

高中化學演習

師大附中

胡希真 編著

第三冊

鍵結、反應熱與反應速率

東華書局印行



版權所有・翻印必究

中華民國七十一年一月初版

高中化學演習（全六冊）

第三冊

定價 新臺幣 ~~伍拾伍元整~~ **陸拾元整**

（外埠酌加運費滙費）

著者	胡希真
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 電話：3819470 郵撥：6481
印刷者	合興印刷廠

行政院新聞局登記證 局版臺業字第零柒貳伍號
(71010)

1 1.0080 H Hydrogen	
3 6.940 Li Lithium	4 9.013 Be Beryllium
11 22.991 Na Sodium	12 24.32 Mg Magnesium

1 1.0080 H Hydrogen	
3 6.940 Li Lithium	4 9.013 Be Beryllium
11 22.991 Na Sodium	12 24.32 Mg Magnesium

Atomic Number	→ 26	55.85	← Atomic Weight
Symbol of Element	→ Fe		
	Iron		← Name of Element

19 39.100 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.96 Sc Scandium	22 47.90 Ti Titanium	23 50.95 V Vanadium	24 52.01 Cr Chromium	25 54.94 Mn Manganese	26 55.85 Fe Iron	27 58.94 Co Cobalt
37 85.48 Rb Rubidium	38 87.63 Sr Strontium	39 88.92 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.91 Nb Niobium	42 95.95 Mo Molybdenum	43 (99) Tc Technetium	44 101.1 Ru Ruthenium	45 102.91 Rh Rhodium
55 132.91 Cs Cesium	56 137.36 Ba Barium	57-71 * below	72 178.50 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantalum	74 183.86 W Tungsten	75 186.22 Re Rhenium	76 190.2 Os Osmium	77 192.2 Ir Iridium
87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89- below						

57 133.92	58 140.13	59 140.92	60 144.27	61 (145)	62 150.35	63 152.0
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium

89 (227) ^a Ac Actinium	90 232.05 Th Thorium	91 (231) ^a Pa Protactinium	92 238.07 U Uranium	93 (237) ^a Np Neptunium	94 (242) ^a Pu Plutonium	95 (243) ^a Am Americium
--	-----------------------------------	--	----------------------------------	---	---	---

G 633.8
881
3

S

016385



S9000399

										2	4 003						
										He	Helium						
										5	10.82						
										B	Boron						
										6	12.011						
										C	Carbon						
										7	14.008						
										N	Nitrogen						
										8	16.0000						
										O	Oxygen						
										9	19.00						
										F	Fluorine						
										10	20.183						
										Ne	Neon						
										13	26.98						
										Al	Aluminum						
										14	28.09						
										Si	Silicon						
										15	30.975						
										P	Phosphorus						
										16	32.066						
										S	Sulfur						
										17	35.457						
										Cl	Chlorine						
										18	39.944						
										Ar	Argon						
28	58.71	29	63.54	30	65.38	31	69.72	32	72.60	33	74.91	34	78.96	35	79.916	36	83.80
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton									
46	106.4	47	107.880	48	112.41	49	114.82	50	118.70	51	121.76	52	127.61	53	126.91	54	131.30
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon									
78	195.09	79	197.0	80	200.61	81	204.39	82	207.21	83	209.00	84	(210)a	85	(210)a	86	(222)a
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
Platinum	Gold	Mercury	Thallium	Lead	Bismuth	Polonium	Astatine	Radon									

目 錄

第七章	氣體分子中之結合	1
	鍵結 電子親和力 第二列元素的鍵結量 共價鍵的離子性 分子 形狀與鍵結軌域 多鍵 鍵能及鍵長 決定分子結構的物理方法 練習問題 問題解答 提示或詳解	
第八章	固體及液體中之結合	114
	固體的通性 分子固體 共價網狀固體 金屬晶體 硼金屬與網狀 固體間的元素 離子晶體 氫鍵 溶解過程 練習問題 問題解答 提示或詳解	
第九章	化學反應之能量效應與反應速率	197
	化學反應之能量效應 存在於分子中的能量 反應速率 練習問題 問題解答 提示或詳解	
附錄	高中化學實驗原理與問題	315
	實驗十三 原子模型的製造	
	實驗十四 反-，順-異構物之性質	
	實驗十五 晶體中原子之堆集	
	實驗十六 反應熱	
	實驗十七 反應速率(I)	
	實驗十七A 反應速率之研究(II)	

