

溫度對黏度之影響		不同液體沸點之比較	
黏度之測定		沸點與臨界溫度之關係	
47 蒸汽壓力	119	48 蒸發熱	123
蒸汽壓力之測定法(沸點之測定法)		特魯頓規則	
溫度對蒸氣壓之影響		溫度對蒸發熱之影響	
第七章 溶液	126		
49 緒言	126	柯諾華洛夫第一第二定律	
50 理想溶液	126	57 蒸餾	140
51 溶液之黏度	129	58 不互溶之液體的沸點	145
52 溶液之表面張力	129	水汽蒸餾法	
53 溶液的若干光學性質	130	59 凝固點與熔點	146
54 蒸氣壓力	132	60 溶液之滲透壓	150
理想溶液		范特荷甫定律	
有正偏差的溶液		等滲溶液	
有負偏差的溶液		61 電解質溶液之性質	151
55 溶液之沸點	136	弱電解質溶液——阿累尼烏斯電	
最低沸點與最高沸點		離學說	
56 蒸氣的組成	139	強電解質溶液-離子強度	
第八章 溶解度	156		
62 緒言(溶解度規則)	156	65 非電解質固體在液體內之溶解度	166
63 氣體在液體內之溶解度	157	理想溶解度	
亨利定律		66 電解質固體在液體中的溶解度	169
理想溶解度		影響電解質在水中溶解度之因素	
溫度對氣體溶解度之影響		67 溫度與無機鹽類之溶解度關係(金	
氣體溶解度之表示方法		氏規律)	171
64 液體在液體中之溶解度	162	68 一種溶質在二種不互溶的溶劑中之	
完全互溶與部分溶解		分配	174
溫度的影響		69 固體在固體中之溶解度	177
其他物質之影響			
第九章 熱力學(一)	180		
70 緒論	180	76 生成熱	188
71 能與功作	181	77 燃燒熱	188
72 熱力學第一定律	183	78 溫度對反應熱之影響	189
73 熱力學第一定律的應用	184	79 熱力學第一定律在物理過程上的應	
74 反應熱(等壓等容反應熱)	184	用	190
75 蓋斯定律	187		

第十章 熱力學(二)..... 195

- | | | | |
|---------------------|-----|---------------------|-----|
| 80 可逆過程與不可逆過程..... | 195 | 87 化學過程與化學位..... | 212 |
| 81 熱力學第二定律..... | 197 | 88 逸度及活度..... | 214 |
| 82 熵..... | 198 | 氣體的逸度係數 | |
| 83 功儲與自由能..... | 203 | 強電解質稀溶液中之活度係數 | |
| 84 熱力學性質對於物性關係推求上之 | | (第拜-尤格爾之電離學說之極限定律) | |
| 應用..... | 206 | 89 相律..... | 216 |
| 85 熱量轉變為功..... | 209 | 90 熱力學第二定律之統計性..... | 219 |
| 86 吉布斯-蓋姆荷茨方程式..... | 211 | | |

第十一章 化學平衡..... 222

- | | | | |
|-----------------------|-----|--------------------|-----|
| 91 化學平衡定律與平衡常數..... | 222 | 硝化作用 | |
| 92 平衡常數與標準自由能..... | 224 | 磺化作用 | |
| 93 溫度對平衡常數的影響..... | 228 | 酯化作用及水解 | |
| 94 從反應熱與熵值計算平衡常數..... | 230 | 氧化還原反應 | |
| 95 熱定理與熵值的估計..... | 232 | 分子重排作用 | |
| 96 各類反應的趨勢..... | 239 | 97 多相反應中的化學平衡..... | 250 |
| 加合反應 | | 98 電離平衡..... | 254 |
| 縮合反應 | | 99 酸的強弱..... | 258 |
| 聚合反應 | | 100 化學平衡的計算方法..... | 265 |
| 代替鹵化作用 | | | |

第十二章 電化學..... 267

- | | | | |
|---------------------|-----|-----------------------|-----|
| 101 緒言..... | 267 | 107 溫度對導電度之影響..... | 281 |
| 102 電量與物質所起化學變化的質量間 | | 108 混合電解質之導電度..... | 281 |
| 之關係..... | 269 | 109 導電度之測定及應用..... | 282 |
| 法拉第定律 | | 電池常數之測定 | |
| 電流效率 | | 導電度滴定法 | |
| 電量計 | | 溶解度之測定 | |
| (一)導電度 | | 電阻測定手續 | |
| 103 導電度及電阻..... | 270 | 110 傳遞度..... | 284 |
| 104 導電體及導電的作用..... | 272 | 傳遞值對電解時的影響及測定 | |
| 105 電極對導電度之影響——比導電度 | 272 | (二)電動勢 | |
| 電池常數 | | 111 電極電池之電位..... | 287 |
| 106 溶液濃度對導電度之影響與當量導 | | 112 電池之原理..... | 287 |
| 電度..... | 275 | 113 電極之電位..... | 289 |
| 離子移動度及影響它的因素 | | 114 各種電極之標準電位..... | 290 |
| 離子移動度之絕對值 | | 115 溶液濃度對電極電位之影響..... | 291 |
| 電流密度 | | pH 值之測定(氫電極、Quinhy- | |

在表 6 中列舉了某些鍵能。

表 6 某些鍵的生成能 $E_{\text{鍵}}$ (千卡/克分子)

