活量可以認為已加補正的濃度，用式來表示則如下：

$$a = f \cdot c.$$

但 a 為物質的活量， c 為濃度， f 為活量係數 (Activity coefficient)。 f 的值是隨濃度，隨溫度而變的。在極稀薄的溶液， f 是近於 1，溶液漸變濃厚，則 f 便逐漸比 1 更小。結果活量可以認為是代表物質的活動力的，在普通的濃度受有種種的影響，如分子間的引力等作用之類，濃度縱使加倍，這類作用是恐難加倍的。

至於這樣的活量或活量係數的決定，卻有種種方法，普通是先測定溶液的蒸氣壓，凝固點下降或濃淡電池的電動勢等，再據以推算的。

化學親和力 設有下式所示的反應：



在 T 溫度時達到平衡，則各物質的濃度如 [XIX] 式所示。此時因為變化已呈不再前進的狀態，所以化學能可認為已到最小地步。又因此時各物質間沒有親和力，所以反應不再前進。

若是沒有達到平衡的狀態，則各物質間因為受着化學親和力的作用，所以能起反應。從開始的狀態變化到平衡狀態，若容積一定，則以其對外所作最大的功量可以計算當時的化學親和力。依據 van't Hoff 的計算，則如次：

在上述化學式所示的變化中，起初 $A_1A_2A_3\cdots$ 各物質的濃度各為 $a_1a_2a_3\cdots$ 。此等物質間起了反應，結果生成了 $A_1'A_2'A_3'$ \cdots 各物質，其濃度各為 $a_1'a_2'a_3'\cdots$ 。於是藉此反應所應得的最大功量 A ，即化學親和力，可用下式表示：

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{a_1'^{n_1'} a_2'^{n_2'} a_3'^{n_3'} \cdots}{a_1^{n_1} a_2^{n_2} a_3^{n_3} \cdots} \quad [\text{XXIII}]$$

但 R 為氣體常數， T 為絕對溫度， K 為平衡常數。此式是照着從前所講的 [II] 式或 [XII] 式，用類似的推考衍生出來的。若式中的 $a_1a_2a_3\cdots$ 及 $a_1'a_2'a_3'\cdots$ 都作為 1，則

$$A = RT \ln K.$$

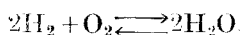
即從單位濃度的反應物質，在定積下，生成了單位濃度的生成物質，當時的最大功量可用 $RT \ln K$ 表示。

又單位壓力的各氣體相反應生成了單位壓力的各氣體，當時應得的最大功量 A' ，也和上述相同，可用下式表示：

$$A' = RT \ln K_p.$$

這樣講來，可知平衡常數是和最大功量或化學親和力有密切關係的。

例如水的生成反應



中， $T = 1480^\circ$ 時， $K = 3.60 \times 10^{13}$ ，由此以計算 A ，得

$$A = RT \ln K = 1.985 \times 1480 \times 2.303 \log(3.6 \times 10^{13}) = 91710 \text{ cal.}$$

前面第十章所述定積反應熱的值，在常溫時為



這項反應熱的值不是隨溫度而有大變動的。

反應熱與親和力 在水的生成反應中，如上面計算所得的反應熱，大約有 8 成可用於作功。可是就變化的種類而言，有的熱並不放出而能做多量的功，如氣體的膨脹便是；有的熱雖放得很多卻無功可作，如液體的固化便是。化學變化的也是這樣，有的反應熱雖小，卻能作多量的功。所以反應熱的值與功的值，即親和力的值孰大孰小，是不易斷定的。

反應熱，即因反應而生的全能的減量 U ，與對於外界所作的功量即自由能的減量 A ，其間的關係如第二章 [V] 式所示，即

$$A - U = T \frac{dA}{dT}. \quad [\text{V}]$$

這是熱力學第一律與第二律組合的式子。若能知道 A 與 $\frac{dA}{dT}$

的值,則 U 的值便可從此式計算出來.可是知道了 U 的值能不能求出 A 的值來呢?換句話說,測定了反應熱能否知道平衡常數呢?若是可能,則有種種便利.但是單靠上式無論怎樣是辦不到的.

因此, Nernst 特設一新定律,和上式即熱力學第一、二律組合以後,方纔可以推知這項新定律,就是所謂納恩斯特的熱定律,又叫做熱力學第三律.

這項定律也有種種表現法.用簡單的語言來講,可以說“吾人要得到溫度的絕對零度是不可能的”.再表示具體些則如次.

細察上式,若 $T=0$,則不但是 $A=U$,而且

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0.$$

應用此式,若 U 已知,則由 [V] 式便可計算 A 了.這就是積分 [V] 式時積分常數的變為 0,以及設 U 為 T 的冪函數

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

時 α 的變為 0,都是從納恩斯特的熱定律衍生出來的.其結果得

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

$$A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots$$

二式, $U_0, \beta, \gamma, \dots$ 是關於 U 的溫度係數,知道了這幾個數便可計算 A 的值.即反應熱若能在各溫度測定,則親和力或平衡

常數自可據以推求了。

化學常數 純粹的液體與其蒸氣成平衡時，溫度 T 與蒸氣壓 p 之間成立 [VII] 式，即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{(v_v - v_l)T} \quad \text{[VII]}$$

在第五章已講過。這是克拉培隆·克勞齊烏斯式 (Clapeyron-Clausius' equation)。爲了要把牠積分，前面曾加入三條假定，第一，液體的分子容 v_l 比了蒸氣的分子容 v_v ，因爲很小而略去；第二，蒸氣是遵循理想氣體式的；第三，蒸發熱 L 是不隨溫度而變更的。但是溫度範圍較廣的蒸氣壓，要表示其值，便不能說蒸發熱與溫度無關，否則就有相當的誤差發生。加入了上述第一、第二假定，把 [VII] 式改寫，則如下式，這是第五章已講過的。

$$\frac{dp}{p} = \frac{LdT}{RT^2}$$

把牠積分，則

$$\ln p = \int \frac{L}{RT^2} dT + i. \quad \text{[XXIV]}$$

i 爲積分常數。此 i 的值叫做物質的化學常數 (Chemical constant)。若設 L 與 T 無關，則積分是容易的。若設 L 是隨 T 而變的，則不能不把 L 作 T 的函數表示。因爲這在理論上現在適處於難通的地位，所以把 L 作爲 T 的幕函數。Nernst 取到 T^2 項爲止，定作下式：

$$L = L_0 + aT - \varepsilon T^2 + RT.$$

L_0, a, ε 都是常數，實際上因為 ε 取負值，故把此項的符號作為負的。 RT 是 1 mol. 的液體蒸發時所作的功，故 $(L_0 + aT - \varepsilon T^2)$ 相當於定壓蒸發熱。 L 是定積蒸發熱。將此 L 的式子代入 [XXIV] 式而計算，則

$$\ln p = -\frac{L_0}{RT} + \frac{a+R}{R} \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + i.$$

Nernst 從實驗上的數值，設 $a = 1.5$ 卡。又把牠化作常用對數，且設 $R = 1.985$ 卡，則

$$\log p = -\frac{L_0}{4.571T} + 1.75 \log T - \frac{\varepsilon}{4.571} T + \kappa.$$

但此 κ 的值則如次：

$$\kappa = \frac{i}{2.303}.$$

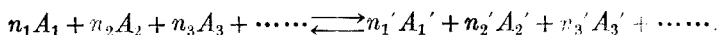
這叫做暫定化學常數 (Conventional chemical constant).

化學常數的值雖隨物質而不同，但不隨相的種類而變更。可從蒸氣壓來測定如上面所講，此外也還有方法。因為這是蒸氣壓式中的一項，所以是用壓力單位所表的數。各種物

物質	κ	物質	κ
H ₂	1.6 氣壓	SO ₂	3.3 氣壓
N ₂	2.6	CO ₂	3.2
O ₂	2.8	H ₂ S	3.0
Cl ₂	3.1	NH ₃	3.3
H ₂ O	3.6	C ₆ H ₆	3.0
HCl	3.0	C ₂ H ₅ OH	4.1

質的 κ 值如上表所示。這樣的化學常數的值，在知曉氣體化學反應的狀態上是很重要的。

溫度與平衡常數 氣體在化學反應中的平衡狀態，因溫度而發生怎樣的影響呢？請到這一點，先設有均一系的氣體反應如下：



設 K_p 為用分壓所表的平衡常數，則其因溫度的變化可用 [XXII] 式表示。即

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-q_p}{RT^2} \quad \text{[XXII]}$$

此項 q_p 前面曾假定為不隨溫度而變而行近似的積分。但所涉溫度的範圍較廣時，因為不能如此，所以反應熱不能不作為溫度的函數而計算。現在 K_p 用溫度的冪函數來表示，則應如下推考：

$$q_p = q + \alpha T + \beta T^2 + \dots - \Sigma n \cdot RT.$$

Σn 是參與反應的氣體物質的 mol. 數的和，即

$$\Sigma n = (n_1' + n_2' + n_3' + \dots) - (n_1 + n_2 + n_3 + \dots).$$

將此 q_p 代入上式而行積分即可。或再簡單些，設

$$q_p = q + \alpha T - \Sigma n \cdot RT.$$

q 雖是 $T=0$ 時的定積反應熱，實際上就用常溫時所測反應熱的值也無大差。於是 [XXII] 式得變為

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-q}{RT^2} - \frac{\alpha - \Sigma n \cdot R}{RT}.$$

把牠積分,并設積分常數爲 I , 則

$$\ln K_p = \frac{q}{RT} - \frac{\alpha - \Sigma n \cdot R}{R} \ln T + I.$$

再化爲常用對數并將 $R=1.985$ 代入則如下:

$$\log K_p = \frac{q}{4.571T} - \frac{\alpha - \Sigma n \cdot R}{R} \log T + \frac{I}{2.303}$$

但求 I 的值時,納恩斯特的熱定律是必要的,所以結果知其等於參與反應物質的化學常數和. 即

$$\begin{aligned} \frac{I}{2.303} &= (n_1' \kappa_1' + n_2' \kappa_2' + n_3' \kappa_3' + \dots) \\ &\quad - (n_1 \kappa_1 + n_2 \kappa_2 + n_3 \kappa_3 + \dots). \end{aligned}$$

但式中的 $\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \dots, \kappa_1' \kappa_2' \kappa_3' \dots$ 各表 $A_1 A_2 A_3 \dots, A_1' A_2' A_3' \dots$ 等物質的暫定化學常數. 又上式的 α 的值爲

$$\alpha = -\Sigma n \cdot a = -1.5 \Sigma n.$$

這個 α 是前節蒸發熱式中的 T 項的係數. 於是前面的式變成下式:

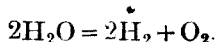
$$\log K_p = \frac{q}{4.571T} + 1.75 \Sigma n \cdot \log T + \Sigma (n \cdot \kappa). \quad [\text{XXV}]$$

因此,常溫時的反應熱 q , 及參與物質的化學常數 κ 若爲已知,則在任意溫度 T 的平衡常數 K_p 即可計算. 知道了 K_p 則因反應而生的物質的分量也當然可以知道.

在反應的前後, mol. 數上若沒有變化,則 $\Sigma n=0$, 故上式更可簡化如次:

$$\log K_p = \frac{q}{4.571T} + \Sigma(n \cdot \kappa).$$

現在舉例來講。在水的解離反應中

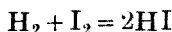


故 $\Sigma n = 3 - 2 = 1$, 而 $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 3.6$, $\kappa_{\text{H}_2} = 1.6$, $\kappa_{\text{O}_2} = 2.8$, 因而 $\Sigma(n \cdot \kappa) = 1.6 \times 2 + 2.8 - 3.6 \times 2 = -1.2$. 又 q 的值設為 -115160 卡. 於是代入 [XXV] 式, 得

$$\log K_p = \log \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{-115160}{4.571T} + 1.75 \log T - 1.2.$$

這可說是與實驗的結果極相合的。

再以



的反應作第二例, 因其左邊與右邊 mol. 數相等, 故 $\Sigma n = 0$. 因而

$$\log K_p = \frac{2760}{4.571T} - 0.7.$$

第十二章

電解質的性質

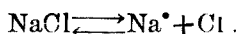
電離 普通的稀薄溶液的理論不能適用於酸、鹼、鹽等電解質的水溶液。液的濃淡和滲透壓的關係不能用第七章 [XI] 式表示。所以 van't Hoff 特行加入補正係數，寫作

$$PV = iRT.$$

這在前面已經講過。電解質水溶液所以顯此差異的理由，1887 年瑞典國 Arrhenius 創出電離說 (Theory of electrolytic dissociation) 來說明。即電解質的分子，在水溶液中有一部分解離為帶電的原子或原子團而存在。這樣帶電的原子或原子團，叫做離子 (Ion)，其中帶正電的叫做陽離子 (Cation)，帶負電的叫做陰離子 (Anion)。習慣上在物質符號的右上角加一點 (•) 以表陽離子，加一撇 (') 以表陰離子。電解質水溶液的性質多由離子的性質而定。例如酸的性質決於氫離子，鹼的性質決於氫氧離子。又硫酸銅的呈青色是因為含銅離子，高錳酸鉀的呈紫色是因為含高錳酸離子。

物質 1 mol. 溶解在水中時，假想有 α mol. 解離為離子，則

α 叫做那物質的電離度 (Degree of electrolytic dissociation). 譬如食鹽



開首溶解 NaCl 1 mol., 生成 α mol. 的 Na^+ 及 α mol. 的 Cl^- , 則沒有電離的 NaCl 應為 $(1-\alpha)$ mol. 於是 NaCl, Na^+ , Cl^- 總數的和應為 $(1-\alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$ mol. 這恰與上述凡特荷夫式中的 i 值相當.

此 α 的值測了滲透壓或凝固點下降等便可推出. 例如就食鹽而由凝固點下降推求, 所得結果如右表.

食鹽水溶液的濃度 mol./升	$i = 1 + \alpha$
0.0467	2.0
0.117	1.93
0.194	1.87
0.324	1.86
0.539	1.85

食鹽從一個 NaCl 分子生成 Na^+ 和 Cl^- 二離子. 這樣從 1 個分子生出

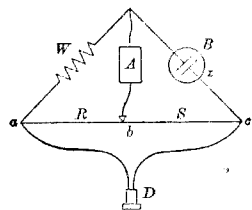
2 個離子的物質, 叫做二元電解質 (Binary electrolyte). NaCl, NaOH, HCl, HNO₃ 等都是這一類. 硫酸從一個 H₂SO₄ 分子生成 2 個 H⁺ 離子, 一個 SO₄²⁻ 離子. 這樣從 1 個分子生出 3 個離子的物質, 叫做三元電解質 (Ternary electrolyte). 溶解 1 mol. 的 H₂SO₄ 時, 設其中有 α mol. 解離為離子, 則不解離分子與離子的和為 $(1-\alpha) + 3\alpha = 1 + 2\alpha$, 這就是 i 的值. 普遍地講, 從一個分子生出 n 個離子的物質, 假定每溶解 1 mol., 其中有 α mol. 解離, 則 i 的值為 $\{1 + (n-1)\alpha\}$.

