

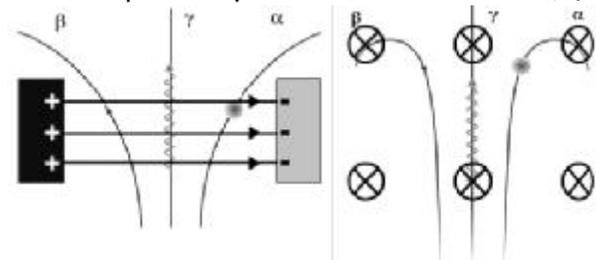
物理化學: 1. 原子, 分子和化學計量學

1.1 原子結構及 1.2 放射現象

• 質子、中子和質子作為原子的組成。以下是 α 粒子, β 粒子及 γ 放射的性質:

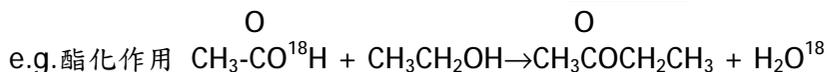
Type of radiation:	Symbol:	Formula:	Penetrating power:	Mass:	Charge:	Speed:
Alpha particle:	α 氦核	${}^4_2\text{He}^+$	Stopped by paper or skin	4	+ 2	Slow
Beta particle:	β 高速電子	${}^0_{-1}\text{e}^-$	Stopped by thin metal	Negligible	- 1	Fast
Gamma rays:	γ 電磁波	${}^0_0\gamma$	Reduced by many cms of lead or a few metres of concrete	No mass	No charge	Speed of light

, α 粒子, β 粒子及 γ 放射受電場和磁場的影響(利用弗林明左手定則求力方向)



f 同位素在探測洩漏, 放射治療, 核能和作為示蹤物*方面的用途 (還有 p.12 碳-14 定年法, 放射衰變及核反應方程式的計算)

*注意! 由於放射性同位素的化學性質與該元素非放射性同位素基本相同, 因此放射性同位素可在各種化學反應中作為示蹤原子。(物理性質略有不同)



? 鈷-60 放出的 γ 輻射可以用作殺死癌細胞 (1998 ASL 1)

1.3 質譜儀 氣化室: 氣化固體, 電離室: 產生陽離子, 加速電場, 再由偏轉磁場令正離子偏轉, 正離子愈輕, 偏轉程度愈大。在特定電場/磁場下, 只有特定質量電荷比的離子才可擊中儀器末端的離子探測器。(2001 AL)

質譜儀的用途: 質譜顯示各離子的質量電荷比及其對強度, 這能證實同位素的存在, 並能用同位素豐度比計算相對原子質量。同位素的豐度比與峰高成正比

相對同位素質量, 相對原子質量和相對分子質量

? 相對分子質量: 無單位, 摩爾質量: 有單位 (1999 AL 1)

1.4 摩爾概念, 摩爾濃度(略)

• 摩爾是物質的量的基本單位, 這個數量等於 12.000 克同位素 ^{12}C 所含的碳原子個數, 相等於 6.022×10^{23} , 它是一個常數, 稱為亞佛加德羅常數。(每摩爾計算)

, 室溫室壓(R.T.P), 標準溫度和壓強(S.T.P)狀況下氣體的摩爾體積
R.T.P: 25°C , 1atm 下是 24 dm^3 ; S.T.P: 0°C , 1atm 下是 22.4 dm^3

亞佛加德羅定律: 一定溫度和壓強下, 氣體體積與它的摩爾數成正比

f 理想氣體方程式 $PV=nRT$ 及其用以相對分子質量的應用*

注意! 此方程需使用 SI 單位, P 為 $\text{Nm}^{-2}(\text{Pa})$, V 為 m^3 ($1\text{m}^3=1 \times 10^3 \text{ dm}^3=1 \times 10^6 \text{ cm}^3$)
R 為 $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T 為 K, 另外 $1 \text{ atm}=1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$

*請參考測定揮發性液體的相對分子質量實驗

氣體分壓與摩爾分數

某氣體的摩爾分數(C_1)是指 $\frac{\text{該氣體的摩爾數}}{\text{氣體混合物的總摩爾數}}$

道爾頓分壓定律

1) 氣體混合物的總壓強是各氣體分壓的總和。即 $P_T=P_1+P_2+P_3+\dots$

2) 某種氣體的分壓等於氣體混合物總壓強與該氣體摩爾分數的乘積。 $P_1=\chi_1 \times P_T$

*備註! 如果對氣體混合物加入氫氣, 即使總壓強, 分壓仍然不變。(與 p.15 連繫)

1.5 法拉第和摩爾

法拉第是指一摩爾電子的電量

法拉第電解定律

第一定律: 電解時, 電極析出的生成物質量與通入電量成正比。

第二定律: 電解時, 析出 1 摩爾物質所需的電量與它的離子所帶電荷成正比。

$$Q1F = 96485C, \therefore \text{一粒電子的電量(電荷)} = \frac{96485}{6.022 \times 10^{23}} = 1.6022 \times 10^{-19} C$$

*記著! 電路中有一摩爾電子通過所需的電量=1F, 另外 $Q=It$

1.6 • 實驗式	利用燃燒物質所得的數據或質量組成導出實驗式。
, 分子式	從實驗式和相對分子質量導出分子式。

1.7 化學方程式和化學計量學

在反應中反應物和生成的計量關係. 包括與下列各項有關的計算:

- 反應質量, 氣體體積 f 溶液的濃度和體積

涉列下列反應的滴定: • 酸鹼反應, 氧化還原反應

一些定義 • **標準溶液**(standard)是指一種已知準確濃度的溶液

, **基本標準物質**(primary standard)是指能用於直接配製標準溶液的物質.

特點: 1) 純度高 2) 組成恆定 3) 性質穩定*

*即保存,稱取時組成與重量不變(e.g. 不吸濕,不揮發等)

基本標準物質名稱	化學式	標定對象
無水碳酸鈉	Na_2CO_3	酸(p.17)
二水合乙二酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	鹼或 KMnO_4
乙二酸鈉	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4 (p.3,13)

†鹽的定義:
酸分子的氫離子
被金屬離子或銨
離子所取代.

P.S! 標準溶液可以由其它標準溶液標定出來.

f 當量點: 如酸鹼滴定中,加入的氫氯酸和氫氧化鈉完全反應之時

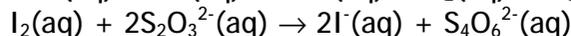
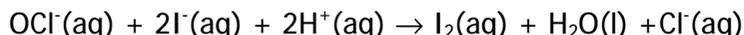
*當量點可用熱量滴定法準確測量.

∥ 滴定終點: 如酸鹼滴定中,指示劑在當量點附近變色之時.

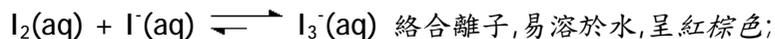
...**反滴定法:** 將過量已知量的反應試劑 X 與不知量的反應物 Y 進行化學反應.
反應完結後,利用滴定找出剩餘試劑 X 的量,從此找出 X 與 Y 反應量和 Y 的量.

一些典型的滴定實驗

• **I_2 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反應:** 用以滴定漂白水, 氯(I)酸鈉(次氯酸鈉)的有效成分先利用氯(I)酸鈉與過量的碘化鉀在酸性溶液中反應,再用標準的硫化硫酸鈉溶液滴定釋出的碘.有關的反應方程式如下:



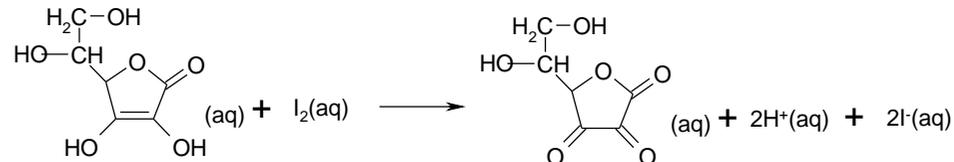
***注意事項!** 由於 $\text{I}_2(\text{l})$ 具有揮發性,又有毒,易因揮發造成誤差及造成危險.因此在實驗時,我們使用 $\text{I}_2(\text{aq})$,即將 I_2 溶於 $\text{KI}(\text{aq})$ 之中產生的液體-- $\text{I}_3^-(\text{aq})$.



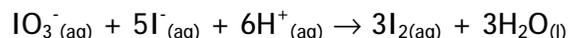
當滴定时 $\text{I}_2(\text{aq})$ 逐漸變為淺黃色時,加入新鮮配製的澱粉溶液,將會將產生較弱的深藍色絡合物,滴定終點時混合物由深藍色轉無色; 如果 I_2 的濃度過高,則澱粉會和 I_2 產生穩定的絡合物,而難以分解.

, 維生素 C 藥片的滴定

維生素 C 即抗壞血酸,它在酸液中能迅速地被碘定量氧化,其反應方程式如下:



實驗方法概要: 由於碘的溶解度甚低,因此難以利用標準碘溶液直接滴定抗壞血酸.所以在這實驗中,首先用碘(V)酸鉀固體製備標準溶液,然後加入碘化鉀,及稀硫(VI)酸以提供酸性介質,令溶液產生定量而過剩的碘



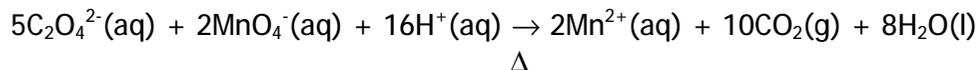
利用標準硫化硫酸鈉溶液滴定此時的 I_2 含量,再比較同樣 mol 數的碘(V)酸鉀,碘化鉀溶液與由維生素 C 藥片與硫(VI)酸/水溶合開成的標準維生素 C 溶液中的抗壞血酸反應後,剩餘的碘量(以標準硫化硫酸鈉溶液滴定得知),便能算出維生素 C 藥片有效成分的含量.

*備註: 碘(V)酸根離子一般是利用 KIO_3 在水中電離已生成的.(參考無機 p.7)

另外,由於此反應需在酸性環境中進行,因此需使行稀硫(VI)酸進行酸化.

f H_2O_2 (雙氧水)與 KMnO_4 (高錳酸鉀溶液)的滴定

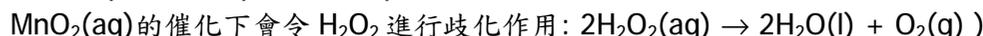
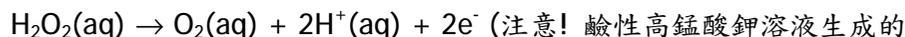
KMnO_4 是一強氧化劑,它能用以直接測定某些還原劑,如 Fe^{2+} , NO_2^- , Sn^{2+} , H_2O_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等,由於 KMnO_4 見光容易分解為 MnO_2 ,所以它並不能作為基本標準物質,每次將它作為滴定劑時,均需用乙二酸去標定它.其反應方程為:



Remark: 酸性環境下: $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

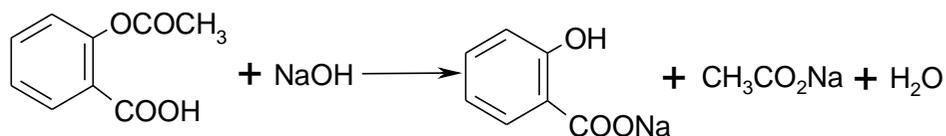
鹼性環境下: $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$

說回 H_2O_2 (雙氧水),它在一般的情況下,會分解為氧氣及氫離子



.. 阿士匹靈(有效成分: 2-乙酰氧基苯甲酸)與氫氧化鈉的滴定

過量的氫氧化鈉溶液能使 2-乙酰氧基苯甲酸迅速水解,生成兩種弱酸(即乙酸及 2-羥基苯甲酸)的鈉鹽.再用標準硫(VI)酸進行返滴定,便能估計過量氫氧化鈉的分量,由於便能算得那個牌子的阿士匹靈的有效成分最高.

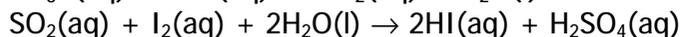
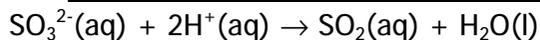


...葡萄酒中的二氧化硫含量

*在葡萄酒內,實際存在的防腐劑是硫(IV)酸氫鈉(重亞硫酸鈉)

為了防上葡萄酒內的酒精被轉化乙酸,令酒變酸,難以入口,我們會加入適當的還原劑(如 SO₂),使它優先與空氣中的氧反應,確保葡萄酒不會變質.但由於 SO₂ 具毒性並帶刺激性氣味,因此 SO₂ 的含量是受限制的.

先將二氧化硫轉為硫(IV)酸銀離子,再利用碘溶液進行滴定.



當 SO₂ 被 I₂ 全反應成 SO₄²⁻後,剩下的 I₂ 令澱粉溶液變為深藍色.(小心!!!)

Exam Statistic : Chem AS 題目: 2000AS : 葡萄酒中二氧化硫用處及含量

過去數年 AL 實驗試滴定題(中文版)		AL 卷一乙部過去數年所考的滴定問題	
1993	雙質子酸	1994	阿士匹靈
1995	硝(V)酸銀溶液與鐵(III)離子生成 Fe(NCS) ²⁺	1996	乙二酸和 KMnO ₄ / NH ₃ 和 HCl
1997	Ce(OH) ₄ 和 Fe ²⁺	1998	Fe ²⁺ 和 MnO ₄ ⁻
1999	I ₂ 和 S ₂ O ₃ ²⁻	2000	NaOH 和 HCl
		1995	滴定的指示劑的選用 硝(V)酸銀和氯離子的滴定
		1996	H ₂ O ₂ (雙氧水)與 KMnO ₄ 的滴定
		1998	葡萄酒中的二氧化硫含量

2.原子的電子結構與週期表

2.1 原子發射光譜和原子的電子結構(I, II, III, IV 為氫原子發射光譜四大特徵)

- 氫原子發射光譜的描述(e.g. 1997AL)
- 由一系列的譜線組成,例如賴曼系(紫外光區)*或巴爾麥系(可見光區)*, 禡刑系(紅外光區)*(I) • 譜線並非呈連續狀,而是呈線狀^(II)
- 在每一線系,各譜線頻率間的相差在高頻率處愈來愈小,並有一會聚極限.

