

CHEM

活用化學

下冊

許瑞蓮編著

中央書局

G 683.8

831(2)

CHEM

499820

活用化學 下冊

許瑞蓮編著



中央書局

CHEM 活用化學 (下冊)

特價 24 元

版權所有・翻印必究

編著者 許 璠 蓮

發行人 張 煥 珪

印刷者 香港碧玉印刷廠
香港英皇道895號二樓

發行所 中央書局 香港英皇道多寶大廈四樓

一九七一年二月六版

目次

第十二章 氧化還原反應

12-1	氧化與還原.....	387
12-2	半反應觀念.....	389
12-3	未能取用電能之氧化還原反應.....	393
12-4	電子轉移之定量討論.....	396
12-5	半電池電位表.....	400
12-6	半電池電位表之用途.....	403
12-7	E° 與平衡常數.....	408
12-8	氧化狀態(氧化數).....	410
12-9	氧化還原反應式之平衡.....	413
12-10	電解.....	418
◆	Laboratory Manual.....	419
◆	Summary.....	421
◆	Practice.....	423

第十三章 化學計量

13-1	化學計量.....	434
13-2	重量——重量之計算.....	435
13-3	重量——體積(氣體).....	436
13-4	重量——體積(溶液).....	437
13-5	氣體體積——氣體體積.....	437
13-6	液體體積——液體體積之計算.....	438
13-7	硫酸.....	439
◆	Laboratory Manual.....	442

◆ Summary	444
◆ Practice	445

第十四章 爲何吾人相信原子

14-1 原子學說之化學證據	454
14-2 觀察原子	459
14-3 觀察陽離子	465
14-4 觀察核、原子之結構	470
14-5 光譜	473
14-6 分子、原子大小之測定	478
◆ Laboratory Manual	483
◆ Practice	484

第十五章 電子和週期表

15-1 鈍氣原子之電子數	495
15-2 氫原子	496
15-3 前期量子力學	500
15-4 氫原子與量子數	503
15-5 多電子原子	509
15-6 游離能與週期表	513
15-7 價電子	517
◆ Summary	519
◆ Practice	521

第十六章 氣相中之分子

16-1 共價鍵	528
----------------	-----

16-2	化學鍵之形成條件及表明法.....	532
16-3	第二列元素之結合容量.....	533
16-4	第二列氟化物間之鍵型趨向.....	541
16-5	鍵能及負電性.....	546
16-6	分子形狀.....	549
16-7	雙鍵.....	555
16-8	三鍵.....	559
◆	Laboratory Manual.....	560
◆	Summary	562
◆	Practice	564

第十七章 固體及液體之結合

17-1	凝相中之各種互作用力.....	575
17-2	元素團體中之結合力.....	575
17-3	決定凡特偶爾力之因素.....	582
17-4	網狀固體化合物.....	586
17-5	合金化合物.....	587
17-6	離子固體.....	588
17-7	由電荷所引起之效應.....	590
17-8	氫鍵.....	592
◆	Laboratory Manual	597
◆	Summary	600
◆	Practice	601

第十八章 碳化合物之化學

18-1	有機化合物.....	612
18-2	有機化合物之分子結構.....	615

18-3	異構物之練習	624
18-4	有機反應	629
18-5	苯及其衍生物	635
18-6	聚合體	640
◆	Laboratory Manual	642
◆	Summary	643
◆	Practice	646

第十九章 鹵素

19-1	鹵素之性質	667
19-2	鹵素之製法	671
19-3	鹵素之反應	672
19-4	鹵氧酸及其酸根離子	674
19-5	氟之特異性	678
◆	Laboratory Manual	679
◆	Summary	682
◆	Practice	683

第二十章 第三列元素

20-1	元素之物性	691
20-2	氧化劑及還原劑元素	693
20-3	氫氧化物之酸鹼性	696
20-4	第三列元素之存在及製法	699
◆	Laboratory Manual	700
◆	Summary	701
◆	Practice	702

第二十一章 第二行元素 (鹼土族)

