

# 大學普通化學

上 冊

原著者 Keenan - Wood · Kleinfelter

譯 者 陶 雨 台

曉 園 出 版 社

世界圖書出版公司

# 大學普通化學

(1976修訂五版)

上 冊

原著者 Keenan · Wood · Kleinfelter

譯 者 陶 雨 台

曉 園 出 版 社

世 界 圖 書 出 版 公 司

北京 · 廣州 · 上海 · 西安

06  
4424

50181

大学普通化学上册

基纳、伍德 等著

陶雨台 译

晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街137号

北京通州印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1993年6月第一版 开本: 850×1168 1/32

1993年6月第一次印刷 印张: 17

印数: 0001-1300 字数: 38万字

ISBN: 7-5062-1617-5/O 74

定价: 13.50元 (W, 9303/19)

世界图书出版公司通过中华版权代理公司向台湾晓园出版社购得重印权  
限国内发行

## 原 著 序

化學這一門知識因其深度和廣度，頗令人注意。它是最早被認真研究的科學之一。今天它仍在成長，並成為改革我們生活方式的知識爆炸的一部分。本書對欲在這一方面尋求深厚基礎的學生提供一全盤的概括認識。論題的選擇既適合只修普通化學課程的學生，也適合那些還要修其他化學課程或以普化為先修科目的學生。

普通大學化學（即本書）和它原先的版本一樣，混合了敘述化學 - 即科學的事實 - 和理論化學 - 即加深我們對過去發現之瞭解並為未來鋪路的解釋。這一改訂版包括化學式和方程式寫法的初步解釋；簡淺有機化合物的扼要說明；某些方面，例如動力學，溶液中平衡和熱力學，則經常使用例題；還有早期分子構造鍵結理論的整理。從第一章開始逐步建立的寫化學式和方程式的技巧是為要配合開始實驗訓練。第七章一些常見各種有機物質的敘述提供了化合物一個極為必要的系統化敘述，這些化合物是化學家說明如化學式之決定，氣體定律，溶劑，弱酸弱鹼；分子量之決定和熱化學計算等題目所必須用到的。鍵結在第四及第五兩章介紹，主要是第五章的軌道層理論的材料必要時可延至以後再加強。

這一版還有一個特色是學生和教師在尋找或參考資料時，有些新的方便：上一版中的標題副標題的細目現在更增加一種計數系統以便迅速尋找；本書各例題後到列有該章未處理類問題的習題參考；較難的習題有標明；附錄並有其他關於技巧和部分。

在書後面很容易可得到的答案部份大約有三分之二的計算題答案，這一改進是根據以前版本讀者的意見而作。

讀者會注意到較重要的名詞初次被介紹時，均寫成粗體字。只要可能，此時也會提出該名詞的詳細解釋。許多觀念隨學生進度而更詳細解釋。例如方程式寫法於第一章即有介紹，第二章再推廣，第六章則詳細說明，並且有些複雜方程式在附錄中特別有一節討論，同樣地，電化學首先於第七章提出，隨後九章舉出其他例子，十八章則有系統地說明此一題目，以後幾章則利用這些背景解釋溶液中的氧化還原。我們覺得這種逐步深入的階梯式或螺旋式方法是完整的教學法，而且在一本介紹性的課本中，比較格將論題分開為

# 大學普通化學

(上 冊 目 錄)

第一章 敘述及 理論化學概論	1-1 緒言.....	2
	科學的測量.....	7
	1-2 公制 .....	7
	敘述化學原理.....	13
	1-3 物質的性質.....	13
	特論 1-1 國際制度.....	14
	1-4 物質及能量的改變.....	14
	1-5 有關物質和能量的定律.....	20
	1-6 化學反應的表徵.....	22
	特論 1-2 定組成定律的限制.....	23
第二章 原子的 大體構造；周 期表	早期理論化學.....	23
	1-7 道爾頓的原子說.....	24
	1-8 化學語言.....	26
	次原子粒子的證據.....	35
	2-1 帶電物體的性質.....	35
	2-2 電子的實驗證據.....	36
	2-3 原子核.....	37
	2-4 原子重量和大小.....	48
周期性關係.....	53	
第三章 原子的 詳細構造	2-5 原子中電子的排列.....	53
	2-6 周期表.....	59
	3-1 電磁輻射.....	66
	3-2 原子光譜.....	67
	3-3 氫原子能量的波耳方程式.....	74

