

# 學測試題解析：離子晶體中異電荷離子的靜電引力 是否等於同電荷離子的靜電斥力

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學

教育部高中化學學科中心

[schemistry0120@gmail.com](mailto:schemistry0120@gmail.com)

## ■ 91 年學測自然科第 26 題試題與解析

### 一、試題

26. 下列有關氯化鈉晶體的敘述，何者正確？

- (A) NaCl 分子是氯化鈉晶體的最小單位。
- (B) 晶體中  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  的電子數，恰好一樣多。
- (C) 晶體中的  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  均擁有惰性氣體原子的電子數目。
- (D) 氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力恰等於同電荷離子的靜電斥力，故十分穩定。

標準答案為(C)。

### 二、解析

(A) NaCl 分子是氯化鈉晶體的最小單位

解析：

NaCl 為離子化合物，不以分子的狀態存在，因此沒有最小單位，故(A)錯誤。

(B) 晶體中  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  的電子數，恰好一樣多。

解析：

由於  $_{11}\text{Na}$  的電子有 11 個，因此  $_{11}\text{Na}^+$  的電子數為 10；由於  $_{17}\text{Cl}$  的電子有 17，因

此  $_{17}\text{Cl}^-$  的電子數為 18。兩者不相等，故(B)錯誤。

(C) 晶體中的  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  均擁有惰性氣體原子的電子數目。

解析：

由於  $_{11}\text{Na}$  的電子排列方式為 2,8,1，因此  $_{11}\text{Na}^+$  的電子排列方式為 2,8，與惰性氣體 Ne 相同；由於  $_{17}\text{Cl}$  的電子排列方式為 2,8,7，因此  $_{17}\text{Cl}^-$  的電子排列方式為 2,8,8，與惰性氣體 Ar 相同。 $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  均擁有惰性氣體原子的電子數目，故(C)選項正確。

(D) 氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力恰等於同電荷離子的靜電斥力，故十分穩定。

解析：

從題幹來看，此選項的敘述「似乎」正確，引力總要等於斥力才能維持平衡，也才能穩定。很多化學老師這樣想，想不通時就想到物理老師對作用力比較了解，因此也與物理老師討論過，物理老師的答覆是：「當然引力要等於斥力才能穩定」，這一來就造成困惑了，因為此題是單選題，若(C)選項是絕對正確的，則(D)應該

是錯誤的。那到底錯在哪裡呢？不少化學老師與我討論過這個問題，我經過仔細思考與查閱相關書籍後，我將解答提供給這幾位老師們參考，他們都覺得這樣的解釋是合理而且可以接受。但之後還是有老師們繼續問起這個問題，我覺得不如藉著此一專欄將我的解釋寫出來，供化學老師們參考，此題的解釋內容請參考下段文字敘述。

### ■ 氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力是否等於同電荷離子的靜電斥力？

一、以「離子鍵的生成」這個概念來思考這個問題，會讓多數老師誤以為(D)選項：「氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力恰等於同電荷離子的靜電斥力，故十分穩定」是正確的。在正式解釋原因前，我們先來看與這段文字敘述有密切相關的概念：Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>形成離子鍵的過程中，其異電荷離子的靜電引力與兩離子斥力的變化過程。圖 1 是 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>位能與原子核間距離關係圖。

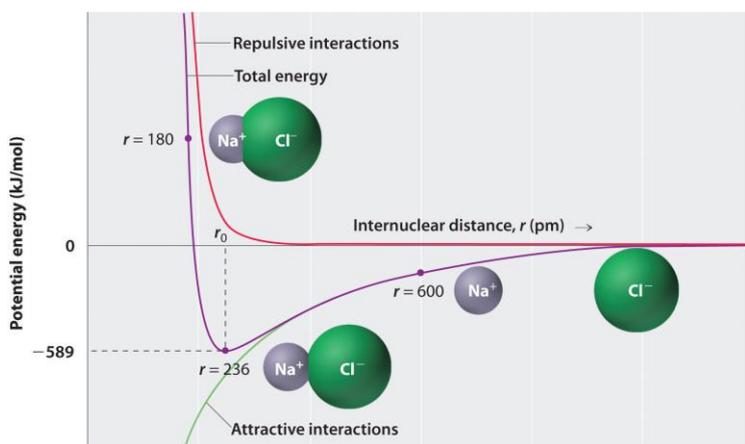


圖 1：Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>形成離子鍵過程的位能 (Potential energy) 與原子核間距離 (Internuclear distance) 關係圖 (圖片來源：<http://goo.gl/PGO32i>)

在圖 1 中，引力與斥力之敘述如下：

1. 圖中位能與原子核間距離關係，綠色曲線為靜電引力造成的結果，紅色曲線為斥力造成的結果，紫色曲線則為引力與斥力合計造成整體的能量變化結果。
2. 當 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>距離無窮遠時 ( $r = \infty$ )，兩者幾乎不會交互作用，故引力與斥力皆近乎零。
3. 當 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>逐漸接近時，陰陽離子會以靜電引力相吸，而使位能下降。此時，引力 > 斥力，因此兩者會繼續接近。
4. 當 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>更接近，且  $r = r_0$  時，從紫色曲線可看出 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>此一離子對 (ion pair) 位能最低，亦即達到最穩定狀態。以 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>而言，其  $r_0 = 236 \text{ pm}$ ，此距離稱為離子鍵長，生成的離子鍵鍵能則為  $589 \text{ kJ/mol}$ 。此時，引力 = 斥力。
5. 當 Na<sup>+</sup>與 Cl<sup>-</sup>太接近，且  $r < r_0$  時，由於斥力急遽上升，使得位能上升，穩定度下降。此時，斥力 > 引力。
6. 請注意，鈉離子帶正電，氯離子帶負電，理論上只有靜電引力，怎麼會存在斥力呢？其實這是兩者距離太小時，電子雲的排斥所造成的，並非是「同電荷離子的靜電斥力」。一般老師們記得第 4 點的結果：「陰陽離子達最穩定狀態時，引力 =

