

问题讨论与思考



“结构决定性质” 核心观念引领的学科理解

——有机物结构对熔点和沸点的影响

卓峻峭*

(重庆市教育科学研究院 重庆 400015)

摘要 研究有机物分子结构对其物理性质的影响机制是建构“结构决定性质”学科核心观念的重要教学内容。基于结构差异最小化对比原则,结合有机物分子结构特点形成了3种研究思路:对比同分异构体、对比同系物和对比同系列取代物。阐明了相对分子质量、分子极性和分子空间结构等因素对有机物熔点和沸点的影响机制,分析了常见的教学误区,以增进对有机物熔点和沸点变化规律的学科理解。启示教师要在教学中培养学生综合运用结构化学知识分析物质性质的意识和能力,要引导学生辩证地认识物质性质变化规律的一般性和多样性。

关键词 结构决定性质 范德华力 有机物性质 空间结构

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2024090197

在“结构决定性质”学科核心观念引领下,认识有机物分子结构对有机物性质的影响,是《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》在“微粒间的相互作用与物质的性质^{[1]39-42}”主题和“研究物质结构的方法与价值^{[1]43-45}”主题要求的核心教学内容,对于发展学生宏观辨识与微观探析、证据推理与模型认知学科核心素养有重要意义。新课程体系中分子结构和性质的学习包括2个关键阶段:(1)在物质结构与性质模块学习中建立认识分子结构与性质的一般思路和基本模型;(2)在有机化学基础模块教学中应用思路 and 模型认识有机物结构和性质。由于高中阶段认识模型相对简单而有机物结构与性质的关系复杂,教师习惯于总结一些简单结论以提高学生记忆知识的效率。以有机物的熔点和沸点为例,形成了“相对分子质量越大熔点和沸点越高”“极性越强熔点和沸点越高”“支链越多沸点越低”等结论。这类化学口诀表面上有助于学生记忆知识规律、提高教学效率,实际上不仅没有帮助学生深入地理解化学知识和思想,而且容易误导学生形成一些不严谨的认识和观念,致使教学中存在不少“例外”情况和争议问题,影响了学科知识的完整性和逻辑的严谨性。

1 问题的提出

《有机化学基础》教材在“烷烃”一节表格中列出了甲烷—戊烷等直链烷烃的熔点和沸点,指出“随着烷烃碳原子数的增加,烷烃的熔点和沸点逐

渐升高^{[2]28}”,图1清晰地显示直链烷烃的熔点和沸点与碳原子数的关系。教材在介绍同分异构体时指出“烷烃同分异构体的化学性质相似,物理性质(熔点和沸点等)有差异。一般情况下,同种烷烃的不同异构体中,支链越多其沸点越低(图2)^{[2]29}。”在“醇 酚”一节表格中列出了甲醇—正戊醇的熔点和沸点(表1),说明了醇的“沸点随碳原子数的增加而升高”,未对熔点变化规律进行解释说明^{[2]58},在“羧酸 羧酸衍生物”一节亦存在类似情况^{[2]72}。

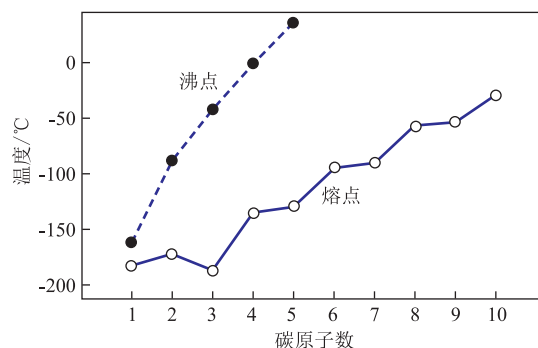


Fig. 1 Change of melting point and boiling point of straight-chain alkanes

图1 直链烷烃熔点和沸点变化规律

针对以上内容,教学中存在以下问题:

(1) 直链烷烃同系物的熔点和沸点是否随碳原子数的增加而逐渐升高? 如何解释教材中熔点顺序: 乙烷(-172°C) > 甲烷(-182°C) > 丙烷(-187°C)。