	3-4 次能階.....	78
	3-5 物質的波動性質.....	79
	3-6 海森堡測不準原理.....	80
	3-7 波動力學模型.....	80
	3-8 軌道層和游離能.....	96
	特論 3-1 電子計算機 - 理論化學家的工具.....	97
<b>第四章 化學鍵</b>	4-1 原子如何結合.....	106
	4-2 電子轉移.....	109
	4-3 電子共用.....	113
	4-4 離子鍵與共價鍵的比較.....	115
	4-5 原子、分子和離子的大小.....	120
	4-6 共價化合物圖示法.....	127
	4-7 有離子和共價鍵的化合物.....	131
<b>第五章 共價鍵 的理論</b>	5-1 緒言.....	137
	5-2 $\sigma$ 鍵.....	138
	5-3 混成軌道.....	142
	5-4 分子形狀的價層電子對排斥模型.....	149
	5-5 $\pi$ 鍵.....	153
	5-6 共振.....	156
	5-7 八隅體規則對共價化合物之限制性.....	159
<b>第六章 根據分 子式和方程式 的計算</b>	6-1 化學式寫法.....	164
	6-2 化合物系統命名之介紹.....	169
	6-3 氧化與還原.....	172
	6-4 化學反應的重量關係.....	175
	6-5 化學反應伴隨的能量變化.....	181
	6-6 化合物之組成百分率.....	185
	6-7 由實驗數據來計算化學式.....	186

第七章 化合物 之分類	7-1 有機和無機化合物	199
	7-2 電解質和非電解質	206
	7-3 離子方程式	211
	7-4 離子來源	213
	特論 7-1 煉金術	213
	7-5 酸和鹼	217
第八章 一些常 見物質的化學 行爲	8-1 燃素理論	233
	8-2 氧	235
	8-3 氫	242
	8-4 金屬的活性序列	248
	8-5 水	250
	8-6 臭氧和過氧化氫	253
	8-7 氫的經濟	257
第九章 氣體狀 態；動力分子 理論	9-1 緒言	265
	9-2 氣體狀態	265
	9-3 氣體壓力	266
	氣體定律	269
	9-4 溫度效應	272
	9-5 亞佛加德羅定律	276
	9-6 由氣體密度求分子量	278
	9-7 一般性氣體方程式	281
	9-8 反應中的重量一體積關係	285
	9-9 道爾頓分壓定律	288
	9-10 葛拉罕擴散定律	289
	動力分子理論	291
	9-11 氣體的定性行爲	291
	9-12 氣體的壓力	292
	9-13 氣體分子的速度	293
9-14 氣體分子的碰撞	296	
9-15 氣體定律的偏差	297	

