



浅析氢键对物质性质的影响

□ 江锡钧 毛庆炜



近年来氢键在化学前沿领域应用颇广,比如超分子设计、晶体材料合成与结构分析、生物体现象分析等,而这些也正是化学命题中信息题型的情境素材的极好来源,也是学科内综合、跨学科综合试题的命题热点。

氢键实质上是一种静电作用,是引力和斥力的平衡。具体说分子中与氢原子形成共价键的非金属原子(主要是氟、氧、氮原子),如果吸引电子的能力很强,原子半径又很小,则使氢原子几乎成为“裸露”的质子,带部分正电荷。这样的分子之间,氢核与带部分负电荷的非金属原子相互吸引,这种静电作用称为氢键。通常我们也可把氢键看作是一种较强的分子间作用力。通常用 $X-H\cdots Y$ 表示,式中的虚线表示氢键, X 、 Y 代表 F 、 O 、 N 等吸引电子能力很强、半径又很小的原子。

氢键既可存在于无机物中也可以存在于有机物中,不仅可存在于固态或液态中,也可以存在于某些气态物质中。氢键既可连接成锯齿链状,也可以形成层状或立体网状的多聚体。不仅同种分子之间可以存在氢键,某些不同种分子之间也可能形成氢键。例如 NH_3 与 H_2O 之间,所以这就导致了氨气在水中的惊人溶解度:1 体积水中可溶解 700 体积氨气。例如在气态、液态和固态的 HF 中都有氢键存在。冰结构中的许多水分子都以氢键联系起来,形成立体网状结构,每个水分子位于四面体的中心,与周围的四个水分子分别以氢键相结合。氢键的存在,大大地影响了分子间的结合力,所以会影响到物质的某些性质。



对熔、沸点的影响

分子间有氢键的物质熔化或气化时,除了要克服纯粹的分子间力外,还必须提高温度,额外地供应一份能量来破坏分子间的氢键,所以这些物质的熔点、沸点比同系列物质的熔点、沸点高。如氧族元素中 H_2O 的熔沸点远高于 H_2S ; 但分子内生成氢键,

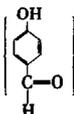
熔、沸点常降低。例如有分子内氢键的邻硝基苯酚熔点($45^\circ C$)比有分子间氢键的间位熔点($96^\circ C$)和对位熔点($114^\circ C$)都低。

例 1. 下列化合物的沸点比较,前者低于后者的是 ()

A. 乙醇与氯乙烷

B. 邻羟基苯甲酸  与对羟基苯甲酸



C. 对羟基苯甲醛  与邻羟基苯甲醛



D. H_2O 与 H_2Te

解析 氢键分为两类:存在于分子之间时,称为分子间氢键;存在于分子内部时,称为分子内氢键。同类物质相比,分子内形成氢键的物质的熔沸点要低于分子间形成氢键的物质的熔沸点。如邻羟基苯甲酸、邻羟基苯甲醛等容易形成分子内氢键,沸点较低;而对羟基苯甲酸、对羟基苯甲醛则容易形成分子间氢键,沸点较高。所以 B 选项正确,C 选项错误;对 A 选项,由于乙醇存在分子间氢键,而氯乙烷不存在氢键,所以乙醇的沸点($78.5^\circ C$)高于氯乙烷的沸点($12.3^\circ C$);同理,D 选项中, H_2O 分子之间可以形成氢键, H_2O 的沸点($100^\circ C$)高于 H_2Te 的沸点。



答案 B



对溶解度的影响

在极性溶剂中,如果溶质分子与溶剂分子之间可以形成氢键时,则可使溶质的溶解度增大。如 NH_3 极易溶于水、 CH_3CH_2OH 可与水以任意比例互溶,就是这个缘故。

例 2. 下列物质的性质与氢键无关的是 ()

