

## 第二章

---

從化學知識的演進來看

原子(atoms)

分子(molecules)

離子(ions)

## 2.1 早期的化學歷史

化學：對於物質變化的研究

新石器時代

人類活動型態 遊牧→農業聚落→城市

工具的發展 石器→銅器→鐵器

技術的發展 陶器，玻璃，染料，釀造

這些發展中的重要角色：火

# 金屬的使用

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

早期來源： 直接取得

金，銀，銅，鐵

透過化學反應

例： 孔雀石(malachite,  $\text{CuCO}_3$ )

↓ C

Cu



---

約3000 BC

$\text{Cu} + \text{Zn} \rightarrow$  黃銅(brass)

約1000 BC

鐵的冶煉：需要較高溫

### 陶器與玻璃的使用

陶土  $\rightarrow$  陶器  
火

燒窯出現在約3000 BC

玻璃出現在約4000 BC



---

## 顏料與染料

顏料 可溯至30,000年前

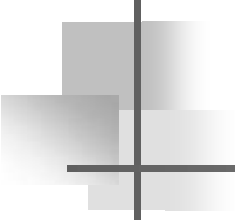
紅色：氧化鐵

黃色：碳酸鐵

黑色：氧化錳

埃及人透過化學方法





---

## 染料

透過一系列的化學變化而得

### 靛藍

一種豆科植物 — **[發酵]** → 藍色沉澱 — **[還原]** →  
無色 — **[空氣氧化]** → 藍色

## 2.2 一些基礎化學定律的發展

### § 早期對物質的性質與變化的想法

---

#### ◎初始理論(the first principle)

巴比倫人：水轉變為萬物

#### ◎自然學派

愛奧尼亞區域的早期希臘哲人：唯物論

不尋求神秘力量的解釋，完全憑藉觀察，不做實驗



---

“宇宙間有一種基本物質是所有事物的源頭”

泰利思(Thales, ~585 BC)

水

安那克西曼德(Anaximander, ~555 BC)

無窮(boundless)

安那西梅尼斯(Anaximenes, ~535 BC)

霧(mist)

赫拉克里特斯(Heraclitus, ~500 BC)

火



## ◎西希臘的哲人

畢達哥拉斯 (Pythagoras, ~560 BC)

用數學解釋自然現象

帕梅尼德斯 (Parmenides, ~500 BC)

著重推理，否定感官認知

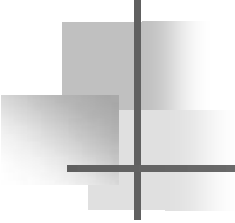
恩培竇克里斯 (Empedocles, ~450 BC)

著重觀察

著名的實驗

倒過來的漏壺(一種量度時間的容器)，按入水中，證明空氣是一種存在的物質





---

理論

四個基本元素(four roots)

水，火，土，氣

兩種力量

吸引與排斥

- 組合成所有物質
- 四元素之間不能互變

## ◎希臘本土的哲人

---

雅典的安納薩哥拉斯(Anaxagoras, 500-428 BC)

每一種物質都含有其它物質的一部份

路希波斯(Leucippos, ~478 BC)

德謨克里特斯(Democritos, ~420 BC)

提出原子論

↑ 不能分割之意

原子之外只有真空



---

蘇格拉底(Socrates, 470-399 BC)

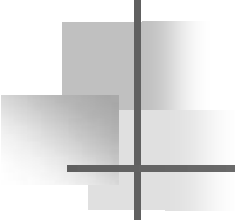
創立蘇格拉底論證法  
著重道德層次的問題

柏拉圖(Plato, 427-347 BC)

用正多面體來解釋物質的根本

亞里斯多德(Aristotle, 384-322 BC)

- 沿襲恩培竇克里斯的四元素說(水，火，土，氣)
- 認為四元素可相互變換
- 反對原子學說
- 不喜歡做實驗
- 其思維影響了往後的2000年



---

◎亞歷山大時代(356-323 BC)

