



第四章

化學反應的型態與溶液的計量化學
(Solution Stoichiometry)

§ 水

生命之必需

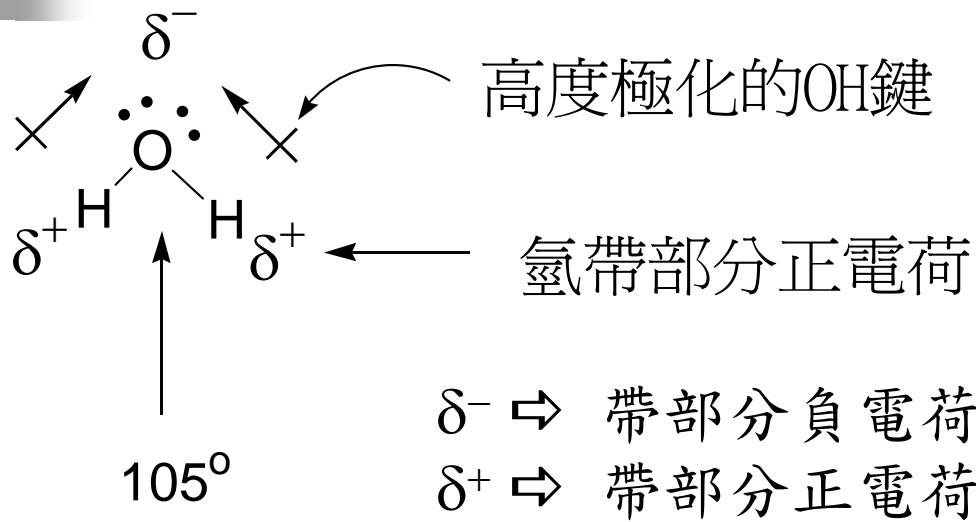
是一種常用的溶劑(solvent)

⇒ 形成水溶液(aqueous solution)

常以(aq)的下標表示

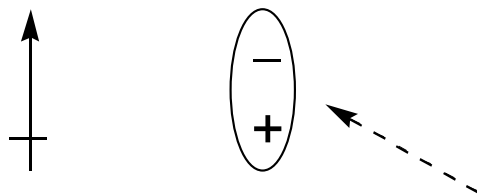
例如： $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$

◎ 結構



整體而言：
為一極性分子
(polar molecule)

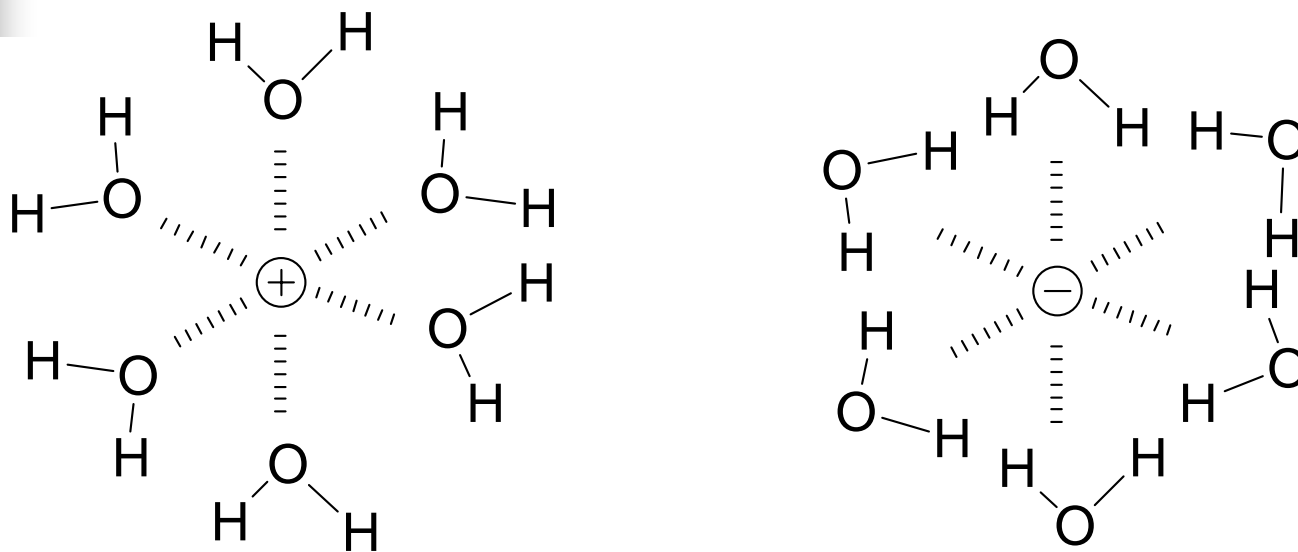
$\delta^- \Rightarrow$ 帶部分負電荷
 $\delta^+ \Rightarrow$ 帶部分正電荷



