

萬有文庫

第一集一千種

王雲五主編

物理化學大綱

阿倫特著

伍况甫譯

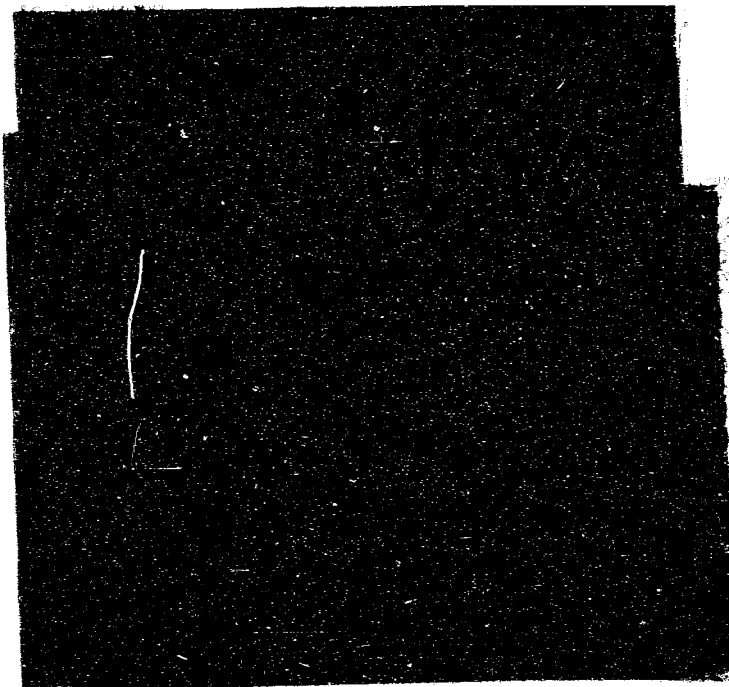
商務印書館發行



2121.6

C177/459

040431



# 物理化學大綱

## 目次

通律	一
氣體	九
液體	一六
固體	二二
稀溶液	二七
膠體	三四
化學中之力學	三八
相規	三九
溶液	四三

質量動作律·····	五三
雜相平衡·····	五九
熱化學·····	六九
離子理論·····	七四
電離平衡·····	八四
弗打電瓶·····	九一
電離·····	九七
光化學·····	一〇〇
物理化學上之新發展·····	一〇四
附表一 符號	
附表二 一九二五年原子量	
附表三 週期表	

# 物理化學大綱

## 通律

化學所用之基本定律，如下所述：

- 一 質量不滅：凡化學變化及物理變化中所有之物質總量，永遠不變（參閱一五六節）。  
質量之單位，名爲克 (gram)。地心對於一克質量所施之引力，名爲克重量 (gram weight)。在南北緯四十五度之海平面上，地心引力之加速度，等於每秒九八〇·六六五厘。此力即等於九八〇·六六五代因 (dyn)。以整數言即九八一代因（一代因者，能在一秒間使一克之質量，得每秒一厘之速度之力也。）

- 二 能力不滅：凡自然中之變化，祇能影響到能力之形態，不能增減能力之總量。若以絕對

單位計算，能力總量永遠不變。此即熱力理論 (mechanical theory of heat) 之第一定律 [德人邁爾 (Robert Mayer) 一八四二年；英人朱爾 (Joule) 一八四三年；德人赫爾姆霍斯 (Helmholtz) 一八四七年]

熱力當量 (mechanical equivalent of heat) 之測定，需用兩單位。

一卡路里 (calorie) 等於四千二百萬爾格 (erg)。

$$1 \text{ cal.} = 42,720 \text{ 克重} \cdot \text{厘米} \cdot \text{厘米} \cdot \text{秒}^{-2}$$

$$= 42,720 \times 981 \text{ 代因} \cdot \text{厘米}$$

$$= 42 \times 10^6 \text{ 爾格}$$

$$= 4.2 \text{ 朱爾。}$$

一卡路里之熱，能使一克水，從室內平均溫度（攝氏十八度），加熱一度。一爾格之工作，等於一代因之力，經過一厘米所作之工量。

三 熱亦能變為機械能力 (mechanical energy)。如汽機中即有此變化；但就我輩之經驗

而論，若發生此變化，熱必由較熱體而入於較冷體。

溫度降低，即有軼出之熱，此熱僅有一部分可變為機械能力，是為第二定律（法人噶爾諾 Carnot）一八二四年；克勞修司（Clausius）一八五〇年。）

設  $Q$  等於所用之熱， $T$  等於原來溫度， $T_1 - T_2$  等於最後溫度。依理論之則可得最多量之工作，應與  $Q \frac{dT}{T}$  相等。以公式表之：

$$A = Q \frac{dT}{T}.$$

$T$  為以絕對溫度所計算之數（參閱第一〇節。）

例 設蒸汽入汽筒時，溫度為一九〇度（相當壓力超過空氣壓力以上尚有七倍；）離汽筒時，溫度降至六〇度（凝縮器乃為九成真空，）則水氣所得之熱僅有

$$\frac{169 - 60}{169 + 273} = 24.7\%$$

如此之數能用於機器中作工。

反言之，如有一可逆環變（reversible cycle），當耗熱作工時所發生者，其中能力之量  $Q$  及  $A$ ，



均可知之， $T$ 亦已測定，即可推算 $\Delta S$ 溫度之下降（參閱三一節）。

一組之變化，周而復始，名曰一環變。如在此環變中，無論何時，施出之工作，等於收入之工作，名曰可逆環變。例如氣體之體積發生變化時，外壓力等於氣體壓力者是。可逆變化能供給最量之機械工作。

四 此第二定律可用於多種物理及化學之問題上，是乃化學之一大進步。

今有一組變化，其中放出之能力變成工作，其量若為 $A$ ，吸入之熱若為 $Q$ ，則總能力之減縮，按第一定律，應如下列之情形：

$$U = A - Q \quad (\text{參閱九五節}). \quad (a)$$

又按第二律，當溫度在 $T$ 之時，此一組發生變化，於是產出工作。此工作之最大量，當比溫度較

低 $dT$ 之時，大過

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad (b)$$

故此

$$Q = T \frac{dA}{dT} \quad (c)$$

代入(a)方程式

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (\text{參閱一三六節}). \quad (d)$$

此基本方程式表明 A 如何隨溫度而變。

例  $\frac{dA}{dT} = +0.005$ ，即為溫度加高一度，A 增加 0.005 或 0.5%。

$\frac{dA}{dT}$  名曰工能 (capacity for work)，或自由能力 (free energy) 之溫度係數 (temperature coefficient)。Q 代表潛熱 (latent heat)，即因縛能力 (bound energy) 之轉變 [一八八二年，赫爾姆霍 (Helmholtz)]。

(e) 方程式之意，即因縛能力 [或內能力 (internal energy)] 之變化，等於絕對溫度乘自由能力之溫度係數。

如一組變化僅能容可逆變化，此一組即為正當平衡 (system in equilibrium)。氣體混合物若成平衡之勢，必須各部之溫度，與構造之成分均一，發生不可逆之動作，如導熱 (conduction) 及彌散 (diffusion)。

溫度固定之時，如自由能力等於最小量，此一組變化即可謂之正當平衡。

五 化學變化雖屬極其繁複，然而皆可用定比例及倍比例之定律以駕御之（一八〇八年，英人道爾頓 (Dalton)）。

兩種物質，結合之時並非雜亂無章，任意湊合，必按準確之比例。有時比例非僅一種，然皆與第一種成爲簡單有理之倍數。

例 鐵與氯氣化合之幾種比例如下：

$58 : 16$ ;  $2 \times 25 : 3 \times 16$ ;  $3 \times 56 : 4 \times 16$ .

六 化學所討論之物質，可總括於九十餘種之物質內。此等物質用平常方法不能再分，名曰原質（參看一六一、一六二兩節）。若是則研究化學物質之時，便利多矣。

放射 (radioactive) 物質乃屬不穩固者。如鐳 (radium) 經過一千七百年即崩解其半。一克之鐳，一年間生出二百五十六立方厘米之氦 (helium)；一小時內，生出約一百卡路里之能力（參閱一六〇節）。

七 假設原質爲小至不可再分之小顆粒所構成，此等小顆粒名曰原子。集合各種原質之原

子，乃構成化合物之最小顆粒（參閱一三節）。

一種原質與別種原質化合之時，所需最小相對重量，名曰原子量。原子量以氦等於十六為標準，由此，用定量分析法，可算出其他原質之原子量。如氫等於三五·四六（或近乎三五·五）鈉等於二三·〇，等等。依論理學言之，當以氫為單位，而與其他原質比較之。如此算法，氫等於一，則氫等於一五·八八。然而從來測定物質成分之時，多以氦為起點，且算得之結果甚為準確，是以氦等於一六，遂變為通用之標準數矣。

八 如一原子能與一氫原子，或其他最小原質顆粒與氫原子價值相等者相化合，名曰一價原子。如能與兩氫原子，或其他最小原質顆粒與氫原子價值相等者相化合名曰二價原子。向上依次類推，即原子價

原子價 = 原子量 / 價數 (equivalent weight).

例 鈉之當量等於二三，鈣之當量等於  $40\frac{1}{2}$ ，二價鐵等於  $56\frac{1}{2}$ ，三價鐵等於  $56\frac{2}{3}$ 。

九 在週期系 (periodic system) 中，橫列各原質為按原子量之大小而定其先後。直行各原

質乃按原子價而分出者〔一八六九年，俄人門對雷葉夫 (Mendel'ev)；一八七〇年，邁爾 (Lothar Meyer)〕。

此種排列法可表示許多原質之相似化性；不獨化性包括在內，即其他體性，如融點之類，亦可由此排列法中察出異同之升降。

## 氣體

10 如溫度不變，氣體之體質與其所受之壓力適成反比（一六六二年，愛爾蘭人波義耳 [Boyle]）

以公式表之，即為：

$$P \times V = \text{定數}$$

無論何種氣體，受相等之壓力變化，皆發生相等之體質變化。吾人若以等體積之各種氣體而試驗之，即知外加壓力之變相等，則各種氣體積之變亦相等（參閱二〇節）。

如壓力不變，溫度每增加一度，無論何種氣體之體積，即漲大二百七十三分之一（以零度時之體積為標準），此分數  $\frac{1}{273}$  等於 0.00367（一八〇二年，法人給呂薩克 [Gay-Lussac]）。

由此等定律，可得一氣體方程式

$$p \times v = RT.$$

如在溫度為  $t'$ ，氣壓等於  $p$  耗汞壓之時，氣體佔有  $v$  體積改其溫度為  $0^\circ$ ，氣壓為  $\frac{760}{p}$  耗，則有：

$$v_0 = v \cdot \frac{p}{760 \left(1 + \frac{t}{273}\right)}.$$

若氣體不乾，必將水蒸氣之壓力由氣壓表上所示壓力之數中減去（溫度為二十度之時，應減去一七耗。）

試將絕對溫度  $T = t + 273$  以代平常溫度  $t$ ；改正之一克分子 (mol) 以氣體體積  $v_0$  以代替未改正之體積（克分子，參閱一六節）更以  $R = v_0 \cdot \frac{760}{273}$  置於  $RT = pV$  之方程式中（ $R$  為氣體恆數 (gas constant) 無論何種氣體中均適用）則有

$$R = 83.16 \times 10^6 \text{ 磅格} = 1.985 \text{ 卡路里}.$$

計算之時，以  $R$  視為二卡路里，蓋已準確。計算體積變化之時，如體積以呎 (liters) 為單位，壓力以大氣 (atmospheres) 為單位，則其間所牽涉之工作應以呎大氣 (liter-atmospheres) 為單位，如此算法，則  $R = 0.0821$

一 一 如兩種氣體構成一種化合物，其體積均依簡單整數相比。若此化合物亦為氣體，其體積及兩種氣體成分之體積，亦必依簡單整數相比（一八〇八年給呂薩克）。

例 一體積之氫與一體積之氮化合而成二體積之氮化氫；二體積之氫與一體積的氮化合而成二體積的水汽；三體積之氫與一體積之氮化合而成二體積之硝酸（舊名阿摩尼亞）。

一 二 此等比例如是簡單，於是又引起一種臆說或假設（hypothesis）〔一八一一年意大利人亞佛加德羅（Avogadro）〕：如溫度及壓力不變，等體積之氣體容有等數之分子。

一 三 一分子有時僅含有一原子，但多數物質之分子中亦非僅有一原子。鹽酸分子為一個氫原子與一個氯原子所構成；氫分子為兩個氫原子所構成；汞蒸氣分子為一原子所構成。諸如此類，一分子僅含有一原子之原質，名曰單原子的（monatomic）。

所謂貴氣體（noble-gases）及多數金屬之蒸氣均屬單原子的氣體原質中，如氧  $O_2$  氮  $N_2$  氫  $Cl_2$  均屬雙原子的（diatomic）。碘蒸氣本是雙原子的，一遇紅熱則分為單原子。硫蒸氣在紅熱以下，大抵為八原子聯成一分子  $S_8$ 。及至溫度逐漸加高，八原子之硫分子即逐漸析為雙原子之



硫分子  $S_2$ 。

一四 如此吾人可以種種氣體與氧相比較，由氧之密度 ( $O_2 \parallel 32$ ) 推算種種氣體分子之相對重量。此即名為分子量 (molecular weight or molar weight)。

如有氣體之密度與空氣之密度相比等於  $\Delta$  者，此氣體之分子量即等於  $\Delta \times 28.9$ 。

一五 測定氣體密度之時，僅可得該物質之氣體，當某溫度之下，所現之分子量。若有兩種分子混合為一，測得之密度乃在兩種氣體成分之密度之間，若已知兩種氣體之密度，即可推算此氣體混合物之組織百分數。

若一種氣體之分子分成  $n$  個較小分子，其解離度 (Degree of dissociation)  $a$  可由氣體密度中算出，

$$a = \frac{d - \Delta}{(n - 1)\Delta}.$$

為觀察所得之密度， $d$  為未經解離之氣體之密度。

例 為  $N_2O_4$  解離而成  $2NO_2$ ， $n$  等於 2，未解離之氣體  $N_2O_4$  之密度為  $D \parallel 94.179$ ，溫度為

二二度，壓力爲六一八耗之時， $\Delta$ 等於 2.709。依此推算，解離度  $\alpha = 0.174$ 。因是  $N_2O_4$  之分成  $N_2O_2$  者佔百分之二七·四。

一六 一種物質之克數如適與其分子量相等，此克數即名爲此物質之克分子 (gram-molecule or mol)。

$$1 \text{ 克分子氮} = 32 \text{ 克,}$$

$$1 \text{ 克分子氫} = 2.016 \text{ 克,}$$

$$1 \text{ 克分子鹽酸} = 36.46 \text{ 克,}$$

$$1 \text{ 克分子水} = 200.6 \text{ 克.}$$

設有一種物質，其分子量爲  $M$ ，欲計算  $G$  克等於若干克分子，當以  $M$  除  $G$ 。例如 100 克之氮

$$= \frac{100}{32} = 3.125 \text{ 克分子之氮。}$$

溫度爲零度，壓力爲七六〇耗之時，凡一克分子之氣體體積均等於二二·四〇〇立方厘米〔以整數言（參閱一二節）〕。

一七 各種化學物品之性質，能以數值表明者皆以分子量計算，俾彼此易於比較。

一八 此性質，專依分子之數以規定其數值，而不問分子之種類，故名曰分子性質 (molecular properties)。

例 氣體之體積即本此例。

分子性質用以測定分子量。

一九 氣體動子說 (kinetic theory of gases) 以爲氣體對於其容器之內壁，發施壓力，爲分子運動極速而繼續撞擊內壁不息之故。〔英人馬克斯維耳 (Maxwell) 及克勞修司 (Clausius) 〕。利用此學說可算出氫分子當  $0^{\circ}$  時，每秒平均進行四六一呎；氫分子之直徑  $\parallel 0.000000016$  耗，或  $1.6 \times 10^{-8}$  耗 (閱看一五節)。

