

學 化 科 專

(下 冊)

潘 家 寅 編 著

臺 灣 中 華 書 局 印 行

06
8/2

1 樓

✓

專 科 化 學

(下 冊)

潘 家 寅 編 著

臺 灣 中 華 書 局 印 行

中華民國六十五年元月七版

專科化學(全二冊)

下冊基本定價貳元伍角正
(郵運滙費另加)

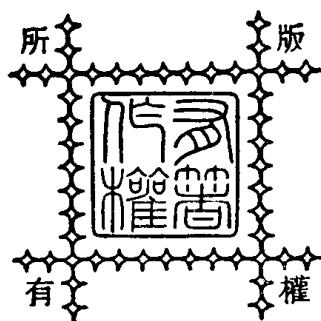
編著者 潘家寅

發行人 熊鈍生

本書局登記號 行政院新聞局出版
臺業字第捌叁伍號

印刷者 臺灣中華書局
臺北市重慶南路一段九十四號
郵政劃撥帳戶：三九四二號

Chung Hwa Book Company, Ltd.
94, Chungking South Road, Section 1,
Taipei, Taiwan, Republic of China



(臺總)平戌華

編輯大意

邇來爲配合經濟建設，廣設專科學校，然專科適用之普通化學教材教育部尚未頒佈，於是課本之選用頗費斟酌。蓋大學課本及高中課本均非所宜，乃不爭之事實。按普通化學非僅化工科所主修，一般科系亦均須修習之，故實爲一基礎課程。近年來，世界各國對科學教育之推進不遺餘力，而教材之改進亦多新猷，尤其理論方面汰舊佈新，講授方式亦淺入深出，引人入勝，與已往教材相較實不可同日而語矣。

不佞執教臺北工專十餘載，竊以爲鮑林著大學化學爲大學教本甚符時代需要，故不揣謏陋，譯爲本國文字，稱爲「大學化學」，已在中華書局出版。至於高中化學，則已由教育部於民國五十三年三月頒佈教材大綱，泰半採用美國 CHEM 之內容，以其新穎而淺顯，實明智之舉。蓋其中之取材不僅符合現代高中水準，且可做爲今後修習鮑林大學化學之進階。可堪吟味者，兩書之編訂若合符節，前後啣接，例如鮑林大學化學中以 Boltzmann 分配律論證氣體分子動能分配情形，而在 CHEM 中則以淺顯之實驗及圖片，不藉助於高深數學即可說明。高中學生能瞭解能量分配者，已往教材中尙不多觀。又如近來趨勢，研究物質必與能量並重，在上述兩書中亦十分強調此點，故教材中均分別論述之。

今就專科用普通化學教材論，似應介乎大學化學及高中化學之間，且應兼顧理論與實際。故融合二者，以符合專科之用。又有鑒於專科學制分五年，三年，及二年三種。而專科各科系對普通化學之要求亦不盡相同。故編訂此書時，儘量由淺入深，顧及各種需要。在必要之章節後註以「*」號，如教學上時間不充裕，或配合實際情形，可由教師酌予取捨。

例如：第二章第 2-5.2 節「以質譜儀測定原子量」*，在目次中及課文中均註以「*」號以識別之。

關於實驗教材，則可採用中華書局出版之「高中化學實驗」亦尙符合專科之需要。

以上略陳蕘蕘之見，希方家指正。

潘家寅於臺北工專

民國五十五年九月

專 科 化 學

下 冊 目 次

第十二章 原子之結構

12-1	氫原子.....	2
12-2	多電子原子.....	26
12-3	游離能及週期表.....	26

第十三章 氣體分子中之結合

13-1	共價鍵.....	37
13-2	週期表中第二行元素之結合能力.....	44
13-3	第一行元素之氟化物鍵型傾向.....	50
13-4	分子之結構.....	54
13-5	雙鍵.....	69

第十四章 固體及液體中之結合

14-1	元素.....	74
14-2	金屬結合.....	77
14-3	化合物.....	87
14-4	合金.....	93
14-5	氫鍵.....	102

第十五章 碳化物之化學——有機化學

15-1	碳化物之來源	113
15-2	碳化物之分子結構	114
15-3	有機化合物之若干化學	122
15-4	命名法	132
15-5	碳氫化合物：烴類	133
15-6	聚合物	142