*賴曼系的第一條線是 n=1,而巴爾麥系和禡刑系則是 n=2 及 n=3

^線狀光譜是指在特定頻率才有譜線的光譜.

, 對氫原子發射光譜的解說(e.g. 1997/1999/2000AL)

- 電子的能量是量子化的;(e⁻在具固定質量的軌道上運動)
- 當電子吸收一定的能量,會從低能階激發至高能階;
- 當電子由高能階躍遷至低能階,便會放出兩能階差能量的光子,並產生一條譜線;(光譜的來源!, 無論吸收/發射光譜都一樣)
- 各能階之間的能量差#會隨主量子數(電子層數)的增加而減少(引致會聚極限的形成III,各譜線隨著頻率增加,而愈趨接近,繪圖:2000AL)

#譜線的間距並不相同能顯示每個能階的差並不相同 (1995AL)

亦即原子的吸收光譜並不是連續光譜顯示到電子的能量是量子化的(2001AL)

P.S :發射光譜是黑底亮線,而吸收光譜是亮底黑線的,但其特徵是一樣的.

f 利用 E=hv 的關係去解釋上述光譜,從而導出個別能階的概念

.. 會聚極限和電離(無須進行有關計算); 電離能是指一摩爾電子由基態激發至無限遠,令一摩爾電子擺脫原子核的束縛所需的能量. 單位為 KJmol⁻¹

...認識原子發射光譜的獨特性(IV): 由於原子內各電子處於特定的能階,每一元素的原子都具獨特的電子排佈,因此原子激發後再躍遷時將放出固定波長的輻射,構成一幅獨特的發射光譜,因此這可用作驗證某一元素.

† 能階差的計算 ⇒ DE=E₂-E₁=hv, 其中 v 為頻率, ΔE 的單位為 J / 每粒電子

‡ 氫原子的第一電離能 ⇒ 考慮 E=hv 及 v 為賴曼系的會聚極限頻率

⇒ 計得每原子的電離能 ⇒ 再將每原子的電離能×6.02×10²³

⇒ 就得出每摩爾氫原子的第一電離能

^ 原子中的電子層是指擁有相同主量子數的電子軌態.

2.2 電子結構,電離焓,電子層及亞電子層

• **第一電離焓**的定義: 在標準狀態下, 從一摩爾氣態的中性原子的最外層移走一摩爾電子所需的最低能量,單位為 kJmol^{-1} ,電離焓必定正值,是吸熱反應.

電子層存在的證明

考慮第一電離焓對原子序的圖形和鈉的相繼電離焓圖形,我們可以導出電子層和電子亞層概念.

如鈉原子為例,其相繼電離焓是逐漸增加的,但特別的是,移走第二粒電子時,電離焓急遽增加,這表明第二粒電子較第一粒電子與核更接近;移走第十粒電子時亦有同類情況.

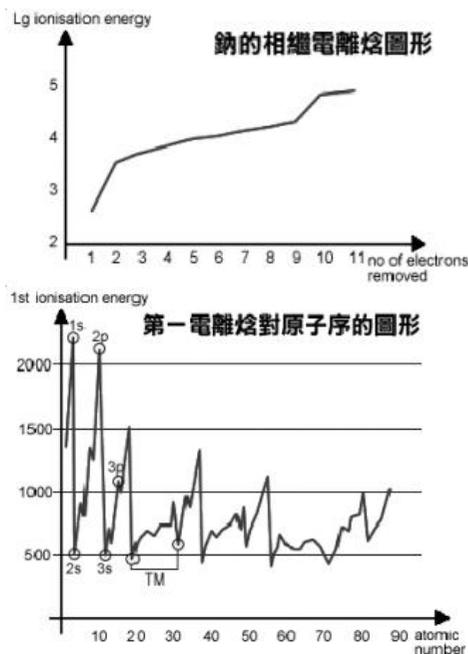
這種電離焓急劇增加的現象,顯示了可將鈉原子的電子分為三類,它們分佈於離核不同的距離,並且具有不同的能量.這可被視為電子層存在的證據.

f 電子亞層的證明

1)考慮首 20 個元素的第一電離焓和原子序的關係,我們可發現除最前面的兩個元素和最後的兩個元素,我們可以將這些元素分為兩組,這兩組的最後一個元素均為貴氣體,其電離能遠遠較同組的其它元素為高.這顯示每組的元素均在同一主層;

2) 如果我們將這兩組元素進一步細分,將發現每組的元素均由 2,3,3 的三個小組所組成,這顯示在 $n=1$ 的主層中,有兩粒電子在同一電子亞層;在 $n=2$ 的主層,有兩粒電子在同一電子亞層,有六粒電子在能量稍高的另一電子亞層.

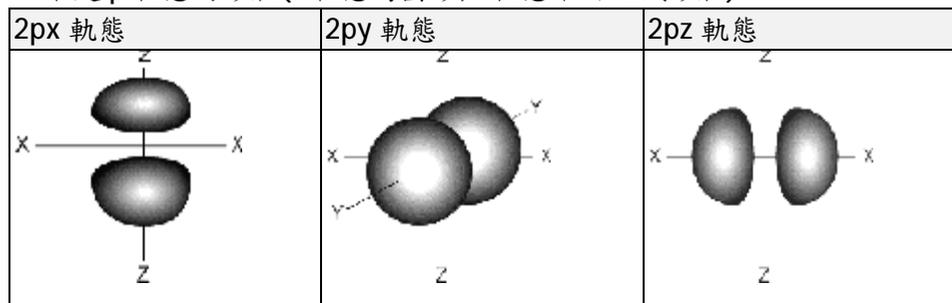
補充: 相繼電離焓必是漸增的,∵失去電子後,質子數不變
∴原子核對電子的吸引力增大,令相繼電離焓增加.



2.3 原子軌態

• 認識電子的波性(波粒二象性)
• 電子並非處於固定的軌道上,原子軌態可視為電子出現概率甚高的區域.

以下是 p 軌態的形狀(s 軌態為圓形,d 軌態不用認識形狀)



f 認識主量子數為 1,2,3 時 s,p 和 d 軌態的數目及相對能量,以及當主量子數為 4 時 s 和 p 軌態的數目及相對能量.

Remark: 雖然電子會先填入 4s 軌態,但排序時 3d 軌態須排在 4s 軌道之前.因為 3d 軌態填入後,它將比 4s 軌態更接近原子核.(4s 電子較 3d 易電離)

2.4 原子的電子組態 (s,p,d 為電子亞層,以下所指軌態是指每層內的軌態)

建立電子組態的三個基礎原則:

- 電子按軌態的能量由低至高填入(構築原理)
- 若軌態的能量相同,則須在各軌態先填入一個電子,然後才可把電子配對 / 處於同階軌態的電子傾向於相同的自旋方向旋轉.
/ 所有未成對電子的自旋方向必定相同(洪特原則)
- 處於同一軌態中的各電子必須有不同的自旋方向(泡利不相容原理)

電子組態與週期表的關係

由 H 至 Kr 各孤立原子的電子組態,用以下形式表示:

(i) 使用 $1s, 2s, 2p \dots$ 等表示式 | (ii) 「格中電子」示意圖,以硅(基態)為例

e.g. 硅(基態) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

1s	2s	2p	3s	3p
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑

注意! 應使用 ↑, 以非半箭表示格中電子(大部份書寫半箭)

? 對於不知名的元素可以 $ns^2 np^2$ 的形式顯示其電子組態(1999 ASL 9a)

2.5 週期表和元素的原子性質

元素的最外層電子為 s 軌態的元素被稱為 s-棟元素

週期表內元素的電離焓是受以下三個因素影響:

- 原子半徑, 有效核電荷 f 最外層電子組態

有效核電荷是和 (i) 核電荷的吸引力, (ii) 內層電子的屏蔽效應有關。

核電荷的吸引力取決於質子數目, 內層電子層數目越多屏蔽效應有關。

注意! 屏蔽效應即電子間的斥力, 同層電子的屏蔽效應並不明顯。

最外層電子組態是指有沒有半滿或全滿的電子組態(不太重要)

* 同族元素比較只需考慮原子半徑, 其定義為相鄰原子的原子核間距離的一半

例: 為何原子序數為 4 的鈹第一電離焓大於原子序數 5 的硼?

思考重點! 不是硼的第一電離焓特別小, 而是鈹特別大。

解說: 因為鈹的最外層電子亞層是 $2s^2$, 全滿的電子亞層有額外的穩定作用, 因此要從這電子亞層移走電子需使用較多的能量。

本節其它思考重點!!! 1) 為何氫的第一電離焓是所有元素之中最大的?

2) 為何同一族由上至下的元素, 第一電離焓漸減?

答: 因為電子層數目漸增, 最外層電子與原子核距離漸遠, 吸引力漸減。

3) 為何同一週期的元素的第一電離焓整體趨勢自左至右增加?

答: 因為同層電子的屏蔽效應並不明顯, 令有效核電荷增加。

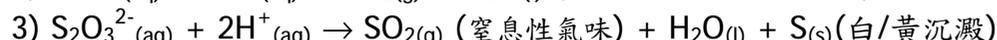
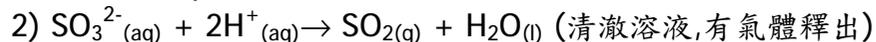
附加資料: A-LEVEL 物理化學一些常見反應方程式

橙色(重鉻(VI)酸根離子)

黃色(鉻(VI)酸根離子)

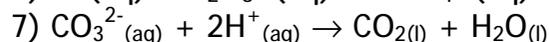
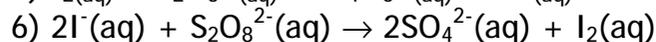
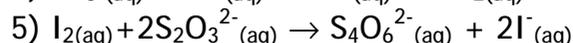


* 如果加 $\text{H}^+(\text{aq})$ 平衡位置向左移, 溶液將由黃色轉回橙色(不酸化/鹼化, 無反應)



"即使只將 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ 放在空氣中, 當 CO_2 溶於溶液後便會引起以上反應"

<1998ASL 11b(ii), 2000AL 3c(ii) >



注意! $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ 這類的多原子離子中, 個別的 S 的氧化數是不同的。

對於氣這類雙原子分子, 其原子半徑是指兩個以共價鍵相連的氣原子的原子核距離的一半。(1996ASL12)

3. 能學

3.1 化學反應中的焓變: 能量是守恆的

定義: 吸熱(放熱)反應: 斷裂的鍵所需要的能量比形成鍵時放出的為多(少). (1999ASL 2a 1mark) 或 生成物的能量值比反應物高(低)

3.2 焓變(ΔH): 被視為恆壓下的熱變

以下是一些標準焓變(\ominus)的定義:

• 中和焓變	在標準狀態#下, 酸和鹼中和生成 1 摩爾 H_2O 的焓變.
, 溶解焓變	在標準狀態#下, 1 摩爾物質完全溶解於水, 形成一「無限稀釋*」溶液所產生的焓變.(不一定是吸熱或放熱)
f 生成焓變	在標準狀態#下, 從單質元素 [^] 生成 1 摩爾該化合物的反應焓變.
„ 燃燒焓變	一摩爾該物質在標準狀態中完全燃燒時的焓變.

* 無限稀釋是指溶液進一步稀釋亦不會探測到有熱能變化。

[^] 單質元素: 指物質在標準狀態的物理狀態, 並以元素形式存在, 如 $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

注意! 焓變(又稱摩爾焓變)的單位是 KJmol^{-1}

標準狀態是指氣體在 1 個大氣壓, 液體在單位濃度於特定的溫度(25°C)下, 以正常的物理狀態下存在(1998 ASL)

3.3 赫斯定律

定義: 由反應物變成生成物時, 無論反應是一步或經多個步驟完成, 它的焓變都是相同的。

好處: 能找出難以從實驗測定的焓變。

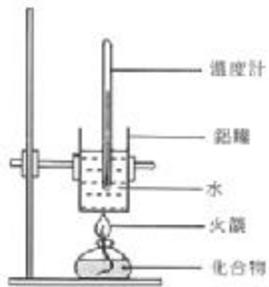
用實驗測定反應*焓變: 如測定 CaCO_3 , MgCO_3 或 MgO 的生成焓變
或測 MgSO_4 的水合焓變

* 此類實驗的誤差來源包括	* 此類實驗的改進方法
• 發泡膠杯的熱容量略去不計, , 由於蒸發, 對流和傳導令熱量散失, f 溶液的比熱容並非與水完全相同 „ 溶液的密度和水不同.	• 測量發泡膠杯的熱容量 , 利用真空瓶熱量計來代替發泡膠杯 f 找出溶液的比熱容

1995 ASL 2: 為什麼 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的標準生成焓變不能直接測定?

N_2 , H_2 , and Cl_2 do not combine directly under standard conditions.