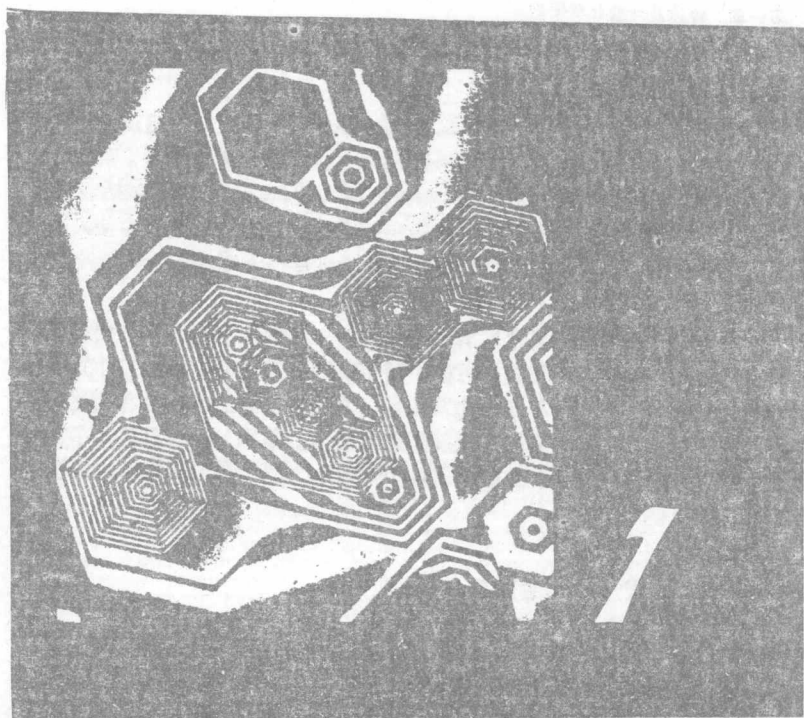
特論 9-1 統計分佈.....	298
------------------	-----

第十章 液體和 固體；態的變 化	10-1 緒言.....	306
	液態.....	308
	10-2 氣體的液化.....	308
	10-3 蒸發現象.....	310
	10-4 氫鍵.....	314
	固態.....	315
	10-5 固體中的個別粒子.....	315
	10-6 結晶固體.....	316
	10-7 固態共價物質.....	319
	10-8 離子固體.....	322
	10-9 金屬固體.....	327
	10-10 堆集粒子.....	331
態的變化.....	331	
10-11 態變化的一般特徵.....	331	
第十一章 溶液	11-1 溶液的性質.....	340
	11-2 為何物質溶解.....	341
	11-3 飽和溶液.....	345
	11-4 影響溶解度的條件.....	346
	11-5 濃度表示法.....	348
	11-6 酸鹼滴定.....	355
第十二章 溶液 之性質；膠體 狀態	溶液之性質.....	364
	12-1 非電解質溶液的性質.....	364
	12-2 電解質溶液的性質.....	371
	12-3 理想溶液.....	373
	12-4 蒸餾.....	374
	12-5 滲透作用.....	377
	12-6 海水淡化.....	380
	膠體狀態.....	382



	12-7 粒子大小與膠體狀態	382
	12-8 膠體系統的種類	384
	12-9 膠體系統的性質	385
	特論 12-1 科學的定性與定量證據之比較	390
第十三章	化學	
動力學	13-1 反應機構	396
	13-2 反應速率	399
	13-3 化學反應之等級	411
第十四章	化學	
平衡	14-1 可逆反應與化學平衡	423
	14-2 反應物性質的影響	424
	14-3 濃度的影響	426
	14-4 壓力變化的影響	434
	14-5 溫度的影響	439
	14-6 催化劑的影響	441
第十五章	溶液	
中的離子平衡	15-1 緒言	446
	15-2 弱酸的解離常數	447
	15-3 弱鹼的解離常數	450
	15-4 有關 $K_a$ 和 $K_b$ 的測定與計算	450
	15-5 水之解離	455
	15-6 一般酸鹼關係	457
	15-7 鹽類水溶液中之離子平衡	458
	15-8 酸和鹼的相對強度	464
	15-9 氫離子濃度表示法	466
	15-10 共同離子效應	468
	15-11 緩衝溶液	470
	15-12 指示劑	474
	15-13 溶度積常數	478
第十六章	核化	
學	16-1 放射元素	489
	16-2 輻射之偵測	491
	16-3 放射系列	494

16-4 半衰期.....	499
16-5 轟擊反應.....	504
16-6 帶電粒子的加速.....	505
16-7 質量損失與束縛能.....	510
16-8 核穩定性.....	514
特論 16-1 過重核苷的可能產物.....	518
16-9 核分裂.....	519
16-10 能的生產.....	524
16-11 熔合反應.....	527



