

**CHEMISTRY** Reactions, Structure & Properties

**化 學** (反應、結構與性質)

Clyde R. Dillard

David E. Coldberg

施如詳 編譯

(上 册)

新興圖書公司

# 化學

(反應、結構與性質)

(上册)

新興圖書公司

# 化學

(反應、結構與性質)

(下冊)

KG28/13



新興圖書公司

化 學 (反應、結構與性質)

施如詳，編譯

上 冊

---

---

出版：新興圖書公司

發行：時代圖書有限公司

香港九龍彌敦道 500 號一樓  
3-308884

印刷：毅昌印刷公司

---

---

版權所有 \* 不准翻印 1979年4月版

化 學 ( 反應、結構與性質 )

施如詳 編譯 下 冊

---

---

出版：新興圖書公司

發行：時代圖書有限公司

香港九龍彌敦道 500 號一樓  
3-308884

印刷：毅昌印刷公司

---

---

版權所有 \* 不准翻印 1979年4月版

54  
2(2)

(上册)

# 目 錄

## 第一篇 化學反應

第一篇介紹..... 1

第一章 化學元素..... 3

物質之種類 3    原子分子與離子 7    原子結構  
8    同位素 9    書寫電解質之化學式 10  
週期律 12    化學鍵結 16    有機化合物 19  
習題 24

第二章 化學計量..... 28

原子量標 29    式量 30    化學式與百分組成 32  
莫耳 33    實驗式 35    分子式 37    方程式 37  
限制量 41    淨離子方程式 42    溶液中之化學  
計量——容積莫耳濃度 45    滴定 48    氣體 50  
壓力 51    波義耳定律 52    查理定律 53  
組合氣體定律 55    氣體之莫耳 56    分壓定律  
58    理想氣體 60    習題 60

1103798

<b>第三章</b>	<b>化學反應中之能量關係</b> .....	69
	能量, 熱與熱容量 69    反應熱 72    初與終狀態 73    焓 73    生成焓 74    標準狀態外之焓變化 79    焓變化之實驗測定 82    燃燒熱 85    火箭燃料之計算 87    鍵能 89    離子間反應之焓變化 93    自由能與熵—自發變化之標準 95    熱力學定律 98    熵變化之計算 100    習題 102	
<b>第四章</b>	<b>氧化與還原</b> .....	110
	氧化數 111    元素氧化數之週期性 113    酸與鹼 114    氧化還原反應 116    平衡氧化還原方程式 118    自身氧化還原 120    氧化與還原之傾向 121    氧還滴定 123    當量 124    當量濃度 125    習題 126	
<b>第五章</b>	<b>電化學</b> .....	131
	電的單位 131    電解 133    法拉第定律 136    買伐尼電池 138    半電池電位 142    電池反應 144    電極電位之測定 147    電功 148    組合兩半反應以得第三個反應 151    涅恩斯特方程式 152    濃差電池 154    電位滴定 155    實用電池 159    燃料電池 161    電化學的其他應用 163    過電壓與腐蝕 165    習題 166	
<b>第六章</b>	<b>動力學與平衡</b> .....	173
	動力學 173    反應物之本性 175    固體與氣體之有效濃度 176    濃度之定量效應—速率定律 178    半生期 182    溫度效應 184    催化劑 184	

化學平衡 187      勒沙特列爾原理 188      平衡常數 190  
 固體與氣體間之平衡 194      平衡常數與自由能 196      習題 197

## 第七章 水溶液中之酸鹼平衡.....204

酸-鹼之布朗斯特理論 204      酸與鹼之相對強度 205  
 解離常數 208      水之自身游離作用 211  
 共離子效應 213      pH標度 214      陽離子性酸與陰離子性鹼 217  
 緩衝溶液 219      緩衝溶液之配製 221      多質子酸 225      指示劑 226  
 pH之測定 229      滴定曲線 230      習題 235