氣體分子之運動雖極速，亦可動至極緩；不過多數分子均按平均速度運動，過於超出此平均值者甚少，遠在此平均值以下者亦甚少。此類數理定律，乃屬建於一單獨分子之上者；然依機率理論 (theory of probability) 推廣之，可應用於全體之分子上。此即統計力學 (statistical mechanics)。

ices) 之主體 [馬克斯維耳和波爾資曼 (Boltzmann)]

熱體

十五

## 液體

二〇 加大壓力，減低溫度，無論何種氣體均可凝縮而為液體。

若僅加壓力，溫度至少須在某值以下，始能將一種氣體凝縮成爲液體。此溫度值隨氣體而變。每一氣體均有此限制，名曰臨界溫度 (critical temperature) [一八六九年安德魯 (Andrews)]。前所舉之方程式：

$$pv = RT$$

乃爲理想氣體而設。吾人理想中的氣體 (ideal gas) 始能適合此條件。在實際上，所有氣體均與此條件有參差不齊，尤以將近凝成液體之時爲甚。

二一 於是又有一方程式：

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT,$$

藉以表示此偏差〔一八八一年，凡得瓦爾 (Van der Waals)〕方程式中之  $a$  及  $b$  爲兩恆數。各種氣體各有其兩數值，如由二氟化碳之可壓性上，即可算出

$$a = 0.00874; \quad b = 0.0023.$$

此處所用之質量乃是  $\frac{1}{M}$  克分子，等於一克。

如壓力減至極低，此校正因數即可不用。

$\frac{a}{\sqrt{V}^2}$  所表示者，乃是分子彼此吸引之情況。 $b$  等於分子體積總量之四倍。

凡得瓦爾方程式用於純粹均齊氣體 (pure homogeneous gases) 及液體上，尚屬適當。

此方程式牽涉  $V$  之立方，當臨界溫度時，其三根均相等，則臨界體積  $V_c$  等於  $3b$ ，臨界壓力

$$P_c \text{ 等於 } \frac{a}{27V_c^2}, \quad \text{臨界溫度 } T_c \text{ 等於 } \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}.$$

二二 凡液體及固體均有化氣之傾向，時時發施蒸汽壓力。但固體化氣之傾向極微，甚難測量。

一三 當溫度達至沸點時，氣體壓力及外界壓力適相等。

二四 外界壓力改變，沸點亦隨之改變。其改變之程度，各種液體皆不相同，吾人可以第三節中之方法推算之。

液體沸騰之時因外界壓力之抵抗而演出工作。此工作量等於壓力乘體積之增加量。然而液體變為氣體之後，其體積超過原先液體之體積遠甚。相差之數既屬甚遠，茲且將原先液體體積置之不論，僅將壓力乘氣體體積足矣。若以一克分子計算之即得：

$$PV = RT = 2T \text{ 卡路里 (參閱一〇節).}$$

如壓力增至  $dp$ ，則外加工作等於  $Vdp = dp \cdot \frac{2T}{P}$ ，沸點亦升至  $T + dT$ 。

設  $Q$  等於一克分子化氣所需之熱〔沸騰潛熱 (the latent heat of vaporization)〕由第二定律，可演出以下之關係〔參閱四節 (b) 方程式〕

$$dp \cdot \frac{2T}{P} = Q \cdot \frac{dT}{T},$$

或

$$\frac{dp}{P} = Q \cdot \frac{dT}{2T^2}$$

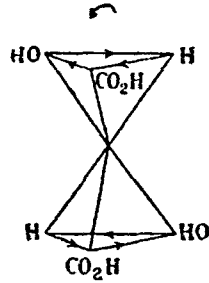
反是藉此方程式，亦可計算沸騰潛熱計算之時，需用沸點及壓力對於沸點之影響，此兩項均可直接測量。

二五 物質之性質亦有可以數值表示者（參看一七節），如體積、折光率、分光率是也。

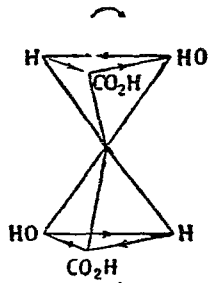
化合物之體積、折光率、分光率等，並非幾積成分之幾個體積、折光率、分光率相加之和，此類性質亦非完全屬於宜加性（additive properties），大概須依化合物之化合性情而定。是以須名為組成性質（constitutive properties）〔一八五五年哥布（Kopp）、蘭多爾特（Landolt）、布律爾（Brühl）、特牢布（J. Traube）〕

二六 歸極面（plane of polarization）之旋轉乃一純粹組成性質。化合物之在光學上活躍者，含有一種不對稱（asymmetric）之碳原子。此種碳原子是屬四價與不同之四原子或原子羣相連結〔一八七四年，凡特荷甫（van't Hoff）及勒貝爾（Le Bel）〕

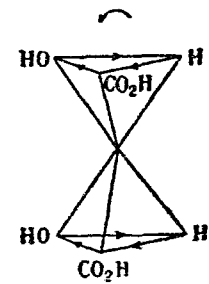




圖一第



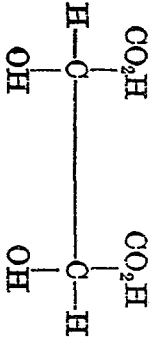
圖二第



圖三第

在圖形化學 (stereochemistry) 又名實體化學中碳原子置於一四面體之中心點，四隅代表四價。

例如酒石酸 (tartaric acid) 可布成一平面構造圖式如下：



式中含有兩個不對稱之碳原子。此分子式在空間有三種安排法 (第一圖至第三圖。)

吾人將兩個不對稱之碳原子都視爲在相觸接之四面體之中心點。圖中四面體頂底各稜都已引就，使其閱之易明瞭。

第二圖乃第一圖映入鏡中之形。第三種安排法在光學上不活潑；因  $\text{O} \cdot \text{H} \downarrow \text{H} \downarrow \text{H} \downarrow \text{O} \cdot \text{H}$  之原子羣，及歸極趨向適相反（由上下兩四面體之觸接點觀之）；是以對於歸極光不生影響。

## 固體

二七 溫度減低，則液體變為固體；有結晶者，有不結晶者。不結晶者又名無定形 (amorphous)。

二八 結晶物有結晶軸 (crystal axes)。其各種體性彼此不同，因其晶軸方向不同故也。無定形物則不然。

二九 結晶物有一定之融點及凍點，無定形物遇熱則逐漸變軟。

是以無定形物又可以當作過冷之液體 (super cooled liquids)。

三〇 當融化溫度時，固體之氣壓與液體之氣壓適相等。

如一種物質在融點以下已發施極大之氣壓，即可由固體直接變為氣體，而無需先融為液體，是名升華 (sublimation)。

例 碘, 焦油腦 (naphthalene)。冰之氣壓亦可測量。當溫度為負一度之時, 等於四·三耗。

三一 如一種物質在液體狀態時所佔之空間, 小於在固體時所佔之空間, 則壓力加高, 融點減低; 反是, 如液體之體積較大, 則壓力加大, 融點亦升高。

泛論之壓力增加, 適合於減小體積; 壓力減小, 亦適合於體積增加。

融化時所生之體積變化, 較之化氣時所生之體積變化為小實甚。是以壓力對於溶點所生之影響, 亦應較小, 如已知體積之變化及融化潛熱 (latent heat of fusion), 則可按第二律以計算融點應變動若干。

例 一克冰融化後, 體積減少 0.09 立方糎, 是故體積變化為  $dV = -0.09$  立方糎, 融化潛熱等於 80 卡路里, 融化溫度  $T$  等於  $273^\circ$ 。如另加一大氣之壓力 (等於每平方糎 1033 克), 當冰融解之時即生額外工作。

$$\begin{aligned} dA &= -1033 \times 0.09 \text{ 克重量} \times \text{立方糎} \\ &= -\frac{1033 \times 0.09}{42720} \text{ 卡路里} \end{aligned}$$

$$= -0.0026 \text{ 大氣壓。}$$

按第二律(參看四節(b)方程式),

$$-0.0026 = \frac{80dT}{273} \cdot$$

$$dT = -0.074.$$

此即所謂壓力增加一大氣壓力,冰之融點即降低  $0.0074^{\circ}$ 。

凡體積發生變化之時,壓力及溫度間之關係,均可以此方法計算之。

三二 一種物質結晶之時倘能結成各種形狀,往往先結成一種不穩固之結晶體(所謂不穩固係指凝結之時而言。)不穩固結晶體之氣壓,較穩固結晶體之氣壓為大,此即過渡溫度(transition temperature)以下之情形,在過渡溫度時,兩種結晶體之氣壓適相等,故能同時並存,共同維持穩固平衡。

三三 相似之化合物往往結出同樣之結晶體,名為異質同形體的(Isomorphous) [一八一  
九年德人密拆爾立克(Mitscherlich)]。

僅有在有規則晶系中之同形體物質，能成完全相等之兩面角，此外則往往相差若干度。

三四 比熱 (specific heat) 與原子量相乘等於原子熱 (atomic heat)。多數原質之原子熱 (當固體時) 在平常溫度中約等於六·四 (一八一八年度隆 (Dulong) 及貝蒂特 (Petit) )。

物質之比熱，即此物質一克，加熱一度，所需之熱量。

比熱隨溫度而增加之，多寡須視物質而定。溫度降至極低之時，比熱往往縮至甚小，是以其時原子熱即遠在六·四之下。

例 在負一九〇度之時 (液體空氣之溫度) 銀之原子熱等於二·四；再降至負二四一度時 (液體氫之溫度) 僅有〇·二五。

金剛石在負二三〇度以下之時，原子熱小至無從測定。

度隆及貝蒂特之法則，用以駕御原子量，頗能奏效 (參看一五七節)。

以化合物中所有若干原子之原子熱相加，即等於其分子熱 (molecular heat) (一八三一

年納伊曼 (F. Neumann) )。

例 氫第一汞 (甘汞)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  之分子熱約等於  $2 \times 6.4$ 。氫化第二汞 (昇汞)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_4$  之分子熱約等於  $3 \times 6.4$ 。

注意 體積不變時，氣體之比熱以  $C_v$  代表之。壓力不變時，氣體之比熱以  $C_p$  代表之。兩種比熱實不相同， $C_p$  大於  $C_v$ ，因其中牽涉膨脹時之工作。如就一克分子而言，則得：

$$C_p = C_v + R = C_v + 2.$$

此處  $C_p$  及  $C_v$  即分子熱。

如一種氣體之體積改變後，而不與環境交換熱，名爲絕熱變化 (adiabatic change)。遇有此種變化，即可應用理想氣體之方程式  $PV^r = K$ 。方程式中之  $r$  等於  $\frac{C_p}{C_v}$ 。若係空氣，則  $r = 1.4$ 。

單原子汞蒸氣之  $r$  等於  $1.667$ ；此數可用氣體動力說之原理以推算之（參看一五八節）。

## 稀溶液

三五 一種物質在極稀溶液中所遵守之壓力變化定律及溫度變化定律，即與其化為氣體而仍在同一空間（溶液所佔之空間）時，所遵守之壓力變化定律及溫度變化定律相同（一八八六年，凡時荷甫）。

在此種情形中，氣體壓力即與滲透壓力（osmotic pressure）相當。

三六 有 薄膜容溶液中之溶媒（solvent）透過，而不容溶質（solute）通過。特宰布（Moritz Traube）嘗用此種半透隔膜（semipermeable partitions）以測量滲透壓力。其後一八八七年普斐斐爾（Pfeffer）亦嘗作如是之測量。

普斐斐爾以一有孔之鬆質罐在硫酸銅溶液中浸透之後，更浸入第一鐵衰化鉀  $K_4Fe(CN)_6$  之溶液中，罐上即生有一層第一鐵衰化銅  $Cu_2Fe(CN)_6$ 。普氏試以此罐置於糖溶液中，溶液中之



糖爲第一鐵衰化銅所阻不能透過；然而溶液中之水分仍能透過，如罐內之壓力比罐外小，罐外之水即滲進罐內。如罐內之壓力比罐外大，罐內之水即滲出罐外，直至水之壓力與滲透壓力之差相平衡爲止。

三七 滲透壓力亦服從氣體定律，與溶質所佔之體積成反比，而與絕對溫度成正比。試以一克分子而言，即得

$$PV = RT$$

此方程式中之P爲滲透壓力，V爲一克分子溶質在溶液中所佔之體積，R爲氣體恆數（參閱一〇節）。

一種氣體體積發生變化時所牽涉之工作，既可有計算之法，則一種溶液減稀或加濃時所牽涉之工作亦可有法計算之。

設有一種稀溶液，欲從其中減去原含n克分子溶質之一部分溶媒，必有牽動反抗滲透壓力之工作。此工作量等於  $nRT$ 。

計算之時，因溶液之質量較大，故吾人且勿惜此微末之損失，仍視爲滲透壓力未經改變，設滲透壓力竟致改變，則體積上發生之改變，應視爲分成最小之層次。每一層次與  $PdV$  之工作均有關係。

如許微量之工作，統計之，即等於此一場變化中之總工作量，吾人可以  $\int P dV$  代表之。既知  $P = \frac{RT}{V}$ （式中之  $V$  乃指容有一克分子溶質之溶液之體積，）故體積由  $V_1$  縮至  $V_2$  之時，每含有一克分子溶質之溶液所施之工作等於

$$\int_{V_2}^{V_1} RT \frac{dV}{V} = RT \log \frac{V_1}{V_2}.$$

以上溫度不變。

又因濃度  $C_1$  與  $C_2$  對於  $V_1$  與  $V_2$  成反比，是以當溶液變濃之時，其中牽涉之工作等於  $A = RT \log \frac{C_2}{C_1}$ 。

復由此選出若干合宜之熱變循環 (cycles) 以補助之，即可推出滲透壓力對於氣體壓力，沸

點、凍點之一切數理關係，無需乎其他假定。

三八 等分子量溶液 (equimolecular solutions) 均相等之滲透壓力均相等。所謂等分子量者，即質量按分子量為比例是也。如等體積（或等重量）之溶媒中所含溶質等體積（或等重量）之溶媒中所含溶質之質量，均與分子量為比例，此溶液即名等分子量溶液。

等分子量之溶質，無論何種物質對於溶媒之凍點能使之發生等量之變遷，但此種情形須限於相同之溶媒，如溶媒不同，結果必致各異。又若氣體壓力之減低，與沸點之增高，亦受同一之影響。沸點增高與凍點減低，常用以測定分子量（一八八七年刺烏特 (Raoult)）。

設凍點之下降等於  $\Delta T$ ，溶質之質量等於  $g$  克，溶媒之媒質量等於  $G$  克，尚有一恆數等於  $k$ ，則此溶質之分子量應為  $m = \frac{kG}{\Delta T}$ 。

例如冰狀醋酸 (glacial acetic acid) 之  $k$  等於三八六〇，焗 (benzene) 之  $k$  等於五〇〇〇。

上面方程式中之  $g$  若等於  $m$ （即一克分子）， $G$  若等於一〇〇〇， $k$  即等於 1000  $\Delta T$ 。如 1

克分子溶質溶於一千克之烄中，即將凍點降低五度。

關於沸點之升高，亦可用此公式，不過須換其恆數。例如醇精(ethyl ether)之 $k$ 等於二一〇，烄之 $k$ 等於二六七〇。

三九 刺烏特用實驗方法算出沸點升高時 $k$ 之數值，吾人亦可由沸騰潛熱及沸點推算之。按第二定律計算，應得下列之結果：

$$k = \frac{RT^2}{q}$$

此中含有一種熱變循環，其詳情如下： $n$ 分子溶質溶於 $N$ 分子溶媒中，溶媒之沸點本為 $T$ ，今既變為溶液，沸點即升高， $T$ 變為 $T + \Delta T$ 。當溫度達至 $T + \Delta T$ 之時， $N$ 克分子溶媒蒸發而去。此溶媒在外 $T$ 溫度相值即凝為液體。溫度由 $T + \Delta T$ 降至 $T$ ，沸騰潛熱亦隨之而減。 $N$ 克分子溶媒所需之沸騰潛熱，由 $Q$ 降下來。在此變化中，發出最多量之工作。按第二律，此工作量乃為

$$A = NQ \frac{\Delta T}{T}$$

如將此  $N$  克分子溶媒仍歸原處，即可增多滲透之工作，其量為

$$A' = nRT \quad (\text{參看三七節})$$

此工作仍為溶液所收回，與原先出發之時相同。所謂熱變循環已充滿一圓圈，於是  $A$  與  $A'$  必相等。故

$$nRT = NQ \frac{dT}{T},$$

或

$$dT = \frac{RT}{2} \cdot \frac{n}{N}.$$

試以此方程式與三八節中之公式兩相比較，即知  $Q$  等於  $Mq$  ( $M$  為溶媒之分子量， $q$  為一克溶媒之沸騰潛熱)， $n$  等於  $\frac{m}{M}$  ( $m$  為溶劑之分子量)，且尚須以  $\frac{G}{M}$  代替  $N$ ，則兩方始能平均。即

$$dT = \frac{RT^2}{Mq} \cdot \frac{g}{m} \cdot \frac{M}{G} = \frac{g}{G \cdot M} \cdot \frac{RT^2}{q}.$$