鍵	$E_{\text{鍵}}$	鍵	$E_{\text{鍵}}$	鍵*	$E_{\text{鍵}}$
H—H	103	O—H	110	C—H	98*
Cl—Cl	57.1	O=O	117	C—Cl	78*
Br—Br	45.4	N≡N	165	C—Br	66*
I—I	35.6	=N—N—	33*(1)	C—I	52.6
H—Cl	102.1	C—C	85*	C—O	82*
H—Br	87	C=C	145*	C=O	169*(167)
H—I	71	C≡C	200*		

(1)帶*號的這些值是不能認為確定的,在不同的著作中,常採用一組不同的數值。

在上面曾說過共價鍵的主要機構為共有的電子,在某段時間內,位於二原子核中間,而起着連繫二原子在一塊的作用。我們亦可想像這種連繫的力(或鍵能)與任何時間內存在於二原子核間的電子雲的密度及原子間的距離有關。共有電子對的增多,即鍵由單鍵變到雙鍵及叁鍵時,無疑電子雲的密度是增大,這樣也便增加了鍵能。比較一下 C—C、C=C 及 C—O、C=O 的鍵能就能明瞭這點。二個異向自轉的電子配對時,所能發生的一些引力,依量子力學原理亦是由於二個原子核中間電子雲的密度大於這個空間以外的密度所致。二個同向自轉電子所引起的斥力亦是由電子雲的密度在二核中間反較外面為小的緣故。單鍵鍵能與原子間距離的關係,有如下的經驗公式可以表示⁽¹⁾:

$$E_{\text{鍵}} = \frac{a \times b}{r^{5/3}} + 23 (x_A - x_B)^2$$

其中 r 為原子間的距離, x_A , x_B 為成鍵二原子的原素負電性, a 與 b 為常數,對於 N, O, F, H 四元素, a (或 b) = 8.03, 其它元素的 a (或 b) = 13.40, 利用此式計算百餘種單價鍵鍵能,均與實驗值接近。不過對於氯化物中的 H, a 或 b 等於 $4.63 + 4.7_A$ (r_A 為另一原子的共價半徑)。從上式可以看出這樣關係:二原子核間的距離愈短,鍵能愈大(其它條件相同時)。

實際上,在多原子的分子中,鍵能除與鍵合二原子的種類及是否複鍵有關外,亦多少要受鄰近連接的原子及原子鍵的影響。例如在 R—C—H 和 R'—C—H 二分子中, C—H 的鍵能要受 R 及 R' 之影響而稍不同,我們所確定的若干鍵能

⁽¹⁾ 金松壽,化學學報 21, 122—131(1955) 浙江師範學院學報, 1956年,第二期,第 127—129頁

的，只有那些光線的波長適合於能被吸收時方能會引起光化學變化此即稱為 Grotthuss-Draper 定律。(2) 有色物質分子吸收可見光線，或無色物質吸收紫外線(或紅外線)變為活潑後，可能在未發生其他作用前，其所獲得之額外能量即被周圍其他分子的碰撞而除去。因而吸收的光能完全變為分子的動能(即變為熱能)，此為吸收光線後最常見的現象。(3) 分子吸收一種光量子使電子能態及振動能態等改變後，分別恢復牠們的原狀，而放射出好幾種與先前所吸收光量子大小不同之光量子或光線，此稱為拉曼效應⁽¹⁾。此種散射現象的研究對分子結構的理解有很大的幫助。(4) 分子吸收光線後經過很短的時間後(約為 10^{-7} ~ 10^{-8} 秒)又將光線重新放射出來。光波可與原先光波相同或不同此即平常所見的螢光現象⁽²⁾。多數的情形，放射或散射光線之波長常較吸收之光線為長。許多物質都能吸收不可見之紫外線而放射可見光線。因而呈現相當強度之閃閃亮光。有的甚至可以接受 X 光而呈螢光。例如 X 光機上的螢光板即係以氫亞鉀酸鋇⁽³⁾等物構成。呈現螢光之物質甚多，如螢石、鈾玻璃、石油、許多有機染料之溶液，曙紅、螢光粉⁽⁴⁾、硫酸奎寧、葉綠素及鈉、汞、碘等蒸氣。許多藥物曝露在紫外線下產生之特殊螢光常用來鑑別牠們。用螢光計測定螢光之強度常用來作定量分析。例如 riboflavin 在 CHCl_3 中之濃度常用此法來測定。

螢光現象是當光源移去後，即行停止，因光線一經吸收，隨即放出。但尚有一類物質吸收光能後並不立即完全放出，光源移去很久後，尚能繼續放射，此等現象稱為磷光⁽⁵⁾。鹼土金屬之硫化物即係此等物質，通常能與之形成固體溶液之一些雜質常為放射磷光所必需。

(1) Raman effect

(2) Fluorescence

(3) Barium platinoeyanide

(4) fluorescein

(5) phosphorescence

再將 A 瓶的位置移下，則 B 管內之汞面亦將隨之下降。而在 B 之上端部份的氣體因為容積驟增，便使壓力減小，而形成部份真空。這樣便可將氣體來源中之氣體吸入若干容積。若要將 B 內的氣體移入容器 C 中（ C 內事先可裝滿各種液體）。只要旋轉活塞 D ，使 B 與 C 相通（同時遮斷 B 與 E 的通路）。提高 A 瓶，則 B 內之汞面升高，壓縮 B 上端的氣體，使牠有足夠的壓力，替排出 C 中之液體（流入 F 瓶），而氣體自身則可被移入 C 中。