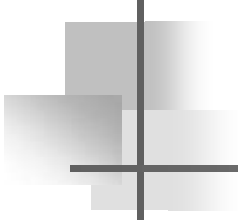
- 征服了大半個世界
- 融合了希臘與埃及的文明

◎煉金術(alchemy)的時代

主要目的： 將金屬轉變為金子

中國的煉金術：透過絲路影響了阿拉伯文明

金      Chemistry



---

~632 AC      伊斯蘭文明的擴張

巴格達成爲學習的中心  
12世紀開始影響歐洲

例如  酒的蒸餾技術  
        水冷式冷凝管的使用

13世紀      發現了硫酸  
15世紀      印刷術造成知識的傳遞更爲迅速  
16世紀      醫藥化學開始發展



## ◎從煉金到化學

---

三種傳統思考的對抗：

- 亞里斯多德學派
- 神秘學派
- 機械論者

← 勝出

受到阿基米德(287-212 BC)的影響  
將宇宙視為一個巨大的機制，由許  
多不變的定律來支配。



---

## 17世紀 現代化學開始成型

- 機械論抬頭
- 實驗科學興起

例如 貝肯(Bacon, 1561-1626)

“實驗要仔細的設計，結果必須重複之加以證實”

導致新思維的出現





---

例如

- 費薩列斯(Vesalius, 1514-1564)，哈維(Harvey, 1578-1657)等人對人體的研究，
- 哥白尼(1473-1543)，克卜勒(1571-1630)，伽利略(1564-1642)等人對天體的研究，
- 牛頓(1642-1727)的萬有引力。



## ◎化學的機械論者

---

### △ 波義耳(1627-1691)

堅決的相信化學現象可以如同機械運作的方式般來解釋  
對亞里斯多德的四元素說提出挑戰  
認為物質是由相同的基本粒子組成  
企圖用粒子的方式解釋化學反應如何發生

- 同一時期，托里拆利(1608-1647)利用裝滿水銀的玻璃管倒置於水銀中證明真空的存在
- 古瑞克(Guericke, 1602-1686)於1654年發明真空幫浦



---

## 波義耳與其助手虎克(Hooke, 1635-1703)

- 研究許多與真空有關的實驗

  - 包括著名的氣體體積與壓力的關係—波義耳定律

- 研究燃燒現象

  - 例如

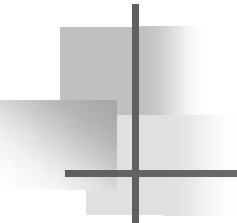
    - 將一容器抽真空，其中置一紅熱的鐵板，

    - 將一可燃物丟於其上

      - 無燃燒現象

      - 釋入空氣

      - 燃燒發生



例如

將金屬置於一密閉容器

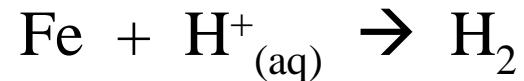
— **【加熱】** → 產生金屬灰(calx)

打開容器稱重，重量增加

推論：

金屬 + 燃素(phlogiston) → 金屬灰

• 是氫氣的發現者



↑ 一可燃的氣體



## △ 虎克

---

建立了一套燃燒的理論

空氣：

會吸收燃素，所以物質可以燃燒，吸到飽和了之後就不會燃燒(燃素釋放不出)。

真空中無法燃燒，因為真空無法吸收燃素。

疑點：

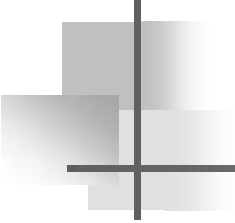
金屬的燃燒 → 釋放出燃素  
可是所得之金屬灰重量反增！

## △ 布雷克(Black, 1728-1799)

---

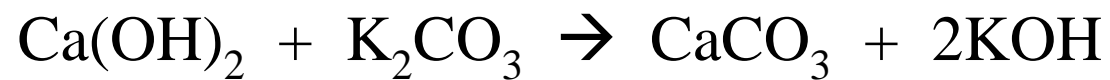
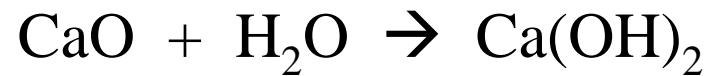
Magnesia alba — [加熱] → 固體殘餘 + 固氣  
固體殘餘 + 酸 → 溶液  
溶液 + mild alkali → Magnesia alba





