

高中化學疑難問題教室

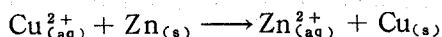
高中化學編輯小組

1. 從電子轉移觀念看氧化還原及酸鹼反應

(楊寶旺)

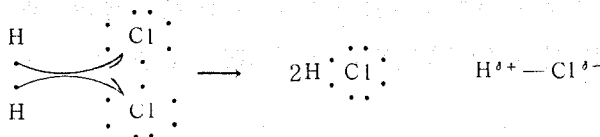
我們說丟失電子的反應為氧化反應，獲得電子的反應為還原反應，更由路以士的酸鹼觀念說，接受電子對者為酸，供給電子對者為鹼，則氧化還原反應與酸鹼反應都有電子的授受，兩者之間的區別如何呢？

有些氧化還原反應有明確的電子轉移，例如，在下列反應中



鋅原子轉移兩個電子給銅離子，產生鋅離子及金屬銅，其中有明顯的電子轉移，是鋅被氧化，銅離子被還原的氧化還原反應。

然而在有些氧化還原反應中並沒有這樣明確的電子轉移。例如，在氫和氯反應生成氯化氫的下列過程中，氫（帶1個價電子）和氯（帶7個價電子）

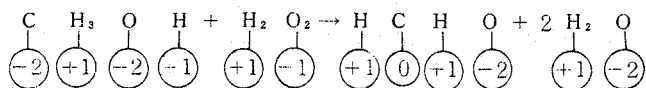


在反應前後都沒有電子的丟失或獲得。生成的氯化氫因氯的電負度比氫大，所以成極性分子，氯帶部分負電荷，氫帶部分正電荷，即有部分電子密度的轉移，表示氫被氧化、氯被還原，所轉移的電子少於一個。實用上，使用氧化數的觀念，視氫完全轉移一個電

子給氯成 H^+ 及 Cl^- 。但是必須記得，這是一種便宜的觀念而不是事實。換言之，氧化還原不一定要有明確的電子丟失及獲得，而是一種或多種物質發生氧化數變化的反應。再舉一個簡單的化學反應，例如，甲醇在水溶液中被過氧化氫氧化成甲醛。

