

(上 冊)

目 錄

第一篇 化學反應

第一篇介紹	1
-------	---

第一章 化學元素	3
----------	---

物質之種類 3 原子分子與離子 7 原子結構
8 同位素 9 書寫電解質之化學式 10
週期律 12 化學鍵結 16 有機化合物 19
習題 24

第二章 化學計量	28
----------	----

原子量標 29 式量 30 化學式與百分組成 32
莫耳 33 實驗式 35 分子式 37 方程式 37
限制量 41 淨離子方程式 42 溶液中之化學
計量——容積莫耳濃度 45 滴定 48 氣體 50
壓力 51 波義耳定律 52 查理定律 53
組合氣體定律 55 氣體之莫耳 56 分壓定律
58 理想氣體 60 習題 60

第三章	化學反應中之能量關係	69
	能量，熱與熱容量69 反應熱72 初與終狀 態73 焓73 生成焓74 標準狀態外之 焓變化79 焓變化之實驗測定82 燃燒熱85 火箭燃料之計算87 鍵能89 離子間反應之 焓變化93 自由能與熵—自發變化之標準95 熱力學定律98 熵變化之計算100 習題102	
第四章	氧化與還原	110
	氧化數111 元素氧化數之週期性113 酸與 鹼114 氧化還原反應116 平衡氧化還原方 程式118 自身氧化還原120 氧化與還原之 傾向121 氧還滴定123 當量124 當量 濃度125 習題126	
第五章	電化學	131
	電的單位131 電解133 法拉第定律136 買伐尼電池138 半電池電位142 電池反 應144 電極電位之測定147 電功148 組合兩半反應以得第三個反應151 涅恩斯特方 程式152 濃差電池154 電位滴定155 實用電池159 燃料電池161 電化學的其 他應用163 過電壓與腐蝕165 習題166	
第六章	動力學與平衡	173
	動力學173 反應物之本性175 固體與氣體 之有效濃度176 濃度之定量效應—速率定律178 半生期182 溫度效應184 催化劑184	

化學平衡 187 勒沙特列爾原理 188 平衡常數 190
 固體與氣體間之平衡 194 平衡常數與自由能 196 習題 197

第七章 水溶液中之酸鹼平衡.....204

酸-鹼之布朗斯特理論 204 酸與鹼之相對強度 205
 解離常數 208 水之自身游離作用 211
 共離子效應 213 pH標度 214 陽離子性酸與陰離子性鹼 217
 緩衝溶液 219 緩衝溶液之配製 221 多質子酸 225 指示劑 226
 pH之測定 229 滴定曲線 230 習題 235

第八章 平衡之詳細概念.....238

路易士之酸與鹼理論 238 錯離子 239 生成常數 241
 兩性現象 243 溶解度 244 溶度積常數 245
 K_{sp} 之應用 247 利用賈伐尼電池決定 K_{sp} 249 使用 K_{sp} 之限制 251
 同時發生之平衡 252 沉澱物之溶解 254 水溶液離子之熵 257
 水溶液離子之系統化學 259 定性分析 261 習題 263

第二篇 原子與分子結構

第二篇介紹.....268

第九章 原子理論之實驗基礎.....270

電與磁之一些概念 270 陰極射線 273 電子之電荷 276
 陽極射線 276 放射性 278

原子核 280 光 282 x 射線與原子序 286
 光之量子論 288 原子光譜 291 鮑爾理論
 292 習題 299

第十章 原子之電子結構.....303

波動方程式 303 量子數 304 軌域 306
 軌域之形狀 308 能階圖解 310 原子之電子
 組態 312 離子之電子組態 316 韓德規則
 316 磁性 317 電子結構之結論 319
 週期表 319 原子之大小 323 游離電位 326
 電子親和能 327 元素之氧化態 327 習題
 329