第十六章 鹵 素

16-1	鹵素之物理性質及化學性質	149
16-2	鹵素反應及化合物	158

第十七章 週期表第三列元素

17-1	第三列元素之物理性質	176
17-2	氧化劑及還原劑元素	196
17-3	氫氧化物之酸性及鹼性	200
17-4	第三列元素之存在及製取	203

第十八章 週期表第二屬元素：鹼土屬元素

18-1	鹼土屬元素之電子組態	228
18-2	鹼土屬元素之物理性質	229
18-3	鹼土屬元素之化學性質	233
18-4	鹼土屬元素之存在及製取	247

第十九章 第四列元素：過渡元素

19-1	過渡元素之定義	251
------	---------	-----

19-2	錯離子	257
19-3	第四列元素：過渡元素之特性	275

第廿章 氮

20-1	氮之氧化態	294
20-2	氮及其化合物	295
20-3	氮之氧化物	299
20-4	硝酸與硝酸鹽	301
20-5	亞硝酸及其鹽類	303
20-6	其他氮化物	304
20-7	自然界中之氮循環	306

第廿一章 核化學

21-1	核中儲存之能量	311
21-2	天然放射性元素	314
21-3	核能	317
21-4	核之安定性與放射性	319
21-5	核反應	325
21-6	同位素之應用	326

第廿二章 生物化學

22-1	生命體系之分子組織	330
22-2	在自然界之能源	337
22-3	生物化學中之分子結構	344
附錄 1	各種酸類之相對強度	365

附錄 2	半反應標準氧化電勢表.....	366
附錄 3	幾種普通離子之名稱, 化學式及電荷	367
國際原子量表		368
索引	(中英文名詞對照表依字母序)	

第十二章 原子之結構

12-1 氫原子.....	2
12-1.1 光線——能之一種型式.....	3
12-1.2 光之量子論, 光子*.....	4
12-1.3 電子之波特性*	12
12-1.4 何謂光? 何謂光子*	14
12-1.5 氫原子放出之光線.....	16
12-1.6 氫原子之能階.....	18
12-1.7 量子力學及氫原子.....	18
12-1.8 氫原子與量子數.....	20
12-1.9 氫原子與週期表.....	23
12-2 多電子原子	26
12-2.1 多電子原子之能階.....	26
12-2.2 週期表.....	26
12-3 游離能及週期表	26
12-3.1 游離能之測定.....	27
12-3.2 游離能與價電子.....	29
12-3.3 週期表中第四行各元素.....	31
習 題.....	32

第十二章 原子之結構

前已敘明有關原子之結構，質子及中子聚於渺小之原子核中，幾占原子全部質量。而電子則占核外之廣漠空間，繞圍運行，在中電性原子中，電子數同於質子數。

在百餘種元素中僅有六種不具化學活潑性之鈍氣，不僅此等元素對週期表具重要性，且對於電子分配情形提供一新的啓示。每個鈍氣元素之前一元素（即鹵素），均具有獲得一個外來電子之強烈傾向，結果成爲一陰離子。此時其電子數與其相鄰鈍氣元素者相同。同樣每個鈍氣元素後之元素（即鹼金屬），又易於釋出一電子成正離子。而此時之電子數又適與其鄰近鈍氣元素者相同。此外就第六章 § 6.6 週期表第三列之元素所論，亦知每個元素

不論爲其釋出電子或獲得電子均依該行鈍氣元素之電子組態爲準則。可見鈍氣元素之電子分配情形必有其特徵。茲將各該元素之電子數間之關係列在表 12-1 中。

表 12-1.

鈍 氣	電 子 數	差 數
氦	2	2
氖	10	$10 - 2 = 8$
氬	18	$18 - 10 = 8$
氪	36	$36 - 18 = 18$
氙	54	$54 - 36 = 18$
氡	86	$86 - 54 = 32$

