

萬有文庫

第一集一千種

王雲五主編

化學原理

(二)

歐斯伐著

湯元吉 柳大維譯

商務印書館發行

化學原理

(二)

歐斯伐著

湯元吉 柳大維譯

漢譯世界名著

工業學院圖書館
藏書章

第五章 溶液。

(七十六)緒論。天然出產或人工製成之固態物體，類皆遵循第七節所述之質素定律，故能造成彼此截然不同之分類。但液體及氣體則往往違反此律，因一部份之液體及氣體所含之性質，可在某種限度內具有一切可能之值，故可造成無數之中間形式，而使彼此截然不同之分類，不能成立。

此等中間形式，稱為溶液，吾人除在自然界可常遇見外，亦能混合各種不同之液體或氣體而製造之。設吾人用固體作此實驗，則結果將產生一種非均勻之混合物；而其所含之各成分，不僅可由直接觀察，或用顯微鏡一一鑑別之，且可用機械方法，將其析出。然在氣體及液體則不然，因前者恆能造成均勻之質素，而後者則往往可造成均勻之質素；故欲鑑別其所含之成分，或用機械方法，使其分離為原有質素，殆不可能。此等溶液之性質，與其所含成分之性質迥然不同，故溶液之形成，實為一種化學反應。

溶解作用，究爲物理反應，抑爲化學反應，科學家嘗加以長期之爭辯。但在溶解一字之定義未確定之前，該問題必仍未由解決。吾人嘗謂化學反應中所產生之質素，其性質應完全異於原有質素之性質；是以溶解作用，殆屬於化學反應。惟此說並不能示吾人以溶液及其成分間之關係，尤不能告吾人以此等成分，是否尙存在於溶液中而未起變化。

溶解反應與形態變化之最顯著之區別，即爲至少須有兩種不同之質素，始能構成一溶液。反之，由形態上之變化（或普遍言之，即由一新位相之構成），吾人又可將一溶液分離爲遵循質素定律之各質素。凡遵循此律之質素，吾人嘗稱之爲純粹質素，因其在等恆溫度及等恆壓力下，可由一形態完全達於另一形態也。（參看第四十八節）是以對於任何溶液，僅須指出其由何種純粹質素所造成，及此等純粹質素之分量成何比率，或指出其可分離爲何種純粹質素，即可明白規定其特徵矣。夫溶液之構成及分析，乃一種可逆的作用。例如一溶液係由三分之一之甲質素及三分之二之乙質素所構成；今如將其完全分析，則三分之一必仍爲甲質素，三分之二必仍爲乙質素。

含有兩種，三種或多種成分之溶液，稱爲二元的，三元的，或……元的溶液。吾人茲將加以討論

者，大抵爲二元的溶液，因其中之關係比較最簡單也。

(七十七) 溶液之種類。溶液除有上述區別外，尙可分爲氣體的、液體的、及固體的三種。惟上文嘗謂固態物體，大抵遵循質素定律，換言之，即彼等大抵不能構成溶液是也。此說現須加以限制，因固態溶液實際確可發生；不過其所含質素大抵須相類似，故比較殊不常見耳。是以當吾人論及氣態及液態質素時，須常防其爲溶液；但論及固態物體時，則視之爲純粹質素，較爲可靠。故化學家欲製純粹質素，常在可能範圍內設法使之變爲固體，而往往用降底溫度之法，以求達到此目的；至於別種方法，吾人於討論溶液性質時，尙將認識焉。

兩種氣體合併，即產生氣態溶液；但當一氣體與一溶液或固體接觸時，因此二者發生蒸發作用，亦能產生氣態溶液。有時由液態物體或固態物體之交互作用，亦可構成氣態溶液。此等情形，雖非絕對不能發生，惟其成立，須具有特殊之條件，故此處暫不予以討論。然在此後之探討中，遇有此等情形，仍當將其提出也。