偶極距(dipole)
的向量合

有時會以這種圖像表示之

當離子固體溶解於其中時



Solvation
shell
(包溶層)

當離子固體溶解於其中時

離子是被包溶的(solvated)，有一包溶層將之包圍

例：



水易溶解極性物質

但不易溶解非極性(nonpolar)物質

§ 水溶液的性質

導電度(electric conductivity)

1884年 阿瑞尼斯(Arrhenius, 1859-1927; 1903年諾貝爾獎)
在研究酸、鹼與鹽類水溶液的導電度後
提出導電度是由於離子的存在

註：van't Hoff (1901 Nobel prize); Ostwald (1909 Nobel prize)

非電解質(nonelectrolyte)

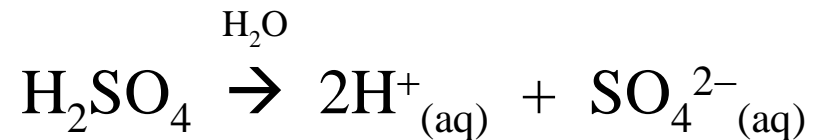
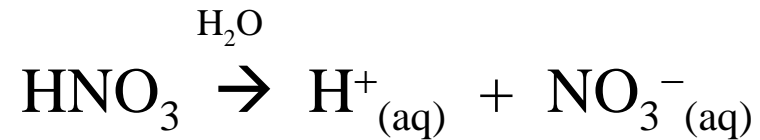
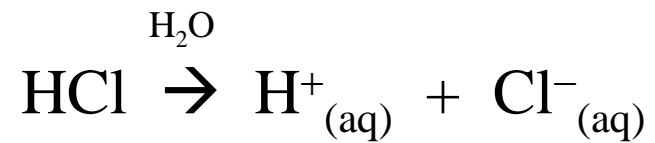
弱電解質(weak electrolyte)

強電解質(strong electrolyte)

◎ 強電解質

可溶的鹽類(salts)
強酸

NaCl
HCl

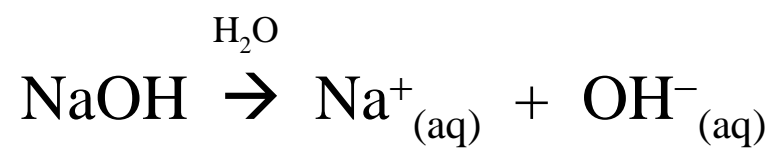


阿瑞尼斯定義酸為：任何溶於水中能產生 H^+ 離子的物質

◎ 強電解質

強鹼

NaOH



氫氧離子(hydroxide ion)

§ 濃度 (concentration)

莫耳濃度 (molarity)

$$M = (\text{溶質莫耳數}) / (\text{溶液的升數}) \quad (\text{mol/L})$$

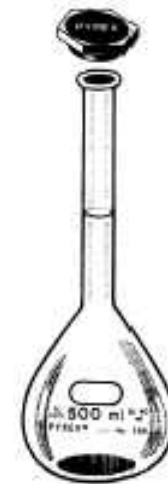
稀釋 (dilution)

使用工具：

刻度吸量管 (graduated pipet)

定量吸液管 (volumetric pipet)

容量瓶 (volumetric flask)



§ 化學反應常見的幾個基本型態

沉澱反應

酸鹼反應

氧化還原反應

◎ 沉澱反應

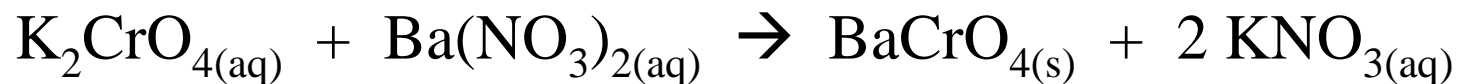
$\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})} \rightarrow$ 產生一黃色沉澱(precipitate; ppt)

$\Leftrightarrow 2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$

\Leftrightarrow 可能組合： K_2CrO_4 ， KNO_3 ， BaCrO_4 ， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

