



選修化學 化學鍵結



WANG YU CHEMISTRY

2104302

【版權所有・轉載必究】

觀念

Concept

思考

Think

實驗

Experiment



推理

Reasoning



王宇化學

Think Experiment Concept Reasoning

Think Experiment Concept Reasoning

Chemistry

主題 1

化學鍵與晶體

A. 化學鍵種類

專論一：離子鍵之能量

專論二：離子晶體的堆積

專論三：金屬晶體的堆積



A 化學鍵種類

1. 原子間的強化學鍵(強化學鍵鍵能 $> 40\text{ kJ/mol}$)：

(1) 離子鍵(無方向性)

→ 金屬元素之陽離子與非金屬元素之陰離子間的結合力。

(鍵能約 $150 \sim 400\text{ kJ/mol}$)

例： NaCl

(2) 共價鍵(有方向性)

→ 非金屬元素間的結合力。(鍵能約 $150 \sim 400\text{ kJ/mol}$)

例： $\text{CH}_{4(g)}$ 、 $\text{SiO}_{2(s)}$

(3) 金屬鍵(無方向性)

→ 一般而言，鍵能約離子鍵或共價鍵的 $\frac{1}{3}$ 。

→ 金屬陽離子與周圍電子海的結合力。

例： $\text{Na}_{(s)}$ 、 $\text{Cu}_{(s)}$ 、 $\text{Al}_{(s)}$

2. 分子間的作用力

(1) 氢鍵(有方向性)： $5 \sim 40\text{ kJ/mol}$

→ $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ ，其中 $\text{X}、\text{Y}$ 為 $\text{F}、\text{O}、\text{N}$ 原子，"..." 表示氫鍵

(2) 凡得瓦力($< 5\text{ kJ/mol}$)：

① 偶極—偶極力 → 存在於極性分子間。

例： HCl 與 HCl 。

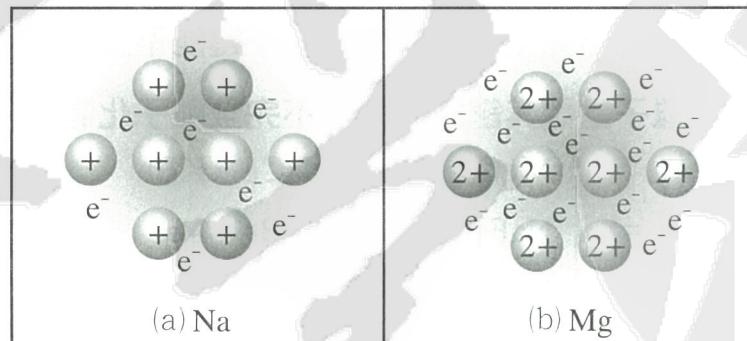
② 偶極—誘導偶極力 → 存在於極性分子與非極性分子間。

例： HCl 與 Cl_2 。

③ 分散力 → 存在於非極性分子間或任何分子與分子間的引力。

例： $\text{CO}_{2(g)}$ 與 $\text{CO}_{2(g)}$ 。

	形成過程	本質	特點
離子鍵 $(Na^+)(Cl^-)$	電子轉移 例：鈉原子最外層電子轉移到氯原子上	陰離子(Cl^-)與陽離子(Na^+)產生靜電引力	無方向性
共價鍵 $:Cl - Cl:$ 或 $\delta^+ \delta^-$ $H - Cl:$	電子共用	非金屬原子共用電子對	有方向性
	例1：非極性共價鍵 $:Cl - Cl:$ 均等共用電子	相同原子對鍵結電子的吸引力相等	
	例2：極性共價鍵 $\delta^+ \delta^-$ $H - Cl:$ 不均等共用電子	電負度較大的原子對於鍵結電子的吸引力較大	
金屬鍵 $Na_{(s)}$	金屬原子由於低游離能、空價軌域多，形成自由電子海和浸在其中的金屬陽離子	金屬陽離子(Na^+)與自由電子(e^-)間的引力	無方向性



