

1

化學反應 與能量變化

- 1-1 化學反應式的平衡
- 1-2 限量試劑與產率
- 1-3 化學反應中的能量變化

化學反應隨時隨地都在發生，有些自然發生，有些卻要人為驅使。一個反應儘管複雜、多變，科學家總希望使用正確的反應式加以表達。雖然反應式無法顯示反應進行的快慢？何時結束？反應是否完全？中間經過多少步驟？但正確且平衡好的反應式，卻對化學計量非常重要，在高一化學中曾介紹過觀察及代數兩種平衡方法，本章將介紹氧化數法及半反應法。另外與反應式有關的能量轉換及反應熱的部分，將闡述反應熱的種類及如何由已知反應熱的反應式，求取未知反應熱化學反應式的數值。





電動車改變使用能源的方式，驅動車輛的主角從燃燒石油的內燃機，改成含鋰、鈷等化學材料的電池。此圖為電動車充電的情形。

化學反應式的平衡

你想過嗎？

- 鎂帶在二氧化碳裡面燃燒，碳原子是被氧化或是被還原？
- 氧化數代表什麼？做何用途？可以是分數嗎？

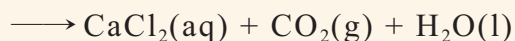
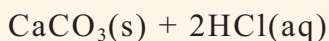
依據道耳頓原子說，化學反應前後，原子的種類和數目既不會增加，也不會減少，高一化學曾利用這個性質平衡化學反應式。然而觀察法和代數法對於氧化還原反應而言，僅涉及原子的種類和數目必須始終維持不變，對於真正化學反應的細節，卻無法提供更多有用的資訊，例如：化學反應中哪個反應物發生氧化？何者發生還原？發生氧化還原的反應物中，究竟哪個原子產生變化？因此本節將介紹更適用的氧化數法及半反應法，除了平衡化學反應式以外，還提供一些相關的用途。



↑ 圖 1-1
碳酸鈣和鹽酸反應產生二氧化碳

1 氧化數

下列二個反應式，你認為哪個是氧化還原反應？



式 1-1



式 1-2

碳酸鈣和鹽酸產生二氧化碳的反應中（如式 1-1、圖 1-1），雖有含氧的化合物參與反應，卻不是氧化還原反應而是酸鹼反應，式 1-2 雖然沒有氧參與，但因為其間涉及電子的轉移，在高一化學曾提及有電子轉移之反應屬於氧化還原反應，因此要如何不憑直覺，正確的判斷何者為氧化還原反應？確實需要一套方法。

簡單地說，就是必須像記帳一樣，確實追蹤反應中電子的轉移過程，掌握各原子間電子的獲得或失去。

氧化數 (oxidation number) 的概念，即為此而被設計出來，表 1-1 為化學家提出決定氧化數的通則。在中性分子或帶電的離子團中每一個原子均被指定一個氧化數，如表中的 H_2S 及 OH^- ，至於其中每個原子的氧化數如何決定，將在下文說明。對於單原子離子而言，氧化數代表其真正所帶的電荷，如表中 Cu^{2+} 的氧化數為 + 2；對於分子或原子團中的原子，氧化數只是一種假設的電荷，假定原子間的鍵結電子以整數個完全屬於一個原子後，各原子所帶的電荷數。

↓ 表 1-1 決定氧化數的通則

對象	說明
元素	元素態原子的氧化數為 0，如 Cl_2 中，Cl 的氧化數為 0
單原子離子	單原子離子的氧化數等於其電荷，如 Cu^{2+} 的氧化數為 + 2
多原子分子	多原子分子中，原子的氧化數總和等於 0。如 H_2S 中 H 的氧化數 + 1 S 的氧化數 - 2， $(+1) \times 2 + (-2) = 0$
多原子離子	多原子離子中，原子的氧化數總和等於該離子的電荷。如氫氧根 OH^- 中 H 的氧化數 + 1，O 的氧化數 - 2， $1 + (-2) = -1$

多原子分子及多原子離子中各元素氧化數的判斷準則為：

- (1) 以元素存在時，其氧化數為 0。例如： H_2 、 P_4 中的 H 及 P 均為 0。
- (2) 鹼金屬 (IA 族)、鹼土金屬 (IIA 族) 及鋁原子在化合物中的氧化數分別為 + 1、+ 2 及 + 3。例如： NaCl 、 MgO 及 Al_2O_3 。
- (3) 氟原子在化合物中，其氧化數為 - 1。例如： NaF 及 CaF_2 。

- (4) 氫原子在大部分化合物中，其氧化數為 + 1。然而，金屬氫化物中 H 的氧化數為 - 1。例如：H 在 H_2O 中為 + 1，在 NaH 則為 - 1。
- (5) 氧原子在大部分化合物中，其氧化數為 - 2。然而，過氧化物（如 H_2O_2 ）中 O 的氧化數為 - 1，超氧化物（如 KO_2 ）中 O 的氧化數為 $-\frac{1}{2}$ ， OF_2 中 O 的氧化數為 + 2。

氧化數雖是假想的電荷，而非原子真正的電荷，但仍有些原則必須遵守。各原子的氧化數不得高於其價電子數，例如：硫為 16 族（或 VIA 族）元素，其價電子數為 6（如圖 1-2），就算 6 個價電子全部失去，電荷也不超過 + 6，故其最高氧化數不能高於 + 6；同理硫原子若得到 2 個電子，電荷為 - 2 價，即呈現鈍氣的電子組態，不可能再得到更多電子，故其最低氧化數不能低於 - 2。

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
第一週期	H·							He··
第二週期	Li·	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	·F·	·Ne·
第三週期	Na·	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl·	·Ar·
第四週期	K·	·Ca·	·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	·Br·	·Kr·
價電子數	1	2	3	4	5	6	7	8

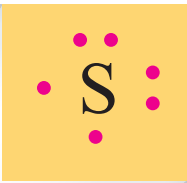
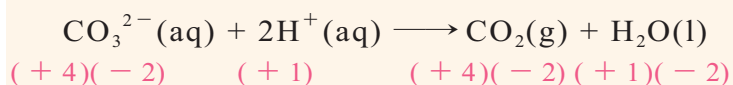
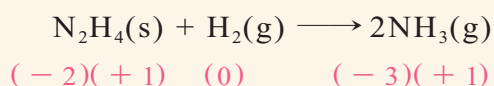


圖 1-2 週期表 A 族常見元素的路易斯電子點式。硫為 VIA 族元素，價電子數為 6，其最高氧化數不能高於 + 6，最低氧化數不能低於 - 2

根據上列準則，在化學反應中，若反應物內原子的氧化數增加，代表其失去電子，發生氧化反應。相反地，若其氧化數減少，代表得到電子，發生還原反應。若均無氧化數的變化，則該反應不屬於氧化還原反應。以下列二個化學反應式為例，式 1-3 中所有原子的氧化數均無改變，並不是氧化還原反應。式 1-4 中 N_2H_4 的 N，其氧化數從 -2 變成 -3 ，發生還原， H_2 的 H 從 0 變成 $+1$ ，發生氧化。



式 1-3



式 1-4


例題 1-1

S 的化合物種類繁多，在人體中也廣泛存在，其中以毛髮、皮膚和指甲中的含量最高，因此其氧化數也非常多樣。試計算下列物質中 S 的氧化數各為多少？

(1) H_2S (2) S_8 (3) SCl_2 (4) Na_2SO_3 (5) SO_4^{2-}

解 設 S 的氧化數為 x ，並依據上述氧化數的判斷準則，可分別計算如下：

$$(1) \text{H}_2\text{S} : (+1) \times 2 + x = 0 \quad x = -2$$

(2) S_8 為元素，氧化數為 0

$$(3) \text{SCl}_2 : x + (-1) \times 2 = 0 \quad x = +2$$

$$(4) \text{Na}_2\text{SO}_3 : (+1) \times 2 + x + (-2) \times 3 = 0 \quad x = +4$$

$$(5) \text{SO}_4^{2-} : x + (-2) \times 4 = -2 \quad x = +6$$


練習 1

磷廣泛存在於動植物體中，最初則是從人和動物的尿液及骨骼中取得，為地球上最常見的元素之一。試計算下列化合物中 P 的氧化數各為多少？

(1) P_4 (2) PO_2^{3-} (3) H_3PO_3 (4) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (5) PO_4^{3-}

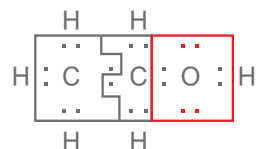


探究思考

氧化數為什麼有分數？

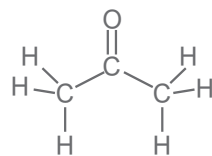
依據氧化數的定義，化合物中各原子間的鍵結電子，均以整數個指派給對電子吸引力較大的原子，因此經指派後，各原子的氧化數理應為整數。但是在 Fe_3O_4 的化合物中，Fe 的氧化數卻為 $+8/3$ ，似乎與定義不符。若仔細究其結構，其化學式應為 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，前面 Fe 的氧化數為 $+2$ ，後者為 $+3$ ，兩者均為整數。科學家也發現 Fe_3O_4 的導電度為 Fe_2O_3 的一百萬倍，主要為前者的電子可在二價鐵和三價鐵間轉移的緣故。

有機化合物中計算碳的氧化數，將氫的氧化數當成 $+1$ ，氧當成 -2 ，因此利用乙醇的化學式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，即可直接利用化學式求出碳的氧化數為 -2 。事實上在乙醇中，2 個碳原子的氧化數並不相同。有機物



中碳原子氧化數的計算，乃將兩原子間的電子，全部指派給對電子吸引力較大的原子（一些元素得到電子的趨勢如下： $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{Cl} \cdots > \text{C} > \text{H} > \text{金屬}$ ），若同為碳原子，則均分電子，因此依照路易斯結構來檢視，所有原子的氧化數均應為整數，如右圖所示的乙醇，C 和 C 之間的 2 個電子二者均分，C 和 H 之間的 2 個電子均指定給 C，至於 O 和 C、O 和 H 之間的電子均分別指定給 O。在這種情況下，所有 H 均少掉一個電子，氧化數為 $+1$ ，左邊的 C 被指定的電子總共有 7 個，比其價電子 4 多 3 個，其氧化數為 -3 ，右邊的 C 被指定的電子總共有 5 個，較價電子多 1 個，其氧化數為 -1 。在前例中 C 的氧化數均為整數，但是為何在教科書中，卻經常發現碳的氧化數帶有分數？試依據上文回答下列問題。

- (1) 依丙酮的分子式 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 求碳的平均氧化數。
- (2) 依右方丙酮的結構式，畫出路易斯結構，分別計算個別碳的氧化數。
- (3) 同一種化合物中的碳有 2 種計算氧化數的方法，試問兩者有何關聯？



