

大學叢書

理論化學實驗

張江樹著

商務印書館發行





大學叢書
理論化學實驗

張江樹著

商務印書館發行

序 言

實驗教本，一方須與講演聯系，一方尤須切合實際情形，使學者在可能之設備及環境下，執行實驗。故本書材料，雖大部採自西籍，而方法手續絕非譯述。且在中央大學理論化學實驗室中應用多年，尙覺愜意，用敢付刊，以求國內專家之指正。

本書總論及附錄，均係編者歷年教學經驗之所得，未必盡合各方之情形，但竊爲教學時特宜注意之事項，故亦附述於本書之前後。

本書編述試用期中，承周兆豐及查雅德二先生相助最多。付刊時承高行健先生及鄭蘊華女士改正誤字，分別句讀。又承楊琳先生繪圖整理。並於此處致謝。

三十二年一月，張江樹書於沙坪壩中央大學。

第十四	自冰點降低以測定溶液中溶質之分子量	43
第十五	自冰點降低以測定摩爾濃數及複傳點之生成	46
七	電輸及電導	49
第十六	電解與電輸(粗簡法)	49
第十七	同上(精密法)	53
第十八	用直接測定電流及電壓法以求溶液電導	56
第十九	用庫氏標準法以測定溶液電導	58
八	化變速率	63
第二十	假單分子式化變速率	63
第二十一	雙分子式化變速率	65
第二十二	用接觸劑之化變速率	68
九	定溫時之化變平衡	71
第二十三	溶液中複分解之化變平衡	71
第二十四	高溫時氣體之化變平衡	72
第二十五	鹼在二種不甚電離酸間之分布	75
第二十六	指示劑之表性	78
第二十七	固體與其分解氣體之平衡	81
第二十八	溶度變易與同傳點效複傳點生成及具有不同傳點鹽類之關係	84
十	關於相律之平衡	88
第二十九	自有機溶媒之沸點以測定含水鹽之蒸氣壓	88
第三十	步冷曲線	91
第三十一	鹽之溶度與其含水體轉換溫度之關係	93
第三十二	三體系之溶度曲線	96
十一	化變時發生之熱效	99
第三十三	酸鹼之中和熱及電離熱	99
第三十四	燃燒熱之測定	101
第三十五	溶解熱及沖淡熱之測定	104
十二	溫度對於化學平衡之影響	107
第三十六	用測定分配比法以計算各種不同溫度時之水解	107
十三	電池之電動勢	110

第三十七	濃度對於電池電動力之效應	110
第三十八	電極位之測定	114
第三十九	用測定電動力法以計算傳點濃度	115
第四十	測量電位滴定法	117
第四十一	用測定電動力法以計算氧化平衡常數	120
十四	介質常數及電矩	123
第四十二	介質常數之測定	123
十五	膠狀化學	127
第四十三	膠狀溶液之豫備及凝集	127
第四十四	固體在溶液中之凝吸	129
十六	折光, 偏光之旋轉, 光譜及景線	132
第四十五	用阿白氏折光計以測定純液體及混合液體之折光係數	132
第四十六	旋光度之測定	135
第四十七	元素光譜線波長之測定	137
第四十八	吸收帶譜之觀測	140
附錄	實驗室之組織及其公共設備	143

理論化學實驗

總 論

(甲)理論化學實驗課程之目的：

(子)實施普通科學訓練，

(丑)理論與事實之互相印證，

(寅)基本實驗手續及儀器用法等之熟習。

(乙)實驗前，實驗時，實驗後應行注意或豫備各事項：

(子)實驗前

(一)根據實驗講義，將所做實驗目的及手續、全部閱讀清楚。

(二)將在實驗室中應做各事，按照實驗時次序，列一簡表，(課本上實驗手續之敘述，因行文關係，往往不能與實驗時次序相同)。

(三)如二人或二人以上合組，當豫定工作分配計劃，以同時各人做各事，每事每人均有機會做過為原則。

(四)課本上所指定之實驗前豫備，當切實執行。

(丑)實驗時

(一)不熟識之儀器及設備，如不知其用法，切勿隨意試動，當先請指導員指導。

(二)特用儀器及藥品瓶，當時時注意其安置是否妥當整齊；實驗完畢後，在未離開實驗室前，非因特別原因，得指導員許可，當恢復其未實驗時之情形。

(三)公用儀器及藥品瓶，最好勿取離其原有地位；否則，用畢後，亦應立即恢復其原有地位。

(四)公用儀器一次用過後，須經整理方能再用者，用後之整理工

作，須切實執行。

(五)不論公用或特用儀器，如有損壞，應立即報告於指導員。

(六)實驗結果，須詳細記載於特備紙簿，勿用單零紙張，勿數人共記一份。

(七)實驗完畢後，須將實驗結果記載，謄清一份，交指導員考核存查；在未經指導員證明記載已屬完備或可靠前，勿先離實驗室。

(八)實驗時如有困難發生，須運用自己經驗及學理，設法解決；非至萬不得已，勿請指導員幫助。

(九)實驗之暇，當儘量注意：各種基本儀器之構造，運用原理及方法，校正法，修理法，保養法，價值，及出賣處等事項。

(十)實驗時，當時時注意：結果準確問題，及運用儀器藥品時間經濟問題。其詳細討論，見下頁(丙)中。

(寅)實驗後

(一)須在規定時間內，按照規定格式，將實驗報告交至指導員處。

(二)實驗報告所根據之實驗結果記載，須完全與先時交存在指導員處者相符合；否則，其實驗報告無效。

(三)實驗報告經指導員詳閱後，如覺實驗有重做之必要，應從速與指導員商定時間，舉行複試。

(丙)實驗結果之準確度 (accuracy) 及運算法則：

(子)舛差(error)

(一)舛差之種類及其性質 在實驗室中，任何數量之直接測定，恆帶有舛差。舛差因來源及性質之不同，可大別為二類：曰恆值舛差 (constant error)，亦名可定舛差 (determinate error)；曰意外舛差 (accidental error)，亦名不可定舛差 (indeterminate error)，或觀察舛差 (error of observation)。恆值舛差之來源：一由於測定儀器之不良或所用藥品之不純，二由於測定方法之不當，三由於舉行測定者個人之偏向。譬如半插水銀溫度計於沸騰液體蒸氣中，以測定其沸點，因溫度計之刻度不準而生之舛差，屬之第一項；因水銀柱半露空氣中而生之舛差，屬之第二項；因舉行測定者個人習慣，使記下溫度恆太高或太低而生之舛差，屬之第三項。凡此三項舛差，在一種測定中，其正負及大小，一定不變；且可校正儀器，提純藥品，改進方法。訓練舉行測定者，使其

值減小，而與測定復做之次數無關。意外舛差則異是；其產生無從避免，其正負大小，完全受機會定律 (law of chance) 之支配；祇有增加測定次數，而取測定數量之代數平均值，方能使此類舛差值減小。詳見下節之(二)(三)(四)等。

(二) 觀察舛差之決定 譬如測定一數量 n 次，其各次所得值為 Q_1, Q_2, \dots, Q_n ，其平均值 (mean) 為 $m = \frac{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n}{n}$ ，則 $Q_1 - m$ 謂之 Q_1 之差數 (deviation)， $Q_2 - m$ 謂之 Q_2 之差數，餘類推； $a. d. = \frac{|Q_1 - m| + |Q_2 - m| + \dots + |Q_n - m|}{n}$ 謂之 Q_1, Q_2, \dots, Q_n 之每個觀察之平均差數 (average deviation of a single observation)；

$A. D. = \frac{a. d.}{\sqrt{n}}$ 謂之平均值之差數 (deviation of the mean)。故

平均值之差數，可增加測定次數，使之減小，而每個觀察平均差數則否。惟增加測定次數，用以減小平均值之差數，其效力亦有限止；因次數已增加至相當值後，若再復做測定，效力漸弱，往往不足以償費去之時間及工作，殊非經濟之道也。又 $a. d.$ 式中所用 $| |$ ，係表示祇取其中數量之絕對值 (absolute value)，而不問其正負號者。

表示測得數量正確度之方法 除上述差數外，尚有或然舛差 (probable error)，及平均舛差 (mean error) 二種；其計算法，

每個觀察之平均舛差為

$$m. e. = \sqrt{\frac{\Sigma(Q_i - m)^2}{(n-1)}}$$

平均值之平均舛差為

$$M. E. = \frac{m. e.}{\sqrt{n}}$$

每個觀察之或然舛差為

$$p. e. = 0.67 m. e.$$

平均值之或然舛差為

$$P. E. = 0.67 M. E.$$

而 a.d., m.e., p.e. 及 A.D., M.E., P.E. 間之關係爲

$$p.e. = 0.85a.d. = 0.67m.e.$$

$$P.E. = 0.85AD. = 0.67M.E.$$

或然舛差之意義，即指在同樣環境下，其所發生之舛差，大於或小於此或然舛差之機會，適相等也。差數，或然舛差及平均舛差之選用，隨習慣及情形而定，並無軒輊於其間；惟不宜雜用，以求統一，而免意義之混亂。

(三) 取平均值之方法 取平均值之最簡方法，可將各數量之中值，先行察定；然後將各數量與此中值之差值加而平均之，則中值與此平均差價之和，即爲平均值。譬如求 0.01325, 0.01329, 0.01321, 0.01317, 0.01333, 0.01319 之平均值；先察定中值爲 0.01320，次求各值與此中值之差值之和爲 $+5+9+1-3+13-1 = +24$ ，以 6 平均之，得平均差值 $+4$ ，即平均值爲 0.01324 也。又取平均值時，各值均當算入，不應隨意棄去；若測定者對於各值之準確度，因有充足理由，確信其不相等時，則可取其加重平均值 (weighted mean)。加重平均值者，即將各值照其準確度比例加重後，再取其平均值也。譬如 a_1, a_2, a_3, a_4 四值，若依其準確度而加重爲 $4a_1, 2a_2, 1a_3, 5a_4$ ，則其加重平均值即爲

$$\frac{4a_1 + 2a_2 + 1a_3 + 5a_4}{12}$$

惟在此種計算中，當特別注意所以加重之理由，是否正當確切；萬不可因其與平均值差數之大小，而定其所加重之大小。

(四) 恆值舛差之避免或減小 測定數量之正確度，一方固決於觀察舛差之大小，一方亦決於恆值舛差之大小；故避免或減小恆值舛差，使其值對觀察舛差，可以不計，實爲實驗上最重要之問題。避免或減小恆值舛差之方法，已如上述，即校正儀器，提純藥品，改進方法，訓練舉行測定者是也。

(五) 數量準確度之表示法 某數量準確度之表示，可在其數值後，用土號附記其差數，或或然舛差，或平均舛差；有時爲便利起見，又可附記其百分差數，或百分或然舛差，或百分平均舛差。譬如有一數量 100.06 ± 0.02 及 10.12 ± 0.02 ，其附記之數值雖相等，而此二數量之準確度則不等；故此種記法，閱讀時尙不甚便。若附記其百分值，而作 $100.$

$06 \pm 0.02\%$ 及 $10.12 \pm 0.2\%$ ，則二數之正確度，即一目了然矣。

(丑)運算法則

(一)有意識數字 (significant figure) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 0, 名爲數母 (digit)。任何數母，用以表出其所居地位，在某量中爲何數者，謂之有意識數字。故 0 如非用以表明小數點之地位時，亦爲有意識數字。如 205.46 中之 0，即表出十位上之數爲 0，而非爲別數；又如 215.40 中之 0，即表出百分之一位上之數爲 0，非爲別數，與 4 之表出十分之一位上之數爲 4，非爲別數，有同樣之效力；故與 215.4 完全不同。在 215.4 中，百分之一位上無有意識數字，故其爲數不明，而非必爲 0 也；換言之，即此二量之準確度，以其表記方式言，前者當爲後者之十倍。凡 0 之用以表明小數點地位者，通常均可以 10 之相當乘幂代之；如此，非但容易表出有意識數字之總數，且亦書寫簡易也。例如 0.00312 可書作 3.12×10^{-3} ；又如 450，若測定此量時之準確度祇及 5 字，可書作 45×10^2 。

(二)運算時對於數字之去取 在普通計算中，因不去無意義數字 (superfluous figure) 而空費之時間及工作，至少有一半左右。今以使運算中所積生之舛差，不影響其最後結果第一位可疑數字 (uncertain figure) 爲標準，立下列數簡則，以定數字去取之當否：

(1) 去大於 5 或恰等於 5 之無意義數字，前位數應增 1；小於 5 則去之不顧。

(2) 在差數 (或其類似數量) 中，至多留有二位有意識數字。

(3) 若有意識數字之首位大於 8，則有意識數字之總數可多算 1；如 9.12，雖實有之有意識數字爲三，但在運算時，可作爲四。

(4) 在實驗室中直接測定數量時，至少須將第一位可疑數字記出；取平均值時，其有意識數字之最後位，當與其差數有意識數字之第二位相當。

(5) 執行加減計算時：先算各數量之平均差數，然後根據其中最大之平均差數，照 (3) 定各數量之應留有意識數字之數。

(6) 執行乘除計算時：先算各數量之百分平均差數；然後依照具有最大百分差數數量之有意識數字數，定其他各數量及所得結果之有意識數字數。若百分差數之有意識數字祇有一位，各數量中之可疑數字亦

祇一位，而所得結果尙須應用於他種計算中者；則結果之有意識數字數可增 1，亦即可疑數字可留二位。

(7) 乘除所得結果之百分舛差，若大過 $\frac{1}{2}$ 時；其乘除可用普通算尺 (slide rule) 執行之，否則用對數爲宜。

(8) 用對數以執行乘除：對數部分之位數，至少應與各數量之有意識數字數(照 5 定者)相等，或多用一位。

(三) 間接測定數量中舛差之決定 所謂間接測定數量者，即根據直接測定數量、自己知算式之關係，計算而得之數量也。決定間接測定數量中舛差之問題有二：一爲已知各直接測定數量之舛差，推求間接測定數量之舛差；二爲豫定間接測定數量之舛差，逆推直接測定各數量可有之最大舛差。此二問題，對於實驗，均極重要：第一問題不解決，間接測定數量之準確度即不明，在科學上即無價值可言；第二問題不解決，則舉行直接測定時應有之準確度無定，(準確度過低，固足增加間接測定數量之舛差；過高，亦犯時間工作運用不經濟之譏，皆非所宜也)。

(1) 已知各直接測定數量之舛差，推求間接測定數量之舛差：已知各直接測定數量之舛差，欲定間接測定數量之舛差；先須知此間接數量與各直接數量之算式關係。若其關係爲越函數 (transcendental function)，可用微分方法定之；若其關係祇爲加減，則間接數量之最大舛差，爲各直接數量舛差之和，其最合理舛差 (most probable error) 爲各直接數量舛差平方總和之平方根；若其關係祇爲乘除，則間接數量之最大百分舛差，爲各直接數量百分舛差之和，其最合理百分舛差，爲各直接數量百分舛差平方總和之平方根。

例如 $P = A_1 + A_2 - A_3$;
 $A_1 = 10.5 \pm 0.1$, $A_2 = 24.3 \pm 0.2$, $A_3 = 17.8 \pm 0.2$,

則 $P = 17.0 \pm 0.3$ 或 $P = 17.0 \pm 0.5$ 。

又如 $P = A_1^2 A_2 / A_3$;
 $A_1 = 10.5 \pm 1.0\%$ $A_2 = 24.3 \pm 0.8\%$, $A_3 = 17.8 \pm 1.2\%$,

則 $P = 158 \pm 2.0\%$ 或 $P = 158 \pm 4.0\%$ 。

再如 $P = \sqrt{A_1 \ln A_2}$;

$A_1 = 10.5 \pm 0.4$, $A_2 = 40.0 \pm 3.0$

則自微分方法，知 P 中舛差

由 A_1 來者為：

$$\Delta_1 = \frac{dP}{dA_1} \times 0.4 = 0.4 \times n |A_2/2\sqrt{A_1}| = 0.23$$

由 A_2 來者為

$$\Delta_2 = \frac{dP}{dA_2} \times 3.0 = 3.0\sqrt{A_1}/A_2 = 0.24$$

$$P = |2.0 \pm 0.3(\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2})|$$

或
$$P = |2.0 \pm 0.5(\Delta_1 + \Delta_2)|$$

若其關係為加減乘除及越函數相混者，可合用上法定之。

(2) 豫定間接測定數量之舛差，逆推直接測定各數量可有之最大舛差：此種逆推方法，可有二種：第一種將豫定舛差，平均分配於各直接數量上，再逆用二節所述方法，推出各直接數量測定時可有之最大舛差，即普通所謂均效解法 (equal effect solution) 是也，(此法極合於初學及普通情形)；第二種則依照各直接數量測定之難易，將豫定舛差，分級的分配於各直接數量，然後逆用上節所述方法，推出各直接數量測定時所有之最大舛差，(此法如分級得當，對於時間及工作之運用，可極經濟；惟欲分級得當，須有相當練習及經驗方可)。茲舉第一種方法之一例，以明手續：

如
$$P = A_1\sqrt{A_2/A_3}$$

豫定 P 值舛差為 ± 0.12 ； A_1A_2 及 A_3 之約數為 20, 0.04 及 0.5,

則因
$$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3,$$

而
$$0.12 = \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2};$$

故得
$$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \pm \frac{0.12}{\sqrt{3}}$$

於是逆用上節方法，得

$$A_1 \text{ 中可有之最大舛差} = \Delta_1 \div \left(\frac{dP}{dA_1} \right) = 0.17,$$

$$A_2 \text{ 中可有之最大舛差} = \Delta_2 \div \left(\frac{dP}{dA_2} \right) = 0.0008,$$

$$A_3 \text{ 中可有之最大外差} = \Delta_3 \div \left(\frac{dP}{dA_3} \right) = 0.0044.$$

(丁)圖線畫定規則：

表明二數量間之關係，有時以用圖線方法，最為適宜而實用。普通圖線均在方格紙上畫定之；畫定圖線時，應行注意各事，列舉如下：

(子)先在二數量中，選定以何者為主變量(independent variable)，何者為附變量(dependent variable)；畫定時，照解析幾何通例，以主變量為橫量(abscissa)；以附變量為縱量(ordinate)。

(丑)方格紙上每橫格或每縱格所代表之數量，均須註明。其每格所代表數量之大小，縱橫不必相同；惟以(一)畫定圖線，不得過近垂直或水平，而與x及y軸各成45°左右之角；(二)每格所代表之數量，應為1, 2, 3, 4, 5或其10±n(n為正整數)之倍數單位0——為原則；俾內插(interpolation)時，對於縱、橫量兩方，有同樣之準確度，並得閱讀時之便利。

(寅)縱、橫兩量，不必均自0起；要以測定各數量，均能用於圖線之畫定；所畫定之圖線，要能利用方格紙全部為準。

(卯)每格代表數量之大小，不宜過大，亦不宜過小：過大則測定數量之外差放大，欲畫圖線，反覺困難；過小則測定數量之準確度，即被犧牲一部。在尋常情形下，以每小格能表示測定值之最後可靠數字，或第一位可疑數字為宜。

(辰)將測得值畫上方格紙時，以用極細之+記號為最佳。

(巳)畫定圖線時，宜先以鉛筆起稿；俟已覺準備滿意後，再用墨水畫定。

(午)根據紙上已有各+記號而畫線，不論曲直，不必求各記號畫在線上，以能得繼續平齊之線，而散在線外之+記號，左右略等者為佳。若能使散在一面各+記號距離此線長度之平方總和，等於其散在他面者，尤為良佳。

(未)畫曲線時，曲線板未必合用，最好用軟鞭曲線器(adjustable curve ruler)；否則，粗鉛絲亦可勉強對付。

實 驗 次 序

一 氣密 (Gas Density) 蒸氣密 (Vapor Density) 及分子量 (Molecular Weight)

[實驗第一] 用直接稱重法 (direct weighing method) 以測定氣密及分子量

1. 實驗範圍 氣體定律 (Perfect gas laws) 氣密之定義及測法 分子量之定義及氣體分子量之測法

2. 大意 裝滿乾純之二氧化碳氣於特製玻球中；待球之溫度與天秤匣溫度平衡，開球脚使球內壓力與球外氣壓相等，掛分析天秤上稱其重量；用抽氣設備將球抽成真空，稱空球重量；最後將球裝滿蒸餾水，掛粗天秤上稱其重量。自此三種重量及天秤匣溫度與氣壓，求二氧化碳氣之氣密及分子量。

3. 設備 特製同樣玻球二個，（每球具有二脚及玻璃活塞，容積約為 200c.c. 至 400c.c.） 塞膠 二氧化碳發生器及洗瓶與乾燥器 細銅絲 打氣橡皮球及橡皮管 淨棉

4. 實驗手續 用布擦淨玻球外面，略加塞膠，使活塞十分緊密。取細銅絲一根，兩端牢縛於玻球脚上，作八形，俾便懸掛。於二玻球中選一活塞較為緊密者，作盛二氧化碳氣之用。以抽氣設備抽去其中大部分空氣，掛分析天秤上，懸另一球於天秤之他端，用為對稱球 (counter poise)。其二脚上之活塞，須全行關閉，配準天秤，靜待十分鐘，視天秤之平衡有無變易，（若玻球重量漸漸加增，則玻球之活塞必漏氣，須設法修理，或再略加塞膠；若仍無效，當易球再試，直至其重量不變為止）。將球取下，用打氣橡皮球乾其內壁，緩緩將乾純之二氧化碳氣自球之一脚通入，使球中空氣由另一脚排出，（通氣時，球脚須全向上，以利空氣之排除，并須注意通入之二氧化碳氣，勿使帶任何細粒或其他不潔物入球，普通塞淨棉一段於近球脚之橡皮管中，以

去塵粒)。如是通入二氧化碳氣約十分鐘，先關空氣排出之腳，再關二氧化碳氣通入之腳，掛球於分析天秤上。五分鐘後，俟球溫已與天秤匣中氣溫平衡，開球腳之一活塞少時，俾內外壓力相等，（開活塞時，手指勿觸球體，以免增高球溫）。配準天秤，記下重量，（其對稱球之重量，記載時可以X代之，惟已行記載後，此對稱球上絕對不能再增減任何物件；否則，第二次記載時即不能再代以X，將來計算上立生困難，實驗全部須重行做過矣）。

視二氧化碳氣之發生已否停止，如已停止，使之重行發生。五分鐘後，再通乾純之二氧化碳氣入球，先開通氣腳，次開排氣腳，關時仍照上節所述次序。通氣十分鐘後再稱，若二次重量之差小於 0.0005 gr.，記下此重量及天秤匣溫度與氣壓。

開放玻璃球兩腳，用抽氣設備，先抽去球中二氧化碳氣，次關閉一腳，將球抽成真空，約需時十分至二十分鐘，再掛分析天秤上稱其重量，靜待五分鐘，視天秤平衡確已不變，記下重量。

浸球一脚入先時沸過而冷至室溫之蒸餾水中，開其活塞，若球中空氣果已排除淨盡，此時球當滿裝蒸餾水；關閉活塞，吸去活塞上腳中之水，擦乾玻璃球外壁，置粗天秤中稱之，對稱球仍須應用。如球中留有餘氣，吸水未滿，第一次重量記下後，設法將球裝滿蒸餾水，再稱第二次之重量。

5. 結果之處理（一）算出所用玻璃球在室溫及室中氣壓時之容積。（二）算出球中所裝二氧化碳氣之重量。（三）自（一）（二）二項所得值及天秤匣之溫度與室中氣壓，推算二氧化碳氣在標準狀況下之氣密及分子量。（四）計算所測得分子量與依照 CO_2 式算得者之百分差。（五）將實驗情形下之二氧化碳氣重量，體積，壓力，溫度，密度，分子量及其百分差列為一表，

6. 討論 在本實驗及以後各實驗中，凡設備之極普通者，如天秤等物，在設備項下即不再提。

在本實驗及以後各實驗中，如不特別聲明，蒸餾水密度均作 1 計算，又本實驗中，計算殘留空氣重量時，空氣密度可以 0.0012 入算。若殘留空氣體積大於全球體積百分之二時，實驗下半部或全部須重行做過，可由指導員臨時酌定之。

對稱球之用，所以改正空氣浮力變易時之舛差及其他表面舛差如面吸現象等；故其質料形狀容積及重量，均宜與裝盛二氧化碳氣之玻璃球相等，或至少相近，用時須將二腳全行關閉。

玻球抽空時體積之縮小及浮力之減小，在本實驗中，可以不計；惟在較為精確之實驗中，亦當計入。

普通氣壓表上所示壓力，有二種舛差：一為器具舛差，可與標準氣壓表校定之，其值附示表匣內；二為溫度舛差，其值可於表匣外所示附表內依照溫度檢得之。每次記下氣壓時，此二種改正，須一併算入。

自發生器放出之二氧化碳氣，須先經水洗，以除去其中之可溶雜質，再通過濃硫酸乾之。放出速度不宜過速，過速則水汽及雜質均去除不盡；能用螺旋洗瓶最佳。停止通入二氧化碳氣於玻球時，須於空氣排出之腳關閉一、二分鐘後，再關閉二氧化碳氣通入之腳，俾球內壓力較室內氣壓略大，將來置入天秤匣中後，不至因溫度之低降，開放球腳時有空氣侵入之虞。

[實驗第一]

實驗結果記錄

	第一次	第二次
玻球加二氧化碳氣之重		
天秤匣之溫度		
改正後之空氣壓力		
玻球抽空後之重量		
玻球加蒸餾水之重量		
玻球加蒸餾水之重量(改正殘留空氣後)		

[實驗第二]用杜姆氏(Dumas)法以測定蒸氣密度及其分子量

1. 實驗範圍 氣體定律 蒸氣密之定義及測法 分子量之定義及液體分子量之測法

2. 大意 裝液體四氯化碳(carbon tetrachloride)於已知重量之玻球中；除長玻管外，浸球全部入沸水中，使四氯化碳蒸發而排去球中空氣；封閉玻管，取出玻球，記下沸水溫度及室中氣壓；俟球已冷，稱其重量；浸管尖入熱水中而破之；使水裝滿球後，再稱其冷後之重量。自此三種重量及沸水溫度與氣壓，求四氯化碳蒸氣之密度及分子量。

3. 設備 容積約 200 c.c. 之杜姆氏玻球數個 球架 特製之沸水

槽 吹管 割鉗(cutting pliers) 細銅絲或球夾 純四氯化碳

4. 實驗手續 取一乾潔杜姆氏球，在燈焰中將其長玻管之上端拉成毛細管。夾上球夾，用分析天秤稱其重量；取去球夾，保藏之。微熱球體，急浸毛細管端入純液體四氯化碳中。俟球體漸冷，四氯化碳即被壓入球中，至壓入約 10c.c. 為止。熱水槽中水至 75° ，置球於架上，全部浸入槽中熱水內，約留長 2cm. 之毛細管端在槽外；加上槽蓋，蓋中插入一溫度計，加熱至槽中水沸；以燃着之火柴，置毛細管端試之，如火不熄或焰不偏，表明玻球內四氯化碳氣已不再逃出；此時一方仍熱水使繼續沸騰，一方用吹管將毛細管端封閉，（封時須注意拋出槽外之毛細管中，勿使有液體四氯化碳存留，如有存留，可用火烘之，使化氣逃去）。毛細管既已封閉，急行記下槽中沸水溫度及室溫與氣壓，提球出沸水，置涼處冷之。玻球既冷，夾上舊用球夾，掛分析天秤上，俟與匣中溫度平衡，記下其重量及匣中溫度。次將毛細管上部浸入熱水槽中，用割鉗割去管尖，任水湧進（此水含空氣極少），以涼水在球外沖之，至熱水不再進入球內為止。提出毛細管，擦乾玻球外面及球夾，置粗天秤上稱其重量至 0.5gr.（若球中空氣在蒸發四氯化碳時已排除盡淨，球中裝水當滿；如尚有空氣存在，球內當留有氣泡，視留下氣泡體積之大小，再定實驗是否須重行做過，或於計算玻球容積及蒸氣密度時施以相當之改正，可由指導員臨時酌定之）。

5. 結果之處理（一）假定空氣密度比諸水密為極小，可以不計，算出球在室溫時之容積。（二）假定在普通室溫及氣壓下之空氣平均密度為 0.0012，算出空氣之浮力改正值及球中四氯化碳之重量。（三）自（一）（二）二項所得值及沸水溫度與室中氣壓，推算四氯化碳之蒸氣密及在標準狀況下之分子量。（四）計算所測得分子量，與依照 CCl_4 式算得者之百分差，并說明此百分差之來源。（五）將實驗情形下四氯化碳重量，體積，壓力，溫度，蒸氣密，分子量及其百分差列為一表。

6. 討論 在上述計算中，可以室溫時之玻球容積作沸水時玻球容積；如在較精細之實驗中，此種改正即不能遺忘。

四氯化碳之沸度高於 75° ，玻球所以先置入 75° 之水中，然後再緩緩加熱至水沸者，為防止球入水後，四氯化碳即行沸騰也。蓋在 75° 時，四氯化碳之蒸發，只限於其表面，所成蒸氣層既較空氣為重，其上昇時恰如唧筒之霧霧然，可盡排空氣於球外，而不至與之混和。

封閉毛細管時，水沸萬不可停，否則水溫下降，空氣復有一部吸入球中。又毛細管端液體四氯化碳之除去，亦極重要；否則結果中即引入極大舛差，實驗全部均歸無用矣。

[實驗第二]

實 驗 結 果 記 錄

	第 一 次	第 二 次
玻球重量		
玻球 + 四氯化碳重量 (封閉後)		
天平匣之溫度		
更正之空氣壓力		
玻球 + 水之重量		
玻球 + 水之重量 (更正殘留空氣後)		
玻球之容積		
殘留空氣之體積		
空氣浮力之更正		
四氯化碳之重量		
玻球封閉時水之溫度		

[實驗第三] 用梅言氏 (Victor Meyer) 儀器以測定蒸氣密度及分子量

1. 實驗範圍 氣體定律 乾及濕氣體之壓力體積關係 蒸氣密度之定義及測法 分子量之定義及測法

2. 大意 在梅言氏儀器之玻璃外套中沸水，使插於套中之玻璃柱體得一常溫。投入已知重量及易於蒸發之液體，俾受熱氣化，驅出柱體中一部空氣至量氣管中，定其體積。由已知液體之重量，驅出空氣之體積，量氣管中之水溫，及室中氣壓，推算所用液體之蒸氣密度及分子量。

3. 設備 梅言氏儀器一組：內為小稱重瓶若干個；細長玻璃圓柱體一個；其底部截面略大，約有 125c.c. 之容積；其上部有二管，左右側出，一管接於有刻度之量氣管 (eudiometer)，一管接一短橡皮管，中置小玻棒，可左

右移動，插入柱體內，爲支持小稱重瓶及使之墮下之用；柱體外套一粗玻璃套，用一木塞圍圍於柱體下部擴大處之上，以免實驗時柱體搖動，與外套相撞擊。電熱器或燈及燈罩 水銀或細砂 溫度計 盛有濃硫酸之乾燥瓶 打氣橡皮球 水準瓶 橡皮管及橡皮塞 純苯或純四氯化碳

4. 實驗手續 用打氣橡皮球通空氣入乾燥瓶及已行洗淨之玻璃柱體，至全柱體內之水粒，濕空氣，或前實驗所剩留之液體及氣體全行排去爲止。置入乾潔水銀或細砂約 5c.c.，插入套中。套口用大橡皮塞爲支架；套中盛水，約佔下端球體容積 $\frac{1}{2}$ ；水面與柱體須相距 3—4cm.。次將柱體上端之二側管，照設備中所述，配接妥當。

用電熱器或燈，熱套內之水使沸，二、三分鐘後，用橡皮塞塞緊柱體頂口，使不漏氣。旋開柱體與量氣管間之活塞，移水準瓶，至其水面與量氣管中之水面等高爲止；此時若套中溫度已爲常數，在數分鐘內，水面必不再昇降。復將水準瓶下移，俾量氣管內之水面亦行下降；若至一定距離而不再繼續下降者，即爲儀器各部不漏氣之證。否則，須精細檢視各部連接處是否漏氣，修理後再試。如因量氣管之活塞不緊密而漏氣，可加塞膠堵密之。

於熱水之時，取一乾潔有蓋之小稱重瓶，置分析天秤稱其重量，注入純苯或純四氯化碳約 0.1 至 0.2gr.；緊塞瓶塞，配準天秤，暫勿記下其重量。亦勿將瓶自天秤取下。

既已證明套中溫度爲常數，儀器各部絕不漏氣；旋閉量氣管與玻璃柱體間之活塞，重行配準分析天秤，記下重量。拔鬆小瓶瓶塞，移去柱體頂口橡皮塞，置瓶於橫插玻璃棒上，復緊塞橡皮塞。提高水準瓶，排去量氣管中空氣，至水面升至頂點相近爲止。再旋活塞，使與柱體相通，以水準瓶較正水面，記下量氣管中水面新月形所在刻度，作爲起始體積。

輕輕拉長支持小瓶處之橡皮管，使玻璃棒稍移向外，小瓶即落入柱體下部；瓶內液體即受熱化氣，將柱體上部空氣排至量氣管內。緩緩移下水準瓶，俾兩方水面常爲等高；如此直至量管中氣體體積不再增加爲止。記下新月形所在刻度，作爲終了體積。同時記下量氣管中之水溫及管中氣壓。

將量氣管與柱體拆開，重做此實驗一次。

5. 結果之處理 (一)算出被排出空氣在標準狀況下之體積，(二)算出所用液體在標準狀況下之蒸氣密度及在實驗狀況下之分子量，(三)算出被排出空氣之重量及所用液體蒸氣密度與空氣密度之比，(四)計算所測得分

子量與依照程式算得之百分差，(五)將算得各值列爲一表。

6. 討論 圓柱體下部之容積須甚大，瓶中液體之蒸發須極速。後者所以防止蒸氣之混入空氣而上昇至柱體頂部，前者防止蒸氣滿昇至柱體頂部。凡此二事，皆足使一部蒸氣重行凝結，減少排出空氣之體積者。實驗終了時往往見氣管中之氣體體積復行縮小，即係此故；故終了體積須取最大值。

算量氣管中流進氣體體積時，假定氣體未入量氣管前，絕不含有水汽，已入量氣管後爲飽和水汽者。此種假定須柱體中空氣不含水汽時方正確；故柱體中水汽之排除，爲實驗手續中極重要之一部。

[實驗第三]

實驗結果記錄

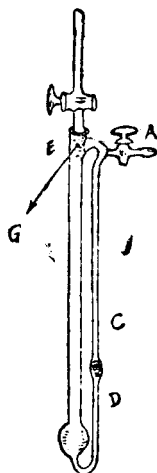
	第一次	第二次
小稱量瓶重量		
稱量瓶 + 液體重量		
液體重量		
量氣管中氣體之起始體積		
量氣管中氣體之終了體積		
排出空氣之體積		
溫度		
更正之空氣壓力		
量氣管中飽和水蒸氣壓力		

二 液體之黏度 (Viscosity) 及 表面張力 (Surface Tension)

【實驗第四】 比黏度 (Relative viscosity) 之測定

1. 實驗範圍 黏度之意義 比黏度之意義及測法 黏度與溫度之關係

2. 大意 用吸量管 (pipette) 注一定體積之純水於黏度測定器中, 在 25° 時測定水面自 C 降至 D 之時間, 再用同體積之純苯代純水, 在 15° , 20° , 25° , 30° , 及 35° 時各測定其液面至 C 降至 D 之時間, 自此種時間及水之密度與純苯之密度, 推算各溫度時純苯之比黏度及黏度。



3. 設備 沃氏 (Ostwald) 或獨氏 (Drucker) 所用之比黏度測定器, 其大概構造如附圖 透明常溫器 (thermostat) 及其附件 10c.c. 之吸量管 立止錶 (stop watch) 純水及純苯 洗清劑 (cleaning mixture) 打氣橡皮球 比黏度測定器之夾架 純棉及橡皮管 盛有濃硫酸之乾燥瓶

4. 實驗手續 洗比黏度測定管至極淨, 其毛細管中須無纖毫障礙或不潔物之存在; 並視液體流過後, 管中須無滴粒剩留。欲達此種潔淨程度, 可用溫熱之洗清劑滿盛於管內, 數小時後, 再用蒸餾水洗淨之 (此部手續在實驗前舉行之)。置烘箱中烘乾其內壁, 或用醚 (ether) 盪洗, 以打氣橡皮球, 乾燥瓶, 及塞有淨棉之橡皮管通入空氣吹乾之。

拔去比黏度測定器之 F 塞。以 10c.c. 之吸量管, 注入曾行煮沸而巳行冷卻之純水 10c.c. 入 E 口。蓋上 F 而旋開活塞, 關閉 G 孔, 旋開 A, 用打氣