第十一章 化學鍵結 (I).....334

鍵結狀態之能量 334 鍵長與共價半徑 336
 鍵角與分子形狀 338 陰電性 341 極性鍵與
 偶極分子 342 共振 346 結構對酸強度之影
 響 348 分子間力 353 氫鍵 355 習題
 358

第十二章 化學鍵結 (II).....362

價鍵結 362 混成軌域 364 共振之價鍵概念
 367 陰電性標之基礎 368 分子軌域性 369
 同核雙原子分子之電子組態 374 異核雙原子分
 子 376 多重鍵結 378 苯之非定域分子軌域
 380 幾何異構性 381 共價結晶 383
 習題 386

第十三章	結構之實驗測定	390
	質譜法 391 吸收分光術 393 轉動吸收光譜	
	397 振動光譜 399 羅門效應 408 電子	
	光譜 412 核磁共振 414 化學移差 416	
	繞射法 421 結構數據之利用 425 習題 426	
第十四章	配位化合物	433
	維納理論 435 配位球本性之測定 438 立體	
	異構性 441 光學異構性 444 命名法 448	
	配位化合物中其他類型之異構性 449 配位化合	
	物之實際應用 451 習題 454	

第一篇

化 學 反 應

由於人類利用與控制化學反應，使得有能力來改善其生活環境。例如，經由化學方法處理礦石而得之各種金屬，人們把它用來製造工具，武器與建築材料。同樣地，纖維，藥物，橡膠，肥料以及許多其他化工產品之合成，令人類不依賴天然的來源而得到使生活安樂與便利的事物。化學反應是能量的來源，我們可以由燃料之燃燒，及以電池來產生電流之例說明之。

人類利用化學反應之戲劇性例子，可舉外太空探險為例。火箭燃料與氧化物所起之反應，可以生成極多的能量。與此成對比的是在極高溫度下，活門與潤滑劑是被用來抵抗化學反應。在太空船裏，生命支持系統能把廢物轉變成水與氧氣。另外，儀器與攝影機之動力是靠電化學電池或太陽電池（solar cells）。

由於人類不能有效地控制化學反應之結果，所造成的生活環境之污染問題，是同等地富有戲劇性但並不值得讚美。工業區所生之烟霧（smog），工業廢物與人類使用過後的廢物所造成的河水與湖水之污染。另外，過量的使用殺蟲劑（insecticides）之結果，而無心地殺滅了野生生物，也是人類不能成功地控制化學反應所造成之實例。即使利用河水與湖水之變冷反應，而使水過分的變暖，對於海洋生物可能有不利的結果。這些問題的補救方法也需要有化學反應與化學反應性之知識。

本書第一篇裏，我們處理了一些概念，是了解與控制化學反應所需的。有化學反應中參與之物料，其含量之計算與表示的各種方法之討論。化學反應與能量間之一些關係，包括化學能轉變為電能，或電能轉變成化學能等問題。影響化學反應速率之因素的描述。最後，詳細討論化學平衡。一個平衡狀態 (equilibrium state) 是由兩個相反反應同時發生之結果，達到平衡時只要條件不變就不再有淨變化發生。因而，在第一篇裏包含了討論預言化學反應平衡狀態之條件的標準。

第一章

化學元素

關於討論化學反應所必需了解的概念與術語，本章將做簡單的檢討。至於這些概念之詳細討論，留在以後章節裏來處理。這裏就是要建立術語。例如：原子，分子、化學式、化學鍵等等，使得在第二章開始描述化學反應系之選擇時，不致僅限於幾個少數例子。就化學的語言來說，能夠認識各種化學純質的名稱並寫出其化學式是非常重要的。我們將學習利用週期表以及化學鍵結之簡單規則來導出許多化學式。可是，利用記憶來學習相當數目的化學式仍屬必須。

物質之種類 (VARIETIES OF MATTER)

