

大學化學

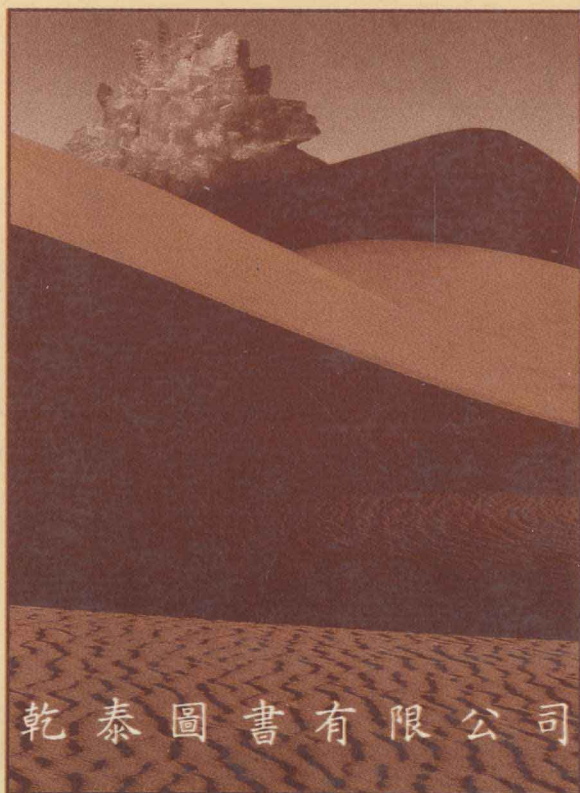
(上册)

原著者：C.E. Mortimer

譯述者：潘家寅

第六版

MORTIMER'S
CHEMISTRY



乾泰圖書有限公司

大學化學

(上冊)

原著者：C.E. Mortimer

譯述者：潘家寅

第六版



乾泰圖書有限公司

特價新台幣 210 元

版權所有

翻印必究

出版者：乾泰圖書有限公司

總經銷：科技圖書股份有限公司

台北市重慶南路一段49號四樓之一

電話：3118308・3118794

郵政劃撥帳號 0015697-3

七十六年八月初版

前 言

本書現已進入第六版，歷經多年，本書已經修訂不僅是因為化學為一巨大而且在成長中之園地，而且也因為讀者大眾之需求，興趣及能力在不斷變化。無論如何，這項工作已在一恒定的哲學中根深蒂固。撰寫以闡釋化學，不全是介紹化學事實而已。其結果每種新穎的觀念，何處需要為瞭解與簡化便充分解釋，但從不曲解之。

在本版中，第一章具化學史全盤展望，某些化學項目，米制，有效數字及計算法，對本書之其餘部分亦樹立景象。用於解題之法均採用易於瞭解的非化學實例。

第二章，為一新章，含有原子論 (atomic theory) 的入門。詳述原子之電子的結構，而核化學則留在以後 (第六章及第二十七章) 再述，但原子論之充分教材已介紹，對於計量化學的入門則已提供穩固基礎。

計量化學 (stoichiometry) 為瞭解所有化學觀念之中樞。計量化學較早的入門不僅能貫通全部課程應用 (加強讀者技能)，且亦對於逐漸擴大論題有所斟酌。尤有進者，這較早的情況使實驗室作業的調度設計更為嫻熟 (包括解決計量化學在內)。因為計量化常常對初習的讀者是困難的，進展更為緩慢。為易於着手，已分為兩部分——其一集中於分子式及化合物 (第三章)，另一則針對化學反應 (第四章)。

熱化學 (thermochemistry) (第五章) 繼計量化學之後，強調化學同時參與能量與物質，且又均服從定量的處理。熱化學的早期討論在以後的論題中多為能量觀念 (諸如游離能、格子能及鍵能) 的使用而鋪路。

在其次的第七章，物質之結構及物理性質均隨複雜性之增大而網羅之。原子之電子的結構 (electronic structure of atoms) (包羅在第六章)，又導致可觀的化學鍵結——離子鍵 (ionic bond) (在

第七章中)，共價鍵 (covalent bond) 及共振 (resonance) 的基礎的介紹 (在第八章中) 及分子幾何 (molecular geometry)，混成 (hybridization) 及分子軌域 (molecular orbitals) (在第九章中)。物質之狀態在第十章中涵蓋 (氣體) 及第十一章 (液體及固體)。第十二章則包括溶體 (solutions) 之物理性質的討論。