橡皮球接於F，壓水流入CD管，至水面上升至C上3—4 cm. 處爲止。關閉F，浸管入25°之透明常溫器中。器溫之節制，用一電熱氣司之，用夾架夾持管之上部，使與毛細管成垂直爲要。配C上水面之位置，使略低於常溫器中水面之位置，靜待十分鐘，俾管內水溫得與器中水溫平衡。關A開G孔，任水自行流回。當水面經過C時，按立止錶使行走；經過D時，按立止錶使停，記下其經過時間。再用打氣橡皮球照上法壓水過C，再測水下降過C及D之時間。如是行之約四五次，求一平均數；各數對於平均數之舛差，最大以0.5% 爲限，否則即將彼數除去不用。

取出比黏度測定器，傾去其中之水，並吹之使十分乾燥。注入同體積之純苯，依照上述手續，在15°，20°，25°，30°，35°之常溫器中，測定其液面下降時間。

5. 結果之處理 (一)自所測定之時間及水在25°時之密度(0.997)，與純苯在各溫度之密度(參看實驗第五結果之處理)，算出各溫度時純苯對於25°時純水之比黏度。算時可應用下式：

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

式中n代表黏度係數(coefficient of viscosity)，d代表液體密度，t代表所測定之時間。(二)已知25°時純水之黏度係數爲0.00893 dyne sec/cm²，算出在各溫度時純苯之黏度係數。(三)將苯之黏度係數作縱量，其相當溫度爲橫標，在方格紙上作一曲線；並自曲線尋出各溫度時之黏度係數 $\left(\frac{dn}{dt}\right)$ 。

(四)將上所得各值列爲一表。

6. 討論 液體在毛細管中流過之時間，與毛細管之是否垂直有關；故在本實驗中，配置毛細管使得垂直位置之手續，極爲重要，不可忽略。比黏度管著水後，不易使乾，爲節省時間計，可先實驗純苯，再實驗純水。

液體黏度與其溫度之關係極巨；故常溫器中溫度之保住，最好用溫度節制器節制之。如無溫度節制器，須時時注意水溫，用手開關器中電熱器，以調節其溫度。

[實驗第四]

實驗結果記錄

時間	液體	時間				
		15°	20°	25°	30°	35°
25°	苯 水					
		平均				

[實驗第五] 表面張力之測定

1. 實驗範圍 表面張力之意義 液體表面張力與其成滴下落時滴重之關係 表面張力之直接測定法與間接測定法

2. 大意：

(1) 第一部 在室溫下，以純水校定多腦氏儀器 (du Nouy Tensio-

(meter) 刻度,再測定純苯及純乙醇 (ethyl alcohol) 在室溫時之表面張力。

(2) 第二部 將恆溫器溫度,照第一部實驗時之室溫配妥。以屈氏滴重管 (Traube's stalagmometer) 及其附件,浸入器中。先使純水自管中下滴,記下流出一定體積時之滴數;次以純苯代純水,最後以純乙醇代純苯,各記下流出與水同體積時之滴數。

3. 設備 多腦氏儀器全組 表面玻璃數片 屈氏滴重管一組 200 c.c. 之大口瓶或稱重瓶 (weighing bottle) 一個,配以雙孔橡皮塞及一長玻璃透明恆溫器及其附件。橡皮管及螺旋夾 洗清劑 鐵珠 純水 純苯 純乙醇

4. 實驗手續:

(第一部) 先將多腦氏儀器之構造及用法看明 (儀器指南或參考書),配妥儀器各部。用洗清劑洗表面玻璃數片至極淨;取一片盛純水,餘者可置通風處或熱箱中使乾。

取白金圈,先以洗清劑及水洗之;再蘸酒精,於燈焰中燒之。使至十分潔淨為止,勿觸任何器物,掛上圈鉤。次將盛水表面玻璃置儀器舉檯上;旋配螺旋,使舉檯水平,轉舉檯至白金圈下;此時舉檯下部螺旋須居最低位置,而玻片中水面須距白金圈約 4 至 5 mm.。浸白金圈入水而拉出之,配準圈臂及轉線 (torsion wire) 之零位;旋動舉檯下之螺旋,使檯上昇,以玻片中水面適與白金圈相觸為度。再使檯緩緩下降,同時扭轉轉線,以保圈臂之零位位置,直至水面與白金圈分離為止;記下扭轉度數。

此時取已知重量之潔淨小紙片,置白金圈上,復加小法碼,使與圈臂回復至水平地位。此時白金圈上所支重量,恰等於轉線所受之力;白金圈周內外二面同受張力,按定義得

$$A (\text{表面張力}) = \frac{M \times g}{2L}$$

M 即白金圈上所支重量, g 即地心吸力加速率,約等於 981, L 即圈周之長。

以同樣方法,取盛有純苯之表面玻璃及純乙醇之表面玻璃代水,測定其扭轉度數。

(第二部) 用洗清劑及水,將滴重管洗淨。其下部成滴處,尤須潔淨,如有附着物,可以純棉或潔布輕輕擦去之。吸入純水,以水面昇至上部刻盤上

二、三 cm. 爲度。於管口套一短橡皮管，用螺旋夾夾緊之。管之下端插於橡皮塞之孔內，另以一長玻管插他孔內。緊塞橡皮塞於大口瓶上，使勿漏水。瓶底置鐵珠數十粒，浸瓶入恆溫器內，并使管中水面較器中水面略低。配直滴重管，用夾夾牢。俟十分鐘，俾管內水温得與器中水温平衡，打開螺旋夾，任水下滴，記下管中水面經過上部刻號與下部刻號中之滴數。其不滿一滴之小數，可以每滴當細管中刻度若干格數推定之。重做此實驗，以二次所得滴數相差小於 0.5 滴爲止。滴下速率，不得大過每分鐘 20 滴，可以螺旋夾節制之。

照上法再測定純苯及純乙醇之滴數。每次管中調換液體時，須先使管壁乾潔。

5. 結果之處理(一)已知 22° 時純水之表面張力爲 73.00 43 dynes/cm., 又每溫度加減 1° 時，表面張力即減加 0.17 dynes/cm. 自轉線扭轉度數之比例，算出室溫時純苯及純乙醇之表面張力。(二)照下列表值，作曲線，求純苯及純乙醇在室溫時之密度：

	10	15°	20°	25°	30°	35°
純 苯	.8394	.8341	.8287	.8235	.8181	.8128
純 乙 醇	.798	.794	.789	.785	.781	

(三)用

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

之公式，算出室溫時純苯及純乙醇之表面張力。式中 r 代表表面張力， n 代表滴數， d 代表密度。(四)將(一)(三)中算出各值，列爲一表；并算出其相差百分數。

6. 討論 純液體之表面張力，隨其中含有溶入雜質而變；故實驗時凡與液體直接接觸之器具，均須洗至十分潔淨，油污尤忌，否則，所得結果，必欠良佳。

用多腦氏儀器以測定液體表面張力，液體溫度不易節制；且若所用液體爲溶液，尙須加入特種改正。惟需時較短，儀器刻度一經校定，即能直接測出表面張力之值；故測定膠狀溶液表面張力與時間之關係時，均引用之。

表面張力之測定,除上述二法外,尚有多種;學者可參看其他專書知之,茲不附述。

如實驗時間不足;實驗第一及第二兩部,可擇做其一。

[實驗第五]

實 驗 結 果 記 錄

第 一 部					
室 溫					
		純 水	純 苯	純 乙 醇	
扭 轉 度	1				
	2				
	3				
	4				
	平均				
第 二 部					
恆 溫 器 溫 度					
		純 水	純 苯	純 乙 醇	
滴 數	1				
	2				
	3				
	4				
	平均				

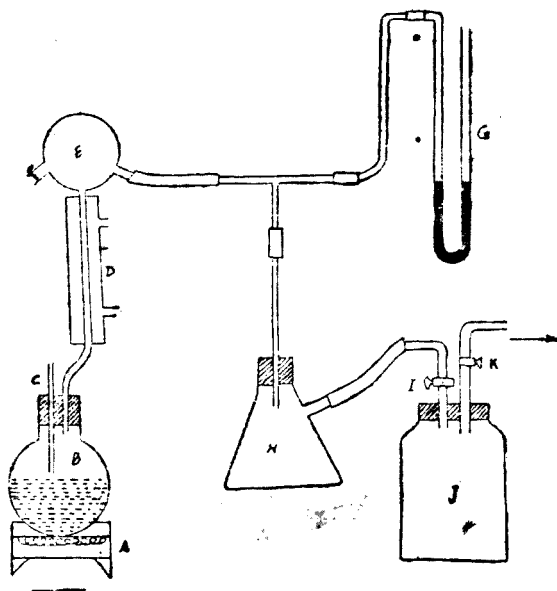
三 蒸氣壓(Vapor Pressure) 及溶質(Solute) 下降蒸氣壓之關係

[實驗第六] 用測定沸點(boiling point)法以求蒸氣壓與溫度之關係

1. 實驗範圍 沸點之定義及與壓力之關係 蒸氣壓與溫度之關係
2. 大意 將水置入一圓底燒瓶中，上接冷凝器，雙管氣壓表 (manometer)，及抽氣機或打氣機；用電熱水使沸，同時將瓶中壓力變換，以求沸點與瓶中壓力之關係。

3. 設備 容積約 1000 c.c. 之圓底燒瓶 電熱器 特製金屬冷凝器 抽氣瓶 (suction bottle) 容積約 5 升之玻璃瓶 T形管 雙管氣壓表 抽氣機及打氣機 溫度計

4. 實驗手續 先將應用各器配合如下圖，記下室中氣壓。拆下B瓶，注入蒸餾水約 $\frac{2}{3}$ 體積，重行裝上，將塞塞緊，用電熱器A加熱，並更冷水起始



圖中 A 為電熱器，B 為沸瓶水，C 為水暑表，D 為凝集器，G 為雙管氣壓表，H 為抽氣瓶，I 為三路活塞，J 為節制壓力瓶

在冷凝器 D 中緩緩流動。此時活塞 F 當開，使 E 球與外面空氣流通；活塞 I 當關閉，使抽氣瓶 H 與節制壓力瓶 J 各不相通。俟 B 瓶中水已沸騰安定，即記下水溫及氣壓。關閉 F，同時將 J 瓶活塞 K 與抽氣機相連；抽空後，關閉 K，緩緩打開活塞 I，使 HJ 二瓶相通。自雙管氣壓表上，可知內部氣壓減少之度；迨內部壓力減少約 5cm. 水銀柱，速關 I。二分鐘後，細讀水之沸點及雙管氣壓表中水銀面之距離。再開 I，使內部壓力再減 5cm. 水銀柱；再讀沸點及水銀面之距離。如此直使沸點降至約 75°C 為止。

繼續使水沸騰，同時緩緩開放活塞 K 及 I，使內部壓力與室中氣壓相等。此時可再讀室中氣壓一次。接一壓氣機於活塞 K，漸漸增加內部壓力，至高出室中氣壓數 cm. 水銀柱，關閉 I。俟水重復沸騰時，記下其沸點及雙管氣壓表中水銀面之距離。

5. 結果之處理 (一)先從室中氣壓及雙管氣壓表中水銀面之距離，算出內部各氣壓。(二)從 Landolt 表中查出水在攝氏表 105°, 100°, 95°, 90°, 85°, 80°, 75°, 70° 時之相當蒸氣壓。(三)根據在室中氣壓時之測得沸點，與 Landolt 表中所查得沸點之差，改正觀察所得各沸點。(四)在方格紙上將水之各沸點作橫量，其相當蒸氣壓為縱量，畫二圖線（實驗所得者用藍色，表中所得者用紅色）。(五)從二線重合度，估測實驗結果之平均百分差。(六)從圖線斜度，求水在 100° 及 90°C. 時之 $\frac{dP}{dT}$

6. 討論 如內部壓力降至極小，水之沸度小於 75°C 時，瓶中之水可生爆沸現象(bumping)。

普通溫度計所示溫度，其差誤可分數種：(一)為儀器本身之差誤 (instrumental error)，其大小可用標準溫度計校出之。(二)為水銀溫度計與標準氫氣溫度計之差誤，惟其值甚小（在 0° 與 100° 間平均差異不過 0.1°）。(三)為水銀柱露出器外之差誤，普通用下式更正之：

$$\text{所得溫度} + 0.00016L.(t - t_0)$$

式中 L 為水銀露出器外之度數，t 為所得溫度，t₀ 為露出器外之水銀柱一半處之溫度。

沸點及雙管氣壓表中水銀面之距離，須同時讀記；如二人同行實驗，可各司一職。

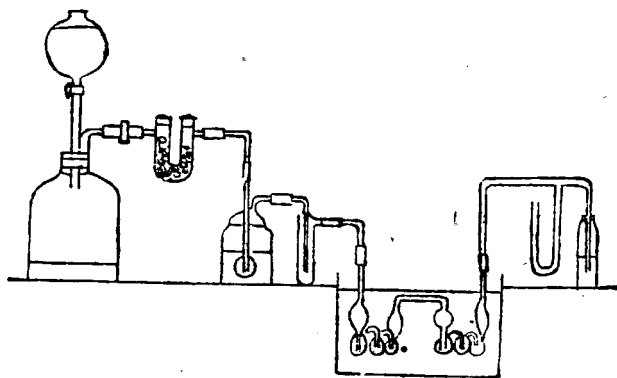
【實驗第七】 用飽和空氣法 (air-saturation method) 以測定溶媒 (solvent) 及溶液之蒸氣壓

1. 實驗範圍 蒸氣壓之觀念 勞耳 (Raoult) 氏之蒸氣壓降低定律 (law of vapor pressure lowering) 道爾頓 (Dalton) 氏之部分壓力定律 (law of partial pressure)

2. 大意 本實驗可分二部：第一部，以定量（約一升）之乾淨（須無二氧化碳氣者）空氣，在已知壓力下，通過純粹乙酸甲酯 (methyl acetate)；第二部，同上情形，以空氣通過含有 10% 萘 (naphthalene) 之溶液。此二部實驗，須在同一情形下及同時在常溫器中執行。常溫器之溫度約較室溫低 2 或 3 度，被空氣帶出之乙酸甲酯蒸氣，用標準氫氧化鉀 KOH 之酒精溶液（酒精含量約為 95% 合 1.0N. 者）吸收之。實驗畢後，以標準鹽酸 HCl 溶液滴定 (titrate) KOH 之失重。

3. 設備 常溫器及其附件 容積約 1 升之玻璃瓶二個 容積約 250 c.c. 之分液漏斗二個 具有側管之 U 形玻璃管二個 玻璃珠若干 洗氣瓶二個 氣泡管 (bubbling tube) 二個 吉氏 (Geissler) 球四個 雙管水氣壓表 (water monometer) 二個 細長瓶 (oil sample bottle) 四個 滴管 螺旋夾 純乙酸甲酯 KOH 之酒精溶液 (1.0N.) HCl (0.25N.) 鹼石灰 (Soda-lime) 萘之乙酸甲酯溶液 (10%) 酚酞 (phenolphthalein) 溶液。

4. 實驗手續 照圖將各物用橡皮塞橡皮管及玻璃管接成相同之二列



器。在第一列之儀器中：取二吉氏球，各裝入純乙酸甲酯，使每小球約有 $\frac{1}{3}$ 體

積。球下加縛相當重物，使之浸入常溫器中，但此時勿與盛 KOH 溶液之瓶相接。

次自分液漏斗中加水入大瓶；使空氣依次經過鹼石灰管，盛有濃硫酸之洗氣瓶，盛有純乙酸甲酯之洗氣管及吉氏球。空氣通入之速度，可以螺旋夾節制之，以洗氣管中每秒鐘有二氣泡通過為合度。如此約加入 50c.c. 關閉螺旋夾，拆下大瓶，取去分液漏斗，傾去瓶中之水，在粗天秤上稱之重量。並記下瓶中濕空氣之溫度及氣壓。

取一細長瓶，由滴管內加入 25c.c. 之 KOH 酒精溶液，接於吉氏球及雙水管氣壓表後面。將大瓶重復放入列器中。

預備第二列儀器之手續，與第一部完全相同；不過吉氏球中不盛純乙酸甲酯，而代以 10% 羧乙酸甲酯溶液。

俟第一、第二兩部列器預備妥當；同時由分液漏斗加水入大瓶，開螺旋夾，使空氣照上述速度通過全部列器。記下雙管水氣壓表二水面之差。常溫器之溫度，在試驗起始及終了時亦須記下。待大瓶中水已加滿，先關閉分液漏斗之活塞，再關閉螺旋夾，將大瓶及瓶中之水用粗天秤稱之。其細長管中之 KOH 溶液，可用標準 HCl 滴定之。又原用之 KOH 溶液濃度，當於通氣時以 0.25 N HCl 滴定之；指示藥用酚酞。

5. 結果之處理 (一)算出二部實驗中，通過乾空氣之摩爾數(number of mols)，及乙酸甲酯在此空氣中所蒸發之摩爾數。(二)從空氣及乙酸甲酯蒸氣自第二吉氏球放出時之壓力，求純粹乙酸甲酯及羧溶液中乙酸甲酯之蒸氣壓。(三)照所用羧溶液之濃度，應用勞耳氏定律，計算溶液中乙酸甲酯之蒸氣壓，將所得各值立為一表。(四)算出(二)與(三)之百分差。

6. 討論 盛有純乙酸甲酯之洗氣管，非特用以指示空氣通入之速度；且使空氣在進入吉氏球時，先吸收若干乙酸甲酯蒸氣，以免吉氏球中羧溶液濃度在實驗中發生極大變化。

二部實驗如於同樣情形下并同時舉行，即使差誤潛入，在計算蒸氣壓降下度數時，可以自相更正，而得較善之數值。故在實驗中，常溫器之溫度即稍有變化，對此降下度數，可以絕無影響。又因防止乙酸甲酯蒸氣在通至 KOH 溶液之玻璃管中凝結，故常溫器之溫度須較室溫稍低。

大瓶中水須裝滿後，或留下極小空間時，方可將空氣通入停止；否則由加入水重以算所用濕空氣之體積，即不正確。所留空間愈大，舛差亦愈甚。

[實驗第七]

實 驗 結 果 記 錄

	純 溶 媒	溶 液
空瓶之重		
瓶+水之總重		
濕空氣之體積		
濕空氣之溫度		
室中改正氣壓		
室溫		
常溫器之起始溫度		
常溫器之終了溫度		
雙管水氣壓表中水面差		
所用 KOH 溶液之體積		
實驗後 KOH 溶液之濃度		
KOH 溶液之原濃度	平 均	
(1) (2)		

四 蒸餾(Distillation)與蒸氣壓之關係

[實驗第八] 水汽蒸餾 (Steam distillation) 與蒸氣壓之關係

1. 實驗範圍 蒸氣壓之觀念 水中不溶液體之水汽蒸餾
 2. 大意 在普通壓力下，將水汽通過置於蒸餾瓶中之甲苯 (toluene)；放出之水汽及甲苯蒸氣，經過水冷凝器 (water condenser) 凝結成液體後，收集於刻度量筒中。量定水與甲苯之比例。當蒸餾時，用溫度計測定蒸餾瓶中之溫度。

3. 設備 水汽發生器 容積約 100c.c. 之圓底蒸餾瓶 長約 50cm. 之水冷凝器 容積 100c.c. 之刻度量筒 純甲苯。

4. 實驗手續 置約 300c.c. 甲苯於蒸餾瓶中。將蒸餾瓶之旁管，與水冷凝器相接；瓶口用雙孔橡皮塞塞緊：一孔中插溫度計，其水銀球須恰在水汽及甲苯蒸氣通入冷凝器管口之旁；其一插水汽通入玻璃管，管之下端，當達甲苯底部。

注水入水汽發生器約半體積，熱之至沸，任水汽逃入空中。俟水已沸，用毛巾護手，將水汽發生器與蒸餾瓶相接（勿使水停沸）；同時通水入水冷凝器，並將量筒接於冷凝器之下端，節制水沸強度，使凝結液體自冷凝器下端流出之速度，約為每秒二滴。如此瓶中溫度計度數上下，可以不至大過 0.2° 。傾去最先流入量筒之液體約 10-20c.c. 後，視蒸餾進行已十分平靜，起首收集流下液體約 100c.c.；每收集 10c.c.，須將瓶中溫度記下一次。蒸餾終畢時，先拆開水汽發生器及蒸餾瓶之連結；再移去熱水之火。待量筒中液體已分成二層，細讀二液之體積；最後記下室中改正壓力。

所有甲苯之混液，須傾入一空瓶中保存之，勿隨意棄去。

5. 結果之處理 (一)在未至實驗時，先照下列表值，作三圖線，以表明純水，純甲苯，及水與甲苯混合液蒸氣壓與溫度之關係。(二)用此圖線，測定水與甲苯混合液在 760 mm. 水銀柱壓力時之沸點，并算出此時所蒸餾出之液體，其成分為每克甲苯與水幾克相混合者。(三)照所記下之室中改正壓力及上作圖線，測定水與甲苯混合液之沸點及蒸餾所得混合液之成分，以便與實驗所得者相較。

20° 時甲苯之密度為 0.866。

[附蒸氣壓力表]

溫度	69.6	75.9	80.9	85.5	89.7 °C
水	233	300	369	442	520 mm.
甲苯	200	250	300	350	400 mm.

6. 討論 在製備及提純有機物時，如單獨蒸餾有分解之虞，往往用水汽蒸餾法補救之；故水汽蒸餾之理論，在實用方面，極為重要。

又在水汽蒸餾中，因水汽通入時，翻動液體之力甚大；放出氣體之成分，往往與理論上所算得者相差不多。

如水汽通入太速，可使瓶中液體過熱 (superheated)；故溫度計以不插入液體中而懸在其蒸氣中為善。

此處選用甲苯之理由有三：其一，為甲苯與水幾全不相溶解，故二者之蒸氣壓不互受影響；其二，為甲苯在各溫度時之蒸氣壓為已知數；其三，為蒸餾所得液體中水與甲苯之體積比例，在 100c.c. 量筒中讀之，可有正確度 2-3%。如不用甲苯，氯苯 (chlorobenzene) 亦可替代，惟表值須另行查過。

[實驗第八]

實驗結果記錄

瓶中溫度	量筒中液體體積
	10 c.c.
	20 "
	30 "
	40 "
	50 "
	60 "
	70 "
	80 "
	90 "
	100 "
量筒中水之體積	c.c.
量筒中甲苯之體積	c.c.
室中改正壓力	m.m.

[實驗第九] 具有最低沸點 (minimum boiling-point) 混合溶液 (二種可溶液體 (miscible liquid) 所成者) 之蒸餾

1. 實驗範圍 蒸氣壓與沸點之關係 濃溶液蒸氣壓及沸點與其成分之關係 沸點成分圖線 (boiling-point—composition diagrams)

2. 大意 將含有三氯甲烷 (chloroform) 百分重量為 98, 95, 88, 60, 30, 10 之甲醇 (methyl alcohol) 溶液各 400c.c., 室中壓力下, 分次蒸餾之。測定各液之沸點, 收集其少量之蒸出液。蒸出液之比重, 用比重天秤 (Westphal balance) 定之; 另依下列表值, 在實驗之前, 將比重 (在 20° 時者) 作縱量, 百分重作橫量, 畫一圖線。對比所得比重及圖線, 求出蒸出液之成分。

三氯甲烷	100	98	95	88	60	30	10	0%
甲 醇	0	2	5	12	40	70	90	100%
比 重	1.483	1.457	1.424	1.348	1.106	0.925	0.835	0.796

3. 設備 容積約 500c.c. 之蒸餾瓶及木塞 110° 之溫度計長約 50cm. 之水冷凝器及尾接管 (adapter) 容積 25c.c. 之刻度量筒數個 比重天秤及其附件 純三氯甲烷 含有三氯甲烷百分重量為 98, 95, 88, 60, 30, 10 之甲醇液溶液

4. 實驗手續 配置比重天秤, 使在空氣中平衡 (即使在 15° 水中為 1.000)。將所備溶液之一, 傾注約 400c.c. 於蒸餾瓶中。用量管取出約 25 c.c., 置於刻度量筒內, 四周以 20° 之冷水冷之; 俟內外溫度已得平衡, 用比重天秤測其比重 (所得比重係以 15° 時水為密度單位者)。對照測驗前所畫圖線, 求其成分; 並將此比重及成分, 詳明記下。

將用過溶液, 傾回蒸餾瓶內。塞插溫度計之木塞於瓶口, 溫度計水銀球當完全浸入液內。接上水冷凝器, 尾接管, 及刻度量筒; 通水入冷凝器。手執煤汽燈, 緩緩直接加熱於蒸餾瓶, 使瓶中溶液平穩沸騰, 迨刻度量筒中已收有蒸出液 10c.c. 左右, 換上另一刻度量筒, 至筒中收得蒸出液 25c.c. 為止。在收集蒸出液時, 當時時細讀蒸餾瓶中溶液之溫度至 0.1°; 記下其平均數

值，即作蒸餾瓶中溶液之沸點。吹熄燈燄，照上法測定收得蒸出液之比重及成分。記下室中改正壓力。所有蒸出液及瓶中之殘餘溶液，不可棄去；實驗完畢，當仍傾回原藏溶液瓶中。

如此將所備各溶液，一一做畢。最後再測定純三氯甲烷，在相同情形下之沸點，參照下列表值：

(一)三氯甲烷在 760 mm. 時之沸點為 62.0° ，其蒸氣壓之變換為每度 28.7mm.。

(二)甲醇在 760 mm. 時之沸點為 66.8° ，其蒸氣壓之變換為每度 35.8mm.。

計算純三氯甲烷及純甲醇在室中改正壓力時之沸點，再計算實驗所得純三氯甲烷沸點與理論所得值之差。用此差值，改正實驗所得各溶液之沸點。

5. 結果之處理 (一)計算所用各蒸餾溶液中三氯甲烷之摩爾百分數。(二)計算所用各蒸餾溶液在沸騰時放出蒸氣中三氯甲烷之摩爾百分數。(三)計算所用各蒸餾溶液在沸騰時放出蒸氣中三氯甲 之部分壓力。(四)將所得各值及已經改正之各蒸餾溶液之沸點，立為一表，并製一沸點成分圖線，(畫線之法，不必使線一一經過實驗所得各點，只須在諸點中求一曲度並無急變，而左右距離諸點平均之一線即可；照理此線左右諸點，距離此線遠近之平方和，應為同值)。為利便計，此線可與比重成分圖線同佔一紙，但顏色則不宜相同，以求醒目。

6. 討論 上述結果處理，完全基於下列二假設：(一)假設蒸餾瓶中溶液，雖有一部被蒸餾而放出，其成分仍始終不變。(二)假設放出蒸氣，在完全凝成液體以前，毫無部分冷凝 (partial condensation) 現象。

舛差之由第一假設發生者；可以多用被蒸餾溶液，少收蒸出液，使之變為極小。舛差之由第二假設發生者；可俟蒸餾瓶上部溫度已得平衡後，方始收集蒸出液，使之變為極小。實驗時所以將第一次收得之蒸出液 10c.c. 棄去不用，即因此故。凡被蒸餾溶液中二種液體蒸氣壓大小相差極鉅者，此二種舛差對於結果正確上所生影響，即極顯著。

蒸餾瓶中溫度計所示沸點，亦有二種原因，使之不確：(一)因蒸餾瓶中溶液之成分，隨蒸餾之進行而變，沸點當亦隨變；若溶液成分變換與其沸點變換之比例為極小，所得平均沸點中之舛差，即為極大。(二)用火焰直接熱瓶中溶液，往往有過熱 (superheating) 現象，使實測沸點略為變大；實驗中

用測定純三氯甲烷沸點以改正其他沸點 即去此種外差之一法。

[實驗第九]

實驗結果記錄

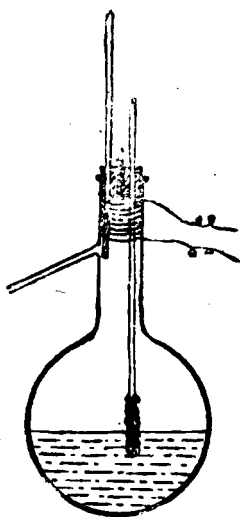
	20° 時之比重	三氯甲烷成分	平均沸點
No.1 { 被蒸液 蒸出液			
No.2 { 被蒸液 蒸出液			
No.3 { 被蒸液 蒸出液			
No.4 { 被蒸液 蒸出液			
No.5 { 被蒸液 蒸出液			
No.6 { 被蒸液 蒸出液			
純三氯甲烷			
室中改正壓力			

[實驗第十] 同實驗第九 (實驗方法較精確)

1. 實驗範圍 同實驗第九

2. 大意 將含有異丙醇 (isopropyl alcohol) 百分重量為 15, 25, 35, 45, 70 之苯溶液, 在室中壓力下, 分次蒸餾之。蒸餾瓶之頸部, 用電熱之, 以免蒸氣在成蒸出液前, 先起部分凝結。當蒸餾進行時, 在觀測溶液沸點後, 同時收取被蒸液及蒸出液若干, 以阿白氏折光計測定其折光係數 (index of refraction); 參校圖線, 推定其成分。圖線求法: 測定純苯, 純異丙醇, 及含有異丁醇百分重量為 25, 50, 70 之苯溶液之折光係數; 然後以折光係數對異丙醇之摩爾百分數, 於方格紙上, 作成圖線; 最後觀測上述二種純液之沸點。

3. 設備 容積約 500c.c. 之蒸餾瓶一個，瓶之頸部，包以石棉紙三或四層，外繞鎳鉻合金線 (nichrome wire) 約一米 (meter)，用作電熱電阻。瓶口配一木塞，中穿三孔：二孔為插溫度計之用；一孔為自瓶中吸取溶液時，插入吸管之用，孔當較管路大，不吸時以玻棒堵塞。變阻器 (rheostat) 110° 之溫度計二支，均插入蒸餾瓶口木塞中：其一水銀球之位置，當與蒸餾瓶之側管出口相平；其他水銀球之周圍，用細銅絲緊縛純棉一腔，棉腔下部，當浸入液內，(此計之溫度，可於蒸餾瓶頸側，豫先割去石棉紙一小方，由割去處察讀之)。長約 25cm.，直徑約 6mm. 之玻管一節，管之一端，拉成尖口，為自蒸餾瓶中吸取溶液之用。長約 50cm. 之水冷凝器 容積 25c.c. 之刻度量筒 長約 14cm. 之試管 容積約 400c.c. 之玻杯，中置冰屑。容積 2c.c. 之吸量管 阿白氏折光計 及其附件 純苯 純異丙醇 大意中所述之各種溶液



4. 實驗手續 參看實驗第四十五，將阿白氏折光計構造及用法看明。測定純苯、純異丙醇及已知精確成分各溶液之折光係數；並記下折光計之溫度。

置試管入冰屑中冷之。配好蒸餾瓶及電熱設備，注入被蒸液約 250c.c.，接上水冷凝器，以刻度量筒作承受器，用煤氣燈直接加熱於蒸餾瓶底。燈焰

以長約 10cm. 爲度，使瓶中溶液繼續沸騰，直至刻度量筒中受有蒸出液約 25c.c. 爲止。在此時間內，用電熱增加瓶頸溫度，使較溶液沸點高 5 至 10 度。察讀縛有棉腔溫度計之溫度至 0.1° ，其另一溫度計至 1° ，急速舉行下列手續：

移去火焰，停止電熱，將試管改作冷凝器之承受器。試管仍置冰屑中勿動，拔去瓶塞上之玻璃棒，插入吸液玻璃管，吸取瓶中溶液約佔管長 15cm.。棄去管口之 3cm.，滴其中部溶液於折光計三稜玻璃面上，測其折光係數。再滴試管中之蒸出液於三稜玻璃面上，測其折光係數。折光係數每次測定時之溫度，須一併記下。

照上述方法，將備有之被蒸液，一一試過。最後測定純苯及純異丙醇之沸點，并記下室中改正壓力。

5. 結果之處理 (一)假定溫度增高一度，折光係數之減低爲 0.0004；改正測定各折光係數至同一溫度。(二)以確知成分各溶液之折光係數，對其異丙醇之摩爾百分數，在方格紙上，作一圖線。(三)用此圖線，推定各被蒸液及蒸出液之正確成分。(四)將推定各值及其相當沸點，立爲一表。(四)根據此表值，作一沸點成分圖線。

6. 討論 本實驗需時較長；特別對於阿白氏計用法不甚熟習者，尤感困難。爲便利起見，可將全部手續分爲二次：以詳察阿白氏計構造用法，測定確知各溶液之折光係數及作折光係數成分圖線爲一次；其餘各手續爲一次。否則由指導員臨時酌定其他辦法亦妥。

苯及異丙醇均係易於揮散之物；故在折光係數測定中，當注意勿使被測液蒸發，至變易其成分。試管之常浸冰屑中，及吸液管口 3c.m. 吸出液之棄去，均係防止此種舛差之發生。

蒸氣部分冷凝結，使溶出液之成分變易；電熱瓶頸，使溫度高過瓶中溶液沸點；即係防止此種現象。如此，試管中所收集之蒸出液數 c.c.，必與測定沸點并停止沸騰時所放出之蒸氣，具相同之成分。

當沸騰時，瓶中溶液之過熱，恆難全免；故測定沸點溫度計之水銀球，不直接侵入液中，藉棉腔吸液之力，使之潤接沸液。至水銀柱之通入瓶頸者，所受溫度較高，理應加以改正；惟爲數極微，在本實驗中，可以不計（已知水銀及玻璃之體膨脹係數爲 0.000182 及 0.000029，又設水銀柱在瓶頸中之長爲 50°，瓶頸溫度較沸點高 10° ，試求此種改正值）。

[實驗第十]

實驗結果記錄

第一 部

異丙醇之百分重量	折光係數	溫 度

第二 部

沸 點	蒸 液		蒸 出 液	
	折 光 係 數	溫 度	折 光 係 數	溫 度

室中改正壓力

五 溶質在二相(Phase)中之分配 比(Distribution Ratio)

[實驗第十一] 氣體在二種不相容 (Non-miscible) 液體中之溶度 (Solubility) 及分配比

1. 實驗範圍 勞耳氏 (Raoult) 之蒸氣壓降低定律 揮發溶質 (volatile solute) 之部分蒸氣壓 二相間之分配定律 (law of distribution)

2. 大意 在尋常空氣壓力下，將 H_2S 氣通過水與 CCl_4 之混合液，此液置在 25.0° 恆溫器中。俟已達平衡，用碘溶液滴定水與 CCl_4 中之 H_2S 濃度。同時，照上法，將實驗重做；惟在 H_2S 氣中先加入定量之 CO_2 氣，然後再以之通過水與 CCl_4 之混合液。

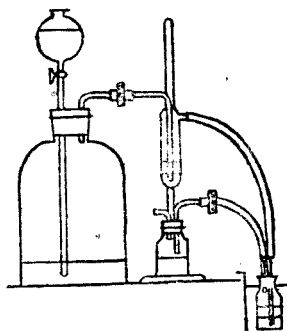
3. 設備 容積約 1000c.c. 之玻璃瓶二

個 容積約 250c.c. 之分液漏斗二個 洗氣管二個 容積約 100c.c. 及 200c.c. 之玻璃瓶各二個 恆溫器及其附件 抽氣機及雙管氣壓表 螺旋夾四個 容積 5c.c., 10c.c., 及 25c.c. 之吸量管各一個 容積 100c.c. 之刻度量筒 溶積約 200c.c. 之圓錐瓶四個 純四氯化碳 1.5N 之 Na_2S 溶液 3.0N 之 Na_2CO_3 溶液 4N 之 HCl 溶液 飽和食鹽溶液 0.1N 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 0.1N 之

標準碘溶液 50c.c. 之滴管二支 澱粉液 濃 NaOH 溶液

4. 實驗手續 照圖配成同樣二列器，分二部實驗：

第一部實驗：用刻度量筒注 CCl_4 10c.c. 及水 40c.c. 於 100c.c. 之玻璃瓶中；蓋上橡皮塞，浸入 25° 之恆溫器中，用橡皮管與洗氣管及吸收瓶連接。橡皮管須極長，以便將來將瓶在恆溫器中振蕩，不生阻礙。洗氣管中須置有水及 CCl_4 各 2c.c.；吸收瓶中須置有半體積之 NaOH 溶液，以吸收放出之 H_2S 氣。惟 H_2S 氣之通入管口，切不可浸入液內。在接至吸收瓶之橡皮管上，備一螺旋夾。



於容積 1000c.c. 之玻璃瓶中，加入 1.5N. 之 Na_2S 溶液 50c.c.；蓋上橡皮塞，關閉分液漏斗活塞（分液漏斗之柄口，須插至近大瓶底處）；用抽氣機將瓶中空氣抽去。最後并可將瓶收置溫水中，使水汽排除瓶中殘餘空氣（瓶中抽出之氣，含水汽極多；如所用為油煤抽氣機，則瓶與機間，須接有數個乾燥瓶，以免機之受損）。抽氣既畢，用螺旋夾夾緊橡皮管，注 25c.c. 之 4N. 之 HCl 溶液於分液漏斗中，緩緩旋開漏斗活塞，使全部流入瓶中為止。再將分液漏斗裝滿食鹽溶液，並接大瓶至洗氣管。

