

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（*dyn*）。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)。

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

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

$$= 42 \times 10^6 \text{ 爾格}$$

$$= 4.2 \text{ 朱爾。}$$

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，等於一代之力，經過一厘所作之工量。

機械能力 (H)

如汽機中即有此變化；且就我輩之經驗

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，如有一可逆環變（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。如在此環變中，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

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

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)，及瀰散 (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 鐵與氯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米之氦 (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。原子量以氦等於十六為標準，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（或近乎三五·五）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，則氦等於一五·八八。然而從來測定物質成分之時，多以氦為起點，且算得之結果甚為準確，是以氦等於一六，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，名曰原子價。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。由此依次類推，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 $40/2$ ；二價鐵等於 $56/2$ ；三價鐵等於 $56/3$ 。

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 (Mendelyeev) 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

一〇 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（一八〇一年，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 耗汞壓之時，氣體佔有 v 體積改其溫度爲 0° ，氣壓爲 760 耗，則有：

$$V_0 = v \cdot \frac{p}{760 \left(1 + \frac{1}{273} t\right)}.$$

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 $RT = pv$ 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氟化合而成二體積之氟化氫；二體積之氫與一體積的氟化合而成二體積的水汽；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 氧 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 ($O_2 = 32$) 推算種種氣體分子之相對重量。此即名爲分子量 (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。若有兩種分子混合爲一，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) a 可由氣體密度中算出，

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

爲觀察所得之密度， d 爲未經解離之氣體之密度。

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

二二度，壓力爲六一八耗之時， Δ 等於 2.709。依此推算，解離度 $\alpha = 0.174$ 。因是 N_2O_4 之分成 NO_2 者佔百分之一七·四。

一六 一種物質之克數如適與其分子量相等，此克數即名爲此物質之克分子 (gram-molecule or mol)。

1 克分子氮 = 32 克，

1 克分子氫 = 2.016 克，

1 克分子鹽酸 = 36.46 克，

1 克分子汞 = 200.6 克。

設有一種物質，其分子量爲 M ，欲計算 G 克等於若干克分子，當以 M 除 G 。例如 100 克之氮

$$= \frac{100}{32} = 3.125 \text{ 克分子之氮。}$$

溫度爲零度，壓力爲七六〇耗之時，凡 1 克分子之氣體體積均等於二二、四〇〇立方糎
〔以整數言（參閱一二節）〕。

一七 各種化學物品之性質，能以數值表明者皆以分子量計算，俾彼此易於比較。

一八 此性質，專依分子之數以規定其數值，而不問分子之種類，故名曰分子性質 (molecular properties)。

例 氣體之體積即本此例。

分子性質用以測定分子量。

一九 氣體動子說 (kinetic theory of gases) 以爲氣體對於其容器之內壁，發施壓力，爲分子運動極速而繼續撞擊內壁不息之故。〔英人馬克斯維耳 (Maxwell) 及克勞修司 (Clausius)〕利用此學說可算出氮分子當 0° 時，每秒平均進行四六一呎；氫分子之直徑 ≈ 0.000000016 耗，或 1.6×10^{-8} 耗 (閱看一五節)。

氣體分子之運動雖極速，亦可動至極緩；不過多數分子均按平均速度運動，過於超出此平均值者甚少，遠在此平均值以下者亦甚少。此類數理定律，乃屬建於一單獨分子之上者；然依機率理論 (theory of probability) 推廣之，可應用於全體之分子上。此即統計力學 (statistical mechanics)。

108) 之主體 [馬克斯維耳和波爾資曼 (Boltzmann)]

液體

二〇 加大壓力，減低溫度，無論何種氣體均可凝縮而為液體。

若僅加壓力，溫度至少須在某值以下，始能將一種氣體凝縮成為液體，此溫度值隨氣體而變。每一氣體均有此限制，名曰臨界溫度 (critical temperature) [一八六九年安德魯 (Andrews)] 前所舉之方程式：

$$pv = RT$$

乃為理想氣體而設。吾人理想中的氣體 (ideal gas) 始能適合此條件。在實際上，所有氣體均與此條件有參差不齊，尤以將近凝成液體之時為甚。

一一 於是又有一方程式：

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$