因為氣體的體積，很易受壓力之影響而不同，所以，在測定氣體之容積時，必須要同時測定牠的壓力。例如已將一定量之氣體吸入氣體分析器中之 B 測定管中，在讀出其容積之前，必需關閉活塞 D ，上下調節 A 瓶，使 A 瓶的汞面務使與測定管 B 內之汞面在同一水平。這樣 B 內氣體之壓力即等於 A 瓶汞面上所受之壓力，亦即等於大氣壓力。若不調節至一定已知的壓力，只直接讀出氣體之容積，是毫無意義的操作。

要使儀器或機器中的某一部份移動或作功，必須有一個外力，故平常必需備有一個供給原動力的原動機。但在許多情形，我們常可用氣體的靜壓力來代替。因為氣體的可壓縮性，在高壓力下貯藏着的壓縮空氣，在適宜狀況下，亦能施展牠的壓力來移動外物或作功。例如壓縮空氣的噴霧器等便是。利用氣體的壓力來作功，是很方便的。所以在科學儀器的設計上，亦常應用牠。

(2) 壓力與溫度關係應用的例子

密閉在一定容積中的氣體，溫度升高時，亦即增高其壓力。利用此原理，亦常有各種氣體溫度計之設計。

A 為金屬球， B 為螺旋形金屬管。牠的頂端 C 與指針 P 相連。指針 P 的末端固定在 F 板上，可以旋轉。在 A 與 B 中封密有一定量之氣體，只要將金屬球置於欲測定溫度之爐中， A 球內氣體受熱，氣壓增高，勢將使螺旋管伸直與展開，亦即要拉動 C 點向左移動，因而指針 P 亦被牽向左方旋轉。 A 球的溫度愈高，壓力愈大，指針的偏轉愈大。從指針偏轉的位置亦即能知道 A 球處的溫度。

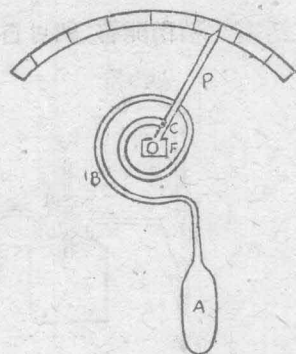


圖 31 氣體溫度計

密閉在一定容積中的氣體，若溫度減低時，牠的氣壓亦隨而減低。我們亦常利用此原理，可以將液體裝入細口頸的容器中。在

34. 分子的碰撞數和平均自由路程

氣體的分子經常的互相碰撞着，每兩次碰觸間所行之距離的平均值稱為平均自由路程⁽¹⁾。在研究許多問題時(如氣體之黏度、導熱度等)必需知道分子間的碰撞數或直接與此有關的平均自由路程。對於這些，基本上均可從氣體分子運動學說獲得解決。下面是一個簡單的推求方法：

設 r 是分子的半徑(氣體動力學上的分子半徑，即由碰撞時分子能接近到的距離決定)。研究一下圖 38。當分子 A 向前運動時，不僅在 B 位置的分子要被

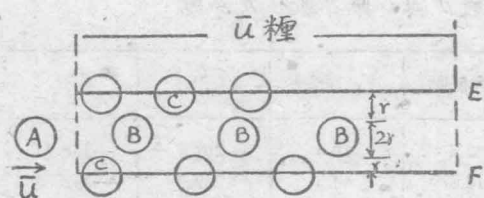


圖 38

A 分子碰撞着，便是在 C 位置的分子亦要被 A 分子碰撞着。因此可以說 A 分子有一個直徑等於 $4r$ (或半徑等於 $2r$) 的可以發生碰撞的範圍(亦可以說分子有一個半徑等於 $2r$ 之碰撞半徑或有效半徑)。假若分子 A 的運

動速度為 \bar{u} 厘米/秒。則每秒鐘 A 分子將掃過 $\bar{u} \times \pi (2r)^2$ 一塊空間(其中 $\pi (2r)^2$ 為牠的橫斷面積，即 EF 圓筒的斷面積， \bar{u} 為 EF 圓筒的長度)。凡在此圓筒空間中的分子，均將一一與 A 碰撞。若 N 為每立方厘米中的分子數，則在此圓筒空間中的分子數為 $\pi (2r)^2 \bar{u} N$ 。亦即每秒鐘 A 分子的碰撞數等於 $\pi (2r)^2 \bar{u} N$ ，即 $4\pi r^2 \bar{u} N$ 。既然 A 分子每移動 \bar{u} 厘米即將碰撞 $4\pi r^2 \bar{u} N$ 次則

$$\text{二次碰撞間之距離(平均自由路程)} = \frac{\bar{u}}{4\pi r^2 \bar{u} N} = \frac{1}{4\pi r^2 N}.$$

對 A 分子是如此，對其他分子的運動亦是如此。不過在以上推求中，是假定其他分子為靜止着， A 分子以絕對的速度 \bar{u} 前進着。實際上， A 分子每秒鐘前進的距離為 \bar{u} 是不錯的(因為牠的平均速度是 \bar{u})，但在碰撞時的相對速度為 $\sqrt{2} \bar{u}$ (理論從略)，所以

$$Z_0 = \text{每秒內每一分子的碰撞數} = 4\sqrt{2} \pi r^2 N \bar{u} \quad (5-15)$$

$$\lambda = \text{平均自由路程} = \frac{\bar{u}}{4\sqrt{2} \pi r^2 N \bar{u}} = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi r^2 N} \quad (5-16)$$

