

原著第三版

大學化學

(下冊)

William L. Masterton 著
Emil J. Slowinski

潘家寅 譯
黃蔭樺

臺灣中華書局印行

大學化學

潘家寅 黃蔭樞 譯

CHEMICAL PRINCIPLES

Third Edition

William

Emm

臺灣中華書局印行

中華民國六十七年一月三版



著者 譯者 發行人 本書局登 記證字號 印刷者 發行處

大學化學 (全二冊)

下冊平裝基本定價叁元貳角正

(郵運滙費另加)

William L. Masterton

Emil J. Slowinski

潘家寅・黃蔭樺

臺灣中華書局股份有限公司代表

熊鈍生

臺北市重慶南路一段九十四號

行政院新聞局局版

臺業字第捌叁伍號

臺灣中華書局印刷廠

臺灣中華書局

臺北市重慶南路一段九十四號

郵政劃撥帳戶：三九四二號

Chung Hwa Book Company, Ltd.

94, Chungking South Road, Section 1, Taipei, Taiwan, Republic of China

No. 7813

臺專(實)

(臺總) 平戊華

大學化學

下冊目次

第十三章	在氣態物系中之化學平衡	1
13-1	N_2O_4 - NO_2 平衡物系, K_c 之觀念	1
13-2	K_c 之一般形式	5
13-3	K_c 之應用	8
13-4	條件變化影響平衡的位置	13
13-5	自由能變化及平衡常數間之關係	22
	習 題	26
第十四章	反應率	33
14-1	反應率之意義	33
14-2	反應率與濃度之關係	36
14-3	反應率與溫度之關係	45
14-4	催化劑	49
14-5	反應機程	52
	習 題	62
第十五章	大氣	67
15-1	大氣的成份	67
15-2	氮	70
15-3	氧	73
15-4	銨氣	78
15-5	二氧化碳	80

2 大學化學(下)

15-6	水蒸氣	81
15-7	高空	84
15-8	空氣污染	88
	習題	99

第十六章 沈澱反應 103

16-1	淨離子的方程式	103
16-2	離子化合物之溶解度	106
16-3	溶解度平衡	109
16-4	分析化學中之沉澱反應	116
16-5	無機製造中之沉澱反應	120
	習題	122

第十七章 酸與鹼 127

17-1	水之解離，酸與鹼之性質	127
17-2	pH	129
17-3	強酸及強鹼	131
17-4	弱酸	134
17-5	弱鹼	141
17-6	影響酸及鹼類強度之因素	148
17-7	酸類與鹼類之一般學說	153
	習題	159

第十八章 酸-鹼反應 165

18-1	酸-鹼反應之典型	165
18-2	酸-鹼滴定	172
18-3	緩衝劑	182

18-4	在無機合成中酸 - 鹼反應之應用	184
18-5	在定性分析中應用酸 - 鹼反應	186
18-6	工業的應用酸 - 鹼反應：索爾味法	190
	習 題	195
第十九章	錯合離子，配位化合物	201
19-1	錯合離子之電荷。中性錯合物	202
19-2	錯合離子之組成，一般原則	204
19-3	錯合離子之幾何型象	209
19-4	錯合離子之電子的結構	214
19-5	錯合離子形成之速率	221
19-6	錯合離子之平衡	222
19-7	分析化學中之錯合物	224
	習 題	232
第二十章	氧化與還原反應，電化學電池	237
20-1	氧化數	238
20-2	氧化 - 還原方程式之均衡	243
20-3	電解池	248
20-4	伏打電池	259
	習 題	268
第二十章	氧化與還原，自發性及其程度之大小	274
21-1	標準電位	274
21-2	氧還反應的自發性和程度的大小	280
21-3	濃度對電壓的效應	286
21-4	強氧化劑	291

4 大學化學(下)

21-5	氧；鐵的腐蝕	297
21-6	氧還化學在分析化學上的地位	301
	習題	304
第二十二章 核反應		310
22-1	天然放射性	310
22-2	放射性衰變的速率	315
22-3	轟擊反應，人造放射性	319
22-4	質量 - 能量關係	326
22-5	核分裂	332
22-6	核子融合	336
	習題	339
第二十三 生物化學入門		344
23-1	碳水化合物	344
23-2	蛋白質	349
23-3	核 酸	366
	習題	381
附錄 1	常數，換算因素，及水之性質	386
附錄 2	原子的及離子的半徑	388
附錄 3	SI 單位	389
附錄 4	習題之解答	399

