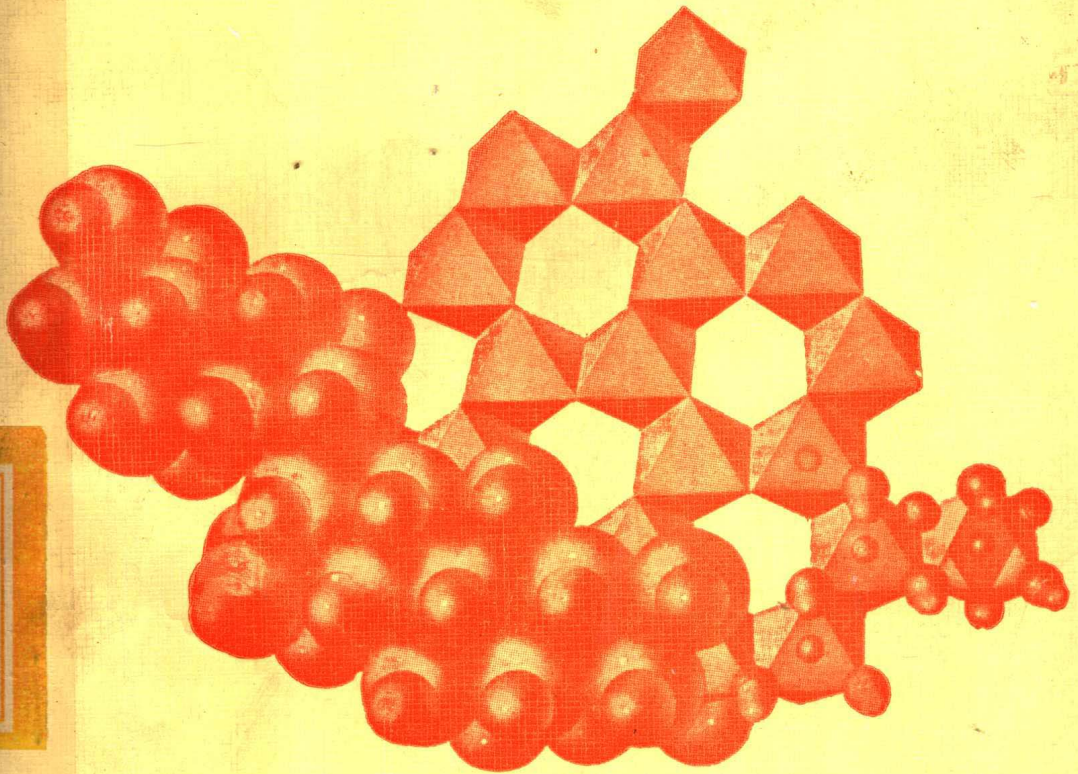


專科化學

下 冊

閻 路 編著



東華書局印行

專科化學

下 冊

閻 路 編 著

東華書局印行



版權所有・翻印必究

中華民國五十九年十二月臺初版
中華民國六十五年 二月臺四版

大學
用書 **化 學** (全二冊)

下冊 定價 新臺幣七十元整

(外埠酌加運費滙費)

編著者 閻 路
發行人 卓 鑫 森
出版者 臺灣東華書局股份有限公司
臺北市博愛路一〇五號
印刷者 臺灣中華書局印刷廠
臺北市雙園街六〇巷九〇號

內政部登記證 內版臺業字第一〇三一號
(59008)

序 言

近年來爲配合經濟發展，二專三專及五專如雨後春筍，應運而生。可是專科教育之課程內容，教育當局尚無明文規定，因此各校採用教本，亦多標奇立異，常與各大學競用較深原文教本以自豪，殊不知學生不但無法領悟課程內容，且使學生學習情緒低落，其害所及不言自喻！

