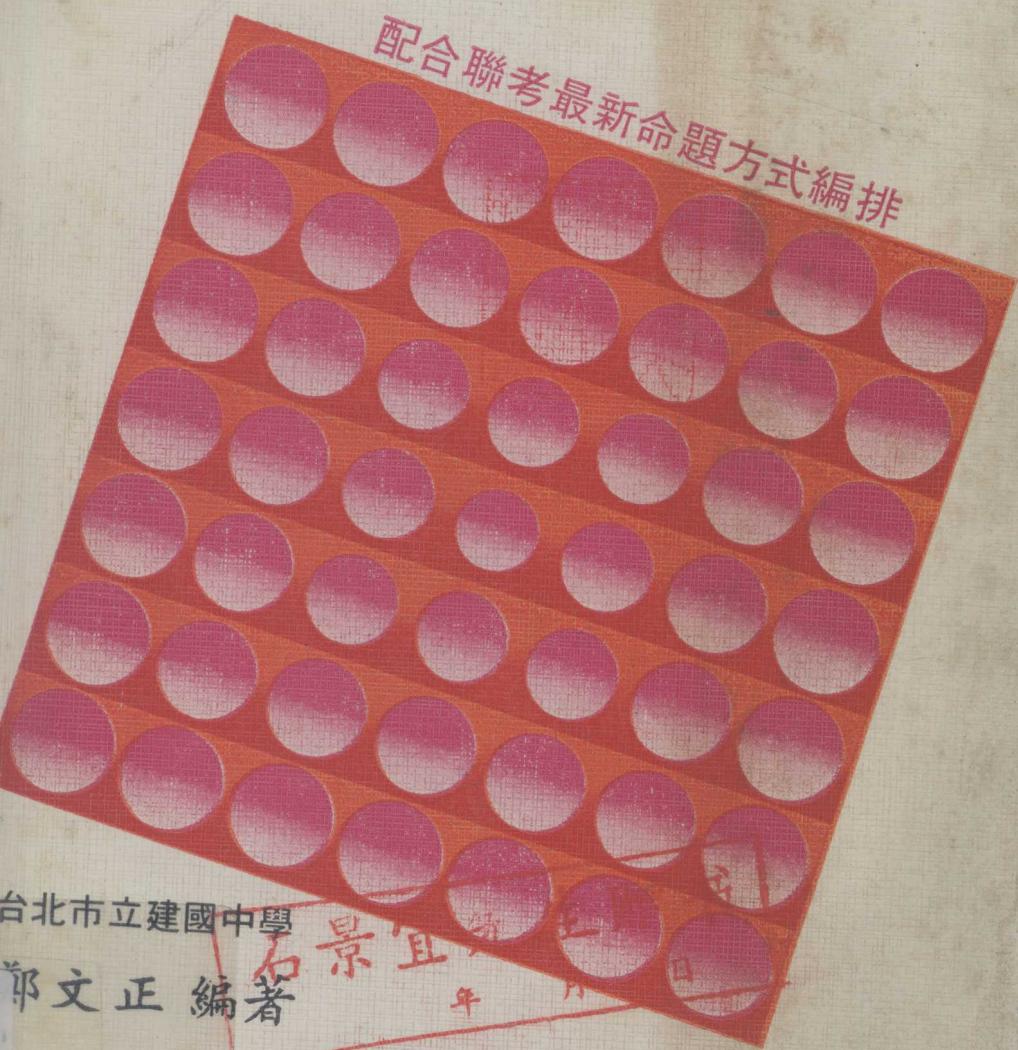


Chemistry

S018195

新型高中化學IV. (理詮析篇)

配合聯考最新命題方式編排



台北市立建國中學

鄭文正編著

石景宜

年

東華書局



版權所有・翻印必究

中華民國七十二年五月初版

新型高中化學（全四冊）

第四冊定價 新臺幣柒拾元整

（外埠酌加運費滙費）

著者 鄭文正

發行人 卓森

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 郵摺：6481

印刷者 合興印刷廠

行政院新聞局登記證・局版臺業字第柒貳伍號

（72013）

G 633.8
886(2)

