

S.6S

21/4/2009

1. (a) 寫出化合物的標準生成焓變 (standard enthalpy of formation) 定義。用 $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ 來闡明你的答案。
- (b) 以下是在 298 K 時的熱化學數據 (thermochemical data) :

$\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ 的標準燃燒焓變 (standard enthalpy of combustion) $-726.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{CO}_2(\text{g})$ 的標準生成焓變 $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}(\ell)$ 的標準生成焓變 $-285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

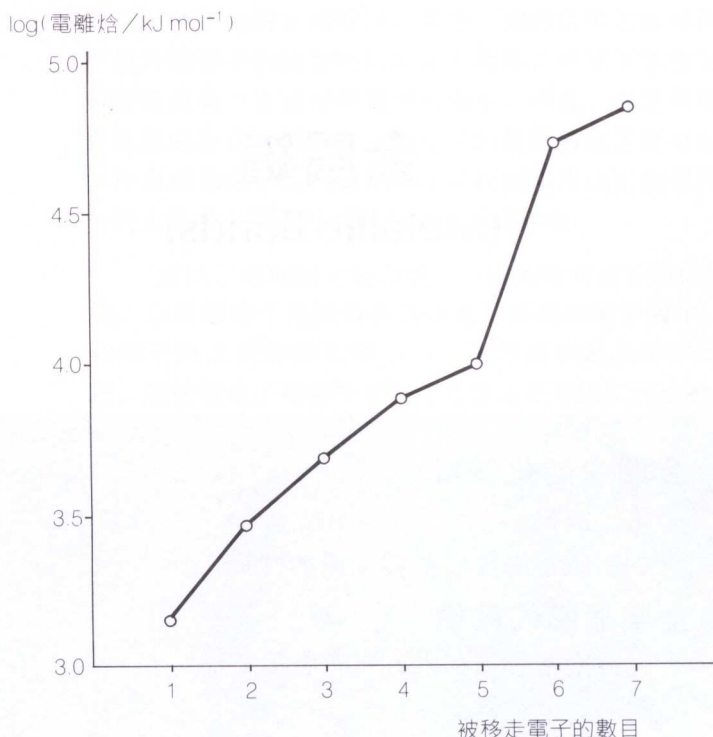
計算 $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ 在 298 K 時的標準生成焓變。

2. 試解釋下列各離子半徑 (ionic radii) 的數值大小。

離子	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	H^-	O^{2-}	F^-
離子半徑 / nm	0.095	0.065	0.05	0.154	0.140	0.136

3. 利用衍射方法 (X-ray diffraction method) 測定出氣態硝(V) 酸分子 (gaseous nitric(V) acid molecules) 有兩種不同類型的 N—O 鍵，鍵長分別是 0.141 nm 和 0.122 nm。
- (a) 試畫出硝(V) 酸分子的結構，並在結構中指出各種 N—O 鍵的鍵長 (bond length) 及估計鍵角 (bond angle) 大約是多少？
- (b) 試解釋為何在硝(V) 酸分子中會有兩種不同的 N—O 鍵鍵長。
- (c) 試預測在硝(V) 酸根離子 (nitrate(V) ion) 中 N—O 鍵的鍵長。
4. 下列哪些分子是極性分子 (polar molecules) ? 試畫出它們的立體形狀 (3-dimensional shape) 以協助解釋。
- (a) NF_3 (b) BCl_3 (c) SiCl_4
- (d) H_2S (e) CO_2 (f) SO_2
- (g) SO_3 (h) HCN (i) PF_3
- (j) BF_3 (k) SF_4 (l) ClF_3

5. 下圖顯示氮 (nitrogen) 的相繼電離焓 (successive ionization enthalpy) 的圖線：



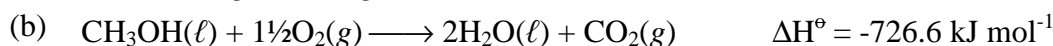
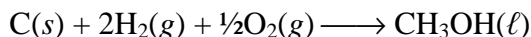
- 寫出一條方程式以表示與氮的第三電離焓 (3rd ionization enthalpy) 相關的變化。
- 從上圖中，可獲得哪些與氮原子的電子組態 (electronic configuration) 有關的資料？請解釋。
- 利用「格中電子」(electron-in-boxes) 示意圖，寫出氮原子在基態 (ground state) 時的電子結構 (electronic structure)。
- 為甚麼氮的第一電離焓 (1st ionization enthalpy) 分別大於碳 (carbon) 和氧 (oxygen) 的第一電離焓？

- 試以溴化鈉 (sodium bromide) 為例，解釋如何可從適當的熱化學數據值 (thermochemical data) 導出 NaBr 晶格焓 (lattice enthalpy) 的數值。
- NaBr 的晶格焓理論值 (theoretical value) 亦可根據完全離子化模型 (complete ionization model) 計算出來。
 - 甚麼是完全離子化模型？
 - 試根據以下資料