測量電解質溶液的電離度時, 應用凝固點下降, 或其他一切基於滲透壓的現象, 以求上述的 i 的值, 據此再行計算. 但實驗上頗多誤差, 故普通多據下面所講的導電度 (Electric

conductivity) 來測定。

測定電解質水溶液的導電度可用所謂惠特斯吞橋

(Wheatstone's bridge) 法,如第 61 圖所示. A 爲起振動電流的電源,如感應圈,變電器,三極真空管等. B 爲欲測的溶液與預裝白金電極的容器. abc 爲一條電阻線,其中間的一點 b 作爲傳導從 A 來的電



第 61 圖

流的. W 爲電阻箱, D 爲收音器. 設 B 的電阻爲 x , 電阻箱的電阻爲 W , ab 的爲 R , bc 的爲 S , 而成立

$$\frac{W}{x} = \frac{R}{S}$$

的關係時,因 D 上沒有電流傳來,所以收音器便無音可收. 根據這個理由,把 b 的接觸點移動,直到收音器中振音消滅時,讀出 R 和 S 的值,由上式以求出 x .

今溶液中,假想 1 cm. 立方的東西,設其兩端面上有電極時的電阻爲 x 歐姆. 於是其逆數的值,即 $\frac{1}{x} = \kappa$ 的值叫做牠的比導電度 (Specific conductivity). 又設含電解質 1 克當量的溶液的容積爲 v' , 則 $\kappa v' = \lambda$ 的

值,叫做牠的當量導電度

(Equivalent conductivity). 又

設含電解質 1 mol. 的溶液

的容積爲 v , 則 $\kappa v = \mu$ 的值,

氯化鉀水溶液的濃度 mol/升	比導電度, κ (在溫度 25°C 時)
1	0.1118
10	0.01289
50	0.002768
100	0.001412

叫做牠的分子導電度 (Molecular conductivity). 氯化鉀各種濃度的溶液, 其比導電度的值如上表.

法拉第定律 通電於電解質水溶液, 則其中的離子運電而移動. 陽游子從陽極 (Anode) 運正電到陰極 (Cathode), 陰離子從陰極運負電到陽極. 此時所通電流的量, 與移動到極的離子的量, 其間有如下的關係. “因電流而析出於電極的離子的量與所通電流的量成正比.” 又將同量的電流通於各種電解質的溶液時, 所析出的離子的量與其化學當量成正比”. 這叫做**法拉第定律** (Faraday's law); 是 1833 年 英國 Faraday 所發見的.

例如在同一電路上串聯二容器, 一盛硝酸銀液, 一盛硫酸銅液, 則在陰極上應析出銀 $\text{Ag} = 107.88 \text{ g}$, 銅 $\frac{\text{Cu}}{2} = 31.78 \text{ g}$.

今將 m 安培的電流通入某離子液 n 秒時間, 若有 $s \text{ g}$. 離子在極上析出, 則每安培秒所析出的離子量為 $\frac{s}{mn} \text{ g}$. 此值叫做那離子的**電化學當量** (Electrochemical equivalent). 這種的測定, 為實驗的便利計, 最通用的是硝酸銀溶液. 所以銀的電化學當量的值, 測定得頗精密, 知為 0.001118. 因而析出銀 1 克當量, 即 107.880 g, 所需的電量為 $\frac{107.880}{0.001118} = 96540$ 庫侖. 此值並不限於銀, 其他一切的離子析出 1 克當量時所流過的電量也是如此. 銅 1 克當量為 31.78 g, 氫則為 1.008 g, 氯則為 35.46 g. 又直接看不出在電極顯現的離子, 此一事項也認為適用的. 例如鹼類電解時 OH' 離子可認為析出 17.008 g, 硫酸

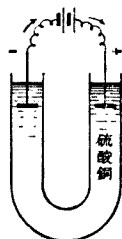
鹽電解時 SO_4^{2-} 離子可認為析出 48.03 g. 因此這樣的離子析出 1 克當量時所流過的電量,在電化學上為最重要的常數,這叫做**法拉第常數** (Faraday constant),習用 F 作符號.即

$$F = 96540 \text{ 庫倫.}$$

根據這個原理,可以測出流過的電流量.例如在備有適當電極的器中盛硝酸銀液,把牠插入電流的通路,測定所析出的銀量,則流過的電流量便可由此分曉.這樣由電解以測電流量的儀器叫做**庫倫計** (Coulometer),又叫**電量計**.除用銀以外還有種種方法,例如通電流於硫酸銅液以測所析出的銅量,通於碘化鉀液以測所析出的碘量,或由水的電解以測所生氫氧混合氣體的容積等.

離子的移動速度 照上面所講,通電流時陽離子向電流的方向移動,陰離子向反對的方向移動.此時陽離子荷正電,陰離子荷負電.若假定祇有陽離子移動,或祇有陰離子移動,雖然都可通電流,而實際上是兩種離子互向反對的方向移動的.所以流過的電,一部分是用於陽離子的移動,一部分是用於陰離子的移動的.那末,這兩種離子的導電按怎樣的比率呢?這因為陽離子和陰離子的移動速度 (Migration velocity) 不同,導電的方法所以可認為也兩樣的.

如第 62 圖,在 U 字形玻璃管裝白金電極,管中盛硫酸銅水溶液,而照圖示的方向通以電流.於是在管的左腳,即陰極的近旁,可以看到液的藍色比了



第 62 圖

別的部分逐漸變淡。這就是表示陰極近旁銅離子的減少。因為銅離子在陰極上放電而析出於電極面上，後來的銅離子速度變小，不及補充的緣故。SO₄離子則在陽極放電，與水中的氫化合變成硫酸而放出氧。這種的實驗，陽極方面硫酸銅的濃度減小與陰極方面的減小之比，成為等於陽離子與陰離子速度之比。

設陽離子的移動速度為 u_c ，陰離子的為 u_a ，則 $\frac{u_c}{u_c + u_a}$ 的值叫做陽離子的輸率 (Transport number)， $\frac{u_a}{u_c + u_a}$ 的值，叫做陰離子的輸率。測定離子的輸率時，可用如第 62 圖的裝置，通以定量的電流後，取出電極周圍的液而加以分析，明白了電解質的濃度減小到多少，由此便可計算出輸率來。例如 1 升中溶解硫酸銅 0.5 克當量的水溶液，在 18°C. 其輸率如次：

$$\text{銅離子的輸率：} \frac{u_{Cu}}{u_{Cu} + u_{SO_4}} = 0.327,$$

$$\text{硫酸根離子的輸率：} \frac{u_{SO_4}}{u_{Cu} + u_{SO_4}} = 0.673.$$

即硫酸根離子比了銅離子，其移動要快到 2 倍光景。茲舉各

陽離子	移 動 速 度 (u_c)		陰離子	移 動 速 度 (u_a)	
	18°C.	25°C.		18°C.	25°C.
H'	313	342	OH'	174.	196
K'	64.3	74.3	Br'	67.0	77.1
Na'	42.8	50.4	Cl'	65.2	75.2
NH ₄ '	64.	74.	NO ₃ '	62.0	71.0
Ag'	54.0	62.5	C ₂ H ₃ O'	35.	41.
$\frac{1}{2}$ Pb''	61	71	SO ₄ ''	67	77.

種離子的移動速度 u_a 及 u_c 的值如上表：但其單位為 $\text{cm}^2/\text{歐姆}$ 。

u 的單位與當量導電度的相同。電解質溶液中的頂稀薄的，其解離度為 1，所有的分子可以認為都解離成離子。此時的當量導電度 λ_x 為各離子導電度的和，可用

$$\lambda_x = \lambda_c + \lambda_a$$

表示。例如 NaCl 的非常稀薄的水溶液，其當量導電度在 25°C 時為 $50.4 + 75.2 = 125.6 \text{ cm}^2/\text{歐姆}$ 。所以認 u_c 為陽離子的當量導電度， u_a 為陰離子的當量導電度亦可以的。

要把 u 的值改算為速度的單位，可用法拉第常數來除。所得的值是每 1 cm. 有 1 伏特的電位差時的離子移動速度，用 $\text{cm}/\text{秒}$ 單位表示的。例如 Na^+ 離子則為 $\frac{50.4}{96540} = 0.000522 \text{ cm}/\text{秒}$ 。

電離度 電解質溶液的電離度 α ，前面雖曾講過可用凝固點下降等方法求出，但是要求精密，則以測導電度法為較便利。因為凝固點下降是受到離子和非解離分子二者的影響，導電度是祇有離子的作用。所以若假定導電度和離子的濃淡成正比，並且假定非常稀薄的溶液中是全部解離為離子的，則任何溶質的溶液中離子的濃度，即電離度，便容易計算。設稀釋度 v 時的當量導電度為 λ_v ，無限稀薄溶液的當量導電度為 λ_x ，則稀釋度 v 時的電離度 α 可用下式表示：

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_x} \quad [\text{XXVI}]$$

但所謂稀釋度，即係濃度的逆數。

例如就 KCl，在 0°C.，從凝固點下降求得的 α 值與從導電度求得的 α 值比較，則如下表：

稀釋度 v	電離度 α 從凝固點下降	從導電度
2 mol./升	0.798	0.796
3	0.84	0.847
10	0.86	0.879
40	0.92	0.931

就大體來看，可說是一致的，可是也有不甚一致的地方。例如在 0.5 mol. 的 $MgSO_4$ 液，由凝固點法測得 $\alpha = 0.322$ ，由導電度法測得 $\alpha = 0.438$ 。 $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ 的表示電離度本來就是假定，未必能和事實相同，也未可知。目下是姑從 Arrhenius 的學說，用來表電離度的。所以 $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ 的值寧可叫做導電度係數或阿累尼烏斯係數 (Arrhenius coefficient) 較為適當。

α 的值較小的，從凝固點下降法來測定，因實驗誤差較大，所得不能是確值。所以不論怎樣不能不用導電度法。

種種電解質的 0.1 規定水溶液，18°C. 以至 25°C. 時的電離度的值如右表所示：

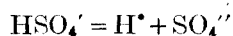
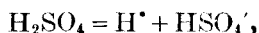
其他如 H_2CO_3 ， H_2S ， HCN 等， α 的值還要小。所受溫度變

物質	電離度	
KCl	0.86	} 1, 1 價鹽類
NaCl	0.84	
KNO ₃	0.84	
CH ₃ CO ₂ K	0.83	
BaCl ₂	0.76	} 1, 2 價鹽類
K ₂ SO ₄	0.21	
ZnSO ₄	0.42	} 2, 2 價鹽類
MgSC ₄	0.41	
HCl	0.92	} 酸及鹼
KOH	0.91	
H ₂ SO ₄	0.61	
H ₂ SO ₃	0.34	
NH ₂ OH	0.03	
CH ₃ CO ₂ H	0.013	

化的影響,普通溫度每升1度,電離度約減小0.1%.

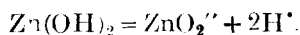
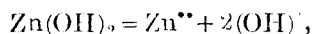
鹽類雖大都易於電離,而酸與鹼則有的易於電離,有的不易電離.易於電離的叫做强電解質 (Strong electrolyte), 不易電離的叫作弱電解質 (Weak electrolyte). 鹽類之中,如上頁的表所示,兩種游離都是1價的, α 的值最大;一種是1價一種是2價的,次之;雙方都是2價或2價以上的,最小.酸類則以鹽酸,硝酸的 α 值最大;硫酸次之;醋酸或其他的有機酸大致最小.

電解質中從1分子解離為3個以上離子的,大致逐步而行解離.譬如硫酸,可分



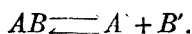
二步.

很弱的電解質中,有的一物質也可以為酸也可以為鹼.這叫做兩性電解質 (Amphoteric electrolyte). 譬如氫氧化鋅可以解成 OH' 離子,也可以解成 H^+ 離子,如下式所示:



有機化合物中含有 NH_2 , COOH 兩種原子團的,也成兩性電解質;這也是屢見的.

俄斯特發爾特的稀釋律 講到水溶液的稀釋度與解離度有怎樣的關係,可從二元弱電解質來推考.如



AB 電解質解離為 A 的陽離子和 B 的陰離子，設其解離度為 α 。又設液的容積為 v ，則各離子的濃度為 $\frac{\alpha}{v}$ ，非解離分子的濃度為 $\frac{1-\alpha}{v}$ 。於是，若假定可以適用質量作用的定律，則

$$\frac{\left(\frac{\alpha}{v}\right)^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K. \quad [\text{XXVII}]$$

這叫做俄斯特發爾特的稀釋律 (Ostwald's dilution law)。 K 本是平衡常數，在此則稱為解離常數 (Dissociation constant)。若用導電度法以求 α ，則如下式：

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)v} = \frac{\lambda_v^2}{(\lambda_\alpha - \lambda_v)\lambda_\alpha v} = K.$$

例如醋酸在 20°C . 時可得如下表的數值：

醋酸水溶液的稀釋度	當量導電度 λ_v	解離度 α	解離常數 K
8 升/mol.	4.34	0.01193	0.0000180
16	6.10	0.01673	0.0000179
32	8.65	0.02380	0.0000182
64	12.09	0.0333	0.0000179
128	16.99	0.0468	0.0000179
256	23.82	0.0656	0.0000180
512	32.20	0.0914	0.0000180
1024	46.00	0.1266	0.0000179
∞	364 (λ_∞)	—	—
			平均 0.0000180

上表中的 K 值頗相一致. 其他物質的 K 值如下表所示. 都是在 25°C . 時的值.

物 質	離 子	解離常數 (K)
甲酸(蟻酸)	$\text{HCO}_2' + \text{H}'$	2.1×10^{-4}
乙酸(醋酸)	$\text{CH}_3\text{CO}_2' + \text{H}'$	1.8×10^{-5}
乙二酸(草酸)	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}' + \text{H}'$	3.8×10^{-2}
二羧丁二酸(酒石酸)	$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5' + \text{H}'$	9.7×10^{-4}
碳酸	$\text{HCO}_3' + \text{H}'$	3.0×10^{-7}
氫氧化銨	$\text{NH}_4' + \text{OH}'$	1.8×10^{-5}

本定律對於 K 的值在 0.01 以下的弱電解質雖很適用, 但是在 0.01 以上的強電解質便不能適用. 對於帶電的質點, 即離子間的平衡, 因為說是可用普通的質量作用的定律, 縱使不合事實, 亦非得已. 從實驗上知道祇對於二元弱電解質是適用的.