---

## 鈣的化學



通入空氣亦可產生 $\text{CaCO}_3$

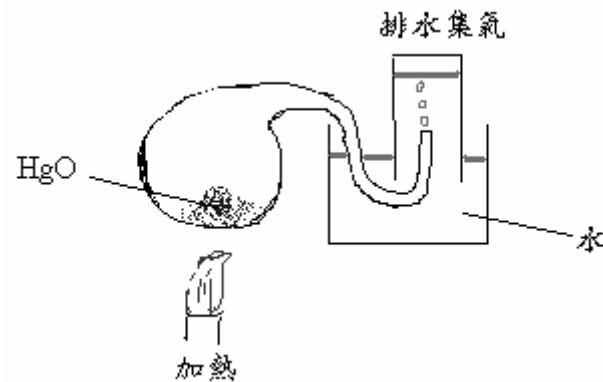
$\text{CO}_2$ 是空氣的一個成分

# △普里斯特里(Priestley, 1733-1804)

1774



↑ 強烈的吸收燃素



1778

水生植物也可釋放出O<sub>2</sub>





△ 希勒(Sheele, 1742-1786)

---

實驗

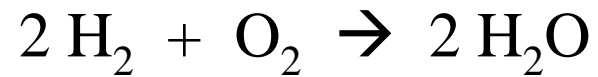
$K_2S$ 會吸收空氣中的 $O_2$ ，  
剩下的氣體較空氣輕，稱之為廢氣(foul air)  
即 $N_2$

↑ 不會吸收燃素



△ 凱文迪希(Cavendish, 1731-1810)

---



理論：

(水 + 燃素) + (水 - 燃素) → 水

# § 新世紀的來臨

## ◎拉瓦節(1743-1794)

△ 以仔細的定量分析否定了水與燃素結合產生土

實驗： 水的加熱

封閉的瓶中裝水 → 秤重 → 加熱101天

→ 再秤重，發現未改變

→ 打開瓶子將水倒出 → 秤重，發現瓶重減少

→ 將水過濾 → 殘渣秤重，發現只有減少重量的1/4

→ 將水蒸發 → 發現殘餘約等於減少重量的3/4

結論：水加熱產生的固體來自於容器。

否定了燃素。



---

△ 否定金屬與燃素結合產生土

實驗：

封閉的瓶中裝入錫(重量已知) → 秤重

→ 加熱2小時(1小時之後就無變化)

→ 冷卻後秤重，重量未改變(否定了燃素)

→ 打開瓶子，聽到空氣進入聲

→ 再秤重，重量增加，增加量與錫增加的重量相當

結論：空氣中的某種成分與錫結合

## △ 有關空氣的組成

實驗：

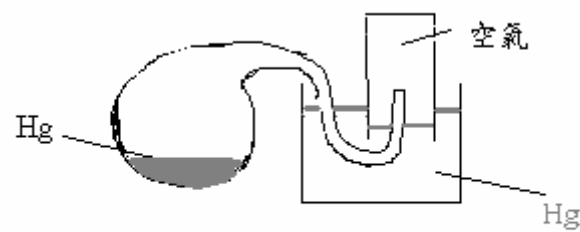
汞加熱至不再有變化

→ 發現空氣少了 $\frac{1}{6}$

→ 變化的汞另行高溫加熱

→ 冒出氣體的量與少去的體積相同

結論：空氣是由兩種成分組成





## △ 氫氣的疑問

已知： 金屬 + 酸  $\rightarrow$  可燃氣體

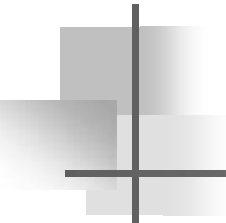
理論：此氣體為燃素

已知： 金屬灰 + 此可燃氣體  $\rightarrow$  金屬

理論：金屬 + 酸  $\rightarrow$  (金屬灰+酸) + 燃素

拉瓦節提出的疑問

如果此可燃氣體非燃素，那麼此可燃氣體為何？



---

得自凱文迪希的實驗的暗示



水是否為這兩種氣體組合而成的呢？

實驗：

將水滴到紅熱的鐵上  $\rightarrow$  產生氫氣 + 金屬氧化物

結論：金屬與水中的氧作用產生氧化物並釋放出氫氣

## § 化學定理

---

➤ 拉瓦節

化學反應的質量守恆定律(Law of conservation)

➤ 普勞斯特(Proust, 1754-1826) 定比定律

1799年提出，證明天然的碳酸銅與實驗室製造出的碳酸銅具有相同的組成。

至1808年大抵爲人所接受。



➤道爾頓(Dalton, 1766-1844)

原子學說

1808年提出

1. 元素(element)：由原子(atom)所組成
2. 不同元素：不同原子
3. 化合物是由原子以固定的組合方式結合而成
4. 化學反應：重新組合原子

例如： 有兩種結合C與O的方式

化合物I：      1g C                  1.33g O

化合物II：     1g C                  2.66g O

↑ 倍比定律(Law of multiple proportions)