可溶↑

↑沉澱



◎ 對溶解度應有的基本認識

一些規則

- 硝酸鹽類：可溶
- Na^+ ， K^+ ， NH_4^+ 之鹽類：可溶
- Cl^- 之鹽類：可溶

例外： AgCl ， PbCl_2 ， Hg_2Cl_2
↑ 溶於熱水

- 硫酸鹽類：可溶

例外： BaSO_4 ， CaSO_4 ， PbSO_4

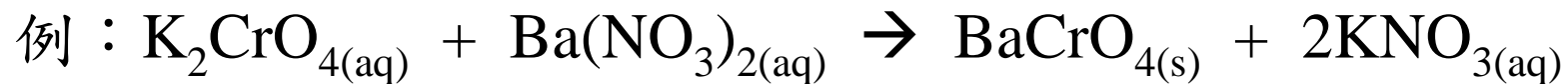
- OH^- 之鹽類：微溶

例外： NaOH ， KOH ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (邊緣)

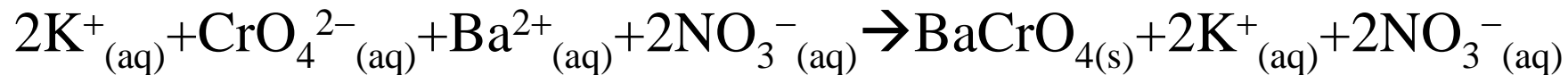
- S^{2-} ， CO_3^{2-} ， PO_4^{3-} 之鹽類：微溶

§ 反應方程式

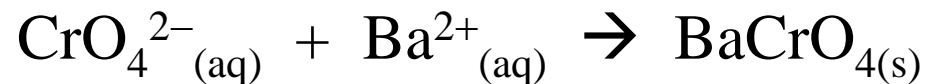
- 以分子型態表示



- 以離子型態表示



- 淨離子反應



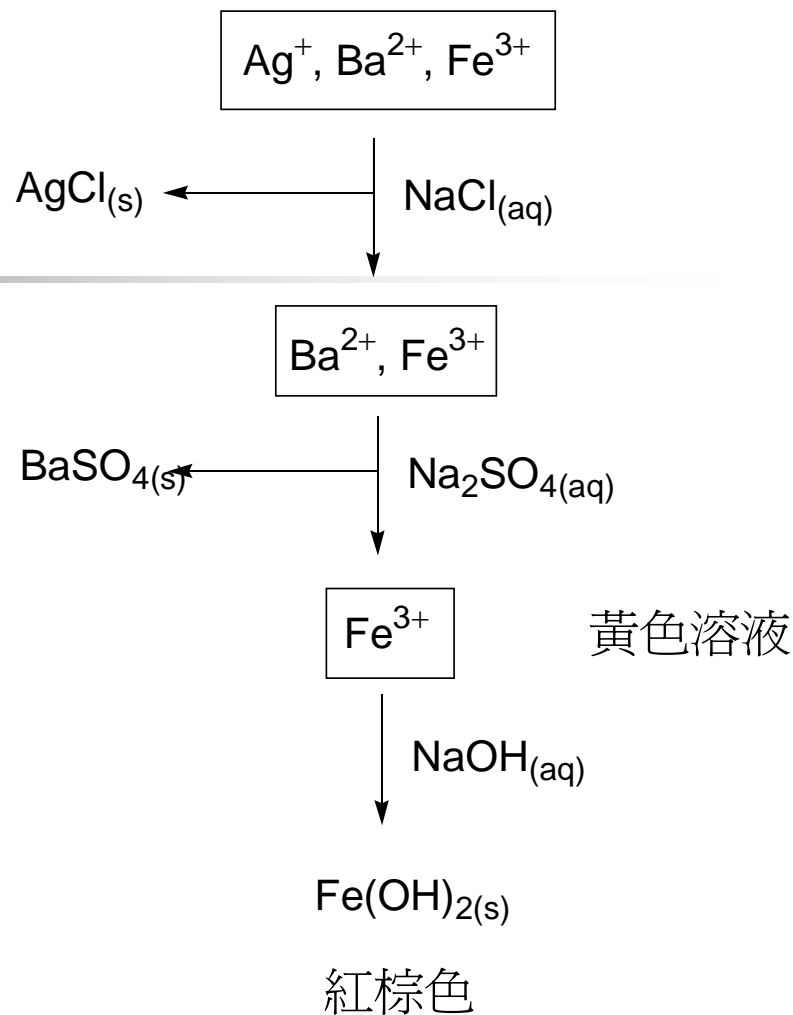
§ 選擇性的沉澱

利用溶解度的不同
以達分離的效果

例如：

分離 Ag^+ ，
 Ba^{2+} ，
 Fe^{3+}

的 (NO_3^-) 溶液



利用這種分離方法並鑑定離子為何：定性分析

將所得之沉澱收集乾燥後秤重：重量分析(gravimetric analysis)