水的電離 水中有 H' 離子和 OH' 離子. 稍微解離而存在. 即



所以水是微能導電的. 若是蒸餾水, 其比導電度的值, 普通為 3×10^{-6} 以至 $8 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{歐姆} \cdot \text{cm}}$. 加意製成的蒸餾水中, 通以不含碳酸酐的空氣, 而將溶存的碳酸完全逐出後, 便可用於此種實驗. 這樣的水特稱做校準電導水 (Conductivity water). 因為水中溶有空氣雖屬無妨, 若溶有如碳酸一類的電解質, 則導電度變大, 故須把碳酸除去. 這樣的水, 其比導電度的值大約為 1×10^{-6} 以至 $2 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{歐姆} \cdot \text{cm}}$. Kohlrausch 等曾製比此更純粹

的水,其比導電度在 18°C. 時爲

$$\kappa = 0.038 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{歐姆} \cdot \text{cm.}}$$

若 1 升的水在電極間的距離 1 cm. 處,則導電度當千倍於此,應爲 0.038×10^{-3} . 但是 H^+ 與 OH' 的移動速度或當量導電度,在 18°C. 時,各爲 313 及 174, 每 1 mol. 的 H^+ 與 OH' 若存在於 1 升之中,則導電度應爲 $313 + 174 = 487$. 因此各離子的量如次:

$$\frac{0.038 \times 10^{-3}}{487} = 0.78 \times 10^{-7} \frac{\text{mol.}}{\text{升}}$$

上面的純水中,應有這許多 H^+ 及 OH' 存在.

水中的 H^+ 及 OH' 離子的量,還可用其他種種方法推求. 例如測量氧氫電池的電動勢以推求的方法,測量乙酯乙酯等在水中水解速度以推求的方法,把弱酸強鹼相中和所生成的鹽類,如乙酸鈉等,溶解於水而測其水解度以推求的方法等. 用這幾種方法所求得的值,很相一致.

對於水的解離,應用俄斯特發爾特的稀釋律,則

$$\frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}'}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = K.$$

但 C_{H^+} , $C_{\text{OH}'}$, $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 各表 H^+ , OH' , H_2O 的濃度. 但因 H^+ 與 OH' 的濃度很小,故 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 認爲沒甚變化亦無不可. 於是記作下式:

$$C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}'} = K C_{\text{H}_2\text{O}} = K_w. \quad [\text{XXVIII}]$$

這個 K_w 值普通叫做水的解離常數. 亦就是離子積. 上面所講

的 Kohlrausch 等所得的純水,其 K_w 爲

$$(0.78 \times 10^{-7}) \times (0.78 \times 10^{-7}) = 0.61 \times 10^{-14}.$$

還有在各種溫度,用各種方法所求得的 K_w 值如下表:

因此在常溫時,大體不妨認 $K_w = 1 \times 10^{-14}$. 即在純粹的水 $C_{H^+} = C_{OH^-} = 1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol.}}{\text{升}}$. 但是水中若有 H^+ 離子多量存在,則水必呈酸性,此時不是因爲 OH^- 離子不存在,乃是因爲 OH^- 的量按着在

溫度	K_w
10°C.	0.295×10^{-14}
20	0.69×10^{-14}
25	1.02×10^{-14}
30	1.48×10^{-14}
40	3.02×10^{-14}
100	51.3×10^{-14}

常溫時 $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 1 \times 10^{-14}$ 所表的量而減少. 例如 C_{H^+} 爲 $1 \times 10^{-5} \frac{\text{mol.}}{\text{升}}$ 時 C_{OH^-} 應爲 $1 \times 10^{-9} \frac{\text{mol.}}{\text{升}}$. 二者的積應等於 K_w .

表示水溶液中的 H^+ 離子的濃度每用 P_H 量,這是用 $\frac{\text{mol.}}{\text{升}}$ 所示 C_{H^+} 的值的對數變號而得的. 其意與 $-\log C_{H^+}$ 相當. 例如 $C_{H^+} = 1 \times 10^{-5}$, 則 $P_H = 5$, 又 $C_{H^+} = 2 \times 10^{-8}$, 則 $P_H = 7.7$.

水解作用 弱酸強鹼相中和,或弱鹼強酸相中和所生成的鹽溶解在水中時不顯中性而呈鹼性或酸性. 例如乙酸钠或碳酸鈉呈鹼性. 氯化銨或硫酸銅呈酸性. 考其原因是由水的解離而起,從計算上得下面的關係.

把乙酸钠或碳酸鈉溶於水中時,所生的 OH^- 離子的濃度 C_{OH^-} 可用下式表示:

$$C_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}} \sqrt{ac}.$$

但 K_w 爲水的解離常數, K_a 爲其成鹽時的弱酸解離常數, c

爲鹽的濃度, α 爲鹽的解離度. 應用此式可以求得水的解離常數 K_w .

又如氯化銨溶於水中時所生的 H^+ 離子的濃度 C_H 則如次:

$$C_H = \sqrt{\frac{K_w}{K_b}} \sqrt{ac}.$$

但 K_b 爲弱酸的解離常數.

溶解積 很難溶解的鹽類, 其溶液縱使是飽和, 因爲仍很稀薄, 所以離子的濃度不大, 並且因爲液與固體成平衡, 非解離分子濃度可認爲是一定的, 故成立下面的關係:

$$C_e C_a = k. \quad [XXIX]$$

但 C_e 表陽離子的濃度, C_a 表陰離子的濃度, k 是一個常數. 這個 k 叫做鹽類的溶解積 (Solubility product). 如果有三種離子解離的時候, 則爲這三種離子的濃度的積.

例如氯化銀, 其飽和水溶液中, 銀離子與氯離子的濃度的積是一定的. 即

$$C_{Ag} \cdot C_{Cl} = k.$$

因此若有氯離子從外方加入, 則銀離子的濃度減小. 加食鹽於硝酸銀液中而欲使氯化銀完全沈澱, 祇要食鹽稍微過剩些就行.

下面所舉是兩三種鹽類在 $25^\circ C$. 時的溶解積的值. 但濃度的單位爲 $\frac{\text{mol.}}{\text{升}}$.

物 質	離 子	溶 解 積
氯化銀	$\text{Ag}' + \text{Cl}'$	1.7×10^{-10}
溴化銀	$\text{Ag}' + \text{Br}'$	6×10^{-13}
碘化銀	$\text{Ag}' + \text{I}'$	1×10^{-16}
氯化亞汞	$\text{Hg}'' + \text{Cl}' + \text{Cl}'$	3×10^{-18}
碳酸鈣	$\text{Ca}'' + \text{CO}_3''$	9×10^{-9}
硫酸鋇	$\text{Ba}'' + \text{SO}_4''$	1×10^{-10}

強電解質的電離 解離度大的強電解質，俄斯特發爾特的稀釋律是不適用的。爲了要表示強電解質水溶液的濃度和電離度的關係，已有種種實驗式提出。許多學者因爲要造出有理論的根據的式子努力了多時終未能成功。現在姑且變更推考的方向，不從 Arrhenius 的所謂解離度着想，而假定強電解質在水溶液中全部的分子是多解離成離子的。但是離子是帶有陽電或陰電的，故其間當有引力或斥力的作用。因此各離子不能獨立自由而行動，雙方應互受束縛。於是縱使有許多離子存在，其比率上並不能使滲透壓所受的響影變強。導電的力量也不能變多。根據這樣的推考，強電解質溶液的濃度和滲透壓或導電度的關係式，曾有人提出。

現在假定測得某電解質溶液的滲透壓或凝固點下降度的值爲 A 。設液中的電解質完全解離爲離子，並且各可作爲獨立的質點而作用時的滲透壓或凝固點下降度爲 B 。則

$$\frac{A}{B} = f.$$

此 f 的值叫做液的滲透係數 (Osmotic coefficient)。例如就濃

度爲 $1 \frac{\text{mol.}}{\text{升}}$ 的某電解質的水溶液測得凝固點下降度爲 ($T - T'$)。假定其每個分子解離時生成 n 個離子，在 $1 \frac{\text{mol.}}{\text{升}}$ 的水溶液中分子若是完全解離並且各離子都成獨立的質點而作用，則凝固點下降度應爲 $1.860n$ 。故得命

$$f = \frac{T - T'}{1.860n}$$

根據 Debye 及 Hückel 的研究，知有下式成立。

$$1 - f = W \frac{e^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{100DkT} nC}$$

但 e 爲每個電子的帶電量，即 4.77×10^{-10} 靜電單位， k 爲普爾茲曼常數 (Boltzmann's constant)，即 1.346×10^{-16} 爾格， D 爲其溶劑的介電常數， T 爲絕對溫度， N 爲亞佛加得羅常數，即 6.06×10^{23} ， C 爲用 $\frac{\text{mol.}}{\text{升}}$ 所表示的電解質濃度。 W 則隨原子價而定的，其值如右表：

兩種離子的原子價	W
1,1	1
2,1	2.83
2,2	8
3,1	5.2
3,2	16.6

於是若以水爲溶劑的液，則在溫度 0°C 。時 $D = 88.23$ ，上式便如次：

$$1 - f = 2.70W \sqrt{nC}$$

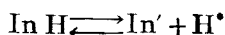
此式在強電解質溶液，若是液比較的稀薄時，頗和事實一致，若液變濃厚，也就不合。所以仍舊不能說是完全的式子。

講到導電度，則在水溶液中，有下列的式子

$$\lambda_0 = \lambda_\infty - (0.228\lambda_\infty + 59.8) \sqrt{C}$$

但 λ_0 是 1, 1 價的電解質, 濃度是 $C \frac{\text{克當量}}{\text{升}}$ 的, 在 25°C . 時的當量導電度. λ_0 是常數.

指示劑的色與氫離子的濃度 推定酸與鹼的中和點所用的指示劑 (Indicator) 有種種, 都可當做一種弱電解質. 在非解離分子時和解離為離子時, 其色是不同的. 假定某指示劑 InH 是弱酸, 則如



解離為陰離子 In' 與陽離子 H^{\bullet} . 如是 InH 分子與 In' 離子所具的色各不相同. 因為是弱酸, 所以在各物質的濃度 C 之間可以適用俄斯特發爾特的稀釋律. 即

$$\frac{C_{\text{In}'} C_{\text{H}^{\bullet}}}{C_{\text{InH}}} = K.$$

這個 K 有時叫做指示劑常數 (Indicator constant). 在指示劑恰巧變色之際, 因為

$$C_{\text{InH}} = C_{\text{In}'}$$

所以液中的氫離子濃度是

$$C_{\text{H}^{\bullet}} = K \frac{C_{\text{InH}}}{C_{\text{In}'}} = K.$$

K 的值當然隨着指示劑的種類而不同. 所以變色時液中氫離子的濃度亦隨着指示劑而不同. 下表是就數種的指示劑表示水溶液中氫離子的濃度 $C_{\text{H}^{\bullet}}$ 或 PH 與液色的關係的根據 [XXVIII] 式把水的解離常數作為 1×10^{-14} , 則因 $C_{\text{H}^{\bullet}} C_{\text{OH}^{\bullet}} = 1 \times 10^{-14}$, 故 $C_{\text{H}^{\bullet}}$ 若一定則 $C_{\text{OH}^{\bullet}}$ 也一定. 此值也載在表內. 例

如對硝基酚 (Para-nitrophenol) C_H 爲 10^{-5} 以上時無色, 10^{-7} 以下時變作黃色。

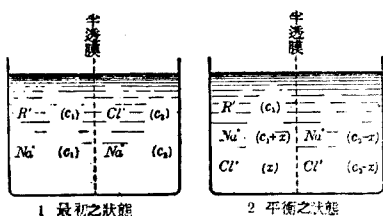
指示劑	C_H	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}
	P_H	4	5	6	7	8	9	10	11
	C_{OH}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
甲基橙 Methyl orange		赤	黃	黃	黃	黃	黃	黃	黃
剛果紅 Congo red		青	紫	赤	赤	赤	赤	赤	赤
甲基紅 Methyl red		赤	橙	黃	黃	黃	黃	黃	黃
對硝基酚 Para-nitrophenol		無	無	綠	黃	黃	黃	黃	黃
玫瑰油酸 Rosolic acid		黃	黃	黃	桃	赤	赤	赤	赤
石蕊 Litmus		赤	赤	赤紫	紫	紫青	青	青	青
酚酞 Phenolphthalein		無	無	無	無	無	桃	赤	赤
百里香酚酞 Thymolphthalein		無	無	無	無	無	無	無	青

近來這類的指示劑製造出賣的種類很多,都是爲測定液中氫離子的濃度而用的。把各種的指示劑備齊了,要試測的液中,把指示劑投入,看了所變的色便可推知液中氫離子的濃度。例如某液中把甲基橙投入若變作黃色,把剛果紅投入若變作紫色,把甲基紅投入若變作橙色,則可知其液 $C_H = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{升}}$, 或 $P_H = 5$ 。實際上爲求更正確起見,製成了許多已知 P_H 的標準液,遇有要試測的溶液,可把同一的指示劑分別投入溶液和標準液中,以探求兩液顯現同色時爲何項標準液,藉知 P_H 是多少。

同南的膜平衡 比較的大形的質點如色素的分子或膠體質點等,隔了半透膜而與鹽類的水溶液接觸時,則離子

在膜內膜外怎樣的配分呢?色素中如剛果紅,是帶負電的色素離子 R' 和陽離子 Na^+ 構成的,

設與食鹽共存,第 63 圖是用半透膜分隔的容器,表示其左右兩室中游子的濃度.圖中之 1 表示各室中離子濃度最初的狀



第 63 圖

態,圖中之 2 表示成平衡的狀態.半透膜,大形的色素離子 R' 雖通不過,而其他的離子如 Na^+ 與 Cl' 則認為可以自由通過的.於是,設開始在左室中盛入濃度為 c_1 的剛果紅液,右室中盛入濃度為 c_2 的食鹽液.則因 R' 通不過膜,所以始終停在左室,而其他的離子因為可以通過,所以濃度變更,結果達到平衡時,左室中 Na^+ 的濃度變為 $c_1 + x$, Cl' 的濃度變為 x ; 右室中 Na^+ 的濃度變為 $c_2 - x$, Cl' 的濃度變為 $c_2 - x$. x 為從右室來到左室的 Na^+ 的量,也是 Cl' 的量.其間成立下面的關係:

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2,$$

即

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}.$$

普遍地講,右室中 Na^+ 與 Cl' 的濃度的積,若和左室中的 Na^+ 與 Cl' 的濃度的積相等,則達平衡.

$$(C_{Na^+})_{左室} (C_{Cl'})_{左室} = (C_{Na^+})_{右室} (C_{Cl'})_{右室},$$

或

$$\frac{(C_{Na^+})_{左室}}{(C_{Na^+})_{右室}} = \frac{(C_{Cl'})_{右室}}{(C_{Cl'})_{左室}}.$$

這不盡是食鹽如此,就是別種鹽類也可適用.這樣的關係叫

做同兩的膜平衡 (Donnan's membrane equilibrium).

像白明膠一類的膠體物與食鹽共存時,也和此相同.白明膠自身雖不成離子,但因吸附了離子之一也變做有電荷的質點,所以和上述的剛果紅時一樣.