易見 2, 8, 8, 18, 18, 32 乃一有規律之差數，或爲特殊性之關鍵耶？

12-1 氫 原 子

氫爲週期表中最簡單之元素，可供開啓其結構秘奧之鑰匙，吾人將研究氫原子與光線之作用，即由氫原子之放射（或被吸收）光線，稱之爲

氫原子光譜 (Atomic hydrogen spectrum)。

12-1.1 光線——能之一種型式

在分析光譜前應先略述光之頻率 (frequency) 及波長 (wave length)。光具波性如圖 12-1。

譬如此曲線可代表海洋面上瞬時形狀，一個波峯與相鄰波峯間之距離稱波長，通常用符號 λ (希臘字 Lambda) 代表。

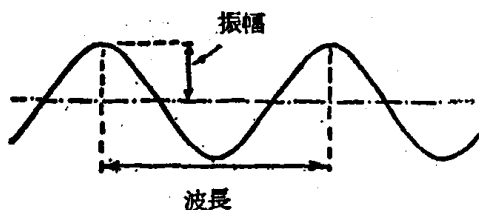


圖 12-1. 波動圖解

波峯及波谷，對於平均水平面

高度之差稱為波之振幅 (Amplitude)。如光波以速度 c cm/sec 運動，此波頻率用符號 ν (希臘字 Nu) 代表，則：

$$\nu = c/\lambda$$

此即單位時間 (一秒) 內通過一定點波之數目。波長之因次為長度，頻率因次 (每秒波數) 為 [時間] $^{-1}$ 。可知波長與時間之乘積有一因次為：[長度] [時間] $^{-1}$ ——即速度之因次。波長 λ ，頻率 ν 及速度 c 間之關係方程式為：

$$\lambda \nu = c$$

在光波之情況中，如圖 12-1，所示之正弦曲線可畫作代表空中電場之數量，一光波之電場乃垂直於此光柱運動之方向。光經過三稜鏡之分析，得一光譜。如圖 12-2。另一方面須考慮光為能之另一型式。

吾人曾試以放大鏡對日光聚其焦點於一紙上，於是紙在焦點處引燃。此實驗之擴大可製成日光灶，可將日光聚集為數千度，用以熔解金屬。此種溫度之升高，意為將光線吸收，亦即將能量吸收。此外植物行光合作用均為用化學程序“積聚日光能”之方法。

但光有無“量”的關係？即光有若干能？簡單回答，可介紹所謂

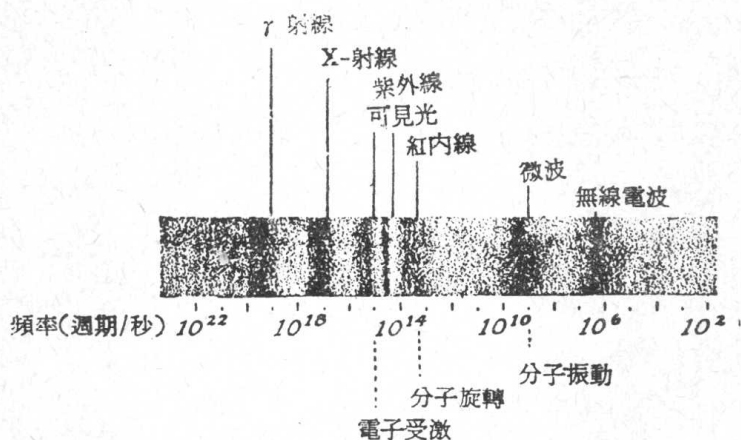


圖 12-2. 完全光譜

量子論(Quantum theory)闡釋之。

12-1.2 光之量子論·光子

光(電磁輻射)在許多化學現象中如此重要,故不得不先討論其本性及其若干性質。

光之特性波在前節中闡述,廣播區之波長為1米或1米以上。微波區約1 cm,紅內區約8000 Å至0.1 cm,而可見光範圍在3800 Å~8000 Å,紫外區約100 Å至3800 Å, X射線區約0.1 Å至100 Å,而 γ 射線區約小於0.1 Å。在紅內區可見及紫外等區波長可用稜鏡或格子光柵(Ruled grating)測定之。至於X射線及 γ 射線之波長,則用結晶格子(Crystal grating)亦可測定之。而光波(電磁波)之全光譜詳見圖12-2。

氣體加熱或受到電花通過之刺激時,在氣體中之原子及分子,能發射出一定波長之光。在此情況下,原子或分子所發射之光,稱為原子或分子的發射光譜(Emission spectrum)。鹼金屬,汞及氬之發射光譜,均如圖25-1。元素之發射光譜(尤其為金屬元素者)能用以鑑別元素本

身。此種鑑別法稱為分光化學分析(Spectroscopic chemical analysis)。此法為分析化學中一種重要技術。分光儀乃利用格子光柵或稜鏡將光分解成各組成波長 (Constituent wavelengths), 並測定其值之一種儀器。圖 12-3 所示乃簡單分光儀圖形。1869 年, 德國化學家 Robert Wilhelm Bunsen (1811~1899) 曾用此類儀器, 發現銨及銻兩元素, 其所用之儀器, 乃前此一年物理學家 Kirchhoff 所發明者。而銨是用此儀器發現之第一元素。