燃燒焓變的測定方法



將化合物注入酒精燈後,量度: • 水的溫度上升(T)
• 量熱器內冷水的質量(m) f 燃料(酒精燈)質量減少(y)

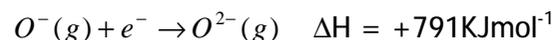
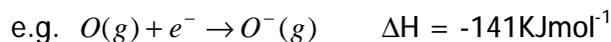
利用 $E=mc\Delta T$ 及水的比熱容 $=4.2\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 及
考慮一摩爾燃料為 $M\text{g}$ 重,則

$$\text{燃燒焓變} = -m \times 4.2 \times T \div \frac{y}{M} = -\frac{m \times 4.2 \times T \times M}{y} \text{Jmol}^{-1}$$

(左圖為 chem 1999ASL(131c),上式為 1997ASL 8 的簡化版)

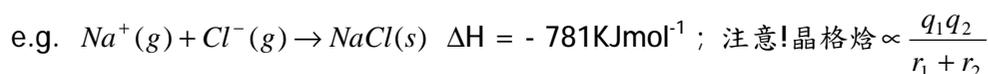
4.2 形成離子化合物的能學 利用原子化焓變,電離焓,電子親合勢及晶格焓來表示形成離子化合物的波恩-哈柏循環。

- **原子化焓變**: 將金屬鍵/共價鍵折開,生成原子的過程 如 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g})$
- **電離焓**: 參考 p.4, 如 $\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g})$ [對於等電子粒子, f 趨勢相同]
- **f 電子親合勢**: 一摩爾外來電子加於一摩爾氣態原子或離子時的焓變。

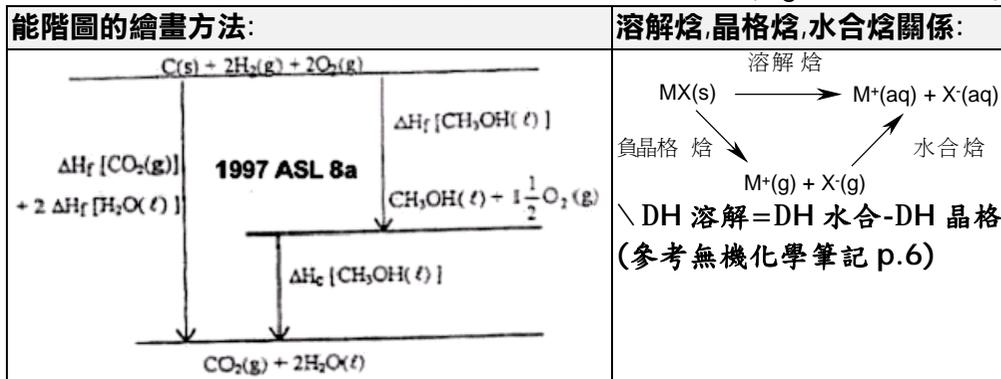


*金屬的第一電子親合勢一般為+ve, 非金屬原子接收第一粒外來電子時,焓變為-ve,原子核與外來電子的引力令體系能量下降,但第二粒電子開始由於陰離子與外來帶負電的電子互相排斥,因此電子親合勢都是+ve

• **晶格焓**: 一摩爾離子化合物從其成分氣態離子生成時的焓變



*注意! 離子電荷不變,而離子半徑增大,將引致晶格焓減少(e.g. NaCl & NaOCl)



4.3 共價鍵 - 鍵焓定義: $\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \quad \Delta H = +ve$

在標準狀態下,斷開一摩爾氣態 AB 轉為氣態 A 和 B 原子的焓變

注意! 鍵焓是和分子中其它原子的性質有關,因此為方便計算,會使用平均鍵焓,這造成實驗值和估算值有所偏差;較準確的反應焓變需通過反應物和生成物的生成焓來獲得。(平均鍵焓由光譜學實驗數據提供)

4 鍵和結構 --- 4.1 原子間結合力的本質

電子與原子核間的靜電相互作用,導致不同類型的鍵的形成

4.2 離子鍵 陰陽離子間沒有方向性的靜電引力

離子的形成 - 第 I、II、VI 和 VII 族元素的原子傾向達致貴氣體的電子組態。

「點叉圖」優點: 顯示出離子鍵的特徵,即電子的轉移和離子間的靜電引力。

- 缺點: 1) 所有電子都是一樣的,我們無法分辨某一電子是從那一原子而來;
2) 並不能顯示原子核外電子在三度空間中的分佈;
3) 過渡金屬生成的離子化合物不一定符合八隅體規則。

離子化合物的化學計量學: 從電子組態及生成焓變方面考慮。

離子晶體 離子化合物的展延立體結構,特點: 硬度較高,容易破碎,高熔點/沸點

沿著三維空間的方向把相鄰分子用直線連接起來,便可得到一定幾何形狀的空間格子,稱為**晶格**。晶格中能夠反映晶體結構所有特徵的最小部份,稱為**晶胞**。

晶胞的三大特點: • 無限重複能排列成晶格, 能找出配位數 f 能找出化學式

氯化鈉(NaCl)晶格結構	氯化銫(CsCl)晶格結構
<ul style="list-style-type: none"> • 由面心立方體結構 • 互相交錯穿插組成(即面中心加八隻角組成) • 它的配位數是 6:6 • f 晶胞內離子對數目: $\text{Cl}^-: 1/8 \times 8 (\text{角}) = 1 \text{Cl}^-$ • $\text{Cl}^-: 1/2 \times 6 (\text{面}) = 3 \text{Cl}^-$ • $\text{Na}^+: 1/4 \times 12 (\text{邊}) = 3 \text{Na}^+$ • \therefore 離子對數目 4:4 	<ul style="list-style-type: none"> • 由簡單立方結構 • 互相交錯穿插組成(由八隻角組成) • 它的配位數是 8:8 • f 晶胞內的離子對數目: $\text{Cl}^-: 1/8 \times 8 (\text{角}) = 1 \text{Cl}^-$ • $\text{Cs}^+:$ 立方體中心有一 Na^+ • \therefore 離子對數目 1:1 • 不同配位數的空間構型是因為陰陽離子半徑之比不同之故。 • \therefore 離子對數目 4:4

離子半徑 比較離子和其母原子(Na^+/Na)的大小

比較等電子組態粒子($\text{Na}^+/\text{Mg}^+/\text{Al}^{3+}$)的大小

4.3 共價鍵：共價鍵的形式 - 電子對的共用

原理：• 成鍵原子相互靠近時，自旋方向相反的未成對電子偶合成對，核間電子雲密度增大，形成穩定的共價鍵；(這引致軌態只可單方向重疊)
，成鍵電子的軌態重疊越多，其核間電子雲密度愈大，形成的共價鍵越穩定。

特點：• 具有飽和性，具有方向性

簡單分子的「點又圖」：例如 CH_4 , NH_3 , H_2O 和 HF 等

八隅體規則及其局限性：例如 PCl_5 , BF_3 等

配位共價鍵：它的鍵合電子對全由其中一原子所提供
可視為共價鍵的特例，以 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ 來說明

BF_3 中的 B 原子，它的最外層電子只有 6 粒，因此它可與其它孤偶電子的物質結合而達至八隅體結構。

這可從而帶出孤偶電子對的軌態與空軌態重疊的簡單實例。

鍵焓、鍵長和共價半徑 有關鍵焓請參考前一頁 p.6 所述

• 利用鍵焓比較共價鍵強度，以鹵化氫為例說明共價鍵鍵焓與鍵長間的關係，
以簡單分子為例，說明把共價半徑相加可得共價鍵長的近似值。

加料！ 比較 $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ 的鍵長

答： $\text{C}-\text{H}$ 鍵的鍵長最短，因為 H 電荷密度很高；其次是 $\text{C}\equiv\text{C}$ 及 $\text{C}=\text{O}$ ，前者是三鍵因此較低，後者是因為氧的負電性較大；最後， $\text{C}-\text{O} < \text{C}=\text{C} < \text{C}-\text{C}$ 。

共價分子和多原子離子的形狀

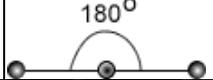
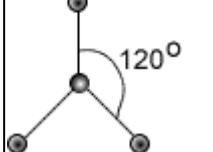
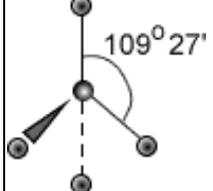
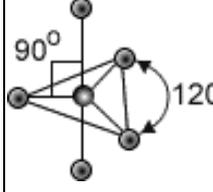
利用電子對的相斥作用來解釋簡單分子和多原子離子的形成

價層電子對相斥學說(VSEPR)：電子對間必然存在相斥力，因此各電子對在空間的排佈，必然令價層中電子對之間的斥力減至最低；另外，中央原子的孤偶電子也會佔據一定空間，排斥鍵合電子，從而影響分子形狀。

鍵角：孤偶電子對(lone pair)的斥力較鍵合電子對(bond pair)為大*
即 $\text{LP} : \text{LP} > \text{LP} : \text{BP} > \text{BP} : \text{BP}$ (試比較 NO_2 , NO_2^+ , NO_2^-)

*因為孤偶電子對只受一個原子核吸引，活動範圍較鍵合電子對為大。

思考題！ 為什麼氮的第一電離能分別大於碳和氧的第一電離能?(1995 ASL 8)
(試分開 N, C 及 N, O 來考慮)

外層電子對數目	分子形狀	鍵角	例子及原因
2		線形：180° (雜化: sp)	BeCl_2 直線型排列， 電子雲排斥力最小
3		平面三角形:120° (雜化: sp ²)	$\text{BF}_3, \text{BCl}_3$ 中央原子周圍都是鍵合電子對
		彎形:	$\text{SO}_2, \text{NO}_2^-$ 中央原子周圍有一對孤偶電子
4		正四面體:109.5°	CH_4 四個鍵合電子對
		三角錐體:107.3°	NH_3 有一對孤偶電子， 因此鍵角稍小
		彎形:104.5°	H_2O 有兩對孤偶電子， 因此鍵角更小
5		雙三角錐體	$\text{PF}_5, \text{PCl}_5$
		不規則四面體*	SF_4 有一孤偶電子對
		T形*	BrF_3 有兩孤偶電子對
		直線形*	XeF_2 有三孤偶電子對
6		八面體	SF_6
		正方錐體	IF_5 有一孤偶電子對
		平面正方形 (雜化: sp ² d)	$\text{ICl}_4 / \text{XeF}_4$ 有兩個孤偶電子對

* 這三種分子結構中，孤偶電子對都是位於赤道之上，不會位於極向之上。

重鍵 以乙烯和乙炔為例，從比較它們的鍵長和鍵焓帶出重鍵的概念。

利用電子對相斥作用解釋二氧化碳和二氧化硫分子的形狀。

注意! 兩核之間的鍵強增加，將令兩原子核拉近，引致兩核間的距離減小。
易記有兩個電子雲為 104.5°

一些常見的鍵角比較:	有沒有偶極矩:	為什麼有 SF_6 , 沒有 OF_6 ?
1) H_2O , H_2S ; 2) OCl_2 , OF_2	1) $\text{SiCl}_4, \text{PCl}_3, \text{ClF}_3$ 2) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}, \text{NH}_2^-$	∵ S 有低能階的空 3d 軌態，而 O 的空 3d 軌態能量又很高，因此只能形成 SF_6 ，而沒有 OF_6 。
思考方向：負電性較高的中央原子吸引鍵合電子，令中央原子電荷密度增加，斥力增加，最終使鍵角加大。(反之縮小)	偶極矩能否抵銷? (偶極矩抵銷的化合物分子間引力較低)	

思考! 比較 NO_3^- 及 HNO_3 的共振結構

共價晶體 以金剛石, 石墨和石英為例

金剛石(配位數:4)	石墨(配位數:3)	石英(二氧化硅 SiO_2)
結構: 每個碳原子以有方向性的強共價鍵與另外四個碳原子互相連接,形成一四面體網狀結構.每個碳原子都是 sp^3 雜化.	結構: 每個碳原子與另外三個碳原子以強共價鍵來結合,形成一六角形層狀結構.這些碳原子以 sp^2 雜化,餘下的未雜化 p 軌態互相重疊,形成了離域大 π 鍵.	結構: 硅原子位於正四面體的中心,以共價單鍵與處於正四面體頂角的四個氧原子鍵合成 SiO_4 四面體.
性質: 金剛石的硬度極高,因為要拆毀原子晶格的強共價鍵需要大量的能量,由此,它的熔點和沸點都很高.由於碳的所有電子均用作形成 σ 鍵,固定在兩原子之間,因此金剛石為不良導電體.	性質: 石墨的同層碳原子間以強的共價鍵互相連結,令石墨同樣有高熔點,沸點和潛熱;但是,兩相鄰石墨層間,只有微弱的范德華力,故層與層間在外力作用下會產生滑動;而每層的非定域 p 電子令石墨具有導電性,並使石墨的 C-C 鍵帶有部份重鍵性質.	性質: 石英熔點很高,其結構與金剛石相似,因此也非常堅硬; SiO_2 的熔點較同族 CO_2 高很多,因為 CO_2 分子間只有微弱的范德華力,而 SiO_2 則是一巨型共價網狀物.

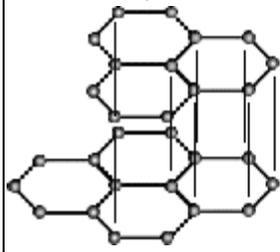
Remark * 石墨的熔點較金剛石為高, 因為石墨的碳原子與碳原子間的鍵介乎單鍵與雙鍵之間, 而且亦要拆掉石墨層與層間的范德華力. 因此較金剛石的碳原子與碳原子間的單鍵為強, 因此熔點較高; 另外, 石墨密度較低, 因為相鄰的石墨層與層間只有微弱的范德華力, 有較大的空間, 並可用作潤滑劑.