第七章 氣體分子中之結合

化學鍵之性質為化學之中心問題。

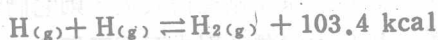
克勞福 (Bryce Crawford, J.R., 1953)

7-1 鍵 結

任何物質在氣相時，皆以分子態存在。分子有：單原子分子和多原子分子。單原子分子，其原子間沒有鍵結，故本章所討論的全是多原子分子。

7-1.1 化學鍵

於二個或二個以上原子間，維持其穩定性的作用力，稱為化學鍵 (chemical bond)。若每莫耳原子間減低的能量超過約 10 仟卡時，可以說其間就有化學鍵生成。二原子間形成化學鍵時，所釋出之能量，或斷裂化學鍵時所吸收之能量，稱為鍵能 (bond energy)。鍵能也就是由最低能量狀態的雙原子分子解離成最低能量狀態的成分原子時，所需的解離能 (dissociation energy)。



$\text{H}_{2(g)}$ 的鍵能為 103.4 仟卡 / 莫耳， $\text{F}_{2(g)}$ 的鍵能為 37 仟卡 / 莫耳。

化學鍵通常有三種類型：

1 共價鍵 (covalent bonds)：原子間以共用電子對結合所成的化學鍵。

2 靜電鍵 (electrostatic bonds)：原子或原子團相互由強吸引的靜電作用力形成的化學鍵。

(a) 離子鍵 (ionic bonds)：帶不同電荷的原子間，以庫倫吸引力結合所成的化學鍵。

2 高中化學演習(三)

(b) 氫鍵 (hydrogen bonds)：氫原子與陰電性 (electronegativity) 很大的原子間，以靜電引力結合所成的化學鍵 (第八章有較詳盡的討論)。

3. 金屬鍵 (metallic bonds)：金屬集合物中，藉價電子的運動使原子結合在一起的化學鍵 (第八章將有較詳盡的討論)。

7-1.2 氫分子的鍵結

氫原子為最簡單的原子，若兩個氫原子離得很遠，則互相沒有影響。當他們接近時，則互有影響。氫原子的原子核具正電荷，電子雲具負電荷，核與核互相排斥，電子雲與電子雲也互相排斥；但更重要的是一原子核對另一原子電子雲的吸引力。當二氫原子漸漸接近時，一原子的電子雲接近到另一原子核間之部分〔圖 7-1 (d)〕；此時 1 s 電子雲開始重疊，每一電子被接近的原子核吸引，二原子核及二電子的結合變得較兩個分開的核及電子來得穩定 (即能量較低)。二原子核之距離愈近，電子雲重疊部分也漸增加，此二原子的軌域合併成一個較大的雲狀分子軌域〔圖 7-1 (e)〕。整個系統 (含二原子核，二電子) 比原來兩個單獨原子具有更大的穩定性，分子乃產生。

二原子漸漸接近的行為，僅可達到某一限度。若二原子核太接近，則彼此的斥力會超過吸引力。即超過某一限度後，核間之斥力增大到大於核與電子雲間的吸引力。若將二原子核拉得太近，則它們會像彈簧般被排斥開。當二原子間的排斥力與其吸引力互相平衡時，二原子常互相推開又拉近，擠在一起又拉遠，這二原子就像被彈簧連在一起一般。這種平衡狀態二原子間的平衡距離就是通常所說的鍵長〔圖 7-1(e)〕。二氫原子形成氫分子 (H_2) 時，其原子核間之距離與位能之關係如圖 7-2 所示。

