

关于“物质结构”的若干问题

山东省博兴第一中学 256500 任瑞鹏

一、关于微粒(原子、离子)半径大小的比较

本文所提的微粒是指原子、简单阳离子、简单阴离子。

微粒半径的大小,对微粒的性质有很大影响,从而导致微粒组成的物质在结构和性质上发生相应的变化。如同一主族或同一周期元素的原子半径越大(稀有气体除外),微粒的金属性越强,越容易失去电子,阳离子半径越大,氧化性越弱;阴离子半径越大,离子的还原性越强等。

离子半径的大小,是影响离子晶体空间构型和阴、阳离子个数比的重要因素之一。离子晶体中,阴、阳离子半径的相对大小,对晶体的热稳定

性、溶解性等也有一定的影响。

有关判断微粒半径大小的方法,笔者总结出“三看”。

一看电子层,层多半径大。一般来说,微粒的电子层越多,半径越大,如同一主族元素从上到下,电子层数增多,原子、离子半径均增大。但是由于离子半径的大小不仅取决于核外的电子层数,还取决于核内的有效核电荷数,因此,存在着一些例外情况,如 Li^+ 只有一个电子层, Al^{3+} 两个电子层,但 $r(\text{Li}^+) (0.68 \text{ \AA}) > r(\text{Al}^{3+}) (0.51 \text{ \AA})$ 。

二看核电荷,核电荷大者半径小。

(1) 对于同一周期元素(电子层数相同)的原

► 可理解为反应(V)生成的 NaHCO_3 再与多余 HF 发生反应(I)。答案略。

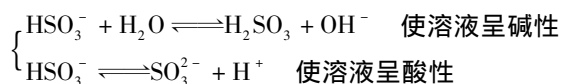
四、弱酸酸式盐溶液酸碱性问题

表 3 几种弱酸的电离常数(25℃)

弱酸	电离常数
H_2SO_3	$K_1 = 1.3 \times 10^{-2}$
	$K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$
H_3PO_4	$K_1 = 7.1 \times 10^{-3}$
	$K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$
	$K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$

例 3 由表 3 所列数据判断常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_3$ 溶液呈____(填“酸性”、“中性”或“碱性”)。

分析



溶液的酸碱性取决于水解占主要的,还是电离占主要的。如何判断两个反应谁是主要的呢?

$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ (第二步水解)

$$K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HSO}_3^-)}$$

$$= \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_1}$$

由表 3 中数据得 $K_h = \frac{K_w}{K_1} = 7.7 \times 10^{-13}$, HSO_3^-

水解常数小于 HSO_3^- 电离常数,故 HSO_3^- 的电离是主要的,即 NaHSO_3 溶液呈酸性。

同理,分析 NaH_2PO_4 溶液的酸碱性:

$K_h(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{K_w}{K_1} = 1.4 \times 10^{-12} < K_2(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6.3 \times 10^{-8}$,所以 H_2PO_4^- 的电离是主要的,即 NaH_2PO_4 溶液呈酸性。

同理,分析 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液的酸

碱性: $K_h(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_2} = 1.6 \times 10^{-7} > K_3(\text{HPO}_4^{2-})$

$= 4.2 \times 10^{-13}$,所以 HPO_4^{2-} 的水解是主要的,即 Na_2HPO_4 溶液呈碱性。

小结:由上面的推导过程,可以得到酸式盐溶液的酸碱性判断依据(其中 K_n 为酸式根电离常数, K_{n-1} 为酸式根上一级电离常数):

(1) $K_{n-1} \cdot K_n > K_w$ 溶液呈酸性

(2) $K_{n-1} \cdot K_n = K_w$ 溶液呈中性

(3) $K_{n-1} \cdot K_n < K_w$ 溶液呈碱性

(收稿日期:2017-01-20)

子(稀有气体元素除外),随核电荷数递增,原子半径递减。如 $r(\text{Na}) > r(\text{Mg}) > r(\text{Al}) > r(\text{Si}) > r(\text{P}) > r(\text{Cl})$ 。

(2) 对于电子层结构相同的离子,随核电荷数增多,半径减小。如 $r(\text{S}^{2-}) > r(\text{Cl}^-) > r(\text{K}^+) > r(\text{Ca}^{2+})$ 。

三看电子数,电子数多者半径大

(1) 同一种元素的阳离子比其原子半径小,如: $r(\text{Na}) > r(\text{Na}^+)$;

(2) 同一元素的阴离子比其原子半径大,如 $r(\text{S}^{2-}) > r(\text{S})$;