(七十八) 氣態溶液。氣體具有隨時構成溶液，及以各種不同分量構成溶液之性質。換言之，

即任何兩種或兩種以上之氣體合併後，無論其分量成何比率，其直接結果，輒爲由此等成分構成之均勻氣態質素是也。

由氣體之交互作用，而產生液體或固體，並非罕有之事。此種作用爲一狹義的化學反應，因有一種新的純粹質素構成也。但此項反應恆可視爲發生在氣體互相溶解之後，其表徵則爲熱、光，或其他各式之能之出現。惟氣體間發生溶解作用時，並無能之變化發生，故溫度恆保持不變，亦不發生光之放射。吾人茲將專擇此種現象討論之。

(七十九) 擴散。當兩種不同之氣體，貯入同一容器之後，則其中之較重者將沉於該器之底層，而留較輕者於上層。惟此種情形，勢不能持久，因遲早（時間之長短，隨氣體之性質，溫度及容器之形狀爲轉移）該兩氣體必在全容器中均勻散開也。吾人嘗謂任何單獨之氣體，皆能滿佈於藏彼之任何容器中；現又知雖容器中已滿佈另一氣體，但後來加入之氣體，仍具同樣之性質，不過其散佈之速度，較諸貯入空容器之中，迂緩多多耳。但吾人如用機械式的混和（如在容器內用一固態物體往復移動）亦能增加其速度，而使其在數秒鐘之內，完成散佈之工作；否則，其佈滿於較大

容器中所需之時間，往往可歷數日或數星期之久。至於散佈速度可因機械式之混和而增加者，實不外乎氣體互相混和及溶解時所經之路程大爲縮短所致；而氣體之溶解，則有賴於彼此之先行滲透也。此種作用，即所謂擴散是也。

在兩種或兩種以上之氣體中，已完成溶解作用後，彼等即不能再自動分離。故氣體溶液中密度較大之成分，決不能聚集於容器之底層，而留較輕之成分於上層。是以溶液存在之情形，即爲數種氣體自動並存於同一空間之內而不復自動分離之情形，故係一種較穩定之情形。

(八十)氣體定律之應用 壓力及溫度之變化，對於氣體之溶液所發生之影響，與對於純粹氣體所發生者，完全相同，故第三十二節至第三十五節中所敘述之一切性質，不能據以判別純粹氣體與氣體溶液。但氣體溶液當溫度降低或壓力增高而轉變爲液體或固體時，其作用即與純粹氣體不同矣。蓋純粹氣體之轉變，能在等恆溫度及等恆壓力之下完成；而氣體溶液則從開始產生一新位相起，至其轉變之作用全部完成爲止，所經過之溫度與壓力之區域，往往廣狹不一。此種普遍之現象，吾人於第四十八節中，已用作溶液之初步表徵矣。

(八十一)部分壓力。使兩種具有相同壓力之氣體恰好充滿一容器內，則彼等初將依其密度之大小，分爲上下兩層，而不互相溶解，已如上述。設其共有之壓力爲 p ，其容積一爲 v_1 ，一爲 v_2 。今若用機械方法使該氣體混和，或待其自動完成擴散作用，而成爲一種溶液，則吾人將見其壓力 p 并不改變。但彼等現已佈滿於容器中，故每一氣體之容積已變爲 $v_1 + v_2$ ，同時其壓力亦必會發生相當之變化，因據觀察所示，現在兩氣體之共同壓力，與以前每一氣體之壓力，彼此實相同也。

由此可見波義耳定律，對於氣態溶液亦可適用。根據上文所述，甲氣體之原有容積爲 v_1 ，擴散後之容積爲 $v_1 + v_2$ ，則其方程式當爲 $p_1 v_1 = p_1 (v_1 + v_2)$ 或 $p_1 = \frac{p_1 v_1}{v_1 + v_2}$ 。式中 p_1 係代表氣體在全容器中所生之未知壓力。依同一原理，吾人可爲乙氣體之最後壓力立出下之方程式： $p_2 = \frac{p_2 v_2}{v_1 + v_2}$ 。如將此兩式相加，則得 $p_1 + p_2 = p$ 。此即表示由兩種氣體造成之溶液之壓力，實等於該兩氣體單獨存在於容器中之壓力。氣態溶液中所含之每一氣體之壓力，稱爲該氣體之部分壓力。設將上例中兩氣體之部分壓力相加，則所得之和，即爲由該兩氣體所構成之溶液之壓力。