## 第八章 平衡之詳細概念.....238

路易士之酸與鹼理論 238      錯離子 239      生成常數 241  
 兩性現象 243      溶解度 244      溶度積常數 245  
 $K_{sp}$ 之應用 247      利用賈伐尼電池決定  $K_{sp}$  249      使用  $K_{sp}$  之限制 251  
 同時發生之平衡 252      沉澱物之溶解 254      水溶液離子之熵 257  
 水溶液離子之系統化學 259      定性分析 261      習題 263

## 第二篇 原子與分子結構

### 第二篇介紹.....268

## 第九章 原子理論之實驗基礎.....270

電與磁之一些概念 270      陰極射線 273      電子之電荷 276  
 陽極射線 276      放射性 278



原子核 280    光 282     $x$  射線與原子序 286  
 光之量子論 288    原子光譜 291    鮑爾理論  
 292    習題 299

## 第十章 原子之電子結構.....303

波動方程式 303    量子數 304    軌域 306  
 軌域之形狀 308    能階圖解 310    原子之電子  
 組態 312    離子之電子組態 316    韓德規則  
 316    磁性 317    電子結構之結論 319  
 週期表 319    原子之大小 323    游離電位 326  
 電子親和能 327    元素之氧化態 327    習題  
 329

## 第十一章 化學鍵結 ( I ).....334

鍵結狀態之能量 334    鍵長與共價半徑 336  
 鍵角與分子形狀 338    陰電性 341    極性鍵與  
 偶極分子 342    共振 346    結構對酸強度之影  
 響 348    分子間力 353    氫鍵 355    習題  
 358

## 第十二章 化學鍵結 ( II ).....362

價鍵結 362    混成軌域 364    共振之價鍵概念  
 367    陰電性標之基礎 368    分子軌域性 369  
 同核雙原子分子之電子組態 374    異核雙原子分  
 子 376    多重鍵結 378    苯之非定域分子軌域  
 380    幾何異構性 381    共價結晶 383  
 習題 386

<b>第十三章 結構之實驗測定</b> .....	390		
質譜法 391	吸收分光術 393	轉動吸收光譜	
397	振動光譜 399	羅門效應 408	電子
光譜 412	核磁共振 414	化學移差 416	
繞射法 421	結構數據之利用 425	習題 426	
<b>第十四章 配位化合物</b> .....	433		
維納理論 435	配位球本性之測定 438	立體	
異構性 441	光學異構性 444	命名法 448	
配位化合物中其他類型之異構性 449	配位化		
物之實際應用 451	習題 454		

(下 册)

## 目 錄

第十五章 金屬—配位子鍵結	459
價鍵法 460	晶場理論 465
光譜化學系列 469	晶場分裂之磁效應 469
四—配位錯離子 473	晶場理論與熱力學性質 474
配位子場理論 476	八面體錯合物中之 $\pi$ 鍵結 478
習題 484	
第十六章 核子化學與放射化學	489
放射性轉變之種類 489	放射之本性 491
核子與核質點 492	半生期 492
活性 494	連續放射性衰變 495
天然放射性 498	安定核之性質 500
核殼層結構之證據—魔數 502	束核能 503
核之轉變 505	核之截面 507
核之分裂 510	
核之熔合 512	追蹤劑 515
利用放射性之分析 516	推算年代 517
習題 518	
第三篇 物質整體性質	523
第十七章 分子動力學	524
分子動力學說之假設 524	

1103799

分子動力學說之實驗證明 529      葛理輪定律 531  
 理想行爲之偏差 533      凡得瓦爾方程式 534  
 臨界溫度和壓力 536      氣體之熱容量 537  
 絕熱程序 539      分子速度之分佈 540  
 反應速率之碰撞理論 544      有效碰撞 547  
 活化能 548      速率定律和反應機構 553  
 基本程序 554      分子反應個數 554      反應機構  
 作用之測定 556      過渡狀態 558      習題 560