又除了膠體之外,若有 NaCl 及 KCl, 則平衡的條件如下:

$$\frac{(C_{\text{Na}^+})_{\text{左室}}}{(C_{\text{Na}^+})_{\text{右室}}} = \frac{(C_{\text{K}^+})_{\text{左室}}}{(C_{\text{K}^+})_{\text{右室}}} = \frac{(C_{\text{Cl}^-})_{\text{右室}}}{(C_{\text{Cl}^-})_{\text{左室}}}$$

這樣的事項,就生物體內所起的現象而論,可說是有重要意義的.這因為生物體內,半透膜也有,像蛋白質或澱粉膠體物也有,食鹽或其他的鹽類也存在的緣故.

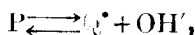
蛋白質類的等電點 蛋白質類是氨基酸類似的物質,並且具有膠體的性質.這是兩性電解質,在水溶液中 H^+ 離子, OH^- 離子都有些發生.今以 P 表蛋白質,設所生的陰離子為 R' , 陽離子為 Q' . 於是,作為酸的解離平衡是



應用俄斯特發爾特稀釋律,則

$$\frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{R}'}}{C_{\text{P}}} = K_a$$

K_a 是作為酸的解離常數. 又作為鹼的平衡是



則

$$\frac{C_{\text{Q}'} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{P}}} = K_b$$

K_b 是作為鹼的解離常數. K_a 與 K_b 就一種物質而論都有一

定的值.此時若成

$$C_{R'} = C_Q.$$

狀態,則此便叫做蛋白質的等電點 (Isoelectric point). 把這項的關係代入上述二式,則

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{C_{H'}}{C_{OH'}}.$$

$C_{H'}$ 與 $C_{OH'}$ 之間當然有 $C_{H'} \cdot C_{OH'} = 10^{-14}$ 的關係. 因此, 一種蛋白質在氫離子的濃度一定時, 即顯等電點. 下表所載是幾種蛋白質類顯等電點時氫離子的濃度.

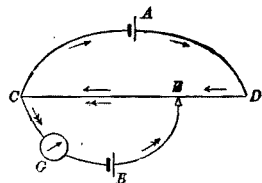
蛋白質類	顯等電點時氫離子的濃度	
	$C_{H'}$, $\frac{\text{mol.}}{\text{升}}$	pH
血清蛋白素	2×10^{-5}	4.7
血清血球素	4×10^{-6}	5.4
氧化血色素	1.8×10^{-7}	6.9
胰液酵素	3×10^{-4}	3.5
酪素	2×10^{-5}	4.7
白明膠	2×10^{-5}	4.7

在等電點時通以電流, 蛋白質的質點決不會祇向一方的極移動. 並且在此狀態之下, 蛋白質的種種性質都顯特異性. 除了導電度外, 如黏度, 和水結合的強度等, 均取最小的值. 濁濁度, 因攪拌而起泡的強度均取最大的值. 這類的事實在生物學上也是很富意味的.

第十三章

電池的電動勢

電動勢的測定 測定電池的電動勢，有種種的方法，最普通的，是用電位計 (Potentiometer)。電位計的配線如第 64 圖。A 為有一定電動勢的電池，B 為要試測的電池，G 為電流計，CD 為電阻線。把這種種照着圖聯結起來，E 的接觸點，須看着電流計而加減其位置，至計中沒有電流流動的樣子而止。此時 B 電池的電動勢，可藉下式求出來：



第 64 圖

$$B \text{ 的電動勢} = A \text{ 的電動勢} \times \frac{CE \text{ 的電阻}}{CD \text{ 的電阻}}$$

A 電池的電動勢是已知的，並且要比 B 電池的大。普通所用的 A 電池大致是鉛蓄電池。要知道 A 電池的電動勢可和鎘標準電池比較而得。

可逆電池的電動勢與反應熱 所謂電池者，一般的，都是把化學變化的能變作電能的裝置。電池有可逆電池 (R-

versible cell) 和不可逆電池 (Irreversible cell). 所謂可逆電池者就是改變了電流流動的方向, 則化學變化的方向也要逆轉的電池. 如丹孟爾電池便是. 所謂不可逆電池者, 就是電流雖向逆方向通過, 化學變化不會復原的電池, 如伏打電池, 或勒克蘭社電池便是. 可逆電池的電動勢可依據熱力學而計算, 不可逆電池是不能這樣的. 以下所講, 都是關於可逆電池的.

講到化學變化發生之際的反應熱, 與把牠組成電池時所應得的電能有怎樣的關係. 須知第二章 [V] 式是組合熱力學的第一、第二兩定律所成的式子, 即

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad [V]$$

式中的 A 是功量, U 是全能的減量, 即定積反應熱, T 是絕對溫度. 電能是可以變做功的, 所以和式中的 A 相當. 今設 1 克當量的物質發生了反應, 則據法拉第的定律, 應有 F 庫倫的電量流過. 設電池的電動勢為 E 伏特, 則電能為 FE 伏特·庫倫. 因其和上式中的 A 相當, 故 [V] 式可改寫成下式:

$$EF - U = T \frac{FdE}{dT}$$

F 是常數, 所以提在微分符號的外面. 於是得下面的關係:

$$E = \frac{U}{F} + T \frac{dE}{dT} \quad [XXX]$$

此式亦叫做歧布斯·黑爾姆霍爾茲式 (Gibbs-Helmholtz's equation). 即 E 與 $\frac{dE}{dT}$ 若已知, 則電池內所起化學變化的反應熱 U

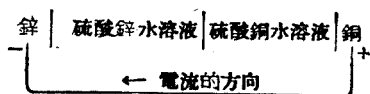
便可計算。

電動勢若不隨溫度而變，則 $\frac{dE}{dT}$ 爲零，上式即變爲

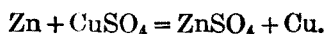
$$EF = U.$$

這是特別的情形，有時叫做托姆松的通則 (Thomson's rule)。這不過是近似的，當然不是嚴密的關係。

現以丹聶爾電池作可逆電池的例而說明。此種電池的構造可表示如下式：



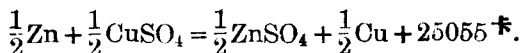
即鋅浸在硫酸鋅水溶液中，銅浸在硫酸銅水溶液中，而用素燒板把牠互相隔開。鋅與銅用導線聯結時則電流通，此時在電池內有下面的化學變化自左而向右進行。



若是從別方面而通以電流而其方向和上述相反，則此化學變化便逆行。在 0°C . 試測本電池的電動勢，則知 $E = 1.0962$ ，因而電能如次：

$$\begin{aligned} EF &= 96540 \times 1.0962 \text{ 伏特} \cdot \text{庫侖} = \frac{96540 \times 1.0962 \text{ 卡}}{4.189} \\ &= 25263 \text{ 卡}. \end{aligned}$$

這就是溶去 1 克當量的鋅，伴着析出銅的反應所生自由能的減量。又熱化學上所測得反應熱的值，每 1 克當量，即 0.5 mol. 的物質應如次：



因此 EF 的值和 U 的值大體是一致的。

又電動勢的溫度係數為

$$\frac{dE}{dT} = +0.000034 \frac{\text{伏特}}{\text{度.}}$$

應用 [XXX] 式以計算 U 則如次：

$$\begin{aligned} U = EF - T \frac{FdE}{dT} &= 25263 - \frac{273 \times 96540 \times 0.000034}{4.189} \\ &= 25050 \text{ 卡.} \end{aligned}$$

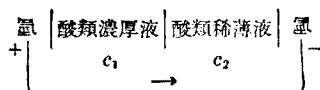
此值和實測得的反應熱 25055 卡是很一致的。也就是反應熱雖為 25055 卡，若令其作功，則可相當於 25263。以此之故，如果不從外界供給一些的能量而令其作功時，本系自身要消費若干的熱，因而溫度應稍下降。至於全能的變化和自由能的變化孰大孰小是不一定的。這已在第十一章講過。組立了可逆電池以測其電動勢，是推知伴着化學變化所生自由能的變化的最好方法。

濃淡電池 所謂濃淡電池者，其陰陽兩電極是用同種物質構成，液體也是同一物質，惟其濃度是兩樣的。這類電池可分兩種。第一是濃度互異的電極侵入一種液體的，這叫做電極濃淡電池 (Electrode concentration cell)，又稱邁爾濃淡電池 (Meyer concentration cell)。第二是同樣物質的電極浸入濃度互異的同一鹽類的溶液中的，這叫做離子濃淡電池 (Ion

$$E = \frac{2u_a}{u_c + u_a} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad [\text{XXXI}]$$

但 u_a, u_c 各為陰陽游子的移動速度, n 為由電極而來的游子的原子價, c_1, c_2 為各液中游子的濃度。

若不是金屬游子而為氫游子時, 則因氫吸收於鉑黑而作電極, 故構成電池如下式, 其電動勢也可用 [XXXI] 式表示。



上式中的 $RT \ln \frac{c_1}{c_2}$ 值, 如第七章 [XII] 式所示, 是把 1 mol 的溶質從濃度 c_1 的溶液移向濃度 c_2 的溶液時所應得的功量。但是這祇可以適用於稀薄溶液, 對於游子或對於濃度不很小的是否適用, 尚屬疑問。因此, 借用活量 (Activity) 為 a 的數值以代游子的濃度。這樣一來認為上述的功量可以嚴密用 $RT \ln \frac{a_1}{a_2}$ 的形式表示。游子的活量 a 為電解質濃度 c 的函數, 可以記成下式:

$$a = f \cdot c.$$

f 為活量係數 (Activity coefficient)。這類事項和第十一章所述的完全相同。因此嚴密的式子不是 [XXXI] 式, 而應作

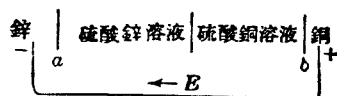
$$E = \frac{2u_a}{u_c + u_a} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

又實驗上測定了 E 也可用以倒推活量 a 的值。茲舉數種物

質水溶液的濃度 c 與活量係數 f 如下表: f 乘以濃度 c 便得活量的值.

濃度 c mol. 升	活 量 係 數 f		
	鹽酸	食鹽	硫酸
0	1	1	1
0.001	0.965	0.966	—
0.01	0.904	0.903	0.617
0.1	0.876	0.778	0.313
1	0.810	0.658	0.150

金屬的電離溶壓 講到電池中發生電動勢的原因, 可以說明如下. 電池中電極與溶液, 其接觸面上有電位差. 例如丹聶爾電池的構造為



此時在 a 與 b 兩處發生電位差, 其和可認為等於電池的電動勢 E . 在兩液相接的地方雖也有若干的電位差, 但是很小, 所以大部分都根據 a, b 兩處的電位差. 因此 E 為關於 a 的值 E_a 與關於 b 的值 E_b 的代數和, 而認為可用下式表示:

$$E = E_a - E_b = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{Cu}}{p_{Cu}}$$

p_{Zn}, p_{Cu} 各表硫酸鋅溶液中 Zn^{++} 游子與硫酸銅溶液中 Cu^{++} 游子的滲透壓, P_{Zn}, P_{Cu} 各為鋅及銅特有的常數. 此項 P 值叫做金屬的電離溶壓 (Electrolytic solution tension). 滲透壓雖隨着

液的濃淡而變，電離溶壓則不變的。設金屬與其鹽類溶液接觸時的電位差為 E_s ，一般的可認為成立下式：

$$E_s = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad [\text{XXXII}]$$

但 P 為金屬的電離溶壓， p 為液中離子的滲透壓。

金屬浸入其離子液中時，所謂離子的滲透壓者就是離子在金屬面上放電而欲變為金屬的傾向，因此金屬溶入水中而欲變為離子的傾向，便可認為就是電離溶壓。這兩項的值作用的方向是相反的，如果滲透壓比了電離溶壓大，則離子放電於金屬面上而金屬帶正電，電離溶壓比了滲透壓大，則從金屬面上生出離子，因為帶有正電，所以金屬帶負電。如此，電極的所以帶電便易說明了。

丹聶爾電池，鋅的電離溶壓比了銅的電離溶壓要大得多，所以鋅要變為離子的傾向強，因而鋅帶負電。反之，銅的電離溶壓因為非常之小，故帶正電。鋅的電離溶壓大約為 10^{18} 氣壓，銅的電離溶壓大約為 10^{-20} 氣壓。

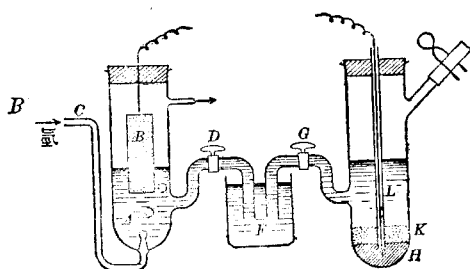
從這樣的事實，可以把一個電池分作兩半來推考所謂半電池的電動勢。丹聶爾電池中，‘鋅|硫酸鋅溶液’與‘銅|硫酸銅溶液’便各是半電池。

半電池的電動勢 凡是電池必有兩個電極，所以單測一方的電動勢是不可能的。因此，我們特行製成了可以作電動勢標準值的半電池，拿來和任意的半電池相組合，而成一

個電池，以測其電動勢。作標準的電池就是氫半電池 (Hydrogen electrode)。乃是與 1 氣壓的氫成平衡的鉑電極浸入氫離子的活量為 1 克當量的溶液中的。這樣的電池可以用作在各溫度測定電動勢的標準。

第 65 圖的左側是標準氫半電池製法的一例，硫酸 *A* 中浸入鉑板上塗鉑黑的電極 *B*，氫從 *C* 管通入，*D* 是與對方的半電池聯結的管。

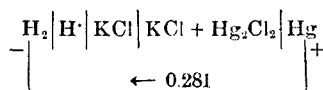
爲了處理的便利，又有所謂甘汞半電池 (Calomel electrode)，也是常常使用的。這種電池的製法，如第 65 圖的右側



第 65 圖

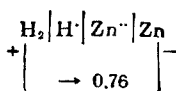
所示，乃是水銀電極與甘汞 (Hg_2Cl_2) 和 1 規定的氯化鉀水溶液的混合物相連接，而氯化鉀溶液則放在甘汞的上部的。圖中的 *H* 爲水銀電極，*K* 爲甘汞和氯化鉀的混合物，*L* 爲 1 規定氯化鉀溶液，*G* 爲與對方的半電池聯結的管。此時作爲兩方半電池橋渡用的 *F* 液也是氯化鉀液。

設將標準氫半電池與甘汞半電池組合而成一個電池如第 65 圖所示，則可記成下式：



此種電池的電動勢在 25°C. 測得為 0.281 伏特但水銀極為陽極, 氫極為陰極. 因此, 甘汞半電池的電動勢對於標準氫半電池可說是 +0.281 伏特.

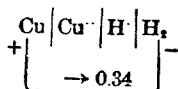
再把鋅浸入硫酸鋅水溶液的半電池與標準氫半電池組合, 則為



其電動勢為 -0.76 伏特.

下表為各金屬與其游子相接, 製成游子的濃度為 1 克當量的半電池, 再與標準氫半電池組合所成電池的電動勢. 這樣的值有時叫做金屬的標準電位差 (Normal potential). 但溫度為 25°C., 數字的符號表示金屬電極的電位.

