

化學計算原理

# 化學計算原理

附

例題

張汝訓編著

正中書局印行

# 萬國原子量表 (1933)

符號	元 素	原子序數	原子量	原子價	符號	元 素	原子序數	原子量	原子價
Al	鋁 Aluminium	13	26.97	3	Mo	鉬 Molybdenum	42	96.0	3,4,6
Sb	銻 Antimony	51	121.76	3,5	Nd	釹 Neodymium	60	144.27	3
A	氬 Argon	18	39.944	0	Ne	氖 Neon	10	20.183	0
As	砷 Arsenic	33	74.93	3,5	Ni	鎳 Nickel	28	58.69	2,3
Ba	鋇 Barium	56	137.36	2	N	氮 Nitrogen	7	14.008	1,2,3,4,5
Be	鈹 Beryllium	4	9.02	2	Os	銻 Osmium	76	190.8	2,3,4,8
Bi	鉍 Bismuth	83	209.00	3,5	O	氧 Oxygen	8	16.000	2
B	硼 Boron	5	10.82	3	Pd	鈷 Palladium	46	106.7	2,4
Br	溴 Bromine	35	79.916	1,3,5	P	磷 Phosphorus	15	31.02	3,5
Cd	鎘 Cadmium	48	112.41	2	Pt	鉑 Platinum	78	195.23	2,4
Cs	銫 Caesium	55	132.81	1	K	鉀 Potassium	19	39.10	1
Ca	鈣 Calcium	20	40.08	2	Pr	鐳 Praseodymium	59	140.92	3
C	碳 Carbon	6	12.00	2,4	Ra	釷 Radium	88	225.97	2
Ce	鈰 Cerium	58	140.13	4,3	Rn	鐳 Radon	86	222.00	0
Cl	氯 Chlorine	17	35.457	1,4,5,7,3	Re	銲 Rhenium	75	183.31	
Cr	鉻 Chromium	24	52.01	2,3,6	Rh	銩 Rhodium	45	102.91	3
Co	鈷 Cobalt	27	58.94	2,3	Rb	銣 Rubidium	37	85.44	1
Ob	鈷 Columbianium	41	93.3	3,5	Ru	銲 Ruthenium	44	101.7	3,4,6,8
Cu	銅 Copper	29	63.57	1,2	Sa	鈷 Samarium	62	150.43	3
Dy	鐳 Dysprosium	66	162.46	3	Sc	釷 Scandium	21	45.10	3
Er	鐳 Erbium	68	167.64	3	Se	硒 Selenium	34	79.2	2,4,6
Eu	鈰 Europium	63	152.0	3	Si	矽 Silicon	14	28.06	4
F	氟 Fluorine	9	19.00	1	Ag	銀 Silver	47	107.880	1
Gd	鐳 Gadolinium	64	157.3	3	Na	鈉 Sodium	11	22.997	1
Ga	鋁 Gallium	31	69.72	3	Sr	銻 Strontium	38	87.63	2
Ge	鏷 Germanium	32	72.60	4	S	硫 Sulfur	16	32.06	2,4,6
Au	金 Gold	79	197.2	1,3	Ta	鉭 Tantalum	73	181.4	5
Hf	鈳 Hafnium	72	178.6		Te	碲 Tellurium	52	127.5	2,4,6
He	氦 Helium	2	4.002	0	Tb	釷 Terbium	65	159.2	3
Ho	釹 Holmium	67	163.5	3	Tl	銻 Thallium	81	204.39	1,3
H	氫 Hydrogen	1	1.0078	1	Th	鈾 Thorium	90	232.12	4
In	銲 Indium	49	114.8	3	Tm	釷 Thulium	69	169.4	3
I	碘 Iodine	53	126.932	1,4,5,7	Sa	錫 Tin	50	118.70	2,4
Ir	銱 Iridium	77	193.1	3,4	Ti	鈦 Titanium	22	47.90	3,4
Fe	鐵 Iron	26	55.84	2,3	W	鎢 Tungsten	74	184.0	6
Kr	氙 Krypton	36	82.9	0	U	鈾 Uranium	92	238.14	4,6
La	鐳 Lanthanum	57	138.90	3	V	鈷 Vanadium	23	50.95	2,5
Pb	鉛 Lead	82	207.22	2,4	Xe	氙 Xenon	54	133.2	0
Li	鋰 Lithium	3	6.940	1	Yb	銲 Ytterbium	70	173.5	3
Lu	鐳 Lutecium	71	175.0	3	Y	釷 Yttrium	39	88.92	3
Mg	鎂 Magnesium	12	24.32	2	Zn	鋅 Zinc	30	66.38	2
Mn	錳 Manganese	25	54.93	2,4,6,7	Zr	鈷 Zirconium	40	91.22	4
Hg	汞 Mercury	80	200.61	1,2					

## 編輯大意

數十年來，理論化學，突飛猛進。化學計算，因之日見重要。吾國此類書籍，尙付缺如，殊爲憾事。編者不敏，拾遺補缺，勉成此書。非敢自賢，所以便一般讀者之進修，奠其基礎於穩固也。

化學爲研究物質及其變化之科學。因之本書編制，先言物質之組成及其表記。卽原子量，分子量，與化學式之事是也。言原子量與分子量之測定時，不得不論及氣體，溶液，與原子價等理論。至於方程式，化學平衡，與游離說，乃化學變化之表記，以及其最重要之理論。本書於後數章中及之。抑物質變化中，能量之變化，亦有不能已於言者。爰以熱化學與電化學爲全書之殿焉。

言計算之書，例題自不可少。本書附例題百數十，習題約倍之。簡易之習題，所在皆是，不以濫入。例題之易解者，初學亦優爲之，何事徒充篇幅？編者於求解例題時，凡初學所感困難，其癥結所在，必一一詳細說明之。西哲彼爾松嘗謂

爲人師者，在能傳授學問之道，而不在鱗爪之知識。信然。（“The true aim of a teacher is to impart an appreciation of method, and not a knowledge of facts.”——K. Pearson）

本書程度，期適合中等學校之用。選擇材料，於深淺詳略之間，極費斟酌。末後數章，程度稍高，似不甚切合。然歐美著作家此種出版物亦然。竊思中學啣接大學程度，與其不及，寧復稍過。且爲中學生初進大學受課時免除困難起見，不得不有相當之準備。茲於後數章較艱深或較次要之節目，特標星點，庶幾一目了然。

編者掌教各公私立中等學校有年，深感學生界修習化學之困難。卽成此編，以期有裨中學生徒。惟自問識見淺陋，誤謬之處，誠恐不免。尙祈海內賢達，不吝指正，實爲厚幸！

民國二十四年六月張汝訓於南通寓次

# 目 次

## 第一章 氣體體積與溫度壓力之換算.....1—31

- 1—1. 氣體之壓力與氣壓計 1—2. 波義耳定律 1—3. 例題 1—4. 查理定律 1—5. 例題 1—6. 簡單氣體方程式 1—7. 例題 1—8. 簡單氣體方程式之推論 1—9. 例題 1—10. 道爾頓分壓定律及其例題 1—11. 氣體壓力之校正 1—12. 例題 習題

## 第二章 氣體動力論與凡得瓦耳方程式..... 32—58

- 2—1. 格累姆擴散定律及其例題 2—2. 給呂薩克之氣體反應體積定律附例題 2—3. 亞佛加德羅假說 2—4. 氣體動力論及其公式\* 2—5. 氣體動力方程式之推論\* 2—6. 例題\* 2—7. 氣體常數與簡單氣體方程式之又—表記法 2—8. 例題 2—9. 氣體於簡單氣體方程式之歧離\* 2—10. 凡得瓦耳方程式\* 習題

## 第三章 分子量與分離度 .....59—93

- 3—1. 原子說與分子說 3—2. 分子量與原子量附例題 3—3. 氣體定律與重量之關係 3—4. 氣體或蒸汽之密度及其分子量 3—5. 例題 3—6. 氣體分子量之測定附例題 3—7. 蒸汽分子量之測定

- 附例題 3—8. 臨界常數法及其例題\* 3—9. 極限密度法及其例題\*  
 3—10. 蒸汽之分離度附例題\* 3—11. 液體分子量之測定附例題\*  
 3—12. 結論 習題

#### 第四章 原子量.....94—129

- 4—1. 自分子量定原子量附例題 4—2. 元素之當量或化合量  
 4—3. 例題 4—4. 自當量定原子量附例題 4—5. 原子量之釐  
 正及其例題 4—6. 由氣體比熱估計原子量附例題 4—7. 由原子  
 熱或分子熱估計原子量附例題 4—8. 比熱與溫度之關係\* 4—9.  
 密特射利赫定律附例題\* 4—10. 根據週期律以及化學性質之相似  
 以估計原子量 習題

#### 第五章 溶液與溶質之分子量.....130—167

- 5—1. 重要名詞之界說 5—2. 濃度之表記法 5—3. 例題 5—4.  
 氣體於液體之溶液附例題 5—5. 液體混合物附例題\* 5—6. 固  
 體於液體之溶液附例題 5—7. 滲透壓與溶質之分子量附例題\* 5—8.  
 氣壓之降低與溶質之分子量附例題\* 5—9. 滲透壓與氣壓降低之關  
 係\* 5—10. 沸點升高與溶質之分子量附例題 5—11. 冰點降低  
 與溶質之分子量附例題 5—12. 結論 習題

#### 第六章 組成化學式與原子價.....168—227

- 6—1. 質量不減律附例題 6—2. 定比定律附例題 6—3. 倍比定

律附例題 6-4. 互比定律 6-5. 化學符號 6-6. 化學式附例題 6-7. 化學式之應用附例題 6-8. 化合物之分類與命名附例題\* 6-9. 原子價之鑒定及其應用 6-10. 原子結構說與電子式\* 6-11. 變原子價與週期律\* 6-12. 弗納氏理論與分子化合物\* 習題

## 第七章 反應式與氧化還原..... 228—290

7-1. 作反應式 7-2. 反應式之等衡 7-3. 反應式之涵義  
7-4. 計算物質之重量附例題 7-5. 涉及溶液體積之計算附例題  
7-6. 涉及氣體體積之計算附例題 7-7. 反應之分類\* 7-8. 氧化還原作用 7-9. 氧化劑與還原劑\* 7-10. 氧化還原作用之特種計算及其例題 習題

## 第八章 化學力學與化學平衡..... 291—345

8-1. 反應之親和力說與分子動力說 8-2. 反應速度及其與濃度之關係 8-3. 速度常數與反應之次數\* 8-4. 例題\* 8-5. 反應速度與溫度, 溶劑以及催化劑之關係附例題 8-6. 可逆反應之平衡狀態與質量作用定律 8-7. 平衡之移動 8-8. 氣體反應之平衡附例題 8-9. 溶質反應與非均一相物質反應之平衡附例題 8-10. 平衡常數與溫度之關係附例題\* 8-11. 可逆反應之速度常數及其他附例題\* 8-12. 相則\* 習題



## 第九章 游離與游子反應之平衡 ..... 346—422

- 9—1. 游離學說 9—2. 游離說之討論及其應用 9—3. 滲透現象之反常與游離度附例題 9—4. 電導與游離度\* 9—5. 例題\* 9—6. 游子之絕對速度附例題\* 9—7. 淡化律與游離度之大小附例題 9—8. 同游子效應與緩衝作用附例題\* 9—9. 氫游子濃度之表記法與指示劑之理論附例題\* 9—10. 可溶性乘積附例題 9—11. 定性分析中金屬硫化物之分批沉澱附例題\* 9—12. 水解與水解度附例題\* 習題

## 第十章 熱化學與電動化學 ..... 423—495

- 10—1. 反應熱與熱化學方程式 10—2. 黑斯定律附例題 10—3. 克希荷夫定律與反應熱之變遷附例題\* 10—4. 燃燒時溫度升高之計算附例題\* 10—5. 燃料之發熱能及食物之燃燒值附例題 10—6. 最大功原理\* 10—7. 法拉第定律附例題 10—8. 電池及其種類 10—9. 電池之電動力附例題 10—10. 電動力之計算附例題\* 10—11. 電動力測定之應用附例題\* 10—12. 化學中之唯能說附例題 習題

## 附 錄

- 萬國原子量表(附載原子價).....封面反面  
凡得瓦耳氏常數.....2—10節,表 1

氣體兩比熱之比值.....	4—6 節,表 2
固體元素之原子熱.....	4—7 節,表 3
分子化合物之名稱.....	6—12 節,表 4,表 5
陽游子之遷移數.....	9—4 節,表 6
游子與溶液之電導.....	9—4 節,表 7,表 8
電解質各濃度時之游離度.....	9—4 節,表 9
游子之絕對速度.....	9—6 節,表 10
指示劑及其指示階段.....	9—9 節,表 11,表 12,表 13
化合物之溶解熱.....	10—1 節,表 14
游子之生成熱.....	10—1 節,表 15
電極之正則極位差.....	10—9 節,表 16
元素之電化次序.....	10—12 節,表 17
單位之換算.....	附錄 I
各溫度時之水汽壓.....	附錄 II
重要化合物之可溶性.....	附錄 III
重要化合物之可溶性乘積.....	附錄 IV,附錄 V
電解質於溫度為 0.1N. 時之游離度.....	附錄 VI
重要化合物之生成熱(附載數種燃料之燃燒熱).....	附錄 VII
對數表與反對數表.....	書末

# 化學計算原理

## Principles of Stoichiometry

### 第一章

#### 氣體體積與溫度壓力之換算

化學實驗中，測定氣體體積之事甚多。即氣體之重量 (Weight)，亦往往以其密度 (Density) 過小，不便直接秤定，而間接從其體積 (Volume) 求算。

$$M (\text{質量, 重量}) = V (\text{體積}) \cdot D (\text{密度})$$

惟是氣體無論何種，既無一定之形狀，并無一定之體積。蓋一定重量之任何氣體，除熱脹冷縮之外，其體積且隨壓力之大小而有減增。故欲言氣體之體積，必先言其時之溫度 (Tem-

perature)與壓力(Pressure)。否則所言之體積,直無意義可言。所幸各種氣體,其體積視溫度壓力之變率(Rate of Change),差尙相齊。於一般計算時,其方法亦尙簡易。非然者,氣體體積之換算(Recalculation),恐將難爲初學言之矣。

### 1—1. 氣體之壓力與氣壓計

物理學中所謂壓力,乃指單位面積上所受之力而言。

$$P(\text{壓力}) = F(\text{力}) / A(\text{面積})$$

第氣體之壓力,初與液體固體不同,並非緣重力(Gravitational Force)所生。其詳容於下章氣體動力論中及之。氣體壓力之測定,恆用壓力計(Manometer)爲之。水銀氣壓計(Mercurial Barometer),尤爲最習用之儀器。大氣壓力(Atmospheric Pressure),卽以其水銀柱之高度  $H$  表記之,故亦稱氣壓計壓力(Barometric Pressure)。例如 76 釐米(Centimeter)或 760 毫米(Millimeter)之類,其意蓋謂大氣壓力,等於如許高度水銀柱之壓力也。從知若干釐米或毫米,不過爲表記壓力之一種簡便方法。其正當表記法,

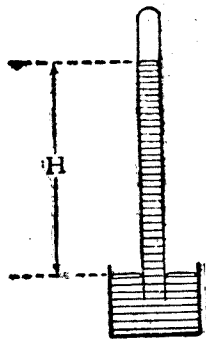


圖 1

當依法計算之如下。

$$P = 76 \text{ 釐米} \times 13.596 \frac{\text{克}}{\text{立方釐米}}^*$$

$$= 1033.296 \text{ 克/平方釐米} = 1033.3 \text{ 克/平方釐米},$$

$$\text{或 } P = 76 \times 13.596 \times 980.66 = 1013312 \text{ 達因/平方釐米}$$

$$= 1.013 \times 10^6 \text{ 達因/平方釐米}.$$

76 釐米, 1033.3 克/平方釐米, 或  $1.013 \times 10^6$  達因/平方釐米之壓力, 謂之標準壓力(Standard Pressure), 或正則壓力(Normal Pressure), 簡書作 S. P. 或 N. P.; 物理學中, 又稱爲一氣壓(One Atmosphere)。化學中言氣體之體積, 而不及其時之壓力時, 其意即指此, 讀者宜切記之。

## 1—2. 波義耳定律

1662 年, 波義耳 (Robert Boyle) 由實驗發見氣體體積與壓力之關係, 謂之波義耳定律。茲先示其表演實驗如次。

此類實驗之結果, 可以公式 (General Formula) 表記之如下\*\*。

\*克即 Gram 之音譯, 達因(Dyne) 爲力之絕對單位。單位用西文簡寫, 往往較中文簡捷易曉, 本書中每沿用之, cc. 之代立方釐米 (Cubic Centimeter), 其例也。

\*\*由實驗所得之數據 (Data), 推求公式, 非易易事, 讀者欲知其詳, 可參考 Goodwins: Precision of Measurements and Graphical Methods 等書,

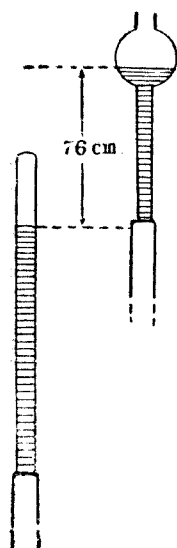


圖 2a

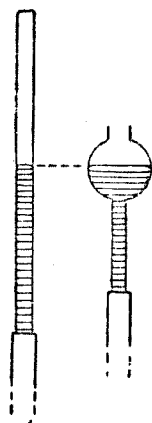


圖 2b

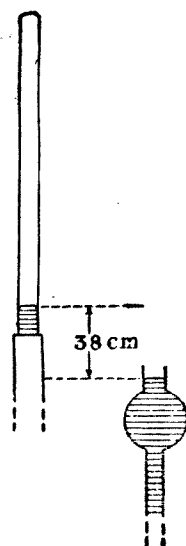


圖 2c

	圖 2a	圖 2b	圖 2c
壓 力	$2P$ (152 cm.)	$P$ (76 cm.)	$P/2$ (38 cm.)
體 積	$V/2$ (50 cc.)	$V$ (100 cc.)	$2V$ (200 cc.)

$$V \propto 1/P \quad \text{[變 式 (Variation)]}$$

$$\text{或} \quad PV = K \text{ (常數)} \quad \text{[等 式 (Equation)]}$$

$$P : P' = V' : V \quad \text{[比例式 (Proportion)]}$$

故波義耳定律曰“溫度不變時，一定量任何氣體之體積，恆與

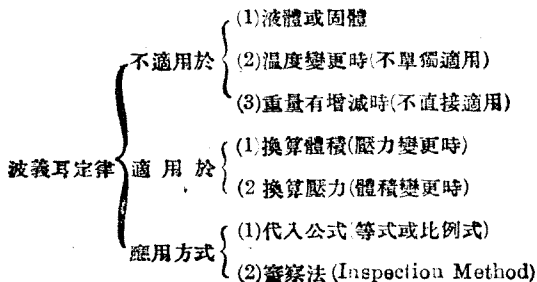
其時之壓力成反比例而增減。”

科學家歸納觀察或實驗之事實，而獲得概論。以文字記載之曰定律 (Law)；以符號表記之曰公式。公式與定律，體異而用同者也。見公式當能說出定律；見定律亦能寫出公式。讀者宜三致意焉。

### 1—3. 例題

初學科學者於計算習題時，往往僅以代公式為能事。公式固非不可代也，代公式而忽視該公式適用之條件，則錯誤百出。長此以往，將不復知科學之真諦為何物。抑實際問題之曲折與複雜也難測，類多不能直接應用公式。必深明公式之真諦者，始能輾轉求算。編者欲力矯斯弊，於計算例題時每置公式而不用。深冀讀者能共體斯旨，幸甚幸甚。

應用上節中之公式，須切記‘溫度不變’與‘氣體之重量一定’二語。波義耳定律及氣體體積與壓力之關係，是其應用，非換算體積，即換算壓力。求解此類問題之方法，除代入公式外，亦可根據定律審察而計算之。茲當計算題示例之始，特將此數端，列表以示其重要。後此讀者當自知注意矣。



[例題 1] 試求一克氧於壓力為 755 毫米時之體積。

[解] (1) 氧 1.429 克於壓力為 760 毫米時之體積為 1 升  
(Litre) 或 1000 cc.

(2) 氧 1 克於壓力為 760 毫米時之體積為  $\frac{1000}{1.429}$  cc.

(3) 氧 1 克於壓力為 755 毫米時之體積為

$$\frac{1000}{1.429} \times \frac{760}{755} = 704.4 \text{ cc.}$$

$$\log 1000 = 3.0000$$

$$\log 1.429 = 0.1551$$

$$\log 760 = 2.8808 (+$$

$$\log 755 = 2.8779 (+$$

$$5.8808$$

$$3.0330$$

$$3.0330 (-$$

$$2.8478$$

$$\text{antilog } 2.8478 = 704.4$$

[例題 2] 一集氣箱，其容量為 10 升，中貯氧氣。初時其壓力每方吋為 160 磅。使用若干時後，其壓力已降至每方吋 17 磅。試求所用去氧氣之重量。

[解] (1) 大氣壓力通常為 15 磅/平方吋 (S. P.)。

(2) 於 S. P. 時，集氣箱中原有氧氣之體積

$$= 10 \times \frac{160}{15} = \frac{320}{3} \text{ 升。}$$

(3) 於 S. P. 時，集氣箱中剩餘氧氣

$$= 10 \times \frac{17}{15} = \frac{34}{3} \text{ 升。}$$



(4) 於 S. P. 時, 所用去氧氣之體積

$$= \frac{320 - 34}{3} = \frac{286}{3} \text{ 升。}$$

(5) 於 S. P. 時, 氧氣每升重 1.429 克。

(6) 故所用去氧氣之重量 =  $\frac{286}{3} \times 1.429 = 136.2$  克。

[例題 3] 一集氣玻筒, 倒立水銀槽中, 以捕集氣體。但知筒頂高出槽內水銀面者  $a$  毫米, 而筒內外兩水銀面間之距離為  $b$  毫米。若將筒頂壓下  $c$  毫米, 則筒內外兩水銀面即相齊。試求其時之大氣壓力。

[解] (1) 筒內水銀面, 其初必係高

出筒外。何故?

(2)  $c > b$ , 否則兩水銀面不能相齊。何故?

(3) 設所求之大氣壓力為  $P$  毫米(水銀柱高); 而筒之截面積為  $A$  單位。……………

(4) 則  $(a - c) \cdot A \cdot P = (a - b) \cdot A \cdot (P - b)$ ,

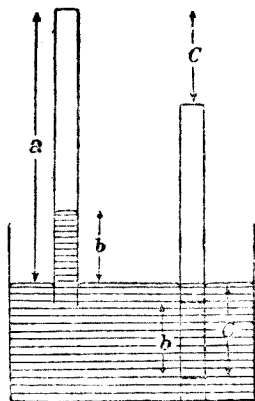


圖 3

$$P = \frac{b \cdot (a - b)}{(c - b)} \text{ 毫米}$$

科學中計算題之解答, 數值因須準確, 單位亦不可遺忘。解答之方式, 雖兼

定制，要以詳明醒目為貴。上列諸題，可資參考。若運立算式，則最後答案，決不可少。數值單位與答案三者，同一重要，缺一不可。初學往往祇知數值之重要，謬矣。計算數值時，如能應用對數，可免乘除等繁苦操作，且錯誤亦可減少。能用算尺 (Slide Rule) 者則尤佳。

#### 1—4. 查理定律

1787年，查理氏 (Charles) 發見氣體體積與溫度之關係，今稱查理定律。其後十五年，給呂薩克 (Gay Lussac) 更藉實驗證佐，知其無誤，故後人亦有以給氏之名名之者。茲先言其實驗之結果如次。

設  $V$  cc. 為一定量某氣體於  $0^{\circ}\text{C}$ . (攝氏計零度) 時之體積。

則  $(V + \frac{V}{273})$  cc. 為其於  $1^{\circ}\text{C}$ . 時之體積；

而  $V(1 + \frac{t}{273})$  cc. 為其於  $t^{\circ}\text{C}$ . 時之體積。

令  $V' = V(1 + \frac{t}{273})$ ,

則  $\frac{V'}{V} = 1 + \frac{t}{273} = \frac{273+t}{273}$ .

若  $T = 273$ , 而  $T' = 273 + t$ ,

則  $\frac{V'}{V} = \frac{T'}{T}$  (比例式)

由此可見吾人若改稱  $0^{\circ}\text{C}$  為 273 度，改稱  $t^{\circ}\text{C}$  為  $(273+t)$  度時，則氣體於此二種溫度時之體積，與此二種溫度之度數，其

數學的關係，至為簡單。除上式之外，亦可用下列二數學式表記之。

$$V \propto T \quad (\text{變式})$$

或 
$$V/T = K (\text{常數}) \quad (\text{等式})$$

稱  $0^{\circ}\text{C}$  為 273 度，或稱  $t^{\circ}\text{C}$  為  $(273+t)$  度，此類度數，科學上謂之絕對溫度 (Absolute Temperature)。絕對溫度制

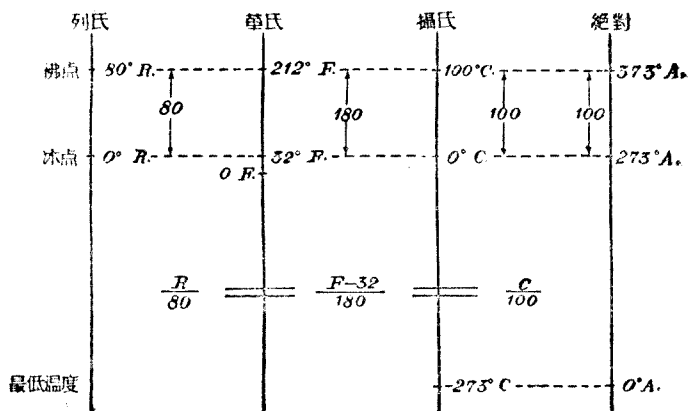


圖 4

(Absolute Scale) 與攝氏制 (Celsius Scale) (或百度制 Centigrade Scale), 刻度之法全同。所不同者，溫度之起點耳。讀者觀察圖 4, 便知其換算之關係矣。

$$T (^{\circ}\text{A.}) = t (^{\circ}\text{C.}) + 273$$

惟是物理學中之絕對溫度制，並非由此產生。讀者如曾習物理，當耳熟能詳。就絕對溫度言，查理定律可述之如次。

“壓力不變時，一定量任何氣體之體積，恆與其時之絕對溫度成正比例而增減。”

體積變更於溫度變更之變率，對於  $0^{\circ}\text{C}$  時原體積之比 (Ratio)，物理學中，謂之體脹係數 (Coefficient of Cubical Expansion)。由上列實驗，可知任何氣體之體脹係數，概為  $\frac{1}{273}$  (約數)。

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0(t - t_0)} = \frac{\Delta V}{V \cdot \Delta t}$$

由此，查理定律之公式，亦甚易導出如下。

$$V = V_0 + V_0\alpha(t - t_0) = V_0(1 + \alpha t - \alpha t_0),$$

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \alpha t, \quad (\text{因 } t_0 = 0^{\circ}\text{C}.)$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{273 + t}{273} = \frac{T}{T_0} \quad (\text{因 } \alpha = \frac{1}{273}).$$

據查理定律，則任何氣體於絕對零度 (Absolute Zero) 時之體積，皆當為零。此事驟視之似頗費解。實則任何氣體，於未達此溫度時，無不久已液化而成液體矣。

計算時，查理定律適用之處，與不適用之處，讀者試查照

1—3 節中關於應用波義耳定律之討論，不難參會。茲不復贅。

### 1—5. 例題

化學中以  $0^{\circ}\text{C}$  或  $273^{\circ}\text{A}$  為標準溫度，或正則溫度。標準溫度，往往不必註明。標準溫度與標準壓力，合稱之曰標準狀況(Standard Conditions)，或正則狀況(Normal Conditions)。簡書作 S. T. P. 或 N. T. P.。言氣體體積而不及其溫度壓力時，其意即指此。

[例題 4] 空氣於何種溫度時，其密度每升適為一克？

[解] (1) 於 S. T. P. 時，空氣每升重 1.293 克。

(2) 於某溫度時，1.293 克之空氣，其體積若為 1.293 升，則其時空氣之密度，即適為 1 克/升。

(3) 故所求之溫度為

$$T = 273 \times \frac{1.293}{1} = 353^{\circ}\text{A}.$$

或  $t = 353 - 273 = 80^{\circ}\text{C}.$

[例題 5] 一玻璃泡，中貯乾燥氫氣。泡之容量於  $0^{\circ}\text{C}$ . 時為 20cc.。其時氫氣之壓力為 76 釐米。今於  $100^{\circ}\text{C}$ . 時久熱玻璃泡，一任氫氣洩出，第使其壓力不變。若氫之體脹係數為  $\frac{1}{273}$ ，而玻璃之體脹係數為  $\frac{1}{40000}$ 。試求所洩出之氫，於 S. T. P 時之

體積。

〔解〕 (1) 於  $100^{\circ}\text{C}$ . 時, 泡之容量爲

$$20 + \frac{20 \times 100}{40000} = \frac{401}{20} = 20.050 \text{ cc.}$$

(2) 於  $100^{\circ}\text{C}$ ., 76 釐米時, 氫之體積爲

$$20 + \frac{20 \times 100}{273} = 27.324 \text{ cc.}$$

(3) 於  $100^{\circ}\text{C}$ ., 76 釐米時, 所洩出氫之體積爲

$$7.274 \text{ cc.}$$

(4) 於 S. T. P. 時, 所洩出氫之體積爲

$$7.274 \times \frac{273}{373} = 5.323 \text{ cc.}$$

〔例題 6〕 一容量爲 100 cc. 之玻璃泡, 下接一玻管。管之直徑爲 3 毫米。泡中貯有氣體。管之下端, 插入水銀槽內。於  $0^{\circ}\text{C}$  時, 水銀上升至管頂接泡處, 其高度爲 30 釐米。於  $100^{\circ}\text{C}$ . 時, 水銀高度降至 14 釐米。試求該氣體之體脹係數, 玻璃之膨脹, 及毛細現象, 均暫置不論。

〔解〕 (1) 於 S. T. P. 時, 泡內氣體之體積爲

$$V_0 = 100 \times \frac{46}{76} = 60.53 \text{ cc.} \quad \text{何故?}$$

(2) 於  $100^{\circ}\text{C}$ ., 76 釐米時, 泡內氣體之體積爲

$$\begin{aligned}
 V &= \left[ 100 + \frac{22}{7} \times \left( \frac{0.3}{2} \right)^2 \times 16 \right] \times \frac{62}{76} \\
 &= 82.49 \text{ cc.}
 \end{aligned}$$

(3) 故該氣體之體脹係數為

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{V - V_0}{V_0(t - t_0)} = \frac{82.49 - 60.53}{60.53 \times 100} \\
 &= 0.003627 / ^\circ\text{C.}
 \end{aligned}$$

## 1—6. 簡單氣體方程式

前述波義耳定律，不適用於溫度變更時；查理定律，不適用於壓力變更時。若溫度與壓力同時變更，則欲求體積之變更，自宜將此二定律並用。為應用便利計，先將此二律之公式合併之如下。由此所得之公式，所以表記氣體體積，視溫度與壓力二者之變更關係。惟此種關係，下章中將申論其更精確之表記法。故茲之所論，謂之簡單氣體方程式 (Simple Gas Equation)。

簡單氣體方程式之演導 (Derivation)，方法甚多。

[第一法]  $V \propto \frac{1}{P}$ ;

$$V \propto T$$

$$\therefore V \propto \frac{T}{P},$$

$$PV/T = K \text{ (常數)}.$$

但

$$P'V'/T' = K,$$

$$\therefore \frac{PV}{P'V'} = \frac{T}{T'}.$$

[第二法]

$$V : V' = \begin{cases} T : T' \\ P' : P, \end{cases}$$

$$\frac{PV}{P'V'} = \frac{T}{T'}.$$

[第三法] 設壓力爲  $P$ , 溫度爲  $T$  時, 體積爲  $V$ ;

壓力爲  $P'$ , 溫度爲  $T'$  時, 體積爲  $v$ ,

則

$$v = \frac{PV}{P'}$$

又設壓力爲  $P'$ , 溫度爲  $T'$  時, 體積爲  $V'$ ,

則

$$v : V' = T : T',$$

$$V' = \frac{T'}{T} v$$

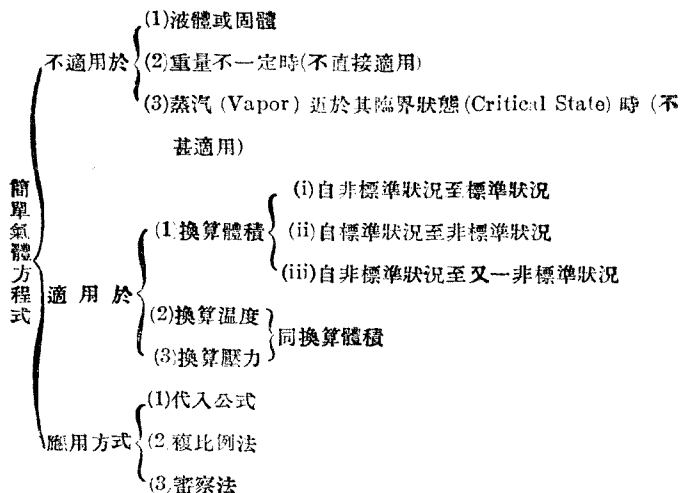
$$= \frac{T'}{T} \cdot \frac{P}{P'} \cdot V,$$

$$\therefore \frac{PV}{P'V'} = \frac{T}{T'}$$



如此所得之公式，讀者能以語言或文字敘述之否？盍試爲之。

上列公式之應用，以及其應用時應行注意之事項，亦作表列舉之如下。



### 1—7. 例題

[例題 7] 某飛船之氣囊，其容積爲 1000 立方米。今欲於 15°C., 75 釐米時，充貯氫氣，問需氫若干仟克？

[解] (1) 每立方米爲 1000 升。每仟克爲 1000 克。氫之密度爲 0.08987 克/升。

(2) 所需之氫，於 S. T. P. 時之體積爲

$$V = 1000 \times 1000 \times \frac{273}{273+15} \times \frac{75}{76} \text{ 升。}$$

(3) 所需之氫，其重量為

$$\begin{aligned} M &= \frac{0.08987}{1000} \times 1000 \times 1000 \times \frac{273}{288} \times \frac{75}{76} \\ &= \frac{89.87 \times 273 \times 75}{288 \times 76} = 84.09 \text{ 仟克。} \end{aligned}$$

氫之密度可先換算為 0.08987 仟克/立方米，或 89.87 仟克/千立方米。

【例題 8】 一定量之空氣，其狀況原為 7°C., 76 釐米。壓縮後，其體積縮小七倍，溫度升高 20 度。試求其時之壓力。

【解】 所求壓力為

$$P = 76 \times \frac{273+27}{273+7} \times \frac{7}{1} = 570 \text{ 釐米。}$$

【例題 9】 一氣囊之容量為一立方米，其本身重量為 250 克。今欲充以熱空氣，使之於 15°C., 740 毫米之空氣中，適能上升。若空氣於 S. T. P. 時之密度為 1.29 克/升，試求囊內空氣之溫度。

【解】 (1) 按阿基米得原理 (Archimedes' Principle), 當氣囊及囊中空氣之重量等於其所排去空氣之重量時，

則該囊適能上升。

(2) 今排去空氣之重量為

$$1.29 \times 1000 \times \frac{740}{760} \times \frac{273}{273+15} = 1191 \text{ 克。}$$

(3) 則囊中空氣之重量必為

$$1191 - 250 = 941 \text{ 克。}$$

(4) 若囊中空氣之溫度為  $T^\circ \text{A}$ ., 而其壓力與囊外相同, 則

$$1.29 \times 1000 \times \frac{740}{760} \times \frac{273}{T} = 941$$

(5) 故所求之溫度為  $T = 364.4^\circ \text{A}$ ,

或 
$$t = 364.4 - 273 = 91.4^\circ \text{C}.$$

### 1—8. 簡單氣體方程式之推論

[一] 溫度與壓力之關係: 氣體之狀況, 為溫度壓力與體積三者。惟溫度與壓力之關係, 輒無人道及者, 何哉? 蓋甚易從氣體方程式推得之耳。其法如下。

$$\frac{P V}{P' V'} = \frac{T}{T'}$$

中, 若  $V = V'$ ,

則  $P/P' = T/T'$

故“體積不變時，一定量任何氣體之壓力，恆與其時之絕對溫度成正比例而增減。”讀者試將此推論，任與波義耳定律或查理定律並用，以演導簡單氣體方程式。

〔二〕以密度易體積：氣體之重量，無論溫度與壓力如何變更，決無絲毫變化。因之一定量之氣體，其體積既隨溫度壓力之變更而變更，其密度亦然。惟是密度視溫度壓力之變更關係，適在在與體積視溫度壓力之變更關係相反。蓋既

$$D = M/V,$$

$$V = M/D,$$

當  $M$  不變時，則  $V \propto 1/D$

也。據此，則波義耳定律，查理定律，及氣體方程式，均可一一以密度易體積，而得三新公式如下。

$$V : V' = P' : P \quad ; \quad D' : D = P' : P.$$

$$V : V' = T : T' \quad ; \quad D : D' = T : T'.$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \quad ; \quad \frac{P}{TD} = \frac{P'}{T'D'}$$

讀者試從二定律之新公式，演出氣體方程式之新公式。并一一以語言或文字敘述之，以資熟練。

〔三〕重量與氣體體積及其溫度壓力之關係：簡單氣體

方程式，不直接適用於重量有增減時，已如前述。按

$$D = M/V,$$

知密度不變時  $M \propto V,$

或  $W_1 : W_2 = V : V'.$

上式中  $V$  與  $V'$  固應為同狀況者。若二者之狀況不同，可依法換算之如下。

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{PV}{T};$$

$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{FV'}{T'}.$$

則  $V : V' = \frac{P_1 V_1}{T_1} : \frac{P_2 V_2}{T_2}$

故  $W_1 : W_2 = \frac{P_1 V_1}{T_1} : \frac{P_2 V_2}{T_2}$

前言盲目使用公式，當懸為習科學者之第一禁例。其理於論及本節時當益顯。科學中之理論，宜融會貫通，而不宜為文字或符號所囿。庶幾應用時，方能觸類旁通，游刃有餘也。

### 1—9. 例題

[例題 10] 一容量一定之氣體溫度計，當  $0^\circ\text{C}.$  時其壓力為 546 毫米； $100^\circ\text{C}.$  時其壓力為 744 毫米。設玻璃之體脹係數為 0.000030，試求該氣體壓力視溫度之變更係數。

[解] (1) 該係數爲  $\frac{P-P_0}{P_0(t-t_0)}$ ，但須於體積不變時。

(2) 設  $V_0$  爲該溫度計於  $0^\circ\text{C}$ . 時之體積，則  $100^\circ\text{C}$ . 時之體積爲

$$V = V_0(1 + 0.0003 \times 100) = 1.003V_0.$$

(3) 而當體積不變時， $100^\circ\text{C}$ . 時之正確壓力爲

$$P = 744 \times \frac{1.003V_0}{V_0} = 746 \text{ 毫米}.$$

(4) 故該係數之數值爲

$$\frac{746 - 744}{744 \times 100} = \frac{2}{744 \times 100} = 0.0002688^\circ\text{C}$$

本題所得之結果，與 1—5. 節中 [例題 6] 所得者相同。何故？末二位數字之差異，當屬實驗錯誤所致，無傷也。

[例題 11] 1—7. 節中 [例題 9]。

[解] (1) 囊及囊內空氣之平均密度，若等於囊外空氣之密度時，則囊適能上升。

(2) 設囊內空氣之溫度爲  $T^\circ\text{A}$ .，則其重量爲

$$1.29 \times 1000 \times \frac{74}{76} \times \frac{373}{T} \text{ 克}.$$

(3) 而囊及其所容空氣之平均密度爲

$$\frac{1.29 \times 1000 \times \frac{74}{76} \times \frac{273}{T} + 250}{1000} \text{ 克/升。}$$

(4) 另知囊外空氣之密度爲

$$1.29 \times \frac{273}{288} \times \frac{74}{76} \text{ 克/升。} \quad \text{何故?}$$

$$(5) \quad \therefore 1.29 \times \frac{273}{288} \times \frac{74}{76} = \frac{1.29 \times 1000 \times \frac{74}{76} \times \frac{273}{T} + 250}{1000},$$

$$T = 364.4^\circ \text{ A.}$$

或

$$t = 91.4^\circ \text{ C.}$$

1—5. 節中[例題 4], 讀者試亦以密度與溫度之關係計算之。

[例題 12]  $17^\circ\text{C}$ ., 75 釐米時, 某集氣筒中貯空氣 10 升。

今欲使筒中空氣之密度, 與 S. T. P. 時無異, 問須納入空氣若干克?

[解] (1) S. T. P. 時, 筒中空氣之重量爲

$$1.293 \times 10 = 12.93 \text{ 克。}$$

(2) 此時筒中空氣之重量爲

$$12.93 : W = \frac{76 \times 10}{273} : \frac{75 \times 10}{290},$$

$$W = \frac{12.93 \times 75 \times 273}{290 \times 76} = 12.01 \text{ 克。}$$

(3) 故須納入空氣  $12.93 - 12.01 = 0.92$  克。

[別解] (1) 筒中空氣，若於 S. T. P. 時，其體積爲

$$10 \times \frac{273}{290} \times \frac{75}{76} \text{ 升。}$$

(2) 故此時筒中空氣之重量爲

$$1.293 \times 10 \times \frac{273}{290} \times \frac{75}{76} = 12.01 \text{ 克。}$$

(3) 欲使筒中空氣之密度與 S. T. P. 時相同，則應

$$\text{添入 } 10 \times 1.293 - 12.01 = 0.92 \text{ 克。}$$

讀者試比較此二種解法，可見密度不變時，應用重量與氣體方程式之關係，以直接計算，較之間接計算，簡便多多也（此公式之應用，於計算分子量時乃益著）。

### 1—10. 道爾頓分壓定律及其例題

1802年，道爾頓 (John Dalton) 由實驗發見氣體混合物之總壓力，與各成分氣體分壓力之關係，謂之分壓定律 (Law of Partial Pressures)。茲更由波義耳定律演導之如下。

$v_1$  = 甲氣體於壓力爲  $P$  時之體積，

$v_2$  = 乙氣體於壓力爲  $P$  時之體積，

$V$  = 甲乙二氣體之混合物，於壓力爲  $P$  時之體積，

則

$$V = v_1 + v_2.$$

$p_1$  = 甲氣體於體積爲  $V$  時之壓力，



$p_2$  = 乙氣體於體積為  $V$  時之壓力，

$$\text{則} \quad P v_1 = p_1 V, \quad v_1 = \frac{p_1}{P} V;$$

$$P v_2 = p_2 V, \quad v_2 = \frac{p_2}{P} V。$$

將  $v_1$  與  $v_2$  之值代入前式，

$$V = \frac{p_1}{P} V + \frac{p_2}{P} V = V \left( \frac{p_1 + p_2}{P} \right),$$

$$\text{故} \quad P = p_1 + p_2$$

$$\text{而} \quad p_1 = \frac{v_1}{V} P \quad ; \quad p_2 = \frac{v_2}{V} P。$$

故道爾頓分壓定律謂：“氣體混合物之總壓力，等於其各成分氣體分壓力之和。分壓力者，假定各成分氣體各占有與混合物同大之體積時，所生之壓力也。”或謂：“氣體混合物中，各成分氣體分壓力之於總壓力，亦猶各分體積(Partial Volume)之於總體積。”讀者一一與上列演導公式參閱之，當可了然。

[例題 13] 今有氫氣 3.2 升，其壓力為 75 釐米。設法使之納入一瓶。瓶內原有空氣 4.8 升，其壓力為 50 釐米。試求氫氣納入後，瓶內氣體之總壓力。若不納入氫氣，而納入氧氣。問需壓力為 52 釐米時之氧氣若干升，方能令瓶中氣體之總壓力適為 76 釐米？

[解] (1) 氫氣納入後，其壓力即改爲

$$75 \times \frac{3.2}{4.8} = 50 \text{ 釐米。}$$

(2) 故氫與空氣之總壓力爲  $50 + 50 = 100$  釐米。

(3) 欲使氧與空氣之總壓力爲 76 釐米，則氧之分壓力當爲

$$76 - 50 = 26 \text{ 釐米。}$$

(4) 故壓力爲 52 釐米時，所需氧之體積爲

$$4.8 \times \frac{26}{52} = 2.4 \text{ 升。}$$

### 1—11. 氣體壓力之校正

[一] 水汽壓之校正：於水面捕集氣體時，所捕集之氣體中，必混有水汽，且必爲飽和者。液體之蒸發，與溫度而俱增。各溫度時，飽和汽 (Saturated Vapor) 之壓力，甚易由實驗測定之 (圖 5)。飽和水汽之壓力謂之水汽壓 (Aqueous Tension)。其各溫度時之數值，書末附表，可資查考。水汽壓之校正，可應用分壓定律爲之。若集氣筒中氣體之總壓力爲  $P_B$  (用氣壓計測定者)，而其時 (讀溫度計) 之水

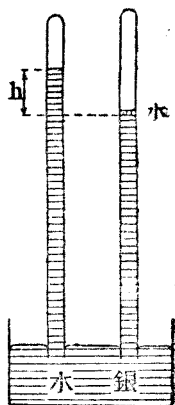


圖 5

汽壓為  $P_w$ ，則所捕集氣體之正確壓力  $P_G$  當為

$$P_G = P_B - P_w$$

同量該氣體，若於水銀面上捕集之，則於壓力亦為  $P_B$  時，其體積當較於水面上捕集時為小。何故？於水面捕集時，氣體之壓力，而加以如是之校正，則應用波義耳定律，不難求得其於水銀面上捕集時之體積。因之於水面捕集之氣體，誠為雜有水汽之混合物。若欲除去水汽，而單獨計算該氣體，則不就體積校正，而校正壓力，其結果實為相同。讀者於此，亦尚有疑竇否？

[二]液面差之校正

正：於任何液體面上捕集氣體時，若集氣筒內外之液面不齊，則氣壓計上讀得之壓力，亦應校正。其理，但觀右圖，便可了然。

設液面之差為  $d$  (與  $P_B$  同單位)，則當液體為水銀時，

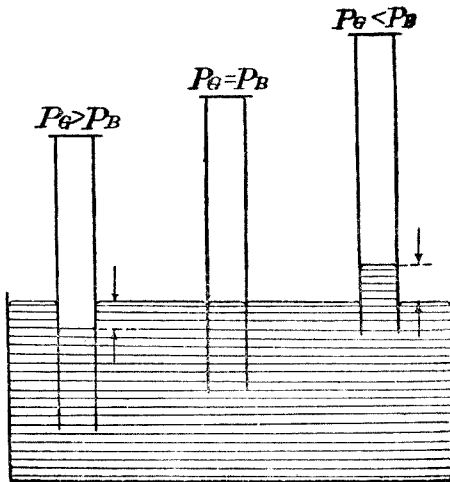


圖 6

$$P_G = P_B \pm d;$$

當液體爲水時，

$$P_G = P_B \pm \frac{d}{13.6}$$

(水銀之比重爲 13.596)。

如屬某液體，其比重爲  $S$ ，則

$$P_G = P_B \pm \frac{dS}{13.6}$$

[三]空氣中溼氣之校正：空氣中恆含溼氣(Moisture)，而又未必飽和。計算乾燥空氣時，溼氣之校正，或由露點(Dew Point)，

$$P_G = P_B - P_W \text{ (露點時);}$$

或由溼度(Humidity or Relative Humidity) (恆以百分法表記之)，

$$P_G = P_B - HP_W \text{ (在溫度計所示溫度時)}$$

其理實與水汽壓之校正同。

捕集氣體時，設不於水面，而於其他液體之面上，若該液體之汽壓 (恆指飽和者)，又未許略去不計，則氣體壓力之校正，可從本節第一款之方法類推，但當時該液體之汽壓須爲可知。又本節第一款或第三款之方法，有時宜與第二款並用，

讀者亦須默會而切記之。總之，書本知識，使其單純，方易領悟。而實際問題，則每不厭其繁瑣。學問之道，無不如是，固不獨科學為然。能舉一而反三者，其庶幾乎？

### 1—12. 例題

[例題 14]  $17^{\circ}\text{C}$ , 755 毫米時, 5 升之空氣中, 含有氮氣若干克? 其時空氣之露點為  $10^{\circ}\text{C}$ , 而氮之重量百分率為 75.5%。

[解] (1)  $10^{\circ}\text{C}$ . 時, 水汽壓力為 9.2 毫米。故正確壓力為  $(755 - 9.2)$  毫米。

(2) 此時 5 升之空氣, 換算至 S. T. P. 時, 其體積為

$$5 \times \frac{273}{290} \times \frac{755 - 9.2}{760} \text{ 升。}$$

(3) S. T. P. 時空氣之密度為 1.293 克/升, 故所求氮之重量為

$$5 \times \frac{273}{290} \times \frac{755 - 9.2}{760} \times 1.293 \times \frac{75.5}{100} = 4.51 \text{ 克。}$$

[例題 15] 一集氣筒於水銀槽中捕集氣體。筒內外水銀面等高時, 其體積為 50 cc. 今先提上集氣筒, 至筒內水銀面高出筒外者 20 釐米。問此時氣體所受之壓力為何? 此時氣體之體積為若干 cc. ? 次又壓下集氣筒, 至筒內水銀面低於筒外者 20 釐米。再求其時氣體之壓力與體積。

[解] (1) 假定大氣壓力為 76 釐米，則第一次氣體所受之壓力為  $76 - 20 = 56$  釐米。

$$(2) \text{ 其時之體積爲 } 50 \times \frac{76}{56} = 67.85 \text{ cc.}$$

(3) 第二次氣體之壓力為  $76 + 20 = 96$  釐米。

$$(4) \text{ 其時之體積爲 } 50 \times \frac{76}{96} = 39.59 \text{ cc.}$$

[例題 16]  $21^{\circ}\text{C}$ ., 740 毫米時，於水面上捕得氫氣 20 cc. 其時筒內水面，高出筒外者 41 毫米。試求其時氫之密度。

[解] (1) 氣體之密度，恆為 S. T. P. 時每升之重量。故體積 20 cc. 與本題無關。

(2)  $21^{\circ}\text{C}$ . 時，水汽壓為 18.5 毫米。故校正壓力為

$$740 - \frac{41}{13.6} - 18.5 = 718.5 \text{ 毫米。}$$

(3) S. T. P. 時，氫之密度為 0.08987 克/升。故此時氫之密度為

$$0.08987 \times \frac{718.5}{760} \times \frac{273}{273 + 21} = 0.07891 \text{ 克/升 何故?}$$

氣體體積之換算，為化學計算中，最簡易但亦最基本之工作。編者之反復申說，而不厭其詳者以此。

## 習 題

1. 某水銀氣壓計，因裝置不慎，漏入空氣少許。因之應為 30 吋時，乃為  $29\frac{1}{2}$  吋；應為 31 吋時，乃為 30 吋。今若該氣壓計水銀柱之高為 29 吋，問其應為若干吋？又問其應為 29 吋時，實際祇高若干吋？ (Aberystwyth 大學)

2. (a) 一粗細均勻之集氣管，於水銀面上捕集空氣。當管內外水銀面相齊時，該管容氣體部分之長度為 50 釐米。今若將此管提上，而使管內水銀面高出管外者 26 釐米。設大氣壓力為 76 釐米，問此時該管容氣體部分之長度為若干釐米？  
(b) 若管內水銀面低於管外者 26 釐米，則如何？ (Capè 大學)

3. (a) 設大氣壓力為 75 釐米時，則上題中二種情形各如何？  
(b) 若上題中所用液體，為  $21^{\circ}\text{C}$ . 時之水，則二種情形又各如何？

4. 壓力為 78 釐米時之氫氣 2.3 升，46 釐米時之氮氣 5.4 升，同時納入一瓶。瓶內原容碳酸氣 3.8 升，其壓力為 27 釐米。試求此氣體混合物之總壓力及其平均密度。

5. 2.5 氣壓時，有氮 4 升；5 氣壓時，有碳酸氣 6 升，其溫度皆為  $20^{\circ}\text{C}$ 。今設法使之混合於容量為 10 升之容器中。若

溫度因此降低  $10^{\circ}\text{C}$ ., 問容器中之總壓力爲若干氣壓?

6. 乾燥空氣之氣體百分組成(Percentage Composition by Volume)如下: 氮 78.03%, 氧 20.9%, 氫等 0.9%, 碳酸氣 0.04%。設某日空氣之溼度爲 65%, 試求 758 毫米,  $21^{\circ}\text{C}$ . 時, 上列各成分之分壓。

7. 某校定性分析班中, 共有學生 275 人。一學期中, 共用去硫化氫氣體 1400 立方呎( $21^{\circ}\text{C}$ ., 758 毫米)。設硫化氫液體每磅化成氣體 4.68 立方呎(S. T. P.), 其值適爲 1 元。試求每人應繳硫化氫消耗費若干元(校中津貼 25%)?

8. 40 克某氣體, 盛於 2 升之鋼筒中(200 氣壓,  $0^{\circ}\text{C}$ .)。試求其於  $70^{\circ}\text{F}$ ., 700 毫米時之密度。

9. S. T. P. 時, 空氣每升重 1.293 克。今若 200 cc. 空氣之重量爲 0.1 克, 則其時溫度爲華氏計若干度?

10. S. T. P. 時, 氫之密度爲 0.1782 克/升。問  $25^{\circ}\text{C}$ ., 740 毫米時, 氫之密度爲每升若干克?

11. 一玻璃瓶能受壓力 2.5 米。今於  $21^{\circ}\text{C}$ ., 758 毫米時盛滿氣體。問該瓶須熱至何種溫度, 始有破裂之虞?

12. 某玻璃筒於 750 毫米時, 能容空氣 2.15 克。問於何種壓力時, 能容空氣 4.1 克?



13. 8 克某氣體忽然膨脹，至其壓力降為原壓力之半。若膨脹後每 100 cc. 重 1.25 克，試求其未膨脹時之密度。

14.  $70^{\circ}\text{F}$ ., 壓力為每方吋 1200 磅時，一鋼筒中盛沼氣 27.5 噸 (Ounce)。試計算  $17^{\circ}\text{C}$ ., 1 氣壓時，該筒中能放出沼氣之體積 (S. T. P. 時 22.4 立方呎之沼氣重 16 噸)。

15. 一玻璃瓶，去塞時從  $21^{\circ}\text{C}$ ., 熱至  $200^{\circ}\text{C}$ ., 乃加塞而冷之至  $28^{\circ}\text{C}$ 。若玻璃之體脹係數為 0.000025，試求此時瓶內之壓力 (大氣壓力為 755 毫米)。

16. 76 釐米， $20^{\circ}\text{C}$ . 時，空氣 13 立方呎重 1 磅。試求  $15^{\circ}\text{C}$ ., 55 釐米時，900 立方呎空氣之重量。

## 第二章

### 氣體動力論與凡得瓦耳方程式

化學計算中，屬於氣體之定律，前章已言其三。茲當續言二定律，并示其應用。

#### 2—1. 格累姆擴散定理及其例題

氣體或蒸汽之擴散 (Diffusion)，乃吾人習知之事實。鮑魚之臭，芝蘭之香，蘭與魚不必接鼻而嗅之也。其氣發散四溢，隨風俱來，而過其肆入其室者聞之矣。今於高玻璃筒中，滴入溴液少許。頃之，凝重棕紅之溴汽，瀰漫全筒而溢出筒外。考溴汽重於空氣者五六倍，其擴散也，直若置地心引力於不顧。氣體之怪異，不止於此，其理容於後節氣體動力論中及之。

格累姆 (Graham) 由實驗求得氣體擴散速率與其密度之

關係，今稱擴散定律。於是前人實驗時所未經解釋之現象，格氏爲——說明之。此種關係，亦可以物理的理論求證之如下。

$d$  = 容器中氣體之密

度，

$p$  = 器內氣體壓力

大於器外者，

$a$  = 容器上小孔之面

積，

$v$  = 氣體自器內由小孔逸出之速率。

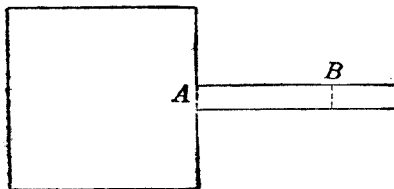


圖 7

則單位時間內，逸出氣體之體積爲  $av$ ，其重量爲  $avd$ ，其動能 (Kinetic Energy) 爲

$$\frac{1}{2} avd \cdot v^2 = \frac{1}{2} adv^3$$

設一假定爲無重量之活塞  $A$ ，障之孔口。又假定其於  $AB$  管內移動時，絕無摩擦。則單位時間內，活塞自  $A$  移至  $B$ ，其所作之功 (Work) 爲

$$ap \cdot v$$

按物理學中功與能之關係，至少可得

$$\frac{1}{2} adv^3 \propto apv,$$

即

$$v \propto \sqrt{\frac{p}{d}}$$

故格累姆之氣體逸散定律 (Law of Effusion of Gases) 曰：“氣體逸散時，其速率與容器內外壓力差之平方根成正比，而與其密度之平方根成反比。”

今若並論二種氣體，則

$$v_1 \propto \sqrt{\frac{p_1}{d_1}} \quad ; \quad v_2 \propto \sqrt{\frac{p_2}{d_2}}$$

設壓力差相等時，即  $p_1 = p_2$ ，則

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

故格氏之擴散定律曰：“氣體於壓力差相等時，其擴散速率，與其密度之平方根成反比例而增減。”等體積之二種氣體，其擴散完畢所需時間之比，與其擴散速率之比適相反。又二氣體密度之比，與其分子量之比相同。因此，擴散定律之公式，每見其以擴散時間或分子量表記之如下。

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

昔時本生 (Bunsen) 曾用此法，以測定氣體或蒸汽之分子量，其例見下章中。

[例題 17] 17.91 cc. 之氯，與一定體積之氧混合，而任其擴散入一氧氣瓶中。45 分時，氧氣瓶中，有氯 4.05 cc. 又

以 22.57 cc. 之二氧化碳作同樣實驗，45 分內，擴散之二氧化碳為 6.67 cc. 試求氯對於二氧化碳之比重。

【解】 (1) 45 分內，氯每 cc. 擴散而入氧瓶者，其體積為

$$\frac{4.05}{17.91} \text{ cc.}$$

(2) 欲使氯每 cc. 擴散而入氧瓶者為  $\frac{6.67}{22.57}$  cc.，則其所需時間  $t$  為

$$\frac{4.05}{17.91} : \frac{6.67}{22.57} = 45 : t,$$

$$t = \frac{45 \times \frac{6.67}{22.57}}{\frac{4.05}{17.91}} \text{ 分.}$$

(3) 今二氧化碳每 cc. 擴散而入氧瓶者，亦為  $\frac{6.67}{22.57}$  cc. 時，其所需時間為 45 分。

(4) 故所求之比重為

$$\begin{aligned} \frac{D_{\text{Cl}_2}}{D_{\text{CO}_2}} &= \left( \frac{45 \times \frac{6.67}{22.57} / \frac{4.05}{17.91}}{45} \right)^2 \\ &= \left( \frac{6.67 \times 17.91}{22.57 \times 4.05} \right)^2 = 1.77 \end{aligned}$$

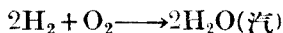
## 2—2. 給呂薩克之氣體反應體積定律 附例題

1808 年，給呂薩克由實驗知“氣體反應時，相與變化或

變化生成諸氣體之體積，恆互為簡單整數之比。”此種概論，今稱為氣體反應體積定律 (Law of Combining Volumes of Gases)。其例證甚多，毋庸列舉。惟此之所言體積，乃指同狀態時實際變化者而言。若原用某氣體過多，反應後尚有殘餘，則所殘餘之體積，須自原體積中減去。又此之所謂簡單整數之比，各反應各不相同。其數值本由實驗測定，然計算時往往逕查照等衡分子反應式 (Balanced Molecular Equation) 中，各氣體分子式 (Molecular Formula) 前之係數即可。蓋其數值相同也。讀者如已習反應式，其理不難了然。至若異狀態時，體積之必先依前章方法換算，固無論矣。

**[例題 18]** 氫與氧之混合物 100 cc. 經電花爆發而化合後，其體積減為 73 cc. 實驗前後之溫度未變，且皆高於  $100^{\circ}\text{C}$ 。若氧有餘，試求原混合物中氫與氧之體積。氫有餘時，則又如何？

**[解]** (1) 先從下列反應式查知反應時氫、氧與水汽之體積比



2 : 1 : 2 (體積比)

(2) 實驗後之氣體當為水汽與氫或氧之混合物。令氫或氧殘餘者之體積為  $V$  cc.，則

$$100 - V : 73 - V = 3 : 2,$$

$$V = 19 \text{ cc.}$$

(3) 氧有餘留時，原混合物中氧之體積為

$$\frac{100 - 19}{3} + 19 = 46 \text{ cc.}$$

而氫之體積為

$$\frac{2}{3} \times (100 - 19) = 54 \text{ cc.}$$

(4) 氫有餘留時，原混合物中氧之體積為

$$\frac{100 - 19}{3} = 27 \text{ cc.}$$

而氫之體積為

$$\frac{2(100 - 19)}{3} + 19 = 73 \text{ cc.}$$

**[例題 19]** 1846 年，本生 (R. Bunsen) 氏以 436.97 cc. 之乾空氣與氫氣混合，而得 672.74 cc. 之混合物。經電花爆發後，通過乾燥管，尚得 403.88 cc. 之氣體。設空氣中之氮，未起任何反應，試求該空氣之體積百分組成 (Percentage Composition by Volume)。并問所用之氫，變化時有餘抑不足？

**[解]** (1) 原用氫之體積為

$$672.74 - 436.97 = 235.77 \text{ cc.}$$

(2) 乾空氣之體積爲 436.97 cc., 可見原用之氫爲有餘而非不足。從知 403.88 cc. 爲氮及所餘氫之體積。

(3) 從上題氫與氧化合時之體積比, 知氧之體積爲

$$\frac{672.74 - 403.88}{3} = 89.62 \text{ cc.}$$

則氮之體積爲

$$436.97 - 89.62 = 347.35 \text{ cc.}$$

(4) 故該乾空氣中, 氮之體積百分率爲

$$\frac{347.35}{436.97} \times 100\% = 79.5\%$$

而氧之百分率爲

$$\frac{89.62}{436.97} \times 100\% = 20.5\%$$

(5) 并知餘留之氫, 其體積爲

$$235.77 - 2 \times 89.62 = 56.53 \text{ cc.}$$

### 2—3. 亞佛加德羅假說

給呂薩克既求得氣體反應體積定律, 其時化學家之耳目, 爲之一新。進而推究其所以然者, 亦隨之興起。柏齊利阿斯 (Berzelius) 氏, 其尤著者也。柏氏之說, 雖與下述亞氏之說相近, 然以未敢自信, 終不能令人折服。迨夫 1811 年, 意人亞佛加



德羅 (Avogadro) 於闡明原子與分子之區別以後，力主“同溫度同壓力時，同體積之各種氣體 (或蒸汽)，恆含同數分子。”據此假說，則氣體反應體積定律，極易用分子學說解釋之。亞佛加德羅假說 (Avogadro's Hypothesis) 用途甚廣。降至今日，益見其顛撲不破。誠化學中一極主要之理論也。

科學家從觀察與實驗，能獲得定律。定律，知其然而不知其所以然者也。推究其所以然之故，則觀察與實驗，即不復可恃。惟科學家之聖哲，乃能創立種種臆說，以求其能解釋一切事實。臆說之真實不移者，固非一蹴可幾也。其確能解釋事實，無往不適者，遂為人所奉持，尊之曰假說或學說。是故假說與定律，用同而體異。定律根據事實，假說全憑理想。科學日新月異，定律隨時修正者有之，棄置不復用者蓋少。假說之價值，在能解釋事實，一旦遇新事實發見，而不能解釋，即須修改。修改之不足，遂遭捐棄，於是新假說代之而興。似此之事，科學史中，蓋數見不鮮也。

歸納事實而得定律，定律以視事實，簡矣。多數定律之理，學說每能一以貫之。學說之用，豈不大哉？老子曰：“為學日益，為道日損”，其斯之謂歟？

#### 2-4 氣體動力論及其公式\*

氣體動力論 (The Kinetic Theory of Gases) 一稱分子動力論 (The Kinetic Molecular Theory), 以其最適用於氣體, 故名。其說始創於柏努利 (Bernoulli)(1738年), 經馬克士威諸氏 (Maxwell, Kroenig, Clausius, Boltzmann 等) 之修正, 乃成爲理論化學中一主要原理。茲先將其主要假說, 列舉如下。

- (1) 氣體質點 (Partical) (分子), 相距甚遠(就分子本身之體積比較言之), 不絕向各方向作直線運動, 速率甚高, 永不停止。
- (2) 氣體分子爲彈性最佳 (Perfectly Elastic) 之質點, 相互衝擊, 或衝擊容器內壁, 遂即彈回, 其動能絕無耗損。容器單位表面上所受衝擊之力, 卽爲氣體之壓力。
- (3) 氣體分子之動能, 隨溫度之高低而有增減。同溫度時, 各種氣體分子之動能皆相等。

氣體動力論之公式, 可自上列諸端演導之如下。

$m$  = 某氣體分子之質量,

$n$  = 一正方體容器中所含分子之數,

$l$  = 正方體之長, 或闊, 或高,

---

\* 本書中於較艱深或較次要之節目, 概加星點, 以便取舍。

$u$  = 分子之平均速度,

$P$  = 該氣體之壓力,

$V$  = 該氣體之體積, 亦即正方體容器之容量。

(1) 設速度於空間三坐標上之分速度(Component Velocities)

為  $x, y$ , 與  $z$ , 則

$$u^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

(2) 先就一方向, 一分子論。衝擊容器內壁一次,

其衝擊前之動量(Momentum)為  $mx$ ,

其衝擊後之動量 為  $-mx$ ,

動量之變更共為  $mx - (-mx) = 2mx$ 。 [ $MLT^{-1}$ ]

(3) 因每單位時間內, 衝擊之次數為  $x/l$ , [ $T^{-1}$ ]

故衝擊力(單位時間內, 動量之變更)為

$$2mx \cdot x/l = 2mx^2/l, \quad [MLT^{-2}]$$

(4) 就各方向論, 一分子於容器內壁之衝擊力為

$$\frac{2mx^2}{l} + \frac{2my^2}{l} + \frac{2mz^2}{l} = \frac{2mu^2}{l}$$

(5) 再就全體分子論, 容器內壁所受之衝擊力共為

$$\frac{2mnu^2}{l}$$

(6) 因容器內壁之全面積共為  $6l^2$ ,

故氣體壓力(容器內壁單位面積上所受之衝擊力)爲

$$P = \frac{1}{6l^2} \cdot \frac{2mnu^2}{l} = \frac{mnu^2}{3l^3} \quad [ML^{-1}T^{-2}]$$

(7) 又因  $V = l^3$

故  $PV = \frac{1}{3}mnu^2 \quad [ML^2T^{-2}]$

上列最後所得之方程式，爲氣體動力論中最基本之公式，謂之氣體動力方程式(The Kinetic Equation of Gases)。抑上列演導中，雖用正方體容器，其結果於任何容器，無不適合。因任何容器，無不可視作由無數極小之正方體所集合而成者也。

### 2—5. 氣體動力方程式之推論\*

多種定律與假說，可自動力方程式中推得。前言定律之理，學說能一以貫之，於此驗矣。爰分述之如下。

[一] 波義耳定律：按氣體動力論，溫度不變時，

$$\frac{1}{2}mu^2 = K \text{ (常數)}$$

故  $PV = K'$

[二] 查理定律及壓力與溫度之關係：按氣體動力論，

$$\frac{1}{2}mu^2 \propto T,$$

則當  $P$  不變時,  $V \propto T$ ;

而當  $V$  不變時,  $P \propto T$

[三] 格累姆定律: 從動力方程式, 知

$$u = \sqrt{\frac{3PV}{mn}}$$

但  $V/mn = 1/d$ , ( $d$  爲密度)

故  $u = \sqrt{\frac{3P}{d}}$

而並論二種氣體之擴散時,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad (P \text{ 相等})$$

[四] 亞佛加德羅假說: 任以二種氣體論,

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} m_1 n_1 u_1^2;$$

$$P_2 V_2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 u_2^2$$

同壓力且等體積時,  $\frac{1}{3} m_1 n_1 u_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 u_2^2$ ,

同溫度時,  $\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$ ,

故  $n_1 = n_2$

2-5. 例題\*

[例題 20] 氫 2.016 克, 於 S. T. P. 時之體積為 22.4 升。試求其時氫分子之運動速率(水銀之比重為 13.59,  $g = 980.6$ )。

[解] (1) 由動力方程式求算速率時, 各種量俱須用絕對單位。

(2) S. T. P. 時之壓力為

$$P = 76 \times 13.59 \times 980.6 \text{ 達因/平方釐米}$$

而  $mn = 2.016$  克,

$$V = 22400 \text{ 立方釐米}$$

(3) 故 S. T. P. 時, 氫分子之運動速率為

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{\frac{3PV}{mn}} \\ &= \sqrt{\frac{3 \times 76 \times 13.59 \times 980.6 \times 22400}{2.016}} \\ &= 183780 \text{ 釐米/秒} \end{aligned}$$

[例題 21] 試計算 S. T. P. 時, 任何氣體一分子之動能(S. T. P. 時, 任何氣體 22.4 升中, 恆含  $6.06 \times 10^{23}$  個分子)。

[解] (1) 從動力方程式, 知

$$\frac{1}{2} mu^2 = \frac{3PV}{2n}$$

(2) 上式中,  $P = 76 \times 13.59 \times 980.6$  達因/平方釐米

$$V = 22400 \text{ 立方釐米}$$

$$n = 6.06 \times 10^{23}$$

(3) 故 S. T. P. 時, 氣體一個分子之動能爲

$$\frac{3 \times 76 \times 13.59 \times 980.6 \times 22400}{2 \times 6.06 \times 10^{23}}$$

$$= 5.614 \times 10^{-14} \text{ 爾格(Erg)}$$

## 物態方程式

氣體須先確定其溫度與壓力, 而後其體積乃得確定。故表記氣體溫度, 壓力與體積關係之方程式, 謂之氣體方程式, 或氣態方程式。前章所言, 乃其最簡單者。氣體體積與溫度壓力之關係, 各種氣體, 頗有出入。茲當續言其較精當者。此種氣體方程式, 科學家甚且以爲亦適用於液體, 故概稱之曰物態方程式 (The Equation of State)。

### 2—7. 氣體常數與簡單氣體方程式之又一表記法

標準狀態時, 溫度與壓力皆爲常數。若氣體之重量亦無增減, 則其時氣體之體積, 亦當有一定之數值。將此溫度壓力與體積之數值, 一一代入前章中之簡單氣體方程式, 則其形式當改變如下。

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = K,$$

$$PV = KT$$

下章中，將言標準狀態時，一克分子 (Mole) 任何氣體之體積，皆為 22.4 升。是之謂克分子體積 (Molar Volume)。因此若氣體之重量悉為一克分子，則上式用之於任何氣體， $K$  之數值，無不相同。此種數值，謂之克分子氣體常數 (Molar Gas Constant)，通常以  $R$  表記之。

$$PV = RT$$

若氣體之重量皆為一克，則因標準狀態時，等重量二種氣體之體積恆不相同(密度不同之故)，故  $K$  之數值亦各異。此種數值，謂之比氣體常數 (Specific Gas Constant)，通常以  $r$  表記之。

$$PV = rT$$

克分子量者，分子量而以克為單位者也。設一氣體之分子量為  $M$ ，則

$$R = Mr$$

抑氣體之重量，固不必為一克或一克分子。 $g$  克時，其溫度壓力與體積之關係如下。

$$PV = grT$$

$n$  克分子時，如下。



$$PV = nRT$$

要之，用  $r$  之方程式，其用途不逮用  $R$  者遠甚。爰進而述  $R$  之數值如次。

讀者試審察  $P$  與  $V$  之因次(Dimension)，當知其積為功。故  $R$  之單位為功單位而除以溫度。功之單位，種類固頗多。 $R$  之單位，常用者亦有下之四種。

(1)  $R$  以克-釐米每度 (Gram-centimeter per Degree)

計之：

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{76 \times 13.59 \times 22400}{273} = 84,760 \text{ g.-cms./deg.}$$

(2)  $R$  以爾格每度計之：

$$R = \frac{76 \times 13.59 \times 980.6 \times 22400}{273} = 83,150,000 \text{ ergs/deg}$$

(3)  $R$  以卡 (Calorie) 每度計之：

$$R = \frac{83150000}{41830000} = 1.99 \doteq 2 \text{ cal./deg.}$$

(4)  $R$  以升-氣壓每度 (Litre-atmosphere per Degree)

計之：

$$R = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.0821 \text{ l.-atm./deg.}$$

計算時， $R$  之單位宜用何種，皆視  $P$  與  $V$  之單位而定。但上

列之第三種，化學計算中，最爲常用。

### 2—8. 例題

[例題 22]\* 2—6. 節中 [例題 21]。

[解] (1) 因  $\frac{1}{3} mnu^2 = PV,$

而  $PV = RT,$

故  $\frac{1}{2} mu^2 = \frac{3RT}{2n}$

(2) 今欲動能之單位爲爾格，則須用

$$R = 8.315 \times 10^7 \text{ 爾格/度。}$$

(3) 故 S. T. P. 時，一個氣體分子之動能爲

$$\frac{3 \times 8.315 \times 10^7 \times 273}{2 \times 6.06 \times 10^{23}} = 5.619 \times 10^{-11} \text{ 爾格。}$$

[例題 23] 氮之密度爲 1.2579 克/升。試求其比氣體常數爲每克每度若干爾格。并求其分子量。

[解] (1) 氮之比體積 (Specific Volume) 爲

$$1000/1.2579 \text{ cc./克。}$$

(2) 故氮之比氣體常數爲

$$\begin{aligned} r &= \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{76 \times 13.59 \times 980.6}{273} \times \frac{1000}{1.2579} \\ &= 2.949 \times 10^6 \text{ 爾格每克每度。} \end{aligned}$$

$$(3) \text{ 而氮之分子量爲 } \frac{8.315 \times 10^7}{2.949 \times 10^6} = 28.2$$

**[例題 24]** 27°C.時, 3 克氧氣之體積如爲 0.8 升, 問其時之壓力, 相當於水銀柱高若干毫米?

**[解]** (1) 氧之分子量爲 32, 故氧之克分子數 (Number of Moles) 爲  $3/32$ 。

(2) 今用  $R = 84760$  克-釐米每度, 則求得之壓力, 其單位爲克每平方釐米。同時體積之單位常用 cc。

$$(3) \text{ 故 } P = \frac{nRT}{V} = \frac{3 \times 84760 \times 300}{32 \times 800} \text{ 克/平方釐米}$$

$$(4) \text{ 或 } P = \frac{3 \times 84760 \times 300}{32 \times 800} \times \frac{10}{13.59} = 2193 \text{ 毫米}$$

讀者試用  $R = 0.0821$  升-氣壓每度再計算之, 能較簡便否?

## 2-9. 氣體於簡單氣體方程式之歧離\*

科學家阿馬加特(Amagat), 累諾(Regnault) 之流, 精密實驗氣體體積與溫度壓力之關係, 而知簡單氣體方程式與事實不免有歧離(Deviation)。今以  $PV$  之積爲縱坐標, 以  $P$  爲橫坐標, 將阿氏實驗所得之數據, 作曲線如下圖(圖 8 與圖 9)。若氣體體積之變更, 與簡單氣體方程式, 絕無歧離, 則如是所作之曲線, 宜與橫坐標相平行。而返觀圖 8 與圖 9, 殆無一恰

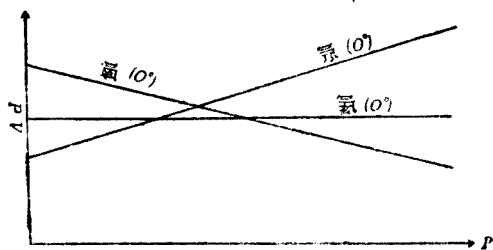


圖 8

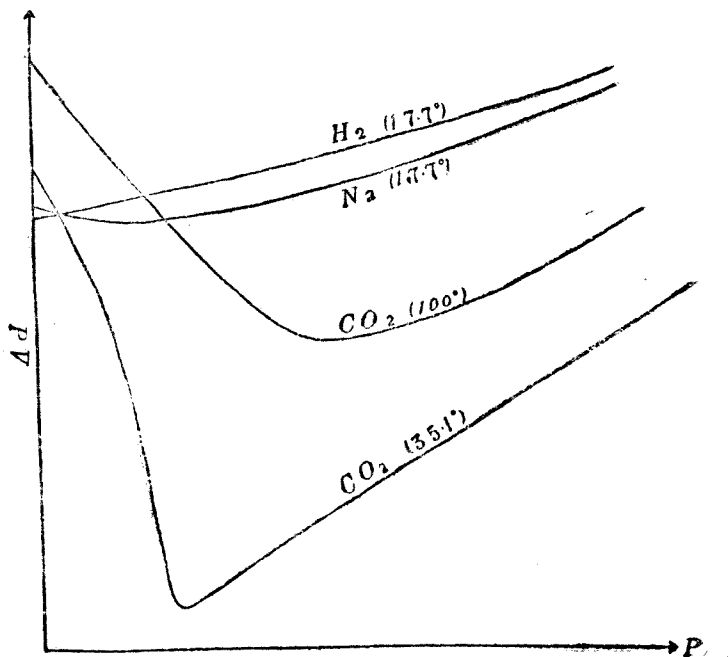


圖 9

能如是者。茲先說明阿氏實驗之結果如次。

(1) 氫之曲線 (Curve), 似與橫坐標平行。第高溫度時則否。

(2) 氧之壓縮係數隨壓力而俱增。其受壓力而減縮其體積也, 較波義耳定律為甚。

(3) 氫與氦之壓縮係數, 壓力愈增則愈減。其受壓力而減縮其體積也, 不逮波義耳定律。

(4) 氮與二氧化碳之曲線, 初似氧而其後似氫。其間必有一時期 (Interval), 恰與波義耳定律相符。

(5)  $100^{\circ}\text{C}$ . 時二氧化碳之曲線, 較  $35.1^{\circ}\text{C}$ . 時者, 其曲率 (Curvature) 為小。

由此可得結論如下。

(1) 氣體於簡單氣體方程式之歧離, 各氣體各不相同。

(2) 同一氣體, 任為何種, 其溫度愈高, 其壓力愈小, 則其歧離愈小。或其狀態距臨界狀態 (Critical State) 愈遠, 則其歧離愈小。

(3) 多數氣體, 壓力小時, 其體積之縮減, 過於波義耳定律; 壓力大時, 則不及。

故絕對遵循氣體定律, 而絕無歧離者, 實際恐無此種氣體。此化學中理想氣體 (Ideal or Perfect Gas) 一名詞之所由來也。

## 2—10. 凡得瓦耳方程式\*

自阿馬加特之實驗出，學者羣思有以解釋之，并修改簡單氣體方程式。一時學說紛紜，各有獨到。茲擬述者，其尤簡明而重要者耳。部得(Budde)以爲下式中之  $V$ ，應除去分子自身所占之體積而言。

$$PV = nRT$$

今以此應行除去之體積爲  $b$ ，則上式應改爲

$$P(V - b) = nRT$$

$b$  之值，各氣體各不相同。氣體動力論中，證得  $b$  之值適爲分子自身體積之四倍。一若各分子咸有一勢力範圍，而非他分子所得而侵入者然。此種證明，限於篇幅及程度，不能詳及。

1879年，凡得瓦耳(Van der Waals)又增一新修正。凡氏以爲分子間之引力 (Attraction)，實有助於壓力，以使體積縮小。今以此引力爲  $P'$ ，則氣體方程式當爲

$$(P + P')(V - b) = nRT$$

凡氏并證得

$$P' \propto 1/V^2$$

其理亦尙不費解。茲爲約言之如次。

(1) 分子間之引力，按牛頓萬有引力之理，與距離之平方，成反比例而增減。

$$F \propto \frac{mm'}{d^2}$$

爲簡易計，不妨假定一距離  $x$ ，逾此則分子間之引力甚小，可以略去不計。今若於某體積之氣體中，視作有外廓兩層，其厚各爲  $x$ ，乃就此兩層間之分子討論之。

(2) 兩層間之分子引力，與兩層中所含分子數之積，成正比例而增減。蓋若假定兩層中各含單純氣體，則因各層中各分子皆等重（分子學說），其全質量自與分子數成正比例而增減也。

(3) 一定個數之分子，其體積愈大，每單位體積中所含之個數則愈少，且恰爲反比例。設前層外層中含分子  $n'$  個，而次層中含  $n$  個，則當體積變更時， $n$  與  $n'$  之變更如下。

$$n \propto 1/V \quad ; \quad n' \propto 1/V$$

(4) 故此兩層間之分子引力，其於體積變更時之變更關係爲

$$F \propto \frac{1}{V^2}$$

以此例往，則任何體積之氣體，其分子間之引力皆爲

$$P' = \frac{a}{V^2} \quad (a \text{ 亦一常數})$$

因此，以  $a/V^2$  易  $P'$ ，乃得凡得瓦耳方程式如下。

$$(P + a/V^2)(V - b) = nRT$$

凡氏之式，較之簡單氣體方程式，準確多多。學者甚且以爲亦適用於液體云。

按凡得瓦耳方程式，則上節中阿馬加特之實驗，無不一一可解。列述之如下。

(1) 氫與氮，則體積之校正較爲重要；氧則壓力之校正較爲重要。讀者試比較氫與氧之  $a$  及  $b$  便知。

(2) 各氣體之  $a$  與  $b$ ，各不相同，故其於簡單氣體方程式之歧離亦然。

(3) 溫度高，壓力小，則  $V$  大。 $V$  大，則  $a/V^2$  與  $b$  皆可略去不計，歧離當然甚小。

(4)  $P$  較小時，則  $V$  較大。因之  $a/V^2$  之效應(Effect)大於  $b$ ，故體積之減縮，失之太過。 $P$  較大時，則反是。

應用凡氏方程式，以求算溫度或壓力，亦尚不過繁冗。第凡氏方程式之價值，於求算體積時最顯。今試將其式，依  $V$  之降冪序列之如下。

$$V^3 - \left(b + \frac{nRT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

讀者可見應用凡氏方程式，以求算體積時，其工作之繁重，較之用簡單氣體方程式時遠甚矣。蓋三次方程式雖無不可解，



而此式則往往不能析成因數也。似此過涉繁重之計算，初學尚可從緩。特附錄數種重要氣體之凡得瓦耳常數 (Van der Waals' Constants) (即  $a$  與  $b$ )，以備讀者不時之需。

表 1 常見氣體(與液體)之凡氏常數

	$a$	$b$		$a$	$b$
空氣	0.00257	0.00156	水	0.0118	0.00150
氧	0.00273	0.00142	二氧化碳	0.00717	0.00191
氮	0.00259	0.00165	一氧化碳	0.00275	0.00168
氫	0.00042	0.00083	氯化亞氮	0.00710	0.00184
氦	0.0000615	0.0000995	一氧化氮	0.00257	0.00116
氬	0.00259	0.00135	二氧化氮	0.00753	0.00138
氯	0.01063	0.00205	氨	0.00798	0.00161
溴	0.01424	0.00292	二氧化硫	0.01316	0.00249
$C_6H_5NH_2$	0.05282	0.00311	硫化氫	0.00388	0.00193
酒精	0.02407	0.00377	氯化氫	0.00697	0.00173

## 習 題

1. 同一狀況時，等體積空氣與二氧化碳氣逸散之時間為 36.9 秒與 45.3 秒。設對於氧之密度為 16 時，空氣之相對密度 (Relative Density) 為 14.477，求算二氧化碳之絕對密度 (Absolute Density) 為每升若干克。

2. 試求氧氣於空氣之擴散率比值。若某氣體於空氣之擴散率比值為 0.81, 試求該氣體之密度。 (倫敦大學)

3. 同一狀況時, 求得氧氫氮三種氣體之擴散率 (Rate of Diffusion) 為 0.96, 3.80, 與 1.015。氮之密度, 將如何按此等數值求算之? (倫敦大學)

4. 試按氣體動力論, 推究氣體壓力與分子密度及其運動速度之關係。設於同一狀況時, 某氣體擴散之時間, 大於等體積之氧者 1.117 倍, 試求其絕對密度。 (耶魯大學)

5. 一瓶中盛等質量之氫及二氧化碳, 其口置一有微孔之塞, 以便氣體擴散。今若於空氣中, 氫已散出其半, 試求瓶中剩餘二氣體之比。二氣體之擴散率, 事實上因其分壓力之變更, 必有變更, 但本題姑置之不論。

6. 100 cc. 之氯化氫, 與某量之氧混和, 而任之擴散入一純氧容器中。半小時內, 擴散而入氧瓶之氯化氫氣, 其體積為 18 cc.。今若改用另一氣體, 而作同一實驗, 則同一時間內, 該氣體擴散而入氧瓶者 12 cc.。問該氣體之分子量為何數(氧為 32)? (Owens 大學)

7. 擴散管(Diffusion Tube)中, 盛氫氣 100 cc., 置之空氣中。迨體積不復變更時, 筒中空氣之體積將為若干 cc.?

