

S.6S

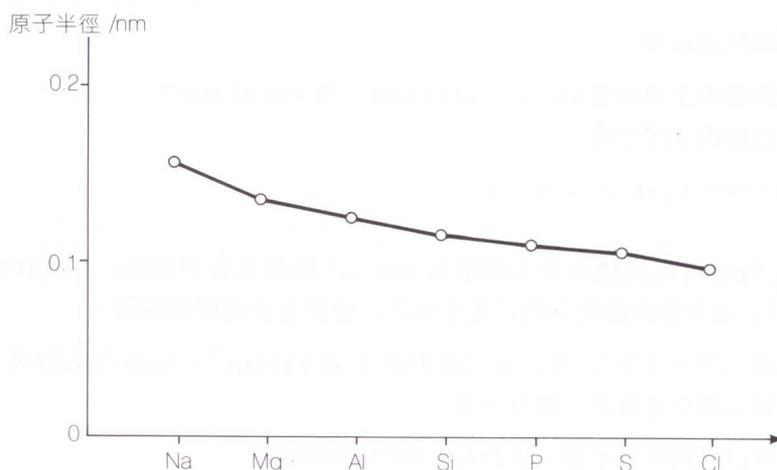
15/5/2009

1. 試由下列數據計算氯化鈉 (sodium chloride) 的生成熱 (heat of formation) :

- | | | |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| (a) | $\text{NaOH}(aq) + \text{HCl}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$ | $\Delta H^\ominus = -57.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| (b) | $\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ | $\Delta H^\ominus = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| (c) | $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + aq \longrightarrow \text{HCl}(aq)$ | $\Delta H^\ominus = -162.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| (d) | $\text{Na}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + \frac{1}{2}\text{H}_2(g) + aq \longrightarrow \text{NaOH}(aq)$ | $\Delta H^\ominus = -450.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| (e) | $\text{NaCl}(s) + aq \longrightarrow \text{NaCl}(aq)$ | $\Delta H^\ominus = +15.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ |

2. 原子半徑 (atomic radius) 和電離焓 (enthalpy of ionization) 是與電子組態 (electronic configuration) 有關的原子性質 (atomic properties)。

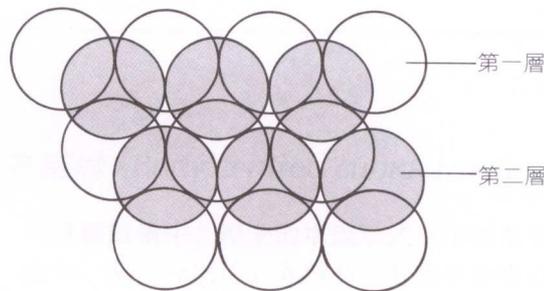
- (a) 以下座標圖顯示從鈉 (sodium) 至氯 (chlorine) 的第 3 週期元素 (elements of the 3rd period) 原子半徑的變化。



- (i) 你怎樣理解「氯的原子半徑」一詞？
- (ii) 簡略解釋以上座標圖的形狀。
- (b) 繪一座標圖以顯示從鈉至氯的第 3 週期元素第一電離焓 (first ionization enthalpy) 的變化。簡略解釋所繪的座標圖的形狀。
- (c) 在週期表中，鈉和鉀是同族元素。解釋它們二者在第一電離焓上的差異。

3. 氮 (nitrogen) 形成一種氮化物， NCl_3
- 試以電子對的相斥作用 (VSEPR) 解釋 NCl_3 的形狀。
 - 氮只形成一種氮化物 (chloride) 但磷 (phosphorus) 卻可形成兩種氮化物， PCl_3 及 PCl_5 ，試解釋之。
 - 畫出 PCl_5 的分子形狀。
 - 三種元素的負電性 (鮑林標度) (electronegativity, Pauling's scale) 的數值如下：
 $\text{N} : 3.0 \quad \text{Mg} : 1.2 \quad \text{F} : 4.0$
 試解釋為何 NF_3 是共價化合物 (covalent compound) 而 MgF_2 是離子化合物 (ionic compound)。

4. 原子在金屬的排佈可以用球體的緊密裝填 (close packing) 來描述。
- abcabcabc... 描述哪一種緊密裝填結構 (close packed structure)?
 在下圖，用 T 作標記，指出一個四面體洞 (tetrahedral hole)，又用 O 作標記，指出一個八面體洞 (octahedral hole)。



- 描述金屬晶體 (metallic crystal) 的鍵合 (bonding)。
- 下列三個以 kJ mol^{-1} 做單位的能域 (energy regions)

5 - 100

200 - 700

800 - 1500

哪一個最可能是 $\text{M}(s) \longrightarrow \text{M}(g)$ 的變化的能域 (M 是一種金屬)?