吾人設從上列兩式中消去壓力 p ，則得 $\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_1}{v_2}$ 。此即表示兩部分壓力之比率，係等於該兩

氣體在同樣壓力（指尚未實行混和前之壓力）下，所佔之容積之比率。

由此觀之，氣態溶液之密度，係等於其各成分在部分壓力佔有全容器時應有之密度之和，蓋每一成分在發生溶解作用前後所有之密度，係與其所佔之容積成比例也。夫部分壓力與容積之關係亦復如此；而部分壓力之和，又係等於該溶液之總壓力，故由部分壓力中算出之部分密度之和，即等於該溶液之總密度。

如以同樣計算法，用於三種或三種以上之氣體，其結果恆屬一致。故氣態溶液之壓力、溫度等，此溶液內各成分之部分壓力之和。

（八十二）溶液中之氣體常數。經驗又示吾人曰，氣態溶液遇熱之膨脹係數，係與純質氣體之膨脹係數相等。此固意料中事，因吾人前已證明膨脹係數與氣體之本性無關也。（參看第三十三節）

是以 $\frac{PV}{T} = \frac{PV}{T}$ 式對於氣態溶液，亦可應用，而與壓力及溫度無關。此處之溫度 T 及容積 V ，係溶液中一切成分所共有，惟一切成分各有其獨具之部分壓力。此等部分壓力間之關係可由：

$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$ 一式表之；至於式中右方所含項之多寡，全視該溶液中所含氣體成分之數目而定。由各個氣體之部分壓力中所求出之 r ，如別之爲 $r_1, r_2, r_3, \dots$ 等，則可得下列諸方程式：

$$pV_1/T = r_1 pV_2/T = r_2 pV_3/T = r_3 \dots$$

如以各式相加，則得 $(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) \frac{V}{T} = r_1 + r_2 + r_3 \dots$ 又因 $\frac{pV}{T} = r$ ，故 $r_1 + r_2 + r_3 + \dots = r$ 。此即表示氣態溶液之氣體常數 r 係等於其成分之氣體常數之和。（成分之氣體常數，可由部分壓力中推算得之。）

部分壓力定律，爲道爾頓氏所發現；彼嘗用氣體間並不發生相互壓力一語，以表之。彼之所以能發現此律，實由於氣體之擴散作用，表明氣體在空間之散佈，並不因該空間中已有另一氣體存在，遂生阻礙也。但實際上未經混和之氣體，常能同時存在而相互間發生一種壓力。故吾人於波也氣態溶液之作用時，最好避免道爾頓氏之可以令人發生誤會之說法，而將部分壓力之定律視爲較爲合理之表白。第八十一節中所述之實驗，嘗證明當兩種或兩種以上之氣體自混合物之形態達到溶液之形態時，並無能放出；此實驗最能表出氣體在進行溶解時之作用，而 $r = r_1 + r_2 + r_3 + \dots$ 一方程式，對於溶液及其成分間之熱力學上的關係，亦爲最概括之表白。

(八十三) 氣態溶液之其他性質。至於溶液與其成分間之其他關係，與適纔所述者，極相類似。總之，吾人倘將其各成分視為佔有該氣態溶液之總容積而均勻分配於其中者，則氣態溶液之任何性質，皆可用各成分之性質之和以表之。此對於顏色，折射指數，電性質等，皆可適用。

故計算氣態溶液之性質，實極簡單，因氣態溶液之性質實際即等於其成分之性質之和是也。惟此計算法，僅對於此種溶液方為適用，而液態溶液（據吾人所知，尚有固態溶液）則不遵循此定律，故後者之性質與吾人從其成分之性質依照混和定則所算出者，迥不相同。是以氣態溶液之此種性質，殆與機械式之混和物完全相同。因此，吾人可斷定氣體互相溶解而變為氣態溶液時，其唯一之變化，厥為容積之改變；且根據此前提，從氣態溶液之成分之性質，計算該溶液本身之性質，當不致有犯錯誤。故一般認為氣體係以其『本來面目』存在於氣態溶液中，之假設，其意義在此處亦至為明瞭。