013195

序

聯考的主要目的在鑑別學生未來深研大學課程的潛力，台灣十年來電腦化的聯考試題，在在阻礙了科學教育基礎的發展，高三學生成爲一批批機械式的解題高手，慣性的訓練，使學生喪失創造性的思考能力，並且造成缺乏獨立判斷的人格發展。

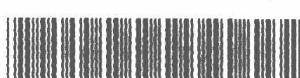
筆者有感於台灣高中生的學習行爲幾乎完全受制於聯考，欣聞民國七十一年教育部宣佈自次年開始物理、化學、生物等自然科學均將加考申論、演算，是以，不計鉅鈍，從暑期前便開始編寫這本以申論演算爲經緯的參考書籍。秋天彷彿來臨得特別早，書將問世，仍惟恐編寫時有貽誤學生之處，料想讀者能閱讀本書必已屬寒風料峭之時了吧。

本書共分四冊，第一冊自壹至捌章，重點是在第貳、叁、肆三章，讀者需要多下功夫，伍至捌章偏向物理及量化部份，讀者不宜太鑽牛角尖，民國七十三年以後的新教材對這部份亦將酌爲刪減。第二冊是化學最動人的部份，從第玖至拾壹章短短叁章內，蘊涵不少令人迷戀的理論、題目，讀者宜細心研究，未來的大學教育亦以這部份做基礎。第三冊偏重敘述，爲不使學生流於背誦，採用趣味性的知識做啓發，期以引導學生真正走入物質的世界。這部份包括第拾貳章至第拾捌章。爲了使學生應付聯考的壓力，筆者在第四冊將未來聯考所應採用的命題方式做一模擬編製，期望使讀者能順利通過聯考，邁向一個新的里程。全書將於民國七十二年春天以前全部問世，敬請期待。

但願本書能給學生在思考方面做適當的啓迪，若有不當之處，亦請讀者不吝賜教，俾使本書臻於完善。請教者同仁能視本書爲一引玉之作，同心協力爲推展科教而努力。同時爲了報答我們的上一代，因爲他們爲我們付出太多了。

編者 鄭文正謹識於台北市立建國中學

民國七十一年十一月十二日



S9000154

目 錄

☆ 本冊析論順序與課本章節順序略有前後，請注意 ☆

析論<一>	動力理論觀念的建立.....	1
析論<二>	真實氣體對氣體行為的影響.....	11
析論<三>	溶液濃度的換算.....	17
析論<四>	蒸氣壓圖形的應用.....	24
析論<五>	溶液凝固點之討論.....	29
析論<六>	溶解度的探討.....	39
析論<七>	陰極射線的 r 與質譜儀的 r	55
析論<八>	波爾氫原子模型與量子力學.....	62
析論<九>	游離能、電子親和能與陰電性.....	73
析論<十>	分子幾何形狀的研究.....	86
析論<十一>	極性鍵與偶極子.....	110
析論<十二>	氫鍵.....	123
析論<十三>	晶體的分類.....	140
析論<十四>	反應熱及其應用.....	164
析論<十五>	濃度之定量效應 - 速率定律.....	180
析論<十六>	反應動力理論 — 兼論溫度對反應速率的影響	191
析論<十七>	核化學.....	212
析論<十八>	碳化合物.....	253
析論<十九>	生物化學.....	306
析論<廿>	化學平衡的討論.....	333
析論<廿一>	氧化 - 還原電池（伏打電池、電化電池）.....	372
析論<廿二>	電解.....	395
析論<廿三>	鹵素.....	420
析論<廿四>	週期表第二行元素：鹼土族.....	437
析論<廿五>	週期表第三列元素	450
析論<廿六>	第四列過渡元素.....	464
析論<廿七>	結晶場理論.....	495