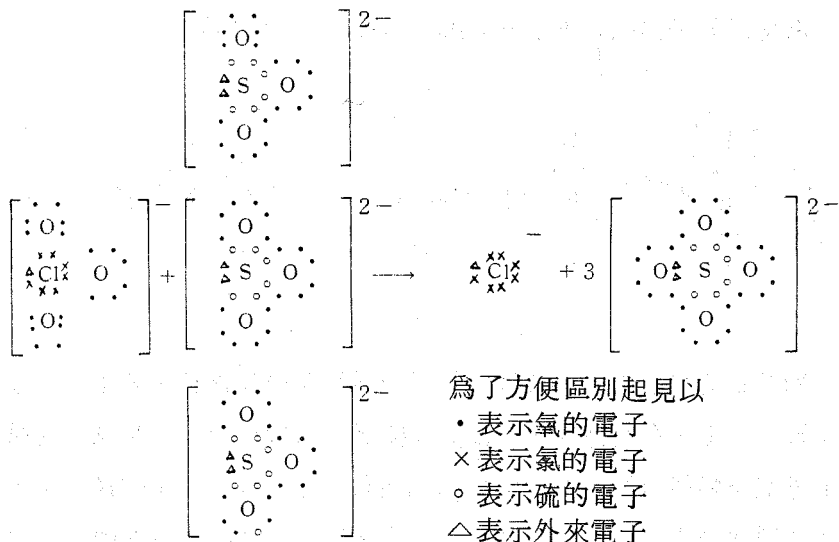


在甲醇及甲醛中各原子的氧化數為



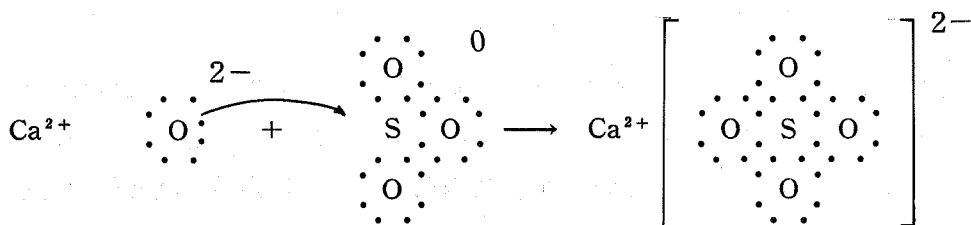
可以看出碳原子的氧化數從甲醇中的 -2 ，增加至甲醛中的零。同時過氧化氫中的氧原子氧化數從 -1 ，減少至水中的 -2 。碳的氧化數在甲醛中比甲醇中高，表示碳被氧化，但在反應過程中，碳並沒有實際上的丟失兩個電子。這反應是一種丟氫的反應。

又在下列反應中



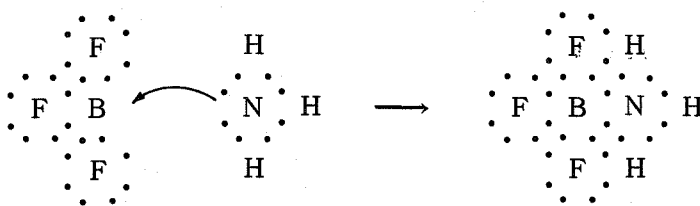
硫的氧化數由 +4 變成 +6，氯的氧化數由 +5 變成 -1，即硫被氧化，氯被還原。然而在這個反應中，沒有那一個原子丟失或獲得電子，只因氧的轉移而發生氧化數的變化。至於氯酸根離子，帶 -1 電荷，失去 3 個氧原子後，仍帶 -1 電荷，亞硫酸根帶 -2 電荷，獲得氧變成硫酸根後，仍維持 -2 電荷，都沒有電子的轉移。而氧在轉移前後都帶 6 個價電子，也沒有電子的轉移。在此反應中只有氧原子的轉移，沒有電子的轉移。當然這反應亦可視為 S 的一對電子轉移，與氧共用。

然則對於氧化鈣與三氧化硫的下列反應而言，則可視為



O^{2-} 的兩個電子轉移至 SO_3 中 S 的空軌域而與硫共用。即使如此，在 SO_3 中硫的氧化數為 +6，在 SO_4^{2-} 中硫的氧化數也是 +6，反應前後硫的氧化數不變，氧的氧化數也不變，皆為 -2，所以這反應不是氧化反應，是酸鹼反應。

同樣三氟化硼分子與氨分子生成 $\text{F}_3\text{B}:\text{NH}_3$ 的下列反應中



N 供應電子對給 B 的空軌域成共價鍵，但每一種原子的氧化數，F；-1，B；+3，N；-3，H；+1，在反應前後都沒有改變是為酸鹼反應，不是氧化還原反應。

總合上述電子轉移的反應不一定是氧化還原反應，沒有電子轉移也不一定不是氧化還原反應。其判斷標準在於有無氧化數的變化，即氧化數增加的反應為氧化反應，氧化數減少的反應為還原反應。雖然有電子的授受而無氧化數變化的反應，仍不屬於氧化還原反應，是酸鹼反應。

2. 化學熱力學及動力學之淺釋

(彭旭明)

討論物質之化學能位及其平衡屬化學熱力學之範疇，而討論物質間之轉換的快慢及途徑屬化學動力學之範疇。二者有甚明顯之分界。但在高中化學之層次，討論化學平衡時，無法以化學能位之高低來處理、（因其牽涉到熱力學之狀態函數，尤其焓之不易了解），而以反應速率的觀點來研究；亦即正反應之速率等於逆反應之速率時，即達到化學平衡。此種討論方式易將平衡（熱力學）及速率（動力學）混為一談。另外易將反應視為基元反應，否則反應速率不易表示。所以在此特別闡明這二者之分界。

