

清大高中化學資優班學生的疑難問題與解答

吳家豪 鍾崇榮
國立清華大學 化學系

一、前言

國立清華大學於民國七十二年開辦「高中理化成績優異學生輔導計畫」，共有物理及化學兩組，由清大物理系及化學系分開執行。在化學組方面，共有九位教授、三位助教、三位輔導員及一位助理參與此計畫。每年八月初報名，九月中旬分別在建國中學和新竹中學、兩個考場舉行測試，考試科目為「物理」及「化學」兩科。每年錄取六十多位高一學生。

清大化學資優班在課程安排方面分學期中及暑假營兩個部分。學期中部分從每年九月開始到次年五月，安排三類課程：講述課、實驗課、討論課。每兩個星期上課一天，早上 8:40 至 12:00 上講述課程；下午 13:30 至 16:00 上實驗課程；16:10 至 17:00 上討論課程。暑假營除了這三類課程之外，還安排有「專題演講」以及「參觀活動」。

這五類課程之中，以「討論課程」較為特殊。每年清大化學系約有八位教授參與，每位教授進行討論的方式各有不同。有的教授在討論之前兩個星期，先指定範圍，並且發相關資料讓學生自行閱讀，上課時，討論所發的資料內容以及有關的疑難問題。有的教授不限定範圍，上課時鼓勵學生自由發問，所提問題經過詳細討論之後，再由教授做總結。也有教授在早上「講述課程」中教到較為艱深或是較為有趣的內容，由於時間限制，無法充分說明時，延到下午「討論課」時再詳細討論。以上這些方式筆者之一（鍾）都曾使用過，結果都令人相當滿意。本文報導過去兩次討論課程的部份問題與解答。

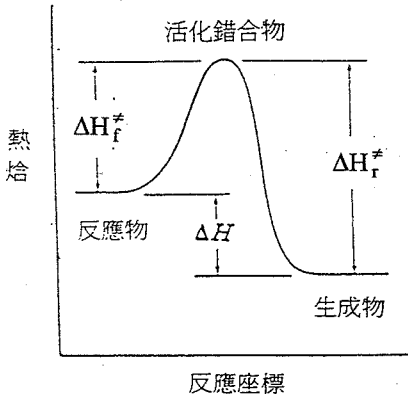
二、活化焓與活化能

問題一：

常在化學文獻中看到 ΔH_f^\ddagger ，活化焓(enthalpy of activation)，請問教授：「 ΔH_f^\ddagger 的定義為何？」

回答：

如圖一所示， ΔH_f^\ddagger 的定義為活化錯合物(Activated complex)之焓值與反應物之焓值之差。 ΔH_f^\ddagger 中之 f 為正向(forward)之簡寫； ΔH_r^\ddagger 中之 r 為逆向(reverse)之簡寫。



圖一 ΔH_f^\ddagger , ΔH_r^\ddagger 與 ΔH 之關係

表一 反應(1)之反應速率常數與溫度之關係

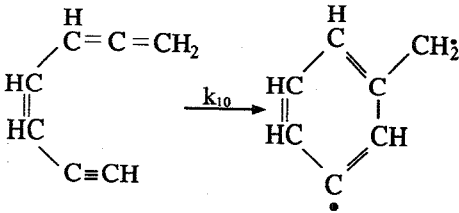
T/°C	k/s
39	9.40×10^{-6}
59	1.08×10^{-4}
77	4.92×10^{-4}
90	1.72×10^{-3}
100	3.40×10^{-3}

問題二：

請舉例說明如何用實驗方法求得化學反應之 ΔH_f^\ddagger 值？

回答：

例如反應(1)