^ SiO_2 不像 CO_2 生成簡單分子結構: \therefore 硅原子體積大, 不易和氧形式穩定的 π 鍵.

鑽石的結構:



石墨的結構:



— weak van der Waals forces
— strong covalent bonds

4.4 介乎離子鍵和共價鍵之間的鍵合

完美的離子化合物模型 : 1) 是個別的粒子, 呈完全球體

2) 電子雲在原子核周圍均勻分佈

離子化合物產生不完全轉移電子(即晶格焓實驗值和理論值相差很大)的條件:

陽離子: 極化能力(\propto 電荷密度)高, e.g. 第 I 族的 Li 及第 II 族, 第 III 族

陰離子: 被極化*能力(\propto 體積)高, e.g. 第 VII 族的 I

\therefore 完美離子的陽離子極化能力低, e.g. 第 I 族的鉍

\therefore 完美離子的陰離子被極化能力低, e.g. 第 VII 族的 F

* 陰離子被極化, 其電子雲將變形.

^ 因為體積大的陰離子原子核對電子的吸引力較細.

我們可以鹵化銀 (AgX) 及硫化鋅 (ZnS) 為例, 比較晶格焓的實驗值和基於完全離子化模型計算出來的理論值. 我們將發現兩者的晶格焓實驗值較理論值為大, (同時陰陽離子間的實際距離亦比理論值為短), 因為化合物中不但存有離子鍵, 而且亦有共價鍵的存在. (d 軌元素的電荷密度較高, 因為原子半徑很小)

另外, 這類鹵化銀 (AgX) 及硫化鋅 (ZnS) 這類物質的熔點和沸點也會較低, 因為其共價性高, 好像極性分子, 熔化時只需拆開較少的鍵. 記著! 化合物離子性越高, 熔點一般越高 (試比較 NaCl 和 NaOCl 的沸點)

共價鍵的極性

電子雲的偏移導致極性共價鍵的形成. 偶極矩[^]作為簡單分子極化的例證.

利用鍵合電子負電性*的差異, 解釋鍵合電子對不平均共用的原因.

^ 偶極是指兩原子核因負電性不同, 成鍵電子向負電性較高原子一方移近的現象. 偶極矩是分子極性大小的指標, 是一向量. (偶極矩越少, 分子間引力越少) 注意! 一般有孤偶電子的共價化合物都有偶極矩.

* 負電性為一任意標度, 用以量度原子在分子中吸引鍵合電子的相對能力.

$\text{F} > \text{O} > \text{N} \sim \text{Cl} > \text{Br}$, $\text{C} > \text{H}$, 注意! 單原子分子的負電性被定為零.

從原子體積和吸引力的關係, 解釋負電性的趨勢 (負電性大於 2.1 才可算離子化合物, 負電性=0 才算共價化合物, 因為負電性差夠大才會轉移電子)

? 要講一個分子帶極性, 必須說出原子間有很大的負電性差 (1999 ASL 8a)

? 負電性的週期趨勢 (98ASL 5): 由於核電荷增加, 比同層電子增加所引起的屏蔽效應為大, 令原子半徑縮小, 原子核對電子的吸引力增加.

探討不均勻靜電場對液體噴射柱的影響

有極性的液體會受靜電場影響而被吸引,而無帶極性的液體可能因誘發偶極而被吸引,但程度會較有極性的液體低。

? 注意!噴射柱不論對正/負電極,都只會被吸引,而不被排斥(1996 ASL2)舉水分子為例,當負電極吸引水柱時,水分子的氧將被吸引,令水柱被吸引。

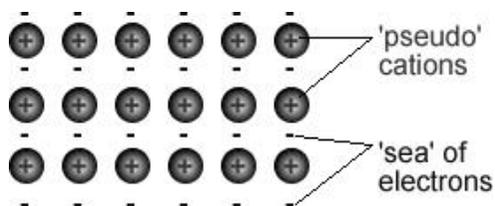
4.5 金屬鍵

以陽離子晶格和流動價電子模型說明金屬鍵。注意!金屬鍵有兩種假設模型:

1):即金屬陽離子均浸浴在由價電子形成的電子海中,存在於陽離子和電子海之間的靜電吸引力。

*金屬鍵是沒有方向性的,因為陽離子會受四方八面的電子海電子吸引。

2):即每個金屬原子的最外層電子的軌態與周圍最旁鄰原子的電子軌態互相重疊,這種連續不斷的重疊一直延伸到整個結構中。在這種結構中,這些原子的最外層電子可以在整個晶格的軌態中作自由移動,因此便能導電。



金屬的導電性和熱導性

- 1)可移動的電子在一外電勢差的影響下,會向同一方向移動,產生電流。
- 2)可移動的電子因動能增加而會劇烈振動和迅速移動。

引用金屬半徑數據和原子的價電子數目解釋金屬鍵強度

- 1)就同週期元素而言,當原子序增加,價電子數及金屬離子電荷數都增加,同時金屬離子半徑也減少,因此電子海與金屬離子間的引力增強,令熔點和氣化焓漸增。
- 2)就同族元素而言,原子序增加時,電子層數逐漸增加,離子半徑增大,但價電子數和離子的電荷數沒有變動,所以電子海與陽離子間的吸引力減弱,金屬的熔點和氣化焓也逐漸減少。(如 Li 體積小,電荷密度高.:其熔點也高)

金屬晶體

緊密裝填: 假設金屬原子是球體,以最有效率的方法將它們整齊排列,便能將這些球體在最小空間中緊密裝填。此時,金屬晶格便會達至它的最大穩定性。

六方緊密裝填(h.c.p)	立方緊密裝填(c.c.p)	體心立方體結構(b.c.c)
a 八面體洞	又稱面心立方體 a 四面體洞	又稱體心/簡單立方體
a	c 每個晶胞有 4 粒金屬原子	每個晶胞有 2 粒金屬原子

*以上兩種緊密裝填的裝填百分率達 74%,而體心立方體裝填百分率則為 68% 前兩種緊密裝填的配位數是 12,但體心立方體則為 8(和簡單立方結構一樣)

一般鹼金屬(即第一族)元素會是體心立方體,因為其金屬鍵較弱,電荷密度低。而其它金屬,有些卻可能有多於一種的晶格結構,但如鐵在 906°C 以下是體心立方結構,但在 906°C-1401°C 卻會轉為立方緊密裝填。

金屬採用那一種裝填方式對其物理性質有很大的影響,包括熔點,沸點,硬度和密度等。三種具最佳延展性的金屬:銅,銀,金,它們都具有面心立方結構。這類結構含有較多原子層,可容許該金屬作出較大程度的變形。

4.6 分子間的引力

范德華力 利用恆久偶極,瞬時偶極及誘發偶極簡述范德華力的來源。

恆久偶極*(偶極-偶極)	誘發偶極	瞬時偶極
這種作用力存在於極性分子與極性分子之間。 e.g. 丙酮	當一極性分子接近其他極性或非極性分子時,會極化該分子。	在某一瞬間,電子並非均勻分佈於原子核四周,而導致瞬時正負電荷中心點不重合。

*注意!對於低壓氣體,由於分子與分子距離較遠,因此分子間作用力較弱,因而對氣體性質的影響亦較低。但在室溫室壓下,這種分子間的作用力卻會使氣體表現出非理想行為(與相平衡聯繫),又或者使液體的沸點及氣化焓出現特別變化。另外,當問題問分子間引力的本質是要先解釋各種偶極的形成,然後再說各種偶極之間如何產生作用力。(1999ASL 8a(i),共 3 分)

偶極-誘發偶極作用力	瞬時偶極-誘發偶極作用力
隨分子的極性和分子變形性(如體積較大的分子,原子核對外層電子引力較弱,容易出現變形),這作用力較恆久偶極的作用力為弱。	當分子的其中一原子出現瞬時偶極便會誘發另一原子也產生偶極,互相吸引;分子量越大,含的電子越多,原子核對外層電子引力較弱,便容易出現變形。*這種作用力影響往往最大

比較非金屬共價半徑和范德華半徑以顯示它們的相對強度

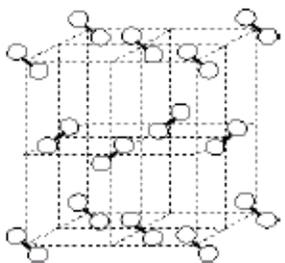
共價半徑： $1/2 \times$ 分子中以共價鍵相連的兩個原子的核距

范德華半徑： $1/2 \times$ 兩相鄰分子的原子間的核距

分子形狀對范德華力的影響

沸點：鏈狀較球狀為高，因為考慮表面積，分子間可相互接近的原子數目較多。

熔點：球狀較鏈狀為高，因為球狀分子裝填的裝填有效率較高，因此熔點較高。



• 分子晶體：

以碘和二氧化碳為例，兩者的分子晶體均是立方緊密裝填結構；晶體分子間以微弱的瞬時偶極-誘發偶極互相吸引。

分子晶體的特性 沒有非定域電子或自由移動離子，因此為電的不良導體。

δ-氫鍵 指氫相連於負電性較高的原子，其鍵合電子對偏向強負電性高原子。

此時，氫原子幾乎成為一帶正電的裸核，半徑很小，電荷密度很高。

如果有一相鄰的氫化物分子接近它，它便能吸引相鄰氫化物分子中負電性很高，體積很小並且含有孤偶電子的原子形成氫鍵。

*注意！氫鍵是具有方向性和飽和性的，因為氫鍵的方向要盡量和相鄰氫化物分子上的孤偶電子一致才是最強烈的。？另一定義：一個氫原子處於兩個(非金屬元素)原子之間，這兩原子屬負電性的元素，且其中一個具孤偶電子。(1995AL)

影響氫鍵的因素 1) 元素的負電性 2) 分子間的距離

？繪圖以顯示在乙酸乙酯與三氯甲烷間所形成的氫鍵(1995 ASL 9)



氫鍵對分子的熔點和沸點的影響

如分子內有氫鍵形成，可能會使物質的熔點和沸點降低。

1) 例如順-丁烯二酸與反-丁烯二酸，兩者雖是同分異構物，但順-丁烯二酸熔點只有 130°C ，而反-丁烯二酸熔點卻有 290°C ，這是因為順-丁烯二酸分子內有氫鍵存在，因而減弱了同類分子間的作用力(熔化過程又只受分子間的作用力影響)。

2) 又例如 2-硝基苯酚與 4-硝基苯酚，2-硝基苯酚的沸點只有 216°C ，但 4-硝基苯酚卻有 259°C ，這是因為 2-硝基苯酚有分子內氫鍵的存在，而 4-硝基苯酚則形成分子間氫鍵。

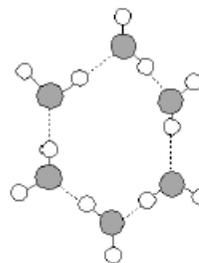
氫鍵對熔解度的影響

如果溶質分子與溶劑分子間形式氫鍵，將有利於溶質分子的溶解。

氫鍵對物質結構的影響

(i) 二聚物：羧酸多以二聚物存在，氫鍵是造成此分子連結成為二聚物的原因。(因此在測量相對分子質量的實驗中，會顯示雙倍於該物質的相對分子質量)

(ii) 冰和水：



當水溫升高時，除了要克服分子間的范德華力要吸收熱量之外，也要拆開氫鍵，因此水的比熱容最大；絕大多數物質都是冷縮熱脹的，但水卻不同，水的密度在 4°C 時最大，當溫度再下降時，每個水分子以正四面體形方式，與另外四個水分子以氫鍵相連，開始形成敞空結構，此時冰晶體的內部空隙較大，水分子並未能緊密裝填，所以冰的密度較水為小，令冰能浮於水面。

當水的溫度上升至超過 4°C ，部份氫鍵被破壞，破壞了整個敞空結構，因此令液態的水漸趨緊密，令水密度增加。

*P.S! 冰中的水分子不能作平移運動，而水中的水分子能平移運動，互相靠近，因此水的密度較冰為高 (2001 PI 1a iii)

(iii) 氟化氫：由於每個氟化氫分子只能提供一個質子以形成氫鍵，所以氟化氫固體並不能像冰一樣生成立體的敞空結構，而只能生成鋸齒形鏈狀結構；而液化氟化氫後，由於部份氫鍵被拆解，因此氟化氫的緊密程度降低，引致固態氟化氫不浮於液態氟化氫。

認識蛋白質和 DNA(脫氧核糖核酸)中的氫鍵(略...)

思考題! 1) 試比較以下物質的沸點： $\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ (比較氫鍵數目)

2) 為何 H_3BO_3 是固體，而 $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ 是液體？

5.3 速率方程式和反應級數

速率方程式能顯示出速率與反應物濃度的關係,比例常數 k 被稱為**速率常數**.