再與三八節相比，即可知所謂沸點恆數。

$$k = \frac{RT^2}{q}$$

若知溶媒之融化潛熱及其凍點，亦可按同樣之方法推算融點或凍點下降公式中  $k$  之恆數值。

四〇 濃溶液之滲透壓力大於稀溶液之滲透壓力，故濃溶液中溶質能移入稀溶液中，此現象名爲擴散 (diffusion)。擴散爲一進行甚緩之動作，不問滲透壓力大至若何（如百分之一硝酸鉀之溶液中，滲透壓力超過三大氣。）此因分子在溶液中運動之時，彼此撞擊而生阻力。

透膜 (permeable partitions) 對於各種溶質之擴散，能加以阻礙；阻礙之程度，大有輕重之分。吾人可利用透膜以分隔各種溶質。

例如鹽酸加矽酸鈉 (sodium silicate) 變爲氯化鈉及矽酸，試用羊皮紙 (parchment paper) 以爲透膜，即可將氯化鈉由矽酸溶液中分隔之。這種分隔法名爲隔膜分解 (dialysis)。

四一 濃溶液中溶質之濃度，與滲透壓力，彼此相關，均有複雜之定律；但此定律迄今尚未有詳細之說明焉。

## 膠體 (Colloids)

四二 矽酸（參看四〇節）、氫氧化鐵、蛋白、骨膠（gelatine）溶液等物之滲透壓力甚小，可知其分子量必甚大，此種物質名為膠體，他們的溶液叫做膠溶液（一八六二年蘇格蘭人格累安（Graham））。

四三 膠溶液遇熱甚易拆散，若加入少許電離物（electrolyte）（參看一〇五節）亦有相同變化，原先在溶液中之膠狀物即結合（“coagulates”），如溶液較濃，則全體沈為一整塊，名曰膠凍（gelatinizing）。

已有膠凍之溶液，其專名為膠液凍（gel）<sup>•</sup>。未有膠凍之溶液，亦有一專名，即所謂膠液（sol）是也。

溶液之所以變為蜂窩狀者，即因結為膠液凍故也。

膠液凍不容膠體之滲透（參看四〇節）

四四 金屬亦可製為膠溶液，製法或用合宜之還原媒以拆散各種鹽類（如用蟻酸甲醛（formaldehyde）以拆散氰化金）之極稀溶液，或以電弧在水中分解各種鹽類。

四五 膠體之溶液中含有多數小顆粒，小顆粒之微細，僅當一耗十萬分之一，其較為過大者即名為混吊物（suspensoids），此溶液名為混吊溶液（suspensoid solutions or suspensions）。顆粒愈大，則沈澱愈速。

四六 所謂真溶液、膠溶液、及混吊溶液三類，並無甚堅定顯明之區別。在膠體之化學上，總名為分散組（“disperse systems”），但其中的真膠溶液，又獨稱為分子分散組（molecular dispersions），俾與粗分散組（coarse disperse systems）不致淆亂。

按羅忒摩塞（Lottermoser）之定義，膠溶液乃為混雜之 heterogeneous 二相（two phase）構造物（參看五二節）。此二相接觸之表面，擴充極廣。

四七 一九〇八年柏林（Berlin）以實驗法測定混吊顆粒亦服從氣體分子動力說之定律。



四八 吾人試用極明亮之旁照光 (lateral illumination)，此助顯微鏡之不逮，即可察出膠狀顆粒（此器名為超越顯微鏡 (ultramicroscope)）。此等小顆粒均能發光，視之宛如明亮之小點。且燦耀不息異常迅速。顆粒愈小，則速度愈大，此即所謂布朗氏運動 (Brownian movement) [一八二七年布朗博士 (Dr. Robert Brown) 所發見]。

此運動並非因溫度之有差異，或為他種情形所激發而生，乃由於其自生也。即是以觀，此種運動豈非與第二定律相矛盾乎（參看三節）？然而第二定律固不能用於各個分子之動力工作 (kinetic work) 上也。

四九 膠體之顆粒分隔極為細碎，所以其總面積與其質量實有無限之大。由是即發生一種表面能力 (surface energy)。此現象名為貼附 (adsorption)，即分子貼附於固體小顆粒之上，而增加溶液之濃度也。無論氣體、液體、及固體（如染料）之分子，皆能如是，且其成效尤為顯著。

表面張力 (surface tension) 之能力，能使各分子之總面積減小，明乎此作用，即可知膠狀顆粒所以隨時凝聚於一處，與夫膠液凍所以能收縮矣。

五〇 混吊膠體（如膠狀金溶液）與乳劑膠體（emulsoid colloids）如骨膠溶液之類不同，前者爲固體膠狀顆粒所成，後者則爲液體膠狀顆粒所成。

一種溶液之中，含有乳劑膠體，始生黏性（viscosity）；且溫度愈低，黏性即愈強，溫度降下少許，黏性已奇增矣。黏性又名內磨擦力（internal friction）。

## 化學中之力學 (Chemical Mechanics)

五一 所謂化學之力學者，專討論關於化學變化之種種學理，及平衡之種種情形或狀態。此題目分爲兩部：一部爲化學之靜力學 (chemical statics)，一部卽化學之動力學 (chemical dynamics) 也。

## 相規 (The Phase Rule)

五一 如有不同狀態之物質混雜於一處，而彼此各有自然之分界面，此等異質部分 (Heterogeneous parts) 其名爲相 (phases)。各相可藉機械之助力一一分開之。

要言之，相之本身卽爲異質複組合 (complexes)，不過使彼此分開而已。

一組 (system) 中各方溫度壓力均相等，卽能維持各相間之平衡；反是，則不能維持平衡。然此平衡並不憑藉一組中各相之質量多寡。

一組中之各相乃爲數種基本物質所造成。一組中所有之基本物質名爲一組中之成分 (components of a system)。不過此一相中之成分，不必定存於另一相中。此組須遇有某種情形，始能存在，所謂情形或條件 (conditions) (壓力、溫度、與相之組成) 有能改變者，而不致牽動此組，或毀壞此組，此條件又名自由條件。自由條件之多寡，名自由層次 (Degrees of freedom)，如以

下代表自由層次之數目，C代表成分之數目，P代表相之數目，則

$$F = C + 2 - P.$$

[一八七六年美人季布茲 (Gibbs)]

例一 水和水汽混於一組中之時，僅有一種成分，即水（H<sub>2</sub>O）是也。所然有兩相故：

$$F = 1 + 2 - 2 = 1.$$

此言無論壓力或溫度均可變更；不過既已變更壓力，即不能再變更溫度，既已變更溫度，即不能再變更壓力。若兩者之中其一之數量既定，其餘一項亦隨之而定，則此一組中所有條件均不能變更矣。

冰、水和水汽混於一組中，成分則一，而有三相故。

$$F = 1 + 2 - 3 = 0.$$

即使無自由層數，則此一組僅能在一定之溫度下及一定之壓力下存在（此溫度為  $+0.0074^{\circ}$ ，此壓力為  $4.57$  耗汞壓力。）

當此時，冰及水之氣體壓力正相等，均為 4.57 托（參看三〇節）。如當此時，冰、水及水汽三相並存，名爲三疊點（threefold or triple point）。

例二 更以氫化鈉之溶液之，此一組含三相，即固體氫化鈉，在水中之氫化鈉溶液，及水汽。至於成分則僅有兩樣，即  $\text{NaCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  是也。故

$$F = 2 + 2 - 3 = 1.$$

即使一層自由，僅有溫度，或壓力，或溶液濃度亦能變更。

此一組中，含有固體氫化鈉，氫化鈉之飽和溶液，及水汽，乃爲一種完全之雜平衡（heterogeneous equilibrium）之實例（魯西鑿（Rozeboom））。

溫度一變，氫化鈉溶液之濃度亦隨之而變，水汽壓力亦隨之而變。且其每變一次，均有一定之數值。

五三 若將一組中之自由條件連變之，即可達至一限制程度。兩相變爲相等，融洽而爲一相。當此時即名爲臨界點（critical point）。

如液體與氣體兩相中之差異，一至臨界溫度，即化爲烏有（參看二〇節）。

**五四** 若環境情形適宜，一種物質可越過限度，仍不改相；即至將改相之時，尙能保持原狀，如過冷 (supercooling) 即此現象也。如此現象，阻礙於對方一相由接種 (inoculation or seeding) 發生，即不能存立。

似此狀態，僅能於另一相不發生之時，苟延殘喘作片刻之存在。然在此一剎那間尙屬穩固，故德人阿斯特瓦德 (Ostwald) 名之曰暫穩 (metastable)。

**五五** 若兩組含有一種相同之成分，則在此一組中所有能維持平衡之數相，亦能在彼一組中維持平衡。

**五六** 關於相之規則，名爲相規 (Phase rule)。相規能用於多數化學組 (chemical systems) 上，此等化學組，可分爲一、二、三等各等，視其維持平衡之時有若干相之定一相謂之第一等，二相謂之第二等，三相謂之第三等 (first order, second order, third order)，餘皆以次類推。

一種物質溶於另一種物質中而成爲溶液者，則屬於第二等。

## 溶液

五七 溶液乃屬無一定組合比例之相，其中發生反應之成分，各有多寡之分；是以有能維持平衡之溶液，有不能維持平衡之溶液。

五八 氣體混合之時，不計每一種質量之多少，故在氣體組中不能多於一氣體相。

數種氣體合為一組，其中每一成分之壓力，與其獨佔此全部空間時所發生之壓力相等，是即名為氣體組中之成分之偏壓力 (partial pressure) [一八〇五年道爾頓 (Dalton)]。

五九 一種液體所能吸收之氣體（並非化合）須視當時壓力之大小，按正比例以定其多寡 [一八〇三年亨利 (Henry)]。

不過此種情形僅有在較稀溶液中方能準確，餘則難免於差異矣。

過飽和 (supersaturation) 之現象發見甚易。一種液體熱至沸騰之時，則其氣體即過飽和於



其液體中。

六〇 不論其比例之若何而能彼此互相溶解之液體，名爲善混合 (miscible) 液體；其混合性 (miscibility) 則有限制焉。

例 烔及甲烔 (toluene) 無論躡法如何，均能混和於一處；水及醇則不然，彼此互溶，僅能限於一定之質量（參看六二節）

六一 壓力對於溶度之影響較小，溫度對於溶度之影響則甚大。

當溶液溫度達至臨界點時，入兩種液體之互溶度變爲無所限制，兩液體相即相結合，變爲一液體相。

六二 如有兩種成分合於一組，包含兩液體相及一氣體相，則此一組中即有一層自由 (2+2-3=1)。故溫度規定之後，各相之濃度亦已規定矣。

計算F之時，可將此一氣體相計入其間。亦可將此全組，視爲同受一確定之大氣壓力（即消去一層自由），均無甚差異也。

僅含固體及液體兩種相之組，名爲簡約組 (condensed systems) (凡特荷甫)。

例 如在定量之水中加醇，醇即溶解，直至飽和爲止。復事增加，則有水溶解於醇中，變爲水在醇中之飽和溶液，而浮於其上，另爲一層，於是發生第二液體相。如仍繼續加醇，依然能維持平衡。及至末後所有之水均溶於醇中，則第一液體相即消滅無餘矣。

六三 一種液體溶於另一液體中，變爲溶液，此溶液所發生之蒸氣及溶液本體，在組成上大抵均不相同。若將此溶液蒸餾之，其中較易飛散之成分即蒸發以去。於是溶液亦發生變化矣。若壓力不改，則其沸點升高；溫度不改，則其蒸氣壓力退減。

尙有當特別注意者，即氣體和液體仍屬同一組成，名爲恆沸混合物 (constant boiling mixtures)。往昔人多以此混合物而爲化合物，實則其蒸氣之組成直隨壓力而變也。

六四 固體在液體中之溶度，僅有高低之分，絕無等於零者。若一物質能生出數種同素變體 (allotropic modification)，此數種同素變體皆各具有不同之溶度。一種鹽類所含之結晶水可多可少，溶度遂不能相等。例如十水硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  及七水硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  各

異其溶度（十水硫酸鈉通稱芒硝。）

若溶液中存有少許固體相名結晶接種 (crystal seeding)，此溶液即不能變為過飽和溶液。物質之溶度直隨溫度而變。若溶度突然生變，吾人便可知溶液中所藏之固體發生變化矣。

當過渡溫度時（參看三二節），一種物質之兩種晶體之溶度相等。

壓力對於固體之溶度，僅能發生極小之影響。

六五 一種固體之濃溶液降冷，則其中一部分溶質大半分離自立。若溫度更行下降，最後即有溶媒與溶質同結為結晶體，此固體名為低溫水混合物 (cryohydrate)。此現象中包含四相（二固體相、一液體相、一氣體相）二成分。故在此組中即一層自由而無之 (2+2-4=0)。當是時名為合晶點 (cryohydric point)，或易融點 (eutectic point)。兩種成分同時湧現，構成一種易融混合物 (eutectic mixture)。

六六 一八九〇年凡特荷甫考出關於固體溶液之知識。

固體混合於固體中而成固體溶液，其中特徵亦與一切溶液無異。若其組成繼續改變，則趨入

於同質組成 (homogeneity) 中，其性質之變遷亦無時或息也。

混合結晶 (mixed crystals) 即屬於此類溶液中。其所含之物質大多數祇能按有限制之比例相混合，亦有能任意混合者。如碘化第二汞與溴化第二汞相混合時，其互溶度並無限制。

多數含水之自然結晶亦可視為固體溶液，因其所含之水可逐漸消解，其氣體壓力亦隨之逐漸減小。此類結晶水消解以後，尚可用醇或其他種液體以代替之。如此替換，不獨結晶形狀不變，即透明性亦不消滅也。

如沸石 (zeolite) (為各種矽酸鹽所合成，遇吹管焙即發漲，故名) 即含水結晶物之一通例。玻璃亦為固體溶液，因其中含有各種矽酸鹽，互相混合，極其均勻，如一純粹物質，其性質正與過冷卻液體之定義所云者相符 (參看二九節)。

有時氣體可黏附於固體中混合而成一種固體溶液，如氫及鈹 (palladium) 即其例也。

六七 一組存在之時，有各種情形，亦有各種條件，吾人可用圖以表明其概況，即易了解，固無須詳細敘述之也。

例 第四圖：氫化鈉氫

化鉀之固體相，及其水溶液，互相維持平衡。A點表示氫化鈉飽和溶液之濃度，B點表示氫化鉀飽和溶液之濃度，C點表示此兩種氫化物同在水中溶成飽和液之濃度。

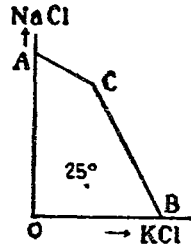


圖 四 第

第五圖：硫酸鎂及硫酸鉀組成一種複合鹽 (double salt)，名曰 schonite。第四第五兩圖中之折線乃按恆溫度所得，該溫度俱為二十五度，故此兩折線即等溫線 (isothermals)。