析論〈一〉動力理論觀念的建立

(A) 申論、演算基礎理論

(a) 動力理論

移動的分子 (moving-molecule) 理論，就是我們所熟知的物質動力理論 (kinetic theory)。它的兩項基本假設是，物質的分子是運動的，熱，就是這項運動的證明。

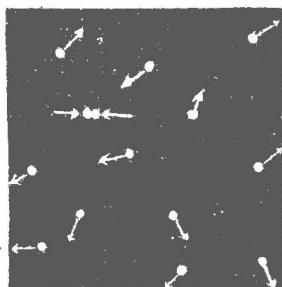
像任何理論一樣，動力理論代表一項提出來解釋許多觀察事實的模型。為了使模型有價值，在它的性質上必須做些簡化的假設。每一個假設的正確性與整個模型的可靠性能由它們解釋事實的程度來檢查。對理想氣體而言。可作下列的假說。

1. 氣體由微小分子所組成。這些分子不但微小而且彼此遠離，以致在與它們之間的空間比較，分子的實際體積是可忽略的。
2. 在理想氣體中，分子間並沒有引力。分子相互間是完全獨立的。
3. 氣體分子是在快速、無目的、作直線的運動中。並相互碰撞，且與他們的容器壁碰撞。在每次碰撞中，假設兩碰撞者之間雖有能量的轉移，但在碰撞中並沒有淨動能損失 (net loss of kinetic energy)。
4. 在任何聚集氣體的某一瞬間，不同的分子具有不同的速度和不同的動能。但是，所有分子的平均動能，被假設與絕對溫度成正比。

在未討論這些假設以前，我們會問到如何將所觀察的量 V 、 P 及 T ，與模型相關連。被接受的氣體模型，大多由空間所構成，其中有數十億代表着分子的微點在劇烈的運動，並且彼此碰撞亦會與容器壁碰撞。氣體的體積，大多是空間，但被佔據着，因為移動的粒子佔據了整個它們運動的區域。壓力，被定義為單位面積的作用力，那是因

爲氣體分子碰撞在容器壁上而產生的。每次碰撞產生小的推力，因此在器壁上 1 cm^2 面積每秒所有推力的總和就是壓力。所謂溫度，就是給予分子平均運動的定量測量。

1. 的解釋：上列四項假說中的第一項是可理解的。我們可由氣體具有巨大的壓縮性來了解這些事實。計算顯示，例如在氧氣中 STP 狀況下，在任何瞬間中體積的 99.96% 為空間。既然在 STP 下每毫升的氧具有 2.7×10^{19} 個分子，因此在分子間平均的距離爲 $3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ，此爲分子直徑的 12 倍。當氧或任何氣體受到壓縮，分子間的平均距離減少；即自由空間的部份減少了。



氣體的動力模型

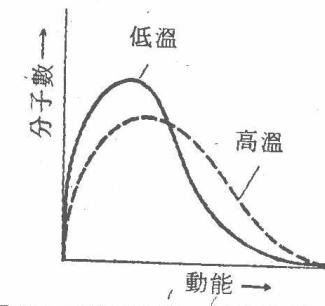
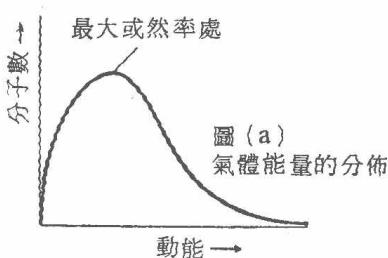
2. 的解釋：氣體自然地擴張以佔據所有容納它們的體積。這種觀察支持了第二項假說的正確性。這種行爲亦發生在高度壓縮的氣體中。雖然裏面的分子相互間相當接近，並且任何分子間的作用力是最大的。因此，氣體分子間必定沒大到有可估計的鍵結力。