- A. NH_3 的沸点比 PH_3 的沸点高
- B. NH_3 易液化
- C. 氨气极易溶于水
- D. NH_3 分子比 PH_3 分子稳定

解析 由于氨分子之间可以形成分子间氢键, 所以 NH_3 的沸点比 PH_3 的沸点高, 故 A 选项正确; 液氨分子间若形成氢键, 有可能发生缔合现象, 所以易液化, B 选项正确; 当氨溶于水时, 氨的分子既分散在水分子中, 又与水分子以氢键结合, 因此氨在水中的溶解度特别大, C 选项正确; NH_3 分子比 PH_3 分子稳定是由于 N—H 键的键能大于 P—H 键的键能缘故造成, 所以 D 选项错误。

答案 D

三、对密度的影响

液体分子间若形成氢键, 有可能发生缔合现象。例如液态 HF, 在通常条件下, 除了正常简单 HF 分子外, 还有通过氢键联系在一起复杂分子 ($(\text{HF})_n$)。其中 n 可以是 2, 3, 4, …。这种由若干个简单分子形成复杂分子而又不会改变原物质化学性质的现象, 称为分子缔合。分子缔合的结果会影响液体的密度。

例 3. 下列关于氢键的说法不正确的是 ()

- A. HF 的沸点比 HCl 的沸点高是由于 HF 分子间存在氢键
- B. 水在结冰时体积膨胀, 是由于水分子之间存在氢键
- C. NH_3 的稳定性很强, 是因为其分子间能形成氢键
- D. 在氨水中水分子和氨分子之间也存在着氢键

解析 氢键是一种较强的分子间作用力, 它主要影响物质的物理性质, 而物质的稳定性属于化学性质。由于 HF 分子之间存在氢键, 所以 HF 的沸点高于 HCl 的沸点, A 选项正确; 水在结冰时体积膨胀是由于水分子大范围的以氢键互相联结, 形成相对疏松的晶体, 从而在结构上有许多空隙, 造成体积膨胀, B 选项正确; NH_3 的稳定性取决于 N—H 键键能, 而不是氢键, C 选项错误; 在氨水中水分子和氨分子之间主要以氢键结合的, D 选项正确。

答案 C

四、对酸性的影响

若溶液中的溶质之间形成氢键, 酸性减弱。如氢氟酸为弱酸, 是因为溶液中溶质分子间能通过氢键缔合的结果。若苯甲酸解离常数为 K , 则其邻、间、对位羟基取代物电离常数分别为 $15.9K$ 、 $1.26K$ 和 $0.44K$; 若左右两个邻位均有羟基则解离常数为 $800K$, 这是由于邻位羟基与羧基氧形成氢键, 减弱了羧基氧原子对氢的吸引力。

例 4. 试解释下列物质的性质。

- (1) 氟化氢的熔点比氯化氢高
- (2) 酒精能与水以任意比例互溶, 而四氯化碳不溶于水
- (3) 相同条件下, HF 酸为弱酸, HCl 酸为强酸

解析 氟化氢分子间能通过氢键缔合, 而氯化氢之间不能形成氢键, 所以氟化氢的熔点高于氯化氢的熔点; 酒精、水为极性分子, 而四氯化碳为非极性分子, 根据相似相溶原理, 极性分子易溶于极性溶剂, 非极性分子易溶于非极性溶剂。同时酒精能与水之间形成氢键, 使酒精在水中的溶解度增大, 所以酒精能与水以任意比例互溶; 氟化氢分子因氢键缔合而形成锯齿状分子链, 因此低浓度的氢氟酸是弱酸, 而 HCl 酸分子之间无氢键形成, 所以酸性大于 HF 酸

五、对粘度的影响

分子间有氢键的液体, 一般粘度较大。例如甘油、磷酸、浓硫酸等多羟基化合物, 由于分子间可形成众多的氢键, 这些物质通常为粘稠状液体。

氢键是一种有别于化学键和范德华力的特殊作用力, 氢键虽然只可以算是一种弱键, 但由于它的存在, 物质的性质出现了反常现象, 在分子形状、结构等方面受到了很大的变化。高中化学新教材《物质结构与性质》(选修) 中开始阐述氢键的概念, 但内容较为简略、跳跃性强, 有些同学可能会觉得对该知识的理解充满抽象性, 因此帮助同学们正确理解氢键的形成、氢键的类型、氢键对物质性质的影响等知识是很又必要的。