

大學化學

(上册)

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

(上册)

Chemistry

江苏工业学院图书馆
藏书章

原著者：C. E. Mortimer

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

11/16/61/106

2 大學化學（上册）

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
 Geoffrey 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問世盡力協助，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(上冊)

目 錄

前 言

第一章 緒 論

1.1 現代化學的發展	1
1.2 元素、化合物及混合物	7
1.3 公 制	11
1.4 有效數字	14
1.5 化學計算	18
摘 要	25
重要辭彙	25
習 題	27

第二章 計量化學

2.1 道爾頓之原子論	31
2.2 原子量	33
2.3 化學式	34
2.4 莫 耳	37
2.5 化學式之導出	41
2.6 化合物之百分數成分	45
2.7 化學方程式	48
2.8 基於化學方程式之問題	50
2.9 在溶液中反應之計量化學	56
摘 要	59
重要辭彙	60
習 題	61

第三章 熱化學

3.1 能量之測定	70
3.2 溫度與熱	71
3.3 量熱學	74
3.4 熱化學方程式	76
3.5 赫斯定律	79
3.6 形成焓	82
3.7 鍵能	86
摘要	89
重要辭彙	90
習題	91

第四章 原子的結構

4.1 電子	100
4.2 質子	103
4.3 中子	104
4.4 核的原子	105
4.5 原子的符號	107
4.6 同位素	108
4.7 原子量	110
4.8 電磁輻射	112
4.9 原子光譜	114
4.10 原子序及週期律	118
4.11 波動力學	123
4.12 量子數	127
4.13 填滿的軟域及漢德法則	133
4.14 元素之電子結構	136
4.15 半滿及全滿副殼層	144
4.16 元素之類型	145

摘 要	146
重要辭彙	147
習 題	151

第五章 原子的及離子鍵的性質

5.1 原子大小	159
5.2 游離能	161
5.3 電子親和力	165
5.4 離子鍵	167
5.5 格子能	169
5.6 離子的型式	173
5.7 離子半徑	177
5.8 離子化合物之命名	179
摘 要	184
重要辭彙	184
習 題	186

第六章 共價鍵

6.1 共價鍵	190
6.2 形式電荷	193
6.3 劉易士結構	196
6.4 共 振	202
6.5 離子鍵及共價鍵間之轉移	204
6.6 陰電性	208
6.7 共價二元化合物之命名	211
摘 要	212
重要辭彙	212
習 題	213

第七章 分子幾何學，分子軌域

7.1 八隅法則的例外	218
7.2 電子對的拒斥及分子的幾何學	219
7.3 混成軌域	228
7.4 分子軌域	231
7.5 多原子品種中之分子軌域	240
7.6 $p\pi - d\pi$ 鍵結	243
摘要	245
重要辭彙	246
習題	247

第八章 氣體

8.1 壓力	251
8.2 波義耳定律	254
8.3 查理定律	256
8.4 愛蒙頓定律	259
8.5 理想氣體定律	260
8.6 氣體動力論	265
8.7 由氣體動力論談理想氣體定律之偏差	266
8.8 給-呂薩克的化合體積定律及亞佛加厥原則	268
8.9 計量化學與氣體體積	272
8.10 道爾頓之分壓定律	275
8.11 分子的速率	279
8.12 葛拉姆的擴散定律	281
8.13 真實氣體	284
8.14 氣體之液化	287
摘要	289
重要辭彙	289
習題	292

第九章 液體與固體

9.1	分子際之吸引力	301
9.2	氫 鍵	304
9.3	液 態	307
9.4	蒸 發	308
9.5	蒸氣壓力	310
9.6	沸 點	311
9.7	汽化焓	312
9.8	凝固點	313
9.9	固體之蒸氣壓	315
9.10	相 圖	316
9.11	結晶固體之型式	319
9.12	結 晶	322
9.13	晶體之 X 光線繞射	326
9.14	金屬之晶體結構	329
9.15	離子晶	331
9.16	有瑕疵的結構	334
	摘 要	335
	重要辭彙	335
	習 題	337

第十章 溶 體

10.1	溶體的性質	345
10.2	溶解程序	346
10.3	水合離子	348
10.4	溶解焓	350
10.5	溫度及壓力對溶解度的效應	351
10.6	溶液之濃度	353
10.7	溶液蒸氣壓	358

6 大學化學(上冊)

10.8	溶液之沸點及凝固點	363
10.9	滲透	367
10.10	蒸餾	369
10.11	電解質溶液	371
10.12	溶液中之離子際吸力	373
	摘要	374
	重要辭彙	375
	習題	377

第十一章 水溶液中之反應

11.1	置換反應	385
11.2	氧化數	391
11.3	氧化-還原反應	395
11.4	阿萊尼斯酸與鹼	403
11.5	酸性與鹼性氧化物	406
11.6	配類與鹽類之命名	408
11.7	容量分析(或滴定分析)	411
11.8	當量及當量溶液	414
	摘要	417
	重要辭彙	417
	習題	420

