

原著第四版

大學化學

(採用國際單位制)

(下冊)

William L. Masterton 著
Emil J. Slowinski

潘黃 家蔭 寅樺 譯

臺灣中華書局印行

大學化學

潘家寅 黃蔭樞 譯

(下 册)

CHEMICAL PRINCIPLES

蘇州工業學院圖書館
藏書章
Fourth Edition
William L. Masterson
Emil J. Slowinski

臺灣中華書局印行

中華民國六十八年一月初版

大學化學 (全二册)

下册平裝基本定價伍元正

(郵運滙費另加)

William L. Masterton
Emil J. Slowinski

潘家寅 · 黃陰楫

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

壹業字第捌叁伍號

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：三九四二一號

Chung Hwa Book Company, Ltd.

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



著者 譯者 發行人
登號者 印刷者 發行處

(臺總)平乙書

No.7165

臺專(實)

大學化學

下冊目次

第十四章 反應之自發性；ΔG及ΔS	1
14-1 自發性的規範，有用的功	1
14-2 自由能變化， ΔG	5
14-3 熵變化， ΔS	10
14-4 Gibbs - Helmholtz 方程式	16
14-5 歷史的透視。維拉·基勃斯 (J. Willard Gibbs)	22
習題	25
第十五章 在氣態物系中之化學平衡	32
15-1 $N_2O_4-NO_2$ 平衡物系 K_c 之概念	33
15-2 K_c 之通式及性質	36
15-3 K_c 之應用	40
15-4 平衡位置受情況變化的影響	45
15-5 自由能變化及平衡常數間之關係	55
習題	59
第十六章 反應率	69
16-1 反應率之意義	70
16-2 反應率與濃度之關係	73
16-3 反應率與溫度之關係	84
16-4 催化作用	89
16-5 反應率之碰撞理論	92
16-6 反應機程	95
習題	103

第十七章 大氣	110
17-1 大氣的成分	110
17-2 氮	113
17-3 氧	117
17-4 鈍氣	122
17-5 二氧化碳	123
17-6 水蒸氣	125
17-7 高空	126
17-8 空氣污染	129
習題	140
第十八章 沉澱反應	146
18-1 淨離子的方程式	146
18-2 離子化合物之溶解度	148
18-3 溶解度平衡	151
18-4 在分析化學中之沉澱反應	157
18-5 無機製備中之沉澱反應	161
習題	163
第十九章 酸類與鹼類	169
19-1 水之離解；酸類與鹼類的性質	169
19-2 pH	170
19-3 強酸類與強鹼類	173
19-4 弱酸類	176
19-5 弱鹼類	183
19-6 鹽類溶液之酸—鹼性質	188
19-7 酸類與鹼類之一般學說	190
19-8 歷史的透視：劉易士 (G.N.Lewis)	195
習題	197

第二十章 酸鹼反應	203
20-1 酸 - 鹼反應之型式	203
20-2 酸 - 鹼滴定	212
20-3 緩衝劑	222
20-4 在無機合成中酸 - 鹼反應之應用	226
20-5 在定性分析中酸 - 鹼反應之應用	229
20-6 酸 - 鹼反應之一種工業的應用：索爾味法	233
習題	237
第二十一章 錯離子；配位化合物	245
21-1 配位化合物的結構。錯離子的變化	246
21-2 錯離子的組成	249
21-3 錯離子的幾何型象	254
21-4 錯離子的電子結構	260
21-5 錯離子形成的速率	267
21-6 錯離子平衡	268
21-7 分析化學中的錯合物	270
習題	276
第二十二章 氧化與還原反應：電化學電池	282
22-1 氧化數	283
22-2 均衡氧化 - 還原方程式	288
22-3 電解池	294
22-4 伏打電池	305
22-5 歷史的透視：米查法拉第 (Michael Faraday)	314
習題	316
第二十三章 氧化 - 還原反應：自發性及延伸性	323
23-1 標準電壓	323

4 大學化學(下)

