

大學化學

(下冊)

Chemistry

5th Edition

原著者：C. E. Mortimer

譯述者：潘 家 寅

乾泰圖書有限公司

1973-1988

中南圖書公司

大學化學

(下冊)

Chemistry

5江蘇工業學院圖書館

原著者：C. E. Mortimer 章

譯述者：潘家寅

乾泰圖書有限公司

前言

有時似乎電視上廣告的每樣產品都說是“新穎而改良的”。希望這種陳腐之辭能用來形容這第五版的教本，但同時，我相信這本書的特徵透過以前的四版所保留的內涵是成功的。本書所寫的闡釋化學，不僅只介紹化學的事實。因此每種觀念為瞭解務需完全解釋，又必需簡捷，但從不曲解之。

編撰第五版最主要的變化或者是論題的順序有所更替。所有化學的觀念，其瞭解的樞紐是先介紹計量化學 (Stoichiometry) (第二章)。結果，用計量化學的原則可在整個課程中擴充且加強。再者，這種安排使實驗室課程的調整計劃易行 (為此，在“溶液中反應的計量化學”一節中已介紹)。

計量化學之後是熱化學 (Thermochemistry) (第三章)，強調一事實即化學是一種討論物質與能量的科學，而且均可定量的處理之。為使用能量觀念 (諸如，格子能、游離能及鍵能) 在以後的論題中先討論熱化學。

第十一章是新的一章稱為在水溶液中之反應，編在第十章“溶體”之後，是一種邏輯的行事。此等反應之討論，乃所有討論的化學反應中占高比例，對以後的討論均為基礎的工作 (尤其，諸如離子平衡、酸與鹼、電化學，及敘述的化學)。

電化學 (Electrochemistry) (第十八章) 延擱至熱力學 (第十七章) 及平衡 (Equilibrium) (第十三至第十六章) 之後才討論。在此方式中，熱力學的原則 (尤其吉勃士自由能) 及平衡 (尤其，平衡說明) 均能用於發展化學的觀念 (電動力、電極電位及奈恩斯特方程式)。在第十一章中則討論氧化數及氧化 - 還原，比電化學的傳統安排較為提前。

非金屬 (nonmetals) 的陳述性化學 (由第十九章至二十二章) 在

2 大學化學（上冊）

本書中較後各章呈現，因此是在電化學之後。若更表面的看法，討論陳述性的化學，要求瞭解電化學的觀念——電解與電極電位。氧與氫的化學現在配合在非金屬的討論內而不在分別的一章（從前在第八章中）出現。非金屬化學的陳述後為金屬（metals）（第二十三章）同時強調工業方面的景象。

有機化學（Organic Chemistry）（第二十六章）與新的一章生物化學（Biochemistry）（第二十七章）理應相續，均置於本書之末兩章，而核化學（Nuclear Chemistry）為便宜計編入第二十五章中。

許多章已分割俾使此書更具伸縮性，且易於處理重要的課程：計量化學（第二章）及熱化學（第三章）今已分成數章；離子鍵（第五章）現在併入由共價鍵（第六章及第七章），動力論（第十二章），及平衡（第十三章）中分出的一章。又非金屬之陳述性化學又分為四部分（第十九章至二十二章）。

在課本中因保持時下的興趣而有所變更，而且在介紹方面更加改進其清晰及有用性。例如有空氣污染、鐵的腐蝕、非金屬之工業應用等節亦均增添。

在此版中呈現一些特色有助於讀者：在每章之末有“摘要”，提供讀者可迅速檢出該章中之觀念。

重要辭彙（Key terms）均在每章末列出且定義之。讀者可查出此等有用的辭彙有助於研讀該章之教材。也是以後可快速參考的，又可幫助解答該章末的習題。對重要的新辭彙則在首次介紹及定義時以顏色識別之。