第十二章 化學動力學

12.1	反應率	429
12.2	濃度與反應率	432
12.3	單一步驟反應	436
12.4	單一步驟之反應率方程式	443
12.5	反應機程	445
12.6	反應率方程式及溫度	450
12.7	催化劑	456

摘 要	462
重要辭彙	462
習 題	464

第十三章 化學平衡

13.1 可逆反應及化學平衡	471
13.2 平衡常數	475
13.3 平衡常數在壓力中之表示法	480
13.4 勒沙特烈原則	485
摘 要	488
重要辭彙	488
習 題	489

第十四章 酸類與鹼類的學說

14.1 阿萊尼斯觀念	496
14.2 勃朗斯忒特 - 勞萊觀念	497
14.3 勃朗斯忒特酸及鹼強度	499
14.4 酸強度與分子結構	502
14.5 劉易士觀念	507
14.6 溶劑系統	511
摘 要	513
重要辭彙	514
習 題	515

第一章 緒 論

化學可定義為有關物質之特性、成分，以及轉變的科學。但這種定義離實際需要實在還差得很遠。現代科學支脈間相互作用使其間之範疇如此無明確之定義，所以幾乎不可能畫出一個領域，而且說這就是化學的。不僅科學領域的相關事物相重疊，而且觀念及方法也發現可普遍通用的。再者，這定義減弱了化學的精神，就像對所有科學一樣，它是一種有生氣的、成長中的事業，並不是知識的累積而已。它自行產生，每種新穎的化學觀念其真實性刺激新鮮的觀察力，而且實驗不但導致逐漸的精進，而且也發展了其他的觀念。洞悉科學的成長，就不會驚訝科學的追求往往超越人爲的，人類所偽裝的藩籬。

無論如何，如果推而廣之，瞭解化學這門科學就不須回返到我們原先的定義上，有一共通之點，就是要有一較完整的瞭解應由本書之藩籬中脫穎而出。化學與物質之成分與結構有關，也與維繫之在一起的力有關。研究物質之物理性質對結構的決定提供線索，為鑑別與分類之基礎，而且對特殊物料指示可能的用途。但，化學的焦點或者是化學反應。化學的興趣延伸至此等轉變之每個可領悟的景象中，而且包括考慮有關所企變化與防止非所企變化之需要條件，隨化學反應伴生之能量變化，在自然界及非自然界中存在的物質合成，以及有關化學變化中物料質量間之定量關係等等，如何及在何種程序的反應率中詳加陳述。

1.1 現代化學的發展

現代化學於十八世紀發祥，經數世紀的發展，其發展史可略分為五個時期：

2 大學化學（上冊）

一、實用技藝時期（——至 600 B.C.） 由礦石製產金屬、陶瓷、釀酒、麵包之製造、醫藥、染料及藥物之製備，均為古代技藝。考古學的證據證明古埃及與美索波達米亞的居民已嫻熟此等工藝，但何時發展則無從稽考矣。

在此時期此等技藝即化學的程序已高度發展。但其發展是經驗的，即僅依擬實際的經驗而無化學原理可言。埃及製金屬品工人知道如何用礬灼燒孔雀石 (malachite) 得到銅。但他們既不知如何去尋求究竟，也不知在火中為何會發生此工作程序及實際發生的情形。

二、希臘時期（600 B.C. 至 300 B.C.） 約在 600 B.C. 的古典希臘，開始有化學的哲學景象（或學理的景象）。希臘科學的基礎是尋求原理藉此瞭解自然。在此時期有兩種希臘學說非常重要：

- (a) 希臘哲學家有一種觀念是地球上一切物質均由四種元素（地、空氣、火及水）所組成，僅在各種成分中有比例的不同。
- (b) 紀元前五世紀時德謨克里脫 (Democritus) 將勞西布斯 (Leucippus) 所創立的一種學說更延伸之，謂各種物質均由分離的各別的單位所謂原子 (atom) 所構成。

柏拉圖 (Plato) 則謂一元素之原子在形狀上與其他元素之原子不同。再者，他以為一元素之原子可改變該原子的形狀而轉變為另外一種原子。

轉變的觀念也在亞里斯多德 (Aristotle) 的學說中發現。亞里斯多德（他不相信有原子存在的）以為元素以至於一切物質均由相同的原始物料所組成；只是所假定的原始物料在形狀上的不同。對亞里斯多德而言，形狀不僅涵蓋形式，而且也包括品性（諸如顏色與硬度）一質與另一質便有區別。他倡言形式總是在自然界中變動的，而且所有的物料（有生命的與無生命的）成長，且未成熟的形式發展至成熟的形式。（雖然在中古時代，人們相信礦物會生長的，而且礦藏在礦物開採以後還會補充的。）

三、煉金術時代（300 B.C. 至 1650 A.D.） 古希臘的哲學傳

統及古埃及的技藝傳統在埃及亞力山大城（在 331 B.C. 由亞力山大大帝所建立）滙合，而煉金術即此滙合的結果。早期煉金術士用埃及人技術運用物料以研究有關物質性質的學說。在亞力士多德所著述的書籍（是化學論題上所知之最古老的著作）含有化學儀器的圖解及許多實驗室操作的陳述（例如：蒸餾、結晶及昇華）。

