

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，但確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。

# 目次

# 序言

|                        |    |
|------------------------|----|
| 總論                     | 1  |
| 實驗次序                   | 9  |
| 一 氣密蒸氣密及分子量            | 9  |
| 第一 用直接稱重法以測定氣密及其分子量    | 9  |
| 第二 用杜姆氏法以測定蒸氣密及其分子量    | 11 |
| 第三 用梅言氏儀器以測定蒸氣密及其分子量   | 13 |
| 二 液體之黏度及表面張力           | 16 |
| 第四 比黏度之測定              | 16 |
| 第五 表面張力之測定             | 18 |
| 三 蒸氣壓及溶質下降蒸氣壓之關係       | 22 |
| 第六 用測定沸點法以求蒸氣壓與溫度之關係   | 22 |
| 第七 用飽和空氣法以測定溶媒及溶液之蒸氣壓  | 25 |
| 四 蒸餾與蒸氣壓之關係            | 28 |
| 第八 水汽蒸餾與蒸氣壓之關係         | 28 |
| 第九 具有最低沸點混合溶液之蒸餾（粗簡法）  | 30 |
| 第十 同上（精密法）             | 32 |
| 五 溶質在二相中之分配比           | 36 |
| 第十一 氣體在二種不相溶液體中之溶度及分配比 | 36 |
| 六 溶質在溶液中之分子量           | 40 |
| 第十二 自沸點高增以測定溶液中溶質之分子量  | 40 |
| 第十三 用孟氏儀器以測定溶液中溶質之分子量  | 42 |

|      |                            |     |
|------|----------------------------|-----|
| 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，保藏法，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

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

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

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

$$P.E. = 0.85A.D. = 0.67M.E.$$

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，可在其數量後，用士號附記其差數，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。譬如有一二數量  $100.06 \pm 0.02$  及  $10.12 \pm 0.02$ ，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，閱讀時尚不甚便。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  $3.12 \times 10^{-3}$ ；又如 450，若測定此量時之準確度祇及 5 字，可書作  $45 \times 10^1$ 。

(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外差，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，而所得結果尚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，否則用對數為宜。

(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為已知各直接測定數量之舛差，推求間接測定數量之舛差；二為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。若其關係為越函數 (transcendental function)，可用微分方法定之；若其關係祇為加減，則間接數量之最大舛差，為各直接數量舛差之和，其最合理舛差 (most probable error) 為各直接數量舛差平方總和之平方根；若其關係祇為乘除，則間接數量之最大百分舛差，為各直接數量百分舛差之和，其最合理百分舛差，為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  $P = A_1^2 A_2 / A_3$ ;

$$A_1 = 10.5 \pm 1.0\% \quad A_2 = 24.3 \pm 0.8\% \quad A_3 = 17.8 \pm 1.2\%,$$

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

再如  $P = \sqrt{A_1 \ln A_2}$ ;

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

則自微分方法，知  $P$  中舛差

由  $A_1$  來者爲：

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

由  $A_2$  來者爲

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

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

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

若其關係爲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  $P$  值舛差爲  $\pm 0.12$ ； $A_1 A_2$  及  $A_3$  之約數爲 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

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

$$A_2 \text{ 中可有之最大舛差} = \Delta_2 \div \left( \frac{dP}{dA_2} \right) = 0.0009,$$

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

(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  $45^\circ$  左右之角；(二)每格所代表之數量，應為 1, 2, 3, 4, 5 或其  $10 \pm n$  ( $n$  為正整數)之倍數單位——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：過大則測定數量之舛差放大，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，不必求各記號盡在線上，以能得繼續平實之線，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，手皆勿觸球體，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  $\text{CO}_2$  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；故其資料形狀容積及重量，均宜與裝盛二氧化碳氣之玻球相等，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量        |       |       |
| 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