在水溶液中之反應 (reaction in aqueous solution) (第十三章) 在前一版中已介紹今仍收錄。此章在溶體一章之後，合理的依次在其後討論。此型之反應，由所有化學反應研究高比例構成，對以後的討論 (尤其離子平衡，酸與鹼，電化學以及敘述化學) 奠定其基礎。再者，此章為氧化 - 還原反應之成爲一工具，多少對電化學一章 (第二十章) 較早引進。

化學反應之詳細研究繼續在依次的各章中討論。化學反應率 (化學動力論，chemical kinetics) 是第十四章之主題。隨後的四章 (第十五章至第十八章) 介紹化學平衡 (chemical equilibrium) 是一項巨大及重要的論題。化學熱力學 (chemical thermodynamics) (第十九章) 撰寫的焦點在化學反應及平衡物系。

電化學 (electrochemistry) 延至已討論的熱力學及平衡之後，因此熱力學的原理 (尤其吉勃士自由能) 及平衡 (特別是平衡常數的表示法) 可用以發展電化學觀念 (電動力，電極電位，奈恩斯特方程式)。

敘述化學幾乎占有本書的其餘部分：非金屬 (nonmetals) (第二十一章至第二十四章)，金屬 (metals) 及錯合物 (complex compounds) (第二十五章及第二十六章)，有機化學 (organic chemistry) (第二十八章) 及生物化學 (biochemistry) (第二十九章)。核化學 (nuclear chemistry) (第二十七章) 則在本版中完全重寫了。

論題的組織並不意味着是拘束的。本書之體裁在課程結構上相當廣泛。多年來，許多章已分割力求課程更有伸縮性及易於準備課程的綱要 (例如鍵合，離子平衡及非金屬之敘述化學各章)，在此版中原子的結構 (atomic structure) 及計量化學 (stoichiometry) 已均分

割。

在本書有幾項新措施有助於讀者。

實例 (examples) 設法說明如何解答化學習題，專用於全書中，複習指引 (boxed) 用於逐步為基礎習題之解答劃出方向。讀者可發現這圈出之資料對於原來課業有用處，也對於以後作業中可做參考。

摘要 (summaries) 在每章之末做一摘要在本版中均重新撰寫。提供本章之簡明的回顧。一併列出，可收不同之啟發。

重要辭彙 (key terms) 在每章末列出 (具章節參考) 有關辭彙之定義，讀者可發覺此等臚列是有用的，因為在研究本章的教材有幫助，且在解決章末習題亦有助益。對以後的工作為一迅速參考，此等辭彙已在本書附錄 (appendix) 中之辭彙 (glossary) 中滙集。重要的新辭彙在課本中首次引進及定義時均已黑體字標明。

章末習題 (chapter-end problems) 凡另外標明“未分類”者依型式分成一組。在每一分類中除未分類之組外，類似的習題均成對安排，每對中凡標以奇數者均在附錄中有答案，偶數者則否。

附錄 (appendix) 已擴充。現在包括重要辭彙之滙集奇數習題之答案，此外又有常數表及換算因數。此等所列數據今已包括：電極電位 (electrode potentials)，平衡常數 (equilibrium constants) 熱力學數據 (thermodynamic data) (標準形成焓，標準形成吉勃士自由能以及標準絕對熵)，以及平均鍵能 (average bond energies)。

對於這版已有定性分析的敘述。我參觀匹茨堡大學的 Larry Epstein 已修訂 King and Caldwell 定性分析書籍，且與我的課本調合一致。因此讀者能在實驗室更適合採用此書，對於想要一定性敘述的人士，教材在平裝本中已出版且收錄在此書中 (却不是限於本書)。

與此教本使用的許多有價值的補充教材已有增加項目。包括：一本新的實驗室手冊具有對於最近四項實驗的科外課程的軟體作業 (Lawrence Epstein 編)，電腦軟體作業已瞭解課本 (依里諾州立大學的 Stan Smith 及威斯康辛州立大學的 Elizabeth Kean 編)，一篇研習指引 (莫朗堡學院的 Donald 及 Louise Shive 編)，一篇試驗

4 大學化學 (上冊)

合訂本 (Lawrence Epstein 編), 一篇解答手冊, 一本答案, 由課本中及 IBM 或 Apple II e/c 磁碟上 Wadsworth 測驗事務所取選關鍵例證。

