

41

化學原理

(下 冊)

Richard E. Dickerson

Harry B. Gray 著

Gilbert P. Haight Jr.

潘家寅譯

臺灣中華書局印行

化 學 原 理

潘 家 寅 譯

(下 冊)

CHEMICAL PRINCIPLES

by
Richard E. Dickerson
Harry B. Gray
Gilbert P. Haight Jr.

江苏工业学院图书馆
藏书章

臺灣中華書局印行

中華民國六十二年三月初版

化學原理 (下冊)

平裝一冊定價新臺幣壹佰肆拾元

郵運匯費另加

(郵運匯費另加)

者 潘 家 寅

臺灣中華書局股份有限公司代表

熊 鈍 生

臺北市重慶南路一段九十四號

臺灣中華書局印刷廠

臺北市雙園街六〇巷九〇號

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, Section 1, South Chungking Road,

Taipei, Taiwan, Republic of China



譯 發 行 者
印 刷 行 者
發 行 處

(臺總)甲書

化學原理

下 冊 目 次

第十一章	碳的特殊任務	1
11-1	碳的鄰近元素之化學	8
	硼	9
	氮	14
	矽	15
	B, N, 及 Si 的比較	18
11-2	石蠟系烴類或烷類	20
	烷類的反應	24
11-3	烴類的衍生物：官能基	26
11-4	不飽和烴類	37
11-5	芳香族化合物	40
11-6	芳香族化合物及光的吸收	46
11-7	碳水化合物	49
11-8	生命物系中能量及代謝現象	55
	葡萄糖之燃燒	56
	代謝的氧化作用中三步驟程序	57
	步驟 1：醣酵能	58
	步驟 2：檸檬酸循環	62
	步驟 3：最終氧化鏈鎖	63
11-9	酶類及蛋白質	65
11-10	摘要	71

2 化學原理 (下)

11-11	題跋：胰凝乳蛋白酶之催化作用	72
第十二章	核化學	87
12-1	核	88
	大小與形狀	88
	鍵能	90
12-2	核蛻變	93
	β^- 或電子捕獲	94
	軌域電子之捕獲, EC	95
	β^+ 之正子放射	96
	α 粒子放射	96
	在 α 蛻變中之 γ 放射	97
	安定性及半衰期	98
12-3	安定的族系	100
	天然放射性系統	102
12-4	核反應	103
	人造元素	104
	裂變	107
	熔合	109
12-5	核化學及同位素的應用	109
	化學標識物	112
	放射量分析	113
	同位素稀釋法	113
	放射性碳之斷定年代	115
	地球與月球的年齡	116
	在地球上的生命的古物	118

12-6	提示.....	119
12-7	題跋：科學家的倫理困境.....	120
第十三章	固體及液體中之鍵結.....	129
13-1	在固體中之鍵力.....	130
13-2	分子固體及凡得瓦鍵.....	134
13-3	金屬、絕緣體及半導體.....	143
	在金屬中電子的區帶.....	145
	絕緣體.....	148
	半導體.....	151
13-4	在固體及液體中之離子及偶極.....	153
13-5	地球的構架組織：矽酸塩礦石.....	159
	矽酸塩四面體.....	160
	鏈狀結構.....	161
	頁片結構.....	162
	網狀結構.....	165
13-6	提要.....	166
卷 四	化學動力學.....	171
第十四章	化學物系中之能與熵.....	174
14-1	功、熱及卡.....	175
	巴伐利亞的大砲.....	175
	血、汗及齒輪.....	176
14-2	熱力學第一定律.....	180
	第一定律的面面觀.....	183
	狀態函數.....	184

4 化學原理(下)

14-3	第一定律及化學反應	187
14-4	鍵能	192
	C—C單鍵之鍵能	193
	鍵能的列表	195
	苯之形成熱	196
14-5	自發性、可逆性及平衡	197
14-6	熱、能及分子運動	200
14-7	熵與無秩序	202
	撲克牌的熵	203
	真實的本質	207
	第三定律熵	208
14-8	自由能及化學反應中之自發性	209
	作外功時自由能之變化	217
	用標準自由能的計算	219
14-9	自由能及濃度	223
	一般式	229
14-10	約束的性質	231
	四種約束的性質	232
14-11	摘要	241
14-12	本章跋：Rumford 伯爵對於世界的貢獻	244
第十五章	平衡化學	259
15-1	平衡的性質	259
	計量化學及平衡常數	263
	標準狀態及活動度	265
15-2	涉及氣體之反應	266