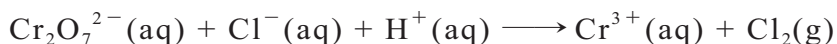
2 化學反應式的平衡

氧化數不僅可以判斷反應物間電子的得失，亦可用於平衡氧化還原反應式。然而氧化還原反應不僅要顧及原子不減，如果反應式出現離子，也要兼顧電荷守恆，即反應前後之總電荷數維持不變，此情況下，若使用**氧化數平衡法**或**半反應平衡法**，均有其實用性及便利性。

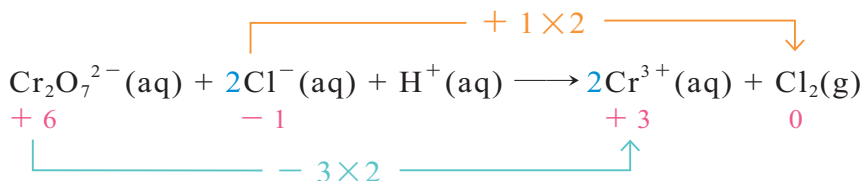
氧化數平衡法

利用氧化數的變化，可以判斷電子的得失。由於氧化與還原半反應是同時進行，得到與失去電子的數目必須相同，因此氧化數的增加量也必須等於氧化數的減少量，利用此原理，即可順利地平衡屬於氧化還原反應的反應式。

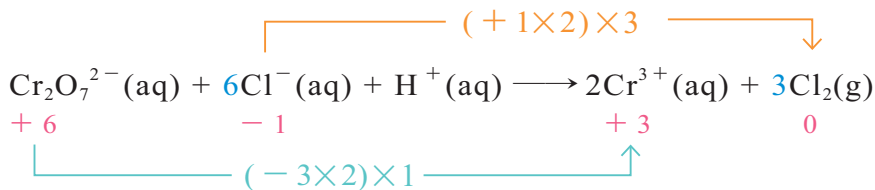
氧化數平衡法只要依下列步驟，便可平衡反應式。現以二鉻酸根離子在酸性溶液下氧化氯離子，生成鉻離子及氯氣的反應為例，說明其平衡的步驟，其反應式如下：



- (1) 找出氧化數有變化的原子，並計算其變化量。下式中氧化數有變化的為 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中的 Cr 由 +6 變成 Cr^{3+} 的 +3，由於一個 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 應產生 2 個 Cr^{3+} ，因此在 Cr^{3+} 的前面乘 2，氧化數一次的變化量為 -6。同理生成 1 個氯分子需要 2 個氯離子，因此 Cl^- 前也要乘 2， Cl^- 的氧化數由 -1 變成 0，增加 1，氧化數一次的變化量為 +2。



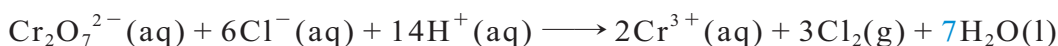
- (2) 調整係數使氧化數的增減恰好相等。分別對反應物及產物乘上適當的係數，使增加的氧化數等於減少的氧化數，則氧化數變化量為 -6 的乘以 1，變化量為 +2 的乘以 3，各反應物及產物的係數調整如下所示：



- (3) **維持電荷守恆**。通常在酸性溶液中使用 H^+ 平衡電荷，鹼性溶液中則用 OH^- 平衡。在上式的反應中，右邊的電荷數為 +6，左邊係數已決定的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 電荷數為 -2，加上 6 個 Cl^- 的 -6，總計為 -8，因此 H^+ 的係數為 14 方能維持反應前後的電荷平衡。



- (4) **利用 H_2O 來平衡 H 原子的數目**。上式中反應物中 H 原子的數目為 14 個，因此反應式右方必須增加 7 個 H_2O 。



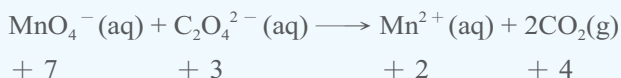
- (5) **以原子不減定律驗算反應式**。由於平衡的步驟較多，為確保平衡無誤，最好能增加驗算的步驟，如上式，反應式左邊 O 原子的數目為 7 個，反應式的右邊亦有 7 個 O 原子，代表整個平衡無誤。



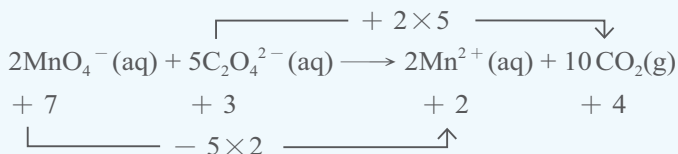
例題 1-2

無色的草酸根離子 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 若在酸性溶液下加入紫色的過錳酸根離子 (MnO_4^-)，可使紫色的溶液褪為極淡的粉紅色 (Mn^{2+}) 並產生 CO_2 。試完成上述反應式並利用氧化數法平衡之。

解 (1) 找出氧化數有變化的原子，並計算其變化量。依據原子不減， CO_2 前必須先乘 2。



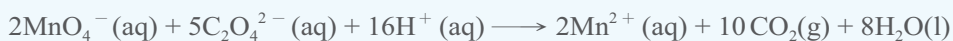
(2) 調整係數使氧化數的增減，恰好相等。



(3) 維持電荷守恆。



(4) 利用 H_2O 來平衡 H 原子的數目。



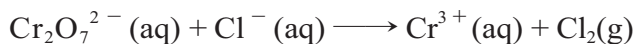
(5) 以原子不減定律驗算反應式。反應前後原子的種類和數目均不變，平衡已順利完成。

練習 2

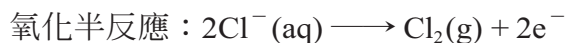
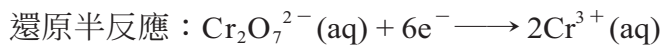
鋁與硫酸反應一般會產生氫氣。由於濃硫酸具有氧化性，因此若鋁與熱濃硫酸作用，則不會產生氫氣，而產生二氧化硫和水，並生成硫酸鋁（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）。試以氧化數法平衡上述反應之離子反應式。

半反應平衡法

半反應平衡法和氧化數平衡法基本上有異曲同工之處，都是利用氧化數的變化，來判斷電子的轉移。然而半反應平衡法將氧化半反應和還原半反應分開來書寫，能更清楚的觀察電子的得失情形，對於反應的細部訊息也更能理解，同時也可作為後續學習電化學的先備知識。此處仍以二鉻酸根離子在酸性溶液下氧化氯離子，生成鉻離子及氯氣的反應為例，說明其平衡的步驟，其反應式如下：



- (1) 寫出氧化及還原半反應。找出氧化數有變化的物質，依增加和減少分別寫出其半反應，平衡氧化數有變化的原子數目，並將得失電子的數目標示出來。如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中 Cr 的氧化數由 +6 變成 Cr^{3+} 的 +3，氧化數改變 -3，代表得到 3 個電子，由於其還原半反應中一次改變 2 個 Cr，因此 Cr^{3+} 的前面乘 2，總共獲得 6 個電子。 Cl^- 的氧化半反應，也以相同方式處理，如下所示：

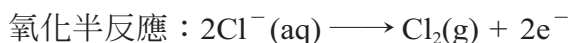


- (2) 維持半反應中的電荷守恆及原子不滅。通常在酸性溶液中使用 H^+ 平衡電荷，鹼性溶液中則用 OH^- 平衡，而多出來的 H 原子，必須以 H_2O 來平

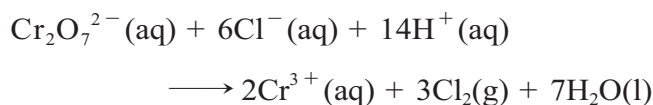
衡。在還原半反應中，左邊的總電荷數為 -8 ，右邊總電荷數為 $+6$ ，因此必須在左邊加 14 個 H^+ ，而多出的 14 個 H 原子，也必須在右邊加 7 個 H_2O ，如下所示。



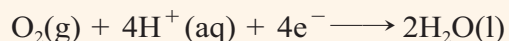
至於氧化半反應的電荷及原子均已平衡，無需再處理。



- (3) 使得、失電子的數目相同後，將兩半反應相加。由於還原半反應得到 6 個電子，氧化半反應只失去 2 個電子，因此必須將其乘 3 ，然後兩者相加，將電子消去，即得平衡好的反應式如下。

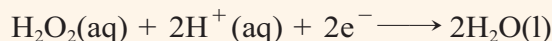


半反應式除了可以用來平衡反應式以外，尚有許多用途，如氧氣的還原半反應為式 1-5：



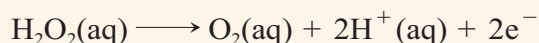
式 1-5

由反應式中可推論出，若 H^+ 的濃度愈大，反應向右趨勢愈大，氧氣作為氧化劑的趨勢也大，即其氧化力愈強。由半反應式可看出 pH 值如何影響氧化劑的氧化力及還原劑的還原力強弱。常見的氧化劑及還原劑如表 1-2 所列，其中過氧化氫既可以作為氧化劑，也可以作為還原劑。作為氧化劑之還原半反應，如式 1-6：



式 1-6

作為還原劑之氧化半反應，如式 1-7：



式 1-7

當 pH 小時， $[H^+]$ 大，過氧化氫作為氧化劑的傾向較大；若 pH 大， $[H^+]$ 小，過氧化氫作為還原劑的傾向較大。

表 1-2 常見的氧化劑與還原劑

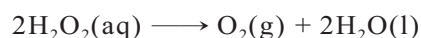
氧化劑	H_2O_2 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 SO_2 、 X_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I)、 Ce^{4+}
還原劑	H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_2S 、 SO_2 、 SO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 X^- ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I)



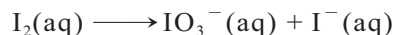
探究思考

自身氧化還原反應中，氧化劑所占的比率有多少？

依上文我們將式 1-6 和式 1-7 相加，並將 H^+ 和 e^- 消除，即可得下式：



上式稱為雙氧水的自身氧化還原反應。透過書寫半反應式，我們尚可得知反應中的 H_2O_2 ，有 50% 為氧化劑，有 50% 為還原劑。下列反應在鹼性溶液中進行：



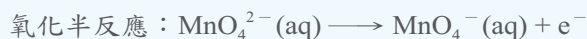
上式亦為自身氧化還原反應，試判斷 I_2 分子中氧化劑所占的比例為多少百分比？



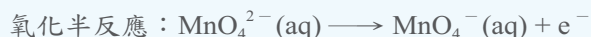
例題 1-3

錳元素的氧化數非常多樣化，在酸性溶液下， MnO_4^{2-} 離子會生成 MnO_4^- 及 MnO_2 ，試利用半反應平衡法完成上述反應的反應式。

解 (1) 寫出氧化及還原半反應。



(2) 維持半反應中的電荷守恆及原子不減。



(3) 調整得、失電子的數目相同後，將兩半反應相加。



練習 3

維生素 C 又稱為抗壞血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)，是很好的還原劑。若棉布因沾染碘液而成褐色，在沾染處噴灑含維生素 C 的酸性溶液，便能使碘分子還原成碘離子而將褐色清除，自身則氧化成去氫抗壞血酸 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$)。試利用半反應平衡法，完成上述內容的反應式。