第六圖：此組中硫酸鎂及硫酸鈉構成一種複合鹽，名曰 astrakanite。此處之等溫線非僅一條，在二十二度之等

溫度所得，該溫度俱為二十五度，故此兩折線即等溫線 (isothermals)。

第六圖：此組中硫酸鎂及硫酸鈉構成一種複合鹽，名曰 astrakanite。此處之等溫線非僅一條，在二十二度之等

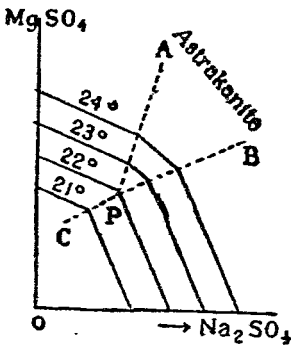


圖 六 第

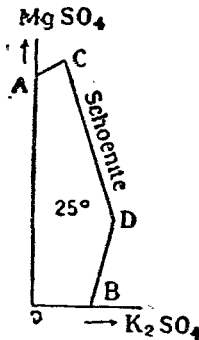


圖 五 第

溫線 P 點所表示之溶液，含有三種固體相，以共同維持平衡。此二十二度即過渡溫度；超過二十二度，*atrakanite* 複合鹽始能結晶，且當結晶之時，溶液之組成須在 P A 及 P B 兩線之間所結之晶體，亦應為純粹之晶體。

如三種獨立成分組成一系，即需用空間圖 (space diagrams) 以表示之。

六八 此種研究方法不獨宜於水溶液之結晶，即於已融鹽類混合物及各種合金 (alloys) (或稱為齊) 之凝固，亦可通用。

混合於一處之液體成分，當凝固時，能彼此分離，能變為固體，以後更能互相溶解，遂構成混合結晶體；如氫化鉀與氫化鈉，結晶之後，依然混合於一處。

六九 此等金屬混合物和各種合金，在工業上，用途極廣，關係極重，故吾人之悉心考察其性質關係而詳者，已不知凡幾矣。當金屬在液體狀態時，可將其多數任意盡量互溶。但須性質相近之金屬，始易結為混合之晶體，化合物往往構成於凝固之時，是乃吾人所知也。

七〇 熱解法 (thermal analysis) 對於研究各種合金頗多資助，故在金屬學 (metallurgy)



溶液

(phy) 上甚為重要。

融質降冷時，如須測驗其降冷率，可用高溫表 (pyrometer) 按照每節之時隙，以測其溫度。如在某點，降冷率驟變至極緩，即知此時融質中必生有一種過渡變化，將熱量增加。過渡變化猶如一種成分，方由混合物中，結晶也者。

兩種金屬混合而為合金之時，可以按之於各種比例，若將此等合金之降冷所經過之情形，一一記出，即可憑此等材料繪為有統系之降冷曲線，或凝固曲線。

第七圖為鉛及銻之凝固曲線。當溫度在二百四十六度時，即發生一種易融之混合物。其中鉛佔百分之八十七，銻佔百分之十三（參看六五節。）

AEB 線表示凝固之開始。及至二百四十六度時，凝固即告終止，當此時，易融混合物即自湧出。

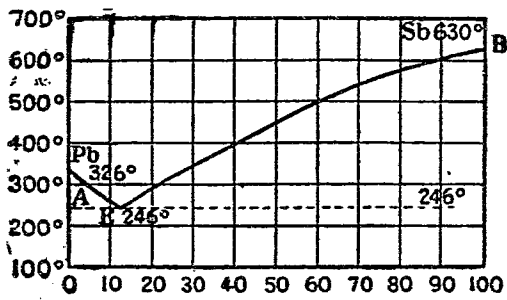


圖 七 第

若一種合金中所含之錫未至百分之十三，則降冷時先發現純錫。待溫度再降，融質中之錫始減至百分之十三。

如有兩種金屬構成之一種化合物，其凝固曲線上現一凸起之峯，此峯所在之處，即所以表明化合物中含有某種金屬百分之幾，某種金屬百分之幾。第八圖為鎂及鉛之化合物凝固時所遵循之曲線。

此化合物名為鎂化鉛  $PbMg_2$ 。圖中C處即此化合物之凝固點。當在  $E_1$  之時，現出一種鎂及鎂化鉛聯成之混合物，此種混合物隸屬於易融混合物中。當在  $E_2$  之時，現出一種鎂及鎂化鉛聯成之混合物，此種混合物隸屬於易融混合物中。當在  $E_2$  之時，現出一種鎂化鉛及鉛聯成之易融混合物。

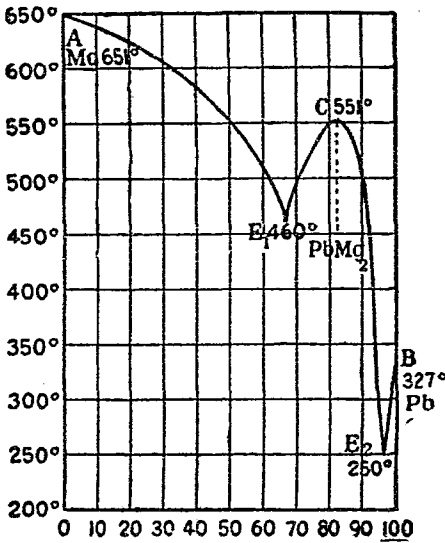


圖 八 第



七一 降冷現象極爲繁複。因有時結出混合晶體，有時即構成幾種化合物，有時在已凝固之融質中，尙能發生過渡變化，如含炭之鐵，卽此例也。

七二 考查各種合金構造之時，莫妙先用鑲蝕法 (etching)，將其中之獨立成分各自分開，然後再用顯微攝影術將磨光剖面攝爲影片，以資研究。藉愛克司光線映視之，亦可得同等之效果。此項學問名爲金屬構造學 (metallography)。

## 質量動作律 (Law of Mass Action)

七三 化學反應之速率等於一單位體積中之質量變化量以時間除之。此即所謂反應速率 (reaction velocity)。

七四 各種化學反應進行之時，總俱有一反動趨勢，以易反轉之方向。是以化學反應必須克制此阻力。正反兩方之動作，同時並進，然而各不相依也。此即所謂共存原則，或稱並存原則 (principle of coexistence) [一八六七年普豐德勒爾 (Pannler)]。如兩方之速率相等，則謂之平衡。

若對方速率極小，一種反應宛似完全向一方進行者，即名為完全反應 (complete reaction)。

七五 反應速率隨反應物質之濃度而變。

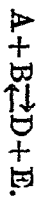
濃度是以一呎中容有一克分子為單位（參看一六節）。如有第一種物質 A 之一分子，與第二種物質 B 之一分子相遇，而發生反應，此反應速率與 A B 兩種物質濃度之乘積成正比。即

$$V = kC_A C_B.$$

此兩種分子化合而成兩種新物質D及E，D及E重新化合，復反至原先之A及B。此逆向反應之速率，亦可用方程式表明之：

$$V' = k'C_D C_E.$$

此兩方之反應共同組成一種可逆反應。其程式如下：



如兩方速率相等，即能維持平衡。兩方速率既已相等，即有

$$kC_D C_E = k'C_A C_B,$$

或

$$\frac{C_D C_E}{C_A C_B} = \frac{k}{k'} = K.$$

此處之K即名平衡恆數 (equilibrium constant)。

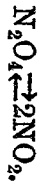
若一種物質在反應之時，須有兩三個分子集合執行，其濃度即依原值自乘兩三次（一八六

七年谷德柏 (Guldberg) 及瓦基 (Waage)。

七六 化學反應自一個分子出發者，名一分子反應 (unimolecular reaction)；自兩個分子出發者，名二分子反應 (bimolecular reaction)；自三個分子出發者，名三分子反應 (trimolecular reaction)。

例 過氧化氫自行分解， $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$  為一分子反應，與逆向反應， $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$  不同。逆向反應乃二分子反應也。

試將此兩方書為一平衡式：



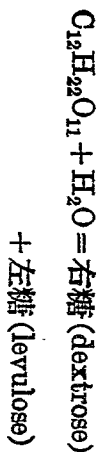
此平衡屬於一等 (參看五六節) 其中  $C=1$ ,  $P=1$ , 所以  $F=2$ 。此中有兩層自由。若將  $N_2O_4$  之濃度 (以  $C_1$  代表) 制定，使溫度亦不致或變，此兩層自由即不能存在。則  $NO_2$  之濃度 (以  $C_2$  代表) 即可由此方程式

$$C_2^2 = KC_1$$

而決定矣。

七七 有時一種物質之濃度視其他之一種物質之濃度為尤大，致當反應時，實不能察出有若何之變動，則此濃度即可視為一恆數。

例 蔗糖當轉化 (inversion) 時，



遵循一分子反應之程式，在水溶液中，水多於糖。實其所謂轉化速率，乃為每一單位時間中，蔗糖濃度  $C$  之退減量。可以方程式表明如下：

$$V = \frac{dC}{dt} = kC.$$

若原先濃度等於  $C_0$ ，逾越七時間濃度變為  $C_t$ ，即可求其積分。所得如下：

$$\log_e C_0 - \log_e C_t = kt.$$

七八 醇基鹽 (ester) 鹼質相遇，發生鹼化 (saponification)，乃屬一種重要之二分子反應。

實例如下。



鹼化速率可如下式以表示之：

$$V = kC_0 \cdot C_N,$$

其中  $C_0$  等於醇基鹽之濃度， $C_N$  等於氫氫化鈉之濃度。

若將鹼質溶液作一點一點之移開，更用滴定法 (titration) 以檢驗溶液中之鹼質減至若何程度，如是鹼化速率即易測定矣。

七九 碘化氫之構成及分解亦屬二分子反應。



此處

$$V = kC_{\text{HI}}^2,$$

$$V_1 = k' C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}.$$

當平衡時，



質量動作律

其中  $O \parallel N$  (參看五二節) 此  $O$  乃為成分之數目。  $P \parallel I, E \parallel S$ , 故已知溫度及兩濃度以後, 第三濃度即可由方程式以推算之。

在此反應中, 體積不變, 故壓力與平衡無關係 (參看三一節)。

八〇 溫度增高, 化學反應之速率亦隨之加速, 且其加速甚為顯著。

溫度升高十度, 多數反應之速率即加速自兩倍以至三倍。

八一 外物之加入一組化學物質者, 自己不參與反應——在反應方程式上無從察出其變化——而能影響此物質之反應速率, 使之加速或減慢, 此類外物僅有少許存在, 即往往能令反應速率改變甚烈。此物質名為觸媒 (Catalysis), 其對於逆向反應亦有相同之影響。

醇基鹽構成時, 若遇硫酸即產生較速。鹼化若遇硫酸, 其速率亦有相同之增加。

## 雜相平衡 (Heterogeneous Equilibria)

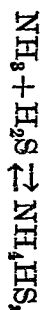
八一 平衡之僅牽涉於一相者名相平衡 (homogeneous equilibrium) 平衡非僅牽涉於一相者，名雜相平衡。在一雜相平衡中，可有固體、氣體、液體、三相。所謂質量動作定律，就其大概論之，差可間接用於此類雜相平衡上；因每一物質俱有蒸氣壓力及溶性，不過大小不同耳（參看二二節及六四節）。吾人可認定氣體液體兩相爲不可少。將此雜相平衡約成一簡單之齊相平衡，則質量動作定律自能應用於此問題中矣。

如溫度不變，一種物質在液體相時之濃度，及在氣體相時之濃度，均可作爲恆數（不過同時亦須有固體相存在。）

固體溶液（固體溶於固體中）則屬於此例之外。

八三 兩種氣體化合而爲一種固體，如鹵精及硫化氫化合而成氫硫化銻之時，

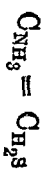




其中平衡條件可括於一簡單程式中，即

若鹵精之濃度獨自加增，硫化氫之濃度即退減，因已構成固體之氫硫化銻矣。反是，若是硫化氫之濃度獨自加增，鹵精之濃度即退減，因已構成固體氫硫化銻矣。

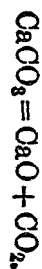
兩方濃度相等之時



乃為一種特別情形。當在此情形時，溫度雖不時變更，氣體之組成與固體之組成均無差異；如氫硫化銻全化為氣，並不分解為兩種物質也。然在實際上，因發生解離 (dissociation) 作用，分子加多，蒸氣密度即較未解離之時為小，此類反常之蒸氣密度，本有人以為不合亞佛加德羅假設（參看一二節）。

數種漠不相關之氣體混合於一處，即易起解離，因體積增加之故。此與壓力減輕之效果相同。溫度升高，則解離之程度及解離壓力 (dissociation pressure) 俱增加。

八四 若有兩相均爲固體，則其濃度不變。如將碳酸鈣燃燒，即解離而成氧化鈣及二氧化碳，



按照質量動作定律，即有

$$O_{\text{CO}_2} = K.$$

此中共有三相，二成分及一層自由。如溫度固定不變，二氧化碳之壓力（由濃度而得）即等於一恆數。

氣體之壓力與其濃度成正比。

若一種氣體之體積減至一半，其濃度即增加一倍，其壓力亦增加一倍（參看一〇節。）

若將氣體壓力代氣體濃度，平衡恆數之值自當更改。若反應時氣體之體積不變，來去之分子數目適相等，則平衡恆數方可不改。

八五 二固體相，一液體相，如硫酸鉬及碳酸鉀溶液發生反應，共有碳酸鉀、碳酸鉬、硫酸鉬、硫酸鉀、四種物質，維持平衡，其中硫酸鉀之濃度等於碳酸鉀之濃度乘平衡恆數。



如增加多數額外之碳酸鉀，硫酸鉀之濃度即相顯見。後將溶液之力量續加多次，則所有硫酸鉀者可俱變為碳酸鉀。

以上所述之 $K$ ，當溫度在一百度時，等於四分之一。

八六 二溶液。設有兩種溶媒，第二種在第一種內僅能少事溶解。試將一種物質溶於第一種溶媒中，更加入第二種溶媒而搖動之，則溶質分溶於此兩種溶液中。

如第一種溶媒之濃度改變，此溶質在第二種溶媒中之濃度亦隨之而變，是以此溶質在兩種溶媒中之濃度，彼此相比，仍與原先無異，如此之比，名為分溶係數 (Partition coefficient)。凡溶質在兩種溶質中溶解之後，分子形狀彼此相同者，俱守此定律，是名分溶定律 (partition law) [一八七二年法人柏底洛 (Berthelot)，一八九一年德人內恩司特 (Nernst)]

例一 琥珀酸 (succinic acid) 溶於 (1) 水中，及 (2) 醇中，兩者之濃度相比為：

$$C_1 : C_2 = K (=5.3).$$

證： 試論氣體相（參看五三節），此兩種溶液定須與氣體之琥珀酸共同維持平衡，按亨利定律（參看五九節），每一種琥珀酸溶液之濃度均與琥珀酸之蒸氣壓力成正比，故此兩濃度相比等於一恆數。

例二 安息香酸 (benzoic acid) 溶於 (一) 水中，及 (二) 烴中，兩者之濃度相比，並非一恆數，須以第一溶媒中之濃度與第二溶媒中之濃度之平方根相比，始成一恆數，即  $C_1 : \sqrt{C_2} = K$ 。因安息香酸溶於水中，分子各自獨立；溶於烴中，分子兩兩聯立。

凡特荷甫定律（參看三五節），亦受此種限制。即兩相之分子狀態須相同也。

八七 雜相組之反應速率，大部分憑兩相交界面處之彌散速率而定（一九〇三年內恩司特）。

例一 固體溶解之後，溶媒之表面（頂上外露之浮面）發生一層飽和溶液，其中溶質更彌散而入於溶媒之全體中。

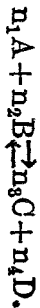
例二 二氧化硫與氧化合而成三氧化硫之時，須有細碎之鉛以爲觸媒（參看八一節）。三氧化硫先構成於觸接物之表面，然後化爲氣體，佔據空間。

八八 彌散作用遇熱，並無若何之加速。是以此類反應速率之溫度係數，比齊相組反應速率之溫度係數，為小特甚（參看八〇節。）

一種固體與一種溶液發生反應之時，尚有激盪速率（velocity of agitation），對於反應速率亦能令其少受影響。

如一種反應遇有激盪而大受影響，則此反應之進行，其大部分定隨彌散速率而行。至若溶液中之化學變化極速。如激盪作用無甚影響，溶液中之反應即可視為甚緩，且尚須藉激盪速率以控制之。

八九 設有一種可逆之化學反應，其中A物質  $n_1$  分子及B物質  $n_2$  分子，變為C物質  $n_3$  分子及D物質  $n_4$  分子，可以方程式表明如下：



