



# 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

Think Experiment Concept Reasoning

王宇化學

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) 氫鍵( 有 方向性)：  $5 \sim 40\text{kJ/mol}$

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

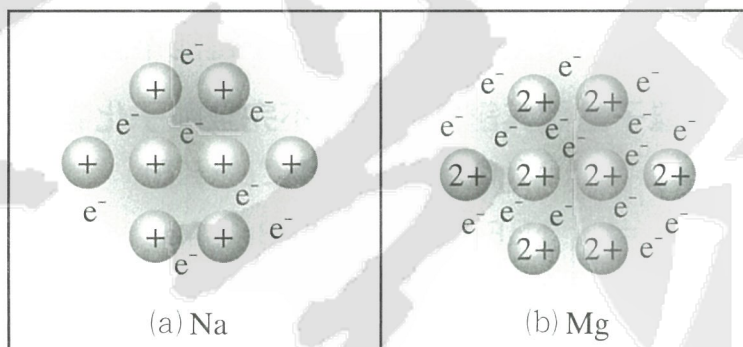
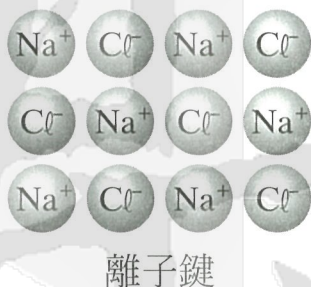
② 偶極-誘導偶極力 → 存在於極性分子與非極性分子間。

例：HCl 與  $\text{Cl}_2$ 。

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 <sup>+</sup> )(Cl <sup>-</sup> )	電子轉移 例：鈉原子最外層電子轉移到氯原子上	陰離子(Cl <sup>-</sup> )與陽離子(Na <sup>+</sup> )產生靜電引力	無方向性
共價鍵 : $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}:$ 或 $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}}:$	電子共用 例1：非極性共價鍵 : $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}:$ 均等共用電子 例2：極性共價鍵 $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}}:$ 不均等共用電子	非金屬原子共用電子對 相同原子對鍵結電子的吸引力相等 電負度較大的原子對於鍵結電子的吸引力較大	有方向性
金屬鍵 Na <sub>(s)</sub>	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 <sup>+</sup> )與自由電子(e <sup>-</sup> )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 <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	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 <sub>2</sub> 、 H <sub>2</sub> O、...	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 <sub>2</sub> )	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

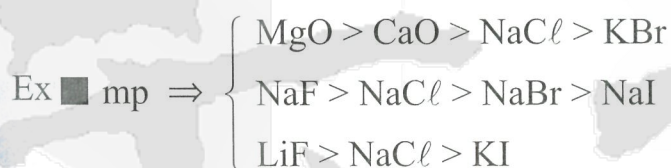
##### ① 較完全離子化者：

$E(\text{鍵能}) \propto \frac{q_+ \cdot q_-}{r}$ ，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)。



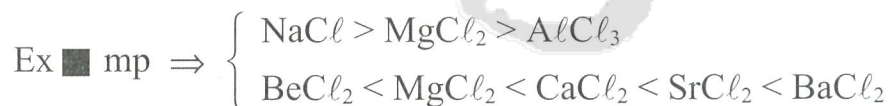
#### 掌握觀念· 得分必勝

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。

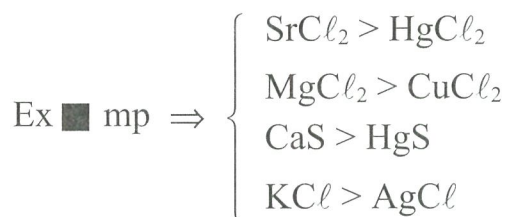


##### ② 不完全離子化者：

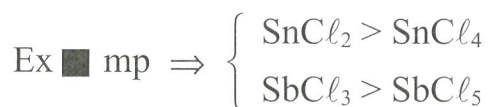
(a) 陽離子為典型金屬元素者，陰陽離子間電負度差愈大，離子鍵強度愈大，mp 愈高。