8. 120 cc. 氧氣與 40 cc. 氫氣之混合物，經電花爆發後，殘餘氣體之體積與重量各若干？壓力為 745 毫米，溫度為  $12^{\circ}\text{C}$ 。

(Owens 大學)

9. 氫與氯之混合物 100 cc.，經電花爆發後，其體積仍為 100 cc.。以之通過氫氧化鈉溶液後，尚餘 20 cc.。試求原混合物中氫與氯之體積。

10. 硫化氫與二氧化硫之混合物 200 cc.，經電花爆發後，尚餘 146 cc.，其溫度始終在  $100^{\circ}$  之上而未變。試求原混合物中二氣體之體積。

11. 細玻璃管之中央，置水銀一段，遂將管之兩端封固。管內空氣之壓力為 76 釐米。管平置時，水銀適在管之中央。管直置時，則水銀上空氣之體積，為在其下者之二倍。試求該段水銀之長度。

12. 一長測氣管，中盛水銀至距管口 2.5 釐米處。倒插入水銀槽後，管中水銀柱高 70 釐米，而其上空氣所占之長度為 38 釐米。試求其時之大氣壓力。

13. 氧之分子量為 32。試求 8 克氧於  $21^{\circ}\text{C}$ ，705 毫米時之體積。

14. 氧 4 克於 76 釐米時之體積為 5.6 升，則其溫度為攝

氏計若干度？

15. 8 克氦於 S. T. P. 時壓入 6 升之容器內。若保持其溫度不變，試計算容器內之壓力(氦之分子量為 4)。

16. 一氣體之分子量為 26.016。試求其於  $24^{\circ}\text{C}$ ，742 毫米時 1 升之重量。

17.\* S. T. P. 時，空氣每升重 1.293 克。設空氣而為一單純氣體，試求其分子運動速率。

18.\* 試求  $25^{\circ}\text{C}$ . 時，一個氣體分子之動能。

19.\* 試用凡氏方程式，計算第 14 題。

20.\* 試用凡氏方程式，計算第 15 題。

## 第三章

### 分子量與分離度

分子量(The Molecular Weight) 與原子量(The Atomic Weight) 之測定,方法甚多。茲擬述者,其尤重要亦最常用之數法耳。專家所用之法,雖甚精密,每未易爲初學言之也。

#### 3-1. 原子說與分子說

物質構造(The Structure of Matter) 之學說,由來已久。希臘時,二說並行。柏拉圖(Plato)亞理斯多德(Aristotle) 等,主張物質爲混然一體,絕無斷續之跡可尋。故設法分割,永無限制。世稱連續說(Theory of Continuity) 者是也。琉西巴斯(Leucippus) 與提摩克利塔斯(Democritus) 之流,則主物體之分割也,終有一限制。此至細而無法再行分割之原點(Particle) 謂之原子(Atom)。物體者原子之集合體耳。是之謂不連續說

(Theory of Discontinuity)或原子說(The Atomic Theory)。後世奉亞氏之說爲正統，原子學說，不絕如縷。迨波義耳，牛頓諸氏輩出，原子學說，始日見重要。

英人道爾頓(John Dalton)繼牛頓而力主原子學說。1803年，因欲用以解釋變化諸定律(Laws of Chemical Changes)，乃集前人之說，更事增損。於是原子學說，始成化學中之定論。後人雖微有修正，其要言大義，曾未少改，茲列舉之如次。

(1) 原子爲元素之最小質點，雖在變化之際，亦未嘗能更行分割[放射元素(Radioactive Element)又當別論]。

(2) 原子之種類不同，其性質與質量亦異。同種原子，質量相同，性質相似[同位異重元素(Isotope)與同重異位元素(Isobare)又當別論]。

(3) 化學變化者，整數若干種原子之結合是也。此類整數且往往簡單[有機化合物(Organic Compounds)則較繁]。

化學變化時，此數種原子結合所成之質點，道氏稱之曰化合原子(Compound Atom)。時分子(Molecule)之名，亦已通用。一時於分子原子之異同，意見紛歧。1811年，意人亞佛加德羅始爲明白判別。原子者，化學變化時，元素所裂成之最小質點。分子者，物質平時所含之最小質點也。據此則凡物質

(單質與化合物)各有其特殊之分子，而原子則惟元素有之，其數不過九十二種耳。抑單質之分子，固不乏由一原子所成者，第由數原子所成者，則居多數。若化合物之分子，則必含數種原子，其個數亦至少等於二也。分子說之要點如下。

(1) 分子為物質之最小質點，變化時始自行析成原子。

(2) 同種分子，性質與質量相同；異種分子，則否。

(3) 分子改組而成新分子，是為化學變化。各分子之個數，亦為整數。

### 3—2. 分子量與原子量 附例題

化學中所謂分子量與原子量，有一定之界說。說明如下。

(1) 非真實重量：分子與原子皆至細，其將何以取而權之？

(2) 皆係比較重量(Relative Weights)，為不名數：亞佛加德羅之假說，可利用之以測定任何二種分子之比重，故分子之比量，可以求得。原子量乃求自分子量者，故亦為比量。比量當然為不名數。

(3) 為對於氧之比量：原子量與分子量之標準(Standard)事經數易。道爾頓氏初用氫，以其為物質之最輕者。原子量與分子量，宜用同一標準，庶幾可免換算之煩。原子量每以

分子量求算，而氫之化合物則遠不如氧之化合物為多，故後人乃改用氧為標準。

(4) 以氧之原子量為 16 或其分子量為 32 作標準：其數亦經數易，1860 至 1865 年，斯塔斯 (J. S. Stas) 始改用今數。其故無他，如是所求之原子量，最多數近乎整數，且無一不大於一而已。

然則元素之原子量者，對於氧原子為 16 時之比量耳。物質之分子量者，對於氧分子為 32 時（即氧原子為 16 時）之比量耳。一旦現用標準變更，則於今化學中之原子量與分子量，皆須隨之成正比例而變更。此理固至顯而易曉也。

[例題 25] 1825 年，湯姆孫 (T. Thomson) 以氧之原子量為 1 作標準；1814 年，武拉斯吞 (W. H. Wollaston) 以之為 10；1830 年，柏齊利阿斯 (J. J. Berzelius) 以之為 100。於今水之分子量為 18 (18.016)。試按湯氏武氏柏氏之標準，計算水之分子量。按道爾頓之標準（氫原子量為 1），則又如何？

[解] (1) 按湯氏標準，水之分子量如為  $x$ ，則

$$16 : 18 = 1 : x, \quad x = \frac{18}{16} = 1.125。$$

(2) 按武氏標準，則水之分子量為 11.25。

(3) 按柏氏標準，則水之分子量為 112.5。



(4) 於今氫之原子量爲 1.008, 設按道氏之標準, 水之分子量爲  $y$ , 則

$$1.008 : 18.016 = 1 : y,$$

$$y = \frac{18.016}{1.008} = 17.87$$

約而言之, 可以謂無甚變更也。

### 3—3. 氣體定律與重量之關係

氣體定律與重量之關係, 第一章第 8 節中已言之。  $P_1 T_1$  時, 體積爲  $V_1$  之某氣體, 其重量爲  $W_1$ ;  $P_2 T_2$  時, 體積爲  $V_2$ , 而重量爲  $W_2$ , 則

$$W_1 : W_2 = \frac{P_1 V_1}{T_1} : \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

此種重量與氣體定律之關係, 又可演導之如下 (下式中  $W$  爲實際重量;  $M$  爲分子量)。

$$PV = nRT,$$

$$PV = \frac{W}{M}RT,$$

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

同理，

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

二式相除即得

$$\frac{PV}{T} : \frac{P'V'}{T'} = W : W'$$

此種關係，求算氣體或蒸汽之分子量時常用之。

### 3—4. 氣體或蒸汽之密度及其分子量

氣體於標準狀況時，每升之重量，謂之絕對密度(Absolute Density)，或正則密度(Normal Density)，或逕稱密度。液體或固體之蒸汽，於標準狀況時，雖已不復為氣體，然亦可用氣體定律換算，而求得其絕對密度。各氣體或蒸汽之密度，與某氣體密度之比值，謂之對於某氣體之相對密度(Relative Density referred to that Gas)。某氣體則稱為相對密度之標準。化學中最通用者，為氫，氧，或空氣。

按亞佛加德羅之假說，某氣體對於氧之相對密度為

$$\frac{\text{某狀況時，} V_{cc} \text{ 某氣體之重量}}{\text{同狀況時，} V_{cc} \text{ 氧氣之重量}} = \frac{n \text{ 個某氣體分子之重量}}{n \text{ 個氧分子之重量}} \circ$$

再按分子學說(同種分子重量相同)，

$$\frac{n \text{ 個某氣體分子之重量}}{n \text{ 個氧分子之重量}} = \frac{\text{一個某氣體分子之重量}}{\text{一個氧分子之重量}} \circ$$

更按分子量之定義(本章第2節)，

$$\frac{\text{一個某氣體分子之重量}}{\text{一個氧分子之重量}} = \frac{\text{某氣體之分子量}}{32}。$$

故 某氣體之分子量 = 32 × 某氣體對於氧之相對密度。

今某氣體對於氫之相對密度，若為已知，則因氫之分子量為 2.016，故

$$\text{某氣體之分子量} = 2.016 \times \text{某氣體對於氫之相對密度}。$$

其他可依法類推。

從本節首段知

$$\text{某氣體對於氧之相對密度} = \frac{\text{某氣體之密度}}{\text{氧之密度}}。$$

今氧之密度為 1.429 克/升，則

$$\begin{aligned} \text{某氣體之分子量} &= 32 \times \frac{\text{某氣體之密度}}{1.429} \\ &= 22.4 \times \text{某氣體之密度}。 \end{aligned}$$

本段與上段所得之二公式，為求算氣體或蒸汽之分子量時所必需。至若氣體或蒸汽之密度或相對密度，其測定之法，容於下節等詳之。

分子量本為不名數，即任何質量單位皆可適用。例如氧之克分子量為 32 克，而氧 64 克則為二克分子之氧。磅分子量，磅分子等名詞之意義，可以類推。一克分子任何物質，其中

所含分子之數，謂之亞佛加德羅數 (Avogadro's Number or Avogadro's Constant)。美國物理學家密利根 (Millikan) 所測定之數，公認為最準確者，其數為  $6.06 \times 10^{23}$ , ( $6.06 \pm 0.001$ )  $\times 10^{23}$ 。

利用克分子體積，氣體或蒸汽之分子量，可直接從實驗數據求算，蓋即應用上節中重量與氣體定律之關係耳。

$$W : M = \frac{PV}{T} : \frac{76 \times 22400}{273}$$

上式中  $W$  為實際重量， $M$  為分子量，均以克計。 $P$  以釐米計。 $V$  以 cc 計。或利用克分子氣體常數，則

$$M = \frac{WRT}{PV}$$

### 3—5. 例題

[例題 26] 強熱 0.406 克之氯酸鉀，於 71.14 釐米與 27°C 時，於水上集得氧氣 139 cc.，管中殘留之氯化鉀，重 0.247 克。27°C 時，水蒸氣壓力為 2.66 釐米。試由此等數值，計算氧之分子量。

[解] (1) 氧之重量為  $0.406 - 0.247 = 0.159$  克。

校正壓力為  $71.14 - 2.66 = 68.48$  釐米。

(2) 設  $M$  為所求氧之分子量，則按上節最後第二公式

$$0.159 : M = \frac{68.48 \times 139}{300} : \frac{76 \times 22400}{273},$$

$$M = \frac{0.159 \times 76 \times 22400 \times 300}{68.48 \times 139 \times 273}$$

$$= 31.24 \text{ 克 (克分子量之數值即爲分子量)}$$

讀者試先計算氧於 S. T. P. 時之體積，次求其密度，最後計算其分子量，以爲練習。

[例題 27] 空氣 50 升，於  $22^{\circ}\text{C}$ . 時，通過一分子量爲 100 之某液體，結果該液體減輕 5 克。試計算該液體其時之汽壓爲每平方釐米若干克。

[解] (1) 應用  $PV = \frac{W}{M}RT$  時， $R$  之數值用 84760 克-釐米每度。

(2) 所求該液體之汽壓爲  $P$  克每平方釐米，則

$$P = \frac{WRT}{MV} = \frac{5 \times 84760 \times 295}{100 \times 50000} = 25 \text{ 克/平方釐米。}$$

讀者試不用公式，而用審察法計算之。當見公式之用，取其簡捷耳。

### 3—6. 氣體分子量之測定 附例題

[一] 絕對密度之測定：測定氣體密度所用之稱瓶 (Weighing Globe)，其頸部有一活塞，可資啓閉。於天平上權

定其重量時，秤臂之他端，亦懸一體積與重量差相等之玻瓶，藉以校正空氣浮力及溼氣附着等錯誤。是之謂抵償權重法 (Weighing with Compensating Bodies)，乃累諾於 1845 年所創用者。實驗時，數次抽去瓶內之空氣，而權得最輕且不復變更之重量，即為瓶之淨重。次充注欲試驗之氣體而復權之。亦同法抽去而復充注，迨其重量恆定時，而記之為瓶及氣體之重量。充注時之溫度與壓力，亦一併記出。最後盛水而復權之。所試驗氣體之密度，可如下例計算而得之。

[例題 28] 如法實驗，測得瓶淨重 148.563 克。充盛二氧化碳後重 150.382 克，盛水時重 1128.6 克，氣體之溫度為  $15^{\circ}\text{C}$ ，壓力為 758 釐米。試求二氧化碳之絕對密度及其分子量。

[解] (1) 瓶之體積為  $1128.6 - 148.563 = 980 \text{ cc}$ 。

(2) 二氧化碳於 S. T. P. 時之體積為

$$980 \times \frac{273}{288} \times \frac{758}{760} = 926.6 \text{ cc}.$$

(3) 其重量為  $150.382 - 148.563 = 1.819 \text{ 克}$ 。

(4) 故其密度為  $1.819 \div 0.9266 = 1.963 \text{ 克/升}$ 。

(5) 其分子量為  $22.4 \times 1.963 = 43.96$ 。

[二] 相對密度之測定：應用格累姆擴散定律，氣體之

相對密度，可以測得。更用本章第4節之公式，即可計算其分子量。昔時本生氏曾用此法，茲備一例如下。

**[例題 29]** 二氧化碳與臭氧之擴散率，經實驗測得為 0.29 比 0.271，而二氧化碳於氫之相對密度為 22。試求臭氧於氫之相對密度及其分子量。

**[解]** (1) 所求臭氧之相對密度為  $D$ ，則

$$D : 22 = (0.29)^2 : (0.271)^2,$$

$$D = \frac{22 \times (0.29)^2}{(0.271)^2} \approx 25.$$

(2) 因氫之分子量約為 2，故臭氧之分子量約為

$$2 \times 25 = 50.$$

### 3-7. 蒸汽分子量之測定 附例題

液體及固體之易揮發 (Volatile) 者，其分子量亦可如上法求算。蓋其蒸汽之密度，可任用下列三法測定之也。

(1) 杜馬法 (Dumas' Method): 求一定體積各蒸汽之重量法。

(2) 荷夫曼法 (Hofmann's Method): 求一定重量各蒸汽之體積法。

(3) 邁爾法 (Victor Meyer's Method): 求一定重量各

蒸汽所取代空氣之體積法。

〔一〕杜馬法：此法為 1827 年杜馬所創。法用一容量為 200 cc. 左右之玻泡，其頸部引長而成細管。實驗時，先權泡之重量并記其時之溫度及壓力。次將泡烘熱，遂將細管納入待試驗之液體內，液體即被吸入少許。乃移置一熱液體容器內，僅留細管少許於液面之上。此液體之溫度，須高於泡內液體之沸點三四十度，懸溫度計於其中以測定之。泡內液體沸騰，盡驅空氣於泡外。以燭火置管口，燭焰不復搖搖不定時，泡內蒸汽之壓力即確與其時大氣壓力相等，遂封固管口，并記明壓力。取出拭淨復權之。最後納管端於純水內，而銼開管口。水倒灌入泡殆滿。又拭淨而權其重量。實驗既畢，所得數據，可依法計算之如下例。

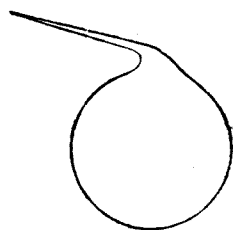


圖 10

杜氏之法，最宜於液體。若改用磁製之泡，且適用於較高溫度時。惟需用液體之量較多，且高溫度時，蒸汽往往分離 (Dissociate)，殊覺美中不足耳。

〔例題 30〕用杜馬法，實驗四氯化鈦時，所得之數據如下，試求其分子量。



泡盛空氣(9°C., 762 毫米)時重	24.4722 克
泡盛蒸汽(9°C., 762 毫米)時重	25.0102 克
泡盛水時重	194 克
熱液體容器中之溫度(封管時)	215°C.
壓力(封管時)	762 毫米

【解】 (1) 泡之容量為  $194 - 24.4722 = 169.5$  cc.

(2) 泡中空氣之重量為

$$0.001293 \times 169.5 \times \frac{273}{282} \times \frac{762}{760} = 0.213 \text{ 克。}$$

(3) 蒸汽之重量為

$$25.0102 - 24.4722 + 0.213 = 0.751 \text{ 克。}$$

(4) 令蒸汽之分子量為  $M$ 。則

$$0.751 : M = \frac{762 \times 169.5}{488} : \frac{760 \times 22400}{273}$$

$$M = 177$$

【二】荷夫曼法：此法本係1811年給呂薩克所創，1868年荷夫曼又改良之。法以長約一米許之粗刻度玻管作一水銀氣壓計。管外加一套筒，俾高熱蒸汽流過其中，其溫度以溫度計測定，但須高於待試驗液體之沸點。待試驗之液體滿盛小玻管中（圖 11），加塞而權其重量。圖 11



乃由水銀槽中納入水銀氣壓計之口。小管上升水銀面上，因壓力驟減，管塞拋去，液體瞬即完全蒸發，長玻管內水銀降下。迨水銀面之升降漸定，讀記蒸汽之體積，此水銀柱之高，以及實驗室中氣壓計之壓力。諸事既畢，然後依法計算之如下例。

荷氏之法，兼適用於揮發液體及固體。低壓力時，揮發較易，溫度亦低。故易受熱而分離之蒸汽，此法尤屬相宜。

[例題 31] 用荷夫曼法試驗四氯化碳，得數據如下。試求其分子量。

所用四氯化碳之重量爲	0.3380 克
其蒸汽之體積 (9.5°C.)	109.8 cc.
長管中水銀柱高	283.4 毫米
氣壓計壓力	746.9 毫米

[解] (1) 爲簡易計，該蒸汽之壓力爲

$$746.9 - 283.4 = 463.5 \text{ 毫米。}$$

(2) 故測得四氯化碳之分子量  $M$  爲

$$0.3380 : M = \frac{463.5 \times 109.8}{372.5} : \frac{760 \times 22400}{273},$$

$$M = 154.3$$

[三] 邁爾法：此法爲 1877 至 1878 年邁爾所創。右圖

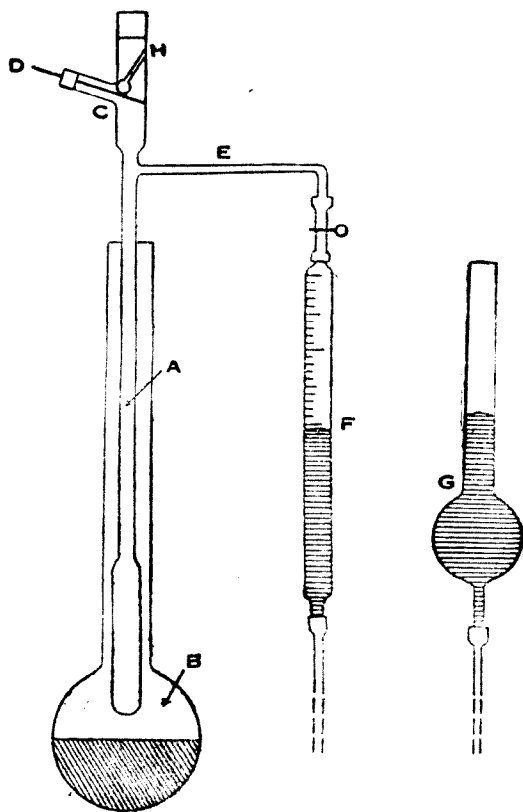


圖 12

示其儀器之裝置。薄玻璃泡 H 中，滿盛待試驗之液體或固體，其重量先已權定。套筒 B 中，盛一液體，其沸點高於試料者二三十度。測氣管 F 中之水銀面，初在刻度起點。G 管中之水

銀面，亦適等高。諸事齊備，乃抽出玻棒 D 少許，俾 H 泡落下。A 管底部置玻璃絲 (Glass Wool)，以防破裂。H 泡落下時，泡破而試料 (Sample) 立即全部蒸發。A 管上端之空氣，爲之排擠而入 F 管。迨 F 管中水銀之升降既定，移動 G 管俾水銀面相齊，乃閉活塞 I。任 F 管中空氣冷至室溫 (Room Temperature)，復移動 G 管，以齊水銀面。乃讀記 F 管中空氣之體積，溫度與壓力。依法計算之如下例。

邁氏之法，爲茲述三法之冠。手術既易操作，計算又較簡便。結果既準，所需試料又較少。蒸汽分子量之測定，實利賴之。

[例題 32] 用邁氏之法試驗水時，所得數據如下。試據之以求水之分子量。

所用水之重量	0.0102 克
測氣管中空氣之體積	16.6 cc.
其時之溫度	16.5° C.
其時之壓力	703.8 毫米

[解] 所求水之分子量  $M$  爲

$$0.0102 : M = \frac{16.6 \times 703.8}{289.5} : \frac{22400 \times 760}{273},$$

$$M = 15.8$$

### 3—8. 臨界常數法及其例題\*

由密度求算分子量，已如上述。但上節等測定密度之方法，往往僅得其近似值 (Approximate Value)。其原因有二。氣體於氣體定律之歧離，恆不能免，而蒸汽爲尤甚，因之同狀況時等體積之二種氣體，其所含分子之數，未必相同，一也。高溫度時，蒸汽往往分離，是則測得之密度，決非未分離時該蒸汽之密度，其理至明，二也。故欲得較準確之分子量，必用較精密之方法求算。下列兩則，其尤著者也。

1. 臨界常數法(Method of Critical Constants)

2. 極限密度法(Method of Limiting Densities)

至分離一層，避用高溫高壓(如荷夫曼法之類)，即可補救。若分離與未分離時之密度俱可測得，則分離度 (Degree of Dissociation) 轉可由此求算。爰分述之如下：

校正蒸汽於氣體定律之歧離，應用上章凡得瓦耳方程式，以計算密度，則所求之分子量，其準確程度，當大可增進。氣體動力論中，尙有其他更精當之物態方程式，可供應用。伯特羅方程式 (Berthelot's Equation)，其例也。

$$PV = nRT \left[ 1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P}{P_c} \cdot \frac{T_c}{T} \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= nRT \left[ 1 + \left\{ \frac{9T_c(T^2 - 6T_c^2)}{128P_c T^3} \right\} P \right] \\
 &= nRT [1 + AP]
 \end{aligned}$$

上式中， $T_c$  與  $P_c$  為臨界溫度與壓力。其式之演導，殊費推敲，為簡易計，暫行從略。讀者試詳加審視，可見  $T$  甚大或  $P$  甚小時， $AP$  之值皆幾近於零。是則柏氏之式，與簡單氣體方程式直無甚出入矣。用柏氏方程式求算分子量之公式如下。

$$\begin{aligned}
 PV &= \frac{W}{M} RT [1 + AP], \\
 M &= \frac{WRT}{PV} [1 + AP], \\
 M &= \frac{DRT}{P} [1 + AP], \quad (D = W/V)
 \end{aligned}$$

式中之  $A$  為

$$A = \frac{9T_c(T^2 - 6T_c^2)}{128P_c T^3}$$

[例題 33] 一氧化氮之絕對密度為 1.3402 克每升，其臨界溫度為  $179.5^\circ \text{A}$ ，其臨界壓力為 71.2 氣壓。試求其分子量。

[解] (1) 絕對密度為  $0^\circ \text{C}$ ，1 氣壓時之密度。

$$(2) \text{ 故 } A = \frac{9 \times 179.5(273^2 - 6 \times 179.5^2)}{128 \times 71.2 \times 273^3} = -0.001035.$$

(3)  $R$  之數值當用 0.0821 升-氣壓每度。

(4) 按柏氏方程式，一氧化氮之分子量爲

$$M = \frac{1.3402 \times 0.0821 \times 273}{1} [1 + (-0.001035) \times 1]$$

$$= 30.00$$

(5) 若選用克分子體積之關係，則所求一氧化氮之分子量爲

$$M = 22.4 D = 22.4 \times 1.3402 = 30.02$$

### 3—9. 極限密度法及其例題\*

由上節柏特羅方程式，可見  $P$  幾近於零時，則簡單氣體方程式之歧離亦幾近於零。正則壓力時之密度曰正則密度。壓力爲零時之密度，則謂之極限密度。極限密度，或用曲線之外推法(Extrapolation of Curves)解得，或由壓縮係數(Compressibility Coefficient)算出。皆 1899 年，柏特羅所創用者也。

設於數種壓力時，測定氣體或蒸汽之密度，則以壓力與密度作一曲線，延長之至於壓力爲零，即得極限密度。是爲曲線外推法之最易從事者。抑  $W/PV$  之值，因氣體或蒸汽之  $PV$  積罕爲常數，當然隨  $P$  之變更而變更。 $P$  爲一氣壓時， $W/P_1V_1$  爲正則密度。 $P$  幾近於零時， $W/P_0V_0$  則謂之極

限密度。二者之關係如下。

$$\text{極限密度} = \text{正則密度} \times \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0}$$

故以  $P$  與  $PV$  作曲線，延長之至於壓力為零，即得  $P_0 V_0$  之積。而極限密度，亦可求得。此又一曲線之外推法也。

為簡易計，又可假定

$$\frac{P_0 V_0 - PV}{PV} \propto P,$$

或 
$$\frac{P_0 V_0 - PV}{PPV} = \lambda (\text{常數, 即壓縮係數}).$$

一氣壓時， $P=1$ ，則

$$P_0 V_0 = P_1 V_1 (1 + \lambda)$$

故 
$$D_0, \text{極限密度} = \frac{\text{正則密度}, D_1}{1 + \lambda}$$

此則由壓縮係數求算極限密度之法也。由  $D_0$  求得之分子量往往較上節之法，尤為準確。其故無他，較準確之密度易求，而較準確之臨界溫度與壓力，則難得耳。

[例題 34] 三種壓力時，氟代甲烷(Methyl Fluoride)之密度，除以各該壓力(以氣體計)所得之商如下。



760 毫米時	}	P	1.54507	}	D/P
506.67 毫米時			1.53576		
253.33 毫米時			1.52665		

試求其分子量。

[解] (1) 以  $D/P$  與  $P$  作曲線 (To plot  $D/P$  against  $P$ ), 而得  $P$  為零時,  $D/P$  之值為 1.51774。此所謂極限密度亦可用下法求得。

$P$	$\Delta P$	$D/P$	$\Delta D/P$	$\Delta^2 D/P$
760.00 毫米	} 253.33 毫米	1.54507	} 0.00931	} -0.00020
506.67		1.53576		
253.33		1.52665		
0.00		1.51774		
			} 0.00911	} -0.00020
			} 0.00891	

(2) 故所求氟代甲烷之分子量為

$$1.51774 \times 22.4 = 33.99$$

[例題 35] 格累(Gray)與柏德(Burt)二人測定氯之原子量時,得氯化氫之正則密度為 1.63915,  $P_1 V_1 = 54803$ .  $P_0 V_0$  (外推法所得) = 55213。試求氯之原子量。

[解] (1) 氯化氫之極限密度為

$$D_0 = D_1 \cdot \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} = 1.63915 \times \frac{54803}{55213} = 1.62698$$

(2) 氯化氫之分子量爲

$$M = 22.4 \times 1.62698 = 36.442$$

(3) 氫之原子量爲 1.008. 假定氯化氫之分子式 HCl 爲已知, 則氯之原子量爲

$$36.442 - 1.008 = 35.434$$

[例題 36] 氧與氫之正則密度及其壓縮係數如下。試求對於氫原子量爲 1 時氧之原子量。

	正則密度	壓縮係數
氫	0.089873 克/升	-0.00054
氧	1.42900	+0.000964

[解] (1) 氫之極限密度爲  $\frac{0.089873}{1-0.00054} = 0.089922$  克/升。

(2) 氧之極限密度爲  $\frac{1.42900}{1+0.000964} = 1.42762$  克/升。

(3) 假定已知氫與氧皆爲雙原子分子 (Diatomic Molecule), 則密度之比等於原子量之比。故所求氧之原子量爲

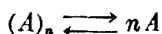
$$1.42762/0.089922 = 15.876$$

1895年，莫雷 (E. W. Morley) 測定水之組成，計算得 15.87%。極限密度法之準確，可以見矣。

### 8—10. 蒸汽之分離度 附例題\*

化學家測定蒸汽之密度，發見實驗測得之密度，溫度愈高，其數值愈小。1857年，德維爾 (Deville) 始創分離之說。分離者，一部分之分子，由一分子分解而成數分子也。其後數年科普 (Kopp) 亦然其說。培巴 (Pebal) 且用實驗表演，而知其無誤。後此化學中非惟不以密度之反常 (Abnormal) 為異，轉利用之以計算各溫度時蒸汽之分離度 (分離之百分率)。其法如下。

與分離相反之作用，謂之縮合 (Association)。縮合度亦可用同法求算。茲先設一例。



上式中之  $n$ ，當然為一簡單整數。

令  $d_1$  為  $(A)_n$  之密度 (正則密度)，

$v_1$  為  $(A)_n$  之體積，

$d_2$  為  $(A)_n$  與  $A$  混合物之密度 (視密度 Apparent Density)，

$v_2$  為  $(A)_n$  與  $A$  混合物之體積，

$\alpha$  為分離度，

$\alpha'$  爲縮合度。

先就分離論。由未分離時與分離後分子數之比，知

$$\text{重量一定時，} \quad 1 : (1 - \alpha) + n\alpha = v_1 : v_2$$

$$1 : (1 - \alpha) + n\alpha = d_2 : d_1,$$

故

$$\alpha = \frac{d_1 - d_2}{d_2(n - 1)},$$

再就縮合論，同理而得

$$1 : (1 - \alpha') + \frac{\alpha'}{n} = nv_1 : v_2 = d_2 : \frac{d_1}{n},$$

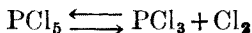
$$\alpha' = \frac{nd_2 - d_1}{d_2(n - 1)}$$

細察  $\alpha$  與  $\alpha'$  之值，可見

$$\alpha + \alpha' = 1,$$

此固事理所必然者也。

【例題 37】五氯化磷之熱分離反應式如下。



182°C. 時，測得  $\text{PCl}_5$  之視分子量 (Apparent Molecular Weight) 爲 147；而 203°C. 時爲 124。試分別求其時之分離度。

【解】(1)  $\text{PCl}_5$  之正則分子量爲 208.3

(2) 故 182°C. 時，其分離度爲

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_2(n-1)} = \frac{208.3 - 147}{147(2-1)} = 0.417 = 41.7\%$$

(3) 而 203° C. 時則爲

$$\alpha = \frac{208.3 - 124}{124} = 0.6798 = 67.98\%$$

### 3—11. 液體分子量之測定 附例題\*

單純液體之分子量，舍上述蒸汽密度諸法外，亦可用下法測定之。

[一] 特盧吞定律 (Trouton's Law): 1884 年, 特氏發見液體沸點與其蒸發熱(Heat of Vaporization)之關係如下。

$$\frac{ML_v}{T} = 21$$

其意蓋謂液體之克分子蒸發熱，與其絕對沸點之比，恆爲一常數，其值爲 21 也。理論化學大家德人納恩斯特(Nernst)，更指明此常數應爲溫度之函數(Function)。平干(Bingham)，恐納氏之式過繁，又簡約之而得下式。

$$\frac{ML_v}{T} = 17 + 0.011T$$

今液體之沸點以及其時之蒸發熱若爲已知，則其分子量之近似值，亦殊易求得。惟汽化時，液體因而分離者，則上式等皆不甚適用[以平氏之式言，左節(Left side)之值則較右節大耳]。

[例題 38] 丙酸乙酯 (Ethyl Propionate) 之沸點爲  $98.7^{\circ}\text{C}$ ，而其蒸發熱爲 77.1 卡。試求其分子量。

[解] (1) 由平氏公式，知

$$M = \frac{17T + 0.011T^2}{L_v}$$

(2) 今  $T = 273 + 98.7 = 371.7^{\circ}\text{A}$ ，故所求之分子量爲

$$M = \frac{17 \times 371.7 + 0.011 \times 371.7^2}{77.1}$$

$$= \frac{6319 + 1520}{77.1} = \frac{7839}{77.1} = 101.6$$

[二] 表面張力法 (Surface Tension Method): 液體之表面張力，可由其毛細現象推求之如下。

設  $r$  爲毛細管之半徑，

$d$  爲液體之密度，

則毛細管中液柱之重力爲

$$\pi r^2 h d g \quad (\text{達因})$$

而維持此液柱之力，乃表面張力  $\gamma$  之垂直分力

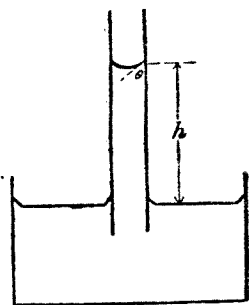


圖 13

$$2\pi r \gamma \cos\theta.$$

故

$$\pi r^2 h d g = 2\pi r \gamma \cos\theta.$$

$$\gamma = \frac{hdgr}{2 \cos \theta}$$

若  $\theta$  之值甚小 (多數液體皆然, 水其一例也), 則  $\cos \theta = 1$ , 而

$$\gamma = \frac{1}{2} hdgr$$

由上式之因次 ( $MT^{-2}$ ), 可見  $\gamma$  之單位為達因每釐米, 或爾格每平方釐米。

1883 年, 厄特弗斯 (Eötvös) 發見液體之表面張力, 與其克分子體積之  $\frac{2}{3}$  次幂之積, 為其時絕對溫度之函數。

$$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}} = f(T). \quad (v \text{ 爲比體積})$$

英人拉姆塞 (Ramsay) 與 喜爾特 (Shields) 又改正之如下。

$$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}} = k(t_c - t - 6).$$

或

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = k(t_c - t - 6)$$

式中  $d$  爲密度,  $t_c$  爲臨界溫度, 而  $t$  爲實驗時之溫度, 皆攝氏計上之度數。  $k$  爲常數, 各液體各不相同, 惟多數液體皆約爲 2.12。應用上式,  $t_c$  爲已知時, 可以計算  $M$ 。化學中, 至今獨推爲測定液體分子量之最佳方法。  $M$  爲已知時, 亦可以之計算  $t_c$ 。惟是  $t_c$  之值, 由實驗測定, 難期準確。 拉喜 兩氏, 因之又改變上式而消去  $t_c$  如下。

$$t_1 \text{ 時, } \gamma_1(M/d_1)^{\frac{2}{3}} = k(t_c - t_1 - 6),$$

$$t_2 \text{ 時, } \gamma_2(M/d_2)^{\frac{2}{3}} = k(t_c - t_2 - 6).$$

$$\text{前者減後者, } \frac{\gamma_1(M/d_1)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2(M/d_2)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_1} = \bar{k},$$

$$\text{或 } M = \left[ \frac{k \cdot (d_1)^{\frac{2}{3}} \cdot (d_2)^{\frac{2}{3}} \cdot (t_2 - t_1)}{\gamma_1(d_2)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2(d_1)^{\frac{2}{3}}} \right]^{\frac{3}{2}}$$

上式除可用以計算  $M$  外，兼可用以定  $k$ ，其例如下。

[例題 39] 拉喜二氏實驗二硫化碳而得數據如下。

19.4°C. 時,  $\gamma = 33.58$

46.1°C. 時,  $\gamma = 29.41$

$d = 1.264$

$d = 1.223$

據之以計算二硫化碳之臨界溫度。

[解] (1) 由蒸汽密度法，測得二硫化碳之分子量為 76。若液態時之分子量亦為此數，其臨界溫度即可依法計算。

(2) 欲冀  $t_c$  之值準確，當先定  $k$  之值如下。

$$k = \frac{33.58(76/1.264)^{\frac{2}{3}} - 29.41(76/1.223)^{\frac{2}{3}}}{46.1 - 19.4}$$

$$= \frac{515.4 - 461.4}{46.1 - 19.4} = 2.022$$

(3) 乃計算  $t_c$  之值如下。

$$t_c = \frac{\gamma(M/d)^{\frac{2}{3}}}{k} + t + 6$$



$$= \frac{515.4}{2.022} + 19.4 + 6 = 280.3^{\circ}\text{C}.$$

[例題 40]  $46^{\circ}\text{C}$ . 時, 測得苯 (Benzene) 之表面張力為 24.71 達因每釐米, 其密度為 0.85 克每 cc. 而其臨界溫度為  $288.5^{\circ}\text{C}$ . 若  $k$  之值為 2.12, 試據拉喜二氏之法, 計算苯之分子量。

[解] (1)  $\therefore \gamma(M/d)^{\frac{2}{3}} = k(t_c - t - 6),$

$$\therefore M = d \left[ \frac{k(t_c - t - 6)}{\gamma} \right]^{\frac{3}{2}}$$

(2) 代入上式, 而知苯之分子量為

$$M = 0.85 \left[ \frac{2.12(288.5 - 46 - 6)}{24.71} \right]^{\frac{3}{2}} = 77.71$$

[三] 液滴重量法 (Drop-Weight Method): 1908 年摩爾根 (Morgan) 又提出自微管中自由落下液滴之重量, 可用以代拉喜二氏公式中之表面張力, 以測定液體之分子量。設  $W_1$  與  $W_2$  為  $t_1$  與  $t_2$  時液滴之重量, 則

$$\frac{W_1(M/d_1)^{\frac{2}{3}} - W_2(M/d_2)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_1} = K$$

式中之  $K$ , 視所用微管之尖口 (Tip) 而異, 且亦為各液體之比常數 (Specific Constant), 固無論矣。摩氏之法, 或謂較拉喜二氏原用之法, 尤為精密。不寧惟是, 摩氏更明言由上式算得

之分子量，反不速用下式算得者為準。

$$W(M/d)^{\frac{2}{3}} = K(t_c - t - 6)$$

爲篇幅計，凡此過涉艱細，祇能割愛從略。

### 3—12. 結論

本章言分子量之測定，亦既備其凡要矣。茲復作一簡表，以明其體系。可溶質素(Soluble Substance)之分子量，并可由溶液之滲透行爲(Osmotic Activities)測定，容於第五章中另詳之。化學中，獨不揮發亦不溶解之固體(Insoluble and Non-volatile Solids)，(碳，二氧化矽，澱粉與纖維素之類)，至今尚未有可以信用之法，以測定其分子量。此亦讀者所不可不知者也。

分子量之測定	1. 累諾法	2. 擴散法	} 氣體(近似值)	} 蒸汽與(準確值)	} 1. 臨界常數法
	2. 邁爾法	1. 特盧吞與平干之蒸發熱法……	} 液體		
				2. 拉姆塞與亨爾特之表面張方法	3. 摩爾根之液滴重量法……
	滲透行爲法四種………溶質				
	尚無妥當方法者………不揮發亦不溶解之固體				

## 習 題

1. 用邁爾氏法測定酒精之分子量。0.323 克之酒精，於  $15.2^{\circ}\text{C}$ ., 76.29 釐米時，排去空氣 171.2 cc., 此乃於水面上捕集者。試求酒精之分子量。

2. 用杜馬法測定己烷(Hexane)之分子量。泡盛空氣時重 23.449 克；盛蒸汽時重 23.720 克。泡之體積為 178 cc., 實驗時溫度為  $15.5^{\circ}\text{C}$ ., 壓力為 759 毫米，而封閉泡頸尖管時之溫度為  $110^{\circ}\text{C}$ 。試求己烷之分子量。

3. 0.1608 克之三氯甲烷 (Chloroform), 於  $15^{\circ}\text{C}$ ., 770 毫米時排去 20.0 cc. 之空氣(於水面上捕集者)。試求其分子量。

4. 氯, 氨, 與二氧化碳之正則密度為 3.220, 0.7708 與 1.9768 克每升。試分別求其克分子體積。何以算得之結果不能恰為 22.4 升?

5. 0.25 克之液體, 於荷夫曼管中之體積為 62 cc. 其時溫度為  $98^{\circ}\text{C}$ ., 氣壓計壓力為 740 毫米, 而管中水銀柱高 140 毫米。試求該液體所生蒸汽對於氫之相對密度。(新西蘭大學)

6. 試從下列數據, 計算三氯甲烷之分子量: 重量 0.220 克, 於水面上集得所排去空氣之體積為 45 cc., 壓力 755 毫米,

溫度  $20^{\circ}\text{C}$ .,  $20^{\circ}\text{C}$ . 時水蒸汽張力為 17.4 毫米。

7. 用杜馬法測定分子量時, 得數據如下: 泡盛空氣時重 44.7832 克, 盛蒸汽 ( $115^{\circ}\text{C}$ ., 時充入) 時重 45.1848 克, 盛水時重 234 克, 室溫為  $12.8^{\circ}\text{C}$ . 而壓力為 75.1 釐米。試求該蒸汽之密度及其分子量。

8. 今欲於邁爾氏測氣管中集得所排出之空氣 25 cc. ( $22^{\circ}\text{C}$ , 75 釐米), 問需三氯甲烷若干克?

9. 分子量為 26 之蒸汽 0.058 克,  $25^{\circ}\text{C}$ . 與 74 釐米時, 能於邁爾氏測氣管中排出空氣若干 cc.?

10. S. T. P. 時, 汞蒸汽每升重 8.923 克。埃爾德曼 (Erdmann) 與馬香 (Marchand) 測得 118.3938 克之氧化汞, 分解生成汞 109.6308 克。設氧化汞分子中含汞與氧各一原子, 試求汞之分子量及其原子量。

11. 試按荷夫曼法, 就下列記錄, 計算某蒸汽之分子量: 試料重 = 0.0518 克, 蒸汽體積 = 25.5 cc., 蒸汽溫度 =  $100^{\circ}\text{C}$ ., 空氣溫度 =  $15^{\circ}\text{C}$ ., 氣壓計壓力 = 752.5 毫米, 水銀柱高 = 484 毫米, 水銀之膨脹係數 = 0.00018

12. 用荷夫曼法, 而得下列結果。試各求其分子量。

	I	II	III	IV
試料重	0.1322克	0.0512克	0.0769克	0.2018克
蒸汽體積	84.2 cc.	80.78 cc.	69.77 cc.	160.7 cc.
蒸汽溫度	100.1°C.	99.6°C.	99.6°C.	122.5°C.
大氣壓力	762.2毫米	749.1毫米	749毫米	744.2毫米
水銀柱高	393毫米	482毫米	493.4毫米	240.3毫米

13. 用杜馬法測定分子量時所得結果如下。試分別計算之。

	II	I	III	IV
泡盛空氣時之重量(克).....	.....	.....	19.8945	33.6769
泡盛蒸汽時之重量(克).....	.....	.....	20.3015	37.1615
蒸汽之重量(克)	0.2512	0.2897	.....	.....
封口時之壓力(毫米)	.....	.....	758.1	763.9(18°C)
封口時之溫度(°C.)	259°	259°	205°	98.1°
權蒸汽重量時之壓力(毫米)	.....	.....	751	764.2(17°C)
權蒸汽重量時之溫度(°C.)	9°	12°	15°	20.8°
泡之體積(cc.)	99.8	115.3	112	178
充水時剩餘空氣之體積(cc.)	0.6	1.3	2	.....

14. 用邁爾法,而得下列數據,試各求其分子量。

	I	II	III
試料之重量(克)	0.198	0.0585	0.0715
溫度( $^{\circ}\text{C}$ )	13.5	16	20
壓力(毫米)	766.5	732.7	773.5
水汽張力(毫米)	10.35	.....	17.391
排除空氣之體積(cc.)	38.85	9.8	23

15.\* 用邁爾法，測定碘之分子量，而得下列結果。

試料重量 = 0.0874 克，排去空氣之體積 = 13.7 cc.，壓力 = 722.8 毫米，溫度 =  $21.5^{\circ}\text{C}$ ，其時水汽張力 = 19.2 毫米。

設碘之準確分子量為  $2 \times 127$ 。試求其時之分離度。

16.\* 液體氨 (Liquid Ammonia) 於其沸點 (一氣壓時為  $-33.5^{\circ}\text{C}$ .) 時之汽化熱每克為 341 卡。液體氨是否為縮合性液體 (Associated Liquid)?

17.\* 試就下列記錄，計算苯之表面張力每釐米為若干遠因：毛細管半徑 = 0.01843 釐米，苯之密度 = 0.85 克/cc.，管中液柱高 = 3.213 釐米。

18.\* 一毛細管，其半徑為 0.01425 釐米。 $14.8^{\circ}\text{C}$ . 時，氯化乙醯 (Acetyl Chloride) 之密度為 1.124 克/cc.，於該管中緣表面張力而上升 3.28 釐米。 $46.2^{\circ}\text{C}$ . 時，密度為 1.061 克每 cc.，

液柱高度爲 2.85 釐米。試求其臨界溫度。

19.\* 苯自某特製之微管尖端滴下時,  $11.4^{\circ}\text{C}$ . 時, 每滴重 0.035329 克(密度爲 0.888 克/ cc.);  $68.5^{\circ}\text{C}$ . 時, 每滴重 0.026530 克(密度爲 0.827 克/ cc.)。試求其臨界溫度。

20.\* 乙醇 (Ethyl Alcohol) 之臨界溫度爲  $243^{\circ}\text{C}$ ., 其臨界壓力爲 62.7 氣壓。三氯甲烷之臨界溫度爲  $260^{\circ}\text{C}$ ., 其臨界壓力爲 54.9 氣壓。試依臨界常數法, 求解習題 1,3,6 三題。

## 第四章

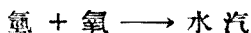
### 原 子 量

原子量之測定，柏齊利阿斯實肇其端。氏於 1810 年，始由當量 (Equivalent Weight) 推算原子量。費時六載，首訂原子量表。1858 年，康尼乍羅 (Cannizzaro) 改由分子量中，求算原子量。於是原子量之測定，又開一新紀元。後此斯塔斯，摩爾利 (Morley) 諸氏，亦皆各有建樹。而美人利查德 (Richards) 之豐功偉蹟，尤爲化學史中，千古不朽之盛事。化學日見昌明，原子量之重要，亦與時俱進。各國化學家猶恐前人所定之數值，未盡精當，爰設有協會 (The International Committee on Atomic Weights)，委請當代專家，從事釐正，年有刊布，以一視聽。惟是專家所用之法，不必皆爲初學所應知，茲之所述，其元要耳。



## 4-1. 自分子量定原子量 附例題

單質氣體 (Elementary Gases) 之分子中，究含若干原子，可由氣體反應體積定律推定之如下。



$$2 : 1 : 2 \quad (\text{體積比})$$

$$2 : 1 : 2 \quad (\text{分子數之比})$$

按亞佛加德羅之假說，兩分子水汽中之氧，俱來自一分子之氧，則一分子氧，必含偶數原子可知。更由他種事實，而確定此偶數即為 2。是故化學上原子量與分子量之標準，實同為  $O = 16$  也。氯，氮，氫等其他單質氣體分子組織，亦由此法推定之。

上章已言氣體之分子量，無不可自其密度求算。是則其原子量之數值，極易從其分子量算得。

$$\text{氣體元素之原子量} = \frac{\text{氣體單質之分子量}}{\text{一分子中所含原子之數}}$$

此乃自分子量定原子量之最易從事者。

不揮發亦不溶解之固體元素，其分子量雖不可求，然其所有之化合物，當不致皆為不揮發亦不溶解之固體，但使其所成化合物之分子量為可知，其原子量亦可依法計算之如下。

- (1) 先測定該元素多種化合物之分子量。
- (2) 次分析各化合物中所含該元素之重量百分率。
- (3) 以百分率一一乘各該化合物之分子量，即得一分子量中，所含該元素之量。

(4) 此多數化合物中，當有一分子僅含該元素一原子者，是故第三步所得諸數值之最小者，即為該元素之原子量。以此最小者，一一除其他各數，必能除盡，且其商皆為整數。故又可謂取能整除第三步所得諸數之最大公約數，以為該元素之原子量。

雖然，若使所取各化合物之分子中，竟無一僅含該元素一原子者，則所得之最小數值，仍為其原子量之整數倍數，此理固至顯。所取化合物之數，雖不厭其多，而此種疑難，終不可免。所幸元素之原子量，尚有多種各不相干之方法，可以估計。故化學中之原子量，未聞有絕無方法求得之者，是則與分子量不同也。

**[例題 41]** 試就下表中所列碳化合物之分子量，及其重量組成，求算碳之原子量。

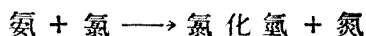
碳之化合物	其分子量	其重量組成	分子量中碳之量
一氧化碳	28	氧16：碳12	12

二氧化碳	44	氧32 : 碳12	12
甲 烷	16	氫 4 : 碳12	12
乙 烯	28	氫 4 : 碳24	$2 \times 12 = 24$
丙 烯	42	氫 6 : 碳36	$3 \times 12 = 36$
二硫化碳	76	硫64 : 碳12	12

【解】 (1) 各化合物一分子量中碳之量，見上表第四行。

(2) 從知碳之原子量為 12。

【例題 42】 測得氮之分子量為 28。試按下列變化中氮與氫之體積比，計算氮之原子量，



2 : 3 : 6 : 1 (體積比)

【解】 (1) 氮分子由二個原子構成。

(2) 故氮之原子量為  $28 \div 2 = 14$ 。

#### 4—2. 元素之當量或化合量

化學中化合物之組成，無不可用定量分析法 (Quantitative Chemical Analysis) 測定之。分析者常喜用百分法表記其實驗結果，示例如下。

二氧化碳	碳 46.93%	氧 53.07%
氮化氫	氫 2.76%	氮 97.23%

氯化鎂	鎂 25.53%	氯 74.47%
水	氫 11.18%	氧 88.81%
氯化銀	銀 75.26%	氯 24.74%
氟化銀	銀 70.05%	氟 29.95%

各成分間百分率之比，僅係一種比率。比之前後項儘可變更，但使比率不變可耳。今設以氧爲 8，則二氧化矽中矽之量爲 7.07。即

$$53.07:46.93 = 8:x, \quad x = 7.07$$

再就水論，氫之量即爲 1.008。同理類推，氯化氫中氫爲 1.008 時，氯之量爲 35.45。即

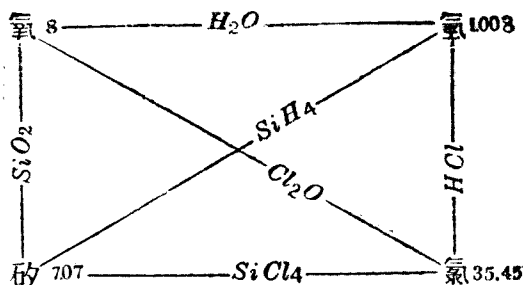
$$97.23:2.76 = y:1.008, \quad y = 35.45$$

氯化銀中氯之量爲 35.45 時，銀之量爲 107.88；氟化銀中銀之量爲 107.88 時，氟之量爲 19；氯化鎂中氯之量爲 35.45 時，鎂之量爲 12.16。茲更簡示之如下。

氧	矽	氫	氯	銀	氟	鎂
8	7.07	1.008	35.45	107.88	19	12.16

此等數值，所以示此等元素相當變化時重量之比，化學中謂之當量[1766年卡文提什(Cavendish)所創用者]，或化合量(Combining or Reacting Weight)。當量之標準，或以氧爲 8，

或以氫爲 1，而前者尤爲常用之制。故當量者能取代 8 份氧或 1.008 份氫，或與之化合時，各元素之量是也。元素之當量，無不可知，充乎其極，作數次間接換算而已。



元素之當量，不惟於所論及之化合物中爲然，凡屬該元素之化合物，莫不皆然。惟是二元素能成數種化合物者，其當量即不止一個。按倍比定律（後文論及），此等數值，必互爲簡單整數之比。後此當詳言之。

測定當量之實驗方法，其最重要者，有下之數種。

(1) 金屬之與酸或鹽基作用而生氫者，則從其取代所生氫之量，以求算該金屬之當量。鋅當量之測定，其例也。

(2) 其不直接與氫作用或取代氫者，則從其爲較強金屬取代之量，間接求算其當量。銅於化合物中爲鋅取代，因以測定銅之當量。

(3) 元素之與氧化合者，則從其與氧化合之量，求算其當量。鎂其一例也。含氧化合物之能分解而生氧者，亦得從其所生氧之量，以求算其當量。汞從氧化汞，氯化鉀從氯酸鉀其例也（化合物之當量，爲其諸成分元素當量之和）。

(4) 元素之與氯化合者，則自其與氯化合之量，以定其當量。銀其例也。氯化銀爲不易溶解之物質，則金屬氯化物之當量，或該金屬之當量，可自其所生氯化銀沉澱之量以測定之。氯化鉀其例也。

(5) 某化合物中各成分元素之當量皆爲已知時，則自其變爲另一化合物時之重量關係，可以測定此新化合物中任一成分元素之當量，但使其他成分元素之當量爲已知即可。自氯化鉀變爲硝酸鉀之關係，以測定氮之當量，其例也。

凡此諸法，實驗手續，言之殊繁。爲篇幅計，概行從略。

#### 4-3. 例題

[例題 43] 比利時化學家斯塔斯，畢生(1813 至 1891)從事於原子量之測定。下所列者乃其實驗結果之鱗爪。

(1) 127.2125 克之氯酸鉀變爲 77.4023 克之氯化鉀。

(2) 14.427 克之氯化鉀變爲 27.733 克之氯化銀。

(3) 101.519 克之銀變爲 134.861 克之氯化銀。

今若氧之當量爲 8，試求銀，鉀，與氯之當量。

【解】 (1) 氯酸鉀中含六當量之氧，則氯化鉀之當量爲

$$127.2125 - 77.4023 : 77.4023 = 6 \times 8 : x,$$

$$x = 74.59$$

(2) 而氯化銀之當量爲

$$14.427 : 27.733 = 74.59 : y,$$

$$y = 143.37$$

(3) 故銀之當量爲

$$143.861 : 101.519 = 143.37 : z,$$

$$z = 107.93$$

(4) 氯之當量爲  $143.37 - 107.93 = 35.44$

而鉀之當量爲  $74.52 - 35.44 = 39.15$

【例題 44】 3.3665 克之鋅與稀硫酸作用，於  $10.73^{\circ}\text{C}$ ，

747.84 毫米時，發生氫氣 1212.09 cc.，試求鋅之當量。

【解】 (1) 氫之密度爲 0.08987 克每升，故題中氫之重量爲

$$0.08987 \times 1.21209 \times \frac{273}{283.73} \times \frac{747.84}{760} = 0.1031 \text{ 克}$$

(2) 氫之當量爲 1.008，故鋅之當量爲

$$3.3665 : 0.1031 = x : 1.008,$$

$$x = \frac{1.008 \times 3.3665}{0.1031} = 32.91$$

[例題 45] 150.000 克之銀於硫蒸汽中加熱，生成硫化銀 172.2765 克。81.023 克之硫酸銀以氫還原之，得 56.071 克之銀。設兩化合物中銀之重量比硫之重量為相同，而硫酸銀中含四當量之氧，試求銀與硫之當量（氧之當量為 8）。

[解] (1) 設  $x$  為所求銀之當量，而  $y$  為所求硫之當量。

(2) 則就硫化銀之生成論，

$$x : y = 150 : 22.2765,$$

$$x = \frac{150y}{22.2765}$$

(3) 再就硫酸銀之還原論，

$$x : y + 4 \times 8 = 56.071 : 81.023 - 56.071,$$

$$x = \frac{56.071(y + 32)}{24.952}$$

(4) 等置以上二  $x$  值而求解  $y$ ，

$$y = 16.03 \quad (\text{所求硫之當量})$$

(5) 以  $y$  之值代入上式之一而求解  $x$ ，

$$x = 107.9 \quad (\text{所求銀之當量})$$

#### 4—4. 自當量定原子量 附例題

當量以氧為 8 作標準，而原子量以氧為 16 作標準，已如前述。化學中若元素必以等原子數相化合，則元素之原子量，



但以其當量二倍之即得。而按之實際，元素之以等原子數相化合者蓋少。後此論及化學式(Chemical Formula)與原子價(Valency or Valence)時，當見元素之原子量，皆為其當量之整數倍數。

$$\text{原子量} = \text{當量} \times \text{原子價}$$

惟是原子價自化學式中察知，而作化學式時，必先知各元素之原子量。是則自當量定原子量，決不能徒恃原子價一端。所幸化學中估計原子量之方法尚多，故原子量之應為當量若干倍，不虞無法確定。自分子量所定之原子量，往往用以估計當量與原子量之關係，特其一例耳。

自蒸汽密度測定之分子量，以其常用簡單氣體方程式演算，故不甚準確，已如前述。自分子量所定之原子量亦然。當量之測定，為測定重量之事，毋庸應用氣體定律。測定重量之儀器，較之測定體積者，準確多多。故自當量所定之原子量，較之自分子量所定者準確多矣。前法謂之物理法(Physical Methods)，以其必須應用氣體定律及亞氏假說等物理理論。後法則謂之化學法(Chemical Methods)，以祇需化學分析與計算而已。化學法固公認為釐正原子量時最可靠之方法，但物理法中，若採用極限密度法或臨界常數法以測定分子量，

則自此所定之原子量，亦殊精確可靠。

**[例題 46]** 甲烷中碳之當量為 3；乙烯中碳之當量為 6；乙炔中碳之當量為 12。何所依據而定碳之原子量為 12？

(St. Andrews 大學)

**[解]** (1) 甲烷之化學式為  $\text{CH}_4$ ，即其中碳之原子價為 4，故碳之原子量為

$$3 \times 4 = 12$$

(2) 乙烯之化學式為  $\text{C}_2\text{H}_4$ ，即其中碳之原子價為 2，故碳之原子量為

$$2 \times 6 = 12$$

(3) 乙炔之化學式為  $\text{C}_2\text{H}_2$ ，即其中碳之原子價為 1，故碳之原子量仍為 12（自化學式定原子價，後此當論及）。

**[例題 47]** 一元素之氯化物中含氯 88.62%，其分子量為 76。設此氯化物中僅含該元素一原子，試計算其當量及原子量。

**[解]** (1) 設該元素之當量為  $x$ ，則因氯之當量為 35.457，

$$88.62 : 100 - 88.62 = 35.457 : x,$$

$$x = 4.554$$

$$(2) \text{ 該元素之近似原子量爲 } 76 \times \frac{11.38}{100} = 8.649$$

$$(3) \text{ 故其準確原子量爲 } 2 \times 4.554 = 9.108$$

[例題 48] 氮對於氧之相對密度爲 0.53940, 而其中氫比氮爲 1.008 比 4.67。設氮分子中僅含一個氮原子, 試求氮之原子量。

$$[\text{解}] \quad (1) \text{ 氮之分子量爲 } 0.5394 \times 32 = 17.2608$$

$$(2) \text{ 因 } \quad x(1 + 4.67) = 17.2608$$

$$x \doteq 3$$

$$(3) \text{ 故氮之原子量爲 } 3 \times 4.67 = 14.01$$

#### 4—5. 原子量之釐正及其例題

原子量之釐正, 常與其測定方法不同。蓋其近似數值, 固屬已知, 卽所需其他知識, 亦屬已知, 儘可自由使用也。於今此類方法, 大別之爲二類。由極限密度測定分子量, 因以求算原子量, 物理法也。由定量分析, 測定單質或化合物相與變化時重量之比, 因以求算原子量, 化學法也。分別示例如下。

[例題 49] 二氧化碳之極限密度爲 1.9635 克每升, 試求碳之原子量。

$$[\text{解}] \quad (1) \text{ 二氧化碳之分子量爲}$$

$$1.9635 \times 22.412 = 43.99$$

(2) 二氧化碳之分子式爲  $\text{CO}_2$ , 故碳之原子量爲

$$43.99 - 32 = 11.99 \quad (12.000)$$

**[例題 50]** 利查德輩(1909), 由多次精密實驗, 測得銀 1 克, 生成氯化銀 1.32867 克。氯化銀 1 克, 成自氯化銨 0.373217 克。而銀 1 克, 生成硝酸銀 1.57479 克。試就此計算銀, 氯, 氮三元素之原子量。

**[解]** (1) 先以化學式簡示題中三數值之關係。

$$\begin{cases} \text{AgCl} / \text{Ag} = 1.32867 \\ \text{NH}_4\text{Cl} / \text{AgCl} = 0.373217 \\ \text{AgNO}_3 / \text{Ag} = 1.57479 \end{cases}$$

(2) 令  $\text{Ag} = x$ ,  $\text{Cl} = y$ ,  $\text{N} = z$ ; 而  $\text{H} = 1.0076$ ,  $\text{O} = 16$  皆爲已知。則上列三等式即成三聯立方程式如下。

$$\begin{cases} x + y = 1.32867 x \\ z + 4.0304 + y = 0.373217(x + y) \\ x + z + 48 = 1.57479 x \end{cases}$$

(3) 解此一次聯立方程式, 得

$$\begin{cases} x = 107.881 = \text{Ag} \\ y = 35.4574 = \text{Cl} \\ z = 14.0085 = \text{N} \end{cases}$$

(4) 現時萬國原子量公會所公佈之原子量如下。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} = 107.880 \\ \text{Cl} = 35.457 \\ \text{N} = 14.008 \end{array} \right.$$

細察上列二例，其法之精確可靠，誠足令人贊嘆不置也。

## 原 子 量 之 估 計

自分子量測定之原子量，猶恐仍為其整數倍數，此整數固未必即為一。自當量求算原子量，必以整數乘之，此整數更不必皆為一。決定此二整數之方法，實為確定原子量之先決問題，是之謂原子量之估計。估計原子量之方法甚多，其尤重要者，容於下節等次第及之。

原子量由測定 (Determination) 而知。估計 (Estimation or Confirmation) 者，欲其大體無誤；釐正 (Rectification or Precise Determination) 者，求其不爽毫釐。目的不同，方法自異。爰作簡表，明其體系，所以便讀者之領會也。

測定	{	自分子量法 (物理法, 欠準確).....	康尼乍羅
		自當量法 (化學法, 較準確).....	柏齊利阿斯, 斯塔斯
釐正	{	物理法.....	柏特羅
		化學法.....	利查德

原子量 /	{	估計	氣體比熱法 .....	空特, 拉姆塞
			原子熱與分子熱法 .....	度隆, 普替, 那曼, 科普
			異形性律法 .....	密特射利赫
			週期律法 .....	門得雷耶夫
			化學式法	

#### 4—6. 由氣體比熱估計原子量 附例題

比熱(Specific Heat)者,一克之物質,升高溫度一度時,所需熱能之卡數之謂也。氣體被壓縮則溫度增;任其膨脹則溫度減。壓縮時雖未吸熱,壓縮之功皆變為熱能。膨脹時雖未放熱,對於其環境須作功,則須消耗熱能也。故氣體之比熱,有定體積與定壓力之二種。定體積時,無須作功(膨脹之功),而定壓力時則否,其差即為膨脹時作功所消耗之熱能。就一克分子論,易表明其區別如下。

氣體受熱,其熱能之消耗有下之數端:

(a) 增加分子運動之動能(速度):

$$\begin{aligned}
 PV &= \frac{1}{3} mnu^2 \\
 &= \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} mnu^2 \\
 &= \frac{2}{3} K.E. \quad (K.E. = \frac{1}{2} mnu^2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K. E. &= \frac{3}{2} PV \\
 &= \frac{3}{2} RT \quad (PV = RT)
 \end{aligned}$$

增加溫度一度時，增加分子運動速度所需之熱能爲

$$\frac{3}{2} R(T+1) - \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} R = 3 \text{ 卡} \quad (R = 2 \text{ 卡每度})$$

按氣體動力論，此所得之數值，一克分子之任何氣體，莫不同然。

(b) 膨脹而作功：氣體之膨脹係數既相等，則等體積或等克分子數各氣體膨脹所作之功亦相等。

$$PV = RT$$

溫度增高一度時， $P(V + \Delta V) = R(T + 1)$

相減即得一克分子之氣體，增高溫度一度時，膨脹所作之功。

$$P\Delta V = R = 2 \text{ 卡}$$

(c) 分子內部之功 (Internal Work within Molecules):

分子中原子間之運動及其排列，於溫度增加時，其動能與勢能亦須增加。此種分子內部之功，各種分子各不相同。一原子所成之分子，此種功當然爲零。分子之組織愈複雜，此種功之數值亦愈大。惟其數值究爲若干，則無法測定。

定壓力時之克分子熱 (Molecular Heat under Constant Pressure) 爲

$$C_p = Mc_p = a + b + c = (5 + c) \text{ 卡}$$

定體積時之克分子熱 (Molecular Heat at Constant Volume) 爲

$$C_v = Mc_v = a + c = (3 + c) \text{ 卡}$$

其比值爲

$$r = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5 + c}{3 + c}$$

一原子所成之氣體分子,  $c = 0$ , 則  $r = \frac{5}{3} = 1.6\dot{6}$ 。分子中所含原子之數愈多,  $c$  之值愈大, 則  $r$  之值愈小。然至小之值, 必大於一; 至大之值, 亦無過  $1.6\dot{6}$  者。

表 2 氣體兩比熱之比值

氣 體	分子式	$r = C_p/C_v$	氣 體	分子式	$r = C_p/C_v$
汞 蒸 汽	Hg	1.67	一氧化碳	CO	1.40
氫	A	1.65	氯化氫	HCl	1.39
氫	H <sub>2</sub>	1.41	氯	Cl <sub>2</sub>	1.32
氮	N <sub>2</sub>	1.41	溴蒸汽	Br <sub>2</sub>	1.29
氧	O <sub>2</sub>	1.40	碘蒸汽	I <sub>2</sub>	1.29



氯化碘	ICl	1.31	乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.24
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	1.31	乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.18
氧化亞氮	N <sub>2</sub> O	1.31	乙醇蒸汽	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.13
硫化氫	H <sub>2</sub> S	1.31	苯蒸汽	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.09
氨	NH <sub>3</sub>	1.30	乙醚蒸汽	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1.06
甲烷	CH <sub>4</sub>	1.27	松節油蒸汽	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.03

上表中  $r$  之值，皆由實驗測定。讀者細按之，可見分子中原子之數，可從  $r$  之值決定。例如其含一原子者， $r = 1.6$ ；其含二原子者， $r = 1.4$ ；其含三原子者， $r = 1.3$ 。空特(Kundt)與發堡(Warburg)於 1876 年，鑑定汞分子之組織，即用此法。拉姆塞之鑑定空氣中稀有氣體 (Rare Gases) 之分子組織亦然。非然者，稀有氣體既無化學變化，其分子組織將無法推定之矣。分子組織既定，其原子量即可自分子量求算，故此法為估計氣體原子量方法之一。

**[例題 51]** 氫於定體積時之比熱為 0.075，其分子量約為 40，試求其原子量。

**[解]** (1) 氫之定體積時克分子熱為  $0.075 \times 40 = 3$

(2) 其定壓力時之克分子熱為  $3 + 2 = 5$

(3) 其  $r$  之值為  $\frac{5}{3} = 1.66$

(4) 氫分子中僅含一個原子，故其原子量約為 40

物理化學(Physical Chemistry)中，測定氣體兩種比熱之比，其最常用之方法有二[克雷門特 (Clement)與得索爾美斯(Desormes)法，與空特法]。為篇幅計，概行從略。實則定體積時氣體之比熱，雖不易由實驗測定，而定壓力時之比熱則否。但得該氣體之分子量為可知，定體積時之比熱，可從定壓力時之比熱算出。而  $r$  之值亦不成問題矣。

$$M(c_p - c_v) = C_p - C_v = 2 \text{ 卡}$$

$$r = \frac{C_p}{C_p - 2}$$

#### 4—7. 由原子熱或分子熱估計原子量 附例題

[一] 度隆與普替定律：1819年，法人度隆 (P. L. Dulong) 與普替 (A. T. Petit) 由實驗發見“固體元素之原子量乘其比熱之積，恆為一常數，其數值約為 6.4, 6.3 或逕為 6”。是為度隆與普替之定律。比熱之單位為卡每度每克。原子量而以克為單位，則此乘積應為每克原子之固體元素升高溫度一度時所需之熱能。此乘積既為常數，而一克原子中所含原子之數，又有一定 ( $6.06 \times 10^{23}$ )。故元素雖輕重各殊，每一原子升高溫度一度時所需之熱能，則均相等，不可謂非一異事也。

固體之比熱，可由物理實驗測定。是則固體元素之原子量，極易計算而得。

$$\text{原子量} = 6.4 / \text{比熱}$$

其數值雖欠準確，用以鑑定他法測得之原子量，則綽乎有餘也。

表 3 固體元素之原子熱 (20° - 100°C)

元 素	原子熱	元 素	原子熱	元 素	原子熱	元 素	原子熱
種	6.22	金	6.23	鎂	6.06	銀	6.04
鈉	6.30	碘	6.64	汞(固)	6.72	硫	5.61
溴(固)	5.63	鐵	6.12	鎳	6.36	錫	6.62
鈣	5.97	鉛	6.41	磷(黃)	6.20	鈾	6.67
鈷	6.03	鋰	6.52	鉑	6.25	鋅	6.17
銅	5.90	原子熱之平均值 = 6.22					

[例題 52] 氯化鈾之百分組成爲鈾 62.66%，氯 37.34%。

自蒸汽密度測得之分子量爲 382。鈾之比熱爲 0.0280。試求鈾之原子量。並問氯化鈾分子中，含若干鈾原子？

[解] (1) 鈾之當量爲  $62.66 \times \frac{35.5}{37.34} = 59.55$

(2) 自比熱推知其原子量約爲

$$6.3 \div 0.028 = 225$$

(3) 此數約爲其當量之  $225 \div 59.55 \doteq 4$  倍

(4) 故鈾之原子量爲  $59.55 \times 4 = 238.2$

(5) 一分子量氯化鈾中，鈾之量爲

$$382 \times 0.6266 = 239.5$$

(6) 故氯化鈾分子中，僅含一原子之鈾。

[二] 那曼定律與科普定律：1831年那曼(F. E. Nonmann)發見“固體化合物之分子組織相同者，其分子熱(分子量與比熱之乘積)亦幾相同”。是爲那曼定律。

氯化鋇	BaCl <sub>2</sub>	18.7		氯化鉛	PbCl <sub>2</sub>	18.3
氯化鋇	SrCl <sub>2</sub>	19.0		氯化汞	HgCl <sub>2</sub>	19.2

1844年，焦耳(J. P. Joule)闡明那曼定律與度隆·普替定律之關係，謂“固體化合物之分子熱，爲其成分元素原子熱之和”。1865年，科普(H. Kopp)亦以爲“化合元素之原子熱，與其游離時相同”。二氏之說，實相契合。故此種概論，或稱焦耳定律，或稱科普定律[1848年，弗伊斯丁(A. C. Woestyn)亦主斯說]。示例如下。

$$\begin{aligned} \text{PbI}_2 \text{ 之分子熱} &= \text{鉛之原子熱} + 2 \times \text{碘之原子熱} \\ &= 6.41 + 2 \times 6.64 \\ &= 19.69; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{PbI}_2 \text{ 之分子熱} &= \text{PbI}_2 \text{ 之分子量} \times \text{其比熱} \\ &= (207 + 2 \times 127) \times 0.0427 \end{aligned}$$

$$= 19.68$$

按上述二定律，可作下列二種計算。

$$(1) \text{ 固體分子中原子之數} = \frac{\text{固體物質之分子熱}}{\text{固體元素之原子熱}}$$

(2) 固體化合物中某成分元素之原子熱

$$= \frac{\text{化合物之分子熱} - \text{其他成分元素之原子熱}}{\text{分子中某成分元素之原子數}}$$

此二種計算，皆大有助於原子量之估計者也。

[例題 53]  $\text{KClO}_3$  之比熱為 0.194,  $\text{KCl}$  之比熱為 0.171, 試計算固體氧之比熱。

[解] (1)  $\text{KClO}_3$  之分子熱為  $122.5 \times 0.194 = 25.7$

(2)  $\text{KCl}$  之分子熱為  $74.5 \times 0.171 = 12.8$

(3) 按科普定律，固體氧之原子熱為

$$\frac{1}{3}(25.7 - 12.8) = 4.3$$

(4) 故固體氧之比熱為

$$4.3 \div 16 = 0.27 \text{ 卡每克每度。}$$

[例題 54] 氯化銀中含銀 75.26%, 氯 24.74%。氯化銀之分子熱為 13.1。若氯之原子量為 35.46, 試求銀之原子量。

[解] (1) 與 35.46 份氯化合之銀，其量為

$$75.26 \times \frac{35.46}{24.74} = 107.8$$

(2) 因氯化銀之分子熱爲 13.1, 故知氯化銀分子中含氯及銀各一原子。

(3) 故 107.8 卽爲銀之原子量。

#### 4—8. 比熱與溫度之關係\*

上節所述原子熱與分子熱之定律, 不惟可用作估計原子量之方法, 化學中抑尙有其他應用。1871 年, 普爾茲曼 (L. Boltzmann) 曾申說固體原子熱與氣體原子熱之關係。固體原子之物能, 設爲由於其原子擺動 (Atomic Vibration), 則其動能與勢能之關係, 應與懸擺 (Pendulum) 無異, 卽動能與勢能相等, 而各爲物能之半。又設同溫度時, 固體原子與氣體原子之動能相等, 則固體之原子熱, 應爲氣體原子熱之二倍, 卽  $2 \times 3 = 6$  卡。度隆與普替實驗所得之結果, 所以皆在 6 之左右者此也。此其一。又從焦耳定律, 可見固體分子中各原子自由擺動, 絕不受他原子之影響, 直若分子者其成分原子之混合物耳。此層與晶體構造研究(後此論及)之結果, 若合符節, 故亦爲電離說之有力證佐。此又其一也。

雖然, 原子熱與分子熱之定律, 例外滋多。其未爲盡善,

而有待乎修正者，固不待言。其故無他，比熱為溫度之函數，而上述定律等，固未明言何種溫度也[1900—3年，提爾頓(W. A. Tilden) 曾研究度普二氏定律適用之溫度，然未有結果。約言之，除下述數例外不計，其適用之溫度，大率為 $0^{\circ}$  至  $100^{\circ}$  C.]。矽，硼，鈹，碳四元素，其於常溫時所定之原子熱雖與度普二氏定律，大相逕庭(學者以為元素之原子量甚小，且熔點過高者則然)，

元素	熔點	原子量	比熱( $15^{\circ}$ )	原子熱
鈹	$1280^{\circ}$ C	9	0.3756	3.4
硼(結晶)	$2000^{\circ}$ 之上	11	0.239	2.64
碳(金剛石)	$2000^{\circ}$ 之上	12	0.113	1.35
碳(石墨)	$2000^{\circ}$ 之上	12	0.160	1.92
矽(結晶)	$1420^{\circ}$	28	0.170	4.75

而於較高溫度時，即漸符合[1875年，未柏(Weber) 與 1885年哈姆彼治(Humpidge)之實驗]。

金剛石	石墨	硼	矽	鈹
0.76( $-50^{\circ}$ C)	1.37( $-50^{\circ}$ )	2.11( $-40^{\circ}$ )	3.81( $-40^{\circ}$ )	3.42( $0^{\circ}$ )
1.35( $15^{\circ}$ )	2.39( $61^{\circ}$ )	3.01( $77^{\circ}$ )	4.75( $22^{\circ}$ )	4.28( $100^{\circ}$ )
2.66( $140^{\circ}$ )	3.56( $202^{\circ}$ )	4.33( $233^{\circ}$ )	5.68( $232^{\circ}$ )	5.65( $500^{\circ}$ )
3.63( $247^{\circ}$ )	5.63( $980^{\circ}$ )			
5.47( $980^{\circ}$ )				

實則其他元素之原子熱，亦無不隨溫度而俱降也。

鋰 4.83(-50°), 5.22(0°), 7.22(100°), 9.54(190°)

鋁 3.71(-150°), 4.54(-100°), 5.19(-50°), 5.68(0°), 5.89(50°)

是故元素之原子熱，隨溫度而增減，其低極限(Lower Limit)爲零，而高極限或即爲 6.4。

碳等元素所成化合物之分子熱，亦往往較其他類似化合物之分子熱爲小。

CaCO<sub>3</sub> 20.6 BaCO<sub>3</sub> 21.4 PbCO<sub>3</sub> 21.3

豈亦其原子熱特小之故哉？

按蒲郎克(Planck)之量子論(Quantum Theory)(1900年)原子之吸取熱能，各有其量子，其值爲

$$\varepsilon = h\eta$$

式中  $\eta$  爲原子擺動之頻率(Atomic Frequency)，係自其所生光譜中紅外線 (Infra-red Ray) 之波長算得，各原子各不相同。 $h$  爲一常數，適用於各物質，謂之蒲郎克常數，其值爲

$$h = 6.55 \times 10^{-27}$$

以鈉示例

$$\varepsilon = h\eta = 6.55 \times 10^{-27} \times 2.9 \times 10^{13} = 1.9 \times 10^{-14} \text{ 爾格}$$

1907年，愛因斯坦(Einstein) 按量子論而得原子熱之公式如



下。

$$\text{原子熱} = WC = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

式中之  $R$  爲克分子氣體常數， $e$  爲自然對數之底， $x = \beta\eta/T$ 。

$$\text{而 } \beta = \frac{hN}{R} = \frac{6.55 \times 10^{-27} \times 6.06 \times 10^{23}}{8.315 \times 10^7} = 4.8 \times 10^{-11}$$

讀者細察上式，當見  $T$  甚大時，原子熱  $\approx 3R = 6$  卡。則與普爾茲曼之申說相同，而與度普二氏之定律，亦無甚出入矣。

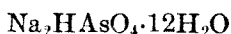
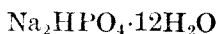
1913年，得拜(P. Debye)又以爲

$$\text{原子熱} \propto T^3$$

學者（涅恩斯特等）且以爲得氏之式，并適用於計算分子熱。而愛氏之式，更爲精確，亦且可用以測定原子量云。

#### 4-9 密特射利赫定律 附例題\*

1818至1819年，密特射利赫(Mitscherlich)由磷酸鹽與砷酸鹽晶形之研究，



發見“等數原子所成之類似化合物，其晶形恆相同。因知晶形之異同，胥視其分子中所含原子之數，以及其結合方式，而與原子之種類無關”。此等晶體(Crystal)，謂之異形晶體(Isomorphous Crystal)，而密氏之旨，則稱爲密特射利赫異形性

律(Mitscherlich's Law of Isomorphism)。準此定律，則固體之品形相同者，其化學式亦必類似。化學式既相類似，不妨用以估計某元素之原子量，但使其他事實皆為已知即可。例如氯化鋇之品形若與溴化鋇之品形同，則前者之化學式如為  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，後者之化學式應為  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。又若後者之分子量以及其他元素之原子量皆為已知，則溴之原子量，可立即算得。或兩化合物之分子量皆為已知，氯之原子量亦為已知時，溴之原子量亦甚易計算如下。

$$\text{溴之原子量} = \frac{\text{溴化鋇之分子量} - \text{氯化鋇之分子量}}{2} + \text{氯之原子量}$$

柏齊利阿斯嘗用此類方法，以估計原子量，略備其例如下。

[例題 55] 硫酸鉀與硒酸鉀之品形相同。硫酸鉀之化學式為  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ，而硫之原子量為 32。試就下列兩化合物之組成，計算硒之原子量。

	鉀	氧	硫	硒	合計
硫酸鉀	44.83	36.78	18.39	—	100.00
硒酸鉀	44.83	36.78	—	45.40	127.01

[解] (1) 按密特射利赫定律，硒酸鉀之化學式為  $\text{K}_2\text{SeO}_4$

(2) 故硒之原子量為

$$32 : x = 18.39 : 45.40,$$

$$x = 79$$

[例題 56]  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  所成之鐵礬 (Iron Alum), 與氧化鋁所成之鋁礬同晶形。氧化鋁中, 鋁與氧之比為 18.1 比 16, 試求鋁之原子量。

[解] (1) 鋁之當量為  $18.1 \div 2 = 9.05$

(2) 氧化鋁之化學式為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 故鋁之原子量為

$$3 \times 9.05 = 27.15$$

雖然, 密特射利赫 定律之是否可靠, 尚待研究。圖吞 (Tutton) 經多次精密實驗, 而知 密特射利赫 所謂同晶形之諸晶體, 其實未必盡然。

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  之面交角為  $89^\circ 26'$ ;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $88^\circ 53'$   $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $88^\circ 56'$ 。至同晶形諸晶體之化學式皆相類似一語, 則疑難更多。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  與  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  同晶形, 密特射利赫 曾自舉之為例外, 而晶體之為同質多形 (Polymorphous) 者固甚夥, 是則不同晶形之晶體, 其化學式亦未必不可相類似, 甚且相同也。

#### 4—10. 根據週期律以及化學性質之相似以估計原子量

俄國化學大家門得雷耶夫 (D. I. Mendeléeff), 於編著 化學原理 (Principles of Chemistry) 時, 發見“元素若循其原

子量排列時，經過若干元素，即須循環一次。蓋次列之各元素其性質皆一一與前列各元素相類似也”。此種原子量與性質之關係，謂之週期律(Periodic Law)；其所列之表，謂之週期表，皆 1869 年(化學原理初版)問世者[1870 年邁爾(Lothar Meyer)亦公布相同之理論]。當是時，元素之未經發見者，為數甚夥。門氏一一為之預留位置，并預言其原子量及性質。迨新元素逐漸發見，則無不一一與門氏之預言相符[文克爾(Winkler)所發見之銻 Ge，亦即門氏所謂準矽(Ekasilicon)，其一例也]。其時原子量之測定，亦未盡精密，門氏又決然指出孰為錯誤而應更正。除氫與鉀，鈷與鎳，碲與碘六元素外(週期表之缺點)，原子量之因以更正者，不一而足。考門氏所持之理由無他，即週期表中各元素之原子量，皆當介乎其上下或左右兩原子量之間是已。

銻(Indium)之當量為 37.9。時人因其礦物每與鋅之礦物共生，乃假設銻亦為二價，而定其原子量為  $2 \times 37.9 = 75.8$ 。門氏細按其所列之週期表，鋅(65.38)與鋇(87.63)，砷(74.96)與硒(79.2)之間，俱無空位，而鎘(112.4)與鎢(118.7)之間，則位置尚虛。復察其性質，亦無不合。遂毅然命銻為三價，而定其原子量為  $3 \times 37.9 = 113.7$ 。其後測得其比熱為 0.055，則其

原子量將爲  $6.3 \div 0.055 = 114.5$ , 固與門氏之改正無異也。此其一。

鉍之當量爲 4.55, 時人亦以其性質之似鋁, 而定其原子量爲  $3 \times 4.55 = 13.65$ 。從原子熱之估計, 且見其無誤。門氏則以碳(12)與氮(14)之間, 既無空位, 而鉍之性質, 又未嘗不似鎂[1819年阿得耶夫(Avdeeff)早已指出], 乃毅然命其爲二價, 而定其原子量爲  $2 \times 4.55 = 9.1$ 。且鋰(7)與硼(11)之間, 亦適有此空位可以安置也。其後哈姆彼治於  $500^{\circ}\text{C}$  時, 測得鉍之比熱爲 0.6206, 是則其原子量爲  $6.3 \div 0.6206 = 10.1$ 。1884年尼爾松(Nilson)與培忒松(Pettersson)又測得氯化鉍之分子量爲 80, 亦見門氏之改正爲不誣 ( $9 + 2 \times 35.5 = 80$ )。此其二。雖然, 邁爾則頗不自信其所發見之真理爲可靠, 轉譏門氏之更正原子量爲操切從事。亦見先賢之風範, 各有不同耳。

原子量之估計, 當以週期律法, 最爲可靠, 原子熱法次之。密特射利赫定律, 固尚待研究; 氣體比熱法, 亦爲用不廣。此外則因化合物之性質相同者, 其化學式往往亦相同 (例如鉻, 鐵, 鋁三元素), 亦得利用之以估計原子量 (例如氧化鉻之化學式, 如由氯化鉻而間接推知爲  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 則鉻與鐵者當爲  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  與  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 若又知其組成, 即可計算鉻與鐵之原子量)。

第此法之不可靠，尤甚於密特射利赫定律。例如氧化鈹之性質，雖甚似氧化鋁，然其化學式固為  $\text{BeO}$  而非  $\text{Be}_2\text{O}_3$  也。

## 習 題

1. 實驗某金屬，而得結果如下：(1) 0.5 克該金屬，生成氧化物 1.396 克；(2) 其氯化物中，含該金屬 11.2%；(3) 自蒸汽密度測得其氯化物之分子量為 40；(4) 常溫時其比熱為 0.46，但升高溫度，則比熱之增加率甚大。然則該金屬之原子量，將如何計算而定之？  
(牛津大學)

2. 試述當量與原子量之關係。某金屬 0.1 克與稀酸作用，於 N. T. P. 時取代氫氣 34.2 cc。試求其當量。如何則可定其原子量？  
(Aberystwyth 大學)