(2) 影响烷烃熔点和沸点的因素是否一致? 通

投稿: 2024-09-27; 录用: 2024-12-05

* 通信联系人, E-mail: qq891103@126.com

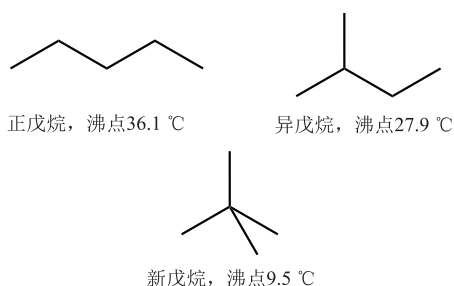


Fig. 2 Structure and boiling point of *n*-pentane, iso-pentane, and neo-pentane

图 2 正戊烷、异戊烷和新戊烷的结构和沸点

常来说, 范德华力越强, 熔沸点越高, 如何解释图 1 和表 1 中熔点变化规律。

表 1 几种醇的熔点和沸点^{[2]58}

Table 1 The melting points and boiling points of several alcohols^{[2]58}

名称	熔点/°C	沸点/°C
甲醇	-97	65
乙醇	-117	79
正丙醇	-126	97
正丁醇	-90	118
正戊醇	-79	138

表 2 分析有机物结构对熔点和沸点影响的思路

Table 2 Analysis of the influence of organic structure on melting point and boiling point

类别	对比对象	主要研究目的
同分异构体	正戊烷、异戊烷、新戊烷	分子空间结构 (直链和支链等) 的影响
	甲醚、乙醇	官能团、分子极性和氢键的影响
	顺丁烯二酸、反丁烯二酸	分子极性和空间结构的影响
同系物	甲烷、乙烷、丙烷	相对分子质量和分子空间结构的影响
同系列取代物	甲烷、四氯化碳、四氯化碳	相对分子质量和分子体积的影响
	一氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷	相对分子质量和分子极性的影响
	氟乙烷、氯乙烷、溴乙烷	分子极性和相对分子质量的影响

通过具体案例的分析对比形成一些结论, 这些结论既可以解释又可以预测其他物质的性质。比如认识到甲烷、乙烷和丙烷因为相对分子质量增加, 范德华力增大而沸点升高, 可以预测乙烯、丙烯和 1-丁烯的沸点呈现依次升高的规律。需要注意归纳得到结论的适用范围, 全面地考虑影响因素的多样性和复杂性。

3 分子结构对熔点和沸点的影响分析

物质的熔点和沸点是物质不同聚集状态之间的转化温度。物质的聚集状态是高中化学课程的新增内容, 基于化学聚集思想的聚集态的认识视角和认识思路的结构化模型见图 3^[3]。以有机物为例, 有机分子通过包括范德华力、氢键在内的相互作用方式聚集, 有机分子的种类、尺寸以及聚集时的空间几何方式 (分子的相对位置、取向、配位数等) 都

(3) 为什么支链越多, 沸点越低? 如何解释同分异构体中分子空间结构, 特别是支链对沸点的影响。

2 认识有机物分子结构对性质影响的思路

研究结构和性质之间的联系, 即认识和理解结构如何决定性质, 需要科学的研究思路。任何一个具体的物质, 其性质都是由其结构决定的。一些孤立的物质结构和性质事实并无突出的教学价值, 比如 CH_4 是正四面体非极性分子、沸点是 -162°C , 这样的信息并不能说明结构决定性质。只有将 CH_4 的性质分别与 C_2H_6 , CH_3Cl , SiH_4 等结构相似/关联分子的性质进行对比才能凸显结构决定性质的思想, 这就是研究有机物结构和性质之间联系的一般思路。这种研究思路的核心是控制变量, 即要尽可能保证对比物质的结构差异最小化。基于此, 高中阶段教学中形成了 3 种分析有机物分子结构对熔点和沸点影响的思路 (表 2): 一是对比同分异构体, 二是对比同系物, 三是对比同系列取代物。

会影响聚集态的性质, 包括熔点和沸点等。纯净物的熔点和沸点由组成物质的微粒及其之间的相互作用决定, 会受到外界压强等因素影响。

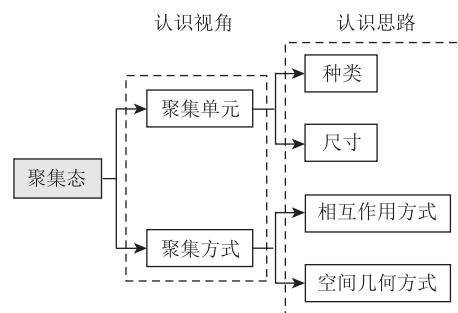


Fig. 3 The cognitive perspective and cognitive idea based on the thought of chemical aggregation^[3]