3. 的解釋：如前所述，布朗運動暗示氣體分子的移動，這與第三個假說相符合。就像任何移動的物體，分子具有的動能爲 $\frac{1}{2} mv^2$ ， m 為分子的質量， v 為它的速度。分子以直線運動，乃因它們間沒有引力的假說而來。只要氣體分子間沒有引力的存在，它們絕對不會從直線路徑彎曲的。

因為在氣體樣品中，有許多分子，它們運動得很快（在 0°C 時氧分子的平均速度大約是1000 mph。）。因此，經常發生碰撞。我們必須假設碰撞是完全彈性的，因為在碰撞中，動能並未因轉變成位能而引起損失。假若上述假設不是真，則分子的運動最後會停止，並且分子會沉降在容器的底部。

4. 的解釋：第四個假說計有兩部份：(1)動能的分佈與(2)平均動能與絕對溫度成正比。能量的分佈與範圍，是因分子碰撞的結果，這些碰撞不斷地改變個別分子的速度。某分子可能以某速度直線移動，直到它碰上另一分子，並將一些動能損耗轉移至其他分子上；或者，稍後它被第三者碰撞並獲得動能。這種在鄰近分子間動能的交換是經常進行着。因此只要不從外界加入能量到氣體樣品內，氣體的總動能保持不變。在某一瞬間，少數分子會靜止不動，因為沒有動能，少數可能具有較高的動能。大多數具有接近平均值的動能。這種情況摘示在下圖(a)。圖內表示，在氣體樣品內動能的常態分佈。曲線上的每一點，說明了那些部份的分子具有特定的動能值。

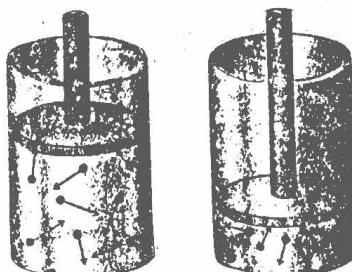
氣體的溫度，可由加熱而昇高。溫度昇高時，氣體分子又將如何？所加入的熱，是能量的一種形式，因此，能是用來增加分子的速度與平均的動能。上述情形，圖示如圖(b)。圖內的虛線曲線，係描述在高溫時的狀況。在較高溫時，分子比低溫具有較高的動能。因此，溫度可作為平均動能的一種量度。



我們現在亦可了解動力理論，如何解釋以氣體定律來表示氣體行為的觀察。我們並要記住，這些定律只描述氣體行為，如同動力理論解釋氣體行為一樣。

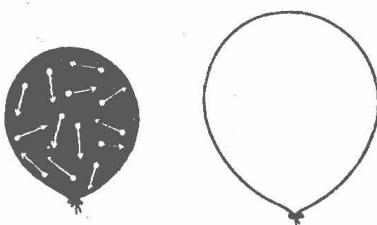
(b) 動力理論對各氣體定律的解釋

1. 波義耳定律：由氣體所產生的壓力，只決定在單位器壁面積上每秒所碰撞的粒子數。假設溫度保持恒定，使分子在相同的平均速度下運動。如下圖所示，當體積減少時，分子減少了運動的空間。它們必會更頻繁的碰撞器壁。因此，器壁每秒鐘內接受較多的碰撞，且在較小體積內所觀察的壓力較大。



波義耳定律的動力理論解釋

2. 查理定律：提高氣體溫度的效果，為昇高分子的平均動能。當分子作較有力的運動時，它們會更頻繁而有力的與器壁碰撞，因此產生較大的壓力。如下圖所示。假如汽球外面的壓力恒常，但因溫度昇高，氣體使汽球擴展成較大的體積，以抵消具較高能量的分子運動。