3. 銀之原子量為 107.88，其比熱為 0.057。某金屬之比熱為 0.0306，其氯化物中某金屬與氯之比為 70:35.46。試求其原子量。

4. 挨爾德曼與馬香強熱碳酸鈣 13.6031 克時，得氧化鈣 7.6175 克。鈣之原子量當為何數？

5. 斯塔斯某次實驗之結果如下：(1) 氯酸鉀中含氧 39.15%。(2) 6901 克之氯化鉀能沉澱銀元素 100 克。(3) 銀 100 克生

成氯化銀 132.85 克。今設氧之原子量為 15.9，試就此等數值計算氯之原子量。  
(新西蘭大學)

6. 今若發見一含氯化合物，某體積蒸汽中所含氯元素之量，適為等體積氯化氫中所含者之半，則氯之原子量將為何數？氯化氫之化學式應否變更？若然，如何變更之？

7. 某元素之化合物三種，其蒸汽對於氫之相對密度為 45, 70, 與 25。此等化合物中，含該元素 22.22%, 42.86%, 與 40.0%。試求該元素之原子量。此所得之原子量，確為真實可靠者否？  
(劍橋大學)

8. 岐埃 (P. A. Guye) 與忒加薩利安 (G. Ter-Gazarian) 於 1906 年發見最純粹之氯酸鉀結晶體中，尚含有氯化鉀，其量至少為 0.022%。斯塔斯分析得氯酸鉀中氧之百分率為 39.154%，而銀與氯化鉀重量之比為 100 : 69.1143(O = 16)。試據此等事實，計算銀之原子量。  
(曼徹斯特大學)

9. 氧化汞中含汞 92.59%；氧化銅中含銅 70.9%；氯化銅中含銅 47.3%；硫化氫中含硫 94.07%；氯化氫中含氯 97.23%。設汞之當量為 99.25，試計算氧，氫，銅，硫，氯五元素之當量（準確至小數第二位）。  
(倫敦大學)

10. 試述度隆普替定律，並論其用以估計原子量時之價

值。設二金屬 M 與 N 之比熱為 0.25 與 0.214，而其當量為 12 與 9。試書其氯化物之化學式。(Sheffield 大學)

11. 何謂原子量？何謂分子熱？ $\text{PbSO}_4$  之比熱為 0.0827；鉛之比熱為 0.0306；硫之比熱為 0.163。若鉛之原子量為 207.1 而硫之原子量為 32.07，試求固體氧之比熱，並述固態元素原子熱之定法。(英國教育部)

12. 某金屬之氧化物中含氧 48.0%，其當量為何數？其比熱為 0.123，試求其原子量及原子價。(曼徹斯特大學)

13. 試就下表中所列之實驗數據，計算鉑，銻，鋇三金屬之原子量。

化合物	金屬：非金屬	金屬之比熱
(a) 氯化鉑	48.6 : 35.5	0.0324
(b) 氯化銻	37.8 : 35.5	0.057
(c) 氯化鋇	68.7 : 35.5	0.0465
(d) 氯化鉑	57.7 : 42.3	0.0324

14. 氯化銀之比熱為 0.0911，而銀之比熱為 0.057。試求固體氯之比熱。

15. 某元素之氯化物中含氯 37.322%；其分子量為  $2 \times 190$ ；該元素之比熱為 0.0276；試求該元素之原子量及其



氯化物之化學式。

16. 無水氯化鈣之比熱爲 0.1675；其含六分子結晶水者之比熱爲 0.3461。試求結晶水之比熱。又硫化鎳之比熱爲 0.1281；而鎳之比熱爲 0.1092。試求硫之比熱。

17. 溴化鋁之分子量爲  $2 \times 68$ ；其組成爲鋁 10.15% 而溴 89.85%。鋁之比熱爲 0.225，試求其原子量。

18. 密特射利赫測得硒酸鉀之組成，知爲鉀 35.29%，硒 35.7%，氧 28.96%。該鹽與硫酸鉀同晶形。試求硒之原子量。

19. 巴克斯忒 (Baxter) 與格羅弗 (Grover) 於測定鉛之原子量時，測得

$$\text{PbCl}_2/2\text{Ag} = 1.28905$$

若銀之原子量爲 107.880 而氯爲 35.457，試求鉛之原子量。

20. 二氧化硫之極限密度爲 2.8586 克每升。試求硫之原子量。

21. 從氯化鋇 100 克，得硫酸鋇 112.09 克。試求鋇之原子量 ( $\text{S} = 32.06$ ,  $\text{Cl} = 35.46$ )。

22.  $15^\circ\text{C}$ ，756 毫米時 363 cc. 之氫，係由 1 克鋅與稀酸取代而得。而 1 克鋅，能自硫酸銅溶液中取代 0.973 克之銅。試

求銅之當量。

23. CuO 管中通過 CO 後，CuO 管之重量減少 24.360 克，生成 CO<sub>2</sub> 67.003 克。則碳之當量為何數？

24. 二金屬之比熱為 0.113 與 0.057。前者生成二種氯化物，其中含氯 55.9% 及 65.5%；後者生成一種氯化物，含氯 33.8%。計算該金屬之當量，原子量，以及其氯化物之化學式。

25. 斯塔斯實驗而知 100 份重之銀與碘化合得 217.530 份之碘化銀。又知 98.275 份重之碘酸銀中含氧 16.6825 份。試求銀及碘之原子量。

26. 鉍礬之百分組成爲 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.81%，SO<sub>3</sub> 30.73%，Rb<sub>2</sub>O 17.95%，H<sub>2</sub>O 41.51%。又一鉍礬中含金屬 M 者其組成爲 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.30%，SO<sub>3</sub> 29.53%，Rb<sub>2</sub>O 17.29%，H<sub>2</sub>O 39.88%。試求 M 之原子量。

27. 鋁與苛性鈉作用而生氫，5.2632 克鋁生成之氫，燃燒得水 5.2562 克。其溴化物 8.6492 克，需 10.4397 克之金屬銀，始能完全沉澱溴元素。試就此二實驗，分別計算鋁之原子量。

28. 實驗測定鋇之原子量，而得下列結果：(a) 100 克之 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O，需銀元素 88.4067 克以完全沉澱之。(b) 100 克之 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O，生成 BaSO<sub>4</sub> 95.53 克。設原子重量之比爲

$$\text{Ag}:\text{Cl}:\text{O}:\text{H}:\text{S} = 6.7456:2.21586:1:0.06266:2.005$$

試分別求銀之原子量。各爲何數？

29.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  之百分組成如下： $\text{Ag}_2\text{O}$  69.855%， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  29.930%，O 7.228%，問鉻之原子量當爲何數？

30. 某定量之溴金化鉀 ( $\text{KAuBr}_4$ )，受熱分解而得金與溴化鉀之混合物 9.92441 克。以水浸漬，祇留 6.19001 克之金未會溶解。其所成  $\text{KBr}$  溶液，需銀元素 3.38451 克沉澱之，而得溴化銀 5.89199 克。試就上列數據，以三種計算法，求金之原子量。其數值能相近否？

## 第五章

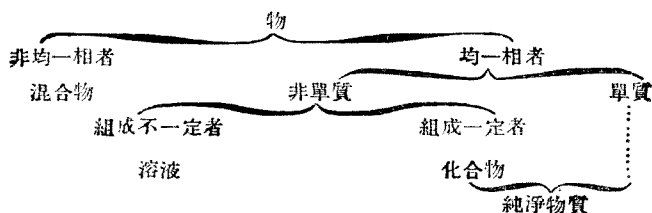
### 溶液與溶質之分子量

溶液之理論，爲化學中基本原理之一，其於化學計算之關係，何可勝言！數十年來，物理化學，一日千里。溶液之理論，亦精進繁衍，不可限量。雖然，新穎之學說，既非初學所必知，其與淺近計算無關者，亦非本書所應及。本章所論，可溶性濃度與溶質之分子量數事而已。電離一事，容後另章別論；膠態(Colloidal State)與分餾(Fractional Distillation)等事，則以篇幅及程度所限，一概從略。

#### 5-1. 重要名詞之界說

溶液(Solution)：何謂溶液？良非片言可答。要言之，溶液者，數種物質所成之均一相混合物(Homogeneous Mixture)是已。凡物混沌一體，無法覺察其爲數種物質所成者，則謂爲

均一相。溶液雖為混合物，即此與其他混合物不同。化合物雖亦為均一相之物質，然化合物之組成一定，而溶液則祇有一最大限度，於此限度內可為任何組成，皆不失其均一相之性質也。生成溶液之變化，曰溶解 (Dissolution or Dissolving)。溶解一變化，通常雖列入物理變化，實則尚未為定論也。



溶液與溶劑 (Solute and Solvent): 溶液至少由二種物質所成。其與溶液同物態者，謂之溶劑，或溶媒。其不同物態者，則謂之溶解質素 (Dissolved Substance) 或溶質。如諸物質而同一物態時則為量較豐者，謂之溶劑；其較少者，謂之溶質。習用之制如此。

可溶性 (Solubility)等: 物質溶於液體內，如有過量之溶質，不能溶解時之溶液，稱為飽和溶液 (Saturated Solution)；在一定溫度與壓力時，使 100 克溶劑飽和所需溶質之克數，稱為該溶質在某溶劑內之可溶性。惟氣體之可溶性，間有以溶解於單位體積溶劑中氣體之體積計之者，則謂之吸收係數

(Absorption Coefficient)。各溶質於各溶劑中之可溶性，大小不一。其可溶性較大者，謂之可溶(Soluble)，甚且謂之易溶(Extremely Soluble)；其可溶性較小者，則謂之難溶(Sparingly Soluble)，甚或謂之不溶(Insoluble)。不溶者，可溶性甚小而幾近於零耳。學者謂任何溶質於任何溶劑中，可溶性絕對爲零者，蓋未之有也。反之，溶液之無限制溶解於溶劑中，直無所謂可溶性者則有之，此類溶質謂之互溶(Consolute)或全溶(Completely Miscible)。氣體莫不皆然，液體則間亦有之，水與酒精其例也。

上文所言過量之溶質，未嘗不次第溶解而成溶液。第溶劑中所能溶解之溶質，其量非無限制。故一方過量之溶質次第溶解；他方則既溶解之溶質，又次第以相等之量析出矣。此種現象，謂之平衡(In Equilibrium)。

過量之溶質  $\rightleftharpoons$  已溶解之溶質

故飽和溶液即與過量溶質成平衡時之溶液，溶質溶解尚未達飽和狀態時稱爲未飽和(Unsaturated)。有時溶劑中所溶之溶質，且過於其飽和狀態，而過量之溶質，又未即析出。此種溶液，稱爲過飽和(Supersaturated)溶液。

飽和未飽和與過飽和等名詞，可以區別溶液之濃淡矣。

表記溶液之濃淡，抑且尙有其他名詞。溶有溶質較多之溶液，又稱爲濃(Concentrated)溶液，或強(Strong)溶液。其含溶質較少者，則謂之稀(Dilute)，或謂之弱(Weak)。稀濃強弱之分，初無定論，蓋與易溶可溶難溶不溶等名詞同。抑稀濃強弱之分，與飽和與否，亦不相謀。難溶之溶質，雖爲飽和，而不得謂之濃；易溶之溶質，雖未飽和，亦不得謂之稀或弱也。

## 5-2. 濃度之表記法

表記溶液之組成，是爲濃度(Concentration)。濃度之表記法，約有數種，分述如下。

[一] 最適用於表記稀溶液之濃度者，有下之數法。

I 體積濃度(Volume Concentration)：恆就每升之溶液論。

(1) 克分子液制(Molar or Formal Solution)：每升之溶液中，溶有溶質若干克分子者，謂之若干克分子液。此種數值，又謂之溶液之克分子濃度數(Molarity)。例如一克分子液(One Molar Solution)，半克分子液之類。簡書作  $1M$ ， $\frac{1}{2}M$ 。

(2) 規定液制(Normal or Equivalent Solution)：每升之溶液中溶有溶質若干克當量(化合物之當量爲其反應時與 1.008 克氫或 8 克氧相當之量)者，謂之若干規定液。此等數值，又謂之溶液之規定量，或規定數(Normality)。如三規定液

(Three Normal Solution),  $\frac{3}{4}$  規定液之類。簡書作 3N.,  $\frac{3}{4}$  N。

II. 重量濃度(Weight Concentration): 恆就每千克之溶劑論。

(3) 重量克分子液制(Weight Molar or Molal Solution)

(4) 重量規定液制(Weight Normal Solution)

溶液之體積, 往往隨溫度壓力之變更而變更, 體積濃度亦然。故精密之實驗與計算中, 恆喜用重量濃度。二者不難相互換算, 但使溶液之密度為可知足矣。

[二] 最適用於表記濃溶液之濃度者, 又有下之數法。

(5) 百分率制: 通常以溶質所占溶液總重量之百分率計之, 間亦有以每百份溶劑中溶質之重量, 謂為溶質之百分率者, 要不經見耳。

(6) 克分子分數制(Mole Fraction): 設某溶液中, 含有 A 物質  $N_A$  克分子, 與 B 物質  $N_B$  克分子, 則二者之克分子分數如下。

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B};$$

$$x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}。$$

而

$$x_A + x_B = 1。$$



## 5-3. 例題

「例題 57」 氯化鉀 245.7 克溶解於 1000 克水中。21°C 時，該溶液之密度為每 cc. 1.1310 克。計算該溶液之體積及重量克分子濃度。并求氯化鉀及水之克分子分數。

【解】 (1) 氯化鉀之分子量為  $35.46 + 39.1 = 74.56$ ；水之分子量為 18.02。

(2) 該溶液之重量克分子濃度為

$$245.7 \div 74.56 = 3.295 \text{ M.}$$

(3) 該溶液之體積為  $(1245.7 \div 1.1310)$  cc.

(4) 該溶液一升中所溶解氯化鉀之重量  $x$  克，可計算之如下。

$$\frac{1245.7}{1.1310} : 1000 = 245.7 : x$$

$$x = \frac{1000 \times 245.7 \times 1.1310}{1245.7} \text{ 克}$$

(5) 故該溶液於 21°C 時之體積克分子濃度為

$$\frac{1000 \times 245.7 \times 1.1310}{1245.7 \times 74.56} = 2.992 \text{ M.}$$

(6) 氯化鉀與水之克分子分數，可計算之如下。

$$x_{\text{KCl}} = \frac{\frac{245.7}{74.56}}{\frac{245.7}{74.56} + \frac{1000}{18.02}} = \frac{3.295}{3.295 + 55.49}$$

$$= 3.295/58.79 = 0.056 ;$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{55.49}{58.79} = 0.944$$

【例題 58】 $15^{\circ}\text{C}$  時，氯化鉍一克分子，於 100 克分子水中所成之溶液，其比重為 1.0976。試求氯化鉍之百分率。且問該溶液為幾規定液（體積濃度，就氯化鉍言）？

【解】（1）氯化鉍之分子量為  $137.37 + 2 \times 35.46 = 208.29$ ；  
水之分子量為 18.016。

（2）該溶液中氯化鉍之百分率為

$$\frac{208.29}{208.29 + 100 \times 18.016} \times 100 = 10.36\%$$

（3）該溶液每升中所含氯化鉍之重量為

$$\frac{1000}{1.0976} : 1000 = 103.6 : x,$$

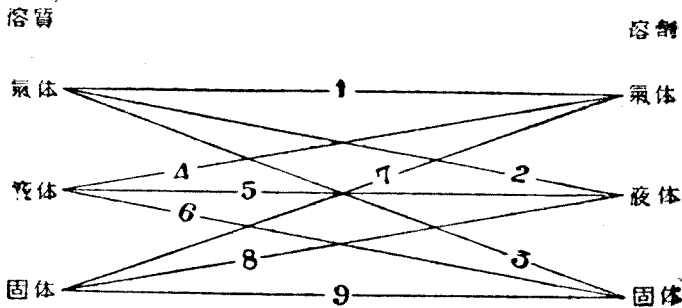
$$x = 103.6 \times 1.0976 \text{ 克。}$$

（4）故該溶液於  $15^{\circ}\text{C}$  時之體積規定濃度為

$$\frac{103.6 \times 1.0976}{208.29/2} = 1.092 \text{ N.}$$

5—4. 氣體於液體之溶液 附例題

廣義言之，溶液不必皆為液體。故溶液之種類，宜若可有  
下列九種。



就中(3)(4)(6)(7)四種，皆為膠態溶液，固當別論。惟(2)(5)(8)三種，最為重要。(1)(9)兩種，亦殊無甚淺近理論可言也。

溶質於溶劑之可溶性，其大小不一，殊無理由可言。大抵溶質與溶劑之分子組織相近者，其可溶性常較大耳。此外，溶性之變遷，恆與溫度與壓力之變遷有關。就氣體於液體中之溶性言，其變更關係，則有下之數種。

I. 溶質之關係：氣體溶解而成酸或鹽基者，其可溶性往往較大。

II. 溶劑之關係：氣體於各種液體中，其可溶性大小之次序往往相同。又液體中而兼溶有電解質(Electrolyte)者，則因

分子或游子之水化 (Hydration) 關係，氣體之可溶性常因以減小[非利普 (Philip) 之理論]。

III. 溫度之關係：升高溫度，氣體於液體中之可溶性，往往因以減小。降低溫度，則增大。

IV. 壓力之關係：“氣體於液體中之可溶性，恆與壓力成正比而增減[亨利定律 (Henry's Law), 1803 年所發見者]。”

上述四種關係，惟亨利定律，與計算之關係獨多，當再申論之如次。

I. 可溶性以溶質之重量言，故亨利定律之公式為

$$S(\text{可溶性}) \propto P$$

或

$$W(\text{溶質之重量}) \propto P$$

II. 若以體積言，當謂“溶解於一定量液體中氣體之體積，恆為一定，而與壓力之大小無關。”其理可設例以明之如次。

壓力	重量	體積
$P_1$	$W_1$	$V_1$
$P_2 = nP_1$	$W_2 = nW_1$	$V_2 = n \cdot \frac{V_1}{n} = V_1$
$P_3 = P_1/n$	$W_3 = W_1/n$	$V_3 = \frac{1}{n} \cdot nV_1 = V_1$
	( <u>亨利定律</u> )	( <u>波義耳定律</u> )

III. 更以分子濃度言，又可謂“溶液中氣體溶質之濃度，對

於溶液表面上氣體濃度之比，恆為一定。”其理如下。

$$S \propto C_1 \text{ (氣體溶質之濃度)}$$

$$P \propto C_2 \text{ (氣體之濃度)} \quad C_2 \propto D \text{ (密度)}$$

故  $C_1 \propto C_2$

或  $C_1/C_2 = K \text{ (可溶性係數)}$

IV. 如為氣體混合物，則亨利定律中所謂壓力，當係各該成分氣體之分壓力無疑，是固並用分壓定律與亨利定律應行之推論也。

亨利定律，不甚適用於可溶性較大之氣體，亦讀者所不可不知者也。

[例題 59] 空氣中含氧 20.96%，氮 79.04%。 $0^\circ\text{C}$  時氧與氮於水中之吸收係數為 0.04890 與 0.023481。試求水中所溶解空氣之體積百分組成。

[解] (1) 設空氣之全壓力為 1 氣壓，

則氧之分壓力為  $20.96/100 = 0.2096$  氣壓；

而氮之分壓力為  $79.04/100 = 0.7904$  氣壓。

(2) 吸收係數為 1 氣壓時之可溶性，

故  $0^\circ\text{C}$  時 1cc. 水中能溶解氧之體積為

$$0.2096 \times 0.04890 = 0.010244 \text{ cc.};$$

而氮之體積爲  $0.7904 \times 0.023481 = 0.018559$  cc.

(3) 故氧之百分率爲

$$\frac{0.010244}{0.010244 + 0.018559} = 0.356 = 35.6\%$$

而氮之百分率爲

$$\frac{0.018559}{0.010244 + 0.018559} \times 100\% = 64.4\%$$

### 5-5. 液體混合物 附例題\*

液體與液體之混合物，就其可溶性之大小，可別爲三類。

I. 完全互相溶解者：例如水與乙醇。

II. 完全不相溶解者：例如水與苯。

III. 有限制互相溶解者：例如水與乙醚

第一第二兩類之液體，雅無所謂可溶性，固無論矣。第三類之液體，其可溶性與溫度之變遷，頗有關係，第不若氣體與固體之簡單也遠甚，亦置勿論。

第一類之液體中，有可由分餾而得其各成分者，有不能用分餾法以分離其各成分者。編者恐分餾之理，呈義或較深，殊無意爲讀者詳言之。惟其與淺近計算有關之處，實未許盡付缺如。此類液體混合物中，各成分液體之分汽壓，可應用上節亨利定律以計算之。汽之與其液體與氣體之與其溶液，初

無二致也。

$$S \propto P \quad (\text{亨利定律})$$

因  $S \propto C$  (濃度) 或  $X$  (克分子分數)

故  $P \propto X$

即  $p_A$  (A 成分液體之分汽壓) =  $X_A P_A$  (A 液體之汽壓)

餘類推。

至液體混合物之總汽壓，應為其各成分分汽壓之和，更不待言矣 (道爾頓分壓定律)。

$$\begin{aligned} \Sigma P &= p_A + p_B + \dots\dots\dots \\ &= X_A P_A + X_B P_B + \dots\dots\dots \end{aligned}$$

[例題 60] 20°C. 時，乙醚之汽壓為 442.36 毫米，苯之汽壓為 74.66 毫米。一苯與醚之溶液中，醚之克分子分數為 0.4。試求該溶液當時之汽壓。

[解] (1) 該溶液中，醚之分汽壓為

$$0.4 \times 442.36 = 177 \text{ 毫米。}$$

(2) 而苯之分汽壓為

$$0.6 \times 74.66 = 44.8 \text{ 毫米。}$$

(3) 故該溶液之總汽壓為  $177 + 44.8 = 221.8$  毫米。

第二類液體中，水汽蒸餾 (Steam Distillation) 一事，應

用頗廣，亦當略及其概要。水與此類液體，既不相溶解，則各液體之蒸汽壓，自宜各與其未混合時無異。混合物中諸成分液體蒸汽壓之和，等於大氣壓力時，該混合物即沸騰。沸騰時，其所生混合蒸汽中，兩成分克分子數之比，乃與其蒸汽壓之比無異。此理固極顯而易知也(亞佛加德羅假說)。

$$N_A/N_B = P_A/P_B$$

$$\frac{W_A/M_A}{W_B/M_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \begin{array}{l} (W \text{ 爲重量}) \\ (M \text{ 爲分子量}) \end{array}$$

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

而  $P_A + P_B = P$  (其時之大氣壓力)

緣此蒸汽壓較水爲小之液體，但使其分子量較水爲大，亦得用水汽蒸餾法提取。有機化學工業上，香料等有機物之提取(Extraction)，每樂用之。

[例題 61] 一氣壓時，水與硝基苯(Nitrobenzene)之混合物(全不相溶)，其沸點爲  $99^\circ\text{C}$ 。其時水汽壓爲 733 毫米。試求水汽蒸餾所得餾液(Distillate)中，硝基苯之百分率。

[解] (1)  $\text{H}_2\text{O} = 18$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 123$ 。

(2)  $99^\circ\text{C}$ . 時，硝基苯之蒸汽壓爲

$$760 - 733 = 27 \text{ 毫米。}$$



(3) 餾液中水與硝基苯重量之比為

$$733 \times 18 : 27 \times 123 = 13194 : 3321$$

(4) 故餾液中硝基苯之百分率為

$$\frac{3321}{3321 + 13194} \times 100 = 20.10\%$$

### 5—6. 固體於液體之溶液 附例題

此類溶液，乃溶液中之最習見者，其可溶性之大小，當視下列諸情形而定。

I. 溶質之關係： 例如硝酸鉀則易溶，而碳酸鈣則不溶，實無理由可言也。

II 溶劑之關係： 例如硫雖不溶於水，而頗溶於二硫化碳中。學者謂不溶於水之固體，每多溶解於不溶於水之液體中，蓋亦分子組織相近之故耳。

III. 溫度之關係： 固體於液體之可溶性多隨溫度同增減。僅氫氧化鈣等少數物質為例外，固體之可溶性，與溫度之變遷，無簡單數學關係。化學中以可溶性曲線(Solubility Curve)表記之。此類曲線，以可溶性為縱坐標，以溫度為橫坐標。檢查各溫度時之可溶性所必需者也。

IV. 壓力之關係： 物理化學大家凡特荷甫(Van't Hoff)謂

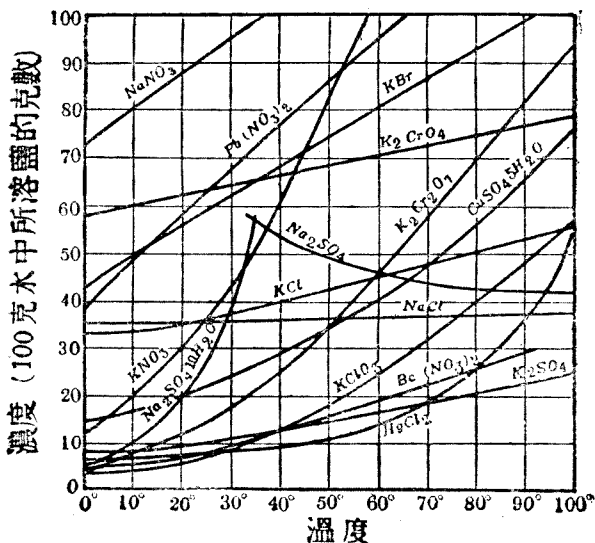


圖 14

氯化銨溶解後則體積增，因之汽壓增大 160 倍時，其可溶性減小 1%；硫酸銅溶解後則體積減，因之壓力減小 60 倍時，其可溶性增大 3.2%。其溶解時絕無體積變遷者，則可溶性自與壓力無關（凡氏平衡定律，後章詳論之）。

V. 粒塊大小之關係：此種關係，確否尙待論證。休雷特 (Hulett) 曾謂結晶石膏溶解時，每升飽和溶液中，含溶質 2.080 克；若易以石膏粉末，則可增為 2.542 克云。

[例題 62] 檢查硝酸鉀之可溶性曲線，知  $71^{\circ}\text{C}$ . 時，其溶度爲 140 克； $10^{\circ}\text{C}$ . 時，爲 20 克。問  $71^{\circ}\text{C}$ . 時之飽和溶液中，含硝酸鉀百分之幾？設該溶液 200 克，任之冷卻至  $10^{\circ}\text{C}$ . 問可析出硝酸鉀若干克？

[解] (1) 按可溶性之定義，所求該溶液中硝酸鉀之百分率爲

$$\frac{140}{140+100} \times 100 = 58.3\%$$

(2) 該溶液 200 克中所含硝酸鉀之重量爲

$$200 \times \frac{140}{240} = \frac{7 \times 50}{3} \text{ 克；}$$

水之重量爲

$$200 \times \frac{100}{240} = \frac{5 \times 50}{3} \text{ 克。}$$

(3)  $10^{\circ}\text{C}$ . 時，如許水中所需硝酸鉀之重量爲

$$100 : \frac{5 \times 50}{3} = 20 : x ,$$

$$x = \frac{50}{3} \text{ 克。}$$

(4) 故冷卻後，應析出硝酸鉀之重量爲

$$\frac{7 \times 50}{3} - \frac{50}{3} = 100 \text{ 克。}$$

讀者可見所求硝酸鉀之重量，又可計算之如下，且簡捷多多也。

$$100 + 140 : 200 = 140 - 20 : x,$$

$$x = 100 \text{ 克。}$$

不相溶解或不全相溶解二液體之混合物中，一固體而兼溶解於二者，則若“兩溶液中溶質之分子量為相同時，兩溶液濃度之比，溫度不變時，恆為一定，”而與固體及兩液體之量無關。此種概論，乃1872年柏特羅與雲格夫萊什 (Jungfleisch) 研究之結果，今稱分配定律 (Law of Distribution or Partition) 其公式為

$$C_1/C_2 = k \text{ (分配係數)}$$

涅恩斯特更以為分配定律亦適用於溶質為數種固體時，蓋各固體之分配係數，一如其舊，而與他固體之存在與否無關。實則此之所論，未有異於亨利定律與分壓定律也。

[例題 63] 25°C 時，每升中含碘 0.0516 克之水溶液，與每升中含碘 4.412 克之四氯化碳溶液，適相平衡。試求其分配係數。同溫度時，碘之飽和水溶液每升中含碘 0.340 克。問與此平衡之四氯化碳溶液中，每升將含碘若干克？

【解】(1) 所求之分配係數爲

$$4.412/0.0516 = 85.5$$

(2) 故所求之四氯化碳溶液中，含碘

$$0.340 \times 85.5 = 29.1 \text{ 克/升。}$$

分配定律，提取香料等有機物時，常應用之。

## 溶質之分子量

溶液之性質，可得而言者頗多。就中與溶質分子量之測定，關係獨多者，當推滲透壓及其相關諸現象。編者之特爲申說者以此。惟此之所言溶質，應爲不揮發 (Nonvolatile) 亦不游離 (Nonionizing) 之物質。其爲揮發或游離者，俱當別論。抑下節等所論，最適用於稀溶液，此亦讀者所不可不知者也。

### 6—7. 滲透壓與溶質之分子量 附例題\*

高玻璃筒中置過錳酸鉀一粒，注水其中。其初溶液之紫色，上淺下深，不久即全筒一致。此種溶質之擴散，當係分子運動及溶質與溶劑分子間吸力之表現。氣體之擴散，由於壓力之不均。學者比擬於氣體，因以溶液中使溶質擴散之力，謂爲滲透壓 (Osmotic Pressure)。滲透壓之表演與測定，恆需所謂半透膜 (Semipermeable Membrane)。半透者，透溶劑而不透

溶質之謂也。近時所用之半透膜，當以素坯微孔中所成之亞鐵氰化銅沉澱為最佳。右圖中 ab 液柱之壓力，即間接表示糖水之滲透壓者。蓋緣糖水之有滲透壓，純水乃被徐徐吸入素坯杯中。迨 ab 液柱不復增高時，此液柱之壓力，即能抵制溶液之滲透壓，斯其量必與之相等也。

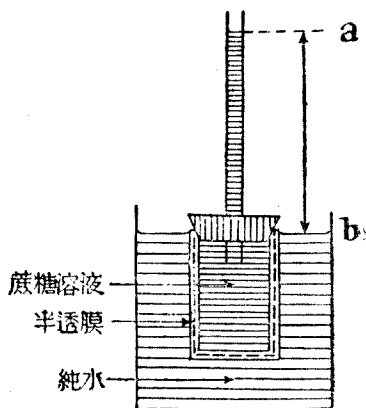


圖 15

1877年，普腓斐(Pfeffer)

由實驗知“滲透壓與濃度為正比，而與絕對溫度亦為正比”。

#### 0°C 時糖水之滲透壓

濃度(克/升溶液)	19.03	20.14	40.60	61.38
滲透壓(氣壓)	0.686	1.34	2.75	4.0
$P/C$	0.068	0.067	0.038	0.066

#### 1% 糖水之滲透壓

絕對溫度	273	279.8	286.7	287.2	288.5	295	305	309
滲透壓(氣壓)	0.648	0.664	0.691	0.671	0.684	0.721	0.716	0.746
$P/T \cdot 10^3$	2.38	2.37	2.41	2.33	2.37	2.44	2.35	2.41

溶質之重量恆定時，溶液之體積實與其濃度為反比。故 1887 年，凡特荷甫 闡知 普腓斐 之實驗結果，實與氣體定律相符。

$$P (\text{溶液之滲透壓}) \cdot V (\text{溶液之體積}) = KT$$

凡氏 且證明此常數  $K$ ，亦與氣體之常數無異。

溶有一克分子蔗糖之溶液，其體積為 34.2 升。

$0^{\circ}\text{C}$  時其滲透壓為 0.649 氣壓。

$$K = \frac{0.649 \times 34.2}{273} = 0.0813 \text{ 升-氣壓每度}$$

而  $R = 0.0821 \text{ 升-氣壓每度}$

是為 凡氏 之溶液氣體論 (Van't Hoff's Gaseous Theory of Solution)。前言氣體定律，於低溫度高壓力時，頗有歧離。同理，凡氏 之理論，亦不甚適用於濃度較大之溶液。

按 凡氏 之理論，溶質所生滲透壓之大小，與其於同溫度汽化後而占有與溶液同大體積時之氣體壓力相同。凡氏 且闡明此種理論，能適用於任何溶質。是故“等克分子數之各種溶質，溶解於等體積之同一溶劑中，其所生滲透壓之大小，亦必相同”。溶質分子量之能由滲透壓測算者，以此。

$$PV = nRT, \quad PV = (W/M)RT,$$

故

$$M = \frac{WRT}{PV}。$$

[例題 64] 0.184 克尿素 (Urea) 於 100 cc. 水中所成之溶液, 30°C. 時之滲透壓為 56 釐米。試求尿素之分子量。

[解] (1) 即以 100 cc. 為溶液之體積。

(2) 所求尿素之分子量為

$$M = \frac{0.184 \times 84760 \times 303}{13.59 \times 56 \times 100} = 62.09$$

(3)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 60$

### 5-8. 汽壓之降低與溶質之分子量 附例題\*

1822 年, 法拉第 (M. Faraday) 即知溶液之汽壓, 常較溶劑為低。1887 年, 拉烏爾 (Raoult) 更由實驗發見二定律如次 [或謂 1858 年, 浮爾納 (Wüllner) 即已發見]。

I. “等克分子數之各種不揮發溶質, 溶解於等體積之同一溶劑中, 則溶劑汽壓之降下恆相同。”

II. “汽壓之相對降低 (汽壓之降低, 與原汽壓之比), 等於溶質之克分子分數。”

拉氏之第二律, 可以公式表記之如下。

$$\frac{P_1 - P_2}{P_1} = \frac{n}{n + N} = \frac{w/m}{w/m + W/M}$$

$P_1$  = 溶劑之汽壓

$n$  = 溶質之克分子數

$P_2$  = 溶液之汽壓

$N$  = 溶劑之克分子數



若為極稀薄之溶液， $n$  於  $N$  即略去不計亦可。

$$\frac{P_1 - P_2}{P_1} = \frac{w/m}{W/M},$$

$$m = \frac{wM}{W} \cdot \frac{P_1}{P_1 - P_2}.$$

由拉氏公式，可以計算溶質之分子量，但得汽壓已測知足矣。

[例題 65]  $80^\circ\text{C}$  時，苯之汽壓為 751.86 毫米。2.47 克苯甲酸乙酯(Ethyl benzoate)溶解於 100 克苯中所成之溶液，其汽壓為 742.6 毫米。試求溶質之分子量。

[解] (1)  $M = 78(\text{C}_6\text{H}_6)$ ，故  $N = 100/78 = 1.282$  克分子。

(2) 溶液汽壓之相對降低為

$$751.86 - 742.6/751.86 = 0.0123.$$

(3)  $n$  之值為

$$\frac{n}{n + 1.282} = 0.0123,$$

$$n = 0.01598 \text{ 克分子}.$$

(4) 故所求溶質之分子量為

$$m = 2.47/0.01598 = 154.5$$

(5)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 = 150$

[例題 66]  $20^\circ\text{C}$  時，乙醚之汽壓為 442 毫米；而 6.1 克

苯甲酸溶諸 50 克之醚後，醚之汽壓即減為 410 毫米。試求苯甲酸之分子量。

[解] (1)  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5) = 74$

(2) 故所求溶質之分子量為

$$m = \frac{w}{W} \cdot \frac{P_1}{P_1 - P_2}$$

$$= \frac{6.1 \times 74 \times 442}{50(442 - 410)} = 124.7$$

(3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 122$

### 5—9. 滲透壓與氣壓降低之關係\*

溶液之有滲透壓，不得謂為與溶質溶劑分子間之吸力無關。

溶劑汽壓之降低，亦何獨不然？

溶劑蒸發以去，即須與溶質分離。

既有吸力存乎其間，則分離豈能

毫無牽制？是故滲透壓與汽壓之降低，實同出一源。即下節等所

言冰點降低與沸點升高兩現象，

亦莫不如是。學者之合稱此四者為滲透行為 (Osmotic Activities)，良有以也。

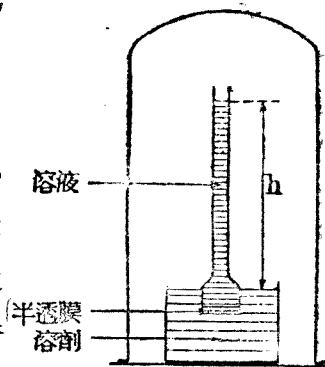


圖 16

滲透壓與汽壓降低之關係，阿累尼烏斯(Arrhenius)曾設法證實之如下。圖 16 之鐘罩中，空氣曾先抽去。迨溶液及溶劑之蒸發與溶劑之滲透等現象既達平衡，液柱之壓力必與滲透壓相等，而溶液之汽壓，亦必與溶劑面上高度為  $h$  處溶劑之汽壓相等。非然者，則尚未平衡也。

設罩內蒸汽之密度為  $d$ ，則溶劑與溶液汽壓之差為

$$P_1 - P_2 = h d \quad (1)$$

設罩內蒸汽共為  $a$  克分子，其體積為  $v$ ，則

$$P_1 v = a R T,$$

$$v = \frac{a R T}{P_1}.$$

設  $M$  為溶劑之分子量，則

$$v = \frac{a M}{d}$$

因  $v$  之值應相等，故

$$d = \frac{M P_1}{R T} \quad (2)$$

設該溶液為極稀薄者，則其體積與滲透壓等之關係為

$$P V = n R T$$

設  $s$  為溶液之密度，亦即為溶劑之密度(極稀薄之故)，則

$$P = hs$$

設  $n$  克分子之溶質乃溶解於  $W$  克之溶劑中，則

$$V = W/s$$

以  $P$  與  $V$  之值代入更上一式，即得

$$Wh = nRT,$$

$$h = \frac{nRT}{W} \quad (3)$$

乃以(2)與(3)兩式代入(1)式，而得

$$P_1 - P_2 = \frac{nRT}{W} \cdot \frac{MP_1}{RT},$$

$$(P_1 - P_2)/P_1 = \frac{nM}{W},$$

$$\frac{P_1 - P_2}{P_1} = \frac{n}{N} \quad (N = \frac{W}{M})$$

蓋卽拉氏第二律之公式矣。故曰滲透壓與汽壓降低二現象，實同出一源也。至若二者之數學關係，則甚易表明之如下。

$$\text{因} \quad n = \frac{PV}{RT}$$

$$\text{故} \quad \frac{P_1 - P_2}{P_1} = \frac{PV}{NRT}$$

5—10. 沸點升高與溶質之分子量 附例題

沸點者，液體之蒸汽壓適等於大氣壓力之溫度是也。然則溶液之蒸汽壓，既較溶劑為低，溶液之沸點，自不得不較溶劑為高。故沸點之升高與蒸汽壓之降低，實同源而異流。前言拉氏於蒸汽壓降低之公式，不妨移用，毋庸證明也。

$$\Delta T_b (\text{沸點之升高}) \propto \frac{n}{n+N}$$

若溶液為甚稀薄者，則

$$\Delta T_b \propto \frac{n}{N}$$

一克分子之溶質，溶解於 1000 克溶劑中，其時之沸點升高，謂之沸點常數(Boiling Point Constant or Molar Elevation)，每以  $K_b$  表計之。若  $K_b$  為已知，則溶質之分子量，即可自  $\Delta T_b$  之值求算之如下。

$$\Delta T_b : K_b = \frac{w/m}{W/M} : \frac{1}{1000/M}$$

$$m = 1000 \frac{w}{W} \cdot \frac{K_b}{\Delta T_b}$$

$K_b$  之值，因溶劑而異，例如水之  $K_b$  為 0.518，而酒精之  $K_b$  為 1.24。然  $K_b$  之值，與溶質則無關。1883—1884 年，拉氏由實驗知“等克分子數之各溶質，溶解於等體積之同一溶劑中，其所成溶液之沸點恆相同”，即沸點之升高恆相等也 (拉

烏爾定律)。

1886年，凡特荷甫由熱力學 (Thermodynamics) 演得沸點升高與滲透壓之數學關係如下。

$$\Delta T_b = \frac{PVT}{L_v} \cdot \frac{n}{W}$$

上式中， $L_v$  為一克溶劑於其沸點時之汽化熱 (Heat of Vaporization)， $V$  為溶有 1 克分子溶質時溶液之體積， $P$  為滲透壓，餘皆同前。因

$$PV = RT,$$

故 
$$\Delta T_b = \frac{RT^2}{L_v} \cdot \frac{n}{W};$$

而 
$$K_b = \frac{RT^2}{L_v} \cdot \frac{1}{1000}$$

上式廣用之以計算各溶劑之  $K_b$ ，且能與實驗測定者，無甚出入。足徵凡氏演得之式，實甚精當，亦見沸點升高與滲透壓同出一源之語，為不謬也。

**[例題 67]** 碘 2.0579 克溶解於 30.14 克之醚中，醚之沸點，因以升高  $0.566^\circ$ 。醚之沸點常數為  $2.1^\circ$ 。試求碘之分子量。

**[解]** (1) 每 1000 克之醚中，所溶解碘之重量為

$$\frac{2.0579}{30.14} \times 1000 = 68.27 \text{ 克。}$$

(2) 故所求碘之分子量爲

$$\frac{68.27}{0.566} \times 2.1 = 253.3$$

(3) 碘之分子量爲  $2 \times 127 = 254$

[例題 63] 水之沸點爲  $100^\circ\text{C}$ ，其時之汽化熱爲 539 卡每克。試求水之沸點常數。

[解] (1) 此處所用之  $R$ ，其值爲 1.99 卡每度。

(2) 故所求水之沸點常數爲

$$K_b = \frac{1.99 \times 373^2}{1000 \times 539} = 0.513^\circ$$

### 5—11 冰點降低與溶質之分子量 附例題

溶液冰點之低於溶劑，1788 年佈拉格頓 (Blagden) 卽知之，佈氏且知“冰點之降下，與溶液之濃度成正比例而增減”。是爲佈拉格頓定律。上節所言拉烏爾定律，亦適用於冰點之降低，故自汽壓降低，自沸點升高，與自冰點降低，以求算溶質分子量之方法，皆爲拉氏之賜。爲簡便計，溶質分子量與冰點常數之計算等，逕查照上節，錄之如下。

$$\Delta T_f : K_f = \frac{w/m}{W/M} : \frac{1}{1000/M},$$

$$m = 1000 \frac{w}{W} \cdot \frac{K_f}{\Delta T_f}$$

上式中  $\Delta T_f$  表記冰點之降下,  $K_f$  爲冰點常數。

$$\Delta T_f = \frac{PV}{L_f} \cdot \frac{n}{W},$$

$$\Delta T_f = \frac{RT^2}{L_f} \cdot \frac{n}{W}, \quad (PV = RT)$$

$$K_f = \frac{RT^2}{1000L_f}$$

上式中  $L_f$  爲溶劑每克於其冰點時之熔解熱(Heat of Fusion)然則冰點降下與滲透壓之關係,亦經凡氏由熱力學以演證之矣。

自沸點或冰點之改變,以求算溶質分子量之公式,亦可逕自沸點常數或冰點常數之定義演得之。

$W$  克之溶質,溶諸  $W$  克之溶劑中,則 1000 克溶劑中,溶質之重量爲

$$W : 1000 = w : x,$$

$$x = 1000 w/W \text{ 克。}$$

該溶液之冰點,較溶劑降下  $\Delta T_f$  度(以冰點法示例),則降下  $K_f$  度時,所需溶質之重量爲

$$\Delta T_f : K_f = \frac{1000 w}{W} : y,$$



$$y = 1000 \frac{w}{W} \cdot \frac{K_f}{\Delta T_f} \text{ 克。}$$

按  $K_f$  之定義， $y$  之值即為溶質之分子量。此種方法，例題 67 之解中，已示其例矣。

[例題 69] 17.79 克之雙氧水中，含二氧化氫 0.1834 克。其冰點為  $-0.571^\circ$ 。計算二氧化氫之分子量。

[解] (1) 溶劑(水)之重量  $W = 17.79 - 0.1834 = 17.6066$  克。

(2) 水之冰點常數為  $1.86^\circ$

(3) 故二氧化氫之分子量為

$$m = \frac{1000 \times 0.1834 \times 1.86}{17.6066 \times 0.571} = 33.9$$

(4)  $\text{H}_2\text{O}_2 = 34$

[例題 70] 水之冰點為  $0^\circ\text{C}$ ，其時水之溶解熱為 79.74 卡每克。計算水之冰點常數。

[解] (1)  $R = 1.9875$  卡每度。

(2) 水之冰點常數為

$$K_f = \frac{1.9875 \times 273^2}{1000 \times 79.74} = 1.858^\circ$$

## 5-12. 結論

滲透壓等四現象，及其與溶質分子量之關係，已如前述。

四者之同源而異流，體同而用異，亦經阿累尼烏斯與凡特荷甫二氏，以數學方法證實。近年物理化學大家德人涅恩斯特，且謂一切分離溶質與溶劑之方法，皆可用以測定分子量。其旨視阿凡二氏之所闡發，又廣博多矣。

是故等克分子數之各種溶質，而溶解於等體積之同一溶劑中，其所發生之滲透壓，汽壓之降低，沸點之升高，與冰點之降低皆相等。蓋此等現象，第與溶液之濃度有關，而與溶質之種類無關也。溶質溶解後，如有緝合(Association)或分離之變化，則此等滲透現象，即與上節等所述者不符。是之謂滲透現象之反常(Abnormal Osmotic Activities)，溶質之緝合度或分離度，轉可因之求算。其詳容於游離章中及之。

滲透現象等之測定方法，言之殊繁。爲簡易計，概行從略。編者言溶液之理論，止於此矣。雖然，凡特荷甫氏於溶液理論之豐功偉蹟，未盡於此也。氣體之與溶液風馬牛不相及也，凡氏獨一以貫之。滲透壓等四現象之相連，不足論矣。牛頓創萬有引力之說，而天體之運行，與蘋果落下之理以通。近人菩爾(Bohr)與琉伊斯(Lewis)創原子構造之說，而物理與化學之畛域漸合。孔子云“吾道一以貫之”，老子謂“爲道日損”，孔與老所謂聖哲也。科學界之碩彥，其立功立言，亦同一

千古矣。豈不大哉！豈不大哉！

## 習 題

1.  $\text{CHCl}_3$  與  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  之混合物中，含前者 30% 與後者 70%。計算二者之克分子分數。

2. 10% 之稀硫酸， $20^\circ\text{C}$  時其比重為 1.0661。計算其體積克分子濃度及重量規定濃度。

3. 20% 之食鹽溶液， $20^\circ\text{C}$  時其比重為 1.1478。計算其重量克分子濃度，並求溶質與溶劑之克分子分數。

4. 計算下列各溶液之規定濃度(體積濃度)：(a) 比重為 1.10，含  $\text{HCl}$  20% 之稀鹽酸；(b) 比重為 0.8946，含  $\text{NH}_3$  30.38% 之氨水；(c) 比重為 1.8437，含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% 之濃硫酸；(d) 比重為 1.42，含  $\text{HNO}_3$  69.8% 之濃硝酸。

5. (a) 欲製 0.1N. 之  $\text{KOH}$  溶液 500 cc.，需比重為 1.546，含  $\text{KOH}$  50.6% 之濃溶液若干 cc？(b) 製 0.25N. 之硝酸溶液 10 升，需比重為 1.255，含  $\text{HNO}_3$  40.58% 之硝酸若干 cc？

6. 製下列二種硫酸溶液時，各需  $\text{H}_2\text{SO}_4$  若干克？

(a) 50 cc. 之 36 N. 濃溶液 (b) 25 cc. 之 0.4 N. 稀溶液

又問 5 升之 2.7N 稀磷酸中，含  $\text{H}_3\text{PO}_4$  若干克分子？

7. 空氣之體積組成爲氧 20.9% 與氮 79.1%。15°C 時，氧與氮之吸收係數爲 0.0299 與 0.0148。計算溶解於水中空氣之體積組成。

8. S. T. P. 時，氧與氮之吸收係數爲 0.04 與 0.02。今以氮氧各半之混合物 100 cc. 與 1 升之水於 S. T. P. 時混搖之，試求剩餘氣體混合物之體積組成。

9. S. T. P. 時， $\text{CO}_2$  與  $\text{H}_2$  之吸收係數爲 1.8 與 0.62。今以  $\text{CO}_2$  120 cc. 與  $\text{H}_2$  40 cc. 之混合物與 2 升之水於 S. T. P. 時混搖之，試求剩餘氣體混合物之體積組成。

10. 氣體混合物中含  $\text{H}_2$  20%， $\text{O}_2$  56% 與  $\text{N}_2$  30% 者，與水 20 升混搖之。設混合物之全壓力爲 720 毫米，問所溶解各氣體之重量各若干克？（吸收係數，用 8 與 9 二題中之數值。）

11. 12.6°C. 時，氮之吸收係數爲 0.0152。問 12.6°C. 與下列各壓力時，1 升水中能溶解之氮，於 S. T. P. 時之體積，各爲若干 cc？壓力爲 1000 毫米，748.2 毫米，391 毫米，與 14.3 毫米。 (新西蘭大學)

12. 15°C 時，1 cc. 之水中能溶氮氣 756 cc.。問 15°C. 10 毫米時，1 升之水中，能溶氮若干克？氮之比體積 (Specific Volume) 爲 1317 cc. 每克 (S. T. P. 時)。 (Sydney 大學)

13.\* 40°C. 時, 丙酮(Acetone) 與三氯甲烷(Chloroform) 之汽壓為420毫米與366毫米。計算此二液體混合物之汽壓。該混合物中, 丙酮之克分子分數為0.4。

14.\* 下列各溫度時, 苯與二硫化碳之汽壓如下表。一混合液體, 由苯與二硫化碳各一克分子所成。問於下列各溫度時, 其蒸汽壓各為何數?

	20°	40°	60°	80°
苯之汽壓	76.5毫米	185毫米	394毫米	755毫米
CS <sub>2</sub> 之汽壓	297毫米	617毫米	1165毫米	2030毫米

由實驗知於此等溫度時, 該混合物之汽壓如下。

206 毫米      432 毫米      838 毫米      1475 毫米

然則理論與實驗相符時, 應為高溫度, 抑為低溫度?

15\* 苯胺(Aniline)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) 與水全不相溶。98°C 時, 其混合物之汽壓為760毫米, 而其時水汽壓為707毫米。計算水汽蒸餾所得餾液中 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> 之百分率。

16.\* 萘(Naphthalene)(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) 與水全不相溶。733毫米時, 其混合物之沸點為98°C。試求水汽蒸餾所得餾液中之百分率。98°C 時, 水汽壓為707毫米。

17. 試就下列數據, 作該三種鹽之可溶性曲線。

	0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
硝酸鉀之可溶性	13.3克/100克	20.9	32	64	110	169	246
硫酸鈉之可溶性	5	9	19.4	49	45	44	42
碳酸銻之可溶性	1.54	1.43	1.33	1.17	1.01	0.85	0.72

### 18. 作硫酸鋅之可溶性曲線。

溫度(°C.)	0°	25°	39°	50°	70°	80°	90°	100°
溶度(克/100克)	41.9	57.9	70.1	76.8	88.7	86.6	83.7	80.8

問 70°C 時之飽和溶液 145 克, 冷卻至 25°C 與加熱至 100°C 時, 各析出硫酸鋅若干克? 欲使冷卻時析出溶質 50 克, 問需 70°C 時之飽和溶液若干克?

### 19. 試就下列數據, 作硫酸鈉與鉀礬之可溶性曲線。

溫度	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
硫酸鈉之可溶性	5	9	19.4	40	48.8	46.7	45.3	44.4	43.7	43.1	42.5
鉀礬之可溶性	3.9	7.5	15.1	22	30.3	44.1	66.6	90.7	134.5	209.3	257.5

問 64°C 時鉀礬之飽和溶液與 72°C 時硫酸鈉之飽和溶液各 250 克, 同冷卻至 15°C 時, 析出鉀礬之量, 較硫酸鈉多若干克?  
(Staffs County Major Scholarship)

20. 碘於二硫化碳與水中之分配係數為 410。碘之水溶液和入二硫化碳振盪後, 二硫化碳層中之濃度為每升含碘

35.42 克。試求水層中碘之濃度。

21.\*  $10^{\circ}\text{C}$  時，某尿素 (Urea) 溶液之滲透壓為 500 毫米。若該溶液經稀釋後，其體積增大 10 倍，試求  $15^{\circ}\text{C}$  時之滲透壓。

22.\*  $24^{\circ}\text{C}$  時，某蔗糖溶液之滲透壓為 2.51 氣壓。試求該溶液之體積克分子濃度。

23.\*  $25.1^{\circ}\text{C}$  時，葡萄糖 (Glucose) 溶液 (每升中含 18 克) 之滲透壓為 2.43 氣壓。試就此計算常數  $R$  (以克-釐米每度計之)。

24.\*  $10^{\circ}\text{C}$  時乙醚之汽壓為 291.8 毫米。5.3 克之苯甲醛 (Benzaldehyde) ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ )，溶解於 50 克之乙醚中，該溶液之汽壓為 271.8 毫米。計算溶質之分子量。

25. 42.02 克之苯中，溶解有 0.5042 克之某溶質時，其所成溶液之沸點為  $80.175^{\circ}\text{C}$ 。若苯之沸點為  $80.00^{\circ}\text{C}$ ，而其汽化熱為每克 94 卡，試求溶質之分子量。

26. 0.7269 克之樟腦 (Camphor) (分子量為 152)，溶解於 32.03 克之丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) 中，其沸點為  $56.55^{\circ}\text{C}$ 。丙酮之沸點為  $56.39^{\circ}\text{C}$ ，試求丙酮之沸點常數，及其汽化熱。

27. 0.0821 克之苯甲酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ )，溶解於 20 克之萘

(熔點爲  $80.1^{\circ}\text{C}$ .) 中, 冰點之降下爲  $0.232^{\circ}$ 。計算萘之冰點常數及其熔解熱。

28. 0.502 克之丙酮, 溶解於 100 克之純醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 中, 冰點之降下爲  $0.339^{\circ}\text{C}$ 。試求醋酸之冰點常數。

29. 苯之冰點爲  $5.440^{\circ}\text{C}$ 。2.093 克之苯甲醛, 溶解於 100 克之苯中, 該溶液之冰點爲  $4.440^{\circ}\text{C}$ 。設苯之冰點常數爲  $5.12^{\circ}$ , 試求苯甲醛之分子量。

30. 碘化鎘 ( $\text{CdI}_2$ ) 9.472 克, 溶解於 44.69 克之水中, 該溶液之沸點爲  $100.303^{\circ}\text{C}$ 。水之汽化熱爲每克 536 卡。試求其時碘化鎘之分子量。所得之結果, 何以與正確數值, 相差甚鉅?

31. 某水溶液之冰點爲  $-1.5^{\circ}\text{C}$ , 試求其汽壓之相對降低。

(St. Andrews 大學)

32. 試就下列數據, 計算溶質之分子量。

實驗者及年份	溶質	溶劑	沸點之升高
培克曼(1890) (E. Beckmann)	碘 2.0579 克	醚 30.14 克	$0.566^{\circ}$
同上	磷 1.4475 克	二硫化碳 54.65 克	$0.486^{\circ}$
黑爾夫(1893) (A. Helff)	硫 0.2096 克	二硫化碳 17.79 克	$0.107^{\circ}$

所需醚之  $K_b$  爲  $2.16^{\circ}$ , 而  $\text{CS}_2$  之  $K_b$  爲  $2.35^{\circ}$ 。



33. 試就下列數據，計算溶質之分子量。

實驗者及年份	溶質	溶劑	冰點之降低
塔馬(1889) (W. Tammann)	鈉 0.022 克	汞 100 克	0.39°
俄恩多夫與懷特 (1893) (Orndorff & White)	二氧化氫 0.2735 克	水 19.86 克	0.746°
赫慈(1890) (J. Hertz)	硫 2.423 克	萘 100 克	0.641°

所需之  $K$ , 汞為 42.5°, 水為 1.85°, 萘為 6.9°。

34.\* 15°C. 時, 1500 cc. 之水中, 須溶入尿素若干克, 始能與 25°C. 時 10% 之蔗糖溶液有相等之滲透壓?

## 第六章

### 組成,化學式與原子價

本書共分十章,凡上下兩編。上編五章,言氣體與溶液,分子量與原子量,要皆未及化學反應。言反應之理論與計算,自本章始。本章與下章,先言反應之表記法,其次三章,續言反應之理論。將以發化學原理之凡要,而奠讀者計算之初基也。

#### 6-1. 質量不減律 附例題

元素 (Element) 爲構成物質 (Substance) 之原料,而物質爲元素所構成之物品。構成物質之元素,常謂爲物質之成分元素,或成分 (Constituent)。言物質之成分,兼及其量之多寡時,則謂爲言物質之組成 (Composition)。化學反應 (Chemical Reaction)[一稱化學變化 (Chemical Change) 或化學作用

Chemical Action or Interaction) 者,所以改變物質之組成者也(間有不改變物質之組成而僅改變物質之性質者)。故論反應之理論,亦為論組成之理論。論組成之計算法,特稱為組成計算法(Stoichiometry)。組成計算法中,重要之定律凡五,每合稱之為組成計算法諸定律(Laws of Stoichiometry),或反應諸定律(Laws of Chemical Reactions),列之如下。

I. 質量(或重量)不滅(或恆定)律[The Law of Consistency (or Persistency) of Mass (or Weight),一稱物質不滅(或常住)律 [The Law of Conservation (Perdurability or Indestructibility) of Matter].

II. 定比定律或組成不變(或恆定)定律 [The Law of Definite (or Constant) Proportion (or Composition)]

III. 倍比定律 (The Law of Multiple Proportions)

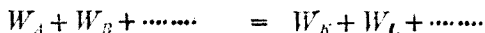
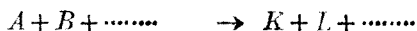
IV. 互比定律 (The Law of Reciprocal Proportions)或當量(或化合量)定律(The Law of Equivalent, or Combining Weights)

V 氣體反應體積定律(The Law of Combining Volumes of Gases)

五定律中,惟最後一律,獨言體積,第二章中,已詳言之。其餘

四律，皆言重量，分述如下。

物質不滅之說，由來已久。亞理斯多德曾引希臘先哲埃姆培多克利斯 [Empedocles (B. C. 490—430)] 之言，謂無中不能生有，既有亦不能遽無。或謂提摩克利塔斯 (Democritus) 亦曾有斯說。要之，此種空泛之論，大而無當，不得遂目為科學中之定律也。中世紀後，化學家先後以實驗方法，發見反應前後，物質重量之關係者，頗不乏人。其察焉而精，語焉而詳者，則舍實驗化學始祖法人拉發西埃 (Lavoisier) 莫屬。1774年，拉氏於封固之容器內，煨燒錫屑，而知實驗之前後，重量未有增減。因謂“反應前諸物質 [概稱為反應物 (Reactants)] 重量之和，恆等於反應後諸物質 [謂之產物 (Product) 或生成物 (Resultant)] 重量之和。”是即今日化學中所謂質量不滅律。常以公式表記之如下。



或謂 1755 年，布拉克 (Joseph Black) 即創此說。1756 年，羅蒙諾索夫 (M. W. Lomonosoff) 亦經提出。未知然否。質言之，凡此諸氏，皆大有造於質量不滅律者也。

數十年前，質量不滅律，曾引起多數化學家之實驗工作。

就中蘭多爾特 (Landolt) 最爲有名[斯塔斯, 摩爾利, 海得淮勒 (Heydweiller) 等次之]。蘭氏苦心操作此類實驗, 凡十五年 (1893—1908)。藉知其實驗錯誤, 未有逾於千萬分之一者。此定律之精確可知矣。此定律之應用, 則實更僕難數。徵此律, 則反應時物質之重量, 將何所據而計算之? 餘事更無論矣。至若以原子說解釋此定律, 亦易易事。化學反應, 本爲原子之結合。反應前後, 原子之數, 既無增減; 各原子之質量, 亦無變更; 則反應前後物質重量和之相等, 乃必然之事, 尙何疑難之足云!

**[例題 71]** 以水汽通過 4.131 克灼熱之鐵屑, 生成磁性氧化鐵 4.846 克。水中氫與氧之重量比爲 1:7.94。試求所用水汽之重量及所生氫之重量。

**[解]** (1) 設所用水汽之重量爲  $x$  克, 而所生氫之重量爲  $y$  克,

(2) 則就鐵與水汽之反應論



$$\text{知 } 4.131 + x = 4.846 + y;$$

(3) 更就氫與氧生水之反應論



$$\text{知} \quad x/y = 8.94/1$$

(4) 解此聯立方程式，得

$$x = 0.805 \text{ 克；}$$

$$y = 0.09005 \text{ 克。}$$

### 6—2. 定比定律 附例題

化合物組成一定之說，不識何人所創，而定比定律之真實不移，學者多歸功於蒲勞斯特 (J. L. Proust) 云。1630年，哲累 (Jean Rey) 將金屬於空氣中煅燒時，即知金屬之重量，逐漸增加，而終達一最大數值。過此雖繼續煅燒如前，重量則絲毫不變。其後牛頓 (I. Newton) (1706)，斯塔爾 (G. E. Stahl) (1720)，勒內爾 (F. G. Ronelle) (1764)，文塞 (C. F. Wenzel) (1777)，柏格曼 (T. Bergman) (1783) 等，各有闡發。蒲氏者，力主組成不變之說者也。時柏特羅氏，則力持異議。二人各逞所學，各不相下者蓋八九年 (1799—1808)。蒲氏之說，雖殊未能令柏氏折服，然定比定律之精當無匹，卒賴以彰明。1800年，斯塔斯氏更爲之作多數精密實驗。例如以 100 份之銀，於不同溫度時，由不同之變化生成氯化銀，其量爲

132.8425    132.8475    132.842    132.848

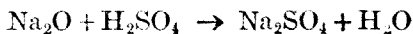
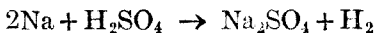
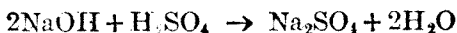
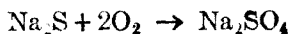
讀者可見其結果之出入，殆實驗錯誤之所不能或免者也。定

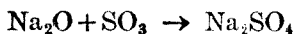
比定律之真實無誤，科學中之理論，殆無出其右者。而近人如理查得輩，猶多方求證，孳孳不休。科學家之精神，可以風矣。

按定比定律，“任何化合物，必各含恆定之某某成分；各成分間重量之比，亦為恆定。”絕不因任何情形，而或爽毫釐。或謂“化合物各有其固定組成。同種化合物之組成相同；不同種化合物之組成不相同。”因之定比定律，亦稱組成不變定律。此種定律，取精用宏。爰復為讀者申言之，以廣其意。

I. 原子說之解釋：按原子學說，各化合物之分子，各為一定個數之某某原子等所組成。各原子既各有恆定之重量（或謂比量），則化合物之組成恆定，固為必然之事矣。

II. 生成法不同之有無關係：化合物之組成，與生成法之異同無關。時地溫壓原料等，更無論矣。例如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可由下列諸法生成，其組成則初無二致也。（為簡明計，即以符號反應式表記之。）





III. 例外之討論：按原子結構(Atomic Structure)說，元素之有同位元素(Isotope)者，同種原子，其原子量不必皆相同。是則此等元素之化合物(氯化鉛之類)，其組成可有數種，則不得謂之恆定矣。似此事實，又當別論也。

IV. 逆定理之討論：科學中之逆定理，每不可靠，定比定律之逆定理亦然。同一組成即為同一物質，則同分異構物(Isomers)與同素異形物(Allotropic Forms)，將焉置之？是故同素異形物者，組成同而性質不同之物質是也。同分異構物者，組成同而結構不同之物質是也。同分異構物，限於化合物；同素異形物，則單質與化合物皆有之。凡此諸端，讀者允宜明察而審辨之。

【例題 72】 同【例題 71】

【解】	(1) 磁性氧化鐵之重量為	4.846 克
	其中鐵成分之重量為	4.131 克 (—
	∴ 其中氧成分之重量為	0.715 克

(2) 從水之重量組成，可計算所生氫之重量如下。

$$7.94 : 1 = 0.715 : x,$$



$$x = 0.09005 \text{ 克}$$

(3) 而所用水汽之重量則為

$$0.715 + 0.090 = 0.805 \text{ 克}$$

### 6—3. 倍比定律 附例題

元素必以恆定之重量比，以組成其化合物，此固定比定律所應有之現象。雖然，定比定律，未嘗言相同數元素，不能組成數種化合物。1802 與 1804 年間，道爾頓研究甲烷與乙炔之組成，而知“甲乙二元素，如能化合而成數種化合物，則此諸化合物中，與等量甲元素化合之諸乙元素之量，往往互為簡單整數之比。”此種概論，謂之倍定比律。即以甲烷與乙炔示例如次。

	碳	氫	
甲烷	12	4	(12 : 4 = 24 : 8)
乙炔	24	4	(12 : 2 = 24 : 4)

讀者可見甲烷與乙炔中，與等量氫元素化合之二碳元素之量，恰為簡單整數之比 (12:24 = 1:2)；或與等量碳元素化合之二氫元素之量，亦為簡單整數之比 (4:2 = 2:1)。

茲更以原子說解釋倍比定律如次。

設碳原子之重量為  $W_1$ ，而氫原子之重量為  $W_2$ ；又設甲

烷分子中含碳原子  $n_1$  個，與氫原子  $n_2$  個；而乙烯分子中含碳原子  $m_1$  個，與氫原子  $m_2$  個。則甲烷與乙烯中，碳氫兩成分重量之關係如下。

	碳	氫	等量碳 元 素	二氫元 素之量	二碳元 素之量	等量氫 元 素
--	---	---	------------	------------	------------	------------

甲烷  $n_1 W_1 : n_2 W_2 = n_1 m_1 W_1 : n_2 m_1 W_2 = n_1 m_2 W_1 : n_2 m_2 W_2$

乙烯  $m_1 W_1 : m_2 W_2 = n_1 m_1 W_1 : n_1 m_2 W_2 = n_2 m_1 W_1 : n_2 m_2 W_2$

按原子學說， $n_1 n_2 m_1 m_2$  四數，皆為簡單整數。故

$$n_2 m_1 W_2 : n_1 m_2 W_2 = n_2 m_1 : n_1 m_2;$$

或  $n_1 m_2 W_1 : n_2 m_1 W_1 = n_1 m_2 : n_2 m_1,$

皆為簡單整數之比。

至若數種元素，化合而成多種化合物時，其各成分間重量之關係，亦無不與倍比定律相符，第較二種元素之情形為複雜耳。

[例題 73] 氮之氧化物五種，其百分組成如下。

	氧化亞氮	氧化氮	亞硝酸	二氧化氮	硝酸
氮	63.7%	46.7%	36.9%	30.5%	25.9%
氧	36.3%	53.3%	63.1%	69.5%	74.1%

就此等數值，表演倍比定律。

[解] (1) 氧化亞氮中，與 100 份氮化合時，氧之量為

$$63.7 : 36.3 = 100 : x;$$

$$x = 57.$$

(2) 同理，五種氮之氧化物中，與 100 份氮化合時，諸氧之量如下。

$$57 \quad 114 \quad 171 \quad 228 \quad 285$$

(3) 故諸氧元素重量之比為

$$57 : 114 : 171 : 228 : 285 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$$

[例題 74] 1849 年，斯塔斯以實驗證實倍比定律，而得下列結果。100 份之二氧化碳，由 27.278 份之碳氧化而成。63.640 份之一氧化碳，氧化後亦生成 100 份之二氧化碳。試就此等數值，表演倍比定律。

[解] (1) 100 份之二氧化碳中，碳成分為 27.278 份；

氧成分為  $100 - 27.278 = 72.722$  份。

(2) 63.640 份之一氧化碳中，碳成分亦為 27.278 份；

(何故?)

氧成分為  $63.640 - 27.278 = 36.362$  份。

(3) 故二化合物中，同與 27.278 份碳化合之二氧成分重量之比為

$$36.362 : 72.722 = 1 : 1.99995 \doteq 1 : 2$$

[例題 75] 硫酸，亞硫酸與焦硫酸 (Pyrosulfuric acid) 之百分組成如下。試以之表演倍比定律。

亞硫酸      H, 2.456%    S, 39.061%    O, 58.482%

硫酸        H, 2.055%    S, 32.688%    O, 65.255%

焦硫酸      H, 1.131%    S, 35.994%    O, 62.874%

[解] (1) 與一份氫化合之諸硫元素之量：

亞硫酸中，       $39.061/2.456 = 15.904$  份；

硫酸中，         $32.688/2.055 = 15.906$  份；

焦硫酸中，       $35.994/1.131 = 31.824$  份。

(2) 故與等量之氫化合時，諸硫元素之量，其比如下。

$$15.904 : 15.906 : 31.824 \doteq 1 : 1 : 2$$

(3) 又與一份氫化合之諸氧元素之量：

亞硫酸中，       $58.482/2.456 = 23.811$  份；

硫酸中，         $65.255/2.055 = 31.754$  份；

焦硫酸中，       $62.874/1.131 = 55.591$  份。

(4) 故與等量之氫化合時，諸氧元素之量，其比如下。

$$23.811 : 31.754 : 55.591$$

$$= 3 : 4 : 7 \quad (\text{同以 } 7.94 \text{ 除之})$$

## 6-4. 互比定律

互比定律，一稱當量定律，第四章二三兩節，已詳言之。

今更設一例如次。

氯化氫中， 氯之量：氫之量 = 35.46 : 1

氯化鈉中， 氯之量：鈉之量 = 35.46 : 23

氫化鈉中， 氫之量：鈉之量 = 1 : 23

故“與等量甲元素化合時，乙丙兩元素重量之比，亦即為乙丙兩元素化合時之重量比。”各兩元素皆能成數種化合物時，互比關係，雖未必如此之簡單，然“與等量甲元素化合時，乙丙兩元素之重量比，與乙丙兩元素自行化合時之重量比，必有一簡單整數關係，存乎其間。”試觀下例便知。

氯化氫中， 氯之量：氫之量 = 35.46 : 1

水中， 氧之量：氫之量 = 8 : 1

二氧化氯中， 氧之量：氯之量 = 32 : 35.46

$$\frac{35.46}{8} : \frac{35.46}{32} = 4 : 1$$

此類概論，謂之互比定律，學者每以為利赫特(Richter)所創。利氏者，1792至1794年間，以審定中和時各酸與各鹽基之當量而著名者也。實則1810至1812年間，柏特羅氏，廣利氏之意，研究元素相互化合時之互比關係，而作上述概論。柏氏

功成不居，後人亦何敢數典忘祖。於是利氏之名，遂與互比定律，並重千古矣。

上述定比倍比等定律，曾一一以原子說解釋之。互比定律之解釋，宜若毋庸辭費矣。原子各有一恆定之重量。同種原子，重量相同。反應時，各原子各以恆定之個數相結合。只此數語，互比定律為事理之所當然，思過半矣。讀者能查照上節，亦以數學方法，演證之否？盍試為之。

## 化 學 式

組成與變化諸定律，已如前述，茲當續言組成與變化之表記法，所謂化學表記法(Chemical Notations)者是也。化學表記法之種類凡三。化學式(Chemical Formula)者，表記物質之組成者也。

化學符號(記號)	表記各元素
化學式	表記各物質(單質與化合物)
化學反應式(方程式)	表記化學變化

### 6—5. 化學符號

化學先哲拉發西埃曾謂科學之要素凡三，事實，理論，表記法及命名制(Terminology)是也。科學表記法，貴乎簡明而

通用。化學表記法，尤爲嚴密而美妙。柏特羅氏，厥功偉矣。考符號之沿革，古之化學家，初用日月星辰神祇之名，以名元素，卽作圖象形，以爲元素之符號。

金色黃象日，因名爲日 (Sol)，而作其符號爲☉

銀色白象月，因名爲月 (Luna)，而作其符號爲☾

鐵用製兵器，因託名戰神 (Mars)，而作其符號爲♁

鉛暗重象土，因名爲土 (Saturn)，而作其符號爲♄

其後道爾頓氏，亦曾以符號表記元素及化合物，其例如下。

☉以表氫；○以表氧；●以表碳。

☉○以表水；○●以表一氧化碳；○●○以表二氧化碳。

此類符號，皆已廢置不用。今日化學中所用符號 (Chemical Symbol)，乃 1811 年柏特羅氏所創。氏以各元素名稱之首一字母爲其符號。

氫 A (Argon)      硼 B (Boron)      碳 C (Carbon)

其首一字母相同者，則更繫一字母，以資區別。

鋁 Al (Aluminium)      砷 As (Arsenic)

鋇 Ba (Barium)      溴 Br (Bromine)

鈣 Ca (Calcium)      氯 Cl (Chlorine)

符號之出於拉丁文名稱者，爲數亦頗多。

銀 Ag (Argentum, Silver)

金 Au (Aurum, Gold)

銅 Cu (Cuprum, Copper)

鐵 Fe (Ferrum, Iron)

汞 Hg (Hydrargyrum, Mercury)

鉀 K (Kalium, Potassium)

鈉 Na (Natrium, Sodium)

鉛 Pb (Plumbum, Lead)

銻 Sb (Stibium, Antimony)

錫 Sn (Stannum, Tin)

鎢 W (德文 Wolfram, 英文 Tungsten)

此符號由來之大較也。(Am, Ac, Cy 等, 乃  $\text{NH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}$ , CN 等根之縮寫, 不得謂爲正式之化學符號也。)

符號之用, 不惟爲舉世通行之簡明表記法(氮之符號 N, 出於英文 Nitrogen, 惟在法國, 每以 Az 爲氮之符號, 蓋拉發西埃氏曾名氮爲 Azote 也), 抑且有其他涵義。符號與化學計算之關係卽在此。列舉如下。

(1) 表記某元素

(2) 表記一個原子



(3) 表記原子量

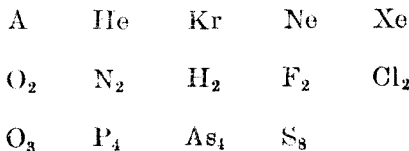
(4) 表記克原子量 (原子量以克爲單位者)

(5) 表記一克原子所含之內能 (Internal Energy)

吾國元素之學名，頗有定制。氣態者從‘氣’，氧氮氫氫其例也。液態者從‘水’，汞與溴其例也。金屬元素之爲固體者從‘金’，鉀鈉錳鎢其例也。非金屬元素之爲固態者則從‘石’，硫磷碘碲其例也。抑元素之學名，多係新字。或從原文之音，鉀鈉氫碲其例也。或取元素之性質，氧氮溴氫其例也。硫磷等字，則爲吾國原有之名稱。

### 6—6. 化學式 附例題

符號所以表記元素。一種元素所成之物質，謂之單質 (Simple or Elementary Substance)。故單質之化學式，祇有一個符號。符號所以表記原子。單質之分子，不必皆爲一個原子所成。故化學式中，符號右下方之小數字，卽所以表記分子中原子之個數者。其個數爲一者，不必寫出。分示其例如下。



一原子所成之分子，謂之一原子分子 (Mono-atomic Mo-

lecule), 金屬與空氣中諸稀有氣體 (Rare Gases) 其例也。其成自二原子者, 則謂爲雙原子分子 (Di-atomic Molecule), 通常之氣體與蒸汽其例也。餘類推。單質分子中所含原子之數, 極易計算而得之如下。

$$\text{單質分子中所含原子之數} = \frac{\text{單質之分子量}}{\text{元素之原子量}}$$

原子量無不可知, 分子量則間有無法測定者。此類單質, 恆爲不揮發亦不溶解之固體。其化學式既無從確定, 往往選取其符號以代之。碳矽硼等其例也。

作化合物之化學式, 非易易事。但其計算方法, 則尚不過繁難。測定化合物化學式之步驟如下。

I. 以定性分析 (Qualitative Chemical Analysis) 法, 測定化合物之成分。

II. 以定量分析 (Quantitative Chemical Analysis) 法, 測定化合物之組成。

III. 測定各成分元素之原子量。

IV. 計算最簡單式 (Simplest Formula) 或實驗式 (Empirical Formula)。

V. 測定化合物之分子量。

VI. 以分子量審核實驗式, 而得分子式 (Molecular For-

mula)。

化學中任一化學式，不知前人曾歷幾許時日，曾費幾許精力，克始作成！言計算時，盡置實驗不論，第餘末事矣。至上列第四第六兩步，其計算之法及其理由，試觀下例便知，茲不先贅。

[例題 76] 二種碳化氫 (Hydrocarbon)，其組成同為碳 92.31%，氫 7.69%。其分子量為 26 與 78。計算二者之分子式。

[解] (1) 原子量：C = 12；H = 1。

(2) 兩化合物中，

$$\begin{aligned} \text{碳原子數} : \text{氫原子數} &= \frac{92.31}{12} : 7.69 \\ &= 7.7 : 7.69 \doteq 1 : 1 \end{aligned}$$

(3) 故兩化合物之實驗式同為 CH。

(4) 實驗式之式量(Formula Weight)為  $12 + 1 = 13$ 。

(5) 故分子量為 26 之化合物，其分子式為  $C_2H_2$  (乙炔)。

$$n = 26 \div 13 = 2$$

(6) 而分子量為 78 之化合物，其分子式為  $C_6H_6$  (苯)。

$$n = 78 \div 13 = 6$$

[別解] (1) 化合物甲一分子量中，

$$\text{碳元素之量} : \text{氫元素之量} = 26 \times 0.9231 : 26 \times 0.0769$$

(2) 化合物甲一分子中，

$$\begin{aligned} \text{碳原子數} : \text{氫原子數} &= \frac{26 \times 0.9231}{12} : 26 \times 0.0769 \\ &= 2 : 2 \end{aligned}$$

(3) 故化合物甲之分子式為  $C_2H_2$ 。

(4) 化合物乙一分子量中，

$$\text{碳元素之量} = 78 \times 0.9231;$$

$$\text{氫元素之量} = 78 \times 0.0769。$$

(5) 化合物乙之分子中，

$$\text{碳原子數} = 78 \times 0.9231 \div 12 = 6;$$

$$\text{氫原子數} = 78 \times 0.0769 \div 1 = 6。$$

(6) 故化合物乙之分子式為  $C_6H_6$ 。

[例題 77] 某金屬 M 有二種氧化物。其含氧 22.53% 者，化學式為 MO。試求含氧 30.38% 者之化學式。

(Sheffield 大學)

[解] (1) 先求 M 之原子量如下。

氧化物甲中之氧原子數：其中金屬 M 之原子數

$$= 22.53/16 : (100 - 22.53)/M = 1 : 1,$$

$$M = \frac{77.47 \times 16}{22.53} = 55$$

(2) 次從下列計算作化合物乙之化學式爲  $M_2O_3$ 。

氧化物乙中之氧原子數：其中金屬 M 之原子數

$$= 30.38 \div 16 : (100 - 30.38) \div 55$$

$$= 1.899 : 1.266 = 3 : 2$$

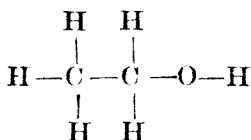
實驗式與分子式，同謂之化學式，已如前述。此外化學中所謂化學式，亦尚有數種，一併列之如次。

I. 實驗式：礦物之實驗式，有寫法二，詳 6—8 節中。

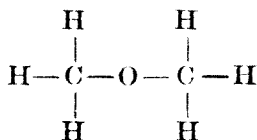
II. 分子式：實驗式同而分子式不同之物質頗多，其分子量較大者，則謂爲分子量較小者之同質異重物，或聚合物 (Polymer)。C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 爲 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 之同質異重物其例也。此種現象，謂之同質異重 (Polymerism)。如是之反應，則謂爲聚合 (Polymerization)。

III. 結構式，組成式，示性式或圖式 (Structural, Constitutional, Rational, or Graphic Formula)：有機化合物 (Organic Compounds) 中，頗多同分子式之物質，則當審辨其結構 (Structure)，而以結構式區別之。結構之研究，爲有機化學中之專門學問，非本書所能及。結構式云云，並非表記分子中原子之結構，故學者或稱之曰示性式，藉免誤會。分子式同而

結構式不同之物質，互謂為同分異構物 (Isomer) (Isomerism) 與 Isomerization 之義，可從上款類推。其例如下。

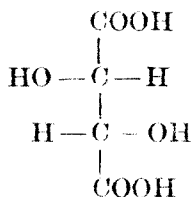
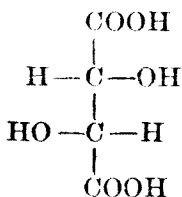


乙醇 Ethyl Alcohol



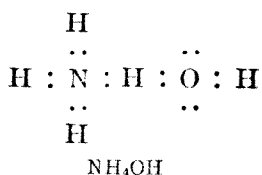
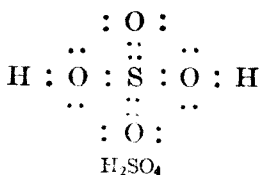
甲醚 Methyl Ether

IV. 立體結構式 (Stereo-structural Formula): 亦為有機化學中所特用者。聊示其例如下。



一為左旋酒石酸 (Lævo-tartaric Acid); 一為右旋酒石酸 (Dextrotartaric Acid)。二者互為立體異構物 (Stereo-isomers), 或謂為旋光異構物 (Optical Isomers)。

V. 電子式 (Electronic Formula): 為近人琉伊斯 (G. N. Lewis) 應用原子結構說所創。示例如下。



結構式與電子式，下節等理及原子價時，再申論之。

### 6-7. 化學式之應用 附例題

無機化學中之化學式，當以分子式為主。分子式之涵義如下。

- (1) 表記該化合物(或單質)。
- (2) 表記一個分子。
- (3) 表記分子量；如  $\text{CO}_2$  表記 44 份之二氧化碳。
- (4) 表記克分子量。
- (5) 表記克分子體積(如係氣體)；如  $\text{CO}_2$  表記 22.4 升之二氧化碳。
- (6) 表記一克分子所含之物能。
- (7) 表記該化合物之成分；如  $\text{CO}_2$  表記二氧化碳之成分為碳與氧。
- (8) 表記該化合物之組成；如  $\text{CO}_2$  表記二氧化碳中，含碳 12/44 份，與氧 32/44 份。

分子式之應用，因之乃有下之數端。

- (1) 計算分子量或原子量：分子式中各符號所表原子量之和，即為該物質之分子量。應用化學式或反應式作計算時，常用此法求得所需之分子量。第四章中言原子量之釐正

時，更用化合物之分子量，以及其他成分元素之原子量，以釐正某成分元素之原子量。讀者第查閱 4—5 節便知之。

(2) 計算氣體之密度：以分子式表記一克分子之氣體，則

$$\text{該氣體之密度} = \frac{\text{其克分子量}}{22.4 \text{ 升}}$$

(3) 計算化合物之百分組成(Percentage Composition): 其法如下。

$$\text{某成分元素之百分率} = \frac{\text{某成分元素之原子量} \times \text{原子數}}{\text{化合物之分子量}} \times 100\%$$

(4) 鑑定原子價：後節詳論之。

(5) 啓示化合物之名稱：化合物之命名，恆就其化學式爲之。下節論及。

[例題 78] CO 與 CO<sub>2</sub> 之混合物 15 克，其體積爲 8.8 升。試求二者之重量及體積。

[解] (1) 設該混合物中，CO<sub>2</sub> 之體積爲  $x$  升，則 CO 之體積爲

$$8.8 - x \text{ 升。}$$

(2) CO<sub>2</sub> 之密度爲每升  $44/22.4$  克；CO 之密度爲每升  $28/22.4$  克。



(3) 依題意，得方程式如下。解之，即得 CO 與 CO<sub>2</sub> 之體積。

$$\frac{44}{22.4}x + \frac{28}{22.4}(8.8 - x) = 15,$$

$$x = 5.6 \text{ 升};$$

$$8.8 - x = 3.2 \text{ 升}。$$

(4) 而 CO<sub>2</sub> 之重量為

$$\frac{5.6}{22.4} \times 44 = 11 \text{ 克};$$

CO 之重量為

$$\frac{3.2}{22.4} \times 28 = 4 \text{ 克}。$$

讀者試先求重量，然後計算體積，以資練習。

[例題 79] 某閃鋅礦中，含 ZnS 72%，CdS 0.5%，餘者為砂土之類。計算該礦中含鋅之百分率。此種礦 2 噸，冶鍊後可得鋅若干磅？

[解] (1) 原子量：Zn = 65.37；S = 32.07

(2) ZnS 中 Zn 之百分率為

$$\frac{65.37}{97.44} \times 100\%$$

(3) 該礦中鋅之百分率爲

$$\frac{72}{100} \times \frac{65.37}{97.44} = 0.4829 = 48.29\%$$

(4) 故冶鍊此種礦 2 噸(短噸), 所得鋅之重量爲

$$2 \times 2000 \times 0.4829 = 1931.6 \text{ 磅}$$

### 6-8. 化合物之分類與命名 附例題\*

物質中化合物之種類爲最多, 故其分類與命名之法, 亦最爲重要。就無機化合物論, 其分類之制, 頗有數種。略示之如下。

I. 化合物 { (原子) 化合物:  $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{FeSO}_4, \text{NO}$   
 { 分子化合物 (Molecular Compounds):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$

含水物 (Hydrate) 爲分子化合物中最習知之一類。

II. 化合物 { 酸 (Acids):  $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCN}$   
 { 電解質 (Electrolytes) { 鹼 (Bases):  $\text{KOH}, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NH}_4\text{OH}$   
 { 鹽 (Salts):  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaHCO}_3, \text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$   
 { 非電解質 (Non-electrolytes):  $\text{H}_2\text{O}, \text{NO}, \text{CS}_2, \text{NaH}, \text{Mg}_3\text{N}_2$