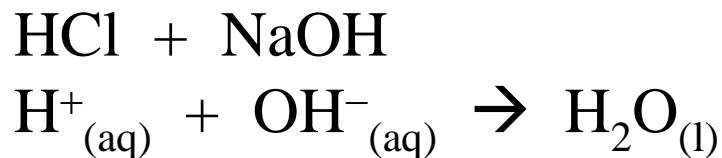
§ 酸鹼反應

1923年 布朗斯德與羅瑞(Brønsted and Lowry)定義

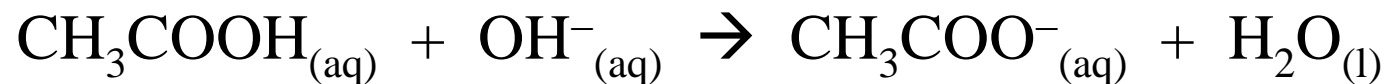
酸為質子提供者

鹼為質子接受者

例：



例：



酸 + 鹼 \rightleftharpoons 新的酸 + 新的鹼

↑ 共軛(conjugated)酸鹼對 ↓

§ 酸鹼反應

運用：酸鹼滴定

需要一個標準酸或標準鹼

使用滴定管(buret)

使用指示劑以決定滴定終點



§ 氧化還原反應

此類反應有電子轉移發生

➤失去電子：
氧化(oxidation)
氧化態增加
可用作還原劑

➤得到電子：
還原(reduction)
氧化態數降低
用作氧化劑

◎ 決定氧化態數的規則

- 元素態的原子定為0

例：Na_(s)，O_{2(g)}，O_{3(g)}

- 單一原子的離子氧化態即為其電荷數

例：Na⁺：+1

- 氫：

與非金屬形成共價鍵時	+1
與金屬鍵結	-1

- 氧：

通常為	-2
但O ₂ ²⁻	-1

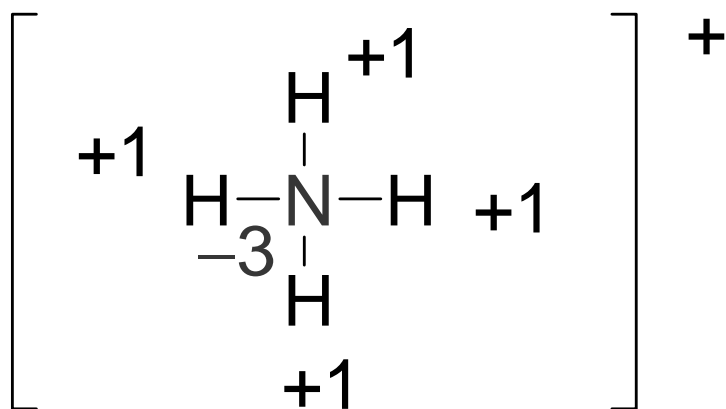
◎ 決定氧化態數的規則

• A-B

+1 -1

↑ 電負度高者為 -1

• 總電荷必需平衡



$$4(+1) + (-3) = +1$$

有機化合物的規則

碳

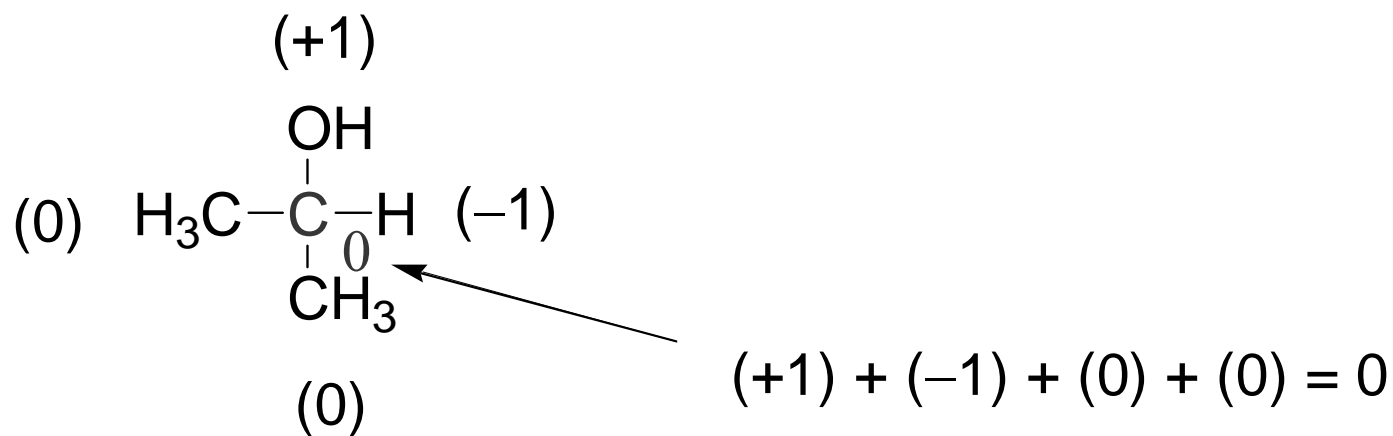
與一個電負度比碳低者結合(如H)： -1

與另一個碳結合： 0

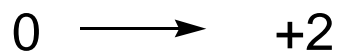
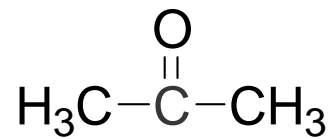
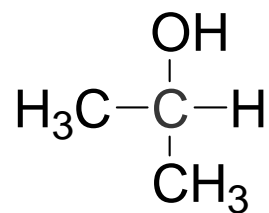
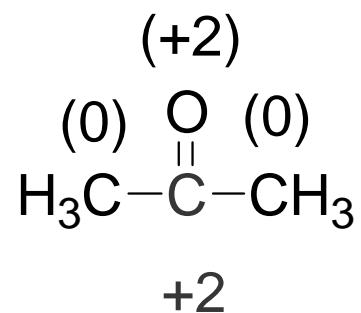
與一個電負度比碳高者結合(如O)： +1

