

谈熔点和沸点的变化规律

江苏省泗洪中学 223900 王贵武

一、分子晶体熔、沸点的变化规律

分子晶体是依靠分子间作用力即范德华力维系的,分子间作用力与化学键相比弱得多,使得分子容易克服这种力的约束,因此,分子晶体的熔、沸点较低。

1. 分子构型相同的物质 相对分子质量越大,熔、沸点越高。

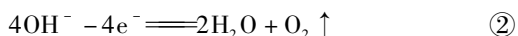
分子间作用力有三个来源,即取向力、诱导力和色散力。卤素单质由非极性分子构成,只存在色散力,随相对分子质量增大,分子内电子数增多,由电子和原子核的不断运动所产生的瞬时偶极的极性也就增强,因而色散力增大,导致熔、沸点升高。

同理 稀有气体的熔、沸点变化也符合这一规律 相对原子质量越大,熔、沸点越高。

2. 分子构型相同的物质,能形成氢键时,熔、沸点升高。

在常温下,绝大多数非金属元素的氢化物都是气态的(只有 H_2O 例外),气态氢化物的熔、沸点理应遵循第 1 条规律,随着相对分子质量的增大而升高,但是由于 NH_3 、 H_2O 、 HF 可以形成氢键,使简单分子缔合成较大的分子,在发生相变时,不仅要克服原有的分子间作用力,而且要吸收更多的能量,使缔合分子解聚,因而造成 NH_3 、 H_2O 、 HF 的熔、沸点反常,特别是水分子中有 2 个 $H-O$ 键和 2 对孤对电子,一个水分子可以同时形成 2 个氢键,所以水的熔、沸点最高,在常温下呈液态。

► 极上反应可以是:



究竟哪个反应优先发生,除了与 Cl^- 和 OH^- 失去电子的难易程度有关外,也与二者的浓度有关。实际上使用的是饱和食盐水。

由于 Cl^- 的浓度远远大于 OH^- 的浓度,因此

含有 $-OH$ 或 $-NH_2$ 的化合物,如含氧酸、醇、酚、胺等,因分子间能形成氢键,它们的熔、沸点往往比相对分子质量相近的其他物质高。以 $CHCl_3$ 为例,氯仿是强极性分子,但不形成氢键,相对分子质量为 119.5,熔点为 $-63.5^\circ C$,沸点为 $61.2^\circ C$,而相对分子质量仅有 60,但含 $-OH$ 的乙酸熔点为 $166^\circ C$,沸点为 $117.9^\circ C$ 。磷酸、硼酸相对分子质量都不超过 100,但由于氢键的形成,使它们在常温下都呈固态。

3. 相对分子质量相近时,分子的极性越强,熔、沸点越高。

表 1 列出第 3 周期气态氢化物的熔、沸点。

表 1

	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
熔点/ $^\circ C$	-185	-133	-83	-114
沸点/ $^\circ C$	-112	-85	-62	-84

表 1 中所列氢化物的相对分子质量相近,且都是等电子体,但它们的熔、沸点却有较大差别。甲硅烷是非极性分子,熔、沸点最低,从左到右,随分子极性的增强,熔、沸点逐渐升高。但极性最强的 HCl 却反常地低于 H_2S ,这是由于氯原子半径小于硫原子半径, HCl 分子小于 H_2S 分子,使色散力变小,故熔、沸点较 H_2S 低。

4. 同分异构体的熔、沸点变化。

在中学教材中,为了突出同分异构体是不同的物质,在其结构式下面均列出了它们的沸点(见表 2)。

反应①优先进行,在阳极产生 Cl_2 ,若食盐水浓度较小,或 OH^- 在阳极附近的浓度增大某一程度时,反应②也可进行,即同时放出 Cl_2 和 O_2 ,所以,为了使电解反应能够顺利进行,工业上采用不断补充饱和食盐水并及时排出 $NaOH$ 溶液的措施。

(收稿日期:2015-01-26)

表 2

	正戊烷	异戊烷	新戊烷	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
熔点/℃	-129.7	-159.6	-20	-25	-47.4	13.2
沸点/℃	36.07	27.9	9.5	144.4	139.1	138.4