酸, 鹼與鹽之區別, 在其所含之根或基 (Radical), 但觀下表便知。根者, 數種原子之集合體, 於分子中之地位, 無異一原子者也。

氫 根		金 屬 根	
氫 氧 根	水 HOH	鹼 Zn(OH) <sub>2</sub>	鹼性鹽或
非 金 屬 根	酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	正鹽 ZnSO <sub>4</sub>	氫 氧 基 鹽
	酸性鹽或含氫鹽	Zn(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(OH)Cl

III. 化合物 { 二元化合物(Binary Compounds) { 氧化物(Oxides)  
 { 其他  
 { 多元化合物 (Poly-elementary Compounds) { 含氧化合物 Oxy-Compounds)  
 { 其他

現行化學命名制，創於十八世紀(始見於 1787 年出版之“Méthode d'une Nomenclature Chimique”，乃拉發西埃柏特羅等所輯)。先是化合物之名，頗不統一。或比擬於常見之物；或以發見之人名或地名題之。其例如下。

Butter of Antimony	SbCl <sub>3</sub>
Oil of Vitriol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Liver of Sulfur	K <sub>2</sub> S 等之混合物
Cream of Tartar	CHOH—COOH   CHOH—COOK
Glauber's Salt	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O
Epsom Salt	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Green Vitriol	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O

Spirit of Salt

HCl 溶液

分子化合物之名稱，至今尚未劃一。下節言弗納氏之理論時，當略及其概要。

二元化合物之名，以化字置於二元素名稱之間即成。原文則變一元素名稱之字尾爲 *-ide*。其例如下。

NaCl

氯化鈉

Sodium Chloride

二元素於命名時，其先後次序，似有定制（中名與西名之次序適相反）。次第列之如下。（化學式中，符號之前後次序，恆與西名同。惟氫化物則往往爲例外。）

(1) 金屬：或謂合金 (Alloy) 中，有可作爲化合物者，其命名之制，亦與其他二元化合物同。

(2) 碳，矽，硼：例如碳化鈣 (Calcium Carbide) ( $\text{CaC}_2$ )，碳化矽 (Silicon Carbide) ( $\text{SiC}$ )。

(3) 氫：碳氫化物 (Hydrocarbon)，或稱碳化氫，次序難定。惟就化學式論 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  之類)，則碳與矽每在氫之前也。

(4) 氮，磷，砷：氨 (Ammonia) 爲氮化氫之俗名。但其化學式則不作  $\text{H}_3\text{N}$ ，而爲  $\text{NH}_3$ 。

(5) 硫，硒，碲： $\text{P}_4\text{S}_3$  名爲三硫化四磷 (Tetraphosphorus Trisulfide)，而非四磷化三硫 (Trisulfur Tetraphosphide)。

(6) 氟, 氯, 溴, 碘: 例如氯化硫 (Sulfur Monochloride) ( $S_2Cl_2$ ), 三氯化碘 (Iodine Trichloride) ( $ICl_3$ )。

(7) 氧:  $Cl_2O$  之名爲一氧化氯 (Chlorine Monoxide), 而非二氯化氧。

二元素而成數種化合物時, 其命名之制, 通用者凡二。以氧化物示例如下。

I. 最適用於金屬與非金屬之二元化合物者: 中文添一亞字, 西文則變字尾以資區別。

$Cu_2O$  氧化亞銅 Cuprous Oxide

$CuO$  氧化銅 Cupric Oxide

$FeO$  氧化亞鐵 Ferrous Oxide

$Fe_2O_3$  氧化鐵 Ferric Oxide

後此論及原子價時, 當見添一亞字者, 其原子價必較低。其故以原文字尾 -ous 與 'Lower' 一字同含字母 o; 而字尾 -ic 與 'Higher' 一字同含字母 i 也。

II. 最適用於兩非金屬之二元化合物者: 以各元素原子之數區別之。西文則冠字首, 以示區別。

$Pb_2O$  亞氧化鉛 Lead Suboxide (亞字不置於鉛字之前)

$PbO$  一氧化鉛 Lead Monoxide or Protoxide (Proto 作

各一解)

$Pb_2O_3$  三氧化二鉛 Lead Sesquioxide (Sesqui 作個半解)

$Pb_3O_4$  四氧化三鉛 Triplumbic Tetroxide

$PbO_2$  二氧化鉛 Lead Dioxide 或過氧化鉛 Lead Peroxide

電解質中，鹽基之命名，概甚簡易。例如氫氧化鉀 (Potassium Hydroxide) (KOH)，氫氧化銨，氫氧化鈣之類是已。酸與鹽之命名，則較複雜。所幸鹽之命名，一切從酸，尚覺便於記憶。酸與鹽之命名，依教育部二十一年所頒化學命名原則之規定，凡祇含氫與一非金屬元素之二元酸，稱為氫某酸。至於含氧酸，則以含氧酸根之最普通者為標準  $(XO_n)^m$ ，稱為某酸；凡較標準酸少含一氧原子，而酸根之化合價相同者， $(XO_{n-1})^m$ ，稱為亞某酸；凡較標準酸多含一氧原子而酸根之化合價相同者， $(XO_{n+1})^m$ ，稱為過某酸；凡較標準酸少含二氧原子而酸根之化合價相同者， $(XO_{n-2})^m$ ，稱為次某酸；凡酸根與標準酸根之化合價相同，而成分恰為其整數倍者，稱為高某酸；凡酸根之成分比例，較標準酸根或亞酸根少含一氧原子而化合價亦少一價之酸，稱為低某酸；凡理論上酸根  $(XO_n)^m$  之化

合價與其含氧數相同，即  $m = n$  時之酸，稱為原某酸。茲以含硫之酸為例表明如下。

$\text{H}_2\text{S}$	Hydrosulfuric Acid	氫硫酸
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sulfuric Acid	硫酸
$\text{H}_2\text{SO}_3$	Sulfurous Acid	亞硫酸
$\text{H}_2\text{SO}_5$	Permonosulfuric Acid	過硫酸
$\text{H}_2\text{SO}_2$	Sulfoxylic Acid	次硫酸
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfuric Acid	高硫酸
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	Hyposulfuric Acid	低硫酸
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Hyposulfurous Acid	低亞硫酸
$\text{H}_6\text{SO}_6$	Orthosulfuric Acid	原硫酸

至縮水含氧酸，則以原酸根或最普通之酸根為標準，從其縮合之度，稱為若干 (q) 縮若干 (r) 原某酸，或某酸  $\text{H}_r\text{O}_{m-2q}$   $\text{X}_r\text{O}_{m-q}$ ；但通常 Ortho-acid 可譯“正酸”，Meta-acid 可譯“偏酸”，Pyro-acid 可譯“焦酸”，Biacid 可譯“重酸”。其例如下。

$\text{H}_3\text{PO}_4$	Orthophosphoric Acid	[一縮原磷酸]“正磷酸”
$\text{HPO}_3$	Metaphosphoric Acid	[二縮原磷酸]“偏磷酸”
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Pyrophosphoric Acid	[三縮二原磷酸]“焦磷酸”

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Bichromic Acid [五縮二原鉻酸]“重鉻酸”

縮水含氧酸之命名，以稱若干縮若干某酸為最有系統，至多含氧酸 (Poly-oxyacids) 亦從縮水含氧酸命名。但通常可稱為若干某酸。而 Para 可譯為“仲”，Meso 可譯為“新”，其例如下。

$2\text{H}_7\text{IO}_7 - \text{H}_2\text{O}$  Diorthoperiodic Acid [一縮二原過碘酸]

$\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}_{13}$  “二原過碘酸”

$\text{H}_7\text{IO}_7 - \text{H}_2\text{O}$  Paraperiodic Acid [一縮原過碘酸]

$\text{H}_5\text{IO}_6$  “仲過碘酸”

$2\text{H}_7\text{IO}_7 - 3\text{H}_2\text{O}$  Diparaperiodic Acid [三縮二原過碘酸]

$\text{H}_9\text{I}_2\text{O}_{11}$  “二仲過碘酸”

$\text{H}_7\text{IO}_7 - 2\text{H}_2\text{O}$  Mesoperiodic Acid [二縮原過碘酸]

$\text{H}_3\text{IO}_5$  “新過碘酸”

$2\text{H}_7\text{IO}_7 - 5\text{H}_2\text{O}$  Dimesoperiodic Acid [五縮二原過碘酸]

$\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$  “二新過碘酸”

更有就氫氧兩元素之外，某特殊元素原子數之多寡命名者。

其例如下。

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  Di-thionic Acid 二硫磺酸

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  Tri-thionic Acid 三硫磺酸

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  Tetra-thionic Acid 四硫磺酸



$H_2S_5O_6$       Penta-thionic Acid      五硫磺酸

緣硫之含氧酸(Oxy-acids)共有二系。上述過硫酸，高硫酸等屬硫酸系(Sulpho-acids)；而此之所列則屬硫磺酸系(Thionic Acids)。(有機化學中，Sulphonic Acid 則譯作磺酸，不可與此相混也。)

鹽類之名稱，一切從酸，各稱為某酸某(金屬元素或陽根)，或某酸亞某，如

$Ba(NO_3)_2$	Barium Nitrate	硝酸鉍
$Fe_2(SO_4)_3$	Ferric Sulfate	硫酸鐵
$FeSO_4$	Ferrous Sulfate	硫酸亞鐵

惟鹽類中又可分為三類。

鹽	}	正鹽 Normal Salts : $Na_2CO_3$ $ZnCl_2$ $SbCl_3$
		酸性鹽 Acid Salts : $NaHCO_3$
		鹼性鹽 Basic Salts : $Zn(OH)Cl$ $SbOCl$ (含氧鹽 Oxy-salt)

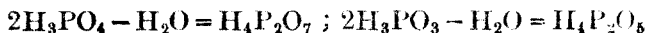
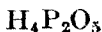
其中酸性鹽之名稱，更有可得而言者。酸中所含之氫根，在二個以上，則酸性鹽即不止一種。其命名之制如下例。

$NaH_2PO_4$	Sodium Dihydrogen Phosphate	磷酸二氫鈉
$Na_2HPO_4$	disodium Hydrogen Phosphate	磷酸氫二鈉
$Na_3PO_4$	Sodium Phosphate	磷酸鈉

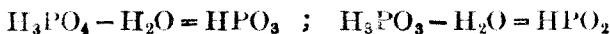
凡上所述，將以示化合物之分類與命名，亦為化學式應用之一端而已。殊無意為讀者詳言化合物之分類與命名也。

[例題 80] (a) 亞磷酸之化學式為  $H_3PO_3$ 。作焦亞磷酸與偏亞磷酸之化學式。(b) 試命下列諸化合物之名： $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $KH_2Al_3(SiO_4)_3$ ,  $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ ,  $Mg_3Ca(SiO_3)_4$ ,  $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ ,  $LiAl(Si_2O_5)_2$ ,  $Ca_4Si_3O_{10}$ ,  $KAlSi_3O_8$

[解] (1) 焦亞磷酸 (Pyrophosphorous Acid) 之化學式為



(2) 偏亞磷酸 (Meta-phosphorous Acid) 之化學式為



(3) 題中所列各化學式所表記之化合物，其學名如下。

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  十水 (Decahydrate) 五縮四原硼酸  
鈉 [硼砂 (Borax)]

$KH_2Al_3(SiO_4)_3$  原矽酸一鉀二氫三鋁 [鉀雲母  
(Potash Mica)]

$H_2Mg_3(SiO_3)_4$  偏矽酸二氫三鎂 [滑石 (Talc)]

$CaMg_3(SiO_3)_4$  偏矽酸一鈣三鎂 [石棉 (Asbestos)]

$Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$	二水一縮二原矽酸鎂[蛇紋石(Serpentine)]
$LiAl(Si_2O_5)_2$	三縮二原矽酸鋰鋁
$Ca_4Si_3O_{10}$	二縮三原矽酸鈣
$KAlSi_3O_8$	四縮三原矽酸鉀鋁[鉀長石(Potash Feldspar)]

礦物之實驗式，本有二種作法。以鉀長石示例如下。

$KAlSi_3O_8$  電解質式 (Electrolyte Form)

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  酐式 (Anhydride Form) (柏齊利阿  
斯所創，礦物學中用之)

又電解質式中，兩根位置之前後，亦有一定。大概較陽性之根在前，而較陰性之根在後耳。

## 原 子 價

初化學家以為元素恆以等數原子相化合。自倍比定律出，學者更從事比較化合物之化學式，



乃知同與一原子之各元素化合時，所需某元素原子之數，不必相同。就上例論，一碳原子之化合容量(Combining Capacity)

乃二倍於氧，而四倍於氮，詳審各化學式中，各原子之個數，宜若有恆定之個數關係，存乎其間。是爲原子價觀念之萌芽。1851年，佛朗克蘭 (E. Frankland) 之闡發，厥功最偉。其後表記此種觀念之名詞，屢經變易 (“Saturation Capacity”, “Combining Capacity”, “Affinity Units”, “Affinity of Degree”, “Basicity”, “Atomicity” 等)。迨 1865 年，荷夫曼 (A. W. Hofmann) 始創 “Quantivalence” 一字。1868 年，威徹利豪斯 (H. Wichelhaus) 又改爲 “Valency” 或 “Valence”，此卽吾人現時所譯爲原子價者。降至近代，弗納 (A. Werner) (1893 年以後) 更引用原子價之理論，於分子化合物多所闡發。而原子構造說之日見昌明，原子價之真相，尤爲之大白。本書以程度及篇幅關係，未能恣意發揮。下節所述，則治化學者，所不可不知者也。

### 6—9. 原子價之鑑定及其應用

[一] 元素之原子價：就二元化合物之化學式論，氫化物中，一原子之他元素，與數個氫原子化合者所常見(上例)。若一氫原子而與數個他元素之原子化合者， $\text{HN}_3$  [氮氫酸 (Hydrazoic Acid)] 之外，未之有也。因之，氫之化合容量既爲最小，卽設爲一價，而用爲原子價之標準。凡元素之以等數原

子與氫元素化合者，皆爲一價 (Univalent)。其一原子而與氫二原子化合者，則爲二價 (Bivalent)，餘類推。是故元素之原子價者，各元素一原子能與氫原子化合時，氫原子之個數是也 (故原子價皆爲整數)。其不與氫化合，而與其他一價元素化合者，鑑定原子價之法同。然則二元化合物中，兩元素之原子價，雖不必相同，其和必相等。是爲原子價規則 (Rule of Valency) 之一。鑑定元素之原子價時，實利賴之。

就  $\text{FeCl}_2$  論，Fe 爲三價；因就  $\text{HCl}$  論，Cl 爲一價之故。

就  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  論，Al 爲三價；因就  $\text{CH}_4$  論，C 爲四價之故。

第四章中所言當量，乃與一原子量之氫化合，或彼此取代時，所需各元素之量是也。今原子價既表各元素一個原子，能與若干氫原子化合，或彼此取代，則各元素之原子量，常爲其當量與原子價之積，其理固彰彰明甚。卽

$$\text{原子價} = \frac{\text{原子量}}{\text{當量}}$$

此原子價之又一說也。

[二] 根之原子價：根者，分子中數原子之集合體，於變化時，不易分裂，直若一原子者也。多元化合物中，所含之元素，雖不止二種，然可僅分爲二種根，所謂陰根與陽根是已。化學式中，根既無殊於原子，上款鑑定元素原子價之規則，不

妨進行引用，但視根爲元素可已。其例如下。

$H_3PO_4$  中， $PO_4$  根爲三價。

$NaH_2PO_4$  中， $H_2PO_4$  根（第一磷酸根）爲一價。

$(NH_4)_2PtCl_6$  中， $PtCl_6$  根（鉑氯酸根 Chloro-platinate Radical）爲二價； $NH_4$  根（銨根 Ammonium Radical）爲一價。

是以或謂非金屬根 [Non-metallic Radical 卽陰根 (Negative Radical)] 之原子價者，當與氫原子化合以成酸時，氫原子之個數是也。金屬根 [Metallic Radical 卽陽根 (Positive Radical)] 之原子價者，當與氫氧根 (Hydroxyl Radical) (就 HOH 論，OH 根亦爲一價) 化合以成鹽基時，氫氧根之個數是也。

[三] 根中元素之原子價：根有陰陽之分，其原子價斯有正負之別。氫根與金屬根之原子價恆爲正；氫氧根與非金屬根之原子價爲負。據此，化學式中兩根之原子價其和既相等，卽化學式中各元素原子價之代數和，恆等於零。是爲原子價規則之二。根中各元素之原子價，可按此規則鑑定之。其例如下。

$K_2Cr_2O_7$  中，K 爲 +1 價，O 爲 -2 價，則 Cr 必爲 +6 價。

或  $Cr_2O_7$  爲 -2 價，O 爲 -2 價，則 Cr 必爲 +6 價。

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 中，CN 根爲  $-1$  價，可從 HCN 中鑑定而知； $\text{Fe}(\text{CN})_6$  根爲  $-4$  價，可從  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  中鑑定而知；故 Fe 爲  $+3$  價；而  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  根中之 Fe 元素爲  $+2$  價

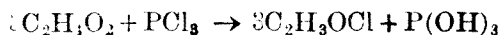
$$\text{或 } 4x + 3y + (-18) = 0, \quad x = +3, \quad y = +2.$$

結構式：化學中，由化合物之生成及其反應，推測其分子中原子之相互關係，是爲結構之研究。聯結符號以表記其結構之化學式，謂之結構式。結構式中，聯結符號之短線，稱爲價鍵 (Valence Bond)，蓋其數與原子價相同也。先示其例如下。

1. 醋酸之分子式爲  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

2. 醋酸分子中含一個可爲金屬取代之氫原子；因醋酸鈉之化學式爲  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ 。

3. 醋酸分子中含一個氫氧根；由  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ ，知爲氯所取代者必爲一價之 OH 根。



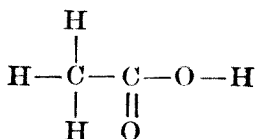
4. 醋酸分子中含一個二價氧原子；由  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ，知爲二個氯原子所取代者必爲一個二價之氧原子。



5. 醋酸分子中含一個甲烷基 (Methyl Radical) ( $\text{CH}_3$ )；  
由下列反應推知。



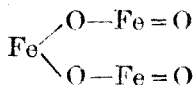
6. 綜上諸端，醋酸之結構式當如下。



是故結構式爲表記原子價最正確之方法，亦爲鑑定原子價最可靠之根據。惟是無機化學中，鑑定原子價時，不必拘泥於結構式者，以無機化合物之結構簡單，卽用實驗式，亦無慮其結果之錯誤百出也。雖然，錯誤之例，並非絕無，特爲數甚少耳。

$\text{H}_2\text{O}_2$  中，氧爲二價，氫爲一價，惟  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  爲正確之表記法。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  中，二個鐵原子爲三價，而一個鐵原子爲二價，其結構如下。



原子價之應用： 原子價之應用，不止一端，分述之如下。



1. 說明氧化與還原(Oxidation and Reduction): 下章論及。
2. 等衡反應式 (To Balance Equations) : 下章論及。
3. 決定游子之電荷(Electric Charges on Ions): 見第九章。
4. 啓示化合物之命名(Terminology): 見上節。
5. 爲作化學式之一助: 應用原子價規則, 便於記憶與寫作化學式。例如 Al 爲 +3 價,  $\text{SO}_4$  根爲 -2 價, 因之硫酸鋁之化學式爲  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 又如鐵氰化亞鐵 (Ferrous Ferri-cyanide) 之化學式爲  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。

6. 說明化合物性質之異同: 元素同而原子價不同之化合物, 其性質之相似, 反不如原子價同而元素不同者爲多。其例如下。

$\text{AgCl}, \text{CuCl}, \text{HgCl}$  皆爲白色難溶之固體

$\text{CuCl}_2, \text{HgCl}_2$  皆易溶於水

$\text{SnCl}_2, \text{PbCl}_2$  同爲白色結晶固體

$\text{SnCl}_4, \text{PbCl}_4$  同爲易發烟之液體(Fuming Liquids)

## 6—10. 原子結構說與電子式\*

原子結構學說, 產生未久。觀其日新月異, 取精用宏, 前途當未可限量也。此說共分兩派, 各能成一家言。琉伊斯之說, 爲治化學者所宗; 而普爾(Bohr)之說, 物理學者奉爲玉律。

編者之意，將略述此學說之大意，以爲原子價之證佐；殊無意於此比較二說之長短異同也。爰列舉其要旨如次。

(1) 原子皆由質子(Proton)與電子(Electron)所組成。質子荷陽電，其質量約等於氫原子。電子荷陰電，其質量爲氫原子量之 $\frac{1}{1845}$ 。質子與電子之電荷，其量適爲相等。各原子中，電子與質子之數，亦皆相等。

(2) 全體質子與一部分之電子，組成一不易分裂之原子核(Nucleus)(放射元素，又當別論)。核中所含質子之數，等於原子量(有同位異重體之元素，則各等於其同位異重體之原子量)。核中所含電子之數，與質子數之差，等於原子序數(Atomic Number)。故又可謂核之陽電荷，或核外電子之數，等於原子序數。

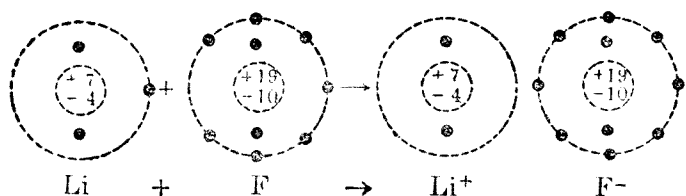
(3) 核外之電子，分批成層排列於核之四周，自內而外首批二個。二三兩批各爲八個。四五兩批，各十八個。第六批之數，爲三十二個。原子最外一層之電子數，適爲八個者，爲最穩固之結構。週期表上之零族元素卽是。否則，其最外層電子數，既較八爲少，每易施放或奪取電子，以求滿足，於是化學變化以起。

(4) 化學變化，起於電子之授受。原子之結合而成分子也

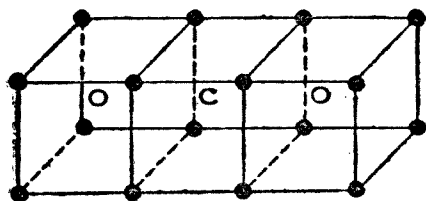
以此。其施放電子之原子，失電子即成陽游子，所失電子之數，即為其陽電荷之數，亦即其正原子價。若接受電子之原子，接電子即成陰游子，所接電子之數，即為其陰電荷之數，亦即為其負原子價。是故各原子最外層之電子，可謂為價電子(Valence Electron)，蓋其數適與原子價相同也。如是所成之化合物，謂之極化合物(Polar Compounds)(即電解質)，以其有陰陽兩極也。而原子價之分正負者，因亦謂之極原子價(Polar Valency)。

(5) 原子中亦有不忍遽放其電子及不能遽奪他原子之電子者。此類原子結合時，則互以等數之電子，置諸兩原子核之間成爲電子偶(Electron Pairs)，而成非極化合物(Non polar Compounds)(即非電解質)。非極化合物中，元素之原子價，則爲此電子偶之數。此種原子價，則謂爲非極原子價(Non-polar Valence or Covalence)。

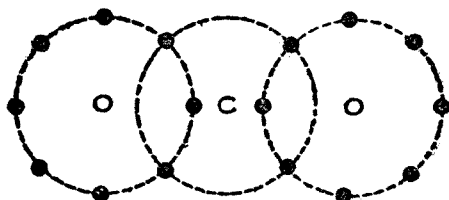
爲便於了解計，聊備其例如下。



非極化合物中， $\text{CO}_2$  爲最習知之例。逕並列琉，菩二氏之圖形如下，



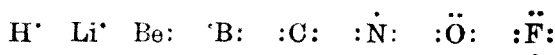
琉氏之圖形



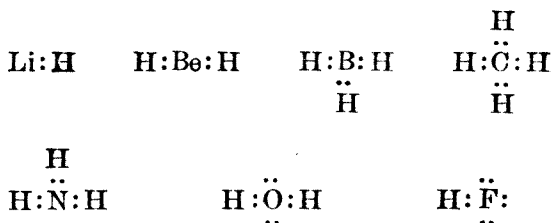
菩氏之圖形

琉伊斯之電子式，卽以價電子聯結符號而成。其作法較原子結構圖形爲簡，與結構式同爲原子價之正確表記法。略示其例如下。

(1) 元素之電子符號 (Electronic Symbol)



(2) 含單鍵 (Single Bond) 之電子式：符號間之電子偶卽爲鍵。



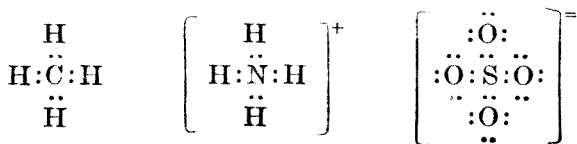
(3) 含雙鍵 (Double Bond) 與叁鍵 (Triple Bond) 之電子式



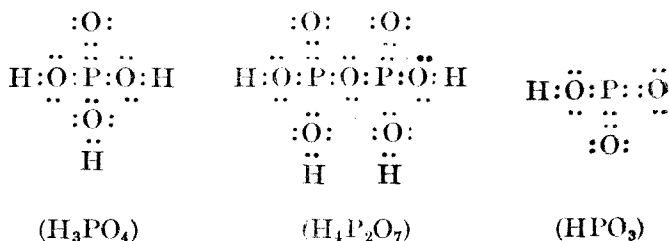
(4) 極化合物與非極化合物之電子式：其區別以符號間電子偶之遠近示之。



(5) 根之電子式：鉍根與硫酸根之穩固，其結構使然也。



疏氏於其所創之電子式，深自滿意，嘗謂此種“Rule of two”實較其作原子圖形時之“Rule of eight”（即所謂 Octet Theory）為佳云。茲更示數例，以便讀者之觀摩。



### 6—11. 變原子價與週期律\*

† 兩元素不必祇成一種化合物 (倍比定律), 然則其間必有一元素之原子價, 因化合物而變異。

$\text{PCl}_3$  與  $\text{PCl}_5$     $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$  與  $\text{Cl}_2\text{O}_7$     $\text{FeCl}_2$  與  $\text{FeCl}_3$   
其與不同種元素化合時, 原子價之各異, 更無論矣。

$\text{NH}_3$  與  $\text{N}_2\text{O}_5$     $\text{H}_2\text{S}$  與  $\text{SO}_3$     $\text{HCl}$  與  $\text{Cl}_2\text{O}_7$

開庫雷 (A. Kekulé) 以爲任何元素, 與某某其他元素化合時, 恆有一最大原子價 (Maximum Valency)。而羅孫 (W. Lossen) 與克勞斯 (A. Claus) 亦謂元素之現行原子價 (Active Valency), 每隨變化而各異。至若原子價之何以有變異, 以及某化合物中, 某元素之現行原子價, 何以必爲如是而不如彼, 則尙有待乎探討。布朗 (Brown) 嘗引分子運動之說, 謂原子之結合, 由於能互謀其運動之協調, 以成一穩固之原子羣 (即分子)。某元素之原子, 當與若干原子之另一元素相結合, 斯有一定, 亦

即其原子價之不能大小由人也。此種穩固之原子羣，固不必僅有一種結合方式，而原子價之可變以此。是為原子價之分子運動觀 (Brown's Kinetic View of Valency)，蓋亦一說也。

週期表中，元素之同一橫列者，謂之一週期 (Period)。週期有長短之別，長週期則分為二系 (Series)。元素之同一縱行者，謂之一屬 (Group)。屬往往析成二族 (Family)。同族諸元素，其最大原子價恆相同，蓋其價電子之數相同使然也。自最大原子價之說出，門特雷耶夫且謂元素於氫之最大原子價，及其於氧之最大原子價，其和恆為 8，

$\text{SiH}_4$  與  $\text{SiO}_2$   $\text{PH}_3$  與  $\text{P}_2\text{O}_5$   $\text{H}_2\text{S}$  與  $\text{SO}_3$   $\text{HCl}$  與  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  就原子結構論，價電子之數，固最多為 8，最少為 0 也。湯姆孫 (Thomson) 又增廣其意而作下表。

元素	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
電子數	(2,8)	(2,8)1	(2,8)2	(2,8)3	(2,8)4	(2,8)5	(2,8)6	(2,8)7	(2,8)8
常原子價	0	+1	+2	+3		-3	-2	-1	0
					±4				
反原子價	8	-7	-6	-5		+5	+6	+7	8
		金屬				非金屬			

1902-4年，阿培格 (R. Abegg) 嘗謂常原子價 (Normal Valency) 者，即元素之最大原子價。而反原子價 (Contra Valency) 者，其絕對值與常原子價之絕對值等於 8 者也。弗納 又謂元

素之反原子價，不必皆能表現。而分子化合物之所以生，與此種潛匿反原子價之時或顯露，則不無關係云。學者且謂價電子之被奪，不必全體皆為同時。而其被攘奪時之難易，則愈後愈難。例如磷原子雖有價電子五，其中三電子之被奪取也易，而所餘二電子之被奪取則較難。此乃變原子價之又一說明也。

詳審元素之顯變原子價也，元素之現行原子價，殆與 (1) 所與化合元素之性質，及 (2) 其時之物理狀況 (Physical Conditions) 與 (3) 化學狀況，不無關係。分示其例如次。

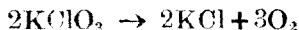
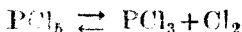
(1) 氫化物中元素之原子價常較低，而氧化物中常較高。

HCl 之與  $\text{Cl}_2\text{O}_7$      $\text{H}_2\text{S}$  之與  $\text{SO}_3$      $\text{PH}_3$  之與  $\text{P}_2\text{O}_5$   
 金屬成陽游子時，原子價常較低，成陰游子時，常較高。

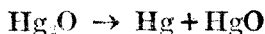
$\text{MnCl}_2$  之與  $\text{KMnO}_4$      $\text{CrCl}_3$  之與  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

$\text{SbCl}_3$  之與  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

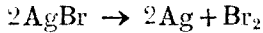
(2) 高溫度時原子價減，低溫度時原子價增。



見光而分解之化合物，原子價因以變異。

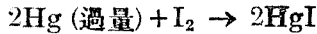




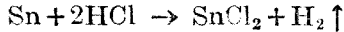
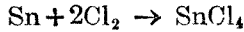


變壓力通電流等物理方法，間亦足以影響元素之原子價云。

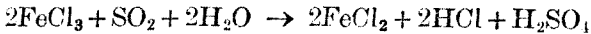
(3) 作用物爲量多寡之關係。



作用物種類之關係。



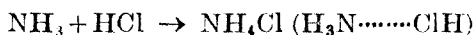
氧化劑或還原劑之存在與否，其於原子價增減之影響，更無論矣(下章詳論)。



## 6—12. 弗納氏理論與分子化合物\*

殘餘親和力與副原子價：按反應之親和力說 (The Affinity Theory of Chemical Reactions) (見第八章)，元素之化合也，由於其天賦之親和力 (Affinity)。原子價之不同，亦由其親和力不同所致。元素顯最大原子價時其所成化合物，曰飽和化合物 (Saturated Compound)，否則曰未飽和化合物 (Unsaturated Compound)，蓋其親和力發揮盡淨與否之別

也。雖然，兩飽和化合物，其成分元素間之親和力雖已發揮盡淨，往往仍能加成(Addition)而生更穩固之分子化合物。是誠何故哉？



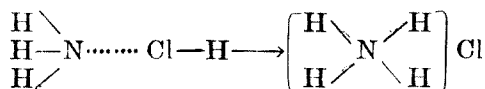
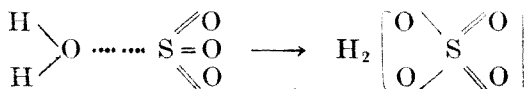
按弗納之學說，此類分子中，必各有一成分元素，尚有殘餘未盡之親和力(Residual Affinity)，因之發生副原子價。二者相值，即加成而生分子化合物。故原子價宜有主副之分。

(I) 主原子價(Chief, Principal, Free or Primary Valency): 前此所述者。

(II) 副原子價(Auxiliary, Supplementary, Residual or Secondary Valency):  $\text{H}_2\text{O}$  之氧原子,  $\text{SO}_3$  之硫原子,  $\text{NH}_3$  之氮原子,  $\text{HCl}$  之氯原子,  $\text{AuCl}_3$  之金原子,  $\text{PtCl}_4$  之鉑原子等, 皆具有此種副原子價者也。銻鎳銅鐵鉻銀及鉑族諸金屬之多種鹽類, 常能與  $\text{NH}_3$  生成組成各異之加成物(Addition Product)者, 亦緣此等金屬原子皆有殘餘親和力之故耳(游子亦有具副原子價者, 其最外層之電子數, 殆皆大於 8)。殘餘親和力恆較親和力弱, 而副原子價, 亦不與主原子價同。飽和化合物之分子, 雖能與其他分子加成, 然不能與原子或根

再行化合。抑副原子價往往視所與加成之分子而異，此亦與主原子價不甚相同者也。

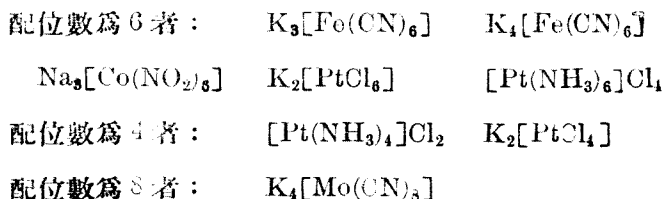
分子羣之改組與原子價之重行分配：分子與分子既以副原子價之作用，而加成為分子羣 (Molecular Complex)。乃又以原子間親和力之必須平均分配，復轉位(Rearrangement)而生錯核 (Complex Nucleus) (即前之所謂根或基)。原子價亦因以重行分配 (Redistribution) 於諸原子間。其例如下。



上二式之方括號中，即為此類錯核。H 原子既在  $[\text{SO}_4]$  之外，Cl 原子亦在  $[\text{NH}_4]$  之外，其易游離而生游子也固宜。

中心原子及其配位數：上例等，S 與 N 謂之中心原子 (Central Atom)；O 與 H 謂為配位於中心原子之四周。此等配位於中心原子四周之原子或根或分子之數，謂之中心原子之配位數 (Coordination Number)。所配位之原子或根之主原子價，不論也。多數中心原子之配位數皆為 6，間有為 4 或 8 者。弗納嘗以為錯核中，根原子或分子，殆係配位於中心原子

之上下前後左右，以其數適為 6 也。聊示數例如次。



錯核之原子價及分子化合物之命名：錯核之原子價，為中心原子之主原子價，及其所配位根或原子主原子價之代數和。所配位之分子，則主原子價為零耳。

$$[SO_4] \text{ 之原子價} = (+6) + 4(-2) = -2$$

$$[NH_4] \text{ 之原子價} = (-3) + 4(+1) = +1$$

分子化合物之命名，頗不一致。弗納所創之命名制，允稱最簡明而有系統。示例如下。

表 4     $PtCl_2$  所成之分子化合物

化學式	錯核之價	原 名(弗納氏制)
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	$+2+0=+2$	Tetrammine-platinous Chloride
$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	$+2-1=+1$	Chloro-triammine-platinous Chloride
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$+2-2=0$	Dichloro-diammine-platinum
$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	$+2-3=-1$	Potassium Trichloro-ammine-platinite
$K_2[PtCl_4]$	$+2-4=-2$	Potassium Tetrachloro-platinite

分子化合物中，金屬氨化物 (Metallic Ammines, Ammine 乃含  $\text{NH}_3$  之分子化合物，今譯作氨化物。原文 Ammine 與胺類之原文 Amino 不同，不可相混。) 之類為最多。可作其公式如下。

金屬氨化物  $[\text{BA}_{n-l}\text{X}_l]$

金屬氨化物之金屬衍生物 (Derivative)

$\text{M}_m[\text{BA}_{n-(l+m)}\text{X}_{l+m}]$

金屬氨化物之非金屬衍生物  $[\text{BA}_{n-(l-m)}\text{X}_{l-m}]\text{X}_m$

公式中 B 表中心原子 (金屬)，A 表所配位之分子 ( $\text{NH}_3$  與  $\text{H}_2\text{O}$  之類)，X 表一價之非金屬原子或非金屬根，M 表一價之金屬原子或金屬根。而  $n$  表中心原子配位數， $l$  表中心原子之主原子價， $m$  表錯核之外一價原子或根之數。命名時，錯核之名稱，先題 X 次及 A 而最後至 B。A, B 與 X 之數，亦皆表而出之。爰更示數例於後。

表 5 鈷之分子化合物

類別	化學式	弗納氏制原名
1. $[\text{CoA}_6]\text{X}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$	Diaqua-tetrammine-cobaltic Chloride
2. $[\text{CoA}_5\text{X}]\text{X}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$	Nitro-pentammine-cobaltic Chloride
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$	Chloro-aqua-tetrammine-cobaltic Chloride

3. $[\text{CoA}_3\text{X}_2]\text{X}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$	Carbonato-tetrammine-cobaltic Chloride Dichloro-tetrammine-cobaltic Nitrate
4. $[\text{CoA}_3\text{X}_3]$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	Trinitro-triammine-cobalt
5. $[\text{CoA}_2\text{X}_4]\text{M}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{K}$	Potassium Tetranitro-diammine-cobaltate
6. $[\text{CoAX}_5]\text{M}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]\text{K}_2$	Potassium Pentanitro-ammine-cobaltate
7. $[\text{CoX}_6]\text{M}_3$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_3$	Potassium Hexanitro-cobaltate Potassium Hexacyano-cobaltate

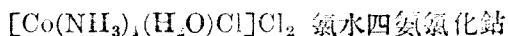
分子化合物，吾國尚未有審定通用之名詞。是以上列二表中，俱未載吾國學名。編者嘗擬譯此類名詞，然未敢自信其可用，聊舉一二如下。



通稱鈷亞硝酸鉀 (Potassium Cobalti-nitrato)



通稱鈷氰化鉀 (Potassium Cobalti-cyanide)



## 習 題

1. 不純之銀 0.160 克，輾轉生成氯化銀 0.1914 克。計算此不純銀中含純銀之百分率[即銀之純淨百分率(Percentage Purity)]。

2. 計算  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中 Na 之百分率。某次實驗，測知 0.563 克之硫，生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2.5 克；2 克之硫，生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  8.82 克。試以此等數值表演定比定律。

3. 粗製食鹽 4 克，輾轉生成  $\text{AgCl}$  6.9420 克。計算粗食鹽之純淨百分率。

4. 膽礬  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中含  $\text{SO}_3$  53.37 克時，含銅若干克？

5. 含鉛之黃銅 2.6235 克，作定量分析時，得  $\text{PbSO}_4$  沉澱 0.0147 克。計算黃銅中含鉛之百分率。

6. 用含  $\text{P}_2\text{O}_5$  30.5% 之磷灰石  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  100 噸，可製得  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  若干噸？

7. 計算下列各化合物之式量： (a)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ， (b)  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ ， (c)  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

8. 分別計算  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{B}_2\text{O}_3$  及  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  中  $\text{P}_2\text{O}_5$  之百分率。

9. 某次分析曾得下列結果： 5.60 克之銀生成  $\text{AgCl}$  7.45 克； 3.91 克之銀生成  $\text{AgCl}$  5.20 克。此等數據，能與定比定律相符否？

10. 取瀉利鹽 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 1.2 克，分析得  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

0.585 克。計算瀉利鹽中鎂之百分率。

11. 含  $\text{CO}_2$  40.2% 之白雲石  $[\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2]$  中, 含苦土  $\text{MgO}$  百分之幾?

12. 含鋅 73.6% 之不純氧化鋅, 其中含  $\text{ZnO}$  之百分率爲何數?

13. 10 克之大理石 ( $\text{CaCO}_3$ ), 能於  $25^\circ\text{C}$ , 740 毫米時生成  $\text{CO}_2$  1.2 升。 $\text{CO}_2$  之密度爲 1.9766 克每升。計算此種大理石中含雜質百分之幾?

14. 一銀幣重 2.488 克, 其中含銀 92.5% 與銅 7.5%。置之硝酸中。問生成  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  與  $\text{AgNO}_3$  各若干克?

15. 從 10 噸之  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , 可製得鈹礬  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  若干磅?

16. 今欲製含鐵 94% 之生鐵 100,000 噸, 問需含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  53.5% 之赤鐵礦若干噸?

17. 磷之三種氧化物, 其組成及分子量如下:

(a) 磷 56.395%    氧 43.604%    分子量 110.08

(b) 磷 49.238%    氧 50.761%    分子量 126.08

(c) 磷 43.603%    氧 56.396%    分子量 142.08

試就此等數值, 說明倍比定律。并計算各化合物之分子式。



18. 鈉之硫酸鹽二種，其組成如下：

(a)  $\text{Na}_2\text{O}$  43.643%       $\text{SO}_3$  56.356%

(b)  $\text{Na}_2\text{O}$  27.912%       $\text{SO}_3$  72.088%

試以之表演倍比定律。

19. 試就下列數值，表演倍比定律。

	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
N (克)	21.015	21.23	8.3631	6.1478	4.0185
O (克)	12	24.27	14.3369	14.0522	11.4815

20. 再就下列數值，表演倍比定律。

	$\text{MnO}$ (50克)	$\text{Mn}_2\text{O}_2$ (60克)	$\text{MnO}_2$ (70克)	$\text{MnO}_3$ (80克)	$\text{Mn}_2\text{O}_7$ (90克)
Mn(克)	38.721	41.756	44.232	42.693	44.566
O (克)	11.279	18.244	25.768	37.307	45.434

21. 強熱 2.5 克之  $\text{KClO}_3$ ，得 0.93 克之氧。若易以  $\text{KClO}_4$  4.16 克，則得氧 1.918 克。試以倍比定律解釋之。

22. 試就下列百分組成，表演倍比定律。

(a) K = 35.630	Fe = 16.962	C = 21.879	N = 25.539
(b) K = 42.464	Fe = 15.161	C = 19.557	N = 22.818
(c) K = 22.601	Fe = 32.280	C = 20.820	N = 24.296

23. 再就下列百分組成，表演倍比定律。

$$(a) \quad N = 27.441 \quad H = 9.873 \quad O = 62.686$$

$$(b) \quad N = 28.569 \quad H = 6.163 \quad O = 65.263$$

$$(c) \quad N = 45.149 \quad H = 3.250 \quad O = 51.599$$

$$(d) \quad N = 29.782 \quad H = 2.144 \quad O = 68.073$$

$$(e) \quad N = 22.219 \quad H = 1.599 \quad O = 76.181$$

24. 丙酮，乙醚與乙醇之百分組成如下。試以之說明倍比定律。

$$(a) \quad C = 62.029 \quad H = 10.416 \quad O = 27.555$$

$$(b) \quad C = 64.803 \quad H = 13.603 \quad O = 21.594$$

$$(c) \quad C = 52.130 \quad H = 13.132 \quad O = 34.738$$

25. 硝酸鈣之四種含水物，其中結晶水之百分率如下：

$$9.895\% \quad 17.915\% \quad 24.774\% \quad 30.516\%$$

以之說明倍比定律。

26. 由鈉汞齊 (Sodium Amalgam) 性質之研究，而知鈉與汞宜若可有如下各組成之化合物。試以之表演倍比定律。

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
汞之百分率	74.440	77.721	85.326	89.756	94.578
鈉之百分率	25.560	22.279	14.674	10.244	5.422

27 巴黎石膏及石膏之組成如下：

巴黎石膏  $\text{Ca} = 27.608$     $\text{S} = 22.089$     $\text{O} = 49.607$     $\text{H} = 0.696$

石膏       $\text{Ca} = 23.275$     $\text{S} = 18.622$     $\text{O} = 55.762$     $\text{H} = 2.341$

巴黎石膏中含結晶水 6.26%，其分子量為 290.273，石膏中含結晶水 2.09%，其分子量為 172.162。求作二者之分子式。

28. 四種氣體碳化氫之百分組成及其絕對密度如下：

(a)  $\text{C} = 74.858$        $\text{H} = 25.142$       絕對密度 = 0.7167

(b)  $\text{C} = 79.878$        $\text{H} = 20.122$       絕對密度 = 1.3567

(c)  $\text{C} = 92.252$        $\text{H} = 7.748$       絕對密度 = 1.1708

(d)  $\text{C} = 85.620$        $\text{H} = 14.380$       絕對密度 = 1.2644

作四者之分子式。

29. 某結晶化合物之組成如下： $\text{K} = 37.03\%$ ， $\text{Fe} = 13.22\%$ ， $\text{C} = 17.04\%$ ， $\text{N} = 19.89\%$ ， $\text{H} = 1.43\%$ ， $\text{O} = 11.36\%$ 。該晶體一克，失水 0.1279 克。作該化合物之化學式。

30. 試就下列分析結果，作海泡石之實驗式。

$\text{SiO}_2 = 57.10\%$ ， $\text{MgO} = 27.16\%$ ， $\text{H}_2\text{O} = 14.78\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$

極微量， $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.58\%$ ， $\text{CaO} = 0.17\%$ ， $\text{CO}_2 = 0.32\%$

(後四者可略去不計)

31. 分析冰晶石，而得結果如下。作其實驗式 (雜質略去)

不計)。

$$\text{Al} = 12.81\% \quad \text{Na} = 32.40\% \quad \text{F} = 53.55\%$$

$$\text{Ca} = 0.28\% \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.40\% \quad \text{H}_2\text{O} = 0.30\%$$

32. 100°C., 740 毫米時, 某有機物之蒸汽 140.2 cc., 其重量為 0.4416 克。該化合物之組成為

$$\text{C} = 24.259\% \quad \text{H} = 4.075\% \quad \text{Cl} = 71.665\%$$

作其分子式。

33. 一種氮之氧化物, 其組成為 N 30.44%, O 69.56%。此氣體 0.308 克, 於 140°C., 755 毫米時之體積為 228.5 cc。作其分子式。

34. 有碳化氫甲乙丙三種, 其組成同為 C 85.61%, H 14.39%。甲之分子, 較氫分子重 13.904 倍。乙之分子, 較甲分子重 2 倍。丙之分子, 又較乙分子重 2 倍。分別作甲乙丙之分子式。

35. 3.45 克之鉻與 3.184 克之氧化合成鉻之酸性氧化物。5.25 克之鉻與 2.423 克之氧, 化合成鉻之鹼性氧化物。試以之表演倍比定律, 并作二者之實驗式。

36. 1841 年, 拉美爾斯堡 (C. Rammelsberg) 分析一結晶鹽 ( $\text{Sb}_2\text{S}_5$  與濃 KOH 溶液作用所得者), 而知其百分組成

爲  $K = 23.40\%$ ,  $Sb = 37.80\%$ ,  $S = 18.19\%$ ,  $O = 7.30\%$ ,  $H_2O = 13.30\%$ 。若該鹽含五分子之結晶水，試作該重鹽 (Double Salt) 之化學式，并命其名。

37. 0.2041 克之  $FeCl_2$ ，於  $18.52^\circ C$ . 與 746 毫米時，能吸收 235.1 cc. 之氨。試證所成氨化物之化學式爲  $FeCl_2 \cdot 6NH_3$ 。能引用弗納氏命名制，以命其名否？

38. 燃燭時，生成 13.21 克之  $CO_2$  與 5.58 克之  $H_2O$ 。問燃去之燭，重若干克？又問需空氣若干升？

39.  $NaN_3$  與  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$  作用而得某化合物。0.2137 克與硫酸作用，得  $CoSO_4$  0.1371 克。0.1686 克與  $AgNO_3$  作用，得  $AgCl$  0.20260 克。0.1542 克，於  $19^\circ C$ . 與 721 毫米時，生氮 58.08 cc.。計算該化合物之百分組成，并作其實驗式。

## 第七章

### 反應式與氧化還原

化學爲研究物質及其變化之科學。物質之表記，用化學式，上章亦既言之。物質變化之表記，則用反應式。化學書中，反應式滿紙皆是，其重要可知矣。以言化學計算，應用反應式之計算，亦屬首要。其於工業化學(Industrial Chemistry)中之應用，尤非他類計算所可同日而語者。而初學於作反應式，每視爲畏途。應用反應式之計算，更無論矣。編者於本章中，將先述作反應式時之利弊以及等衡反應式之方法，乃進而分類舉示計算例題，以資讀者觀摩。氧化與還原，初學最感困難，因之申說特詳。容量分析(Volumetric Analysis)與氣體分析(Gas Analysis)，雖係專門科目，其計算方法，實亦反應式之應用，因亦擇要論及。雖屬管中窺豹，然一斑之見，亦未

始非進修之階也。

### 7—1. 作反應式

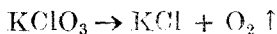
化學中任一反應式，皆由千辛萬苦中來，非學者所能以意爲之也。茲先述作反應式之步驟如次。

(1) 由實驗或觀察發見真實之變化，乃先以文字表記之，謂之文字反應式 (Word Equation)。

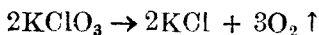


式中之 $\rightarrow$ (亦有作 $=$ 者)，讀作‘變爲’； $+$ 讀作‘與’或‘及’； $\uparrow$ 表記氣體之放散； $\downarrow$ 表記沉澱 (Precipitate) 之發生。

(2) 作作用物及生成物之化學式 (無機化學中，宜書分子式)，亦以 $\rightarrow$ 及 $+$ 號等連接之，而得符號反應式 (Symbolic Equation)。此即所謂化學反應式，或化學方程式 (Chemical Equation)，以式中所列，皆爲分子式，故又稱爲分子反應式。



(3) 反應式既以表記化學反應，則按物質不滅律，反應式之左節與右節中，所有各原子之數，皆應相等。是之謂反應式之等衡 (Balancing Equations) (其法見下節)。化學計算中所需之反應式，恆須爲已等衡者。

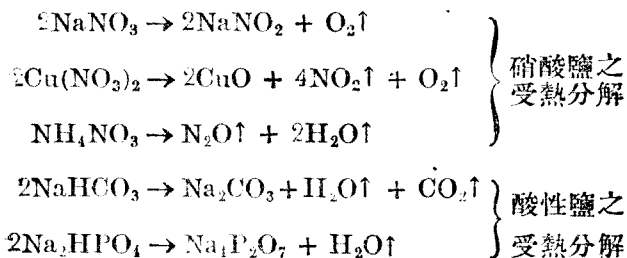


此作反應式時各步驟之大較也。

眞實變化之確定，非易易事，必先知作用物之組成與性質已變，而復知生成物等究爲何等物質始可。作物質之化學式，亦非易事，上章言化學式時，可以見矣。作反應式之三步驟中，惟等衡反應式一事，不乏一定之機械方法可循，尙覺便利耳。雖然，初學之習反應式，非所以表記新發見之變化也，將以爲化學反應之速寫，以及爲化學計算之根據而已。爲此之用，反應式雖千變萬化，稍治化學者，往往能遵循化學中之理論，以類相從，從已知者推求未知。例如酸與鹼，無不中和，則消石灰與磷酸之反應式當如下。



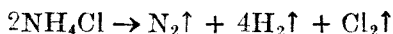
雖或爲書本中之所未載，不待求證而知其必然也。本章中將論及反應之分類，可爲初學推求反應式之助。惟是反應之究竟，頗多非徒事推求所能確定者，則亦讀者所不可不知者也。



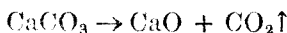
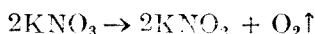
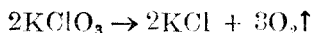


初學之作反應式，錯誤百出。茲集其常犯之錯誤，并一一指明其錯誤之所在，聊復為讀者言之如次。

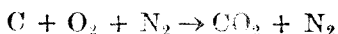
(1) 莫須有之變化，不可昧然作反應式。此種錯誤，當懸為治化學者之第一厲禁。下列其例也。



(2) 化學反應式，並無公式可資遵循，下例可見也。從化學之理論推求反應式，變幻無常，非寢饋功深者不辦。

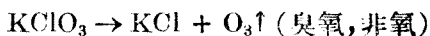
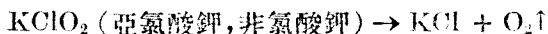


(3) 反應式所以表記變化，未變化之物質，不應列入。



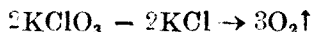
於空氣中燃碳，氮固無變化可言也。

(4) 反應式中之化學式，切不可圖等衡時之便利，任意改變。

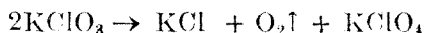
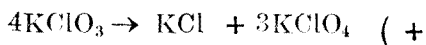
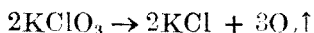


(5) 反應式左右兩節中之各化學式，不可移項，移項即失其表記反應之真意[能力方程式(Energy Equations), 又當

別論]。



(6) 作用物同時發生之數種變化，謂之並行變化 (Concurrent Reactions)。並行變化之反應式，不可遽行歸併。



歸併則作用物於此等並行變化中之重量比，必如歸併時之所示，而實則作用物分配於此等並行變化之重量比，固隨種種變化情況而有不同也。

至若符號第一字母之必須大寫，化學式中兩根前後之不可倒置，猶其餘事耳。

## 7—2. 反應式之等衡

化學反應中，其較複雜者，往往為氧化還原作用。等衡此類作用之反應式，類非一蹴可幾，分述其方法如次。

[一] 不定方程式法 (Method of Indeterminate Equations): 此法無不適用，惟演算較繁。其步驟如下例。

(1) 先作草式 (Skeleton Equation):





(2) 次設若干未知數，以表記各化學式前之係數(可記之各化學式之上)。

$\text{KMnO}_4$  之係數為  $x$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  之係數為  $y$

$\text{FeSO}_4$  之係數為  $z$

所設之未知數，以少為貴；餘者則以已設諸未知數之函數表記之，所以便於求解也(此函數等，亦記之各化學式之上)。

就 K 原子計， $\text{K}_2\text{SO}_4$  之係數為  $x/2$

就 Mn 原子計， $\text{MnSO}_4$  之係數為  $x$

就 H 原子計， $\text{H}_2\text{O}$  之係數為  $y$

就 Fe 原子計， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  之係數為  $z/2$

(3) 按物質不滅律，反應式左右兩節中各原子(或根)之數，理宜相等，因就上款未經計及之根或原子，作代數方程式。

$$\left. \begin{array}{l} \text{就 } \text{SO}_4 \text{ 根計,} \\ \text{就此外 O 原子計,} \end{array} \right\} \begin{array}{l} y + z = \frac{3z}{2} + x + \frac{x}{2} \\ 4x = y \end{array}$$

(4) 求解所得之代數方程式。

$$4x - y = 0$$

$$\frac{3}{2}x - y + \frac{1}{2}z = 0 \quad (-$$

$$\frac{5}{2}x - \frac{1}{2}z = 0, \quad z = 5x$$

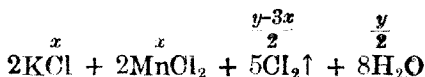
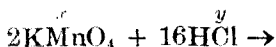
欲使各係數無非整數(分子恆為整數個數之故),故

$$x = 2, \quad y = 8, \quad z = 10$$

(5) 乃得已等衡之反應式。



茲更設一例如下。



就 O 原子計,

$$4x = y/2,$$

$$y = 8x$$

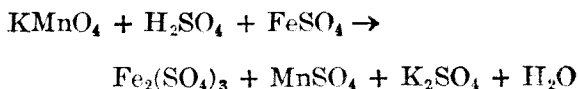
俾各係數無非整數,

$$y = 16, \quad x = 2$$

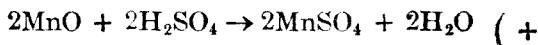
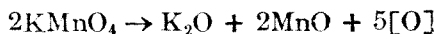
[二] 部分反應式法 (Method of Partial Equations):

此法用途雖廣，然常非初學之所優爲。惟其揭示反應之究竟，有非他法所能及者。

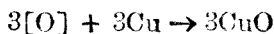
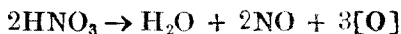
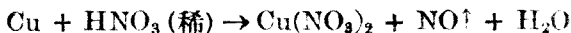
(1) 作草式：

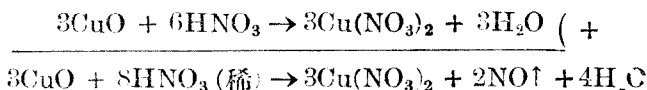


(2) 就作用物之化學性質(Chemical Property)，更證之以所發生之生成物，擬設部分反應式。乃一一等衡之，歸併即得所需之等衡反應式。



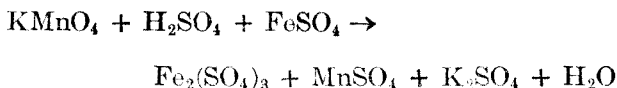
再設一例如下。



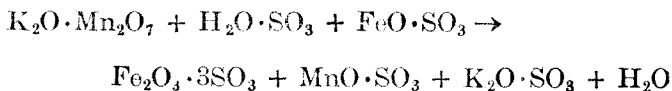


[三] 縮水物法(Anhydride Method): 酸鹼與鹽,皆可視為水,金屬氧化物,與非金屬氧化物所成。金屬氧化物,為鹼之縮水物(Basic Anhydride); 非金屬氧化物,為酸之縮水物(Acid Anhydride); 鹽則為兩種縮水物所構成。鹼與鹽之反應式,往往析成縮水物後,即易等衡,因稱縮水物法。此法不適用於不能析成縮水物者,固不待言也。

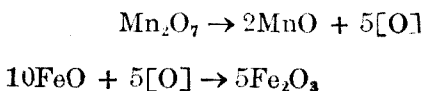
(1) 作草式:



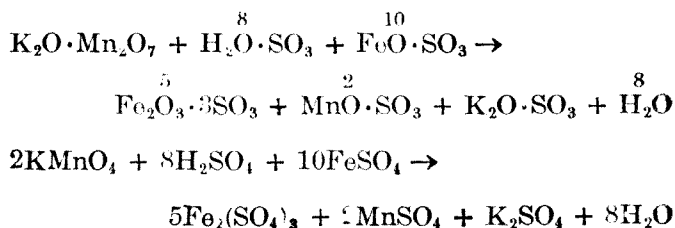
(2) ——析為縮水物: 其不待析及不能析者聽之。有變化之縮水物,則設法表明。



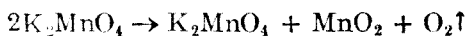
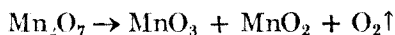
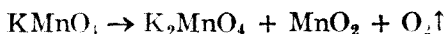
(3) 先等衡縮水物之變化。



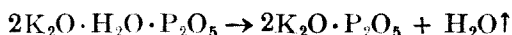
(4) 乃得等衡反應式。



更設一例如下。



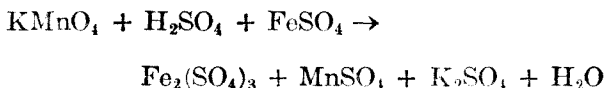
一例如下。



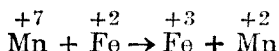
〔四〕原子價法 (Valence Method): 此法適用於等衡氧化還原之反應式。物質被氧化, 則其中必有一成分元素, 其原子價為代數的增加; 被還原者, 適相反(後節詳論)。按原子結構說, 原子價增, 以其施放電子; 原子價減, 以其接受電子。電子不生而不滅, 此之所受, 即彼之所放, 其數必同。亦即原子

價之增減，其數必同。據此以等衡反應式，明顯而易知，簡捷而易行，至善之法也。

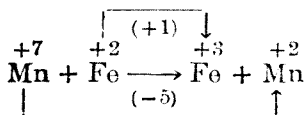
(1) 作草式：



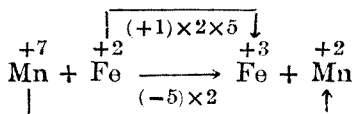
(2) 詳察變化前後各元素之原子價。其曾變更者，則記出其變化前後之原子價；未變更者不記。



(3) 分別記明所增及所減原子價之數(就一原子論)，增者為正，而減者為負(參考 6—9 節原子價之鑑定)。



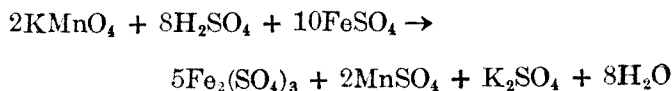
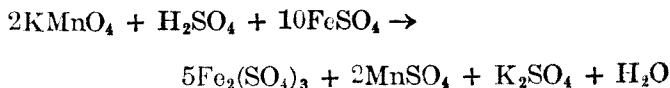
(4) 所增及所減之原子價，各乘以一整數，俾其絕對值相等。有時須更乘以一整數(往往為 2)，俾各係數皆為整數。



(5) 乃就上款結果，先定原子價有變更之化學式之係

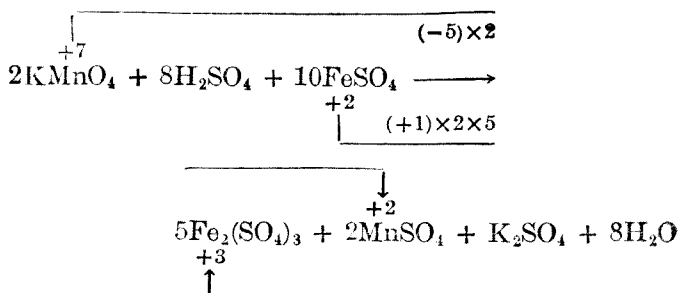


數未變更原子價之化學式，爲數已無多，亦觀察而次第定其係數，即得等衡反應式。

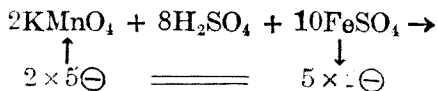


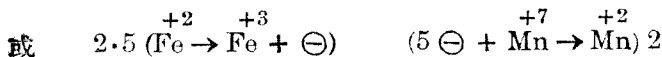
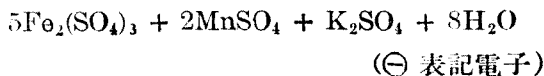
( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  與  $\text{H}_2\text{O}$  之係數，自 K 原子，H 原子及  $\text{SO}_4$  根之數定之。其先後可不論也。)

習用此法者，固皆逕就草式爲之如下。



[五] 電子法(Electron Method): 此法乃自原子價法中變化而得者。聊示其例如下。



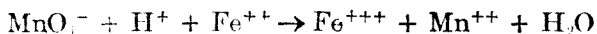


[六] 游子與電子法(Ion and Electron Method): 電解質之分子, 於水溶液中, 恆游離為荷電之游子(Ions) (第九章中詳言之)。表記游子反應(Ionic Reactions) 之反應式, 特稱為游子反應式(Ionic Equations)。電解質間之氧化還原作用, 恆以游子反應式表記之。此類反應式之等衡, 則用此之所謂游子與電子法為之。此法實自電子法及部分反應式法參合而得。電池中兩極之變化, 其反應式之等衡, 此法最稱合宜, 蓋亦一等衡反應式之良法也。

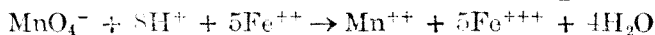
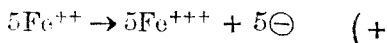
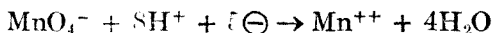
(1) 作草式:



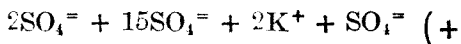
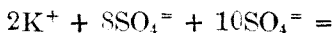
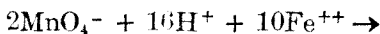
(2) 作游子反應式之草式: 分子反應式草式中之電解質分子, 悉改書為游子。未變化之游子, 則自左右節中互相消去。



(3) 分別作氧化劑(被還原,或接受電子者)及還原劑(被氧化,或施放電子者)之部分游子反應式。等衡而歸併之,即得等衡游子反應式。



(4) 於左右兩節中,各補入所需之游子,即得等衡分子反應式。



讀者於習用此法之後,爲簡捷計,第二步可逕省去;三四兩步,亦可歸併之。

上款等所言等衡反應式之方法六種,各有短長。讀者兼收而並蓄之,則應用無窮矣。編者於各方法中,同舉一例,其

意無他，將以昭示諸法之殊途而同歸耳。

### 7—3. 反應式之涵義

反應式(已等衡者)不惟爲化學反應式表記法，抑尙有其他涵義。應用反應式之計算，實利賴之。

(1) 表記一化學變化：例如  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  表記氫與氧化合則成水。

(2) 表記反應時各物質分子數之比：例如上式所以表記二分子之氫與一分子之氧化合成二分子之水。

(3) 表記反應時各物質重量之比：例如上式表記4份之氫與32份之氧化合生水36份。

(4) 表記反應時各氣體體積之比：例如上式表記2體積之氫與1體積之氧化合生成水汽(非液體水)2體積。

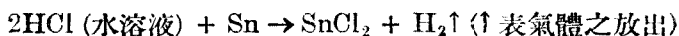
(5) 表記反應時物能之變化：第十章中論之。

反應式中各氣體體積之比，恆與其分子數之比相同，是聞亞佛加德羅之假說使然也。液體與固體之體積，非反應式之所能表記者，則不得與氣體視同一律也。

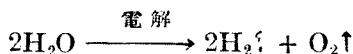
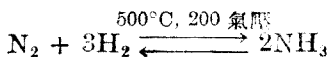
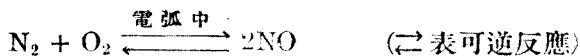
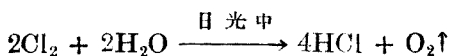
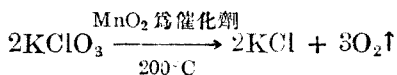
反應式之涵義廣矣，雖然，初非無所不包也。而初學每以熟習反應式，卽爲治化學之能事，豈不謬哉？

(1) 作用物及生成物之物理狀態，非反應式所能盡行表

記者也。而物質之物理狀態，與反應之能否發生，關係至大。學者因謀以種種方法詮註物質之物理狀態於反應式中，下列其例也。



(2) 反應時之物理及化學狀況，亦非反應式所能盡行表記者也。而反應時之狀況，與反應之能否發生，關係尤大。化學中雖亦有詮註之法，然未盡完善也。其例如下。

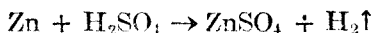


(3) 反應時能力之變化，亦有非反應式所能表記者。熱能與電能之變化，反應式能表記之(第十章詳及)。炸藥之爆

炸，燃料燃燒時之發光等事，反應式不與焉。

(4) 並行變化與連續變化(Consecutive Reactions)中物質之量，反應式所不能表記者也。前言並行變化諸反應式之不宜遽行合併者，亦以此耳。可逆反應中物質之量亦然，下章當申論之。

要言之，反應之一切知識，決非一反應式所能盡行表記者也。上列諸端，其彰明較著者耳。例如僅作下列反應式，



何由知所用之鋅，不取純淨；硫酸則以稀者為宜；此反應之發生，毋庸加熱；所生之氫，恆非無臭之純氫哉？

#### 7—4. 計算物質之重量 附例題

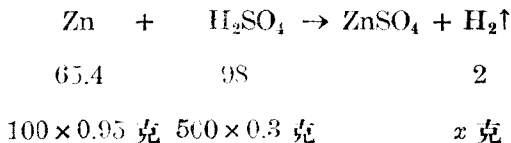
應用反應式之計算，有下之數種。其所根據，則反應式之涵義是也。

- (1) 純屬重量之計算。
- (2) 純屬溶液體積之計算。
- (3) 純屬氣體體積之計算。
- (4) 兼及溶液體積之計算。
- (5) 兼及氣體體積之計算。

本節中先言第一類。

**[例題 81]** 95% 之鋅 100 克，與 30% 之稀硫酸 500 克作用，生成氫若干克？

- [解]** (1) 先作等衡反應式；  
 (2) 乃記明題中所及諸物質之量；  
 (3) 又記明題中所載諸物質之量。



物質之純淨百分率，恆以重量言。以體積言者，必須註明。

- (4) 作正比例式，以求解未知量。題中載明數作用物之量時，當先行計算孰為過量 (In Excess)，過量者不可用之作比例式。

$$98 : 65.4 = 150 \text{ 克} : x \text{ 克},$$

$$x = 100.1 \text{ 克}$$

從知硫酸過多，因就鋅與氫之關係，作比例式如下。

$$65.4 : 2 = 95 \text{ 克} : y \text{ 克},$$

故所生氫氣之重量為

$$y = 2.905 \text{ 克}$$

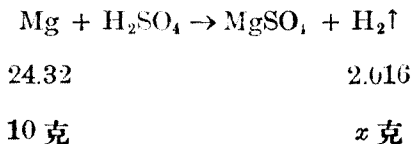
[別解] 65.4 克之鋅，可生 2 克之氫。

1 克之鋅，可生  $2/65.4$  克之氫。

95 克之鋅，當生  $95(2/65.4) = 2.905$  克之氫。

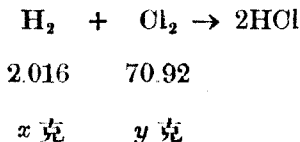
[例題 82] 鎂 10 克與稀酸所生之氫，當用二氧化錳若干克，庶幾其與鹽酸所生之氫，適能與之完全化合，而兩無餘剩？  
(曼徹斯特之維多利亞大學)

[解] (1) 先求所生之氫如下。(稀酸任取一種，所生之氫，無不相等。)



$$x = \frac{2.016}{24.32} \times 10 \text{ 克}$$

(2) 次求所需之氯。



$$y = \frac{70.92}{2.016}x = \frac{70.92}{2.016} \times \frac{2.016}{24.32} \times 10 \text{ 克}$$

(3) 末求所需之二氧化錳。



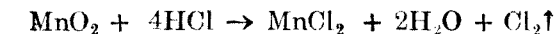
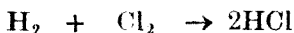


$$86.93 \qquad \qquad \qquad 70.92$$

$$z \text{ 克} \qquad \qquad \qquad y \text{ 克}$$

$$\begin{aligned} z &= \frac{86.93}{70.92} y = \frac{86.93}{70.92} \times \frac{70.92}{2.016} \times \frac{2.016}{24.32} \times 10 \\ &= \frac{86.93}{24.32} \times 10 = 35.75 \text{ 克} \end{aligned}$$

[別解] (1) 先作諸反應式，而得鎂與二氧化錳二量之關係。



$$\therefore \text{Mg} \sim \text{MnO}_2 \quad (\sim \text{表相當之意})$$

(2) 乃求所需二氧化錳之重量如下。

$$24.32 : 86.93 = 10 \text{ 克} : x \text{ 克},$$

$$x = \frac{86.93 \times 10}{24.32} = 35.75 \text{ 克}.$$

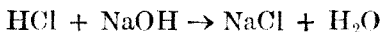
讀者常見此法較上法簡捷多多矣。

[例題 83] 蘇打石灰 (Soda-lime)  $[\text{Ca}(\text{OH})_2$  與  $\text{NaOH}$  之混合物]  $A$  克，中含雜質 15%。20% 之鹽酸  $B$  克適能中和之。計算蘇打石灰中，二主要成分之百分率。

【解】 (1) 設 NaOH 之百分率為  $x\%$ ，則  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之百分率為

$$100 - 15 - x = 85 - x$$

(2) 先就 NaOH 之中和論，設所需之 HCl 為  $y$  克。則



$$36.5 : 40 = y \text{ 克} : \frac{x}{100} A \text{ 克};$$

$$y = \frac{36.5Ax}{40 \times 100} \text{ 克。}$$

(3) 再就  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之中和論，設所需之 HCl 為  $z$  克。



$$2 \times 36.5 : 74 = z \text{ 克} : \frac{85-x}{100} A \text{ 克,}$$

$$z = \frac{2 \times 36.5(85-x)A}{74 \times 100} \text{ 克。}$$

(4)  $y$  與  $z$  之和即為所用去鹽酸中 HCl 之重量。故

$$\frac{36.5Ax}{40 \times 100} + \frac{2 \times 36.5A(85-x)}{74 \times 100} = \frac{20B}{100},$$

$$74 \times 36.5Ax + 2 \times 40 \times 36.5 \times 85A - 2 \times 40 \times 36.5Ax$$

$$= 40 \times 74 \times 20B,$$

$$(40 \times 2 - 74)36.5Ax = 40(2 \times 36.5 \times 85A - 74 \times 20B),$$

$$x = \frac{40(2 \times 36.5 \times 85A - 74 \times 20B)}{36.5A(40 \times 2 - 74)}$$

若  $A$  與  $B$  之數值，於題中已載明，則  $x$  與  $(85-x)$  之值，何難算出，即  $\text{NaOH}$  與  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之百分率可解得之矣。

上列二例，咸需應用數個反應式（或謂之聯立反應式，Simultaneous Chemical Equations）。數反應式之關係為已知時，則先合併之而後計算，其法簡捷而不易錯誤。[例題 82] 之 [別解] 其例也。數反應式之關係為未知而待求解時，則分別自諸反應式得聯立代數方程式，解之即得所求之關係。[例題 83] 之 [解] 其例也。此之區別，讀者允宜熟察而明辨之。應用反應式之計算，其機巧盡於此矣（當然不限於純屬重量之計算）。

### 7—5. 涉及溶液體積之計算 附例題

[一] 兼及溶液體積之計算：化學實驗時，溶液或液體之量恆以體積數計之。然反應式所表記者，為重量之關係；氣體之外，體積之事不與也。故計算時，溶液或液體之體積，當先換算為重量，然後方能應用反應式。此類換算法，每視表記溶液濃度或液體純淨度之法而有不同。下例其習用者也。

(1)  $W_0$  表液體之重量， $V_0$  表液體之體積， $D_0$  表液體之

密度(有時即其比重),則

$$W_0(\text{克}) = V_0(\text{cc.})D_0(\text{克/cc.}),$$

其他單位可類推。

(2)  $W$  表溶質或純淨液體之重量,  $V$  表溶液或不純液體之體積,  $C$  表單位體積中溶質或純淨液體之重量(下款中  $W, V$ , 與  $C$  之涵義同;否則必註明),則

$$W(\text{克}) = V(\text{cc.})C(\text{克/cc.}),$$

其他單位可類推。

(3)  $D$  表溶液或不純液體之密度(有時即其比重),  $A$  表溶質或純淨液體之重量百分率(下款等仿此),則

$$W(\text{克}) = V(\text{cc.})D(\text{克/cc.})A\%,$$

其他單位,亦類推可也。從本款與上款,可見

$$C = DA\%$$

(4)  $D_0$  表純淨液體或溶質之密度,  $B$  表溶質或純淨液體之體積百分率,則

$$W(\text{克}) = V(\text{cc.})D_0(\text{克/cc.})B\%,$$

而

$$C = DA\% = D_0B\%,$$

其他單位類推。

(5)  $N$  表溶液之體積規定濃度,  $E$  表溶質之當量,則

$$W(\text{克}) = V(\text{升})N(1/\text{升})E(\text{克});$$

$$W(\text{毫克}) = V(\text{cc.})N(1/\text{cc.})E(\text{毫克});$$

$$W(\text{仟克}) = V(\text{立方米})N(1/\text{立方米})E(\text{仟克})$$

$$\text{而 } C(\text{克/cc.}) = \frac{1}{1000}(\text{升/cc.})N(1/\text{升})E(\text{克});$$

餘類推。

(6)  $M$  表溶液之體積克分子濃度,  $m$  表溶質之分子量,

$$\text{則 } W(\text{克}) = V(\text{升})M(1/\text{升})m(\text{克});$$

$$W(\text{毫克}) = V(\text{cc.})M(1/\text{cc.})m(\text{毫克});$$

$$W(\text{仟克}) = V(\text{立方米})M(1/\text{立方米})m(\text{仟克});$$

$$\text{而 } C(\text{克/cc.}) = \frac{1}{1000}(\text{升/cc.})M(1/\text{升})m(\text{克});$$

餘類推。

實則此等公式,讀者於演算時當自行演出,方可減少錯誤。編者於此,特聊示演化之法耳。此外表記濃度之法,尚有克分子分數法與重量濃度法,以其與溶液體積之換算重量,關係較少,姑從略。讀者能仿上款等演化之否?

[例題 84] 濃硝酸 25 cc., 加水稀釋至 1 升。此種稀溶液 25.6 cc., 恰能與每 cc. 含 NaOH 0.0142 克之溶液 28.7 cc. 中和。計算濃硝酸每 cc. 中含 HNO<sub>3</sub> 若干克。

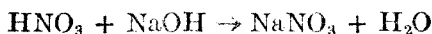
【解】 (1) 25.6 cc. 之稀硝酸，恰能與 28.7 cc. 之氫氧化鈉溶液中中和；

則 1cc. 之稀硝酸，必能與  $\frac{28.7}{25.6}$  cc. 之氫氧化鈉溶液中中和。

(2) 每 cc. 之氫氧化鈉溶液中，含 NaOH 0.0142 克；

故 1cc. 之稀硝酸，適能中和 NaOH  $\frac{28.7}{25.6} \times 0.0142$   
= 0.0159 克。

(3) 就下列反應式論，



63.018      40.008

1 克之 NaOH, 能中和  $\frac{63.018}{40.008}$  克之  $\text{HNO}_3$ ;

故 0.0159 克之 NaOH, 當能中和  $\frac{63.018}{40.008} \times 0.0159$   
= 0.025 克之  $\text{HNO}_3$ ;

亦即每 cc. 之稀硝酸中，含 0.025 克之  $\text{HNO}_3$ 。

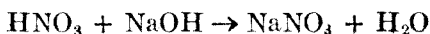
(4) 每 cc. 之稀硝酸，為  $\frac{25}{1000} = \frac{1}{40}$  cc. 之濃硝酸稀釋所成；

故每 cc. 之濃硝酸中，含  $\text{HNO}_3$   $40 \times 0.025$   
 $= 1.000$  克。

【別解】 (1) 設稀硝酸每 cc. 中，含  $\text{HNO}_3$   $x$  克；

則濃硝酸每 cc. 中，當含  $\text{HNO}_3$   $40x$  克。

(2) 就下列反應式立比例式，解之，即得  $x$  之值。



$$63.018 : 40.008 = 25.6 x : 28.7 \times 0.0142,$$

$$x = \frac{63.018 \times 28.7 \times 0.0142}{40.008 \times 25.6} = 0.025 \text{ 克/cc.}$$

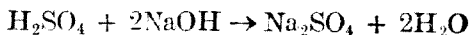
(3) 故濃硝酸每 cc. 中，含  $\text{HNO}_3$   $40 \times 0.025$   
 $= 1.000$  克。

應用反應式之計算，解法往往頗多。初學宜用算術四則法，分步推求，則計算之理易通。應用公式或取其他機巧，熟練者之事也。

【例題 85】 95% 之濃硫酸 1 升，適能與 80% 之苛性鈉 1750 克中和。問濃硫酸之比重為何？

【解】 (1) 設所求濃硫酸之密度為  $x$  克每 cc

(2) 則就下列方程式，可求得  $x$  之值如下。



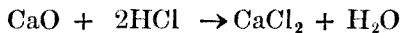
$$98 : 2 \times 40 = 1000x \cdot \frac{95}{100} : 1750 \times \frac{80}{100}$$

$$x = \frac{98 \times 1750 \times 80}{80 \times 1000 \times 95} = 1.805 \text{ 克/cc.}$$

(3) 故此種濃硫酸之比重爲 1.805。

[例題 6] 鹽酸溶液 1 cc.，而能中和 0.001 克之 CaO 者，爲幾規定液？製取此種溶液 2 升，需比重爲 1.2，含 HCl 39.11% 之濃鹽酸若干 cc.？

[解] (1) 先求此種鹽酸之規定數如下。



$$56.07 : 2 \times 36.46 = 0.001 : \frac{N}{1000} \times 36.46,$$

$$N = \frac{2 \times 0.001 \times 1000}{56.07} = 0.03567N.$$

(2) 乃就稀釋時 HCl 之重量恆定，求解所需濃鹽酸之體積如下。

$$2 \times 0.03567 \times 36.46 = 1.2 \times \frac{39.11}{100} V,$$

$$V = \frac{2 \times 0.03567 \times 36.46}{1.2 \times 0.3911} = 5.542 \text{ cc.}$$

讀者用算術四則法，分步推算本題，以資練習。當見公式之用，取其簡捷耳。初學惟公式是務，以至漸忘計算之理，此所



謂舍本而逐末，則烏乎其可哉？

〔二〕 純屬溶液體積之計算：作容量分析時，先於滴管(Burette)甲中，盛已知濃度之標準溶液(Standard Solution)；於滴管乙中，盛待鑑定其濃度之溶液。乃自滴管乙中，取若干體積之溶液於杯中，移置滴管甲下，徐徐滴入標準溶液，至終點爲止，然後記明所用標準溶液之體積。終點(End Point)者，作用完全之意也。中和之終點，由指示劑(Indicator)顏色之改變定之；其他反應，則各有其適當之檢驗法，茲不贅及。至若標準溶液之製備，以及其濃度之釐定(Standardization)，茲亦從略。如是之實驗方法，謂之滴定(Titration)。兩溶液經滴定後，既知兩溶液之體積，復知一溶液之濃度，又一溶液之濃度，即可利用下述滴定公式計算之。濃度既知，製備該溶液所用之試料(Sample)，其純淨度亦可求得之矣。容量分析中，滴定法之應用甚廣。以標準酸滴定鹼而求算鹼之濃度者，謂之定鹼濃度法(Alkalimetry)；反之，則謂之定酸濃度法(Acidimetry)。其發生沉澱之反應，則謂之沉澱法；其屬於氧化還原之反應，則謂之氧化還原法(後節另及)。此容量分析法之大較也。

滴定公式(Titration Formula)之演化，甚易易事，其理

如下。

(1) 因化學式中兩元素或根之原子價和必相等，從知元素或根必以等當量數相化合。

(2) 設甲溶液之規定數為  $N_A$ ，則每 cc. 甲溶液中，必含  $\frac{N_A}{1000}$  克當量之溶質甲；而  $V_A$  cc. 中，必含  $N_A V_A / 1000$  克當量之溶質甲。

(3) 同理，規定濃度為  $N_B$  之乙溶液  $V_B$  cc. 中，必含  $N_B V_B / 1000$  克當量之溶質乙。

(4)  $V_A$  與  $V_B$  為滴定法中所測定者。二溶質之作用既皆完全，則二溶質之克當量數必然相等。故

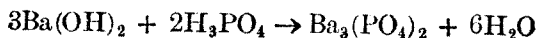
$$\frac{N_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B}{1000},$$

$$N_A V_A = N_B V_B$$

下列例題中，當更演證之，以見其真實而無妄。

[例題 87] 23.15 cc. 之 2.4M. 氫氧化鋇溶液，需 5M. 之磷酸溶液若干 cc.，始能中和？某次實驗時，曾用去磷酸溶液 10 cc.，問該磷酸溶液為幾克分子液？

[解] (1) 設所需 5M. 磷酸溶液之體積為  $V$  cc.，則



$$3 \times 171.4 : 2 \times 98 = 23.15 \times \frac{2.4}{1000} \times 171.4 : \frac{5}{1000} \times 98V,$$

$$V = \frac{2 \times 23.15 \times 2.4}{3 \times 5} = 7.4 \text{ cc.}$$

(2) 設該磷酸溶液為  $x$  克分子液，則

$$3 \times 171.4 : 2 \times 98 = 23.15 \times \frac{2.4}{1000} \times 171.4 : 10 \times \frac{x}{1000} \times 98,$$

$$x = \frac{2 \times 23.15 \times 2.4}{3 \times 10} = 3.7M.$$

**【別解】** (1)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  為二酸鹼 (Diacidic Base)，則 2.4M 即為 4.8N.； $\text{H}_3\text{PO}_4$  為三鹼酸 (Tribasic Acid) 則 5M. 當為 15N.。故所需 5M. 磷酸之體積為

$$23.15 \times 4.8 = 15V,$$

$$V = \frac{23.15 \times 4.8}{15} = 7.4 \text{ cc.}$$

(2) 而所求該磷酸之克分子濃度為

$$23.15 \times 4.8 = 10x,$$

$$x = \frac{23.15 \times 4.8}{10} = 11.1N.$$

或  $11.1/3 = 3.7M$

讀者於上列例題中，當見事有可得而言者三。用公式較

不用公式爲簡捷，一也。克分子濃度，須先換算爲規定濃度，而後方可應用滴定公式，二也。滴定公式，又可自換算溶液體積爲溶質重量之公式演得之如下，三也。

(1)  $V_A$  cc 之  $N_A$  甲溶液中，所含溶質之量爲

$$W_A = V_A \frac{N_A}{1000} E_A \text{ 克。}$$

(2)  $V_B$  cc. 之  $N_B$  乙溶液中，所含溶質之量爲

$$W_B = V_B \frac{N_B}{1000} E_B \text{ 克。}$$

(3) 物質必各以當量相化合，則  $V_A$  與  $V_B$  既由滴定法測知，即

$$W_A : W_B = E_A : E_B,$$

(4) 故

$$V_A \frac{N_A}{1000} E_A : V_B \frac{N_B}{1000} E_B = E_A : E_B,$$

$$N_A V_A = N_B V_B$$

## 7—6. 涉及氣體體積之計算 附例題

[一] 兼及氣體體積之計算：反應式中，氣體之化學式，恆爲分子式。計算題中，各物質之重量，俱以克爲單位時，氣體之化學式，即表記其克分子量。標準狀態時，各氣體之克分子體積，皆爲 22.4 升。是故計算題中，各物質之重量，皆以克

爲單位時，氣體之化學式，即表記其於 N. T. P. 時之體積爲 22.4 升。兼及氣體體積之計算中，可逕以氣體體積與其他物質重量之關係，作比例式。較之先求重量，然後換算體積者，簡捷多多矣。至若重量之單位非爲克時。亦往往尙有其他常數可資應用，略示其例如下。

I. 氣體之克分子體積 22.4 升

II. 氣體之仟克分子體積(Kilo-molar Volume)

22.4 立方米

1 仟克(Kilogram) = 1000 克,

1 立方米(Cubic Metre) = 1000 升.