例如銅, 則因



故丹聶爾電池的電動勢為

$$0.34 + 0.76 = 1.10 \text{ 伏特.}$$

但此時游子的濃度各為 1 克當量的, 如果濃度變更, 電動勢

半電池	動電勢
K K ⁺	-2.92 伏特
Na Na ⁺	-2.71
Zn Zn ⁺⁺	-0.76
Fe Fe ⁺⁺	-0.43
Ni Ni ⁺⁺	-0.22
H ₂ H ⁺	0
Cu Cu ⁺⁺	+0.34
Ag Ag ⁺	+0.80

其電動勢在 25°C. 可用下式表示:

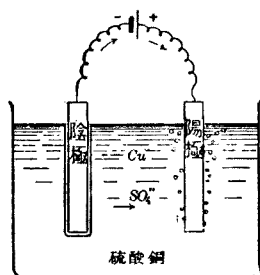
$$E = 0.281 - 0.059 \log x.$$

但 x 為氫離子的濃度. 又 0.059 一值是從 $\frac{RT}{2.303F}$ 計算出來的. 改寫成下式則可得 P_H 的值.

$$\frac{E - 0.281}{0.059} = -\log x = P_H.$$

這種方法可用以測定各種溶液微量的氫離子的濃度. 前章所講用指示劑的方法與這種用電動勢的方法是可並用的.

電解 如第 66 圖在硫酸銅水溶液中浸入二枚鉑電極從外面通以電流以行電解. 此時陽離子 Cu^{++} 在陰極上放電, 鉑板便有銅鍍上. 又陰游子 SO_4^{--} 在陽極上放電, 因為不能成游離的狀態而存在, 所以和水中的氫原子結合而成 H_2SO_4 ,



第 66 圖

因而極上發生氧. 所謂陰極 (Cathode) 是陽離子 [一作陰向離子 (Cation)] 行向的極, 所謂陽極 (Anode), 是陰離子 [一作陽向離子 (Anion)] 行向的極. 或是說陰極上有陽電發出, 陽極上有陰電發出也無不可. 照這樣的解釋, 電解槽中的陰極早已不是鉑板而變做銅板了. 即變成了硫酸銅與硫酸的混液中浸入了銅與鉑的狀態. 也就是其間是極化 (Polarize) 的. 因為其自身形成一個不可逆電池截斷了外來的電流, 若把鍍銅的極與鉑極用導線聯結, 即有電流通過. 此時的電動勢叫做極化

電壓 (Polarization potential). 於是用上面的電解槽而欲連續行電解,若不給與比極化電壓較高的電壓,電流是通不過的。

某電解質用鉑電極電解時連續通以電流所需的電壓,叫做分解電壓 (Decomposition potential). 溶液的濃度 1 規定時的分解電壓的值如下表:

所以從硫酸銅水溶液析出銅來不能不給以 1.49 伏特以上的電壓。譬如如有硫酸銅、硫酸鎳、硫酸鋅的混合液,用鉑電極以行電解時,電壓若為 1.5 伏特左右,則祇有銅析出;若為 2.1 伏特左右則有銅與鎳析出;非到 2.55 伏特以上鋅是析不出的。因此三種金屬可以照這樣的互相分離。這就是電分析。

電解質	分解電壓
硫酸鋅	2.55 伏特
硫酸鎳	2.09
硝酸鉛	1.52
硫酸銅	1.49
硝酸銀	0.70
硫酸	1.67
鹽酸	1.31

如上所述極上祇有金屬析出時,極化電壓應和分解電壓相等,極上如有氣體發出,實際上便不能這樣。因此分解電壓大致便和極化電壓兩樣了。半電池的電動勢可用 [XXXII] 式表示。即

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

如果從外方供給較 E 大的電壓,則離子應在電極析出。可是電極上發生氣體的地方,靠這麼大的電壓氣體是析不出的。非加以較大的電壓,即 $(E+e)$ 電壓不可。這個 e 叫做氣體的過

電壓 (Overvoltage). 過電壓的值隨電極物質而不同, 例如電解 1 規定的硫酸, 使從陰極上生氫所需的過電壓如下表. 所以用了過電壓高的電極而不讓析出氣體, 則可以提高電壓.

因為金屬析出時, 沒有過電壓, 所以液的濃度與把牠電解所需的電壓, 其關係可用上述的 [XXXII] 式表示. 如在 25°C. 要想電析銅時, 則設 $R = 1.985$

陰極物質	氫過電壓
鉑	0 伏特
銅	0.190
鉛	0.402
汞	0.570

$\times 4.189$, $T = 298$, $F = 96540$, $n = 2$ 等數值代入此式, 並且把自然對數改作常用對數, 則

$$E = \frac{0.059}{2} \log \frac{P}{p}$$

此時液中離子的滲透壓為 p ; 若離子的滲透壓為 p' 時則如下:

$$E' = \frac{0.059}{2} \log \frac{P}{p'}$$

以上二式的差為

$$E - E' = \frac{0.059}{2} \log \frac{p'}{p}$$

離子滲透壓的比, 若液不過分濃厚, 大體等於液的濃度的比, 所以上式又可寫作

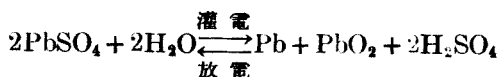
$$E - E' = \frac{0.059}{2} \log \frac{c'}{c}$$

根據此式, 可以隨着液的濃度的變化而計算所應加電壓的值. 例如硫酸銅液的濃度如濃上 10 倍, 則設 $c' = 10c$, 使得

$$E - E' = \frac{0.059}{2} \log 10 = 0.0295 \text{ 伏特}$$

所以電壓可以減低 0.0295.

蓄電池是應用極化電壓的. 普通所用的鉛蓄電池是在硫酸之中置入硫酸鉛電極的. 從外面通以電流而行電解, 則起下面的變化:



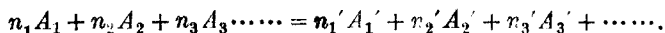
極化爲鉛與過氧化鉛這就是所謂灌電. 其次斷絕了外來的電流, 而用導線聯結過氧化鉛與鉛的極, 則有 2 伏特左右的極化電極顯出. 因此電池內逆行上述的化學反應. 這就是所謂放電.

第十四章

化學變化的速度

均一系的反應速度 化學變化有的進行得很快,有的進行得很慢.測量反應的速度,通常以單位時間內所變化的物質的量.例如 A 變作 B 的變化中,若設各瞬時的 A 量為 c ,則 $-\frac{dc}{dt}$ 的值,便是牠的反應速度.但 t 表示時間.因 c 為時刻減少的值,故附以負號.

表示反應速度的式子,隨着反應的型式而有不同.最簡單的是一相之中所起的不可逆反應.現從下面的化學方程式所示的一般的反應來推考.



即 A_1 物質 n_1 mol, A_2 物質 n_2 mol. 等相作用而生成 A_1' 物質 n_1' mol, A_2' 物質 n_2' mol. 等.此時設各瞬間 A_1 的濃度為 c_1 , A_2 的濃度為 c_2 等.則上項反應的速度如下:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3} \cdots \cdots. \quad [\text{XXXIII}]$$

這也是從互相反應的分子,衝突的次數與反應速度成正比

的一點導出的式子。\$k\$ 是反應的速度常數 (Velocity constant)，其值與時間、濃度無關，而隨溫度而變的。\$k\$ 值大的，反應速度也是大的。

[XXXIII] 式中，\$(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)\$ 的值為 1 時叫做一次反應 (First order reaction)，為 2 時叫做二次反應 (Second order reaction)。有時又叫做一分子反應 (Monomolecular reaction)，二分子反應 (Dimolecular reaction) 等。

先從一次反應來講。此時的速度式為

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

從最初推求某時間內所變化的物質，不能不把此式積分即

$$-\int \frac{dc}{c} = k \int dt + I.$$

\$I\$ 為積分常數。計算時可以變作

$$-\ln c = kt + I.$$

設 \$t=0\$ 時的 \$c\$ 值為 \$c_0\$，則因積分常數為 \$I = -\ln c_0\$，故

$$\frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = k.$$

或記作下式亦可。

$$c = c_0 e^{-kt}.$$

再設最初物質的量為 \$a\$，在時間 \$t\$ 時設變作 \$(a-x)\$，則可將 \$a\$ 代上式的 \$c_0\$，\$(a-x)\$ 代 \$c\$，即

$$-\frac{dc}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{da}{dt} = k(a-x).$$

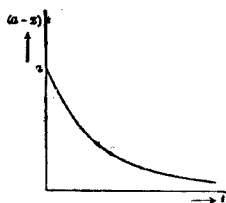
把牠積分,得

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = k. \quad [\text{XXXIV}]$$

改作常用對數,則

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = 0.4343k.$$

用圖表示則如第67圖.這是隨着時間的經過,表示 $(a-x)$ 漸次變小的狀態曲線.



第 67 圖

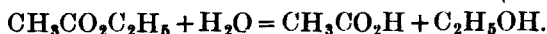
加酸入蔗糖水溶液時,其變為轉化糖的速度是著名的一次反應的例.此時測量蔗糖的濃度不論用何方法都可以,

普通所用的是測液的旋光度方法等.蔗糖水溶液為右旋性,轉化糖為左旋性.設 α_0 , α_∞ 分別為所測水溶液最初及最後的旋光度, α_t 為時間 t 時的旋光度.則轉化的速度常數 k 如次:

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}.$$

這與實驗結果是很相合的.

加酸入乙酸酯而行水解的反應,也常用作一次反應的例.此時所起的反應如下式:



所生的乙酸可藉用鹼類滴定而測反應的進行度.

又放射性元素自然蛻變的變化也可以用一次反應式表示。

再，二次反應的速度式對於

$$2A = n_1'A_1' + n_2'A_2' + n_3'A_3' + \dots$$

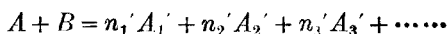
型的反應，為

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2.$$

時間 t 內 A 物質的濃度為 $(a-x)$ 。把牠積分，則

$$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = k.$$

又對於反應式為



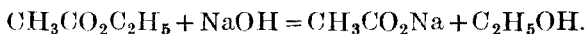
型的反應，速度式為

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

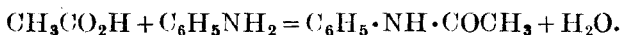
但時間 t 內 A 的濃度為 $(a-x)$ ， B 的濃度為 $(b-x)$ 。其積分式如下：

$$\frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k.$$

加氫氧化鈉於乙酸酯使起鹼化的反應可作二次反應的例。即



又乙酸與苯胺作用生成乙醯苯胺的反應也是二次反應。即



再, 三次反應, 成

$$3A = n_1' A_1' + n_2' A_2' + n_3' A_3' + \dots$$

型的, 其速度式爲

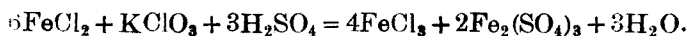
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3.$$

把牠積分, 則爲

$$\frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right\} = k.$$

如 $A + B + C = n_1' A_1' + n_2' A_2' + n_3' A_3' + \dots$

型的反應, 三種物質 A, B, C 最初的濃度相等而使作用時, 也可用上述的速度式. 若不是如此, 則計算稍複雜. 可作三次反應的例的有下列反應:



這叫做胡德的反應 (Hood's reaction). 又從氫與氧生成水的反應也是三次反應.

更講到高次反應, 一般的成

$$nA = n_1' A_1' + n_2' A_2' + n_3' A_3' + \dots$$

型時, 其速度式爲

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n.$$

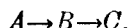
把牠積分, 得

$$\frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{2(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{2a^{n-1}} \right\} = k.$$

這是 n 次反應. 將氯酸鉀加熱而分解時的變化可說是四次

反應。碘化鉀與鐵氰化鉀(黃血鹽)的反應可說是五次反應。

以上是單就不可逆反應而講,至於可逆反應則計算上更形複雜。又有許多反應一個一個連續而起的,這是連續反應(Consecutive reaction),其最簡單的, A 物質變做 B 物質,所生 B 物質再變做 C 物質,即



此時設 A 物質的最初濃度為 a , t 時間後的濃度為 x ; B 物質的為 y , C 物質的為 z . 又設 $A \rightarrow B$ 反應的速度常數為 k_1 , $B \rightarrow C$ 反應的速度常數為 k_2 , 則成立下面的關係式:

$$x + y + z = a,$$

$$x = ae^{-k_1 t},$$

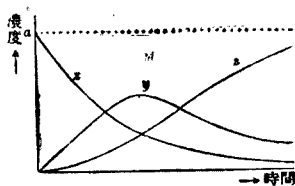
$$y = \frac{ak_1}{k_1 - k_2} \{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\}.$$

用圖表示則如第 68 圖. x 隨着時間而減少, y 則在某時間顯示最大值, z 則隨着而增加. 放射性物質的蛻變等就有這種適例.