將上述氧化數相加

例

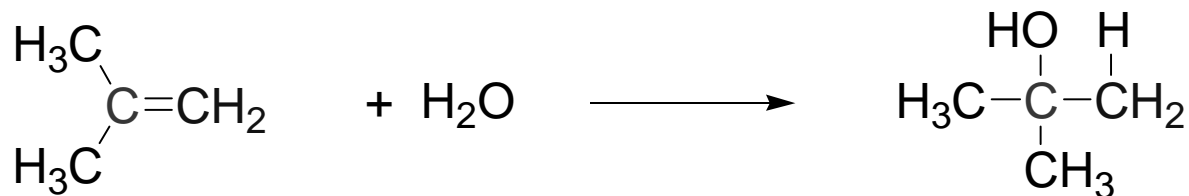


有機化合物的規則

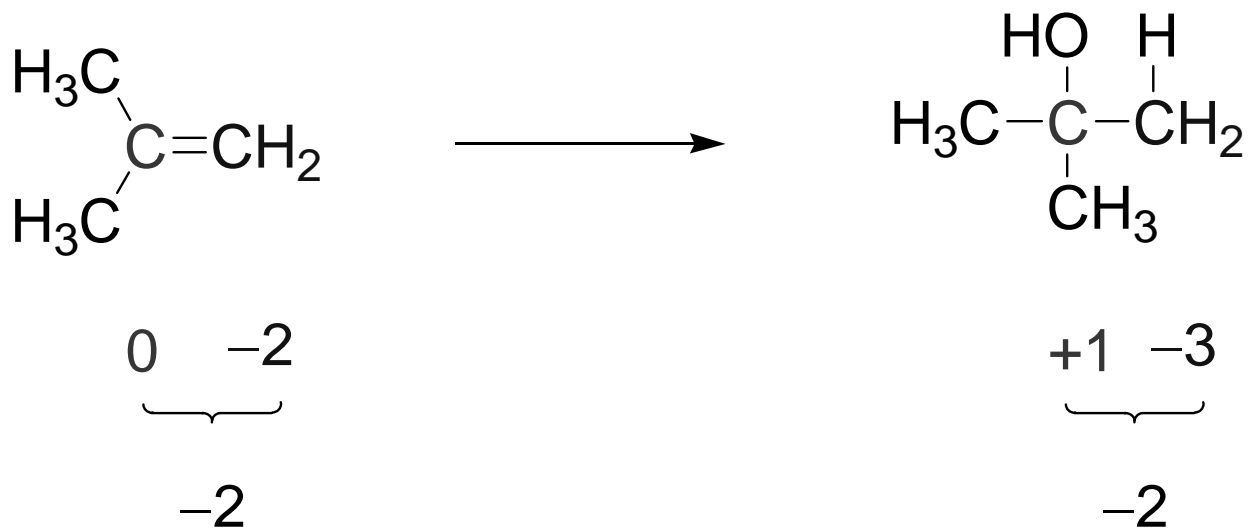


氧化

非氧化還原反應

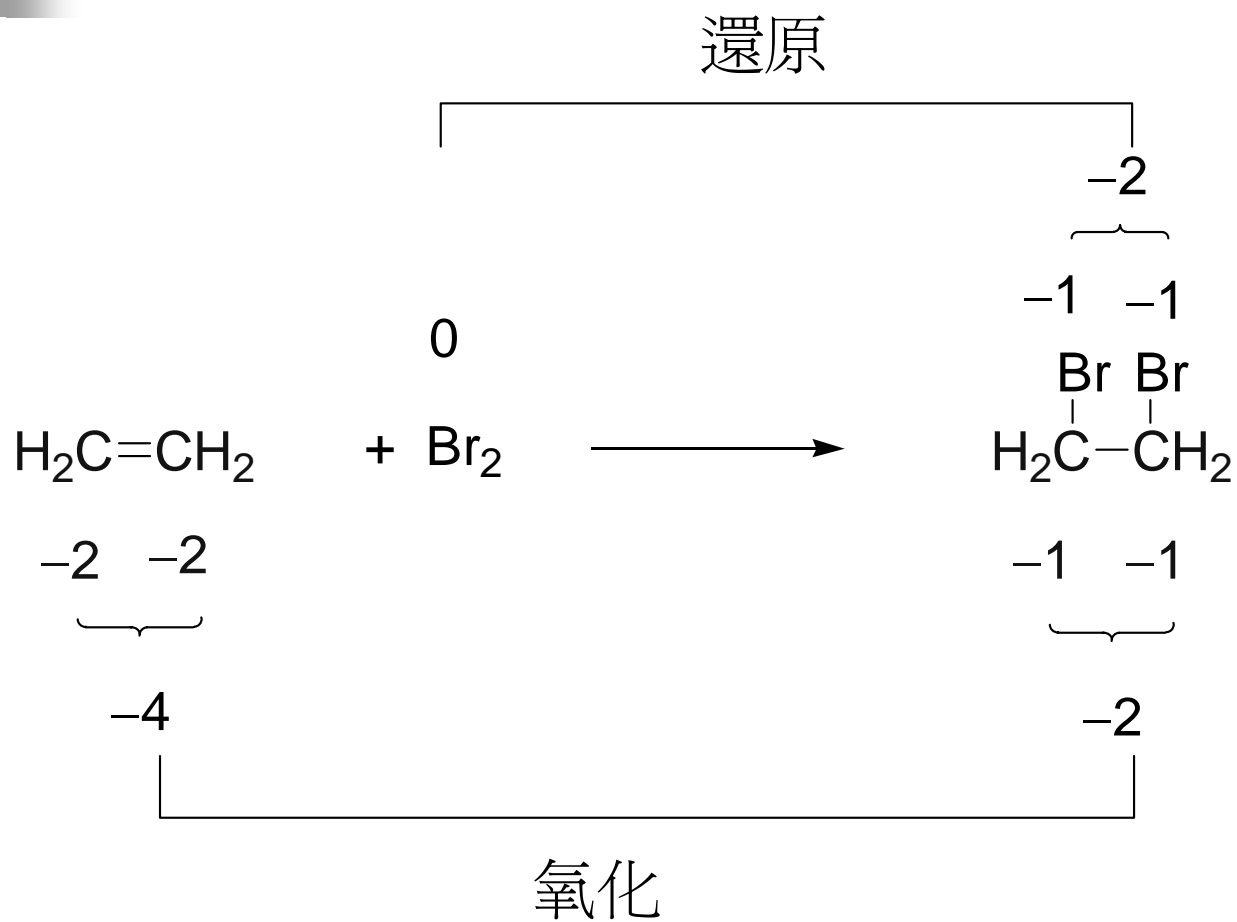


並非氧化還原



無變化

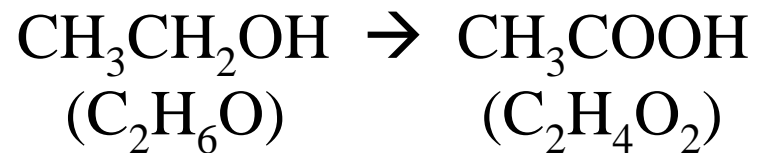
此為氧化還原反應



◎ 一種快速的認定法

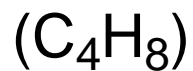
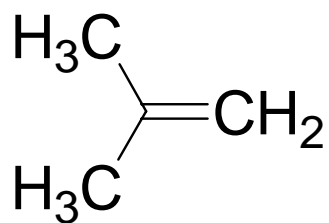
一個反應會是氧化反應，若：
氧的數目增加
或氫的數目減少

氧化

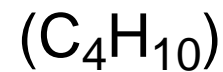
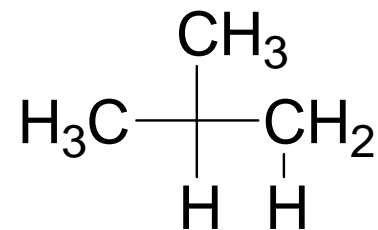
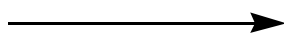