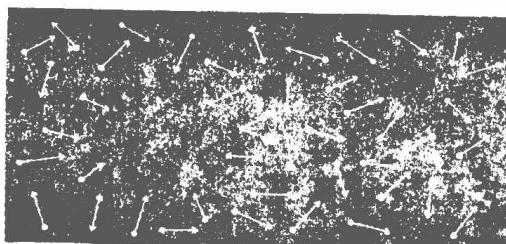


查理定律的動力理論解釋

3. 道爾頓定律：依照動力理論，在理想氣體分子間，並沒有吸引力。在混合氣體分子中，每個分子每秒鐘以相同的次數與力量撞擊器壁，就如同沒有其他分子存在一樣。因此，氣體的分壓，並不受容器內其他氣體的存在而改變。

4. 布朗運動：當粒子懸浮在氣體時，氣體分子與它碰撞。假若粒子相當大，則粒子在一邊所碰撞的氣體分子數目大約等於另一邊的數目。但是，假若粒子是小的，因此在任何瞬間所碰撞的氣體分子數亦是少量的。粒子在一邊的碰撞數，可能較頻繁，以致粒子會經歷一淨力而產生移動，上述的解釋圖示於下圖中。當我們將一塊麵包屑拋在養有許多小魚的池內，可觀察到類似的布朗運動。麵包屑前後的擺動，好像受到一種不可見的力的驅策，這種不可見的力，乃由於小魚爭食時撞擊所引起的。麵包屑愈大，擺動則愈小。

布朗運動的動力理論解釋



5. 葛拉漢定律：這項定律，可直接由動力理論的第四項假說推演而來。即分子的平均動能，是由溫度而定的。當氣體 A 與氣體 B 在同溫下作比較時

$$A \text{ 的平均動能} = B \text{ 的平均動能}$$

$$\frac{1}{2} m_a v_a^2 = \frac{1}{2} m_b v_b^2$$

式中 m_A 與 m_B 為不同分子的質量， v_A 與 v_B 為它們的平均速度。

$$\frac{v_A^2}{v_B^2} = \frac{\frac{1}{2}m_B}{\frac{1}{2}m_A} = \frac{m_B}{m_A}$$

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

定性地說，最後一個方程式敘述分子的速度與它們的質量成反比，亦即，分子愈重則移動的速度比輕的為緩慢。因為它們的動能均相同。分子擴散的相對速率，必須以它們相對的平均速度來測量，因此，得

$$\frac{\text{氣體 A 的速率}}{\text{氣體 B 的速率}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

此即為葛拉漢定律。

(c) 氣體動力論程式的應用

$P = \frac{N \cdot mv^2}{3V} = \frac{n \cdot M \cdot v^2}{3V}$ 已於本書第一冊導過，現在析論其適用情形。

由於 $PV = \frac{nMv^2}{3}$ 又 $PV = nRT$ 所以 $\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{3}{2}RT$ 為 1 mole 氣體分子的平均動能。但是在下列情況是不適用的；對複雜分子或高溫之下，動能不僅有移動能尚有振動及轉動動能。是以，常常有平均動能為 $\frac{5}{2}RT$ 及至 $\frac{7}{2}RT$ 的情形，根據這個觀點，「 273°C 的 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 平均動能或平均速度為 0°C 時某氣體分子的若干倍？」基本命題便有問題。

將以上氣體動力論方程式的限制，以下面題目證明。

此題是在學校課堂上做這樣題目時產生的：

「已知 25°C 時 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ ， $\Delta H = + 10.5 \text{ Kcal}$

100°C 時 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ ， $\Delta H = + 9.7 \text{ Kcal}$

