

关于“物质结构与性质”的八问

广西防城港市高级中学 538000 陈泳吉

一问： σ 键一定比 π 键稳固吗？

原子轨道沿核间连线方向以“头碰头”的方式相互重叠所形成的共价键叫 σ 键；原子轨道在核间连线两侧以“肩并肩”的方式相互重叠所形成的共价键叫 π 键。在有机化合物中，碳原子与碳原子之间形成 π 键的重叠程度要比 σ 键的重叠程度小得多。所以，碳原子与碳原子之间形成的 σ 键比 π 键牢固。大多时候 σ 键比 π 键牢固，但也有特例：如 N—N 键的键能为 $159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的键能为 $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，不难看出氮气中 π 键比 σ 键稳定。这是由于氮的原子半径小，价电子层没有可用于成键的 d 轨道，N—N 单键形成时，未成键的孤对电子排斥得很厉害，键能反常的小。氮原子易于形成 p - p π 键，所以， $\text{N} = \text{N}$ 和 $\text{N} \equiv \text{N}$ 中多重键的键能比其他元素大。故 σ 键不一定比 π 键稳固。

二问：共价键的键长越短，键能一定越大吗？

当两个原子间形成共价键时，原子轨道发生重叠。原子轨道重叠的程度越大，共价键的键能越大，两原子核间的平均距离——键长越短。这只是一般规律，因为影响键能的因素一般有下列 4 种：①原子轨道的种类及性质，s 轨道的成键能力不及 p 轨道；②原子半径的影响，一般原子半径越小，键能越大；③孤对电子及空轨道的影响；④键的极性的影响，键的极性增大，键能也增大。如 N—N 键，键长为 141 pm，键能为 $159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而 C—C 键，键长为 154 pm，键能为 $348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，形成这种差异的原因主要就是由于孤对电子的影响。故共价键的键长越短，键能不一定越大。

三问：相同原子间形成的共价键一定是非极性键吗？

当原子间形成共价键时，若两个成键原子吸

▶稳定性不同的混合物分离，操作时对混合物进行加热或进行灼热处理，热稳定性较差的物质则会分离出来，从而达到分离提纯的目的。如采用热分离法去除 Na_2CO_3 中含有的 NaHCO_3 杂质。

(4) 转纯法 转纯法指加入某种试剂，使混合物中的杂质转化为所需的提纯物质，一般适用于杂质含有不同价态的相同元素的提纯，可以通过添加氧化剂或还原剂的方式将杂质元素转化为所需价态元素的提纯物。

(5) 酸碱处理 酸碱处理法利用的是混合物组成成分与酸碱反应的性质不同进行的分离，一般用于提纯物质不与酸（或碱）反应，而杂质能够与酸（或碱）反应的情形，可以用酸（或碱）作为除杂试剂将杂质去除。如可以通过加入过量的 NaOH 溶液来去除 Fe_2O_3 中的 Al_2O_3 ，又如加入 HCl 溶液来去除 SiO_2 中的 CaCO_3 。

(6) 氧化还原 氧化还原法利用的是混合物组成成分的氧化还原性不同进行的分离提纯操作。操作时需要添加合适的氧化剂或还原剂，使杂质与试剂进行反应从而转化为被提纯的物质或

易分离的物质。如可以向含有杂质 SO_2 的 CO_2 混合气体中加入酸性的 KMnO_4 ，又如向含有 FeCl_3 杂质的 FeCl_2 溶液中加入 H_2O_2 溶液。

(7) pH 调节法 pH 调节法指的是通过向混合溶液中添加试剂来调节溶液的 pH 值，从而使其中的某成分生成沉淀而去除。在操作时一般向溶液中加入对应的难溶物或者微溶物。如去除 CuCl_2 溶液中的 FeCl_3 杂质，由于 FeCl_3 的水解会使原溶液呈酸性，则可以加入 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 来使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而去除。

(8) 电解法 电解法指的是利用电解原理对物质的分离提纯，一般杂质金属作为电解池的阳极，纯金属作为阴极，含有纯净金属的盐溶液作为电解质溶液。如工业上采用电解法冶炼铝，或电解法精炼铜。

(9) 络合法 络合法利用的是混合物中的某种物质溶液形成络合物的性质进行的分离提纯操作。例如在对 Al_2O_3 和 ZnO 的混合物进行分离时，可以采用络合法。

(收稿日期：2018 - 03 - 25)