當兩個原子接近時，其原子軌域可以兩種方式結合成兩種分子軌域；一個是鍵結分子軌域，另一是反鍵結分子軌域。在氫分子中，分子軌域被兩個相反自旋之電子充滿，而形成一價的共價鍵，這型的分子軌域叫鍵結軌域；鍵結軌域的電子集中於二核之間，二電子相等地為二核所共用，不屬於任一單獨的原子核，這種原子軌域的結合，可

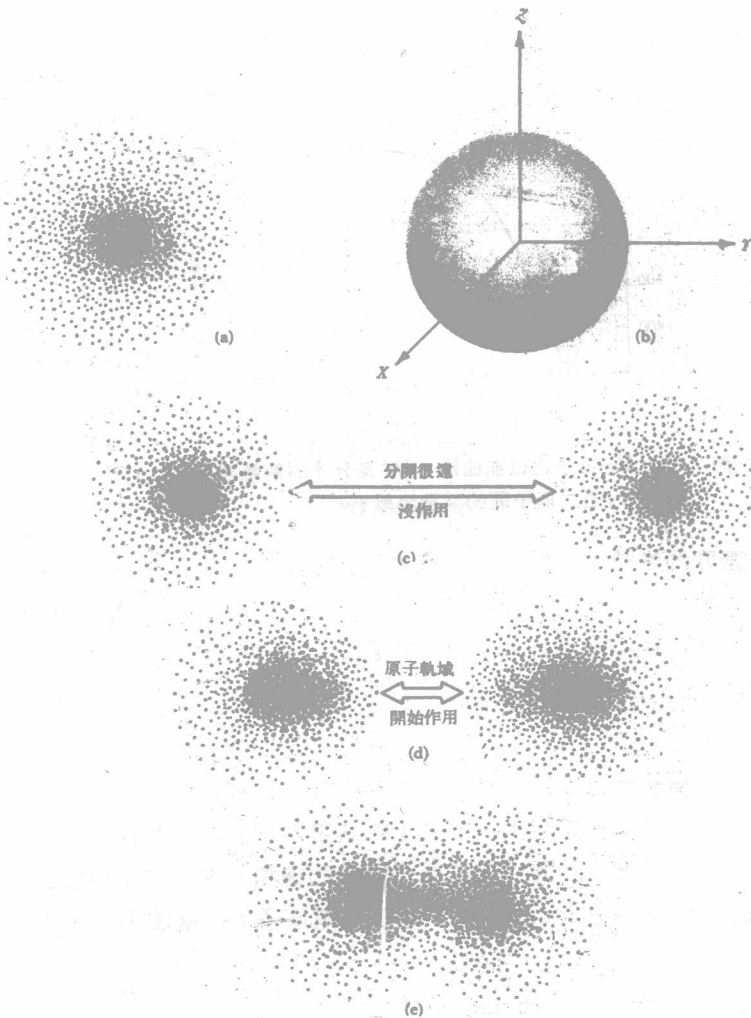


圖 7-1 H_2 分子之鍵結(a)氫 1s 原子軌道的或然率密度。(b)包含 95 % 或然率的球面。(c)十分遠距離的氫原子互不受影響，(d)當原子接近時，每個電子雲開始吸引另一原子之核。電子雲變形，而且核間之電子密度增高。(e)更接近後，核間之互斥則顯重要。 H_2 分子中原子間之平衡鍵距離發生於吸力與斥力平衡時。

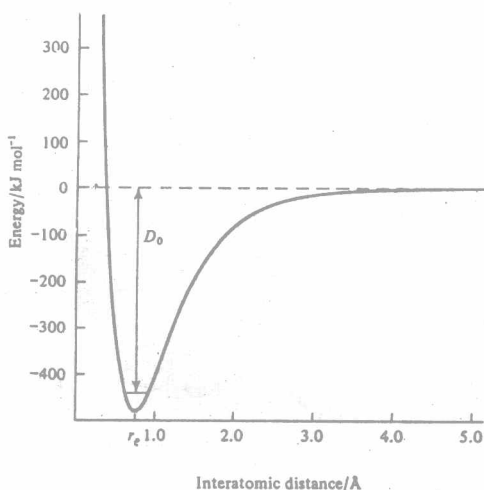


圖 7-2 H_2 分子之位能曲線。 D_0 是分子的解離能。
 r_e 是二原子間的平衡距離。

產生電子密度的堆積，可用來解釋鍵的形成，即化學家所稱之共價鍵。若二原子的電子雲大部分集中於二核的外端，則二核是互相斥離而不是靠近，這種軌域就不叫鍵結軌域而稱為反鍵結軌域；反鍵結分子軌域之電子雲因分佈於核外邊，故二核間之垂直平面（波節平面）電子密度為零。