限量試劑與產率

你想過嗎？

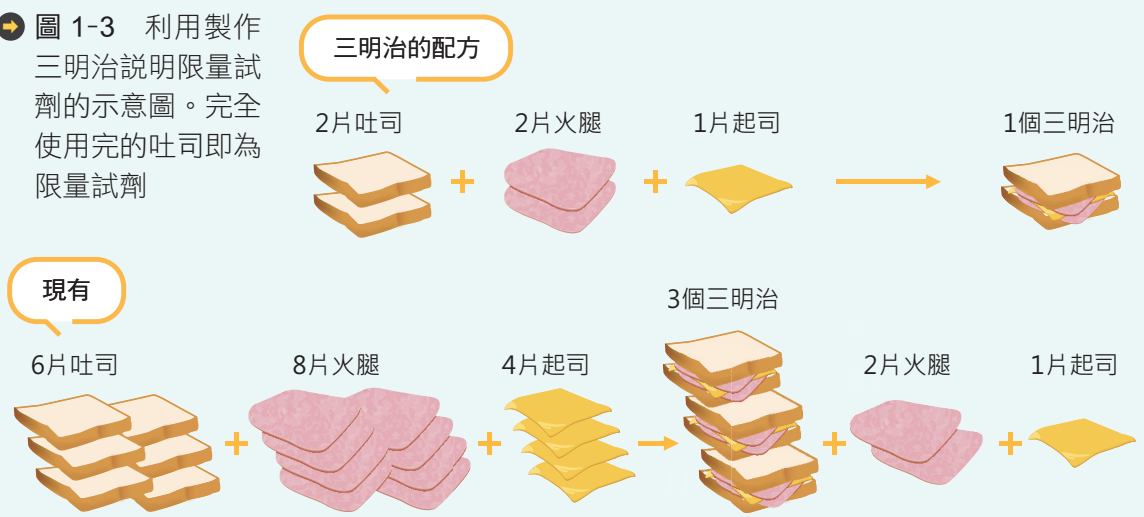
- 化學反應中是否每種反應物都會用完？
- 工廠製造化學產品，除了產率以外，尚需考慮哪些因素？

已平衡的化學反應式，雖然無法提供許多反應的細節，例如：反應是否一步驟完成？或是經由許多小步驟相加而成？有無副產物？反應進行的速率有多快？但是它也確實能進行一些簡易的化學計量，在高一化學中曾提到，已平衡反應式的係數比，即為各物種消耗或生成的分子數比或莫耳數比。因此利用已參與反應物質的量，經過適當的轉換，即能求出或預測出欲求物質的量。有時由於反應條件不同，會使產量和預期不同；有時由於某一反應物的量太少，因而限制了應有的產量，本節將深入探討這些化學計量的相關問題。

1 限量試劑

在不同的反應條件下，並非所有的反應物都會反應完畢。在化學反應中，完全被用盡的反應物將限制生成物的產量，因此，我們稱它為**限量試劑**（limiting reagent）。

➔ 圖 1-3 利用製作三明治說明限量試劑的示意圖。完全使用完的吐司即為限量試劑

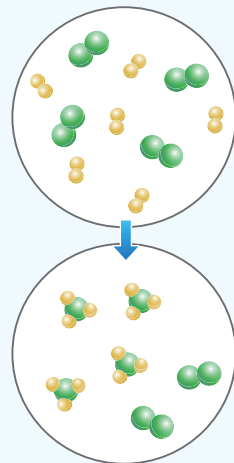


例題 1-4

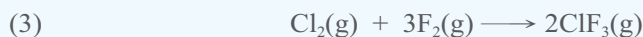
三氟化氯是一種活性極大的化學物質，常用於核能發電廠的後期燃料處理及火箭燃料。該化合物可利用氯氣及氟氣加以製備，右圖為容器中反應前、後的示意圖，其中綠球及黃球分別代表氯及氟原子。試回答下列問題。

(F = 19.0、Cl = 35.5)

- 寫出其平衡後的化學反應式。
- 何者為限量試劑？
- 若 0.800 mol 的氯氣和 2.10 mol 的氟氣反應，最多能生成多少克的三氟化氯？



(2) 依圖示氟氣完全用罄為限量試劑



原有莫耳數	0.800	2.10	0
變化的莫耳數	- 0.700	- 2.10	+ 1.40

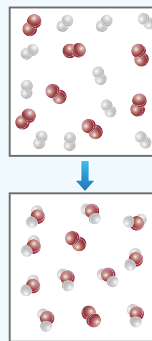
反應後莫耳數	0.100	0.00	1.40
--------	-------	------	------

生成三氟化氯：92.5 g/mol × 1.40 mol = 1.30 × 10² g

練習 4

右圖為某反應的示意圖，上圖為反應前，下圖為反應後，其中白色圓球為 H 原子，紅色圓球為 O 原子，試回答下列問題。

- 試寫出相對應的化學反應式。
- 試問何者為限量試劑？
- 若上圖中氫氣和氧氣的個數比即為其莫耳數比，則反應前有 10.0 克的氫氣，試問反應後會產生多少克的水？(H = 1.00、O = 16.0)



探究思考

如何判斷何者為限量試劑？

若要判斷一個反應中，何者為限量試劑？既不是僅考慮已平衡好反應式中的係數，也不是只探討實際參與反應物質的莫耳數。試依據例題 1-4 中反應式的係數及參與反應物種的莫耳數，思考如何結合二者，可以迅速地判定何者為限量試劑？

Look at!

原子效率的定義

化學方程式中，欲獲得產物（即目標產物）的質量除以所有反應物的總質量。

原子效率 (%) =

$$\left(\frac{\text{目標產物的質量}}{\text{所有反應物的總質量}} \right) \times 100\%$$

2 產率

除了限量試劑影響產量以外，事實上，反應物在不同的情況下，可能只有部分轉變為產物。假定限量試劑完全轉變為生成物所計算出來的產量稱為理論產量，其值高於實際產量。將實際產量除以理論產量所得的百分比，即稱為該反應的**產率** (yield)。

$$\text{產率} = \frac{\text{實際產量}}{\text{理論產量}} \times 100\%$$

式 1-8

以碳酸氫鈉加熱分解為例：



式 1-9

當 1.00 mol 的碳酸氫鈉完全分解，理論上可生成 0.500 mol 的二氧化碳，但實際上僅生成 0.250 mol，則其產率為 50.0%。通常，產率太低的反應因無經濟效益，甚少被工廠用來量產。另外，生產者除了產率以外，基於綠色化學的考量，尚需盡量減少生產過程中產生的廢棄物，提高原子效率；應用對環境友善的生產流程，以節省能源並減少污染。

一般有機合成諸如藥物、染料、殺蟲劑等，從起始原料到最終產物的生成，經常需要數個步驟方能完成任務。例如：要製備抗憂鬱的藥物「左洛復」，其主要成分為舍曲林 (Sertraline)，可由鄰二氯苯做為起始物，由圖 1-4 可知，其間必須經過 6 個步驟，所有步驟的產率，很少達到 100%，1 莫耳的起始物，最終只能得到 0.0384 莫耳的產物。因此，如何減少反應步驟及增加產率，一直是化學家努力的目標之一。

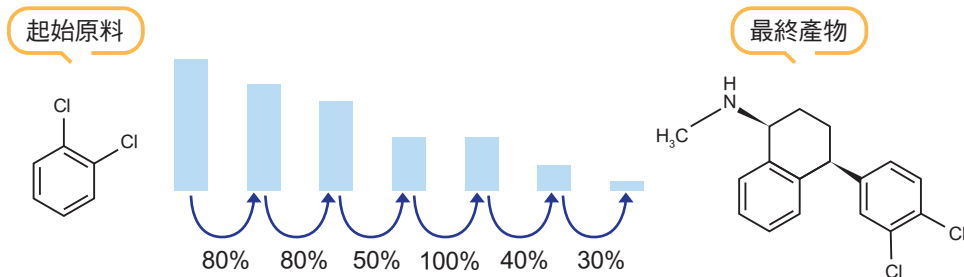


圖 1-4 製備左洛復，從起始原料到最終產物需要經過 6 個步驟，其間最低的產率僅為 30%

例題 1-5

某甲是煉鐵公司的研究人員，欲改善從鐵礦煉鐵的流程，因此進行小量測試，其反應式如下：



- (1) 若 1597 g 的 Fe_2O_3 當做限量試劑，試問其理論上可生成 Fe 多少克？
(Fe = 55.85、C = 12.01、O = 16.00)
- (2) 若實際上得到 Fe 的重量為 939 g，試問其產率為多少？

解 (1) Fe_2O_3 的莫耳數 = $\frac{1597}{(55.85 \times 2 + 16.00 \times 3)} = 10.00 \text{ mol}$

	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	
係數比	1	2
莫耳數	10.00	x
	$1/10.00 = 2/x$	$x = 20.00 \text{ mol}$

生成 Fe 的重量 = $55.85 \times 20.00 = 1117 \text{ g}$

(2) 產率 = $\frac{939}{1117} \times 100\% = 84.1\%$

練習 5

己二酸 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$) 是製作耐綸的原料之一，商業上該酸可由環己烷 (C_6H_{12}) 和 O_2 反應製備：



- (1) 若使用 21.04 g 的環己烷與 48.00 g 的氧氣完全反應，請問何者為限量試劑？(C = 12.01、O = 16.00、H = 1.008)
- (2) 可生成己二酸和水各多少克？剩下反應物多少克？
- (3) 若實際上僅產出己二酸 29.0 克，請問其產率為多少？
- (4) 問題 (2) 和 (3) 是否均符合質量守恆定律？

化學反應中的能量變化

你想過嗎？

- 製造一個不和環境交換能量和物質的系統，可不可能？
- 反應熱都必須經由實驗求得嗎？

燃煤發電造成的空汙議題，已成為國際關注的焦點，各國紛紛尋找替代的能源。其中在燃料電池取代燃油引擎，以減少移動汙染源的研發，已有大幅的進展。燃料電池的運作方式與鉛蓄電池相似，但不需要充電，只要持續供給氫氣與氧氣，燃料電池就能一直發電，排放無汙染的水氣。圖 1-5 為使用氫能的公車，在常溫常壓下使用氫能的技術已有大幅進步。