21-1	鹼土金屬之電子組態	707
21-2	物性之趨向	703
21-3	化性之趨向	710
21-4	鹼土金屬之存在及製法	712
◆	Laboratory Manual	712
◆	Summary	716
◆	Practice	716

第二十二章 第四列過渡元素

22-1	過渡元素之定義	722
22-2	第四列過渡元素	723
22-3	錯離子	727
22-4	錯離子之結合	732
22-5	錯離子之重要性	735
22-6	鉻、鐵、銅等之冶煉	738
22-7	金屬及其化合物之性質、用途	739
22-8	電池	743
◆	Laboratory Manual	744
◆	Summary	750
◆	Practice	753

第二十三章 第六、七列元素

23-1	第六列元素	764
23-2	錒系	766
23-3	核之穩定性及放射性	768
23-4	核能	772

23-5	放射性元素之應用.....	775
◆	Summary	775
◆	Practice	777

第二十四章 生物化學

24-1	生物系之分子組成.....	782
24-2	自然界之能源.....	788
24-3	酵素.....	792
◆	Summary.....	796
◆	Practice	797

附錄 1. 半反應的標準氧化電位表

附錄 2. 各元素之電子組態

附錄 3. 氣體原子之游離能

前 襯 頁 元素週期表

後 襯 頁 原子及離子的半徑

第十二章 氧化還原反應

12-1. 氧化與還原

(1) 氧化的一般觀念

木炭在空氣中燃燒，則生成氣體 CO 及 CO₂。



氫在空氣中燃燒，則生成水。



又鐵在純氧中灼熱時，則燃燒成為氧化鐵；在空氣中，雖在常溫下也能緩和反應而生銹。



如上，物質與氧相化合之過程，早已稱謂**氧化** (oxidation)。後來又知道，物質與氧以外的非金屬（如鹵素、硫）相化合之過程，也呈燃燒現象。例如：碳在氟中比在氧中更為劇烈地燃燒。



氫在氯中或氟中都能燃燒。



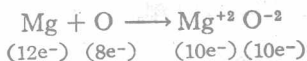
鐵在氟中也能燃燒，若與氯或硫共熱，均極易相化合。



因這些反應都有類似點，故也被列為**廣義的氧化**。

[由電子觀點論氧化]

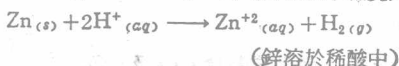
金屬鎂在氧中燃燒成為氧化鎂是氧化反應。



若考慮電子變化，則知金屬鎂的氧化係指 Mg 原子失去 2 個電子之過程。



又鋅在下列各反應，



均為 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$ ，所以都是鋅之氧化反應。

總之，氧化一詞係由古典的「物質與氧化合之反應」演展至「原子或分子失去電子之反應（不管反應有包括氧與否）」。

(2) 還原

當一個物質失去電子而被氧化時，因電子在溶液中無法游離存在，致使必有他物同時獲得電子之反應伴起，後者之變化過程，稱為還原 (reduction)。還原是氧化之逆反應，即為物質失去氧的反應，或物質與氫相化合之反應，而還原一詞係由礦石（例如 Fe_2O_3 ）被還回至原來金屬（例如 Fe）之意思而來。



由此可知，氧化還原反應是電子之轉移反應，此類反應，與質子之轉移反應（即酸、鹼反應）同樣在化學上份量多又佔重要之地位。所有的氧化還原反應 (redox reaction) 都有包括氧化與還原同時進行之二反應，但此二個反應可在不同電極分開發生，也可在分子或原子互相接觸的同一處發生。

(3) 氧化劑

原子、分子、或離子能獲得電子者（即本身被還原者），稱為氧化劑；能放出電子者（即本身被氧化者），稱為還原劑，例如在下面反應，鐵為還原劑；而氟為氧化劑。



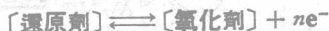
所有的電子反應，都有密切相關的氧化劑及還原劑存在，例如：



金屬鈉為還原劑，但此反應在電池內可以逆行：



在此場合， Na^+ 為氧化劑。藉電子之反應，金屬鈉與鈉離子可互相轉變，如此二物稱為氧化還原對 (oxidation-reduction pair)，通常氧化還原對可用下面一式表示二者間之共軛關係。



