

Chemistry

S018193

新型高中化學Ⅲ (敘述篇)

配合聯考最新命題方式編排

台北市立建國中學

文正 編著

東華書局



版權所有・翻印必究

中華民國七十二年 六月初版

新型高中化學 (全四冊)

第三冊定價 新臺幣肆拾元整

(外埠酌加運費匯費)

著者	鄭文正
發行人	卓森森
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
(72017)

G 633.8

886(2)

3

序

S 018198

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，高三學生成為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為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，不計孳鈍，從暑期前便開始編寫這本以申論演算為經緯的參考書籍。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為刪減。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，為不使學生流於背誦，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。為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為一引玉之作，同心協力為推展科教而努力。同時為了報答我們的上一代，因為他們為我們付出太多了。

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

S9000723

目 錄

第十二章 鹵 素

(一) 基本事項.....	1
第一節 鹵素之基本性質.....	1
第二節 鹵素的製備.....	5
第三節 鹵素的含氧酸.....	6
第四節 氟之特點.....	9
第五節 碘化學要點.....	9
第六節 鹵素之檢驗.....	10
(二) 申論、演算題型精研.....	12
(三) 電腦實力進修.....	22
最新申論、演算題型集錦.....	26

第十三章 第三列元素 29

(一) 基本事項	
第一節 第三列元素性質的比較.....	29
第二節 第三列元素性質的化合物.....	34
第三節 第三列元素性質的存在與製備.....	40
(二) 申論、演算題型精研.....	42
(三) 電腦實力進修.....	51
最新申論、演算題型集錦.....	55

第十四章 週期表第一、第二列元素..... 57

(一) 基本事項..... 57

第一部份 第一列元素 鹼金屬..... 57

第一節 鹼金屬通性討論..... 57

第二節 鹼金屬化學性質的討論..... 58

第二部份 第一列元素 鹼土金屬..... 60

第一節 鹼土金屬通性討論..... 60

第二節 鹼土金屬的化學性質..... 62

第三節 硬水的化學性質..... 65

第四節 鹼土金屬的存在與製備..... 67

(二) 申論、演算題型精研..... 67

(三) 電腦實力進修..... 79

最新申論、演算題型集錦..... 85

第十五章 過渡元素..... 87

(一) 基本事項..... 87

第一節 引言..... 87

第二節 錯離子..... 88

第三節 第四列過渡元素之特性..... 91

第四節 各元素之討論..... 92

(二) 申論、演算題型精研..... 95

(三) 電腦實力進修..... 115

最新申論、演算題型集錦..... 120

第十六章 核化學..... 125

第一節 放射性元素變化之特性..... 125

第二節 放射性元素之轉變..... 129

第三節 遷位律..... 135

第四節 核能..... 137

第五節 人工蛻變及超鈾元素..... 143

第六節 核放射的應用..... 144

第七節 核反應方程式..... 147

最新申論、演算題型集錦..... 151

第十七章 碳化合物..... 158

第一節 碳化合物之分子結構..... 158

第二節 判列結構..... 162

第三節 異構..... 171

第四節 官能基及化合物之種類..... 180

第五節 有機化合物之命名法——IUPAC命名法..... 182

第六節 各種有機化合物的通式..... 187

第七節 烴及其衍生物的關係與整理..... 190

第八節 芳香烴..... 201

第九節 有關碳化合物之鑑別之問題..... 204

第十節 聚合物整理..... 210

最新申論、演算題型集錦..... 215

第十八章 生物化學	223
(一) 基本事項	
第一節 碳水化合物.....	223
第二節 脂肪.....	229
第三節 蛋白質.....	230
第四節 核酸.....	231
第五節 酵素.....	231
(二) 申論、演算習題型精研.....	233
第六節 生物化學的一般計算.....	233
第七節 生物化學較重要之方程式.....	235
(三) 電腦實力進修.....	238
最新申論、演算題型集錦.....	242