這是人人所明瞭的，這個世界由許許多多不同的物料所構成。其中例如水與空氣，似乎是簡單的，然而其他之例，血液與混凝土似乎是複雜的。爲了以後討論方便起見，任何物料不論是簡單的或複雜的，均稱之爲物質 (matter)。化學是研究物質之組成，性質及其結構之科學。許多外表上看來是簡單的物料，例如水與空氣，事實上是複雜的；另一方面，複雜的物料能以一些相當簡單的概念來描述。例如，物質之任何樣品均由一種或一種以上的化學元素所構成。所謂元素 (element) 是物質的一種形式，這種形式用普通的方法不能再分成

更簡單的形式者。目前我們已知的元素超過100種。（這些元素之名稱與符號印在本書背封面之裏頁，讀者必須記憶最常用的元素名稱與符號）每一種元素有它自己的特性，這種特性與其他所有的元素相異者。

化合物（compounds）是兩種或兩種以上的元素按照一定的重量比組合而成，此時每種組成元素失去其原有特性，而化合物有它自己的特性。純質（substance）一詞是用來表示任何純元素或任何純化合物。

純質之特性可用來鑑定它，及用來與其他純質相區別者稱為純質之性質（properties）。我們所熟悉的性質有顏色，硬度，氣化性，與可燃性或抗燃性。鑑定純質時最有用的性質是能以數字量度與表示者（註一）。例如，當一固體純質被加熱時，我們可以量度其溫度。固體變成液體時之溫度稱為該純質之熔點（melting point）。物質之另一常用性質是密度（density，單位體積中所含質量）。測定密度之三種方法如圖1-1所述。

各種物料之實際使用是由其性質而定。房子是用木材、磚塊、或石子建造而成，而不用蠟（wax）為建材。煤用來作燃料，凍的水（冰）用來保存食物使其不致腐敗，又可用來使飲料變冷。雖然鑽石與石墨（鉛筆的心是石墨）是同一種元素——碳，的兩種形式，但前者之性質使其價如寶石（gem）。

顯然的，某些性質是某些類物料的特性。事實上，物料之分類是依據其共通的性質而定。例如，凡是金屬就有光澤，熱與電的良導體不溶於水之不透明體。

純質經過化學反應（其組成發生變化的反應）所表現之特性稱為化學性質（chemical properties）。本書將描述許多化學性質之例。

〔註一〕 科學的量度是使用米制為單位，述於附錄中。

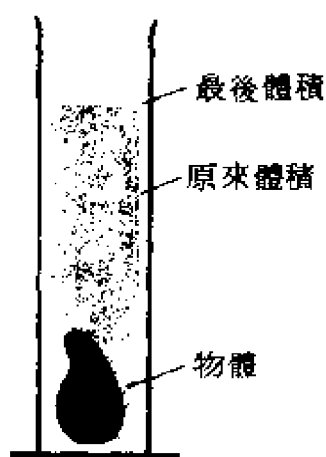
純質可能形成各種各樣的混合物。混合物 (mixtures) 是由元素與元素或化合物與化合物組合而成，但各成分仍保留其大部分原有特性。一般言之，混合物之組成可以任意變化，而混合物之性質由其組成而定。爲加深讀者對混合物性質與其組成成份性質之差異的了解，今比較純水，氯化鈉 (食鹽) 及此兩者之混合物——食鹽水，之一些性質如表 1-1 所示。凡是由單一純質所組成，在顯微鏡 (microscope) 之下呈現均勻的混合物者稱爲溶液 (solutions)。這種混合物是均態的 (homogeneous)，而其他的混合物是非均態的 (heterogeneous)。