此中各種物質之濃度各自發生變化。加在一處，即等於可能達到之最大工作量（參看三七節。）

如在 A 與 B 中，原先所知之濃度  $C_A$  及  $C_B$ ，變為平衡濃度  $C_A$  及  $C_B$  之乘積，即  $C_A C_B$ ，而同時在相反方面，C 及 D 兩物質之相當克分子濃度，由平衡濃度  $C_C$  及  $C_D$ ，變為  $C_C$  及  $C_D$ ，則最大工作量可表示如下：

$$\begin{aligned} A &= RT \left( n_1 \log_e \frac{C_A}{C_A} + n_2 \log_e \frac{C_B}{C_B} - n_3 \log_e \frac{C_C}{C_C} - n_4 \log_e \frac{C_D}{C_D} \right) \\ &= RT \log_e \frac{C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{C_C^{n_3} \cdot C_D^{n_4}} + RT \log_e \frac{C_C^{n_3} \cdot C_D^{n_4}}{C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}} \end{aligned}$$

更將平衡恆數換入，

$$A = RT \log_e \frac{C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{C_C^{n_3} \cdot C_D^{n_4}} + RT \log_e K.$$

所有外工作俱可不計。

如在一種特別情形之下，將  $C_A$ 、 $C_B$ 、 $C_C$  及  $C_D$  都俱令等於一，即可得一簡式

$$A = RT \log_e K.$$

九〇 最大工作隨溫度而變。此類變化與相當可逆反應之熱相關連(參看四節(b))。由此關係上,可推算平衡恆數對於反應熱之倚賴性,達者何程度,有方程式如下:

$$\frac{d \log_e K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$$

式中之U等於體積不變時化學變化所發出之熱。

是以四節(b)中之U須帶負號。

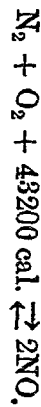
內恩司特名此方程式題為等空反應式 (reaction isochor)。若溫度不變,質量動作定律即可應用之方程式,渠又名之為等溫反應式 (reaction isotherm) (參閱七五節)。

九一 反應熱若為負數之時(參看九六節) K 跟隨溫度增加。反是則反應熱若為正數之時, K 及溫度不同向於一方,溫度升高, K 轉下降。

要言之:反應遇熱不能維持平衡之時,即偏向於吸熱變化之一方。

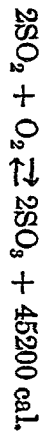
例一 氫與氧化合而為氧化氫之時,每構成一克分子之氯化氫,須吸入二萬一千六百卡路

里之熱，構成二克分子之氮化氫，須吸入四萬三千二百卡路里之熱；即



是以溫度愈高，在平衡地位之氮化氫之濃度亦愈大。

例二 二氯化硫經氮化而為三氯化硫之時，每構成一克分子之三氯化硫，須吐出二萬二千六百卡路里之熱，構成二克分子之三氯化硫，須吐出四萬五千二百卡路里之熱；即



是以溫度愈高，氧化作用即愈不完全。

九二 試求九〇節中之方程式之積分，令  $T_1$  與  $T_2$  為  $K_1$  與  $K_2$  兩平衡恆數之相當溫度，即為

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

求積分之時假定  $U$  之值不隨溫度而變，則此方程式中之  $U$ 、 $K_1$  和  $K_2$  三項之中，能知其任何兩項，所餘下之第三項即可推算得之。



九三 九二節中之方程式尙有他種用途，如計算物質之溶解熱 (Heat of solution)，即其一也。計算之時，乃屬利用溶度之變化，因一種飽和溶液與內中之未溶固體相共同維持平衡，若溫度一變，溶度亦隨之而變，若將飽和溶液之濃度  $C_1$  與  $C_2$  以代平衡恆數  $K_1$  與  $K_2$ ，即可以推出一克分子物質之溶解熱，

$$U = (\log_e C_2 - \log_e C_1) R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}.$$

## 熱化學 (Thermo-Chemistry)

九四 熱化學專以討論化學變化中所吐之熱，或所吸之熱。

熱力學 (thermodynamics) 與熱化學不同，熱力學專以討論熱及機械能力之關係。

九五 反應熱 (heat of reaction) 爲反應所生之熱，加以外工作之和數；此熱量代表化學變化中一組物質所有能力總量之變遷〔參看四節 (a)〕。

九六 吐熱 (exothermic) 反應之反應熱爲正數，吸熱 (endothermic) 反應之反應熱爲負數。

至於反應之反應熱極少者，無從驗悉，名爲守熱，或稱中立 (thermo-neutral) 反應。如兩種鹽類溶液混合於一處之時，假定無沈澱或他種化學反應發生，則溫度不變。此類反應或舉動乃屬於中立者。

九七 化學反應之性質各不相同，是以熱與化學反應之關係亦分爲多種，且各有專稱，如構成熱 (heat of formation)，解離熱 (heat of dissociation)，燃燒熱 (heat of combustion)，溶解熱 (heat of solution)，中和熱 (heat of neutralization) 等是。

反應爲以量熱器 (calorimeter) 測定者。將量熱器置於水中，聽反應在器中舉行。水與外界交接，尚須設法保持其熱量，不使散失。反應熱不論正負，對於水之溫度俱有影響。由水溫之變化，即可測定反應熱之多寡。

九八 從反應熱上可推出能力差 (energy difference)。此能力差自反應之最初狀態起，直至反應之最後狀態止，不論其間經過若何之變化途徑，均無影響及之。

此乃熱化學中最重要之學說，與總熱不變 (constant heat summation) 之定律相等 (一八四〇年赫斯 (Hess) )。

例 硫酸銹在水溶液中之構成熱，其熱量多寡永無增減。無論濃硫酸與礬精中和而成硫酸銹，或稀硫酸與礬精中和而成硫酸銹，均屬如斯。

反應熱等於反應中所構成之分子種 (molecular species) 之各個構成熱相加之和數後，減去反應中所消失之分子種之構成熱總量。

反應熱又等於反應中所消失之物質之各個燃燒熱相加之和數後，減去反應中所構成之物質之燃燒熱總量。

九九 硫與氧化合而成二氧化硫，其方程式如下：



此方程式之意義，卽三十二克硫與二倍十六克氧，化合爲二氧化硫，須吐出七萬一千零八十八卡路里之熱。

一種物質溶於多量之水中時，吾人可以  $aq$  表明之。如鹽酸加氫氧化鈉變爲氫化鈉，



如反應初起之時卽能察出將來之結果，吾人可以反應物質之符號安於一括弧中，用讀點 (comma) 分開各符號，藉以代表此全部反應。如上所述，二氧化硫之構成方程式，可簡寫爲

$$(\beta, O_2) = 71080$$

### 100 反應熱隨溫度變化。

反應熱之溫度係數，等於變化以前一組之比熱與變化以後一組之比熱之差較，即

$$\frac{dU}{dT} = C_1 - C_2.$$

101 聚合狀態 (state of aggregation) 與反應熱大有關係。在熱化學中，書寫方程式之時，可用幾種符號以表示聚合狀態。如普封德勒爾用  $H_2O$  代冰， $(H_2O)$  代水， $H_2O$  代水蒸汽；阿斯特瓦德用  $[H_2O]$  代冰， $H_2O$  代水， $(H_2O)$  代水蒸汽。

凡一克分子量之蒸氣凝縮為液體時，反應熱即增多  $R$  卡路里，因可受外工作之故；凝縮時，尚恢復其沸騰熱（或稱蒸發熱），凝固時，更恢復其融解熱。

水之融解熱等於八〇卡路里。當溫度在一百度時，水之蒸發熱等於五三六·二卡路里。氫與氧和化合為一克分子（一八克）之液體水時，可以熱化學方程式表示如下：



一〇二 湯姆森 (Thomson) 柏底洛及斯托曼 (Stokman) 對於反應熱之測定，頗能盡力將此極有價值之知識貢獻於世。

一八五三年湯姆森首先採用熱化學方程式。

## 離子理論 (Ionic Theory)

一〇三 強酸類、或強鹽基類、或鹽基之鹽類，在水中溶為稀溶液，其所發施之滲透壓力，及對於沸點上升凍點下降之影響，較吾人由分子量算出之數量為大。

一〇四 如遇此類溶液，即假定此物質溶解以後之最小顆粒數，較分子量所表示之最小顆粒數為大。蓋多數分子入於溶液中，即各自分裂，裂開之部分，名為離子 (ions)。〔一八八七年瑞典人阿稜尼奧斯 (Arrhenius)〕

一〇五 此等溶液均能傳導電流。設將兩極置於溶液中以通電流，溶液中之物質分解以後，新產生物即分附於此兩極上。若將強度相等之電流通過各種溶液，極上所附積之物質雖有等差，然均與各該物質之化學當量 (chemical equivalents) 成比例。〔一八三三年英人法刺對 (Faraday)〕

能分裂為離子之物質名電離物 (electrolytes) 此種現象名電離 (electrolytic dissociation or electrolysis)

一安 (ampere) 電流，一秒鐘內，能使硫酸銅溶液中積出  $0.3294$  克 (milligram) 之銅，又能使可以電離之銀鹽，如銀氯化鉀  $K \cdot Ag(CN)_2$  之溶液中積出  $1.118$  克之銀。

一〇六 溶液所以能導電者，因有離子之作用也。離子分兩類：趨向於陽極者名陰離子 (anions)；趨向於陰極者名陽離子 (kations or cations)。依吾人之設想，此兩類離子之移行速率，乃屬各自進行而不相干涉者（參看一一九節）。

一〇七 一個兩價離子所負電量，視一個一價離子所負電量，較多三倍，餘則以次類推。

欲求溶液中積出一克當量（即一克原子被原子價除得之商）之物質來，須用九六五〇〇庫 (coulombs)，一庫等於一安電流在一秒鐘內所帶過之電量。此數通常均以  $F$  代之。

一〇八 將離子視為具有電荷之小物體，更將電視為微細顆粒所構成者，亦與物質相彷彿。一個一價陽離子為一負有正電荷之小物體；當發生時，電子 (electron) 即失去其一。一個一價陰



離子，爲一小顆粒物質，與一負電子 (negative electron) 結合而成較大價之離子，所聯結之電子亦較多，數價離子即與數電子合在一起。〔一八七四年斯吞尼 (Stoney) 一八八一年赫爾姆霍斯〕

一〇九 試將兩極所附之物質而分析之，即可推定離子之性質及遊行速率。〔一八五三年德人喜托夫 (Hittorf) 〕

例 喜托夫發見硫酸銅溶液中陰極 (cathode) 上所附之銅，其中有千分之三百五十六乃由陽極 (anode) 附近遷移而來者。喜氏即名數爲銅之運遷數 (transport number) 等於 0.356。如法推算  $\text{SO}_4$  陰離子之運遷數應等於  $1 - 0.356$  或 0.644。

喜氏又發見氫化鉀溶液中陽離子鉀之運遷數等於 0.506。如以  $n$  代此數，則陰離子 (氫) 之運遷數即等於  $1 - n$  或 0.494。

一一〇 一種溶液之導電度 (electrical conductivity) 隨離子之濃度及移行速率而變，假設此速率不隨溶液之稀濃而變，則導電度定與離子濃度 (ionic concentration) 成比例。

一一一 一種溶液之導電度  $K$ ，等於一立方厘米導體之電阻 (resistance，以歐 ohms 計) 之倒數 (reciprocal)。

當量導電度 (equivalent conductivity) 乃導電度為溶液濃度及化學原子量 (chemical equivalency) 之乘積所除所得之商。德人科爾洛赤 (Kohlrausch) 以方程式表示如下：

$$\Lambda = 1000 \frac{K}{Cv}$$

式中之  $v$  代原子量。

例 設有十分之一之規定氫化鉀溶液 (0.1 normal KOH solution)，當溫度在十八度時， $K$  等於 0.0112， $C$  等於 0.1， $v$  等於 1，故  $\Lambda = 112$ 。

一一二 溫度增高，導電度亦隨之增進甚多。

離子之遊行速率加大，不過解離度  $\alpha$  (參看一五節和一一五節) 大抵均無甚變化發生。導電度之溫度係數等於

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dT}$$

其數值在稀鹽溶液與鹽基類中，約等於0.02；在酸類中較小，約從0.009至0.16。

一一三 若將溶液接續沖稀，其當量導電度即隨之上升，直至一限制數值為止。

一一四 按離子理論而言，溶液愈稀，則電離愈發達。及至無可再稀之時，電離物之分子即完全解離矣。

一一五 試將數種電離物之溶液沖稀之，且沖至可計量之最稀限度為止；迨至此限度，即可謂已達導電度之極限矣。若須測一濃度已定之溶液之解離度 $\alpha$ ，即可將其當量導電度 $\Delta$ 與沖至極稀極稀時之當量導電度 $\Delta_0$ 相比較而推算之。其式如下：

$$\alpha = \frac{\Delta}{\Delta_0}$$

(一八八六年阿棱尼奧司。)

一一六 如一種溶質在溶液中濃度等於C，其中一部分 $\alpha$ 發生電離，每分子裂成 $n$ 個離

子，則所有最小顆粒之總濃度，依滲透壓力等方面（參看一〇三節）推算之，應為

$$C_1 = C(1 - a + na).$$

一一七 解離之時，最小顆粒增多；重合（association）之時，最小顆粒自應減少。在重合時， $i$  因數小於一。

大多數含有氫氧基（hydroxyl group or hydroxyl radical）之化合物，溶於不含氫氧基之溶媒中，即產生雙分子（double molecules）（參看八六節第二例）

一一八 重合及電離可同時並存。設  $n$  等於構成一個較大分子所需之較小分子數（若是雙分子  $2 \parallel \infty$ ）， $B$  等於解離度，則

$$i = 1 - a + na - B + \frac{B}{n}.$$

$i$  可由凍點之降落推出之， $a$  可由導電度推出之。然而如一種物質之分子可用各種方法解離之，亦可用各種方法重合之，則此類方程式不能充分斷定溶質之分子情形矣。

一一九 科爾洛赤嘗用下列方程式，將當量導電度  $\Delta$ ，與遷移數  $n$ （參看一〇九節）聯絡。

$$\Delta = a(u + v), \quad n = \frac{u}{u + v}$$

$u$  及  $v$  乃陽離子及陰離子之移行速率。從一一五節中之方程式視之，

$$\Delta \infty = u + v; \quad u = n \Delta \infty; \quad v = (1 - n) \Delta \infty.$$

此即離子獨立移行之定律 (Law of independent migration of ions)（一八七九年科爾洛赤）

如此解釋當量導電度，乃等於陽離子之導電度與陰離子之導電度之和數。溫度在十八度時， $u$  等於三一八， $v$  等於六五，鉍之  $u$  等於六四，銀之  $u$  等於五五，氫氧基之  $v$  等於一七四， $v$  等於六五。

應用——礬精溶在水中解離而成銻離子及氫氧基離子，故其  $\Delta$  等於六四加一七四，即二三八。千分之一之規定礬精溶液中， $\Delta$  等於二八，是以解離度  $a$  等於  $\frac{28}{238}$ ，即 0.117。可見礬精溶

液雖然稀至如此程度，僅能解離至百分之十二耳。

氫化銀之極限導電度  $\Delta 8$  等於五五加六五，即  $1100 \text{ K}$  等於  $1.24 \times 10^{-6}$ （指飽和氫化銀溶液）。若溶液沖至極稀，其當量導電度  $\Delta$  直可視為與極限導電度  $\Delta 8$  相等。按一一一節中之方程式計算之，濃度  $C$  應等於下列：

$$C = \frac{1000 \text{ K}}{\Delta \infty} = \frac{1000 \times 1.24 \times 10^{-6}}{120} = 1.03 \times 10^{-8}$$

即一呎水中， $1.03 \times 10^{-8}$  克分子之氫化銀解離而為離子也。此質量等於一個半釐之氫化銀。若以絕對單位計算移行速率，應將一克離子受一單位力所生之速率為單位。在稀鹽酸中，如電壓 (potential) 每種降一弗 (volt)，陽離子  $\text{H}^+$  之移行速率等於每秒  $0.00329$  呎，陰離子  $\text{Cl}^-$  之移行速率等於每秒  $0.00068$  呎，故一分鐘內，陽離子  $\text{H}^+$  能行兩呎，陰離子  $\text{Cl}^-$  能行十分之四呎。