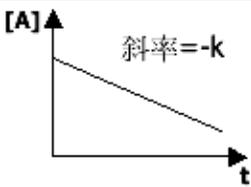
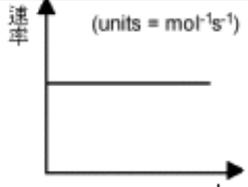
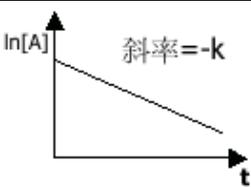
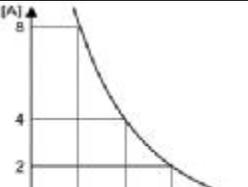
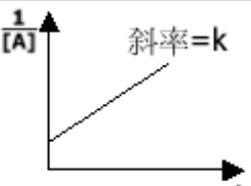
我們只能從實驗結果測定速率方程式,而不能利用平衡方程式的系數推導出來. 反應速率的單位為: $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, 而濃度的單位為: mol dm^{-3}

速率常數是溫度的函數,只受溫度影響,同樣只能由實驗測定出來.其單位與反應級數有關. 例如某一反應的反應速率= $k[A]^2[B]^1$,則 k 的單位為 $\text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{s}^{-1}$

注意! 在同一反應中,如果溫度有所改變,令初速上升一倍, k 亦上升一倍. 上述例子的反應總級數為 $2+1=3$

速率方程式的測定 • 起始速率法, 過量反應物法

零級, 一級, 二級和三級反應 ($[A]$ 為剩餘濃度, $[A]_0$ 為起始濃度)

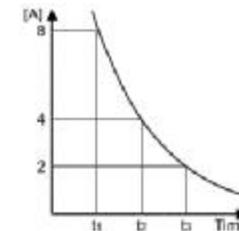
反應級數	反應物濃度與時間關係	特徵圖線(必讀!!!)*	
• 零級	$[A] = [A]_0 - kt$		
, 一級	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$ $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt, t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$		
f 二級	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$		

*利用各級反應的特徵圖線,我們可以從實驗數據中找出反應級數.

另外,要注意若某反應物作為反應溶劑,則可看成它的濃度是不變的,反應速率不受該反應物影響.

以碳-14 定年法來估計古物的年期 (*放射衰變乃一級反應的典型例子)

碳-14 的半衰期為 5730 年,它的來源是來自太空的高能量中子與氮-14 碰撞.
 ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$ (質子),另一方面,碳-14 也不斷分解生成 β 粒子 ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\text{e}$
經過長時間,這兩過程速率逐漸相同,令碳-14 在大氣的量變為一定值,而動植物在生存時,經過長期的攝取,其體內的碳-14 量會和大氣中的量大致相同.但當動植物死後,由於不會在從體外補充碳-14,因此其含量漸減,只要我們測量碳-14 和碳-12 的比值,便能由此測知那些動植物死去的年期.



5.4 溫度變化對反應速率的影響

利用亞列紐斯方程式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, 我們將發現溫度,活化能和反應速率的關係.

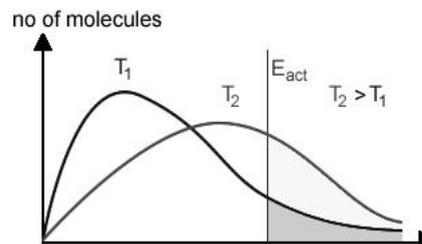
- 1) 假設 E_a 不變,當溫度升高, E_a/RT 值將減少, $-E_a/RT$ 值增大,因此 k 值增大. 因此我們知道當溫度增加時,反應速率便會加快.甚至能計算溫度對 k 的影響.
- 2) 同樣,溫度不變, E_a 越小, E_a/RT 亦越小, $-E_a/RT$ 值愈大,因此 k 值越大. 這顯示活化能越小,反應速率便會加快.

亞列紐斯方程式的另一表示: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ 或 $\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E}{2.303RT}$

注意! 不同溫度與速率常數的關係: $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$

測定某一反應的活化能: 將 $\ln k$ 對 $1/T$ 作圖, $E_a/R = -m$ (讓所有反應物的起始濃度不變,使反應在不同時間下進行,然後量度對應的起始反應速率.)
考慮 $\ln k = -E_a(1/RT) + \ln A \Rightarrow m = -E_a/R$

5.5 在分子層面上解釋氣體反應的速率 (麥克斯韋-波爾茲曼分佈)



典型的氣體中分子的速率分佈

氣體是由一些不斷以不規則的形式運動著的分子所組成.留意右圖,我們會發現速率很高或很低的分子數目是很少的.

這曲線通常由原點開始,對於一氣體樣本,此曲線所包含的面積為一常數,因為它是代表在此樣本中氣體分子的總數.

質量較輕的分子,速率較高,速率分佈變得較闊.當反應溫度增加,達至活化能的氣體分子數目增加,有效碰撞增加,令反應速率加快.

5.6 能線圖：能作為反應過程中位能變化的示意圖

若反應是通過反應物分子間一次碰撞達成，稱為單階段反應。

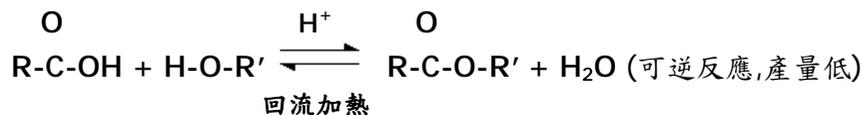
若反應機理含有兩個或以上階段的反應，則稱為多階段反應。

在多階段反應中，速率最慢的步驟稱為速率控制步驟。(這步的活化能最大)

如果 $A+B \rightarrow C$ 的 $\text{Rate}=k[A]$ ，則速率控制步驟只涉及 A，並且有中間體生成

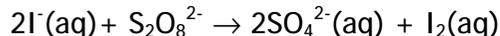
5.7 催化劑：它能提供另一反應途徑，從而改變反應的速率

1) 以酸催化酯化反應作為同相催化作用的例子。



在同相催化作用中，整個反應都是發生在單相的體系中，無論是催化劑，反應物或生成物都是均勻分佈於同一相中。

很多金屬離子常作為同相催化劑，因為它們可具有可變的氧化態，能夠促進形成不穩定的中間體。例如，在 I^- 離子中被 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化的反應：



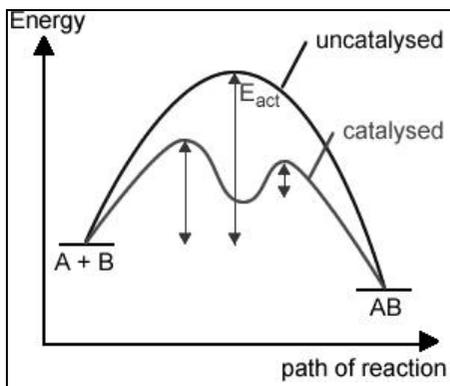
要測量這反應的速率，可以加入少量澱粉及一定量的硫化硫酸鈉，當所有的硫化硫酸鈉剛好與生成的碘反應，稍微過量的碘便會與溶液中澱粉形成深藍色，因此溶液出現深藍色所需的時間是與反應的平均速率成反比。

這個反應中，可以是鐵(III)或鐵(II)離子作催化劑。

首先，假若用的是鐵(III)離子，則 $2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$

生成鐵(II)離子，而鐵(II)離子又會再和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反應生成 SO_4^{2-} 。

$2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ [再生成回鐵(III)離子]

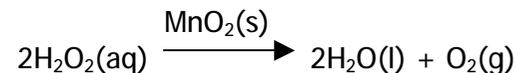


因此在同相催化作用中，催化劑是透過與反應物形成一些不穩定的中間體而另闢一條低活化能的新反應途徑，令反應可加速進行。

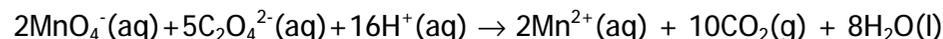
注意！此反應中， $\text{I}^-(\text{aq})$ 與 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ 都帶負電荷，因此發生碰撞的機會會較低；加入催化劑後，每階段的反應都是涉及帶相反電荷的離子，因此發生碰撞的機會較大，速率也會加快。

2) 以氧化錳(IV)對過氧化氫分解作用的影響作為異相催化作用的例子。

在異相催化作用中，催化劑與反應物和生成物屬於不同的相，例如氧化錳(IV)可作為過氧化氫溶液分解作用的催化劑。氧化錳(IV)是固相，而過氧化氫是液相。異相催化作用發生於相與相之間的接觸面，氧化錳(IV)表面成為活化反應物的反應面，令反應物可以一條較低活化能的途徑來進行反應，結果反應能以較高速率進行。當生成物離開後，催化劑的活化表面又可以得到再生。



3) 建議實驗：探討 Mn^{2+} 對 MnO_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在酸性介質中反應的影響



此反應在室溫條件下反應較為緩慢，但這反應的速率會在反應開始後一段時間突然加快，這可利用比色計測定 KMnO_4 的顏色變化而得知。

這是因為反應生成的 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 對這反應具有催化作用，反應初期，由於 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 的濃度過低，因此未能發揮催化作用，但當生成一定量的 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 後，它所產生的催化作用便會令反應加速進行，這種催化作用，被稱為自我催化作用。

催化劑的應用

課程中亦需認識酶作為生物催化劑的例子。

例子(1)：接觸法製硫酸 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

不選用鉑：1) 價格極為昂貴 2) 容易被氣體混合物的雜質毒化

不選用氧化鐵(III) Fe_2O_3 ：1) 反應溫度達 625°C ，較 V_2O_5 的 $450-550^\circ\text{C}$ 高。

2) 即使它的價格較 V_2O_5 便宜，但反應溫度問題亦會令生產成本增加。

例子(2)：哈柏法製氨 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

這催化反應是根據吸附理論進行，首先 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 擴散至催化劑表面。

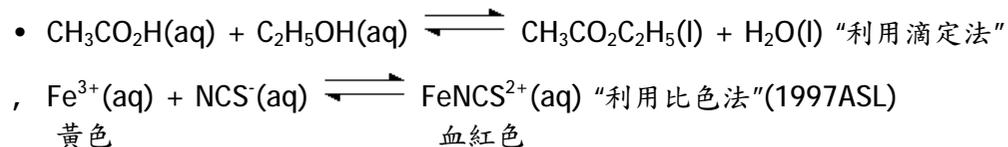
這些氣體在催化劑表面被吸附， $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}$ 及 $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}$ (速率控制步驟)

被吸附的氮原子逐步進行氫化作用形成氨 $\text{N} + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$ 最後，氨從催化劑表面釋放出來 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$

鐵、鈦和鉍等過渡金屬都可作為合成氨的催化劑，由於鐵的存量豐富，價格低廉，因此最適合作為工業上合成氨的催化劑。

其他例子：3) 不飽和氫類的氫化作用；4) 汽車的催化轉化器 參考化學與社會。

課程中的兩個測量 K_c 值實驗: (參考實驗指引及書 p.330,331)



將過量的 $\text{NCS}^-(\text{aq})$ 與 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 混合, 假設 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 全變為 $\text{FeNCS}^{2+}(\text{aq})$
由此便得出不同濃度的 $\text{FeNCS}^{2+}(\text{aq})$ 的吸收度, 藉以校準比色計; 再利用等體積的標準 $\text{NCS}^-(\text{aq})$ 與 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 混合(此時濃度減半), 利用比色計量度平衡混合物中的濃度, 而 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 和 $\text{NCS}^-(\text{aq})$ 的濃度相等於於原來所用的 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ 和 $\text{NCS}^-(\text{aq})$ 減去 $\text{FeNCS}^{2+}(\text{aq})$ 的濃度, 由此便能計算到反應的平衡常數(K_c)

濃度, 壓強, 溫度變化對平衡的影響

勒沙特利爾原理 : 當平衡體系受到一外界因子影響時, 則平衡位置會向減少此因子影響的方向移動.

濃度和壓強的變化導致體系作出調節, 但平衡常數(K)將保持不變.
溫度的變化導致體系依據新的平衡常數作出調節.

利用方程式 $\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C$ 說明放熱反應和吸熱反應中溫度與 K 值的關係.

思考點 : 加入惰性的氣體

假設含有一些氣體的氣瓶裏(氣體在平衡狀態). 雖然加入一惰性氣體它使總壓強在氣瓶裏增加. 但這種壓力的增加不會影響平衡位置, 因為它不會改變各物質的分壓及濃度(道爾頓分壓定律)

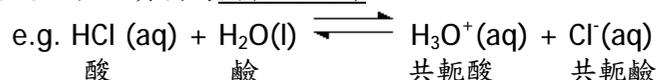
額外資料 : • 溶解度是指溶質在溶劑中所能達到的最高濃度. (2000AL)
• 溶度積不一定相等於平衡常數(2000AL)

6.2 酸鹼平衡

酸鹼概念 : 根據布倫斯特-路里學說,

酸 : 能給出質子(H^+)的物質(給予體) | **鹼** : 能接收質子(H^+)的物質(接受體)

當酸(鹼)分子失去(接受)氫離子後, 便會生成相對的**共軛鹼**(共軛酸), 具有這種關係的兩種物質稱為**共軛酸鹼對**.

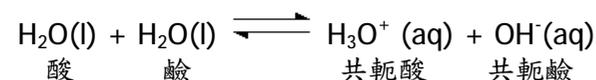


*注意! 由於 H^+ 是一質子, 體積極小, 電荷密度很高, 因此水中不會出現 H^+ 離子,

A-Level Physical Chemistry Note (Version 3.0) | lwncchg@yahoo.com

而是以 H_3O^+ 這種水合氫離子的形式存在.

水的離解 : 純水的導電性並不等於零, 因為有水的自身離解出現.



水的離子積 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]$, 它的單位是 $\text{mol}^2\text{m}^{-6}$

*注意! 水的離子積是於溫度有關的, 在 25°C 時, 它的數值為 $1.0 \times 10^{-14} \text{mol}^2\text{dm}^{-6}$
純水是指含有相等濃度的氫離子和氫氧離子的水, 由於水的離解是一吸熱的過程, 因此溫度越高, 電離生成的氫離子和氫氧離子濃度亦越高, 令水的離子積增加, 但與此同時, 純水的 **pH 值卻不斷下降**, 因此需知道溶液是否帶酸性, 應由溶液中的氫離子和氫氧離子濃度比值是否大於 1 來決定.

pH 及其量度 : $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$

25°C 時純水的 pH=7 的由來 : 考慮 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]$,

純水中的氫離子和氫氧離子濃度比=1 $\therefore [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}}$, $\therefore \text{pH} = 7$

Ⓜ注意! 要粗略量度溶液的 pH 值, 可使用通用指示劑或 pH 試紙.