對 1 立方厘米氣體說， N 個分子在一秒鐘內的碰撞次數等於 $\frac{Z_0 N}{2}$ 或 $2\sqrt{2} N^2 \pi r^2 \bar{u}$ 。

(1) mean free path

液體所吸收之比熱若全部用於克服內壓力 P_i 而改變容積 Δv 所作之功，則由液體之內壓力與比熱計算得到的 Δv 是太大了(事實上不會如此)。

例如使水 1 立方厘米(約 1 克)升高 1°C 所需之熱為 1 卡。

$$\text{亦即 } 1 \times 41.03 = P_i (\Delta V)$$

水的范氏常數 $a = 5.454 \times 10^6$, (大氣壓厘米⁶/克分子²), 克分子的水容積為 18 立方厘米。則

$$P_i = \frac{a}{V^2} = \frac{5.454 \times 10^6}{(18)^2} = 16,800 \text{ 大氣壓}$$

代入上式得

$$\Delta V = \frac{41.03}{P_i} = \frac{41.03}{16,800} = 2.45 \times 10^{-3}$$

此為 1 立方厘米水，升高 1°C 時所改變之容積，要比水之熱膨脹係數 α 的實驗值 2.07×10^{-4} 為大得多。

從表 17 示例，亦可知道熱膨脹係數與液體內壓之關係。有較大內壓之液體，往往有較小之膨脹係數(參考表 17)。熱膨脹係數對於密度的測定及儀器之設計均有很大的用途。

45. 液體之表面張力與表面能

液體內部之每一分子，與其周圍之分子互相吸引，因各方面之吸引力互相平衡，故似覺無所表現，但液體表面上之分子，因表面下分子之吸引(表面上雖亦有氣體分子的吸引，但吸力甚屬微弱)，故有位能。由是則傾向於縮小其表面以使其位能為最低值。

表面張力 為表面上線與線之團結力，故其定義為單位長之線上之力。凡將表面擴大，皆必須有反抗表面張力之工作。表面張力與表面面積之乘值稱為表面能。亦即

$$\text{表面能} = \text{表面張力} \times \text{表面面積}$$

表面能既為含儲在表面上之位能，正如樹上之蘋果含有位能相似，均有縮減至最小的趨勢。要縮小表面能之途徑只有二種；不是縮小表面張力，便是縮小表面面積。對於純粹的液體而言，在一定的溫度下，有一定的表面張力。表面張力不能改變，便盡量縮小它的面積。例如熔融的鉛可以滴落而成圓形的鉛珠，因為球形

其中 B 值根據經驗事實，對於多數液體而言它幾乎相等，約等於 10.5。在相同壓力下比較二液體之沸點溫度。例如在壓力 p 時，甲液體的沸點為 T_A ，乙液體的沸點為 T_B 。在壓力 p' 時，甲液體的沸點為 T'_A ，乙液體的沸點為 T'_B 。應用上面方程式即可得到

$$\ln p = 10.5 - \frac{L_A}{RT_A} = 10.5 - \frac{L_B}{RT_B} \quad \text{或} \quad \frac{L_A}{RT_A} = \frac{L_B}{RT_B}$$

$$\ln p' = 10.5 - \frac{L_A}{RT'_A} = 10.5 - \frac{L_B}{RT'_B} \quad \text{或} \quad \frac{L_A}{RT'_A} = \frac{L_B}{RT'_B}$$

二式之比為：

$$\frac{T_A}{T'_A} = \frac{T_B}{T'_B} \quad (6-24)$$

此稱為 **Duhring 規則**。(在上面推求中假定 p 與 p' 相差不過大， L_A 與 L_B 均假定沒有改變)。Duhring 規則對於沸點校正與估計頗有用處。例如苯之正常沸點為 50°C ， $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 為 69° ，在 20° 時苯的蒸氣壓力為 74.7 mm。求 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 在此壓力時之沸點。

$$T_{n\text{-C}_6\text{H}_{14}} = \frac{342}{353} \times 293 = 284^\circ\text{K} = 11^\circ\text{C}$$

實驗測得之沸點為 10°C 。

沸點與臨界溫度之關係 從氣體章內之第 16 表第 6、7 行，可以計算出而見多數液體之絕對沸點與其絕對臨界溫度之比值俱近於 0.6 (或約等於 2/3)。

亦即

$$\frac{T_B}{T_C} \cong 0.6 \quad (6-25)$$

因此可知在液體之沸點時，一切液體均接近相等的對比溫度。在相等的對比溫度下，許多性質均可比擬。所以在液體的沸點時，比較它們的性質那是較適當的。氣體是否容易液化可由臨界溫度判斷，現在亦便可約略從沸點加以判別了。

48. 蒸發熱

液體所接觸的蒸氣未達到該溫度之飽和蒸氣壓時，液體必將蒸發，蒸發時亦必需吸收熱量以克服內壓及膨脹作功。換言之，液體氣化時必需吸收蒸發熱。蒸發熱或自四周環境中吸取，例如液體氮揮發時可使四周溫度冷卻。若不能自四周吸取或來不及完全由四周吸取熱量，則常由液體本身中吸取熱量而使它本