在一般的氧化還原反應，可用下面型式表出：



淨反應：



上面 (1)、(2) 各反應稱為半反應，一個半反應未能單獨自然發生，須與另一個半反應（作用相反者）相組合方可。二個半反應合併為一式，則得淨氧化還原反應。

淨反應之平衡有利於何方，完全由 $[\text{氧化劑}]_1$ 與 $[\text{氧化劑}]_2$ 之強弱關係或由 $[\text{還原劑}]_1$ 與 $[\text{還原劑}]_2$ 之強弱關係而定，若 $[\text{氧化劑}]_1$ 比 $[\text{氧化劑}]_2$ 強（或 $[\text{還原劑}]_2$ 比 $[\text{還原劑}]_1$ 強）時，則反應向右方進行（詳看 P.405）。一般說來，金屬都有失去 1 個或更多個電子成為陽離子之傾向，故金屬為還原劑（其金屬離子為共軛氧化劑）。失去電子之傾向愈大的金屬為愈強還原劑。又活潑非金屬都具有獲得 1 個或更多個電子成為陰離子之傾向，故非金屬為氧化劑（其陰離子為共軛還原劑），獲得電子之傾向愈大之非金屬為愈強氧化劑。

12-2. 半反應觀念

(1) 電化學電池中之反應

在電子轉移之反應例中，電化學電池的反應為最顯明又單純者。

將金屬鋅置入銅離子溶液中，則發生下面反應並放出熱。



若將反應物 Zn (還原劑) 和 $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}$ (氧化劑) 分置在不同處並用電導體相連二物時，能够將熱能的一部份轉變為有用之電功。圖 12-1 所示者，實為利用化學反應取得電能的一裝置，稱為電化學電池。

圖中的電池係由二個燒杯所成，一燒杯盛有 0.1M Cu^{+2} (硫酸銅溶液) 並插入一支銅片，另一燒杯盛有 0.1M Zn^{+2} (硫酸鋅溶液) 並插入一支鋅片，用

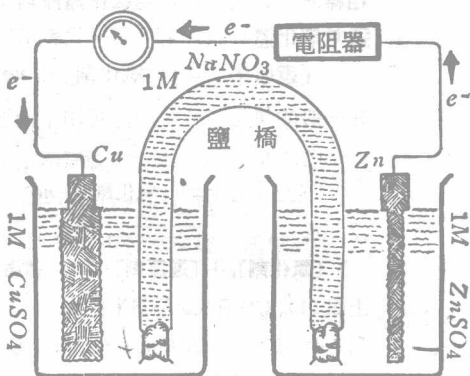
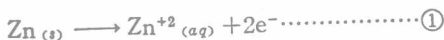


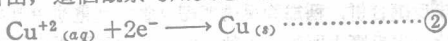
圖 12-1 電化學電池

電線分別將鋅片、電流計、電阻器及銅片相連。此時安培計中，並無電流通過，因為兩溶液間的電路未用鹽橋 (Salt bridge) 接通。U 形鹽橋管中盛有電解質溶液 (常用 NaNO_3 或 KCl)，為防止液體向外流出，則在二端管口處用玻璃絨充塞之。如圖 12-1 所示，當用鹽橋將二燒杯溶液接通時，立刻可見化學反應發生，鋅片開始溶解而銅析出於銅片上，同時安培計的指針偏轉一方，且電阻器變熱。這表示電路中有電流通過，安培計指針偏左，指示電子由 Zn 片移至 Cu 片。時間漸久， Zn^{+2} 溶液漸濃， Cu^{+2} 溶液漸薄 (藍色變淡) 而電流漸弱。

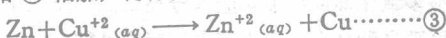
現在對電池中化學反應，先做一番定性觀察，然後再做定量研究。由安培針得知，電子從鋅片經過電線流過，在右方燒杯中隨鋅片溶解而鋅離子漸生成。這個觀察可用反應式表明如下：