每個辭彙後用括弧正好逐步對典型的基本問題之解答指示方向。讀者將會發覺對於最初的指定這種括弧，及以後的工作中之參考都是有用的資料。

每章末的習題約共有 1,200 則，依其類型分組，許多習題是新添的，約有一半習題的解答列於附錄中，較複雜的習題加注星號。

例題在於說明如何解答化學的習題遍及全書，此等例題數亦有增加，尤其在前幾章中。

科學的及化學興趣主題的照片，使課本更為生動，附加圖片可增

進且擴大討論。

在附錄中註釋數學的操作。此等註釋包括使指數、科學的符號、常用及自然對數，以及二次方程式。

以下的增補項目是有價值的：研讀指引、解答手冊、答案小冊，以及教師手冊。

對於註釋及建議，我摯誠的感謝下列各位人士：

David L. Adams, North Shore Community College
 John E. Bauman Jr., University of Missouri
 Paul A. Barks, North Hennepin Community College
 Neil R. Coley, Chabot College
 John DeKorte, Northern Arizona University
 Geoffry Davies, Northeastern University
 Phil Davis, University of Tennessee
 Lawrence Epstein, University of Pittsburgh
 Patrick Garvey, Des Moines Area Community College
 Peter J. Hansen, Northwestern College
 Larry C. Hall, Vanderbilt University
 David W. Herlocker, Western Maryland College
 Delwin Johnson, St. Louis Community College at Forest Park
 George B. Kauffman, California State University, Fresno
 Robert P. Lang, Quincy College
 Lester R. Morss, Argonne National Laboratory
 John Maurer, University of Wyoming
 William McCurdy, Ohio State University
 Robert C. Melucci, Community College of Philadelphia
 Lucy T. Pryde, Southwestern College
 Fred H. Redmore, Highland Community College
 Lewis Radonovich, University of North Dakota
 Roland R. Roskos, University of Wisconsin
 Larry Thompson, University of Minnesota
 James A. Weiss, Penn State University, Scranton Campus

Wadsworth的職工同仁曾為本書之間世盡力協助，特此致謝，尤其感謝化學編輯 Jack Carey；出版者 Hal Humphrey；設計者 Adriane Bosworth；以及 Harriet Serenkin 諸位先生。

尚希不吝賜教。

Charles E. Mortimer

大學化學(下冊)

目 錄

前 言

第十五章 離子的平衡，第一部分

15.1	弱電解質	1
15.2	水之游離作用	9
15.3	pH	11
15.4	指示劑	16
15.5	共同離子效應	18
15.6	緩衝劑	20
15.7	多質子酸	26
15.8	作用如酸與鹼的離子	32
15.9	酸與鹼之滴定	38
摘 要		46
重要辭彙		46
習 題		48

第十六章 離子的平衡，第二部分

16.1	溶解度積	54
16.2	沈澱及溶解度積	58
16.3	硫化物之沉澱	62
16.4	有關錯離子之平衡	65
16.5	兩性現象	70
摘 要		72
重要辭彙		72

2 大學化學 (下冊)

習 題	73
-----	----

第十七章 化學熱力學原理

17.1 熱力學第一定律	77
17.2 焓	79
17.3 熱力學第二定律	83
17.4 基勃士自由能	86
17.5 標準自由能	90
17.6 絕對熵	91
17.7 基勃士自由能與平衡	94
摘 要	98
重要辭彙	98
習 題	100

第十八章 電化學

18.1 金屬傳導性	107
18.2 電解質之導電	108
18.3 電 解	111
18.4 電解之化學計量學	117
18.5 伏打電池	121
18.6 電動力	123
18.7 電極電位	126
18.8 基勃士自由能變化及電動力	133
18.9 濃度對電池電位的效應	137
18.10 濃度電池	141
18.11 電極電位及電解	142
18.12 鐵之腐蝕	143
18.13 若干商用伏打電池	146
18.14 燃料電池	147
摘 要	149

重要辭彙	149
習 題	151

第十九章 非金屬，第一部分：氫及鹵素

19.1 氫之存在及性質	164
19.2 氫之工業製造法	165
19.3 由置換反應製氫	167
19.4 氫之反應	168
19.5 氫之工業用途	170
19.6 鹵素之性質	171
19.7 鹵素之存在及工業製取	174
19.8 鹵素之實驗室製法	176
19.9 鹵素際之化合物	176
19.10 氫之鹵素化合物	178
19.11 金屬之鹵素化合物	180
19.12 鹵素之合氧酸	182
19.13 鹵素之工業用途	188
摘 要	189
重要辭彙	190
習 題	190