旋開分液漏斗活塞，至食鹽溶液不再流入大瓶（須加入食鹽溶液極多）。節制大瓶與洗氣管間之螺旋夾，使洗氣管中每秒約有三氣泡通過。如此俟約有 100c.c. 之 H_2S 氣已經通過，用螺旋夾關閉接至吸氣瓶之橡皮管，將恆溫器中之瓶，用手振蕩之。約歷二、三分鐘，再開螺旋夾，使 H_2S 仍繼續流出。照法搖過四次，最後在室中壓力下再通入 H_2S 氣 100c.c.，以求真正平衡。記下恆溫器中溫度及室中改正壓力。

在通氣進行時，用 0.1N. 標準碘溶液，滴定所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液之確實濃度。滴定手續：自滴管中放出 20c.c. 1N. 標準碘溶液於圓錐瓶中，加入澱粉液 5c.c.，再自另一滴管中緩緩加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，至碘溶液顏色完全褪去為止。測定恆溫器內瓶中水液及 CCl_4 液所吸收 H_2S 濃度之手續：先取圓錐瓶二個，在第一瓶中，注入碘溶液 45c.c.，在第二瓶中，注入 25c.c.；然後將 5c.c. CCl_4 液傾入第一瓶，10c.c. 水液傾入第二瓶。取出 CCl_4 液及水液之法，詳述於下節。二瓶中殘餘之碘溶液，如上法用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定之。滴定第一瓶中殘餘碘溶液時，因便利觀察計，可一次加入過量之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，使碘液顏色褪盡，再加澱粉液，以標準碘溶液反滴定之（titrate back）。

自瓶中壓取水液及 CCl_4 液以備滴定其中 H_2S 濃度之法：關閉大瓶與洗氣管間之螺旋夾，將恆溫器內之瓶，自列器中拆下（仍置在恆溫器中）。於插至瓶中 CCl_4 液層中之玻管上，接一 5c.c. 之吸量管；其另一玻管，則接至洗氣瓶。旋開螺旋夾，自分液漏斗中壓食鹽溶液入大瓶，使 CCl_4 在吸量管中上昇至 5c.c. 記號上；關閉螺旋夾，大指緊蓋吸量管之上口；抽出吸量管，微開指蓋，使管中液面下降，適至 5c.c. 記號處；放注管中全部 CCl_4 液入第一圓錐瓶。用同樣方法壓出水液 10c.c.，放注第二圓錐瓶中。

第二部實驗：可與第一部同時舉行。實驗手續：除下列三事外，完全與第一部相同。(一)大瓶中用 20c.c. 3.0N. Na_2CO_3 及 10c.c. 1.5N. Na_2S 溶液。(二)分析時所用水液體積改為 25c.c.。(三)第一圓錐瓶中用碘溶液 15cc.。

5. 結果之處理 (一)算出被分析各液中 H_2S 之摩爾濃度 (molal concentration) 及水與 CCl_4 蒸氣壓被 H_2S 所降低之百分數 (CCl_4 之密度, 在 20° 時為 1.593)。(二)假設除 H_2S 外, 並無其他溶質使水與 CCl_4 之蒸氣壓降低; 計算恆溫器內瓶中放出氣體內之水蒸氣, CCl_4 蒸氣, 及 H_2S 氣之部分壓力 (在 25° 時, CCl_4 之蒸氣壓力為 110mm.)。(三)算出在 1 atm. 及 25° 時, H_2S 氣在水及 CCl_4 內之溶度, 及其在水與 CCl_4 中之分配比。(四)將算出各值立一簡明之表。

6. 討論 洗氣管在實驗中, 非特為節制 H_2S 流出速度之用, 並便 H_2S 氣中先含有相當水汽及 CCl_4 蒸氣, 俾其通過恆溫器內瓶中時, 易得正確平衡。

每通過 100c.c. H_2S 後, 即將吸收瓶前之螺旋夾夾緊, 同時將手搖動恆溫度器中之瓶。其目的亦在使水液, CCl_4 液, 與混合氣體三相, 易得平衡。

在第二部實驗中, 假定流出氣體內, H_2S 與 CO_2 之比列, 可由大瓶中所用 Na_2CO_3 溶液與 Na_2S 溶液之比例而得; 實則此二氣皆微溶在大瓶內溶液中, 故此假定不甚正確。

不用蒸餾水而用食鹽溶液以壓出 H_2S 及 CO_2 , 其目的在阻止多量之 H_2S 及 CO_2 溶入其中; 故加入液體時, 不可振蕩, 或使溶液與瓶中氣體增多接觸機會; 故分液漏斗之柄, 須插至大瓶近底處。

在結果處理中, 計算水及 CCl_4 蒸氣壓之降低度, 祇以 H_2S 為有效。此種假定, 在第一實驗中, 所生舛差猶少; 因水與 CCl_4 之互相溶液解度極小, 可以不計。惟在第二實驗中, CO_2 之溶度, 較之 H_2S , 並不甚小; 因之由此種假定所生之舛差亦隨之俱大。

自瓶中取出水液及 CCl_4 液之方法, 不用吸取, 而用壓取; 所以阻止量管中液體內已容之 H_2S 因壓力變小而放出。同理, 壓取時, 當注意勿以手或其他熱物與量管相接觸。

[實驗第十一]

實 驗 結 果 記 錄

		所取體積	所用 碘 溶 液 體 積	所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶 液 體 積
第一 部	水 液			
	CCl_4 液			
第二 部	水 液			
	CCl_4 液			
Na ₂ S ₂ O ₃ 濃度之測定				
碘 溶 液 之 濃 度				
恆 溫 器 之 溫 度				
室 中 改 正 壓 力				
室 溫				

六 溶質在溶液中之分子量

[實驗第十二] 自沸點高增 (Raising of the Boiling Point) 以測定溶液中溶質之分子量

1. 實驗範圍 沸點之觀念 沸點高增與溶液分子成分 (molal composition) 之關係

1. 大意 於拔氏 (Beckmann) 儀器之外套中，置不純之苯，內管中置純苯，插入一刻至 0.01° 之拔氏溫度計 (Beckmann thermometer)，以外套圍繞內管，用電或燈熱之，至內管中溫度不變為止；測定其沸點。次於內管中加入萘 (naphthalene)，再測定其沸點。如此至加入萘三次為度。所用純苯之重量，以空內管之重，實驗開始時管加苯之重，及實驗終了後管加苯之重推算得之。

3. 設備 拔氏沸點測定器全組，內包附有水冷凝器之玻璃外套，玻璃內管，空氣冷凝器。拔氏溫度計 電熱器及電阻 (或燈及金屬燈罩) 純苯 收集殘棄苯之大瓶 普通百度溫度計 稱瓶及塊狀之萘 (熔後碾成) 玻璃珠

4. 實驗手續 於外套中置 $3/4$ 體積之不純苯及玻璃珠數粒，以插有百度溫度計之水塞塞其入口。配好水冷凝器之位置及器中水流之速度，以電熱器熱之。俟套中苯已沸，將拔氏溫度計配妥，以計中水銀柱之頂點，在刻度之中部時，適表苯之沸點為度，(配法詳實驗第十四中，可以參看)。計已配妥後，停止電流。

稱乾潔內管及玻璃珠二、三粒之重至 0.01 gr.，加入純苯約 $\frac{1}{2}$ 體積後再稱。置內管於外套內，下墊一石棉小板，插入拔氏溫度計，(其二側管口，一塞木塞，一配空氣冷凝器)，再通電流。俟內管中苯開始沸騰，記錄每隔一分鐘之溫度，至順次五值相等為止；同時記下室中改正壓力。內管中苯沸騰之速率，可以加減電流節制之。每讀溫度之先，須以鉛筆或指微敲溫度計桿，俾水銀柱之高度，得平衡無阻。

將內管抽出外套，俟溫度稍降，拔去側管之木塞。自己行稱過之稱瓶中加入稠苯一小塊入管，其重量以 0.1 至 0.2 gr. 為限。再加木塞，插入外套，重行測定其沸點。如此至加入稠苯三次為止。再記下壓力，停止電流，取出內

管；俟其溫度已降至室溫，卸去空氣冷凝器，溫度計，及木塞，稱其重量。

用過之苯液，切勿棄去，當盡行傾入收集大瓶中。

5. 結果之處理 (一)將三次測定沸點時苯液內含有之苯重算出，並求得實驗時管中純苯之平均重量。(二)參照所記下之室中改正壓力；將所測定沸點，施以相適之改正。苯之分子蒸發熱，在其沸點時為 7280cals.。(三)已知苯之沸點常數 (boiling point constant) 為 34.0，算出每次實驗時稠苯在苯中之分子量。(四)算出所得平均分子量與照程式所得者之百分差。(五)將算出諸值，列為一表。

6. 討論 用沸點高增法求溶液中之分子量，遠不如用冰點低降法之正確；因溫度較高，則實驗之手續即較難，同時溶媒之走失，溶液之過熱，壓力之變換，沸騰之過緩或過速，均所難免；故引入舛差，亦因以加大也。

計算分子量時，如欲得較佳之結果，可於所用平均苯重量中減去 0.2 gr.，作為沸騰時液上蒸氣層之改正。

沸騰速度，能配得適中最好；否則寧可較緩，不可過速。又如經過極長時間（三十分鐘以上）後，溫度計上溫度尚昇降不定，須將全組儀器，另置不易通風處或圍以紙套，以免冷氣銜接器壁。

[實驗第十二]

實 驗 結 果 記 錄

空管重		空管加純苯重			
空管加苯液重					
		第 一 次	第 二 次	第 三 次	第 四 次
稱 瓶 加 苯 重					
開始時室中改正壓力		終了時室中改正壓力			
加 入 苯 重		沸點記錄			
每 次 重	總 重				

【實驗十三】用孟氏 (Menziés) 儀器以測定溶液中之溶質之分子量

1. 實驗範圍 蒸氣壓與沸點之關係 勞耳氏之蒸氣壓降低定律
2. 大意 使水在孟氏儀器外套中沸騰，將其蒸氣通過孟氏儀器內管，以熱管中蔗糖之水溶液。俟內管中空氣已排除盡淨，并得溫度平衡，從內管中溶液表面與側管中溶液表面之距離，直接測定純水與其溶液之蒸氣壓力差數。再由室中壓力，內管中溶液之體積，及加入蔗糖之重量，用勞耳氏定律，計算蔗糖在水中之分子量。

3. 設備 孟氏儀器 水冷凝器 螺旋夾 電熱器及電阻 純蔗糖

4. 實驗手續 於孟氏儀器外套下部之玻璃中，加入純水三分之二體積。插入內管，蓋上管塞，將外套之旁管接於一直立之冷凝器（相接處橡皮管勿多露觸管內氣體）。用電熱器加熱於玻璃，使球中水沸騰，以驅除溶入之空氣。約十分鐘，停止加熱，拆去冷凝器，傾球中水入內管約三分之二體積。

將內管仍插入外套，勿蓋管塞，再以外套之旁管接於直立之冷凝器。此時橡皮管露觸管內氣體部分須較長，以便置入螺旋夾。開放螺旋夾，復以電熱器熱玻璃中水。俟沸騰約二、三分鐘，套中空氣已盡行排除，節制電熱器，使水之沸騰，極為平靜。關閉螺旋夾，任水蒸氣通入內管，以熱管內之水，并排除其中空氣。數分鐘後，斜置管塞於管口熱之，旋將管塞蓋上（勿用力太大，恐將來不易拔出），同時速開放螺旋夾，以免套內壓力增加，將管塞及內管衝去。蓋上之管塞，藉其四周凝集之水，可以完全不至漏氣。靜待內外二部，已得溫度平衡；細讀內管中液面與側管中液面之距離，作為起點 (zero reading)。此距離理當極小；如數值甚大，即表明蒸氣通入內管，尚嫌不足，須繼續再通。

已讀過起點，取去管塞，加入純蔗糖約 0.3 至 0.4gr.。關緊螺旋夾，仍使蒸氣通入內管，至內管中溶液，完全調和。照上法，蓋上管塞，放開螺旋夾。待管套及內管溫度，完全平衡（約須時 10 分左右）；讀液面距離，停止加熱，用濾紙吸乾管塞頂旁液體，去塞，測定管中液體體積。

再加蔗糖，復做上項實驗，直至加入蔗糖之總重為 1gr. 左右為止。記

下室中改正壓力。

5. 結果之處理 (一) 假設管內溶液之密度等於純水之密度, 算出內管中與外套中之壓力差。(二) 算出壓力差對於室中改正氣壓之百分數。(三) 用勞耳氏定律, 算出蔗糖在水中之分子量。(四) 算出求得分子量與程式分子量之百分差。(五) 立表以記算出各值。

6. 討論 若內管中空氣排除不盡, 所得蒸氣壓差即不正確; 故蒸氣通入內管之時間, 不可過短。

本實驗最大之困難: 在溶媒之侵溶橡皮, 使外套中之純溶媒蒸氣壓, 漸漸變低。用水為溶媒, 此種困難, 固可減小; 但其沸點較高, 溫度不易平衡, 且讀液面距離時, 極易模糊不清。

欲使內外水平面得較定位置, 非特加熱須十分均勻不變, 即儀器各部, 亦當設法不使與氣流接觸。

結果處理中, 假定溶液之密度等於純水之密度; 其所生舛差, 在淡溶液中, 可以不計。如溶液加濃, 舛差即大。

[實驗第十三]

實 驗 結 果 紀 錄

	加 總	入 重	蔗 糖 量	液 面 距 離	溶 液 體 積
起 點					
No. 1					
No. 2					
No. 3					
室中改正壓力					

[實驗十四] 自冰點低降 (Lowering of the Freezing-Point) 以測定溶液中溶質之分子量

1. 實驗範圍 冰點之觀念 冰點低降與溶液分子成分 (Molal Composition) 之關係

2. 大意 置冰屑及水於真空雙壁瓶 (vacuum jacketed tube) (Dewar vacuum tube) 中, 插入一刻至 0.01° 之拔氏溫度計, 用攪動器攪動冰水, 至瓶中溫度平衡爲止; 測定冰點。次於冰水中加入脛 (urea) 之溶液, 再測定其冰點。測定冰點時, 水中脛之濃度, 量其與次溴酸鹽 (hypobromite) 作用後放出氮氣之體積定之。

3. 設備 容積約 250c.c. 之真空雙壁瓶及保持匣 玻璃攪動器 拔氏溫度計 50c.c., 10c.c. 及 5c.c. 吸量管各一 250c.c. 之圓錐瓶兩個 15c.c. 之稱瓶 (weighing-bottle) 兩個 量氮計 (Nitrometer) 水準瓶 飽和脛液 NaBrO 溶液 (100gr. NaOH + 250c.c. H_2O + 25c.c. Br_2) 冰

4. 實驗手續 在開始實驗之前, 先將拔氏溫度計配好。配法: 取一玻璃杯, 中置冰水, 以計之水銀球全行浸入, 俟計中水銀收縮已停, 細察水銀柱頂點, 是否適在刻度之上部; 如適在上部, 計已配好, 如水銀柱太低, 須自上部曲管中加入水銀; 反之, 須將計內水銀, 排去一部。加入水銀之手續, 自曲管中分出適當體積之水銀, 使流入計頂細玻璃球中, 將手緊握水銀球, 俾計內水銀漲升至細玻璃球中, 至與加入之水銀相接觸爲止, 去手, 計中水銀收縮下降, 即將加入水銀一同帶進計內。排去水銀之手續。用手緊握水銀球或將 銀球浸入熱水中, 使計中水銀漲昇, 俟適當體積之水銀已排出至曲管中, 去手, 或提出水外, 以鉛筆微敲曲管處, 排出水銀即與計中水銀分開而留在曲管中矣。

計已配好, 在真空雙壁瓶中置 $2/3$ 體積之冰屑, 加入蒸餾水少許, 剛使攪動器可以移動自如。蓋上瓶塞, 塞中有溫度計, 攪動器, 短玻璃管, 下端塞有淨棉之長玻璃管通過; 長玻璃管之下端, 當與溫度計之水銀球同高, 并須十分貼近。

將塞上拔氏溫度計之水銀球, 插至瓶之中部, 用攪動器緩緩攪動冰水。每隔半分鐘, 記下溫度一次; 每次記溫度之前, 須以鉛筆輕敲溫度計桿數下, 以免計之下部, 或有空隙存在。溫度記錄, 須記至 0.005° 。如此記錄溫度, 直至連接五次所記數值, 完全相同爲止。此相同之溫度記錄值, 即純水之冰點。

次由塞內所插短玻璃管中用吸量管加入 0° 之脛液約 5c.c., 照上法再

測定瓶中溶液之冰點。冰點已定，立即接一 10c.c. 之吸量管於塞內所插長玻管上，連續吸出瓶內溶液 30c.c.：第一次 10c.c. 棄去；第二次及第三次 10 c.c.，各注入一乾淨之 15c.c. 稱瓶中。此瓶豫先平放在二個 250c.c. 之乾淨圓錐瓶內。

用 50c.c. 之吸量管，於每個圓錐瓶中各注入 NaBrO 溶液 50c.c.；注入時留意勿與稱瓶中溶液接觸。再於每個圓錐瓶上，配一單孔橡皮塞，孔中插一短玻璃管。

次整理水準瓶及量氣計，並將後者用橡皮管與圓錐瓶相接。試明量氣計已不漏氣，提高水準瓶至瓶中水面與計中水面相平，記下起點體積。將圓錐瓶微側，使稱瓶倒翻。二、三分鐘後，俟瓶中變化已停止，瓶之溫度已與室溫平衡，略搖瓶中溶液，逐出溶液中溶解氣體之一部。記下計中氣體體積，并室溫及室中改正壓力。同樣測定餘一圓錐瓶中放出之氮氣。

照上述方法再加二次脈液於真空雙壁瓶中（如瓶中冰已太少，可再加入），再測冰點及溶液濃度。

5. 結果之處理（一）將三次實驗所得平均氮氣體積變至標準狀況下之體積，并算出每 10gr. 水中所含脈之重量。假設每 c.c. 溶液中含水 1gr.；在標準狀況下，每氮氣 1c.c. 等於脈 0.00288gr.。（二）算出每次實驗所得脈在水中之分子量。（三）將算出各值，立為一表。（四）將溶液之濃度作縱標，所得脈之分子量作橫標，作一直綫圖綫，并求濃度為零時之脈分子量。（五）求所得脈分子量與照程式所得者之百分差。

6. 討論 冰之密度較溶液為輕，故多浮聚於真空瓶之上部；如攪動不得法，瓶下部之溫度，可較上部為大。如此，所得冰點，即不正確。

瓶中冰屑漸漸銷融，瓶中溶液即漸漸變淡，而冰點亦因之漸漸增高；故每次冰點測定後，須將溶液立即吸出，以備分析。同理，吸出溶液玻管之下部，須十分貼近溫度計之水銀球。

吸出溶液玻管下部之淨棉，用以濾去溶液中之固體雜質及冰屑。

所用脈之溶液，如不先冷至 0° ，加入瓶中；即多使冰屑銷融，并不易得溫度平衡。

結果處理中，假定 1c.c. 之溶液內含水 1gr.；此種假定，在淡溶液中，所生差極小。如溶液加濃，則每 gr. 水中所含脈之重量，當自 10gr. 溶液分析結果算出之。

[實驗第十四]

實驗結果記錄

每半分鐘之溫度記錄						
冰	水	溶 液 No. 1		溶 液 No. 2		溶 液 No. 3
		分析液 1 分析液 2		分析液 1 分析液 2		分析液 1 分析液 2
起點體積						
終點體積						
放出氮氣體積						
放出氮氣平均體積						
室溫						
室中改正壓力						
水蒸氣壓力						

[實驗第十五] 自冰點降低以測定摩爾濃數 (Mol-number) 及複化合物之生成 (Complex Formation)

1. 實驗範圍 冰點之觀念 冰點降低與溶液分子成分之關係 摩爾濃數之定義

2. 大意 照實驗第十四方法,先測定純水之冰點,次測定下列三種溶液與水之平衡溫度:

- (一) 1.0f. 之 NH_3 溶液;
- (二) 0.2f. 之 AgNO_3 溶液;
- (三) 0.5f. NH_3 與 0.2f. AgNO_3 之混合溶液。

溫度平衡時溶液之成分，用分析法定之。 AgNO_3 溶液須先冷至 0° 而後用之，以免加入真空雙壁瓶後，多使冰層溶解，而沖淡溶液之濃度。

3. 設備 200c.c. 之真空雙壁瓶及其保持匣 玻璃攪動器 50c.c. 之吸量管 250c.c. 之圓錐瓶四個(連瓶塞) 拔氏溫度計 1.0f. 之標準 NH_3 溶液 0.4f. 之 AgNO_3 溶液 0.25N. 之標準 HNO_3 溶液 0.2N. 之標準 NH_3 溶液 0.2N. 之標準 KSCN 溶液 滴管三支 作指示劑用之甲基紅 (methyl red) 及鐵礬 (ferric alum) 溶液

4. 實驗手續 淨洗圓錐瓶。在第一瓶中，用吸量管加入蒸餾水及 0.4f. 之 AgNO_3 溶液各 50c.c.；在第二瓶中，加入 1.0f. 之 NH_3 溶液及 0.4f. 之 AgNO_3 溶液各 50c.c.。將二瓶瓶塞蓋上，貼明簽條，置於冰水中待用。

照實驗第十四方法，配好拔氏溫度計，測定純水冰點。將雙壁瓶中之水傾出，傾出時，瓶蓋可以不去。

由瓶蓋內所插短玻璃管中，加入 1.0f. 之 NH_3 溶液 75c.c.，測定其冰點。冰點已定，立即接一 100c.c. 量管於管蓋內所插之長玻璃管上。吸出瓶內溶液 10c.c.，注入含有 30c.c. 標準酸液之圓錐瓶中。再攪動瓶中溶液，重定其冰點。再吸出溶液 10c.c.，注入另一含有標準酸液 35c.c. 之圓錐瓶中。二圓錐瓶中多餘之酸液，加甲基紅為指示劑後，用標準 NH_3 溶液滴定之（吸出溶液法，可參看實驗第十四）。

洗淨真空雙壁瓶及瓶蓋上之附件；長玻璃管中之純棉，亦須易過。重加冰屑，以豫已冷卻之 AgNO_3 溶液 25c.c. 洗過。傾出洗液（傾入收集銀鹽殘餘物之大瓶中），加入其餘之 AgNO_3 溶液 75c.c.，照上法測定其冰點。每次吸出溶液 10c.c.，以 5c.c. 鐵礬溶液為指示劑，用標準 KSCN 溶液滴定其濃度。

同上再測定 NH_3 與 AgNO_3 混合液之冰點。分析溶液時，先於每次吸出之 10c.c. 溶液中加入 HNO_3 使呈酸性為止，然後用標準 KSCN 溶液之滴定其中 AgNO_3 之含量；至 NH_3 之含量，則因豫備溶液時， AgNO_3 與 NH_3 之比例為已知，故可間接推定之。

5. 結果之處理 (一) 用 1.86° 為水之分子量冰點下降常數 (molal freezing point constant)，算出三種溶液中，每水 1000gr. 內，含有液質之摩爾數（用冰點下降結果）。(二) 假設每溶液 1000c.c. 中含水 1000gr.，算出 NH_3 及 AgNO_3 溶液中摩爾濃數（用冰點下降分析結果）。(三)

假設在第三種溶液內，各部 $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ 均與 NH_3 化合成複化合物 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_X^+ \text{NO}_3^-$ ，算出此種複化合物之濃度及未化合之 NH_3 濃度（用分析結果）。（四）假設複化合物與 AgNO_3 之摩爾濃數相等，算出 i 值，并決定此複化合物之程式（用冰點下降結果）。

[實驗第十五]

實驗結果紀錄

每半分鐘之溫度記錄							
冰	水	溶 液 No. 1		溶 液 No. 2		溶 液 No. 3	
		分析液 1	分析液 2	分析液 1	分析液 2	分析液 1	分析液 2
起點體積							
終點體積							
所用標準溶液體積							
標準溶液濃度		HNO_3		NH_3		KSCN	
室溫							

七 電解(Electrolysis) 電輸(Transference)

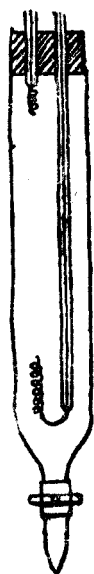
及電導(Conductance)

[實驗第十六] 電解與電輸

1. 實驗範圍 法拉第氏(Faraday) 定律 電輸現象及定律 電輸數(Transference number) 溶液導電之傳點(普通譯作離子或遊子)學說(ionic theory of electrolytic conductance)

2. 大意 置硫酸銅溶液於直立玻管中。管之上端，配一銅負極，下端配一銅正極，與滴定電量計(titration coulometer)串聯，通過約為 18 千分安培(milliamper)之電流。三小時後，自管之下端，將管中溶液，分為正極部，近中正極部，近中負極部，負極部四部放出。稱其重量，用碘液分析法，定其各部中之含銅量。滴定電量計中正極旁所溶入之銀，用標準 KSCN 溶液滴定之。

3. 設備 長約 35cm., 直徑約 2.2 至 2.5cm. 之直玻璃管，用作電輸管；其上端配一合宜橡皮塞。塞之中孔，插入一長玻璃管。管中通過螺旋銅正極之上部銅線。銅線與玻璃管之封接，可用火漆或其他相當封料。塞之旁孔，插入螺旋銅負極，其位置略如附圖所示。管之下端，用橡皮管接玻璃管尖一段，以螺旋夾司啓閉之任。節制電流用電阻或水電阻。水電阻之最簡製法：用一U形玻璃管，中盛蒸餾水，以白金線或鍍鉻合金線為二極。滴定電量計之最簡製法：用二大試管，以U形玻璃管接通之，正極為螺旋形純銀絲，負極為白金絲或鍍鉻合金絲，銀絲白金絲或鍍鉻合金絲與玻璃管之封接，可用火漆或其他相當物質；電量計中用溶液，以等體積 1N. NaNO_3 溶液及 1N. HNO_3 溶液混和豫備之。千分安培計(milliammeter)圓錐瓶(200c.c.) 五個 0.05f. 之 CuSO_4 溶液 0.05N. 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標



準溶液及滴管 0.2N. KSCN 標準溶液及滴管 重量百分數為 10 之 KI 溶液 約為 1N. 之醋酸溶液 用作指示劑之澱粉溶液及鐵明礬溶液

4. 實驗手續 關閉乾燥電輸管下之螺旋夾，裝滿硫酸銅溶液。開啓螺旋夾，使小部硫酸銅溶液流出，去除管底及橡皮中凝吸之空氣。再開螺旋夾，置電輸管於直立地位，浸入銅正負極。正極須近管底；負極與正極間之距離，須在 20cm. 左右。極上如有空氣，設法去除，以免通電時氣泡上升。攪動溶液；最後加減管中硫酸銅溶液，以負極在液面下約 6cm. 為度。

將滴定電量計之試管，裝電量計中所用溶液至錐管口約 1 至 2cm. 處。浸螺旋銀正極於一管之近底部，白金絲或鎳鉻合金絲負極於他管之上端，以離液面 2 至 3cm. 為度。用 U 形玻璃管，盛滿電量計中用溶液，接連兩試管中之溶液（玻璃中不能有氣泡，否則須重裝）。

聯結電阻，滴定電量計，千分安培表及電輸管。接上直流電路，注意正負極之位置是否無誤。記錄開始時間，變移電阻，使約得 18 萬分安培為止。繼續通電約三小時。在此時間內，須注意電流，使其大小安定不變；並記下平均室溫。如實驗時間不足，當於正式實驗開始以前，先時豫備一切，提早通電。

當通電進行時，洗淨有木塞之圓錐瓶五個；將四個編為正，正中，負及負中四號，各稱至 0.1gr.。在停止通電後，傾滴定電量計中正極液於不編號之圓錐瓶中。用蒸餾水淋洗銀極及正極管，洗液亦加入瓶中，用鐵明礬為指示劑，以標準 KSCN 溶液滴定所溶入之銀量。

將電輸管中溶液，細分為正極，近中正極，近中負極及負極四部；分別自管下之玻璃管尖內，緩緩放出，盛於編號之四圓錐瓶中。用原用之硫酸銅溶液 2 至 3c.c.，淋洗電輸管，洗液加入負極部中。再稱各瓶至 0.1gr.，每瓶中各加 10% KI 溶液 10c.c.，1N. 醋酸 10c.c.，用標準 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定其放出之碘。指示劑澱粉液之加入，須在溶液黃色幾至褪盡之時。

5. 結果之處理 (一)由分析電量計正極管中溶液之結果。算出銅正極上應行溶去及銅負極上應行分出銅之當量 (equivalent) 數。(二)由編號四圓錐瓶中溶液分析之結果，算出各瓶中 CuSO_4 及水之重量。(三)由正中及負中二瓶之分析結果，各算出每 g. 水中含有之 CuSO_4 重量；此二比例，如

實驗正確，當完全相等。(四)根據(三)中算出比例，算出正極部及負極部中原有之 CuSO_4 重量；再推出通電時失去或得到之 CuSO_4 重量；並將此重量，以當量表之。(五)根據(一)及(四)中所得值，分正極部及負極部二方面，各求其傳點成分 (ion-constituents) 之電輸與電輸數。

6. 討論 電輸實驗中最重要之條件，為各部溶液之分清。本實驗中正極部在下，負極部在上，即利用重力關係，以防止其混和之方法。又所用電流極小，則防止管中溶液因熱對流，使上下溶液相混和也。

劃分正極部及負極部時，當將距極 2 至 3cm. 處之溶液，一併劃入。蓋中部溶液之濃度，與電流之通過與否無關，故中部溶液劃入正極部或負極部，並不發生舛差。反之，若將正極部或負極部之溶液劃入中部，計算即不正確矣。

近中正極部與近中負極部之分析結果，若不相合，即表示劃分溶液時，劃分之地位未確；實驗全部，均當重做。

在結果處理(一)中之計算，係假定銅之溶去及分出，完全合於法拉第定律。若正極上有氧化銅生成，負極上有氫氣放出，皆為產生舛差之因。負極上蓋有 CuSO_4 溶液 2 至 3cm.，即係防止負極旁 CuSO_4 濃度減低，因而放出氫氣者；蓋如是則負極上部之 CuSO_4 自以重力關係，下沉以補極旁用去之 CuSO_4 也。

18 千分安培在三小時中之電量，為 0.02 法拉第。假定硫酸根傳點之電輸數為 0.6，則兩極旁硫酸銅之失去或得到為 0.0012 當量，或 0.0006 式量；分析時其所能放出之碘，為 0.0003 式量。以 0.05N. 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定之，需 12c.c.。此 12c.c. 之相差，須於滴定正極部或負極部及近中正極部或近中負極部時，二者所用極多量之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中相減得之；滴定时應行之注意，蓋可想見。此種舛差，在電輸數中之影響，普通不應大於 2 至 3%。

電輸管中之銅極及滴定電量計中之銀極，每次用後，均須用電鍍法鍍過，俾其表面常得純潔。

其他事項，可參看實驗第十七討論。

[實驗第十六]

實驗結果紀錄

KSCN 溶液之濃度	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液之濃度	
電解開始時間	
電解終了時間	
平均室溫	
電流強度	
測定電量計中正極溶液用去之 KSCN 溶液體積	

編號	瓶重	瓶加溶液總重	用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液之體積
正			
正中			
負中			
負			

[實驗第十七] 電解與電輸

1. 實驗範圍 法拉第氏 (Faraday) 定律 電輸現象 電輸定律 電輸數 (transference number) 溶液導電之傳點學說 (ionic theory of electrolytic conductance)

2. 大意 以約 0.02 安培之電流, 通過一滴定電量計, 及與之串聯之電輸池 (transference cell)。此電池以硝酸銀溶液為電解物, 以銀絲為兩電極。三小時後, 將電輸池三部之溶液, 由其底部注入已知重量之瓶中, 再權其重量, 而用標準 KSCN 溶液滴定其含銀之數。在量電器內, 正極所溶之銀, 亦用同法測定之。

3. 設備 水電阻 (water-resistance, 參看實驗十六。滴定電量計 電輸池為三玻管所構成, 中部為 U 形, 用橡皮管 (上附螺旋夾) 連接其他之二部; 每一玻管之下端, 有玻璃活塞。千分安培計 (millimeter) 圓錐瓶 (200c.c.) 四個 硝酸銀溶液 (約 0.05f.) 電量計溶液, 參看實驗十六。標準 KSCN 溶液 用作指示藥劑之鐵礬溶液

4. 實驗手續 將電輸池洗淨, 並乾燥之, 以挾在架上挾住。用橡皮管連接中部之 U 形管, 並將所附之螺旋夾放鬆。盛滿 (約離管口 1-2cm. 處) 硝酸銀於池之各部, 並將銀電極插入。

將滴定電量計之試管裝電量計溶液 (參看實驗十六), 至離管口 1cm. 處。置銀正極於管之底部, 白金絲之負極則在他管之上端。用一門字形之彎曲玻璃管, 盛滿電量計用之溶液, 插入量電器之二管中; 使溶液彼此相通 (須注意此曲玻璃管中不能含有空氣, 否則須重裝)。

聯結電阻器, 滴定電量計, 安培計, 及電輸池。移水電阻之兩極, 使距離極大 (但兩極須仍在水中)。將電路連接, 記錄開始之時間。並移動電阻器之兩極, 使得約 0.02 安培之電流。通電時間約為三小時。在此時內, 須注意電流, 使保持不變。並記下平均室溫。

當電輸池通電時, 一方面洗淨有木塞之圓錐瓶四個, 並作 A.M.S.C. 記號於各瓶上。將 A.M.S. 三瓶在天平上稱至 0.01g. 而記錄之。

電解既終, 將電路拆斷, 記錄其停止通電之時間。將電輸池橡皮管上之

兩螺旋夾旋緊。打開電池正極部之玻璃活塞，使硝酸銀溶液流入圓錐瓶A，復用原來之硝酸銀溶液（未經電解者）洗其電極及玻管，將此溶液仍放入圓錐瓶A中。放鬆近正極部橡皮管上之螺旋夾，將中部之溶液，由其下端之活塞，流入圓錐瓶M中。一方面將原來之硝酸銀溶液，取出約 25c.c.，置於圓錐瓶S中。在天平上稱瓶 A.M.S. 至 0.01g.，記錄其瓶及溶液之重量。各加 5c.c. 鐵明礬之指示劑，用標準 KSCN 溶液滴定其含銀之量。

同時將滴定電量計正極之溶液，傾入圓錐瓶C，用蒸餾水洗其電極及玻管，將此洗滌之水仍置於圓錐瓶C中；再用標準 KSCN 滴定其所含之銀量。

5. 結果之處理（一）由分析電量計正極管所得之結果，計算電輸池正極部應溶銀之當量數。（二）由分析原來硝酸銀之結果（以電輸池中部之溶液為對校）計算 1gr. 之水，應含硝酸銀若干？（三）計算正極部溶液含硝酸銀之重量，及所含水之重量。（四）由（二）及（三）之結果，求同重量水中，應含硝酸銀之重量。（五）計算正極部分硝酸含量之變動。（六）算出硝酸銀中傳點成分 (ion-constituents) 之電輸數。

6. 討論 正極部之溶液，經電解後，為減少舛差起見，故用硝酸銀之原溶液洗其電極及玻管；所加量之多少，與結果毫無妨礙。蓋所求者為正極部經電解後，較原溶液增加含硝酸銀量之總數。

正極部與負極部溶液濃度之變化：一部分由於電極本身所發生之電化作用，一部分由於傳點成分之輸運。故欲計傳點成分之電輸數，必先知電極本身之變化。在此實驗中，銀在正極溶解，而在負極沈積，一如法拉第之定律；其相當之損失或獲得，則由電量計中溶銀之總數而定。

電解後，中極部溶液之濃度，應與硝酸銀原溶液之濃度相同；如二者相差太大，此實驗即應重做。

在此實驗中，有水不被傳點所輸運之假定；故電解後硝酸銀在各部之含量，即可與同量水中原來之含量相比較。此二者之差，即為硝酸銀含量之差。

為求結果之互相校正，有時可將負極部之溶液，依同樣方法，分析其硝酸銀之含量。

[實驗第十七]

實驗結果紀錄

KSCN 溶液之濃度	gr. AgNO ₃
1 c.c. KSCN 溶液相當	
電解開始時間	
電解終了時間	
平均室溫	
電流強度	
圓錐瓶 A 及溶液之總重	
圓錐瓶 A 之重量	
正極部溶液之重量	
圓錐瓶 M 及溶液之總重	
圓錐瓶 M 之重量	
中部溶液之重量	
圓錐瓶 S 及溶液之總重	
圓錐瓶 S 之重量	
硝酸銀原溶液之重量	
溶液含硝酸銀量之滴定	所用 KSCN 溶液之體積
滴定電量計正極部之溶液	
電極池中部溶液	
硝酸銀原溶液	
電極池正極部之溶液	

[實驗第十八] 用直接測定電流及電壓法以求溶液電導 (Electrolytic Conductance)

1. 實驗範圍 歐姆氏定律(Ohm's law) 電導之定義 電導與電導體長度及橫剖面之關係 比電導(specific conductance)與等電導(equivalent conductance)之定義及與溶液溫度濃度等之關係

2. 大意 將已知體積及濃度(1.0N.)之硫酸銅溶液，傾入一附有兩銅電極之木槽(或玻璃槽)；一端之電極為固定，他端之一極則可以移動。設法使此溶液暫時間生有一電位差(potential difference)；同時即量其電流強度及電位差，電導與兩極之距離，溶液之橫剖面，及溫度之關係，則可將任何二者固定，而求其他二者互變時之關係。至於溶液濃度與電導之影響，可用一定體積之溶液，將兩極距離固定，然後逐漸加入不同量之水，而重復測定其沖淡後之各電導。

3. 設備 不漏水之長方形木槽(30×7×7cm³)，一端附有一固定之銅極，他端則有一可依米尺移動之銅極，如此可以量兩極間之距離。110伏之電路 100瓦(110伏)之電燈 安培計(每一刻度約為0.05安培者) 150伏之伏特計(voltmeter) 溫度計 刻度量筒(500c.c.) 虹吸管(用以移去木槽內之溶液者) 攪棒 硫酸銅溶液(1.0N.)