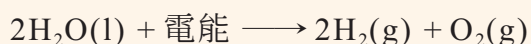
燃料電池中，氫氣和氧氣不經過燃燒的反應，利用催化劑另闢途徑，將化學能直接轉換成電能，再利用電能驅動汽車，使電能轉成動能，在所有的轉換過程中，均有一部分能量產生尚未應用到的熱能。自然界和日常生活中，不同形式的能量之間可以相互轉換。

圖 1-5 使用氫能的公車



一般來說，不管能量的形式如何轉變，就一個與外界隔絕的系統而言，能量的總和是不變的，即稱為能量守恆定律（law of conservation of energy）。

氫燃料電池中的化學能可轉變成電能，再轉換成動能，然而電池中的化學能從何而來？一般可經由電解水的方式，將能量存在氫氣和氧氣中，如式 1-10 所示：



式 1-10

高一化學中曾言，不同的物質具有不同的熱含量，由低變成高者，就必須由外部吸取能量，稱為吸熱反應。當氫氣燃燒生成熱含量低的水，則其釋放出的熱能將逸散到環境中，此過程稱為放熱反應。本節將深入探討熱含量和反應熱間的關係，並介紹反應熱的種類、影響反應熱的因素及反應熱間的計量關係。



探究思考

能量真的守恆嗎？

著名的期刊——自然（*Nature*）刊出最新南極冰層的研究成果，透露出一項震驚世人的環境警訊。研究指出，南極洲冰層正在快速消融，每年有高達 2000 億噸融入海中，導致每年海平面上升 0.5 毫米。導致這樣的原因，主要是地球愈來愈熱的結果，

但是地球這個系統不是能量守恆嗎？

你認為原因為何？



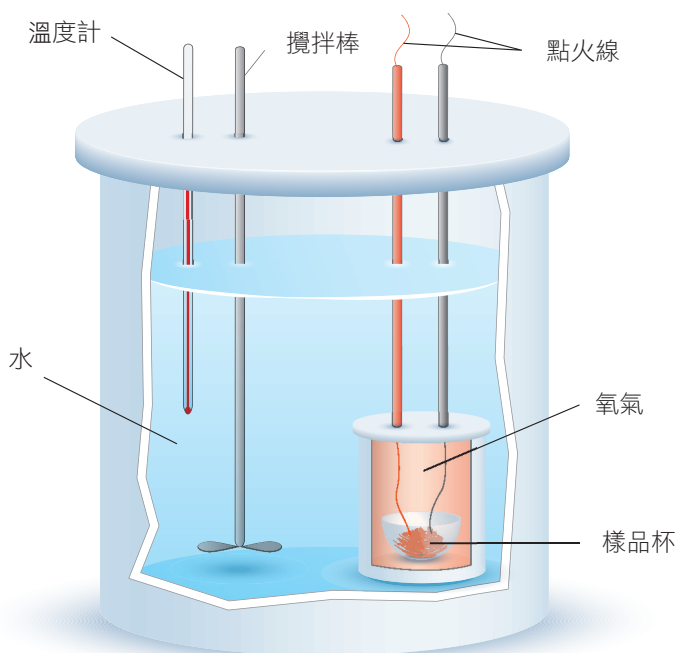
1 反應熱的種類

定溫定壓下，物質生成時，儲存於其中的能量稱為**熱含量**（enthalpy）。通常物質的熱含量不易察覺，但產生化學變化時，由於各反應物的總熱含量和產物之間有所差別，便出現熱的釋出或吸收的現象，其中熱含量的變化即稱為**反應熱**。圖 1-6 即為偵測定容下燃燒反應熱的**彈卡計**（bomb calorimeter），檢測時將待測樣品放於體積固定的內層容器中，並置入足量的氧氣，外層容器置放一定量的水、溫度計及攪拌器。當實驗開始時利用點火線引燃反應，此時釋放出的熱量，若均勻攪拌，將使容器和水的溫度同步上升，此時若知道溫度上升 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，容器整體需要吸收多少熱量，即能利用反應結束後上升的溫度，計算出樣品燃燒的反應熱。唯大部分的反應經常在常壓下進行，因此測量的方式自然也會不一樣。高一化學曾提及在化學反應式中，反應熱可以 ΔH 表示，其定義如下：

$\Delta H = \text{生成物的總熱含量} - \text{反應物的總熱含量}$

$\Delta H > 0$ 代表吸熱反應， $\Delta H < 0$ 為放熱反應。

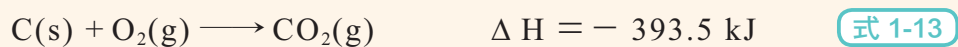
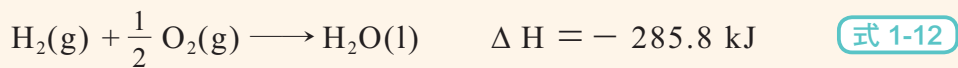
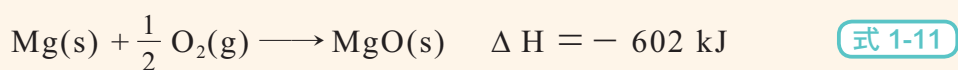
➡ 圖 1-6 彈卡計的裝置示意圖



反應熱有許多不同的種類，分別介紹如下：

莫耳燃燒熱：

1 莫耳純物質與氧氣完全燃燒所釋放的能量稱為**莫耳燃燒熱**（molar heat of combustion），例如：式 1-11 即為鎂的莫耳燃燒熱，式 1-12、1-13 分別為氫氣及碳的莫耳燃燒熱。燃燒熱均為放熱反應，其 ΔH 小於 0。



莫耳生成熱：

由其最安定的成分元素化合生成 1 莫耳化合物的能量變化稱為**莫耳生成熱**（molar heat of formation）。因此式 1-11、式 1-12 及式 1-13 的反應熱雖稱為鎂、氫氣和碳的莫耳燃燒熱，也稱為氧化鎂、水和二氧化碳的莫耳生成熱。

莫耳生成熱若於**標準狀態**（standard state）下測得，即壓力為 1 bar（1 atm = 1.013 bar），則稱為**標準莫耳生成熱**（standard heat of formation），以 ΔH_f° 表示之。相同的情形，各種反應熱若於標準狀態下得之，亦稱為**標準反應熱**，以 ΔH° 表示之。



表 1-3 列出一些常見純物質在 25 °C、1 atm 下的莫耳生成熱，表中如氫氣、鈉等元素態物質的莫耳生成熱定義為 0。若一元素存在多種同素異形體時，則規定其中較穩定或含量多的元素莫耳生成熱為 0，例如：碳元素中的石墨，硫中的斜方硫及磷中的白磷，而其他同素異形體，如鑽石、單斜硫及紅磷則不為 0。

莫耳溶解熱：

1 莫耳溶質完全溶解於溶劑中的能量變化稱為**莫耳溶解熱**（molar heat of solution）。固體的溶解熱可以是吸熱或放熱反應，如硝酸鉀的溶解為吸熱，氫氧化鈉溶解為放熱。硝酸鉀和氫氧化鈉的溶解熱如式 1-14 和式 1-15 所示：

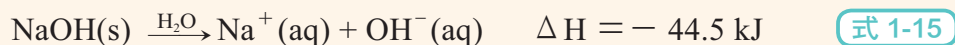
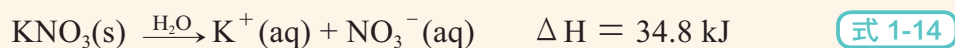
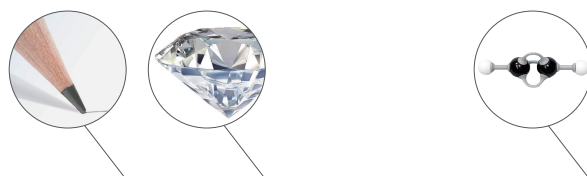


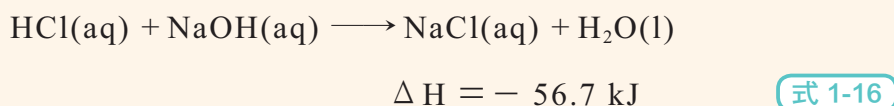
表 1-3 一些常見純物質在 25 °C、1 atm 下的莫耳生成熱



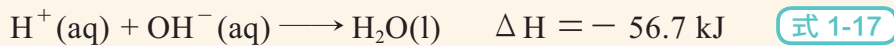
物質	氫氣	氮氣	鈉	石墨	鑽石	斜方硫	單斜硫	乙炔	氨	二氧化碳
化學式	H ₂ (g)	N ₂ (g)	Na(s)	C(s)	C(s)	S ₈ (s)	S ₈ (s)	C ₂ H ₂ (g)	NH ₃ (g)	CO ₂ (g)
生成熱 (kJ/mol)	0	0	0	0	1.9	0	2.0	226.7	-46.1	-393.5

莫耳中和熱：

酸鹼中和後產生鹽類和 1 莫耳水所放出的熱稱為**莫耳中和熱** (molar heat of neutralization)。例如：鹽酸與氫氧化鈉溶液混合後之莫耳中和熱為 -56.7 kJ/mol ，反應式表示如式 1-16：



式 1-16 若以離子反應式表示，可改寫如式 1-17：



上式代表氫氧化鈉溶液，不論是與鹽酸、硝酸或硫酸反應，其莫耳中和熱均同為 -56.7 kJ 。但若涉及弱酸或弱鹼的中和，其機制則較為複雜，並無釋出此固定能量的特性。

在一般實驗室可利用簡易的裝置如圖 1-7，一般稱為卡計，在常壓下測定酸鹼的中和熱。將已知溫度的酸、鹼溶液，分別加入埋在保麗龍的燒杯中，均勻攪拌溶液並記錄平衡後的水溫，然後依實際參與反應的量、水溶液的比熱，及卡計每上升 1°C 所需的熱量，即能求出此反應的酸鹼中和熱。