23-2	氧 - 還反應的自發性及延伸性	329
23-3	濃度對電壓的影響	335
23-4	強氧化劑	341
23-5	氧；鐵的腐蝕	347
23-6	分析化學中之氧 - 還反應	351
	習題	354
第二十四章 核反應		360
24-1	放射性	361
24-2	放射性蛻變率	373
24-3	質量 - 能量關係	376
24-4	核裂變	381
24-5	核融合	386
	習題	391
第二十五章 聚合物：天然的和合成的		396
25-1	合成聚合物：加合型	397
25-2	合成聚合物：縮合型	405
25-3	天然聚合物：醣類	410
25-4	天然聚合物：蛋白質	415
	習題	429
附錄 I		
常數，水的性質，及單位之換算		434
附錄 II		
原子及離子的半徑		442
附錄 III		
對數表		444

附錄 IV

習題之答案	446
辭彙解釋	499

第十四章

反應之自發性； ΔG 及 ΔS

在第四章中討論熱化學時，已集中於定壓與定溫方式下發生的反應。在此等情況下，最常遭遇到的問題是熱的流動等於生成物與反應物間焓(enthalpy)之差 ΔH 。

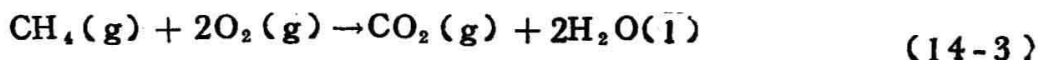
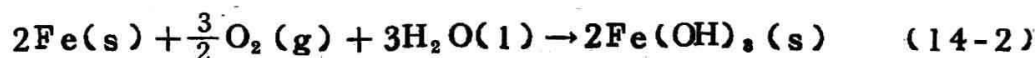
在本章中要討論的是定壓及定溫下發生的反應。這時興趣着重在一個決定性的問題上：如何能預言一所與之反應在此等情況下發生，要多少充分的時間才能發生？換言之，如何能決定何種反應在某一溫度及壓力下將是自發的(spontaneous)？

以後會發現焓變化 ΔH 之符號及大小的知識，將有助於解答此種基本問題。然則，欲建立一完整地一般地自發性的規範，必須先介紹兩個新函數，即自由能變化(free energy change)， ΔG ，及熵變化(entropy change)， ΔS 。

14—1 自發性的規範，有用的功

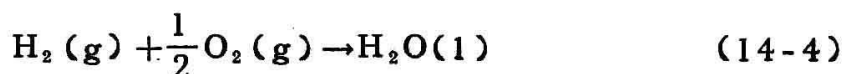
(CRITERIA OF SPONTANEITY. USEFUL WORK)

由經驗知某些化學的及物理的變化在“藉自身”的作用，而沒有受任何外來的影響的意義下是自發的。一塊冰由冰箱中取出會融化。鐵露置空氣中會生銹。甲烷與氧的混合物用一火柴可點燃。某些其他程序則顯然是“非自發的”。從未有人見過在 25°C 一杯之水會成爲一塊冰。一個鐵槌丟在草坪上一整冬季，到了夏天沒有遺失而長了一層銹。天然瓦斯的燃燒產物不再重新組合爲原來的甲烷及氧了。在夏季室溫及大氣壓下有如下之自發性反應，而其逆反應却是非自發的。



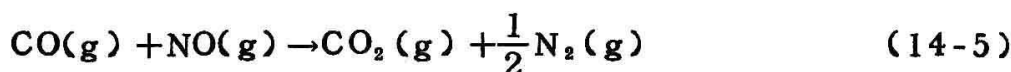
2 大學化學（下）

往往不易說出何種反應是自發的，而表面上却混淆不清。氫及氧之混合物可長期保持不變而無可見的反應發生。這使我們誤認此反應為：



是非自發性的。但若有一火柴之熱或白金絲置此混合物中，乃發生 14-4 反應，且往往是劇烈的爆炸。這昭示由元素形成水是自發的程序，因一俟有一起始便能“自行”發生。若干自發性反應必須有起始點，或在缺乏催化劑時反應就發生得非常緩慢。

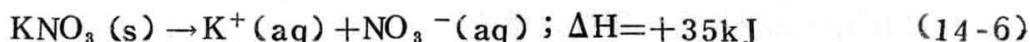
非常適宜的能預言何種所與之反應是有力的自發性的。例如，如下之反應：



若謂此反應能示明為自發性的，是說在 25°C 及 1 atm 壓力下，這可能提供一理想的方法以除去兩種最嚴重的空氣污染物，一氧化碳及一氧化氮。自然值得注意的是適當之催化劑或其他起始反應的方式。換言之，若能由求計得知在任何合理的溫度與壓力下不可能發生反應，則不必再考慮，而應再集中力量用其他方法來由空氣中除去此等品種吧。

