

大學化學

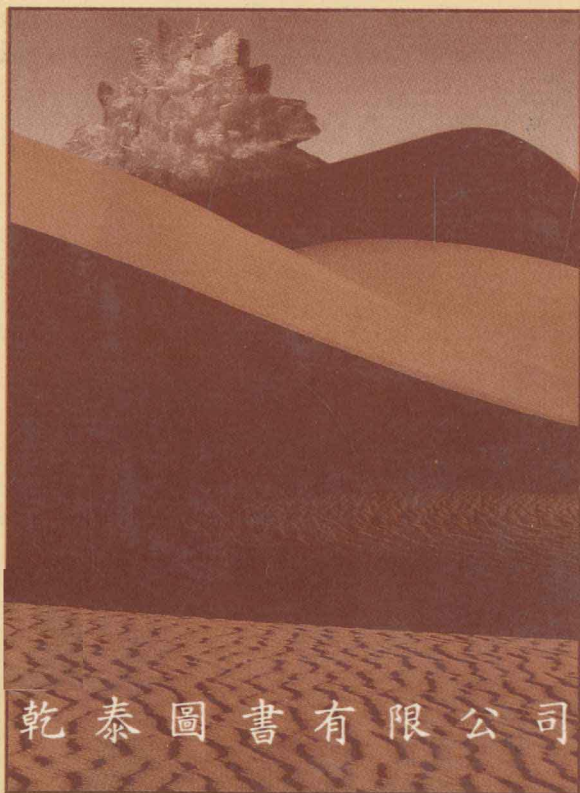
(下冊)

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

(下 冊)

原著者：C.E. Mortimer

譯述者：潘家寅

第六版

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

乾泰圖書有限公司

特價新台幣 220 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

七十六年九月初版

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-還原反應之成為一工具，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) 中匯集。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匯集奇數習題之答案，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 (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

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(下冊)

目 錄

前 言

第十五章 化學平衡

15.1	可逆反應及化學平衡	1
15.2	平衡常數 K	5
15.3	平衡常數 K_p	13
15.4	勒沙特烈原則	17
摘 要		22
重要辭彙		23
習 題		23

第十六章 酸類與鹼類的學說

16.1	阿萊尼斯觀念	33
16.2	勃朗斯忒特 - 勞萊觀念	34
16.3	勃朗斯忒特酸及鹼強度	36
16.4	酸強度與分子結構	39
16.5	劉易士觀念	44
16.6	溶劑系統	48
摘 要		50
重要辭彙		51
習 題		53

第十七章 離子的平衡，第一部分

17.1	弱電解質	59
------	------------	----

2 大學化學（下冊）

17.2	水之游離作用	67
17.3	pH	69
17.4	指示劑	74
17.5	共同離子效應	76
17.6	緩衝劑	78
17.7	多質子酸	85
17.8	作用如酸與鹼的離子	90
17.9	酸與鹼之滴定	96
摘 要		104
重要辭彙		105
習 題		107

第十八章 離子的平衡，第二部分

18.1	溶解度積	115
18.2	沉澱及溶解度積	118
18.3	硫化物之沉澱	123
18.4	有關錯離子之平衡	126
18.5	兩性現象	131
摘 要		133
重要辭彙		134
習 題		134

第十九章 化學熱力學原理

19.1	熱力學第一定律	139
19.2	焓	142
19.3	熱力學第二定律	146
19.4	吉勃士自由能	148
19.5	標準自由能	152
19.6	絕對熵	154
19.7	吉勃士自由能與平衡	157

19.8 平衡常數及溫度	161
摘 要	163
重要辭彙	164
習 題	165

第二十章 電化學

20.1 金屬傳導性	174
20.2 電解質之導電	175
20.3 電 解	178
20.4 電解之化學計量學	184
20.5 伏打電池	188
20.6 電動力	190
20.7 電極電位	193
20.8 吉勃士自由能變化及電動力	200
20.9 濃度對電池電位的效應	204
20.10 濃度電池	208
20.11 電極電位及電解	209
20.12 鐵之腐蝕	210
20.13 若干商用伏打電池	213
20.14 燃料電池	214
摘 要	216
重要辭彙	218
習 題	220