III. 氣體之毫克分子體積(Milli-molar Volume)

22.4 cc.

1 克 = 1000 毫克 (Milli-gram)

1 升 = 1000 cc

IV. 氣體之噸分子體積(Ounce-molecular Volume)

22.4 立方呎

1 噸 = 28.35 克

1 立方呎 = 28.3 升

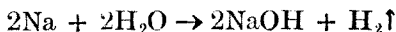
【例題 88】 鈉與鉀之混合物 130 克，投入水中， $17^{\circ}\text{C}$ .,

75 釐米時，於水面上集得氫氣 50 升。計算該混合物中鈉與鉀之百分率。

【解】 (1) 17°C 時，水汽壓為 14.42 毫米。故 N. T. P. 時  
氫之體積共為

$$50 \times \frac{273}{290} \times \frac{750 - 14.42}{760} = 45.57 \text{ 升。}$$

(2) 設混合物中含鈉  $x$  克，則其所生之氫，於 N. T. P. 時  
之體積，可計算之如下。



$$2 \times 23 : x = 22.4 : V,$$

$$V = \frac{22.4 x}{46} \text{ 升。}$$

(3) 同理，(130 -  $x$ ) 克之鉀，其所生之氫，於 N. T. P. 時  
之體積為



$$2 \times 39.1 : (130 - x) = 22.4 : V',$$

$$V' = \frac{22.4(130 - x)}{2 \times 39.1} \text{ 升。}$$

(4)  $V$  與  $V'$  之和，必為所生氫之總體積，故

$$\frac{22.4 x}{2 \times 23} + \frac{22.4(130 - x)}{2 \times 39.1} = 45.57,$$

$$\begin{aligned}
 & 39.1 \times 11.2x + 11.2 \times 23 \times 130 - 11.2 \times 23x \\
 & = 23 \times 39.1 \times 45.57, \\
 x & = \frac{23 \times 39.1 \times 45.57 - 11.2 \times 23 \times 130}{11.2(39.1 - 23)} \\
 & = \frac{4.099 \times 10^4 - 3.348 \times 10^4}{11.2 \times 16.1} \\
 & = 41.65 \text{ 克。}
 \end{aligned}$$

而  $130 - x = 88.35$  克。

(5) 故該混合物中鈉之百分率爲

$$100 \times \frac{41.65}{130} = 32.40\% ;$$

而其中鉀之百分率爲

$$100 \times \frac{88.35}{130} = 67.96\% .$$

【二】純屬氣體體積之計算：反應時氣體體積之比，可自其等衡反應式中各分子式之係數比定之。第二章中第二節，言氣體反應之體積定律，已示其計算之例矣。茲再略言該定律於氣體分析中之應用。氣體分析之法，常用者有二種。一曰吸收法(Absorption Method)，利用各種藥液以吸收各氣體之法是也。吸收劑(Absorbants)之常用者有下之數種。

強苛性鉀溶液

吸收  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  等氣體

發烟硫酸	吸收燈料氣體等(Illuminants)
黃磷或鹼性沒食子酸溶液	吸收 $O_2$
一氯化銅於氨水中	吸收 $CO$
二氧化鈹溶液	吸收 $H_2$

一曰氧化法，利用氧或氧化銅以氧化  $H_2$  及氣體碳化氫之法是也。未氧化之前與既氧化之後，亦常用吸收劑以除去  $CO_2$  等氣體，故實為吸收與氧化並用之法耳。茲分別舉吸收法及氧化法之例題各一則，以示氣體反應體積定律之應用。

[例題 89] 分析  $CO_2$ ，燈料氣體， $O_2$ ， $CO$  及  $N_2$  之混合物，而得結果如下：

混合氣體之總體積	70.5 cc.
通過苛性鉀後量得之體積	66.5 cc.
再通過發烟硫酸後量得之體積	61.5 cc.
更通過鹼性沒食子酸溶液後量得之體積	61.0 cc.
最後通過一氯化銅之氨水溶液，量得其體積為	51.8 cc.

計算此混合氣體之體積百分組成(各體積皆為同狀況者)。

[解] (1) 先計算各氣體之體積如下。

$$CO_2 \text{ 之體積} = 70.5 - 66.5 = 4.0 \text{ cc.}$$

$$\text{燈料氣體之體積} = 66.5 - 61.5 = 5.0 \text{ cc.}$$



$$\text{O}_2 \text{ 之體積} = 61.5 - 61.0 = 0.5 \text{ cc.}$$

$$\text{CO 之體積} = 61.0 - 51.8 = 9.2 \text{ cc.}$$

$$\text{N}_2 \text{ 之體積} = 51.8 \text{ cc.}$$

(2) 乃計算各氣體之體積百分率如下。

$$\text{CO}_2 \text{ 之百分率} = \frac{4.0}{70.5} \times 100 = 5.67\%$$

$$\text{燈料氣體之百分率} = \frac{5.0}{70.5} \times 100 = 7.09\%$$

$$\text{O}_2 \text{ 之百分率} = \frac{0.5}{70.5} \times 100 = 0.70\%$$

$$\text{CO 之百分率} = \frac{9.2}{70.5} \times 100 = 13.04\%$$

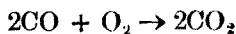
$$\text{N}_2 \text{ 之百分率} = \frac{51.8}{70.5} \times 100 = 73.47\%$$

**[例題 90]** CO, CH<sub>4</sub> 與 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 之混合物 50 cc., 混入 150 cc. 之 O<sub>2</sub> (有餘)。完全氧化後, 得 122.5 cc. (水汽已凝集為水)。再通過強苛性鉀溶液後, 剩 57.5 cc.。試從此等實驗結果, 計算各成分氣體之體積(同溫度同壓力)。

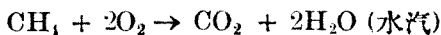
**[解]** (1) 設 CO 之體積為  $x$  cc., CH<sub>4</sub> 為  $y$  cc., C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 為  $z$  cc., 則

$$x + y + z = 50 \quad (1)$$

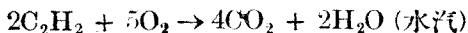
(2) 以反應式表記三氣體氧化時各氣體之體積比如下。



$$x \text{ cc.} \quad \frac{x}{2} \text{ cc.} \quad x \text{ cc.}$$



$$y \text{ cc.} \quad 2y \text{ cc.} \quad y \text{ cc.} \quad 2y \text{ cc.}$$



$$z \text{ cc.} \quad \frac{5}{2} z \text{ cc.} \quad 2z \text{ cc.} \quad z \text{ cc.}$$

(3) CO 氧化後，體積縮減  $\left(x + \frac{x}{2}\right) - x = \frac{x}{2} \text{ cc.}$

CH<sub>4</sub> 氧化後，體積縮減  $(y + 2y) - y = 2y \text{ cc.}$

(水已凝集)；

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 氧化後，體積縮減  $\left(z + \frac{5}{2}z\right) - 2z = \frac{3}{2}z \text{ cc.}$

(水已凝集)。

今三氣體完全氧化後，體積縮減  $(50 + 150) - 122.5$   
 $= 77.5 \text{ cc.}$ ,

故  $\frac{x}{2} + 2y + \frac{3z}{2} = 77.5 \quad (2)$

- (4) 再通過苛性鉀溶液後，體積又縮減  $122.5 - 57.5$   
 $= 65$  cc ,

此即三氣體所生  $\text{CO}_2$  之總體積。

故  $x + y + 2z = 65$  (3)

- (5) 求解此三聯立代數方程式，即得三氣體之體積如下。

$$\begin{array}{rcl} (3) - (1), & & z = 15 \text{ cc.} \\ 2(2) - (3) - z & & x + 4y + 3z = 155 \\ & & \left. \begin{array}{l} x + y + 2z = 65 \\ z = 15 \end{array} \right\} (-) \\ \hline & & 3y = 75, \\ & & y = 25 \text{ cc.} \end{array}$$

$y$  與  $z$  之值代入 (1),  $x = 10$  cc.

應用反應式之計算，已述其概要矣。工業化學之計算中，往往應用反應式以估計產物之成本，其理實與此三節所言者同。但於各原料 (Raw Materials) 之總價值中，減去副產物 (By-products) 之價值，即為產物之成本。有時須先依製造效率 (Percentage Yield or Efficiency)，將產物與副產物之量作一折扣。至所謂原料之總價值中，自不僅為購置原料之成本，

設備與材料之消耗，薪工官利與紅利等項，亦須一併加入計算也。抑應用反應式，尚可作能力變化之計算，容於第十章中詳言之。

## 氧化還原作用

### 7-7. 反應之分類\*

化學變化，為化學研究要素之一，其分類與名稱，自有不能已於言者。反應之分類，恆就反應式為之。化學中重要之各類反應，略如下述。

[分類之一] 此法就反應物與生成物之種類分，共計六類。

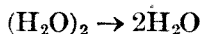
(1) 轉位或分子內部轉位作用 (Intra-molecular Rearrangement): 一化合物變成又一化合物。弗勒 (Wöhler) 之尿素(Urea) 合成 (Synthesis), 其例也。



(2) 分解 (Decomposition): 一化合物變化數種單質或化合物。



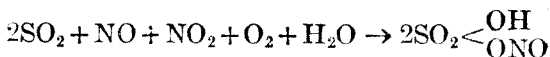
分化 (Depolymerization): 一分子分解為數同種分子。



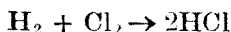
分離 (Dissociation): 可逆之分解。



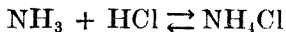
(3) 化合 (Combination or Union): 數種物質 (單質或化合物) 變為一化合物。



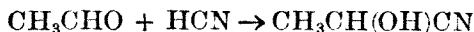
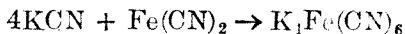
直接化合 (Direct Union): 往往指單質與單質之化合而言。



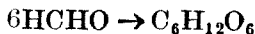
締合 (Association): 可逆之化合。



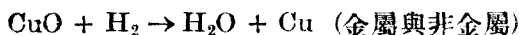
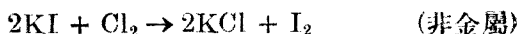
加成 (Addition): 往往指化合物與化合物之化合而言。



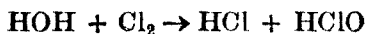
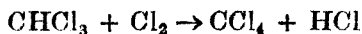
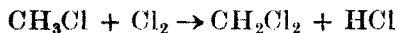
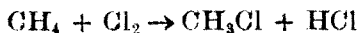
聚合 (Polymerization): 與分化相反。光合作用 (Photosynthesis) 其例也。



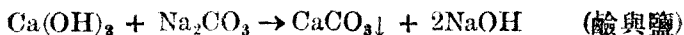
(4) 置換或化代 (Displacement or Replacement): 一化合物與一單質變為又一化合物與又一單質。



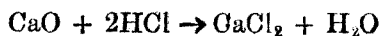
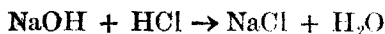
(5) 取代 (Substitution): 一化合物與一單質變為另二種化合物。



(6) 交易 (Exchange) 或複分解 (Double Decomposition): 二化合物變為另二種化合物。

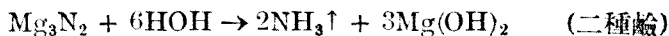
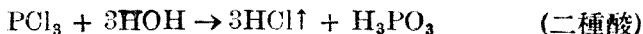


中和 (Neutralization): 酸與鹼之交易或其相類之作用。

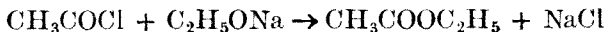
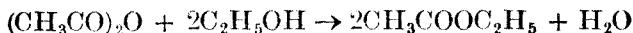
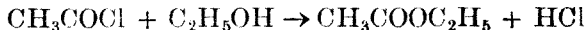
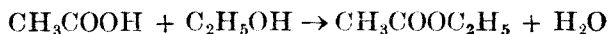




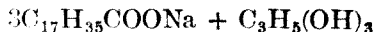
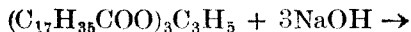
水解或加水分解 (Hydrolysis): 水與一化合物之交易作用。



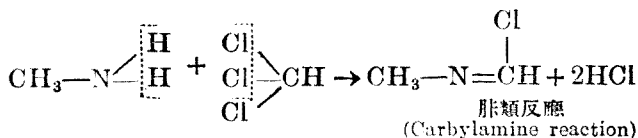
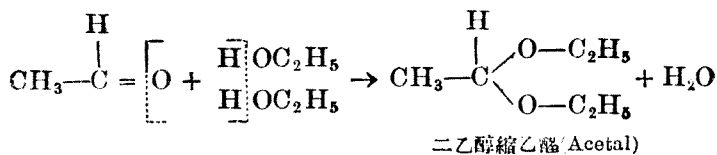
成酯作用 (Esterification): 有機化學中相類中和之反應。



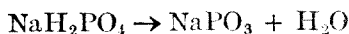
皂化或鹼化作用 (Saponification): 酯 (Ester) 與鹼之交易作用。



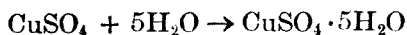
縮合 (Condensation): 有機物交易作用之一, 往往有  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  等生成。



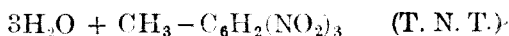
無機物之縮合，則往往為分解作用。



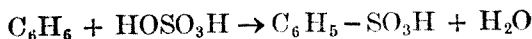
此類作用，又稱為縮水 (Dehydration)。而水與他物質之化合，則謂為水化 (Hydration)。



硝化(Nitration)： 硝酸與有機物之交易。



磺化(Sulphonation)： 硫酸與有機物之交易。



有機物之變化，種類頗多，編者無意羅列於此也。

反應之分類，除上述一則外，尚有可得而言者四，爰更略

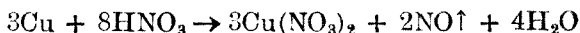
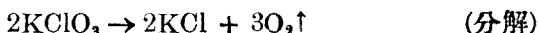


述之如次。

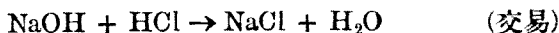
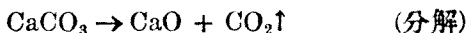
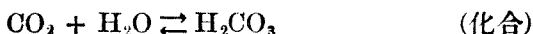
[分類之二] 下節申論之。

(1) 氧化還原作用 (Oxidation-Reduction Reaction):

原子價變更者。



(2) 非氧化還原作用 (Non-Oxidation-Reduction Reaction or Metathesis): 原子價不變更者。



[分類之三]

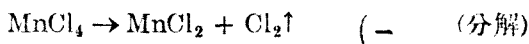
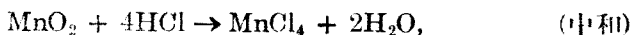
(1) 簡單反應 (Simple Reaction): 無連續反應, 亦無並行反應者。

(2) 連續反應 (Consecutive Reactions): 後一作用之作用物即為前一作用之生成物。

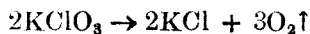




部分反應 (Partial Reactions), 爲連續反應之不得不連續發生者。較複雜之反應如氧化還原之類, 以部分反應式分步表記之, 卽簡明易曉矣。

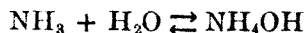


(3) 並行反應 (Concurrent Reactions): 數反應之作用物皆相同。



[分類之四] 下章詳言之。

(1) 可逆反應, 來復反應, 或不完全反應 (Reversible or Incomplete Reaction):

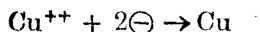
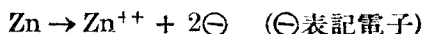


(2) 不可逆反應, 非來復反應, 或完全反應 (Irreversible or Complete Reaction):

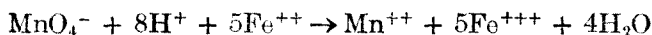


[分類之五]

(1) 電子反應 (Electronic Reaction): 參考第十章。

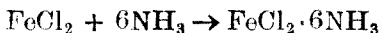


(2) 游子反應 (Ionic Reaction): 參考第九章。



(3) 原子反應 (Atomic Reaction): 所以區別分子反應之名詞, 實即通常之化學反應。

(4) 分子反應 (Molecular Reaction): 生成分子化合物之反應。

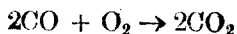
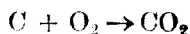


此化學反應分類之大較也。

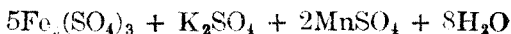
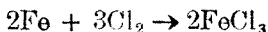
### 7—8. 氧化還原作用

氧化還原之義, 蓋難言之。最狹義之說, 與氧之化合曰氧化; 與氫之化合曰還原。學者每增廣其意, 而有下之諸說。

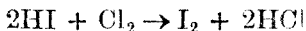
(1) 增氧之變化曰氧化:



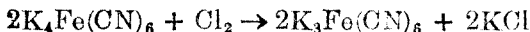
(2) 增非金屬元素或非金屬根之變化曰氧化：



(3) 減氫之變化曰氧化：

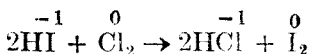


(4) 減金屬元素或金屬根之變化曰氧化：

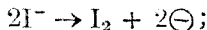


還原之說則反是。更有謂氧化還原之義，爲簡括計，當闡說之如下。

(5) 代數的增加原子價之變化曰氧化；其減小者，則曰還原。



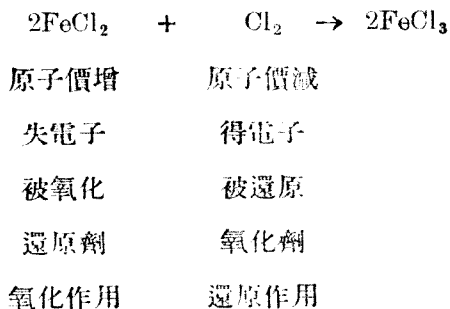
(6) 失電子之變化曰氧化；得電子之變化曰還原。



凡此諸說，各有所及；亦各有所失。要之，最後二說較佳耳。

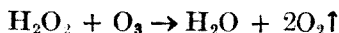
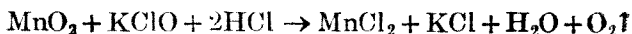
就原子結構論，原子之授受電子，必爲一得而一失。失電子之變化曰氧化，而得電子之變化曰還原，則氧化與還原，固

同在一變化中。化學中每稱之爲氧化還原作用者以此。氧化與還原既同在一變化中，就氧化方面論，失電子者謂之被氧化；得電子者謂之氧化劑。就還原方面論，得電子者謂之被還原；失電子者謂之還原劑。然則氧化劑 (Oxidizing Agent) 卽爲被還原之物質 (Substance Reduced)；而還原劑 (Reducing Agent) 亦爲被氧化之物質 (Substance Oxidized)。氧化作用者，以氧化劑爲主動，而以還原劑爲被動。還原作用，則以還原劑爲主動，而以氧化劑爲被動。爲明瞭計，特詳示其關係如次。



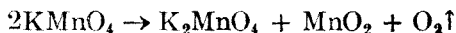
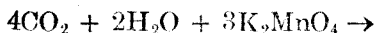
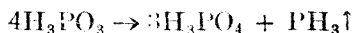
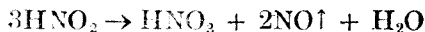
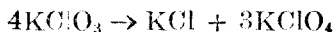
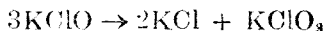
氧化還原作用中，有特例數種，亦分述之如下。

(1) 交互還原作用 (Mutual Reduction)：此類作用中，作用物相互還原，而無一被氧化者。此類作用，每爲過氧化物之作用，且往往有氧生成，其例如下。



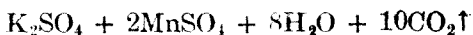
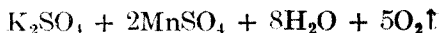
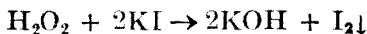
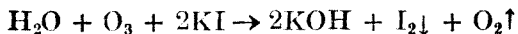
(2) 自相氧化還原作用 (Self Oxidation-Reduction):

此類作用中，物質一部分氧化，而又一部分還原，蓋氧化劑與還原劑之合而為一者也。其例如下。



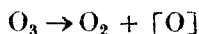
最後一例，讀者常見其實兼為交互還原作用也。

(3) 氧化還原作用中，氧化劑或還原劑有不以原子價之變更論者。此類物質每為有機物，間或為無機物之應以結構式論其原子價者，其例如下。



### 7—9. 氧化劑與還原劑\*

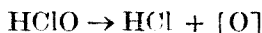
化學中最常用之氧化劑，有下之各類。間附記其部分反應式於其後。



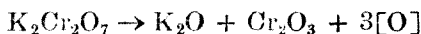
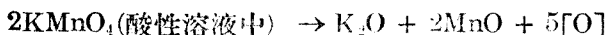
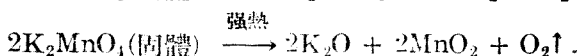
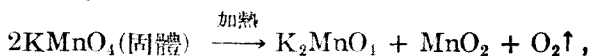
(2) 不穩定之氧化物：  $\text{HgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$  等皆易分解而釋氧。不穩定之他種二元化合物，亦往往為氧化劑。

(3)  $\text{H}_2\text{O}_2$  以及其他過氧化物：  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  等物質作用時，每釋放半數之氧，以氧化還原劑。

(4) 不穩定之低價含氧酸以及其鹽或酐：  $\text{HClO}$ ,  $\text{KClO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}$  之類。



(5) 高價含氧酸以及其鹽或酞： $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$  之類，鹵素 (Halogens) 之含氧鹽， $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KNO}_3$  之類， $\text{CrO}_3$  之類。



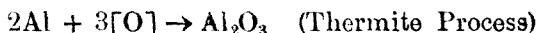
(6) 高價金屬鹽類： $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  之類，遇還原劑時，其原子價即低減，故亦屬氧化劑之一類。

(7) 強非金屬元素：鹵素與 S 之類。

化學中常用之還原劑，亦有多類。亦或附記其部分反應式如次。

(1) 原子氫與氫氣。

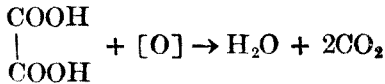
(2) 強金屬： $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  等金屬，尤為最常用者。



(3) C 及其他少數非金屬：碳為冶金用還原劑。 $\text{Si}$  為常用脫氧劑 (Deoxidizer) 之一。



(4) 碳化氫及多種有機物： $(\text{COOH})_2, \text{HCOOH}, \text{HCHO}$  等尤為最常用者。



(5) 氫化物： $\text{HI}, \text{H}_2\text{S}, \text{PH}_3, \text{AsH}_3, \text{NaH}, \text{CaH}_2$  之類。

(6) 不飽和之氧化物： $\text{CO}, \text{SO}_2, \text{NO}$  之類。 $\text{CO}$  尤為鼓風爐中實際上之主要還原劑。

(7) 不飽和之低價含氧酸及其鹽與酞： $\text{H}_2\text{SO}_3, \text{HNO}_2, \text{H}_3\text{AsO}_3$  等以及其鹽與酞。

(8) 低價金屬鹽類： $\text{FeCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{SnCl}_2$  之類。

上段等所舉之氧化劑與還原劑，皆係化學中之彰明較著者。實則物質之有時為氧化劑，而有時為還原劑者，其例滋多，皆不得謂之常用氧化劑或還原劑也。



### 7—10. 氧化還原作用之特種計算及其例題

氧化劑與還原劑之化學當量，與通常所謂化學當量有別。氧化還原時，氧化劑具等於 8 份氧之氧化功能之量，謂為其氧化當量。還原劑具等於 1.008 份氫之還原功能之量，謂

爲其還原當量。例如  $\text{KMnO}_4$  於酸性溶液中，其氧化當量爲其分子量之  $1/5$ ，而於鹼性溶液中，則爲其分子量之  $1/3$ 。若含氧化還原論， $\text{KMnO}_4$  之當量，固即等於其分子量也。 $\text{HCOOH}$  之還原當量爲其分子量之  $\frac{1}{2}$ ，而含氧化還原論，則其當量亦等於其分子量也。氧化劑及還原劑之溶液，其規定濃度之計算，亦當以氧化還原當量爲準。例如每升溶液中，溶有  $\text{KMnO}_4$  一克分子者，就氧化劑論，爲 5 規定液。否則僅爲 1 規定液，可以見矣。

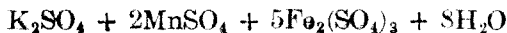
當量 (氧化劑或還原劑)

$$= \frac{\text{分子量}}{\text{一分子所得或所失電子之數}}$$

$$= \frac{\text{分子量}}{\text{一分子中某元素原子價所減或所增之價數}}$$

[例題 91] 硫酸與硫酸亞鐵之混合溶液，以高錳酸鉀溶液滴定之。若 1 cc. 之  $\text{KMnO}_4$  溶液，相當於 0.005 克之鐵，問每升之  $\text{KMnO}_4$  溶液中，含  $\text{KMnO}_4$  若干克？又問該氧化劑溶液爲幾規定液？

[解] (1)  $2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$



(2) 從反應式，知每 cc. 之  $\text{KMnO}_4$  溶液中，所含

$\text{KMnO}_4$  之重量，可計算之如下。

$$2 \times 158.03 : 10 \times 55.84 = x : 0.005,$$

$$x = \frac{2 \times 158.03 \times 0.005}{10 \times 55.84} = 0.00283 \text{ 克。}$$

(3) 故每升之溶液中，含  $\text{KMnO}_4$  2.83 克。

(4) 又從反應式，知  $\text{KMnO}_4$  溶液之氧化當量爲

$$158.03 \div 5 = 31.606。$$

(5) 故該氧化劑溶液之規定濃度爲

$$2.83 \div 31.606 = 0.08954 \text{ N。}$$

[例題 92] 1.055 N 之酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液 50 cc.，需

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶體若干克，始能與之完全作用？

[解] (1) 50 cc. 之 1.055 N.  $\text{KMnO}_4$  溶液中，所含  $\text{KMnO}_4$

之克當量(氧化劑)數爲

$$\frac{50}{1000} \times 1.055 = 0.05275。$$

(2) 物質必以等當量數相作用，故  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  之克當量(還原劑)數亦爲 0.05275。

(3)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  之克當量爲

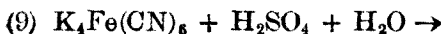
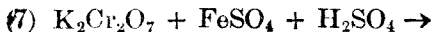
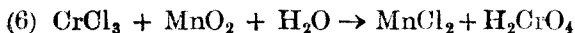
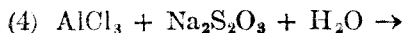
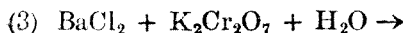
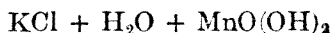
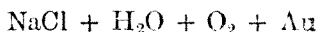
$$126.048 \div 2 = 63.024 \text{ 克。}$$

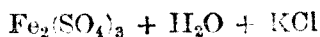
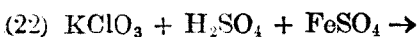
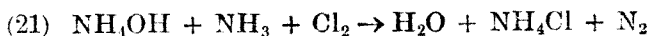
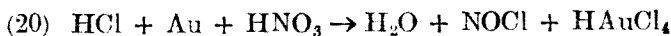
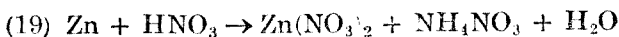
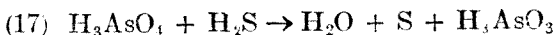
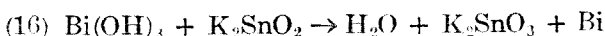
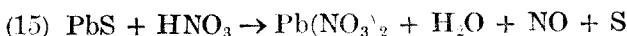
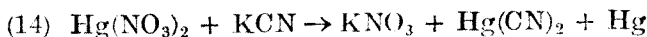
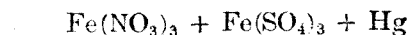
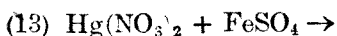
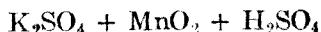
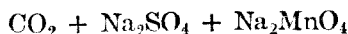
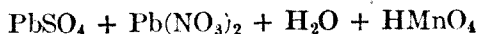
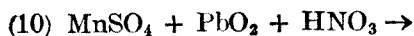
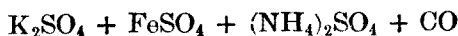
(4) 故所需結晶草酸之重量爲

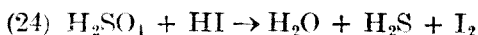
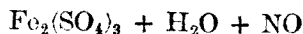
$$68.024 \times 0.05275 = 3.324 \text{ 克。}$$

## 習 題

1. 等衡下列反應式：







2. 一飛艇，其氣囊之容量為 100 立方米。將於 16°, 760 毫米時充入半量之氫氣，問需若干克之鐵與稀酸作用，始能發生如許之氫？ (劍橋大學)

3. 今用 95% 之氯酸鉀 100 克以製氧，問需比重為 1.84，含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% 之濃硫酸若干 cc.，庶幾沖水後與金屬作用，其所生之氫，適能與氧化合，而各無餘剩？

4.  $\text{KClO}_3$  若干克，其所生之氧，適為  $\text{HgO}$  500 克所生者之半？

5. 今欲沉澱 0.75 克  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  中之銀，問需比重為 1.05，含  $\text{HCl}$  10% 之稀鹽酸若干 cc.？

6. 一硝酸銀溶液，製自不純淨之銀 100 克。比重為 1.05，含  $\text{HCl}$  10% 之稀鹽酸 260 cc. 適能完全沉澱其中之銀。計算銀之純淨度。

7. 岩鹽 0.2925 克，生成  $\text{AgCl}$  0.7075 克。計算岩鹽中  $\text{NaCl}$  之純淨度。

8. 以酸滴定  $\text{NaOH}$  與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之混合物時，酚酞試

劑(Phenolphthalein)當NaOH完全中和而 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 全變為 $\text{NaHCO}_3$ 時始變無色。甲基橙(Methyl Orange)則於 $\text{NaHCO}_3$ 完全分解後始為終點。今若混合物之重量為 $A$ 克,標準酸之規定濃度為 $C$ ,首次用去標準酸 $B$  cc,而第二次用去 $D$  cc.,試求NaOH與 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 之百分率。

9. 設一加侖之硬水中,含 $\text{CaSO}_4$  0.22克與 $\text{MgSO}_4$  0.255克,計算軟化500加侖此種硬水時所需 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 之重量。

10. 含 $\text{H}_2\text{SO}_4$  93.19%之濃硫酸25磅與 $\text{NaNO}_3$ 作用,可生成70%之濃硝酸若干磅?

11. (a) 欲中和比重為1.345,含NaOH 31.22%之溶液25 cc.,需比重為1.8354,含 $\text{H}_2\text{SO}_4$  93.19%之濃硫酸若干 cc? (b) 中和比重為1.20,含HCl 39.8%之濃鹽酸15 cc.,需比重為1.252,含KOH 27%之溶液若干 cc.? (c) 與比重為1.14,含HCl 27.66%之鹽酸40 cc.作用時,需比重為1.1404,含 $\text{AgNO}_3$  15%之溶液若干 cc.?

12. (a) 與每升含40.6克 $\text{Ag}^+$ 之 $\text{AgNO}_3$ 溶液90 cc.作用時,需比重為1.115,含HCl 22.86%之鹽酸若干 cc.? (b) 又問生成 $\text{AgCl}$ 若干克?

13. 某鐵鹽,其中含鐵20.3%。取此種鐵鹽0.42克以溶

成溶液。問需比重爲 0.954, 含  $\text{NH}_3$  11.6% 之氨水若干 cc., 始能完全沉澱之爲  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ?

14. 試求 0.132 克之  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  與 0.3497 克之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  所生成磷酸鹽之化學式。

15. 欲製  $21^\circ\text{C}$ , 745 毫米時之  $\text{H}_2\text{S}$  氣 10 升, 需比重 1.20, 含  $\text{HCl}$  39.11% 之濃鹽酸若干 cc.?

16. 三升之溶液中, 溶有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  200 克, 90% 之石灰 100 克, 亦曾投入。試求每升溶液中, 溶有  $\text{NaOH}$  若干克。

17. 於  $70^\circ\text{F}$ ., 30.7 吋壓力時, 發生  $\text{CO}_2$  1 立方呎, 需 97.5% 之石灰石若干克?

18. 5 克黃銅 ( $\text{Cu}$  70% 與  $\text{Zn}$  30%) 溶於比重 1.2, 含  $\text{HNO}_3$  33% 之硝酸中, 問需此種硝酸若干 cc.?

19. 比重爲 1.2, 含  $\text{HCl}$  39.11% 之鹽酸 500 cc., 與過量之  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作用, 問於  $20^\circ\text{C}$ , 755 毫米時, 生成氯氣若干 cc.?

20. 一銀幣重 2.488 克, 中含銀 92.5%, 與銅 7.5%。問需比重 1.225, 含  $\text{HNO}_3$  40.58% 之硝酸若干 cc., 始能完全溶化之?

21.  $\text{MnO}_2$  或  $\text{PbO}_2$  與鹽酸作用皆生氣, 然後以  $\text{KOH}$  之冷溶液吸收之。分別計算生成  $\text{KClO}$  100 克時所需  $\text{PbO}_2$  與



MnO<sub>2</sub> 之重量。

22. (a) 試求與 100 克 KMnO<sub>4</sub> 完全作用時所需 12 N. 鹽酸之體積。(b) 更求生成之氯，於 25°C, 750 毫米時之體積。

23. 欲製 0.1 N. 之 KOH 溶液 1 升，需 0.252 N. 溶液若干 cc.?

24. 以 0.1 N. 之 NaOH 溶液 1 升，稀釋至每 cc. 相當於 HCl 0.000729 克，其時之體積將為若干升？

25. 今欲製每 cc. 相當於 NH<sub>3</sub> 0.005 克之硝酸 10 升，需比重為 1.4216，含 HNO<sub>3</sub> 70.33% 之硝酸若干 cc. 以稀釋之？

26. 比重為 1.8354，含 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 93.19% 之濃硫酸 20 cc.，加水稀釋成稀硫酸 1 升。問中和此種稀硫酸 25 cc. 時，需 0.1077 N. 之 NaOH 溶液若干 cc.?

27. 煤氣之體積百分組成為：H<sub>2</sub> = 49%，CH<sub>4</sub> = 34.8%，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4.2%，CO = 6%，N<sub>2</sub> = 4%，CO<sub>2</sub> = 1%。燃燒此種煤氣 500 立方呎時，需空氣若干立方呎？

28. 上題中燃燒後水汽與 CO<sub>2</sub> 之體積各為若干立方呎？

29. CS<sub>2</sub> 蒸汽與 CO 之混合物，其體積為 100 cc.。加入氧 200 cc 而燃燒之，剩餘氣體 145 cc.。計算 (a) 原混合物中二成分之體積。(b) 剩餘氧之體積。

30.  $\text{CH}_4$  與  $\text{C}_3\text{H}_8$  共 30 cc., 加入氧 105 cc., 燃燒後冷氣體之體積為 60 cc. 計算  $\text{CH}_4$  與  $\text{C}_3\text{H}_8$  之體積。

31. 一家庭用小火油爐, 每小時燃火油 400 克(火油姑作為  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ )。試求(a)此爐每小時所耗氧之體積; (b) 每小時所生水汽之體積,  $\text{CO}_2$  之體積; (c) 燃爐 3 小時後,  $7 \times 10 \times 12$  立方呎之室內, 所餘氧之體積(設該室全不通風)。

32. 試就下列記錄, 計算煤氣之體積百分組成:

總體積 = 100.0 cc.; 除去  $\text{CO}_2$  後之體積 = 95.8 cc.; 除去燈料氣體後之體積 = 86.9 cc.; 剩餘氣體中尚含  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ; 取剩餘氣體 10 cc., 加入 20 cc. 之  $\text{O}_2$ , 燃燒後之體積 = 22.3 cc.; 又除去  $\text{CO}_2$  後之體積 = 18.6 cc.; 除去過量氧氣後之體積 = 3.5 cc.。

33. 計算下列三種混合氣體之體積百分組成。

	I	II	III
成分	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_2$	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_3\text{H}_8$	$\text{N}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4$
總體積	25 cc.	100.0 cc.	30 cc.
加入 $\text{O}_2$ 之體積	40 cc.	300.0 cc.	60 cc.
燃燒後冷氣體之體積	32.5 cc.	198.0 cc.	50 cc.
通過 KOH 後之體積	7.5 cc.	70.0 cc.	20 cc.

34 計算下列二種氣體混合物之體積百分組成。

	I	II
成分	CO, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	CO, H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>
總體積	30.0 cc.	80.0 cc.
加入 O <sub>2</sub> 之體積	50.0 cc.	100.0 cc.
燃燒後之體積	75.0 cc.	160.0 cc.
除去水汽後之體積	45.0 cc.	100.0 cc.
除去 CO <sub>2</sub> 後之體積	15.0 cc.	40.0 cc.

35. 二種焦炭爐氣各 100 cc, 分析結果各如下。分別計算其體積組成。

	I	II
通過 KOH 後之體積	97.7 cc.	98.3 cc.
通過發烟硫酸後之體積	93.7 cc.	95.2 cc.
通過鹼性沒食子酸後之體積	93.4 cc.	94.8 cc.
通過赤熱 CuO 後之體積	37.8 cc.	35.9 cc.
再通過 KOH 後之體積	29.6 cc.	31.1 cc.
所取剩餘氣體之體積	10 cc.	10 cc.
加入氧之體積	90 cc.	80 cc.
燃燒後之體積	83.4 cc.	72.9 cc.

---

通過 KOH 後之體積	74.5 cc.	63.6 cc.
-------------	----------	----------

36.  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  與  $CO_2$  共 100 cc, 通過 KOH 後, 餘 93.3 cc., 又通過  $Cu_2Cl_2$  之氨水溶液後, 尚餘 72.9 cc.。於此 72.9 cc. 中取出 50 cc., 加入 50 cc. 之氧而燃燒之, 燃燒後之體積為 80 cc. (水汽未凝集)。計算原混合物中各氣體之體積百分率。

## 第八章

### 化學力學與化學平衡

上章中已言化學反應之表記法，以及變化中各物質重量或體積之計算。本章中當續言化學反應之何以發生，反應速度與反應時狀況之關係，可逆反應之平衡狀態，以及化學平衡之移動等事。相則之理，於討論非均一相平衡時，應用頗廣，用擇要論及；離子反應之平衡，俟下章中另詳言之。

#### 8—1. 反應之親和力說與分子動力說

發生化學反應之原因，化學中迄未能道其究竟。牛頓曾援引其萬有引力之說，以為反應之發生，亦由於物質質點具有天賦之甚強吸力所致。雖然，物質之能否發生反應，或其反應發生之難易，初非一視同仁，宜若有好惡存乎其間。甲與乙或甚易作用；甲與丙則較難；甲與丁甚且不能。古之化學家因

謂此種使物質發生反應之力，應與萬有引力有別。萬有引力之發生，不論物質之種類；而此之所謂化學親和力或愛力 (Chemical Affinity) 者，則隨物質而各異焉。爰揭其重要之區別如次。

1. 親和力之表現，必迨物質之互相密接時；而萬有引力則不然。

2. 親和力之有無，或親和力之強弱，視相與作用之物質而各異；萬有引力則否。

3. 物質之相與作用，其量各為恆定(變化諸定律)，萬有引力不然也。

4. 親和力之強弱，溫度壓力等物理狀況能左右之，此亦與萬有引力不同。

5. 緣親和力所生反應之速度，濃度之影響殊大；萬有引力則不然。

1732年，部爾哈未 (H. Boerhaave) 嘗謂親和力之於反應，實與愛情之於婚姻無異。杜馬 (1837) 於此種比擬，深為贊許。洵可謂能近取譬者矣。佐夫拉 (Geffroy) (1718) 與柏格曼 (Bergman) (1775 或謂 1783) 亦謂下列變化之發生，

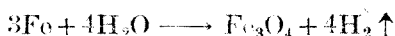


由於 A 與 B 之愛力，強於 C 與 B 所致。然則於今化學中元素之置換次序表，固亦可謂為親和力強弱之次序也。1887 年，挨爾吞 (W. E. Ayrton) 與培利 (J. Perry) 二氏更明言親和力為驅策物質變化之力，并列式以示其意如次。

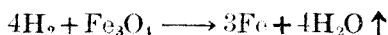
$$\text{反應速度} = \frac{\text{親和力}}{\text{阻力}}$$

凡此所述，化學中稱之為反應之親和力說。

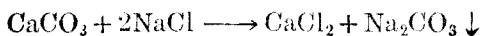
按親和力之說，下列反應



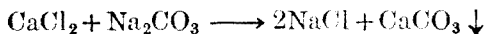
固可謂為 Fe 與 O 之親和力，視 H 與 O 之親和力為強矣。雖然，下列反應，亦屬可能，其將何以言之？



1777 年，文塞爾 (C. F. Wenzel) 嘗闡知物質濃度於反應速度之影響，下節中另言之。柏特羅氏，於隨拿破崙東征埃及時，發見鹹水湖旁，每多  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之沉積，應為下列變化所致。



而通常則其相反之作用，確為可能而常見者。



1799 年，柏氏因增廣前人之意，創反應之分子動力說。其大意謂反應之能否發生，與其發生之難易，除親和力強弱之關

係外，反應物之濃度，亦大有關係。親和力雖弱，若令反應物之濃度良大，亦未嘗不能發生異乎尋常之反應。推柏氏之意，反應物之分子，不絕撞擊，若干次之撞擊中，乃得一次變化。分子之濃度愈大，分子愈密接，其撞擊之次數愈頻，即其反應速度愈大。親和力強者，不必多次撞擊，即生變化；親和力弱者，非多次撞擊，不生變化也。以此說往，不絕通水汽過紅熱之鐵屑，其分子之撞擊既頻，化學作用以起；而生成之氫，轉瞬即為水汽所驅散，雖欲與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  生作用不可得矣。通氫過灼熱之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  而生  $\text{Fe}$  與水汽時亦然。今若置水與鐵屑或氫與氧化鐵於封固之容器中加熱，生成之氣體既無從散失，則其反應始終為可逆而不能完全，此層容後再申論之。

化學反應之何以發生，除上述親和力說與分子動力說外，尚有所謂能力說 (The Theory of Energetics)，第十章中當略及之。

### 8—2. 反應速度及其與濃度之關係

反應速度 (Reaction Velocity) 者，單位時間內作用物消耗之量或生成物產生之量之謂也。以酸與金屬作用發生氫之例言，

$$\text{反應速度} = \frac{\text{酸或金屬消耗之量}}{\text{經過之時間}} = \frac{\text{所生氫之量}}{\text{經過之時間}}$$



反應速度之大小，與下列諸端，關係至大。

- (1) 作用物親和力之強弱，
- (2) 作用物濃度之大小，
- (3) 溫度之高低，
- (4) 催化劑之有無，
- (5) 溶劑之種類(如為溶液時)，
- (6) 壓力之大小(如為氣體時)，
- (7) 其他變化狀況，如見光通電之類。

下節等分述之。

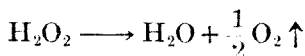
1777年，文塞爾用實驗方法比較各種金屬與各種酸親和力之強弱。各金屬與同一酸作用時，其氫之發生愈速者，則其與此酸之親和力愈強。同一金屬與同濃度之各種酸作用時，其氫之發生愈速者，則其與此金屬之親和力愈強。文氏又以同一金屬與異濃度之同種酸作用，而比較其發生氫之遲速。與同量金屬作用時，濃度減半之酸液，其所需時間適為二倍，即其速度亦適減半。威廉密(Wilhelmy)更從其他變化推知“反應速度之大小，與作用物之濃度，成正比例而增減”。是之謂威廉密定律，以公式示之如下。

$$V \propto C \quad \text{或} \quad V = kC ,$$

式中之  $k$ ，謂之反應速度常數 (Velocity Constant)；實即表記作用物親和力之強弱者，故又曰親和力常數 (Affinity Constant)。速度常數，因反應而各異；溫度變更時，此常數亦隨之變更。然則反應速度之大小，既隨親和力之強弱而各異，復因濃度之大小而不同，蓋與上節所述反應之親和力說與分子動力說相符也。

### 8—3. 速度常數與反應之次數\*

一次反應 (Reaction of the First Order) 或一分子反應 (Unimolecular Reaction)：此類反應中，反應物僅為一分子之一種化合物，下列其例也。



設反應物最初之濃度為  $a$ ，已分解而減小其濃度  $x$ ，則其時反應之濃度為  $a - x$ ，而其時之分解速度為  $k(a - x)$ 。因反應物之濃度隨時變更，常用微積分法計算之，始能望其準確。爰列其計算法之概要如次。

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

$$\frac{dx}{a - x} = k dt,$$

$$\bullet \int \frac{dx}{a-x} - \int kdt = C (\text{積分常數}),$$

$$-\log_e(a-x) - kt = C。$$

因  $t=0, x=0$  時,  $-\log_e a = C$ ,

故  $\log_e a - \log_e(a-x) = kt$ ,

$$\log_e \frac{a}{a-x} = kt。$$

以常用對數表記之,

$$\log_{10} \frac{a}{a-x} = 0.4343kt;$$

以指數式表記之,

$$-kt = \log_e \frac{a-x}{a},$$

$$a-x = ae^{-kt},$$

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

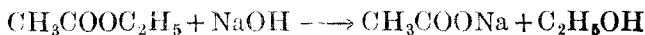
今當以實驗結果，證實此種計算法為真實無妄，亦見威廉密定律為不誣也。二氧化氫之稀溶液中，投入自血液中取得之酵素 (Enzyme) (有機催化劑) 名 Catalase 者，二氧化氫即徐徐分解。經過相當時間後，汲取一定體積 (25 cc.) 之二氧化氫溶液，先加入硫酸以制止 Catalase 之催化作用。乃以標準  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定未分解之  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。所需  $\text{KMnO}_4$  溶液之體積，

即所以示未分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  之量(見下表中第二列)。已分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  之量,但自原用  $\text{H}_2\text{O}_2$  之量中減去之即得(下表中第三列)。乃依上法計算之,即得  $k$  之值(下表中第四列)。

$t$ (以分計)	0	5	10	20	30	50
$a-x$ (cc. $\text{KMnO}_4$ 溶液)	46.1	37.1	29.8	19.6	12.3	5.0
$x$ (cc. $\text{KMnO}_4$ 溶液)	0.0	9.0	16.3	26.5	33.8	41.1
$k$		0.0435	0.0438	0.0429	0.0440	0.0444

表中之  $k$ , 其值可謂相近(平均值為 0.0437)。反應速度與作用物濃度之關係, 可以見矣。

二次反應或二分子反應: 二分子所起之反應, 屬於此類, 下列其例也。



此類反應之計算公式如下。

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

積之, 
$$kt = \frac{1}{a-b} \log_e \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$0.4343 kt = \frac{1}{a-b} \log_{10} \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

若  $a=b$ , 則 
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

求其積分，
$$kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

抑此類反應之速度常數，其數值視濃度之單位而有不同，此則與一次反應不同也。例如

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} ;$$

若以原用濃度單位之  $\frac{1}{n}$  作單位時，

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{nx}{na \cdot n(a-x)} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{na(a-x)} = \frac{k}{n}$$

阿累尼烏斯 (Arrhenius) 曾實驗等當量數  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  與  $\text{NaOH}$  反應時之速度，而得結果如下。

$t$ (以分計)	0	4	6	8	10	12
$a-x$ (酯或鹼)	8.04	5.30	4.53	3.91	3.51	3.12
$k$ (25°C)		0.0160	0.0156	0.0164	0.0160	0.0162

賴刻 (Reicher) 則用當量數不相等之  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  與  $\text{NaOH}$  實驗之，而得結果如次。

$t$ (以分計)	0	4.89	11.36	29.18	甚長時間
$a-x$ (鹼)	61.95	50.59	42.40	29.35	14.92
$b-x$ (酯)	47.03	35.67	27.48	14.43	0.00
$k$		0.00093	0.00094	0.00092	

三次反應或三分子反應： 三次反應之反應速度，其微分方程式如下。

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

其積分式如下。

$$kt = \frac{\log_e \left( \frac{a-x}{a} \right)^{(b-c)} + \log_e \left( \frac{b-x}{b} \right)^{(c-a)} + \log_e \left( \frac{c-x}{c} \right)^{(a-b)}}{(a-b)(b-c)(c-a)}$$

若  $a = b = c$ ，則

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

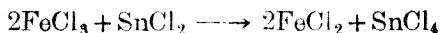
求其積分，

$$kt = \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$$

設改用原濃度單位之  $\frac{1}{n}$  為單位時，則

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{nx \cdot n(2a-x)}{2a^2 n^2 (a-x)^2 n^2} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2a^2 n^2 (a-x)^2} = \frac{k}{n^2}$$

此亦與一次反應不同也。諾伊斯 (A. A. Noyes) 曾實驗下列反應，



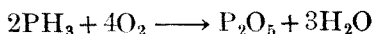
而得結果如次。

$t$ (以分計)	$a-x$	$x$	$k$
2.5	0.02149	0.00351	118

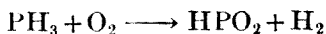
3	0.02112	0.00388	107
6	0.01837	0.00663	114
11	0.01554	0.00946	116
15	0.01394	0.01106	118
18	0.01313	0.01187	117
30	0.01060	0.01440	122
60	0.00784	0.01716	122
		平均值	116

諾氏且指出增加  $\text{FeCl}_3$  之濃度時，反應速度之因以增加，較諸增加  $\text{SnCl}_2$  之濃度時為甚云。

高次反應或多數分子反應：高次反應，化學中曾不多見。例如下列反應，應係六次，



而斯塔得(Va. der Stadt)由實驗測知僅為二次反應。其故無他，上列反應中實含有若干連續反應，其中惟下列初步反應為較遲緩者，其他則皆屬急速反應，其速度固不易由實驗測定之也。



拉爾摩(Larmor)嘗謂就分子變化論，二次反應，殆為最常見者；高次反應，實為諸連續反應合併所得。其說誠未可厚

非也。

決定反應之次數：先羅列上述公式如次。

$$\text{一次反應,} \quad kt = \log_e \frac{a}{a-x}$$

$$\text{二次反應,} \quad kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

$$\text{三次反應,} \quad kt = \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$$

可見若以  $t$  為橫坐標時，欲得直線，則

一次反應 當以  $\log C$  為縱坐標 ( $C$  表濃度)；

二次反應 當以  $1/C$  為縱坐標；

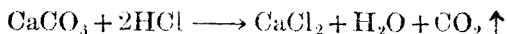
三次反應 當以  $1/C^2$  為縱坐標；

而  $n$  次反應 當以  $1/C^{n-1}$  為縱坐標；

$(n-1)$  次反應 當以  $1/C^n$  為縱坐標。

決定反應之次數，此其一法也。

非均一相 (Heterogeneous) 物質反應之速度：固體作用物，其濃度直可作為一常數。例如就下列作用論，



其反應速度，應視酸之濃度與固體表面之大小而定。固體暴露之表面甚大時，短時間內其變更殊微，是則即假定為恆定



而不變亦可。因之其反應速度之微方程式爲

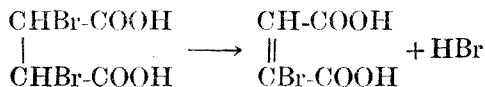
$$\frac{dx}{dt} = ks(a-x) ;$$

而其積分式爲  $kst = \log_e \frac{a}{a-x} \circ$

此化學家菩古斯基(Boguski)曾以實驗證實，而知其無誤者。  
抑諾伊斯與惠特尼(Whitney)曾求得固體於液體中之溶解速度，與飽和溶液之濃度，減去其時濃度之差成正比。是則溶解作用，雖非真實化學反應，與上述作用，則不無類似之處也。

#### 8—4. 例題\*

[例題 93] 二溴丁二酸之溶液受熱時，則



50°C 時，實驗上列反應。於相當時間後，汲取一定體積之作用溶液，以標準鹼溶液滴定之，而得下列結果。

$t$ (以分計)	0	214	380
所需標準鹼溶液之量	10.69 cc.	10.37 cc.	10.57 cc.

試求(1)此作用之速度常數，以及(2)作用進行至  $\frac{1}{3}$  時所經過之時間。

[解] (1) 本題中之反應為一次反應,按公式

$$k = \frac{\log a - \log (a-x)}{0.4343 t}$$

(2) 214 分後,

$$a-x = 10.09 - 2(10.37 - 10.09) = 9.53。$$

蓋作用物變去 2 當量,則多得 1 當量之酸,即多需一當量之鹼;故已變化作用物之量,應為所多用鹼量之二倍。

$$(3) \quad k_1 = \frac{\log 10.09 - \log 9.53}{0.4343 \times 214} = 0.002646$$

(4) 380 分後,

$$a-x = 10.09 - 2(10.57 - 10.09) = 9.13。$$

$$(5) \quad k_2 = \frac{\log 10.09 - \log 9.13}{0.4343 \times 380} = 0.0002617$$

(6) 所求之速度常數為 0.00026。

$$(0.0002646 + 0.0002617) \div 2 = 0.0002632$$

$$(7) \quad \text{又從公式知} \quad t = \frac{\log a - \log (a-x)}{0.4343k}$$

$$(8) \quad x = \frac{1}{3} \text{時,} \quad t = \frac{\log 1 - \log \frac{2}{3}}{0.4343 \times 0.00026} = 1550 \text{ 分。}$$

[例題 94] 實驗二氧化氫水溶液之分解速度時，得結果如下。

$t$ (以分計)	0	10	20
所需 $\text{KMnO}_4$ 溶液之體積	22.8cc.	13.8cc.	8.25cc.

證明此反應為一次反應。

[解] (1) 此反應如為一次反應，則依下式算得之  $k$ ，應為常數。

$$k = \frac{\log a - \log(a-x)}{0.4343 t}$$

(2) 各時間所需  $\text{KMnO}_4$  溶液之量，間接表記  $a-x$ 。

$$\begin{aligned} \text{(3) 今 } k_1 &= \frac{\log 22.8 - \log 13.8}{0.4343 \times 10} \\ &= 0.05020 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(4) 而 } k_2 &= \frac{\log 22.8 - \log 8.25}{0.4343 \times 20} \\ &= 0.05082 \end{aligned}$$

(5) 故此反應實為一次反應。

[例題 95] 試求固體溶質，溶解於 40% 之飽和溶液中，及 90% 之飽和溶液中時，其溶解速度之比。

[解] (1) 按諾伊斯與惠特尼二氏之研究，

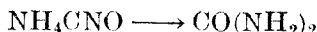
$$V_1 (\text{於 } 40\% \text{ 之飽和溶液中}) : V_2 (\text{於 } 90\% \text{ 之飽和溶液中}) \\ = 100 - 4) : (100 - 90) = 6 : 1$$

### 8-5. 反應速度與溫度，溶劑以及催化劑之關係 附例題

[一]與溫度之關係：化學中無論何種變化，溫度升高，其反應速度無不增加。就多數反應論，溫度每升高十度，其反應速度即增快二倍或三倍。雖然，反應速度與溫度之數學關係，迄今尙待探討。有之，適用於某某少數反應之實驗公式而已。凡特荷甫曾提出一式，且經阿累尼烏斯以事實證明，示之如下。

$$k_1 = k_0 e^{\frac{A(T_1 - T_0)}{T_0 T_1}}$$

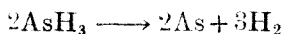
式中  $k_1$  與  $k_0$  爲  $T_1$  與  $T_0$  時之速度常數； $e$  爲自然對數之底；而  $A$  爲一常數，各反應各不相同。茲更舉此公式應用之例，以示其價值。 $T = 273 + 25$  時，下列反應之  $k = 0.000227$ ；而  $A = 11700$



下表中，載明各溫度時，用此公式算得之  $k$ ，以及其實驗測得之數值。讀者觀其數值之相近，可見此公式之價值矣。

$T(^{\circ}\text{A.})$	273+39	273+50.1	273+64.5	273+74.7	273+80
$k$ (實驗中測得者)	0.00141	0.00520	0.0228	0.062	0.100
$k$ (公式中算出者)	0.00133	0.00480	0.0227	0.0623	0.105

[例題 96] 256°C 時, 下列反應之  $k = 0.00035$ ; 367°C 時, 下列反應之  $k = 0.0034$ 。計算 400°C 時  $k$  之數值。



[解] (1)  $T_1 = 273 + 256 = 529^{\circ}\text{A.}$

$$T_2 - T_1 = 111$$

$T_2 = 273 + 367 = 640^{\circ}\text{A.}$

$$T_3 - T_1 = 144$$

$T_3 = 273 + 400 = 673^{\circ}\text{A.}$

(2) 先求常數  $A$  如下( $e = 2.718$ )。

$$0.0034 = 0.00035 e^{\left(\frac{A \times 111}{529 \times 640}\right)}$$

$$\log 0.0034 = \log 0.00035 + \frac{111A}{529 \times 640} \log 2.718,$$

$$3.5315 = 4.5441 + 0.0003278A \times 0.4343,$$

$$(-3 + 0.5315 + 4 - 0.5441) = 0.4343 \times 0.0003278A,$$

$$A = \frac{0.9874}{0.4343 \times 0.0003278} = 6936$$

(3) 乃求 400°C 時  $k$  之數值如次。

$$k = 0.00035 e^{\left(\frac{144 \times 6936}{529 \times 673}\right)}$$

$$k = 0.00035(2.718)^{2.805}$$

$$\log k = \log 0.00035 + 2.805 \log 2.718$$

$$= \bar{4}.5441 + 2.805 \times 0.4343$$

$$= \bar{4}.5441 + 1.218 = \bar{3}.7621,$$

$$k = 0.005782$$

〔二〕與溶劑之關係：反應速度與溶劑種類之關係亦甚大，化學家門舒特金 (Menschutkin) 曾於 100°C. 時以下列作用物於各種溶劑中，實驗其反應速度，下表聊示其實驗結果之一二耳。

溶劑	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
k	0.00018	0.000757	0.00584	0.0366	0.0516	0.0608

最奇者，上表中 k 之數值，與各液體之介質常數 (Dielectric Constant)，次序殆相同。自然之美妙，洵有不可思議者矣。

〔三〕催化劑與催化作用：化學家俄斯瓦爾德 (Ostwald) 嘗謂催化劑 (Catalyst, Catalyzer, Catalytic Agent or Contact Agent) 者，可以影響反應之速度，而自身不起永久之化學變化者也。俄氏 又比擬催化劑於滑料 (Lubricant)，蓋亦能減少化學反應之阻力之故耳。

$$\text{反應速度} = \frac{\text{親和力}}{\text{阻力}}$$

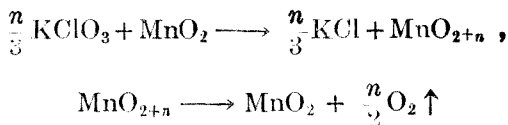
催化劑之作用，則謂之催化作用(Catalysis, Catalytic Action or Contact Action)。

化學中催化劑之應用，不一而足。爰舉其要點如次。

(1) 催化劑有正負之分。其促進化學反應者，謂之促進劑(Accelerator)或正催化劑(Positive Catalyst)；其阻遲化學反應者，則謂之阻遲劑(Retarder)或負催化劑(Negative Catalyst)。化學家俾革羅(Bigelow)謂Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液之被氧化，甘露醇(Mannite)(極微量)能阻遲之，阻遲劑之例也。

(2) 催化劑之催化作用，因物而施。是以化學反應，各有其最相宜之催化劑，而絕無一催化劑，為任何反應所可通用者。

(3) 催化劑自身不起永久之化學變化，暫時之循環變化，則不必絕無，下列其例也。



MnO<sub>2</sub> 原用者如為晶體，變化後則成無定形。是則永久之物理變化，亦不必絕無也。

(4) 催化劑所需之量，往往甚少。或謂催化劑之量愈多，

則反應速度所受之影響愈大，蓋亦一說耳。

(5) 催化劑能否肇啓化學反應，殊不可知。

(6) 催化劑不能移動平衡，祇能縮短達於平衡之時間。然則可逆反應中，正反兩反應之速度，必同受相等之影響也無疑。

(7) 催化劑之效率，往往因極微量之其他物質而增進或減低。其能增進催化劑效用之物質，謂之催化劑之促進劑或增速劑(Promoter)；其能減低催化劑之效率者，則謂之催化劑之阻遲劑或減速劑(Poison)。

催化作用之究竟，學說不一。大抵各催化劑於各被催化之反應中，其作用未必相同耳。

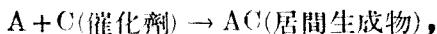
(1) 分子內部振動說 (Theory of Intermolecular Vibration)：利俾喜 (Liebig) 謂催化劑能使反應物之分子內部發生振動，化學變化因之加快進行。此說已漸就廢置矣。

(2) 居間生成物說 (Theory of Intermediate Compound)：上段第三款即為居間生成物之例。抽象言之，下列反應雖作用甚緩，



而下列二連續反應則作用殊速之故是已。





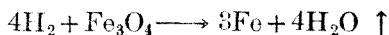
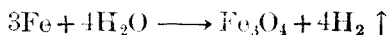
(3) 表面吸附說(Theory of Adsorption): 粉狀固體(Pt, Pd, Ni 之類爲尤著) 之表面吸附能力殊大。附近其表面處分子濃度既大, 則反應速度自高。氣體反應之受催化, 或卽此耳。

## 化學平衡

化學中本有化學動力學 (Chemical Kinetics) 與化學靜力學 (Chemical Statics) 二名詞。前者指反應速度之研究, 上節等已述其概要, 後者指化學平衡 (Chemical Equilibrium) 之探討, 下節等申論之。

### 8-6. 可逆反應之平衡狀態與質量作用定律

本章中第一節, 曾論及下列相反二變化, 讀者當猶記憶。



今若於封固之容器中, 置鐵與水或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與氫而均熱之。若使溫度能保持恆定, 則移時作用卽若停止, 而實則尙未完全。此後雖繼續均熱, 但使溫度不變, 反應亦始終無進退之象可見。化學家由實驗知  $200^\circ\text{C}$ . 時, 容器中水汽與氫之濃度, 如

爲 1 : 20 或 0.05 : 1, 作用即若已停止。以如此之混合物, 無論通過 200°C. 時之鐵屑或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 皆若更無變化。若混合物中含較多之氫, 則  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  必有被還原者, 若混合物中含較多之水汽, 則鐵必有被氧化者。總之, 200°C. 時, 如欲更無作用, 則水汽與氫之濃度比必爲 1 : 20, 而不可或爽。若於 440°C. 時作此實驗, 則二者之濃度比將爲 1 : 6; 1500°C. 時, 則爲 1 : 1。化學中類此之變化, 不勝枚舉。均熱之玻管中, 或置鉑粉少許, 以等體積之氫與碘蒸氣通過, 則生成碘化氫少許, 然反應終難完全。以碘化氫通過該管, 亦生成氫與碘蒸氣少許, 其作用亦不完全。無論所通過之氣體爲 HI 抑爲  $\text{H}_2$  與  $\text{I}_2$ , 440°C. 時, HI 之分子數(即體積)必占 80%, 而  $\text{H}_2$  與  $\text{I}_2$  之分子數各占 10%, 共爲 20%。催化劑之有無, 繼續均熱時間之久暫, 不足以更改此組成也。

按反應之分子動力說, 此類反應中, 相反二作用, 必能同時發生。以碘與氫之化合爲例, 其初二者之濃度爲最大, 其撞擊次數爲最頻, 其反應速度亦爲最高。碘與氫之化合次第發生, 二者之濃度次第減小, 其反應速度亦次第低降。反之, 碘化氫之濃度最初爲零, 其濃度次第增大, 其反應速度亦次第加快。其如是, 相反二作用之速度, 一增而一減, 終必有一相

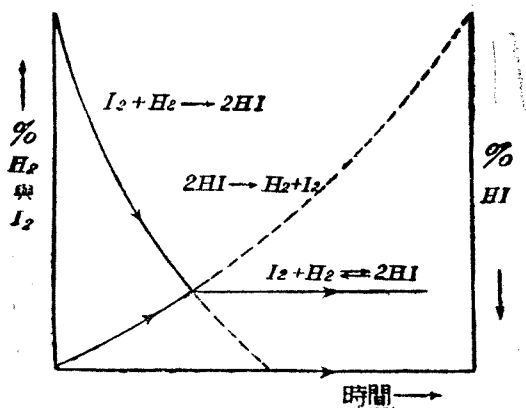
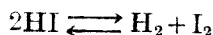
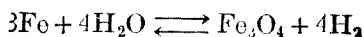


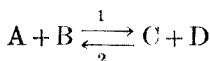
圖 17

等之時期，其理固彰彰明甚。迨此時期既經達到，則二作用雖繼續進行，其結果與不進行等。蓋同時間內，生成若干分子之碘化氫，即有同數之碘化氫分子，分解以去。二作用固不絕以等速度互相進行，因無可制止其作用者。惟三氣體之分子數，各不加多，各不減少，第新陳代謝而已。化學中因稱此類變化為不完全反應 (Incomplete Reaction)，或稱為來復反應或可逆反應 (Reversible Reaction)，對抗反應 (Opposing Reactions) 或平衡反應 (Balanced Reactions)。表記此類反應之反應式，亦用  $\rightleftharpoons$  記號以示來復之意。



而稱上述兩對抗反應速度相等之狀態為平衡狀態 (Equilibrium State)。平衡狀態者，對抗兩勢力勢均力敵之狀態，非互相消滅之狀態也〔活動平衡 (Dynamic Equilibrium)〕。

按威廉密定律，就下列可逆反應論，



$$V_1(\xrightarrow{1}\text{之反應速度}) = k_1 [A][B];$$

$$V_2(\xleftarrow{2}\text{之反應速度}) = k_2 [C][D].$$

上式中， $k_1$  與  $k_2$  為兩作用之速度常數，[ ] 所以表記分子濃度，往往以每升混合物中所含各該物質之克分子數計之。可逆反應既達平衡狀態，則因

$$V_1 = V_2$$

故  $k_1[A][B] = k_2[C][D]$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

上式中之  $K$ ，既為兩常數之商，自亦一常數。此種常數，謂之該反應之平衡常數 (Equilibrium Constant)。各可逆反應之平衡常數，各不相同；溫度變更，平衡常數之數值亦變。按上列公式，“可逆反應已達平衡時，諸生成物濃度之積，與諸作用物濃度之積，其比率必為一常數(溫度不變)。”此即所謂質量作用定律 (Law of Mass Action)，乃 1864 年 古爾得堡 與 維

格 (C. M. Guldberg and P. Waage) 二氏公布於世者，化學中主要定律之一也。

質量作用定律之公式，除可由上法演化之外，并可自熱力學中公式演化之，茲姑從略。可逆反應中作用物與生成物而非為一分子與一分子之變化時，其公式亦可演化得之如下。



上式中  $A_1, A_2$  等為各作用物， $B_1, B_2$  等為各生成物， $n_1, n_2$  與  $m_1, m_2$  等為各該物質之分子數。可逆反應已臻平衡時，

$$k C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots = k' C_{B_1}^{m_1} C_{B_2}^{m_2} \dots$$

$$\frac{C_{B_1}^{m_1} C_{B_2}^{m_2} \dots}{C_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} \dots} = \frac{k}{k'} = K_C$$

上式中， $C$  表平衡時各物質之分子濃度 (Molecular Concentration)，即所謂有效質量 (Active Mass or Chemical Mass)，與上段中 [ ] 之意義同。 $K_C$  謂為濃度平衡常數 (Equilibrium Constant by Concentrations)。氣體混合物中各成分之濃度，與其分壓力成正比 (溫度恆定)。因之氣體可逆反應之平衡狀態，更可以分壓力表記其平衡混合物之組成如下。

$$\frac{P_{B_1}^{m_1} P_{B_2}^{m_2} \dots \dots \dots}{P_{A_1}^{n_1} P_{A_2}^{n_2} \dots \dots \dots} = K_p$$

式中之  $P$  表記各氣體之分壓，而  $K_p$  謂之壓力平衡常數 (Equilibrium Constant by Partial Pressures)。  $K_p$  與  $K_c$  之關係，則可自氣體公式演化之如下。

$$\text{因} \quad C = \frac{1}{V} = \frac{P}{RT},$$

$$\text{則 } K_c = \frac{\left(\frac{P_{B_1}}{RT}\right)^{m_1} \left(\frac{P_{B_2}}{RT}\right)^{m_2} \dots \dots \dots}{\left(\frac{P_{A_1}}{RT}\right)^{n_1} \left(\frac{P_{A_2}}{RT}\right)^{n_2} \dots \dots \dots} = RT^{n_1+n_2+\dots-(m_1+m_2+\dots)} K_p,$$

$$\text{故} \quad K_c = RT^{\Sigma n - \Sigma m} K_p。$$

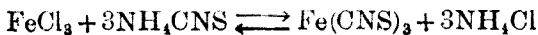
讀者常見作用物與生成物之分子數相等時，則  $\Sigma n = \Sigma m$ ，而  $K_c = K_p$  耳。

### 8—7. 平衡之移動

上節中所述平衡狀態，其特徵凡三。平衡時，必有兩對抗之作用，勢均而力敵。一也。平衡時，兩作用之效應雖覺其無，兩對抗作用實繼續進行，永不停止。二也。平衡狀態，為至靈敏有感即應之狀態。可逆反應已臻平衡後，若忽改變溫度、壓力或物質之濃度，雖或極微，原存在之平衡狀態，即為之破

壞。作用因之立即進行，迨兩對抗反應又成立一新平衡狀態時，其效應始又息。三也。似此之事，即所謂平衡之移動 (Displacement of Equilibrium)。平衡狀態之三特徵中，惟此為最重要，真正平衡與假平衡 (False Equilibrium 之鑑別)，實利賴之。

平衡時，兩對抗反應之速度為相等。事之可以更改反應之速度，以致二者為不相等，而徐徐趨於另一速度相等之狀態者，皆可以移動化學平衡。如此之事凡三，濃度之變更，溫度之變更，壓力之變更是也。平衡混合物之組成，所以表記平衡狀態者也，往往簡稱為平衡點 (Equilibrium Point)。移動平衡，即移動平衡點，亦即改變平衡混合物組成之謂也。按質量作用定律，夫惟平衡常數之必為恆定，是以改變平衡混合物中任一成分之濃度，他成分之濃度必受其影響而改變，因之平衡即經移動。增加某物質之濃度，則以該物質為作用物之反應因以促進；而以該物質為生成物之反應因以阻止。減小某物質之濃度，則以該物質為作用物之反應因以阻止；而以該物質為生成物之反應因以促進。1855年，格蘭斯頓 (J. H. Gladstone) 曾以下列反應表演此事。



四物質悉溶於水，惟硫氰酸鐵爲血紅色之溶質。格氏曾試得該平衡混合物中，若投入  $\text{FeCl}_3$  或  $\text{NH}_4\text{CNS}$  固體，或注入其濃溶液，則紅色變深，若投入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固體或注入其溶液，則紅色變淺。按質量作用定律之公式，

$$\frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{CNS}]^3} = K$$

分母中任一因數增大，則  $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$  必增大，是以紅色變深， $[\text{NH}_4\text{Cl}]$  增大，則  $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$  必減小，是以紅色變淺。非然者， $K$  之值不能恆定而不變也。

溫度增則反應速，溫度減則反應遲。雖然，溫度升降時，各反應之速度，其增減之率，不必相等。大率吸熱反應 (Endothermic Reaction) 利在溫度升高，放熱反應 (Exothermic Reaction) 則利在溫度降低。1884 年 凡特荷甫 亦謂“可逆反應已達平衡後，升高溫度，則吸熱反應之生成物加多，而放熱變化之生成物減少；降低溫度，則吸熱反應之生成物減少，而放熱變化之生成物加多。溫度升降，於無熱能變化之反應 (Thermally Neutral Reaction)，則無影響。”是爲 凡特荷甫 之平衡定律 (Van't Hoff's Equilibrium Law)。

壓力大則體積之縮減易，壓力小則體積之膨脹易。1879

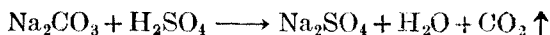
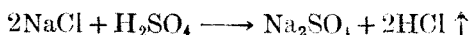


年，羅白 (G. Rober) 因謂“可逆反應已達平衡後，壓力增則縮減體積之生成物加多，而膨脹體積之生成物減少；壓力減則縮減體積之生成物減少，而膨脹體積之生成物加多；壓力增減，於無體積變更之變化，則無影響。”是為羅白定律 (G. Rober's Law)。1883年，沙特利埃 (H. le Chatelier) 又集上述三定律之大成，而謂“可逆變化已達平衡後，濃度，溫度或壓力若有變更，平衡之移動，恆欲消弭其所變更之影響。”是為沙特利埃於平衡移動之原理 (Le Chatelier's Principle)。班克羅夫特 (W. D. Bancroft) 亦謂“平衡如被擾動，物質之變化恆就消弭擾動之方向進行，以期擾動之效應趨於最小。”故沙氏原理一稱最小作用原理 (The Principle of Least Action)。沙氏原理為化學平衡理論之柱石，實則物理平衡等亦可借助不少也。惟是平衡之理論，所以解決平衡之問題，非平衡（假平衡之類）狀態固不適用，未達平衡時亦不適用。此讀者所須切實注意者也。

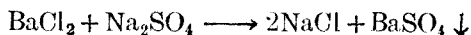
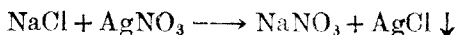
反應速度甚大之變化中，其作用物往往為均一相 (Homogeneous)；非均一相 (Inhomogeneous or Heterogeneous) 之作用物，其反應速度恆較小。均一相者，混沌一體而絕無彼此互見之跡可尋之謂也。（例如氣體與氣體，同溶劑之溶液，

皆互爲均一相。) 均一相之作用物, 其反應每爲可逆反應。苟爲幾近於不可逆之變化, 是必其生成物不復爲均一相。下列情形, 其最著者也。

(1) 氣體之放散(The Evolution of Gases): 其例如下。



(2) 沉澱之發生(The Formation of Precipitates): 其例如下。

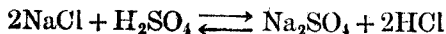


(3) 不易游離物質之發生(The Formation of Slightly Ionized Substances): 下章中再申論之, 先示其例如下。

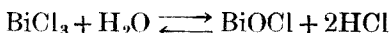


雖然, 生成物雖或爲上述三情形之一, 其變化固不必絕對完全。第平衡之因改變濃度而移動時, 則遠不如此類情形時之較爲完全耳。

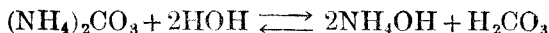
(1) 通 HCl 氣入濃  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 可得 NaCl 沉澱, 足徵下列反應仍屬可逆。



(2)  $\text{BiCl}_3$  於鹽酸溶液中，加水稀釋，則得白色  $\text{BiOCl}$  沉澱，若改加鹽酸，又徐徐溶去。

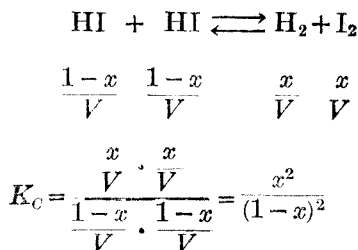


(3) 水解作用，尤以可逆反應為多數。此類游子平衡，容於下章中論之。



### 8—8 氣體反應之平衡 附例題

碘化氫之分離：今若於  $V$  升之容器中，納入碘化氫二克分子而灼熱之，設某溫度時，碘化氫之分離度為  $x$ ，則其時之分離常數 (Dissociation Constant) (平衡常數之一) 可依法計算之如下。



[例題 97] 7.94<sub>2</sub>cc. 之氫 (S. T. P.) 與 0.0601 克之碘，於封固容器內加熱至  $444^\circ\text{C}$ 。作用達於平衡後，生成碘化氫之體積為 9.52 cc。試求其平衡常數。設容器中所盛為 8.10 cc

之氫與 2.94 cc 之碘蒸氣 (S. T. P.)，問平衡混合物中應含碘化氫若干 cc.?

【解】 (1) S. T. P. 時碘蒸氣之體積應為

$$\frac{22400 \times 0.0601}{2 \times 126} = 5.30 \text{ cc.}$$

(2) 平衡時， $\text{H}_2$  之體積 =  $7.94 - \frac{9.52}{2} = 3.18 \text{ cc.}$ ，

碘蒸氣之體積 =  $5.30 - \frac{9.52}{2} = 0.54 \text{ cc.}$ ，

$\text{HI}$  之體積 = 9.52 cc

(3) 設容器之體積為  $V$  升，則

$$[\text{H}_2] = 3.18/22400V,$$

$$[\text{I}_2] = 0.54/22400V,$$

$$[\text{HI}] = 4.76/22400V。$$

(4) 故  $K_C = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{3.18 \times 0.54}{(4.76)^2} = 0.0758$

(5) 設所生成  $\text{HI}$  之體積為  $2x$  cc，則

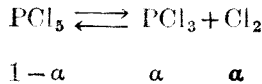
$$\frac{(8.10 - x)(2.94 - x)}{x^2} = 0.0758,$$

$$x = 2.822 \text{ cc.} (x = 9.11 \text{ 不適用於本題})$$

(6) 故所生成之碘化氫，於 S. T. P. 時之體積為 5.64 cc.

