

物理化學大綱

書叢小科百

網大學化理物

蘇特倫阿
甫功佐
江蘇工業學院圖書館
藏書章

編主五雲王



行發館印務商

五林

中華民國二十一年八月
中華民國二十四年十一月
國難後

百叢書
物理學大綱一冊

of Physical

city

大洋肆角

運費在內

W. A. T.

伍

王上海

商務印

商務印

發行所

版 翻
權 印
所 必
有 究

物理化學大綱

目次

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

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

物理化學大綱

通律

化學所用之基本定律，如下所述：

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

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

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

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

一 卡路里 (calorie) 等於四千二百萬爾格 (erg)。

$$1 \text{ cal.} = 42,720 \text{ 克重量} \times \text{厘米}$$

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

$$= 42 \times 10^6 \text{ 爾格}$$

$$= 4.2 \text{ 朱爾。}$$

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

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

而論，若發生此變化，熱必由較熱體而入於較冷體。

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

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

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

T 為以絕對溫度所計算之數（參閱第一〇節）

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

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

如此之數能用於機器中作工。

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

均可知之， T 亦已測定，即可推算 dT 溫度之下降（參閱三一節）。

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

四 此第二定律可用於多種物理及化學之問題上，是乃化學之一大進步。

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

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

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

低 dT 之時，大過

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

故此

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

代入 (a) 方程式

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (\text{參閱一三六節}). \quad (2)$$

此基本方程式表明 A 如何隨溫度而變。

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

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

(c) 方程式之意，即困縛能力 (或內能力 (internal energy)) 之變化，等於絕對溫度乘自由能力之溫度係數。

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

溫度固定之時，如自由能力等於最小量，此一組變化即可謂之正當平衡。

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

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

例 鐵與氮氣化合之幾種比例如下：

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

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

放射（radioactive）物質乃屬不穩固者。如鐳（radium）經過一千七百年即崩解其半。一克之鐳，一年間生出一百五十六立方厘之氦（helium），一小時內，生出約一百卡路里之能力（參閱一六〇節）。

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

子，乃構成化合物之最小顆粒（參閱一三節）

一種原質與別種原質化合之時，所需最小相對重量，名曰原子量。原子量以氫等於十六為標準，由此，用定量分析法，可算出其他原質之原子量。如氫等於三五·四六（或近于三五·五）鈉等於二三·〇等等。依論理學言之，當以氫為單位，而與其他原質比較之。如此算法，氫等於一，則氫等於一五·八八。然而從來測定物質成分之時，多以氫為起點，且算得之結果甚為準確，是以氫等於一六，遂變為通用之標準數矣。

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

原子量 = 當量 (equivalent weight).
原子價

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

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

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

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

氣體

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

以公式表之，即爲：

$$p \times v = \text{恆數.}$$

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

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

由此等定律，可得一氣體方程式

$$p \times v = RT.$$

如在溫度爲 t ，氣壓等於 p 汞壓之時，氣體佔有 v 體積改其溫度爲 0° ，氣壓爲 760 耗，則有：

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

若氣體不乾，必將水蒸氣之壓力由氣壓表上所示壓力之數中減去（溫度爲二十度之時，應減去一七耗。）

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

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

計算之時，以 R 視爲二卡路里，蓋已準確。計算體積變化之時，如體積以升 (liters) 爲單位，壓力以大氣 (atmospheres) 爲單位，則其間所牽涉之工作應以升大氣 (liter-atmospheres) 爲單位，如此算法，則 $R = 0.0821$

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

例 一體積之氫與一體積之氮化合而成二體積之氫化氮；二體積之氫與一體積的氯化合成二體積的水汽；三體積之氫與一體積之氮化合而成二體積之氨精（舊名阿摩尼亞。）

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

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

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

硫分子 S_2 。

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

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

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

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

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

為觀察所得之密度， d 為未經解離之氣體之密度。

例 為 N_2O_4 解離而成 $2NO_2$ ， n 等於二，未解離之氣體 N_2O_4 之密度為 $d = 3.179$ ，溫度為