斥力」這個結論，卻沒留意到這裡的斥力是電子雲的排斥所造成的，進而以為在離子晶體中穩定狀態時也是「異電荷離子的靜電引力恰等於同電荷離子的靜電斥力」，困惑也因此生成。

二、在氯化鈉晶體中，異電荷離子的靜電引力與同電荷離子的靜電斥力：在氯化鈉晶體中， $\text{Na}^+$ 與 $\text{Cl}^-$ 堆積方式如圖 2 所示。

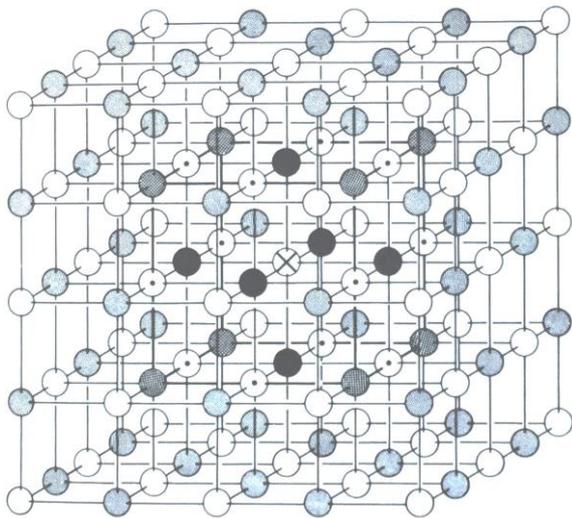


圖 2：氯化鈉晶體，以 $\text{Na}^+$ 為中心，鄰接 6 個 $\text{Cl}^-$ ， $\text{Cl}^-$ 又鄰接 12 個 $\text{Na}^+$ ，其他依此類推。圖中標示符號：⊗為晶體中心的 $\text{Na}^+$ ，●為鄰接中心 $\text{Na}^+$ 的 $\text{Cl}^-$ ，○為鄰接上述 $\text{Cl}^-$ 的 $\text{Na}^+$ 。

( 圖片來源：James E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* )

在圖 2 中，假設中心 $\text{Na}^+$ 與最鄰近的 $\text{Cl}^-$ 間距離為 $r$ ，以庫倫靜電定律 ( $F = \frac{kQq}{r^2}$ ) 計算，異電荷離子的靜電引力與同電荷離子的靜電斥力如下：

1. 與中心 $\text{Na}^+$ 最鄰近的 $\text{Cl}^-$ 有 6 個，其靜

電引力為  $\frac{6}{r^2}$ ；

2. 與中心 $\text{Na}^+$ 次鄰近的 $\text{Na}^+$ 有 12 個，其靜電斥力為  $\frac{12}{2r^2}$ ；

3. 與中心 $\text{Na}^+$ 再次鄰近的 $\text{Cl}^-$ 有 8 個，其靜電引力為  $\frac{8}{3r^2}$ ；

4. 依此類推，氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力與同電荷離子的靜電斥力總和 =  $\frac{6}{r^2} - \frac{12}{2r^2} + \frac{8}{3r^2} - \frac{6}{4r^2} + \frac{24}{5r^2} - \frac{24}{6r^2} \dots$ 。

5. 由計算結果可知，氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力與同電荷離子的靜電斥力並不相等，且引力 > 斥力。

6. 若以能量表示，則 4 之計算式將改為：

$$\frac{6}{r} - \frac{12}{\sqrt{2}r} + \frac{8}{\sqrt{3}r} - \frac{6}{\sqrt{4}r} + \frac{24}{\sqrt{5}r} - \frac{24}{\sqrt{6}r} \dots = \frac{1}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \right)。$$

$6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \dots = 1.74756$ ，此數字總和稱為 Madelung 常數，以 $A$ 表示。

7. 問題來了！若是氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力大於同電荷離子的靜電斥力，理論上此離子晶體應該持續收縮，不可能以穩定的晶體結構存在。如何解釋此一結果呢？

三、對於此一問題，大家熟悉的「Born-Haber cycle」中的 Born 提出一個說法：

陰陽離子與「點電荷」不同，庫倫靜電定律只適用於點電荷，陰陽離子是具有電子雲的粒子，當距離很接近的時候，電子之間的排斥力急遽上升，他建議以下式表示排斥力造成的能量上升： $E_R =$

$\frac{B}{r^n}$ ， $B$  為 Born 常數。

因此，整個離子晶體的能量是  $U = E_c + E_R$ ，

$E_c$  為晶格能， $E_c = A \frac{N_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ， $E_R$  為排

斥能， $E_R = \frac{NB}{r^n}$ ， $N_A$  為亞佛加厥數。

## ■ 結語

此題(D)選項的敘述「氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力恰等於同電荷離子的靜電斥力，故十分穩定。」錯誤在「異電荷離子的靜電引力恰等於同電荷離子的靜電斥力」這句話。若要說明氯化鈉晶體如何獲得穩定的結構，則應該將(D)選項的敘述改為：「氯化鈉晶體中異電荷離子的靜電引力等於同電荷離子的靜電斥力與陰陽離子電子雲間的斥力和，故十分穩定。」

## ■ 參考資料

1. Ionic versus Covalent Bonding,  
<http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s12-ionic-versus-covalent-bonding.html>.
2. James E. Huheey, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 3<sup>rd</sup> Edition.