[苦登斯坦(Bodenstein)由實驗測得爲 5.66 cc ]

五氯化磷之分離： 設所用五氯化磷爲一克分子，而其分離度爲  $\alpha$ ，則如未分離時之體積爲  $V'$  升，分離後之體積及分離常數可計算之如下。



分離後之體積  $V = (1 + \alpha)V'$  升。

$$K_c = \frac{\frac{\alpha}{V'} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1 - \alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

又以分壓力表記之，則如  $\text{PCl}_5$  之分壓爲  $P_1$ ，而  $\text{PCl}_3$  與  $\text{Cl}_2$  之分壓各爲  $P_2$ ，其壓力平衡常數當如下。

$$K_p = \frac{P_2^2}{P_1}$$

若總壓力而忽增至  $n$  倍，則各成分氣體之分壓力亦各增至  $n$  倍，其壓力平衡常數當爲

$$K_p = \frac{(nP'_2)^2}{nP'_1} = n \cdot \frac{(P'_2)^2}{P'_1}$$

式中之  $P'_1$  與  $P'_2$  則爲新平衡狀態時  $\text{PCl}_5$  與  $\text{PCl}_3$  (及  $\text{Cl}_2$ ) 之分壓。因

$$\frac{(P_2)^2}{P_1} = n \cdot \frac{(P_2')^2}{P_1'} , \quad (n \text{ 爲正整數})$$

$$\frac{(P_2)^2}{P_1} > \frac{(P_2')^2}{P_1'} ,$$

則  $P_1' > P_1$  而  $P_2' < P_2$

此固按羅白定律，當然之事也。

[例題 98] 250°C. 時， $\text{PCl}_5$  之分離度爲 80%。計算其  $K_c$ 。

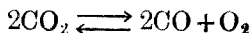
[解] (1) 一氣壓時，

$$V' = 22.4 \times \frac{273 + 250}{273} \text{ 升 (以一克分子論)},$$

$$\text{而 } V = (1 + 0.8) \left( \frac{22.4 \times 523}{273} \right) \text{ 升}。$$

$$\begin{aligned} (2) \text{ 故 } K_c &= \frac{(0.8)^2}{(1 - 0.8)(1 + 0.8) \left( \frac{22.4 \times 523}{273} \right)} \\ &= \frac{273 \times (0.8)^2}{0.2 \times 1.8 \times 22.4 \times 523} = 0.04144 \end{aligned}$$

二氧化碳之分離：極高溫度時，二氧化碳循下列反應式而分離。



茲特以之示  $K_p$  計算之例如次。

[例題 99] 一氣壓, 3000°C 時,  $\text{CO}_2$  之分離度為 40% 試求其  $K_p$  之數值。

[解] (1) 先計算各成分氣體之分壓。

$$P(\text{CO}_2) = \frac{2(1-a)}{2(1-a)+3a} = \frac{2(1-0.40)}{2(1-0.40)+3 \times 0.40} = 0.50,$$

$$P(\text{CO}) = \frac{2a}{2+a} = \frac{2 \times 0.40}{2+0.40} = \frac{1}{3},$$

$$P(\text{O}_2) = \frac{a}{2+a} = \frac{0.40}{2.40} = \frac{1}{6}.$$

(2) 故該反應之  $K_p$  為

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{(P_{\text{CO}})^2 P_{\text{O}_2}}{(P_{\text{CO}_2})^2} = \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2 \cdot \frac{1}{6}}{\left(\frac{1}{2}\right)^2} = \frac{2}{27} \\ &= 0.0740 \end{aligned}$$

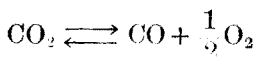
從最後一例題, 可見壓力增減時 (溫度不變),  $\text{CO}_2$  之解離度可自求得之  $K_p$  計算之如下。

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}})^2 (P_{\text{O}_2})}{(P_{\text{CO}_2})^2} = \frac{\left(\frac{2a}{2+a}\right)^2 \left(\frac{a}{2+a}\right)}{\left(\frac{2(1-a)}{2+a}\right)^2} = \frac{a^3}{(1-a)^2(2+a)}$$

$\alpha$  為某溫度, 一氣壓時之分離度。

$$K_p = \frac{\left(n \cdot \frac{2\alpha'}{2+\alpha'}\right)^2 \cdot n \cdot \frac{\alpha'}{2+\alpha'}}{\left(n \cdot \frac{2(1-\alpha')}{2+\alpha'}\right)^2} = n \cdot \frac{(\alpha')^3}{(1-\alpha')^2(2+\alpha')}$$

$\alpha'$  爲同溫度,  $n$  氣壓時之分離度。讀者當見  $\alpha$  爲已知, 則可求得  $K_p$ ,  $K_p$  已知,  $n$  亦爲已知時,  $\alpha'$  自亦可求得。似此計算, 無異應用羅白定律, 此其一。CO<sub>2</sub> 之分離, 若改以下列反應表記之,



則  $K_p$  之值, 即與上例題中所得者不同。此其二。

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{6}} = \frac{1}{2} = 0.272$$

### 8—9. 溶質反應與非均一相物質反應之平衡 附例題

[一]溶液中反應之平衡: 設  $a, b, c, d$ , 爲下列反應中醇, 酸, 酯, 水, 原來克分子數, 溶液之體積爲  $V$  升, 而平衡時新生之酯與水克分子數各爲  $x$ ,



則  $K_c$  之值如下(與  $V$  之大小無關)。



$$K_c = \frac{\frac{c+x}{V} \cdot \frac{d+x}{V}}{\frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}} = \frac{(c+x)(d+x)}{(a-x)(b-x)}$$

柏特羅由實驗測知用醇與酸各一克分子，反應既達平衡後，  
 酯與水各得  $\frac{2}{3}$  克分子。是則

$$K_c = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\left(1 - \frac{2}{3}\right)\left(1 - \frac{2}{3}\right)} = 4$$

今若 1 克分子之酸與  $a$  (變數) 克分子之醇作用，反應混合物中並無酯與水，則平衡混合物中酯(或水)之克分子數  $x$ ，可循下式計算之。

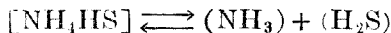
$$\frac{x^2}{(a-x)(1-x)} = 4,$$

$$x = \frac{2}{3} (1 + a - \sqrt{a^2 - a + 1})$$

茲並列計算與實驗之結果如次，讀者可見其數值之相近，非偶然也(質量作用定律，本不甚適用於濃溶液)。

$a$ ( $C_2H_5OH$ )	0.05	0.50	1.0	1.5	2.0	8.0
$x$ ( $CH_3COOC_2H_5$ )測得者	0.05	0.414	0.665	0.819	0.858	0.968
$x$ ( $CH_3COOC_2H_5$ )算得者	0.049	0.523	0.667	0.785	0.845	0.945

[二]非均一相之化學平衡：氣體或溶質，皆為均一相之物質，因之氣體反應與溶液中反應之平衡，皆稱為均一相平衡(Homogeneous Equilibria)。非均一相物質之反應，其平衡則稱為非均一相平衡(Heterogeneous Equilibria)。創質量作用定律之古維二氏，嘗謂質量作用定律亦適用於非均一相平衡，但以固體物質之濃度為常數(恆定不變之意)即可。涅恩斯特亦謂固體之蒸氣壓，各溫度時各有其恆定之數值，第其值甚小，往往非儀器所能測定者耳。據此，非均一相平衡，其計算之法，且較均一相之平衡為簡易。例如就酸性硫化銨之分離論，其壓力平衡常數可計算之如下。



反應式中，化學式外加[ ]號者，為固定物質，加( )號者為氣體物質，液體物質則不加任何特用記號。

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}}{\pi_{\text{NH}_4\text{HS}}}$$

$\pi$  為固定之蒸氣壓，其值於溫度不變時，可視作常數。

$$P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = \pi_{\text{NH}_4\text{HS}} K_p = K_p'$$

$K_p$  之值，溫度不變時，亦為恆定，故可與  $\pi$  合併之而為  $K_p'$

[例題 100] 伊桑培爾(Isambert)曾實驗  $\text{NH}_4\text{HS}$  之分

離。25.1°C. 時,各氣壓之全壓力為 501 毫米。今將  $\text{NH}_4\text{HS}$  之蒸氣壓略去不計,試計算其時之  $K_P'$ 。

[解] (1) 按道爾頓之分壓定律,

$$P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{NH}_3} = 501$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{NH}_3} = \frac{501}{2}$$

(2) 故所求之壓力平衡常數為

$$K_P' = \left(\frac{501}{2}\right)^2 = 6.275 \times 10^4$$

1881 年, 伊桑培爾之實驗結果如次。足徵質量作用定律,實可如是應用之也。

$\text{NH}_3$ 之分壓(毫米)	208	138	417	453
$\text{H}_2\text{S}$ 之分壓(毫米) •	294	458	146	143
$K_P'$	61152	63204	60882	64779

$K_P'$  之平均值為 62504, 固與  $6.275 \times 10^4$  相去幾希耳。

### 8—10. 平衡常數與溫度之關係 附例題\*

平衡常數與溫度之數學關係, 凡特荷甫曾自熱力學之公式演得之如下。

$$\frac{d(\log_e K_C)}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

$$\frac{d(\log_e K_p)}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}$$

式中之  $Q_p$  與  $Q_v$  爲定壓力時與定體積時之反應熱 (Reaction Heat) (參考第十章)。放熱作用其反應熱爲負，吸熱作用其反應熱爲正。質量作用定律之公式中，恆以生成物濃度之積爲分子，而以作用物濃度之積爲分母。是則就吸熱作用論，其反應熱之數值既爲正數， $K$  之值將隨溫度而增加（並非成正比）；即溫度升高，生成物之濃度變大，而作用物之濃度變小。就放熱作用論， $Q$  既爲負數，溫度升則  $K$  之值減；亦即溫度升高，生成物之濃度變小，而作用物之濃度變大。 $Q$  之值爲零時，溫度升降， $K$  之值不變，亦即平衡點不因溫度之升降而移動。由此公式推測平衡點之移動，固與前述凡氏之平衡定律實相符合也。

應用上列公式以行計算時，當先求其積分。蓋實際問題中，溫度之差，豈能爲極微量 (Infinitesimal Quantity)? 選用微分方程式，殊不相宜耳。

$$\log_e K_{C_2} - \log_e K_{C_1} = \frac{Q_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

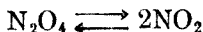
$$\log_e K_{P_2} - \log_e K_{P_1} = \frac{Q_p}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

求積分式時，以  $Q_v$  與  $Q_p$  爲常數。反應熱而非常數時，當用  $T_1$  與  $T_2$  時兩反應熱之平均值。爰更易自然對數爲常用對數，并代入  $R=1.99$  卡每度之值，而得二式如下，所以便於應用也。

$$\log_{10} K_{C_2} - \log_{10} K_{C_1} = \frac{Q_v}{4.581} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\log_{10} K_{P_2} - \log_{10} K_{P_1} = \frac{Q_p}{4.581} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

[例題 101] 一氣壓時測得各溫度時下列反應之分離度各如下。計算該反應於定壓力時之反應熱。



$$T_1 = 273^\circ + 26.1^\circ, \alpha_1 = 0.1986, T_2 = 273^\circ + 111.3^\circ, \alpha_2 = 0.9267$$

[解] (1) 先求兩氣體之分壓。

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha + 2\alpha} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha},$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

(2) 次求壓力平衡常數。

$$K_p = \frac{\left( \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

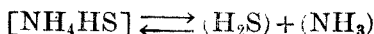
(3) 乃應用公式以求解  $Q_p$  如下。

$$Q_p = \frac{(\log K_{P_2} - \log K_{P_1}) 4581 T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

$$= \frac{\left[ \log \frac{4 \times (0.9267)^2}{1 - (0.9267)^2} - \log \frac{4 \times (0.1986)^2}{1 - (0.1986)^2} \right] 4581 \times 299.1 \times 384.3}{384.3 - 299.1}$$

$$= +12260 \text{ 卡 (每克分子之 } N_2O_4)$$

[例題 102]  $NH_4HS$  受熱即分離如下。



$$T_1 = 273^\circ + 9.5^\circ, P_1 (\text{全壓力}) = 175 \text{ 毫米}, T_2 = 273^\circ + 25.1^\circ$$

$P_2 = 501$  毫米。計算其  $Q_p$ 。

[解] (1) 因  $NH_4HS$  之蒸氣壓甚小，故

$$K_p' = \left(\frac{P}{2}\right)^2$$

(2) 乃計算  $Q_p$  之值如下。

$$Q_p = \frac{4581 \left[ \log \left(\frac{501}{2}\right)^2 - \log \left(\frac{175}{2}\right)^2 \right] 282.5 \times 298.1}{298.1 - 282.5}$$

$$= 22740 \text{ 卡 (每克分子之 } NH_4HS)。$$

由實驗測得之數值為 22800 卡。

[例題 103] 丁二酸之溶度如下。

$$T_1 = 273^\circ, C_1 (\text{濃度}) = 2.88 \text{ 克 (每 100 克之水中)}, T_2 = 273^\circ$$

+8.5°,  $C_2 = 4.22$  克。計算定體積時丁二酸之溶解熱(Heat of Solution)。

[解] (1) 飽和溶液中，溶質與固體成立平衡。

$$K_c = C(\text{已溶解者之濃度})/\pi(\text{固體之濃度}),$$

$$K'_c = \pi K_c = C \quad (\pi \text{ 爲常數})$$

(2) 故所求之溶解熱可計算之如下。

$$Q_s = \frac{4.581(\log 4.22 - \log 2.88)273 \times 281.5}{281.5 - 273}$$

$$= 6871 \text{ 卡(每克分子之丁二酸)}。$$

實驗表值爲 6700 卡。

抑由  $K_1$  與  $Q$  可計算  $K$  之值，因之新平衡點亦可計算而知之矣。

### 8—11. 可逆反應之速度常數及其他 附例題\*

化學平衡之討論與計算，上節等已備其概要矣。茲更列數事，以當補遺。

[例題 104] 容量爲 200 cc. 之玻泡，先抽去空氣，然後納入  $\text{PCl}_5$  2.0 克，而熱之至  $200^\circ\text{C}$ 。設一氣壓時， $\text{PCl}_5$  之分離度爲 48.5%，求容器內之全壓力。

[解] (1) 一氣壓， $200^\circ\text{C}$  時， $\text{PCl}_5$  之分離度既爲 48.5%，

則其時一克分子  $\text{PCl}_5$  分離後之體積應為

$$22.4 \times 1.485 \times \frac{473}{273} = 57.6 \text{ 升。} (\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2)$$

(2)  $200^\circ\text{C}$ . 時之  $K_c$  可計算之如下。

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{(0.485)^2}{0.515 \times 57.6} = 0.00793$$

(3) 設實驗時  $\text{PCl}_5$  之分離度為  $x$ , 則因 2.0 克之  $\text{PCl}_5$  實為

$$2 \div 208 = 0.0096 \text{ 克分子,}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0.0096(1-x)}{0.2};$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0.0096x}{0.2}.$$

(4) 而  $x$  之值即可自下式計算之。

$$K_c = \frac{0.0096 x^2}{0.2(1-x)},$$

$$x = 0.332 \text{ 或 } 33.2\%$$

(5) 故所求之全壓力為

$$1.332 \times 0.0096 \times \frac{22.4}{0.2} \times \frac{473}{273} = 2.48 \text{ 氣壓。}$$

讀者觀本題, 常見羅白定律之價值矣。



可逆反應中，對抗兩反應之速度常數，亦可設法計算之。就下列反應論，設所用 A 與 B 之量，各為 1 克分子，而



所生 C 與 D 之量，各為  $x$  克分子。則於任何時間（不必為平衡已經達到），

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x^2,$$

求其積分，
$$k - k' = \frac{3}{4t} \log_e \frac{2-x}{2-3x}。$$

無論為何種反應，要之，對抗兩反應速度之差，皆可設法求得。又反應既臻平衡，則

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x^2 = 0,$$

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{k}{k'} = K_c$$

任何反應之  $K_c$ ，固甚易自其平衡點計算得之。其如是，欲求  $k$  與  $k'$  之值，僅為算術四則中一差商問題，或代數中解二元聯立方程式之事，其何困難之足云？初學所感困難者，為自微分方程式求積分式之事，而非此，又不能知二速度常數之差也。

改變物質濃度以移動平衡之方法，為化學中最習見之事。爰更舉數例，以廣其意。讀者幸勿等閒視之。

(1) 設 2 克分子之 HI，盛之於  $V$  升之容器中，其分離度為  $r$ ，則

$$K_C = \frac{\frac{r}{V} \cdot \frac{r}{V}}{\left(\frac{1-r}{V}\right)^2} = \frac{r^2}{(1-r)^2}$$

今若  $x$  克分子之氫（或碘蒸氣），又納入容器中，則

$$\frac{\frac{r+x}{V} \cdot \frac{r}{V}}{\left(\frac{1-r}{V}\right)^2} = \frac{r(r+x)}{(1-r)^2} > K_C$$

故分離度  $r$  必減為  $r'$ ，以期

$$\frac{r'(r'+x)}{(1-r')^2} = K_C = \frac{r^2}{(1-r)^2}$$

如係計算題， $r'$  之值可自  $r$  與  $x$  之值計算得之也。

(2) 今若納入之氫（或碘蒸氣）為  $nV$  升之含氫混合物（其他成分與反應無涉），其中氫之濃度與平衡混合物中無異，則當初納入時，

$$[\text{HI}] = (1-r)/(1+n)V;$$

$$[\text{H}_2] = r(1+n)/(1+n)V = r/V;$$

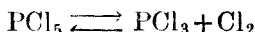
$$[\text{I}_2] = r/(1+n)V。$$

而

$$K_c < \frac{\frac{r}{V} \cdot \frac{r}{(1+n)V}}{\left[\frac{1-r}{(1+n)V}\right]^2} = \frac{(1+n)r^2}{(1-r)^2}$$

分離度之必因此減小，自不待言。

(3) 更就下列可逆反應論，平衡後而又加入  $x$  克分子之  $\text{PCl}_3$  (或  $\text{Cl}_2$ )，



但體積仍為  $V$  升。則因

$$\frac{\frac{r+x}{V} \cdot \frac{r}{V}}{\frac{1-r}{V}} = \frac{r(r+x)}{V(1-r)} > K_c = \frac{r^2}{(1-r)V}$$

故  $\text{PCl}_5$  之分離度亦必變小。

(4) 若亦納入  $nV$  升之含  $\text{PCl}_3$  (或  $\text{Cl}_2$ ) 之混合物，其中  $\text{PCl}_3$  之濃度，亦與平衡混合物中同，則當納入時，

$$[\text{PCl}_5] = (1-r)/(1+n)V,$$

$$[\text{PCl}_3] = r(1+n)/(1+n)V = r/V;$$

$$[\text{Cl}_2] = r/(1+n)V。$$

而

$$\frac{\frac{r}{V} \cdot \frac{r}{(1+n)V}}{\frac{1-r}{(1+n)V}} = \frac{r^2}{(1-r)V} = K_c$$

是則分離度即不變。雖然，氣體之總壓力則因以降下，蓋分子數減少也。

新納入  $\text{PCl}_3$  後， $(1+n)V$  升中，含  $1+(1+n)r$  分子；

未納入  $\text{PCl}_3$  時， $V$  升中，含  $1+r$  分子，

即  $(1+n)V$  升中，含  $(1+n)(1+r) = 1+(1+n)r+n$  分子  
上舉四例，如為計算問題，其求解之理，固與討論時同。讀者其明察之。

### 8—12. 相則\*

下列圖 18，示水之物態變化與溫度壓力之關係。分別說明之如次。

I. OA 線為水之汽化曲線(Vaporization Curve)。溫度增，則水之蒸汽壓亦增，或壓力增，則水之沸點升高。於 OA 線上，言某溫度，即有一相當壓力，言某壓力，亦有一相當之溫度。

既指定某溫度，又指定某

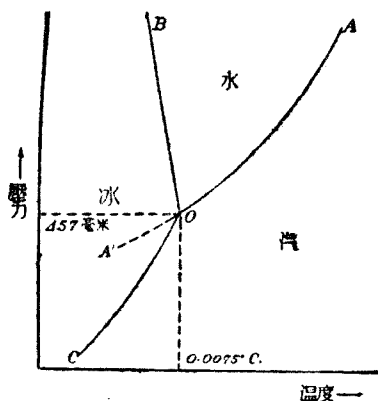


圖 18

壓力，則所得之點，不必在該曲線上。既不指定溫度，又不指

定壓力時，則無所指定，更不必限於該曲線。

II. OB 線為冰之熔解曲線 (Fusion Curve)。壓力增，則水之冰點降下，或冰之熔點降下。該曲線上，亦祇須指定溫度或壓力二者之一，其又一即為確定，而無可游移。

III. OC 線為冰之昇華曲線 (Sublimation Curve)。冰亦有微量之蒸汽壓，其量與溫度同增減。於該曲線上，亦祇須指定溫度或壓力之一，其又一即為確定。

IV. O 點謂為三相點 (The Triple Point)。汽水與冰三者，惟於該溫度該壓力時，方能同時存在。溫度與壓力二者，無一可以任意指定之。

V. AOB 面為水之領域；BOC 面為冰之領域；COA 面為汽之領域。於任一面中，可同時指定溫度與壓力，其所得之點，仍在該面之內。

VI. OA' 線表過冷水 (Supercooled or Undercooled Water) 之蒸汽壓，與溫度之關係。此係特殊現象，非真實之平衡狀態也。

物理與化學中，似此之事不一而足。學者羣思說明之而未能。1876 年，歧布斯 (J. W. Gibbs) 始創相則 (Phase Rule) 之說，於是此類非均一相平衡之理始明。按相則之說，平衡時之

各物質，謂爲平衡系 (System) 之成分 (Component)。就水之物態變化論，系中之成分，一  $H_2O$  而已。平衡時，各成分所生之均一相狀態，皆謂之相 (Phase)。物態不過三種，相之數則不止於此。兩液體而不互溶時，其液態之相卽爲二。水之物態變化中，其相共爲三，汽水與冰是也。平衡時，可任意指定之狀況 (Conditions)，如溫度壓力濃度或體積之類則謂之自由度 (Degree of Freedom) 或可易度 (Variance)。自由度者，確定兩系之狀態時，必須指定之獨立變數 (Independent Variables) (卽溫度壓力濃度等狀況) 之數是也。例如上段所言之三相點，其自由度爲零。其故以汽水與冰三者能同時存在時，其溫度與壓力卽各有特定之數值，而不容任意指定之也。歧布斯之相則，簡言之，“平衡時，成分之數，減去相數而加二，其值卽等於自由度。”非如是者，不能成立平衡也。更列其公式如下。

$$\text{自由度} = \text{成分} - \text{相} + 2,$$

或

$$F = C - P + 2$$

相則之用，大矣廣矣。聊備其例，以示一斑。

先就上述水之物態變化論， $C = 1$ 。

I. O 點爲不變狀態 (Invariant or Non-variant State):

溫度與壓力，無一可變易者。有一變易，汽水與冰三者，必有

一消滅。

$$P = 3,$$

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

II. OA 線, OB 線, 與 OC 線皆為單變狀態 (Univariant State): 溫度與壓力中, 有一可變, 而二者不能俱變。俱變, 則不能同時有二相存在。

$$P = 2,$$

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

III. AOB 面, BOC 面, 與 COA 面皆為雙變狀態 (Bivariant State): 溫度與壓力俱可變易, 而其時仍可為水, 為汽, 或為冰。

$$P = 1,$$

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

茲復舉數例如下。為篇幅計, 不加說明。讀者——自行說明之, 以資練習。

C	P	F	平衡
2 (溶質, 溶劑)	2 (溶質, 溶液)	2 (壓力 溫度 溶 度之二)	未溶解溶質 ⇌ 溶質
2 (溶質, 溶劑)	3 (固體, 溶液, 蒸汽)	1 (溫度 蒸汽壓 或溶度)	固體 ⇌ 溶液 ⇌ 溶劑蒸汽
2 二種液體	2 (不全相溶則 成二層)	2 (溫壓濃度三 者之二)	液體甲 ⇌ 液體乙
2 (二液體)	3 二層及蒸汽	1 (溶度或溫度)	液體甲 ⇌ 液體乙 ⇌ ⇌ 混合蒸汽
3 (Fe, 氧, 鹽)	4 (H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	1 (溫度或壓力)	3Fe + 4H <sub>2</sub> O ⇌ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub>

硫之物態變化，其與溫度及壓力之關係如下圖，讀者能以相則說明之否？

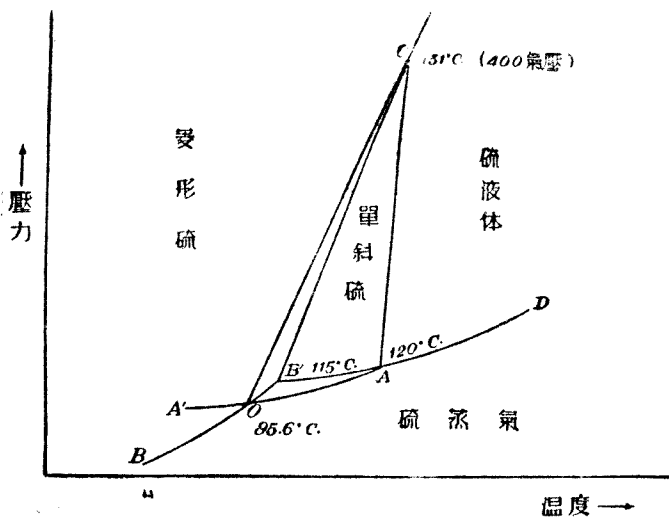
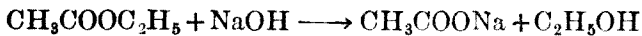


圖 19

## 習 題

1. 10°C. 時，下列反應進行  $t$  分後，汲取反應混合液 100 cc 而以 0.043 M. 之稀鹽酸滴定之，其所需之體積 ( $y$  cc.) 如下。



$t$  (以分計)    0            4.89        10.37        28.18        甚久

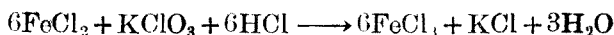


$y$ (cc)	61.95	50.59	42.40	29.35	14.92
----------	-------	-------	-------	-------	-------

今若濃度悉以每升中所含克分子數計之，計算該反應之速度常數。

2.\* 碘與氫化合生碘化氫，其速度常數為 0.00023。同溫度時，該可逆反應之平衡常數為 0.0157。計算其相反作用之速度常數。

3.\* 試就下列實驗結果，定下列反應之次。

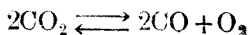


各反應物最初濃度咸為 0.1,  $t$  分鐘後，其濃度之變更各如下。

$t$ (分)	5	15	35	60	110	170
濃度之變更	0.0048	0.0122	0.0238	0.0329	0.0452	0.0525

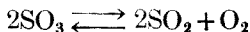
4.  $441^\circ\text{C}$  時，2.94 克分子之碘，與 8.10 克分子之氫，生成 5.64 克分子之碘化氫（平衡已屆）。問同溫度時，若用 5.30 克分子之碘，與 7.94 克分子之氫，其平衡混合物中，當含碘化氫若干克分子？

5. 一氣壓， $2000^\circ\text{C}$  時，下列反應所示  $\text{CO}_2$  之分離度為 1.80%。計算壓力平衡常數。更以每升中克分子數表記濃度，計算濃度平衡常數。



6 6.63 克分子之戊醇(Amyl Alcohol,  $C_5H_{11}OH$ )與1克分子之醋酸,生成 0.838 克分子之酯,混合溶液之體積為 894 升。問 683 升中, 4.48 克分子之  $C_5H_{11}OH$  與 1 克分子之醋酸,生成酯若干克分子?

7. 各溫度時,下列可逆反應之  $K_c$  分別如下。計算該溫度時之  $K_p$ 。

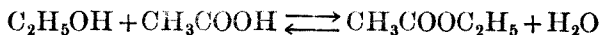


溫度	627°	727°	832°
$K_c$	0.000316	0.00354	0.0280

8 25.1°C 時,  $NH_4HS$  固體之蒸氣壓為 50.1 釐米,若其時  $NH_4HS$  完全分離,計算容器中,已有  $NH_3$  而其分壓為 32 釐米時,  $NH_4HS$  分離後,容器中之全壓力。

9.\* 自第 7 題中所載之表值,計算 500°C 時之  $K_c$  與  $K_p$ ,更求其時之反應熱。

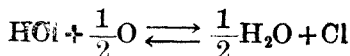
10. 下列反應中,設原用乙醇與乙酸各為 1 克分子,則平衡時,醇與酸各餘  $\frac{1}{3}$  克分子,而生成水與酯各為  $\frac{2}{3}$  克分子。



計算下列情形中,平衡時各生成酯若干克分子:(a) 原混合液中含 1 克分子之酸與 2 克分子之醇;(b) 原混合液中含酸醇

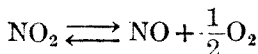
水各一克分子；(c) 原混合液中含一克分子之酯與 3 克分子之水。

11.\* 386°C. 時，下列所示之  $K_p$  爲 3.92, 419°C. 時，爲 2.85, 計算  $Q_p$ 。



$$K_p = \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{P_{\text{Cl}_2}}}{P_{\text{HCl}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

12.\* 150°C. 之上， $\text{NO}_2$  依下列反應式所示之情形而分離。



390°C. 時，測得  $\text{NO}_2$  之視蒸氣密度爲 19.57 ( $H=1$ )；490°C. 時爲 18.04, 計算(1)此二溫度時  $\text{NO}_2$  之分離度，(2)二溫度時之  $K_c$  (以每升中克分子數表記濃度)，及(3)分離熱(Heat of Dissociation)。

13.\* 15°C. 時， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  之蒸氣壓爲 8.84 毫米，17.3°C. 時爲 10.53 毫米。計算結晶時，蒸發而失去一克分子之水，其熱能之變化(其氣化熱)。

14.\* 13°C. 時，硼酸於水中之溶度爲每升 38.45 克，20°C. 時，爲每升 49.09 克。計算硼酸之溶解熱(每克分子)。

## 第九章

### 游離與游子反應之平衡

無機化學中，酸鹼與鹽於水溶液中之變化為最多，是故游離學說尚矣。本章所論，為游離說，游離度之計算以及游子平衡等事。電解之理論與計算，下章中及之。得拜(Debye)與羽克爾(Hückel)之新學說，以篇幅所限，姑從略。

#### 9—1. 游離學說

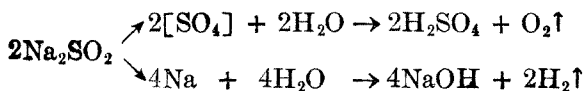
科學中之學說，恆起於已知事實之亟待解釋，而終於新發見事實之不復能解釋。游離之說 (Theory of Ionization)，亦何獨不然？酸 (Acids) 鹽 (Salts) 與鹼 (Bases)，游離說中謂之電解質 (Electrolyte)；而其他化合物，則謂之非電解質 (Nonelectrolyte)。[原子結構說中，謂之極化合物 (Polar Compounds) 與非極化合物 (Non-polar Compounds)；膠<sup>豐</sup>

化學(Colloidal Chemistry)中所謂晶質(Crystalloid)與膠體(Colloid),其區別亦不無類似之處。]電解質於所謂電離溶劑(Ionizing Solvents)(如水,甲醇,乙醇,液態氨,液態 $\text{SO}_2$ 之類)中之溶液,頗多特異之處。此即游離學說之所自起,亦即游離學說應用之所在也。分述之如下。

(1) 電解質溶液之導電：酸鹼與鹽於水等極化溶劑中所成之溶液,咸能傳導電流,可稱為導電體(Electrical Conductor),非電解質之溶液(如糖水,酒精水溶液之類),或電解質於非極化溶劑中之溶液(例如 $\text{HCl}$ 之苯溶液),則不能導電,因稱為非導電體(Electrical Non-conductor)。熔融之電解質,往往亦為導體;第氣體之導電,又當別論耳。

(2) 熔融電解質或其溶液之電解：電解(Electrolysis)者,通電分解之謂也,通電流過電解質之溶液(或其熔融液體),溶液中即有變化於兩電極上發生。電解質之導電,與金屬之導電,其區別即在此。電極(Electrode)者,電流出入溶液之門戶是也,電流通入溶液(即電子自溶液中流出)之極曰陽極或正極(Positive Electrode or Anode);電流流出溶液(亦即電子自此流入溶液)之極曰陰極或負極(Negative Electrode or Cathode)。先示 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液電解之例如下。

於陽極

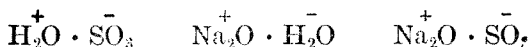


於陰極

(3) 電解質溶液間之變化，往往立即完成；其他變化則否：酸與鹼之中和，沉澱之發生，或溶液中氣體之放散（如小蘇打溶液中加酸以生  $\text{CO}_2$  之類），往往立即完成。固體液體或氣體之受熱分解，或氣體液體固體之互相作用，則其反應速度，往往可設法測定（參看上章），其非立即完成可知也。

(4) 電解質溶液之滲透現象，常較同濃度非電解質溶液之滲透現象為甚：參看下節自滲透現象之反常，以計算游離度。

如上所述電解質特異之處，化學中久欲創立新說，以期能解釋一切。初柏齊利阿斯氏始創二元論 (Berzelius' Dualistic Theory) (1811 年)，以為酸鹼與鹽，僉為陰陽二種化合物所成，而此二種化合物每為氧化物。



柏氏之二元論，嘗風行一時，第上述電解質之現象，則未能一

一解釋之。1857年，克勞齊烏斯(Clausius)則謂溶液中之電解質分子，必有少數分離為能傳電之質點者，是為游離說之發軔。惟克氏之意，此種分離，僅限於通電流之時，且分離之游子，僅係少數。迨1887年，阿累尼烏斯(Arrhenius)始公布游離學說，於是前此所未經解釋之現象，乃得一一說明之。其後俄斯特發爾特，凡特荷甫與近人涅恩斯特輩更加以研究，亦力主斯說。按阿氏之游離說，雖不甚適用於濃溶液，然其於稀水溶液中電解質諸現象之解釋，固未可厚非也。爰分述其要旨如次。

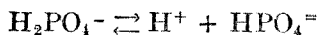
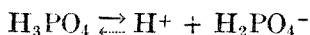
(1) 電解質於極化溶劑中，全部或一部分之分子，游離為帶電之質點，謂之游子 (Ion) (Faraday 所創之名詞)。游子於溶液中，自由運動。游離 (Ionization) 作用，乃分離作用之一，故亦為平衡反應。其游離度甚高而幾近於全部游離者，其作用亦幾近於完全反應。

(2) 游子為荷電之根或原子，故其性質與中性之原子或分子不同。例如鈉易與水作用而生氫，氯為黃綠色之氣體，溶解於水中，溶液呈黃綠色，暴之日光中則生氧。食鹽水中雖含鈉游子與氯游子，其性質與鈉及氯氣則迥異也。

(3) 金屬原子或根成陽(或正)游子 (Cation)，電解時向陰

極 (Cathode) 移動之故也；非金屬原子或根成陰 (或負) 游子 (Anion), 電解時向陽極 (Anode) 移動之故也。陽游子之表記, 於符號之右上角加 '+' 或 '·'; 陰游子之表記, 於符之右上角加 '-' 或 ','。

(4) 游子之電荷 (Electric Charge), 與其原子價同。化學式中各原子或根原子價之代數和既為零, 則一分子所成陰陽二種游子之個數雖不必相等, 其陰電荷與陽電荷之絕對值必為相同。是故溶質雖顯游離作用, 溶液仍為中性而不荷電者。茲聊備游離反應式數則如下。



上列磷酸分子之游離, 其步驟凡三, 是之謂分步游離 (Successive Ionization)。 $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$  與  $\text{HPO}_4^{=}$ , 乃第一與第二磷酸游子 (Primary and Secondary Phosphate Ions), 概稱為居間游子 (Intermediate Ion)。抑游子中尚有所謂複游子 (Complex Ion) 之一類。特作下表, 以示各種游子之異同。

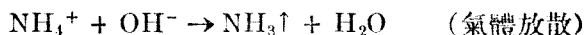
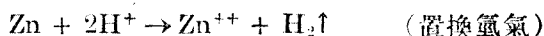


	居間游子	(非居間游子)	複游子	(簡單)游子
陽游子	CaCl <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>
陰游子	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>

### §—2. 游離說之討論及其應用

應用游離學說，可以解釋電解質之一切現象。即就前述諸現象聊示其例如下。

(1) 電解質於溶液中之性質，即其所生游子之性質：酸類恆生氫游子，故酸類之通性，即氫游子之性質。同理，鹼類之通性，即氫氧游子之性質；鹽類之生同種游子者，其性質恆相同。分別以游子反應式示之如下。



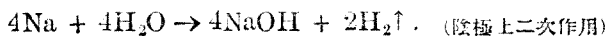
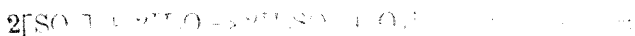
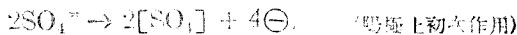
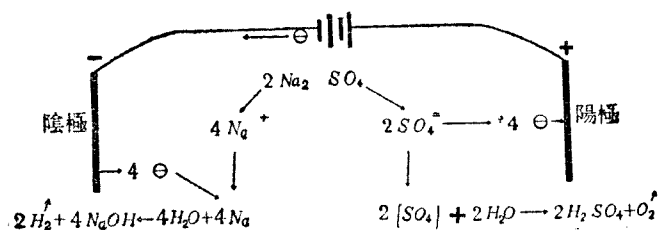
上列游子反應式中所列之各種游子，不限於從何種分子所生。故游子反應式所表記之事實，較分子反應式為廣；而其方法，反較簡捷。無機化學中，以此多樂用之。

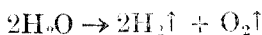
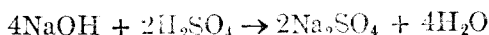
(2) 溶液中游子之顯滲透行爲，與分子無異：一分子游離後，既至少生成二游子，則電解質溶液滲透現象之特甚，其

理固不言可喻也。

(3) 溶液中既滿布陰陽二種游子，二溶液相混，若其所含之游子，為能交互作用者，則因作用游子之接觸機會既多，陰游子與陽游子又因靜電引力 (Electro-static Attractive Force) 而易於結合，作用自快。反之，非均一相之反應，自無可比擬矣。

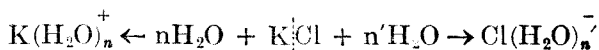
(4) 電解質溶液之導電及其電解，但觀下圖，便可了然。實則硫酸鈉水溶液之電解，即為水之電解，第合併下列諸反應式即可知之。



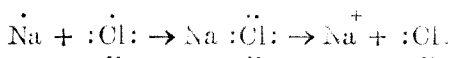


化學日益昌明，游離學說，亦日見重要。他種理論，往往堪作游離學說之證佐，而收互相發明之效。聊示其例如下。

(1) 游子為實際存在之物質否： 輒近晶體結構(Crystal Structure)之研究，測知晶體中即為荷電之陰陽游子。固體中靜電引力較大，而游子之動能較小，則陰陽游子互相牽制，其現象不顯。溶解於極化溶劑中，或加熱熔融後，非游子之動能增加，即靜電引力減小(距離增大之故)，而游離現象乃顯。或謂游子之發生，與游子之水化，不無關係。蓋游子每有若干水分子附着，而游離即不妨視作水分子分別析引游子所致。濃溶液中之游離現象，最宜以此種所謂水化假說(Hypothesis of Hydration)解釋之，瓊斯(Jones)與非利普(Philip)諸氏，主張最力者也。



(2) 游子之電荷，何自而來： 按原子結構學說，游子之電荷，有自來也。



(3) 陽游子與陰游子，由電之中和而化合否： 就電之中

和論，荷異電子兩種游子，理宜化合；就原子結構論，游子之結構，實較原子爲穩固。然則靜電引力與游子之游離電位 (Ionization Potential)，實相對抗。故游離作用，本係來復反應。游離度之有大小者，此耳。

(4) 游子之電荷，何以知其與原子價相同：參看下章中法拉第之電解定律 (Faraday's Laws of Electrolysis)。

(5) 游子之性質，何以與原子不同：按原子結構說，游子與原子，其核外電子之數，既不相同，則性質自異。按能力說，原子與游子之內能 (Internal Energy) 既不相等，則性質亦自不同。況就鈉原子與鈉游子論，鈉原子與水之作用，即所以生成鈉游子耳 (NaOH 游離所生)，然則鈉游子之不復與水起作用也固宜。是故原子爲一物質，游子又爲一物質，其性質迥異也。

(6) 陰陽游子，能設法分離之否：鹽酸溶液之上，若設法注加純水一層，則因氫游子移動較氯游子爲速之故，水層中即荷陽電而酸層中乃荷陰電。以精密之電流計 (Galvanometer) 驗之，信然。第此種分離，僅屬暫時；久之二游子必擴散而均勻分布於全體溶液中。

游離學說，效用廣矣。雖然，未能解釋之事實，不敢謂無。

1902年以降，卡楞堡 (L. Kahlenberg) 曾舉下之數則爲例。

(1) 鈷鎳與銅之油酸鹽溶於苯中，通入乾燥 HCl，皆得氯化物沉澱。

(2) 此等鹽及氯化砷溶於苯中，通入乾燥 H<sub>2</sub>S，亦皆得硫化物沉澱。

(3) 乾燥 HCl 與乾燥 NH<sub>3</sub> 雖不化合。若雜有苯之蒸汽少許，即能化合。

(4) 多種銅鹽溶解於 CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O 以及酒精等溶劑中，投入鉛、錫、鋅、鐵、銀等金屬，銅即被置換而析出。

要之，游離學說，縱多未能解釋之事實，兼之不甚適用於濃溶液，然其價值，已足不朽。或謂治化學者即皆棄置不用，游離學說於物理學中解釋電池之生電，已足千古矣。阿氏之功績，亦大矣哉。

### 9—3 滲透現象之反常與游離度 附例題

溶液之滲透現象，其大小視溶解質點 (Dissolved Units) 之濃度而定。按游離學說，一分子游離爲數游子。游子之生滲透現象，既與分子無異，則溶解質點(分子與游子)之濃度，必因游離而增大，其滲透現象之反常(即較同分子濃度不游離溶液爲大)固宜。就等分子濃度之各溶液論，其一分子游離所

生之游子愈多，則其滲透現象之反常愈甚；其分子中游離者所占之分數（即游離度 Degree of Ionization）愈大，其滲透現象之反常亦愈甚。是故電解質於溶液中之游離度，甚易從滲透現象之反常計算之，但使一分子所生游子之數為已知即可。

設  $n$  為一分子所生游子之數

$\alpha$  為游離度

$\Delta'$  為反常滲透現象 (Abnormal Osmotic Activities)

$\Delta$  為同分子濃度不游離溶液之滲透現象 (正規滲透現象)

則因  $(1-\alpha)N$  為未游離分子之克分子數 (溶質  $N$  克分子)

$naN$  為所生游子之克游子數 (Gram-ions) (游子之式量而以克計之者為一克游子)

故 溶解質點之數 (克分子數與克游子數合計之) 共為

$$N(1-\alpha+na) = [1+(n-1)\alpha]N$$

而  $N : [1+(n-1)\alpha]N = \Delta : \Delta'$ ,

$$\alpha = \frac{\Delta' - \Delta}{\Delta(n-1)}$$

$\Delta'/\Delta$  常謂為視克分子數 (Apparent Mol-number), 所以表

記一克分子之電解質，游離後，其所生滲透現象，相當於若干克分子之非電解質者也。

故若 
$$i = \frac{\Delta'}{\Delta}$$

則 
$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

至此之所謂滲透現象，則為溶液之滲透壓，其蒸汽壓之相對降低，其沸點之升高，或其冰點之降低（參看第五章）等事。茲復列之於下。

$$i = \frac{P'}{P} \quad \begin{array}{l} P' \text{ 爲游離溶液之(反常)滲透壓} \\ P \text{ 爲不游離溶液之(正規)滲透壓(同濃度)} \end{array}$$

$$i = \frac{P_1 - P_2'/P_1}{P_1 - P_2/P_1} \quad \begin{array}{l} P_2' \text{ 爲游離溶液之蒸氣壓} \\ P_2 \text{ 爲不游離溶液之蒸氣壓(同濃度)} \end{array}$$

$$i = \frac{dT_b'}{dT_b} \quad \begin{array}{l} dT_b' \text{ 爲游離溶液之沸點升高} \\ dT_b \text{ 爲不游離溶液之沸點升高(同濃度)} \end{array}$$

$$i = \frac{dT_f'}{dT_f} \quad \begin{array}{l} dT_f' \text{ 爲游離溶液之冰點降低} \\ dT_f \text{ 爲不游離溶液之冰點降低(同濃度)} \end{array}$$

此計算游離度之一法也。

[例題 105] 1000 克之水中，而溶有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  8.34 克時，其冰點為  $-0.280^\circ\text{C}$ 。計算硫酸鈉其時之游離度，以及兩種游子之濃度。（以每升中之克游子數計之。又該溶液之體積可即

作為一升。)

【解】 (1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.058$

(2)  $K_f = 1.86,$

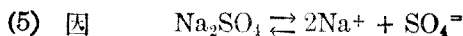
$$\Delta T_f = \frac{8.34}{142.058} \times 1.86$$

(3)  $\Delta T_f' = 0.280,$

$$i = \frac{0.280 \times 142.058}{8.34 \times 1.86} = 2.564$$

(4) 故所求硫酸鈉之游離度為

$$\alpha = \frac{2.564 - 1}{3 - 1} = 78.20\% \quad (n = 3)$$



故  $\text{SO}_4^{2-}$  之濃度為

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{8.34}{142.058} \times 0.782 = 0.04591 \text{ 克游子/升}$$

(6) 而  $\text{Na}^+$  之濃度為

$$[\text{Na}^+] = \frac{8.34}{142.058} \times 2 \times 0.782 = 0.09182 \text{ 克游子/升}$$

【例題 106】  $0^\circ\text{C}$ . 時，水之蒸汽壓為 4.620 毫米。100 克之水中，溶解 5.64 克之食鹽時，水之蒸汽壓降低 0.142 毫米。計算該溶液之冰點 ( $K_f = 1.86$ )，及食鹽之游離度。



[解] (1) 先按拉烏爾定律，計算正規之汽壓降低如下。

$$P_1 - P_2 = 4.620 \times \frac{5.64/58.45}{\frac{5.64}{58.45} + \frac{100}{18.016}} \quad \left( \begin{array}{l} \text{NaCl} = 58.45 \\ \text{H}_2\text{O} = 18.016 \end{array} \right)$$

$$= 0.07894 \text{ 毫米}$$

$$(2) \quad i = \frac{0.142}{0.07894} = 1.799$$

$$(3) \quad \text{故} \quad \alpha = \frac{1.799 - 1}{2 - 1} = 79.9\% \quad (n = 2)$$

(4) 而該溶液之冰點爲  $-3.228^\circ\text{C}$ 。

$$1 : \frac{5.64}{58.45} \times \frac{1000}{100} \times 1.799 = 1.86 : dT_f$$

$$dT_f = 3.228$$

[例題 107]  $18^\circ\text{C}$  時，0.5 克分子之食鹽溶液中，溶質之游離度爲 74.3%。計算其時該溶液之滲透壓。

[解] (1) 先求視克分子數(就一克分子論)。

$$i = 1 - 0.743 + 2 \times 0.743 = 1.743$$

(2) 乃計算  $18^\circ\text{C}$  時，0.5M. 食鹽水之滲透壓如下。

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1.743 \times 0.5 \times 0.0821 \times 291}{1} = 20.82 \text{ 氣壓}$$

[例題 108] 0.4883 克之食鹽，於 100 克之水中，其溶

液之沸點爲  $100.074^{\circ}\text{C}$ 。計算食鹽之視分子量及其游離度 ( $K_b = 0.518$ )。

【解】 (1) 先求食鹽之視分子量如下。

$$0.074 : 0.518 = 4.388 : M,$$

$$M = \frac{0.518 \times 4.388}{0.074} \times 30.72$$

(2) 次求食鹽之游離度如下。

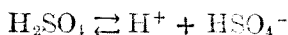
$$dT_b = \frac{4.388}{58.454} \times 0.518 = 0.03889, \quad (\text{NaCl} = 58.454)$$

$$i = \frac{0.074}{0.03889} = 1.903,$$

$$\alpha = \frac{1.903 - 1}{2 - 1} = 90.3\% \quad (n = 2)$$

【例題 103】  $n\%$  之硫酸溶液 (比重爲  $D$ , 中含  $n\%$  之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 乃以重量計算者), 其冰點之降低爲  $dT'_f$ 。設其第二步游離之游離度, 爲其初步者之  $m\%$ , 計算其初步游離之游離度。

【解】 (1) 初步游離後, 就一克分子之硫酸論,



$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 之克分子數} = 1 - \alpha$$

$$\text{H}^+ \text{ 之克游子數} = \text{HSO}_4^- \text{ 之克游子數} = \alpha$$

(2) 第二步游離後，



$$\text{HSO}_4^- \text{ 之克游子數} = \alpha - \frac{m}{100} \alpha$$

$$\text{H}^+ \text{ 之克游子數} = \alpha + \frac{m}{100} \alpha$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ 之克游子數} = \frac{m}{100} \alpha$$

(3) 合克分子數與克游子數併計之，共為

$$(1 - \alpha) + \left(\alpha + \frac{m}{100} \alpha\right) + \left(\alpha - \frac{m}{100} \alpha\right) + \frac{m}{100} \alpha = 1 + \alpha + \frac{m}{100} \alpha$$

(4) 乃求每千克水中所溶解  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之重量如下。

$$n : 100 - n = W : 1000,$$

$$W = 1000n / (100 - n) \text{ 克}$$

(5)  $K_f = 1.86,$

$$dT_f = \frac{1000n}{100 - n} \times \frac{1}{98} \times 1.86 \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 = 98)$$

(6) 故  $\alpha$  可求解之如下。

$$1 + \left(\frac{100 + m}{100}\right) \alpha = \frac{dT_f'}{1860n / 98(100 - n)},$$

$$\alpha = \frac{(100 - n)98 dT_f' - 1860n}{(100 + m)18.6n}$$

若以 1.86 為體積濃度 1 M. 不游離溶液之冰點降低常數，則

$$1 + \left( \frac{100 + m}{100} \right) \alpha = \frac{dT_f'}{1000 \times \frac{n}{100} D \times \frac{1}{95} \times 1.86},$$

$$\alpha = \frac{100(98 dT_f' - 18.6 nD)}{18.6 nD(100 + m)}$$

#### 9—4. 電導與游離度

陽游子與陰游子之遷移度數： 1853 年希托夫(Hittorf)首先闡知游子於溶液中之遷移速度，各不相等。遷移迅速之游子，其所導之電，常較遷移遲緩者為多。俄斯特發爾特氏，因作下圖，以示游子遷移速度，與電解時電極附近濃度改變之關係。

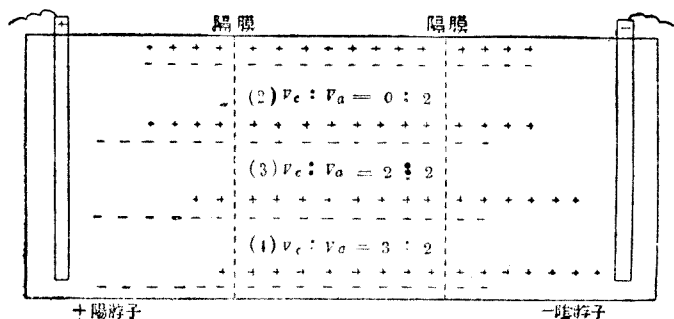


圖 20.

讀者常見陰陽兩極附近濃度之改變，實與自各該極所移去游

子之速度成比例。

$$\frac{\text{陽極附近濃度之改變}}{\text{陰極附近濃度之改變}} = \frac{\text{陽離子之移動速度 } V_c}{\text{陰游子之移動速度 } V_a}$$

而陰陽兩種游子所共導之電，則與二者速度之和成比例。因之，陽游子所導之電，其分數為

$$\frac{V_c}{V_c + V_a} = N_c \quad \begin{array}{l} \text{[陽游子之速度分數或遷移數} \\ \text{(Transference number)]} \end{array}$$

而陰游子所導之電，其分數為

$$\frac{V_a}{V_c + V_a} = N_a \quad \text{(陰游子之遷移數)}$$

游子之遷移數，概由實驗數據中求得，容於下節中示其計算例題。

溶液之電導：電導(Conductance)與電阻(Resistance)互為倒數。溶液之電阻與兩極間之距離成正比；而與兩極間溶液之截面面積成反比。距離為1厘米，而截面面積為1平方厘米時，溶液之電阻(其時)，謂為電阻係數(Specific Resistance or Resistivity)，恆以歐姆(Ohm)數計之。電阻係數之倒數，謂為導電係數(Specific Conductance or Conductivity)(以L表記之)，其值以姆歐(Reciprocal Ohm or Mho)數計

之。距離爲 1 厘米之電極間，其所夾之溶液中，如溶有溶質一克分子，則其時之電導，謂爲克分子電導 (Molar Conductance) (以  $\mu$  表記之)。如該溶液之體積爲  $V_m$  cc.，則

$$\mu = V_m L$$

距離爲 1 厘米之電極間，其所夾之溶液中，如溶有溶質一克當量，則其時之電導，謂爲克當量電導 (Gram-Equivalent Conductance 以  $\Lambda$  表記之)。如該溶液之體積爲  $V_e$  cc.，則

$$\Lambda = V_e L$$

又設該溶液之濃度爲  $C$  克當量每升，則

$$\Lambda = \frac{1000}{C} L$$

溶液之電導，恆由電阻算得。至測定溶液電阻之事，物理學中言之綦詳，茲姑從略。

極稀溶液之電導：溶液愈稀釋，其克當量電導則愈大。終乃達一最大數值，過此即無甚增減。此最大數值，謂爲極稀溶液之克當量電導 (The Equivalent Conductance at Infinite Dilution) (其值固與溶劑之克當量電導迥異)。強電解質 (Strong Electrolyte) (游離度較大者) 之此種數值，可用曲線之外推法 (Extrapolating) 求得。弱電解質之此種數值，則以

實驗之每多困難(稀於 0.0001 M. 之溶液, 其電導即不易由實驗測得可靠之數值), 宜用科爾勞喜之定律 (The Law of Kohlrausch) 計算之。科氏由實驗知“電解質之電導, 恆為其所生陰陽二種游子電導之和”。

$$\Lambda_0 = l_c (\text{陽游子之 } \Lambda) + l_a (\text{陰游子之 } \Lambda)$$

至兩種游子之克當量電導  $l_c$  與  $l_a$ , 則可由下式計算之。

$$N_a = \frac{V_a}{V_b + V_c} = \frac{l_a}{l_a + l_c} = \frac{l_a}{\Lambda_0},$$

$$l_a = N_a \Lambda_0;$$

而

$$N_c = \frac{V_c}{V_c + V_a} = \frac{l_c}{l_c + l_a} = \frac{l_c}{\Lambda_0},$$

$$l_c = N_c \Lambda_0.$$

何則? 從曲線之外推法, 可求得強電解質之  $\Lambda_0$  (極稀溶液之  $\Lambda$ ); 由  $\Lambda_0$  與遷移數, 可求得  $l_a$  與  $l_c$ ; 由  $l_a$  與  $l_c$ , 可求得弱電解質之  $\Lambda_0$  (科氏定律) 也。 $l_a$  與  $l_c$  之值, 惟與溫度及溶劑之種類有關係, 溶質分子之種類不論也。

電導與游離度之關係: 按游離學說, 溶液之電導, 視游子之數, 游子之電荷, 以及游子移動之速度而變更。以克當量計, 游子之電荷, 無不相同。稀釋時, 游子移動之速度, 無甚影響。然則稀釋時溶液電導之變更, 必純屬游子個數增減之故

無疑。以此說往，

$$\Lambda_0 = l_a + l_c$$

$$\Lambda = \alpha(l_a + l_c)$$

則

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

此計算游離度之又一法也。

表 6 陽游子之遷移數

$$N_a = 1 - N_c$$

電 解 質	溫 度	濃 度					
		0.005	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20
Na <sup>+</sup> (NaCl)	0°C.	0.387	0.387	0.387	0.386	0.385	.....
	18°C.	0.396	0.396	0.396	0.395	0.393	.....
	30°C.	0.404	0.404	0.404	0.404	0.403	.....
K <sup>+</sup> (KCl)	0°C.	0.493	0.493	0.493	0.493	0.492	0.491
	18°C.	0.496	0.496	0.496	0.496	0.495	0.494
	30°C.	0.498	0.498	0.498	0.498	0.497	0.496

電 解 質	溫 度	濃度0.05	電 解 質	溫 度	濃度0.05
Li <sup>+</sup> (LiCl)	18°C.	0.320	H <sup>+</sup> (HCl)	0°C.	0.839
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>4</sub> Cl)	18°C.	0.492		18°C.	0.833
Ag <sup>+</sup> (AgNO <sub>3</sub> )	18°C.	0.471	H <sup>+</sup> (HNO <sub>3</sub> )	20°C.	0.844
	30°C.	0.481	H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	20°C.	0.822
Cu <sup>++</sup> (CuSO <sub>4</sub> )	18°C.	0.375	Ba <sup>++</sup> (BaCl <sub>2</sub> )	25°C.	0.438
Mg <sup>++</sup> (MgSO <sub>4</sub> )	18°C.	0.373	Ca <sup>++</sup> (CaCl <sub>2</sub> )	20°C.	0.413



表 7 游子之電導 (18°C.)

游 子	<i>l</i>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	64.5	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	54.95	I <sup>-</sup>	66.35
Li <sup>+</sup>	33.07	Ag <sup>+</sup>	53.9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	81.71	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	33.83
Na <sup>+</sup>	43.23	H <sup>+</sup>	313.0	OH <sup>-</sup>	174.0	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	68.0
K <sup>+</sup>	64.30	Cl <sup>-</sup>	65.34	Br <sup>-</sup>	67.41	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	70.0
$\frac{1}{2}$ Ba <sup>++</sup>	55.0	$\frac{1}{2}$ Mg <sup>++</sup>	45.0	$\frac{1}{2}$ Zn <sup>++</sup>	45.6	$\frac{1}{2}$ Pb <sup>++</sup>	61.0

表 8 極稀溶液之克當量電導(18°C.)

	K	Na	Li	NH <sub>4</sub>	H	Ag
Cl	130	108	98	150	378	.....
NO <sub>3</sub>	126	105	.....	.....	375	116
OH	238	217	.....	.....	.....	.....
ClO <sub>3</sub>	119	.....	.....	.....	.....	109
CH <sub>3</sub> COO	90	78	.....	.....	.....	89

表 9 酸鹼鹽之  $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$  (18°C.)

濃度 (克分子/升)	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.05	0.10
KCl	99.2	99.0	98.5	97.9	97.1	95.6	94.1	88.9	86.0
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98.4	97.8	96.7	95.3	93.4	89.8	86.1	74.4	67.9
PbCl <sub>2</sub>	.....	.....	96.0	94.3	91.7	86.5	80.8	62.7	.....
CuSO <sub>4</sub>	96.1	94.4	90.5	85.2	80.4	70.9	62.9	.....	.....
HCl	.....	.....	.....	99.0	98.6	98.1	97.2	94.4	92.0
HNO <sub>3</sub>	.....	.....	.....	99.0	98.6	.....	96.9	93.8	92.0
CH <sub>3</sub> COOH	.....	.....	.....	11.7	8.6	5.7	4.1	1.8	1.3
KOH	.....	.....	.....	.....	98.0	97.5	96.3	92.5	91.0
NH <sub>4</sub> OH	.....	.....	.....	11.7	8.6	5.5	4.0	1.9	1.4

觀乎表 9，可見酸與鹼，其游離度有相去頗遠者，而鹽之游離度則往往甚高。因之酸及鹼皆有強弱之分，而鹽類獨無，此其一。又可見溶液愈稀釋，溶質之游離度亦愈高。此其關係，容於後節言及俄斯特發爾特稀釋律時詳之。此又其一也。

### 9—5. 例題\*

[例題 110] 試就下列數據，計算銀游子與硝酸游子之遷移數。(AgNO<sub>3</sub> 溶液中，置兩銀棒為陰陽二極，乃置之電路中。)

實驗前  $\text{AgNO}_3$  溶液之濃度 0.00739 克  $\text{AgNO}_3$ /克水中

庫侖計 (Coulometer) 中所沉積銀之量 0.0780 克或 0.000723 克當量

實驗後陽極附近  $\text{AgNO}_3$  溶液之濃度 0.2361 克  $\text{AgNO}_3$ /23.14 克水中

【解】 (1) 先求陽極附近  $\text{AgNO}_3$  溶液濃度之變更如下：

$$0.2361 - 23.14 \times 0.00739 = 0.0651 \text{ 克；}$$

$$\text{或 } 0.0651 \div 169.888 = 0.000383 \text{ 克當量。}$$

(2) 陽極附近  $\text{AgNO}_3$  溶液濃度之所以增加，乃係  $\text{NO}_3^-$  移來之故。是故  $\text{NO}_3^-$  遷移而來（即所以表記其遷移速率）者有 0.000383 克游子。

(3) 庫侖計中既經沉澱 0.000723 克當量之銀，此時陽極應亦發生同量之  $\text{Ag}^+$ （連接於同一電路中之故）。今陽極附近祇增 0.000383 克游子之  $\text{Ag}^+$ ，則  $\text{Ag}^+$  之移向陰極者，其量（亦所以表記其遷移速率者）必為

$$0.000723 - 0.000383 = 0.000340 \text{ 克游子。}$$

(4) 庫侖計中變化之量，即所以表記兩種游子所共導之電量（亦表記其遷移速率之和）。

$$\text{故 銀游子之遷移數} = \frac{0.000340}{0.000723} = 0.470;$$

$$\text{而 硝酸游子之遷移數} = \frac{0.000383}{0.000723} = 0.530$$

[例題 111] 就 0.01 M. 之  $\text{KNO}_3$  溶液論,  $\text{K}^+$  之遷移數為 0.503; 而  $\text{NO}_3^-$  之遷移數為 0.497。若該溶液之導電係數為 0.001044, 試求該溶液中兩種游子之克當量導電係數。

[解] (1) 先求該溶液之克當量導電係數。

$$\mu = \Lambda = 0.001044 \times \frac{1000}{0.01} = 104.4$$

(2) 乃計算  $l_o$  與  $l_a$  如下。

$$l_o = 104.4 \times 0.503 = 52.52;$$

$$l_a = 104.4 \times 0.497 = 51.89.$$

[例題 112] 0.1M. 之  $\text{CaCl}_2$  溶液, 其冰點為  $-0.482^\circ\text{C}$ .

(a) 計算  $\text{CaCl}_2$  之游離度 ( $K_f = 1.89$  於濃度為每升一克分子時)。18°C. 時, 該溶液之  $\Lambda$  為 82.79 姆歐; 而  $\Lambda_0$  為 115.8 姆歐。(b) 再計算  $\text{CaCl}_2$  於 0.1M. 濃度時之游離度。

[解] (a)  $\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}^-$

$$0.1(1 + 2\alpha) : 1 = 0.482 : 1.89,$$

$$\alpha = 0.7752$$

$$(b) \quad \alpha = \frac{82.79}{115.8} = 0.7150$$

[例題 113] 科爾勞喜(Kohlrausch)與海得淮勒 Heydweiller) 二氏測得純水之比電導如下:

$t^{\circ}\text{C}$	0	18	25	34	50
L/姆歐)	$0.014 \times 10^{-6}$	$0.040 \times 10^{-6}$	$0.055 \times 10^{-6}$	$0.084 \times 10^{-6}$	$0.170 \times 10^{-6}$

18°C. 時,  $\text{H}^+$  之克當量電導為 313 姆歐;  $\text{OH}^-$  者為 174 姆歐。計算純水中,  $\text{H}^+$  與  $\text{OH}^-$  之濃度。

[解] (1) 18°C. 時, 以 1 升之純水, 置諸距離為 1 厘米之電極間, 其電導為

$$0.040 \times 10^{-6} \times 10^3 = 0.04 \times 10^{-3} \text{ 姆歐。}$$

(2) 若其時 1 升之純水中, 而有一克分子之水, 完全游離, 則其電導當為

$$313 + 174 = 487 \text{ 姆歐。}$$

(3) 故 18°C. 時, 純水中  $\text{H}^+$  (或  $\text{OH}^-$ ) 之濃度為

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{0.04 \times 10^{-3}}{487} = 0.8 \times 10^{-7} \text{ 克游子/升}$$

水雖不為電解質, 然亦非絕對不能游離者。後節將論及水解作用, 固純緣水之游離所致。從知電解質與非電解質之間, 初無鴻溝之界也。至測定純水中  $\text{H}^+$  濃度之方法則頗多,

此其一法耳。

[例題, 114] 柏特赫 (Böttger) 曾測知  $20^{\circ}\text{C}$ . 時,  $\text{AgCl}$  之飽和溶液, 其導電係數為  $1.374 \times 10^{-6}$  姆歐。同溫度時, 純水之  $L$  為  $0.044 \times 10^{-6}$  姆歐。今知  $\text{Ag}^+$  之  $l_e = 53.9$ , 而  $\text{Cl}^-$  之  $l_a = 65.34$ 。計算  $20^{\circ}\text{C}$ . 時飽和  $\text{AgCl}$  溶液之濃度, 以及兩種游子之濃度。

[解] (1)  $\text{AgCl}$  為溶度甚小之物質。此等溶液之電導, 較純水之電導相去幾希。是以溶質之電導當為

$$L(\text{溶質}) = L(\text{溶液}) - L(\text{溶劑})。$$

$$\begin{aligned} \text{故 } L(\text{AgCl}) &= 1.374 \times 10^{-6} - 0.044 \times 10^{-6} \\ &= 1.33 \times 10^{-6} \text{ 姆歐。} \end{aligned}$$

(2) 此等溶液, 雖謂飽和, 實甚稀薄。是則

$$\Lambda = \Lambda_0,$$

$$\frac{1000 L}{C} = l_e + l_a,$$

$$C = \frac{1000 L}{l_e + l_a}。$$

故  $20^{\circ}\text{C}$ . 時飽和  $\text{AgCl}$  溶液之濃度為

$$\begin{aligned} C &= \frac{1000 \times 1.33 \times 10^{-6}}{53.9 + 65.34} \\ &= 1.12 \times 10^{-5} \text{ 克當量 (克分子量) / 升。} \end{aligned}$$

(3) 如是稀薄之溶質中，溶質自是完全游離( $\Lambda = \Lambda_0$ )。

故  $[Ag^+] = [Cl^-] = 1.12 \times 10^{-5}$  克游子/升

不易溶解之物質，其溶液殊不易測定，而上其一法也。

### 9—6. 游子之絕對速度 附例題\*

電解時，陰陽二種游子，各以恆定之速度，分別向兩極移動。此種游子之絕對速度(Absolute Velocity or Actual Ionic Mobility)(所以區別於測定遷移數時所得之相對速度也)，溫度愈高，其值愈大；電位梯度(Potential Gradient)愈大，其值亦愈大；溶液之黏性(Viscosity)愈大，其值則愈小。此類常數或由實驗測定；或自遷移數與電導之值計算之。茲先言其計算之法。按法拉第定律(參看下章)，1克當量之任何游子，所導之電，恆為1法拉第(Faraday)，或96500庫侖(Coulomb)(電量單位)。

$$F = 96500 \text{ 庫侖}$$

設某溶液之規定量為  $C$  (所生兩游子，設皆為一價者)，其游離度為  $\alpha$ ，則當  $I$  安培(Ampère)之電流，通過該溶液 1 cc 之正方體時，其中陽游子或陰游子所導之電，其量皆為

$$\frac{C \alpha}{1000} F \text{ 庫侖}$$

令單位電位梯度時，兩游子之速度為  $V_c$  與  $V_a$ ，則

$$I = \frac{C \alpha}{1000} F (V_c + V_a)$$

按歐姆定律 (Ohm's Law),

$$I = E/R = EL,$$

則 
$$EL = \frac{C \alpha}{1000} F (V_c + V_a),$$

但當電位梯度為每厘米 1 伏特 (Volt) 時， $E = 1$  伏特，而

$$L = \frac{C \alpha}{1000} F (V_c + V_a)$$

又因 
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{而} \quad L = \frac{C \Lambda}{1000}$$

乃得 
$$\Lambda_0 = (V_c + V_a) F$$

今若陰陽游子之遷移數為  $N_c$  與  $N_a$ ，則

$$V_c = \frac{V_c}{V_c + V_a} (V_c + V_a) = N_c \frac{\Lambda_0}{F};$$

而 
$$V_a = N_a \frac{\Lambda_0}{F}$$

此計算游子絕對速度之法也。

[例題 115] 18°C. 時, 0.0001M. KCl 溶液之  $\Lambda$  為 128.9 姆歐。K<sup>+</sup> 之  $N_c = 0.496$  而 Cl<sup>-</sup> 之  $N_a = 0.504$ 。計算其時 K<sup>+</sup> 與 Cl<sup>-</sup> 之絕對速度。



[解] (1) 爲簡捷而合理計，即令  $\Lambda_0 = 130$  姆歐。則

$$V_c + V_a = \frac{130}{96500} = 0.001347 \text{ 厘米/秒}$$

(2) 故所求兩游子之速度爲

$$\begin{aligned} V_o &= N_c(V_a + V_c) = 0.496 \times 0.001347 \\ &= 0.00067 \text{ 厘米/秒;} \end{aligned}$$

$$V_a = 0.504 \times 0.001347 = 0.00068 \text{ 厘米/秒。}$$

表 10 游子之絕對速度 (18°C.)

游 子	速度(厘米/秒)	游 子	速度(厘米/秒)
K <sup>+</sup>	0.00066	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0.000473
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.00066	Cl <sup>-</sup>	0.00069
Na <sup>+</sup>	0.00045	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00064
Li <sup>+</sup>	0.00036	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00057
Ag <sup>+</sup>	0.00057	OH <sup>-</sup>	0.00181
H <sup>+</sup>	0.00320	I <sup>-</sup>	0.00069
Cu <sup>+</sup>	0.00031	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.00071

游子之絕對速度，亦可由實驗直接測定之。羅治(Lodge)(1886)，惠薩姆(Whetham)(1893—'95)，斯提爾(Steele)(1902)諸氏所用之方法，最爲有名。下圖示羅氏所用之儀器。熱鹽水中，溶入多量之膠(Gelatine)。更加酚酞試劑(Phenolphthalein)

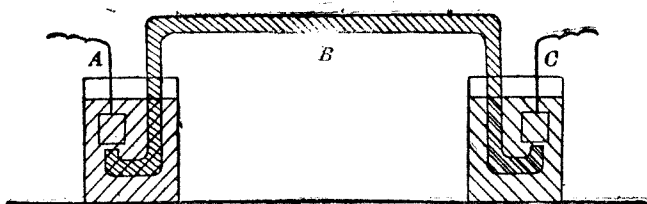


圖 21.

之鹼性溶液少許，使成紅色。以之注入  $B$  管，冷卻即成膠凝體(Gel)。然後以  $B$  管之兩端，浸入稀硫酸中。管口各懸白金片一，以為電極，乃通過電流。 $H^+$  向陰極移動，其所至之處，紅色即見消失。羅氏以之測定  $H^+$  遷移之速度，其值與計算所得者，頗相符合。惠薩姆與斯提爾二氏之實驗，亦大致與此相似。下表中載實驗測得數種游子之速度，并一一附載計算所得之值，以資比較，二者之殊途而同歸，良非偶然而已也。

游 子	$H^+$	$Cu^{++}$	$Cl^-$	$Cr_2O_7^{--}$
測得之速度(厘米/秒)	0.0026	0.00029	0.00058	0.00047
算得之速度(同)	0.0032	0.00031	0.00069	0.000473

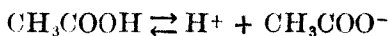
### 游子反應之平衡

酸，鹼，鹽於溶液中之變化，概為游子之反應。游子反應，可逆者居多。故游子平衡(游子反應之平衡)(Ionic Equili-

brium) 之理, 允推無機化學中, 主要理論之一。言其應用, 則分析化學, 物理化學, 生理化學 (Physiological Chemistry) 中, 無不奉為玉律。本章已言游離之說, 游子平衡之理, 自宜略述其概要。

### 9—7. 淡化律與游離度之大小 附例題

電解質於溶液中之游離作用, 既往往為可逆反應, 自可應用質量作用定律之公式, 以表記其游子濃度與分子濃度間之關係。示例如下。



設  $V$  升為醋酸溶液之體積 (溶有醋酸一克分子者)

$\alpha$  為其時醋酸之游離度

$$\text{則 } [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{\alpha}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1-\alpha}{V}$$

$$\text{而 } \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K \quad (\text{游離常數})$$

此 1888 年俄斯特發爾特所演導之淡化律 (Dilution Law) 公式是也。按此公式於稀溶液與弱電解質, 最為適用云。

## 醋酸之游離常數

濃度(克分子/升)	游離度(%)	$K$
0.1	1.34	0.0000182
0.08	1.50	0.0000183
0.03	2.45	0.0000185
0.01	4.17	0.0000181

## 氫氧化鉍之游離常數

1.0000	0.47	0.000023
0.1250	1.35	0.000023
0.0159	3.76	0.000023
0.0039	7.54	0.000023

夫  $K$  之值既為常數，則溶液愈稀釋，溶液之游離度應愈大。

$K$  之值為已知時， $\alpha$  之值即可由  $K$  與  $V$  之值計算之。

$$\alpha = -\frac{VK}{2} + \sqrt{VK + \frac{V^2K^2}{4}}$$

如是算得  $\alpha$  之值，往往與實驗測得者，無甚差異。淡化律之價值可知也。

$$K(\text{醋酸}) = 0.0000178 (14.1^\circ\text{C})$$

$V$ (升/克分子)	$\alpha \times 10^2$ (算得者)	$\alpha \times 10^3$ (測得者)
0.994	0.42	0.40
15.9	1.67	1.66
1500	15.0	14.7
3010	20.2	20.5
7480	30.5	30.1
15000	40.1	40.8

若電解質之游離度極小時，則淡化律之公式，又可簡書如下。

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

而  $\alpha = \sqrt{VK}$

又若以  $\Lambda/\Lambda_0$  易  $\alpha$ ，則

$$K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)V}$$

雖然，上列淡化律之公式，不能適用於電解質之游離為不止二個游子者。惟多鹼酸之僅能發生一氫游子者，則與一鹼酸無異焉。抑俄氏之淡化律，不適用於濃溶液與強電解質，其故無他，此類溶液中，分子或游子往往水化 (The Solvent Theory of Solutions by H. C. Jones) 之故耳。

[例題 116] 0.125 M 之  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中，溶質之

$\alpha = 0.0135$ , 計算其游離常數。

$$\begin{aligned} \text{[解]} \quad (1) \quad [\text{NH}_4^+] &= [\text{OH}^-] = 0.125 \times 0.0135 \\ &= 0.0017 \text{ 克游子/升} \end{aligned}$$

$$(2) \quad K = \frac{(0.0017)^2}{0.125 - 0.0017} = 0.000023$$

**[例題 117]** 醋酸之游離常數為 0.000018。計算 0.05M 之醋酸溶液中，氫游子之濃度，及其游離度。

**[解]** (1) 設所求氫游子之濃度為  $x$  克游子每升，則

$$\frac{x^2}{0.05 - x} = 0.000018,$$

$$x = 0.0019 \text{ 克游子/升。}$$

(2) 若該溶液中之醋酸分子完全游離，則氫游子之濃度應為 0.05 克游子每升。今  $[\text{H}^+] = 0.0019$  克游子/升，故

$$\alpha = \frac{0.0019}{0.05} = 0.038$$

**[例題 118]**  $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.000018$ ，某醋酸溶液中，醋酸之  $\alpha = 1.3\%$ ，計算其中氫游子之濃度。

**[解]** (1) 設該溶液為  $x$  克分子液，則

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.013 x \text{ 克游子/升,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = x - 0.013x \text{ 克分子/升,}$$

$$\text{而 } \frac{(0.013x)^2}{x - 0.013x} = 0.000018,$$

$$x = 0.105 \text{ M.}$$

(2) 故所求之氫游子濃度爲

$$0.105 \times 0.013 = 0.00136 \text{ 克游子/升。}$$

電解質於溶液中，其游離度之大小，未宜執一而論。

(1) 溶質之關係：強電解質之游離度大；而弱電解質之游離度小。

強電解質 { 強酸：HCl, HNO<sub>3</sub>, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之類  
 強鹼：KOH, NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 之類  
 鹽：KCl, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa 之類

弱電解質 { 弱酸：H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>COOH 之類  
 弱鹼：NH<sub>4</sub>OH, AgOH 之類

(1) 溶劑之關係：溶劑之絕緣常數愈大者，溶質之游離度亦愈大，蓋由庫侖定律 (Coulomb's Law) 知之耳。

$$F = \frac{qq'}{Kd^2}$$

液體	$C_6H_6$	$(C_2H_5)_2O$	$C_2H_5OH$	$HCOOH$	$H_2O$	$HCN$
$K$	2.3	4.1	25	62	80	96
游離溶劑	非	非	弱	強	更強	更強

(3) 濃度之關係：按淡化律，濃度愈小，則游離度愈大。

(4) 密度之關係：不定，可按凡特荷甫氏平衡定律推定之(看 8—10. 節)。

### 9—8 同游子效應與緩衝作用 附例題\*

[一] 共同游子之效應：溴化銅分子之色棕褐，溴游子無色，而銅游子為藍色。故徐徐加水於溴化銅固體，溶液之色，由棕而黃而綠，終成藍色(淡化律之理)。綠色之溴化銅溶液中，若投入溴化鉀或其他易溶解之溴化物固體，或加入此類化合物之濃溶液，則溶液之色，立變為黃。何則？溴游子濃度既因其他溴化物之加入而驟增，按質量作用定律，銅游子之濃度，必因之驟減；而溴化銅分子之濃度，亦因而驟增也。

$$\frac{C_{Cu^{++}} \cdot C_{Br^-}^2}{C_{CuBr_2}} = K \quad (\text{未投入 } KBr \text{ 時})$$

$$\frac{C'_{Cu^{++}} \cdot (C'_{Br^-})^2}{C'_{CuBr_2}} = K \quad (\text{投入 } KBr \text{ 之後})$$

因  $C'_{Br^-} > C_{Br^-}$ ,

故  $C'_{Cu^{++}} < C_{Cu^{++}}$ ; (藍色變淺)

而  $C'_{CuBr_2} > C_{CuBr_2}$  (棕色變深)



似此影響，謂之共同游子之效應 (Common Ion Effect)，化學中其例數見不鮮。下節等將再舉之。

〔二〕游子濃度相同之溶液：阿累尼烏斯謂游子濃度相同之溶液 (Isohydric Solutions)，混和之，不生上述共同游子之效應，其理甚易求證之如下。

設甲溶液中，未游離分子之濃度為  $c$ ；其所生二游子之濃度為  $c_1$  與  $c_2$ 。

乙溶液中，未游離分子之濃度為  $C$ ；其所生二游子之濃度為  $C_1$  與  $C_2$ 。

則  $kc = c_1 c_2$  而  $KC = C_1 C_2$

今以  $v$  升之甲溶液與  $V$  升之乙溶液相混，其中共同游子之二濃度為  $c_1$  與  $C_1$ 。則當混合時該游子之總濃度為

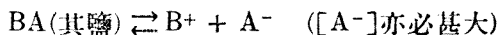
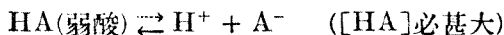
$$\frac{C_1 V + c_1 v}{V + v}$$

按質量作用定律，若  $C_1 = c_1$ ，則下列二式，即與  $kc = c_1 c_2$  及  $KC = C_1 C_2$  二式無異，亦即不生共同游子之效應也。

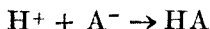
$$kc = \frac{C_1 V + c_1 v}{v + V} c_2$$

$$KC = \frac{C_1 V + c_1 v}{V + v} C_2$$

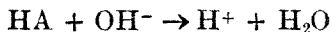
[三] 緩衝作用：化學中所謂緩衝作用(Buffer Action), 乃同游子效應之一例。弱酸與其鹽, 或弱鹼與其鹽, 而有共同之游子者, 皆謂之緩衝溶液(Buffer Solution)。弱酸或弱鹼之游離度, 必因鹽(游離度常甚大)之混入而大減。惟既減之後, 其中氫游子或氫氧游子之濃度, 即不易因少量酸液或鹼液之加入而再有增減。此蓋緩衝之義, 所由來也。茲以酸之緩衝溶液為例, 闡明其緩衝之理如次。



上列混合溶液中, 滴入酸液少許(當然不宜甚多)時,  $[\text{H}^+]$  之增加, 不能甚大( $[\text{A}^-]$  甚大之故)。



滴入鹼液少許時,  $[\text{H}^+]$  之減小, 亦不能甚大( $[\text{HA}]$  甚大之故)。



向使 HA 中未加 BA, 則  $[\text{A}^-]$  固應甚小; 即  $[\text{HA}]$  亦不及混有 BA 時之大也。強酸或強鹼之游離度, 不遜其鹽, 故緩衝作用殊微。酸與鹼之游離度愈小, 則緩衝作用愈顯。生物體中之溶液, 往往為緩衝溶液(血液其例也),  $[\text{H}^+]$  或  $[\text{OH}^-]$  稍有

增減，往往生理狀態，即生明顯之變化。讀者異日如習生理化學，當知編者言之不謬也。

按質量作用定律，則

$$[H^+] = K \frac{[HA]}{[A^-]}$$

設 BA 之游離度為  $\alpha$ ，則因 HA 所生  $A^-$  之濃度甚小，可略去不計，而

$$[H^+] = K \frac{[HA]}{\alpha [BA]} = \frac{K}{\alpha} \frac{[HA]}{[BA]}$$

由此，可見 (1) “[ $H^+$ ] 與  $[HA]/[BA]$  成正比例而增減”；

(2) “[ $HA$ ]/[ $BA$ ]=1 時，緩衝溶液之效率 (Efficiency) 為最大”。此則緩衝作用中最重要之二概論也。

**[例題 119]** (a) 0.1M. 之醋酸溶液中，醋酸之  $\alpha = 1.34\%$ ，計算其時醋酸之游離常數。(b) 今若投入醋酸銨固體使其濃度亦為 0.1M (溶液之體積，必稍見增大。可蒸發移時，至原體積為止)。設醋酸銨之游離度為 84%，再計算其時氫游子之濃度。

$$[\text{解}] \quad (1) \quad K_{\text{醋酸}} = \frac{(0.0134 \times 0.1)^2}{0.1(1 - 0.0134)} = \frac{(0.00134)^2}{0.09866} = 0.0000182$$

(2) 醋酸銨之游離度甚大；而醋酸之游離度甚小，故

醋酸所受同游子之影響大；醋酸鈉所受者甚小，簡易計，可逕作為無。如是則混合溶液中，

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 0.1 \times 0.84 + 0.00134 \\ &= 0.08534 \text{ 克游子/升,} \end{aligned}$$

其值為前之 64 倍，即

$$0.08534 \div 0.00134 = 64$$

- (3) 醋酸分子之濃度，變更殊微（游離度甚小之故），亦可逕先作為常數論。然則  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  既視前增大 64 倍， $[\text{H}^+]$  必視前減小 64 倍，即此時

$$[\text{H}^+] = 0.00134 \div 64 = 0.000021 \text{ 克游子/升。}$$

- (4) 至其餘  $\frac{63}{64} \times 0.00134$  克游子/升之氫游子，則必與醋酸游子化合而成醋酸分子。然則此時醋酸分子之濃度必為

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0.09866 + 0.00134 \times \frac{63}{64} \\ &= 0.09998 \text{ 克分子/升。} \end{aligned}$$

- (5) 其如是， $K$  之值仍為原數而未變，即

$$K = \frac{0.000021 \times 0.08534}{0.09998} = 0.0000182$$

讀者當見上列解法中，假定醋酸鈉游離之不受同游子影響，以及先以醋酸分子之濃度爲常數二事，純爲簡易之計。實則  $[H^+]$  當計算之如下。

就醋酸之游離論，
$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K;$$

就醋酸鈉之游離論，
$$\frac{[NH_4^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COONH_4]} = K'。$$

於混合溶液中，設  $[H^+]$  之減小爲  $x$ ，而  $[NH_4^+]$  之減小爲  $y$ ，則

$$\frac{([H^+] - x)([CH_3COO^-] + [CH_3COO^-]' - x - y)}{([CH_3COOH] + x)} = K;$$

而 
$$\frac{([NH_4^+] - y)([CH_3COO^-] + [CH_3COO^-]' - x - y)}{([CH_3COOH] + y)} = K'。$$

以此二式爲代數聯立方程式而解之，即得  $x$  之值，而  $([H^+] - x)$  之值亦可知之矣。

### 9—9 氫游子濃度之表記法與指示劑之理論 附例題\*

〔一〕氫游子濃度之表記法：水雖非電解質，然亦非絕不游離，特其游離度甚小耳。按質量作用定律，

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K \quad (\text{游離常數})$$

因水之游離度甚小， $[H_2O]$  可選作爲常數論，則

$$[H^+][OH^-] = [H_2O]K = K'$$

[游子濃度乘積 (Ionic Product)]

常溫時,  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  克游子/升,

(9—5. 節中例題 113)

故  $K' = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$

由此觀之,可見水為溶劑之溶液中,殆無不兼有  $H^+$  與  $OH^-$  二者之濃度雖不必相等,惟其積則不能不為  $10^{-14}$ 。

酸性溶液  $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$

中性溶液  $[H^+] = 10^{-7} = [OH^-]$

鹼性溶液  $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$

$[H^+]$  之表記,除上列指數式外,1909年,索累孫 (Sorensen) 又創用所謂 p-H 值,物理化學中,每樂用之。

$$p-H = \log_{10} \frac{1}{[H^+]}$$

同理,

$$p-OH = \log_{10} \frac{1}{[OH^-]}$$

實則

$$p-OH = 14 - p-H$$

就此種新表記法論,

酸性溶液 (負數或零亦可)  $p-H < 7 < p-OH$  (14或大於14之數亦可)

中性溶液  $p-H = 7 = p-OH$

鹼性溶液 (14或大於14之數亦可)  $p-H > 7 > p-OH$  (零或負數亦可)

**【例題 120】** (a) 一溶液中,  $[H^+] = 3 \times 10^{-3}$ , 計算其 p-OH 值。(b) 又一溶液之 p-H 值為 6.5 者, 計算其中氫游子之濃度。

$$\begin{aligned} \text{[解]} \quad (a) \quad p-H &= \log \frac{1}{3 \times 10^{-3}} = \log \frac{10^3}{3} \\ &= 3 - 0.4771 = 2.5229, \end{aligned}$$

$$\text{故} \quad p-OH = 14 - 2.5229 = 11.4771$$

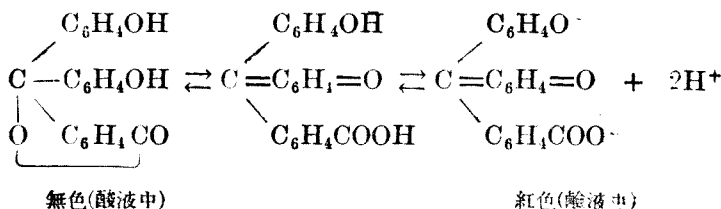
$$(b) \quad \log_{10} \frac{1}{[H^+]} = 6.5,$$

$$\frac{1}{[H^+]} = \text{Antilog } 6.5 = 3162000,$$

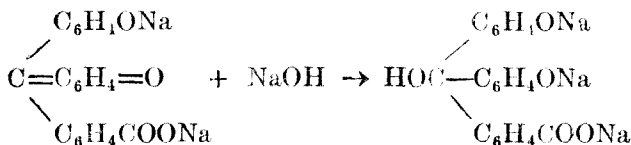
$$[H^+] = \frac{1}{3162000} = 3 \times 10^{-7} \text{ 克游子/升。}$$

**【二】指示劑之理論：** 化學中所謂指示劑 (Indicator), 能於酸性溶液中作甲色, 而於鹼性溶液中作乙色。此類化合物, 類係弱酸或弱鹼 (有機化學中, 實則多係酸類)。其不游離之分子, 與游離所成之游子, 每作不相同之顏色。因之指示劑於酸液或鹼液中, 因同游子 ( $H^+$  或  $OH^-$ ) 效應之故, 而生顏色之變更。此 1891 年, 俄斯特發爾特 於指示劑理論之大較也。抑指示劑之變色, 不惟游離與否之故, 有機物之分子, 每能改組而成另一同分異構物 (Isomer), 兩異構物之顏色, 固

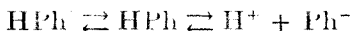
不必相同也。1912年，羅孫斯泰恩 (Rosenstein) 曾闡知酚酞試劑之變化如下。



而於過多之鹼存在時，則又變為無色之化合物如下。



或以有機物化學式之類多繁複，乃改用縮寫符號，以期簡明。例如以 HPh 代酚酞試劑，以 MOH 代甲基橙試劑 (Methyl Orange)，而簡示其變換顏色之變化如下。



(黃色於鹼中)  $\text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^-$  (紅色於酸中)

純水為理論上之中性溶液。鹽類之水溶液，以每有水解作用發生之故，其中  $[\text{H}^+]$  或  $[\text{OH}^-]$  類難與純水中相同(即各等於  $10^{-7}$ )。是故酸與鹼之游離度既不必相等，則中和時之實際中和點，須為  $[\text{H}^+]$  (或  $[\text{OH}^-]$ ) 確等於其所成鹽溶液



(同濃度) 中之  $[H^+]$  之時。其不必為理論中和點 (Theoretical Neutral Point) ( $[H^+] = 10^{-7}$ ) 也，固無疑矣。各指示劑之變色，亦不必確在理論中和點。例如石蕊試劑 (Litmus) 所指示業已中和之溶液，於 HPh 尚為酸性；於 MOH 則已為鹼性矣。指示劑變色時之  $[H^+]$  (或  $[OH^-]$ )，謂之其指示階段 (Indicator Range)。各指示劑之指示階段，各不相同。滴定時選用指示劑，必求其指示階段與所成鹽溶液中之  $[H^+]$  相近者，方能使終點 (End Point) 即為實際中和點 (Actual Neutral Point)。是以 HPh 最宜於弱酸；MOH 最宜於弱鹼；石蕊試劑之指示階段，則與理論中和點相近，因有標準指示劑 (Ideal Indicator) 之稱。至指示階段之計算，亦非難事。以 HPh 為例，按質量作用定律，當其變色時，

$$\frac{[H^+][Ph^-]}{[HPh]} = K \quad (\text{指示劑常數})$$

$$[H^+] = K \frac{[HPh]}{[Ph^-]}$$

實驗測知  $[Ph^-]$  為 10%，而  $K = 10^{-10}$ ，故

$$[H^+] = 10^{-10} \times \frac{1-0.1}{0.1} = 10^{-9}$$

即此酚酞試劑之指示階段耳，茲附錄常用之指示劑數種，與

最常用者之指示階段於下，以便查考。

表 11 常用之指示劑

中名	西名	化學式	酸色	鹼色
石蕊試劑	Litmus		紅	藍
酚酞試劑	Phenolphthalein	$\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	無	紅
甲基橙試劑	Methyl Orange	$\text{HSO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	紅	黃
甲基紫試劑	Methyl Violet		黃	紫
甲基紅試劑	Methyl Red		紅	黃
剛果紅試劑	Congo Red	$:\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{C}_{10}\text{H}_5-\text{NH}_2-\text{SO}_3\text{H})_2$	藍	紅
對硝基酚	Paranitrophenol	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	無	黃
茜紅試劑	Alizarin Red	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2)$	黃	紫

表 12 指示劑各階段之顏色

[H <sup>+</sup> ] 克游子/升	2以上	1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-10</sup> 以下	
甲基紫試劑	金黃	綠	青綠	藍	紫	→							
甲基橙試劑	←			紅	紅棕	棕黃	→						
剛果紅試劑	←			藍			紫	紅	→				
甲基紅試劑	←			紫紅		紅	橙	黃	→				
石蕊試劑	←								紅	藍	→		
酚試劑	←									無	桃紅	紅	→

指示劑之應用，除於中和之滴定外，又可用以測定溶液中氫游子之濃度。生理化學之實驗中，常用以定 p-H 值之緩

衝溶液，於其一定體積中，加入一定量之指示劑，以為標準。待實驗之溶液中，亦加入指示劑，且使其濃度與標準溶液相同。乃以之與標準溶液，比較其顏色之深淺，即可測知該溶液之  $p\text{-H}$  值。茲更附錄常用之緩衝溶液及指示劑數種如次。

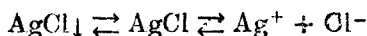
緩衝溶液之成分	其 $p\text{-H}$ 值
KCl—HCl	1.2— 2.2
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{KH—HCl}$	2.2— 3.8
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{KH—NaOH}$	4.0— 6.2
$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{—NaOH}$	5.8— 8.0
KCl—NaOH	7.8—10.0

表 13 指示劑之指示階段

指 示 劑	$p\text{-H}$ 值	指 示 劑	$p\text{-H}$ 值
Thymol Blue	1.2—2.8	Bromthymol Blue	6.0—7.6
Bromphenol Blue	3.0—4.6	Phenol Red	6.6—8.2
Methyl Red	4.4—6.0	Cresol Red	4.2—8.8
Bromcresol Purple	5.4—7.0	Thymol Blue	8.2—9.8