要使用 pH 計時, 需首先進行**調校工作**. 先將 pH 計的電極用蒸餾水沖洗, 然後將它浸入一標準緩衝溶液中. 調校 pH 計, 直至它的讀數與該緩衝溶液的 pH 值相同. 利用不同的緩衝溶液重複這步驟, 直至整個 pH 的比例建立後, 便能使用.

強酸, 弱酸和強鹼, 弱鹼 : 利用 K_a 和 K_b (或 $\text{p}K_a$ 和 $\text{p}K_b$) 來比較弱酸/弱鹼的強度.

強酸	常見的強酸包括硫(VI)酸, 氫氯酸, 硝(V)酸, 氯(VII)酸. 而它們的
注意!	結構式分別是 $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, HCl , NO_2OH , $\text{ClO}_3(\text{OH})$
強酸計算時一般假設為 100% 電離.	我們將發現除氫氯酸外, 其餘三種酸可置換的氫原子均連接著氧. 因此稱這類酸為 含氧酸 . 這些含氧酸的特徵是具有 H-O-X 的基團, 若 X 具有一相對較高的負電性, 則 O-X 鍵為一強共價鍵, 當這些
因此強酸不會有 K_a 值	化合物溶於水時, $\text{HOX}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{XO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 由於 X 負電性較高(拉電子基團, 負誘導效應), 令生成的共軛鹼的負電荷分散, 穩定性增加, 平衡位置向右移, 令 HOX 的酸性增強.
	同樣道理, 如果 X 周圍的氧合基數目越多, 將能令共軛鹼穩定性增加, 最終導致平衡位置向右移, 令酸性增強. (和有機化學相似)
	\therefore 酸性 $\text{HOClO}_3 > \text{HOClO}_2 > \text{HOClO} > \text{HOCl}$
弱酸	

濃硫(VI)酸亦是弱酸	<p>很多常見的弱酸亦是含氧酸,如磷(V)酸(H₃PO₄),氯(I)酸(HOCl)</p> <p>當一弱酸 HA 溶於水時,一些弱酸分子會離解成離子,</p> $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$ <p>這反應的平衡常數被稱為 酸離解平衡常數,以 K_a 表示.</p> $K_a = \frac{[H_3O^+(aq)][A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$, 而酸的離解度 = $\frac{\text{離解部份濃度}}{\text{原來濃度}} \times 100\%$ <p>K_a 值越大,表示離解程度越高,酸性越強,亦表示其共軛鹼鹼度越低.</p>
強鹼	鹼金屬和鹼土金屬的氫氧化物均是強鹼,能離解生成氫氧根離子.
弱鹼	<p>弱鹼不一定含有氫氧根離子,但它們都是一些能將 <u>水分子的質子移走而產生氫氧根離子的物質</u>.</p> <p>e.g. $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$</p> <p>同樣,一些鹽類亦有同樣功用,從水分子中移走質子形成鹼性溶液</p> <p>e.g. $CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$</p> <p>這類反應的的平衡常數稱為 鹼離解平衡常數,以 K_b 表示.</p> <p>舉乙酸钠為例,其表示式為 $K_b = \frac{[CH_3COOH(aq)][OH^-(aq)]}{[CH_3COO^-(aq)]}$</p>

較繁複的鹽類平衡常數計算 以乙酸銨為例- 展示 K_a 及 K_c 的關係

考慮這平衡: $CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + NH_3(aq)$

本平衡的 K_c 值可從 CH₃COO⁻(aq) 及 NH₄⁺(aq) 的 K_a 值中得知

$$K_c = \frac{[CH_3COOH][NH_3]}{[CH_3COO^-][NH_4^+]} = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} \times \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{NH_3(aq) \text{ 的 } K_a \text{ 值}}{CH_3COO^-(aq) \text{ 的 } K_a \text{ 值}}$$

由此,我們可由上述平衡的 K_c 值及 CH₃COONH₄ 的濃度計算式中氮/乙酸的濃度. 這樣便可計算出溶液的 pH 值 (本例子修改自 1995AL PII 2(c))

K_a 與 K_b 的關係: K_w=K_a×K_b (試由乙酸在水中的離解為例子推導此式!)

緩衝溶液: 一種即使加入少量強酸或強鹼亦能保持 pH 值基本不變的溶液

製備: 酸性(鹼性)緩衝溶液以弱酸(弱鹼)和其共軛鹼鹽(共軛酸鹽)製備

原理: 以下是乙酸/乙酸钠組成的緩衝溶液平衡方程

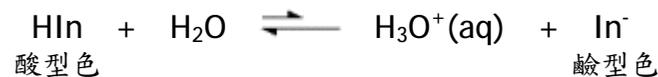


根據勒沙特利爾原理,乙酸钠完全離解後,形成大量的乙酸根離子,這會壓抑乙酸的離解. 如果此時加入少量酸進入這緩衝溶液,所加入的氫離子將會和乙酸根離子(共軛鹼)結合形成較難離解的乙酸,而緩衝溶液的 pH 值不會有大變動.

注意! 緩衝溶液的緩衝能力是有限的,如果要增強其緩衝能力,可利用:

- 1) 增加緩衝溶液中共軛酸和共軛鹼的濃度,使它的抗鹼和抗酸的能力增強.
- 2) 緩衝溶液的緩衝能力在[弱酸鹽]/[弱酸]或[弱鹼鹽]/[弱鹼]的比值接近 1 時最大. 留意配製某 pH 值的緩衝溶液時,要根據 pH 值來確定選用那一對緩衝對,而這 pH 值應與緩衝對中共軛酸的 pK_a 接近為合適,因為這樣能令緩衝對濃度較為接近,達至較大的緩衝效果.

酸鹼指示劑 我們要選用的指示劑需讓指示劑轉色的終點與當量點(滴定劑和被滴定劑完全反應的一點)盡量接近,令誤差可以略去不計. 常見的酸鹼指示劑均為結構複雜的弱有機酸/弱有機鹼分子,常以 HIn 表示,它在分子狀態時和在離解後的顏色是會有所分別,因此能作為指示劑.



∴ 在以上的反應中, $K_a = \frac{[H_3O^+(aq)][In^-(aq)]}{[HIn(aq)]}$, 而 K_a 在這裏稱為 K_i(指示劑常數)

考慮 In⁻(aq) 和 HIn(aq) 的濃度比, 即 $\frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]} = \frac{K_a}{[H_3O^+(aq)]}$

我們將發現溶液中的氫離子濃度等於 K_a 值時, [In⁻] 和 [HIn] 的比例=1:1 再考慮人的眼睛只能觀察出指示劑變化到一定程度所呈現的顏色.

$$\text{因此, } \underbrace{\frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]} > 10 \quad \frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]} = 1 \quad \frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]} > \frac{1}{10}}_{\text{變色範圍}}$$

鹼型色 變色點 酸型色

由此,一般指示劑的轉色範圍一般是 2 個 pH 單位,即 pH=pK_i ± 1; 不同的指示劑有不同離解常數 pK_i. 注意! 若指示劑(如甲基橙)的其中一型色(如鹼型色的黃色)較另一型色(酸型色的紅色)明顯很多,則其變色範圍會在 pH 值其中一邊(甲基橙為偏較小那邊)轉窄. (酚酞 pK_i=9.1, 甲基橙 pK_i=3.3)

“使用的指示劑的轉色劑應剛好和 pH 值變化曲線的垂直部份相對應”

思考題: $pH = pK_a + \log \frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]}$ 的推導 (2000AL, 2marks)

∴ 當 In⁻(aq)=HIn(aq), pH=pK_a (修改自 1999AL)

電化電池：一種能將化學能轉為電能的裝置

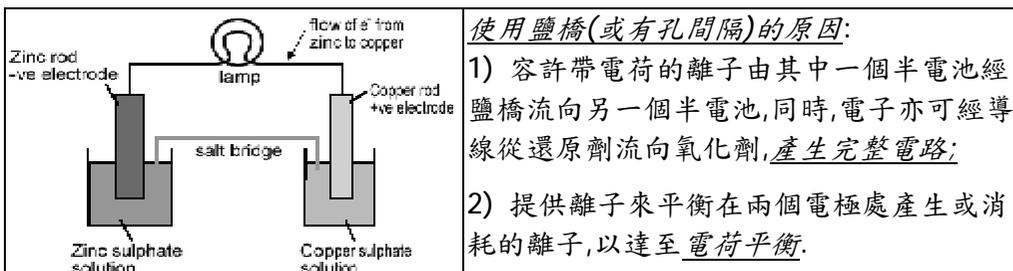
量度由金屬-金屬離子系統組成的電化電池的 e.m.f.
引用 e.m.f 值來比較半電池放出電子式吸納電子的趨勢。

不使用鹽橋(或有孔間隔)將引致

1) 參看右圖, 則電池的 e.m.f. 會很少, 因為有部份氧化還原反應在電池中產生, 但釋出的能量卻以熱能而非電能形式釋出。
另外, 亦會產生一些電鍍的效果。

2) 參看右圖, 則電池只會作極短時間的流動, 很快會停止。
因為電子流動令兩半電池積聚淨電荷。

* 鹽橋由含飽和 NaCl , KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 溶液的倒置 U 形管/濾紙條組成



其它系統: 涉及非金屬離子(如: $\text{I}_2(\text{aq}), 2\text{I}^-(\text{aq})|\text{Pt}$)、不同氧化態的離子(如: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq})|\text{Pt}$)和金屬-金屬鹽(如: $\text{PbSO}_4(\text{s}), [\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]|\text{Pt}$)

採用 IUPAC 規例書寫電池圖

考慮右圖, 由鐵(II)離子和錳(VII)酸根離子組成的電池。

鐵(II)離子被氧化成鐵(III)離子 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

而錳(VII)酸根離子被還原為錳(II)離子 $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$

這反應方程式: $5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

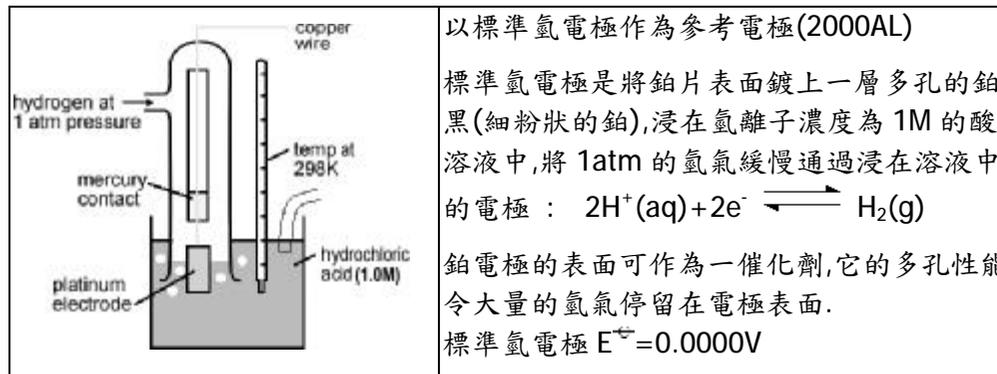
∴ 這個電池的電池圖是: 左氧化, 右還原

$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) | \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \parallel [\text{MnO}_4^-(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq})], [\text{Mn}^{2+}(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})] | \text{Pt}(\text{s})$

* 注意! 對於化學電池, 發生氧化作用的是為負電極, 而發生還原作用的則是正電極; 對於電解, 我們才會主要說陽極和陰極, 與負電極連接的稱為陰極。

備註! (|) 代表電池的相界, (||) 代表多孔間隔, (|||) 代表鹽橋

電極電勢



該鉑電極也提供了電子進入或離開電極體系的途徑。標準氫電極的可寫為:

$\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) (1\text{atm}) | 2\text{H}^+(\text{aq}) (1\text{mol dm}^{-3})$

在這電池圖中, 我們較將低氧化態的組份寫在惰性電極的電勢。(左邊是陽極)
當氫電極保持在上述條件中時, 它被稱為標準的氫電勢, 而它的電極電勢定為零。

示例: 將浸在 1.00M 硫(VI)酸鋅溶液的半電池和標準氫電極連接的電池圖
 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, 由於方程式每邊物質不同相, 所以:

$\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1.00\text{M}) \parallel \text{H}^+(\text{aq}, 1.00\text{M}) | \text{H}_2(\text{g}, 1\text{atm}) | \text{Pt}(\text{s})$
(2000AL 1 分, 以上電池的 e.m.f 為 0V 減 鋅離子的相對還原電極電勢

相對還原電極電勢:

一電極與電極電勢被定為零的標準氫電極比較時, 所量度出來的相對電勢。

待測電極處於標準狀態: 1) 純淨物質(濃度=1.0M), 2) 壓強=1atm, 3) 溫度=298K

電池的電動勢 $\text{e.m.f.} = E^\ominus_{\text{還原}} - E^\ominus_{\text{氧化}} = E^\ominus_{\text{陰極}} - E^\ominus_{\text{陽極}}$

* 注意! 標準還原電勢是一種反應趨勢的量度, 與反應的電子數目無關。

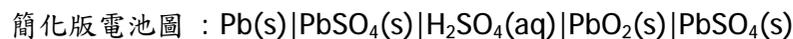
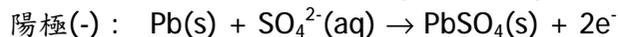
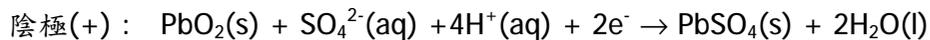
電化序(氧化還原電勢序): 利用標準電極電勢(E^\ominus)來比較氧化劑或還原劑的強度和計算電池的 e.m.f. 值

