

百 科 小 叢 書

電 離 學 說

許 雪 樵 編 譯

王 雲 五 主 編

商 務 印 書 館 發 行

百 科 小 叢 書

電 離 學 說

江苏工业学院图书馆
藏书章

王 雲 五 主 編

序言

電離學說，爲中等化學中難解之一章，亦理論化學中重要之一章也，不佞教授中等化學十餘年，每至此章，卽聰明之學生，亦苦不易讀；又無淺顯之書，可資參攷；教師學子，兩感困難，常欲編譯一書，詳釋學理，人事匆匆，作輟屢屢。今年春，遘一二八之變，家居無俚，因取泰爾部（Talbot）博浪治（Blanchard）兩氏所著電離學說（Electrolytic dissociation theory）讀之，雖書中所述，非高中學生盡能了解，而對於一切游子之性質及現象，可謂詳載無遺，實高中理科及大學預科學生之參攷書也。書凡六章：前三章討論溶液之性質與電離學說之關係，質量作用定律及電解質之化學性質，金屬與非金屬溶解壓力等等。第四章，詳說氧化作用與還原作用。第五章，列舉普通游子之特性，實定性分析之基礎學理。初學分析化學者，每入試驗室中，照書奉行，莫明所以，若先讀此書一過，無異暗室明燈。末章附載問題，闡明電離學理之真確，更爲理論化學實驗之初步；推其應用，不僅有

助於定性分析，且有助於無機化學之實習也。此外關於重要電解質之電離度。列爲三表，概括一切。有此一書，不患電離學說之艱深，讀者自可迎刃而解。然以國文翻譯西籍，苦難達意，因師泰博二氏原書之旨，編成此書，所有術語，及譯名，悉取國中最通用者。書既編竣，辭意晦澀之處，所在多有，海內學者，不吝賜教，則幸甚矣！

民國二十一年九一八紀念日，許雪樵識於海上。

目次

第一章 研究溶液之性質以證明電離學說……………一

一 凝固點之低降……………三

二 沸騰點之上昇……………六

三 滲透壓力……………七

四 化學能力……………一一

五 電流之傳導……………一二

甲 化合物之歸極性……………一二

乙 游子……………一三

丙 游子之運動……………一五

丁 游子所帶之電荷·····	一六
----------------	----

戊 電極上之化學作用·····	一八
-----------------	----

第二章 質量作用定律及電解質之化學性質·····	一二一
--------------------------	-----

一 可逆反應及質量之效應·····	一二二
-------------------	-----

二 游子化之程度·····	一二七
---------------	-----

三 因游子之互相作用而生不溶解之化合物·····	一二九
--------------------------	-----

四 溶解度之乘積·····	一三一
---------------	-----

五 各種游子之特別作用·····	一三五
------------------	-----

甲 單游子·····	一三五
------------	-----

乙 複游子·····	一三六
------------	-----

丙 酸類·····	一三八
-----------	-----

丁	鹽基類·····	三九
戊	鹽類·····	四〇
己	中和作用·····	四一
六	強酸對於弱酸所生成之鹽類之作用·····	四三
七	揮發物生成之效應·····	四四
八	碳酸鹽在酸類中之溶解度·····	四六
九	硫化金屬之沉澱·····	四八
十	強鹽基類對於弱鹽基鹽類之作用·····	四九
十一	共同游子對於弱酸類及鹽基類所生中性鹽類之效應·····	五〇
十二	加水分解·····	五二
第三章	溶解壓力·····	五六

一 金屬之溶解壓力·····	五六
二 負原素之電離壓力即原素變爲游子狀況之傾向·····	六一
第四章 氧化作用與還原作用·····	六五
第五章 最普通之游子及其特性·····	七三
一 金屬游子·····	七四
二 非金屬游子·····	九八
第六章 電離學說試驗之說明及其他之應用·····	一〇五
附 錄 重要電解質之電離度·····	一二一

