



中華學藝社
自然科學叢書

第一種

化學本論

片山正夫 著
鄭貞文 張定釗 陳之霖 譯

商務印書館發行

中華學藝社
自然科學叢書
第一種

化學本論

Ⅰ 冊

片山正夫 著
鄭貞文 張定釗 陳之霖 譯

商務印書館發行

84354

目次

下卷

第六編 普通平衡論

第二十一章 相律

- § 181. 獨立成分.....529 § 185. 一變系.....539
§ 182. 相律之證明.....531 § 186. 多變系.....541
§ 183. 不變系.....534 § 187. 平衡之分類.....542
§ 184. 臨界點之測定.....536 第二十一章 要領.....543

第二十二章 二成分系之平衡

- § 188. 一液相與不變固相.....545 § 194. 一液相與可變氣相... 566
§ 189. 鹽類結晶與蒸氣壓.....548 § 195. 分餾..... 571
§ 190. 冰晶.....550 § 196. 二種液相..... 574
§ 191. 含水結晶之熔點.....552 § 197. 相互溶解度與溫度...577
§ 192. 熱分析與共熔點.....557 § 198. 生固溶體之情形..... 579
§ 193. 高熔點.....562 第二十二章 要領..... 582

第二十三章 三成分系之平衡

- § 199. 一液相與不變固相.....586 § 201. 鞣鉀鎂礬.....592
§ 200. 複鹽之生成.....589 § 202. 硫酸鉀硫酸鎂及水...595

- § 203. 三角坐標598 § 205. 三液之相互溶解度.....603
 § 204. 三角坐標與直角坐
 標.....601 第二十三章 要領 608

第七編 速度論

第二十四章 均一系之反應速度

- § 206. 化學反應之速度.....611 § 211. 反應次數之決定.....628
 § 207. 一次反應614 § 212. 溫度與反應速度.....630
 § 208. 蔗糖之轉化 617 § 213. 間質與反應速度.....633
 § 209. 觸媒作用.....319 第二十四章 要領 635
 § 210. 多次反應.....623

第二十五章 不均一系之反應速度

- § 214. 擴散之速度.....638 § 219. 不均一系之接觸
 用.....652
 § 215. 固體溶解之速度.....642 § 220. 固體觸媒之應用.....654
 § 216. 結晶生成之速度.....646 第二十五章 要領 656
 § 217. 氣體之燃燒.....647
 § 218. 爆發 651

第二十六章 反應速度之計算

- § 221. 二次反應.....659 § 223. 可逆反應.....666
 § 222. 三次反應.....662 § 224. 連續反應.....669

§ 225. 副反應.....675	§ 227. 感應反應.....682
§ 226. 自觸反應.....677	第二十六章 要領 683

第八編 界面化學

第二十七章 界面之平衡及運動

§ 228. 界面能.....689	§ 233. 吸着之平衡.....711
§ 229. 界面張力.....692	§ 234. 黏滯性.....718
§ 230. 分子界面能.....696	§ 235. Stokes 定律.....721
§ 231. 滴粒之半徑及蒸氣 壓.....701	§ 236. 不均一系之黏滯性.....722
§ 232. 吸着及界面張力.....706	第二十七章 要領..... 723

第二十八章 分散系

§ 237. 分散系及其分類.....728	§ 242. 分散系之分離法.....745
§ 238. 超顯微鏡.....730	§ 243. 壁膜平衡.....748
§ 239. 布朗氏運動.....735	§ 244. 分散質之吸着.....751
§ 240. 分散質之擴散與重 力.....738	§ 245. 界面電現象.....754
§ 241. Avogadro 定律之 擴張.....743	§ 246. 動面電位差.....756
	第二十八章 要領..... 760

第二十九章 膠狀液

§ 247. 膠體之分類.....764	§ 248. 疏水膠狀液之生成.....766
----------------------	-------------------------

- § 249. 疏水膠體與電解質……770 § 252. 膠狀液之毛管現象……781
 § 250. 膠體與其他膠體 ……… 773 § 253. 膠體觸媒及酵素……782
 § 251. 親水膠體及膠凝體 ………777 第二十九章 要領……… 785

第九編 電化學

第三十章 濃差電池

- § 254. 電池及電極………789 § 258. 液相電位差………805
 § 255. 功與電動勢………794 § 259. 濃差電池式之應用……808
 § 256. 電極濃差電池………797 第三十章 要領……… 810
 § 257. 離子濃差電池………801

第三十一章 電溶壓

- § 260. 金屬之電溶壓……… 813 § 264. 標準電位差………827
 § 261. 丹聶爾型電池……… 815 § 265. 單極電位差………832
 § 262. 氣體電池……… 819 第三十一章 要領……… 835
 § 263. 氧化及還元………823

第三十二章 熱量與電動勢

- § 266. Gibbs-Helmholtz § 269. 氫氧電池………849
 之式……… 839 § 270. 燃料電池………853
 § 267. 濃差電池及臨界電 § 271. 熱電池………855
 池……… 843 第三十二章 要領……… 858
 § 268. 平衡常數與電動勢………847

第三十三章 極化及電分解

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| § 272. 電解壓.....861 | § 276. 電解中濃度及電阻 |
| § 273. 剩餘電流及去極作
用.....864 | 之變化.....872 |
| § 274. 氣體之過量電壓.....866 | § 277. 陽離子之分離..... 874 |
| § 275. 金屬之鈍態.....869 | § 278. 蓄電池.....377 |
| | 第三十三章 要領..... 882 |

第十編 輻射化學

第三十四章 輻射及量子

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| § 279. 輻射.....885 | § 283. 光電子及臨界電位...896 |
| § 280. 熱輻射之第一律.....888 | § 284. Planck 之式..... 900 |
| § 281. 熱輻射之第二律.....891 | § 285. 固體及氣體之比熱...906 |
| § 282. Wien 之定律.....893 | 第三十四章 要領.....912 |

第三十五章 原子之輻射

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| § 286. 光譜.....916 | § 292. 小固體之X-射線的
研究.....948 |
| § 287. 光子及波動力學.....920 | § 293. X-射線及原子構造 952 |
| § 288. Bohr 之說..... 925 | 第三十五章 要領.....959 |
| § 289. 諸量子數.....931 | |
| § 290. X-射線.....940 | |
| § 291. 結晶之構造及X-射
線波長.....943 | |

第三十六章 光化學

- § 294. 光化學之概觀……………964 § 300. 可逆的光化學反應…988
 § 295. 輻射線之吸收……………969 § 301. 照相用光化學反應… 993
 § 296. 化合物之色……………971 § 302. 化學的發光及螢光…996
 § 297. 帶狀光譜……………975 第三十六章 要領……………1000
 § 298. 光化學的吸收……………980
 § 299. 不可逆的光化學反應……………983

第十一編 化學性質論

第三十七章 化學構造

- § 303. 原子價…………… 1005 § 306. 原子之陰電性………… 1018
 § 304. 分原子價與副原子價…………… 1009 § 307. 分子內之電變位… 1024
 § 305. 原子之陽電性…………… 1014 § 308. 立體異性體…………… 1029
 第三十七章 要領……………1034

第三十八章 化學量論

- § 309. 化學量論之意義………… 1037 § 315. 自然旋光與磁旋光 1062
 § 310. 化合熱…………… 1039 § 316. 傳導度與解離常數…………… 1066
 § 311. 分子折射…………… 1042 第三十八章 要領……………1069
 § 312. 離子之大度…………… 1048 西文索引……………1073
 § 313. 分子之狀態…………… 1052
 § 314. 沸點與熔點…………… 1058

下 卷

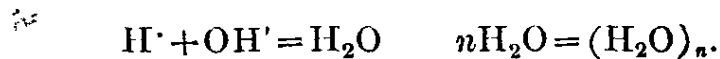
第六編 普遍平衡論

第二十一章 相律

§ 181. 獨立成分 以上各章曾敘化學平衡之種種情形，常以質量作用之定律為基礎而論之矣。然質量作用之定律可以適用者比較的有限，即在理想氣體或稀薄溶相之時始能正確應用。又對於與稀薄溶液同有熱力學性質之理想溶相分子率之關係可以簡單處理一事已於 § 127 等述之。然實際上能適合此條件之濃溶液不多。此編除却一切特別之假定就普遍的之化學平衡論之。

化學變化者相之變化也，換言之，組成相之成分之比變化，因此而其性質亦變，故非先就種種成分間之關係察之不可。

今就液體之水之相察之，其中成為成分而存在之化學種——即種類相異之分子有 H_2O , $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $(\text{H}_2\text{O})_n$ 等四種。其中實際上能起如下之變化。



此二式左側之濃度與右側之濃度之間，應有一定之關係自不待言。如假定質量作用之定律可以適用時則如下：

$$\{\text{H}\cdot\} \times \{\text{OH}\cdot\} = K_1 \times \{\text{H}_2\text{O}\}. \quad (a)$$

$$\{(\text{H}_2\text{O})_n\} = K_2 \times \{(\text{H}_2\text{O})\}^n. \quad (b)$$

又兩種離子常有同當量存在故有如下之關係。

$$\{H'\} = \{OH'\}. \quad (c)$$

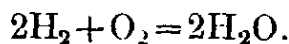
由此觀之就四種成分而言，各濃度之間，由 a, b, c 之三個關係結合之。故其中如有一濃度一定，則其他濃度可由上述三式之關係定之，即四成分之中，可以獨立變化之成分有一而已。

今就某相論之，以 p 表其中所含之化學種之數，以 q 表其間實際上能保平衡之化學變化之數，由當量之關係所生濃度之制限之數以 s 表時，則對於 p 個之化學種有 $(q+s)$ 個之關係。故相當於

$$p - (q+s) = n \dots\dots\dots (I)$$

之化學種，獨立而可變。稱 n 為獨立成分 (Independent Component) 之數。

對於此事第一應注意者，為僅就實際所起化學的變化而論。例如水中有氫及氧溶解之時，此二氣體之間可生如下之變化。



然實際上在普通之溫度可視為不進行，故此相中水、氫、氧三種俱可任意而變，即獨立成分有三個是也。如實際上氫氧之化合進行至達於平衡為止時，則相當於上述之化學式當更生一個之平衡關係在各濃度之間生一制限。故獨立成分之數為二。

對於由當量所生之關係亦須注意。例如就一部分解離之碘化氫之氣相察之化學種為 H_2, I_2, HI 三種。今自始取純粹之碘化氫加熱而解離時則氫與碘常以同當量而存在。故於濃度之平衡式之外亦有由當

量所生之制限。即此時對於三成分有二個之制限，獨立成分有一而已。如初時取若干量之氫及若干量之氧加熱一部分生碘化氫而達於平衡時，平衡式固當然可以成立但無關於當量之制限。故此時對於三成分僅有一制限而獨立成分數為二。與此相同將氯化銨加熱而生氮及氯化氫時，獨立成分為一。然如氯化氫或氮之過量可由他方面加入時，則獨立成分為二。

不均勻系之獨立成分數，可將各成分視為氣相而取出定之即可。例如在碳酸鈣之解離有 CaCO_3 , CaO , CO_2 之三成分。在氣相之中此等之化學平衡成立而生一制限；就氣相中各蒸氣而論當量之關係不成立故此外別無制限。即獨立成分數為 $3-1=2$ 。

獨立成分僅限於其數有一定而已，無論取何化學種皆可任意視為獨立成分。例如就水之液相而論則 H_2O , H^+ , OH^- , $(\text{H}_2\text{O})_n$ 之中無論以何者為獨立成分俱可。然為表普通全相之組成便利之故採取 H_2O 。又例如稀硫酸之溶相獨立成分之數，有二甚明，而此相之中有 H_2O , H^+ , OH^- , H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} 等種。又在濃厚之硫酸 SO_3 亦存在。此等之中固可任取其二但為表示普通全相之組成以 H_2O 及 H_2SO_4 或 H_2O 及 SO_3 為採取。

§ 182. 相律之證明 今設有由 r 個之相所成之不均勻系，此等之相，各含 n 個之獨立成分，試就其中之某一相察之此相之溫度 (T)，壓 (p) 及各獨立成分之濃度 (C_1, C_2, \dots, C_n) 之間有一定之溫度存在，固不待言。此關係實際上可由何種數式普遍的表之則不可知下舉之式特

示其爲一定之函數而已。

$$F_1(C_1, C_2, C_3, \dots, C_{n-1}, C_n, p, T) = 0.$$

其他一相亦有次式之關係。

$$f(C'_1, C'_2, C'_3, \dots, C'_{n-1}, C'_n, p', T') = 0.$$

此二相如欲保其平衡之狀態，則溫度與壓力當互相等甚明。

$$T = T', \quad p = p'.$$

又第二相中 C'_1, C'_2, \dots 等之濃度，當由第一相 C_1, C_2, \dots 等之值及 p, T 之值而定甚明。例如由某組成之液相所發蒸氣之組成，由溫度壓力及液相之組成而定。換言之 C'_1, C'_2, \dots 等可以 C_1, C_2, \dots, p, T 之函數表之。故上舉

$$f(C'_1, C'_2, C'_3, \dots, C'_{n-1}, C'_n, p', T') = 0.$$

之式可以第一相之諸濃度壓力及溫度爲變數之他函數改書之如下：

$$F_2(C_1, C_2, C_3, \dots, C_{n-1}, C_n, p, T) = 0$$

如此，就各相而論得 F_1, F_2, \dots, F_r 之 r 個方程式。故支配此系之變數爲獨立變數 n 個及溫度壓力二者共爲 $(n+2)$ 個。今對於此等得 r 個之關係故 $(n+2-r)$ 個之值如定，則此等變數一切之值亦定。換言之， $(n+2-r)$ 個之量可以任意選擇。由此涵義故稱此數爲自由度 (Degree of Freedom) 以 B 表之則如下：

$$B = n + 2 - r \quad \dots \dots \dots (II)$$

又如以化學種之數 p 爲基礎着想則由 (I) 式得關係如下：

$$B = p - (q + s) + 2 - r \dots\dots\dots(III)$$

自由度 種數 反應數 當量關係數 相數

 獨立成分數

此說明所用 F, f 等之函數實際上多不能知其數式，然吾人不過假定其能存在而已，故不論其式之形，實際上能知與否與上述證明毫無關係。又在上之證明一切獨立成分，假定其皆含於一切之相之中。理論上所假定無毫妨害。例如在食鹽溶液之蒸氣相於水蒸氣之外，得視為尚有極微量之食鹽成爲蒸氣，而存在與溶液內之食鹽保其平衡。與此同理食鹽溶液結冰所生之冰中，亦可視為有實驗上不能認知之微量之食鹽混存其中。設否定此種假定，而假定某相之中全不含有某獨立成分對於相律之證明，亦無影響。其理由如下：在前述之證明假定第二相之內缺乏與 C'_1 相當之成分時則式如下：

$$f'(C'_2, C'_3, C'_4, \dots\dots\dots C'_{n-1}, C'_n, p', T') = 0.$$

此式之諸量亦當爲第一相之諸濃度、溫度、壓之函數，故可改書之如下：

$$F'_2(C_1, C_2, C_3, \dots\dots\dots C_{n-1}, C_n, p, T) = 0.$$

故最初所取之第一相，如爲含有一切之獨立成分之相。例如選氣相時則全體之證明毫無變化。

又於上之說明，將重力、界面張力等之影響，置諸想像之外。前在 § 2 曾經說明受重力作用之氣體，由其部分而密度不同，不能視為均勻之一相。又將壓力 p 視為一定之想像，亦與事實不能適合。其他外力作用之時亦同，故如前所述就稱爲相之觀點處理之時，此等之外力可以不顧。

上所證明自由度及成分數之關係，稱為相律 (Phase Rule)。此律初由季布茲 (Willard Gibbs) 氏於 1874-1878 年，在美國康梯卡州 學會 (Connecticut Academy) 之報告中發表，因氏之議論過於抽象難解，而此刊物又不著名，故至稍後其真價值，始為世所公認。尤以由羅濟逢 (B. Roozeboom) 氏等之唱導，而後相律對於為普遍的化學平衡之分類及研究之指針始居最重要之位置。季布茲 氏以用恆壓自由能 Z 為主而證明相律。即多相系達平衡之時，各相間之化合力當為零，而全化合力可分於各成分固有之部分，稱為化學勢 (Chemical Potential) 就各相之成分而言，當示此值相等。此節所用之證明法與此不同，以平易為主而述之。此處所假定一相之濃度能由他相而定一事，即在季布茲 氏之化學勢相等相當。

§ 183. 不變系 依相律所示，某不均勻系之自由度為獨立成分之數 (n) 及相數 (r) 之差，而加二者，故相之數較獨立成分之數，多二個時，則如下：

$$n + 2 - r = 0.$$

即自由度為零。換言之，吾人無一個任意可選之量，此均勻系之一切條件自然一定。例如 H_2O 一獨立成分，成為冰、水、水蒸氣之三相共存之時，即在結冰點時，其溫度壓及各相之密度等皆定。故溫度稍昇則冰全消失稍降則水全消失。又就水溶於食鹽之時論之，獨立成分有二，此時溶液、冰、水蒸氣之共存點即結冰點，由食鹽之濃度而變。然將濃厚之溶液冷之，冰、食鹽結晶 ($NaCl \cdot 2H_2O$)，溶液及水蒸氣共存之時相

數有四較多於獨立成分有二。此點之濃度、壓等全有一定，稱為冰晶點 (Cryohydrate Point)。此點與冰及食鹽相混所得之最低溫度相當，約為攝氏 -22° 。如上二例自由度為零之不均勻系稱為不變系 (Nonvariant System)，其點稱為臨界點 (Transition Point)。由此點任移於何方向若干之相全部消失而皆變於他相故有此名。

相之數較獨立變數之數多有二個以上而共存之事，為不可能甚明。此時如計算自由度則成為負數，其意係示任何一相應歸消失。例如就硫黃而言，普通所知之形為斜方硫、單斜硫、液硫及蒸氣是也。此中三種共存之點為臨界點四者不能同時共存。縱一時有共存之事然亦為變化正在進行之狀態而非穩定之平衡。

實際上臨界點多於空氣存在之處而實測之，例如冰之熔解點或硫黃之臨界點皆於普通一氣壓之空氣存在時測定。本來真正之不變系為氣相，僅含有由固相液相所生之蒸氣之時，故於空氣存在之際不表示真之臨界點。對於固體之熔點已於 § 157 述之曾說明其差甚小，硫黃之轉移亦然。通常空氣存在之時，全系之成分數所增之數與其中所含化學種之數相等。然實際上空氣中之諸成分以一定之比而存在，故獨立成分可視為一，又空氣溶解於液相之時，雖各成分之比可變，但其溶解度在甚小之範圍內，其影響可以不計。故因空氣之存在，一面增一獨立成分，同時將壓力定為一氣壓。即由溫度壓力及諸濃度所成之獨立變數之內將壓為不變而增其他之一變數，故就全體而言獨立變數之個數不變，自由度之關係仍舊成立。通常某不變系有難溶於氣相以外之相之

他氣體以恆壓而存在時，亦可視為不變系。但此系之溫度與無此氣體時稍異，其差甚小，與熔點之時相同，在由轉移而容積之變化較小之系可以不計。

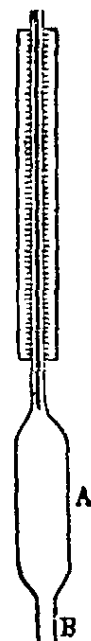
就一系而言能成立多數之不變系。硫黃如 § 160 所述成三個之穩定之不變系及一個準穩定之不變系。如知不變系——即臨界點之位置時，則系之變化大體之模樣可明，故臨界點之測定為相律之應用上最重要之方法之一。

§ 184. 臨界點之測定 對於臨界點之測定，最普通所用之方法即所謂溫度計法 (Thermometric method) 是也。此為此系由外部被冷或被熱時測定溫度與時間之關係之法。其中最簡單者為液體之凝固點即熔點之測定是也。今將某液體置於一定之裝置之內，將外部之溫度保持凝固點以下之時，其初稍急冷凝，達凝固點則至全成固態為止示一定之溫度。即此時如有長時間不變溫度之點，則其溫度示有一不變系而與臨界點相當。雖自外使冷而溫度仍為一定者，以由轉移而發熱故也。如此發熱量甚大而轉移之變化亦速時，則溫度長保不變其值，示正確之臨界點。又發熱量少而轉移遲緩之時，則保持一定溫度之時間亦短，不易測定，較於正當之值常為稍低。

變化之系自外加熱之時而溫度仍一定者，亦示臨界點之存在也。依此法所得之值常較正當之溫度稍高，即由轉移所吸收之熱不充分故也。此法較普通冷卻法為不精密。精密之測定由冷卻及加熱兩法，求適當之平均值，而為臨界溫度。通常溫度計法不論低溫度與高溫度皆

可應用，其例曾於 § 192 述之。但適用此法須轉移之速度大而臨界熱不小。

測定臨界點亦可應用所謂膨脹計法 (Dilatometric method), 第八十三圖示此目的所用之裝置 此種之膨脹計僅可視為大溫度計而已。其初由下端 B 口盛入固體而閉此口，次由細管減壓驅出空氣用溶解此固體較少之液體使之吸收，將如此所盛之裝置入於恆溫器之中而緩變其溫度。同時其中所盛物質之容積，由附於管部之劃度測之。全系如無轉移，則容積與溫度幾成直線，從規則的而變化。但在臨界點則容積急增或減少。如此視容積急變之溫度，可知臨界點。即用此法亦與溫度計法相同冷卻之際所得之溫度較



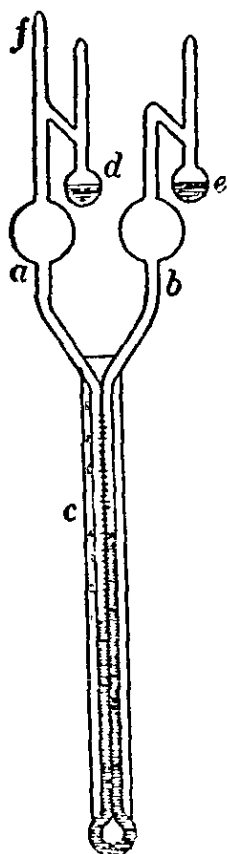
第八十三圖

低，加熱之際較高。又適用此法當限於轉移甚速，且容積之變化在可測之程度之系固不待言。又此法在高溫度行時常有許多之困難。

即在轉移不甚速之系，如膨脹計，照下述用法亦能得精密之結果。例如測硫黃時，將兩種之結晶相混而置於膨脹計，其上盛松節油及二硫化碳之混合液。此液略能溶解硫黃而助其轉移，盛於 $95^{\circ}.1$ 之浴中熱之，則其容積漸減，即示其由單斜系移於斜方系。然在 $96^{\circ}.1$ 則容積漸增而起與前相反之變化。其中在 $95^{\circ}.6$ 幾於不見容積之變化，此點稱為臨界溫度。此時直接之轉移甚緩而臨界熱亦小，故溫度計法不能適用，但由上法，則能測臨界點。

欲測臨界點理論上最正當之方法為化合力之測定。蓋在臨界點諸

相保其平衡，其間之化合力當等於零。然其前後則不能無化合力，否則無一相消失而成他相之理。測定化合力之第一法為蒸氣壓之測定是也。



第八十四圖

如 § 172 之終所述以 π_1, π_2 為相互可變之二凝相之蒸氣壓時，則親和力與 $RT \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}$ 相等。故測兩相之蒸氣壓與溫度之關係，而求其兩壓一致之點即為臨界點。

測定蒸氣壓所用之裝置之一例，如第八十四圖所示為布累麥(Bremer)及夫勞因(Frowein)⁽¹⁾ 兩氏所創製，C 部為附有劃度之曲管狀之壓力計，中盛蒸氣壓極小之液體。今欲測某含水結晶之水蒸氣壓將此結晶及少量之飽和溶液盛於 e 球而封其口，又盛強硫酸於 d 球將全裝置橫置移曲管 c 之液於 a 或 b 部全體由 f 口減壓除去空氣而後封 f 口。次將裝置直立如本圖所示，由曲管中之液將全體分為兩部。a, d, f 部之水蒸氣為硫酸所吸收而成真空，

故由 c 部之劃度所測之壓，即為 e 部之物質之蒸氣壓。此裝置可全部置於恆溫器中，故可於種種溫度而行測定。又於此裝置之中如盛 e 部與 d 部可以互變之物質，則直接僅能測定此兩系之蒸氣壓之差。

溶解度之測定，亦與蒸氣壓相同，可用以知化合力之有無。第八十五圖為適合此目的之裝置之一，係古德斯密氏所創製。盛可溶解之物質

(1) Z. phys. Chem., 1 (1887), 5; 17 (1895) 52.

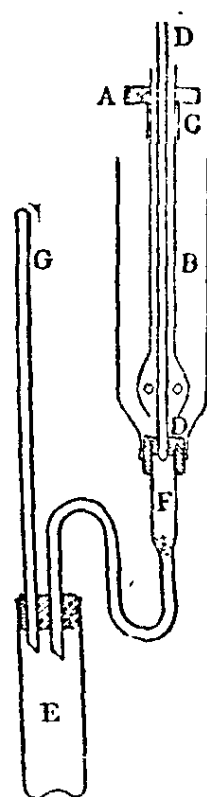
與溶媒於上面玻璃器將 B 迴轉而攪拌之。俟至十分飽和舉起 D 棒而開下口由 G 用唧筒將飽和液引入於秤量器 E。以棉 F 塞於途中，以防結晶流入於 E。在 E 器中秤液之全量，更由蒸發乾涸而和溶質之量。此裝置亦可全部置於恆溫器之中而實驗之。

化合力又可由測定含有互變相之電池之電動勢知之，其例詳第三十二章。此等方法之外光學的性质亦可用以測定臨界點。

§ 185. 一變系 相之數較獨立成分之數多一個之時如下：

$$n + 2 - r = 1.$$

即自由度為一，就此系而言有一量任意可變。



第八十五圖

例如水與水蒸氣之平衡以一獨立成分而成二相。此時如給與溫度則二相共存之壓力，即蒸氣壓一定而各相之密度亦定。反之如給與壓力或一相之密度時一切之條件亦定。又在食鹽溶液之結冰點以二獨立成分而有三相共存。此時溶液之濃度、結冰之溫度、壓力等之中如結與其一則其他之值亦因之而定。如此自由度為一之不均勻系稱為一變系 (Monovariant System)。又此種之平衡稱為完全平衡 (Complete Equilibrium)，即在一定之溫度，則壓力與濃度完全皆為平衡是也。

今有一變系於氣相之外在恆壓之下如另有不相混之其他氣體存在時，亦為一變系，其關係與前節不變系所述者相同。例如一定濃度之食

鹽溶液於一氣壓之空氣存在之際，其結冰點亦為一定，只由液之濃度可變而已。但真正之一變系結冰點之數值少異，在多數之情形，其差可以不計。又真正之一變系其壓可由溫度而變，然在上例則壓力常有一定。

在一度系唯一之變數定時，則一切之條件皆定。故在恆溫則不能變其壓力，在恆壓亦不能變其溫度。通常一變系之變化每就全容積一定之下而變其溫度或壓力，或於斷熱之下，而變其溫度或壓力着想。對於此種變化依 § 108 所述之勒沙特利爾原則可以知其變化之方向。即在恆容，溫度上昇時所起之變化如於恆容斷熱時發生，則其系之溫度當從降下之方向，即此時生吸熱變化是也。例如食鹽溶液之冰點上昇，則生吸熱變化——即冰熔解而水蒸發。故溶液成為稀薄而蒸氣壓亦增。溫度之變化即因空氣之存在而成為恆壓時亦為自由，且如溫度一定，則其他皆定，故在一變系以溫度為獨立變數而察之最為便利。

在一變系之研究最重要之方面為蒸氣相中之蒸氣壓及溶液中之濃度由溫度生如何變化之關係是也。其實驗法已於臨界點之測定所加之說明而得知其大體。此等間之關係皆如 § 117 所述由克勞修司·克拉佩朗兩氏之式定之。此式之證明在液相與蒸氣壓之平衡時已如前述此即一變系最簡單者之例是也。而且在其證明對於兩相之狀性式不含何等之假定，曾加注意，故此式不論任何一變系均可適用。固態及蒸氣，與固態及液態之平衡，可以應用前已說明之矣。即在溶液如以滲透壓代普通之壓力，則亦可適用。滲透壓不論其從氣體律與否，此式皆為正當，茲再將此式記之如下，而與以普遍的意義。

$$\frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2} = \frac{Q}{T(V_a - V_b)} \dots\dots\dots (IV)$$

此式由分子容 V_b 之系移於分子容 V_a 之系時，於恒壓吸收熱量 Q ，而表絕對溫度及壓或滲透壓之關係。

§ 186. 多變系 相之數與獨立成分之數相等時自由度為二，蓋因有二量可以任意選擇故也。如此之不均勻系稱為二變系 (Divariant System)，又相較獨立成分之數少一個時，自由度為三，稱為三變系 (Trivariant System)，準此得四變系五變系等。例如水為由一獨立成分所成之一相，然溫度及壓力或溫度及密度等非給與任何二量則此相之狀態不定，即二變系是也。又在如此之一獨立成分之系無二變系以上之自由度甚明。又例如食鹽溶液與水蒸氣所成之不均勻系為二成分二相，此時溶液之濃度及溫度或溫度及蒸氣壓如給與其中任何二量，則一切之條件一定亦二變系是也。又就祇有食鹽水一相察之溫度、濃度、壓或密度、溫度、壓等任意定其中之三量則一切之條件亦定，即三變系是也。由此觀之在二獨立成分之系無三變系以上之自由度。通常相之數常為一以上，故無較獨立成分數多一以上之自由度之系。

有二以上之自由度之系稱為多變系。又對於完全平衡稱為不完全平衡 (Incomplete Equilibrium)。例如溫度縱徑給與，尚有壓、濃度等可以變化之平衡。

就多變系而言諸量變化之關係，亦由勒沙特利爾氏之原則而定。但在多變系非充分察變化之條件則易混雜。次就二變系對於壓力之影響

舉一二之例如下：過氧化氮之氣相爲一獨立成分一相之二變系，在恒溫時加壓力所生之變化如於恒溫恒容而發生時，則當向使壓力減少之方向而進行，即分子數減而解離逆行。次就二氧化碳之水溶液與氣相而論，則二獨立成分之二相是也。此時在恒溫因壓增而起之變化，亦應從減少氣相中之分子數之方向而進行，即碳酸氣更多入於液中而溶解。其次如食鹽之水溶液與氣相亦同爲二變系。此時如於恒溫而增壓則非起與前同樣之變化不可。然氣相中可變濃度之物質一即食鹽蒸氣幾於全無故不見與前例相當之變化，即外觀上與一變系相同。

§ 187. 平衡之分類 不均勻系之平衡由獨立成分之數可以分類，即其數爲一之系稱爲一成分系，爲二者稱爲二成分系。又由相之態種爲固態乎液態乎抑氣態乎之區別亦得分類。

今就一成分系而論將其平衡依自由度及態種而分類之則如下：此表中 S 表固態、L 表液態、G 表氣態。

自由度	態 種			}
2	S	L	G	
1	S_1, S_2	$S, L.$ (L_1, L_2)	$S, G.$ $L, G.$	} 15 個,
0	$S_1, S_2, S_3.$ $(L_1, L_2, S.)$	$S_1, S_2, L.$ $(L_1, L_2, L_3.)$	$S_1, S_2, G.$ $(L_1, L_2, G.)$	
	$S, L, G.$			

此等總計有十五種類大概已見前述。其中 (L_1, L_2) 等記於括弧內

者，對於同一成分假定有二種之液相然，而互難溶解之二種液體由同一成分而生之事在實驗上幾不曾見故可略之。又在一成分系之二變系只為氣體液體等，對於溫度壓力密度等之關係一即為狀性式之處理是已。對於一變系以下之例舉之如下：

態種	例
S_1, S_2	二種之硫黃。
S, L	固體之熔解。
S, G	固體之昇華。
L, G	液體之氣化。
S_1, S_2, S_3	二種結晶體及無定形固體。
S_1, S_2, L	二種硫黃及液狀硫黃。
S_1, S_2, G	二種硫黃及硫黃蒸氣。
S, L, G	真之熔解點。

對於二成分系照前述分立則生二十四種類。成分之數愈增則平衡之種類亦愈多，不能一一記載。在質量作用成立之範圍已於第十九章不均勻系統說明之矣。其結果本與相律一致固不待言。由此所述為不關於質量作用之定律成立與否，能由相律而知之事項，其中以二成分系及三成分系為主，四成分系以上略之。又在不特別注意之例，記為成分之時係指獨立成分之意。

第二十一章 要領

以 p 表某相所含之成分數， q 表實際上所生化學變化之數，以 s 表

由當量之關係所生之制限數時獨立成分之數如下：

$$p - (q + s) = n \quad \S 181 (I)$$

某化學系由 r 個之相所成，其中有 n 個之獨立成分時，此系之自由度 B 如下：

$$F = n + 2 - r = p - (q + s) + 2 - r \quad \S 182 (II) (III)$$

稱為季布茲之相律不論各相中含有各成分與否，此定律皆為正當，但重力及其他外力一切可以不計，溫度與壓力可視為全系均勻。

相數較多於獨立成分之數有二之時稱為不變系。如此之平衡唯於有一定之溫度壓及濃度時成立，此點亦稱為臨界點。在一不變系之中如有其他中性氣體混存而為恒壓時仍為不變系。轉移之測定對於相律之研究甚為重要測定之法，用膨脹計法、蒸氣壓法、溶解度法、動電力法等。

相數較多於獨立成分之數為一之時，稱為一變系，又稱完全平衡。此系之平衡視溫度為獨立變數最為便利。他量依溫度而變之方向由勒沙特利爾之原則甚明。又克勞修司·克拉佩朗兩氏之式為應用甚廣之數式之一。即分子容 V_b 之系變為分子容 V_a 之系時，如每一克分子吸收 Q 之熱量則絕對溫度與壓力之間有如下之關係。

$$\frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2} = \frac{Q}{T(V_a - V_b)} \quad \S 185 (IV)$$

自由度之數為二以上之系稱為多變系或稱不完全平衡。此時勒沙特利爾之原則亦可選相當之條件而適用之。

多相系之平衡又可由獨立成分之數及態種而分類之。通常相律對於多相平衡之系統的分類研究為最良之指針。

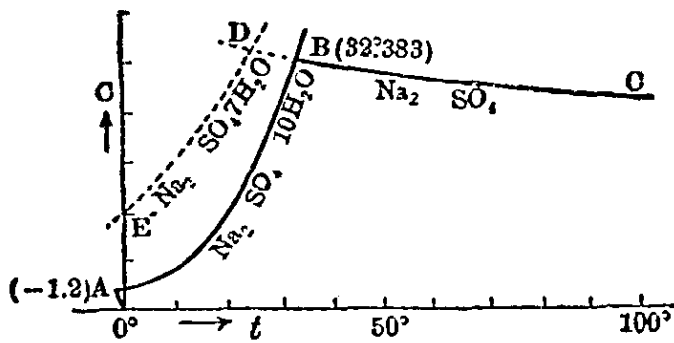
第二十二章 二成分系之平衡

§ 188. 一液相與不變固相 就二成分系而論最普通者，爲有一液相可以成爲溶液，而變其組成而與此保持平衡之固相則有一定之組成者是也。如由鹽類之溶液生鹽類之結晶，或冰卽其例也。此等固相成爲組成可變之固溶體時例如由苯及一硫二烯五圓之混合液生兩者相混之結晶等當暫置諸度外由後述之。

與溶液保持平衡之氣相通常可以變其組成，然此組成之變化無考慮之必要者亦多。例如由鹽類之水溶液所生之蒸氣亦可視爲全由水蒸氣所成。又如錫與鉛相混之熔解物之蒸氣雖兩者能含有種種之比例，但其蒸氣壓甚小，吾人不能由實驗的而研究其組成。又臨界點與溶解度等之測定多不能在其系自己之蒸氣壓之下行之，以在一氣壓之下行之最爲普通。但卽於自己之蒸氣壓之下實驗與在一氣壓之下實驗由自由度之點察之均爲相同曾於 § 183 說明之矣。

氣相因有前述之關係，故其組成之變化可置度外，茲就一液相與不變固相之平衡舉其最著名之例。先就硫酸鈉溶液而分出其結晶時察之兩者共存之濃度卽爲飽和濃度，由溫度而異。此等數值大略可以下圖表示。第八十六圖於橫軸表攝氏溫度以縱軸表對於水百克之硫酸鈉之克數，

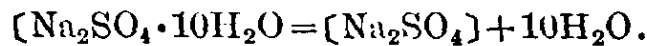
其普通之結晶有 $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 之組成。此物之溶解度與溫度之關係，在圖上可以 AB 線表之。由此線之傾斜知其溶解度隨溫度之



第 八 十 六 圖

上升而增加。依勒沙特利爾之原則吸熱之變化隨溫度上升而進行，故溶解如不為吸熱變化則不當如上所述隨溫度之上升而溶解度亦增。

$[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 之結晶熱至 32.383 則熔解，在此點 100 克之水約溶解 50 克之之硫酸鈉，即每硫酸鈉一摩爾約為水 15.8 摩爾之濃度。故 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 在熔點不即成液體一部分分解如下：



此時由所分解之水而成飽和溶液，而生液相故於此點有 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 與 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 此飽和溶液三相。然因為二成分故如在自己蒸氣之下，則成四相而為不變系，即在一氣壓之空氣中亦同，為不變系。故此點之溫度至其中任一相消失為止，皆為一定，故能精密測定而得如上所舉之數值，其精密之程度至可用以檢驗溫度計之正否。但上數字為用氫溫度計於一氣壓測定之值。自己蒸氣之下之臨界點則當稍異。

即就無水結晶之硫酸鈉而言其溶解度亦本由溫度而變。在第八十六圖所示之範圍如 BC 線所示溫度上升則溶解度略減。由此觀之，硫酸鈉溶解於水時則發微熱。將 AB 線及 CB 線延長至 B 點以外之點線而察之在高於 B 點之溫度 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 之溶解度大於 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 故在此溫度如有二種之結晶與溶液共存則 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 之結晶

全溶而 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 應結晶而出，即硫酸鈉較為穩定。由相同之推論在 B 點以下之溫度 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 較為穩定。即 B 點為決定硫酸鈉成為無水結晶抑含有十分子之結晶水而分出之臨界點。

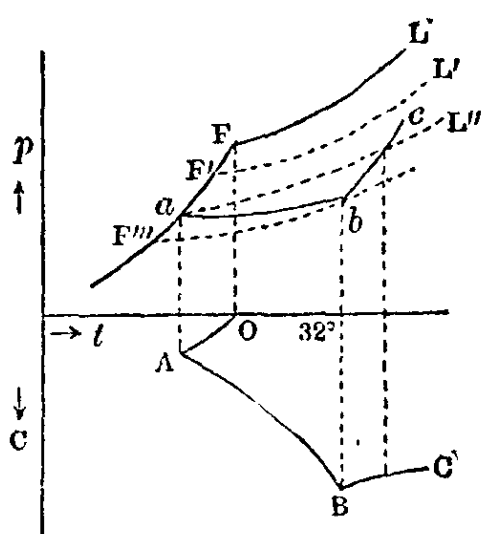
結晶之真正穩定之平衡可由 AB, BC 二線表之。與 CB 線之延長部 BD 相當之溶解度，實驗上可以測定。此種溶液對於 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 而言，為達所謂過飽和之程度，由攪拌或投入結晶種子急速生多量 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 之結晶。又如將此過飽和之溶液注意，而冷卻之則能分 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 之結晶，此結晶之溶解度及溫度之關係，可以圖中 DE 之點線表之。依圖觀之，此結晶之飽和溶液就 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 而言則為過飽和。無論在何溫度如有 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 之結晶存在則 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 消滅而當變成如上之結晶。

如將硫酸鈉之稀薄溶液冷卻之最先分出之結晶為冰。在此系冰可視為以硫酸鹽為溶媒之飽和溶液，此種溶液之結冰點及濃度之關係，亦可入於溶解度之圖中，可以第八十六圖之 OA 線表之。溶液極稀薄時結冰點之降下可與濃度為比例圖中近 O 之部分幾成直線。冰被溶解而入於溶液時，吸收熱量故冰之溶解度隨溫度昇則應增降則應減。然冰之溶解度增加云者在溶液自身則成稀薄，減少則濃厚。故 OA 線與 OB 線雖同示吸熱變化之狀態但其傾斜則互相反。通常一成分增加云者即他成分減少，以上之見解可以應用於其他之例。

A 點在 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 及冰之溶解度線中，故在此點有結晶、冰、及溶液三相。故在自己之蒸氣或一氣壓之下為不變系。此點為攝氏

-1°.2 於硫酸鈉溶液之存在所可得之最低溫度。此點之濃度對於 100 克之水約有硫酸鈉 4 克。此點表示在此以下溶相全部消滅僅餘固相之臨界點此時所分出之鹽類及水之混合物稱為冰晶 (Cryohydrate)。

§ 189. 鹽類結晶與蒸氣壓 今就硫酸鈉與水之平衡, 在自己之蒸氣壓之下而起時察之。第八十七圖上半示溫度與蒸氣壓之關係。純粹之



第八十七圖

水之蒸氣壓以 FL 線表之, 冰之蒸氣壓以 FF''' 線表之, 故 F 與水之結冰點即零度相當。其次 $F'L'$, aL'' , $F'''b$ 各表某濃度之溶液之蒸氣壓其線愈在下方則蒸氣壓之降下愈多, 液愈濃厚。又 F' , F''' 等各與溶液之結冰點相當。

其次 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 之結晶、飽和溶液、蒸氣三相為一變系, 故對於所與之溫度各有一定之蒸氣壓此蒸氣

壓以 ab 表之。溫度愈昇則溶液愈厚, 故 ab 線之傾斜較 aL'' 線等為緩, 溫度上昇應更傾於濃厚之液之方向。今於 a 點設有 FF''' , aL'' , ab 三線相交 FF''' 表冰與蒸氣、 aL'' 表溶液與蒸氣、 ab 表結晶、溶液與蒸氣之平衡, 故在 a 點冰、結晶、溶液、蒸氣四相保其平衡即成不變系而為冰晶點。此點之濃度依 aL'' 線之濃度而定。

其次硫酸鈉之結晶、飽和溶液及其蒸氣亦成一變系。此蒸氣壓與溫度之關係以 lc 線表之。此線較 $F'L'$ 線等成稍急之傾斜, 溫度上昇, 則

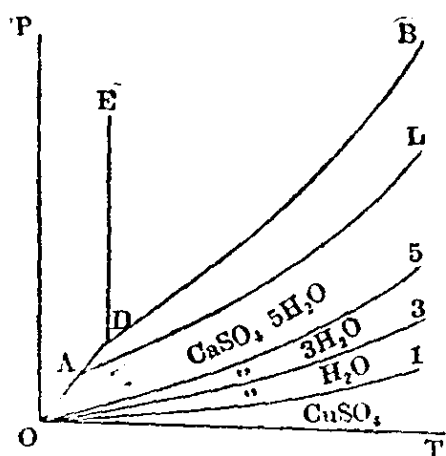
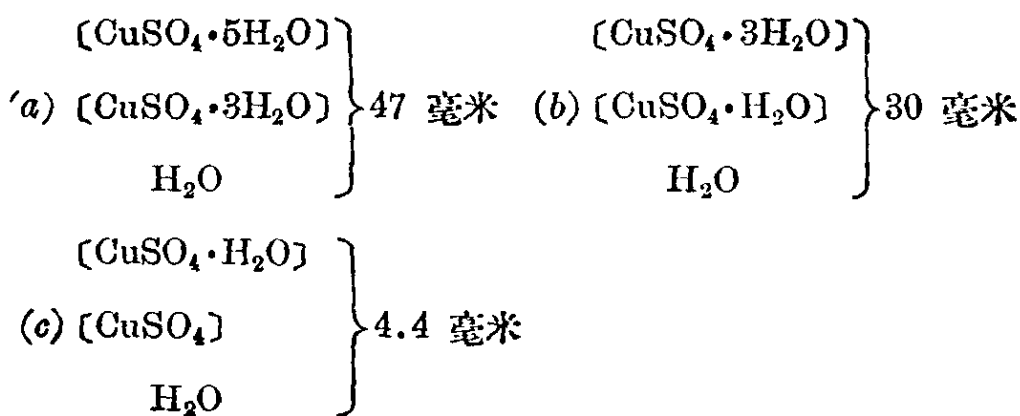
溶液應傾於稀薄之方向。如 ab , bc , $F''b$ 三線切於 b 點時則在此點 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, 溶液與蒸氣四相成爲不變系, 即與攝氏 $32^\circ.383$ 之臨界點相當。此點之濃度由 $F''b$ 線定之。

第八十七圖之下半將溶解度向下方而劃度之圖, 先由 F 點下垂線與橫軸相交之點 O 與攝氏零度相當。又鹽之濃度爲零甚明。次由 a 點下垂線於橫軸以下劃與此相當之濃度, 稱爲 A 點。此點與第八十六圖之 A 點同義亦示冰晶點。又由 b 點下垂線於橫軸以下劃相當之濃度時則得 B 點此亦與第八十六圖之 B 相同, 亦爲臨界點。而 ab 線之投影 AB 線表 $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 之溶解度之變化。與此相同 bc 線之投影爲 BC 線, 表硫酸鈉之溶解度對於溫度之變化。

如此所得第八十七圖之下半爲第八十六圖逆觀之物。第八十六圖可於一氣壓時實驗得之。第八十七圖可視爲在自己之蒸氣壓下所得之物雖有差異, 實際上各點之溫度及濃度之值幾於相同。

某鹽類含水而結晶之時, 則有水蒸氣壓, 然此系由二成分而成, 故無三個之相不成爲一變系。即於一定之溫度欲使其有一定之蒸氣壓於其結晶及蒸氣之外, 必須更有一相共存。僅言在某溫度某結晶之蒸氣壓則無意義已於 § 165 之終注意及之。例於就硫酸銅而言, 取五水硫酸銅 $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 之結晶, 於攝氏 50° 實驗之約呈水銀 47 毫米之水蒸氣壓, 使之脫水則至三水硫酸銅 $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 之組成爲止蒸氣壓幾於一定, 而後急減爲 30 毫米, 以下又一定至達一水硫酸銅 $[\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 之組成始急減爲 4.4 毫米, 至無水爲止, 其值一定。以上之情形

相之種類如下



第 八 十 八 圖

今於五水硫酸銅之結晶更加以水使生飽和溶液之液相，則蒸氣壓當隨之而變，就種種溫度，將此關係示之如八十八圖。

圖中 O1 線示 (c) 系之蒸氣壓依溫度而變化之關係。又 O3, O5 線與 (b) 系, (a) 系相當。又 AL 線示五水硫酸銅之結晶及溶液與蒸氣之平衡。OD, DB 線

各示冰及水之蒸氣壓。今於 50° 之點豎立垂線，其與各線所交之點即示前述各壓力。此值依結晶之變化不連續而變甚明。

通常結晶由與其他之固相共存或與其飽和溶液共存，而蒸氣壓不同。在上述硫酸鈉之例常就結晶與飽和溶液共存時之蒸氣壓論之。

§ 190. 冰晶 將鹽類之水溶液冷卻之際如溶液稀薄則冰先結晶而出，如溶液濃厚則析出鹽類之結晶。在兩種固相之溶解度之曲線相

交之點於此二種固相之外生含有溶液與蒸氣四相所成之不變系。此時所生之混合固相稱爲冰晶或含冰體。今取相當於此點之濃度之溶液冷却之到冰晶點爲止均爲液狀，至此溫度則冰與鹽類同時結晶，液至全部凝結爲止，其組成不變。即冰晶雖爲混合物，但其組成非一定不可。然此關係，唯在與冰晶點相當之一定溫度可以成立，故由 § 8 知其爲非純物質之化合物甚明。

鹽類之溶解度愈大，則其結晶析出愈難甚明。故與冰同時分出鹽類之際，亦以鹽類之溶解度愈大者，溶液當愈濃厚，但溶液愈濃厚，則析冰之溫度即結冰點降下。然冰晶點即爲結冰點同時爲析出結晶之點故冰晶點亦以鹽類之溶解度愈大者愈低。例如硫酸鈉在低溫度之溶解度不甚大，故其冰晶點在攝氏零度以下僅爲 $1^{\circ}.2$ 但對於極易溶解之鹽類冰晶點甚低。次就此種最普通之物舉之。

名 稱	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
冰晶點(攝氏)	-55°	$-33^{\circ}.6$	$-21^{\circ}.6$
對於水100克無水鹽之克數	42.5	26.	28.9

此種鹽類可用以作寒劑 (Freezing Mixture) 普通所用者爲食鹽。今將零度之冰及普通溫度之食鹽相混，僅由熱之交換，使溫度達於平均故當然在零度以上。然同時如有僅少之水分存在，則食鹽溶解而成液相，因在一氣壓之下以二成分系而成三相，故爲不變系。此系之溫度非降至其臨界點即冰晶點不可，故食鹽及冰漸次入於液相而成食鹽水，此時將熱吸收溫度益降。然在三相共存之範圍內終應降至冰晶點爲止。

然如液相愈增至冰或食鹽之中有任一相消滅，則相數減一而成一變系，故其溫度不必一定，不能達於最低溫度之冰晶點。如自初所用冰及食鹽之比，即選與冰晶點之濃度相當時，則幾至於全部俱為液相二種之固相，俱當殘存。即此比在理論上對於欲得寒劑最為適當。其值如上所述每水 100 克食鹽為 28.9 克，以溶液百分率表之，則為 23.6%。

實際上如不充分攪拌，則難保均勻之溫度，即一部縱達於冰晶點他部分生固相消滅之狀態，對於冷却殊不利益，且所用裝置務須使外部之熱不入，則為有利。又如全為固相則熱之交換遲緩，故初時加少量之水使溫度降下迅速。但如加多量之水則固相有消滅之虞，反不利益，且液相如多，則食鹽沈降而冰浮游，而妨礙其互相接觸，故液相過多之時，以除去一部分為便。

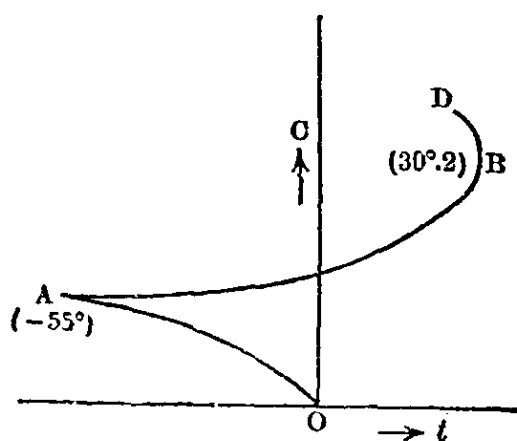
又食鹽在普通之溫度生氯化鈉〔NaCl〕之結晶其臨界點為攝氏 -3° 以下則生二水氯化鈉〔NaCl·2H₂O〕之結晶。

§ 191. 含水結晶之熔點 含有結晶水之結晶有即以其組成而熔

解者，試舉氯化鈣為例而說明之。

氯化鈣之諸結晶中在常溫時穩定者為六水氯化鈣〔CaCl₂·6H₂O〕其溶解度之關係稍為複雜。

此物之溶解度 C 與溫度 t 之關係如第八十九圖所示。圖中 OA 線補示結冰點與濃度之關係。A 點



第 八 十 九 圖

與冰晶點相當爲攝氏 -55° 。溫度漸昇，則溶解度漸增。下表示溶解度及此固相與飽和溶液共存時之蒸氣壓。

溫度(t)	對於水百毫米 CaCl ₂ 之量(C)	對於CaCl ₂ 1摩爾 之水之摩爾數	蒸氣壓(水銀毫米)
-55	42.5	14.5	—
-25	50.0	12.3	—
-10	55.0	11.2	—
0	59.5	10.37	1.94
10	65.0	9.49	3.46
20	74.5	8.28	5.62
25	82.0	7.52	6.70
28.5	90.5	6.81	7.02
29.5	95.5	6.46	6.91
30.2	102.7	6.00	6.70
29.6	109.0	5.70	5.83
29.2	112.8	5.41	5.67

低溫度溶液中氯化鈣(CaCl₂)之濃度小於結晶中氯化鈣[CaCl₂]之濃度，但達於 $30^{\circ}.2$ 時則飽和溶液之濃度與結晶之濃度相同。觀表中第三行之數字知在 $30^{\circ}.2$ 飽和溶液中之氯化鈣(CaCl₂)每一摩爾含有六摩爾之水。此點即上圖中之 B 點是也。此飽和溶液如更脫水，在 B 點以下之溫度亦能與六水氯化鈣 [CaCl₂·6H₂O] 之結晶保其平衡。即 $30^{\circ}.2$ 與 $29^{\circ}.2$ 之間對於同一之結晶有二種之飽和溶液。其中之一爲

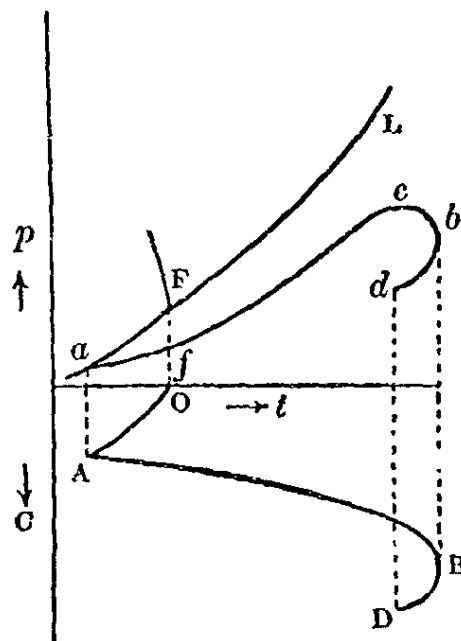
水分較多於結晶之液相,其他爲水分較少之液相。

以上之關係初觀似甚奇妙,但如下思之則易理解。在 $30^{\circ}.2$ 結晶與液相有同一組成,故此點可視爲六水氯化鈣之融點。如將此物質視爲一溶媒而論之則無論固態之氯化鈣或液態之水其結晶點均應降下。然如溶解固態之氯化鈣則成爲水分較少於結晶之液相。此液相與溶媒之結晶 $[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 保持平衡之溫度較低於 $30^{\circ}.2$ 爲當然之理。與此相同,如將水溶解則得水分較多於結晶之液相。由此分出六水氯化鈣之結晶之溫度亦當較 $30^{\circ}.2$ 爲低。

又作如下之想像亦可。六水氯化鈣之結晶入於液相時吸收熱量,故其溶解度隨溫度愈昇而愈增。然如溶解此結晶於水分較多於結晶之液相時,則液中固態氯化鈣之比增加,而水之比減少。又如溶解於水分較少之液相時則液中固態氯化鈣之比減少而水之比增加。故在第八十九圖中依 B 點之上下,而溶解度之線其傾斜當互成反對。恰如水之溶解度雖隨溫度之上升而增加,然而結冰點之線 OA,則與 AB 成反對之傾斜有同一之理。通常溶解度之曲線,其彎曲之情形如第八十九圖之 ABD 所示之時,其頂點爲結晶與液相同組成之點。卽在此點固相不變其組成融解而成液相。就氯化鐵之例而論亦有數點如此皆示相當於鹽與水之某種化合物之組成。

次就六水氯化鈣 $[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 之蒸氣壓論之如第九十圖之上半示前表所載蒸氣壓與溫度之關係。其中 aF, FL 各表冰其水之蒸氣壓, af 線補表所未載之零度以下之蒸氣壓。 $febd$ 表零度以上蒸氣壓之

關係。因欲明瞭表彎曲之情形故圖略欠正確。依前表第四行之數字蒸氣壓於 $29^{\circ}.5$ 達最大之值。此點在圖中為 e 點。其次自 $29^{\circ}.5$ 到 $30^{\circ}.2$ 為止溫度愈昇，則蒸氣壓愈減即圖中 eb 之部分是也。更進一步結晶與水分較少之液相共存時之蒸氣壓隨溫度之上升而增加，在圖中以 bd 表之。其次於第九圖之下半劃濃度，而將上之曲線投影時則得 $OABD$ 線。即將第八十九圖從逆向觀之。在 $30^{\circ}.2$ 與 $29^{\circ}.2$ 之間



第九十圖

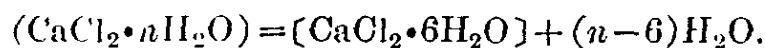
有二液相故結晶之固相隨其與某一液相共存而蒸氣壓亦異。即此時對於同一溫度有二種之蒸氣壓。故如僅言六水氯化鈣之蒸氣則無意義，如不指定共存之其他一相則蒸氣亦不能定為一良好之例。

蒸氣壓之關係如上所述，所以如此複雜之故，可由 § 185 之克勞修司·克拉佩朗之式知之。

$$\frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2} = \frac{Q}{T(V_a - V_b)} \dots \dots \dots (I)$$

今在此處所想像之變化， T 本為正號， $(V_a - V_b)$ 示容積由蒸發而增加，亦為正號。故壓由溫度而變之比一依 Q 之符號而定。此 Q 為由液相將水蒸發並生結晶時所吸收之熱量。今如溶液有 $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之

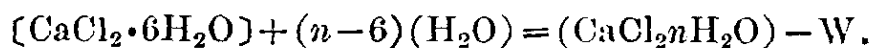
組成時則其變化可以表之如下：



在此式所想像之水蒸氣之量爲不定，故可換算爲一克分子之水蒸氣而後適用 (I) 式。然就熱化學式言之則如下：

$$\frac{1}{n-6}(\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{n-6}[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O} - Q.$$

此熱量可分如下而論之。今如以 W 表一克分子之六水氯化鈣，入於液相時所吸收之熱量則如次：



$$\therefore \frac{1}{n-6}[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + (\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{n-6}(\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{n-6}W.$$

其次如以 L 表水一摩爾之蒸發熱時則得下式：

$$(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O} - L.$$

由此二式之差可得次式：

$$\frac{1}{n-6}(\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{n-6}[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O} - \left(L - \frac{1}{n-6}W\right).$$

$$\therefore Q = L - \frac{1}{n-6}W.$$

如 L 大於 $\left(\frac{1}{n-6}W\right)$ 時則 Q 爲正號。故由 (I) 式蒸氣依溫度而變之比亦爲正號。此與第九十圖 ae 之部分相當。如 L 小於 $\left(\frac{1}{n-6}W\right)$ 時則 Q 爲負號，隨溫度愈增而蒸氣壓反減，此即 eb 之部分是也。而在 e 點 L 與 $\left(\frac{1}{n-6}W\right)$ 相等甚明。其次如 $n < 6$ 時即液相中之水分少於六水

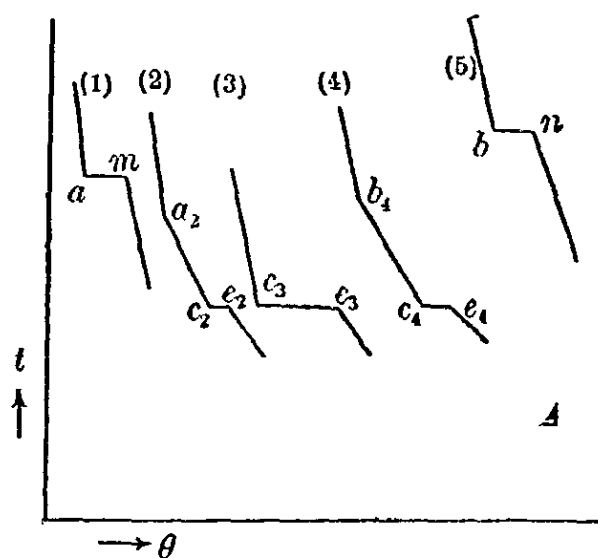
氯化鈣之固相時則 $\left(-\frac{1}{n-6}W\right)$ 爲正號，故 Q 亦爲正號。故此時如溫度增加則蒸氣壓亦增，此即相當於 bd 線之部分是也。而在 B 點 $n=6$ 縱溫度僅有微少之差，而蒸氣壓之變化，亦甚激劇。即在此點蒸氣壓之線或垂直於溫度軸或生急劇之彎曲。

§ 192. 熱分析與共融點 一可變溶相與不變固相之平衡，最普通之例，如鹽類與其水溶液之關係，已如前述。此外此種之例尙多，尤以金屬之合金爲良好之例，其研究在實用上亦甚重要。二種金屬之合金普通在攝氏數百度以上之高溫度融解而成液相，但在如此之高溫度欲測容積或濾過而加分析等之操作均甚困難，故用溫度計測溫度變化之狀況，由此而測臨界點或計算相之組成爲最簡便，而且有用之方法。此方法稱爲熱分析 (Thermal Analysis) 試說明如下：

某系在一定條件之下，自然冷卻或加熱之時，在其臨界點至一相全滅爲止能保一定之溫度，已於 § 184 述之。今取 A 金屬置於一定之裝置內而融解之自然放冷則至其凝點即融點爲止，冷卻甚速。但到此點則暫一定之溫度至全凝固而復迅速降冷。

第九十一圖取溫度 (t) 於縱軸，時間 (θ) 於橫軸，而示兩者之關係。如此所得之曲線稱爲冷卻線 (Cooling Curve)。其中 (1) 表上述僅有 A 金屬熔解時之狀態，即最初由高溫度出發在僅少時間之內溫度降下甚多而成傾斜急劇之線，至 α 點溫度幾於一定，而達於 m 點由此傾斜復急。其次有少量之他金屬 B 溶解於 A 置於同一裝置，而放冷時，其情形表示如 (2)。此時其初冷卻略與 (1) 平行。然通常溶液之冰點較溶

媒之冰點下降，故上述之合金凝固時，如純粹之 A 結晶則其溫度當稍低 a_m 線此點以 a_2 表之。因 A 開始結晶故所餘之液相 B 之成分愈濃，故其冰點更降，故在 a_2 之點溫度不能一定，但因分出結晶須發熱量，故溫度降下之速度較小而略成如圖緩



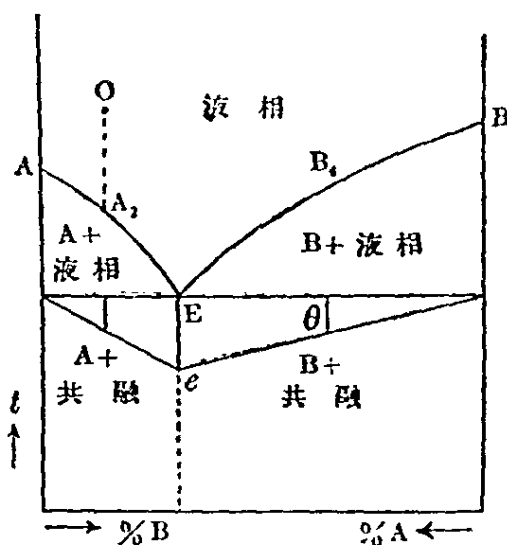
第九十一圖

慢之傾斜。循此而進液愈濃厚終至同時析出 A 與 B 之結晶之溫度則相之數為三，在一氣壓之下為不變系，而溫度一定，此部分以 e_2e_3 表之。此溫度恰與鹽類之冰晶點相同，而液相之組成亦非一定不可，此溫度稱為共熔點 (Eutectic Point)，此組成之合金，稱為共熔合金 (Eutectic Alloy)。又不限金屬，凡如此之混合物，稱為共熔混合物 (Eutectic Mixture)。冰晶為其特例自不待言。

其次將恰成共熔合金之組成之液相照前法冷却時，則至達共融點為止 A 與 B 均不成為結晶析出，及達此點兩固相始同時析出而凝固，此時全部，依此狀態而凝固故溫度成為一定之時間最長。此關係以 (3) 之 e_3e_2 表之。其次如取 B 之成分較多於共熔點之組成時，則凝固之初生純粹 B 之結晶。此點以 (4) 之 b_4 表之。由此液相愈失 B 之成分則 A 愈濃厚達共熔點則所餘之液相以一定之溫度而凝固，此即 e_4e_4 之部分

是也。最後取純粹之 B 行相同之實驗，則唯在其熔點能保一定之溫度，以(5)之 b_n 表之。此溫度比 b_4 之溫度稍高自不待言。

在鹽類之水溶液，液相之組成僅由純粹之水至某種飽和溶液之間變化而已。至於合金則自純粹 A 點至於純粹 B 點之間能連續變化者甚多，可以第九十二圖表之。此圖橫軸向右，割 B 之百分率。此時左端與純粹之 A 相當右端與純粹之 B 相當，即與向左割 A 之百分率相同。此百分率有僅表重量之比者，亦有表克分子數之百分率者。此二種之表法相異自不待言，但由一方換算而為他方則屬易事。又圖中縱軸表示溫度。



第九十二圖

今取第九十一圖所得之結果，以第九十二圖表之。先將 A 之熔點以第九十二圖之 A 點表之。將(2)之 a_2 點以 A_2 點表之，其熔點以 E 表之。 b_4 點及 b 點以 B_4 點及 B 點表之，如此則得 AEB 之曲線，又由 E 點左右引水平線，自此向下於第九十一圖之共熔點割溫度一定之時間。即與 c_3e_3 為比例而取 Ee ，與此相同於 A_2, B_1 之直下取與 c_2e_2 及 c_4e_4 為比例之長，將各線之下端連結如圖。此等時間在同一放冷之裝置，當與最後所餘共熔合金之量為比例。在左右兩端當然不生共熔合金故其長為零。在相當於共融混合物之組成，凝固時間 Ee 線最長。即如實

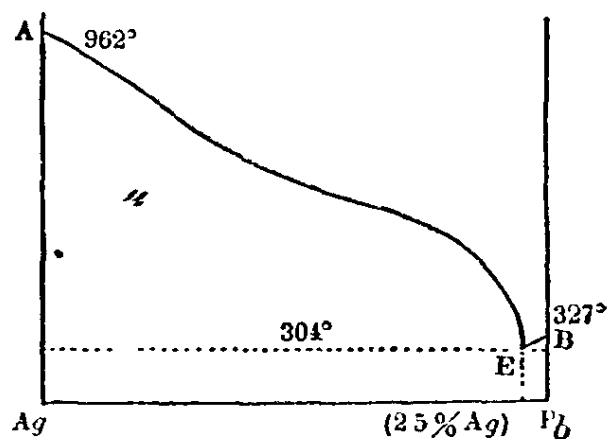
際不恰成爲相當於共熔點之合金，但其組成，亦可由下法知之。即取多數 A_2 , B_4 等之點而引屬於此等之上述時間線，而連結其下端時則得由左右斜向下方之二線。如求此二線之交點則可得 e 點。由此點之位置，可知共熔合金之組成。

如第九十二圖之圖，稱爲由 A 及 B 之系所成之熔點圖 (Melting Point Diagram)。但不記入時間線者亦不少。由此種之圖可知種種之相穩定之範圍。先就有 AEB 線之上部之溫度及組成者而言，全部熔解成爲液相。今將相當於 O 點之熔解之合金而冷却之，至達開始凝固爲止，保持一定之組成而溫度下降，即於圖溫度沿垂直之點線而下降。此垂線與 AE 線之交點以 A_2 表之，由此點析出 A 之結晶液相變其組成，終達於 E 點。更只就全體之組成察之，此組成本爲一定，故可以由 A_2 點更沿垂直線降下之點表之。故在相當於 AE 線下部之全組成及溫度爲 A 之結晶與液相共存甚明。其次液相之組成變化至 E 點而全部凝固。此時只就全體之組成論之，在 A_2 之直下，較低於 E 點之處其組成及溫度爲沿 AE 所析出之 A 之結晶與在 E 點所析出共熔合金共存之部分。與此相同，EB 線之下部爲 B 之結晶與液相共存之部分。更冷却至 E 點以下時，則 B 之結晶與共熔合金混合。共熔合金本爲 A 與 B 之混合物，故通過 E 點之水平線以下通常爲 AB 兩相共存之部分。然共熔合金凝固之時，A 與 B 同時以一定之比而生，故兩方幾於均勻而混存與徐徐所生之 A 或 B 之結晶外觀上甚異其趣。故通過 E 點之水平線以下，以分左右二部察之爲便。

檢驗凝固金屬之組成用顯微鏡之方法甚有效。欲達此目的先將金屬務使磨成平面將此面用機械的或化學的方法侵蝕之。如爲均勻之相對於試藥當一樣被其侵蝕，但如有性質不同之物，則被侵蝕之程度亦不同。如依反射光於顯微鏡下驗之，則其區別甚爲顯著。上述共熔合金與純粹金屬外觀不同即指此意。由顯微鏡的試驗法所得之結果與由熱分析所得之結果不必完全一致，雙方相需而後得充分之觀察。如上所述由熱分析及顯微鏡法等之助，而研究金屬之組織近年進步甚速成爲金屬學 (Metallography) 之一門。

共熔點在工業上亦有重要之關係。在冶金法上有所謂絞吹 (Liquation) 之方法。例如鉛中含有少量之銅欲使之純粹等，可置於特別之爐極緩使其溫度上昇，則幾爲純粹之銅先流而出而餘稍富有銅量之鉛。在此例銅與鉛所成之共熔點甚偏於鉛僅含有 0.26% 組成之銅。今假定此法可以完全行之，則第九十一圖之 (4) 可以逆行，故所能生之共熔合金即與 $e_4 e_4$ 相當之量應先流出，而其組成如前所述，幾爲純粹之鉛。

又處置含銀之鉛時有帕替孫 (Pattinson) 氏之方法。此法將含有極少量銀質之鉛熔解徐徐冷却使之結晶，而拾取之。此部分爲純粹之鉛所餘之部分含銀漸富。此系之熔點幾與第九十三圖所示



第九十三圖

者相同。相當於此圖之 EB 線中之組成之合金，如使之結晶則生鉛。但液相向 E 點而變銀漸濃厚。故適用帕替孫方法之合金以含有極少量之銀之鉛為限。如含有 2.5% 以上之銀時，則此法不能適用，又液相之中不能使銀更多於此。本來含有少量之銀之合金有銀 2.5% 以上者冷卻之，則生銀之結晶，但因其量甚少，工業上不能用之。

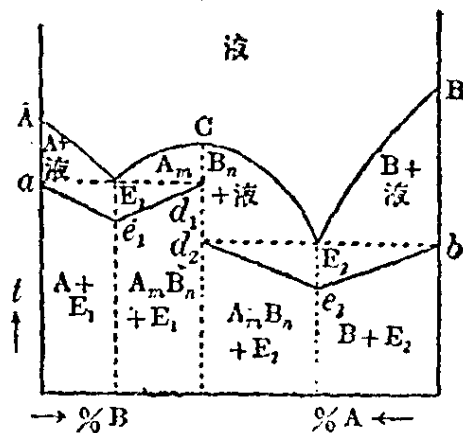
熔解金屬之合金，冷卻之使成鑄器時必分為共熔合金與其他之部分，當然成為不均勻之物，唯有共融合金之組成者幾為均勻。例如銅與銀之合金以銀 72% 之物最為均勻而易鑄，為實驗上所熟知之，事實因其與共熔合金相當之故。然實驗上作鑄器時，決不計及平衡之問題常以大速度而冷卻，故其冷卻之速度常生重大之影響。又種種之相其密度之差等為左右實際結果之重要原因。多數由外圍之下部先行凝固，故最易熔之部分即共融合金等常集於內部及上部，所謂鑄器之分凝 (Segregation) 以此現象為主。然冷卻甚速之時種種之相無分離之餘暇故幾成為均勻。例如金銀幣如使成為細棒而鑄時則大體均勻。

前在鹽類所舉如第八十六圖等之圖與見第九十二圖之一部相同，唯軸之取法不同而已。即如將第八十七圖——即硫酸鈉之圖之下半就橫向觀之，則圖中 OAB 線與第九十二圖之 AEB 為同方向之事可以理解。

§ 193. 高熔點 A 與 B 兩種金屬無論以任何比例混合，而生一定之化合物時，其融點圖之一例，如第九十四圖所示。

純粹 A 之熔點以 A 點表之如溶解少量之 B，則熔點漸次降下，而

得 AE_1 之線。超過 E 點如更加 B 時,如其混合物凝固,則生 A_mB_n 化合物之結晶,即可視為將 A 溶解於 A_mB_n 之溶媒,故 B 愈增加則熔點愈高,至相當於純粹 A_mB_n 之點而達於最高之值以 C 點表之。 E_1 點為 A 與 A_mB_n 之系所成之共熔點自不待言。其次超過 C 點如更增加 B 時可視為溶解 B



第九十四圖

於 A_mB_n 之溶媒故熔解點漸次降下。 E_2 點為 A_mB_n 與 B 之系所成之共熔點。超過此點如更增加 B 時則熔點復昇終達於純粹之 B 之熔點。

將此種情形就由 C 點之引之垂直線將全圖分為左右而察之,則左部可以分為 A 與 A_mB_n 之系,右部分為 A_mB_n 與 B 之系,故如畫熱分析之時間線之圖時,則得 ae_1d_1 及 d_2e_2b 甚明。此時雖不能作正確與 C 相當之合金而實驗之,然由時間線所成二個三角形之位置而求 d_1, d_2 之點則 C 之組成可以由此計算,而且橫軸如以原子百分率表之時,則 Cd_1d_2 之垂線可將橫軸分為 $n:m$ 簡單之比甚明。故 d_1, d_2 之點由實驗上之誤差,雖與實際稍異,亦可由此正之。

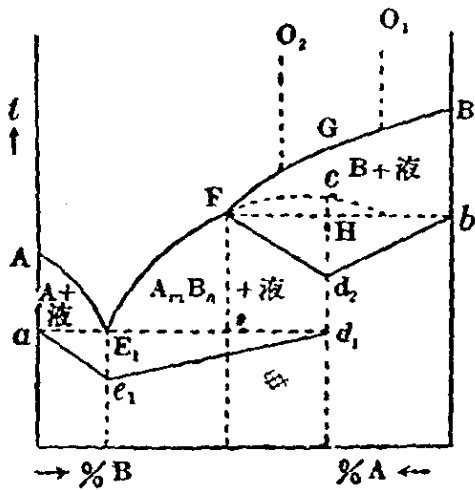
各相之穩定範圍,亦可書入於第九十四圖之中,但此時應略加注意者,為 E_1e_1 線與 E_2e_2 線之間有一固相常為 A_mB_n 化合物之結晶。又 $A+E_1$ 所表者為 A 之結晶與相當於 E_1 點之共熔混合物,即由 A 與 A_mB_n 所成者是也。 $B+E_2$ 所表者為 B 之結晶與相當於 E_2 點之共熔

混合物即由 B 與 A_mB_n 所成者是也。

共熔混合物較近傍組成之物以低溫度而熔解。反之相當於 C 點之物在近傍之組成之中有最高之熔點，此點稱為高熔點 (Dystectic Point) 此點如前所述，通常與一化合物相當。高熔點有時較高於 A 或 B 之任何熔點亦為不少之事。

又將第九十四圖就橫向觀之，則見其與第八十九圖氯化鈣之例相同。即前視為六水氯化鈣之熔點而說明之點，與此圖 A_mB_n ($m=1$, $n=6$) 之熔點 C 相當。

二成分雖生一定之化合物而不表示即以此組成而熔解之點——即高熔點時亦有之。第九十五圖所示即其例也。

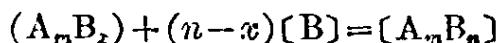


第 九 十 五 圖

此化合物之高熔點如為可測之物設以 C 點表之。即如圖所示在 F 點所含之 B 較少於 A_mB_n 。故此液相之組成如以 A_mB_n 表時，則作如下

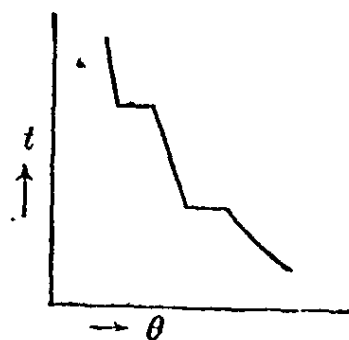
先就 B 之方面着想。今加少量之 A 於純粹之 B 所成之液相，由相當於 O_1 點之狀態而冷却之，此時沿垂直之點線而下至於切 BF 線之點而始析出 B 之結晶。液漸失 B 向 F 點變化及達此點，同時 A_mB_n 化合物結晶而出，此點 B 與 A_mB_n 及液相之者俱在一氣壓之下，故為不變系液相之濃度本為一定。相當於

之變化而結晶。



即已析出之結晶消費而生 A_mB_n 。故如 O_1 點由接近於 B 之組成出發而達 F 點爲止，所析出之 [B] 之結晶甚多。故 [B] 於 F 點與所餘之液相化合而生 A_mB_n 尚有餘剩至全部凝固爲止，溫度留於 F 點恰與其融點之情形相同。

其次將相當於 C 點直上之液相冷之，至 G 點析出 B 之結晶，液相變化而達 F 點。因全體之組成與 A_mB_n 相當，故在 F 點 [B] 之結晶與液相互相化合而作 A_mB_n ，雙方俱無過不足之理。更取含有 C 點與 F 點間之組成之液相 O_2 而冷却之，至 BF 線上生 B 而達於 F，此時在 F 點所存之 [B] 之結晶與液相全部化合而作 A_mB_n ，有不足甚明。故 $[A_mB_n]$, [B], 液相三者之中，[B] 之固相先行消滅，成爲液相與 $[A_mB_n]$ 之一變系。溫度更行變化生 A_mB_n 之結晶，液相含 B 愈少。即液相更向 E_1 點變化至此全部凝固。故由 O_2 點冷却至全部凝固爲止，在相當於 F 點及 E_1 點之二點溫度一定。其冷却中之溫度及時間之關係如第九十六圖所示。



第九十六圖

在其他部分，第九十五圖無從新說明之必要， E_1 點爲 A 與 A_mB_n 所成之共熔點 AE_1 之部分爲析出 [A] 之部分。如配置熱分析之時間線於此圖中時則成 ae_1d_1 及 Fd_2b 二種。唯在 F 與 C 間之組成，雙方之時間線相重，此

事已就 O_2 點說明之，又此時 A_mB_n 實際上雖不分析，然求 Fd_2b 三角形之頂點與 ae_1d_1 三角形底邊之右端，則易計算其組成。各相之穩定範圍不必悉行記入，但 B 與液相之範圍即 $BFIHb$ 之部分及 A_mB_n 與液相之範圍即 E_1FHD_1 之部分，沿 FIH 之線相接之處甚少與前大異其趣。

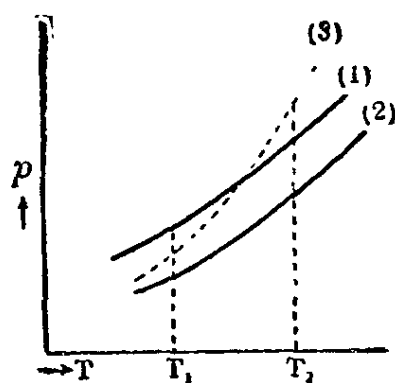
在 F 點冷却凝固時之狀態，茲已說明，故加熱而熔解之狀態，亦可自明。即此點可視為 A_mB_n 分解而成 B 與液相之點，恰與十水硫酸鈉 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) 在 $32'.38$ 一部分熔解而成爲無水之硫酸鈉 (Na_2SO_4) 及飽和溶液之時相當。此例決非罕見，即金屬之合金亦常存之。將第八十六圖及第八十七圖與第九十五圖比較，則見在硫酸鈉之例與 FGB 線相當之部分與第九十五圖成爲逆向之傾斜，此蓋因硫酸鈉溶解而發熱之故。多數之例固相入於液相時吸收熱量，其熔點線如第九十五圖所示成爲傾斜。

§ 194. 一液相與可變氣相 就一液相與不變固相論之暫置蒸氣之組成於問題之外，就由二成分所成之液相所生混合蒸氣之關係而說明之。此時氣相與液相之組成俱變，非雙方着想不可。

今設有二成分之液相與氣相共存，此時爲二變系，故如給與溫度與液相之組成，或壓與液相之組成等二變數時，則一切之條件皆定。茲先就一定之溫度而察液相之組成蒸氣壓及蒸氣之組成之間有如何之關係。

純粹液體之蒸氣壓，在溶有其他不揮發之溶質時通常降下，前於稀薄溶液章已述之矣。如此時溶質有揮發性而易發蒸氣，則全蒸氣壓不必降下。今於第九十七圖以(1)線表純粹 A 物質之蒸氣壓之曲線，如溶

有某分子率之 B 物質時, A 之蒸氣分壓與 (2) 線相當而降下, 將由此所發溶質 B 之分壓加算, 而得全體之蒸氣壓之曲線以 (3) 之點線表之。此線通常不與 (1) 線平行, 故全蒸氣壓有時小於純粹之 A 之蒸氣壓有時與之相等有時大之。又卽在同一濃度如圖所示由溫度之不同其差亦有相反之事。例



第九十七圖

如在 T_1 度溶液之蒸氣壓低, 在 T_2 度純粹溶媒之蒸氣壓小。此關係如以 B 爲溶媒 A 爲溶質而溶解時亦同。故在種種組成之溶液, 蒸氣壓之變化稍稍複雜。

在所謂理想溶液, 蒸氣壓與組成之關係易得而知。前於 § 127 對於溶液上之溶媒蒸氣壓得式如下:

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n}{N+n}, \quad \frac{p'}{p} = \frac{N}{N+n}.$$

但 p 表此溫度之純溶媒之蒸氣壓, p' 表溶液上之分壓 N 及 n 各表溶媒及溶質之克分子數, 此式如 § 127 及 § 131 所說明, 在溶液濃度變化之際熱無出入或全容積無變化時——卽在理想溶液一切可以適用。今就由 A 成分之 N_A 克分子及 B 成分之 N_B 克分子所成之理想溶液以 p_A 表 A 成分之蒸氣壓, p'_A 表溶液上 A 之分壓以 p_B 及 p'_B 各表 B 成分之此等之值以 p 表全蒸氣壓時則得關係如下:

$$p'_A = p_A \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad p'_B = p_B \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

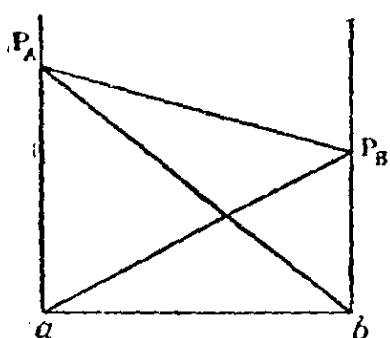
$$p = p'_A + p'_B = p_A \frac{N_A}{N_A + N_B} + p_B \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

即 p 可由各成分純粹時之蒸氣壓依分子數之配分比例計算而得之，又如以 G_A 及 G_B 表 A 及 B 之分子率時則其關係如下：

$$G_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad G_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}, \quad G_A = 1 - G_B.$$

$$\therefore p = (p_A - p_B) G_A + p_B.$$

即總壓 p 可以分子率 G_A 之直線函數表之。第九十八圖為溴丙烯



第九十八圖

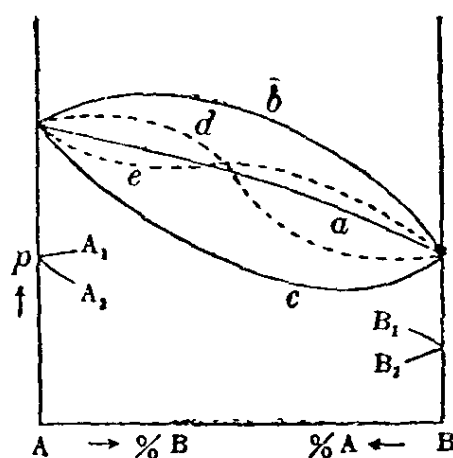
(Bromo propylene) 及溴乙烯 (Bromo ethylene) 之混合液就攝氏 $25^{\circ}.4$ 而實驗之結果。於橫軸向右方劃溴丙烯之分子百分率，於縱軸劃蒸氣壓之度數。 $p_A p_B$ 二直線表此二成分之混合液之全蒸氣壓 $p_A b$ 及 $p_B a$ 二直線各表溴乙烯及溴丙烯之蒸氣

分壓。如此簡單之關係在二成分有互相類似之化學構造又其液體不因會合而生分子數之變化時多見之。苯 (C_6H_6) 與甲苯 ($CH_3 \cdot C_6H_5$) 氯苯 ($C_6H_5 \cdot Cl$) 與溴苯 ($C_6H_5 \cdot Br$) 等有類似於此之關係。

第九十九圖示液相之組成與全蒸氣壓之普遍的關係。圖之左方 A_1 表少量 B 溶解於 A 時全壓增加之情形， A_2 表全壓減少時之情形。右方 B_1, B_2 各表以 B 為溶媒時與上相同之情形。如將此等情形組合之而聯結其中間則由 A_2 與 B_1 而成如 a 線之情形。例如在攝氏 25° 近傍苯與醋酸之混合物等如 a ，其次如將 A_1 與 B_1 組合則生如 b 線之山

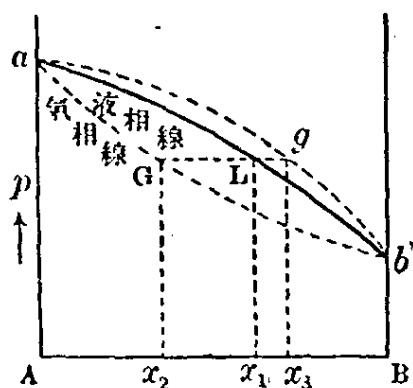
形,而示蒸氣壓有最大之值。又如將 A_2 與 B_2 組合則生如 C 線之谷形而示蒸氣壓有最小之值。吡啶 (Pyridin) 與醋酸如 c 甲苯與醋酸如 b 。第九十七圖亦與 c 線之一部相當甚明。

又在上圖之中間能並生山與谷者以 d, e 二點線示之。此種之例不多。又即同就二物質而論, 依溫度亦有能由 A_1 之型而變為 A_2 之型者故蒸氣壓之全曲線, 亦能由溫度, 而變其型自不待言。



第九十九圖

次將氣相之組成同時察之。先就最簡單之例取第九十九圖之 a 之



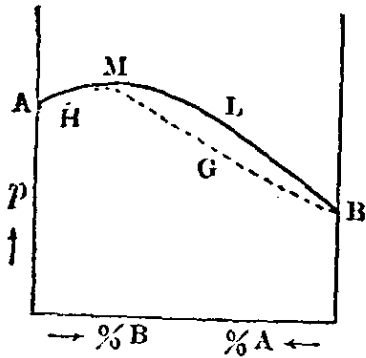
第一百圖

情形察之。在第一百圖 aLb 線表示全壓由液相之組成而變化之情形。通常某液相與保持平衡之混合蒸氣之組成當與液相之組成不同, 如將蒸氣壓由氣相之組成而變化之情形於此圖中表之, 則當得與 aLb 不同之線。因欲分別此兩種之線稱屬於液相者為液相線 (Liquid Curve)

屬於氣相者, 為氣相線 (Gas Curve)。即在此圖以橫軸有兩種意義兼表液相與氣相之組成。

次就液相線與氣相線何者應在上方論之。假如氣相線應在 agb 之

位置，今有與 x_1 之組成之液相保持平衡之氣相，其組成當與由 L 點所引之水平線即同壓線與氣相線之交點相當。此點為 x_2 ，故氣相較於液相含 B 多而含 A 少。今將此液相於此壓力之下稍加蒸發則生含 B 較富之蒸氣，故液相中之 B 減少由 L 向 a 之方向而變化。此時蒸氣壓較大於前。如有此種液體略加蒸發則其壓力自增幾於爆發的變化，而成不穩定之物。通常由勒沙特利爾之原則在穩定，而平衡之系如促其蒸發即增加其容積時非向減壓之方面變化不可。故假定之 agb 線為不合理而穩定之實際的氣相線當如 aGb 線應居於液相線之下部。縱其中一部分亦無通過 aLb 而出於其線之上甚明。



第一百零一圖

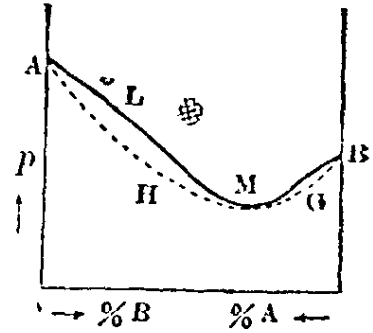
次就第九十九圖 b 之情形察之，如第一百零一圖。無論如何氣相線不出於液相線之上即在此例亦可適用甚明。

今就液相線之頂 M 點，而論如氣相線應離此而居於其下，則由 M 所引之水平線不與氣相線相觸，此事為不合理甚明。故在此點液相與氣相之組成相同，液相線與氣

相線非相觸不可，即在此點液當不變其組成而蒸餾。

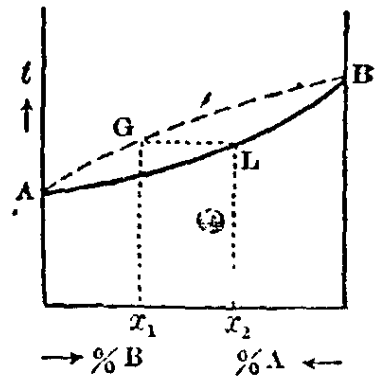
次在 A 與 M 之中間組成與第一百圖所述全同氣相線如 AHM，在 M 與 B 之間亦然，取 MGB 之位置，如將 A 與 M 之中間之組成之液而蒸發之則 B 漸減最後餘純粹之 A，與此相同，如將 M 與 B 之中間之組成之液蒸發則 B 漸增最後餘純粹之 B。

又次如第九十九圖之 c, 液相線有谷時, 氣相線亦應出其下部, 第一百零二圖 AHMGB 示此時之氣相線在 M 點液相與氣相相同。此時如由 AM 之間開始而蒸發之則液中之 A 減少由 MB 之間開始而蒸發之, 則液中之 B 減少。無論由何處開始最後均達於相當 M 點之組成。



第一百零二圖

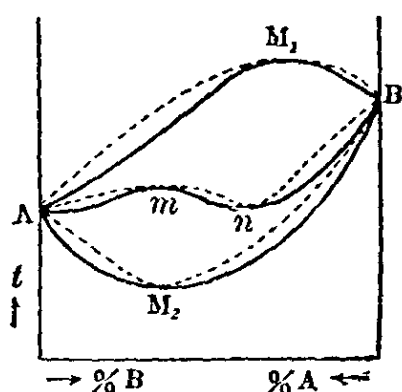
§ 195. 分餾 本節就恆壓之下, 溫度變化時氣液兩相之組成, 將作如何變化而着想。第一百零三圖與前相同, 取兩相之組成於橫軸之上, 縱軸則與前異, 表蒸氣壓達一定時之溫度即沸點是也。通常液如氣化則吸收熱量故欲使此變化進行則溫度當昇由勒沙特利爾之原則可以知之。故兩相之組成之關係, 非適合於此條件不可。由此推論之結果在圖上氣相線 AGB 非在液相線 ALB 之上部不可。第一百零三圖所示為 AB 線傾於一方之簡單之



第一百零三圖

情形。然在通常溶液, 由其全蒸氣壓大或小於溶媒之蒸氣壓而其沸點當低或高於溶媒之沸點。故由此等之組合而得種種之情形。第一百零四圖即將此等總括而表之, 無論在何種情形之下氣相線之點線皆居於液相線之實線之上部, 僅山之頂點 M_1, m 及谷之底點 M_2, n 相觸而已。此等點當然為液相與氣相之組成相等之點。

蒸餾之方法，爲在一定壓力之下，使液相蒸發是也。依此方法液相分爲相異之部分時，稱爲分餾法(Fractional Distillation)。實際上以



第一百零四圖

稍大之速度進行故非平衡之問題，其結果由使用之裝置之形狀及大小而大受影響，然分餾如以極緩之速度進行，則由平衡之關係，可知其大體之結果，分餾法之基礎在液相與氣相之組成不同，而且其差愈著則分餾愈易。圖中愈近於 A 或 B 之兩端則其差愈少，尤以兩線互相接近故分餾甚難。

例如水及乙醇之液相線，在甚近於乙醇之點，成爲極平之谷底。其近傍液相線與氣相線幾於一致，故近於純粹之醇不能由簡單之蒸餾法使之更臻純粹。

今就第一百零三圖簡單之情形論之，分餾之結果如次。即液相較氣相含 A 少而含 B 多，故常餘含 B 較富之液，而餾出含 A 較富之物。如將此方法反覆行之終可得純粹之 A 及純粹之 B。

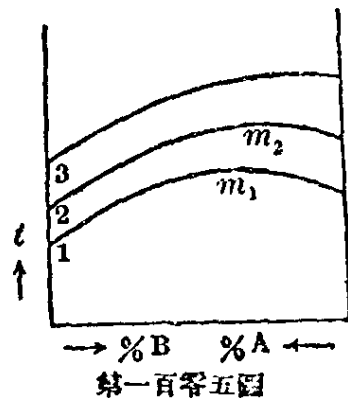
次就第一百零四圖 AM_1B 之情形察之，如先由 B 與 M_1 之中間出發，則液中 A 之成分漸增而 B 漸減。如反覆行此方法，則蒸餾而出之部分終得純粹之 B，而液中所餘之部分終達於相當於 M_1 之組成 在此點液相與氣相組成相同，故雖幾經蒸餾亦不能分離。例如將硝酸之水溶液於一氣壓之下而蒸餾之，其後所餘者爲有 $120^{\circ}.5$ 之沸點，而有一定組成即 68% 之硝酸。又如鹽酸在一氣壓之下，所餘者爲含有 20.24%

之鹽酸其沸點為 110° 。又由 A 與 M_1 之間出發，蒸餾而出之部分雖終達於純粹之 A 但其後所餘之部分，亦為與 M_1 相當之物。例如就鹽酸論，濃鹽酸生富於鹽酸之餾出物，而稀鹽酸則先富於水之餾出物，而最後所餘之部分，無論如何均為約 20% 之鹽酸。

次就第一百零四圖 AM_2B 之情形察之。此時如由 A 與 M_2 之中間出發，則生含 B 較富之餾出物，其後所餘之液終達於純粹之 A，又如由 M_2 及 B 之中間出發則所餘之部分終達於 B，無論在何種情形之下，餾出之部分達於 M_2 之組成，在再行若干次之蒸餾均不能分離。例如丙酮 ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$) 之沸點為 $56^{\circ}.4$ ，二硫化碳之沸點為 $46^{\circ}.2$ ，此等混合物之中含有 66% 之二硫化碳者有最低之沸點，其值為 $36^{\circ}.25$ 。即此比例無論在何種情形之下，均為餾出部分終極之組成。

次就第一百零四圖 $AmnB$ 之情形察之，如由 Am 之間出發，則可分為純粹之 A 與 m ，如由 n 與 B 之間出發，則可分為純粹之 B 及 n 。然如由 m 及 n 之間出發，則蒸餾而出之部分終達於 n ，其後所餘之部分終達於 m ，任再如何反覆分餾不能達 A 或 B。

以上述不變之組成而蒸餾之液相，古時曾作一種之化合物視之。但非正當甚明。蓋此相所以以一定之組成而蒸餾者，因由所與之壓，例如一氣壓之下而起故也。如壓變化則山之頂點或谷之底點之位置不同。今於第一百零五圖設以(1)表某壓之液相線，以 m_1



表山之頂點，則在他壓變化如(2)頂點之位置不在 m_1 之直上而能取如 m_2 之位置。例如就鹽酸論之，上述之關係如次：

壓(水銀厘米)	10	30	50	76	140	240
組成(HCl%)	22.9	21.8	21.1	20.24	19.4	18.1

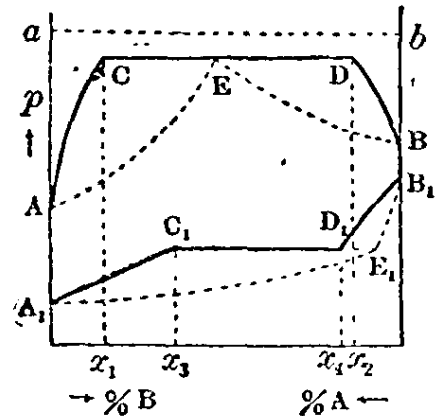
又如上圖液相線之頂點，如由壓力而變，終能達於無山頂之單傾斜之線，如(3)線然，即液相線之型亦能由壓而變。

通常蒸氣壓高者即表沸點低，蒸氣低者即表沸點高之意。故第九十九圖之 b 及 c 之情形各與第一百零四圖之 AM_2B 及 AM_1B 之情形相當，山谷相反可以豫想。此關係大體正當。然第九十九圖表恆溫時種種之壓力，第一百零四圖表恆壓時種種之溫度，故有時能變液相線之型時，上述之關係不必皆能適用。

§ 196. 二種液相 前節就 A 液相與 B 液相無論以如何之比例均可混合着想，通常二液相互之溶解度多為有限。就二成分而論，如有二液相存在，則於自己之蒸氣壓或一氣壓之下成為一變系。先就極端之例，即 A 與 B 二液幾不相混之情形言之，如水銀與水，二硫化碳與水，其好例也。此時一液體之蒸氣壓不因他液之存在而受影響，故全體之蒸氣壓僅等於各蒸氣壓之和。故全壓達於一定壓，例如一氣壓之溫度較各液體獨立存在時為低。如此之混合相能以較任何純液為低之溫度而沸騰。此關係限於二液相互之溶解度甚少時為正當。水蒸氣蒸餾 (Steam Distillation) 之方法即應用此理。例如微溶於水之苯胺 ($C_6H_5 \cdot NH_2$) 如通以水蒸氣而蒸餾之，能以此物之沸點 (184°) 及水之沸點較低

之溫度而蒸餾之。此法在處理難溶於水之有機化合物甚為便利，故常應用之。此時沸點較高之液蒸氣分壓較少，故全蒸氣中之容積之比亦甚少。然此等化合物通常有甚大之分子量，故就蒸氣中質量之比而言，則不必甚少，故由成爲液體之部分可集相當之量。

次就二液互能溶解少許之情形論之。第一百零六圖表示在恆溫時各相之組成與蒸氣壓之關係。今 B 對於 A 之溶解度設爲 $B : A = x_1 : (100 - x_1)$ ，A 對於 B 之溶解度設爲 $A : B = (100 - x_2) : x_2$ 時，則全體之組成如在此中間則液相有二，益以蒸氣則成三相而爲一變系，即就所與之溫度，非有一定之蒸氣壓與一



第一百零六圖

定之組成不可。故對於 B 之飽和 A 液所發之蒸氣與對於 A 之飽和 B 液所發之蒸氣相同。如由一液相所發之蒸氣比由他液相所發之蒸氣含 A 較富時，則 A 由前者蒸餾而入於後者，兩液之組成變化，不能保其平衡。

此時在相互之溶解度減至極少之極限，則全壓與各壓之和相等，已如前述第一百零六圖 *ab* 表之。雙方之溶解度少時，三相系之蒸氣壓當近於 *ab*，故恰成第一百零六圖 *ACDB* 之位置。即 C 點與 x_1 之組成相當，D 點與 x_2 之組成相當，此二點可以水平線聯結之。又 AC 線表 B 溶於 A 之溶液之蒸氣壓，DB 線表 A 溶於 B 之溶液之蒸氣壓，各依其組

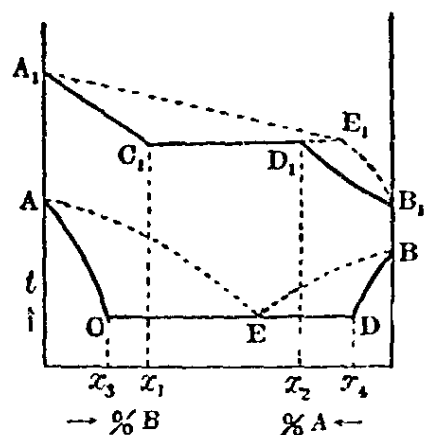
成而變化之關係。而此兩線各由 A 點 B 點向上而昇一節，由 CD 線之位置知之。今如以 AE 線爲屬於 AC 線之氣相線則本居液相線之下部，其終點當在與 C 同壓之處，即 CD 線中之一點，與此相同如以 EB 表屬於 BD 線之氣相線，則在與 CD 線相當之壓氣相之組成當有一定，故以上二氣相線當以同一之點與 CD 線相交。

如二液相互之溶解度稍大，則不必由一液溶解於他液，而全蒸氣壓上昇。第一百零六圖之下部。即表此情形之一例是也。此時如以 x_3 爲 B 對於 A 之飽和之比以 C_1 點表之，以 $(100-x_4)$ 爲 A 對於 B 之飽和之比以 D_1 點表之。如 B 溶解於 A 則全蒸氣壓增加雖相當於 $A_1 C_1$ 線而變化，但如 A 溶解於 B 則蒸氣壓反減而成 $B_1 D_1$ 。如畫屬於此二液相線之氣相線時則皆居於液相線之下部，而 $C_1 D_1$ 線非於同點相交不可。此即 $A_1 E_1$, $B_1 E_1$ 是也。在 E_1 點二氣相線決不平行，常成角度而相交。

此外由 A 點及 B 點所發之二液相線俱向下方而行，其中當有成爲三相之部分可以想像得之。然相當於此種液相線之氣相線與二液相線不能會於一點由作圖自明。故實際上無此種情形。

在恆壓之下能生二液相之系之沸點，由組成而變化之關係，無須更行說明之必要。第一百零七圖取溫度於縱軸而示其大體之關係。今相互之溶解度少時，液相線成 ACDB 之位置。二液相存在時之沸點與 CD 線相當，較 A 或 B 任何沸點均低，如水蒸氣之蒸餾即此種之例。又氣相線必在液相線之上，故取圖中點線之位置，其交點 E 表二液相共存時蒸

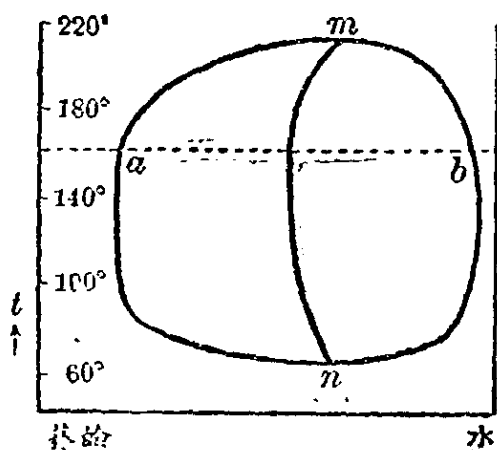
氣之組成。第一百零七圖之上方所表者為二液相之沸點，在 A 與 B 沸點中間之情形。而與此二液相線相當之二氣相線將 C_1D_1 線之延長線於 E_1 點相交。在此情形之下，與二液相共存時之氣相較，相當於 D_1 點更富於 B，即此成分中之 B 較含有最易沸騰之成分為主之液相所含者更多。



第一百零七圖

§ 197. 相互溶解度與溫度 B 液對於 A 液之溶解度及 A 液對於 B 液之溶解度俱可隨溫度而變化。今如 A, B 共逾臨界溫度因其為氣態故無論任何比例均能混合。即通常二種之液體如溫度上昇則無論以如何之比皆有混合之傾向。例如在 20° 酚對於水飽和之比為 8.24% 水對於酚為 7.76%，然如溫度上昇則相互之溶解度增加甚著達 68° 則無論任何比例均能相混，觀察此種現象則如下。即在低溫度時二液相互之比重不同，其界面亦復判然，但隨溫度上昇則二液之比重亦近界面之彎曲漸減而成平坦，終達於 68° 而消滅。又如將此溫度以上均一之液相冷卻時，至 68° 突生乳濁而分為二液相。此情形與氣體液化時之臨界現象相似故稱此溫度為溶解臨界點。

溶解度有時亦隨溫度之降下，而增加最著之例如菸鹼與水是也。第一百零八圖即示此種情形。今設相當於某溫度於水平引點線於 a, b 二點與此曲線相交時，則含水較少於 a 而較多於 b 之液為均勻之狀態而 ab



第一百零八圖

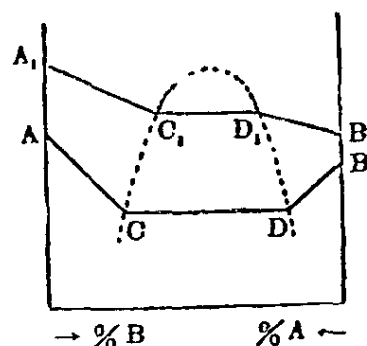
間之組成分爲二相。此 ab 間之距離隨溫度愈昇而漸減至 m 點，則二相一致，即上述之臨界點爲 210° ，又在較低於此之溫度 ab 之距離亦小，至 60° 達於下面之臨界點，即 n 點是也。此種閉口之溶解度曲線既知者尙少，此形可視最普通。但僅知曲線之上部者較爲多數，下部因一方

凝固不可得而見、又如任何比例均可相混之時，可視爲此橢圓形極小或在極上極下之處。溶解臨界點之現象即因少量之不純物，亦易受其影響，恰與氣體之臨界現象相同。故臨界溫度之測定如非就加意精製之物質行之則易致誤。

對於氣體之液化已於 § 122 述卡勒·馬泰阿斯 (Cailletot-Mathias) 之定律矣，即就二液之溶解度而言亦有類似之關係。即如在第一百零八圖將同溫度共存之兩相之組成而平均之聯結其所得之點，則幾成爲直線，圖中 mn 線之上部表之。此線在上方臨界點附近，就多數物質成爲直線而在下方之臨界點附近，則稍彎曲。又卡勒·馬泰阿斯之定律，就兩相之密度言之，今所論者，係就兩相之組成而言故其關係全不相同。

溶解度之實驗，如於自己之蒸氣壓之下行之，則即可與第一百零七圖組合而得第一百零九圖。今在某一定之壓 A ， B 相互之溶解度甚少，假定其液相線爲 $ACDB$ 而在更高之壓 A ， B 之沸點俱昇相互之溶解

度亦增，假定其液相線為 $A_1C_1D_1B_1$ 此時為將 C, C_1 , D_1 , D 諸點而聯結之，則如圖之點線所示當得相互溶解度之曲線，

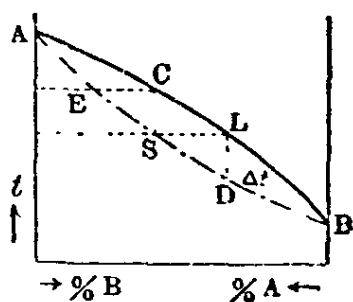


第一百零九圖

§ 198. 生固溶體之情形 在某不均勻系中所生之固相為一定之化合物時，當有不變之組成，但生固溶體之時，固相之組成亦依條件而變。

由苯與一硫二烯五圓 (C_4H_4S) 之混合液而生兩者固溶體之結晶，又由鐵及碳而生鋼鐵之主成分 Martensite (淬煉鋼 等為最普通之例。今由溶解有 B 之 A 液而生純粹之 A 結晶時，結冰點必低於 A，然固溶體析出之時，凝固點不必降下已如 § 162 所述。今就普遍的察之。

先就不論其為溶液抑為固溶體而溶解無制限之情形而言，如金與銀之例是也。第一百十圖即表此情形，取組成於橫軸在同一溫度共存



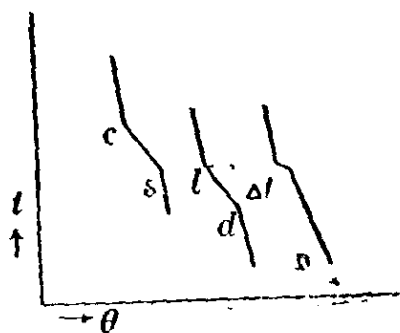
第一百十圖

之固相與液相，通常組成可不相同，故就兩方之相而言，可得不同之液相線及固相線。至其何者應居上方則可應用勒沙特利爾之原則知之。固相溶解而入液相之時，吸收熱量，故在上圖知液相線當居上方。圖中 ALB 表液相線，ASB 表固相線 (Solid Curve)。即在此

圖任何溫度液相多含有易於熔解之成分 B。今如取與 L 點相當之液使之結晶，則得與 S 相當之結晶。如更取此結晶，熔解之使再結晶時則得

組成如 E 之結晶。將此方法反覆行之終可得純粹之 A 與 B。此種方法稱爲分別結晶法 (Fractional Crystallization)。但此方法,實際上於開始分出與 S 相當之結晶時,液相方面,逐漸失 A 而變爲 LB 線之方向。故決非一次能得一定組成之結晶,恰與分餾相同。

次就生固溶體時冷却線如何而論之,今取與第一百十圖相當之 L 之液相而冷却之至 L 點之溫度開始凝固,設以第一百十一圖中之 l 點



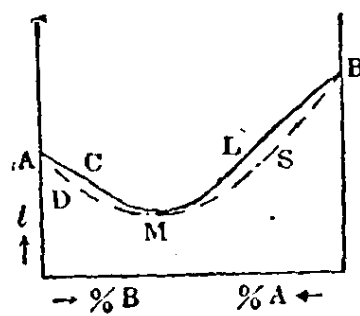
第一百十一圖

表之。自此隨結晶之析出液相變爲 LB 線之方向而凝固點降下。故不保一定之溫度唯冷却線之傾斜變成徐緩而已。至全部凝固而冷却線之傾斜復急,此點以 *d* 表之。即相當於此線之全組成之系在 *l* 之溫度以上全部液態,在 *d* 之溫度以下全部成爲固態。

故 *ld* 間之垂直距離與第一百十圖之 LD 之長相當。與此相同由 *c* 之組成得左方之冷却線。此折點 *cs* 之垂直距離與第一百十圖之 CS 之長相當。由此方法形成第一百十圖。在上說明冷却之時,此系常保其平衡,假定僅由各一種之液相及固相而成。實際上稍速冷却之時,種種之固相依次而生 *s* 或 *d* 點如第一百十一圖之右線所示不甚明瞭。

第一百十圖之例爲 B 溶解於 A 時則凝固點降下, A 溶解於 B 時則凝固點上昇。然與沸點相同亦能其他之情形。例如在金與銅之例就原子百分率而言含有 4% 之金時熔解點最低且非普通之共融點而爲生固溶體之例,如第一百十二圖所示者是也。任在何種情形之下,液相線均

居於固相線之上。圖中 ACLB 爲液相線，ADSB 爲固相線兩線當於谷底之點 M 處相熔容易可以證明。即在此點液相與固相之組成相同，且因結晶而液之組成不變。但其與共熔點相異之處如下：在共熔點液雖不變其組成而凝固，但所生之固相實由二相所成。然在上述之情形，則全凝固爲均勻之一相。在熱分析則此組成表示一

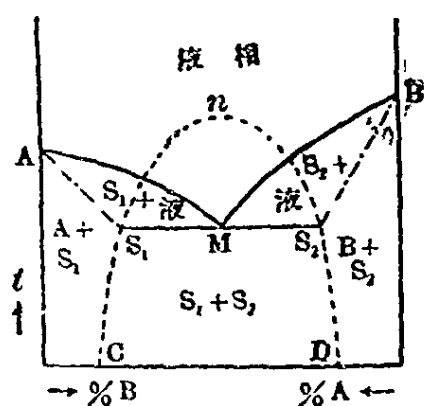


第一百十二圖

定之熔解點。然就相律言之，共融點爲不變系，而此點則爲一變系，故當由壓而變化，但因壓對於熔解點之影響甚少故其結果不易認知，

又液相線與固相線皆有可以成山之情形，但因實例甚少茲故從略。此時由某液所析出之結晶，含有可視爲溶媒之成分較液相爲少，故無論就 A 或就 B 着想均爲相同。反之在第一百十二圖可視爲溶媒之成分液相較少於固相，容易知之。

次就二成分爲液相時，可以任何比例混合，由此所生固溶體之組成



第一百十三圖

有制限時察之。如第一百十三圖所表，在某溫度就固溶體而論，B 溶於 A 之比與 A 溶於 B 之比在理當各隨溫度而異。此關係設以圖中 CS₁, DS₂ 之線表之如此二線於高溫度實驗或當成 S₁nS₂ 之形，而爲表固溶體之溶解臨界點。今於 S₁, S₂ 之處如二固溶體與液相共存，在有

蒸氣相時或在一氣壓之下，爲不變系，故其溫度與組成皆非一定不可。即由 S_1 之固相熔解而生之液或由 S_2 熔解而生之液均爲同一組成。此組成以 M 點表之。其次 S_1 由其組成之變化而熔解點變化之關係即以 AS_1 表固相線以 S_2B 表其他之固相線又以 AM, BM 表屬於此二固相線之液相線時，則此二線皆在固相線之上，且 S_1S_2 線相同一之點相切甚明。此圖與一百零七圖比較甚爲類似，但在一百零七圖 CD 之部爲由二液相與氣相所成之一變系，故可狀況能由壓而變。反之，在上述之情形二固相與一液相於氣相存在時或於一氣壓之下成爲不變系，如不置氣相於念頭時則雖由壓可變其狀況，然其影響極小，實際上可視爲不變。又各相穩定之範圍，亦於圖中書明。但 S_1, S_2 各表富有 A 及 B 之固溶體。鉛與錒，金與鎳之合金等之熔解圖全如上述。

飽和之二種固溶體之熔點在各成分之熔點之中間，而能生任意之比之溶液時表示與一百零七圖上半之類似關係。此外液相亦有溶解度有制限者，此等情形不難由類推而知其關係故從略。

第二十二章 要領

自一鹽類之溶液而生種種之結晶時，由此等溶解度與溫度之關係能知平衡之變化，二溶解度線之相交點成爲不變系而表示一臨界點，冰晶點亦其一也。即在其他準穩定之相亦有能行實測者，如硫酸鈉，則合此等一切之例。

溶解度之線可視爲結晶與飽和溶液共存蒸氣壓線之投影。在一切之二成分系如無二相存在則蒸氣壓不一定。二相俱爲固相亦可。硫酸

銅之結晶，即其好例是也。

冰晶點為液相存在時所得之最低溫度，可應用為生寒劑。此點為不變系，故液相之濃度不變而凝固。生寒劑以近於此組成之混合物最為適當。

鹽類存在同一溫度而能生二種之飽和液者，六水氯化鈣其好例也。此時成為固相而析出之物質為不變其組成而熔解之點。如視為一溶媒則各種關係容易理解。在蒸氣壓之線於固相之熔點生急激之壓之變化。又在所含水分較少於固相之部分，蒸氣壓線有成為水平之點。此等關係皆可由克勞修斯·克拉佩朗之式推知之。

求某系之冷卻線研究其平衡，而知各相之組成之方法稱為熱分析。如為不變系則冷卻線成為水平。其中最著者為共熔點。共熔混合物理論上雖由二相而成，但在顯微鏡之下，則幾近於均勻之態。二成分只有一共熔點時之熔點，冷卻時間，及各相穩定之範圍，由第九十二圖示之。共熔點在工業上亦有重要之關係。

二成分生一化合物而示一定之熔點時，稱為高熔點。此點有一個存在時，熔點圖以高熔點為境可分為兩部而論之。又雖生一定之化合物而不示高熔點時，則化合物分解於熔解之點生不變系。此點之組成與化合物之組成之中間之系冷卻線生二段之水平線，即化合物之分解點與共熔點是也。就鹽類水溶液之關係而言，冰晶點與共熔點相當，高熔點及分解點之例，亦不乏。

由二成分所成溶液與蒸氣之平衡為二變系，故恆溫蒸氣壓由液之

組成而變。在理想溶液全蒸氣壓與分子率成直線關係，但通常全蒸氣壓與濃度之關係以曲線表之。其傾斜有單調者，有成山頂者，有成谷底者，亦有山谷兩俱存在者。

在濃度與蒸氣壓之關係，氣相線必在液相線之下方由勒沙特利爾之原則知之，唯在山頂或谷底兩相之組成一致。在濃度與沸點之關係氣相線必在液相線之上方，唯在山頂及谷底則兩線相接。分餾即利用兩相組成之相異，其終極之生成物有時亦為純粹之各成分，有時與山頂或谷底之組成相當。液相與氣相之平衡為二變系，故最高或最低沸點之組成可由壓而變。

二液之溶解度有限時，能生二液相而成一變系。相互溶解度幾為零時蒸氣壓，僅為各成分之蒸氣壓之和。水蒸氣蒸餾即應用此關係，二液相互之溶解度稍大時，二液相共存之蒸氣壓位於各成分之蒸氣壓之中間。無論在何種情形之下，共存之二液相所生之蒸氣，其全壓與其組成常相等。故兩相之氣相線與全壓線會於一點。在沸點圖當注意氣相線在液相線之上，可應用上述之關係。

二液相互之溶解度通常隨溫度上昇而增加多達於溶解臨界點如菸鹼與水，即在低溫度亦有溶解臨界點，就共存二相之組成而言，有與卡勒·馬泰阿斯之定律類似之關係。

由液相之凝固生任意組成之固溶體時，熔點作種種變化。此時之關係與溶液之沸點及組成之關係甚相類似。通常在熔點圖液相線居固相線之上部，兩線之垂直距離可由冷却線之傾斜較緩之部分之長求之。

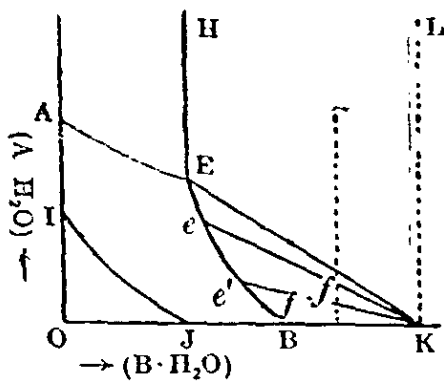
又熔點線有谷時，在谷底兩相之組成一致，其與共熔點不同之處即共熔點爲不變系，而此爲一變系是也。

固溶體之溶解度有制限之時與二液之溶解度有制限時類似，其熔點圖與各相之穩定範圍，由第一百十三圖知之。

第二十三章 三成分系之平衡

§ 199. 一液相與不變固相 就三成分系而言平衡之種類甚多且甚複雜，此處僅述最簡單之二三例而已。通常就三成分而論，欲成爲不變系以五相較爲必要。四相存在於一氣壓之下時，亦可視爲不變系。又如四相或三相在一氣壓之下則成一變系，三相或二相在一氣壓之下則成二變系。

先取由一液相而分出不變固相之情形論之，二種之鹽之水溶液，其最普通之例也。一鹽與水溶液在自己蒸氣壓之下如爲三成分則爲二變系。故雖給與溫度，如此外尚不能定一條件時則溶解度不定。即恆溫時 A 鹽之溶解度由他鹽 B 在其溶液內之量而變，此關係即爲與二成分異趣之主要之點。第一百十四圖取 A 之分子濃度於縱軸 B 之分子濃度



第一百十四圖

於橫軸，即表兩者溶解度之關係。今於所與之溫度對於純粹之水之 A 之溶解度以 A 點表之，此時對於含 B 之液之 A 之溶解度當不相同。今就 AB 二點有共通之離子時論之，在含有 B 鹽時 A 鹽之溶解度減少，即 A 之溶解度曲線隨 B 之增加愈向下方。與此

相同 B 之溶解度曲線隨 A 之增加愈向左方。此二曲線在圖中以 AE, BE 表之會於 E 點。此點爲由 (A), (B) 兩固相，溶液，蒸氣等所成之

一變系即在所與之溫度有一定之濃度。

次就溶液結冰之情形論之。今於所與之溫度以 I 點表結冰之 A 溶液之濃度，以 J 點表同溫度，只有結冰之 B 之水溶液之濃度。在稀薄溶液，同溫度結冰之水溶液有相同之滲透壓，即就溶質之解離着想而計算之總分子濃度相同。故在加 B 於 A 之水溶液，B 愈增加則 A 之量雖少亦以同溫度而結冰。即結冰線由 I 點向右下而走，與此相同由 J 點向左上而走，而當成爲如圖中 IJ 之線。

固相之結晶之組成亦可於上述圖中表之。水之組成可於 O 點表之，即 A 與 B 濃度均爲零之點。又 B 之結晶，如有結晶水則其相中 B 對於水之比一定，故可以橫軸中之一點表之，此點假定爲 K。又 A 之結晶如爲無水物則表其組成之點當在縱軸中無限大之距離。