表 1-1 化合物與混合物之性質

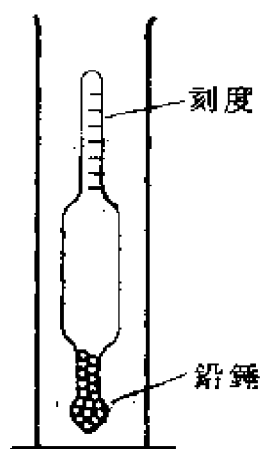
	氯化鈉	純 水	食 鹽 水
正常沸點 (°C)	1413	100	由組成而定
熔 點 (°C)	801	0	由組成而定
密 度 (g/cm ³)	2.165	1.00	由組成而定
導 電 性	熔融時很高	很低	高，但由組成而定
顏 色	白色	無色	無色

純質之性質與其組成及結構之相互關係，在化學上佔重要地位。化學工業上的許多產品。例如，尼龍 (nylon)，高試汽油、電晶體 (transistors) 及藥物 (pharmaceuticals) 等之發展均根據這些相互關係而來。

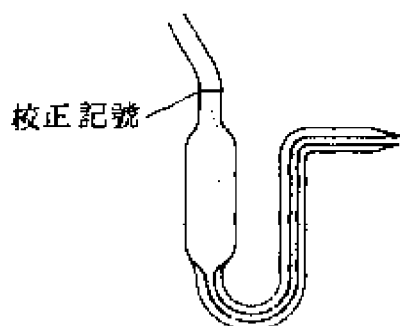
已知造成各種純質之結構的單位是原子 (atoms)，分子 (molecules) 與離子 (ions) 熟悉這些單位是研究化學的第一步驟。



(a)首先稱得一形狀不規則固體之重量，然後把此固體置於一定容積的液體中，該固體要不溶於液體者。量筒 (Cylinder) 裡增加之讀數就是固體之體積，再以其質量除體積便可得固體之密度。



(b)比重計法 (hydrometer method) 測定液體之密度是根據阿基米得原理 (Archimedes' Principle)，就是浮物能排除與其自身大小相等之液重。比重計是按照此原理作成的，其上的刻度間隔相當於一定的體積，因已知其重量，故其刻度經校正後表示密度之大小。



(c)比重管 (Pycnometer) 是一種有精確的已知容積之容器。待測液體被吸取到比重管的校正記號為止，由稱量這個裝滿液體之比重管，可求得液體之重量，再求密度。至於比重管之容積之大小，以裝入已知密度之液體而稱重求得之。

圖 1-1 密度的測定

原子，分子與離子 (ATOMS, MOLECULES, AND IONS)

保有元素組成之元素最小粒子稱為原子 (atom)。能夠以氣體或溶液中之實體而獨立存在之純質最小粒子稱為分子 (molecule)。分子有單原子的 (monatomic) 或多原子的 (polyatomic)。前者之例有氖氣，是一種單原子分子；反之，氧氣是雙原子分子。化合物分子都是多原子的。例如，蛋白質 (protein) 分子由數千個原子所構成。