煉金術的哲學內曾編入占星學及神秘論的要素在較早的希臘學說中。煉金術士最大的興趣是想轉變賤金屬，諸如鐵與鉛，而成貴重金屬黃金。他們相信一種元素可藉變化其品質（尤其是它的色澤）而轉變之。而且這種轉變在自然界存在的——即金屬均力求變成十全十美的黃金。尤有進者，煉金術士相信此等轉變可藉非常小量的強力轉變劑〔即所謂的“哲人石”（philosopher's stone）〕獲得。

在紀元七世紀中，亞拉伯人征服常用希臘語的猶太人文化中心（包括在紀元 640 年的埃及在內）。煉金術經由他們之手將希臘著作傳至亞拉伯，且為亞拉伯的煉金術士工作之基礎。亞拉伯人稱哲人石為 aliksir [意即訛傳為長生不老之藥（elixir）]。亞拉伯人相信這物質不僅能轉變金屬為黃金，而且也能治癒百病而長生。以後數世紀煉金術兩種主要目標是轉變賤金屬為黃金，以及發現長生不老之藥能使人脫離死亡而長生。

在十二及十三世紀中，煉金術經由亞拉伯人的工作至拉丁民族而逐漸傳入歐洲。而多數是傳至西班牙，在此處，第八世紀中回教的入侵，摩爾人文明於是建立了，而興盛起來。

煉金術的醫療一支脈，醫療化學（iatrochemistry）在十六及十七世紀大盛。然而，歐洲的煉金術士略加一些煉金術的學說。他們的工作是重要的，因為保存了從前的大量化學的數擬再增添一些全都傳給後來的化學家。

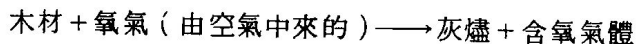
煉金術一直延續到十七世紀。逐漸對煉金術士的學說及態度開始覺得有問題了。波義耳（Robert Boyle）的工作在 1661 年發表“*The Sceptical Chymist*”（懷疑的化學家）是值得注意的。雖然他相信由賤金屬轉變為黃金是可能的，他也嚴厲的批評煉金術的思想。波義耳強調化學的學說應由實驗的證據推演出來的。

四、燃素說 (phlogiston) 時期 (1650 至 1790 年) 幾乎大部分十八世紀均由燃素學說統御化學。此學說最後終於證明是錯誤的，原是 Georg Ernest Stahl 所倡言。燃素乃假定能經歷燃燒的任何物質中之一種成分。



煉金術士，法蘭德斯藝術家 David Teniers 在 1648 年繪製。Fisher Scientific Company。

燃燒後，設想一質可失去其燃素，且約減為一較簡單的形式。相信空氣在燃燒中之功用是獲取釋出之燃素。然而我們的想法是木材的燃燒以如下的情形：



依照燃素說，則：

木材 \longrightarrow 灰燼 + 燃素 (被空氣取去)

所以相信木材是由灰燼與燃素組成的化合物。易燃的物料設想含豐富的燃素。

燃素說也在類似的方式中解釋煨燒 (calcination)，在空氣中加熱一金屬而形成一金屬氧化物 [稱為一種煨燒物 (calx)] 即謂煨燒：

金屬 + 氧氣 (由空氣來的) \longrightarrow 煨燒物 (calx, 金屬氧化物)

依照燃素說，一金屬假定為一種煨燒物與燃素組成的化合物，故煨燒設想便是被一金屬失去燃素：

金屬 \longrightarrow 煨燒物 + 燃素 (被空氣取去)

燃素說更延伸之解釋許多其他化學現象。例如製取某一金屬可以用炭加熱金屬氧化物：

煨燒物 (金屬氧化物) + 炭 \longrightarrow 金屬 + 一氧化碳氣體

在此型式的程序中，炭 (假定有豐富的燃素) 乃設想藉煨燒作用取代燃素：

煨燒物 + 燃素 (由炭而來的) \longrightarrow 金屬

燃素說中有一固有的困難便是從未能適當的解釋：木材燃燒，假定是失去燃素而結果得灰燼其重量比原來木材的小。另一方面，在煨燒作用中燃素的損失乃在重量上反而增大，因煨燒物 (一金屬氧化物) 的重量反而比原來金屬的大。燃素說的擁護者也感到有問題，但幾乎大部分十八世紀中秤重與測定之重要性均尚未實現呢！

五、現代化學時期 (1790 —) 拉瓦西 (Antoine Lavoisier) 在十八世紀末葉所作的工作一般均視為乃現代化學的肇始。拉瓦西深思熟慮的發表意見推翻了燃素說，且對化學起了革命。他依據定量實驗的結果 (他廣泛使用化學天秤) 去解釋許多化學現象。

質量守恒定律 (the law of conservation of mass) 陳述在化學