(3) 同一元素的阳离子电荷数多的比电荷数少的半径小,如 $r(\text{Fe}^{3+}) < r(\text{Fe}^{2+})$;

(4) 同一元素的阴离子半径大于阳离子半径,如 $r(\text{H}^-) > r(\text{H}^+)$ 。

二、关于饱和结构与稳定结构

有人说,饱和结构一定是稳定结构,稳定结构也就是饱和结构。其实,并不一定,饱和结构的构型就是 2 电子型(如 He 、 Li^+ 、 Be^{2+}) 和 8 电子型(如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 S^{2-} 、 Cl^- 等) 两种。从化学性质上看,这两种结构确实是稳定的结构。此外 18 电子构型也应称为饱和结构,但这种结构不一定是稳定结构,如 Cu^+ 的各电子层都已达饱和,但它并不稳定,易被氧化成 Cu^{2+} 。稳定结构也不一定是饱和结构,如 Cu^{2+} 相对 Cu^+ 要稳定, Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 稳定,还有 Au 、 Pt 等贵金属的化学性质都很稳定,但它们的电子层结构并不都是饱和的结构。

三、关于晶体的熔、沸点

1. 不同类型的晶体,因为粒子间作用力强弱顺序为:化学键 > 氢键 > 范德华力,所以熔沸点的大小顺序为:原子(离子)晶体 > 分子晶体。

2. 相同类型的晶体比较原则:

(1) 离子晶体:离子晶体中的结构微粒是阴、阳离子,质点间的作用力是离子键。离子键的强弱取决于离子所带电荷数和离子半径大小。离子所带电荷数越多、半径越小,则离子键越强,其晶体的熔沸点也越高,如 MgO 的熔点大于 NaCl 的熔点, NaCl 的熔点小于 LiCl 的熔点。

(2) 原子晶体:原子晶体是原子靠共价键相结合的,共价键的强弱由键能、键长大小决定,原子半径越小,键长越短,键能越大,其晶体的熔沸

点越高。如熔点:金刚石(C) > 金刚砂(SiC) > 晶体硅(Si)。

(3) 分子晶体:分子晶体质点间的作用是范德华力和氢键。

①有氢键的熔沸点高于没有氢键的。如: HF 的熔沸点高于 HCl 。

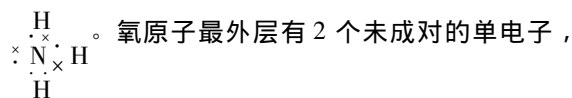
②对组成和结构相似的分子晶体,一般随着相对分子质量的增大,分子间作用力增强,其晶体的熔沸点升高。如 SiH_4 的熔沸点高于 CH_4 。

(4) 金属晶体:金属晶体是靠自由电子与金属阳离子间形成的金属键结合的。金属键的强弱取决于金属的价电子数和金属的离子半径。一般来说,价电子数越多、离子半径越小,金属键越强,其晶体的熔沸点越高,如熔沸点: $\text{Al} > \text{Mg}$ 。

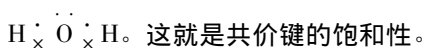
四、关于共价键与离子键

为什么共价键有方向性和饱和性,而离子键没有方向性和饱和性呢?

共价键是通过电子云重叠(严格地讲是原子轨道重叠)而形成的。电子云有一定的空间伸展方向,电子云必须沿电子云密度最大的方向重叠,这样形成的共价键才越牢固,生成分子的能量才最低,才最稳定。这就是共价键的方向性。一般最外层有几个未成对电子,就能形成几对共价键,如氮原子最外层有 3 个未成对的单电子,它就和 3 个氢原子形成 3 对共价键,其电子式为:



它就和 2 个氢原子形成 2 对共价键,其电子式为:



这就是共价键的饱和性。

离子键是阴、阳离子间的静电作用,每个离子都与周围带异种电荷的离子在任何方向上发生强烈的吸引,一个离子吸引相反电荷的离子数可超过它的化合价数,但这并不意味着可以吸引任意多的离子。实际上,由于空间效应,一个离子吸引带相反电荷的离子数也是一定的,如在 NaCl 晶体中 1 个 Na^+ 吸引 6 个 Cl^- ,同时 1 个 Cl^- 吸引 6 个 Na^+ ,也可以说, Na^+ 与 Cl^- 的配位数都是 6;而 Cs^+ 与 Cl^- 的配位数却是 8 个,所以说离子键没有方向性和饱和性。

(收稿日期:2017-04-15)