

24511

義精化學理論

鮫島實三郎著
薛德炯譯



商務印書館發行

義精化學理論

鮫島實三郎著

薛德炯譯

商務印書館發行

中華民國二十九年十二月初版
中華民國三十七年三月再版

五三四四五

論化學精義一冊

0.50

版權印
所有必究

原著者	鮫島實三郎
譯述者	薛德
發行人	朱經農
印刷所	商務印書館
發行所	商務印書館

目 次

第一章 總論.....	1
質量不變律.....	5
物質不滅律.....	6
能不滅律.....	6
定比定律.....	7
倍比定律.....	7
亞佛加德羅假說.....	7
分子量.....	8
原子量.....	9
第二章 氣體.....	11
氣體反應容積律.....	11
氣體分壓律.....	11
波義耳定律.....	11
該呂薩克定律.....	11
理想氣體的特性式.....	12
氣體溫度計.....	13
氣體常數.....	16

分子量測定法	18
氣體膨脹的功	19
熱力學的定律	21
氣體動力論	22
氣體的滄流	24
凡得瓦爾氏式	26
臨界點	29
第三章 液體	32
液體的比重	32
光線折射	34
介電常數	36
轉偏性	38
光的吸收與色	39
黏度	41
表面張力	43
第四章 固體與液晶體	49
同形的通則	50
固體的比熱	50
晶體的結構	52
液晶體	54
第五章 相的變化	57
液體的蒸氣壓與沸點	57

液體的蒸發熱	58
克拉培隆克勞齊烏斯式	58
蒸氣壓與溫度	60
特盧頓的通則	62
沸點的補正	63
固體的昇華	65
固體的熔解	65
多形變化	68
第六章 多相平衡	69
相律	69
一成分系	72
二成分系	76
三成分系	82
四成分系等	86
第七章 稀薄溶液	88
滲透壓	88
稀薄溶液的蒸氣壓	91
分佈律	93
沸點上升	94
凝固點下降	97
第八章 界面化學	100
溶液的表面張力	100

二種液體間的表面張力	100
小質點的蒸氣壓與溶解度	101
吸附	103
收附	105
薄膜	107
第九章 膠體	110
膠體狀態	110
膠體液的製造	112
膠體液的性質	113
膠體液的凝析與保護作用	118
膠凝體	121
乳濁液	124
氣體膠體與固體膠體	125
第十章 熱化學	127
第十一章 均一系的化學平衡	135
質量作用的定律	135
定積平衡式	139
活量	141
化學親和力	142
反應熱與親和力	144
化學常數	146

溫度與平衡常數	148
第十二章 電解質的性質	151
電離	151
法拉第定律	154
游子的移動速度	155
電離度	157
俄斯特發爾特的稀釋律	159
水的電離	161
水解作用	163
溶解積	164
強電解質的電離	165
指示劑的色與氫游子的濃度	167
同離子的膜平衡	168
蛋白質類的等電點	170
第十三章 電池的電動勢	172
電動勢的測定	172
可逆電池的電動勢與反應熱	172
濃淡電池	175
金屬的電離溶壓	178
半電池的電動勢	179
氫游子濃度的測定	182
電解	183

第十四章 化學變化的速度187

均一系的反應速度187

固體的溶解速度192

氣體的燃燒速度193

催化劑反應194

酵素196

接觸催化劑196

反應速度與溫度193

第十五章 光化學201

光度計和光量計201

光化學當量的定律203

光化學變化203

發光205

第十六章 原子與分子207

元素的週期律207

放射性元素209

同位元素211

原子的組成213

元素的變換214

原子價與化合215

分子化合物218

立體化學	219
分子光譜	221
刺曼效應	223

理論化學精義

第一章

緒論

化學本是研究物質的特性和其變化狀態的學問，但爲學習及記述的便宜計，更可分爲化學通論，無機化學，及有機化學。化學通論是就物質的特性和其變化，而論究其普遍的法則。無機化學及有機化學是就各種物質分別調查記述其事實。化學通論又名物理化學 (Physical chemistry) 或理論化學 (Theoretical chemistry)*。

先講所謂物質者，牠究有怎樣的結構，普通都把牠當作微細質點的集合體，粒子的直徑不過是 10^{-7} 到 10^{-8} cm. 光景。這樣的質點叫做分子。凡是一種物質由同一種類的分子組成的叫做純粹物質；由二種以上的異分子組成的叫做混合物質。

* 德文 "Allgemeine Chemie" 一語，可說和“化學通論”最相當，英文中所謂 "General Chemistry" 涵義總多少有些兩樣，因爲 "General Chemistry" 所論究的，除了化學通論，無機化學，有機化學以外，連化學的應用方面都包含在裏邊的，所以這個名詞祇好譯作“化學”或“化學概論”；和“化學通論”是不相當的。