晶體種類	組成單位	鍵結力	性質			
			機械性質	熱學性質	電學性質	溶解度
離子晶體 例： Na^+Cl^-	陰離子 陽離子	無小分子，為巨型離子晶體結構→離子鍵	堅硬、易碎	熔點高 沸點高	固體為絕緣體、熔融液和水溶液可導電	一般在極性溶劑可溶 (例：水中易溶解)
金屬晶體 (Na、Cu)	金屬陽離子及 自由電子	無小分子，為巨型金屬晶體結構→金屬鍵	質硬但易變形，富延展性	熔點範圍大 易傳熱	優良導電	一般不溶
分子晶體 例： Ar 、 CO_2 、 H_2O 、...	單原子分子 或 多原子分子	①分子間為凡得瓦力(有時兼有氫鍵) ②分子內為共價鍵	質軟 可壓縮 易於變形	熔點低 沸點低	良好絕緣體	溶於極性或非極性溶劑 (同類互溶)
網狀共價晶體 例： 金剛石(C) 石英(SiO_2)	非金屬原子	無小分子，為巨型網狀晶體結構→共價鍵	若為三度空間的網狀排列，則為堅硬固體	熔點極高	絕緣體	不溶

3. 離子晶體熔點高低判定及其特性

(1) 影響離子晶體熔點高低的因素

① 晶格能 \Rightarrow 晶格能 愈大，mp 愈高

② 離子鍵之共價性(極化) \Rightarrow 共價性 愈強，離子間引力較弱，mp 較低

(2) 離子晶體熔點比較

① 較完全離子化者：

$E(\text{鍵能}) \propto \frac{q_+ \cdot q_-}{r}$ ，此類離子晶體其影響離子鍵強弱的主要因素

為電荷數 (即 $q_+ \cdot q_-$)的大小；次要因素則為 r (離子半徑和)。

掌握觀念·得分必勝

一般 MX 型(1對1)之離子晶體中，通常視 IA(Li 僅 LiF)之鹵化物及 IIA 之氧化物及 CaS、SrS、BaS 才為較完全離子化，如 NaF、KCl、CaO……。其餘的離子晶體，視為不完全離子化，其離子鍵能不宜用 $\frac{q_+ \cdot q_-}{r}$ 來判斷大小，而較完全離子化之離子晶體其鍵能必大於不完全離子化者。

$$\text{Ex } \blacksquare \text{ mp} \Rightarrow \begin{cases} \text{MgO} > \text{CaO} > \text{NaCl} > \text{KBr} \\ \text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI} \\ \text{LiF} > \text{NaCl} > \text{KI} \end{cases}$$

② 不完全離子化者：

(a) 陽離子為典型金屬元素者，陰陽離子間電負度差愈大，離子鍵強度愈大，mp 愈高。

$$\text{Ex } \blacksquare \text{ mp} \Rightarrow \begin{cases} \text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3 \\ \text{BeCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{SrCl}_2 < \text{BaCl}_2 \end{cases}$$

(b) 離子半徑相近，陽離子由過渡金屬形成者，離子鍵通常較弱，mp 較低。

$$\text{Ex } \blacksquare \text{ mp} \Rightarrow \begin{cases} \text{SrCl}_2 > \text{HgCl}_2 \\ \text{MgCl}_2 > \text{CuCl}_2 \\ \text{CaS} > \text{HgS} \\ \text{KCl} > \text{AgCl} \end{cases}$$

(c) 陰陽離子種類相同，陽離子價數愈高，共價性愈大，離子鍵愈弱，mp 愈低。

$$\text{Ex } \blacksquare \text{ mp} \Rightarrow \begin{cases} \text{SnCl}_2 > \text{SnCl}_4 \\ \text{SbCl}_3 > \text{SbCl}_5 \end{cases}$$

LOOK »» 精選範例 1

下列離子生成離子對的化學反應，何者釋出的能量最多？

- (A) $\text{Li}_{(g)}^+ + \text{Cl}_{(g)}^- \rightarrow \text{Li}^+\text{Cl}_{(g)}^-$ (B) $\text{Li}_{(g)}^+ + \text{F}_{(g)}^- \rightarrow \text{Li}^+\text{F}_{(g)}^-$
 (C) $\text{Na}_{(g)}^+ + \text{Cl}_{(g)}^- \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}_{(g)}^-$ (D) $\text{Cs}_{(g)}^+ + \text{I}_{(g)}^- \rightarrow \text{Cs}^+\text{I}_{(g)}^-$

【86日大】

→ (B)

\because 半徑 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$ ， $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{I}^-$
 IA 之鹼化物陰、陽離子半徑和越小，鍵能越大

