

137284

基本館藏

高等化學計算法

蔣拱辰著



中國科學圖書儀器公司發行

430.7 ³⁴
4457

137284

~~02165~~

高等化學計算法

蔣拱辰 著

中國科學院化學研究所發行

高等化學計算法

中華民國三十六年三月三版

版權所有 翻印必究

著 作 者 蔣 拱 辰

發 行 者 楊 孝 述

發 行 所 中國科學圖書儀器公司
上海中正中路六四九號

印 刷 所 中國科學圖書儀器公司
上海中正中路六四九號

分 公 司 中國科學圖書儀器公司
南京 廣州 漢口 重慶 北平

(稅3000)

序

蔣君拱辰好學深思之士也。每於公餘之暇，從事編輯科學書籍以嘉惠後學，其好學不厭，誨人不倦之精神，誠爲難能而可貴。近攜其所編高等化學計算法見示，囑爲序以介紹於修習化學之學生，余在大中學任化學教課者二十餘年於茲矣。深知普通化學上所需之算學程度並不高深，而一般學生遇實際問題輒感困難，以不易得解爲苦。因而不求甚解因噎廢食者不乏其人。施教者縱不憚耳提面命之煩，然欲爲之一批卻導竅，勢亦有所不能。余久思編一指示計算之書而蹉跎未就，今睹是編，簡明易解，適合高中大學習化學者作參攷之需要，亦可以減輕教授者講解之勞，於化學教學前途，不無小補也。是爲序。

例 言

I. 修習自然科學時遇有難解事項，往往由演習計算問題，始獲明瞭，而在理化各課，尤為顯著。故化學計算問題，可助長理解力兼能引起學習興趣，其價值不僅限於應用一途而已也。我國近來研究理論化學者，日益加多，頗為可喜之現象，惟研究計算問題之書籍，尚寥寥無幾爰特不揣謏陋，編輯此書，用供參考，抑亦拋磚引玉之計耳。

II. 本書敘述化學計算上之重要事項，凡十二章，每章先述定律及原則並舉例說明，次設練習問題，最後附以註解，統系分明，極便學習。

III. 本書中所用略號列舉於下：

Amp. Ampere

Aq. aq. 水溶液，或多量之水

Atm. Atmosphere

Bp. Boiling point

Cal. Kilogram calorie

cal. Calorie

c.c. Cubic centimeter

cm. Centimeter

d, D	Density
Fp.	Freezing point
Kg	Kilogram
L	Litre
mol	gram molecule
g	gram
Mp	Melting point
Sp. g	Specific gravity
mm.	millimetre
S.T.P. or N.T.P. Normal temperature and pressure	

IV. 本書所用英文參考書列下;

J. A. Wilkinson;—Calculation in Quantitative
Chemical Analysis

J. Knox;—Physico-chemical Calculations

J. H. Ashley;—Chemical Calculations

J. R. Partington;—Calculations in Physical Chemistry

W. C. McC. Lewis;—A System of Physical Chemistry

W. J. Hale;—The Calculations of General Chemistry

中華民國二十五年二月

編者識

目 次

第一章 基本定律..... 1—5

1. 質量不變之定律。 2. 定比例定律 3. 倍數比例定律,
4. 相互比例定律, 5. 氣體反應定律。

練習問題 問題註解

第二章 氣體..... 5—15

1. 波義耳定律 2. 查理定律 3. 道爾頓分配定律 4. 亨利定律 5. 葛蘭
- 哈姆氣體擴散定律

練習問題 問題註解

第三章 原子量..... 16—25

1. 原子熱定律 2. 分子熱定律 3. 同形定律 4. 元素之原子價

練習問題 問題註解

第四章 化學式..... 26—38

1. 元素分析 2. 實驗式 3. 分子式

練習問題 問題註解

第五章 分子量..... 39—85

1. 氣體比重 2. 標準狀況下22.4L之重量 3. 溶液之沸點及冰點
4. 化學的方法

練習問題 問題註解

第六章 溶液..... 46—54

1. 濃度 2. 滲透壓 3. 溶液之蒸氣壓

練習問題 問題註解

第七章 熱解離 質量作用定律 平衡恆數..... 55—66

練習問題 問題註解

第八章 電離.....67—77

1. 電導度 2. 滲透壓, 沸點上昇, 冰點降下 3. 電離恆數 4. 溶解度及溶度積
5. 加水分解 (水解)