電離學說

第一章 研究溶液之性質以證明電離學說

各種物質，若依其傳導電流之能力，加以研究，則知如玻璃、硬橡皮、酒精等，不容可估量之電流通過，而其他物質確有能讓電流通過者。故前者稱為不良導體，後者稱為良導體。良導體又因其傳導電流時之形態不同，再分為二類。即金屬導體，與電解質導體。如白金、銅絲、白熱燈中之鎢絲等皆屬第一類。當電流通過時，本體不生永久之變化。若第二類（包含熔化或溶解之鹽類，更有水溶液之鹽基類、酸類、鹽類等）之物質，當電流通過，其成分必伴之以起分解。其傳導電流時，僅能在流體狀態行之。其成分則分赴兩極，視電路之出路入路而定。如此種物質，則稱為電解質。（electrolytes）電解質因電流通過而成分起分解之方法，曰電解法。（electrolysis）

欲說明電解法，並及其他電解質溶液之種種特性，在一千八百八十七年時，瑞典之物理學家阿勒尼阿斯（Arrhenius）已有電離學說之提出。其學說以爲電解質之一部份分子，在溶液中，須再分爲簡單之小體，名爲游子。其影響於溶液之性質，與分子相同。以下各章須舉出關於此學說之概念所具之重要特性，說明此學說之應用於許多重要之化學變化。所有固體之非金屬物質，除少數例外，在普通溫度時，其不傳導電流之性質，與純粹之氣體流體物質相同。如結晶之氯化鈉爲不傳導體，而純粹之水亦爲不傳導體。如熱結晶之氯化鈉至熔化或溶之於水中，則爲極良之傳導體。惟首宜注意，並非所有物質之溶液悉有此種傳導電流之現象，即令具有傳導電流之性質之溶液，同時尙具有其他之特性，爲不傳導電流之溶液所無者。茲撮其特性如下：

一、溶液凝固之溫度比溶媒凝固之溫度降低。

二、溶液沸騰之溫度比溶媒沸騰之溫度升高。

三、溶解物之滲透壓力比溶媒之滲透壓力增大。

四、溶解物之化學能力加大。

五、能使電流通過。

以上五端，首宜注意，不僅逐項留心之試驗所得之結論，可用電離學說以說明，並知能電離之電解質，其解離分子之比例，根據各種性質為獨立之研究，而所得之值確一致。

一、凝固點之降低。

許多物質溶解於純粹之溶媒 (solvent) 中，其溶液之凝固點，較單獨溶媒之凝固點為低。並知一定之物質，其使溶液凝固點較純粹溶媒降低之度數，與其所溶解物之量為比例。例如以糖二十克 (gram) 溶於一定容積之水中，——設為一千立方厘米 (cubic centimeter) 其結冰點降低之度數，為在同容積中溶解十克者之兩倍。更如以六十克之尿素，四十六克之酒精，及三百四十二克之糖，各溶於一千克之水中，則此等溶液之結冰點，皆為攝氏表零下一·八六度。以上三物質之重量，名為克分子量，以後用摩爾 (mols) 表之。

尿素之一摩爾——六十克，當為極多數之分子集合而成。糖之一摩爾——三百四十二克，其理亦同。故以摩爾表示以上兩物質之量，恰與分子重量有同一之關係。即實在之分子數，在以上兩物中

亦應相同，故一定容量之溶液，如各以分子量同比例之重量之不同種物質溶入其中，應含有同數之分子，因為相等數之摩爾故也。

上述理論，對於各種物質溶於液體中，凡不能傳導電流者，其結果皆同。此種物質謂之非電解質（non-electrolytes）。其在溶液中能傳電者，特謂之為電解質，大凡非電解質之一摩爾，溶於一千克之水中，其結冰點較水低降攝氏零下一·八六度，謂之為分子之結冰點降低量。設用已知分子量之物質若干溶於水中，而得其結冰點降低之度數，則其他非電解質溶於水中之摩爾數，亦可由此溶液之結冰點計算之，此易見也。