是以純物質莫耳蒸發熱隨溫度的上升而_____。」

據此，我們可求出 25°C $\text{H}_2\text{O}(g)$ 至 100°C $\text{H}_2\text{O}(g)$ 所吸收的熱量，

關係圖如下：

$$\Delta H_2 = +10.5 \text{ Kcal}$$

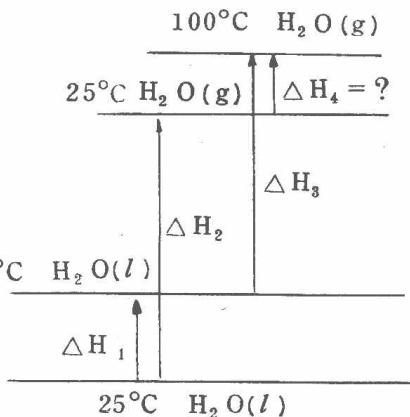
$$\Delta H_3 = +9.7 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_1 = ms \cdot \Delta t$$

$$= 18 \times 1 \times 75 \times 10^{-3}$$

$$= 1.35 \text{ Kcal}$$

$$\therefore \Delta H_4 = 0.55 \text{ Kcal}$$



若以 $\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{3}{2}RT$ 來計算 $25^\circ\text{C} \text{ H}_2\text{O}(g) \rightarrow 100^\circ\text{C} \text{ H}_2\text{O}(g)$ 的 ΔH_4

$$\text{則 } \Delta H_4 = \frac{3}{2}R(100 - 25) = \frac{3}{2} \times 1.987 \times 75 \times 10^{-3} \text{ Kcal}$$

$$= 0.223 \text{ Kcal}$$

此值與 0.55 Kcal 相差兩倍餘，可見 $\frac{3}{2}RT$ 的計算值對 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 多麼

不可靠！

下一題，也是在課堂上討論的，即「在 25°C 教室裡的空氣，每秒向你前額撞擊多少次？（假設空氣組成 21% O_2 , 79% N_2 ）」

$$\text{是否可用 } f = \frac{N \cdot v}{6V} = \frac{N \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{平均}}}}}{6V} = N \cdot \sqrt{\frac{3R \cdot 298}{28.8}} \text{ 來做呢？}$$

當然有誤差，因為如果我們假設在前額有 1 cm^3 的正立方體，其中一面是皮膚，則在 1 cm^2 皮膚上，（採 C.G.S 制）

$$f_t = f_{\text{O}_2} + f_{\text{N}_2}$$

$$= \frac{\frac{1}{5} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ 個}}{24500} \times \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 298}{32}} (\text{cm/sec})$$

$$= \frac{6 \times 1 \text{ cm}^3}{6 \times 1 \text{ cm}^3}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\frac{4}{5} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ 個}}{24500} \times \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 298}{28}} (\text{cm/sec}) \\
 & = \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ 個}}{24500} \times \sqrt{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 298} \\
 & \quad \times \left(\frac{1}{5} \sqrt{\frac{1}{32}} + \frac{4}{5} \sqrt{\frac{1}{28}} \right) (\text{cm/sec}) \\
 & = 4.09 \times 10^{18} \times 2.73 \times 10^5 \times (0.035 + 0.151) \\
 & = 2.08 \times 10^{23} \text{ 次/sec} \cdot \text{cm}^2
 \end{aligned}$$

但若用 $f = \frac{\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ 個}}{24500} \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 298}{28.8}}}{6 \times 1 \text{ cm}^3}$

$$\begin{aligned}
 & = 4.09 \times 10^{18} \times 2.73 \times 10^5 \times \sqrt{\frac{1}{28.8}} \\
 & = 2.08 \times 10^{23} \text{ 次/sec} \cdot \text{cm}^2
 \end{aligned}$$

亦可得到相同答案，在誤差許可範圍內混合氣體的碰撞頻率公式是可以用平均分子量代替的。即

$$f = \frac{N \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{平均}}}}}{6V}$$

(B) 綜合範例

[例 1]

動力理論：動力理論如何解釋下列的每一項？

- (a) 氣體產生壓力
- (b) 溫度升高時，氣體壓力增加
- (c) 由一氣體樣品所產生的分壓與其它氣體的存在無關
- (d) 氣體擴散速率與分子量的平方根成正比例。