(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。



- (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。


**LOK** 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】



∵ 半徑  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$ ， $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{I}^-$

IA之鹵化物陰、陽離子半徑和越小，鍵能越大

**LOK** 精選範例 2

(1) 熔點高低比較，何項錯誤？

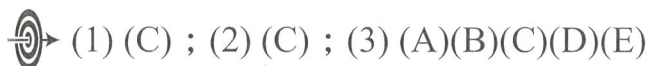
- (A)  $\text{MgO} > \text{NaCl} > \text{KCl}$     (B)  $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$   
 (C)  $\text{BeCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{SrCl}_2 > \text{BaCl}_2$     (D)  $\text{LiF} > \text{NaCl}$ 。

(2) 下列何項離子性最小？

- (A)  $\text{NaCl}$     (B)  $\text{MgCl}_2$     (C)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$     (D)  $\text{KCl}$     (E)  $\text{CaCl}_2$ 。

(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)  $\text{NaCl} > \text{KCl}$ 。



(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)  $\text{KCl}$

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  $\frac{q_+ \cdot q_-}{r}$

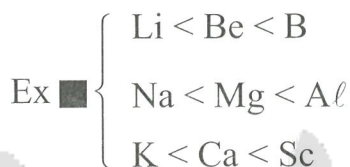
#### 4. 金屬鍵強弱之判斷

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

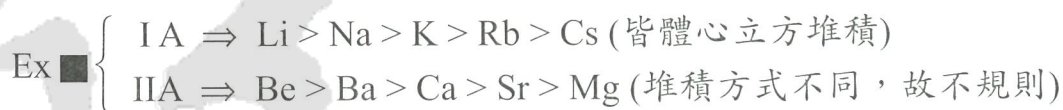
$$\text{故 } E \propto \frac{q^+}{r}$$

① 同列元素，電荷愈大，半徑愈小，金屬鍵愈強。

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



② 同族元素，若堆積方式相同，半徑愈大，金屬鍵愈弱。

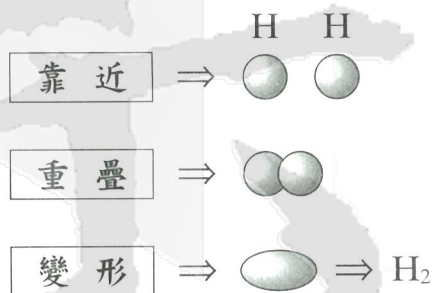


(2) 金屬鍵愈強  $\Rightarrow$  熔點，沸點及汽化熱均愈大。

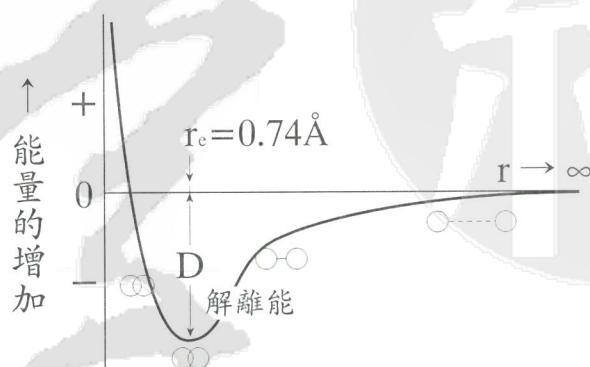
#### 5. 共價鍵

(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：

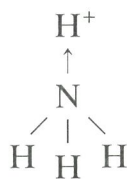


(2) 類型：

① 一般共價鍵，如： $\text{H}_2$ 、 $\text{HCl}$



② 配位共價鍵，如： $\text{NH}_4^+$



以  $\text{H}_2$  為例：

(1) 鍵長：0.74Å。

(2)  $r > 0.74\text{Å}$  時，

引力的增量 大於 斥力的增量。

(3)  $r < 0.74\text{Å}$  時，