此一鮮明圖形是由於化學作用腐蝕硫化鈣晶體表面造成的對稱窪洞，這表示固體結晶有一定規則的構造。結晶的形狀使最早的一些科學家認為這些固體很可能是由小得看不見的個別粒子以規則的型式排列而成。

## 敘述及理論化學概論

## 1-1 緒 言

任何一個開始研究化學的人，都會抱著很大的期望，期望能找出更多關於某一物質變成另一種完全不同的物質的方法和這些改變的原因。藉著化學，我們漸漸熟悉自然的或人工的無生物的組成和用途，也熟悉了包括我們自身在內的生物的生命過程。用化學來對我們周遭世界作一番透視會使人著迷。它是數世紀以來，人類為滿足求知慾和尋求秩序而不斷觀察實驗所得的成果。

化學是在研究變化，通常是指一物質與另一物質作用而產生一種或數種完全不同的物質來。這門學問有兩種相輔相成的研究方法，即敘述性的和理論性的。敘述化學是記述各不同的物質特性，它們之間的反應條件和簡述新產物的特性與用途。理論化學則尋求解釋變化發生的原因；這些解釋集中於物質最小粒子的物理行為。（這些粒子雖小得無法看見，但可用間接的方法，測得很多資料。）

### 1-1-1 當代的化學觀點

雖然化學是近代高等普通教育的一部分，今日由於各職業各階層的知識分子，逐漸意識到化學觀點的價值，使它更形重要。一般刊物經常報導化學方面的消息，許多人也許就不知不覺地接受了此一觀點。大家能認識化學對我們生活方式的衝擊，是個好現象。過去五十年內，世界人口增加了一倍，預料未來三十年內將再增加一倍（見圖 1-1）。我們知道，導致這個加速度的成長率主要原因之一就是化學知識被應用到醫藥和農業方面。用來控制疾病和傳染的保健丸，抗生素等的發展大部分有賴於化學的研究。使食物生產足供增加的人口所需要的肥料和殺蟲劑也是應用化學知識而發明的。

化學觀點受到注意還有兩個原因，就是我們生活方式和環境上發生的顯著改變。藉著一些複雜的化學方法，不斷製造出更多食物，衣服和基本必需品，即使像人造奶油、清潔劑這些日用品都有複雜的化學歷史。從牙膏、到汽油等各類東西的廣告裏摻雜的仿化學術語，使我們想到外表看來相似的東西，可能也有重要的化學差異。近來一般大眾對生態學及環境的注意，更使化學問題受到前所未有的關切。有一道無情的等式加在我們身上，就是