分子是由更微小的原子構成的。牠的構成方法可用化學式表示。化學式又可分為分子式和結構式。分子式是表示一分子中所有原子的種類和數目的式子；結構式是表示其中原子配列狀況的式子。決定物質的化學式是化學家研究工作中最重要的一種。分子的種類非常之多，現在所知道的，為數不下數十萬。原子的種類要少得多，大約不過幾百種。講到化學性質不同的原子，為數更少，現在所知道的不過九十二種。元素的種類與此相等。化學上，同性質的原子，牠的質量有的也有種種不同，這叫做同位原子。例如氫有質量為1的原子和為2的原子，氯有為35的和為37的原子，便是。

關於原子結構的知識，吾人近來大有增進。原子是由帶陽電的質子 (Proton) 和帶陰電的電子 (Electron) 構成的。質子和電子是一切原子的共同成分，惟其數是隨着原子的種類而不同的。

物質的結構既如上述，則化學上所謂相異的物質，是指其分子的不同者而言。同種類的分子組成的，在化學上，便是同一物質。分子多數集合便形成物質，可是其集合狀態也有各種不同。多數的分子各自獨立飛翔於空間的，這種物質是氣體的狀態。分子靠了引力相互牽引不能遠離的，是液體的狀態。分子的位置相互固定不能任意移動的，是固體的狀態。同一物質的固體，有時因分子的配列情形不同，可以形成種類相異的固體。因此物質便有多種形態。一種物質大致可有

氣體、液體、固體三種狀態存在，這叫做物質的三態。

物質出現於自然界的樣子叫相 (Phase)。物質的樣子(相貌)不是物體的樣子(形狀)。物質祇管是同一物質，其相卻有氣體、液體和固體的分別。譬如水蒸氣和水與冰是相異的相。物質不同相亦不同，氧與氮雖均為氣體而相卻不同。黃磷和紅磷雖是同一物質的固體，而相也互異。氣體的相叫做氣相，液體的相叫做液相，固體的相叫做固相。總之，分子的種類和聚集的樣子不同，相就兩樣。但是不論分子或原子，假使為量過微，而成功一個、二個的時候，那就難講牠的相是怎樣了。

一種相，其中所有的分子，若祇是一種，則叫做純相。一相之中若含有二種以上的分子，則叫做溶相或溶體。溶相是液體的時候叫做溶液。氧及氮都是純相，空氣便是溶相。

物質的各部分到處都是同一的相組成的時候叫做單相系 (Homogeneous system) 或均一系；若是由二種以上的相組成的時候叫做多相系 (Heterogeneous system) 或不均一系。石英是均一系，花崗岩是石英、雲母、長石三相組成的不均一系。

一種的相是純相或是溶相，要怎樣纔可判斷呢？這可以把那物質的一部分變作別種的相，看牠留存下來的相是否變更性質、組成等便可明瞭。若留存的相，性質不變，則原來的物質是純相，否則便是溶相。譬如蒸發液相的水，使其一部變作氣相的水蒸氣，那沒有蒸發的水，其性質和原來沒有兩樣，

這是純粹的水。再就糖水來講，一部分蒸發之際，其餘便要變作較前濃厚的糖水，所以是溶相這樣的變化。若就固體來看，可說和液相變作氣相是同樣的情形。譬如空氣，把牠冷卻而使液化時，殘存的空氣，其中的氮比了原來必定變濃。所以空氣是溶相液體的沸騰溫度，固體的熔融溫度通常都是一定的，因而可用來決定物質的純否，事實上是和上述一致的。

近年同位原子的發見接踵而來，所謂物質的純粹與不純，意義上不免受到相當的影響，發生模稜。譬如普通的氫是原子量為1的原子和為2的原子所組成的 H^1H^1 , H^1H^2 , H^2H^2 等混合物。更有所謂“鄰氫”(ortho-hydrogen)，“對氫”(para-hydrogen)的，乃是分子內的二個原子爲了對稱的、非對稱的關係而來的差異。就水而論，其中氫的原子量有爲1的，有爲2的，所以應得有 $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}$, $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}$, $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ 等種的水；普通的水是這幾種水的混合物。 $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}$ 和 $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ 沸點、熔點都不同，那末蒸餾或分別結晶起來，照理兩者應該分離。現在已有用電解法實際從事於這種分離的了。

爲了這樣的理由，普通的水或氫等，嚴密地講，不能說是純粹的物質。不但是氫，氧亦有原子量16和18的同位原子。因而現今所知道的有機化合物的全部，以及無機化合物的六大部分，可以說都是混合物。所謂純粹的物質本來就非常稀少的，但是說到純粹的水和說到純粹的“重水”，在語義上自不能不加區別。確和說純粹的酒（假定可以這樣的說）與純粹的