一個物質在定壓及定溫下之自由能（Gibb's Free Energy）與物質本性有關，但亦是濃度之函數，關係如下：

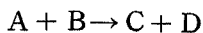
$$\text{物質 A 之自由能} \quad \Delta G_A = \Delta G_A^\circ + RT \ln [A]$$

式中， ΔG_A 表示濃度 $[A]$ 時 A 之自由能

而 ΔG_A° 表示標準狀態時 A 之自由能

所以當濃度低時，自由能亦低。而熱力學之法則是自然界趨向於低自由能態，這就是氣體擴散及環境污染（污染物擴散）之基本原理。

我們在定壓、定溫下討論反應



式中，左邊之自由能 $\Delta G_L = \Delta G_A + \Delta G_B = \Delta G_A^\circ + \Delta G_B^\circ + RT \ln [A][B]$

右邊之自由能 $\Delta G_R = \Delta G_C + \Delta G_D = \Delta G_C^\circ + \Delta G_D^\circ + RT \ln [C][D]$

依熱力學法則：自然界趨向於低自由能，故 $\Delta G_L > \Delta G_R$ ，則反應向右。反之， $\Delta G_L < \Delta G_R$ 則反應向左。 $\Delta G_L = \Delta G_R$ 時，因其自由能相等，故為平衡（就如同二地，水位之高低般）。

吾人再定義反應之自由能變化

$$\Delta G = \Delta G_R - \Delta G_L = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

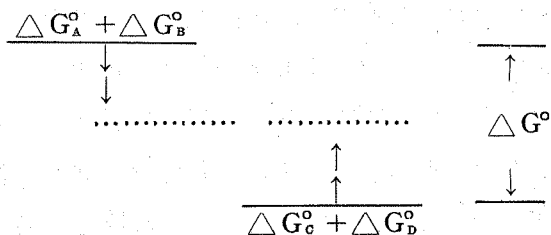
式中， $\Delta G^\circ = \Delta G_C^\circ + \Delta G_D^\circ - \Delta G_A^\circ - \Delta G_B^\circ$ （標準反應自由能）

故平衡時， $\Delta G = 0$ 代入

$$\text{可得} \quad \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = K \quad (\text{平衡常數})$$

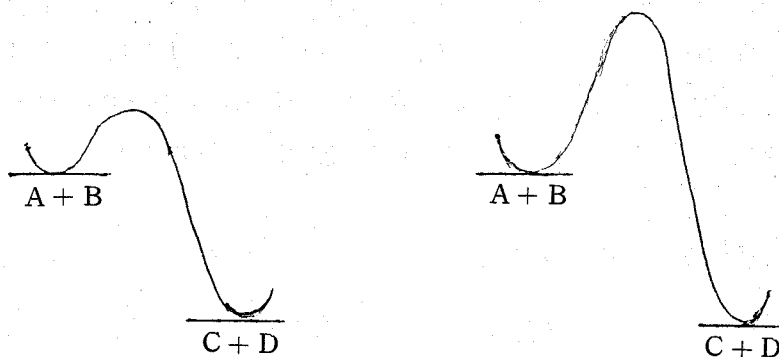
上述討論即以熱力學函數 G (自由能) 來討論物質之能位及其平衡之簡單邏輯。由此討論我們可以了解，我們只討論物質之最初狀態 (濃度 $[A]$ 及 $[B]$ 之物質 A, B) 及最終狀態 (濃度 $[C]$ 及 $[D]$ 之物質 C, D)，與反應速率無涉。

我們再以下面之能位圖表示物質能位之關係，若物質 A, B, C, D 皆在標準狀態下



，且 $\Delta G^\circ < 0$ ，即產物之自由能較低，則反應將向右進行，如此 A, B 之濃度降低， C, D 濃度增加；則 A, B 之自由能亦降低，而 C, D 之自由能將升高，至二邊自由能相等時，達到平衡，所以自由能高的物質將不穩定，而自由能低的物質較穩定；此即熱力學上的穩定度。