固體的溶解速度 固體對於水的溶解為多相系變化的一種, 溶解速度可用下式表示:

$$\frac{dc}{dt} = k(c_\infty - c).$$

但 c 為時間 t 內液中所溶存的物質的濃度, c_∞ 為飽和溶液的濃度. 從此式可得



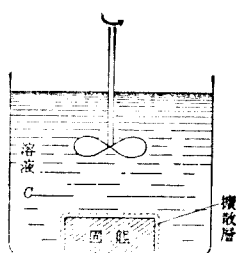
第 68 圖

$$\frac{1}{t} \ln \frac{c_x}{c_x - c} = k$$

與均一系一次反應的 [XXXIV] 式有同一的形式。\$k\$ 為溶解的速度常數，其中含有下面的物理的意義：

$$k = \frac{\text{擴散係數} \times \text{固體的表面積}}{\text{液體的容積} \times \text{擴散層的厚}}$$

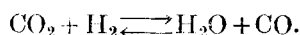
此處所謂擴散係數，是表示溶質從濃厚液向稀薄液中自然擴散的速率的值。又所謂擴散層者，在正值溶解的固體面上，有攪拌所不及的很薄的液層固着，此層接觸固體的一面，隨時多形成飽和溶液，自此以上濃度順次減少，直到接觸於攪拌所及的外液的一面，便成 \$c\$ 的濃度。這樣的擴散層通常可說約有 0.01 mm. 厚薄。至於此項厚度隨着攪拌的強弱，溫度的高低而有變化是當然的。



第 69 圖

氣體的燃燒速度 焰為氣體和氣體的接觸面上起化學變化時所生的現象。普通都在可燃氣體與空氣接觸起氧化時顯現。固體或液體氧化時是不生焰的。本生燈的焰普通由內焰與外焰而成。內焰是挾了空氣從下部流來的氣體，與混在的氧發生化合作用的部分。外焰是內焰中沒有燃燒完了的氣體，接觸了外面的空氣發生充分氧化的部分。所以本生燈下部的空氣混入口，如果關閉，則因氣體自身不能發生燃燒，因而就沒有內焰。於是，內焰與外焰之間應有半燃的氣

體存在其間成立下面的化學平衡：



在一定的溫度應有一定的平衡常數 K ，故各物質的濃度若以 C 表示，則

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2}C_{\text{H}_2}} = K.$$

K 在焰中各溫度的值如左表。

將空氣與可燃氣體的混合物使流入一端開放的管中而點火，則生焰。其焰和本生燈的內焰相似。此焰的進行速度隨着氣

溫度	K
1551°C.	3.5
1313	2.6
1265	2.9
1230	3.0

體的種類以及和空氣混合的比率而不同，大體每秒進行數米。氫與空氣各一容積混合為 4 $\frac{\text{米}}{\text{秒}}$ ，一氧化碳與空氣各一容積混合的祇有 0.1 $\frac{\text{米}}{\text{秒}}$ 光景。這是焰的速度。可燃氣體若通入閉氣而點火則起爆發。爆發傳布的速度通常每秒可達 1000 米以上。這因為氣體發生斷熱壓縮的作用，再加上燃燒傳播的作用，所以比了音在此氣體中傳播的速度還要快。

催化劑反應 化學反應中有了催化劑 (Catalyser)，則速度可以更大，這是常有之事。所謂催化劑，其自身並不參與反應，而能呈改變別種物質的變化速度的作用。

譬如蔗糖水溶液中，加了酸，則氫離子便是催化劑，把牠變作轉化糖。其速度與所加氫離子的濃度成正比。又如乙酸乙酯中加了酸，則亦受了氫離子的催化作用，水解為乙酸和

乙醇。所以測量這類反應的速度，即能推知所加酸類中氫離子的濃度。

氣體的反應，有時祇要有少許水蒸氣存在，即能為其所促進。例如氧與一氧化碳燃燒而生碳酐的反應，若是很乾燥的氣體則進行頗難。又如由氫與氯變成氯化氫的反應，由氧與氫生成水蒸氣的反應等，開首若沒有少量的水蒸氣存在，反應也是難進行的。

講到催化作用的作用，隨處而有種種不同。有時也可以把催化劑認為參與反應而在中間生成不安定的化合物的。譬如用鉛室法以造硫酸時，用作催化劑的硝酸，是生成中間化合物亞硝基硫酸 $\text{H}(\text{NO})\text{SO}_4$ 用的。

所謂催化劑普通雖都是促進反應速度的，可是其中也有反使速度變遲緩的，這叫做負催化劑 (Negative catalyser)。講到負催化劑的作用有種種說法，例如某種反應的進行，既認為其間有了少許催化劑存在的緣故，若加了是負催化劑的物質，則原有的催化劑便都被破壞了，所以反應要變遲緩，這是一種說法。負催化劑所作用的反應都是連鎖反應 (Chain reaction)，沒有負催化劑存在，不論到甚麼時候反應總是連續的，有了負催化劑，則連鎖的能為其所奪，因而連鎖便被中斷，所以反應停止，這又是一種說法。

裝入輕氣球的氫，爲了要防止爆發，常混加種種物質；汽車等所用的汽油，爲了要防止易起自燃，常混加所謂減撞劑

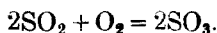
(Anti-knocking material); 這都可認為是負催化劑的一種。

酵素 生物體內所起的化學變化,大都是因有一種叫做**酵素**(Enzyme)的催化劑存在而促進的。酵素的化學組成:一般的都沒有分明,大約是和蛋白質等相類似,分子量很大的物質。酵素的種類很多,各呈促進特有反應的作用。例如麥芽中所生的**糖化酵素**(Diastase)是把澱粉變成砂糖的反應中的催化劑。動物胃液中的**胃液素**(Pepsin)能消化蛋白質使變為可被腸壁吸收的狀態。麴中的**酒酵素**(Zymase)能使葡萄糖變成酒精。如此,酵素實在是動植物體內所生的催化劑,其本身決不是生物。酵素的作用,溫度適當時表現得最強。這可叫做酵素的適溫。通常大約為 40° — 50° C。再高便不適宜了。

酵素的分量與催化作用強弱的關係,最簡單的,即以爲反應速度與酵素的分量成正比;例如蔗糖因**轉化酵素**(Invertase)而轉化的速度等便是如此。但是一般的都要依循這樣的簡單法則的很少,所起的現象許是還要複雜得多。

接觸催化劑 催化劑是因體物質而能促進液體或氣體的反應的,叫做**接觸催化劑**(Contact catalyser)。此時的反應可認為在催化劑的表面上發生。這類的反應工業上應用很廣。

把亞硫酸與空氣的混合氣體使與鉑粉接觸則成硫酸。即



測量此時的速度,知爲

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{\sqrt{x}}$$

但 x 為 t 時間所生 SO_3 的量, a 為開首所用 SO_2 的量. 細看上式, x 來到右邊的分母中, 這可以表示所生的 SO_3 有妨害反應進行的作用. 因為 SO_2 與 O_2 在鉑粉面上化合而成 SO_3 , 所生的 SO_3 就此踞着不動, 鉑粉表面漸變狹小, 所以有妨進行. 也可以說 SO_3 易於吸附於鉑粉表面的緣故. 用此方法以造硫酸時, 若於亞硫酸中混入亞砷酐等, 則鉑粉便無能催化, 這或許是亞砷酐占領了鉑粉面上活性最強的部分而如此. 所用的亞硫酸須得用頂純粹的.

催化劑的表面, 一般的都不一樣, 有活性強的部分, 有弱的部分. 催化作用主在強的部分發生, 這種部分大都是無定形; 若是晶體則可說多在稜角上發生.

用鎳的細粉作催化劑, 可使氫與種種有機化合物發生反應. 例如從乙炔以造乙烯, 把乙烯變作乙烷等簡單的反應, 或從硝基苯以造苯胺; 添加氫於脂肪以造分子量更大的化合物等都應. 所用的鎳粉, 普通是把氫氧化鎳在氫氣流中加熱而製成的黑色細粉. 此種細粉若溫度過於增高, 則催化的作用變弱. 或許是原為無定形粉末變做了近於晶體狀態的緣故. 用無定形的物體作催化劑, 其作用大致多比晶體強.

銅的粉末等也可用作添加氫的催化劑. 又用鎳或銅等純粹物質作催化劑, 其作用不如在其中混加少許氫氧化鎳

或氧化鈦等來得強。呈顯這樣作用的物質，叫做促進劑 (Promoter)。

使氫與氮作用以製氨，乃係近來工業上盛行的事實，此中也須應用適當的催化劑，並且要加高壓力以促進化合。所用的催化劑據說是氧化鐵等，但是沒有詳細的發表。

氨與空氣混合而使觸於鉑面，可成硝酸及其他氮的氮化物。此時所用的鉑，有的是板，有的是絲，所以可選用面上有光澤的。反應發生的時候有熱放出，因而鉑的溫度自然可保持相當的高。

講到這樣的接觸催化劑，其作用有種種情形，有的反應氣體的分子先吸附於催化劑表面，有的似乎先與催化劑造成化合物。因為這樣分子的能或許增加而變做易起反應的東西。

催化劑反應應用雖已很廣，而其理論多還沒有明瞭；將來這一方面還正待研究。不明理論而探求催化劑，無異暗中摸索，總是勞多而功少的。

反應速度與溫度 化學反應的速度隨了溫度的上升而增加。在常溫的附近，溫度每升10度，反應速度大約可快到2倍以至4倍。反應速度常數 k 與絕對溫度 T 的關係可用下式表示：

$$\ln k = B - \frac{A}{T}. \quad [\text{XXXV}]$$

但 A 與 B 是與溫度無關的常數。這叫做阿累尼烏斯式 (Arrhenius' equation)。或者寫作下式也是一樣。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

又設在溫度 T_1 及 T_2 時的速度常數分別為 k_1 及 k_2 ，則

$$\ln k_1 - \ln k_2 = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

以蔗糖的轉化為例，則如右表。取 40°C 。

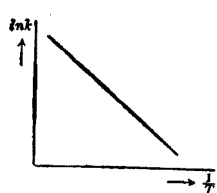
與 50°C 時的 k 的比，則為

$$\frac{268}{73.4} = 3.65$$

即對於溫度上升 10 度，速度增加 3.65 倍。取 25°C 及 50°C 時的 k 值，拿來代入上式中的 T_1, T_2, k_1, k_2 以計算 A ，則得 $A = 12820$ 。

溫度 ($T - 273$)	k
25°C	9.67
40	73.4
45	139
50	268
55	491

要檢查阿累尼烏斯式是否合乎實驗，可取 $\ln k$ 與 $\frac{1}{T}$ 為軸而畫圖應得如第 70 圖的直線。已知有種種反應成立這種關係。講到溫度上升，速度有無變慢的反應，也已知有一二種這樣的例。例如氧化氮與氧化合變作過氧化氮的反應。溫度上升，速度是多少要變慢些。但是究竟是否反應速度確實變慢，還是另有其他複雜原因，祇可作為疑問，現在尚難斷定。



第 70 圖

溫度上升，化學反應為何一般的都這樣地大增速度呢？

原來，起化學反應時，反應的分子不能不互相衝突。溫度上升，則衝突的次數多少必增加，這可由分子運動論而知道的；但是這種增加，為數很微，祇不過溫度每升 10 度增加了 1—2% 光景。可是看到反應速度增加 200—400% 一點，或許另有重大原因，並不是為了衝突的次數而如此。所謂分子能的增加，認為反應的原因。講到如何可以得到這樣的能，現在都以為從分子衝突而來。在一次反應，也認為一個分子被破壞。別個分子和牠衝突而把能給與。於是某分子為了發生反應，假定須有 E 量的能，則速度常數 k 可記為下式：

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

C 是與溫度無關的值， R 是氣體常數。 E 叫做賦能 (Activation energy)。把上式改書，可得下式：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

本式和前面的阿累尼烏斯式比較，則本式中的 $\frac{E}{R}$ 和前式的 A 相當。因此若已知了 A ，則 E 即可算出。在前面的蔗糖轉化的反應中因 $A = 12820$ ，若設 $R = 1.985$ 卡，則 $E = 25450$ 卡。這就是賦與 1 mol. 的分子所要的能。

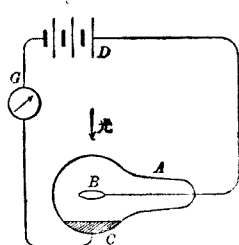
反應的分子得到能時，除了上述的因分子衝突而得的一說外，還有分子從充滿空間的以太波而吸能的一說。可是現在此說已近廢話，一般所信任的，比較的還是分子衝突說。

第十五章

光化學

光化學(Photochemistry)所論究的,主爲因光線而起的化學變化以及因化學變化而發的光線.所以物質的單純光學性質普通不把牠納入光化學之中.化學變化因熱而促進的,乃普通的現象,因光而促進的,爲例較少.因光而促進的反應,叫做光化學反應(Photochemical reaction).

光度計和光量計 測量光的強度的儀器叫做光度計(Photometer).就光的波長以測光度的儀器叫做分光光度計(Spectrophotometer).更有近來常常使用的光電管(Photo-cell),乃係真空管如第71圖A所示,其中封有金屬線B,管壁的一部裝有鹼金屬的鏡子.把光電管和電池D與電流計G聯結如圖.C上當着光時,即從此處飛出電子,C與B間即有電流通過;電流的強弱可藉G來測定,因而光的強度即可推知.



第 71 圖

測量光量的儀器叫做光量計(Actinometer).所謂光量乃

是光的強度與時間的積。光量計中，以化學的方面較多，大都應用“因光化學作用而生的物質的量與所吸收的光量成正比”一原理。這叫做**本生羅斯科定律** (Bunsen-Roscoe's law)。頗和電解時所用法拉第定律相似。

氫與氯的混合氣體當着了光所生的氯化氫使水吸收，從其容積的減少可以測定光量。這是**本生光量計**。然而這種方法受了種種的影響不能得到很確的值。因為氫與氯的混合氣體遇着了光，開首並不發生反應，等到起了反應，速度又漸漸增加。這樣的現象叫做**光化學感應** (Photochemical induction)。

昇汞水與草酸鹽水溶液的混合物，遇着了光，則發生下列反應而使甘汞沈澱，放出碳酐。



此時測量所生甘汞的沈澱或碳酐的量便可推知光量。還有把氯化銀或溴化銀塗布於紙，使當着光，據其黑變之度以測定的方法；把丙酮與四甲基藍 (Methylene blue) 混和，使當着光，藉其褪色之度以測定的方法；把氫氧化鉀，硼酸等混於硝石，使當着光，將所生的亞硝酸定量以測定的方法等。

有一種藉光化學反應以起電流的感光電池 (Photovoltaic cell)。例如在銀上塗一層氯化銀以作電極，浸入硫酸。於是把一極置於暗處，他一極使當着光，則有電流流動。又，把鉛電極浸入黃血鹽水溶液，使一極當着光，則也有電流發生。用

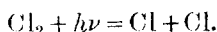
了這樣的感光電池也可以測定光的強度或光量。

光化學當量的定律 設某種光的振動數為 ν ，則乘以常數 h 所得的積 $h\nu$ ，叫做光的能量子 (Energy quantum) 的值。 h 叫做普蘭克常數 (Planck's constant)，其值為

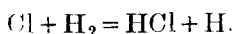
$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ 爾格·秒.}$$

因光而起化學反應時，所吸收的光量和所變化的物質質量成正比，前面已經講過。關於這一點，Einstein 曾創言如下說：某物質起光化學反應時，參與反應的分子數和所吸收光的量子數相等。這叫做愛因斯坦的光化學當量定律 (Law of photochemical equivalent)。也就是一個分子起變化時吸收一個光量子，即吸收 $h\nu$ 的能。因而 1 mol. 的物質發生反應時，應吸收 $Nh\nu$ 的能。但 N 為阿佛加德羅常數。可是此項定律實際上難於適用的地方很多。因光的 1 量子實際被變化的分子數叫做反應的量子比 (Quantum yield)。

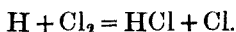
光化學變化 氫與氯化合而成氯化氫的反應有許多的研究。這種反應中給與 $h\nu$ 的能，則約有 10000 以至 100000 個分子起化合。爲了要把牠說明，不把牠當做簡單反應，而當做連鎖反應 (Chain reaction)。即先有氯 1 分子吸了 $h\nu$ 的能成爲氯原子。根據光化學當量定律，



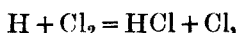
這種氯原子活性頗強，與氫分子作用，則成



此時所生的氫原子再與氯分子作用，成爲

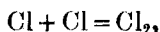


如是繼續下去成爲連鎖。



.....