	平衡常數的實驗之測定.....	266
	平衡常數的求計.....	268
	一成分的分壓.....	268
	計量化學的另一求法.....	269
	反應之範圍.....	270
	近似求解.....	274
15-3	勒沙特列原則.....	276
	溫度的效應.....	277
15-4	一反應之剖析.....	278
15-5	呈凝相的平衡.....	282
15-6	摘要.....	284
第十六章	水溶液中之離子平衡.....	290
16-1	平衡及平衡常數.....	291
	酸與鹼之解離.....	292
	水之解離.....	299
	弱酸之解離精確求計.....	301
16-2	pH、pOH及pK	306
16-3	勃朗斯忒特酸及鹼.....	311
16-4	水解.....	313
	水解平衡的正確處理.....	317
16-5	緩衝.....	318
	一般緩衝式.....	323
16-6	多質子酸.....	327
16-7	滴定曲線.....	332
16-8	含氧酸之酸度.....	337

16-9	有關錯離子的平衡	341
16-10	摘要	345
第十七章	水溶液中之非勻態平衡	355
17-1	溶解度	356
	離子化合物之溶解度	357
	分子溶質之溶解度平衡	358
	對於微溶鹽類的平衡常數	359
	被水之溶解現象	360
17-2	溶解度傾向	362
	結晶的溶解	367
	共價鍵及溶解度	368
17-3	溶解度與溶解度積的關係	369
	公離子效應	370
	溶解度對氫離子的效應	373
	溶解度及酸-鹼平衡	377
	在水中弱酸鹽之溶解度	383
	藉 pH 控制分離弱酸鹽	385
	溶解度對形成錯離子的效應	385
	兩性塩類	387
	由一塩類至一塩類之轉變	387
17-4	一溶質在兩種不相混溶之溶劑中的分配	391
	分配係數	392
17-5	摘要	393
第十八章	氧化-還原平衡	401
18-1	半反應及電池	401

	一簡單的電池	404
	電功	406
18-2	電極電位	409
	氧化—還原偶	413
	還原電位(1)	416
	電能	417
	單位極電位	421
18-3	還原電位及反應的方向	422
	氧化—還原反應 K_{eq} 範圍	425
	還原反應	425
	濃度對電極電位之效應	426
	溶解度平衡及電極	428
	錯離子形成及還原電位	431
	在還原電位中的傾向	432
18-4	電位計之滴定	435
	氧化—還原滴定	435
	沈澱滴定	438
18-5	摘要	439
第十九章	化學反應之反應率與機程	450
19-1	分子反應時發生何事？	450
19-2	反應率之測定	455
	依循反應的進程	459
	第一級反應率方程式及“C之蛻變”	460
	N_2O_5 的分解	461
	計量化學及反應率式	462

	摘要：化學動力的目標.....	464
19-3	由分子的資料求計反應率常數.....	464
	阿瑞尼斯的活化能.....	465
	二分子之碰撞理論.....	468
	氣體反應.....	469
	活化錯合體.....	470
	位能表面.....	473
	絕對反應率學說.....	476
	摘要：各學說的比較.....	481
19-4	錯合物反應.....	481
	碘化氫的反應.....	482
	置換反應之反應率及機程.....	484
	緩慢反應及決定性步驟反應.....	484
	連鎖反應.....	492
19-5	催化.....	496
	勻態催化： Ce^{4+} 及 Ti^{4+}	496
	酸催化.....	497
	非勻態催化：羧基酶 A	499
19-6	摘要.....	501
	展 望.....	515
附錄 1	有用的物理常數及轉換因數.....	517
附錄 2	鹵化合鹵金屬之鍵性.....	519
附錄 3	標準焓及形成自由能與標準第三定律熵 (在 298°K)	520
附錄 4	複雜氣體平衡問題之求解.....	526
附錄 5	雙數題之答案.....	533