第十二章

鹵素

(一)基本事項

第一節 鹵素之基本性質

表 I 鹵素的電子組態及游離能

元素	符號	核電荷	電 子 組 態		游 離 能 Kcal mole	陰電性	電子親和力(e.v)
			內 部 電 子	價 電 子			
氟	F	+9	$1s^2$	$2s^2 2p^5$	401.5	4.0	3.6
氯	Cl	+17	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^5$	300	3.0	3.8
溴	Br	+35	$\dots 3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^5$	273	2.8	3.5
碘	I	+53	$\dots 4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^5$	241	2.5	3.2

表 II 鹵素的顏色

元素	常溫狀態	氣態時	溶 液			
			水	酒 精	CCl_4	CS_2
F	淡黃色氣體	淡黃	—	—	—	—
Cl	黃綠色氣體	黃綠	淡黃	無	無	無
Br	紅棕色液體	紅	紅棕	紅	紅	棕
I	紫黑色固體	紫	紅棕	褐	紫	紫

表 III 鹵素原子之大小，熔點，沸點，及鹵素分子之解離常數

鹵素 X	X ₂ 中之共價半徑	X ₂ 中凡得瓦爾半徑	離子半徑 (X)	X ₂ 之熔點	X ₂ 之沸點	X ₂ 之鍵能	1000°C下 X ₂ 之解離 常數
F	0.72 A	1.35 A	1.36 A	55°K	85°K	36仟卡	—
Cl	0.99 A	1.80 A	1.81 A	172°K	238.9°K	57.1仟卡	10 ⁻⁸
Br	1.14 A	1.95 A	1.95 A	265.7°K	331.8°K	45.5仟卡	8×10 ⁻³
I	1.33 A	2.15 A	2.16 A	387°K	457°K	35.6仟卡	10 ⁻²

1、鹵素通性的研討(參考表 I, II)

(1) 包括 F, Cl, Br, I, At

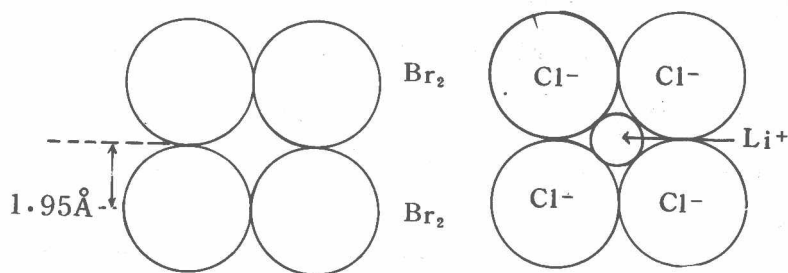
(2) 隨原子序加大, 原子半徑加大電子親和能減少, 游離能減少, 活潑性減少, 故毒性減弱。(參考表 I) (電子親和力 F 例外比 Cl, Br 均小)

(3) 隨原子序加大, 凡得瓦爾引力加大, bp, mp 加大。

(4) 隨原子序加大, 顏色加深, 其原因為游離能減小, 對電子引力小, 所吸收光的頻率減低 (I_2 吸收黃光, 放出補色光紫光; F_2 相反) (參考 II)。

2、鹵素原子與鹵素離子之大小(參考表 III 及下圖)

1.14 Å (共價半徑)



(凡得瓦爾半徑)

(1) 共價半徑 (Covalent Radius)

二個結合原子之核間距離之半 (即鍵長之半)。

一個原子之共價半徑可視為其核至共用電子對平均位置之距離。

(2) 凡得瓦爾半徑 (Van der Waals Radius)

在固態中兩鄰近分子間距離之半, 故此乃表示分子相接觸時, 二個未結合原子之接近程度, 故凡得瓦爾半徑並非原子之半徑, 凡得瓦爾半徑比共價半徑大。

(3) 離子半徑 (Ionic radius)