鍵結及反鍵結軌域之位能如圖 7-3 (a) 所示。反鍵結狀態下，原子核愈接近，電子雲之斥力愈大，即分子所具之能量愈高；曲線中之任一點，分子之能量皆大於兩個分離原子能量的總和。兩個分子軌域於平衡距離時之位能如圖 7-3 (b) 所示，並與分離原子 $1s$ 軌域中之電子能量比較。

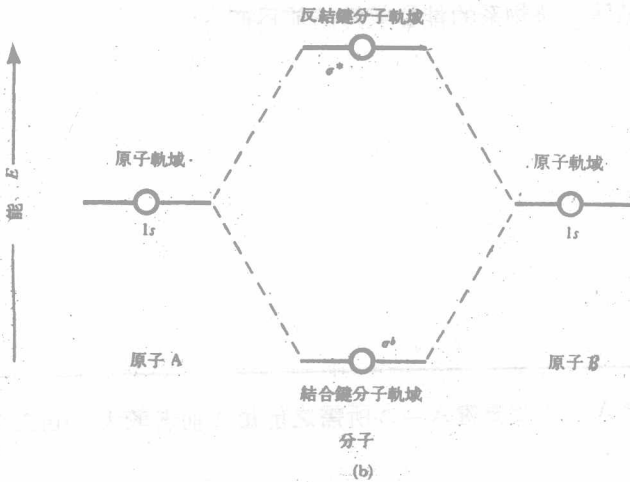
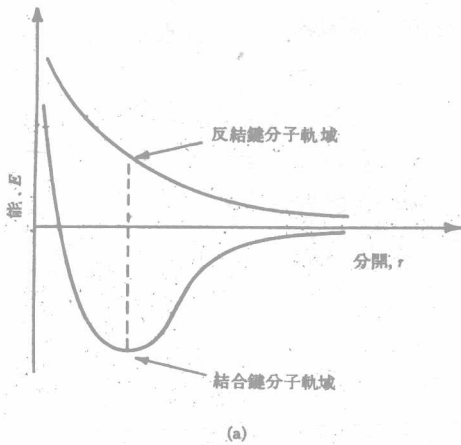


圖 7-3 (a)電子充滿於結鍵軌域中分子的能量，於核間時其能量最低，電子充滿於反結鍵時分子之能量比分開的原子能量高，當核越接近時，其能量越形增高。(b)氫分子的兩個最低能量分子軌域及組成此軌道之 $1s$ 原子軌域。

〔例 1〕

下列有關化學鍵性質之敘述，何項錯誤？

- (A)所有化學鍵的形成，是因各電子同時被至少二個帶正電荷的核所吸引。
- (B)化學鍵通常具有共價與離子的特性。
- (C)化學鍵代表原子間吸引力與排斥力的平衡。
- (D)化學鍵形成時，有時吸熱有時放熱。
- (E)共價鍵有共用的電子結合對。

〔解〕 (D) 化學鍵形成時，必釋出能量。

〔例 2〕

有關鍵結合的觀念，下列何項正確？

- (A)原子羣鍵結後，該物系的能量較鍵結前為低。
- (B)最穩定的電子分布不一定是均分共用。
- (C)鍵結後將凝成液體或固體。
- (D)鍵結時，電子軌域不一定互相靠近。
- (E)結合二原子間的距離愈近，則愈穩定。

〔解〕 (A)(B)

〔例 3〕

欲破壞單鍵 $A-A$ 及雙鍵 $A=A$ 所需之能量(A)前者較大 (B)二者相等 (C)後者較大。

〔 57 年度聯考 〕

〔解〕 (C)