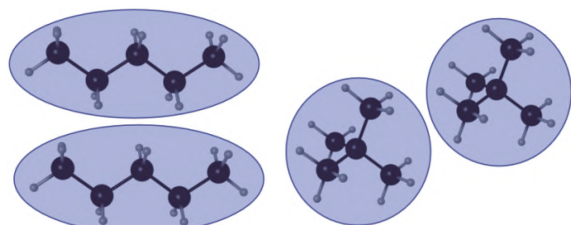
图 3 基于化学聚集思想的认识视角和认识思路^[3]

《物质结构与性质》教材介绍“分子间作用力”

时指出范德华力是分子间普遍存在的作用力,“相对分子质量越大,范德华力越大;分子的极性越大,范德华力也越大”^[4]。分子的相对分子质量和极性是影响范德华力的 2 大因素。本质上,范德华力是分子电场的相互作用,作用强弱受分子正负电荷中心电量和距离影响,相对分子质量和极性主要影响分子正负电荷中心电量大小。此外,聚集态中分子空间结构会影响固态和液态中分子的堆积方式和分子间距离,即聚集方式中的空间几何方式,进而影响范德华力和物质的熔点和沸点。

3.1 分子的空间结构对沸点的影响

正戊烷、异戊烷和新戊烷等 3 种同分异构体的沸点不同,主要原因是分子结构限制了分子间距离和接触面积,图 4 中正戊烷锯齿状结构(接近棒状)使分子间接触面积较大而新戊烷四面体结构(接近球形)使分子间接触面积较小^[5],导致范德华力和沸点:正戊烷>新戊烷。



正戊烷分子间接触面积较大 新戊烷分子间接触面积较小

Fig. 4 Comparison of molecular contact area of *n*-pentane and neo-pentane

图 4 正戊烷和新戊烷的分子接触面积对比

C_6H_{14} 的同分异构体中,随着支链的增多,沸点从 68.7 °C 逐步降低到 49.7 °C (表 3); 2, 3-二甲基丁烷和 2, 2-二甲基丁烷中都有 2 个支链,后者更接近球形而沸点更低。 C_7H_{16} 的同分异构体沸点(表 3)亦体现出相似的规律。

C_4H_9Cl 和 $C_6H_{14}O$ (醚) 的同分异构体沸点见表 4, 数据表明“支链越多,沸点越低”的规律也适用于其他结构相似的同类物质,具有广泛的迁移性。

3.2 分子结构对熔点和沸点的不同影响

图 1 表明直链烷烃分子结构(特别是碳原子数的奇偶性)对熔点的影响大于对沸点的影响。即物质熔化和汽化时分子都要克服范德华力,区别是熔化时分子从排列有序的固态(晶体)转化为无序的液态,汽化时分子从无序的液态转化为更加无序的气态。甲烷(接近球形)和乙烷(接近棒状)分子对称性更高、排列更紧密、范德华力更强,熔点甚

表 3 C_6H_{14} 和 C_7H_{16} 的同分异构体的沸点^[6]

Table 3 The boiling points of the isomers of C_6H_{14} and C_7H_{16} ^[6]

分子式	名称	结构	沸点/°C
C_6H_{14}	己烷		68.7
	3-甲基戊烷		63.0
	2-甲基戊烷		60.3
	2, 3-二甲基丁烷		58.0
	2, 2-二甲基丁烷		49.7
C_7H_{16}	庚烷		98.4
	3-乙基戊烷		93.5
	2, 3-二甲基戊烷		89.8
	2, 4-二甲基戊烷		80.4
	2, 2, 3-三甲基丁烷		80.9

表 4 C_4H_9Cl 和 $C_6H_{14}O$ (醚) 的同分异构体的沸点^[6]

Table 4 The boiling points of the isomers of C_4H_9Cl and $C_6H_{14}O$ (ether)^[6]

名称	结构	沸点/°C
1-氯丁烷		78.4
2-氯丁烷		68.2
2-甲基-1-氯丙烷		68.9
2-甲基-2-氯丙烷		50.8
正丙醚		89.6
二(1-甲基乙基)醚		68.4