引力的增量 小於 斥力的增量。

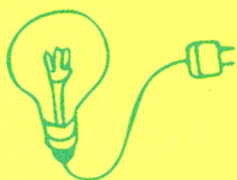
(4) 解離能 = D。



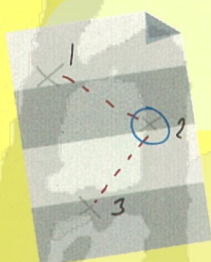
+

# 選修化學

## 有機化合物(二)



+



# 實驗



Concept

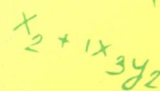


Think

Experiment



Reasoning



# 觀念



# 推理

# 思考



# 主題 1 烴類

- A. 烷類 Alkanes
- B. 烯類 Alkenes
- C. 炔類 Alkynes
- D. 綜合比較
- E. 芳香烴的化學性質
- F. 實驗

## 複習

## 烴類的異構數

### 1. 烷類

(1) 鏈狀烷類： $C_nH_{2n+2}$ ，只有結構異構物。

分子式	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_8H_{18}$	$C_9H_{20}$	$C_{10}H_{22}$
異構物數目	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75

(2) 環烷類： $C_nH_{2n}$ ，若碳環共平面須考慮順反異構物。

分子式	$C_3H_6$	$C_4H_8$	$C_5H_{10}$
異構物數目	1	2	6

### 2. 烯類

(1) 除雙鍵之位置異構物外，尚需考慮順反異構物。

(2)  $C_nH_{2n}$  之異構物包含環烷類及烯類。

分子式	$C_2H_4$	$C_3H_6$	$C_4H_8$	$C_5H_{10}$	$C_6H_{12}$	區別方法
烯	1	1	4	6	17	可使 $Br_2/CCl_4$ 或 $KMnO_4$ 的微鹼性溶液褪色
環烷	0	1	2	6	16	不可使上述溶液褪色

### 3. 炔類

(1)  $C_2H_2$  只有 1 種， $C_3H_4$  有 3 種異構物。

(2)  $C_4H_6$  共有 9 種異構物

炔	二烯	環烯	烯環烷	雙環烷
2種	2種	3種	1種	1種



## 4. 芳香烴

分子式	異構物數目	分子式	異構物數目
$C_6X_4Y_2$	3	$C_6X_3YZL$	10
$C_6X_4YZ$	3	$C_6X_2Y_2Z_2$	11
$C_6X_3Y_3$	3	$C_6X_2Y_2ZL$	16
$C_6X_3Y_2Z$	6	$C_6X_2YZLM$	30



## A 烷類 Alkanes

## 1. 製備：

- (1) 石油或天然氣的純化分離。
- (2) 烯類的氫化。

## 2. 烷類的物理性質：

- (1) (a) 常溫、常壓下之狀態視碳數決定。
- (b) 汽油之主要組成爲  $C_6 \sim C_{12}$  之烷類。
- (c) 烷類又稱石蠟烴(因固相烷類通稱爲石蠟)。

## (2) 熔點：

- (a) 正烷類，大致上碳數愈大，熔點愈高，但丙烷( $C_3H_8$ )最低(例外)。  
 $mp : C_4H_{10} > CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8$
- (b) 同碳數之烷類異構物依分子結構之對稱性比較。  
 $mp : \text{新戊烷} > \text{正戊烷} > \text{異戊烷}$

## (3) 沸點：

- (a) 正烷類，隨碳數增加，沸點依次升高(無例外)。  
 $bp : C_4H_{10} > C_3H_8 > C_2H_6 > CH_4$
- (b) 同碳數之烷類異構物依分子間之接觸面積比較。  
 $bp : \text{正戊烷} > \text{異戊烷} > \text{新戊烷}$

(4) 密度：依碳數增加而變大，但其值均小於 1。

(5) 溶解度：烷類分子均爲非極性或極性很小，故難溶於水，但易溶於乙醚、氯仿...等有機溶劑。

(6) 無色、無臭的有機物。(液化石油氣的臭味來自於人爲添加的含硫化合物)