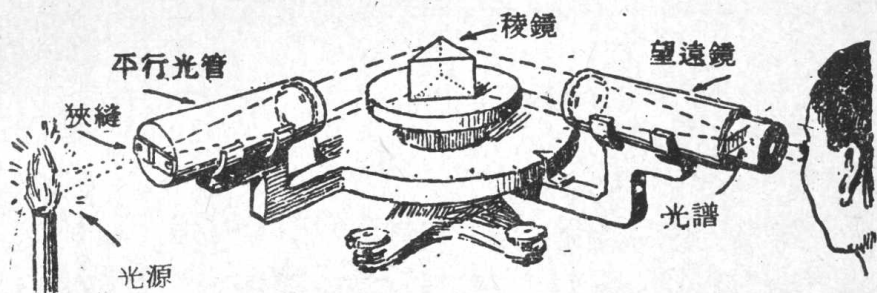


圖 12-3. 簡單分光儀, 光從光源被稜鏡折射成光譜, 若用格子光柵代替稜鏡則光將被繞射成光譜。

在十九世紀最後數年中, 吾人已知從熱體空心經一小孔射出之光並不具有特殊發射體, 而是各種波長之強度平均分配之光, 且其分配情形與溫度有關, 而與熱體本性無涉。圖 12-4 中示出三種溫度下, 輻射光能分配情形。從圖中可看到 $4,000^{\circ}\text{K}$ 以下時, 大部光能在紅內線區, 祇有一小部光能在可見區 (波長在 $4,000 \text{ \AA}$ 與 $8,000 \text{ \AA}$ 間)。在 $6,000^{\circ}\text{K}$ 時, $5,000 \text{ \AA}$ 左右波長具有最大之能量, 且大部發射出之能聚集於可見區。 $6,000^{\circ}\text{K}$ 為太陽表面之溫度。

1900 年以前, 從事研究熱體發射光之理論化學家發覺無法利用分子運動之動力論解釋圖 12-4 所示之曲線 (此曲線係基於熱體中由振體之分子所發射及吸收光之情形而繪製者)。其後 Max Planck 發現吾人如能作如下之假設: 即熱體不能發射或吸收任何祇具小量波長之光。

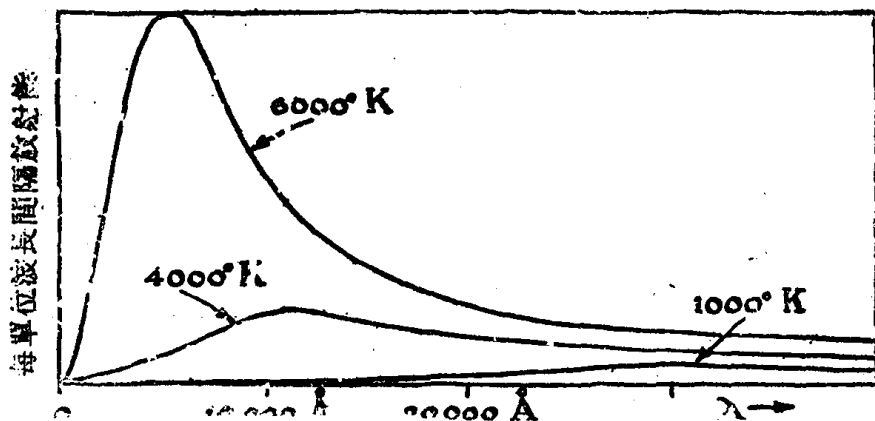


圖 12-4. 圖中曲線顯示在三種不同溫度下，光與熱體平衡中，能量之分配為波長之函數，據此曲線之分析 Max Planck 在 1900 年發明量子論。

而僅能發射或吸收帶有一定能量子波長之光。如此則可建立一個令人滿意之理論。在 Planck 理論中雖然並未指出光可視為由能量束(Bundles of energy; 即光量子, light quanta 或光子 photon)所構成; 1905 年, 愛因斯坦已指出幾種證據支持此種理論之建立。

Planck 發現固體在單純作用 (Single act) 中所吸收或發射波長為 λ 之光能 E 與光頻率 ν (等於 c/λ) 成正比。

$$E = h\nu \quad (1)$$

式中 E 代表單純作用中吸收或發射具頻率為 ν 之光能量, h 代表比例常數。 h 為一個極重要之自然界基本常數, 且為整個量子論之基石。此常數為 Planck 常數, 其值為:

$$h = 6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg sec} \quad (2)$$

(h 的單位為 erg sec, 其因次為能量乘時間, 此係根據方程式 (1) 而得。)

吾人現已知道波長短之光具大量能束, 而波長長之光祇具小量能束。下節將討論數種表示能束大小之實驗法。

光電效應

發現無線電波之德國物理學家 Heinrich Hertz (1857~1894) 在 1887 年，觀測到使電花通過有紫外光

照射下之二個金屬電極所需之電壓，較無紫外光照射者為低。其後 J. J. Thomson 在 1898 年又發現有紫外光照射下之金屬板有陰電荷發射。圖 12-5 即顯示此種效應所用之簡單實驗。

