

物质结构和性质的关系

中学化学疑难浅析

周志华 著

科学普及出版社

内 容 提 要

本书系中学化学教学辅导和参考资料。运用化学键理论，作者结合中学化学教学中的疑难问题，并联系生产和生活实际，深入浅出地阐明物质结构与性质的关系，包括化学键、晶体结构、分子间力、离子极化与硬度、沸点、表面张力、传热、导电、颜色、溶解度、酸碱性、金属性与结构的关系，帮助读者在掌握这些规律的基础上提高灵活运用化学知识，以及分析和解决中学化学教学中的疑难问题的能力。由于笔者过去从事中学化学教学多年，目前正从事物质结构的教学与研究，因此本书的选材、问题解答和探讨比较切合中学化学教师的需要。

本书读者对象为中学化学教师和师范院校化学系的师生，对其他从事化学教育和科研人员也有一定参考价值。

物质结构和性质的关系

中学化学疑难浅析

周志华 著

责任编辑：刘 浏

封面设计：马明扬

科学普及出版社出版(北京海淀区白石桥路32号)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
保定市科技印刷厂印刷

开本：787×1092毫米1/32 印张：7.5 字数：165千字
1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷
印数：1—6,400册 定价：1.30元
统一书号：13051·1489 本社书号：1193

前 言

多年来，在与许多中学化学教师的接触中，了解到中学化学教学中经常遇到的一些疑难问题，其中相当一部分问题涉及物质结构与性质的关系。在争取为中学化学教学做点工作的思想指导下，编写了这本书，主要着眼于化学键、分子间作用力、氢键和物质聚集状态对宏观性质的影响。重点是想深入浅出地阐明结构与性质的关系，揭示性质变化的一般规律，帮助读者掌握规律，提高灵活运用化学知识的能力。

为了加深读者对有关问题的理解，本书在知识的深度和广度上比现行中学化学内容有较大提高和扩展。针对每个论题，列举了一些联系生产、生活实际的例子，每节后都编有一些思考题供读者练习。该书适合于中学化学教师和具有高中程度的读者阅读，对大学低年级学生和科技人员也有一定参考价值。

在本书编写过程中，王夔、邵美成、应礼文等先生曾给予热情指导，在此深表谢意。

由于水平所限，难免存在缺点和错误，恳请广大读者批评指正。

编 者

1982

目 录

导 言	1
第一章 晶体结构和化学键的一般知识	3
一、物质的性质——简单而又复杂的问题	3
二、晶体的基本知识	4
1. 晶体的一般特征	5
2. 晶格和晶胞	6
3. 根据微粒的类型对晶体进行分类	8
4. 化学式与分子式——一个容易混淆的问题	13
思考题	13
三、离子相互作用的复杂性	14
1. 离子极化	14
2. 影响离子极化作用强弱的因素	15
思考题	16
四、离子晶体的堆积方式和比较晶体牢固 程度的量——晶格能	17
1. 离子晶体的堆积方式	18
2. 影响离子堆积方式的因素	19
3. 比较晶体牢固程度的量——晶格能	22
思考题	23
五、化学键的描述	23
1. 键型	23
2. 键长	25
3. 键能	25

4. 键角.....	27
思考题.....	28
第二章 化学物质的组成、结构与物理性质间的关系.....	29
一、影响硬度的因素和各类物质硬度变化的规律.....	30
1. 硬度的概念.....	30
2. 硬度大小与微粒间结合力的关系.....	31
3. 离子晶体硬度大小的规律.....	32
4. 原子晶体硬度大小的规律.....	33
5. 金属的延展性和硬度.....	35
6. 合金的延展性和硬度.....	38
7. 影响硬度的其它因素.....	40
思考题.....	41
二、物质的熔点与结构间的关系、物质熔点变化规律.....	41
1. 熔融过程.....	42
2. 熔点高低的一般规律.....	44
3. 离子晶体熔点高低的规律.....	45
4. 分子晶体熔点高低的规律.....	47
5. 金属的熔点.....	50
6. 影响熔点的其它因素和高纯度物质的制备.....	53
7. 实例分析.....	55
8. 液体的过冷.....	56
9. 液晶和液晶的特性.....	58
思考题.....	60
三、沸点——液体中微粒间结合力强弱的重要标志.....	61
1. 沸点高低的一般规律.....	61
2. 离子型化合物沸点变化规律.....	63
3. 共价型网状固体的沸点.....	65