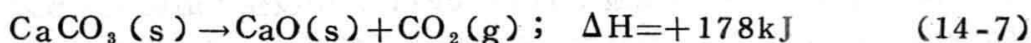
百年以前，許多化學家感到對預言反應之自發性已有了一般的規範。當時占優勢的構想，是由巴黎的 P.M. Berthelot 及哥本哈根的 Julius Thomsen 兩氏所倡言的，即謂所有自發性的反應都是放熱的。若果為真，那麼預言反應之自發性應求計焓之變化， ΔH ，且注意其符號便行了。若 ΔH 為負，則可假定此反應必為自發的；若 ΔH 為正，則此反應應不能自行發生。

大多數放熱的化學反應在 25°C 及 1 atm 下是自發的。對於反應 14-2 至 14-4， ΔH 分別為 -791 kJ，-891 kJ 及 -286 kJ；此等反應每種在室溫及常壓下均為自發性的。另一方面，此簡單法則對許多熟知之相變化却不然。冰之融化（方程式 14-1）便是一例，其在 25°C 及 1 atm 下，其 ΔH 却為一正值 + 6.0 kJ。另一場合在室溫硝酸鉀溶於水中，其溶解程序為：



為吸熱的。

對於自發性用 ΔH 符號來做為一完整的一般規範，還有其他基本的缺點。常常發現在室溫有不自發的吸熱反應，在溫度增高時却變為自發的了。例如二氧化碳及石灰之形成石灰石。



在 25°C 及 1 atm 下反應是非自發的，故世世代代 Dover 的白色斷崖至今存在。但若溫度升至 850°C ，此石灰石分解而成 1 atm 下的二氧化碳。若在低壓下操作此碳酸鈣更易分解；在 $1 \times 10^{-4}\text{ atm}$ 下反應 14-7，在 500°C 下是自發的。於是見溫度增高或壓力降低，則得一吸熱的自發性反應，雖然 ΔH 保持常數的 $+178.0\text{kJ}$ ，則溫度與壓力二者均無關係。顯然 ΔH 符號是在室溫及大氣壓下反應自發性的合理指示物，但並非一般性的規範。

遲至十九世紀，耶魯大學 (Yale) 的數學教授 J. Willard Gibbs 氏才公佈化學反應自發性的合理規範，對研究工作十分有用*。謂：若在恒定的溫壓下，一反應在原則上或實際上能做著有用的功，則此反應是自發的。若必須由其環境施以功來使此反應發生，則此反應不能自動發生的。

欲說明自發性的 Gibbs 規範的意義，首先舉一簡單的物理變化，即水之蒸發為例：



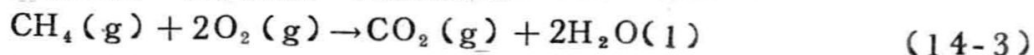
由經驗知此程序為自發的；水在燒杯或小鍋中熱至 100°C 以上煮沸且產生水蒸氣壓力。Thomas Newcomen 氏證明此程序可做為有用的功，這便是 200 年前他設計的實用蒸氣機。注意在實驗室或廚房中沸水在敞口容器內未產生有用之功，蒸氣之力散逸在大氣中並未做到任何方式的功。“能夠”

* “有用的”一詞排除在圖 4 - 7 中所示的“功”。一體積變化過程中在“推回”大氣壓所做的功時完成一恒壓反應，本質上是“無用的”。

4 大學化學（下）

使此程序在一機械諸如一個蒸氣機中做功這事實證明它是自發的。

今再討論一化學反應，甲烷之燃燒：



早已指出此反應自動的發生，只要在一本生燈或瓦斯爐點燃。在此等條件下未做有用之功，所察見的是放出熱。但至少在此有兩種方式能使人相信此反應為我們已做了功。其一使此反應在一內燃機內燃燒於是產生機械能。天然瓦斯今已用做一種燃料來推動私人公司或加州政府機關的大卡車隊。此外甲烷與氧之反應能在一燃料電池（fuel cell）中發生，這便是一種產生電能的設備（圖 14-1）。燃料電池藉此種或他種自發的反應現在已經在阿波羅太空計劃中了，現在已經有由燃料產生電能的主要研究計劃。