今於 BE 線中相當於 e 之一點之狀態論之，固相與母液難全分離，設固相於尙濕時分析，此時全體之組成，由含有之固相之量與液相之量依按分比例可以算出。因 e 點表液相之組成，K 點表固相之組成，故 eK 線依上述之按分比例所分之一點 f 與全體之組成相當。與此相同與 e 點相當之飽和溶液所附着之結晶之組成，可以 e'K 線中之一點 f' 表之。此線稱爲分析線。由上關係雖不知純粹固相之組成，然如就相當於 e, f, e', f', 四點分析之，而求 ef 線及 e'f' 線之交點則可知 K 之組成，然固相內各成分之分子數之比當爲整數比，故實驗上少許之誤差亦得訂正。其次 A 之固相因假定爲無水物，故混合物中此相所含之量對於 B 及水之比毫不受其影響。故由 AE 線中之一點所出發之分析

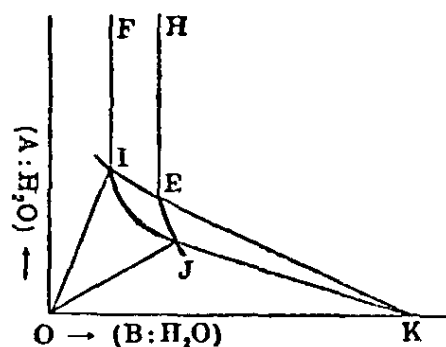
線皆如 EH 而直立。反之如得此種之分析結果，即可知其固相爲無水物甚明。

次就過飽和之液能生何種之結晶論之，在與 AEBK 線之外部之點相當之液對於 A 或 B 鹽爲過飽和自不待言。又與 IOJ 內之點相當之液對於冰爲過飽和。由相當於此部分之液相當然析出冰之固相。今於 BEK 之面積中之點。例如與 f 點相當之溶液如析出 B 之結晶，則同時生飽和溶液甚明。如 A 析出則此時所生飽和溶液之濃度當在由 f 之直立之垂直線中然此線與 A 之溶解度線之穩定部分 AE 線不相交故 A 不能析出。如由此液相有冰析出則非有與 Of 線之一點相當之液不可。此線雖與冰之溶解度線 IJ 相切，然其交點在 fO 之間，而不在于其延長線上故不能分爲適當之配分比例，故冰亦不能析出。與此相同由 AEH 之部分只能析出 A 之結晶，由 IOJ 之部分，只能析出冰甚明。又由此等部分不能同時析出二種固相，可由如下之說明知之。

今設有 (A)(B) 二固相同時析出，則在所與之溫度，其母液之濃度非必與 E 點相當不可。但析出之固相爲相當於 K 點之結晶及無水物而成，故其平均組成非在由 K 之直立垂直線 KL 中不可。故相當於 E 點之母液與可生 (A), (B) 之液，非在由 E 點向 KL 線中之一點所引之線內不可。即在與 HEKL 之面積中之點相當之液之範圍內，可以有二鹽同時結晶。自 KL 線之右部爲表較任何固相缺乏水分之點，在此處置於思考之範圍之外。其次冰之溶解度線即 IJ 與 AE 及 BE 線俱不相切，故冰與鹽不能同時在此溫度結晶。

其次第一百十四圖之溶解度線由溫度而變化，設成如第一百十五圖。即在此溫度結冰線 IJ 將兩鹽之溶解度線於 I 及 J 點相切。此時在 I 點成爲〔A〕，冰，溶液，蒸氣之一變系，而 J 點成〔B〕，冰，溶液，蒸氣之一變系，而由 IOJ 部分析出冰由 JKE 之

部分析出〔B〕由 FIEH 之部分析出〔A〕之結晶依前節自明。與此相同由 OJK 之部分析出冰與〔B〕，由 OIF 析出冰與〔A〕，由 HEK 之部分同時析出〔A〕與〔B〕。如此種推移更進而至於某溫度則 IE, EJ, IJ 三線會於一點三角形終縮爲

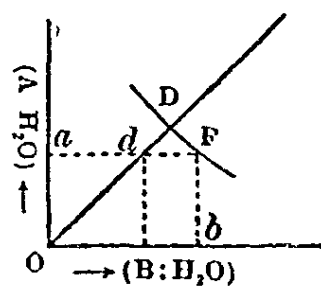


第一百十五圖

一點。此時爲〔A〕，〔B〕，冰，溶液，蒸氣五相而成不變系，即此成分系之冰晶點是也。如此狀態當然僅於一種之溫度見之。

§ 200. 複鹽之生成 由二鹽而生複鹽之時亦不少。例如氯化鉀與氯化鎂由水溶液生光鹵石 (Carnallit) $[KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O]$ 又如由一價之金屬 M 與二價之金屬 M' 生 $[M_2SO_4 M'SO_4 \cdot 6H_2O]$ 型之複鹽，由一價之金屬 M 與三價之金屬 M'' 生 $[MM''(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 型，即所謂明礬等其例甚多。此等爲成爲複鹽之二種之鹽即 A 及 B 與水合成三成分甚明。

由〔A〕，〔B〕二鹽，所生之複鹽之溶解度與前節相同可以圖表之。今於第一百十六圖由 O

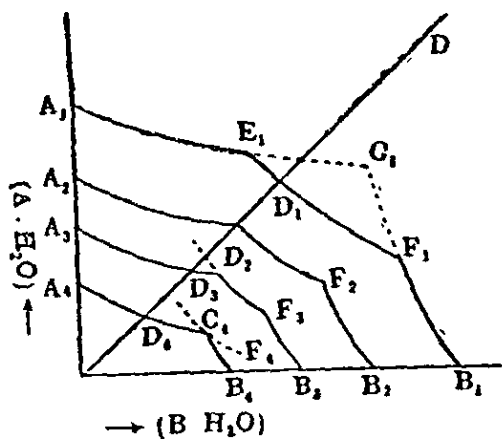


第一百十六圖

引 OD 線將 AOB 角等分之則此直線中一切之點,〔A〕及〔B〕之分子率相等。故如有由〔A〕與〔B〕各一分子所成〔AB〕之複鹽時,則其濃度可以此線中之一點表之。

今於某溫度以 D 點表複鹽對於純水之溶解度,至對於含〔A〕或〔B〕之溶液則複鹽之溶解度可變,此關係可以如 DF 之線表之。今由 F 點引 Fb, Fa 二線各與兩軸平行,以 d 表 Fa 及 OD 之交點此時在 F 點〔A〕之量與 Fb 相等〔B〕之量與 Fa 相等。因 da 與 Fb 相等,故 Fd 示 B 之過量,即僅有複鹽時之溶解度與 d 點相當, F 點表示此複鹽之溶解度由與 Fd 相當之過量之〔B〕而減自 D 至 d

固相之溶解度皆隨溫度而生種種之變化。今在 T_1 之溫度,〔A〕,〔B〕及複鹽〔AB〕之溶解度之線如第一百十七圖 $A_1E_1D_1F_1B_1$ 而相交,



第一百十七圖

但 A_1E_1 示〔A〕, E_1F_1 表複鹽〔AB〕, F_1B_1 表〔B〕之溶解度線。又 C_1E_1 , C_1F_1 各表〔A〕及〔B〕之溶解度延長至 A_1E_1 , B_1F_1 以外時之情形。今設有居 E_1C_1 間之〔A〕之飽和溶液及固相於此對於複鹽而言,則為過飽和之狀態,故為可變。與此相同 C_1F_1 間之〔B〕之飽和溶液及固相

其複鹽亦可變,即 $E_1D_1F_1$ 線,為複鹽與溶液穩定而共存之部分。 D_1 點表此溫度之複鹽對於純水之溶解度。又 E_1 點表〔AB〕,〔A〕,溶液,

蒸氣之一變系， F_1 點表〔AB〕，〔B〕，溶液，蒸氣之一變系。

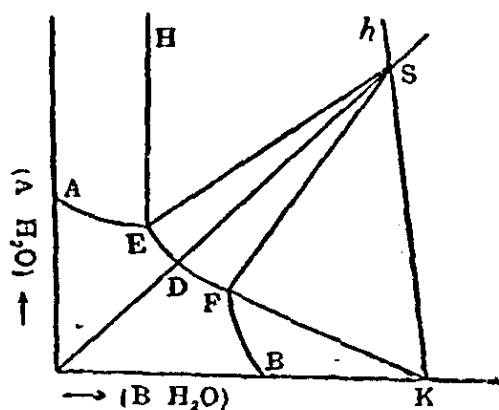
其次在他溫度 T_2 ，設各相之溶解度與 $A_2D_2F_2B_2$ 相當而變化。此時 D_2 點表〔AB〕，〔A〕，溶液，蒸氣之一變系，同時複鹽表對於純水之溶解度。即此時液中，設於極少量過剩之 A 時複鹽即不能作穩定之飽和溶液而變為〔A〕之結晶。

更在他溫度 T_3 ，設溶解度之曲線如 $A_3D_3F_3B_3$ 時則複鹽對於純水之溶解度當與 F_3D_3 之延長線與 OD 線相交之點相當。此點如圖所示複鹽為不穩定，而變為〔A〕，換言之複鹽之結晶加少量水則變而生〔A〕之結晶。僅對於含有過量之〔B〕之溶液複鹽能生穩定之飽和溶液，又僅由此溶液可將複鹽蒸發使之結晶。

最後在 T_4 之溫度溶解度曲線變更位置，而成 $A_4C_4B_4$ 複鹽之溶解度線 C_4F_4 。僅於 C_4 點相觸而已。此 C_4 點由〔AB〕，〔A〕，〔B〕，溶液，蒸氣五相而成不變系。即僅有一溫度一濃度所得見之一臨界點是也。由此如溫度更變使 C_4F_4 線離於 C_4 點之上時，則複鹽全不穩定不能結晶。換言之，此點表複鹽之固相能否穩定之界點。

在某溫度雖可由溶液使複鹽結晶，但其結晶對於純水則不必穩定。即在上圖 T_4 及 T_2 之溫度之間，可由水而分解，此間稱為複鹽之臨界範圍 (Transition Interval)。由此更變於 T_1 時始得以純水為溶媒之穩定飽和溶液。三固相之溶解度隨溫度而互相推移之關係原有種種，故臨界範圍溫度有較高於臨界點者，亦有較低者，亦有僅在臨界之範圍能得複鹽者。

單鹽及複鹽亦有俱有數種者，其中最普通者為結晶水之數，可變者是也。但對於別種之相本有相異之溶解度之線，故由此等組合生種種複雜之情形。如第一百十七圖之 $A_2D_2F_2B_2$ 之例，他複鹽 $(AB)'$ 之溶解度線設與 F_2 點相觸，則於此處生 (AB) , (AB') , (B) , 溶液, 蒸氣之不變系, 而得一臨界點。



第一百十八圖

複鹽之固相之組成，亦得於上述之圖中表之。第一百十八圖與第一百十七圖相同， $A E F B$ 表三固相之溶解度線。今 (B) 之結晶設有若干之結晶水則如前所說明，可以橫軸中之一點 K 表之。與此相同複鹽之固相如亦有結晶水時，亦可以 OD

線上之一點 S 表之。又 (A) 之固相如為無水物則其組成當在縱軸中無限大之距離。

其次由過飽和溶液果有何種之結晶析出而察之，先就第一百十八圖中由 $F B K$ 部生 (B) 之結晶，由 $A E H$ 部生 (A) 之結晶自不待言。與此相同由 $S E F$ 部生複鹽之結晶。至析出 (A) 及複鹽之液以 $H E S h$ 部分為限析出 (B) 及複鹽之液以 $S F K$ 之部分為限容易知之，但 (A) 與 (B) 同時不能析出。

§ 201. 鉀鉀鎂礬 (Schönit 即六水硫酸鉀鎂) 相律的被研究複鹽之中，以六水硫酸鉀鎂 (Schönit) 為最著名之一種。此複鹽之組成為

$(K_2SO_4MgSO_4 \cdot 6H_2O)$ 乃美麗之結晶。又有四水硫酸鉀鎂 (Kaliastakanit) 其成分為 $(K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O)$ 。為便宜計前者以 D_6 後者以 D_4 表之。先取 D_6 加少量之水時, 則一部分分解而生硫酸鉀 (K_2SO_4) 之結晶, 即臨界範圍內之複鹽是也。

其次加少量之水於 D_6 而冷卻之於 -3° 而示一定之溫度, 即一臨界點是也。在此溫度以下複鹽分解為 (K_2SO_4) 與 $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$ 即此點成如下之系, 以 L 點表之。

(L) (K_2SO_4) , $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$, (D_6) , 溶液, 蒸氣。

如以溶液中之百分比表此點之飽和溶液之組成時則如下:

K_2SO_4 7.45%, $MgSO_4$ 8.5%。

其次加少量之水共熱於高溫度時至 92° 又有一臨界點。此點為 D_6 變於 D_4 之點硫酸鉀常同時存在, 即成如下之溶液系以 H 點表之。

(H) (K_2SO_4) , (D_6) , (D_4) , 溶液, 蒸氣。

此點飽和溶液之組成如下:

K_2SO_4 17.6%, $MgSO_4$ 18.7%。

在上述二點之間成爲 (D_6) , (K_2SO_4) , 溶液, 蒸氣之一變系即在一定之溫度有一定之溶解度。其數值如下:

溫度(C)	K_2SO_4 (%)	$MgSO_4$ (%)	溫度(C)	K_2SO_4 (%)	$MgSO_4$ (%)
10°	9.4	9.8	60°	15.2	16.3
20°	10.9	10.8	70°	15.6	16.8
30°	12.4	11.8	80°	16.3	17.6

40°	13.8	13.1	90°	17.2	18.2
50°	14.7	14.8			

因硫酸鉀之分子量為 174.2 而硫酸鎂之分子量為 120.4 故兩者如以當量而存在，則硫酸鉀之百分率與硫酸鎂之百分率之比非為 1.446 倍不可。將上表所列之數字比較，溶液之中常有過量之硫酸鎂存在甚明。即〔D₆〕在 L 及 H 之二臨界點之間常對於含有過量之硫酸鎂之液時為穩定。

其次加過量七水硫酸鎂之結晶而熱之時於 47°.3 及 72° 表如下之臨界點。

(K)	〔MgSO ₄ ·7H ₂ O〕,〔MgSO ₄ ·6H ₂ O〕,〔D ₆ 〕,	溶液,	蒸氣。
溶解度	K ₂ SO ₄ 9.9%	MgSO ₄ 27.9%	
(J)	〔MgSO ₄ ·6H ₂ O〕,〔D ₆ 〕,	〔D ₄ 〕,	溶液, 蒸氣。
溶解度	K ₂ SO ₄ 10.7%	MgSO ₄ 29.0%。	

即 K 點為七水硫酸鎂且與〔D₆〕相觸，且變為六水硫酸鎂之點，又 J 點為〔D₆〕且與六水硫酸鎂相觸，且變為〔D₄〕之點。

由以上 L,H,K,J 之四臨界點可知〔D₆〕穩定而存在之範圍甚明。又在此等之點之間溶解度隨溫度而變之比如下：

	溫度差(ΔT)	K ₂ SO ₄ 之差(ΔC ₁)	$\frac{\Delta C_1}{\Delta T}$	MgSO ₄ 之差(ΔC ₂)	$\frac{\Delta C_2}{\Delta T}$
J-K	24°.7	0.8%	0.032	1.1%	0.049
L-K	50°.3	2.45%	0.049	19.4%	0.386

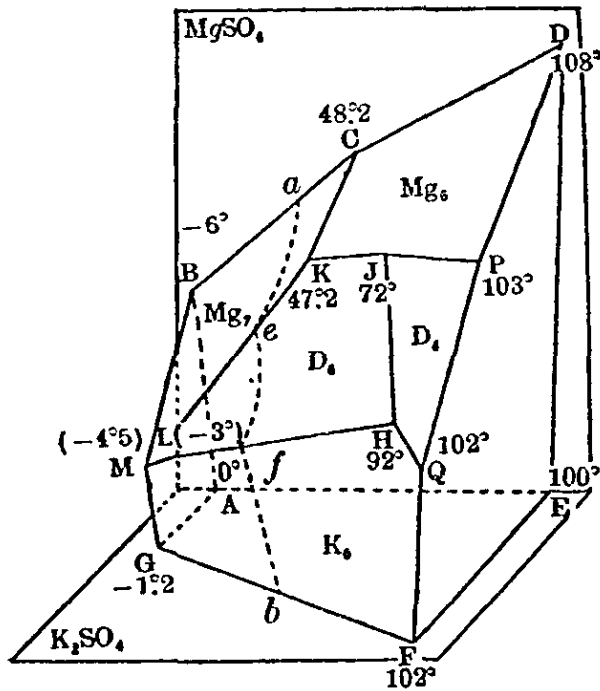
在 L-K-L 之變化〔D₆〕常保其組成而不變。反之七水硫酸鎂於

K 點變為六水硫酸鎂。溶液之中常有過量之硫酸鎂存在之故硫酸鉀之濃度可與 D_6 之濃度為比例。然由上記之數字硫酸鎂之濃度，由溫度而變之比 $\frac{\Delta C_2}{\Delta T}$ KJ 之間與 KL 之間甚異。反之就硫酸鉀之濃度而言，則其差甚小。換言之，在臨界點曾經變化之固相其溶解度之情形，由超過臨界點而大變，而不曾變化之固相之溶解度則異其趣。此可普遍的可以成立稱為邁爾荷斐 (Meyerhoffer) 之法則。此關係大略可以作如下之說明。今以 Q 表某固相溶解時所吸收之熱量以 ΔV 表容積之變化。P 表滲透壓時依克勞修司·克拉佩朗 (Clausius-Clapeyron) 之式得關係如下：

$$\frac{P_1 - P_2}{T_1 - T_2} = \frac{Q}{T \Delta V}.$$

如固相變化則溶解熱 Q 當於此點而急變，故左側之值即滲透壓對於溫度而變化之比，當有著大之變化，因而濃度與溫度之關係亦當於此點而急變。

§ 202. 硫酸鉀硫酸鎂及水 第一百十九圖劃溫度於右方，硫酸鎂之濃度於上方，硫酸鉀之濃度於前方，以立體面表此三成分之平衡。圖中 J, K, L, H 諸點各表前節所稱 J, K, L, H 等不變系之位置。由此四點所圍之面，為六水硫酸鉀鎂與液相所能穩定共存之範圍，圖中以 D_6 表之。又邁爾荷斐之法則在圖有如下之意義。即 LKJ 線如由前投影於硫酸鎂之面，則於 K 點呈顯著之屈折然如由上投影於硫酸鉀之面，則幾成為直線。與此相同，LHQ 線由前觀之亦屈曲，由上觀之略成直線。



第 一 百 十 九 圖

其次硫酸鎂對於水之溶解度可由垂直之平面內 BC D 線表之。C 點在硫酸鎂與水之二成分系為七水硫酸鎂之固相變為六水硫酸鎂之臨界點，其溫度為 $48^{\circ}.2$ 。B 點為此二成分系之冰晶點為 -6° 。又 A 點為純水之結冰點即 0° 。AB 線表示加硫酸鎂於水之程度而結冰點降下終達於冰晶點 B 之關係。

其次 D 點示六水硫酸鎂之飽和溶液沸騰之點其溫度為 108° 。又 E 點為純水之沸點即 100° ED 線表示隨硫酸鎂之增加而沸點上昇之關係。

其次硫酸鉀溶解度之變化與水平面內之 GF 線相當。此物常成無水結晶，故其間無如前所述之臨界點。又 AG 線示硫酸鉀溶液之結冰點由其濃度自 0° 降至冰晶點 $-1^{\circ}.2$ 之關係。與此相同 EF 線示硫酸鉀溶液之沸點自 100° 昇至其飽和沸點 102° 之關係。

其次 BM 線示硫酸鎂之飽和結冰點由硫酸鉀之增加而變化之關係。GM 線示硫酸鉀之飽和結冰點由硫酸鎂之增加而變化之關係。而其交點 M 與由七水硫酸鎂、硫酸鉀、冰、溶液、蒸氣五相所成之不變系相當，

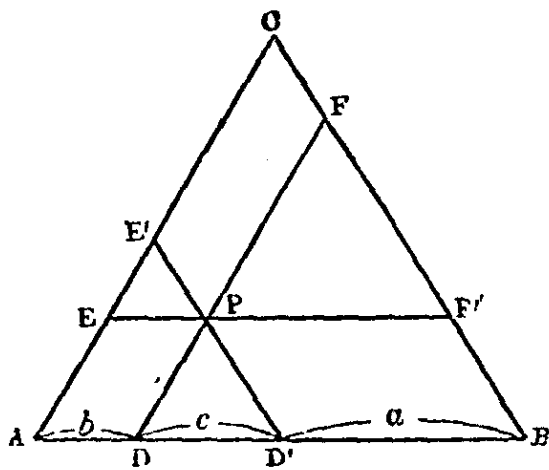
即此三成分系之冰晶點是也。其溫度爲 $-4^{\circ}.5$ 。三成分系之冰晶點有較任缺其一之二成分系之冰晶點爲低者，但亦有較高者。例如圖中 M 點之溫度高於 B 點而低於 G 點其說明如次。今如加硫酸鎂於硫酸鉀之飽和溶液則全濃度有增加之傾向，但同時硫酸鉀之溶解度減少。由其中何種之影響優勝結冰點有降下亦有上昇者，此時增加全濃度之影響優勝故結冰點降下。反之加硫酸鉀於七水硫酸鎂之飽和溶液之時溶解度減少之影響優勝故結冰點上昇。

其次 LM 線示七水硫酸鎂與硫酸鉀之共存飽和濃度隨溫度上昇而增加之關係。由 MLKCB 所圍之面示七水硫酸鎂與液相能穩定共存之範圍，圖中以 Mg_7 表之，又由 ABMG 之點所圍之面示冰與液相共存之範圍。在此面之左方全部固相不見飽和溶液。今在 K 點之稍左以與垂直於溫度軸之平面而截第一百十九圖時，則得如 $aejb$ 之線。此平面當然爲恆溫之平面，故在恆溫時，各相溶解度之關係，可以此線示之，此線與第一百十七圖 $A_3D_3F_3B_3$ 線之形類似。如於 L 點求如此之恆溫線則與複鹽相當之中央部消滅而成與第一百十七圖 A_4B_4 相當之形。

其次 DP 線示六水硫酸鎂之飽和沸點由增加硫酸鉀而變化之關係。JP 線示六水硫酸鎂與 (D_4) 之共存飽和濃度由溫度而變化之關係。故此二線之交點 P 爲六水硫酸鎂與 (D_4) 二相兩俱飽和之溶液在一氣壓之沸點，其溫度爲 108° 。與此相同 FQ 線示硫酸鉀之飽和沸點由增加硫酸鎂而變化之關係，IIQ 線表硫酸鉀 (D_4) 之共存飽和濃度之變化。又 PQ 線示 (D_4) 之飽和沸點變化之關係。此等之交點 Q 示硫酸

鉀與 (D_4) 俱為飽和溶液之沸點，其溫度為 102° 。而由 CDPJK 所圍之 Mg_6 面示六水硫酸鎂之穩定範圍由 PQHJ 所圍之 D_4 面示四水硫酸鉀鎂 $(K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O)$ 之穩定範圍，由 HLMGFQ 所圍之 K。面示硫酸鉀之穩定範圍。而由 EFQPD 所圍之面示溶液之蒸氣壓達於一氣壓之範圍。在此面之右液相於一氣壓之下沸騰而消失，但如將壓上下，則此面移於右方或左方，自不待言。

§ 203. 三角坐標 在三成分系表鹽類與其水溶液之關係，曾用直角軸矣。然三成分之比任意可以變化時，直角軸甚為不便。例如硫酸鉀之無水一成分或有相近之組成之相時如在直角軸之上，則距離甚遠不易表示。因避此種困難可用三角坐標 (Triangular Coordinate)。取三



第一百二十圖

角軸之法原有二種，其中最廣者為羅則逢 (Rozeboom) 式。

第一百二十圖取一個等邊三角形 ABC 由其中一點 P 引與 AC 平行之線與 AB 之交點以 D 表之。又引平行於 CB 之線與 AB 之交點以 D' 表之。由作圖 PD 與 PD' 相等，以此線之長表 (C) 之

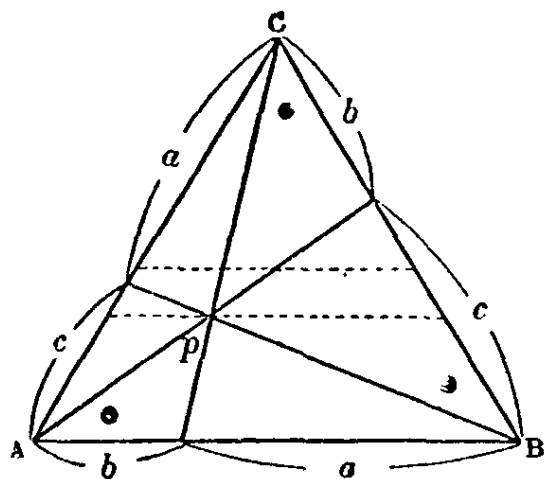
成分之比。其次由 P 引與 AB 平行之線與 AC 之交點以 E 表之， $D'P$ 與 AC 之交點以 E' 表之。與前相同 EP 與 $E'P$ 相等。以此線之長表 (B) 之成分之比。其次 DP 及 EP 與 BC 相交之點各以 F 及 F'

表之，則 PF 與 PF' 亦相等，以此線之長表〔A〕之成分之比。其次由作圖知 AD 與 PE 相等故表〔B〕之比。DD' 與 PD 相等故表〔C〕之比。D'B 與 PF' 相等故表〔A〕之比。

故如取 ABC 三角形一邊之長為 100，自 A 點向右取〔B〕之百分率，自 B 點向左取〔A〕之百分率時，則所餘之部分表〔C〕之百分率。而由此分割點 D 及 D' 引與其他二邊之平行線則其交點即表其所與之系之組成。而在 A 點 B 及 C 之比均為零，即 A 點表純粹之〔A〕與此相同 B, C 點表純粹之〔B〕及〔C〕。又 AB 線表缺少 C 時 A, B 二成分系之組成 BC, CA 各表 B 及 C 又 C 及 A 二成分系之組成，又就近 A 之一隅察之係以 60° 之坐標代普通之直角坐標。如採用此種之 60° 坐標則對於任何成分均能對稱的表其組成故較便利。

如第一百二十一圖取三角形內一點 P 與各頂點聯結而延長之使與對邊相交。

由 P 點引水平線與 AC, BC 相交之長各表〔A〕及〔B〕之比。又由他點所引之水平線由 CP 所分割之長之比亦為同一之值。即 CP 線表〔B〕成分與〔A〕成分



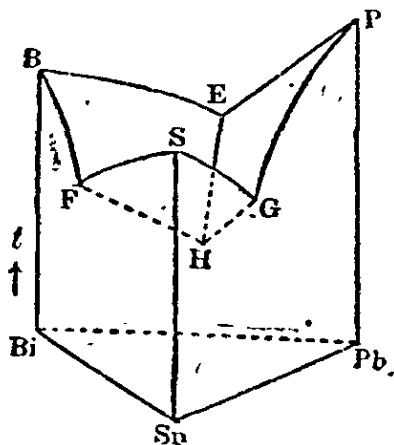
第一百二十一圖

之比有一定之混合物。由下漸向 C 點而進，則 C 之比增加。與此相同 BP 線表〔C〕成分與〔A〕成分之比有一定之混合物。故表所與之組

成之點可如次求之。先將 AB 線分爲〔B〕及〔A〕之比，將此點與 C 點聯絡。又將 AC 線亦分爲〔C〕與〔A〕之比將此點與 B 點聯絡，求此二線之交點即表所與之組成。

用三角軸更欲表溫度之變化時，可於三角形之平面取垂直之軸以三角柱之立體形表之。第一百二十二圖即取此種坐標表錫、鉛、鉍之合金之熔點之變化。此三者之中任取二者，無論如何之比皆能相混。此等二成分系各於某種之比，而示共熔點之存在。圖中各點之意義如下：

		各共融合金之成分比			
		Bi	Pb	Sn	
B	鉍之熔點	268°	100%	—	—
P	鉛之熔點	325°	—	100%	—
S	錫之熔點	232°	—	—	100%
E	鉛鉍之共熔點	127°	55%	45%	—
F	鉍錫之共熔點	133°	58%	—	42%
G	鉛錫之共熔點	182°	—	37%	63%



第一百二十二圖

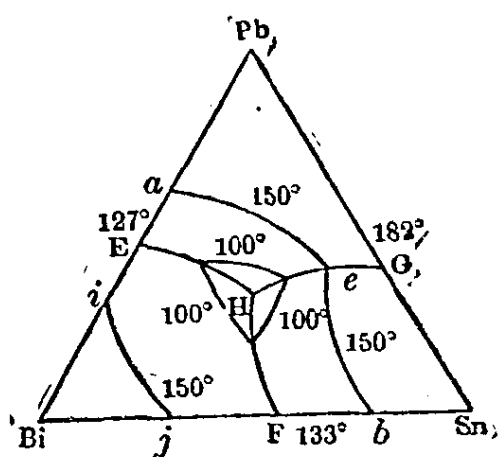
今如漸加鉍於與G點相當之共融合金時在鉛錫二者成爲固相而析出之間，以三成分而成四相故爲一變系。故如知其組成則其熔點一定。即此系之組成與溫度之關係，如GH所示立體的成爲傾斜之線。與此相同，如加錫於與E點相當之共融合金時則其熔解點沿EH之線而降下。此二線

之交點以 H 表之。在此點生錫、鉛、鉍、液相、蒸氣五相，即就三成分而論成爲不變系。又與 F 點相當之共熔合金因加鉛而變化時，鉍與錫常爲固相而存在。在 H 點亦有此相故由 F 點出發之，上述之一變系之線必非通過 H 點不可。如此所得之點爲此三成分系之共熔點。關於此點之數值如下：

	溫度	共融合金之組成		
		鉍	鉛	錫
H	96°	52%	32%	16%

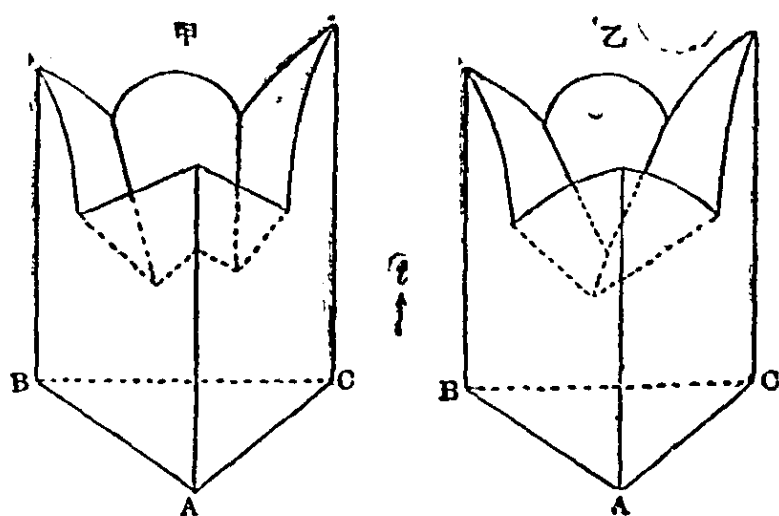
在此立體形 PGHE 之面表鉛爲固相而存在之二變系。與此相同，BFHE 之面，或 GSFH 之面如示鉍或錫爲固相而存在時之平衡。居於與此等面上部相當之點全部成爲液相。又通過 H 點在水平面以下之溫度全部成爲固相。其中間表半凝固之狀態。

§ 204. 三角坐標與直角坐標 今試將此立體形自 H 點以上以水平之面切斷而察之，則此面所表之切斷線於所與之溫度當表熔點與組成之關係。例如於 150° 在第一百二十三圖得 aeb 及 ij 之線。如與一百十四圖比較則知其甚類似。即此時以鉍爲溶媒而視鉛及錫爲鹽類則兩圖全同，僅有將軸折爲 60° 之差而已。故沿 ae 而析出與一種鹽類相當之鉛沿 eb 析



第一百二十三圖

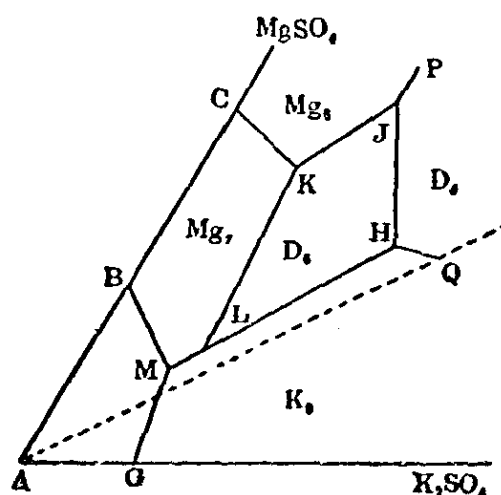
出與他種鹽類相當之錫沿 ij 析出與冰相當之鉍。其次以 100° 之平面切斷之，則成如圖之閉口三角形，此恰與第一百十五圖相當。如此三角形縮成一點即得共熔點 H 。又圖中 HE, HF, HG 為立體中同符號之線投影於底面，表示有二固相之一變系。



第一百二十四圖

其次就(A) (B) (C) 三成分而論如 (B) 及 (C) 之間生一化合物之時則如第一百二十四圖所示。如以含有穩定溫度之化合物之平面而切斷此立體形時則得與第一百

十七圖複鹽之溶解度相當之曲線甚明。第一百二十五圖為將關於六水硫酸鉀鎂之一變系以三角軸之底面表之。即此圖為將第一百十九圖，自左側投影於右側，而將軸折為 60° 者是也。六水硫酸鉀鎂之面 D_6 居於 BAG 角之等分線之上部。即此複鹽常在臨界範圍之內表示，僅對於含有過量之



第一百二十五圖

硫酸鎂之液時穩定而已。又圖中自 K 點向左之部分與第一百二十四圖乙之投影同類。

其次就第一百十四圖及第一百十八圖所說明分析線之關係，即在三角亦當然可以成立。且在三角軸，與無水物相當之成分，因在三角之頂點，故以此固相為基體之二分析線不相平行而當相會於頂點。故無論在何情形固相之組成皆可於圖中表之。邊上之一點僅表由二成分所成之固相，三角形內之點表含有三成分之組成。而且為一定之化合物時各成分之分子百分率非為整數不可。

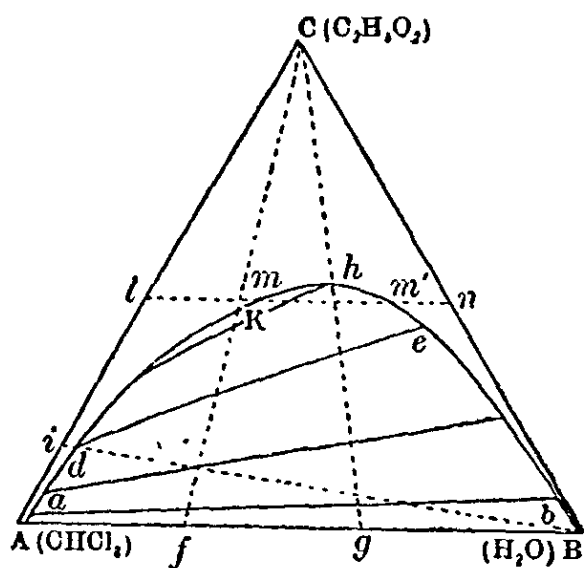
§ 205. 三液之相互溶解度 三成分系之中有含多數液相者，茲舉三種液體互相溶解之情形為例而論之。其中最簡單者為水、醋酸、三氯甲烷之例，在常溫時此三成分之中水與醋酸、醋酸與三氯甲烷可以任何之比而混合，唯水與三氯甲烷相互之溶解度有限。今如加醋酸於此二之混合物，由各成分之比溶解度有種種之變化，但如醋酸甚多則成均勻之狀態，今如有二液相存在合蒸氣相則成三相，而為二變系故如給與溫度及一相之組成則他相之組成亦定。以上三成分在 18° 時⁽¹⁾所測定兩相之組成以百分率表之如下：

下液相			上液相		
CHCl ₃	H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂	CHCl ₃	H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂
99.01	0.99	0.....a點	0.84	99.16	0.....b點
91.85	1.38	6.77	1.21	73.69	25.16

(1) Wright: Proc. Roy. Soc., 49 (1891), 174; 50 (1892), 375.

80.00	2.28	17.22	7.31	48.58	44.12
70.13	4.12	25.25	15.11	34.71	50.18
67.15	5.20	27.65	18.33	31.11	50.56
59.99	7.93	32.08	25.20	25.39	49.41
58.81	9.58	34.61	28.85	23.28	47.87

此等結果以三角坐標表之，則如第一百二十六圖所示。但此圖以明瞭為主，劃度不免有不必要正確之處。圖中 a 點表水對於純三氯甲烷之溶



第一百二十六圖

解度， b 點表三氯甲烷對於純水之溶解度。 aKb 曲線係將相當於各液相之組成之點聯結而得之。又 de 之直線係將相當於共存兩液相之點聯絡而得之。此等線決不與底邊平行其兩端例如 d 及 e 點至底邊之距離之比表示醋酸對於兩相之分配率。此等之線愈短則兩液相之組織愈近終於 K 點一致。今

將與醋酸相當之頂點 C 與 K 點連結之，如命 f 點為此線與底邊相交之點，則此線表三氯甲烷與水之比恰等於 Bf 與 fA 之比時之混合物之組成。今如取與 f 點相當之混合物則可分為與 a, b 相當之兩液相。如加醋酸則全體之組成沿 fK 線而變化，醋酸之量愈增則兩液相之比重愈

近，其界面漸平終至 K 點而消滅，即此點為所與溫度之溶解之臨界點。又 K 點之位置如圖所示不與 aKb 之山之頂點相當即不含最多量之醋酸。

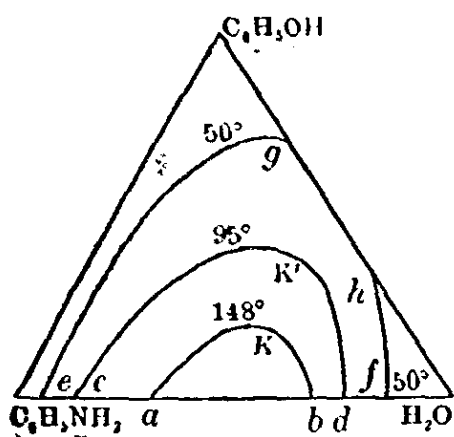
aKb 線之中 aK 部分示密度較大之液相之組成， Kb 部分示浮於上部之液相之組成。今如加醋酸於 g 點之組成，則沿 gC 線而變化。此時兩液相之組成接近，則下液相之部分漸減，終至 h 點而消滅。如由 f 點之左方開始，則上液消滅，唯有與 f 點相當者至於最後兩相均能存在。

其次加水於與 i 點相當之三氯甲烷及醋酸之混合物時，則沿 idB 線而變化。其始均勻至 d 點始分為兩液相，水愈增加則上相漸增終至與 eb 線相切之點則下相消滅而復均勻。其次加適宜之醋酸與水於相當於 l 點之混合物如醋酸之比仍保持不變，則其組成沿 $lmm'n$ 線而變化。此時如至 m 點則成二液相過 m' 點則又均勻。如 m 點如圖在 K 點之上時則於此點液底生少量之新相初漸增加，繼而減少終於 m' 點而消滅。一見有奇異之感。又加水使與 Bm 線相當之時亦同。

以上所述為恆溫時溶解度之關係，然此本依溫度而變化者也。例如就水、苯胺、酚三者察之。即在常溫水與苯胺，或水與酚二對之間溶解度皆有制限，然而溫度稍高則水與酚可以任何之比而混合。今就此三成分系在 50° ， 95° ， 148° 實驗之結果⁽¹⁾於第一百二十七圖表之。其主要之數字如下：

(1) Schreinemaker. Z. phys. Chem., 29 (1899), 577.

溫度	圖中之點	與該點相當之組成		
		H ₂ O	C ₆ H ₅ ·NH ₂	C ₆ H ₅ ·OH
148°	a	20.0%	80.0%	—
	b	83.5%	16.5%	—
	K (臨界點)	65.0%	21.8%	13.2%
95°	c	8.0%	92.0%	—
	d	92.0%	7.0%	—
	K' (臨界點)	69.9%	3.5%	26.6%
50°	e	5.5%	94.5%	—
	f	96.5%	3.5%	—
	g	38.0%	—	62.0%
	h	89.0%	—	11.0%

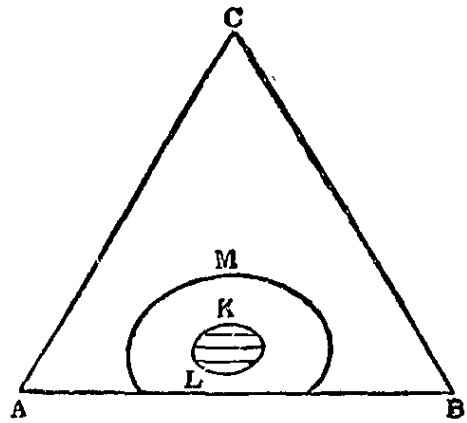


第一百二十七圖

如圖所示臨界點隨溫度而組成不同至 68° 消滅。此點本為水與酚二成分系之溶解臨界點。此溫度以下例如在 50° 則三成分之臨界點不存。如溫度更昇則通常二液之溶解度增加，故 aKb 之面積漸小終至消滅。如在此溫度之上則三成分無論以如何之比均能混合。

三成分系之溶解度如第一百二十八圖時亦有之。即在某溫度雖有 M

之臨界點但隨溫度上昇則 A, B 亦以
任何之比而混合。二相所成之區域如
圖所示成爲閉口之形。此時生 K, L
之二臨界點。K 臨界點爲隨 C 之增加
而界面消失之點, L 點爲隨 C 之減少
而界面消失之點。此時如溫度更昇則
二相所分之區域愈小終遂成爲一點,
水、丙酮、酚則其例也。此時其溫度爲 92°, 其組成如下:

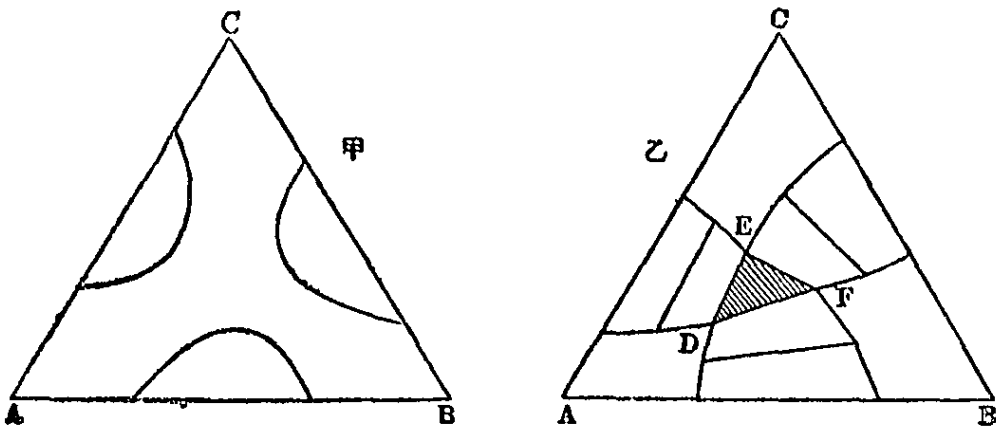


第一百二十八圖

水	丙酮	酚
59%	12%	29%

在此溫度之上則三成分, 無論以任何之比相混俱爲均勻。

設此三種液體在某溫度有如第一百二十九圖甲之溶解度, 而且溫度
變則相互之溶解度減而成第一百二十九圖乙。此時 DE 線爲表示以 (A)
及 (C) 爲主成分, 而共存之兩液相之組成之點 D 與 E 所連結之線。EF



第一百二十九圖

線亦然，爲將以 (B) 及 (C) 爲主成分之兩液相之組成而連結之線。故此時 D 液相與 E 液相及 F 液相共存，即於此生三個之液相與蒸氣相合成四相而成一變系。故如給與溫度則一切之條件皆定。在 DEF 三角內之諸點此三液相常共存唯各相之量相異而已。如水、醚($C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$) 及二氰乙烷 ($NC-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$) 是其例也。

第二十三章 要領

在二種之鹽之水溶液各鹽之溶解度，即在恆溫亦由他鹽之存在量而變化。二鹽均爲固相時之共存飽和點，即由四相所成之一變系是也。溶媒爲固相時亦然。二鹽與溶媒俱爲固相而共存時爲由五相所成之不變系，即三成分系之冰晶點是也。

固相之組成雖直接不可得而知，但如求分析線之交點則可算出。又由溶液能析出何相，可由溶解度之圖知之。

生成複鹽之時，亦可於二鹽之溶解度圖中表之。又其固相之組成，可由坐標之基點所發一線中之點表之。複鹽之溶解度線如不切於此線時則複鹽爲水所分解唯有一方之鹽過剩時爲穩定。此範圍稱爲此複鹽之臨界範圍。如單鹽之溶解度線不與複鹽之溶解度線相交，則複鹽全不穩定於其界點生複鹽及二單鹽爲固相之不變系。

複鹽及單鹽各以種種之固相而現時更生其他組合之臨界點六水硫酸鉀鎂其好例也。又此複鹽亦爲吾人既知僅在其臨界範圍之一例。在臨界點通常一固相變化其他不變，此時所變之固相之溶解度由溫度而變化之比依臨界點之前後而有差。不變之固相則不然，稱爲邁爾荷斐之

定律。

生成複鹽時全部之關係，由取二成分之量及溫度為坐標之立體圖，一見而知之。第一百十九圖其好例也。

複鹽有溶解度之限制，故液中之組成容易由直角軸表之。然各成分作任意之比之混合物時以用三角坐標為便。此法以二軸之角度為六十度對於三成分可以對稱的表其組成。溫度之變化以於垂直於三角之平面之線上取之為便。第一百二十二圖即依此而示二成分系之共熔點及三成分系之共熔點之關係。

如以水平面切斷上述之立體三角柱圖時，則得恆溫之溶解度圖。此圖各與直角軸同趣自不待言。

三種之液態成分之中，二對之相互溶解度無限制，而一對有限制之例於第一百二十六圖示之。其溶解度線中之一點示溶解之臨界點。與此點相當之組成之系如加共通可溶之成分時，則兩液同時消滅。又由所加成分之方法可由二液相成一液相，亦有復成均勻者。

溶解臨界點之位置隨相互溶解度依溫度而變，亦生變化終亦有消滅之事。又二液相之範圍亦有成為閉鎖之部分，而示二個溶解臨界點者，各液之溶解度皆小之時生三液相而成一變系。

第七編 速度論

第二十四章 均一系之反應速度

§ 206. 化學反應之速度 凡一化學系起化學反應而繼續變化之際，其單位時間所變化之量之大小，稱爲此變化之速度。故速度之數值可以所測定之時間之單位與所測定之量之單位支配之。通常時間之單位用秒或分，量之單位用克分子以表示之。今如就一種化學反應之全體考之，則參與於該反應之各物質之比，必與定比例定律相符，故其一物質所變化之速度即可視爲該反應之速度。設在 θ 秒間變化 v 克分子，則其間之平均速度爲 $\frac{v}{\theta}$ 。又如就某物質變化一克分子之時考之，則爲速度之逆數，可名之爲遲度。通常反應之速度與遲度，概因時刻而變化，故如嚴格言之，則前記之 θ 與 v 均須用極小之極限值，方能得正確之值。用有限時間 θ 所測定之 $\frac{v}{\theta}$ ，惟表示其間之平均速度而已。

反應速度與平衡之關係，已在第十一章 § 95 中述及。某反應之速度，在恆溫之下，常與其反應物質之濃度之相乘積成正比例，所謂質量作用之定律是也。正反應與逆反應相對償之際則達於平衡。任何化學反應，其正反應與逆反應均有一定之速度，可達到一定之平衡，然逆反應之速度極小之際則對於正反應之速度即可無視之。例如在常溫之下，當量之氧與氫化合而成水蒸氣之際，理論上應殘有與水蒸氣分解之逆

反應相當之氫與氧而達到平衡。然在實際上，其量係小至不能測定，即化合之反應已可視為完全進行。此即所謂不可逆反應也。此種反應之速度只考其正反應已足。由質量作用之定律可得下述之關係。

設濃度為 a 之物質之自身起化學變化，至某時刻而變其 x 之量而濃度減小，則其現在之濃度為 $a-x$ ，此時刻之反應速度為 v ，則可得下式之關係。

$$v=k(a-x).$$

又如濃度為 a 之物質之一分子與濃度為 b 之物質之一分子相反應，則其變化可依同一理由而得下式之關係。

$$v=k(a-x)(b-x).$$

多數分子相反應之際，亦可依同理推知。如第一種反應僅有一分子反應之際，稱為一次 (First Order) 反應。二分子相反應之際，稱為二次 (Second Order) 反應，其他即可以此類推。

化學反應起於均一系與不均一系者相差頗大。均一系係受物質之濃度之影響，而不均一系則須受相接之界面之大小與組織等之影響。此章先就均一系所起之反應考之。其中二次以上之反應，及可逆反應則計算頗繁，當於二十六章用高等數學以說明之。此章則僅述其大概而已。

應最先注意者為化學反應之一般的性質。能起化學反應者即出發時之原系必為非平衡之狀態。即其化合力未得平衡，故反應即向平衡之方向而進行。化合力常可以自由能測之，而其變化則常向減少化合之方向方進行。故使化學反應進行之原因，為化合力之差，正與電流之因電

位差而起者相同。惟支配此種變化之速度則約有數端，即為起反應之力與起變化之媒間之抵抗等是也。例就電而言，電位差雖同而其所起之電流則更與傳導體之電阻有關。化學上之化學阻力至今尚不甚明瞭，所能知者惟次述數點而已。

凡阻力甚小之際，化學變化常通過平衡狀態而起週期的現象，阻力較大則遲遲進行，而止於平衡之處，並無通過平衡點之現象。例如擺在空氣中運動之際，常能通過最低之平衡點而作週期的擺動。然在黏性極重之液中運動，則初時之速度雖大，而漸漸減少，終至達於平衡之點而止。在電中和之際，有振動的性質，亦可由電波之關係知之甚明，化學反應既為初速後遲，終至達到平衡而止。無論均一系與不均一系均無通過平衡點而起週期的作用之現象，故化學反應之媒間的抵抗之大概可想見。

熱之傳達亦為非週期的變化之一例。二物體之溫度之差雖大，其熱之傳達亦不能通過平衡之點，使初為低溫度者而成為高溫度之物。此事實可說明如下。熱由分子之運動能而成。其傳導係由多數分子之運動能之變化之統計的結果而得。對於單一分子雖可有週期的傳導。然由全體而觀，則通過平衡點者與通過平衡點後而逆返者相平均，故結果可視為均向平衡狀態而移動。化學變化亦與熱之傳導相似，係多數分子之統計的結果也。故單獨分子雖可有通過平衡點之現象，由全體而觀，則並無週期現象也。前言化學反應之阻力甚大，亦可用此種關係考之。

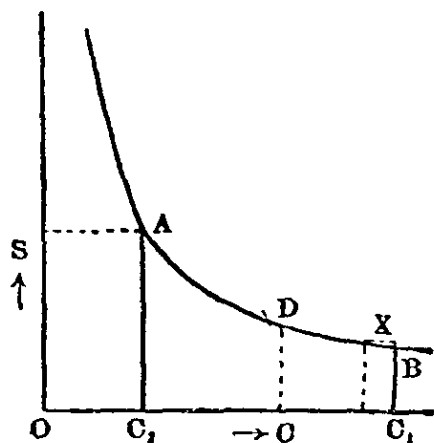
凡化學平衡之問題概可用熱力學解釋之。惟化學反應之問題，則不能僅用熱力學以處理之。起反應之力可由熱力學之自由能而知之。惟化學阻力則尙屬不明，故需以實驗爲根據。他日如分子內之變化能由統計數學而處理之，則此問題⁽¹⁾當可有一大進展也。

§ 207. 一次反應 一次反應之速度僅與變化物質之濃度成比例。如欲由此種關係而計算某時刻之變化量，則須略加考慮。蓋變化進行之後，則濃度因之減少，故速度亦必時時減小。如不將此時時刻刻之變化全部計算，則不能知其全變化之量。今設用遲度 s 以代速度，此量當然與濃度成反比例。如依一百三十圖取 s 於縱軸，更取濃度 C 於橫軸，則可得 AB 曲線之關係。此際遲度 s 與濃度 C 之關係可以次式表示

之，

$$\frac{1}{s} = kC, \quad sC = \frac{1}{k}.$$

k 係一恆數，其關係適與氣體之壓力容積之方程式相似，因之 AB 必爲直角雙曲線。設反應由 B 開始，於其左方想像一小面積其幅爲 x 。則 BC_1 可表示使單位濃度變化所要之時間， x 爲所變化之濃度，故其相乘積即面積可表示變化 x



第一百三十圖

(1) Kruger: Goetting. Nachr., (1903), 318.

Mc. Lewis: Jour. Chem. Soc., 113 (1918), 471.

Dushman: Jour. Am. Chem. Soc., 43 (1921), 397c

量所要之時間。設由 B 積算至 A 則為 ABC_1C_2 之面積，即濃度由 C_1 而變至 C_2 所要之時間也。設此時間為 θ ，則面積之值，適與計算氣體恆溫膨脹之工作之際相似，而可以下式表示之：

$$ABC_1C_2 = \theta = \frac{1}{k} \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

上式之 k 為一常數，又設此時間所變化之濃度為 X ，則 $C_1 - X = C_2$ ，故可得下式：

$$k = \frac{1}{\theta} \ln \frac{C_1}{C_1 - X}. \dots \dots \dots (I)$$

由此則任意時間之變化量 X 與時間 θ 之關係已可明瞭。此處之 k 稱為反應之速度常數 (Velocity Constant)。對於一種反應為一固有之值。又如將上式之自然對數換以常用對數，則成次式：

$$0.4343 \times k = \frac{1}{\theta} \log \frac{C_1}{C_1 - X}. \dots \dots \dots (II)$$

設變化量 X 為最初濃度 C_1 之 $\frac{9}{10}$ ，則 $\log \frac{C_1}{C_1 - X}$ 顯然為 1，此際可得下式之關係：

$$\theta = \frac{1}{0.4343k}.$$

即速度常數之逆數為變化全量之 $\frac{9}{10}$ 所要之時間之 0.4343 倍也。又 (I) 與 (II) 式之對數內之值，僅為二個濃度之比，故表示各濃度之單位，只須採用同一單位，則與所採之單位之自身並無關係。即 k 之值與濃度之單位無關係也。惟時間之單位，則與 k 之值顯屬有關，故用秒為

單位之 k 之值，係用分爲單位之值之 $\frac{1}{60}$ 也。

上所述者係由反應開始之瞬間考之，由反應之途中論起，亦可得同樣之結果。例如於一百三十圖之 D 開始計算，設由反應之始至此之時間爲 θ_0 。所變化之量爲 X_0 。則可得下列之關係：

$$k\theta_0 = \ln \frac{C_1}{C_1 - X_0}$$

$$k\theta = \ln \frac{C_1}{C_1 - X}$$

$$\therefore k(\theta - \theta_0) = \ln \frac{C_1 - X_0}{C_1 - X} \dots\dots\dots (III)$$

當用實驗的方法測定化學反應之際，反應物質於何時取得所定之溫度並成均一系而開始反應，頗不易確知。惟在此際可無須知其反應，最初之瞬間，只須於確爲恆溫均一系後之途中之時刻開始計算可也。此際反可應用 (III) 式求得最初之瞬間。

今設以 θ_0 爲 X 成初濃度 C_1 之 $\frac{1}{2}$ 之時間， θ 爲成 $\frac{999}{1000}$ 之時間，互相比較則可由上列二式而得下列之結果。

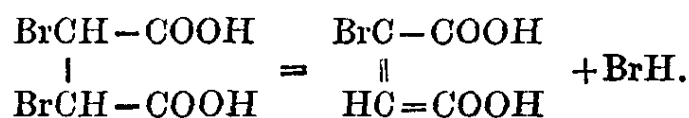
$$\frac{\theta_0}{\theta} = \frac{\log 2}{\log 1000} \doteq 0.1.$$

即 θ 約爲 θ_0 之 10 倍也。惟在濃度爲 $\frac{1}{1000}$ 之際，則已可無視之，即將此反應認爲已經完了可也。蓋一次反應待至變化全量之半分所要之時間之 10 倍之後，即可視爲反應完了矣。

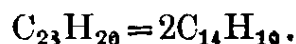
放射元素之變化，爲正確之一次反應，此際可由放射線強弱之測定

而決其反應之進行，曾在第三章 § 33 述及。此等元素之變化之速度恆數，實區別放射元素最重要之數值也。

一次反應之實驗例，為數頗多，Van't Hoff 氏 (1880) 所研究之二溴化琥珀酸之變化，即其一例也。伊將此酸之水溶液加熱沸騰，而使成為溴化氫與溴化丁烯二酸之反應速度，詳加測定，知其與理論甚為一致。



此反應係由一分子之二價酸成為一分子之他種二價酸與一分子之一價酸。故可由酸之滴定，而測知其反應之進行。此外蔥與二聚蔥間之反應，亦為一次反應有名之例。



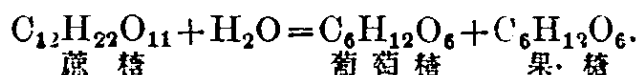
上述諸例，反應式與實驗的結果均為一次反應。然有數例則其化學式之形雖為二次之形，而實驗的結果，則為一次反應。今就次列之多次反應考之。

$$V = KC_1C_2 \dots \dots \dots$$

若此式中之 C_2 以下各物質之濃度均為過量存在，則 C_1 雖時呈變化，而 C_2 以下之各值，實不能認其有所變化。故此反應在實際上僅與 C_1 成比例，宛如一次反應而進行。下所述者即其例也。

§ 208. 蔗糖之轉化 蔗糖為有旋光性有機化合物之一。通偏極光於蔗糖溶液，則偏極光即因之而旋轉，而其方向為右旋性。實際上此性

質常可應用爲定量蔗糖之簡便法。蔗糖之水溶液放置雖久，其偏極力並無變化。惟存有酸之際，則能使其右旋性終變爲左旋性，此際所起之化學反應如下。



上列變化稱爲蔗糖之轉化 (Inversion)。即指蔗糖與水反應而成葡萄糖與果糖之變化也。此時所生二種之糖，化學式雖屬相同，但係旋光力相異之異性體。葡萄糖爲右旋性，而果糖爲較強之左旋性，故生成物之二糖之混合物之全體，係呈左旋性。上反應可生反對之偏極力，故稱爲轉化。設有一每升含有 a 克分子之蔗糖溶液，其最初右旋之角度爲 α_0 ，反應終結後左旋之角度爲 $-a'_0$ 。則 $(\alpha_0 - a'_0)$ 與全部轉化之角度相當。又設其中變化 X 克分子之時之右旋角度爲 α ，則可得下式之關係：

$$\frac{X}{a} = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + a'_0}.$$

如將此關係用於蔗糖溶液之轉化，用旋光計不時測其旋光之角度，則可知其 X 而決定其反應速度。

上反應之化學式爲二次反應。然在不甚濃厚之溶液，則水常爲過量，故水之濃度可視爲不變，即實際上爲一次反應也。故如將由旋光角所得之值代入 (II) 式中之 X 則可得下式：

$$0.4343k = \frac{1}{\theta} \log \frac{a}{a - X} = \frac{1}{\theta} \log \frac{\alpha_0 + a'_0}{\alpha + a'_0}.$$

Wilhelmy 氏於 1850 年測定此反應之速度，而示其關係與上式

相符。此實研究反應速度最初之實驗也。惟其時尙未引起世人之注意，直至質量作用發見以後，始成有名之事實。此反應其後更時爲 Ostwald 與 Arrhenius 諸氏所研究。如用較弱之酸則反應遲緩，易於測定，茲更將其實測例舉之於下。即用 20% 之蔗糖溶液，加以 0.5 規定之乳酸，於 25° 之下實驗之結果也。第一列中零分時之角度，即僅爲蔗糖時之旋光，與 α_0 相當。記有 ∞ 者即長時間放置以後之狀態，其旋光度係表示完全轉化後之左旋角度 α' 也。

θ (分)	α	$0.4343k$
0	34.50°	—
1435	31.10	0.2348
4315	25.00	0.2359
7070	20.16	0.2343
11360	13.98	0.2310
14170	10.61	0.2301
16935	7.57	0.2316
19815	5.08	0.2391
29925	-1.65	0.2300
∞	-10.77	—
		平均 0.2328

上記之第三行，係用前式計算而得之值，與理論所要求者頗爲合致。

§ 209. 接觸作用 蔗糖之轉化，係因酸之存在而生顯著之進行。

即氫離子能使蔗糖轉化之速度增加也。但在此變化之中，氫離子之自身，並不受任何變化。凡此如斯之現象，即一種反應之速度，能因他種物質之存在而異，惟他物質之自身並不受任何變化者，稱為觸媒作用 (Catalytic Action, Catalysis)。呈此種作用之物質，稱為觸媒 (Catalyser, Catalyst)。觸媒作用有起於均一系者，亦有起於不均一系者，氫離子對於蔗糖轉化即對於均一系之觸媒作用之好例也。他如鉑對於氫與氧之化合之作用，則為不均一系之觸媒作用之好例矣。

普通觸媒所存在之量雖少，但能助多量物質之變化。如於亞硫酸鈉之水溶液⁽¹⁾中，存有極微量之銅離子，極能增其氧化之速度。銅之濃度只須在 0.000,000,000,0001 規定以上，即可認知其觸媒作用。又觸媒有時亦能使反應速度減少，例如亞硫酸鈉水溶液對於空氣之氧化，常可因加添少量之酚甘油而減其反應速度。凡增進反應速度者稱為正觸媒 (Positive Catalyser)。減少反應速度者稱為負觸媒 (Negative Catalyser)。負觸媒於直接妨害反應之外，大半可視為妨害既存正觸媒之作用而起。

觸媒雖可變更反應之速度，但不能變更其平衡。如平衡論所述，凡欲變更化學平衡，則概須或量之工作。如能因觸媒之存否而變其平衡，則可利用其差而得工作。但觸媒可因微量之存在而及於任何量之反應之作用，故若能變更平衡之量，則可以微量之觸媒在恆溫下而得任意量之能矣。但此頗為不合理之事實。又平衡係由正逆兩反應之速度而定，

(1) Titoff: Z. phys. Chem., 45 (1903), 641.

觸媒既不影響於平衡，故觸媒促進正逆兩反之速度之比必為相同，此事實已由實驗證明。蓋在普通條件之下，觸媒必不能生出新化合力，惟能減少既有化合力之阻力而已。例如氫與氧化合成水之反應，在普通條件之下，其反應極遲，故不能認知，如遇鉑等觸媒則對於化合力之抵抗大減。若水能分解而成氫與氧，則亦可由鉑以助其反應，實際並無此現象者，蓋氫氧間之平衡幾完全偏於水之一方故也。

觸媒能變更反應速度，故反應速度之變化與所存觸媒之量，必有某種關係。故測定接觸反應之速度恆數，常可應用之以決定觸媒之量。蔗糖之轉化亦其一例也。用稀酸使蔗糖轉化之際，其速度僅與氫離子之濃度相比例。茲將用稀鹽酸⁽¹⁾測得者列舉於下：

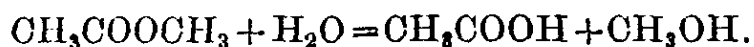
鹽酸之濃度	氫離子之濃度(C_H)	速度常數(k)	k/C_H
0.1	0.0939	0.01951	0.2078
0.00995	0.00984	0.001833	0.1863
0.00704	0.00699	0.001303	0.1863
0.00500	0.00488	0.0009248	0.1857
0.002057	0.002057	0.0003793	0.1844
0.00089	0.00089	0.0001830	0.1851

即速度常數與氫離子濃度之比，概為一常數，惟0.1規定之際，則所得之值稍異。較此更濃之酸則差異更大。例如0.5與0.1規定之鹽酸其氫離子濃度之比為4.64，而其蔗糖轉化速度常數之比則為6.07，

(1) Palmaer. Z. phys. Chem., 22(1894), 492.

即濃厚之酸因氫離子而增之速度常數，常較原有之比為更大也。此現象當可視為由同時存在之酸根之陰離子而起。即鹽酸之際其 Cl^- 能使氫離子之觸媒作用增加也。故如用較濃之酸以轉化蔗糖，則其關係更為複雜矣。例如為弱酸之際，如有其鹽存在，則因解離度減少之故，轉化速度亦因之減少。惟於強酸之中，加以中性鹽則共通離子增助觸媒作用之影響頗大，因共通離子而起之解離度之影響反不表出。故轉化之速度常數愈益增進矣。上述之例，中性鹽之離子常能增加蔗糖之活動量，故其全體之問題必愈加複雜矣。

多數之有機酸之酯溶解於水中之際，即能起加水分解。例如醋酸甲酯則有下列之現象。

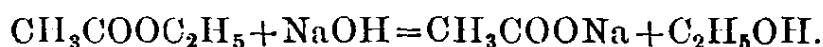


此種反應亦能因氫離子之觸媒作用而進行。但其水為過量存在，則其濃度可視為不變。即原有之二次反應，實際上可視為一次反應。故計算法亦與蔗糖之際相似。惟其反應進行之際，即能生成或量之酸，故如能將其酸之量迅速滴定，即可測知其反應進行之狀態。在實驗法上視更較蔗糖轉化為便矣。其中醋酸甲酯之反應尤易測定，故常為各家所研究。此際亦與蔗糖之反應相似，其速度常數與氫離子之濃度常為正比例。中性鹽存在之際，則其觸媒作用亦可因之而增進。又此反應亦可利用之以測定氫離子之濃度。

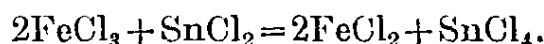
醋酸甲酯雖不加酸，其水溶液亦能遲遲起加水分解之作用。故其變化之速度頗為複雜。在反應之初，以水中所存之氫氧離子之作用為主。

反應稍進則氫氧離子之濃度大減，其後則完全由於氫離子之觸媒作用矣。此際因加水分解所生之醋酸，即解離為氫離子而顯其觸媒之作用。觸媒之濃度因反應而增加，速度常數亦隨之增大，故此際不能用簡單之一次反應以計算之。此種變化稱為自觸作用 (Autocatalytic Action)。自觸作用者即反應而生之物質，能呈本反應之觸媒作用者也。醋酸甲酯於存有強酸之中起加水分解之際，則其新生之醋酸之解離度甚小，對於全體之氫離子之濃度幾無影響。然在醋酸或他種弱酸中加水分解，則由反應而生之氫離子之自觸作用之影響均頗明顯也。

§ 210. 多次反應 化學反應中以二次反應而進行者頗多。最著之例為醴之鹼化，醋酸乙烷則有下列之關係：



此反應速度與醴及鹼兩者之濃度成正比例。此反應常用以測知氫氧離子之濃度。三次反應亦間有知者。茲舉一例於下：



但四次五次等反應則殊少遇見。

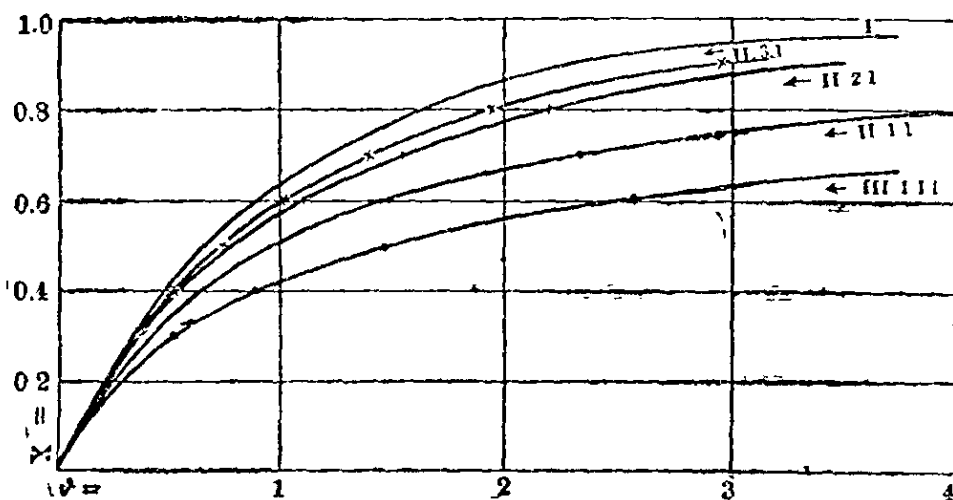
在二次以上之反應，欲知其或時刻之變化量，則其數學的關係頗為複雜。其計算當於下章中述之。茲僅將其進行之大概，用圖表示於後。

第一百三十一圖之橫軸係表示時間，縱軸係表示變化之部分之量 X ，其曲線即連結與各時刻相當之 X 之諸點而成。記有 (I) 之曲線係表示速度恆數為 1 之一次反應。其各時刻之速度可由次式而求之。

$$\frac{X_2 - X_1}{\theta_2 - \theta_1} = 1 \times (1 - X).$$

此值顯然與圖中之曲線及水平線相交之角之正切相等。在反應之初其速度較大，故曲線之角度亦大。時刻漸久則速度漸減，而終與水平線相近。

又圖中記有 (II. 1 : 1) 之曲線，係採取二次反應之初速與 (I) 之



第 一 百 三 十 一 圖

反應相等者也，即 (I) 反應最初之濃度為 1，速度常數亦為 1，故以 1×1 之速度進行。設二次之際，其最初之各濃度為 1，速度常數為 1，則其初速度亦為 1 也。

又記有 (II. 2 : 1) 者亦為二次反應，惟最初二物質之濃度為二分子與一分子，且所選之初速度亦與 (I) 反應相同。其初速既為 1，故 k 必為 $\frac{1}{2}$ 也。

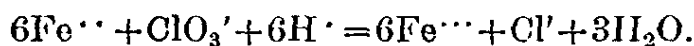
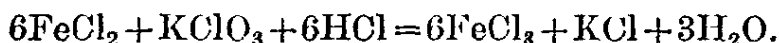
$$1 = k \times 2 \times 1.$$

又記有 (II. 3 : 1) 者亦為二次反應，最初二物質之比為 3 分子與 1 分子，所選之初速度亦與 (I) 反應相同。故其 k 為 $\frac{1}{3}$ 。又記有 (III. 1 : 1 : 1)

者爲三次反應之曲線。最初各物質之比均爲 1 分子，初速度亦可視爲 1，故 k 亦爲 1 也。

如將此數曲線比較，則其關係即可明瞭。設初速相同，則反應之次數愈高，其曲線之傾斜愈少。換言之，凡將初濃度之一部例如一半變化所要之時間，必爲次數愈高而愈久。亦即因時間之經過而速度之減少，爲次數愈高而愈急也。又同爲二次反應之際，設兩者之初速度相同，則兩物質之比之差愈大，則其曲線之形式與一次反應之形式愈近。如其一方之物質過量極大，則與蔗糖轉化之際之水相似，而可完全視爲一次反應矣。普通過量存在之物質，因反應之進行而變之濃度甚小，故對於全反應之影響極少。實際上如反應物質之比爲 10 : 1 以上，則其反應之爲二次與一次頗難決定矣。

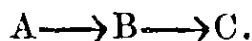
多次反應常因各物質比例之關係，而成與低次反應相似之現象，已如上述。此外更有數種反應，常分爲幾個段落進行。故反應之次數，往往有與預想完全不同者。下列反應即其例也。



此反應不論用普通化學式，或用離子式表示，均爲 13 分子反應。故預想上當然爲 13 次反應。然據實驗之結果，則完全表示依三次反應進行。普通由化學式觀之，次數甚高之反應，實驗上係依低次反應進行之例，頗爲不少。故在研究反應次數之際，四次以上者殊少遇及。

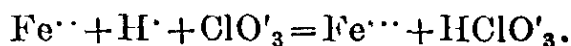
欲說明此種現象，可以下述之理由論之。設有數種化學作用繼續

反應則可表之如下：

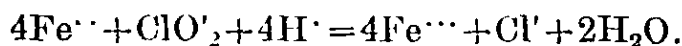
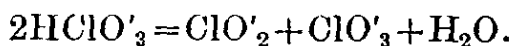


設由 A 系至 B 系之反應甚慢，而由 B 至 C 之反應速度極大，則由 A 所生之 B，立即變為 C，故在實際上可視為由 A 變 C 之作用。然支配此變化之速度則為由 A 變 B 之反應之速度。故其進行之次數係從 A → B。此想像在途中有二個以上之階段者亦可適用。蓋連續反應中最遲者皆可支配全反應之次數也。惟最後之反應極遲之際，則變化即在其前段停止矣。

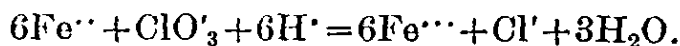
如將上述之解釋，用於實際反應，則困難之處頗多。例如亞鐵鹽與氯酸反應之際，共有幾階段？何段之反應較遲？實不能立即認知，惟有想像而已。茲可先以下述之方式說明之。設其最初之反應如下。



此 HClO_3 極不安定，能立即變化如下：



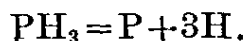
然此二反應較第一反應甚速，如將全體三反應合之，則可得下列之化學式。



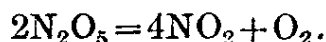
即此反應在外觀上雖為 13 次，而其速度則實為第一段反應所支配，而以三次反應進行也。

磷化氫與砷化氫之分解速度，不依普通之分子式而以一次反應進

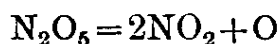
行者，亦為熟知之事實。此際之反應係起於均一氣體之內，或起於器壁而為不均一反應，實為未定之問題。若為均一系之反應，則可考之如下。



即一分子之氣體，先分解為原子，而此反應之速度較遲，實可支配全體之速度也。故此時可視為一次反應。Kooy 氏⁽¹⁾主張在攝氏 446° → 572° 之間，磷化氣之分解為一次反應，而 Trautz 與 Bhandarkar 兩氏⁽²⁾則在 918° 與 956° 之間測定，謂在此溫度之間，為與器壁全無關係之一次反應。又 Daniels 與 Johnston 兩氏⁽³⁾在攝氏 0° 與 65° 之間測定五氧化氮之分解，知此反應與玻璃毛固體五氧化氮等之存在，全無關係，係真正之氣體反應。此際之平衡式如下：



外觀上似為二次反應，然實際支配此變化之次數者，實為下列之反應。



化學變化，不能由普通之反應式以決定其實際上之進行，為無疑之事實。而參與於變化之分子數，與中間反應之狀態則均可由反應速度研究之結果決定之。故化學反應速度之研究，實為明瞭該反應進行時實際的階段之端緒也。

(1) Z. phys. Chem., 12 (1893), 155.

(2) Z. anorg. allgem. Chem., 106 (1919), 95.

(3) J. Am. Chem. Soc., 43 (1921), 53.

§ 211. 反應次數之決定 決定一種反應之次數，常為化學上所必要。如用直接方法則可測定各時刻之濃度而驗其對於一次反應與二次反應之常數，孰為較良以決定其次數。然遇途中發生副反應之際，則全體之結果較為複雜，無論適用任何次式，均不能得良好之常數。凡遇此種反應，則須就其局部用適當之方法以決定其次數矣。

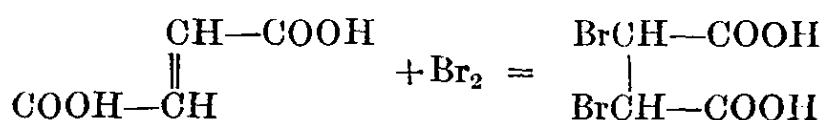
現將各物質均取同一當量而使之反應，若此反應之次數為 n ，則某時間之平均速度，必與平均濃度之 n 乘方成正比例。以 C_1 與 C_2 為濃度而實驗之，則其速度 V_1 與 V_2 即如下式：

$$V_1 = KC_1^n \quad V_2 = KC_2^n$$

$$\therefore \frac{V_1}{V_2} = \frac{C_1^n}{C_2^n}$$

$$\therefore n = \frac{\log V_1 - \log V_2}{\log C_1 - \log C_2} \dots\dots\dots (IV)$$

由此可知 n 之值。此即 Van't Hoff 氏最先採用之方法也。茲舉例如下：



由第一次實驗，可得下列之數值：

時間	濃度	速度
0	8.89	$\frac{1.01}{95} = 0.0106.$
95	7.88	

如將此混合物用水使之更為稀薄，而行第二次之實驗，則得下列之數值。

時間	濃度	速度
0 } 132 }	3.81 } 3.51 }	$\frac{0.3}{132} = 0.00227.$
	0.3	

前者之平均濃度爲 8.38, 後者之平均濃度爲 3.66, 用上述之式以求其 n 則如下。

$$n = \frac{\log 0.0106 - \log 0.00227}{\log 8.38 - \log 3.66} = 1.87.$$

此值與 2 相近, 故可認爲二次反應。但在反應之初有副反應之際, 則此法不能得良好之結果矣。

次法則種種濃度均可適用。即測定其變化一定部分所須之時間, 以求知反應之次數也。設在短時間 θ 所變化之小部分爲 x , 則速度爲 $\frac{x}{\theta}$ 。又如各物質均由同一當量出發, 則其次數 n 之關係如下:

$$\frac{x}{\theta} = KC^n. \quad \frac{x}{C} \frac{1}{C^{n-1}} = K\theta.$$

設所取之 $\frac{x}{C}$ 相同, 則時間與 C^{n-1} 成反比例。即同一比例之部分變化所要之時間, 與濃度之 $n-1$ 乘方成反比例也。上式係就一小時間考之, 惟各時刻之關係均爲相同, 故積算之亦可得同樣之關係。茲以 C_1 與 C_2 爲出發時之濃度, 使各液變化一定比例之部分例如 $\frac{1}{2}$, 所要之時間爲 θ_1 與 θ_2 , 則可得下式之關係:

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^{n-1}$$

$$n = \frac{\log \theta_1 - \log \theta_2}{\log C_2 - \log C_1} + 1 \dots\dots\dots (V)$$

由上式以求 n ，亦為常用之方法。

決定一種反應全體之次數，固為必要，惟其中某物質，係用幾分子反應亦有測知之必要。設 A, B, C 三物質，均為參與反應之物質，如欲定 A 之次數，則可在 B, C 過量之中測定之。此時之 B, C 之量可視為一定。在反應速度之上只發現 A 之次數之關係而已。以同樣之理由如將 A, C 與以過量，則可求得 B 之次數。此種方法稱為單離法。上二法均為 Ostwald 氏及其門人所常用之方法也。

§ 212. 溫度與反應速度 任何化學反應，凡溫度上昇，則速度必可因之增加。Van't Hoff 氏將溴化琥珀酸之分解速度常數與溫度之關係詳加研究，茲將其結果舉列如下：

溫度	常數	溫度	常數
15°	0.00000967	701.°	0.00169
40°	0.0000863	80.°	0.0046
50°	0.000249	89.°4	0.0156
60.°2	0.000654	101.°	0.0318

由上列之記錄而觀，溫度由 15° 昇至 101°，即上昇 86°，則其速度常數即變大 3000 倍。又溫度之差相同，則其速度恆數增加之比例亦相同。即在上反應中凡溫度增加 10°，則速度常數增大之平均值為 2.65 倍也。茲更舉數種均一系之反應為例，將其速度常數對於溫度每差 10 度之變化之比，列示於下。

	溫度	速度常數	對於每 10° 之比
酯之皂化	6.°4	2.307	1.89
	44.°9	21.948	
二溴化琥珀酸之分解	15°	0.00000967	2.65
	101°	0.00318	
蔗糖之轉化	25°	0.765	3.63
	55°	35.5	

由上列數例而觀，可知均一系之化學反應，每將溫度增加 10°，則其反應速度即可增至 2 倍與 3 倍之間也。

上述之反應速度因溫度而增加，即由分子說考之，亦至明顯。凡分子之運動速度係因溫度而增加。故在高溫之下則互相衝突而起反應之機會亦較易。惟依第九章 § 80 而言，分子之平均速度，與絕對溫度之平方根成正比例，與此變化相較，則速度常數之變化似係過大，故化學反應係僅由持有過量之能力之分子而起之說，即藉為有力之根據⁽¹⁾。

又從熱力學之方面而觀，亦可略得反應速度與溫度之關係。第十二章 § 102 所得平衡常數與溫度之關係如下：

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

平衡常數，依速度常數 k' , k'' 之比。又其 Q 與 R 在此際亦可視

(1) Arrhenius. Z. phys. Chem, 4 (1889), 226

Marcelin. Annales Physiq, 3 (1915), 120.

Rice. Rep. Brit. Assoc., (1915), 397.

爲一常數。故上式可變之如下：

$$\ln \frac{k_1''}{k_1'} - \ln \frac{k_2''}{k_2'} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

又將此式以正反應與逆反應分別考之，則更可改書如下：

$$\ln k_1'' - \ln k_2' = A'' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + f.$$

$$\ln k_1' - \ln k_2'' = A' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - f.$$

但此中之 A' 與 A'' 均爲常數，且使其和與常數 A 相等。其 f 則可於兩式相加之際相消。故 Arrhenius 氏將此 f 視爲零而用下式以示其關係：

$$\ln k_1 - \ln k_2 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \dots \dots \dots (VI)$$

此 k_1, k_2 爲與絕對溫度 T_1, T_2 相當之速度常數， a 爲該反應之一固有常數。此式對於多數反應能與實驗一致。其形式最爲單簡。又 Van't Hoff 氏則採用下式：

$$\ln k_1 - \ln k_2 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + b(T_1 - T_2). \dots \dots \dots (VII)$$

又 Kooy 氏則更提出下列之式以示其關係：

$$\ln k_1 - \ln k_2 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + b(\ln T_1 - \ln T_2). \dots \dots \dots (VIII)$$

此數式與第一式相比，已較爲複雜，對於溫度之差稍大之際，亦可應用。

正逆兩反應之速度常數，對於溫度之變化之比例不同，故平衡常數

對溫度亦即表示變化。即上式中之 a, b 等係數，因反應之正逆而起變化故也。若對於各反應之係數之值為已知，則平衡常數之變化，亦易由計算而得矣。

溫度對於反應速度之影響之大，既如上述，故測定反應速度之際，溫度須保持一定，實係最須注意之事，非此即不能得良好之速度常數。但有數種反應其自身常能發生多大之熱量，則其因反應而起之溫度之上升，不易防止。如使此種反應自然進行，則其反應速度不惟不因時間之經過而緩慢，且能因發熱而進行益烈。

某種反應往往能因其一部受適當之溫度，而起急烈之變化。即所謂發火與爆發之現象也。例如於氫氧兩氣之混合物中，與以極小之火花，則其該部因反應而生之熱，不能因傳導與輻射而消散。故熱及其近傍之部分，而反應即於短時間之內延及全體。此溫度稱為該反應系之燃點 (Ignition Point)。惟此種溫度，常可因反應系之內部與外部的條件而變。決非物質固有之溫度。亦非此種反應須至此種溫度而始能開始反應之意。爆發與燃燒均起於不均一狀態，故當待下章再行說明。

§ 213. 間質與反應速度 如同一反應起於溶媒不同之溶液中，則其反應速度，概因溶媒之性質而異。惟溶媒自身當然不參與於變化。故此際之溶媒可視為與觸媒相似。溶媒不同，則不但反應速度將發生變化，即平衡狀態，亦將因之而異。對於不可逆反應，雖不能由實驗的方法認知。然平衡因間質而變化，係不能否認之事實。此點實為間質與觸媒兩種影響相異之處也。又觸媒常能因極少量而發生顯著之影響，溶媒則

須多量之存在始發生效果。此點亦為兩者不同之事實。

間質對於反應速度之影響，僅有數個之實驗的測定，理論的關係尙未明瞭，其中以 Menschutkin 氏之對於碘化四乙銨所研究的結果為最著，其反應如下。



此數物質，對於多數溶媒，均能溶解，共用三十二種之溶媒，在 100°C 下實驗⁽¹⁾之結果，均能適用上示之不可逆反應式以表示其關係。其反應之進行可用封管加熱一定時間之後，滴定其鹽基之減量而測定之。茲將主要溶媒之速度常數列舉於下。

溶 媒	<i>k</i>	溶 媒	<i>k</i>
己烷(Hexane)	0.000180	甲醇(Methyl Alcohol)	0.0516
庚烷(Heptane)	0.000235	乙醇(Ethyl Alcohol)	0.0363
二甲苯(Xylene)	0.00287	丙烯醇(Allyl Alcohol)	0.0433
苯(Benzene)	0.00584	苯甲醇(Benzyl Alcohol)	0.133
乙酸乙酯(Ethyl Acetate)	0.0223	丙酮(Acetone)	0.0608
乙醚(Ethyl Ether)	0.000757		

由上列之記錄，可知溶媒對於反應速度之影響甚為顯著也。凡含有氫氧基二重結合之溶媒，概能使反應速度增加。又溶媒對於電離的影響，與反應速度的影響之關係亦曾注意。惟尙無普遍的關係而已。

氣態間質對於反應速度，並無顯著之影響。例如砷化氫分解之速

(1) Z. phys Chem., 6 (1890), 41.

度，對於氫與氮之存在，其速度並無影響。又於氫與氧之系中其化合力雖大，而反應仍極遲緩，足見氣態相之化學抵抗，實頗大也。

凡一反應，在與反應速度有關之間質進行之際，間質之濃度不變則速度常數表示一定，其濃度變更則速度常數亦必隨之而變，至為明瞭。故間質之濃度與速度之關係，實為一重要之問題也。通常觸媒作用其濃度與速度常數係成正比例。惟間質作用則關係更為複雜矣。Rosanoff 氏則提出速度常數之對數與間質成直線的關係之說，其所行之研究亦為頗有興趣之問題。

第二十四章 要領

化學反應之速度，可以某反應成分在單位時間內所變化之量定之。其逆數稱謂遲度。依質量作用之定律而言，反應速度係和參與於化學變化之各成分之濃度之相乘積成比例。其比例常數稱謂速度常數。其次數則由參與反應之分子之數而定。

化學反應係受反應系之化學阻力與化合力所支配。一般均係非週期的進行而達於平衡。其關係與熱之傳導相似，以多數分子之變化之統計的結果為主因。

設一次反應之時間為 θ ，初濃度為 C_1 ，變化量為 X ，則其關係如下。

$$k = \frac{1}{\theta} \ln \frac{C_1}{C_1 - X} \quad \S 207. (I)$$

$$0.4843k = \frac{1}{\theta} \log \frac{C_1}{C_1 - X} \quad \S 207. (II)$$

又如 θ 時間所變化之量爲 X , θ_0 時間所變化之量爲 X_0 , 則可得下列之關係。

$$k(\theta_1 - \theta_0) = \ln \frac{C_1 - X_0}{C_1 - X}. \quad \S 207. (III)$$

參與二次反應之一化學成分爲大過量之際, 則成一次反應。蔗糖之轉化與酯之加水分解即其最適當之例也。此等之二次反應, 均由氫離子促進之。

觸媒係自身不受變化, 而能變更他種反應之速度之物也。共有正觸媒與負觸媒之二種。觸媒能以極微之量, 作用於多量之反應系。因之僅能變更速度, 而不能變更平衡。觸媒濃度與速度常數在關係簡單之際, 係成正比例。故測定反應速度即可推知觸媒之量。如氫離子等, 常可由此法以定之。反應系自身能生成觸媒者稱謂自觸作用。

初速相同而反應次數相異者, 可以一百三十一圖表示之。反應次數愈高, 則速度之減少愈急, 使其同比例部分變化所要之時間愈大。又參與於反應之某物質, 如過量存在則與低次反應相接近。

數反應相繼而起之際, 其最遲者可支配全反應之次數。由反應式而觀, 似爲反應次數極高, 而實依低次反應進行者, 亦由上理而起。

決定反應次數之方法, 共有四種。第一法可直接適用反應速度式, 由試算而定次數。第二法先測定初速 V_1 與 V_2 , 然後由其與均濃度 C_1 , C_2 之關係而定其次數 n 。其式如下:

$$n = \frac{\log V_1 - \log V_2}{\log C_1 - \log C_2}. \quad \S 211. (IV)$$

第三法可由初速度 C_1, C_2 與使其一定比例部分變化所要之時間 θ_1, θ_2 之關係, 用下式以計算之。

$$n = \frac{\log \theta_1 - \log \theta_2}{\log C_2 - \log C_1} + 1. \quad \text{§ 211. (V)}$$

第四法可使一成分以外之各物質均為過量, 將各成分之反應次數依次各各決定。

凡溫度升高, 反應速度均能增大。在均一系之反應每溫度升高 10° , 則速度常數可增至二倍或三倍。表示其關係者有下列之諸式。

$$\ln k_1 - \ln k_2 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad \text{§ 212. (VI)}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + b(T_1 - T_2). \quad \text{§ 212. (VII)}$$

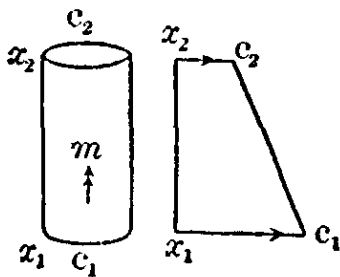
$$\ln k_1 - \ln k_2 = a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + b(\ln T_1 - T_2). \quad \text{§ 212. (VIII)}$$

間質之性質與反應之速度亦有極大之影響。間質雖可視為一種之觸媒, 但其能變更平衡之點則不相同矣。

第二十五章 不均一系之反應速度

§ 214. 擴散之速度 不均一系共有兩種，第一種在各區劃之內部完全均一，惟各區劃之界面之兩側之性質相異。例如冰與水相接，溶液與結晶相接者是也。第二種為性質相異之部分連續漸次變化之不均一系，例如濃溶液與稀溶液相接觸者是也。第一種不均一系概可達一平衡，第二種不均一系如無外力之作用，則常有變成均一系之傾向。此際所起之現象稱為擴散 (Diffusion)。最先從事研究者為 Graham 氏 (1851)。後 Fick 氏 (1855) 即發見下示之定律。

通過單位面積所起之擴散速度與其處之濃度之梯度 (gradient)



第一百三十二圖

成正比例。惟濃度之梯度之意義則如下。今於某液之中，取一能有單位斷面之圓筒形而想像之，如第一百三十二圖。其下端即高度為 x_1 之點之濃度為 C_1 ，上端即高度為 x_2 之點之濃度為 C_2 ，惟 C_1 大於 C_2 ，則此時之 $\frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2}$ 稱為此二點間之濃度之平均梯度。其梯度之

符號為負。設如上圖右側所表之狀況，梯度相等者，則平均梯度之值，即與各點之梯度相等。設在單位時間之內，依二重矢之方向通過單位面積之質量為 m ，則 m 即其擴散速度也。故 Fick 之定律可以下式表之。

$$m = -D \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2} \dots\dots\dots (I)$$

上式中之 D 為一擴散常數 (Diffusion Coefficient)，其 C 與 m 則

用同種質量單位以表之。

擴散常數之意義自 Nernst 氏(1) 適用於滲透壓之說出後而愈益明瞭。擴散運動之原因,顯然由滲透壓而起。作用於單位面積之力為由滲透壓 P 。如就一立方厘米之容積考之,設其二端之滲透壓之差為 $P_1 - P_2$ 。又設作用於一克分子使每秒鐘起一厘米之速度之力為 f 。如液 1 c.c. 中所含者為 C 克分子,則在長為 $x_2 - x_1$ 之單位斷面之圓筒內之克分子數為 $C(x_2 - x_1)$ 。故作用於此圓筒之溶質,使生每秒一厘米之速度所必要之力為 $C(x_2 - x_1)f$ 。惟作用於圓筒之兩端之力在實際則為 $P_1 - P_2$ 。故由此 P 力而生之速度 V 如下:

$$V = \frac{P_1 - P_2}{C(x_2 - x_1)f} \dots\dots\dots(II)$$

故每秒間通過此圓筒之克分子之數 m 即擴散速度,可以 CV 表示之。由(I)與(II)式可得下列之關係:

$$-D \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2} = m = CV = \frac{P_1 - P_2}{(x_2 - x_1)f}$$

$$\therefore D = \frac{P_1 - P_2}{(C_1 - C_2)f}$$

然滲透壓與濃度之間,則有下示之關係。

$$P_1 = RTC_1, \quad P_2 = RTC_2.$$

以之代入前式則 V 如下:

(1) Z. phys. Chem., 2 (1888), 613.

$$D = \frac{RT}{f}, \dots\dots\dots (III)$$

如能知擴散常數，則作用於一克分子而使生單位速度之力亦可求得。

對於離子之 f 之值，已知之甚明。故可因之而計算 D 之值。第 § 140 中之 U_A, U_K ，即對於一厘米每以一伏特 (volt) 之電力而起之離子之運動速度也。惟一厘米而有一伏特電位差之際，則作用於一庫倫 (coulomb) 之力為 10^7 達因 (dyne)。故此電量對於一價離子所用之力為 0.965×10^{12} 伏特，在此力之下設離子每秒之速度為 U 厘米，則使起單位速度所要之力為 f 即如下式：

$$f = \frac{0.965 \times 10^{12}}{U} \dots\dots\dots (IV)$$

此種關係在一種離子之際可以成立，然在一種溶液中而起自然擴散之際，則陰陽兩離子在實際上必以同一之速度相伴而起。其原因則如下：如因陰陽兩離子之遲速相異而生濃度不同之溶液，則因陰陽兩電相離之故，將起逆電位差，而其作用能使兩離子之速度差不至發生。設此逆電位差作用於 C 克當量之力為 π 。則此時實際上使各離子移動之力為由滲透壓與電位差而起之兩力之代數和。此外雖尚有如 § 149 所述之離子霧圍氣之影響，若度外視而論之，則一價離子之 C 克分子之關係如下：

$$\text{作用於陰離子之力} \quad \frac{P_1 - P_2}{x_1 - x_2} - \pi.$$

$$\text{作用於陽離子之力} \quad \frac{P_1 - P_2}{x_1 - x_2} + \pi.$$

若兩離子相伴之運動速度為 V 。則可由(II) 與 (IV) 式而得下列之關係：

$$\text{陰離子 } V = -\frac{1}{f_A C} \left(\frac{P_1 - P_2}{x_1 - x_2} - \pi \right) = \frac{-U_A}{C \times 0.965 \times 10^{12}} \left(\frac{P_1 - P_2}{x_1 - x_2} - \pi \right).$$

$$\text{陽離子 } V = -\frac{1}{f_K C} \left(\frac{P_1 - P_2}{x_1 - x_2} + \pi \right) = \frac{-U_K}{C \times 0.965 \times 10^{12}} \left(\frac{P_1 - P_2}{x_1 - x_2} + \pi \right).$$

茲以 U_K 乘前式, U_A 乘後式, 更於相加之後以 π 除之則得下式:

$$(U_K + U_A)V = -2 \frac{U_A U_K}{C \times 0.965 \times 10^{12}} \frac{P_1 - P_2}{x_1 - x_2}.$$

將 CV 移於左方則得下式:

$$CV = -\frac{1}{0.965 \times 10^{12}} \times \frac{2U_A U_K}{U_A + U_K} \times RT \times \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2}.$$

此際之 CV 與擴散速度 m 相等, 故可由(I)式而得下列之結果:

$$D = \frac{1}{0.965 \times 10^{12}} \times \frac{2U_A U_K}{U_A + U_K} \times RT \dots \dots \dots (V)$$

用 *c.g.s* 單位之際, R 之值為 8.316×10^7 , 以此值代入, 則擴散常數 D 即可計算而得。擴散速度在實際上為甚小之值, 以秒為單位至為不便。今如以一日所移動之克分子數為擴散常數, 則更須於上值以一日之秒數 8.64×10^4 乘之。又 $U_A U_K$ 為離子之傳導係數 l_A, l_K 用 0.965×10^5 除得之數。下所列者即與實際結果相比較最便利之式也。

$$D = T \frac{2l_A l_K}{l_A + l_K} \times \frac{8.64 \times 10^4 \times 8.316 \times 10^7}{0.965^2 \times 10^{17}}.$$

如取攝氏 18° 之溫度, 即 $T = 291^\circ$ 之關係而計算之, 則得下式之數值。

$$D = 0.04485 \frac{l_A l_K}{l_A + l_K} \text{ 厘米}^2$$

茲於攝氏 18° 之下，將數種 0.01 規定之鹽之 D 之實驗值與由上式而得之計算值比較之如下：

D 之實驗值		D 之計算值		D 之實驗值		D 之計算值	
HCl	2.32	2.45	KCl	1.46	1.46		
KOH	1.90	2.13	KI	1.46	1.47		
NaOH	1.43	1.58	LiCl	1.00	0.994		
NaCl	1.17	1.19	CH ₃ COOH	0.930	(1.37)		

上列之計算，係由僅有離子之擴散而論。故此種計算僅在完全電離者，方為合用。由實際上之數值而觀，在強電解質之際，理論與實測甚為一致。惟最後所舉之醋酸，則解離度極小，故其實測值與理論值相差甚大。

§ 215. 固體溶解之速度 固體溶解於液體，在不均一系化學變化之中，最為簡單。此種不均一系之反應速度，概可由表面之大小考之。如液體能充分攪拌，溫度濃度等條件一定，則其反應速度係與界面之大小成正比例。此蓋實驗所證明之事實也。又如界面之大小一定，而濃度為變數，則溶解之速度因時間而漸減少，達到溶液飽和之時，則速度為零矣。茲就此時之實驗的結果說明之。設某時刻之溶解速度為 v ，則 v 與飽和濃度 a 及現在濃度 x 之差成正比。即與尚可溶解之濃度成正比例也。

$$v = KS(a - x). \dots\dots\dots (VI)$$

K 爲一常數，S 爲表面積，前所說者即就 S 不變之際論之也。如 S 爲常數與前此之一次反應式相較，則其數字之關係全然相同。故欲求變化至某量 x 之時間，亦與前此之結果相同。設能使 x 量溶解之時間爲 θ ，則可得下示之關係：

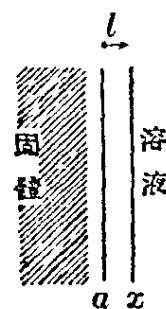
$$KS = \frac{1}{\theta} \ln \frac{a}{a-x}.$$

此 KS 爲表面積一定之際之溶解速度常數。下所舉者係使苯甲酸(1) 結成一定之形，將其對於 25° 之水之溶解速度測定之例也。

θ 分	x 克分子升	速度常數
10	0.00874	0.0163
30	0.01849	0.0157
60	0.02479	0.0160
∞	0.02792	

記有 ∞ 者爲飽和時之濃度，即此際之 a ，由前式計算而得之結果，係甚爲一致。

對於上述之結果，Nernst 氏視爲與擴散之速度有相當關係。第一百三十三圖之左部，係表示固體。右部之溶液則與此相接。此際與表面相接之部確爲飽和狀態，惟與表面相離 l 距離以上之部，始能受均一之攪拌作用而成濃度爲 x 之溶液。此 l 之長，常因條件而變化。惟在一定



第一百三十三圖

(1) Noyes & Whitney: Z. phys. Chem., 23 (1897), 639.

攪拌之下，則其值當可視為一定。在此條件之下，固體通過單位面積之界面而擴散於液體中之速度 m ，則可由 (I) 式而得下示之關係：

$$m = D \frac{a-v}{l}.$$

若固體之全面積為 S ，則由全面積於單位時間溶解於液中之速 v 應如下式：

$$v = DS \frac{a-v}{l}.$$

將此式中之 $\frac{D}{l}$ 換以 K ，則與 (VI) 式之形狀相同。因之如 K 與 D 為已知，則 l 之值亦可計算。

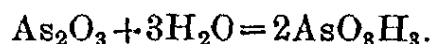
上述之說明⁽¹⁾，在固體起化學反應而溶解之際，亦可適用。於一定攪拌條件之下，而測定溶解於各種液體之速度常數之際，上式中之 l ，可視為一定。故 K 之值當與擴散常數 D 成比例。例如氧化鎂對於酸之溶解速度，用醋酸之速度常數，常較用安息酸者為大。此時與固體相密接部分之酸已受中和，與之相距 l 之處，方有與各時刻相當之量之酸存在。故此際之速度常數應與擴散常數成比例。在事實上擴散常數實以醋酸為較大，而酸之解離度則以安息酸為大，蓋解離之影響關係較小。因之氧化鎂溶於強酸之速度，反比弱酸為小也。

在某種情形之下，固體之溶解速度，不能適合於前記之式者亦頗多，例如三氧化砷溶於稀酸與鹼溶液之速度，與既溶於液中之量無關。

(1) Nernst: Z. phys Chem., 47 (1904), 52.

Brunner: 同上, 56.

蓋其速度爲一定，故稱爲零次反應，此種反應可說明如下。三氧化砷最初之反應如次：



此反應之速度甚遲，所生之亞砷酸則與酸或鹼立即作用而不存在。故此時三氧化砷溶解之全速度，完全爲上記與水之反應所支配。在三氧化砷固體之近旁之速度，既爲一定，水之濃度亦爲一定，故其反應速度不因時刻而變，凡由連續變化綜合而成之全變化，均爲其中最遲之變化所支配。將溶解速度歸於擴散作用者，蓋先假定其他變化均較擴散爲甚速也，若與擴散速度之程度相等或較緩，則上說當然不能適用。三氧化砷之溶解，卽其一例也。

碳酸鈣溶解於稀鹽酸中之速度，曾經 Spring 氏⁽¹⁾之實驗，知其結果係與一次反應相合。惟如就方解石之結晶實驗之，則知其結晶主軸之直角切斷面之溶解速度，常較平行切斷面之速度常數爲大，在攝氏 15° 之下，兩速度之比爲 1.13 : 1。由此可知有方性結晶之溶解速度，概由其面而異。惟普通之固體，概爲多數小結晶所集合而成，溶解之際，其各種之面，係平均與溶媒相接觸，所測定者亦爲其平均速度。

方解石之溶解速度之溫度的關係亦已明瞭，由攝氏 15° 而上升至 35° 度，約爲 2 倍，至 55° 更爲 2 倍。卽溫度每升高 10° 度，而其速度均爲 1.4 倍也。均一系之反應速度，每上升 10° 約可增至 2—3 倍，已在 § 212 中述及。卽不均一系之反應速度之溫度率，較均一系爲小。

(1) Z. phys. Chem., 2 (1888), 13.

由上記之(V)式而觀,強電解質之擴散常數,與離子之速度及絕對溫度相比例。而離子之速度,每將溫度升高 1° 僅增2—3%。如溶解速度為擴散常數所支配,則其溫度率之小,亦為自然之結果。

§ 216. 結晶生成之速度 均一系因某種變化而成,不均一系者頗多,在液中發生沉澱結晶或氣泡者即其例也。其中最簡單者為結晶之生成。某種液體雖冷至其凝固點之下,而尚不能自然結晶者頗多,此即所謂過冷狀態也。投入小量之結晶之種子,則立即生成與該溫度之平衡相當之結晶,此即飽和狀態也。硫酸鈉—硫硫酸鈉等鹽類,有此現象尤為顯著。過冷與過飽和者,即所謂準安定狀態,無結晶之種子則不變化而存在。惟過冷與飽和之狀態過甚,則雖無種子亦能自然結晶,即因不安定而自己變化也。又結晶之生成往往與他種固體之存在,液體之運動等有種種複雜之關係。

於過冷液之一點或器壁,使先生結晶,其沿某直線而長成之速度,有 Tammann 氏⁽¹⁾之研究。其速度之大小,常因過冷程度之大小,即平衡溫度與現在溫度之差之大小而異,惟過冷之度過甚,則速度漸小而終至於零。冷至此程度之液體,則不能生成結晶,而終為玻璃狀之無定形固體。蓋結晶生成之速度,於適當溫度之下,為一最大值也。此關係可說明如下:

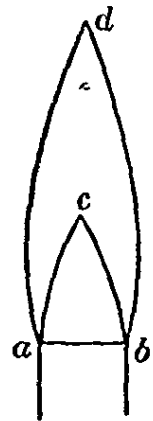
化學變化之速度,常因發生變化之化合力及阻力之大小而變。在結晶之際,過冷之溫度愈大,則促成結晶之化合力亦愈大。惟對於變化之

(1) Z. phys. Chem., 29 (1899), 25; 81 (1913), 171.

抵抗力則在任何作用均以溫度較低之際為大。設化合力同，則速度即將減少。故在某液體過冷之際，如化合力增加之比例比抵抗之增加為大，則結晶之速度，當因溫度之下降而增加。然抵抗之影響較勝，則結晶之速度，當反因溫度之下降而減小矣。實際上結晶中固體與液體之界面，常有凝固熱發生。故在過冷程度不大之際，其界面之溫度，係與熔解點相近，過冷之程度過甚，則不能得此溫度，此即速度減少之原因也。又在液體結晶以前，可作生有與結晶相近之分子團體之想像，此種分子團之數，當然因過冷之度而增加。即與化合力之增加相當。此外含有某種之少量的夾雜物，亦大與結晶之速度有關。在過冷較小之際，尤易使結晶速度減小。

由過飽和溶液而結晶之際，亦概與上述之想像相同。過飽和之度過大，而溫度甚低，則不能結晶而成膠狀液，近年來 Weimarn 氏對於此點，頗饒有力之研究，當於二十九章再行述及。

§ 217. 氣體之燃燒 在氣相中起化學反應之際，亦有屬於不均一系之現象。其最著之例，即燃燒也。現就氣體燃燒中之一例，即本生燈之燃燒述之。如將其下方之氣孔全開而點火之際，其焰可分為青色之內錐部與無色之外錐部。第一百三十四圖之 acb 與 adb 即表示其內外兩錐部也。此時可燃性之氣體，與空氣混合，由 ab 口而出。 acb 之位置，則由氣體流出之速度，與燃燒之速度而定。流出之速度愈大，則 acb 部亦大，燃燒之速度太大，則 acb 部縮小，終



第一百三十四圖

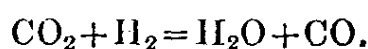
至縮入圓管之內而歸於下方之氣口。煤氣之量過少，送入之空氣過多，則常有此現象發現。 acb 即表示氣體流出速度與燃燒速度相等之處也。有時本生燈之焰發出頗強之音，而其內焰之形不定。此蓋圓管內煤氣與空氣混合，尚不均一，燃燒速度亦因部分而不同也。如將送入之空氣減少，或將圓管加長，則可得穩靜之燃燒。 acb 之內當然為未經燃燒之混合氣體，溫度甚低。達到 acb 層，則急起燃燒，此青色焰層之厚不過半毫米以下而已。依 Haber氏⁽¹⁾ 之測定如用優良之煤氣，則此部之溫度約為 1550° ，煤氣通過此層之時間不過 0.001 秒。

adb 之外錐部，為氣體燃燒之外境。即由焰中而出之可燃燒氣體，與由焰外而來之空中氧，變成水蒸氣與二氧化碳之會合點也。其位置當由混合氣體之流出速度，與各氣體之擴散速度而定。在此層以外，已無可燃燒性物質，故其焰亦消滅。即由外部而來之氧，已完全消費於 adb 層，而 adb 與 acb 之間則僅為由 acb 部之化學作用而生之氣體，即為 CO, H_2, CO_2, H_2O 等及多量之氮氣也。惟氧則絕不存在。故在普通所稱之焰中，係全無燃燒作用之部也。實際之化學變化則起於 acb 與 adb 之二層。 adb 層即將 acb 層燃燒不完全之氣體再行燃燒。故其溫度亦比 acb 層為高。其值約為 1800° 。又普通之焰，凡 acb 與 adb 兩層愈近，則溫度亦愈高。故如欲以焰使他器熱至最高溫度之時，務使與 adb 之外錐部相接也。惟此層極薄，在實際上不能單用此層。平常以本生燈加熱他器之際， adb 部之形即將變化。能直接觸於器底者為 acb

(1) Thermodyn. tech. Gasreakt., (1905).

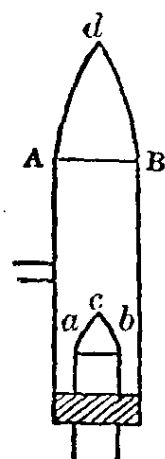
部所發之熱氣體，與由 *adb* 部所生之燃燒氣體也。

焰之內錐部與外錐部如用第一百三十五圖之裝置，則可完全分開，在此裝置兩錐部之距離甚大，故氣體之溫度離 *ab* 愈遠則溫度愈低。如用此種裝置將其間之氣體取出分析，則依實驗之結果，兩錐間之氣相之平衡如下：



$$\frac{\{\text{H}_2\text{O}\} \{\text{CO}\}}{\{\text{CO}_2\} \{\text{H}_2\}} = K.$$

此變化與水蒸氣及碳共同加熱而製水煤氣之反應，完全相同。兩錐部之間愈高，則溫度愈低。氣體之組成，係與 *acb* 部之平衡相當。蓋混合氣體在 *acb* 部係燃燒而達至平衡，過此而上，則溫度急即冷卻，而反應速度減少，其濃度之比，即不再變化而送至外錐部。普通之火焰溫度，概至上部而愈高，惟用此圖之裝置則不同。又在混有多量之二氧化碳氣之際，則溫度亦有低至 1000° 以下者。此際之 *acb* 部，早已達到平衡，故反應亦極遲。



第一百三十五圖

由上記之說，知氣體之燃燒，與固體之溶解，頗為相似。固體溶解之際，其表面先達到平衡狀態，在某距離之內，全為均一溶液。氣體之燃燒，在 *acb* 之部，亦已達到該溫度之平衡，若干距離之處，即至 *adb* 之部，則與外氣相平衡。亦係一種類似不均一系化學變化也。惟平衡層之距離相差甚遠，故在外觀上全不相似。

圓錐部之位置，為混合氣體流出之速度，與燃燒之速度相等之點，已如上述。故如能知氣體流出之速度，則可由位置而知其燃燒之速度。Michelson 氏⁽¹⁾ 即由此而測定混合氣體之燃燒速度。即取一玻璃管由其一方送入已知速度之氣體，使焰生於管內。調節氣流之速度，使焰靜定為止，則可計算如下。設管之斷面為 a 平方厘米，每秒所通之氣體為 v 立方厘米，則氣體在管內流過之速度每秒為 $\frac{v}{a}$ 立方厘米。此即燃燒速度 u 也。

$$u = \frac{v}{a} \text{ 秒, 立方厘米}$$

茲將實測之結果，列舉於下：

{	CO%	25	50	70	85	95
	O ₂ %	75	50	30	15	5
	u	30	73	91	70	20
{	H ₂ %	19.4	21.8	83.8	86.9	
	O ₂ %	80.6	78.2	16.2	13.1	
	u	121.	151.	582.	447.	

其各氣體，均以容積之百分比示之。由上之結果，知任一氣體超過一定之比，則燃燒速度即將減少。比例適當則為最大值。且知已知混合物速度 u 亦時有變動，即須因種種條件而定也。如燃燒溫度，發火溫度，混合物之溫度，比熱，熱傳導度等均有關係，故頗為複雜。

(1) Wied. Ann. Phys., 37 (1893), 1.

§ 218. 爆發 前項所述之燃燒速度，每秒概在數米之下。在爆發之際，則傳播之速度甚大，此時能起爆發波 (Explosion Wave) 之現象。其原因係由一部之強度壓縮而起，一氣體急激壓縮，則因其工作而生之熱，不及傳至外部，故自身之溫度上昇。所謂因斷熱變化而發熱也。若因壓縮而生之溫度能達到燃點以上，則立即反應，更發多量之熱，而成高壓。此現象如起於氣體之某部，則正如音波之傳播而達至四面八方。且此時壓縮部之溫度極高，其傳播之速度，應較與外觀相當之音波的速度為大。

例如氫與氧相混，於其一部點火，則由燃燒而使其壓力與溫度急增。其四隣亦受其高溫高壓之影響而反應，溫壓因之愈益增高。在此種變化進行之際，僅為普通之燃燒傳播速度而已。混合氣體之比，偏於一方，則反應不甚劇烈，不能起真正之爆發。惟混和適當之際，則局部之反應甚烈，遂因斷熱變化而達燃燒之壓力，此後即成急激爆發之波矣。

Berthelot 及 Dixon 兩氏⁽¹⁾ 對爆發之研究，頗為有力。Dixon 氏並用照相裝置，測知其作用之過程。初時之瞬間，均以普通燃燒之速度進行。其後始成為爆發波，其速度亦經測定。下所示即兩氏所實驗之混合物與速度以秒米為單位而表之者也。

	Berthelot	Dixon
$H_2 + O$	2810	2821
$H_2 + N_2O$	2284	2305

(1) Ber. deutsch. Chem. Ges., 38 (1905), 2419.

$\text{CH}_4 + 4\text{O}$	2287	2322
$\text{C}_2\text{H}_4 + 6\text{O}$	2210	2364
$\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}$	2482	2391
$\text{C}_2\text{N}_2 + 4\text{O}$	2195	2321
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2$	—	1730
$2\text{H}_2 + \text{Cl}_2$	—	1849

即爆發波之速度約達燃燒速度之數百倍，與常溫下之音波相比，亦可6—7倍也。爆發波之現象，亦非必為燃燒。例如乙炔氣，分解為氫與碳之際，亦發生多量之熱。故加急激壓縮，亦能爆發。又非為氣體之際，亦嘗有此現象。例如硝化甘油之爆發波之速度，每秒為1300米。苦味酸則更可達至6500米。

氣體因斷熱變化而自爆之壓力，亦有曾經測定者。如氫氧之混合物，約為30—40氣壓。其燃燒溫度約為 800° — 900° 。惟在爆發波之中，則溫度均為極高。概算之約為 2000° — 3000° 。故壓力亦在100氣壓以上。爆發之際，所起巨大損害之原因，則由如此強壓之氣體，更用極大之速度相衝突之故也。適與壓固之氣，投向他物而起之破壞作用相似。

§ 219. 不均一系之接觸作用 在不均一系中之觸媒作用，為化學界早知之現象。氫與氧之作用，能由鉑之存在而促進之事實，係 Davy 氏在1814年所發見。是種觸媒作用，不惟鉑有之。他種固體，亦有相似之性質。例如 150°C 以上之銀， 250°C 以上之金， 350°C 以上之輕石陶器等物，均能增加氫與氧之化合速度，適與常溫之鉑相似。

玻璃之器壁，亦常有接觸作用。如磷化氫之分解速度常數，在 446° 之際，如用新製之器具，本為 0.00234。使用數回之後而測定之，則為 0.00638。又氫與氧之作用，亦有相似之現象。故關於緩慢氣體反應之研究，對於器壁之影響，非大加注意不可也。

固體觸媒本與均一系觸媒有共通之性質。凡觸媒只能變更他物之反應速度，而自身則不受變化。惟為固體之際，亦有變其物理的形狀者。例如用平滑之鉑，使氫燃燒之後，其表面即變為灰色。銀亦與之相同。故觸媒作用必由其表面吸收反應物質或製成中間化合物之現象而起，已可明瞭。即固體之觸媒作用與表面之大小有關，表面較大，則觸媒作用亦大。普通相形似物體之質量與其直徑之三乘方成比例，面積與其二乘方成比例，故同質量之面積與直徑成反比例。即粒子愈小而面積愈大也。故由鉑鹽加熱而得之鉑海綿(Platinum Sponge)之觸媒作用，常較平滑之鉑為強。如用由鉑鹽之電氣分解或化學的還元而得之鉑黑(Platinum Black)，則作用更強。此法在化學上常用之。

又觸媒大概止能使速度變化，不影響於平衡。即對於正逆反應，均以同一比例使之促進也。此關係在固體觸媒中，已有實驗之證明。例如依 Knietseh 氏⁽¹⁾之實驗二氧化硫與氧之化合，在高溫度之下，可因鉑陶器等而促進。同時三氧化硫分解為二氧化硫與氧之際，其速度亦可用同種之觸媒以促進之。鉑黑對於碘化氫之生成與分解之作用，其關係亦與上例相同。固體觸媒之中，更有一種負觸媒。如砷鐵硒磷汞等

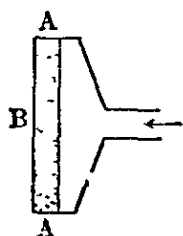
(1) Ber. deutsch. chem. Ges., 34 (1901), 4069.

對於鉑之促進亞硫酸之氧化作用，均有妨害。尤以其中之砷，雖為量極微，亦能使之起妨害作用，此種對於觸媒有毒之物，在使用固體觸媒之際，應嚴加注意也。

觸媒亦有介在均一系與不均一系之間者。膠質與酵素即屬於此。常能現其顯著之觸媒作用，此點當於次編之第二十九章中再行述之。

§ 220. 固體觸媒之應用 固體觸媒之理論的研究，雖尚不甚完備，然在實用上則極為重要。利用氣體反應之化學工業，因觸媒之發見而成大規模之工業者，為例至多。茲舉數例以明之。

固體觸媒對於氣體燃燒之作用，近由 Bone 氏⁽¹⁾之研究，而得良好之結果。不僅限於高溫下之鉑等物，即如耐火黏土陶器等，亦頗能促進氣體之作用。如將耐火黏土裝置如一百三十六圖。由一方送入可燃

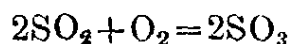


第一百三十六圖

燒之氣體，先點火於氣體，並豫熱 B 面，然後混以適量之空氣而通之。此際在 B 面之近邊，即起強烈之觸媒作用。氣體雖不發火焰而自能完全燃燒。B 面即被其強熱。然在多孔性之背後，則溫度頗低，故爆發不能傳至後方。此種燃燒，稱為表面燃燒 (Surface Combustion)。如採用此種方法，則無庸混以過量之氧，即可使之完全燃燒。故欲使熱量集中於一部而發高溫之際，應以採用此法最為適當。又不發火焰而由上方或側面加熱者，亦可採用此法。Bone 與 Court 兩氏將此法應用於蒸氣機而得良好之結果，約可使 95% 之燃燒為有效。

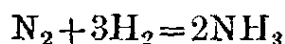
(1) Coal and its Scientific Uses, (1919).

