

S.6S

30/3/2009

1. 將相同溫度的 25 cm^3 0.5 M 的氫氧化鈉溶液 (sodium hydroxide solution) 與 25 cm^3 0.5 M 的氫氯酸 (hydrochloric acid) 混合於一可忽略其熱容量 (heat capacity) 的熱量計 (calorimeter) 中。經實驗後，發現溫度上升了 3.4°C 。
在第二個類似的實驗中，用 25 cm^3 0.5 M 的乙酸 (ethanoic acid) 代替氫氯酸進行實驗，發現溫度上升了 2.6°C 。

(已知：生成溶液的比熱容 (specific heat) = $4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ；

生成溶液的密度 (density) = 1.0 g cm^{-3} ；

相對原子質量 (relative atomic mass) : H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, Cl = 35.5, Na = 23.0)

- (a) 試計算氫氯酸和乙酸被氫氧化鈉中和的中和熱 (heat of neutralisation)。
(b) 試比較 (a) 部的計算結果，並解釋兩者之間的差別。
2. 下列反應的 ΔH 數值已由實驗直接測定。

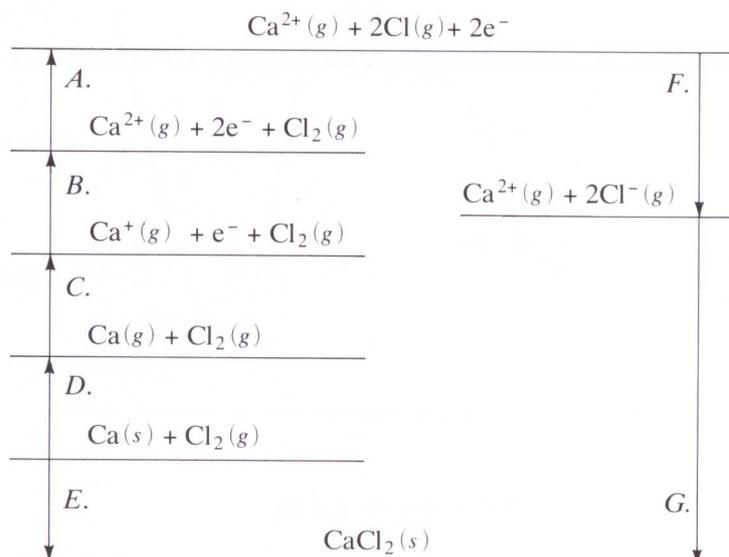


試建立一能量循環圖 (enthalpy cycle)；並由此計算碳酸鎂 (magnesium carbonate) 的生成焓 (enthalpy of formation)：



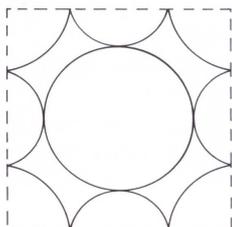
為何碳酸鎂的生成焓並不能由實驗直接測定？

3. 鈣與氯之間的反應的波恩—哈柏循環 (Born-Haber Cycle) 如下圖所示：

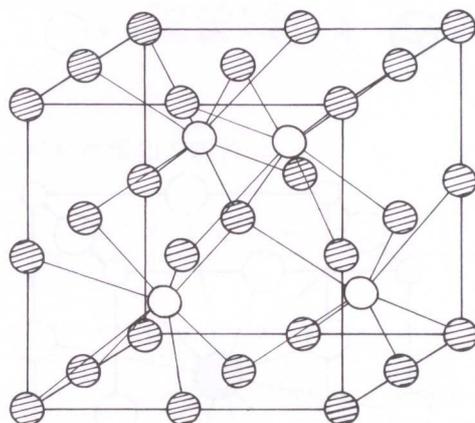


試寫出 A 至 G 焓變 (enthalpy change) 的名稱。

4. 下圖是氯化鈉 (sodium chloride) 單位立方晶胞 (unit cell) 的其中一面，氯化鈉是以 6 : 6 配位形式結晶。



- (a) 在圖中標示出下列離子 (ion) 的位置：
- 用 Na^+ 標示所有鈉離子的位置；和
 - 用 Cl^- 標示所有氯離子的位置。
- (b) 在單位晶胞中，有多少氯化鈉離子對？
- (c) 下圖是由陽離子 (cation) A^{m+} 及陰離子 (anion) B^{n-} 所組成的晶體的單位晶胞。