HNO₃ 溶液。我們通常的濃硝酸只有這個濃度便是因為是由稀硝酸所製的緣故。當我們精餾 $> 68\%$ HNO₃ 含量之濃硝酸時，則可得到純硝酸與 68% 的硝酸。要使溶液越過恆沸組成，僅靠精餾（一定壓力下的精餾）是做不到的。通常須用化學方法幫助之。例如要將稀乙醇水溶液在一定氣壓下精餾時，只能得到 95.57% 的乙醇，要製造純乙醇時，常需加 CaCl₂ 等去水劑除去最後一些水份等等。要注意的是，恆沸混合物與純物不同，它在各氣壓下，恆沸組成是不相同的。改變氣壓時，可以改變它的組成。若在精餾時能巧妙地改變氣壓，依理亦可以達到分離的目的，無疑這是很困難的。

從上面所述可知欲將溶液之二成份分離，須先知道溶液之類型，它是簡單溶液類型或有最低沸點之類型抑是有最高沸點之類型，並且還須知道它的恆沸點在什麼濃度？我們可以這樣說：溶液有否最高沸點，或最低沸點主要須看溶液之正負偏差的大小及二純成份的飽和蒸氣壓之差別的程度。若二純成份之蒸氣壓相差甚小（即沸點很接近時），少許的正負偏差即可產生最低或最高的沸點（圖 59）。恆沸點的組成亦接近於中間的位置。

當二成份之蒸氣壓（或沸點）相差頗大時，則就需蒸氣壓的偏差較大時，才有恆沸混合物產生。正偏差頗大時，產生最低沸點，恆沸混合物含較易揮發性的成份較多（多半如此，並非一定這樣）。負偏差頗大時，可產生最高沸點，恆沸混合物多半含容易揮發的成分較少。

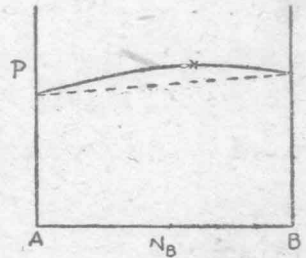


圖 59

要估計分級蒸餾時所需要的級數（即精餾塔中的隔板層數）則需精確將液體與蒸氣的平衡相圖繪出。當我們已知道系統（包括液相與氣相）之總組成，利用平衡相圖亦可計算在平衡時液體溶液與蒸氣的相對份量。如果知道了這二個相在平衡時的相對量，亦可有法估計該系統的總組成。用來幫助計算的有一規則稱為槓桿規則

槓桿規則是這樣：在二成份構成的二相系統中（圖 60），已知系統之總組成與溫度，則在圖上有一點（例如為 K ）可以代表它。通過此總組成的點作一條等溫直線與沸點曲線及凝聚曲線分別相交於 C 及 D ，總組成點與沸點曲線之距離 CK 與牠與凝聚曲線之距離 KD 之比例即等於蒸氣份量（用 $n_{蒸}$ 表示）與液體份量（用 $n_{液}$ 表示）之比例，即

此即所謂亨利定律。 K 為比例常數與氣體及溶劑之種類和溫度有關。

氣體之理想溶解度應該是這樣：若該氣體溶質與溶劑構成理想溶液時，在飽和濃度 N_B 時按照拉烏爾定律，溶液中該溶質之氣體分壓（亦即外界的氣體分壓） p_B 應為：

$$p_B = p_B^{\circ} N_B$$

換言之，與外界氣體壓力 p_B 平衡時之溶液濃度或溶解度應為：

$$N_B = \frac{1}{p_B^{\circ}} p_B \quad (8-2)$$

所以該氣體若能與液體構成完全理想溶液時，則

$$K = \frac{1}{p_B^{\circ}} \quad (8-3)$$

即比例常數應等於該氣體在該溫度時之飽和蒸氣壓 p_B° 之倒數。該溫度時之 p_B° 可從飽和蒸氣壓力之溫度關係式 $\log p_B^{\circ} = -\frac{A}{T} + B$ 推算得到（見 § 47）。

所以只要知道 p_B° 則可計算 K 或氣體的溶解度 N_B 。例如已知在 25°C 時乙烷之飽和蒸氣壓 $p_B^{\circ} = 42$ 大氣壓則 $K = 1/42 = 0.024$ ，亦即在一大氣壓時 $N_B = 0.024$ 。從實驗知道乙烷在己烷中 25°C 一大氣壓時之 N_B 為 0.017。二者頗有相差，可知此溶液非為完全理想溶液。又如甲烷在 20°C 時之理想飽和蒸氣壓（實際上甲烷在 20°C 時不能液化，亦沒有飽和蒸氣壓）為 310 大氣壓。 $1/310 = 0.0032$ 為理想之 K 值，或為一大氣壓下之理想溶解度 N_B 。此數值與甲烷在正己烷及 *m*-xylene 中的實際溶解度非常接近。氣體的理想溶解度只與氣體的本性 p_B° 有關而與溶劑之種類無關。實際上只有二種物質非常類似，方能構成理想溶液，多數情形非能如此。但這理想溶解度的比例常數 $1/p_B^{\circ}$ 給我們對亨利定律的理解以很大的幫助。氣體分子的性質愈與溶劑類似時， K 愈接近 $1/p_B^{\circ}$ 。例如非極性的氣體 N_2 、 O_2 、 CO 、 A 或 H_2 與 He 在各種非極性溶劑中如碳氫化合物、 CCl_4 及若干簡單酯類中，其溶解度約為理想值 $1/p_B^{\circ}$ 之 50—100%。在極性溶劑如水、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中，牠們的溶解度要少得多。

非極性物質與極性物質構成之溶液各成份之蒸氣壓常有正偏差（在上一章曾說過，參見 § 54）即該成份分配於氣相中的份量較分配於溶液中的份量要較理想值為大，亦即氣體在液中的溶解度要較理想值為小。此便是 N_2 、 O_2 等非極性