LOOK »» 精選範例 2

(1) 熔點高低比較，何項錯誤？

- (A) $\text{MgO} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ (B) $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$
 (C) $\text{BeCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{SrCl}_2 > \text{BaCl}_2$ (D) $\text{LiF} > \text{NaCl}$ 。

(2) 下列何項離子性最小？

- (A) NaCl (B) MgCl_2 (C) Al_2Cl_6 (D) KCl (E) CaCl_2 。

(3) 何項熔點比較正確？

- (A) $\text{SnCl}_2 > \text{SnCl}_4$ (B) $\text{SbCl}_3 > \text{SbCl}_5$ (C) $\text{NaCl} > \text{CuCl}_2$
 (D) $\text{KCl} > \text{K}_2\text{S}$ (E) $\text{NaCl} > \text{KCl}$ 。

→ (1) (C) ; (2) (C) ; (3) (A)(B)(C)(D)(E)

(2) 離子性大小：

① MX型 > 非MX型 \Rightarrow (A)(D) > (B)(C)(E)

② MX型： $\frac{Q}{r}$ 愈大，離子性愈大 \Rightarrow (A) $\text{NaCl} >$ (B) KCl

③ 非MX型：電負度差愈大，離子性愈大 \Rightarrow (E) > (B) > (C)

(3) (A)(B)陰陽離子相同時，陽離子價數愈高，mp 愈低

(C)(D)較完全離子化大於非完全離子化

(E)較完全離子化比 $\frac{q_+ \cdot q_-}{r}$

4. 金屬鍵強弱之判斷

$$(1) E(\text{鍵能}) \propto \frac{q_+ \cdot q_-}{r} \quad (\text{以金屬鍵而言 } q_- = e^-)$$

$$\text{故 } E \propto \frac{q_+}{r}$$

① 同列元素，電荷愈大，半徑愈小，金屬鍵愈強。

$$\Rightarrow \text{IIIA} > \text{IIA} > \text{IA}$$

$$\text{Ex} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Li} < \text{Be} < \text{B} \\ \text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} \\ \text{K} < \text{Ca} < \text{Sc} \end{array} \right.$$

② 同族元素，若堆積方式相同，半徑愈大，金屬鍵愈弱。

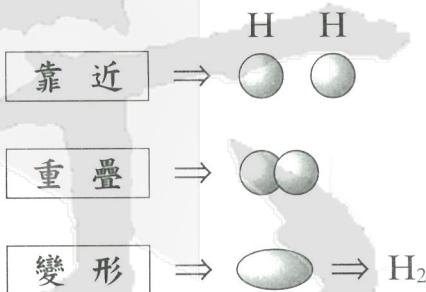
$$\text{Ex} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{IA} \Rightarrow \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} \quad (\text{皆體心立方堆積}) \\ \text{IIA} \Rightarrow \text{Be} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mg} \quad (\text{堆積方式不同，故不規則}) \end{array} \right.$$

(2) 金屬鍵愈強 \Rightarrow 熔點，沸點及汽化熱均愈大。

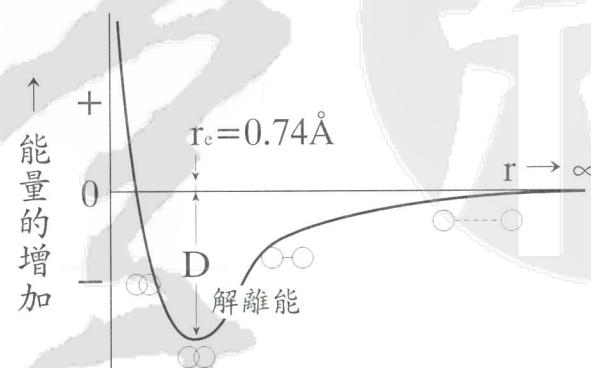
5. 共價鍵

(1) 定義：兩個結合原子共用電子對而穩定的作用力。

※ 軌域圖：



※ 能量圖：

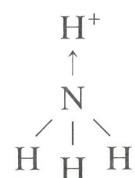


(2) 類型：

① 一般共價鍵，如： H_2 、 HCl



② 配位共價鍵，如： NH_4^+



以 H_2 為例：

(1) 鍵長： 0.74\AA 。

(2) $r > 0.74\text{\AA}$ 時，

引力的增量 大於 斥力的增量。

(3) $r < 0.74\text{\AA}$ 時，

引力的增量 小於 斥力的增量。

(4) 解離能 = D 。