離子所佔球狀空間的球半徑稱為離子半徑。(同元素陰離子半徑比共價半徑大,陽離子半徑比共價半徑小。)

3、鍵能及解離常數(參考表Ⅲ)。

鍵能:隨原子序變大,共用電子對距核愈遠,核對共用電子之引

力愈弱,故鍵能漸弱解離常數: $X_2(g) \rightleftharpoons 2X(g), K = \frac{[X]^2}{[X_2]}$

隨原子序增加 X_2 中之鍵能愈少,趨向右方之反應愈有利,故 K 值漸大, F_2 例外,比 Cl_2 及 Br_2 鍵能均小,此可能係 F 與 F 原子核間距離過近斥力增大的關係。

表Ⅲ 一些鹵素反應熱含量變化表(Kcal)

反 應	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
X_2 (標準狀態) $\rightarrow 2X(g)$	+37	+58	+53	+51
$2X + 2e^-(g) \rightarrow 2X^-(g)$	-167	-174	-163	-149
$2X^-(g) \rightarrow 2X^-(aq)$	-246	-178	-162	-144
X_2 (標準狀態) $+ 2e^- \rightarrow 2X^-(aq)$	-376	-294	-272	-242

4、氧化及還原(參考表Ⅲ)。

鹵素的氧化能力隨原子序之增大而遞減 $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$,

X^- 離子的還原能力隨原子序之增加而增大 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

註:一元素的原子氧化力愈強,則其離子的還原力就愈弱。



鹵素離子轉變為鹵素分子時,所需之能量少者,該鹵素離子必為最佳還原劑,反之,鹵素分子轉變為鹵素離子時,所放出之能量最多者,該鹵素分子必為最佳氧化劑。

5、碘滴定法 (Iodine Titration)

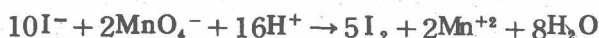
(1) 定義：定量分析化學，利用 I^- 為還原劑或 I_2 為氧化劑，澱粉為指示劑的氧化還原滴定的方法。

(2) 原理： $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ $E^\circ = -0.53$ 伏特)

由於 $I^- \rightarrow I_2$ 半反應的電壓接近 0，既非強化原劑，也非強氧化劑。

(3) 應用： I_2 可被 S_n^{+2} , H_2SO_3 , Cr^{+2} , $S_2O_3^{2-}$, SO_2 等氧化電位高過 -0.53 伏特的物質還原成 I^- ，例如：

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ ；反之， I^- 可被還原電位高的強氧化劑所氧化，例如：



第二節 鹵素的製備

1、原理：

(1) 利用氧化反應： $2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$

① 加氧化劑製 Cl_2 , Br_2 , I_2

例如： $2Br^-$ (在海水中) + $Cl_2 \rightarrow Br_2(g) + 2Cl^-(aq)$



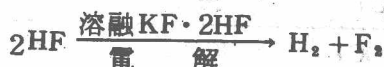
② 電解 (陽極) 反應製 $F_2(g)$, $Cl_2(g)$

(2) 利用還原反應：

例如： $2IO_3^- + 5HSO_3^- \rightarrow I_2 + 5SO_4^{2-} + 3H^+ + H_2O$

2、各論：

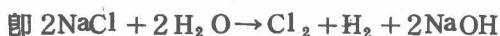
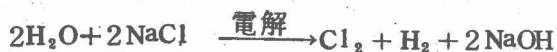
(1) 氟：因為 $2F^- \rightarrow F_2 + 2e^-$ $E^\circ_x = -2.87$ Volts 屬極低氧化電位不宜使用氧化劑氧化得之。改電解：



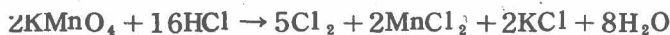
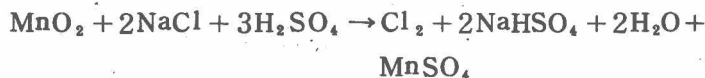
或使用 $CaF_2(s) + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} CaSO_4(s) + 2HF(g)$
(螢石)