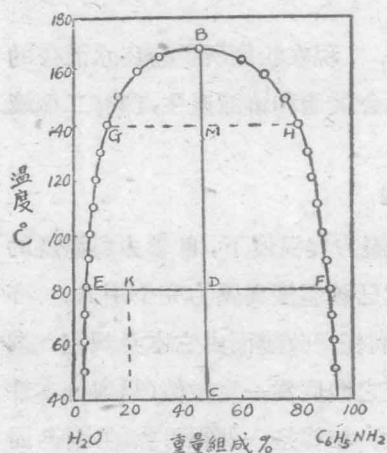


圖 67 水與苯胺的溶解度

互溶。例如水與酚的溶解臨界溫度為 65.9°C (該時組成為 $34\% \text{H}_2\text{O}$)，即在 65.9°C 以上二者完全互溶。 CS_2 與 CH_3OH 之溶解臨界溫度為 40.5°C (組成為 $80\% \text{CS}_2$) 即在 40.0°C 以上二者可以任意混合。依理二成份愈相類似(內壓力愈接近)溶解臨界溫度愈低。

在苯胺與水的系統的上圖中，我們或許要懷疑在 100°C 以上，水已氣化而非液體。但那一張圖是指較大氣壓為大的壓力下所得到的。但對於較低溫度的一部份仍可表示大氣壓下之溶解度，因為液體對於壓力的影響並不敏感。我們欲增加液體間之溶解度，亦常增加其溫度(並不一定)，若其中一種成份為易氣化，則可增加壓力防止之。我們在有機製備中欲使二種不易互溶而易氣化的成份作用，常在加壓器⁽¹⁾中進行，這樣可以增高系統的溫度。升高溫度一事本身已可促使反應加速進行(例如將水的溫度自 100°C 升高至 110°C ，反應速率已可加大 2—4 倍)，但溫度升高使成份間的溶解增大因而更可使反應速率加大。因而在很大的壓力下(亦即在很高的溫度下)液體間亦常可有很大的溶解度(例如地質礦岩水漿中)而不能用平常溫度時牠們的溶解度來衡量及估計牠們間的作用。

圖 67 表示二溶液在平衡時的濃度(即溶解度)與溫度的關係，所以亦為一種平衡相圖。牠是很有用處的，因為不僅可以從牠知道各溫度時的溶解度，並且可以估計二溶液的份量。例如在 80°C 時用 20 克的苯胺與 80 克的水混和後能產生多少克的苯胺溶液或水溶液？這亦可用 (§ 56) 節所述的槓桿定律加以計算。從圖上可以看出。

$$\frac{\text{苯胺溶液之份量}}{\text{水溶液之份量}} = \frac{EK}{KF}$$

各種液體互溶間的平衡相圖的形式(亦即牠們在各溫度時的溶解度大小)尚不能從理論方面加以預測，而均賴實驗測得之。但各種相圖多符合一個原則：二平衡之飽和溶液的組成的算術平均值是溫度的直線函數，而此直線與平衡曲線

(1) autoclave

解於二液體中的一種，則往往減低二液體間的溶解度，換言之牠將增高牠們的溶解臨界溫度。例如對於水與酚的混合物，0.1 克分子的 KCl 在每研水中，即可使溶解臨界溫度升高 8° ，同樣濃度之萘在酚水中，可使溶解臨界溫度升高 20° ，少量的水份即可使極性液體（如醇、酸）與非極性液體（烴、 CS_2 等）間的溶解臨界溫度有顯著的增高，故測定溶解臨界溫度常可用來判斷液體之純度。電解質通常不溶於有機液體中，故鹽類常能使水與有機液體間的溶解度減低。我們在藥物分析中常用乙醚來浸取水溶液中的有效藥物成份。但常因醚在水中，或水在醚中可以有部份的溶解致分離不全，所以有時在水液中加入若干的 NaCl 等電解質，減少牠們間的溶解度。

若第三物質可以溶於二種液體之中，則往往增加二液之類似性，因而增加牠們間的溶解度，或減低牠們的溶解臨界溫度。例如醇能溶於水，又能溶於醚，故加醇於水-醚混合物可使水與醚完全互溶。同樣醇能使水與醋酸乙酯完全溶解。在配製消毒溶液時肥皂常用來增加酚或甲酚與水間的溶解度。少數可溶於有機液體之鹽類如鉀鹽，不僅沒有鹽析作用，反而可增加水與這些有機液體間的溶解度。例如足量之 LiI 可使水與苯胺完全溶解。

在液體與液體間的溶解度一節中，最後要指明的是：多數液體與液體間的溶解度要較液體與氣體間，或液體與固體間稍大。這表示凝聚狀態對物質間有着很大的關係。

65. 非電解質固體在液體內之溶解度

非電解質固體在液體內的溶解作用，頗與液體在液體中的多數溶解作用頗相類同，主要是由於分子間的分散及不同種類分子間的混合。在一定溫度下，某固體物質與液體溶劑接觸，當固體溶解或溶液抵達某一程度（即抵達牠的溶解度後）即達飽和而剩餘固體與溶液平衡。很顯然的，在平衡時候，固體成份的蒸氣壓力必須等於溶液內該成份之蒸氣壓力。否則該剩餘固體將化為蒸氣而再凝結在溶液中使濃度增大，或該溶液中之成份將化為蒸氣而凝結在剩餘固體上使溶液濃度減低。我們將各溫度時該固體之蒸氣壓（線 1），該成份在液態時的蒸氣（線 2），該成份在溶液中之蒸氣壓（線 3）繪於圖 69 上。當溶液達飽和時，固體之飽和蒸氣壓（即升華的蒸氣壓）等於溶液內該溶質之蒸氣分壓，即