用接觸法以造硫酸，亦為新近發展之工業，頗為有名，其反應如下：



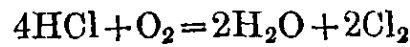
馬獅子公司之 Knietseh 氏研究此反應，至 1900 年遂成工業化。氏係用鍍以鉑之石綿為觸媒，將稀薄之二氧化硫與空氣之混合物，送於其上以製之。溫度應以 400° — 450° 為最適，故須注意因反應熱而溫度過高，尤須注意者，須將二氧化硫中所含之砷等有毒物預先除去。此反應在溫度較高之際，則用陶器與他種金屬之氧化物，亦能發生與鉑相似之觸媒作用。然溫度過高，則三氧化硫易起分解，故反應不能完全。又有一法則用三氧化鐵 (Fe_2O_3) 為觸媒，於 600° — 700° ，使起反應，則能使 $\frac{2}{3}$ 之二氧化硫為三氧化硫。其殘部則於低溫之下用鉑為觸媒而使之化合。凡用此種方法，均能直接發生三氧化硫之蒸氣，易製得發煙硫酸與濃硫酸。

由 Haber 氏所研究之氮之合成之接觸法，在新近亦極發展。



此反應曾在 § 178 中述及，係一種分子數減少之氣體反應。增加壓力即可使其反應向右方進行。所用之觸媒，則以鈾與鎳最為有效。如用此等物質為觸媒，加以 200 氣壓之強壓，在 500° 之溫度實驗之，則當量相混之氣體，可得 9—10% 之氮。又如在 600° 以上，則鐵亦可用作觸媒，惟硫與砷屬之元素則對於觸媒甚為有害。近年對於氮與氫均能廉價而得，故此法實為工業上最大之成功也。

Deacon 氏製氯之法，近年亦頗有進展。



此氣體反應之平衡，亦知之甚詳。適於製造氯之溫度，係在 430° 以下。在此溫度欲使反應加速，則可用銅鹽為觸媒。實際上係將火磚粉碎浸以氯化銅溶液，加熱而用之。鐵與硫之化合物對此反應之觸媒作用，亦能害及。故所用之氯化氫，須由強鹽酸與強硫酸製成之純粹氣體。

將氨用空氣氧化而製硝酸，為 Ostwald 氏所提出之方法，觸媒亦係用鉑。惟與上述諸例，稍有相異之點。氨氣與氧達到平衡之際，則成水蒸氣與氮。凡化學系之反應，往往有不能安全進行，而須經過種種之階段者，如通氯於鹼則先成次亞氯酸鹽，而再成氯酸鹽。氨氣之氧化亦不直接生成水蒸氣與氮，其途中必先有氮之氧化物生成。惟吾人之目的，卻在途中之反應。如觸媒之面積甚大，且與混合氣體相接之時間過長，則生多量之氮，而於吾人之目的頗為不利。故此處不用鉑黑，而用表面較為粗糙之鉑箔。又增加通氣體之速度，亦可使接觸之時間減少。如此則可得目的所須之多量氧化物。更進即可製成硝酸。硝酸較氨氣之價為高，故此反應亦工業上之良法也。

第二十五章 要領

對於溶液內之擴散，有 Fick 氏之定律。

$$m = -D \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2} \quad \S 214. (I)$$

上式中之 m 為單位時間內因擴散而通過單位面積之溶質之量， $\frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2}$ 係表示濃度之梯度 (gradient)， D 為擴散常數。於此關係與以

滲透壓之想像，並以 f 為作用於一克分子而能使起單位速度之力，則可得次列之關係：

$$D = \frac{RT}{f}, \quad \text{§ 214. (II)}$$

在離子擴散之際，則 f 可由次式以表之。

$$f = \frac{0.965 \times 10^{12}}{U}. \quad \text{§ 214. (IV)}$$

若電解質完全解離而僅有離子擴散，則其擴散常數可由次式以計算之，其結果與事實甚為一致：

$$D = \frac{1}{0.965 \times 10^{12}} \times \frac{2U_A U_K}{U_A + U_K} RT. \quad \text{§ 214. (V)}$$

固體溶解之速度，在面積一定之際，可用一次反應式以表示其關係。在與固體直接之部分，常為飽和狀態，與之相距某距離之處，始成均一溶液，在此距離之間，係起一種擴散之作用，故其關係為一次反應式。攪拌條件一定則擴散距離亦為一定。如在較擴散更遲之變化同時存在之際，則此說明不能適用矣。

固體溶解之速度因結晶面而異。又速度常數因溫度而起之變化之比例，亦遙比均一系為小。僅就速度常數考之，亦屬相同。

生成結晶之速度，其值以溫度適當之時為最大。過冷之程度較大，則生成結晶之化合力，亦概因之增加。同時因溫度降下之故，其速度將因之減少。在此二種影響相等之時，即成最大值。對於飽和溶液亦與之相同。

氣體之燃燒，係成焰之不均一系反應。無光本生燈之焰，內錐部之

境界層，即氣體流出速度與燃燒速度相對償之點也。此部普通係成水煤氣之平衡。由外流入之空氣在外錐部之境界面，生成二氧化碳氣與水蒸氣。在此二層之間，並無遊離氧存在，惟被熱氣體之擴散與運動而已。由此而觀氣體之燃燒與固體之溶解，實為類似現象也。

氣體燃燒之速度，可由流出速度已知之氣體所生之焰之位置以測定之。其值每秒約在數米以上。

爆發係成波動而傳播。其原因係一局部受斷熱的壓縮，達到燃點而起。爆發波之速度每秒可達數千米。液體與固體之爆發亦與之相同。

在不均一系之中，起觸媒作用之固體，種類頗多。除金屬以外，在高溫度下之浮石、陶器、玻璃等均有此作用。固體觸媒之作用，與其表面之大小及組織等均有關係。又正反應與逆反應必係同樣促進。對於固體觸媒，常有種種毒素能妨害其作用。

固體觸媒在工業上之應用，甚為重要。表面燃燒，硫酸之接觸法，氮之合成法，Deacon 氏之氯製造法，Ostwald 氏之氮氣氧化法等，即其最著之例也。

第二十六章 反應速度之計算

§ 221. 二次反應 化學反應之速度，概因時刻而變化，如欲計算或時刻之變化，並決定其速度常數，普通非用積分法不可。一次反應之際，其積分之結果為對數函數之事實，已在 § 207 述及。本章則擬將更為複雜者，加以說明。茲先就二次不可逆反應考之。

今有濃度 a 之甲物質，與濃度 b 之乙物質各一分子，因反應而起變化，在時刻 θ 之後，設其濃度之減少為 x ，則此際之現在濃度為 $(a-x)$ 及 $(b-x)$ 。其反應之速度，顯然可以 $\frac{dx}{d\theta}$ 表示之。故由質量定律之作用，可得下列之關係：

$$\frac{dx}{d\theta} = K(a-x)(b-x).$$

此式之右側之逆數，可改書之如下：

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right).$$

$$\therefore \frac{1}{(a-b)} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right) = K d\theta.$$

積分後則成下式之形：

$$-\frac{1}{(a-b)} \{ \ln(b-x) - \ln(a-x) \} = K\theta + C.$$

上式中之 C 為積分常數。設最初之時刻 θ 為零，則 x 亦為零。故可得下

* 本章需有高等數學之預備知識始能了解。

式之關係：

$$-\frac{1}{a-b}(\ln b - \ln a) = C,$$

由上二式消去 C 則得次式：

$$K\theta = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}, \dots\dots\dots (I)$$

此式係表示任意時刻 θ 與變化量 x 之間之關係。如改爲常用對數，則成次式：

$$K\theta = \frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}, \dots\dots\dots (II)$$

上式右側對數內之值，與 a, b, x 等所用之單位全無關係。但 $(a-b)$ 則因單位而變，故在二次反應之際，如將濃度之單位改爲 n 倍，則速度恆數亦成 n 倍。此點與一次反應之際，完全不同。時間之單位則一次與二次均爲同一之影響。

有機酸之酯之皂化作用，爲二次反應中最普通之例。今舉醋酸乙酯與氫氧化鈉之實測⁽¹⁾的結果爲例以說明之。其中之 C 係表示使反應液一立方厘米中之鹼，能中和之 $\frac{1}{24.07}$ 規定的鹽酸之立方厘米之數。即採取用作鹼度之單位之 $\frac{1}{24.07}$ 規定之數也。酯之量亦採同一單位。但計算 K 之際，則仍將單位換作規定之數。又時間之單位爲分，溫度爲攝氏 $15^{\circ}.8$ 。

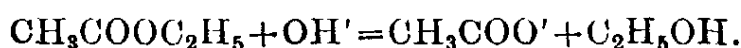
由次表而觀，即可知 K 之值甚爲一致。又知在 25° 之際之皂化速

(1) Reicher. Liebig Ann. Chem., 238 (1885), 276.

度常數爲 6.94。蓋溫度增高 10° 即增大二倍也。

θ	$C = 24.07(a-x)$	$C - C_{\infty} = 24.07(b-x)$	K
0	0.6209	0.2903	
3.74	0.5433	0.2127	3.47
6.28	0.5060	0.1754	3.48
10.48	0.4628	0.1322	3.43
13.59	0.4387	0.1081	3.44
∞	0.3306		

皂化作用，實際上即氫氧離子與酯之作用。



故所用之鹼，如可視爲完全解離，則爲二次反應。雖用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 亦不成普通所想像之三次反應。又鹼如爲弱解離之際，則因有機酸之酯所生之共通離子而減其解離度，與氫氧離子之濃度不成比例，故對於解離度須與以適當之補正。又皂化反應，常可用以測定氫氧離子之濃度。

反應之初，呈不規則現象時，則關於時間之積分，可由途中開始。設 θ_1 之時刻之變化爲 x_1 ， θ_2 之時刻之變化爲 x_2 ，則由 (I) 式可得下列之關係：

$$K(\theta_1 - \theta_2) = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x_1)(b-x_2)}{(b-x_1)(a-x_2)}. \dots\dots\dots \text{(III)}$$

用此式以求 K，其值顯然與 (1) 式相同。

凡二次反應最初之反應物質之當量相等，或一物質之二分子起變

化之際，則上式中 a 等於 b 。此際如將上列諸式之值，置以 $a=b$ ，則得不定值，但由最初積分之，則成下示之簡單式：

$$\frac{dx}{d\theta} = K(a-x)^2.$$

$$\frac{1}{a-x} = K\theta + C.$$

若 θ 爲零，則 C 爲 $\frac{1}{a}$ 。

$$\therefore \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = K\theta.$$

$$K = \frac{x}{\theta(a-x)a}. \dots\dots\dots(\text{IV})$$

此時速度常數之值，與時間溫度之單位關係，仍與前此所述者相同。

§ 222. 三次反應 最初之濃度爲 a, b, c 之三分子相反應，於 θ 時之後，變化爲 x ，則可得下列之關係：

$$\frac{dx}{d\theta} = K(a-x)(b-x)(c-x).$$

此式之右側之逆數，可分成下列之分數。

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)(c-x)} = \frac{1}{(b-a)(c-a)(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(c-b)(b-x)} + \frac{1}{(a-c)(b-c)(c-x)}.$$

$$\therefore \frac{1}{(b-a)(c-a)} \frac{dx}{(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(c-b)} \frac{dx}{(b-x)} + \frac{1}{(a-c)(b-c)} \frac{dx}{(c-x)} = Kd\theta.$$

積分之則成下式：

$$-\frac{\ln(a-x)}{(b-a)(c-a)} - \frac{\ln(b-x)}{(a-b)(c-b)} - \frac{\ln(c-x)}{(a-c)(b-c)} = K\theta + C.$$

設取 θ 及 x 爲零者爲最初之時刻，則可得次式之關係：

$$-\frac{\ln a}{(b-a)(c-a)} - \frac{\ln b}{(a-b)(c-b)} - \frac{\ln c}{(a-c)(b-c)} = C.$$

由上兩式而消去 C ，並以 $-(a-b)(b-c)(c-a)$ 乘兩側，則得次式：

$$\begin{aligned} (b-c)\ln\frac{a}{a-x} + (c-a)\ln\frac{b}{b-x} + (a-b)\ln\frac{c}{c-x} \\ = -(a-b)(b-c)(c-a)K\theta. \dots\dots\dots(V) \end{aligned}$$

此爲三次反應之一般式，係表示時間與變化量之關係。此際對數內之值與濃度亦無關係。然由全式而觀，則 K 之值與濃度之單位之二乘方成比例，並與時間之單位成比例。此關係在任何三次反應均可適用。

設三次反應之二種分子之初濃度相等，則可得下式之關係：

$$\frac{dx}{d\theta} = K(a-x)(b-x)^2.$$

此式之右側之逆數，可分成下列之分數：

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)^2} = \frac{1}{(a-b)^2(a-x)} - \frac{1}{(a-b)^2(b-x)} + \frac{1}{(a-b)(b-x)^2}.$$

$$\therefore \frac{1}{(a-b)^2} \frac{dx}{(a-x)} - \frac{1}{(a-b)^2} \frac{dx}{(b-x)} + \frac{1}{(a-b)} \frac{dx}{(b-x)^2} = Kd\theta.$$

積分之則成下式：

$$-\frac{1}{(a-b)^2} \ln \frac{a-x}{b-x} + \frac{1}{(a-b)(b-x)} = K\theta + C.$$

設 θ 與 x 爲零之際, 則如次:

$$-\frac{1}{(a-b)^2} \ln \frac{a}{b} + \frac{1}{(a-b)b} = C.$$

由前二式而消去 C , 則成下式之形。

$$\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{(a-b)x}{b(b-x)} = (a-b)^2 K\theta. \dots\dots\dots (VI)$$

設參與三次反應之各分子之初濃度均各相等, 則可得下式之簡單
的關係:

$$\frac{dx}{d\theta} = K(a-x)^3$$

$$\frac{d\theta}{(a-x)^3} = Kd\theta.$$

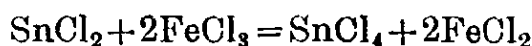
$$\therefore \frac{1}{2(a-x)^2} = K\theta + C.$$

在 θ 與 x 爲零之條件之下, 則 C 之值如次:

$$\frac{1}{2a^2} = C.$$

$$\therefore K = \frac{1}{2\theta} \left\{ \frac{1}{(a-b)^2} - \frac{1}{a^2} \right\}. \dots\dots\dots (VII)$$

下列 Noyes 氏⁽¹⁾所研究之反應, 卽三次反應之一例也。



(1) Z. phys. Chem., 16 (1895), 546

此反應如取任何量為反應物質之際，當然可適用 (VI) 式以計算之。如取當量相等之際，則可用 (VII) 式以計算之，而反應之進行則可測定如次。如在某時刻於反應液中加以 HgCl_2 ，則 SnCl_2 之殘部即氧化而成 SnCl_4 ，此時液中之有還元性者僅為 FeCl_2 ，故可用鉻酸鹽以滴定之。次列即 SnCl_2 , FeCl_3 之初濃度均為 0.0625 規定之實測的結果也。

θ	x	$a-x$	k_2	k_3
1.	0.01434	0.04816	4.8	88
1.75	0.01998	0.04252	4.3	85
3.	0.02586	0.03664	3.8	81
4.5	0.03076	0.03174	3.4	82
7.	0.03612	0.02638	3.1	84
11.	0.04102	0.02148	2.8	87
17.	0.04502	0.01748	2.4	89
25.	0.04792	0.01458	2.1	89
40.	0.05058	0.01192	1.7	85

上表中之 k_2 係視為二次反應計算而得之常數， k_3 係視為三次反應由 (VII) 式計算而得之結果。此即 § 211 第一法所述，用實算決定反應次數之方法也。其結果以用三次式較為一致，故此反應當視為三次反應。此反應在中性液，雖為三次的，但在鹽酸過剩之液中，則為二次反應。

§ 223. 可逆反應 當可逆反應進行之際，其全體之速度，為正逆兩反應之差。前者由原系物質之濃度，及正反應速度常數而定。後者則由生成系物質之濃度，及逆反應之速度常數而定。例如有一一次反應，原物質之初濃度為 a ，生成物質之初濃度為 b ， θ 時後之變化為 x ，則可得下列之關係：

$$\frac{dv}{d\theta} = k_1(a-x) - k_2(b+x).$$

其 k_1, k_2 為正反應與逆反應之速度常數。若生成物質之初濃度為零，則成下列之形式：

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(a-x) - k_2x.$$

設由二分子而生二分子之可逆反應，其各物質之初濃度為 a, b, c, d ，而其正逆速度常數為 k_1 及 k_2 ，則可得下列之關係：

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x).$$

設在一種特殊情形之際，原物質之當量相等，而生成物質之初濃度為零，則如下：

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2.$$

由上式而觀，顯然可知反應之初，即 x 甚小之際，全反應概可由正反應之速度常數而支配之。且此關係，在他種次數之反應，亦屬相同。

在可逆反應之中，亦有正逆反應之次數相異者。例如一分子解離為二分子之際，則對於上述各種之計算例，均不相合。茲將醋酸乙酯之

生成速度，述之如下。

醋酸與乙醇所起之反應，已在 § 139 述及，係可逆反應最有名之一例。其生成之速度，亦曾由 Berthelot 及 Pean d. St. Gilles 兩氏測定，其後並有 Knoblauch 氏⁽¹⁾之精密的研究。茲將提出質量定律之二大家 Guldberg 及 Waage 之計算例，舉示於下。但二氏所用之記錄係 Berthelot 氏所測定。今將醋酸與乙醇各取一克分子相混合，設在 θ 時之後，即生成 x 克分子之水與酯。如此混合液之容積為 V ，則可用可逆反應最後之式而得下示之關係。

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1 \frac{(1-x)^2}{V_2} - k_2 \frac{x^2}{V^2}.$$

而 V 為一定，以 K_1 表 $\frac{k_1}{V}$ ，以 K_2 表 $\frac{k_2}{V^2}$ ，則如下：

$$\frac{dx}{d\theta} = K_1(1-x)^2 - K_2x^2 = K_1 - 2K_1x + (K_1 - K_2)x^2.$$

如將右側之二次式中之 x 之二根求得，設其值為 α 與 β ，則可成下式之形：

$$\frac{dx}{(x-\alpha)(x-\beta)} = (K_1 - K_2)d\theta.$$

其左側可分作下列之分數而積分之。

$$\frac{1}{\beta-\alpha} \left(\frac{dx}{\alpha-x} - \frac{dx}{\beta-x} \right) = (K_1 - K_2)d\theta.$$

$$\therefore \frac{1}{\beta-\alpha} \ln \frac{\beta-x}{\alpha-x} = (K_1 - K_2)\theta + C$$

(1) Z. phys. Chem., 22 (1897), 268.

$$\text{又 } \frac{1}{\beta - \alpha} \ln \frac{\beta}{\alpha} = C.$$

$$\therefore \frac{1}{\beta - \alpha} \ln \frac{\alpha(\beta - x)}{\beta(\alpha - x)} = (K_1 - K_2)\theta. \dots\dots\dots(\text{VIII})$$

酯之生成之際之平衡常數爲 4, 係熟知之事實。此數顯係兩速度常數之比。

$$\frac{K_1}{K_2} = 4.00 \quad \therefore \frac{K_1}{K_1 - K_2} = \frac{4}{3}.$$

由此值即可知 α 及 β 二根之值。

$$x^2 - 2 \frac{K_1}{K_1 - K_2} x + \frac{K_1}{K_1 - K_2} = x^2 - \frac{8}{3}x + \frac{4}{3} = (x - \alpha)(x - \beta)$$

$$\therefore \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{8}{3} - \sqrt{\frac{64}{9} - \frac{16}{3}} \right) = \frac{2}{3}.$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{8}{3} + \sqrt{\frac{64}{9} - \frac{16}{3}} \right) = 2.$$

以之代入(VIII)式, 則得次式。

$$\frac{3}{4} \ln \frac{2-x}{2-3x} = (K_1 - K_2)\theta.$$

即此可逆反應全體之進行, 係由 $(K_1 - K_2)$ 之一常數所支配也。茲將此常數與以下列之值, 由前式計算之, 並將其結果與實測值比較如下:

$$\frac{4}{3}(K_1 - K_2) = 0.00575.$$

θ 日	x 實測值	\hat{x} 計算值
10	0.087	0.054
19	0.121	0.098
41	0.200	0.190

64	0.250	0.267
103	0.345	0.365
137	0.421	0.429
167	0.474	0.472
190	0.496	0.499
∞	0.667	0.667

此測定係在室溫中行之，時間則以日為單位。除最初二數之外，與實測值頗相一致。如此得知 $(K_1 - K_2)$ 之值，並可由平衡常數而知其比，故兩常數即可計算而得。

$$\frac{K_1}{K_2} = 4.00, \quad \frac{4}{3}(K_1 - K_2) = 0.00575.$$

$$\therefore K_1 = 0.00575. \quad K_2 = 0.00144 \text{ 克分子, 日}$$

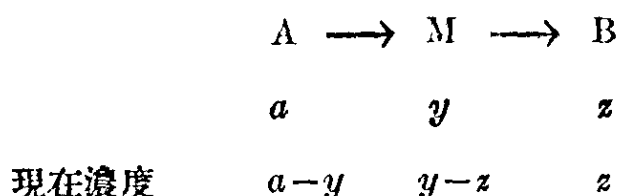
在平衡狀態之際，酸與醇均為 $\frac{1}{3}$ 克分子。故此時變化之速度如下：

$$0.00575 \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = 0.00064 \text{ 克分子, 日}$$

由此而觀，此系在常溫下平衡之際，每日亦實有萬分之六克分子變成酯，並同時亦有此數分解也。化學平衡為動的平衡，而非為靜止狀態，實可由此數字的關係明示之，此結果如非速度論，即不能達到。

§ 224. 連續反應 凡一種化學變化，甲系變為乙系，而乙系又繼續變為丙系者，稱為連續反應 (Consecutive Reaction)。茲先將此種反應中二變化均為一次之際計算以說明之。設參與此變化之物質為A，

M, B。係由 A 之初濃度為 a 之時出發, 而在時間 θ 之後, 其 y 量變為 M , 且 M 之 z 量更變為 B, 則有下列之關係。



此際各物質之現在的濃度, 顯如上列之關係。故如將 $A \rightarrow M$ 之反應速度常數為 k_1 , $M \rightarrow B$ 之反應速度常數為 k_2 , 則可得下列之關係:

$$\frac{dy}{d\theta} = k_1(a-y), \quad \frac{dz}{d\theta} = k_2(y-z).$$

由此可得下式:

$$\frac{dy}{d\theta} = k_1 \left(a - z - \frac{1}{k_2} \frac{dz}{d\theta} \right).$$

如將第二速度式更微分之, 則成次式:

$$\frac{d^2z}{d\theta^2} = k_2 \frac{dy}{d\theta} - k_2 \frac{dz}{d\theta}.$$

由上二式消去 $\frac{dy}{d\theta}$ 則得次式:

$$\frac{d^2z}{d\theta^2} + (k_1 + k_2) \frac{dz}{d\theta} + k_1 k_2 (z - a) = 0. \dots \dots \dots (IX)$$

如此可得僅含 z 之二次微分方程式。此式可解之如次。設將 z 假定為 $(Ce^{n\theta} + a)$, 其中之 C 及 n 均為常數, 微分之則得次式。

$$z - a = Ce^{n\theta}.$$

$$\frac{dz}{d\theta} = Cne^{n\theta}, \quad \frac{d^2z}{d\theta^2} = n^2 e^{n\theta}.$$

以之代入 (IX) 式則可得次式：

$$C\{n^2 + (k_1 + k_2)n + k_1k_2\}e^{n\theta} = 0.$$

若將上式中之 n ，採一能使括弧內之值為零之某值，則能使此式滿足，其值顯即 $-k_1$ 及 $-k_2$ 也。又 C 只須為有限數，則無論何數，概能適合。設為 C_1 與 C_2 則如下：

$$z - a = C_1e^{-k_1\theta}, \quad \text{或} \quad z - a = C_2e^{-k_2\theta}.$$

此二式之右側之值之和，當亦能使前記之微分方程式滿足，故一般的解答如下：

$$z - a = C_1e^{-k_1\theta} + C_2e^{-k_2\theta}.$$

此式之 C_1 及 C_2 之值，可推知如下。蓋 θ 為零之際， z 亦顯然為零。故可得次式：

$$-a = C_1 + C_2.$$

又 θ 為零，則 z 與 y 均同時為零， $\frac{dz}{d\theta}$ 亦為零，因之可得下列之關係：

$$-C_1k_1 - C_2k_2 = 0.$$

由此二式可得各常數之值如下：

$$C_1 = \frac{ak_2}{k_1 - k_2}, \quad C_2 = -\frac{ak_1}{k_1 - k_2}.$$

故最後之解答如下：

$$z - a = a \left[\frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1\theta} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2\theta} \right]. \dots\dots\dots (X)$$

此即表示最後生成物質 B 之量 z ，與時間 θ 之間之關係式也。

又中間生成物 M 物質之濃度 C_M ，則可由下列之關係知之。

$$\frac{dz}{d\theta} = k_2 C_M.$$

$$\frac{dz}{d\theta} = a \left[-\frac{k_1 k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 \theta} + \frac{k_1 k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_2 \theta} \right]$$

$$\therefore C_M = \frac{ak_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 \theta} - e^{-k_1 \theta}). \quad \dots\dots\dots (XI)$$

再將此式微分，則可得下式：

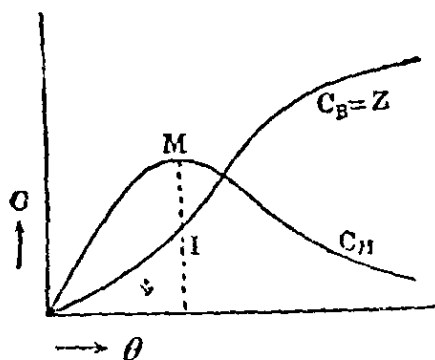
$$\frac{dC_M}{d\theta} = \frac{ak_1}{k_1 - k_2} (-k_2 e^{-k_2 \theta} + k_1 e^{-k_1 \theta}).$$

此值在次式所與之時間，顯然為零。

$$\ln k_2 - k_2 \theta = \ln k_1 - k_1 \theta.$$

$$\therefore \ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2) \theta. \quad \dots\dots\dots (XII)$$

即此時之 C_M 正達於最大與最小值也，此 C_M 當然由零出發而常為正號。 $\frac{dC_M}{d\theta}$ 為零之點只有一個，故為最大值無疑。與此點相當之 C_M 之值可由 (XII) 式與 (XI) 式計算如下：



第一百三十七圖

$$C_A = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$$

如將上式之關係，以圖示之，則如一百三十七圖。以時間為橫軸，濃度為縱軸，則表示 C_M 之曲線，有一山頂之部，即由 (XII) 式所定之時間也。又表示 B

物質之濃度 Z 之曲線，則常為向右上之形。即生成物常與時間俱增也。惟當 C_M 增加之時，則 Z 線之傾斜急向上方而曲。 C_M 減少之時，則反對而向下曲。又與 C_M 線山頂相當之點，正 $\frac{d^2z}{dt^2}$ 為零之點。同時 Z 線成為直線。即 B 之濃度先由加速度的增加而繼以減速度的增加也。此現象在種種反應之初期，常可見及。例如計算速度常數之際，在初期往往不易得良好之常數，起有連續反應，實亦其原因之一也。

(X) 式中如 k_2 對於 k_1 為甚大，則右側之第二項即可無視而得次式。

$$z - a = -ae^{-k_1\theta}.$$

$$\therefore \ln \frac{a}{a-z} = k_1\theta.$$

即普通之一次反應式也。蓋在第二反應極速之際，所生之中間物 M ，立即變為 B ，而反應全體，均為最遲之第一反應所支配矣。普通 k_2 之比較值愈大，則愈近於此種現象。設 a 為 1，連續反應之 k_1 與 k_2 之值之比各不相同。茲將其可適於計算濃度之簡單的一次式之外觀的常數 (k_1) 之值列舉如下。

	$k_1=0.01$	0.01	0.01	0.01
	$k_2=0.01$	0.1	1.0	10.0
θ	(k_1)	(k_1)	(k_1)	(k_1)
10	.001	.004	.006	.009
40	.002	.007	.009	.009
100	.003	.009	.009	.009

400	.006	.009	.009	.009
1000	.008	.009	.009	.009

由此表而觀，可知 k_2 之比較值愈大，則用一次反應之方法所計算之結果亦愈為良好。

茲更就連續反應之一特例考之。設其二反應速度常數相等，則 (X) 式中之 k_1 與 k_2 相等。凡二次微分方程式之普通的解答，均有二個，故如依正當之方法則須先以 (X) 式中 k_2 為 k_1+h ，再由 h 為零之極限值求之可也。

$$\begin{aligned}
 z-a &= ae^{-k_1\theta} \left[-\frac{k_1+h}{h} + \frac{k_1}{h} e^{-h\theta} \right] \\
 &= a^{-k_1\theta} \left[-\frac{k_1+h}{h} + \frac{k_1}{h} (1-h\theta + \frac{1}{2}h^2\theta^2 \dots) \right] \\
 &= ae^{-k_1\theta} \left[-1-k_1\theta + \frac{1}{2}k_1h\theta^2 + \dots \right]
 \end{aligned}$$

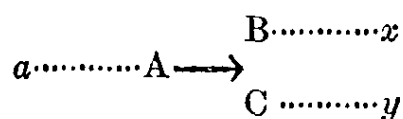
設此式中之 h 為零，則可得次式：

$$\begin{aligned}
 z-a &= -ae^{-k_1\theta}(1+k_1\theta) \\
 \therefore k_1\theta &= \ln \frac{a}{a-z} + \ln(1+k_1\theta) \dots \dots \dots (XIII)
 \end{aligned}$$

與普通反應式相異者為 $\ln(1+k_1\theta)$ 之項，此項之影響，則可由前表第一行之數字知之。

放射性元素之崩壞，即一次連續反應中最著之實例也。此外三個一次反應相連結之際，雖較此更為複雜，但亦可用同樣之方針解之。其他高次之際均從略。

§ 225. 副反應 由甲系變為乙系之反應，與甲系變為丙系之反應同時並起者，稱為副反應 (Side Reaction)。其一般的反應均為聯立高次微分方程式，甚為難解。茲舉其最簡單之一次反應說明之。設原系 A 之初濃度為 a ，在某時間 θ 之後，其中之 x 變為 B，而 y 變為 C。



A 之現在濃度顯然為 $(a-x-y)$ ，因之可得下列之速度式：

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(a-x-y), \quad \frac{dy}{d\theta} = k_2(a-x-y).$$

$$\therefore \frac{d(x+y)}{d\theta} = (k_1+k_2)(a-x-y).$$

微分之則如次：

$$\ln \frac{a}{a-x-y} = (k_1+k_2)\theta. \dots\dots\dots \text{(XIV)}$$

式中之 $x+y$ 係表示物質之減量， k_1+k_2 與一常數相似，故此反應之全體，與普通之一次反應，毫無不同。惟其所生成兩物質之比，則可

求之如下。如先將前記 $\frac{dx}{d\theta}$ 與 $\frac{dy}{d\theta}$ 兩式之比求之，則可得次式：

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \therefore x = \frac{k_1}{k_2}y + c.$$

如非豫先混有 B 與 C，則最初時刻之 x 與 y ，應均為零，故 c 亦為零。

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2}.$$

即所生成之物之比，在任何時刻，均為一定，而其值適為兩速度常數之比。此種關係在二個以上之一次反應並起之際，亦可適用。例如將苯甲酸用強硝酸與強硫酸過剩溶液處理之際，則 NO_2 基即置換其上，而成三種之硝基苯。此反應如在 30°C 行之，則各生成物之收量如次：

$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	隣位	間位	對位
	22.3%	76.5%	1.2%

由此可知三種之酸，均由副反應而生成。若其中之間位酸先行生成，而再變為他種之酸，而為一種連續反應，則各酸之比，應由時間而變化。此反應並不如此，故知其並非連續反應。此即分別連續反應與副反應之簡明的方法也。

又高次之副反應，如原系以同一分子數反應之際，其關係亦與上所述者相同。例如有二反應如下：



設 A 之初濃度為 a ，其變化量為 x 與 y ，又 B 之初濃度為 b ，則其反應速度如下：

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1 \left[a - (x + y) \right] \left[b - \frac{m_2}{m_1} (x + y) \right].$$

$$\frac{dy}{d\theta} = k_2 \left[a - (x + y) \right] \left[b - \frac{m_2}{m_1} (x + y) \right].$$

此兩式之比為：

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2}.$$

故未混有生成物質之際，適與一次反應相同而可得下示之關係：

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2}.$$

此關係在初反應與後反應之次數不同之際，當然不能適用。

§ 226. 自觸反應 設有一反應因其進行之程度，而增其自己之觸媒之量者，稱為自觸反應(Autocatalytic Reaction)。

反應之生成物為正觸媒之際，則因其增加而速度常數亦增大。反之生成物如為負觸媒，或原物質自為正觸媒，則其速度因反應之進行而減少。茲舉內酯(Lactone)之生成為最後之一種之例以說明之。有機酸中之有 $-C(OH)-C-C-COOH$ 基者，稱為 γ 氫氧酸，易失水而成 $-C-C-C-COO$ 之形，即所謂內酯(lactone)是也。此反應係由氫離子之接觸作用而加速，且其速度常數與氫離子之濃度係成正比例。惟此時所變化之酸，能生氫離子，故止在水溶液之中，亦能漸變為內酯。設酸之初濃度為 a ，其中之 x 變為內酯。如將此反應視為不可逆反應，則其某時刻之速度，可僅用一次反應計算而得。

$$\frac{dx}{d\theta} = k(a-x).$$

上式中之 k ，係與氫離子之現在濃度成比例。如此酸之電離度為 α ，則可得下列之關係：

$$k = k_1 \alpha (a-x).$$

$$\therefore \frac{dx}{d\theta} = k_1 \alpha (a-x)^2 \dots \dots \dots (XV)$$

即此反應在實際上，係與二次反應之模樣相近似。其原因由氫離子之漸次減少，而其速度之減少，較一次反應為急也。

(XV)式中之 α 又因濃度 $(a-x)$ 而變，故可由稀釋律而得下列之關係：

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV = \frac{K}{a-x}.$$

此式中之 K 為電離常數，由上式而得 α 之值如次：

$$\alpha = \frac{1}{2(a-x)} (\sqrt{4K(a-x) + K^2} - K).$$

以之適用於(XV)式則如下：

$$\frac{dx}{(a-x)\sqrt{4K(a-x) + K^2} - K} = \frac{k_1}{2} d\theta.$$

此式可先用下式置代而後積分之。

$$4K(a-x) + K^2 = z^2,$$

$$x = -\frac{z^2 - K^2 - 4Ka}{4K}, \quad dx = -\frac{zdz}{2K}.$$

以之代入微分式，則成下形：

$$\frac{-2zdz}{(z+K)(z-K)^2} = \frac{k_1}{2} d\theta.$$

此式之左側，可分為次形之分數。

$$-\frac{dz}{(z-K)^2} - \frac{dz}{2K(z-K)} + \frac{dz}{2K(z+K)} = \frac{k_1}{2} d\theta.$$

積分之，並將 z 換以 x 之函數，則如下：

$$\frac{1}{\sqrt{4K(a-x)+K^2}-K} + \frac{1}{2K} \ln \frac{\sqrt{4K(a-x)+K^2}+K}{\sqrt{4K(a-x)+K^2}-K} = \frac{k_1}{2} \theta + C.$$

若 θ 爲零, 則 x 亦爲零, 故積分常數 C 之值如下:

$$\frac{1}{\sqrt{4aK+K^2}-K} + \frac{1}{2K} \ln \frac{\sqrt{4aK+K^2}+K}{\sqrt{4aK+K^2}-K} = C.$$

下表爲 γ 羥基戊酸 [$C_4H_9(OH)COOH$] 生成內酯之作用, 即 P. Henry 氏(1) 用滴定法所得之結果之計算例也。此酸之電離常數 K 爲 0.0000202。因此時之 K 極小, 故可無視之, 而計算較爲簡單。下表中之時間, 係以分爲單位, $(a-x)$ 則以 $\frac{1}{103.1}$ 規定爲單位。計算雖較複雜, 但其常數之值, 頗爲一致。

θ	$a-x$	$\frac{1}{2}k_1$
0	37.35	
490	31.03	0.00718
1160	24.71	0.00751
1520	22.16	0.00700
1938	19.58	0.00712
2560	16.67	0.00702
3360	13.81	0.00695
4110	11.83	0.00685
4700	10.78	0.00707
5520	9.39	0.00698

(1) Z. phys. Chem., 10 (1892), 96.

生成物爲正觸媒之際，其反應速度在初起時，漸次增加，經若干時之後，則復減小，在途中常有一最大值。其大略之狀態與連續反應相似。凡觸媒之量在反應中而有種種變化之際，則最小值與最大值均可發現。酯之加水分解，卽其最有名之例也，茲說明於下。

醋酸甲酯之水溶液，能漸起加水分解，如就其變化考之，卽可知其作用頗係由水中之 HO' 與 H' 之作用而起。令初濃度爲 a ，變化量爲 x 。如就鹼化反應與接觸反應同時考之，則其速度式可表之如下：

$$\frac{dx}{d\theta} = (k_1 C_{OH} + k_2 C_H)(a - x).$$

其 k_1 爲由鹼而起之作用之常數， k_2 爲由酸之接觸作用之常數。如將前式再微分之則如下：

$$\frac{d^2x}{d\theta^2} = \left(k_1 \frac{dC_{OH}}{d\theta} + k_2 \frac{dC_H}{d\theta} \right) (a - x) - (k_1 C_{OH} + k_2 C_H) \frac{dx}{d\theta}. \dots\dots(XVI)$$

此值爲零之際，則其速度不因時間而變，卽表示極大值或極小值也。

在反應之初期，其速度 $\frac{dx}{d\theta}$ 甚小，酯之濃度 $(a - x)$ 可視爲一定。故

如將第二項無視，而前式爲零，則可得下式之關係：

$$k_1 \frac{dC_{OH}}{d\theta} + k_2 \frac{dC_H}{d\theta} = 0.$$

水中之 $C_H C_{OH}$ 之值係一定，故可得下示之關係：

$$C_H \frac{dC_{OH}}{d\theta} + C_{OH} \frac{dC_H}{d\theta} = 0.$$

由上式可得次式：

$$C_H : C_{OH} = k_1 : k_2.$$

此二常數之比，可由含多量之 H^+ 或 OH^- 之液之測定的結果而得。其值約為 $k_1 : k_2 = 1400 : 1$ 。故初期 H^+ 與 OH^- 等量存在之際，當以 OH^- 之影響較占優勢。反應稍進，即生成醋酸，而 OH^- 之濃度大為減少。故速度漸減，終至兩濃度之比為 k_1 與 k_2 之比之時，則 $\frac{d^2x}{d\theta^2}$ 為零。

即速度之最小值也。Wijs 氏⁽¹⁾則用電解傳導度之測定以決定其速度。

傳導係數既經測定，則同時可知 C_H 之值， C_{OH} 亦可由上式求得。此時並可用以求得水之解離常數。用此法所求得之值，在 $25^\circ C$ 之際為 1.4×10^{-14} ，與由他法求得者頗為一致。

酯之加水分解之速度能有一最小值，已如上述。惟反應進行之後， H^+ 之濃度增加，則速度又行增加。但最後酯量將盡之際，則速度為零，故其中必有一極大值。此時之液為酸性， C_{OH} 已大減，故可無視。又醋酸為一弱酸，其解離度可視為與稀釋度之平方根成正比例。故此時之 C_H ，與全濃度 x 之平方根成比例。以此等關係適用於(XVI)式，則可得下列之關係。惟其 k 為與 k_2 不同之一常數。

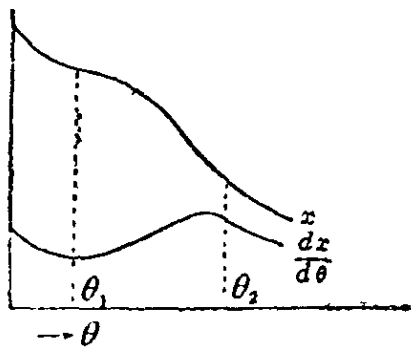
$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\theta^2} &= k \frac{d\sqrt{x}}{d\theta} (a-x) - k\sqrt{x} \frac{dx}{d\theta} \\ &= k \frac{dx}{d\theta} \left(\frac{a-x}{2\sqrt{x}} - \sqrt{x} \right). \end{aligned}$$

此式為零，則可得次列之關係。

(1) Z. phys. Chem., 12 (1893), 514.

$$a - 3x = 0, \quad x = \frac{a}{3}.$$

即至初濃度約有 $\frac{1}{3}$ 變化之際，適為速度達於最大値之時也。下示



之第一百三十八圖，即取時間於橫軸而表示其關係也。在 θ_1 之時刻，速度 $\frac{dx}{d\theta}$ 為極小， x 曲線遂成傾斜最緩之直線的形狀。但在 θ_2 之時，則速度為極大， x 曲線為傾斜最急之直線的形狀矣。

第一百三十八圖

§ 227. 感應反應 設有甲的一種反應

應，其進行本為極緩，但於其中加以某種物質，或乙種反應起於同相之內，則甲種反應，亦因之而加速。此種反應，稱為感應反應 (Induced Reaction)。例如亞砷酸鈉之溶液，在空氣中振蕩亦不能起氧化而成砷酸鹽。但如混以亞硫酸鈉，則因亞硫酸鹽氧化之故，亞砷酸鹽亦同時氧化。又在氯化亞錫之中，雖有空氣溶解，亦不能起氧化而成亞錫鹽。但加高錳酸鉀而滴定亞錫之際，則所溶解之空氣，亦同時發生氧化作用而成滴定之誤差，以上二反應，即感應反應中最著之例也。

感應反應中，自能起變化者，稱為誘導物質 (Inductor)。即上例之亞硫酸鹽與高錳酸鉀是也。

能與誘導物質之變化共起反應之物質，稱為受導物質 (Acceptor)。上例中之亞砷酸鹽與氧是也。又能與誘導物質及受導物質共同參與於反應者，稱為能導物質 (Actor)。前例中之氧，與後例中之氯化亞錫是

也 此時能働物質在受働物質與誘働物質之間之比，稱爲感應係數 (I) (Induction Factor.)。

$$I = \frac{\text{受働物質之變化量}}{\text{誘働物質之變化量}}$$

感應反應之性質尙未明瞭，大抵可假定中間生成物以說明之。但其中間物究爲何物，則雖有種種之學說，而尙無明確之解決。如可假定一種中間生成物，則其反應之全體，可依連續反應而處理之。惟其速度則甚複雜。

又感應反應亦可視爲接觸反應之一特例。即誘働物質爲受働物質之觸媒也。惟其量能因他種反應而變更，例如亞砷酸之氧化可視爲由亞硫酸之存在之觸媒作用而加速。由此而推，如於一種加水分解極遲之酯以外，更有一種加水分解極易之酯加入其中，則可因所生之 H^+ 而受觸媒作用以增其反應。此處之第一種酯爲受働物質；第二種酯爲誘働物質，水即能働物質也。

第二十六章 要領

參與於二次反應之二物質之初濃度爲 a 及 b ，時間 θ 後之變化量爲 x ，則成下式之關係：

$$k = \frac{1}{\theta(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = \frac{2.303}{\theta(a-b)} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}. \quad \text{§ 221. (I), (II)}$$

又設時間 θ 之變化量爲 x_1 ，時間 θ_2 之變化量爲 x_2 ，則可得下列之關係。

$$k(\theta_1 - \theta_2) = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(b-x_2)(a-x_1)}{(b-x_1)(a-x_2)}. \quad \S 221. (III)$$

如各物質出齊之濃度相同，則可得下列之關係：

$$k\theta = \frac{x}{(a-x)a}. \quad \S 221. (IV)$$

由上列各式而觀，知速度常數 k 均與時間及濃度之單位之大小成正比例。二次反應最著名之例為酯之皂化。此反應常可用以測定氫離子之濃度。

設三次反應各物質之初濃度為 a, b, c 則可得次式之關係：

$$\begin{aligned} (b-c) \ln \frac{a}{a-x} + (c-a) \ln \frac{b}{b-x} + (a-b) \ln \frac{c}{c-x} \\ = -(a-b)(b-c)(c-a)k\theta. \end{aligned} \quad \S 222. (V)$$

又如其中二分子之初濃度均為 b ，其他一分子之初濃度為 a ，則可得次式：

$$\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} + \frac{(a-b)x}{b(b-x)} = (a-b)^2 k\theta. \quad \S 222. (VI)$$

設三分子之初濃度均相等，則可得次式之關係：

$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k\theta. \quad \S 222. (VII)$$

氯化鐵為氯化亞錫所還元之反應，即其一例也。常數之值於時間之外更與濃度之單位之平方成正比例。

可逆反應之一般的積分頗為困難。將酸與醇各取一分子相混而使生酯之際，微分之則成次式：

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1(1-x)^2 - k_2x^2.$$

上式中之 k_1 與 k_2 爲正反應與逆反應之速度常數。今設

$$(k_1 - k_2)x^2 - 2k_1x + k_1 = 0.$$

之兩根爲 α 與 β ，則可由上列之反應式而得次式：

$$\frac{1}{(\beta - \alpha)} \ln \frac{\alpha(\beta - x)}{\beta(\alpha - x)} = (k_1 - k_2)\theta. \quad \S 223. \text{ (VIII)}$$

由上式可計算 k_1 與 k_2 之差，又由平衡常數可計算 k_1 與 k_2 之比。

故將此兩式結合，即可計算 k_1 與 k_2 各個之數值。

設一次連續反應 $A \rightarrow M \rightarrow B$ 之初濃度爲 a ，第一反應與第二反應之常數各爲 k_1 與 k_2 ，最後生成物之濃度爲 z ，則可得微分方程式如下：

$$\frac{d^2z}{d\theta^2} + (k_1 + k_2) \frac{dz}{d\theta} + k_1k_2(z - a) = 0. \quad \S 224. \text{ (IX)}$$

積分之則成次式：

$$z - a = a \left[\frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1\theta} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2\theta} \right]. \quad \S 224. \text{ (X)}$$

其中間生成物之濃度 C_M 則如次：

$$C_M = \frac{ak_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2\theta} - e^{-k_1\theta}). \quad \S 224. \text{ (XI)}$$

如時刻 θ 爲下列之值，則上式之 C_M 之值爲最大值。

$$\theta = \frac{1}{(k_1 - k_2)} \ln \frac{k_1}{k_2}. \quad \S 224. \text{ (XII)}$$

k_1 與 k_2 相等之際則可得次式：

$$z - a = -ae^{-k_1\theta}(1 + k_1\theta), \quad \S 224. \text{ (XIII)}$$

k_1 與 k_2 之比愈大,則與普通之一次反應愈為相似。其較遲者即可支配反應之全部。

設一次副反應 $A \begin{matrix} \rightarrow B \\ \rightarrow C \end{matrix}$ 之初濃度為 a , B 與 C 之濃度各為 x 與 y , 各反應之常數為 k_1 與 k_2 , 則可得次式:

$$\ln \frac{a}{a-x-y} = (k_1 + k_2) \theta. \quad \S 225. (XIV)$$

在一般的副反應之式為 $(m_1A + m_2B) \begin{matrix} \rightarrow D \\ \rightarrow E \end{matrix}$ 之際, D 與 E 之生成濃度之比,在任何時刻均為一定。其比與兩速度常數之比相等。

自觸反應有正觸媒因反應之進行而減少者,如內酯 (Lactone) 之生成即其例也。

$$\frac{dx}{d\theta} = k_1 a (a-x)^2. \quad \S 226. (XV)$$

上式中之 a 為酸之解離度,係因稀釋度而變,考慮此種關係計算而得之結果,與實驗甚為一致。

酯與水起加水分解之際,其速度因 H^+ 與 OH^- 等而變化,故其關係較為複雜。其速度達於極大或極小則需有下列之條件。式中之 k_1 與 k_2 即鹼化與接觸反應之恆數也。

$$\frac{d^2x}{d\theta^2} = \left(k_1 \frac{dC_{OH}}{d\theta} + k_2 \frac{dC_H}{d\theta} \right) (a-x) - (k_1 C_{OH} + k_2 C_H) \frac{dx}{d\theta} = 0. \quad \S 226. (XVI)$$

在反應之初期可將第二項無視之。在下列之關係成立之際,則其速度即達最小值。

$$C_H : C_{OH} = k_1 : k_2.$$

在反應已有相當進行，則 OH' 之影響即可無視。在下列關係成立之時刻，則速度即達最大之值。

$$x = \frac{a}{3}.$$

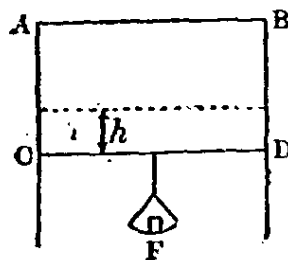
因 A 與 B 起反應之故，而誘起 A 與 C 之反應者，稱為感應反應。此際之 B 稱為誘働物質，C 稱為受働物質，A 稱為能働物質。C 與 B 之變化量之比，稱為感應係數。此種反應頗為複雜，不易用簡單方法說明之。

第八編 界面化學

第二十七章 界面之平衡及運動

§ 228. 界面能 液體成一區域而存在之時，常有欲縮小其界面之傾向。即在其界面有某種張力也。如欲具體的思考之，則可說明如次。

如第一百三十九圖之一種液體膜張開于 ABCD 框上，而其一邊 CD 為可移動者。若加以適與相當之重錘，而使此膜擴張 s 之面積。如作用于重錘上之重力為 F ，所移動之距離為 h ，則應作 Fh 之功。又如 CD 之長為 l ，則所擴張之面積 s 應等于 lh 。故得次之關係。



第一百三十九圖

$$\text{功} = Fh$$

$$= \frac{F}{l}s.$$

在此例中界面有表及裏二種，故上式之功之一半應與各界面之功相當。而 $\frac{1}{2} \frac{F}{l}$ 為作用於各界面之界線一厘米上之力。是謂之界面張力或表面張力(Surface Tension)。今以 γ 表示之。

$$\text{各界面之功} = \frac{1}{2} \frac{F}{l}s = \gamma s.$$

如前所述，欲擴大某液體之界面時需作功，故一定量之液體依其所

有之界面而異其自由能。換言之，依其如為球狀或為橢圓狀，而變其形時，則其自由能各異，此種自由能謂之界面能 (Surface Energy)。若比較界面能與容積能，則前者以 γs 之形式表示，而後者以 pV 之形式表示，而 γ 及 p 為強度因子， s 及 V 為容量因子。但容積能在其容量因子 V 增大之時則向外作功而減少；界面能則在其容量因子 s 增大之時由外而被作功，其量增加。此相異之點有加以注意之必要。

界面能以分子說為基礎亦可說明之。今試思考某液體之一滴，在其內部之分子由各方受同樣之引力，故無向任何方移動之傾向。然在界面之分子則由液內之分子所受之引力較由外部之氣體所受者為多。即向液內受吸引。故欲將某分子由液內而移至界面時需要作功。即若擴大界面而陳列多數之分子於界面則應有相當量之能之增加。是即為界面能也，若更精細思考，則須考慮界面之曲度而施以適當之計算。Laplace 氏曾為如是之計算而說明界面張力與液體之內壓之關係。氏乃假定液體及氣體之界面為不連續而變者。但 Van der Waals 氏⁽¹⁾ (1894) 假定液體及氣體之界面為連續的而變遷者，再於二者之間假想順次變更其密度之薄層，而施以計算。此說殆近於事實，然亦難稱為完全。

界面張力之直接測定僅能行之於液體。然而即在固體亦應有界面能之存在，此乃以分子說為基礎即可明瞭說明之事也。就一般言之，無

(1) Z. phys. Chem., 13 (1894), 657.

Hulshof: Ann. d. Phys., IV, 4 (1901), 165; 16 (1605), 188.

論在如何之界面均可認爲各有其固有之界面能而無誤，研究界面能與化學變化之關係之部門謂之界面化學(Capillary Chemistry, Chemistry of Boundary Surface)。然而界面能之量在普通之狀態下爲甚小，故在此前所述之平衡論等章中皆完全忽視之。今欲得其量之概念，試以水爲例而計算之。

水及蒸氣之界面張力若依次項所述之方法實測之，則於攝氏 20° 約爲 75 達因厘米。今設有一克之球狀水滴，則其半徑 r 及界面能如下。

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} = 0.62 \text{ 厘米.}$$

$$\gamma_s = 75 \times 4\pi \times (0.62)^2 = 363 \text{ 爾格} = 0.0000087 \text{ 卡.}$$

若比較之於蒸發一克時所作之容積之功 A ，則可知其若何之小。

$$A = \frac{2 \times 293}{18} = 32.6 \text{ 卡.}$$

$$A : \gamma_s = 1 : 0.0000027.$$

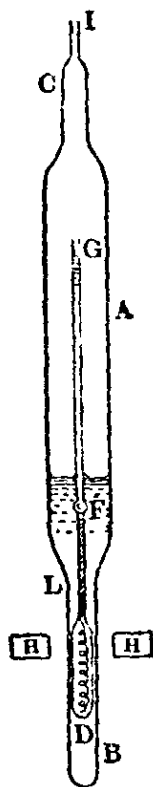
若此水滴之半徑變成十萬分之一，即其直徑約爲 0.12 μ 而達於用顯微鏡所能見之最小限度，則此時 γ_s 及 A 之值如次。

$$\gamma_s = 0.0000087 \times 10^{-10} \text{ 卡,} \quad A = 32.6 \times 10^{-15} \text{ 卡.}$$

$$A : \gamma_s = 1 : 0.027.$$

一般言之，容積與半徑之立方成比例而界面與半徑之平方成比例，故水滴愈小則對於全量之界面積愈大，而界面能漸占有重要之價值。故界面化學凡當討論微小之物質時即成爲必要。此部門亦謂之微量化學(Microchemistry)。

§ 229. 界面張力 界面張力之爲起於二物體間之境界面之張力，不待言也。故其值依於界面之兩側爲何物而變更。故知單謂某種液體之界面張力乃無意義之言也。然在普通其意義乃爲其液體在空氣中所呈之界面張力。但空氣亦容解於其液體，故此值實爲空氣之溶液與爲蒸氣所飽和之空氣間之界面張力也。由是觀之，所謂某液體之界面張力者，當其液體與其飽和蒸氣相接之時而測定之，方爲最正當。但實際所測定者多爲其在空氣中之值。此與最正當之界面張力實際上無大差異，故普通採用之亦無不可。



測定界面張力雖有種種方法，然由大體上可區別之爲靜的方法與動的方法二者。例如測量毛細管中之液體之上昇乃爲前者之一例。在此時液體及與之相接觸之相可放置以至於完全達到平衡，然後測定之。即如此所得者爲平衡狀態之界面張力。又例如由使液體由一定形狀之孔口流下時所生之形態而計算界面張力之方法乃爲動的方法之一例。在此時界面不達於平衡，而能溶解之物質亦不達於飽和。故如水及酒精能互相混合之液體間之界面張力亦能測知。由此等之結果而得之值表示不在平衡狀態時之界面張力。以下單說明靜的方法之重要者。

利用毛細管上昇現象之測定法普通最多用之。第一

第一百四十四圖

第一百四十四圖爲 Ramsay 及 Shields (1) 兩氏之裝置。外器

(1) Jour. Chem. Soc., 63, (1893), 1089;
Z. phys. Chem., 12 (1893), 433.

AB 中裝入欲測定之液體，由 I 口與唧筒相聯，使之減壓沸騰以驅逐空氣，而後封之。其中有毛細管 GF。外器中之液體由穿於 F 之小孔自由衝入，上昇至 G。此管之下端與封入鐵絲之管 D 相連結。若移動 H 之磁石則管之位置得以自由上下。毛細管之斷面之為圓形僅在管之上端得確定之，故依上法而調節液體之高常在近於上端之數毫米之處。管之直徑為預先已測定者，而管內之上昇則用裝置於此器上之尺度測定之。又如置外器於適當之溫浴中，則溫度亦得任意變更。

用於如上述之測定之毛細管其斷面為圓形而界面為半球狀，此乃必要之條件。不然則計算不能簡單施行之。又液體之能潤濕毛細管亦為必要。故不可不使之極為清潔。今設有直徑 r 之毛細管為某液體所潤濕，是時管壁上生此液體之薄膜，由此膜之張力液體上昇於管內。管之周圍等於 $2\pi r$ ，故作用於全體之力為 $2\pi r\gamma$ 。其次設液體上昇之高為 h ，重力之加速度為 g 而液體之密度為 D 。則液體之容積等於 $\pi r^2 h$ ，作用於其質量之重力為 $\pi r^2 h Dg$ 。又如管外之蒸氣之密度為 d ，則由於與高 h 相當之氣壓之差而生之浮力同樣為 $\pi r^2 h d g$ 。此二力之差與界面張力相平衡，故得次之關係。

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 h Dg - \pi r^2 h d g.$$

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} r h g (D - d) \dots\dots\dots (I)$$

由此式可知界面張力 γ 。但普通與 D 相比較時可忽視 d 。在此

計算中又曾假定液體完全潤濕毛細管壁，且其所潤濕之面為與器壁相平行。若此與事實相反，則計算亦發生錯誤。又反之，如有完全不潤濕器壁之液體，則不上昇而反發生降下。例如水銀。

測定液滴之重量而求界面張力亦為一簡便之方法。銳利切斷外徑 r 之毛細管之下端使其長軸成直角，由此滴下液體。若使液滴徐徐發生而單由其重量以自然落下，則其一滴之質量有次之關係。

$$m = k r \gamma.$$

但 k 為一常數，若取界面張力為已知之液體可由實驗而測定其值。此關係謂之 Tate 氏之定律(1864)。Morgan 氏⁽¹⁾改良此方法，證明其稍為精密。但此方法難排除空氣而行之。

此外尚能用種種方法以測定界面張力，但無能除去空氣而可簡便行之者。一般言之，欲精密測定界面張力甚為困難，即關於同一之物質亦因其方法之不同，而得有百分之二三之差異之值。試舉關於種種代表的液體所得之界面張力之值於次。單位為達因厘米。

名稱	溫度(攝氏)	界面張力
液體氫	-252°	2
液體氧	-182°.7	13
液體氮	- 29°	41.8
苯	+ 20°	28.8
乙醇	20°	22.0

(1) Z. phys. Chem, 63 (1908), 151; J. Am. Chem. Soc., 33 (1911), 1060.

醋酸	20°	23.5
苯胺	20°	43.8
二硫化碳	20°	33.5
水	18°	73.1
水銀	15°	436.
熔融錫	277°	610.
熔融銀	1096°	750.
熔融食鹽	820°	120.
熔融硝石	338°	110.
熔融碳酸鈉	850°	213.

即對於在常溫為液體之物質， γ 多為數十達因厘米。熔融之金屬則有近於其十倍之值。

用於測定液體及氣體間之界面張力之方法亦可用於測定一切之二液體間之界面張力。但是時不可不考慮二液體之密度而適當更正其計算。二液體間之界面張力，若此二液體愈易相混合則愈小；卒至小成爲零，則二液體無論以如何比率亦可相混合。界面張力之測定皆利用液體面易於動搖之事實。但界面涉及固體之時則此等方法均不能應用，故尚無直接測定固相之界面張力之方法。

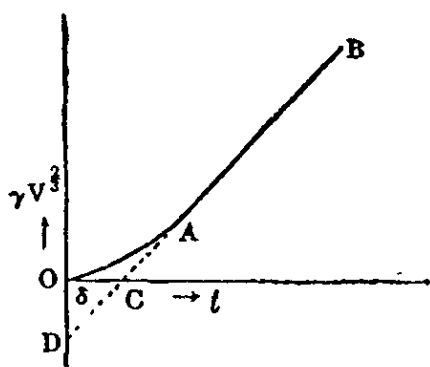
液體之界面張力普通如溫度上昇則減少。在臨界點則液態及氣態互相一致，而界面張力成爲零。普通之液體如溫度相差攝氏一度則其界面張力之變更爲千分之二至三。界面張力之大者，例如金屬，則此變

更之比率甚小。如用求蒸氣之功與溫度之關係時之推理 (§ 117), 則同樣能得界面能與溫度之關係。由此推理之結果, 可知如使界面擴大則應吸收熱。但其量小而不能實測之。

§ 230. 分子界面能 此量於 1886 年始為 Eötvös 氏⁽¹⁾ 認為可用於液體分子量之決定。所謂分子界面能 (Molecular Surface Energy) 者界面張力 γ 及液體分子容 V 之三分二乘之積是也。有相似形之物體其直徑與 $V^{\frac{1}{3}}$ 成比例, 其界面與 $V^{\frac{2}{3}}$ 成比例。故 $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ 與一克分子之液體為相似形——例如球狀——之時之界面遊離能成比例。故得上述之名稱。設與某種 $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ 相當之溫度及其液體之臨界溫度之差為 t , 則 Eötvös 氏之關係如次式。

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = kt.$$

但 k 為各種液體共通之比例常數。其後此關係因於 Ramsay 及 Shields 兩氏之精密之實驗而稍受訂正。第一百四十一圖為圖表其結果



第一百四十一圖

者。若以前式為正當, 則此圖中應得由坐標之基點出發之直線。然實際上則如圖中之黑線, t 小之時即在近於臨界點之處, 得一突向基點彎曲之線而 t 大之部分則成直線, 延長之則切斷橫軸於 C 點, 縱軸於 D 點。設 OC 之長為 δ , 則此直線部得以次式表示之。

(1) Wied. Ann. d. Phys., 27 (1886), 462.

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = k(t - \delta) \dots\dots\dots (II)$$

試舉苯之例，以便於比較由此式計算之結果及實測值 α 。第一行單示溫度，由最後之值即臨界溫度減此溫度而得者即為 t 。又 γ_k 及 γ_w 則說明於後。

溫度(攝)	γ	$\gamma V^{\frac{2}{3}}$ (測)	$\gamma V^{\frac{2}{3}}$ (算)	γ_k	γ_w
80	20.28	425.1	425.1	20.20	20.39
100	18.02	384.0	383.0	17.93	18.01
120	15.71	341.6	340.9	15.69	15.69
140	13.45	299.0	298.8	13.45	13.43
160	11.29	256.9	256.7	11.31	11.24
180	9.15	213.8	214.6	9.22	9.13
200	7.17	172.5	172.5	7.22	7.11
220	5.25	131.0	130.5	5.28	5.19
240	3.41	89.0	88.4	3.47	3.39
260	1.75	48.6	46.3	1.81	1.76
280	0.29	9.0	4.2	0.36	0.40
288.5	0	0	-13.7	0	0

但第四行之數字乃用次式之常數而計算者。

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = 2.1043(t - 6.5).$$

近於最終列之值稍異於實測值。此與圖中之點線部相當。如上所記，用次之最精製之六種物質而實驗，則得下列之結果。 α_k 說明於次。

名稱	k	δ	a_k
乙醚	2.1716	8.5	2.0504
蟻酸甲酯	2.0419	5.9	1.9682
醋酸乙酯	2.2256	6.7	2.1467
四氯化碳	2.1052	6.0	2.0435
苯	2.1043	6.5	3.0359
氯苯	2.0770	6.3	2.0193
平均	2.1209		2.0440

如上,界面能之溫度係數 k 對於各種物質均得幾為同一之值,是與氣體之容積能 pV 依溫度而變之值均等於 R 者適相類似。然而關於可認為含有水,醋酸,醇等之複分子之液體則上述之關係完全不成立。對於此等,次式方為適合。

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = \frac{k'(t-\delta')}{1+c} \dots \dots \dots (III)$$

此式中 k' 有異於 2.12 之值, δ' 亦異於 6。又 a 為其他之常數。試舉其例於下。

名稱	k'	a	δ'
醋酸	1.910	0.00163	11.9
甲醇	1.489	0.00104	-4.22

由前述之關係,某液體之界面能適合於次式時,其液體可認為有與氣體同一之分子量。

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = 2.12(t-6) \dots \dots \dots (IV)$$

若不然，則其液體可認為含有複分子。今設氣體之正規分子量為 M ，其液體於某種比率發生會合分子，而其平均分子量成爲 xM 。今假定，若分子量認爲 xM 而計算界面能，則能適合於正規之式。其分子容爲 xV ，故得次式。

$$\gamma(xV)^{\frac{2}{3}} = 2.12(t-6).$$

由此式與 (III) 式則得次式。

$$x = \left\{ \frac{2.12(t-6)}{k'(t-\delta')} (1+at) \right\}^{\frac{3}{2}}.$$

由此式而計算 x ，則得如次例之值，

名稱	x (攝氏 20°)	x (攝氏 100°)	x (攝氏 150°)
醋酸	2.13	1.86	—
甲醇	2.32	—	1.94

即在常溫下表示常規之二倍以上之平均分子量，如前所述，關於液體分子量之推測，分子界面能供給一種方法，但此計算中含有種種之假定，故爲不完全。

Ramsay-Shields 之式不能表示臨界點附近之界面張力，且與相當狀態不相適合，實爲遺憾。著者⁽¹⁾曾試加以次述之補足。界面張力爲受液體及氣體之分子引力之支配之量，故僅以根據於液體之分子容之計算而比較之，實乃不自然之事。今設從液體中取去其在界面之反對側之蒸氣之分子，則如此之想像的液體及真空之界面張力可認為與實際

(1) Katayama. Sci. Rep. Tohoku Univ., 4 (1916), 373.

之液體及其蒸氣之界面張力相等。然則此想像的液體之密度即為液體密度 D_l 及蒸氣密度 D_g 之差。設分子量為 M ，而其分子容為 V' ，則如次。

$$V' = \frac{M}{D_l - D_g}.$$

如以之表示分子界面能 E ，則如次。

$$E = \gamma V'^{\frac{2}{3}} = \gamma \left(\frac{M}{D_l - D_g} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

如用此式則能至臨界點為止獲得與實測甚相一致之值。苯之表中之 γ_k 乃為用次式而算出之 γ 之值，與實測甚相一致。

$$\gamma V'^{\frac{2}{3}} = 2.0359(T_k - T).$$

關於此外之五種液體若採用同樣之式，則亦可得與事實甚相一致之結果。各常數則以 a_k 表示而記於前表之最後。

Van der Waals氏⁽¹⁾ 以其界面張力之理論為基礎，提出次式以與相當狀態之說一致。

$$\gamma = A \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^B. \quad A = k T_K V_K^{-\frac{2}{3}}.$$

但 T_K 表示絕對臨界溫度， V_K 表示臨界分子容。 k 及 B 為共通於各物質之常數。關於苯所舉之表中以 γ_w 所表示之數乃為以此式中之 $\log A$ 為 1.839， B 為 1.230 而計算之結果。其值實能與實測極相一致。又其他可認為由單分子構成之液體，其常數亦略為同值。氏之

(1) Z. phys. Chem., 13 (1894), 657.

式表示： k 與 B 既為共通，則相當狀態之理論在此時亦可成立。(II)式不適合於此條件。而在含有複分子之液體則 Van der Waals 氏之式亦不適合， B 值依溫度而變。由此可知某液體複合與否。但不能簡單算出其複合之程度。

§ 231. 滴粒之半徑及蒸氣壓 若小滴粒相集合則因於界面張力而集成為大滴。即在常溫下大滴較小滴為安定。故其蒸氣壓大滴應為較小。此關係曾由 W. Thomson 氏計算之。設大滴為半徑 r_1 之球，其蒸氣壓為 p_1 ，小滴為半徑 r_2 之球，其蒸氣壓為 p_2 。試思由大滴取出其微量 m 克分子而加於小滴時所作之功。設採取次之方法，即先由大滴蒸發其 m 克分子成為蒸氣，然後改成 p_2 之壓，其次使之凝縮於小滴上。今以大滴及小滴之蒸氣之分子容各為 V_1 及 V_2 ，液體之分子容為 V ，則在各段中對外所作之功如次。

$$\text{大滴蒸發之功} \quad p_1(V_1 - V)m.$$

$$\text{小滴凝縮之功} \quad -p_2(V_2 - V)m.$$

$$\text{改變壓之功} \quad mRT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

以上之功之中 $p_1 V_1$ ，及 $p_2 V_2$ 均等於 R 而互相消，故全體之功 A 如次。

$$A = mRT \ln \frac{p_1}{p_2} + mV(p_2 - p_1).$$

其次亦有不思考蒸氣之存在直接由大滴取出液體而加於小滴之方法。此時大滴減少界面，故界面張力作功，而小滴增加界面故被做功。設

以大滴之半徑之減量爲 x ，則可由次式而求之。

$$4\pi r_1^2 x = Vm.$$

但 V 表示液體之分子容， Vm 表示所移之量之容積。又界面之減小 s_1 如次。

$$s_1 = 4\pi r_1^2 - 4\pi(r_1 - x)^2 = 8\pi r_1 x - 4\pi x^2.$$

此 x 爲甚小之數，故可忽視其平方。若組合前記之二式，則可得次式。

$$s_1 = \frac{2V}{r_1} m.$$

故若從大滴取去 m 之時則作次之功。

$$\gamma s_1 = \frac{2\gamma V}{r_1} m.$$

同樣若加入 m 於小滴時則受次之功。

$$\gamma s_2 = \frac{2\gamma V}{r_2} m.$$

故因上述之二種操作而作之界面之功如次。

$$\gamma(s_1 - s_2) = 2\gamma V m \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

此界面之功應與用蒸發法而作之功相等，乃由熱力學可明言之事也。

$$\therefore mRT \ln \frac{p_1}{p_2} + mV(p_2 - p_1) = 2\gamma V m \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

此式中 m 可約去。又如 p_1 及 p_2 之差甚小之時則如次。

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_2 - p_1}{p_1}$$

$$\therefore -RT \frac{p_2 - p_1}{p_1} + V (p_2 - p_1) = -2\gamma V \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

又如蒸氣之分子容為 V_g 則得次之形式。

$$\frac{RT}{p_1} = V_g$$

$$(p_2 - p_1)(V - V_g) = -2\gamma V \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

其次如液體及蒸氣之密度各為 D 及 D_g ，則此等各與分子容成反比例，故得次之關係。

$$(p_2 - p_1) \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_g} \right) = -\frac{2\gamma}{D} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

$$\therefore p_2 - p_1 = 2\gamma \frac{D_g}{D - D_g} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \dots\dots\dots (V)$$

由此式可得半徑及蒸氣壓之關係。如依假定所言 r_2 比 r_1 為小之時，則右側為正號。故大滴之蒸氣壓 p_1 較小滴之蒸氣壓為小。又普通蒸氣密度 D_g 對於 D 可以忽視之。

(V) 式中若 r_1 為無限大則成平面之界面。此時則得次式。

$$p_2 - p_0 = \frac{2\gamma D_g}{r_2 (D - D_g)} \dots\dots\dots (VI)$$

由此式可得平面液之蒸氣壓 p_0 與半徑 r_2 之球面之蒸氣壓之差。

在某液體中有蒸氣泡存在之時，大體上亦可同樣思考而計算之。但此時液面成凹狀，若取去其液體則其界面增大。故(V)式之右側之符號

成爲反對。即大泡內之蒸氣壓較小泡內之蒸氣壓爲大。由此理可證明液體沸騰時過熱之事實。設最初發生微小之氣泡，則其蒸氣壓於同溫度之下較平面之蒸氣壓爲小。故如在同溫度之下則不能成立。此部分需熱至較常規之沸點更高之溫度。是即過熱之現象也。反之，蒸氣中若欲發生最初之小滴，則需冷至較常規之沸點更低之溫度。是即溫冷之現象也。

平面之氣壓 p_0 于凹狀球面之蒸氣壓 p 之差可用變更 (VI) 式之符號之式表示之。

$$p_0 - p = \frac{2\gamma D_g}{r(D - D_g)}$$

但 r 爲球面之半徑。在半徑 r 之毛細管中液體上昇之時，其上端之界面成爲半球形。其蒸氣壓較平面小之事實可由液體上昇而得平衡之事明言之。如以 h 爲其高則壓差爲 $D_g h g$ 。如以之代入於前式則成與 § 229 所得之(I)相同之式。

$$D_g h g = \frac{2\gamma D_g}{r(D - D_g)}$$

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} h g r (D - D_g)$$

由界面之曲度而生之蒸氣壓之差普通其量甚小而不能實測之。關於水若其滴之半徑成爲 10^{-5} 厘米而計算之，則約發生 1% 之蒸氣壓之增加。即滴愈小則差愈大。又若能實測滴之半徑及蒸氣壓，則理應能由之以計算 γ 之值。

固體及其蒸氣之界面張力不能直接測定之。然如前述，由於粒子之大小而發生蒸氣壓之變化，是乃明瞭之事實也。例如由樟腦昇華於其容器之壁而發生之結晶之中，小結晶漸漸消滅而大結晶增加。是乃大結晶之蒸氣壓較小故也。如此有蒸氣壓之差時，其溶解度亦不可不與之比例而變化。實際上粒子愈小則溶解度愈大，是乃實驗所明示之事實也。例如關於石膏之粒子，由於其飽和液之電解傳導度而測定其溶解度，則得次之結果。

粒子之半徑	溶解度
0.00008 厘米	0.0182 摩爾升
0.0002 厘米	0.0153 摩爾升

上記之濃度與蒸氣壓成比例，故若假定粒子略為球狀，則可適用(V)式。若忽視蒸氣密度則得次之式。

$$p_2 - p_1 = 2\gamma \frac{D_g}{D} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = 2\gamma \frac{V}{V_g} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

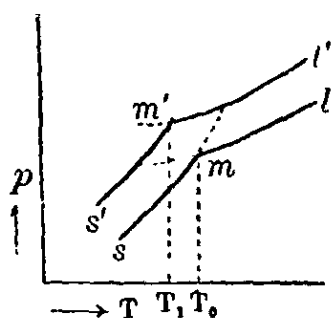
但 V 及 V_g 各表示粒子及蒸氣之分子容，而又有次之關係。

$$\frac{C_2 - C_1}{C_1} = \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{V_g}{RT} (p_2 - p_1)$$

$$\therefore \frac{C_2 - C_1}{C_1} = \frac{2\gamma V}{RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

由此式若知濃度 C_1, C_2 及半徑 r_1, r_2 ，則可算出 γ 之值。如此若關於上記之值而計算之，則可知石膏之界面張力 γ 為 1100 dyne 厘米。又同樣依據關於硫酸鋇之小粒子之實驗結果，則 $\gamma = 4000$ 。於此應注

意，此等之值為粒子及蒸氣之界面張力，而非粒子及溶液間之值。由上記之值可知固體界面張力較液體甚大。一般言之，液體界面張力溫度下降則增加，故如漸漸冷卻而成無定形固體，則應有極大之界面張力。然則吾人可豫想結晶體同樣亦較液體有更大之界面張力。



第一百四十二圖

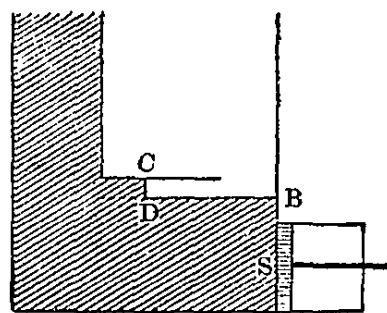
若因於滴粒之大小而異其蒸氣壓，則其熔解點亦生影響。第一百四十二圖中 ml 表示液體之普通蒸氣壓而 ms 表示固體之普通蒸氣壓。設取液體之小滴而思考之，則蒸氣壓成爲如 $m'l'$ 之位置，又小粒之蒸氣壓同樣亦成爲如 $m's'$ 。故其交點與小粒及小滴之平衡點即與熔解點相當。依於 $m'l'$ 及 $m's'$ 之位置，而此點之位置亦有時在 m 之右，有時在其左。即依於兩相及蒸氣之界面張力之大小，熔解點亦或上昇或下降。液體如成一種廣大之相，則 $m'l'$ 與 ml 互相一致，而熔點常下降。例如 salol，其粒子之小者熔解點低，是乃實驗上所確證之事也。

此項所述之計算之中乃假定界面張力之值不由滴粒之大小變化，而在常溫之下則爲一定。然而若滴粒之大小較分子間之引力所及之距離爲小，則表面張力顯然應有變化。是乃甚重要之問題，但現尙不能推定其應如何變化，故關於極微小之滴粒之計算尙不能正確行之。

§ 232. 吸着及界面張力 某種液體溶解其溶質之時，有時其溶質顯然齊集於界面之部分。肥皂及高級醇等之水溶液乃其一例。如是之

液體多易生泡，故專取其泡之部分而分析之，則可知其較液內之濃度含量為大。如是，溶質在溶液之界面或其內部而異其濃度，此謂之吸着 (Absorption)。普通能實驗者乃為溶質集於界面之時，是謂之正吸着。反之，至界面之溶質反其稀薄之時，乃謂之負吸着。茲約定以下單言吸着之處皆表示正吸着者。

吸着及界面張力之關係最初由 W. Gibbs 氏方以熱力學證明之。茲極力避用數式而具體的說明於次。第一百四十三圖中影線之部分為溶液，以界面 DB 而與他相連接。假設 CD 為甚狹之界壁，能無摩擦而移動，又 S 為半透膜活塞。今對於 DB 面之一平方厘米設有 u 克分子之吸着。如是則能移適當量之溶媒至 S 之右側，固定 CD 壁，移動 S，則能取得 u 克分子。又取去在 D 之左之界面一平方厘米，移動 CD 膜而使界面恢復原來之大小，是亦可取得 u 克分子之吸着物。今以此溶液命名為甲系，其濃度為 C ，而其界面張力為 γ 。又設有同樣之乙系，其濃度為 C' 而其界面張力為 γ' ，且設其界面 $1+s$ 平方厘米上有 u 克分子之吸着。為計算之便利起見，假定 C, γ 各與 C', γ' 甚相接近而 s 為甚小。



第一百四十三圖

今設保持前記之甲乙二系之界面之原有大小，而思考移動 u 克分子之溶質於其間之功。

先用半透膜由甲系取出 u 克分子，改成乙系之濃度，而後再用半

透膜使之進入乙系。此時取出之功及擠入之功互相抵消，故由全體言之所作之功 A 如次。

$$A = -uRT \ln \frac{C'}{C} = uRT \frac{C - C'}{C}.$$

其次之方法為先移動界膜，取甲系界面一平方厘米而使之改成 $1+s$ 平方厘米，然後又移動界壁加 $1+s$ 平方厘米於乙系界面。此時與吸着物相伴而移動之液體使之還於元狀即可。因此而作之功由全體而言應為零，是乃自明之事也。故關於前記之操作僅思考其與界面之增減有關之功即可。第一，因於補充被取去之甲界面一平方厘米而移動界膜，則受 $\gamma \times 1$ 之功。又縮小乙界面 $1+s$ 平方厘米則向外作 $\gamma' (1+s)$ 之功。而于中途改變界面之大小之際由外受乘 s 於其平均界面張力之量之功。依處理此等微小之差數之常例，此平均界面張力認為與 γ' 相等亦可。合計以上三種之功，則由全體而言，向外所作之功 A 如下。

$$A = -\gamma + \gamma'(1+s) - \gamma's = -(\gamma - \gamma').$$

此功不可不與由於半透膜之操作而施之功相同。即得次式。

$$u = -\frac{C}{RT} \frac{\gamma - \gamma'}{C - C'} \dots\dots\dots(\text{VII})$$

由此式可知單位面積之吸着摩爾數 u ，界面張力及濃度之關係。而 $\frac{\gamma - \gamma'}{C - C'}$ 為由濃度之差而表示界面張力之變更之比率。在濃度增加則界面張力減少之時，此比率為負號， u 為正號。即溶質集於界面。反之，在濃度增加則界面張力增加之時，溶質即由界面被驅出。

在實驗上確定(VII)式之關係甚為困難。實際關於能決定界面張力與濃度之關係之液體界面，其吸着量普通甚少而難得精密之數字。Lewis 氏⁽¹⁾(1910)所行之實驗之一例試舉於下。以水 80% 及醇 20% 之混合物為溶媒，溶解苯胺 (aniline) 於其中，於種種濃度測定其界面張力，則得次之結果。溫度為攝氏 16°。

百毫升中之苯胺量(克)	界面張力 γ
0	365.7
0.005	363.9
0.01	362.0
0.05	357.7
0.1	353.6

即苯胺之濃度增加則 γ 減少。以曲綫表示前記之數字，則能由其切線之傾斜而決定其比率。關於百立方厘米中之苯胺量為 0.007 克之液體而測定其吸着量，其結果對於一平方厘米為 2.1×10^{-8} 克分子。由 (VII) 式而計算之則如下。但由上記之繪圖法 $\frac{\gamma - \gamma'}{C - C'}$ 為 -3.6×10^6 。

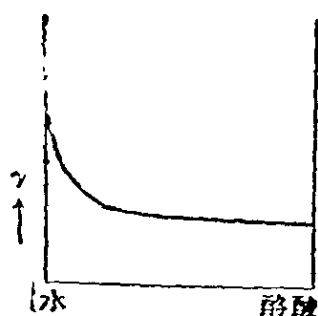
$$C = \frac{1}{100} \times 0.007, \quad T = 273 + 16, \quad R = 8.4 \times 10^7.$$

$$u = \frac{0.00007}{8.4 \times 10^7 \times 289} 3.6 \times 10^6 = 1.0 \times 10^{-8}.$$

以關於如此微量之結果而論，計算值及實測值能如上記在位數上完全一致則為良好之結果。

(1) Z. phys. Chem., 73 (1910), 129.

(VII) 又關於溶液之界面張力在何時受顯著之變化一事指示重要之關係。某溶液發生正號之吸著之時，溶質雖全濃度甚小亦能顯著集合於界面而變更其性質。而正號之吸著僅限於溶液減少其界面張力之時。故減少界面張力之溶質雖為少量亦能發生顯著之影響。反之，增加界面張力之溶質發生負號之吸著。故若全濃度甚小，則存在於界面之量更成



第一百四十四圖

為小而不能顯著變更其性質。則無因少量之溶質而顯著增加界面張力之事。此關係可於次例中明示之。第一百四十四圖表示關於水及醋酸之二成分系 (Drucker: Z. phys. Chem., 52 (1905) 641.) 之濃度及界面張力 γ 之關係。左端表示水而右端表示醋酸。水中加醋酸則 γ 減少。

此即為少量亦發生顯著之變化。醋酸中加水則 γ 增加。如圖所示，此影響甚小。其數值示之於次。但 C 表示溶液一仟克中之酸之克分子數，而最後之值與純粹之酸相當。溫度為攝氏 25° 。

C	γ	C	γ
0	74.2	0.9802	34.5
0.01583	72.9	2.834	29.4
0.08247	62.6	9.015	28.3
0.2675	49.8	11.38	27.3
0.4353	43.6		

多數無機鹽類於水溶液中稍增其界面張力。但依據前述之理，其影

響不甚顯著。液化則其界面張力甚小之氯化氫，溴化氫及氨等稍減水之界面張力。然而高級醇，脂肪酸及肥皂等即為小界面顯然減少其界面張力。特於動物膠 (Gelatine) 等所謂之膠狀質之時其影響最著。

§ 233. 吸着之平衡 吸着之現象於固體之界面特為顯著。例如血炭或木炭能集氫及碳酸氣體於其表面，是乃週知之事。如此凡有吸着性界面之物質謂之吸着媒 (Absorbent)。又有時固體能吸收氣體而保持之，鉛之吸收氫為其一例。如此者謂之吸藏 (Occlusion)。亦有時不能區別集於界面之物質單為吸着或被吸收而吸藏。如此之時則總稱其現象為收着 (Sorption)。

至於吸着之定量的研究則關於溶液者最多。其中 Freundlich 氏⁽¹⁾之研究尤為有力之先驅。吸着為一種可逆變化，達於一定之平衡則停止，是乃實驗所確證之事也。例如醋酸之 0.0688 規定之水溶液百毫升與血炭一克於攝氏 25° 相振蕩 20 小時半，則其濃度減至 0.06078 規定。其次以前例之二倍濃度即 0.1376 規定之液 50 毫升與血炭一克於同溫度相振蕩 21 小時。此時液之濃度大故吸着亦應為大。其後加水 50 毫升，再振蕩三小時，結果濃度成為 0.06064。即與前次之結果同一。由此可知，加水於吸着過多者而使之吐出，或最初即使之吸着，在同濃度則所發生之吸着應為同量。如此由順逆兩方前進均可得相同之結果，故吸着之平衡為可逆的。

(1) Z. phys. Chem., 57 (1907), 385.

欲測定吸着之強度，測其集於一平方厘米之界面之克分子數乃為正當。然欲測定吸着之全量則不可不使其界面擴大，故在實際上採用粉末狀之吸着媒。是時其界面之大小實際上不能精密測量之。因之在吸着之實驗中盡可能使用大小相齊之粒子，而後假定吸着媒一克所吸着之量與單位面積之吸着量成比例。即全吸着量為 x ，吸着媒之量為 m ，則以 $\frac{x}{m}$ 為測定吸着之強度之式。

吸着之強度及濃度之關係能由 Gibbs 氏所提出之(VII)式而理論上計算之。但此不可不先知界面張力對於液之濃度有如何之變化，此在固體吸着媒實際上為不可能之事。故濃度及吸着之數量的關係除由實驗測定以外無他法。如此之實驗式有數種。其中 Freundlich 之式提出最早而採用者亦多，其形式如次，

$$\frac{x}{m} = aC^{\frac{1}{n}}, \dots \dots \dots \text{(VIII)}$$

但此式之左側表示吸着媒一克所吸着之量而 C 表示液之濃度。 a 及 n 各為常數， n 為較一大之正數。試比較由前式計算之結果及實測之結果。但濃度以摩爾升表示，而 $\frac{x}{m}$ 以一克中之 0.001 摩爾之數表示之。

觀次表即可明瞭，在稍稀薄之溶液則(VIII)式甚能與事實相一致，而 $\frac{1}{n}$ 之值在 0.1 與 0.5 之間。

溴之水溶液之由血炭之吸着。攝氏 0°

C	$\frac{x}{m}$ (實測)	$\frac{x}{m}$ (計算)	
0.00092	2.07	2.19	$a=23.12$
0.00259	3.10	3.01	
0.00669	4.27	4.15	$\frac{1}{n}=0.340$
0.01708	5.44	5.73	
0.02975	6.80	6.87	

苯甲酸之苯溶液之由血炭之吸着。攝氏 25°

0.00618	0.437	0.445	$a=3.243$
0.02500	0.780	0.767	
0.05313	1.04	1.04	$\frac{1}{n}=0.396$
0.11773	1.44	1.41	

(VIII) 式中若以 n 為 1 則與 Henry 之分配率相一致。是即表示，關於吸着則因於液之濃度之變更而起之吸着量之變更較相當於分配率者更少。換言之，關於吸着，則減少液之濃度而洗去之或增加濃度而多吸着之皆較普通之吸收之時更為困難。

依據 (VIII) 式，液之濃度 C 愈增則吸着量亦應愈增加。但至濃厚之溶液則濃度雖變而常有不能發見吸着量之變化者。是即在吸着亦有飽和之現象也。由此點 G. C. Schmidt 氏⁽¹⁾ (1911) 曾提出次式。

(1) Z. phys. Chem., 77 (1911), 641; 78 (1912), 667.

$$\left(\frac{a-x}{V}\right) = \frac{K}{s} x e^{\frac{A(s-x)}{s}} \dots\dots\dots(\text{IX})$$

但 x 表示吸着之全量, a 表示最初在溶液中之溶質之量, V 表示溶液之容積。即 $\frac{a-x}{V}$ 與吸着後之溶液之濃度相當。 s 為最大吸着量, 即飽和吸着全量。 e 為自然對數之底而 K 及 A 各為常數。試舉由此式所計算之一例。

醋酸水溶液之由糖製炭十克之吸着。攝氏 14°。

C_1	x	$\log \frac{K}{s}$
82.917	1.031	} $s=1.058$
23.066	1.049	
15.838	1.016	
8.219	1.138	
4.570	0.838	1.243
0.790	0.570	1.264
0.112	0.317	1.252
0.0093	0.090	1.241

但 C_1 表示溶液百克中之醋酸之量。上四列之吸着幾為不變。由此等之平均可知飽和量 s 。其次假定 $2.303 \frac{A}{s}$ 為 -2.3 而由 (IX) 式計算則可得第三行之值, 可見此等甚能保持一定之值。此式除飽和量 s 之外並含有 A 及 K 之二常數; 若在 s 不能直接測定之時則為含有三個常數之實驗式。

Arrhenius 氏⁽¹⁾(1911) 又提出次式。

$$\log \frac{s}{s-x} - 0.4343 \frac{x}{s} = \frac{1}{k} C.$$

式中各符號之意義與(IX)式相同。 k 表示一常數。此式除飽和量 s 之外僅含其他之一常數, 但與實驗之一致較 (IX) 式為劣。總之, Schmidt 氏之式與 Arrhenius 之式皆多少各有理論上之根據, 但皆因含有不能直接證明之假定, 故不能謂為完全。

關於氣體為碳及雲母等吸着之平衡亦有多數之測定。是等皆大體表示與由溶液之吸着相同之結果。吸着質為氣態之時其理論上之處理比較的簡單, 故有以分子說為基礎之種種學說, Langmuir 氏⁽²⁾ 之說為其著名者之一。依據氏之思考, 固體結晶為多數之素子區劃所構成, 在發生吸着之最簡單之時, 一區中有一個氣體分子受吸着, 而假定決無其上更有第二層分子受吸着之事。今設單位面積中 θ 為吸着分子所占而有而 $1-\theta$ 為裸出, 則當於由 θ 之蒸發與 $1-\theta$ 之捕獲互相對價之時成立平衡。氣體分子之捕獲與分子之到達數成比例, 而是又與氣態之壓 p 成比例, 故捕獲數可以 $fp(1-\theta)$ 表示之, 但 f 為可依溫度而變之數。又設以 v 為由單位面積之蒸發速度, 則吸着分子之蒸發可以 $v\theta$ 表示之。故於平衡中有次式之關係成立。

$$v\theta = fp(1-\theta).$$

(1) Medd K. Vetnsk Nobelinst, 2 (1911), No. 2.

(2) Langmuir: J. Am. Chem. Soc., 40 (1918), 1361.

$$\theta = \frac{fp}{v+fp}.$$

其次若結晶之素子區劃在單位面積中有 n 個，則所吸着之分子個數由前之假定爲 $n\theta$ 個，以 Avogadro 之常數 N_A 除之則得單位面積中所吸着之克分子數 u 。

$$u = \frac{n}{N_A} \theta.$$

$$\therefore \frac{N_A}{n} u = \frac{fp}{v+fp}.$$

今以 k 代 f/v 則得次式。

$$u = \frac{n}{N_A} \frac{kp}{1+kp}. \dots\dots\dots (X)$$

是爲 Langmuir 之吸着式。壓 p 在常溫則與濃度 C 成比例，故上式又可書之如次。

$$C = \frac{k_1 u}{1 - k_2 u}.$$

但 k_1, k_2 在常溫下則各爲常數。

(X) 式若視爲常溫式則甚能與氣體吸着之實驗結果相一致，但溫度如有變化則與理論上之要求不相適合⁽¹⁾。例如 n 之數字由於溫度而顯然變化，發生不自然之結果。

(VIII) (IX) (X) 等式相互間有如何理論的關係，知之甚爲困

(1) Huckel Adsorption u. Kapillarkondensation, (1928), 172.

Polanyi. Z. phys. Chem, A. 138 (1928), 459.

難,但爲甚有趣味之問題。(1)

若可被吸着之物質有數種存在,則此時關係甚爲複雜。極易吸着之物質能逐出吸着少之物質。又最普通之溶質之電解質皆應認爲吸着性不同之離子之混合物,且此時吸着與電位差同時發生,故不可不考慮界面之功及電之功兩者。此時之一般的之研究甚爲困難。又有時吸着與化學變化同時發生。例如硫酸鉀爲二氧化錳所吸着時,一部分變成氫氧化鉀而被吸着,液成酸性而遺留硫酸。

大概溫度愈低則吸着愈爲顯著。故此爲發熱之變化乃明顯之事也。今試思考某種氣體之吸着,而與吸着之強度爲一定之面相平衡之氣體之壓,在絕對溫度 T_1 及 T_2 各爲 p_1 及 p_2 。則此等之關係可與純粹液體之蒸氣壓及溫度之關係同樣而推論之。即依 Clausius-Clapeyron 之式得次之關係。

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

但 Q 爲於一克分子之吸着氣體揮發之時所吸收之熱量,亦即爲被吸着時所發之熱量。依據於上式之計算而得之數種氣體各一克分子爲碳所吸着時之 Q 之值,如以卡示之則如次。

氣態	空氣	二氧化碳	氮	二氧化硫
吸着熱	2400	7300	8100	10900

關於氮,其分子蒸發熱約爲 5000 卡。即吸着熱亦有較蒸發熱更多

(1) 玉蟲: Bul. Chem. Soc. Jap., 1 (1926), 185, 257; 2 (1927), 299; 3 (1928), 142.

之時。因有如此大量之發熱變化，故由於溫度之降下而吸着壓之減小甚著。例如在液體空氣之溫度，碳吸着諸種氣體之力甚強而作良好之真空。此方法在處理真空之實驗中屢被應用。燃燒椰子實而得之碳最為適當。由於溶液之吸着若溫度下降亦多增加，然無如在氣體之時之顯著變化。

§ 234. 黏滯性 在某種界面若不成立平衡則發生運動。而與其界面成直角之運動，即為擴散之現象。此乃在第廿五章已述者也。又與界面平行之運動亦發生。此時一般發生摩擦。是即為與並行於界面之運動相反對之力。二固體間之界面上之摩擦固為日常所感覺者，然在液體等之流動體間亦有同樣之現象。如第一百四十五圖，AB 二板間



第一百四十五圖

之距離為 l ，設其間有某種液種。今使 A 板靜止，B 板向右移動，則受某種阻力，即發生作用於與運動之速度相反對之方向之力。保持 B 板於速度 v 所要之力 f ，與 B 板之面積 s 成比例。又此力與 v 成正比例，與 l 成反比例。換言之，即此力與速度之梯度 (gradient)——對於單位距離所示之速度之差——成正比例。故得次之關係。

$$f = \eta s \frac{v}{l}.$$

但 η 為一常數。此時固體及液體之界面摩擦甚大，故密接於 AB 板之部分之液體粘着於板上。而前述之力為由於液體之各部互相摩擦移動而發生之摩擦力。即常數 η 為於單位距離有單位速度差之時作用於單位面積之摩擦力。此 η 稱為液體之內部摩擦 (Internal Friction).

tion)或黏滯性 (Viscosity), 其逆數稱為流動性 (Fluidity)。

測定液體之黏滯性, 普通利用液體在某壓力下運動於細管內之速度而算出之。當液體流動於斷面為圓形之細管中之時, 密接於其內壁之部分為固定, 而愈近中心則速度愈增。作如此之運動之管內液體可認為分成有同速度之圓筒狀之層。由此思考而計算則得次式。

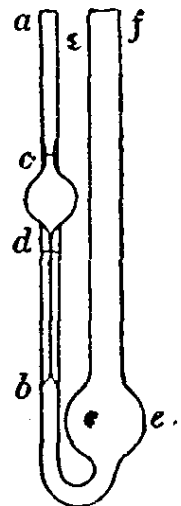
$$v = \frac{1}{\eta} \frac{1}{8\pi} \frac{a^2}{l} p\theta.$$

但細管之斷面為 a , 長為 l 。通過此細管而受 p 之壓差, 於 θ 時間中所流動之容積為 v 。壓差起因於本身之水平差之時, 其值 p 等於乘液體之密度 D 及重力 g 於水平差 h 而得之值。又如以細管之半徑為 r 則 a 為 πr^2 。故前式可改書如次。

$$\eta = \frac{\pi}{8} \frac{r^4 h D \theta g}{lv}.$$

上記之關係稱為 Poiseuille 氏之定律。以此式為基礎, 用大小已知之細管, 可由其流出之速度而測定 η 。但若精密思考則應用液體及外圍氣體之密度差以代 D 。又上式假定液體不發生運動能, 故關於此點亦需要補正。

對於實際之目的, 多以某種液體為標準, 與此相比較而測定他種液體黏滯性已為充分。對於此種目的普通用 Ostwald 氏之黏滯計, 即第一百四十六所示者。全部由玻璃所構成而 db 間為毛細管。先由 f 口注入一定容積之液體, 吸之上至 c 線為止。其次利用自然之壓差而使流



第一百四十六圖

下至 e 部，測定液面達於 d 線爲止之時間。如行此實驗於二種液體間，則上記之式中除 D 及 θ 外皆爲同一。故如以二液體之黏度爲 η 及 η_1 ，密度爲 D 及 D_1 ，時間爲 θ 及 θ_1 ，則得次式。

$$\eta : \eta_1 = D\theta : D_1\theta_1 \dots\dots\dots(X1)$$

即若一液體爲黏滯性已知之標準液，則他液體之黏滯性即可由計算得之。又各種補正普通可視爲互相抵消而忽視之。

Hatcheck 氏⁽¹⁾ (1913) 改良 Couette 氏之法而作一敏銳之黏滯計。其方法爲盛液體於某圓筒中，其中垂下一與外筒爲同心之圓筒，旋轉外圓筒而由內部摩擦以測定內圓筒所旋轉之角度。內部圓筒之兩端受有保護，可不受複雜之影響。此方法有能利用極弱之力而測定內部摩擦之便利。

水常用爲黏滯性之標準液體，故舉其數值於下。但單位爲厘米克秒。

0°	15°	25°	50°	100°
0.01797	0.01140	0.00895	0.00511	0.00284

一般言之，液體之黏滯性若溫度下降則劇增其值。試再舉數例於次(溫度爲攝氏 18°)。

名稱	黏滯性 η	名稱	黏滯性 η
水	0.0106	乙醇	0.0130
二乙醚	0.0026	水銀	0.0159
苯	0.0066	甘油	11.

(1) Kolloid Z. 12 (1913), 233.

§ 235. Stokes 定律 某種小物體在流動體中運動之時，若欲保持一定之速度則需要顯著之力。此時密接於運動物體面之流動體之部分黏着於其上，與運動相反對之阻力可由外部流體之內部摩擦而認識之。而全體所受之阻力可視為與運動之速度成比例。設此物體為半徑 r 之球形，則依據上記之假定，計算而得次之結果。

$$f = 6\pi\eta r. \dots\dots\dots (XII)$$

但 f 為保持單位速度所要之力，即摩擦阻力。又 η 為流動體之黏滯性。設此物體以一定速度 v 而運動。由外而作用之力若為 F ，則 F 與由摩擦而生之力相抵消，由全體言並不發生加速度。若此物體之運動因於重力而落下，則此時之 F 應如次者甚明。

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 g (D - D_1).$$

但 D 及 D_1 各表示運動之物體及外圍之流動體之密度。此式對於流動體之浮力亦加以計算，但若為氣體則可忽視之。又摩擦之力若乘速度 v 於 f 則可得其值。故得次式。

$$\frac{4}{3} \pi r^3 g (D - D_1) = 6\pi\eta r v.$$

$$\therefore v = \frac{2}{9} \frac{gr^2}{\eta} (D - D_1). \dots\dots\dots (XIII)$$

是即所謂 Stokes 氏之定律。若知粒子之半徑，密度及流動體之黏滯性，密度則由上式之關係可算出其落下之速度。反之，若知落下之速度及半徑則可求出黏滯性。又其應用中特為重要者，即先測定黏滯性密

度爲已知之流動體中之落下速度，而測求其粒子之半徑。一般論之，關於微小粒子欲直接測定其半徑甚爲困難。但用此方法則比較的能易知之。

上式之計算爲有重力作用之時，但在有其他之力作用之時亦完全爲同樣。例如當帶電物體因於電位差而運動之時甚易得知其作用之力。如知外力，代入其值於前記之 F 即可。

若至運動之粒子非常微小能與流動分子之自由徑路之長相比，則 (XII) 式不能認爲正當。對於如此之例，Cunningham 氏⁽¹⁾ 由理論上之計算曾得次之補正式。

$$f = 6\pi\eta r \frac{1}{1 + A \frac{l}{r}}$$

但 l 爲自由徑路之長， A 爲常數。Millikan 氏行關於油滴之帶電之有名實驗之時，採用此補正值，且由實驗及理論發現此 A 常數之值爲 0.815。此補正在考慮極微小之粒子之時甚爲重要。

§ 236. 不均一系之黏滯性 某液體中有他種物質成濁狀而相混合之時，其全體之黏滯性起如何之變化，爲重要之問題。此時粒子成爲球狀且無任何變形，又密接於粒子之液體可視爲固着於其上。更加以一二之假定而計算之，則得甚簡單之關係。

$$\eta_1 = \eta(1 + a\phi). \dots\dots\dots (XIV)$$

但 η_1 及 η 各爲濁狀系及純液體之黏滯性， ϕ 爲粒子之全容積與

(1) Proc. Roy. Soc Lond, A. 81 (1910), 357.

濁狀系之全容積之比。又 a 爲一常數，其值依研究者而得相異之結果。Einstein 氏⁽¹⁾(1906) 以 a 爲 2.5, Hatchek 氏 (1911) 以之爲 4.5。雖由實驗上之結果亦不能決定其何者爲正當。例如用雌黃粉末之實驗中 a 爲 2.9。但用澱粉粒之實驗結果中則 a 爲 4.75。

無論上記之常數 a 之值爲如何，上式明示，黏滯性一般與混在粒子之容積率成比例而增加。且粒子之半徑及各粒子間之距離與黏滯性全無關係，僅粒子之全容積影響及之。即可知不論用大粒或小粒子均可發生黏滯性之相同之變化。但上式若在粒子之容積率約爲 40% 以上之時則不成立。又其計算之根基立於 Stokes 定律之上，故在此定律不能成立之時，上式亦不適合。

若混在於液體中之粒子甚小而成後章所述之膠狀系，則如上式之簡單關係實驗上不能成立。而卽在同物質，粒子之小者較粒子之大者其常數爲大。此結果殆由於粒子發生吸着而其層之厚各異，故其有效容積若粒子愈小則比較的愈增加。如蛋白質，其黏滯性及容積率不成直線關係。此時始無不變形微粒子之存在，而生更複雜之網狀組織歟。

第二十七章 要領

對於某液體之界面之境界線一厘米作用之張力謂之界面張力 γ 。此面若欲增加 s 平方厘米則需要由外而作用之功 γs ，可以之測定界面自由能。

界面能由於分子間之引力而發生，故對於一般之界面不可不承認

(1) Ann. d. Phys., IV. 19 (19.6), 289; Kolloid Z., 37 (1920), 157.

其存在。界面能普通可以忽視，但若粒子甚小則稍成重要。

界面張力依於其面之兩側之物質而異。而某液體之界面張力應以關於液體及蒸氣之界面所測定者為正當。界面張力又假定採取界面在平衡狀態之時所測定之值。在測定毛細管內之液體之上昇 h 之方法中，則用次式計算之。

$$\gamma = \frac{1}{2} r h g (D - d). \quad \S 229.$$

但 r 為半徑， D 及 d 各為液體及蒸氣之密度。利用自然落下之滴粒之質量之方法亦適於簡單之比較測定。常溫下之界面張力關於多數之液體約為數十達因厘米。

如以液體之分子容為 V ，則 $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ 之量稱為其液體之分子界面能。

分子界面能及溫度之關係最初為 Eötvös 氏所發見，由 Ramsay 及 Shields 兩氏訂正如次。但 t 表示由臨界點起算之溫度。

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = 2.12(t - 6) \quad \S 230. (II) (IV)$$

此式適用於可視為單分子之液體。

於界面能之計算中若以液體及蒸氣之密度差代替液體密度，則與事實更相一致。

Van der Waals 氏關於界面張力又曾提出可適合於相當狀態之理論之實驗式。

某液體之滴之蒸氣壓若其半徑愈大則愈小。其關係得由熱力學算出之。其結果如下：

$$p_2 - p_1 = 2\gamma \frac{D_0}{D - D_0} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad \text{§ 231. (V)}$$

但假設半徑為 r_1 及 r_2 之滴各有蒸氣壓 p_1 及 p_2 , D 及 D_0 各為液滴及蒸氣之密度。平面之蒸氣壓 p_0 及半徑為 r 之滴之蒸氣壓 p 之差如下:

$$p - p_0 = \frac{2\gamma D_0}{r(D - D_0)}. \quad \text{§ 231. (VI)}$$

若液面為凹狀,則前二式中應變其左側之符號。前記之關係說明液體沸騰時過熱及蒸氣凝縮時過冷之事實。

固體粒子由其半徑而異其溶解度,因此可計算固體及蒸氣之界面張力。依同理,熔解點能由粒子之大小而變。

溶相之界面及內部異其溶質之濃度,此現象謂之吸着。普通所見者乃溶質之集於界面即正號吸着。吸着與界面張力之變化有關係。此亦可由熱力學而算出之,其結果如下:

$$u = -\frac{C}{RT} \frac{\gamma - \gamma'}{C - C'}. \quad \text{§ 232. (VII)}$$

但 u 表示單位面積之吸着量, C 表示溶液中之濃度。 $\frac{\gamma - \gamma'}{C - C'}$ 為界面張力由於濃度所變化之比率。由此式可知,減少界面張力之溶質發生正號吸着。吸着可達至明顯之可逆的平衡。現今通行之常溫實驗式如下:

$$\text{Freundlich 式.} \quad \frac{x}{m} = aC^n \quad \text{§ 233. (VIII)}$$

$$\text{Schmidt 式.} \quad \frac{a-x}{V} = \frac{K}{s} e^{\frac{\Lambda(s-x)}{s}} x. \quad \text{§ 233. (IX)}$$

Langmuir 式.
$$u = \frac{n}{N_A} \frac{kp}{1+kp}. \quad \S 233. (X)$$

(VIII) 式中 $\frac{x}{m}$ 表示吸着媒一克之吸着量, C 為溶液之濃度。 a 及 $\frac{1}{n}$ 為常數, $\frac{1}{n}$ 為 0.1—0.5。此式對於稀薄之液甚相適合。

(IX) 式中 $\frac{a-x}{V}$ 表示溶液之濃度, x 表示全吸着量, s 表示飽和吸着量。 K 及 A 為常數, e 為自然對數之底。此式雖在溶液濃厚之時亦甚能適合, 與吸着有飽和現象之事相一致。

(X) 式中 u 表示吸着於單位面積之克分子數, p 表示吸着氣體之壓。其他在常溫下皆為常數。

如溫度愈低則吸着愈強, 對於氣體特為顯著。是即發熱變化也。

液體之層互相摩擦而運動。速度之比率為單位之時作用於單位面積之力稱為內部摩擦或黏滯性 η 。測定毛細管內流下之速度而為比較測定之時, 採用次之範式。

$$\eta : \eta_1 = D\theta : D_1\theta_1. \quad \S 234. (XI)$$

但 D 為密度, θ 為一定容積之流下之時間。此外尚有 Couette 氏法。普通黏滯性若溫度下降則增加。

小球狀物體在流動體中運動時, 保持單位速度所要之力 f 如下:

$$f = 6\pi\eta r. \quad \S 235. (XII)$$

但 r 為球之半徑。關於由重力而生之落下則得下式。

$$v = \frac{2}{9} \frac{gr^2}{\eta} (D - D_1). \quad \S 235. (XIII)$$

但 v 爲速度, D 及 D_1 各爲落下體及外圍之流動體之密度。前記之關係謂之 Stokes 之定律, 在小粒子之研究上常應用之。關於可與分子之自由徑路相比之大小之物體則須加入 Cunningham 氏之補正。

不均一系之黏滯性 η_1 對於純液體之黏滯性 η 及混在之球狀粒子之容積率 ϕ 有次之關係。

$$\eta_1 = \eta(1 + a\phi). \quad \S 236. (XIV)$$

a 爲常數, 其值爲 2.5—4.5。此關係對於混在之粒子之容積開其討論之端緒。但粒子能變其形狀之時則前式不能適用。

第二十八章 分散系

§ 237 分散系及其分類 在不均一系，各區劃之界面，各有其界面能，此已詳前章矣。而一區劃之大小愈減，則界面之影響亦愈顯著。即界面之現象對於物質之變化，發生最大影響時，厥為由微細之粒子而成之系耳。凡此等系，稱之曰分散系(Dispersed System)。其最普通之例，為黏土浮游於水中，化為濁狀液，或在牛乳中，脂肪之小滴，與水混合，成乳濁狀之場合。就此等分散系而言，得分為分散質(Dispersoid)及分散媒(Dispersion Medium)之二大區別。在上例中，水為分散媒，黏土或脂肪，乃屬分散質。蓋分散質者，在分散系中，能別為個個之區劃者是也。而分散媒者，乃包圍分散質之外而為連續之區劃者也。

分散系因分散質及分散媒之態種不同，可發生數種結合。最普通者，分散媒為液體之場合。而此時分散質苟為固體，則稱曰懸濁液(Suspension)。如黏土水者即其一例也。又分散質如為液體時，則曰乳濁液(Emulsion)。牛乳即其好例。分散質如為氣體時，可稱之為泡濁液。又分散媒為氣體之場合亦有之。例如霧即氣體中含有液體分散質之物，煙即氣體中含有固體分散質者也。又玻璃或礦物之固體分散媒中，各含粒狀，乳狀，或泡狀分散質之例，亦有之。

如上所述之分散系，各粒子之存在，皆可以肉眼或顯微鏡而認識之例。然以此等方法觀察，完全呈均一狀態之系中，實際亦有微細粒子，分散其內，得識別其存在者。例如加少量之碳酸鉀於氯化金之稀薄溶液，

加溫使近於沸點，加入蟻醛液，則呈美麗之赤色，而成狀似膠狀之液。此際金被還元而遊離，但依上述方法而行，則遊離之金，不沉澱而殘留於液中。此種液體，若以次節所述之限外顯微鏡檢查之，則可見含有無數微小之金粒子。是即所謂膠狀液(Colloidal Solution)之一例也。

膠狀液之性質，關於溶液之擴散，最初由 Graham 氏研究。氏確認含有動物膠(Gelatine)，矽酸等之液，其擴散之速度，極為微弱，幾可忽視。此等溶液，苟以硫酸紙，膀胱膜等與純水相隔，其溶質不能透過膜而外出。但普通結晶質之溶液，在同樣之境遇，其溶質則能自由通過此膜。因此格拉哈姆氏區別二者，稱之為結晶質(Crystalloid)及膠狀質(Colloid)。上述之方法，對於此二種類之分離，頗為適當。此法曰滲析(Dialysis)，即在今日，尚不失為最有用方法之一。然以現時學界之觀點觀之，結晶質與膠狀質之區別，不得謂之妥當。何則？最普通之結晶質如食鹽，冰等，苟以適當之方法處理之，得製成膠狀質。故或成結晶或成膠狀者，非某溶質固有之性質也。唯因調製之方法及其系之狀態如何而定耳。故名其系之全體，即稱之為膠狀系或膠狀液，實為適當。

以肉眼或顯微鏡視之，為均一之狀，然以透析法試之，則能與真溶液相區別之液體混合物，一般曰膠狀液。前之性質，表示其與普通之不均一系之區別，後之性質，示其與真均一系之區別。蓋膠狀液者，介於均一系與不均一系間之系也。而其中如前述之金液者有之，又如動物膠液者亦有之。此等膠狀液之性質，雖互有大相懸殊之點，要之皆表示由懸濁液或乳濁液漸次變化移行以至於真溶液其間之各階段耳。

於一般分散系中，可想像分散度(Degree of Dispersion)之量。個個粒子所有之表面愈大，則此量亦因隨之增加表示此量，共有二法。今以一粒子之容積爲 v ，而其面積爲 s ，則以 $\frac{s}{v}$ ，即以單位容積所有之面積，可表示分散度之量。又以粒子之質量爲 m ，則以 $\frac{s}{m}$ ，即以單位質量所有之面積表示之亦可。然實際欲直接測定一個粒子之面積，容積及質量，頗爲困難。故分散度極難決定其數值的量。普通以由顯微鏡的方法而推定之粒子直徑，而比較其分散度即可。其在懸濁系或乳濁系，其粒子之直徑，皆在 0.0001 mm. 即 0.1 μ . 以上。膠狀液之粒子，其直徑亦能推測。其分散度較之懸濁系或乳濁系，更進一步。依概算之結果，膠狀粒子之直徑，約在 0.0001—0.000005 mm. 即 0.1 μ —5 $\mu\mu$ 之間。較此更小之粒子，即爲實際之分子，成真溶液者是也。是故真溶液亦可視爲分散系之一，其分散度進而至於分子之大小者也。

§ 238. 超顯微鏡 浮游於空氣中之微小塵芥，直接雖難識別，然使光線通過其中而從傍觀察時，其存在容易可見。是因適當光線通路之物體，使光發生散亂故也。此現象採用首先研究之學者之名。曰 Tyndall 現象。其後因 Rayleigh 卿之研究，其理論方面，乃漸進展。此現象若經精密檢視，則可識別非常多數之物體。而此現象之全無物體者曰光學的清澄(Optically Clear)。通常之水，多少皆表示丁特爾現象，欲得光學的清澄之水，則非先除去空氣而蒸餾，且加以種種之注意而從事於製作不可。氣體中此現象亦極普通。天空之所以呈蒼色者殆即由

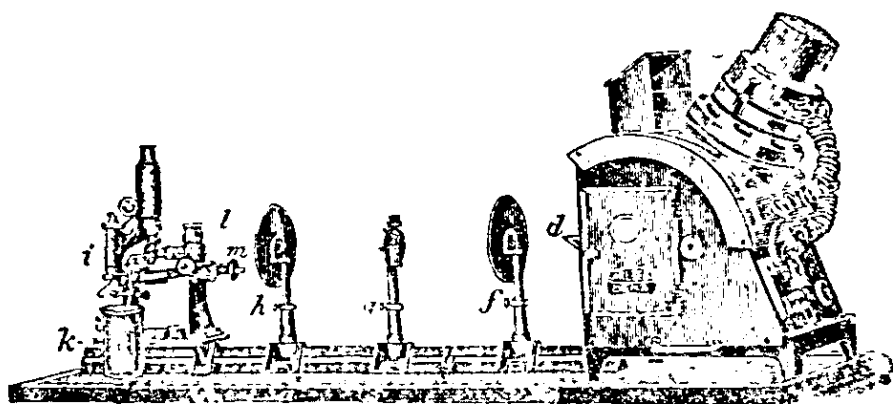
於空氣之丁特爾現象也。微小之物體，因丁特爾現象，所以能識別之理由，蓋在於散亂光線與自身發光同其效力故也。與此類似者曰螢光 (Fluorescence) 發生螢光之物體，能使投射於此之光線，轉變為波長更大之光，而發射於四方。此種現象，在丁特爾現象，有如次之區別。散亂光者偏於與投射光線成直角之平面內之光是也。苟以稜晶自與投射光線成直角之方向檢視之，則明暗不定。而螢光則無此現象，故二種現象，得由此區別。

膠狀系之中，如前項所述之金液，丁特爾現象，最為顯著。試取中藏此液之玻璃瓶，而以由窗射入之光線透視之，則為透明之赤色液。然自側面觀之，則呈朦朧混濁之狀。由此事實觀之，液中應有使光散亂之微粒子存在，可想像而知。然則苟以強烈光線投之，而自與光線成直角之方向，以顯微鏡觀察之，則可見其中之微粒子各如一發光體。是即所謂超顯微鏡 (Ultramicroscope) 裝置之原理也。

吾人所可視之物體大小之最小極限，可自光波之理論得之。無論用如何高倍之顯微鏡， $\frac{1}{6000}$ mm. 即 0.13μ 以下之距離，不能區別。雖然，苟其自體能如一發光體而作用時，則較此猶小之物體，雖不得知其大小，然其個個之存在，可得而知。例如恆星對於吾人之關係，恰與非常微小之物體近在咫尺同樣，到底無肉眼所能辨別之視角。然以其自能發光，其近傍若暗黑時，各恆星之存在，可明白認識。顯微鏡所不能識別之微細粒子，亦有同樣之關係。此等粒子，散亂光線，作用時一如自身發光，且背景若暗黑時，則雖不能測其大小，然其存在，固可識別。

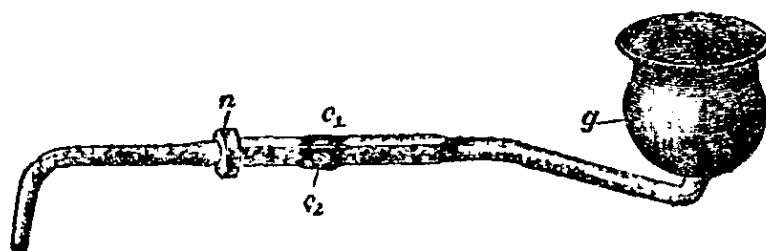
當然，各粒子間之距離，須在顯微鏡能識別以上之大。如此裝置，始得識別超顯微鏡所能見之小粒子。此裝置最初由 Zsigmondy 氏創意，後得 Siedentopf 氏 (1) (1903) 之協助，始告完成。今日通用之裝置，共有數種，今舉細隙超顯微鏡(Slit Ultramicroscope)之型如次。

第一百四十七圖之右端箱中，藏一約 20 安培之碳弧光燈。由此所發之光，通過箱前之孔 d ，投至透鏡 f 。在其焦點之位置，有一細隙曰



第 一 百 四 十 七 圖

g 。如細隙由一螺旋之作用，可自由調節其厚薄闊狹。因此細隙之作用，光成扁平之形。此光更通過 h 透鏡，又通過 l 透鏡。 l 常用顯微鏡之

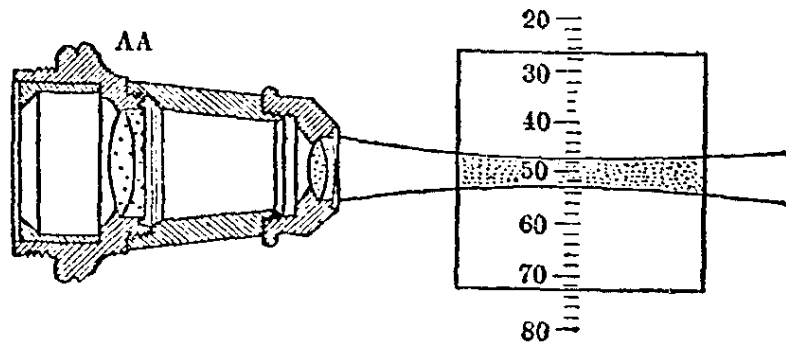


第 一 百 四 十 八 圖

(1) Daude Ann. d. Phys. 10, (1903), 1.