### 9—10. 可溶性乘積 附例題

電解質之溶解或沉澱時，其所生之可逆變化凡二。以  $\text{AgCl}$  示例如下。



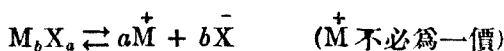
按質量作用定律，

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}]$$

溫度恆定時，物質之可溶性既為恆定，[特稱之為全可溶性 (Total or Apparent Solubility)，係以飽和溶液中，未游離分子之濃度，與游離所生之濃度合計之。] 濃度恆定時，電解質之游離度亦為恆定。是則  $[\text{AgCl}]$  當係一常數，[謂之真可溶性 (Real or True Solubility)，專指未游離分子之濃度而言。] 而  $K[\text{AgCl}]$  亦係一常數。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S$$

此種常數，謂之可溶性乘積 (Solubility Product)，乃飽和溶液中游子濃度之乘積 (Ionic Product) 是也。各溫度時，電解質之可溶性乘積，無不有一恆定之數值。不甚溶解之電解質，其飽和溶液中，分子殊少。因之，此類電解質之可溶性乘積，實較其可溶性 (第五章中所謂可溶性，皆為全可溶性) 尤為重要。至可溶性乘積之普遍公式則如下。



$$[\overset{+}{M}]^a [\overset{-}{X}]^b = S \quad (\overset{-}{X} \text{ 亦不必爲一價})$$

**[例題 121]** 100 cc. 之  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  飽和溶液中, 溶有溶質  $3.6 \times 10^{-3}$  克。此稀溶液中,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  之游離度為 90%, 計算  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  之可溶性乘積。

**[解]** (1)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2 \times 107.88 + 52.01 + 4 \times 16 = 331.77$

(2) 其飽和溶液之克分子濃度為

$$3.6 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{100} \times \frac{1}{331.77} = 1.08 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

(3) 乃計算  $[\text{Ag}^+]$  與  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  如下。

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 0.9 \times 1.08 \times 10^{-4} = 1.94 \times 10^{-4}$$

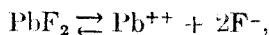
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.9 \times 1.08 \times 10^{-4} = 9.7 \times 10^{-5}$$

(4) 故所求鉻酸銀之可溶性乘積為

$$\begin{aligned} S &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.94 \times 10^{-4})^2 \times 9.7 \times 10^{-5} \\ &= 3.65 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

**[例題 122]**  $\text{PbF}_2$  之可溶性乘積為  $3.2 \times 10^{-8}$ , 計算飽和溶液中之  $[\text{Pb}^{++}]$ 。

**[解]** (1) 設所求之  $\text{Pb}^{++}$  濃度為  $x$  克游子每升, 則就下式論,



$$[\text{Pb}^{++}] = x, \quad \text{而} \quad [\text{F}^-] = 2x$$

(2) 乃作代數方程式而求解  $x$  之值如下。

$$4x^3 = 3.2 \times 10^{-8},$$

$$x^3 = 8.0 \times 10^{-9},$$

$$x = 2.0 \times 10^{-3} \text{ 克游子每升。}$$

按可溶性乘積之理，飽和溶液中，游子濃度之積，皆適與可溶性乘積相等。故

游子濃度乘積  $>$  可溶性乘積，則發生沉澱；

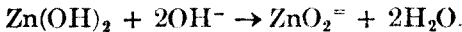
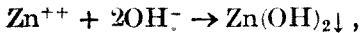
游子濃度乘積  $<$  可溶性乘積，則固體溶解；

游子濃度乘積  $=$  可溶性乘積，則固體與溶質成平衡。

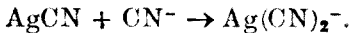
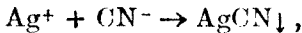
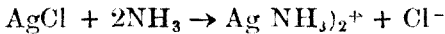
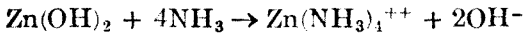
是之謂沉澱規則(Rule of Precipitation) 與溶解規則(Rule of Dissolution)。抑溶液中沉澱之發生，與固體之溶解，往往受他種游子（非該沉澱或固體所生之游子）之影響。濃食鹽水中，通入氯化氫，則食鹽立即沉澱， $[\text{Cl}^-]$  增加之故也。固體於含有共同游子溶液中之可溶性，往往較其於純水中為小。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  不甚溶解於水，而甚溶於酸， $[\text{OH}^-]$  減小之故也。固體於不含有共同游子溶液中之可溶性，往往較其於純水中為大。要之，欲期沉澱完全，須多加沉澱劑(Precipitant)或兼加含有共同游子之溶液。欲期固體完全溶解，須多加足以減小其游子濃度之試劑(Reagent)。而增減溶劑之事不與焉[蒸

發溶劑而得固體，謂之結晶 (Crystallization)；加入試劑而得固體，謂之沉澱。此沉澱與結晶區別之一也。雖然，沉澱時而注加過量之沉澱劑，頗有反使沉澱溶解者。爰更分述沉澱不能發生之條件如次。

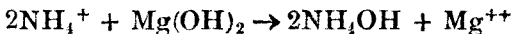
(1) 沉澱兩性氫氧化物 (Amphoteric Hydroxide) 時，不能加過量之強鹼，否則始生沉澱，繼即溶解。Al(OH)<sub>3</sub>、Zn(OH)<sub>2</sub>、Sn(OH)<sub>2</sub>、Pb(OH)<sub>2</sub> 等，其例也。



(2) 沉澱與沉澱劑能生複游子 (Complex Ion) 者，不宜加過量之沉澱劑。其例滋多，略示一二如下。



(3) 沉澱之於某游子存在時，而不能發生者，不宜加注某游子 (亦共同游子效應之故)。例如有 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 存在時，則 Mg(OH)<sub>2</sub> 不得沉澱。



$H^+$  濃度過大時， $ZnS$  亦不得沉澱。其他例證，不一而足，茲不備錄。



凡此所論，分析化學中，極重視之。

[例題 123]  $25^\circ C.$  時，溴酸銀之可溶性為 0.0081 克分子每升。計算其於含有  $Ag^+$  或  $BrO_3^-$  0.1 克游子每升溶液中之溶度。

[解] (1) 設  $AgBrO_3$  於其飽和溶液中，全部游離，則其可溶性乘積為  $S = (0.0081)^2$

(2) 設  $AgBrO_3$  於 0.1 克游子每升之  $Ag^+$  或  $BrO_3^-$  溶液中，其溶解度之減小為  $x$ ，則

$$(0.0081 + 0.1 - x)(0.0081 - x) = (0.0081)^2,$$

$$x^2 - 0.1162x + 0.00081 = 0,$$

$$x = 0.00745. \quad (x = 0.10375 \text{ 不合用})$$

(3) 故所求之溶解度為

$$0.0081 - 0.00745 = 0.00065 \text{ 克分子每升。}$$

較之於純水中之溶解度，殆減小 12 倍強。

$$0.0081 \div 0.00065 = 12.46$$

9—11. 定性分析中金屬硫化物之分批沉澱 附例題\*



定性分析化學 (Qualitative Chemical Analysis) 中，將金屬游子分成五類 (Group)。其中第二類與第三類，悉以  $S^{=}$  為沉澱劑。

第二類：  $Hg^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $As^{+++}$ ,  
 $Sb^{+++}$ ,  $Sn^{++}$ ,  $As^{++++}$ ,  $Sb^{++++}$ ,  $Sn^{++++}$

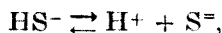
第三類：  $Al^{+++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  
 $Ni^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Mn^{+++}$

惟第二類金屬之硫化物，其可溶性乘積較小，雖於酸性溶液中，亦得沉澱。而第三類金屬之硫化物，其可溶性乘積則較大，惟於鹼性溶液中，方得完全沉澱。是以欲使第二類與第三類完全分離，而不相混淆，其初溶液中之氫游子濃度，至關重要。若  $[H^+]$  過大，則第二類中，頗有不能完全沉澱者 ( $Cd$ ,  $Pb$ ,  $Sn$  等)，勢必與第三類同時沉澱；若  $[H^+]$  過小，則第三類中，亦不乏能與第二類同時沉澱者 ( $Zn$ ,  $Co$ ,  $Ni$  等)，而第二三兩類，即不能分離清楚。似此現象，可以共同游子之效應與可溶性乘積之理解釋之。略述其例如下。

[例題 124] 實驗測知  $[H^+][S^{=}] = K$ ，而  $K$  之值為  $1.1 \times 10^{-9}$ ；飽和  $H_2S$  水溶液中， $[S^{=}] = 1.2 \times 10^{-15}$  克游子/升。100 cc. 待分析之溶液中，曾加入比重為 1.2，含  $HCl$

40% 之鹽酸 25 cc.。其時 HCl 之游離度約為 90%。計算如許鹽酸存在時， $[S^{=}]$  之減小，將為無鹽酸時之若干倍？

【解】 (1) 先求  $H_2S$  水溶液中之  $[H^+]$



$$[H^+]^2[S^{=}] = K,$$

$$[H^+]^2 = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{1.2 \times 10^{-15}} = 0.9166 \times 10^{-8},$$

$$[H^+] = 9.5 \times 10^{-6} \text{ 克游子/升。}$$

(2) 次求 HCl 所生  $H^+$  之濃度 ( $HCl = 36.46$ )。

$$[H^+] = 1.2 \times 25 \times 0.40 \times \frac{1}{36.46} \times 0.90$$

$$= 0.2961 \text{ 克游子/升。}$$

(3) 乃求鹽酸存在時之  $[S^{=}]'$ 。 ( $[H^+]$  小於  $[H^+]$  遠甚，為簡捷計，即略去之。)

$$[S^{=}]' = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{(0.2961)^2} = 12.5 \times 10^{-23} \text{ 克游子/升。}$$

(4) 故所求

$$\frac{[S^{=}]}{[S^{=}]'} = \frac{1.2 \times 10^{-15}}{12.5 \times 10^{-23}} = 9,600,000 \text{ 倍。}$$

【例題 125】 100 cc. 待分析之溶液中，溶有  $PbCl_2$  0.2

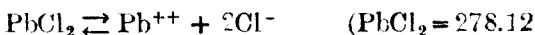
克(加入鹽酸如上題)。PbS 之可溶性乘積為  $4.2 \times 10^{-28}$ 。計算分析時 PbCl<sub>2</sub> 之未得沈澱者之百分率。若待分析之溶液中，曾加入十倍於前之鹽酸，再求未得沉澱 PbCl<sub>2</sub> 之百分率。

【解】 (1) 先求 H<sub>2</sub>S 通入後，溶液中之 [Pb<sup>++</sup>]。

$$[\text{Pb}^{++}][\text{S}^{2-}] = S,$$

$$[\text{Pb}^{++}] = \frac{4.2 \times 10^{-28}}{12.5 \times 10^{-23}} = 0.336 \times 10^{-5} \text{ 克游子/升。}$$

(2) 乃求 100 cc. 待分析之溶液中，未得沉澱 PbCl<sub>2</sub> 之重量。



$$W_{\text{PbCl}_2} = 0.336 \times 10^{-5} \times 278.12 \times \frac{100}{1000} = 9.34 \times 10^{-5} \text{ 克。}$$

(3) 故未得沉澱 PbCl<sub>2</sub> 之百分率為

$$\frac{9.34 \times 10^{-5}}{0.2} \times 100 = 0.0467\%。$$

(4) 若曾加入鹽酸之量，乃十倍於前之所述，則

$$[\text{S}^{2-}]' = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{(10 \times 0.2 \times 61)^2} = 12.5 \times 10^{-25},$$

$$\text{而 } [\text{Pb}^{++}]' = \frac{4.2 \times 10^{-28}}{12.5 \times 10^{-25}} = 3.36 \times 10^{-4}.$$

(5) 故未得沉澱 PbCl<sub>2</sub> 之重量將為

$$3.36 \times 10^{-4} \times \frac{100}{1000} \times 278.12 = 0.009344 \text{ 克,}$$

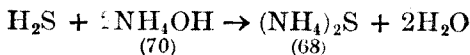
而其百分率為

$$\frac{0.009344}{0.2} \times 100 = 4.672\%,$$

即視前增大 100 倍也 (勢將與第三類混淆)。

[例題 126] 100cc. 之  $\text{ZnCl}_2$  溶液中, 曾注加比重為 0.9, 含  $\text{NH}_4\text{OH}$  58.5% 之氨水 2 cc. 乃通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 而得  $\text{ZnS}$  沉澱。若  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  其時之游離度為 53%,  $[\text{Zn}^{++}][\text{S}^{=}] = 1.2 \times 10^{-23}$ , 計算溶液中未得沉澱  $\text{ZnCl}_2$  之重量。

[解] (1) 先求生成  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之重量 (實則尚有  $\text{NH}_4\text{HS}$  生成, 此則暫置不論)。



$$W_{(\text{NH}_4)_2\text{S}} = 2 \times 0.9 \times 0.585 \times \frac{63}{70} = 1.023 \text{ 克。}$$

(2) 次求  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  所生  $\text{S}^{=}$  之濃度。

$$[\text{S}^{=}] = 1.023 \times \frac{1000}{100} \times \frac{1}{68} \times 0.53 = 0.0795 \text{ 克游子/升。}$$

(3) 故溶液中之  $[\text{Zn}^{++}]$  ( $\text{H}_2\text{S}$  所生之  $\text{S}^{=}$ , 其濃度甚小, 可略去不計) 為

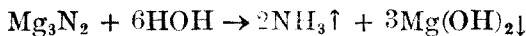
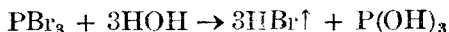
$$[\text{Zn}^{++}] = \frac{1.2 \times 10^{-28}}{0.0795} = 15.1 \times 10^{-23} \text{ 克游子/升。}$$

(4) 而 100 cc. 溶液中，未得沉澱  $\text{ZnCl}_2$  之重量爲  
( $\text{ZnCl}_2 = 136.29$ )

$$15.1 \times 10^{-23} \times \frac{100}{1000} \times 136.29 = 2.06 \times 10^{-21} \text{ 克。}$$

### 3—12. 水解與水解度 附例題\*

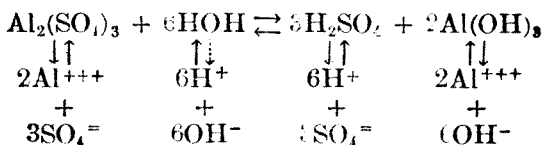
化合物與水之複分解作用，謂之水解 (Hydrolysis) 或加水解離 (Hydrolytic Dissociation)。水解時，較陽性之根，恆與水中之氫氧根化合；而較陰性之根，恆與水中之氫根化合。



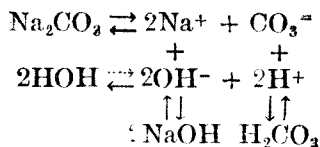
鹽類之水解，爲水解作用中最重要之一類。論其作用，爲適與中和作用相反之不完全反應。鹽類成爲電解質，且其游離度皆甚高。水分子游離所生之氫游子或氫氧游子，若能與鹽之游子化合而生不甚游離或不甚溶解之酸或鹼，則水溶液中之 p-H 值與 p-OH 值即因此而不相等。鹽溶液之作鹼性反應，或酸性反應者以此。茲先以游子平衡反應式 (Full Ionic Formulation or Equilibrium Diagram) 分示鹽類水解之例如次。

(1) 強酸與強鹼所成之鹽，概不水解。惟高溫度時，水解作用，恆較易發生。拉喜格 (Raschig) 嘗於濃亞硫酸鈉溶液中，滴加酚酞試劑數滴而熱之，而見溶液漸呈紅色。俟其冷卻，紅色又消失如故。化學家因謂鹽類殆無不水解，第溫度有高低之別耳。

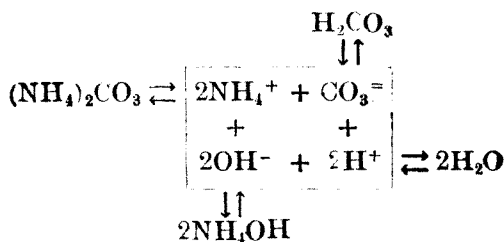
(2) 強酸與弱鹼所成之鹽，水解而呈酸性反應。明礬，膽礬，氯化鋅等，其最習見之例也（游子平衡反應式之作法，頗有數種，本款與下款等分示之）。



(3) 弱酸與強鹼所成之鹽，水解而呈鹼性反應。石鹼，灰水，氰化鉀等，其例也。

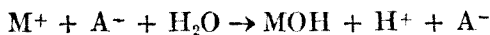


(4) 弱酸與弱鹼所成之鹽，最易水解。論其水溶液之反應，則殊無一定，要視水解所成酸與鹼之強弱為斷。碳酸銨，砒化銨等，此類之例也。



水解度 (Degree of Hydrolysis) (水解所占之分數或百分率) 之計算, 其法因鹽之種類而不同。分述之如次。

(1) 強酸與弱 (或不甚溶解) 鹼之鹽, 其水解作用之進行而達於平衡時, 溶液中之  $[\text{OH}^-]$ , 必同時能適合於下列二數學式。



$$[\text{M}^+][\text{OH}^-] = [\text{MOH}]K_{\text{MOH}}; \quad (1)$$

或  $[\text{M}^+][\text{OH}^-] = S_{\text{MOH}}$ .

與  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = S_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$

今若 1 克分子之鹽, 溶解而成  $V$  升之溶液; 其時鹽之水解度為  $x$ ; 鹽之游離度為  $\alpha_s$ ; 水解所成強酸之游離度為  $\alpha_a$ 。則

$$[\text{M}^+] = \frac{\alpha_s(1-x)}{V}$$

$$[\text{MOH}] = x/V$$

又  $[H^+] = \frac{x\alpha_a}{V}$ 。從式(2), 則

$$[OH^-] = \frac{S_{H_2O}}{\alpha_a \frac{x}{V}}$$

以  $[M^+]$ ,  $[OH^-]$  以及  $[MOH]$  之式一一代入式(1), 即得

$$\frac{\alpha_s(1-x)}{V} \cdot \frac{S_{H_2O}}{\alpha_a \frac{x}{V}} = K_{MOH} \cdot \frac{x}{V}$$

或

$$\frac{\alpha_s(1-x)}{V} \cdot \frac{S_{H_2O}}{\alpha_a \frac{x}{V}} = S_{MOH}$$

整理之, 則得  $\frac{x^2}{(1-x)V} \cdot \frac{\alpha_a}{\alpha_s} = \frac{S_{H_2O}}{K_{MOH}} = K_h$  (水解常數)

或

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{\alpha_a}{\alpha_s} = \frac{S_{H_2O}}{S_{MOH}} = K_h'$$

(2) 弱(或不甚溶解)酸與強鹼之鹽, 其水解作用之進行而達於平衡時, 溶液中之  $[M^+]$ , 必同時能適合於下列二數學式。



$$[H^+][A^-] = [HA]K_{HA} \quad (1)$$

或

$$[H^+][A^-] = S_{H_2O}$$

與

$$[H^+][OH^-] = S_{H_2O} \quad (2)$$

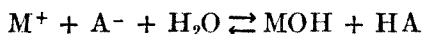


應用上款之演化法，亦可得二公式如下 ( $\alpha_b$  爲水解所成強鹼之游離度)。

$$\frac{x^2}{(1-x)V} \cdot \frac{\alpha_b}{\alpha_s} = \frac{S_{H_2O}}{K_{HA}} = K_h$$

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{\alpha_b}{\alpha_s} = \frac{S_{H_2O}}{S_{HA}} = K_h'$$

(3) 不甚溶解之酸，與不甚溶解之鹼，其所成之鹽，幾完全水解，直無所謂水解度(水解度爲 1 或 100%)。弱酸與弱鹼所成之鹽，其水解作用之進行而達於平衡時，溶液中之  $[H^+]$  與  $[OH^-]$ ，必同時能適合於下列三數學式。



$$[M^+][OH^-] = [MOH]K_{MOH} \quad (1)$$

$$[H^+][A^-] = [HA]K_{HA} \quad (2)$$

$$[H^+][OH^-] = S_{H_2O} \quad (3)$$

亦令 1 克分子之鹽，溶解而成  $V$  升之溶液。其時鹽之水解度爲  $x$ ；鹽之游離度爲  $\alpha_s$ 。則

$$[M^+] = [A^-] = \frac{\alpha_s(1-x)}{V}$$

$$[MOH] = [HA] = x/V$$

$$\text{從式 (1), } [\text{OH}^-] = \frac{\frac{x}{V} K_{\text{MOH}}}{\alpha_2(1-x)} = \frac{x K_{\text{MOH}}}{\alpha_2(1-x)V}$$

$$\text{從式 (2), } [\text{H}^+] = \frac{\frac{x}{V} K_{\text{HA}}}{\alpha_2(1-x)} = \frac{x K_{\text{HA}}}{\alpha_2(1-x)V}$$

以  $[\text{H}^+]$  與  $[\text{OH}^-]$  之式同時代入式 (3), 即得

$$\frac{x K_{\text{MOH}}}{\alpha_2(1-x)} \cdot \frac{x K_{\text{HA}}}{\alpha_2(1-x)} = S_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{x^2}{(\alpha_2)^2(1-x)^2} = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{MOH}} \cdot K_{\text{HA}}} = K_h$$

茲更備其計算例題如下。

[例題 127] 25°C. 時, HCN 之游離常數為  $7.2 \times 10^{-10}$ 。水之游離子濃度乘積為  $(1.05 \times 10^{-7})^2$ 。計算 0.1M 溶液中 KCN 之水解度。

$$\text{[解]} \quad K_h = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}} = \frac{x^2}{(1-x)V} \cdot \frac{\alpha_b}{\alpha_2}$$

假定如是稀薄之溶液中,

$$\alpha_b = 1; \quad \alpha_2 = 1$$

$$\text{則} \quad \frac{x^2}{(1-x)10} = \frac{(1.05 \times 10^{-7})^2}{7.2 \times 10^{-10}}$$

$$x = 0.0123 \quad \text{或} \quad 1.23\%$$

[例題 128] 1893 年，喜爾茲 (Shields) 測知  $25^{\circ}\text{C}$ . 時 0.1M. 溶液中醋酸鈉之水解度為 0.008%。  $25^{\circ}\text{C}$ . 時，醋酸之游離常數為 0.00018。計算純水中氫游子之濃度。

[解] (1) 按 
$$K_h = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HA}}} = \frac{x^2}{(1-x)V} \cdot \frac{\alpha_b}{\alpha_a}$$

假定  $\alpha_b = 1$ ，而  $\alpha_a = 1$ ，則

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00018 \times \frac{(0.00008)^2}{(1-0.00008) \times 10} = 1.16 \times 10^{-14}$$

(2) 故純水中氫游子之濃度為

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{OH}^-] = \sqrt{1.16 \times 10^{-14}} \\ &= 1.08 \times 10^{-7} \text{ 克游子/升。} \end{aligned}$$

就 9—5 節[例題 113]中科爾勞喜 (Kohlrausch) 所測定  $25^{\circ}\text{C}$ . 時之導電係數計算之， $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.05 \times 10^{-7}$  克游子每升，其值蓋與此甚近耳。物理化學中，水之游子濃度乘積，用途甚廣。至其測算之法，常用者則有下之數種：(1) 自測定之電導計算之，例題 113 其例也。(2) 自測定之水解度計算之，例題 128 其例也。(3) 測定  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  之催化作用而求算之。(4) 測定電動力而求算之。

[例題 129] 酚酞試劑變色時， $[\text{H}^+]$  約為  $10^{-9}$  克游子/升。試就下列實驗結果，證明酚酞試劑，適合於醋酸與強

鹼滴定之用。

$$S_{H_2O} = 10^{-14} \quad K_{CH_3COOH} = 18 \times 10^{-6}$$

【解】 (1) 假定滴定後之溶液，即為 0.1 M. 之醋酸钠溶液，而其時 NaOH 與  $CH_3COONa$  之游離度，亦均假定為 100%。則其時  $CH_3COONa$  之水解度可依法計算之如下。

$$K_h = \frac{S_{H_2O}}{K_{HA}} = \frac{x^2}{(1-x)V} \cdot \frac{a_b}{a_a},$$

$$\frac{x^2}{(1-x)10} = \frac{1 \times 10^{-14}}{18 \times 10^{-6}},$$

$$x = 7 \times 10^{-5}$$

(2) 然則終點時，

$$[OH^-] = 7 \times 10^{-6} \text{ 克游子/升。}$$

(3) 而  $[H^+] = \frac{10^{-14}}{7 \times 10^{-6}} = 1.4 \times 10^{-9} \text{ 克游子/升。}$

故酚酞試劑，適合於醋酸與強鹼滴定之用。

測定水解度之實驗方法，頗有數種。就中測定電導之法，最為通用。設

$\Lambda_A$  與  $\Lambda_B$  為水解所生酸與鹼之克當量電導。

$\Lambda$  為不水解時（於過量之任一水解生成物存在時）鹽之

克當量電導。

$\Lambda_h$  爲水解度爲  $x$  時鹽之克當量電導。

(上列諸電導，皆爲同溫度且同濃度時所測定者)

$$\text{則} \quad x = \frac{\Lambda_h - \Lambda}{\Lambda_A + \Lambda_B - \Lambda}$$

鹽類之水解度，甚易應用上式以求算之。茲亦舉一例題如下。

[例題 130] 25°C 時， $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$  水溶液之克當量電導爲 118.6 (溶液之體積爲 99.2 升)；於過量之  $C_6H_5NH_2$  存在時，則爲 103.6 (同濃度)；同濃度  $HCl$  溶液之克當量電導爲 381； $C_6H_5NH_2$  之電導甚小，可略去不計。試求其時  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$  之水解度。

[解] 所求該化合物其時之水解度爲

$$x = \frac{118.6 - 103.6}{381 + 0 - 103.6} = 0.0541 \text{ 或 } 5.41\%$$

游離與游子平衡二事，爲電化學 (Electro-chemistry) 中最重要之部分。而電化學又爲物理化學中發展最大而應用最廣者。電化學中，尚有電解與電動力二事，本章中未能述及。容於下章中略述之。本書論化學計算之原理，雖誠具體而微，然不敢不令讀者窺其全豹也

## 習題

1.  $20^{\circ}\text{C}$ . 時, 水之汽壓爲 17.406 毫米。0.2 M. 氯化鉀溶液之汽壓爲 17.296 毫米。計算氯化鉀之游離度。
2.  $25^{\circ}\text{C}$ . 時, 0.5 M. 食鹽水中氯化鈉之游離度爲 74.3%, 計算該溶液其時之滲透壓。
3. 每升溶液中, 溶有氯化鈣 1.9 克分子時, 其滲透壓與每升溶液中含有葡萄糖 4.05 克分子者相同。計算氯化鈣之游離度。
4.  $0^{\circ}\text{C}$ . 時, 水之汽壓爲 4.620 毫米。8.49 克硝酸鈉於 100 克水中所成之溶液, 其汽壓爲 4.483 毫米。計算硝酸鈉之游離度。
5.  $0^{\circ}\text{C}$ . 時, 氯化鈣 2.21 克於百克水中之溶液, 其汽壓爲 4.583 毫米。計算氯化鈣之視分子量及其游離度。
6. 3.40 克之氯化鋇, 於 100 克水中之溶液, 其沸點爲  $100.208^{\circ}\text{C}$ ;  $K_b = 0.518$ 。計算氯化鋇之游離度。
7.  $100^{\circ}\text{C}$ . 時, 6.48 克之氯化銨, 於 100 克水中之溶液, 其汽壓爲 731.4 毫米。 $K_b = 0.518$ 。計算該溶液之沸點。
8. 1 克之硝酸銀, 於 50 克水中之溶液, 其冰點爲

$-0.348^{\circ}\text{C}$ .  $K_f = 1.86$ 。計算硝酸銀之游離度。

9. 1000 克水中，溶入食鹽 3.668 克者，其冰點為  $-0.2207^{\circ}\text{C}$ 。  $K_f = 1.86$ 。計算氯化鈉之游離度。

10. 某氫氧化鋇溶液 (64 升中含溶質 1 克分子者) 之冰點為  $-0.0833^{\circ}\text{C}$ 。  $K_f = 1.86$  (每升中含溶質 1 克分子者)。計算該溶液中氫氧游子之濃度。

11.  $100^{\circ}\text{C}$ 。時，9.21 克之氰化錄，於 100 克水中之溶液，其汽壓為 755.2 毫米。計算  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  之游離度。

12. 9.472 克之碘化鎘，於 44.69 克水中之溶液，其沸點為  $100.303^{\circ}\text{C}$ 。計算  $\text{CdI}_2$  之游離度及其視分子量。

13.\* 4.13 克之氯化鋰，溶解而成一升之溶液。其冰點為  $-0.343^{\circ}\text{C}$ 。計算  $\text{LiCl}$  之游離度。氯化鋰之  $\Lambda_0$  為 98.9 姆歐。計算該溶液之電導。

14. 百克之水中，(a) 溶有 3.4 克之  $\text{BaCl}_2$  者，其沸點為  $100.208^{\circ}\text{C}$ ；(b) 溶有  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  11.07 克者，其沸點升高 0.466 度；(c) 溶有食鹽 0.3668 克者，其冰點為  $-0.221^{\circ}\text{C}$ 。分別證明 (a)  $\text{BaCl}_2$  之游離度為 72.3%；(b)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  之游離度為 55.8%。(c)  $\text{NaCl}$  之游離度為 89.2%。

15.\* 試就下列實驗結果，計算銅游子之遷移數。

實驗前,陰極附近一定體積 之 $\text{CuSO}_4$ 溶液能生 $\text{CuO}$	0.6765 克
實驗後,陰極附近同體積之 $\text{CuSO}_4$ 溶液能生 $\text{CuO}$	0.5118 克
電解時,陰極上沉澱之銅	0.2045 克

(Panjab 大學)

16.\* 電解硫酸銅溶液時(以銅片為兩電極),陰極上沉澱之銅為 0.2294 克。實驗前,陽極附近一定體積之溶液中,含銅 1.1950 克。實驗後,1.3600 克。計算  $\text{Cu}^{++}$  與  $\text{SO}_4^{--}$  之遷移數。

17.\* 0.1605% 之  $\text{NaOH}$  溶液,於兩白金電極間電解之。電解後庫侖計中沉澱之銀,其量相當於 0.0290 克之  $\text{NaOH}$ ; 陰極附近之溶液 55.25 克中,含  $\text{NaOH}$  0.09473 克。計算  $\text{Na}^+$  與  $\text{OH}^-$  之遷移數。

18.\*  $\text{Ag}^+$  之絕對速度為 0.057 厘米/秒;  $\text{Cl}^-$  之絕對速度為 0.00369 厘米/秒。計算極稀  $\text{AgCl}$  溶液之克當量電導。

19.\*  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之  $\Lambda_0$  為 130;  $\text{OH}^-$  之  $l_a$  為 174;  $\text{Cl}^-$  之  $l_a$  為 65.44。計算  $\text{NH}_4\text{OH}$  之  $\Lambda_0$ 。

20.\* 15°C. 時, 1M.  $\text{NaNO}_3$  溶液之  $\Lambda$  為 66; 其  $\Lambda_0$  為 105.3。計算其時  $\text{NaNO}_3$  之游離度。

21.\* 20°C. 時,飽和  $\text{AgCN}$  溶液之導電係數為  $1.79 \times 10^{-6}$



姆歐。水之導電係數則為  $0.041 \times 10^{-6}$  姆歐。AgCN 之  $\Lambda_0$  為 115.5 姆歐。計算 AgCN 之溶解度，以每升中之克數計之。

22.\* 18°C. 時，每升之溶液中，含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 克當量者，其  $\Lambda$  為 78.4 姆歐。而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之  $\Lambda_0$  則為 113 姆歐。計算該溶液中，硫酸鈉之視克分子數。問該溶液之滲透壓將為若干氣壓？

23.\* 25°C. 時，丁酸 (Butyric Acid) (沖淡至 64 升) 之導電係數為  $1.812 \times 10^{-4}$  姆歐；該酸極稀薄時之克當量電導為 380 姆歐。計算 (a) 丁酸之游離度；(b) 該溶液中氫游子之濃度；(c) 該酸之游離常數。

24. 100°C. 時，氰酸銀之濃度為 0.008 克分子每升。計算於含有  $\text{K}^+$  0.1 克游子每升之  $\text{KCNO}$  溶液中，AgCNO 之可溶性。

25.\* 20°C. 時，飽和溴化銀溶液之導電係數為  $1.576 \times 10^{-6}$  姆歐。而其時水之電導係數為  $1.519 \times 10^{-6}$  姆歐。今知  $\text{KBr}$ ， $\text{KNO}_3$ ， $\text{AgNO}_3$  之  $\Lambda_0$  為 137.4, 131.3, 121 姆歐。設溴化銀於其飽和溶液中能全部游離，計算溴化銀之可溶性及其可溶性乘積。

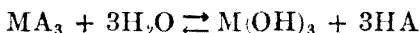
26.\* 試就下列數據，計算 25°C. 時氯化銨於 0.1 M. 溶液

中之水解度。

$$\alpha_i = 0.86 \quad K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0.000023$$

$$\alpha_a = 0.87 \quad S_{\text{H}_2\text{O}} = (1.91 \times 10^{-7})^2$$

27.\* 下列反應式所以示  $\text{MA}_3$  之水解。其所生成之  $\text{M}(\text{OH})_3$ ，係不溶解於水。



試證其水解常數爲

$$K_h = \frac{(S_{\text{H}_2\text{O}})^3}{S_{\text{M}(\text{OH})_3}} = \frac{(3x)^3}{(1-x)v^2} \cdot \frac{(\alpha_a)^3}{\alpha_i}$$

28.\* 試就下列實驗結果，計算  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  之水解度及其水解常數：25°C 時， $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  (於 197.6 升中) 之  $\Lambda$  爲 126.7 姆歐。於過量之  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  存在時，其  $\Lambda$  爲 106.6 姆歐。 $\text{HCl}$  之  $\Lambda$  爲 415 姆歐； $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  之  $\Lambda$  甚小，可略去不計。而  $\alpha_i = \alpha_a = 1$ 。

29.\*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  之水解常數爲  $2.25 \times 10^{-5}$ ；其游離常數爲  $5.3 \times 10^{-10}$ 。計算水中  $\text{H}^+$  與  $\text{OH}^-$  之濃度。

30.\* 甲基橙之指示劑常數爲  $5 \times 10^{-4}$ 。當此種弱有機酸 90% 已中和時，該指示劑即變黃色。若  $\text{NH}_4\text{OH}$  之游離常數爲  $18 \times 10^{-6}$ ，試證甲基橙適合於  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $\text{HCl}$  中和之用。

31.\* 一指示劑 'Rosolic Acid' 之指示劑常數爲  $4 \times 10^{-8}$ 。

當其 10% 已中和時，即呈鹼色 (Alkaline Color)。此指示劑亦適用於  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $\text{HCl}$  之中和否？

32.\*  $18^\circ\text{C}$ . 時，0.05 M. 溶液中，醋酸之游離常數為 0.0000175； $52^\circ\text{C}$ . 時，為 0.00001624。計算醋酸之游離熱 (Heat of Ionization) (參考 8—10 節)。此其所得之數值，應係何種溫度時之游離熱？

33. (a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  之游離常數為  $1.8 \times 10^{-5}$ ，計算其 0.5 M. 溶液中之  $[\text{H}^+]$ 。(b)  $\text{NH}_4\text{OH}$  之游離常數為  $1.8 \times 10^{-5}$ ，計算其 0.2 M. 溶液中之  $[\text{OH}^-]$ 。

34.  $\text{HCN}$  之游離常數為  $7 \times 10^{-10}$ 。於某濃度時其游離度為 0.01%。計算 (a) 該酸之克分子濃度，與 (b) 其中之  $[\text{H}^+]$ 。

35.\* 試求含  $\text{CH}_3\text{COONa}$  16.4 克之 0.25 M. 醋酸溶液中之  $[\text{H}^+]$ 。 $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.3\%$ ； $\alpha_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 80\%$ 。

36.\* 已知稀醋酸溶液 335 cc. 中，含 6 N. 之  $\text{CH}_3\text{COOH}$  9 cc.。今又加入 15 cc 之 6 N.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液。若醋酸之游離度為 1.34%，而醋酸銨者為 52%，試求混合溶液中之  $[\text{OH}^-]$ 。

37.\* 稀氨水 150 cc.，係由 3 cc. 之 5N.  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液沖淡所成。今又加入 67 克之  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。其時  $\text{NH}_4\text{OH}$  之  $\alpha = 1\%$ ；

而  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之  $\alpha = 80\%$ 。計算 (a) 此混合溶液中之  $[\text{OH}^-]$ ，與 (b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  加入後， $[\text{OH}^-]$  減小之倍數。

38 \* 比重為 1.0388，含  $\text{CH}_3\text{COOH}$  28% 之醋酸 10 cc.，沖淡而成稀溶液 200 cc. 今又加入醋酸鈉 16.4 克。

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.34\% \quad \alpha_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 52\%$$

計算  $\text{CH}_3\text{COONa}$  加入前後兩  $[\text{H}^+]$  之比。

39 \* 比重為 1.035，含  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25% 之濃溶液 10 cc.，沖淡為 400 cc. 之稀溶液。今又加入比重為 1.30，含  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  50% 之溶液 20 cc. 其時酸之  $\alpha = 1.34\%$ ；鹽之  $\alpha = 53\%$ 。計算  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  加入前後兩  $[\text{H}^+]$  之比。

40. 計算下列各溶液之 p-H 值與  $[\text{OH}^-]$ ：(a)  $\alpha = 92\%$  之 0.01 N.  $\text{HCl}$ ；(b) 完全游離之 0.001 N.  $\text{NaOH}$ 。

41 \* 換算下列 p-H 值為  $[\text{H}^+]$ ：(a) 2.3, (b) 4.05, (c) 5.6, (d) 6.2, (e) 7.6, (f) 9.5。

42 \* 計算下列各溶液之  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  及其 p-H 值：(a)  $\alpha = 90\%$  之 0.3 N.  $\text{HCl}$ ；(b)  $\alpha = 93\%$  之 0.05 N.  $\text{HCl}$ 。

43. (a) 0.38 N.  $\text{NH}_4\text{OH}$  之游離常數為  $9.55 \times 10^{-6}$ ，計算其游離度。(b) 0.1 M.  $\text{HNO}_3$  之游離常數為  $5 \times 10^{-4}$ ，計算其游離度。

44. 計算下列各溶液中溶質之游離常數。(a)  $\alpha = 0.4\%$  之 0.1M.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (b)  $\alpha = 7\%$  之 0.1M.  $\text{H}_2\text{F}_2$ ; (c)  $\alpha = 0.01\%$  之 0.1M.  $\text{HCN}$ ; (d)  $\alpha = 80\%$  之 0.1M.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; (e)  $\alpha = 85\%$  之 1M.  $\text{HCl}$ ; (f)  $\alpha = 88\%$  之 0.5M.  $\text{HCl}$ ; (g)  $\alpha = 90\%$  之 0.1M.  $\text{HCl}$ 。

45. (a) 某氯化鉛溶液中,  $[\text{Pb}^{++}] = 3.36 \times 10^{-4}$  克游子/升, 計算 250 cc. 該溶液中所含  $\text{PbCl}_2$  之重量。(b) 設 100 cc. 溶液中, 含  $\text{CdCl}_2$  0.0048 克者, 其時  $\text{CdCl}_2$  乃完全游離, 計算溶液中之  $[\text{Cd}^{++}]$ 。

46. 比重為 1.1933, 含  $\text{HCl}$  39.86% 之濃鹽酸  $x$  cc., 沖淡至 50 cc.。若其時  $\text{HCl}$  之  $\alpha = 78\%$ , 則溶液中之  $[\text{H}^+] = 1.002$  克游子每升。試求  $x$  之值。

47. 一溶液 400 cc. 由 8 cc. 之 6N.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液及 16 cc. 之 6N.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  溶液沖淡而成。計算各溶質於此混合溶液中之克分子濃度。

48.  $\text{CaSO}_4$  之可溶性為 2.0 克每升。設其時  $\text{CaSO}_4$  之游離度為 95%, 試求其可溶性乘積。

49.  $\text{CaSO}_4$  之可溶性乘積為  $1.94 \times 10^{-4}$ 。設其飽和溶液中,  $\text{CaSO}_4$  之游離度為 95%, 試求其可溶性為每公升若干克。

50.\*  $\text{NiCl}_2$  溶液 100 cc. 中, 曾加入比重 1.2, 含  $\text{HCl}$  39% 之鹽酸 1 cc.。今乃通入  $\text{H}_2\text{S}$  而達於飽和。設其時  $\text{HCl}$  之  $\alpha = 90\%$ 。 $\text{NiS}$  之 S. P. =  $1.4 \times 10^{-24}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  之 S. P. =  $1.1 \times 10^{-23}$ , 計算該溶液中未能沉澱  $\text{NiCl}_2$  之重量。

51.\*  $\text{CdCl}_2$  溶液 100 cc. 中, 曾加入比重 1.2, 含  $\text{HCl}$  39% 之鹽酸 5 cc.。乃通入  $\text{H}_2\text{S}$  而達於飽和。溶液中未得沉澱之  $\text{CdCl}_2$  其重量為 0.005 克。設其時  $\text{HCl}$  之  $\alpha = 90\%$ , 而  $\text{H}_2\text{S}$  之 S. P. =  $1.1 \times 10^{-23}$ , 試求  $\text{CdS}$  之可溶性乘積。

52.\* 一已加鹽酸之溶液 100 cc. 中, 含  $\text{PbCl}_2$  0.200 克。飽和之以  $\text{H}_2\text{S}$  後, 溶液中未得沉澱  $\text{PbCl}_2$  之重量為 0.009 克。設  $\text{PbS}$  之 S. P. =  $4.2 \times 10^{-28}$ , 而其中  $\text{HCl}$  之  $\alpha = 0.65$ , 試求 100 cc. 該溶液中, 曾加入 12N.  $\text{HCl}$  若干 cc.。又問若未得沉澱  $\text{PbCl}_2$  之重量為 0.0001 克, 而  $\text{HCl}$  之  $\alpha = 0.90$  時, 所加 12N.  $\text{HCl}$  為若干 cc.?

53.\*  $\text{ZnCl}_2$  之溶液中, 若含有  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 其克分子濃度為 2 M., 而其游離度為 55%。設  $\text{ZnS}$  之 S. P. 為  $1.2 \times 10^{-23}$  試求溶液中未得沉澱  $\text{ZnCl}_2$  之重量。

54. (a) 今知  $\text{PbCrO}_4$  之 S. P. =  $1.8 \times 10^{-14}$ ;  $\text{PbI}_2$  之 S. P. =  $1.4 \times 10^{-8}$ 。分別計算各飽和溶液中之  $[\text{Pb}^{++}]$ 。(b) 又

知  $\text{BaSO}_4$  之 S. P. =  $1.2 \times 10^{-10}$ ;  $\text{PbSO}_4$  之 S. P. =  $1.92 \times 10^{-8}$ 。分別計算各該硫酸鹽開始沉澱時，所需最低之  $[\text{SO}_4^{2-}]$ 。

55.\*  $\text{H}_2\text{S}$  之飽和水溶液中， $[\text{S}^{2-}] = 1.2 \times 10^{-15}$  克游子每升；而  $\text{H}_2\text{S}$  之 S. P. =  $1.1 \times 10^{-23}$ 。設 100 cc. 之水中，曾加入 6 N. 之醋酸溶液 10 cc.，而其時  $\text{CH}_3\text{COOH}$  之  $\alpha = 0.0134$ ，試求通入  $\text{H}_2\text{S}$  而達於飽和時， $[\text{S}^{2-}]$  應減少若干倍。

56.\* (a) 含  $\text{PbCl}_2$  0.200 克之溶液 100 cc. 中，曾加入 12 N.  $\text{HCl}$  2.6 cc.，其  $\alpha = 90\%$ 。飽和之以  $\text{H}_2\text{S}$  後，未得沉澱  $\text{PbCl}_2$  之重量為 0.0001 克。計算  $\text{PbS}$  之可溶性乘積。(b) 設於上述濾液中，先加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和之，更加入 3 cc. 之 15 N.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，然後通入  $\text{H}_2\text{S}$  而至於飽和。若所生  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  其時之游離度為 55%，試應用以上所求得  $\text{PbS}$  之 S. P.，以計算此時溶液中未能沉澱  $\text{PbCl}_2$  之重量（溶液之體積，設法使之仍為 100 cc.）。

57.\* (a) 含  $\text{CdCl}_2$  0.200 克之溶液 100 cc. 中，曾加入 6 N. 之  $\text{HCl}$  10 cc.，其  $\alpha = 0.9$ 。通入  $\text{H}_2\text{S}$  而達於飽和。設  $\text{CdS}$  之 S. P. =  $3.6 \times 10^{-29}$ ，計算溶液中未克沉澱  $\text{CdCl}_2$  之重量。(b) 蒸發所得之濾液，以  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和之，又加入 5 N.  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 cc.。設其時溶液之總體積為 60 cc.，而所生  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  之  $\alpha = 55\%$ ，

試證溶液中之  $\text{CdCl}_2$ ，幾已完全沉澱。

58.\* 0.75 克之  $\text{PbCl}_2$ ，溶於一升之 1.2 N.  $\text{HCl}$  中。通入  $\text{H}_2\text{S}$  而達於飽和後，將所生沉澱濾去之。其時  $\text{HCl}$  之  $\alpha = 73.4\%$ ，而  $\text{H}_2\text{S}$  之 S. P.  $= 1.1 \times 10^{-23}$ 。乃加  $\text{NH}_4\text{OH}$  於所得之濾液中，使成鹼性，復通  $\text{H}_2\text{S}$  以至飽和。如是則初次未克沉澱之  $\text{PbCl}_2$ ，事實上殆已完全沉澱，其量相當於  $9.65 \times 10^{-3}$  克之  $\text{PbCl}_2$ 。試就此等實驗結果，計算  $\text{PbS}$  之可溶性乘積。

59. (a) 10 cc. 之 0.5 N.  $\text{MgCl}_2$  溶液，沖淡之至 50 cc.。其  $\text{MgCl}_2$  之  $\alpha = 70\%$ ； $\text{Mg}(\text{OH})_2$  之 S. P.  $= 1.2 \times 10^{-11}$ 。計算開始沉澱  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  時，所需  $[\text{OH}^-]$  之最低數值。(b) 一溶液 100 cc 中，含  $\text{AlCl}_3$  0.200 克 其時  $\text{AlCl}_3$  之  $\alpha = 60\%$ ； $\text{Al}(\text{OH})_3$  之 S. P.  $= 1.1 \times 10^{-15}$ 。計算開始沉澱  $\text{Al}(\text{OH})_3$  時，所需之最低  $[\text{OH}^-]$ 。

60. 20°C. 時， $\text{SrCrO}_4$  之可溶性為 1.2 克每升。計算其可溶性乘積。含 0.200 克之  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液中，加入 0.5 cc. 之 0.2 N.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液後，混合溶液之總體積為 100 cc. 設  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  之  $\alpha = 80\%$ ，計算溶液中未克沉澱鉻酸銻之重量。



## 第十章

### 熱化學與電動化學

物質(Matter)與能量(Energy), 爲自然研究之二種對象。一定量之物質, 必各蘊藏一定量之內能(Internal Energy) 或化能(Che-mical Energy)、是故物質變化時, 往往有能量變化同時發生。熱化學(Thermo-chemistry)者, 論化學反應時熱能之變化者也。電化學(Electro-chemistry)者, 論化學反應時電能之變化者也。電化學中, 言電解及電池二事者, 特稱之曰電動化學(Electro-motive Chemistry)。本書前九章中, 未甚論及能量變化之事。爰於本章中, 略述熱化學與電動化學之要義, 以爲全書殿焉。

#### 10—1. 反應熱與熱化學方程式

自然現象(Natural Phenomenon)中, 能量之轉變, 似每以

熱能爲歸宿。化學反應中，放熱反應(Exothermic Reaction)，亦常居多數。吸熱反應(Endothermic Reaction)與絕熱反應(Thermo-neutral Reaction)(不放熱亦不吸熱之反應)，則間有之耳。反應時所生或所吸之熱，概稱之爲反應熱(Heat of Reaction)。反應熱之種類頗多，其數量則皆以下列單位等表記之。

(1) 卡(Calorie)：純水一克，升高  $1^{\circ}\text{C}$ . 時所需之熱量。

(2) 大卡或仟卡(Big or Kilogram Calorie)：純水千克，升高  $1^{\circ}\text{C}$ . 時所需之熱量。

(3) 平均卡(Ostwald or Average Calorie)：純水一克，自  $1^{\circ}\text{C}$ . 時，熱至  $100^{\circ}\text{C}$ . 時所需之熱量。

(4) 英國熱量單位(British Thermal Unit)：純水一磅，升高  $1^{\circ}\text{F}$ . 時所需之熱量。此等單位間相互換算之關係則如下。

$$\begin{aligned} 1 \text{ 卡 (cal.)} &= 0.001 \text{ 大卡 (Cal.)} = 0.01 \text{ 平均卡 (K.)} \\ &= \frac{1}{2.52} \text{ 英國熱量單位 (B. T. U.)} \end{aligned}$$

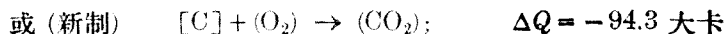
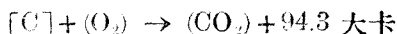
至物理學中，自比熱或熱容量(Heat or Thermal Capacity)以計算熱量之關係，茲亦列之如次。

$$\text{熱量} = \text{熱容量} \times \text{溫度} = \text{比熱} \times \text{質量} \times \text{溫度}$$

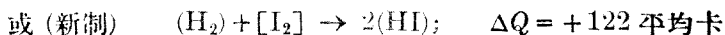
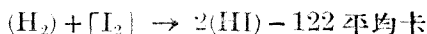
或

$$Q = Ct = SMt$$

熱化學中，以熱化學方程式 (Thermo-chemical Equation), 同時表記物質之變化, 及其反應熱。熱化學方程式中, 各符號與化學式, 不惟表記各克原子量與克式量, 同時兼表記其所含之內能。物態變易時, 必有熱能之變化。因之, 熱化學方程式中, 其所列入之符號與化學式, 必特加標識, 以表明其物態。按習用之制, 固體物質, 恆於符號或化學式之外, 加標方括號, 氣體物質, 則加圓括號, 液體物質, 則不加任何標識。反應熱之為釋放抑吸收, 則以加減號或正負號區別之。茲各舉一例如次。



上列方程式, 皆表記 12 克之固體碳, 與 32 克之氧, 化合而生成碳酸氣 44 克時, 則釋放熱能 94.3 大卡。因之  $CO_2$  乃稱為放熱化合物 (Exothermic Compound)。



此二方程式, 則同表 2 克之氫, 與 254 克之固體碘, 化合而生成碘化氫 256 克時, 須吸熱 122 平均卡也。而化合物如 HI 之

類，則謂之吸熱化合物 (Endothermic Compound)。至若反應熱之數值，則或用量熱計 (Calorimeter) 以直接測定，不便測定者，或間接求算之。求算之法，下節言之。測定之法，以及量熱計之構造，姑從略。

反應熱之名目頗多，蓋隨反應之名稱而各異耳。略舉其例如次。

(1) 生成熱 (Heat of Formation): 元素化合而生成一克分子之化合物時，其時之反應熱，即為該化合物之生成熱。例如  $\text{CO}_2$  之生成熱為 94.3 大卡，而  $\text{HI}$  之生成熱為 -61 平均卡 (本章之熱化學方程式中悉用舊制，以免新舊混雜)。

(2) 燃燒熱 (Heat of Combustion): 亦常就一克分子之物質言。例如碳燃成碳酸氣時，其燃燒熱為 94.3 大卡。又如酒精之燃燒熱則為 327 大卡。



(3) 溶解熱 (Heat of Dissolution): 溶質一克分子，溶解於多量之溶劑中 (後此稍增減溶劑，不復有熱能之變化發生)，其所生熱能之變化，謂為該溶質於該溶劑中之溶解熱。酸類與鹼類於水中之溶解熱，皆為正數 (放熱)。鹽類於水中之溶解熱，則負數居多。又鹽類之含結晶水者及其不含結晶水者，

其溶解熱往往不同〔水化熱(Heat of Hydration)之故〕。讀者於下表中，當可略見一斑。

表 14 溶解熱

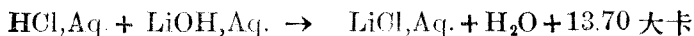
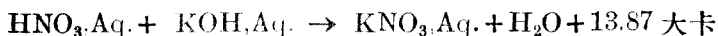
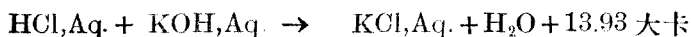
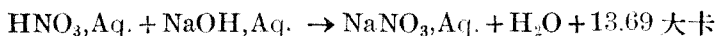
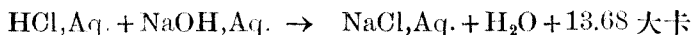
溶 質 (一克分子)	H <sub>2</sub> O (克分子數)	溶解熱 (卡)	溶 質	H <sub>2</sub> O	溶解熱
HCl	300	+17,315	KCl	200	- 4,440
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1600	+17,850	NaCl	100	- 1,180
HNO <sub>3</sub>	300	+ 7,480	NaNO <sub>3</sub>	200	- 5,030
KOH	250	+13,290	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	+ 460
NaOH	200	+ 9,940	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	400	-18,760
Ca(OH) <sub>2</sub>	2500	+ 2,790	CaCl <sub>2</sub>	300	+17,410
NH <sub>3</sub>	200	+ 8,430	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	400	- 4,310
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	200	- 6,320	ZnSO <sub>4</sub>	400	+18,430
NH <sub>4</sub> Cl	200	- 3,880	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	400	- 4,260
KNO <sub>3</sub>	200	- 8,520	CuCl <sub>2</sub>	600	+11,080
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	- 6,380	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	400	+ 4,210

熱化學方程式中，常以 Aq. (Aqua) 一符號，表記此多量之溶劑水。其例如下。



(4) 中和熱(Heat of Neutralization): 含一克當量之任一強酸與任一強鹼二稀溶液相中和時，其反應熱往往皆為恆

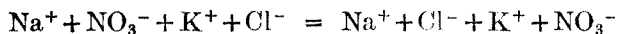
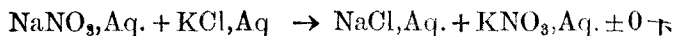
定之數值 (13.8 大卡) 是之謂酸與鹼之中和熱。



其故無他，就游子反應論，其變化實皆相同耳。

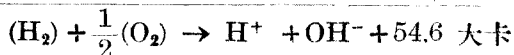
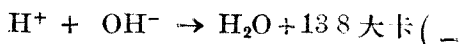
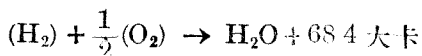


是故游子不起反應之二種鹽類溶液相混時，則無熱能之變化。是之謂鹽類溶液間反應之絕熱 (The Thermoneutrality of Salt Solution) [此定律與中和熱定律，皆黑斯(Hess)氏於1840年所公布者]。



而弱酸或弱鹼之溶液中和時，其中和熱則不必皆為 13.8 大卡。蓋弱酸或弱鹼之游離時，亦有反應熱發生之故也。

(5) 游離熱 (Heat of Ionization): 游子之生成熱，即為其游離熱。游子之游離熱，乃就一克游子言之。 $\text{H}^+$  之游離熱甚小，即以之為零。而  $\text{OH}^-$  之游離熱乃為 54.6 大卡。



其他游子之游離熱，亦可依法求算之。

KOH, Aq. 之生成熱為 116.5 大卡，

$$\text{K}^+ \text{ 之游離熱} = 116.5 - 54.6 = 61.9 \text{ 大卡}$$

KCl, Aq. 之生成熱為 101.2 大卡，

$$\text{Cl}^- \text{ 之游離熱} = 101.2 - 61.9 = 39.3 \text{ 大卡}$$

表 15 游子之生成熱 (大卡/克游子)

游子	游離熱	游子	游離熱	游子	游離熱	游子	游離熱	游子	游離熱
H <sup>+</sup>	0.0	Ca <sup>++</sup>	109.0	Ni <sup>++</sup>	16.0	Ag <sup>+</sup>	-25.3	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	214.4
K <sup>+</sup>	61.9	Al <sup>+++</sup>	121.0	Zn <sup>++</sup>	35.1	Pb <sup>++</sup>	0.5	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	151.3
Na <sup>+</sup>	57.5	Mn <sup>++</sup>	50.2	Cd <sup>++</sup>	18.4	Sn <sup>++</sup>	3.3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	27.0
Li <sup>+</sup>	62.9	Fe <sup>++</sup>	22.2	Cu <sup>++</sup>	-15.8	Cl <sup>-</sup>	39.3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	49.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	32.8	Fe <sup>+++</sup>	-9.3	Cu <sup>+</sup>	-16.0	Br <sup>-</sup>	28.2	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	161.1
Mg <sup>++</sup>	109.0	Co <sup>++</sup>	17.0	Hg <sup>+</sup>	-19.8	I <sup>-</sup>	13.1	OH <sup>-</sup>	54.6

## 10-2. 黑斯定律 附例題

熱化學中，最重要之定律凡三：

1. 拉發西埃與拉普拉斯定律 (The Law of Lavoisier)

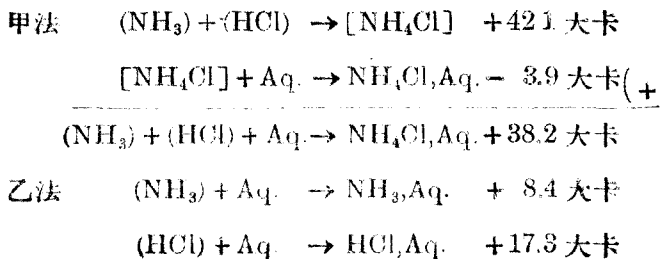
and Laplace)

2. 黑斯定律 (The Law of Hess)

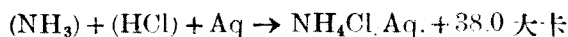
3. 克希荷夫定律 (The Law of Kirchhoff)

就中，黑斯定律，應用最廣，本節將詳言之。1780年，拉發西埃與拉普拉斯二氏嘗闡知“化合物分解時所需之熱，其量實與其生成熱相等。”是為熱化學中發見最早之第一律。按其所指，實無異能量不減定律 (The Law of Conservation of Energy) [1842年，邁厄(Mayer)所最先稱道之定律]之推論耳，固無足奇異也。

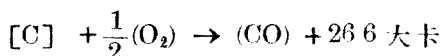
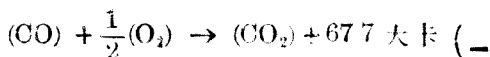
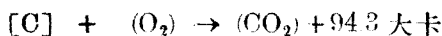
1840年，黑斯闡知“反應熱之大小，隨作用物與生成物而各異；而與變化之途徑無關。”或“相同之作用物，由不相同之化學方法，而生成相同之生成物時，此等不相同化學方法之各總反應熱必皆相等。”是即熱化學中最盛稱之黑斯定律。先舉其例證如次。





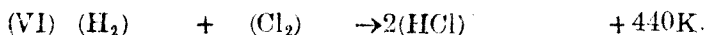
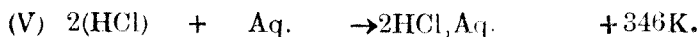
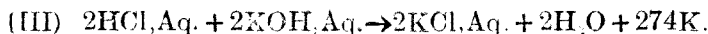
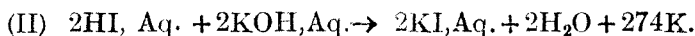
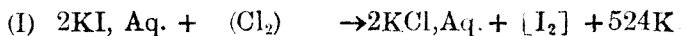


觀乎此，黑斯定律之價值可以見矣。應用黑斯定律，可作種種反應熱之計算。反應熱之不便直接測定者，尤利賴之。其例如下。

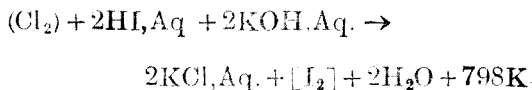


其法無他，以熱化學方程式，視作聯立代數方程式，而行運算而已。

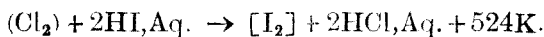
[例題 131] 試就下列諸熱化學方程式，計算碘化氫之生成熱。



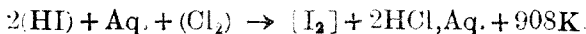
[解] (1) 將方程式(I)與方程式(II)相加,得方程式(VII)。



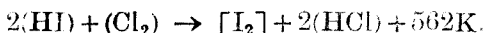
(2) 自(VII)中減去(III),得(VIII)。



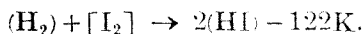
(3) 將(IV)與(VIII)相加,得(IX)。



(4) 自(IX)中減去(V),得(X)。



(5) 自(X)中減去(VI),即得所需之熱化學方程式如下。

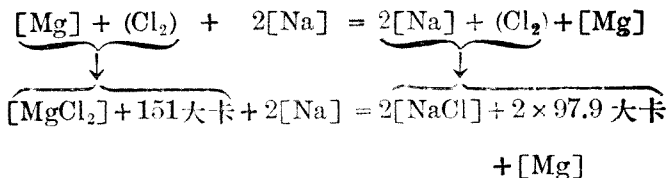


(6) 故碘化氫之生成熱爲  $-\frac{122}{2} = -61$  平均卡(吸熱)。

求解聯立代數方程式之方法,當然不止一種。讀者試更以他法求解上題,以資練習。

上段中所言求算反應熱之方法,運算殊繁。茲當更言其他方法,以資應用。夫物質所含內能之全量,無法測算。可測算者,物質變化時,內能全量之差耳。單質既不能互相變化

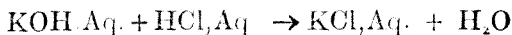
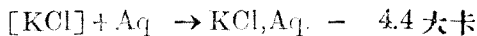
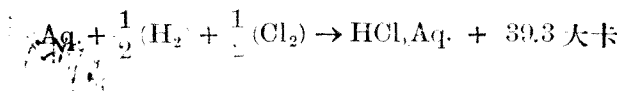
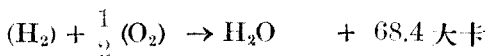
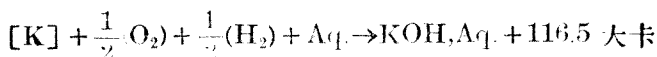
(放射元素爲例外)，其內能之差，即無法測算。因此，單質之內能，皆作爲零。於是求算反應熱時，但以各生成化合物生成熱之和，減去各作用化合物生成熱之和即得。其理但觀下例，便可了然。



故  $[\text{MgCl}_2] + 2[\text{Na}] = 2[\text{NaCl}] + [\text{Mg}] + 2 \times 97.9 \text{大卡} - 151 \text{大卡}$

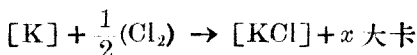
即  $[\text{MgCl}_2] + 2[\text{Na}] \rightarrow 2[\text{NaCl}] + [\text{Mg}] + 44.8 \text{大卡}$

【例題 132】試就下列熱化學方程式，計算氯化鉀固體之生成熱。



+ 13.7 大卡

[解] (1) 設所求 KCl 固體之生成熱為  $x$  大卡, 即



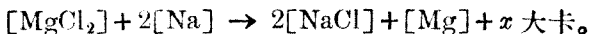
(2) 則就題中最後一方程式論,

$$116.5 + 39.3 = (x - 4.4) + 68.4 + 13.7,$$

$$x = 78.1 \text{ 大卡}.$$

讀者當見此法實較上法已簡易多多矣。

抑有進者, 上述第二法, 若略加變更, 則計算反應熱之方法, 尤為簡易。今氯化鎂之生成熱為 151 大卡; 氯化鈉之生成熱為 97.9 大卡; 而



從上段知  $2 \times 97.9 - 151 = x,$

則移項後,  $-151 - 0 = -2 \times 97.9 - 0 + x$

是以就熱化學方程式計算反應熱 (或任一化合物之生成熱) 時, 但將各化合物之化學式, 一一易以其生成熱之負數而求解之即可。此計算反應熱之第三法也。

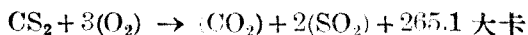
第一法: 將熱化學方程式, 作聯立代數方程式而加減之。

第二法: 將生成物生成熱之和, 減去作用物生成熱之和

(單質之生成熱作為零)。

第三法：將生成熱之負數，一一易其化學式，而求解其所  
得之方程式(單質之生成熱亦作為零)。

再示其例如次。

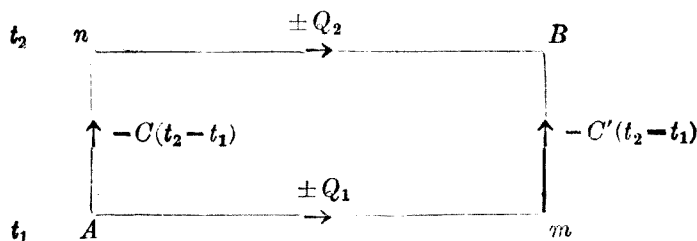


$$-x - 0 = -94.3 - 2 \times 71 + 265.1,$$

$$x = -28.8 \text{ 大卡 (CS}_2 \text{ 之生成熱)}.$$

### 10—3. 克希荷夫定律與反應熱之變遷 附例題\*

溫度不同時，反應熱之數值，往往各異。其故無他，生成  
物與作用物之比熱，不必相同耳。今設於下圖中，以  $A$  表作用  
物所含之內能；以  $B$  表生成物所含之內能。可見  $A$  變為  $B$ ，  
其途徑有二，即  $AnB$  與  $AmB$  是也。



$Q_1 = t_1$  時  $A$  變為  $B$  之熱能變化

$Q_2 = t_2$  時  $A$  變為  $B$  之熱能變化

$C$  = 作用物熱容量之和

$C'$  = 生成物熱容量之和

按能量不滅律，物質循此二途徑變化時，其熱能之變化，必為相等。即

$$\pm Q_1 - C'(t_2 - t_1) = \pm Q_2 - C(t_2 - t_1),$$

而 
$$\pm \frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1} = C - C'$$

當兩溫度之差甚小時，兩反應熱之差，亦必甚小。則上式可改書之為

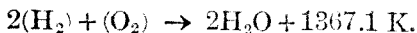
$$\left[ \frac{\Delta Q}{\Delta t} \right] = C - C' \quad ([ ] \text{表絕對值})$$

若  $C > C'$ ，則  $[\Delta Q / \Delta t] = +$ ；

若  $C < C'$  則  $[\Delta Q / \Delta t] = -$ 。

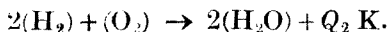
故 1858 年，克希荷夫謂“作用物之比熱較大時，則反應熱與溫度同增減，作用物之比熱較小時，則反應熱之增減，與溫度之增減相反。”是之謂克希荷夫定律。聊備其例如下。

**[例題 133]** 18° C.時，下列反應之反應熱( $Q_1$ )為1367.1平均卡。



今知定壓力時，氫之比熱為 3.409；氧為 0.2175；水為 1；而水

汽爲 0.5。又知水之蒸發熱爲 537 卡每克。試求 110°C. 時，該反應熱 ( $Q_2$ ) 爲若干平均卡。



【解】 (1) 先求 100°C. 與 18°C. 因生成液體水時，該反應熱兩數值之差如下。

$$C - C' = 4 \times 3.409 + 32 \times 0.2175 - 36 \times 1 = -15.404 \text{ 卡/度。}$$

$$Q_2 - Q_1 = (C - C')(t_2 - t_1) = -15.404(100 - 18) = -1263 \text{ 卡。}$$

(2) 次求水氣化時所需之熱能如下。

$$36 \times (-537) = -19332 \text{ 卡}$$

(3) 更求 110°C. 與 100°C. 同生成水汽時，該反應熱兩數值之差如下。

$$C - C' = 4 \times 3.409 + 32 \times 0.2175 - 36 \times 0.5 = 2.596 \text{ 卡/度。}$$

$$Q_2 - Q_1 = 2.596(110 - 100) = 25.96 \text{ 卡。}$$

(4) 故 18°C. 生成水與 110°C. 生成水汽時，該反應熱兩數值之差爲

$$\Sigma(Q_2 - Q_1) = (-12.63 - 193.32 + 0.2596) \text{ 平均卡。}$$

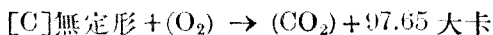
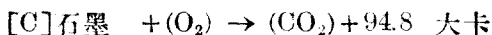
而所求 110°C. 時之反應熱爲

$$-12.63 - 193.32 + 0.2596 + 1367.1 = 1161.41 \text{ 平均卡。}$$

反應熱之數值，不惟與溫度之高低有關，抑且常隨反應

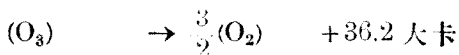
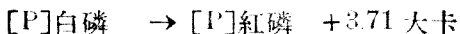
時其他狀況 (Conditions) 而有不同。各書中所見同一反應之反應熱，其數值往往頗有出入者，此耳，固不盡由於實驗錯誤所致也。

(1) 同素異形體 (Allotropic Forms) 之關係：以碳為例，



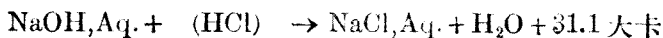
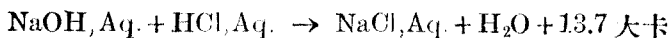
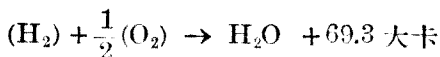
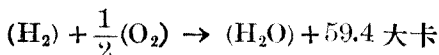
可見  $[C] \text{ 無定形} \rightarrow [C] \text{ 金剛石} + 3.35 \text{ 大卡}$

各元素之同素異形體，往往含不相等之內能。



是故物質於氧及臭氧中之燃燒熱，大小懸殊也。

(2) 物態或溶解與否之關係：其例如下。





由此可見  $69.3 - 59.4 = 9.9$  大卡之熱能，由於水汽之凝集所生（實則尚有因體積之縮減所生之熱能約 0.9 大卡在內）。而  $31.1 - 13.7 = 17.4$  大卡之熱能，則為氯化氫之溶解熱。

(3) 溫度之關係：上段已言之。

(4) 定體積與定壓力狀況不同之關係：定壓力時，氣體之體積增大，則熱能必有消耗於膨脹之功者；體積縮小，則熱能必有發生於壓縮之功者。其理，4—6 節中已詳言之。故生成氣體之體積而大於作用氣體之體積時，定壓力時之反應熱 (Reaction Heat at Constant Pressure) ( $Q_p$ )，必小於定體積時之反應熱 (Reaction Heat at Constant Volume) ( $Q_v$ )。

即  $Q_p < Q_v$

反之，則  $Q_p > Q_v$

而當體積無增減時，則  $Q_p = Q_v$

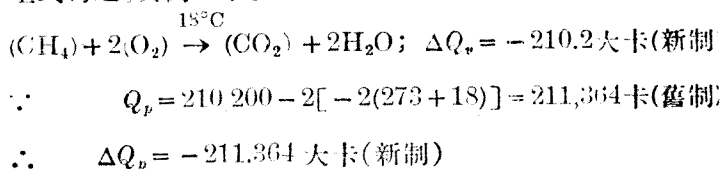
今若生成氣體之克分子數，多於作用氣體者為  $n$ ，則其膨脹時所作之功為

$$PV = nRT = 2nT \text{ 卡。} \quad (\text{參看 2—7 節})$$

故  $Q_p = Q_v - 2nT$

若生成氣體之克分子數，而少於作用氣體之克分子數時，則  $n$  為負數耳。實驗測定之反應熱 (用量熱計測定者)，皆為  $Q_v$ ；

而空氣中實際反應之反應熱，當為  $Q_p$ 。二量之換算，可應用上式為之。其例如下。



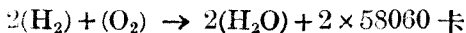
#### 0—4 燃燒時溫度升高之計算 附例題\*

燃燒時所生之熱，必將生成物之溫度升高。燃燒熱之數值，既有一定，若生成物之比熱亦為已知時，其溫度之升高，自可計算而知之。第燃燒時所生之熱，必有經傳導對流與輻射等作用而散去者。矧組成較複雜之燃料(Fuel)燃燒時，往往發生較複雜之變化(並行反應與連續反應等)。故如此計算所得之溫度，祇為理論上之最大數值，實際則相去甚遠也。至生成物之比熱，液體與固體皆以單位質量(克)計；氣體則每用體積單位(升)表記之。茲略示數種普通氣體之比熱(卡每升每度)如下( $0^\circ\text{C}$ . 與  $t^\circ\text{C}$ . 時之平均比熱)。

$\text{N}_2$	$0.303 + 0.000027 t$	$\text{CO}$	$0.303 + 0.000027 t$
$\text{H}_2$	$0.303 + 0.000027 t$	$\text{CO}_2$	$0.370 + 0.00022 t$
$\text{O}_2$	$0.303 + 0.000027 t$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$0.340 + 0.00015 t$

并舉其計算例題如次。

[例題 184] 試就下列熱化學方程式，計算氫於 (a) 純氧中及 (b) 空氣中燃燒時，其理論上溫度升高之最大數值。



[解] (1) 就一升之氫論，設於  $0^\circ\text{C}$ . 時於純氧中燃燒之，溫度升高至  $x^\circ\text{C}$ . 則

$$\frac{58060}{22.4 \times (0.340 + 0.00015x)} = x,$$

$$2594 = 0.34x + 0.00015x^2,$$

$$1.5x^2 + 3400x - 25,940,000 = 0,$$

$$x = \frac{-3400 \pm 12930}{3} = +3177^\circ\text{C}. (-5443^\circ\text{C}. \text{不合理})$$

(2) 若於空氣中燃燒一升之氫，則 (需半升之氧) 所需空氣 (體積百分組成爲氮 79.1%，氧 20.9%) 之體積爲

$$0.5 \times \frac{79.1}{20.9} = 1.892 \text{ 升}。$$

(3) 此時生成物爲一升之水汽與 1.892 升之氮，其熱容量之和爲

$$\begin{aligned} & 0.340 + 0.00015 t + 1.892(0.303 + 0.000027 t) \\ & = 0.913 + 0.0002011 t \end{aligned}$$

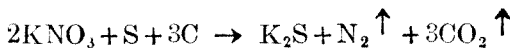
(4) 故其時溫度之升高 (自  $0^\circ\text{C}$ . 至  $y^\circ\text{C}$ .) 可計算之如下，

$$2594 = 0.913y + 0.0002011y^2,$$

$$y = +1978^\circ\text{C}. \quad (\text{另一根不合理即棄去之})$$

[例題 135] 試就下列實驗結果，計算黑火藥爆炸時溫度之升高。

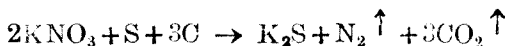
爆炸時之化學反應



碳之燃燒熱 每克為 8080 卡

生成物之比熱  $\text{CO}_2$  為 0.22,  $\text{K}_2\text{S}$  為 0.4,  $\text{N}_2$  為 0.24

[解] (1) 先求 C,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  與  $\text{CO}_2$  等之百分率。



$$202 \quad 32 \quad 36 \quad 110 \quad 28 \quad 132$$

$$\text{碳之百分率爲} \quad \frac{36}{270} \times 100 = 13\%$$

$$\text{硫化鉀之百分率爲} \quad \frac{110}{270} \times 100 = 41\%$$

$$\text{氮之百分率爲} \quad \frac{28}{270} \times 100 = 10\%$$

$$\text{二氧化碳之百分率爲} \quad \frac{132}{270} \times 100 = 49\%$$

(2) 就一克之黑火藥論，設其釋放之熱，全由碳之氧化所生，則其量為

$$8080 \times 0.13 = 1050 \text{ 卡}。$$

(3) 故黑火藥爆炸時溫度之升高，可計算之如下。

$$(0.49 \times 0.22 + 0.1 \times 0.24 + 0.41 \times 0.4)x = 1050,$$

$$x = 3540^\circ (\text{攝氏計})$$

物質之比熱，為溫度之函數，而非常數(4—8節)。就氣體論，按分子動力說(4—6節)，一原子所成之分子，其克分子熱概為常數，且其值皆為 5.0 卡。多原子氣體之克分子熱則不然。1887 年，沙特利埃嘗提出下列公式，以便求算之用。

$$C_p = 6.5 + \alpha T$$

式中之常數  $\alpha$ ，視氣體分子之組織而異。1906 年，涅恩斯特新沙氏之公式，不適用於高溫度時。因修改之如下。

$$C_p = 3.5 + 1.5n + \alpha T$$

式中之  $n$ ，乃表記分子中所含原子之數者。1912 年，琉伊斯與朗達爾 (Lewis and Randall) 更精選甚多之實驗公式，而指明下列數式最為精當。

適於於  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  等氣體者，

$$C_p = 6.50 + 0.0010 T$$

適用於  $H_2$  者，

$$C_p = 6.50 + 0.0009 T$$

適用於  $Cl_2$ ,  $Br_2$  (蒸氣),  $I_2$  (蒸氣) 者，

$$C_p = 6.50 + 0.004T$$

適用於  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (汽) 者,

$$C_p = 8.81 - 0.0019T + 0.00000222T^2$$

適用於  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  者,

$$C_p = 7.0 + 0.0071T - 0.00000186T^2$$

適用於  $\text{NH}_3$  者,

$$C_p = 7.5 + 0.0042T$$

茲舉一計算例題如下。

[例題 136] 試求一克分子之  $\text{CO}_2$  氣, 自  $50^\circ\text{C}$ . 熱至  $100^\circ\text{C}$ . 時, 所需之熱能。

[解] (1) 熱容量既為溫度之函數, 則兩溫度間熱能之差, 當為該二溫度間之定積分 (Definite Integral)。

即

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

(2) 故所求之熱量, 可計算之如下。

$$\begin{aligned} Q &= \int_{323^\circ}^{373^\circ} (7.0 + 0.0071T - 0.00000186T^2) dT \\ &= 7.0(373 - 323) + \frac{0.0071}{2}(373^2 - 323^2) \end{aligned}$$

$$-\frac{0.00000186}{3} \frac{(373^3 - 323^3)}{}$$

$$= 350 + 123.54 - 11.28$$

$$= 462.26 \text{ 卡。}$$

至若上列諸氣體定體積時之克分子熱，但於各公式之第一項中，減去 2 即可（4—6 節）。例如其屬於  $\text{CO}_2$  與  $\text{SO}_2$  者則如下。

$$C_v = 5.0 + 0.0071T - 0.00000186T^2$$

### 10—5. 燃料之發熱能及食物之燃燒值 附例題

[一] 燃料之發熱能：單位質量之燃料，燃燒時所生之熱量，謂為燃料之發熱能(The Calorific Power of Fuels)。商業上燃料之價格，當就其發熱能之高低定之。茲先列普通燃料中最重要數成分之發熱能如次（氣體燃料，頗有以單位體積所生之熱量為其發熱能者）。

C 燃成 $\text{CO}_2$	8,080 卡/克
C 燃成 CO	2,400 卡/克
CO 燃成 $\text{CO}_2$	5,680 卡/克
$\text{H}_2$ 燃成水	29,300 卡/克
$\text{CH}_4$ 燃成水及 $\text{CO}_2$	11,850 卡/克

$C_2H_4$  燃成水及  $CO_2$             10,460 卡/克

$C_2H_2$  燃成水及  $CO_2$             11,500 卡/克

乃更舉燃料發熱能之計算例題如下。

**[例題 137]** 一種煤之分析結果為碳 73%，氫 6%，氧 16%，其餘為非可燃物質 (Non-combustibles)。計算此種煤之發熱能每克為若干卡。

**[解]** (1) 燃料中之氧成分，往往作為與氫化合成水者。其餘之氫，方能燃燒而發熱。故此種煤一克中，可燃之氫成分為

$$0.06 - \frac{1}{8} \times 0.16 = 0.04 \text{ 克。}$$

(2) 然則此種煤一克中，氫成分所生之熱為

$$0.04 \times 29300 = 1172 \text{ 卡；}$$

碳成分所生之熱為  $0.73 \times 8080 = 5898.4$  卡。

(3) 故此種煤之發熱能為

$$1172 + 5898.4 = 7070.4 \text{ 卡/克。}$$

**[例題 138]** 某廠所製之煤氣，其組成為  $H_2$  48%， $CO$  8%， $CH_4$  36%， $C_2H_4$  3.8%， $N_2$  4.2%。計算此種煤氣 1000 立方呎燃燒時所生之熱量為若干磅卡 (Pound Calorie, 1 磅之水，升高  $1^\circ C$ . 時所需之熱，謂之一磅卡)。



【解】 (1) 先求此類成分氣體每立方呎之重量爲若干磅。

$$\begin{aligned} \text{H}_2: \quad & \frac{2}{22.4} (\text{呎}^3/\text{立方呎}) \times \frac{1}{16} (\text{磅}/\text{呎}) \\ & = 0.0056 \text{ 磅}/\text{立方呎} \end{aligned}$$

$$\text{CO}: \quad \frac{28}{22.4} \times \frac{1}{16} = 0.0781 \text{ 磅}/\text{立方呎}$$

$$\text{CH}_4: \quad \frac{16}{22.4} \times \frac{1}{16} = 0.0447 \text{ 磅}/\text{立方呎}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: \quad \frac{28}{22.4} \times \frac{1}{16} = 0.0781 \text{ 磅}/\text{立方呎}$$

$$\text{N}_2: \quad \frac{28}{22.4} \times \frac{1}{16} = 0.0781 \text{ 磅}/\text{立方呎}$$

(2) 乃求 1000 立方呎煤氣中，各成分氣體之重量爲若干磅。

$$\text{H}_2: \quad 480 \times 0.0056 = 2.69 \text{ 磅}$$

$$\text{CO}: \quad 80 \times 0.0781 = 6.25 \text{ 磅}$$

$$\text{CH}_4: \quad 360 \times 0.0447 = 16.09 \text{ 磅}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: \quad 38 \times 0.0781 = 2.97 \text{ 磅}$$

$$\text{N}_2: \quad 42 \times 0.0781 = 3.28 \text{ 磅}$$

---


$$\text{總重量} = 31.28 \text{ 磅}$$

(3) 更求各成分氣體 (1000 立方呎煤氣中) 之燃燒熱爲若干磅卡。

$$\text{H}_2: 2.69 \times (\text{磅})29300(\text{磅卡}/\text{磅}) \doteq 78830 \text{磅卡}$$

$$\text{CO}: 6.25 \times 5680 \doteq 35500 \text{磅卡}$$

$$\text{CH}_4: 16.09 \times 11850 \doteq 190600 \text{磅卡}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: 2.97 \times 10460 \doteq 31070 \text{磅卡}$$

(4) 故所求 1000 立方呎此種煤氣之總燃燒熱爲

$$78830 + 35500 + 190600 + 31070 = 336000 \text{磅卡。}$$

[二] 食物之燃燒值：食物中之主要營養成分凡三，曰醣類 (Carbohydrate)，曰脂肪 (Fat)，曰蛋白質 (Protein)。消化時由口腔胃與小腸中所分泌各種酵素 (Enzymes) 之催化作用，食物徐徐變爲較簡單之有機化合物。乃由腸壁之微血管吸收而入血液中。血液又於肺中攝取氧元素。乃於各組織間氧化而生能量(蛋白質兼作修理材料用)。或供肌肉運動之動能；或以之維持體溫。是以食物之營養價值，胥視其完全氧化時所生熱能之多寡爲斷。就單位質量計，則謂爲食物之燃燒值 (The Calorific Value of Foods)。生理化學與食物化學 (Food Chemistry) 中，測定此三種成分之燃燒值如下。

脂肪， 9 大卡每克； 醣類， 4 大卡每克；

蛋白質， 4 大卡每克。

茲舉其計算例題如下。

[例題 139] 牛乳中含蛋白質 3.3%，脂肪 4%，與醣類 5%。計算牛乳一兩之總燃燒值。

[解] (1) 今知  $1 \text{ 磅} = 16 \text{ 兩} = 453.6 \text{ 克}$ ，  
故  $1 \text{ 兩} = 28.35 \text{ 克}$ 。

(2) 故一兩牛乳之總燃燒值可計算之如下。

蛋白質： $28.35 \times 0.033 \times 4 = 3.742 \text{ 大卡}$

醣類： $28.35 \times 0.05 \times 4 = 5.670 \text{ 大卡}$

脂肪： $28.35 \times 0.04 \times 9 = 10.206 \text{ 大卡}$

---

一兩牛乳之總燃燒值 = 19.618 大卡

[例題 140] 鮮牛乳，煉乳，牛乳粉及人乳之分析結果如下表。

	鮮牛乳	煉乳	牛乳粉	人乳
蛋白質	3.3%	9.6%	25%	1.5%
脂肪	4.0%	9.3%	28%	33%
醣類	5.0%	11.2%	39%	6.5%

每磅之值，鮮牛乳為 0.10 元；煉乳為 0.58 元；牛乳粉為 1.20 元。乳媪每月工食 18 元，平均每日哺乳 2.5 磅。試求四者之營養價值孰優孰劣；四者之比較費用孰昂孰廉。

[解] (1) 先求四者之燃燒值(以卡每克計之)。

$$\text{鮮牛乳: } 4 \times 0.033 + 9 \times 0.04 + 4 \times 0.05 = 0.692 \text{ 卡/克}$$

$$\text{煉乳: } 4 \times 0.096 + 9 \times 0.093 + 4 \times 0.112 = 1.669 \text{ 卡/克}$$

$$\text{牛乳粉: } 4 \times 0.25 + 9 \times 0.28 + 4 \times 0.39 = 5.080 \text{ 卡/克}$$

$$\text{人乳: } 4 \times 0.015 + 9 \times 0.33 + 4 \times 0.065 = 3.290 \text{ 卡/克}$$