是以氣態溶液之性質，可隨其組成作任意及連續之變化，換言之，即為其組成之連續函數是也。今若取少至無窮之純粹氣體，加於多量之另一氣體中；則在後一氣體之性質上，亦僅能發生一

小至無窮之變化。因吾人可使氣體在任何比率之下合併，故可使氣態溶液之性質，在其成分之性質間，取得任何值，更可製出無窮之溶液，使之排列於兩種不同組成之溶液間，而獲得無窮之介於該兩溶液性質間之性質。凡此事實，均可用溶液性質爲其組成之連續函數一義以解釋之。雖有時溶液之性質，不復能如在氣態狀況下由其各成分之性質推算，然其性質始終不能越出此律之範圍也。

(八十四) 氣態溶液成分之析出 夫氣體之構成氣態溶液及其在空間內之均勻散佈作用，既係自動發生，則吾人即不妨作一結論，謂此種溶液決不能復行自動分離。爲各成分，蓋凡自動發生之反應，若不借助於外界輸入之工作，決無自動恢復其原來情形之理也。故吾人欲從一溶液中提出其成分時，不僅須先覓得一提取之方法，且須輸入工作，方能奏效。

此際，吾人對於溶液顯然應給予任何動力，使氣體中各成分，獲得不同之運動（例如不同之速度）。倘再能將此等相異之點加以適當之利用，則不難使不同之成分，聚集於各個不同之場合矣。

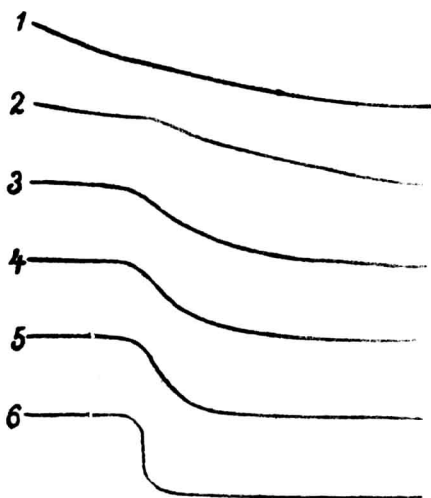
然能發生此種功效之方法，并不甚多，其中以使氣體通過一種多孔性與固態之隔壁之方法最爲顯著。設在同樣溫度及壓力下，對於不同之氣體加以壓榨，使其通過一種用焙乾之陶土製成之隔壁，則彼等通過該物之速度將隨其不同之性質而互異。故當一由速度大小不同之兩氣體構成之溶液，通過該類隔壁時，其速度較小之氣體，亦必較爲落後。

隔壁之作用，視其性質而互異，但氣體通過彼等之次序，通常均屬相同。設今有一僅容甲氣體通過而能將乙氣體全行截住之隔壁，則此隔壁之性質，不啻已近於理想的極限。吾人現有之隔壁，事實上雖不能完全達到此種理想的極限，然相去亦不遠矣。茲將先就完全與理想的極限符合之隔壁，加以研究，次再及於實際上之缺點所引起之影響。

(八十五) 半透性之隔壁 設吾人已備 A B 兩種氣體之溶液，而以之貯入一具有一僅容氣體 A 而不容氣體 B 通過之隔壁（此種隔壁稱爲半透性之隔壁）之容器中，則氣體 A 不久即通過隔壁而離開該溶液。倘吾人在隔壁之他面，將通過之氣體 A 隨時移去之，則結果爲氣體 A 完全分出，氣體 B 獨留於容器內。

惟此處應注意者，即吾人必須將氣體 A 自隔壁之他方移去，始能達到目的。設不履行此條件，則當氣體 A 之部分壓力，在內外兩層中達到相等之程度時，該氣體即不復能通過隔壁，因此時驅彼通過該壁之力，已失效矣。此處所謂移去氣體 A 之意義，即等於上述必須輸入工作是也。