◎ 一種快速的認定法

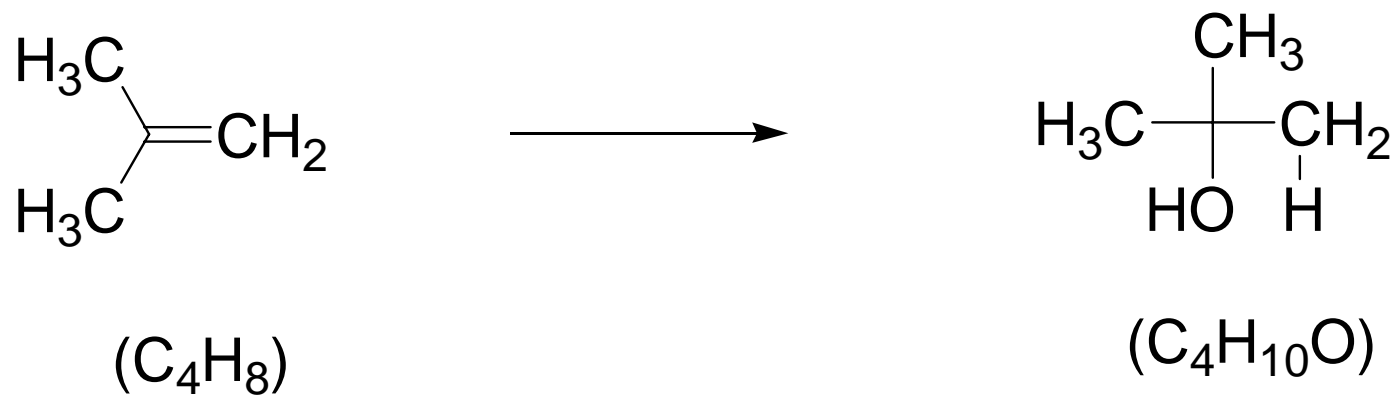
一個反應會是還原反應，若：
氧的數目減少
或氫的數目增加



還原



◎ 一種快速的認定法



氫增二，氧增一 ⇨ 無變化

§ 平衡氧化還原反應

◎ 直接尋求氧化價數與還原價數之變化的平衡



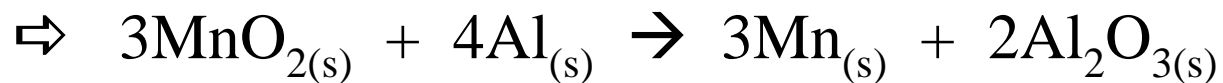
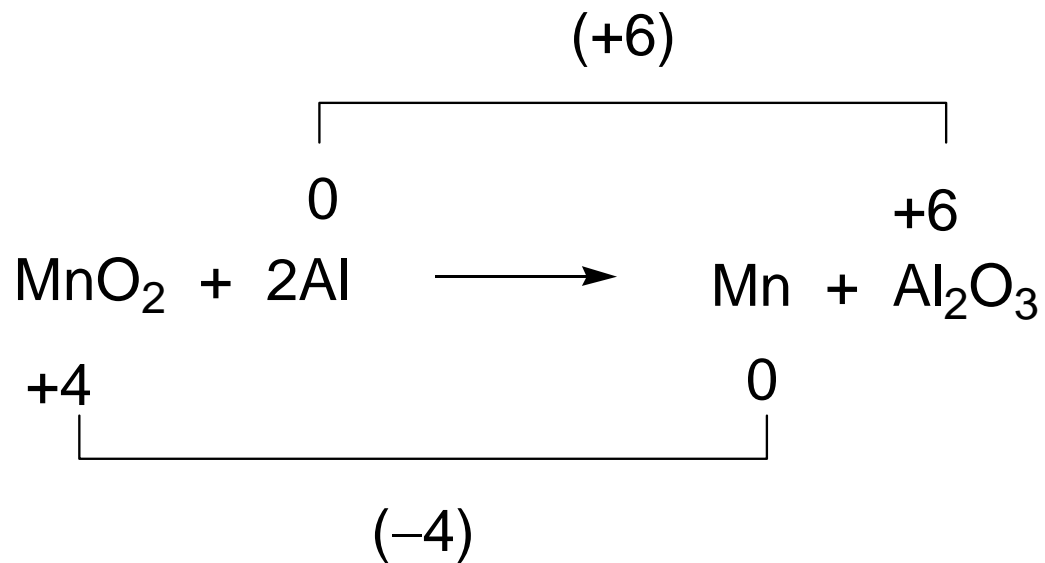
1) 先掌握氧化與還原的部分