在左方燒杯中可看到，電子流到銅片， Cu^{+2} 離開溶液而金屬銅漸析出，這個觀察可用反應式表明如下：



① 和 ② 相加，得淨反應



在一個燒杯中之反應為電池之一半，稱為半電池，故 ① 及 ② 各稱為半電池反應或簡稱半反應，而淨反應 ③ 則為整個電化學電池所發生之全反應。

電池中之鹽橋之功用可釋明如下：

當電子離開鋅片時，則 Zn^{+2} 生成，這個變化致使右方燒杯中趨向積存淨陽電荷。同樣，電子到達銅片，在左方燒杯中與 Cu^{+2} 作用，致使左方燒杯中趨向積存淨陰電荷。

使用鹽橋之目的就是為防止任一燒杯中有淨電荷的積存。若欲保持電中性，陰離子須離開左邊燒杯，經鹽橋擴散至右邊燒杯中；在同一時間陽離子須由右方燒杯，經鹽橋擴散至左方燒杯中。如果這擴散般的離子交換沒有發生，淨電荷必累積在燒杯中，於是電子立刻在外面電線停止流動。總之，二個半電池電流流動前，必須保持電中性，以備電池發生作用。鹽橋雖然沒有實際參與電池之化學反應，但當電池發生化學反應時，却不可少的。

若於電池作用前，將鋅片及銅片各衡量一次，作用某時間後，再衡量一次，結果測得鋅片減輕 0.654g；銅片增重 0.635g，若以摩爾計，得

$$\text{鋅溶解之摩爾數} = \frac{0.654\text{g}}{65.4\text{g/mole}} = 0.0100 \text{ mole}$$

$$\text{銅析出之摩爾數} = \frac{0.635\text{g}}{63.5\text{g/mole}} = 0.0100 \text{ mole}$$

由上面定量結果，得知每有 1 mole 之鋅溶解必有 1 mole 之銅析出，此定量關係與淨反應式 ③ 所示者完全相符。由上面電子之轉移作用分析；自然地可推理一個電化學電池反應，都可分為二個半反應來研究，關於半反應須注意下列四項：

① 二個半反應須分別列出（每一電化學電池均包括二半反應）。

② 電子為反應的一部分。(由安培計證明，反應發生時，必有電子流動。)

③ 二半電池中均產生新化學物種。

④ 把二半反應合併，稱為淨反應或總反應。(電池中無電子積存也無耗損，故一半反應中所失電子數，與另一半反應所獲得電子數應相等。)

其實，很多氧化還原反應都能够分為二個半反應來進行而獲得電能。半反應之觀念在化學上有下列幾項優點：

① 半反應觀念有助於氧化還原反應式之平衡。

② 半反應可用於決定氧化劑及還原劑之相對強度。(P. 403)

(2) 電化學電池之各部份名稱及單位

圖 12-2 所示的電池，其反應與圖 12-1 所示者同一，但二溶液間之接通法不相同，在圖 12-1 中電池所用的鹽橋，在這裡改用多孔性瓷杯，因為溶液中之陰離子或陽離子均能够滲透瓷杯而互相溝通，以妨淨電荷之積存。

茲將電化學電池中的各部份名稱介紹於下：

電極：在電化學電池中發生反應之導電體稱為電極。

電子經導電體離開或進入電池，例如圖中鋅棒和銅棒，稱為電極，電極可分為：

① **陽極 (Anode)**——發生氧化之電極，如上例中的鋅極。

② **陰極 (Cathode)**——發生還原之電極，如上例中的銅極。

陽離子 (Cations)——帶正電之離子，向陰極移動。

陰離子 (Anions)——帶負電之離子，向陽極移動。

Zn-Cu⁺² 電池可用記號簡示如右： $\text{Zn} | 1\text{M Zn}^{+2} | 1\text{M Cu}^{+2} | \text{Cu}$

[電的單位]