## 第十八章 液體與溶液..... 567

黏度與表面張力 568      蒸汽壓 571  
 Clausius-Clapeyron 方程式 573  
 沸點 576      蒸餾 577      臨界溫度 578  
 凝固點 579      相圖和相律 581      相變化之熱  
 力學 584      溶液 587      溶解度 587  
 過飽和溶液 590      氣體之溶解度—亨利定律 590  
 與溫度無關之濃度單位 591      勞特定律 594  
 共熔混合物 595      共通性質 597      由共通性質  
 測定分子量 600      滲透壓 601      逸出傾向和自  
 由能變化 603      揮發性溶質之理想溶液 604  
 分部蒸餾 607      非理想溶液 608      習題 611

## 第十九章 結晶固體與離子性溶液..... 617

結晶形和無定形固體 617      晶體格子 619  
 單位格子 620      晶系 623      原子堆積與球形  
 分子 625      離子性固體 627      半徑比率 630  
 離子半徑 631      格子能 632  
 Born-Haber 循環 637      離子固體之溶解度 639

電解質在溶液內之導電度640    Kohlrausch's  
規則642    阿累尼斯學說644  
Debye-Hückel 理論647    習題648

**第二十章 金屬和冶金**..... 652

能帶理論654    金屬之電導657    絕緣體和  
半導體658    合金660    冶金術666  
鐵之冶鍊法669    鎂之冶鍊673    精製技術674  
學說原則和冶金676    習題678

**第四篇 描述化學概述**..... 682

**第二十一章 非金屬化學 (I)** ..... 683

氫684    福特圖684    氧689    水694  
鹵素700    習題712

**第二十二章 非金屬化學 (II)** ..... 715

第VI族元素715    第V族非金屬721  
第IV族非金屬733    碳733    矽737  
硼743    惰性氣體748    習題753

**第二十三章 金屬化合物**..... 757

主金屬-通性757    鹼金屬759  
鹼土金屬760    第III族金屬761  
第IV族金屬763    過渡金屬-通性769  
第II B族770    第IV B族771  
第V B族774    第VI B族776  
第VII B族778    第VIII B族780

貴金屬—過渡第 I 族元素 782  
 過渡元素第 II 族 783 內過渡性金屬 785  
 電子組態 786 分離和精製技術 788  
 鑷金屬之性質 790 銻 791 鑷系元素之用途 791  
 銅系元素 792 習題 798

**第二十四章 有機化學和生物化學**..... 802

有機化學—烴 803 官能基 808  
 各種官能基之特徵反應 810 醇類 811  
 醛和酮 812 羧酸與酯 812  
 胺 814 多官能基分子 814 碳水化合物 818  
 聚合物 821 生物化學之概述 826 蛋白質 826  
 核酸 829 酶 833 克雷布斯(三羧基)循環 834  
 習題 838

**附 錄**..... 843

**習題解答**..... 853

**索 引**..... 862

## 第十五章

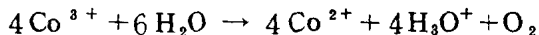
### 金屬—配位子鍵結

維納理論說明了配位化合物之結構，並解釋了各種各樣異構物之存在，但配位球中之鍵結本性尚待討論。既使我們承認金屬原子與各配位子間之互相作用，僅為路易士概念之酸—鹼作用，即為何有特定配位數或變化的幾何形狀就不清楚了。那就是，為何有那麼多的過渡金屬離子之錯合物是八面體配位呢？為何有些四配位錯合物是四方平面，而其他的是四面體呢？

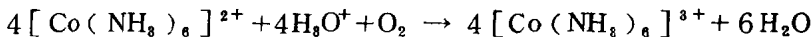
大多數過渡金屬離子在水溶液中有特定的顏色。那些  $d$  副層部分添滿的金屬離子在水中是淡色，但加入其他配位子常使顏色加深。例如，當氨加入  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  溶液時，能由淡藍色變成極深藍色特性之  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。觀測的顏色如何能夠與配位球中之鍵結本性發生關係呢？