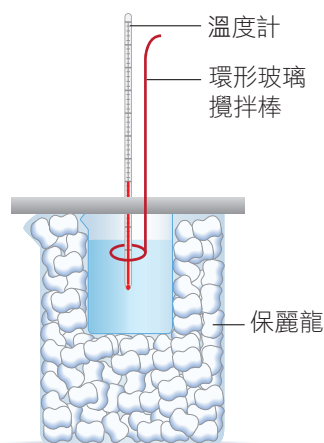


圖 1-7 可用來測定酸鹼中和熱的簡易卡計



一氧化碳	酒精	乙烯	葡萄糖	碳酸鎂	甲烷	一氧化氮	水蒸氣	水
CO(g)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$\text{MgCO}_3(\text{s})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	NO(g)	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$\text{H}_2\text{O(l)}$
- 110.5	- 277.7	52.3	- 1260	- 1095.8	- 74.8	90.2	- 241.8	- 285.8

國際純化學暨應用化學聯合會 (IUPAC) 於 1982 年開始將標準狀態的壓力定為 1 bar，有別於以往的 1 atm。唯目前 298.15 K 及 1 atm 所測得的資料，仍被持續使用中。

 例題 1-6

某生利用簡易卡計經由實驗求得莫耳中和熱，首先須檢測卡計本身每上升 1°C 所需的熱量 (H_c)，其做法是將定量的冷水置入卡計中，量取初溫，再將熱水倒入混合，經溫度達平衡後，熱水所釋放的熱量，應等於冷水和卡計所吸收的熱量。接下來將卡計清理後，再利用卡計進行實驗，將酸液裝入卡計中並測量溫度，再將已知溫度的鹼溶液加入卡計中，並量測溫度的改變，便能求出中和熱。試依據下列二表求出鹽酸和氫氧化鈉溶液的莫耳中和熱。（假設水和水溶液的比熱均為 $4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ ，密度亦為 1 g/mL ）

冷水體積	50.0 mL
冷水溫度	20.2°C
熱水體積	50.0 mL
熱水溫度	31.0°C
平衡溫度	25.3°C

表 A 卡計每上升 1°C 所需熱量的數據

	HCl(aq)	NaOH(aq)
濃度	1.00 M	1.20 M
體積	50.0 mL	50.0 mL
初溫	21.6°C	20.9°C
反應後平衡溫度	27.5°C	

表 B HCl 和 NaOH 溶液混合前後的實驗數據（HCl 先置入卡計中測量初溫）

解 (1) 由表 A 可求卡計每上升 1°C 所需熱量 (H_c)

$$\text{熱量的改變} = m \times s \times \Delta T$$

依據能量守恆定律，熱水放出的熱量 = 冷水吸收的熱量 + 卡計所吸收的

$$(50\text{ mL} \times 1\text{ g/mL}) \times 4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C} \times (31.0 - 25.3)^{\circ}\text{C} =$$

$$(50\text{ mL} \times 1\text{ g/mL}) \times 4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C} \times (25.3 - 20.2)^{\circ}\text{C} + H_c \times (25.3 - 20.2)^{\circ}\text{C}$$

$$H_c = 25\text{ J}^{\circ}\text{C}$$

(2) 由表 B 求 HCl 和 NaOH 溶液的中和熱

中和熱 = - (酸所吸收的熱量 + 鹼所吸收的熱量 + 卡計吸收的熱量)

$$\text{中和熱} = - [(50\text{ mL} \times 1\text{ g/mL}) \times 4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C} \times (27.5 - 21.6)^{\circ}\text{C}$$

$$+ (50\text{ mL} \times 1\text{ g/mL}) \times 4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C} \times (27.5 - 20.9)^{\circ}\text{C}$$

$$+ 25\text{ J}^{\circ}\text{C} \times (27.5 - 21.6)^{\circ}\text{C}]$$

$$\text{中和熱} = - 2.8 \times 10^3\text{ J}$$

(3) 參與反應的 HCl 的 NaOH 莫耳數分別為 0.05、0.06 mol，HCl 為限量試劑，故莫耳中和熱 = $- 2.8 \times 10^3\text{ J} / 0.05\text{ mol} = - 56000\text{ J/mol} = - 56\text{ kJ/mol}$

所得的實驗值和理論值 $- 56.7\text{ kJ/mol}$ ，有 1.2% 的誤差，產生的原因可能是有些中和熱逸散到空氣中，也可能各種溶液的比熱並非均為 $4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ 等。

練習 6

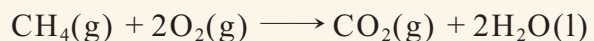
某生欲利用簡易卡計，測量硝酸鉀的溶解熱。已知卡計每上升 1°C 所需熱量為 17.3 J ，將 1.00 g 的硝酸鉀加入 20.0 mL 的蒸餾水中，水溶液的溫度下降量為 3.10°C ，試計算硝酸鉀的莫耳溶解熱，並寫出其熱化學反應式。（假設水溶液的比熱為 $4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ 、水及水溶液的密度均為 1.00 g/mL ）

2 影響反應熱的因素

一般反應熱會受到溫度和壓力的影響，不同條件下所得的數值不同，因此標準莫耳生成熱乃規定在標準狀態下（ $P = 1 \text{ bar}$ ）所測得之量。除此之外反應熱尚有下列特性：

反應熱的大小與參與反應的莫耳數成正比

反應熱的多寡與參與反應的反應物之莫耳數成正比，例如：天然瓦斯的主要成分為甲烷，其燃燒的熱化學反應式可表示如式 1-18。



$$\Delta H = - 890 \text{ kJ}$$

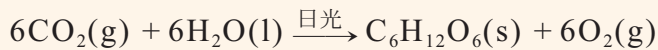
式 1-18

上式代表在定壓下，1 mol 的甲烷和 2 mol 的氧氣完全反應，生成 1 mol 二氧化碳及 2 mol 水的同時，將釋放出 890 kJ 的熱量。若相同的情況下，2 mol 的甲烷和足量氧氣燃燒，則將釋放出 2 倍的熱量為 1780 kJ。



正逆反應的反應熱其數值相等，但符號相反

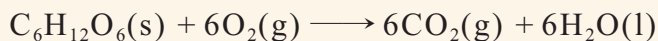
二氧化碳和水藉由光合作用生成葡萄糖的過程中，將太陽能轉變為化學能而儲存於綠色植物中，整個反應過程雖然複雜，但其熱化學反應式可表示如式 1-19：



$$\Delta H_1 = 2815.8 \text{ kJ}$$

式 1-19

根據研究結果估算，每年由綠色植物吸收的太陽能約為 10^{19} kJ，若此能量完全使用於式 1-19 中，則相當於能合成 6×10^{14} kg 的葡萄糖。這些生成的葡萄糖經反應後約能提供 3×10^{12} 人每年所需的熱量需求，其熱化學反應式表示如式 1-20：

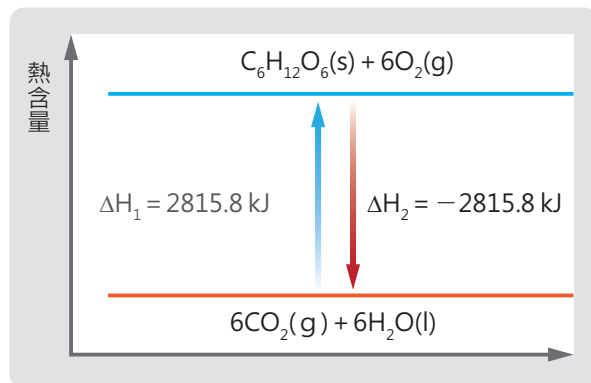


$$\Delta H_2 = -2815.8 \text{ kJ}$$

式 1-20

由式 1-19 和式 1-20 可以看出正、逆反應的反應熱數值相同而符號相反，如圖 1-8 所示。

➡ 圖 1-8 正逆反應的反應熱數值相等，符號相反， $\Delta H_1 = -\Delta H_2$

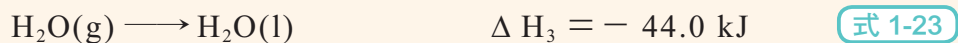


同一化學反應的反應熱，會依反應物或生成物的狀態不同而有所差異

水與水蒸氣的莫耳生成熱可分別表示如式 1-21、式 1-22。



由上列二式可知，水的莫耳生成熱較水蒸氣的莫耳生成熱多釋放出 44.0 kJ/mol 的熱量，此熱量亦為水蒸氣凝結成水時所釋放出的熱量，其熱化學反應式可表示如式 1-23。



將上列資料繪圖如圖 1-9 所示，其中可清楚的知道 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ ，即反應的起始狀態和最終狀態若相同，則反應的途徑不論是一步驟完成，或多步驟完成，最終兩者的反應熱均相同。

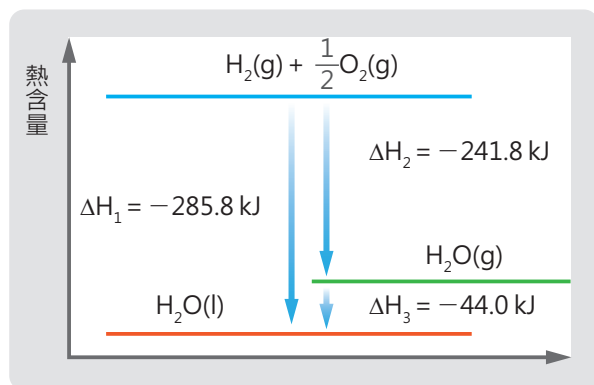


圖 1-9 燃燒氫氣直接生成水所釋放出的熱量，和生成水蒸氣再凝結成水所放出的熱量相等，即 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$


例題 1-7

請查表 1-3 以得知 25 °C、1atm 時葡萄糖的莫耳生成熱，並寫出相對應的熱化學反應式。若欲生成 270 g 的葡萄糖，需要吸收或放出多少熱量？（ $C_6H_{12}O_6 = 180$ ）



$$\text{葡萄糖的莫耳數} = \frac{270 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} = 1.50 \text{ mol}$$

$$\text{需放熱 } 1260 \text{ kJ/mol} \times 1.50 \text{ mol} = 1890 \text{ kJ}$$

練習 7

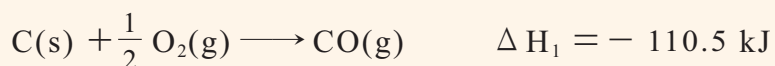
人類喜歡甜食，賣家為了業績也投其所好，常添加過多的醣類，因此稍微不慎即食入超過身體的負荷量，有害健康。以可樂為例，一小罐可樂的含糖量約等於 10 顆方糖。方糖成分為蔗糖（ $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ ），每莫耳的燃燒熱為 -5646 kJ 。假設每顆方糖為 5.00 克，試問喝完一罐可樂，若單就蔗糖完全燃燒形成二氧化碳和水，身體將吸收多少熱量？