引电子的能力相同,共用电子对不发生偏移,这样的共价键叫非极性共价键,简称非极性键。对于结构对称的分子而言,相同原子之间形成的共价键一般为非极性键,如:Cl—Cl、H—H、CH₂=CH₂等。但对于分子结构不对称的分子来说,情况就不尽如此,如乙醇分子,在CH₃—CH₂—OH分子中,由于氧的电负性比较大,引起两个碳原子上的电荷分布不相同,C—C之间形成的共用电子对偏向直接与氧原子相连的碳原子。C—O之间形成的共价键为极性共价键。故相同原子间形成的共价键不一定是非极性键。

四问:由相同元素构成的单质一定是非极性分子吗?

对于大多数非金属单质来说,其分子一般是由双原子构成,如N₂、O₂、Cl₂等,但也有少数分子由多原子构成,如O₃、C₆₀、N₇₀等。对于多原子构成分子的非金属单质,情况就可能不同,如O₃分子,分子由3个氧原子构成,其分子构型为“V”型,其结构如图1所示,分子中有2个σ键,一个大π₃⁴(由3个原子4个电子形成)的大π键,中心的氧原子有一对未成键的孤对电子,所以O₃分子为极性分子。

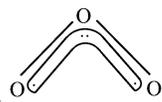


图1

故由相同元素构成的单质不一定是非极性分子。

五问:化学式相同的物质空间结构一定相同吗?

用化学符号表示物质组成的式子,叫化学式,可见化学式只能反映物质的组成,而不能反映物质的结构,因此化学式相同的物质空间结构可能不同。如氧化铝的晶体结构有三种,分别为α-Al₂O₃、β-Al₂O₃、γ-Al₂O₃;其中α-Al₂O₃为六方紧密堆积,γ-Al₂O₃为立方面心紧密堆积。又如Pt(NH₃)₂Cl₂存在如图2所示两种同分异构体;而有机物中的同分异构体则更多。故化学式相同的物质空间结构不一定相同。

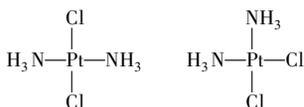


图2

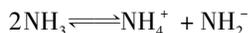
六问:由分子构成的纯净物中一定只存在一种微粒结构吗?

有些物质由分子构成,物质中只存在一种分

子,如白磷中只存在P₄一种分子;但有一些物质,在液态或熔融状态时存在着自耦电离,如:水中有

$$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

的电离平衡,液氨中有



的电离平衡,所以在水中有H₂O、H₃O⁺、OH⁻等微粒;在液氨中有NH₃、NH₄⁺、NH₂⁻等微粒。其中OH⁻为直线型,H₂O、NH₂⁻为V型,NH₃、H₃O⁺为三角锥型,NH₄⁺为正四面体型。故由分子构成的纯净物中不一定只存在一种微粒结构。

七问:同一物质在不同状态时结构相同吗?

在通常情况下,分子晶体在不同状态时只是改变分子间的距离,其分子结构不会发生改变,但有些物质会发生分子间的聚合,如AlCl₃分子,在固态时为单分子结构,分子构型为平面三角形(如图3所示),在熔融状态时为双分子结构Al₂Cl₆,其分子构型如图4所示。又如钠,在固态时为金属晶体,而在气态时却变为钠分子,其分子式为Na₂。故同一物质在不同状态时结构不一定相同。

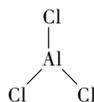


图3

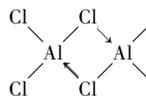


图4

八问:微粒空间排列相同,其化学式一定相同吗?

微粒空间排列相同,但如果是不同的晶体,其化学式则不同,如最近发现一种由钛原子和碳原子构成的气态团簇分子,其结构如图5所示,顶角和面心的原子是钛原子,棱的中心和体心的原子是碳原子,它的化学式是

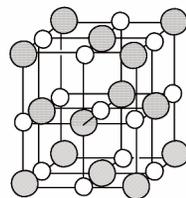


图5

(2000年全国高中生化学竞赛初赛试题)。很多学生受NaCl晶胞的影响,误认为正确答案为TiC(错用均摊法求出其化学式为TiC),而题目中明确了钛原子和碳原子构成的是气态团簇分子,由此可见正确的化学式应是Ti₁₄C₁₃。故微粒空间排列相同,其化学式不一定相同。

(收稿日期:2018-06-10)