晶格焓 / kJ mol ⁻¹	NaBr(s)	AgBr(s)
理論值	-730.5	-758.5
實驗值	-735.9	-907.9

評論為何 NaBr(s) 晶格焓的理論值和實驗值很相近，但溴化銀的則相差很遠。試解釋為何如此。

1. (a) 在標準狀態下 (298 K 和 1 atm) , 由元素單質生成 1 摩爾化合物的焓變。



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l))$$

$$-726.6 = (-393.5) + 2(-285.9) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l))$$

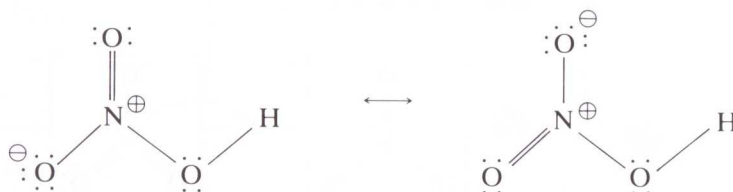
$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(l)) = -237.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. 陰離子的體積 (或半徑) 較它相應的原子體積為大。因為形成陰離子時, 原子會獲得一粒或多粒電子。因此最外層的電子所感受的有效核電荷減少, 令半徑增加。

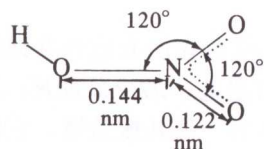
在以上數值中, 陰離子的半徑普遍是隨着核電荷的增加而有所減少的。 H^- 離子只有一粒質子吸引着兩粒電子, 因此核電荷與電子間的吸力較弱, 而未能有效地將兩粒電子間存在的顯著斥力抵消, 令到電子雲向外擴展的程度較大。另外雖然 O^{2-} 的電子數目較 H^- 為多, 但它有較高的核電荷 (8粒質子對10粒電子), 令電子雲向內收縮。 F^- 的 p/e 比值最高 (9粒質子對10粒電子), 故其最外層電子所感受的有效核電荷較高, 令 F^- 的電子雲向內靠攏。所以 F^- 的陰離子半徑最小。

在陽離子方面, 陽離子的體積 (或半徑) 會較它相應的原子體積為小。因為形成陽離子時, 原子會失去一粒或多粒電子, 電子層數亦減少了一層。由於有效核電荷增加, 電子雲便會向內收縮。雖然 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 都是等電子數的離子, 即它們含有相同的電子數目。但是 Al^{3+} 有最大的核電荷 (+13), 與外層電子間吸力最大, 因此它的半徑最小。而 Na^+ 的核電荷在三者當中是最小的 (+11), 因此它的半徑最大。另外亦應注意 O^{2-} 及 F^- 也是和三種陽離子等電子數的。在這些等電子數之離子中, O^{2-} 有最低的核電荷 (+8), 因此它的體積最大。