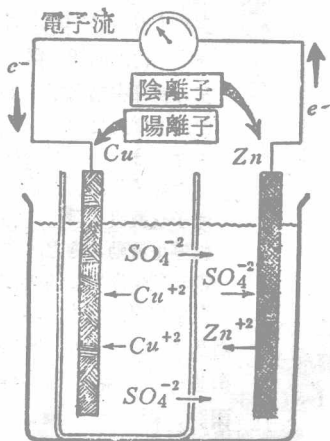


圖 12-2 電化學電池之作用

電荷在導線中之移動，與水在導管中之流動很類似。水量用“ l ”或“立方呎”之單位測量之；電量則用“庫侖”或“靜電庫侖”衡量之。又水之流速則用每秒通過管內某點之水量（即升/秒）衡量之；電之流速（即電流強度）用安培（ampere，記號用A）或（庫侖/秒）衡量之。流在管中之水量與其兩端之壓力差成正比，其壓力常用“氣壓”或“lb/in²”測量之。流過導線之電流也是隨兩端之電壓（即電位差）而變化，其電壓則用“伏特”或“靜電伏特”衡量之。

安培(A)：電流的單位，1安培(A)係指電流通過硝酸銀溶液中，在1秒間能使Ag 1.118 mg析出時之電流強度。

庫侖(Q)：電量的單位，由1A電流在1秒間所運搬的電量。

$$1 \text{ 庫侖} = 1 \text{ 安培} \times 1 \text{ 秒}$$

$$Q = i \cdot t$$

歐姆(Ω)：電阻的單位，為使1安培電流通過，需要1 volt 起電力的導體之電阻。

伏特(V)：電位差的單位，經1歐姆之電阻使1安培電流流過所需之起電力。

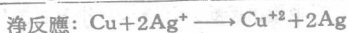
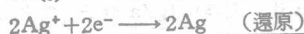
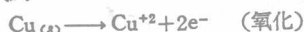
$$i = \frac{E}{R} \quad (\text{歐姆定律})$$

12-3. 未能取用電能之氧化還原反應

(1) 燒杯中之氧化還原反應

(a) Cu 被 Ag^+ (αg) 氧化

將銅線圈（用砂布擦過者）浸入硝酸銀水溶液中，則銅溶解而產生藍色 Cu^{+2} (αg)，同時有金屬銀析出於銅線圈表面。在實驗7，已定量研究過，銅1 mole 溶解而銀2 mole 析出，其反應式為：



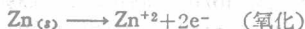
此時由銅原子所釋出的電子直接由銅表面的 Ag^+ 接過去

(未經電線)，因此在燒杯中之氧化還原反應，無法取得電能。

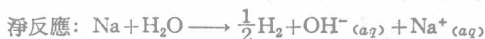
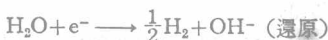
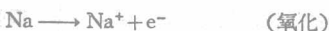
[研究] 欲利用 Cu 被 $\text{Ag}^+_{(aq)}$ 氧化之反應取得電能時，該如何設計？

(b) 金屬被 H^+ 氧化

將金屬鋅浸入稀酸中，則鋅溶解而 H_2 氣泡生成，其反應式為：



除鋅外，許多金屬如 Mg, Al, Fe, Ni, Sn 等均能與稀酸作用，放出氫；但最活潑的金屬如鹼金屬、鈣、鋇、鋇等，不僅與酸作用可放出氫，連水（最稀薄之酸）也能相作用放出氫。



又少數金屬 Cu, Hg, Ag, Pt, Au 等，雖在稀酸水溶液中也無法產生可衡量程度之氫氣，這表示這些貴金屬不與 H^+ 作用而並非反應速率小之原因。

[研究] ① 將金屬 Cu 片和金屬 Zn 片，分置於同一燒杯的稀硫酸中，何金屬片上有氣泡發生？

② 若在燒杯中使 Cu 片和 Zn 片相接觸時，那一金屬片上有氣泡發生？何故？

③ 試比較上面 ① 及 ② 所生氫氣泡，何方較多？

(解答) ① Zn 片。

② Cu 片，因鋅片上 Zn 原子所失去的電子經金屬導體（因二金屬相接觸）到達 Cu 片上而被 Cu 片上 H^+ 接受電