在第十章裡已經指出許多過渡金屬離子是順磁性的，這種性質與品種之含有不成對電子有關。通常，錯離子之形成會伴隨中心金屬離子磁化率之顯著改變。例如， $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  與  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  離子具有含五個不成對電子品種之順磁性特徵；而  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  錯離子僅有一個不成對電子。一個鍵結的理論必須對一定氧化態之金屬的各種錯離子間之差異提供解釋。

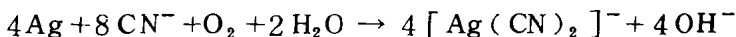
同時，希望這種理論能解釋配位如何影響化學反應性。例如，已知在水溶液中，鈷(III)離子自發地還原成鈷(II)並放出氧氣：



但在其氨錯離子的形態時，鈷(II)很容易被空氣氧化成鈷(III)。



另一個由配位的結果所生之氧還偶還原電位改變之例，是在氙離子存在下，銀金屬有氧化成銀(I)錯離子之能力：



總之，配位化合物之鍵結理論必須能解釋它們的幾何形狀與它們的安定性。這種理論必須能更進一步說明觀測的性質，例如顏色及反應性，與中心原子及其各配位子之電子結構所發生之關係。價鍵法與分子軌域法均已用來解釋配位化合物中之鍵結。除此之外，一個配位球模型稱為晶場理論 (crystal field theory) 在解釋顏色與反應性等現象方面相當成功。分子軌域法與晶場理論之組合，稱為配位子場理論 (ligand field theory)，在某些情況下提供定量的結果。每一種方法提供一些其他方法所不能的答案，但沒有一種方法是完全成功的。在本章裡，將討論價鍵法，晶場法與配位子場法之顯著特點。

## 價鍵法 (VALENCE BOND METHOD)

價鍵法已在第十二章敘述，它能容易地讓我們預測配位球之幾何形狀。其中心金屬離子的作用當作路易士酸，能接受從配位子來的電子而進入可利用的金屬離子軌域。由於各軌域之極大重疊能導致強鍵；因此，被金屬所使用的是能產生較大重疊之混成軌域。

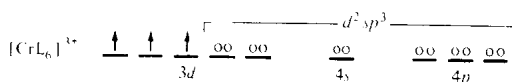
對於一定的金屬離子，其用來生成混成軌域之各軌域可用下列步驟決定之：首先，寫出“游離”金屬離子之較外層電子組態，以表示有多少能夠容納價電子之軌域已佔有電子。例如，鉻之電子組態為



$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 。因此，鉻(III)之較外層電子組態為  $3d^3 4s^0$ ，此離子之組態可表示如下：



此圖解表示兩個  $3d$  軌域，一個  $4s$  軌域，與三個  $4p$  軌域可用來生成六個混成軌域，此六個混成軌域可容納自配位子來的六對電子如下所示（圖中一對圓圈表示配位子 L 所提供的一對共用電子）：

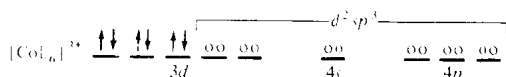


因此，配位球之幾何形狀是八面體。

在  $\text{Co}^{3+}$  有六個電子是根據韓德規則而佔據  $3d$  副層的：



要使用  $d^2 sp^3$  混成軌域來形成八面體鉻(III)錯離子，就必須重排電子，使之空出兩個  $d$  軌域。這種排列的結果是六個電子全部成對，如下所示：



這是假定  $d^2 sp^3$  混成軌域形成較強的鍵結，其供給之能量是促使電子成對之所需。因為這種錯離子無不成對電子，所以是逆磁性，與其游離金屬離子的順磁性恰好相反。