道爾頓提出“最簡原理(principle of simplicity)”

認為若A與B結合只生成一種化合物，  
則此化合物一定是一個A與一個B結合。

若A與B結合可生成二種化合物，  
則一定是兩個A與一個B結合。

若有第三種，則一定是一個A與兩個B結合。

依此論斷，水是由一個氫與一個氧結合而成。

1g氫與8g氧結合生成9g水，

則若以1為氫的原子量，

氧的原子量道爾頓於1805年定為5.5。



---

## 柏澤列斯(Berzelius, 1779-1848)

依據道爾頓的理論，  
進行了無數的實驗，  
於十年內決定了兩千個無機化合物的組成(1807-1817)，  
更確認了倍比定律的存在。

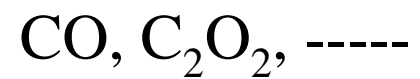
到了1826年，柏澤列斯的原子量表中有49個元素。



---

## 理論瓶頸

無法決定絕對的分子式



“最簡原理”無法證實



---

1g氫與8g氧 → 水

若O的原子量為H的8倍，則水 = OH

若O的原子量為H的16倍，則水 = OH<sub>2</sub>

⋮  
⋮

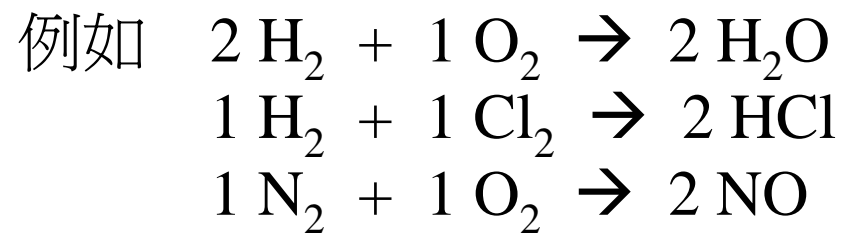
結果：造成原子量的數值無法統一

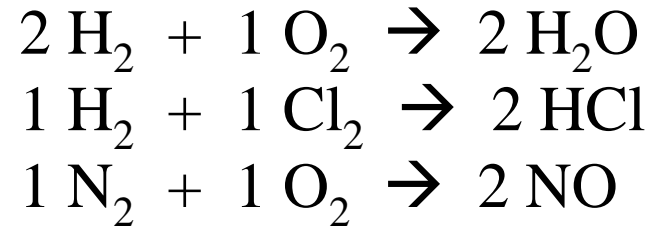


---

➤給呂薩克(Gay-Lussac, 1778-1850)

1809年 研究氣體的反應：發現體積的簡單整數比





➤ 亞佛加厥(Avogadro, 1776-1856)

1809年

提出假說：同溫同壓下同體積的氣體具有相同的粒子數，氣體的體積與原子本身的大小無關。

依此認為有雙原子分子的存在(到1860年才被接受)。

一系列的實驗顯示 $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ 等均為雙原子分子，則水應為 $\text{H}_2\text{O}$ 。

困難：雙原子分子的概念不為人所接受。

## § 進入新世紀：卡尼澤羅的解釋

1860年克庫勒(Kekulé, 1829-1896)在德國西南部的城市卡斯魯赫(Karlsruhe)舉辦了第一屆國際化學會議。

卡尼澤羅(Cannizzaro, 1826-1910)於會中提出

1. 化合物是由整數個原子所組成
2. 接受亞佛加厥的假說，並以H原子量為1，H<sub>2</sub>分子量為2

$$W_{1L O_2} / W_{1L H_2} = 16/1 \Rightarrow O \text{的原子量為} 16$$





---

二氧化碳：相對質量為44 (與同體積的氫氣比較)

元素分析：27% C

$$\Rightarrow 44 \times 0.27 = 12 \text{ g}$$

$$\Rightarrow 12 \text{ g C, } 32 \text{ g O}$$

$$\text{若 } AW_c = 12 \Rightarrow \text{CO}_2$$

$$\text{若 } AW_c = 6 \Rightarrow \text{CO}$$

問題：如何決定C的AW？

解答：從大量的實驗數據中看出端倪

	相對質量	%C	C的相對質量
甲烷	16	75	$16 \times 0.75 = 12$
乙烷	30	80	24
丙烷	44	82	36
丁烷	58	83	48
二氧化碳	44	27	12