上述討論沒牽涉到反應之速率及途徑，實際上之反應不只要熱力學上滿足，並要有可觀察到的速率及較低能量之反應途徑。例如石墨之自由能比鑽石之自由能還低，但是貴婦之鑽石，並不會化成石墨。此即為動力學之穩定。我們以下列能位圖來說明，熱力學及動力學之穩定度。



$A + B$ 為熱力學不穩定 (相當高之自由能差)

動力學亦不穩定 (相當低之活化能)

$A + B$ 為熱力學不穩定

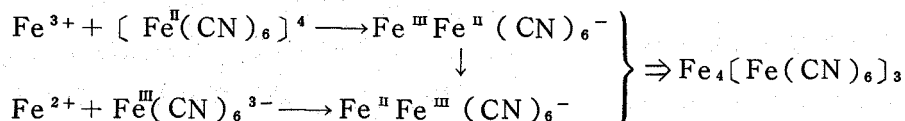
但動力學穩定 (相當高之活化能)

所以熱力學及動力學之穩定度是沒有直接關係的，所以應避免將平衡及速率混為一談。

3. 有關「普魯士藍與滕氏藍」之爭

(方 泰 山)

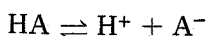
在教科書 (p.88) 或教師手冊都明確陳述鐵(Ⅲ) (Fe^{3+}) 離子遇到氰化亞鐵負離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 或鐵(Ⅱ) Fe^{2+} 離子遇到氰化鐵負離子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 都產生藍色沈澱; 傳統前者稱為普魯士藍 (Prussian blue), 而後者稱為滕氏藍 (Turnbull's blue), 由近代光譜學研究, 尤其是梅思堡光譜證明二者皆具有相同的式子結構 $\text{K}^+\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, 其所培養出的單晶之 X 光繞射, 確定其為 $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。由此可知普魯士藍只是離子間的錯合反應, 而滕氏藍, 則有氧化還原的反應, 因為 Fe^{2+} 要氧化成 Fe^{3+} , 而氰化鐵根離子, 要還原成亞鐵氰化根離子; 因此在動力學上, 是不容易區分的, 除非該氧化還原反應, 快到足以和離子之間的反應速率相比。



4. 弱酸弱鹼的稀釋法則

由於弱酸弱鹼的游離, 在一熱系統總是平衡。由質量作用定律, 可用來描述各物種濃度, 在定溫時和平衡常數的關係。

例如, 若有一莫耳濃度的弱酸 (HA) (若一莫耳在 V 體積裡), 其在室溫 (定溫) 的游離度為 α , 則



原配製溶液 1 0 0

平衡時 $1 - \alpha$ α α

$$\text{由質量作用定律, 平衡常數 (K)} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

將平衡時各物種, $[\text{HA}]$, $[\text{H}^+]$, 及 $[\text{A}^-]$ 代入

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \text{ 即 } K = \frac{\left(\frac{\alpha}{V}\right)\left(\frac{\alpha}{V}\right)}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad (\text{莫耳 cm}^{-3})$$

這個式子, 就是所謂奧斯特稀釋律 (Ostwald's dilution law) 對非常弱的電解質, 其

游離度非常小，如此 $1 - \alpha \approx 1$ ，則上式可近似為

$$K = \frac{\alpha^2}{V} \quad \text{或} \quad K = \alpha^2 C$$

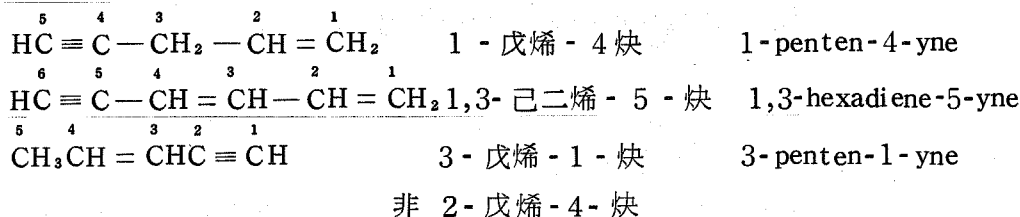
在一定溫度時， K 為一常數，此式即為游離度的平方和濃度的乘積成反比，或和在一定溶質的溶液體積成正比。即愈稀釋的溶液，弱電解質的游離度愈高，例如醋酸在 25°C ，濃度為 0.1M 時，游離率 α 為 1.3% ，而在 0.005M 時， α 值為 5.7% 。