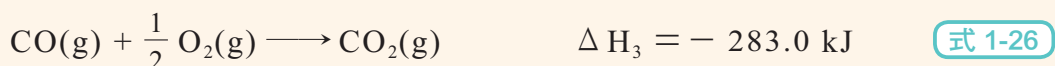
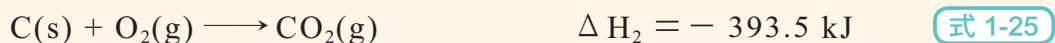
3 赫斯定律

1840 年，化學家赫斯（G. H. Hess，1802 ~ 1850，俄羅斯）由許多實驗數據中發現：如果一反應能由數個其他反應的代數和表示時，其反應熱亦等於數個相對應反應式之反應熱的代數和。此敘述稱為反應熱加成性定律，亦稱為**赫斯定律**（Hess' law）。

每個化學反應式均有其對應的反應熱，但不是每個 ΔH 均須或均能直接由實驗中求得。石墨燃燒產生一氧化碳的反應如式 1-24，其反應熱很難單獨由實驗求出。


式 1-24

因為產物一氧化碳在反應過程中，會繼續和氧氣作用生成二氧化碳，造成生成物中隨時有不同比例的一氧化碳和二氧化碳。但是石墨與氧氣完全燃燒，產生二氧化碳的莫耳燃燒熱；一氧化碳燃燒產生二氧化碳的莫耳燃燒熱，二者都能由實驗中求出，其數值分別為 -393.5 kJ 及 -283.0 kJ ，如式 1-25、式 1-26：



若將式 1-25 減去式 1-26，則可得到式 1-24，因此利用赫斯定律即可求出石墨燃燒產生一氧化碳的反應熱如下所列，而不需經實驗求出。

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H_2 - \Delta H_3 \\ &= (-393.5 \text{ kJ}) - (-283.0 \text{ kJ}) = -110.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

赫斯定律亦可說明如下：只要反應的起始狀態和最終狀態相同，不管反應經過的途徑是否相同，其反應熱均相同。如圖 1-10 中，不論石墨是經過一步驟直接生成二氧化碳，或經過二步驟，先生成一氧化碳，再生成二氧化碳，只要其起始狀態和最終狀態相同，其釋放的熱量均為 393.5 kJ ，亦即 $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$ 。

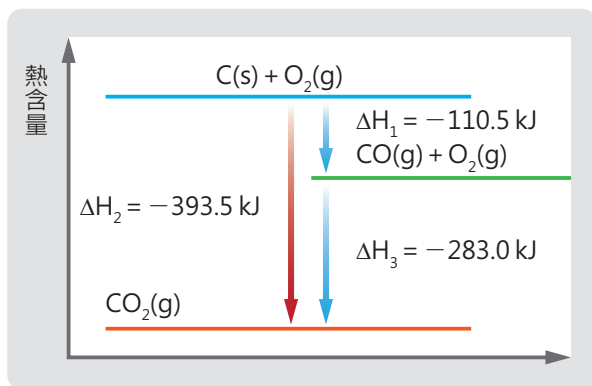


圖 1-10 反應的起始和最終狀態若相同，不管經紅色途徑或藍色途徑，依據赫斯定律 $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$

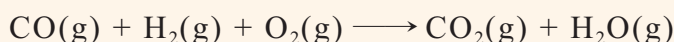
工業界曾利用熱的水蒸氣與煤炭反應，使其轉化成一氧化碳和氫氣的混合燃料（一般稱為水煤氣）如式 1-27：



$$\Delta H_1 = 131.5 \text{ kJ}$$

式 1-27

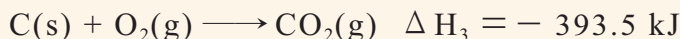
上述反應雖然是吸熱反應，但水煤氣當燃料燃燒時，卻能產生 525.0 kJ 的熱量，如式 1-28：



$$\Delta H_2 = - 525.0 \text{ kJ}$$

式 1-28

相較於將煤炭直接燃燒（式 1-29），其反應熱僅為 $- 393.5 \text{ kJ}$ ，顯然水煤氣燃燒時所釋放的熱量較多。



式 1-29

由上列敘述可知，將煤炭轉化成水煤氣的過程雖然須要吸收 131.5 kJ 的熱量，但是水煤氣燃燒時所放出的熱量卻比直接燃燒煤炭多釋出 131.5 kJ。如果我們將式 1-29 減去式 1-28，並將反應式兩邊同時出現的物質去除如下：



便能得到式 1-27。依據赫斯定律，若一個反應式能由數個反應相加或相減而成，則其反應熱亦等於相對應反應式的反應熱相加或相減。因此，式 1-27 的反應熱不需直接由實驗中求得，可由式 1-29 和式 1-28 的反應熱相減而得。

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$$

$$= (- 393.5 \text{ kJ}) - (- 525.0 \text{ kJ}) = 131.5 \text{ kJ}$$


例題 1-8

葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 經發酵可以產生乙醇 (C_2H_5OH) 及二氧化碳，試利用表 1-3 查出各反應物和生成物的標準莫耳生成熱，並利用赫斯定律，求出葡萄糖生成乙醇及二氧化碳的標準反應熱。

解 由表中查出 $C_6H_{12}O_6$ 、 C_2H_5OH 及 CO_2 的莫耳生成熱，分別為 -1260 kJ 、 -277.7 kJ 及 -393.5 kJ ，其標準莫耳生成熱的相對應反應式如下：



將〔式 b〕和〔式 c〕分別乘 2 後相加，減去〔式 a〕，即可得下式：



依赫斯定律其反應熱可由下式求得：

$$\Delta H = (-277.7 \times 2) + (-393.5 \times 2) - (-1260 \times 1) = -82.4\text{ kJ}$$

練習 8

碳酸鈣 ($CaCO_3$) 為大理石的主要成分，亦為動物骨骼或外殼的構成要素。加熱碳酸鈣會產生氧化鈣和二氧化碳，已知其標準反應熱為 178.1 kJ 。經查表得知 CaO 、 CO_2 的標準莫耳生成熱分別為 -635.5 、 -393.5 kJ ，試計算 $CaCO_3$ 的標準莫耳生成熱為多少 kJ ？


探究思考
列表的莫耳生成熱有何用途？

一般教科書的附錄會將常見純物質的標準莫耳生成熱，列表以供參考。除了方便使用者查詢以外，其實有了這個表格，即可很容易的經由計算求出常見化學反應式的標準反應熱，而不需要經由實驗得知。任一化學反應式的標準反應熱均可代入下式以求出：

$$\text{反應熱} = \sum (\text{生成物的莫耳生成熱} \times \text{生成物的係數}) - \sum (\text{反應物的莫耳生成熱} \times \text{反應物的係數})$$

試問為何上式恆成立？試以例題 1-8 葡萄糖生成乙醇和二氧化碳的反應加以驗證。



不耗電不用水， 神奇薄膜讓接觸物大幅降溫

2017年，美國科羅拉多大學伯德分校，楊榮貴和尹曉波主持的研究團隊，在 *Science* 雜誌上宣布，他們找到了替代空調的理想材料：一種「神奇薄膜」。這項產品如圖一，如果以標準化的製程量產，每平方公尺最多花臺幣 15 元，成本相當低廉。而在實際測試中，鋪上這層塑膠薄膜的物體最多能冷卻達 10°C，研究人員推估只要在屋頂上鋪上約 10 ~ 20 平方公尺的這種材料，即使在夏天的酷暑，也能讓房子有清涼舒適的感覺。

地球不是一個隔絕系統，太陽的輻射（電磁波）可以穿過大氣層照射在地面，部分可見光及紫外線被反射，少部分被地表吸收，使地面溫度上升，並以紅外線的方式輻射出來。由於可見光及紫外線可大量通過大氣層，而紅外線則會被吸收的緣故，地球輻射出來的紅外線熱能就會不斷的被空氣吸收，再輻射、再釋放出來……，如此循環下去，使得能量不太容易逸散出去，此亦為溫室效應使地球保持恆定溫度的原理。

如果可以讓物體輻射出的電磁波，不會被大氣吸收，順利地穿透大氣層而消散在外太空，能量就不會被鎖在大氣中，尤其是物體附近的空氣。另外，隨著時間的推移，輻射出越多的能量，物體的溫度就會慢慢降低。紅外線的波長，一般分成三個區段：近紅外線：0.7 到 5 微米（ $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ ）、中紅外線：5 到 40 μm 、遠紅外線：40 到 350 μm ，科學

家發現波長為 8 ~ 13 μm 的紅外線，對大氣層的穿透率很高，因此只要能製作出特殊的材質，吸收熱能後再輻射出這段波長的紅外線，便能使熱逸散到冰冷的外太空。

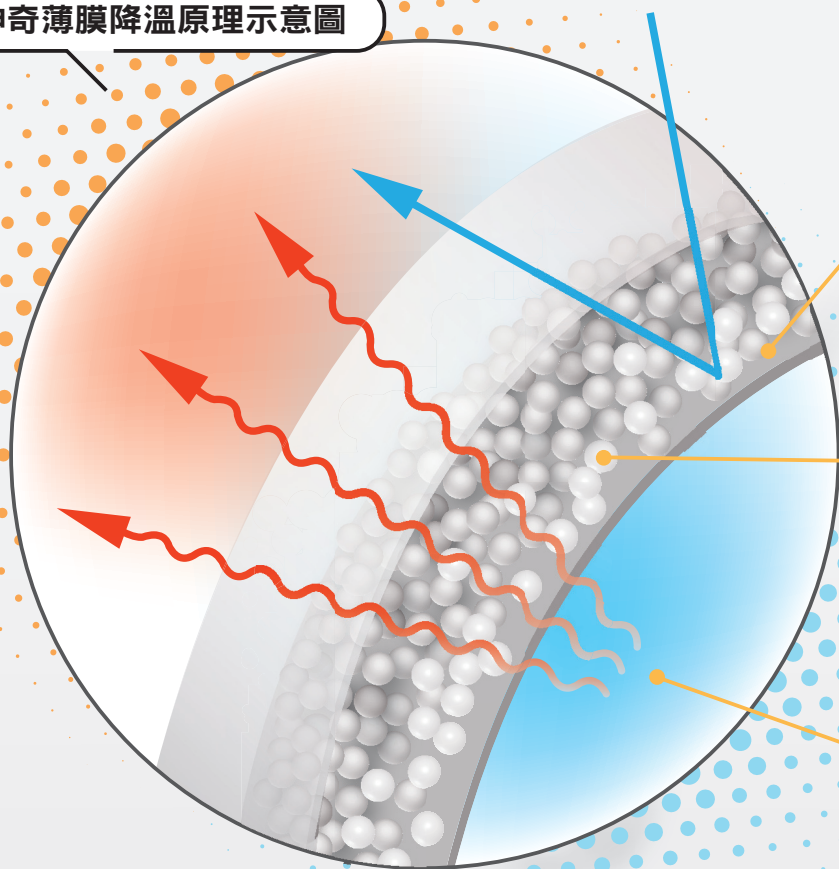
科羅拉多大學團隊研發出的特殊材料是將玻璃粉與一種透明塑膠原料（聚甲基戊烯，TPX）混合，然後把它們製成 50 微米厚的薄膜，並且在其中一面塗銀，讓它具有像鏡子一樣的反射效果。如果把這個薄膜攤開來，底層的銀幾乎可以反射所有的可見光，所以就算在大太陽下曬，也不太會吸收能量。另外，存在薄膜內直徑大約 8 微米（比紅血球稍大）的玻璃微粒，藉由類似音箱共振的效果，能讓中紅外線的輻射量大增。因此薄膜吸收它所接觸物體的熱量，並以特殊區段的紅外線，將能量輻射出去，這些熱能幾乎不會被空氣吸收，能一直傳到外太空而消散。

此項產品的最大特點就是不耗任何電力和水力，就可以使被覆蓋的建築和物體顯著變涼，若能商品化將對節能減碳的行動，產生莫大的效益。

參考出處：

Y. Zhai, Y. Ma, S. N. David, D. Zhao, R. Lou, G. Tan, R. Yang, X. Yin, Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling, *Science*, 2017, 355, 1062.