4. 金属的沸点	66
5. 范德华力结合的物质的沸点	67
6. 影响沸点的其它因素	71
思考题	73
四、表面张力和表面活性剂	74
1. 表面张力	74
2. 表面活性剂及其应用	77
3. 表面活性剂的结构与其性质的关系	80
思考题	83
五、传热、导电机理与物质结构的关系	83
(一) 导热性	83
1. 气体、液体、固体的热传导机理	84
2. 金属热传导机理	87
3. 如何改变材料的导热性能	87
(二) 导电性	89
1. 熔盐的导电性	89
2. 金属的导电性	91
3. 半导体	91
4. 超导电性	94
思考题	95
六、产生颜色的原因和物质的显色规律	95
1. 光的性质	96
2. 光与物质的作用	98
3. 颜色与结构的关系	99
4. 颜料与染料	111
5. 发光、荧光和磷光	112
思考题	114

七、一个颇为复杂的问题——物质的溶解性	115
1. 溶解过程	115
2. 结构单元是分子时溶质的溶解性	118
3. 无机盐在水中的溶解性	125
4. 温度、压力对溶解性的影响	130
5. 其它因素的影响	136
思考题	140
第三章 化学物质的组成、结构和化学性质的关系	141
一、影响电解质在溶液中电离的结构因素	141
1. 电离过程	141
2. 几个容易混淆的概念	144
3. 强电解质和弱电解质	146
4. 影响电解质电离的其它因素和缓冲溶液	147
思考题	149
二、物质的结构与酸碱性强弱的关系	149
1. 氢酸的强弱规律	149
2. 含氧酸强弱的规律	152
3. 氧化物的酸碱性强弱规律	155
4. 酸碱质子理论和溶剂的影响	158
思考题	160
三、离子的水合和某些化学现象的解释	161
1. 某些化学现象	161
2. 离子的水合	162
3. 对一些化学现象的解释	165
思考题	168
四、盐类的水解	168
1. 水解的机理	169

2. 影响水解程度的因素	174
3. 水解的抑制和利用	175
4. 其它物质的水解	176
思考题	177
五、元素活动性顺序和氧化还原性	178
1. 金属活动性顺序的由来	178
2. 影响金属活动性的因素	181
3. 对金属活动性顺序表的几点说明	184
4. 非金属活动性顺序	190
5. 氧化—还原反应	190
6. 对浓硫酸与铜反应的说明	193
思考题	194
六、络合物的稳定性	195
1. 络离子的稳定性和稳定常数	196
2. 影响络离子稳定性的因素	197
3. 络合物的应用	203
思考题	204
七、化学反应性	205
1. 单质的反应性	205
2. 离子化合物间的反应	207
3. 沉淀反应	211
4. 共价化合物间反应可能性的判断	217
5. 反应热和反应发生的可能性	220
6. 惰性元素的反应性	223
7. 关于活化能	224
8. 有关反应产物的若干问题	225
思考题	227

导 言

我们生活在五彩缤纷的物质世界中，无时无刻不在与物质打交道，例如无色透明的水滴、色彩鲜艳的染料、五光十色的玻璃、漂亮轻巧的塑料，以及食盐、蔗糖、醋、肥皂、洗衣粉等等。除了人们已经发现和合成的几百万种物质外，现今每年还能合成一、二十万种新的化合物。然而当你知道这浩瀚的物质世界仅仅是由一百多种元素的原子组成时，你一定会感到十分惊讶。读者也许会产生这样的问题，为什么由这一百多种元素的原子组成的数百万种物质的性质各不相同呢？实际上这是一个带有普遍性的问题，例如，盐酸(HCl的水溶液)、氢氧化钠(NaOH)和食盐(NaCl)为什么表现出不同的性质呢？原来是由于它们的组成不同，所以性质就不同。那么，组成相同的物质，性质就一定相同吗？不一定！金刚石、石墨就是最好的例子。它们同是碳元素组成的单质，前者是无色透明、闪闪发光、极其坚硬的晶体，后者却是黑色、具有金属光泽的较软的物质。另一个有趣的例子是乙醇和甲醚，它们的分子式相同，均为 C_2H_6O ，但乙醇能与金属钠反应放出氢气，甲醚不与金属钠反应。这些现象又是什么原因造成的呢？实际上，这是由于金刚石和石墨中碳原子的键合方式不同，甲醚和乙醇分子中原子间联结方式不同所造成的。上述例子说明物质的性质不仅与它的组成有关，还与原子的结合方式有关，即与结构有关。因此掌握物质的性质与组成、结构的关系，可以使我们会不会淹没在大量的实验