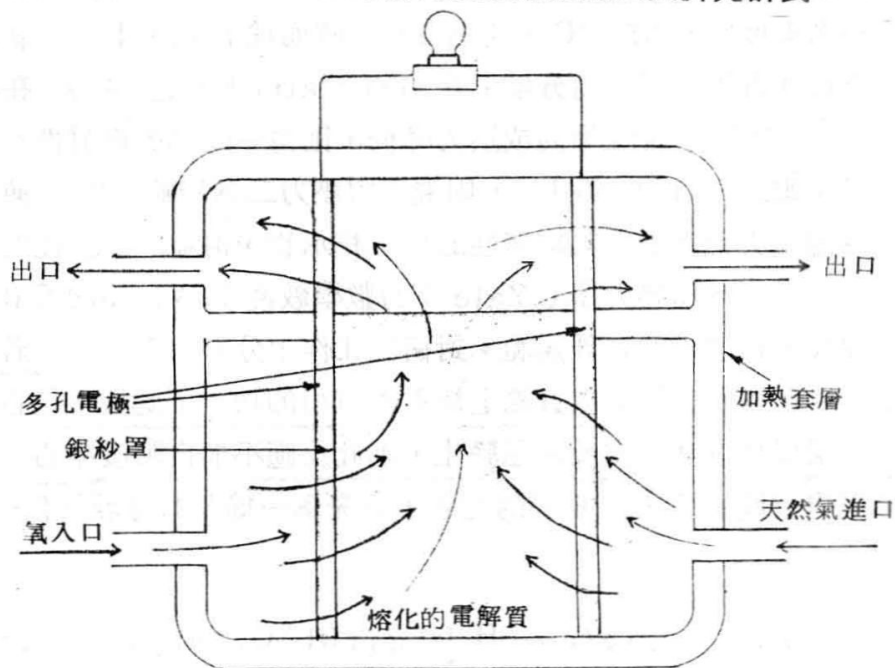


圖 14-1 用甲烷與氧之間的反應在一燃料電池中產生電能。

適與上述兩程序成對比，茲討論水之分解為元素：



此反應可在圖 14-2 所示電解池中發生。但欲發生此反應，必須由外源供應電能，這可能是一個燃料電池，鉛蓄電池，或一組乾電池。因必須做功使反應進行，故結論為這是非自發的。注意“非自發”並非暗示“不可能”；我們常發覺能使非自發的反應發生，但總要使我們做功來才能進行。

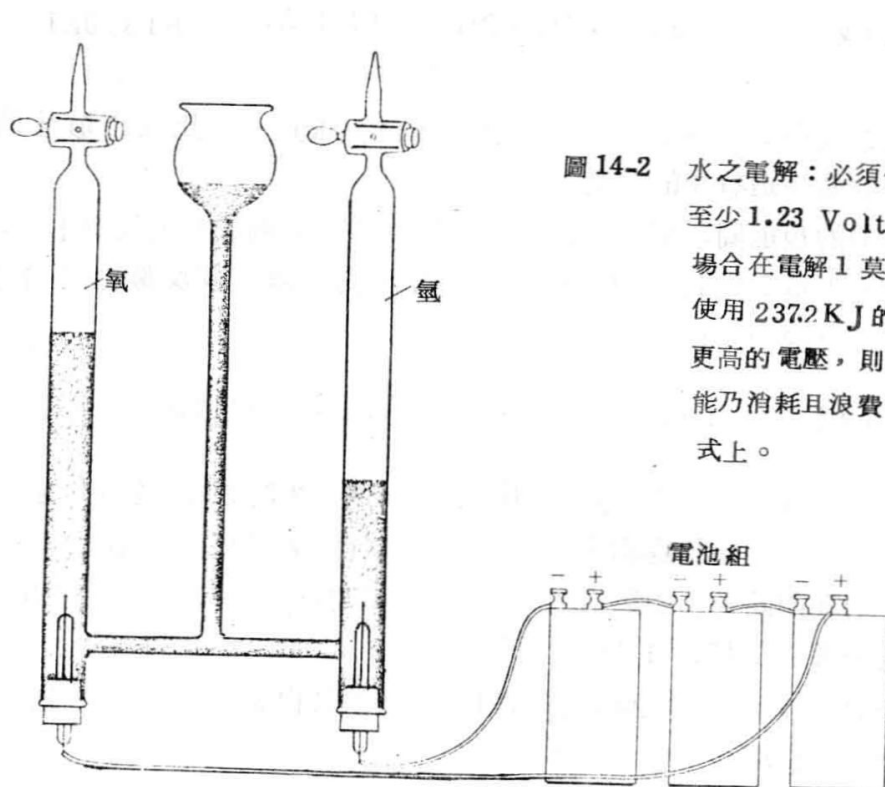
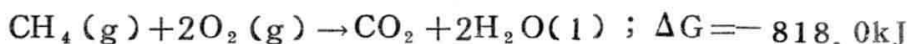