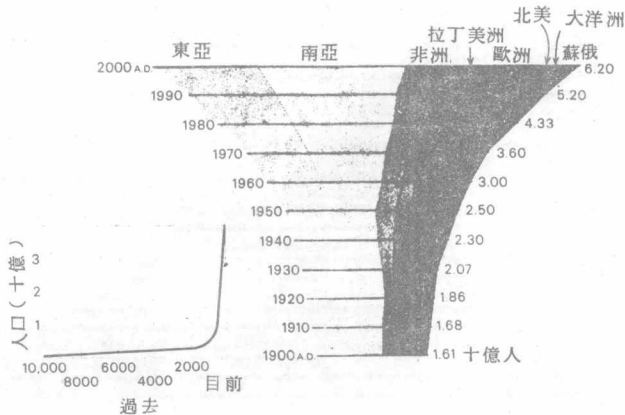


圖 1-1 世界人口的變化，左圖顯示數世紀以來的趨勢和目前發生的劇增。右圖進一步顯示近代的成長和對不久將來的預測。

### 人口 + 生產 = 污染

地球上人口的增加再加上為提高生活水準而加速地使用資源已導致環境作了危險的修正。雖然有物理上的和化學上的，但對人類福祉有最深遠影響的是化學上的變化。殘餘除草劑造成水污染，燃料燃燒時造成大氣污染，工業過程中的廢物造成動植物死亡——這些都是與化學相關連的典型現代問題，當然其中有些問題只是在目前這種程度才形成問題。游牧民族把污染問題置之腦後；後來的鄉村和城市居民，雖然也可能在局部污染的環境裏生活，但廢物的量還未大到嚴重影響整個星球的程度。今日由於大工業國家的發展，特別是它們的電力及化學工業，使污染程度威脅到整個自然界的化學平衡。我們最關心的平衡是在靠近地球表面一帶生命存在的所謂生物層進行的平衡。（見圖 1-2）。

使用化學品令人沮喪的情況就是並非所有的後果都能預見，這也是所有人類活動的一個共同問題。DDT 的例子已經廣泛公開。它本是撲滅蚊蟲，對抗瘧疾的靈丹妙藥，用它救活的人命比任何其他健康措施都要多。但是 DDT 存在環境中的一個長期影響是它會逐漸累積到高等生物體內（見圖 1-3）並且顯然對其中許多造成害處。物質累積到生物器官內是常見的一種生化現象。水銀和鉛就是危險的工業廢物之一，而須設法控制，因為它們能在自然的食物鏈中累積。

由圖 1-2 左邊部分可看出，生物層是靠近地表相當薄的一層。化學家

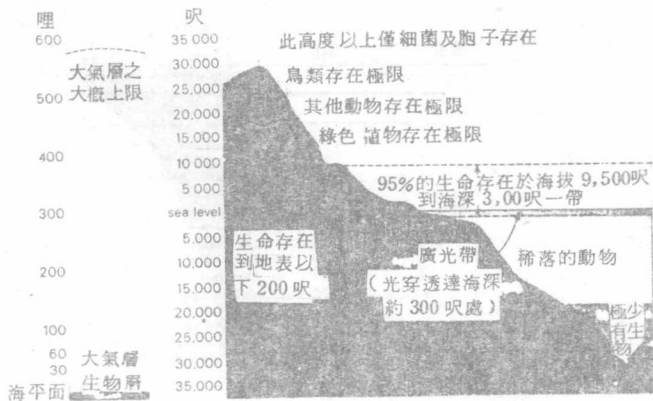


圖 1-2 生物層。左圖顯示地球上生命存在範圍與海平面地殼和大氣的相對高度，右圖指出生物層裏的一些詳細情形。

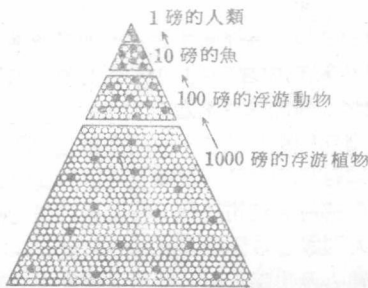


圖 1-3 自然食物鏈之一部分要產生少量的複雜的生命形式需要大量的簡單形式的生命。某些雜質（即黑點代表者）藉著生化反應而累積。因此在較複雜的生命形式的體內組織會逐漸累積起不良物質如水銀、DDT 和其他污染物。

分析已知的動植物，區別出一百萬種以上的不同物質。而與生物無關的物質樣品，是從大氣中，海洋裏和藉鑽井或其他直接方法從薄薄的地表收集而來的來自無生物的物质數目，也許不及生物組織裏的多，但是今日已知的不同物質總數，包括自然界裏和化學實驗室中合成的在內，可能已超過兩百萬。

想瞭解乃至控制像地球的生物層那樣複雜的系統所發生的大規模變化是項艱鉅的挑戰。而究竟採取甚麼步驟來向污染宣戰和保護環境呢？既使面臨這樣困擾的問題，目前科學家仍藉抱著樂觀的看法並不氣餒。特別是化學家已