對物鏡。如此，為 g 所限制之扁平之光線，變成非常強大而且扁平之形，投入如上圖之裝置。

此裝置稱曰 Cuvette，全體如第一百四十八圖之狀。全部由玻璃製成，液體由漏斗形之口流入。其中央部之斷面為方形，前面及上面，各有石英玻璃之小窗。周圍為黑紫色之玻璃，防止光線由外部射入。而由 l 透鏡來之扁平光，由前面小窗 c_2 射入液中，此光之散亂部分，可以顯微鏡由上面小窗 c_1 觀察之。顯微鏡普通用 400—500 倍者。Cuvette 中，有厚約 0.03—0.005 mm. 之光薄層出現。第一百四十九圖，表示光由對物鏡 l 進行之狀況。



第一百四十九圖

以顯微鏡由上觀之，則光之通路，恰如天空中之銀河，其外部則黑暗。而其最狹窄之部分，則與焦點相當，最為明瞭。以膠狀為材料而檢視時，最感興趣者，厥為狀如黑夜明星之小粒子，各能活潑潑地運動是也。此即次項所述之布朗氏運動 (Brownian movement)，檢視固態膠狀系時，不見此現象。

超顯微鏡者，非能以之檢視任何膠狀液之粒子者也。其在金液，如

前項所述，以蟻醛液還元者，最易認識，若以白磷還元之金液，雖濃度相同，頗難見其粒子之存在。惟散亂光之通路，尙可明瞭如銀河之狀耳。蓋此時光雖發生散亂，然因粒子非常微小，且其距離密接，個個不能辨別。又氫氧化鐵，動物膠等之稀薄膠狀液，其各個粒子，亦不能見。此因此等粒子，皆甚微細，或光之散亂，甚爲微弱，故不能識別也。

微粒子之大小，略可推定。最初照射部分之長短闊狹，可置尺度於顯微鏡中，如第一百四十九圖，而測定之。至其厚薄，可將細隙 g 迴轉九十度時測定其闊度而得。如此測定其長，闊，厚之度，則可求照射部分之容積。一方由直接分析，得知液之一定容積內，含有幾何之金。故直接計算照射部分中粒子之數，又求得其平均距離，則自此等數值，可推定粒子之大小。膠狀液中，各粒子皆運動不息，故計數頗爲困難。於是儘量稀釋其液，反覆行多數之實驗，求其平均之值始可。但固體膠狀系中，計算粒數，甚爲容易。

今以單位容積中所有金之質量爲 m ，而其粒子之數爲 n ，而以金之密度爲 D ，則各粒子之容積 v 如次。

$$v = \frac{m}{nD}$$

其次以 l 爲粒子之直徑，若假定粒子爲近似的正立方體，則其容積，顯爲 l^3 。故可得次之結果。

$$l = \sqrt[3]{\frac{m}{nD}}$$

又粒子之平均距離，苟爲 r ，則單位距離中有 $\frac{1}{r}$ 箇。故單位容積中，

應有 $\frac{1}{r^3}$ 箇。此值即上式之 n 。

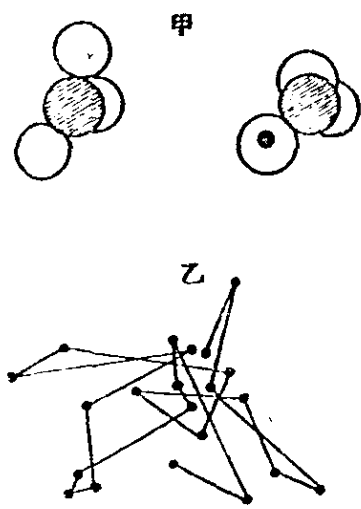
$$\therefore l = r \sqrt[3]{\frac{71}{D}}$$

微粒子之大小，如前所述，可得而知。由粒子之大小，可分類如次，今并其名稱，列舉如下。

直徑	摘要	名稱
$\frac{1}{4} - \frac{1}{6} \mu$ 以上	可以顯微鏡識別	微子(Micron)
$\frac{1}{4} - \frac{1}{6} \mu$ 以下	可以超顯微鏡識別	次微子(Submicron)
$5 - 6 \mu\mu$ 以上		
$5 - 6 \mu\mu$ 以下	直接不能認識	超微子(Amicron)

金粒子之直徑，約 $50 \mu\mu$ 最爲易見。此等金之次微子，一克中約有 9 平方米突之面積。此即其分散度之大小也。據分子說，分子之直徑，爲數分之 $1 \mu\mu$ 。例如二氧化碳一分子之直徑，推定爲 $0.29 \mu\mu$ 。以此觀之，可知超顯微鏡所能認識之最小極限，較之分子之大，約大數十倍。

§ 239. 布朗氏運動 以超顯微鏡，觀察膠狀液時，可見各粒子，盛行活潑之運動。此種現象，植物學者布朗氏(Robert Brown, 1827) 首先發見。氏置植物之花粉與水之混合物於顯微鏡下而觀察之，則常見其畧能運動。一般微小之粒子，在液體中，皆能爲此種運動。是曰布朗氏運動。而此種運動，粒子愈小，則運動愈烈。第一百五圖之甲，表示牛乳中脂肪滴運動之狀況。顯微鏡所能見直徑約 1μ 之粒子，如圖所



第一百五十圖

示、運動之距離，略與其直徑相同，較此稍大之粒子，例如直徑在 4μ 以上之藤黃 (Gamboge) 之粒子，則已不能見布朗氏運動矣。超顯微鏡下能見之次微子，此種運動，甚為顯著。例如直徑 $10-50\mu\mu$ 之粒子，在 $\frac{1}{6}-\frac{1}{8}$ 秒間，能行 $3-20\mu$ 之距離。即在短時間中，能行較自己之直徑約大數百倍之距離。據 Zsigmondy 氏之形容，此種粒子之運動，狀如跳躍飛舞，衝突返跳，左圖之乙，略示其概況。

布朗氏運動之原因何在，雖有種種之研究，但基因於物體分子之運動，已成明瞭。此種運動，雖在完全防止振動之處，亦不停止。又與溫度，晝夜及粒子之帶電與否，毫無關係，常繼續運動。故其非擴散振動等現象也甚明。因此不得不歸因於分子之運動。一般物體之分子，常在運動。其中如雜有其大小為分子運動所能牽動之微粒子，則其狀態恰如小舟浮在略有微波之水面，自遠方望之，雖不得望見個個之小波，然小舟之動搖，固可得而見也。如能望見小舟之動搖，則已足證明彼處微波之存在矣。表示布朗氏運動之小粒子，即與小舟相當之物，其運動蓋表示物體之分子，實際皆在運動。又如水面上浮游之物體，或為木片或為小舟，或為巨船，因種類之不同，而運動之大小亦大異，常在運動之分子內所投入之粒子，亦因其大小，而布朗運動之程度應有不同，此固理之至明者也。

布朗運動之理論，愛因斯坦 (Einstein 1905) (1) 與斯摩路哥斯金 (Smoluchowski 1906) (2) 二氏，相繼研究，已得非常重要之結果。其計算根據於公算法，頗為複雜，故略焉。大體之見解如次。物體之分子，完全為混亂雜踏之狀態而運動。因此存在於分子中之某微粒子。大體並無向任何方向運動之傾向。然在某瞬間其近傍之分子運動，偏於一方，能使微粒子動。而次之瞬間，亦能向他方向運動，如此而起之布朗氏運動，為一無規則之閃電之狀，全體以一點為中心。猶之擲骰子者，某時或多得一，某時或多得五，然就全體而言，無論何數，皆有同樣擲出之機會。根據如此推論，關於粒子之運動，適用斯多克 (Stokes) 之定律，而計算之則得下之結果。

$$4 A^2 = \frac{\theta}{2} \frac{RT}{N_A 3\pi\eta r}$$

A 為運動之振幅，即表示自中心位置之距離， θ 為到再通過同一點時為止之時間， η 表示液之黏滯性。又 N_A 為一克分子中之分子數， r 表示粒子之半徑。至於 π ，乃為圓周率，R 為氣體常數，T 為絕對溫度。上式中 R, N, π 者，對為任何物質，皆屬共通之常數也。而在一定溫度採用一定半徑之粒子時， A^2 與 θ 成比例，與 η 則成反比例。以上之推論，與 Svedberg 氏 Perrin 氏等之實驗結果，甚相一致。又從比例恆數，得知一克分子中之分子數 N_A ，但求 N_A 之方法更有易於理解之實驗，今述之於次節。

(1) Drude Ann. d. Phys., IV, 17 (1905) 549.

(2) 同上 21 (1906) 756.

§ 240. 分散質之擴散與重力 在液中爲分散系之微粒子，因能爲布朗氏運動，故各個粒子，與大分子同樣。是故最初液體中之分布，若不均一；因布朗運動液體應有受攪拌而成均一之傾向。換言之，微粒子應具發生擴散之性質。然而重力作用之時，由液體與粒子之密度之差，或者沉下而或則浮游。故一方因重力之關係有集於一處之作用，而他方因擴散之關係有成均一之作用，此二作用對立，應生一定之平衡狀態。此等現象，即在真溶液亦有之。例如空氣爲種種氣體之溶相，其中密度大者如二氧化碳，接近地球表面之部分則稍多，漸至上層，則密度較小之氣體漸富。是即重力作用之際，氣體之濃度，其在溶液，則溶質之濃度，視高度而變。

濃度與高度之關係，與由氣壓而測定山之高度之計算相同。今說明之如次。設有一氣體，於高度 h_0 及 h 二點，各有壓力 p_0 及 p 在此高度之間，假定溫度 T 爲一定又重力 g 亦一定。若無重力，則一克分子之壓，欲由 p 變爲 p_0 時，須內外方予以 $RT \ln \frac{p_0}{p}$ 之功。此與在同一溫度將一克分子由 h 降至 h_0 之高度時，重力所爲之功非相等不可。今以此氣體之分子量爲 M ，則其功明白爲 $Mg(h-h_0)$ 。因此次之關係成立。

$$RT \ln \frac{p_0}{p} = Mg(h-h_0).$$

今考慮液體之場合，上式應變更如次。氣體之壓力 p ，須代以滲透壓 P 。又作用於一克之力，非 g 而爲 $\left(\frac{\Delta-\delta}{\Delta}\right)g$ 。 Δ 表示因重力而變動之物質密度， δ 爲媒質之密度。於是升降一克分子之功爲 $Mg\left(\frac{\Delta-\delta}{\Delta}\right)(h-h_0)$

得次之關係。

$$RT \ln \frac{P_0}{P} = Mg \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right) (h - h_0).$$

在此方程式中， $\frac{\delta}{\Delta}$ 為一定或為零時，次之關係甚明。欲使壓力為同樣之變動時，即欲使上式之左側成為同一時，則高度之差 $(h - h_0)$ ，與分子量成反比例。例如在地球上之氣層中，達至半氣壓之高度，在氫約 80 仟米，氧約 5 仟米。分子量愈大者，其值亦愈小。

據分子說，氣體或與之同樣之物質所示之壓力，與一定容積中之分子數成比例。今以 n 為單位容積中之分子數，而以 N_A 為一克分子所有之分子數，則一克分子所占之容積，其為 $\frac{N_A}{n}$ 也明矣。故氣體律可表示如次。

$$P = \frac{RTn}{N_A}.$$

如單位容積中之分子數，在高度 h_0 時為 n_0 ，而在高度 h 時為 n ，則由前式可得次之關係。

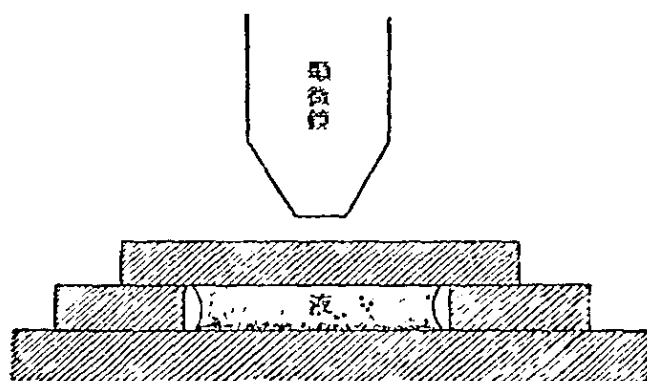
$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{M}{RT} g \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right) (h - h_0).$$

又如以一分子之質量為 m ，則 mN_A 等於以 gm. 表示之分子量，故上式可改寫如次。

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{N_A}{RT} mg \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right) (h - h_0). \dots \dots \dots (1)$$

此式表示與氣體相比擬之物體之分子，因高度而異其濃度之關係。苟分散系中小粒子之分布，亦從此式，則氣體之定律，此際亦得適用矣。

Perrin 氏⁽¹⁾ (1908) 抱此目的而施實驗，得顯著之成功。氏加水於藤黃(Gamboge)，乳香(Mastic)等樹脂之醇溶液而使之沈澱，以如此製成之懸濁液而行實驗。最初所沈澱者，含有種子大度之粒子，故以遠心機使之分離，使懸濁液之粒子，大小均一。此等已成均一之粒子，其直徑可測定其在水中落下之速度，而由 Stokes 之定律計算得之。有時又可以顯微鏡直接測定之。含有此等大小已知之粒子之液，可注於第一百五十一圖所示之小皿中而觀察焉。



第 一 百 五 十 一 圖

此器為深度約 0.1 mm. 之淺皿，置一滴之液於其中，以顯微鏡由上方觀察之。此種顯微鏡，須能極端精密的調節其高度者，方為適用。如稍變其高度，其焦點之位置亦變。故由此可知液中有種種高度的粒子之數。第一百五十二圖，即其所攝之影，蓋就上層中層及下層所得之結果，依順序而排列者也。愈近液之底層，則粒子之數愈密。此種情形，恰如空氣之密度，愈近地球之表面則愈大者相同。惟此際分子之數以一定之比而

(1) Compt. rend., 146 (1908), 967, 147 (1908), 530, 594

減少之高度，較之氣體，甚為微小耳。例如藤黃粒子，其直徑為 0.212μ 者，因高度 30μ 之差，而粒子之數減半，直徑為 0.36μ 者，因高度 6μ 之差，而其濃度半減。如此測定在各高度之分子之數，而計算其值，則與 (I) 式甚為適合。而此式中粒子之密度 Δ 及液體之密度 δ 為既知之值。藤黃與水之液中， $\Delta - \delta = 0.21$ 。又粒子之直徑為既知之物，苟知其密度，則由此可知一粒子之質量。故 (I) 式中未知數，僅 N_A 而已。故此值可以計算，其結果如次。

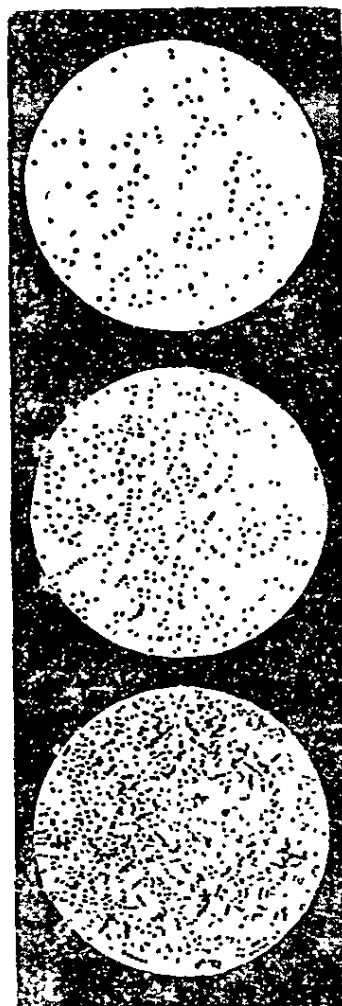
$$N_A = 6.88 \times 10^{23}$$

此值即 Avogadro 之常數也。上述之實驗，表示 Avogadro 之定律得適用於分散系，而同時證明分子說之正確，且導入 N_A 之算出法。因獲得此種重要之結果，故分散系之研究，對於化學一般之理論，發生重大之影響。

N_A 之值，又可由擴散而計算得之。關於溶液之擴散，已述於 § 214 中矣。由此項之 (III) 式，擴散常數 D ，可表示如次。

$$D = \frac{RT}{f}$$

但 f 為向一克分子作用使之發生單位速度時所要之力。然分散系可當作有分子量甚大之溶質之溶液看，已如前項所述矣。然則前式亦可適用



第一百五十二圖

於分散系之擴散。如是則依 Stokes 氏之定律 (§ 235), 半徑 r 之球狀粒, 在黏滯性 η 之液中時, 使之發生單位之速度, 需要 $6\pi\eta r$ 之力。而一克分子中, 共有 N_A 個分子, 故分子之半徑苟為 r , 則前述之 f 應如次。

$$f = N_A 6\pi\eta r.$$

因此擴散常數, 亦成次值。

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \dots\dots\dots (II)$$

根據此式, 苟知液之黏度 η 與粒子之半徑 r , 則可由擴散常數而計算 N_A , 或由 N_A 而得知擴散常數。

Svedberg 氏⁽¹⁾ (1911) 以金之膠體液行擴散之實驗。欲使擴散發生至可測定之程度, 則須甚小之粒子。今若以磷之醚溶液使氯化金還元而成之液, 則適合此目的。此液之粒子, 即超顯微鏡, 亦不可得而見, 蓋超微子也。然使金還元而發生次微子時, 加入上述之液, 則各超微子皆為次微子之種。故測定由此而生之次微子之數, 即可知超微子之數。如此吾人知由一定量之金而生之超微子之數, 由此可知各粒子之半徑。半徑 r 等於 $1.33 \mu\mu$ 之液, 其色以如何之速度而擴散, 此可以精密之比色計測定, 若以 *c. g. s.* 單位定擴散常數, 則 D 為 1.35×10^{-6} 。又測定溫度為 $13^\circ.62 \text{ C}$ 時, 液之黏滯性 η 為 0.01209 。此等數值, 代入上式, 則 N_A 之值如次。

$$N_A = 5.8 \times 10^{23}.$$

(1) Svedberg: Die Existenz d. Molekuele, (1912), 75.

§ 241. Avogadro 定律之擴張 在前項中已說明二種決定 Avogadro 之常數 N_A 之方法矣。試比較 Perrin 氏及 Svedberg 氏所得之數，則位數完全一致，而絕對值甚相接近。吾人苟想到此種實驗之困難，則如上程度之一致，決非不能滿足者也。Perrin 氏之實驗，對於顯微鏡中可視程度之懸濁液，證明 Avogadro 之定律，而在擴散之實驗，又證明其適用於由超微子構成之膠體液。但 N_A 之值，尙可如 §27 所述，由電子之電荷，得精密測定之。由此結果，吾人今日最可信用之 N_A 值，爲 6.06×10^{23} 。

分子量 M 已明之物質，其一分子之質量 m ，可以次式計算得之。

$$\frac{M}{N_A} = m.$$

構成分散系之各粒子，可各當作一分子看而計算。故其一粒子之質量，即與上述之 m 相當。今以粒子爲球形，苟知其半徑 r 與密度 Δ ，則 m 可由次式而決定。

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta.$$

例如藤黃粒子之直徑爲 0.212μ ，即半徑爲 0.106μ 之粒子，其 m 約 6×10^{-15} gm. 此與氫或氧之 m 相比較，可知其如何巨大矣。某種粒子之 m ，以氧分子之質量 m 。除之，而乘以 32，則可得該粒子之分子量。前述藤黃之粒子，若依此計算，則其分子量約爲四十億。由此等數字，大抵可想像微子與分子之比矣。

同一液體中，比較其種種物質所有之擴散常數時，(II) 式中黏滯性

η 既一定,而 R , N_A , 及 T 又皆爲常數,故擴散常數與粒子之半徑成反比例。是故苟知擴散常數 D , 由此可比較粒子之半徑矣。茲依 (II) 式,計算數種分子量既知之化合物之半徑 r_a , 表列如下。表中 r_g 者,由氣體之分子說,理論的推算而得之分子半徑是也。

名 稱	化學式	$r_a(\mu\mu)$	$r_g(\mu\mu)$
Raffinose	$C_{19}H_{32}O_{16}$	0.55	
麥芽糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0.49	
Mannitan	$C_6 H_{12}O_5$	0.36	
葡萄糖	$C_6 H_{12}O_6$	0.34	
溴	Br	0.19	0.27
氯	Cl_2	0.12	0.25
氧	O_2	0.12	0.21

由液中擴散而得之值與由氣體之分子說而得之值,其位數完全一致。夫從擴散現象之計算,其基礎實爲 Stokes 之定律,而此定律也者,擴散粒子之半徑,較大於溶媒之分子時,始可適用。故此計算,應用於最簡單之分子如氯或氧,全不得謂當。然大體上已發生正確之結果,觀於上表明矣。

如以上所述,分散系之研究,明示理想氣體之定律,不但能適用於真溶液,即顯微鏡中可視程度之微粒子,亦可適用,且直接證明氣體之壓,實際因分子之運動而發生者。故關於溶液所述之分子量之測定,亦可應用於一般分散系,理論上甚爲明白。例如對於一分散系,苟測定其

溶液蒸氣壓之減少，結冰點之降下等，則可決定其分散質之分子量。但分散質之分子量，非常巨大，故以摩爾·升 (Mol-Litre) 表示之濃度，實非常之小，因此蒸氣壓或結冰點之差亦甚為微細。即膠體物質，不能使溶媒之蒸氣壓或結冰點發生變化。世人亦有因結冰點之測定而算出某種膠體液之分子量者，但此等實驗，因微量之鹽類以夾雜物之形式，存在於其內，而發生巨大之誤差，其結果未可置信也。

今試考慮從滲透壓之測定而決定分子量之方法。在普通之溶液，此壓常為巨大之值，其測定頗為困難。然在膠體液因溶質之分子量甚大，故其值甚小。且此際半透膜之作製，亦甚容易。如硫酸紙，咖咯叮 (Collodion) 等，鹽類甚易通過，然膠體物質則不能。因其滲透壓甚小，故半透膜無破裂之憂，測定較易。惟滲透壓之直接測定，亦未必能得正確之分子量耳。尤以較大之次微子或微子，因其值過小，不易測定。茲舉 Pfeffer 氏所測定二三超微子液之值於下。

物質	半透膜	濃度(重量)	溫度	滲透壓	分子量
糊精	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	1%	16°C.	16.6cm.	1080
黏膠(Conglutin)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2%	16°	3.8,,	9500
膠	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	6%	23°.3	23.7,,	4900
膠	硫酸紙	6%	23°.3	21.3,,	5200

§ 242. 分散系之分離法 使一分散系中所含之分散質與其分散媒分離，或將甲之分散質自乙之分散質分離，實為最重要之事項。第一，粒子之較大者，可以濾過法(Filtration)分離之。普通化學分析所用之

濾紙，可留直徑約在 5μ 以上之粒子。硬濾紙 (Hardened Filterpaper) 之種類，能留更小之粒子。例如商標曰 S.S. 之 602 號濾紙，能分離直徑 2μ 以上之粒子。又有 Pukall 濾器者，為緻密之黏土陶器所製，直徑 $0.4-0.2\mu$ 以上之粒子，不能濾過，此種粒子之大度，與顯微鏡所不能見之最小限相等，即屬於微子之粒子，可以此濾過裝置而分離之。

膠體液之屬於次微子者，以普通之濾過法，則不能分離。蓋以混濁之狀而通過濾紙者，實膠體液之特色也。膠，及矽酸等，往往充塞於濾紙之孔，濾過甚為緩慢。Bechhold 氏⁽¹⁾(1907)利用此等性質，乃創超濾過法 (Ultrafiltration)。此法以堅硬之濾紙為基礎，浸之於咖咯叮 (Collodion) 之醋酸溶液中，後乃加水，使濾紙面發生咖咯叮 (Collodion) 之膜，然後用之。或浸濾紙於動物膠 (Gelatin) 中而後以甲醛液 (Formalin) 凝固之，亦可得膜。調製時因所用液之濃度之不同，可作成適於分離種種大小之粒子之膜。用此等膜而加以適宜之壓力，使之濾過，則屬於次微子之粒子，亦能析出。苟分散系中有種種大小之粒子混在時，亦可使之互相分離。欲定其濾過之程度時，可豫先以超顯微鏡，測定血赤素之直徑，以血赤素之液為標準而行濾過。應用超濾過法，雖屬於超顯微鏡之範圍之次微子，亦可使之分離。

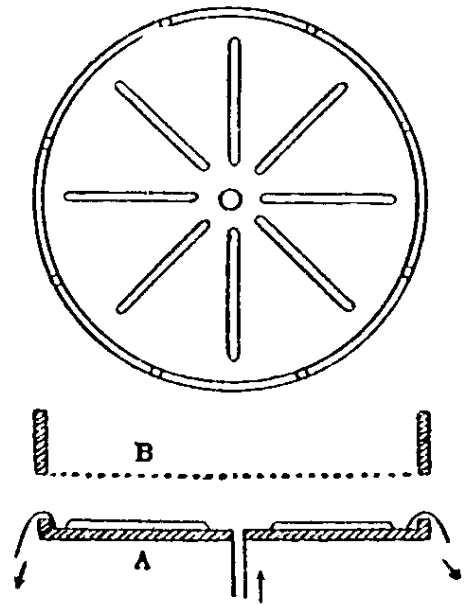
普通之溶質與膠體物質混在時，欲使之分離，則可用前述之透析法。即置液於以硫酸紙，膀胱膜或其他適當之膜製成之容器內，放置於溶媒之中。如此則普通之溶質，將通過膜而擴散於溶媒中，至外部與內部達

(1) Z. phys. Chem., 60 (1907), 257; 64(1908), 326

同一之濃度爲止。故時時更換外部之溶媒或徐徐以純溶媒更代之，則膜之內可得純膠體液矣。此法需要長時間，較爲不便。如欲速則應增大膜面使擴散之量增加。以硫酸紙製成腸形之細長之筒而用之，稍合目的。

第一百五十三圖爲Zsigmondy氏(1)

所考案之裝置。此滲析器之下部 A，爲圓形之淺盆，其中心有孔，水自此流入。孔之周圍，配置多數車軸狀之凸起部，此凸起部之目的，在於使水流平均流至四方。A 之上載有大小相同之容器 B，B 之底則爲膜，B 中置欲滲析之液體，水由 A 部之中心流入，不絕更換。應排出之水，可自車軸形各區劃之周圍所有之小溝流出。此部分



第一百五十三圖

可將濾紙降低而調節水流之分布。如此裝置，則滲析迅速，甚爲便利。

超濾過法及滲析法之根據，在於膠體物質之膜，能妨礙膠體物質之擴散。動物膠(Gelatine)，寒天等之膠體液，容易凝固而變爲有彈力性之半固體，此周知之事也。其中苟含有簡單之溶質如食鹽之類，則食鹽如在普通之溶液中能爲同樣之擴散，此 Graham 所發見之現象也。反之膠體物質，苟在寒天之中，則不能擴散。此現象實爲程度之問題，有時雖普通鹽類之擴散，亦略減少。其極端之例，爲測定滲透壓時所用之半透膜。

(1) Z. anorg. Chem., 68, 1910, 169.

是即在分子狀態之分散質之分離法也。普通所用之半透膜，概為膠體之沈澱。如銅，銻，鎳等之亞鐵氰化物(Ferrocyanido)鹽，或其鉍氰鹽，矽酸鎳，橄欖油酸鎳等是也。以此等物質製成半透膜而行實驗，則因溶質之種類，其通過之度，大不相同。蓋溶質能通過半透膜與否之問題，不僅由分子之大小，似由其吸着，溶解度等多數原因所支配。對於上述之半透膜，酸類，鹼類，鹼金屬之氯化物及硝酸鹽，胺類，脲等甚易通過。多價之酸，多價金屬之鹽類，甘油，糖等或不易通過，或完全不通。由此觀之，由此等半透膜而行滲透壓之直接測定，其困難可知矣。

§ 243. 壁膜平衡 分散系與半透膜相接時，往往液中有電解質同時存在。此際分散質發生膠狀離子，此種離子自難通過半透膜，但若有反對電荷之離子能通過此半透膜時，則將發生特異之平衡狀態。此現象最初由 Donnan 氏(1)研究，其後應用於生理學上諸問題，遂至著名。茲說明其大意如次。今假定鹽類為完全電離之物，但因質量作用之定律適用於各離子，故僅能適用於極稀薄之溶液，若濃度稍高，則須考慮離子雲圍氣而加以修正者也。

今有化合物 NaR 於此，解離而為 Na^+ 與 R' ，而 R' 則為不能透過半透膜者。色素之 Congo red 者，即其例也。同時 NaCl 自半透膜之一方擴散而來，膜之兩側，假定保持如下之濃度。

離子	Na^+	R'	Cl'		Na^+	Cl'
濃度	C_1+x	C_1			C_2-x	C_2-x

(1) Z. Elektrochem., 17(1911) 572.

蓋最初左側有濃度 C_1 之 NaR ，而與此容積相等之食鹽溶液則在其右側，食鹽溶液之濃度，本為 C_2 ，但今假定其一部分 x 移入左側而達平衡。如 § 214 所說明，離子溶液中發生擴散時，其界面必生電位差。上例亦然；通常一克當量之一對陰陽離子，透過膜而移動時，關於其電位差之功，互相打消而變為無。但在此常溫常容之平衡系中，將一克當量之 Na^+ 與 Cl^- 自右側移至左側時，其可逆的功，不等於零。蓋其功 A 實如下。

$$A = RT \left\{ \ln \frac{C_2 - x}{C_1 + x} + \ln \frac{C_2 - x}{x} \right\} = 0.$$

$$\therefore (C_1 + x)x = (C_2 - x)^2. \quad \therefore x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}.$$

$$\text{即} \quad \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}.$$

NaR 之濃度 C_1 甚小時，上式之右側為 $\frac{1}{2}$ ，即食鹽最初濃度 C_2 之半，移入左側，一若食鹽之單獨溶液與水相接然。若 C_2 較 C_1 為甚小時，則上式之右側變為 C_2/C_1 ，食鹽移入左側之比 x/C_2 成為極小之數值。換言之，壁膜之左側苟有比較的多量鹽類狀態之膠狀質，如蛋白質之鹽等存在時，食鹽等單鹽之擴散，甚受其妨害也。

在上述平衡狀態之下，壁膜所表示之滲透壓之差 P 應如次。

$$\text{自左側} \quad P_I = 2(C_1 + x)RT.$$

$$\text{自右側} \quad P_{II} = 2(C_2 - x)RT.$$

$$\therefore P = P_I - P_{II} = 2(C_1 - C_2 + 2x)RT.$$

若以右側全無食鹽時之滲透壓爲 P_0 ,

$$P_0 = 2C_1RT.$$

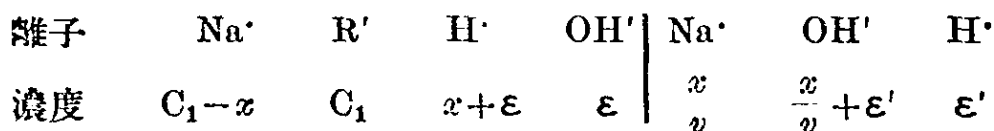
$$\therefore \frac{P}{P_0} = 1 - \frac{C_2 - 2x}{C_1}.$$

代入所得 x 之值而改寫之,則如次。

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{C_1 + C_2}{C_1 + 2C_2}.$$

故發生非透過性離子之物質,其滲透壓因有反對電荷之共通離子之電解質之存在,其實測值往往有顯著之減少。此事屢有實驗的證明矣。此爲當直接測定此等物質之滲透壓時所應注意者也。

其次考慮最初濃度爲 C_1 之 NaR 之水溶液與 v 倍其容積之水,以半透膜互相間隔時,所達到之平衡狀態。



蓋僅 Na^{\cdot} 有滲析性,故若干移至右側,稀釋至 v 倍,而水中發生 H^{\cdot} 離子,補償左側陽離子之不足,右側因陽離子之移至,故發生同量之 OH' 。此外左側附記有 OH' ,右側附記有 H^{\cdot} ,爲應共存於水中之物,但此等之濃度 ε 與 ε' ,爲值甚小,故以 $x + \varepsilon$ 爲 x , $\frac{x}{v} + \varepsilon'$ 爲 $\frac{x}{v}$,亦無不可也。

今考慮移動 Na^{\cdot} 與 OH' 各一克當量之可逆的功,而使等於零,則可得次之結果。

$$(C_1 - x)\varepsilon = \frac{x}{v} \left(\frac{x}{v} + \varepsilon' \right) = \frac{x^2}{v^2}$$

同樣自移動 H^+ 與 OH^- 之功, 可得與水之解離平衡相當之關係。

$$(x + \varepsilon)\varepsilon = \left(\frac{x}{v} + \varepsilon' \right) \varepsilon' = K_w$$

K_w 爲水之解離常數, 其值爲 10^{-14} , ε 可作爲 K_w/w .

$$\therefore (C_1 - x) \frac{K_w}{x} = \frac{x^2}{v^2}$$

$$x = \sqrt[3]{K_w v^2 (C_1 - x)} \doteq \sqrt[3]{K_w v^2 C_1}$$

x 之值甚小時, $C_1 - x$ 可視爲 C_1 , 故得上式之結果。由此觀之, 中性分子之 HR, 完全不得發生, 雖假定此酸爲強酸, 然在上述之壁膜平衡中, 不過左側 NaR 之 x 部分, 發生加水分解而已。此關係在滲析含有電解質之膠體物質時, 實際時常遭遇, 離子甲因吸着等而難於通過壁膜時, 僅他方之離子透出, 以酸或鹼之形態而洗去, 而離子甲反爲反對之鹼或酸而遺留於滲析器中。

在上述之壁膜平衡中, 苟實際測定其滲透壓, 則自右側向左, 有與 $2RTx/v$ 相當之負滲透壓, 故 v 若不甚大時, 其發生相當之誤差, 自不待言。

壁膜之兩側, 若爲無共同離子之溶液, 然亦可爲同樣之論。例如左側之 NaR 與右側之 KCl 溶液相接時, Na^+ 之右遷, 大受妨礙, 而 K^+ 之左遷, 則大爲促進是也。

§ 244. 分散質之吸着 分散系中所含之分散質, 其界面一般甚大。

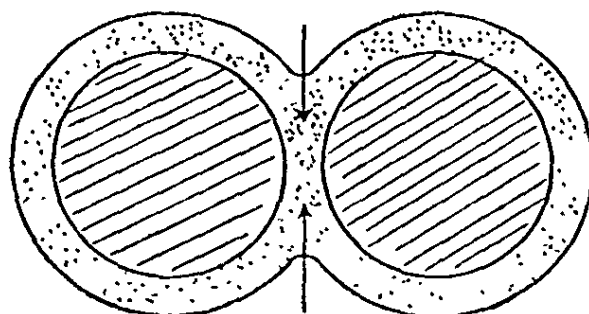
故可歸於界面上變化之現象，在分散系特為顯著。如前章中所述之吸着作用，即其一也。實際以固體之吸着媒如炭素者實驗時，常製成粉末而用之。在相當之程度以內，此亦可作分散系看。但作此等實驗時，為容易測定吸着量計，吸着媒之大小，須在比較的能速在液中沉降之程度方可。若吸着媒為更小之微子或次微子時，對於同質量之吸着，必更為顯著。但苟以化學的方法，使此等分散質，自液分離，則此際不免改變吸着之平衡。故在分散系之狀態而研究其吸着量，頗為困難。Lottermoser 氏⁽¹⁾ 曾以超濾過法，在氧化鐵之膠狀液中，檢查分散質與分散媒間氣離子分配之關係，而決定分散質之吸着平衡。

吸着發生時，其界面張力應行減少，此已於 § 232 證明之矣。若以液體為分散質之分散系中，苟發生吸着上之變化，則各滴子之安定度，將受極大之影響。關於此點，Donnan 氏⁽²⁾ 曾為有益之研究。第一百五十四圖中二個之圓，表示形成分散質之小滴，其周圍施有黑點之部分，表示被吸着之物質之層。若此二小滴，互相銜突，如圖所示，則其間相接之部分，因吸着質濃度之增加，界面張力，應更減低。果如是，則如圖中之狀態，全體中將發生界面張力之不平均。而如此之變化，以全體而言，常向自由能減少之方向進行。即表面之大度，在界面張力強大之部分則減少，而於微小之部分則有增加之傾向。故此二小滴將從箭所示之方向繼而為二。是故含有吸着層之分散質者，絕無結合而成大滴之傾向，能善

(1) Lottermoser u. Maffia. Ber. deut. Chem. Ges., 43 (1910), 3613.

(2) Z. phys. Chem., 41 (1899), 42.

保其分散狀態者也，若為反對之推想，混合攪拌相互不能溶解之二液時，苟有容易吸着於其界面之物質之存在，則易成分散系而變成乳濁液也明矣。



第一百五十四圖

對於前述之推論，鹼能使油類乳濁之一事，實為最良之證明。例如使普通之橄欖油，自一定之細管口，上昇於水中時，此際所生油滴之大度，在弱鹼性液中，較在純水中為細小。此等油滴，若與鹼液共行振盪，則容易成乳濁狀。而純粹之橄欖油或流動蠟甚難為乳濁狀也。若問發生此差異之原因，普通橄欖油之中，常含小量之遊離酸。此酸與鹼化合，而成肥皂。肥皂者，能減低水對於空氣之界面張力之最著者也。其能減低二液間之界面張力，不待言矣。故肥皂被吸着於油與水之界面，因此易成乳濁狀耳。肥皂之洗濯作用，概由此作用，使脂肪與洗濯物脫離。由加水分解而生成之鹼，甚為微量⁽¹⁾，決無速向脂肪作用之事。

上述例中所吸着之肥皂，其本身蓋有膠體的性質者也。故吾人可視為肥皂之膠體，被吸着於他之分散質上者看。肥皂，動物膠（Gelatine）類之膠體，甚多易被吸着於其上者。但由於較此更大之次微子所構成之膠體，亦有被吸着之事。例如金之膠溶液，因骨炭，硫酸鋇等之完全吸着而脫色。此變化又可以超顯微鏡直接認識之。如上之例，單以界面現象

(1) Mc Bain & Salmon: J. Am. Chem. Soc., 42 (1920), 426.

之變化爲其原因，則說明甚爲困難。何則，金之膠體液，於界面張力，無大影響，且如次節所述，其帶電之符號，與吸着劑同爲負號。故不可以爲因此而被吸着者也。此等現象之解決，尙不得不有待於將來。

§ 245. 界面電現象 純粹之水中，置一多孔性之隔壁，於其兩側加以電動勢時，水將通過隔壁而流向一方。此現象早經 Wiedemann 氏 (1852) 等之研究。是曰電滲透 (Electroendosmosis)，其原因在於水與隔壁之間，發生電荷，因隔壁爲固定之物，故水因電動勢而流動。若水爲固定而隔壁能移動時，則後者應移動。實際苟以粘土等在水中之懸濁系實驗時，粒子將因電動勢而移動。此種現象曰電泳動 (Cataphoresis)。上記之二原術語，亦有以電滲透一語表示之者。上述例中所發生電荷之符號，若同一物質，不問其爲隔壁或爲懸濁液，皆屬同一。例如粘土爲負號，水爲正號，故在電滲透之時，水向陰極流動，在電泳動時，則粘土向陽極移動。

電滲透及電泳動之速度，可得而測定之。電滲透時，液向一方流動，故因此發生壓力之差。若測定適足以阻止電滲透之壓，則由此可容易計算水流之速度。又電泳動若發生於垂直之管內，則濁部與澄清部之境界，可明瞭認識。此境界面移動之速度，即粒子之運動速度，其測定無甚困難。然此速度，又可依 Stokes 之定律，理論的計算得之。茲略去其說明，僅舉其結果如次。

$$v = \frac{\epsilon \cdot H \cdot D}{4\pi\eta} \dots\dots\dots (III)$$

u 爲運動速度, ε 爲界面之電位差, H 爲自外作用之電壓, 卽每厘米之電位差以靜電單位表示之者。又 D 爲液體之透電常數, π 爲圓周率, η 表示液體之滯性。在此式中, 參與運動之物體形狀, 毫無關係。實際以大小相同之粒子實驗, 亦得同樣之速度, 可見此式之正確。 D, η 在同一物質, 則爲常數。若以 H 爲每厘米一 Volt 之電位差卽三百分之一靜電單位時之速度爲 u_1 , 則其值應單與界面之電位差 ε 相比例。苟知 u_1 , 則 ε 之算出, 亦極容易。次舉就數種分散質所實測之 u_1 及由此計算而得之 ε 之值於下。

名 稱	u_1 (厘米秒)	伏特 (Volt)
三硫化砷 直徑 50 $\mu\mu$	-22×10^{-5}	-0.032
石 英 1 $\mu\mu$	-30×10^{-5}	-0.044
柏 林 青 膠體液	-40×10^{-5}	-0.058
金 膠體液	-40×10^{-5}	-0.058
白 金 膠體液	-30×10^{-5}	-0.044
氫氧化鐵 膠體液	$+30 \times 10^{-5}$	+0.044

但速度附有負號者, 卽向與電流反對之方向運動之意, 電位差之附有負號者, 粒子帶有陰電, 而水帶有陽電之意也。試觀上表之數字, 雖化學的性質甚不相同之物質, 其運動速度與電位差, 皆甚相接近。且此值與離子之運動速度, 甚爲相近。例如陽離子 Na^+ , 在每厘米一伏特之電位差之下, 以每秒 43×10^{-5} 厘米之速度運動。根據此點, 有人欲以 (III) 式之計算, 應用於微小如離子之分子云。

關於界面上帶電之符號，有多數之研究。對於純粹之水，多數物質，皆為負號。粘土、長石、石英、碳化矽、石墨、硫黃、石綿、絹、松脂等之隔壁或濁狀體，及白金、金、銀、硫化砷、硫化銻等之膠體，即其例也。然有時亦有表示正號者，例如氯化鉻、或鋁、鈷、鋅之氧化物，或由碳酸鋇製成之隔壁，或氫氧化鋁等之膠體，在水中皆為正號。Coehn 氏⁽¹⁾提出一說，謂一般透電常數之大者，其帶電亦為正號。是說實不得謂完全之說明也。

帶電之符號，因液中他物之加入，而受重大之影響。例如以碳化矽為隔壁而行電滲透之實驗時，純水或鹼性之水，表示正號而移動。然苟加以僅少之酸，則移動之性質激急減退，液遂成負號而隔壁為正號。同一之現象，可見之於電泳動。此種關係，關於膠狀物質之性質，實為最重要之事項之一。

§ 246. 動面電位差 關於電滲透及電泳動速度之計算時，常假定界面上有某種電位差 ε 之成立。今假想有圓筒之粒子於此，其面帶有陰電，與此相隔約距離 δ 之處，有同量陽電荷之存在，保持 ε 之電位差。若此電之二重層，完全固着於粒子時，陰電之中心與陽電之中心，合致於一點，自外部觀之，全屬中性者也。然則雖置之於電場之中，決無向一方移動之理。假定圓筒之軸，與電場在平行之位置，若圓筒向一方移動，則上述之電的二重層，在圓筒之側面，平行的變其位置，屬於圓筒之陰電，趨向陽極，而液之層所有之陽電，則為陰極所吸引，其相對之速

(1) Wied. Ann. Phys., 64 (1898), 217.

度，乃由實際上粒子之速度所表現。故 ε 之量，為界面變位而移動時，其電位差之有效值，故名之曰動面電位差(Electrokinetic Potential)。

金屬之分散系中，各金屬之粒子，與當作電極用時完全相同，與水溶液接觸，各保有一定之電位差。此電位差，在界面不動之時，以與此對值之電動勢，自其直角之方向，向之作用，可得而測定之。然動面電位差之全部，是否顯現，則不能斷言。概言之，動面電位差與極電位差，不得不視為完全不同之數值也。此事曾經 Freundlich 氏⁽¹⁾ 及其門下實驗的證明。

動面電位差之所以發生，殆由於自界面以至溶液之內部，濃度各異之離子之分配所致，此 Gouy 氏⁽²⁾ 所創之說也。其後尚有種種之學說提出。如此之陰陽電之配置，曰散漫二重層 (Diffuse Double Layer)。散漫二重層之性質，欲以數式處理之，則常陷困難，蓋自離界面至若何距離之點，對於溶液，始行變位，常不明瞭故也。定性的方面以 Eucken 氏⁽³⁾ 之說，最近於妥當。

據 Debye 之強電解質之說，一離子之周圍，常有其反對符號之離子聚集之傾向，與離子之分子運動之攪拌相提携，生成所謂離子之霧圍氣，此已如 § 149 之說明矣。此霧圍氣之平均濃度，與電解質之全濃

(1) Freundlich u. Rona: Sitzber. preus. Akad., 20 (1920), 397.

Freundlich u. Ettisch. Z. phys. Chem., 116 (1925), 401.

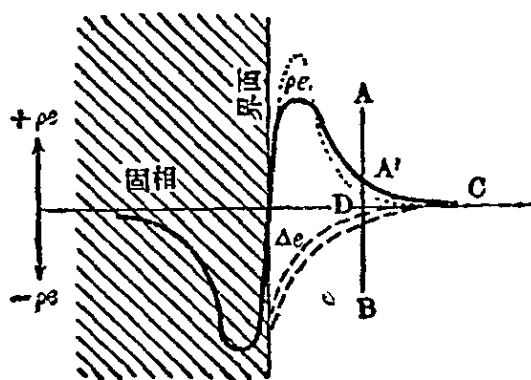
(2) Gouy: J. d. physique, IV 9 (1910), 457.

(3) Mullar: Kolloidchem. Beiheft., 26 (1928), 257.

Eucken: Z. phys. Chem., B. 1 (1928), 375.

度之平方根成比例，其中苟有原子價甚大之離子，則特生顯著之影響。

構成分散質之粒子，亦因其帶電之故，其周圍發生離子之雰圍氣，此關係與中心爲一個離子時完全同一。惟中心爲離子時，以電場作用之，始得認識雰圍氣與中心離子脫離而爲個別之行動，其在分散粒子，其界面上附着之分子，並不脫出，唯自一定距離之處，始行脫出耳。



第 一 百 五 十 五 圖

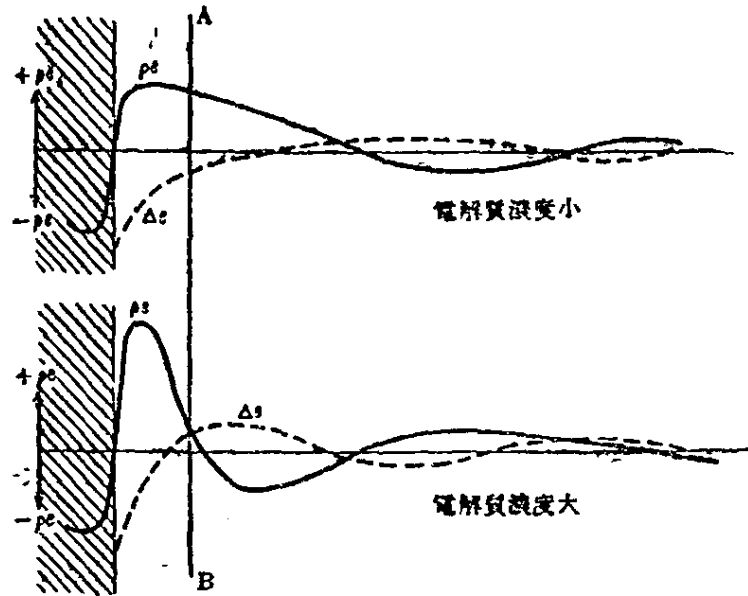
第一百五十五圖中，施有影線之左側部分，假定爲固體相，而以其右側爲溶液，自界面至若干距離之 AB 線爲止之部分，爲附着於固相而與之共行動者。由 Debye 之理論，計算而得之電密度 ρ_e 之分布，如以實線所表示之曲線，在此圖中，假定固相帶有陰電荷。單位面積上之總電荷 Δe ，由上述之曲線與水平座標軸間之面積表示之。苟以界面爲界而能互相移動者，則固相之陰電荷，應與谷狀之面積相當，而溶液之陽電荷，應與山狀之面積相當，二者相等。然苟以 AB 線爲界面而滑動時，則溶液之陽電荷，等於三角形 DA'C 之面積。固相粒子之外觀的帶電，等於自谷狀部減去 AB 左側部分之面積，其數值與 DA'C 等，自不待論。在有 Δe 記號之點線下之部分，表示固相之電荷，由 AB 境界線之位置之不同，而發生之變化之狀態。

上述之例中，若使溶液中電解質之濃度增加，則電密度之分布，變

化更急,溶液方面,成爲如小點線之山形曲線所表示之狀。設 AB 線之位置,爲不變之物,則其右側之面積減少,外觀之電荷之狀態,一如 Δe 線之上方部分,固相之帶電,較前減少。其結果動面電位差激減,電泳動幾不能發生,且容易結合而成大塊,易至沈澱。此種影響,以多價離子之濃度變更爲最顯著,此極易了解之理也。

以上僅考慮與界面密接之部分,實則界面附近之溶液,若有陽電荷之蓄積,則其外側,應生成若干陰電之霧圍氣,其更外側,應發生僅少之陽電之霧圍氣也明

矣。第一百五十六圖,考慮此種關係,表示更外側之部分之電密度 ρe (實線) 與帶電量 Δe (點線)。上圖表示溶液中電解質少量時之狀態,電密度之山形曲線,變化徐



第 一 百 五 十 六 圖

緩,其相銷後之電荷 Δe ,在粒子爲陰性。下圖爲與電解質多量時相當,表示山形部變化甚急,而 Δe 之符號變更,粒子帶有陽電矣。在二者中間之濃度,粒子之外觀,必有完全中性者。又若再增加電解質之濃度,則粒子之電荷,將再變爲弱陰性,濃度更增,又成陽性,此爲可能者也。

實際因溶液中電解質之量之多寡，分散質之帶電符號發生變化，此屬屢見不解之事。以上之說明中，粒子對於離子能發生選擇的吸着之一事，全不在考慮之中，故若加入考慮，則更應發生複雜之狀態矣。

Stern氏⁽¹⁾已考慮界面之吸着層，且同時以散漫二重層為確有其存在者，更進而討論一般的界面之電位差。據氏之思想，固相界面，有固着之離子吸着層，此層如 Langmuir 之說，僅有一分子之厚，其更外部，乃有分子運動，而發生離子雲圍氣之分配。而頗為稀薄之溶液，動面電位差，概由於離子雲圍氣之電位。根據此意，各離子各發生選擇吸着之時，亦可適用，但在與吸着熱相當之功，尙未明瞭之間，欲進而為切合事實之計算，實甚困難也。

第二十八章 要領

分散系中，自為個個之區劃者曰分散質，包圍分散質之物質曰分散媒。液狀分散系之普通種類如下。

懸濁液 由固體之分散質與液體之分散構成，各粒子可以顯微鏡認識之。

乳濁液 與前者同，惟以液體為分散質。

膠體液 對於肉眼，雖為透明均一之物，與真溶液可以滲析法區別之。

分散系之分散度可以有單位容質或質量之面積測定。濁狀系，膠狀系，溶液。此為分散度之大者之順次。

(1) Z. Elektrochem., 30 (1924), 508.

微小物體之存在，由 Tyndall 現象，可容易認識。由此方法，投以強光，自其直角之方向觀之，則雖在顯微鏡度外之小粒子，因其自己發光，得以認識。用於此目的之裝置曰超顯微鏡。由此裝置，可測定一定容積中粒子之數或其平均距離。而各粒子之大度，可間接的由此計算而得。因此發生下之區別。

微子直徑	名稱	
$\frac{1}{4} - \frac{1}{6} \mu$ 以上	微子	可以顯微鏡認識之。
$\frac{1}{4} - \frac{1}{6} \mu$ 以下	次微子	可以超顯微鏡認識之。
$5 - 6 \mu\mu$ 以上		
$5 - 6 \mu\mu$ 以下	超微子	雖以超顯微鏡，亦不得而見。

濁狀系由微子構成，膠狀系由次微子或超微子構成，真溶液則由超微子構成。

混在於液體中之微粒子，行所謂 Brown 運動。如現象以粒子愈小愈為顯著。其原因在於分子運動。此運動之振幅，可依公算法而計算得之。

分散質之濃度，由高度之不同而異其分配時，其關係可適用氣體律，而表示之如次。

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{N_A}{RT} mg \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right) (h - h_0). \quad \S 240. (I)$$

n 及 n_0 為在各高度 h 及 h_0 時一立方毫米中之粒子數， Δ 及 δ 為

粒子及分散媒之密度。又 m 表示一粒之質量， N_A 爲 Avogadro 之常數。此式經 Perrin 氏以實驗證明。 N_A 又可從擴散常數 D 計算得之。其關係如次式。

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \quad \S 240.(\text{II})$$

η 爲液之粘度， r 爲粒子之半徑。此式亦已由實驗證實。上述之結果，乃擴張 Avogadro 定律之適用範圍者也。分散質之粒子，與分子量甚大之溶質相當，故以普通溶液所用之方法，甚難測定其分子量。分散質之分離，視其粒子之大小，可用濾過法，超濾過法，透析法等。半透膜者即對於普通分子之滲析法也。

發生不滲析性離子之電解質，對於壁膜外側所存在之離子之滲透，大有影響。若爲共通離子之物質，則妨礙其滲透，若爲純水時，則引起加水分解。

分散質既有極大之界面，則其吸着，亦應顯著。乳濁系之發生，蓋由於滴子面發生吸着層，減少其界面張力，妨礙大滴之生成。此可以實驗證明。

與液相接之多孔性隔壁或小粒子，常帶有電。由此而引起電滲透及電泳動。其速度 u ，可由次式計算得之。

$$u = \frac{\epsilon \cdot H \cdot D}{4\pi\eta} \quad \S 245.(\text{III})$$

ϵ 爲動面電位差， H 爲作用電動勢之電壓， D 爲液之介質常數， η 爲粘滯性。 H 在單位時之速度，種種物質，並無大差，且其值近於普

通離子之速度。又動面電位差，爲百分之數伏特。帶電之符號，雖種種不一，然在水中時，多數之物質，皆爲負號。液中若加電解質，則帶電之符號，大受影響。

動面電位差，由於粒子周圍之離子雲圍氣之生成。此與電極之電位差不同。此外各離子能發生其固有之吸着層，此亦應加入考慮者也。

第二十九章 膠狀液

§ 247. 膠體之分類 吾人於前章之初，既分分散系爲濁狀系，膠狀系及溶相矣。膠狀系者，介於可以顯微鏡認識之不均一系與真溶液之間者也。然而膠狀系之中，亦多性質顯然不同者。今試觀察金之膠狀液與動物膠之膠狀液，以爲代表之例。金之膠狀液，對於空氣之界面張力，幾與純粹之水無異。然動物膠之膠狀液，則此值甚小。苟測定液之粘滯性，則金膠溶液與水幾無區別，而動物膠則甚大。加種種鹽類於金液，則立即凝結，頗易沈澱。然鹽類難使動物膠之液沈澱。動物膠之濃厚溶液，頗易凝固爲半固體而發生所謂膠凝體(Gel)。又苟以光線自水平之方向投射於金液，即肉眼亦得見 Tyndall 現象，若以超顯微鏡觀察之，則粒子可得而見。動物膠之稀薄溶液，以肉眼視之，則頗爲澄清，在超顯微鏡之下，亦僅得見擴散之光，粒子則不可得見也。

由上述種種性質上之區別，膠體可分爲疎水膠體(Lyophobic Colloid)及親水膠體(Lyophile Colloid)。前者如金液，其界面張力及粘滯性，甚少變化，易與分散媒分離而凝降，以液全液而言，決無凝固而發生膠凝體之性質，其粒子在超顯微鏡之下，頗易得見者也。如動物膠之溶液，則屬於後者，液之界面張力減少，粘滯性增加，在適當之溫度，能凝結而發生膠凝體者是也。此等分類，自非絕對嚴密，其性質介於二者之中者，亦有之。又懸濁體(Suspensoid)與乳濁體(Emulsoid)之區分，亦幾與疎水膠體親水膠體，同其範圍。

膠狀液與真溶液之間，亦無判然之區別。介乎二者之中者曰半膠狀液 (Semicolloid)。因蛋白質之加水分解而生成之水溶性蛋白質酸 (Lysalbinic acid) 及消化蛋白質 (Peptone) 等，皆能通過硫酸紙而徐徐擴散。苟以冰點下降法而測定其分子量，則可得千以下之數值。而其溶液，呈顯著之 Tyndall 現象。又其濃厚溶液，粘稠一如膠狀液，呈糖汁之狀。此等可當作大分子之溶液看，又可作易於擴散之膠狀液看者也。故稱之曰半膠狀液。

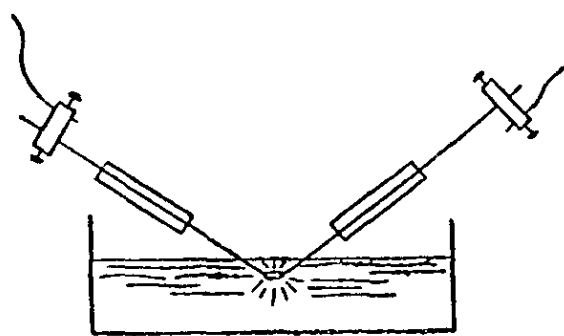
半膠狀液之中，有單一之分子與膠體之分子同時混在者。肥皂液即其一例也。脂肪酸之鈉鹽，在碳原子之少數者，能如普通之鹽類，成真之溶液，且因電離之故，表面上之分子量，較與其化學式相當之量為小。然而十二酸鈉 (Sodium laurate $C_{12}H_{23}O_2Na$) 以上之物質，在水溶液中，示甚大之分子量。軟脂酸鹽 ($C_{16}H_{31}O_2Na$) 之稀薄溶液，雖表示可測定之蒸氣壓之下降，在一摩爾之濃度時，則蒸氣壓完全不變。且其濃溶液當冷卻後，亦凝結為膠凝體之狀。有色素之物質，亦為有興味之半膠狀液。康果紅 (Congo red) 之溶液，在超顯微鏡之下，其粒子可明白認識，又在溶液中之擴散，亦甚為緩慢。Eosin 則與此相反，能為完全之真溶液。此外有種種色素，其性質介乎二者之間。

膠狀液一般曰膠溶液 (Sol)。其分散媒若為水時曰膠水溶膠體 (Hydrosol)，為酒精時則曰醇溶膠體。近時有多數之膠狀液以水以外之分散媒製成。矽酸之膠水溶液，若滲析於酒精之中，則可得矽酸之醇溶膠體。此即 Graham 氏最初所得之物也。肥皂色素等，在水中為

半膠狀液，在酒精溶液中則表示常規之分子量，此亦不失為一有興味之事實。膠凝體者乃對於膠溶液之語，指膠狀液因凝固而發生之半固體，然有以此為膠狀液所生沈澱之總稱者。

分散質之粒子，決非純粹之物質，蓋含有種種吸着物者也。含吸着物之分散質，稱之曰微胞(Micelle)。

§ 248. 疏水膠狀液之生成 疏水膠狀液，可以極簡單之法得之者。普通化學分析中所得金屬硫化物之沈澱，若以水洗之，則往往能通過濾紙。硫化砷其最著者也。此蓋最初液中因電解質之存在，分散質凝結而沈澱，今以水洗去之，則又分散而為膠狀系矣。以此方法，可製成種種硫化物及氫氧化物之疏水膠狀液。但膠狀液之多數，非依特別之方法製之不可。今先述使塊狀物質微細分散而變為膠狀液之方法。



第一百五十七圖

對於金屬，最初應用此法者為 Bredig 氏⁽¹⁾(1898)。第一百五十七圖所示，即為氏之裝置。以白金，金等為電極，在特別精製之水中，使發生微小之電弧則陰極分散而入液中。普通用直流

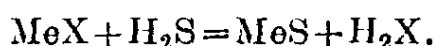
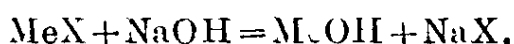
30--50 伏特之電壓，通以 4—10 安倍之電流即可。是法更經 Svedberg 氏⁽²⁾之改良。依 Bredig 氏之法，液溫甚易上昇，金屬亦甚易氧化。為防

(1) Z. angew Chem., (1898), 951.

(2) Ber. deut. Chem. Ges., 38 (1905), 3616; 39 (1906), 1705.

止此等缺點計，Svedberg 氏使用自感應與電氣容量得以任意調節之交流。應用氏之方法，以醇及醚等有機化合物為分散媒，幾可製成一切金屬之膠狀液。例如鉀、鈉等，亦可製成膠醚溶液，其色為紫赤色或青色，與此等金屬之蒸氣之色，甚為相似。

在一化學反應中，使之急激發生不溶解性之物質時，往往易成膠狀液。斯時電解質亦與膠體同時發生。故所生之電解質，不能使膠體凝固，實為必要之條件。合於此目的之化學反應頗多。以蟻醛液或磷之醚溶液，作用於氯化金，而製造金之膠溶液等，即應用還元反應之一例也。又滲析氯化鐵或硝酸鐵之溶液，則可得氫氧化鐵之膠狀液。此蓋因加水分解而發生之氫氧化鐵，乃成膠狀液而同時出現之酸，不但不令膠體凝固，反而有使之安定之作用故也。複分解之反應，亦往往應用於膠狀液之製造。今如以 Me 代表一金屬，則此等氫氧化物或硫化物之膠狀液，可由次之複分解而生成。



此際同時所生成之結晶體，非以滲析法分離之不可。

關於膠狀液之生成，有種種之學說，其中以 Weimarn 氏⁽¹⁾所提出者為最有力。據氏之說，一般物質，概有成為膠狀系之共通性質。結晶自過飽和溶液出現時，苟得適當之條件，則皆得形成膠狀系者也。今試考慮一結晶與溶液之平衡，生成結晶之原因，蓋在於分子相互吸引而為

(1) *Lehre v. Zustand. d. Materie*, (1914).

一定配列之力耳。而結晶溶解之原因，則因溶媒之分子與結晶之分子相吸引，且因溶媒分子之運動，此一定之排列，為所破壞故也。此互相反對之二力中，何者勝則結晶生成或溶解。今單就生成結晶之時而言，則溶液內必先有數個分子集合而生之結晶核，次則其周圍結晶漸次成長。最初結晶核生成之時，其促成之力，液之飽和度愈大則愈強。至於阻礙之力，則結晶愈易溶解，此力亦愈大。即生成核之速度 W ，與過飽和之度成正比例，與溶解度乃成反比例，可表示之如次。

$$W = K \frac{S-L}{L}$$

S 為液之濃度， L 表示結晶之溶解度， K 為比例常數。後之變化，即結晶生成之速度，如以 V 代表之，則 V 全視溶質在結晶核面之擴散，故可表示如次。(§ 216)

$$V = K_1 \frac{D}{d} (C-l)$$

D 為擴散常數， d 為擴散層之厚度， C 為溶液之濃度， l 表示小結晶之溶解度，而 K_1 則為比例常數。此外尚可由與不同之方法，而發生結晶之可能。即結晶核相互結合，急成巨大之結晶是也。根據此等假定，可得結論如次。

第一 $(S-L)$ 較 L 為小時，則結晶核生成之速度 W 甚小。而同時溶液之濃度 C 與 l 甚相近。故結晶成長之速度 V 亦小。換言之，斯時僅生成少數之結晶核，且此區區，亦不易成長。第二 S 較 L 為大時，即不易溶解之物質，在比較的過飽和之狀態時， W 甚大，能生成多數

之結晶核。而此等結晶核之成長，或由於擴散，或由於結晶核相互之結合，均屬可能。第三過飽和之度，若更大時，則 W 非常增加。此際急激發生無數之結晶核，溶液之過飽和度大減，粒子之成長，概由於結晶核相互之結合一法而已。

據 Weimarn 氏之說，第一及第三之場合，可得膠狀液。膠體與結晶體，初無根本上之差異，唯結晶甚小而殘留與結晶核漸次成長呈一定之形狀之差耳。是故欲得膠狀液時，可混合二種之溶液，使由此生成之物質，在過飽和之狀態即可。濃度甚小或甚大時，皆可得膠狀液，而中間之濃度，則發生結晶。氏由此方針，應用複分解之方法，約得二百餘種物質之膠狀液。例如取 $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ 與 MnSO_4 之溶液，若以普通之濃度，使之混合，則如衆所周知，必發生 BaSO_4 之沈澱。然苟取極濃厚之液而混合之，可得膠凝體狀之物。此與第三法相當者也。苟置此於超顯微鏡之下，而觀察之，則可見粒子逐漸增大，將變為結晶矣。此外關於食鹽，冰等最簡單之結晶體，苟以其難於溶解之溶媒如甲醇，氯仿等處理之，由複分解之結果，可製成膠狀液。

製成膠狀液之又一法，以其他之膠體為保護劑者，應用頗廣。如後所述，疏水膠狀液，因種種鹽類之存在，易於凝結而沈澱，但因動物膠、膠皮、及其他親水膠體之存在，則變為安定。此種物質，曰保護膠體 (Protecting colloid)。利用保護膠體，可製成極濃厚之疏水膠狀液。Paal 氏以鹼處理蛋白質而得之不溶性蛋白質酸 (Protalbinic acid) 與水溶性蛋白質酸 (Lysalbinic acid)，乃保護膠體之最著者也。氏利

用此等物質，製成一種金屬及氧化物等之濃厚膠狀液。

§ 249. 疏水膠體與電解質 分散系不能認為安定之狀態。分散質若為液體時，則微小之滴子，因界面張力之作用，有聚集而為大滴之傾向。實則不僅限於液體，一般分散質，均應用界面張力之存在，故凡屬分散質，皆有凝結為大粒子而沈降之傾向也。又據 Weimarn 氏之說膠狀液者，結晶核分散於過飽和液中時之狀態也。由此觀之，粒子之大度，亦應漸次增加。無論如何，膠狀液概在不安定之狀態。實際多數之膠體，僅加保存，亦漸次凝結而沈降。而鹽類沈降疏水膠體之現象，尤為顯著，其間之關係，在膠體之諸性質中，為最經研究者之一焉。

膠體之全體，不必皆因鹽類而凝結。動物膠等膠體，對於鹽類，所受之影響甚微。因鹽類之作用而沉降之膠體中，亦有易於再行分散而復原狀者。例如因食鹽而沉降之氫氧化鐵，僅加水洗，即能再成膠狀液。或以氨處理沉降之金，亦能成膠狀液。此等變化，近於可逆的變化，幾可認為在安定平衡之狀態者也。

膠體凝結而沉降，大體由於次之順序。最初粒子之大度增加。然而其大度若在次微子程度以內，不易沉降。凝結再進一步，則成大粒子，因重力之作用，沉降於液之底部。此變化之定量的研究，甚為困難。氫氧化鋁之膠狀液，粘度之影響甚為顯著者，可測定之而定其凝結之程度。宮澤氏⁽¹⁾曾依此法而行有益之研究，且測定其凝結之速度矣。

加鹽類於膠狀液而使之凝結沉降時，若不加一定量以上，則不發生

(1) 東京化學會誌, 33 (1912), 224, 1179.

變化。此一定量之數值，曰此電解質之界限值(Threshold Value)。例如加種種之量之氯化鉀於硫化砷之膠狀液，一年之後，實驗之結果如次。

KCl (克分子升)	硫化砷(克分子升)
0	0.009570
0.0012	0.009608
0.0024	0.009458
0.0039	0

即氯化鉀之界限值，在上表中第三與第四之間，明矣。鹽類加入之方法不同，凝結之狀態亦異。例如一次加入一定量之鹽類，則凝結甚速，若將鹽類徐徐滴下，則僅見混濁之增加，沉降則甚徐緩也。

凝結所需要之鹽類之界限值，視膠體之電荷為陽性抑為陰性而大有差異。下例為對於硫化砷之界限值，觀於次表，即可明瞭，對於帶有陰電氣之膠體如硫化砷者，陽離子之性質，最有顯著之影響。即如表中，Al, Ce 等三價金屬離子，以極小之濃度，已足以發生凝結。二價陽離子次之，一價陽離子，有最大之界限值，其凝結力最劣。

硫化砷(As_2S_3)膠溶液，濃度 1.857 克升

電解質	界限值(毫克升)	電解質	界限值(毫克升)
$KC_2H_3O_2$	110.0	$MgCl_2$	0.717
LiCl	58.4	$MgSO_4$	0.810
NaCl	51.0	$CaCl_2$	0.649
KNO_3	50.0	$SnCl_2$	0.635

KCl	49.5	ZnCl ₂	0.691
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	65.6	BaCl ₂	0.685
NH ₄ Cl	42.3	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.642
HCl	30.8	AlCl ₃	0.098
		Al(NO ₃) ₃	0.095
		$\frac{1}{2}$ Ce ₂ (SO ₄) ₃	0.092

帶有陽電之膠體，例如氫氧化鐵，則與上例相反對，得次之結果。

Fe(OH)₃ 膠溶液，濃度 1.744 克升

電解質	界限值(毫克升)	電解質	界限值(毫克升)
KCl	9.03	K ₂ SO ₄	0.204
KNO ₃	11.9	MgSO ₄	0.217
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	9.64	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.194

此際陰離子，有重大之影響。二價陰離子，較之一價者，能以極小之濃度，而引起凝結。由以上二例，次之事實，極為明顯，即對於一般膠體之凝結，有甚大之影響者，乃為帶有反對電氣之離子是也。此關係最初由 Hardy 氏⁽¹⁾發見，故稱 Hardy 氏之定律。又此等離子中，原子價愈大者，其凝結之作用亦愈顯著。此關係最初由 Schulze 氏⁽²⁾發見者也。

膠體液為有甚大之分散度之狀態，故因界面張力之作用，甚不安

(1) Proc. Roy. Soc, 66 (1899), 110.

(2) J. prakt Chem, 25 (1882), 431.

定。然各粒子之表面若帶有電時，則同性之電互相反撥，故界面張力，因此減低。即帶電之粒子，較之無電者，凝結之傾向小而不安定之程度減。今於此種液中，加入帶有與膠體反對之電之離子，而此離子，若又易被膠體所吸着時，則粒子之動面電位差，終被中和。此時界面張力恢復其作用，故安定度減而易於凝結。至於原子價之多及帶電之大者，其離子氛圍氣之影響甚大，依 Debye 之理論，固甚明也。實驗上離子之凝結作用與其吸着作用之關係，亦已證明。例如一價之陽離子中，鹼金屬離子，吸着之度小，氫離子，銀離子，有機鹽基離子等之吸着，甚為顯著。而凝結陰性膠體之強度，大體上與此順序相一致。又因鹽類之作用而凝結沉降之膠體，若加以分析，則可知其中含有少量之鹽類。例如硫化砷之實驗，100 毫克分子之沈澱中，約含有 2 毫克當量之凝結之離子，一面則與此量相當之氫離子，出現於液中。由此觀之，以吸着作用為發生凝結之一原因，實可認為正當者也。

§ 250. 膠體與其他膠體 膠體因其他之膠體而凝結之現象，知之已久。此際亦與帶電有密接之關係。下所舉之例(1)，為氧化鐵之膠溶液與硫化砷之膠溶液，以種種之比例相混合，其時所發生沉降之狀態及殘液部分之電泳動之觀察結果云。

Fe_2O_3	As_2S_3	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{As}_2\text{S}_3}$	沉降狀態	電泳動
(10 毫升中之毫克)	(10 毫升中之毫克)			
0.61	20.3	0.030	濁狀	向陽極

(1) Billiter, Z. phys. Chem., 51 (1905), 142.

6.08	16.6	0.366	立即沉降	殘部向陽極
9.12	14.5	0.630	完全沉降	——
15.2	10.4	1.48	立即沉降	殘部向陰極
24.3	4.14	5.88	漸次混濁	向陰極
27.4	2.07	13.2	無變化	向陰極

此際氧化鐵帶有陽電，硫化砷帶有陰電。是故帶有反對電之二種膠體，甚易相互引起凝結。但其沉降，則以二者之量成一定比例者，為最完全。上表中二者之比近於 0.63 者是也。如此之數值，曰沉降之最適值 (Optimum Value)。若觀察電泳動之方向，可知在此值之前後，粒子帶電之符號，適相反。即徐徐加氧化鐵於硫化砷時，若前者之量較少，則帶電之中和，尚不完全，故以全體而言，為陰性。兩者之比達最適值時，適成中性，故沉降完全而且迅速。若氧化鐵再繼續增加時，則變為陽性。蓋斯時之硫化砷可謂完全包圍於氧化鐵之中矣。

膠體與電解質同時作用時，則情形稍為複雜。例如氯化第二鐵或氯化鋁等液，含有因加水分解而產生之氫氧化物之膠體，故可視為鹽類與膠體之混合物。次例為由 Bredig 氏法製成之白金膠狀液加入氯化鐵之結果⁽¹⁾。但其濃度則以一升中之毫克分子表示之。

FeCl ₃ 之濃度	沉降狀態	電泳動
0.0208	不沉降	向陽極
0.0557		

(1) Buxton & Teagle, Z. phys. Chem., 57 (1904), 72.

0.0833	完全沉降	中性
0.1633	,,	,,
0.2222	,,	,,
0.3333	不沉降	向陰極
0.8333	,,	,,
3.333	,,	,,
6.667	,,	,,
16.33	完全沉降	——
163.3	,,	——
666.7	,,	——

氯化鐵之量稀少時，無顯著之作用，白金帶陰電。次則因加水分解而產生之氫離子濃度之影響出現，而引起沉降。若氯化鐵之量再增，則白金為氯化鐵所包圍，粒子變為陽性。此時又不沉降。次則如此產生之陽性膠體受陰離子之作用而發生沉降。故如上例者，沉降之最適值，不止一處。加以半膠體如色素等時，亦能發生同樣之現象。

親水膠體，對於鹽類，甚為安定，且甚易於吸着者也。故加親水膠體如動物膠等於疏水膠體時，即被吸着，包圍於粒子之外，對於鹽類之凝結作用有防護之功。是即在製法項中所述之保護作用是也。為比較種種之保護作用計，Zsigmondy 氏⁽¹⁾創金數(Gold Number)之數值。取由一定方法製成之金之赤色膠狀液，一升中約含 0.05—0.06 克金

(1) Z. analyt. Chem, 40 (1901), 697.

者十毫升加以 1 毫升之氯化鈉之 10% 液。如是則金液之粒子凝結，赤色乃變為青色，移時即行沉降。防止此種變化之某膠體之必要之量，曰其金數。次表即示保護膠體之金數。

保護膠體	金數
動物膠及膠類	0.005—0.01
乾酪素(Casein)	0.01
亞拉伯膠	0.015—0.4
油酸鈉	0.4—1
膠黃耆樹膠(Tragacanth)	約 2
糊精	6—20
澱粉	約 25
膠體矽酸	∞

膠體之金數，有甚大之差異，觀於上表明矣。故有時得為分別膠體特性之用。又雖屬膠體，亦有全無保護作用者，如矽酸者，即其例也。此殆基因於對於界面張力影響之微弱及不易吸着之點。

因保護膠體之存在，可得安定之膠溶液，此已述於製法項中矣。Cassius 氏紫，亦其著名之例。此為以氯化亞錫還元氯化金而得之物。此際所生金之微粒子，為同時產生之膠狀錫酸所保護，成膠狀系，呈美麗之紫色。此又可以金及錫酸之膠狀液互相作用而合成之。膠體對於懸濁質，亦有保護之作用。攝影用之乾片，乃以溴化銀之粒子與動物膠等相混，防止其沉降而使之乾燥者也。墨則為炭之粒子與膠相混合之

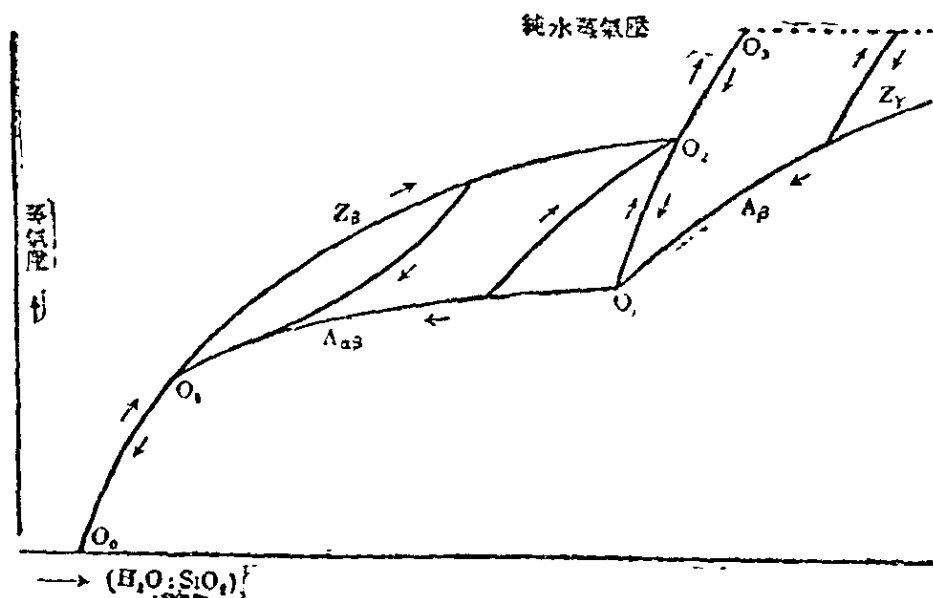
物，故甚易浮遊於水中。

§ 251. 親水膠體及膠凝體 疏水親水之別，既述於此章之初矣。然親水膠體之中，其性質亦有種種程度之差異，故甚為複雜。次述一二代表的例。

膠狀矽酸者，加過量之鹽酸於水玻璃，滲析之而得者也。於零度時，若速加當量之鹽酸於水玻璃時，則可得一容易通過硫酸紙之液。然數日之後，則不能通過矣。故矽酸最初為簡單之分子，其後漸漸變為複雜而成膠狀體，此甚明也。其液在超顯微鏡之下，不能區別粒子。電的性質，普通為陰性。加以鹽類，鹼金屬及鹼土金屬之氯化物，亦不發生沈澱。但凝固為膠凝體之速度則增加。又矽酸對於金膠溶液，亦無保護作用。

膠狀矽酸液若稍經放置或加以電解質，則呈膠凝體之狀。此與金屬之膠溶液因凝結而沉降者，全異其趣。即矽酸之膠凝體，含有多量之水，加以壓力，其一部分之水，雖可分離，然尚能保有多量之水。新製之膠凝體，一克分子之 SiO_2 ，能含有 330 克分子之水。其中之三分之二，易被壓出。置矽酸膠凝體於硫酸之上，其乾燥脫水時之變化，van Bemmelen 氏⁽¹⁾曾為詳細之研究。膠凝體雖含有多量之水，然稍有彈性。含有 30—40 H_2O 者，已可以小刀剖割之。含有 20 分子者則稍硬，含有 12 分子者，則可粉碎為粉末矣。其所有之蒸氣壓與水量之關係，如第一百五十八圖所示。

(1) Z. anorg. Chem., 18 (1898), 14, 98; 30 (1902), 265.



第 一 百 五 十 八 圖

含水之膠凝體，其蒸氣壓因脫水而沿 A_β 線減少。到達某點 O 時，則蒸氣壓線之傾斜度，急變幾成水平之狀。同時容積幾不變化。但膠凝體上，發白乳濁，其外觀呈陶器之狀。到達 O_1 點時，乳濁消失，再成透明。若再行脫水，則蒸氣壓沿 O_1O_0 線變化而達 O_0 。今若使吸收水分，則如上向之箭頭所示而變化。 O_0O_1 之間，此變化雖為可逆者，然其他之部分，全為不可逆之變化也。吸收一部分之水者，若再行脫水，則可復歸至最初脫水線 $A_\beta A_{\alpha\beta}$ 上之一點。此關係如圖中矢之方向所示。 O 點之位置，或為含有 $1.5-3 H_2O$ 之點，而 O_1 點為含有 $0.5-1H_2O$ 之點，此固因條件而定者也。如此複雜之現象，殆由於膠凝體中細小空間之變化。蓋此空間若充以水或除去其水時，因其細管之直徑之不同，其蒸氣壓亦種種不同，而容積亦因之而異。此種空間之存在，可由乾燥

之膠凝體能吸收多量之苯或氯仿(Chloroform)一事而證明。透明之膠凝體，以超顯微鏡觀之，雖能見粒子，然其不均一之狀態，則不可得而見。可知其空間，定為超微子之小者矣。

動物膠，乃得自動物質之膠而精製者也。其主成分為膠質，其液以酸煮之，不生沈澱，徐徐發生加水分解之變化。對於其他電解質，甚為安定。動物膠甚能增加水之粘滯性，到達某種濃度時，凝固而為半固體之膠凝體。例如在 10°C 時一升中含有 1.8 克以上者，能呈膠凝體之狀。加以適當之熱，則膠凝體液化。次表示其凝固點與熔解點。

濃度(克升)	50	100	150
凝固點	17°.8	21°	25°.5
熔解點	26°.1	29°.6	29.4

但凝固與熔解，皆為連續的變化，頗難測定其正確之溫度。加入電解質，則對於凝固點及凝固之速度，發生複雜之影響。次表為一升中含有 100 克之動物膠之液中，加入氯化鉀時之結果。

濃度(規定)	0.5	1.5	2.5	3.5	4
凝固點	19°.2	15°.5	11°.1	8°.3	濁

即氯化鉀之量愈多，則凝固愈易。而多量加入時，能使濁粒分離。此非膠凝體之發生，乃動物膠之融解度低減而沈澱者也。所謂鹽析作用(Salting out)者是也。動物膠之凝固速度，因種種之陰離子之作用，其影響甚異。若依其促進之能力而排列之，可如次。



Cl 以下能妨礙凝固。至於最後之硫氰鹽，其妨礙凝固之作用，最爲顯著，若加入此鹽，則動物膠雖在凝固點以下之溫度，亦能永久保持其液狀。又檸檬酸鹽酒石酸鹽等多價之陰離子，其促進凝固之作用最大。如此之順序，在其他類似之現象，亦能成立，且陽離子亦有之。是曰離液順列(Lyatropic series)。

動物膠之膠凝體雖經乾燥，亦無如矽酸之例。成爲不透明之事。乾燥之膠凝體，若置之於水蒸氣中，再能吸水。例如 0.904 克之動物膠，八日間，吸收 0.37 克之水，20 日後，此量幾不變。但若浸於水中，則善能膨脹而吸收多量之水。例如 1.27 克之動物膠，一小時中，能吸收 5.13 克之水。一般其吸水之最大量，能達其乾量之十倍。如上所述，膠凝體再吸水之作用曰膨潤 (Swelling)。在水中膨潤之膠凝體，若取出於水蒸氣中，則失其水，此種變化，能反覆數次。動物膠之膨潤時，發出若干之熱。至於容積之變化，以膠凝體而言，雖有增加，但膠凝體與水之全體容積，則因吸水而減少。此際能生強大之力。例如置濃厚之膠凝體於瓷坯(Biscuit) 中而令其外部與水相接，則因吸水而膨脹，瓷坯遂至破壞。又塗動物膠於薄玻璃板之上，使之乾燥，則因容積之減少，玻璃板竟至灣曲。因有如此之力，故膠常用以膠粘物體。

膠凝體之膨潤，因電解質之作用而受影響。一般妨礙液體成膠凝體之電解質，能助其膨潤。故酸與鹼，皆促進膨潤。硫氰化物促進之而硫酸鹽則妨礙之。以浸於蟻酸之針，刺入動物膠而置之於水中，則被刺之部分，膨脹特甚。人類之皮膚爲昆蟲所刺，往往病理的發生浮腫，此

可作同一之現象而說明者也。

以超顯微鏡觀察動物膠時，在 0.5% 之溶液中，表示最多數之粒子。較此稀薄或較此濃厚之液，其粒子數均少，0.1% 以下或 4—6% 以上之液，則全呈均一之狀。此等液加熱後皆成均一。濃厚之膠狀體，以最強度之超顯微鏡觀之，除因 Tyndall 現象而發生之散光而外，粒子毫無所見。可知其組織之如何微細矣。

親水膠體之粒子，欲以超顯微鏡辨別，則較疏水膠體為難，此殆因分散質與分散媒之折射率無甚差異之故。今若假定二者均為液體，則此種性質，甚易說明。而親水膠體，由濃厚之鹽類分離之狀態，與二種液體相互間之溶解度，因鹽類而減少之情形相似。由此觀之，親水膠液者，乃液體分散質，存在於液體分散媒中之分散系，而疏水膠狀液者，則液體分散媒中，存有固體分散質者也。是故 Wo. Ostwald 氏等以親水膠狀液為乳濁系 (Emulsion) 之分散度較為進步者，故名之曰乳濁體 (Emulsoid)。然此種說明，究屬正當與否，此時尚不敢斷言。何則，固體液體之區別，粒子達如何大度後，始能成立，實為問題故也。

§ 252. 膠狀液之毛管現象 浸濾紙於普通鹽類之溶液中，則溶質與水，共被濾紙所吸引。其高度因物質而異。如此檢定某種溶液之方法曰毛管分析 (Capillary Analysis) 常實用於染色法等。若應用此法於膠狀液，亦可發見甚大之差異。例如陽性膠體，甚鮮被吸上者，陰性者則能達顯著之高度。此蓋液體通過紙之纖維間之毛管時，紙成陰性，能使陽性膠體凝固之故。一般能增加粒子大度之鹽類，若加入膠狀液

中，則毛管中之上昇，大為減少，反之若分散度增加，則毛管中之上昇亦增。

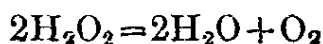
毛管如微細，則粒子甚難通過，自不待論。然而滲析法或超濾過法所用之膜，皆由膠體之凝固而生成之膠凝體也。此等膜可認為非常微細之毛管組織之濾紙，故妨礙其他膠體之濾過。但鹽類能在膠凝體中擴散。膠凝體之發見者 Graham 氏，已知食鹽能擴散於動物膠中一如其在水中。此種關係，僅限於膠凝體甚為稀薄之時。若在濃厚之膠凝體中，則鹽類之擴散率，亦將減少。膠凝體之此種性質，在生理學上，甚為重要。

Liesegang 氏⁽¹⁾關於膠凝體內之擴散，發見奇異之現象。溶解重鉻酸鉍於動物膠中，而加以一滴之硝酸銀，則發生鉻酸銀之沈澱。此沈澱之生，甚不均一，發生由一定規則而排列之層。對於此現象，Ostwald 氏說明如下。欲使膠凝體內發生沈澱，則此部分非在過飽和之程度不可。故為成過飽和之狀計，其近傍之溶質，擴散而來集中於一所，遂發生沈澱。然則欲更發生沈澱，則沈澱劑非更進而達於溶質豐富之部分不可。故隔一定之距離，而發生沈澱層。此說明雖不完全，然大致與事實一致。

§ 253. 膠狀觸媒及酵素 如白金等物，在固體狀態時，尚能呈顯著之觸媒作用者，成為分散質時，亦應具同一之性質，此自明之理也。且分散度愈大，面積愈增，加之 Brown 運動，助其攪拌，故其觸媒作用，應較在固體狀態時為顯著也明矣。關於白金，金，鈀等膠狀液之觸媒作

(1) Naturwis. Wochenschr., 11 (1896), 352.

用, Bredig 氏⁽¹⁾ 曾為有益之研究。其中以膠狀白金對於過氧化氫分解之觸媒作用為尤著。此際白金之濃度, 僅為 1/70,000,000 克分子升, 尚能顯其作用, 可知其觸媒作用為如何顯著矣。此反應如下。



然變化之速度, 概從一次反應之式。此可根據一般不均一系之速度論, 以此速度受支配於集中於白金面之溶質之擴散速度, 而完全說明。蓋過氧化氫吸着於白金面, 故其分解速度增加。其吸着之速度, 大概如 § 215 所述固體溶解於酸時同。故其為一次反應, 可以理解矣。

妨害上記之觸媒作用之物質亦有之。所謂對於觸媒之毒質是也。Bredig 及池田⁽²⁾ 二氏曾研究之。氰化氫, 碘化氫, 碘, 氯化汞等皆為主要之毒質也。此等物質, 對於生物, 亦有毒害, 是誠有趣味之事。二氏以下之量測定有毒作用之強度 r 。今以無毒質時及毒質之濃度為 C 時使過氧化氫半減所要之時間為 θ_0 及 θ_c , 則 r 可由下式算得之。

$$r = \frac{\theta_c - \theta_0}{\theta_0}$$

如是則某毒質之強度與其濃度 C , 有下之關係。

$$r = aC^b.$$

a, b 各為常數。此式與 Freundlich 之吸着式相同。故有毒作用可謂由吸着而發生者也。即毒質吸着於白金面, 妨害過氧化氫之吸着, 因此其分解遂形緩慢矣。

(1) Z. phys. Chem., 31 (1899), 258.

(2) Z. phys. Chem., 37 (1901), 1.

有機體中，發生種種之化學變化時，其由於有促進變化之觸媒之存在者頗多。例如麥之幼芽中，有轉變澱粉為糖類之觸媒在焉。此曰糖化酵素 (Diastase)。胃液之中，有分解蛋白質而變為易於擴散之消化蛋白質之觸媒。是曰胃液素 (Pepsin)。此等觸媒之抽出，可壓榨有機體而取其液，或以適當之溶媒浸出之。所得之物，大都由類似於蛋白質之膠體組成，但不能得化學的純粹之物質。不過可由其特殊之觸媒作用而檢出之耳。此等觸媒特稱曰酵素 (Enzyme)。

此等觸媒作用中，認識最古者，厥為砂糖之酒精發酵是也。此種發酵，乃起因於名曰酒精酵母之微生物之作用。故其類似之作用，咸以為非生物則不可能。然此非事實，蓋甚明瞭。Buchner 氏曾加熱殺死酵母而自其體中取出酒精發酵之酵素 (Cymase)，實為最有力之研究。由此等關係觀之，酵素又可謂無生酵母 (Unorganized ferment)。又如膠狀白金者，酷似酵素，故可名之曰無機酵母 (Inorganic ferment)。

酵素之作用中，最堪注目者，以約 100°C 之溫度，加熱若干時間，則完全失去其觸媒作用之現象是也。因酵素而引起之反應速度，隨溫度之上升而增加，自不待論。其速度常數，當溫度每 10° 上升時，與一般化學反應同，約增加 1.3—3.2 倍。然如前所述，一逢較高之溫度，則酵素開始自家分解。故酵素之作用，因溫度之上升，最初增加，及溫度過高，則反而減少。因之酵素在某一溫度時，呈最大之觸媒作用。此某一溫度曰最適溫度 (Optimum temperature)。多數酵素之最適溫度，約在 37° — 53° 之間。然測定酵素之觸媒作用時，因以反應達至如何程度為止其所

要之時間爲標準，故最適溫度，不能無差異。其數值決非正確者也。

酵素之作用，能因同時存在之其他酵素或化合物，而增加其活潑之程度。此等物質，曰助酵素 (Activator, 或 Co-enzyme)。Harden 及 Young(1904)兩氏發見 Cymase 之助酵素，爲此種研究中最著名之一。酒精酵母之壓搾液，在高壓之下以動物膠之薄膜濾過時，可使殘渣與濾液分離。但二者之單獨作用，各不能使砂糖發酵。若混合之，則立即發生酒精發酵。二者之中，殘渣爲真正之 Cymase，加熱後，即失去其作用。濾液爲助酵素，雖加熱至於沸騰，亦不分解。蓋此物保護酵素，以全體之作用，引起發酵。酒精發酵，又因磷酸鹽之存在，而大爲促進。亦蓋一無機鹽之助酵素也。妨害酵素之物質，亦頗多。第二氯化水銀，亞砷酸，氰化氫等皆其顯著者也。此等毒質之作用，對於各種酵素，各有程度之差。

酵素既爲膠體，其能吸着他物或吸着於他物，應甚明顯。其觸媒之作用，殆基於此性質。然酵素之觸媒作用，因其觸媒多爲自家分解，故其速度之計算，頗爲複雜。又酵素大多在不純之狀態，故其濃度，頗難決定。池田氏曾以觸媒作用爲定酵素濃度之標準。

第二十九章 要領 膠狀液可分類如次

疏水膠體。界面張力及粘滯性頗少變化，易由電解質之作用而沉降，以超顯微鏡觀之，粒子甚易認識。

親水膠體。界面張力及粘滯性甚多變化，電解質頗難使之沉降，發生膠凝體，其粒子頗難以超顯微鏡認識。

半膠體。介乎膠體與溶液之間者，其一部分爲單一之分子，而一部

分則爲巨大之膠狀粒子。

膠狀液曰膠溶液。其凝結而生之半固體曰膠凝體。膠狀液之調製，有下列諸法。水洗硫化物之沈澱而去其電解質。依 Bredig 法以金屬爲電極，而以小電弧使之微細。由加水分解或複分解，而得膠體，加以滲析。據 Weimarn 氏之說，膠體與結晶體無根本之差異。自過飽和之溶液所生之結晶粒，遇生長困難之時，則變爲膠狀液。其適宜之條件爲過飽和之度小而液稀薄之時或由極濃厚之液發生多數之結晶體而過飽和之度減少之時。欲得膠體，可在如此條件之下行複分解即可。又欲得濃厚之膠狀液時，往往以其他之膠體爲保護劑。

膠體之分散度大，故甚不安定，易因鹽類而沉降。然有時亦能達可逆的平衡者。使膠體沉降時所必要之鹽類之界限值，由其電荷而異。一般陽離子能沉降陰性膠體，而陰離子能沉降陽性膠體。離子之原子價愈大，沉降之力亦愈強。此作用可以離子之吸着而說明之。

膠體又可以有反對電荷之他膠體沉降之。但後者若過其量，則前者爲所包圍，不至沉降。因此有沉降之最適值之發生。最適值者，即普通電荷適被中和而成爲中性時作用膠體之值也。若加以一部分爲膠體之鹽類或半膠體時，則數種之影響，互相混在，此最適值，不止一個。

親水膠體，大都能使疏水膠體安定。測定此保護作用時，可用金數。金數者能防止 10 毫升之 0.005—0.006% 金液因 10% 食鹽液之一毫升而變色之必要之量是也。濁狀系亦能由膠體保護。

親水膠體，其性質不一。矽酸膠溶液雖難以鹽類沉降，但無保護作

用。其膠凝體苟經脫水，則生不可逆之變化。此殆基於膠凝體中細小空間之變化。動物膠殆為能發生可逆的膠凝體之例。其膠溶液可以多量之鹽類鹽析之。膠溶液之變為膠凝體，因鹽類之作用而變其速度。由其促進之順序而排列之，則如下。 $\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COO} > \text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{Br} > \text{I} > \text{SCN}$ 。浸膠凝體於水中則膨潤。此際發生巨大之力。促進膨順之鹽類，乃妨礙其變為膠凝體者也。

液體混合物以濾紙吸引之，檢其液體上昇之差，是曰毛管分析。陰性膠體，上昇較多，陽性者則不然。膠凝體內之擴散，亦可謂毛管現象之一種。鹽類在膠凝體中擴散，發生沈澱時，呈成沈澱層。

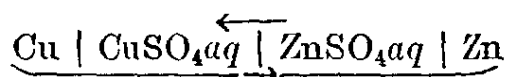
膠體之界面甚大，故觸媒作用甚為顯著。白金膠狀液即其一也。此基於反應物質之吸着。作用於觸媒之毒素，吸着甚顯，殆能由界面逐去其反應物質。

酵素亦為膠狀觸媒。此能在 100°C 以下分解，故其促進作用，有最適之溫度。普通在 37° — 53° 之間。酵素有促進其作用之助酵素與妨害其作用之害素。酵素之濃度，以其觸媒作用為標準而測定之，最為適當。

第九編 電化學

第三十章 濃差電池

§ 254. 電池及電極 於有電流發生之化學變化即所謂電分解時，溶液將發生若何之變化，已詳於第十六章矣。關於電解離所述之部分，概為所運搬之電量，離子之濃度及速度之關係。今於本編，擬述關於電解之功。某一化學系之電分解，可分為由外所施之功而行者與自施功而發者。後者稱之曰電池(Electrical Cell)。例如丹聶爾 (Daniell) 電池，苟連結其兩極，則鋅極溶解而銅沈積 (Deposit) 焉，因此變化，得對外施行若干之功。如此之電池，普通可以次式表示之。

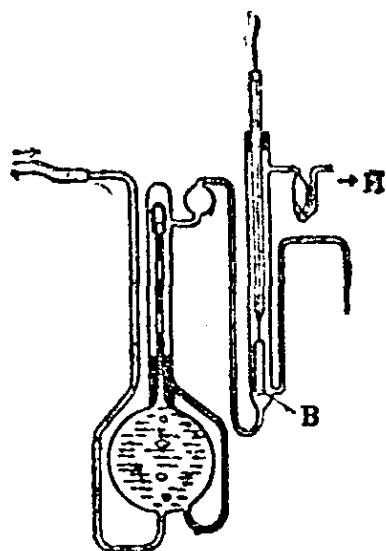


但下部之線，意指聯結兩極之導線，箭頭示電流之方向。此電池之電動勢，約 1.1 伏特，其符號之表示法，若無一定，則後恐有招致混雜之虞，故在此書中，吾人以表示於左側之物質，帶有陽電時，其系之電動勢為正號。在上例中，電動勢為 +1.1 伏特。若移 Zn 於左側，則應為 -1.1 伏特。

今若以電動勢由外部向上述之丹聶爾電池作用；使電流自銅極向鋅極流通時，則為由外施功。此時銅溶解而鋅沈積。銅極此際與外部之陽極相連結，故為電池時，銅亦為陽極。而鋅則與陰極相連結，故為陰

極。至於內部之電流之方向，作為電池用時與電流自外流入時適成反對。此差蓋因兩極及與此相接之液之間，存有電位差之故。作為電池用時，若以鋅為標準，則銅之電位，較此為高，而硫酸鋅之電位則更大。然銅與硫酸銅間之電位差，不甚大，故硫酸鋅液方面之電位差較硫酸銅方面為高。至於電流自外流入之際，則電池內之電位差，依銅、硫酸銅、硫酸鋅、鋅之順序，每況愈低。無論何時，電流常自高電位之液向低電位之液流動，決無撞着之事。

單以獲得電流為目的而用丹聶爾電池時此種電池曰原電池 (Primary cell)。自外通以電流，使鋅沈積，貯積電之功，後乃消費此沈積之鋅而獲得電流，為此等目的用之電池曰副電池 (Secondary cell) 或曰蓄電池 (Storage cell)。此際其作用為可逆的，蓋甚明瞭。



第一百五十九圖

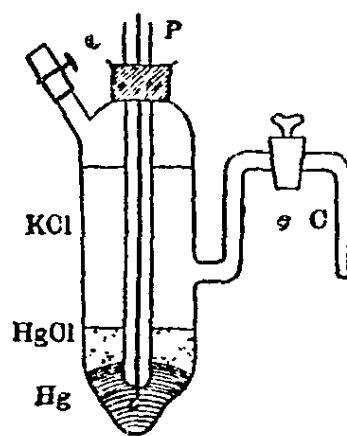
茲考察參與電解之電極。此有可逆者與不可逆者。如丹聶爾電池之兩極，其為可逆的作用之電極，固一目瞭然也。又附有白金黑之白金極，與氫及酸相接時亦同。若電流自酸向極流通時，氫離子失其電荷，發生氫。若以電流反對通之，則在電流甚小之範圍內，氫徐徐溶解而生氫離子。此自氫而言，蓋為可逆的電極也。第一百五十九圖所示為 Wilsmore 氏⁽¹⁾所用之氫極。

(1) Z phys Chem., 35 (1900), 296, 36 (1901), 91.

B 爲附有白金之電極。純粹之氫自其左部之管流入。H 爲過剩氫之出口。器內置一定濃度之酸，以右方之曲管與他器相通而爲他電極之對手。普通使用之酸爲二規定之硫酸。左方之球形部，亦藏濃度相等之酸，自此所發生之水蒸氣壓，乃爲使氫飽和之用。此電極正確表示一定之電位差，故可作標準電極之用。以上所述諸極，就陽極而言，皆爲可逆的電極也。

以氯化銀包裹銀極而插入之於氯化鉀之液中時，就氯離子而言，爲可逆的電極。自液向銀通以電流時，鉀與氯不游離而還元氯化銀，即銀沈積而液中僅增加氯離子而已。若自銀向液通以電流時，則氯離子減，銀極被蝕而發生氯化銀之沈澱。蓋此極自氯而言，爲可逆者也。附有白金之白金與氯及氯化物之溶液相接時，就氯而言，亦爲可逆之電極。

此等例皆就陰離子而言爲可逆的電極。此種電極之中，以汞與亞汞鹽製成者，常作標準電極之用。第一百六十圖所示，即其普通之型。器之底部，置以純粹之水銀與僅在中途絕緣之白金線 P 連絡，形成電極。此中滿藏一定濃度之氯化鉀液，由曲管 C 與別器連絡。普通使用一規定之氯化鉀液，名之曰規定甘汞電極 (Normal Calomel electrode)。又有用砒酸亞汞與硫酸之水銀標準極。

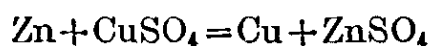


第一百六十圖

設有一銅極於此，與硫酸相接觸。自液向極，通以電流，則發生氫

反對自極向液，通以電流，則銅溶解。如此之極，其作用爲不可逆也明矣。然銅既溶解，荷電流甚小，則就銅而言，實爲可逆的作用。其次試想像與硫酸相接之小白金電極。此際自酸向極，通以電流，則發生氫，以氣體之狀態逸去。自反對之方向，通以電流，則發生氧，亦即飛散。故如此之極，常爲不可逆者也。

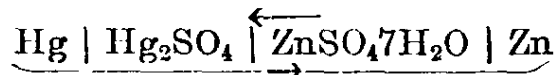
以兩極皆爲可逆之電極組成之電池，爲可逆的電池。以此等電池，可使一化學變化可逆的行之。例如丹聶爾電池，能行可逆的化學反應如次。



但在一電池內，其化學反應中相對之部分，務須於隔別之處發生。即如上例， $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++}$ 之反應與 $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}$ 之反應，須各在兩極，分別發生。若直接投鋅於硫酸銅之液中，則鋅之溶解與銅之沈積，同時同地發生，徒發溫熱而使變化成爲不可逆耳。

可逆變化者一般平衡狀態之連續也。故可逆的電池，亦與平衡狀態相當。然關於電池之平衡，電亦須加入考慮。因之略有須注意之點。一電池達於正真平衡之時，乃與此正相匹敵之電動勢，自外向之作用，與電池之電位差相補償之際是也。僅電極未連結之電池，決非真在平衡狀態者也。不過因空氣之抵抗甚大，可得測定之電流，未之通耳。又實際聯結兩極，若有顯著之電流通過時，則因發熱而成爲不可逆，自不待論。直接以鋅使銅沈澱等，亦可當作多數小規模之電池適在作用者觀。此際無法對償其電動勢，故僅發生不可逆之熱。

關於相律適用電池一事，亦須為同一之注意。今以次之電池為例。

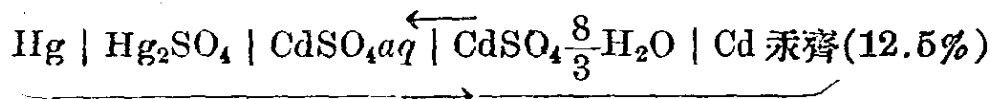


水銀極插入溶解度甚小之 Hg_2SO_4 中，而鋅極則與普通硫酸鋅之結晶相接而全部以硫酸鋅之飽和溶液浸之。此系之獨立成分，可知共有 Hg, Zn, SO_4 , H_2O 四者，而其相數，則如上舉之四固相外，加以飽和液及蒸氣相，共為六相。故依普通之相律，此系為不變系，在唯一之溫度及氣壓之下，始得存在者也。然以電池之狀態，則能於種種溫度之下，保持平衡而存在。其理由如次。電池者，溫度氣壓而外，更增電動勢之獨立變數。故增一自由度。即可作電加入考慮之一變系觀。故苟與以一定之溫度，則其補償之電動勢亦定。

電池成為不可逆時，其電極之性質及電動勢與時間共變化。然可逆者之電動勢，在一定構造之電池，頗為一定。例如丹聶爾電池之構成時，兩極之金屬，擇其純粹者用之，液之濃度若能保持一定，則在一特定之溫度，能表示一定之電動勢。如此之電池，可作其他電池比較之標準。然如上例之電池，二種之液，自然相混，濃度易生變化，故非最適當者。標準電池 (Standard Cell) 者，在一指定溫度之下，始終能保持一定之電動勢，實為必要。前所述水銀對鋅之電池，因為一變系，故甚適用。實際此電池曰 Clark 電池，為標準電池之一，久為各界所愛用。而其鋅極，普通皆用 10% 之鋅汞齊。關於此電池之電動勢，自常溫至攝氏 39° 為止，可由次之實驗式算出之。

$$E = 1.4325 - 0.00119(t - 15) - 0.000007(t - 15)^2 \text{ 伏特}$$

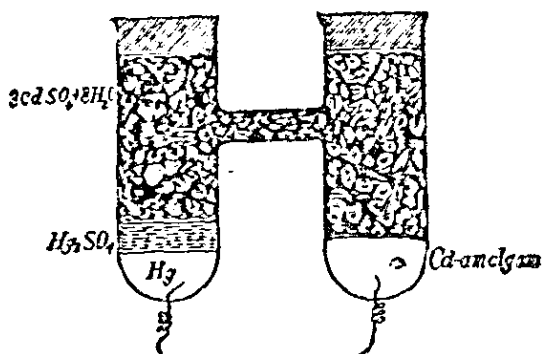
近時又有改良 Weston 電池如次，以之爲標準電池者。



此汞齊乃爲鎘 1 與水銀 7 相混之物。其材料必須加意選擇其純粹者。鎘標準電池之電動勢⁽¹⁾，可依次之實驗式算出之。

$$E = 1.0183 - 0.000038(t - 20) - 0.00000065(t - 20)^2 \text{ 伏特}$$

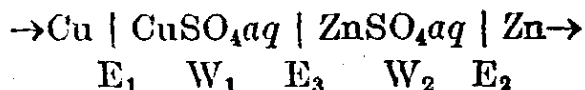
此電池之電動勢，溫度每一度之上昇，僅發生十萬分之四伏特之差。故在普通之測定，此溫度之差，即無視之，亦無不可。反之，Clark 電池每逢溫度一度之上昇，發生千分之一伏特之差，故常對於溫度有補正之必要。關於此點，鎘電池最爲正確便利，爲衆所喜用。



第一百六十一圖

標準電池之普通形式，如第一百六十一圖所示。使用 H 形之玻璃器，其內部之構造，如圖所示即明瞭，無須說明矣。硫酸鎘之結晶，爲飽和之安全計，應多量加入。

§ 255. 功與電動勢 電流通過電解質時之功，由種種部分而成。今採用丹聶爾電池之構成爲例。



(1) Jaeger & Steinwehr. Z. Instrumentenkunde, 28 (1903), 327, 353.

以銅與銅液間之電位差爲 E_1 ，鋅液與鋅間之電位差爲 E_2 ，而銅液與鋅液間之電位差爲 E_3 。設電流 I 向箭之方向，在 θ 秒間通過，則其電量爲 $I\theta = J$ ，而功爲 $(E_1 + E_2 + E_3)J$ 。此外電流實際通過之時，因各液皆有阻力，液之一端與他端之間，必消費若干之電動勢。今以 W_1 及 W_2 爲各液之抵抗，則其電動勢各爲 W_1I 與 W_2I ，其功爲 $W_1I^2\theta$ 及 $W_2I^2\theta$ 。全體之功 A 如次。

$$A = (E_1 + E_2 + E_3)J + (W_1 + W_2)I^2\theta.$$

此右側之前項中所含之電動勢，不問電流實際通過與否，自皆存在，不過此等積加時，應注意其代數的符號。後項所含之電動勢，電流愈弱則愈少，在平衡時爲零。故吾人考慮電化學的平衡時，單取第一項種類之功即可。

某一化學系，一面通以電流，一面保持其電化學的平衡，使發生一克當量之化學反應時，須費 $1F$ 即 96500 庫倫之電。電能之容量因子，與化學能之容量因子，常相比例。故單就一克當量考慮時，則電解一克當量所要之功 (A_0)，應與電動勢 (E) 成比例，其數值如次。

$$A_0 = 96500E \text{ 焦耳} = 96500 \times \frac{1}{4.184} \times E \text{ 卡} = 23064 E \text{ 卡} \dots\dots\dots (I)$$

又就一克分子考慮時之功 (A_m)，即爲上之數值乘以物質之原子價者，此甚明顯者也。

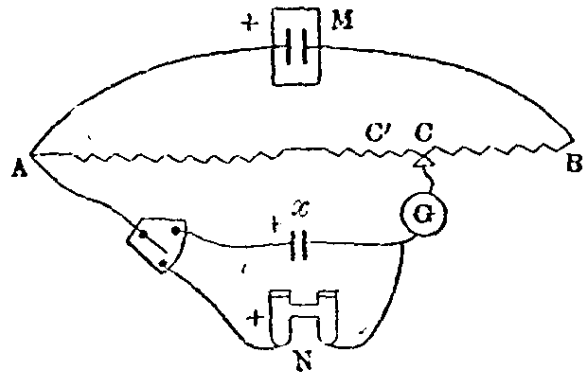
所謂保持電化學的平衡而通以電流者，乃在外部之電壓與化學系內之電壓互相補償之狀態，通以非常微小之電流之意也。如此之電解，若電極皆爲可逆的時，則當然爲可逆的變化。是即使一化學變化，發生

可逆的反應之方面也。換言之，在常溫之下採用上記之方法時，自外加入之電之功，即示此化學變化中自由能之增加者也。普通之測定，在一氣壓之下行之。而此際容積之變化，若可無事時，例如丹聶爾電池等物，則在常壓常容之下發生。此際電之功，又表示常容自由能與常壓自由能之變化。又如因電解而發生氣體之例，其有容積之變化者，全體之功，乃電之功與 $P\Delta V$ 即容積之功之代數的總和。然而常壓自由能者，乃由自全體之功，代數的減去 $P\Delta V$ 之物而測定者也。其數值乃與電之功相等。故一般在常壓之下由外投入之電解之功，可以其因化學變化而發生之常壓自由能 ΔG 之增加而測定之。而關於每一克當量之常壓自由能之減少，可由之測定此化學反應之化合力。故若知常壓之下之電功，則可得測定化學反應之化合力之方法矣。在此點，電化學在化學理論中，實為非常重要之部門也。自由能之性質，若參照第十一章，即可明瞭。

如上所述，可逆的電解一克當量所要之功，與此系之電動勢相比例。故化合力之測定，結局成為電動勢之測定。然而當測定電動勢之際，務必在平衡狀態，即電流毫不流通之狀態，施行實驗。非然者，因電解質之阻力而發生之電動勢出現，不得正確之結果。對於此目的，可用Poggendorff氏之補償法(Compensation Method)。第一百六十二圖，即表示其大意。

設電池 M 為在若干時間之內不變其電動勢之電池。普通使用小鉛蓄電池。其電流通過電阻稍大之 AB 而流動。斯時，AB 間之電動

勢蓋一定。其值等於電流 I 與抵抗 AB 之相乘積。茲取一標準電池 N 及敏銳之電流計或電計 G 聯絡如圖，使 M 與 N 之電動勢之方向在 AN C 上適相反逆。於是移動接觸點 C ，求在 G 上毫不見電



第一百六十二圖

流之流通之位置。如此則 N 之電動勢與 $AC'C$ 間之電動勢正相補償。而 $ANGC$ 之間，因無電流，故 $AC'C$ 間流通之電流，與未與 N 聯絡時同一。即 N 之電動勢，等於電流 I 與抵抗 $AC'C$ 之相乘積。 N 中電流不通，故其電動勢即表示在電化學的平衡狀態時之電動勢 (E_N)。

$$E_N = I \times (AC'C).$$

其次切斷 N 之聯絡，在同一位置聯絡一電動勢待測之電池 X 。再移動接觸點，而假定在一點 C' 上， G 中毫不見電流。如是，則與前同樣，平衡電動勢 (E_X)，有如下之值。

$$E_X = I \times (AC')$$

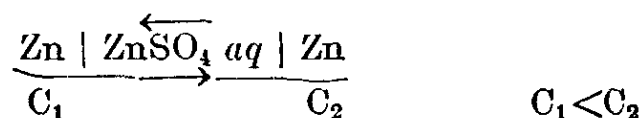
故可以 E_N 為標準，而知 E_X 之值。

$$E_X = \frac{(AC')}{(AC'C)} E_N.$$

§ 256. 電極濃差電池 普通當作電池看者，大都以不同之金屬為電極而構成者也。然理論上最簡單者，為因同一物質濃度之差而發生

電動勢之電池。此等電池，一般名曰濃差電池 (Concentration Cell)。其理論創自 Helmholtz 氏。其後稀薄溶液之理論闡明，Nernst 氏⁽¹⁾ (1889) 乃立即應用之於濃差電池，大展電化學之理論焉。今於此項，先述其最簡單者。

設以二種濃度不同之鋅汞齊與某種鋅鹽類之溶液，構成次之電池。



今以電極之濃度為 C_1 及 C_2 ，而假定 C_2 較為濃厚。如此則此電池或表示若干之電動勢，其方向如圖所示。

設向箭之方向通以可逆的電流，使一克原子之鋅，自右方溶解而至左方。此舉需要 $2F$ 之電。然兩極之汞齊，其量甚多，由一克原子之移動，各極之濃度，可假定為不變。如此之時，電動勢能保一定之值。苟以此值為 E ，則有 $2FE$ 之功向外施行。設以此為 A 。

$$A = 2FE.$$

其次假定有半透膜於此，能通過水銀而不能通過鉛，由此而使同一之變化，可逆的進行。即取一含有一克原子之鋅之右極汞齊，以半透膜稀釋之，使濃度 C_2 變為 C_1 ，而移之至左極。假定汞齊中之鋅，以一克原子為一克分子者。如此則在前記操作中，向外施行之功 A_1 ，顯然如次。

(1) Z. phys. Chem., 4 (1889), 129.

$$A_1 = RT \ln \frac{C_2}{C_1}.$$

此際附着於鋅而移動之水銀，後因半透膜之作用出入於各電極而得復之。汞齊之量甚大，少量之水銀，雖由半透膜出入，濃度亦不發生變化。即滲透壓為一定。是故析出與一克分子之鋅相當之水銀，需要 RT 之功，而引入時則能行 RT 之功。此功之差為零。故全部之功，僅等於 A_1 。

如此，一克原子之鋅，由半透膜自右極移至左極矣。此結果與由 $2F$ 之電而招致之移動，完全同一。二者皆為可逆的方向。故其功在同一溫度之下，互相等。

$$A = A_1. \quad \therefore 2FE = RT \ln \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots(II)$$

今以 R 為 1.987 卡， F 自 (I) 式換算，採用普通對數，則可得次式。

$$E = \frac{1}{2} \frac{1.987}{23064} T \ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{0.0001985}{2} T \log \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots(III)$$

今就此電池，列舉二三實測數與計算數⁽¹⁾如下。

T-273°	C ₁	C ₂	E 計算值	E 實測值
30°	$\frac{1}{9}$	1	0.0289	0.0286
0°	„	1	0.0261	0.0258
30°	„	$\frac{1}{3}$	0.0143	0.0143
0°	„	1	0.0128	0.0129

(1) Richards & Lewis: Z. phys. Chem., 28 (1893), 1.

即理論與實驗，甚相一致。若用一價元素如銀之類，則上式之分母 2 可改爲 1。一般以原子價 n 代 2 即可。

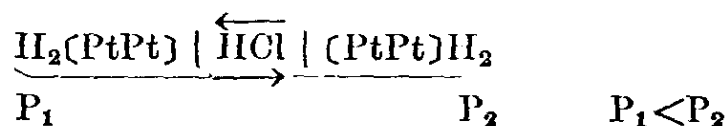
上記之計算中，含有次之假定。

第一 汞齊中鋅之分子量，與 Zn 相當是也。若爲 Zn_2 則電動勢應爲上記之二分之一。然而計算與實驗一致者，蓋表示一原子爲一分子之假定爲正當。然則上之計算，同時可作爲汞齊中金屬分子量之測定方法者也。

第二 對於金屬之汞齊，可適用稀薄溶液之定律是也。然一般金屬之汞齊，若稍加濃厚，則種種之結晶分離，易於凝固。在此等複雜狀態之下，則前記之計算不能適用矣。

試觀 (II) 及 (III) 式，在常溫之下，支配電動勢之量者，僅兩極之濃度之比耳。與各濃度之絕對值，毫無關係。例如各濃度無論爲 1 與 0.1 或 0.01，皆應呈同一之電動勢。又二種汞齊之中間所有之溶液，只須含有汞齊中金屬之離子，而能爲可逆的作用，則無論用何種濃度之溶液，或無論含有何種陰離子者，與其電動勢，全無關係。此等推論，皆已由實驗證明。

以氣體爲電極而作用時，一般濃度得以變化。今試考慮次之電池。

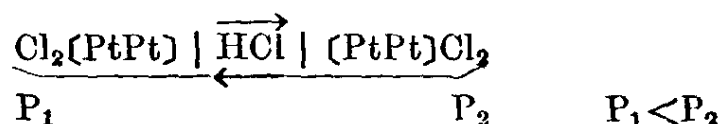


但 (PtPt) 者表示附着於白金上之白金，氫氣體吸著於其上而能爲可逆的作用者也，如是則此電池發生如箭頭所示方向之電流。今若自此方

向，通以電流則電壓高處，氫溶解，移向低壓之處，使兩極之壓或濃度，成爲平均。而其功則與因氣體膨脹而生之功同一。又氫之爲氣體也，其分子爲二價。故與前所述鋅之例同樣，可得次之結果。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

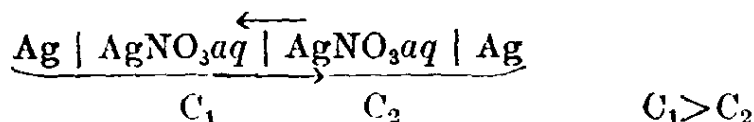
再考慮次之電池。



此電池因氯氣體濃度之不同而發生電動勢。然此際氯若溶解，則陰電自極移向液中，陽電則向反對之方向移行。然而欲陽電自電位之低點移向高處，則非由外施功不可，而陰電移行時，則向外施功。故上記電池所發生之電動勢即電位差之方向，與氫之例，適成反對。但其數值與前例相等，固甚明顯者也。

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

§ 257. 離子濃差電池 以同一電極與濃度不同之二液相接，如此構成者，亦屬一種濃差電池。但此際因液中離子之濃度之差而發生電動勢，向使此平均之方向作用。由此差別，故茲欲述之種類，皆名之曰離子濃差電池，而前次所述之各種曰電極濃差電池。茲取銀離子爲例。



此等電池，可取與第一百六十圖之極相似者二個，使其曲管浸入共通之

溶液中而聯絡之，即可製成。或取如第一百六十一圖之 H 字形之器，置石綿於其橫管中，不使二液混合者亦可。

今以硝酸銀液中銀離子之濃度，即以全濃度乘解離度者各為 C_1 與 C_2 。此電池發生電動勢如箭頭之方向，右側，即稀液之方面，銀溶解而銀離子增加。在其左側，則適相反對，銀沈積而銀離子減少。今以此電池之電動勢為 E ，則通以 $1F$ 之電時，所施之功，自為 FE 。而此功與由 $1F$ 而移動之離子之量自 C_1 而移向 C_2 時所行之功相等。今試考慮由 $1F$ 而動之離子之量，此必受離子之遷移率之影響，未必等於一當量。是與前項所述電極濃差電池少異其趣者也。

設於上記濃差電池之中，陽離子與陰離子之遷移率各為 $\frac{U_K}{U_A + U_K}$ 與 $\frac{U_A}{U_A + U_K}$ 。先考慮通以 $1F$ 時在右極銀離子之變化量。右極之金屬，溶解一當量，而同時銀離子之 $\frac{U_K}{U_A + U_K}$ 當量自左方之液，移動而去。即銀離子之增加量如次。

$$1 - \frac{U_K}{U_A + U_K} = \frac{U_A}{U_A + U_K}.$$

同時自左方之液移至右方液中之硝酸離子之量，顯為 $\frac{U_A}{U_A + U_K}$ 當量。即右方之液中所增加之兩離子之量如次。

$$\frac{U_A}{U_A + U_K} + \frac{U_A}{U_A + U_K} = \frac{2U_A}{U_A + U_K}.$$

其次，在左方之液中，有同量之離子，同時減少，固不待說明者也。此際各離子各為一價，故其一當量即為一克離子。然則以半透膜使前記

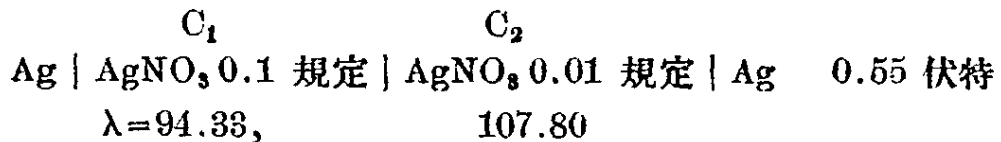
之量之離子自濃度 C_1 移至 C_2 時所要之功 (A), 可如次式。

$$A = \frac{2U_A}{U_A + U_K} RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

是與上述之 FE 相等, 故得次之結果。

$$E = \frac{2U_A}{U_A + U_K} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \dots\dots\dots (IV)$$

離子之原子價為 n 時, 上式之 F , 應乘以 n 。Nernst 氏在 18° 之下, 用 0.1 規定及 0.01 規定之硝酸銀液, 測定之結果, 其電動勢為 0.055 伏特。



此二液之當量傳導度 (λ), 各如上記之值。而其解離度因與 λ 比例, 故離子濃度之比, 如次值所示。

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{0.1}{0.01} \times \frac{94.33}{107.80} = 8.75$$

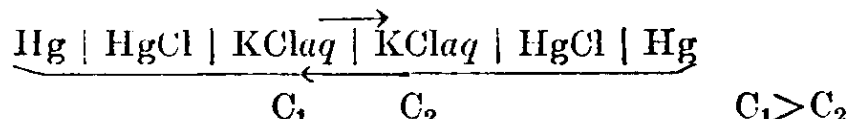
就硝酸銀測定之硝酸離子之遷移率, 為 0.528。故電動勢可由次式計算得之。

$$E = 2 \times 0.528 \times \frac{1.987}{23040} \times (273 + 18) \ln 8.75 = 0.0574 \text{ 伏特}$$

計算與實測, 可謂甚相一致。在此計算中, 亦含有重大之假定。即銀離子與硝酸離子自半透膜移動時, 其滲透壓服從稀薄溶液之定律是也。然如硝酸銀等之強電質, 稀釋律不能適用, 故此假定實誤。又在上記之計算中, 以解離度與 λ 相比例者, 因假定離子之速度不因濃度而變化故也。

此點亦與稀釋律之問題有關。然實算上，上記之二種誤差，其方向相反，可互相打消，故事實上此計算法居然與實驗之結果一致也。

再舉次之濃差電池為例。



此電池一如 § 254 中關於標準甘汞電極之說明，就氯素而言，為可逆的作用者也。電位差之方向，與陽離子為可逆的例如銀等，應相反對，此易明之理也。即若以左方為濃厚者，則電流依箭頭之方向而流。此外關於此電池電動勢之計算，則完全與硝酸銀之例同。與前不同之點，不過不可不取陽離子之遷移率而計算耳。

$$E = \frac{2U_K}{U_A + U_K} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots (V)$$

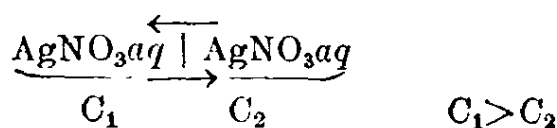
John 氏⁽¹⁾ 就此種之電池，曾行精密之測定。今舉其結果與計算值如次。C 為兩極氯化鉀之全濃度。溫度 18°C， U_K 之值為 0.497。

C	λ	E 實測值	E 計算值
0.05009	115.78}	0.02125	0.02198
0.02000	119.99}		
0.03003	118.29}	0.02561	0.02655
0.01000	122.42}		
0.01999	119.99}	0.01608	0.01676
0.01000	122.42}		
0.01000	122.42}	0.01595	0.01663
0.05005	124.34}		

(1) Z. phys Chem., 50 (1904), 129.