(2) 氯：

① 電解濃食鹽水（工業）



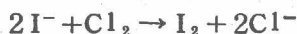
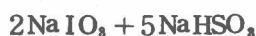
② 實驗室中製氯



(3) 溴：



(4) 碘：



第三節 鹵素的含氧酸

表Ⅲ 鹵素的含氧酸

鹵素之 氧化態	酸之分子式				名 稱
	F	Cl	Br	I	
+1	HOF	HOCl	HOBr	HOI	次鹵酸
+3	—	HClO ₂	—	—	亞鹵酸
+5	—	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃	鹵酸
+7	—	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ H ₅ IO ₆	過鹵酸

表 VI 含氧酸性質的比較

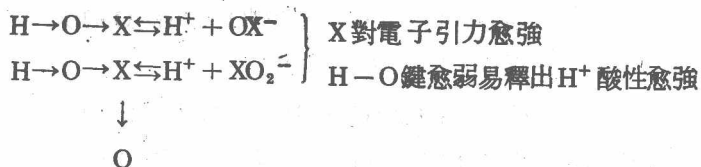
氧化 狀態	鹵 氧 酸	酸性	對熱之 穩定性	氧化 力	鹼金 屬鹽	鹼 性	對熱之 穩定性	氧化 力
+7	HClO ₄	↑ 強	↑ 大		MCIO ₄		↑ 大	
+5	HClO ₃				MCIO ₃			
+3	HClO ₂			大	MCIO ₂	大		
+1	HClO			↓	MCIO	↓		大

1、酸性：同型式的含氧酸中，以氯的含氧酸最強，碘的含氧酸最弱

(1) 在次鹵酸中： $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$

(2) 在鹵酸中： $\text{HOIO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$

理由：因氯、溴及碘三元素中，對電力引力之大小，順序用 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 而鹵素的含氧酸中的 $\text{H}-\text{O}$ 鍵強度隨鹵素對電子引力之增大而減弱，故知含氯者 $\text{O}-\text{H}$ 鍵最弱，酸性最強，而含碘者 $\text{O}-\text{H}$ 鍵最強酸性最弱。



2、鹵素含氧酸均具氧化能力，為氧化劑：（參考表 V）

(1) 在次鹵酸中其氧化能力之順序為： $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$

(2) 在氯的含氧酸中，其氧化能力順序為：



表 V 鹵素的含氧酸氧化還原電位表 (半反應)

①酸性溶液中：電壓單位 (伏特)

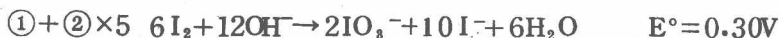
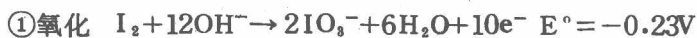
	X=Cl	X=Br	X=I
$\text{Ze}^- + \text{HOX} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49	+1.33	+0.99
$4\text{e}^- + \text{HOXO} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{X}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.56	—	—
$6\text{e}^- + \text{XO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.45	+1.45	+1.09
$8\text{e}^- + \text{XO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{X}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.38	—	—
$8\text{e}^- + \text{H}_5\text{XO}_6 + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{X}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	+1.24

②鹼性溶液中：電壓 (伏特)

	X=Cl	X=Br	X=I
$\text{Ze}^- + \text{XO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{X}^- + 2\text{OH}^-$	+0.88	+0.76	+0.49
$4\text{e}^- + \text{XO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{X}^- + 4\text{OH}^-$	+0.77	—	—
$6\text{e}^- + \text{XO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{X}^- + 6\text{OH}^-$	+0.62	+0.60	+0.26
$8\text{e}^- + \text{XO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{X}^- + 8\text{OH}^-$	+0.55	—	—