找出許多解決的技術，大有成功的希望。類似 DDT 的殺蟲劑已研究出來，但二者有一點差異，它們是較容易被自然分解的，就是它們與環境中存在的化學物質，如水和氧等形成無害的產物。容易被自然分解的物質造成的長期影響就很輕微。現正發展的塑膠容器，當廢棄時便會分解，而不致充斥在陰溝湖泊裏永遠保持它們的化學本性。汽車引擎排出許多不良物質，要設法減少這些產量的關鍵，還得對有關的化學有所瞭解。

以前化學家尋找有特殊用途的新物質主要是根據敘述化學和嘗試錯誤的實驗。並沒有穩固的理論基礎可幫助解釋為何不同的物質各有其獨一的特性，也不能幫助我們如何藉化學反應製造新物質。並不是說物質根本性質的理論概念和問題是最近才受注意，這些推理在最早的文獻記載中也有。而是在人類的大部分歷史中，哲學家關於物質行為的觀念和實驗家經嘗試錯誤所得的知識不能有效配合。

今日化學家研究問題時像所有科學家一樣有許多成功實驗記錄和有足夠理論基礎的發現可供參考。新的發現和新修正的解釋也不斷出現共享。在想瞭解今日的科學方法和化學觀點之前，先扼要追溯一些引導目前可放心使用和控制的數百萬化學方法的步驟，將會有所幫助。

### 1-1-2 歷史上的化學觀點

西方文化發展的早期，遠在公元前 500 到 300 年的希臘哲學家就曾深入尋求許多現象的基本問題和解釋。這些思想家所研究的問題包括：甚麼是最簡單的物質？為什麼物體（像石頭等）會墜落，而火却上昇？地球是平的還是圓的？物質能被創造出來或毀滅掉嗎？還是僅改變形式而已？生物能否由無生物產生？陸地上的動物是否是海裏的魚爬出演變而成的？父母親的特徵如何傳遞到子女身上？

雖然這些問題，有的已得到解答，廿五個世紀以後的我們，仍然對許多相同的難題有興趣。從最早的時候起，解答自然界的問題一般有兩個方法。一個是用純粹思考和邏輯論證即理性主義的方法，另一個是收集事實從事觀察，即實驗主義的方法。在科學上，這兩個方法並不能完全互相獨立：理性說明之前必須有事實存在，而科學家欲解釋實驗觀察也必須合乎理性和邏輯。只不過在一定情況時，較為強調其中的一個方法而已。

希臘時代及其後的二十多個世紀中，研究自然現象較偏重理性主義。1100 到 1500 年的西歐，不僅偏重理性主義，而且普遍抱持這種信仰，所以古希臘的理性化幾乎到了完美的地步。中古時代，自然哲學家熱衷於古代著作和

邏輯論證甚過研究自然本身。直到十六或十七世紀，實驗方法才開始受到倚重。而我們今日所知的科學也開始展開。

西方文化的科學覺醒大約在西元 1500 年到 1700 年間。當然 1500 年以前也有人具有科學頭腦，就像 1700 年以後也有人毫無科學頭腦一樣，但是在幾個世紀中，科學（和實驗主義）開始爬到哲學的主宰位置。

經驗主義和理性主義的相互作用可以在范何蒙氏（Jon Baptista Van Helmot, 1577 ~ 1644）的著作中看出來，他是個早期的化學家，相信空氣和水是僅有的兩個基本元素。他第一個利用實驗方法來研究氣體，發明「氣體」這個字，也是第一個證實二氧化碳氣體是燃燒和發酵作用的產物。他用柳樹設計了一個實驗，驗證他的理論，認為植物是單由水而產生的。在一個裝了 200 磅泥土的盆裏范氏種了一棵 5 磅重的小樹，以後的五年時間，僅加水進去。到末了，200 磅的泥土仍在，而樹重 169 磅，他由此結論說“… 164 磅的木質，樹皮，樹根全是由水而來的”。