所謂有機化學，討論的是授以生機的生物體結構之質，以及其產物，不論其為動物的還是植物的。

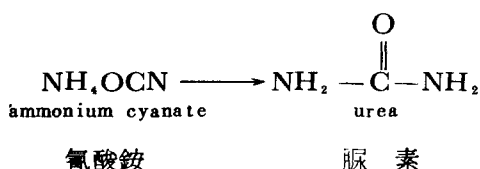
William Gregory (1846)

第十一章

碳的特殊任務

本章試圖為你在化學的兩個廣大領域上做簡短的一瞥，這兩大領域是：有機化學(organic chemistry)及生物化學(biochemistry)。本書的若干章中已詳述基本的及必要的技術，且應做漸進的研究。此外，也是本書要給你對化學領域有個一般的印象。在讀本章時，你應試圖瞭解及體會到較記憶尤甚。若能利用傳統的(及在若干場合內是陳舊的)化學的分類，在前十章中大多數的題材應分類為無機的及物理的化學，且第十二至第十九章將很龐大。今將在一章內對兩個同等龐大的化學領域做一瀏覽。雖然事實及項目的安排大到難以全盤吸收。所幸你終將體會到什麼是有機化學與生物化學。

在此兩領域間的分界線是不明顯的，而其區分是最初的歷史的。“有機的”(organic)一辭是裴則留(Berzelius)在1780年採用的，以表明是由有生命的來源的化學質而不是來自無生命的或實驗室反應的化學質。所以這為人接受的學說是說：有機化合物的合成是需要一種特別的生命力(Vital force)。但在1828年孚勒(Friedrich Wöhler, 1800 - 1882)加熱一種無機質氰酸銨(ammonium cyanate)而製成一種有機質，尿素(urea)時：



便反駁了這種有生命力的構想了。其他的有機質之合成也迅速推出。化學分類的原始理由雖已消失，但這分類却依然有用的留存著。

現今已能給有機的及生物化學訂立最佳且實用的定義：有機化學是碳的化合物的化學；生物化學是有機化學的一支，是討論在有生命物系中的反應。這些定義含有對碳的若干特別事物的意思。何以氮化合物或硼化合物的化學不區別出來做為已往發生的傳統化學分類的一種？這第六種元素的特點是什麼？

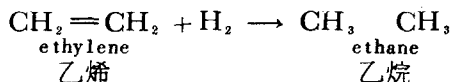
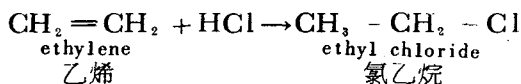
“碳化合物的化學”是一種有用的分類。因為這類的化合物是為數極大的。已知的有機化合物已超過一百萬種以上，而且繼續增多並無止境。比較上，所有其他元素的無機化合物總數不過十萬種左右。有如此衆多的有機化合物存在是因為碳能自行建聯成為長鏈或支鏈這是其他元素辦不到的。若干此等化合物在圖 11 - 1 中示明，長鏈由一小單位反復而成的叫做“聚合物”（polymers），而此反復的單位叫做一個“聚合元”（monomer）。

碳氫化合物（hydrocarbons）是小單位 $-\text{CH}_2-$ 的聚合物，而此聚合物的末端用氫原子來終結。丁烷（butane）是一種四聚合物（tetramer）即含四個小單位，是一種氣體用於取暖或烹調。五至十二碳的聚合物均為汽油（gasoline）成分。在圖 11 - 1 中之庚烷（heptane）便是一實例。燈油或煤油（kerosene）是一種用十二至十六碳的分子混合物，而潤滑油（lubricating oils）及石

臘 (paraffin wax) 是十七及更多碳的鏈所混合的物質。聚乙烯膠 (polyethylene plastic) 中每一鏈中便約有 1500 個 $-\text{CH}_2-$ 的聚合元單位。新平橡膠 (neoprene rubber)，忒弗龍 (teflon) 及達克龍 (dacron) 在圖 11-1 中所示都是合成的聚合物。又圖 11-1 底部所列的聚胨鏈 (polypeptide chain) 也是聚合物的形式能構造成所有的蛋白質 (proteins)。