第二十章 非金屬，第二部分：第VIA屬金屬

20.1 族屬之性質	194
20.2 氧之存在及工業的製取	196
20.3 實驗室中氧之製取	197
20.4 氧化反應	198
20.5 氧之工業用途	201
20.6 臭 氣	202
20.7 空氣污染	203
20.8 S, Se. 及 Te 之同素異型體變形	206

4 大學化學(下冊)

20.9	S, Se 及 Te 之存在及工業的製法	207
20.10	S, Se 及 Te 之氫化合物	208
20.11	S, Se 及 Te 之 4+ 氧化態	212
20.12	S, Se 及 Te 之 6+ 氧化態	214
20.13	硫之電極電位圖解	220
20.14	S, Se 及 Te 之工業用途	221
摘 要		222
重要辭彙		222
習 題		223

第二十一章 非金屬, 第三部分: 第VA屬元素

21.1	第VA屬元素之性質	226
21.2	氮循環	230
21.3	第VA屬元素之存在及製備	231
21.4	氮化物及磷化物	232
21.5	氫化合物	234
21.6	鹵素化合物	237
21.7	氮之氧化物及含氧酸	240
21.8	磷及氧化物及含氧酸	247
21.9	As, Sb 及 Bi 之氧化物及含氧酸	253
21.10	第VA屬元素之工業用途	254
摘 要		255
重要辭彙		255
習 題		256

第二十二章 非金屬, 第四部分: 碳, 矽, 硼及貴氣體

22.1	第IVA屬元素之性質	259
22.2	碳與矽之存在與製取	262
22.3	碳化物及矽化物	265
22.4	C 與 Si 之氧化物及含氧酸	267

22.5	碳之硫、鹵素及氮之化合物	273
22.6	第ⅢA 屬元素之性質	274
22.7	硼	276
22.8	硼之化合物	277
22.9	貴氣體的性質	281
	摘 要	285
	重要辭彙	286
	習 題	287

第二十三章 金屬與冶金

23.1	金屬鍵	289
23.2	半導體	293
23.3	金屬之物理性質	295
23.4	金屬之自然界存在	298
23.5	冶金學：礦石之初步處理	299
23.6	冶金學：還原法	302
23.7	冶金學：精煉	309
23.8	第ⅠA 屬金屬	313
23.9	第ⅡA 屬金屬	316
23.10	過渡金屬	321
23.11	鑼屬元素	327
23.12	第ⅢA 屬金屬	329
23.13	第ⅣA 屬金屬	331
	摘 要	335
	重要辭彙	335
	習 題	339

第二十四章 錯合物

24.1	結 構	344
24.2	活性及惰性錯合物	350

6 大學化學(下冊)

24.3	命名法	352
24.4	異構現象	353
24.5	錯合物之鍵結	358
摘 要		367
重要辭彙		367
習 題		369

第二十五章 核化學

25.1	核	374
25.2	放射性	378
25.3	放射性蛻變速率	383
25.4	放射蛻變之族系	390
25.5	核轟擊反應	391
25.6	核裂變及核融合	396
25.7	同位素之應用	400
摘 要		403
重要辭彙		403
習 題		406

第二十六章 有機化學

26.1	烷 類	410
26.2	烯 類	416
26.3	炔 類	419
26.4	芳香族烴類	420
26.5	烴類之反應	423
26.6	醇類及醚類	430
26.7	羰基化合物	435
26.8	羧酸類及酯類	440
26.9	胺類及鹽胺類	443
26.10	聚合物	445