神奇薄膜降溫原理示意圖

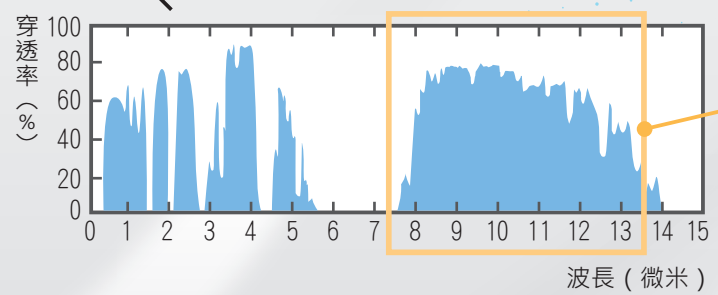


鍍銀層反射可見光。

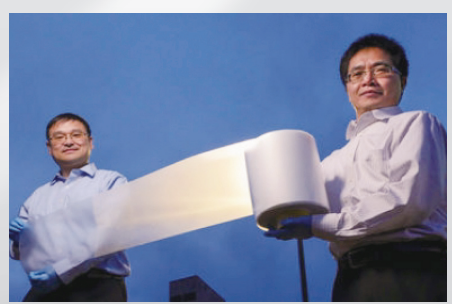
聚合物材質散布直徑 8 微米的玻璃微粒。

玻璃微粒不斷輻射波長約 3~20 微米的紅外線而獲得降溫的效果。

不同波長的電磁波穿透大氣層的程度



8~13 微米的區域稱為「大氣窗」，特別容易讓電磁波穿透。



圖一 能降溫的神奇薄膜，由研究團隊主持人楊榮貴(右)和尹曉波(左)教授展示未鍍銀的薄膜半成品

閱讀探究

- 1 你認為神奇薄膜是將所吸收的電磁波或熱能轉換成紅外線的哪個區段？
- 2 神奇薄膜除了可以使建築物降溫以外，你認為在日常生活中還有哪些應用？

本章學習架構

化學反應
與
能量變化化學反應
式的平衡

氧化數法

反應中增加的氧化數恆等於減少的氧化數

半反應法

反應中獲得的電子數恆等於失去的電子數

限量試劑
與產率

限量試劑

化學反應中完全被用盡的反應物

產率

$$\frac{\text{實際產量}}{\text{理論產量}} \times 100\%$$

化學反應
中的能量
變化

能量守恆定律

隔絕系統中的能量無法創造也無法消滅

反應熱的種類

莫耳燃燒熱

1莫耳純物質完全燃燒所放出的熱

莫耳生成熱

由其最安定的成分元素化合生成1莫耳化合物的能量變化

莫耳中和熱

氫離子和氫氧根離子生成1莫耳水所釋放的熱

莫耳溶解熱

1莫耳溶質完全溶解於溶劑中的能量變化

影響反應熱
的因素

溫度和壓力

反應熱若於標準狀態下得知，亦稱為標準反應熱

反應熱的大小與參與反應的莫耳數成正比

正、逆反應的反應熱大小相等符號相反

同一化學反應的反應熱，會依反應或生成物的狀態不同而有所差異

赫斯定律

數個已知反應熱的相加所得之反應式，其反應熱亦等於此數個反應熱相加而得

本章重點

1-1 化學反應式的平衡

- 1 氧化數為一種假設的電荷，若為單原子離子則為其實際所帶的電荷數，若為化合物或多原子離子團則為鍵結電子以整數個完全屬於一個原子後，各原子所帶的電荷數。
- 2 各原子的氧化數不得高於其價電子數，另外，得到電子使氧化數變低，其價電子總數亦不得多於同一週期的鈍氣。
- 3 利用反應中氧化數的變化，可以得知電子的流向，並判定氧化劑及還原劑。
- 4 在一反應式中，反應物同時發生氧化及還原反應者，稱為自身氧化還原反應。
- 5 利用氧化數法及半反應法，可以平衡氧化還原的化學反應式。
- 6 已平衡的反應式，必須合乎質量守恆、電荷守恆及能量守恆。

1-2 限量試劑與產率

- 7 已平衡反應式的係數比，即為各物種的分子數比或莫耳數比。
- 8 化學反應進行中，完全被用盡的反應物將限制生成物的產量，我們稱其為限量試劑。
- 9 產率 = $\frac{\text{實際產量}}{\text{理論產量}} \times 100\%$
- 10 產率太低的反應因無經濟效益，甚少被工廠用來量產。

1-3 化學反應中的能量變化

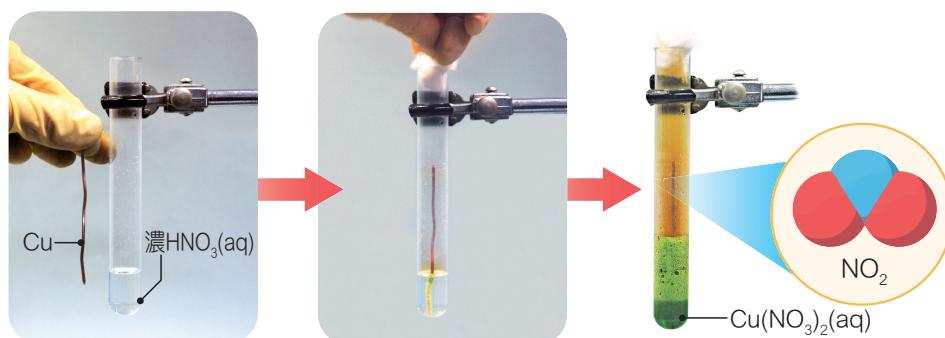
- 11 與外界隔絕的系統中，能量的總和是不變的，即不會增加，也不會減少，稱為能量守恆定律。
- 12 常見反應熱的種類有莫耳燃燒熱、生成熱、溶解熱及中和熱。
- 13 莫耳燃燒熱：即燃燒 1 莫耳純物質所釋放的能量，燃燒熱均為放熱反應。
- 14 莫耳生成熱：1 莫耳的化合物由其最安定的成分元素化合生成時，其能量的變化稱之。莫耳生成熱若於標準狀態下，即壓力為 1 bar 下測得，則稱為標準莫耳生成熱，以 ΔH_f° 表示之。
- 15 莫耳中和熱：酸鹼中和後產生鹽類和 1 莫耳水所放出的熱稱之。
- 16 莫耳溶解熱：1 莫耳溶質完全溶解於溶劑中的能量變化。
- 17 影響反應熱的因素有溫度、壓力、濃度、參與物種的狀態及反應物的莫耳數等。
- 18 一個反應式若能由數個其他反應式的代數和表示時，其反應熱亦等於數個相對應反應式反應熱的代數和。此敘述即為反應熱加成性定律，或稱為赫斯定律。

一、單選題

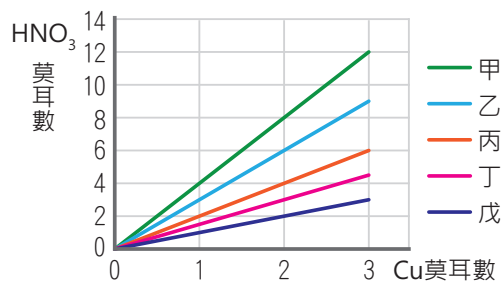
- 1 化學反應式是科學家溝通的語言，而已平衡的反應式卻無法得知下列什麼訊息？
- (A) 原子效率的大小 (B) 反應物與生成物的狀態
(C) 生成物的產率 (D) 是否為氧化還原反應 (E) 質量守恆且電荷守恆

2-4 為題組

銅線加入濃硝酸中將產生紅棕色的二氧化氮氣體，如下圖所示，並回答下列問題：



- 2 利用氧化數法平衡上列反應的化學反應式，並將平衡妥當後的反應式，其各項物質的係數相加，其數值應等於下列何者？
- (A) 8 (B) 10 (C) 12 (D) 16 (E) 20
- 3 上列反應式中，真正發生還原反應的硝酸，所占的比率為下列何者？
- (A) 10% (B) 25% (C) 50% (D) 75% (E) 100%
- 4 右圖表示銅與濃硝酸反應時，物質莫耳數之間的關係，符合反應時硝酸被銅還原之莫耳數關係者，為右圖中的哪一條直線？
- (A) 甲 (B) 乙 (C) 丙 (D) 丁 (E) 戊



5 原子的氧化數雖為人為所制定，但仍須有所本，你認為其主要是根據下列何者的數量？

- (A) 電子數 (B) 中子數 (C) 質子數 (D) 離子數 (E) 電荷數

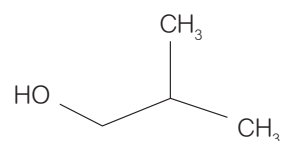
6 含氯的化合物非常多樣，下列何者不可能為其氧化數？

- (A) + 2 (B) + 1 (C) 0 (D) - 1 (E) - 7

7 異丁醇是一種無色易燃、有特殊氣味的有機化合物，其結構式如右：

試問下列敘述何者正確？

- (A) 4 個碳的氧化數相同 (B) 3 個碳的氧化數相同
(C) 碳的平均氧化數為 - 2 (D) 只有 2 個碳原子的氧化數相同
(E) 有一個碳的氧化數為 + 1