3. (a) 硝(V) 酸分子的共振結構



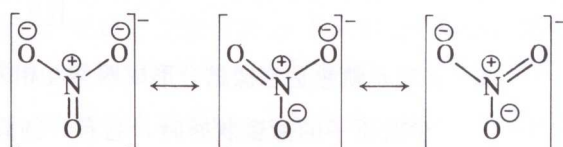
所以

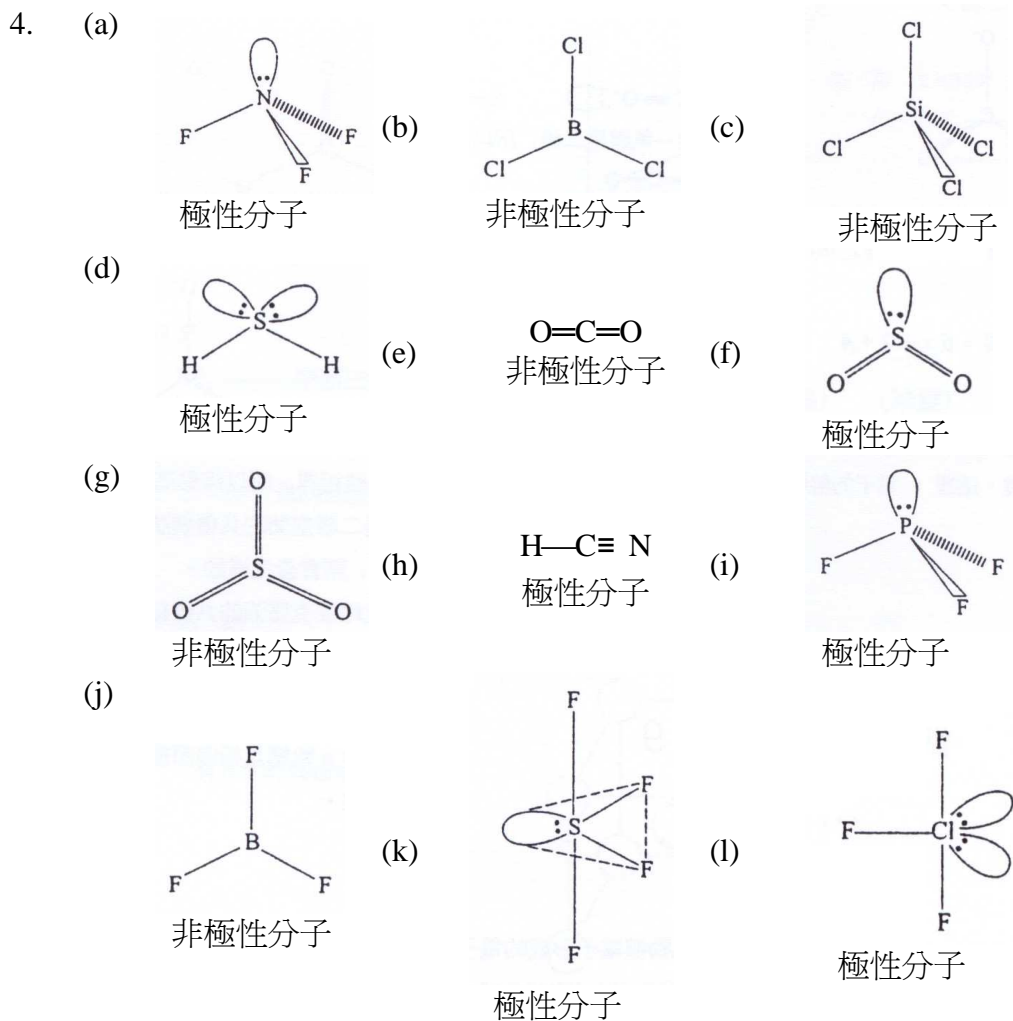


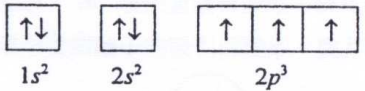
- (b) 有一個 $\text{N}-\text{O}$ 鍵是與氫原子相連的 $\text{N}-\text{O}-\text{H}$ 。

而另外有兩個 $\text{N}-\text{O}$ 鍵, 由於共振結構或電子的離域作用。因此具有部分雙鍵的性質。

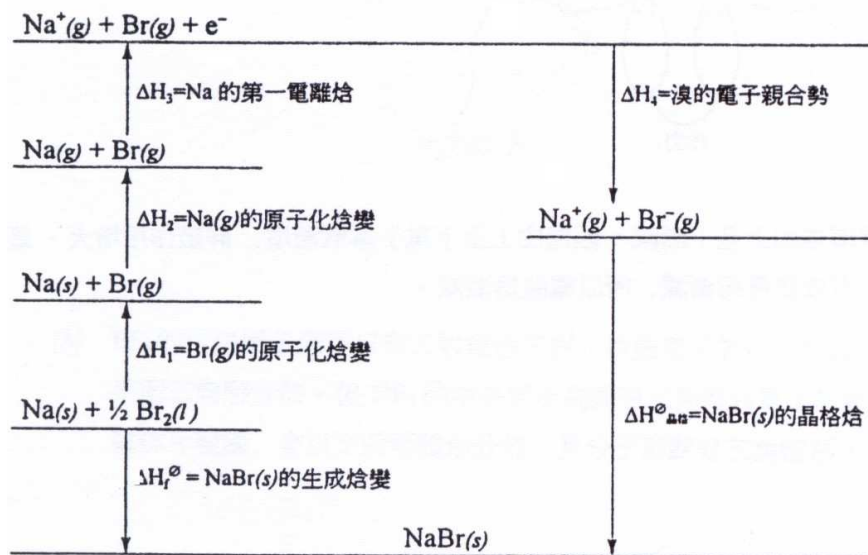
- (c) 所有的 $\text{N}-\text{O}$ 鍵均有相同的長度, 這是由於電子的離域作用或共振作用所造成的。





5. (a) $N^{2+}(g) \longrightarrow N^{3+}(g) + e^{-}$
- (b) 氮的最外層電子數 = 5。因為當第六粒電子被電離時，電離焓急劇增加，說明第六粒電子是內層電子。
- (c) 
- (d) 氮 > 碳：
氮的質子數 > 碳的質子數，最外層電子所感受的有效核電荷較高。而且氮的半滿電子亞層 ($2p^3$) 有穩定作用，所以電離焓較高。
- 氮 > 氧：
氧雖然有多一粒的質子，但由於氮的半滿電子亞層 ($2p^3$) 有額外的穩定作用，使氮的電離焓較高。

6. (a)



$$\Delta H_{\text{晶格}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

- (b) (i) 完全離子化模型：陰陽離子均為完全球形。
- (ii) NaBr(s) 晶格焓的理論值和實驗值很相近，說明 NaBr(s) 為離子化合物，符合完全離子化模型的假設。Na⁺ 離子和 Br⁻ 離子並沒有變形。溴化銀的晶格焓的理論值和實驗值相差很遠，因為溴離子受銀離子的吸引而變形，使其離子帶有部分共價性質。