著者根據上述原因，不揣冒昧，着手編著本書，以期對專科教育奉獻一份力量，故特定名爲專科化學。

此書共分上下兩冊，上册十二章中第一章緒論，第二章氣體狀態，第三章原子理論與化學計量，第四章化學元素及週期表，第五章原子構造之理論，第六章離子論，第七章共價鍵及其他鍵結理論，第八章氫，第九章氧及臭氧，第十章水，第十一章液體特性，第十二章溶液論。一至四章是化學之基礎，希能逐節講授，藉以奠定學生接受此一學科之能力。第五章以後編排風格變爲由淺而深，授課教師可按授課時數及其客觀條件之所限，酌予部份可以略而不授，對全書內容並無損傷。下册十章中第十三章化學動力學，第十四章化學平衡，第十五章酸、鹼及鹽類，第十六章氧還反應及電化學，第十七章固態論，第十八章金屬及其化合物，第十九章配位結合，第二十章非金屬元素及其化合物，第二十一章有機物，第二十二章核化學，下册各章均按由淺而深之法描述內容，希採用本書各專校，基於學校性質之不同，學生素質之懸殊，授課教師可按實際情形隨意省略不必全授。

本書名義雖爲專科化學，但若用爲大一或高中化學教師之參考圖書，亦能有所裨益。

本書在編寫之際，承蒙同仁中楊祖武及梁家鳳二位先生校正稿件，

2 化 學 (下冊)

提供很多建議，又蒙東華書局卓鑫森先生之支援，能使本書順利付印問世，著者特致謝忱之意。因於百忙之中倉促成書，難免有欠妥之處，敦懇我化學先進多予指正，以期再版時修訂。

寫於鳳山

著者 閻 路

化 學

下 冊 目 次

第十三章 化學動力學	313~349
13-1 化學動力學及反應率之簡介	313
13-2 反應率式之導出	315
13-3 分子碰撞論	321
13-4 活化能	324
13-5 活化複合體	326
13-6 催化劑	328
13-7 酵素催化反應	339
13-8 鏈鎖反應	341
13-9 聚合反應及爆炸反應	343
第十四章 化學平衡	350~382
14-1 化學平衡之由來	350
14-2 平衡及平衡常數	351
14-3 自由能及化學親和力	356
14-4 標準自由能	365
14-5 平衡移動	368
14-6 離子平衡及其各平衡常數	371

第十五章 酸、鹼及鹽類 383~414

- 15-1 酸及鹼之特性..... 383
- 15-2 酸、鹼、鹽類之分類及命名..... 384
- 15-3 酸、鹼及鹽類之製法 387
- 15-4 酸鹼中和反應..... 392
- 15-5 強酸及強鹼..... 396
- 15-6 氫離子濃度..... 397
- 15-7 酸及鹼廣義的研究發展..... 404
- 15-8 結構與強度..... 409

第十六章 氧還反應及電化學 415~448

- 16-1 廣義之氧化及還原..... 415
- 16-2 原子價與氧化及還原..... 417
- 16-3 氧化劑及還原劑..... 419
- 16-4 氧還平衡方程式..... 420
- 16-5 氧還滴定..... 423
- 16-6 電極氧還反應..... 425
- 16-7 原電池及蓄電池..... 435
- 16-8 電動力..... 439

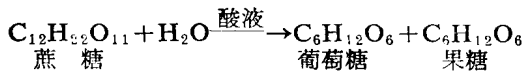
第十七章 固態論 449~486

- 17-1 固體研究之沿革..... 449
- 17-2 密集堆之理論..... 452
- 17-3 以 X 射線探討晶體組態..... 454
- 17-4 晶體與能量之關係..... 459
- 17-5 晶體之結合..... 468

17-6	半導體	472
17-7	晶體缺陷	479
17-8	絕緣體、半導體及導體	484
第十八章 金屬及其化合物		487~525
18-1	金屬在自然界之存在情形	487
18-2	金屬礦石分離法	489
18-3	金屬之冶煉	490
18-4	金屬之物理特性	498
18-5	金屬之化學特性	513
18-6	金屬間化合物	522
第十九章 配位結合		526~553
19-1	配位理論之緣起	526
19-2	半極性二重結合	527
19-3	錯合體之種類及名稱	528
19-4	配位結合之形態	530
19-5	光譜化學之系列	534
19-6	配位子之種類	536
19-7	錯合體電子結構理論	538
19-8	錯合物之光學特性	543
19-9	錯合物之磁性問題	548
19-10	錯離子之反應	550
第二十章 非金屬元素及其化合物		554~606
20-1	惰性氣體(或曰鈍氣)	554
20-2	鹵族元素(或稱鹵素)	561