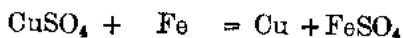
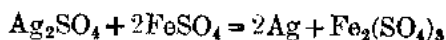
酒精的關係相彷彿。所以‘純粹’一語的意義將來總要想法確定，勿任混亂。譬如說純粹的物質，或純相，就化學上言，認定是指同性質的分子所組成的東西；和就同位原子而說的純粹要有區別，這是要牢記的。

以下講述關於化學變化的基本的定律。

質量不變律 一個有限的物質系，其中不論起怎樣的變化，其全質量是不變的。這是化學上最重要的法則之一，十八世紀末葉法國化學家 Lavoisier 所發見者。其後，有 Stas, Eötvös, Landolt 等人從實驗上曾確定這項定律的正否。Landolt 所用的方法，如第 1 圖，玻璃器的各球中放入能起化學反應的兩種物質，把器口熔封後用精密的天秤稱定質量。然後把器倒轉，混合球內的兩物質使起反應，再行重稱。這樣就可檢驗反應前後質量上有無變化。所檢驗者有硫酸亞鐵水溶液與硫酸銀的反應，硫酸銅水溶液與鐵的反應等，混合起來發生的變化如下：



第 1 圖



實驗了 48 次，結果，內中 23 次因反應而質量減加，25 次是減少，不過量的變化很小，都在 $\pm 0.03 \text{ mg.}$ 以下，沒有超過實驗誤差的範圍。因為所用反應的物質的量約為 500 g，這些變化和原物質量的千萬分之一以下相當。精密到這樣的程度可以

確定質量不因反應而變了。化學反應的種類無慮千萬，要一一實驗了來確定這項定律，當然沒有的事。不過類推起來，這項定律對於一切反應可以認為正確罷了。加以這種推考，在實驗上從沒有發見過矛盾的事實。所以在目下實用上，這項定律是可安心信賴的。

根據近時理論物理學者的所說，帶電的物體在電場內運動時，物體的質量隨速度而有變化的。因為物質之中也含帶電的部分——如電子，所以因反應而質量或有變化，亦未可知。一般的放熱較多的反應，隨着能的減少，質量也有幾分減少的可能。可是這類事象，從理論上說，可算是對的，從實驗上說，則現今還沒有達到這樣精密的程度；所以對於質量因化學變化而變化，尚未得到實證。在這樣情況之下，實際上固然可以充分信用這項定律，但在理論上已有懷疑其正否的餘地了。

物質不滅律 物質受了化學變化雖一時改變其性質，但用適當的方法仍舊可以使其回復本來。這因為雖起了化學反應，各元素的原子仍沒有破壞，所以仍舊可構成原來的物質。可是這項定律亦大有懷疑餘地。譬如錒若分解則成 α 粒子和氦，這種變化是否可使逆行，現在尚未分曉。從物質與能的關係等來講，所謂物質不滅與所謂能不滅，其間自有密切的關係，亦未可知。

能不滅律 一個有限的能系，其中不論起怎樣的變化，

其全能量是不變的。這項定律和上述物質不滅律很相似。普通都把牠作為熱力學的第一律，為便宜計所以記述於此。

定比定律 一種化合物中所含成分物質的質量比常一定。這是十九世紀初，法國化學家 Proust 所確定的定律。但此定律的逆是不成立的，因為由同成分的同比構成的化合物可以有好多種；有機化合物中這種例尤多。

倍比定律 由相同的元素所成的化合物不只一種時，與甲元素一定量化合的乙元素的量，在各化合物間互成簡

	化學式	氮	氧
一氧化二氮	N_2O	14.008	8.000
一氧化氮	NO	14.008	16.000
三氧化二氮(亞硝酸酐)	N_2O_3	14.008	24.000
二氧化氮	NO_2	14.008	32.000
四氧化二氮	N_2O_4	14.008	32.000
五氧化二氮(硝酸酐)	N_2O_5	14.008	40.000

單的有理比。例如前表中所載六種氧與氮的化合物，與氮的一定量(假定 14.008 g.) 化合的氧的量各成 8.000 g. 的倍數。此定律是 1802 年英國化學家 Dalton 所發見的。

亞佛加德羅假說 凡氣體在同溫度同壓力之下，同容積中含有同數的分子。這是 1811 年意大利化學家 Avogadro 所創的假說，用來說明多種事實很為便利。

在 Avogadro 的當時，分子的實數等等是完全沒有分曉的，到了現在，一定量的氣體中所存在的分子數，大體已可知道。凡氣體 1 mol. 中常存在 6.06×10^{23} 個分子。這個數值叫做亞