我應摯誠感謝下列各位的評論及建議：

Craig Allen, Indiana University
Charles W. Armbruster, University of Missouri—St. Louis
James Bowser, State University of New York—College at Fredonia
Robert C. Brasted, University of Minnesota
Eugene R. Corey, University of Missouri—St. Louis
Lawrence M. Epstein, University of Pittsburgh
David T. Farrar, Cumberland College
James P. Friend, Drexel University
Milton E. Fuller, California State University—Hayward
John I. Gelder, Oklahoma State University
David Goldberg, Brooklyn College
Frank J. Gomba, U. S. Naval Academy
Robert Grimley, Purdue University
Charles G. Haas, Pennsylvania State University
Delwin Johnson, St. Louis Community College at Forest Park
Louis J. Kirschenbaum, University of Rhode Island
Doris Kolb, Illinois Central College
W. H. Nelson, University of Rhode Island
Gordon C. Parker, University of Toledo
Stephen B. W. Roeder, San Diego State University
Joe W. Vaughn, Northern Illinois University
Gordon H. Williams, Monterey Peninsula College
Stephen W. Yates, University of Kentucky

我也銘謝促進本書問世之 Wadsworth 的同仁, 尤其應感謝化學編輯 Jack Carey; 出版人 Harold Humphrey, 設計經理 MaryEllen Podgorski。

對本版之改進, 仍歡迎不吝賜教

Charles E. Mortimer

大學化學 (上冊)

目 錄

前 言

第一章 緒 論

1.1 現代化學的發展.....	1
1.2 元素、化合物及混合物.....	7
1.3 公 制.....	12
1.4 有效數字.....	15
1.5 化學計算.....	19
摘 要.....	28
重要辭彙.....	29
習 題.....	30

第二章 原子論入門

2.1 道爾頓之原子論.....	37
2.2 電 子.....	39
2.3 質 子.....	42
2.4 中 子.....	44
2.5 核的原子.....	45
2.6 原子的符號.....	47
2.7 原子序及週期表.....	51
2.8 同位素.....	53
2.9 原子量.....	55
摘 要.....	59
重要辭彙.....	60
習 題.....	62

第三章 計量化學, 第一部分: 化學式

3.1 分子與離子	67
3.2 經驗式	71
3.3 式量、分子量	73
3.4 莫耳	74
3.5 化合物之百分數成分	78
3.6 化學式之導出	81
摘要	85
重要辭彙	85
習題	86

第四章 計量化學, 第二部分: 化學方程式

4.1 化學方程式	93
4.2 基於化學方程式之問題	97
4.3 限制反應物	100
4.4 百分產率	103
4.5 莫耳溶液	104
4.6 在溶液中反應之計量化學	108
摘要	111
重要辭彙	111
習題	112

第五章 熱化學

5.1 能量之測定	122
5.2 溫度與熱	123
5.3 熱量學	126
5.4 熱化學方程式	130
5.5 赫斯定律	133
5.6 形成焓	136

5.7 鍵 能	142
摘 要	147
重要辭彙	148
習 題	149

第六章 原子之電子的結構

6.1 電磁輻射	159
6.2 原子光譜	163
6.3 原子序及週期律	168
6.4 波動力學	173
6.5 量子數	179
6.6 填滿的軌域及漢德法則	186
6.7 元素之電子結構	190
6.8 半滿及全滿副殼層	198
6.9 元素之類型	199
摘 要	200
重要辭彙	202
習 題	205

第七章 原子的及離子鍵的性質

7.1 原子大小	212
7.2 游離能	214
7.3 電子親和力	218
7.4 離子鍵	220
7.5 格子能	223
7.6 離子的型式	229
7.7 離子半徑	232
7.8 離子化合物之命名	235
摘 要	239
重要辭彙	240

4 大學化學(上册)

習題	242
----	-----

第八章 共價鍵

8.1 共價鍵	248
8.2 離子鍵及共價鍵間之轉移	252
8.3 陰電性	255
8.4 形式電荷	259
8.5 劉易士結構	262
8.6 共振	267
8.7 共價二元化合物之命名	272
摘要	273
重要辭彙	275
習題	276

第九章 分子幾何學, 分子軌域

9.1 八隅法則的例外	283
9.2 電子對的拒斥及分子的幾何學	284
9.3 混成軌域	293
9.4 分子軌域	296
9.5 多原子品種中之分子軌域	305
9.6 $pn-dn$ 鍵結	308
摘要	310
重要辭彙	311
習題	313