事实和数据的海洋中，在认识物质、变革物质的过程中掌握主动权。如果你要想在合成新材料领域中有所成就的话，则必须透彻了解在合成分子中的种种“结构要素”和性质间的关系。在这些“结构要素”中，最重要的就是化学键的类型、晶体结构型式、分子间作用力等。因此掌握这方面的知识至关重要。

第一章 晶体结构和化学键的 一般知识

一、物质的性质——简单而又复杂的问题

物质的性质可以分为物理性质和化学性质，前者主要包括状态、颜色、气味、味道、溶解性、硬度、熔点、沸点、传热性和导电性等；化学性质主要包括酸碱性、氧化还原性、对热稳定性等。例如硫是一种淡黄色的晶体，它的密度大约是水的两倍，质脆，容易研成粉末，不溶于水，微溶于酒精，容易溶于二硫化碳，熔点是 112.8°C ，沸点是 444.6°C ，这些性质都是硫的物理性质。硫能与氢反应，生成硫化氢；能在空气或氧气中燃烧，生成 SO_2 。这些性质都是硫的化学性质。

如果继续追问：“硫的这些性质是不是单个硫分子所具有的性质？”你就得在深思后回答：“不都是。”因为硫分子在一定温度和压力条件下，或集合成为气态，或集合成为液态，或集合成为固态（晶态是固态的主要存在形态）。单个硫分子表现不出硬度、熔点、沸点、密度等性质，大量硫分子集合成为非金属单质时，才能表现出这些宏观性质。其中，晶型、密度、颜色、熔点、沸点、硬度、传热、导电性等物理性质与使大量硫分子聚集为气、液、固态的分子间作用力有着密切关系。对于氯化钠来说，情况与硫不同，它的性质就与将大量钠离子和氯离子结合成氯化钠晶体的静电作用

力——离子键有着密切的关系。而金刚石的物理性质则与使大量碳原子结合成为金刚石晶体的共价键密切相关。对于物质的化学性质，本质上是原子和分子变革过程中表现出的性质。大家熟悉固体硫（大量硫分子的集合体）可在氧气或空气中燃烧，而由大量硫分子组成的硫蒸气也能在氧气或空气中燃烧，这说明硫与氧的反应与硫分子的性质有关。硫与氢要加热至 300°C 时才可直接化合，而氟与氢在暗处就能剧烈化合发生爆炸。硫、氟与氢气反应的难易程度为什么相差如此之大？其主要原因在于氟原子与氢原子的结合较硫原子与氢原子的结合牢固。所以化学性质主要与分子内部原子（或晶体内的离子）间的结合力密切相关。

综上所述，物质的物理性质主要是由大量分子（或离子或原子）的集合体表现出来的性质。因此，对分子晶体来说，其物理性质主要与把大量分子结合在一起的分子间作用力密切相关；对离子晶体、原子晶体、金属晶体而言，它们的物理性质分别与离子键、共价键和金属键密切相关。而物质的化学性质则取决于分子的化学结构，即取决于分子中所包含的原子的种类、数量、连接顺序、化学键的特征和分子的立体构型。

二、晶体的基本知识

在自然界中物质以各种形态出现，千差万别。但对固体来说，则可分为晶态和非晶态（即无定形态）两大类。同一种物质从液态转变为固态时，因条件不同，可以形成不同的结晶状态，也可能成为非晶态。菱形硫和单斜硫是晶态，无定形硫是非晶态（见图 1-1），石英和硅土的化学成分都是