第十三章 在氣態物系中之 化學平衡

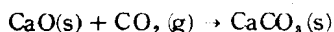
在第十二章中已示明能用自由能變化， ΔG ，的符號來預言反應的自發性。所做的求算乃在解答一個非常重要的問題：當反應物及生成物均在一大氣壓，一反應程序自發地朝向何方？與此問題一樣重要的是它又引出另一更普遍的問題。尤其，我們願意能夠預言當反應物與生成物在“任何”一所與之壓力或濃度下，其在一所與溫度中該反應之自發方向及趨勢為如何？

藉一嚴謹的熱力學發展，它討論隨壓力或濃度而起的 ΔG 變化，便可解答此等問題。誠然用此解決之道將依循一更為經驗的途徑，研究化學物系的行為，即在恒定溫度下的趨於平衡。一俟此平衡點到達，對進一步變化的驅動力消失 ($\Delta G = 0$) 及對於反應之自發地的向某一方向發生均無此趨勢了。

欲說明化學平衡的含意是什麼，可討論一碳酸鈣試樣封入一密閉器中在 850°C 時發生何種現象？若干碳酸鈣依如下方式分解：



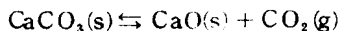
因二氧化碳之濃度構成氣相，若干 CO_2 分子與氧化鈣化合為：



最後此兩種抗衡之反應率趨於相等：二氧化碳的濃度不因時間而變化了，乃達平衡。實驗示明在 850°C (1123°K) CO_2 之壓力為 1 atm (即其濃度時)，達平衡。由理想氣體定律求計之。

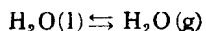
$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{(1.00 \text{ atm})}{(0.0821 \frac{\text{lit atm}}{\text{mole}^\circ\text{K}})(1123^\circ\text{K})} = 0.0108 \text{ mole/lit}$$

化學平衡



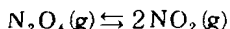
2 大學化學（下）

是一種特別簡單的情況，能由二氧化碳的單一的濃度指定描述之。依此意義，與物理的平衡亦相彷彿



其在任何溫度時之位置可由所與之水蒸氣濃度或壓力描述之。在任何所與溫度時水之蒸氣壓為一常數值。

可惜大多數物系在平衡時，並不能都像上述的這樣簡單，欲說明此點，可討論物系：



此處二氧化氮的平衡濃度在一指定溫度下並非一固定的值，反之，却是與另一存在之品種，四氧化二氮， N_2O_4 ，之濃度有關而得一無限數值中之任何一個值，見表 13-1：

表 13-1 N_2O_4 - NO_2 物系在 120°C 時
測得之平衡數據

實驗 號碼	體積 liter	起始之 moles 數		平衡之 moles 數		平衡濃度	
		N_2O_4	NO_2	N_2O_4	NO_2	N_2O_4	NO_2
1	4.0	1.00	0.00	0.40	1.20	0.10	0.30
2	4.0	0.00	2.00	0.40	1.20	0.10	0.30
3	4.0	1.00	2.00	1.04	1.92	0.26	0.48
4	10.0	1.00	0.00	0.25	1.50	0.025	0.15

總是看出在一涉及二或多個品種在溶體中之平衡物系中，此等品種之濃度均相互有關。雖然在本章中仍將討論此關係之性質，且在平衡常數 K_c 之觀念中具體化。此處將以氣態物系之平衡為主題討論之。在本章末則將引用統御平衡之原則至氣態溶體中。

13-1 N_2O_4 - NO_2 平衡物系； K_c 之觀念

欲說明化學平衡的原則，茲討論在 120°C 時之氣相反應：



欲研究這實驗的平衡，可將 1.00mole 之 N_2O_4 為起始置一 120°C 之 4 呎之抽空容器中。經過一段時間，見有一種棕紅色氣體出現。此色即 NO_2 分子，為一種“單電子”品種 (odd-electron species)； N_2O_4 則為無色的氣體。終於此色成為恒定不變，這暗示已達平衡。在此點時，抽取部分此混合氣體分析之，見有 1.20moles 之 NO_2 存在。由方程式 13-1 見 1mole N_2O_4 得 2mole NO_2 。故形成 1.20mole 之 NO_2 用掉的 N_2O_4 之 moles 數必為：

$$1.20\text{mole NO}_2 \times \frac{1\text{mole N}_2\text{O}_4}{2\text{moles NO}_2} = 0.60\text{mole N}_2\text{O}_4$$