將結果（參考文獻 1）列在表一。

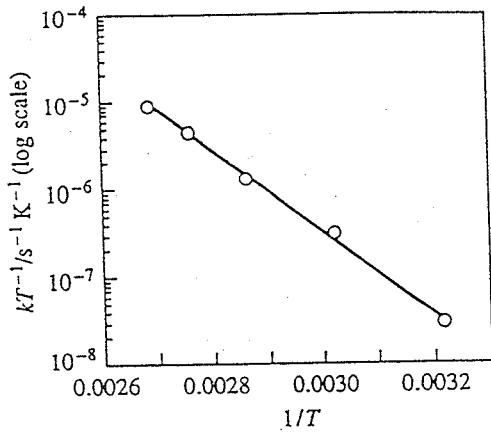
根據過渡狀態理論，TST (transition state theory)：

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (2)$$

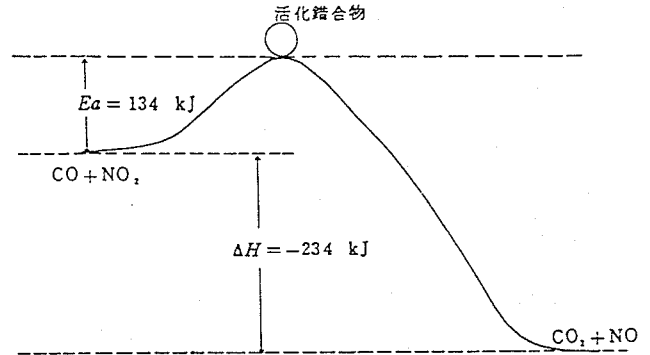
其中 k_B 為波耳茲曼常數(Boltzmann's constant)； h 為浦朗克常數(Planck's constant)； R 為氣體常數(gas constant)； ΔS^\ddagger 為活化熵(standard entropy of activation)； κ 為傳遞因子(transmission factor)，而在一般狀況，幾乎所有在溶液中之反應， κ 值為 1。因此(2)式可改為

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (3)$$

將表一之結果以 $\ln k T^{-1}$ 對 $1/T$ 作圖，示於圖二。由圖二中直線之斜率求得反應(1)式之 ΔH_f^\ddagger 為 90.66 ± 2.50 (kJ/mol)。



圖二 反應(1)之 Eyring plot。



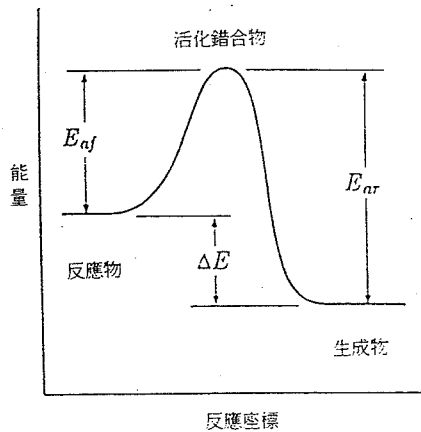
圖三 一氧化碳和二氧化氮反應之位能圖

問題三：

高中化學第二冊 14 頁中，圖 6-1 (如圖三)，請問 E_a 活化能(activation energy)之定義為何？

回答：

根據參考文獻(2)，如圖四所示， E_{af} 之定義為活化錯合物之能量與反應物之能量之差。



圖四 ΔE_{af} , ΔE_{ar} 與 ΔE 之關係。

問題四：

請用以上之例子說明，如何用實驗方法求得化學反應之活化能 E_{af} ？

回答：

根據 Arrhenius 公式：

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

此式可改寫為

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

再以反應(1)之結果所製成的圖五，整理而得表二，可知反應(1)式之 E_a 為 $93.49 \pm 2.48 \text{ kJ/mol}$ 。

問題五：

請問 ΔH_f^\ddagger 與 E_{af} 之關係為何？

回答：

由(3)式可得活化焓之值為：

$$\Delta H_f^\ddagger = -R \frac{d \ln(k/T)}{d(1/T)} \quad (6)$$

此式可改寫為

$$\Delta H_f^\ddagger = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} - R \frac{d \ln(1/T)}{d(1/T)} \quad (7)$$

由(5)式可得活化能之值為：

$$E_{af} = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} \quad (8)$$

代入(7)中得

$$\Delta H_f^\ddagger = E_{af} - RT \quad (9)$$

25°C 時， E_{af} 約比 ΔH_f^\ddagger 大 2.5 kJ/mol ，比值與表二之結果一致（參考文獻 1）。

清大學化學系有些學生考試時，將 $E_{af} - E_{ar}$ 寫成 ΔH ，應改為 ΔE （參考文獻 2）。

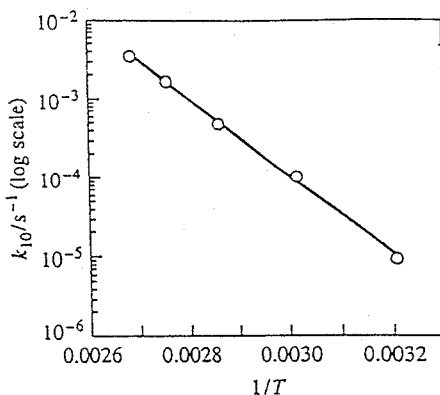
三、離子鍵

高級中學化學編輯小組在科學教育月刊 200 期 pp55-58 發表一篇文章，討論教授的論文，其中 p.58：

『高中化學第三冊 27 頁所提氯化鈉晶體之格子能如何求得？

計算晶體格子能通常是先得知 Madelung 常數後再依離子（鍵）模式帶入公式，加以求得：

$$U(R_e) = -A \frac{Q_1 Q_2 e^2 N_A}{(4\pi \epsilon_0) R_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