練習問題 問題註解

第九章 反應速度.....78—86

練習問題 問題註解

第十章 熱化學.....87—99

練習問題 問題註解

第十一章 電化學.....100—105

1. 法拉第電解定律 2. 電極電位差 3. 電池之電動力

練習問題 問題註解

第十二章 定量分析.....106—117

1. 重量分析 2. 容量分析 3. 氣體分析

練習問題 問題註解

附錄

換算表

水的蒸氣壓力

電離度

常用原子量表

索引

高等化學計算法

第一章 基本定律

1. 質量不變之定律

此定律全從實驗上得來，係法國人拉瓦西氏（Lavoisier）於 1774 年發見，對於化學之發達進步，頗多貢獻，現代在實驗差誤範圍之內，亦多認為正確。其定律如下：

物質無論受何種化學變化，在其變化前後，質量總和恆一定不變。

2. 定比例定律

例如水，苯，氧化銅等化合物之組成（化合成分），均有一定如下表

化合物名稱	百分組成			
水(H_2O)	H	11.19	O.	88.81
苯(C_6H_6)	H	7.79	C.	92.21
氧化銅(CuO)	Cu	79.96	O.	20.04

即參與同一化學反應中各物質之量之比，為一定不變，但如鉛等有同位元素者，對於此定律，間或不能一致。又其成分雖有一定的比，而並非為化合物者，亦所常見，例如在一定溫度有一定比重之食鹽水溶液，水與食鹽分量雖有一定之比，然並非化合物也。

3. 倍數比例定律

此定律為英國人道爾頓氏 (Dalton) 於 1808 年發表者, 兩元素化合成兩種以上之相異化合物時, 與一元素之一定量相化合之其他元素之量, 互為簡單整數比, 舉例如下:

化合物名稱	各成分 相互之比		碳和氫一單位量相 化合時所需之量
	C	H	
甲烷 CH_4	12	4	3
乙烯 C_2H_4	12	2	6
乙炔 C_2H_2	12	1	12

即碳和氫 1 分相化合, 所需之量 為 1: 2: 4

4. 相互比例定律

氧 8 分與氫 1.008 分相化合而為水 氧 8 分及氫 1.008 分稱互為當量。

試一查各金屬與氧 1 分相化合之量則:

Mg	12.16	Zn	32.69
Cu	31.79	Al	9.0

又各金屬與氫 1.008 分相置換, 或與氧 8 分相化合, 其量均同。設以一元素之一定量為標準, 則參與化學反應者, 即為各元素固有的一定量也。普通以與氧 8 量相化合或與氫 1.008 量相置換之各元素量, 稱為該元素之當量, 或曰化學當量。其以 gram 數表示者, 曰克當量, 例如氧之一克當量為 8 g, 今取硫磺與氧之化合物兩種, 試求硫磺與氧 8 量相

第一章 基本定律

化合所需之量時：

	O	S
SO ₂	8	8
SO ₃	8	5.33

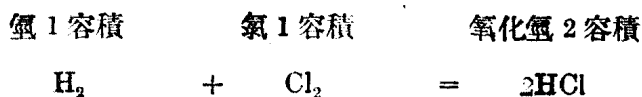
8:5.33 $\div$ 3:2 據此可以說明倍數比例之定律，硫磺之當量從硫化氫計算之，應為 16，然從亞硫酸 SO₂ 計算之，則為 8，從硫酸 SO₃ 計算之，則為 5.33，此三數互為簡單整數比也。

其次從一氧化碳及二氧化碳之例亦可知適合倍數比例定律 碳之當量為 6 及 3，而二硫化碳 CS₂ 之組成為 C3, S16 即碳與硫各以其當量化合，故

甲乙兩元素均與丙元素結合時，與丙一定量相化合之甲量及乙量間之比，與甲乙直接化合時各量之比，互為簡單整數比。稱為相互比例之定律。

5. 氣體反應定律

氫 2 容積與氧 1 容積化合而生水蒸氣 2 容積，乃實驗上已定的事實，凡氣體互相反應時，各氣體原容積與反應後所得氣體的容積，恆成簡單整數比，是為給呂薩克 Gay-Lussac 氣體反應定律，例如氯化氫生成時，其容積關係如下：



練習問題

1. 某金屬 0.1g 溶於鹽酸，在 15°C, 720mm 發生氫 124.3c.c.，試求

此金屬之當量。

2. 分析某金屬之氧化物 0.49g, 得某金屬 0.165g, 試求此金屬之當量。

3. A 元素和氧化合生兩種氣體氧化物, 各含氧 36.3%, 53.3%, 試求此元素之化學當量。

4. 以銀 0.426 g 溶於硝酸中, 加入鹽酸使生氯化銀沈澱, 過濾乾燥稱量之, 得 0.566g, 試由此求銀之當量。

5. 茲有三種化合物其百分組成如下:

$$\text{甲. } \begin{cases} \text{H.} & 11.1 \\ \text{O.} & 88.9 \end{cases}$$

$$\text{乙. } \begin{cases} \text{C.} & 42.9 \\ \text{O.} & 57.1 \end{cases}$$

$$\text{丙. } \begin{cases} \text{C.} & 92.3 \\ \text{H.} & 7.7 \end{cases}$$

試由此敘述相互比例之定律。

6. 以某金屬 0.461g 氧化之, 得其氧化物 0.503g, 試求此金屬之當量。

問題註解

1. 先求 0°C , 760mm 氫之容積, 由公式

$$P_t V_t = P_o V_o \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$P_t = 720, V_t = 124.3 \quad t = 15 \quad P_o = 760;$$

$$V_o = V_t \frac{P_t}{P_o} \frac{273}{273+t} = 124.3 \times \frac{720}{760} \times \frac{273}{288} = 111.3$$

氫 1 克當量, 在標準狀況為 $\frac{22.4}{2}\text{L}$, 故以 x 作為此金屬當量, 則

$$111.3 : \frac{22.4 \times 1000}{2} = 0.1 : x \quad x = 10.06$$

2. $0.49 - 0.165 = 0.325$

與氣 35.46 相化合之金屬量定為 x , 則

$$0.325 : 0.165 = 35.46 : x \quad x = 18$$

3. 由題意, 此元素之兩種氧化物百分組成爲

$$\begin{cases} A = 63.7\% & A = 46.70\% \\ O = 36.3\% & O = 53.30\% \end{cases}$$

故與氧 8 量相化合所需該元素之量, 各定爲 x_1 及 x_2 則

$$36.3:63.7=8:x_1, \quad x_1=14$$

$$53.3:46.7=8:x_2, \quad x_2=7.$$

4. $0.566-0.426=0.14$

與氮 35.46 化合之銀量作爲 x , 則

$$0.14:0.426=35.46:x, \quad x=107.9$$

5. 由(乙)求與氧 88.9 量相化合時所需之 C 量, 則得

$$57.1:88.9=42.9:x, \quad x=66.79.$$

以此數與(甲)數求 H 與 C 之關係,

$$11.1:66.79=1:6$$

然由(丙)求 H 與 C 之關係, 則得

$$7.7:92.3=1:12,$$

由此可知與氧一定量相化合所需之氫量及碳量之比, (即 1:6) 及碳與氫直接化合時所需之量之比, (即 1:12) 兩者之間互爲簡單整數之比, 此即相互比例之定律也。

6. $0.503-0.461=0.042(g)$

與氧 8 分相化合所需此元素之量即爲此元素之當量, 茲定爲 x , 則

$$0.042:0.461=8:x, \quad x=87.8$$

第二章 氣體

1. 波義耳定律 (Boyle's law)

溫度一定時，氣體容積 V 之增減與壓力 (P) 成反比例，稱為波義耳定律係波氏於1662年，及馬略特氏 (Marriotte) 分別發見，常用下法表示之。

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$PV = K (\text{Constant})$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

2. 查理定律 (Charles' law)

壓力一定時，氣體之體積每溫度昇降 1°C ，常增減 0°C 時體積 (V_0) 之 $\frac{1}{273}$ ，此為查理氏於1760年發表者，設以 $t^\circ\text{C}$ 之體積為 V ，則

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = V(1 + \alpha t), \quad \left(\alpha = \frac{1}{273}\right)$$

上式又可書作

$$\frac{V}{V_0} = \frac{273+t}{273} = \frac{T}{273},$$

即

$$V \propto T$$

-273°C 稱為絕對零度，由此起算之溫度，稱絕對溫度。

由上式可知氣體之體積與絕對溫度成正比例，設絕對溫度 T 時之容積作為 V ， T' 時之容積作為 V' 時，

$$\frac{V}{V'} = \frac{T}{T'}$$

其次，容積一定時溫度之變化對於壓力影響如何，試研究其關係：

假定氣體以下記順序變化時，

$$[O^{\circ}, P_0, V_0] \xrightarrow{(A) \text{ 壓力不變}} [t^{\circ}, P_0, V] \xrightarrow{(B) \text{ 溫度不變}} [t^{\circ}, P, V_0]$$

則由(A) $V = V_0(1 + \alpha t)$

由(B) $P_0 V = P V_0$

由上兩式 $P = P_0(1 + \alpha t)$

可知容積一定，溫度變化之結果。與壓力一定，溫度變化時具有同一關係。

復次，溫度及壓力任意變化時，試以下記變化順序為例，則

$$[O^{\circ}, P_0, V_0] \xrightarrow{(A) \text{ 溫度不變}} [O^{\circ}, P, V_0'] \xrightarrow{(B) \text{ 壓力不變}} [t^{\circ}, P, V]$$