Tips

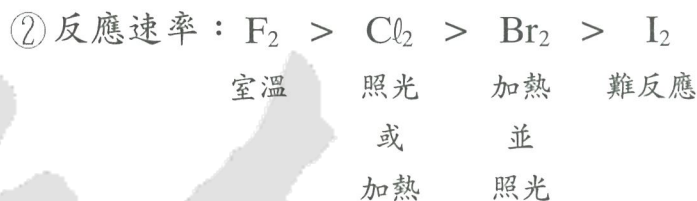
碳數	狀態
$C_1 \sim C_4$	氣
$C_5 \sim C_{17}$	液
$C_{18}$ 以上	固

### 3. 烷類的化學性質：

烷類化性較安定，不受強酸、強鹼、氧化劑、還原劑的作用，但在高熱或是照光催化下，仍可進行取代、分解及燃燒等反應。

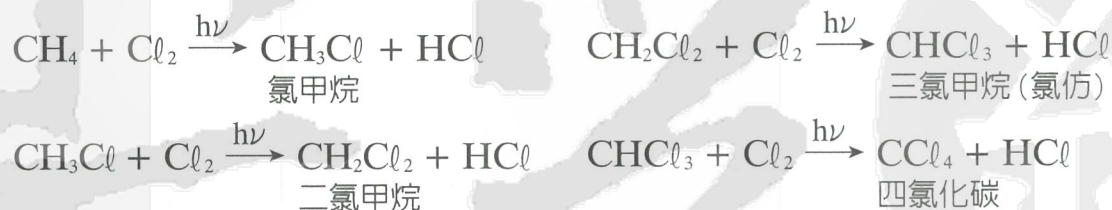
#### (1) 取代反應：

##### (a) 鹵化反應



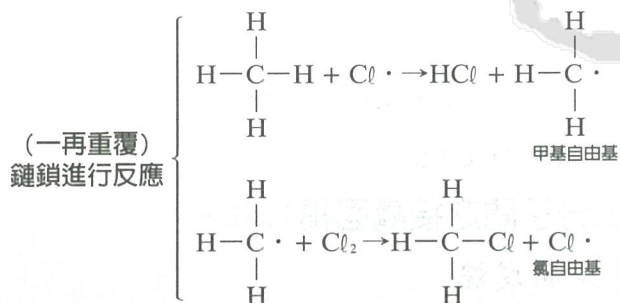
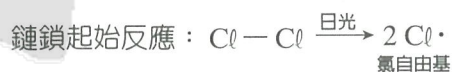
③ 烷類之鹵化反應為鏈鎖反應，故難以控制其取代數目，產物種類複雜且不易純化。

##### 例 甲烷之鹵化反應



### 自由基的鏈鎖反應

**Tips** 1. 鏈鎖反應(chain reaction)：氯取代烷中的氫之反應過程中，有自由基的產生。每一個自由基與其它分子反應都產生另一自由基，或自由基聯合在一起，直到所有物質消耗完。



2. NO 及氯原子對臭氧層之破壞亦屬於鏈鎖反應

(NO 來自於 NO<sub>2</sub> 之光化學反應： $\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}$ ；Cl 原子來自於氯氟碳化物之光分解反應)