計算值較實測值稍大。但其差僅止於百分之四五。

§ 258. 液相電位差 若考慮如前所述之濃差電池之內部，則其電位差應存在於兩極與液之間及液與液之間。今單考慮濃度不同之二液間之電位差⁽¹⁾。以硝酸銀為例。



假定左液為正號，二液間之電位差為 e ，而 $1F$ 之電如箭頭之方向流通之。如此則向外施 eF 之功。同時移至左方之銀離子之量 (M_K)，及將此由半透膜移動時向外所施之功 (A_K)，應如次。

$$M_K = \frac{U_K}{U_A + U_K}; \quad A_K = -\frac{U_K}{U_A + U_K} RT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

同時移至右方之硝酸離子之量 (M_A) 及將此移動時向外所施之功 (A_A) 亦應如次。

$$M_A = \frac{U_A}{U_A + U_K}; \quad A_A = +\frac{U_A}{U_A + U_K} RT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

故全體之功 (A) 為上二式之代數的和。

$$A = \frac{U_A - U_K}{U_A + U_K} RT \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

今以左側為高電位，其電位差為 e ，則因 A 等於 eF ，故得次之關係。

$$e = \frac{U_A - U_K}{U_A + U_K} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \dots\dots\dots (VI)$$

此即以左液為正號之二液間之電位差也，若離子價為 n 時，則上式之

(1) Nernst & Pauli: Wied. Ann. d. Phys., 45 (1892), 583.

F 代以 nF 即可矣。由此結果，可知以下各事。若陰離子與陽離子同其速度，則 $U_A - U_K = 0$ ，二液之間，不發生電位差。如氯化鉀者殆近之。若陰離子運動之速度較陽離子為大時， e 為正號。即左方濃厚之液在高電位之狀態。反之若陰離子較遲時，稀薄之液，反在高電位。此關係與在 § 214 所述關於電解質擴散之結果相一致。即如上例，硝酸銀之二液相接觸時，一般由離子之濃厚處向稀薄處擴散。若銀離子行動速而先登，則稀薄溶液帶有若干之陽電，為高電位。若硝酸離子行動迅速時，則稀薄液反帶有陰電。若兩極之離子速度相等時，則應毫無電位差之發生也。

一般二種不同溶液相接時，溶液中之各離子，各以不同之速度擴散，故其遲速之差，應發生若干之電位差。如此之電位差曰液相電位差 (Liquid Potential)。計算此值之一般數式⁽¹⁾，確有所知，然欲使之變為適於實驗之形式，則頗為困難。惟二三特別之例，頗易以此計算得之耳。如上所述，溶質同而濃度異之二液相接者，即其一例也。

考慮某一電池之電動勢時，常因液相電位差，難以明瞭測定之故，感解困難。消除困難之方法如次。設相接二溶液中含有速度相等之離子組成之電解質，他之電解質，較此其量甚少。如此則運搬電流者，概為多量存在之離子，故其速度幾乎相等，而液相電位差乃甚小。故在相

(1) Planck: Wied. Ann. d. Phys., 40 (1890), 561.

Negbaur. 同上, 44 (1891), 737.

Henderson: Z. phys. Chem, 59 (1907), 108; 63 (1908), 325.

接之二液中，故意加入由速度相同之離子所組成之電解質如硝酸鉀之類，則液相電位差殆可無視，而得測定電動勢矣。又相接二液中，過量存在之電解質，若濃度相同時，其間離子之運搬，不需功。即離子之速度雖不相等，亦不發生電位差。是故單加入同濃度之同電解質於相接之二液中，亦為減少液相電位差之一法。

其次考慮濃差電池之全電動勢，即各極面之電位差與液相電位差之和中，液相電位差，究占若何之部分。今比較全電動勢 E 及液相電位差 e 之值於下而求其差。若以硝酸銀為例則如次。

$$E = \frac{2U_A}{U_A + U_K} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

$$e = \frac{U_A - U_K}{U_A + U_K} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

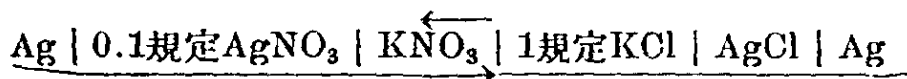
$$\therefore E - e = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

此式與(II)式同形。即若減去液相電位差時，離子濃差電池之電動勢，亦與最後所述極之濃差電池同形。其符號之附加法，自應有充分之注意。今先就左方濃度大者而言。若陽離子為可逆者，則在離子濃差電池，左極為(+)，在極濃差電池，左極為(-)。其次若陰離子為可逆者時，在離子濃差電池，左極為(-)，在極濃差電池，左極為(+)。今就 0.1 規定及 0.01 規定液之硝酸銀濃差電池，在 18°C 時算出其實際液相電位差之值，則如次。

$$e = \frac{U_A - U_K}{U_A + U_K} \frac{RT}{F} \ln 8.75 = 0.0034 \text{ 伏特}$$

較之全電動勢 0.0574 伏特，不過僅少之補正耳。一般液相電位差，普通不過千分之數伏特。但液若為酸或鹼時，則因兩離子之速度懸殊，液相電位差亦甚大。以後敘述種種電池之電動勢時，以適當之方法，使液相電位差，成為可以無視之物，而(II)式之形式計算。

§ 259. 濃差電池式之應用 濃差電池之理論，可應用於種種方面。茲首述用以測定溶解度之方法。今考慮如次之電池。



此電池之右極乃以氯化銀包圍銀而投入氯化鉀之溶液者也。其中含有與溶解之氯化銀相當之銀離子。即就銀離子而言，此可謂濃差電池也。中間之硝酸鉀，乃為防止氯化物與硝酸銀相接時沈澱發生之用，且為減少液相電位差計，故插入之。上之電池之左側銀離子之濃度若為 C_1 ，而右側之銀離子之濃度若為 C_2 ，無視其液相電位差而求其電動勢，則得下之結果。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

在近似之計算中，左側硝酸銀之溶液，即作為完全解離者看時，於其對數，無若何顯著之影響。

$$C_1 = 0.1$$

其次氯化銀對於純水之溶解度若為 S ，則其溶度積為 S^2 。故得次之關

係。

$$\{Ag^+\}\{Cl^-\} = S^2$$

然 Cl^- 之濃度為 1, 銀離子之濃度為 C_2 。又 S 之值, 在 25° 為 1.1×10^{-5} 。

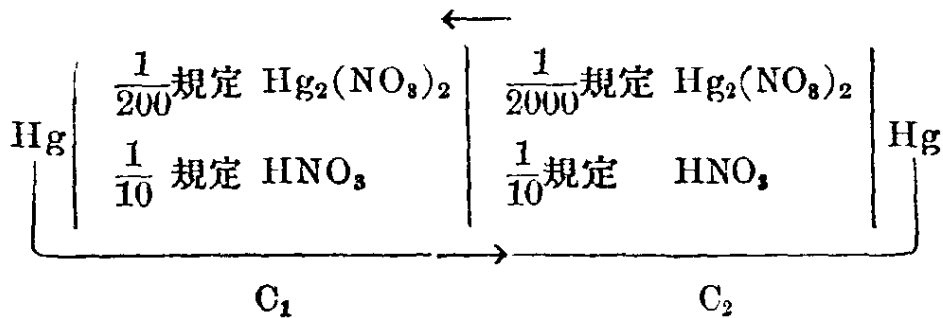
$$\therefore 1 \times C_2 = S^2 = 1.21 \times 10^{-10}$$

故 E 在 $25^\circ C$ 時如次式:

$$E = \frac{R(273+25)}{F} \ln \frac{1}{1.21 \times 10^{-9}} = 0.52 \text{ 伏特}$$

而在 $25^\circ C$ 時實測(1)之結果, 為 0.51 伏特, 在理論甚相一致。上例溶解度已由電導度之測定而知悉, 又代入其數值而計算。若此值未知時, 可由電動勢之測定而算出其溶解度也。

次舉由濃差電池之電動勢決定離子之分子量之例。茲有水銀第一鹽之濃差電池於此,



兩液中加入過量之同濃度之硝酸者, 乃為減少液相電位差計也。在此電池中, 硝酸亞汞之離子若為 Hg^+ 之形, 則一克分子由 $1F$ 而移動。故得次之結果。

(1) Goodwin: Z. phys. Chem., 13 (1894), 641.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

若爲 Hg_2 之形狀，則一克分子由 $2F$ 而移動。其電動勢應如次式：

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2} .$$

欲解決此問題時，測定上之電池之電動勢，究與何式相當即可。因過剩硝酸銀之存在，硝酸亞汞之解離，究爲如何，不得而知，然既爲稀薄溶液，則近似的，皆可視爲完全解離者。即 $\frac{C_1}{C_2} = 10$ 。此值單爲兩濃度之比，故實際離子之形狀，若兩液相同，則無論其爲 Hg^+ 或爲 Hg^{2+} ，其值皆同。於是以後式計算之，在 $18^\circ C$ 時，爲 0.0289 伏特。而實測⁽¹⁾之結果，則爲 0.029 伏特。故可知第一水銀離子，非爲 Hg^+ 而 Hg_2^{2+} 矣。

第三十章 要領

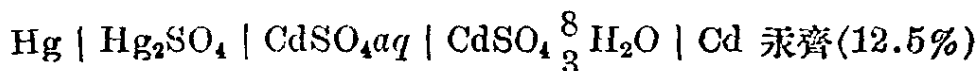
記載電池時，列記極及溶液之符號，且其左極之電位較右極爲高時，其電動勢即作爲正號。一電化學系由外力而遭電解之時，與爲電池作用時，液內電流之方向，適成反對。然電流常自高電位向低電位流動，並無撞着。

電極有陽離子爲可逆者與陰離子爲可逆者。氫極，甘汞極爲各種之適例，可作標準電極用。

所謂電池在電化學的平衡狀態者，乃由外適與其電動勢相補償之狀態是也。僅此際得爲可逆的作用。關於相律之適用，亦須注意。在相律上爲不變系時，在電池則爲一變系。此等電池，適於標準電池。其最

(1) Ogg: Z. phys. Chem., 27 (1898), 285.

便利者如次。



$$E_{20}^\circ = 1.0183 \text{ 伏特}$$

電池為可逆的作用時，其電流得以無視。此際發生一克當量之反應所。必要之電之功 A_e 如下。

$$A_e = 96500 E \text{ 焦耳} = 23064 E \text{ 卡} \quad \S 255. (I)$$

即此與電動勢 E 成比例。而此功乃表示此反應之化合力者，故甚為重要。電動勢之測定，可依補償法，與標準電池相比較而測定之。

陽離子為可逆的之極濃差電池，例如金屬之汞齊時，其電動勢如次式所示。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{0.0001985}{n} T \log \frac{C_2}{C_1}. \quad \S 256. (II). (III).$$

C_1 為左極之濃度， C_2 表示右極之濃度， n 為極物質之原子價。陰離子為可逆的時，其符號相反。

兩極屬同一物質而液中之離子有濃差之電池，須考慮遷移率之影響。陽離子為可逆的時，其電動勢如下。

$$E = \frac{2U_A}{U_A + U_K} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}. \quad \S 257. (IV)$$

U_A 及 U_K 各表示陰離子及陽離子之速度， n 為離子之原子價， C_1 及 C_2 為左側及右側之濃度。

陰離子為可逆的時，其電動勢如下。

$$E = - \frac{2U_K}{U_A + U_K} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \S 257. (V)$$

綜合上記三式,其符號之關係如次。

(1) 陽離子爲可逆的時。

(a) 離子濃差電池。與濃度大之液相接之極爲陽極。

(b) 極濃差電池。濃度較大之極爲陰極。

(2) 陰離子爲可逆的時。

(a) 離子濃差電池。與濃度較大之液相接之極爲陰極。

(b) 極濃差電池。濃度較大之極爲陽極。

不同之二液相接觸時,發生擴散,因離子之速度各異,故生電位差。其值一般頗難計算。如離子濃差電池,溶質同而濃度異者,其液相電位差 e 如下。

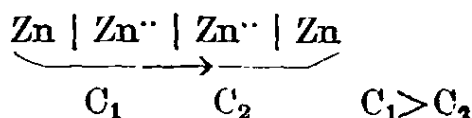
$$e = \frac{U_A - U_K}{U_A + U_K} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}. \quad \S 258. (VI)$$

取此值與 (IV) 或 (V) 式之代數的差,則與 (II) 式成同一之形。液相電位差,因加入由速度相等之兩離子組成之電解質或加入過量之同一電解質,能大行減少。故普通此電位差皆可由上法而省略,凡關於濃差電池,皆可採用 (II) 或 (III) 式。

濃差電池之理論,有種種之應用。算出難於溶解之鹽之溶解度或決定金屬離子之分子量等皆其例也。

第三十一章 電溶壓

§ 260. 金屬之電溶壓 今以鋅組成次之濃差電池，無視液相電位差而考慮之。



此電池之電動勢，蓋存在於極與液之間。而其值則如前章所述，受離子之濃度或滲透壓之支配。然而在各極各有幾何之電位差，則不得而知。若僅推測右極之電位差，則可進行如次。即左極之鋅離子之滲透壓，加以適當之變更，使鋅與鋅離子間之電位差消失。如此想像，則全電動勢即成右極之電位差矣。實際鋅較其所接觸之鋅離子之溶液，在低電位。上之濃差電池，苟無液相電位差，則與濃液相接之鋅極，在高電位，故離子之滲透壓愈增，極與鋅液間之電位差亦愈小。今想像此電位差終成於零之滲透壓，而以此為 P_{Zn} 。如此則上之電池之電動勢如次。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{\text{Zn}}}{p_{\text{Zn}}}$$

p_{Zn} 表示右方液中之鋅離子之滲透壓。如上所述，此值表示右極單獨之電位差。今書金屬於左側，則金屬與液之電位差，其符號相反。

$$E(\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}) = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Zn}}}{p_{\text{Zn}}}$$

Nernst 氏⁽¹⁾ (1889 年) 稱此 P 之量曰電溶壓 (Electrolytic

(1) Z. phys. Chem., 4 (1889), 129.

Solutional Tension)。若假定此量，則金屬與液間之電位差之說明可如次。鋅與溶液相接之時，有變為離子而入液中之傾向。而電溶壓者，乃測定此離子化之傾向之量也。今假使少量之鋅，變為少量之鋅離子，因其帶有陽電而入液中，故鋅應帶有陰電。如此，苟鋅成為負而液成為正，則此電位差必妨礙帶有陽電之鋅離子之入液。故能與電溶壓對抗之電位差生成時，乃達平衡狀態。其次考慮電溶壓甚小之金屬與其離子稍稍濃厚之溶液相接觸時之情形。此際離子之滲透壓，應較金屬之電溶壓為大，故離子有變為金屬之傾向。此時金屬成為正而液成為負。而由此發生之電動勢，必妨礙離子變為金屬而附着於金屬趨勢，且生與此平衡相當之電位差。銀及水銀等皆其例也。

電溶壓者，由如上之推測而得之假想的量也。實際上不能得與電溶壓相當之濃度之離子。且擴張稀薄溶液之定律至如此濃厚之濃度而以 $RT \ln \frac{p}{p_0}$ 計算其膨脹之功，在實際問題上，亦為不合理之事。故電溶壓之性質，如下之考察，最為正當。

一般濃差電池之電動勢，可表示如次。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln p_1 - \frac{RT}{nF} \ln p_2.$$

n 為離子之原子價， p_1, p_2 表示左側及右側之離子之滲透壓。此值若欲分為兩極而考慮，須先假設一兩極共通之某一常數。其結果如下。

$$E = \left(\frac{RT}{nF} \ln p_1 - k \right) - \left(\frac{RT}{nF} \ln p_2 - k \right).$$

此常數 k 在指定之金屬與指定之溫度之下，應有一定之數值者也。今

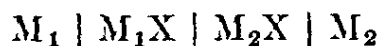
以此值等於次式中之 P ，即名曰電溶壓。

$$k = \frac{RT}{nF} \ln P.$$

即假定有液於此，能服從稀薄溶液之定律而做功，以至極與液之間成無電位差之狀態為止，則此液應有 P 之滲透壓。並非謂實際有此液也。約言之，電溶壓者，由濃差電池之理論之擴張而發生之一常數而已。

電溶壓由金屬之種類而異其值，此自不待論，即同一金屬。因溫度之不同，其值亦異。又金屬成爲汞齊時，金屬之濃度變更，則其電溶壓亦應變動。汞齊稀薄之時，則如極濃差電池中所述，成簡單之關係。又以金屬飽和水銀，假定使純金屬與飽和汞齊達平衡之狀態。此際兩者之電溶壓，自非相等不可。何則，蓋其蒸氣壓相同，故自一方移金屬至他方，毫不費功故也。故以兩者爲兩極，不作電的功。即全無電位差，此等之汞齊，其爲電極，與純金屬，完全爲同一之作用。然汞齊中之溶解度，因溫度而異，故溫度上昇，金屬盡行溶解，成爲不飽和之汞齊時，自應顯示與金屬不同之電動勢。

§ 261. 丹聶爾型電池 一般以二金屬及其鹽類組成之電池如次所示者曰丹聶爾型電池。



M_1 及 M_2 表示不同之金屬， X 爲某酸根。兩極爲銅及鋅時，即丹聶爾電池，爲此類電池中之代表的者也。今設以金屬 M_1 ， M_2 之原子價爲 n_1 ， n_2 ，則上之電池之全電動勢 (E)，顯然如次。

$$E = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{p_1}{P_1} - \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{p_2}{P_2} \dots \dots \dots (I)$$

p_1, p_2 各表示 M_1, M_2 之陽離子之滲透壓, P_1, P_2 表示各金屬之電溶壓。又 E 之符號, 因左極為 (+), 故作為正號。而液相電位差, 則無視之。

丹聶爾電池中, 全極之原子價相等, 故此際應作次之形式。

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{p_1}{P_1} - \ln \frac{p_2}{P_2} \right) = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{p_1}{p_2} - \ln \frac{P_1}{P_2} \right).$$

其次滲透壓在常溫之下, 與濃度成比例, 故如以各陽離子之濃度為 C_1, C_2 , 則上式得改書如次。

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{C_1}{C_2} - \ln \frac{P_1}{P_2} \right) \dots \dots \dots (II)$$

若組成電池時, 各離子之濃度, 取其相同者為溶液, 則括弧內之前項成為零, 可得次之結果。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

此際若 $P_2 > P_1$, 則 E 為正號。即左極為陽極, 以銅為左極, 鋅為右極時, 即其例也。換言之, 含有同價同濃度之離子之溶液所組成之丹聶爾型之電池, 成為陽極之金屬, 乃電溶壓之小者也。

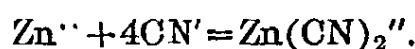
(II) 式中各離子濃度之比, 苟非甚大, 則全電動勢之符號, 大體為第二項所支配。而以銅為左極鋅為右極之電池中, 在 $P_2 > P_1$ 時, 若 $C_1 > C_2$, 則電動勢之數值, 較之離子濃度相同時為大。即銅離子之濃度愈

增，鋅離子之濃度愈小，丹聶爾之電動勢愈增。實際上丹聶爾電池之銅極，其近傍常用飽和硫酸銅之液，鋅極之周圍，最初注入稀硫酸，使含僅少之溶解鋅離子而已，如此則使用後銅沈積而成爲稀薄，鋅溶解而變爲濃厚，故電動勢漸漸減少。是由上記之理論而明瞭者也。

上例中若 $C_1 < C_2$ ，則全電動勢較離子濃度相等時爲小。而在次之條件之下， E 之值應等於零，是至明顯者也。

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

若 $\frac{C_1}{C_2}$ 之比，較與此相當者爲更小時，則全電動勢之符號，應行變更。丹聶爾電池之兩極之液內加入氰化鉀時，卽其例也。此際銅液中發生 $\text{Cu}(\text{CN})_2'$ 之錯離子， Cu^{++} 之濃度因之激減。鋅液中亦發生錯離子，然在次之反應平衡中所餘之鋅離子，尙比較不少。



卽因氰化鉀之存在，銅離子鋅離子之濃度雖減少，然 $\frac{\{\text{Cu}^{++}\}}{\{\text{Zn}^{++}\}}$ 之減少更甚。故電動勢漸次減少，遂至銅成陰極而鋅成陽極。

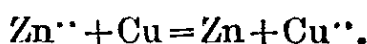
兩極之原子價不同時，關係稍形複雜。前記 (I) 式將成次之形式。

$$E = \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{p_1^{\frac{1}{n_1}}}{p_2^{\frac{1}{n_2}}} - \ln \frac{P_1^{\frac{1}{n_1}}}{P_2^{\frac{1}{n_2}}} \right\}$$

此際 $p_1^{\frac{1}{n_1}}$ 與 $p_2^{\frac{1}{n_2}}$ 相等時，第一項等於零。此時電溶壓單獨支配全電動勢，依 $P_1^{\frac{1}{n_1}}$ 較 $P_2^{\frac{1}{n_2}}$ 爲大或爲小，左極成負號或成正號。縱 P_1 有等

於 P_2 之時，然第二項成 $P_1 \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right)$ 之自然對數，一般不等於零。即原子價不同之金屬，縱令電溶壓相等，亦將發生電位差。離子之滲透壓顯然亦有同樣之關係。

以相反之電流通丹聶爾電池時，所發生之化學反應如次。



此反應之平衡常數可指定如次。

$$K = \frac{\{\text{Cu}^{++}\}}{\{\text{Zn}^{++}\}}.$$

設以有與此平衡相當之濃度之溶液構成電池，則其化合力為零。故其電動勢亦非等於零不可。然則依(II)式，次式得以成立，此甚明也。

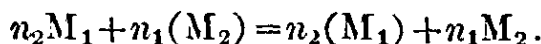
$$\frac{\{\text{Cu}^{++}\}}{\{\text{Zn}^{++}\}} = \frac{P_{\text{Cu}}}{P_{\text{Zn}}} = K.$$

故一般此種電池之電動勢，得如次表示之。

$$E = \frac{RT}{nF} \left\{ \ln \frac{p_1}{p_2} - \ln K \right\}.$$

K 為左極向溶解右極向沈澱方向時之平衡常數。即以右極為生成系之一部而計算之平衡常數也。且此為分子數無變化之反應，故即以濃度計算平衡常數，亦屬同一也。

兩極之原子價不同時之關係，亦易得知。今就與此項之始所記(I)式相當之電池，以右極為生成系，而表明其反應，則如次。



(M_1) , (M_2) 各為液中之 M_1 離子及 M_2 離子。今以其滲透壓各為 p_A ,

p_B , 則以壓表示之平衡常數 K_p 應如次。

$$K_p = \frac{p_A^{n_2}}{p_B^{n_1}}$$

$$\therefore \frac{1}{n_1 n_2} \ln K_p = \ln \frac{p_A^{\frac{1}{n_1}}}{p_B^{\frac{1}{n_2}}}$$

p_A, p_B 既為平衡狀態時之滲透壓, 則應與電池之電動勢為零時之滲透壓相當。故容易得次之關係。

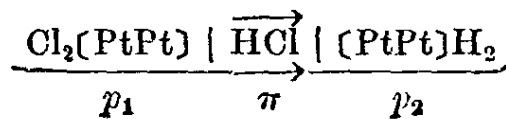
$$\frac{p_B^{\frac{1}{n_2}}}{p_A^{\frac{1}{n_1}}} = \frac{P_2^{\frac{1}{n_2}}}{P_1^{\frac{1}{n_1}}}$$

即電動勢之一般式, 可得次之結果。

$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{p_1^{\frac{1}{n_1}}}{p_2^{\frac{1}{n_2}}} - \frac{1}{n_1 n_2} \ln K_p \right\} \\ &= \frac{RT}{n_1 n_2 F} \left\{ \ln \frac{p_1^{n_2}}{p_2^{n_1}} - \ln K_p \right\} \dots\dots\dots (III) \end{aligned}$$

此式中之 p_1, p_2 為任意之電池中之滲透壓。此一般式, 其分子數因反應而變化, 故不得即以濃度表示之平衡常數代 K_p 。

§ 262. 氣體電池 氣體作為電極而能為可逆的作用之例, 屢舉於前矣。今以次之電池為以二種氣體為電極而作用之例。



假定氣相之氣，氫及氯化氫各有 p_1, p_2, π 之壓，而液中之 H^+ 及 Cl^- 之滲透壓，自應相等，以其值為 p_4 。

先獨考慮氫。氫氣體之為電極，與二價之金屬，有同一之作用，故對於此可想像一電溶壓 (P_H)。惟此際離子為一價，此須注意者也。今設有液於此，與 p_2 氣壓之氫不發生電位差時，則其中之氫離子之滲透壓，即 p_2 氣壓之氫之電溶壓也。若考慮溶液內溶解之氫與氫離子之平衡狀態，則如次。

$$K = \frac{\{H_2\}}{\{H^+\}^2}$$

液中之氫濃度與氣相中之濃度比例。其濃度在常溫之下，與分壓及滲透壓成比例，故一般氣相中之分壓，乃與此平衡之氫離子之滲透壓之二乘相比例。此氫離子之滲透壓，即氫之電溶壓也。故得次之關係。

$$P_H^2 = k_2 p_2$$

$k_2 p_2$ 表示一氣壓之氫之電溶壓之二乘。氫極之電位差 e_2 ，在 $\{H^+ | H_2\}$ 之意義下，應成次之數值。

$$e_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_4} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_2 p_2}{p_4^2}$$

次乃考慮氯極。此極之電位差之計算與氫極完全同一。不過其符號適成反對耳。即氯之分壓 p_1 與其電溶壓 P_{Cl} 之間，有次之關係。

$$P_{Cl}^2 = k_1 p_1$$

k_1 為另一常數。氯極之電位差 e_1 在 $\{Cl_2 | Cl^-\}$ 之意義之下，可表示如次：

$$e_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl}}{p_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_1 p_1}{p_1^2}.$$

如此得到之兩極電位差相加，則得此電池之電動勢 E 。

$$E = e_1 + e_2 = \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{k_1 p_1}{p_1^2} + \ln \frac{k_2 p_2}{p_1^2} \right).$$

今如以氫極與氯極在常壓之下皆為各氣體之飽和物，如是則各氣體之分壓，為自外氣壓 P 減去水蒸氣之分壓 p_w 及氯化氫之分壓 π 之值。

$$p_1 = p_2 = P - p_w - \pi = p_0 - \pi.$$

p_w 由鹽酸之濃度而變化之度甚小，故可作為不變之值，以 $P - p_w$ 為 p_0 。

如此則全電動勢成次之形式。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{k_1 k_2} (p_0 - \pi)}{p_1^2} = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{p_0 - \pi}{p_1^2} + \ln \sqrt{k_1 k_2} \right)$$

其次氯化氫氣體之分壓 π ，與液中未解離之氯化氫之滲透壓相比例，而後者又與 p_1^2 相比例。故得次之關係。

$$\pi = k_3 p_1^2.$$

$$\therefore E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_0 - \pi}{\pi} + \frac{RT}{2F} \ln (k_1 k_2 k_3^2).$$

此式之第二項中之常數，有如次之意味。

$$P_H^2 = k_2 p_2, \quad P_{Cl}^2 = k_1 p_1, \quad k_3 p_1^2 = \pi.$$

設此電池在化學的平衡狀態，其電動勢為零。如是則離子之滲透壓等於電溶壓，故得次之關係。

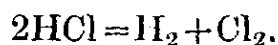
$$P_{H_2} = P_{Cl_2} = p_t.$$

故使上三式中之前二式相乘而以第三式之二乘除之，成次之結果。

$$\frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{Cl_2}^2}{k_3^2 p_t^4} = \frac{1}{k_3^2} = \frac{k_1 k_2 p_1 p_2}{\pi^2}.$$

$$\therefore \frac{p_1 p_2}{\pi^2} = \frac{1}{k_1 k_2 k_3^2}.$$

此式之左側，爲次之氣體反應之壓平衡常數。



今如與此電池之電動勢相反，通以 $2F$ 之電，則發生各一克分子之氫與氯而減少二克分子之氯化氫氣體。即上之常數，乃對於電池施功時所起之反應之壓平衡常數 K_p 是也。代入此值，可得次之結果。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_0 - \pi}{\pi} - \frac{RT}{2F} \ln K_p \dots\dots\dots (IV)$$

今就種種濃度之氯化氫溶液，測定以氯及氫爲極之電池之電動勢，同時如測定氯化氫之分壓 π ，則在常溫時各電動勢之差，可單由第一項而計算。次舉 Dolezalek 氏⁽¹⁾在 $30^\circ C$ 所測定及計算之例。

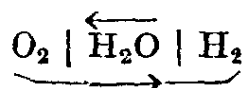
鹽酸規定	π 水銀 MM.	E 實測伏特	E 計算伏特
5.00	0.245	1.189	1.180
5.50	0.37	1.185	1.170
6.00	0.52	1.160	1.160
6.50	0.71	1.145	1.153

(1) Z, phys Chem, 26 (1898), 321.

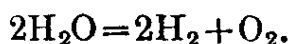
11.00	112.00	1.008	1.015
11.50	170.00	1.001	1.003
(11.62)	(189.00)	(1.000)	(1.000)
12.00	277.00	0.989	0.985
12.25	337.00	0.974	0.976

所謂計算值者，乃以 11.62 規定之鹽酸之電池為基礎而計算者也。由上表觀之，可知實測與計算善相一致矣。

其他之氣體電池，亦可以同法計算。例如氫與氧之電池，可得如次。



此際若反對通以 $4F$ 之電，則發生與此式相當之變化。



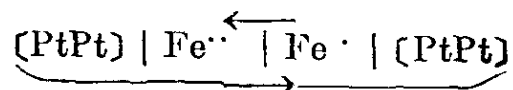
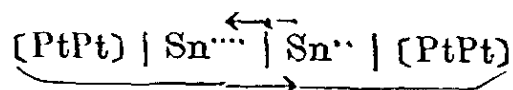
若以氫及氧之分壓各為 p ，在某溫度時水蒸氣之壓為 π ，則其電動勢如下。

$$E = \frac{RT}{4F} \left\{ \ln \frac{p^2}{\pi} - \ln K_p \right\}.$$

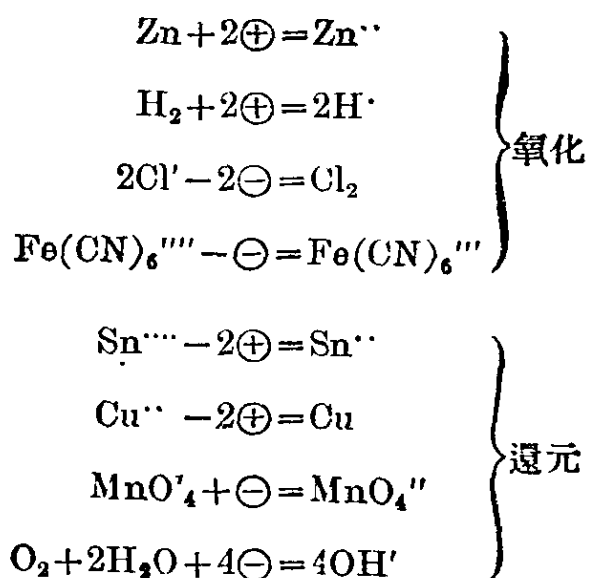
K_p 為以氫及氧為生成系時之壓平衡常數。其他之例，亦可推知矣。

§ 263. 氧化及還元 電池之兩極所發生之變化，大抵皆屬於所謂氧化還元之種類者也。例如在丹聶爾電池中，鋅之溶解，乃由一金屬而變為化合物，即所謂氧化也。銅之沈積，則與此相反，為被還元之變化。又如氫及氧之電池，氫之溶解，乃與氧化合而為水，氧化也。氧之溶解，亦與氫化合而被還元者也。此外亞錫與錫，亞鐵與鐵等之鹽相混合，以

白金爲電極，則可組成如次之電池。



在此等電池中，在右極低價金屬鹽氧化爲高價金屬鹽，在左極則高價金屬鹽還元爲低價金屬鹽。一般以電池作用之陽極處，發生還元，於陰極處發生氧化。自外被電解之際，於陽極起氧化而於陰極處發生還元。由此等關係觀之，氧化及還元之反應，可一概表示之如次。氧化作用者，與某化學增以陽電荷或取去其陰電荷之謂也。即失去電子之意。而還元者，與某化學增以陰電荷或取去其陽電荷，即獲得電子之謂也。以上之意，可由次例而明。



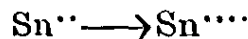
在如此意味之下，一切電池皆可謂由氧化還元之變化而成立者也。然普

通除金屬及氣體直接為電極而作用外，單狹義的稱在溶液內發生電荷之移動者曰氧化及還元之電池。

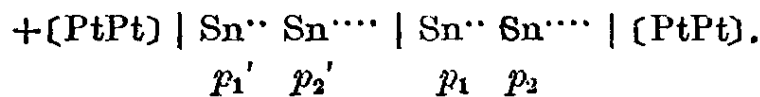
氧化及還元之電池之理論，與金屬及氣體之例，並無大差。如某種濃度之汞齊或氣體與其離子相接而表示其電溶壓，屬於一氧化階級之離子對於另一氧化階級之離子亦呈一種電溶壓。例如亞錫離子 Sn^{2+} ，有 p_1 之滲透壓而存在，而與此保持化學平衡之錫離子 Sn^{4+} 之滲透壓為 p_2 。若現在 Sn^{4+} 之滲透壓較 p_2 為小時， Sn^{2+} 獲得陽電氣而變為 Sn^{4+} ，較 p_2 為大時，則生相反之變化。此平衡滲透壓與金屬及其離子在平衡時之滲透壓相同。換言之， p_1 之 Sn^{2+} 離子，對於 Sn^{4+} 之電溶壓為 p_2 。 p_1 若起變化，則 p_2 亦與之比例而變化。故得次之關係。

$$\frac{p_2}{p_1} = K_p.$$

此處所得之常數，其為與次式相當之滲透壓平衡常數，蓋甚明也。



今試想像次之電池。



設在此電池之右測液中， Sn^{2+} Sn^{4+} 互在平衡之狀態，而各有 $p_1 p_2$ 之滲透壓。如此則右極因液中之反應，並不帶電故無電位差。又 $\frac{p_2}{p_1}$ 等於 K_p ，亦已明顯。其次左側之液中，設 Sn^{2+} Sn^{4+} 各有 p_1' p_2' 之滲透壓。今以此電池之左極為正號而有 E 之電動勢，若反對以 $2F$ 之電通

之，則一克離子之 Sn^{++} 將自左側移至右側，而一克離子之 Sn^{+++} 自右側移至左側。此電之功與同一之變化以滲透壓所爲之功相等，故得次之關係。但計算時無視液相電位差。

$$E = \frac{RT}{2F} \left\{ \ln \frac{p_2'}{p_1'} - \ln \frac{p_2}{p_1} \right\} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1 p_2'}{p_2 p_1'}$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_2'}{p_1'} = \frac{RT}{2F} \left\{ \ln \frac{p_2'}{p_1'} - \ln K_p \right\}$$

此電動勢即等於左側單獨之電位差。又若以濃度代滲透壓，則如次式。但 K 爲自極向液通以電流時所發生之反應之濃度平衡常數。

$$+[\text{PtPt}] | \text{Sn}^{++} \text{Sn}^{+++}; \quad E = \frac{RT}{2F} \left\{ \ln \frac{\{\text{Sn}^{+++}\}}{\{\text{Sn}^{++}\}} - \ln K \right\}$$

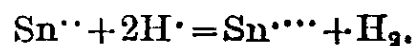
其他之例，亦極易依樣計算之。即關於一般與次之化學式相當之氧化還元反應，以極爲正號之電位差應如次式。



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{1}{K} \frac{\{C\}^{m'} \{D\}^{m''}}{\{A\}^{m_1} \{B\}^{m_2}} \right\} \dots \dots \dots (V)$$

n 爲上記化學式中所發生之電荷之移動數。以 C 與 D 爲生成系， K 爲其濃度平衡常數。爲以滲透壓代濃度，則其平衡常數應爲 K_p 也。

氧化還元之電池，又可作氫或氧之濃差電池看。例如第一錫鹽與水中之氫離子之間，成立次之平衡。



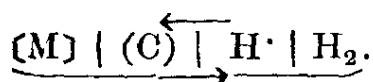
在此平衡中 Sn^{++} 與 Sn^{+++} 之濃度苟有一定，則 H_2 與 H^+ 之平衡，亦

可一定。即在電極發生某濃度之氫，則應生一定之電位差。與氧之平衡，亦可依樣考慮。然實際氫不必定有電極所表示之濃度。不過為理論上便宜計，假定其如是耳。由此想像而計算之結果，自與上記之式同一。

如上所述 Sn^{2+} 與 Sn^{4+} 之例，其氧化還元之電動勢，單由兩離子之濃度或其滲透壓而定。故苟不影響其兩離子之濃度，則無論何種物質，存在於液中，電動勢應不受影響。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之電動勢亦與此同理。此結果已由實驗證明。

§ 264. 標準電位差 以上所述之電動勢，皆就由兩極而成之電池而言，且由此而推測一極單獨之電位差矣。然實際欲測定某金屬與某溶液之單獨電位差，如後項所述，有種種之困難。然而液相電位差，加以無視時，一電池之電動勢，為兩極之電位差之代數和。故若以某極為標準，假定其電位差為零，則其他之電極，皆可與此聯合，而測定其電位差，此便宜之法也。如此就各極測定而得之數值，雖與其極之絕對電位差異，然此差皆為共同之常數也。故聯合其二而為電池時，此常數互相打消，其全電動勢，可得正確之數值。對於實際之目的，此法已極充分。

如此測定用之標準電極，普通皆用氫標準極或甘汞標準極。而今日多數之學者，皆一致以一規定之氫電極為零。此氫標準極若與 $(M) | (C)$ 之極，聯合如次，其所測之電動勢以 ε_x 表示之。



即其極對於氫極在高電位時，以為正號，在低電位時，則以為負號。甘

視爲正確。但以斜體字表示之值，則不正確。

陽離子電極

Li/Li [•]	-3.0	Co/Co ^{••}	-0.29
K/K [•]	-2.92	Ni/Ni ^{••}	-0.22
Na/Na [•]	-2.71	Pb/Pb ^{••}	-0.12
Mg/Mg ^{••}	-1.55	Sn/Sn ^{••}	-0.10
Zn/Zn ^{••}	-0.76	H ₂ /2H [•]	±0.00
Cr/Cr ^{•••}	-0.53	Cu/Cu ^{••}	+0.34
Fe/Fe ^{••}	-0.43	Ag/Ag [•]	+0.80
Cd/Cd ^{••}	-0.40	Hg/Hg [•]	+0.86
Tl/Tl [•]	-0.33	Au/Au [•]	+1.5

陰離子電極

Pt (S)/S ^{••}	-0.55
Pt O ₂ +2H ₂ O/4OH [•]	+0.41
Pt (I)/2I [•]	+0.54
Pt (Br ₂)/2Br [•]	+1.08
Pt Cl ₂ /2Cl [•]	+1.36
Pt F ₂ /2F [•]	+1.9

離子氧化電極

Pt Cu [•] /Cu ^{••}	+0.17
Pt Fe(CN) ₆ ^{••••} /Fe(CN) ₆ ^{•••}	+0.40
Pt Fe ^{••} /Fe [•]	+0.75
Pt Hg ₂ ^{••} /2Hg ^{••}	+0.92
Pt Tl [•] /Tl ^{•••}	+1.24
Pt Pb ^{••} /Pb ^{•••}	+1.8

雜氧化電極

Pt H ₂ +2OH [•] /2H ₂ O	-0.82
Pt NO+2H ₂ O/NO ₃ [•]	+4H [•] +0.95

Pt	2H ₂ O/O ₂	+4H·	+1.23
Pt	Cr ^{··} +4H ₂ O/HCrO ₄	+7H·	+1.3
Pt	Mn ^{··} +2H ₂ O/MnO ₂	+4H·	+1.35
Pt	Pb·+2H ₂ O/PbO ₂	+4H·	+1.44
Pt	MnO ₂ +2H ₂ O/MnO ₄ '	+4H·	+1.63

上表中任意二值之代數的差 ($\epsilon_1 - \epsilon_2$), 卽以此爲兩極之電池之電動勢。不過其液相電位差概行無視耳。若 ($\epsilon_1 - \epsilon_2$) 爲正號時, 最初之極爲陽極, 若 ($\epsilon_1 - \epsilon_2$) 爲負號時, 則後者之極爲陽極。上表之值, 以一氣壓之氫與一規定之氫離子之電位差爲標準, 故 ϵ_x 之值, 卽表示生成此極之物質, 能否由一規定之強酸而遊離氫。卽若 ϵ_x 之負號之金屬, 例如鋅, 鐵等若與氫值相聯絡, 則成爲陰極, 蓋能溶解於酸而發生氫者也。反之, ϵ_x 之正號之金屬如金等, 則應由氫而沈澱矣。又如鹵素等, ϵ_x 之正號之非金屬, 同樣有能使氫變爲氫離子之性質者也。容易與此化合而生成酸。其他氧化還元之極, 亦可作同一之物看。不過在實際上, 對於與極相接而存在之離子濃度尙須留意耳。

又上記之值皆表示其應變化之方向, 實際, 其變化進行之緩速, 乃另一問題。例如錫有小負號之 ϵ_x , 然縱加之以酸, 其溶解亦甚遲緩。若加入少許之氯化白金, 則生短絡電池, 溶解始速。

一電池在作用時, 苟無容積之變化, 電之功, 卽全體之可逆的功也。其值已如屢次所述, 等於 nFE 。 n 爲變化中當量之數。今以由甲系變爲乙系之可逆的功爲 A_1 , 而由乙系變爲丙系之可逆的功爲 A_2 , 則甲系

變為丙系之可逆的功，等於二者之和。

$$A = A_1 + A_2.$$

一金屬能發生數種之氧化階級時，根據前理，應生次之關係。今以銅為例，其各氧化階級之間之標準電位差及可逆的功，表示如次。

變 化	電位差	功
$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{++}$	ϵ	$2F\epsilon$
$\text{Cu} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}_2^{++}$	ϵ_1	$F\epsilon_1$
$\frac{1}{2}\text{Cu}_2^{++} \longrightarrow \text{Cu}^{++}$	ϵ_2	$F\epsilon_2$

果若是，則顯有次之關係。

$$2F\epsilon = F\epsilon_1 + F\epsilon_2$$

$$\therefore \epsilon = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2).$$

$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{++}$ 之反應之電位差，一見之下，極似等於 $\text{Cu} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}_2^{++}$ 及 $\frac{1}{2}\text{Cu}_2^{++} \longrightarrow \text{Cu}^{++}$ 之兩反應之電位差之和。然事實如上所證明，決非如是。第一反應之電位差，為第二第三反應之電位差之平均。此事實自久已為實驗⁽¹⁾所證明。取去上表之符號，就銅而言，得次之結果。

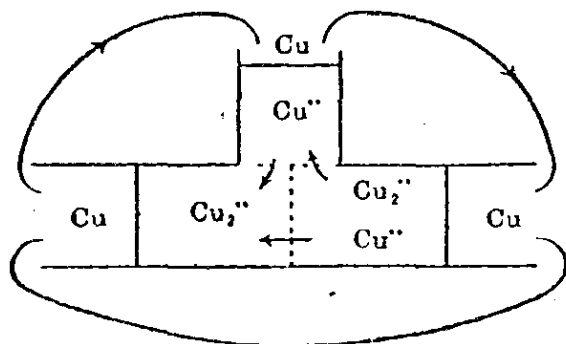
$$\epsilon = +0.34 \text{ 伏特} \quad \epsilon_2 = +0.17 \text{ 伏特}$$

$$\therefore \epsilon_1 = 2 \times 0.34 - 0.17 = +0.51 \text{ 伏特}$$

即第二極為最高電位，第一第三次之。第一百六十三圖表示三極同時聯絡成者之關係。

上所得之結果，更可使之一般化。今設甲乙丙之氧化階級於此，甲

(1) Luther & Wilson: Z. phys. Chem, 34 (1900), 488.



第 一 百 六 十 三 圖

與乙之原子價之差爲 n_1 ，而乙與丙之原子價之差爲 n_2 。其電位差各爲 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 。如此則甲與丙之原子價之差，顯爲 $n_1 + n_2$ 。若以此電位差爲 ε ，則與上例同，應得次之關係。

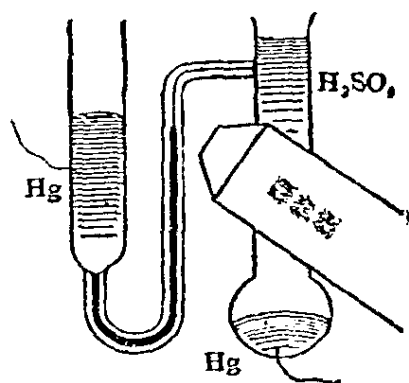
$$\varepsilon = \frac{1}{n_1 + n_2} (n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2).$$

即 ε 常在 ε_1 與 ε_2 之中間。

§ 265. 單極電位差 標準電位差者，單以某標準電極之電位爲零時與此相比較而定之數值也。然任何人皆欲進而求實際上某極與液之關係之電位差之絕對值，此自然之勢也。此等數值曰單極電位差(Single Potential Difference)。此問題之解決，有極大之困難。一般欲測定含有某溶液之系之電位差時，必須插入二個金屬或與此相當之電極。故全體之電位差，常由兩極之電位差之代數的和表示之。故若非得一確無電位差之電極，則不能得知與此相對之單一極之電位差也。

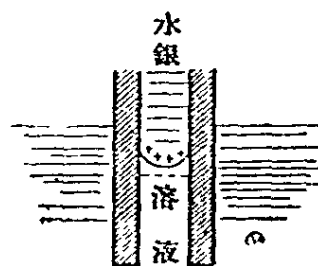
電位差爲零之電極，以水銀爲極，可得一與此相近之物。此種研究，Lippmann 氏 Helmholtz 氏等皆嘗行之，但至今未得完全之解決。水銀與某種溶液相接時所呈之界面張力，因電位差而變化，能爲種種之運動，此周知之事實也。應用此現象而組成之毛細管靜電計 (Capillary Electrometer)，常使用於種種之實驗。第一百六十四圖，示其普通之型。

兩極由純粹清潔之水銀製成。以稀硫酸為電解質。若以電動勢由外向此裝置作用，則中央之毛細管之水銀面或昇或降。當其不動之時，即表示外界無電動勢。此器為於電測定時之示零器，甚為便利，在簡易之電動勢測定法中，常被採用。



第一百六十四圖

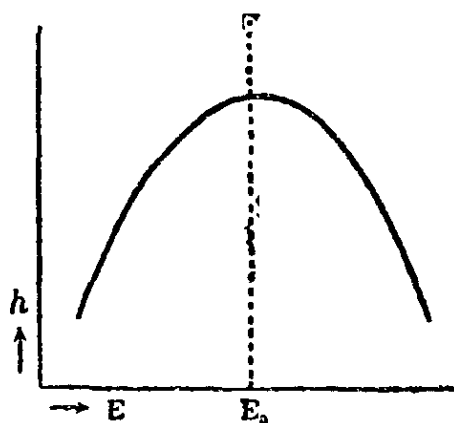
據 Helmholtz 之說，上述之現象，乃液面所生電荷之故云。第一百六十五圖示投水銀於毛細管中而插入於溶液中之狀。通常水銀為正號，故在其界面附近，發生陽電。此陽電互相反撥，有擴大界面之傾向。即發生與縮小界面之界面張力



第一百六十五圖

相反之力。今假定在如圖所示之位置，上部之水銀壓與界面張力適在平衡。此際如以電動勢由外作用之，使發生更多數有陽荷電之水銀，則界面張力減少，水銀應行下降。若電動勢作用時陽電荷減少，則界面張力增而水銀上昇矣。若在界面上，不發生陽電與陰電，正在中性之時，則界面張力為最大而水銀面乃達最高位。更進一步而帶陰電荷時，則因其反撥力之故，界面張力減少，水銀下降。即水銀面上昇至於最高位時，水銀與液之間，可認為無電位差者也。與在此境況之電極相聯絡之他之電極之絕對電位差，可由外作用之電動勢而知之。

上記之理論若果正確，則由外作用之電動勢 E 與水銀面之高度 h



第一百六十六圖

間之關係，應如第一百六十六圖所示之狀。即在 E_0 之電動勢時 h 達最高度。較此電動勢之增加或其減少，應生完全對稱的之影響也。然而據簡單之計算結果，此曲線為二次拋物線。然則根據實驗，不能得與理論形狀一致之曲線矣。據 Krüger 氏⁽¹⁾之研究，採

用一規定之硝酸鉀而加以適當之注意，則庶幾可得近乎理想的之形。其他之例，皆略失去對稱形狀之曲線。其原因雖有種種，要之水銀與溶液之界面間，各種離子之吸着呈複雜之影響所致云。故關於此點，若無充分之研究時，不能下正確之判斷也。

水銀之用於前述之目的者尚有滴下電極 (Dropping Electrode)。此為使水銀為細滴之狀而滴下液中，以之為電極者也。此際與液面相接而生之電荷，成為滴狀而不絕運去。若落下之速度充分時，應遂可達於無電位差之狀態。此等滴下電極之理論，亦甚複雜，議論尚未解決之點，實甚多也。

水銀界面張力之測定及使用滴下電極，以決定單極電位差，如前所述，有種種之困難。然 Ostwald 氏⁽²⁾首先採用此法而行種種之測定。據 Paschen 氏⁽³⁾等之測定，一規定甘汞電極之絕對電位差，在 18°C 時，

(1) Z. Elektrochem, 19 (1913), 617.

(2) Z. phys. Chem, 1 (1887), 583.

(3) Wied. Ann. d. Phys., 41 (1890), 42.

爲 +0.56 伏特。此值不能認爲十分正確，然可認爲近似的數值而採用之也。

前項所列之表，以氫電極爲零，一規定甘汞電極爲 +0.284 伏特。若甘汞電極之單極電位差爲 +0.56 伏特，則氫電極應爲 +0.276 伏特。故如以此值加入前表中之各值，則可近似的得知各種電極之單極電位差矣。

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_A + 0.276 \text{ 伏特}$$

苟知單極電位差 ε_0 ，則可算出各金屬之電溶壓矣。如以鋅爲例，則如次。

$$\varepsilon_0 = -0.76 + 0.276 = -0.484 \text{ 伏特。}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{Zn}}{P_{Zn}}$$

在標準電位差中，離子之濃度定於一。即 p_{Zn}'' 等於 RT 。今以 T 爲 291° ，以氣壓及升爲單位而計算之，則可得次之結果。

$$-0.484 = \frac{0.000198 \times 291}{2} \log \frac{0.0821 \times 291}{P_{Zn}}$$

$$\therefore P_{Zn} \doteq 10^{18} \text{ 氣壓。}$$

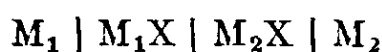
如此巨大之滲透壓，具體的實頗難想像。故如於此章之始所述，電溶壓者，不過由稀薄溶液之理論，假設的算出之一常數而已。

第三十一章 要領

假想某金屬與含有其離子之溶液達化學平衡而不發生電位差之狀

態，且假定達如此濃度之液，稀薄溶液之定律，尙能成立，則由此計算而得之離子之滲透壓，曰該金屬之電溶壓。某液中之離子滲透壓較電溶壓爲小時，金屬帶有陰電，較離子滲透壓爲大時，則金屬爲陽性。

設有由 n_1 價之金屬 M_1 及 n_2 價之金屬 M_2 與其鹽組成之丹聶爾型電池於此。



M_1 M_2 之電溶壓各爲 P_1 及 P_2 ，而各離子之滲透壓各爲 p_1 與 p_2 ，則上記電池之電動勢 E 如下。

$$E = \frac{RT}{n_1F} \ln \frac{p_1}{P_1} - \frac{RT}{n_2F} \ln \frac{p_2}{P_2}. \quad \S 261. (I)$$

若兩原子價相等時，則可代入濃度 C_1 及 C_2 如次。

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{C_1}{C_2} - \ln \frac{P_1}{P_2} \right). \quad \S 261. (II)$$

若 $\frac{C_1}{C_2} < \frac{P_1}{P_2}$ 時，則 E 之符號爲電溶壓所支配。

$P_1 > P_2$ 時，左極爲負。

$P_1 < P_2$ 時，左極爲正。

若 $\frac{C_1}{C_2} > \frac{P_1}{P_2}$ 時，則 E 之符號與前相反。丹聶爾電池中加入 KCN 者，卽其好例也。

由電溶壓與平衡常數之關係，(I) 式可改書如次。

$$E = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \left\{ \ln \frac{p_1^{n_2}}{p_2^{n_1}} - \ln K_p \right\}. \quad \S 262. (III)$$

K_p 者以電流自電池之電動勢相反之方向通之時，即以電流自左極之金屬向液流通時所起之反應以滲透壓表示之平衡常數也。

能發生陽離子之氣體如氫等，或能發生陰離子之氣體如氯及氧等，亦可依樣假想其電溶壓。但其值視氣體之分壓而變化。由此理論而計算，則氣體電池之電動勢，可歸之於其氣體反應之平衡。就氫與氯之電池而言，則可得次之結果。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_0 - \pi}{\pi} - \frac{RT}{2F} \ln K_p, \quad \S 262. (IV)$$

$p_0 - \pi$ 表示氫氣體及氯氣體之分壓， π 表示氯化氫氣體之分壓。 K_p 者，氯化氫氣體在此溫度時之解離常數，即電池電解時所起反應之平衡常數也。

以陽電荷與某一基或使之發生相當之變化，曰氧化，以陰電荷與某基或使之發生與此相當之變化曰還元。一般電池雖皆由氧化及還元組成者，然以液中有電荷之移動時，稱之為狹義的氧化還元電池云。此種電池之電動勢，亦得想像離子之電溶壓而計算之。

一電極之電位差，皆以氫規定極為標準而決定之，較此為高電位者為正號。而以氣體為一氣壓，離子一升中為一克離子時所得之數值為標準電位差，以 ${}_0\varepsilon_\lambda$ 表示之。又以甘汞規定電極及甘汞 0.1 規定電極為零而得之標準電位，各為 ${}_0\varepsilon_0$ 與 ${}_0\varepsilon'_0$ 。此等之間，有次之關係。

$${}_0\varepsilon_0 = \overset{\varepsilon}{{}_0\varepsilon_\lambda} - 0.284.$$

$${}_0\varepsilon'_0 = \overset{\varepsilon}{{}_0\varepsilon_\lambda} - 0.337.$$

電極之絕對電位差，頗難精密測定。與毛管水銀極或與滴水銀極聯絡時，可知其近似的之值。苟以 ϵ_0 為絕對電位差，則其值大約如次。

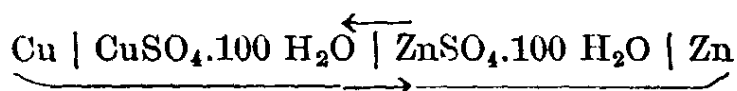
$$\epsilon_0 = \epsilon_A + 0.276 = \epsilon_B + 0.56.$$

苟知 ϵ_0 ，則可算出電溶壓。

有多數氧化級之離子，其間之自由能，可以代數的加法而計算之。電動勢則不然，因電荷之移動數不同故也。甲級丙級間之電位差，常介於甲乙間及乙丙間之電位差之中。

第三十二章 熱量與電動勢

§ 266. Gibbs-Helmholtz 之式 一個電池在作用時，所行之電的功與其時所起化學變化之發熱量之間之關係，實為最可注意之問題。然如 § 255 所述，電池之電動勢，與由一克當量之變化所能發生之功相比例。即熱量與電的功之間之關係，可歸之於反應熱與電動勢間之關係，今以如次之丹聶爾電池為例。



此電池之電動勢在攝氏 0°，為 1.0962 伏特。若一克當量之鋅溶解而銅析離時，則昭然為下之功。

$$A = 96500 \times 1.0962 = 105823 \text{ 焦耳} = 25263 \text{ 卡}$$

然據熱化學的測定之結果，關於有上記濃度之溶液，此反應之發熱量，有次之數值。



上值若以一克當量換算之，則為 25055 卡。此值與其所行之電的功，幾乎相等。其差在粗雜之測定，實可視為實驗上之誤差者也。此外普通常用之電池，概有如此之關係，故 W. Thomson 氏 (1851) 以電池所行之功，等於電池內化學反應之發熱量。若以電動勢為 E 伏特，而以一克當量之反應熱為 Q 卡，則 Thomson 氏之定律如次。

$$96500 E = 4.184 Q.$$

如上之電池，能為可逆的作用，故其功可測知自由能之變化。即上式與 § 173 所述 Berthelot 氏之說同，承認自由能之差，等於發熱量。然如屢次所述，此二量由熱力學之第二定律而結合，不必皆相等也。實際觀於上例所舉之精密測定數，二量之間，必有若干之差。而在前例，電的功，較發熱量稍大。

應用熱力學於電池時，對於其功之性質，非加以正確之考慮不可。關於此點，已於 § 255 中述其大要，茲再加詳述焉。上例丹聶爾電池中，由電池內之化學反應而發生之容積之變化，可視為全無。此際電的功，即全部之功。換言之，電之功，表示由電池作用前之狀態移至作用後之狀態時常容自由能 (Y) 之減少。次例之電池，與此情形稍異。



此電池作用而通有 $2F$ 之電時，則行與此相當之電的功，而同時氯及氫各減少一克分子。即一面行電之功而一面因容積減少之故，由外施功。普通在一氣壓之下發生變化。今以電動勢為 E ，壓為 P ，最初之容積為 V_1 ，最後之容積為 V_2 ，則全體之功 A 如次。

$$A = 2EF - P(V_1 - V_2) = 2EF - 2RT.$$

據 § 66, $\{A + PV_1 - PV_2\}$ 等於常壓自由能 (Z) 之減少。即電之功 $2EF$ ，可為常壓自由能減少 ($-Z$) 之測定。即在丹聶爾電池之例，鋅減少而銅增加，由此亦可發生若干 PV 之差。但因其量甚微，故皆行無視。是故在常壓之下，電池所行電之功，常表示 Z 之減少。惟在殊特之例，如丹聶爾電池者，其容積不變時， Z 與 Y 始相等耳。

常壓自由能 (Z) 與溫度間之關係, 由 § 73 之 (IV) 式所示。茲再記之如次。

$$X - Z = -T \frac{Z_1 - Z_2}{T_1 - T_2}.$$

X 者乃全能之增加量 U 加入 PV 之增加量者也。如電池之例, 原系與生成系皆為同壓之時, PV 之增加, 即為常壓膨脹之功。今就電池內所發生之變化, 便宜上以發熱量為正號, 若常壓時有 Q_p 之發熱而常容時有 Q_v 之發熱, 則二者相比較, 可如次。

$$Q_p = Q_v - P(V_2 - V_1).$$

然 Q_v 表示全能之減少 $-U$ 。故此際 X 等於 $-Q_p$ 。又如上所說明, ($-Z$) 為電之功。因此可得下之結果。

$$-Q_p + nFE = T \frac{nF(E_1 - E_2)}{T_1 - T_2}.$$

Q_p 者當 n 克當量之物質由電池作用前之狀態變為作用後之狀態時在常壓之下所發散之熱量也。 n 與 F 皆不因溫度而變化者, 故當表示 Z 之變化時, 可排出於括弧之外。故前式可改寫如下。

$$E - \frac{Q_p}{nF} = T \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} \dots\dots\dots (I)$$

此關係為 Gibbs(1875) 及 Helmholtz(1882) 兩氏獨立所發見者, 名之曰二氏之範式。所應反覆注意者, Q_p 乃常壓反應熱, 決非可用於實熱量者也。然反應之種類中, 苟無容積之變化者, 則用之於實熱量亦無不可。

由(I)式之吟味,可得次之關係。

$$\text{若 } \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} > 0, \text{ 則 } E > \frac{Q_p}{nF}.$$

$$\text{若 } \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} < 0, \text{ 則 } E < \frac{Q_p}{nF}.$$

$$\text{若 } \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} = 0, \text{ 則 } E = \frac{Q_p}{nF}.$$

若因溫度上昇而電動勢增加時,則電動勢較與此發熱量相當者爲尤大。此際電池自外界攝取若干之熱量,與自身所發之熱,共成爲電之功。苟外界不予以熱量,則電池施功時,同時應稍冷卻。其次若溫度上昇而電動勢減少時,則電動勢較與此發熱量相當者爲小。此種電池,當施功時,必與外界以若干之熱。非然者電池之溫度必將上昇。最後,電動勢不因溫度之變化而變化時,電動勢與發熱量相當, Thomson 氏之關係,乃成正當。T 等於零時亦然。前所舉之例如丹聶爾電池者,與最後者相近,其電動勢較與其熱量相當者略大,故實際應與第一者相當也。據精密之測定之結果,此電池之電動勢,每當溫度一度之上昇,增加 0.000034 伏特。此若乘以攝氏零度之絕對溫度 273 而以 (I) 式計算之,則可得次之結果。

$$FE - Q = 214 \text{ 卡}$$

而前所述之功與熱量之差則如次。

$$25263 - 25055 = 208 \text{ 卡}$$

關於如此微小之差,計算值與實測值竟如此相近,實可謂滿意之結果者

矣。

下表關於數種之電池，測定其電動勢與溫度之關係，再經如上之計算之結果，明示 (I) 式已得實驗的證明⁽¹⁾。

電池	E 伏特	FE 卡	Q 卡	(FE-Q)卡	
				實測值	計算值
Cu CuSO ₄ .100H ₂ O) Zn ZnSO ₄ .100H ₂ O)	1.0962	25263	25055	+ 208	+ 214
Cu Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ aq) Pb Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .100H ₂ O)	0.470	10842	8766	+2076	+2392
Ag AgCl) Zn ZnCl ₂ .100H ₂ O)	1.015	23453	26023	-2570	-2541
Ag AgCl) Zn ZnCl ₂ .50H ₂ O)	1.001	23146	24456	-1310	-1305
Ag AgCl) Zn ZnCl ₂ .25H ₂ O)	0.960	22166	23493	-1329	-1255
Ag AgBr) Zn ZnBr ₂ .25H ₂ O)	0.828	19138	19882	- 644	- 663
+ Hg HgCl(KCl)) - Hg Hg ₂ O(KOH))	0.328	7566	-3820	+11386	+11276

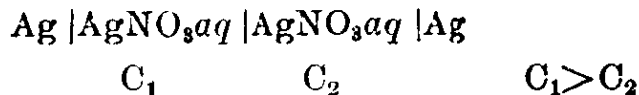
此等電池之中，最初二者，屬於溫度上昇而電動勢增加之種類，其次之四種，則為溫度昇而電動勢減之類。此種電池，實際最居多數。最後之一電池，雖屬於最初之種類，然為極端之特例。蓋此際由外吸收之熱量 FE-Q，不但供給全部電之功，且含有反應之際所吸收之熱量也。

§ 267. 濃差電池及臨界電池 Gibbs 及 Helmholtz 二氏之式，尚有極特別之例。即在 (I) 式中，置 Q 於零，則得次之關係。

(1) Jahn: Wied. Ann. d. Phys., 59 (1893), 189.

$$E = T \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} \dots\dots\dots (II)$$

濃差電池，即其例也。



此電池內所起之變化，即為 C_1 濃度之液之稀釋與 C_2 濃度之液成爲濃厚是也。然此等溶液，苟在服從稀薄溶液之定律之範圍內，則其稀釋或成爲濃厚之際，須假定其無熱之出入。即 Q 爲零是也。若無視其液相電位差而簡單之，則其電動勢如次。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

今就一指定之濃度之濃差電池，而考慮其相近之二濃度，則如次：

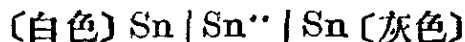
$$\frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} = \frac{R}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

即其能滿足 (II) 式之關係甚明。而此際電動勢乃與絕對溫度成比例。此種關係，對於汞齊濃差電池，氣體濃差電池，亦能同樣成立，不待說明矣。

置(I)式中之 E 於零，則得次之關係。

$$-\frac{Q}{nF} = T \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} \dots\dots\dots (III)$$

此例即所謂臨界電池(Transition Element)是也。今舉次之電池爲例。



在常溫時，上之電池，非爲灰色錫溶解而安定之白色錫析離之作用不可。

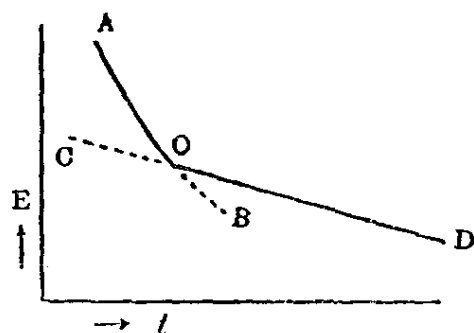
即左極為陽極是也。在低溫之下，則右極反為陽極。而在二種之錫之臨界點即 18°C 中，則兩相達平衡而電動勢 E 為零矣。

Clark 之電池中，硫酸鋅之轉移，亦為詳經研究之例。普通之硫酸鋅之結晶為 $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ ，然在 39°C ，則變為 $(\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 。試觀此鹽之溶解度之曲線，在此點溫度，發生明顯之曲折。然則此 Clark 之電池，因溫度較其轉移點之高低，可如次。

第一 $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4\text{aq} \mid \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \mid \text{Zn}$ 39° 以下

第二 $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4\text{aq} \mid \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \mid \text{Zn}$ 39° 以上

今如將此二電池之電動勢與溫度之關係，表示之如第一百六十七圖，則可得不同之曲線。此二曲線之交點 O ，即為臨界點，在此點溫度以下，則第一之電池，甚為安定。若將第一電池與第二電池，反對聯結之，則其電動勢非將第二電池中之鋅沈積而 $(\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 銷滅不可。即第一電池之電動勢應較大也。故 O 點之左，在上位之 AB 線，應與第一電池之電動勢 E 相當，而 CD 線應與第二電池之電動勢 E' 相當。實際將第一電池加熱至 40° 以上，則完全變為第二之電池。但第二之電池，雖冷却至 40° 以下，然猶能保持準安定之狀態。換言之， OB 線雖不得實際測定，然 OC 線固可得而測定者也。今舉 Jäger 氏⁽¹⁾ 之實測之結



第一百六十七圖

(1) Wied. Ann. d. Phys., 63 (1897), 354.

果如下。

溫度	電動勢伏特		溫度係數	
	E	E'	第一	第二
0°	1.449	1.434	-0.00098	-0.00071
10°	1.439	1.427	-0.00112	-0.00079
20°	1.427	1.418	-0.00126	-0.00086
30°	1.414	1.409	-0.00140	-0.00094
40°	1.400	1.400	-0.00152	-0.00102
50°	—	1.389	—	-0.00110
60°	—	1.377	—	-0.00117
70°	—	1.365	—	-0.00125

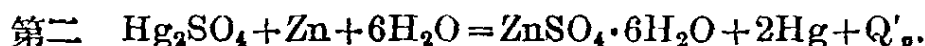
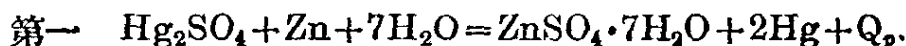
即在 40° 時，兩電池之電動勢，幾乎相等，此等之溫度係數即電動勢之曲線之傾斜，第一電池較大。今就此二電池，適用 Gibbs 及 Helmholtz 二氏之式，則如次。

$$\text{第一} \quad 2EF - Q_p = 2FT \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2}.$$

$$\text{第二} \quad 2E'F - Q'_p = 2FT \frac{E'_1 - E'_2}{T_1 - T_2}.$$

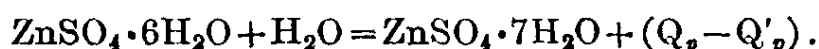
Q_p 及 Q'_p 者，乃第一第二電池作用時所起化學變化之發熱量也。今若通以 $2F$ 之電，則析離二克原子之水銀而溶解一克原子之鋅。然硫酸鋅之結晶，並不正確分解一克分子。何則？若一克分子之結晶分解，則非分解結晶使其中所含結晶水完全飽和，溶液中不能保持結晶之濃度。

然苟將此差略去，則 Q_p 與 Q'_p 與次之反應之值相當。



次取上所得二電動勢式之差及反應熱之式之差，則結果如下。

$$2(E - E')F - (Q_p - Q'_p) = 2FT \left(\frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} - \frac{E'_1 - E'_2}{T_1 - T_2} \right). \dots\dots (IV)$$



而在臨界點， $E - E'$ 等於零，故 (IV) 式更爲簡單，又 $(Q_p - Q'_p)$ 表示結晶之臨界熱，據 Cohen 氏之說，其數值如次。



將此值代入 (IV) 式而計算之，則可得溫度係數之差如次值。

$$\frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} - \frac{E'_1 - E'_2}{T_1 - T_2} = -0.00052 \text{ 伏特度}$$

然觀上表，在臨界點之溫度係數之差如次。

$$-0.00152 - (-0.00102) = -0.00050 \text{ 伏特度}$$

再加入對於結晶分解之量之補正而計算之，其結果雖略異，然大體上理論與實驗之結果，可謂甚相一致者矣。

§ 268. 平衡常數與電動勢 當說明 Gibbs 及 Helmholtz 兩氏之式時，吾人曾以電池之電動勢與一克當量之變化相當之常壓自由能 (Z) 之減少相比例。然實際電池能在常壓之下變化，故此等系應向 Z 減少之方向而變化。然則電池之電動勢者，乃能測知其反應系之化合力者也。但 Z 及化合力之值，關於氣體者，已說明於第十一章中之 § 100，

而關於一般多相系者，亦已於第二十章 § 172 中說明之矣。在此等諸項中所得之數值，非與由其系構成之電池之電動勢相等不可。茲先舉氣體為例。

今考慮由一氣壓之氫及一氣壓之氯而生成一氣壓之氯化氫之氣體時之化合力。此值據 § 100 所述，與 $-RT\ln K_p$ 相等。 K_p 者，乃在某一溫度時三種氣體保持平衡之解離反應之分壓平衡常數是也。更推之於一般之例，由 p_1 氣壓之氫與 p_2 氣壓之氯生成 p_3 氣壓之氯化氫氣體時之化合力如次。

$$-Z = -RT\ln K_p - RT\ln \frac{p_3^2}{p_1 p_2}.$$

此值即與有上記分壓之氫與氯電池所行之電之功相等。

$$2FE = -RT\ln K_p - RT\ln \frac{p_3^2}{p_1 p_2} \dots\dots\dots (V)$$

在前章 § 262 中就氣體電池之一例所計算之結果如次。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_0 - \pi}{\pi} - \frac{RT}{2F} \ln K_p.$$

此際氫及氯之分壓，各為 $p_0 - \pi$ ，氯化氫之分壓為 π 。此結果與 (V) 式同。關於此氣體之反應，在常溫之下，欲直接測定 K_p ，為不可能之事。何則？於此平衡系中氯氫之分壓太小，實際不能測定故也。然而以既知氣壓之氣體構成電池，而測定其電動勢，則可由上式而計算 K_p 之值。據 E. Müller氏(1) 於 25°C 之測定結果，採用一規定之鹽酸而通以一

(1) Z. phys. Chem., 40 (1902), 158.

氣壓之氯與氫之電池，其電動勢如次。

$$E = 1.3660 \text{ 伏特。}$$

此際兩氣體約有 10 毫米之水蒸氣飽和之，故其分壓，各為 750 毫米。又據 Gahl 氏 (1)，一規定之鹽酸溶液上之氯化氫之分壓為 0.000225 毫米。故可得次之關係。

$$1.3660 = 0.0001983 \times 298 \left\{ \log \frac{750}{0.000225} - \frac{1}{2} \log K_p \right\}.$$

$$\therefore \frac{1}{K_p} = 10^{88.2}.$$

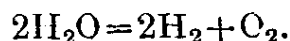
即在平衡時，氫與氯，較之氯化氫，為如何微小，可以想像矣。

此等反應之平衡常數，又可根據第二十九章所述 Nernst 氏之說而由反應熱計算得之。關於氯化氫之解離，有次之式。

$$\log K_p = -\frac{9554}{T} + 0.553 \log T - 2.42.$$

根據此式，求 T 為 (273+25) 度時之 K_p ，由此逆算前記電池之電動勢，則得 1.365 伏特。此值與實測之結果，甚相一致。

§ 269. 氫氧電池 以氫及氧為兩極者，蓋極堪注意之電池之一也。關於此種電池，須先考慮次之氣體平衡。



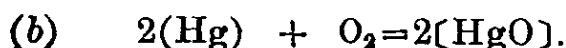
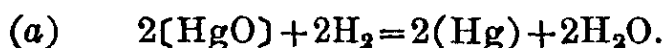
常溫時此反應之平衡常數，應可由水溶液中氫極與氧極之電動勢計算

(1) Z. phys. Chem., 33 (1900), 178.

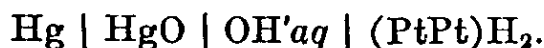
得之。

然而附有含有氫之白金之白金極，實驗上頗不正確，由通以氧之時間及其他之條件，而其電位差不同。用一氣壓之氫與氧，而以稀薄之水溶液為電解質時，普通可得 1.07—1.15 伏特。電動勢之所以如此不正確者，蓋表示電極未達完全之平衡狀態。此際可用次之方法，行較正確之測定。

今考慮下列之反應。



(a) 反應之化合力，可測定次之電池之電動勢而決定之。



此電動勢若為 E_1 ，則 (a) 反應之化合力 ($-Z_a$) 為 $4E_1F$ 。今以在一定溫度時水銀之蒸氣壓為 π_1 ，而以溶液上水之蒸氣壓為 π_2 ，氧化汞之蒸氣壓為 π_3 ，氫之壓為一氣壓。就上記 (a) 反應之氣相，可想像次之平衡常數。

$$K_a = \frac{\overline{\text{Hg}}^2 \cdot \overline{\text{H}_2\text{O}}^2}{\overline{\text{HgO}}^2 \cdot \overline{\text{H}_2}^2}.$$

如是則上之電池中，成立次之關係。

$$-Z_a = 4FE_1 = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\pi_1^2 \cdot \pi_2^2}{\pi_3^2}.$$

又關於氧化汞，其解離壓在較高之溫度之下，甚易測定。由此而 (b) 反

應之化合力 ($-Z_b$), 甚易計算。即由在高溫測定所得之解離曲線, 加以延長而計算之結果, 指定溫度時氧之壓若為 π' 。如此則由一氣壓之氧與水銀變為氧化汞之化合力, 依 § 172 所述, 應如次。

$$-Z_b = RT \ln \frac{1}{\pi'}.$$

再想像次之氣相平衡常數。

$$K_b = \frac{\overline{\text{HgO}}^2}{\overline{\text{Hg}}^2 \cdot \overline{\text{O}_2}}.$$

如是則由一氣壓之氧與 π_1 氣壓之水銀蒸氣生成 π_3 氣壓之氧化汞時之化合力 (Z_b) 應如次。

$$-Z_b = RT \ln K_b - RT \ln \frac{\pi_3^2}{\pi_1^2}.$$

$$\therefore RT \ln \frac{1}{\pi'} = RT \ln K_b - RT \ln \frac{\pi_3^2}{\pi_1^2}.$$

前記 (a) 及 (b) 反應相加, 則與氫氧之化合相當。故使 ($-Z_a$) 與 ($-Z_b$) 相加, 則可得由一氣壓之氧與氫生成 π_2 氣壓之水蒸氣時之化合力。若以此為 ($-Z$), 則如次。

$$-Z = 4FE_1 + RT \ln \frac{1}{\pi'} = RT \ln K_a K_b - RT \ln \pi_2^2.$$

然而 $K_a \times K_b$ 之值, 乃解離反應之壓平衡常數 (K_p) 之逆數。

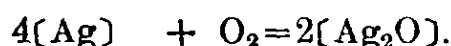
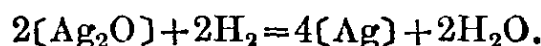
$$K_a K_b = \frac{\overline{\text{H}_2\text{O}}^2}{\overline{\text{H}_2}^2 \overline{\text{O}_2}} = \frac{1}{K_p}.$$

$$\therefore -Z = 4FE_1 + RT \ln \frac{1}{\pi'} = -RT \ln K_p - 2RT \ln \pi_2.$$

故以一氣壓之氫與氧爲電極而發生 π_2 氣壓之水蒸氣之電池，其電動勢 E ，由次式決定之。

$$E = E_1 - \frac{RT}{4F} \ln \pi' = \frac{1}{4} \frac{RT}{F} \{-\ln K_p - 2 \ln \pi_2\}.$$

即測定 (a) 電池之電動勢 E_1 及 (b) 系之解離壓 π' ，則可得所求之電動勢矣。Brönstedt 氏⁽¹⁾ 由上之計算，得 E 之值爲 1.238 伏特。又 Lewis 氏⁽²⁾ 以同樣之方法，組合如下之二反應，得 1.224 伏特。



由此等數值之平均，關於氫氧電池，可得次之數值。

$$T = 273 + 17, \quad \overline{H_2} = \overline{O_2} = 1 \text{ 氣壓}, \quad \overline{H_2O} = 0.0191 \text{ 氣壓}.$$

$$E = 1.231 \text{ 伏特}.$$

普通氫氧電池所示之電動勢 1.07—1.15，較之真之數值，蓋約 0.1 伏特以上之不足。而依 § 177 所舉 Nernst 氏之式計算而得之，此電池之電動勢爲 1.238 伏特，甚與事實一致。苟知 E 之值，由此甚易得知常溫時水之解離之平衡常數 K_p 。

$$1.231 = 0.0001983 \times \frac{290}{4} \{-\log K_p - 2 \log 0.0191\}.$$

$$\therefore \frac{1}{K_p} = 10^{92.1}$$

(1) Z. phys. Chem., 65 (1908), 84.

(2) Z. phys. Chem., 55 (1906), 465.

再算出水蒸氣之解離度，則如次。今 π 氣壓之水蒸氣，若有 x 之量解離，則氫之分壓與 $x\pi$ 相等，氧之分壓與 $\frac{1}{2}x\pi$ 相等。然 x 若甚小，則 $(1-x)\pi$ 可作為 π 。故得次式。

$$\frac{1}{K_p} = \frac{2}{\pi x^3}$$

假想 $\frac{1}{1000}$ 氣壓即 0.76 毫米之水蒸氣，則解離度 x ，依上式應為 $10^{-26.4}$ 。

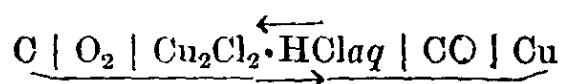
以上所舉之例，單就氣相與固相而考慮，然關於稀薄溶液之相，亦可準氣相而容易計算得之。一般，電池之電動勢，可測知其反應之化合力，與平衡常數，亦有密接之關係。而 Gibbs 及 Helmholtz 二氏之式，示熱量與電動勢之關係，同時又決定平衡常數與熱量之關係。Nernst 氏之熱定理，明示由反應熱算出平衡常數之可能，且同時提示由反應熱算出電動勢之方法者也。

§ 270. 燃料電池 某一變化，其所能施之最大之功，乃此變化在可逆的狀態之下所施之功也。吾人以燃料而得功之時，乃為利用最不可逆之反應。蓋普通皆使碳，氫或碳化氫等燃燒，使汽鍋中之水發熱而得水蒸氣。以此水蒸氣發動機器而行工作。汽鍋中所能利用之燃燒熱，在最佳之狀態下，鮮能達於 70% 者。蒸汽機之能率，熱力學的受熱源即水蒸氣之溫度與冷却器之溫度所限制。此外因輻射或摩擦而失去之熱，尚復不少。故實際上蒸汽機之能率，僅 20%。即碳之燃燒熱，能成為實際上之功者， $\frac{70}{100} \times \frac{20}{100} = 14\%$ 左右而已。煤氣及石油發動機，不用汽鍋，使燃料直接在發動機內燃燒。此際熱源之溫度甚高，故甚為有

利。然而其燃燒熱之 30% 若能利用，已可謂最佳之情形。

若有使燃料之氧化成爲可逆的之方法，則其能率應更大。例如在 § 177 所述之氫之燃燒及一氧化碳之燃燒等，其發熱量之幾近於全部，皆成自由能而得爲工作。設以此等燃料與氧組成一電池，則此電池所施之功，皆爲自由能也。而此應與其全熱量相當。故與如普通以燃燒生成水蒸氣而得功之方法相比較，則可逆電池所施之功，應可得數倍之能率也。如此以燃料與氧爲電極之電池曰燃料電池(Fuel Cell)。此等電池，苟能大規模見諸實行，則工業界將發生大革命矣。

以氫與氧二者，可於機上組成近於可逆的氣體電池。Mond, Langer 兩氏且試之於工業的應用。以石膏製成長方形之型，以硫酸充之，附著白金黑於其兩面，一面通以空氣，一面通以水氣即氫與一氧化碳之混合物。此電池一如預料，約有一伏特之電動勢，然以不廉之白金爲材料及電流強時，易起分極作用等，不適於實用。又 Borchers 氏(1)使用一氧化碳，試製電池如次。

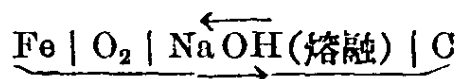


此電池如能依理想的作用，則一氧化碳生 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ 而溶解，於右極氧化而成二氧化碳。同時氧於左極還元而溶解。但在實際，一氧化碳之作用甚遲，電池惟表示氧與銅間之電動勢而已。

一般，一電池若能爲可逆的作用，則氧化與還元之變化，非分別於

(1) Z. Elektrochem., 4 (1897), 42.

兩極發生不可。而欲於一極可逆的發生氧化與還元時，參與此變化之物質，須如金屬，容易與離子達平衡之狀態者。然在燃料電池中，變化之氧與被氧化之燃料，皆頗難與其離子達平衡狀態者也。此完全之燃料電池之所以難於組成也。若直接使用碳於燃料電池，則其困難更大。碳以有機化合物之狀態，能為非常多種之變化，但所謂碳離子者，吾人尙無所知。因此欲以碳直接為溶解電極，製成可逆的電池，其希望甚微。Jacques 氏試製次之電池，一時頗引人之注意。



此電池在 400° 乃至 500° 之高溫，能呈一伏特以上之電動勢。然實際以不純物之狀存在於苛性鹼中之少量錳化合物⁽¹⁾，實為主要之作用者，若電流稍強，則起分極，而歸於無效。又 Baur 氏及 Treadwell 氏⁽²⁾以灼熱之玻璃或陶器為電解質，以碳為陰極，而含有氧之銀或氧化銅為陽極，施行實驗，但尙未達適於實用之程度。

§ 271. 熱電池 以電流通於一傳導體時，依焦耳 (Joule) 氏之定律，發生與電動勢與電量相乘積相等之熱。此現象全為不可逆的，無論向何方向通以電流，常行發熱者也。然有時除此焦耳熱以外，尙有發熱或吸熱之事。

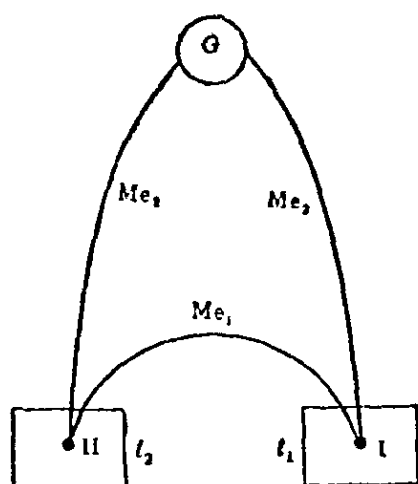
以電流通於二種金屬相熔接之部分，則視電流之方向，或發熱或吸收之。此曰 Peltier 氏之效果。此為可逆的現象，苟熔接點加熱，則生

(1) Haber & Bruner: Z. Elektrochem., 10 (1904), 697.

(2) Z. Elektrochem., 22 (1916), 409, 414; 27 (1921), 199.

向吸熱之方向作用之電動勢。使二金屬熔着成通路時，如兩熔接點之溫度相等，則電動勢雖互相對償，若一方為高溫，則此方之電動勢制勝而生電流。如此裝置者曰熱電池(Thermoelement)。

均一之金屬線中，如有溫度之差時，亦於焦耳熱以外發熱或吸熱。此因其電流之方向及各物質之不同而異。此現象曰 Thomson 氏效果。此現象亦可認為可逆的，故雖在同一之傳導體，苟加熱其一部分，應發生若干之電動勢。然此大抵較之 Peltier 氏效果時，甚為微小。



第一百六十八圖

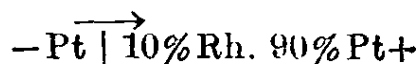
今以 Me_1 及 Me_2 之二金屬構成熱電池，裝置如第一百六十八圖，以電勢計 G 測定其電動勢 E 。此 E 由次之部分而成。

$$E = E_1 - E_2 + e_1 - e_2$$

E_1 及 E_2 乃各熔接點於溫度 t_1 及 t_2 時所生之電位差，即根據 Peltier 效果之部分也。又 e_1 及 e_2 乃各金屬 Me_1 及 Me_2 中因溫度之差而發生之電位差，即根據 Thomson 氏效果之部分是也。此等皆須注意其符號而代數的減去之。此外製成電勢計之金屬與 Me_2 之間，亦應有電位差，但兩連結點若在同一溫度，則可互相打消，不必加入計算。

定 t_2 為攝氏零度，則 t_1 可由 E 之值確定之。下記為最通用之 Le Chatelier 氏之熱電池。對於此電池，可得下式之結果。但 E 以微伏

特(Microvolt) (10^{-6})表示之。



$$t_1 = 0.1376E - 4.841 \times 10^{-6}E^2 + 1.378 \times 10^{-10}E^3.$$

電動勢之方向，於高溫之熔接點，自白金向白金銻流通。即白金應與電勢計之負號相連結。吾人以如此方向之熱電動勢為正號者。其次以白金與普通之金屬及合金組合，當 $t_2 = 0^\circ$ ， $t_1 = 100^\circ$ 時，應生成若干毫伏特之熱電動勢，列記於下表。此等數值，皆對於白金者故苟取此差，即可知由二金屬構成之熱電池之電動勢。下表中之物質中，最敏銳者厥為鐵與康銅(Constantan)之組合。此物在 100° 約生 4.9 毫伏特。

Fe	+1.45		
Cd	+0.85	Pb	+0.41
Zn	+0.75	Al	+0.38
10%Rh,90%Pt	+0.73	Pd	-0.56
Au	+0.72	Bi	-0.62
Cu	+0.72	Ni	-1.62
Ag	+0.71	60%Cu,40%Ni	-3.44
Sn	+0.42	Constantan	

然不得用之於高溫度。在中等溫度之下，銀與鎳之組合，常被採用。此在 100° ，約生 2.3 毫伏特。又白金與 20% Ir, 80% Pt 之合金之組合，能耐高溫，且較白金銻，約多 23% 之電動勢。

凡熱電動勢之量，皆可代數的加減者也。如 § 52 所述，以銅線與

電勢計連結時，有三處發生電動勢。其結果與第一百六十七圖所示者同一。前者不多需要白金線，故實際為普通所行之連結法也。

熱電動勢與吸熱量之關係，由熱力學所規定。設二種金屬之熔接點，其絕對溫度為 T_1 及 T_2 ，而其電動勢為 $E_1 - E_2$ 。若通以一庫倫之電量，則行 $1 \times (E_1 - E_2)$ 焦耳之功。此際熱之吸收，根據 Peltier 效果，發生於熔接點，而據 Thomson 效果，發生於導線之中。然 T_1 與 T_2 之差若不甚大，則後種之吸熱，可以無視。今在高溫度 T_1 時，因一庫倫之電量之通過而發生之吸熱量設為 q 焦耳，則其中之 $E_1 - E_2$ ，變為功。因此種變動為可逆的，故依熱力學之第二法則，得次之關係。

$$\frac{E_1 - E_2}{q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad q = T_1 \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2}.$$

此結果已由實驗證明。此式若與 § 26 (I) 式相比較，則可知對於一庫倫之 Peltier 熱 q ，適與普通電池之電動勢與反應熱之差相當。

熱電池之理論，不但熱力學的，即自分子論之立場觀之，與普通電池，頗多類似之點。據電子說，金屬中常有若干之電子，遊離而為可動的狀態。此發生遊離電子之傾向，苟與蒸氣壓同樣看待，則熱電池可當作電子之濃差電池觀也。

第三十二章 要領

可逆的電池之電動勢 E 與此電池作用時所起化學變化之發熱量 Q_p 之間，有次之關係。

$$E - \frac{Q_p}{nF} = T \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} \quad \text{§ 266. (I)}$$

n 爲原子價， Q_p 爲常壓發熱量， nEF 表示常壓自由能之減少。上式曰 Gibbs-Helmholtz 之式。

上式若加以檢討，可生次之種種情形。

$$(a) \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} < 0, \quad E < \frac{Q_p}{nF}. \quad \text{此爲最普通者。}$$

$$(b) \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} > 0, \quad E > \frac{Q_p}{nF}. \quad \text{比較少數，然在特別之例，} E \text{ 與 } Q \text{ 之符號，有相反對者。}$$

$$(c) \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} = 0, \quad E = \frac{Q_p}{nF}. \quad \text{Thomson 氏之則律成立，即 熱量與自由能相一致。}$$

$$(d) Q = 0, \quad E = T \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2}. \quad \text{\S 267. (II) 濃差電池，即其一例。}$$

$$(e) E = 0, \quad -\frac{Q_p}{nF} = T \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2}. \quad \text{\S 267. (III) 轉移電池，即其例也。}$$

上式示以互相轉移之相爲電極之電池電動勢。

又比較各以互變相爲一極之二個電池，亦得同樣之結果。Clark 電池內之硫酸鋅之轉移，即其例也。此際可得次式。

$$(E - E') - \frac{Q_p - Q'_p}{nF} = T \left(\frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2} - \frac{E'_1 - E'_2}{T_1 - T_2} \right). \quad \text{\S 267. (IV)}$$

$(E - E')$ 示二電動勢之差， $Q_p - Q'_p$ 表示臨界熱，右側之括弧內表示兩電動勢之溫度係數之差。對於臨界點， E 與 E' 相等，故可由在此點時電動勢曲線傾斜之差而知臨界熱。

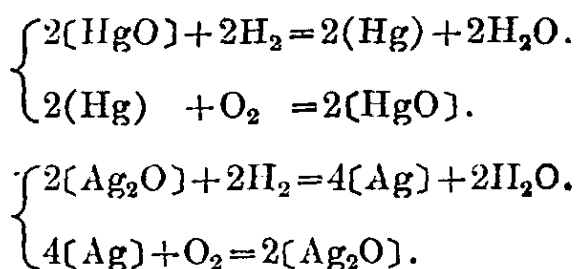
電動勢表示電池反應之化合力，故即可得其平衡常數之關係。例

如由 p_1 氣壓之氫， p_2 氣壓之氧及 p_3 氣壓之氯化氫所構成之電池，可得次式

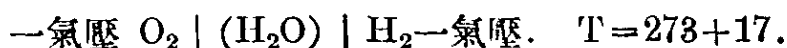
$$2 EF = RT \ln \frac{p_1 p_2}{p_3^2} - RT \ln K_p. \quad \S 268. (V)$$

K_p 示氯化氫之解離常數。測定電動勢，由此式可算出在常溫時 K_p 之值。

關於氫及氧之電池，亦可同樣計算。惟直接測定，有實驗上之困難。故須組合次之反應而測定之。



由此等之平均，可得次之值。



$$E_{17} = 1.231 \text{ 伏特}$$

氫氧電池者，乃以氫為燃料，由其燃燒而得最大之功之方法也。此種所謂燃料電池，欲工業的製造，頗屬難事。尤以碳難於離子化，故希望尤少。

熔接異種之金屬，熱其熔接點而得電流之裝置曰熱電池。其電動勢半由於熔接點所起之 Peltier 效果，半由於由之同金屬內之溫度差而生之 Thomson 效果。後者普通甚小。普通所用熱電池之電動勢，就 100° 之差，僅有數毫伏特或其數分之一。熱電池之電動勢與吸熱量之關係，依熱力學甚易計算，其結果與普通之電池同一。

第三十三章 極化及電分解

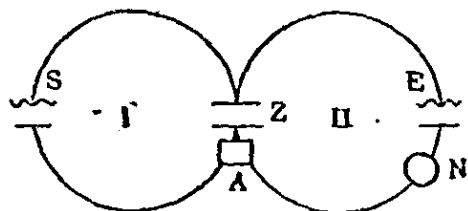
§ 272. 電解壓 二相同之電極，插入同一電解質之溶液中，電極之間，其無電位差，自不待論。在此狀態之下，若以電動勢自外通以電流時，則生如次之區別。今插二銀極於硝酸銀之溶液中，以甚小之電動勢，通以電流，此電流之強度，約與電動勢成比例。此際一方之銀極溶解，他方之銀極增大，兩極始終為銀。惟陽極之近傍，因離子之移動，液成爲濃厚，而陰極之近傍，則成爲稀薄。於是生成濃差電池。此電動勢向與外部電動勢反對之方向作用，事甚明也。然因其值比較甚小，故對於全體無大影響。故此際電動勢與電流，服從歐姆 (Ohm) 之定律。惟電流之密度甚大時，電極之性質，雖無變化，濃差電池之逆電動勢，稍見顯著耳。又液因抵抗熱而發熱，故其傳導度增加。此等種種之影響相重疊，故表面上，與歐姆定律，不能精密的相一致。

其次插二白金極於稀硫酸中。此際由外部以小電動勢作用之，電流幾乎不通。約 1.67 伏特以上之電動勢，始見電流顯著之增加。而在兩極，發生氫與氧，且其電動勢與外部之電動勢方向相反。故此極若爲可逆的，則於氫氧電池之電動勢 1.25 伏特時，應開始爲顯著之分解矣。然而實際上因電極爲不可逆的，故如上所述，需要更大之電動勢。再電流若強，濃度之變化及其他複雜之影響，相將而起。如此，因電池之性質，電極之性質發生變化，因而發生逆電動勢者曰極化 (Polarization)。

如上所述，某電解質開始爲顯著之電解時之電位差曰電解壓 (De-

composition Voltage)。此電壓若於電流密度甚小時測定之，則因液之抵抗所費之電位差及由濃度之變化而生於電位差，皆可無視。蓋分解電壓可視為單由極之變化而生之電動勢也。又自某一電解所費之電動勢減去因電解質之電阻而消費之電動勢之值，即為極化電壓 (Polarization Voltage)。此即因電極變化而生之電位差與因濃度之變化而生之電位差之總和也。而在電流密度甚小時，極化電壓等於分解電壓。

測定極化電壓，須用次之方法。第一百六十九圖中之 Z 表示被電解

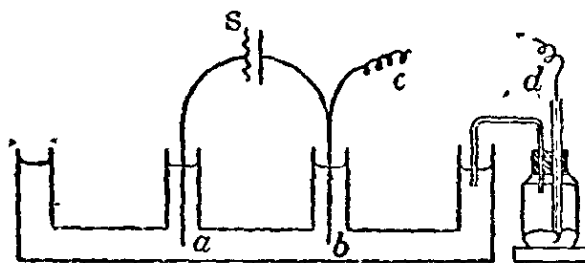


第一百六十九圖

之兩極，S 示由外部作用之電池。E 表示可任意變化之電動勢，N 為作為示零器之電流計。A 者一種音叉之兩面附有針之裝置，使 I 與 II 之通路，以甚短之時間，為週期為交互之開閉

之作用者也。設 II 之通路閉塞，Z 所呈之電動勢極化電動勢也。若將 E 調節，使 N 中呈無電流之狀態，則 E 之電動勢，即已與 Z 之極化電動勢相當。然極化電動勢，能在短時間之後，發生變化，但在此裝置中，極短時間之後，I 之通路再開，故極化能恢復而呈一定之值。

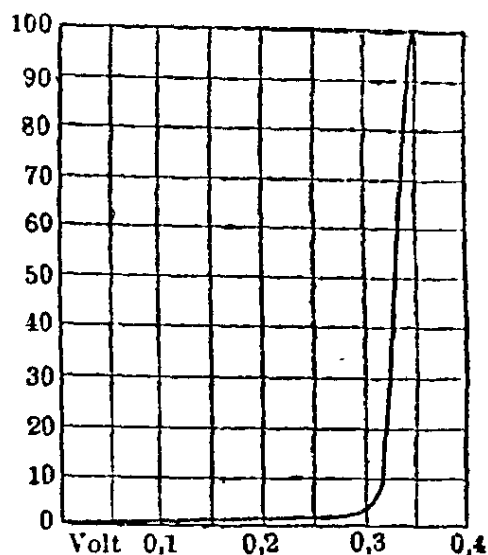
欲就各極分別測定其極化電位差，能須如第一百七十圖所示。圖中 a, b 表示被電解之兩極，S 為由外作用之電池。今以 b 極右方所示之標準電極與



第一百七十圖

b 極組合，而以對價法測定 c, d 間之電位差。如此則可知此電解中 b 極與液之間究有如何之電位差。但此法所測定者，含有因 b 極附近之液之電阻而生之電位差。此值在電流密度大時，不得無視。此時應將標準電極之口與 b 極密接而測定之，方為正當。

欲測定電解壓時，使由外作用之電動勢漸次增加，同時測定其電流之量即可。第一百七十一圖表示就含有 $\frac{1}{2}$ 規定硝酸銀與一規定之硝酸之液，以小白金陰極與大白金陽極測定之結果。此圖中之直線部分若加以延長，則約在 0.31 伏特之處相交。是即有上記濃度之液之電解壓也。又與此測定同時以標準電池與之組合，可測定各



第一百七十一圖

極分別之電解壓。若氣體自電極發生時，測定氣泡初生之點，亦得知電解壓。

Le Blanc 氏⁽¹⁾對於極化曾為有力之研究。金屬被其鹽所電解時，電解壓等於此金屬為電池之電極時所呈之電壓。換言之，金屬與離子之間之變化，乃為可逆者也。故由某濃度之溶液電解金屬所必要之電壓，單就此極而言，得由 § 264 所述之標準電位差 (ϵ_s) 與離子之濃度 (C_i) 計算之。

(1) Z. phys. Chem., 8 (1891), 299, 12 (1893), 333.

$$\varepsilon_{\lambda} = {}_0\varepsilon_{\lambda} + \frac{RT}{nF} \ln C_t \dots \dots \dots (I)$$

n 為離子之元子價。又電位差之符號，須深加注意，而行代數的加算。金屬被電解而為汞齊或為其他之合金時，其電溶壓得由合金中之濃度而變化。在此種電解，其電解壓，不但離子之濃度，即極之濃度亦須加入考慮而計算之者也。

§ 273. 剩餘電流及去極作用 於一溶液之電解，電壓之值，苟達其電解壓時，電流急行增加。單作如是想時，則第一百七十一圖所示之線，應僅由自電解壓相當之點急行上昇之線構成。然實際上雖未達電解壓，然亦有僅少之電流。此等電流曰剩餘電流(Residual Current)。其在金屬，則剩餘電流，非常微小。設有甲金屬析離於乙金屬之表面時，在最初之瞬間，尙未能為純粹甲金屬之表面。析出至一定厚度後，始能呈與真正甲金屬相當之電壓耳。此一定之厚度，實為非常微小之物。例如鋅，據推定之結果，約為 $\frac{1}{2.7} \times 10^{-6}$ 毫米。與此層相當之微量之金屬，在遊離之期間，以較電解壓微小之電壓，亦能通電流。但析出如此微量所要之電量甚小，故剩餘電流，其微小幾至於不可認識。若析出之甲金屬與乙金屬成合金時，則剩餘電流增加。若發生汞齊時，剩餘電流呈本電流之狀。

氣體析出於極時，剩餘電流較著。此蓋基於氣體由極擴散於液中所致。例如氯化物電解之際，至陽極上氯成氣泡而出現為止，其周圍之液非以氯飽和不可。然氣體得有種種之濃度。今以較分解壓為小之電壓作用之，則與此相當之微小濃度之氣，得以析出。此氣若全體附著於電極，

則由繼續之電流，更增加其濃度，其理殆與金屬無大差別。然一般氣體，皆為可溶性者，故最初出現之小濃度之氣，皆擴散於液中。如此繼續出現之部分，亦擴散而去，直至極之近傍，關於一氣壓之氣，達飽和之狀態後，始開始為活潑之電解。以未達此電壓之電壓，補給擴散之電流，得永久流通。是即所謂剩餘電流也。

如前述之現象，氣體之剩餘電流，較為顯著，其電壓電流曲線，呈較緩慢之曲折。而剩餘電流之強度，由析出物質之溶解度與液之攪拌狀態而異。若攪拌與擴散之條件同，則物質之溶解度之大者，其剩餘電流亦大。此現象不獨限於氣體。例如溴為液體之狀態而析出及為固體狀態而析出時，亦同。此際因溶解度大，故其剩餘電流亦特大。

由電解而析出之物質，因化學反應而速自極移出時，剩餘電流，甚為顯著。例如於氫析出之陰極近傍，設有硝酸，鉻酸等氧化劑之存在，則最初雖有小濃度之氫出現，即與氧化劑相反應而發生水。由如此之化學反應而除去氫之速度，較之單由擴散而除去時，甚為迅速。因此補給之剩餘電流，亦甚強大。實驗室中常用之本生電池，鉻酸電池等之陰極周圍，加入前記之氧化劑者，欲在氫電解壓以下通以電流而減少逆電動勢故也。即在此際，以氫為本體而考慮時，其剩餘電流乃成全電流矣。

一般假定析出於電極之某物質，關於此物質剩餘電流增加之現象曰去極作用(Depolarization)。即減少此物質之極化作用，更在小電壓之下而使之電解之現象也。氣體由溶解於液中而剩餘電流者，即由於擴散之去極作用也。加氧化劑於氫極者，由於化學反應之去極作用也。

欲引起如此之去極作用而加入電解質之物質曰去極劑 (Depolarizer)。如加鉻酸於氫極之例，假想之析出物質之氫，實際尚未出現至可認識之程度時，其通流之電流，通常不稱剩餘電流。

§ 274. 氣體之過量電壓 關於金屬，其在極之變化，通常為可逆者，此已如前述矣。即被電解時之電解壓與作電池之電極作用時之電壓，可謂相等。然關於氣體，其為電極之性質，多為不可逆者。今就氫述之。氫出現於陰極之際，其極化電位差，因極之金屬而異。此現象最初由 Caspari 氏⁽¹⁾(1899)發見。氏用種種之金屬，作成細小之陰極，而以標準氫極為標準測定氫之氣泡開始出現於表面時之電壓。而以被電解極之電位，較之標準氫極低小若干之值，為氫之過量電壓(Over Voltage)。此以 π_h 表示之。在有過量電壓之金屬極上，氫分解時，較之在標準氫極上所分解之氫，一若有與 π_h 相當之電溶壓之增加。過量電壓又可如第一百七十一圖所示測定電流電壓之曲線，而求其曲折之點即可知之。此值頗難正確測定，近時尚有種種改良之方法。次表為示其大體計，列記 Caspari 氏所求之值與 Coehn 氏⁽²⁾由電流電壓曲線而決定之值。實驗時除鐵之例，乃用氫氧化鈉溶液外，餘皆採用一規定之硫酸溶液。單位為伏特。

陰極金屬	Caspari	Coehn	最小過量電壓
PtPt	0.005	0.000	0.000

(1) Z. phys. Chem., 30 (1899), 89.

(2) Z. phys. Chem., 38 (1901), 609.

Au	0.02	0.05	0.0086
Fe(在 NaOH 中)	0.08	0.03	—
Pt(平滑)	0.09	—	0.0067
Ag	0.15	0.07	—
Ni	0.21	0.14	0.087
Cu	0.23	0.19	0.098
Pd	0.46	0.26	—
Cd	0.48	—	—
Sn	0.53	—	—
Pb	0.64	0.36	—
Zn	0.70	—	—
Hg	0.78	0.44	—

過量電壓之值，因電流之密度而異。如上表第三行所示表示電流電壓線之曲折點與第二行所示氫氣泡最初發生之點，其電流密度，並不相同。此外，液之擴散等，於電壓亦有影響，故過量電壓之值，互不一致者，無足怪也。

過量電壓由極面之狀況與保存之方法，頗受顯著之影響。小野田氏(1)檢查數種金屬之結果，發見使用一旦為陽極而分極之後者，則無保存於何種液中，皆能呈一定不變之過量電壓。其值較從來既知之值均小，故謂之最小過量電壓。上表最後之行，即示其值。

(1) 日本化學會誌, 43 (1922), 491.

次表示以較大電流密度電解時之過量電壓。(1)

電流密度 安倍/平方厘米	過 量 電 壓 伏特(二規定硫酸, 12°C)					
	Pb	Hg	Sn	Cu	Ni	PtPt
0.01	—	1.19	0.98	0.57	0.56	0.05
0.05	—	1.26	1.11	0.70	0.68	0.06
0.1	1.30	1.30	1.16	0.79	0.74	0.07

如是, 電流密度甚大之際, 過量電壓能昇至 1 伏特以上。又在同一金屬, 過量電壓因其表面狀態而異, 平滑之白金與附有白金黑之白金, 呈不同之過量電壓者, 即其例也。關於鉛等, 亦知有同樣之差異。

氧出現於電極時, 亦有過量電壓之現象。下表所列記者, 乃 Coehn, 大幸二氏(2)採用氣泡發生法, 就氫氧化鈉之一規定液而測定之結果, 電壓乃對於同液中存在之氫極而決定者也。再與可逆的之值 1.231 伏特之差 ϵ , 亦附記於表中。

陰極金屬	Coehn, 大幸氏之值	ϵ
Ni(海綿狀)	1.28	0.05
Ni(平滑)	1.35	0.12
Co	1.36	0.13
Fe	1.47	0.24
PtPt	1.47	0.24

(1) Tafel: Z. phys. Chem., 50 (1905), 641.

(2) Z. anorg. Chem., 50 (1903), 86.

Pd	1.65	0.42 .
Pt	1.67	0.44
Au	1.75	0.52

關於此氣體，已如 § 274 所述，作為電極作用時，亦不呈與平衡相當之正規之電壓。故在電解時，亦應如此，此可預想者也。

電流密度大時，電解壓，亦皆增加。而其順序，則如上表所示。由此數字觀之，發生氧之電極，鎳較白金為有利。

氯及溴之例，若用附著白金黑之白金，則電解變為可逆的。然使用平滑之白金極時，與氧同，得生過量電壓。對於氯若加以約 0.6 伏特，對於溴，若加以 0.2—0.3 伏特之過量電壓，則可起活潑之電解。

§ 275. 金屬之鈍態 金屬為電極而參與電解時，若加以正規之電壓，則當迅速溶解。然實際有不溶解之事。此現象蓋與氣體之過量電壓同。氣體之際，普通發生氣體時，需要過大之電壓。而金屬溶解時，亦需要過大之電壓。此現象之最有名之例，厥為鐵。今若以鐵為陽極而使之電解於硫酸溶液中時，若電流密度稍大，則鐵不溶解，而於其表面發生氧。又以氧化劑如強硝酸等接觸之，亦不溶解。如此狀態，名曰該金屬之鈍態(Passive State)。鎳及鈷之一般化學的性質既與鐵相類似，故關於鈍態，亦與鐵酷似。白金亦為能呈鈍態之著例。白金於常溫時，能與氯及溴相化合。故在氯化物溴化物之液中以白金為陽極而電解之，應在較發生鹵素稍小之電壓下溶解者也。然而實際上白金於氯化物中之電解，幾為不溶性之陽極而行其作用。

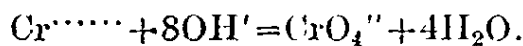
如上所述，白金對於氯表示鈍態之際，並非成爲完全之鈍態而毫不溶解者也。因條件之如何，亦稍能溶解。次舉鹽酸溶液之電解之際，因白金陽極之溶解而消費之電流之百分率於下。

電解液 鹽酸百分率	溫度 攝氏	電流密度 安倍/平方厘米	白金溶解 電流能率
30	16.5—18.3	2	0
26	10—12	1	0.3
32.49	25	$\frac{1}{35}$	10.79
25.79	25	$\frac{1}{35}$	7.48
20.01	23.4	$\frac{1}{35}$	1.02
16.25	24.5	$\frac{1}{35}$	0.06
11.18	24.5	$\frac{1}{35}$	0.08
32	48—52	$\frac{1}{35}$	4.16
32	60—70	$\frac{1}{35}$	5.2

由此數字⁽¹⁾觀之，鹽酸之濃度小，溫度低，而電流密度大時，白金愈難溶解。而在常溫之下保持甚大之電流密度時，白金完全不能溶解，僅發生氣而已。即呈完全之鈍態。金，鈦等，至某種程度爲止，亦與鐵同，能呈鈍態。

(1) Haber u. Grinberg: Z. anorg. Chem., 16 (1893), 446.

在鐵及白金之例中，呈鈍態之金屬，其表面皆有氣體之發生。與此稍異其趣者，鉻之鈍態是也。此金屬在適當之條件之下，能表示與 $\text{Cr} - \text{Cr}^{++}$ 之平衡相當之電壓，在此電壓之下鉻為第一鉻鹽之狀態而能溶解。然於常溫，與鹼金屬之硫酸鹽類或鹼液等相接，而為陽極時，則無上記之作用。然當其電壓約達 $\epsilon_A = -0.62$ 伏特時，始能溶解。但此際發生鉻酸鹽，即鉻成為六價之離子而溶解，在水中起如次之變化。



若與氯化物相接，則以第一鉻鹽之狀態而溶解者漸多。即此際鉻成為動態，在鹼液中則為鈍態是也。鉻之鈍態，乃其至成為鉻酸鹽而溶解之電壓為止之期間內，得以出現。至此電壓為止之期間中，若有能遊離之陰離子，即於陽極遊離，而鉻則不溶解。例如有碘化物於此，則碘遊離。此際鉻之陽極，與鐵同樣，全成不溶解之鈍態。又鉻浸於硝酸，鹽酸等之液中，亦能呈鈍態。

鈍態及過量電壓之現象，雖為極有興味之問題，然其理論尚未分明。總之此等現象發生之際，離子達於常規之平衡之速度，不知因何原因，變為遲慢。鈍態之際，表面發生氧化物之說，一般不甚正當。例如鉻之在鈍態者，毫無質量之變化，且其表面之光學之性質亦不變。至於鐵，曾有取出與其鈍態甚有關係之氧化物之薄膜之例(1)。又一般鈍態及過量電壓，溫度愈高，則愈難發生。是蓋一切變化，因溫度之上升，其速度亦增，易達平衡故也。溫度之影響，對於白金之例，已述於前矣。在鈍態

(1) Evans: J. Chem. Soc., 131 (1927), 1021.

之金屬，如作陰極用時，則一般皆復其動態。鐵或白金在硝酸液中，作為直流之陰極，同時作為其他之交流之極時，不呈鈍態而能溶解。此因交流之電壓，以短周期變其方向，以該極為陰極而使之分極故也。鈍態與過量電壓同為電解中所起之不可逆現象，故其相互之間，恐有若干之關係。實際白金與氯或溴之際，發生鈍態最有利之條件，實與氯或溴之於白金面上之過量電壓最大之條件相一致者也。

§ 276. 電解中濃度及電阻之變化 電解系在平衡狀態時之電解，皆為可逆者也。所謂平衡狀態時之電解者，不通以可以測定之電流之時也。然在實際，凡當電解之際，必通以有限之電流，故即以此而言，已為不可逆者。設以電解質之電阻為 W ，電流為 I ，則每秒有 WI^2 之功，變化為熱。此量乃消費於在極發生之化學變化所必要之功以外者也。又此量與電流所通之方向無關，惟受電流之強度及液之電阻所支配。

其次應考慮之不可逆之現象，為液之濃度之變化是也。如 § 272 中所述，以銀為電極而電解硝酸銀時，電解進步，則同時陽極之近傍，成為濃厚。此濃差電池之電動勢，與由外部作用之電動勢，其作用之方向相反，此極易理解者也。一般在任何電解中，因離子之移動而引起之濃度變化，與外部之電動勢之方向相反。實際液中因氣泡之發生或因故意之運動而受攪拌，濃度之差，多少可以預先防止。但密着於極之部分之濃度，常非均一。尤以電流密度甚大時，其影響更為顯著。故若不測定密着於極之液之濃度，則全電壓之中，幾何屬於正規之電壓，幾何屬

於濃差電池，不得而知。然而密着於極之部分之液相濃度，無法測知，故此問題之解決，尚不可能。

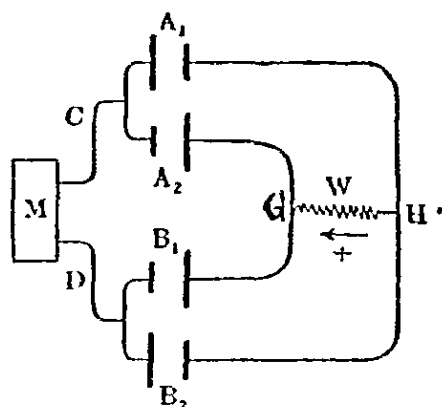
極之表面如粗雜或為多孔性時，浸入狹小部分之液體，幾不受攪拌。且此部分之濃度，不得而知。以碳為陽極而行氯化物之電解時，發生之氣體中含有氧及二氧化碳之氣體。使用白金電極時可減少氧之發生。此際過量電壓之關係，雖為重大之原因，然碳小孔中之液，速失去氣，而氫氧離子易於放電一事，亦不失為原因之一。

極之面積大時，與同極接觸之溶液，得因部分而異其濃度。例如以銀為電極而電解硝酸銀時，陽極近傍之液密度漸大而行沉降。故巨大之極，其上部與稀薄之液相接，下部則與濃厚之液相接。斯時生成一濃差電池，上部溶解而下部析離。今就陽極而言，與液之最上部相接之部分，溶解最速，極有切斷而下落之傾向。再就陰極而言，液之上部，最難析出而下部則有膨大之傾向。

因極所起之變化，而於極面發生沈澱時，則電阻增加而不可逆的發熱增大。然有時沈澱亦有傳導性，故電阻亦有不顯然增加者。鉛鹽類之電解之際，陽極上所生黑褐色之過氧化鉛，頗有傳導性，即其一例也。反之因沈澱之生成，引起顯著之不可逆現象之例，鉛是也。以此金屬為陽極而以硫酸或硫酸鹽類為電解質，以普通之電壓行電解時，電流急減，苟非加以甚大之電壓，則往往不能電解。此際陽極之表面有鹽基性鉛鹽之沈澱，發生甚大之電阻故也。此際如保持有充分電流通之電壓，則因有電阻之結果，陽極附近為顯著之發熱，甚至沸騰焉。與此同時，

膜亦破裂，遂有強大電流之流通。如此，所能達到之最大電壓，在酸性液為 27 伏特，中性或鹼性液中則可達 190 伏特。若使電極冷卻，防止其沸騰，或加入檸檬酸鹽，則可達 500 伏特。上記之現象，表面上與鈍態甚相類似。但此現象之原因，在於沈澱膜之生成，此由實驗上而明者也。

鋁之此顯著之性質，可應用之於變交流為直流之目的。第一百七十二圖，表示此方法之大意。M 為一交流機，與 A_1, A_2, B_1, B_2 之電解裝置相聯結如圖。



第一百七十二圖

置相聯結如圖。圖中各電解裝置之長線為碳極，短線之極為鋁。今在某一瞬間，設 C 線為 (+) 而 D 線為 (-)。斯時 A_2 之槽中電流不通，而 B_2 之槽，亦不能通。故電流經 CA_1H-GB_1D 之順序而流通。在與此反對之週期中，則經 DB_2H-GA_2C 之順序而流通。HG 之間，常得如箭頭方向所示方向之直流。

§ 277. 陽離子之分離 電解之際，平衡電壓之外，因過量電壓及其他上述之種種不可逆現象之發生，故實際之結果，欲理論的推定，則過於複雜。然在金屬離子之電解，大體可當作可逆的看。電解一金屬鹽類之水溶液時，陰極上能出現之陽離子，為其金屬及氫是也。而分離此金屬所必要之陰極電壓 ϵ_1 ，即分離一電化學當量所要之功，由次式決定。

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1}$$

又分離氫所必要之陰極電壓若為 ε ，則與上同樣，應如次：

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{H_2}}{p_{H_2}}$$

由外部作用之電壓，如漸次增加，則最低電壓即最小之功所要之變化，最初發生。

貴金屬，水銀，銅等之電溶壓 P_1 ，甚為微小，在普通之離子濃度， ε_1 較 ε 為小，故金屬先行遊離。此電壓之差，當然由此金屬離子及氫離子之濃度而異。若氫離子濃度一定不變時， ε 之值亦一定。電解進行，金屬離子之濃度減少，其滲透壓 p_1 減，終至 ε_1 與 ε 相等。此時氫始行發生。即此等金屬，在 ε_1 與 ε 相等之濃度為止，得以繼續分離。今以含有一規定之氫離子與一規定之銀離子之溶液為例。此際兩電壓之差，如 § 264 所述，為 0.80 伏特。今銀鹽雖減至 0.0001 規定，然分離所必要之電壓，僅為 $0.0002 T \log 10^4$ 伏特之增加。此值在常溫時約為 0.25 伏特。即銀之濃度減至 0.0001，至氫發生為止，尚有 0.55 伏特之餘裕。故實際上此時銀之分離，尚可認為完全。在中性之液中，氫離子濃度約為 10^{-7} ，故 ε 更大，分離愈覺完全矣。

至於電溶壓較大之金屬，則氫多先行發生。此自由氫濃度之如何而異其結果。且氫之過量電壓，亦將發生重要之影響。例如鎳等，其電溶壓 P_1 乃較氫為大。然此金屬為氫之過量電壓甚大者也。故在實際，較之含有二規定硫酸之溶液，幾能完全析離。即氫出現於鎳之表面所

要之功，實際上較其金屬析離時所要之功為大。此際氫極之電壓 ϵ_H ，應以採次之式為正當。

$$\epsilon_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{p_H} + \pi_A$$

π_A 者所用金屬面上之氫之過量電壓也。水銀較鎳更生更大之氫過量電壓。電解鈉鹽之際，苟以水銀為陰極時，鈉成為汞齊，成稀薄溶液之狀，其電溶壓減少。而氫方面，則生甚大之過量電壓，其值以電流密度而愈增。其結果於陰極生成稀薄之鈉汞齊，幾可完全不發生氫而電解焉。此事實於電解食鹽溶液而得氯與鈉之化學工業上，已有顯著之應用矣。

以上之推論，不限於氫與金屬之間，即二金屬之間，亦可適用，此甚明也。例如電解銀鹽，銅鹽，及鋅鹽同濃度之混合液，則銀先分離，次則銅遊離，而鋅則最後析出。以大體如此之方針，電解金屬之鹽類，測定其各分離之量，而行分析。如此之方法曰電分析 (Electro-analysis)。採用白金網或皿為陰極。實際上分離之金屬，須為易於秤量之形態，且其分析以不須始終注意，而亦能安全神速進行者為便利。為達此目的起見，對於溶液之組成，電流之密度等，須為適當之注意焉。

一般為促進電解計，須使電流強大，即電極面之電流密度，非使之強大不可。然電流密度強大時，多數之金屬作海綿狀而分離，甚易剝落。預防此弊，使溶液或電極為急激之迴轉，往往有效。如此，則液之濃度成為均一，且可防電極面上離子濃度之激減，同時且因液與金屬之摩擦，能生使金屬面平滑之作用。此法不限於電分析，於使銅為大規模之析

離之工業上，亦可應用。

氫之電溶壓，若介乎被分離之二金屬之電溶壓之中間時，以使液變為酸性而電解之為便利。例如加酸於銅與鋅之溶液而電解之，則銅先分離。其濃度雖非常減少之時，尚無生成氫而混入鋅之事。且氫為氣體之狀而逸出，不至使金屬之質量上，發生誤差。然亦有以生與此相反之結果為目的者。例如同時分離銅與鋅而析出黃銅者是也。此際混在作氰化錯鹽狀態之金屬。然銅之錯鹽，解離甚少，銅離子之濃度，較之鋅離子之濃度，非常微小。故析出兩者所必要之電壓，幾乎同一。故兩金屬同時析出而成合金。如此方法，往往應用於鍍金術。

以上專考慮陰極之變化，陽極之變化，亦可同樣推想。例如電解溴化物與氯化物之混合液時，電溶壓小者之溴先行遊離，後乃發生氯。然而此等物質，不便秤量，且其溶解度甚小，故對於分析之目的，不甚適宜。有時金屬作不溶性化合物之狀而出現者有之。鉛或錳鹽，於硝酸之存在之下電解時，陽極發生過氧化物之沈澱。此等變化，亦可應用於電分析也。

§ 278. 蓄電池 電解某種電解系，生成一定之變化，次乃以此為電池，使起與前反對之變化，而得與此相當之電流之裝置，曰蓄電池 (Accumulator or Secondary Cell)。最初之操作曰灌電 (Charge)，其次之操作曰放電 (Discharge)。理論上，可逆電池，皆可為蓄電池，此已述於前矣。然實際問題，以灌電迅速，永久保持其灌電之狀態，而放電時，能勝甚大之電流密度為必要之條件。能滿足此條件者寥寥無多。

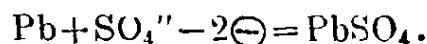
例如丹聶爾電池，關於灌電放電，雖略能為可逆的作用，然將電池放置不用時，二液漸相擴散，銅離子一達鋅極，即直接分離於其上，電池遂成無效。一般如此採用二種之液之電池，不適於蓄電池之用。如標準電池者，雖無因保存而失去其電動勢之缺點，然苟用稍大之電流密度而電解時，於極之近傍，發生顯著之濃度之差，易起分極作用。此外蓄電池之必要條件，兩極之距離，須極小，務使因液之內抵抗而生之熱之損失減少是也，此亦不能希望於上記之電池者也。

現今可供實用之蓄電池，以鉛蓄電池為主。以鉛為兩極而電解硫酸溶液時，陽極面上發生過氧化鉛。而將有過氧化鉛之析着之鉛放置不用時，發生 $\text{PbO}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pb}$ 之短絡電池。鉛更被侵蝕，過氧化鉛則被還元，共成硫酸鉛。其次以陽極為陰極而行電解時，被侵部分，全部還元而為海綿狀之鉛。同時新陽極上，亦生過氧化鉛。如此方法反覆使用，則可得有多量過氧化鉛之陽極與多量海綿狀鉛之陰極。Planté 氏最初由是法作蓄電池。其後 Faure 氏使鉛之氧化物變成固體者行電解得一迅速有效之電極。其後還元氯化物而得海綿狀之鉛，及直接使鉛成粉末狀而用之等諸方法續出。現時製成之蓄電池，陽極由改良 Planté 氏式使之速成之方法製成，陰極則多由於還元鉛之化合物而成者。

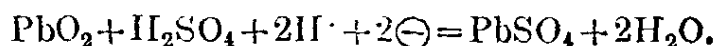
鉛蓄電池⁽¹⁾ 於灌電之狀態時，陰極為海綿狀之鉛，陽極則為過氧化鉛。電解質則為硫酸水溶液。使之放電，則陰極如電解之陽極，發生

(1) Dolezalek: Die Theorie des Bleiakкумуляtors. (1901).