圖 14-2 水之電解：必須供給電極至少 1.23 Volts。在此場合在電解 1 莫耳之水是使用 237.2 KJ 的電能若用更高的電壓，則更多的電能乃消耗且浪費在熱的形式上。

14-2 自由能變化, ΔG (FREE ENERGY CHANGE, ΔG)

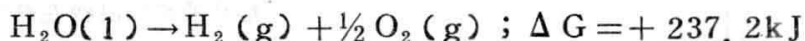
由反應取出之有用的功量，端視若干反應所用於機械的效率有多少而定。天然氣在內燃機中燃燒，只有得到每莫耳甲烷 100 至 200 kJ 之功。在燃料電池中則更好些，或可得到每莫耳甲烷 700 kJ 之功量。雖然能由反應 14-3 求得之功量有一個上限，但不論我們有何等才智或如何的經濟，也從未在 25°C 及 1 atm 下消費每莫耳甲烷能獲得 818.0 kJ 的有用功。即使能得 400 kJ 或 800 kJ 或最適宜的 815 kJ，但也不能設計出一種新發明能使我們用此反應得到比 818.0 kJ 的有用功 (useful work)。

在恒定溫壓下發生的自發反應能產生有用的功，可以用反應中所謂的自由能 (free energy) (以符號 G 表示之) 質之基本性質這一項來說明。尤其生成物與反應物間自由能之差，即如此一反應所限定的有用的功量。對於反應 14-3 生成物 (1 莫耳之 CO_2 及 2 莫耳之 H_2O) 的自由能比反應物 (1 莫耳之 CH_4 及 2 莫耳之 O_2) 的小 818.0 kJ。



對此反應系統自由能減少有一上限 818.0 kJ，當此反應發生時在周圍環境中能產生這有用的功量。

所討論的也能同等對一非自發性反應引用之。例如討論反應 14 - 9 發現生成物 (1 莫耳之 H_2 + $\frac{1}{2}$ 莫耳之 O_2) 的自由能，較反應物 (1 莫耳之 H_2O) 的大 237.2 kJ。



欲使此反應進行，必須至少由周圍環境提供 237.2 kJ 的有用之功 (即由一蓄電池組)，給反應物系所需量之自由能。若能提供 250 或 400 kJ 之電能，則在如此場合中將有若干浪費。但如提供之有用功少於 237.2 kJ，則不能電解 1 莫耳之 H_2O 。

此等討論暗示自由能變化符號對一反應與其自發性之間有一種簡單的關係，可分成三種場合：

一、若 ΔG 為一，反應在恒溫及壓力下能產生有用之功且為自發的。

(spontaneous)

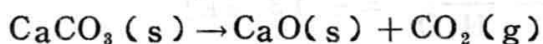
二、若 ΔG 為 +，反應在恒溫及壓力下必須施以功才能起反應，即謂此反應為非自發的 (nonspontaneous)。反之，也可以說“逆反應是自發的”。

三、若 $\Delta G = 0$ ，則此反應系統是呈平衡 (equilibrium)，無驅動力使反應向任何一方向進行。

在 1 atm 下之自由能變化， $\Delta G^{1 \text{ atm}}$

(Free Energy Change at 1 atm, $\Delta G^{1 \text{ atm}}$)