〔解〕

- (a) 在理想氣體動力理論中，我們假設氣體分子是在快速、無目的、作直線的運動中，並且與其容器壁碰撞，碰撞的結果即產生壓力。
- (b) 當溫度昇高時，分子的平均動能亦隨之升高，運動速率加快，對器壁碰撞的次數及力量亦相對增加，故壓力升高。
- (c) 對理想氣體動力假設而言，分子實際體積是可忽略，並且，分子間沒有引力且相互間完全獨立的，故一氣體樣品對容器壁所做的碰撞（分壓）與他種氣體所做的碰撞是無關的。
- (d) 由動力理論第四項假設，假定同溫下A與B兩種氣體，其平均動能相等，即

$$\frac{1}{2} m_A v_A^2 = \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

$$\text{移項開方即得 } \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

〔例2〕

動力理論：試用動力理論比較S T P下一升的O₂與一升的H₂樣品，在下列各項情形時：

- (a) 分子的平均動能
 (b) 分子的平均速度
 (c) 撞擊容器壁的次數
 (d) 依據上述答案試解釋在兩容器中總壓力相等的事實。

〔解〕

- (a) 依理想氣體動力理論假設，所有分子的平均動能與絕對溫度成正比，亦即在等溫下分子的平均動能相等。
- (b) 在平均動能相等狀況下，依葛拉漢定律可知分子運動速度與質量的平方根成反比 $\frac{v_{O_2}}{v_{H_2}} = \sqrt{\frac{2}{32}} = \frac{1}{4}$ ，即O₂的速度為H₂的 $\frac{1}{4}$ 。
- (c) 由於H₂運動速率較快，故碰撞容器壁的次數比O₂頻繁(1:4)

- (d) 雖然 H_2 碰撞較頻繁，但 H_2 與 O_2 二者的平均動能相同，亦即表示，雖然 O_2 碰撞容器壁較寡，但質量較大可作較有力的碰撞，故兩者在兩容器中的總壓力應相同。

[例 3]

布朗運動：為何在高溫時，布朗運動顯得較劇烈？為何較小的煙粒子亦顯得較劇烈？

[解]

分子的動能與絕對溫度成正比，溫度愈高分子的平均動能即愈大，動能愈大其運動的速率愈快，故布朗運動顯得較激烈。煙粒子愈小表示其質量較小，依葛拉漢定律可知質量較小的粒子，運動速率較快。

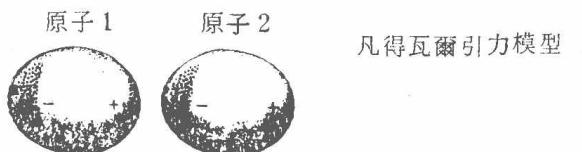
析論〈二〉真實氣體對氣體行為的影響

(A) 申論、演算基礎理論

(a) 分子間的吸引力

在某些狀況中，很容易明瞭分子間存在引力的理由。例如，在極性分子（polar molecules）中，一分子的正端吸引另一分子的負端。因此，極性分子明顯地從理想行為起偏移的事實，並不令人驚異。水蒸氣的行為是相當不理想的，以致在室溫下稍加壓力就起液化了。非極性分子間存在引力的理由，並不容易使人明瞭。而這些引力確實存在的理由，係由荷蘭物理學家覺亨斯·凡得瓦爾（Johannes van der Waals）所提出。因此這種力即以他的姓名命名之。凡得瓦爾力，是由原子與分子內電子的運動而產生的。它們存在於所有的物質中。