一一〇 氫化鈉裂為陽離子  $\text{Na}^+$  及陰離子  $\text{OH}^-$ ，硫酸裂為陽離子  $\text{H}^+$  及兩種陰離子  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

衰化銀在衰化鉀溶液中，裂為陽離子鉀及陰離子銀衰根  $Ag(CN)_2^-$ 。

水分成陽離子  $H^+$  及陰離子氫氧根。但其解離度極小，是以最不善於導電。

一價之銅離子及二價之銅離子在寫法上，以一點及二點區別之。一價銅離子寫為  $Cl^+$ ，二價銅離子寫為  $Cl^{++}$ 。按此例則硫酸根二價陰離子寫為  $SO_4^{--}$ 。

計算之時，亦可做克分子之辦法，創出一克離子 (gram ion)。如一克離子之氫  $Cl^+$  即等於三  
五·四六克之氫離子 (chloride-ions)。

一一一 離子之含有較多原子者，往往另名為複離子 (complex ions)。

精密論之，凡屬複離子之中，應有一部分組成物能改變其常態電荷，與未變以前適相反。如銀衰根即一種複離子也。

一二二 一種電離物在各種溶媒中所起之解離度，各不相同。水能引起甚烈之解離，液體二  
氧化硫及液體碲精，亦有此種力量。醇較弱，烄則不能引起解離作用。

一二三 依理論而言，溶液不含離子即不能導電。

放射物質 (radio-active substances) 放出之射氣 (emanation)，有時在氣體中成爲離子。由此言之，則空氣亦可變爲導電體矣。離子在空氣中時，濃度均甚小，但移行速率均甚大；若電壓每厘米降一弗，離子每秒即行一・三六厘米。僅一剎那間，此導電度立即消失，因陽離子與陰離子重相結合也。



## 電離平衡 (Electrolytic Equilibria)

一二四 電離平衡即離子與未解離之分子共同維持之平衡也。關於此類平衡，吾人可引用普通平衡之公式以駕御之。

一二五 電離之時，每一分子裂為兩個離子，即名雙分電離 (binary electrolysis)。此電離物即名雙分電離物 (binary electrolyte)。此電離物之離子與未解離部分共同維持平衡，可用方程式表示如下：

$$C_x \cdot C_A = K C_n,$$

$C_x$  為陽離子之濃度， $C_A$  為陰離子之濃度， $C_n$  為未解離部分之濃度。

若將解離度  $a$  (參看一一五節) 與此方程式相聯，即  $C_x = C_A = aC$ ， $C_n = (1-a)C$ 。故

$$Ca^2 = K(1-a).$$

更用  $\frac{\Lambda}{\sqrt{c}}$  代  $a$  (參看一二五節)

$$C \cdot \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)} = K.$$

此即阿斯特瓦德之沖稀定律 (Ostwald dilution law)，在強電離物中則不能應用。

一二六 若為多鹽基酸 (polybasic acids) 之鹽類，或多酸鹽基 (polyacid bases) 之鹽類，則發生解離，酸或鹽基之原子價愈大，愈便於沖稀，即所謂濃度愈低，當量導電度  $\Lambda$  則愈高也。如鹽類為陽離子一價，陰離子  $v$  價；或陰離子一價，陽離子  $v$  價者，其濃度  $C$  在三十二分之一時與在一千零二十四分之一時，當量導電度所生差較約等於  $10 \times v$  (一八八七年阿斯特瓦德)。

阿斯特瓦德法則 (Ostwald rule) 常用以測定酸類中所含之未知鹽基度 (unknown basicity)。

一二七 如有一種電離物在溶液中發生某種離子，吾人再加入一種含有相同離子之物質，將此離子之濃度增高，則溶液中之解離度減低之時，按電離平衡之條件 (參看一二五節) 如有

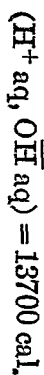
一種飽和溶液中未解離部分之濃度等於  $C_1$ ，我們僅將此未解離部分之濃度增加至  $C_1$  以上，即有沈澱物發現矣。

一種飽和溶液中陽離子濃度與陰離子濃度相乘為  $C_1 C_2$ ，名曰溶度乘積 (solubility product)。

一二八 分析化學 (analytical chemistry) 中之反應，大抵論及電離平衡如何推移 (displacement of electrolytic equilibria)。要言之，此等反應即離子之反應。

氫陰離子  $Cl^-$  乃屬銀陽離子  $Ag^+$  之試劑 (reagent)。銀鹽類溶液和入於逾分之衰化鉀溶液中，即使其中有氫離子，亦不能產生令人注目之白沈澱物，因有銀藏於銀衰複陰離子  $Ag(CN)_2^-$  中，而為其一部分，故不能察出也。

一二九 酸類含氫陽離子  $H^+$ ，鹽基類含氫氧根陰離子  $OH^-$ 。此兩種離子化合為水，名曰中和 (neutralization)。凡酸類及鹽基類之能完全解離者，其中和熱應相等，且永無差別。



(參看九九節)

如解離不完全，中和熱大都較小〔不過弗氫酸(hydrofluoric acid)則正相反。]

一三〇 一種酸類解離愈甚，或產生氫離子愈多，則其強度(strength)愈高。凡服從沖稀定律(參看一二五節)之酸類，俱可用解離恆數 $K$ 以測量其強度，此解離恆數又名親和恆數(affinity constant)。

一三一 如兩種鹽類溶液之氫離子濃度相等，試將此兩種溶液混合之，其解離度並不更變。兩種溶液混合之後，解離度不改變者，名曰等氫溶液(isohydric solutions)。

自第一二九至第一三一，此三節均為阿稜尼奧斯所建議。

一三二 弱酸所構成之鹽類如遇強酸，其中之弱酸根即為強酸根所排擠，且取而代之，名為化代(displacement)，屬於一種特別之電離平衡。

例 鹽酸加於解離甚烈之醋酸鈉溶液中，醋酸根離子 $\text{O}_2\text{H}\cdot\text{COO}'$ 即與多數氫離子聯合而成醋酸 $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ 。是以此溶液中即含有醋酸而為主體，此外尚有氫化鈉及鈉氫兩種離子 $\text{Na}^+$ 。

Or, 醋酸爲自由之醋酸,但僅有一小部分能解離耳。

反是,若將一種弱酸之鹼性鹽(alkali salt)加於一種酸中,則可將此酸之活動力壓下。若在  
一種酸中加以其自己之鹼性鹽少許,此酸之解離即轉回而變弱(參看一二七節)。

11111 水解(hydrolysis)最弱之酸類或鹽基類之鹽,解離時(其解離度與水之解離度  
不相上下)水中所生之離子,對於平衡,亦有一部分與有關係。此點之關係可測量而得之。

石炭酸鈉(sodium phenoxide)在水中裂成鈉陽離子 $\text{Na}^+$ 及石炭酸根陰離子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  
陰離子及水中之氫離子聯合成石炭酸(Phenol,此乃一種極弱之酸)故水中之自由氫離子用  
之即盡矣。用盡之後,另有其他之水分子解離而爲離子,更產生平衡,直至石炭酸積足之後,即可維  
持平衡,吾人若嗅得溶液帶有特別氣味,即知石炭酸業經構成矣。至於氫氧根離子,自由散在溶液  
中,令溶液帶有甚多之鹼性。

碳酸鈉溶液所發生之反應帶有最強鹼性。因碳酸本爲一種最弱之酸,當溫度在十八度時,十  
分之一正則碳酸鈉溶液發生水解之解離度,等於百分之三·五。鹽類遇水,分成酸及鹽基,是名爲

水解。

一三四 指示劑 (indicators) 指示劑爲用以指示鹼性及酸性者。用以指示鹼性者爲弱酸類，用以指示酸性者爲弱鹽基類，此等物質，待至氫離子濃度超過某某限度，即發生分子內之新排列 (intramolecular rearrangement)，且其色亦隨之而變。

每種指示劑各有其特別變象，僅須氫離子濃度超過某某限度，即可發現。〔一八九三年百倫孫 (Bernthsen)，夫里德楞得 (Friedländer)，一八九八年罕次亦 (Hantzsch)〕。

輕離子濃度增至  $10^{-8}$  (即每呎含 0.001 克氫離子) dimethyl-amino-azo-benzene 立即由金黃色變爲肉色。azo 的團聚法變爲 anionid 團聚法。dimethyl-amino-azo-benzene 所構成之代氫硫酸 [含有代氫硫酸團  $\text{SO}_2\text{OH}$  之酸 (sulphonic acid)] 即甲基橙 (methyl orange)，其顏色隨氫離子濃度而變，氫離子濃度當  $10^{-5}$  時其色黃，當  $10^{-4}$  時，爲橙黃色，當  $10^{-3}$  時爲玫瑰紅色。煇醇 (即石炭酸) 試劑 (phenolphthalein) 之顏色尤其善變，氫離子濃度在  $10^{-9}$  與  $10^{-10}$  之間，即已能令其顯示變異。

吾人以滴定法測驗酸類及鹽基類之時，須注意其強度，擇用適宜指示劑，以使其變色明顯。如測驗弱酸時，應用一種對於低濃度氫離子有特別靈敏感覺之染料。

## 弗打電瓶 (Voltaic Cells)

一三五 在弗打電瓶中，化學能力變成電能力。

一三六 電工作量等於電壓 (Voltage) 乘流量乘時間，即弗數乘安數乘秒數。

一〇七節中所講之九六〇〇安秒，再與電動力 (electromotive force) 之弗數相乘即變爲  
一克當量發生化學變化時所作之工作量。

$$\begin{aligned} 1 \text{ 弗安秒} &= 1 \text{ 瓦秒 (watt-second)} \\ &= 0.239 \text{ 卡路里。} \end{aligned}$$

用電化學工作單位 (electrochemical work units) 計算：

96500 電瓦秒等於 23063 電卡路里用相同之單位計算氣體恆數，所得如下：

$$R = \frac{1.985}{23063} = 0.861 \times 10^{-4}$$



如以代電動力， $U$ 代一發生電能之電瓶中所起可逆反應時，每一電化當量變化所牽涉之熱量，則依四節(d)方程式，即可推出下列結果：

$$E - U = T \frac{dE}{dT}.$$

式中之  $\frac{dE}{dT}$  名爲電瓶之溫度係數。

如溫度上升，電瓶中之電動力下降，則其中之一部分化學能力有熱發現。反是，若溫度上升，電動力亦增，則電瓶所生之電能，較電瓶中化學能力變化所生之相當電能爲多。此差較乃憑環境外熱所補充者，是以此種化合發生時，能令環境變冷（一八八二年赫姆荷次。）

一三七 電瓶之兩極能發生可逆之變化者，名爲可逆電瓶 (reversible cells)。如銅浸於硫酸銅溶液中，即成可逆電極 (reversible electrode)。是爲第一類可逆電極，以之用爲陰極，能令金屬進入溶液中；以之用於陽極，則能令金屬附著於其表面。

第二類可逆電極對於陰離子有可逆性，如一方銀板塗以氰化銀後，浸於氰化鉀溶液中，其一

例也。如將此電極充當陽極，氫化銀中裂出之氫陰離子，隨成隨即進入溶液中，如將此電極充當陰極，氫陰離子即為放出，與銀化合而成氫化銀。氫化銀對於銀極上，有脫極功效，可防止反向電動力發生（參看一四三節），故名脫極劑（depolarizer）。

例 丹聶爾電瓶（Daniell cell）之配置法為鋅、硫酸鋅、硫酸銅、銅。其中含有兩個第一類可逆電極。

衛斯吞電瓶（Weston cell）常用為恆電動力之標準（溫度在二十度時，電動力一·〇一八三弗。）內藏鎘汞齊（cadmium amalgam），飽和硫酸鎘溶液，及汞上覆一層硫酸第一汞，此電極屬於第一類，另一電極屬於第二類。

一三八 在氧化電瓶及還原電瓶中，電能係由此兩種反應所生出者。在濃度電瓶中， $E$ 能係由溶液濃度之變化所生出。

$E$ 即用以量發生電流之可逆反應中之親和力者（參看一三六節。）

一三九 一八八九年內恩斯特用一種電離物之兩項溶液置於一處（濃度一為  $C_1$ ，一為

$C_2$ ，) 由滲透工作計算其電動力，結果如下：

$$E = \frac{u-v}{u+v} RT \log_e \frac{C_2}{C_1}$$

溶液彼此間之電位差通常均屬甚小。

一四〇 金屬在溶液中產生之離子，均帶有正電荷。此等離子之滲透壓力，及電離溶液壓力 (electrolytic solution pressure) 相抗衡。

及至平衡程度，離子濃度  $C$  即變為溶液壓力之計量數。

設有一種一價金屬，在溶液中之平衡壓力等於  $C$  (即此金屬之離子在溶液中成立平衡時，其離子濃度等於  $C$ ) 而吾人將其置於一種溶液中時，其離子濃度不等於  $C$ ，而等於另一數  $C'$ ，則此金屬對於此溶液之電壓，應如下列方程式所述：

$$e = RT \log_e \frac{C}{C'}$$

如換一種多價金屬，其他的離子價等於  $v$ ，則方程式亦須更改，

$$e = \frac{RT}{V} \log_e \frac{C}{C'}$$

(一八八九年內恩斯特。)

若以 R 當  $0.861 \times 10^{-4}$  (參看一三六節) T 當  $273 + 18$  (就即室內平均溫度) 更將自然對數 (natural logarithms) 改爲常用對數 (common logarithms) [自然對數以  $2.7183$  爲底 (base), 常用對數以十爲底, 是以自然對數乘  $2.3026$  即變爲常用對數。] 方程式即變爲:

$$e = \frac{0.0577}{7} \cdot \log_{10} \frac{C}{C'}$$

一四一 欲測定一個電極之單電壓 (single potential) 須以之與一已確切最妥之正則電極 (normal electrode) 連結之, 使其共組爲一賈法尼電瓶 (galvanic cell), 如此構成之電瓶所發之電動力, 即此未知電極對於此已知電極之單電壓。

常用之正則電極以甘汞電極 (calomel electrode) 及氫氣電極 (hydrogen electrode) 爲最普通。

正則甘汞電極為汞所造成，上蓋氫化第一汞（即甘汞）及正則氫化鉀溶液。

連接兩電極所用者為一虹吸管。正則氫氣電極為一片鉑所造成，浸於二倍正則硫酸（每呎含一克離子輕離子）中適當一股氫氣所流過之處。如此氫氣電極之電壓視為零，甘汞電極之相對電壓即等於 +0.283 弗。

對於正則氫氣電極而言，電壓數值是以  $\epsilon_2$  代之。對於規定甘汞電極而言，電壓數值是以  $\epsilon_1$  代之。

一四二 設有兩個第一類電極連結於一處，吾人不論兩樣電離物中間之電壓差，但論兩個電極之聯合電動力，即可由上所述之方程式中（參看一四〇節）推出結果如下：

$$E = \epsilon_1 - \epsilon_2 = \frac{RT}{V_1} \log \frac{C_1}{C_2} - \frac{RT}{V_2} \log \frac{C_2}{C_1}.$$

## 電離 (Electrolysis)

一四三 一股電流通過溶液時，即發生反抗電動力。

歸極電動力 (electromotive force of polarization)，如電流之力量能令當時發現之陰陽兩種離子各自停積其一，即有電離發生。此電壓名分解電壓 (decomposition potential) (一八九一年勒布楞克 (Le Blanc)。

下表所列均為單離子，對於各自所當之正則溶液發生之分解電壓（氧陰離子 $O^{2-}$ 及氫氧根陰離子 $OH^-$ ，乃為按對氫陽離子 $H^+$ 所成正則溶液之溶液而論，）視之可一目了然。