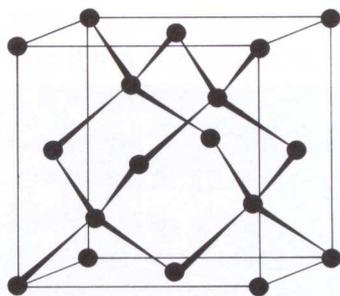


● : A^{m+}

○ : B^{n-}

- A^{m+} 及 B^{n-} 離子的配位數分別是多少？
 - 試計算出該單位晶胞中實際含有多少個 A^{m+} 及 B^{n-} 離子。並由此推導出這化合物的化學式。
5. (a) 試由下列的數據，計算出 H—Br 的鍵能 (bond energy)。
- | | |
|--|--|
| $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{H}(g)$ | $\Delta H = +220 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| $\text{Br}_2(l) \longrightarrow \text{Br}_2(g)$ | $\Delta H = +30.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| $\frac{1}{2}\text{Br}_2(g) \longrightarrow \text{Br}(g)$ | $\Delta H = +96.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(l) \longrightarrow \text{HBr}(g)$ | $\Delta H = -36.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
- (b) 由 (a) 部所計算到的 H—Br 的鍵焓 (bond enthalpy)，是否相等於分子 H—H (鍵焓 = 440 kJ mol^{-1}) 和 Br—Br (鍵焓 = 193 kJ mol^{-1}) 的鍵焓平均值 (average bond enthalpy)？試解釋之。

6. (a) (i) CH_4 和 NH_3 的形狀均是以四面體 (tetrahedral) 為基礎推導出來的，試說明這事實。
(ii) 為甚麼 CH_4 的鍵角 (bond angle) 較 NH_3 的鍵角為大？
(b) BF_3 分子是平面三角形 (trigonal planar) 的幾何構型，但 NF_3 分子卻是三角錐形 (trigonal pyramidal)。試利用電子對排斥理論 (VSEPR) 來加以說明。
7. (a) 解釋在 CO 、 CO_2 和 CO_3^{2-} 中的碳氧鍵長 (carbon oxygen bond length) 分別是 0.113、0.116 和 0.129 nm 這一事實。
(b) 下圖是金剛石 (diamond) 的晶胞結構圖



試計算在這晶胞中所含的碳原子數目。

1. (a) 酸 / 鹼的摩爾數 = $0.5 \times \frac{25}{1000} = 0.0125 \text{ mol}$

溶液的總體積 = $(25 + 25) \text{ cm}^3 = 50 \text{ cm}^3$

在第一個實驗中：

0.0125 摩爾 $\text{HCl}(aq)$ 與 0.0125 摩爾 $\text{NaOH}(aq)$ 之間的反應所放出的熱量
= 比熱容 \times 溶液的質量 \times 上升的溫度
= $-50 \times 4.2 \times 3.4 = -714 \text{ J}$

中和反應的焓變 (ΔH_1) = $-714 \times \frac{1}{0.0125} \times \frac{1}{1000}$
= $-57.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (其中的負號是表示中和反應為放熱反應)

同理，在第二個實驗中：

0.0125 摩爾 $\text{CH}_3\text{COOH}(aq)$ 與 0.0125 摩爾 $\text{NaOH}(aq)$ 之間的反應所放出的熱量
= $-50 \times 4.2 \times 2.6 = -546 \text{ J}$

中和反應的焓變 (ΔH_2) = $-546 \times \frac{1}{0.0125} \times \frac{1}{1000}$
= $-43.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) 在上述的兩個中和反應中，均涉及反應

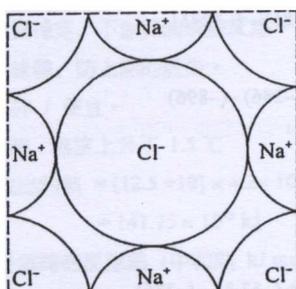


由於乙酸通常只能部分離解，溶液中的 $\text{H}^+(aq)$ 離子數目較少。因此在中和過程中需要吸收一些能量以離解出 $\text{H}^+(aq)$ ，才可令上述的中和反應繼續進行。

由能量守恆定律或根據赫斯定律，乙酸分子離解的焓變為

$$\begin{aligned} &= \Delta H_2 - \Delta H_1 \\ &= -43.7 - (-57.1) \\ &= +13.4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. (a) (i) (ii)