5. 有機化合物之IUPAC命名補充說明

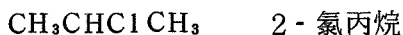
(楊 美 惠)

課本上及現有教師手冊上所列之命名法僅限於烷烴的命名法，因課本上所介紹之有機化合物包括各種官能基，因此在此更進一步補充說明含有官能基的基本系統命名原則，並舉例以供教師參考。

1. 若碳鏈中含有雙鍵或叁鍵時，則命名時應以含此雙鍵或叁鍵之最長碳鏈為母名，若同時含有雙鍵及叁鍵，則其記位之次序以雙鍵為先，叁鍵為後，所記之數愈小愈佳。例如：



2. 下列原子或原子團僅以字首（當做取代基）標示於系統命名中：鹵素（F, Cl, Br, I），硝基（ NO_2 ），烷基（R），烷氧基（OR），例如：



3. 下列原子團可以字首或字尾（當做母名）標示於系統命名中：

羧酸 $-\text{COOH}$

醛 $-\text{CHO}$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$$

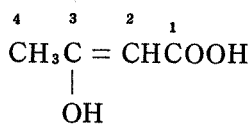
酮

醇 $-\text{OH}$

胺 $-\text{NH}_2$

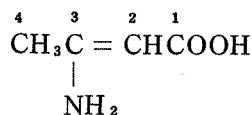
如果化合物中出現之官能團不止一個，則上列順序中居上位者置於字尾，其他以字首標示。

例如：



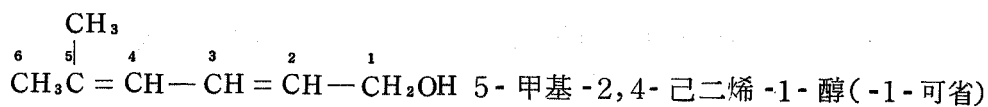
3- 羥 - 2 - 丁烯酸

3 - hydroxy - 2 - butenoic acid



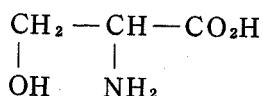
3- 胺 - 2 - 丁烯酸

3 - amino - 2 - butenoic acid



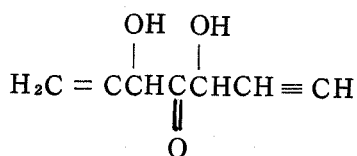
5- 甲基 - 2, 4 - 己二烯 - 1 - 醇 (-1 - 可省)

5-methyl - 2, 4 - hexadien - 1 - ol



2- 胺 - 3 - 羥丙酸

2 - amino - 3 - hydroxypropanoic - acid



3, 5 - 二羥 - 1 - 庚烯 - 6 - 炔 - 4 - 酮

3, 5 - dihydroxy - 1 - hepten - 6 - yn - 4 - one

4. 聚合物之命名：以其來源命名者最為普遍，即在單體名前加上“聚”字而成，例如：聚乙烯、聚苯乙烯等。亦有以官能基命名者，例如：聚六亞甲基己二醯胺、聚對酞酸乙二酯等。更複雜的聚合物命名時，則在單體名後面加入結構別因太複雜，超出高中範圍，不做補充，一般實用方面，多採用俗名，例如：蛋白質、耐綸、壓克力等，或以縮寫符號稱呼，例如：PE，PS 等。

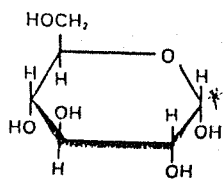
6. 還原醣

(黃 蔭 樺)