陽離子

陰離子

鋅  $Zn^{2+}$  +0.77

氧  $O^{2-}$  -1.23

銅  $Cu^{2+}$  +0.33

氫  $H^+$  +0

氫  $OH^-$  -1.35

電離

九十七

銀  $\text{Ag}^+$  - 0.77

氫氧根  $\text{OH}^-$  - 1.68

應用 氫化鋅之分解電壓等於  $0.77 + 1.35$ ，等於 2.12 弗。鹽酸之分解電壓等於  $0 + 1.35$ ，等於 1.35 弗。

若將一種  $\nabla$  價離子之濃度減低至原有之十分之一，其分解電壓即增  $\frac{0.058}{\nabla}$  弗（參看一四〇節）

一四四 鉛電極，尤汞電極為最，能放出。將氫不過須待至電壓超出分解電壓量甚高，是名為過電壓 (overvoltage)。

由此種電離來源發出之氫，能令氧化物還原，其還原力受制於陽極方面佔優勝之電壓〔名陽極電壓 (cathode potential)〕。一八九八年哈柏爾 (Haber) 了。

過電壓愈大，則電力還原愈強。

一四五 欲操縱或調節電流之化學動作，可採用種種方法，使其能稍從人願。或選擇電極材料，增減電流密度（即電極表面每方厘米之安數），及變動電離物之濃度與溫度，或特用甚強之酸

性溶液，或者特用甚弱之酸性溶液，或特用中性溶液，或特用鹼性溶液；否則於兩極區域間增加一層隔膜，甚至即隔膜而無之，亦未爲不可。如此等等，均屬人力可能辦到者。

除以上所述情形之外，溶液中之雜質有時頗能助電離之成功。



## 光化學 (Photochemistry)

一四六 光化學爲討論光所發生之化學動作，及其所服從之定律。

光所發生之化學動作，最重要者即染料漂白，植物之葉長成綠色，造鹽族原質 (halogens) 及銀構成之鹽類能還原 (攝影術之基礎即根據於此原理)，以及重鉻酸膠體 (dichromate gelatine) 能變爲不溶解 [攝影製版術 (photomechanical reproduction) 即利用此原理] 等等。

一四七 凡能感光之物質，必須吸入某種光線以後，始起化學變化。至於分解之物質多寡，乃與吸進之放射能力 (radiant energy) 成比例 (參看一四九節示例)。

光波長短各不相同，其對於同一組物質上所引起之動作亦頗有分別。

例 鹽酸遇紫外光線 (extreme ultraviolet rays) 則分爲氫與氫，然而氫與氫在平常光線中能化合爲鹽酸。

一四八 如一組物質對於光本有感觸，但置於暗處仍能發生變化，則此一組之光化學反應速率，與暗處反應速率，係有可加性者。

一四九 許多光反應，在黑暗或有光之處，自己所發生者，其進行速率極緩，實無從察出，須憑觸媒以催動之（參看八一節）是名光化學感應（photochemical induction），又名光化學接觸作用（photochemical catalysis）。

例 氰化第二汞與草酸銶（ammonium oxalate）之混合水溶液〔名爲伊德爾（Eder's）氏溶液〕，遇光則不起變化，須有鐵鹽類與之相和，始生變化，變爲氰化第一汞  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ，氧化炭，及氰化銻。吾人由沈澱之氰化第一汞之重量上，及釋放之二氧化炭之體積上，均可明悉此變化發生時利用多少光能矣。此反應對於製造放射光能計（actinometer）頗屬有用。

一五〇 若光線達至一種物質先將其分解（負觸媒 “negative catalyst”），暫時阻止一組中之變化，爲時則須少緩，此組中之他種物質方起正式之變化。所以當初分解之一種物質實等於一種觸媒。

例 凡在光中須利用氫以漂白，或作他種工程，俱難免受空氣中氧之阻撓，即足令化學反應大受影響，不能進行自如，故必須待至氧用盡之後，反應速率始能達至本量（一八五七年德人本森（Bunsen）英人洛斯科（Roscoe）試驗氫與氫時，發見光化學感應）。

一五一 可逆反應之平衡有遇光即變者，及置於黑暗之處又能還原（此平衡名爲光化學平衡（photochemical equilibria））。

例一 試以一小玻璃球泡，盛以氫化銀及氫氣，置於光中氫化銀即變黑，移至暗處，此黑色即能逐漸退減。

例二 硒（selenium）見光即變爲導電體；及至光線移去，立即失其導電性。在電工程上，吾人利用硒之獲有導電性，製爲硒電池瓶（selenium cell），以備實際應用。

一五二 光化學反應之溫度係數大都甚小。

一五三 依最近概念解說之，一原子內有數電子在旋轉運動於其間，由位置上之獲有位能，又由速率上獲有動能。若有一電子，自一穩固躑道躍至他一穩固躑道，其能力即變爲放射能力，此

時即有一電磁波 (electromagnetic wave) 發出。按一九〇五年德人愛因斯騰 (Einstein) 及一九一三年波爾 (Bohr) 之相當律 (law of equivalents) 而言，此電磁波之擺動週期 (又名頻度 (frequency))  $\nu$  僅隨此兩躔道中間之能力差而變。試以  $h$  代表蒲郎克氏之動作量元 (Planck's quantum of action) (參看一五七節) 即得下列之方程式：

$$h\nu = U_1 - U_2.$$

光化學變化發生之時，分子首先吸收此宗放射能力。在黃光中，每克分子約當五萬卡路里；紫外光中，則大兩倍有奇。分子得有此宗能力，隨即能發為其他反應，不必再憑放射能力矣。

## 物理化學上之新發展

最近二十年，物理化學上之新發展可總括如下：

一五四 勞斯密數 (Loschmidt number)，亞佛加德羅恆數 (Avogadro constant) 一八六五年勞斯密首先測算一克分子究屬含有若干分子。渠由氣體之彌散速率入手，以氣體動力說為基礎（參看一九節）。其後拍杯 (Perin) 又從布朗尼 (Brownian) 氏分子運動說算得此數（參看四八節）。蒲郎克 又利用黑色體放射律，亦算得此數。密里堪 (Millikan) 當測定電之單純量元 (elementary quantum) 時，亦發見此數。尚有憑景線 以研究者，亦得此數。這等方法所產生之結果皆相吻合，約為  $6 \times 10^{23}$ 。反是而言，有勞斯密數，更欲推算電之單純量元，即屬甚易；僅將一克當量所聯結之九萬六千五百庫電量（參看一〇七節），以此數除之。

一五五 相對論 (theory of relativity) 吾人討論動電荷之時，若使計算所得之數值與

觀察所得之數值相吻合，必將電荷之電磁質量 (electromagnetic masses) 視爲隨速率而變者。一八九五年羅倫子 (H. A. Lorentz) 提出一方程式，專備表白電磁質量及速率間之關係。

一九〇五年德人愛因斯坦因更進一步，發表其空前獨一公設，實屬否認一切絕對運動（如地球在空中之運動）其言曰：「一切質量均隨速率而變。」

能力之每一部對於其自己之運動，均呈有惰性，故能力可視爲有質量者。如以  $m_1$  代一宗能力中之一部分質量，則此一宗能力量應等於

$$U = mc^2.$$

式中之  $c$  乃爲光之速率，每秒  $3 \times 10^{10}$  裡。

推至化學反應，僅須涉及能力變化之時，質量均不能完全不變，但此類之變極小；反應熱多至十萬卡路里，質量僅減一毫之百萬分之五。

一五六、動力舊說之失敗 依動力論而言，計算一克分子量之比熱  $C_v$ （參看三四節）等於  $\frac{3}{2}R$ ，約合三卡路里（參看一〇節）。此處所謂之能力，專指進行運動（即移行運動 *transla-*

translational movement) 之能力而言。吾人須將所有能力均視為進行運動之能力，始能算得此數。此數屬於單原子氣體，如頑固氣體及汞蒸氣等，故為一最小之數。

雙原子氣體之能力不專屬移行運動，亦屬旋轉運動 (rotation)，故計算其克分子比熱  $C_V$ ，至少等於  $\frac{5}{2}R$ 。若分子構造更為複雜， $C_V$  之數值尤大。但如此所算得之結果，與事實不盡相符。因在事實上， $C_V$  隨溫度而變；且溫度降至極低之時，雙原子氣體之克分子比熱即遠不及上述之  $\frac{5}{2}R$  數值（參看三四節）。

一五七 量元論 (quantum theory) 依舊派所云，熱物體散熱之公式，與實際觀察不相吻合；故至一九〇〇年，蒲郎克即擅自創為新論，謂原子之能力並不連綿收放，乃按片段部分而進出也。此種界限分明之片段，或部分，即名量元。

一種調音叉僅能應答一種固定波長之音律，或與其本身所發者相同，或等於其本身所發之若干倍（整倍數）。一個原子當溫度降至絕對零度時，仍保持少許能力。此中情形，可以下列方程式表示之。

$$\epsilon = h\nu.$$

至於原子間發生顫動，此原子上之能力量元移至另一原子上，其間能力量元一概應以下列方程式表示之。

$$\epsilon = h\nu.$$

式中之  $\nu$  爲有關係之原子之顫動數（即頻度）， $h$  爲蒲郎克氏之動作單純量元（Planck's elementary quantum of action）。據各種測定所得之結果而言， $h$  等於  $6.6 \times 10^{-27}$  爾格。

氣體中每個分子之速率，與全體分子之平均速率，均有多寡之分（參看一九節），故每原子亦有其自己之能力量元數彼此各不相等。一八六〇年，英人馬克司威爾（Maxwell）發表其分布律（distribution law），此律與量元論相聯，再經愛因斯騰提議，即產出下列公式：

$$Q_\nu = 3R \frac{\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)^2 \cdot c \frac{h\nu_0}{kT}}{\left(e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1\right)^2}.$$



式中之  $k$  等於  $\frac{R}{N}$ 。當  $T$  等於零時， $C_V$  亦變為零，此與觀察結果相合，溫度降至絕對零相近處，克分子比熱即驟然奇減矣。

原子之獨有顫動數或頻度  $\nu$ ，可用各種方法推測之。或利用該種物質之吸光性及反光性，或由其彈性恆數 (constant of elasticity) (聲之速率) 推算之。更依林得曼 (Lindemann) 之辦法，以原子體積及融點計算之亦可。所得數值亦無甚差異。

一五八 內爾恩斯特的熱學定理 (Nernst's heat theorem) 溫度降至極低之時，克分子比熱  $C_V$  變為極小，吾人早已知之。故想及溫度降至極低限度時，熱量似與溫度脫離關係。一九〇〇年內爾恩斯特斷言當絕對零度時，自由能力亦不變 (參看四節) 用方程式表示如下：

$$\frac{dA}{dT} = 0.$$

渠有一假說，以為溫度即稍高於絕對零度， $\frac{dA}{dT}$  仍可算為等於  $\frac{dA}{dT}$ ，仍可以算為等於零。有此假說以後，往昔觀察熱學變化以推算平衡之舊問題，即可有頗近似解釋矣。(即利用反應熱與比

熱。

四節中有如下之一方程式，

$$A = U + T \frac{dA}{dT}$$

此微分方程式求得積分之後，必帶有一恆數；現已知此恆數即可求積分。求得之A，即所與能力變化裏之自由能力。

如在簡約組（就是祇含固體和液體成分的組）中，積分恆數即等於零。

氣體間之平衡猶可約為簡約組中之平衡，僅須求得每種成分之氣體相，與簡約相中之分溶係數（參看八六節，）換言之，即僅求得蒸氣壓力也。

假定沸騰熱之溫度係數與溫度成正比，即可推算體積不變時之平衡恆數。所用方程式如下：

$$\log_e K_p = -\frac{Q}{RT} + \frac{\sum n_i C_{ps}}{R} \log_e T + \frac{\sum n_i B}{R} T + \sum_{int}$$

式中之Q等於氣體之反應熱。總和號 $\Sigma$ 總括所有在此一組中之各種氣體之恆體積分子熱 $C_p$ 與 $C_p$ 之溫度係數B，及各個蒸氣壓力方程式之積分恆數i。n等於反應中喪失之克分子數，減

去增加之克分子數。

若按已損之愛因斯騰公式，將比熱之變化算入其中，即可演出更準確之方程式矣。

內爾恩斯特爲便利運算起見，命  $C_p$  爲三·五，且派定各蒸氣壓力方程式之積分恆數  $i$  之數值；如氫氣 ( $H_2$ ) 一·六，氧氣 ( $O_2$ ) 二·八，磷精氣 ( $NH_3$ ) 三·三。

一五九 一八九六年，法人柏克勒爾 (Bequerel) 發見鈾 (uranium) 吐出一種不能察見之放射物，能影照像乾片，且能透過黑紙及薄鉛片。

一八九八年，法人居禮夫婦 (P. and S. Curie) 由瀝青礦 (pitchblende) 中發見兩種新原質，一名鐳 (polonium)，一名鐳 (radium)。此兩種原質之放射視鈾 爲尤強。現時吾人所已知之放射原質約有四十種；一部分由鈾 衍出，一部分由釷 (thorium) 衍出。其特點，非惟能影響照像乾片，尙能發生磷光 (phosphorescence) (如硫化鋅 所發生者)，又能令空氣變爲導電體。

一六〇 原子崩解 (atomic disintegration) 一九〇二年，英人刺得福 (Rutherford) 創爲一種假說，謂放射現象係由原子崩解所致。

吾人習用各種原質之半壽 (half life period) 以爲區別。所謂半壽者，即半數原子崩解所需之時期也。鐳之半壽足有一千七百年，然而其所放出之射氣 (emanation) 之半壽尙不及四日。

正在崩解之原質，及新生之原質，兩者之間，有所謂放射平衡 (radioactive equilibria)。此兩方面所存之質量，與各自之半壽成比例。

一六一 同位原質 (isotopes) 有數羣中之放射原質，不能用化學方法分開者。鐳庚 (RaG) 與銨丁 (ThD) 實與普通之鉛完全相似，然各有其原子量 (鐳庚二〇六，銨丁二〇八，鉛二〇七)。其性質則無分別。餘若非放射原質，如汞等，亦能呈相似之偶聚 (doublets)。

法占斯 (Fajans) 以爲此種原質羣宛若天空之昴宿 (Pleiades)，在週期系中係屬歸於一處者，故名爲同位原質。

一六二 阿爾法，倍他，加馬射線 ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -rays) 放射物質生出三種射線。阿爾法射線之貫穿力 (penetrating power) 比倍他射線較小實甚，此兩種射線經過電場 (electric field) 及磁場 (magnetic field)，均偏出原向。加馬射線乃爲倍他射線所生，行入電場及磁場，不致偏出原

向，與硬欒琴線 (hard Röntgen rays) 實屬一物。

各種放射原質所吐阿爾法射線，在空氣中之射距各不相同，據此可以區別不爽。至於倍他射線則另有分別，必須穿過若干厚之一層鋁，始能喪失一部分射力。

一六三 管道射線 (canal rays) 一八八六年，哥德斯騰 (Goldstein) 以一真空玻璃管作為放電管 (discharge tube)，將兩電極鎘埋於管中，其中之陰極預先鑽有一細孔；如此安排之後，即有荷電之小顆粒通過此管道，而向空間放射。如使此等小顆粒經過一磁場（在一方磁鐵兩極之間）及一電場（在一個荷正電之金屬片與一個荷負電之金屬片之間），即偏出原向。此軼出直線之偏差，發生電荷質量間之比，即  $e/m$ ；由是可測定同位原質之質量，更進一步，即可推算其原子量。

一六四 阿爾法射線之性質 由射線偏差上，嘗發見阿爾法射線含有荷正電之小顆粒。每小顆粒，依質量而言，比氫原子大四倍，且帶有兩單純正電荷。此等小顆粒射出之時，與一層硫化鋅相抵觸即發光，每顆粒顯出一小點之光芒，故吾人能數出其總數之多寡。

若用電量表以量總電荷，即可計算每小顆粒應支派若干電。若已知電場與磁場之強度，即可由射線之偏差上，推出  $e/m$  之比。更知  $e$  之值，則質量可推算矣。

所謂阿爾法顆粒之質量較氦原子大四倍，與氦從鐳之射氣 (radium emanation) 產出此證據之事實相符合 (一九〇九年刺得福)。

一六五 倍他射線之性質 倍他顆粒所荷者為負電，其電荷質量比  $e/m$  大於氦一千八百五十倍。假定每顆粒帶有一單純電荷，則其「質量」幾小於輕原子之質量二千倍。但此處所指質量與普通物質之質量不同，實即自由負電荷，簡稱電子，有惰性，故呈現電磁性之有質量狀態 (參看一五五節)。