結論：沒有比12小的，而且其它均為12的倍數 ↑

⇨  $AW_c = 12$

$P = 32$  在氣相  $MW = 124$  ⇨  $P_4$

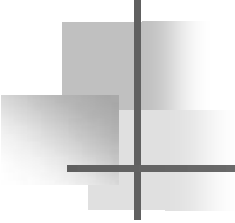
Hg 在氣相為單原子



---

門得列夫(Mendleev)

“我清楚的記得他的演講帶給我的印象，可說是在闡述確實的真理而無懈可擊，而這些真理是基於亞佛加厥，蓋哈特(Gerhardt)以及雷諾(Regnault)等在當時幾乎完全不被認同的人的觀念。雖然真正的共識在當時尚未能達成，但是這個會議的目的卻達到了，因為在數年之後，卡氏的想法證實為唯一能通過檢驗的理論，也就是原子為分子或化合物組成的最小部分。也唯有如此真實的原子量，而非過去的各种數值，才能成為一切理論的基礎。”

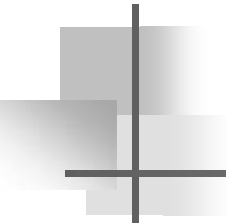


---

麥耶(Meyer, 1830-1895; 於1864年著有“現代化學理論”一書)

“當這些數值落入我眼中時，所有的疑問都已消失，取而代之的是一種最爲平和的確實感”

The scales fell from my eyes, doubts vanished and were replaced by a feeling of the most peaceful assurance.



---

其它影響：

帶給了有機化學家對分子式的信心

導致元素週期表的出現(1869年出現第一個週期表)

## § 原子的結構

➤ 湯木森(J. J. Thomson, 1856-1940)

研究陰極射線管的陰極射線

⇒ 使用不同的金屬得到同樣的結果

湯木森假說：一種帶負電的粒子(電子, electron)

$$e/m = -1.76 \times 10^8 \text{ C/g}$$

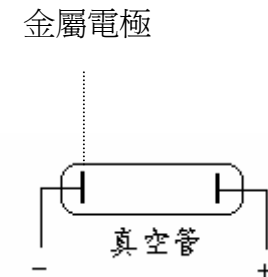
1904年湯木森提出了梅子布丁模型

1909年密力根(Millikan, 1868-1953)

油滴實驗

決定了電子的電荷

⇒ 電子的質量 =  $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$



## § 原子核

---

二十世紀初期：發現有放射線的存在

$\alpha$ 粒子帶 +2 電荷，質量 =  $7300 M_{e^-}$

1906年拉塞福以 $\alpha$ 粒子撞擊金屬薄片

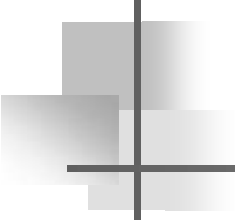
⇒ 大部分通過，但有少部分反射

1911年提出拉塞福的原子模型

1920年拉塞福定氫的核為質子

1932年查德威克(Chadwick, 1891-1974)

發現一種朱利特-居禮射線，是中性的而且與帶正電的質子的質量相同，稱之為中子



---

現代觀點

原子核(nucleus)：由質子(proton)與中子(neutron)組成  
核外有電子(electron)

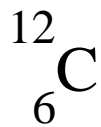
表示法：

↴質量數

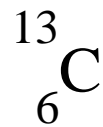
$^{23}_{11}\text{Na}$

⤴原子序數(質子數)





↑具有6個中子



↑具有7個中子

### 同位素(isotopes)

分子(molecules)：是由原子藉由化學鍵結合而成

離子(ions)：陽離子(cations)，例如  $\text{Na}^+$ ，核外電子被移去

陰離子(anions)：例如  $\text{Cl}^-$ ，核外電子增加





## § 一些簡單化合物的命名

---

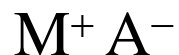
1782年 狄莫法(De Morveau)指出一個物質只應該有一個固定的名稱，而此名稱應能反映其組成。

1787年 拉瓦節出版“化合物的命名方法”一書

現在的統一命名法則： IUPAC的系統命名法

↑國際化學與化工學會

## ◎ 第I型： 離子化合物



$M^+$ ：金屬陽離子(只有一種型態者)