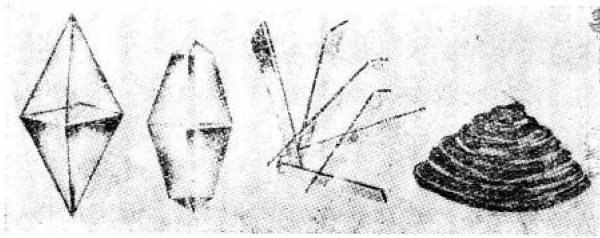


图 1-1 硫的三种固体形态
(a) 菱形硫；(b) 单斜硫；(c) 无定形硫

二氧化硅，但石英是晶体，而硅土则是非晶态。有很多固态物质实际上是由极微小的晶体聚集而成，只是因为用肉眼或低倍显微镜难于辨别它是否为晶态而已。

1. 晶体的一般特征

晶体与无定形物质有什么区别呢？观察晶体可以发现晶体具有整齐的、规则的几何外形。例如观察食盐、明矾晶体的外形，可以发现，通常食盐晶体具有立方体外形，明矾结

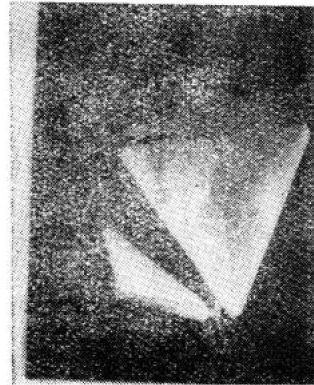


图 1-2
(a) 食盐晶体的照片；(b) 明矾晶体的照片

晶为八面体。

晶体的大小和形状与晶体的生长条件有关。一般结晶速度慢时，晶体生长较大，外形整齐；结晶速度快时，晶体生长较小。但晶体物质的特定晶面间的夹角总是一定的，这称为晶面夹角守恒定律。

晶体的第二个特点是具有固定的熔点。无定形物质则没有固定的熔点。第三个特点是具有各向异性，即在不同的方向上测定晶体的物理性质（如传热性、导电性、机械强度等）时，往往可以得到不同的数值。

取一块云母晶体，先沿着和底面平行的平面切割该晶体，再沿其它方向切割该晶体，发现沿着和底面平行的平面切割时比较容易，沿其它方向切割较困难。

上述实验说明云母的机械强度在不同方向是不同的。而最硬的金刚石的硬度在不同方向也能呈现出差别。

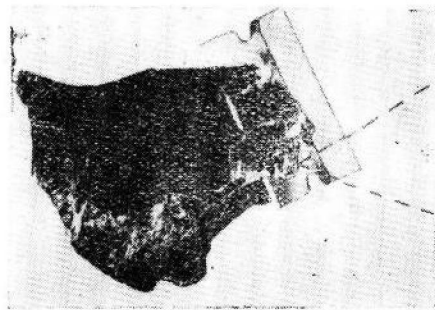


图 1-3 用小刀沿和底面平行的平面切割云母晶体很容易

2. 晶格和晶胞

用肉眼虽然看不到晶体的内部结构，但从晶体具有规则的外形可以推知内部结构的特殊性。联想到用砖块砌成各种规则形状的建筑，可以设想构成晶体的微粒（离子、原子

或分子)总是按一定形式排列成晶体的,这种设想已由近代实验所证实。不同物质的晶体,其内部原子、分子或离子的排列方式是各不相同的。但它们都有一个共同点,即构成该晶体的原子、分子或离子,在空间排列时,每隔一定距离就重复出现。这有点象植树,每隔一定距离就出现一棵树苗一样。这种周期性结构的排列方式形成了空间晶格,氯化钠的空间晶格如图1-4所示。能重现出整个晶体空间晶格的最小部分叫做晶胞。注意观察图1-4(a)中氯化钠的空间晶格