一六六 放射物質射出電子時，速率甚大，有時幾等於光之速率。阿爾法顆粒之運動較緩，但質量則甚大，故包含之能力亦最多。

一六七 原子之構造 據一九一一年刺得福提出之假設，原子中心有一帶正電荷之核，其外環繞負電荷——即電子。此假設復經波爾之推廣。此假設將原子視為微小之行星系 (planet

systems) 其中最簡單者，即氫原子，僅含一帶正電荷之核，及一電子；其核直徑約有  $10^{-13}$  厘米，其電子所行之軌道，則較寬直徑約有  $10^{-8}$  厘米。

阿爾法顆粒行近原子時，偏出初向。由此偏差，可推算電核之大小，及核上所帶電荷之大小。

其餘之原子，若氦已較氫尤為複雜。吾人可云氦原子中含有四個氫核，且在其核中尚有兩電子；是以氦原子核實帶有二自由正電荷。核中二電子，與核外環繞之二電子，中和相銷，雖有若無。

所謂原子之質量，幾完全隸屬於核。原子之總電荷既為中性核中所藏之正電荷，自應與外繞電子殼 (electron shell) 上之負電荷多數相等。

一六八 在週期系中，原子之核電荷數與外電子數隨原子量增加，自一一直增至九十二，即鈾（六價）此等電子應為分羣。如鎂在週期系中佔第十二位，其原子數 (atomic number) 即等於十二。週期系之前三分之一中，原子數恰等於原子量之半。鎂原子外繞十二電子，核容十二正電荷。此十二個電子大約分成三羣，一羣二個，一羣八個，一羣二個，每羣各有一外殼，連殼環繞行核外，均遵量元論定律（參看一五七節）。

一六九 定價電子 (valency electrons) 原質之原子價乃視原子之外羣電子而定，是以此等電子即名定價電子。一原子行進另一原子之勢力範圍內，若有一定價電子，或不僅一定價電子（對多價原質而言），由一原子移至另一原子上，且與另一原子上之定價電子互相交換，即能構成化合物。週期系第一直行中之頑固氣體不含定價電子。在每一橫列中，順序向右數之，此等原質之定價電子依次加一，直加至七而止，然後由一新列起，亦為自零加至七而止。

一種原質可有一以上之原子價，吾人遂想出一假設以解釋之，謂定價電子能退至一個介乎兩者之間之電子羣地位中也。

一七〇 普勞特 (Prout) 假設之解釋 一八一五年，普勞特發表一種假設，以為凡是原質之原子量均等於氫原子量之整倍數，現時吾人將所有原質均視為氫原子核或氦原子核所結成者。兩相比較，可見舊說基礎甚屬穩固。至若原質之原子量並不等於氫原子量之整倍數者，則因能力上發生變異也。依相對論而言（參看一五五節），當原子構成之時，能力若起強烈變化，結果即能使原子量不等於氫原子量之整倍數。



一七一 雜極化合物 (heteropolar compounds) 化合物之極易分為離子者 (如氫化鉀) 其定價電子與其母原子繫於一處，但相繫甚鬆。

氫化鉀分離之時，鉀原子將一定價電子讓與氫原子。氫原子既得此一自由負電荷，即變為一氫離子；同時鉀原子失去此一電子，即變為一荷正電之鉀離子。

雜極化合物之行爲大半視電荷之多寡而定。如水中之氫離子，因電荷加多，故較酸中之氫離子繫定更緊 (即水中之氫離子較難發生)。酒精中之氫離子又較水中之輕離子難於脫身。酒精之三個負電荷附在氫原子上，不獨將氫離子困住不使脫離，且更利於復收陽離子，即如多收一氫離子而成  $\text{NH}_4^+$  離子。

一七二 齊極化合物 (homopolar compounds) 齊極化合物不起電離。其定價電子所行軌道分屬二原子，是以此等電子亦幾為二原子所平分。如氫分子  $\text{H}_2$ ，氮分子  $\text{N}_2$  及多數有機化合物俱屬如此。

一七三 光帶線 以上所述之原子構造新說，係憑精確觀察而得之。所謂精確觀察者，乃指

光帶線而言也。

光帶線極其整飾斬截。吾人由此可知，凡為原子均依簡單定律而構成。一八八五年，巴默 (Balmer) 首先發見一要旨，謂在光帶上所能見之一部分中氫線之波長，可用簡單公式以表示之，且能作極準確之表示。

此線系名巴默線系 (Balmer series)。其中所含除  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$  等著名之線以外，尚有在紫外光部位之若干線。氫光帶（及多種其他原質之光帶）所呈現之線系，非僅此一種，其餘之線系尚甚多焉。此等線系皆可用下列一方程式表示之。

$$\text{光波數} = k \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

式中之  $k$  為一通用恆數（名勒德堡數 (Rydberg number)）。 $n$  與  $m$  為整數。在一線系中  $n$  之數值不變，如在巴默線系中， $n$  等於二，若用三，四，五等數代進  $m$  之地位，即可推出線系中之單線——每條之單線。

一七四 光帶線之發生 一九一三年，波爾提出一基本之假定，謂一電子由一個軌道躍至

另一軌道之時，即有一線系發生。一原子既受激動，僅須達足程度，待其回轉常態軌道上，即發出一光帶線。受激動時所得之能力量元，至少能將一電子推出其固有之軌道，而舉至更遠之軌道。

所謂激動，或因接觸其他之運動最速之原子，或亦因接觸電子而互相撞擊。當此時即吸收少許之放射能力〔同時演出弗克 (Fluorescence) 及磷光 (phosphorescence) 兩種現象〕。

一七五 電子遇熱即能散出赤熾之物體，尤以受過強熱之金屬如鎢 (tungsten) 即能吐放電子。至於金屬之氧化物（如氧化鈣）更善於吐放電子。此種現象名熱離放射 (thermionic emission)。

試將兩極間之電壓高低安排之，使電壓由此端報入彼端，即可將電子之低速率增高。如全部機關安置於一極近真空之器皿中，以一金屬片切近於赤熾之電極面上，更將幾弗正電荷通至金屬片上，遂有這種變化發生。反是，若將負電荷通至金屬片上，則赤熾的金屬線電極不能如平常之放射電子矣——放射較為緩慢。

一七六 尚有一種光帶名闊紋光帶 (band spectrum) 及線光帶 (line spectrum) 兩帶適

反。闊紋光帶發生時，情形較為複雜，大約因分子中之外電子在本部內跳動而生。

一七七 在同組織原質 (homologous elements) 中 (如鹼族金屬) 最外層電子殼上之電子安排均相同。吾人所辨識之光帶主要線約由此等電子而起。

一七八 樂琴光帶 (Röntgen spectra) 最速之陰極射線即樂琴線，其波長比光小一千倍，其能力極強，是以能拆散最內部之電子。此等最內部之電子為原子核上之正電荷所繫甚緊，暫離原子核，立即後返至原處，當此時即發出樂琴光帶。凡原質發生樂琴光帶，俱經歷此種情形。原子數愈大，樂琴線之波長愈小。由各種原質之樂琴光帶上，可推出其原子中含有電荷若干。

一七九 愛克司光 (X-rays) 可用以檢察結晶體。假定結晶體之最小部分為依有規則之統系而排列成組者，此點如空中間架之起迄處，若將其聯為各種對稱之空間格子式，即可推出二十羣結晶式，所有結晶體均分隸於此三十二羣。

一九一二年，勞烏 (Laue) 發見極短波之樂琴線發生時，結晶體中之原子表示一種折光格子 (diffracting lattice)。渠更由折光光帶上，推測此格子中之特別安排狀態。

一九一四年，布刺格 (Bragg) 用反光角之方法，尤為便利。一道愛克司光線，與一結晶體相觸，即少偏出原向。在結晶體內，僅須有一層原子之處，射線至此亦均偏欹。若各層原子間之距離，或各個交錯面間之距離，及折回射線之波長相差若干整數倍，此等折回之射線即能自增其勢力，可用照像乾片將其像照出。試將射線投射角更動，所得之相當反射角當為按如此波長之射線所生之反射角。

一九一六年，得拜 (Debye) 與瑟勒爾 (Sherrer) 又發明一新法。此第三方法所用者乃為極小之結晶體，先將其搗碎，然後壓成小圓柱。此等碎晶之面，有位置適宜者，承受投來之射線，能令其折回。此時若以照像軟片裹在圓柱外，即可截留此等反射之射線，且將其像攝出。自從有此等改良之新法後，李尼 (Rinne) 等人嘗測定多數結晶物質之空間格子 (space lattice) 之安排狀態，且尤其注意兩層原子面面相隔之距離，名為格子恆數 (lattice constants)。

在雜極化合物中，格子點 (lattice points) 上約均為離子所佔據。如氫化鉀中，鉀離子與氫離子相距  $3 \times 10^{-8}$  厘米。

附表三 週期表

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
(2) 氦 4.0	(3) 鋰 6.94	(4) 鈹 9.1	(5) 硼 10.9	(6) 炭 12.0	(7) 氫 14.008	(8) 氧 16.00	(9) 弗 19.0			
(10) 氖 20.2	(11) 鈉 23.0	(12) 鎂 24.32	(13) 鋁 26.97	(14) 矽 28.06	(15) 磷 31.027	(16) 硫 32.06	(17) 氬 35.46			
(18) 氬 39.9	(19) 鉀 39.1	(20) 鈣 40.07	(21) 鎳 45.1	(22) 鈦 48.1	(23) 鈳 51.0	(24) 鉻 52.0	(25) 錳 54.93	(26) 鐵 55.84	(27) 鈷 58.97	(28) 鎳 58.68
	(29) 銅 63.57	(30) 鋅 65.37	(31) 鎳 69.72	(32) 鍺 72.5	(33) 砒 74.96	(34) 硒 79.2	(35) 溴 79.92			
(36) 氪 82.92	(37) 銣 85.45	(38) 銻 87.63	(39) 鉛 88.9	(40) 銻 91.3	(41) 銦 93.1	(42) 銻 96.0	(43)	(44) 鈦 101.7	(45) 銻 102.9	(46) 鈾 106.7
	(47) 銀 107.88	(48) 鐳 112.4	(49) 銻 114.8	(50) 錫 118.7	(51) 銻 121.77	(52) 碲 127.5	(53) 碘 126.92			
(54) 氙 130.2	(55) 銻 132.81	(56) 鎳 137.37	(57) 鎳 139.0	(58) 銻 140.25						
				(59) - (71)						
				(72) 銻 178.6	(73) 銻 181.5	(74) 銻 184.0	(75)	(76) 銻 190.9	(77) 銻 193.1	(78) 銻 195.2
	(79) 金 197.2	(80) 汞 200.6	(81) 銻 204.4	(82) 銻 207.2	(83) 銻 209.0	(84) 銻 210.	(85)			
(86) 氬 222.4	(87)	(88) 銻 226.0	(89)	(90) 銻 232.15	(91)	(92) 銻 238.2				

注——(59)至(71)即鐳,鈾,鐳,銻,銻,銻,銻,銻,銻,銻,銻,及一未發見之金屬,共十三原質,同隸五行七列。

---

碲(tellurium)	Te	127.5
鐳(terbium)	Tb	159.2
鉛(thallium)	Tl	204.4
釷(thorium)	Th	232.15
銩(thulium)	Tm	169.4
錫(tin)	Sn	118.7
鈦(titanium)	Ti	48.1
鎢(tungsten)	W	184.0
鈾(uranium)	U	238.2
釩(vanadium)	V	51.0
氙(xenon)	Xe	130.2
鐳(ytterbium (neoytterbium))	Yb	173.5
鈦(yttrium)	Y	88.9
鋅(zinc)	Zn	65.37
銻(zirconium)	Zr	91.3

---

磷(phosphorus)	P	31.027
鉑(platinum)	Pt	195.2
鏷(polonium)	Po	210.
鉀(potassium)	K	39.10
鐳(praseodymium)	Pr	140.9
鐳(radium)	Ra	226.0
銠(rhodium)	Rh	102.9
銣(rubidium)	Rb	85.45
鈳(ruthenium)	Ru	101.7
鐳(samarium)	Sa	150.4
錯(scandium)	Sc	45.1
硒(selenium)	Se	79.2
矽(silicon)	Si	28.06
銀(silver)	Ag	107.88
鈉(sodium)	Na	23.00
銣(strontium)	Sr	87.63
硫(sulphur)	S	32.06
鉭(tantalum)	Ta	181.5



---

鐵(iron)	Fe	55.84
氬(krypton)	Kr	82.92
釵(lanthanum)	La	139.0
鉛(lead)	Pb	207.20
鋰(lithium)	Li	6.94
鐳(lutecium)	Lu	175.0
鎂(magnesium)	Mg	24.32
錳(manganese)	Mn	54.93
汞(mercury)	Hg	200.6
鉬(molybdenum)	Mo	96.0
鈳(neodymium)	Nd	144.3
氖(neon)	Ne	20.2
鎳(nickel)	Ni	58.68
氡(niton [radium emanation])	Nt	222.4
氮(nitrogen)	N	14.008
鑷(osmium)	Os	190.9
氧(oxygen)	O	16.00
鈀(palladium)	Pd	106.7

---

鈺(columbium[niobium])	Cb	93.1
銅(copper)	Cu	63.57
鐳(dysprosium)	Dy	162.5
鉕(erbium)	Er	167.7
鎔(europium)	Eu	152.0
弗(fluorine)	F	19.0
釷(gadolinium)	Gd	157.3
鋁(gallium)	Ga	69.72
鏷(germanium)	Ge	72.5
鎔(glucinum[beryllium])	Gl	9.1
金(gold)	Au	197.2
鈪(hafnium)	Hf	178.6
氦(helium)	He	4.00
釹(holmium)	Ho	163.5
氫(hydrogen)	H	1.008
銦(indium)	In	114.8
碘(iodine)	I	126.92
銱(iridium)	Ir	193.1

## 附表二 一九二五年原子量

鋁(aluminium)	Al	26.97
銻(antimony)	Sb	121.77
氬(argon)	A	39.9
砒(arsenic)	As	74.96
鋇(barium)	Ba	137.37
鉍(bismuth)	Bi	209.0
硼(boron)	B	10.9
溴(bromine)	Br	79.92
鎘(cadmium)	Cd	112.40
銻(caesium)	Cs	132.81
鈣(calcium)	Ca	40.07
炭(carbon)	C	12.000
鈾(cerium)	Ce	140.25
氯(chlorine)	Cl	35.46
鉻(chromium)	Cr	52.0
鈷(cobalt)	Co	58.97

- 
- $e_h$  對於規定氫電極之電位
  - $e_o$  對於規定甘汞電極之電位

---

R	氣體恆數
k	其餘恆數
$c_p$	壓力不變時之比熱
$c_v$	體積不變時之比熱
$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$	
$C_p, C_v$	分子熱
Q	反應熱
$\alpha$	解離度
$\beta$	重合度
K	導電度 (一厘米立方體電阻歐數之倒數)
$\Lambda$	當量導電度 (等於 $100 \frac{K}{C \cdot V}$ )
$\Lambda_{\infty}$	溶液沖至無窮稀時之當量導電度
n	陽離子之運遷數
U	陽離子之流動度
V	陰離子之流動度
E	電壓
E.M.F.	電動力
$\epsilon$	單電位

## 附 表 一 符 號

$\log_{10}$	常用對數（以一〇爲根）
$\log_e$	自然對數（以二·七一八三爲根）
cm.	厘
c. c.	立方厘
sq. dm.	方分
gm.	克
t	時間
T	絕對溫度
p	壓力
P	滲透壓力
v	體積
$\Delta$	蒸氣密度（以空氣爲標準）
M	分子量
v	原子價
$C_G$	濃度（每坩所含克分子）
K	平衡恆數

編主五雲王

庫文有萬

種千一集一第

網大學化理物

A Summary of Physical Chemistry

究必印翻有所權版

中華民國十九年四月初版  
中華民國二十三年七月再版

原著者

K. ARNDT

譯述者

伍 况 甫

發行者兼  
印刷者

上海河南路  
商務印書館

發行所

上海及各埠  
商務印書館

4 B 四五三二

123

040431



2121.6