20-3	硫屬元素	572
20-4	第 VA 屬元素	578
20-5	碳及矽之化學特性	590
第二十一章 有機物		607~646
21-1	有機物之通性	607
21-2	有機物之化學式	609
21-3	有機物之分類、命名及環狀結構	610
21-4	官能團	619
21-5	取代及加成	624
21-6	分解、合成及其他反應	629
21-7	有機理論之一般	636
第二十二章 核化學		647~677
22-1	放射性元素及其特性	647
22-2	放射線之種類	648
22-3	原子蛻變及遷位律	650
22-4	穩定核	653
22-5	束核能	657
22-6	放射線量單位	659
22-7	放射性之探測	660
22-8	人工核之蛻變	662
22-9	核反應之種類及人工放射性元素	663
22-10	超鈾元素	666
22-11	核分裂及核融合	669
22-12	放射性同位素	673

至於化學反應率之定性的觀測，早由遠古先民冶鍊及釀造中有詳細記載，但是明確做定量之研究，卻到1850年由魏希米(L. Wilhelmy)才開始實施，他用酸液處理蔗糖轉化 (inversion) 為葡萄糖及果糖，其轉化式如下所示：



轉化式中之葡萄糖及果糖，均為單醣類之六碳糖，其分子式雖無不同之處，但其結構式根本兩樣，葡萄糖含有醛基，故有醛糖之名，果糖含有酮基，故亦有酮糖之號，魏希米利用旋光儀 (polarimetric) 觀測蔗糖濃度變化速率，藉以求出其反應率常數 (rate constant)。今設蔗糖之濃度為 $[A]$ ，其反應率之公式可寫成：

$$S = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \dots\dots\dots(13-1)$$

上式中之 S 為反應率，其單位是莫耳數/升·秒或莫耳數/升時，這也就是說反應率與參預反應物質之莫耳數/升成正比，與反應時間成反比。不過當反應時間在變時最好採用 dt 來表示之，相對地，參預反應物質之每升莫耳數或濃度 $[A]$ 當然亦復在變，故採用 $-d[A]$ 來表示之，吾人若用文字來形容 (13-1) 式時，是在瞬時之反應物質濃度之轉變對時間之變率為反應率，它與物質之莫耳數或濃度成比例，若乘以比例常數 k ，左右兩側之值必相等。

此比例常數 k ，特稱為反應率常數或曰比速率 (specific rate)。1863年格得堡及瓦計 (Guldberg and Waage) 提出化學平衡動的性，後有范特豪夫 (Van't Hoff) 提出平衡常數 (參第14章) 為可逆反應的反應率常數之比值。

1865~1867年哈明特及艾松 (A. V. Harcourt and W. Esson) 以高錳酸鉀 (KMnO_4) 與草酸 (HOOC-COOH) 相混，研究其反應率時，

因知該二物質濃度之相乘積，可以求出其反應率。

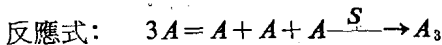
實測反應率，除魏希米之偏光測定法外，現已有吸收光譜及比色分析法；1951年馬久里 (T. G. Majury) 創立介電常數測定法；同年格拉西 (N. Grassie) 亦創立折射率之測定法，另有因反應體積變化測定之膨脹計 (dilatometer) 法等，對化學變化反應率之內容，有更深入之了解。

13-2 反應率式之導出

為求化學變化之反應率或其常數，均應熟知反應率式導出之法，故特提出加以描述：

13-2-1 反應率式 設有 A, B 二物質，變為 AB 化合物時，其化學反應式： $A + B \xrightarrow{S} AB$

其反應率式： $S = k[A][B]$ (\because 據(13-1)式及艾松等之主張) 倘反應物質具有左側係數，是表示物質莫耳數的倍數，故應在其濃度上附加同數之指數，例如 $3A$ 其反應式及反應率式當如下示：