次之變化。



陽極板則成爲電解之陰極板，發生次之變化。



故全體之變化如次。



又灌電時，發生與上記之反應相反對之變化，自不待言。至於此變化，實際經如何之順序而進行者，可有種種想法。例如以中途發生 Pb^{2+} ，此更變化，亦無不可。無論如何，結果皆同一也。蓄電池所以可供實用者，因參加上記變化之 PbO_2 與 PbSO_4 皆有傳導性故也。傳導性之硫酸鉛爲灰色，若放電之後放置不用時，則漸次變爲結晶性之白色硫酸鉛。如此則失去傳導性，大損電池之能率。此蓄電池放電時最應注意之點之一也。

由上記之化學式觀之，可知當蓄電池之放電時，液中之硫酸減少，變成固相，而水則增加。即硫酸之溶液，漸稀薄是也。反之，灌電時，硫酸成爲濃厚。今有二個灌電之蓄電池共存於此，其所用之硫酸，濃度不同，則水之蒸氣壓，有稀薄硫酸者應較大，故水應由此向濃厚者處蒸餾。今將此二電池，自反對之方向聯結之，則一方灌電而他方放電，硫酸之濃度，發生變化。硫酸濃度變化之功，行之於蒸餾與由電流而行之者，非同一不可。故硫酸濃厚之電池，應行放電。可知硫酸愈濃厚，則蓄電池之電動勢愈大。同時與蒸氣壓之關係，亦可理解矣。實際於攝氏 15°

時電動勢之值，由電解質之硫酸之濃度而變化，其變化如次。

硫酸之百分率	密度(15°)	電動勢(15°)
7.37	1.050	1.906 伏特
20.91	1.150	2.010
27.32	1.200	2.051
39.19	1.300	2.142
50.11	1.400	2.233

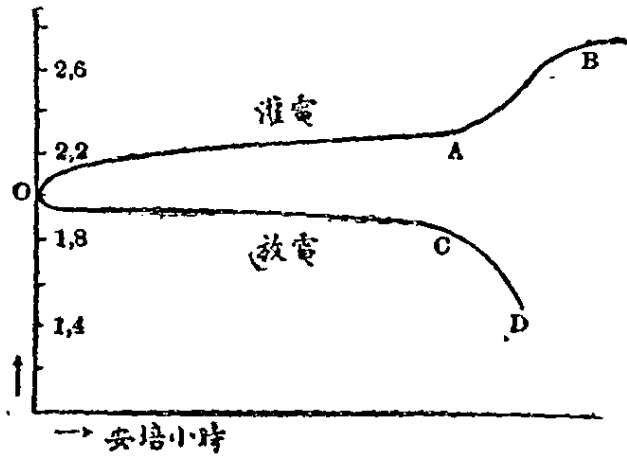
即如理論所示，實際硫酸之濃度愈大，電動勢亦愈增。但過於濃厚之硫酸，直接侵蝕海綿狀之鉛，故不適用於實用。普通靜置用之電池，使用密度 1.16(22% H_2SO_4)—1.20(27% H_2SO_4)之硫酸，而攜帶用者則用密度 1.27(35.7% H_2SO_4)者。

若以完全不加硫酸之硫酸鉛飽和溶液為電解質而測定鉛與過氧化鉛間之電動勢，則可得次之數值。



此電動勢與普通蓄電池之電動勢之差，可歸於因硫酸之加入而生成之自由能。鉛蓄電池之電動勢，自熱力學之立場，亦已詳經研究。其電動勢之溫度係數，就硫酸之密度為 1.044 者而言，等於零。較此濃厚之硫酸，則其溫度係為正號。例如密度 1.15 者，溫度每一度之增高，增加 +0.004 伏特。此等之值，若適用於 Gibbs-Helmholtz 兩氏之式，而檢其反應熱與電動勢之關係，可得與實際甚相一致之結果。由此點觀之，可見關於電池內反應所推想之化學式，其為正當也明矣。

以電量為橫座標，電動勢為縱座標，而表示蓄電池之灌電與放電之狀態時，可得如第一百七十三圖所示之曲線。一旦灌電，則同時硫酸變為濃厚，故電動勢如OA線漸漸上昇。及兩極發生氫及氧時，電動勢激增如AB線所示。如是全電壓能勝過鉛極面上氫之過量電壓矣。然電流因氣體之發生而消費，不合電極蓄電之目的。灌電終了時，電動勢約達 2.4—2.7 伏特。於是停止其灌電，則陰極板上急生氫，而陽極板上徐徐發生氧，電動勢自然下降，終至 2.1 伏特左右。由此觀之，氧與氫殆於兩極為高壓所吸收者也。於放電時，則與此反對，電動勢漸次減少，及達 1.8 伏特以下時，電壓乃急減。CD 線表示其經過。此並非兩極之化合物完全消化之故，實因內電阻急增之結果也。若在此電壓以下，猶繼續放電，則易生白色之硫酸鉛，蓄電池將大受損矣。

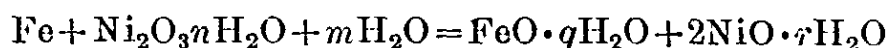


第一百七十三圖

第一百七十三圖所表示與橫座標間之面積，明瞭表示電之功。故二線之間所包圍之細長面積，為灌電所要之功與放電時可利用之功之差是也。與此部分相當之功，在使用中損失。此二曲線間之距離愈小，則損失亦小，若互相一致時，乃為理想的可逆變化也。然電流密度愈大，二曲線相離愈遠，故損失亦愈大。故對於各個電池，規定有一定之最大

電流密度。普通之形式者其電流密度每一平方分米爲 0.5—1.3 安倍。使用蓄電池時，功之損失之最大原因，爲極面上濃度之變化。卽與極密接之硫酸，於灌電時，變爲極濃，而於放電時則成極稀是也。此外由內電阻所生之損失，亦應有之。然內電阻之值，在普通型之蓄電池，不過約 0.02—0.0001 歐姆，故此損失，甚爲僅少。

蓄電池除鉛蓄電池之外，尙有用其他之材料，而爲種種考察者。Edison 氏之蓄電池，卽其一例。此蓄電池中，陰極板有鐵之粉末，陽極板有鎳之氫氧化物，而以氫氧化鈉爲電解質。此電池於灌電及放電時，生次之化學反應。



m, n, q, r ，各爲正號。卽於放電時，液中之水減少而鹼成濃厚，與鉛蓄電池中者相反。實際上 m 甚少，水之變化，較之鉛蓄電池時，甚爲僅少。故因液之濃度之變化而生之電動勢變化甚少，而由電流密度之大小而生之電動勢之變化，亦甚微也。此電池之電動勢爲 1.36 伏特。因有材料之輕與電動勢變化之少之二長點，將來甚爲有望。

第三十三章 要領

在電解時，極之近傍之液變其濃度，或極變質而起極化，往往生逆電動勢。其全值曰極化壓。電解初起之際，電流密度甚小，故由極之變化而生之電動勢，單獨出現。此曰電解壓。測定此等時，可用音叉，使電流斷續之方法或採用求電流電壓曲線之曲折點之方法。

金屬爲電極之作用，極爲可逆者。其電解壓 ϵ_a ，苟知標準電壓 ϵ_a°

與離子濃度 C_i ，則可由次式算出。

$$E_{\lambda} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i. \quad \S 272. (I)$$

在電解壓以下流通之電流曰剩餘電流。此在氣體發生時等為顯著。其原因在於氣體之溶解與擴散。應行出現於極之物質，若由化學反應除去時，剩餘電流更成強大，往往成為本電流。如此作用曰去極。以氧化劑防止氫之發生等即其例也。

氣體之發生，因極面而異其電動勢。關於氫之發生，較之附有白金黑之白金，其他之極，皆要過大之電動勢。其差曰過量電壓。鉛及水銀，有特大之氫過量電壓。關於氧，以鎳極最為有利，白金及金之過量電壓甚大。關於鹵素，亦有過量電壓之現象。一般增大電流密度，則過量電壓增加。

以金屬為陽極時，有時呈與過量電壓相似之現象。此曰鈍態。鐵陽極發生氧，白金陽極發生氯，即其例也。鉻在 Cr^{2+} 與 Cr^{3+} 之電壓之間，得生顯著之鈍態。

此外尚有電解中不可逆之現象，由電阻而生之熱，固無論也。此外必發生極面上濃度之變化，而以表面粗雜之時為尤著。又與巨大之極相接之液中，往往生濃差，使溶解及析出，成不整齊之狀。極面發生沈澱之好例，為鋁陽極。此活門的作用，可利用以變交流為直流。

關於陽離子之分離，電解屢被應用。金屬電溶壓之小者先自水溶液中析出，電溶壓較大之金屬，則析出較遲。然因氫過量電壓之影響，往

往有順序顛倒之事。於水銀極上鈉較氫先行出現，即其例也。

於金屬之分離上，電流密度有增大之必要時，使極為激烈之迴轉即可。此法應用於迅速之電分析及工業上。又分離銅與鋅之際，以加入氫離子而電解之為便利。又使用錯鹽，使離子濃度，如適宜之變化，可使電溶壓各異之金屬，同時析出。陽極上之析着，亦可應用於分離法。

蓄電池者，應用電解之重要者也。對於此目的，以適於保存，能耐強大之電流，且有較小之內電阻為必要之條件。鉛蓄電池，最適合此目的。鉛蓄電池內之放電反應如下。



硫酸之濃度增加，則此電池之電動勢亦增。普通使用 25% 前後之硫酸。其電動勢之溫度係數與由於前記反應式之發熱量間之關係，甚合 Gibbs-Helmholtz 二氏之式。灌電終了時，發生氫與氧，達 2.5—2.7 伏特。放電之終，以達 1.8 伏特為限，若更放電，則易生白色之硫酸鉛。灌電及放電，因電壓之不同，不免有若干之損失。其原因之主要者，在於極面濃度之變化。

Edison 電池，以鐵與氧化鎳為極，鹼為電解質。因濃度而生之電壓變化甚少，且材料甚輕。

第十編 輻射化學

第三十四章 輻射及量子

§ 279. 輻射 若有一發光體則光由之傳于四方。此現象雖除去發光體周圍之物質，作成所謂真空，亦不停止。如此在無物質之空間所發生之能之傳達謂之輻射 (Radiation)。輻射不僅限於目所能感覺之光，此外尚有紫外線，赤外線及電波等。據多數學者所信，此等輻射為一種波。為便利起見可假定真空中有光以太者存在，生於其中之電磁的振動進行於與其發生之平面成直角之方向，是即為輻射。引起此說之最有力之根據之一為繞射(Diffraction)。繞射者光通過細隙之時以某角度彎曲之現象也。例如使某種光通過細隙而射於白紙上，則見兩側有斑紋而成着色之線。精密觀測此現象則知並列多數極狹之細隙者為佳。因此目的而作之精巧裝置謂之繞射光柵。(Diffraction Grating)。設用有一定波長 λ 之光，使其垂直射於格子之面之時；若與最近於中心之斑紋所成之角度為 D ，則由理論上得次之關係。

$$\lambda = b \sin D.$$

但 b 為格子中相隣之細隙間之距離，由此關係若知 b 及 D 則能測其光之波長。如此可知光為波，同時得知其波長。

吾人之目所感之光謂之可視線 (Visible Ray)。其中波長最大之

亦達於 $\lambda = 0.0008$ 毫米，波長最小之紫為 $\lambda = 0.0004$ 毫米。表示如此之短波長之單位光學上普通用 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ Angström 氏之單位。此等於 $0.1\mu\mu$ ，而以 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ 表之。

$$\overset{\circ}{\text{Å}} = 0.0000001 \text{ 厘米} = 10^{-7} \text{ 毫米。}$$

又關於 X 線之波長則用更小千分之一之 X 單位(Xu)。

$$\text{Xu} = 10^{-11} \text{ 厘米} = 10^{-10} \text{ 毫米}$$

輻射振動波中波長最大者為電波。此種波中現時所知之最小波長為約 3 毫米。其次長之波為熱線或赤外線(Infrared Ray)。其中所知之最大者為 5 毫米。

續於赤外線而感於目之部分乃吾人所最熟知者。波長 0.4μ 以下則為所謂之紫外線(Ultraviolet Ray)，不感於目而甚能感於照相版。其中波長連續達於約 0.2μ 者為吾人所熟知。其外尚有 0.1μ 以下之波長甚小者亦為人所知。

所謂之 X 線大部分波長為更小者，約達於 $0.06\overset{\circ}{\text{Å}}$ 。由放射性元素發出之 γ 線其波長有更小者。

輻射線射於某物體之時，普通其一部分被反射於其界面，一部分入於物體之內，其一部分通過物體而出於外，而殘部則於物體內失其輻射線之性質，普通成為熱。是為輻射線之吸收(Absorption)。輻射被吸收而成熱，故可知其含有能。即以其所有之能而測其輻射之量，乃為正當。設以射於此物體之輻射全量為 1，而被吸收之部分為 a ，被反射之部分為 r ，通過之部分為 p ，則有次之關係者甚明。

$$1 = a + r + p.$$

而 a, r, p 皆為小於 1 之分數，若 p 為零則稱其物體為對於此輻射線不透明。又 r 及 p 共為零則稱此物體為完全黑體 (Perfectly Black Body)。即此時輻射全為其物體所吸收。上式中之 a 表示輻射被吸收之比率，謂之吸收係數 (Absorption Coefficient)。對於完全黑體吸收係數為一。如煤炭及白金黑為近於此者。內空之不透明球相當於理想的完全黑體，此內如有某輻射線則雖反射任何次亦不能出於外，故卒完全被吸收。

物體普通如適當加高其溫度則能自然的發射輻射線。是謂之輻射之發射 (Emission)。由此物體表面之單位面積於單位時間所發散之輻射之量稱為其發射能 (Emissivity)，由其全表面於單位時間所發散之量稱為全發散能。發散併不僅限由於溫度之上昇。例如所謂螢光體或燐光體於低溫度亦發能感於目之光。除此等之特別例以外，僅依據溫度之變化之發散謂之熱輻射 (Thermal Radiation)。熱輻射普通在固體約於攝氏 500° 以上方感於目。由是漸成赤熱，最後成為白熱。光波進行於真空中之速度曾以種種方法測定，其值為 2.998×10^{10} 秒厘米。此與其他之電磁波在理論上應有同速度，電波之實測甚能證明之。在普通之計算中電磁波之真空中之速度 C 可認為每秒 3×10^{10} 厘米。以波長 λ 除此值，則得每秒之波數即振動數 ν 。

$$\frac{3 \times 10^{10}}{\lambda} = \nu.$$

電磁波是有某振幅之橫波，當其由真空入他之媒質中之時，恰如玩具之車輪由板面達軟席上時進路彎曲，亦變更其方向而使之近於界面之法線。是為光之折射，而某媒質中之電磁波之速度 C_m 與其折射率 n 成反比例。

$$n C_m = C = 3 \times 10^{10}.$$

如此依其折射率之不同而各種波長之光亦各變其速度，但固有之振動數 ν 雖異其媒質亦不變。普通單稱電磁波之波長者其意義為真空中之值，故在理論上之處理可以振動數而分別之。又真空中之一厘米中之波數即 $\frac{1}{\lambda}$ ，亦為便宜起見而常用以分別電磁波。

§ 280. 熱輻射之第一律 如前項所述熱輻射為僅由溫度所支配之輻射。設有可認為不揮發性之物體系，而有為此物體系所圍之真空，若此物體系在熱平衡中而溫度均一，則在真空中亦充滿與此相平衡之一定之熱輻射而達於平衡。即在熱輻射之時真空中亦可附以溫度而思考之。在如此之空間中設有一塊物體存在，則此物體由四方受輻射而其本身亦發出輻射。若此欲保持熱之平衡則由於能之第一原則，單位時間中所吸收之輻射不可不與所發散之輻射相等。如關於有同一形狀之數種物體而思考之，則此等由外圍所受之熱輻射對於單位時間為同量。以 I 表示之。如各物體之吸收率為 a_1, a_2 等，則各有 Ia_1, Ia_2 等之量被吸收。又如各物體固有之全發散能各為 E_1, E_2 ，則當此等各與上記之吸收量相等時達於平衡狀態。

$$\frac{I\alpha_1}{E_1} = \frac{I\alpha_2}{E_2} = \frac{I}{E} = 1.$$

吸收率爲 1 之物體即完全黑體如其發散能爲 E ，則如上式中所示，其值等於由真空之輻射量 I 。是謂之 Kirchoff 之定律(1859)。

以上雖爲總括輻射之全部而論者，但關於各種波長亦不可不各成立上記之關係。若不然則能之全量雖無增減，但猶發生各部中色之配合與時俱變之結果，故假定之不合理甚明。完全黑體對於所有之輻射其吸收係數皆爲 1，而其他物體之吸收率皆較 1 小，故由上述之原則完全黑體關於各波長之發散能較同溫度之他物體爲大。又真空之輻射 I 在有限之溫度則有有限之值，因而發散能 E 爲有限之一物體之輻射被其物體所吸收，故 α 無爲零之事。在赤熱之甲物體之前若置溫度稍低之乙物體，及發黃色光之鈉焰之前若置溫度稍低之小鈉焰之時，其部分變暗者乃後置者所發之輻射一部被吸收故也。

試思考某物體系內之任意方向之小斷面，則單位時間中通過此斷面之輻射量若其向一方向者及向其反對方向者不互相等，則能集於一方而不得保持平衡。此關係不僅關於輻射之全量，且關於各種波長在所有之方向雖至微細之點亦皆不可不成立，此乃明瞭之事也。是謂之熱輻射之相互原則(Principle of Reciprocity)。

在熱平衡下之物體或真空中，充滿輻射之能，且各有一定之密度 u ，此乃自明之事也。然由一方面論之，輻射僅由一方加入而向他方脫出，故似無蓄積之事。此關係如歸溯於輻射開始通過之時則甚明瞭。設於

絕對零度全無輻射之空間有某輻射開始通過，則電磁波需要某時間以進行一定距離，故僅其間之輻射能積蓄，其後則完全脫出。對於一般之物質一瞬間即變其溫度乃為不能實行之事，但在思考上與真空同樣，電磁波各有其固有之有限速度，故輻射能積蓄。故如取甚小而同形之數種物體，撰其直徑各與其輻射速度成比例，則可承認對於同量之輻射之通過發生同量之積蓄。在熱平衡下各輻射對於同斷面皆通過相同之量，又對於同形之物體則體積與直徑之三乘成比例。故關於各種物體，於其比例於其中之輻射速度之三乘之容積中，熱輻射有同量存在。如以容積除輻射之存在量則得輻射密度 u_m ，故其值各與輻射速度 C_m 之三乘成反比例。

$$u_m C_m^3 = u C^3, \quad \therefore u_m = u n^3.$$

但 u 及 C 各為真空中之輻射之密度及速度， n 為其物體關於此輻射所有之折射率之值。

由此關係，若知真空中之輻射或完全黑體之輻射，則能對於任意之物體由屈折率而算出其輻射，故熱輻射之問題若解決真空中之問題則結局皆自能解決。

在以上之推論中皆假定凡物體均行若干之發散及吸收而由此以達於熱平衡，但若思考一完全反射任何輻射且毫不吸收因而亦不發散之物體，則輻射之熱平衡不成立。故在理僅能置任意之一輻射於以如此之物體包圍之空間中而處理之。若投碳之一片於其中則發生發散與吸收而達於熱平衡，恰與由於觸媒而得化學平衡者相同。

§ 281. 熱輻射之第二律 假設使熱輻射進至一具有反射性唧子之圓筒中，而後與處理氣體時同樣，使之行斷熱收縮。一定量之熱輻射若其容積減少則密度增加，故溫度上昇。若此時不作任何之功，則為斷熱之下不作功即對外界無任何關係而能增高其溫度，故與熱力學之第二原則相反。故光對於唧子加以某種壓力，膨脹時作某種功。如是之壓稱為光壓 p ，若依光之電磁說而計算之則為單位容積中之輻射量 u 之三分之一。

今設熱輻射在常溫下稍膨脹，如以其所增加之體積為 v ，則作 pv 之功。是為 Y 之減少。全體之能 U 之增加為 uv 。又 p 等於 $\frac{1}{3}u$ 。故適用熱力學之第二律則得次之關係。

$$U - Y = -T \frac{Y_1 - Y_2}{T_1 - T_2}$$

$$uv + \frac{1}{3}uv = +T \frac{\frac{1}{3}v(u_1 - u_2)}{T_1 - T_2} \dots\dots\dots(I)$$

但 u_1, u_2 為與 T_1, T_2 溫度相當之輻射密度，膨脹得與處理氣體之時同樣，不論溫度如何使兩端之體積相同，且使得相同之 v 之值。由上式消去 $\frac{1}{3}v$ 則得次式。

$$4u = T \frac{u_1 - u_2}{T_1 - T_2}, \quad 4 \frac{T_1 - T_2}{T} = \frac{u_1 - u_2}{u}$$

是即對於僅少之變化則輻射密度之變化之比率為絕對溫度之變化之比率之四倍。故如思考其表示比率之變化之數即對數，則知 $\ln u$ 之增加為 $\ln T$ 之增加之四倍。

$$\begin{aligned} \therefore \ln u &= 4 \ln T + a, & a &= \text{常數。} \\ u &= a T^4, & a &= e^a = \text{常數。} \dots \dots \dots \text{(II)} \end{aligned}$$

此關係稱為 Stefan-Boltzmann (1879-84) 之定律，為對於熱輻射之全量適用熱力學第二律而得之結果，表示輻射密度與絕對溫度之四乘成正比例。常數 a 由於實測之結果計算而為 7.66×10^{-15} C. G. S.,

上記之(1)式之左邊表示能及可逆的之功之代數的差，即可逆的而吸收之熱量。若與此相當之變化絕熱的發生之時，此熱量為由自系內所吸收者。今以此輻射之全容積為 V 而假定其膨脹為接近於 V 之 $V_2 - V_1 = v$ 。在絕熱變化時熱於自系內受吸收，故輻射密度 u 減少其 $u_1 - u_2$ 之量。故由全體言之， $V(u_1 - u_2)$ 為由自系內所吸收之熱量。如使其與(I)式之右邊相等則得次式。

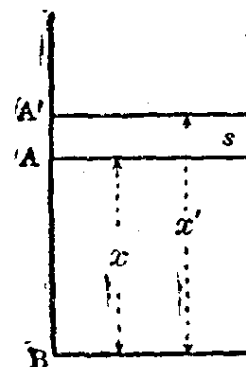
$$\begin{aligned} V(u_1 - u_2) &= T \frac{1}{3} (V_2 - V_1) \frac{u_1 - u_2}{T_1 - T_2} \\ \therefore -3 \frac{T_2 - T_1}{T} &= \frac{V_2 - V_1}{V} \end{aligned}$$

即在熱輻射之斷熱變化中，膨脹之比率為溫度降下之比率之三倍。如以對數之形表示之則如次。

$$\begin{aligned} -3 \ln T + k &= \ln V, & k &= \text{常數} \\ \frac{K}{T^3} = V, & \sqrt[3]{V T} = \sqrt[3]{K}, & K &= e^k = \text{常數。} \end{aligned}$$

在相似形則 $\sqrt[3]{V}$ 與其直徑成比例。故若熱輻射保持相似形例如立方形而行斷熱膨脹，則其直徑與絕對溫度成反比例。

§ 282. Wien 之定律 以上為關於熱輻射之全體而適用熱力學之第二律者，但對於此結果尚有考慮其輻射之種類之必要。如事實所明示，溫度上昇則熱輻射增加其短波長之部分之比率，最初為赤色者卒成白色之光。然則在絕熱變化而溫度變更之時，同時不可不起波長之變化。關於此事 Wien (1894) 曾提出甚為巧妙之說明，茲僅示其大意於次。設在具備反射性唧子之圓筒中有熱輻射，唧子由底面漸次離開而發生膨脹。火車漸離則其汽笛之音漸低，依同理此時光波之振動數應漸減而波長漸大。光之速度甚大，故可推算此波長之變化比率非常小。第一百七十四圖中底面 B 至唧子之距離設為 x ，唧子於單位時間中由 A 移至極近之 A'，其長即唧子之速度之值設為 s 。



第一百七十四圖

單位時間中向口方送出之波數即其振動數為 ν ，由唧子反射而下行之波數為 ν' ，則於 AB 之間在此時有 $\nu - \nu'$ 之波數之減少。此即等於能插入於 AA 間之波數。光速度為 c 則上向波通過 AA' 間需要 $\frac{s}{c}$ 秒，在其間有 $\frac{s}{c}\nu$ 個之波存在。同樣下向波在 A A' 間有 $\frac{s}{c}\nu'$ 個存在。且 ν 及 ν' 甚為相近，故若思考其一次之反射則可認為有 $\frac{2s}{c}\nu$ 之波插在 AA' 之間。又一次之反射即圓筒內之一往復需要 $\frac{2x}{c}$ 秒，每秒發生 $\frac{c}{2x}$ 次之反射。故單位時間中減少 $\frac{2s}{c}\nu \times \frac{c}{2x}$ 個之波。以此與 $\nu - \nu'$ 等則得次之關係。

$$\nu - \nu' = \frac{2s}{c} \nu \frac{c}{2x} = \frac{s}{x} \nu.$$

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{s}{x}\right).$$

$\frac{s}{c}$ 較 1 甚小, 故關於與振動數成反比例之波長 λ 及 λ' 得次式。

$$\lambda' = \lambda \frac{1}{1 - \frac{s}{x}} = \lambda \left(1 + \frac{s}{x}\right) = \lambda \frac{x+s}{x}.$$

$$\therefore \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{BA'}{BA} = \frac{x+s}{x}.$$

以上雖為近似的計算, 但此結果 s 愈小則愈正確, 當其為零時即在可逆變化則為完全正確。又上記乃思考圓筒形之容器者, 但即在其為正方形而保持相似形以變化之時亦為同樣。故在輻射之絕熱變化中保持相似而變之時波長 λ 與其直徑成比例, 與體積 V 之立方根成比例。

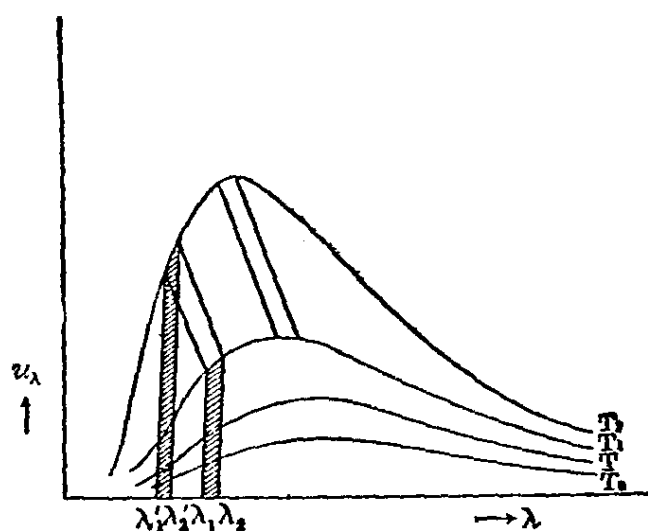
然在絕熱變化 $\sqrt[3]{V}$ 與絕對溫度 T 成反比例, 此乃前所既述者, 故 λ 及 T 互成反比例。

$$\lambda T = \lambda' T' \dots \dots \dots (III)$$

輻射由無數種之波長成立, 故關於各種波長而論之時, 可分波長為微小之單位而思考, 而以屬於各部之密度為 u_λ , 則全密度 u 為積算所有之 u_λ 而成者。圖示 u_λ 及 λ 之實驗的關係則大體如第一百七十五圖圖中山形之線各示其常溫關係, 合算其一山形線下之面積則得其溫度下之全密度 u 。又溫度上升則各種輻射亦當然增加 u_λ 。溫度 T_1 時波長 λ_1 者溫度 T_2 時則變為 λ_1' , 而波長 λ_2 者則變為 λ_2' 。而由前述之結果得次之關係

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1'} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2'}$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2' - \lambda_1'}$$



第一百七十五圖

圖中施以點線之面積表示如此互變之部分之密度，關於任何互變部亦有同樣之關係，而全密度 u 與 T^4 成比例，故關於各點線部亦有同樣之關係。如以關於各單位之密度為 u_λ 及 $u_{\lambda'}$ ，則論 $\lambda_2 - \lambda_1$ 甚小之時得次之結果。

$$\frac{u_\lambda(\lambda_2 - \lambda_1)}{T_1^4} = \frac{u_{\lambda'}(\lambda_2' - \lambda_1')}{T_2^4}$$

由此式及上所得之式則得次式。

$$\frac{u_\lambda}{T_1^5} = \frac{u_{\lambda'}}{T_2^5} \dots \dots \dots (IV)$$

即 u_λ 與絕對溫度之五乘成比例而變。由於(III)及(IV)兩式，

λT 之量及 $\frac{u_\lambda}{T^5}$ 之量雖溫度變亦有一定之常定值。故若關於一常溫線知其關係，則關於其他之線亦應成爲普遍的之形。如以 F 表示此普遍函數則如次。

$$\frac{u_\lambda}{T^5} = F(\lambda T) \dots\dots\dots(V)$$

又由第一百七十四圖與一山形線之最高點相當之部分又變爲他溫度之常溫線之最高點者甚明。如以此波長爲 λ_m 則 $\lambda_m T$ 共通於各溫度而爲一定。於某溫度欲求輻射最強之波長 λ_m 在實驗上無大困難。由實測之結果得次之值，其對於各溫度皆爲一定亦可實證之。

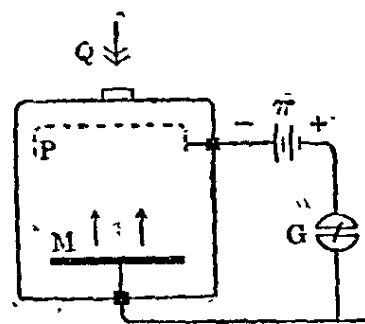
$$\lambda_m T = 0.288 \text{ 厘米度}$$

決定 $\frac{u_\lambda}{T^5}$ 及 λT 之關係在理論上曾發生種種困難，故卒引起作用量子及能量子之說。試先述此等量之實驗的基礎於次。

§ 283. 光電子及臨界電位 光射於金屬上則使之失去陰電而使之帶陽電，此事自 Hertz(1887) 之觀察以來曾有多數之研究。是卽爲由於輻射而使陰電子飛出之現象。此現象謂之光電效應 (Photoelectric Effect)，此電子謂之光電子(Photo-electron)。如此之現象不限於金屬，而金屬中以鹼金屬特爲顯著。飛出之電子之速度及所發生之波長之關係在輻射之理論上最爲重要。

關於光電效應之實驗需要對於保持金屬表面之絕對新鮮及施行適當高度之減壓等事加以微細之注意，且需要複雜之裝置，茲僅示其大意於次。第一百七十六圖中假定一定波長之光由二重箭號之方向射來，經

過石英之窗 Q 而入器內，射於金屬面 M 而驅出電子，向箭號所示之方向飛出而到達於 P 極。P 及 M 之間有可調節之電池，然後用電計 G 或有時用最敏銳之電流計以測定流於此電池中之微細電量。今如圖所示， π 電池使 P 帶陰電而作用，則呈排斥向 P 來之陰電子之力，減少到達於 P 之電子數，卒至能使出現於 G 之電流為零。此時之 π 電池之電動勢為 E，電子之帶電量為 e。此 E 即為能停止由 M 逸出之電子中之速度最大者之值，而 MP 間搬運一電子之功 eE 即與相當於此最大速度之運動能相對償。



第一百七十六圖

如增加通過 Q 之光之強度則同波長者亦似能對於電子起強作用而 E 似應增加，但事實上則全相反，E 之值對於同波長之光與強度無關係，波長愈減，振動數 ν 愈增則 E 愈大。而 E 及 ν 有正確之直線關係。

$$eE = h\nu - \phi \dots \dots \dots (VI)$$

電子之由金屬逸出大體上可比於固體之蒸發，又實際上僅因高熱亦飛出，即如加以可戰勝固結一電子之力之功，則電子以某速度飛出。若加以恰與之對償之功，則飛出之速度及運動能為零。上式中之 eE 之功等於電子之運動能而右側之二項皆表示某種功，故 ϕ 在 $eE=0$ 之時即相當於分離電子所需之功。

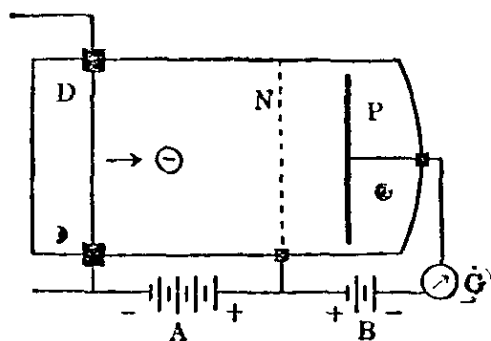
由實驗上測定 eE 及振動數 ν 之關係而求表示此關係之直線對坐標軸之角度，則可知係數 h 之值。依據關於水銀等所發種種波長之光之

Millikan 氏⁽¹⁾之實驗，此值表示全為普遍的之常定值而得次之數值。

$$h = 6.577 \times 10^{-27} \text{ 爾格秒}$$

由此結果觀之，光各有其振動數乘 h 所得之能，而雖強射 $h\nu$ 小之光波亦不能作與 $h\nu$ 大者同樣之功。能不能分離電子僅依 $h\nu$ 而定，與光之量無關係，此事與多數小卒亦不能敵一勇者相同。即光之能應認為各由 $h\nu$ 成立之最小部分之集團而處理，與物質由分子而成及電由電子而成者同樣。此 $h\nu$ 稱為各振動數之光之能量子 (Energy Quantum)，處理之如一個粒子時則稱為光量子 (Light Quantum)。

光電效應為以光之量子而發電子，反之亦有由於運動之電子而發光量子之時。第一百七十七圖表示此種實驗之大意，在高度減壓之器內



第一百七十七圖

通電流於金屬線 D 而加熱，使電子飛出。與此相對有網狀極 N，其次有 P 極。DN 間有 A 電池，如圖所示而旋轉，驅電子向 N 而加以加速度。NP 間有 B 電池及敏銳之電流計 G，連結而使 P 帶陰電位而妨電子之到達。加微量之氣體於此器中，種種變更 A 及

B 之電位而測 G 之電流，則可觀察甚為重要之事實。Frank 及 Hertz 兩氏⁽²⁾關於水銀之實驗特為著名，故以之為例。

(1) Phys. Rev., 7 (1916), 355.

(2) Verh. deutsch. phys. Ges., 16 (1914), 457, 512.

Phys. Zeitschr. 17 (1916), 409, 430.

如使 B 爲約 2 伏特而漸增 A 之電位,則自 A 能與 B 相對價之附近起,電子達於 P,可由 G 觀察其方向之電流之逐漸增加。但如 A 達於 4.9 伏特以上則 G 之電流突然減少。最初電子達於 P 之數逐漸增加者因雖與器中之水銀原子衝突,但平均言之運動能不減少而作所謂彈性衝突故也。然若達於與 4.9 伏特相當之運動能則由於電子及水銀之衝突而交付其能於水銀原子,自失其速度而不能到達於 P。在如此狀態下同時可證明水銀開始發出紫外線,其波長爲 2536.7 \AA 。乘 E 於電子之帶電 e 而得之功卽爲電子之運動能,加此於水銀原子而使變爲 $h\nu$ 之輻射,則得次之關係。

$$eE = h\nu. \dots\dots\dots(\text{VII})$$

$$e = 4.774 \times 10^{-10} \text{ 靜電單位.}$$

$$E = 4.9 \text{ 伏特} = 4.9 \times 10^8 \text{ 電磁單位} = 1.633 \times 10^{-2} \text{ 靜電單位.}$$

$$\lambda = 2536.7 \times 10^{-8} \text{ 厘米. } \nu = \frac{3 \times 10^{10}}{2536.7 \times 10^{-8}}.$$

$$\therefore h = \frac{eE}{\nu} = 6.59 \times 10^{-27}.$$

置水銀以外之原子於器中之時亦得同樣之結果,且 h 之此數值與由光電效應所得之值相同,故由任何方向觀之,亦可知光爲由 $h\nu$ 之量子所成。此外 h 亦可由其他之種種方面決定,其平均可認爲 6.55×10^{-27} 爾格秒之普遍的常定值。

若使第一百七十七圖中之 B 電池之電壓充分大而後行上述之實驗，則陰電子為 P 排斥而不能到達之。然在水銀之例中若 A 達於 4.9 伏特，則水銀原子所發之紫外線於 P 極生光電效應，由 P 極發出陰電子。此電子為 B 之電壓所迫而得達於 N。故此時 G 中發現與上述之時相反對方向之電流，如以圖形表現此電流及 A 電壓之關係則可得有多數折曲點之曲線。其折曲點各為如上之電子衝突之結果發生異常時之點，而此等電位謂之臨界電位(Critical Potential)。在臨界電位之最終此電流表示急激之增加，是時由於電子之衝突原子自行解離而成電子及陽性離子，又因於多數陽性離子由 N 而達於 P 故電流大增。此臨界電位謂之電離電位(Ionization Potential)，表示由一原子分離電子之功。又如水銀之發出紫外線，關於一定波長之光之臨界電位謂之共振電位(Resonance Potential)，表示各發其波長之時由原子所失之能。又如此之共振電位有數個不連續的而存在之事實乃為原子內之能之差等有量子的之構成之最適切之證明。

ν 之逆數為一振動之時間，以能乘之則成 h ，故 h 有功 \times 時間之次元。此量在力學上稱為作用 (Action)，故 h 謂之作用量子 (Action Quantum)，能量子各由波長及振動數而變之事恰與甲國及乙國異其捨棄單位者相同，但作用量子無論關於如何之自然現象亦為完全普遍的一定之量子。

§ 284. Planck 之式 依據 Wien 之定律，如(V)式所示 $\frac{u_\lambda}{T^5}$ 不可不為 λT 之普遍的函數。在輻射則波長 λ 及絕對溫度 T 互為反比

例,故由上之結果 $u_\lambda \lambda^5$ 及 λT 可謂為與有普遍的關係者相同。

$$u_\lambda \lambda^5 = f(\lambda T), \quad f \cdots \cdots \text{普遍函數} \cdots \cdots \cdots \text{(VIII)}$$

$$u_\lambda = \frac{f(\lambda T)}{\lambda^5}.$$

在闡明此 f 之形以前曾有種種之困難。由 § 281 等之結果觀之,常溫容器內之熱輻射與理想氣體在某點上甚相類似。且如求其內之各自由度之數,乘之以一自由度之均分能,則應得全容積內之能。關於振動之自由度者不外為可能之振動之狀態之數。今長為 l 之絃為橫波的振動之時,以其兩端為節點之振動皆為可能,而於每波長之半各有節點,故以任意之整數 n 除 l 所得之值為半波長之振動皆為可能。

$$\frac{l}{n} = \frac{1}{2} \lambda, \quad \lambda = \frac{2l}{n}.$$

故相隣二振動之波長之差 $\Delta \lambda$ 如次。

$$\Delta \lambda = 2l \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+1} \right) = \frac{2l}{n(n+1)}.$$

n 大之時即波長充分;短之時 $n(n+1)$ 可視為 n^2 。

$$\therefore \Delta \lambda = \frac{2l}{n^2} = \frac{\lambda^2}{2l}.$$

如此波長之擁擠之時,如上式所示,隣接波長之間隔與 λ^2 成比例,故單位之波長差內之可能波之數 $\frac{1}{\Delta \lambda}$ 與 λ^2 成反比例而與絃之長成正比。依於振動體之為平面或為立體,則波之節點成為節線或成為節面。如推算之,則在三次元之空間關於單位之波長差其單位容積內之

可能波之數即自由度與 λ^4 成反比例，如正確記其比例常數則得次式。

$$\text{單位波長內之自由度} = \frac{8\pi}{\lambda^4}.$$

如 § 83 中所已述，在氣體分子則對於一自由度有 $\frac{1}{2} kT$ 爾格之運動能之均分，在振動則考慮位置之能而有 kT 爾格之均分。若輻射之振動可相當於理想氣體及可由之推論之振動，則關於單位波長之輻射密度 u_λ 可即由乘 kT 於單位容積內之自由度而得之。

$$u_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT. \quad l = \text{波爾池曼常數} \dots\dots\dots (IX)$$

此式稱爲 Rayleigh-Jeans 之輻射式，論理雖爲明瞭，但不適合於實測。上式表示 λ 愈減則 u_λ 必愈增，但實際上常溫之輻射密度其波長爲某數時最大，其波長或爲甚大或爲甚小則輻射皆較弱，此乃明瞭之事實也。故於此有大矛盾在。因欲除去此困難，Planck 氏(1900)曾最先提唱振動體之能有量子的組織之說。茲以平易爲旨而述其大意於次。今試思有一自由度之電的振動體，爲輻射之根源而在與之相平衡之物質內。是即思考與其重心之運動無關係而振動於重心之左右之狀態。由於關於分子能之分配之 Maxwell 等之理論，如以 n 爲與重心之運動無關係而被施 A 之功之狀態下之物所存在之數，又非此之物在同容積內所存在之數爲 n_0 ，則有次之關係。

$$\left. \begin{array}{l} \text{一個分子} \quad n = n_0 e^{-\frac{A}{kT}} \\ \text{一克分子} \quad RT \ln \frac{n_0}{n} = A \cdot N_A. \quad N_A = \text{Avogadro 常數} \end{array} \right\} \dots\dots (X)$$

設關於前記之振動體，與重心之運動無關係之振動能各為量子的，而能以與振動數 ν 成比例之量子 $h\nu$ 之整數倍 $m h\nu$ 表示之。此與上述之應施之功 A 相當，故其有各種之能之物之數如次。

能	0	$h\nu$	$2h\nu$	$3h\nu$	$m h\nu$
個數	n_0	$n_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$	$n_0 e^{-\frac{2h\nu}{kT}}$	$n_0 e^{-\frac{3h\nu}{kT}}$	$n_0 e^{-\frac{m h\nu}{kT}}$

合計之則得單位容積中之全個數 N 。

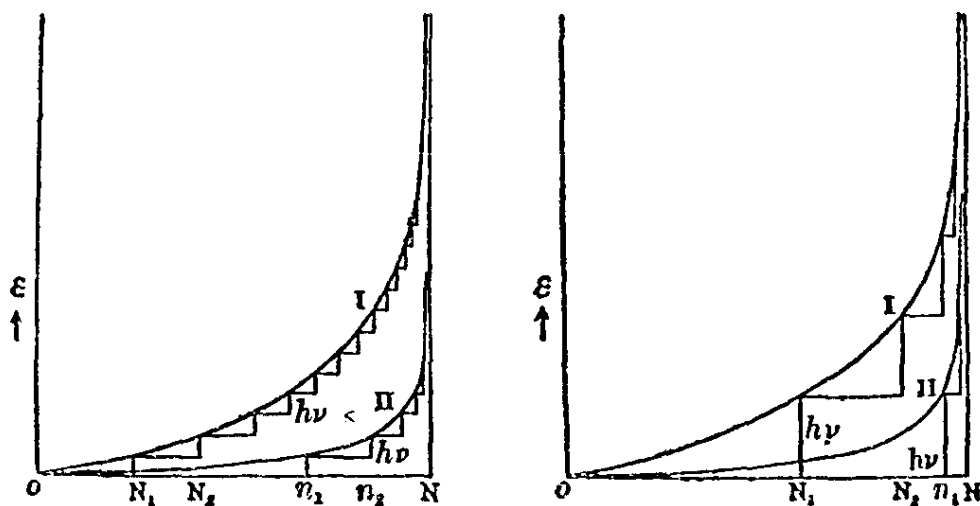
$$N = n_0 \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots \right)$$

又全體之能 E 若乘各個數於各種之能而加之則得。

$$\begin{aligned} E &= 0 + h\nu n_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2h\nu n_0 e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + 3h\nu n_0 e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots \\ &= h\nu n_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 + 2e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 3e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right) \\ &= h\nu n_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right)^2 \end{aligned}$$

甲

乙



第一百七十八圖

又一個之平均能 $\bar{\epsilon}$ 若以 N 除 E 則得之。

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= \frac{E}{N} = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right) \\ &= \frac{h\nu}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (XI)\end{aligned}$$

第一百七十八圖乃以圖形而表示此計算之意義者，甲圖相當於 $h\nu$ 稍小之時，乙圖相當於甚大之時。橫軸上附號數於各個，以能之順序而排列，記至第 N 個爲止；縱軸上表示一個之能 ϵ 。圖中以階段狀所表示之一段之高等於 $h\nu$ ，階段之角各與 (X) 式相當。故階段之右下之全面積表示全體之能 E 。曲線相當於階段之高各爲零之時，即能之變化爲連續的之時。

上記之 (XI) 式中 $h\nu$ 甚小之時， $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ 可以 $1 + \frac{h\nu}{kT}$ 代之則如次式。

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT, \quad E = NkT.$$

故能之變化如爲連續的，則一自由度之振動之平均能爲 kT 而與由氣體論所得之結論相一致。此與以全個數除圖中曲線之右下面積而得之商相當。又 T 相同之時則此曲線爲一定。圖中甲乙之 I 及 II 各表示與一定之溫度相當之同曲線。

如圖中所明示，於同溫度若 $h\nu$ 大則全體之能及平均能顯著減少。又溫度下降如曲線 II 之時則對於一定之 $h\nu$ 其能之減少之比率較高溫之時尤大。

乘單位容積中之輻射自由度於 (XI) 式之 $\bar{\varepsilon}$ 之值則得輻射密度。

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}, \quad c = \text{光之速度。}$$

$$\therefore u_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1} \dots\dots\dots (XII)$$

是即為著名之 Planck 之輻射式，最能與實驗相一致。如前所述，(XI) 式之值於常溫則若 ν 小而波長大則近於 kT ， ν 愈大則漸較 kT 為甚小。故自由度之數若波長減而 ν 增則顯著增大，但乘之以 (XI) 式而得之 u_{λ} 對於短波長則波長減少同時亦減其值。關於長波長，常溫下若波長減則 u_{λ} 增加，是乃從任何方面論之亦為當然之事，故結局 u_{λ} 在常溫應於某波長表示最大值而不免有 (IX) 式之缺點。又 $h k c$ 皆為普遍常數，故 (XII) 式之右側為以 λ^5 除 λT 之普遍函數而得者，故滿足 (VIII) 式之要求。作用量子 h 之值始由 Planck 氏綜合 (XII) 式及 Wien 之定律，Stefan-Boltzmann 之定律而得算出，但此書中則先述其後研究所得之實驗的事實而明示作用量子之存在及其值，又 Planck 之式之證明在後由 Einstein 氏等更為合理化，茲略之。

(XI) 式之值依 $\frac{h\nu}{kT}$ 而變。試對比此值及次值於下。

$$a = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} / kT.$$

又各個之 $\frac{h\nu}{kT}$ 含有 T 及 ν 之二變數，茲示 $T=300^{\circ}$ 時之波長 λ 以 μ (micron) 單位而為其一例。赤約相當於 0.76μ ，而紫約相當於

0.4 μ

$\frac{h\nu}{kT}$	$T=300^\circ$ λ_μ	a	$\frac{h\nu}{kT}$	$T=300^\circ$ λ_μ	a
0	∞	1	7	6.9	0.0063
1	48.6	.582	8	6.1	0.0027
2	24.3	.328	9	5.4	.0011
3	16.2	.158	10	4.9	0.00045
4	12.2	.064	11	4.4	0.00019
5	9.7	.034	12	4.1	0.00007
6	8.1	.015			

由此觀之，常溫可視線之能全屬於不必計算之部分， T 至 3000° 則各 λ 成爲上表之十分之一，故至 $0.7-0.4\mu$ 之波長者之一自由度能僅能加 λ 於表中。此外 u_λ 尚與 λ^4 成反比例，故在 3000° 則輻射密度其紫色者較 4.9μ 左右之赤外線稍大。以上皆認爲真空之熱輻射而思考者，但在他之媒質內則 u 依據 § 280 與折射率之三次成比例，故得次式。

$$u_\lambda = \frac{8\pi hcn\lambda^3}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1}$$

§ 285. 固體及氣體之比熱 試思固體由振動之原子而組成，設其自由度爲 3，關於一自由度之振動有 kT 之平均能，則對於一克分子成爲 $3N_A kT = 3RT$ (N_A 爲 Avogadro 常數)，由於溫度一度之上昇能之增加即常容比熱爲 $3R$ 。是爲如 § 83 所已述者與 Dulong-Petit 之法

則相當，但實際上之比熱較此小者多。此時振動不論如輻射而為電磁的，或如固體原子而為物質的，不論其有表面上之差異，應常有某種能量子存在，如其值對於一自由度等於 $h\nu$ ，則其平均能成為(XI)式。故關於有一定之振動數而有三自由度之一克原子則能之值如次。

$$U = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 3R \frac{\frac{h}{k}\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

此值與第一百七十八圖之階段下之面積成比例乃明白之事，而其數值可由前項之表略窺其一斑。於常容則 U 之值依溫度而變之比率為常容分子熱 C_v 。常容之時可認為原子間之平均距離為不變而振動之原因之相互間之引力或斥力亦為不變。溫度之變化與振動之平均振幅之變化相當。如在重力下振動之振子之例，一振動之時間若在其原因之力為一定之時則振幅雖變亦為一定，是乃明白之事實也。故在原子振動之時亦可認為在常容下溫度雖變而每秒之振動數 ν 為不變。第一百七十八圖中 I 為高溫度而 II 為低溫度各示 $h\nu$ 相同之例。由此圖可即知，在溫度之同範圍內階段下之面積之變化之比率如 $h\nu$ 愈大則愈小。又可知溫度甚低之時雖稍變其溫度而階段之位置幾為不變，因而比熱為甚小。是即固體之常容原子熱於同溫度如其原子振動愈大，而於同物質如其溫度愈低，則愈小，於其極限卒成為零。

Einstein 氏(1907)初如上式推算而求得常容原子熱 C_v 。以微分法計算之則如次。

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}$$

如用此式對於各物質而撰適當之 ν 之值，則得大體如 § 56 圖所示之曲線，而得大略近於實測之結果。

關於絃之振動可發生與其基調之振動數共有簡單之關係之高調，但如同樣固體內之原子振動亦僅附以單一之振動數 ν 而思考之，則為不自然。Debye 氏⁽¹⁾ 最先着目於正方晶系之固體，多方思考其內之原子振動，計算其某最大振動數 ν_m 以下之自由度，由量子說而求 U ，再由此而計算常容原子熱。其式稍為複雜，不能使成為有有限數之項之式而書成一般便利之形。又 Born 及 Karman 兩氏⁽²⁾ 曾提出更使之一般化之議論，但其所得之式更為複雜。而 Debye 氏之結果用於實算上者最多，實際上皆依賴既成之數表而知所求之數者也，試舉關於 $\frac{h\nu_m}{kT}$ 之值至三十為止之 C_v 之值以卡單位而表示之若干數字於次。

$\frac{h\nu_m}{kT}$	C_v	$\frac{h\nu_m}{kT}$	C_v	$\frac{h\nu_m}{kT}$	C_v
0	5.957				
1	5.669	4	2.996	7	1.137
2	4.918	5	2.197	8	0.8238
3	3.947	6	1.582	9	0.6041

(1) Ann. d. Phys., 39 (1912), 789

(2) Phys. Z., 13 (1912), 297.

10	0.4518	17	0.0945	24	0.0336
11	0.3446	18	0.0796	25	0.0298
12	0.2667	19	0.0677	26	0.0263
13	0.2109	20	0.0580	27	0.0236
14	0.1688	21	0.0501	28	0.0212
15	0.1373	22	0.0436	29	0.0192
16	0.1133	23	0.0382	30	0.0172

原子熱由於 $\frac{h\nu_m}{kT}$ 而變之程度不似能之時之甚，此乃與前項所示之數字表比較即可明瞭之事也。又 Debye 之式在溫度低或 ν_m 大之時則近似的成次之形。

$$C_v = 77.94 \left(\frac{k}{h\nu_m} \right)^3 T^3 \dots\dots\dots (XIII)$$

是即表示在同物質則與絕對溫度之三次成比例。上表中 $\frac{h\nu_m}{kT}$ 為 30 之時及為 15 之時 C_v 成爲 2^3 即 8 倍，在其中間亦依此規則，此事如觀數字則可明瞭。故關於某物質於充分之低溫如有比熱之正確測定，則依上式可由此而算出 ν_m 。在其他之時則不得不依賴如上之數字表。茲示關於若干物質之 ν_m 及 $\frac{h\nu_m}{k}$ 之值於次。

物質	$\theta = \frac{h\nu_m}{k}$	$\nu_m \times 10^{-12}$	物質	$\theta = \frac{h\nu_m}{k}$	$\nu_m \times 10^{-12}$
Ar	85	1.78	Ag	215	4.51
Na	159	3.34	Au	190	3.98
K	99.5	2.08	Ca	230	4.82
Cu	315	6.61	Al	390	8.17

金剛石	1830	38.3	Fe	395	8.27
Pb	88	1.84	N	370	7.75
Mo	379	7.86	Ir	283	5.92
W	310	6.50	Pt	225	4.71

ν_m 之值對於普通之金屬為每秒 10^{12} 之位數，而可視線之振動數為 10^{14} 之位數，故前者約為後者之百分之一，故波長與可視線之百倍附近之赤外線相當。又由 Einstein 之比熱式而算出振動數其位數亦得相同之值，故原子振動之能主要集中於最大振動數者之附近。上表中僅金剛石其振動數大至 10^{13} ，其所以在常溫已示對於 Dulong-Petit 之定律之甚大差異者蓋此故也。

關於如上之計算中所用之常數，如察其次元之關係則如次。

$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ 爾格} \times \text{秒}。 \quad k = 1.371 \times 10^{-16} \text{ 爾格} \div \text{度}。$$

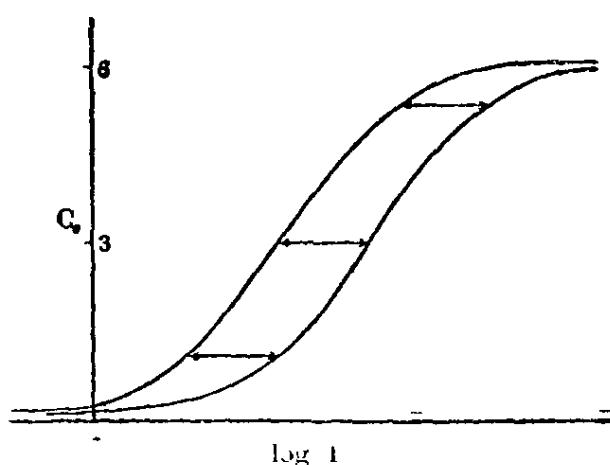
$$\beta = \frac{h}{k} = 4.78 \times 10^{-11} \text{ 秒} \times \text{度}。$$

$\frac{h}{k}$ 多記為 β 。振動數 ν 有與秒之逆數相當之次元，故 $\beta\nu$ 有度之次元。

$$\theta = \beta\nu。$$

故 $\beta\nu$ 之值可讀為某度，上表中以 θ 表之。試觀 Einstein 之式或 Debye 之近似式，如以 $\frac{\theta}{T}$ 或 $\frac{T}{\theta}$ 為變數則原子熱可用普通函數表示之。 $\frac{U}{T}$ 亦有同樣之關係。依據氣體液體之相當狀態之說，如以臨界溫度之倍數表示溫度，則應表示其與他之同樣之量有普遍關係，但在上記之

時表示原子熱為普通常數 R 之倍數，則此二者應有普遍關係。此 θ 稱為特別溫度 (Characteristic Temperature)。如第一百七十九圖，表示 $\log T$ 於橫軸， C_v 於縱軸則得大略如圖所示之曲線，



第一百七十九圖

在高温則各物質皆達 5.96 之一定值。由於上述之理論此等曲線對於二物質各在相異之位置，但互相並行，而矢號所指之距離無論在何溫度皆不可不相同。又此長即等於兩物質之 $\log \theta$ 之差，如使曲線於水平上移動此差量則與由任意之點取 $\log \frac{T}{\theta}$ 之量者相當，因而兩曲線互相重疊。此乃不問表示原子熱之函數之為何而能以圖形容易檢出之事也。實測值實能滿足此關係。

如由 § 83 所述之簡單之自由度而思考之，則在一定之物質其氣體之分子熱應與溫度無關係。然事實則與之相反，特於低溫度則生甚大之差異。試舉關於氫氣體之分子熱⁽¹⁾之數值於次。

T	273.1	196.5	110	80	50	35
C_v	4.84	4.39	3.62	3.14	3.01	2.98

如前所述常容分子熱於固定二原子分子則應約為 5，於一原子分子則應約為 3，故氫於常溫則表示固定二原子分子之性質，於低溫度

(1) Eucken: Sitz. Ber Preus Akad, (1912), 141.

則表示與氫等之一原子分子相同之分子熱。固定二原子分子其旋轉之自由度有二，而旋轉與振動相同為週期的運動，故其能又可認為有量子的組織。是時於低溫度則屬於此之比熱甚小而得以忽視，僅屬於重心之三自由度之比熱出現。如此可得上之結果之定性的說明，但數量的則為不完全而非容易之問題。此等之事又與重心之運動能亦於低溫應為量子化之事即所謂之氣體之失性 (Degeneration) 之問題相關聯。此在理論上為重大之事，但在實算上多可不必考慮。僅在金屬中之遊離電子之時⁽¹⁾等於實算上亦為重要。

第三十四章 要領

能之傳達於真空中之方法謂之輻射，可認為一種橫波，其波長 λ 於可視射線中約為 0.00076—0.0004 毫米。波長之單位多用 $\text{\AA} = 10^{-7}$ 毫米。輻射之速度於真空中為 3×10^{10} 秒厘米，但在折射率 n 之媒質中則為 $\frac{1}{n} 3 \times 10^{10}$ 。但振動數為不變。

由於溫度而定之輻射謂之熱輻射，各物體之發散能 e, e', \dots 及吸收率 a, a', \dots 之間有次式所示之 Kirchoff 之定律。

$$\frac{e}{a} = \frac{e'}{a'} = \dots = E.$$

於此， E 表示完全黑體之發散能，相當於諸物質中最大之發散能。某物質內之熱輻射之單位容積中之密度 u_m 與其速度之三乘成反比例，與其折射率之三乘成正比例。

(1) Sommerfeld: Ber. deut. chem. Ges., 61 (1928), 1171.

輻射對於反射面呈輻射壓，由此推論之，關於熱輻射之密度 u 有次式所示之 Stefan-Boltzmann 之定律。

$$u = aT^4. \quad a = 7.66 \times 10^{-15} \text{ C.G.S.} \dots\dots\dots(\text{II})$$

某波長附近之輻射密度推算於單位之波長範圍之值如為 u_λ ，則關於與溫度互變之波長之種類有次之關係。

$$\frac{u_\lambda}{T_1^5} = \frac{u_{\lambda'}}{T_2^5}. \quad \S 282. (\text{IV})$$

又關於此等其波長與絕對溫度成反比例，關於各溫度之最大密度之波長 λ_m 亦然。

$$\lambda T_1 = \lambda' T_2. \quad \S 282. (\text{III})$$

$$\lambda_m T = 0.288 \text{ 厘米} \cdot \text{度}$$

故得次之關係。

$$\frac{u_\lambda}{T^5} = F(\lambda T) \quad F \dots\dots \text{普遍函數} \quad \S 282. (\text{V})$$

$$u_\lambda \lambda^5 = f(\lambda T) \quad f \dots\dots \text{普遍函數} \quad \S 284. (\text{VIII})$$

以上謂之 Wien 之定律。

光射於金屬面等而使電子逸出，是謂之光電效應。逸出電子之運動能與光之振動數有直線關係，而與光之投射之量無關係。故光可認為比例於其振動數之 $h\nu$ 之能量子之集團。

通過 E 伏特之電場而被加速之電子衝突於原子之時，E 如相當於適當之值即所謂臨界電位，則其電子之能完全授與原子，又因其復於原狀態故發輻射。如以電子之電荷為 e 則有次之關係。

$$eE = h\nu. \quad \S 283. \text{ (VII)}$$

由此等實驗等決定之，則 h 為普遍常數而有次之值。

$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ 爾格} \cdot \text{秒}$$

是謂之作用量子。如是，作用（能 \times 時）由普遍的量子而成立，輻射能由各與振動數比例之能量子而成立。

輻射之自由度推算於單位波長範圍之數與波長之四乘成反比例，而為 $\frac{8\pi}{\lambda^4}$ 。以一自由度之平均能為 kT 而乘之，則得 Rayleigh-Jeans 之式。

$$u_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT. \quad \S 284. \text{ (IX)}$$

然此不適合於事實，故假定一自由度之振動能僅由於 $h\nu$ 之整數倍而增減，則可推算平均能 $\bar{\epsilon}$ 而得次之值。

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad \S 284 \text{ (XI)}$$

以自由度數乘之則得 Planck 之輻射式。

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1}. \quad \S 284. \text{ (XII)}$$

此式於高溫長波則與 Rayleigh-Jeans 之式相一致，一般則於常溫得與有最大輻射之波長之事實相適合。

關於固體如假定原子配列於正方晶形，以一定之振動數而為三自由度之振動，則一克原子之能可三倍 (XI) 式，再乘以 Avogadro 常數而得之，由此而計算常容原子熱 C_v 則得 Einstein 之式，此大體適

合於事實而可說明原子熱於低溫突然減少之事。

Debye 之說為假定最大振動數 ν_m 而考慮多數之振動者，關於低溫短波則成次式。

$$C_v = 77.94 \left(\frac{k}{h\nu_m} \right)^3 T^3 \quad \S 285. \text{ (XIII)}$$

凡原子能與絕對溫度之比及常容原子熱如以絕對溫度為 $\frac{h}{k}\nu_m = \theta$ ，即所謂之特別溫度之倍數而表示之，則得普遍關係。

氣體分子由於溫度而變之事，亦可認為基於旋轉運動之能之為量子化。此外亦不可不認為重心之運動能亦在極低溫度時可示同樣之偏差。

第三十五章 原子之輻射

§ 286. 光譜 欲精密測定種種波長之輻射則用精巧之迴折格子。然在簡便之方法則用三稜鏡，利用光各異其折射率之性質而分解之。如是而分解之光之配列謂之光譜(Spectrum)，用此之裝置謂之分光鏡(Spectroscope, Spectrograph)。分光鏡者使通過細隙而來之光射於三稜鏡，然後用可旋轉之望遠鏡而檢查此已分解之光之裝置也。今日通行之分光鏡之構造稍為複雜，茲不詳細述之。對於分光鏡特為重要者為三稜鏡之材料及形。普通之分光器之三稜鏡為玻璃製，但玻璃易吸收紫外線，故欲檢查此部分則用石英製者。石英製者亦不適當之時則用螢石製之三稜鏡。又普通之分光器乃以適當之光為標準，與欲檢查之光同時分解而比較之。此比較有時亦用肉眼行之。又多用照相裝置。分光器不用標準光而附以可直接測定波長之尺度之時則謂之分光計(Spectrometer)。

於光譜之實驗中可為波長之標準之光有種種。太陽光大體生出連續之光譜，其中有多數之黑線。是謂之 Fraunhofer 線。此乃因於太陽周圍之種種元素之蒸氣吸收由太陽內部發出之輻射者也。此黑線自古用為光譜之標準。又含有紫外線之標準光譜普通最多用鐵極之間發生之電弧所發出之光。此為含有甚多數之線之複雜之光。又封入水銀於石英管或 Whistle 玻璃等之特種玻璃管內，而於水銀之兩極間使發生電弧，如此所發出之光亦多用之。簡單之標準光則用氫，氦，鈉等。

電弧通常電壓不高，飛翔其內而生激發作用之電子之運動併不非

常之烈。於此狀態所發出之景謂之弧光譜 (Arc Spectrum)。含有金屬之揮發性化合物之焰所發之光謂之焰光譜 (Flame Spectrum)，其方法雖與電弧無直接之關係，但於光譜之大別中則屬於弧光譜。於常溫之氣體中置電極，使其間之電壓增高，則卒至介質破裂而通過所謂之火花。此時電壓普通達於數千伏特以上，其內之電子有非常大之運動能而為激發作用。由此種方法所生之景謂之火花光譜 (Spark Spectrum)，又與火光並列而加入大電容量，或用增高火花之溫度之方法等亦可大變其強度。

固體或液體於高溫度用熱輻射之形式而發出之光由連續之種種波長而成。此等景之外觀為幅闊而明亮，於由某種色而移至他種色之點並無判然之境界。如此者謂之連續光譜 (Continuous Spectrum)。於特別之時固體或液體亦有發生不連續之光譜之事。例如溶稀土金屬元素之化合物於硼砂球中而熱之，則發生有不連續之光明部分之光譜。

氣體所發之光譜大概為不連續的。其光明部分有某種幅。此謂之帶狀光譜 (Band Spectrum)。而其特為顯著者其幅甚狹而多有成線狀者。是謂之線狀譜 (Line Spectrum)。即線狀光譜可認為某一定波長之輻射所成者。波長一定之光謂之單色光 (Monochromatic Light)。欲得單色光則應採用光譜之一線。然如鈉之黃色線由於波長 5896 及 5890 Å 之二線而成，其波長甚相近且最易得，故用為準單色光。此二綫總稱為 D 線。

觀察種種元素之光譜之時，可見其中現出之線之配置甚為有規則

的。曾有種種之數式提出以表示此關係。其中最先得正確之結果者爲 Balmer 氏 (1885)。氫之線狀譜依條件而稍異,但取其最普通之時之線,氏曾發現次之數式。

$$\lambda = A \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

但 m 表示 3, 4, 5 等之整數, A 爲一常數。茲舉此等景線之實測值及計算值於此。但 A 認爲 3646。

線名	m	計算值	λ	實測值
H _{α}	3	6562.79		6562.8
H _{β}	4	4861.38		4861.4
H _{γ}	5	4340.47		4340.5
H _{δ}	6	4101.74		4101.8
H _{ϵ}	7	3970.08		3970.1
H _{ζ}	8	3889.05		3889.1
H _{η}	9	3835.39		3835.4
H _{θ}	10	3797.90		3797.9

如此,計算值與實測值之一致幾爲完全,故前式視爲一實驗式實爲理想的。由前式可知 m 愈大則波長 λ 愈近於 A 。即依此規則而配列之線,其波長大之時則線間之距離愈大,波長愈短則愈成密集之狀態。如觀上記數字中相隣者之差則此甚明瞭。如上之遵從某種規則之線謂之光譜線之一列 (Series)。上記者稱爲 Balmer 列。一元素之光譜可分爲主列及副列等之數種。

上式之關係乃關於波長而表示者，但若關於其逆數，即一厘米中之波數而思考之則更簡單。如以波數表示 Balmer 式則成次之關係。

$$\lambda^{-1} = \frac{1}{A}(1 - 4m^{-2}) = 4\frac{1}{A}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$

用此形則不能適合於一般之景列。故以此為基礎，Rydberg 氏 (1889) 得次之式。

$$\frac{1}{\lambda} = N \left\{ \frac{1}{(n+a)^2} - \frac{1}{(m+a')^2} \right\} \dots\dots\dots (I)$$

是即增補 a', a 二常數於 Balmer 式者也。關於氫之 Balmer 列若欲最嚴密則應採取次式。

$$\frac{1}{\lambda} = N \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n+0.0000069)^2} \right\}$$

$$N = 109679.2$$

N 稱為 Rydberg 之常數，各元素幾皆表示共通之值。

如上例所示，一光譜線列之波數可以二項之差表示之，第一項為其列所固有之不變項，第二項則依線而變。一元素之光譜中雖有種種之列，但皆同樣能用所謂之光譜項 (Spectral terms) 組合而表示之，是謂之 Ritz 之原則。

光譜線屢有含波長甚近之數個之綫者。有名之鈉之 D_1 及 D_2 線即為二線相近之例。如是者謂之雙線 (Doublet)。又有三線甚相近者。例如水銀之紫外線 3663, 3654, 3650 Å。鎂及鋅等有如此之三線之組合甚多。是謂之三線 (Triplet)。此等關係皆可於 Rydberg 之式中

用常數之稍異者計算而得之。

比較諸元素之線狀光譜時又可見化學的相類似之元素有相類似之光譜。特在(Li, Na, K, Rb, Cs); (Cu, Ag); (Mg, Ca, Sr); (Zn, Cd, Hg); (Al, In, Tl)之間有顯著之類似。括弧內之元素其原子量愈大則相應之光譜線愈移向赤線之方。如思考光譜線列發生之原因; 其一線表示一定之振動數 ν 之輻射, 由其發散所失之能為 $h\nu$ 。由於 § 283 所述之臨界電位之實驗結果, 例如水銀蒸氣之由原子構成之氣體中通過高速度之電子時, 若其運動能有適當之值則悉被原子所吸收, 同時發出有與此相同之 $h\nu$ 之輻射。故原子內有其能之差等於 $h\nu$ 之二狀態; 由於其間之變移而發出線狀光譜, 是乃無容疑之事實也。分子愈成為複雜則愈能發生其各狀態間之能之差成為僅小之場合, 故如光譜線列之表示間隔大而有規則之能差者即可認為原子。實際如依據今日學者之所信, 線狀光譜為由原子所發之輻射而帶狀光譜為由分子所發之輻射。

§ 287. 光子及波動力學 輻射有與其振動數 ν 成比例之能量子 $h\nu$, 乃前章所已闡明之事, 但若從其由物質中驅出電子之光電效應等而思考之, 則可認為此量子為集中於甚小之場所者。故光量子含有恰可與飛動之小粒子相比之性質。由此見地亦可稱與 $h\nu$ 相當之光量子為光子(Photon)。

光子之粒子的性質由於 Compton 氏⁽¹⁾之關於 X-線之發射之實驗而得闡明。如後章所述, X-射線為可決定其波長之波長甚短之輻射。

(1) Phys. Rev., 21 (1923), 488.

今以一定波長之 X-射線射於石墨等之固體，則被散射於與其進路相異之方向。此散射線由其方向而為較原線波長稍大振動數稍小。如以振動數之差為 $\Delta\nu$ 則有 $h\Delta\nu$ 之能被失去。此能為固體中之電子所受，而此電子得與之相當之運動能亦為可實證之事。又如以 X-射線之波長為 λ 則有 $\frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$ 之運動量之光子衝突於電子之時，運動量與散射之角度之實驗的關係完全與由普通彈性體之衝突算出者相一致。故如附之以質量 m_ν ，則以速度除運動量而得次之結果。

$$m_\nu = \frac{h\nu}{c^2}.$$

蓋此質量為因以光速度 c 運動而生者，故若能靜止之光子存在則其質量不可不為零。實際若依據相對性原理之要求，靜止質量 m 之物質如以速度 v 運動之時，則其時之質量 m_v 成次之值。

$$m_v = m \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

故 m 如不為零，則 $v=c$ 之時質量成爲無限大。又依據相對性原理，承認物質之絕對能 E 而其值成爲 $m_v c^2$ 。

$$E = m_v c^2.$$

普通所稱爲運動能者因速度為 v 而生之能，故如次。

$$m_v c^2 - m c^2 = m c^2 \left[\left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right].$$

$\frac{v}{c}$ 小之時則展開小括弧內而取至一次項則如次。

$$m_0c^2 - mc^2 = mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} - 1 \right] = \frac{1}{2} mv^2.$$

如單一之光子所有之運動量為 $\frac{h}{\lambda}$ 或 m_0c 均可，則單一之實粒子僅於其靜止質量不為零而為 m 之點與光子相異，故其運動量可置之如次。普通 v 甚小，故 m_0 可認為 m 。

$$mv = \frac{h}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{h}{mv} \dots \dots \dots \text{(III)}$$

例如由高溫金屬線發出之電子有與光速度之百分之若干相當之速度，故如上算出之波長為 10^{-7} 厘米之位數而為 \AA 單位之十分之若干。如此附加波動性於一粒子而處理即所謂之波動力學(Wave Mechanics)之根本思想也。如此之波謂之物質波(Material Wave)。

如可附加波動性於電子，則其進路上如有他物則應與輻射同樣而發生繞射。關於此曾行種種之實驗，其中 G. P. Thomson 氏(1)通過陰極線於金等之金屬薄片，又菊池氏(2)通過於雲母之極薄膜而證實其美麗之繞射效應，乃最著名之實例也。而由此繞射效應所測定之物質波之波長與上記之計算甚相一致。

物質波之思想之非錯誤，已由此等之事實證為正確，但關於其傳播速度 u 則發生奇異之關係。以 λ 除 u 則得振動數 ν ，以 h 乘之則成能 E 。

(1) Proc. Roy. Soc., 117 A (1928), 600.

(2) Proc. Imp. Acad., 4 (1928), 271; Jap. J. Phys., 5 (1928), 83.

$$E = h\nu = h \frac{u}{\lambda} = mvu .$$

$$E = mc^2 . \quad \therefore u = \frac{c^2}{v} .$$

即 u 等於光速度 c 乘 $\frac{c}{v}$ 而大於光速度者遠甚。故有超光速度之事爲不自然，而附加波動性於物質雖可，然不可速斷物質即爲波。關於此點次述之 Heisenberg⁽¹⁾之說明最易理解。當一電子正在運行之時欲觀察其實況則不可不用波長甚小而振動數甚大之輻射照之。然如此之波對於電子給與 Compton 效應而使其速度及進路完全變更。但若欲避免如此之錯誤而用長波長之輻射，則因電子過小故不能見。即於其本來之狀態中欲觀察一電子在物理的爲不可能。如出發之狀態不明，則其後之狀態不能正確豫言。故吾人關於電子之運動所言之事僅止於求其運動之確率而把握其可能之分布點。此確率成爲與波動函數有關係之量而定。即所謂陰極線因於雲母片而繞射者乃關於其電子之分配之確率屬於波動函數而能發生干涉之意義也。而奇異之超光速度乃爲關於此波動函數單於計算上出現之數字。又粒子實際運動之速度 v 乃能之中心點運動之速度之意義，而非波本身者。有種種位相之類似波以類似之速度前進，多數相重則其山及谷相平均而幾不生振動之能，僅位相幾相一致而山及山之相重者增加振幅，成爲能之中心。在光波之時波及能以同速度進行，在其他之時則能之中心其進行遠爲緩漫。

(1) Z. f. Physik, 43 (1927), 172

物質波之說初由 L de Broglie 氏⁽¹⁾於(1924)年所提出,約言之,即以幾何光學之法則為基礎而欲解釋力學者也。其次 Schroedinger 氏⁽²⁾使之一般化而創立所謂之波動力學。又 Heisenberg 氏不依如波動之連續量而創立以不連續性為基礎之量子力學(Quantum Mechanics),但其結果與波動力學相一致。此等皆為高遠之理論,上述不過示 de Broglie 氏之思想之一端而已。

輻射雖為波動但在大多數之時可以光線之思想依幾何光學之方法而進行思考。與之同樣,電子之運行雖應依據波動力學,但準於幾何光學假想電子以一定之軌道進行,亦多適於實用。同樣,原子間之化合力雖成為力場,但以原子價之線表示之亦多為便利。

假定一電子於半徑 r 之圓形軌道上以等速度 v 而運動。如行一周則所有之條件完全與出發時同一,故屬於此運動之物質波之波長 λ 於軌道上不可不有整數 n 個,卒至達於僅如此之軌道方能成立之結論。

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$$

如角速度為 ω ,則乘半徑於角即成弧之長,故 $r\omega$ 為速度 v 。

$$2\pi r = n \frac{h}{mr\omega}$$

$$mr^2\omega = n \frac{h}{2\pi} \dots\dots\dots\text{(III)}$$

(1) Ann. d. phys., 3 (1925), 22, J. d. phys., (6) 7 (1926), 321.

(2) Phys. Rev., 28 (1926), 1049.

是爲實際能成立之軌道之條件即爲入於次項之伏線。

§ 288. Bohr 之說 N. Bohr 氏於 (1913) 年始以量子說爲基礎而論氫之光譜,以之爲發端而開始諸種研究,卒舉異常之成績。氏之出發點之定理之第一爲原子內有多種不連續的而變更其能之狀態,能由 U 之狀態而移於更低之值 U' 之狀態之時,應發散次式所示之輻射。如逆行之則爲吸收。

$$U - U' = h\nu, \dots\dots\dots (IV)$$

由於前已敘述之臨界電位之實驗等此乃無疑之事實。上記之敘述方法雖與 Bohr 氏不相同,但爲極力歸於事實而記述者。

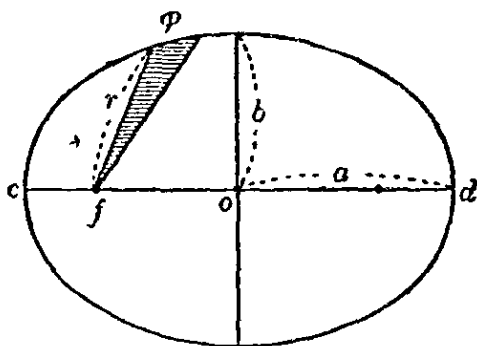
Bohr 氏假定電子運行於原子之陽性核之周圍,而認爲其軌道上有一定之能,由於離心力而保持適當之位置者,有恰如太陽及遊星之關係。依據古典電磁學,有加速度之電應生磁場,其能逸散而去,若運動爲週期的,則應引起同週期之能之發散而成爲輻射。如非直線等速運動則必有加速度,故運動於軌道之電子應必發出輻射,但 Bohr 氏則假定無此事,僅於軌道變更之時能發散而成輻射。然由波動力學的之見地則運動於軌道也者與幾何光學中假想光線爲同樣之事,Bohr 氏之說於古典的則根本不可理解,但於現今則已能更窺見其說之背後之真相,故茲姑從氏之說關於最簡單之氫原子試述如下。

氫原子可認爲由於一個陽性質子及約有其千八百分之一之小質量之陰電子所構成。恰可以質子比於太陽而以電子比於遊星。關於遊星之運行有有名之 Kepler 之三定律,其後 Newton 闡明此三定律皆可

由假定與距離之二乘反比例之引力而說明之。陰陽電間之力亦與距離之二乘成反比例，故完全可同樣處理之。此 Kepler 之定律如次。

第一，遊星於甚重之太陽之周圍為週期的運行之時，其軌道為以太陽為焦點之橢圓。橢圓之長徑短徑相等之時則為圓而焦點則成為中心。

第二，軌道上之面積速度在運行中為一定。第一百八十圖中由焦點



第一百八十圖

f 引直線於橢圓軌道上，以經過時間除其二線間所夾之面積即得面積速度。如思考極短之時間此面積成為以 f 為頂點而有 r 之高之細長三角形之面積，其底邊為乘 r 於二邊間之角度 φ 所得之值，故所求之面積為 $\frac{1}{2} r \times r\varphi$ 。以時間除 φ 則得所謂之角速度 ω ，故面積速度 F 如次。

於一橢圓軌道上則無論於如何之點此亦成為一定值 C 。

$$F = \frac{1}{2} r^2 \omega = C. \quad C \dots \dots \dots \text{常數。}$$

第三，比較種種之橢圓軌道之時，其長半徑 a 及一周時間 θ 之間有次之關係。

$$\frac{a^3}{\theta^2} = \text{常數。}$$

即長徑 a 如為同一則軌道不論或為扁平形或為圓形均於同一時間一周也。

設質子位於 f ，電子位於軌道上而共有 e 之電量，則軌道上由 f

點有 r 之任意距離之點之位置能依電場之法則爲 $-\frac{e^2}{r}$ 。通過 c 點 d 點之時之角速度爲 ω ，則直線速度爲 $r\omega$ ，而運動能爲 $\frac{1}{2}mr^2\omega^2$ 。又由 Kepler 之第二律如以面積速度 $\frac{1}{2}r^2\omega$ 爲常數 C ，則全體之能 U 如次。

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{2m}{r^2}C^2.$$

又依能保存之原則 U 爲常數。故以前式爲變數 r 之二次方程式而表示之如次。

$$r^2 + \frac{e^2}{U}r - \frac{2mC^2}{U} = 0.$$

於 cd 二點 r 各有 \overline{cf} 及 \overline{fd} 之值。故上記之二次式可由此二值滿足之。

$$\begin{aligned} (r - \overline{cf})(r - \overline{fd}) &= 0 \\ r^2 - (\overline{cf} + \overline{fd})r + \overline{cf}\overline{fd} &= 0. \end{aligned}$$

此式不可不與上記之二次式爲同一。如等置其第二項則可得 U 之值。

$$\frac{e^2}{U} = -(\overline{cf} + \overline{fd}) = -2a$$

$$\therefore U = -\frac{e^2}{2a}.$$

即橢圓軌道上之能僅由橢圓之長半徑 a 決定。如 a 相等則不論爲圓或爲扁平橢圓皆爲同一之 U 。故能爲 U 及 U' 之二軌道之長半徑，如爲 a 及 a' ，則電子由一軌道移於他軌道之時由於氏之第一定理發生 $h\nu$ 之輻射，而得次之關係。

$$U - U' = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{a'} - \frac{1}{a} \right) = h\nu. \dots\dots\dots(V)$$

思考 U 之值時無顧慮橢圓之形之必要，故以之爲圓而思考則最爲便利，

如由 Bohr 氏之輻射原則，如上式所明示，不可不認爲僅 a 有特殊之值之軌道爲安定，變更此等之軌道則發出特殊之線景之列。Bohr 氏假定次之第二律以爲此軌道安全之條件。對於橢圓及圓同軌道上之面積速度爲一定之值 C 。如以 $m\omega$ 乘之則成爲與運動能相當之次元。

$$\frac{1}{2} m r^2 \omega^2 = m \omega C \quad \text{次元} \dots\dots \text{〔能〕}$$

$$M = m r^2 \omega = 2mC = \text{常數。} \quad \text{次元} \dots\dots \text{〔能〕〔時〕/〔角〕}$$

$m r^2 \omega$ 之量稱爲角動量(Angular Momentum)或動量矩(Moment of momentum)而以 M 表示之。在同軌道上則如上記 M 有恆定量。故以 2π 乘之則得軌道一周之作用。然於輻射及其他週期的現象中作用可認爲作用量子 h 之整數倍 nh ，故置之如下。

$$2\pi M = nh.$$

Bohr 氏之第二律卽爲僅滿足此條件之軌道能安定成立之事也、如由波動力學論之是乃當然之結果，關於圓形軌道已於前項之終說明之矣。

如思考圓形軌道之半徑爲 a 而以 v 爲電子之速度，則遠心力爲 $\frac{mv^2}{a}$ ，而引力爲 $\frac{e^2}{a^2}$ 。置此二力爲相等而計算運動能 U_k 則如次。

$$U_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a}.$$

一方面 U_K 等於 $\frac{1}{2} m a^2 \omega^2$, 又依第二律可置為 $\frac{1}{2} \omega \frac{nh}{2\pi}$ 。因而得次之二式。

$$\frac{e^2}{a} = m a^2 \omega^2, \quad \frac{e^2}{a} = \frac{nh\omega}{2\pi}.$$

二乘後式而以前式除之, 消去 ω 則如次。

$$\frac{e^2}{a} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m a^2}, \quad \therefore a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2 \dots\dots\dots (VI)$$

此中 n 以下之數為普遍常數, 故圓形軌道之半徑與整數 n 之二乘成比例, 僅如 1 : 4 : 9 之比率者方能適合於第二律。如代入之於輻射之條件中, 以 $n_2 n_1$ 為與 $a a'$ 相當之整數, 則得次式。

$$h\nu = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{a'} - \frac{1}{a} \right) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

而波數 $\frac{1}{\lambda}$ 為以光速度 c 除振動數 ν 而得者故得次之結果。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots\dots\dots (VII)$$

此與前述之 Balmer-Rydberg 之形式完全一致, 且以既知之值代入電子質量 m , 電子帶電 e , 作用量子 h , 光速度 c 而計算之, 則得幾與 Rydberg 之常數 N 之實驗值 1.097×10^5 相一致之值。如以 n_1 為 2, n_2 為 3, 4, ... 則可完全算出 Balmer 列之波數。又其軌道之半徑可由 (VI) 式直接算出之。於氫原子之最小軌道即 $n_1 = 1$ 者, 則半徑 a_1 如次。

$$a_1 = \frac{1}{1.097 \times 10^5} \frac{e^2}{2hc} = 0.53 \times 10^{-8} \text{ 厘米。}$$

Balmer 列之第一線稱爲 H_α 而爲赤色之明瞭之線，但發出此線之原因爲電子由長半徑 $9a_1$ 之軌道而向 $4a_1$ 之軌道落下之故。第二之藍色 H_β 線同樣爲由 $16a_1$ 而落於 $4a_1$ 之輻射。

氫之光譜列中 Balmer 列之主要素在於可視部而最易看出，但此外尙有數種之列。稱爲 Lyman 列者其主要線在於短波長之 1000 \AA 左右而與次式相當。

$$\frac{1}{\lambda} = N \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 2, 3, \dots \dots$$

此爲由 $4a_1, 9a_1$ 等之軌道落於 a_1 之輻射。又稱爲 Paschen 列者在於赤外 10000 \AA 左右。此爲

$$\frac{1}{\lambda} = N \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 4, 5, \dots \dots$$

而爲落於 $9a_1$ 之軌道時之輻射。此外於甚長之赤外線有稱爲 Brackett 列者與次式相當。

$$\frac{1}{\lambda} = N \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad m = 5, 6, \dots \dots$$

以上爲假定陽核靜止而僅電子旋轉，但嚴密言之則爲系之重心靜止而以之爲焦點而畫橢圓軌道，故 Rydberg 之常數不可不補正之如次。

$$N = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \dots \dots \dots \text{(VIII)}$$

但 M 表示核之質量,若此為無限大即為甚重之核之時則成次值。

$$N = 109737.1 \quad M = \infty.$$

又在氫之時電子及核均有 e 之帶電,但一般則電子之帶電為 e 而核之帶電為其整數倍 ze ,故在上之諸式中不可不用 $e^2 \times (ze)^2$ 以代 e^4 。即應乘 z^2 於 N 。例如用強電場使氫發光之時所生之景之中有次之二系列。

$$\frac{1}{\lambda} = 4N \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \text{Fowler 列. } m > 4.$$

$$\frac{1}{\lambda} = 4N \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \text{Pickering 列. } m > 5.$$

此不可不認為於由氫原子失其一電子之一價陽離子之中殘存之一電子變更軌道時所發生者。即其陽核有二陽電荷,故應乘 2^2 於 N 。而 N 與已加核質量之補正之值正相一致。

$$N_{\text{He}} = 109737.1 \frac{1}{1 + \frac{1}{1850 \times 4}} = 109722.1$$

如此時由原子失其若干電子者所發之光譜稱為加荷光譜 (Enhanced Spectrum), 火花光譜多屬之。

§ 289. 諸量子數 欲計算軌道上之能僅考慮橢圓之長半徑 a 已為充分,但 Bohr 氏之第二定理對於橢圓之短半徑 b 亦與限制。

$$\text{角動量} = m r^2 \omega = k \frac{h}{2\pi}, \quad k \dots \dots \dots \text{整數.}$$

$\frac{1}{2} r^2 \omega$ 為面積速度而為常數,故其值如以一周時間 θ 除橢圓之面

積 πab 即得。

$$\frac{1}{2} r^2 \omega = \frac{\pi ab}{\theta}$$

$$\therefore \text{角動量} = m \frac{2\pi ab}{\theta} = k \frac{h}{2\pi}.$$

在圓之時 a 及 b 相等，與之相當之 k 之值設為 k_0 。依據 Kepler 之第三律如長徑 a 為一定，則一周時間與橢圓之時為同一。

$$\text{角動量} = m \frac{2\pi a^2}{\theta} = k_0 \frac{h}{2\pi}.$$

$$\therefore \frac{b}{a} = \frac{k}{k_0} = \frac{k}{n}.$$

即僅短半徑 b 及長半徑 a 之比為整數及整數之比之軌道方能成立。而如前項所計算者 k_0 與支配能之數 n 相等。

故一般言之，支配能之量子數 n 及支配角動量之量子數 k 不可不各個考慮。前者 n 謂之主量子數 (Principal Quantum Number) 或全量子數 (Total Quantum Number)，後者 k 謂之副量子數 (Secondary Quantum Number)。然在考慮軌道之於空間之運動等之時，用於 $k-1$ 相等之數 l 則更為便利。 l 稱為列量子數 (Serial Quantum Number)。對於橢圓則 b 無較 a 大之事，故與之比例之 k 亦無較主量子數 n 大之事。因而列量子數 l 無較 $n-1$ 大之事。

$$k = n, \quad n-1, \quad n-2, \dots, 2, 1.$$

$$l = n-1, \quad n-2, \quad n-3, \dots, 1, 0.$$

用上記之量子數表示電子之狀態之時， n 之右下多附 k 而用之。

茲示氫之例於次。

最小軌道	Balmer 初項		Paschen 初項		
1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3

$1_1, 2_2, 3_3$ 等表示圓形。

如在氫之時全系僅由核及一個電子而成，則能主要僅由於一定之主量子數 n 而決定，但在複雜之原子則由於軌道之扁平度而實算上變其 n 之值。例如鋰為第三號之元素，含有三個電子，其中一個有最大之主量子數 n 而參與輻射。此元素之屬於光譜之主列之線為可視線，於赤部僅有 6708 \AA 之顯著之一線，由第二線起則為 3233 \AA 以下而入於紫外部，有多數出現。此等依據 Rydberg 之式可表之如次。

$$\frac{1}{\lambda} = N \left\{ \frac{1}{(2-0.4115)^2} - \frac{1}{(m-0.0412)^2} \right\}. \quad m = 2, 3, 4, \dots$$

若核之三陽電荷與殘餘之二電子成爲一體而作一陽電荷之心圈則與氫同樣相當於 Balmer 列者應爲

$$\frac{1}{\lambda} = N \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right\}. \quad m = 3, 4, \dots$$

若橢圓甚爲扁平，焦點接近於軌道，則在其附近以三陽電荷之核而作用，與氦離子同樣，與上相當之數可以次式表示之。

$$\frac{1}{\lambda} = 9 N \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right\}. \quad m = 3, 4, \dots$$

鋰之時大約與前式相當故如以主量子數爲 2，則 k 爲 2 或 1，故橢圓之短半徑決無較長半徑之 $\frac{1}{2}$ 小之事。故大體與前式相當，且因於

軌道之一部稍近接於核，故稍有如後式之影響出現，於平均上第一項之主量子數在實算上有較 2 稍小之值。然此為與 Balmer 列相當者故第二項之整數應由 3 起始，但銦之依 Rydberg 式者以 2 為起始。蓋銦之時 2_1 及 2_2 雖可忽視能之差，但在銦之時列之初項即落下位置之能如上所述由於軌道之形而變，故由 2_2 而落於 2_1 立能發出輻射。此與主列之第一線相當，其他可認為由 $3_2, 4_2$ 等而落於 2_1 者。在一般實驗主量子數可變其任意之數，但 k 成 l 僅能變 1。

鹼金族之主列光譜皆甚相類似，Na 為由 $3_2, 4_2$ 等而落至 3_1 ，K 為由 $4_2, 5_2$ 而落至 4_1 之時所發出者。不論主量子數之如何，由同一之 k 或 l 落下之時成為同列之線，故 l 稱為列量子。

鹼金族之主列線皆為雙線。如 Na 之黃色 D 線，銦或鉀之線皆由相近之二線而成。然則除 nl 之外不可不更有稍變其能之變數。Uhlenbeck 及 Goudsmit⁽¹⁾ 之兩氏於 1925 年提出電子自行旋轉而運行且其角動量與 $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ 相當之說，以解決關於景之種種之困難。如由 Dirac 氏⁽²⁾ 之高遠之研究，如於適當之條件下思考相對性原理，則此假定自然出現並別無其必要，但此對於補足軌道的之思想實為便利。如上所記，由於軌道上之角動量成為 $\frac{h}{2\pi}$ 之整數倍，則 l 因而決定其值，故電子自轉之角動量用上之單位則成 $\frac{1}{2}$ 。此量子數可稱為一個電

(1) Naturwis., 13 (1925), 953; Nature, 117 (1926), 264.

(2) Proc. Roy. Soc., (A) 117 (1928), 610; 118 (1928), 351.

子之旋轉量子數(Spin Quantum Number) m_s 。又電子之軌道的運動爲輪狀電流而成爲磁石,電子之自轉亦能發生更小之磁石,故 m_s 稱爲第二磁量子數,僅在含多數電子之系之時稱爲旋轉量子數,是乃有免除混雜之便利者也。在此時屬於軌道之同樣之量子數稱爲第一磁量子數 m_l 。又對於軌道角動量而思考其方向之異同,則 m_s 之值如次。

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

在鹼金屬之時參與輻射之原子價電子僅有一個,故思考其一個之狀態之變化即可。又其主列線爲由 $l=1$ 移至 $l=0$ 之時所發,故於形式的取其 l 及 m_s 之代數和則如次。

$$\text{初項} \quad l + m_s : 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}.$$

$$\text{可變項} \quad l + m_s : 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \quad 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}.$$

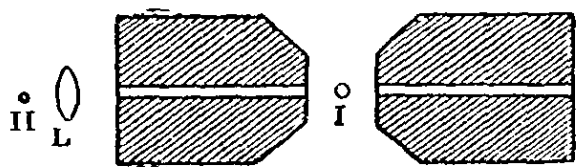
如規定量子數無負號者,則初項爲 $+\frac{1}{2}$ 之一種而可變項有二種。故此間之變化有二種,而能之差僅有僅少之不同。是即相當於雙子線,實際上可使其主列線第一項爲一定,第二可變項稍變而算出之。

輻射電子多數存在之時,其原子系之列量子數 L 成爲各電子之 l 之合成值,又旋轉量子數 S 成爲各電子之 m_s 之合成值。而由 L 及 S 所成之合成值謂之內量子數 j , 表示原子系之對稱軸之周圍之角動量之量子數。鹼土金族之光譜中三子線等之出現皆可思考其原子價電子相互之作用而說明之。如鹼金族之時 $l + m_s = j$ 。

光譜之項表示參與輻射之原子狀態之能之準位 (Energy Level), 故其差等於 $h\nu$ 。如前所述, 在一個電子之時各依 n, l, j 之三量子數而準位決定, 在多數電子之時則依適當之合成值而定。然在同一之輻射線即在能之同準位間之遷移亦尚有多種之狀態之差, 此事由於磁場中之輻射之變化而知之。電子之運行於軌道者成爲一扁平磁石, 故如置之於磁場則恰如受重力之作用之空筭, 以磁場之方向爲軸而發生軌道面之旋轉。關於輻射之各種能準位, 此影響引起角動量之變化, 因而稍變其輻射之振動數。不思考如 Bohr 氏之說而完全依據古典的電磁光說在簡單的時亦能說明, H. Lorentz 氏最先作其理論, 其次 Zeemann 氏於 (1897) 年以實驗而確證磁場之對於輻射之影響, 且闡明電子之存在。是謂之 Zeemann 效應, 試述其簡單之例如次。

在無磁場時爲單一線之光譜線若置於強磁場而由與磁力成直角之方向觀之則分爲在其原位置者及其左右者共分爲三線而成偏光。如此者謂之橫效果 (Transversal Effect)。又如由磁場之方向覺之則無上記中之中間位置者。如此者謂之縱效應 (Longitudinal Effect)。

欲作定性的實驗則置甲之鈉焰 (I) 於強磁石之兩極間, 磁石之中



第一百八十一圖

心有一溝孔, 用透鏡於適當之場所使生甲焰之像, 其間置溫度稍低之乙鈉焰 (II) 而由其前面觀之。最初不使磁力作用之

時甲及乙作相等之波長之發散及吸收, 故乙焰之部分成爲黑暗。但如使

磁力作用則用焰之光變其波長故乙焰不吸收之。因而此部分不成爲黑暗。欲定量的測定 Zeemann 效應需要甚精巧複雜之裝置。其後由於實驗技術之進步，Zeemann 效應單如前述之簡單之例甚爲稀少而多爲複雜之分解之事已被發現。

光譜線於磁場中如上述僅分於左右之時，以原振動數爲 ν_0 ，新振動數爲 ν_1 及 ν_2 ，則此等之間有如次式所示之關係。

$$\nu_1 = \nu_0 + \frac{H \cdot e}{4\pi} \cdot \frac{e}{m}$$

$$\nu_2 = \nu_0 - \frac{H}{4\pi} \cdot \frac{e}{m}$$

但 H 表示磁場之強度， $\frac{e}{m}$ 爲發出輻射之物之帶電及質量之比。如依此式測定其各線之波長而知其振動數，又如知其磁場之強度則可計算其 $\frac{e}{m}$ 。由此結果電子之 $\frac{e}{m}$ 方第一次得知其大略。

如上述之橫效果得對稱的三線者謂之常規 Zeemann 效應，他之複雜之時謂之異常 Zeemann 效應。關於各線檢查其分解之狀態而求其各能之準位之變化，則可知其與次示之數 m 成比例。

$$m = j, j-1, \dots, -(j-1), -j.$$

除於極端之強磁場外，一個電子之第一磁電子數 m_1 爲 $m - m_0$ 。即 m_1 爲 $l, l-1, \dots, -(l-1), -l$ 。例如鈉主列則爲

$$l=0; j=\frac{1}{2}; m=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}. \quad \text{二種。}$$

$$l=1; j=\frac{1}{2} \text{ 或 } \frac{2}{3}; m=\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}. \quad \text{六種。}$$

如此分離之準位之數可以 $2(2l+1)$ 表示之。因而依於磁場中之準位之分離方法可決定 l 之值。 m 之量子數稱為磁量子數 (Magnetic Quantum Number)，表示某電子雖在同一之能準位尚有如何之狀態之差。又於複雜之 Zeemann 效應之時相當於各能準位之輻射振動數之差異與常規 Zeemann 效應之時相異而相當於其 g 倍。此係數 g 由 l 及 j 而決定，故如上記如知 l 則由 l 及 g 而知 j ，因而得知 s 。如此 Zeemann 效應之實測對於決定 l, j 二量子數有最重要之地位。

如此，原子內之一個電子由於屬於該一個之主量子數 n ，列量子數 l ，第一磁量子數 m_1 及第二磁量子數 m_2 之四種或 n, l, j, m 之四種量子數而其狀態決定。而於此等之間有次之關係。

$$n \geq l+1, \quad l \geq m_1 \geq -l, \quad m_2 = \pm \frac{1}{2}, \quad j = l + m_2, \quad m = m_1 + m_2.$$

如關於此等之值依據已記之法則對於 n 之 1, 2, 3 等之時記之則如次。

n	$l \geq n-1$	$j = l \pm \frac{1}{2}$	$j \geq m \geq -j$	狀態種類
1	0	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	2 } 2
2	0	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	2 } 8
	1	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm \frac{1}{2} \\ \pm \frac{3}{2} \end{array} \right.$	6 } 6
			$\left. \begin{array}{l} \\ \pm \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	

3	0	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$			2	}	
	1	$\frac{-1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$			6		
		$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$		18		
2	2	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$		10		
		$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$			
4	0	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$			2	}	
	1	$\frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$			6		
		$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$		32		
	2	2	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$			10
			$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$		
	3	3	$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$		14
			$\frac{7}{2}$	$\pm \frac{7}{2}$	$\pm \frac{5}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$		

如假定「一原子內四種量子數皆在共同狀態中之電子不能有一個以上之存在」，則上表中最後之行之數即為屬於各主量子數之電子數。

此規則稱爲 Pauli⁽¹⁾之禁制則(1925)。在此之先, Stoner 氏⁽²⁾已默認之而記原子內各圈之電子數如上所記, 此乃已述之事也, 而同一之 l 中之 m 之種類等於 $2(2l+1)$, l 爲 $n-1, n-2, \dots, 0$, 故全體之和成爲次之等差級數。

$$\sum_0^l 2(2l+1) = \sum_1^n 2(2n-1) = \frac{n}{2} \times [2(2n-1) + 2(2-1)] = 2n^2.$$

此與關於週期系所已述之 Rydberg 之計算相一致, 故如上表成爲 2, 8, 16, 32 等之數 卽如假定元素由氫順次各加一個電子, 則第一圈其主量子數爲 1 有二電子則滿, 第二圈爲 $n=2$ 而爲八電子, 第三圈同樣有十八電子則滿。又此等各圈之中有各由 l 而類別之狀態之差, $k=1, l=0$ 者應爲二個, $k=2, l=1$ 者應爲六個, 而 $k=3, l=2$ 者應爲十個。

§ 290. X-射線 由陰極線所射之物體發出稱爲 X-射線者, 此乃於(1895)年最初由 Röntgen 氏發見, 而此線有通過多數物體及成於照相片等之奇異之性質, 故大引起世人之注意, 對於與此有關係之現象之研究與以甚大之刺激。

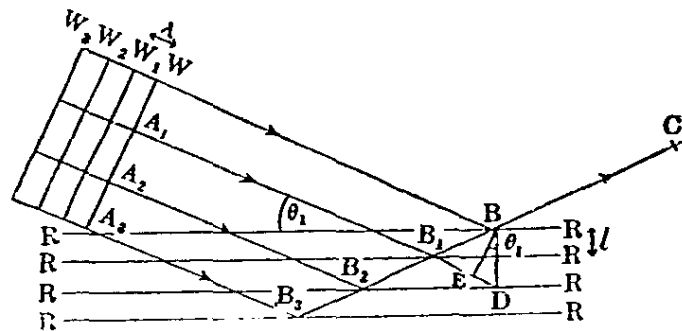
X-射線之本性在其發見後暫爲不明, 多數學者豫想以爲係電子衝突於物體而突然停止時所生之以太 (Ether) 之脈搏之一種。至後 X-射線大體如所豫想爲一種輻射波之事成爲明瞭, 其波長亦得以測定。於 Lane 氏之指導之下 Friedrich 及 Knipping 兩氏 (1912) 取數種結

(1) Z. f. Physik, 33 (1925), 765.

(2) Phil. Mag., 48 (1924), 719.

晶,使細狹之 X-射線通過之而照相,發現有種種有規則之斑點之發生。氏等論此現象為基於結晶內分子整列,因而發生如繞射光柵相重疊之作用之故⁽¹⁾。W. H. Bragg 及 W. L. Bragg⁽²⁾ 父子解釋此現象為反射,以簡單之推論而大舉研究之成績。青銅之球於等距離有規則排列而成之面若從遠處觀之則被認為一反射面,同樣整列於結晶內之原子所作之面對於 X-射線為一反射面。第一百八十二圖中 RR 各為如此

之反射面,其間之距各為 l 。今設於與此面成 θ_1 之角度之方向有平行之 X-射線前進而來。圖中 W, W_1, W_2, W_3 各為各波之區分點,則其



第一百八十二圖

間之距離 λ 即為波長。今由 B 點被反射而進行於 BC 之方向之反射線為由第一面之 B 點,第二面之 B_1 點,第三面之 B_2 點,第四面之 B_3 點等反射而來者之集合。然於 B_1 點被反射之線較於 B 點者不可不更進 A_1B_1B-WB 之長之距離。而 A_1B_1 之延長線及由 B 而立於反射面之垂線之交點 D 由於反射之定律不可不在第三面上。即 $BD=2l$ 。又 $B_1B=B_1D$,故由 B 對於此線引垂線 BE 則 ED 之長成為 A_1B_1B 及

(1) Laue, Sitz. Ber. Kon. Bayel. Akad., Juni, 1912.

(2) W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc., 17 Part 1, 43.

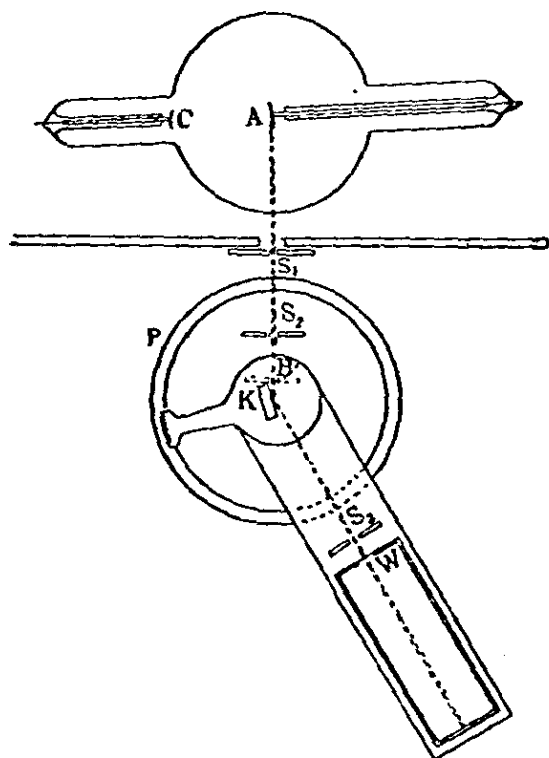
X-Rays and Crystal Structure, (1915).

WB 之差。又由作圖 $ED = 2l \sin \theta_1$ 乃甚明之事。若此長等於一波長之時則由 B, B₁, B₂ 等各點被反射之波互助而增加強度。不然之時則由各面之反射波多少互相抵消而減其強度。由其他各面之反射線有波長之整數倍之值之差之時,各波互助,故反射線較強之方向之角度為適合次之條件者。

$$2l \sin \theta_1 = \lambda, \quad 2l \sin \theta_2 = 2\lambda, \quad 2l \sin \theta_3 = 3\lambda \dots \dots \dots (IX)$$

$\sin \theta$ 常較 1 為小, 故在反射面間之距離 l 較 λ 過小之時則不能觀察其反射。

Bragg 氏用上之思考方法解釋, 通過 X- 射線於結晶而得之照



第一百八十三圖

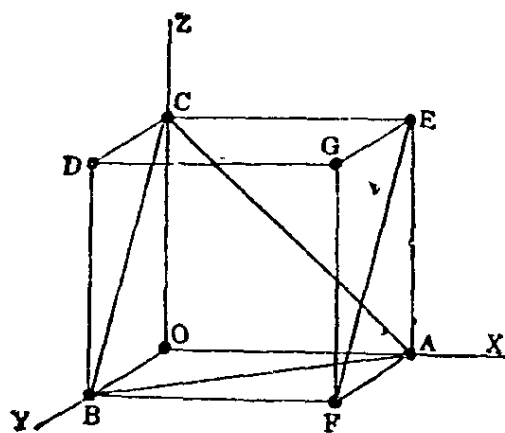
相, 其所用之 X- 射線分光計 (X-Ray Spectrometer), 大略為如同所示者。真空管內有內彎形之陰極 C, 由此發出之陰極線集中於對陰極 (Anticathode) A 而發出 X- 射線。因欲使其方面為一定, 故用穿於鉛製隔壁上之細隙 S₁ 限制幾與對陰極之面平行之 X- 射線, 再由第二之細隙 S₂ 通過之, 然後使之射於結晶 K 上。K 坐於刻有尺度之圓板 P 之中心而能旋轉, 故能精密測定結晶面

之位置。如此反射之 X- 射線由第三之細隙 S_3 通過鉛製之窗 W 而入於金屬製之筒中，此中充滿二氧化硫，使其氣體離子化，連結於別置之電量計以測定離子化之強度。發生離子化之金屬筒又能在圓板之周圍旋轉，其旋轉角由於尺度可精密測定。投射綫之角度如不同則反射線亦以同角度而異，故僅旋轉金屬筒而直接測得之差角為投射之差角之二倍，用此方法可同時測定 X-射線之反射角及其強度。

用同種之 X-射線而變結晶之位置或種類則可比較各反射面間之距離 l ，又用同一之結晶而檢查種種之線則可比較各波長。試說明其最簡單之例於次。

§ 291. 結晶之構造及 X-射線波長 茲述僅結晶於等軸晶形之最簡單之種類者於次。討論結晶面之

位置，可如圖採取 X, Y, Z 之三坐標，於正立方形之時此等互為直角，可各取相同之長而構成面。結晶學上稱圖中之 ABC 面為 (111)，稱 AFGE, BFGD 或 GECD 面為 (100)，稱 EFBC 為 (110) 面。如假定正方形結晶實際為各原子排列

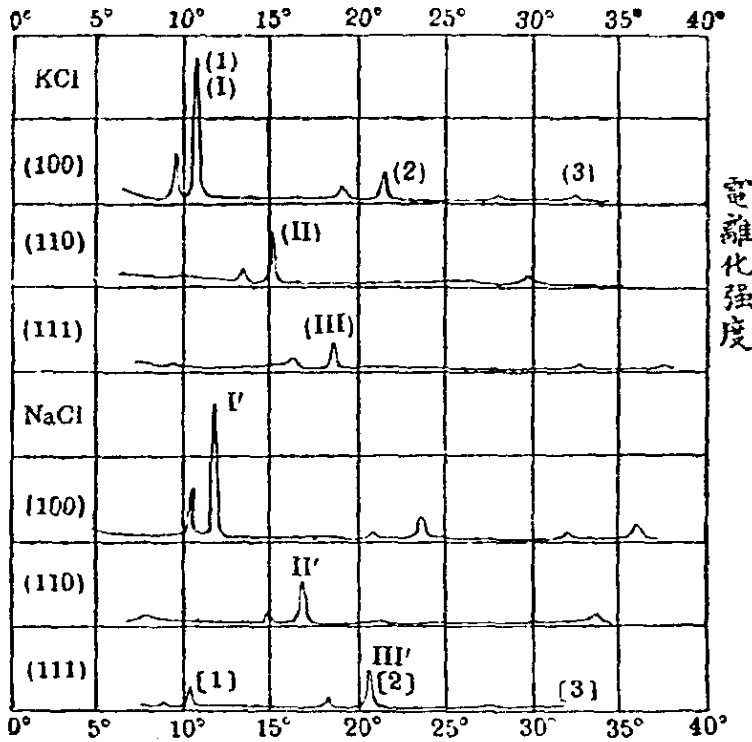


第一百八十四圖

成如圖所示之立方體之頂點者之集合體，則依於所思考之面之種類而一面及與之相隣之同種類之面間之距離 l 依幾何學之定理互為次之比。

$$l(100) : l(110) : l(111) = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

如取氯化鉀，以鈮爲對陰極而用 X-射線分光計檢查，則得如次圖



電
離
化
強
度

第 一 百 八 十 五 圖

之結果。於各面之結果中相近之一對之線所以出現者乃表示由對陰極發生波長相異之二種X-射線也。取其強者而論之，則(1),(2),(3)表示相當於前項所述之 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 之各反射角之二倍。又(I),(II),(III)關於各面則各相當於

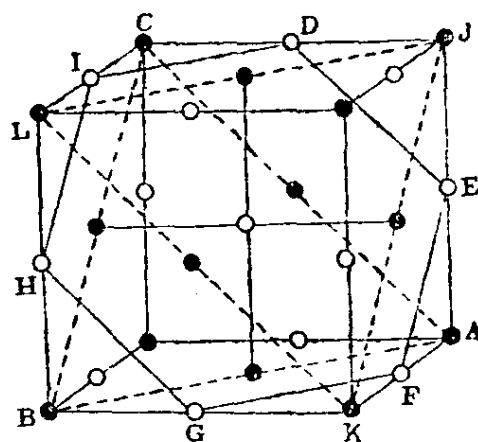
其第一反射角 θ_1 之二倍。關於 KCl 則此等 θ_1 之值各爲 $5^\circ.22, 7^\circ.30, 9^\circ.05$ 而 $2l \sin \theta_1 = \lambda$ ，故關於波長 λ 則 $\sin \theta_1$ 應與 l 成反比例。實際其值如次。

$$\sin 5^\circ.22 : \sin 7^\circ.30 : \sin 9^\circ.05 = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

即發生反射之原子與各排列於正立方體之頂點之豫想結果相一致。圖之下方所示者爲用氯化鈉時之 X-射線光譜。如與氯化鉀相比較則關於 (100) 及 (110) 二面完全互爲相同。即 I', II' 各表示與 I, II 相當之第一反射之角。此等之角度與氯化鉀相異者各面之間之距離

即假想之立方體之大小不同故也。其次關於此時之 (111) 面所得之結果稍則異其趣。即如與氯化鉀同樣則 III' 應為第一反射，但於其半之角度表示弱反射。而於 III' 之次與 (1) 之三倍之角度相當之位置全無反射，於與 (1) 之四倍相當之位置稍示反射。由於前記之計算第一反射角之較大之面乃因其面之間隔小故也。因而在氯化鈉之時 (111) 面之第一反射角 (1) 成為豫想之半

者與此面之間隔成為豫想之二倍之事相當。此關係及 (111) 之反射之強度順次隔一而變強者皆由次之排列而得說明 右圖中以黑點表示 Cl，以白點表示 Na。如此等交互排列而構成立方體，則 ABC 之面為 (111)，此面內僅含 Cl。DEFGHI

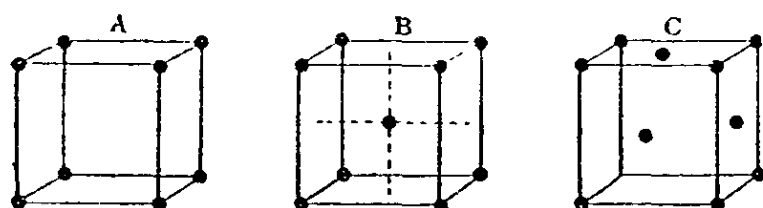


第一百八十六圖

亦為同種之面而僅含 Na。其次之 (111) 之面為 JKL 而僅含 Cl。如組織中之最小立方體之邊之長等於 CD 而相隣之 (111) 之面之間隔為 $\overline{CD} \times \frac{1}{\sqrt{3}}$ ，但含同種原子之二面例如 ABC 及 JKL 之間隔成為前之二倍 $\overline{CD} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$ 。若含 Na 之面及含 Cl 之面之反射作用幾為相同，則於 (1) 之角度由兩種面反射之波其山及谷應相重而互相抵消。然 Na 及 Cl 其質量大異而其內之電子數有大差異故於反射亦生顯著之差而無完全相消之事，故可認為於此角度有若干之反射出現。即表示與有 Cl 面至次之 Cl 面間之間隔之 (111) 面作弱反射者相同之結果。

其次之反射角即於 (2) 則由任何面之反射波均有同一之位相，故有強反射。與此同樣，(3) 之反射甚弱而其次亦有反射可見，均能說明。

以上之結果表示於氯化鈉之結晶內各原子獨立而交互排列，即分子完全解離成原子，並無何 Na 原子特與何 Cl 原子結合之關係。各 Na 原子各為六個之 Cl 原子所圍，各 Cl 原子亦為六個之 Na 原子



第一百八十七圖

所圍。如此之關係於氯化鉀亦成立，但此時 K 及 Cl 其質量及其電子數相近而其反射作用無

大差別，故與氯化鈉之 (1) 相當之反射其含 K 之面及含 Cl 之面者幾互相消而實際上並不出現。

關於上記之構造如思考其僅為同種之原子之排列則與上圖之 C 相當。如此之排列稱為面心立方形 (Face Centered Cube)，如 B 者稱為體心立方形 (Body Centered Cube)，如 A 者稱為立方形 (Cube)。等軸晶系之結晶可以以上之三種之一組合而構成之。關於此三種示其各面之距離之比於次。

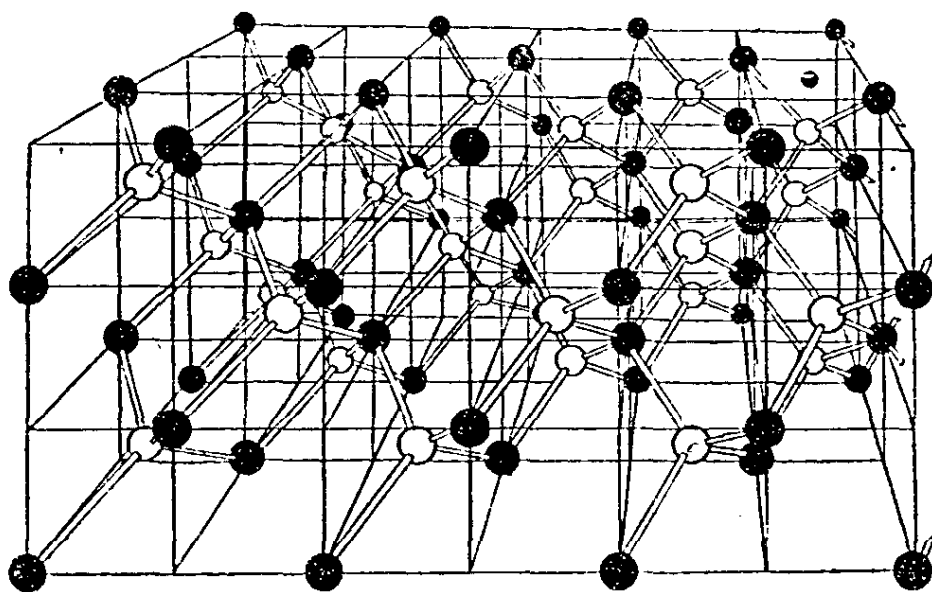
$$\frac{1}{l(100)} : \frac{1}{l(110)} : \frac{1}{l(111)}$$

A 正立方形 1 : $\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$

B 體心立方形 1 : $\frac{1}{\sqrt{2}}$: $\sqrt{3}$

C 面心立方形 1 : $\sqrt{2}$: $\frac{\sqrt{3}}{2}$

由於如上之方針關於簡單之鹽化物，碳物物，氧化物，碳酸鹽，矽酸鹽，金屬等結晶之構造漸被研究，使固體之研究得一大躍進。此等之詳細不能於此述之，但其中如金剛石之構造對於化學者示最有趣味之結果。下示者為田丸氏⁽¹⁾所畫之圖。白球及黑球皆表示碳原子，黑球本身為面心立方之排列，白球本身亦為同樣之排列。此二種之排列其正



第一百八十八圖

方形之對角線之半互相綜雜而組織成之。如以白或黑之一個為中心而思考之則其周圍之四個原子坐於正四面體之頂點。如交互取白黑而思考之則成如苯環之六角形。達於此結論之景之說明茲從略。

上述之關係同時供給測定 X-射線之波長之方法。於表示氯、鈉之構造之第一百八十六圖中如以等分 CD 及 DJ 等之點為角點而思

(1) T. Tamaru. I. najisekwa, 5. No. 4.