3、自身氧化還原反應：

(1) 例如：碘有鹼性液中自身不對稱反應。



因淨值反應之 E° 為正值，故能產生自身氧化還原反應，其他鹵素亦如同碘一樣。(F除外)



其 E° 值均大於零。

又例如：試說明為何 I_2 在酸中安定？

解： I_2 在酸中安定，在鹼性中易被氧化為 IO_3^-



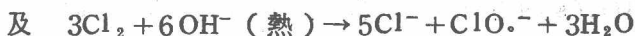
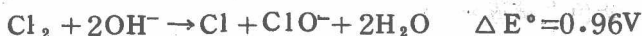
$\Delta E^\circ = -0.67\text{V}$ (故不能自然產生)



$\Delta E^\circ = 0.30\text{V}$ (可自然產生)

- (2) 電解NaCl水溶液，若劇烈攪拌兩極附近溶液，可能發生何種反應？若溫度上昇，又可能發生何種反應？

可能發生自氧化還原反應（不對稱反應）：



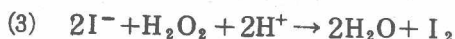
第四節 氟之特點

- (1) 氧化作用特強（因 F^- 之水合能特大）。
- (2) 無正氧化狀態。
- (3) 氟化氫水溶液為弱酸（ $K_a = 6.7 \times 10^{-4}$ ）
酸性 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$
- (4) 氟化氫可腐蝕玻璃 $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$
- (5) 液態HF為游離溶劑可溶解KF離子化合物，因 $(\text{FHF})^- + \text{K}^+$ 的形成，故電解HF(l)時加KF使電解速度加快。
- (6) [碳氟化合物] CCl_2F_2 (氟氯烷) B.P為 -29.8°C ，氟化熱大無毒，無腐蝕性，故可用作電冰箱的冷却劑。
- (7) $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ (鐵氟龍) 不被酸侵蝕，為一聚合物。

第五節 碘化學要點

1、 I^- 之反應：

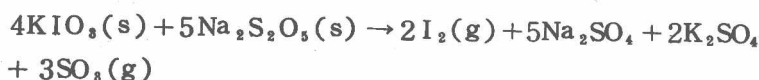
- (1) $\text{KI}(\text{aq})$ 與 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 作用可產生黃色 AgI 沉澱。
- (2) 在 $\text{KI}(\text{aq})$ 含澱粉溶液中加入次氯酸鈉溶液，限量時



2、 IO_3^- 之反應

(1) 將 IO_3^- 與 $\text{KI}(\text{aq})$ 及 H_2SO_4 混合結果產生 I_2 ，但將 H_2SO_4 換以 KOH 時結果反應不發生。

(2) 將 $\text{KIO}_3(\text{s})$ 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$ 名爲偏重亞硫酸鈉混合加熱時得紫色之碘蒸氣。



3、 I_2 之反應：

(1) 將碘晶體投入 $\text{KOH}(\text{aq})$ 中結果溶解，而顏色爲紅棕色。

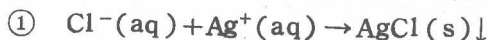
(2) 將碘晶體投入 $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 中結果不反應。

(3) 若在(1)步驟中加入 HNO_3 中和其中之 KOH 時，可見其結果爲得暗紫色之碘產生。

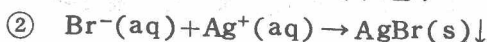
第六節 鹵素之檢驗

鹵素之檢驗：

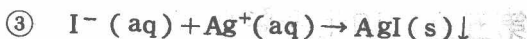
(1) 除氟外，鹵離子 X^- 遇銀離子，則生難溶鹵化銀沉澱



(白色)



淡黃色



黃色

(2) 在濃氨水中， $\text{AgCl}(\text{s})$ 可溶， AgBr 略溶， $\text{AgI}(\text{s})$ 不溶，因此，可以分析辨各種鹵素 $\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$