由(A) $P_0 V_0 = P V_0'$

由(B) $V = V_0'(1 + \alpha t)$

由(A)及(B)得 $\frac{P_0 V_0}{P}(1 + \alpha t) = V$

故 $PV = P_0 V_0(1 + \alpha t)$
 $= P_0 V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right) = \frac{P_0 V_0}{273} T$

氣體在標準狀況之下，每 1 mol 之體積為 22.4 L 故 $\frac{P_0 V_0}{273}$ ，於各氣體為 1 mol 時，均有一定之數值普通以 R 表示之，稱為氣體恆數，上式常改書如次：

$$PV = RT.$$

此為氣體之特性方程式又稱狀態方程式。R 數值可用下法求之：

$$P = 1 \text{ atm.} \quad V = 22.4 \text{ L.} \quad T = 273^{\circ}\text{C}$$

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.082 (\text{L-atm 單位})$$

如 R 以熱量單位卡 (Calorie) 表示之則為 2.

即 $PV = 2T$

若用氣體 n mol 時， $PV = nKT$.

例 壓力 735mm, 溫度 18°C 時, 在水上捕集某氣體, 得 15.6c.c. 若 18°C 時之水蒸氣壓力為 15mm, 試求標準狀況時之體積。

解 從實測壓力 735mm 減去 15mm, 即為此氣體之壓力,

$$735 - 15 = 720(\text{mm}).$$

故在標準狀況下, 此氣體之體積為:

$$V_0 = \frac{PV}{P_0} \times \frac{273}{273+t} = \frac{720 \times 15.6 \times 273}{760 \times 291} = 13.86 \text{ c.c.}$$

3. 道爾頓分壓之定律

波義耳定律及查理定律, 對於混合氣體亦可適用, 並不限於單純氣體。混合氣體之總壓力, 等於其組成各氣體分壓之和, 此為英國 Dalton 氏在 1802 年提出者, 所謂分壓, 係指各氣體與混合氣體同溫同容單獨存在時所具之壓力而言。

例 CO_2 24g 與 SO_2 73g 之混合氣體, 在 18°C 有容積 32.45 L, 試求各該氣體之分壓。

解 先求 1 氣壓 18°C 時 CO_2 24g 及 SO_2 73g 所占之容積, 則

$$\text{CO}_2 \cdots \cdots V = 22.4 \times \frac{24}{44} \times \frac{273+18}{273} = 13.02 \text{ L.}$$

$$\text{SO}_2 \cdots \cdots V = 22.4 \times \frac{73}{64} \times \frac{273+18}{273} = 27.23 \text{ L.}$$

22.4 為各氣體 1mol 所占之容積, 44 及 64 為 CO_2 , SO_2 之 mol 數。

此兩氣體相混成 32.45 L 時之總壓力為:

$$\frac{13.02 + 27.23}{32.45} = 1.24 \text{ atm.}$$

故以 P_{CO_2} , P_{SO_2} 表其分壓, 則

$$P_{\text{CO}_2} = 1.24 \times \frac{13.02}{13.02 + 27.23} = 0.401 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2} = 1.24 \times \frac{27.23}{13.02 + 27.23} = 0.839 \text{ atm}$$

4. 亨利定律

氣體溶解度，普通以一容積之液體中，可以溶解之氣體容積表示之，因氣體之種類而異，溫度上昇時溶解度漸次減少溶解度不甚大之氣體，在一定溫度一定量液體中，其溶解分量與壓力成正比例，即壓力2倍時，則氣體溶解之量亦增加2倍，此為1803年亨利氏 Henry 發見者，如應用波義耳定律推論之，則溶於一定量液體中之氣體容積，不論壓力如何，恆為同一。

例如在1氣壓之下，某氣體之 A g 溶於某液體一定量中時 其氣體壓力與溶解量之關係如下：

壓力 (atm)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3
溶解量 (g)	$\frac{A}{3}$	$\frac{A}{2}$	A	2A	3A

即壓力為3倍時，溶解量亦為3倍，其溶解體積在原壓力之下，本為3倍，因壓力增加3倍，由波義耳定律可知為原體積之 $\frac{1}{3}$ ，結果仍與原體積相等。

若混合氣體在恆溫之下，溶於一溶媒時，其混合氣體中各成分氣體之溶解量，與其各分壓成正比例。

例 0°C 時水1分，溶解 O₂ 0.04 分及 N₂ 0.02 分，空氣之體積組成，為 21% O₂，及 79% N₂ 設空氣與水在 0°C 為長時間接觸，則溶於此水中之空氣組成如何？

解 空氣中 O₂ 及 N₂ 各分壓之比為 21:79，故溶於水中之量，改算為此壓力下之容積，應有如下之比：