

## 剪不清、理還亂的元素活性關係

相信各位在高二「物質科學化學篇(下)」中，一定曾學過週期表第 1 族元素的相關性質。該族元素又稱為鹼金屬族或 IA 族，包含有六種元素：鋰 Li、鈉 Na、鉀 K、銣 Rb、鉍 Cs、鉍 Fr；而此族元素的活性，隨原子序增大而增大，亦即：鉍 > 鉍 > 銣 > 鉀 > 鈉 > 鋰，而鉍 Fr 是所有金屬中活性最大者。

但在高三「化學(下)」氧化還原反應的電化學單元，介紹各金屬元素的標準氧化電位，並根據此數值大小，排列各金屬的活性順序，所得結果則為：

鋰 > 銣 > 鉀 > 鉍 > 鋇 > 鋁 > 鈣 > 鈉 > 鎂 > 鋁 > 鉍 > (碳)

> 鋅 > 鉻 > 鐵 > 鎳 > 錫 > 鉛 > (氫) > 銅 > 汞 > 銀 > 鉑 > 金。

仔細檢視其中鹼金屬元素的活性關係，卻是：鋰 > 銣 > 鉀 > 鉍 > 鈉，鉍則因其為人造元素而不列入。為何兩者間會有如此大的差異？

要回答上述兩個問題，或許大家應該先思考一下，究竟「元素活性」的意義為何？從字面解釋，活性就是「活潑性」，元素活性愈大，愈容易發生反應，生成穩定化合物；但探討元素活性時，一定需要另一種物質參與該反應，且生成的化合物種類亦將隨之不同。換言之，決定元素活性順序的因素，除了元素本身的特性之外，還需同時考慮反應時的其他條件，甚至於溫度、壓力的不同，也會影響最後的實驗結果。

元素參與的反應，多為氧化還原反應，因此是否容易進行，可利用該反應的電位值、或能量變化值來判斷。通常電位值愈大、或反應進行時需自外界提供的能量愈少者，該反應將愈容易進行。

金屬的標準氧化電位值，是在溫度 25°C、壓力 1 atm、電解液濃度 1.0 M 時，與氫標準電極相連接，所測得的相對電位。其反應通式為(以 M 代表鹼金屬)： $M_{(s)} \rightarrow M^+_{(aq)} + e^-$  (注意各物質所標註的狀態)。但若從能量來討論，可發現此一反應包含若干個能量變化的過程：金屬的昇華熱、金屬原子的游離能、金屬離子的水合能等。試將各鹼金屬元素的相關數值整理如表一所示：

表一 25°C、1atm 時，鹼金屬族元素在水溶液中反應之能量(能量單位 kJ/mol)

	化學反應式	鋰 Li	鈉 Na	鉀 K	銣 Rb	鉍 Cs
昇華熱	$M_{(s)} \rightarrow M_{(g)}$	159.3	107.5	89.0	80.9	76.5
游離能	$M_{(g)} \rightarrow M^+_{(g)} + e^-$	520.2	495.8	418.8	403.0	375.7
水合能	$M^+_{(g)} \rightarrow M^+_{(aq)}$	-545	-436	-351	-326	-293
總能量變化	$M_{(s)} \rightarrow M^+_{(aq)} + e^-$	134.5	167.3	156.8	157.9	159.2
氧化電位	$M_{(s)} \rightarrow M^+_{(aq)} + e^-$	3.05V	2.71V	2.92V	2.93V	2.92V

由表一可發現，鉀、銣、鉍反應的總能量變化值差異不大，非常接近，而其氧化電位值亦有相似的關係，兩者不謀而合。鋰為該族元素中反應總能量變化最小者，只需吸收 134.5 kJ/mol 的能量即可進行反應，而其氧化電位為最大；相較

於此，鈉反應所需的能量最多，需要 167.3 kJ/mol，而其氧化電位則為最小。由此可推知：

**25°C、1atm，鹼金族元素在水溶液中的反應活性順序為：鋰 > (銣、鉀、銻) > 鈉。**

接著，再來討論非金屬元素第 17 族，也就是 VIIA 族或稱為鹵素族元素的活性問題；該族元素的活性討論與鹼金屬相似，但因鹵素於常溫、常壓時為雙原子分子，且具有不同的狀態，故其所討論的能量種類將有所不同。其中包含有： $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$  的相變能量、鹵素分子的鍵能、氣態鹵素原子的電子親和力 2 倍、氣態鹵素離子的水合能 2 倍；且因反應過程中，鹵素分子將得到電子進行還原反應，故須比較其還原電位值。試將各鹵素族元素的相關數值整理如表二所示：

表二 25°C、1atm 時，鹵素族元素在水溶液中反應之能量(能量單位 kJ/mol)

	化學反應式	氟 $\text{F}_2$	氯 $\text{Cl}_2$	溴 $\text{Br}_2$	碘 $\text{I}_2$
相變能量	$\text{X}_{2(\text{s})}$ 或 $\text{X}_{2(\text{l})} \rightarrow \text{X}_{2(\text{g})}$	—	—	30.9	62.4
化學鍵能	$\text{X}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{X}_{(\text{g})}$	154	239	193	149
電子親和力 $\times 2$	$2\text{X}_{(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{X}_{(\text{g})}^-$	-655.6	-697.4	-649	-590.4
水合能 $\times 2$	$2\text{X}_{(\text{g})}^- \rightarrow 2\text{X}_{(\text{aq})}^-$	-1024	-748	-680	-604
總能量變化	$\text{X}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{X}_{(\text{aq})}^-$	-1525.6	-1206.4	-1105.1	-983.0
還原電位	$\text{X}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{X}_{(\text{aq})}^-$	2.87V	1.36V	1.09V	0.54V

從計算所得的數據，可知鹵素在 25°C、1 atm 時，於水溶液系統的反應為放熱反應；釋放出的熱量愈多，表示該反應愈容易進行，其順序為：氟 > 氯 > 溴 > 碘，此一關係亦可由其還原電位值推得相同的結果。由此可推知：

**25°C、1atm，鹵素族元素在水溶液中的反應活性順序為：氟 > 氯 > 溴 > 碘。**

但若鹼金屬不是在水溶液系統進行反應，則將不會有水合現象發生，也就不須考慮水合能值，此時第 1 族元素反應時所需吸收的能量大小關係為(括號內為能量值，單位 kJ/mol)：鋰(679.5) > 鈉(603.3) > 鉀(507.8) > 銣(483.9) > 銻(452.2)，故此時的活性順序應為：銻 > 銣 > 鉀 > 鈉 > 鋰。

同理，如果鹵素不是在水溶液系統進行反應，也不須考慮其水合能值，此時該族元素反應時所能釋放的能量大小關係為(括號內為能量值，單位 kJ/mol)：氟(501.6) > 氯(458.4) > 溴(425.1) > 碘(379.0)，此時的活性順序為：氟 > 氯 > 溴 > 碘。

但完全根據元素反應時的能量變化值，即推論其於非水溶液系統進行反應的活性關係，此判斷方式並不完全正確。因為，當陰離子與陽離子形成時，彼此之間還會因為庫侖靜電引力相吸，交錯堆積成離子晶體，則此時就必須再進一步討論該晶體形成時的晶格能。由此可知，想要明確排列出各元素於不同反應條件時的活性順序，真的是剪不清、理還亂呀！！(原文登載於科學月刊第 451 期，2007 年 7 月版)