4. 實驗手續 將110伏之電路，100瓦之電燈泡，安培計，及木槽之兩極串聯之。另以木槽之兩極為伏特計之分流器(shunt)而連接之(安培計必與木槽之兩極串聯，否則恐致損壞)。移動一極至槽之極端，使與固定之極遠離，量其兩極間及木槽內部之長度。

用刻度量筒量300c.c.之硫酸銅溶液，傾於木槽內，測其溶液之溫度。將電路連接，同時讀其伏特計及安培計度數而記錄之。復將電路關斷，即時計算及記錄其實際之電導(每次測量後，須即刻計算其實際電導)。再重覆為之，使得互相對校。同此方法，再加300c.c.硫酸銅溶液，記其結果如前。

將兩極間之距離，移近三分之二，如前法求其溶液之溫度及電導。再將兩極間之距離移近至三分之一處，重行實驗如前。

次將兩極遠離如初，連接電路數分鐘，使溫度增加約 5° 之數。攪勻其溶液，記錄其溫度，求其電導。

用一虹吸管移去木槽內全部之溶液，復用刻度量筒量 100c.c. 之溶液，傾入槽內。測其溫度，電流，及電壓如前。再加 100c.c 之水，攪勻後再復做之。如此復加 200c.c. 及 400c.c. 之水，求其電導如前。

5. 結果之處理 (一) 從二次不同溫度時所得之電導，用此例外插法 (proportional extrapolation)，計算其每升高一度，應較在 18° 時之電導升高若干？(二) 藉其溫度係數 (temperature coefficient)，將各次所得之結果，改正為 18° 時之電導。(三) 以槽內盛 90Jc.c. 硫酸銅溶液及兩極距離最大時之電導為根據，計算其他四次之電導。(四) 表列此計算之結果及觀察所得者，並求其二者舛誤之百分數。(五) 將下列硫酸銅溶液在 18° 時之比電導及等電導為縱量，以濃度為橫量，各作一圖線：

濃 度	1.0 N.	0.6 N.	0.3 N.	0.2 N.	0.1 N.
比 電 導	0.0258	0.0175	0.0103	.00754	.00438
等 電 導	25.8	29.2	34.3	37.7	43.8

(六) 為比較計算結果及實驗結果起見，將計算結果及實驗結果 (比電導及等電導)，在同一紙上，用不同墨水，各繪一圖線。視實際所得圖線，是否能與表值圖線相合，並討論舛誤之所在。

6. 討論 用此法以測定電導，須通電後，兩極及兩極近旁之溶液，不發生因電解而起之倒電動力 (back e.m.f.)；否則祇可用實驗第十九之方法。

[實驗第十八]

實 驗 結 果 紀 錄

溶液體積	所加水之體積	兩極距離	溫 度	伏 特	安 培	實際電導
300 c.c.					
600 c.c.					
900 c.c.					
900 c.c.					
900 c.c.					
900 c.c.					
100 c.c.					
100 c.c.	100 c.c.					
100 c.c.	300 c.c.					
100 c.c.	700 c.c.					

[實驗第十九] 用庫氏標準法 (Standard Method of Kohlrausch) 以測定
溶液電導

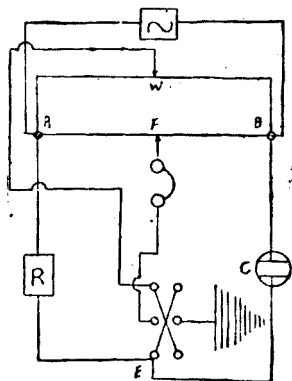
1. 實驗範圍 歐姆氏定律 比電阻 (specific resistance), 比電導, 及
等電導之定義 等電導與溶液濃度之關係

2. 大意 在溫度 25° 時，將 $0.1N.$ ， $0.05N.$ ， $0.01N.$ ，及 $0.002N.$ 之氯化鉀溶液與蒸餾水，依次置入一圓柱形之電導池中。插入固定於木蓋上之白金極；極之距離須不變，其面上須以白金鍍黑。照下述方法，測定其電阻：將高週率發電器 (high frequency generator) 中發出之交流電，接至線橋 (slide wire bridge) 之二端 AB；在 AB 處，電流再分成二部：一部通過線橋上之金屬線，一部則通過電阻箱 (resistance box) R 及電導池 C；電導池 C 須置於溫度為 25° (或 $25^{\circ}0'$) 之恆溫器中。線橋上之金屬線，普通共長一米，下置一可以讀至一毫米之尺，尺上備一滑動接頭 F (sliding contact)，其所在地位，可自尺知之。自 F 接一聽音機 (telephone)，聽音機之他端，通至 R 與 C 間之定點 E；如 F 與 E 間有電位差之存在，聽音機中即有嗡嗡之聲可聞。左右移動 F，使其聲高低變易，直至 F 移至發聲最低點為止；記下此點離尺兩端之長為 a 及 $(1000-a)$ mm。如此時電阻箱中之電阻為 R，電導池之電阻為 X，則 X 可自下式計算得之，

$$R/X = a/(1000-a)。$$

3. 設備 高週率發電器，須置於實驗室外，以防其所發之聲，擾亂聽音機。用以使高週率發電器發電之電池等物 線橋 電阻箱 聽音機 電導池及白金極與池蓋等附件 恆溫器及其附件 $0.1N.$ ， $0.05N.$ ， $0.01N.$ ， $0.002N.$ 之氯化鉀溶液及蒸餾水 電導水 (conductivity water) $10c.c.$ 之吸量管 洗清劑

4. 實驗手續 配準恆溫器之溫度，並用洗清劑洗清電導池；白金極切不可用洗清劑洗滌。電導池中洗清劑傾去後，須用普通清水及蒸餾水洗滌四五次，再用 $5c.c.$ 之 $0.1N.$ 氯化鉀溶液洗三次 (第一次用濃度相當之棄液)；此時白金極當與之同洗。吸量管每次用以吸取氯化鉀溶液時，須先以少許溶液盪洗，最後於電導池中裝滿 $0.1N.$ 之氯化鉀溶液，蓋上器蓋及白金極；并特別注意勿使任何物件與白金極相觸，使二極距離變換，或使極面改易。將電導池夾好，浸入恆溫器中；電導池中液面須較低於恆溫器中之水面。同時勿使恆溫器中之水，得自蓋隙滲入電導池內。接至二極之銅線，以粗而短



者爲宜。所有氯化鉀溶液及電導水瓶，可先掛入恆溫器中待用。

作一簡圖，以表明實驗時電路之接法及各物之位置；電阻箱及電導池之位置與所記 a 及 (1000-a) 之位置，尤當特別標明。

電路接妥以後，開始使高週率發電器發電。先在電阻箱中開用約 70 歐，移動滑動接頭，至聽音機中發聲極低爲止。再看滑動接頭是否在距離尺心約 10cm. 內；如在此範圍以外，可變易電阻箱中之電阻以調節之。在記下 a 值以前，當看電導池內溫度是否適爲 25°。高週率發電器不用時，電源即須拆開。每種溶液至少測量二次，每次須用不同之電阻，至二次所得結果十分接近爲止。

自恆溫器中取出電導池，移去器蓋及白金極，傾去其中 0.1N. 之氯化鉀溶液於相當之收集棄液瓶中，繼續用少許 0.05N. 之氯化鉀溶液洗滌三次（第一次用濃度相當之棄液）。同時並以之沖洗白金極，然後裝滿 0.05N. 之氯化鉀溶液，照上法測定其電導。再順次測定 0.01N. 及 0.002N. 氯化鉀溶液之電導。

最後用電導水洗清電導池及白金極，將電阻箱中之電阻增爲 10,000 歐、照上法測定電導水之電導。調換器中電導水，重行測定其電導，至前後二值相差小於 10% 爲止。實驗畢後，電導池中之水，不必傾去；白金極及蓋亦不必取出。

計算 0.002N. 氯化鉀溶液電導時，須將電導水之電導減去。又測量電導時，若電導池之溫度不爲 25°，可用下列事實改正之（溫度增加一度，電導平均增加 19%）：

5. 結果之處理 (一)算出在 25° 時 .0.01N. 氯化鉀溶液比電導(0,00 1413)與電導池中所量得電導之比數，此比數普通稱之爲池恆數 (cell constant)。(二)從池恆數及實驗所得各電導值，算出氯化鉀溶液在各種濃度時之比電導及等電導。(三)將算出各等電導爲縱量，濃度之立方根 $C^{\frac{1}{3}}$ 爲橫量，作一直線圖線。(四)自所作圖線，求氯化鉀溶液在濃度爲零時之等電導 Λ 。(五)求氯化鉀在上述四種濃度之 Λ/Λ 比值。(六)自所作圖綫，求下列經驗公式中之常數 B：

$$\Lambda = \Lambda_0 \left(1 - BC^{\frac{1}{3}} \right)$$

6. 討論 普通用線橋法量金屬電阻，均用直流電及電流表(galvano-

meter) 測定之。在庫氏法中，因欲避免電解及分極作用，故以交流電及聽音機代之。發生交流電之高週率發電器，價值極貴，如未置備，可以小號起電圈 (induction coil) 代之。

如欲使測得數值，增加其正確度，須注意下列各事：(一) 所用綫橋，須自行較正其刻度。(二) 如電阻箱中之電容 (capacity) 及電感 (inductance)，與電導池中之電容及電感不相等，因之使聽音機中聲之高下，不易分清；可於其值較小之一方，平行插接變值蓄電器 (variable condenser) 以校正之。(三) 在 EE 二點及聽音機間插入一真空管放大器 (vacuum tube amplifier)，可使聽音機中發聲增大，易分高低。(四) 在 AB 二點上另接入一具有電阻約數十歐姆之電阻箱，其上之滑動接頭 W 及 R 與 C 間之 E 各自通接於大地，然後將聽音機交互接至 W 與 E，同時移動 W 與 E，使聽音機中發聲均為最低而止，如此亦可增進所得值之正確度。

普通蒸餾水中常含有碳酸及氨等雜質，須加入鹼性之過錳酸鹽 (alkaline permanganate) 少許，用石英蒸餾器，凝集管，接受器，重行蒸餾之 (或用銅蒸餾器錫凝集管亦可)。棄去最先蒸出之水，收藏其餘蒸出之熱水，如此豫備之水，其比電導約在 10^{-6} 姆 (mho) 左右。所用以量電導之溶液，若欲其所測得值十分正確，均須用此種水豫備之。水之電導，在濃溶液中，可以略去不計；若為極淡之溶液如 0.002N 濃度者，或為電離度極小之溶液，水之電導即須計入，而施以相當之改正。

測電導水電導之電導池，例為特製者；如用普通測溶液電導之電導池以測電導水，所得數值不能十分精確。惟在上述實驗中，電導水電導之改正並不重要，故得一近似值已足。

白金極鍍黑之目的，在增加其面積，使聽音機中易得辨出發聲最低點。鍍法如下：先豫備含 3% 之氯鉑酸 (chloroplatinic acid, H_2PtCl_6) 溶液，再加入約 0.02% 之醋酸鉛；將白金極浸入此溶液，通過電流，使極上略有氣泡放出；每半分鐘，將電流調向一次；如此繼續通電約十餘分鐘，白金極面即可完全鍍黑；取出，用蒸餾水洗至極淨，或先浸入第一硫酸澱溶液後再洗，即可應用。如鍍出之白金極面呈灰黑色，所用溶液當重行易過；如所鍍出之黑色，一洗即落，當將白金極先用王水洗淨，並減小通電時之電流。

如用真空管放大器，在未接線之前，須先將正負極及電路看清，以免將

真空管燈絲燒去。如對於真空管之用法不甚清楚，須先向指導員問明。

〔實驗第十九〕

實 驗 結 果 紀 錄

KCl 溶液之濃度	溫 度	R	a	$\frac{a}{1000-a}$	X	
					各 值	平 均 值
室 溫						

八 化變速率(Rate of Chemical Change)

[實驗第二十] 準單分子式化變速率(Rate of Pseudo-unimolecular Reactions)

1. 實驗範圍 化變速率 (reaction-rate) 之定義 化變次數 (order of reaction) 之定義 準單分子式化變之定義 化變速率之多量定律 (mass-action law of reaction rate) 應用溶液旋光度 (rotation of the plane of polarized light) 以測定旋光物質 (optically active substance) 之濃度

2. 大意 在 25° 時，混和等體積之定濃蔗糖溶液與定濃 HCl 溶液，用旋光計 (polarimeter) 測定其旋光度與時間之關係，以推算蔗糖水解之速率及化變比速率 (specific reaction-rate)。蓋蔗糖具右旋光性，其水解後所產生之葡萄糖 (glucose) 及果糖 (fructose)，前者具右旋光性，後者具左旋光性；惟前者之旋光強度，弱於後者；故當蔗糖水解後進行時，其溶液之右旋光度，漸改小而變為左旋。設在蔗糖開始水解後 t_1 時之蔗糖濃度為 C_1 ，其旋光轉度為 α_1 ， t_2 時之濃度為 C_2 ，旋光轉度為 α_2 ，蔗糖完全水解後之旋光轉度為 $-\alpha^f$ ；則有

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\alpha_1 - (-\alpha^f)}{\alpha_2 - (-\alpha^f)}$$

之關係。

3. 設備 旋光計及其附件(參看實驗第四十七) 可以節制至 0.1° 度之恆溫器 立止錶或普通錶 250c.c. 圓錐瓶一個 100c.c. 量瓶一個 50c.c. 之吸量管一支 蔗糖 1.0N. 之 HCl 溶液

4. 實驗手續 配準恆溫器溫度，使為 $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。取蔗糖約 20gr.，溶以蒸餾水少許，傾入 100c.c. 量瓶中，加蒸水使其體積增至 100c.c. 為止，移注 250c.c. 圓錐瓶中。如溶液不清，可過濾之。瓶口加塞，浸於恆溫器中。移注 50c.c. 之 1.0N. HCl 於 150c.c. 之圓錐瓶中，亦加塞浸恆溫器中。至過半小時後，方可取用二液。

參看實驗第四十六；并由指導員相助，將旋光計之構造及用法，認識清楚。通恆溫器中之水入旋光管中之保溫套。參照實驗第四十六之實驗手續，

測定蒸餾水之偏光旋轉度，作為起點。自旋光管中，傾去蒸餾水，以為改盛糖液之豫備。

在恆溫器中，用吸量管吸取蔗糖溶液 50c.c.，注入盛有 1.0N. HCl 溶液 50c.c. 之圓錐瓶中。記下時間。將瓶中溶液搖勻，盛此液於旋光管中；盛時先淋洗三、四次，並注意勿使有氣泡存留管中，以免測定旋光度時，發生光界模糊等現象。

將旋光管重行置入旋光計中，並通恆溫器中之水入旋光管中之保溫套。約 25 分鐘後，開始測定管中糖液之旋光度。在第一小時內，每 20 分鐘測定一次；在第二至第三小時內，每次測定時間之距離，可由 20 分鐘漸增至 60 分鐘；以後如再繼續測定，可以每二小時舉行一次；如此至少須經過 48 小時後，方能舉行最後測定。為實驗便利計，旋光管可自旋光計中取出，浸入恆溫器中過夜，前部之旋光度測定，可停止於第三小時之末。

旋光度之測定，每次可讀二次或三次刻度，而記下其平均刻度；時間亦取平均值。如此可以減少外差之引入。

5. 結果之處理 (一)將時間(t)，旋光度(α)，旋光度與最後所得旋光度之差($\alpha - (-\alpha_f)$)，第一次測定旋光度時蔗糖濃度與其他各次測定旋光度時蔗糖濃度之比數 $\frac{C_1}{C}$ 列為一表。(二)根據 $\frac{C_1}{C}$ 及 $(t_1 - t)$ 值，算出蔗糖水解之變換比速率 K 。(三)在方格紙上，以 $(\alpha - (-\alpha_f))$ 之對數為縱量， t 為橫量，作一圖線。(四)自所得圖線，算出 K 值及 $t=0$ 時之 α 。(五)自 K 值及所用蔗糖之濃度，算出蔗糖開始水解 30 分鐘終了時之水解速率。

6. 討論 蔗糖在水中之水解速率，比例於水中之 H^+ 濃度或活動量 (activity)；本實驗中加入 HCl 之目的，即在增加蔗糖水解之速率，俾合於實際之測定。有時亦可利用此實驗以測定水中 H^+ 之濃度或活動量。

如須在糖液內殺菌，可於未加入 HCl 前，投入 thymol 一小粒或 0.02% 之甲醛溶液數滴。

在本實驗情形下之 K 值，約為 0.00472。

在測定蔗糖溶液旋光度之時間內，蔗糖溶液之溫度，當使恆為 $25 \pm 0.1^\circ$ ；故保溫套及恆溫器之溫度，應特別注意，勿使有大于 0.1° 之上下。

蔗糖液與 HCl 溶液初混和時，蔗糖之水解極速；若即行測定其旋光度，最易引入外差。本實驗中初次旋光度之測定，所以須在旋光管置入旋光

計後約 25 分鐘者：一方固在俟溫度之平衡，一方亦在減少此項舛差。

結果處理(三)中之作圖線法，如改用對數格紙(lagarithmic coordinate paper)，則 $(\alpha - (1 - \alpha)f)$ 值即可沿對數標直接畫上，較為便利。

其他討論，可參看實驗第四十七。

[實驗第二十]

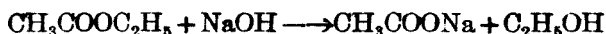
實 驗 結 果 紀 錄

時 間	旋 光 度	附 註

[實驗第二十一] 雙分子式化變速率(Rate of Bimolecular Reactions)

1. 實驗範圍 化變速率之定義 化變次數之定義 化變速率之多量定律 應用溶液電導以測定傳點濃度(ion-concentrations)

2. 大意 混和同體積之 0.02N. 乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) 溶液及 0.02N. 之 NaOH 溶液，量其在 25° 時之電導減低速率，以推定



之變換速率。因在上述化變進行中，行動較速之 OH^- 傳點，逐漸易為行動較緩之 CH_3COO^- 傳點；故溶液電導之減低，正與有機鹽之分解百分數成比例。而此分解百分數，則可從有機鹽全部分解後之電導與一部分解時之電導之比例求得之。

3. 設備 測定電導之全部設備(參看實驗第十九) 容積 15c.c. 之吸量管 容積 50c.c. 之圓錐瓶三個，並各配以合用之木塞。 0.02N. 之 NaOH 溶液及滴管，溶液中須絕對不使 CO_2 吸入，故宜用鹼石灰管保護之。新豫備之 0.02N. 乙酸乙酯溶液(在定量之純酯中加入適當之水) 錄。

4. 實驗手續 將圓錐瓶洗淨瀟乾：於第一瓶中，用吸量管注入蒸餾水 20c.c.，注入時勿用口吹，以免混入 CO_2 氣；再從滴管注入 0.02N. 之 NaOH 溶液 20c.c.；蓋上瓶塞，緩搖使之混和；用此混和溶液先洗電導池二次，然後裝滿之，掛於恆溫器中。另於第二第三兩瓶中，分別注入 0.02N. 乙酸乙酯 20c.c. 及 0.02N. 之 NaOH 20c.c.，蓋上瓶塞，浸置恆溫器中待用。

整理電導測量儀器，測定 0.01N. 之 NaOH 溶液之電導。電阻箱中所開用之電阻，在本實驗中，當始終如一；故此時所用電阻當較電導池內溶液之電阻略大，俾以後量電導池內具有較大電阻之溶液時，線橋之讀度，可以經過中點而漸變；又記下線橋讀度時，須注意電導池內溶液之溫度，務須以恰在 25° 者為準。此時所得之電導 L° ，可以作為下節混和液在 $t=0$ 時之電導值。測定電導後，將電導池中之溶液傾去，並繼續以蒸餾水淋洗一次。

自恆溫器中取出第二第三兩瓶，擦乾瓶外之水，在錶上分針所指刻度為雙數，秒針所指為六十時（以便利觀察計），急將第二瓶中溶液傾入第三瓶中，加塞略搖，再自第三瓶中將全部溶液傾入第二瓶中，亦加塞略搖，立用搖過溶液洗電導池二次。最後裝電導池，掛入恆溫器中，從速測定其電導及時間。以後再測定溶液電導，每隔三分鐘一次者三次，每隔五分鐘一次者三次，每隔十分鐘一次者二次。實驗畢後，將電導池中溶液傾去，淋洗數次，滿裝蒸餾水以待他組實驗之用。

在未離實驗室之前，算出各時間後電導池中溶液之 L 及 $L_0 - L$ 值，其最後值 L_∞ ，當即等於 0.01N. 之 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之電導，可由 L_0 及下述假設算出之（假設 25° 時 0.01N. 之 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之電導與 0.01N. 之 NaOH 之電導之比值，等於在同溫度時各該溶液當量電導之比值）（即等於 92 比 246）。再依照下述結果處理，算出乙酸乙酯分解之變換比速率；若此比速率參差過大，當重量 0.01N. 之 NaOH 之電導，或將此實驗全行復做。

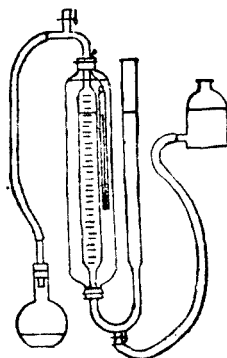
5. 結果之處理 (一)根據各時間之記錄，算出乙酸乙酯在該時間中分解之分數 X 及變換比速率 K 。(二)自 K 之平均值，算出 NaOH 與乙酸乙酯始行混和時之化變速度，並算乙酸乙酯分數為 99.9 所需之時間。(三)同法算出乙酸乙酯分解百分數為 10, 20, 40, 80 所需之時間。(四)以所算出之時間為橫量，其相當百分數為縱量，作一勻稱圖線，並將實驗所得值，在同一紙上，亦作一圖線，以為比較。

[實驗第二十二] 用觸媒 (Catalyst) 之化變速率

1. 實驗範圍 化變速率之定義 化變次數之定義 化變速率之多量定律 用觸媒化變速率之特性及過渡物生成

2. 大意 以定量已知濃度之 KI 溶液及 H_2O_2 溶液，盛於瓶中，浸入溫度為 $25^\circ C$ 之水中搖動之，其 H_2O_2 之分解速率，以其所放氧體積之速率測定之，此氧氣用量氣管在水上收集之，如是將實驗重複為之，先變更 KI 溶液之濃度，最後則變 H_2O_2 之濃度。

3. 設備 一附有橡皮塞及玻管之圓底瓶或平底瓶，用橡皮管與一有套及水準瓶之量氣管相連，套中附有一溫度計，其配置如圖所示。



恆溫度器及搖動裝置 短玻璃棒，玻璃珠（用以加在瓶中，使溶液之搖動，易生效果者），5c.c.，10c.c. 及 25c.c. 之吸量管

100c.c. 之量瓶，為分析 H_2O_2 時沖淡之用 圓錐瓶 0.1N. 之 KI 溶液 0.05N. 之 KI 溶液 H_2O_2 溶液，約 2.0N. 者，0.1N. 之 $KMnO_4$ 溶液 H_2SO_4 (6N) 滴管 所用溶液如 KI 及 H_2O_2 ，須先放於恆溫器中，使溫度達至 $25^\circ C$ 。

4. 實驗手續 用一吸量管，加 25c.c. 0.05N. 之 KI 溶液於乾潔之平底瓶中，並加玻璃珠四五粒。將瓶在恆溫器中用夾挾住，其瓶口須露出水面寸許，用橡皮管與量氣管上端相連（如圖所示）；並放鬆頂端 T 字管之螺旋夾，將水準瓶提上，使量氣管中之水面，其新月形下端適在刻度 0 處。關斷量氣管與水準瓶之通路（關閉量氣管下端之玻塞），而將水準瓶放下。

用吸量管加 10c.c. H_2O_2 溶液（約 2N.）於瓶中，即刻將橡皮塞塞緊；同

時旋緊量氣管上端之螺旋夾，同時即開始將瓶搖動，並用立止錶開始記錄時間。

當氧氣在瓶中放出時，保持兩管間之水面在同一水準上，其法將量氣管下端之玻塞緩緩打開，使一部分之水流入水準瓶中；並須時時節制玻塞，保持量氣管與水準管水面之平衡。

當瓶開始搖動時，即用立止錶開始記錄時間，如此每放出氧氣 5c.c. 時，即記錄時間一次，如此直至 50c.c. 為止。記錄量氣管玻套之溫度，及室中改正氣壓。

將此實驗重複爲之，先用 25c.c. 0.1N. 之 KI 溶液，及 10c.c. H_2O_2 溶液，再用 25c.c. 0.1N. 之 KI 溶液，5c.c. H_2O_2 溶液，及 5c.c. 水。

在實驗前或實驗後，將所用 H_2O_2 溶液，用下法測定其正確濃度。用吸量管取出 10c.c. H_2O_2 溶液，放入一 100c.c. 之量瓶中，加水沖淡至刻度處，並搖動使勻，用吸量管取出此沖淡之溶液 25c.c.；放入圓錐瓶中，再加 10c.c. H_2SO_4 溶液 (6N.)，用標準 $KMnO_4$ 溶液滴定之，至現淡紅色爲止。) 再取 25c.c. 重複滴定之。

5. 結果處理 由 H_2O_2 之正確濃度，及假定 H_2O_2 完全分解，計算每一實驗中在量氣管水面上所應放出氧氣之體積，究爲若干？由此計算在時間 t 時， H_2O_2 之分解，爲總數（即完全分解後應放出之體積）之幾分之幾。

表列各實驗中之(一) 時間，(二) 氧氣放出之體積，(三) H_2O_2 之分解分數 (fraction of decomposition)。比較各實驗同分數 H_2O_2 分解之時間及 H_2O_2 與 KI 溶液之濃度，試指明分解之速率，與 H_2O_2 之濃度成正比例，並與所用之觸媒 KI 有同樣之關係。

計算每一實驗中之變換比速率（此即在 H_2O_2 之濃度爲一時之化變速率），並其平均數。由此平均數值，計算 KI 及 H_2O_2 皆爲單位濃度時之變換比速率。

6. 討論 當 H_2O_2 溶液開始放在有 KI 溶液之瓶中時，實際上無氧氣放出；蓋當未搖動前所發生之氧氣，僅使溶液之含氧，在過飽和 (supersaturated) 狀態而已。有此理由，故當塞緊瓶塞，關閉螺旋夾時，氧氣無若何之損失；當搖動開始，此在過飽和狀態之氧氣，立刻放出，故初起時，氧氣之放出，極不規則。

[實驗第二十二]

實 驗 結 果 記 錄

I		II		III	
KI 溶液之濃度 =0.05N.		KI 溶液之濃度 =0.10N.		KI 溶液之濃度 =0.10N.	
KI 溶液之體積 =25c.c.		KI 溶液之體積 =25c.c.		KI 溶液之體積 =25c.c.	
H ₂ O ₂ 溶液之體積 =10c.c.		H ₂ O ₂ 溶液之體積 =10c.c.		H ₂ O ₂ 溶液=5c.c. H ₂ O =5c.c.	
氧氣體積	時 間	氧氣體積	時 間	氧氣體積	時 間
5 c.c.		5 c.c.		5 c.c.	
10 c.c.		10 c.c.		10 c.c.	
15 c.c.		15 c.c.		15 c.c.	
20 c.c.		20 c.c.		20 c.c.	
25 c.c.		25 c.c.		25 c.c.	
30 c.c.		30 c.c.		30 c.c.	
35 c.c.		35 c.c.		35 c.c.	
40 c.c.		40 c.c.		40 c.c.	
45 c.c.		45 c.c.		45 c.c.	
50 c.c.		50 c.c.		50 c.c.	
量氣管玻套中溫度					
室中改正氣壓					

H₂O₂ 溶液濃度之測定；

KMnO₄ 溶液之濃度.....

所用 H₂O₂ 原溶液之體積 =10c.c. 加水沖淡至 100c.c.

所用 H₂O₂ 沖淡液之體積 =

KMnO₄ 溶液之體積.....c.c.....c.c.

H₂O₂ 原溶液之濃 =

九 定溫時之化學平衡

[實驗第二十三] 化變平衡

1. 實驗範圍 多量定律 (Law of mass action)
2. 大意 依照一定重量比例，混和純醋酸，純乙醇，及水於六個玻管中，將玻管浸入水中沸煮之，數小時後，將各管中已達平衡狀態之混和液冷卻而分析之。
3. 設備 容積約 20c.c. 之厚壁玻管六個 特製螺旋彈簧銅套六個，用以分置玻管者 水鍋及打氣油燈 滴管四枝 圓錐瓶六個，容積約為 250 c.c. 者 純醋酸 純乙醇 0.5N. 之標準 NaOH 溶液 指示劑酚酞溶液
4. 實驗手續 洗淨六個玻管，使之乾燥，並配好六個良好合度之軟木塞，依照下列重量比例，合製乙醇，醋酸，及水之混和液：[1]1:1.5:7.5, [2]同[1], [3]1.5:1.5:7, [4]同[3], [5]2:1:8, [6]同[5]。做法：先將玻管編號，置天秤上，稱至 0.01 克為止（木塞不稱）。用滴管加約量之水，再稱其重量至 0.01 克；同法，依次加入醋酸及乙醇，乙醇之蒸發較易，故當末次加入。

上述重量比例，係大概情形，配製溶液時，不必求其脗合無差，祇須將正確重量記下即得。

加入乙醇，稱過重量後，將各管用軟木塞塞緊，分置螺旋銅套中；二端配準彈簧，旋上套蓋，務使玻管與木塞，藉彈簧之力，十分貼緊為度。將各個銅套，置入溫水中，加熱煮沸之；所需時間，約三小時至五小時（煮時須注意水鍋中之水，勿使煮乾）。煮畢後，俟冷至 $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ 時，再用自來水冷至室溫；旋開螺旋銅套，拔去木塞，傾管內溶液及洗液於洗淨編號之圓錐瓶中。用 0.5N. 標準 NaOH 溶液滴定其殘餘酸量，以酚酞為指示劑。

5. 結果處理 (一)計算各管中所用乙醇，醋酸，及水之摩爾數。(二)由所用 NaOH 之體積及其濃度，計算各瓶中在平衡時乙酸乙酯之摩爾數；由此推算在平衡混合液中，所有乙醇，醋酸，及水之摩爾數。(三)由以上結果，計算其平衡數(equilibrium constant)。

6. 討論 本實驗中所用醋酸及乙醇，均須十分純粹，絕對不含水者；否

則須將所含水份測定，施以改正。

加熱後瓶中壓力極大，欲使管塞不漏氣，較為困難；故須用彈簧螺旋銅套壓住，或直接將管口熔對亦妥；可視設備情形，臨時變更辦法。

將管投入溫水後，復加熱使沸，所以防止玻璃管驟熱而爆裂；又沸水中取出之管不能即以冷水沖之，亦即此理。

醋酸與乙醇之平衡，在常溫時，與溫度之關係極小；故即任各管緩緩冷下，亦無甚大影響。

[實驗第二十三]

實驗結果記錄

	2	3		6
水之重量 (gr.)				
醋酸之重量 (gr.)				
乙醇之重量 (gr.)				
所用NaOH 之體積				
NaOH之濃 度				

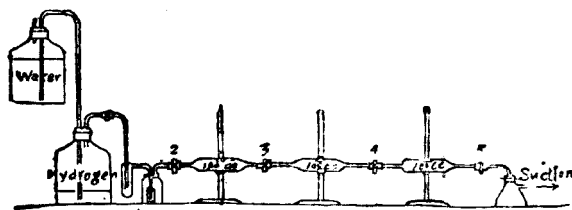
[實驗第二十四] 高溫時氣體之化變平衡

1. 實驗範圍 化學平衡之多量定律及其對於氣體之應用 溫度對於化變速率之效應

2. 大意 於 100c.c. 之二吸量管中，分置碘 0.3gr. 及 0.5gr.；並在室溫下，裝入壓力為 $\frac{1}{3}$ atm. 之純氫氣，密封二端，置管於 450° 至 470° 之電爐中過夜，俾得平衡。次日，自爐中取出，急冷至室溫，將管之一端浸入 KI 溶液中而破之，KI 液即吸收管中碘及碘化氫而上昇；管中殘留空間，為氫氣之體積。KI 液中之碘含量，用 0.05N. 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定之；其碘化氫含量，用 0.1N. 之 NaOH 溶液滴定之。

3. 設備 電爐及電阻 充有氫氣之溫度計或熱電高溫計 (thermoelectric pyrometer)。下圖中所示之列器，為一 10 升之大玻瓶，中充純氫氣，瓶口蓋一緊密之雙孔橡皮塞：一孔內插一入水管，連接於高置之水瓶；其他孔內，插入一出氣管，順接於中空之洗氣管，盛有濃硫酸之洗氣瓶，及 10)

6.c. 之吸量管。各器相接處，均用厚壁橡皮管；其有數字標明處，均置有螺旋夾抽氣瓶及抽氣設備。100c.c. 之吸量管二支 手執噴燈 銼及割鉗 25
0c.c. 之蒸發皿 200c.c. 之圓錐瓶二個 純碘 0.1N. 之 KI 溶液 0.05
N. 之標準 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 0.1N. 之標準 NaOH 溶液 滴管二支 作指
示劑用之澱粉溶液及酚酞液。



4. 實驗手續 先於噴燈上，練習使玻管抽成厚壁毛細管之手續。然後照法將 100c.c. 之吸量管一端，於其玻球相距四或五 cm. 處，拉成厚壁毛細管；他端則於置入碘約 0.3gr. 後，用同樣手續處理之。其另一吸量管內，置碘約 0.5gr. 拉成厚壁毛細管之次序手續同上。

將列器中吸量管之空氣，用大瓶中氧氣排除淨盡。緊閉螺旋夾 3, 2, 及 1, 於 3 上順次加接上述之二吸量管及抽氣瓶，接處均用厚壁橡皮管；並插入螺旋夾 4 及 5, 接抽氣瓶於抽氣設備，抽去二吸量管中之大部空氣。閉 5, 開 3, 2, 及 10 一分鐘後，俟列器各部壓力已等；閉 3 及 2, 開 5 再抽。最後閉 5 開 3, 使三吸量管中之氫氣壓各約為 $\frac{1}{3}$ atm.。閉 3 及 4, 用手執噴燈，即於列器中，將二吸量管之毛細管封閉（此項手續，如不熟習，可請指導員相助）。於每管上作一記號，置入電爐中熱之過夜；電爐之溫度，以附接之電阻加減電流節制之，務使其溫度在 450° 至 470° 之範圍內。記下電爐之正確溫度。

次日，取出爐中之吸量管，使在空氣中冷至室溫，用銼於管端毛細管處劃一深痕。浸入置於蒸發皿中 0.1N. 之 KI 溶液內，用割鉗割破毛細管；迨 KI 液昇入管中之高度已定，記下蒸發皿中液面與管中液面垂直距離。另取一乾潔之圓錐瓶，稱其重至 0.1gr., 將管之破端，自 KI 液中提出，置入此圓錐瓶中，注意勿使有 KI 液漏去。再用割鉗割破管之他端，俾管中溶液得

注入瓶中。再稱瓶及液之總重；假定液之比重為 1.01，算出並記下液之體積。同時記下室溫及氣壓，以便計算管中殘餘氣體體積之用。

空管中須再吸入 KI 溶液洗之，使管中碘得完全溶解為止。加洗液入圓錐瓶中。然後用澱粉液作指示劑，以 0.5N. 標準 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定瓶中之碘含量；用酚酞液作指示劑，以 0.1N. 標準 NaOH 溶液滴定瓶中之碘化氫含量。