鍵能：叁鍵 > 雙鍵 > 單鍵

7-1.2 氦原子的相互作用

由氦氣密度的測定顯示，氦成單原子分子，而不形成 He_2 分子。於 He_2 中有四個電子，其中兩個電子結合成鍵結軌域，另兩個則成反鍵結軌域； He_2 分子的能比分離原子的能低，即 He_2 分子不比分離的原子（He）穩定，故 He_2 分子不存在。

He_2 分子的穩定性，亦可以原子間的作用力討論。每一個氦原子有二個電子，與核間產生兩個引力，又各原子上的二個電子間有一個斥力，因此二個分開的氦原子有四個引力及二個斥力。當兩個氦原子相互接近時引力變成八個，而斥力變成七個，即增加四個引力及五個斥力，而所增加的四個引力不足抗衡五個斥力，也就因此不能形成化學鍵。〔註：若一分子中之原子總數為 x ，電子總數為 y ，則分子中

$$\text{引力總數} = xy \quad \text{斥力總數} = \frac{x(x-1)}{2} + \frac{y(y-1)}{2}]$$

〔例 4〕

試決定 LiH 中之引力及斥力數。

〔解〕 Li 的原子序為 3，H 的原子序為 1

$$\text{原子總數} = 2, \quad \text{電子總數} = 3 + 1 = 4$$

$$\text{引力數} = 2 \times 4 = 8$$

$$\text{斥力數} = \frac{2(2-1)}{2} + \frac{4(4-1)}{2} = 7$$

〔例 5〕

在氮分子中，共有____條靜電引力，____條靜電斥力。

〔解〕 NH_3 中，N 的原子序為 7

$$\text{原子總數} = 4, \quad \text{電子總數} = 7 + 3 = 10$$

$$\text{引力數} = 4 \times 10 = 40$$

$$\text{斥力數} = \frac{4(4-1)}{2} + \frac{10(10-1)}{2} = 51$$

註：分子中引力數與斥力數的討論，與形成化學鍵的條件無關。

7-1.3 共價鍵之表示法

共價鍵主要形成於非金屬之間。每一原子均有一定的結合容量 (combining capacity) 或共價數 (covalency)。原子間之共價鍵，常有下列三種表示法：

1 電子點表示法

以“點”代表價電子，並將其置於原子符號間以表示共價鍵。對於一個未結合的原子，將其每一個價電子以“點”畫在其化學符號之旁邊，例如： $\text{H} \cdot$ ， $\text{He} : \cdot$ 。化學符號旁邊之四種方位各代表 s 、 p_x 、 p_y 和 p_z 等原子軌域，例如第二列元素之各原子如下所示：



在這些路易斯 (G. N. Lewis) 電子式中的元素符號代表原子中心 (Kernel)，包括原子核和內層電子，但不包括 (以點表示的) 價電子在內。

氫分子之結合：



氟分子之結合：



氟中不共用的電子對叫孤零電子對 (lone pair electron)。 F_2 分子之相對不穩定性，可視為是兩個氟原子間之不共用電子對 (孤零電子對) 相排斥而來。

氧分子之結合：



若我們將 O_2 的電子式，像 F_2 的點法，則 O 原子的四週只有七個電子：



這種電子的不足，可想像氧原子間為共用兩對電子，則原子間為雙鍵結合：



N_2 也可想像其原子間為叁鍵：



2 結構式表示

原子間以直線連接當作鍵的符號。一條直線表示單鍵，兩條直線表示雙鍵。

H_2 分子的結構： $\text{H}-\text{H}$

F_2 分子的結構： $\text{F}-\text{F}$

O_2 分子的結構： $\text{O}=\text{O}$

N_2 分子的結構： $\text{N}\equiv\text{N}$



3 軌域表示法

使用共價鍵之軌域表示法時，只要畫出其填滿電子的軌域和價軌域，不必考慮次高能階的軌域；例如，在氫分子中不必考慮 $2s, 2p$ 軌域；氟分子中不必考慮 $3s, 3p$ 軌域。