圖五 反應(1)之 Arrhenius plot。

表二 反應(1)之活化參數

$\log(A, \text{s}^{-1})$	10 ± 0.37
$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	93.49 ± 2.48
	-50.42 ± 7.21
	90.66 ± 2.50

NaCl 之 Madelung 常數為 1.748，平衡時之鍵距 253.3pm，求得之晶格能為 -860kJ/mol。此與由熱力學數據依 Born-Haber cycle 求得之數值(-787kJ/mol)略有不同，因為離子模式是以 NaCl 為 100%離子性來考慮鍵結，而實際上 NaCl 並非如此。」

問題 A：

為何用以上公式計算求得之晶格能(-860kJ/mol)與用波昂－哈柏循環關係求得的晶格能(-787kJ/mol)相差甚多？

回答：

主要的原因是因為高中化學編輯小組在計算時，所用的鍵距(253.3pm)太小。在各種文獻中，NaCl 晶體平衡時之鍵距皆為 281pm 左右（參考文獻 3 及 4）。如用 281.4pm 代入以上公式，求得之晶格能為 -744kJ/mol，與用波昂－哈柏循環關係求得的晶格能(-787kJ/mol)極為相近。

問題 B：

影響 NaCl(s)晶格能的重要因素有那些？其能量大小各若干？

回答：

根據參考文獻 4 之資料，影響 NaCl(s)晶格能的重要因素有四項：(一)庫侖作用 (Coulomb interaction)，(二)排斥能(repulsion)，(三)凡得瓦吸引能(van der Waals attraction)以及(四)零點能(Zero Point Energy)。其能量大小示於表三。經過這些修正，則可得晶格能-768kJ/mol。

表三 影響 NaCl(s)晶格能之重要因素

重要因素	能量大小(kJ/mol)
庫侖作用	- 860
排斥能	+ 100
凡得瓦吸引能	- 16
零點能	+ 8
淨晶格能	- 768

高中化學編輯小組計算晶體格子能所用的公式為：

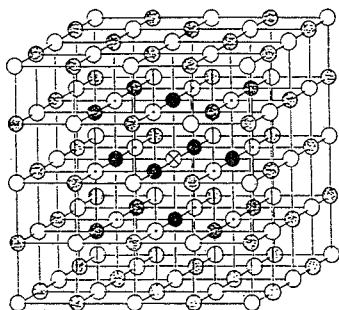
$$U(R_e) = -A \frac{Q_1 Q_2 e^2 N_A}{(4\pi \epsilon_0) R_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

用此公式求得的值為 Coulomb interaction 以及 repulsion 兩項之和；其中 $-A \frac{Q_1 Q_2 e^2 N_A}{(4\pi \epsilon_0) R_e}$

為 Coulomb interaction； $-A \frac{Q_1 Q_2 e^2 N_A}{(4\pi \epsilon_0) R_e} \left(\frac{-1}{n}\right)$ 為 repulsion。

問題 C：

如何計算 NaCl(s)之 Madelung 常數（馬得龍常數）？



圖六 氯化鈉的擴展晶格。以標有⊗的鈉離子為中心，它有六個最鄰近者(●)，次近者有 12 個(⊙)，再其次則有八個(黑網球)等。

回答：

如圖六所示，假設 Na^+ 與 Cl^- 之鍵距為 r 。考慮在立方體中心的 Na^+ (⊗)，在它的鄰近，距離為 r 處有 6 個 Cl^- ；距離為 $\sqrt{2}r$ 處有 12 個 Na^+ ；距離為 $\sqrt{3}r$ 處有 8 個 Cl^- ；距離為 $\sqrt{4}r$ (即 $2r$) 處有 6 個 Na^+ ；距離為 $\sqrt{5}r$ 處有 24 個 Cl^- ；距離為 $\sqrt{6}r$ 處有 24 個 Na^+ ；……。以此類推，Madelung 常數(A)即為全部作用之總和：