考有同長之一邊之立方形，則各立方形中含有右一個原子。即每二個各含 NaCl 之一分子。其容積明為 $2 \times l^3_{(100)}$ 。設氯化鈉之密度為 D ，分子量為 M ，則 $\frac{M}{D}$ 為所謂之分子容，如以 Avogadro 常數 N 除之則得一個分子之容積。

$$\frac{M}{DN} = 2 l^3_{(100)}.$$

在 NaCl 之時 $M=585$ ； $D=2.17$ ，而 $N=6.1 \times 10^{23}$ ，故 $l(100) = 2.80 \times 10^{-8}$ 厘米。

又如 (100) 之面之第一反射之角度為 θ_1 則由前已說明之式而求得所用之 X-射線之波長 λ 。

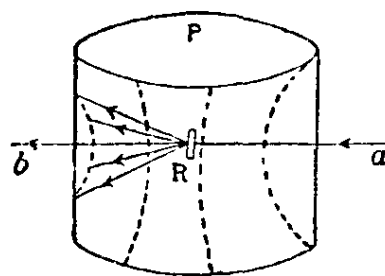
$$\lambda = 2l \sin \theta_1.$$

前圖所示之場合鈮為對陰極，而此時所生之最強之 X-射線之波長由前式為 0.58×10^{-8} 厘米。尙可見近於此之一線，其波長為 0.51×10^{-8} 厘米，兩者皆較分子直徑之位數 10^{-8} 厘米為小。

§ 292. 小固體之 X-射線的研究 以上所述之關於 X-射線之實驗法中，所用之結晶皆有適當之大小，關於各結晶面不可不為能作結晶學的測定者。不然則不能精密決定應於何方向取其何面。故在此方法微小之結晶或其結晶為不規則的集合者則不能實驗。其後研究方法漸漸進步，即在微小或不規則之時亦能應用，又更進一步關於所謂無定形之物或膠質之粒子等亦能用 X-射線研究之。其主要之方法為 Debye 及 Scherrer 兩氏⁽¹⁾之法，茲僅述其大略

(1) Phys. Zeitschr., 17 (1916) 17; 19 (1919), 47.

於第一百八十九圖 P 爲捲照相¹¹爲圓筒形之物，其中置以欲實驗之小固體作成之細棍狀之物 R，波長一定之 X-射線之狹細部分由 a 之方向進行而來，射於 R 上。此 R 由微小之結晶不規則的集合而成，其中在理應有某結晶其面之



第一百八十九圖

方向如 § 290 所述在對於 X-射線之反射之適當位置者。如思考第一次之反射，於第一百八十二圖中 X-射線之原來之進路與反射後之進路所成之角爲 φ ，則 φ 等於 $\angle B_1D$ 角而其值爲 θ_1 之二倍。故於第一百八十九圖中由 R 中之小結晶而受第一次之反射之 X-射線之進路與原來之進路成 φ 即 $2\theta_1$ 之角度。而 R 中小結晶之此面應不多反射於特殊之一方向，應均等反射於諸方而存在，故第一次反射光如圖所示成以 R 爲頂點而有 φ 角之開度之圓錐狀。即於其射於照相膜之處發生如點線所示之大約爲圓形之線。同樣發生第二次第三次等之反射，此等乃如圖中之其他之點線所示者。如此經 X-射線照相以後，復開其照相膜而觀察各線之位置，強度及其大小，由其結果即能判斷結晶之性質。

各線之位置由於所用之 X-射線之波長及結晶之素子部 (Elementary Part) 之性質而定。結晶之素子部云者假想一甚小之平行六面體，若擴充之則可形成全結晶之謂也。例如等軸晶系其素子部爲正立方體者甚明。一素子部由於三邊之長及其各對之間之角合計之六變數而定。又關於結晶之某面之位置，如其面切斷三坐標軸之長互爲 $\frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3}$ ，

則 h_1, h_2, h_3 之三指數為決定此位置之變數。此等皆為正整數，是乃結晶學上周知之事也。

X-射線通過小結晶之集團之時如欲依上述之六變數及三指數而使各反射線之位置得一般數式的決定，此實需要甚為複雜之計算⁽¹⁾。關於正方晶形之時僅記其結果於次。

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2),$$

但 φ 為 X-射線之原進路及反射線所成之角， λ 為 X-射線之波長， h_1, h_2, h_3 為面之指數， a 為正六邊形之素子體之一邊之長。 a 稱為格子常數(Lattice Constant)。

例如以褐色之沈澱金粉為棍狀，用銅之對陰極而求與 $\lambda = 1.549 \times 10^{-8}$ 厘米之 X-射線相當之反射線，則有十個。關於此等各由角度 φ 而求 $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ ，對於 h_1, h_2, h_3 之值則撰適宜之整數，由上式而計算則 a 之值與豫想相符而示完全一定之常數，其值如次。

$$a = 4.07 \times 10^{-8} \text{ 厘米}$$

此值與關於大結晶已測定之金之格子常數之值完全一致。

其次線之強度亦為重要，線之位置為決定素子體之大小者，但其原子在於其六面體之各稜之如何位置則應由線之強度而決定，在理論上其關係甚得闡明。然在實驗法上以數值而表示線之強度甚為困難，普通唯以肉眼而判定其強弱。

(1) Runge: Phys. Zeitschr., 18 (1917), 507.

Johnson & Toeplitz: Phys. Zeitschr., 19 (1918), 47.

最後，線之幅為聚集之各小結晶之大小所支配之量。反射線之出現為各反射面之作用之相重疊者，故有規則的反射面之數愈多即結晶愈大則表示反射線之強度之最大值之位置愈為明瞭，普通之光譜等之線之幅以其強度為最大值之半之二點間之距離而測定之。因而最大值之位置之判明云者強度向其兩側急減之事即幅成為狹之事之謂也。其數式的關係如關於正立方體則如次。

$$B = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{l} \frac{1}{\cos \frac{\varphi}{2}}$$

但 B 如上所記表示所測之線之幅， l 為小結晶之一邊之長，其他則如已記之意義。此為關於小結晶之計算，但實際上用作成棍狀之物，故縱令理論上 B 雖為非常之小，但實際上由於棍之粗細而其線有某種程度之幅。因而在一定之 λ 及 l 之時，實際之線之幅及 $1/\cos \frac{\varphi}{2}$ 有如下之直線關係。

$$B = a \frac{1}{\cos \frac{\varphi}{2}} + b, \quad \text{但} \quad a = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{l}.$$

如前之沈澱金尚為能以顯微鏡所得觀察之小結晶，但在如此之時則實際之線之幅其由於 φ 而變化之事幾不能測定。然如膠質粒子則 B 及 φ 之有上記之關係者可明瞭觀察之。如此以 X-射線之研究法檢查膠質，則大抵可見有結晶素子體含於其中。例如檢查金之超微子則知反射線之位置與結晶金或沈澱金同樣而由於微小之結晶所構成。僅線

之幅爲甚大，故如前記可由此推定各粒子之大小。於此例中 l 爲 8.62 $\mu\mu$ 。結晶素子體之一邊之長如前述爲 4.07×10^{-8} 厘米，故此間有 21.2 個之素子體排列。如視粒子爲立方形，則此超微子之內約含有八千個素子體。

§ 293. X-射線及原子構造 X-射線爲陰極線即高速度之電子衝突於對陰極之原子而發出者，故如陰極及對陰極之間如有 E 之電位差，而電子之電荷爲 e ，則與 eE 相當之能被加於電子。此電子於衝突後以 U 之電能而離開，則 $eE - U$ 成爲輻射。發出之 X-射線之振動數爲 ν 則得次之關係。

$$eE - U = h\nu.$$

如電子爲原子所獲而作復歸軌道，則如關於橢圓軌道已說明者 U 爲負號，但如無此事而向遠方去則 U 爲正號。故 ν 常較 $\frac{eE}{h}$ 爲小，隨 U 之變化因而成種種之振動數，發生所謂連續 X-射線光譜。此種發散對於與陰極線之進行方向有某種關係之方向強而對於其他之方向弱。然而由於對陰極之物質各有一定之振動數之若干 X-射線特爲發散甚強，而其強度與方向無關係。此等稱爲特性 X-射線 (Characteristic X-Ray)，表示構成對陰極之元素之特性。特有 X-射線對於所有之方向同樣發散，由此觀之，可知其非爲由一定之方向而來之陰極線之直接效應而可認爲由於陰極線之故原子內發生某種變化，特有 X-射線乃由此原因而新發生者。關於此 Kossel 氏⁽¹⁾之說第一可認爲大體爲正當。高速

(1) Verh. deut. phys. Ges., 16 (1914), 899, 953, 18 (1916), 339.

度之陰極線電子突入至於原子之內部而後離去之時，原子之內圈電子由軌道上被驅出而失去之事有發生之可能。是時能準位高之電子中某者由補充而降落，在如此之自己修繕發生之時特性 X-射線即被發散。類似之內圈軌道上之能與陽核之電荷 z 之二乘成反比例，此乃 Bohr 之說之所示者，故於複雜之原子則近於陽核之圈內自己修繕發生之時有甚大之能準位之遷移，因而發出輻射之 ν 大而波長甚小者乃當然之事也。

一元素之特性 X-射線可以列而分類如普通之光譜。其中由最短波長而始者稱爲 K 列，此於第二小週期之不揮發性金屬以上之重元素中可觀察之。次於此之短波長者稱爲 L 列，於 Cr 以上之重元素中實際上可觀察之。此外尚有 MN 列等。一列中之各線由波長之最長者普通順次以 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ 等之名稱呼之。諸元素之相對應之特性 X-射線之振動數及元素順位之關係最初爲 Moseley 氏⁽¹⁾所研究，供給決定原子順序之最簡明之方法。氏曾設計一巧妙之裝置，交代使用種種之元素爲對陰極而測定特有線之波長。其結果例如於 K_α 線則發現振動數 ν 之平方根與由原子順序 z 減 1 之數成比例，又於 L_α 線則發現 ν 之平方根與 $z-7.4$ 成比例。此等 L 線皆爲雙子線，由於相近之 α_1 及 α_2 所構成。關於其後之測定所得之精密之值，關於多用爲對陰極之第六族元素舉其若干之數字於次。波長 λ 以 Au 示之。

(1) Phil. Mag., 26 (1913), 1031.

元素	$\lambda(K_{a1})$	$\lambda(K_{a2})$	$\lambda(K \text{ 端})$	$\nu(K_{a1})$	$\nu(K_{a2})$	$(z-1)^2$
W	0.2149	0.2197	0.1785	1.396×10^{19}	1.365×10^{19}	5329
Mo	0.7076	0.7119	0.6184	0.4238×10^{19}	0.4213×10^{19}	1681
Cr	2.2848	2.2890	2.2630	0.1313×10^{19}	0.1310×10^{19}	529
S	5.3609	5.3638	5.0123	0.05594×10^{19}	0.05591×10^{19}	225

上記爲 $\lambda(K \text{ 端})$ 者乃與 K 列之最短波長之一端相當之值而有能由 X-射線之吸收之實驗測定之便利。 $(z-1)^2$ 爲各由原子序 74, 42, 24, 16 減去 1 而自乘之值, 如上表所見大約與 K_{α} 線之振動數成比例。同時此決非完全正確之定律。但如由坐標對照 $\sqrt{\nu}$ 及 z , 則在原子序之範圍不甚大之時, 有規則的成爲直線上等距離之點, 由內插法而決定原子序則爲充分之實驗的定律。

以波數 $\frac{1}{\lambda}$ 而書 Mosley 之定律則如次。

$$K_{\alpha}; \quad \frac{1}{\lambda} = k_1(z-1)^2$$

$$L_{\alpha}; \quad \frac{1}{\lambda} = k_2(z-7.4)^2$$

氏所發見之顯著之關係爲上式中之比例常數與光譜之式中之 Rydberg 常數 N 有如次之簡單之數值的關係。

$$k_1 = N \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

$$k_2 = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

因而比較氫之 Lyman 列之第一線及諸元素之 K_α 線則如次。

$$\text{Lyman 第一線} \quad \frac{1}{\lambda} = N \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

$$K_\alpha \quad \frac{1}{\lambda} = N(z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Lyman 列之第一線爲由主量子數 2 之軌道移至 1 之軌道之時所發者，故關於有 $z-1$ 個之電荷之陽核則 K_α 線與由主量子數 2 移至 1 之線相當。即主量子數 1 之電子被擊出而修繕電子由 2 來之時則發出 K_α ，同樣由 3 來之時則發出 K_β ，由無限之距離來之時則與 K 端之線相當。故主量子數爲 1 之圈謂之 K 圈。當此降落之際可認爲在更外圈之電子受平均之配布而於內部則不呈任何之合成力。又氫以上之元素則 K 圈之電子以二個即充滿而存在。如其一個被擊出則殘留之一個大受攪亂。若此爲附着於陽核者，則陽核之實効電荷數成爲 $z-1$ 而如上式所示。蓋如前所記上式決非嚴密之式，故此說明僅止於表示大約之情況。又由 Lyman 列之式可由其各項而決定能準位，但 Moseley 之式不嚴密，故不能由其項而正確算出 K 圈之能。然而 K 端線爲由實測而來者故由遠距離來至 K 圈時所發之功即由 K 圈奪去電子所需之功如以 h 乘其振動數則可知之。如此，K 圈之能準位關於各元素皆能正確知之。

如上表所示 K_α 線爲雙線，恰與鈉之 D 線同樣。故在主量子數 2 之降落前之狀態中有能準位稍異之二者。由波動力學可知此可認爲起因於電子之自轉之量子數 m_s ，間有 $\pm \frac{1}{2}$ 之差。其能準位可以 $K_{\alpha 1}$,

$K_{\alpha 2}$ 之 $h\nu$ 及 K 圈之能之差而算出之。

關於 L_{α} 則 Moseley 之式如次，可與 Balmer 列第一線相較。

$$\text{Balmer 第一線} \quad \frac{1}{\lambda} = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

$$L_{\alpha} \quad \frac{1}{\lambda} = N(z-7.4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

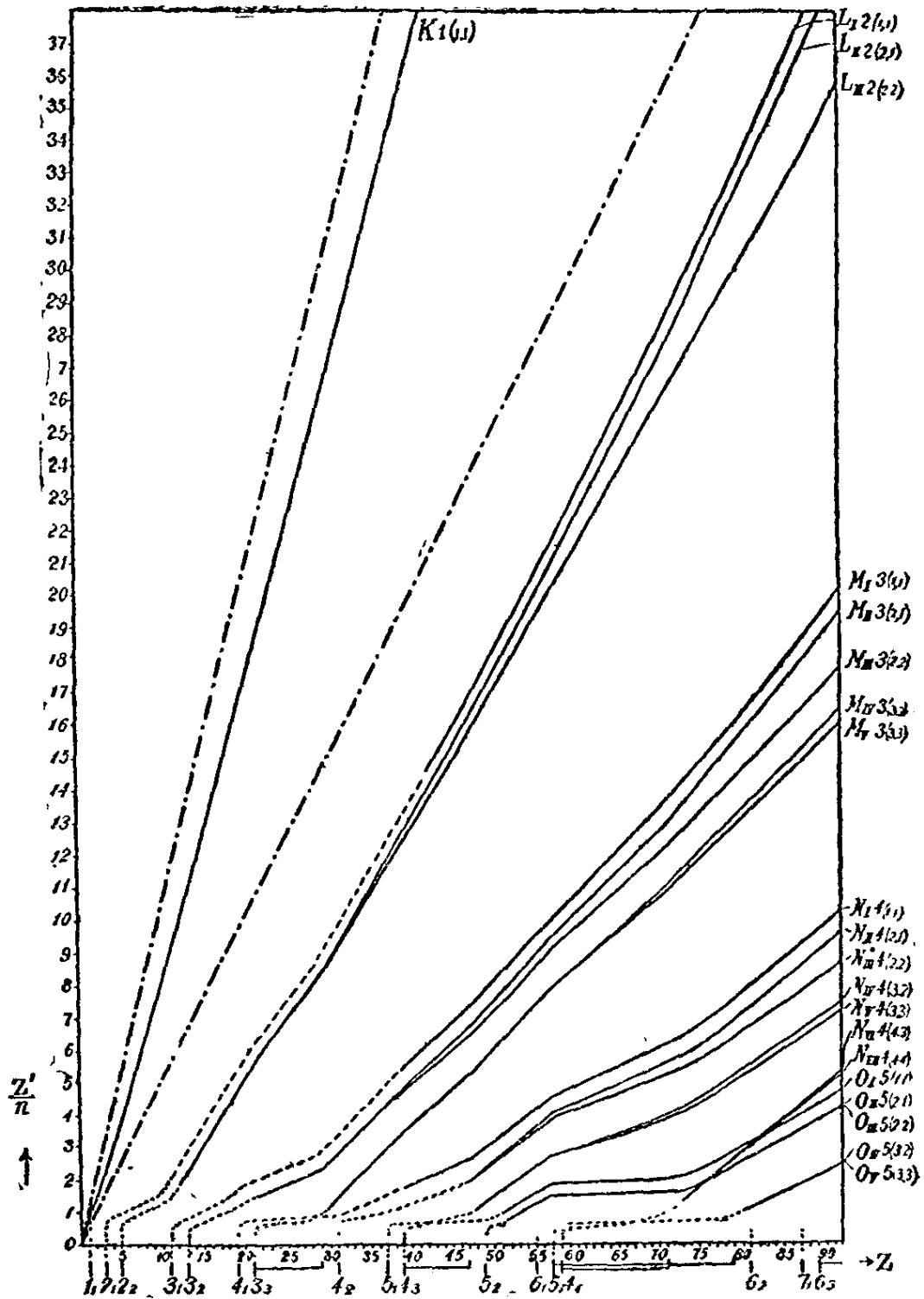
與上同樣此時主量子數 2 之電子被擊出而發生之自己修繕成爲 L 列，故此圈稱爲 L 圈。此圈以八電子爲滿，尙有 K 圈之二個，故由此等取去一個後之九個如完全與陽核中和，則實効陽荷應成爲 $(z-9)$ ，但上之數字表示不能達到此數。如此由上式可知大約之狀態，但 L 列發出之時之降落終點之能準位之正確之值由於實測之 L 線端之振動數而定。此值僅有一種而較由 K_{α} 線所得之 L 圈之二種稍低。元來於主量子數 n 爲 2 之狀態中可有次之各種。

$$n=2 \quad l=1 \quad j=\frac{1}{2} \text{ 或 } \frac{3}{2}.$$

$$l=0 \quad j=\frac{1}{2}.$$

卽如以由 K_{α} 線所得者爲前者之二種而以由 L 列端線所得之值爲後者皆全可明瞭。 $n=1$ 者，常爲 $l=0$ ，故於狀態之變移中 l 常變 ± 1 ，由此原則欲發出 K_{α} 線則僅能由 $n=2, l=1$ 之二準位降落而已。又 $n=2, l=1$ 與前記爲 2_2 之軌道卽與圓相當，而 $n=2, l=0$ 與橢圓相當。故後者較近於陽核而其能準位稍低者蓋至當也。

第一百九十圖



Bohr 及 Coster 兩氏⁽¹⁾用種種之材料測定各圈之能 U ，茲以坐標圖表示其結果於前。軌道上之 U 爲負號而 $-U$ 示其絕對值。又核之實効陽荷數爲 z' ，則有次之關係。

$$\frac{-U}{h} = \nu = \frac{c}{\lambda} = cN(z')^2 \frac{1}{n^2}.$$

$$\sqrt{\frac{(-U)}{hcN}} = \frac{z'}{n}.$$

圖之橫軸表示原子序，縱軸表示此數即實効陽荷數及主量子數之比。若 z' 等於 z 則於 K 圈可得單表示 $y=z$ 之直線，於 L 圈可得 $y=\frac{1}{2}z$ 之直線。此等在圖中以斷續線表之。實測較其小者即表示核之陽電荷爲近於陽核之電子所障蔽 (Screen) 之事， $2_{(21)}$ 等之記號中之第一數字表示 n ，括弧內之第一字表示 $k=l+1$ ，而第二字表示 $j+\frac{1}{2}$ 。

Bohr 氏以爲原子之核外電子數隨原子序而各增加一個，且由能準位之低者順次增加，此事現被認爲完全正當。

即於圖中由在上部之狀態之電子順次增加者也。圖中實線表示實測值而大抵係據主量子數之順序，但在右下方則 4_1 與 5_1 5_2 則互相反。原子之常規狀態下之能準位較普通之景線列及其吸收更能推定。補足此等在圖中以點線表示之，而在此部分則注量子數與能之順序於多處互爲相反。至原子序 18 之 Ar 爲止順序全爲整齊，而電子之加入如次。

氫

18. 1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1
2	2, 6	2, 6	

(1) Z. f. Phys., 12 (1923), 342.

於其次之 K 則 4_1 較 3_3 準位為低,故加入以 4_1 。 4_1 以二電子為滿。故於 21 號之 Sc 又發生問題,但 3_3 較 4_2 準位為低,故加入於 3_3 。如此 3_3 具備其定員 10 電子之後於 31 號之 Ga 電子加入於 4_2 。在此間,核之陽電荷每增 1 則 M 圈之陰電荷亦增 1, 故對於 N 圈實効陽荷數幾為不變。即 4_1 之能準位線由 Sc 至 Cu 附近幾為水平, 又 M 圈之準位線亦顯著傾向水平, 36 號之 Kr 以下又反覆同樣之事, 於 54 號之 X 則成次之電子數。

氫

54. 1_1	$2_1 2_2'$	$3_1 3_2 3_3$	$4_1 4_2 4_3 4_4$	$5_1 5_2$
2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10	2, 6

如前已注意者 4_4 之準位特高, 故 $5_1 5_2$ 雖滿亦無電子加入, 至 6_1 已滿而 5_3 中已有一電子加入以後由 58 號之 Ce 起 4_1 始增加電子。如此至 71 號為止於影響於外圈者甚少之部分電子增加而構成所謂之稀土元素。圖中 O 圈之準位線在此部分或水平, N 圈者亦大傾向於水平。如此, 電子狀態之能準位為決定原子構造之重要材料, 如是而得之結果已於 § 43 述之, 故如對照是項之表則意義甚為明瞭。

第三十五章 要領

輻射依波長而被分解, 成為光譜而被研究。對於激發光譜景之管如用低電壓則得弧光譜, 如用高電壓則得電花光譜。焰光譜屬於前者。光譜之狀態有連續, 帶狀, 線狀之別, 關於元素之性質則以後者為最必要。線光譜可整理為列, 如氫之 Balmer 列即為其簡單者之例。表示如此

之線列之波長 λ 之逆數則多用次之 Rydberg 之式。

$$\frac{1}{\lambda} = N \left\{ \frac{1}{(n+a)^2} - \frac{1}{(m+a')^2} \right\}. \quad \text{§ 286 (I)}$$

N 稱爲 Rydberg 常數，約爲 1.097×10^5 。 n 爲列之固有之整數， m 爲依線而變之整數， a a' 均爲較 1 小之常數。此等之線列可認爲由於原子變移於能相異之二狀態間而發出。

輻射由量子而成，各量子可比於粒子而謂之光子。關於 X-射線及電子之衝突之 Compton 效應最明顯表示其存在，光子之運動量爲 $\frac{h}{\lambda}$ 。依據 de Broglie 之說皆可思考爲屬於質量 m 速度 v 之運動體而爲可依次式決定之波動。

$$mv = \frac{h}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{h}{mv}. \quad \text{§ 287 (II)}$$

如此之波謂之物質波，於電子已得其實證。推及如此之思考而波動力學因以成立。實用上對於電子附以適當之限制而思考軌道的運動亦大約可達到與波動力學相同之結果。例如於圓形軌道則生次之限制

$$m r^2 \omega = n \frac{h}{2\pi}. \quad \text{§ 287 (III)}$$

m 爲質量， r 爲半徑， ω 爲角速度， n 表示整數。

Bohr 之第一定理爲原子由能 U 而降至 U' 時則發出次之輻射。

$$U - U' = h\nu. \quad \text{§ 288 (IV)}$$

關於氫比之於太陽系假定電子運動於橢圓軌道而論，則得次之結果。

$$h\nu = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{a'} - \frac{1}{a} \right). \quad \S 288 \text{ (V)}$$

e 爲電子之電荷量， a a' 各爲橢圓軌道之長半徑。第二定理即爲關於一般之復歸軌道而提唱 (III) 式即角動量應爲 $\frac{h}{2\pi}$ 之整數倍之事者也。是時則由 (III) 式對於長半徑 a 之值得次之結果。

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2. \quad \S 288 \text{ (VI)}$$

由此式及 (V) 可得與 Rydberg 式完全同樣之次式。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad \S 288 \text{ (VII)}$$

如算出右側之括弧外之係數則得與實測之 Rydberg 常數完全一致之值。關於質量 M 之核之原子，正確表示 Rydberg 常數 N 之式如次。

$$N = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}. \quad \S 288 \text{ (VIII)}$$

支配電子之一狀態之能之大體之整數 n 稱爲主量子數，支配軌道上之角動量之整數 k 稱爲副量子數， $k-1=l$ 稱爲列量子數。

$$l \equiv k - 1 \equiv n - 1.$$

由 n 及 l 而對於橢圓軌道之形發生限制，又 n 雖相等若 l 相異則發生能之差。因於電子自轉而生之角動量由於第二磁量子數 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 而定。

由此可說明雙線三線等之存在。又由光於磁場中所表示之 Zeeman

mann 效應而得磁量子數 m 。如爲一個電子則如次。

$$m = m_1 + m_2, \quad -l \equiv m_1 \equiv +l.$$

一個電子之狀態由於 $n l m_1 m_2$ 之四量子數而決定，對於同一之 l 發生 $2(2l+1)$ 個之狀態，對於同一之 n 則發生 $2n^2$ 之狀態。依據四量子數皆爲共同之電子不能較一個更多而存在之 Pauli 之禁則，則上之數字與 Stoner 氏之原子中之電子分配數相一致。

X-射線如用結晶爲繞射格子則可知其波長。考慮結晶內之反射面之 Bragg 之計算最爲簡單，如以入射線及反射線所成之角度爲 φ ，反射面間之距離爲 l 則有次之關係。

$$2l \sin \frac{\varphi}{2} = n\lambda. \quad \S 290 \text{ (IX)}$$

由此決定結晶之構造，同時可測定波長。波長較 10^{-8} 厘米小者甚爲不少。

關於小結晶之集團或膠質粒子等有 Debye-Scherrer 之法等。繞射線之角度決定結晶素子之大小，線之強度表示原子之位置，線之幅如結晶愈小則愈廣。

由於陰極線之衝突直接發生之 X-射線成爲連續光譜。原子之內圈電子被喪失而自己修繕發生之時則平均發散所謂之特性 X-射線於各方面。特性 X-射線分類爲 K 列 L 列等。關於諸元素之相對應之線之 Moseley 之近似的實驗式與 Rydberg 式爲同形。其例如下。

$$K_{\alpha}; \quad \frac{1}{\lambda} = N(z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad z \dots \dots \text{原子序}$$

相當於此第一項之 K 圈其主量子數為 $n=1$ ，其能則可由 K 列之端線之振動數而決定。相當於第二項之 L 圈有二準位。K_a 為雙線。L 圈中尚有一準位。

由特性 X- 射線及普通線景與吸收位置而推定屬於各量子數之能準位，以圖形而對此核之實効陽電荷及原子序，則成決定原子構造之重要材料。電子由能準位低者起始加入，於準位線有曲折之部分則主量子數及能之順序表示異常，電子之加入之順序成爲其逆。

第三十六章 光化學

§ 294. 光化學之概觀 由於種種之光之投射而於化學系內所發生之變化謂之光化學變化 (Photochemical Change), 又反之由於化學變化之發生而發光之現象謂之化學發光 (Chemiluminescence)。而研究此等之要項之部門謂之光化學 (Photochemistry)。第三十四章中所述之熱輻射於各溫度有各物質固有之密度, 且在熱力學的平衡之中。討論此種之系之化學平衡之時, 不問考慮熱輻射之作用與否物質及輻射皆在平衡之中, 故結果當然應該為同一。而在光化學的實驗中常處理溫度平衡之甚破之系。例如檢查太陽光之化學作用之時, 則用約為絕對六千度之光源及三百度附近之反應系。故物質如不對於任何光皆為透明則反應系中發生若干之吸收, 因其部分而異其輻射密度, 其系中決非合於均一之條件。即光化學不應屬於反應之平衡論而應屬於速度論。

光化學變化之中例如由氧發生臭氧亦有增加自由能之反應, 如此之時如斷絕其光則復歸於原系。若於此逆反應之時發出與正反應所吸收者相同之光則為對於外界結局無影響之真正之可逆反應, 但實際上並非如此, 此乃與電解中之一極生酸他極生鹼, 但如切斷電流則僅中和而無恢復原來之電的功之事者同樣。如上之光化學反應雖稱為可逆的光化學反應, 但實際為不可逆的而無完全之可逆性。自然進行之變化為光所促進者例如氯與氫之化合當然為不可逆的。通常稱此種變化為不可逆的光化學反應, 但此用語並非適切。要而言之光化學反應無論其為

何種類皆爲不可逆性。

故光化學之理論非以考慮分子原子電子光子之各個之立場而進行不可，僅論可逆平衡之熱力學幾爲無用。由此點觀之光化學在觀察化學變化之發生之構機上最爲重要且爲甚困難者。

關於光學變化之發生有二種幾可視爲自明之定理。

第一 某種輻射欲發生光化學變化，其能受有限的吸收乃爲必要之事。是謂之 Grothus-Draper 之原則。此原則之逆，即凡光被吸收則必發生光化學變化，當然並非事實。

第二 各輻射各有等於振動數 ν 及作用量子 h 之積之能，故光化學變化由於 $h\nu$ 之吸收而發生。是謂之 Einstein⁽¹⁾之原則。Einstein 爲思考光爲粒子的之最初之人，先以之說明光電效應而其次應用之於光化學變化。

設一個分子吸收 $h\nu$ 而反應，以 Avogadro 常數 N_A 乘之則可得此種光一克分子所吸收之能 U 。

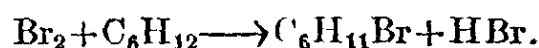
$$U = N_A h\nu = (6.06 \times 10^{23}) \times (6.55 \times 10^{-27}) \div (4.184 \times 10^7) \nu \text{ 卡}$$

換言之，即吸收光量每 $N_A h\nu$ 則發生一摩爾之變化，恰與電解時對於 1F 之電量發生一當量之變化者應爲同樣。Noddack⁽²⁾ 及 Grüss⁽³⁾ 二氏等所研究之次之反應中 Einstein 氏之主張甚適合於事實。

(1) Ann. d. Phys., (4) 37 (1912), 832

(2) Noddack. Z. Elektrochem, 27 (1921), 359.

(3) Grüss: 同 上 29 (1923), 144.



是即爲對於一個之 $h\nu$ 皆有一個分子之鹵素作用之結果也。此外尚有二三同樣之例，但大多爲此光化學當量(Photochemical Equivalent)之定理不適合於實際，而相當於一光量子之反應分子數有大小種種之場合。實際於 n 克分子之變化之際吸收之光量爲 $zN_A h\nu$ 之時 $\frac{n}{z}$ 謂之量之收率(Quantum Yield)。

在可視線以上之振動數之輻射則 $N_A h\nu$ 之值甚大，次表中以仟克卡之單位表示之。又一克分子之運動能爲 $\frac{3}{2}RT$ ，故以 $\frac{3}{2}RT$ 除 $N_A h\nu$ 則得對應於各輻射之溫度。此溫度以 T_ν 表示之。

色	最長波長 \AA	$N_A h\nu$ 仟克卡	T_ν
紅	7500	37.8	12600
橙	6500	43.6	14500
黃	5900	48.1	16000
綠	5750	49.3	16400
藍	4900	57.9	19300
紫	4550	62.3	20800
紫外中位	2500	113.6	37900

即吸收 $h\nu$ 一量子之事相當於特別加熱其一個分子於絕對一萬度乃至三萬度附近之極高溫度。此事使分子爲不安定而成化學變化之原因，是乃可認爲當然者也。

在單原子分子之時如遇有適當於吸收之能之電子則成激發狀態而能發出與吸收能相當之 $h\nu$ ，此乃於 § 283 中關於水銀之共鳴電位所已述之事也。故即在一般分子如吸收 $h\nu$ 則亦成較常規狀態能增多 $h\nu$ 之激發狀態，乃為當然。如保存此不安定狀態與他分子衝突而發生化學反應，則對於 $h\nu$ 之一個發生分子一個之反應，而 Einstein 之定理即以成立。反之不安定狀態復於原來之安定狀態，如其時又發生 $h\nu$ 之輻射，則化學反應之進行量全無而量子收率成為零。如此者為所謂螢光 (Fluorescence) 之一例，即吸收光與螢光為同波長之時也。而實際上有如上之例者關於水銀等已有實證。

Stern 及 Volmer⁽¹⁾ 二氏以為，由於上記之水銀蒸氣之螢光隨其壓之增加而減之事等，如吸收 $h\nu$ 之分子與他之分子之衝突多則內部能成為熱之機會亦多，因而不得成為發螢光之根源。測定螢光消滅之條件而適用確率之計算，則此激發分子之壽命大抵為 10^{-8} — 10^{-10} 秒。如此短命之激發分子可認為所有光化學變化之出發點。而激發分子無全體皆僅適合於光化學當量之定理而變化之理，故於螢光發散之外尚能有種種之變化。

粒子之衝突中最簡單之時為僅運動能變而甲所減者增於乙，故合計為不變。是所謂彈性衝突也。衝突時分子之內部能亦變之場合為非彈性衝突，從 Klein 及 Rosslund⁽²⁾ 之命名，可分之為第一種及第二種。

-
- (1) Phys. Z., 20 (1919), 183.
Wien: Ann. d. Phys., 60 (1919), 597.
(2) Z. f. Phys., 4 (1921), 46.

第一種之衝突爲運動能大之甲分子衝突於乙而增加乙之內部能之時，以臨界電壓而被加速之電子使他之分子成爲激發狀態之場合卽此也。第二種之衝突爲在激發狀態中之甲分子衝突於乙而使之成激發狀態，甲之 $h\nu$ 如有餘裕則更使運動能亦增加之場合。如僅由運動能而觀察則在第一種之時總運動能減少而在第二種之時總運動能可較原系增加。又於第二種之衝突乙雖本爲不吸收 ν 輻射者，但因甲之存在而間接由於 ν 輻射而激發。如此之時稱乙爲被增感(Sensitize)，而稱甲爲增感劑(Sensitizer)。普通在此時乙增加較 $h\nu$ 爲小之能量。

如上所述，激發分子如於此衝突發出螢光則光化學的量子收率成爲零，又反應因於增感而間接被激發之時關於原來之 $h\nu$ 而思考之則量子收率亦較一爲小。由於光化學的無効之衝突而激發分子之內部能失卻之時當然亦爲同樣。又激發分子直接分解爲離子或原子之際同時發生化合之逆反應，故結局收量又爲甚小。凡在此等之場合生成系之收量較 Einstein 之原則更爲減少。

又因於光化學的解離而生之離子或原子與他分子衝突而更能分解之時則由一個之 $h\nu$ 發生多數之分解生成物。凡激發原子發生連續反應而增加收量之時量子收率能成甚大。激發原子由於第一種之衝突由他物受能而反應之時亦如關於原來之 $h\nu$ 計算之則亦可知其量子收率增加。

如此光化學反應發生之機構可思考種種之場合，故實際問題之解釋多有難判然斷言者。無論如何，吸收實爲第一應注目之事項。

§ 295. 輻射線之吸收 如前已述者，一輻射線射於某物體之時一部分反射，一部分通過而殘部被吸收。而物體吸收可視線之時即生色彩。紫外線等中雖無目所能見之色，但多有表示顯著之吸收者。除真空以外無完全無吸收者。今思考有 λ 之波長而有 J_0 之強度之輻射其所射之面之反射率為 r ，進入於物體內之輻射之強度為 J ，則有次之關係者甚明。

$$J = J_0(1-r).$$

如此進入之輻射之吸收依通過之層之厚薄而變。又輻射於單位距離之間所減之比率應與最初之輻射量成比例。如比較之於一次反應之速度，以輻射代濃度，以距離代時間，則關係完全為同樣。故得次之關係。

$$\ln \frac{J}{J_x} = Kx.$$

但 J 為最初之輻射量， J_x 為進至 x 之距離後之輻射之強度而 K 為一常數。上式可改書之如次，

$$J_x = J e^{-Kx}$$

是謂之 Lambert 之定律。此 K 謂之吸收常數 (Absorption Constant)。如以普通對數表示前式則如次。

$$\log \frac{J}{J_x} = kx, \quad \text{但 } k = 0.4343 K \dots \dots \dots (I)$$

此 k 等於光之強度 J_0 減至原來之值之十分之一之距離之逆數。是謂之消光係數 (Extinction Coefficient)。

發生吸收之物體為溶液之時其吸收依濃度而變。如果考一定波長

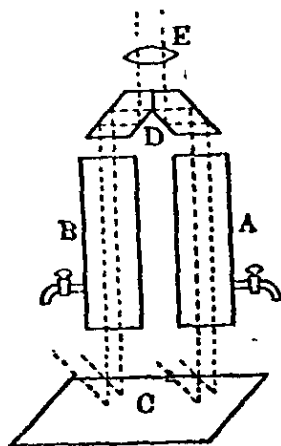
之單色光，假定溶質之分子狀態不依濃度而變，則前式中之常數比例於濃度 C 。即得次之關係。

$$\ln \frac{J}{J_x} = K_m Cx. \quad \log \frac{J}{J_x} = k_m Cx.$$

此關係稱為 Beer 氏之定律。而 K_m 稱為分子吸收常數， k_m 稱為分子消光係數。即分子濃度 C 為單位之時之吸收常數或消光係數也。表示此常數時普通採取摩爾升為濃度之單位，採取厘米為厚薄之單位。

測定吸收而比較溶液之濃度之時則應用 Beer 之定律。設由同一之光源射來之同強度之光通過二溶液而受吸收之後之強度亦為同一。是時前式中左側為同一。因而以各濃度為 C_1, C_2 ，吸收層之厚為 x_1, x_2 則如次。

$$C_1 : C_2 = x_2 : x_1.$$



第一百九十一圖

即測定 x_2 及 x_1 ，如知一方之濃度則可知他方之值。用於如此之目的之裝置稱為比色計 (Colorimeter)。第一百九十一圖示其最簡單者之大意。由 C 反射之光通過內容溶液之二筒 A 及 B ，於 D 之三稜鏡內反射如點線，由 E 觀察之而使二者無區別。溶液層之厚薄可開活塞以增減溶液而調節之。

Beer 之定律關於單色光乃成立，故用僅由溶質所吸收之一定波長之光線方為正當。但實驗上雖用混色光亦無妨礙之時甚多。於精密之比色法則分解光而成吸收光譜，而應於其各部實驗之。用於此目的之精

巧之裝置稱爲分光光度計(Spectrophotometer)。

比色法爲關於可視線以肉眼之感覺爲基礎而行之方法。但對於紫外線等一般之輻射則定量的比較法甚爲困難。因而一般的方法則於檢查吸收之時單攝吸收光譜之照相而比較之。即擇發生連續光譜者爲光源，通過其色於一定層之試料而後作透過之光之光譜。是時於其一部可見有暗黑之部分。是卽爲被吸收之波長之部分。此與發散光譜同樣成帶狀，或成線狀。比較此吸收則依 Hartley 氏⁽¹⁾之方法普通以層之厚薄之對數爲縱軸，光之振動數爲橫軸而以圖表示之。是時對於各物質各生有特色之形之曲線，比較的爲便利。一般言之，其厚增加或濃度增加則吸收帶之幅變寬。而同時現出新吸收帶之事亦多。柴田⁽²⁾氏曾應用此方法於發現稀薄液中之錯鹽生成。

光之吸收對於各化學種各有其特有之性質及值，如測定之則定性的可知有如何之分子存在，又定量的可測定其濃度。而此方法在各分子不發生光化學變化之範圍內可不打破化學平衡而行之，故用爲平衡之研究法比色法甚爲有用。

§ 296. 化合物之色 以透過光線而觀某物體之時所現之色爲其中所吸收之殘餘之色卽所謂餘色也。普通之色爲由表面所反射之光及於內部曾受反射及吸收之光相混而成。然而對於多數之物質表面之反射比較的少且其色亦少，故全體之色主要可認爲基因於吸收者。然而

(1) Phil. Trans., 170 (1884), 49.

(2) Jap. J. Chem., 1 (1922), 1.

所謂有金屬光澤之物質與反射光之色大異。如金箔於透過光則為綠色，洋紅於反射光則成綠色者皆其例也。茲單關於白色光由於吸收而生之色論及之，在單一之吸收之時餘色如次。

波長 \AA	色	餘色
4000—4200	紫	綠黃
4200—5000	{ 藍 青	{ 黃 橙
5000—5300	{ 青綠 綠	{ 紅 褐
5300—5900	{ 綠黃 黃	{ 紫 藍
5900—6400	橙	青
6400—7200	紅	青綠
7200—8000	紅褐	綠

關於色又不可不區別其濃淡及深淺。俗所謂色之深者單指其強度之大即濃厚之時為多。於學語則所謂色之深者乃意義其吸收發生於長波長之部分，上表中餘色愈屬於下段，則色愈深，即綠黃為最淺之色而綠為最深之色。

考慮餘色之時假定被吸收之光變成非為光之能。即最初以 $h\nu$ 之量而被分子所吸收者由於衝突漸漸變成分子重心之運動能，是為最普通之時。又 $h\nu$ 雖發生光化學變化而變成化學的能，但與色則為無關

係之事。如有螢光或化學的發光則當然影響於色。

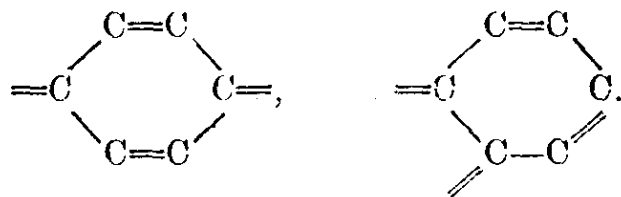
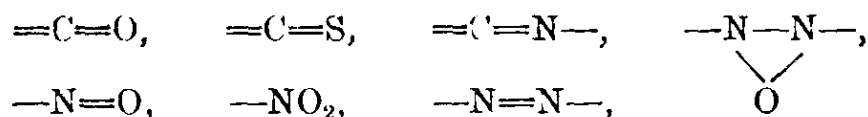
氣體之吸收光譜多與其液態或固態者略為同樣。例如液態之氧有與氧氣體同樣之吸收光譜。醚及二硫化碳等其氣體及液體均有同樣之吸收光譜。但一般言之液體之吸收帶於波長大之一方其強度亦大。此與增加氣體之壓之時之影響相同。由於上記之關係可知蒸氣或液體之分子量之變化。例如 NO_2 之氣態為褐色， N_2O_4 為無色。又水蒸氣及水之紅外吸收帶一部分相異，表示水有複分子。

於發生電離之溶液中離子之吸收甚為顯著。於水溶液則溶媒之水不吸收可視線，故其色由於溶質中之中性分子及離子而發生。而於強電解質之稀薄溶液則幾僅現離子之吸收。例如高錳酸鹽不問陽離子之為何均呈固有之紅紫色而示同一之吸收帶。此種現象在決定電離說之基礎甚為有力。如溶液成為濃厚則中性分子之吸收顯著。離子之色於週期系中甚為類似之同列者即所謂之過渡元素頗為顯著，此等又容易發生錯鹽。由於柴田氏⁽¹⁾之說，離子與水及其他之分子化合而生錯鹽，使電子之能單位適當於可視部之吸收，由此而生離子之色，同列中中心原子之原子容小者特為顯著。

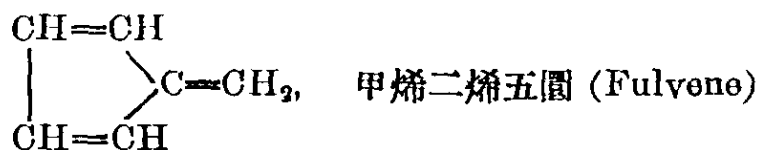
某種之基，因其存在於中性分子內，故易於發生著色現象。關於有機化合物硝基($-\text{NO}_2$)，偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)等為其好例。對於此等之關係 Witt 氏 (1876) 提出次之名稱。如上例容易發生著色之基即原子團稱為發色團(Chromophore)，有此基之物質稱為發色體(Chromogen)。

(1) 東京化學會誌, 40 (1919), 474.

發色團之主要者如次。



此等皆有二重結合，即為不飽和之基。碳化氫多為無色，但如有二重結合且在原子之密集之配置則能發生着色。如苯之異性體之 Fulvene 即其一例。此為黃色而有次之構造。



又發色團有多數合於一化合物內之事自不待言。含有發色團之發色體並不限定常有着色。其所以現顯著之色者有某基之存在而為之助也。氫氧基，氨基 ($-NH_2$)，二甲氨基 [$-N(CH_3)_2$] 等為其好例，如此之基謂之助色團 (Auxochrome)。

吾人常見僅由於可視線之吸收而發生之色，但若考慮包含紫外線之吸收則可見有重要之關係。Hartley 氏於此方面已作有益之研究。例如苯雖為無色，但其硝基取代體之 $C_6H_5NO_2$ 為黃色。如以質此時硝基從新使之發色則不妥當。苯雖為無色，但於紫外線表示顯著之吸收。即構成苯環之原子團吸收振動數稍大之光波。設能取代他基而減少此

振動數，則吸收帶移於波長大之一方面而能發生可視之色。如硝基可認為有此作用。一般言之吸收帶之位置可由某基之取代而變。若加入之基使吸收帶移於紅方則色成爲深。如此之基稱爲深色團 (Bathochrome)。又與此相反之時則稱之爲淺色團 (Hypsochrome)。原子其原子容之小者易於發色，故可豫想對於原子團亦於其原子密集而結合之時易於發色。三苯甲烷 (β -phenylmethane) 族爲三個之苯核之集合而成者，但實際此化合物呈顯著之色而富於有名之色素。

§ 297. 帶狀光譜 於發散及吸收光譜中，有向一端或兩端漸模糊者，此種輻射稱爲帶光 (Band)，如此之輻射系稱爲帶狀光譜。關於低壓之氣體等如用精巧之裝置而分解之則可發現此爲由多數之線而成立者，但此爲不可能之時亦多。固體液體所發之連續光譜卽爲帶狀光譜之幅爲無限大而其線組織完全不能認識之極限之例。

光譜之發散及吸收之發生起因於系中之電子有量子的關係之種種之能準位而上下於其間者，甚爲確實。於可認爲原子各個獨立而存在之氣相內如所已述者，其變移成爲光譜線列而被發現。然而多數之運動粒子愈相密集，因而相互之影響愈爲顯著，由此等之組合而生之能準位之差愈可成爲甚小，是乃當然之事也。故於此時 $h\nu$ 之差甚小之輻射多數發生，各波幾呈連續之外觀。

由此見地可認爲如氣體之發散光譜中所見之判然之帶狀光譜，例如氮氣體之帶光系，乃由於存在於其物質所固有之原子集團卽分子中之可遷電子變更其能準位而發生。

對於分子內之一電子之能準位有次之三樣之變化發生之可能。第一可思考其電子於其所屬之原子內變更軌道之事。設以 ΔU_B 表示此種能準位之變化。其次此原子振動於分子內，故所屬電子亦受此振動能之變化。設以 ΔU_S 表示之。最後此分子作某種自轉故所屬之原子及電子亦從之而生迴轉能之變化。設以 ΔU_R 表示之。然則包含以上三種變化之輻射應有相當於次式之振動數 ν 。

$$h\nu = \Delta U_B + \Delta U_S + \Delta U_R.$$

此等並不限定同時發生，故屬於各種變化之輻射中發生次之關係。

$$h\nu_B = \Delta U_B, \quad h\nu_S = \Delta U_S, \quad h\nu_R = \Delta U_R.$$

$$\nu = \nu_B + \nu_S + \nu_R.$$

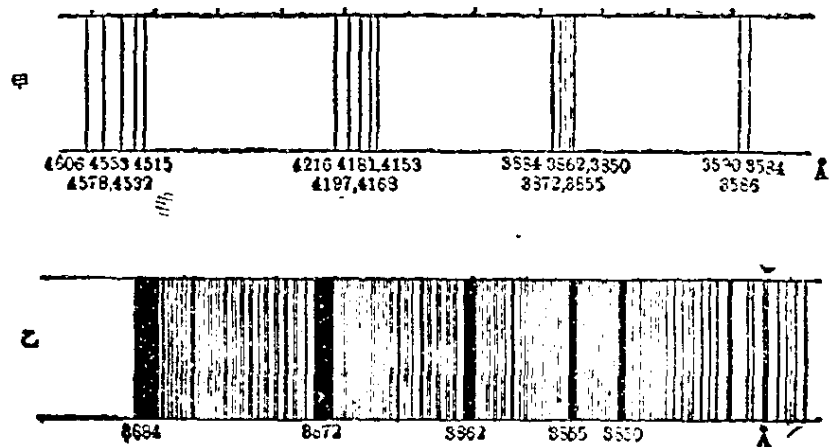
如於多數之例中所見，由於原子內之軌道變化而發生之 ΔU_B 表示可視部以上之振動數。如由 § 285 所述之固體內之原子振動數大約可以想像者，原子之振動相當於紅外線之長者而 ΔU_S 遠較 ΔU_B 為小。又旋轉運動之能當然由於分子之大小等而顯著變化，但大體上可認為 ΔU_R 較 ΔU_S 更小。而於實際之帶狀光譜可見恰相當於上之三樣之差別。當作用於光譜管之電壓及溫度等條件發生變化之際，帶狀光譜之內若干之帶亦相伴而變其光之強弱，又各帶之成模糊亦為同樣。如此之帶光譜稱為成一帶光譜系 (Band System)，可認為電子由相同之能之初準位移於相同之終準位，而 ΔU_R 為同一者。即於原子之光譜線列中則相當於一線。

一帶光系之內含有種種之帶光者有各原子之振動能之量子之差故

也。在同一帶光其 ΔU_B 爲同一而 ΔU_S 亦爲同一。又一帶光譜分解而成多數之線者乃基因於分子之旋轉能之量子之差，其一線相當於 ΔU_B ， ΔU_S ， ΔU_R 皆爲同一之變移。 ΔU_R 之量子甚小而其差亦爲極小，故外觀上爲密接之多數之線相集，

又決定屬於一帶光系之種種帶光之位置之振動能之準位可各附以 0 1 2 等之振動量子數而思考之。其遷移之終點相同者恰可比於線光譜之終軌道之同一之時，而成一帶光譜列 (Band Series)。又振動能之量子數之差如相等則 3→2, 2→1, 1→0 等應表示互相近之 ΔU_S 。故如此之帶光於同系內位於近傍而稱爲帶光譜族 (Band Group)。

第一百九十二圖所示者爲氮氣體之帶光譜，其中以紫色爲中心而現出，通稱爲靛帶光系者之大略。其乙圖爲表示廓大 3870 Å 附近之狀態者，各帶光譜由於多數之線而成，此時向於長波長之方向可見鮮銳之尖端。此等之帶光譜端之波長示於圖下之數字。由 3884 至 3850 之五



第一百九十二圖

個帶光譜成爲一帶光譜族。甲圖表示此種之帶光譜族四族。其全部共成一系。又 4606, 4216, 3884, 3590 等成一帶光列, 甲圖包含數個之列。

在帶光譜之研究, 精細分解之而測定各線爲甚必要之事。各線之差由於 ΔU_R 之差, 僅基因於此差之光譜稱爲旋轉光譜 (Rotation Spectrum), 氯化氫及水蒸氣等於甚長波長之紅外部有此光譜乃爲著名之事。如氯化氫一分子由二原子而成, 此等互相保持一定之距離 d 而結合甚固。關於如此分子之旋轉能 U_R , 如適用新力學而計算之則得次之結果。

$$U_R = \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{1}{d^2} n(n+1).$$

於此式中 $m_1 m_2$ 表示各原子之質量, n 爲屬於旋轉之量子數而爲整數。 n 爲應以 1 之差而順次變遷之數, 故屬於相接之二量子間之遷移之輻射之振動數 ν_R 由於次式而定。

$$h\nu_R = \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{1}{d^2} [n(n+1) - (n-1)n] = \frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{1}{d^2} n. \quad \text{II)}$$

此式之右側除 n 以外皆爲常數, 故旋轉光譜應由於有 ν_R 由整數而定之等距離之振動數而構成。此計算之正確在氯化氫⁽¹⁾之例有實驗的證明。

以上假定二原子間之距離 d 爲不變, 但一般不可不認爲可變者, 且旋轉增而 n 愈大則 d 愈增。如此之時 ν_R 可遠較上記之計算爲小。又 n 甚大之時原子極端振動而 d 成爲無限大, 旋轉光譜可以消滅。實際如此

(1) Czerny: Z. f. Phys., 34 (1925), 227.

之場合在光譜管內所發生之不安定之化合物 HgH (1), CaH 等已知之。

帶光中各線之存在基因於旋轉能 U_R 之差, 但此時 ΔU_R 爲正號之時及爲負號之時皆爲可能。今試思考 ΔU_B , ΔU_S 皆爲相同而旋轉量子數由 $n-1$ 變爲 n 時之輻射, 則如次。

$$h\nu = \Delta U_B + \Delta U_S - h\nu_R.$$

此時原子距離如由於 n 之增加而顯著增加, 則 ν_R 成爲小而 ν 比較的成爲大。故如由 $n-1=0$ 出發而順次增加 n , 則於其小之期間 ν 減少而波長增大, 但如 n 大增則因 ν_R 甚小反而有可能其 ν 較其前之一線增加而波長減少。如此之時帶光譜之諸線中最小振動數即最大波長者成立, 因而於其近傍在 ν 之減少之順序之線與在其增加之順序之線互相重合密集而顯著增加光度。實際上帶光譜多於短波長之一方模糊, 向長波長之一方則示判然之鮮銳之端, 其部分光輝最強, 乃爲自古皆知之事實, 此大概能如上說明之,

於帶光譜之數值的研究中此帶光譜端 (Edge) 最易明瞭測定而爲良好之材料。實際上帶狀光譜中有種種之系, 族, 帶而整理之需要細心與努力。如整理帶光譜之各線則可知旋轉之能準位及原子間之距離等, 如整理帶光譜端則可測定原子振動之能準位, 而分離原子於無限距離之解離之功亦可知之。又測定屬於軌道之 U_B 更爲困難, 但測定分子內之原子之軌道能則不可不認爲利用帶光譜爲最良之方法。

(1) Ludloff. Z. f. Phys., 39 (1926), 528.

關於考察分子之變化，帶光譜之研究在理論上及實驗上均供給最合理的基礎，故於光化學及一般化學上供給根本的必要之資料。在此方面即關於最簡單之分子亦尚有許多之未解決之點，故上述者僅說明大略之意義而已。

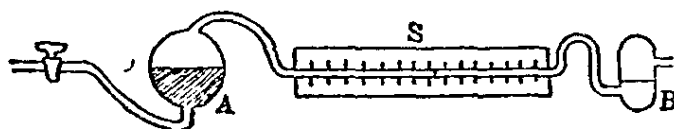
§ 298. 光化學的吸收 如前項所述分子內有種種之能準位存在，安定之分子吸收輻射之時則由能之最低準位而上升至更高之準位。由其後之變化所加之能如僅變化成熟則為普通之吸收，如發生化學變化則為光化學的吸收。

於光化學的吸收欲測定其輻射之種類，與一般吸收之時同樣行之即可。又其外測定被吸收之能之量亦常為必要之事。如此之測定可製一種面使之黑化而能吸收射於此面之各種輻射而成熟，然後求其由此而生之溫度之變化，是為普通之方法。用黑化金屬線，由發熱而測定電之電阻之變化，此種器械謂之電阻測輻射熱計 (Bolometer)。又連結黑化而於鐵-康銅 (Iron-Constantan) 熱電偶，精密測定由其接合點之溫度變化而生之電動勢之裝置謂之熱電堆 (Thermopile)。懸垂雲母薄片之半部黑化者於微細之石英線而置於光線中則黑化面之一方發熱而接近於其表面之分子之運動成為急激，故雲母片旋轉。測定此旋轉角而求輻射量之裝置謂之輻射計 (Radiometer)。用此等裝置與標準光源相比較則能適當的測定其光量。如此於投射於置入便利之形態之容器中之化學系之前及其後，如測定其光量，則由其差可知所吸收之光量。

光化學的吸收甚少而發生顯著之化學變化之時，此種之光於變化

之系中大抵可認為有一定之強度，故化學變化之發生之量可認為比例於投射之光之強度與時間之積即光量。如此，化學變化量與光量成比例之事謂之 Bunsen-Roscoe 之定律 (1857)。以此定律為基礎而測定某光化學的變化之量則可作投射之光量之比較測定。用於此目的之裝置謂之露光計 (Actinometer)。於光化學發達之初期測定光量主要之方法為適當之反應之研究。而此等為吸收少而發生多量之反應之物即為與光化學當量之關係最背離之場合，故其內容大抵甚為複雜。

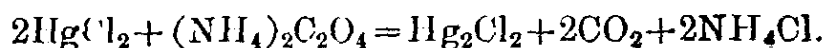
第一百九十三圖為使用氫及氯之 Bunsen 氏之露光計。A 部為玻璃製而成短圓筒狀，其側面之下半塗黑而盛溶液。由其左方通過氫及



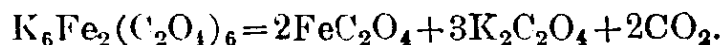
第一百九十三圖

氯之混合物而使之飽和。如使光射之則生氯化氫而為液所吸收，同時 B 部之液入於管內，故以 S 部之尺度測定之，而知所化合之量。此裝置甚為有名，但欲精確使用之則有種種之困難。氧之少量能使其敏感變惡，又氮雖有微量亦大使初速遲緩。普通用此裝置檢查則兩氣體之化合初遲而過某時後則速。此現象謂之光化感應(Photochemical Induction)。是如上記雖有僅少之夾雜物亦受顯著之影響。因而此為光化學的反應所固有之現象與否甚為可疑。氫及氯之反應又由於水分而大受影響。兩氣體經九個月間以五氧化磷使乾燥者雖經三日間曝於日光亦僅見有 30% 之化合。上記之化合為氯所吸收之可視線之作用，但反之如射紫外線於氯化氫則分解為氫及氯。此為 Cölm 氏 (1909) 之發見。

氯化汞及草酸銨之反應亦為光化學的，是謂之 Eder 氏反應。測定所發生之碳酸氣或氯化亞汞，則可用之於露光計。



氯化汞 50 克之溶於 1 升中者及草酸銨 80 克之溶於二升者混合而用之。使光射於此液則不久可見氯化亞汞沈澱起始。此初速之所以為甚小者，第一因為至氯化亞汞開始沈澱為止此不可不飽和於液中，第二因為會溶解於液中之少量之氧同時呈氧化作用而妨礙沈澱之生成。又此反應如完全用純粹之材料則不感於光，而普通為微量之夾雜物而存在之鐵鹽⁽¹⁾呈光化學的變化，發生觸媒作用。如有 FeCl_3 之 0.047 毫克左右則立呈光化學作用者甚明顯。鐵之草酸錯鹽即單獨亦甚能感光。



檸檬酸鹽亦發生同樣之變化，而被用於藍色照相。

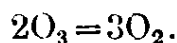
應用於照像的銀鹽之光化學的變化亦可用為輕便之露光計。Bunsen 及 Roscoe 二氏曾觀察銀鹽混合物之薄層為光所射而黑變之強度。其結果即為對於發生一定之濃度之黑色光之強度與曝露時間成反比例。即其相乘積之光量及色之濃度成比例。由此理而造成更實用的者為 Vogel 氏之露光計。是為塗種種之組成之銀鹽混合物於紙上而製成各「級」，且附以號數而並列之。其一定號數之級紙開始變化之時即表示有各為一定之光量投射。

(1) Winther: Z. Wiss. Photog., 7 (1909), 409.

光之吸收有時由於光電效應驅出電子而引起電位之變化。而此為分子或原子內之變化，故此可視為光化學的吸收之一種。測定由於鹼金屬之光電效應而生之電流而用之於露光計，乃為常所應用者。是謂之光電池(Photocell)。接觸於溶液之電極亦有光電效應。例如取曾以本生燈加熱而稍氧化之銅板，插入之於 1% KCl 溶液中以為兩極。如使此一極暗黑而以光射他極，則發生小電動勢。關於如此之電池如用敏銳之電流計而測定，則可用之為露光計。又以氯化銀或碘化銀蓋蔽表面之銀極亦同樣由於明暗而生電位差。而為光所射之極成為電池之陽極。

§ 299. 不可逆的光化學反應 設有某系為光所射而發生光化學反應。移此生成系於暗處之時，有時發生欲復歸於原系或復歸於近於原系之狀態之逆反應。例如由紫外線氧變成臭氧，但於暗處則復成氧。不示如上例之逆反應而發生在暗時亦能保持其狀態之安定之生成系之化學反應稱為不可逆的光化學反應。例如臭氧之分解反應亦為光所促進。

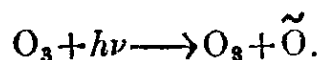
茲先述臭氧之分解以為此種光化學反應之例。臭氧雖不為光所射亦漸漸分解而成氧。此速度如次式所豫想，實際為比例於臭氧之濃度之二乘之二次反應。



對於臭氧之分解紅黃(1)附近之光亦有若干之促進作用，但主要被

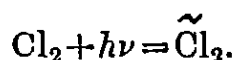
(1) Griffith & Shutt. J. Chem Soc, 119 (1922), 1948.

研究者爲紫外乃至紫色部者。如於臭氧所強劇吸收之紫外線(1) 2570 Åu 之附近實驗，則其分解成爲一次反應。此變化之初階可思考之如次。



然則如用同量之光而 $h\nu$ 之數爲一定，則比例於臭氧之濃度而進行，成爲一次反應。記爲 $\tilde{\text{O}}$ 者乃含有多量之能之氧原子之意義也。此後之變化非常之速，全反應之速度可認爲僅爲初階反應之速度所支配。又此時對於一個 $h\nu$ 有百個乃至千個之臭氧被分解。此可解釋爲上之氧原子瞬間的作用於他分子而起分解之高速連續反應之故。

臭氧之光化學的分解於氯氣體之存在由於增感而被促進。Bonhöffer 氏(2) 用水銀燈所發之紫色線波長 4360–4060 Åu 之數線而實驗，曾發見於氯之存在反應顯著進行，在臭氧之濃度不大之時則反應速度對於其濃度無關係，僅於吸收光量成比例。即此 $h\nu$ 爲氯所吸收而激發之，其激發氯 $\tilde{\text{Cl}}$ 分解臭氧者也。



此激發分子如前所述有若干之壽命，雖衝突於 O_2 亦不變，如與 O_3 相遇則可認爲必給與能而起分解。

不可逆的光化學反應之中，關於其進行雖稍爲複雜，但能明瞭表示者試舉溴與氫之化合爲一例。此二元素化合而生溴化氫者爲雖無光亦

(1) Baur. Ann d Phys, 33 (1910), 593.

(2) Z. f. Phys, 13 (1923), 94.

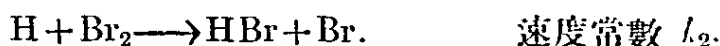
發生之反應，而溴化氫之生成速度 v 如次所示可以複雜之式⁽¹⁾表示之。

$$v = k \frac{\{H_2\} \sqrt{\{Br_2\}}}{m + \frac{\{HBr\}}{\{Br_2\}}}$$

於此{ }表示其中之物質之濃度， k 及 m 為常數。此速度式之分子之形中，氫以 H_2 之形而作用，但溴則 Br_2 稍解離成原子而常保持平衡，如以其 Br 原子為起作用者則可解釋之。



上之速度式之分母為補正而可想像為關於氫原子 H 之變化者。此 H 可遭遇同時存在之 Br_2, HBr, Br, H ，但 Br 及 H 其量甚小故相遇之機會多者主要為 Br_2 及 HBr 。此等之時可思考次之反應。



假定以 \rightarrow 所記之反應以實際上能測定之速度進行而 H 之濃度能保持一定不易之狀態，則關於 HBr 之增加速度 v 及 H 之增加速度 v' 得次之關係⁽²⁾。

$$HBr \quad \dot{v} = k_1 \{H_2\} \{Br\} + k_2 \{H\} \{Br_2\} - k_3 \{H\} \{HBr\}.$$

$$H \quad v' = k_1 \{H_2\} \{Br\} - k_2 \{H\} \{Br_2\} - k_3 \{H\} \{HBr\} = 0.$$

(1) Bodenstein u. Lind: Z. f. phys. Chem., 57 (1906), 168.

(2) Herzfeld: Ann. d. Phys., (4) 59 (1919), 635.

$$\{H\} = \frac{k_1\{H_2\}\{Br\}}{k_2\{Br_2\} + k_3\{HBr\}}.$$

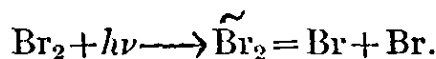
$$\therefore v = 2k_1\{H_2\}\{Br\} \frac{1}{1 + \frac{k_3\{HBr\}}{k_2\{Br_2\}}} = \left(2k_1\sqrt{k_0\frac{k_2}{k_3}}\right) \frac{\{H_2\}\sqrt{\{Br_2\}}}{\frac{k_2}{k_3} + \{HBr\}}.$$

此與由實驗而得之速度式相一致，() 內之常數與實驗速度式之 k 相當， $\frac{k_2}{k_3}$ 與 m 相當。

Bodenstein⁽¹⁾ 與 Luetkemeyer 二氏認為此反應由於種種之光所促進，如關於一定之光以吸收光量為 I 則得次式之關係。

$$\text{光反應} \quad v = k' \frac{\{H_2\}\sqrt{I}}{m + \frac{\{HBr\}}{\{Br_2\}}}.$$

即與無光之時大體相同，但速度式之分子對於 Br_2 之濃度無關係，而吸收光量則代之而加入。此結果可思考 Br 原子與激發分子 \tilde{Br}_2 在平衡下而以次式說明之。

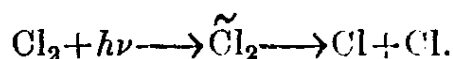


在溴分子充分存在之期間發生之 \tilde{Br}_2 應與 $h\nu$ 之量成比例，故 Br 之濃度即與吸收光量之平方根成比例，其他則與無光反應完全相同。

氯及氫之化合亦為有名之光化學反應，如前於用為光量計處所已述者，其進行甚為複雜，由二元素之比率而速度式之形亦變。此時量子吸率特大，而得對於吸收光之 $h\nu$ 之一個有 10^5 — 10^6 個之分子變化之

(1) Z. f. phys. Chem., 114 (1924), 208.

結果。如此發生多數分子之變化之原因可種種思考之，但最簡單之一說(1)如次式所示。



如此反覆行之則由一個之 $h\nu$ 可生無數之 HCl。

光化學反應於他物存在之時多被促進。如臭氧之分解時之氯爲其一例，是爲自然吸收光而移與其能即所謂增感作用是也。又由他物而受妨害之時亦多。如氯及氫之化合之時之氧之存在爲其一例。如此者謂之阻化劑 (Inhibitor)。關於過氧化氫之光化學的分解已知有多數之阻化劑，故亦應用於過氧化氫之保存。

光化學反應有時在光之投射停止之後尚繼續進行。過氧化氫中加黃血鹽(2)及赤血鹽之溶液爲感光性。即爲光所射則過氧化氫之分解迅速進行而發生氧。又雖障礙光之投射其反應仍活潑進行。此時黃血鹽受光之投射發生某種膠質觸媒之事已確定。有其存在之時反應進行甚速。即於光化學反應所生之觸媒如爲不易分解則光之效應達於投射之後。如此之例在由三碘甲烷 (Iodoform) 分解碘之反應，甲苯 (Toluene) 中取代溴之反應等亦已發見。是等皆由於同樣之原因。

某光化學反應雖爲可逆行之性質，但如有與其生成物易於化合之物存在則反應易於進行而成不可逆的。例如感光性之銀鹽如爲光所射則遊離一部之鹵素。此雖爲可逆的反應，但如於照相乾板混以動物膠

(1) Nernst: Z. f. Elektrochem., 24 (1918), 335.

(2) Kistiakowski: Z. f. phys. Chem., 35 (1900), 431.

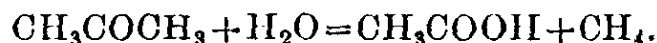
(Gelatin), 則由溴化銀所生之溴爲其吸收而反應易於進行, 顯著增加其感光度。



多數不可逆的光化學反應如此爲真正之光化學反應及普通之化學反應所組合而成。有機化合物之有趣味之光化學反應亦多可認爲此種之反應。Ciamician 及 Silber 二氏特於此方面之研究著名。舉其一例, 如光投射於醌 (Benzoquinone) 則氧化諸種之醇而成醛。



此反應爲稍發熱之變化, 故生成系可認爲安定。卽爲一複雜之不可逆的光化學反應。又同樣可氧化多價醇而成糖類。此外之更有趣味之例, 卽丙酮之水溶液發生如次之加水分解。



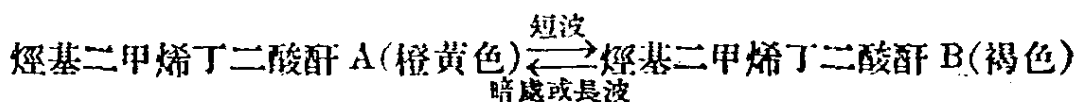
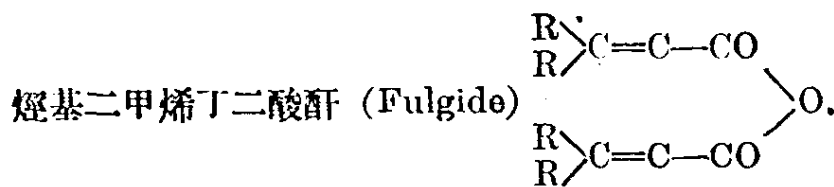
此時幾爲無熱量之變化之反應, 故原系或生成系何者爲安定乃爲不明。然而使甲烷作用於醋酸而發生丙酮由化學的常識思之殆爲不可能之事, 故可認爲不可逆反應。

§ 300. 可逆的光化學反應 此處所謂某光化學反應爲可逆的者僅爲於暗處及爲光所射時能發生反對方向之化學變化之意義。如此之例甚多。氧由於紫外線而成臭氧, 於暗處則復元。乾燥之碳酸氣由光而解離成一氧化碳及氧。三氧化硫亦解離成二氧化硫, 氯化氫亦由紫外線而能稍解離。氯化銀及溴化銀之光化學的解離成爲照相術之基礎。又硒, 碲之導電性之由光而變者亦應歸於光化學變化。此變化在暗處則卽

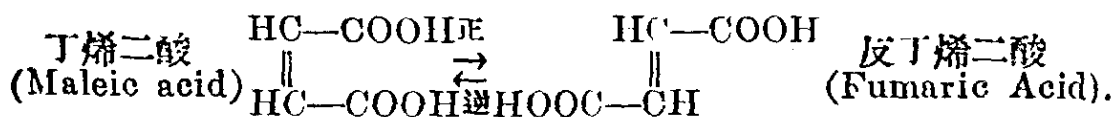
速逆行。硒之電阻之變化特為顯著，故應用之於遠距離通信。

關於可逆的光化學變化之例 試從組成不變而性質變之例述之。如硒之由於光而增加導電性者尚有鋅，汞，銻之硫化物。由於 $h\nu$ 之吸收而光電效應充分發揮之時電子飛出於物體外成為所謂之光電子，但此不飛出而於可動狀態之下止於物體內之事亦為可能。是時即由於電動勢而自由運動，而附之以導電性。如此之時其固體之結晶格子發生弛鬆故因而變法者乃當然之事也。此變質當光離去之時有即速回復者，有不然者。硒之光化學的電導甚為複雜，可認為與後者相當。

由於輻射之吸收電子雖不至於遊離，但於分子內變其能準位，成為能吸收最初不吸之波長之光，是亦為可能之事也。此變化如屬於可視線，則此物質因於為光所射而變色。當然其變化使最初能吸收之光而後亦不能吸收者亦為可能，但其時則為褪色。如此變化為永久的，則完全變成為新化合物，但可逆的之例亦已知之。某物質遇光則變化，但在暗處則回復之變化謂之光化變色 (Phototropy)。例如醌嗪啉 (quinoquinoline) 之鹽水化物如遇光則由黃色而變為綠色，在暗處則為相反之變化。又稱為炔基二甲烯丁二酸酐 (Fulgide) 之化合物有次之構造，發生有名之光化變色。而此時之逆反應由於波長大之光而促進。

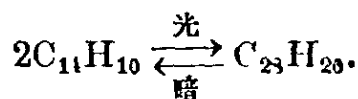


立體異性體之光化學的可逆變化最受研究之一例⁽¹⁾如次。



如以 2054 \AA 之光實驗之，則於丁烯二酸 75%，反丁烯二酸 (Fumaric Acid) 25% 之比率而達可逆的平衡。正反應為約發七千卡之發熱反應而於暗處之平衡則偏於反丁烯二酸一方，但若遇光則逆反應主要被促進。測其量子收率則逆反應對於 $1 h\nu$ 約成 0.1 分子之比率，正反應對於 $1 h\nu$ 約成 0.03 分子。是均為量子收率甚小之例，但其中逆反應之一方特速。

由於光而生異量體之例之一為光化學的會合，多於不飽和化合物中見其例。蒽 (Anthracene) 二分子會合而成二蒽之光化學的可逆反應早由 Luther 及 Weigert 兩氏⁽²⁾研究而為此種反應中最著名者之一。溶解蒽於苯，苯甲醚 (Anisol)，二甲苯 (Xylene) 等，加熱至其沸點即 $80^{\circ}-170^{\circ}$ 而使光射於其上則發生沉澱。是即為二蒽，而於暗處則逆變化即解離進行，漸成蒽而溶解。



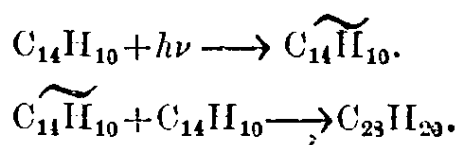
蒽之會合為約吸收二萬卡之吸熱反應，光即供給其能。而於此實驗所用之 4000 \AA 附近為蒽所吸收之部分，但換算與此波長相當之 $h\nu$

(1) Warburg: Sitzber. Berl. Akad., (1919), 960

(2) Z. phys. Chem., 51 (1905), 297; 53 (1905), 285; 63 (1908), 468.

於一克分子則約成 71000 卡，較所要之吸熱量遠多。故雖以 $1h\nu$ 發生上記之變化，多量之過剩之能應成爲熱。

用 4000 \AA 之紫光而實驗，於反應之初期則成爲大約與次之反應式（可思考爲最簡單者）相當之量子收率，但隨反應之進行而由於逆反應之影響等顯著減少。



此時會合反應之速度僅比例於吸收光量，與物質之濃度爲無關係而爲零次之反應，相反之解離反應則如豫想爲比例於二蔥之現存量 w 之一次反應。卽如以全反應之速度爲 v 則如次。

$$v = k_1 I - k_2 v.$$

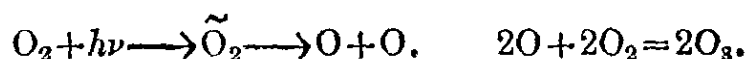
在所用之光顯著的被吸收而通過之 $h\nu$ 必可激發蔥 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) 之狀況 F，激發原子應比例於吸收光量而生成者爲當然之事。又溫度雖變，而上之關係亦可成立，故此反應之速度應不由溫度而變。於蔥之會合中速度常數 k_1 對於溫度之十度上昇成爲 1.04—1.21 倍。普通化學反應之速度如溫度上昇十度則成 2—3 倍，故上之變化中如思考其更含有第二段之激發分子及通常分子之反應，則 k_1 之溫度係數大體表示近於豫想之值。又增加光量則助正反應之進行而降低溫度則逆反應減退之比率增大，故隨其成爲強光及低溫，因而二蔥之收量增多。

氧由於 2000 \AA 附近之紫外線發生臭氧之進行甚著。逆反應卽臭氧之分解如上已述亦同時發生，故正逆兩反應皆如次式爲一次，故可

以其差表示全反應速度 v 。

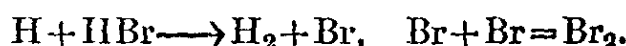
$$v = k_1\{O_2\} - k_2\{O_3\}.$$

由於 Warburg 氏⁽¹⁾之實驗，於 2070 Åu 之光則正反應對於 $1h\nu$ 發生二分子之臭氧，波長增大則漸次減少。是可論之如次。



如第一段遲緩而支配全速度，第二段速而即時進行，則對於 $h\nu$ 一個即發生二分子之臭氧，同時全體為一次反應而進行。

其次分解反應之例試舉氫之鹵素化合物。此等由於紫外線而分解，其中溴化氫及碘化氫由 Warburg 氏⁽²⁾所詳細研究。二者皆對於 $1h\nu$ 有二分子之酸被分解。此機構可思考之如次。



由 H_2 及 Br_2 發生 $2HBr$ 之時之發熱量約為 24000 卡，故於分解應吸收之。相當於所實驗之波長 2054 Åu 之一摩爾熱量成為 137000 卡，如由於上記之量子收率，則以之分解 $2HBr$ 。故此時之能之利用率如次。

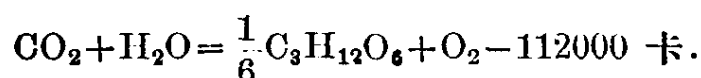
$$\frac{24000}{137000} \approx 0.18.$$

植物之同化作用為天然發生之最大之光化學變化，曾有種種之研

(1) Sitzber. Berl. Akad., (1912), 216; (1913), 644; (1914), 872.

(2) Sitzber. Berl., Akad., (1916), 314; (1918), 1228.

究。關於其能之利用率 Warburg 及 Negelein 二氏⁽¹⁾用學名爲 *Chlorella Vulgaris* 之藓苔類，以 5700-6450 Å 之光而實驗之。由於碳酸氣之同化作用，成爲反應熱之應吸收之熱量大約如次。



然而關於實測吸熱量之 112000 卡則約發生 0.7 摩爾之氧氣體。故其利用率約爲 70%。但由太陽之全光量而論之則成其 1% 以下。又所實驗之光之 $h\nu$ 平均對於 1 摩爾爲 50000 卡，故由上之結果對於 $1h\nu$ 約可得 0.3 摩爾之氧。植物之氧發生之速度每上昇溫度十度則成 1.8—2.4 倍。此與普通反應速度之溫度係數相近，故同化作用不可不認爲續於光化學變化而爲普通化學反應之所支配者。

§ 301. 照相用光化學反應 應用於照相及印刷之光化學反應亦有由種種方面之研究。關於此等技術的應用甚爲進步，但理論尙多不明之點。氯化銀之反應最初由 Luther 氏⁽²⁾(1899) 研究。此時遇光則變色，發出氯而發生可逆反應。

以此系爲電極而測其電位差，則於一定之光之強度表示相當之氯電位差。由此等觀之亦可知其在於可逆的平衡。又非常乾燥之銀鹽不由於光而變化。用於照相者主要爲溴化銀。而在動物膠 (Gelatin) 板則因於同時存在之動物膠使遊離之溴被吸收，反應成爲不可逆的。關於固相之溴化銀已知光之作用進行如次。

(1) Z. phys. Chem., 102 (1922), 235; 106 (1923), 191.

(2) Z. phys. Chem., 39 (1899), 628.



即於製造照相乾板之懸濁液，如以 X-射線檢查則溴化銀構成正方形系之結晶素子者甚明，故於乾板銀遊離之時，亦可認為發生與固相同樣之變化。

如含有銀鹽之感光性之薄層長久曝曬於光則變黑。但於短時間之曝曬則發生所謂之潛像 (Latent Image)。此變化為直接不能見之程度。如以適當之有機性還元劑處理之則發生銀而變黑。即為顯像 (Developing)。其後以硫代硫酸鹽 (Thiosulphate) 洗之而除去未變化之銀鹽，以定着 (Fixing) 其像。用為現像劑之物質皆為有由銀鹽使銀還元之化合力者。此可以此等為電極液而測定電位差以知之。然其還元反應之速度在暗處則甚小。如遇光則大受促進。因而照相之反應若由全體而思考之則為光化學的事後效應 (After Effect)。如此較之與前述之過氧化氫分解之事後效應等則亦可思考為由潛像而生還元之觸媒。實際如以超顯微鏡觀察之則溴化銀遇強光之時及被現像之時可發現有着色之次微子現出。此亦可視為與還元之觸媒有關係。更深遡而思考之，則亦可認為因於光而電子由結晶中之溴離子被驅出，在移於銀之前為複雜之動物膠分子所索掛，成為一種之準安定之狀態。是恰與硒等之光化學的導電之例相似，但於電子不能自由移動之點相異。

溴化銀乾板之光化學變化時之量子收率為 Eggert 及 Noddack 二氏⁽¹⁾所研究。以波長 4360, 4050, 3650 Å^o 之光而實驗，於光弱之時則

(1) Sitzber. Berl. Akad., (1921), 631; (1923), 116.

對於 $1 h\nu$ 有 0.9 分子之溴化銀分解，大略適於光化學當量之定理。光強之時，則因於逆反應而收率減少。又用 X-射線之時對於其 $1 h\nu$ 約有千個之溴化銀分子起分解，用 α 線之時則由其一個約有五萬之溴化銀分子被分解。如此照相板對於能之大之輻射或粒子敏感之事供給多數之學術的研究以多大之便宜。

已顯像之照相乾板之色之黑度決非與銀之量成比例者。光通過銀之層之時由於 Beer 之定律而被吸收，故得次之關係。

$$\log \frac{J}{J_0} = kS.$$

但 J 為投射光之強度， J_0 為通過之光之強度， S 表示一定之厚之層中之銀量， k 為一常數。因而欲使照相板之黑度比例於曝曬之光之強度，則銀之量不可不對於其光之強度之對數有直線關係。此條件與化學光量計之時大異。而實際於適當曝曬之後上記之條件大略滿足，而得濃淡與實物甚相類似。然而投射之光量過多之時有時濃淡與實物相反對。如攝太陽之影則乾板上現出白色者即其例也。是謂之照相之逆變 (Solarization)。如此之時光量多者反而光化學變化之發生少，與 Bunsen-Roscoe 之定律外觀上成為反對。關於此原因尚無正確之解釋。

銀鹽之反應對於紅黃等波長大之光不易感之。然而若加以四碘螢光素鈉 (Erithrosine)，二碘化螢光素 (Fluorescein) 等之色素則易感於近於紅之色。此事實為 Vogel 氏 (1873) 所發見，對於照相術之進步大

有效應。前述之 Eder 氏之反應於鐵鹽之存在成爲感光性，臭氧之分解由於氯而被增減，與上記之例爲同樣，即因於有吸收某種光之甲物質，而乙物質與甲之激發分子發生第二種之衝突，受適量之能，因而乙亦能隨之發生化學變化。由於如此之方法可製造感於任意之色之照相板故照相術大進步，又其後天然色照相亦能製造之。

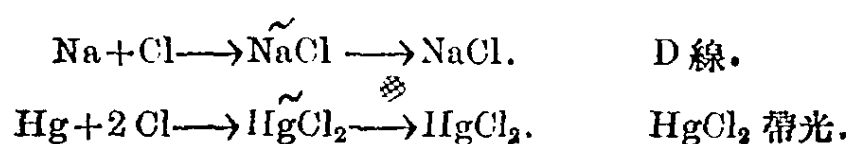
動物膠如以重鉻酸鹽處理而使乾燥者如遇光則對於水成不溶解性，是爲應自然進行之氧化反應，故爲不可逆的光化學反應，但僅由於光而大促進其速度。此時對於水成爲不溶解性者蓋因鉻酸還元而成氧化鉻，此更使動物膠凝結而鞣化之故也。此與以鉻鞣皮革者爲同樣之變化。此反應亦應用於印刷術者甚廣。例如施之於鋅或銅板之上，曝曬於光後洗之則僅未起反應之部分溶去。以適當之藥品侵蝕之而利用於印刷。又不溶性之部分不濕於水而吸收油脂。因而洗其曾曝曬於光者而施之以曾以脂油練過之顏料，則僅附著於不溶性之部分。是爲照相石版之大意。鉻酸鹽顯著吸收光，但本無感光性。爲其所氧化之有機化合物方爲感光性。於與此類似之重鉻酸鹽及金雞納鹼 (Quinine) 之光化學反應，則促進之光爲金雞納鹼所吸收之部分，此爲已證實之事。

§ 302. 化學的發光及螢光 某種化學變化發生之時有時作不屬於其溫度之熱輻射之發光。如磷之緩慢之氧化爲自古週知之有名之例。又硫酸鉀之結晶之時等亦發光。此等亦稱爲結晶發光 (Crystalloluminescence)，但於廣義爲化學變化，故可總括之而稱爲化學的發光 (Chemiluminescence)。焦性沒食子酸與蟻醛 (Formaldehyde) 在鹽基性溶

液中同時由於過氧化氫而被氧化之時顯著發光，可供為講義實驗。

Trautz氏(1)最先研究此現象而發見種種之新例，由於化學的發光量與其反應速度成比例，氏以為所有之反應如使其速度充分大則皆可發光。

Haber(2)及 Zisch 二氏關於次之氣相反應行著名之實驗。



於前例中生成系之食鹽分子之能供給於屬於原系之 Na 原子而發其 D 線，於後之例則生成系之氯化汞分子失其能而發自己之帶光。又發生不屬於反應系之添加物質之光譜之例(3)亦為不少。如上之時逆反應吸收同一之光而能為光化學的進行，則真正可得可逆的光化學反應。

化學的發光如視為經濟上之問題亦為重要。吾人普通所用之發光裝置皆用高溫度。而其所發之能之大部分放射為熱。但化學的發光發生於低溫度而熱輻射甚少，故為經濟上最有利之發光法。如螢之光，夜光蟲之光皆為自然界中所見之化學的發光，可稱為理想的燈光者也。

某物質如遇光則自然能發某種之光。此現象謂之螢光 (Fluorescence)。如螢光素 (Fluorescein) 溶液為最有名之例。螢光素之分子

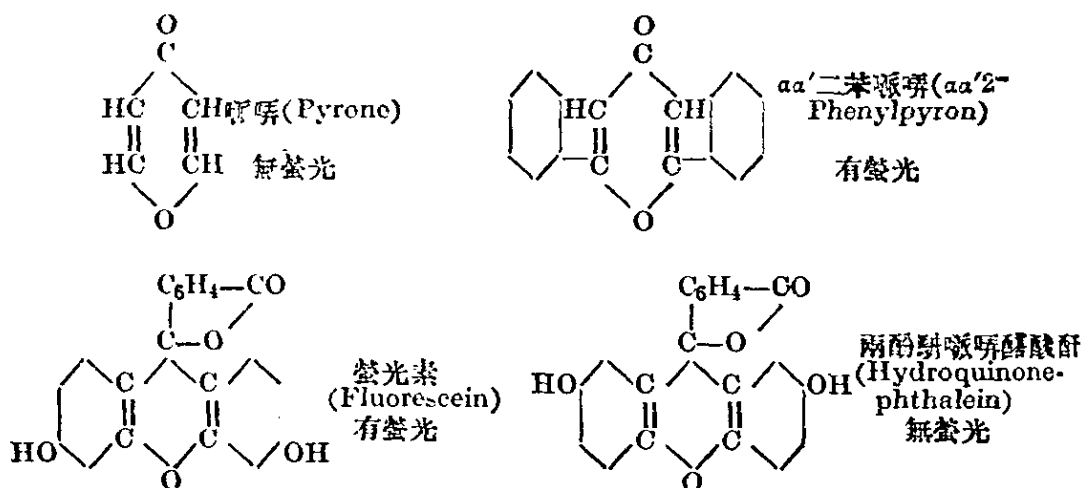
(1) Z. phys. Chem., 51 (1905), 1; Z. Elektrochem., 14 (1908), 453.

(2) Z. f. Phys., 9 (1922), 302.

(3) Zocher u. Kautsky: Z. phys. Chem., 29 (1923), 308.

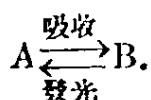
必吸收可引起之某種類之光而成激發狀態，此成爲安定之時以其能之一部分爲光，故變其波長而發他種之光。普通被吸收之一方之光之波長較成爲螢光而發出之光之波長爲小。於謂之 Stokes 之定律。但對於此律之例外亦不少。

螢光與化學構造之關係爲 R. Meyer 氏(1897), H. Kauffmann 氏(1900)等所研究。發螢光之物質之內有稱爲螢光團(Luminophore)及助螢光團(Fluorogen)之基。螢光團之主要者爲苯環。苯有吸收紫外線之一部而使成他之紫外線之螢光性，此事爲 Stark 氏所發見。如以氨基氫氧基等取代之則可移螢光於可視線之部分。此等之基卽爲助螢光團。特別能助螢光者爲次所示之吡喃(Pyron)環。此基加入，於苯環之間之時多發生螢光體。然亦有由於他之基之位置而受妨礙者。舉其一二例於次。



又有某種基妨礙螢光者。硝基爲其著者，硝基苯及硝基甲苯等雖於紫外線中亦不稍示螢光性。爲光所射後之物體雖於暗處亦繼續發光

之現象謂之磷光 (Phosphorescence)。依據近時之研究，此為發射螢光之速度遲者。例如溶解螢光素於熔融硼酸而使凝固成玻璃狀者發射與其水溶液之螢光同色之磷光。是不可不解釋為激發分子之回復因已成爲固體故延遲者。又於常溫發射螢光之物質於液態空氣中冷卻之則多成磷光性。又於常溫發磷光之物質如強冷之則有時失去此性。由此事實觀之，螢光及磷光(1)可視為如此之可逆的光化學變化。



而正逆兩反應之速度共為迅速則成螢光，逆反應特為遲緩則成磷光。於低溫度逆反應之變化顯著減少則螢光成爲磷光，入於短時間則逆變化之發光成爲不能見。

類似螢光之二次輻射而於近時特為引起學者之注意者為所謂之 Raman 效應。Raman 氏(2)使石英水銀燈之光通過種種之物質而檢查向與其通過之方向相異之方向所發散之光譜，則發現有與原光振動數相異者出現。準透明體之散射甚為微弱故感於照相需要長時間，但發生振動數之差之事可明瞭認出。散射光之振動數亦有較原光大者亦有較小者，但其差不論原光之如何可發見一定之值。而於苯之時表示與其分子固有之紅外線相當之振動數之量之差。故此散射光不可不認爲

(1) Waentig: *Z. phys. Chem*, 51 (1905), 436.

Nichols & Meritt; *Phys Rev.*, 18 (1904), 355.

(2) Raman & Krishnan: *Indian J. Phys.*, 2 (1928), 1, 399.

原光之量子由於分子內之能準位之移動之量子組合而生者。如此由散射光之光譜可研究屬於分子之紅外線。

第三十六章 要領

光化學之實驗爲於溫度之平衡甚被破壞之條件下而舉行者，其內容屬於速度論。而有光化學變化之第一步必由於光之吸收，Grothus-Draper 之定理，及其時對於吸收輻射之光量子一個應有分子一個所參與之變化發生之 Einstein 之光化學當量之定理。由於一個量子而實際變化之分子數謂之量子收率，其值有大小種種。

吸收光量子而激發之甲分子遭遇乙分子而發生所謂之第二種非彈性衝突之時，普通應將能之一部授與乙而發生其化學反應，故關於原來之光量子而論則量子收率應減少。發螢光或發生逆反應之時亦應發生同方向之偏差。反之，於第一級之分解生成物發生連發反應之時等，則量子收率大增。

光被吸收之時，射於其物體之光量 J 及光已進行距離 x 之後之光量 J_0 之間有次之 Lambert 之定律。

$$\log \frac{J}{J_0} = kx \quad k \dots \dots \dots \text{消光係數} \quad \S 295(I)$$

於溶液中之吸收，溶質之分子狀態不變而濃度爲 C 之時，上式中之 k 成爲 $k_m C$ 。 k_m 謂之消耗常數，上之關係謂之 Beer 之定律。

吸收可視線之物質發生色。此乃主要爲所謂餘色之表現。離子之色於過度元素特著，多伴錯鹽之生成。有機化合物中，偶氮基，硝基等易

於生色之基稱為發色團，而氨基，氫氧基等援助發色之基稱為助色團。又移吸收帶於紅之方向者稱為深色團，反對者稱為淺色團。

帶光譜為能準位差甚相接近之輻射之集團，可認為由分子所發。分子內之軌道能準位為同一，而當實際條件變更之際相伴起滅之集團謂之成一帶光譜系，其中原子振動之能準位同一者密集，是謂之一帶光譜。帶光中之各線各為分子旋轉之能準位同一者，多向紅之一方表示銳端。此事由旋轉之理論可推知之。

振動能準位之遷移終點同一之帶光譜成一帶光譜列，成為帶光譜整理之出發點。又振動之量子數之差同一之帶光譜成一帶光譜族。

僅由旋轉能之準位差而生之旋轉光譜線之振動數 ν_R 關於二原子分子則已詳知之。質量 $m_1 m_2$ 之二原子如於距離 d 而固定則如次。

$$\nu_R = \frac{h}{4\pi^2 d^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 n, \quad n \dots\dots \text{整數.} \quad \S 297 \text{ (II)}$$

二原子間之距離如為能變更者，則軌道運動及原子振動之能變更，旋轉能增加之時之帶光譜輻射向紅之一方發生銳端。

於光化學的吸收之實驗，變輻射為熱而測定之種種方法亦為必要。用投射光量與發生之化學變化之量成比例之 Bunsen-Roscoe 之定律，可由化學變化而決定光量。關於用為化學光量計之反應，氯及氫之化合，Eder 之反應等為已知者。光電效應亦屬於此種。

雖在暗所亦能進行之變化由於光而被促進者為所謂之不可逆的光化學反應。臭氧之普通分解雖為二次反應，但其光化學的分解為一次。

此可認為由一分子而發生氧分子及激發氧原子之故。此變化又由氯之增感作用而受促進。溴及氫之光化學的化合稍示複雜之進行，但以之比較於普通反應之時則可窺其機作。而氫分子與溴原子相作用乃為反應之主要部。氯及氫之化合更為複雜，實算上量子收量及於 10^6 。光化學反應中亦有增感劑，又反之亦有阻化劑即妨害反應之物，又能發現事後效應者亦不少。

光化學反應之生成系於暗處能起逆反應者謂之可逆的光化學反應。由於光而可逆的發生導電性之時電子於物質內遊離而成為可動性。光化學的變色為電子之能準位可逆的變化者。又亦有變更立體異性體之基之位置之例。發生異量體之例中萘之會合曾受詳細之研究，光化學的正反應為零次。臭氧之生成為光化學的一次反應，量子收率約為 2。於溴化氫之分解對於光量子一個有二分子之溴化氫發生，能利用率為五分之一以下。於植物之同化作用利用率昇至 70%，相當於太陽之全輻射之約 1%。

由於光而發生之反應中，純光化學的者溫度係數近於零，連發之普通反應之影響大者溫度係數亦大。

照相依據於溴化銀之光化學的變化，乾板中亦有與固相相同之結晶格子，溴離子之電子分離為變化之原因，潛像之發生為一種之事後效應，而遺留還元之觸媒者也。此亦可解釋為電子雖遊離但不成可動性而存在之故。於紫線之量子收率近於 1，於 X-射線 α 線則甚大。而受過量之光量則發生照相之逆變；又增感劑之應用於照相術上最為

重要。

動物膠及重鉻酸鹽之光化學反應爲印刷術中所應用。被氧化物之吸收光之與此有關，徵於金雞納鹼(Quinine)等之例亦可明瞭。

光化學的發光之強度與反應速度成比例。發光之物質屬於原系者有之，而屬於生成系者亦有之，又爲添加物之例亦有之。

爲光所射之物質由於逆變化同時成爲發光體者爲螢光，而其所發之波長較原光長者爲普通。於有機化合物則分子內如苯核之螢光團及如嘔啉環之助螢光團之存在發生此性質。

磷光爲螢光之緩慢者，凝固螢光性物質或冷卻之則多成磷光性。

由於無顯著吸收之光之散射而變其波長之事謂之 Raman 效應。

第十一編 化學性質論

第三十七章 化學構造

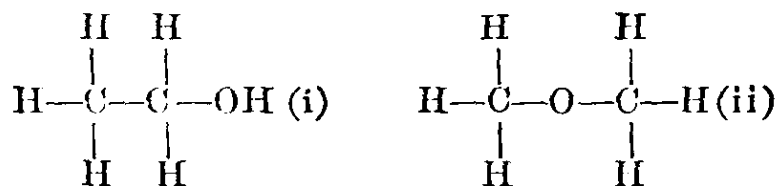
§ 803. 原子價 各元素相化合之際，其原子數常有一定之比例，因之而有所謂原子價者。例如 NH_3 中之氮爲三原子價， H_2O 中之氧爲二原子價是。此即視氫之原子價爲一單位故也。此等化合物之中，共有兩類之元素：一與氫及金屬相似；一與氯相似；此兩類極易相互化合。前者稱爲陽性基，電離則生陽離子；後者適與之相反，稱爲陰性基，電離則生陰離子。柏稷烏利 (Berzelius—1810) 因此而唱兩性說 (Dualistic Theory)。謂無論何種化合物，均可分爲陽性基與陰性基，原子團中有所謂化合力者，即由其所帶電性質之不同而起也。但不能以此說解釋之處，亦復不少，如 H_2 , O_2 , Cl_2 等分子，均顯示電的性質相同之原子之間，亦極能化合，由此可知原子間之化合，不特俟有電的性質，即另有與萬有引力相似之結合力，就能化合，此即單性說 (Unitarian Theory) 之所由起也。十九世紀以來，有機化學上迅速之發展，均以此說爲基礎。

依單性說而論，一分子間之諸原子均因其固有之原子價而相互結合。惟僅知分子量及其各原子之數，仍不能決定各原子價之配置，例如 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 一化合物，碳與氧之原子價之總數爲 10，而氫之原子數爲 6，所餘之 4 原子價，即兩對之原子價，必爲氧與碳之間之結合，其結合之關

係,可有下列二類。



故上述之化合物,可有下列兩種:



與此分子式相當之化合物,已知者確有乙醇及二甲醚兩種:前者與鈉相作用,則其一氫可與金屬鈉相取代,故知其中一原子之氫,性質與所餘五原子之氫之關係不同,又醇類含有氫氧基,易與他酸基相取代,此性質與(i)之構造式相當,二甲醚則無此等性質,可知其為(ii)之構造式。

此種構造式之決定法,只限於原子價一定之元素,對於原子價時有變化之原子,則不能確定。故此際須由構造已知之物質出發,或以之變為構造式已知之物質之關係,詳加研究以啓此弊方可。此種化學變化,常在有機化學與無機化學中研究之。凡化學變化之中,能與一氫原子或相似之他原子取代者,知係由一原子價而結合。例如上述之醇,其OH可與鹵素相取代,故知其與乙烷之結合為一價,如此將結合中之原子價完全推知,則構造式即可決定。故決定構造式之法,須先總合該物質之一切化學變化,以實驗為基礎,而使其能完全適合也。

二原子間之結合,如不能以簡單之化學變化使之切離,則其結合之狀態不易決定。例如磷之蒸氣之分子量為 P_4 ,而其各磷原子之原子價

則完全不能推知。又以一氧化碳(CO)而論,普通碳爲四價,氧爲二價,則其結合之狀態,亦不能解釋。使碳爲二價,則其構造式爲 $C=O$, 氧爲四價,則構造式又當爲 $C\equiv O$ 矣。又如氮爲三價,氧爲二價,則氧化氮(NO)之構造式,亦不能了解,且現今又不能以簡單之反應使各原子價逐一離,而以實驗爲基礎決定其構造式也。

通常所用之構造式,均以氫之原子價爲單位,並假定較此更小之結合爲不能存在。即原子間之化合力,可以一短線表示之,而化合力之單位,則不能更較此線所表之單位爲小也,但平常之力,不論重力與電力,均形成一力場,雖其力之強度小至任何程度,均可作用,而化合力獨須視爲有一如線之單位,實不甚妥當。補救此種缺點的方法,因有分原子價與副原子價之假設之興起,由電子說之立場,亦可以下述之理補足之。

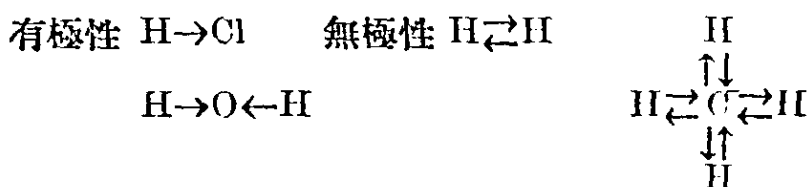
關於原子之構造,前已述及,即中心爲一陽性核,而其周圍則爲數層之電子。能起原子價之作用,而生原子間之結合,則全在最外部之電子層。今以 HCl 一化合物而言,其中之氫帶一陽電荷,氯帶一陰電荷之事實,已可由電離及他種化學性質完全明瞭。若使陽電荷爲失去一電子而成,則 HCl 係氫之一電子移佔於氯原子而起之結合明矣。此種分子俱有陰陽兩極,適如磁石之有南北兩極者相似,其電力之一部現於分子之外,亦正與磁力線之現於磁石以外者相似, H_2O 與 NH_3 等均爲分子內部有陰陽兩部之別之適例也。此種化合物, Thomson 氏⁽¹⁾稱

(1) Phil. Mag., 27 (1914), 757.

爲有極性化合物(Polar Compound)。Lewis⁽¹⁾氏則稱此種化合物之現象爲分子內離解(Intramolecular Dissociation)。

在 H_2 , Cl_2 及有機化合物 CH_4 等之分子內，原子之是否陽性不易明瞭此種分子，可認謂由電子之交換而成。如氫之模型，即屬於此，即由二電子迴轉於連結兩陽核之直線之中點之垂直平面內也。亦可視爲甲乙兩原子所屬之電子交換也。依 Lewis-Langmuir 兩氏之八隅說而言，氯原子之外層缺一電子，以甲之充隅補乙之空隅，乙之充隅補甲之空隅，適如兩立方體僅有一邊相共者也，此即氯分子之模型也。如此構造之分子其電場至弱，幾無電力出現於分子之外，故稱此等物質爲無極性之化合物(Nonpolar Compound)。

原子間之有極性結合與無極性結合，可以下列之符號區別之：



有極性化合物之特色共有數點，如分子有出現於分子外之電力，則更能與他分子結合，例如甲分子之陽極與乙分子之陰極相接近，則起相互連結之作用，即數分子極易縮合。因之如爲液體，則其蒸發熱較大。又本爲無極性之分子，若與有極性之物相接近，則亦可起電子之移動，而稍現有極性。因之有極性之化合物，常能構成一種分子化合物。結晶水與氨之錯化物，即其例也。

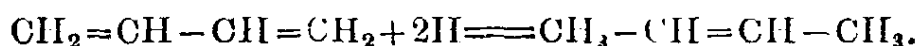
(1) J. Am. Chem. Soc., 35 (1913), 4448; 38 (1916), 762.

以物理的性質而言，有極性分子間之引力頗強，因之表面張力亦多，介質常數亦顯然增大，即因陰陽兩電之量之增加而增大也。亦與陰陽電之距離成正比例，此皆有極性分子所具之條件，水即一最適當之例也。

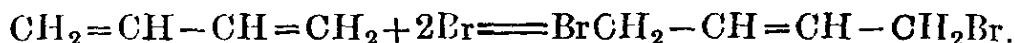
無極性化合物之特性，與上述之性質相反，即不易構成複分子與分子化合物，及表面張力與介質常數較小之化合物也。多數之有機物均屬於此。但所謂有極性與無極性之區別，係指其極端之物而言，實則位於兩者之間者亦頗不少。又在同一化合物之中，因其生成之差異以有極性程度不同者混合而保持其平衡者亦有之。

基於化學之事實而立論之，與原子價與副原子價之說。亦與上說相一致，閱讀次項之後，當更明瞭。所述泰萊 (Thiele) 氏之苯之構造式，即其例也。氏謂六個之碳原子，各以一對之電子相交換，而其間之一電子，則次第移行於各碳原子之間。

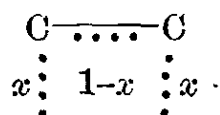
§ 304. 分原子價與副原子價 原子價能以比通常所想像者較小之一部作用之事實，在純粹化學之中，已不能否認。有機化合物之雙鍵，亦可以此假設說明之。凡含有以二原子價相化合之兩碳素之物質，易取兩原子之氫，或兩原子之鹵素，結合而成一原子價。今以丁二稀 (1.3) ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 而論，其雙鍵係完全對稱。故如依吾人之事想像之，與以氫而使之還元時，當可有四原子之氫同時與各碳結合。但實際上僅取二原子之氫而起下列之變化：



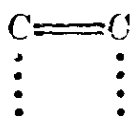
與溴作用亦起同樣之變化如下：



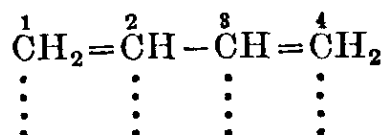
經此種反應而得之生成物，其雙鍵之位置與原物不同，故不能以普通之構造式說明之。泰萊氏（1899）總合如斯之事實而提出分原子價（Partial Valence）之說。謂普通之雙鍵，並非兩原子價完全結合，其化合力似有一部分遊離，此遊離化合力極易與鹵素化合。設以一原子價單為位，則其中有 x 部分離， $(1-x)$ 部相互結合，如以符號表示之則如下：



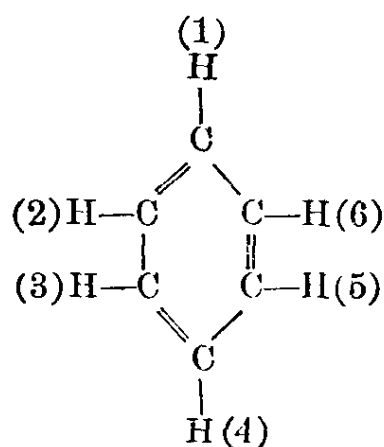
泰氏稱此遊離之原子價為分原子價。而以下形之符號表示之：



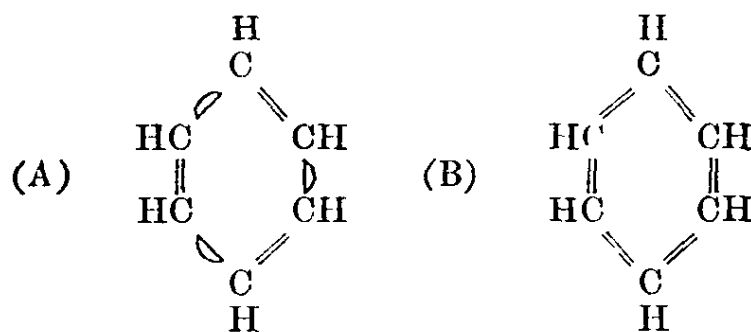
因之前例之丁二稀（1.3）可以下式表示之：



此種兩個雙鍵，通稱為共軛雙鍵（Conjugated Double Bond），其作用，可以上述之理論說明之。如以氫或鹵元素與此種共軛雙鍵作用，則與 1, 4, 兩遊離原子價相結合，2 與 3 之間，則復生雙鍵，此外不便以普通之構造式說明，而能以此說解釋之者頗多，應用於苯之構造式，即其最著之一例也。苯最普通之構造式，為刻庫勒（Kekulé）氏式：



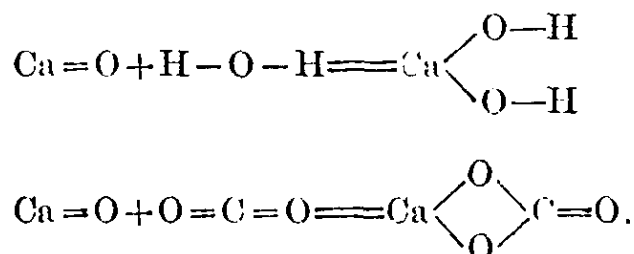
如依此說而觀，則有三個之雙鍵，驟視之，似易與氫等諸元素化合，但此種物質實極不易與氫相化合，與普通雙鍵之性質不同，如以分原子說說明之，則較為明析。即苯之構造與丁二稀(1.3)相似，亦有共軛雙鍵故也。若以相隣之分原子價互相結合，則成如 (A) 之構造。



若分原子價為原子價之半，則成 (B) 之構造而為均一式，採用此式，則與普通之苯式不同，可將其不活性之性質完全表出；又如用刻庫勒氏式則雙鍵在(1)與(2)之間，其關係不同，其相隣兩碳原子之氫之隣位取代體，似可有兩種之異性體，實則並無此種異性體發現，此點亦可完全以 (B) 式說明之。

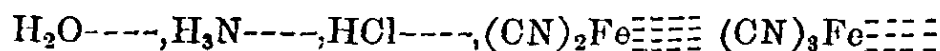
當各種元素構成一化合物之際，其分子內之各原子價必完全互相

結合，即其化合力亦必互相滿足，然此種分子與他分子更相結合亦為普通之事實。此時常以原子價之變更配置以說明之，例如：



但仍不能以此法說明者尚多，鹽類之結晶水及氨之錯鹽即其例也；水之構成 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 亦與此相似。凡不能以普通原子價說明者，其生成物均稱為分子化合物。(Molecular Compound)。

偉爾納(Werner)氏(1891)以便於說明分子化合物起見，特創副原子價(Secondary Valence)之說以補足之。偉氏謂原子價係一原子向四方所發之化合力。各原子之總化合力雖有一定，但不能以氫之原子價為最小，而以之為單位。各原子在分子之內，因位置之關係，能以其原子價之適當量相互結合。但其中原子價之一部則殘留不與其他結合。化學上定原子價中能為普通結合之部，稱為本原子價(Primary Valence)，即普通稱為原子價者是也。以本原子價相結合之原子或基，能電離而成離子，或成與離子相當之物。本原子價之外，不結合而殘存之一部原子價，即所謂副原子價是也。以副原子價結合者，不能電離而得離子。其例如下：



所附之點線，係表示副原子價。以本原子價相化合之際，其熱量之

變化，嘗較以副原子價相化合者爲多，但其差惟數量之問題，非其根本性質之有異也。

據偉氏研究鉑銨等之銨錯鹽之結果，所得顯著之事實頗多，以鉑而言，其氯化物共有下列數種：

- | | | |
|-----|---|-------------|
| (1) | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ | 六銨四氯化鉑 |
| (2) | $\left[\begin{array}{c} \text{Pt}(\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}_3$ | 五銨四氯化鉑(尙未知) |
| (3) | $\left[\begin{array}{c} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2$ | 四銨四氯化鉑 |
| (4) | $\left[\begin{array}{c} \text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$ | 三銨四氯化鉑 |
| (5) | $\left[\begin{array}{c} \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_4 \end{array} \right]$ | 二銨四氯化鉑 |
| (6) | $\left[\begin{array}{c} \text{Pt}(\text{NH}_3) \\ \text{Cl}_5 \end{array} \right] \text{K}$ | 鉀銨五氯化鉑 |
| (7) | $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ | 二鉀六氯化鉑 |

如將此等化合物相比較：(1) 能生四個之氯離子，其傳導度頗大；(3) 能生兩個之氯離子；(4) 能生一個氯離子，而其餘之氯則不能電離，其電導度亦漸次減小；(5) 雖有四個氯在內而不電離；(6) 能生含鉑之陰離子，與鉀之陽離子；(7) 與(6) 相似，惟電導度漸增。上表中含有鉑之離子者，均以〔 〕表示之。各化合物之鉑常與氯或銨相結合，與氯則以本原子價與之化合，與銨則以副原子價與之化合，而其和常爲6。蓋鉑不論入於陽離子或陰離子，其旁必有6個原子或分子環之。總上述之

假設，以一原子爲中心，能於其直接圈內與之相化合之一價原子，——或與之相當者——之數稱爲該中心原子之座標數(Coordination Number)。大多數之原子之座標數爲 6，惟碳則爲 4。又如 $[\text{Mo}(\text{CN})_6] \text{K}_4$ $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 等化合物確實存在，則在 8 以上之座標數，亦非存在不可也。

§ 305. 原子之陽電性 原子之陽電性 (Electropositivity) 與陰電性 (Electronegativity) 對於化合物之生成極有關係。陽電性與原子遺失電子之程度成正比例；而陰電性則與受電子之程度成正比例。此種定性的性質用之已久，待光譜之理論進步，遂進而可得數量之關係矣。茲先就陽電性述之：

以有運動力之電子與原子衝突，則生種種之臨界電位，已在 § 283 中述及。其後原子因衝突失去所有之電子而生陽離子。即達到電離電壓則電流即可突然加大。故測定電離電壓，即爲原子失去其電子時所要之工作，並可知對於無限距離之電子之電位差。即電位愈高而絕對數值愈小，則電子亦愈易脫離，而陽電性愈大。因之即可測定陽電性，但只直接測定其電離電壓，則所得者常有臨界電壓之種種近視值相伴，故不易決定。蓋有下列所述之理由在也。

依前此之說明，線光譜之一線列，係由列量子數 l 差 1 之諸準位之原子，落着於能準位一定之最低點之際所發之線也。但其列之最大振動數爲 Rydberg 式之第二項爲零，即與電子由無限距離之處——電位爲零——而來落於原子者相當。故於一系列之最高振動數乘以作用量，

則可得取去該列之最低準位之電子之工作。以電子之電荷除之，則可得屬於該列之電離電壓。

能發生光譜線之原子，概為高溫狀態，即已受或程度之激發也。故如欲決定安定狀態之線列，須以觀察吸收為主。例如低溫之鈉之蒸氣，自身不發生可視線，但能吸收 D 線，與其他屬於主列之諸線，此主列線即由鈉之安全狀態，將電子容受之狀態也。其落着點 3_1 即安定之正規狀態。鉛則與此相反，所吸收者為副線列，故知其安定狀態為 3_2 。

依上述之理由，能知電子由正規狀態之下之諸原子脫離之際，有種種的手續。例如一個電子，由二價之金屬元素脫離時，有電子自轉之現象而其心圈所餘之合成磁量子數，則較前為增者有之，較前為減者亦有之，又因一個電子之脫離而同時他一個電子，即變其準位因之而合成磁量數而起增減者亦有之。凡應用上述之各種理論，則對於各原子之原系與生成系之正規狀態，均可決定。如此之電離電壓，特稱之為主電離電壓 (Principle Ionization Potential) (1)。下表所示之數字，概為此種主電壓。

由原子脫出一電子之後，如欲將其第二電子取去，所寫之工作與前絕不相同。例如由鈣之弧光光譜主列之測定，即知第一電子之電離電壓為 6.09 伏特，於其閃光光譜(其強電壓下所生之 Ca^+ 之輻射)之下，則可由其主列線而知第二電子之電離電壓為 11.68 伏特。現今對於此種實驗，頗為進步。普通不能認及有電離之物質，而取去其電子所需之工

(1) Russell: *Astrophys. J.*, 66 (1927), 347.

作,已能推知者,爲數亦頗不少。

下表所列之電離電壓以 Noyes 與 Beckman 兩氏⁽¹⁾所蒐集者爲主。各元素均依原子序而記載,次行爲有脫出之可能性之電子數,附記於括弧內者爲量子數,本行所記之數,未必完全脫出。第三行所舉者爲實在正原子價。第四行 M 之下,爲由一價陽離子取去第二電子之際之值,以後所記,均依此類推。但所記之值,均以取去穩定狀態之氫之第一電子之工作爲單位。故如乘之以氫之電離之主電壓 13.54 伏特,即可得電離電壓。又如乘以與此值相當之熱量 312368 卡,則爲電解熱。

可動電子	實在正原子價	M	M ⁺	M ⁺⁺	M ⁺⁺⁺	M ⁺⁺⁺⁺	M ⁺⁺⁺⁺⁺	M ⁺⁺⁺⁺⁺
H (I ₁)1	1	1.00						
He (I ₁)2	0	1.80	4.00	∞				
Li (II ₁)1	1	0.40	5.60	9.00	∞			
B ₉ (II ₁)2	2	0.70	13.4	11.4	16.0	∞		
B (II ₁)2, (II ₁)1	3	0.62	1.79	2.80	19.3	25.0	∞	
C (II ₁)2, (II ₁)2	4	0.83	1.79	3.36	4.74	29.0		
N (II ₁)2, (II ₁)3	3, 5	1.07	2.18	3.49	5.43	7.19		
O (II ₁)2, (II ₁)4	1.00	2.58	4.05	5.69	8.07	10.14	
F (II ₁)2, (II ₁)5	1.25	2.39	4.62	6.40	7.56	(11.0)	13.60

(1) Proc. Nat. Acad., 13 (1927), 737; Chem. Rev., 5 (1928), 100.