管之總容積，可自空管之重及管內滿裝蒸水時之重求得之。管內殘餘氫氣在實驗情形下之體積，又可自總體積內減去管中昇入 KI 溶液之體積得之。

其另一管，用同樣方法分析之。

5. 結果之處理(一)算出在電爐溫度下二管中 H_2 , I_2 及 HI 之摩爾數並其部分壓力。(二)算出下列化變之平衡常數： $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ 。(三)將(一)(二)中算出各值列為一表。(四)計算在電爐溫度下 HI 之百分分解值，並與下節表值相較。

6. 討論 普通氣體平衡，溫度愈高，達到愈易；本實驗中所選最高溫度，係使玻管不至變軟，足以抵抗管內之氣壓為準（略計在 450° 時含有 0.5gr. 碘管內之總壓力）。

碘化氫在各溫度時之分解百分數，略如下列表值：

溫 度	400°	425°	450°	475°	500°
分 解	20.8%	21.5%	22.2%	23.0%	23.8%

可見溫度與此特別化變之效應甚小；故本實驗中溫度之控制，並不十分重要。

當吸量管方自電爐取出，溫度猶極高，故平衡之移動甚小。迨溫度漸低，平衡移動之機會，又大半為化變速率之減小對消。故實際上，管自高溫冷至室溫時，管內之平衡狀態，並無多大之變易。

[實驗第二十四]

實驗結果記錄

磅	重	0.3gr.	0.5gr.
圓錐瓶重			
圓錐瓶 + KI 液重			
空管重			
管加蒸餾水重			
蒸發皿中液面與管中液面距離			
用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液之體積			
用去 NaOH 溶液之體積			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液之濃度		NaOH 溶液之濃度	
室溫		改正氣壓	
電爐之溫度			

[實驗第二十五] 鹼 (Base) 在二種不甚電離酸 (Slightly Ionised Acid) 間之分布

1. 實驗範圍 化學平衡中之多量定律 此定律對於不甚電離酸類電離度及鹼在此種酸類間分布之關係

2. 大意 於 25° 時, 先測定苯甲酸 (benzoic acid) 在水中之溶度。次於一定體積 0.15N. 醋酸溶液中, 加入多量之苯甲酸, 再加入 0.15N. 之 NaOH 溶液, 其量當少於二酸之總量。如此所得之混合液, 置於 25° 之恆溫器中搖之; 直至溶液飽和苯甲酸, 鹼與二酸之化變, 完全達到平衡為止。取出溶液, 將其中之總酸餘量用滴定法測定之。由此總酸餘量及苯甲酸之溶度, 可算出 NaOH 醋酸與苯甲酸間之分布情形,

3. 設備 具有良好玻塞, 可容 200c.c. 左右之玻璃瓶四個。容積 200 c.c. 之圓錐瓶四個 容積為 25c.c. 及 50c.c. 之吸量管各一支 塞有鬆淨純棉之短橡皮管約二、三 cm. 長者四段 溶過之苯甲酸細粉 0.15N. 之 NaOH 及醋酸溶液 濃度約為 0.07N. 之標準 NaOH 溶液 滴管 酚酞指示劑溶液 恆溫器及轉架 瓶夾

4. 實驗手續 將苯甲酸粉 10gr., 置於紙上四分之, 分置於洗淨之四玻璃瓶中。第一瓶內加入冷水約 150c.c., 第二瓶內加入熱水約 150c.c., 第三瓶內加入 0.15N. 之醋酸溶液及 NaOH 溶液 50c.c., 第四瓶內加入同樣之醋酸溶液 50c.c. 及 NaOH 溶液 25c.c.。第三第四兩瓶於未加入苯甲酸前, 須使瓶之內壁乾燥。

蓋好瓶塞, 倒持其瓶, 驗看塞旁是否漏水; 如漏水, 須設法重行蓋塞, 或調易玻璃瓶。在瓶上記明瓶之次第, 用手重搖約一分鐘, 夾入瓶夾, 插入恆溫器中之轉架, 使在 25° 下搖轉; 至少轉二點鐘, 俾溶液得飽和苯甲酸。如實驗時間不足, 此實驗當提前開始。

豫備棉花橡皮管, 洗淨吸量管, 以備吸取溶液之用。並洗淨圓錐瓶, 標明其次第, 以備盛置吸出溶液之用。橡皮管內之棉花, 用量不可過多, 且當極鬆; 若塞入太密, 將來吸取溶液時, 即有淤塞不通之患。

玻璃瓶轉搖已畢, 從架上取下, 直掛於恆溫器中, 俾瓶中固體微粒, 得自下沉。將瓶口提出水面上, 用布或紙, 拭乾瓶塞周圍之水。打開瓶塞, 以棉花橡皮管一段, 接於吸量管下(管壁須乾, 否則須先以吸取液淋洗), 插入瓶中, 緩緩吸取瓶中溶液。拉去橡皮管, 配準管中溶液至記號處, 注入圓錐瓶中, 瓶中可先置水少許, 以免溶液中苯甲酸因冷而析出。依此方法, 將第一第二瓶中, 各吸取 50c.c., 第三第四瓶中各取 25c.c.。再用標準 NaOH 溶液滴定其中之總酸餘量, 以酚酞為指示劑(第二次吸取溶液時, 勿忘先將吸量管以吸取液淋洗, 並調換棉花橡皮管)。

5. 結果之處理 (一)從第一及第二瓶內溶液分析結果, 算出在 25° 時苯甲酸在水中之溶度(solubility), 用每升中式量數(formula weight)表之(以下濃度之表示法均同此)。(二)假設苯甲酸在 25° 時之電離常數(ionization-constant)為 6×10^{-5} , 算出飽和溶液中未曾電離之苯甲酸濃度(HBz)。(三)從第三及第四瓶內溶液分析結果, 算出二瓶內溶液中之總酸餘量(ΣH)。(四)因在第三及第四瓶內溶液所含醋酸根(Acetate ion-constituent)總量(ΣAc)與鈉根(Sodium ion-constituent)總量(ΣNa)均為已知; 又因弱酸在含有其中性鹽之溶液中, 氫傳點之濃度(H^{+}), 較之總酸量為極小, 可以略去不計; 算出下列各濃度:

(HAc) 未曾電離之醋酸濃度,

($Na^{+}Ac^{-}$) 醋酸鈉之總濃度,

(Na^+Bz^-) 苯酸鈉之總濃度。

從最後二種濃度、再算出 NaOH 在醋酸與苯酸間之分布比例 (partition ratio) [$(\text{Na}^+\text{Ac}^-)/(\text{Na}^+\text{Bz}^-)$]。(五)根據苯甲酸電離常數,算出第三及第四瓶內溶液中之氫傳點濃度;並由此推定醋酸之電離常數。計算時假定中性鹽之電離度為百分之百。

6. 討論 普通苯甲酸晶粒,不易為水所濕,故用之不易得飽和溶液;熔過之苯甲酸粉則無此弊。製此粉之法;先將苯甲酸晶粒用火熔解,傾於平瓷面上冷之,再碾為粉。

測定苯甲酸在純水中之溶度時,一瓶中用冷水,一瓶中用熱水,所以使溶液飽和得自二方進行。若分析時兩瓶之成分相同,可表明真飽和平衡已確實達到,同時第三及第四瓶中之平衡,亦可類推斷定其已行達到。若分析結果不一致,即表示搖轉時間不足,當重行複做,並延長搖轉時間至分析結果相差極小為止。

[實驗第二十五]

實驗結果記錄

恆溫器之溫度		標準 NaOH 溶液之濃度	
搖轉時間:		開始	終了
第幾瓶	取出溶液體積	所用 NaOH 溶液體積	溶度或 (ΣH)
第一瓶			
第二瓶			
			平均值
第三瓶			
第四瓶			
NaCH 濃度		醋酸濃度	
室溫			

【實驗第二十六】 指示劑之表性 (Behavior of Indicators)

1. 實驗範圍 中和指示劑 (neutralization indicator) 之理論

2. 大意 將已知體積之 0.1N. 之 NH_4Cl 溶液及 0.1N. 之 NH_4OH 溶液, 混合於特製之玻管中 (比色管)。並在此溶液中, 各加 2) c.c. 酚酞之水溶液, 如此所配成一系列之溶液, 其 $[\text{OH}^-]$ 傳點濃度為已知, 亦即其氫傳點濃度 $[\text{H}^+]$ 為已知。在各種情形下所發生之色澤, 與一系列之標準比色液相比較; 此標準比色液之製成, 即將各不同體積之酚酞溶液及足量之 NaOH 混和, 使全部之指示劑, 完全變成鈉鹽, 由此比較結果。在每一已知 $[\text{H}^+]$ 溶液中, 指示劑變成鈉鹽之百分數, 即可求得; 而其相當之指示劑常數 (indicator constant) 亦可推算得之。

在另一比色管中, 加 0.1N. 之 HBO_2 溶液及 20 c.c. 酚酞之水溶液, 用 0.1N. 之 NaOH 滴定之, 直至其溶液發生淡紅色為止。其指示劑變成鈉鹽之百分數, 用標準比色液如前法比定之。再加 NaOH , 再求其指示劑變鹽之百分數。由此結果, HBO_2 之電離常數 (ionization constant) 及其鈉鹽之水解常數 (hydrolysis constant), 即可推算。

3. 設備 50 c.c. 或 100 c.c. Nessler 比色管及木架 0.1N. 之 NaOH , NH_4OH 及 NH_4Cl 標準溶液 酚酞之飽和水溶液 濃 NaOH 溶液 (3N.) 0.1N. 之 HBO_2 溶液 吸量管及滴管

4. 實驗手續 在三比色管中, 各加 20 c.c. NH_4Cl (0.1N.) 及酚酞溶液。再用滴管加 4 c.c. NH_4OH (0.1N.) 於第一管, 5 c.c. 於第二管中; 第三比色管中則加 6 c.c. 之 NH_4OH 溶液。加水沖淡至刻度處, 並搖動使溶液均勻。

製備一系列之標準比色液如下: 在六潔淨之比色管中, 用滴管依次加入 0.60; 1.00; 1.40; 1.80; 2.20; 2.60 c.c. 之酚酞水溶液, 加水沖淡至刻度處; 並加少量 (三四滴) NaOH (3N.), 搖動使勻。

將每一 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 之混合液, 與標準比色液並置, 下墊白紙, 自管口上端下視管中溶液之全部而比較其色澤。由此觀察結果, 估計所加在 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中酚酞變鹽之百分數 (標準比色液中所有之酚酞, 完全變成鈉鹽)。由此比較之結果, 即刻計算其氫傳點濃度及其指示劑常數; 在此類計算中, 假定各鹽完全電離, 並以 1×10^{-14} 及 1.8×10^{-5} 為水及

NH_4OH 之電離常數。將所得指示劑常數之平均數記下。

在另一比色管中，加 20c.c. H_2BO_3^- (0.1N.) 及 20c.c. 酚酞水溶液，用 NaOH (0.1N.) 滴入，直至發生淡紅色爲止；記錄所加 NaOH 之體積。加水至刻度處，搖勻後，用比色法估計其變鹽之百分數。再加足量之 NaOH ，使所現之色澤，與一系列標準比色液之中部相似；記錄所加 NaOH 之體積，比較色澤之深淺而記錄其變鹽之百分數。然後再加足量之 NaOH ，使其紅色較標準比色液中色澤最深者爲淺，較其色澤而記錄之。

5. 結果處理 (一)由所得各指示劑常數之平均值，及滴定 HBO_2 時所用 NaOH 之體積，計算其滴定終點 (end point) 之氫傳點濃度，並將此濃度用 PH 值表出之(參看實驗 39 中討論)。(二)記錄所加鹼及酸當量數之比例 (B/A) 及其滴定時之誤差；由所加鹼及酸之比例，及終點時之氫傳點濃度，計算 HBO_2 之電離常數 K_a 。(三)復由此常數及水之電離常數，計算硼酸鹽 (NaBO_2) 之水解常數，及其在 0.1N. 液中之水解度 (degree of hydrolysis)。

6. 討論 凡含有一定比例之弱鹼及其中和鹽 (neutral salt) 溶液中，其氫氧基傳點 (OH^-) 濃度幾近定值 (其氫傳點濃度因之亦爲定值)。如此含有多量鹼及鹽之溶液，對於加水沖淡，或加少量其他物質，無若何之影響。此種溶液，名之曰 “buffer solution”。因之在 NH_4OH — NH_4Cl 溶液中，所加少量之酚酞，對於氫傳點濃度所生之影響，極爲微細。

依理論言，酚酞有一特殊之常數 K_I 如下式所示：

$$K_I = \left(\text{H}^+ \right) \frac{X}{1-X}$$

在此程式中，X 爲在鹼溶液中所含指示劑變爲有色鹽之百分數，(H^+) 爲氫傳點之濃度 (摩爾濃度)。在普通情形下，由此程式及比色結果所得之指示劑常數，恆因含鹽之總量而微變。在用指示劑求氫傳點濃度時，中和鹽所生之影響，恆略而不計；故其計算結果，亦稍有誤差。

此外尚有一誤差之所在，蓋因酚酞爲二價之有機酸；故當其第二氫原子被中和時，指示劑常數，亦發生影響。

[實驗第二十六]
實驗結果記錄
標準比色液

編號	1	2	3	4	5	6
酚 (100% 變量) 酞	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.	c.c.

、 $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 混合液之比色

混合液編號	1	2	3
0.1N. 之 NH_4Cl	20c.c.	20c.c.	20c.c.
0.1N. 之 NH_4OH	4c.c.	5c.c.	6c.c.
所加之酚酞	20c.c.	20c.c.	20c.c.
變量之酚酞			
變量酚酞之百分數			
H^+ 傳點濃度			
$K_I \times 10^{10}$			

K_I 之平均數

=

0.1N. HBO_2 溶液 (20c.c.) 之滴定

	1	2	3
0.1N. 之 NaOH	c.c.	c.c.	c.c.
所加之酚酞	20c.c.	20c.c.	20c.c.
變量之酚酞			
變量酚酞之百分數			
H^+ 傳點濃度			
鹼/酸(B/A)之比例			
滴定誤差之百分數			
HBO_2 之 K_A			

K_A 之平均數

=

水解常數 K_H

=

0.1 N. 之 NaB_2O_7 之水解百分數

=

[實驗第二十七] 固體與其分解氣體之平衡

1. 實驗範圍 多量定律與固體氣體間平衡之關係

2. 大意 本實驗分爲二部：在第一部中，用一U形管，中置積有多量氨基碳酸銨 (ammonium carbamate 之玻璃細絲，浸置 50° 之恆溫器中，緩緩通入乾燥 CO_2 氣；其已得平衡後放出之氣體，含有 NH_3 及 CO_2 ，先以之通過濃度爲 0.25N. 之 HCl 溶液 25c.c.，以吸去 NH_3 ，此溶液須浸置恆溫器中；次以之通過濃度爲 0.25N. 之 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 30.cc.，以吸收 CO_2 。

在第二部實驗中，將第一實驗中所用之乾燥 CO_2 氣，以代乾燥空氣，其餘與第二部完全同樣。第一部及第二部實驗，應由二人在同時及同一情形下分做。

3. 設備 恆溫器及其附件 CO_2 發生器 容積 250c.c. 之水準瓶一個，附橡皮塞及漏斗。容積 250c.c. 之空瓶一個，爲儲蓄空氣之用，附橡皮塞及出口入口玻璃管。盛有濃硫酸之洗氣瓶二個 盛有鹼石灰，且具有測管之U形管一個。螺旋夾二個 雙管氣壓表 盛藏 HCl 溶液用之氣泡瓶 (bubbling tube) 二個 盛藏 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液用之吸收瓶 (長頸細口者) 二個 容積 250c.c. 之圓錐瓶三個 容積 100c.c. 之吸量管一支 橡皮管及瓶夾等零件 0.25N. 之標準 HCl 溶液及滴管 0.25N. 之標準 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液及滴管，用鹼石灰管以保護溶液。0.1N. 之標準 NaOH 溶液及滴管 0.1N. 之標準 HCl 溶液及滴管 指示劑用之酚酞及甲基橙溶液 高約 25cm. 直徑約 2.5cm. 之U管二個，中置積有多量氨基碳酸銨之玻璃細絲者。其豫備法如下：在U管中裝入極鬆之玻璃細絲，將管浸入冰水中，接管之一端，於乾燥 NH_3 氣之發生器，他端配一橡皮塞，中插鬆動之長玻璃管，接於乾燥 CO_2 氣之發生器，同時將二種氣體通入，時時上下滑動長玻璃管，以求積出物分布之均勻；如是先將U管之一面做好，調換氣體通入口，再將U管之他面做好。

4. 實驗手續

、第一部 於 CO_2 發生器上，依次接上盛有硫酸之洗氣瓶及置有氨基碳酸銨之U管，洗氣瓶前裝一螺旋夾，俾得節制氣流之遲速。先將U管掛在恆溫器之水面上，以每秒通過四個或三個氣泡之速率，將 CO_2 通過各器約五

分鐘，使排去器中空氣；關閉螺旋夾，以停止 CO_2 之通入。浸U管於恆溫器水中，並注意勿使水得浸入管中。待半小時後，至內外溫度已得平衡，方可開始通氣實驗。

由滴管中放出 0.25N. 之 HCl 溶液 25c.c.，自氣泡瓶之側管中注入其內，管內粘附之溶液，用水淋洗進內，勿使走失。再由另一滴管中放出 0.25 N. 之 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 30c.c.，注於吸收瓶中，加入酚酞指示劑一、二滴；瓶口塞上單孔橡皮塞，塞中插入可以滑行上下之玻璃管，其下端浸入液面約半 cm.。

於氣泡瓶之側管上接一橡皮管，而將 CO_2 發生器接於其另一管上。浸氣泡瓶於恆溫器中，通過 CO_2 氣，使排去瓶中空氣；並使 HCl 溶液得飽和吸收 CO_2 氣。

最後依次連接下列諸器： CO_2 氣發生器，洗氣瓶，浸在恆溫器中之U管，浸在恆溫器中之氣泡管，吸收瓶（接於氣泡瓶之側管）；另於U管之出口處插入一雙管氣壓表，以每分鐘通過氣泡 100 個之速率，將 CO_2 氣通過上述列器。在通氣時，須注意並記下恆溫器之溫度及雙管氣壓表中水銀柱之差值。有時須搖動吸收瓶，以利 CO_2 之吸收。看清吸收瓶中紅色褪盡時間，立將 CO_2 氣通入停止；並記下室中氣壓。

取出U管及氣泡瓶；將後者拆下，由側管中將 HCl 溶液傾入於洗淨之圓錐瓶中；用蒸餾水淋洗氣泡管數次，洗液亦加入圓錐瓶中；用甲基橙為指示劑，以 0.1N. 之 NaOH 溶液滴定其中殘餘之 HCl 濃度。

第二部 除下述各事外，完全與第一部相同：

依次將裝有漏斗之水準瓶，儲蓄空氣瓶，洗氣瓶，鹼石灰管，及掛在恆溫器水面上之U管接通。通入不含 CO_2 氣之乾空氣約 100c.c.，浸U管於恆溫器水中，靜待其內外溫度之平衡。通氣瓶中之 HCl 溶液，無庸使之飽和 CO_2 氣。

全部列器接妥後，照上以每分鐘通過氣泡 100 個之速率，通入空氣 100 c.c.。通法先將水準瓶提高至儲蓄空氣瓶上 30cm. 處，由漏斗中加水入水準瓶，至水面在漏斗管中一定記號處為止。記下一記號與儲蓄空氣瓶中水面之距，並測定瓶中濕空氣之溫度。以吸量管加水 10c.c. 入漏斗，慎開螺旋

夾，開始通氣；至水準瓶內漏斗中水面仍降至一定記號處為止。

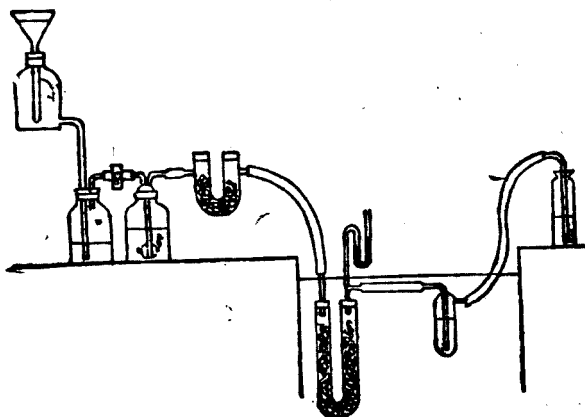
通氣停止後，拆去U管，以鹼石灰管直接接於氣泡瓶，再通入乾空氣約20c.c.，使氣泡瓶及吸收瓶間之 CO_2 氣得全部為 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 所吸收。吸收瓶中殘餘之 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，可用0.1N.之HCl溶液滴定之。

5. 結果之處理 (一)算出二部實驗中 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液所吸收之 CO_2 摩爾數及HCl溶液所吸收之 NH_3 摩爾數。(二)算出第二部中通入空氣之摩爾數。(三)算出在U管出口處之 CO_2 氣部分壓力及 NH_3 氣部分壓力。(四)算出在 50° 時氨基碳酸銨之分解常數(dissociation constant)及其分解壓力(dissociation-pressure)。(五)將算出各值立為一表。

5. 討論 普通固體與氣體間之平衡，達到甚緩；故在此種實驗中，一方氣體之通過既須極慢，一方接觸面尤須十分廣大；U管中用極鬆之玻璃細絲，即此故也。

如欲使實驗結果十分正確，可多用U管，並多通過 CO_2 氣或空氣；前者促進平衡之真確度，後者促進分析之百分正確度。

氨基碳酸銨之分解，與溫度之關係極大；二部實驗，所以須在同時並同一之恆溫器中舉行者，實即二部溫度變化影響，互相消除，俾可得相合之結果。若二部結果，在此種情形下，猶不相合；則分析之錯誤，或通氣之過速等致之，當設法校正重做。



[實驗第二十七]

實驗結果記錄

	第一 部	第 二 部
NaOH 溶液 <u>體積</u> (滴定用) <u>濃度</u>		
HCl 溶液 <u>體積</u> (滴定用) <u>濃度</u>		
Ba(OH) ₂ 溶液 <u>體積</u> (吸收用) <u>濃度</u>		
HCl 溶液 <u>體積</u> (吸收用) <u>濃度</u>		
恆溫器之溫度		
魏管氣壓表中水銀面之平均差數		
水準瓶與儲氣瓶水面之平均距離		
室中壓力		
室溫		

[實驗第二十八] 溶度變易與同傳點效 (Common-Ion Effect), 複傳點生成 (Complex Formation) 及具有不同傳點鹽類 (Salt with no Common Ion) 之關係

1. 實驗範圍 強電離物之溶度效應 (solubility effect in the case of largely ionized substances) 溶積意義 (solubility-product principle)

2. 大意 在 25° 之恆溫器中，測定溴酸銀 (silver bromate)：在水中，在 $0.01N. KBrO_3$ 中，在 $0.01N. AgNO_3$ 中，在 $0.02N. NH_4OH$ 中，在 $0.01N. NaNO_3$ 中之溶度，液中銀之含量以 $0.05n.$ 之標準 $KSCN$ 溶液滴定之。

3. 設備 具有良好玻塞，可容 $200c.c.$ 左右之玻璃瓶六個。容積 $200c.c.$ 之圓錐瓶六個 容積 $50c.c.$ 之吸量管 塞有鬆淨純棉之短橡皮管 $2-3cm.$ 長者六段 恆溫器及轉架 瓶夾 $0.05N.$ 之標準 $KSCN$ 溶液及滴管 $0.1N. KBrO_3$ 溶液 $0.01N. AgNO_3$ 溶液 $0.01N. NaNO_3$ 溶液 $0.02N. NH_4OH$ 溶液 固體溴酸銀 作指示劑用之鐵明礬溶液

4. 實驗手續 洗淨並烘乾所備玻璃瓶，編為六號。先於各號瓶中加入溴酸銀約 $1gr.$ ，再照下列分配方法，裝滿各瓶至等容積處：(No.1 冷水；No.2 熱水；No.3 $0.01N. KBrO_3$ 溶液；No.4 $0.01N. AgNO_3$ 溶液；No.5 $0.02n. NH_4OH$ 溶液；No.6 $0.01N. NaNO_3$ 溶液；所用熱水溫度，以 50° 為最適宜)。蓋上瓶塞，用手重搖五分鐘。每號瓶中再添加溴酸銀約 $1gr.$ ，蓋上瓶塞（最好加用壓塞夾），夾上瓶夾，將瓶倒置少時，察視瓶中有無水自塞旁漏出。如有漏出，設法重蓋瓶塞，直至各瓶瓶塞均極緊密為止。插各瓶夾於恆溫器 (25°) 中轉架上搖動之；恆溫器之溫度，須於實驗開始時配妥之。搖轉時間至少一點半鐘；如實驗時間不夠，上述各種手續，可於實驗開始前做之。

當各瓶在恆溫器中搖轉時；洗淨圓錐瓶及吸量管，將各圓錐瓶編列號數，並加入蒸餾水 $25c.c.$ （用以阻止分析液中鹽類結晶之分出），以備接盛分析液。塞棉橡皮管，亦可於此時豫備及整理之。俟恆溫器中各瓶搖轉已畢，自轉架上取下，直立浸掛恆溫器中（勿將瓶提出恆溫器水面），俾瓶中固體微粒，下沉瓶之底部。

以塞棉橡皮管一段，接於吸量管之下部。提出第一號玻璃瓶口至水面上（瓶中液面，不可高於恆溫器中之水面），用布或紙，拭乾瓶塞四旁之水；打開瓶塞，將吸量管插入瓶中，使塞棉橡皮管下端，當在瓶底上部，但不與固體微粒相觸，緩緩吸取瓶中溶液約 $50c.c.$ 以上；拉去塞棉橡皮管，配準管中溶液為 $50c.c.$ ，注入盛有蒸餾水 $25c.c.$ 之第一號圓錐瓶中。如此依次將六玻璃中之溶液各吸出 $50c.c.$ ，分注入各圓錐瓶中；每次吸取時，須用未用過之塞棉橡皮管，並先吸出溶液數 $c.c.$ 以淋洗吸量管。

各圓錐瓶中之含銀量，用標準 $KSCN$ 溶液滴定之。指示劑約用鐵明礬

溶液 5c.c., 滴定終點以溶液呈有不變動之粉紅色為準。分析液中不必另加硝酸, 因所用指示劑含酸極富; 即在第五號之 NH_4OH 溶液中, 加入 5c.c. 指示劑後, 亦儘足使之中和而有餘焉。

5. 結果之處理 在未至實驗室以前, 先算出 25° 時溴酸銀之溶度積 [溴酸銀 25° 時在純水中之溶度為 0.0081 式量/升 (formulaweight per liter)]; 及其在 0.01N. KBrO_3 溶液中, 0.01N. AgNO_3 溶液中, 及 0.02 N. NH_3 溶液中, 及 0.01N. NaNO_3 溶液中, 計算時假定: 各鹽在溶液中均完全電離。各傳點在溶液中均為完全溶質 (perfect solute), 溶液中全部 NH_3 均與 Ag^+ 合成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。

重算上述各值, 假定純水中之飽和溴酸銀電離度 (ionization) 為 0.93, 其他各溶液中飽和溴酸銀後各鹽之電離度為 0.91。

溴酸銀在 0.01N. NaNO_3 溶液中溶液之微增, 照舊溶液論言之, 當由於未電離分子 AgNO_3 及 NaBrO_3 之生成, 其值當與 0.01N. AgNO_3 溶液中未電離分子相近; 假定 0.01N. AgNO_3 溶液之電離度為 0.92, 則所增加之溶度, 當在 0.0008N. 左右。照新溶液論言之, 則由於傳點有效濃度係數 (activity coefficient) 之減小。⁶

將實驗所得各值與上述計算所得各值, 列為一表, 以資比較。

6. 討論 固體之溶度, 普通因溫度加高而增加甚速; 故測定溶度時, 如欲得較佳結果, 須用恆溫器並比較靈敏之節溫器 (thermo. regulator)。

固體在液體中溶解之速率, 一方與固體之面積成正比例, 故所用溴酸銀宜為粉狀者; 一方又與飽和濃度及液中已有濃度之差成正比例, 故溶液將近飽和時, 固體之溶解速率即極緩。第二次加入溴酸銀細粉, 即係救濟此種現象者 (細粒較粗易溶, 第一次加入之溴酸銀粗粒, 經手搖後, 早已滾去, 所餘粗粒, 溶解較難, 如不再加細粒, 飽和時間, 更須延長)。

用冷熱水之目的, 見前實驗第二十五討論中。

本實驗中所用 KBrO_3 溶液, 須不含有 KBr ; 否則一部分 AgBrO_3 即與之起交換作用而生成不溶解之 AgBr 及溶解之 KBrO_3 。

結果處理中, 假定溶液中全部 NH_3 與 Ag^+ 合成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 實不甚精確; $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 之平衡常數, 在 25° 時約為 1.4×10^7 。故溶液中實剩 NH_3 , 可以計算得之, 再施以相當改正 (略計此種改正對於總結果舛差之百分數, 以定上述假定應用之限止)。

[實驗第二十八]

實 驗 結 果 記 錄

恆溫器之溫度		標準 KSCN 溶液之濃度		
搖轉時間：		開始	終了	
第 幾 瓶	取出溶液體積	所用 KSCN 溶液體積	溶 度	
第 一 瓶				
第 二 瓶				
平均值				
第 三 瓶				
第 四 瓶				
第 五 瓶				
第 六 瓶				
室 溫				

十 關於相律之平衡

[實驗第二十九] 自有機溶媒之沸點以測定含水鹽之蒸氣壓

1. 實驗範圍 自恆動要義(perpetual motion principle)以推定平衡條件 含水鹽之蒸氣壓 用無水鹽或含水低鹽以使用有機液體失水

2. 大意 取二玻璃瓶:其一內置飽和水分之異性戊醇(isoamyl alcohol)及多量無水硫酸鈉與含有十分子水硫酸鈉之混合鹽,其二內置未飽和水分之異性戊醇及同上混合鹽,各浸於 25° 常溫器中搖博之,俟平衡後,測定醇之沸點;參以醇內含水量與其沸點之已知關係,推定醇內之含水量;再以下列表值,於實驗前製成圖線,對核其蒸氣壓值。

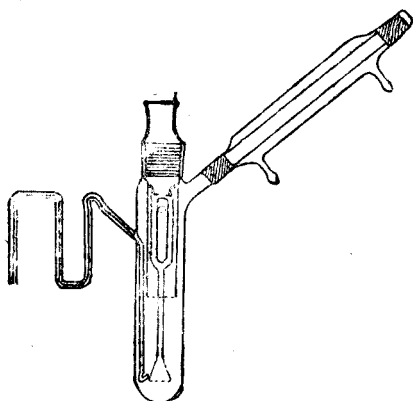
25°	含水量	1	2	3	4	5	6	7	9.9%
	蒸氣壓(H ₂ O)	5.8	10.8	14.5	17.2	18.9	20.3	21.2	23.5mm.

3. 設備 200c.c.之玻璃瓶二個,附緊密玻璃塞或木塞。刻度為每格 0.2° 之溫度計,界限須自 90° 至 150° 者。電熱器或具有金屬罩之煤氣燈 沸點測定及其附件 1c.c. 及 50c.c. 之吸水管各一支 100c.c. 之刻度量筒 白蠟一小皿,刷蠟小刷一支(如用木塞,用以封閉木塞於瓶口上者)。無水異性戊醇,可以商賣品蒸餾而集取其 131.1° 至 131.5° 時之蒸出液像備之。飽和水分之異性戊醇 無水硫酸鈉及含有十分子水之硫酸鈉 乳鉢及研杵 收集殘餘異性戊醇大瓶

沸點測定器之構造,略如下圖:外套中沸液,雜和蒸氣泡,自倒置漏斗中上升,噴洒於溫度計之水銀球上;漏斗之上,溫度計水銀球之外,另有一玻璃罩,以保留蒸氣。罩及漏斗,在外套中此均可任意移動。罩之上部及倒漏斗之下部,均附有玻璃球,俾二者在套中易於安置,且利液體之流通;罩之下部,穿有細孔極多,其目的亦在使下部液體,得有十分流通之機會。水冷凝器之位置,須在溫度計水銀柱端之上。

4. 實驗手續 於乳鉢中磨細無水硫酸鈉 20gr. 及含有十分子水硫酸

鈉 40gr., 分置二玻璃瓶中:於第一瓶內, 注入飽和水分之異性戊醇 150c.c.; 第二瓶內, 注入無水異性戊醇 100c.c. 及飽和水分之異性戊醇 50c.c., 加塞, 用手重搖五分鐘。再於第一瓶內, 加入無水硫酸鈉 10gr., 第二瓶內, 加入含有十分子水硫酸鈉粉 20gr.。緊塞瓶蓋; 如用木塞, 以白蠟封塗之。加瓶夾, 插入 25° 恆溫器內搖轉架上搖轉之。二、三小時後, 俟瓶內平衡已達, 將瓶直掛於恆溫器中, 溶液得自澄清。



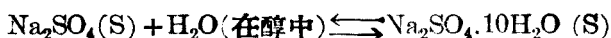
取潔淨乾燥之沸點測定器, 用夾夾持其水冷凝器, 使全部垂直, 用吸量管注入無水異性戊醇 50c.c.。插入溫度計, 其上端可懸掛於冷凝器之頂。放水入冷凝器, 熱醇使沸。熱法: 如用電熱器, 加減電阻, 以套中醇沸平安, 溫度計溫度變易不出 0.1° 為度; 如用燈熱, 當以燈焰之大小及其距離外套之遠近配之。記下醇之沸點。

移去電熱器或燈, 抽出溫度計, 俟醇稍冷, 用量管注入蒸水 1c.c.。照上法, 再測定其沸點。如此續加續測, 直至加入蒸水 3c.c. 為止。最後將套中醇液, 傾入收集瓶中; 倒置玻套, 使自立乾; 并注意, 置時勿使套中附件破損。

用毛巾拭乾直掛於恆溫器中二瓶之瓶口; 拔去瓶塞, 勿使水得漏入。用吸量管吸出 50c.c. 上部之澄清液, 注入沸點測定器中。照上法, 測定其沸點。一切殘餘醇液, 均傾入收集瓶中, 萬勿棄去。

5. 結果之處理 (一)已知異性戊醇之比重爲 0.81, 算出三次加水後套中醇液內之水分百分數; 并將此百分數與有相當之沸點, 立爲一表。(二)在畫有含水蒸氣壓關係圖線之方格紙上, 作一沸點成分曲線。(三)根據沸點成分曲線, 核推瓶中醇液之含水量。再根據含水量蒸氣壓曲線, 核推瓶中醇液之水蒸氣壓。(四)將(三)中核准得值, 列爲一表。(五)算出在 25° 時, 已行通過無水硫酸鈉及含有十分子水硫酸鈉混合物後空氣中之濕度 (humidity)。

6. 討論 當將和水分之異性戊醇與無水硫酸鈉及含水硫酸鈉之混合物搖動時; 在一定溫度下, 水分即自行分配於醇及其他二固體中, 使合於下列之平衡:



迨平衡已達; 醇中之水蒸氣壓, 依照自動要義, 必須與其他二固體混合物中之水蒸氣壓相等。

異性戊醇之沸點變換, 與其含水量之關係, 極爲顯明; 故所求出之含水量, 舛差甚小。

加蒸水 1c.c. 於無水異性戊醇 50c.c. 內, 後者之沸點, 約可降低 15° ; 故加水之時, 宜注意醇液溫度, 勿使過高。如於沸醇中即加水, 必至發生爆沸現象 (Ebullition), 足使醇液噴出冷凝器上口而有餘。

在熱醇未沸之時, 醇面上已有醇之蒸氣存在, 此蒸氣層存在之厚薄, 全視醇液沸騰之速率而定; 因之醇液之真成分及其沸點, 往往與測得者不符, 且隨醇液沸騰之速率而異其舛差之大小。欲減小此種舛差, 須配妥沸騰速率; 使每次測定沸點時, 醇蒸氣在冷凝器中之凝集處爲等高。沸點測定中 0.1° 之舛差, 約等於水蒸氣壓 0.1mm. 之舛差。

在上述結果處理中, 假定鹽類在異性戊醇中不能溶解; 故對其沸點並無若何影響。此種假定所引入之舛差, 實爲極小, 可以不計; 因鹽類在無水異性戊醇中之溶解, 均爲極小; 而實驗中醇液中之含水量, 又均小於 25° 時之飽和值, 其使鹽類溶度增加之力仍極微弱也。

[實驗第二十九]
實 驗 結 果 記 錄

加入蒸水體積	測得沸點
第一瓶之醇液	
第二瓶之醇液	
室溫	氣壓

[實驗第三十] 步冷曲線 (Cooling curve)

1. 實驗範圍 從步冷曲線以作溫度成分圖線 (temperature-composition diagram)

2. 大意 測定各種不同成份錫鎔合金之步冷曲線。錫之熔點為 232° ，鎔之熔點為 269° ；二者所成之合凝物 (eutectic)，含錫約百分之四十二，熔點約為 135° 。步冷曲線之測法，將各種合金分置於試管中，埋管於熱砂中以熔之，攪動後使之與溫度計接觸而步冷；每經過若干時後，記下溫度計所示之溫度，以定其步冷之速。

3. 設備 容積約 200c.c. 之鐵鉗鍋 (iron crucible)，半盛以粗砂。煤氣燈或酒精噴燈 耐燒試管若干，每管中置合金或純錫約 30gr.，另加蠟油 (ceresine wax) 少許，俾空氣不至與合金或純錫接觸。 360° 及 100° 之溫度計各一支：前者用量合金之溫度，後為用以量前者水銀柱露在空氣中之溫度。純錫及含有 20% 及 75% 錫之錫鎔合金各數十 gr.