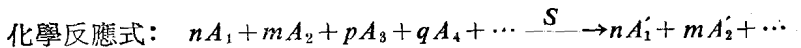


$$\text{反應率式： } S = k[A]^3$$

因此，今設有 $3A + 2B \xrightarrow{S} A_3B_2$

$$\text{其反應率式： } S = k[A]^3 \cdot [B]^2$$

以此類推，無論如何複雜之反應式，均可順利地求出其反應率式如下所示：



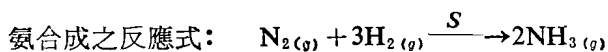
$$\text{反應率式： } S = k[A_1]^n \cdot [A_2]^m \cdot [A_3]^p \cdot [A_4]^q \cdot \dots$$

反應率式之 $[]$ 符號，是代表反應物質之濃度，即所謂莫耳/升，有時以

大寫 C 字代替 $[]$ 符號, 故上式可改寫如下:

$$S = k C_{A_1}^n \cdot C_{A_2}^m \cdot C_{A_3}^p \cdot C_{A_4}^q \cdots \cdots$$

凡以反應物質濃度之相乘積, 再乘以反應率常數, 便得其反應率者曰質量作用定律 (law of mass action), 當然溫度不變為原則。若反應物質為氣體, 可以壓力代替濃度, 試以氮與氫合成為氨之反應式及其反應率式之求法為例, 可寫成如下所示:

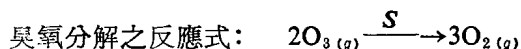


$$\text{濃度之反應率式: } S = k [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$$

$$\text{分壓之反應率式: } S = k \cdot P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3$$

為區別方便起見, 凡採用濃度求反應率時, 其常數改為 k_c , 凡採用分壓求反應率時, 其常數改為 k_p , 前者稱為濃度反應率常數, 後者為分壓反應率常數, 二值並不相同。

13-2-2 反應機構 當某一反應式在寫出其反應率式之前, 必須對其反應內容, 有正確之了解, 否則所寫出的反應率式可能與實際情形相去甚遠。今舉臭氧分解為氧之反應式為例, 紛陳如下:



按質量作用定律求出之反應率式應如下:

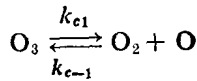
$$S = \frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = k_{c_2} [\text{O}_3]^2 \cdots \cdots (13-2)$$

上式之 k_{c_2} 是代表濃度反應率常數。

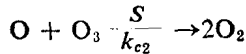
由表面看來, 上式似無不當之處, 但實際之反應率式卻因不只是兩個莫耳臭氧在起質量作用, 故應寫成下式:

$$S = \frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_a [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \cdots \cdots (13-3)$$

(13-3)式與(13-2)式求出之反應率完全不同，而(13-3)式求出之值，與實驗求出之值非常接近，故對臭氧分解反應率式，當然採用(13-3)式的。不過(13-3)式究竟如何導出？這一問題完全有賴反應機構(reaction mechanism)來完成。當臭氧進行分解反應之際，形成可逆反應式如下：



這說明可逆反應達於平衡狀態時，在外見上臭氧分解之莫耳停止不前，也就是無法使臭氧獲致完全分解反應，可是在平衡狀態下產生若干氧原子，能與臭氧作用，促成臭氧真的分解反應為：



故其分解反應率式為：

$$s = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{c2}[\text{O}][\text{O}_3] \dots \dots \dots (13-4)$$

由上述的可逆反應式，求出前向及逆向二反應率式各為：

$$s_1 = k_{c1}[\text{O}_3]$$

$$s_{-1} = k_{c-1}[\text{O}][\text{O}]$$

平衡狀態時， $s_1 = s_{-1}$ 故得 $k_{c-1}[\text{O}_2][\text{O}] = k_{c1}[\text{O}_3]$

因知 $[\text{O}] = \frac{k_{c1}}{k_{c-1}} \cdot \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = \frac{K[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} \quad (\because \text{范特豪夫主張 } K = k_{c1}/k_{c-1})$