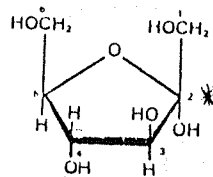
醣的化學定義是多元醇的醛或酮衍生物，或經水解產生此等衍生物的化合物。依是否具有還原性而分，醣可分為還原醣和非還原醣，換言之，還原醣是指具有還原性質的醣，不具還原性質的醣便是非還原醣。

目前吾人常將醣的結構寫成環狀呋喃醣型或吡喃醣型，如何由此等結構判斷何者為還原醣，或何者為非還原醣是非常重要的。

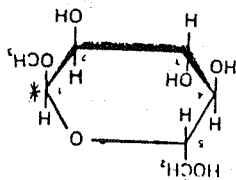
在環狀結構中，變旋碳 (anomeric carbon) (直鏈式為醛基或酮基的碳) (以 * 表示) 上具有未結合成醣苷的羥基之醣，便是還原醣。例如：



α - D - 葡萄糖喃糖
(還原醣)



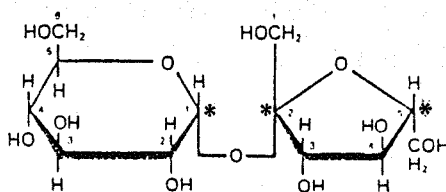
α - D - 果呋喃糖
(還原醣)



D - 甲 - α - 葡萄糖喃糖苷
(非還原醣)

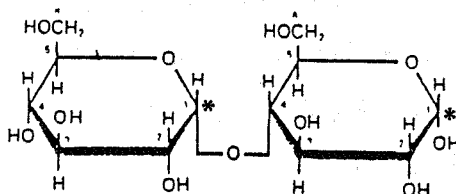
所以，所有的自由單醣 (free monosaccharide) 都是還原醣。

常見的雙醣有蔗糖 (sucrose)、麥芽糖 (maltose)、和乳糖 (lactose) 和繭糖 (trehalose)，其結構如下：



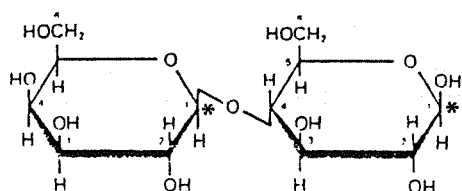
蔗糖 (非還原醣)

[2 - O - (α - D - 葡萄糖喃糖苷) - β - D - 果呋喃糖苷]



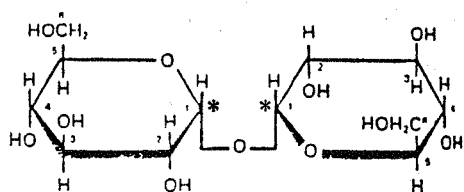
麥芽糖 (還原醣)

[4 - O - (α - D - 葡萄糖喃糖苷) - α - D - 葡萄糖喃糖]



乳糖 (還原醣)

[4 - O - (β - D - 半乳呷喃糖苷) - β - D - 葡萄糖呷喃糖]



繭糖 (非還原醣)

[1 - O - (α - D - 葡萄糖呷喃糖苷) - α - D - 葡萄糖呷喃糖]

由這些結構可見，在這四種常見的雙醣中，麥芽糖和乳糖具有未結合成糖苷的變旋碳上羟基，所以屬於還原醣；蔗糖和繭糖中變旋碳上羟基皆結合成糖苷，所以屬於非還原醣。

多醣是由多個單醣單元聯結而成，在直鏈澱粉 (amylose) 和纖維素 (cellulose) 分子結構中，具有一個非還原端和一個還原端，分枝澱粉 (amylopectin) 和肝糖 (glycogen) 則具有多個非還原端和一個還原端，由於分子那麼大，只具有一個還原端，故一般認為非還原醣。澱粉經澱粉酶逐步水解成麥芽糖，每水解一次，增加一個還原端，還原性質便因之逐步遞增。