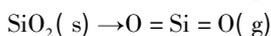


晶体熔沸点探秘

上海市嘉定第一中学 201800 王双丽

1. 原子晶体

原子晶体的熔沸点一般很高,在这类晶体中,占据在晶格结点上的质点是原子,原子间是通过共价键相互结合在一起的,在原子晶体中不存在单个的小分子,而是把整个晶体看成是一个大分子。在这类晶体中由于原子之间的共价键十分强,又具有饱和性和方向性,即键的强度较高,要拆开这种原子晶体中的共价键需要消耗较大的能量,所以原子晶体一般具有较高的熔沸点。例如,金刚石的熔点为 3849 K、沸点为 5100 K,二氧化硅的熔点为 1973 K、沸点为 2503 K。但需要指出原子晶体的熔化甚至沸腾并不需要破坏所有的共价键。例如,原子晶体 SiO_2 气化过程为:



由此可见 SiO_2 的气化是把 SiO_4 四面体中的 4 个强的 $\text{Si}-\text{O}$ σ 键变成 2 个 σ 键和 2 个较弱的 π 键。由于共价键的键能大,即使实现上述的转化也需消耗很多能量,故 SiO_2 的熔沸点很高。

2. 离子晶体

离子晶体的晶格结点是正负离子。正负离子之间通过静电引力结合在一起,这种化学键称为离子键[离子键的键能:拆开 1 mol 气态“离子键分子”(例如 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$) 得到气态中性原子(Na 和 Cl) 所需要的能量。例如, NaCl 的键能为 $450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因气态离子型分子通常遇不到,故该定义实用价值不大]。正负离子的空间排布情况不同,离子晶体的空间结构也不同。一般决定离子晶体空间构型的因素有正负离子的半径比的大小、离子的电子层构型、离子的数目、正负离子的相互极化程度以及外界条件等。离子晶体中,一个离子周围异电性离子的个数受离子半径比等因素制约,没有饱和性和方向性。离子晶体中离子间的化学作用力并不限于一对正负离子之间,而是遍及所有离子之间。整个离子晶体中离子之间的静电作用力是所有这些离子的静电吸引力和排斥力的总和,称为晶格能(点阵能)[晶格能(U):

是将 1 mol 离子晶体里的正负离子(克服晶体中的静电引力)完全气化而远离所需要吸收的能量(数符为 +)。例如, $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$ $U = 786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]。晶格能的大小主要与离子晶体中离子电荷、离子间核间距等因素有关(电荷越高、半径越小,晶格能越大),此外晶格能还与离子晶体中离子的排列方式(结构类型)有关。晶格能越大,离子晶体的熔沸点越高。需要指出的是,由于以离子键结合的离子化合物在气相中并不是以单个离子而是以离子对、甚至离子群的形式存在,气化的离子晶体只需克服晶格能与离子对或离子群的内部所具有的静电作用能之差即可。经测定实际气化所需的能量大约是其晶格能的 1/4 左右。尽管这样但由于离子晶体的晶格能本身很大,离子晶体气化所需的能量仍就很高,故离子晶体具有较高的熔沸点。例如, NaF 的熔点为 1266 K、沸点为 1968 K。

需要强调一点,由于正负离子相互极化作用使得一些离子化合物已经从经典的离子型化合物向共价型过渡,导致其配位数减少,熔沸点降低,颜色加深,水溶性减弱,热稳定性减弱等。例如, AlF_3 (离子型) 的熔点为 1283 K、沸点为 1533 K; AlCl_3 (共价型) 的熔点为 463 K (加压)、沸点为 451 K (升华)。

3. 金属晶体

金属晶体的晶格结点是金属原子或金属阳离子,金属晶体中质点之间的化学作用力称为金属键。金属键是一种遍布整个晶体的离域化学键。金属的熔化甚至沸腾一般也不需要克服全部的金属键键能。例如,气态钠就是以 Na_2 形式存在。金属的熔沸点高低相差很大,有熔点很高的钨(3700 K)、铯(3400 K),也有熔点很低的汞(234.2 K)、镓(302.8 K)等,汞在常温下是液态,而镓放在手心中即可熔化。其原因除了金属键本身强度不同之外,还与金属液化和气化后所呈现的状态不同有关。对于金属镓来说,它的晶格 ▶

《碱金属》疑难问题解析

江苏省盐城中学 224000 陈宏兆

1. 钠跟酸反应时,应考虑些什么?