自由能變化 ΔG ，不像焓變化 ΔH ，隨溫度及壓力能有可觀的變化。誠然，若 ΔG 的符號能規範反應之自發性，這是必須的場合。已見如下之反應中有移動的方向：



此程序隨溫度及壓力而變化。在 25°C 及 1 atm 下此反應是不自發的 ($\Delta G > 0$)。可是增高溫度或降低壓力，則此反應可以使之自發 ($\Delta G < 0$)。在表 14-1 中列出各種溫度及壓力下 ΔG 之值。注意變化由 25°C 及 1 atm 時之 $+130 \text{ kJ}$ 至 1000°C ，與 1 atm 時之 -25 kJ ，以及在 1000°C 與 10^{-6} atm 時 (0.1 Pa) 時之 -174 kJ ，適成對比，對此反應在超過此整個溫度壓力時， ΔH 維持恒定在 $+178 \text{ kJ}$ 。

表 14-1 對於反應 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 ΔG 值隨溫度與壓力之變化

$T (^\circ\text{C})$	$P = 1 \text{ atm}$	$P = 10^{-2} \text{ atm}$	$P = 10^{-4} \text{ atm}$	$P = 10^{-6} \text{ atm}$
25	+ 130	+ 119	+ 107	+ 96
200	+ 103	+ 85	+ 66	+ 48
400	+ 71	+ 50	+ 28	+ 7
600	+ 39	+ 5	- 29	- 63
800	+ 7	- 35	- 76	- 118
1000	- 25	- 75	- 124	- 174

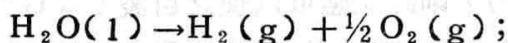
最後在本章中要討論 ΔG 隨溫度之變化。但並不進一步討論隨壓力而起之 ΔG 變化。在所有討論中要研究的是在 1 atm 下自由能之變化。為此寫其符號為 $\Delta G^{1 \text{ atm}}$ 。但應記牢若使壓力加以變更的話， ΔG 反應之自發性的方向可能十分不同的。

在第四章中討論的“熱化學定律”，對於一反應與焓之變化 ΔH 相關，同等美妙的可引用於自由能變化 ΔG ，尤其是：

一、 ΔG 直接比例於在一反應中反應的物質之量或所產生之量。已知 1 莫耳的水 (18.0 g) 在 25°C 及 1 atm 下經反應 14-9 之分解，其 $\Delta G = +237.2 \text{ kJ}$ ，依每克水之自由能變化則為：

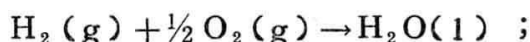
$$1.00 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{237.2 \text{ kJ}}{18.0 \text{ g H}_2\text{O}} = + 13.2 \text{ kJ}$$

二、對於一反應其 ΔG 值與對於該逆反應之 ΔG 值大小乃相等，惟符號則相反。例如：



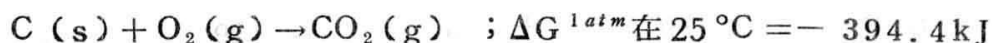
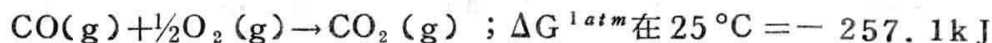
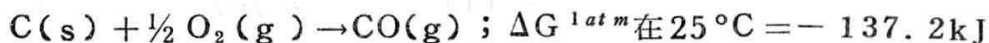
$$\Delta G^{1 \text{ atm}} \text{ 在 } 25^\circ\text{C} = + 237.2 \text{ kJ}$$

而



$$\Delta G^{1 \text{ atm}} \text{ 在 } 25^\circ\text{C} = - 237.2 \text{ kJ}$$

三、若一個反應可視為兩個或更多個其他反應之和，則此全反應之 ΔG 必為各個其他反應之自由能之和，故有：



形成之自由能 (Free Energies of Formation)

第四章中已知焓之變化， ΔH ，得由生成物之形成焓與反應物之形成焓 ΔH_f 求計之。若生成物及反應物之形成自由能 ΔG_f 是有採用價值的，則在化學反應中對於自由能之變化 ΔG 亦可類似的求計得之。一純質之形成自由能是在 1 atm 下由元素質形成的；以符號 $\Delta G_f^{1 \text{ atm}}$ 表示之。在表 14-2 中已列有各種化合物在 25°C 時之 $\Delta G_f^{1 \text{ atm}}$ 的值。