5. (a) 描述在冰和在固體 SiO_2 中的鍵合和分子間作用力。
 (b) 要熔融這兩種固體必須克服甚麼種類的相互作用?

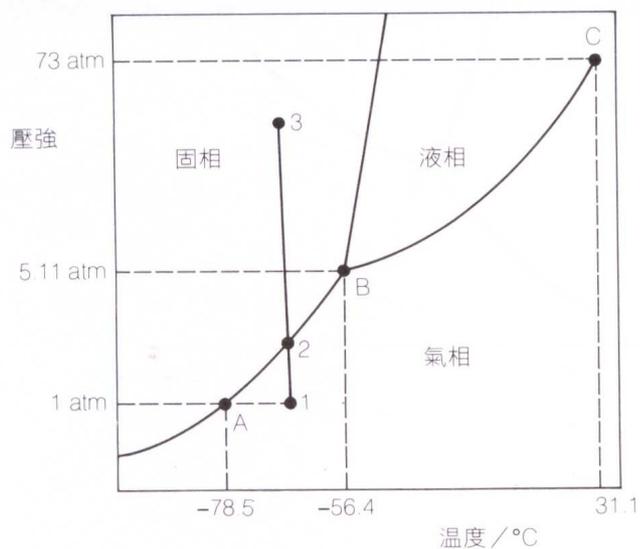
6. 簡略地描述下列的每種分子間引力 (intermolecular force)，並各舉出一個適當的例子來說明你的答案。

偶極—偶極 (dipole-dipole) 的相互作用

氫鍵 (hydrogen bond)

范德華力 (van der Waals force)

7. 以下是化合物 X 的相圖 (phase diagram)。



(a) 說出

(i) 固體 X 昇華 (sublime) 的條件，及

(ii) 化合物 X 以液態 (liquid state) 形式存在的條件。

(b) 若壓強 (pressure) 由第 1 點逐漸增加至第 3 點，試描述有何會發生。

(c) 描述 B 點的狀態 (state)。

(d) 描述溫度高於 C 點以外的狀態。



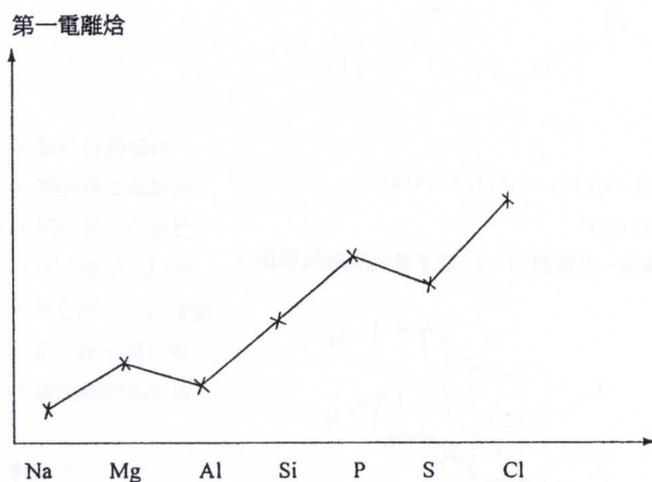
$$\Delta H_f^\ominus = (d) + (c) - (e) + (a) - (b)$$

$$= (-450.0) + (-162.2) - (+15.3) + (-57.3) - (-286)$$

$$= +398.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. (a) (i) 以共價鍵相連的氯原子間核距的一半。
(ii) 同週期元素由左至右，核內質子數增加所產生的效應大於因最外層多一粒電子產生的效應。所以最外層電子所感受的吸力較強，半徑減少。

(b)



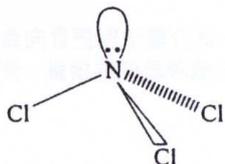
第一電離焓由 Na 至 Mg，由 Al 至 P，由 S 至 Cl 漸增。因為隨原子序的增加而原子半徑漸減，令最外層電子所感受的吸力漸增。

第一電離焓：Mg > Al，P > S。

因為 Mg 的電子組態 $[\text{Ne}] 3s^2$ 和 P 的電子組態 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ 。前者具全滿電子亞層而後者具半滿電子亞層，它們都有額外的穩定作用。所以較難將 Mg 原子或 P 原子電離。