$$p_s = p_{\text{溶質}}$$

中的曲線所以並不平行。對於這些水化力較弱而有相同價式及類似複雜性結構的鹽類，只可說是粒子熱運動方面的類似。牠們溶解度與溫度間的關係，頗類似圖 70 的形式。根據實驗數據，牠們的溶解度的溫度係數間之關係約可用下式表示：

$$\frac{1}{C_x} \frac{dC_x}{dt} = \frac{1}{C_y} \frac{dC_y}{dt} \quad (8-17)$$

積分後為：

$$\ln C_x = \ln C_y + k'$$

或

$$\frac{C_x}{C_y} = k \quad (8-18)$$

k 為比例常數，意即二個熱粒子運動方面類似鹽類之溶解度之比例，為一常數與溫度無關。此式適用於 KNO_3 、 KClO_3 、 RbNO_3 、 RbClO_3 、 CsNO_3 、 RbNO_3 ；鉀銣鉍的過氧酸鹽、高錳酸鹽、鉍的氯酸鹽、硝酸鹽以及許多難溶性的鹽類（因為難溶性鹽類多半水化力很弱而有離子的變形，無疑粒子的熱運動為決定牠們溶解度的比較重要的因素）。圖 71 中的 KNO_3 與 KClO_3 二溶解度曲線即代表這類型間溶解度間的關係。上面(8-16)(8-18)方程式及圖 71 摘錄自蘇聯物化雜誌，1952 第七，第九二卷。

68. 一種溶質在二種不互溶的溶劑中之分配

如在二個互相平衡的液層中，加入第三種物質，第三種物質往往分配地溶入此二液體溶劑中，若牠的分子在二液相內是一樣大小的，而濃度不太高時則在一定溫度下，不論各液層的濃度如何，第三種物質在二層液內之濃度的比例常保持一定。此稱為分配定律若用 C_a 、 C_b 表示溶質在 a 、 b 二液層中之濃度則分配定律為：

$$\frac{C_a}{C_b} = K \quad (8-19)$$

K 為常數，稱為分配係數。A. A. 雅柯夫金⁽¹⁾ 並確定，如果此二液層為二個幾乎完全不互溶之液體構成，而第三物質在牠們內的溶解度亦很少時，分配係數等於或幾乎等於此溶質在二個純液內的溶解度之比。若 S_a 、 S_b 代表溶質在牠們中之

(1) Яковкин

上式表示理想氣體的等溫膨脹功等於所吸收的熱量。要注意的是：若不對抗外界壓力，作等溫膨脹（即 $P = 0$ ，向真空膨脹時）則不作功，亦不吸熱。牠本身的溫度亦不會改變的。

(4) 絕熱過程 絕熱的過程表示 $q = 0$

$$dU = \delta q - \delta A$$

中的 $q = 0$ ，即

$$dU = -\delta A \quad (9-24)$$

對於氣體而說，牠既不從外界吸熱，所以牠所作的膨脹功，全是由消耗牠本身的內能而來。這樣氣體就變冷。又因理想氣體的內能只和溫度有關，內能的變化 ΔU 等於氣體的熱容 C_V 與溫度的變化二者的乘積，所以當理想氣體絕熱膨脹時，溫度的降低和氣體所作的功之間，可以下式表示：

$$\Delta A = C_V(T_1 - T_2) \quad (9-25)$$

若用微量表示

$$\delta A = -C_V dT$$

若令功為：

$$\delta A = P dv \quad \therefore -C_V dT = P dv$$

積分之，則

$$\begin{aligned} -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV \\ -\int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{R dV}{V} \\ -C_V \ln \frac{T_2}{T_1} &= R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (9-26)$$

此式表示在絕熱的過程中，氣體的膨脹作功與溫度降低之關係。此種方法與關係亦常用於液化氣體時使氣體冷卻。

作絕熱膨脹時，若不作功，理想氣體的溫度當不致改變，因為不須消耗內能。真實氣體則因要克服分子間的吸力，故將消耗一部份內能，而溫度亦實有改變。原先容積為 V_1 ，壓力為 P_1 之氣體，經絕熱膨脹變為 V_2, P_2 後，溫度有何改變？研究此現象的 Joule-Thomson 效應，在熱力學上雖甚著名，因對藥用關係較小，茲不討論。

物態之轉變與內能改變的關係 在物態轉變時，熱量的吸收用來增加內能 U 及對外界壓力作功。例如蒸發熱 L 即等於內能之增加 ΔU 與對抗蒸汽壓力所作之

生。例如在上面所舉氣體膨脹作功的例中，貯熱器的溫度與氣體的溫度相等，熱量不能自動流入。氣體壓力要與所抗外力相等，不能自動膨脹。所以在實際的情況中，不可能有完全可逆的過程，最多不過接近可逆過程而已。同樣理由，一切自動變化或自動發生的過程均為不可逆過程。牠才有過程的動力。熱從熱的物體流向冷的物體為不可逆過程，因為有了溫度的相差（動力），熱方能自動的流移。電流自高電位流向低電位是自動發生的，牠為不可逆過程，過程的動力為電位差。溶質在溶液中從濃度高的一部份自動擴散到濃度低的部份，牠為不可逆過程，過程的動力為二部份的濃度差。氣體的混合、水的流動以及一切自動變化的化學反應均為不可逆過程。因此，若能知道過程是否是可逆的，亦就能知道此過程是否自動的。