從電極電勢值預測氧化還原反應的可行性*及因動力學因素的影響而引起這種預測的局限性(從動力學因素考慮, 是考慮反應能否達至活化能而發生)

* 一般來說, 若 $\text{e.m.f.} = E^\ominus_{\text{還原}} - E^\ominus_{\text{氧化}} > 0.4\text{V}$, 表示反應按指定方向由左向右自發地進行, 但其實電動勢是受濃度, 酸度和溫度影響, 而且它並不能指出反應的快慢。假若增加濃度的物質是反向於電池反應將令 e.m.f 下降(2000AL)

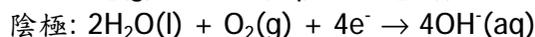
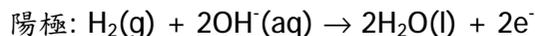
二級電池和燃料電池

鉛酸蓄電池 注意!以下反應並未平衡



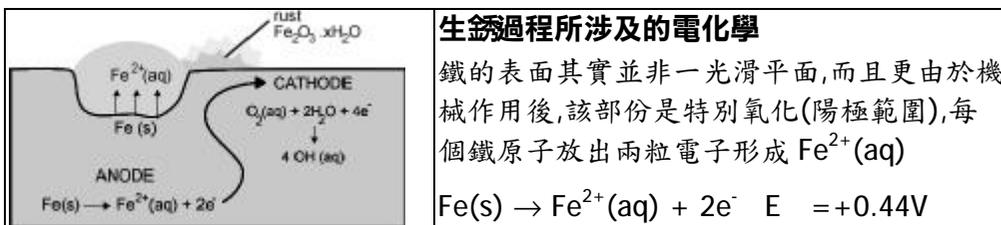
氫氧燃料電池

燃料氫和氧化劑氧分別不斷進入電池內的陽極室和陰極室;當中的多孔鎳電極不僅作為電極,同時也作為電池反應的催化劑.此電池在放電時, $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 在鹼性溶液中(25%KOH(aq))反應生成水.

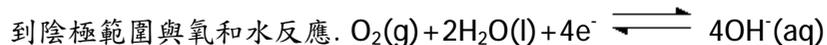


好處: 轉化能量為電能的效率很高,生成的物質及操作過程不會產生污染;

缺點: 價格昂貴,體積也不小.

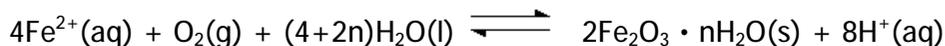


所放出的電子,會流經鐵,就像流通電化學電池的導線一樣,



而在陽極範圍內的 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 離子會藉著鐵表面的濕氣逐漸向陰極範圍附近,就像離子在電化學電池的鹽橋中的移動一樣.

在陰極範圍, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 會與氧反應形成鐵鏽,它是一種水合的氧化鐵(III)物質,鐵鏽的結晶水並沒有固定數目:



水滴中心的鐵作為陽極,而在水滴邊緣的金屬則作為陰極.

注意! 1) 鐵表面的濕氣(水分)是作為這電化學反應過程中連通陰極和陽極範圍的鹽橋,這也可以解釋為何鐵會在乾燥空氣中較難銹蝕;

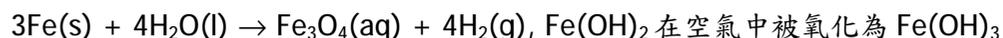
2) 電解質(如氯化鈉)也能加速鐵的腐蝕速率,因為它能增加溶液的導電性;

3) 溫度增加也會令腐蝕速率加快;

腐蝕令含鐵金屬出現裂縫和縫隙,因而減弱了金屬的強度;

但鐵仍是社會上現今最重要的金屬,因為價格相宜,蘊藏量豐富及容易提取.

P.S ! 1998 ASL 9d: 鐵能與水反應生成化學式為 Fe_3O_4 的化合物



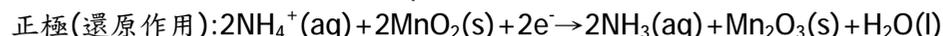
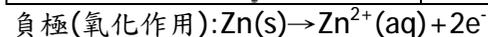
M顯示顆粒為鐵金屬的方法: 受磁場吸引(1996 ASL 9a)

利用塗層和陰極保護作用預防腐蝕(參考書 p.447-449)

腐蝕作用及其預防對社會及經濟的影響.

鋅碳電池重溫

	<p>正電極: 被氧化錳(IV)及碳粉的混合物包圍的碳棒(石墨棒) 負電極: 鋅外殼</p> <p>電解質: 糊狀的氯化銨.</p> <p>氧化錳(IV)用於將氫氣氧化成水. 避免極化現象的出現.</p> <p>碳粉的作用: • 降低電池內阻, 增加導電性</p>
--	--



鋅碳電池的缺點:

• 產生極化作用	, 化學藥品泄漏”與(4)聯繫”
電池放電太快, 會使電池產生極化作用, 氣體附於碳棒上, 引致電壓降低, 電流減弱;	鋅碳電池使用了一段時間後, 鋅外殼會變薄, 甚至破裂而使電池內的糊狀化學藥品泄漏出來. 在外殼加上鋼筒或膠筒可防止化學藥品泄漏.

(3) 即使沒有極化現象, 隨時間的過去, 電池經使用後, 慢慢生成 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, 令平衡位置向左移, 最終使電池的電動勢降低.

(4) 另一方面, 即使電池未經使用, 由於鋅電極和銨離子會產生一種自然而緩慢的直接反應, 因此電池的電動勢亦會下降. 首先, NH_4^+ 電離為 H^+ 及 NH_3
 $\Rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ “這引致鋅碳電池不可擺放太長時間”

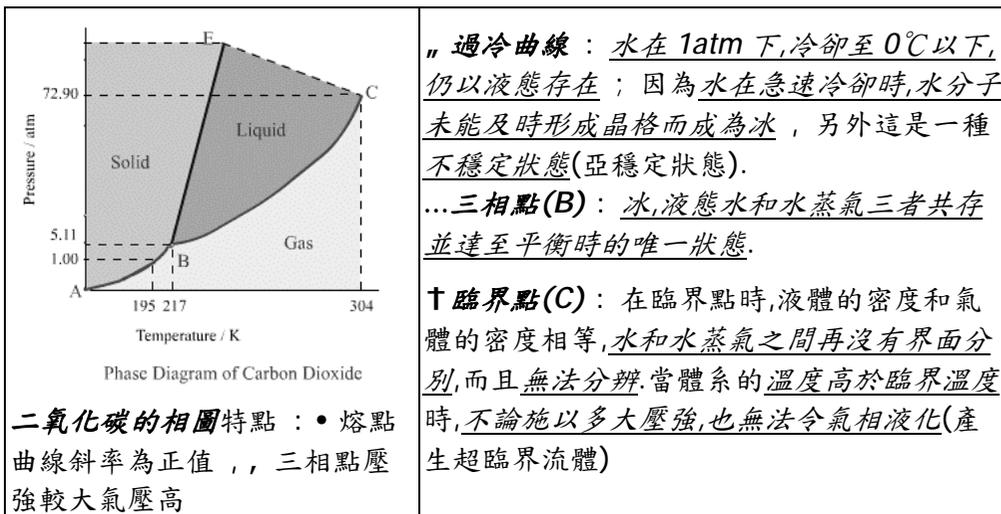
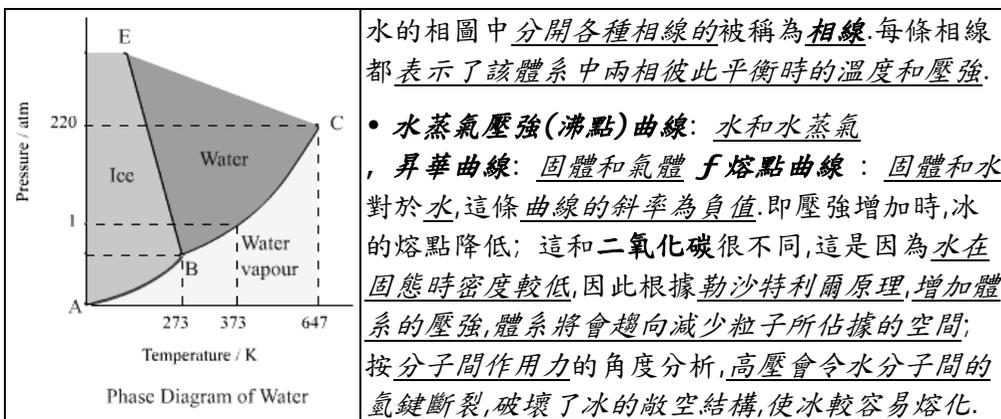
7 相平衡

相是指體系內物理性質和化學性質完全均勻的一部分;
相與相之間在指定的溫度和壓強下有明顯的界面
(例如油和水(不同物質)之間,冰和水(同一物質)之間);

7.1 單組分體系

液體-氣壓的平衡: 考慮一個液體在一密閉容器中
在某特定溫度和時間, 蒸發速率=冷凝速率, 此時整個系統被稱為動態平衡.

當溫度增加, 蒸氣壓將增加; 當液體的蒸氣壓=大氣壓, 液體將會沸騰. (達至沸點)
(蒸氣壓與溫度並非呈正比關係, 蒸氣壓亦和溶液 mol 數無關)



7.2 雙組分體系

兩種可混溶的液體在混合時, 雖能形成一單相的混合物, 但卻是一種雙組成體系.

*混溶是指兩種液體以任何比例互相溶解, 它們之間的分子間作用力也相若.

理想體系

理想溶液含有兩組份 A 和 B. 而 A-A, B-B 和 A-B 分子間的作用力是完全一樣. 當混合 A 與 B 形式理想溶液時, 並沒有發生體積和熱量的改變(焓變). 無論以任何成份比例混溶, 理想溶液都符合臘烏爾定律*.

*臘烏爾定律是指一混合物中, 某一組份的蒸氣分壓會等於當體系中純為該組份液體時的蒸氣壓與它在溶液中的摩爾分數的乘積. 即 $P_A = P_A^\circ c_A$

另外, 根據道爾頓分壓定律, 氣體混合物的總壓強是各氣體分壓的總和.

$$\therefore P_T = P_A + P_B = P_A^\circ c_A + P_B^\circ (1 - c_A)$$

利用分子的相互作用解釋理想體系的特性

研習由兩種可混溶液體組成的混合物的相圖

(i) 在恆溫下蒸氣壓對液體和蒸氣的組成成分的相圖(LV 圖)

(ii) 在恆壓下沸點對液體和蒸氣的組成成分的相圖(VL 圖)

*理想溶液的蒸氣壓對液體成分曲線為直線

臘烏爾定律假設分子(逃離)液態變為蒸氣的趨勢與蒸氣壓力成正比. 蒸氣壓較大的組分, 在蒸氣中的成分(摩爾分數)應比它在液相中多.

非理想體系 (我們利用混合過程的焓變來作為非理想習性的證據)

負偏離是指液體混合物的蒸氣壓較臘烏爾定律所預測的為小.

它的出現通常是因為液體混合物的分子間作用力較原來物質的平均值強.

混合後的溶液較難逃離液面, 因此, 蒸氣壓降低.

例子: 三氯甲烷和酮類, 醛類和酯類, 水和乙醇

特點: 1) 考慮其蒸氣壓較預測為少, \therefore 沸點曲線有最高沸點共沸物出現;

2) 因此, 不能用分餾法將兩種液體完全分離;

3) 共沸混合物在最高沸點仍會蒸發, 不過沒有成分的改變;

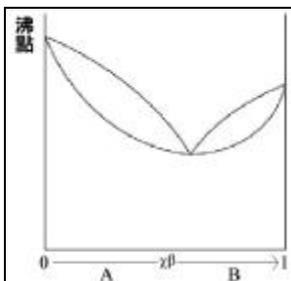
4) 出現共沸混合物, 有部份的純 A 和純 B 液體能被蒸發出來.