2) 氧化與還原的原子數先求得平衡



3) 求取總價數變化的平衡



4) 檢驗其它原子的平衡

氧原子左右均為6 \Rightarrow 沒問題

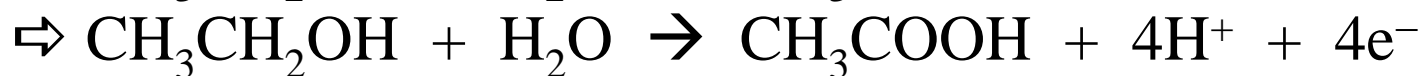
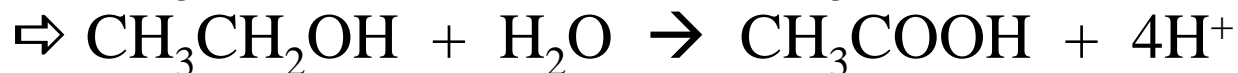
◎ 半反應法

- 1) 先平衡氫氧之外的元素
- 2) 以 H_2O 來補足氧
- 3) 以 H^+ 來補足氫
- 4) 以 e^- 來平衡電荷

例

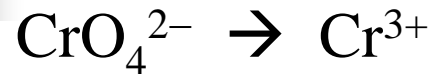


⇒ 碳左右均相同

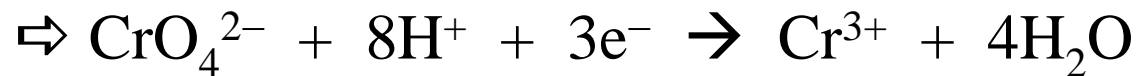
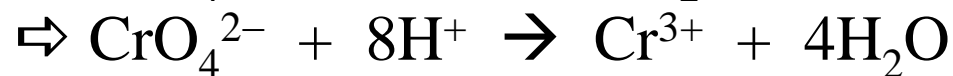


此為一氧化半反應

◎ 半反應法



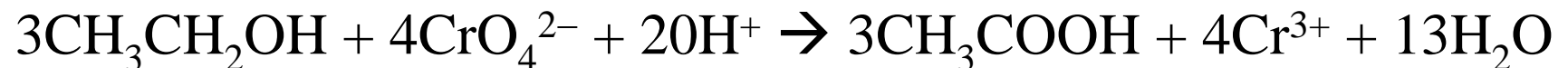
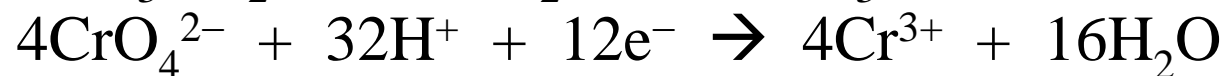
⇒ Cr 已平衡



此為一還原半反應

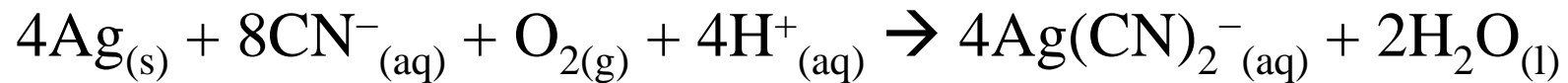
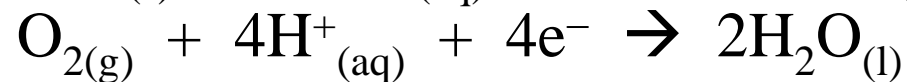
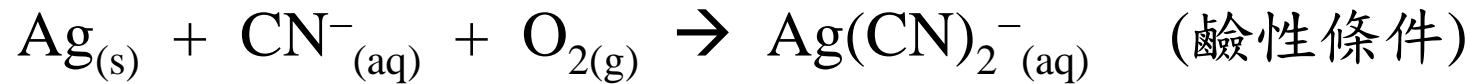
淨反應：

將兩個半反應的電子數平衡後相加

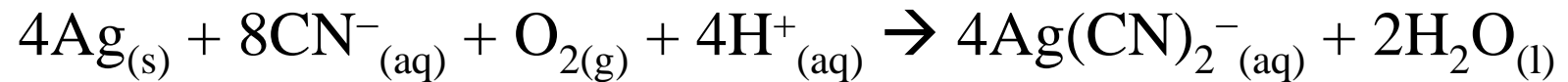


◎ 半反應法

例



◎ 半反應法



左右各加 4OH^{-}



淨反應：