這個歷史上的實驗，既說明了科學方法的說服力，也說明了其弱點。范氏顯示即使有也沒多少泥土變成樹質，但他並不知道樹重的增加大部分是由於水與空氣中的二氧化碳的化學反應。也許他之沒有考慮到這種可能性是因為實驗以前就理性認定這棵樹會證實是只由泥土和水組成而與空氣沒有關係。

化學是用理性及實驗的方法研究物質的構造以及在自然過程或有計劃的實驗中的物質經歷的改變。在化學裏，和在所有自然科學裏一樣，我們的觀念有賴實驗驗證；而且像天文學、地質學以外的其他科學一樣，我們注意力集中於可再現的事實上，就是當所有條件相同時，能重覆發生的那些事件上。自然界中，我們所見的大多數現象和物質都是能精確地再現的，如：燃燒一磅的碳產生一定量的能；水在華氏 32 度結冰；碳水化合物在動物體內轉變為二氧化碳和水等等……。

過去二、三世紀中，化學家已收集了無數可再現的事實。只要有可能在這些逐漸擴大的集中尋找規律時，科學家便會用一個簡明的敘述來綜合許多事實，那就是定律（或自然律）。科學家對事實或理論的理理解釋很感興趣，常設計一個假設或學說來解釋事情發生的原因和方法，用科學的語言來說，假說和學說相似，只是通常較非正式，而且也還沒有完全的研究作基礎。

將化學中的事實、定律、和理論與其他科學中的分開是不可能的，實際上也無必要。將自然的研究硬性區分為物理、天文、地質、植物、動物、化學和其他學科並非自然界固有的分類，而是人為的。化學從其他科學中大量吸收有用的觀念，也為所有科學提供有用的觀念。化學曾發稱僕役科學，因



爲其他科學中要詳細研究的許多物質，化學都能提供敘述和知識。任何人如對醫學、氣象、家政、農藝或任一門工程學有興趣，化學事實和理論對他都極其重要。不論是否是科學家，研究化學都會增加對自然界和化學工業所帶來新物質世界的瞭解。

## 科學的測量

### 1.2 公 制

所有科學和其他領域裏，都必須仔細測量物質和條件。必須有一個易懂而一致的方法來敘述被研究物質樣品的精確大小，重量、溫度和其他特性。科學測量使用公制爲單位已有一世紀以上的歷史。在此期間內陸續有更多國家採用到所有事務上。美國是最後一個堅持另一習慣，即英制，的主要國家，但是目前也在改變中。在美國是否有一天會在足球場上聽到人們以公尺代替慣用的碼，雖仍值得懷疑，但爲了製造、買賣、繪旅程圖等現實目的看來，公制在美國會和其他地區一樣，很快普遍起來。

本書一般將使用公制測量——雖然對英制的用法仍需熟悉。附錄表 A-1 列舉此二制度間的一些換算關係。本章末有幾道習題是用來練習以科學的測量單位演算的。附錄中也有說明演算時的單位因式法，並扼要說明指數的用途。如你不熟悉這些數學方法，應立刻開始研究它們，因爲研究化學時隨時會用到。

#### 1-2-1 長度單位

以下將一一提及測量標準如何任意選定。先考慮長度。在不同的時代和地區曾用過許多不同的標準。在古蘇格蘭，一個拇指的寬度稱爲一英寸，其國王甚至還定義一英寸爲三種拇指的平均寬度，就是大、中、小三種個子的拇指。在英國，英寸一度定義爲四粒大麥的寬度，又有一段時間改爲三粒。英尺常是指人腳的長度，但在不同的地方，一英尺曾相當於 10、12、13、17 甚至 27 個目前的英寸。在同一時期，同一國家內曾有六種不同解釋，商人買進時可能用的一種量法，賣出時又是一種。

科學上測量單位的選擇也像上述情形一樣是隨意的，但在科學上選擇單位則力求測量的精確和可再現性。長度乃至面積體積的基本公制單位是公尺