因起始時為 1.00mole 之 N_2O_4 ，故必有剩餘之 N_2O_4 為

$$(1.00 - 0.60)\text{mole N}_2\text{O}_4 = 0.40\text{mole 之 N}_2\text{O}_4$$

知在平衡時 NO_2 及 N_2O_4 之 moles，及容器之體積 (4.0 l)，則易求計平衡濃度：

$$[\text{NO}_2] = 1.20\text{moles}/4.0\text{ lit} = 0.30\text{mole/lit}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.40\text{mole}/4.0\text{ lit} = 0.10\text{mole/lit}$$

此“方括弧”(square brackets)，在此處及本書中任何其他處均表示為平衡濃度，以 mole/liter 計。

由此實驗所得之數據，均刊在表 13-1 之第一水平橫列 (horizontal row) 中，此外尚有其他三個實驗數據廣續刊在此表之 2, 3, 4 列中，由此等數據均在不同的條件下得之。在實驗 2 中，由 2.00moles 之 NO_2 開始而不是由 1.00mole 之 N_2O_4 開始的。在實驗 3 中，則由 NO_2 及 N_2O_4 之混合物開始，而實驗 4 中將容器之體積由 4 體積更換為 10 呎。此等數據有許多性質如下所述：

(1) 在每種場合， NO_2 之莫耳數的變化，就平衡的程序論對 N_2O_4 恰為兩倍。在實驗 2 及 3 中， NO_2 之莫耳數分別以 0.80 及 0.08 減低，而 N_2O_4

4 大學化學（下）

之莫耳數分別以 0.40 及 0.04 增加。在實驗 4 中 NO_2 之莫耳數以 1.50 增加而 N_2O_4 的以 0.75 減低，自然，此 2:1 之關係以均衡方程式之係數為之。

(2) 在實驗 2 中最終之濃度均與實驗 1 中的相同。這在體積不變及全部成分相同：2 克原子量之氮及 4 克原子量之氧的觀點上不足驚異。兩實驗之唯一不同處是在第一場合，以純 N_2O_4 開始，而第二場合以一等值量之純 NO_2 開始而已。

由相反方向達平衡，推理上充分可以呈相同之最終狀態。實驗 1 及 2 合併在一起可說明一有固定的全部成分及體積之物系其最終平衡狀態的一般原則為與最初存在之品種性質無關。

(3) 在實驗 4 中體積由 4 增至 10 升在平衡時較在實驗 1 中之 NO_2 (1.20 moles) 有更多之 NO_2 (1.50 moles)。換言之，體積增大平衡位置之移動利於 NO_2 之形成。此點將在 § 13-4 中更詳為敘述此種觀察的意義。

注意表 13-1 中的數據，驚訝的見四個實驗對於 NO_2 及 N_2O_4 平衡濃度間均有任何一種定量的關係。尤其比值： $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ 是相同的，約為 0.90，對此四實驗均如此。

$$\text{實驗 1, 2} \quad \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.30)^2}{0.10} = \frac{0.090}{0.10} = 0.90$$

$$\text{實驗 3} \quad \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.48)^2}{0.26} = \frac{0.23}{0.26} = 0.89$$

$$\text{實驗 4} \quad \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.15)^2}{(0.025)} = \frac{0.0225}{0.025} = 0.90$$

實驗地發現此簡單關係對任何含有 NO_2 及 N_2O_4 在 120°C 時之平衡物系均

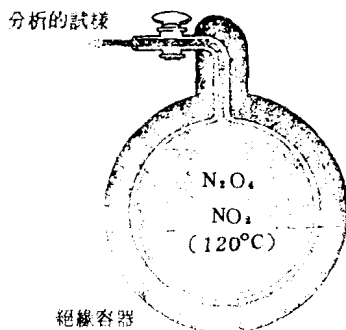


圖 13-1 研究 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ 平衡之儀器

如此。無視此二氣體的开始量是多少或容器的體積是多少。終於在一平衡時，得以如下之關係：

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0.90 \text{ (在 } 120^\circ\text{C)}$$