注意到對於大多數化合物在 25°C 及 1 atm 下其 $\Delta G_f^{1 \text{ atm}}$ 為一負值，這暗示一化合物由元素在此等情況下形成普通均是自發的程序。反之，大多數化合物均在 25°C 及 1 atm 下，對於分解是安定的（即不可分解）。也有例外的，其中兩種最有趣味的是 NO ($\Delta G_f^{1 \text{ atm}} = + 86.7 \text{ kJ/mol}$) 及 NO_2

($\Delta G_f^{1atm} = + 51.8 \text{ kJ/mol}$)，原則上，此等化合物應在普通情況下分解為 N_2 及 O_2 。事實上，能很長久的不分解而成爲在空氣污染中之主要問題，這暗示分解率十分緩慢。

表 14-2 在 25°C ，1 atm 下形成自由能 (kJ/mol)

AgBr(s)	- 95.9	CO(g)	- 137.3	H ₂ O(g)	- 228.6	NH ₄ Cl(s)	-203.9
AgCl(s)	- 109.7	CO ₂ (g)	- 394.4	H ₂ O(l)	- 237.2	NO(g)	+ 86.7
AgI(s)	- 66.3	C ₂ H ₂ (g)	+ 209.2	H ₂ S(g)	- 33.0	NO ₂ (g)	+ 51.8
Ag ₂ O(s)	- 10.8	C ₂ H ₄ (g)	- 68.1	HgO(s)	- 58.5	NiO(s)	-216.3
Ag ₂ S(s)	- 40.3	C ₂ H ₆ (g)	- 32.9	HgS(s)	- 48.8	PbBr ₂ (s)	-259.8
Al ₂ O ₃ (s)	-1576.4	C ₃ H ₈ (g)	- 23.5	KBr(s)	- 379.2	PbCl ₂ (s)	-314.0
BaCl ₂ (s)	- 810.9	CoO(s)	- 213.4	KCl(s)	- 408.3	PbO(s)	-188.5
BaCO ₃ (s)	-1138.9	Cr ₂ O ₃ (s)	-1046.8	KClO ₃ (s)	- 289.9	PbO ₂ (s)	-219.0
BaO(s)	- 528.4	CuO(s)	- 127.2	KF(s)	- 533.1	Pb ₃ O ₄ (s)	-617.6
BaSO ₄ (s)	-1353.1	Cu ₂ O(s)	- 146.4	MgCl ₂ (s)	- 592.3	PCl ₃ (g)	-286.3
CaCl ₂ (s)	- 750.2	CuS(s)	- 49.0	MgCO ₃ (s)	-1029	PCl ₅ (g)	-324.6
CaCO ₃ (s)	-1128.8	CuSO ₄ (s)	- 661.9	MgO(s)	- 569.6	SiO ₂ (s)	-805.0
CaO(s)	- 604.2	Fe ₂ O ₃ (s)	- 741.0	Mg(OH) ₂ (s)	- 833.7	SnCl ₄ (l)	-474.0
Ca(OH) ₂ (s)	- 896.8	Fe ₃ O ₄ (s)	-1014.2	MgSO ₄ (s)	-1173.6	SnO(s)	-257.3
CaSO ₄ (s)	-1320.3	HBr(g)	- 53.2	MnO(s)	- 363.2	SnO ₂ (s)	-519.7
CCl ₄ (l)	- 68.6	HCl(g)	- 95.3	MnO ₂ (s)	- 466.1	SO ₂ (g)	-300.4
CH ₄ (g)	- 50.8	HF(g)	- 270.7	NaCl(s)	- 384.0	SO ₃ (g)	-370.4
CHCl ₃ (l)	- 71.5	HI(g)	+ 1.3	NaF(s)	- 541.0	ZnO(s)	-318.2
CH ₃ OH(l)	- 166.2	HNO ₃ (l)	- 79.9	NH ₃ (g)	- 16.6	ZnS(s)	-198.3

在 1 atm 下，自由能變化可由 ΔG_f^{1atm} 數據求計之，其方式完全和用於求計焓變化之由 ΔH_f 數據是類似的，所用之關係式爲：