4. 實驗手續 置 360° 之溫度計於蠟油上；用橡皮線將 100° 之溫度計縛於前者之上，其水銀球之位置，使適在試管之口。速熱中插任一試管之鐵坩鍋，至其溫度昇至離試管中合金熔點約 25° 處為止，去火。俟合金已

熔，以 360° 之溫度計攪動之。試管中合金熔點，可由大意所給表值，推得其約數。視試管中溫度開始下降，每隔 20 秒鐘記下 360° 溫度計上所表示之溫度一次。當合金逐漸凝固，攪動即可停止，惟溫度記錄，須延長至合金完全凝固為止。記錄溫度之方法：在方格紙上，以溫度為縱量，時間為橫量，測定各點（直向一小格可代表 1° ，橫向一小格可代表 20 秒） 100° 溫度計上之溫度，只須於步冷曲線中現出折變時，直接記於方格紙上（以 t_m 代表此溫度）；同時記下 360° 溫度計中水銀柱露在合金面上之度數。實驗已畢，重熱鐵鍋，使合金熔解，以便取出溫度計。如溫度計已在內破裂，當換新者重做，其舊合金即可棄去。

照上述方法，將純錫及含有錫 20% 及 75% 之錫鉛合金步冷曲線測好；自純錫之熔點，推定 360° 溫度計改正度 (calibration correction)。

5. 結果之處理 (一) 從所得各步冷曲線，測定現出各折變時之溫度。(二) 假定水銀及玻璃之立體脹縮係數為 0.000182 及 0.000029，參考實驗第六討論，算出步冷曲線中現出折變時之溫度改正值（水銀柱改正）。(三) 算出 360° 溫度計上所示純錫熔點之改正度。(四) 將(一)中各值，逐一施以(二)及(三)之改正。(五) 將(一)(二)(三)及(四)中所得各值，列為一表。(六) 從大意中所示表值及實測所得表值，於方格紙上，作一溫度成分圖線（在步冷曲線下方）；並將實測各點用 \times 符號表出之。(七) 將溫度成分圖分為若干部，於每部中註明平衡時可有之相 (phase) 數及相名。

6. 討論 速熱鐵坩鍋時：鍋中之砂，較鍋為冷；而砂中之試管等，又較砂為冷；故去火後，外部之熱，仍向內流，試管中合金之溫度，仍向上增，直至外部之最高溫度傳至內部為止。反之，冷卻時之速率，全視砂鍋失熱之速度而定；惟砂鍋之熱容 (heat-capacity) 甚大，故溫度下降極緩。

凝固熱 (heat of solidification) 之放出，使試管內合金溫度之下降變緩；故步冷曲線立即折變。此種折變之是否明顯，全視凝固熱之放出量，是否足以補償同時放失於砂鍋之熱量；此二量相差愈大，折變即愈形欠明。故在本實驗中，在可能範圍內，以攪動阻防過冷 (super-cooling)，俾折變明顯度，不至受此影響；此外合金之成分，對於折變之明顯度，亦極有關係。如合金中含錫或含鉛極富，則步冷曲線之第一折變，必甚明顯，而第二折變，即極欠明，或至全部消失不見；蓋因此種合金凝固開始時，錫或鉛之分出極多，迨冷至合凝溫度時，所能凝出之合凝物已極少焉。同理，合金之成分與合凝物之

成分相差極微，則第一折變，即欠明析，或至全部消失不見，而第二折變，則必十分顯明焉。本實驗所選二種合金之成分，適配使第一及第二折變之明顯度略相等。

量合金冷卻時之溫度，普通均用熱電偶 (thermo-couple) 而不用水銀溫度計；惟對於具有低熔點之合金，用水銀計似較便利，若改用熱電偶亦可。

計算水銀柱改正時，水銀柱露在合金上面之溫度，以附縛之溫度計定之，實則此水銀柱之溫度，下高而上低，並不一律，故此種改正中又含有舛差。惟計算純錫熔點改正度時，亦有此種同樣之舛差引入；故若將此二種改正值同時加於一溫度，此種舛差適可自行消除，而得極佳之結果。

實驗時，如能將各種合金，切成片狀，磨光其面，用相當侵蝕方法，使其結構顯露，置顯微鏡下窺之，則普通合金與合凝物結構之分別，立可辨明。苟覺手續較繁，不宜於分別實驗，可由指導員豫備配置，各人於實驗完畢後，自由窺視，亦妥。

【實驗第三十一】 鹽之溶度與其含水體 (hydrate) 轉換溫度 (transition point) 之關係

2. 實驗範圍 鹽類含水體轉換溫度之觀念及轉換溫度之溶度測定法 固體液體間不安定平衡 (unstable equilibrium) 之條件

2. 大意 在 45° 時，於蒸餾水中飽和以無水硫酸鈉，吸出飽和溶液 1c.c.，淡以 100c.c. 之水；在 25° 時量其電導，再與同溫同器中所量得之 0.05N. 硫酸鈉電導與之相較，以推定淡溶液及飽和溶液之濃度。剩餘之飽和溶液，任其與分出之固體硫酸鈉相接觸而緩緩冷下。於 35° ， 30° ， 25° ， 20° 時，照上述方法，各測定其濃度一次。當冷下至 35° 與 30° 間時， Na_2SO_4 (S) 及其飽和溶液即轉換為 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (S) 及其飽和溶液；值其轉換時，溫度不變，此溫度即為轉換溫度。故在最後一次所分析之溶液中，其飽和之鹽，已為含有 10 分子水之硫酸鈉 (decahydrate) (安定) 而非無水硫酸鈉 (不安定) 矣。

測定 25° 時無水硫酸鈉溶度之法，以多量之無水硫酸鈉及蒸餾水置玻璃瓶中熱之，使所有之固體鹽毫無含水鹽之結晶存留其間為止；乘熱抽去瓶中空氣，再使冷下，時時搖動其溶液，使易得平衡；迨至 25° 時，照前法測定此飽和溶液之濃度。

3. 設備 200c.c. 容積之小玻璃瓶二個，其一配以單孔橡皮塞及 100° 之

溫度計，其他配以單孔橡皮塞及短玻管，管上接一厚壁之短橡皮管。容積約四升之水浴 (water-bath) 200c.c. 之圓錐瓶六個 100c.c. 之刻度量筒一個 1c.c. 之吸量管一支 量電導之全部設備 (參看實驗第十九) 抽氣設備 螺旋夾

4. 實驗手續

(a) 安定各相 (stable phases) 之溶度 用量筒注蒸餾水各 100c.c. 於五個洗淨烘乾或吹乾之圓錐瓶中，編號貼籤，以便盛受各溫度時之飽和溶液。再將電導池裝滿 0.05N. 之硫酸鈉溶液，掛恆溫器中；俟溶液溫度已配準為 25° 參照實驗第十九，測定其電導。

置無水硫酸鈉 40gr. 於小玻瓶中，用量筒注入蒸餾水 75c.c.，蓋上插有溫度計之橡皮塞，浸於水浴中，加熱使盆水溫度昇至 45° 為止 (此時所有含水鹽均變為無水鹽)。加熱時，可間時提瓶出水，搖動二、三秒鐘；迨水溫已至 45°，重搖二、三分鐘，俾溶液得真飽和；以後浸置水浴中，任固體小粒下沉，至得清透溶液為止 (極輕微之混濁，亦時時遇到，惟於實驗結果，並無多大影響)。記下溫度，去塞，立即用吸量管吸出溶液 1c.c.。吸量管須先用水盆中熱水淋洗，以增高其溫度；又吸量管中液面未與刻劃配齊時，其下端不能提出瓶中液面。此種注意，均使溶液在吸量管中不至分出固體含水物，萬一分出，則注出吸量管中溶液時，宜以火柴在外微熱之。以編號之圓錐瓶接受吸出液，略搖，使之勻和變淡，掛於 25° 之恆溫器中，迨經過相當時間，即測定其電導。

照上法，約在 35°，30°，25°，及 20 時，各吸出瓶內飽和溶液 1c.c.，沖淡後，測定其電導。使瓶中溶液自 35° 冷至 30° 之法：提瓶出水盆，直接置冷水中，迨有含水鹽分出，重搖瓶身，至所有無水鹽盡行變去為止 (有時含水鹽不自分出，可加入含水鹽一小粒於瓶中，俾作結晶之中心)。記下當此變化時之轉換常溫 (constant transition temperature)。若轉換完畢後所剩餘之飽和溶液已不多，可加蒸餾水少許入瓶。

(b) 不安定各相 (unstable phases) 之溶度 於第六個洗淨灑乾之圓錐瓶中，用量筒注入蒸餾水 100c.c.，掛於 25° 之恆溫器中。

置無水硫酸鈉 40gr. 及蒸餾水約 60c.c. 於小玻瓶中，蓋上插有短玻管及橡皮管之橡皮塞，玻管下端勿使浸入水中。浸瓶於水浴中，加熱使至 90° 左右，使含水鹽完全變為無水鹽及其飽和溶液。提瓶出水，乘熱即將厚壁橡

皮管接至抽氣設備上。抽去瓶中空氣，用螺旋夾夾緊橡皮管，浸置 25° 之恆溫器中，使自冷下。俟 a. 中各事，試驗將畢，用手重搖瓶身數分鐘，以確定其飽和度，再掛入恆溫器中，俾固體細粒自行沉下；拔去瓶塞，照上述吸出法，速行吸出瓶內溶液 1c.c.；注入前掛在 25° 恆溫器中之圓錐瓶內，搖勻所得淡溶液，測定其電導。

5. 結果之處理 (一)假定在上述各溶液之濃度範圍內，溶液之濃度正比於其電導；由所得各電導，算出各淡溶液之當量濃度。(二)自(一)中所得各值，算出在各溫度時無水或含水硫酸鈉之溶度；其單位用每升無水硫酸鈉之式量。(三)將(一)(二)中所得各值，列爲一表。(四)以溶度爲縱量，溫度爲橫量，於方格紙上，劃二圖線：其一代表無水硫酸鈉溶度與溫度之關係，其他代表含 10 分子水硫酸鈉溶度與溫度之關係（劃線時，不必使線一一經過實驗所得各點，而以得一最近似之平均代表線爲要）；此二線交點之溫度，當即等於轉換溫度。

6. 討論 在實驗手續 a. 中，所用無水硫酸鈉重量與蒸餾 體積之比例選擇，一方在使於 45° 時仍有多餘之固體無水硫酸鈉，一方使於 20° 時仍有飽和溶液存留，不至將所有水份全部變成固體之含水硫酸鈉；試觀下列數據，其理自明。45gr. 無水硫酸鈉，在 45° 時，需水 95c.c.，方克全行溶解；若全部轉換爲含有 10 分子水之含水硫酸鈉，需水約 50c.c.。

在 45° 時，無水硫酸鈉之溶解速度甚大，故飽和溶液亦易得；且此鹽之溶度，與溫度之關係甚小；故溫度之節制，無庸十分精確。反之，在轉換溫度相近處，含有 10 分子水之硫酸鈉溶度，與溫度之關係極大；故在 30° 時測定溶度，溫度之節制，須十分留意；溶液之吸出，愈速愈佳。

結果處理(一)中之假定，當然不甚精確；如欲得較精確之結果，須先由實驗得一濃度電導之曲線 (conductance concentration curve)，然後參照此曲線，將所測得電導與之相推合，以測定溶液之濃度。

含水硫酸鈉有二種：一爲上述之 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，一爲 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (heptahydrate)。後者於 24.4° 時轉換爲無水硫酸鈉及含有硫酸鈉 34.1% 之溶液。故若將與固體無水硫酸鈉相接觸之硫酸鈉溶液冷至 24.4° 以下時， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可以分出爲第二種之不安定固體相 (second unstable solid phase)；如是則所得之轉換溫度係屬於 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 者，而非屬於 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 者。

[實驗第三十一]

實 驗 結 果 記 錄

溶 液	R	a	25° 時之L
0.50N. 之 Na_2SO_4			
溫 度	所接觸之固體鹽		
	Na_2SO_4		
	Na_2SO_4		
	Na_2SO_4		
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{HO}_2$		
轉換溫度			

[實驗第三十二] 三體系之溶度曲線 (solubility curve for a ternary system)

1. 實驗範圍 三體系之平衡 三體系平衡與成份及溫度之關係
2. 大意 以二種不可溶液體(non-miscible liquids)水及苯,照下列體積比例——25:2, 50:2, 75:2, 100:2, 125:2, 150:2, 1:5, 3:5, 6:5, 10:5, 15:5, 21:5;——配合,求其在 15° 及 25° 時,最少應加入若干體積無水醋酸,方可使各液成爲一相。
3. 設備 容積約 2 升之水浴二個及溫度計二支 容積 50c.c. 之滴管

四支 容積 5c.c. 之吸量管及 2c.c. 之吸量管各一支 容積約 125c.c. 之圓錐瓶二個（附木塞） 容積約 300c.c. 之圓錐瓶二個（附木塞） 苯 無水醋酸

4. 實驗手續 將各玻璃器洗淨烘乾或吹乾，二水浴之溫度配妥：一為 15°，一為 25° 由二人將下列二部實驗，同時分做。

(a) 實驗第一部 以 2c.c. 之吸量管，吸取苯 2c.c.，注入 300c.c. 之圓錐瓶中。將瓶半浸入 15° 之水浴中，自滴管內加入蒸餾水 25c.c.，搖動瓶身，緩緩自另一滴管內加入無水醋酸，至瓶中溶液完全成透明一相為止。記下所加入之無水醋酸體積。重搖瓶身及觀察瓶中溶液時，如在水浴中有所妨礙，可暫時將瓶提出水面行之（如搖動及觀察之時間較久，宜以軟木塞塞其瓶口）。再加蒸餾水 25c.c.，再測定所需加之無水醋酸體積。如此直至繼續加入蒸餾水 150c.c. 為止（每次均加 25c.c.）。

重做上述實驗，換用 25° 之水浴。

(b) 實驗第二部 以 5c.c. 之吸量管，吸取苯 5c.c.，注入 125c.c. 之圓錐瓶中。將瓶半浸入 25° 之水浴中，自滴管內加入蒸餾水 1c.c. 搖動瓶身，緩緩自另一滴管內加入無水醋酸，至瓶中溶液完成透明一相為止。記下所加入之無水醋酸體積。再加蒸餾水 2c.c.，再測定所需加之無水醋酸體積。如此繼續再加蒸餾水 3c.c.，4c.c.，5c.c.，6c.c.，至共加入蒸餾水 21c.c. 為止。

重做上述實驗，換用 15° 之水浴。

5. 結果之處理 (一) 假定水，苯及無水醋酸混和時，並無體積變易；算出各透明一相溶液中三者之體積百分數。(二) 於三角形尖格紙上，將同溫度之體積百分數點上，並以 $a_1 a_2 \dots$ 及 $b_1 b_2 \dots$ 等表明各點；根據所得各點，劃一平勻代表曲線，用虛線延長線之兩端，使至三角形之二尖端；此二尖端之二點，即表明水及苯之體積百分數為百者。(三) 將透明一相各溶液中之無水醋酸體積作為 100，算出水及苯之各體積；將同溫時之此種體積，於普通方格紙上作二圖線，

6. 討論 本實驗中所用苯，如以三氯甲烷 (chloroform) 代之，亦可得相似結果。

結果處理中，體積無變易之假定，當然不甚真確；如欲除去自此假定所生之舛差。則所用各液之量，均須以 gr. 計而不以 c.c. 計。如此，上述體積百

分數，均成爲重量百分數，於體積之變否，卽不生關係矣。

若水與苯不爲完全不溶液體 (completely immiscible liquids)，則曲線之二端，卽不應經過三角形之二尖端。

如室溫與水浴溫度相差甚遠：水浴溫度當設法使其不變，可時時加入熱水或冰屑調濟之；能用恆溫器更佳。

[實驗第三十二]

實驗結果記錄

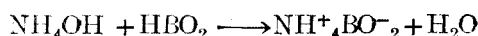
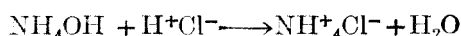
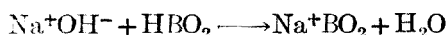
	加入之苯	加入之水		加入之無水醋酸		總體積
				15°	25°	
a ₁	2c.c.	25c.c.	總數	總數	總數	
a ₂	,,	,,	50c.c.			
a ₃	,,	,,	75,,			
a ₄	,,	,,				
a ₅	,,	,,				
a ₆	,,	,,				
b ₁	5c.c.	1c.c.				
b ₂	,,	2,,				
b ₃	,,					
b ₄	,,					
b ₅	,,					
b ₆	,,					
室溫						

十一 化變時發生之熱效 (Heat Effect)

〔實驗第三十三〕 酸鹼之中和熱 (heat of neutralization) 及電離熱 (heat of ionization)

1. 實驗範圍 從量熱結果 (results of calorimetric measurements) 以推算其他數量之方法 中和熱與電離熱之關係

2. 大意 用真空雙壁瓶爲量熱器 (calorimeter), 在其中以各種定體積之標準酸液與鹼液混和, 測定其溫度之昇高數。各種酸鹼之配合爲:



自第一式之實驗結果, 推定所用器具之熱容量; 用此熱容量, 再推算其他三式之中和熱。

3. 設備 容積約 700c.c. 之真空雙壁瓶及其保持匣與銅製攪動器刻度爲 0.01° 之溫度計 容積爲 100c.c. 之吸量管 容積爲 500c.c. 之刻度量筒 容積約 200c.c. 之圓錐瓶 1.0N. 之標準 NaOH 溶液及 NH_4OH 溶液 0.25N. 之標準 HCl 溶液及 HBO_2 溶液

4. 實驗手續 洗淨量熱器, 用刻度量筒注入 0.25N. 之 HCl 溶液 425 c.c. 於其中; 插入攪動器及溫度計。另用吸量管吸出 1.0N. 之 NaOH 溶液 100c.c. (須十分正確), 傾入圓錐瓶中。

記下量熱器中酸液之溫度 (本實驗中溫度記錄須看至 0.01°), 取出溫度計; 表上沾附酸液, 用水沖去。測量鹼液溫度; 若酸鹼二液溫度相差太大, 須設法將鹼液溫度變換, 至二液溫度相差極小爲止。回插溫度計於量熱器中; 表上沾附鹼液, 不須洗去。同時速將鹼液全部傾入器中。傾法: 以二指執瓶口, 勿使手與瓶中鹼液相觸而增其溫度。攪動瓶中溶液, 記下其所得最高溫度, 作爲終了溫度。算出酸鹼二液混和後, (假設不起化學作用) 之溫度 (如二液之溫度不相等), 作爲起始溫度。計算時溶液之熱容量均作爲每

c.c. 每度爲 1cal.。照上法再於量熱器中混和下列溶液：

(a) 425c.c. 0.25N. 之 HCl 溶液及 100c.c. 1.0N. 之 NH_4OH 溶液，

(b) 425c.c. 0.25N. 之 HBO_2 溶液及 100c.c. 1.0N. 之 NaOH 溶液，

(c) 400c.c. 0.25N. 之 HBO_2 溶液及 100c.c. 1.0N. 之 NH_4OH 溶液。

於上述四實驗中，除 c. 外，均酸量多於鹼量；故計算結果時，當以鹼液全部中和爲準。反之，在 c. 中酸鹼之量適相等，大部硼酸銨 (ammonium borate) 在液中水解；故中和作用極不完全。

5. 結果之處理 (一) 從(A)在 21° 時，每當量 NaOH 與 HCl 中和時，放熱 13600cal.；(B) 所成食鹽溶液之熱容量爲每 c.c. 每度 1cal.，及 (c) 溫度昇高度數；算出真空雙壁瓶及其附件每昇高溫度 1 度時所吸之 cal. 數。此數即可名之爲量熱器之熱容量。(二) 假定各實驗中所成之鹽液，其熱容量均爲每 c.c. 每度 1cal.；算出其他三實驗鹼在起始溫度中和時所放出之熱量。(三) 算出在同樣情形下，每當量鹼液中和時所放出之熱量。(四) 從上得各值及各物電離度，推算每當量 NH_4OH 及每當量 HBO_2 完全電離時應行放出之熱量。(二) 從本節(一)中所得數值及上節(二)中所得末次實驗所得數值，算出硼酸銨在溶液中之水解百分數。

6. 討論 量熱用舊式金屬製量熱器，現在普通均以真空雙壁瓶代之；在極精確之實驗中，量熱之手續及量熱器之設備，均須十分細密完全，俾得免去種種舛差。本實驗中量熱之手續及量熱器之設備頗粗簡，然所得結果，舛差亦可不至甚大。其原因在第一次實驗中所潛入之舛差，於計算時適與其他三次實驗中所潛入之舛差約略對銷；即鹽液熱容量之假定，亦因同樣原因，並不發生多大影響於最後所推得之各結果。

在第一次實驗中，溫度之增高約爲 2.3° ；在末次實驗中則爲 1.0° 左右。故欲使結果較確，溫度之記錄不得不看至 0.01° 。

如欲量熱器之設備較佳：瓶口可加一密合之硬橡皮蓋，攪動器可用電動機拖轉之；加入鹼液之法，可用一特製之刻度管，此管內所藏之鹼液，須加壓後方流入瓶中。如此可豫將此管浸入瓶中，俟二液溫度相等，再吹出管中鹼液使之中和；加入之鹼液體積，可於實驗畢後，自管上刻度得之。

[實驗第三十三]
實 驗 結 果 記 錄

第幾次實驗	酸液溫度	鹼液溫度	起始溫度	終了溫度	溫度昇高值
室溫					

[實驗第三十四] 燃燒熱 (heat of combustion) 之測定

1. 實驗範圍 燃燒熱之定義 用燃燒量熱計 (combustion calorimeter) 測定燃燒熱之方法

2. 大意 先於特製之燃燒杯 (fusion cup) 中置過氯酸鉀 KClO_4 1gr., 過氧化鈉 Na_2O_2 10gr., 及純甲苯酸 $\frac{1}{2}$ gr.; 侵入燃燒量熱器中之水內。測定水溫; 通電入杯, 使起燃燒。轉動攪拌器, 測定水溫之昇高度數。由此水溫之昇高度數, 燃燒量熱器中所容之水量, 及純甲苯酸之用量與其燃燒熱, 推定所用燃燒量熱器全部之水等量 (water equivalent)。

次用原器再照上法重做, 以 $\frac{1}{3}$ gr. 純萘 (naphthalene) 代 $\frac{1}{2}$ gr. 純甲苯酸。

3. 設備 燃燒量熱計全組: 內包燃燒杯, 容水桶, 杯架, 攪拌器, 電動

機，溫度計，及其他零星附件。2升之量瓶 (measuring flask) 純過氯酸鉀 純過氧化鈉 純甲苯酸 純萘 電阻及 110 伏或 220 伏之電源

4. 實驗手續 將燃燒杯之全部及其附件整理清楚，詳讀說明書或向指導員問明用法。於杯中先加入約 1gr. 之過氯酸鉀以作加速劑 (accelerator)；次加入過氧化鈉一滿匙 (匙係特製燃燒量熱器附件之一)，此匙約可容過氧化鈉 14gr. 裝時須以匙向置盛過氧化鈉之瓶壁輕敲，免匙中略有空隙，所取之過氧化鈉因之減少。燃燒杯中既已加入過氧化鈉後，蓋上臨時杯蓋，搖動全杯，使杯中過氯酸鉀及過氧化鈉十分勻和為止。加入純甲苯酸 $\frac{1}{2}$ gr.，再搖，使杯中各物勻和。最後將杯放正，於桌上微擊之，俾附着於杯蓋及杯壁上部之物落下。移去臨時杯蓋，換上裝有燃燒鐵絲 (係燃燒量熱器之附品) 之正式杯蓋；燃燒鐵絲之長，須在 7cm. 左右，其中部應全埋於杯中混合物內。配妥杯之全部零件，置上杯架，於容水桶中，用量瓶加入蒸水 2 升；水溫須較室溫略高 1° 左右。安置容水桶於不易傳熱之套桶中，蓋上套桶蓋，用電動機拖動附裝於杯架之攪拌器。俟五六分鐘後，由插於容水桶內之溫度計上，每分鐘讀水溫一次，其精確度須讀至 0.001° 。

以 110 伏或 220 伏之電路，接至套桶上之接柱；並插入一變易電阻，以節制電流之大小。俟溫度記錄已有十次，壓閉套桶上電鈕 (switch)，使約有 2 至 4 安之電流通過燃燒杯蓋上之燃燒鐵絲，以燃着杯中混合物；並於溫度記錄單上，註明起始通電之時間。通電後數分鐘內，水溫當急遽升高，否則即表明通電未善，須增加電流，或重行整理燃燒杯蓋及燃燒鐵絲，再行通電。溫度記錄，至少於已得最高溫度後，再繼續 15 次；以每分鐘內溫度之變化至極緩極勻為止。

實驗後之燃燒杯內混合物，有時不易去盡，可浸置水中若干時後，再行洗滌之。杯蓋上接燃燒鐵絲二鈎，尤須剔除盡淨，以免發生短路 (short circuit) 之虞。

以萘 $\frac{1}{2}$ gr. 代替純甲苯酸 $\frac{1}{2}$ gr.，重做上述實驗。

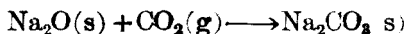
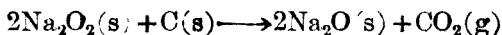
5. 結果之處理 (一) 以溫度作縱量，時間作橫量，於相當大小之方格紙上，作一圓線；將後半節放射曲線 (radiation curve) 用直線延長至起始通電時間方格紙上，得一溫度；由此溫度內減去起始通電時之溫度，作為實

驗中溫度增加之總值。(二)自溫度增加總值中，減去下列三項改正值後，作為實驗中改正溫度增加總值：

燃燒鐵絲之改正	0.003°C.
加速劑之改正	0.150°C. (指用加速劑 1gr. 而言)，
濕氣之改正	0.100°C.

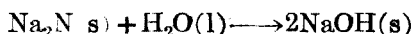
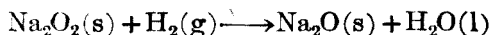
(三)已知純甲苯酸之燃燒熱為每摩爾 171040 cal., 並將燃燒杯中所放總熱之 73%, 作為純甲苯酸之燃燒熱; 由改正溫度增加總值, 算出所用燃燒量熱器全部之水等量。(四)應用所得燃燒量熱器全部水等量值, 照上述手續, 推算苯每摩爾之燃燒熱。

6. 討論 碳在過氧化鈉中之燃燒, 可以下列化式表之:



第一式所放之熱量, 約佔二式所放總熱量之 73%; 第二式所放者約佔 27%。

又氫氣在過氧化鈉中之燃燒, 可以下列化式表之:



第一式所放之熱量, 亦約佔二式所放總熱量之 73%; 第二式所放者約佔 27%。故於結果處理(三)項中, 將所得總熱之 73%, 作為純甲苯酸之燃燒熱。

結果處理中(二)項內所列濕氣改正值, 係一平均近似數; 其確值當然因所用被燃物質之種類, 重量及情形而異。故燃燒杯須於應用前使之十分乾燥, 以免增大此類舛差。

通電入杯, 以使燃燒開始; 其通電時間, 不可太久。以免由電流發生之熱過大, 影響於實驗結果之準確度。又通電後數分鐘內, 如水温並不急遽升高, 方可再行通電。

讀溫度計時, 如欲增加準確度, 可用附件中之放大鏡; 並時時以鉛筆輕敲溫度計, 以免水銀面之參差變易; 溫度計之水銀球, 須適浸在容水桶之中部。

本實驗中所指用之燃燒量熱計, 係 Parr standard, peroxide fusion type, 美國 Central Scientific Co. 出品; 如用別式燃燒量熱計, 說明及手續等均須照改。

他三次之沖淡熱。

3. 設備 容積約 700c.c. 之真空雙壁瓶及其保持匣與玻璃攪動器 刻度為 0.1° 之溫度計 容積為 500c.c. 之刻度量筒 大水槽或恆溫器 稱重滴管 (weighing buret) 52.13% 之硫酸 收集淡硫酸之大瓶

4. 實驗手續 於實驗之前, 將蒸餾水瓶及硫酸瓶掛於水槽中或常溫器內, 使二者之溫度相等; 水槽或恆溫器之溫度, 須配至室溫相近。洗淨量熱器, 用刻度量筒注入蒸餾水 360c.c.; 插入攪動器及溫度計, 記下蒸水之正確溫度。

用硫酸淋洗稱重滴管, 稱其重量; 加入 52.13% 硫酸約 251gr. 再稱其總重。視此時管中酸溫與量熱器中水溫相差幾何: 如在 10.5° 以上, 須設法校正; 如在 0.5° 以下, 即可將酸加入器中。以二者之平均溫度為起始溫度 (52% 硫酸之比熱為 0.58); 攪動器中溶液, 記下所得最高溫度。其加入硫酸之正確重量, 可再稱滴管定之。重量記錄, 須至 0.5gr.; 溫度記錄, 須至 0.05° 硫酸加入時, 速度不可太高, 實驗完畢後之淡硫酸勿棄去, 當傾入收集瓶中。

照上法再於量熱器中混和其他三種比例之蒸水與硫酸。

5. 結果之處理 (一) 照下列表值, 作一硫酸比熱與濃度之關係曲線:

摩爾濃度(重量)	5.55	2.78	1.11	1.555	0.278	0
重量百分數	35.2%	21.3%	9.81%	5.16%	2.65%	0%
比熱	0.749	0.855	0.932	0.984	0.979	1.000

(二) 已知 52% 硫酸變為 21.3% 硫酸之沖淡熱為 3400cal.; 並參照上作曲線, 算出所用器具之熱容量。(三) 參照上作曲線及器具熱容量, 算出 52.13% 硫酸變為其他三種濃度之沖淡熱。(四) 已知純硫酸變為 52% 硫酸之變濃溶解熱為 13650cal., 算出純硫酸變為其他四種濃度時之變濃溶解熱。(五) 以變濃溶解熱作縱量, 每摩爾硫酸中加入之蒸餾水摩爾數為橫量, 於方格紙上, 作一曲線; 並說明自此曲線求硫酸定濃沖淡熱及變濃沖淡熱之方法。(六) 以變濃溶解熱作縱量, 每摩爾蒸餾水中含有之硫酸摩爾數為橫量, 於方格紙上, 作一曲線; 並說明自此曲線求硫酸定濃溶解熱之方法。(七) 自上得曲線, 求硫酸濃度為 15% 時之定濃溶解熱及定濃沖淡熱。(八) 將算出各值, 列為一表。

6. 討論 變濃熱又名為 total heat, 如變濃溶解熱又名為 total heat of solution 是也。定濃熱又名為 partial heat, 如定濃溶解熱又名為 partial heat of solution 是也。此二種熱量之意義, 全不相同; 其為值亦往往相差極鉅。普通在熱力學計算中所引用者, 均為定濃熱; 變濃熱雖直接可求, 然應用殊狹, 不甚重要。

本實驗中四次之溫度升高數, 平均約為 5° ; 溫度記錄如記至 0.05° , 則最小舛差為 1%。四次所用硫酸重量, 平均約為 150gr.; 故重量記錄能記至 0.5rg., 已較上正確, 無需費時費事也。

本實驗中所給表值, 均根據路易史氏 (Lewis) 著一九二三年版 “Thermodynamics”。

[實驗第三十五]

實驗結果記錄

室溫		恆溫器或水槽之溫度		
硫酸之濃度				
實驗次序	用 量	各 溫	起 始 均 溫	終 了 溫 度
	蒸水			
	硫酸			
	蒸水			
	硫酸			
	蒸水			
	硫酸			
	蒸水			
	硫酸			

十二 溫度對於化學平衡之影響

【實驗第三十六】 用測定分配比例法以計算各種不同溫度時之水解

1. 實驗範圍 二相間之分配定律 鹽之水解 溫度變化對於化學平衡之影響

2. 大意 在 20° 及 40° 時，各將 0.5f. 之 NH_4OH 溶液與 CHCl_3 相搖轉，而測定其平衡時 NH_3 在二相中之濃度及分配比；同時復將 0.2f. 之 NH_4BO_2 溶液與 CHCl_3 相搖轉，測定其平衡時 NH_3 在 CHCl_3 中之濃度；再用分配比以算 NH_4BO_2 溶液中 NH_3 之濃度及 NH_4BO_2 之水解。

3. 設備 250 c.c. 之刻度量筒二個 100 c.c. 及 400 c.c. 之玻璃杯各一 250 c.c. 及 500 c.c. 之有塞玻璃瓶各二個 10 c.c. 之吸量管一支 滴管 抽氣設備及濾瓶 (filter bottle) 壓取 CHCl_3 液之設備 (用一雙孔橡皮塞，一孔中插曲度約為 45° 之短玻璃管，一孔中倒插一二脚不等長之 U 形接管，長脚在孔內，其長度當較有塞玻璃瓶略增，橡皮塞亦當與瓶口相配)。0.1N. 之 HCl 溶液 0.1N. 之 NH_4OH 溶液、約 0.5f. 之 NH_4OH 溶液 0.2f. 之 NH_4BO_2 溶液，可用 NH_4OH 中和 HBO_2 得之。作指示劑用之溴酚藍 (bromphenol blue) 溶液 (0.1% 之百分之二十醇溶液) 恆溫器二具 收集 CH_2Cl_2 殘餘溶液之大瓶

4. 實驗手續 於 250 c.c. 之二玻璃瓶中，用刻度量筒各注入 CHCl_3 125 c.c. 及約為 0.5f. 之 NH_4OH 溶液 50 c.c.；蓋緊瓶塞，重搖數分鐘，分掛於 20° 及 40° 之恆溫器中；以後再時時取出搖動之。

於 500 c.c. 之二玻璃瓶中，用刻度量筒各注入 CHCl_3 250 c.c. 及 0.2f. 之 NH_4BO_2 溶液約 100 c.c.；蓋緊瓶塞，重搖數分鐘，分掛於 20° 及 40° 之恆溫器中；每隔二分鐘，取出搖轉約數秒鐘。如此約需十分鐘，俟瓶液溫度已與恆溫器平衡，瓶中液界已明，取瓶出水。用一玻璃管，接於濾瓶及抽氣設備，吸去瓶中上層之 NH_4BO_2 溶液；重行加入 0.2f. 之 NH_4BO_2 溶液約 100 c.c.。蓋塞略搖，掛入恆溫器中，照上法復做；直至加入 NH_4BO_2 溶液三次為止。第三次加入之 NH_4BO_2 溶液，勿用玻璃管吸去；當將瓶靜掛恆溫器中，以待瓶中二液澄清分開，(有時 CHCl_3 溶液雖經久待，仍不澄清)。

在靜待瓶中二液澄清分開之時，洗淨滴管及玻杯等件。用滴管各注 0.1 N. 之 HCl 溶液 20c.c. 於二個 250c.c. 之刻度量筒中；50c.c. 於 100c.c. 之玻杯中。依照下述方法，先將 20° 恆溫器中所掛之二瓶溶液分析，次再及 40° 恆溫器中所掛之二瓶溶液。

拔去盛有 NH_4OH 溶液瓶之瓶塞，用吸量管吸取（何以不壓取？）水液 10c.c.，注入盛有 50c.c. 1N. HCl 之玻杯中；加溴酚藍溶液約 0.5c.c.，用 0.1N. 之標準 NH_4OH 溶液滴定其餘多之酸量。次用壓取 CHCl_3 溶液之設備，將其長玻管插至 CHCl_3 層之底部（當長玻管經過上層水液時，須吹氣入管，以阻止水液進入管中）；塞緊橡皮塞，自短玻管中打氣入瓶，壓出 CHCl_3 溶液約 100c.c.，注入盛有 20c.c. 0.1N. HCl 之刻度量筒內，記下所取出 CHCl_3 溶液體積之確數（自刻度量筒上之刻度得之）。傾出筒中溶液至 400c.c. 之玻杯中，以蒸餾水 30 至 50c.c. 洗滌量筒；洗下之水，亦加玻杯中。攪和玻杯中溶液，加溴酚藍溶液 0.5c.c.，用 0.1N. 之標準 NH_4OH 溶液滴定其餘多之酸量；終點以水液中覓色變為準。