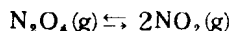
描述之。

更進一步的實驗在不同溫度下用許多不同的含 NO_2 及 N_2O_4 的物系，也導致一般結論：

在任何所與溫度下

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

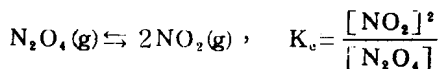
之量爲一常數，與所開始之 N_2O_4 及 NO_2 之量及容器之體積或總壓力無關。
此常數稱爲平衡常數 (equilibrium constant)， K_e 。對於反應



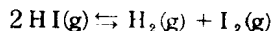
在 120°C ， K_e 之數學值爲 0.90；在 150°C 則爲可觀的大數目：3.2。

13-2 K_e 之一般形式

已見對於反應



至此階段，我們要問對一所與反應能否預言 K_e 之數學式的表示法。此問題之解答，可用如下之反應稍做觀察



其比率爲：

$$\frac{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

6 大學化學（下）

在一所與溫度下有一常數值；即：

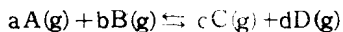
$$K_c = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2}$$

又對於反應： $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 有：

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \times [H_2]^3}$$

此等實例蘊藏着“化學平衡的定律”（Law of Chemical Equilibrium）。

對一般氣相反應可得：



此處A,B,C, 及D分別表示在平衡時，均衡方程式中各不同之質，而a,b,c, 及d 則為各該質之係數：

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \quad (13-2)$$

可見常數， K_c 乃在一平衡物系中以存在之各品種之濃度為其條件。

值得指出一所與反應物系中生成物及反應物在平衡濃度時之條件能用各種方式表示之。例如對於 $NO_2 - N_2O_4$ 物系。選擇 $120^\circ C$ 時之平衡條件可表示之如下：

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.90$$

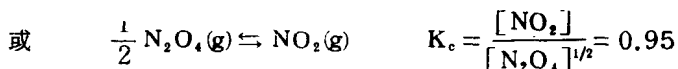
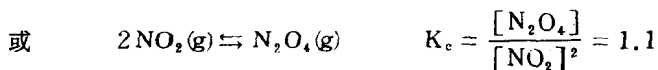
轉變此式也同等有效，即謂：

$$\frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{0.90} = 1.1$$

又若兩邊取其平方根則寫做

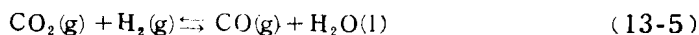
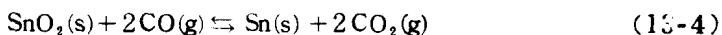
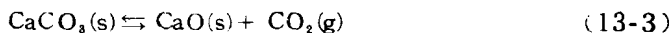
$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}} = (0.90)^{1/2} = 0.95$$

以上所寫的三種方程式以及其他還可以寫的方式都對於在 120°C 時 NO_2 及 N_2O_4 平衡濃度之統御條件的表示是有效的。顯然，至少可以含糊其辭的說，在 120°C 時此物系之“平衡常數為 0.90”。當它與一個化學方程式有關時，平衡常數才有意義。故有：



所有此等表示式在固定的平衡條件下均相當的。

涉及氣體的平衡往往包括純固體及液體為其生成物或反應物的。例如：



對此等反應每一種均見平衡之位置與固體或液體之存在量無關，且其濃度不需要在 K_c 之表示式中出現的。故對於上述三種反應可寫做：

$$13-3 \quad K_c = [\text{CO}_2]$$

$$13-4 \quad K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2}$$

$$13-5 \quad K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2]}$$

見均將固體或液體之項削去。

要瞭解何以能如此的簡化，可討論反應 13-5 之在 50°C 時發生。此方程式暗示在物系中有液體水存在。在第九章中已知在一所與之溫度下水蒸氣壓力與液體水呈平衡時具一固定的值，不與其他氣體之存在有關。在 50°C 時此壓力為 92.5 mm Hg ，相當於（依據理想氣體定律） $0.00460\text{ mole/liter}$ 的濃度。故在 50°C 時水蒸氣之濃度無視其他品種之為何種濃度也。在恒定溫度下，對平衡物系是無所做為的，倘若有若干液態水存在可變更水蒸氣之濃度。故對於平衡常數一般表示式

$$K = \frac{[\text{CO}] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2]}$$

可簡化：

$$K = \frac{[\text{CO}] \times 0.00460}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2]} \quad \text{或} \quad \frac{K}{0.00460} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2]}$$

確定 K_e 。且將兩數 $K/0.00460$ 之比率併入

$$K_e = \frac{K}{0.00460} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2]}$$