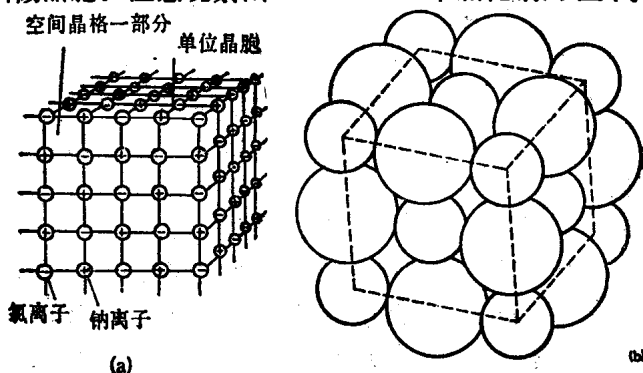


图1-4

- (a) 氯化钠晶胞屡屡重复,形成食盐晶体的空间晶格
 (b) 氯化钠晶胞

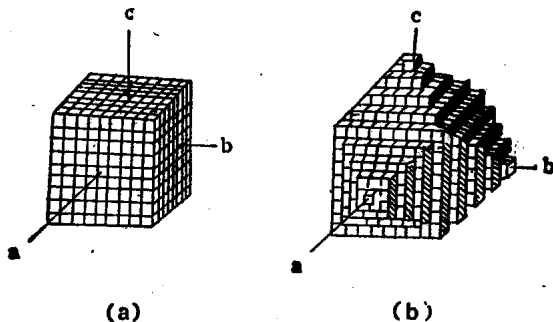


图1-5 由晶胞构成晶体的示意图

格，可以发现，晶胞结构（图 1-4 (b)）在晶体中不断重复着。晶胞在空间堆砌起来就构成整个晶体（见图 1-5）由图 1-5 可以看到按（a）的方式，晶胞堆积成外形为立方体的晶体；按（b）的方式，晶胞堆积成外形为八面体的晶体。

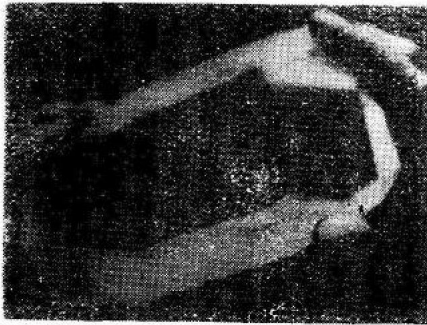
晶格有很多类型，这主要取决于晶胞中微粒的排列或“堆积”方式。

3. 根据微粒的类型对晶体进行分类

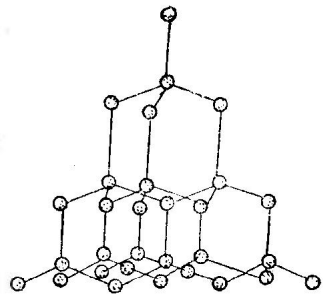
如果按照构成晶体的质点间作用力的性质来对晶体进行分类，也就是按照占据空间晶格结点上的微粒类型来分类，一般可分为离子晶体、原子晶体、金属晶体和分子晶体四类。

在离子晶体中，晶格结点上交替排列着阳离子和阴离子（见图 1-4 (b)）。阴、阳离子间以离子键结合，静电作用力较强。很多盐类和金属氧化物都是这类晶体，例如食盐（NaCl）、氟化钙（CaF₂）、氧化钡（BaO）等。在离子晶体中，每一个离子都被几个带相反电荷的离子所包围。

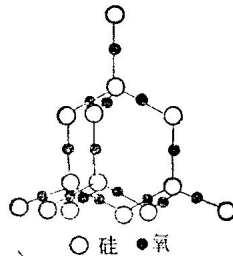
在原子晶体中，结点上排列着的是中性原子，原子间靠共价键联系得很牢固。金刚石就是原子晶体（见图 1-6）。在金刚石晶体中，一个碳原子位于四面体的中心，与四个角上的碳原子以共价键相联，键与键间的夹角是 $109^{\circ}28'$ ，原子间的距离为 1.42Å 。显然，对原子晶体来说，其中没有单个分子存在，整个晶体可以看成是一个巨大分子。晶体有多么大，分子便有多么大，没有确定的分子量。原子型晶体的单质除金刚石（单质碳）外，还有单质硅（具有金刚石结构）、单质硼，以及若干它们之间的化合物。如碳化硅（SiC）、碳化硼（B₄C）和氮化硼（BN）等。白硅石（SiO₂）也是原子型晶体（见图 1-6 (c)）。



(a)



(b)



(c)

图 1-6

(a) 人工培养的石英晶体, 重 1014 克; (b) 金刚石的内部结构; (c) 白硅石的内部结构

在分子晶体中, 结点上排列着的是非极性或非极性分子 (见图 1-7), 分子内的原子是以共价键结合的, 分子与分子之间的作用力是范德华力或氢键。由于范德华力很弱, 特别是由非极性分子构成的晶体, 范德华力更弱。

由此决定了分子晶体的熔点、沸点较低, 硬度较小。大多数固态的非金属单质和非金属元素间的一些化合物, 如固态的卤素、固体二氧化碳 (干冰)、单质硫、白磷等, 以及绝大多数的固体有机化合物都属于这一类。