用同樣方法，自盛有 NH_4BO_2 溶液之瓶中，壓出 CHCl_3 溶液約 200 c.c. 分析之。

瓶中剩餘之 CHCl_3 溶液及玻杯中棄液之含有 CHCl_3 者，均勿傾去，須注納於特備之收集 CHCl_3 殘餘溶液之大瓶中。

5. 結果之處理 (一)算出 20° 及 40° 時 NH_3 在水中及 CHCl_3 中之分配比。(二)用此分配比，算出 20° 及 40° 時所用 NH_4BO_2 溶液中之 NH_3 濃度并 NH_4BO_2 之水解值。(三)自下列數據，算出 20° 及 40° 時所用 NH_4BO_2 溶液中 NH_4BO_2 之水解值（在 20° 時，如將 400c.c. 0.25N. 之 HBO_2 溶液與 100c.c. 1.0N. 之 NH_4OH 溶液相中和，所得混合溶液溫度之增高為 1.03°；又在同溫時， NaOH 及 HCl 之中和熱為 13600cal.， NH_4OH 及 HCl 之中和熱為 12300cal.， NaOH 及 HBO_2 之中和熱為 10000cal.）。(四)將(二)(三)二項中所算得之水解值立為一表，以資比較。

6. 討論 上述實驗，為測定鉍之弱酸鹽水解值之通法；故可用以推定弱酸之電離常數（水解常數，水之電離常數， NH_4BO_2 之電離常數及弱酸之電離常數間有一定之關係，試自求出之）。

第一次 NH_4BO_2 溶液與 CHCl_3 相搖時， NH_4BO_2 溶液中有一部之 NH_3 進入 CHCl_3 中；故水解平衡為之移動，第二次 NH_4BO_2 溶液與 CHCl_3

相搖時， NH_3 之進入 CHCl_3 者已大形減少；故水解平衡之移動亦漸少，至第三次 NH_4BO_2 溶液與 CHCl_3 相搖，則 NH_3 之進入 CHCl_3 者可略而不算，而水解平衡因之可以保持不變移動（此種假定，可從下列數值），證明其不謬（在 20° 時， NH_3 在水及 CHCl_3 中之分配比為 27，而 0.2f. NH_4BO_2 溶液之水解值約為百分之 37）。

因 NH_3 在水及 CHCl_3 中之分配比甚大；故壓取 CHCl_3 溶液時，須絕對不使水液混入，否則引入之外差必大，結果必隨之不得準確（在十分準確之實驗中， CHCl_3 溶液之壓取，務須待至 CHCl_3 層已行澄清之後，亦即此故）。

分析 CHCl_3 溶液時，在實行滴定多餘酸量以前，須將混合液攪動，使 CHCl_3 溶液中之 NH_3 得盡行中和為止。

凡適用於中和 NH_4OH 溶液之指示劑，均可用以代替溴酚藍溶液；惟在水液中溶度較大者為宜，如胭脂紅（cochineal）即其一也。

[實驗第三十六]

實驗結果紀錄

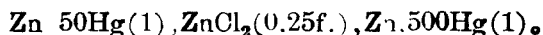
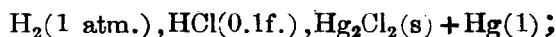
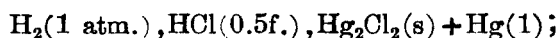
NH_4BO_2 溶液之濃度		HCl 溶液之濃度		
標準 NH_4OH 溶液之濃度				
恆溫器		取出溶液體積	用去 HCl 溶液體積	用去標準 NH_4OH 溶液體積
	NH_4OH 瓶	水 液		
		CHCl_3 液		
	NH_4BO_2 瓶			
	NH_4OH 瓶	水 液		
		CHCl_3 液		
	NH_4BO_2 瓶			

十三 電池之電動力 (Electromotive Force of Cells)

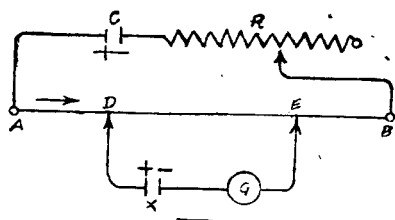
【實驗第三十七】 濃度對於電池電動力之效應

1. 實驗範圍 伏打電池 (Voltaic) 中之化學變化, 及化變時所放出之最大電工 (maximum electrical work)。 溶液濃度與電動力之關係

2. 大意 用普通本根鐸夫對消法 (Poggendorff's compensation method), 量下列伏打電池之電動力。



對消法之大意如下, C 爲具有不變電位差之電源, 自 C 通電過電阻 AB, AB 上 D 及 E 二活動點間之電位差值, 得變易其相距之長或增減與 AB 串聯之



電阻 R 以節制之; 其 AB 上之電位級值 (potential gradient), 在通常之電位計 (potentiometer) 中, 均以每 mm. 合千分之一伏爲準。被量之電池 X, 與電流計 (galvanometer) 串聯後, 再並聯於 DE 二點; 接時方向, 須與 DE 中電流之方向相逆。移動 D 或 E, 值至電流計中無復電流流過爲止; 此時 X 之電動力適等於 DE 間之電位差。配準 AB 上電位級值之手續, 以已知電動力之電池代 X; 移動 DE 至相當位置, 增加 R, 使電流計中無電流通過始已。

3. 設備 學生用 Leeds and Northrup 公司製電位計一具 乾電池二個 變值電阻架或箱 標準 Weston 電池 電流感度 (current sensitivity) 甚大之桌置電流計 電鈕 (用以臨時通電入電流計者) 雙臂電鑰 (double throw switch) (用以交互聯接 X 電池及標準電池至電流計及電

位計者) 氫氣發生瓶及洗瓶 備有白金極之氫氣半電池 (half-cell) 甘汞半電池 (calomel half-cell) 銻汞合金半電池 半電池之保持液 甘汞在 0.5f. HCl 及 0.1f. HCl 中之懸液 (suspension) 0.25f. 之 $ZnCl_2$ 溶液 成分為 Zn.50Hg 及 Zn.500Hg 之合金 0.5f. 及 0.1f. 之 HCl 溶液

4. 實驗手續 如下圖集合氫氣半電池, 玻璃塞 A 在量電位時方開, 餘時均閉; 以每秒通入氫氣泡一個之速率, 通氫氣入內, 至少十五分鐘。當通氫時, 再集合其他半電池, 與之聯接。

利用雙臂電鎗, 將標準電池接於 GF。依照標準電池已知之電動力, 配妥 DE 之位置, 壓下電鈕 K, 看電流計有無擺動; 加減 R 值, 至擺動全停為止。電鈕壓下之時間, 須至擺動極小時, 方能稍久; 否則標準電池即受損或竟毀壞, 宜特別注意。次用雙臂電鎗, 將所集成之電池, 接於 GF; 移動 DE 位置, 使電流計之擺動亦全行停止; 且在三、四分鐘後, 其值不變為止, 再以標準電池接 GF, 驗視乾電池之電動力有無變化; 如此往返相校正, 直至上述二條件完全達到方已。記下所量得之電動力, 室溫, 及氣壓。

用同樣方法, 量大意中所述其他二電池之電動力。

5. 結果之處理 (一) 假定氫氣泡飽和水汽, 算出大意中所述第一、第二兩電池中之氫氣部分壓力。(二) 如通過一法拉特 (Faraday) 之電於第一電池中, 其化變如何; 用化式表明之, 并算出當此化變時所能作之最大電工。(三) 如將第一及第二兩電池逆置而串聯之。當一法拉特之電通過後, 其化變如何; 用化式表明之。又若假定 0.1f. HCl 之電離度為 92%, 0.5f. 者為 89%, 傳點之性質為完全溶質; 用對數濃度式 (logarithmic concentration formula) 以算出此二電池電動力之差值, 俾得與實驗所得值相校。(四) 假定銻在汞中為完全溶質, 其分子式為 Zn_x , 算出 X 為 1 及 2 時第三電池之電動力; 將算得值與實驗所得值相校, 推定銻在汞中之分子式。

6. 討論 此實驗所得結果之精確度, 與電位計刻度之良窳及電流計電流感度之大小最有關係。通用之電位計, 其引入之舛差不應大過 0.005 伏, 電流計之電流感度不應小於每 mm. 每千分之一伏; 故如所量電池之內阻甚大時, 電流計之電流感度亦宜與之俱增。較簡之線橋及立浦門毛細管電位計 (Lippmann capillary electrometer), 有時亦可用以得良好之結果。

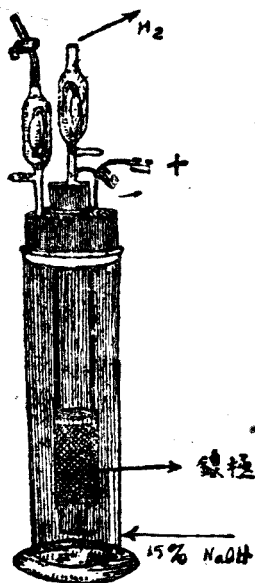
標準 Weston 電池之電動力, 可以下式表之:

$$1.0183 - 3.8 \times 10^{-5} t - 20^\circ - 6.5 \times 10^{-7} (t - 20^\circ)^2.$$

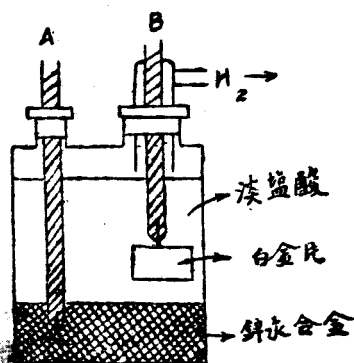
普通應用時，即取 1.0183 伏爲其代表值亦可；惟此種電池，極易變動，用時宜再與其他標準電池較過。

欲使氫氣半電池之電壓不變，并合於可逆平衡(reversible equilibrium)之條件；所用白金極片，宜鍍以白金黑層（鍍法詳實驗第十九討論中）。久置或久用之白金極黑層，最好重行鍍過；或用作電解淡硫酸之正極，以去除其積污等可以氧化之物，再作陰極以去除吸入之氧氣。

氫氣發生器之通用者有二種：其一係電解苛性鉀而得，其他係用汞鋅合金與淡鹽酸而得。前者之裝置，略如下圖(1)：器中盛 10% 至 15% 之苛性鉀溶液，加入少量苛性鉍以去除碳酸根；將電源負極，接於器內管中之鎳極，電源正極，接於器內管外之鎳極；通電入器，內管中即發生氫氣。後者之裝置，略如下圖(2)：如將 AB 二玻管內之水銀，用粗銅線聯接之，瓶中白金極上即放出氫氣；不用時取去銅線，氫即停放，故甚易節制管理之。放出之氫氣，應先行通過洗瓶；洗瓶中盛 HCl 溶液，其濃度與氫氣半電池中者相等，俾電池中 HCl 之濃度，不至因通入氫氣之吸收水氣而變易。



(圖一)



(圖二)

氫氣半電池之電壓，因氫氣之部分壓力而變易；故量第一及第二兩電池電動力時，室溫及氣壓當隨之記下，以便計算氫氣部分壓力而施以改正。

第三電池中所用之鋅汞合金，普通可用純汞作負極，鋅條作正極，電解鋅鹽得之，其成分可自汞之增重求之；或直接用純鋅及純汞預備之亦妥。氫氣發生器中所用之鋅汞合金，不必極純，成分亦無定；普通用最濃之合金，故以用後法豫備為較便。

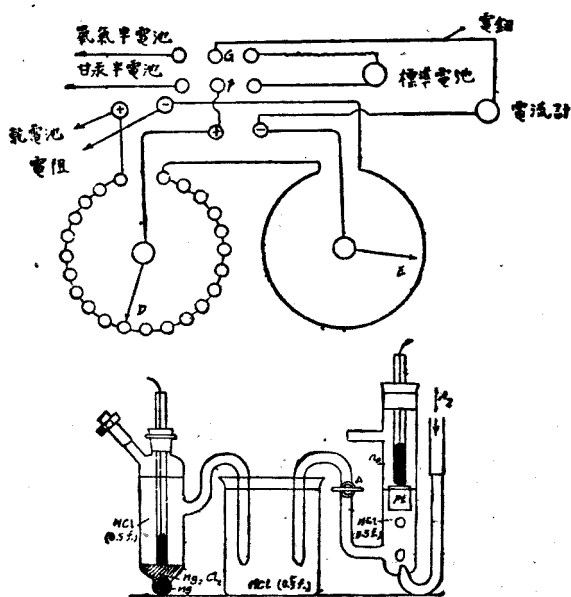
為排配實驗時間計，本實驗可與實驗第三十八在一次實驗中完畢之。

[實驗第三十七]

實驗結果紀錄

所用標準電池之電動力			
電池種類	室溫	氣壓	所得之電動力

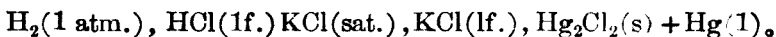
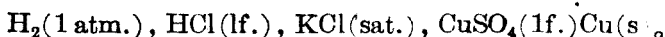
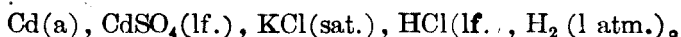
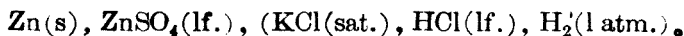
實驗時電路及各物位置圖



[實驗第三十八] 電極位 (electrode potential) 之測定

1. 實驗範圍 電極位之性質 電極位之計算式 摩爾電極位 (molal electrode-potential) 之定義 摩爾電極位之相對值

2. 大意 用實驗第三十七之對消法, 量定下列五電池之電動力,



3. 設備 測量電池電動力之全組設備 (參看實驗第三十七) 氫氣發生瓶及置有 1f. HCl 之洗瓶 (參看實驗第三十七討論) 用作電極之純鋅棒, 純鎳棒, 純銅棒, 及純銀棒; 各棒均配以單孔橡皮塞, 俾可塞於半電池上, 直接將棒浸入相當溶液中。氫氣半電池 甘汞半電池 半電池空管及半電池之保持架 用盛接連半電池溶液之小玻璃杯二個 甘汞在 1f. KCl 溶液中之懸粒液

4. 實驗手續 依照實驗第三十七中所述方法, 量大意中所舉示五電池之電動力。氫氣半電池配妥後, 須先通入氫氣, 至少繼續十五分鐘, 方可應用。用作電極之各金屬條或棒, 於浸入溶液之先, 須以細砂皮打過。紀錄量得各電池之電動力時, 室溫及氣壓亦須記下。

5. 結果之處理 (一) 算出氫氣極旁氫氣之部分壓力, 略去 HCl 低降之水蒸氣壓力勿計。(二) 依照所得氫氣部分壓力, 改正量得各電池之電動力。(三) 將氫氣電極位作零, 并略去液接電位 (liquid potentials); 依各電極位之大小, 順列為一表; 在各值之後, 附記現在公認之值, 以資比較。

6. 討論 假定上述電池中之鹽類及 HCl, 在水中均為完全電離且為完全溶質; 則所算出之電極位, 即當與摩爾電極位相等。惟實際上此種假定極不確當, 故二值略有出入。如欲得極精細之數值, 須將電池中所用溶液, 易為甚淡者, 而以對數濃度式改正之; 同時液接電位, 亦當計入; 電位計之正確度及其他手續用品等, 尤須慎行選擇。如所用銅極及銀極, 可先用電鍍法以新其外面, 再將同種諸極, 插入相宜溶液中, 量其任何二者之電動力, 俾知其是否有相同之電極位。又如鋅極及鎳極, 若能先鍍以水銀, 使其表面成為合金, 即可增加其極之可逆性, 均其例也。

[實驗第三十八]

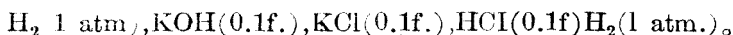
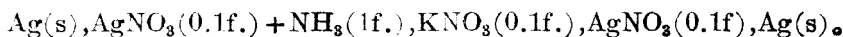
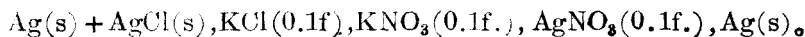
實驗結果紀錄

室	溫	氣	壓
電池種類		量得之電動力	

[實驗第三十九] 用測定電動力法以計算傳點濃度

1. 實驗範圍 電極位與傳點濃度之關係 量電動力以測定平衡常數 液接電位之性質及其計算與改正

2. 大意 用實驗第三十七之對消法,量定下列四電池之電動力。



再自所量得之電動力,推算 AgCl 及 AgBr 在水中之溶度,平衡常數 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/(\text{Ag}^+)(\text{NH}_3)^2$ 及水之電解常數。

3. 設備 測量電池電動力之全組設備(參看實驗第三十七) 氫氣發生瓶二個 盛有 0.1f.KOH 及 0.1f.HCl 之洗瓶各一個 氫氣半電池二個 半電池空管四個,各附螺紋銀絲電極(spiral electrode of silver wire)。半電池保持架 電解電路,3% (KCN, AgCN) 與 0.5% KCN 之電解液,電鍍用之銀極。上述電池中所用之各種溶液

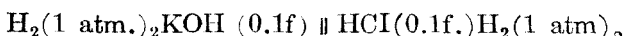
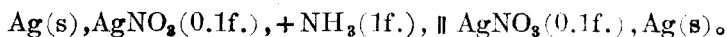
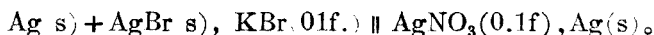
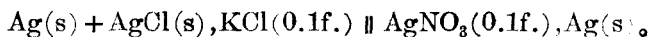
4. 實驗手續 配妥氫氣半電池,以每秒經過一氣泡之速率,將已行通

過洗瓶之氧氣，通入池內。

將四個螺紋銀絲電極，依次浸入電解液中；另以電鍍用銀極作正極，鍍上新銀一層。再取鍍過新銀層之電極二：一浸入 0.1f.KCl 液中作正極，使其極面鍍有 AgCl；一浸入 0.1f.KBr 液中作正極，使其極面鍍有 AgBr。

集合大意中所述電池，依次照實驗第三十七內所述對消法，量其電動力；并記下室溫及氣壓。

5. 結果之處理 (一)用傳點電導度，計算各電池中所有之液接電位。(二)將各電池之量得電動力，施以液接電位改正，俾得下列各電池之電動力：



(三)假定銀鹽鉀鹽及酸鹼在液中均為完全電離，且為完全電質；算出 0.1f. KCl., 0.1f.KBr., 及 0.1f.AgNO₃ + 1f.NH₃ 液中之 Ag⁺ 濃度，并 0.1f. KOH 液中之 H⁺ 濃度。(四)自(三)中所得各值，再算出水之電離常數，AgCl 及 AgBr 在水中之溶度，并 Ag₂(NH₃)₂⁺ 之平衡常數。

6. 討論 溶液中極小之傳點濃度，為普通方法所不易精確測定者，往往可藉電極位推得之；上述實驗，即其一例。生物學者檢定血液及其他動物流體 (animal fluids) 中所含氫傳點之低濃度，皆用此法。其所得結果，特用氫傳點濃度倒數之普通對數表之，謂之 pH 值；如含有氫傳點濃度 10⁻⁹ 溶液之 P^h 值為 9 是也。

計算液接電位之 Lewis 及 Sargent 公式，為

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}$$

式中 Λ_1 及 Λ_2 即接觸二液之當量電導度也。自此式所算得之電位，與實際之液接電位，是否相合，全視二液接觸時之情形而定；故此種改正，仍不過一種使舛差略行變小之手續，並非一種使舛差絕對去除之手續。欲絕對去除液接電位之舛差，在今日惟有改變電池配法，作成無電阻之電池 (cells without transference)，使無液接面發生之一法。

[實驗第三十九]

實驗結果記錄

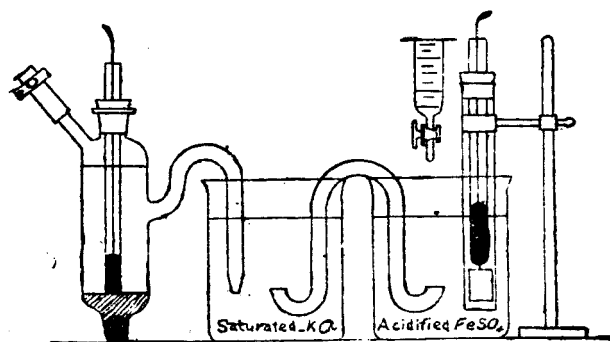
室	溫	氣	壓
電池種類	量得之電動力		

[實驗第四十] 測量電位滴定法 (electrometric titration)

1. 實驗範圍 電極位 (electrode-potential) 與極旁有關傳點濃度之變易關係。

2. 大意 用標準重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 溶液以滴定酸性硫酸低鐵銨溶液；當滴定進行時，溶液中插入一白金電極，以當量甘汞半電池作對稱，時時量其極上電壓；至滴定之終點，此極上電壓，即發生一極急遽之變易。

3. 設備 測量電池電動力之全組設備 (參看實驗第三十七) 25c.c. 之刻度量筒 滴定電池之集合如附圖：白金極之大小在 1 平方 cm. 左右，兩面須鍍黑，外罩玻璃管，以免攪擾溶液時之受損；管之下部，穿有多孔，以利溶液之流通；二玻璃杯之容積，均為 250c.c.；倒置 U 管中，亦置飽和 KCl 溶液；標準重鉻酸鉀溶液則自杯上之滴管中放出之。

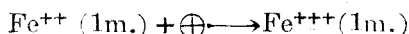


0.6N. 之標準 $K_2Cr_2O_7$ 溶液 酸濃約為 1.5N. 及硫酸低鐵鉍約為 0.1N. 之混合溶液 飽和 KCl 溶液

4. 實驗手續 注酸性硫酸低鐵鉍溶液 50c.c. 於容積為 250c.c. 之玻璃杯中, 添以同體積之蒸水, 浸入白金電極, 并以架夾持之。注飽和 KCl 溶液入另一之同樣玻璃杯中, 使其液面微高於第一杯中之液面。以裝滿飽和 KCl 溶液之U管聯接此二杯; 聯接時有微量之 KCl 溶液進入硫酸溶液內, 惟與實驗之結果, 並無關係。照上頁附圖, 配齊滴定電池之各部, 并與電流計及電位計接妥。

自滴管中加入標準重鉻酸鉀溶液 2c.c. 於硫酸鐵溶液中; 同時用刻度量筒加同樣體積之飽和 KCl 溶液於第二杯中, 俾硫酸鐵溶液不至因虹吸作用而流出第一杯。以玻璃棒混勻第一杯中溶液, 量完全電池之電動力; 如此照下列表值, 分加重鉻酸鉀溶液, 每次測定其電動力: (2, 4, 6, 8, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 9.0, 9.1, 9.2, 9.3, 9.5, 10, 11, 12, 14, 16c.c.)。

5. 結果之處理 (一) 將甘汞半電池之電極位作零, 並遺棄液接電位不計, 於方格紙上以所量得之電動力為縱量; 其相當之加入重鉻酸鉀溶液體積為橫量, 作一經過各點之平勻曲線。自此曲線, 決定滴定終點之所在, 藉以推出所用硫酸低鐵鉍溶液之正確濃度。(二) 自加入 4c.c. 重鉻酸鉀後所量得之電動力並溶液中 Fe^{++} 與 Fe^{+++} 濃度之比例, 算出下列化式之摩爾電極位。



(三) 由算出之摩爾電極位, 倒算加入重鉻酸鉀溶液 2c.c. 及 6c.c. 後之電池電動力, 並與實驗所量得之值相較。

6. 討論 凡滴定電池中氧化作用之極易於電極左右得電變平衡者, 皆可用量電位法滴定之; 其滴定終點, 均有急遽電位變易。例如在白金極旁之 $Fe^{++} + \oplus \rightleftharpoons Fe^{+++}$ 電變, 完全可逆; 故極上電位, 可以溶液中 Fe^{++} 傳點濃度與 Fe^{+++} 傳點濃度之比例定之。由各次不同程度滴定之計算, 可以證明在終點時, 此比例之變易最為急遽; 因之滴定電池之電動力亦隨之而呈急遽之變易於終點左右。

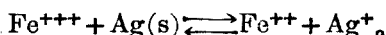
如重鉻酸鉀溶液已加入過量, 以理論言, 彼時之電極位, 當依下列之電變平衡而定: $2Cr^{+++} + 7H_2O + 6\oplus \rightleftharpoons Cr_2O_7^{=} + 14H^+$ 。惟實際上因此電變在極旁並非可逆平衡, 故所得電動力值, 頗有出入。

如以硫酸低鐵鉍溶液滴定重鉻酸鉀溶液, 在滴定終點時, 亦有急遽電位變

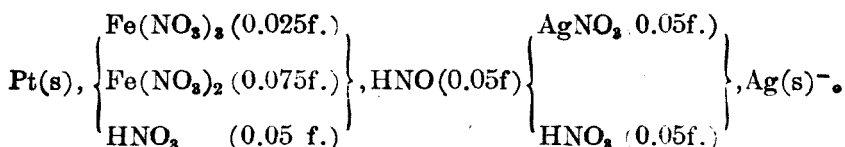
[實驗第四十一] 用測量電動力法以計算氧化平衡常數(equilibrium constant of an oxidation reaction)

1. 實驗範圍 氧化平衡常數, 電池電動力, 及摩爾電極位之關係。

2. 大意 在 25° 之恆溫器中, 搖轉 0.1f. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (爲防止鐵鹽水解計, 須使溶液中含有硝酸濃度 0.05f) 及沉澱銀屑 (precipitated silver); 俟已得平衡後, 用標準 KSCN 溶液以滴定液中之硝酸銀含量; 由此推算下列化式之平衡常數,



在同溫, 度量下列電池之電動力, 以推算上式之平衡常數,



3. 設備 250c.c. 之玻璃瓶二個, 瓶塞須緊密而不漏水者。 CO_2 發生器, 用以排除瓶中空氣者。 50c.c. 之吸量管一支 50c.c. 之滴管一支 恆溫器及轉架附件 瓶夾及塞夾 測量電池電動力之全組設備 (參看實驗第三十七) 配有白金極及螺紋銀絲電極之半電池空管各一 配有雙孔橡皮塞之小玻璃瓶或小玻璃筒一個, 爲盛置中間溶液之用。 25c.c. 之量筒 0.2f 之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 加定重之透明 $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶粒於當量之水中豫備之。 0.2f. 之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 於 CO_2 氣下, 混合等體積 0.4f. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及 0.4f. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 二種溶液; 俟澄清後, 傾出清液豫備之, 0.1f. HNO_3 溶液。 0.1f. AgNO_3 溶液 0.1f. KSCN 溶液 (用 25c.c. 0.1f. AgNO_3 溶液, 25c.c. 0.1f. HNO_3 溶液, 及 25c.c. 0.2f. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液之混合液滴定之)。 沉澱銀屑, 豫備法: 於熱 AgNO_3 液中, 緩緩加入過量之蟻酸銨 (NH_4HCO_2), 燒沸, 傾出上部澄清溶液, 洗過, 烘乾之。

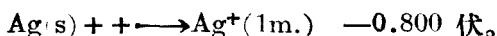
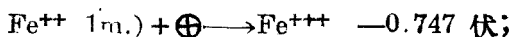
4. 實驗手續 於實驗前數小時內, 在二玻璃瓶中, 各置銀屑 5gr., 0.2f. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液及 0.1f. HNO_3 溶液各 50c.c., 通 CO_2 氣入瓶內溶液中, 驅除瓶中空氣。 將二瓶之一, 熱至 50° , 緊塞瓶塞, 於手中重搖二、三分鐘, 加塞夾及瓶夾, 插入 25° 恆溫器中搖轉架上搖轉之; 三、四小時後, 待瓶中平衡已達, 直掛玻璃瓶於恆溫器中, 俾多餘銀屑下沉。

用 25c.c. 量筒, 量出 0.1f. HNO_3 溶液 20c.c., 0.2f. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液

5c.c., 及 0.2f. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 15c.c. 混和之; 盛於配有白金極之半電池空管中。再量出 0.1f. AgNO_3 溶液 20c.c. 及 0.1f. HNO_3 溶液 20c.c. 混和之, 盛於配有銀絲電極之半電池空管中; 銀絲電極之面, 須新行電鍍者。二半電池之側管, 均插於小玻璃瓶上之橡皮塞孔中; 瓶中盛 0.05f. HNO_3 溶液以接通之。將此電池之全部, 浸入 25° 之恆溫器中, 依照實驗第三十七內所述對消法, 量其電動力。

最後自直掛於恆溫器內之二瓶內, 各用吸量管吸出平衡溶液 50c.c.; 用標準 KSCN 溶液滴定其銀含量, 以溶液現有微紅色為終點 (溶液中已有第二鐵鹽, 無庸再加指示劑)。

5. 結果之處理 (一) 自分析溶液之結果, 算出液中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, 及 AgNO_3 之平衡濃度; 假定鹽類在溶液中均為完全電離並為完全液質, 推算其各傳點間之平衡常數。(二) 根據量得之電動力, 算出半電池中所用硝酸銀濃度當變至何值, 方克使電動力值為零; 再推算(一)中所述之平衡常數。(三) 根據下列氧化化變之電極位, 計算上述(一)(二)中所述之平衡常數:



(四) 將所算得之三平衡常數, 列為一表, 以資比較。

6. 討論 上述實驗, 係例示自平衡常數測定以反推摩爾電極位之一法; 此法極為重要, 因直接量電動力而計算電極位時, 有下列各項之困難發生, 避免頗非簡易也:

電極位之測得值, 如電極旁之電化化變, 並非可逆, 則對於平衡意義, 全不相合; 故欲測平衡時之電極位, 非先使電極旁之電化化變確為可逆不可。惟各種電化化變決非盡可使變為可逆者, 其困難一也; 即使所測電化化變, 在極旁可在可逆情形下進行矣, 然電池中果有電流通過, 極旁立即發生濃度極化現象 (concentration polarization), 平衡條件, 又行破壞。恢復需時; 蓋在普通對消法中, 當移配電位計之接觸點時, 電池中電流之通過, 決不能免, 其困難二也。

測驗電極之是否絕對可逆, 須(一)使電流正反向通過電池, 視其配得之電動力是否相等; (二)用數個同類極插入液中, 視其配得之電動力是否相等; 若(一)(二)二項之條件既合, 而二者之數值又完全相等, 方為所用電極

確係可逆之證。

[實驗第四十一]

實 驗 結 果 記 錄

室		溫	標準 KSCN 之量度
始轉時瓶溫	分析液體積		用去標準 KSCN 液之體積
量得之電動力			

十四 介質常數 (Dielectric Constant) 及 電矩 (Electric Moment)

【實驗第四十二】 介質常數之測定

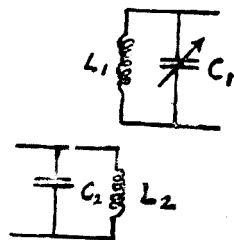
1. 實驗範圍 介質常數之意義 利用電共振作用 (electrical-resonance) 測定介質常數之方法 分子極化 (molar polarization) 之觀念 克摩二氏 (Clausius-Mosotti) 公式之應用 電矩之推算

2. 大意 在 25°C 時, 用電共振法, 測定純苯及純硝基苯 (nitrobenzene) 在苯之淡溶液內各種不同濃度時之介質常數。並于同溫度內, 測定以上各液及純苯純硝基苯之密度。再用阿白氏折光表, 測定純硝基苯在該溫度時之折光度。由所測各值, 計算硝基苯之克分子極化度與電矩。

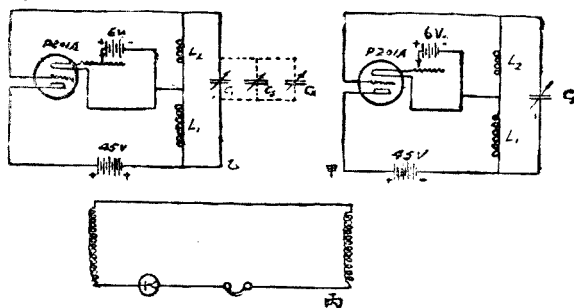
3. 設備 測介質常數之全部儀器一組 (內包括 P-201A 真空管兩個, 線圈大小四組, 可變容電器 (variable condenser) 大小三個, 介質盛器 (dielectric container) 一個, 晶石 (crystal) 一只, 固定容電器一個, 聽音機一付, 小電阻兩個, “A” “B” 電池各二組)。恆溫器及其附件 25c.c. 吸量管一支 阿白氏折光計一具 滴管一支 沃司華氏測密管 (Ostwald pycnometer) 一支 純苯 純硝基苯 硝基苯摩爾百分數為 10, 5, 2, 0.1, 0.5 及 0.2 之苯溶液共六種 定溫水流器一具

4. 實驗手續 先將附圖及儀器之全部檢閱, 認明所註字碼指定之各部; 同時參考指導員指定之雜誌及書籍。如尚有疑義, 須向指導員問明, 然後開始實驗。

介質常數又名比電容; 簡言之, 即係一定容電器在某介質中與在空氣中之電容比數是也, 故介質常數之測定, 實即為電容之測定。本實驗即根據電共振作用, 測定一容電器浸在苯溶液中與在空氣中之電容; 其原理可由下圖知之: 圖為二振動電路, 含不同之電感 L_1, L_2 及電容 C_1, C_2 。依振動週期公式, $T_1 = 2\sqrt{L_1 C_1}$, $T_2 = 2\sqrt{L_2 C_2}$; 當共振時, $T_1 = T_2$, 則 $L_1 C_1 = L_2 C_2$; 故設 L_1 及 L_2 為已知, 即可由 C_1 算出 C_2 , 或由 C_2 算出 C_1 。



本實驗中所用諸電路均見下圖：甲乙皆為哈特利氏 (Hartley) 振動電路，吾人可調變任何電路中之電容，使其振動頻率（其他中者相等；丙為檢波器 (detector)，內含二小線圈與甲乙二電路上之線圈耦合 (coupling)；此線圈經晶石及隔直容電器 (blocking condenser) 各一而接于聽音機上。今設甲電路中之振動頻率為 N ，乙中者為 N' ，則因互感作用，各電路中之電流發生他拍 (heterodyne) 現象，而成 $N - N'$ 之音頻 (audio-frequency)，此音頻可于聽音機中聽得之。如吾人調變甲乙二電路中之電容，使 N 逐漸接近 N' 乃至 $N - N' = 0$ ，則聽音機中之聲音必逐漸由高而低而至于無聲；兩電路中之電共振遂由是而達到。



將各電路接上“ A ”及“ B ”電池，轉開電阻，使真空管燈絲燃熾；同時使檢波器之線圈與甲乙二電路之電圈耦合，接上介質盛器 C_x ，並使夾浸于恆溫器內；轉動甲電路內容電器 C_2 上之刻度板至 $80-90$ 之間（此刻度一經轉定，即勿再變），然後轉動 C_x 上指針至某刻度 A ，再緩緩轉動乙內容電器 C_1 之刻度板至聽音機內發音為止。此時再慢慢轉動 C_s ，至聽音機中完全無聲；記下 C_1 及 C_s 之刻度。如於轉動 C_s 時，聽得之無聲處在 C_s 之刻度上為較長之一段；則于記 C_s 刻度時，可將此一段兩端刻度之平均值記下，然後轉動 C_x 上指針至另一刻度 B (A, B 之距離以稍遠為佳)，同樣轉動 C_1, C_s ，使達到電共振，亦記下此時 C_1, C_s 之刻度。俟該二種刻度均已記畢，用吸量管吸取純苯，由器蓋上之圓孔內注入 C_x ；塞上圓孔，重行將指針先後移指 A, B 用上法再記下每次電共振時 C_1 及 C_s 上刻度。由所附 C_1, C_s 二容電器校準曲線 (calibration curve)，查出每次記下之 C_1, C_s 刻度實際電容；並將每次測得之 C_1, C_s 相加，記下其電容和值。設介質為空氣， C_x

指針爲 A 時， $C_1 C_s$ 之電容和值爲 C_a ，在 B 時爲 C_b ，介質爲純苯時，各爲 $C_a' C_b'$ ；則純苯之介質常數可由下式求出之，

$$e = \frac{C_a' - C_b'}{C_a - C_b}.$$

依法測定含硝基苯摩爾百分數爲 10, 5, 2, 0.1, 0.5, 0.2 之苯溶液介質常數。

參閱實驗第四十五，用阿白氏折光計測定純硝基苯在 25°C 之折光係數。

用沃司華氏測密管，測定所用各溶液及純苯，純硝基苯在 25°C 之密度；測法詳載實驗四十五討論章中。

5. 結果之處理 (一)由校準曲線查出每次 C_1, C_s 刻度所示之實際電容，並將每次所得之電容和值列爲一表。(二)由諸電容和值算出純苯及各溶液之介質常數。(三)自純苯之介質常數及密度，應用克摩二氏公式算出純苯之克分子極化度。(四)自各溶液之密度，介質常數及摩爾百分數，由德拜氏 (Debye) 公式，算出硝基苯在不同濃度之克分子極化度。(五)以摩爾百分數爲橫量，克分子極化度爲縱量，作一圖線；用外插法測定硝基苯在摩爾百分數爲零時之克分子極化度 P 。(六)由硝基苯之折光度及密度，應用勞羅二氏 (Lorenz and Lorentz) 公式，算出其克分子折光度 P_0 。(七)由下式算出硝基苯之電矩，

$$u = 0.0127 \times 10^{-18} \sqrt{(P - P_0)T}.$$

6. 討論 爲欲使電路中之頻率不受外界影響，一切電線均應始終保持其固定位置；最好能用粗銅線，接頭處焊牢或鉗緊。甲電路最好能換用石英控制振動器 (Quartz control oscillator)。所用諸容電器以能在四面用金屬板屏蔽 (shield) 爲佳。又各儀器之排列應使實驗者遠離諸儀器，於調節 C_s 之電容時，可用一長玻棒套接于刻度板上，在遠處轉動之，以免 C_s 之電容因人身影響而變易。