凡得瓦爾力，能以下列方法描述之：例設我們考慮兩個相當接近



的氣原子，如上圖所顯示。我們可想像在原子 1 內的電子分佈，在瞬間變成不對稱，即稍微偏重在一邊。在千分之一秒中，原子在一種兩邊分別呈一正一負的狀態；即原子暫時呈偶極（dipole）。結果鄰近原子變形，因為原子 1 的正端移置了原子 2 的電子。如圖內所示，每一個鄰接的原子成為一種暫時的偶極，並有相互吸引的結果。這種情形只維持極短暫的時間。因為電子是在運動着。當原子 1 內的電子移向另一邊，原子 2 的電子亦相隨着。事實上，我們可認為凡得瓦爾力，

起源於鄰近分子內電子運動，因此，產生了暫時吸引的變動偶極（*fluctuating dipoles*）。當粒子相互靠近時，引力增強。但當它們分開時則迅速減弱。在分子內，電子愈多，且這些電子較不受束縛時，則凡得瓦爾力愈強。

在甚麼情況下，這些引力將產生最大的效果？答案是分子愈靠近，引力愈大。這意指，當壓力增加，而分子聚集在一起時，引力變得更為重要。當溫度增加時，引力變得比較不重要，因為溫度的昇高產生一種與引力相反作用。由於分子運動之故，這項效果是散漫的（*dis-ordering*），即溫度昇高時分子速度亦增加。散漫的起源，係由於氣體分子以隨機的（*random*）方式運動。引力試將分子拉合在一起，及後，由於它們的運動，使分子又分開。當溫度降低時，分子變得較不活潑。它們具較少的能力以克服引力。分子引力無改變，但分子的運動則降低。因此，引力變得相當重要。在足夠低的溫度下，引力，不管它們有多弱，又變成主要的，並將分子拉合在一起而形成液體。氣體分子合併以形成液體時的溫度，稱為液化溫度（*liquefaction temperature*）。液化在高壓時較易進行，此時分子間的距離較小，且分子間的作用力較大。氣體的壓力愈高，它愈容易液化，且液化時愈不需要冷卻。因此，壓力增加時，可凝結溫度昇高。

(b) 臨界常數

設有一堅固封閉之容器內有定量和其蒸汽成平衡之液態物質。分子間之引力使某些分子停留於液體狀態，同時能量較高之分子的動能打破了其凝聚狀態使其成為氣態，現我們將此容器加熱，分子的運動更劇烈，液體膨脹，密度變小。更多的分子蒸發成為氣態，而氣相之密度加大。終至一溫度其引力不能克服分子之任意行動。液態和氣態的界限之消失，兩者密度相等（如下圖），當此時，液體和氣體之性質變成相似，對於此等狀況下的溫度和壓力均叫臨界常數，其定義如下所述。一液體和其蒸汽之性質成為相似時之溫度叫臨界溫度，且此為蒸氣能

夠液化之最高溫度。於臨界溫度時所需液化氣體之最低壓力是為其臨界壓力。

※注意：同學們於任何情況下均不可嘗試做此實驗。因臨界壓力非常之高，即使堅固之容器亦會爆炸。

物質的臨界溫度和其分子間引力之大小有關。若引力大，則雖溫度增高，但仍能達成液化，因此其臨界溫度必高，若引力小液化極易為熱的擾動所阻礙，其臨界溫度必低。參考下表中之數據。

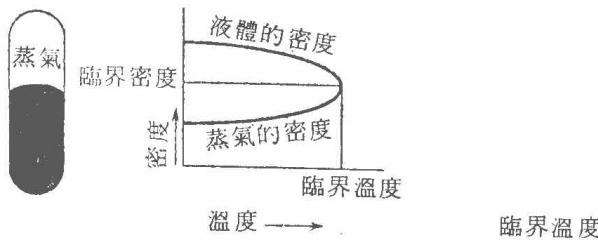


表 靈界常數

溫度 物質	大氣壓	
	°C	atm
空氣	-140.6	37.2
二氧化碳	31.0	72.9
乙醇	243	63.0
氮	-267.9	2.26
氫	-239.9	12.8
汞	900	180
氮	-147	33.5
氧	-118.8	49.7
水	374.2	218.3