正偏離的例子: 烷醇 + 烷烴 (注意! 正偏離出現的將是最小沸點共沸物)

證據: 乙醇與環己烷混和時, 混和物的溫度下降 (1998 ASL)

解答方向: 1) 乙醇與環己烷本來的吸引力 2) 混合後的吸引力 \Rightarrow 吸熱(正偏離)

分餾：利用沸點對成分的曲線圖解釋分餾的原理



舉左圖為例，當 $x^B=A$ 的混合物沸騰時，混合物氣相中的摩爾百分比低於液相， β 被分餾出來，重複多次，最終生成的餾液共沸物，殘餘液為 α

(記法：餾液的組分可從A點指至液相線後，即轉氣相線來看餾液組分，相反，殘餘液從A點直指氣相線，才再轉相等的液相線來看殘餘液組分。)

M以上的計算請參考 1993 Paper II 1(a)(ii)

特點：1) 慢慢地分餾能有助分開混合物；

2) 分餾過程中，分餾管內的成分會不斷改變，而梨形瓶內的溶液沸點會上升；

3) 兩組分的沸點差越少，所需分餾管的長度亦越長。

? 2001 PI 1bii: 蔗糖的蒸氣壓十分低(是一種不揮發的物質)，蔗糖的蒸氣壓較純水為低，因此其沸點較純水為高。

分餾在石油精煉中的應用

7.3 溶質在兩相間的分配

溶質是會在兩種不互溶的液體之間不斷地進行轉移，從而導致體系會在最後達至平衡狀態。 注意！溶質在兩種液相中會作不同程度的溶解。

分配定律：在一固定溫度下，把一溶質加入兩種不互溶的液體中，該溶質在兩種液體中的濃度比為一常數(K_d)。這個比值與加入的溶質的量及溶劑的體積無關。

注意！分配定律只在稀溶液下，兩種溶劑的物理狀態一樣時成立

f 另外，溶質在兩種溶劑中沒有發生締合或離解作用

締合例子：2001AL：乙酸分配於水和有機溶劑(如四氯甲烷)時

由於乙酸分子在有機溶劑中會形成二聚物，即進行締合，因此分配定律並不適用。

常用乙醚作萃取用溶劑是因為沸點低，好的非極性溶劑 f 甚少參與反應

分配定律 --- 應用溶劑提取法(萃取)

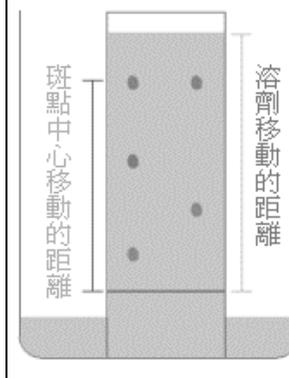
將有限的溶劑分為越多分(注意!每分需要等量)提取，將較為有效。

色層分析法

色層分析法是一系列的分析技術，其原理取決於樣本在固定相(紙上帶有的薄層水)與流動相(即洗提液)間的相對附著力。

對於紙色層分析法，用來製造紙張的纖維素帶有一薄層的水，這便是固定相，而流動相則是另一種溶劑。紙色層法的操作主要靠樣本在該水層與流動的溶劑間的分配。把少許樣本溶液點在色層紙上接近底邊的位置，該溶劑便會靠毛細管作用沿著紙向上移動，樣本內的物質便分配在流動相和固定相間。較易溶於洗提液的物質(即流動相對固定相分配系數較大者)，會隨流動相向上移動得較快。相反，則較慢。

比移值(R_f)



當色層紙浸在溶劑一段時間後，較易溶解於該溶劑的物質在上升較快，較難溶解的上升較慢。在顯色後，用鉛筆記錄溶劑前沿和各斑點的位置，然後量度溶劑和每點所移動的距離(量度時以斑點*的中心為準)

各斑點中心移動的距離與溶劑前沿移動的距離之比，被稱為稱比移值(R_f)。

$$R_f = \frac{\text{斑點中心移動的距離}}{\text{溶劑前沿移動的距離}}$$

只要我們翻查資料手冊，便能從比移值去判斷溶質是什麼。(R_f 必小於 1, R_f 越大代表溶質溶度流動相較高)

* 出現斑點是因為色層分析法其實是無限次的萃取，所以出現斑點。著色劑為寧希德林(ninhydrin)溶液，它能使與無色的氨基酸反應，生成紫色的化合物。

<The End> 2001 年 10 月 1 日起製作

資料輸入初稿 (Version 2.0) 2001/11/24 (V2.0a) 2001/12/1

Version 2.1 2001/12/10, Version 2.5 test Edition 2001/12/22

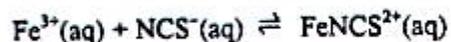
Version 2.50 2002/3/7

Version 3.0 test edition 2002/3/23

Version 3.0 Final Edition 2002/4/14

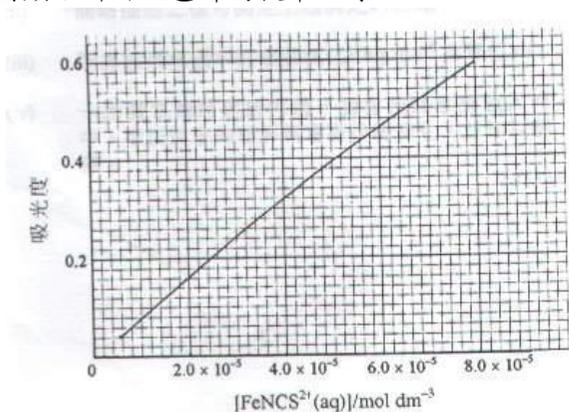
附加例題：1997 ASL 11，比色計的應用題

(a) 利用比色法可測定以下反應的平衡常數 (Kc):



在某實驗中,把 5.0cm³ 含 1.0× 10⁻³ M Fe³⁺ (aq) 離子的溶液與 5.0cm³ 含 1.0× 10⁻³ M NCS⁻(aq) 離子的溶液混和。達致平衡,測得混和物的吸光度為 0.24。

- (i) 寫出把該兩溶液混和時可觀察到的變化。
- (ii) 寫出上述反應的 Kc 的表示式。
- (iii) 計算該兩溶液混和後 Fe³⁺ (aq) 離子的起始濃度。
- (iv) 以下座標圖顯示所用比色計的校準曲線。



試根據上圖,找出平衡時的 FeNCS²⁺(aq)離子濃度。

(v) 計算在該實驗條件下,上述反應的 Kc。(7分)

11. (a) (i) A (blood/deep) red solution is formed
- (ii) $K_c = \frac{[\text{FeNCS}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})][\text{NCS}^{-}(\text{aq})]}$
- (iii) $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] = \frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{M}$
 $= 5 \times 10^{-4} \text{M}$
- (iv) From the graph, $[\text{FeNCS}^{2+}(\text{aq})] = 3 \times 10^{-5} \text{M}$ (to $2.94 \times 10^{-5} \text{M}$)
- (v) $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]_{\text{eqm}} = [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]_{\text{initial}} - [\text{FeNCS}^{2+}]$
 $= (5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-5}) \text{M}$
 $= 4.7 \times 10^{-4} \text{M}$ (to $4.706 \times 10^{-4} \text{M}$)
 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{NCS}^{-}]$

$$\begin{aligned} \therefore K_c &= \frac{3 \times 10^{-5}}{(4.7 \times 10^{-4})^2} / \frac{2.94 \times 10^{-5}}{(4.706 \times 10^{-4})^2} \\ &= 135.8 (\text{mol dm}^{-3})^{-1} / 132.8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (7\text{M})$$

物理化學/無機 ASL essay 題題目

1995 ASL :

15. 寫一篇關於溫度對反應速率的影響的文章。

文章內, 應包括概述一個實驗以探討溫度對反應速率的影響, 及從分子層面解釋這影響。(15分)

15. Chemical knowledge

Experimental investigation of the effect of temperature on reaction rate ; (Candidates can use any appropriate experiment)

e.g. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$

--keep known amounts of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and H^+ (aq) in two test tube

--stand the test tubes in a thermostat/water bath of known temperature

--when the solutions have attained the temperature of the bath, mix the solutions in a conical flask

--place the flask on a white paper marked with a cross

--record the time (t) for the disappearance of the cross

--repeat the experiment at different temperatures(T)

- rate of reaction = 1/t

--plot 1/t against T for the effect of temperature on rate of reaction

(1/2 mark for each point)

(Max . 3 marks for an inappropriate experiment e. g. rate of reaction is too fast to be detected in a school laboratory.)

--molecules react upon collision

--only those colliding molecules with sufficient energy (>E_a) can lead to product formation

--Maxwell-Boltzmann distribution curve at two different temperatures

--Increase in temperature increases the fraction of molecules with energy greater than E_a and hence the reaction rate

(9M)

1996 ASL

14. 寫一篇關於酸鹼滴定的文章。

答案應包括在滴定過程中 pH 值的變化、指示劑的選擇,以及酸鹼滴定的應用。(15分)

14. Chemical Knowledge

A Variation of pH in titration

--pH titration curves for the following types of titrations

- (a) strong acid – strong base
- (b) strong acid – weak base
- (c) weak acid – strong base
- (d) weak acid – weak base

(For description of shapes of titration curves diagram . max . 1 mark)

optional points:

--titration curves for polybasic acids/alkalis

B. Choice of indicators

-pH range of indicators + examples

-hydrolysis of salt (product of titration) causes the pH of the solution at equivalent point to deviate from 7

-choice of indicator :pH range should fall on the non-ionic forms have different colours

- method of double indicators

C. Application of titration (any TWO)

-an analytical technique/for quantitative analysis

-an example of the application of acid-base titration e.g. antacid/drain cleaner

D. Other aspect of acid-base titration

Experimental method(max 2)

Description of titration process

Other physical methods : mentioning the method+ some description or elaboration

Advantage/Limitation (max 2)

-advantage : easy to be carried out

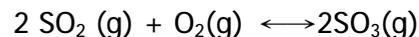
- limitation of titration : concentration of reagent not too low (not suitable for the detection of pollutants, at levels of p.p.m)/accuracy of titration apparatus

(9M)

1997 ASL 14. 寫一篇文章論述在接觸法中,以二氧化硫生產三氧化硫所用的操作條件的化學原理。(15分)

14. Chemical knowledge

A Introduction : Reaction involved in Contact Process



B. Operating conditions + Underlying

Composition of feed gas

--One of the reactants is present in excess, forcing the eqm position to shift to the right

--To increase the % conversion of SO_2 to SO_3 ,excess air (oxygen) is used

--conc .of air cannot be too high \therefore rate of conversion of SO_2 to SO_3 , will decrease

--% of SO_2 in feed gas : $> \sim 9\%$

Temperature

--According to Le Chatelier Principle. for exothermic reaction , % conversion/yield can be increased by lowering the temperature

--Rate of reaction is slow at low temperature

--Operation temper is also affected by the activity temperature range of the catalyst

--The process is usually is usually operated at 400-600°C

Pressure

--A high pressure can shift the equilibrium position to the right

--To maintain a high pressure is expensive

--At 400-500°C and 1 atm pressure , the % conversion of SO_2 to SO_3 is over 90%. \therefore It is not necessary to use a high pressure.

--The process is usually operated at 1 atm or slightly higher than 1 atm

Catalyst

--A catalyst can shorten the time to attain eqm.

--The feed gas should be purified to prevent poisoning of the catalyst (e.g. removal of compounds of arsenic)

--The surface area of the catalyst should be increased /use finely divided catalyst

--Use of catalyst promoter

--Catalyst used in the contact process : V_2O_5 (6 ~12%)

(supported on SiO_2) with K_2O / BaO / Al_2O_3 as catalyst promoter . (9M)

1998 ASL

14. 寫一篇文章討論各類固體物質的結構和它們和物理性質的關係。(15分)

14. Chemical Knowledge

A. Ionic structure

(1 mark for description of ionic structure + example;

2 marks for two properties + explanation /elaboration)

--high m.p. because of the strong attraction between cations and anions

--electrical conductivity : poor in solid state; electrolyte in molten state

--hard and brittle ;the electrostatic attraction between cations is strong ;and relative motion between ions may cause repulsion between ions of the same charge

--soluble in water: hydration of cations and anions by water

B Covalent

(2 marks for classification into molecular crystals and covalent crystals + example ;3 marks for two properties + explanation ; answer should include properties of both types of solids)

molecular crystals (I₂/ naphthalence/ice)

--low melting point /sublimes : weak in the molecular attraction e.g.

CO₂(v.d.w.forces)

ice (H-bond)

--non-conductor of electricity : no mobile ions/electrons.

--soluble in non-polar solvents : similar nature of attraction force covalent crystals(diamond /graphite/quartz)

--very high melting point: strong attraction between atoms : covalent bond

--insulator ; diamond /quartz (no mobile e⁻/ions); conductor : graphite (conduction by delocalized e⁻)

--insoluble in most common solvent : higher energy is required to rupture the covalent bond

C Metals

(1 mark for description of structure ;2 marks for two properties + explanation)

--m.p. of metal depends on metallic bond strength which in turn depends on the metallic radius, no. of e⁻ delocalized and the structure of metal

--good conductor of electricity/delocalized e⁻

--ductile and malleable : metallic bond is non-directional

--insoluble (some react with) water / other solvents.

(9M)

1999 ASL

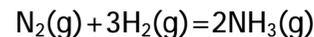
14. 寫一篇文章論述哈柏及其對人類的重要性。(15分)

14. Chemical Knowledge (9 marks)

A. The Haber process

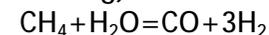
Max.7

-the reaction involved in the process(max.1)



- the raw materials (max.1 1/2)

H₂: reaction of maphtha/natural gas with steam (primary reforming)



N₂: inject air into the gas mixture obtained from primary reforming to obtain a mixture of N₂ and H₂.

(Also accept fractional distillation of liquid air.)

- Operating conditions and their underlying physicochemical principles(max.4)

. pressure: the yields of ammonia increases with pressure.(Le Chatelier's principle).

Howecer, the operating cost increases with pressure .

200-250 atm is chosen

. temperature: The reaction is exothermic. E. g. operating at low temperatures will favour the yield of ammonia. But, the reaction proceeds slowly at low temperatures.

380-450°C is chosen

. catalyst: iron(with KOH as promoter)

Fe catalyst is rused to shorten the time to reach equilibrium.

(Award 1 mark if only mentioned the correct operating konditions.)

- Separation of NH₃ produced: liquefaction(max.1/2)

- Heat exchanger and circulating pump.(max.1)

Heat released in the process is used to heat up the reactants.

Under the operating conditions, yield of NH₃ is ~15%,unreacted N₂ and H₂ are recirculated.

Max.3

B. Importance of the Haber process

- Tomeet the demand of more/cheaper fertilizer due to the rapid growth in world population.

- As a starting material for other chemicals e. g. HNO₃, nylon, urea-methanal etc. (9)

- As refrigerant