Ne	(II,)2 (II,)6	0	1.59	3.02					
Na	(III,)1	1	0.38	3.47					
Mg	(III,)2	2	0.56	1.11	5.98				
Al	(III,)2, (III,)1	3	0.44	1.34	2.09	9.00			
Si	(III,)2, (III,)2	4	0.76	1.20	2.34	3.32	12.47		
P	(III,)2, (III,)3	1,3,5	0.98	1.46	2.22	3.53	4.78		
S	(III,)2, (III,)4	4,6	0.76	1.74	2.37	3.48	4.93	6.47	
Cl	(III,)2, (III,)5	1,3,5,7	0.96	1.66	2.76	3.50	5.00	(6.8)	8.40
A	(III,)2, (III,)6	0	1.16	2.12					
K	(IV,)1	1	0.32	2.34					
Ca	(IV,)2	2	0.45	0.87	3.76				
Sc	(IV,)2, (III,)1	3	0.49	0.95	1.82	5.33			
Ti	(IV,)2, (III,)2	2,3,4	0.50	1.00	2.04	3.30	7.07		
V	(IV,)2, (III,)3	2,3,4,5	0.52	1.04			5.07		
Cr	(IV,)2, (III,)4	2,3,6	0.50	1.23					
Mn	(IV,)2, (III,)5	2,3,4,6,7	0.55	1.16					
Fe	(IV,)2, (III,)6	2,3,6	0.58	1.22					

總觀上表，各列之最初三元素，如 Li, Be, B; Na, Mg, Al; K, Ca, Sc 等所餘之電子圈，均與其前之稀有氣體 He, Ne, A 等相當，此外之電子，均有脫離而生離子之可能，在化合物中，亦以此原子價與他原子相結合。且無中性原子與離子之間之中間原子。各列愈近終點之元素，

與電子化合而成陰離子之傾向愈強，不能復成陽離子矣。但在化合物中之原子價卻能達到使其電子圈與在其前之稀有元素相似之數，且其最大原子價最爲安定，如五價氮之硝酸鹽，五價磷之磷酸鹽，六價硫之硫酸鹽，七價氯之氯酸鹽等，卽其例也。

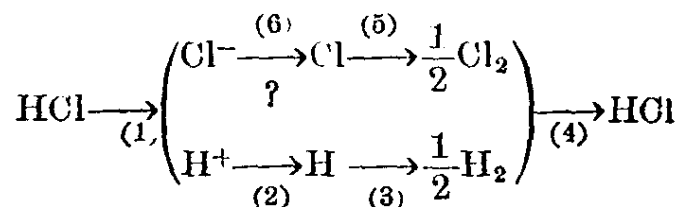
由 Ti 至 Fe 所生者均爲二價與三價之離子，惟 Ti 元素亦間有四價之離子。此等離子對於 III₂ 圈雖尙未完成，但極爲穩定。在化合物之中，均能呈其最高原子價，使其電子圈與其前之稀有元素相當，原子價無奇偶之限制，爲此等元素之通性。

如觀上表 M 之下之數值，顯然有週期的性質。各週期之鹼金屬居於最低位，而稀有元素則居於最高位。惟由二價而移至三價如 Be—B, Mg—Al 等物，其數值爲互相顛倒；此外 Zn—Ga, Cd—In, Hg—Tl 三對，雖未列入表中，其數值亦互相顛倒。

表中階段形之粗線爲界線，在界線之右上者爲所餘之稀氣元素圈取去原子之際之值，此等數值，與取去能以原子價作用之原子——同一元素——之工作相當，數值之急增，可由表中見及。但由稀氣元素之中性原子取去一原子之工作，亦不甚大。事實上稀氣元素在分光管中確能電離，且由其帶狀光譜而觀，亦可知稀氣元素爲兩原子化合而成之原子。又上表之數值，爲由原子失去數電子而成離子時之值；如在水中之離子，則嘗成離子之水合物，其電離熱之值，與此等之值當然不同。

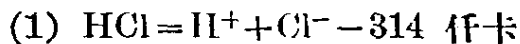
§ 306. 原子之陰電性 原子之陰電性卽原子與電子化合之強度也。故又稱電子化合力(Electron Affinity)陰離子不能以輻射檢查之，

故電子化合力之推定，非採用間接計算法不可。茲以氯原子爲例以說明之。當氯化氫分解爲氯離子與氫離子而再結合之關係，可表之如下：

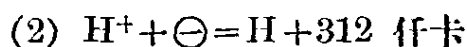


由 HCl 而仍歸於 HCl 之循環過程之各段之能之總和必爲零。現所討論者爲(6)之變化之能，若能將其他五變化之能測定，則(6)之值自可求得矣。

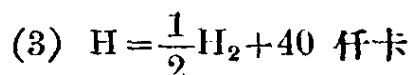
(1)爲氯化氫之電離，可用測定原子之離子化電壓之裝置，以加速電子與 HCl 相衝突，則於某電壓之下，有電流急增之點，此即發生陰陽兩種離子之處也。由實驗⁽¹⁾之結果，知一分子之 HCl 氣之電解熱爲 314 仟卡。



(2) 之變化爲氫原子之電離，其電離熱已在前項中述及，即約爲 312 仟卡，其逆變化可發生同量之熱量。

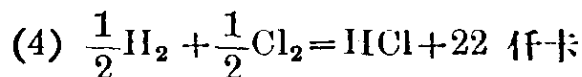


(3) 之變化爲氫分子之解離，由種種測定之結果知一克原子(半克分子)之解離熱，約爲 40 仟卡，化合時，則發生同樣之熱量。

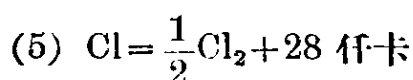


(1) Knipping: *Phy. Z.*, 7 (1921), 328.

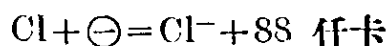
(4) 爲氫與氯之化合熱一克分子爲 22 仟卡,係確定之事實。



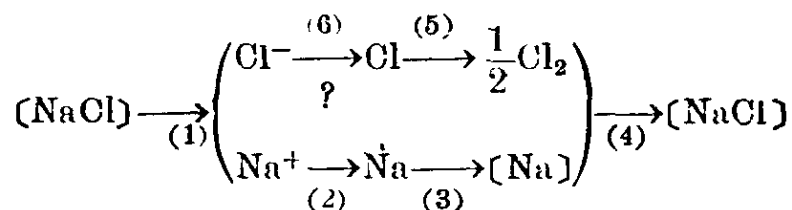
(5) 之變化,爲氯分子之解離,由高溫度之實測知一克原子化合所發之熱量,爲 28 仟克,



將上列五反應相加,即可得下列之結果:

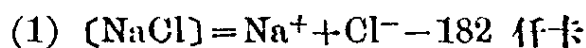


又另一方法,則以下列之循環過程爲基礎:

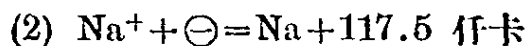


(1) 之變化爲結晶狀食鹽先成氣體而生陰陽離子之作用。由§291之說食鹽爲 Na^+ 與 Cl^- 交互立於立方體之各隅而組成,其間隔 d 亦已明瞭。若單爲一對之離子,則使之離至無限遠之工作之值,可以間隔 d 除電子電荷 e 之平方求得之。若有多數離子交互作用,則各個之工作,雖較此計算值爲小,但與 $\frac{e^2}{d}$ 之比仍屬存在。 e 爲一般的常數,間隔 d 則與原子容 V 之立方根成比例,故一價離子各個之工作,必與 $\sqrt[3]{V}$ 成正比例。又離子相接近則生斥力之一事,亦可由結晶能抵抗外壓之性質推知之。

Born 與 Lande兩氏⁽¹⁾以上述之主意,加以斥力之補正,由計算而求得,則由一價離子所成正方晶系之結晶之各離子離至無限距離之工作。即所謂格子能(Lattice Energy)是也。NaCl 之值一克分子爲182 仟卡。



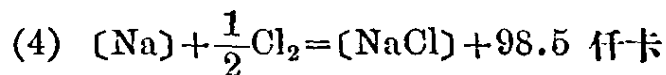
(2) 爲鈉原子之電離,依前項之說明,可由其光譜之主線列以知之,一克原子電離時,共吸收 117.5 仟卡。



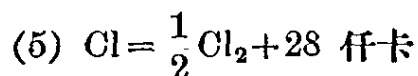
(3) 爲由鈉原子而成固體鈉之變化,所發之熱與固體昇華熱相等。其值爲熔解熱與蒸發熱之和,實測之結果如下:



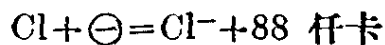
(4) 爲固體鈉與氯分子化合而成食鹽之變化,其發熱量即通常所知之化合熱。



(5) 與氯化氫之際相似,已記於前。



若將以上之五反應相加,則得:

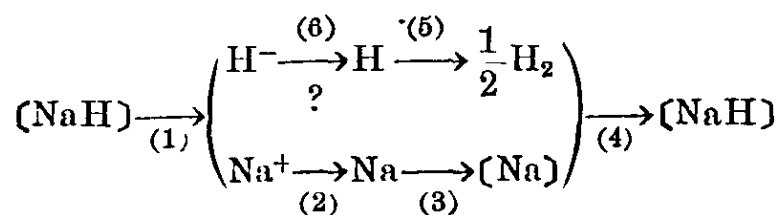


此值與氯化氫之循環過程所得之值相同,氯原子與電子相化合係

(1) Verh. deut. phys. Ges., 20 (1918), 210; 21 (1919), 533.

能發生 88000 仟卡之熱量之發熱反應也。其進行之性質頗強，此種循環過程稱為 Haber-Born 循環。

次就氫之電子化合力述之。氫原子失一電子而生陽離子為最普通之事實，但亦能與鹼金屬化合而成 LiH, NaH, KH 等化合物，且為極明確之正方晶形，故在此際非視為取 H 之形不可。Joos 與 Hüttig 兩氏⁽¹⁾遂以此種化合物之循環過程為基礎而決定氫原子之陰電性。下所列者係以兩氏之方針為根本，其各反應之數值，係適用前記各段之值。



(1) 為由氫化鈉之結晶而成離子之變化，可由 X-射線檢查而求得下列之值：

$$(1) [\text{NaH}] = \text{Na}^+ + \text{H}^- - 172.6 \text{ 仟卡}$$

(2) 與 (3) 兩變化與前所述者相同。

$$(2) \text{Na}^+ + \ominus = \text{Na} + 117.5 \text{ 仟卡}$$

$$(3) \text{Na} = [\text{Na}] + 26 \text{ 仟卡}$$

(4) 為固體鈉與氣體氫之化合，由實測而得下列之值。

$$(4) [\text{Na}] + \frac{1}{2} \text{H}_2 = [\text{NaH}] + 16.6 \text{ 仟卡}$$

(5) 已記於氯化氫之循環過程中。

(1) Z. Elektrochem., 32 (1926), 201.

$$(5) H = \frac{1}{2} H_2 + 40 \text{ 仟卡}$$

由上五式計算則得下列之結果。

$$H + \ominus = H^- + 27.5 \text{ 仟卡}$$

Joos 氏由各種水化合物之平均值，推定氫之電子化合力為 23 仟卡。即氫與電子化合亦為發熱反應。如以此等之值依前節陽性度之表，以氫原子之電離主電壓之分數記述之，則氯原子之電子化合力為 0.28，氫原子為 0.08。

然計算上之材料能完全齊備，如上述之反應，亦不易得。如以 Born 氏之說以計算時，須以正方晶系為限，但多數之元素不易得此種適當之化合物。又多數化合物解離為原子之熱量尙未知悉，惟輻射之研究，尙可供給有用之材料。今以鹵素為例，如將其帶狀光譜之帶光譜列，加以整理則可先求得最小波長之值。其能量子，係適可勝於因分子內之原子振動而起之力，亦與使之離至無限距離之工作相當。惟此際所生者，由正規原子而起，抑亦由激發分子而起，則非充分注意而區別之不可。Kuhn⁽¹⁾ 謂此際係由鹵素之一正規原子與一激發原子而起。故施以激發時之補正，計算一克分子之解離熱 Q_s 之仟卡數，如與由高溫度之解離平衡之測定而得之值 Q_T 相比較則如下表：

	Q_s	Q_T
Cl_2	58.5	57.
Br_2	45.2	46.2
I_2	35.2	34.5

(1) Z. f. Phys., 39 (1926), 77.

由此觀之，上法所得之值，亦屬可信，解離熱未知之物質，均可適用。故由光化學的解離，亦可得推算之資料。例如碘化鈉之蒸氣在波長為 2450 \AA (1) 以下解離為原子而發鈉之主列線，因之而生 Na 之激發狀態。

§ 307. 分子內之電變位 原子及於外部之力，即屬於原子價之力。應以已述之原子陽電性與陰電性為基礎，並須參酌量子的條件，就各種組合而論之。其次則為分子及於其外部之力之問題矣。分子間有引力與斥力之別。斥力僅以極接近之際為限。分子相衝突而能起反撥作用，即此斥力之表現也。斥力之論理，如用新量子力學之說，即可說明(2)。惟理論頗難，故略之，普通惟視分子與象牙球相似，為有彈性而不能變形之物而已。

分子間之引力較普通之重力為強，故不能以重力說明之。原子間之力既為電的。分子之力亦非用同樣之想像不可。故能知電力作用於分子所起之變化，實研究分子力最要之事也。

原子內之電子，在強電場之下，不論其為正規狀態或激發狀態，均可使能之準位發生變動。即輻射中所謂斯戴克效應(Stark effect)者是也。變更能之準位者，即變其平均位置之意。故分子內之電子在電場之中，亦變位而起所謂電變位之現象。在原子內圈之各電子，與核之結

(1) Terenn: Z. f. Phys, 39 (1926), 191.

Franck u. Haggess: 同上, 44 (1927), 26.

(2) Unsöld: Z. f. Phys, 43 (1927), 563.

合極強。故電變位可視為無關。惟參與於結合之電子之變位，則可認知。此等電子稱為變位電子(Displacement Electron)。

正規狀態之分子，其陰陽兩電子之中心完全重合而成中心系，惟遇電場之作用始有若干變位。已述之無極性分子，即與此性質相當者也。今在真空中有互相並行之電極兩枚，分別帶有一定量之陰陽電，則成一定之電場。如於兩極之間加以有變位電子之無極性分子之物質，則其中間之變位，雖陰陽互相打消，但在極面發生與極反對之電，故極上之電亦有一部中和，作用於極間之電，亦因之而稍弱，此即介質常數 D 較大於 1 也。依庫倫之定律：設一定之電力在真空中為 f ，如在同條件之下之他物質中為 f' ，則有 $f = f'D$ 之關係，即 f' 較小，則 D 較真空介質常數為大。而 $D - 1$ 為 $(f - f') / f'$ ，即表示因分子之附加變位與有效電場 E' 之比也。此附加變位與單位容積中之分子之數 n 成比例。對於一個分子與其電場 E 成比例，故附加電壓，可以 knE 表示之。其中之 k 為與分子內之變位電子數及可動性有關係之常數。但一分子之存在點之電場，常受近旁分子情況之影響，故其電場 E 之計算頗難，如以分子及其電場之配置為均等流動體，則 E 與有效電場 E' 之比如次：

$$E = E' \left[1 + \frac{1}{3} (D - 1) \right] = \frac{1}{3} (D + 2) E'$$

故可得下列之關係：

$$D - 1 = \frac{knE}{E'} = \frac{k}{3} n (D + 2)$$

分子容即以密度 δ 除分子量 M 所得之值與 n 係成反比例,故可得下列之關係:

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{\delta} = K, \quad K \dots \dots \dots \text{常數} \dots \dots \dots (I)$$

此值可稱為分子極化 (Molecular Polarisation)。依上述之計算此常數所關者,惟分子內電子之個數性質,與溫度壓力等均無關係。此關係可以氫,氧等氣體或苯,四氯化碳等蒸氣之正確的實驗以證明之,同時可斷定能滿足此關係者,均為無極性。

上所述者僅就分子內之變位電子論之。如無電場作用之際,分子內完全為中性無極性,有極性分子,則與此完全不同。有極性之分子雖未受外方之電場作用,其分子中亦自起電氣變位,陰陽兩電氣之中心並非一致,一部帶有陰電,他部帶有陽電。適與帶有南北兩極之小磁石相似而成一偶極子。此偶極子之長度與電荷均有一定,其相乘積之電能率不變,而成固定偶極子 (Permanent Dipole)。若電能率亦能變動,則其變位之部與他變位電子,一同處理。若以電場作用於如此之偶極子,則偶極子之方向沿於電場之方向,適與磁石之向南北者相似。惟分子受熱運動之擾亂,故偶極子亦往往不能與電場並行,且溫度愈高,則受擾亂之程度亦愈大。若僅為變位電子而其及於介質常數之影響,可以分子極化計算,則與溫度全無關係。然分子中有偶極子之際,則如下式所示,全體分子極化與絕對溫度 T 之反數成直線之關係,其結果如下:

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{\delta} = \frac{4\pi N_A^2}{9R} m^2 \frac{1}{T} + b \dots \dots \dots (II)$$

上式中之 N_A 爲阿佛加特羅之常數， R 爲氣體常數，均爲普通常數， m 爲偶極子之能率，係由各分子而定之常數。 b 爲僅屬於變位電子之分子極化之常數，故如以分子極化與絕對溫度之反數爲座標則可由所得直線的梯度 (gradient)，而求得電能率 m 之值。

若用此理論，則電磁波之影響亦可推知，如由簡單之電磁波之理論而言，電波在某媒質中之速度，對於無特殊受磁性之物質，常與介質數之平方根成反比例，但可視線之折射率 n 又與光之速度成反比例。故可得下列之關係。

$$D = \sqrt{n}$$

此雖非嚴密之關係，惟對於無極性化合物則與事實頗近。然有極性化合物與此完全相反，例如水之 D 爲 81，其平方根爲 9，實爲光之折射率之數倍。此顯著之差異，當然可歸於偶極子之存在，且 Debye 氏⁽¹⁾已與以證明。電波使電場有週期的變化，故偶極子亦須於相當週期之內急速變其方向。此事對於靜電場或電之緩漫之振動至爲容易，故偶極子之存在，可使折射率與介質常數特然增大。

若將所作用之電波之週期逐次增大，則偶極子之迴轉爲流動體內部磨擦之阻力所妨害在未能沿向某位相之際，其第二位相又至，終至偶極子不及迴轉，因之對於全體之電變位不能發生何種影響。對於如此短週期之電波，介質常數與折射率，惟歸因於分子內之變位電子，故其值大減而成可視線之際所現之數值，對於有極化合物，如以種種之電

(1) Ber. deut. phys. Ges., 15 (1913), 777.

波實驗之，則至某週期之附近介質常數可急速減小，而與可視線折射率之二乘方相近，此種電波，即可為該物質所吸收者也。此等之數式，可由理論上決定其迴轉之阻力，可由流動體之黏度與分子之半徑算出之。初時對於此說，雖有與事實不能適合之議，後經水島氏 (1) 用多數一價醇類實驗之結果，證明 Debye 氏之說為正確。知偶極子與介質常數之關係為正當，電能率之計算亦屬正確。

偶極子之電能率，由氣體直接測定最為正確，亦可用溶液以測之。溶解有極性溶質於完全無極性之溶媒中，濃溶液雖有縮合之虞，稀薄時則成單一分子。若假定溶質分子之電能率不受溶媒之影響，則測定稀溶液之介質常數，即可推算溶質分子之電能率。

茲將數物質由電之介質常數而定之偶極子之能率 m_g ，與由液體而測定之值 m_s ，列表於下。電以靜電為單位，波長係以厘米 (cm) 表之。

物質	m_g	物質	m_s
CO	0.188×10^{-18}	CH ₃ OH	1.64×10^{-18}
CO ₂	$0.142 \times \text{,,}$	C ₂ H ₅ OH	$1.64 \times \text{,,}$
(C ₂ H ₅) ₂ O	0.84 ,,	C ₃ H ₇ OH	1.66 ,,
NH ₃	1.53 ,,	(CH ₃) ₂ CO	2.61 ,,
CH ₃ OH	1.61 ,,	C ₆ H ₅ NO ₂	3.75 ,,
SO ₂	1.87 ,,		
H ₂ O	1.87 ,,		
HCl	2.15 ,,		

(1) So. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 5 (1927), 201; 9 (1928), 209.

分子間之引力，依吾人之想像，係由兩分子各自之偶極子與電變位間之作用而起，故偶極子間之作用當然增大。最簡單之例，可就第一百九十四圖論，兩個偶極子如異性之極相向，則甲

之陰極與乙內之陽極相引，陰極相斥，使乙之

兩極之距離加大，偶極子之能率亦加大，甲乙

間之引力，亦因之而愈增。又兩同性極相向之



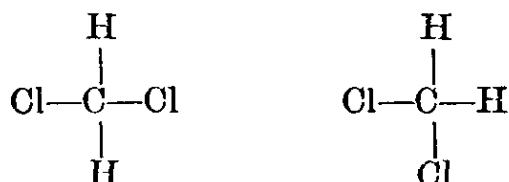
第一百九十四圖

際，則甲之陰極與乙內之陰極相斥，結果使斥力減少，同性極相向與異性極相向之機會相等而相償，但引力之增加與斥力之減少，以力之方向表之則相重合，故平均之結果在二分子之間，有若干之引力發現。氣體狀態式間之分子引力與收着力，皆可歸因於此種作用而論之。

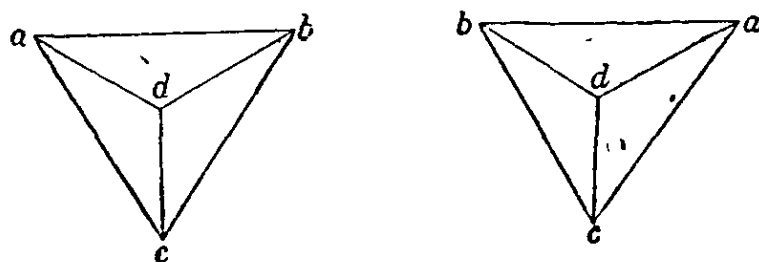
§ 308. 立體異性體 如分子占在空間而成一定之形，則其內部之構造即原子之配列為三次元之立體的物質。茲將此說約略言之。由原子之配列簡單的理論而得之結果，與實際存在之異性體之數，及性質概相一致，惟其中亦有不能用普通之化學的構造式以說明之異性體，最著者為光學的異性體 (Optical Isomer) 以偏極光通過物質，有數種物質能使偏光面之角度旋轉，此性質稱為旋光性，其測定法當於下節中述之。化學的構造相同之物質，常有旋光性符號相反之異性體，亦有旋光性之數值不同之異性體。此即所謂光學異性體也。勒斐爾 (Le Bel) 與凡特荷甫 (van't Hoff) 兩氏以說明上述之事實之故，幾同時於 1874 年獨立提出不稱碳原子之說。

論碳化合物構造之際，碳所有之四價原子價，常視為同等。例如甲

烷之一氫，換以一氯所成之 CH_3Cl 僅有一種異性體之理，即可以此說解之，若此四原子價之力存在於一平面之內，則 CH_2Cl_2 應有下列兩種化合物。



然實際上只有一種。故此假定，殊不妥當。如欲四原子價平均分配，則須配置於以碳為中心正四面體之四頂點方可。原子作此種立體的配列，則 CH_2Cl_2 之化合物只有一種，異性體之理自然明瞭，然結合於碳原子之四基，如為各不相同之 a, b, c, d 四者，則成下圖所示之關係。

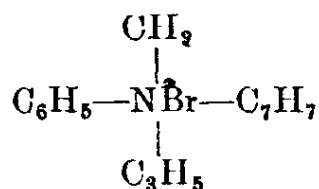


第一百九十五圖

又碳原子則假定在四面體之中心。如觀察此兩種配置之關係，則知各原子之距離，及其與碳之距離，均屬相同，其化學的性質互為相似，亦可想見。然以 d 在前方之一基，而觀其餘三基之順序，則左圖之配置，為以 a, b, c 之順向右迴轉，而右圖之配置，則適與之相反。卻如左手與右手之關係。此兩立體不能重合，亦正如左右兩手然。凡有此種關係之碳原子稱為不對稱碳原子 (Asymmetric Carbon)，由此關係即可預

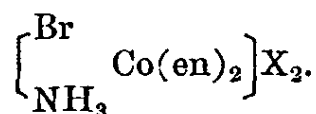
知化合物實際上光學的異性體之差及其存在之數。碳之四原子價是否確爲上述之配置，則尙屬不能斷言。Weisenberg 氏等，則想像以正方形爲底之四角錐，而碳原子則在其頂點，謂甲烷等，卽屬此型。

不對稱碳原子之說，在他種原子亦可適用。例如五價之氮與一價之 X 基相結合而成 NX_5 之際，其四原子價與碳之四原子價相似。故以四個不同之基與之結合應可具有光學的異性體，Pope 與 Peachy 兩氏於 1899 年，果以實驗之事證明之。茲舉一例如次：



又以四價之硫，錫，硒爲中心之光學的異性體亦曾製成。

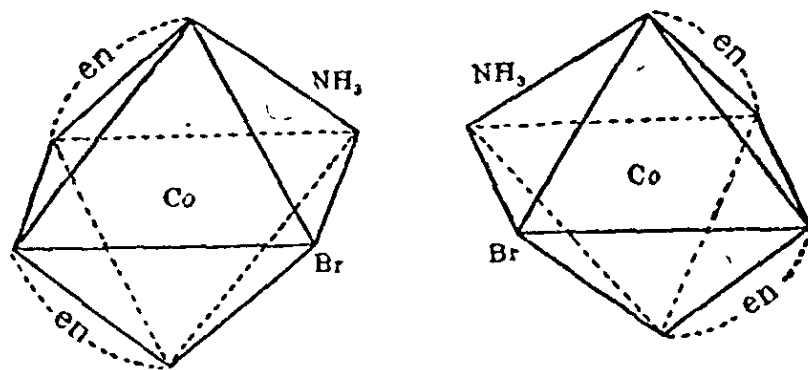
偉爾納 (Werner) 氏以副原子價之說推究立體的配置，頗得有力之結果。第二鈷原子之配位數爲六。此時之鈷原子位於正八面體之中心，其六頂點則有六個之基，由此想像則可得光學之種種異性體，其中在 1911 年所發現之化合物如次：



其中之 (en) 爲與氮二個相同之



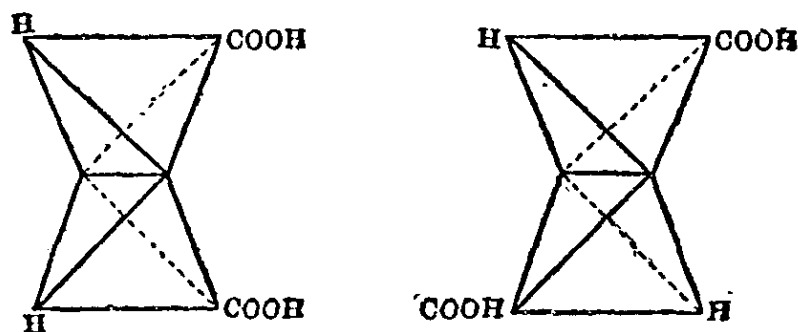
如將上記括弧內之基之配列以正八面體表之則如次圖：



第一百九十六圖

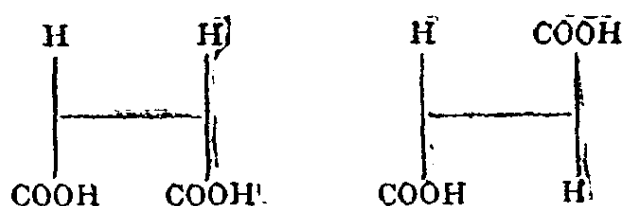
此二者與不對稱碳原子相似，亦有左右手之關係。實際上偉爾納氏已製出旋光性相反對之異性體。此實氏之副原子價說與配位說最有力之證明也。

分子內原子之配列如以立方體想像之，由其差所生之異性體，通稱為立體異性體 (Stereo-isomer)。光學的異性體當然亦含在其中。此種異性體稱為立體布局 (Configuration) 之不同以與構造之不同相區別。含有雙鍵之碳化物之異性體，即非光學的異性體而為液體異性體之一例也。HOOC-CH=CH-COOH 之酸，亦有二種異性體。如碳素之位置，適在雙鍵之兩側之四面體之中心則其立體之配置，有下列兩種：

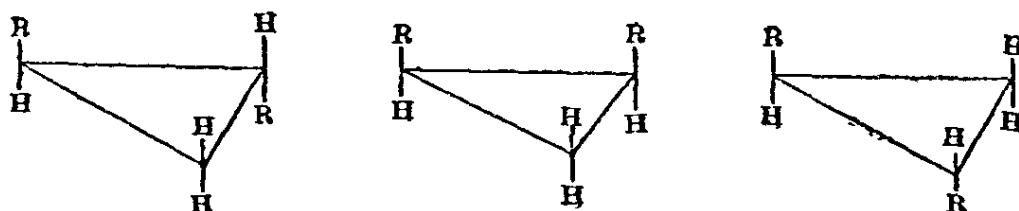


第一百九十七圖

前圖中之上下兩四面體，有兩頂點相連，即表示碳之雙鍵。惟上方之兩四面體位置相同，而下方之兩四面體則相反對。此際非為左右手之關係，乃兩氫原子與兩酸基距離之不同也。因之其一般的性質亦生差異。實際上稱為丁烯二酸者加熱則易失二氧化碳，而稱為反丁烯二酸者則不然。此外之性質亦有不同。通常視兩酸基相近則易失水分，故二者之構造可表示如下：



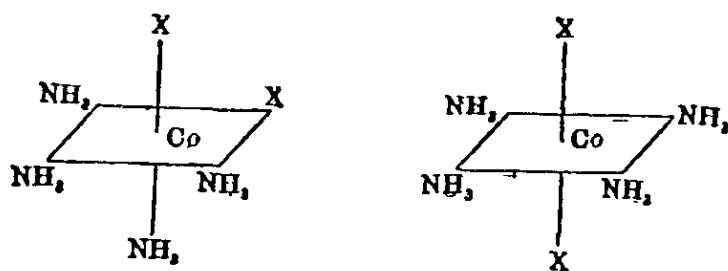
立體異性體之中，如兩基相與上圖中之丁烯二酸相似者稱為正型，與之相反者稱為轉型。在環狀化合物之中，有此例者頗多，如三甲系之二置換體 $\left(\begin{array}{c} \text{CHR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CHR} \end{array} \right)$ 可有下列圖所示之三種異性體：



三價氮與碳之結合為雙鍵之際，亦可有與前相似之異性體。例如以氫氧基氮（ NH_2OH ）作用於醛類（ $\text{R}-\text{CHO}$ ）所生之醛肟（ $\text{RCH}=\text{NOH}$ ）有兩種，一易失水而成 RCN ，一與此相反。此區別可以下圖立體的配置說明之。



如以正八面體表示偉爾納氏之配位數之際，則其立體的關係頗複雜。例如以四分子之氨基，與二原子之 X 基結合於配位數為六之鈷原子則可生下列兩種之異性體。



第一百九十八圖

此二類與實驗之結果極為一致，亦可證明該說之合理。

第三十七章 要領

分子內之諸原子以原子價之力互相結合。其性質初以陰陽兩性區別之，惟有機化合物，則以單性說為便。原子價之配置在簡單之際，雖可以總原子價數之組合推定之，但此方法亦非各處均可適用，有時須將分子內所有之原子價之結合能以實驗方法使之分離，始能決定其化學構造。

普通以氫之原子價為不可分之單位，但較此為小之部分亦非不能作用。原子之結合為其最外圈之電子之作用，有極性與無極性即因其力場出現於分子外之多少而區別也。

泰萊氏由含共軛雙鍵之化合物之性質而提出一分原子價之說，即

主張雙鍵之原子價力有一部游離。此說對於苯核之說頗為適當。偉爾納氏以說明分子化合物之故，想像一種副原子價，並藉此對於錯化合物亦可與以系統的整理。式中之原子以不能電離之型而直接結合之價數，可稱為配位數。多數原子之配位數之值，概為 6。

原子在化合物之中易成陽性者，即失去電子之意也。此陽性度對於單一原子可由電離電壓以求之，由光譜線列之最大振動數加以選擇能求得電離主電壓。並可因之而知去其第二電子之工作，較去其第一電子為大，且以後亦依次愈增。又去其第一電子之工作對於原子序有週期的變化。又實在原子價與電離主電壓之關係，常因元素而異。

在分子內成陰性之原子，即易與電子化合者也。此陰性度亦稱為電子化合力。用 Haber-Born 之循環過程由簡單有極性化合物之分解的測定，亦可計算電子化合力。能知由離子而成之結晶之格子能，尤為必要之事。

分子間之力有引力與斥力兩種，斥力較為複雜。引力概為電氣的，由分子在電場中之電變位，即可知其大要。如分子在正規狀態之下均為中性無極性，惟變位電子受電場作用之際，則介質常數 D ，分子量 M ，及密度 δ 之間，有次列之關係。

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{\delta} = K \quad K \cdots \cdots \text{恆數} \quad \S 307 \text{ (I)}$$

此量稱為分子極化，與壓力無關之常數也。然分子為有極性，且其內有一偶極子之際，則可得下列之關係。

$$\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{\delta} = \frac{4\pi N_A^2}{9R} m^2 \frac{1}{T} + b. \quad \S 307 \text{ (II)}$$

N_A 爲阿佛加特羅之常數， R 爲氣體常數， m 爲偶極子之電能率， b 爲一常數，如應用上式，則可由電常數而求得 m 之值。

氏用此理論說明電磁波之作用。若至偶極子之迴轉完全不能追逐電波之週期之時，則其實効介質常數之值，必因之急減，此即吸收電波之部也。此結論可由實驗證明，因之可知上說爲不謬。

又在液相之中，於無極性溶媒加以少量有極性之溶質，則可由介質常數而決定溶質分子之偶極子的能率。其值之序位約爲 10^{-18} 靜電單位厘米。分子間之平均引力，概由偶極子之接近而起其定性的說明，至爲容易。

對於分子構造須論及其中之原子之立體的配置。碳原子與相互不同之四基體相結合者，稱爲不對稱碳。依勒斐爾氏與凡特荷甫氏之說，碳素之原子價，係由四面體之中心向四頂點而配置，因之可說明因不對稱碳原子而生之異性體。此即化學的性質相同，而旋光性稍有差異之異性體也。但又有一說謂原子之配置係採四角錐形之模型。對於配位數爲 6 之鈷原子之結合力主張由八面體之中心向六頂點之方向。且其光學的異性體，已由實驗證明與預言相符。有雙鍵之化合物，能發生化學的性質相異之立體異性體。正與轉型兩者，即其例也。又配位數之配置，亦有同樣之異性體。

第三十八章 化學量論

§ 309. 化學量論之意義 對於種種之相之特有性，以化學的眼光觀察之際，常就各物質之一克分子或一個分子討論之。如此所得之分子的特有性與其組成之構造均有關係，化學上常設一部門以研究之。即所謂化學量論 (Stoichiometry) 者是也。定比定律與倍比定律，即於定性的組成加以質量之關係而成之基本的化學量之定律也。

分子的性質中有與組成構造毫無關係，而可以普通的常數，或以含普通的常數之函數表示之者。例如氣體之分子容可以普通的常數 R 與溫度壓力函數表之。如零度一氣壓之分子則單以普通的常數 22.41 升表示之可也。此種性質稱為束一性 (Colligative Property)，又固體之原子熱為 6.4 卡度，亦係束一性。惟因原子之類別稍有不同而已。Trouton 之數即液體之分子蒸發熱與絕對沸點之比，亦略成束一性，惟頗受組成構造之影響而已。又氣體之分子容時用作決定分子量之用，故分子量實係欲使氣體容積能成束一性而定者也。

有數種分子的性質，可以其組成中原子之性質之和表示之。質量即其最確之例，分子量為原子量之和，實當然之理也。此種性質稱為加成性 (Additive Property)。固體分子熱依 Neumann-Kopp 之定律，亦幾可稱為加成性。但氣體與液體之分子熱與加成的性質相去甚遠，蓋已受構造之影響也。所謂加成性者，應以可用其成分之一次函數表之者為限，組成相同，則其性質之值亦應相同，既為一次函數之關係，凡組成之

差相同則加成性之差亦必相同。

分子的性質之中與組成無關，而徒為化學的構造所支配者亦有之。例如物體之有旋光性，係由碳與四個互異之基相結合之立體的關係不同而起。有機化合物之色，概由特殊之發色團與助色團而生。凡此數者均顯示與化學構造有密切之關係者也。此種性質稱為構造型 (Constitutive Property)。構造型不能有數式之關係以表示之，故在理論上頗為困難，然日後有機物之 X- 線的研究日益進步，則原子之配列當可以幾何的方式表示之。又帶狀光譜之研究愈趨發達，則各結合之能準位亦可明瞭，爾時則構造型當亦可以數式表示其關係矣。

東一性係討論化合物之基本的事實，前已說明。化學量論之中心點為加成性。惟亦有多數性質與加成性相近而稍受構造之影響者。如加成計算之結果與實測之差，能歸因於特殊之化學的構造，則可作決定化學構造之補助，以後所述之分子屈折，即其最顯著之例也。

由物理化學之發達史而觀，初期之研究，蓋以化學量論為主。十九世紀中葉之 Kopp 氏與十九世紀末葉之 Landolt 氏等，對於此方之研究尤有貢獻。物理化學之一新部門亦由此成立，適與熱力學發達之時期相同，應用之結果化學平衡之理論遂因之速即發達。二十世紀以後對於分子原子及一般量子之研究已湊全盛，故遂漸次進展，而及於化學量論之各部分。如涅隴斯特 (Nernst) 氏之熱定律亦不過表示化學變化之自由能為加成性而已。

吾人若能詳知各物質之組成與構造，則其諸種之性質如能，自由能，

分子容, 蒸氣壓, 介質常數等均可預計, 若能知各量之變化, 則視為已達化學之目的亦可。然化學量論之進步, 能達此域, 尚非目前所能望, 現下之狀況僅知數種不甚確實之實驗的關係而已。

§ 310. 化合熱 化學變化中能之增加可由其定容吸熱量知之, 其減少亦可由定容發熱量知之。定壓下之實驗, 於發熱量以外, 加以對外工作, 即得實熱量, 由此量之值, 可知該系之能之減少。有機化合物之中常有多數化合物之組成之差為一定數, 則其化合時所生成之熱量, 概為加成性已可預想。此種化合作用, 雖不得直接實驗, 亦可以上述之預想以推測之, 故有機化合物反應熱之研究頗早, 燃燒即其最著之例也。

有機化合物因燃燒⁽¹⁾所失之能之量, 由兩部而成。一為分子分解而為各原子之熱量, 二為由分解所生之原子與氧化合之熱量。分解氫原子所收之熱量為 S 卡, 切離碳間之單鍵所吸者為 U 卡, 切離雙鍵為 V 卡, 切離三鍵為 W 卡。設有分子為 C_aH_{2b} 之碳化氫, 其所有之單鍵為 x , 雙鍵為 y , 三鍵為 z , 則此碳化氫分解為各原子時所吸收之熱量 H_f 如下:

$$H_f = 2bS + xU + yV + zW.$$

碳之總原子價為 $4a$, 而碳原子間之結合為一對原子價, 可得下列之關係:

$$4a = 2b + 2x + 4y + 6z.$$

由此式所得之 x 代入前式, 則成下式:

(1) Thomsen: Z. phy. Chem., 1 (1887), 369.

$$H_I = 2bS + (2a - b - 2y - 3z)U + yV + zW.$$

又設碳一原子與氫一原子因燃燒而發生之熱量為 P 與 Q , 則已切離之原子全體之燃燒熱 H_2 如下:

$$H_{II} = aP + 2bQ.$$

實際上之燃燒熱 H 為 H_{II} 減 H_I 之差, 故可得下式:

$$H = H_{II} - H_I = aP + 2bQ - 2bS - (2a - b - 2y - 3z)U - yV - zW.$$

在定壓下之燃燒, 一分子之 C_aH_b , 所要之氧為 $a + \frac{b}{2}$ 分子, 燃燒之結果, 可得 a 分子之二氧化碳, b 分子之水, 故氣體容積之減少為 $1 + \frac{b}{2}$ 克分子。設溫度在攝氏 17° 時, 將此工作換算為卡, 則可得 $580 - 290b$ 卡。加此補正, 即可得定壓燃燒熱 H_p 之式如次:

$$H_p = aA + bB + yC + zD + 580.$$

但 A, B, C, D 之值如下:

$$A = P - 2U. \quad B = 2Q + U - 2S - 290.$$

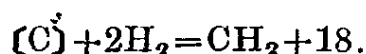
$$C = 2U - V. \quad D = 3U - W.$$

如欲與實驗之結果相比較則於此四常數附以下列之值, 可得良好之一致。

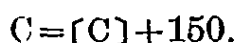
例如 (C_6H_{10}) 有雙鍵兩個, 即前式中 $a=6, b=5, y=2, z=0$ 計算之結果, 則知燃燒熱為 931.2 仟卡與實測之值 932.8 仟卡極相符合。

由上述之關係, 可知化合熱與燃燒熱概有加成性之關係。惟對於雙鍵與三鍵, 須加以原子組成相異之補正。蓋此際已受構造之影響也。

但此關係對於苯核之雙鍵不能適用。苯(C₆H₆)有三個的雙鍵,如依上列計算,則燃燒熱爲 841.585 仟卡,與實驗之 785.5 仟卡之值相差甚大。又由苯及其化合物之燃燒熱而計算此數者與氫之化合熱,苯之性質亦終與他物質相異。故苯之雙鍵,具有特異之關係至爲明瞭,與分原子價之想像,亦甚符合。上述計算中所假定之 S,U,V,W 等值,即原子與原子間之結合能力也。Fajans 與 Eucken 兩氏則以下列之法計算之。由固態之碳與氫之燃燒熱之和減去碳化氫之燃燒熱,則可得碳化氫之生成熱。甲烷之值,可以下式表示之,此後之單位均爲仟卡。



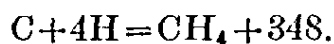
固態碳之氣化熱約爲 150 仟卡。碳之蒸氣,須在極高之溫度方能發生,如假定碳爲單原子分子,則其值如下:



又氫分子之解離熱如下:



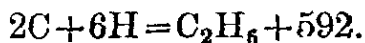
如將上列三式相加則可得甲烷之化合熱。



甲烷中共有 C—H 之結合四個,如將其一個切離之際,所要之熱則約爲上值四分之一,即 87 仟卡,故:



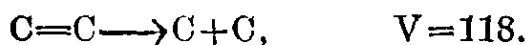
乙烷之生成熱爲 22 仟卡,再加二原子之碳蒸氣之凝縮熱與六個氫原子之會合熱,則可得下列之值:



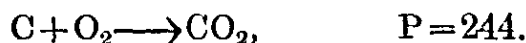
由此值減去切離六個 C—H 之值 6×87 仟卡, 則所餘者爲切離 C—C 之值如下:



由相似之方法更可得其他之兩值如下:



二氧化碳之生成熱爲 94 仟卡, 加以碳之凝縮熱, 則可得下列之關係:



$$P - 2U = 244 - 140 = 104.$$

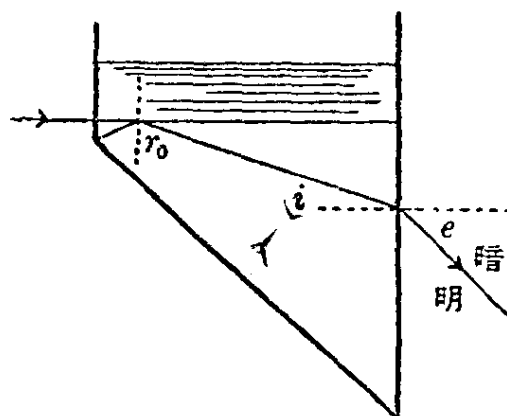
此值與上記 Thomsen 氏之 A 之值概相一致。故上記之各化合熱, 均可視爲適當。切離 C—C 之工作之二倍爲 140 仟卡, 與固態碳之昇華熱甚近。在固態之際, 如一碳與四個之碳相結合, 則使切離至無限距離之際所要之工作爲 $4 \times 70 = 280$ 仟卡, 但由全體而觀, 則各碳原子均已二重計數, 因之實際上之值, 非取此值之半 (即 140) 不可。將構成金剛石之結晶之凝集力, 視爲化合力亦無不當, 且數值上之關係亦與此符合。

若將苯核亦用上述計算, 則將其中之一對碳切離之際, 所要之量爲 105, 適爲脂肪族之 C—C 與雙鍵之中間之值。

§ 311. 分子折射 液體之折射率與構造頗有關係, 由此算出之分

子折射與分子之形狀亦有密切之關係。測定折射率之際，多用 Pulfrich 氏之折射計。其裝置概由下列理論製成。

第一百九十九圖下方之三角爲折射率較大之玻璃，其上爲檢查之液體。今設有光線由左方以水平面之方向射入，此際因玻璃之折射率較大，故光線可折射而入玻璃體中與垂直線成 r_0 之角度，惟此際之射入角爲直角。設液體與玻璃之折射率爲 n 與 N ，則可得下列之關係：



第一百九十九圖

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin r_0} = \frac{N}{n}$$

次更由玻璃折射而入空氣之中。此光線之角度可用能迴轉之望遠鏡測定之。此折射之射入角與折射角爲 i 與 e 。惟空氣之折射率爲一，故可得下式之關係：

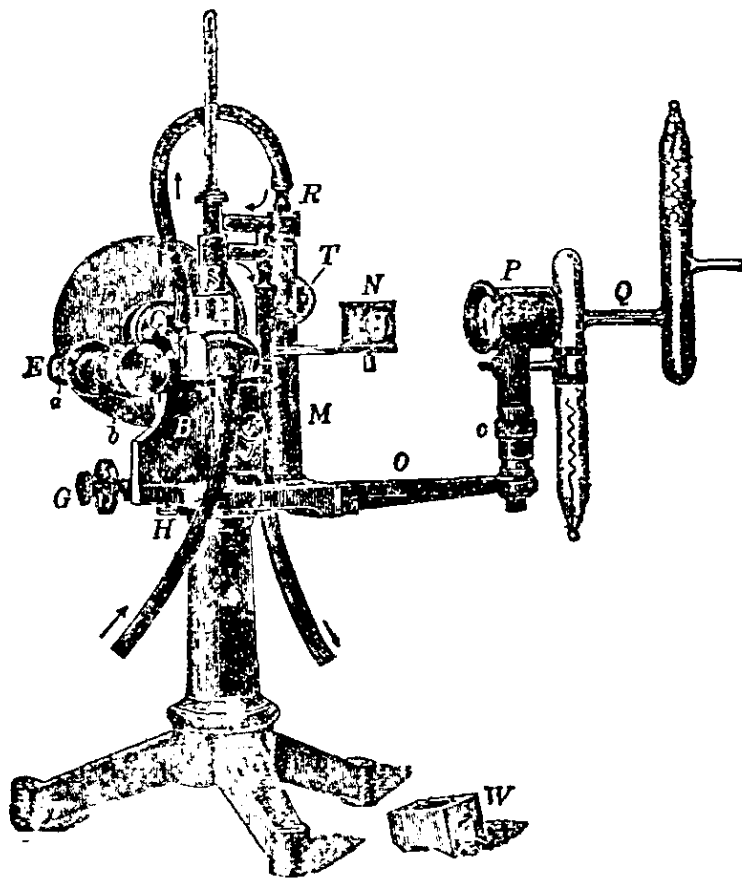
$$\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{N}{1}$$

由作圖之理知 $\sin r_0$ 與 $\cos i$ 之值相等，故連結上兩式即可得下式之關係：

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

上式中之 N 爲已知值，故如能測定折射角 e ，即可知 n 之值矣。第二百圖爲折射計全體之圖，圖中之 L 卽上述之三棱角柱，射入光

線由凸鏡 P 通過而來。光源係用汞之真空管 Q, EF 爲視測折射光之望遠鏡, 其迴轉角度可由圓板 D 上之度數讀之, S 爲可通溫水以防溫度變化之裝置。



第 二 百 圖

折射率常因光之波長與物質之溫度而轉移, 因之 1858 年 Gladstone 氏與 Dale 兩氏創定一比折射率 R_0 (Specific Refraction Power) 之量。設密度爲 D , 折射率爲 n , 則 R_0 之值如下。

$$R_0 = \frac{n-1}{D}.$$

此 R_0 之值對於同一物質與溫度無關。常為不變之數值。後 Lorenz 與 Lorentz 兩氏，在 1880 年各自獨立提出下列同一之數式。此折射以便於與上式相區別之故，故以 R 表之。

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D}$$

如將 § 307 中之 (1) 式之介質常數，代以 n^2 ，並以分子量除之，即可得與此式相當之關係。即假定僅有變位電子之影響，能及於光之電磁振動，而算出一克分子之極化也。在理論上當然非歸於一定之值不可。茲更以鈉之 D 線為標準而計算二種比折射之值列表於下：

溫度	$R_0 = \frac{n-1}{D}$	$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{D}$
0°	0.3338	0.2061
10°	0.3338	0.2061
20°	0.3336	0.2061
90°	0.3321	0.2059
100°	0.3323	0.2061
100°(水蒸氣)	0.3101	0.2068

上述之 R 係以電磁說為基礎，由理論計算而得之值。對於溫度之變化較 R_0 為少。又此值於同一物質無論為蒸氣與液態所得之值仍屬相同。水在液態之際，則由兩式所得一致之程度約略相似。如加以蒸氣之想像，則 R 之一致較為良好，以分子量乘 R ，則可得一值稱為分子折射 (Molecular Refraction)，即與 § 307 所記之分子極化關係相當者

也。此值概係加成性。但對於結合狀態不同之碳,氧,氮等須各加以適當之補正。附於各原子之常數,稱為原子折射,分子折射可以原子折射之和表之。茲將原子折射列表於下。

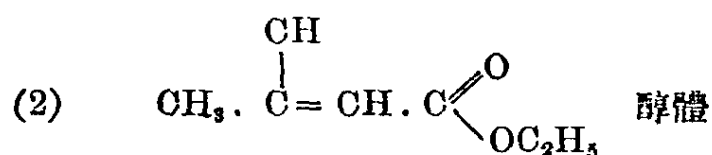
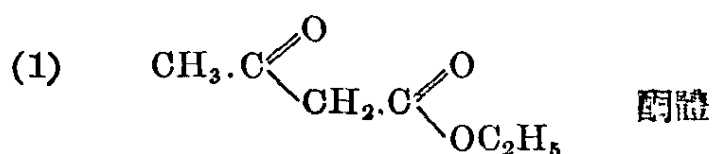
	H_a	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_a$	$H_\gamma - H_a$	
C	2.413	2.418	2.438	2.466	0.025	0.056	
H	1.092	1.100	1.115	1.122	0.023	0.029	
氧 {	=O	2.189	2.211	2.247	2.267	0.057	0.078
	R-O-R	1.639	1.643	1.649	1.662	0.012	0.019
	-O-H	1.522	1.525	1.531	1.541	0.006	0.015
Cl	5.933	5.967	6.043	6.101	0.107	0.168	
Br	8.803	8.865	8.999	9.152	0.211	0.340	
I	13.757	13.900	14.224	14.521	0.482	0.775	
雙鍵	1.686	1.733	1.824	1.893	0.138	0.200	
三鍵	2.328	2.398	2.506	2.538	0.139	0.171	
氮 {	R-NH ₂	2.309	2.322	2.368	2.397	0.059	0.086
	R ₂ =NH	2.475	2.499	2.561	2.603	0.086	0.119
	R ₃ ≡N	2.807	2.840	2.940	3.000	0.133	0.186
	-C≡N	3.054	3.070	3.108	3.129	0.055	0.065
	-N=C	3.740	3.776	3.847	3.962	0.139	0.220

上表中 $H_a, D, H_\beta, H_\gamma$ 之下所記之數字,係對於各光譜線之原子折射,最後兩項為以後所述之分散度。由此等原子折射計算而得之分子

折射與實驗甚為一致。例如 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 之值如下：

分子折射計算值 16.06 實測值 16.09

分子折射以 Brühl (1899) 與 Eisenlohr (1910) 兩氏之研究最為有力。上表中之數字即 Eisenlohr 氏所計算者也。應用分子折射嘗可決定構造之用。茲以醋酸鹽為例，說明其二種構造之決定法。



設為純粹之酮體而計算其 D 線之分子折射則為 31.573，又設為純粹之醇體而計算之則為 32.620，實測則為 32.00，與兩值均不一致，惟與酮體較近。但此化合物的本來的化學性質本可視為兩者之混合物。此點實可由分子折射之計算以確定之。分子折射之構造的影響，除上表以外尚有數點。有時實測值比計算值為大。分子內有共軛雙鍵者即其最著之例也。如此之差異稱為分子折射之超過 (Exaltaiton)。又雜環屬化合物中一硫五環之分子折射係較計算值為小，此種差異稱為分子折射之降下 (Depression)，Brühl 氏常比較此等之特質以作決定化學構造之補助。

波長不同之二種光線通過某物質之際，對此二種光線之折射率愈大，則光線分離之角度亦愈大，此種分離稱為分子分散 (Molecular Dis-

persion), 若以 Δ 表之則可得下式之係關。

$$\Delta = \left(\frac{n_{\gamma}^2 - 1}{n_{\gamma} + 2} - \frac{n_{\alpha}^2 - 1}{n_{\alpha} + 2} \right) \frac{M}{D}$$

式中之 M 爲分子量, γ, α 爲表示測定分散之際, 係用 H_{γ} 線與 H_{α} 線之間之值之意。採用 H_{β} 與 H_{α} 亦可。如斯所得之分子分散概爲各原子固有之原子分散 (Atomic Dispersion) 之和。惟與原子結合之狀態, 亦有關係, 此值對於決定構造亦可爲有力之補助。

§ 312. 離子之大小 分子之大小可由種種方法計算, 但確定頗爲不易。分子與原子之構造均極複雜, 其作用之範圍當然互有影響。普通以一定半徑之球代表作用範圍之平均狀態, 不惟爲一便利之方法, 亦可表示平均狀態常由近旁之狀況而變也, 但因此而推知之有信用之值, 亦頗不少。

分子之半徑能直接推知之大小, 爲簡單離子之最大半徑。以 § 291 所述之方法, 用 X-射線檢查結晶, 則可知其由離子配列而成, 離子重心間方向之距離之值, 亦可測定。其離子相接之最短距離, 即可視爲離子之最大半徑。如此則離子採取種種組合之際, 其距離必爲各半徑之加成長度, 亦可明瞭。但此事在實際上未處處適用, 故須集合多數之實驗值而採其合於加成條件者方可決定。Bragg 氏⁽¹⁾ 施以種種之計算, Goldschmidt 氏⁽²⁾ 對於實測值詳加選擇, 其結果可得下表所示之記

(1) *Phil. Mag.*, 40 (1920), 169.

(2) *Goldschmidt Ber. deut. chem. Ges.*, 60 (1927), 1263.

Pauling: *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927), 765.

錄。表中之 F^- 與 O^{2-} 均以電子圍與 Ne^0 相同而論，並綜合原子折射之事實，以各半徑 $F^- = 1.33 \text{ \AA}$ ， $O^{2-} = 1.32 \text{ \AA}$ 為標準而計算之，所用之單位為 $\text{Å} = 10^{-8}$ 厘米。

	$NH_4^+ = 1.48$				$H^- = 1.27$					
He^0	Li^+	Be^{2+}	B	C^{4+}	N^{5+}	O^{2-}	F^-			
(1.22)	0.78	0.94	—	<0.2	<0.2	1.32	1.33			
Ne^0	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	S^{2-}	Cl^-		
(1.52)	0.98	0.78	0.57	0.39	0.3-0.4	0.34	1.74	1.81		
Ar^0	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
1.92	1.33	1.06	0.83	0.64	(0.4)	0.3-0.4	0.91	0.83	0.82	0.78
	Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	As	Se^{6+}	Se^{2-}	Br^-		
	—	0.83	0.62	0.44	—	0.3-0.4	1.91	1.96		
Kr^0	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	—	Ru^{4+}	Rh	Pd
(2.1)	1.49	1.27	1.06	0.87	0.69	0.68	—	0.65	—	—
	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{4+}	Sb	Te^{6+}	Te^{2-}	I^-		
	1.13	1.03	0.92	0.74	—	—	2.11	2.20		
X^0	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}	Ce^{3+}	W^{4+}	—	Os^{4+}	Ir^{4+}	Pt
(2.3)	1.65	1.43	1.22	1.02	1.18	0.68	—	0.67	0.66	—
	Au^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	Pb^{4+}	Pb^{2+}	Th^{4+}	U^{4+}		
	—	1.12	1.05	1.49	0.84	1.32	1.10	1.05		

上表中之值可視為離子之最大半徑，Fajans 與 Herzfeld 兩氏(1)及 Grimm 氏(2)所與之離子之半徑，則與此最大半徑完全不同。§ 305

(1) Z. f. phys., 2 (1920), 309.

(2) Z. phys. Chem., 98 (1921), 353.

所述計算結晶內之離子離至無限距離之工作之際，知各離子間係由引力與斥力相互平衡而存在。故兩個離子不能視為直接接觸。如欲決定其間之空隙，則斥力作用與距離間之函數，須先設種種之假定以討論之。由結晶之壓縮率所作之假定而計算，可求得離子之半徑。其值當然比上表中 Goldschmidt 氏所舉者為小。三氏所算出之值對於四價離子概與最大半徑之值相等。一價離子則約為最大半徑之半，下列諸值即三氏所得一價離子之值。半徑之單位用 \AA 。

F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
0.74	0.95	1.02	1.12
Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
0.52	0.79	0.91	1.06

討論離子相互作用之際，一離子內之電子，受他離子接近之影響，必能起若干變位。即其分子極化與分子折射必起若干之變化也。此即電的作用之有效圈之變化，亦即由此作用而判斷之有效容積之變化也。故可稱為離子變形(Deformation)，Fajans 氏⁽¹⁾等之意謂離子之變形可由光波之電場之變位性，即可由分子極化以測定之，其種種研究之結果，雖多為定性的事實，但有興趣者，頗為不少。

若各離子對於電場之變位性一定不變，則所計算之 $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{\delta}$ 即離子折射亦各均為一定不變，與何種分子共存，均無關係。茲以一價鹽

(1) Fajans u. Joos; Z. f. Phys., 23 (1923), 1.

Fajans. Z. Elektrochem., 34 (1928), 502.

爲例，以示其間之實際關係， R_c 爲各物質之結晶態之分子折射， R_i 爲無限稀釋之溶液態之分子折射，此值可由平常液體所得之值計算之。單位爲毫米，光線爲 D 線。

	LiF	LiCl	LiBr	LiI
R_c	2.34	7.59	10.56	15.98
R_i	2.29	8.74	12.34	18.91
$R_c - R_i$	+ .05	-1.15	-1.78	-2.93
	KF	KCl	KBr	KI
R_c	5.16	10.85	13.98	19.76
R_i	4.86	11.31	14.91	21.48
$R_c - R_i$	+ .30	- .46	- .93	-1.73

由此表觀之，知 R_i 係有加成性，Li 與 K 之對應化合物之差均爲 2.57。即在稀薄溶液之中如離子間全無關係，而僅有水之影響，則各離子均有一定之離子折射，固體之間則與此相反。離子間之距離較近，因此能起離子之變形，對於各化合物之值甚小。

$R_c - R_i$ 係表示各離子除去水之影響，加電荷相反之離子之影響之際之變形。同價離子之值，如陰陽兩離子之原子量愈遠，則絕對值愈大。又如陰離子較大則爲負號，較小則變爲正號。

依 Fajans 氏之說謂同價陰離子之變形度，在同族之中，原子量愈大其值亦愈大，又電子圈爲稀氣原子型之離子在同列之中，原子量較大者其變形度亦愈大。離子變形度之最要者爲含有附加電子之陰離子，因

之陽離子之原子價愈增，則影響愈大。在同價陽離子內，其電子圍若非稀氣原子型，例如 Ag^+ , Cd^{++} 等，發生巨大影響。陰離子加入陽電子時，則變形度減少，發生如 $\text{O}^- \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 之關係。

離子之變形度與折射率有關，故與化合物之色亦有關係。波長極短之 X-射線，對於多種物質除有一部分反射與吸收之外，餘均直進而不折射。由此可推知光波愈短，則其折射率愈近於一，但可視線則與此相反。蓋可視線與 X-射線之間有吸收帶故也。故如以可視線比較，則知折射較大之物質與吸收帶愈近。即變形度大則色愈深之謂也。例如 CuI_2 完全為無色，換以變形度較大之陰離子而成 CuCl_2 則為黃褐色，更換成 CuBr_2 則為黑色。又次之 CuI_2 則不能存在。蓋 I^- 極易變形，其電子為 Cu^{++} 所吸收，結果分解而成 CuI 與 I 也。因知水溶液與含有結晶水之第二銅鹽之藍色非 Cu^{++} 之色，實由於與水結合而成之錯化合物之變形而生也。

§ 313. 分子之狀態 分子之平均形狀如為普通所假定之球形，則其性只須由其大小容積論之可也。依凡得瓦耳(Van der Waals)相當狀態說之理論，種種液體之體積在臨界點之下必為分子實在容積之同一倍數，在當換溫度同點之下其體積為臨界體積之同一分數，亦即為實在溫度之同一倍數。又以絕對溫度表示之沸點略為臨界溫度之三分之二，故在此點之分子容(即分子量與密度之比)亦與分子實在容積成比例。

昔時 Kopp 氏 (1855) 測定多數液體在沸點下之分子容已認為有加成性之關係。當時尚無相當狀態之說，氏惟以實驗上之便利選擇此沸

點而偶然與理論相符者也。

氏更知異性體之分子容互為相同，在同族體之中因 CH_2 之差而增減之分子容，亦常相等，此等現象皆表示分子容有加成性之事實也。故分子容可以下列各原子之常數之和表示之。

$$\begin{array}{llll} \text{C} = 11.0 & \text{H} = 5.5 & =\text{O} = 12.2 & -\text{O} = 7.8 \\ =\text{S} = 28.6 & -\text{S} = 22.6 & \text{Cl} = 22.8 & \text{Br} = 27.8 \\ \text{I} = 37.5 & & & \end{array}$$

由上表觀之，知硫與氧係因其結合狀態之不同而異其常數之值。茲舉一計算之例於下：



$$2\text{C} = 22. \quad 4\text{H} = 22. \quad =\text{O} = 12.2. \quad -\text{O} = 7.8$$

計算值之和為 64.0.

實測值則為 63.5—63.8.

此際 CO 基中之氧係雙鍵，OH 基中之氧係單鍵，故可以上方之法計算之，其結果與實測值頗為一致。氧與硫之分子容既因其結合狀態而變，則碳原子之有雙鍵者，必受相當影響，亦可推知。例如丙醇 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) 之分子容為 81.3 丙稀醇 ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHOH}$) 之分子容為 74.1，即有雙鍵者之分子容少去 7.2。此差對於相似之狀態亦不甚一定。故 Kopp 氏之主張亦尚未完善也。

故關於分子容之常數，Kopp 氏所舉亦不能視為定論。如 Le Bas⁽¹⁾

(1) Le Bas: Mol. Vol. of liq. chem. Comp., (1915).

氏則主張 $C=11.88, H=2.97, -O=5.94, =O=8.91$, 與實際上之值頗為一致。

分子折射與分子實在容積亦有密切之關係, Clausius 與 Mosotti 兩氏假定分子為電傳導體之球形, 以最簡單之介質常數之想像而計算, 則在折射率之流動體中所佔實際分子之體積之比例為 $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ 。於此值乘以分子容而得之分子折射既為一定, 則一克分子之實在容積亦必為一定可知。以分子視為球形一事, 對於稀氣原素之原子與複雜分子之平均狀態亦無不可。惟所計算者僅就電的變位而行, 故分子折射為電子之變位之大小, 視為分子電的容積可也。又將 Kopp 氏之分子容之原子常數與 § 311 所舉之原子折射相比較亦可知有比例之關係。

分子之容積亦可以 1 除凡得瓦爾狀態式中之容積補正 b 而得之, 惟可由此 b 之計算而得之值為數甚少。多數之 b 概由臨界溫度與臨界壓力而求之。又分子直徑亦可以分子之衝突, 如內部摩擦等為基礎而算出之, 且較為合理。

茲將上述諸法所得之結果, 合作分子之半徑列舉於下, 單位為 10^{-8} 厘米, 即 \AA 。

	分子折射	內部摩擦	V. d. Waals
He	0.60	0.94	1.36
Ar	1.19	1.49	1.50
H ₂	0.92	1.20	1.41
O ₂	1.18	1.48	1.50
CO ₂	1.41	1.70	1.65

上表各項之值頗爲一致，由分子折射所得之值常爲最小之值。此乃電變位之半徑，較衝突半徑爲小之意也。

以分子薄膜之實驗而推知分子之形狀者，有 Langmuir⁽¹⁾與 Harkins⁽²⁾ 諸氏以一定量之油脂溶於揮發性之溶媒加於極清潔之水面，測定其擴張之際之極限面積，即可計算各分子所佔之面積。例如硬脂酸 $C_{18}H_{36}O_2$ 一個分子之面積爲 22×10^{-16} 平方厘米，即直徑爲 4.7×10^{-8} 厘米也。其同族體之值亦與此相似，若由試驗物質之密度與分子之面積而計算分子之高度，在硬脂酸之際，爲 25×10^{-8} 厘米，蓋分子係成細長之形而直立於水面也。

分子之形狀亦可由 X-射線之方法以窺之。此際可將脂肪酸等溶解或溶融而塗於平板之上，使成薄膜以作試料，一方使之迴轉，他方同時與以一定波長之 X-射線而照相，則可發現與 X-射線元進路成對稱位置之種種線。此際在反射角 θ ，反射間隔 d ，X-射線波長 λ 之間必有下列之關係。

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad n=1, 2, 3, \dots$$

與元進路相近而極明瞭之數點，係 θ 較小，而 d 較大者也。屬於散漫線之面間隔約爲 4 \AA ，對種種之脂肪族之值幾爲一定，此值可認爲分子之斷面之直徑，與 Langmuir 氏之結果，亦約略相似。

(1) J. Amer. Chem. Soc., 39 (1917), 1848

(2) J. Amer. Chem. Soc., 39 (1917), 541; 41 (1919), 970, 42 (1920), 700; 43 (1921), 35, 44 (1922), 653.

細銳之線共有數條，惟均可變更上式中之 n 計算而得，並均可歸於同一間隔。其值因物質而變，且碳之連鏈愈長則其值亦愈大，即可視為與分子之長成比例。由金剛石結晶研究之結果，知碳原子間最近之距離為 1.54 \AA ，故在脂肪酸反射面之間，介有二個分子可由此推知。且可認知此二分子均與 COOH 基相結合，並以烷基為界面。兩分子相連之長鏈，是否直立尙屬疑問，雖可以成傾斜之角度想像之，其角度之大小，尙無從確定。Trillat氏(1)製成種種脂肪酸之鉛鹽，由其酒精溶液結晶而得者為試料，則可得下表所舉之實驗值。下列所示皆以二分子酸，即一分子之鉛鹽之分子層之厚而以 Au 為單位之值也。

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$	醋酸鉛	12.6			
			1.7		5.1
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pb}$	酪酸鉛	14.3	$\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{Pb}$	軟脂酸鉛	46.3
			5.7		5.0
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Pb}$	己酸鉛	20.0	$\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Pb}$	硬脂酸鉛	51.3
					$\frac{1}{2} \times 5.4$
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Pb}$	辛酸鉛	25.4	$\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{Pb}$	廿三酸鉛	65.0
					6.6
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Pb}$	癸酸鉛	30.6	$\text{C}_{50}\text{H}_{98}\text{O}_4\text{Pb}$	廿五酸鉛	71.6
					4.9
$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Pb}$	十二酸鉛	35.8	$\text{C}_{54}\text{H}_{106}\text{O}_4\text{Pb}$	廿七酸鉛	76.5
					2×4.8
$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{Pb}$	十四酸鉛	41.2	$\text{C}_{62}\text{H}_{122}\text{O}_4\text{Pb}$	卅一酸鉛	86.0

(1) Ann. de phys., 6 (1926), 5.

由此觀之，可知層之厚薄，均可由加成的計算而得。每加一碳，則鏈長平均可增加 1.3 \AA 。次就脂肪酸之中舉數例於下。卽酸二分子之層之厚也。

CH_2O_2	蟻酸	5.19	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	醋酸	6.66
		1.6			3.0
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	丙酸	6.75	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	酪酸	9.65
		3.3			5.0
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	戊酸	10.1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	己酸	14.6
		5.3			4.4
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	庚酸	16.4	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	辛酸	19.0
		6.5			4.3
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	壬酸	22.9	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	癸酸	23.3
		3.6			4.1
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	十一酸	25.8	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	十二酸	27.4
		6.5			4.8
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	十三酸	32.3	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	十四酸	32.2
		3.9			3.4
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	十五酸	36.2	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	十六酸	35.6
		3.0			4.2
$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	十七酸	39.2	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	十八酸	39.8

上表係集合種種測定者之值而成，當不甚精確，其最著事實爲奇數碳原子之酸與偶數碳原子之酸各自分成兩列，分子式中之碳原子每增一個，奇列所增加之平均值爲 2.44 \AA ，偶列爲 2.14 \AA 。此際之層係二分子層。故實際層中碳原子增加一個各列所增加之值爲 1.22 \AA 與 1.07 \AA 也。由此關係而進，在高級脂肪酸之中 C_{17} 與 C_{18} 兩酸之

厚幾爲相同， C_{23} 之酸之厚爲 55.0，而 C_{24} 之酸之厚爲 52.8，反比前者爲短，此奇偶之關係以後在熔點之際亦可見及。

由上述之結果，總而觀之，則分子之形狀可視爲球形之處固屬不少。惟實際上化學構造式成細長形者，其實形亦細長，亦已成爲明瞭之事實。

§ 314. 沸點與熔點 有機化合物同族體之沸點，概因碳原子數之加大而增高。惟以 CH_3 取代氫原子所生沸點之差 Δ ，並非一定，至高級化合物，則 Δ 之值亦漸減。故 Young 氏用下式表示 Δ 之值：

$$\Delta = \frac{144.86}{T \cdot 0.0148 \sqrt{T}}$$

其 T 爲絕對溫度。茲以 C_6H_{14} 爲標準；就各種飽和碳化氫之實測值與計算值列表比較於下：

化合物	T 實測	T 計算	$T^2 \times 10^{-9}$
CH_4 甲烷	108.3	106.75	11.7
C_2H_6 乙烷	180.0	177.7	32.4
C_3H_8 丙烷	228.0	229.85	52.0
C_4H_{10} 丁烷	274.0	272.6	74.1
C_5H_{12} 戊烷	309.3	309.4	95.7
C_6H_{14} 己烷	341.95	341.95	117.0
C_7H_{16} 庚烷	371.4	371.3	137.9
C_8H_{18} 辛烷	398.6	398.1	158.8
C_9H_{20} 壬烷	422.5	422.55	178.5

$C_{10}H_{22}$ 癸烷	446.0	445.85	198.9	
$C_{11}H_{24}$ 十一烷	467.0	467.35	218.6	19.7
$C_{12}H_{26}$ 十二烷	487.5	487.65	237.7	19.1
$C_{13}H_{28}$ 十三烷	507.0	506.8	257.0	19.3
$C_{14}H_{30}$ 十四烷	525.5	525.0	276.0	19.2
$C_{15}H_{32}$ 十五烷	543.5	542.3	295.4	19.2
$C_{16}H_{34}$ 十六烷	560.5	558.85	314.4	18.8

此外又有種種飽和化合物與不飽和化合物，亦可適用前式。脂肪酸與醇類之化合物，亦可適用前式，惟計算值與實測之差，有大至數度以上者。

如將同族體之沸點以二乘之，則成上表第四行所示之值，對於 CH_2 之差幾為一定。池田與龜高兩氏⁽¹⁾謂絕對沸點之 2.2 乘方，通可表示有加成性之關係。

凡液體化合物之沸點，均可測定，故為化學上極要之事，惟沸點為蒸氣壓達到一氣壓之際之溫度，一氣壓為地球上偶然之條件，與物體之本質完全無關。故討論物質之本質之際，須求蒸氣壓與溫度之關係而比較其函數中所含之常數方為合理。

異性體之沸點概為相似，然亦有相差甚遠者。茲舉其例於下。所示之溫度係為攝氏。

(1) 東京化學會誌 20 (1899), 5.

C_2H_5OH	CH_3OCH_3	C_2H_5SH	CH_3SCH_3
乙醇	甲醚	乙硫醇	二甲硫醇
78°5	-24°.9	34°.7	36°2
C_3H_7OH	$C_2H_5OCH_3$	C_3H_7SH	$C_2H_5SCH_3$
丙醇	甲乙醚	丙硫醇	甲乙硫醇
n. 97°.8	7°.9	n. 68°	66°
iso. 82°.3		iso. 60°	

上列硫之化合物中，丙硫醇與其異性體之硫化物之沸點並無大差，但氧之化合物之中，醇類與其異性體之醚類之沸點相差約在百度左右。普通以一方為醇類之縮合體而說明之。

在異性體之中，如依碳原子之連結狀態而言，則枝鏈愈多沸點亦愈低，上述異性體與原化合物間之差即其例也。茲更舉一例於下：

$CH_3(CH_2)_3CH_3$	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	$(CH_3)_4C$
戊烷	異戊烷	第三戊烷
沸點 38°	30°	9.0°

用氯以取代氫原子之際，沸點約升高60°。更以氯取代之，沸點更可上昇，惟其差漸減，以溴取代氯約升高 24°，以碘取代之約可升高 50°。

熔點在有機化合物之同族體間所現之關係，約有兩種：醇類與酮類之熔點，概因碳之增加而升高。然在脂酸二鹽基酸，飽和碳化氫之中，則奇數碳原子化合物與偶數碳原子化合物之間之關係完全不同，茲以一價正脂酸為例列舉於次：

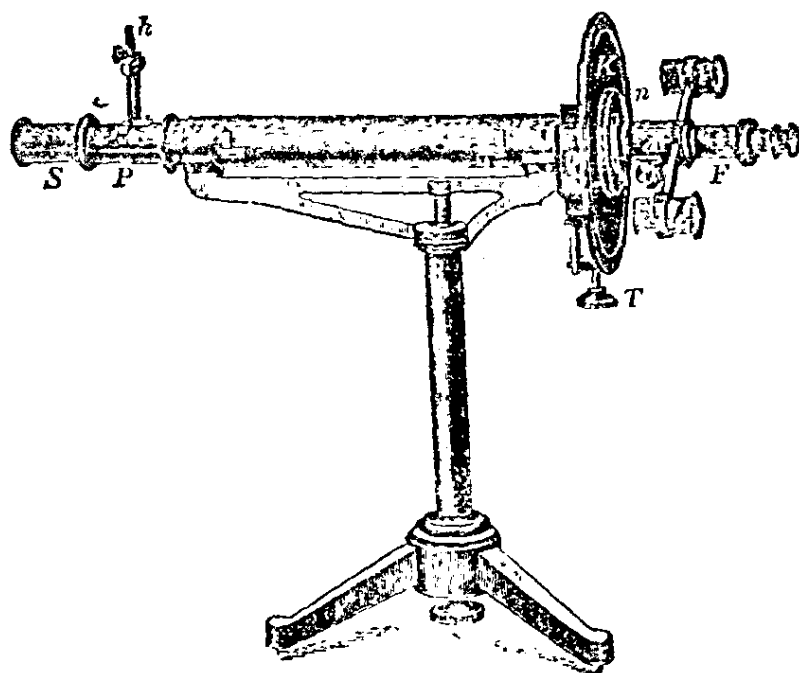
酸		熔點	奇數間之差	偶數間之差
HCOOH	甲酸	+ 8.6		
CH ₃ COOH	乙酸	+16.7	-30.6	
C ₂ H ₅ COOH	丙酸	-22.		-24.5
C ₃ H ₇ COOH	丁酸	- 7.9	-36.5	
C ₄ H ₉ COOH	戊酸	-58.5		+16.
C ₅ H ₁₁ COOH	己酸	+ 8.	+48.	
C ₆ H ₁₃ COOH	庚酸	-10.5		+ 8.5
C ₇ H ₁₅ COOH	辛酸	+16.5	+23.	
C ₈ H ₁₇ COOH	壬酸	12.5		+15.
C ₉ H ₁₉ COOH	癸酸	31.4	+16.	
C ₁₀ H ₂₁ COOH	十一酸	28.5		+12.
C ₁₁ H ₂₃ COOH	十二酸	43.5	+12.	
C ₁₂ H ₂₅ COOH	十三酸	40.5		+10.3
C ₁₃ H ₂₇ COOH	十四酸	53.8	+10.5	
C ₁₄ H ₂₉ COOH	十五酸	51.		+ 8.8
C ₁₅ H ₃₁ COOH	十六酸	62.6	+ 9.	
C ₁₆ H ₃₃ COOH	十七酸	60.		+ 6.7
C ₁₇ H ₃₅ COOH	十八酸	69.3	+ 6.5	
C ₁₈ H ₃₇ COOH	十九酸	66.5		

由上表而觀，奇數碳原子之正脂酸之熔點均較其少一個 CH₂ 之

酸爲低。一價與二價之脂肪酸之中，以含五碳原子之化合物之熔點爲最低。如比較奇數化合物與偶數化合物之際，低級化合物之關係頗爲不規則。至高級化合物之間，則其差漸減終至無甚大異而止。脂肪酸分子在結晶中之長度之有效值，奇偶之關係各異之事實，已在 § 313 中述及。即因一個碳原子所增之長度以奇數化合物爲較大也。熔解係由結晶分子振動之增加終至互相衝突而起之現象，故分子之長度對於振幅之影響，如能明瞭，即可下以解說。此外以他基取代氫原子之際，與對於異性體之種種關係，已知者尚多。總之熔點之性質與構造有密切之關係，但非爲簡單之加成性也。

§ 315. 自然旋光與磁旋光 一種光線通過偏光稜鏡之後，則其振動之方向完全在一平面之內矣，此種光線種爲偏極光。於光之進路，放以內面暗黑之圓筒，以第一偏光稜鏡置於筒前，第二偏光稜鏡置於筒後，如兩者之位置相互並行則光線可以通過，然若將第二偏光稜鏡以光之進路爲軸而旋轉一直角，則光線完全不能通過，如此所配置之第一偏光稜鏡稱爲起偏極鏡 (Polariser)，第二偏光稜鏡稱爲檢偏極鏡 (Analyser)。起偏極鏡與檢偏極鏡在互成直角之位置，如置入相當之物質，則有時或可使一部分光線能通過。凡如此之物質之性質，即能使偏光面變更者，均稱爲自然旋光性，此際由檢偏極鏡而言，如依時鐘之針之方向旋轉少許，能使再成黑暗，則其間所放之物質，稱爲有右旋光性 (Dextro-rotatory)，與此反對之際則稱爲有左旋光性 (Laevo-rotatory)，此時以使光線復成黑暗之故，檢偏極鏡向右或向左旋轉之角度，稱爲旋

光角。欲精測旋光角之際，須使吾人之目對於光之明暗能銳敏感知方可。普通以一適當之石英板或小偏極稜鏡蔽去視野之一部，如是則只須取各部明暗完全相同之點已足。第二百零一圖即最簡單之旋光計也。以



第 二 百 零 一 圖

鈉焰爲光源，由光源而來之光，先由 S 孔而入。起偏極鏡與小偏極稜鏡均在 P 部，檢偏極鏡則在 A 部。旋轉之角度則可在圓板 K 上讀之。PA 之間爲一有蓋之圓筒，擬測定之溶液可盛於兩端均爲平面之玻璃筒放入此有蓋圓筒之內而測定之。對於旋光相同之物質，如所用光線之波長，液體層之厚薄，溫度之高低不同，則旋光角亦必因之而異。平常以千分之一升之中含重一克之物質，而層厚爲一分米之液體爲標準，通過此標準溶液所起之旋光角，稱爲比旋光 (Specific Rotation)。普

通以 $[\alpha]$ 表之。如實測之旋光角爲 α ，層厚爲 l ，密度爲 D ，則可以下式表之。

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

此時之溫度爲 20° 而光源爲 D 線，則可以 $[\alpha]_D^{20}$ 表其比旋光。以分子量乘此比旋光所得之值，稱爲該物質之分子旋光 (Molecular Rotation)。

旋光性爲最著之構造性。凡有旋光性之液體與蒸氣，均爲含不稱碳原子，或其他不稱原子。但雖有不稱原子而無旋光性者亦有之。亦有因旋光性太小不能測定者，有右旋光性與左旋光性混合而成消旋光化合物者，亦有因分子內不稱原子之結合而互相打消者。旋光性與不稱碳原子之關係，對於研究複雜有機化合物之異性體之際，其効力頗大。然比旋光與分子旋光對於各基之構造，有何種關係，則尙未明瞭。雖有提出數式以表示分子旋光與連結於碳原子之四基之質量間之關係者，但與事實尙未一致。所已知者，惟數種特性構造之影響而已。例如苯基與碳原子間之距離愈近，則分子旋光亦增，又雙鍵亦極能使分子旋光增加。

置物質於強磁場之下，如能使沿磁場之方向而通過之光線之偏光面旋轉者，稱爲有磁旋光 (Magnetic Rotation) 之現象。此事實係法刺第氏 (Faraday) 在 1846 年所發見。研究此性質與物質構造之關係者，爲伯琴 (W. H. Perkin) 氏。磁旋光之角度，與所檢物質之層之長成正比。與溫度亦略有關係，普通溫度上昇則旋光性減低。設就兩物質所

測定之旋光度爲 A_0 與 A_1 層之長爲 l_0 與 l_1 , 則同溫度下單位長之旋光之比可以下式之關係表示之:

$$r = \frac{A_1}{l_1} \cdot \frac{l_0}{A_0}$$

如以發生旋光 A_0 之物質爲標準求得與各種物質之比 r , 則稱此 r 爲比磁旋光 (Specific Magnetic Rotation)。普通以水爲標準。又如欲就物質同一克分子之數而比較, 則須就分子量與密度考之, 卽與上述自然旋光相同也。設準標物質之密度與分子量爲 D_0 與 M_0 , 而所檢物質爲 D_1 與 M_1 , 則可得下式之比。

$$n = \frac{A_1}{A_0} \cdot \frac{l_0}{l_1} \cdot \frac{D_0}{D_1} \cdot \frac{M_1}{M_0}$$

此 n 之量, 稱爲磁分子旋光 (Molecular Magnetic Rotation)。磁分子旋光, 概有加成性, 茲舉一同族體之例於下:

物質	n	差	s
CH_3I	9.009		7.986
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	10.075	1.066	8.029
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	11.08	1.005	8.011
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{I}$	16.197	5×1.023	8.013

由上表觀之, 分子量每增一 CH_2 之際, 分子旋光所增加之值幾爲一定, 此差之值, 約爲 1.023。故同族體之分子旋光可用下式以計算之:

$$n = s + m \times 1.023$$

m 係表示其中之 CH_2 之數。 s 爲各族固有之常數。前表末項所舉

者即此值也。碘化物之際， s 之平均值為 8.011。如上例所示簡單者完全為加成性，然在多價元素之際，則須受構造之影響。環類化合物之雙鍵與他種雙鍵不同，其關係與他種物理性質相似。

§ 316. 傳導度與解離常數 Ostwald 與 Bredig 兩氏所測定之有機酸之傳導度頗多。對於有機離子之速度，已得下列所述之一般的關係。如先就異性體離子而言，則其速度極為相同。如：

酪酸根	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}'$	37.6
異酪鹽根	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{CH}-\text{COO}'$	37.8
丙胺基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3$	42.6
異丙胺基	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{CH}_2-\text{NH}_3$	42.6
三甲胺基	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}'$	50.0

雖同為一種異性體，如構造之差過遠，則速度亦有顯著之差異，觀上表之末例，即可知之。又如以陽離子而言，如各基之配列近於對稱，則其速度亦愈大。此關係在沸點之際，亦可認及。

就同族體而言，分子量愈大，則速度愈減，然其差並非一定，因每一個 CH_2 所生之差，分子量愈大，則其差漸小，茲舉一例於下：

HCOO'	甲酸根	59.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3'$	苯胺基	38.2
$\text{CH}_3\text{COO}'$	乙酸根	45.8	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_3'$	苯甲胺基	35.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}'$	丙酸根	41.5	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3'$	苯乙胺基	31.9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}'$	丁酸根	37.7	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NH}_3'$		31.0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}'$	戊酸根	35.6			
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}'$	己酸根	34.1			

上例在芳香族鹽基之際，其高級物雖增 CH_2 之數，速度亦無甚差異。如以其他之氯素基，氫氧基，硝基等取代氫原子之際，有機酸離子之速度概為減小。又在陽離子之中，如以氫氧基，鹵素基取代之際，其速度亦概為減小。

有機酸中已經測定之解離常數頗多，茲將正脂酸之解離常數⁽¹⁾ 略舉數例於下：

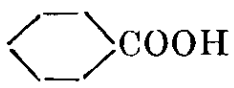
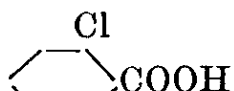
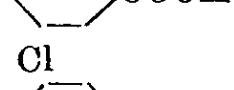
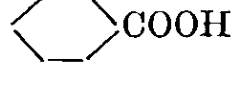
蟻酸	HCOOH	0.000214
醋酸	CH_3COOH	0.0000180
丙酸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0.0000134
酪酸	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0.0000152
戊酸	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0.0000150
己酸	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	0.0000138
庚酸	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	0.0000131

由上表而觀，可知分子量愈大則解離常數因之而減小，惟高級化合物之值，則幾為一定。以鹵素基，氰基，氫氧基，取代其中之氫，則可增其酸之強度。醋酸衍生物之解離常數如下：

CH_3COOH 醋酸	0.000018	BrCH_2COOH 一溴乙酸	0.00138
ClCH_2COOH 一氯乙酸	0.00155	CNCH_2COOH 氰基乙酸	0.00370
Cl_2CHCOOH 二氯乙酸	0.05	HOCH_2COOH 羟基乙酸	0.000152
Cl_3CCOOH 三氯乙酸	0.4		

(1) Franke: Z. phys. Chem., 16 (1895), 477.

取代基之影響與其位置亦有關係。茲以苯甲酸及其三種氯之誘導體為例列舉於下：

苯甲酸		0.000060
鄰-氯苯甲酸		0.00132
間-氯苯甲酸		0.000155
對-氯苯甲酸		0.000093

即氯基使解離常數增大之影響，與 COOH 基之距離愈近而愈大。他基之影響，亦與此相似，以隣位化合物影響為最著也。含二 COOH 基之二鹽基其位置之關係亦頗大。茲舉一簡單之例於下：

順丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{COOH} \end{array}$	0.0117
反丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{COOH} \end{array}$	0.00093

即二基之距離愈近，則解離常數顯然增大。他種化合物之中，順型酸之解離，亦常較反型酸為大。茲以氨之取代體⁽¹⁾為例，列舉如下：

氨	0.000023	二甲胺	0.00074
甲胺	0.00050	三甲胺	0.000074
乙胺	0.00056		
丙胺	0.00047		

(1) Bredig: Z. phys. Chem., 13 (1894), 289.

即一取代體之解離常數無甚大差，而二取代體之解離常數則較一與三兩取代體所有者為大也。

第三十八章 要領

物質之性質，可大別為束一性，加成性與構造性三者。化學量論以加成性為中心而供給決定化學構造之補助的資料。

有機化合物之燃燒熱概為加成性。惟對於雙鍵與三鍵則須有適當之補正。由燃燒熱可求得化合物之生成熱。碳之氯化熱與氫分子之解離熱亦可因之而知，更可進而求得各原子之化合熱。

體液之折射率為極有用之數量，普通可用 Pulfrich 氏之裝置以測定之。至於分子的性質，則以下示 Lorentz-Lorenz 氏之分子折射最為重要。

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D}$$

M 為分子量，D 為密度， n 為折射率。分子折射為 R 係為加成性，可以成分原子之折射之和表示之。R 亦須受構造之影響，決定共軛雙鍵尤為有用。對於光譜之二線之分子折射之差，稱為分子分散，亦係加成性也。

離子之最大半徑，可由結晶格子之面間之距離求之，Goldschmidt 氏所算出之值頗多。離子之半徑，亦有主張由格子中之引力與斥力之想像附以與空隙有關之適宜係數而計算之說，離子能因相互之作用起電子變位而極化。Fajans 氏稱此為離子之變形。變形度可由離子折射以

求之。結晶中與溶液中之離子折射之差異，係由變形而起，離子之色，亦可由此而論之。

如就分子之大小而言，Kopp 氏因檢查沸點下之分子容之結果，而謂為有加成性。分子折射係與分子實在容積成正比例，亦係表示分子之電的容積也。各分子之半徑，以由分子折射所得之值為最小，由氣體狀態式與內部摩擦所得之值，則係表示分子之衝突圈，即較前稍大矣。

複雜有機化合物之分子，通常可認為細長形，如由脂肪類水面上所生之薄膜而推定，則知其長約為其幅之數倍，如用 X-射線檢查則可得更精密之結果，在脂肪酸之中奇數碳原子化合物與偶數碳原子化合物因加一碳所增之長度各不相同，前者為 2.44，後者為 2.14 Åu。

沸點對於同族體之變化，甚有規則，可以 Young 氏之式表之。又將其絕對沸點之二乘視為加成性，亦無大差。在異性體之中，尤以含氫氧基等之化合物之沸點為較高，故普通常視為會合體。又原子之結合愈近密集，則沸點愈低。

熔點之構造的性質頗著。脂肪酸可分奇數化合物與偶數化合物為兩類。與由 X-射線所得之長度係有相對應之關係。

物體以其自然之性質，能使偏光面迴轉者，稱為自然旋光。在攝氏 20° 之下對於 D 線之分子旋光可表之如下。

$$M(\alpha)_D = M \frac{\alpha}{l \cdot D}$$

式中之 M 為分子量， α 為旋光角， l 為層厚，D 為密度。自然旋

光爲構造型最著之性質。惟基之配置與分子旋光之數式的關係則尙未明瞭。

比較各物質在磁場下所現之旋光力係用磁分子旋光。如下述。

$$n = \frac{A_1 l_0 D_0 M_1}{A_0 l_1 D_1 M_0}$$

式中之 A_1, l_1, D_1, M_1 , 爲所檢物質之旋光角, 層厚, 密度, 分子量; A_0, l_0, D_0, M_0 , 爲標準物質之水之各量, 磁分子旋光大體爲加成性。惟略受構造的影響而已。

離子之速度亦與組成及構造有顯著之關係。在同族體之中, 碳原子之數愈增, 則速度愈小。解離常數在低級化合物之際, 碳原子之數愈增, 則值愈減。又由氫取代之基之性質及位置所生之差, 亦頗大。在二鹽基酸之立體異性體之際, 以順型之解離常數爲較大。在氮化合物之中, 則以二取代體之解離常數爲最大。

索 引

A

Abbott, 阿波特	488
Absolute Temperature, 絕對溫度 ..	5
Absorbent, 吸着媒	711
Absorption, 吸着	707
Absorption, 吸收	886
Absorption Coefficient, 吸收率 ..	352
Absorption Coefficient, 吸收係數 ..	887
Absorption Constant, 吸收常數 ..	969
Acceptor, 受體物質	682
Accumulator or Secondary Cell, 蓄電池	877
Actinometer, 露光計	981
Action, 作用	900
Action Quantum, 作用量子	900
Activator, Co-enzyme, 助酵素 ..	785
Active Mass, 活動量	230
Activity Coefficient, 活動係數 ..	414
Actor, 能體物質	682
Additive Property, 加成性	1037
After Effect, 事後效應	994
Allotropic Form, 同素體	14
Amicron, 超微子	735
Amorphous, 無定形	437
Ampere, 安培	6
Amphoteric Electrolyte, 兩性電解質	429
Anisotropic, 各向異性	437
Analyser, 檢偏極鏡	1062
Angular Momentum, 角動量	928
Aniline, 溶解苯胺	709
Anion, 陰離子	364
Anisol, 苯甲醚	990
Aniticathode, 對陰極	942
Anode, 陽極	364
Anthracene, 蔥	990
Arc Spectrum, 弧光譜	917
Arrhenius, 亞棧民亞斯	363
Aston, 阿斯吞	52
Asymmetric Carbon, 不對稱碳原子	1030
Atmosphere, 氣壓	4
Atom, 原子	23
Atomic Dispersion, 原子分散	1048
Atomic Heat, 原子熱	132
Atomic Nucleus, 原子核	97
Atomic Number, 原子序	86
Atomic Volume, 原子容積	81
Atomic Weight, 原子量	29

Atomistics, 唯質說	118
Autocatalytic Action, 自觸作用 ..	623
Autocatalytic Reaction, 自觸反應	677
Auxochrome, 助色團	974
Avogadro, 阿佛加德羅	23
Azo-oxy Anisol, 氧化偶氮苯甲醚 ..	455
Azo-oxy Phenetol, 氧化偶氮苯乙醚	455

B

B. Roozeboom, 羅濟遜	534
Bancroft, 班克洛夫	405
Band, 帶光	975
Band Group, 帶光譜族	977
Band Series, 帶光譜列	977
Band Spectrum, 帶狀光譜	917
Band System, 帶光譜系	976
Bar, 巴	4
Bathochrome, 深色團	975
Beckmann, 柏克曼	123, 347
Benzoic Cholesterol, 苯甲酸膽固醇	455
Benzoquinone, 醌	988
Berkeley, 柏克立	338
Berthelot, 柏德樓	126
Berthollet, 柏托雷	17
Berzelius, 柏裡烏利	1005
Bimant Electro meter, 二分靜電計	56
Biscuit, 瓷坯	780
Bjerrum, 邊刺漢	412
Bodenstein, 波登斯泰因	29
Body, 物體	1
Body Centered Cube, 體心立方形 ..	946
Boiling Point, 沸點	310
Bolometer, 電阻測輻射熱計	980
Boltwood, 波爾特武德	74
Boltzmann, 波爾香曼	118, 182
Bomb Calorimeter, 爆炸卡計	128
Bose, 博斯	455
Bound Energy, 束縛能	152
Bourget, 部耳熱	86
Bremer, 布累麥	538
Bridgman, 布立治曼	449
Bromo ethylene, 溴乙炔	568
Bromo Propylene, 溴丙炔	568
Bronsted, 布棧斯忒	95, 501
Brownian Movement, 布朗氏運動	733

- | | | | |
|---|----------|--|--------|
| Buisson, 布遜 | 86 | Clausius—Clapeyron, 克勞修司·克
拉佩朗 | 304 |
| Bunsen, 本生 | 128 | Colligative Property, 束一性 | 1037 |
| Bury, 柏立 | 102 | Colloid, 膠狀質 | 745 |
| 0 | | | |
| Cailletet, 開勒戎 | 302 | Colloid, 膠狀質 | 729 |
| Cailletet-Mathias, 卡勒·馬泰阿斯 .. | 578 | Colloidal Solution, 膠狀液 | 729 |
| Caloric, 卡 | 5, 249 | Colorimeter, 比色計 | 970 |
| Calorimeter, 卡計 | 126 | Combination, 化合 | 13 |
| Campbell, 坎柏爾 | 72 | Compensation Method, 補償法 | 796 |
| Capacity Factor, 容量因子 | 119 | Complete Equilibrium, 完全平衡 .. | 539 |
| Capillary Analysis, 毛管分析 | 781 | Complex Ion, 錯離子 | 371 |
| Capillary Chemistry, Chemistry of
Boundary Surface, 界面化學 | 691 | Complex Salt, 錯鹽 | 371 |
| Capillary Electrometer, 毛細管靜
電計 | 832 | Component, 成分 | 13 |
| Catalyser, Catalyst, 觸媒 | 620 | Composition, 組成 | 16 |
| Catalytic Action, Catalysis, 觸媒
作用 | 620 | Compound, 化合物 | 13 |
| Cataphoresis, 電泳動 | 754 | Concentration, 濃度 | 220 |
| Cation, 陽離子 | 364 | Concentration Cell, 濃差電池 | 798 |
| Cathode, 陰極 | 364 | Condensation Pump, 水銀凝縮唧筒 | 192 |
| Cathode Glow, 陰極電輝 | 40 | Condensed System, 凝相系 | 497 |
| Cathode Ray, 陰極射線 | 40 | Conductance, 傳導 | 373 |
| Carnallit, 光鹵石 | 589 | Conductivity, 傳導係數 | 373 |
| Carnotite, 鈾 | 74 | Configuration, 立體布局 | 1032 |
| Cell, 電池 | 101 | Congo red, 康果紅 | 765 |
| Celsius Temperature, 攝氏溫度 | 5 | Conjugated Double Bond, 共軛雙鍵 | 1010 |
| Centimeter, 釐米 | 3 | Connecticut Academy, 康梯卡州學
會 | 534 |
| Chadwick, 察德威克 | 96 | Consecutive Reaction, 連續反應 | 669 |
| Characteristic Equation, 特性方程
式 | 10 | Conservation of Energy, 能量不滅 .. | 110 |
| Characteristic Temperature, 特別
溫度 | 911 | Constant, 常數 | 8 |
| Characteristic X-Ray, 特性 X-射
線 | 952 | Constantan, 康銅 | 857 |
| Charge, 灌電 | 877 | Constitutional Formula, 構造式 | 36 |
| Charles, 查理 | 10 | Constitutive Property, 構造型 | 1038 |
| Chemical Affinity, 化合力 | 244 | Continuous Spectrum, 連續光譜 | 917 |
| Chemical Constant, 化學常數 | 502 | Conventional Chemical Constant
暫定化學常數 | 505 |
| Chemical Equilibrium, 化學平衡 | 209 | Cooling Curve, 冷卻線 | 557 |
| Chemical Equivalent, 化學當量 | 35 | Co-ordination Number, 座標數 | 1014 |
| Chemical Potential, 化學勢 | 534 | Coronium, 氬素 | 86 |
| Chemical Reaction, 化學反應 | 37 | Corresponding State, 相當狀態 | 295 |
| Chemical Species, 化學種 | 37 | Coster, 科斯特 | 106 |
| Chemiluminescence, 化學發光 | 964, 996 | Cottrell, 科特勒爾 | 349 |
| Chloroform, 氯仿 | 779 | Coulometer, Voltmeter, 電量計 | 21 |
| Chromogen, 發色體 | 973 | Coulomb, 庫倫 | 6, 640 |
| Chromophore, 發色團 | 973 | Critical Constants, 臨界常數 | 281 |
| Clausius, 克勞修司 | 147 | Critical Point, 臨界點 | 280 |
| | | Critical Potential, 臨界電位 | 900 |
| | | Crookes, 克魯克司 | 62 |
| | | Cryohydrate, 冰晶 | 548 |
| | | Cryohydrate Point, 冰晶點 | 535 |
| | | Crystalline, 結晶質 | 437 |
| | | Crystalline Liquid, 晶液 | 455 |
| | | Crystalloid, 結晶 | 729 |
| | | Crystalloluminescence, 結晶發光 .. | 996 |
| | | Cube, 立方形 | 946 |

Cundall, 坎達爾 354
 Curie, 居禮 58
 Current Density, 電流之密度 .. 373
 Cyclic Process, 循環過程 109
 Cymase, 酒精發酵之酵素 784

D

D. Bernoulli, 柏努利 182
 D. Mendelejeff, 門得雷樂夫 78
 Dalton, 道爾頓 23
 Daniell, 丹森爾 789
 Daniell's cell, 丹森爾電池 152
 De Visser, 得維塞 447
 Debiere, 得比尼 74
 Debye, 得排 134
 Decomposition, 分解 13
 Decomposition Voltage, 電解壓 .. 862
 Deformation, 離子變形 1050
 Degeneration, 失性 912
 Degree of Dispersion, 分散度 730
 Degree of Dissociation, 解離度 243
 Degree of Freedom, 自由度 195, 532
 Democritus, 德謨謨利圖 23
 Dempster, 登普斯忒 55
 Density, 密度 4
 Depolarization, 去極作用 865
 Depolarizer, 去極劑 866
 Depression, 降下 1047
 Developing, 顯象 994
 Dewar, 杜瓦 284
 Dextro-rotatory, 右旋光性 1062
 Dialysis, 滲析 729
 Diastase, 糖化酵素 784
 Dielectric Constant, 介質常數 385
 Diffraction, 繞射 885
 Diffraction Grating, 繞射光柵 885
 Diffuse Double Layer, 散漫二重層 .. 757
 Diffusion, 擴散 189, 638
 Diffusion Coefficient, 擴散常數 638
 Dilatometric method, 膨脹計法 537
 Dilution, 稀釋度 221
 Dilution Law, 稀釋律 395
 Discharge, 放電 877
 Disintegration Theory, 蛻變說 58
 Dispersed System, 分散系 728
 Dispersion Medium, 分散媒 728
 Dispersoid, 分散質 728
 Displacement Electron, 變位電子 .. 1025
 Dissociation, 解離 240
 Dissolve, 溶解 329

Divalent Ternary Electrolyte, 二價三元電解質 364
 Divariant System, 二變系 541
 Döbereiner, 得柏賴涅 78
 Double Salt, 重鹽 371
 Doublet, 雙線 919
 Dropping Electrode, 滴下電極 834
 Dualistic Theory, 兩性說 1005
 Dulong-Petit, 度隆·彼蒂德定律 .. 133
 Dumas, 杜馬 27
 Dyne, 達因 4
 Dystectic Point, 高熔點 564

E

E. Mariotte, 馬略特 9
 Edge, 帶光譜端 979
 Efficiency, 效率 156
 Einstein, 愛因斯坦 134
 Electrical cell, 電池 789
 Electrical Charge, 電量 6
 Electrical current, 電流 6
 Electrical Resistance, 電阻 6
 Electro-analysis, 電分析 876
 Electrochemical Equivalent, 電化學當量 20
 Electroendosmosis, 電滲透 754
 Electrokinetic Potential, 動面電位差 757
 Electrolysis, 電解 363
 Electrolyte, 電解質 363
 Electrolytic Solutional Tension, 電解液 813
 Electro-magnetic Mass, 電磁質 45
 Electromotive Force, 電動勢 6
 Electron Affinity, 電子化合力 1018
 Electron, Corpusele, 電子 23, 45
 Electronegativity, 陰電性 1014
 Electropositivity, 陽電性 1014
 Entropy, 熵 173
 Electrostriction, 電伸縮現象 390
 Elementary Part, 素子部 949
 Emanation, 射氣 58
 Emission, 發射 887
 Empirical Formula, 實驗式 36
 Emissivity, 發射能 887
 Emulsion, 乳濁液 728, 781
 Emulsoid, 乳濁體 764, 781
 Endothermic Change, 吸熱變化 137
 Energetics, 唯能說 118
 Energy, 能 109
 Energy Level, 能之準位 936
 Energy Quantum, 能量子 204, 593

Enhanced Spectrum, 加荷光譜 .. 931
 Entoropy, 熵 121
 Enzyme, 酵素 784
 Equilibrium Constant, 平衡常數 .. 233
 Equipartition of Energy, 能之均分 .. 196
 Equivalent Concentration, 當量濃度 221
 Equivalent Conductivity, 當量傳導係數 378
 Erg, 爾格 4
 Erithrosino, 四碘螢光素鈉 995
 Error, 誤差 6
 Ether, 以太 940
 Etudes de dynamique Chimique, 化學動力學之研究 231
 Eutectic Alloy, 共熔合金 558
 Eutectic Point, 共熔點 558
 Exaltation, 超過 1047
 Exothermic Change, 發熱變化 137
 Explosion Wave, 爆發波 651
 Extinction Coefficient, 消光係數 .. 969

F

Fabry, 法布里 86
 Face Centered Cube, 面心立方形 .. 946
 Fajans, 法揚斯 89
 Falk, 法爾克 408
 Faraday, 法拉第 21, 35, 1064
 Ferrocyanide, 亞鐵氰化學 748
 Filtration, 過濾法 745
 First Law of Thermodynamics, The, 熱力學第一律 112
 First Order, 一次 612
 Fixing, 定著 994
 Flame Spectrum, 焰光譜 917
 Florentium, 釧 88
 Fluidity, 流動性 719
 Fluorescence, 螢光 731, 967, 997
 Fluorescein, 二碘化螢光素 995
 Fluorescein, 螢光素 997
 Fluorogen, 助螢光團 998
 Force, 力 4
 Forerana, 福克藍特 523
 Formaldehyde, 蟻醛 996
 Formalin, 甲醑液 746
 Fractional Crystallization, 分別結晶法 580
 Fractional Distillation, 分餾法 572
 Free Energy at Constant Pressure, 恆壓自由能 154

Free Energy at Constant Volume, 恆容自由能 150
 Freezing Mixture, 寒劑 551
 Freezing Point, 冰點 443
 Frowein, 夫勞因 538
 Fuel Cell, 燃料電池 854
 Fuelgide, 炔基二甲烯丁二酸酐 .. 989
 Fumaric Acid, 反丁烯二酸 990
 Function, 函數 7

G

Gamboge, 藤黃 736, 740
 Gas Constant, 氣體常數 26
 Gas Curve, 氣相線 569
 Gay-Lussac, 給呂薩克 22
 Gay-Lussac Hofmann, 給呂薩克·何夫曼氏之法 27
 Geiger, 蓋革 62
 Gelatine, Gelatin, 動物膠 711, 729, 988, 993
 Gibbs, 季布慈 138
 Gold Number, 金數 775
 Goldstein, 哥德斯泰因 48
 Gradient, 梯度 656, 718, 1027
 Gram, 克 *3
 Gram Atom, 克原子 31
 Gram Equivalent, 克當量 35
 Grammolecule, 克分子 26
 Gravimetric Analysis, 重量分析 19
 Green, 格林 410
 Group, 屬 78
 Guldberg, 谷爾特堡 488

H

H. de Vries, 得·甫里斯 338
 Haber, 哈柏 516
 Half Value Period, 半減期 65
 Hall, 荷爾 93
 Halo, 暎 63
 Hantzsch, 罕赤 431
 Hardened Filterpaper, 硬濾紙 746
 Heat, 熱量 5
 Heat Capacity, 熱容量 130
 Heat Function of Gibbs, 季布慈之熱函數 138

Heat of Transition, 臨界熱	453
Heat Toning, 實熱量	137
Heisenberg, 亥森堡	102
Helm, 赫爾姆	118
Helmholtz, 赫爾姆霍斯	110
Hendrixson, 亨特立遜	478
Henry, 亨利	350
Hess, 赫斯	140
Heterobaric Isotopes, 異量同位元素	91
Heterogeneous, 不均勻	2
Hevcsy, 赫維氏	88
Heydweiller, 亥特外勒	397
Hittort, 喜托夫	365
Honigschmid, 赫尼喜斯密特	92
Honogeneous, 均勻	2
Horstmann, 和斯特曼	474
Huckel, 許克爾	383, 413
Humboldt, 洪·德	22
Hydrolytic Dissociation, 加水解離	422
Hydrosol, 膠水溶膠體	765
Hypothesis, 假設	22
Hypsochrome, 淺色團	975

I

Ideal Gas, 理想氣體	162
Ideal Solution, 理想溶體	226
Ignition Point, 燃點	633
Incomplete Equilibrium, 不完全平衡	541
Independent Component, 獨立成分	530
Indestructibility of Matter, 物質不滅	16
Indicator, 指示劑	430
Induced Radioactivity, 感應放射	68
Induced Reaction, 感應反應	682
Induction Factor, 感應係數	683
Inductor, 誘導物質	682
Inhibitor, 阻化劑	987
Inorganic ferment, 無機酵母	784
Intensity Factor, 強度因子	119
Internal Friction, 內部摩擦	718
Intenal Pressure, 內壓	301
Intramolecular Dissociation, 分子內離解	1008
Inversion, 轉化	618
Io, 銻	74
Iodoform, 三碘甲烷	987
Ion, 離子	24
Ion Atmosphere, 離子氛圍	413
Ionization Potential, 電離電位	900

Iron-Constantan, 鐵-康銅	980
Irreversible, 不可逆的	120
Isobaric Isotopes, 同量同位元素	91
Isodimorphism, 同二形	440
Isohydric Solution, 氫離溶液	418
Isomer, 異性體	37
Isothermal Change, 等溫變化	148
Isotherme, 溫線	8
Isotonic, Isosmotic, 等滲壓	338
Isotopic Elements, Isotopes, 同位元素	91
Isotropic, 各向同性	437

J

J. Dalton, 道爾頓	10
J. J. Thomson, 湯姆孫	23, 41
J. Thomsen, 湯森	126
Jäger, 着格爾	110
Joachimsthal, 約阿喜謨斯塔	73
Johnston, 鐘斯通	410, 468
Jost, 約斯特	516
Joule, 焦耳	4, 110

K

Kaliatrakanit, 四水硫酸鉀鎂	593
Kanffmann, 考窩曼	45
Kekulé, 刻庫勒	1010
Kendall, 聖達爾	408
Kilogram, 仟克	3
Kirchhoff, 克·荷夫	143
Kohlrausch, 科牢茲	374
Kossel, 科塞爾	100
Kundt, 昆特	194
Kuster, 屈斯特	457

L

L. Gay-Lussac, 給呂薩克	10
L. Meyer, 邁爾	78
Lacton, Lactone, 內酯	431, 677
Laevo-rotatory, 左旋光性	1062
Landsberger, 蘭斯柏格爾	348
Langmuir, 耶格穆耳	101
Larson, 拉遜	516
Latent Image, 潛像	994

Lattice Constant, 格子常數	950
Lattice Energy, 格子能	1021
Lavoisier, 拉瓦節	15
Law of Conservation of Mass, The 質量不減定律	15
Law of Constant Proportions, The 定比定律	16
Law of Gas Reaction, The 氣體反 應定律	22
Law of Mass Action, The 質量作用 定律	228
Law of Multiple Proportions, The 倍比定律	17
Law of Reciprocal Proportions, The 互比定律	18
Lo Bel, 勒裴爾	1029
Lo Chatelier, 勒沙特利爾	124, 270
Lohmann, 雷曼	455
Length, 長度	3
Lewis, 留伊斯	101, 412, 520
Light Quantum, 光子	898
Lindemann, 林登曼	134
Line Spectrum, 線狀譜	917
Liquation, 絞吹	561
Liquid Crystal, 液晶	455
Liquid Curve, 液相線	569
Liquid Potential, 液相電位差	806
Litre, 升	4
Long Period, 長週期	80
Longitudinal Effect, 縱效應	936
Lorentz, 羅倫茲	45
Loschmidt, 羅斯密特	46
Luminophore, 螢光團	998
Lyotropic Series, 離液順列	780
Lyophile Colloid, 親水膠體	764
Lyophobic Colloid, 疏水膠體	764
Lysalbumic acid, 水溶性蛋白質酸	765, 769

M

M. H. Becquerel, 柏克勒爾	58
Magnetic Quantum Number, 磁量 子數	938
Magnetic Rotation, 有磁旋光	1064
Main Smith, 莫因斯密	104
Maleic acid, 丁烯二酸	990
Martensite, 洋煉鋼	579
Mass, 質量	3
Mass Spectrum, 質譜	55
Mastic, 乳香	740
Material Wave, 物質波	922

Mathias, 馬泰阿斯	320
Maxwell, 馬克斯維耳	182
Mayer, 邁爾	110
Mean Life, 平均壽命	65
Mean Square Velocity, 自乘平均速 度	184
Measure, 測定	3
Mechanical Equivalent of Heat, 熱之功當量	110
Mechanistics, 唯力說	118
Melting Point Diagram, 熔點圖	560
Meta-neon, 異性氖	52
Metallography, 金屬學	561
Metastable Equilibrium, 介穩定平 衡	273
Meter, 米	3
Meyerhoffer, 邁爾荷斐	595
Mho, 歐姆	373
Micelle, 微胞	766
Microchemistry, 微量化學	691
Micron, 微子	735
Microvolt, 微伏特	856
Miligram Molecule, 毫克分子	26
Milligram, 毫克	3
Millikan, 密力坎	46
Millimeter, 毫米	3
Milner, 米爾納	413
Mitscherlich, 密折力	438
Mixed Crystal 混晶	439, 457
Mixture, 混合物	12
Mol, 摩爾	220
Mol-Litre, 摩爾·升	745
Molecular Compound, 分子化合物	1012
Molecular Conductivity, 分子傳導 度	378
Molecular Depression of Freezing Point, 冰點之分子降下	444
Molecular Depression of Vapour Pressure, 蒸氣壓之分子降下	342
Molecular Dispersion, 分子分散	1047
Molecular Elevation of Boiling Point, 沸點之分子上昇	346
Molecular flow, 分子流	191
Molecular Formula, 分子式	36
Molecular Heat at Constant Pres- sure, 恆壓分子熱	130
Molecular Heat at Constant Volume, 恆容分子熱	129
Molecular Heat of Vaporisation, 分子蒸發熱	303
Molecular Magnetic Rotation, 磁分 子旋光	1065
Molecular Polarisation, 分子極化	1026
Molecular pump, 分子唧筒	192

Molecular Ray, 分子射線 191
 Molecular Refraction, 分子折射 .. 1045
 Molecular Rotation, 分子旋光 .. 1064
 Molecular Surface Energy, 分子界面能 698
 Molecular Volume, 分子容 221
 Molecular Weight, 分子量 24
 Molecule, 分子 23
 Moment of Momentum, 動量矩 .. 928
 Monochromatic Light, 單色光 .. 917
 Monovalent Binary Electrolyte, 一價二元電解質 364
 Monovariant System, 一變系 .. 539
 Moseley, 摩茲力 88
 Most Probable Velocity, The 蓋就速度 201

N

N. Bohr, 波耳 102
 Nebulium, 氫 86
 Negative Catalyser, 負觸媒 .. 620
 Nernst, 涅龍斯特 .. 134, 317, 1038
 Neumann-Kopp, 訥伊曼·哥布定律 133
 Neutralisation, 中和 399
 Nowlands, 牛蘭 78
 Newton, 牛頓 31
 Niton, 氮 68
 Noddak, 諾達克 88
 Nonpolar Compound, 無極性之化合物 1008
 Nonvariant System, 不變系 .. 535
 Normal, 一規定 221
 Normal Calomel Electrode, 規定甘汞電極 791
 Normal Potential, 標準電位差 .. 828
 Noyes, 諾易茲 408, 488
 Nutall, 納塔耳 62

O

Occlusion, 吸藏 711
 Ohm, 歐姆 6, 57, 861
 Optical Isomer, 光學的異性體 .. 1029
 Optically Clear, 光學的清澈 .. 730
 Optimum temperature, 最適溫度 .. 784
 Optimum Value, 最適值 774
 Orthobaric Volume, 規壓容積 .. 320
 Osmotic Pressure, 滲透壓 330
 Ostwald, 阿斯特瓦德 31, 111
 Over Voltage, 過量電壓 866

P

Pa, 鈾 74
 Packing Effect, 緊束效應 99
 Partial Pressure, 分壓 210
 Partition Coefficient, 分配係數 .. 465
 Partition Law, 分配定律 465
 Passive State, 鈍態 869
 Pattinson, 替孫 561
 Péan de St. Gilles, 潘·特·聖季爾 .. 356
 Penath, 皮內司 93
 Pepsin, 胃液素 784
 Peptone, 消化蛋白質 765
 Perfect Gas, 完全氣體 162
 Period, 半期 65
 Periodic System, 週期系 78
 Permanent Dipole, 固定偶極子 .. 1026
 Pfeffer, 普斐 334
 Phase, 相 2
 Phase Rule, 相律 534
 3-Phenylmethane, 三苯甲烷 .. 975
 Phosphorescence, 磷光 999
 Photocell, 光電池 983
 Photochemical Change, 光化學變化 964
 Photochemical Equivalent, 光化學當量 966
 Photochemical Induction, 光化感應 .. 981
 Photochemistry, 光化學 964
 Photoelectric Effect, 光電效應 .. 896
 Photo-electron, 光電子 896
 Photon, 光子 920
 Phototropy, 光化變色 989
 Pier, 皮耳 195
 Planck, 蒲郎克 147
 Plasmolysis, 原形質分離 338
 Plasmolysis, 細胞原形質溶解法 .. 360
 Platinum Black, 鉑黑 653
 Platinum Sponge, 鉑海綿 653
 Po, 鈾 58
 Polar Compound, 極性化合物 .. 1008
 Polarisation, 極化作用 372
 Polariser, 起偏極鏡 1062
 Polarization, 極化 861
 Polarization Voltage, 極化電壓 .. 862
 Polonium, 鈾 91
 Polymer, 聚合體 37
 Polymorphism, 多形 452
 Positive Catalyser, 正觸媒 620
 Positive Ray, 陽射線 48
 Pressure, 壓 4
 Preuner, 普曼涅 474
 Primary cell, 原電池 790

Primary Quantum Number, 主量子數	103
Primary Valence, 本原子價	1012
Principal of Reciprocity, 相互原則	889
Principal Quantum Number, 主量子數	932
Principle Ionization Potential, 主電離電壓	1015
Probability, 或然率	199
Properties, 性質	1
Protalbinic acid, 不溶性蛋白質酸	769
Protecting Colloid, 保護膠體	769
Proton, 陽電子	87
Proust, 普勞斯特	17
Prout, 普勞特	95
Pyridin, 吡啶	569
Pyrometer, 高度計	125
Pyrene, 喹啉	998
Pure Phase, 純相	12

Q

Qualitative, 性的	3
Qualitative Analysis, 定性分析	18
Quantitative, 量的	3
Quantitative Analysis, 定量分析	18
Quantum Mechanics, 量子力學	924
Quantum Yield, 量之收率	966
Quadrant Electrometer, 象限靜電計	56
Quinine, 金雞納鹼	996, 1003
Quinoquinoline, 喹啉	989
Quium, 靛	431

R

R. Boyle, 波義耳	9
Radiation, 輻射	886
Radical, 基	35
Radical Weight, 基量	35
Radioactive Constant, 放射常數	62, 65
Radioactive Equilibrium, 放射平衡	66
Radioactive Recoil, 放射反動	63
Radioactive Substance, 放射性物質	58
Radioactive Transformation, 放射變移	63
Radiometer, 輻射計	980
Radium Emanation, 鐳射氣	68
Radon, 釷	68
Ramsay, 拉默塞	58, 311
Range, 射程	61

Raoult, 刺烏爾特	342
Raout, 刺烏爾特	444
Rayless Transformation, 無放射變移	70
Reaction Isobar, 恆壓平衡式	257
Reaction Isochore, 恆容平衡式	255
Reduced Characteristic Equation, 對比特性方程式	294
Reinitzer, 來尼則	455
Residual Current, 剩餘電流	864
Resistance Capacity, 電阻容量	376
Resistivity, 電阻係數	373
Resonance Potential, 共振電位	900
Reversible, 可逆的	119
Richards, 理查德	19, 92
Robert Brown, 布朗氏	735
Rodolphi, 路德福	404
Röntgen, 倫琴	41
Roozeboom, 羅則達	598
Rotation Spectrum, 旋轉光譜	978
Royds, 羅益斯	96
Rule of Isomorphism, The 同形律	438
Rutherford, 拉德福特	58
Rydberg, 勒德堡	85

S

S. Carnot, 嚙爾諾	147
Salting out, 鹽析作用	779
Saturation Current, 飽和電流	57
Schönit, 韋爾德 (六水硫酸鉀鎂)	592
Schrödinger, 勒丁格爾	102
Scintillation, 閃爍	62
Screen, 障蔽	958
Second Law of Thermodynamics, The 熱力學第二律	147
Second order, 二次	612
Secondary Cell, 副電池	790
Secondary Quantum Number, 副量子數	103, 932
Secondary Valence, 副原子價	1012
Segregation, 分凝	562
Semicoiloid, 半膠狀液	765
Semipermeable Diaphragm, 半透膜	212
Sensitize, 被增感	968
Sensitizer, 增感劑	968
Serial Quantum Number, 列量子數	932
Series, 列	78, 918
Series of Actinium, 錒系	71
Series of Thorium, 釷系	72
Series of Uranium and Radium, 鐳及鐳系	70

U	
Ultrafiltration, 超濾過法	746
Ultramicroscope, 超顯微鏡	731
Ultraviolet Ray, 紫外線	886
Unit, 單位	3
Unitarian Theory, 單位說	1005
Unorganized Ferment, 無生酵母 ..	784
Unstable Equilibrium, 不穩定平衡	274

V	
Valency, 原子價	36
Valson, 發爾遜	388
Van den Brock, 凡·登·布洛克 ..	87
Van der Waals, 凡得瓦耳 ..	285, 1052
Van't Hoff, 凡特霍夫	334, 1029
Vapour Pressure, 蒸氣壓	302
Variable, 變數	8
Velocity Constant, 速度常數 ..	615
Victor Meyer, 微克忒·邁爾氏之法	27
Viscosity, 黏滯性	719
Visible Ray, 可視線	885
Volt, 伏特	6, 640
Volume, 容積	4
Volumetric Analysis, 容積分析 ..	19

W	
W. H. Perkin, 伯琴	1064
Waage, 瓦格	482
Wanner, 汪涅	124
Wartenbery, 窩登堡	513
Washburn, 窩士本	375
Wave Mechanics, 波動力學	922
Werner, 偉爾納	86, 1031
Wien, 維恩	49
Willard Gibbs, 季布茲	532
Wilson, 威爾遜	43, 62
Wollaston, 武拉斯吞	18
Work, 功	4, 109

X	
X Ray Spectrometer, X 射線分光	
計	942
Xylene, 二甲苯	920

Y	
Young, 楊格	311

中華民國二十八年五月初版

中華學藝社自然科學叢書第一種 化學本論 二冊

（52750）

每部實價國幣陸元

外埠酌加運費

原著者 片山正夫

譯述者 張定劍 鄭真 陳之霖

發行人 王雲五

印刷所 商務印書館

發行所 商務印書館

版權所
翻印必究

（本書校對者陳啟衡）

G 七二七上