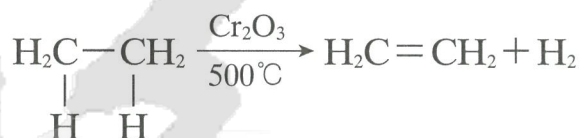
## (b) 硝化反應


 $\textcircled{2}$  高溫下氣相取代反應

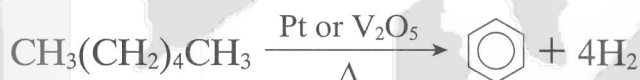

## (2) 分解反應

(a) 脫氫：烷類可在高溫及適當條件下去掉兩個氫原子而產生一雙鍵(即烯類)。

$\text{例}$  乙烷脫氫形成乙烯



$\text{例}$  正己烷脫氫生成苯



## (b) 熱裂煉(thermal cracking)(或裂解)

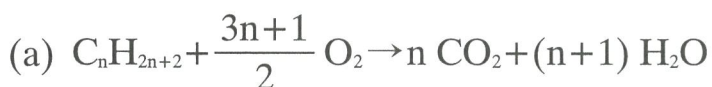
$\textcircled{1}$  將烷類置於無氧的密閉容器中加熱到高溫或加催化劑又加熱作用下，使其碳—碳及碳—氫鍵斷裂，形成小分子的混合物，此稱裂解，包括脫氫及斷鏈兩反應。

$\textcircled{2}$  熱裂煉在石化工業上非常重要。因為天然氣與石油中並無烯類的存在，但在石油裂解過程中則有部分烯烴產生，由烯再製造其他化學品。

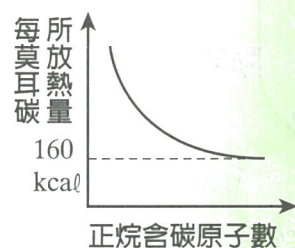
$\text{例}$  丙烷的裂解



## (3) 燃燒反應



(b) 氣態正烷類的莫耳燃燒熱隨碳數的增加而增加；單位重量燃燒熱(熱值)隨碳數的增加而減少；但每莫耳碳之放熱量卻隨烷類碳數增加而減少至約 160kcal/mol 碳原子。



氣態正烷類的燃燒熱

$C_nH_{2n+2}$ 之n值	1	2	3	4	5	6
莫耳燃燒熱(kJ/mol)	-890	-1560	-2220	-2877	-3536	-4195
克燃燒熱(kJ/g)	-55.6	-52.0	-50.5	-49.6	-49.1	-48.8
莫耳碳燃燒熱(kJ/mol·C)	-890	-780	-740	-719	-707	-699

(c) 燃燒時，若氧氣不足，燃燒不完全，則產物可能包括 C, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O。

(d) 碳數相同之直鏈烷比環烷有較高之莫耳燃燒熱。

LOOK 精選範例 1

某碳氫化合物 21.5 克，與過量的氧氣反應，生成 1.5 莫耳 CO<sub>2</sub>、1.75 莫耳 H<sub>2</sub>O，該化合物的比重是相同狀況下氫氣的 43 倍。回答下列各題：

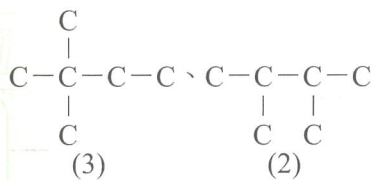
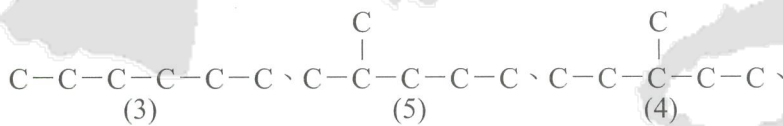
- 求此碳氫化合物的分子式。
- 若該化合物的一氯取代物只有 2 種異構物，寫出該化合物的結構式和名稱。

→ (1) C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> ; (2)  $\begin{array}{c} H_3C-CH-CH-CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$  , 2,3-二甲基丁烷

(1) C : H = 1.5 : 1.75 × 2 = 3 : 7，實驗式為 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>，式量 = 43；

又分子量 = 43 × 2 = 86，故分子式為 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

(2) C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 的異構物及其一氯取代物的數目(以括號內數字表示)如下：



動手 try 1

將丙烷和丁烷的混合氣體完全燃燒後，可得 CO<sub>2</sub> 83.6 克、H<sub>2</sub>O 43.2 克，該混合氣體中，丙烷、丁烷的莫耳數比為若干？

- (A) 1 : 1 (B) 2 : 1 (C) 1 : 2 (D) 1 : 4。

答 (D)。