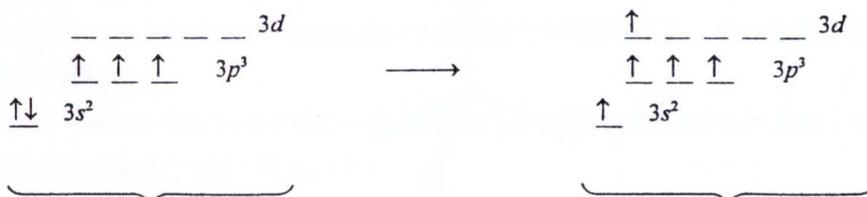
- (c) 鉀的第一電離焓較小。因為鉀有多一層電子層，所以最外層電子所感受到的吸引力較弱。

3. (a) NCl_3 的中央原子周圍有三對鍵合電子對和一對孤偶電子，根據電子對的相斥作用，它們會以正四面體形分佈。



所以呈三角錐形。

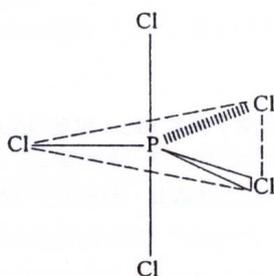
- (b) 氮並沒有低能量、空的 $3d$ 軌態可將電子提升以擴大其結合能量，所以氮只能形成一種氯化物 NCl_3 。但磷具有低能量、空的 $3d$ 軌態，它可以將 $3s^2$ 的一粒電子的提升至 $3d$ 軌態，形成 PCl_5 。



有三粒未成對電子，形成 PCl_3

有五粒未成對電子，形成 PCl_5

- (c)



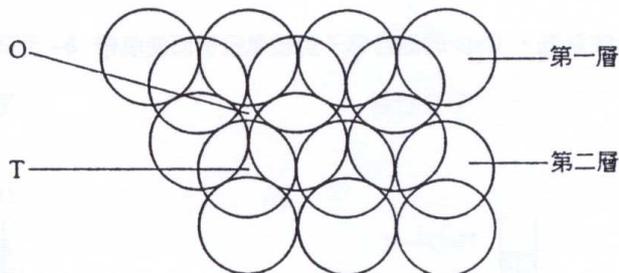
- (d) 氮和氟的負電性差 = $4.0 - 3.0 = 1.0$

鎂和氟的負電性差 = $4.0 - 1.2 = 2.8$

由於前者差值較少，表示大家對鍵合電子對的吸引力相差不大，以共用鍵合電子對形式結合。

但後者的差值較大，表示氟對鍵合電子對的吸力遠大於鎂，鍵合電子對便轉移到氟，所以形成離子化合物。

4. (a) 立方緊密裝填 (或稱面心立方體)

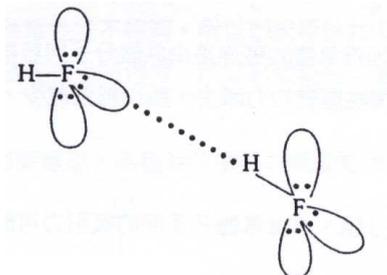


- (b) 金屬晶格中，每個金屬離子均浸在自由流動價電子形成的電子海中。這種存在於陽離子和電子海之間的靜電引力，便是金屬鍵。

- (c) $200 - 700 \text{ kJ mol}^{-1}$

5. (a) 冰的分子間作用力為氫鍵，分子內的氫與氧以共價鍵結合。
 SiO_2 是共價網狀晶體。硅原子與氧原子以共價鍵相連，以正四面體形排列。
- (b) 冰熔化時，須克服氫鍵。
 在熔化 SiO_2 時，須克服共價鍵。

6. 偶極—偶極 的相互作用：極性分子間的吸引力。 例如： HCl
 氫鍵——當氫與一強負電性的原子成鍵後，此氫原子能與另一擁有孤偶電子的強負電性元素形成一強作用力，稱為氫鍵。 如 HF



范德華力——非極性分子間的瞬時偶極—誘發偶極間的吸引力。
 例如：二氧化碳、貴氣體。

7. (a) (i) 壓強低於 5.11 atm。
 (ii) 壓強低於 5.11 atm，溫度在 -56.4°C 至 31.1°C 之間。
- (b) 第 1 點——化合物 X 以氣態形式存在。
 第 2 點——化合物 X 氣體逐漸凝固變為固體。
 第 3 點——化合物 X 以固態形式存在。
- (c) B 點——化合物的氣態、液態和固態三者平衡共存的狀態。
- (d) 當溫度高於 C 點 (臨界點) 的溫度 (即 31.1°C)。化合物 X 只能以氣態形式存在，不論壓強有多大，也無法使氣態的化合物 X 液化。