第十章 氣體

10.1 壓力	318
10.2 波義耳定義	321
10.3 查理定律	323
10.4 愛蒙頓定律	327

10.5	理想氣體定律	329
10.6	氣體動力論	335
10.7	由氣體動力論談理想氣體定律之偏差	336
10.8	給 - 呂薩克的化合體積定律及亞佛加厥原則	338
10.9	計量化學與氣體體積	342
10.10	道爾頓之分壓定律	345
10.11	分子的速率	349
10.12	葛拉姆的擴散定律	352
10.13	真實氣體	355
10.14	氣體之液化	359
	摘 要	361
	重要辭彙	362
	習 題	364

第十一章 液體與固體

11.1	分子際之吸引力	375
11.2	氫 鍵	379
11.3	液 態	383
11.4	蒸 發	384
11.5	蒸氣壓力	385
11.6	沸 點	387
11.7	汽化焓	388
11.8	凝固點	391
11.9	固體之蒸氣體	392
11.10	相 圖	394
11.11	結晶固體的型式	397
11.12	結 晶	400
11.13	晶體之X光線繞射	406
11.14	金屬之晶體結構	408
11.15	離子晶	410

6 大學化學(上冊)

11.16 有瑕疵的結構	413
摘要	414
重要辭彙	416
習題	419

第十二章 溶體

12.1 溶體的性質	429
12.2 溶解程序	430
12.3 水合離子	432
12.4 溶解焓	434
12.5 溫度及壓力對溶解度的效應	435
12.6 溶液之濃度	437
12.7 溶液蒸氣壓	443
12.8 溶液之沸點及凝固點	448
12.9 滲透	452
12.10 蒸餾	456
12.11 電解質溶液	457
12.12 溶液中之離子際吸力	459
摘要	461
重要辭彙	462
習題	464

第十三章 水溶液中之反應

13.1 置換反應	473
13.2 氧化數	479
13.3 氧化-還原反應	483
13.4 阿萊尼斯酸與鹼	492
13.5 酸性與鹼性氧化物	495
13.6 酸類、氫氧化物與鹽類之命名	498
13.7 容量分析(或滴定分析)	500

13.8 當量及當量溶液	504
摘 要	507
重要辭彙	508
習 題	510

第十四章 化學動力學

14.1 反應率	520
14.2 濃度與反應率	523
14.3 濃度與溫度	527
14.4 單一步驟反應	540
14.5 單一步驟之反應率方程式	547
14.6 反應機程	549
14.7 反應率方程式及溫度	554
14.8 催化劑	560
摘 要	566
重要辭彙	568
習 題	570

附錄 A 習題解答 (註有單數者)

第一章 緒 論

化學可定義為有關物質之特性、成分，以及轉變的科學。但這種定義離實際需要實在還差得很遠。現代科學支脈間相互作用使其間之範疇如此無明確之定義，所以幾乎不可能畫出一個領域，而且說這就是化學的。不僅科學領域的相關事物相重疊，而且觀念及方法也發現可普遍通用的。再者，這定義減弱了化學的精神，就像對所有科學一樣，它是一種有生氣的、成長中的事業，並不是知識的累積而已。它自行產生，每種新穎的化學觀念其真實性刺激新鮮的觀察力，而且實驗不但導致逐漸的精進，而且也發展了其他的觀念。洞悉科學的成長，就不會驚訝科學的追求往往超越人爲的，人類所偽裝的藩籬。

無論如何，如果推而廣之，瞭解化學這門科學就不須回返到我們原先的定義上，有一共通之點，就是要有一較完整的瞭解應由本書之藩籬中脫穎而出。化學與物質之成分與結構有關，也與維繫之在一起的力有關。研究物質之物理性質對結構的決定提供線索，為鑑別與分類之基礎，而且對特殊物料指示可能的用途。但，化學的焦點或者是化學反應。化學的興趣延伸至此等轉變之每個可領悟的景象中，而且包括考慮有關所企變化與防止非所企變化之需要條件，隨化學反應伴生之能量變化，在自然界及非自然界中存在的物質合成，以及有關化學變化中物料質量間之定量關係等等，如何及在何種程序的反應率中詳加陳述。

1.1 現代化學的發展

現代化學於十八世紀發祥，經數世紀的發展，其發展史可略分為五個時期：

2 大學化學（上册）

一、實用技藝時期（——至 600 B.C.） 由礦石製產金屬、陶器、釀酒、麵包之製造、醫藥、染料及藥物之製備，均為古代技藝。考古學的證據證明古埃及與美索波達米亞的居民已嫺熟此等工藝，但何時發展則無從稽考矣。