將上式代入(13-4)式得前述之(13-3)式如下：

$$\begin{aligned} s &= k_{c2}[\text{O}][\text{O}] \times \frac{K[\text{O}][\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = \frac{k_{c2} \cdot K[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \\ &= \frac{k_a[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad (\because k_a = k_{c2} \cdot K) \end{aligned}$$

由臭氧分解為氧之反應率式一事看來，我們在計算反應率時，決不可只憑化繁為簡的反應式為依據，這樣寫出的反應率式有時造成嚴重錯誤，故反應機構對反應率式是具有極為重要之地位。(故在下節特將反應率式之級 (order) 提出，做進一步說明。)

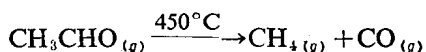
13-2-3 反應級 反應率式中之反應物質濃度因數的冪(指)數之和，特稱為反應級 (reaction order)，亦有人稱之為反應階程。例如反應物質濃度因數的冪數之和為 1 者曰第 1 級反應 (first order reaction)，若其冪數之和為 2 者曰第 2 級反應 (second order reaction)，以此類推到更高級反應 (參表 13-1)。

表 13-1 若干級反應的反應率式之冪數

第 1 級 反應	
$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	反應率 = $k_c[\text{N}_2\text{O}_5]$
$2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Au}} 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	反應率 = $k_c[\text{N}_2\text{O}]$
$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	反應率 = $k_c[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$
$2\text{NO}_2\text{Cl} \longrightarrow 2\text{NO}_2 + \text{Cl}_2$	反應率 = $k_c[\text{NO}_2\text{Cl}]$
$\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	反應率 = $k_c[\text{N}_2\text{O}_4]$
第 2 級 反應	
$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	反應率 = $k_c[\text{N}_2\text{O}]^2$
$2\text{NOCl} \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	反應率 = $k_c[\text{NOCl}]^2$
$2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	反應率 = $k_c[\text{NO}_2]^2$
第 3 級 反應	
$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	反應率 = $k_c[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NOCl}$	反應率 = $k_c[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$	反應率 = $k_c[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$

由上表所示之反應式及其反應率式之間，並不能徒以反應式的型式來決定其反應率式的，這一點是應特別注意。例如 N_2O_5 與 NO_2 之分解反應式的型式完全一樣，可是前者為第 1 級反應，而後者卻為第 2 級反應，這些不同處理之原因，都是由於實驗結果所作的決定。

在 $450^\circ C$ 氣態乙醛 (CH_3CHO) 起分解反應如下式：



而其反應率式，不但不是第 1 級反應，亦不是第 2 級反應，而是下列情形：

$$\text{反應率} = k_c [CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$$

所以反應的級，不一定都是整數，零級及分數級均屬常見不足為怪。

13-2-4 反應率常數 大多數化學反應是循一聯串階段連續進行，故不但反應級如上所述，有整數分數之別，而反應率常數亦因反應行為複雜而趨複雜。前在反應機構中所舉臭氧分解反應率時，其反應率常數 k_a ，便是由幾種不同常數所導出，這種情形基於下列三種反應行為所構成：

1. 可逆一級反應式 $A \xrightleftharpoons[k_{c2}]{k_{c1}} B$ 反應率 $= -k_{c1}[A] + k_{c2}[B]$
平衡時 $[A]$ 及 $[B]$ 分別代表 A 及 B 之平衡濃度，在未反應時 A 之濃度為 $[A_0]$ ，則得平衡常數 K 為：

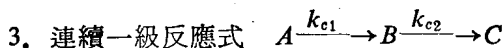
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{[A] - [A]}{[A]} = \frac{k_{c1}}{k_{c2}} = K$$

2. 平行一級反應式 $A \xrightarrow{k_{c1}} B$ 同時 $A \xrightarrow{k_{c2}} C$ 這種一物同時發生兩種或兩種以上之反應，在有機化學中屢見非鮮，其反應率 $= k_{c1}[A] + k_{c2}[A] = (k_{c1} + k_{c2})[A]$ 同時求出無限長時間 A 轉變成 B