H_2 分子的鍵結：



在 H_2 中，每個氫原子均具有 He 的電子組態，即 $1s^2$ 。

F_2 分子的鍵結：

10 高中化學演習(三)



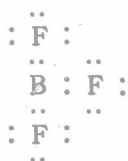
在 F_2 中，每個氟原子均具有 Ne 的電子組態，即 $1s^2 2s^2 2p^6$ 。

〔例 6〕

寫出 BF_3 的電子點表示法 (electron dot representation)。

〔 56 年度聯考 〕

〔解〕

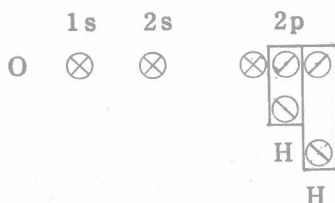


〔例 7〕

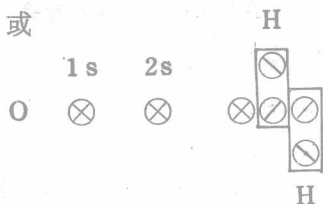
寫出 H_2O 之軌域表示法 (orbital representation)。

〔 56 年度聯考 〕

〔解〕



或



〔例 8〕

以軌域表示法，寫出氨之化學鍵。

〔 57 年度聯考 〕

〔解〕



7-2 電子親和力

電子親和力 (electron affinity) 是氣體原子獲得一個電子時所釋出的能量或從氣態陰離子移去一個電子時所需要的能量。



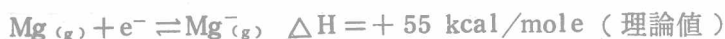
$$EA (\text{電子親和力}) = +78.2 \text{ kcal/mole}$$



$$IE (\text{游離能}) = +78.2 \text{ kcal/mole}$$

氟原子的電子親和力也可視為其陰離子 (F^-) 的游離能。

原子電子親和力的大小，與其核電荷及電子組態有關。如圖 7-4 7-5 所示，鹵素原子之電子親和力為同列元素中最大者。鹵素的電子組態為 ns^2np^5 ，其 p 價軌域 (valence p-orbitals) 有一空位 (vacancy)，正如這些元素的游離能所示，大的核電荷有力地約束了 p 電子，所以對一個額外電子有特別大的殘餘電和力 (residual affinity)。II A 族元素 (鹼土金屬) 的電子組態為 ns^2 ，II B 族元素的電子組態為 $(n-1)d^{10}ns^2$ ，鉈氣的電子組態為 ns^2np^6 ，均為全填滿；任何電子之加入必須填於次高能階軌域上，因為內層電子之遮蔽效應關係，這個加入之電子受原子核的淨吸收力極微；當加入電子於這些氣態中性原子時，不但沒有釋出能量反而吸收能量，故 II A、II B 族元素及鉈氣之電子親和力皆為負值 (表 7-1)。V A 族元素的電子組態為 ns^2np^3 ，是半填滿，由於其電子組態的安定性，電子親和力也顯得較小。



$$EA = -55 \text{ kcal/mole}$$

表 7-1 週期表中重要
(括弧中之值)

IA					IIIA
1 H 0.75415	IIA				
3 Li 0.620 ± 0.007	4 Be (-2.5)				5 B 0.86 ± 0.15
11 Na 0.548 ± 0.004	12 Mg (-2.4)				13 Al (0.52)
		IB	II B		
19 K 0.5012 ± 0.0004	20 Ca (-1.62)	29 Cu 1.276 ± 0.010	30 Zn (-0.90)*	31 Ga (0.37)	
37 Rb 0.4859 ± 0.0015	38 Sr (-1.74)	47 Ag 1.303 ± 0.007	48 Cd (-0.6)*	49 In 0.35 ± 0.15	
55 Cs 0.472 ± 0.003	56 Ba (-0.54)	79 Au 2.3086 ± 0.0007	80 Hg	81 Tl 0.5 ± 0.1	
87 Fr (0.456)	88 Ra				

* A. P. Gineberg and J. M. Miller,
J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 351 (1958).

73
Ta
0.8 ±
0.3