熱力學第二定律便是來研究熱能轉變為功的可能性、系統最大作功量與過程的關係，並從最大作功量的數值判斷變化的自動性趨勢。

81. 熱力學第二定律

和第一定律一樣，熱力學第二定律也是根據人類累積的全部經驗而成立的假設。熱力學第二定律可以有種種不同的說法或形態，因為這些說法都邏輯地互相聯系着。

此定律可表示如下：熱量不能自動從低溫之物而傳於高溫。亦可以這樣表示：功作雖可完全變為熱量而熱量不能盡變為功作，並且只有當熱量從較高溫度的物體流向低溫之物時方有一部份可變為功（這種量間的關係在以後討論）。在等溫的過程中則完全不可能將熱量轉變為功而同時不改變物系的某些性質。

當理想氣體等溫膨脹自體積 V_1 變至 V_2 所作之功 A 為：

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dv = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = q \quad (10-1)$$

亦等於系統所吸收之熱 q （對於理想氣體，內能並不因 V 的改變而改變）。初看來，在這等溫的可逆過程中，熱量全部是可以變為功量的。但仔細一看，這種熱量的轉變為功量，實際上是通過氣體物性的改變而達到的。可以說，氣體能夠作了這點份量的功是由於氣體的容積已由最初狀態 V_1 變至最終狀態 V_2 的緣故，因為氣體這樣脹大了容積後，以後可以作功的能力便比以前減少了。若將氣體恢復至最初狀態 V_1 ，此功量又將全部轉變回熱量放散於四周。這樣，熱量便絲

或
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (10-33)$$

此為有名的克勞齊烏斯-克萊普朗方程式⁽¹⁾。假定蒸發熱 L 為常數，積分即得

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + C \quad (10-34)$$

此即為平常熟知的關於蒸汽壓力與溫度之關係式。

(2) 稀溶液中克分子沸點上升常數之推求：克勞齊烏斯-克萊普朗方程式係表示沸點與蒸汽壓力之關係，而拉烏爾定律又表示蒸汽壓力與濃度之關係，故我們可由此二定律以求沸點與濃度之聯繫。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

式中，若 p 與 T 之改變不大，則可以實際之變更 Δp 與 ΔT ，以代替微分上之變更 dp 與 dT ，故得

$$\Delta T = \frac{RT^2}{Lp} \Delta p \quad (10-35)$$

又從拉烏爾定律(參見 § 54)

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

代入上式得

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

溶液既稀則 n_2 與 n_1 相比可以略去，(n_2, n_1 分別表示溶質及溶劑之克分子數)

故
$$\Delta T_b = \frac{RT^2}{L} \frac{n_2}{n_1}$$

因

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m}{1,000/M_1}$$

式中 m 為 1,000 克溶媒內溶化之溶質克分子數，故等於 n_2 ， M_1 為溶媒之分子量，故以它除 1,000 所得之商必等於 n_1 ，代入(上)式，得

$$\Delta T_b = \frac{RT^2 M_1}{1,000L} m \quad (10-36)$$

⁽¹⁾ Clausius-clapeyron 方程式

$$\text{此式可寫爲} \quad \Delta T_b = K_b m \quad (10-37)$$

$$\text{克分子沸點上升度} \quad K_b = \frac{RT^2 M_1}{1,000L} \quad (10-38)$$

(3) 滲透壓力關係式之推求：我們要將溶液中溶媒分離而出，可以有二方法：第一種方法即將溶液作等溫等壓可逆的蒸發過程將溶媒化爲蒸汽，蒸汽壓當比純溶媒之蒸汽壓爲低。再將此蒸汽作等溫的可逆壓縮，使牠的氣壓適等於純溶媒之蒸汽壓。最後再將蒸汽等溫等壓可逆的變爲純溶媒。在等溫等壓的可逆過程中，自由能 Z 的改變爲零。只有將蒸汽壓縮的過程中有自由能的改變 dZ ，按(10-31)式

$$dZ = -SdT + Vdp$$

因爲等溫壓縮， $dT = 0$ ，故

$$dZ = Vdp$$

利用這方法將溶液中之溶媒變爲一克分子純溶媒時自由能的總改變爲：

$$\Delta Z = \int dZ = \int_p^{p_0} Vdp = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (10-39)$$

p_0 爲純溶媒之蒸汽壓， p 爲溶液之蒸汽壓。

將溶媒分離的第二種方法爲利用半滲透膜，加外壓力使對抗溶液之滲透壓 π ，強迫溶媒分出。此時所加入的功 πV 卽是變爲一克分子純溶媒時所增加的自由能 ΔZ ，(10-31)式。

$$\Delta Z = \pi V \quad (10-40)$$

π 爲滲透壓力， V 爲一克分子溶媒之容積。

用二種方法分離所得爲相同的結果，則二種可逆方法所增加的自由能應該相等，卽

$$\pi V = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (10-41)$$

利用拉烏爾定律：(參見 § 54)

$$\ln \frac{p_0}{p} = -\ln \frac{p}{p_0} = -\ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \doteq \frac{n_2}{n_1}$$

代入上式卽得：

$$n_1 \pi V = n_2 RT \quad (10-42)$$