因碳能造成四條鏈，故能構成支鏈及交叉鏈 (cross-linked chains)。在圖 11-1 中異丁烷 (isobutane) 是 C_4H_{10} 的支鏈異構物 (branched-chain isomer)。在圖 11-2 中，絲及其類似的合成物，尼龍 (nylon) 便是由平行的，共價鍵鏈在氫鍵的薄片成交叉網狀結構 (第 13-4 節)。電木 (bakelite) 及三聚氰胺樹脂 (melamac) 都是堅硬的不彎曲的塑膠，因為它們的聚合元是以共價的鏈聯在三維中交叉而成。

碳的其他獨特性質是能自行成為雙鍵 (double bonds) 及與其他元素也能成為雙鍵，且能在此等鏈中如此形成。新平橡膠 (圖 11-1) 便在碳碳間有這種雙鍵。達克龍則在 C 及 O 間有雙鍵，而且又有非定域化的多鍵，這點已在第九章中對苯有此陳述。圖 11-3 中列出若干碳化合物中的雙鍵之實例。因雙鍵往往藉加入一原子在此鍵之末端而轉變為單鍵，所以這種雙鍵化合物稱為不飽和的 (unsaturated)。



具有非定域的，似苯的多鍵化合物稱為芳香族的化合物 (aromatic

compounds), 在圖 11-1 中列出達克龍及在圖 11-3 中列出萘(naphthalene), D. D. T. 腺嘌呤(adenine) 及核糖黃素(riboflavin) 都具有芳香族的成分。腺嘌呤及核糖黃素也顯示某碳與氮成雙鍵, 且此氮能在一非定域的及芳香圈中分佈。許多有機化學涉及芳香族圈系統的特殊性質。芳香族的不飽和分子及過渡元素錯合物是兩大類的化合物, 在此兩大類中需要能量來刺激一電子落至光譜的可見部分。因此等化合物都與所有染料(dyes)有關, 且又與光子能量的吸收及傳遞的機程有關。

有機化合物有四種獨特的性質可摘要如下:

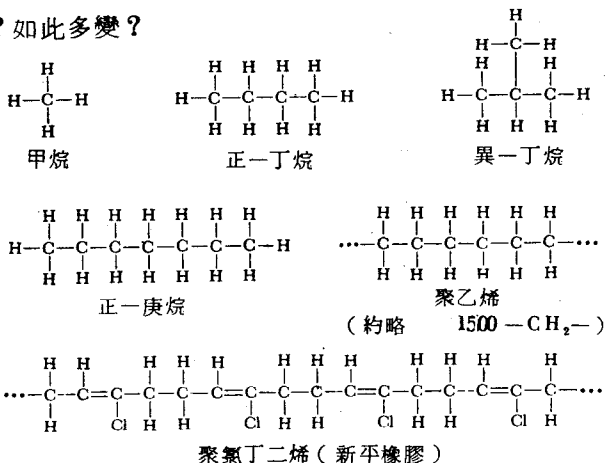
(一) 具有 C-C 鍵的長鏈聚合物。

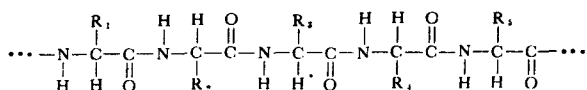
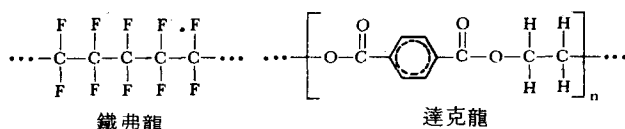
(二) 支鏈及交叉鍵。