照理應無際限，實際上，因爲也有

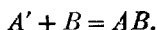


的反應，再加上能或許爲器壁等所奪的情事，所以到了一個時候連鎖就被切斷。

起光化學變化的分子 A 吸了光能 $h\nu$ 大都變作活性狀態的 A' ，因而記成下式：



這個 A' ，如上例，有從分子解離爲原子的意義，又有仍爲分子而變作增加能的狀態的意義。於是所生的 A' 因爲發生化學變化，所以成爲



光化學反應之中有的物質遇着了光要變做他種相的。這也不外乎因光而起的多形變化。這樣的物質叫做光同素 (Phototropy)。例如有許多的脞類或脞類，遇光則其色變濃，移置暗處再變爲無色。

照相即是應用光化學變化的。乾片，軟片，或印像紙上是塗布溴化銀和白明膠的乳劑的。把這類東西稍稍露光，溴化銀便有一部分分解而為銀。然後再用還元劑，即所謂現像藥，把牠處理時，則已存在的銀便是種子，其四周的溴化銀先被還元。如是便現出像來。再移入硫代硫酸鈉溶液中浸過，以除去殘留溴化銀。

發光 現在講述物體發光的現象。一切物體，溫度充分加高都能發出光來，這是熱的輻射，不是光化學上所要討論的。可是有時溫度並不過分升高而亦有放光的現象。一般的把牠叫做發光 (Luminescence)。其原因有種種的不同。

化學變化發生之際所發的光，叫做化學發光 (Chemiluminescence)。譬如加水於生石灰，通氯化氫於食鹽溶液，通氯於氨水時，若在暗處施行可見有光發出。又如鈉的蒸氣與氯作用，也能發光。螢或某種細菌的發光可說是氧化作用。黃磷的發光也是如此。

硫酸金雞鈉，螢光黃 (Fluorescein)，洋紅 (Eosine) 等的水溶液，或石油，鈷玻璃等當着了光，若從側面來看，則顯異樣的顏色。這種現象叫做螢光 (Fluorescence)。乃是物質吸收了外來的光，增加了分子的能，再發到外面來的。所以當着的光和發出的光，其波長大致相異。還有除去了外來的光，仍能暫時繼續發光的，叫做磷光 (Phosphorescence)。硫化鋅，硫化鈣等若造得適當，很能發生磷光。如果再加以微量的鐳的化合物等，那

就無須靠着外表的光,也自能發光了.這是因為靠着鐳的放射能的緣故.夜光塗料等就是應用這種原理的.種種礦物當着陰極線能放螢光.種種有機物,如紙,木,橡膠,卵殼等用液態空氣冷卻來當着光,移置暗處能暫時發光;這也是磷光.

原來螢光和磷光並不是根本的相異的現象,不過發光的時間長短而已.螢光也可以說外來的能斷絕之後,仍能繼續發光,不過時間是很短很短的.

在暗處用乳鉢研磨砂糖也能發光.這是晶體破壞之際發出的光,所以叫做磨碎發光(Triboluminescence).

第十六章

原子與分子

元素的週期律 各元素從其原子量的順序來排列，則其性質顯有週期的變化。這是1869年俄國化學家 Mendelejeff 所發見的。將此事實列表顯示便成所謂週期表 (Periodic table)。週期表自 Mendelejeff 以後有許多人提出種種形式。下頁所載的是其中的一種。此表同一縱行所載的元素是屬於同族 (Group) 的，同一橫行所載的是屬於同列 (Series) 的。同族的元素有類似的化學性質。

表中元素符號的左旁所標的數字，是把元素大體照着原子量的順序排列時的序數，這叫做原子序數 (Atomic number)。原子序數的涵義頗深，與其原子的結構有關。原子核所有陽電荷數認為與元素的原子序數相等。又表中元素符號下所標的數字為原子量。

元素的性質顯有週期的變化，從這樣地推考，異種元素之間也是很密切，規則很嚴整的慢慢地變化，其間有怎樣的關係不難想像。這也可以說是因原子的結構按着很嚴整的

元 素 週 期 率 表 (原 子 量 係 1934 年 所 測 定)

族 列	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	O
1	1 H 1.0078								2 He 4.002
2	3 Li 6.940	4 Be 9.02	5 B 10.82	6 C 12.00	7 N 14.008	8 O 16.0000	9 F 19.00		10 Ne 20.183
3	11 Na 22.997	12 Mg 24.32	13 Al 26.97	14 Si 28.06	15 P 31.02	16 S 32.06	17 Cl 35.457		18 A 39.944
4	19 K 39.096	20 Ca 40.08	21 Sc 45.10	22 Ti 47.90	23 V 50.95	24 Cr 52.01	25 Mn 54.93	26 Fe 55.84	27 Co 58.94
5	29 Cu 63.57	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.60	33 As 74.91	34 Se 78.96	35 Br 79.916		36 Kr 83.7
6	37 Rb 85.44	38 Sr 87.63	39 Y 88.92	40 Zr 91.22	41 Nb 93.3	42 Mo 96.0	43 —	44 Rn 101.7	45 Rh 102.91
7	47 Ag 107.880	48 Cd 112.41	49 In 114.76	50 Sn 118.70	51 Sb 121.76	52 Te 127.61	53 I 126.92		54 Xe 131.3
8	55 Cs 133.91	56 Ba 137.36	57 La 138.92	58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61 —		
9	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 159.2	66 Dy 162.46	67 Ho 163.5	68 Er 165.20		
10	69 Tu 169.4	70 Yb 173.04	71 Lu 175.0	72 Hf 178.6	73 Ta 181.4	74 W 184.0	75 Re 186.31	76 Os 191.5	77 Ir 193.1
11	79 Au 197.2	80 Hg 200.61	81 Tl 204.39	82 Pb 207.22	83 Bi 209.00	84 —	85 —		86 Rn 222.
12	87 —	88 Ra 225.97	89 —	90 Th 232.12	91 —	92 U 238.14			

規則而變化的結果。

放射性元素 元素之中原子量大的如鈾,釷,錒等,其原子的結構很複雜,並且不斷的自然蛻變,變做原子量小的元素。這種作用叫做**放射能** (Radioactivity)。原子這樣地蛻變之際,其一部分變做質量小的質點而飛出。這就是**放射線** (Radioactive rays),可分 α , β , γ 三種。

α 射線 (α -ray) 是帶有兩個陽電荷的氦原子流。故放射性元素放射 α 線則其原子量要減少 4。例如鐳變為釷時,因為放射 α 線,所以釷的原子量比了鐳的小 4。

β 射線 (β -ray) 是電子流。所謂電子 (Electron) 者,質量非常之小,可以認為荷陰電的質點。其質量為 9.02×10^{-28} 克。氫原子 1 個質量等於以阿佛加德羅常數除其原子量所得的商。即 $\frac{1.008}{6.06 \times 10^{23}} = 1.66 \times 10^{-24}$ 克。所以電子的質量約與氫的 $\frac{1}{1800}$ 相當。又其荷電量等於法拉第常數除以阿佛加德羅常數所得的商,即 $\frac{93540}{6.06 \times 10^{23}} = 1.59 \times 10^{-19}$ 庫侖。或用別種單位表示,則為 4.77×10^{-10} 靜電單位。實際上是從實驗測定了電子的電荷,然後再從此推算阿佛加得羅常數的。

γ 射線 (γ -ray) 的性質與 X-射線相同,是一種短波長的電磁波。

放射性元素因上述的放射變化 (Radioactive transformation) 而漸變為他元素。放射 α 線的變化所生的元素,比了原來的元素,原子序數是少 2 的。放射 β 線的變化,所生的元素

原子序數是多 1 的。要說明這種事項不能不知原子的結構。原子大都以帶陽電的核為中心，而其外圍是有電子繞着而運行的。就原子全體而言是中性，所以核的陽電荷與外圍的電子數相等；這就是那原子的原子序數。於是放射 α 線時，則因核的電荷減去 2，所以原子序數小 2。放射 β 線時，則因從核飛出了一電子，結果核的陽電荷增 1，因而原子序數大 1。 α 線與氦原子殆為同質量的物質，故放射了 α 線，則原子量小 4。但是放射 β 線時，原子量殆無變化。這就是 α 放射，原子量小 4，原子序數小 2， β 放射，原子量不變，原子序數增 1 的理由。例如鐳系的變化所生的各元素，如下表所載。表中所舉有元素名稱，放射線的種類，原子序數，大約的原子量及半化期 (Half value period)。所謂半化期是一元素變做次一元素時，原來的量減少至半數所需的時間。

這類放射變化都是一次反應，其反應速度常數與方纔所講的半化期成正比。即據 [XXXIV] 式

$$\frac{1}{t} \ln = \frac{a}{a-x} = k.$$

並設最初的分量為 C_0 ， t 時間後的餘量為 C ，自然對數的底數為 e 則

$$C = C_0 e^{-kt}.$$

k 是速度常數；設半化期為 H ，則有下列關係：

$$H = \frac{0.693}{k}.$$

元素	放射線	原子序數	原子量	半化期
鈾 I		92	238	4.5×10^9 年
↓ 鈾 X ₁	α	90	234	23.8 日
↓ 鈾 X ₂	β	91	234	1.15 分
↓ 鈾 II	β	92	234	2×10^6 年
↓ 錒	α	90	230	9×10^4 年
↓ 釷	α	88	226	1580 年
↓ 釷	α	86	222	3.85 日
↓ 釷 A	α	84	218	3.05 分
↓ 釷 B	α	82	214	26.8 分
↓ 釷 C	β	83	214	19.5 分
↓ 釷 C'	α 或 β	84	214	10^{-6} 秒
↓ 釷 C''	α	81	210	1.32 分
↓ 釷 D	α 或 β	82	210	16 年
↓ 釷 E	β	83	210	4.85 日
↓ 釷 F	β	84	210	136.5 日
↓ 釷 G	α	82	206	—

如上表所示,半化期有長有短,長的如鈾 I,頂短的如釷 C'。半化期短的,其原子不安定,立即變化。

放射性元素的系統,除上表所列的釷系之外,還有釷系,錒系等。

同位元素 上表所載的末一元素,釷 G,其化學的性質完全與鉛相同。原子序數也是同為 82。但是原子量約為 206,比了普通鉛的原子量 207.2 小。再看到釷系放射性元素的末

一元素，鈾 D，其原子序數為 82，與鉛相同，化學的性質也與鉛相同。但是原子量近於 208。這樣的與鉛同性質而異原子量的元素已知有幾種，互稱為同位元素 (Isotope)。

同位元素並不限於上述的放射元素，即在原子安定的普通元素也有同位元素。推知的方法雖有種種，而以用陽極線 (Positive ray) 法為最有效。這是在行真空放電時，用有孔的東西作陰極，使由陽極放射的線，來至陰極的後方，俾便於陽極線的觀測，用此測定了射線在電場與磁場中的曲屈狀態，再來計算構成那陽極線的質點的質量，也即測定其原子量。Aston 等藉此方法發見了許多同位元素。

例如氦有原子量為 20 的與為 22 的，氯有原子量為 35 的與為 37 的。錫的同位元素已知有十種以上。所以普通的原子量是這些同位元素混合的平均原子量。週期表中如 K 與 A, Co 與 Ni, I 與 Te, 原子量大的排列順序所以相反者，定是質量大同位元素混得較多的列在了前面，這樣地說明，理由很充分。

近來氫也發見了有原子量為 1 的與為 2 的；並且可說有為 3 的。氧除 16 之外，也似有 17 與 18 的。於是同位元素為要互相區別，大都在元素符號的右上角把原子量標出，例如 H^1 , H^2 , O^{16} , O^{18} 等。所謂重水 (Heavy water) 是由原子量為 2 的氫而成的，即 H^2O^{16} ，其分子量為 20。 O^{18} 與 H^2 化合照理還可以生出另一種重水，但是尚未能得到。

靠了化學分析是不能把同位元素互相分別的，非藉蒸餾、電解或氣體擴散等方法不可；並且是一件非常麻煩的工作。

原子的組成 週期律、放射能、同位元素等事項，又陰極線當着了元素時所射出的 X 射線的性質，發光光譜所現線的波長， α 線等與原子衝突所起的原子破壞，物理學者等從這許多事項的實驗入手，來研究原子的結構，盛極一時，結果推知的事項非常之多，還有不能說明的事實也發見了不少。

原子大都是由帶陰電的電子與帶陽電的質子 (proton) 所組成的。質子是氫原子的核，放射變化之際常常射出的 α 質點是帶陽電的氦原子，其原子量為 4，大致是 4 個質子和 2 個電子結合而成的。這可以作為組成原子的單位。

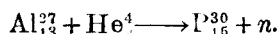
現今所想像的原子模型，中心是有陽電荷的核，其外圍有陰電荷的電子繞着運行，好像太陽系的行星的樣子。核的陽電荷數等於原子的原子序數。若是中性的原子，並且等於外圍的電子數。原子的化學性質，可以認為藉外圍的電子數，即原子序數而確定的。原子的質量，即原子量，主由核的質量而定。這因為電子的質量祇不過約為質子的 $\frac{1}{1800}$ 的緣故。因此，原子量相異，化學性質相同的元素自有存在的理由，這就是同位元素。

氫原子因其質子的外圍有 1 個電子繞着運行，所以原子序數為 1。氦因 α 質點外圍有 2 個電子繞着運行，所以原子

序數爲2.同理,鋰因外圍有3個電子,故原子序數爲3,鉍因有4個電子,故原子序數爲4.於是電子的數漸行變多,則其排列也變作幾重而成層狀.並且各電子各循一定的軌道而運行.軌道的大小,形狀變更之際,有能出入其間,這種能可說是並不連續的,是斷斷續續的.這就是能量子.觀測發光光譜的線的波長可以推算軌道的形狀等.

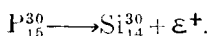
元素的變換 上面所講的原子核的電荷,可以決定原子的化學性質,若是核的結構不安定,則便自然的蛻變成爲別種原子.所以原子的核若能用人工把牠改變,這便是元素的變換 (Transmutation of elements). 變換之際,原子核若暫時成爲不安定的狀態,這便可說是一種放射性元素.這樣的實驗最近正在試行.