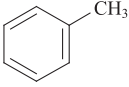
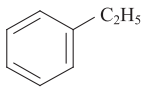
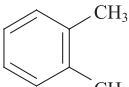
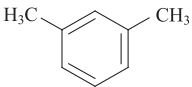
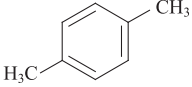
至高于丙烷(近似 V 形); 直链烷烃中碳原子数为偶数时晶体中分子排列得更紧密, 范德华力更强, 熔点更高。相比之下, 沸点受分子空间结构和对称

性的影响要小很多,这是因为液态时分子在不停地运动,包括平动和转动等,淡化了分子空间结构和对称性的影响。

苯的同系物中(表5):甲苯和乙苯的熔点几乎相同而乙苯的沸点高于甲苯;乙苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的熔点差异显著而沸点非常接近,进一步说明了分子空间结构对熔点的影响更显著。

表5 甲苯、乙苯和二甲苯的熔点和沸点^[6]

Table 5 The melting points and boiling points of toluene, ethylbenzene, and xylene^[6]

结构	熔点/℃	沸点/℃
	-95	111
	-95	136
	25	144
	-48	139
	13	138

基于分子结构对熔点和沸点的不同影响,“支链越多,沸点越低”的结论并不能推广到“支链越多,熔点越低”。比如熔点顺序为新戊烷(-16.6℃)>正戊烷(-129.7℃)>异戊烷(-159.9℃),新戊烷分子支链多、对称性高(接近球形),有利于在晶体中形成分子密堆积,熔点更高。 C_6H_{14} 同分异构体的熔点见表6,己烷为规整的锯齿状结构,晶体中排列紧密,熔点较高;其他几种结构中支链越多的结构熔点越低。

表6 C_6H_{14} 的同分异构体的熔点^[6]

Table 6 The melting points of the isomers of C_6H_{14} ^[6]

名称	熔点/℃
己烷	-95.4
3-甲基戊烷	-163
2-甲基戊烷	-154
2,3-二甲基丁烷	-128.5
2,2-二甲基丁烷	-99.9

3.3 同系物熔点和沸点的变化规律

同系物分子整体结构高度相似,只差 n 个 $-CH_2-$,相对分子质量的改变影响范德华力。直

链烷烃的沸点和熔点随碳原子数的增加呈现出一定的变化规律(图1),一氯甲烷、甲醇和甲酸同系物(均为直链结构,氯原子和羟基均在1号碳原子上)的熔点和沸点变化规律见图5。3类同系物的沸点均随碳原子数增加而升高,熔点变化均与碳原子数的奇偶性密切关联:一氯甲烷同系物中一氯乙烷熔点最低,一氯甲烷的熔点略高于1-氯丙烷;甲醇同系物中1-丙醇熔点最低;甲酸同系物中熔点:戊酸<丙酸<丁酸<甲酸<乙酸。这些事实均表明分子碳原子数的奇偶性通过影响分子极性、电荷分布和空间结构等而进一步影响熔点。

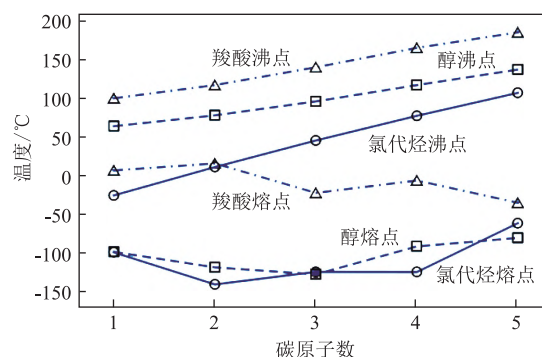


Fig. 5 The melting point and boiling point changes of some homologs^[6]

图5 一些同系物的熔点和沸点变化规律^[6]

以上同系物熔点和沸点的变化规律表明:沸点主要受相对分子质量影响;影响熔点的因素比较复杂,部分情况下分子空间结构、分子极性、电荷分布等因素的影响超过相对分子质量的影响。

3.4 同系列取代物熔点和沸点的变化规律

同系列取代物是指有机物中部分原子被其他结构相似的原子取代形成的物质,最常见的是烃、氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃等。以甲烷为原型,可以形成2种常见的同系列取代物。

(1) CH_4 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I 系列(表7)。这一系列相对分子质量逐渐增大,分子极性(表7中偶极矩是描述分子极性的物理量)从 CH_3F 到 CH_3I 逐渐减小,最终的结果是熔点和沸点均逐渐升高,表明相对分子质量的增大是影响熔点和沸点的主导性因素。