先使驗電器帶陰電荷，並以紫外光照射與驗電器相接觸之鋅片。此時驗電器之兩葉片即合閉，而顯示驗電器所

帶之陰電荷，已為紫外光之作用所移出。若在同一情況下，該驗電器帶大量陽電荷，則葉片不合閉，此顯示陽電荷未被發射出來。當以紫外光照射未帶電之驗電器上之金屬片時，會使此驗電器帶電，而其葉片上所帶之電荷為陽電荷；此顯示有陰電荷離開該金屬而去。

J. J. Thomson 並證明：在紫外光之影響下，離開鋅片之陰電荷為電子。此種因紫外光或 X 射線作用而發生電子發射稱為光電效應 (Photoelectric effect)。從金屬板上被驅出之電子稱為光電子 (Photoelectron)；但其性質與普通電子並無相異之處。

吾人由研究光電效應獲知許多事實。知以可見光照射鋅片並不能引起光電子之發射；然而，以波長短於 $3,500 \text{ \AA}$ 之紫外光照射，即可引起光電子之發射。此種能使光電效應發生之最大波長稱為光電限閾 (Photoelectric threshold)。各種物質之光電限閾各有不同。驗金屬係特別優良之光電子發射體，其限閾波長在可見區內。如鈉之限閾波長為 $6,500 \text{ \AA}$ ，故除在光譜中最末端之紅光外，其他可見光均能使此金屬發

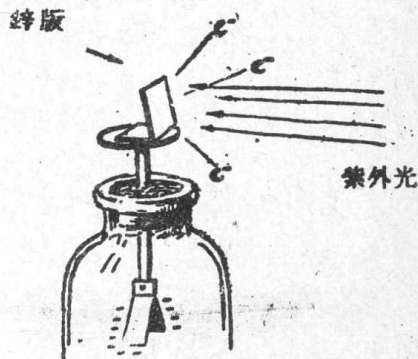


圖 12-5. 說明光電效應之一簡單實驗，陰電荷係因紫外光射至鋅板上，而由鋅板發射出者。

生光電效應。

吾人已知光電子被發射出後，其所具額外動能之多寡視所照射之光波而定。如圖 12-6 類似光電池之裝置，可用來證明上述事實。在此裝置中，金屬被光照射而發射出之光電子爲一捕集電極 (Collecting electrode) 所捕集；測量沿線通往電極之電流即可知與該電極撞擊之電子數目。在電極與發射金屬間可加一電位差。若使捕集電極帶很小的負電位，則將做功始可從發射金屬處將電子移送到捕集電極上。但如入射光之波長稍長於限閾波長，則

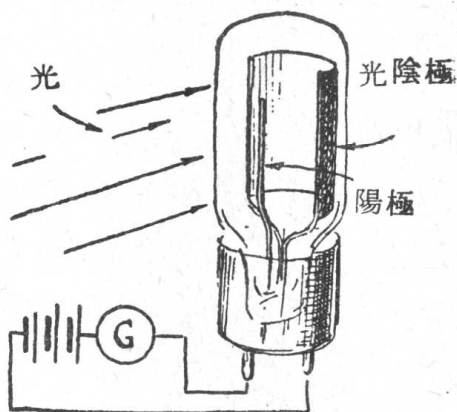


圖 12-6. 光 電 池

流向捕集電極之光電子流將停止；但如入射光之波長較限閾波長爲短時，則光電子流將繼續流動。增加捕集電極上所帶之陰電荷，而使其達到一相當大之電位差時，即足以阻止光電子流流向電極。

1905 年，愛因斯坦曾用其光電效應理論解釋此類現象。彼假設照射到金屬片上之光是由具 $h\nu$ 能量之光量子 (Light quanta) 或光子 (Photons) 所構成，而當光被金屬吸收時，光子所有之能全轉變爲光電子之能。然而電子從金屬中逸出時，必需用去一定能量，此能量用 E_i 表示之 (即使此金屬離子化所需的能) 所剩餘者即爲光電子之動能。愛因斯坦光電方程式 (Einstein's photoelectric equations) 爲：

$$h\nu = E_i + \frac{1}{2}mv^2 \quad (3)$$

此著名方程式敘述光量子之能 $h\nu$ ，等於從金屬移出電子所需之能 E_i 加上賦予電子之動能 $\frac{1}{2}mv^2$ 。因吾人已接受光量子之觀念，故此方