8-10 為題組

硝酸銨是一種白色結晶固體，主要用於農業作為高氮肥料。亦可作為採礦、採石和土木建築中使用爆炸混合物的成分之一。若加熱至 400 °C 以上，反應極為猛烈，產生大量的水蒸氣、氮氣及氧氣

($\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$)。根據上列資訊，試回答下列問題：

8 硝酸銨 (NH_4NO_3) 中氮的氧化數前後分別為下列何者？

- (A) - 4, + 6 (B) - 3, + 5 (C) + 1, + 1 (D) 0, + 2 (E) + 2, - 1

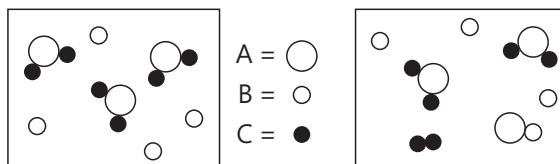
9 根據上列反應式下列敘述何者錯誤？

- (A) 不是一種自身氧化還原反應
(B) 反應前後體積急遽變化，為其能做炸藥的原因
(C) 氧化數有變化的僅為 N 原子
(D) 銨根發生氧化
(E) 部分氮發生氧化，部分氮發生還原

10 上式經平衡後，各物質的係數和為下列何者？

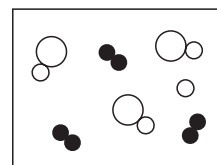
- (A) 8 (B) 9 (C) 12 (D) 16 (E) 18

11 右圖為反應式： $AC_2 + B \longrightarrow AB + C_2$ 反應前後的示意圖，試問反應結束時 AB 的產率為多少？



- (A) 25.0%
- (B) 33.3%
- (C) 45.0%
- (D) 66.6%
- (E) 78.2%

12 承上題，若反應結束時如右圖所示，試問下列何者為限量試劑？



- (A) AC_2
- (B) AB
- (C) B
- (D) C_2
- (E) BC

13 已完成平衡的熱化學反應式中，下列敘述何者錯誤？

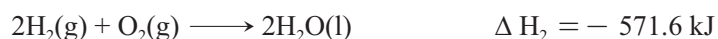
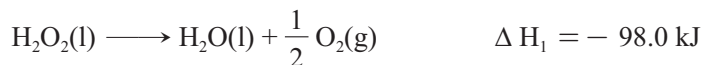
- (A) 合乎質量守恆
- (B) 合乎原子不滅
- (C) 合乎能量守恆
- (D) 合乎電荷守恆
- (E) 合乎反應前後物質的總熱含量守恆

14 反應熱受溫度和壓力的影響，因此表列的反應熱必須標明測量的溫度和壓力，IUPAC 將 ΔH° 定義為下列何種狀況下，所測量的標準反應熱？

- (A) 0°C 、1 atm
- (B) 1 atm
- (C) 0 K、1 bar
- (D) 298.15 K、1 bar
- (E) 1 bar

15-16 為題組

過氧化氫是一種無色的液體，其水溶液經常用來漂白或殺菌。依據下列熱化學反應式，試回答下列問題：



15 依據上列資訊，下列敘述何者正確？

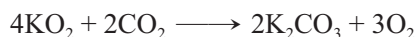
- (A) ΔH_2 稱為氫氣的莫耳燃燒熱
- (B) ΔH_2 稱為水的莫耳生成熱
- (C) 水的莫耳生成熱為 -285.8 kJ
- (D) 1 莫耳水分解成氫氣和氧氣，將吸熱 571.6 kJ
- (E) 過氧化氫生成 1 莫耳的氧氣，將放熱 98.0 kJ

16 依據上列反應式，試計算過氧化氫的莫耳生成熱為多少 kJ ？

- (A) -473.6 (B) -383.8 (C) -187.8 (D) $+187.8$ (E) $+383.8$

二、多選題

1 超氧化鉀常用於充填在呼吸面罩中，能發生反應，其反應式如下：



反應所釋放出的氧氣，可提供在礦坑、水面下、高山上或高空飛行等之配戴者呼吸。若 0.16 mol 的 KO_2 與 0.10 mol 的 CO_2 完全反應完畢，試問下列敘述哪些正確？

- (A) KO_2 為限量試劑
- (B) 將生成氧氣約 4.8 克
- (C) 化學反應式中係數較大者恆為限量試劑
- (D) 化學反應中最先被使用完畢者為限量試劑
- (E) 實際參與反應的物質，質量較少者不一定為限量試劑

2-3 為題組

發泡錠主要成分為小蘇打 ($\text{NaHCO}_3 = 84.0$) 與檸檬酸粉末 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 192$)，在錠劑中藉由可溶性纖維素將二者分隔以避免發生反應。一旦錠劑在水中溶解後，二者即可互相接觸而產生二氧化碳 ($\text{CO}_2 = 44.0$)、水和檸檬酸鈉 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = 258$)，今有一發泡錠內含檸檬酸 1.92 g 和小蘇打 0.84 g ，溶於水中完全反應後，試回答下列問題：

2 若寫出上述反應式並平衡之，你可以使用下列哪些方法？

- (A) 觀察法 (B) 代數法 (C) 氧化數法 (D) 半反應法 (E) 以上皆可

3 有關上列反應的敘述，下列哪些正確？

- (A) 檸檬酸為限量試劑 (B) 檸檬酸鈉為限量試劑
(C) 可生成二氧化碳 0.01 mol (D) 可生成水 0.01 mol
(E) 反應結束剩下檸檬酸 1.28 g

4 化學反應經常伴隨著熱量的改變，由於反應的類型不同，有許多不同的名稱，例如：莫耳燃燒熱、溶解熱、生成熱等，有關下列有關反應熱的敘述中，哪些正確？

- (A) 相同狀況下，鎂的莫耳燃燒熱和氧化鎂的莫耳生成熱大小相等
(B) 反應熱僅與反應的最初和最終狀態有關，與反應的途徑無關
(C) 莫耳燃燒熱恆小於 0
(D) 莫耳溶解熱恆為負值
(E) 反應熱的大小與反應物的莫耳數無關

5 利用奧士華法 (Ostwald process) 製備硝酸，須循序經過下列反應：

- (1) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
(2) $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(3) $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$
(4) $4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4\text{HNO}_3(\text{aq})$

假設第 1 步驟反應的產率為 50%，第 2、3、4 步驟的產率分別為 90%、95%、70%，試問 56.0 克的氮氣若和足量的試劑反應，下列敘述哪些正確？(N = 14.0、H = 1.01、O = 16.0)

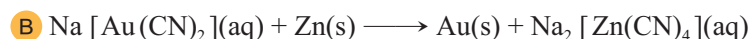
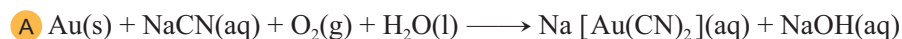
- (A) 在第 2 步驟可生成 NO 7.20 mol (B) 在第 3 步驟可生成 NO_2 1.71 mol
(C) 在第 4 步驟可生成 HNO_3 1.20 mol (D) 在第 1 步驟可生成 NH_3 2.00 mol
(E) 所有步驟的總產率為 30%

6 已知 $\text{CH}_4(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 之 ΔH_f° 分別為 - 74.8、- 393.5 和 - 285.8 kJ，試問下列敘述哪些正確？

- (A) $\text{C}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ $\Delta H_f^\circ = - 74.8 \text{ kJ}$
(B) $\text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ = 393.5 \text{ kJ}$
(C) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H^\circ = - 571.6 \text{ kJ}$
(D) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H^\circ = - 890.3 \text{ kJ}$
(E) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，左列反應的反應熱其放熱的數值比 285.8 kJ 小

三、混合題

氰化鈉 (NaCN) 是毒化物，與水反應易生成毒性極強的氰化氫 (HCN)。人體在短時間內，若吸入高濃度的氰化氫，會導致呼吸停止而死亡。然而，氰化鈉可以提煉黃金，首先將含金的礦物與氰化鈉、氧及水混合反應，生成水溶性的 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 與 NaOH 。其次是將生成的混合物過濾，將其濾液中和後，再與鋅反應，可得到金。此二反應式 (係數未平衡) 如下：



1 試問 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 與 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ 中的 Au、Zn 的氧化數分別為何？

- (A) +1、+2 (B) +2、+1 (C) +2、+2
(D) +3、+1 (E) +3、+2

2 下列相關敘述，哪些選項正確？

- (A) 反應式 **A** 中的氧化劑為 Au
(B) 反應式 **B** 中 Zn 的氧化數增加
(C) 反應式 **B** 平衡後的係數和為 6
(D) 欲得 1 莫耳的金，理論上需用 0.5 莫耳的鋅
(E) 將 1 莫耳的 $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 溶於水，會產生 4 莫耳的離子

3 反應式 **A** 將 Au 生成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ，再利用反應式 **B** 變回 Au，你認為其目的為何？

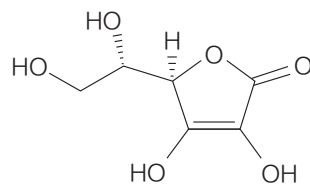
4 試利用半反應法平衡反應式 **A**。



閱讀探究題

前一陣子 LINE 群組中流傳一個促銷的短片，一位女士拿剛沖好的茶水，加入看似汙染的褐色水溶液中，瞬間褐色的水溶液即刻變為澄清。影片中強烈傳達人體若受汙染，只要喝茶，即能藉由茶多酚、茶單寧來除去有害的物質，但真的是這樣的嗎？事實上根據化學老師的解釋，汙染物很可能被動了手腳，而實際上只是利用化學反應的一種詐術而已。

為了展示真相，老師示範了下列實驗。取三杯蒸餾水，分別滴入數滴碘酒，溶液呈深褐色，此時分別加入維生素 C（又稱抗壞血酸）、硫代硫酸鈉（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）及市售綠茶，則三杯溶液均褪為無色。接著老師在三杯溶液中，加入數滴市售的雙氧水，顏色又變回原來的深褐色。若上述實驗改使用其他有顏色的汙水，重做實驗，則無褪色現象產生。試依據上列文章回答下列問題：



- 1 由維生素 C 的結構式中，判斷其分子式為何？
- 2 維生素 C 中，6 個 C 原子的氧化數各為多少？其平均氧化數為多少？
- 3 碘分子在水溶液中呈深褐色，形成碘離子則變為無色，試寫出其氧化或還原半反應？
- 4 維生素 C 和碘反應，產生去氫抗壞血酸（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ），試寫出其半反應。

5 請列出文中所提到的氧化劑和還原劑。

6 試使用半反應法，平衡硫代硫酸根和碘分子反應生成 $S_4O_6^{2-}$ 和 I^- 的反應式？

7 基於上述論述，你對 LINE 群組的影片，有何評論？