C_1 與 C_s 之並用，其原因爲增加調節電容時之便利； C_1 之電容較大，稍加改變，其電容之變化甚爲顯著，在聽音機中不易得明顯結果； C_s 之電容約當 C_1 十分之一，故于轉動 C_1 之後，繼之以 C_s ，則聽音機中聲音抑揚變化，非常清晰。

本實驗需時較長；爲便利起見，各溶液之介質常數，可由數人于數次實

驗內分測之；密度及折光度則由一人于一次實驗內作完；然後集合各實驗結果，作成圖線，計算電矩。如臨時尙有不便之處，可由指導員斟酌情形分配之。

介質盛器內，容電器之活葉宜緊密而平；如此則電容較大，而于轉動時，電容之增減較勻，易得精確結果。市上所售之電容器，甚少能合此條件；且此種容電器大半爲黃銅製，于測定各種不同介質時，難免侵蝕；如能于器上鍍銀或鉑或其他不易受蝕之金屬，當較合用。

[實驗第四十二]

實 驗 結 果 記 錄

硝基苯之摩爾百分數	Ca	Cb	Ca	Cb	e	d
純 苯						
純硝基苯之折光係數						
純硝基苯之密度						
室 溫						

十五 膠狀化學

【實驗第四十三】 膠狀溶液之豫備及凝集 (coagulation)

1. 實驗範圍 惡水溶液 (hydrophobic colloid) 之意義及其豫備 惡水溶液之沉澱 電離質之沉澱濃度 (precipitation concentration) 與其有效傳點原子價之關係

2. 大意 先豫備硫化砷膠狀溶液。次以 10c.c. 爲一份, 十份爲一部, 於三部中分別加入氯化鋇, 鉀明礬及氯化鈉溶液; 每部內各份之加入量, 呈一定之比例。以尋常視察法, 測定上述三電離質之沉澱濃度。

3. 設備 試管 30 個 (連架及橡皮塞) 50c.c. 滴管四支 1500c.c. 玻杯二個及 500c.c. 玻杯一個 大漏斗一個 (連架) 硫化氫發生器及洗氣瓶 二氧化碳發生器及洗氣瓶 三氧化砷 0.002m. 之氯化鋇溶液 0.0004m. 之鉀明礬溶液 0.2m. 之氯化鈉溶液

4. 實驗手續 置蒸餾水 200c.c. 及三氧化砷 5gr. 於 500c. 之玻杯中, 煮沸十分鐘; 俟冷, 濾入 1500c.c. 之玻杯中; 用蒸水沖淡至 1000c.c.; 置通風廚中, 通入洗過之硫化氫急流, 至溶液呈雲霧狀爲止; 再通入洗過之二氧化碳氣流十分鐘, 以去溶液中之硫化氫。取出通風廚, 再行過濾, 將濾液收集於另一大玻杯中。

用蒸餾水將 30 個試管洗至十分潔淨, 分爲三部, 每部十個, 用簽條分別編號。用一滴管, 分注硫化砷溶液於第一部十個試管中, 每管盛液 10c.c.; 再用一滴管, 照 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0c.c. 比例, 注入氯化鋇溶液於各試管中; 每管於注入後, 立即加塞, 倒轉二次, 俾管內溶液得以勻和, 但不可搖振; 轉後靜置試管架上, 俟最末一管處理完畢, 待 15 分鐘, 再將全部試管倒立一、二次; 再過 5 分鐘, 乃置全部試管於黑面之前, 使光直接射於管上。比較各管中上層溶液之清澈程度, 以管中溶液十分清澈時管內所有最低氯化鋇濃度, 作爲所求之沉澱濃度。

用第二第三部試管, 重做上述實驗, 惟以鉀明礬溶液及氯化鈉溶液分別代替氯化鋇溶液。

5. 結果之處理 (一) 根據所用硫化砷溶液及電離質溶液之體積, 算出

沉澱濃度。(二)以有效傳點原子價(v)倒數之對數作縱量,沉澱濃度(c)之對數作橫量,於方格紙上,作一平勻圖線。(三)根據此圖線,求出下式中之二常數 n 及 k ,

$$\log \frac{1}{v} = \frac{1}{n} \log c + k.$$

6. 討論 如全部試管中之溶液,其渾濁度依次遞加或遞減,而無一清澈時,當重做一次。若依次遞加,表示注入電離質之最少量,已超過沉澱濃度;故全部管中,均起反沉澱(peptisation)現象;重做時可用刻度量管注入電離質溶液,而將其比例減為 0.05 至 5c.c.。若依次遞減,表示注入電離質之最多量,亦不足沉澱濃度;故全部管中,沉澱均不完全;重做時可增加注入電離質溶液之比例,或改用較濃電離質溶液。

在三部實驗中:鉀明礬及氯化鋇之沉澱濃度,表示最清銳;氯化鈉則往往可有數管均呈清澈之現象。若遇此等現象,沉澱濃度以最低濃度為準。

如欲得更正確之結果,可將電離質溶液注入量之比例減小;不過比例愈小,則各管所處環境及所經歷史,愈須一律,比較時方得相稱之精確。

結果處理中之算式,係根據硫化砷溶液清澈時,傳點被吸量與其原子價為反比,及實驗四十四中所舉福勞特列恆氏凝吸式而得。

照理須於上述所得值 C 中減去被吸去之傳點濃度,方能代入算式;唯因被吸量極小,故可不計。

[實驗第四十三]

實驗結果記錄

試管編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	部屬
加入電離質溶液量											1
											2
											3
清澈管編號											1
											2
											3
室溫											

[實驗第四十四] 固體在溶液中之凝吸(adsorption)

1. 實驗範圍 凝吸之意義 凝吸之可逆 凝吸式 (adsorption equation) 之推證

2. 大意 在室溫內,分置醋酸,蒸餾水,骨炭於十個圓錐瓶中;經相當搖振,使得平衡後,濾去骨炭;用標準氫氧化銀溶液,滴定濾液中醋酸之濃度。

3. 設備 250c.c. 之圓錐瓶 22 個,其中 10 個須配有良好瓶塞,玻璃塞最好。50c.c. 之滴管三支 10c.c. 及 20c.c. 之吸量管各一支 小漏斗二個(附架) 骨炭粉一瓶 約為 0.5N. 之醋酸溶液 0.1N. 之標準氫氧化銀溶液 酚酞溶液

4. 實驗手續 將圓錐瓶洗淨吹乾,分編有塞與無塞者各十個為 1 至 10 及 1' 至 10' 號,貼上紙簽。於有塞之十個瓶中,依下示濃度及體積,用滴管分配醋酸及蒸餾水:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
醋 酸	2.5c.c.	5	10	20	40	80	5	10	40	40
蒸 餾 水	97.5	95	90	80	60	20	45	40	60	60

次於 1 至 8 八瓶中,加入骨炭粉 3.00 克;9 瓶中 4.50 克,10 瓶中 6.00 克。塞緊瓶塞,至少搖振十分鐘;再加蒸水 50c.c. 於 7,8 二瓶中,重搖五分鐘;最後用小漏斗及濾紙,將瓶中溶液分別濾入無塞之 1' 至 10' 十圓錐瓶中。

用 20c.c. 吸量管;自 1' 瓶中吸出濾液 40c.c.,置未編號之圓錐瓶中;以標準氫氧化銀溶液滴定其醋酸含量,用酚酞為指示劑。如濾液之量足用,此項滴定可重複一次;2' 瓶中濾液依樣分析之。

將 3'4'7'8'9'10' 瓶中濾液，依 1'2' 瓶中濾液分析法分析之；惟每次吸出濾液以 20c.c. 為準。

用 10c.c. 吸量管，自 5'6' 瓶中吸出濾液 10c.c.，照上法分析之；未將所用醋酸溶液濃度，用同法滴定之。

5. 結果之處理 (一) 根據滴定結果，算出所用醋酸及各濾液之濃度 (C)；以每 c.c. 等於標準氫氧化鉍溶液若干 c.c. 表示之。(二) 根據所用醋酸濃度及配合時用去醋酸及蒸餾水之比例，算出骨炭未加入時各瓶中醋酸之濃度 (c₀)；表示法同上。(三) 自 (一) 及 (二) 之算出值，推算各瓶中被骨炭吸去之醋酸量 (X)；表示法同上。(四) 自各瓶中骨炭粉之用量及醋酸被吸量，算出每骨炭粉單位重量所吸之醋酸量 $\left(\frac{X}{m}\right)$ 。(五) 將瓶之編號及算出 (c), (c₀), (X), $\left(\frac{X}{m}\right)$ 各值，列為一表。(六) 以 $\left(\frac{X}{m}\right)$ 之對數為縱量，(c) 之對數為橫量，於方格紙上，作一平勻圖線。(七) 依據此圖線，求出福勞特列恆氏 (Freundlich) 凝吸式 $\frac{X}{m} = aC^{\frac{1}{n}}$ 中之常數 a 及 n。

6. 討論 圓錐瓶塞，如無破裂者，以橡皮塞為宜；木塞多細孔，搖振時與醋酸接觸，亦可發生凝吸現象，引入舛差。

凝吸量原應與凝吸物面成正比例；惟如所用骨炭粉極勻，則其總面積自與其重量成正比例。

骨炭粉之凝吸力，往往因種類而有不同；實驗中用量，如嫌過多或過少時，指導員儘有伸縮餘地，不必拘泥。

嚴格言之，此實驗應於定溫下舉行；如各瓶平衡時之溫度不同，所得實驗值即不合凝吸式；惟在通常情形下，苟室溫無急遽或局部變化，其所引入之舛差，尙可不計耳。

[實驗第四十四]

實驗結果紀錄

滴定之溶液	滴定溶液體積	用去標準 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液
濾液 1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
原用標準溶液		
濾液時之室溫		

十六 折光(Refraction), 偏光之旋轉(Rotation of Plane of Polarized Light), 光譜(Spectrum) 及景線(Spectrum Line)

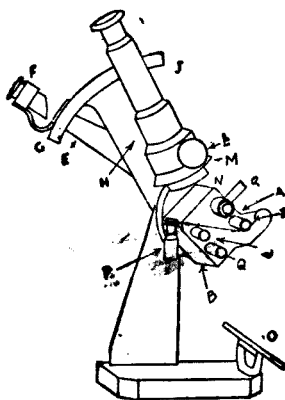
[實驗第四十五] 用阿白氏折光計 (Abbe refractometer) 以測定純液體及混合液體之折光係數 (index of refraction)

1. 實驗範圍 折光係數之意義及測法 混合液體折光係數與其成分之關係 比折光度 (specific refractivity) 及分子折光度 (molecular refractivity) 之計算

2. 大意 在定溫時,用阿白氏折光計(附圖及用法,均以1926年 Adam Hilger 公司目錄編號 M. 46之式樣為準),測定下列諸液,對於納光譜線 D 之折光係數:(1)純苯,(2)純異丙醇;(3)含有 20% 重量苯之苯與異丙醇混合液,(4)含有 40% 者,(5)含有 60% 者,(6)含有 80% 者,(7)未知成分甲液,(8)未知成分乙液。

3. 設備 大意中所指定之阿白氏折光計及其附件溫度計等 2c.c. 之吸量管 定溫水流 大意中所述之各種液體

4. 實驗手續 先將附圖與儀器之全部詳細校閱,認明所註字碼指定之部分。



校正折光計之刻度（可於上課前由指導員舉行之，否則須於指導員指導下舉行之），插溫度計於N管，用長約30cm.之橡皮管接通T及S二管，將定溫水流通入管中，俾繼續經TS二管，而於R管放出。俟溫度計之溫度已不變，手握E臂及H架向R管下轉，至不能再轉為止（轉時須甚輕緩，勿使與他部有劇烈之接觸）。旋動P開關，使AB二部分開；若AB二部上之玻璃面已十分乾潔，以2c.c.之吸量管吸取被測液少許，滴於平置之A部玻璃面上，其量約使全面得沾潤為度。關合B部，旋緊P；若玻璃不甚乾潔，或留有其他污物，先以毛刷刮去固體細粒，再用潔淨絲巾或軟紙揩抹，須至十分乾潔，方可將被測液滴上。揩抹時當極輕緩，勿使玻璃面發生條痕，尤不可以手指或其他不潔及硬物觸接玻璃面。

被測液既已夾入AB二部之玻璃間，仍以手執E臂及H架上轉，至J管至垂直位置為止。再轉E臂至G尺之最前端，配準反射鏡O之位置，以目鏡E中得見最亮之光面為止。再配準目鏡E之焦點距離，使十字線十分清晰；配準讀尺鏡F之焦點距離，使G尺刻度在鏡中十分清晰；緩緩拉臂向後，使目鏡E中得一半暗半亮之光面。此時暗亮之交界或現有彩色而不甚清顯，旋轉L使得極明晰之暗亮交界為止。最後微動E臂，俾十字線交點適與此交界相重；自讀尺鏡F中記下E臂所指刻度，即為被測液對於鈉光譜線D之折光係數。刻度可讀至小數點後第三位，其第四位以估測定之；每測定一折光係數時，可將E臂自前後轉至適當地位而取平均刻度，復旋動L至另一地位，用同法收其平均刻度，如此二種平均刻度完全相等，其數值方為正確，否則須重做；如數次結果均不合，可請指導員將儀器重行校正。折光係數既已完全測定，再記下N管中溫度計之溫度。

照上述手續，一一將大意中所舉各液之折光係數測定，整理儀器，使仍恢復其未用前之情狀為止。

5. 結果之處理 (1)如測定各液折光係數時之溫度不同；假定每溫度升高一度時折光係數之減低為0.0004，將量得各折光係數改正至同一溫度。(2)以已知成分溶液之百分成分作縱量，其相當折光係數作橫量，於方格紙上，作一大小適宜之曲線。(3)自甲乙二未知液之折光係數及所作曲線，推定二液之百分成分。(4)依照L. Lorenz及H.A Lorentz公式，算出純苯及純異丙醇之比折光度及分子折光度；其相當密度，可自Landolt and Bornstein's "Phys. Chem Tab." 或 International critical tables 或其他

表上查得之。

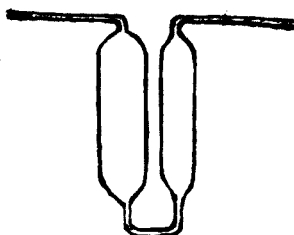
6. 討論 阿白氏折光計之理論及其詳細構造與用法，可參考附表之說明書，或其他相當專書。

定溫流水之來源，普通可取自恆溫器；如此則結果處理中(2)項之改正計算，可以完全省去。如無恆溫器，以自來水等代之；但亦須使其溫度變異勿太大。

計算比折光度及分子折光度時所用公式，除結果處理中(4)項所述外，尚有 Gladstone and Dale 所定者，其詳可參考光學或理論化學專書。

本實驗為未做實驗第十七者而設計；如已做實驗第十七，可單獨定純液體一種或二種之折光係數，再照下述方法，測定其密度：

測定液體密度之法甚多，其比較普遍而精確者，為用沃司華氏測密管 (Ostwald pyknometer)。此管形狀，略如下圖。測密手續，先將管洗淨，內外



吹乾，懸天秤上稱至 $\frac{1}{10}$ mg.。於 a 端接一橡皮管，用口微吸，同時將 B 端浸入蒸水中，使蒸餾水裝滿測密管。埋管於恆溫器中，俟內外溫度已得平衡，視管中無氣泡存在，用吸水紙自 a 端吸去水滴，至水面適與管上刻度平齊為止。取管出恆溫器，用軟布擦乾管之外部，再稱其重至 $\frac{1}{10}$ mg.。傾去蒸餾

水，用氣吹乾，照上法再稱管中滿裝欲測液體之重，至 $\frac{1}{10}$ mg.。如液體為極易揮發者，在稱重之前，取管出恆溫器之後，其 ab 二端，均宜以短橡皮管及玻璃密封，以防其揮發失重。計算液體密度時：自空管及管中裝滿蒸餾水時二種重量之差，及含有空氣蒸餾水 1gr. (用銅法碼在空氣中稱得者) 所佔體積之表值直接算出管之體積；再自空管及管中裝滿液體時二種重量之差，加入空氣浮力改正，作為所稱液體之真重，以算出其密度。

[實驗第四十五]

實驗結果記錄

液體編號	溫度	折光係數		
		第一平均值	第二平均值	最後測定值

[實驗第四十六] 旋光度之測定

1. 實驗範圍 旋光現象及比旋光度 (specific rotation) 之意義及測法與計算

2. 大意 在定溫時, 以次將下列蔗糖液:——(1) 含有蔗糖重量 5% 者, (2) 含有 10% 者, (3) 含有 15% 者, (4) 含有 20% 者;——盛於長為 10

cm. 及 20cm. 之特製玻管中；置入旋光計 (polarimeter) 內，分別用鈉光之 D 光譜線 (或其他相當光譜線) 測定其旋光度。

3. 設備 旋光計及長為 10cm. 與 20cm. 之特製玻管 弧光燈及其附件，所用炭極中心，可實以食鹽，(最近有 Schmidt 公司所製之電鈉燈，運用極便)。直流或交流電源，用以燃弧燈光者。濾光池及 $K_2Cr_2O_7$ 溶液 大意中所述之蔗糖溶液 特製玻管之保温套及定溫流水

4. 實驗手續 先將旋光計之構造及用法照說明書對清；如無說明書，隨時請指導員說明。洗淨特製玻管，盛以蒸餾水，旋緊管蓋，套一管入保温套中；同時使定溫流水開始流通，置套入偏光管 (polarizer) 及分析管間 (analyzer)。偏光管前端置 $K_2Cr_2O_7$ 溶液濾光池 (如用電鈉燈，此池即無須插入)；聯接電源於弧光燈，配妥弧光強度及燈前之透鏡，上下移動燈及濾光池之位置，適使電光先經濾光池而平行射入偏光管。再配準分析管目鏡之焦點距離及保温套之高低，旋轉分析管，至目鏡中二半圓光場之光強相等為止。自刻度尺上記下上下二指針所指角度，傾去管中蒸餾水，以次裝入大意中蔗糖溶液；測定目鏡中二半圓光場相等時。上下二指針所指角度。

照上法用第二玻管測驗之。測驗畢後，須將儀器各部整理至實驗開始時之情形。

5. 結果之處理 (一)以蒸餾水旋光度為零點，算出各觀察之旋光度。(二)觀察糖液成分，所用管長及旋光度之關係。(三)算出各觀察之比旋光度而取其平均值。(四)算出平均比旋光度與公認值之百分舛差。

6. 討論 若所用之 $K_2Cr_2O_7$ 濾光池不足使弧光電燈中放出之光成單波長，可再用 $U(SO_4)_2$ 濾光池置其後重濾之；又普通鈉焰光太弱，過濾後往往嫌強度不足。

保温套如不用，即可將玻管置偏光管及分析管間測之；苟室溫無劇烈變化或特別高低，所得結果亦不至十分相異。

同一物質之比旋光度，因所用偏光之波長而異；故欲使實驗結果正確，須用單波長之偏光。現在科學上最通行之四種單波長光，為鈉之 D 光譜線及水銀之黃綠紫三光譜線。

上述實驗，最好於暗室中舉行之；如無暗室，亦宜於光線極弱處舉行之；或隨時以黑布遮幕實驗室窗戶，俾避強光，亦妥。

此實驗可與實驗第二十選做，不必兼做，以免無謂之重複。

[實驗第四十六]

實驗結果記錄

糖液成分		上部轉角		下部轉角		後最平均
			平均		平均	
0%	10cm. 管					
	20cm. 管					
5%						
10%						
15%						
20%						
定溫流水之溫度			室中氣壓			

[實驗第四十七] 元素光譜線波長 (wave-length) 之測定

1. 實驗範圍 數種金屬重要光譜線波長之測定 分光分析 (spectrum analysis) 之大意

2. 大意 將下列金屬元素——銻 (Cs) 鎘 (Cd.) 鈣 (Ca) 鋇 (Ba) 鋰 (Li) 鎂 (Mg) 鉀 (K) 鈉 (Na) 銣 (Sr)——之氯化物, 分裝於炭棒中心 (炭棒中心有孔者), 或以炭棒浸其溶液中後乾之; 用此炭棒作弧光燈中之炭極, 以光波檢定計 (wave-length spectrometer) 分別測定上列各元素重要光譜線之波長。再以被分析品裝於炭棒中心, 用作燈極, 測定其所生光帶中各光譜線之波長, 而推定其所含有之金屬原質。

3. 設備 Adam Hilger 公司製造之光波檢定計及其附件 (以 1926 年式 D77 為準) 大意中所述之各種炭棒 有孔純炭棒及分析品 弧光燈及其附件 直流或交流電源, 用以燃弧光燈者。

4. 實驗手續 先參看 Hilger 公司之說明書，將光波檢定計之構造及用法完全看明；如有疑義及不明瞭處，須向指導員問明，萬勿將檢波器各部隨意移動，以作試驗。

在指導員指導下，配妥檢波計各部，以含有鈉鹽之炭棒作電極，使弧光燈開始發光；調節燈光強度及燈之地位，俾燈光經燈前之透鏡，射入檢波計對光管之微隙；配準微隙之大小與放大管之焦點距離及其上目鏡之焦點距離，轉動檢波計旁之刻度鼓狀頭。使頭上指針適指 5896 處。視目鏡中之黑尖或十字交點是否適與鈉光譜線之左一線相合；如不合，請指導員指導改正；如完全相合，再轉動刻度鼓狀頭，使鈉光譜線之右一線完全與黑尖相合。記下頭上指針所指刻度。如此依次將炭棒調換，照上法測定各光譜線之波長。

將分析品細粉裝入有孔純炭棒中，打緊，調作燈極。依照前法，一一測定其光帶中之各光譜線波長，最後記下室中氣壓值。

實驗終了後，整理儀器用品，使恢復實驗開始時之情形為止。

5. 結果之處理 (一)將測定各金屬元素諸光譜線波長，依大小次序，列為一表，並於每光譜線波長後，註明屬於何元素者。(二)參照分析品光帶中諸光譜線波長與上列表值，決定分析品中含有之金屬元素。

6. 討論 發射光譜 (emission spectrum) 普通可分三種：一為火焰光譜 (flame spectrum)，二為火花光譜 (spark spectrum)，三為弧光光譜 (arc spectrum)。同一元素，在此三種光譜中所發出光譜線之數及其強度，不必盡同；故不同類光譜中光譜線之比較較難。

光譜線波長，可因壓力之不同而變異；普通表值，均以 1 氣壓為標準。其變異度與壓力之關係，可參看專書；惟實驗結果不欲其十分精確時，此種改正，可以省去。

所用炭棒，均含多少雜質，故所得光譜中往往有雜質光譜線混入。實驗時須特別留意，勿使雜質光譜線與欲測光譜線相淆亂。雜質光譜之認識，可先用純炭棒作燈極而觀察其光譜，此時光帶中所具有之光譜線，均來自雜質，則將來正式測驗時淆亂之弊，即可防止。

此實驗理應於暗室中舉行之；如無暗室，可參看實驗第四十六討論中辦法。

鉍，錳，鈣，鋇，銦，鎂，鉀，鈉，鋇之重要光譜線如下：

- (1) 鉍——4555, 4593,
- (2) 鎘——5086, 4800,
- (3) 鈣——4227, 6162, 6493, 6439,
- (4) 銀——4934, 4554, 5536,
- (5) 銦——6708, 6103, 4603,
- (6) 鎳——5167, 5173, 5183, 5528,
- (7) 鉀——7699, 6939, 6911, 5832, 5813, 4047, 4044,
- (8) 鈉——(5890, 5896) (6154, 6161) (5682, 5688),
- (9) 鋇——4607, 4962, 4216, 4078。

[實驗第四十七]

驗 結 果 記 錄

室中氣壓					
被測物質	波 長 (以Å為單位)				
鉍 鹽					
鎘 鹽					
鈣 鹽					
銀 鹽					
銦 鹽					
鎳 鹽					
鉀 鹽					
鈉 鹽					
分 析 品					

[實驗第四十八] 吸收帶譜(absorption band)之觀測

1. 實驗範圍 吸收帶譜之意義及其在可見度內之觀測 蘭氏定律(Lamberts law)及皮氏定律(Beers law)之證驗 吸收曲線(absorption curve)之意義及求法 吸收帶譜與分子構造之關係

2. 大意 在室溫下,用 Adam Hilger 公司所製吸收光波檢定計(Hilger-Nutting spectrophotometer H105),分別觀測下列各溶液之吸收帶譜:(1)在 $\frac{1}{20}$ f. HCl 中濃度為 10^{-4} f. 之甲橘紅(methyl orange)溶液,(2)在 $\frac{1}{20}$ f. KOH 中濃度為 10^{-4} f. 之甲橘紅溶液,(3) 0.01., 0.002 及 0.0005f. 之過錳酸鉀溶液。

3. 設備 Adam Hilger 公司所製吸收光波檢定計全部,用太陽燈(Pointolite Lamp)為光源,并附 10cm. 及 20cm. 長之吸收管各二個。用於太陽燈之相當電源 大意中所述之各種溶液

4. 實驗手續 先參考 Hilger 公司之說明書,或狄氏(Twyman)所著之“The Practice of Adsorption Spectrophotometry”(亦係該公司出版);將吸收光波檢定計之構造及用法完全看明。如有疑義及不明處,須向指導員問明,萬勿將吸收光波檢定計各部隨意移動,以作試驗。

在指導員指導下,配妥吸收光波檢定計各部及太陽燈之位置。

用蒸餾水洗淨 10 cm. 長之吸收管二個:一個裝入蒸餾水,一個先以 $\frac{1}{20}$ f. HCl 之鉀橘紅溶液盪洗,次乃裝滿之。水中及液中之氣泡,須全行除去。拭淨管之二端,將盛水管置於吸收光波檢定計之上架,盛液管置於下架,開足太陽燈,拉開遮片(shutters),使全部光譜顯露;略行測定各吸收帶譜之中心在波長何處,然後再精密分測各吸收帶譜中吸收係數(absorption coefficient or distinction coefficient)與波長之關係。測法:轉動檢波器旁之刻度鼓狀頭,使目鏡之墨尖適指吸收帶譜之始現處;關上遮片,使僅露欲測

光譜之一部，此部之大小，以全部光強相等爲度。轉動鼓狀頭下詢部之旋鈕，至目鏡中上下二部光譜呈相同強度爲止；壓目鏡下部電鈕，開鼓狀頭旁及密度 (density) 刻度圈旁之小電燈；記下光波波長與密度。次使黑尖漸向吸收帶譜之中心移動，依樣測定波長與吸收係數，直至吸收帶譜之中心爲止。接續二次記錄之波長距離，由吸收帶譜強度變換之速率定之；速率宜較短，以增精確，遲處可較長，以省時間。自吸收帶譜中心再前進之手續，仿此類推。

依照上法，再測 $\frac{1}{20}$ f. KOH 之甲橘紅溶液吸收帶譜。

過錳酸鉀溶液吸收帶譜之觀測，可分二部：第一部用 100mm. 吸收管，除 0.01f. 溶液，須將所有帶譜，全部觀測外，其餘淡液，祇須每種觀測一選定帶譜已足；第二部用 20mm. 吸收管，各溶液均祇須觀測所選定之一帶譜。觀測法同前節所述。

5. 結果之處理 (一)根據密度等於吸收係數，吸收管長及溶液濃度三者乘積之關係，算出各吸收係數之相當值。(二)以吸收波長爲橫量，吸收係數爲縱量，在方格紙上，作平均吸收曲線。(三)根據在吸收波長爲定值時，各過錳酸鉀溶液之吸收係數，估測結果與皮氏定律之百分差。

6. 討論 如時間不足，本實驗可酌量減少觀測溶液種數；暗室之暗濕程度亦須較佳。

吸收帶譜之地位，通常可別爲三部：在紅外線部 (infra-red) 者，可用熱合雙金屬測之；在紫外線部 (ultra-violet) 者，可用攝影法測之；惟在可見度內者，始得直接觀測。

吸收波長與吸收多少之關係，除上述所作之圖線，可以表示外；其餘如直用密度與吸收波長作圖線，或用吸收係數之對數與波長作圖線，得所謂對數吸收曲線 (logarithmic absorption curve) 者，亦極普通。

實驗結果與皮氏定律之不合，有時即表示濃度變換時，吸收分子在溶液中發生化變；如遊離及縮合等等，其詳可參考專書。

附錄 實驗室之組織及其公共設備

以每次舉行六組實驗，每組二人合作為標準。實驗室佔地應在 800 平方英尺左右；此外尚宜有天秤室一，佔地約 100 平方英尺，暗室一，佔地約 150 平方英尺。如地位狹隘，可將暗室之設備變通，平時代作普通實驗室用，天秤室與定量分析公用亦可；惟時間不宜衝突。暗室與天秤室，均宜直通實驗室，至少與之貼近，以便管理及指導。實驗室旁，須另闢指導員豫備室，儀器藥品儲藏室；能與實驗室鄰近最好，否則，亦無甚緊要；因理論化學實驗性質關係，實驗室以較靜地位為佳，與有機及定性分析實驗室，當隔離較遠，以免貴重及精細之儀器，被煙氣所侵蝕。

以每次舉行六組不同實驗為標準。實驗室中，應有下述之公共設備：

(1) 實驗桌六張，以高 32 英寸，長 94 英寸，寬 34 英寸為度；桌下不宜附有抽屜或箱櫃，俾實驗者坐時，得將足部及膝部，容置桌下。

(2) 沿壁或窗，宜做固定壁桌；其高度應在 34 至 38 英寸之間，其長及寬，視實驗情形而定，惟寬度不宜小於 16 英寸；桌面下層，可附做抽屜；抽屜下層，可附做箱櫃；抽屜及箱櫃之大小，不宜一律，應視置入物件之情形，計劃分配之。

(3) 工廠小件用具一組，另做一廚裝置之；零星工場用材料及電料，亦可附置其中。

(4) 電源至少須有直流交流二種，能每種均具 220 伏及 110 伏二類最佳；否則，交流可另裝變壓器補救之。蓄電池能有 6 伏者二組，2 伏者八個，已足應用；惟充電時如須用交流電，則當備整流器，現所通用之真空管整流器及氧化亞銅整流器，均可合用。

(5) 電線電路，須分別清楚，且力求分配得當；線路以露出為宜，俾便修理；各線路應集中於總開關板，以便管理及調劑。用線組細，視每線上最大電流定之，裝時當先計算，太細有焚毀之虞，太粗空費金錢。直流及交流，220 伏及 110 伏，如各有專線者，插頭宜各不同，或用不同記號或顏色分別之，以免偶一不慎，將儀器燒毀或損壞；如能隨意交換者，實驗時，指導員應先行注意，務使各插頭上電壓性質及其大小，適與其近旁儀器所當用之電壓性質

及其大小相合。

(6) 自來水管及煤氣管之分配，應視實驗室之情形而定。惟有五點宜注意：第一點，每實驗桌上之龍頭數及分配情形，不必相同；第二點，裝置時應先有詳細計劃，勿隨意或隨匠人便利；第三點，全室水管及煤氣管，應各有總開關；第四點，水龍頭及煤氣龍頭，應有極明顯之分別；第五點，水管及煤氣管以露出為宜，因目下國內對此種裝置工程，尚極幼稚，極易犯漏水走氣之病，露出外面，則易於尋出其漏水走氣之處，而加以修理。

(7) 通風廚一，不必太大，有 4 平方英尺底，3 英尺高已足用；惟廚中須裝有水龍頭，煤氣龍頭及出水池。

(8) 出水管以鉛製為宜，其裝置情形，當然與水龍頭之分佈有關。出水池及洗滌箱，用磁製最佳；否則以木製而內包鉛皮為宜。鉛皮可用錫銲合，惟須用氯化鋅作銲藥；白鐵不能用，侵蝕及銹壞太速，時時更易，既不經濟，且極麻煩。洗滌箱四周闊邊，宜向內斜，以利濺出之水，回流入箱；箱之近旁，更宜附裝木架，俾安置洗過玻璃器具，俟其乾燥。

(9) 天秤室最好為南北長而東西短之房間；北向有窗，沿窗置一桌，為置放零物之用。離窗約 2 英尺（以太陽光不能自窗直接晒及為度），沿東西壁，分置天秤桌二，其高寬視壁桌，長約 8 英尺，能用水泥鋼骨，與壁做牢，使減少震動機會，最佳。桌上分置分析天秤四架，其所能負重及感量，應在 200gr. 及 10^{-4} gr. 左右；如室中光線不佳，或須晚上應用天秤者，每天秤上前方，宜裝有電燈，并附回光設備，天秤法碼四組，至少有一組經過精細較正；其儲置處，以安全而近於天秤為宜。天秤桌旁，陽光所不及之壁上，可掛一水銀氣壓表，以能讀至 10^{-1} mm. 為度；氣壓表外，護以三面玻璃之長方匣，匣外附有一表，將氣壓表應有之改正，如真空改正，高度改正，緯度改正，溫度改正等，全行載明，以備查考。室中用凳，當用高度能調節者。

(10) 實驗室中之冰箱，宜置陰涼處；且須附設碎冰及鑷冰器。其出水口，宜與出水管直接。

(11) 除分析天秤外，尚應有粗天秤及法碼一組；其所能負重及感量，以 2g. 及 0.1gr. 為度。又三足天秤一架，其所能負重及感量，以 200gr. 及 10^{-2} gr. 為度。

(12) 抽空設備，當有能抽至 0.1mm. 水銀柱以上之抽氣機一架。如自來水壓力不足，水流抽氣管應用不便，再備一能抽至 10mm. 水銀柱以上之

抽氣機一架。如係用油抽氣機，抽進氣體之乾燥等事，宜特別注意。

(13)熱氣箱一只，備烘乾器具等之用，以用電熱者為宜，俾便節制溫度，且較清潔。

(14)恆溫器約有大號一具，中號二具，小號一具已足用；均以用電節制其溫度者為宜，容積以9立方英尺、3.5立方英尺，及2立方英尺左右為宜。小號者更須透明，以便觀察。

(15)實驗室中，如無壓縮空氣可用，當另置打氣設備，以為乾燥器具等之用；能備電動吹氣機最佳。否則，腳踏鼓風器或手捏橡皮球鼓風器尚合用。

(16)實驗室中須備坐凳。又須備高1英尺上下之脚踏數個，以調劑實驗者之高度。外此黑板及佈告板各一方，其地位及大小，可視實驗室情形定之。

(17)壁桌抽屜及箱櫃內，可分置零星公用物件，并於外面標明之；或將其編明號碼，另作一表，表明何物置何號內，公佈於佈告板上。其零星公用物件之種類，大約為大小橡皮塞，粗細橡皮管，大小木塞，粗細玻璃管，粗細玻璃棒，穿孔器，剪刀，小刀，銼刀，尺，標籤，濾紙，吸水紙，粗細銅鐵絲，純棉，紗線，毛巾，紗繩，火柴，漿糊或膠水，白臘，寒膠，Dekhotinsky 膠或火漆，各種燈，及其附件，竹勺，吹管，水鍋，沙皿，試管夾，滴管夾，捏夾，自由夾，三足架，鐵圈，小木塊，以及恆溫器中用各種附件等等。

(18)其他當由指導員收藏或管理，可臨時借用者，為計算尺一支，軟鞭式曲線尺一支，六位對數表一冊，Landolt-Bornstein，或其他常數表一部，玻璃工作小設備一組。

(19)置放藥品，儀器，及溶液瓶之廚櫃，其數量形式，不必固定；推須合下列條件：第一，廚櫃形式，不必一律，以合用為原則；第二廚櫃不宜太深，深則每格置物一排，不經濟，二排以上，觀察不清楚，太淺則瓶或儀器稍大者，即不能置入，普通以14英寸左右為適當；第三，廚櫃分格，切勿固定，以能隨時調節者為宜；第四，巨大儀器，宜特製廚櫃安置之；第五，如缺少經驗，宜有儀器藥品後，再計劃做廚櫃，比較易於着手，萬勿憑個人理想及估測，貿然從事。

406