(2) CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 和 CF_4 系列(表8)。这一系列相对分子质量逐渐增大,除 CH_4 和 CF_4 为非极性分子外其他3种均为极性分子,其中 CH_2F_2 的极性最强。这一系列取代物的熔点和沸点都是先升高后降低,其中极性最强的 CH_2F_2 具有最高的熔点和沸点,表明分子极性等因素的影响超过了相对分子质量的影响。

表 7 甲烷和一卤代甲烷的偶极矩、熔点和沸点^[6]Table 7 Dipole moment, melting point, and boiling point of methane and halogen substituted methanes^[6]

分子	偶极矩/D	熔点/℃	沸点/℃
CH ₄	0	-182.5	-161.5
CH ₃ F	1.858	-141.8	-78.4
CH ₃ Cl	1.892	-97.7	-24.2
CH ₃ Br	1.82	-94	-3.6
CH ₃ I	1.62	-66.5	42.5

表 8 甲烷和氟代甲烷的偶极矩、熔点和沸点^[6]Table 8 Dipole moment, melting point, and boiling point of methane and fluorine substituted methanes^[6]

分子	偶极矩/D	熔点/℃	沸点/℃
CH ₄	0	-182.5	-161.5
CH ₃ F	1.858	-141.8	-78.4
CH ₂ F ₂	1.978	-136	-51.6
CHF ₃	1.651	-160	-84
CF ₄	0	-183.6	-127.8

4 结语与启示

认识有机物分子结构对熔点和沸点的影响是发展宏观辨识与微观探析、证据推理与模型认知学科核心素养的重要教学内容。教师要深入地研究知识逻辑和结构,在教学中有目的地设计科学系统的问题,要引导学生辩证地分析问题,掌握科学的研究方法。比如在分析同分异构体时,不宜对比 1-己烯和环己烷,因为 2 者在官能团和空间结构 2 方面都存在巨大差异。教学中分析问题时首先要突出

主要因素,然后分析次要因素;要认识到分子结构影响熔点和沸点模型的复杂性;要认识到影响熔点和沸点因素的差异,谨慎地将分子结构对沸点的影响规律推广到对熔点的影响;此外,要积极地使用热力学方法分析物态变化过程,如基于晶体熔化过程的熵变和焓变等数据分析熔点变化规律^[7]。

新课程新教材教学中,教师要进一步增进化学学科理解,充分挖掘教学内容在培养学科核心素养方面的独特价值,积极探索“素养为本”的课堂教学实践,有计划地引导学生运用化学科学思维方式和方法学习知识,最终实现核心观念建构和核心素养发展。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准 (2017 年版 2020 年修订). 北京: 人民教育出版社, 2020
- [2] 王晶, 郑长龙. 普通高中教科书: 有机化学基础 (选择性必修 3). 北京: 人民教育出版社, 2020
- [3] 李雪源, 郑长龙, 陈彬, 等. 化学教育 (中英文), 2023, 44 (19): 22-27
- [4] 王晶, 郑长龙. 普通高中教科书: 物质结构与性质 (选择性必修 2). 北京: 人民教育出版社, 2020: 56
- [5] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 114-115
- [6] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. New York: McGraw-Hill BookCo, 1999: Table 3.2, Table 5.17
- [7] 翁雪香, 周奇昕, 吴朝辉. 化学教育 (中英文), 2024, 45 (23): 99-103

Discipline Understanding Guided by Core Concept “Structure Determines Properties”: Effect of Organic Structure on Melting Point and Boiling Point

ZHUO Jun-Qiao*

(Chongqing Academy of Educational Sciences, Chongqing 400015, China)

Abstract Studying the influence mechanism of organic molecular structure on its physical properties is an important teaching content to construct the core concept of “structure determines properties”. Based on the principle of minimizing structural differences for comparison, the three kinds of research ideas are formed combined with the structural characteristics of organic molecules: comparison of isomers, comparison of homologues, and comparison of substituents in the same series. The influence mechanism of relative molecular mass, molecular polarity and molecular space structure on the melting point and boiling point of organic matter is also clarified, and the common teaching errors are analyzed to improve the understanding of the melting point and boiling point changes of organic matter. Enlightenment teachers to cultivate students' consciousness and ability to analyze material properties by using structural chemical knowledge in teaching, and guide students to dialectically understand the generality and diversity of the changing laws of material properties.

Keywords structure determines properties; Van Der Waals force; organic properties; spatial structure