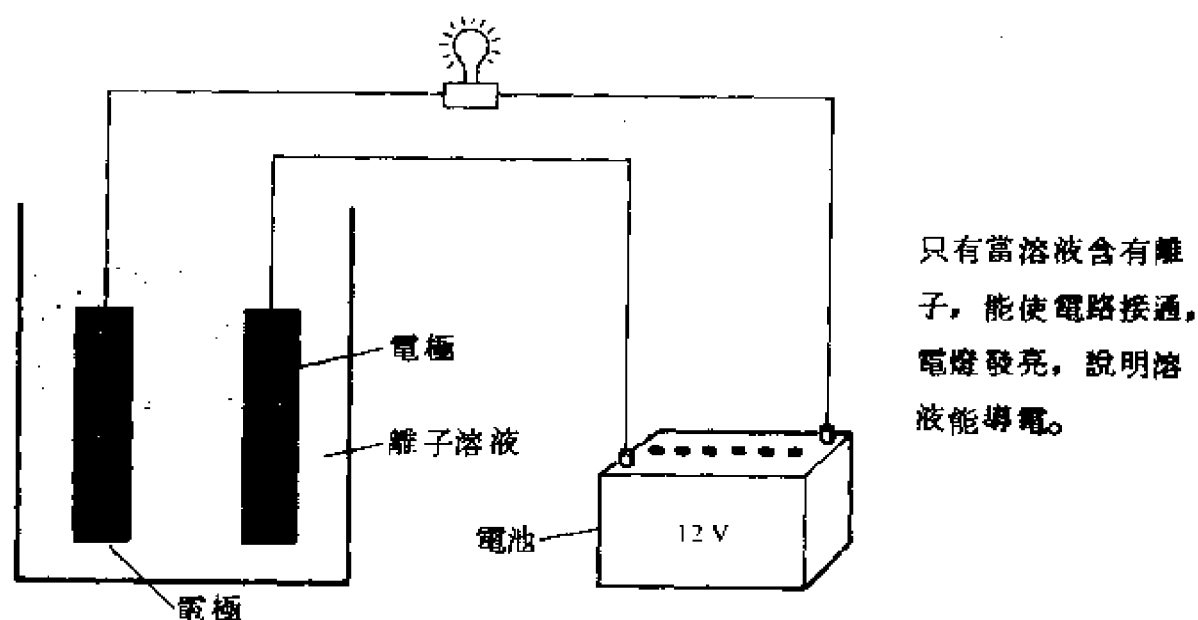


圖 1-2 簡單的導電裝置

荷電之原子或分子稱為離子 (ions)，希臘字的意義是“移動” (to move)。如果把含有離子之溶液，置於如圖 1-2 所示之裝置的兩電極間，那麼每種離子會向着與其電荷相異之電極移動，這種溶液中荷電粒子之移動構成電流。例如，當電池 (battery) 與氯化鈉之水溶液連結時，溶液能導電。此時，鈉離子移向負極 (negative electrode)，而氯離子移向正極 (positive electrode)。水並非

形成離子所必需，但要使得離子導電，離子一定要能自由移動。因此，固體的氯化鈉不導電，而熔融的氯化鈉可導電。這種藉離子導電的純質稱為電解質 (electrolytes)。

在純態下不含離子的化合物稱為非電解質 (nonelectrolytes)。這些化合物既使是在熔融時也不導電。然而，有些非電解質之水溶液能導電。這些純質在溶液中導電性 (conductivity)，是由於這些物料與水發生化學反應之結果而形成離子。氯化氫 (hydrogen chloride) 是此類化合物之一例。在常溫之下，純氯化氫是氣體，溫度降低可以液化。可是，液態的氯化氫並不導電。氯化氫之水溶液 (aqueous solution) 稱為鹽酸 (hydrochloric acid)，鹽酸溶液導電良好，是因氯化氫與水反應形成正負離子的緣故。

原子結構 (ATOMIC STRUCTURE)

在這裏我們要敘述一些化學的表示法，通常以元素名稱之英文或拉丁文之縮寫為元素符號，這種元素符號用來代表該元素之原子。化合物之化學式是由其組成元素之符號，並在各符號之右下角標記該原子數目而寫成。離子之表示方法是以元素符號或化學式之右上角標出其帶電荷，例如， Cl^- ， Al^{3+} ， OH^- ，與 NH_4^+ 。欲了解離子怎樣帶有電荷，首先考慮原子之結構。

所有的原子是由原子核 (nucleus) 與原子核外之電子 (electrons) 所構成，原子核內含有質子 (protons) 與中子 (neutrons)。表 1-2 列出質子，中子與電子之一些特性。因為質子與中子位於原子核內且分別較電子為重，所以原子核包含所有的正電荷及原子的幾乎所有質量。原子核內之質子數目稱為該原子之原子序 (atomic number)，同種元素的所有原子有相同的原子序。