從知就燃燒值論，牛乳粉為最佳；人乳次之；煉乳又次之；而鮮牛乳為最劣。

(2) 次求四者各發熱 100 卡時所需之重量（以克計之）。

$$\text{鮮牛乳: } 100 \times \frac{1}{0.692} = 144.5 \text{ 克}$$

$$\text{煉乳: } 100 \times \frac{1}{1.669} = 59.93 \text{ 克}$$

$$\text{牛乳粉: } 100 \times \frac{5}{5.080} = 19.69 \text{ 克}$$

$$\text{人乳: } 100 \times \frac{1}{3.290} = 30.39 \text{ 克}$$

(3) 乃求四者各發熱 100 卡時所需之費用（以元計之）。

$$\text{鮮牛乳: } 0.10 \times \frac{144.5}{453.6} = 0.032 \text{ 元}$$

$$\text{煉乳: } 0.58 \times \frac{59.93}{453.6} = 0.077 \text{ 元}$$

$$\text{牛乳粉: } 1.20 \times \frac{19.69}{453.6} = 0.051 \text{ 元}$$

$$\text{人乳: } \frac{30.39 \times 18}{2.5 \times 30 \times 453.6} = 0.016 \text{ 元}$$

故就費用比較之，人乳爲最廉；鮮牛乳次之；牛乳粉又次之；而煉乳爲最昂。

### 10—6. 最大功原理

物質之易於變化者，則謂之活潑或不穩固。蓋物質之穩固性 (Stability) 與活潑性 (Activity)，適相反也。凡較活潑或較不穩固之元素，往往生成較穩固或較不活潑之化合物，氧化鎂與氯化鈉等其例也。而較穩固或較不活潑之元素，則常生成較活潑或較不穩固之化合物，氧化汞與氯化金等其例也。推其原因，則說者不一。茲擇其重要者言之如下。

(1) 電化性 (Electro-chemical Character) 之關係：強陽電性元素與強陰電性元素所成之化合物，皆甚穩固 (NaCl)；否則其穩固性常較小 ( $\text{Cl}_2\text{O}$ , NaH)。惟  $\text{P}_2\text{O}_5$  與  $\text{SiO}_2$  等則亦甚穩固，蓋其例外耳。

(2) 原子價或結構之關係：四價鉛之化合物，不及二價者之穩固。而二價錫之化合物，則不及四價者之穩固。觀無機化學中，原子價與穩固性之關係，殊無定論也。就有機物論，則飽和化合物，每較不飽和者爲穩固。 $\text{C}_2\text{H}_6$  之與  $\text{C}_2\text{H}_4$  及  $\text{C}_2\text{H}_2$ ，可見矣。

(3) 溫度之關係：或謂絕對零度時，凡物無不穩固。而極高溫度時，則凡物無不活潑。其言雖非至論，然亦未可厚非。惟化合物有吸熱與放熱之殊，則當參合凡特荷甫之平衡定律討論之。

(4) 內能多寡之關係：物質所含之內能愈少，則愈穩固；其所含內能愈多，則愈活潑。

此說為諸說中之首要。爰復舉例詳言之如次。

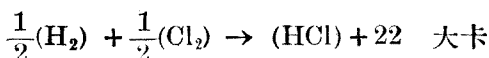
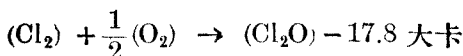
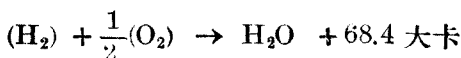
1. 就元素論，較活潑之元素，常含較多量之內能。試比較下列諸化合物之生成熱，當見氯溴碘與鉀鈉銀之孰強孰弱也。

	Cl	Br	I
K	105.6 大卡	95.3 大卡	80.13 大卡
Na	97.7 大卡	85.7 大卡	61.9 大卡
Ag	29.9 大卡	22.7 大卡	15.0 大卡

2. 就同素異形體論，較活潑之同素體，常含較多量之內能。氧之與臭氧，白磷之與紅磷，其例也(10—3節)。

3. 就化合物論，放熱化合物，常較吸熱化合物為穩固。其放熱愈多者，則愈穩固。其吸熱愈多者，則愈活潑。其例如下。

	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$
燃燒熱	372.3 大卡	341.1 大卡	313.8 大卡
生成熱	23.3 大卡	-14.6 大卡	-51.5 大卡



4. 就變化論，放熱反應，常較吸熱者易於發生。上列三反應，即其例證也。

按物理學中之靜力學，物體存在於穩定平衡 (Stable Equilibrium) 時，其位能 (Potential Energy) 必為最小。蓋自然現象中，能之降低 (Degradation of Energy)，亦猶水之就下耳。試以磷論，磷之氧化也則放熱，因之磷甚易燃燒。氧化磷之溶解也亦放熱，因之氧化磷極易吸水。磷酸之中和也仍為放熱反應，因之磷酸之酸性殊不弱。一以貫之，自磷以至磷酸鹽，逐步皆為放熱反應，即內能之遞減，而磷酸鹽乃為其間最穩固之物質。1869 年，柏特羅因謂“反應之無需外來能量，而能進行直底於成者，必為放出最多熱能之反應。”是謂柏氏之最大功原理 (The Principle of Maximum Work)，化學

中傳誦至今不衰。雖然柏氏之說，固未能止於至善，斯則端賴後人之發揚光大也。

- (1) 自動發生之吸熱反應，並非絕無。
- (2) 放熱反應，不必皆為不可逆者。
- (3) 多數反應，雖係放熱者，往往仍須設法使之發動。

## 電解與電池

電解者，通電流以發生化學變化之法是也。故電解時，將電能變為化能。電池 (Electric Cell or Chemical Cell) 者，利用化學變化以發生電能之裝置是也。故電池中，化能乃變為電能。電解時與電池中能量之變化，實為相反。蓄電池 (Accumulator or Storage Battery) 者，則兼有二者之作用。其充電 (Charging) 時，則將電能變為化能；而放電 (Discharging) 時，又將化能變為電能。爰分論電解電池及蓄電池之原理如次。

### 10—7. 法拉第定律 附例題

茲先言動電學中之基本單位，及其相互之關係如下。

- (1) 電流或電流強度 (Electric Current or Current Strength): 其實用單位為安培 (Ampere)。一秒間能沉積銀 0.001118 克之電流，謂之一安培。



(2) 電量 (Quantity of Electricity): 其實用單位為庫侖 (Coulomb)。一安培之電流, 流過一秒之時間, 其電量即為一庫侖。故

$$Q (\text{電量}) = I (\text{電流}) t (\text{時間})$$

(3) 電阻 (Electric Resistance): 其實用單位為歐姆 (Ohm)  $0^{\circ}\text{C}$ . 時, 橫截面積為一平方毫米, 而長度為 106.3 釐米之水銀柱, 其電阻定為一歐姆。各物體之電阻, 咸與其長度成正比; 而與其橫截面積成反比。其長度為一釐米, 而橫截面積為一平方釐米時之電阻, 則謂為各該物質之電阻係數 (Specific Resistance, or Resistivity)。是故

$$R (\text{電阻}) = \rho (\text{電阻係數}) \frac{l (\text{長度})}{s (\text{面積})}$$

(4) 電位差 (Potential Difference), 電壓 (Voltage), 或電動力 (Electro-motive Force): 其實用單位為伏特 (Volt)。一伏特電壓, 能使一安培之電流, 於電阻為一歐姆之導體中流過。蓋導體中電流之強度, 與電壓成正比; 而與電阻成反比。是謂歐姆定律 (Ohm's Law), 乃 1827 年歐姆所發見者。其公式為

$$I = \frac{E (\text{電動力})}{R}$$

(5) 電能 (Electric Energy): 其實用單位為焦耳 (Joule)。

一焦耳之電，於一伏特之電壓下，流過導體，其所作之工爲一焦耳，亦即電能之消耗爲一焦耳。一焦耳爲  $10^7$  爾格 (Erg)。一卡爲 4.18 焦耳 (20°C 時)。

$$W(\text{功或能}) = QE = ItE$$

(6) 電工率 (Electric Power): 其實用單位爲瓦特 (Watt)。每秒一焦耳之工率，謂之一瓦特。故

$$P(\text{工率}) = \frac{W}{t} = IE$$

抑電力工程中，常用仟瓦小時 (Kilowatt-Hour) 以計算電能，蓋恐焦耳之爲量過小也。一仟瓦小時等於  $3600 \times 1000$  焦耳。

電解時，物質之變化，第九章之一二兩節中，亦既言之。1834 年，英人法拉第又從實驗發見電解時，電量與所生化學變化之量之關係（電解時所需之電壓，後文論及）。世稱法氏之電解二定律 (Faraday's Laws of Electrolysis)。其應用之無往不合，其涵義之精當不易，科學理論中，罕有其匹也。

I. “任一電解質之電解時，化學變化之量（即兩極上所生物質之量），恆與所通過之電量成正比。”

II. “等量之電，通過諸電解質時，其所生化學變化之各當量數（質量而除以當量所得之商），必皆相同。”

上段言安培之定義，謂一庫侖之電，能沉積 0.001118 克之銀。

今銀之克當量爲 107.88 克，則相當一克當量銀之變化，亦即相當於一克當量之任何化學變化之電量，當爲

$$107.88 \div 0.001118 = 9.65 \times 10^4 \text{ 庫侖} = F$$

如許電量，電化學中，謂之一法拉第(Faraday) [與發 (Farad) 不同，發爲電容 (Electric Capacity) 之一種單位]。以一法拉第之電，通過任何電解質時，其電極上所生物質之量，必皆爲一克當量。然則電解時通過一庫侖之電，各電解質所生變化之量各當爲

$$\varepsilon = \frac{A (\text{原子量或式量})}{n (\text{原子價}) F} \text{ 克每庫侖。}$$

是之謂各元素或根之電化當量 (The Electro-chemical Equivalent)。是故法氏之電解定律，其主要公式可書之如下。

$$M (\text{電解所生物質之質量}) = \varepsilon It = \frac{A It}{r F} (\text{克})$$

實驗測定電量時，從電極上沉積金屬（往往爲銀或銅）之量，以計算電量之多寡，即應用此種公式。其所用之儀器，則謂之庫侖計 (Coulometer)。庫侖計之種類頗有數種，其實皆一電解池 (Electrolytic Cell) 耳。

[例題 141] 18°C. 時，10% 硫酸銅溶液之電阻係數爲 31.25 歐姆。提鍊精銅時，懸粗銅與精銅各一方於其中，以爲兩電極。兩電極間之距離爲 10 釐米，其面積各爲 900 平方釐

米，乃通過 5 安培之電流。今若電費每仟瓦小時為大洋 3 分，問製得精銅一磅時，需費若干？

[解] (1) 先求電解池中之內電阻（導線之電阻等，將略去不計）。

$$R = \rho \frac{l}{s} = \frac{31.25 \times 10}{900} = 0.3472 \text{ 歐姆}$$

(2) 次求該電流之電動力。

$$E = IR = 5 \times 0.3472 = 1.736 \text{ 伏特}$$

(3) 乃求銅之電化當量 ( $\text{Cu} = 63.57$ )。

$$\epsilon = \frac{A}{nF} = \frac{63.57}{2 \times 96500} = 0.0003292 \text{ 克}$$

(4) 更求製精銅一磅 (453.6 克) 時所需之時數。

$$t = \frac{M}{\epsilon I} = \frac{1}{3600} \times \frac{453.6}{0.0003292 \times 5} = 76.6 \text{ 小時}$$

(5) 末求所消耗之電能。

$$W = EIt = 1.736 \times 5 \times 76.6 \times \frac{1}{1000} = 0.665 \text{ 仟瓦小時}$$

(6) 故所需電費為

$$0.665 \times 3 = 2 \text{ 分。}$$

一法拉第之電，既能電解一克當量之物質，亦即一克當量物質所成之游子，其總電荷為一法拉第。一克當量之一價游子，其個數即為亞佛加德羅數  $N$ 。按原子結構學說，每個一

價游子之電荷，其量即等於電子之電荷。今若電子之電荷爲  $e$  庫，則

$$F = Ne$$

物理學家密利根(Millikan)(1912年)，即由實驗測定  $e$ ，而應用此式以計算  $N$  者。今以  $N$  之值爲已知， $e$  之值即可計算之如下。

$$e = F/N = 96500/6.06 \times 10^{23} = 1.592 \times 10^{-19} \text{ 庫侖}$$

此電子之電荷也。科學家測算得電子之質量爲

$$0.00054 \times 1.66 \times 10^{-24} = 8.9 \times 10^{-28} \text{ 克。}$$

而其半徑爲  $1.9 \times 10^{-13}$  釐米。讀者能由此計算電子之密度否？

### 10—8. 電池及其種類

自1800年，意人伏打(Volta)始創其所謂伏打電池後，利用化學變化以發生電能之設計(即電池)，遂日新而月異。迄乎今日，習見使用之電池，不下數十種。按其構造或裝置，無非於一種或數種溶液中[謂之內電路(Inner Circuit)]，同植或分植二金屬片或石墨棒以爲電流出入之門戶[謂之電極(Electrode)或線極(Pole)]，而以導線連接之[謂之外電路(Outer Circuit)]。二極與其間之溶液，同爲裝置電池之要素。電池種類之不同，以及其所生電能之多寡以此。兩極間之溶液，必爲電解質，兩極亦必爲導電體。極之一端露出溶液面上，

謂之線極；其沒入溶液中之一端，則稱為電極。電流(陽電)自溶液中流出，亦即電子(陰電)流入溶液之極，謂之線陽極(Positive Pole，或陰電極(Cathode or Negative Electrode))。電流流入溶液，亦即電子自溶液中流出之極，謂之線陰極(Negative Pole)或陽電極(Anode or Positive Electrode)。是故同一極上，線極與電極之記號(正負記號)適相反。電解池中，所重視者為溶液中之變化，故恆標註電極之記號。電池中，所重視者為所生之電流，故每須標註線極之記號。就反應論，無論電池抑電解池中，陽極所生之變化，必為氧化作用；而陰極所生之變化，必為還原作用。初學於研究任一電池時，必先認明兩極之變化，然後電極與線極之記號，即可迎刃而解矣。茲即以伏打電池繪圖表明之如下。

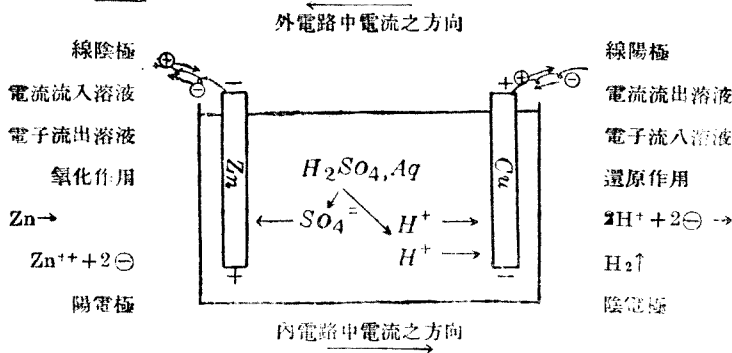
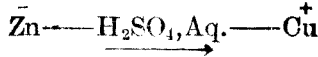


圖 22

電化學中，則以下式簡明表記之。其他電池之表記法同。

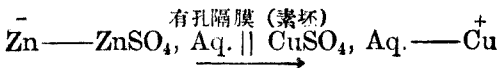


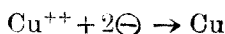
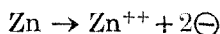
電池之種類頗多，茲分述如下。

[甲]就極化作用 (Polarization) 之有無分，則有下之三類。極化作用者，簡言之，電極上發生氣體之作用是也。氫非良導體，陰極上既有氫附着，則內電阻必增大。裝置陰極之物質，其於溶液中所生之電壓，往往較氫於同溶液中所生者為大(後節論及)。然則陰極上既有氫附着，電池之電動力必減小。按歐姆定律，電阻增而電壓減，皆所以使電池所生之電流低降。故有極化作用之電池，其所生之電動力與電流，俱以初接線時為最大，其後即逐漸低降，最後甚或幾等於零。電池中去極劑(Depolarizer)之重要，職此故耳。

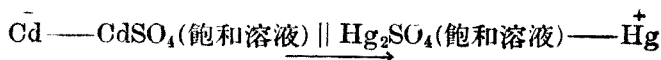
(1) 有極化作用之電池 (Polarizing Cells): 伏打電池 其例也。

(2) 無極化作用之電池 (Non-polarizing Cells): 丹聶爾電池(Daniell Cell) 其例也。其裝置與變化，示之如次。

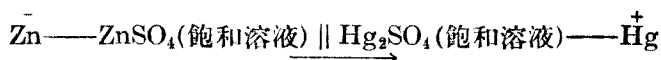




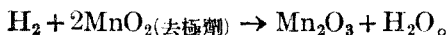
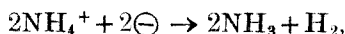
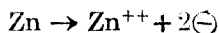
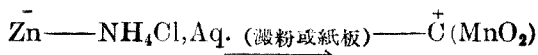
衛斯吞電池 (Weston Cell).



與葛拉克電池 (Clark Cell), 亦為無極化作用者。



(3) 去極化作用電池 (Depolarizing Cells): 乾電池 (Dry Cell) 或勒克蘭社電池 (Leclan hé Cell), 其例也。

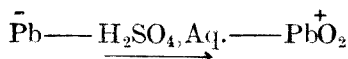


[乙]就電池之能否反復使用分, 則有下之二類。

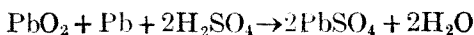
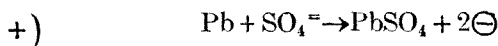
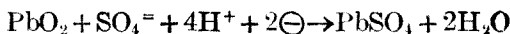
(1) 原電池 (Primary Cells): 使用後, 非重新裝置, 不能再用者。上段所舉之電池, 皆其例也。

(2) 蓄電池 (Secondary Cells, Storage Battery or Accumulator): 鉛板蓄電池, 其最習用者也。放電時, 則為電池。

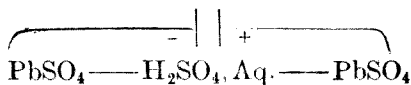




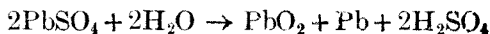
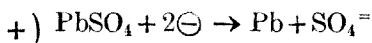
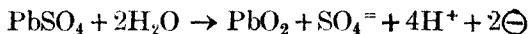
右片(此時  
爲陰極)上  
左片(此時  
爲陽極)上



充電時，則爲電解池。

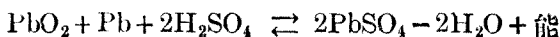


右片(此時  
爲陽極)上  
左片(此時  
爲陰極)上



故就分子反應論，實爲一種可逆反應。

放電

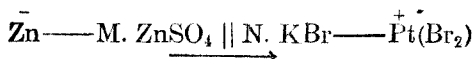


充電

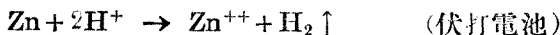
[丙] 更就電池中所生之游子反應論，又可分爲下之數

類。

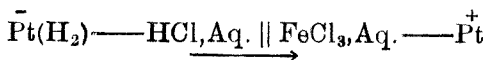
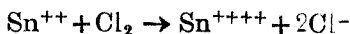
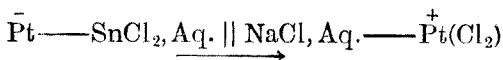
(1) 化合電池 (Combination Cells): 其例如下。



(2) 置換電池 (Displacement Cells): 此類電池最多, 上述伏打電池, 丹聶爾電池, 與乾電池等, 皆其例也。

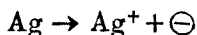
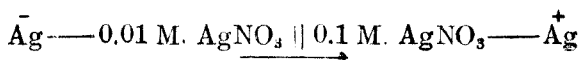


(3) 氧化還原電池 (Oxidation-Reduction Cells): 電池中兩極上之變化, 無非氧化還原作用。此之特稱為氧化還原電池者, 則為下例之類。



(4) 濃度電池 (Concentration Cells): 其理在下節中

言之。先示其例如下。



### 10—9. 電池之電動力 附例題

涅恩斯特之溶解壓力說：電池中何以能發生電能，1889年，涅恩斯特始創溶解壓 (Solution Pressure) 之說。溶解壓者，使電極之金屬(或非金屬)原子，游離而成游子之原動力是也。就他方言之，溶液中之游子，亦具有使游子放電而成原子之力，涅氏以為此即溶液中之滲透壓。二者實相對抗，於金屬與溶液接觸時，最後必調整而成立平衡。溶解壓  $P$  較大時，金屬原子次第游離而散布於附近溶液中。因之溶液荷陽電；而金屬荷陰電。迨溶液中游子之濃度漸增，以至其所生滲透壓  $p$  等於溶解壓時，即成立平衡，而成赫爾姆霍斯 (Helmholtz) 之所謂雙電層 (Electric Double Layer)。溶解壓較小時，金屬游子次第放電而成原子沉積於金屬片上。因之金屬荷陽電，而溶液荷陰電。迨  $p = P$  時，亦係平衡狀態，而形成雙電層。若其初溶解壓與滲透壓即相等，則並無變化發生，而溶液與金屬俱不荷電。茲特繪圖表明之如下。

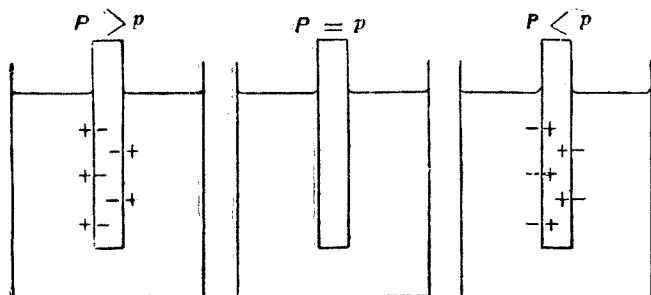


圖 23

今若以導線連接上圖中左右二金屬片，則電流即自右片流向左片。兩片上之雙電層既破，左片又游離，右片又有游子放電而沉積，再成雙電層如前。因之電流即不絕自右片流向左片，直至雙方不復能成雙電層，或左方之金屬片完全溶去始止。強金屬之溶解壓常較大；而弱金屬之溶解壓常較小。是以電池中強金屬恆作線陰極；而弱金屬恆作線陽極。而裝置電池時，至少必用一種溶液與二種金屬；或一種金屬與二種溶液。電流之流動也，必有電動力以驅策之。電池中之電動力，由於此之所言兩極與溶液間所生之雙電層者，其主要者也。

金屬與溶液間之電位差：按涅氏之溶解壓力說，設有一克游子之金屬游子生成，則其間壓力之變遷為自  $P$  至  $p$ ，而其時所作之功為

$$\int_P^p V dp = RT \int_P^p \frac{dp}{p} = RT \log_e \frac{p}{P}$$

就所生之電能論，其量則為  $nFE$ ，故

$$nFE = RT \log_e \frac{p}{P}, \quad (n \text{ 爲原子價})$$

而 
$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{p}{P},$$

令上式中左右兩節之單位相同，且變之爲常用對數，則

$$E = \frac{2 \times 4.182}{96500 \times 0.4343n} T \log_{10} \frac{p}{P},$$

$$E = \frac{0.0002}{n} T \log_{10} \frac{p}{P}.$$

從知就一價游子論，17°C. 時，

$$E = 0.058 \log_{10} \frac{p}{P};$$

27°C 時， 
$$E = 0.06 \log_{10} \frac{p}{P}.$$

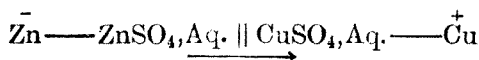
電池之電動力：電池中電動力之發生，於

- (1) 兩金屬片之接觸處，
- (2) 兩溶液之接觸處，
- (3) 金屬與溶液之接觸處。

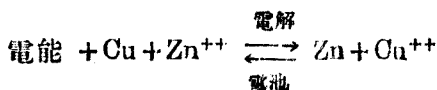
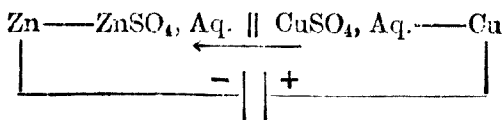
兩金屬片之溫度相同時，其接觸處之電位差實甚小。兩溶液接觸處之電位差亦甚小，皆可略去不計。然則電池之電動力，迨完全由於兩金屬與溶液接觸處之電位差無疑。涅恩斯特因作下列公式，以計算電池之電動力。

$$E(\text{電池之電動力}) = \overset{+}{E}(\text{線陽極之電位差}) - \overset{-}{E}(\text{線陰極之電位差})$$

$\overset{+}{E}$  與  $\overset{-}{E}$  可為正數，亦可為負數，其理俟後論之。抑電池之電動力，又可稱為其分解電壓 (Decomposition Voltage)。蓋若通入電流，使之起逆行變化(所通入電流之方向，當然與該電池所生電流之方向相反) 時，所通入電流之電壓，至少須等於該電池之電動力也。例如丹聶爾電池之電動力為 1.1 伏特。

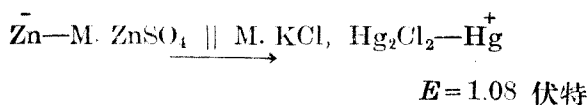
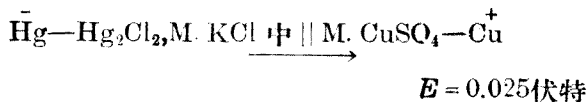


今若通入電流，令 Cu 游離而 Zn 沉積，此種電解時所需之電壓，至少須為 1.1 伏特也。



觀乎此，可見電解等克當量數之各種物質時，其所需電量雖相同（法拉第定律），而其所需電壓則各異。電量同而電壓異，即所需電能各異也。初學於學習法拉第定律時，此層所當切記者也。

[例題 142] 試就下列數值，計算丹品爾電池之電動力。



甘汞標準極  $\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{M. KCl}$  之電位差為 0.283 伏特。

[解] (1) 先求銅極之電位差。

$$E = \overset{+}{E} - \overset{-}{E}$$

$$\overset{+}{E} = E + \overset{-}{E} = 0.025 + 0.283 = 0.308 \text{ 伏特}$$

(2) 次求鋅極之電位差。

$$\overset{-}{E} = \overset{+}{E} - E = 0.283 - 1.08 = -0.797 \text{ 伏特}$$

(3) 故丹岳爾電池之電動力爲

$$E = \bar{E}^+ - \bar{E}^- = 0.308 - (-0.797) = 1.105 \text{ 伏特}$$

標準極與正則極位差：電池電動力之測定，恆用惠斯登電橋法 (Wheatstone Bridge Method) 爲之。物理學中言之綦詳，茲姑從略。電池中必有二極，則測定單獨任一極之電位差時，必已知另一極之電位差，或以另一極之電位差爲零乃可。電化學中，恆以下式所示氫與氫游子所構成電極之位差爲零，是之謂標準極 (Reference Electrode)。



以此種標準極，與他一極連接所成之電池，其所測得之電動力，卽爲他一極之電位差。例如以例題 142 中所言之甘汞極與此種極連接之，測得其所成電池之電動力爲 0.283 伏特，卽以 0.283 伏特爲該甘汞極之電位差。實驗測定各金屬片與溶液間之位差時，每以使用氫標準極之困難頗多，而改用甘汞極。故甘汞極，亦有標準極之稱。第須切記其位差爲 0.283 伏特，而非零耳。同一金屬於不同濃度之同一溶液中，其電位差，每不相等（滲透壓不等之故）。各金屬與含該金屬游子每升一克游子之溶液間，其電位差，乃謂爲各該極之正則極位差 (Normal Electrode Potential)。茲將其最常用者列表如下。



表 16 28°C. 時之正則極位差

極	對於甘汞標準極	對於錫標準極	極	甘汞極為標準時	錫極為標準時	極	甘汞極之極位差為零	錫極之極位差為零
Li—Li <sup>+</sup>	- 3.3044	- 3.0222	Co—Co <sup>++</sup>	- 0.573	- 0.29	Hg—Hg <sup>++</sup>	+ 0.5164	+ 0.7986
K—K <sup>+</sup>	- 3.2078	- 2.9256	Ni—Ni <sup>++</sup>	- 0.50	- 0.22	Ag—Ag <sup>+</sup>	+ 0.5173	+ 0.7995
Na—Na <sup>+</sup>	- 2.9975	- 2.7153	Sn—Sn <sup>++</sup>	- 0.418	- 0.136	Te—Te <sup>-(18)</sup>	- 1.109	- 0.827
Mg—Mg <sup>++(18)</sup>	- 2.148	- 1.866	Pb—Pb <sup>++</sup>	- 0.4125	- 0.1295	S—S <sup>-</sup>	- 0.79	- 0.51
Zn—Zn <sup>++</sup>	- 1.0403	- 0.7581	H <sub>2</sub> —H <sup>+</sup>	- 0.2822	- 0.0000	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> —OH <sup>-</sup>	+ 0.1154	+ 0.8976
Fe—Fe <sup>++</sup>	- 0.723	- 0.441	Bi—Bi <sup>+++ (18.5)</sup>	- 0.058	+ 0.223	I <sub>2</sub> —I <sup>-</sup>	+ 0.2454	+ 0.5382
Cd—Cd <sup>++</sup>	- 0.6798	- 0.3976	Cu—Cu <sup>+</sup>	+ 0.0612	+ 0.3448	Br <sub>2</sub> —Br <sup>-</sup>	+ 0.7837	+ 1.0359
Tl—Tl <sup>+</sup>	- 0.6192	- 0.3364	Te—Te <sup>+++ (18)</sup>	+ 0.276	+ 0.558	Cl <sub>2</sub> —Cl <sup>-</sup>	+ 1.0772	+ 1.3594

上表中各電位差數值前之作正號者，乃以該極與標準極連成電池時、該極為線陽極，而標準極為線陰極也。其作負號者，則該極為線陰極，而標準極為線陽極。簡言之，各極電位差之符號，其線極之符號是已。〔如為電極之符號時，則  $E$  (電池) =  $\overset{+}{E}$  (陽電極) -  $\overset{-}{E}$  (陰電極)，即在在與前相反也〕。

### 10—10. 電動力之計算 附例題\*

上節中所言電池電動力之計算，須先利用標準極以分別測定兩極之電位差，然後以之代入涅氏之公式乃得。例題142，其例也。如某電池二極之電位差，即各為其正則極位差時，則逕行查出二極之正則極位差，代入涅氏公式即得。以丹聶爾電池為例，其電動力當為

$$0.3448 - (-0.7581) = 1.1029 \text{ 伏特}$$

此類計算電池電動力之方法，祇須應用一涅氏公式，實際有賴乎實驗之測定者居多。電化學中於電池之電動力，尚有偏重於計算或純屬計算之法，亦略述其一二如次。

- (1) 自正則極位差計算任何濃度時極之電位差
- (2) 濃度電池電動力之計算

任何濃度時極位差之計算：金屬與溶液間之電位差，殊無一定之數值。其值常視下列情形而定。

(1) 金屬之種類，即其溶解壓之大小。溶解壓亦稱游離壓 (Ionization Potential)。電解時，則謂為還原壓 (Reduction Potential)。蓋電解時，至少須有如許大小之電壓，方能令游子放電，還原而沉積該金屬也。然則電解時之分解壓，實相當於電池之電動力，而電解時之還原壓，則相當於電池中一極之極位差。因之還原壓與分解壓之關係，亦與涅氏之公式相同耳。

(2) 金屬之濃度 (如為合金時)，茲姑從略。

(3) 溶液之種類，即其滲透壓之大小。

(4) 溶液之濃度，下文當詳言之。

(5) 溫度之關係，亦暫從略。

茲特詳言溶液濃度不同時，極位差變遷之關係如下。此即自正則極位差，計算任何濃度時極位差之法是也。按上節中之公式，

$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{p}{P},$$

因濃度與壓力各成正比，故

$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{c}{C}.$$

單位游子濃度時之極位差曰正則極位差，即

$$E_0 = \frac{RT}{nF'} \log_e \frac{1}{C}$$

以此式減上式，即得

$$E_0 = E - \frac{RT}{nF'} \log_e c;$$

或 
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF'} \log_e c_0$$

17°C. 時，則爲 
$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log_{10} c,$$

式中之  $E$ ，爲游子濃度爲  $c$  克游子每升時之極位差，而  $E_0$  爲正則極位差。

濃度電池電動力之計算：同種金屬二片，分別浸於二不同濃度之同種溶液中，即得濃度電池。按涅氏之公式，

$$E = \overset{+}{E} - \overset{-}{E} = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{p_2}{P_2} - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{p_1}{P_1}$$

因  $P_1 = P_2$  (同種金屬之故)，則

$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{p_2}{p_1}$$

以游子濃度易其滲透壓，則

$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{c_2}{c_1}$$

以分子濃度與游離度易游子濃度，則

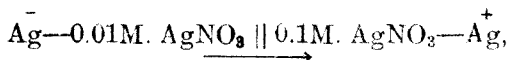
$$E = \frac{RT}{nF} \log_e \frac{m_2 \alpha_2}{m_1 \alpha_1}$$

變之爲便於計算時應用之數學式，則爲

$$E = \frac{0.0002}{n} T \log_{10} \frac{m_2 \alpha_2}{m_1 \alpha_1}$$

聊備其計算例題如下。

[例題 143] 就下列電池論，



若 17°C. 時，0.01M. AgNO<sub>3</sub> 之  $\alpha$  爲 0.93；而 0.1M. AgNO<sub>3</sub> 之  $\alpha$  爲 0.81，計算該電池之電動力。

[解] 
$$E = 0.058 \log_{10} \frac{0.1 \times 0.81}{0.01 \times 0.93} = 0.0545 \text{ 伏特}$$

(實驗測得其爲 0.055 伏特)

### 10—11. 電動力測定之應用 附例題\*

電化學中，測定電動力之事，其應用頗多。略示其例如下。

- (1) 測定不易溶解物質之可溶性及其可溶性乘積 ..... [例題 144]
- (2) 測定原子價 ..... [例題 145]
- (3) 測定水之游離 ..... [例題 146]
- (4) 測定中和點(即電動力滴定法)
- (5) 測定水解度及水解常數 ..... [例題 147]

[例題 144] 1894 年, 古德文(Goodwin)測得 25°C. 時, 下列電池之電動力為 0.450 伏特。

$\overset{-}{\text{Ag}} - \text{AgCl}, 0.1\text{M. KCl} \xrightarrow{\text{KNO}_3, \text{Aq.}} 0.1\text{M. AgNO}_3 - \overset{+}{\text{Ag}}$   
 0.1M. AgNO<sub>3</sub> 之  $\alpha$  為 0.82; 而 0.1M. KCl 之  $\alpha$  為 0.85。計算 25°C. 時 AgCl 之可溶性及其可溶性乘積。

[解] (1) 25°C. 時,

$$E = \frac{0.0595}{n} \log_{10} \frac{m_2 \alpha_2}{m_1 \alpha_1},$$

$$\log_{10} \frac{m_2 \alpha_2}{m_1 \alpha_1} = \frac{En}{0.0595}$$

(2)  $C_1$  為 AgCl 於 0.1M. KCl 中飽和時之  $\text{Ag}^+$  濃度, 其值可計算之如下。

$$\log_{10} \frac{0.1 \times 0.82}{C_1} = \frac{0.450}{0.0595},$$

$$C_1 = 2.24 \times 10^{-9}$$

(3) AgCl 之可溶性乘積 (25°C.), 可計算之如下。

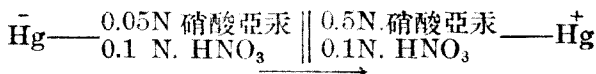
$$S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.24 \times 10^{-9} \times 0.1 \times 0.85 = 1.91 \times 10^{-10}$$

(4) 故 AgCl 於 25°C. 時之可溶性, 亦可計算之如下。

$$\sqrt{1.91 \times 10^{-10}} = 1.38 \times 10^{-5} \text{ 克分子/升}$$

[例題 145] 1898 年, 俄格(Ogg) 測得 17°C. 時下列電

池之電動力爲 0.029 伏特。



問硝酸亞汞之化學式當爲  $\text{HgNO}_3$  抑  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ?

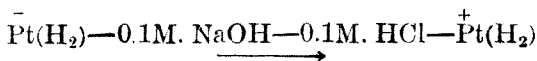
[解] (1)  $17^\circ\text{C}$ . 時,

$$E = \frac{0.058}{n} \log_{10} \frac{C_2}{C_1},$$

$$n = \frac{0.058}{0.029} \log_{10} 10 = 2$$

(2) 故亞汞游子之符號爲  $\text{Hg}_2^{++}$  而硝酸亞汞之化學式應爲  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 。

[例題 146]  $25^\circ\text{C}$ . 時, 下列電池之電動力爲 0.646 伏特。



其變化爲  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

而酸液與鹼液間之電位差爲 0.0468 伏特。0.1M. HCl 之  $\alpha$  爲 0.924; 而 0.1M. NaOH 之  $\alpha$  爲 0.847。計算純水中  $\text{H}^+$  與  $\text{OH}^-$  之濃度。

[解] (1) 該電池之總電動力爲

$$0.646 + 0.0468 = 0.6928 \text{ 伏特}$$

(2) 乃計算線陰極附近(即 0.1M. NaOH 中)之  $\text{H}^+$  濃度如下。

25°C. 時,

$$E = \frac{0.0595}{n} \log_{10} \frac{C_2}{C_1},$$

$$0.6928 = 0.0595 \log_{10} \frac{0.1 \times 0.924}{C_1},$$

$$C_1 = 1.66 \times 10^{-13}$$

(3) 從知水之游子濃度乘積爲

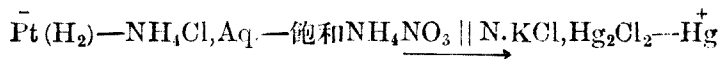
$$S = [H^+][OH^-] = 1.66 \times 10^{-13} \times 0.1 \times 0.847 = 1.406 \times 10^{-14}$$

(4) 故純水中,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{S} = \sqrt{1.406 \times 10^{-14}} = 1.187 \times 10^{-7}$$

克游子/升。

[例題 147] 1908 年, 頓那姆 (Denham) 利用下列電池以測定氯化銨之水解度(其他鹽類,亦可用同法測定之)。



22°C. 時,以每 32 升中含  $\text{NH}_4\text{Cl}$  一克分子之溶液實驗之,測得  $E = 0.6056$  伏特。頓氏因計算其時  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之水解度及其水解常數如下。

[解] (1) 此電池之線陰極,即爲氫極。今設  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中氫游子之濃度爲  $C$ , 則於正則氫極之位差爲零之標準下,其時該氫極之電位差爲



$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log_e C = \frac{RT}{nF} \log_e C$$

(2) 此電池之線陽極，即為甘汞標準極。故此電池之電動力為

$$E = \bar{E}^+ - \bar{E}^- = 0.2822 - \frac{RT}{nF} \log_e C = 0.2822 + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{1}{C}$$

(3) 22°C. 時，

$$E = 0.2822 + \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{1}{C},$$

$$\log_{10} \frac{1}{C} = \frac{0.6056 - 0.2822}{0.059},$$

$$\log_{10} C = -5.4813,$$

$$C = 3.301 \times 10^{-6} \text{ 克游子/升之 } H^+.$$

(4) 就  $NH_4Cl$  之水解論，設其水解度為  $x$ ，而水解所成之  $HCl$  能完全游離，則

$$C = \frac{x}{32} = 3.301 \times 10^{-6}$$

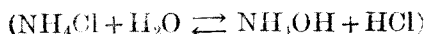
故其時  $NH_4Cl$  之水解度為

$$x = 32 \times 3.301 \times 10^{-6} = 0.000106$$

(5) 因溶液甚稀薄，儘可假定水解作用中，水之量為恆定。因之， $NH_4Cl$  之水解常數可作為

$$K_h = \frac{[NH_4OH][HCl]}{[NH_4Cl][H_2O]} = \frac{x/v \cdot x/v}{(1-x)/v \cdot [H_2O]},$$

$$K_h' = [\text{H}_2\text{O}] K_h = \frac{x^2}{v(1-x)}$$



以  $x$  與  $v$  之值代入上式，即得所求其時  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之水解常數如下。

$$K_h' = \frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{(0.000106)^2}{32(1-0.000106)} = 3.5 \times 10^{-10}$$

上述最後例題中，頓那姆氏測定水解度之法，實與 1913 年 希爾得布朗特 (Hildebrand) 所創用之電動力滴定法 (Electrometric Titration)，其原理相同。希氏之法，於滴定（中和之滴定）之容器中，置氫極以為線陰極，另用甘汞標準極為線陽極，而以虹吸管連接之，以成一電池。此所成電池之電動力，亦用常用之惠斯登電橋法測定之。酸與鹼滴定时，隨時讀取此電池之電動力，迨此電池之電動力適為某特定之數值（相當  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  者）時，即為滴定之終點。此法之價值，不特在可應用之於無適當指示劑可用之時，抑且其所指示之終點，可即為理論中和點。蓋理論中和點時之  $[\text{H}^+]$  為  $10^{-7}$ ，其時此種電池之電動力當為

$$E = 0.282 + \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{1}{10^{-7}}, \quad (\text{參考[例題 147]})$$

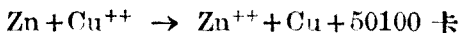
$$E = 0.282 + 0.059 \log_{10} 10^7 = 0.695 \text{ 伏特}$$

## 10—12 化學中之唯能說 附例題

置鋅棒於稀硫酸中，則鋅置換氫而發熱。若另置鉑片或銅片於其中，而以導線與鋅棒連接之，則變化與前相同，惟氫不發生於鋅棒上，而發生於鉑片或銅片上。導線中且有電流通過，而溶液之溫度，亦不若前此之高，足見此時乃生電而不甚生熱。電與熱各為能量之一種，其為電為熱雖各殊，其同為化能(或內能)之所變成則一。此變化時化能釋放之例也。化合物之受熱而分解也，必有熱能轉變而成化能者。化合物之通電而分解也，亦必有電能轉變而成化能。通電與加熱之方法雖殊，其變為化能則一。此變化時化能吸收之例也。熱化學中之所謂定體積之反應熱，即所以代表變化時化能之變遷者也(定壓力時之反應熱，則兼表體積變更時所作或所受之功)。電解時所需之電量，可由法拉第定律計算之。此電量與其所謂分解電壓之積，即為電解時所耗去之電能。電池中所生之電量，亦可由法拉第定律計算之。此電量與其所謂電動力之積，則為電池中所生之電能。就同一變化論，電解時所耗去之電能，其量應等於加熱時所須供給之熱能，是即其所需之反應熱(當然為吸熱反應)。同理，電池中所生之電能，其量應與同一反應所生之反應熱(放熱反應)相等。赫爾姆霍斯與

湯姆孫二氏，即根據此理，以計算電池之電動力。電化學中，電解時所需之分解壓，亦有根據反應熱以計算之者。蓋其電量，則皆根據法拉第定律也。爰各舉一例如下。

[例題 148] 試就下列變化之反應熱，計算丹聶爾電池之電動力。



[解] (1) 按赫湯二氏之理論，

$$nFE(\text{電能之絕對值}) = Q_v(\text{定體積時反應熱之絕對值})$$

(2) 故所求該電池之電動力為(熱之機械當量為4.184焦耳每卡)

$$E = \frac{Q_v}{nF} = \frac{50100 \times 4.184}{2 \times 96500} = 1.086 \text{ 伏特}$$

其數值與其測定之數值 1.099 伏特，固甚近似也。

[例題 149] 氯化鈣之生成熱為 169,800 卡。問電解時所需之電壓，應為若干伏特？又問電解氯化鈣一公噸時，須耗去電能若干仟瓦小時？設電費每仟瓦小時為大洋<sup>3</sup>分，則需費若干？

[解] (1) 按拉發西埃與拉普拉斯定律，分解一克分子之氯化鈣時，需熱能 169,800 卡。

(2) 故電解時所需之電壓為(按赫湯二氏之學說)

$$E = \frac{169,800 \times 4.184}{2 \times 96500} = 3.681 \text{ 伏特。}$$

(3) 電解一克分子 (即 111 克) 之氯化鈣時, 需電能  
 $169800 \times 4.184$  焦耳。

故電解一千仟克 (即 1 公噸) 之氯化鈣時, 需電能

$$\frac{1000}{0.111} \times 169800 \times 4.184 \text{ 焦耳, 或}$$

$$\frac{1}{100} \times \frac{1}{3600} \times \frac{1000}{0.111} \times 169800 \times 4.184 = 1778 \text{ 仟瓦小時。}$$

(4) 因之, 所需之電費為  $0.03 \times 1778 = 53.34$  元

雖然, 化能與電能之互變時, 其量不必與化能與熱能之互變時相等。蓋電池或電解池中, 往往更有熱能之變化故也。就電池論, 應用上述赫湯二氏之理論, 其所算得之電動力, 實不甚可靠。電化學中, 因改自熱力學之公式, 演化電能與熱能之關係如下。熱力學中之歧布士與赫爾姆霍斯方程式 (Gibbs-Helmholtz Equation) 為

$$W + U = T \left( \frac{dW}{dT} \right),$$

式中之  $W$  表定溫時所得功之最大數值; 而  $U$  表內能增加之全量。今電池中所得之功, 即為其所生之電能。

$$W = nFE$$

$$dW = nFdE \quad (\text{上式之微分式})$$

而內能增加之全量，即為定體積時所吸之反應熱。

$$U = Q_v^*$$

故以之分別代入歧赫二氏之方程式，而求解  $E$ ，即得

$$nFE + Q_v = nFT \left( \frac{dE}{dT} \right),$$

$$E = \frac{-Q_v}{nF} + T \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

就上式論， $\frac{dE}{dT} = 0$  時，則  $nFE = -Q_v$ ，此即上述赫湯二氏之理論是也。如是之電池，實際甚少，丹聶爾電池，其庶幾耳。是故自反應熱計算電動力，須用上式為之，其例如下。電解時之分解壓，其絕對值實與動力相同，毋庸另及也。

**[例題 150]** 就丹聶爾電池論， $15^\circ\text{C}$ . 時， $E = 1.09337$  伏特，而  $dE/dT = -0.000429$  伏特每度。試按上段中之公式，計算其反應熱。實驗測定之數值為  $-55189$  卡（負號表釋放之意）。

**[解]** (1) 求解  $Q_v$ ，  $Q_v = -nF \left( E - T \frac{dE}{dT} \right)$

(2) 以數值代入，

\* 惟熱化學方程式中，以正號表放熱，而以負號表吸熱。物理化學之其他部分中，皆以正號表吸熱，而以負號表放熱。此讀者所當深切注意者也。

$$Q_p = -\frac{1}{4,182} \times 2 \times 96500(1.09337 + 288 \times 0.000429)$$

$$= -56160 \text{ 卡}$$

如上所述，化學變化時，熱能之變更，與電能之變更，每不相同。化學中稱定體積時之反應熱，為物質全能 (Total Energy) 之變更；而電池或電解池中所生或所需之電能，則謂為有效能 (Available Energy or Free Energy) 之變更。能無論何種，皆得視作二種量之乘積。一曰強度因子 (Intensity Factor or Strength)，一曰容量因子 (Capacity Factor or Quantity)。其例如下。

$$\text{有效能} = \text{強度因子} \times \text{容量因子}$$

$$\text{流水之有效能} = \text{水面之差} \times \text{水之重量}$$

$$\text{氣體膨脹之有效能} = \text{壓力之差} \times \text{氣體之體積}$$

$$\text{熱之有效能} = \text{溫度之差} \times \text{所傳遞之熱量}$$

$$\text{電之有效能} = \text{電位差} \times \text{所流過之電量}$$

同理，有效化能 = 化學親和力  $\times$  化學當量

因之化學親和力嘗稱為化能之壓力 (Chemical Potential) (J. W. Gibbs 之說)，化能之強度 (Chemical Intensity) (G. Helm 之說)，或反應之原動力 (Driving Force of Reactions)

(W. E. Ayrtton 與 J. Perry 之說)。而有效化能之容量因子，亦有以爲原子價者 (M. Salet 之說)。能之強度因子，所以決定能量變化之能否發生，而其容量因子，則決定其變化之量。蓋能量無論何種，設其強度高於其周遭所含能之強度，則能必流向其周遭，迨其強度與其周遭所含能之強度相等始已。物理學中，此種現象，不一而足。化學變化時，能之變更，亦何獨不然？

化學變化時，電能之變更，既所以代表有效化能之變更，則二者之量，必成比例。二種能之容量因子，亦成比例 (法拉第定律)，則二者之強度因子，必成比例。俄斯特發爾特氏因謂電池之電動力或電極與溶液間之電位差，實爲化學親和力最可靠之準繩，而反應熱不然也(最大功原理)。化學中因以各金屬或非金屬等之正則極位差，或其他相同濃度時之極位差之次序，稱之曰電化次序 (Electro-chemical Series)。按俄斯特發爾特之學說，電化次序，即強度次序 (Activity Series)。化學中較強之元素，必能置換較弱之元素，因之電化次序，又謂爲置換次序 (Displacement Series)。



表 17 元素之電化次序\*

模範金屬	Cs Rb K Na Li Ba Sr Ca Mg	與水作用	Al Cr Mn Zn Cd Fe Co Ni Sn Pb H	強(輕)金屬	與稀酸作用	Sb Bi As Cu Hg Ag Pd Pt Au Ir Rh Os	弱(重)金屬	與濃硫酸作用	Si C B N Se P S I Br Cl O F	非金屬
	↑		↑		與熱濃鹽酸作用	貴金屬		與王水作用		

此種次序，於化學中之應用甚廣。惟濃度，溫度，與所與作用溶液之種類等不同時，此種次序，往往微有出入。各書中之所載，其所以不能完全相符者，此耳。上之所述，化學中唯能說 (Energetics) 之概要也。編者特以之殿諸全書之後焉。

### 習 題

1. 已知：
$$[\text{NH}_4\text{NO}_2] \rightarrow (\text{N}_2) + 2\text{H}_2\text{O} + 71.77 \text{ 大卡}$$

$$2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 136.72 \text{ 大卡}$$

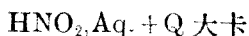
$$\text{Aq.} + (\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \rightarrow 2\text{NH}_3, \text{Aq.} + 40.64 \text{ 大卡}$$

$$\text{NH}_3, \text{Aq.} + \text{HNO}_2, \text{Aq.} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2, \text{Aq.} + 9.110 \text{ 大卡}$$

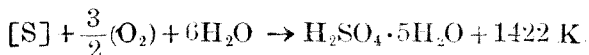
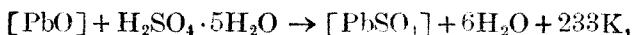
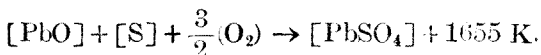
$$[\text{NH}_4\text{NO}_2] + \text{Aq.} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2, \text{Aq.} - 4.75 \text{ 大卡}$$

計算 Q 之值：
$$\frac{1}{2}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}(\text{N}_2) + (\text{O}_2) + \text{Aq.} \rightarrow$$

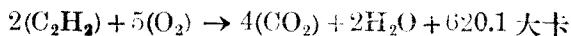
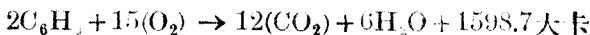
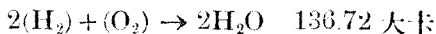
\* J. W. Mellor: Modern Inorganic Chemistry, 1934 年版



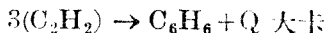
2. 試就下列熱化學方程式，計算  $\text{SO}_3$  固體之生成熱。



3.\* 下列諸方程式中之反應熱，皆在  $17^\circ\text{C}$ ，定壓力時所測得者。



試求  $17^\circ\text{C}$ ，(a) 定壓力與 (b) 定體積時，下列反應之反應熱。



4.\*  $17^\circ\text{C}$ ，定壓力時，2 克之氫，燃燒而成液體水時，釋放熱能 68.36 大卡。計算定體積時之燃燒熱。

5.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  與  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  之溶解熱為 0.46，-1.9 與 -18.76 大卡。計算 (a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  變為  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，與 (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  變為  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  時之水化熱。

6. 以 HCl 中和 NaOH 與 NH<sub>4</sub>OH 時之中和熱為 13.68 與 12.27 大卡。設 NH<sub>4</sub>OH 全不游離，求 NH<sub>4</sub>OH 之游離熱。

7. 計算 CaCl<sub>2</sub> 於溶液中完全游離時，其溶液之生成熱 (參考表 15)。

8. 一克分子之 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，溶解於  $n$  克分子之水中，其溶解熱可用下式求算之。

$$H_s = \frac{17860n}{n+1.798} \quad (\text{Thomsen's Formula})$$

試求  $n=5$  與  $n=10$  時， $H_s$  之值。一克分子 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 於 10 克分子水中之溶液，今又加入 10 克分子之水於其中，問將釋放熱能若干卡？

9.\* NaOH + 100H<sub>2</sub>O, HCl + 100H<sub>2</sub>O, 與 NaCl + 201H<sub>2</sub>O 之比熱為 0.968, 0.964 與 0.978。10°C. 時，首次二溶液相中和，放熱 14253 卡。計算 20°C. 時之中和熱。

10.\* (a) 計算定壓力時，一克分子之水汽，自 100°C. 升高至 200°C. 時所需之熱量。(b) 計算定體積時，60 克之 NO 氣體，溫度自 100°C. 增至 150°C. 時所需之熱能。

11. 定壓力時，乙醇之燃燒熱為 341800 卡；CO<sub>2</sub> 之生成熱為 96960 卡，水之生成熱為 68369 卡。計算乙醇之生成熱。

12. 兩克分子之水，其生成熱共為 137000 卡。設一克分

子之水，其汽化熱為 9500 卡，計算水汽之生成熱。

13.\* 18°C. 時，二克分子之 HBr，其生成熱共為 16880 卡。定壓力時， $H_2$ ,  $Br_2$  與 HBr 之平均比熱為 3.409, 0.0553 與 0.0820，計算 150°C 時，HBr 之生成熱。

14 某種煙煤之重量百分組成如下： $C = 74.0\%$ ； $S = 1.52\%$ ； $H = 5.46\%$ ；灰分 = 7.92%；水 = 12.01%。此等成分每克分子之生成熱則如下： $CO_2$ ，97.2 大卡；水，68.977 大卡； $SO_2$ ，69.260 大卡。試求其發熱能每克為若干卡。

15. 某種加料水煤氣之體積百分組成如下： $CO = 29.8\%$ ； $H_2 = 40.0\%$ ； $CH_4 = 17.0\%$ ； $C_2H_4 = 7.8\%$ ； $N_2 = 3.8\%$ ； $CO_2 = 1.5\%$ 。此等成分氣體每克分子之燃燒熱如下： $CO = 68940$  卡； $H_2 = 68977$  卡 (成水)； $CH_4 = 191620$  卡； $C_2H_4 = 319220$  卡。試求其發熱能每升為若干卡。

16.\* 乙炔  $C_2H_2$  之燃燒熱每克分子為 304760 卡。計算其於 (a) 純氧中，(b) 空氣中燃燒時之最高理論溫度。

17.\* 燃燒 CO 時而通入過量之空氣 25%。計算其最高理論溫度。

18.\* 含  $CO = 30.0\%$ ； $CH_4 = 3.5\%$ ； $N_2 = 60.0\%$ ，與  $H_2 =$   
之氣體混合物，以適量之空氣於本生燈中燃燒之。計算

本生燈焰之最高溫度。

19.\* 某廠中所用之煤，其分析結果如下： $C = 78.40\%$ ； $H = 4.1\%$ ； $N = 1.50\%$ ； $S = 0.75\%$ ； $O = 6.25\%$ ；灰分 =  $7.05\%$ ；水 =  $1.98\%$ 。燃燒時所通入之空氣，過量  $20\%$ 。廢氣入烟突時之溫度為  $100^\circ C$ 。試就每克之煤論，自烟突中消失之熱能，將為若干卡？

20. 每一雞蛋之可食部分約重 40 克。每克之雞蛋中，約含脂肪 0.165 克；蛋白質 0.134 克。一人每晨食雞蛋三枚。計算其總燃燒值。

21. 雞肉每克中，約含脂肪 0.625 克；蛋白質 0.218 克。雉肉每克中，約含脂肪 0.048 克；蛋白質 0.244 克。就燃燒值論，孰優孰劣？今設雞肉每磅價 0.25 元，雉肉每磅價 0.27 元。問孰為較經濟之食料？

22. 食物化學中就燃燒值論，體重每仟克，需 35.56 大卡。一苦力，其體重為 170 磅，日以大米粥及蘿蔔乾充饑。其所食米與菜之重量比為 5 : 1。今煮熟米每克中，約含脂肪 0.001 克；澱粉 0.213 克；蛋白質 0.018 克。而蘿蔔乾每克中，約含脂肪 0.033 克；醣 0.761 克；蛋白質 0.026 克。計算此人每日需煮熟米及蘿蔔乾各若干磅？設大米粥每碗(含熟米淨重 60 克)

值 0.01 元，而蘿蔔乾每磅值 0.08 元。計算此人每日所需食物之費用。

23. 一 100 瓦特，110 伏特之白熱燈，與一稀磷酸電解池相連結 (In Series)。計算 15 分鐘內，可電解得  $18^{\circ}\text{C}$ ，750 毫米時之氫若干 cc。

24. 某電流 8 小時內，能沉積 200 克之鋅。問用此種電流電解得一立方米之氫時，需若干小時？

25. 一精製銅之電解池，其中有互相聯結之電極 100 對。每對電極間之電壓為 1 伏特。電極面積各為 10000 平方厘米；其相去皆為 7 厘米。池液為 10% 之硫酸銅溶液。 $18^{\circ}\text{C}$  時，其電阻係數為 31.25 歐姆。設電費每仟瓦小時為大洋 2 分，計算製精銅每磅所需之電費。

26. 5% 之硫酸，其電阻係數為 4.80 歐姆。今以電流密度 (Current Density) 每平方厘米為 0.05 安培之電流電解之。兩極之面積各為 400 平方厘米，其距離為 20 厘米。試求 (a) 所需之電壓，(b) 所需之電工率，與 (c) 電解得氫 50 升時所需之時間。

27. 三電解池，含 5% 之  $\text{AgNO}_3$  溶液 (電阻係數 = 39.06 歐姆)，5% 之稀硫酸，與 10% 之  $\text{CuSO}_4$  溶液，互相聯結。各

極之面積皆為  $50 \times 40$  平方厘米，各對相距皆為 20 厘米，不通過 10 安培之電流。試求 (a) 所需之電壓，與 (b) 五小時內電解所得銀，氧，與銅各若干克。

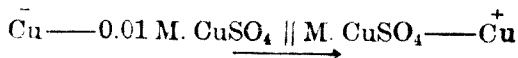
28. 一鍍銀液，其電阻係數每 cc. 為 14.5 歐姆。鍍品之面積為 478 平方厘米。其與銀極之距離為 12 厘米。設所用之電流，其電流密度為每平方厘米 0.04 安培；而電費每仟瓦小時為大洋 4 分。問沉積銀一噸時，需費若干？

29. \*  $25^\circ\text{C}$  時，下列電池之電動力為  $-0.469$  伏特。

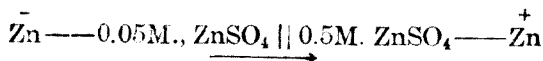


其時  $\text{Pb(NO}_3)_2$  之  $\alpha = 62\%$ 。計算以甘汞標準極之位差為零時，鉛於含鉛游子每升一克游子之溶液中，其電位差將為若干伏特。

30. \*  $25^\circ\text{C}$  時， $\text{M. CuSO}_4$  中， $\alpha = 0.21$ ， $0.01\text{M. CuSO}_4$  中， $\alpha = 0.61$ 。試就此等數值，計算  $25^\circ\text{C}$  時，下列電池之電動力。

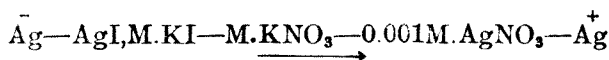


31. \*  $25^\circ\text{C}$  時，下列電池之電動力為  $0.018$  伏特。



設稀溶液中，硫酸鋅之游離度為  $35\%$ ，計算其於濃溶液中之游離度。

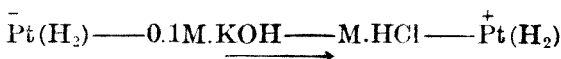
32 \* 18°C. 時, 下列電池之電動力為 0.72 伏特。



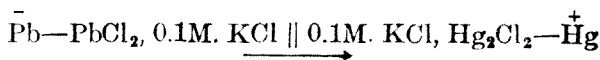
M. KI 中,  $\alpha = 78\%$ , 0.001M. AgNO<sub>3</sub> 中,  $\alpha = 98\%$ 。計算其時 AgI 之可溶性。

33. 0°C 時, 丹聶爾電池之  $E = 1.0960$  伏特, 3°C. 時,  $E = 1.0961$  伏特, 計算其中化學變化之反應熱。

34 \* 25°C. 時, 0.1M. KOH,  $\alpha = 85\%$ , M. HCl,  $\alpha = 70\%$ 。計算下列電池其時之電動力。



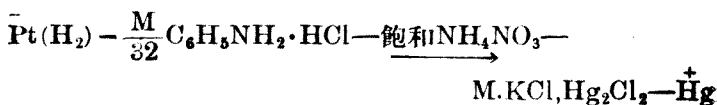
35. 20°C. 時, 下列電池之平均電動力為 0.5382 伏特。其  $dE/dT = 0.00022$  伏特每度。



試求下列反應之反應熱。



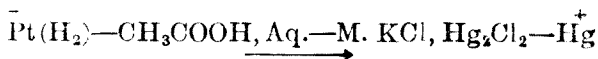
36. 25°C. 時, 下列電池之電動力為 0.4655 伏特。



計算氫氯化苯胺 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·HCl) 之水解百分率。



37.\* 25°C, 時, 下列電池之電動力為 0.511 伏特。

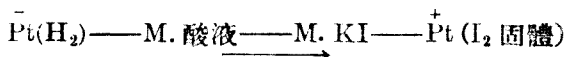


計算醋酸溶液之 p-H 值。

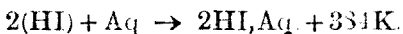
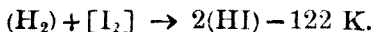
38.\* 50 cc. 之  $\frac{\text{M}}{5}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 與 5.70 cc. 之  $\frac{\text{M}}{5}$   $\text{NaOH}$ , 混和後又稀釋至 200 cc. 其 p-H 值為 6.0。今以一氫極與標準甘汞極同時浸諸此溶液中, 問其電動力將為若干伏特?

39.\* 18°C. 時, 鋅與一含  $\text{Zn}^{++}$  每升一克游子之溶液間, 其電位差為 0.493 伏特。設鋅之化合物, 完全游離, 計算鋅之溶解壓為若干氣壓。

40.\* 設下列電池中兩溶液之游離度皆為 90%, 計算其電動力。



問生成含 HI 一克分子之溶液時, 物質有效化能之變更為若干卡? 再從下列熱化學方程式, 計算生成含 HI 一克分子之溶液時, 將釋放熱能若干卡。此所得之數值, 何以不能與有效能之數值相符?



# 附 錄

## I. 單位之換算

### (1) 長度

0.001 仟米 (km) = 1 米 (m.) = 10 分米 (dm.) = 100 釐米 (cm.) = 1000 毫米

(mm.) 1 哩 = 1760 碼 =  $3 \times 1760$  呎 =  $12 \times 3 \times 1760$  吋

1 米 = 3.2808 呎 = 39.370 吋 1 呎 = 0.3048 米 1 吋 = 2.540 釐米

### (2) 面積

1 平方釐米 = 0.155 平方吋 1 平方吋 = 6.452 平方釐米

### (3) 體積及容量

0.001 立方米 = 1 升 (l.) = 1000 立方釐米 (1 l. = 1000.07 cc.)

1 立方米 = 35.315 立方呎 1 立方釐米 = 0.0610 立方吋

1 立方呎 = 28.32 升 1 立方吋 = 16.387 立方釐米

1 美加侖 = 231 立方吋 = 3.785332 升 = 0.83268 英加侖

1 英加侖 = 277.3 立方吋 = 4.545963 升 = 1.20094 美加侖

### (4) 質量

0.000,001 仟仟克 = 0.001 仟克 = 1 克 = 1000 毫克

$\frac{1}{2240}$  長噸(英) =  $\frac{1}{2000}$  短噸(美) = 1 磅 = 16 噶

1 仟克 = 2.2046 磅 1 磅 = 453.6 克 1 噶 = 28.35 克

II. 各溫度時之水汽壓

°C.	mm. (毫米)	°C.	mm.	°C.	mm.
0	4.60	14	11.91	28	28.10
1	4.94	15	12.70	29	29.78
2	5.30	16	13.54	30	31.55
3	5.69	17	14.42	31	33.41
4	6.10	18	15.36	32	35.36
5	6.53	19	16.35	33	37.41
6	7.00	20	17.39	34	39.57
7	7.49	21	18.50	35	41.83
8	8.02	22	19.66	36	44.20
9	8.57	23	20.89	37	46.69
10	9.17	24	22.18	38	49.30
11	9.79	25	23.55	39	52.04
12	10.46	26	24.99	40	54.87
13	11.16	27	26.51	100	760.00

# 化學計算原理

## III. 18°C 時數種鹽與鹼之可溶性

	K	Na	Ag	Ba	Sr	Ca	Mg	Zn	Pb
Cl	32.05	35.86	0.0316	37.24	51.09	73.19	55.81	203.9	1.49
	3.9	5.42	0.0410	1.7	3.0	5.4	5.1	9.2	0.05
Br	65.86	88.76	0.041	103.6	96.52	143.3	103.1	478.2	0.598
	4.6	6.9	0.056	2.9	3.4	5.2	4.6	9.8	0.02
I	137.5	177.9	0.0635	201.4	169.2	200	148.2	419	0.08
	6.0	8.1	0.071	3.8	3.9	4.8	4.1	6.9	0.002
F	92.56	4.44	195.4	0.16	0.012	0.0016	0.0076	0.005	0.07
	12.4	1.06	13.5	0.052	0.001	0.032	0.0014	0.05	0.003
NO <sub>3</sub>	30.34	83.97	213.4	8.74	66.27	121.8	74.31	117.8	51.66
	2.6	7.4	8.4	0.33	2.7	5.2	4.0	4.7	1.4
ClO <sub>2</sub>	6.6	97.16	12.25	35.42	174.9	179.3	126.4	183.9	150.6
	0.52	6.4	0.6	1.1	4.6	5.3	4.7	5.3	3.16
BrO <sub>3</sub>	6.38	36.67	0.59	0.8	30.0	85.17	42.86	58.43	1.3
	0.38	2.2	0.025	0.02	0.9	2.3	1.5	1.8	0.63
IO <sub>3</sub>	7.62	8.33	0.004	0.05	0.25	0.25	6.87	0.83	0.002
	0.35	0.4	0.014	0.001	0.0037	0.007	0.26	0.02	0.03
OH	142.9	116.4	0.01	3.7	0.77	0.17	0.001	0.05	0.01
	18	21	0.001	0.22	0.063	0.02	0.02	0.05	0.04
SO <sub>4</sub>	11.11	16.53	0.55	0.023	0.011	0.20	35.43	53.12	0.0041
	0.62	1.15	0.620	0.0410	0.036	0.015	2.8	3.1	0.013
CrO <sub>4</sub>	63.1	61.21	0.0025	0.038	0.12	0.4	73.0	.....	0.042
	2.7	3.30	0.015	0.015	0.006	0.03	4.3	.....	0.05
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30.27	3.34	0.0035	0.0086	0.0046	0.0350	0.03	0.03	0.015
	1.6	0.24	0.02	0.038	0.026	0.0443	0.0027	0.04	0.05
CO <sub>3</sub>	163.0	19.39	0.003	0.0023	0.0011	0.0913	0.1	0.0047	0.03
	5.9	1.8	0.031	0.011	0.07	0.0313	0.01	0.037	0.03

上表中，每一方格內，

上列之數值，表每 100 cc. 之水中，能溶解各該無水物若干克；

下列之數值，表每升之飽和溶液中，含各該溶質若干克分子。

IV. 不易溶解諸化合物之可溶性乘積

化合物	°C	S. P.	化合物	°C	S. P.
Al(OH) <sub>3</sub>	18	1.1×10 <sup>-15</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	18	1.64×10 <sup>-14</sup>
	25	3.7×10 <sup>-15</sup>	FeS	18	3.7×10 <sup>-19</sup>
BaCO <sub>3</sub>	25	8.1×10 <sup>-9</sup>	PbCO <sub>3</sub>	18	3.3×10 <sup>-14</sup>
BaCrO <sub>4</sub>	18	1.6×10 <sup>-10</sup>	PbCrO <sub>4</sub>	18	1.77×10 <sup>-14</sup>
	28	2.4×10 <sup>-10</sup>	PbSO <sub>4</sub>	18	1.06×10 <sup>-8</sup>
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	18	1.2×10 <sup>-7</sup>	PbS	18	3.4×10 <sup>-28</sup>
BaSO <sub>4</sub>	18	0.87×10 <sup>-10</sup>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	25	2.5×10 <sup>-13</sup>
	25	1.08×10 <sup>-10</sup>	MgCO <sub>3</sub>	12	2.6×10 <sup>-5</sup>
CdS	18	3.6×10 <sup>-29</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	18	1.2×10 <sup>-14</sup>
CaCO <sub>3</sub>	25	0.87×10 <sup>-8</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	18	4×10 <sup>-14</sup>
CaF <sub>2</sub>	18	3.4×10 <sup>-11</sup>	MnS	18	1.4×10 <sup>-26</sup>
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	18	1.78×10 <sup>-9</sup>	HgS	18	4×10 <sup>-31</sup>
	25	2.57×10 <sup>-9</sup>	HgCl	25	2×10 <sup>-13</sup>
CaSO <sub>4</sub>	10	6.1×10 <sup>-5</sup>	NiS	18	1.4×10 <sup>-24</sup>
CoS	18	3×10 <sup>-26</sup>	SrCO <sub>3</sub>	25	1.6×10 <sup>-9</sup>
CuS	18	8.5×10 <sup>-45</sup>	SrSO <sub>4</sub>	17.4	2.81×10 <sup>-7</sup>
CuCl	18—20	1.02×10 <sup>-6</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	18—20	1.8×10 <sup>-14</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	18	1.1×10 <sup>-36</sup>	ZnS	18	1.2×10 <sup>-23</sup>

V. 銀化合物之可溶性乘積

化合物	°C	S. P.	化合物	°C	S. P.
AgBrO <sub>3</sub>	20	$3.97 \times 10^{-5}$	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	14.8	$1.2 \times 10^{-12}$
	25	$5.77 \times 10^{-5}$		25	$9 \times 10^{-12}$
AgBr	18	$4.1 \times 10^{-13}$	[Ag <sup>+</sup> ][Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	20	$2.2 \times 10^{-12}$
	25	$7.7 \times 10^{-13}$	AgOH	20	$1.52 \times 10^{-8}$
AgCO <sub>3</sub>	25	$6.15 \times 10^{-12}$	AgIO <sub>3</sub>	9.4	$0.92 \times 10^{-8}$
AgCl	4.7	$0.21 \times 10^{-10}$	AgI	13	$0.32 \times 10^{-16}$
	9.7	$0.37 \times 10^{-10}$		25	$1.5 \times 10^{-16}$
	25	$1.56 \times 10^{-10}$	Ag <sub>2</sub> S	18	$1.6 \times 10^{-49}$
	50	$13.2 \times 10^{-10}$	AgCNS	18	$0.49 \times 10^{-12}$
	100	$21.5 \times 10^{-10}$		25	$1.16 \times 10^{-12}$

VI. 數種酸、鹼、與鹽之游離度 (18°C., 0.1 N.)

電解質	游離度	電解質	游離度	電解質	游離度
H <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.92	H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0001	K <sup>+</sup> , F <sup>-</sup>	0.85
2H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.61	Na <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup>	0.91	Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.83
H <sup>+</sup> , HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.50	K <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup>	0.91	Ag <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.81
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.27	Ba <sup>++</sup> , 2OH <sup>-</sup>	0.77	Ba <sup>++</sup> , 2Cl <sup>-</sup>	0.76
H <sup>+</sup> , F <sup>-</sup>	0.085	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup>	0.013	2Na <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.70
H <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.013			Zn <sup>++</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.40
H <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0017	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	0.86	Cu <sup>++</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.40
H <sup>+</sup> , HS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.0007	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	0.85	Hg <sup>++</sup> , 2Cl <sup>-</sup>	<0.01

VII. 重要化合物之生成熱(附燃燒熱)

化合物	生成熱(卡)	化合物	生成熱(卡)	化合物	生成熱(卡)
氧化物		AgCl	29,900	非金屬化合物	
Na <sub>2</sub> O	97,100	PbCl <sub>2</sub>	82,800	HCl	22,000
K <sub>2</sub> O	91,000	溴化物		HBr	8,440
CuO	145,000	NaBr	85,700	HI	-6,040
BaO	133,400	KBr	95,300	H <sub>2</sub> O(液)	68,380
MgO	143,600	AgBr	22,700	H <sub>2</sub> O(氣)	58,000
ZnO	85,440	PbBr <sub>2</sub>	64,450	NH <sub>3</sub>	11,890
FeO	65,700	碘化物		SO <sub>2</sub>	71,080
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,000	NaI	61,900	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	192,920
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	270,800	KI	80,130	N <sub>2</sub> O	-17,740
PbO	50,300	CuI	16,300	NO	-21,570
CuO	37,200	AgI	15,000	HNO <sub>3</sub>	41,600
Ag <sub>2</sub> O	5900-7000	PbI <sub>2</sub>	39,800	CO	29,000
H <sub>2</sub> O	21,500	硝酸鹽		CO <sub>2</sub>	96,960
硫化物		NaNO <sub>3</sub>	111,000	CH <sub>4</sub>	21,750
Na <sub>2</sub> S	89,300	KNO <sub>3</sub>	119,000	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-47,770
K <sub>2</sub> S	103,500	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	228,000	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-12,510
CuS	90,800	AgNO <sub>3</sub>	28,740	燃料	燃燒熱(卡/克)
Cu <sub>2</sub> S	10,000	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	105,500	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11,923
PbS	18,400	硫酸鹽		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12,143
氯化物		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	328,590	CH <sub>4</sub>	13,003 或 13,275
NaCl	97,700	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	344,300	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7,080
KCl	105,600	BaSO <sub>4</sub>	340,000	CH <sub>3</sub> OH	5,307
BaCl <sub>2</sub>	196,900	MgSO <sub>4</sub>	302,000	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>	4,316
MgCl <sub>2</sub>	151,000	ZnSO <sub>4</sub>	229,600	石油	11,045 或 11,094
ZnCl <sub>2</sub>	97,200	CuSO <sub>4</sub>	182,600	木炭	8,080
FeCl <sub>2</sub>	82,050	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	167,300	焦炭	8,000
FeCl <sub>3</sub>	96,040	PbSO <sub>4</sub>	216,210	無煙煤	7,000-8,400
CaCl <sub>2</sub>	51,630			烟煤	6,100-8,700
				煤氣*	5,400-6,000

\* 上表中所列之燃燒熱，惟煤氣以卡每立方米計算之。

化學計算原理

對數表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
10	0000	0013	0026	0128	0170						4	9	13	17	21	25	30	34	38	
11	0414	0453	0492	0531	0569	0612	0253	0294	0334	0374	4	8	12	16	20	24	28	32	37	
						0607	0645	0682	0713	0755	4	8	12	15	19	23	27	31	35	
											4	7	11	15	19	22	26	30	33	
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969					3	7	11	14	18	21	25	28	32	
13	1139	1173	1206	1239	1271		1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	20	24	27	31	
						1303	1335	1367	1399	1430	3	7	10	13	16	20	23	26	29	
											3	7	10	12	16	19	22	25	29	
14	1461	1492	1523	1553							3	6	9	12	15	18	21	24	28	
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	17	20	23	26	
							1931	1959	1987	2014	3	6	9	11	14	17	20	23	26	
											3	5	8	11	14	16	19	22	25	
16	2041	2068	2095	2122	2148						3	5	8	11	14	16	19	22	24	
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2201	2227	2253	2279	3	5	8	10	13	15	18	21	23	
							2455	2480	2504	2529	3	5	8	10	13	15	18	20	23	
											2	5	7	10	12	15	17	19	22	
18	2753	2777	2801	2825	2848						2	5	7	9	12	14	16	19	21	
19	2783	2810	2833	2856	2878	2900	2672	2695	2718	2742	2	5	7	9	11	14	16	18	21	
							2900	2923	2945	2967	2	4	7	9	11	13	16	18	20	
											2	4	6	8	11	13	15	17	19	
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19	
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17	
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17	
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16	
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	13	15	
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15	
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	15	
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14	
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13	
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13	
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12	
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12	
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12	
34	5316	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11	
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11	
36	5583	5595	5607	5619	5631	5643	5655	5667	5678	5690	1	2	4	5	6	7	8	10	11	
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10	
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10	
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10	
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6600	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
46	6637	6646	6655	6665	6675	6684	6693	6702	6712	6721	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	5	6	7	8	9	



附 錄

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	4	5	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	4	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	4	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	4	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	4	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	4	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	6
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	6
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	6
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	6
75	8751	8758	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	4	5
76	8808	8814	8820	8826	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	4	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9305	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9982	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4

光學計算原理

反對數表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1600	1602	1605	1607	1609	1612	1614	1616	1619	1621	0	0	1	1	1	1	2	2	2
01	1623	1626	1628	1630	1633	1635	1638	1640	1642	1645	0	0	1	1	1	1	1	2	2
02	1647	1650	1652	1654	1657	1659	1662	1664	1667	1669	0	0	1	1	1	1	1	2	2
03	1672	1674	1676	1679	1681	1684	1686	1689	1691	1694	0	0	1	1	1	1	1	2	2
04	1696	1699	1702	1704	1707	1709	1712	1714	1717	1719	0	1	1	1	1	1	1	2	2
05	1722	1726	1727	1730	1732	1735	1738	1740	1743	1746	0	1	1	1	1	1	2	2	2
06	1748	1751	1753	1756	1759	1761	1764	1767	1769	1772	0	1	1	1	1	1	2	2	2
07	1775	1778	1780	1783	1786	1789	1791	1794	1797	1799	0	1	1	1	1	1	2	2	2
08	1802	1805	1808	1811	1813	1816	1819	1822	1825	1827	0	1	1	1	1	1	2	2	2
09	1830	1833	1836	1839	1842	1845	1847	1850	1853	1856	0	1	1	1	1	1	2	2	2
10	1859	1862	1865	1868	1871	1874	1876	1879	1882	1885	0	1	1	1	1	2	2	2	2
11	1888	1891	1894	1897	1900	1903	1906	1909	1912	1915	0	1	1	1	1	2	2	2	2
12	1918	1921	1924	1927	1930	1934	1937	1940	1943	1946	0	1	1	1	1	2	2	2	2
13	1949	1952	1955	1958	1961	1965	1968	1971	1974	1977	0	1	1	1	1	2	2	2	2
14	1980	1984	1987	1990	1993	1996	1999	2000	2003	2006	0	1	1	1	1	2	2	2	2
15	2009	2012	2015	2018	2021	2024	2027	2030	2033	2036	0	1	1	1	1	2	2	2	2
16	2039	2042	2045	2048	2051	2054	2057	2060	2063	2066	0	1	1	1	1	2	2	2	2
17	2069	2072	2075	2078	2081	2084	2087	2090	2093	2096	0	1	1	1	1	2	2	2	2
18	2099	2102	2105	2108	2111	2114	2117	2120	2123	2126	0	1	1	1	1	2	2	2	2
19	2129	2132	2135	2138	2141	2144	2147	2150	2153	2156	0	1	1	1	1	2	2	2	2
20	2159	2162	2165	2168	2171	2174	2177	2180	2183	2186	0	1	1	1	1	2	2	2	2
21	2189	2192	2195	2198	2201	2204	2207	2210	2213	2216	0	1	1	1	1	2	2	2	2
22	2219	2222	2225	2228	2231	2234	2237	2240	2243	2246	0	1	1	1	1	2	2	2	2
23	2249	2252	2255	2258	2261	2264	2267	2270	2273	2276	0	1	1	1	1	2	2	2	2
24	2279	2282	2285	2288	2291	2294	2297	2300	2303	2306	0	1	1	1	1	2	2	2	2
25	2309	2312	2315	2318	2321	2324	2327	2330	2333	2336	0	1	1	1	1	2	2	2	2
26	2339	2342	2345	2348	2351	2354	2357	2360	2363	2366	0	1	1	1	1	2	2	2	2
27	2369	2372	2375	2378	2381	2384	2387	2390	2393	2396	0	1	1	1	1	2	2	2	2
28	2399	2402	2405	2408	2411	2414	2417	2420	2423	2426	0	1	1	1	1	2	2	2	2
29	2429	2432	2435	2438	2441	2444	2447	2450	2453	2456	0	1	1	1	1	2	2	2	2
30	2459	2462	2465	2468	2471	2474	2477	2480	2483	2486	0	1	1	1	1	2	2	2	2
31	2489	2492	2495	2498	2501	2504	2507	2510	2513	2516	0	1	1	1	1	2	2	2	2
32	2519	2522	2525	2528	2531	2534	2537	2540	2543	2546	0	1	1	1	1	2	2	2	2
33	2549	2552	2555	2558	2561	2564	2567	2570	2573	2576	0	1	1	1	1	2	2	2	2
34	2579	2582	2585	2588	2591	2594	2597	2600	2603	2606	1	1	2	2	2	3	3	3	3
35	2609	2612	2615	2618	2621	2624	2627	2630	2633	2636	1	1	2	2	2	3	3	3	3
36	2639	2642	2645	2648	2651	2654	2657	2660	2663	2666	1	1	2	2	2	3	3	3	3
37	2669	2672	2675	2678	2681	2684	2687	2690	2693	2696	1	1	2	2	2	3	3	3	3
38	2699	2702	2705	2708	2711	2714	2717	2720	2723	2726	1	1	2	2	2	3	3	3	3
39	2729	2732	2735	2738	2741	2744	2747	2750	2753	2756	1	1	2	2	2	3	3	3	3
40	2759	2762	2765	2768	2771	2774	2777	2780	2783	2786	1	1	2	2	2	3	3	3	3
41	2789	2792	2795	2798	2801	2804	2807	2810	2813	2816	1	1	2	2	2	3	3	3	3
42	2819	2822	2825	2828	2831	2834	2837	2840	2843	2846	1	1	2	2	2	3	3	3	3
43	2849	2852	2855	2858	2861	2864	2867	2870	2873	2876	1	1	2	2	2	3	3	3	3
44	2879	2882	2885	2888	2891	2894	2897	2900	2903	2906	1	1	2	2	2	3	3	3	3
45	2909	2912	2915	2918	2921	2924	2927	2930	2933	2936	1	1	2	2	2	3	3	3	3
46	2939	2942	2945	2948	2951	2954	2957	2960	2963	2966	1	1	2	2	2	3	3	3	3
47	2969	2972	2975	2978	2981	2984	2987	2990	2993	2996	1	1	2	2	2	3	3	3	3
48	2999	3002	3005	3008	3011	3014	3017	3020	3023	3026	1	1	2	2	2	3	3	3	3
49	3029	3032	3035	3038	3041	3044	3047	3050	3053	3056	1	1	2	2	2	3	3	3	3
50	3059	3062	3065	3068	3071	3074	3077	3080	3083	3086	1	1	2	2	2	3	3	3	3

## 附錄

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	2	3	4	5	6	7	8	9
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	3	4	5	6	7	8	9
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	3	4	5	6	7	8	9
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	3	4	5	6	7	8	9
56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	4	5	6	7	8	9
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	4	5	6	7	8	9
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	3890	3899	3908	3917	3926	3935	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	7	8	9
61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	8	9
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	6	7	8	9
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	5	6	7	8	9
69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	3	4	5	6	7	8	9
71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	3	4	5	6	7	8	9
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5345	5358	1	2	3	4	5	6	7	8	9
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	2	3	4	5	6	7	8	9
74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	2	3	4	5	6	7	8	9
76	5754	5768	5781	5794	5805	5821	5834	5848	5861	5875	1	2	3	4	5	6	7	8	9
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	2	3	4	5	6	7	8	9
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	2	3	4	5	6	7	8	9
79	6165	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	2	3	4	5	6	7	8	9
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	2	3	4	5	6	7	8	9
81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	1	2	3	4	5	6	7	8	9
82	6609	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	1	2	3	4	5	6	7	8	9
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	1	2	3	4	5	6	7	8	9
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	1	2	3	4	5	6	7	8	9
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	1	2	3	4	5	6	7	8	9
86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	1	2	3	4	5	6	7	8	9
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	1	2	3	4	5	6	7	8	9
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	1	2	3	4	5	6	7	8	9
89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	1	2	3	4	5	6	7	8	9
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8298	1	2	3	4	5	6	7	8	9
92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	1	2	3	4	5	6	7	8	9
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	1	2	3	4	5	6	7	8	9
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	1	2	3	4	5	6	7	8	9
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	1	2	3	4	5	6	7	8	9
96	9120	9141	9162	9183	9204	9225	9247	9268	9290	9311	1	2	3	4	5	6	7	8	9
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	1	2	3	4	5	6	7	8	9
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	1	2	3	4	5	6	7	8	9
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9909	9931	9954	9977	1	2	3	4	5	6	7	8	9