(八十六) 逐步分離法 設吾人於上述之法中，以一滲透程度稍有差異然非絕對不同之實際隔壁，替代理想的隔壁，則將不能達到使 A、B 二氣體完全分離之目的；惟最初通過該壁之氣體 A，確較多於氣體 B，且溶液亦因之分爲一含有較多氣體 A，一含有較多氣體 B 之兩部分。設吾人再依同法處理此兩半部，則最初獲得之四分之一，必含有更多之氣體 A，而最後獲得之四分之一，必含有更多之氣體 B。至其介於兩者間之兩部，則大致相同，并與原



第四圖

溶液亦相類似。若將此兩部合併，而加以同樣之處理，則又可獲得四部分：一爲含有較多氣體A者，一爲含有較多氣體B者，其他二部分則爲介於兩者之間者。故吾人倘一面繼續分離含有較多氣體A或氣體B之各部分，一面將每次獲得之中間部分繼續加以上述之同樣處理，則不難使AB二氣體，事實上完全分離。

上圖所示，與實際情形相去不遠，吾人閱後，對於上述之分離方法，不難獲得一更圓滿更有系統之認識。設吾人將一通過隔壁之溶液，分爲十等份收集之，而以其每次之速度，在分爲十等份之水平綫上，循垂直線繪出，則可獲得一均勻向下之綫，如第四圖第一形狀所示者。

茲若將該十等份加以分別處理，并將其分離爲兩半部，而分別收集之，則第一個十分之一之前半部，將以近似最高之速度通過隔壁；而其後半部比較遲緩。如依同法將第二個十分之一分爲兩部，則其前半部通過隔壁之速度將極似第一個十分之一之後半部，而其後半部比較更緩。吾人若合併第一個十分之一之後半部與第二個十分之一之前半部，而將第三個十分之一同樣分爲兩半部，并將其中之前半部與第二個十分之一之後半部加以合併，則當此法繼續進行到底，即可

獲得如第五圖 b 所示之各部分。圖中之 a，表示第一次分離後之結果；複線表示分離所得之各部分；單線表示合併之各部分。



第五圖

茲若將 b 綫所包括之九個十分之一，再分離為兩半部，而合併其毗連之各部分，則可獲得 c 綫所示之分配狀況。但再合併 b 綫及 c 綫末端之四個二十份之一，彼等極相類似，如括弧所示，則復可獲得十部分，而用同樣之分離手續處理之。其結果，將有如第四圖中 2 3 4 5 各綫所示者。吾人須使此分離手續繼續進行，直至獲得第六綫所表示之形狀為止。

就理論方面言，完全之分離，固非有賴於無窮次數之分離手續，不能奏效；惟吾人測量性質之一切方法之精確程度有限，故用有限次數之手續，亦能獲得實際之完全分離焉。

此處所得之結果，為兩種不同之氣體。二者通過隔壁之速度雖異，但當其通過時各速度可保持不變；故通過隔壁之部分及所遺賸之部分，其性質亦各不變。

此等純粹氣體之所以異於原有氣體溶液，及分離時所獲得之全部氣體溶液者，其原因即因溶液通過隔壁時，恆起變化，即一部分之氣體常以較大之速度通過而聚集於外面；另一部分之氣體則以速度較小之故，成爲餘賸之部分也。

(八十七)與形態變化之比較。此情形與吾人在第四十八節中所論之純粹質素及溶液間之區別，顯然相似。惟在彼處所用者爲由一形態達到另一形態之機械方法，而此處所用者，爲滲透性各不相同之隔壁。設吾人在此處用一理想的隔壁，則該二情形之相似，更爲顯著，蓋理想的隔壁，能如形態之轉變，使分離手續一次完成也。吾人在此二情形中，嘗爲純粹質素下一定義曰：純粹質素自一形態達到另一形態，或由一區域經過隔壁而達到另一區域時，其性質恆不改變，換言之，即其轉變，常在等恆情形之下進行。至於溶液則不然，蓋彼當轉變時，恆變其性質也。

經驗啓示吾人，用一任何隔壁分出之純粹質素，當其通過任何別種隔壁時，亦恆保持其純粹之性質不變，換言之，即其轉變，常在等恆情形下進行是也。故純粹質素之定義，實具有普遍性，而與所用隔壁之特性完全無關。