之分率爲 $\frac{k_{c_1}}{k_{c_1}+k_{c_2}}$ ，任一時間 $[A]$ 、 $[B]$ 及 $[C]$ 三者之和，必等於 A 之原濃度 $[A_0]$ ，故 B 及 C 之濃度爲：

$$[B] = \frac{k_{c_1}}{k_{c_1}+k_{c_2}} [A_0], \quad [C] = \frac{k_{c_2}}{k_{c_1}+k_{c_2}} [A_0]$$

故 B 及 C 濃度比爲 $\frac{k_{c_1}}{k_{c_2}}$ ，反應率比爲常數。



這種由 A 變 B ，馬上由 B 變 C ，在有機及無機化學變化中，時有所見，其反應率式爲：

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{c_1}[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{c_1}[A] - k_{c_2}[B]$$

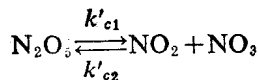
$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c_2}[B]$$

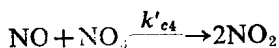
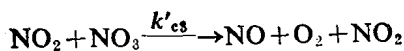
設在反應開始前 $[A] = [A_0]$ ，經推算結果，知 $[B] = \frac{k_{c_1}}{[k_{c_2} - k_{c_1}]} [A_0]$ ，

$$[C] = \left(1 + \frac{1}{k_{c_1} - k_{c_2}}\right) [A_0]。$$

回顧前節表 13-1 之 N_2O_5 ，其反應率 $= k_c [N_2O_5]$ ，並未感到反應率常數之複雜經過，特提出加以描述，藉知某些複雜反應式之反應率常數，導出極爲困難。

根據實測 N_2O_5 之分解，在一定溫度 ($0 \sim 200^\circ C$) 及一定壓力 ($10^{-2} \sim 10$ atm) 下爲第一級之反應，其反應機構並非單分子分解，其分解反應式如下所示：





式中 $k'_{c2} > k'_{c3}$, $k'_{c4} > k'_{c3}$ 故反應率常數 k'_{c3} 為定速階段 (rate determining step)。中間生成物 NO_3 及 NO 之穩定狀態下其反應率為：

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 = k'_{c1} [\text{N}_2\text{O}_5] - [k'_{c2} + k'_{c3}] [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] - k'_{c4} [\text{NO}] [\text{NO}_3]$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0 = k'_{c3} [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] - k'_{c4} [\text{NO}] [\text{NO}_3]$$

求得 NO 及 NO_3 之濃度在穩定狀態時各為：

$$[\text{NO}] = \left(\frac{k'_{c3}}{k'_{c4}} \right) [\text{NO}_2], \quad [\text{NO}_3] = \frac{k'_{c1} [\text{N}_2\text{O}_5]}{(k'_{c2} + 2k'_{c3}) [\text{NO}_2]}$$

代入 N_2O_5 之反應率式中得下列的結果：

$$\text{反應率} = \frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{2k'_{c1}k'_{c3}}{k'_{c2} + 2k'_{c3}} [\text{N}_2\text{O}_5] = k_r [\text{N}_2\text{O}_5]$$

故不但證明 N_2O_5 之分解為第 1 級反應，同時也說明外見上極為簡單之反應率常數 k_r ，原是由 $\frac{2k'_{c1}k'_{c3}}{k'_{c2} + 2k'_{c3}}$ 所導出。

反應率常數的單位，按反應級的不同，而亦不同。第一級反應之 k_{c1} 為 $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \times \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} = \text{sec}^{-1}$ ，第二級反應之 k_{c2} 為 $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \times (\text{l} \cdot \text{mole}^{-1})^2 = \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ，以此類推，當第 n 級反應之 k_{cn} ，其單位為 $[\text{時間}]^{-1} [\text{濃度}]^{1-n}$ 。

13-3 分子碰撞論

第一次世界大戰之際，特勞芝及路易士 (M. Trautz, W.C.M. Le-