摘 要	449
重要辭彙	449
習 題	454

第二十七章 生物化學

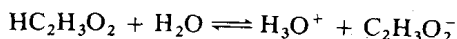
27.1 蛋白質	460
27.2 碳水化合物	466
27.3 脂肪及油脂	469
27.4 核 酸	471
27.5 酶 類	477
27.6 新陳代謝	480
摘 要	482
重要辭彙	483
習 題	486
附錄A 國際單位制 (SI)	489
附錄B 若干常數值及轉換因數	491
附錄C 在 25°C 時標準電極電位	493
附錄D 在 25°C 平衡常數	496
附錄E 答案 (選擇習題單或雙數的)	499

第十五章 離子的平衡，第一部分

化學平衡原則可應用於水溶液中，有關分子及離子之平衡系統。在純水中 H_3O^+ 及 OH^- 離子，與所有衍生之 H_2O 分子在平衡中共存。其他分子質（弱電解質）均部分在水溶液中離子化，且與其離子在平衡中共存。瞭解此等系統，研究分析化學是重要的。

15.1 弱電解質

強電解質在水溶液中完全為離子性的。例如 0.01 M 之 CaCl_2 溶液中有 0.01 M 之鈣離子及 0.02 M 之氯離子，且無 CaCl_2 分子。但弱電解質在水溶液中不完全離子化，溶解之分子在如此之溶液中與離子在平衡中存在。例如以下之方程式表示醋酸在水中之解離作用：



對此反應其平衡常數可書為：

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]} = K'_a$$

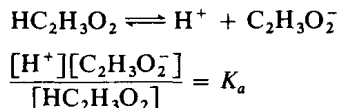
在稀薄溶液中水之濃度可視為一常數。用於造成 H_3O^+ 之水莫耳數（在 0.1 M 醋酸溶液 1 升中約為 0.001 mol ），與水之巨大莫耳數（在 1 升溶液中約為 $1000/\text{g}$ 或 55.5 mol ）相較，則可忽略不計。若 $[\text{H}_2\text{O}]$ 與 K'_a 結合則：

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K'_a[\text{H}_2\text{O}] = K_a$$

將見及銨離子濃度 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 以 $[\text{H}^+]$ 表示是實用的，如此則平衡

2 大學化學(下冊)

常數更可由簡化的方程式中約減：



依慣例離子寫在可逆離子化作用化爲方程式之右端。因此，離子濃度項在 K_a 之表示式的分子中呈示。

在水溶液中一弱電解質之解離度 (degree of dissociation) α ，爲在平衡時離子形式之電解質總濃度之一部分。此等值往以百分離子化表之，即 100α 。

例題 15.1

在 25°C 時， $0.1000 M$ 之醋酸溶液有 1.34% 游離，求醋酸之游離常數 K_a 。

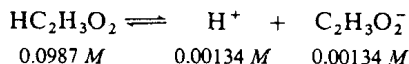
解：假定有 1 升之溶液。因酸爲 1.34% 已游離，則 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 在離子形式中之莫耳數爲：

$$(0.0134)(0.1000 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 0.00134 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

由 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 總莫耳數減此數便得分子形式的莫耳數：

$$(0.1000 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) - (0.00134 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) = 0.0987 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

依照游離的化學方程式， 1 莫耳之 H^+ 及 1 莫耳的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 乃每一莫耳能游離之醋酸所產生者，故此濃度平衡式爲：



此等常數可用以求出平衡常數之數學值：

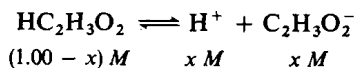
$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} \\ &= \frac{(0.00134)(0.00134)}{(0.0987)} \\ &= 1.82 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

在以後之習題中，將用兩位有效數字表示平衡常數，在使用莫耳濃度而不用賦活性時，則通常無高度正確性*。

例題 15.2

在 25°C 時 1.00 M 醋酸中存在的所有品種之濃度各若干？其游離程度為若干？ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 之 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