如硼或鋁一類的物質當着 α 線,則其原子核受了 α 質點的衝突,發生攪亂,因而射出沒有電荷的氫核,即所謂中子 (Neutron). 並且此時或者還有帶陽電而質量和電子相同的陽電子 (Positron) 放出.以鋁爲例,則如下式:

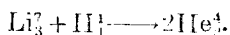


Al_{13}^{27} 表示鋁原子,而原子量爲27,原子序數爲13;又 He_2^4 表示氦原子而原子量爲4,原子序數爲2.所生成的爲磷原子,原子量爲30而原子序數爲15.即陽電荷13與2相加爲15,所以和磷的原子相當.此時因爲有原子量爲1的中子 n 放出,故磷的原子量爲 $27 + 4 - 1 = 30$. 也就是普通磷(原子量爲31)的

同位元素。但是此處所生的磷，因其原子核不安定，所以自然地蛻變如下而成矽；同時放出陽電子。



Si_{14}^{30} 表示矽原子而原子量為 30，原子序數為 14， ϵ^+ 表示陽電子。此時的磷不外乎放射性元素的一種。這就是用人工製造的放射性元素。再此種實驗也已試用於他種元素；又作為衝擊的質點的，除了 α 質點之外，還可用中子，質子，或兩個質子結合的雙質子 (Deuton) 等。例如使質子衝擊了鋰，則可成氦核，即 α 質點。



元素的變換，放射性元素的製造等，已成為最近極其注目的研究問題。但是此時的物質，其分量都非常之小，漸漸已到講究原子有幾個的地步。這樣的元素的變換，居然可以行使人工，實足令人驚奇不置的。

試把原子破壞，則除了電子，質子及 α 質點之外，尚有中子，陽電子，雙質子等種種的質點飛出。所以講到原子的核的結構，可知是非常複雜的東西，核內的樣子究是如何，現在尚未分曉，正有待於將來的研究。

原子價與化合 在元素的週期表中，列在同一縱行的元素有同一原子價 (Valency)。即 Li, Na, K 等為 1 價，Be, Mg, Ca 等為 2 價，B, Al, Sc 等為 3 價。這樣的事實從上述的原子模型來說明，則可如下說：

原子價由構成原子的電子的最外層所有的電子數而定。Li, Na 等鹼金屬的原子, 最外層有 1 個電子, Be, Mg 等鹼土金屬最外層有 2 個電子, 而這些外層的電子極易脫離原子, 若是脫離了, 則此原子便帶 1 價, 2 價的陽電荷, 這就是變做鹼金屬及鹼土金屬的離子, 最外層的電子數, 比了安定的飽和狀態, 成爲缺少 1 個的狀態的是鹵素, 若是從外面取得了 1 個電子, 便成安定的狀態, 所以鹵素易帶 1 價的陰電荷。

譬如鈉原子與氯原子互相接近, 鈉原子最外層的 1 個電子, 被氯原子所奪而入於其最外層, 於是鈉帶陽電荷, 氯帶陰電荷, 二者互相吸引而結合, 生成食鹽分子, 一個分子的內部, 像這樣可以認爲原子或原子團有陽電荷或陰電荷的, 叫做極性化合物 (Polar compound)。

又如 H_2 或 CH_4 等, 原子的荷電不分明的化合物也不少, 或許其原子間是發生電子的交換的, 這樣的物質叫做非極性化合物 (Nonpolar compound)。又如氮或氫等化學性質很不活潑, 其原子常成安定的狀態, 與外界是不發生電子的交換的。

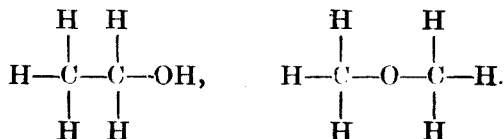
Lewis 與 Langmuir 把立方體作爲原子模型, 在其各角頂配置電子, 創出若是 8 個角頂電子都配滿則起化合的假說, 這雖是一種說明法, 可是缺點很多, 近來已不很重視了。

原子互相化合而成分子時, 則以充滿其原子價爲度, 普通都用短線表示原子價, 例如因氫爲 1 價, 碳爲 4 價, 故甲烷的

分子爲 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$. 又因氧爲 2 價, 故水爲 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. 這樣體

裁的式子, 叫做**結構式** (Constitutional formula).

但是分子式相同而**結構式**不同的有機化合物, 爲數很多. 這類的物質叫做**互爲同分異構物** (Isomer). 例如乙醇與乙醚, 分子式均是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 而其結構式則分別如下式:



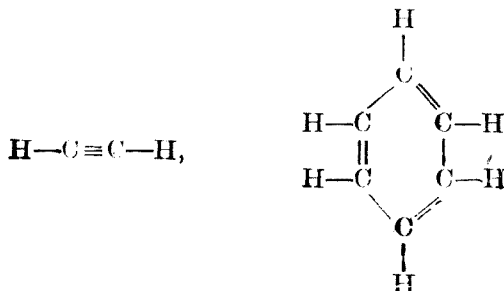
所以是互爲同分異構物; 簡稱作**異構物**.

這種結構式記載上太繁複, 有時可簡記如下:

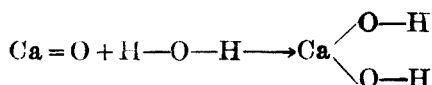


這樣的式子, 叫做**示性式** (Rational formula),

二種化合物有時其中的原子種類及比率都相同, 而分子式及結構式都兩樣的; 這叫做**同質異重體** (Polymer). 例如乙炔與苯, 分子式各爲 C_2H_2 , C_6H_6 , 結構式各爲



分子化合物 原子互相化合時，以充滿其原子價為度。可是所生成的分子與分子，有時更能化合而成新化合物，這也是數見不鮮的。其中最簡單的，單從變更原子的配列也可說明。例如生石灰與水化合而成消石灰的反應，可以記成下式：



但是固體化合物與結晶水的化合，或鈷與鉑的化合物與氨的化合等，所成的化合物種類很多，單靠變更原子的配列是不能說明的。這類的物質叫做**分子化合物** (Molecular compound)。

爲了要說明分子化合物，Werner曾提出**配位說** (Coordination theory)。其說謂分子化合物的生成是藉側原子價 (Auxiliary valency) 而結合的。例如氯化鈷與氨相化合，能生成下列化合物：



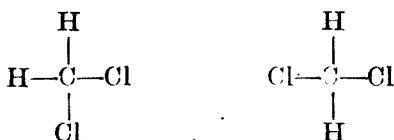
這些化合物的分子內各有成團的原子，這叫做**錯基** (Complex radical)。錯基之中有成中心的原子，其原子價的充滿有一定的。上面所記三種化合物，各成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ ， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ ， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ 錯基，中心原子 Co 三種都是充滿 6 原子價。NH₃ 是成爲一團而以側原子價與 Co 結合的。此時的 Co 原子叫做有 6 配位數 (Coordination number)。在水溶液中解離時則如次：



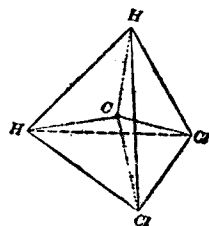
這樣複雜的離子叫做錯離子 (Complex ion)。

立體化學 有機化學中所講究的化合物，為數甚多；同一分子式的化合物也有多種，為了要有區別，所以用結構式表示。但是單從平面上着想而定其結構式仍嫌不足，非得再用立體的結構式不可。這就是**立體化學** (Stereo-chemistry)。提出這種考案的是 vant Hoff 和 Le Bel，二氏的考案是不謀而合的，惟同在 1874 年發表。

今以 CH_2Cl_2 為例，其結構式有二種，即



這二種化合物不能不是異構物是很明顯的。但是實際上無論如何得不到這樣的二種化合物。要說明這種事實，單靠平面的結構式實難充分，所以從立體的方面着想，假想正四面體的中心為碳原子，氫原子與氯原子位於各角頂如第 72 圖。如此，則 H 與 Cl 不論位在那一角頂總是生成同樣的分子，和事實是極一致的。



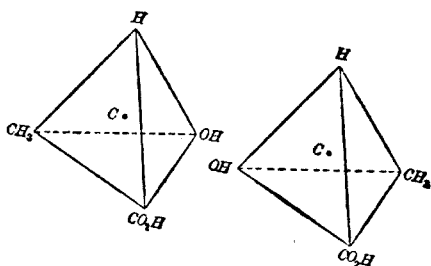
第 72 圖

再從甲烷的四氫原子，被三種各異的

原子團取代了三個所成的化合物來看，例如 2-羥丙酸(乳酸)

[C·H·CH₃·OH·CO₂H], 以 C 爲中心, 把各原子團配置在四面體的角頂, 如第 73 圖, 則可成

二種的立體結構. 這二種的圖無論怎樣把牠旋轉總是不能互相疊合的. 好比對着鏡子, 照東西, 鏡前的成了鏡後的形狀一樣. 實際上 2-羥

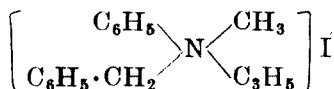


第 73 圖

丙酸確有二種化合物可得, 其化學性質及大體的物理性質相同, 祇有對於光的旋光性是兩者不同的. 一方的偏極面是左旋的, 他方是右旋的. 這樣的異構物叫做光學的異構物 (Optical isomer).

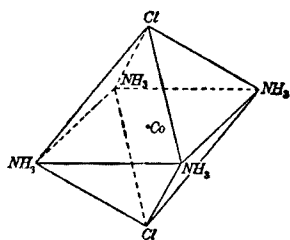
生光學異構物的化合物, 中心有碳原子, 和牠結合的原子或原子團有時四個都不相同. 這個位居中心的碳原子叫做不對稱碳原子 (Asymmetric carbon atom).

位居中心的原子, 除碳以外, 已知有氮, 鉍等. 下式就是不對稱氮原子的例.

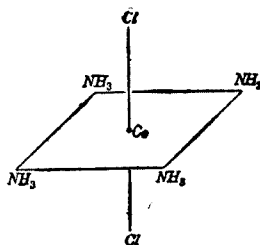


也就是 NH₄I 的氫以各種原子團取代而成的.

再就鉍來講, 則如前面所述結合 6 個原子團而形成錯基. 這可從八面體着想, Co 原子位置在中心, 6 個原子團配置在各角頂. 如第 74 圖所示, 也可記成如第 75 圖.



第 74 圖



第 75 圖

分子光譜 於氫、氮等之中放電時所發的光，觀察其光譜可見許多輝明的線。測量這些線的波長，為原子核的周圍，電子怎樣繞着而運行，即所謂原子的結構，可以從此想像出來。但是就化合物而試行這種實驗，則除許多線外，大都還有朦朧而成輝明的帶狀現出。這可解作從分子的結構而來的光譜，所以叫做**分子光譜** (Molecular spectrum)。在這方面應用吸收光譜的也是常有之事。

分子光譜在可見光線及紫外線部能現出，而在赤外線部也能現出。赤外線的光譜，其理論比了可見光線的簡單，所以研究的較多。

赤外線吸收光譜上有二種吸收帶，一是波長很大直現到 200μ 左近的，一是波長比前者遙小近於可見光線而在 1μ 以至 23μ 一帶現出的。前者是從分子的轉動能而來，所以叫做**轉動光譜** (Rotational spectrum)，後者除轉動外因為還含有原子核在分子內振動的能，所以叫做**轉動振動光譜** (Rotational vibrational spectrum)。

於是從分子的轉動能可求其轉動慣量 (Moment of inertia), 更可計算分子的大小. 其結果如下表所示:

物 質	分 子 的 直 徑	
	從 分 子 光 譜	從 氣 體 黏 度
HF	1.84×10^{-8} cm.	2.34×10^{-8} cm.
HCl	2.56×10^{-8}	2.86×10^{-8}
HBr	2.84×10^{-8}	3.16×10^{-8}
HI	3.24×10^{-8}	3.50×10^{-8}

在上表中, 因為便於比較, 所以把根據氣體分子動力論從氣體的黏度所計算得的分子直徑的值也載出來.

可見光線及紫外線部的發光或吸收帶, 結構最複雜. 除了分子轉動, 核振動外, 和從電子的振動而來的能認為也有關係. 把這種帶用精巧的儀器廓大了看, 可知是從無數的細線而成的. 研究了這種光譜, 分子變為原子時的解離熱可從此計算出來. 例如下表所示:

物 質	解 離 熱 (每一分子)	
	從 分 子 光 譜	從 熱 化 學 的 測 定
Cl ₂	56900 卡	57000 卡
Br ₂	52000	46200
I ₂	35300	34500

其他還有根據分子光譜而發見了同位元素. 例如氧有原子量 17 及 18 的, 碳有 13 的等都是從此推知. 又 2 原子的分子中, 如氫, 知有二種分子存在, 一為二個原子核在分子內的轉動方向是相同的, 一為反對的. 前者叫做鄰氫 (Ortho-hydro-

gen), 後者叫做對氫 (Parahydrogen).

再測量到液體的吸收光譜, 則知結構相似的分子, 吸收帶的位置也相似. 例如觀察到赤外線光譜的吸收帶, 在有 C—H 結合的化合物, 若為脂肪族化合物, 可說都在波長 3.4μ 左右有吸收; 若為芳香族化合物則在 3.25μ 處有吸收. 分子光譜的研究, 將來恐正有發展哩.

刺曼效應 沒有塵埃的清澄液體當着了光, 有向四方散亂的極弱的光射出. 這是因物質的分子而分散的光. 普通把強水銀燈的光當着液體, 而將從直角方向來的光觀察其光譜. 因而發見分子的結構和光譜的輝線的位置間有密切的關係. 這是 1928 年 印度 的學者 Raman 所發見的事項, 叫做刺曼效應 (Raman effect).

光的波長的逆數叫做**頻率** (Frequency). 即 1 cm. 中所有的波數. 今以頻率為 ν_1 的單色光當着某液體, 把因液體分子而散射出來的光作光譜的觀察, 則在相當於頻率為 ν_2 處有輝線現出, 這叫做刺曼線. 當着的光的能量子為 $h\nu_1$, 射出的光的能量子為 $h\nu_2$. 但 h 為普蘭克常數. 其差 $h(\nu_1 - \nu_2)$ 的能量子是為分子所吸收的, 這表示分子的能. 故 $\nu_1 - \nu_2 = \nu$ 是分子的頻率, 叫做**刺曼頻率** (Raman frequency).

前面講過從赤外線光譜中吸收帶的位置可以計算分子振動的能, 現在已知其值等於刺曼頻率. 二者都是頻率, 有 500 乃至 5000 cm.^{-1} 光景的值. 可是刺曼效應的方法, 比了分子

光譜的方法容易實驗,所以常常應用.

下表是表示液態氧,氮,氫的刺曼頻率,和分子光譜中吸收帶的頻率互相一致.

物質	當着的光的頻率 ν_1	射出的光的頻率 ν_2	刺曼頻率 $\nu_1 - \nu_2$	分子光譜吸收帶的頻率
氧	24705 cm^{-1}	23154 cm^{-1}	1554 cm^{-1}	1554 cm^{-1}
氮	24705	22371	2335	2331
氫	24705	20556	4149	4159

就有機化合物而求刺曼頻率,則知與化學結構式有密切的關係.例如在有 C—H 結合的化合物,若為脂肪族化合物,則都在刺曼頻率為 2930 cm^{-1} 的前後有線現出;若為芳香族化合物,則在 3050 cm^{-1} 的左右現出.若化作波長,則各為 3.41μ 及 3.28μ , 與前面所述脂肪族化合物及芳香族化合物的分子光譜中吸收帶的位置相一致.

又芳香族化合物,刺曼頻率大都在 1600 cm^{-1} 左右現出,這認為原因於 C=C 的雙鍵結合.乙烯為 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, 有刺曼頻率為 1620 cm^{-1} 的線,也因為有重鍵結合的緣故.又如 C≡C 的叁鍵結合的化合物,則有 1960 cm^{-1} 的線.這樣雙鍵,叁鍵地原子間的結合力愈堅固則刺曼頻率愈增.也即是原子振動的能愈增.化合物中有了 CN 基,則在 2200 cm^{-1} 左右有線現出.這種結合非常之強,或許是因為成 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的緣故.

刺曼效應這樣地研究起來,在決定分子結構上是很有力的幫助.將來這方面的研究或許能日有進步的.