(三) 雙鍵及叁鍵。

(四) 非定域性的芳香族鍵。

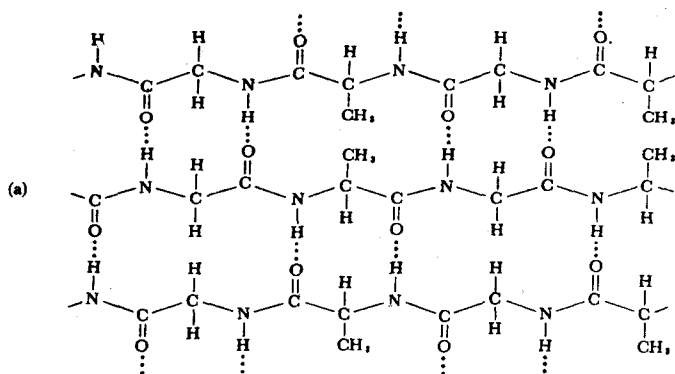
由最鄰近碳的 B, N 及 Si 呈現多少此等特性? 什麼是碳能做的而此等元素却不能做的? 而且為什麼會如此? 碳何以有這樣特別的電子結合及軌域? 如此多變?





聚脞類或蛋白質（絲，羊毛，頭髮，膠原體，血色蛋白質，酶類，抗體等） R_1, R_2, R_3 等等均為各種不同側鏈。

圖 11-1 碳原子的天然及合成鏈。前兩行的化合物都是由甲烷經由鹵用熱能氣體（丁烷）及汽油（庚烷）增大鏈的長度成為聚乙稀塑膠的碳氫化物。在聚氯丁二烯中每個第四個連接碳上的雙鍵是典型天然的及合成的橡膠。達克龍中示明兩種多鍵： $C=O$ 雙鍵即有名的 π 型及非定域的似苯鍵。聚脞鏈是互相交叉而成的如在圖 11-2 中所示。



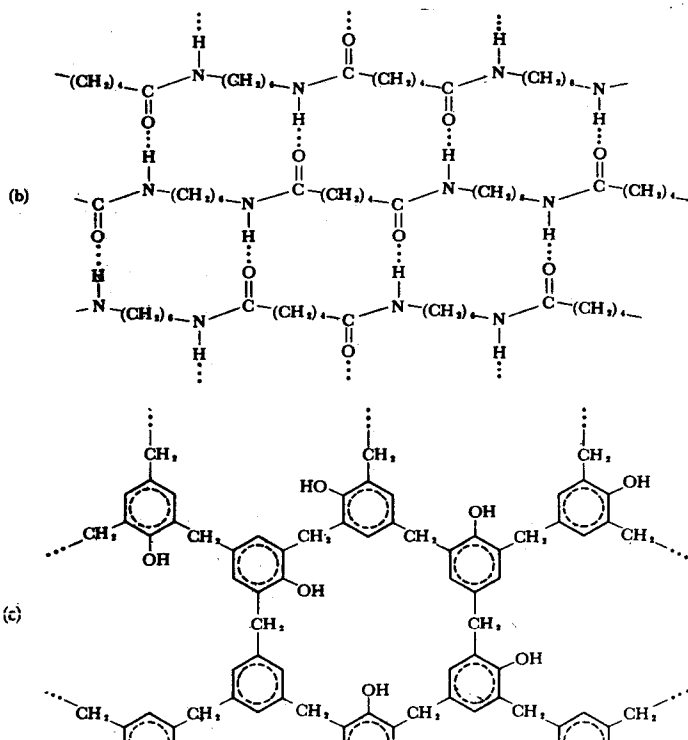


圖 11-2 三種不同的天然及合成的聚合物。(a)由聚胜鏈造成的絲。其鏈是以氫鍵在薄片間相互交叉而成。一氫鍵是在一部分正電性氫原子及一小的部分負電性原子如O或F之間的一種主要的靜電鍵 (electrostatic bond)。其強度約為 $6 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ 。(b)尼龍 66 十分像絲是在 1935 年為 W. H. Carother 氏在 E. I. 杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours & Co Inc) 發明的。也像絲一樣其中有氫鍵，但將鏈拉得更長。這些纖維中纖維軸在圖中呈水平的且平行於共價鍵的鏈。(c)電木是早期合成塑膠之一，為一美國化學家 L. H. Backeland 氏在 1909 年發明的，他又是攝影化學家。電木 (bakelite) 是酚一甲醛樹脂類中之一種，均很堅硬，因為都有共價鍵的三維網狀結構。