解：設 x 為 1 升溶液中成為離子狀態之醋酸莫耳數，其平衡濃度為：



將各值代入 K_a 式：

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(1.00 - x)}$$

將此式展開，得：

$$x^2 + (1.8 \times 10^{-5})x - 1.8 \times 10^{-5} = 0$$

一方程式為

$$ax^2 + bx + c = 0$$

稱為二次方程式 (quadratic equation) (見附錄) 解此式得：

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

在此題中 $a = 1$ ， $b = 1.8 \times 10^{-5}$ 及 $c = -1.8 \times 10^{-5}$ 代入各值

*平衡濃度應寫其活性度，而非濃度。一離子之活性度為有關離子間作用力所採取之理論濃度，但弱電解質之稀薄溶液中之離子濃度太微小，故離子間之作用力可忽略，在此等情況下可用莫耳濃度而非活性度了。由此可得合理的結果。

4 大學化學（下冊）

則得：

$$x = 4.2 \times 10^{-3} M^*$$

解此二次方程式，得：

$$\begin{aligned} [H^+] &= [C_2H_3O_2^-] = x = 4.2 \times 10^{-3} M \\ [HC_2H_3O_2] &= (1.00 - x) M \\ &= (1.00 - 0.0042) M \\ &= 0.9958 M \end{aligned}$$

注意所用之 K_a 值有兩個有效數字。故答案不能有多於兩個有效數字，而 $HC_2H_3O_2$ 之濃度必須四捨五入而得：

$$[HC_2H_3O_2] = 1.0 M$$

此值與原來 $HC_2H_3O_2$ 之濃度相同。

用此二次方程式之求解可以近似法而簡化之，此種近似法往往在涉及水溶液平衡之計算方面使用之。由一大數減一極小之數對該大數之值不發生有效的變化，故可忽略不計。因此，在前一例題中，如此之小量醋酸被游離（ x ），使 $(1.00 - x)$ 之量用於表示未解離醋酸分子之濃度，在實際問題上講逕等於1.00（如前所預先注意者）。對 $HC_2H_3O_2$ 之濃度以1.00代替 $(1.00 - x)$ ，則得：

$$\begin{aligned} 1.8 \times 10^{-5} &= \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} \\ &= \frac{x^2}{1.00} \\ x &= 4.2 \times 10^{-3} M \end{aligned}$$

二次方程式總有二解，其中一必須取消，因並無物理的可能性。今此兩解為：

$$x = 4.2 \times 10^{-3} M \text{ 及 } x = -4.2 \times 10^{-3} M$$

第二解為不可能的。 $HC_2H_3O_2$ 之濃度為 $(1.00 - x)$ ，對 x 取代第二值（為負數）得最後 $HC_2H_3O_2$ 濃度則為較所提供者為更多之 $HC_2H_3O_2$ 矣。

可見與由二次方程式求解所得之結果相同。

若由一小數量中減另一小數量時則不可忽略不計；故必須使用二次方程式求解若干問題。在問題確已簡化時，有良法操作如下：

1. 使用例題 15.2 之相同方法，即：

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = (1.00 - x) M$$

$$[\text{H}^+] = x M$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = x M$$

2. 用簡化之法解此題，在此例中，對 $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ 取代 $1.00 M$ 而不是 $(1.00 - x) M$ ，假定 x 在與 $1.00 M$ 比較時是微小的。
3. 用簡化方法所得之答案檢定之，在此場合因 $x = 4.2 \times 10^{-3} M$ ，

$$(1.00 - x) = (1.00 - 0.0042) = 0.9958 M$$

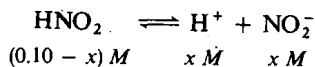
其兩個有效數字為 $1.0 M$ ，故所假定的已證實。

4. 游離常數值是兩個有效數字，而且解此題至正確之極限，若在步驟 3 中取代此值（以兩個有效數字紀錄），於是假定並不明證，問題必須再求解，此時就必須使用二次式求解矣。

例題 15.3

在 25°C $0.10 M \text{HNO}_2$ 溶液中所有存在的品種濃度如何？對 HNO_2 其 $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$ 。

解：若設 x 等於在 1 升溶液中離子形式的 HNO_2 的莫耳數，則平衡濃度為：



擬用簡化法，且對 $[\text{HNO}_2]$ 取代 $0.10 M$ ，而不是 $(0.10 - x) M$ ：

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$