例如以五十克之木精（甲醇），加入一千克之水中，其溶液之結冰點為攝氏零下二·九〇度。凡非電解質之一摩爾，溶於同樣之水中，應使其結冰點降至攝氏零下一·八六度。由此可知此溶液中之摩爾數為二·九〇被一·八六除得之商，即一·五六。據此事實，當知五十克木精之溶解量，為五十被三十二除得之商，即一·五六摩爾，而木精（ CH_3OH ）之摩爾當為三十二克矣。

如以一定數摩爾之電解質，溶於水中，所得結冰點之降低度數，與同量之非電解質（如前述

之木精) 所得之結冰點降低度數比較, 則前者得數異常之大。設前述之學說, 即溶解物之摩爾數, 可由結冰點降低之度數計算, 認為真確, 則知電解質一定數之分子, 在溶液中, 必分裂為較多數異類之小分子, 每小分子能使溶液結冰點降低, 正與原來未分裂之分子相同, 與或非電解質之分子相似。

試以例明之。如一溶液含有五·八五克之氯化鈉, 在一升 (liter) 之水中, 由試驗而知其結冰在攝氏零下·三五度。設氯化鈉非傳電質, 即純為氯化鈉之分子, 存在水中, 其結冰點當為攝氏零下〇·一八五度, 因氯化鈉之分子量為五十八·五克。今用五·八五克在一升水中, 恰當十分之一摩爾, 其結冰點降低之度數, 亦應為 $\frac{5.85}{58.5} \times 1.86$ 或 〇·一八六度, 但所得之降低數為 〇·五三度, 或即 $\frac{0.350}{0.186} = 1.88$ 倍於應得之結果。設如氯化鈉之性質與非電解質同, 何以能生較多數之分子。若加說明, 必易明晰。例如一千顆原來之氯化鈉分子, 當在水溶液中, 有八百八十顆再分離為較小之鈉小體, 與氯小體, 其他一百二十顆仍為較大之氯化鈉分子, 則分子之全數當為一千八百八十, 較原來之化學分子 (氯化鈉分子) 數多一·八八倍。同理如一千分子之氯化鈣, 有七百

五十再分爲較小之鈣分子與氯分子，而其餘二百五十仍爲氯化鈣分子，則在溶液中之總數，當爲二千五百。此種假設，乃依據氯化鈣溶液之結冰點降低度數，實較僅有化學分子之氯化鈣溶液多二·五倍故也。然立刻須問此種假設究竟正確與否？在氯化鈉溶液中，既有鈉與氯之小體，而並不顯兩元素之通性，何故？此皆俟下章再詳述此較小之氯分子，或鈉分子，與普通之氯原子與鈉原子不相同。若簡單言之，因此種小體上帶有電荷，遂變其習性。如在硝酸鉍，則分裂不僅爲單個原子，且爲鉍與硝酸根二原子團，而亦各帶有電荷也。

二、沸騰點之上昇

設有不揮發之物質，溶於液體中，則其沸騰溫度須上昇，此理與前述之結冰點降低正相似。故可借溶液之性質，以測出其溶解物之分子數。通常非電解質之一摩爾，若溶於一升之水中，其沸騰點較純粹水沸騰高攝氏表 $0\cdot52$ 度。各種溶液有非常之沸騰點，正與有非常之結冰點相同。因此種溶解質，亦分裂爲較細之小體，與前節所述正相同也。

例如百分之三·三之氯化鈉溶液，其沸騰點爲攝氏 $100\cdot5$ 度。設無分裂之小體，則其增

高之度數，當爲 $\frac{33}{58.5} \times 0.52$ ，即 0.110 度，然今所得爲 $\frac{0.50}{0.30}$ ，即 1.7 倍於應得之數，可知此理與前正同，即有 0.7 之氯化鈉已分解而爲較細之小體故也。