此操作亦常用於有液體或固體存在的平衡。如此一質之氣體濃度在一特定的溫度下必須是一常數，可併入 K_e 中，故再呈現。

13-3 K_e 之應用

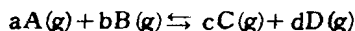
在一所與溫度對一特定反應平衡常數是對化學家有價值的，在化學實驗室希望能起反應，或預言在自然界在此溫度下能否發生。尤其，平衡常數可用以確定如下諸項：

- (1) 一化學物系將移向平衡之方向。
- (2) 一反應將發生之趨勢如何
- (3) 條件之變化將如何影響一化學物系。

茲將討論 K_c 之每種此等應用（第三項應用則在 § 13-4 中討論）。

反應方向之預言

已知對一般氣相反應



生成物及反應物之平衡濃度必須滿足之條件為：

$$\frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K_c.$$

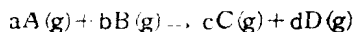
此處 K_c 為在一特定溫度下反應之特性數字。發生反應時，原來濃度之商（original concentration quotient）

$$\frac{(C\text{之原來濃度})^c \times (D\text{之原來濃度})^d}{(A\text{之原來濃度})^a \times (B\text{之原來濃度})^b}$$

將很少會數字的相等，反應將在一方向或另一方向進行俾生成物及反應物之濃度有一比率是平衡時所需要的。可分別為兩種可能性：

一、若
$$\frac{(C\text{之原來濃度})^c \times (D\text{之原來濃度})^d}{(A\text{之原來濃度})^a \times (B\text{之原來濃度})^b} < K_c.$$

則此反應將由左向右進行，即



在此方式中，生成物之濃度增大而反應物之濃度減小。故濃度之商增大直至其等於 K_c ，至此點反應乃停止。

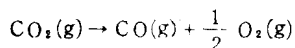
二、若
$$\frac{(C\text{之原來濃度})^c \times (D\text{之原來濃度})^d}{(A\text{之原來濃度})^a \times (B\text{之原來濃度})^b} > K_c.$$

結論得生成物之濃度“太高”而反應物者“太低”均不能呈平衡。故反應必須由右向左進行，即



使濃度之商減小以達平衡值。

例題 13-1 由汽車排氣系統出來的生成物為二氧化碳及特別毒的氣體一氧化碳，在氧的存在下，有如下之平衡達成：



在 $500^\circ C$ 時，此反應之 K_c 為 4×10^{-18} 。假定排出之氣體中 CO_2 氣體之濃度為 10^{-3} mole/liter，而 CO 者為 10^{-5} mole/liter，試預言當：

- 在原始時並無氧存在。
- 在原始時有氧存在，其濃度為 10^{-2} mole/liter（乃在空氣中之正常濃度）。

此反應達平衡時之方向為何如何？

【解】

- a. 若無氧存在，原來之濃度商為

$$\frac{(\text{原來之 } CO) \times (\text{原來 } O_2 \text{ 之濃度})^{1/2}}{(\text{原來 } CO_2 \text{ 之濃度})}$$

必為零。顯然 $0 < K_c$ ，因此，反應必由左向右進行，（即若干 CO_2 必分解），以達平衡。注意此事之發生不論如何 K_c 。對此反應是一個非常小的值。事實上，分解的 CO_2 量是不大的，在平衡時， CO 之濃度僅較開始時的稍大一些而已。由實用的觀點言得一結論謂在缺乏氧時，排出氣體中有致命量之 CO 。

- b. 此處須比較原來濃度商及 K_c 。

$$\begin{aligned} \frac{(\text{原來之 } CO \text{ 濃度}) \times (\text{原來之濃度 } O_2)^{1/2}}{(\text{原來之 } CO_2 \text{ 濃度})} &= \frac{(10^{-5}) \times (10^{-2})^{1/2}}{10^{-3}} \\ &= \frac{(10^{-5}) \times (10^{-1})}{10^{-3}} = 1 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

此原來的濃度商， 1×10^{-3} 較 K_c 之 4×10^{-18} 大甚多。意即反應得由右向左進行，故 CO 變為 CO_2 。在此方式中， CO 及 O_2 之濃度減低，而 CO_2 者增大，直至濃度之商降至 4×10^{-18} 為止，事實上，在達平衡時所有的一氧化碳均被消耗殆盡。故結論謂在排出氣中 CO 之濃度減少，應保證氧之供應須充足。實際上在燃燒燃料時要用過量的空氣。