第二十一章 非金屬，第一部分：氫及鹵素

21.1 氫之存在及性質	233
21.2 氫之工業製造法	234
21.3 由置換反應製氫	236
21.4 氫之反應	237
21.5 氫之工業用途	239

4 大學化學（下冊）

21.6	鹵素之性質	240
21.7	鹵素之存在及工業製取	243
21.8	鹵素之實驗室製法	245
21.9	鹵素際之化合物	245
21.10	氫之鹵素化合物	247
21.11	金屬之鹵素化合物	249
21.12	鹵素之合氧酸	251
21.13	鹵素之工業用途	257
摘 要		258
重要辭彙		260
習 題		260

第二十二章 非金屬，第二部分：第 VIA 屬金屬

22.1	族屬之性質	265
22.2	氧之存在及工業的製取	267
22.3	實驗室中氧之製取	268
22.4	氧之反應	269
22.5	氧之工業用途	272
22.6	臭 氣	273
22.7	空氣污染	274
22.8	S, Se 及 Te 之同素異型體變形	277
22.9	S, Se 及 Te 之存在及工業的製法	278
22.10	S, Se 及 Te 之氫化合物	279
22.11	S, Se 及 Te 之 4 + 氧化態	283
22.12	S, Se 及 Te 之 6 + 氧化態	285
22.13	硫之電極電位圖解	291
22.14	S, Se 及 Te 之工業用途	292
摘 要		293
重要辭彙		294
習 題		294

第二十三章 非金屬，第三部分：第 VA 屬元素

23.1	第 VA 屬元素之性質	298
23.2	氮循環	302
23.3	第 VA 屬元素之存在及製備	303
23.4	氮化物及磷化物	304
23.5	氫化合物	306
23.6	鹵素化合物	309
23.7	氮之氧化物及含氧酸	312
23.8	磷及氧化物及含氧酸	319
23.9	As, Sb 及 Bi 之氧化物及含氧酸	325
23.10	第 VA 屬元素之工業用途	326
	摘 要	327
	重要辭彙	328
	習 題	329

第二十四章 非金屬，第四部分：碳、矽、硼及貴氣體

24.1	第 IVA 屬元素之性質	332
24.2	碳與矽之存在與製取	335
24.3	碳化物及矽化物	338
24.4	C 與 Si 之氧化物及含氧酸	340
24.5	碳之硫、鹵素及氮之化合物	346
24.6	第 III A 屬元素之性質	348
24.7	硼	349
24.8	硼之化合物	350
24.9	貴氣體的性質	354
	摘 要	358
	重要辭彙	359
	習 題	360

第二十五章 金屬與冶金

25.1	金屬鍵	364
25.2	半導體	368
25.3	金屬之物理性質	370
25.4	金屬之自然界存在	373
25.5	冶金學：礦石之初步處理	374
25.6	冶金學：還原法	377
25.7	冶金學：精煉	384
25.8	第 I A 屬金屬	388
25.9	第 II A 屬金屬	391
25.10	過渡金屬	396
25.11	鑼屬元素	402
25.12	第 III A 屬金屬	404
25.13	第 IVA 屬金屬	406
摘 要		410
重要辭彙		412
習 題		415

第二十六章 錯合物

26.1	結 構	421
26.2	活性及惰性錯合物	427
26.3	命名法	429
26.4	異構現象	431
26.5	錯合物之鍵結	435
摘 要		444
重要辭彙		446
習 題		448

第二十七章 核化學

27.1	核	454
27.2	核反應	457
27.3	放射性	460
27.4	輻射之生物效應	468
27.5	放射性蛻變速率	470
27.6	放射蛻變之族系	477
27.7	核轟擊反應	480
27.8	核裂變	486
27.9	核熔合	494
27.10	放射核之使用	497
摘 要		500
重要辭彙		502
習 題		505

第二十八章 有機化學

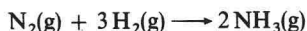
28.1	烷 類	512
28.2	烯 類	518
28.3	炔 類	521
28.4	芳香族烴類	522
28.5	烴類之反應	525
28.6	醇類及醚類	532
28.7	羰基化合物	537
28.8	羧酸類及酯類	542
28.9	胺類及醯胺類	545
28.10	聚合物	547
摘 要		551
重要辭彙		553
習 題		557