三、滲透壓力

滲透壓力之性質，雖尙未知。然與氣體有壓力之理，則正相似。無論何種物質，不至絕對零度之溫度，其氣體之分子，必以快速度爲往復之運動。此種往復之直涉運動，爲佔據之空間所限制。但分子往來其間，並不互相衝撞。倘果兩分子相遇而衝撞，亦必各各彈開。若分子撞於器壁，則壁受分子力之衝擊，便生氣體壓力之現象。設一定量之氣體之容積增大，而溫度不變，則其壓力必減小。因容積增大，則分子衝擊器壁面積之數，爲之減少故也。波義耳定律 (Boyle's law) 曾云，一定量之氣體，如溫度不變，則容積與壓力爲反比，即 $P \propto \frac{1}{V}$ 。

若不變容積而變其溫度，則壓力必增。因溫度之高低，可以制分子運動能力之大小。故分子運動迅速者，其打擊器壁之時爲多，而壓力因之以大。此即查理定律 (Charles' law) 一定容積之氣體，其壓力與絕對溫度爲正比。如兩個同容量之器皿，盛兩種同分子數之不同樣氣體，在同一溫

度下，各種氣體之壓力均同，此即亞佛加德羅學說（Avogadro's hypothesis）也。其說曰，同容積之氣體，在同溫同壓力之下，所有之分子數均相同。由此可知定溫定容下之氣體所生之壓力，與其分子數之多少有異，而與其種類無涉。若從他方面言之，在任意之溫度下，氫分子之運動，總較氧分子為速，而兩種氣體之同數分子，則生同一之壓力。可知兩種容積相等之氣體，在同溫度下，分子數目自有同一之關係。

氣體物質之分子量，以克表之者，（即摩爾）如氫氣為十七克，氫為二克，在水銀柱七百六十毫米（millimeter）之標準氣壓，與攝氏計零度時之溫度，應佔有二二·四升之容積。如加壓力使其積縮小至一升，則其壓力必變為二二·四氣壓，即 $22.4 \times 760 \text{ mm}$ 。

物質分子在溶液中運動之狀態，正與氣體分子同。故溶解物之分子，亦向其對方發生壓力，與氣體分子相似。此即所謂滲透壓力（osmotic pressure）也。如能設法測出溶解物之分子在溶液中所生之滲透壓力，則正與測氣體分子之壓力，同為決定分子數之又一法也。茲在述此法之先，設吾人以大魚網為喻。當網出水時，水可由網孔流出，而魚則否，因網孔較魚為小。然魚悉欲從網中

逃出，對於網眼，便有相當之抵抗力。同理如吾人能製極細之網，使水分子可以通過而溶解物之分子不能通過，則其滲透壓力即能測出。此種細網，名之爲滲透膜。植物細胞之壁，動物之黏膜，及其他人造之薄膜，皆有此相當之作用。

欲製此人造之薄膜，以量滲透壓力，有所謂「礦物花園」者，用極易溶解之結晶物，如氯化銅、氯化鐵、氯化鋇、硝酸鎳、硫酸鎂等，投入矽酸鈉（即水玻璃，其比重一·一）中，正如植物種子之發生，向上方射出明晰之細絲，其故因結晶塊投入此液時，其塊之四圍溶成甚濃厚之一層溶液，與水玻璃分隔，成一種矽酸之金屬鹽類，恰如薄膜一層，能讓水之分子自由出入，而鹽類之分子非以滲透壓力，不能衝破微弱之薄膜頂上而達於溶液之表面，正與植物種子之發生相似。如遇有色之鹽類，更顯出各種之色，與植物發生相類。

計算滲透壓力之法，雖稍困難，然頗準確。如以三百四十二克之糖，溶入二二·四升之水中，在攝氏零度時，其滲透壓力爲一氣壓。即其他非電解質之一克分子，在同容之水中，所生之滲透壓力亦同。蓋此壓力與溶液之濃度爲正比。如上述糖溶液，若容量減爲一升，則其滲透壓力即變爲二二