原子是電中性的，原子核外之電子數目要與核內之質子數相等。如果從中性的原子移去電子，由於質子數超過電子數。所以生成正離

子。同理，若原子獲得超過其原子序之電子時就變成負離子。

由實驗顯示原子之原子核半徑約為整個原子半徑之十萬分之一。因此，電子位於原子核外且佔據原子的廣大空間，這種實驗留待以後再敘。決定某一元素之性質的主要因素，是其原子內電子之數目與分佈。原子核除了影響原子內電子數目與分佈外，並不參與普通的化學過程。然而，利用核子反應器（nuclear reactors）或高能粒子加速器（high energy particle accelerators），就能夠改變原子核之組成。利用這種方法可造出合成元素（synthetic elements），這些過程將於第十六章與第二十三章講解。

表 1-2 次原子的粒子

粒子	相對質量	電荷	原子中之位置
質子	1	+ 1	原子核
中子	1	0	原子核
電子	$\frac{1}{1845}$	- 1	原子核外

同位素 (ISOTOPES)

某元素之原子核內含有固定數目的質子，常以字母 Z 表示，但原子核內之中子數並不固定，質子數與中子數之總和稱為質量數（mass number），常以字母 A 表示。相同元素之兩原子可能有相異的質量數，這種原子序相同而質量數不同之原子稱為同位素（isotopes）。同位素以通常的元素符號表示，常在元素符號之左下角標記原子序，而在左上角標記質量數。例如，符號 $^{12}_6\text{C}$ 與 $^{14}_6\text{C}$ 代表碳之同位素，這兩種同位素分別表示在其原子核中各有 6 個與 8 個中子，兩者之質子均為 6 個。（因為原子序與元素符號均用來表示該元素，所以左下

角的原子序數常省略。)同一元素的各種同位素，有相同的化學性質。有時氫之兩種較重同位素(氫有三種同位素)命名為氘(deuterium, ${}^2_1\text{H}$)及氚(tritium, ${}^3_1\text{H}$)。

存於自然界的元素，大部份為其各同位素之混合物。通常每種同位素之含量並不均勻，有些含量多，有些含量少。例如，地球上的氫原子每六千個中，只有一個是質量數為2的原子(氘)。為配合大多數化學上的要求，元素之符號是代表自然界存在的同位素之混合物，只有在表示特殊同位素時才標示出質量數來。

書寫電解質之化學式

(WRITING FORMULAS OF ELECTROLYTES)

既使構成電解質各成分離子有不同的電荷數，電解質本身是電中性的，也就是其各成分離子所帶電荷總和為零。例如，氯化鈉含有鈉離子與氯離子，其化學式寫成 Na^+Cl^- ，或簡化成 NaCl 。鈣離子帶 $2+$ 電荷，所以，氯化鈣可寫成 CaCl_2 ，右下角的2表示2個氯離子與1個鈣離子相結合，才能使氯化鈣保持中性。

有許多的多原子離子，在其參與的化學反應中，其行為如同一獨立的單位。這些離子為何存在，將在第十一章與第十二章說明之。目前，為學習書寫化學式，讀者必須記憶如表1-3所列之常用離子。

例題

寫出(a)硝酸鋁，(b)硫酸鋁之化學式。

(a) 因為要平衡1個鋁離子， Al^{3+} ，需要3個負電荷。所以，硝酸鋁之化學式是 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

(b) 為達成等數之正負電荷，硫酸鋁之化學式為 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

表 1-3 常用離子

1+	2+	2+	2+	3+			
銨離子	NH ₄ ⁺	銀離子	Ba ²⁺	鎂離子	Mg ²⁺	鋁離子	Al ³⁺
銅(Ⅰ)離子	Cu ⁺	鈣離子	Ca ²⁺	錳(Ⅱ)離子	Mn ²⁺	鉻(Ⅲ)離子	Cr ³⁺
氫離子	H ⁺	鉻(Ⅱ)離子	Cr ³⁺	汞(Ⅱ)離子	Hg ²⁺	鐵(Ⅲ)離子	Fe ³⁺
鉀離子	K ⁺	銅(Ⅱ)離子	Cu ²⁺	汞(Ⅰ)離子	Hg ₂ ²⁺		
銀離子	Ag ⁺	鐵(Ⅱ)離子	Fe ²⁺	錫(Ⅱ)離子	Sn ²⁺		
鈉離子	Na ⁺	鉛(Ⅱ)離子	Pb ²⁺	鋇離子	Sr ²⁺		
				鋅離子	Zn ²⁺		