分析表 2 数据可知,新戊烷分子呈中心对称,接近球状,沸点最低;正戊烷分子最长,呈锯齿形链状,分子间的运动最困难,沸点最高。3 种戊烷异构体的熔点相差更大,异戊烷的对称性最差,在凝结成固态时,最不容易排列整齐,熔点最低;新戊烷对称性强,熔点比其它异构体高 100℃ 以上。同理可解释 3 种二甲苯的熔、沸点变化。

二、原子晶体的熔、沸点变化规律

原子晶体中各原子以共价键相结合,共价键有饱和性和方向性,只要键不被破坏,相邻的原子就不能自由地移动。由于原子晶体在熔化时必须破坏很大一部分共价键,在气化时几乎要破坏全部共价键,所以原子晶体都具有很高的熔、沸点。

原子晶体熔、沸点变化规律是原子半径越小,键长越短,键能越大,熔、沸点越高。如金刚石的熔点为 3350℃,硅的熔点为 1410℃,锗是 937℃。由此规律可以推知 SiC 的熔点应介于 1410℃ ~ 3350℃ 之间,BN 是耐高温材料。

具有层状结构(如石墨、黑磷)、链状结构(如硒、碲、红磷等)的晶体在熔化时,也需断裂大部分共价键,所以熔、沸点也较高。

三、金属晶体的熔、沸点变化规律

在金属晶体中,金属原子是靠自由电子和金属离子间的相互作用结合在一起的,金属熔化时,金属键并没有被破坏,只是原子间的距离略有增大,当液态金属变为气体时,金属键完全被破坏,分离成单个原子,因此,金属的沸点往往比熔点高得多。

1. 同周期金属的价电子数越多,熔、沸点越高。

金属晶体内自由电子数增多,金属键合能力增强,欲使金属熔化或气化则需较高温度。如 Na、Mg、Al,参与成键的电子数增多,且半径减小,故熔、沸点依次升高(见表 3)。

表 3

	Na	Mg	Al
熔点/℃	97.8	651	660
沸点/℃	892	1107	2467

2. 主族金属的半径越大,熔、沸点越低。

同主族金属价电子数相同,半径的增大使得金属键减弱,导致熔、沸点降低,如碱金属从 Li 到 Cs,熔点由 180.5℃ 依次降低,Cs 的熔点仅为 28.4℃,放在手心上就可以熔化。

以上两条规律仅对次外层是稀有气体结构的典型金属是适用的。过渡金属的熔、沸点都很高,熔点普遍超过 1000℃,沸点大部分高达 3000℃,其中钨的熔点是 3380℃,沸点是 5927℃,产生这种现象的原因是 d 电子参与成键,使金属键增强。铜副族因还有部分 d 电子较活泼,其熔、沸点仍较高,但锌副族的 d 电子稳定,其熔、沸点明显下降,此后进入了低熔区,低熔区金属的价电子虽不少,但活动性差,不能全部成为自由电子,金属键弱,导致熔、沸点低。

四、离子晶体的熔、沸点变化规律

离子晶体阴、阳离子依靠较强的静电作用维系在一起,每个离子周围都被一定数目的带相反电荷的离子所包围,欲使离子晶体熔化,离子必须剧烈运动,使自身不被约束在固定位置,这需要较高的温度,所以离子晶体熔点较高,常温下都呈固态。欲使离子从熔体中逸出,形成离子对,则需更高的温度,所以离子晶体的熔、沸点差值也较大,很多离子晶体在未气化时就已发生分解。下面只讨论熔点的变化规律。

1. 离子所带电荷相同,半径越大,熔点越低。

如卤化钠中,随卤离子半径的增大,阴、阳离子的核间距增大,静电作用减弱,熔点降低。

2. 离子间距离相近,离子所带电荷越多,熔点越高。

如 NaF、CaF₂、CaO 的离子间距离相近,但它们的熔点依次升高,CaO 的熔点高达 2570℃,这是由静电作用的本性决定的,由此可知,MgO、Al₂O₃ 的熔点更高,是良好的耐火材料。

事实上,以上规律只适用于典型的离子化合物。由于受阴、阳离子间极化作用的影响,使离子键向共价键方向过渡,离子晶体向分子晶体方向转化,导致熔点降低。如 K⁺ 离子半径(133pm)比 Ag⁺ 离子(126pm)大,但 KCl、KBr 的熔点(分别是 776℃ 和 730℃)明显高于 AgCl 和 AgBr 的熔点(分别是 455℃ 和 432℃)。

(收稿日期:2015-01-26)