在此時期此等技藝即化學的程序已高度發展。但其發展是經驗的，即僅依擬實際的經驗而無化學原理可言。埃及製金屬品工人知道如何用碳灼燒孔雀石（malachite）得到銅。但他們既不知如何去尋求究竟，也不知在火中為何會發生此工作程序及實際發生的情形。

二、希臘時期（600 B.C. 至 300 B.C.） 約在 600 B.C. 的古典希臘，開始有化學的哲學景象（或學理的景象）。希臘科學的基礎是尋求原理藉此瞭解自然。在此時期有兩種希臘學說非常重要：

- (a) 希臘哲學家有一種觀念是地球上一切物質均由四種元素（地、空氣、火及水）所組成，僅在各種成分中有比例的不同。
- (b) 紀元前五世紀時德謨克里脫（Democritus）將勞西布斯（Leucippus）所創立的一種學說更延伸之，謂各種物質均由分離的各別的單位所謂原子（atom）所構成。

柏拉圖（Plato）則謂一元素之原子在形狀上與其他元素之原子不同。再者，他以為一元素之原子可改變該原子的形狀而轉變為另外一種原子。

轉變的觀念也在亞里斯多德（Aristotle）的學說中發現。亞里斯多德（他不相信有原子存在的）以為元素以至於一切物質均由相同的原始物料所組成，只是所假定的原始物料在形狀上的不同。對亞里斯多德而言，形狀不僅涵蓋形式，而且也包括品性（諸如顏色與硬度）一質與另一質便有區別。他倡言形式總是在自然界中變動的，而且所有的物料（有生命的與無生命的）成長，且未成熟的形式發展至成熟的形式。（雖然在中古時代，人們相信礦物會生長的，而且礦藏在礦物開採以後還會補充的。）

三、煉金術時代（300 B.C. 至 1650 A.D.） 古希臘的哲學傳

統及古埃及的技藝傳統在埃及亞力山大城（在 331 B.C. 由亞力山大大帝所建立）滙合，而煉金術即此滙合的結果。早期煉金術士用埃及人技術運用物料以研究有關物質性質的學說。在亞力士多德所著述的書籍（是化學論題上所知之最古老的著作）含有化學儀器的圖解及許多實驗室操作的陳述（例如：蒸餾、結晶及昇華）。

煉金術的哲學內曾編入占星學及神秘論的要素在較早的希臘學說中。煉金術士最大的興趣是想轉變賤金屬，諸如鐵與鉛，而成貴重金屬黃金。他們相信一種元素可藉變化其品質（尤其是它的色澤）而轉變之。而且這種轉變在自然界存在的——即金屬均力求變成十全十美的黃金。尤有進者，煉金術士相信此等轉變可藉非常小量的強力轉變劑〔即所謂的“哲人石”（philosopher's stone）〕獲得。

在紀元七世紀中，亞拉伯人征服常用希臘語的猶太人文化中心（包括在紀元 640 年的埃及在內）。煉金術經由他們之手將希臘著作傳至亞拉伯，且為亞拉伯的煉金術士工作之基礎。亞拉伯人稱哲人石為 aliksir [意即訛傳為長生不老之藥（elixir）]。亞拉伯人相信這物質不僅能轉變金屬為黃金，而且也能治癒百病而長生。以後數世紀煉金術兩種主要目標是轉變賤金屬為黃金，以及發現長生不老之藥能使人脫離死亡而長生。

在十二及十三世紀中，煉金術經由亞拉伯人的工作至拉丁民族而逐漸傳入歐洲。而多數是傳至西班牙，在此處，第八世紀中回教的入侵，摩爾人文明於是建立了，而興盛起來。

煉金術的醫療一支脈，**醫療化學**（iatrochemistry）在十六及十七世紀大盛。然而，歐洲的煉金術士略加一些煉金術的學說。他們的工作是重要的，因為保存了從前的大量化學的數擬再增添一些全都傳給後來的化學家。

煉金術一直延續到十七世紀。逐漸對煉金術士的學說及態度開始覺得有問題了。波義耳（Robert Boyle）的工作在 1661 年發表“*The Sceptical Chymist*”（懷疑的化學家）是值得注意的。雖然他相信由賤金屬轉變為黃金是可能的，他也嚴厲的批評煉金術的思想。波義耳強調化學的學說應由實驗的證據推演出來的。