钠跟盐酸或稀硫酸反应时,应分两种情况来考虑:

(1) 若酸过量,则只考虑钠与酸的反应。

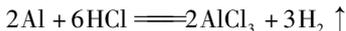
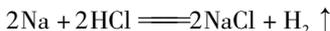
(2) 若钠过量,则过量的钠还要与水反应,不能认为钠先与水反应生成 NaOH,NaOH 再与酸发生复分解反应。

由上述可知,不论哪种情况,都是钠先与酸反应。

例 将钠、镁、铝各 1 mol 分别投入到 1 mol/L 200 mL 盐酸中,经充分反应后生成氢气体积(标准状况下)由大到小的顺序是()。

- A. 铝 > 镁 > 钠
- B. 钠 > 镁 > 铝
- C. 镁 > 铝 > 钠
- D. 钠 > 铝 = 镁

解析 钠、镁、铝与盐酸反应如下式:



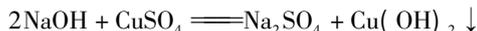
从上式可知 1 mol 钠置换出 0.5 mol 氢气,1 mol 镁置换出 1 mol 氢气,1 mol 铝置换出 1.5 mol

氢气,因此在盐酸足量的条件下,物质的量相同的钠镁铝置换出氢气体积的大小顺序是:铝 > 镁 > 钠。

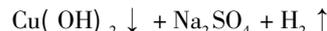
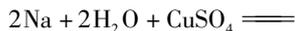
此题是盐酸不足量,盐酸只有:1 mol/L × 0.2 L = 0.2 mol,与镁完全反应只能产生 0.1 mol 氢气,与铝完全反应也只能产生 0.1 mol 氢气,而钠还要与水反应生成氢气,这样 1 mol 钠与盐酸和水完全反应可以生成 0.5 mol 氢气,而镁、铝与冷水不反应,所以生成氢气体积由大到小的顺序是:钠 > 铝 = 镁,D 为正确选项。

2. 钠与盐溶液反应的机理是什么?

钠与 CuSO₄ 或 FeCl₃ 等一些盐溶液反应时,均为钠先与水反应,生成的碱再与盐反应生成氢氧化物沉淀,不发生简单的置换反应。如:



即:



同理:

▷

► 结构较为特殊,在其晶格结构中存在着原子对,原子对内部结合力大,原子对之间的结合力小,熔融态镓仍以一定的原子对结合体形式存在,所以镓熔化只需要克服部分原子对间弱的结合力,这便是金属镓熔点很低的原因所在。但气态镓则以单原子形式存在,由此可见镓沸腾时不仅要完全打破原子对间的结合力,还需完全破坏原子对内部强大的结合力,因此金属镓的沸点很高(2343 K)。金属镓的熔点与沸点相差特大,镓处于液态的温度区域特宽,故常用来做液态温度计。

4. 分子晶体

分子晶体的晶格结点上 是分子,分子与分子之间是以微弱的分子间作用力相互结合。这种作用力远小于离子键和共价键的结合作用,相互作用能大都在几到几十千焦每摩尔的范围内,比其

他化学键的键能(约为一百到几百千焦每摩尔)小得多,所以分子晶体一般来说熔点低。例如,低温下氖晶体熔化时,需要克服氖原子间的部分色散力。氖气化时需要克服质点间的全部作用力。因氖的色散力很小,故氖的熔、沸点都很低。但必须指出并不是所有的分子晶体气化时都需要克服质点间的全部作用力。例如,氟化氢气化时,氟化氢的蒸气并不是单个氟化氢分子,而是由多个氟化氢分子组成的缔合分子(HF)_n。据测定此缔合分子的平均相对分子质量约为 70,这相对于每个缔合分子由 3.5 个氟化氢分子组成。由此可见,氟化氢沸腾并不需要破坏所有的分子间氢键和范德华力,而只需破坏其中的一部分即可气化(氟化氢的熔点为 189.61 K、沸点为 292.67 K)。

(收稿日期:2015-02-22)