(b) 在單位晶胞內，有四粒 Na^+ 和四粒 Cl^- ，所以有四對離子對。

(c) (i) A^{m+} 的配位數 = 4

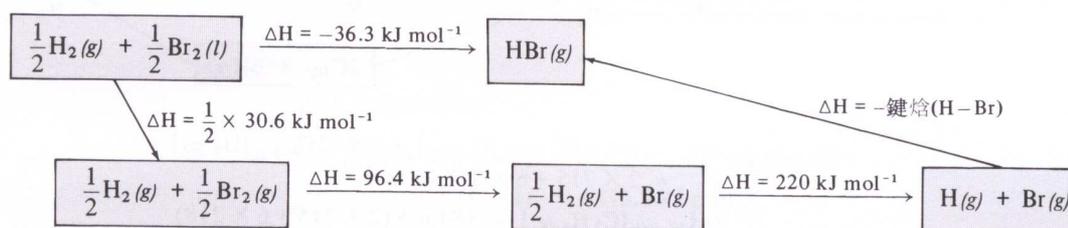
B^{n-} 的配位數 = 8

(ii) 含 A^{m+} 的個數 = $8 \times \frac{1}{8} + 12 \times \frac{1}{4} + 6 \times \frac{1}{2} + 1 = 8$

含 B^{n-} 的個數 = 4

所以這化合物的化學式是 A_2B 。

5. (a) 我們可以利用波恩—哈柏循環圖顯示出各反應相互之間的關係。

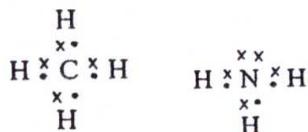


$$\text{由赫斯定律 } -36.3 = \frac{1}{2} \times 30.6 + 96.4 + 220 - \text{鍵焓}(\text{H}-\text{Br})$$

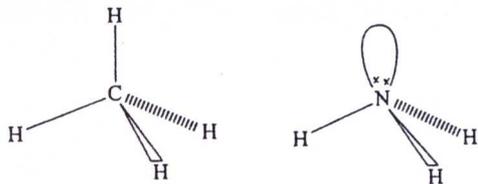
$$\text{鍵焓}(\text{H}-\text{Br}) = \frac{1}{2} \times 30.6 + 96.4 + 220 + 36.3 = +368.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) 不是。這是由於 H 和 Br 兩者的負電性並不相同，因此在 $\text{H}-\text{Br}$ 中的共價鍵為一極性共價鍵。這與在 $\text{H}-\text{H}$ 和 $\text{Br}-\text{Br}$ 分子中的共價鍵的平均共用電子情況並不相同。因此同類原子分子（如 $\text{H}-\text{H}$ ， $\text{Br}-\text{Br}$ ）的鍵焓，不能用作預測異類原子分子（如 $\text{H}-\text{Br}$ ）的鍵焓。

6. (a) (i) 在 CH_4 和 NH_3 的中央原子周圍都有四對電子：

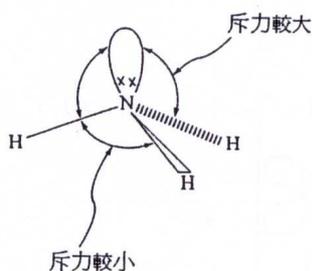


根據電子對排斥理論，這四對電子是以四面體形分佈的。

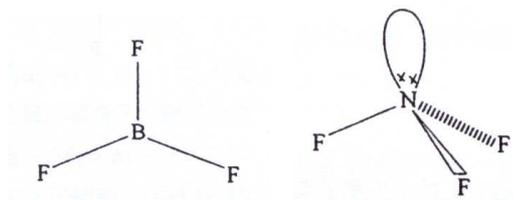


- (ii) 甲烷是四面體形，而氨是三角錐形。

因為 NH_3 的孤偶電子—鍵合電子對間的斥力大於鍵合電子對—鍵合電子對間的斥力，所以鍵角縮小。

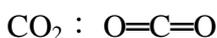


- (b) BF_3 的中央原子周圍只有三對鍵合電子對。根據電子對排斥理論，這三對鍵合電子對會以平面三角形分佈。但 NF_3 的中央原子周圍有三對鍵合電子對和一對孤偶電子。根據電子對排斥理論，這四對電子對會以正四面體形分佈。其分子形狀是三角錐形。



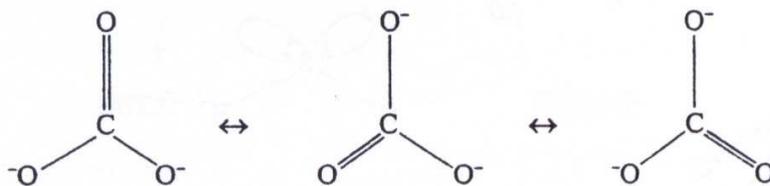
7. (a) $\text{CO} : \text{:} \text{C} \equiv \text{O} \text{:}$

碳—氧 鍵是三鍵，所以是最短。



碳—氧 鍵是雙鍵，鍵級 = 2。

CO_3^{2-} : CO_3^{2-} 的 π 電子離域作用



\therefore 碳—氧 鍵是介乎單鍵和雙鍵之間，鍵級 = 1.5。

- (b) 碳原子數目 = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4$

= 8