$A^-$ ：陰離子

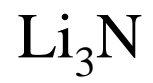
規則：

1. 陽離子的名稱在前。
2. 陽離子的名稱取其原子的名稱。

例如： NaCl sodium chloride

3. 陰離子的名稱在後，取-ide的字尾。

上例： chlorine  $\Rightarrow$  chloride



lithium nitride

(氮 : nitrogen)



magnesium oxide

(氧 : oxygen)

◎ 第II型：離子化合物，其中陽離子具有一種以上的電荷

例如：  $\text{Fe(II)Cl}_2, \text{Fe(III)Cl}_3$

$\text{FeCl}_2$  系統命名：iron(II) chloride 俗名：ferrous chloride

$\text{FeCl}_3$  系統命名：iron(III) chloride 俗名：ferric chloride

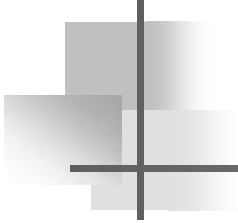
俗名規則：-ous 為電荷較低者，-ic 為電荷較高者

△ 一些常見的第I型陽離子

IA, IIA 族陽離子

IIIA 族的  $\text{Al}^{3+}$

過渡族金屬的  $\text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+$



---

△ 一些常見的第II型陽離子

$\text{Cu}^+$  : cuprous

$\text{Cu}^{2+}$  : cupric

$\text{Sn}^{2+}$  : stannous

$\text{Sn}^{4+}$  : stannic

$\text{Hg}_2^{2+}$  : mercurous

$\text{Hg}^{2+}$  : mercuric

△ 一些多原子組成的陰離子

$\text{SO}_4^{2-}$  : sulfate (硫酸根)

$\text{SO}_3^{2-}$  : sulfite (亞硫酸根)

規則：-ate 爲氧數目較多者，-ite 爲氧數目較少者。





---

$\text{ClO}^-$  : hypochlorite (次氯酸根)

$\text{ClO}_2^-$  : chlorite (亞氯酸根)

$\text{ClO}_3^-$  : chlorate (氯酸根)

$\text{ClO}_4^-$  : perchlorate (過氯酸根)

規則：hypo 有氯數目過少之意，per 有氯數目過多之意。

$\text{NO}_3^-$  : nitrate (硝酸根)

$\text{NO}_2^-$  : nitrite (亞硝酸根)

$\text{PO}_4^{3-}$  : phosphate (磷酸根)

$\text{HPO}_4^{2-}$  : hydrogen phosphate

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  : dihydrogen phosphate

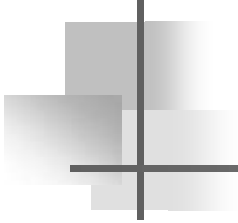


---

$\text{CO}_3^{2-}$  : carbonate (碳酸根)

$\text{HCO}_3^-$  : hydrogen carbonate (亦稱 bicarbonate)

$\text{O}_2^{2-}$  : peroxide (過氧根)



---

△ 一些表示數目的字頭

mono-	1
di-	2
tri-	3
tetra-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8

◎ 第III型：由兩個非金屬組成的共價鍵化合物

---

命名法則與離子化合物命名法類似

$N_2O$  dinitrogen monoxide (俗名：nitrous oxide)

$NO$  nitrogen monoxide (俗名：nitric oxide)

$NO_2$  nitrogen dioxide

$N_2O_3$  dinitrogen trioxide

$N_2O_4$  dinitrogen tetroxide

$N_2O_5$  dinitrogen pentoxide

注意：monoxide 而非 monooxide，pentoxide 而非 pentaoxide

## ◎ 酸的命名

△ 不具有氧者

HCl hydrochloric acid (又名 hydrogen chloride)

H<sub>2</sub>S hydrosulfuric acid (又名 hydrogen sulfide)

HCN hydrocyanic acid (又名 hydrogen cyanide)

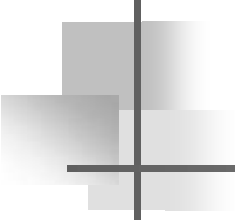
△ 具有氧者

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : sulfate H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : sulfuric acid

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> : sulfite H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : sulfurous acid

HNO<sub>3</sub> nitric acid

HNO<sub>2</sub> nitrous acid



---

$\text{HClO}$	:	hypochlorous acid (次氯酸)
$\text{HClO}_2$	:	chlorous acid (亞氯酸)
$\text{HClO}_3$	:	chloric acid (氯酸)
$\text{HClO}_4$	:	perchloric acid (過氯酸)