第二十九章 生物化學

29.1	蛋白質	564
29.2	碳水化合物	570
29.3	脂肪及油脂	573
29.4	核 酸	575
29.5	酶 酸	581
29.6	新陳代謝	584
摘 要		586
重要辭彙		588
習 題		591
附錄 A	國際單位制 (SI)	595
附錄 B	若干常數值及轉換因數	597
附錄 C	在25°C時標準電極電位	599
附錄 D	在25°C平衡常數	602
附錄 E	熱力學數據 (25°C)	605
附錄 F	平均鍵能 (kJ/mol)	609
附錄 G	習題解答 (註有單數者)	610

第十五章 化學平衡

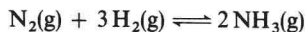
在適當情況下，氮及氫反應成氨：



另一方面氨在高溫分解產生氮及氫：



此反應為可逆的，可寫方程式為：

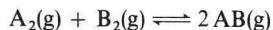


雙箭號（ $\rightleftharpoons$ ）指示可依任何方向讀之。

所有可逆程序可達平衡狀態。對於一可逆的化學反應，前進的化學反應的反應率，等於逆向的化學反應的反應率時，便達平衡狀態。涉及可逆反應之平衡物系，即本章討論的主題。

15.1 可逆反應及化學平衡

茲討論一種假想的可逆反應：



此方程式可以左、右兩方面閱讀。若 A_2 及 B_2 相混，則反應而生成 AB 。此前向反應之反應速率，因反應進行而漸減，因 A_2 及 B_2 均可用去，故其濃度減小。若在開始時無 AB 存在，則逆向反應不可能發生（見圖 15.1）。但前向反應產生 AB ，故逆向反應必須在 A_2 及 B_2 混合後不久才開始。此反應開始較慢（ AB 之濃度低），但在 AB 濃度

2 大學化學（下冊）

因前向反應漸次加速，而積聚後該逆向反應便亦快速進行。

歷若干時間後，前向反應速率減小，而逆向反應速率增大，直至該二反應率達到相等時為止。當此時，化學平衡（chemical equilibrium）乃得建立，且所有化學品種之濃度均為常數。於是由前向反應生成之 AB 速率等於逆向反應消耗 AB 之速率。在相同方式下， A_2 及 B_2 之生成速率，亦恰等於所用之消耗速率。

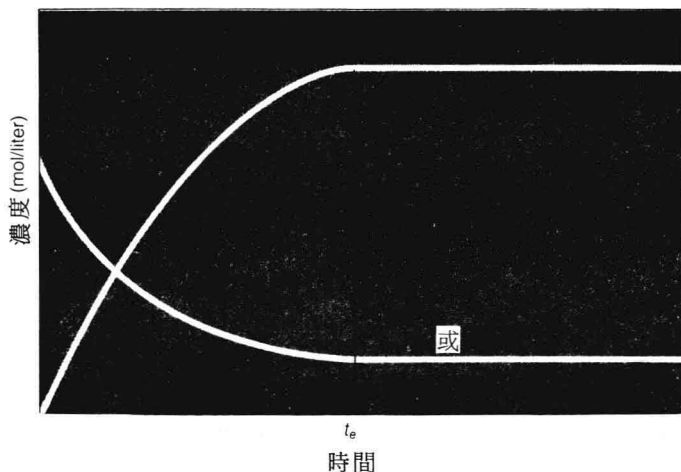


圖 15.1 $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ 在 t_e 時呈平衡，各質濃度變化之曲線圖

注意平衡為一動力的情況一事十分重要，平衡濃度均為常數，因相反的反應速率均相等，而並非謂所有活動性均已終止。對此反應之典型數據已繪出圖線，如圖 15.1 所示；而平衡在 t_e 時達成。

如假定前向及逆向反應均以簡單的一步驟機程發生，該前向反應速率為：

$$\text{反應率}_f = k_f[A_2][B_2]$$

及逆向反應速率為：

$$\text{反應率}_r = k_r[AB]^2$$

在平衡時此等反應速率相等，故有：