3-	2-	2-	1-	1-			
砷酸根離子	AsO ₄ ³⁻	碳酸根離子	CO ₃ ²⁻	乙酸根離子	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	氫陰離子	H ⁻
亞砷酸根離子	AsO ₃ ³⁻	鉻酸根離子	CrO ₄ ²⁻	溴離子	Br ⁻	氫氧根離子	OH ⁻
磷酸根離子	PO ₄ ³⁻	重鉻酸根離子	Cr ₂ O ₇ ²⁻	氯酸根離子	ClO ₃	次氯酸根離子	ClO ⁻
		氧離子	O ²⁻	氯離子	Cl ⁻	碘酸根離子	IO ₃ ⁻
		硫離子	S ²⁻	亞氯酸根離子	ClO ₂ ⁻	碘離子	I ⁻
		硫酸根離子	SO ₄ ²⁻	氰離子	CN ⁻	硝酸根離子	NO ₃ ⁻
		亞硫酸根離子	SO ₃ ²⁻	氟離子	F ⁻	亞硝酸根離子	NO ₂ ⁻
				碳酸氫根離子	HCO ₃ ⁻	過氯酸根離子	ClO ₄ ⁻
						過錳酸根離子	MnO ₄ ⁻

週期律 (THE PERIODIC LAW)

自從十七世紀末葉開始，英國科學家波義耳 (Robert Boyle) 就提出了元素之概念，並經許多實驗找出了有關元素及其化合物性質的知識來。在1869年，俄國化學家門得列夫 (D. Mendeleev) 提出週期律 (periodic law)——德國化學家梅耶 (L. Meyer) 同時各別提出。拿目前的概念來說，週期律乃說明元素的性質是其原子序的週期函數。換言之，元素按照原子序的大小排列時，性質極為相似的元素會重複出現。因此，我們能以表格的形式 (tabular form) 來排列元素，把性質極為相似的元素排在同一縱行裏，這種排列稱為元素週期表 (periodic table)。

週期表之形式很多，教學上最好的一種如本書前封面裏所示。表中每一橫列元素稱為一週期，但每一週期的長短並不一致。從第一週期開始，此週期只有兩種元素，是最短週期。第二，第三週期是各有八個元素的短週期 (short period)。第四，第五週期是各有十八個元素的長週期 (long period)。第六週期是有三十二個元素的最長週期。第七週期 (最後週期) 是不完全週期，目前只有十七個元素按照這種排列，在同一縱行的元素有相似的特性。這些縱行構成化學的族 (families) 或屬 (groups)。整個週期表分成十六屬，每一屬有一個號碼。為方便起見，號碼以羅馬數字表示，並加 A, B 字母。有 A 字母的元素稱為主屬元素 (main group elements)，也就是通常所說的典型元素。有 B 字母的元素為過渡或內過渡元素 (transition or inner transition elements)。

週期表中有一條黑粗斜線是用來劃分金屬與非金屬的。除了氫以外，斜線左端的元素是金屬，右端的元素是非金屬。這種劃分只是為方便而已；在斜線相鄰的元素具有金屬性與非金屬性。由此可知，大部份的元素都是金屬——包括所有的過渡元素與內過渡元素。

I A 屬除氫外，其餘元素稱為鹼金屬族 (alkali metal family)。這些元素都是非常活潑的金屬，在自然界裏找不到元素態 (