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \dots\dots$$

用數學上的收斂級數算出 A 之值為 1.74756 (參考文獻 5)。

問題 D：

高中化學第三冊 p28 圖 10-3 中，離子對與 $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ 之能位差為 ($\Delta H_1 = -492\text{kJ/mol}$)； $\text{NaCl}(\text{s})$ 晶體與 $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ 之能位差為 $\Delta H_2 = -860\text{kJ/mol}$ 。它們的比值 $\Delta H_2 / \Delta H_1$ 恰為 NaCl 晶體的 Madelung 常數(1.748)。但如將 $\text{NaCl}(\text{s})$ 的晶格能改為 -787kJ/mol ，則 $\Delta H_2 / \Delta H_1 = 1.60$ ，此比值小於 $\text{NaCl}(\text{s})$ 的 Madelung 常數，為何 $\Delta H_2 / \Delta H_1$ 小於 Madelung 常數？

回答：

最重要的原因是離子半徑隨配位數(Coordination number)增加而變長。譬如 Na^+ 的半徑，如表四所示 (參考文獻 6)：

表四 Na^+ 離子半徑

配位數	半徑(pm)	配位數	半徑(pm)
4	113	7	126
5	114	8	132
6	116	12	153

在離子對中， Na^+ 與 Cl^- 的配位數皆為 1，但在 $\text{NaCl}(\text{s})$ 晶體中， Na^+ 與 Cl^- 的配位數皆為 6。因此在離子對中 Na^+ 與 Cl^- 間之鍵距小於在 $\text{NaCl}(\text{s})$ 晶體中 Na^+ 與 Cl^- 間之鍵距，所以 $\Delta H_2 / \Delta H_1$ 小於 $\text{NaCl}(\text{s})$ 晶體的 Madelung 常數。

四、結語

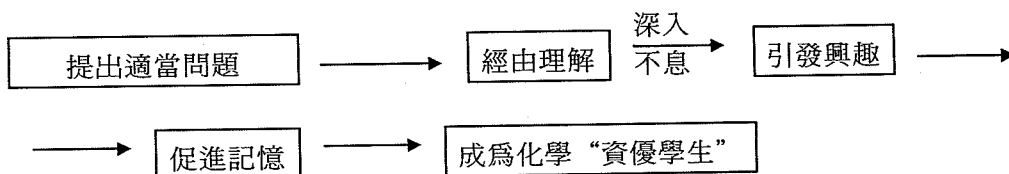
最近有位中學老師問我：「“高中化學資優學生”與一般高中學生有何不同之處？」、「如何才能成為化學資優生？」

資優學生與一般學生不同之處很多，其中最主要的一點是資優學生會提出適當的問

題；而一般學生學習化學的方式是被動地聽課？並且多只加以記憶。

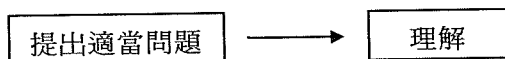
提出適當的問題，是「慎思」和「明辨」的開始。切實遵循「博學」。「審問」、「慎思」、「明辨」、「篤行」這條途徑，必定可順利踏上創作之途。

提出適當問題，是達到「充分理解」的關鍵步驟；踏上「深入」與「不息」這條路，是通往「學問的趣味」之不二法門（參考文獻 7）；產生興趣之後，「記憶」將變成十分的容易而永久，假以時日，必定能將化學學好，成為資優學生（圖七）。



圖七 成為“化學資優生”的過程

如果要我為“化學資優生”下個定義，我會定義為「不斷提出適當問題的學生」。如果要我提出學習化學的過程中最主要的步驟，我想應該是：



如果問我「化學家最重要的特質是什麼？」，我會回答：「好奇心」。學生只要能經常提出適當的化學問題，就能成為化學資優生。

五、誌謝

非常感謝國家科學委員會高中理化學習成就優異學生輔導實驗計畫。

六、參考資料

1. J. H. Espenson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism," 2nd ed. McGraw-Hill, New York, pp156-159(1995).
2. Mahan B. M. and R. J. Myers. "University Chemistry", 4th ed. Menlo Park, Californial. Benjamin/Cumming, pp468-469(1987).
3. J. E. Huheey; E. A. Keiter; R. L. Keiter, "Inorganic Chemistry," Harper Collins College Publishers, New York, 4th ed., p.112(1993).
4. R. Steudel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter Berlin, New York, p.64 (1977).
5. D. J. Quane, J. Chem. Educ. 1970, 47, 396.
6. J. E. Huheey; E. A. Keiter; R. L. Keiter, "Inorganic Chemistry," Harper Collins College Publishers, New York, 4th ed., p.115(1993).
7. 梁啓超(1976)，梁任公文存。台南：北一出版社，152-157。