



关于氢键的问题讨论

◇ 北京 王笃年(特级教师)

1) 氢键是一种怎样的作用力? 为何要特别提出氢键这个概念?

“氢键”不是化学键,它只是一类较强的分子间作用力.氢键概念的提出,是科学家在研究物质结构与性质关系的过程中,发现新问题、解决新问题的创造性思维的体现.让我们以第ⅣA~ⅦA族元素氢化物沸点(表1)递变规律为例,初步说明科学家提出氢键学说的思维过程.

表 1

碳族元素		氮族元素		氧族元素		卤素	
CH ₄	-160 °C	NH ₃	-33 °C	H ₂ O	+100 °C	HF	+20 °C
SiH ₄	-112 °C	PH ₃	-88 °C	H ₂ S	-61 °C	HCl	-85 °C
GeH ₄	-88 °C	AsH ₃	-55 °C	H ₂ Se	-41 °C	HBr	-67 °C
SnH ₄	-52 °C	SbH ₃	-18 °C	H ₂ Te	-2 °C	HI	-36 °C

把上述有关数据描点连线,得到直观的图象,如图1所示.可以看到:碳族元素氢化物的沸点随相对分子质量的增大而逐渐升高.这比较容易理解,因为碳族元素氢化物分子均为非极性分子(极性相同),且分子均为正四面体型结构(分子形状也相同),其分子间作用力的强弱只与相对分子质量有关.

氮族、氧族、卤族元素的氢化物除第二周期外,其他各周期元素氢化物的沸点也随相对分子质量的增大而逐渐升高,唯独第二周期元素氢化物沸点“反常(突出地高)”.这似乎可用分子的极性来解释(相对于相对分子质量的影响,分子极性所起作用占主导地位).但科学家综合考虑其他一些类似含氢化合物的各方面性质,提出了氢键学说:当H原子与电负性很大、半径很小的X(F、O、N)原子结合时,电子云被对方强烈吸引,变成一个“几乎裸露的质子”,它能与另一个电负性很大(吸引了其他原子的电子云)且外层有孤对电子的Y(F、O、N等)原子产生较强的相互作用,形成X—H…Y结构,此结构称为氢键.氢键的强度远不如共价键,但比一般分子间作用力强得多.

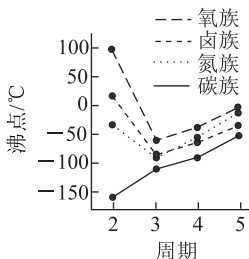


图 1

这样,运用氢键学说,就能很好地解释处于第二周期的N、O、F的氢化物沸点远高于同主族其他元素氢化物的事实.

2) 氢键的形成,对物质的性质产生怎样的影响?

a) 对物质的熔点、沸点有影响.

自身分子间可形成氢键的物质,其熔、沸点往往比与其相对分子质量差不多的物质高出许多.除前文所述氢化物外,还可列举很多例子:

醇类(R—OH)、羧酸类化合物(R—COOH)和相对分子质量与之相当的烃类(C_xH_y)比,熔点、沸点高出很多,原因就是其分子中既有原子半径小、电负性大的氧原子,又有与氧原子直接相连的氢原子,容易形成分子间氢键.

硫酸是一种难挥发性的酸,说明其沸点极高.从其

分子结构 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$ 可知,硫酸分子中含有

4个O原子和2个与O原子相连的H原子,符合氢键的形成条件,分子间可形成大量氢键.

b) 对物质的溶解性有影响.

能够彼此形成氢键的物质之间,容易相互溶解.如果某物质的分子可以与H₂O形成氢键,则该物质易溶于水.

如NH₃具有非常大的溶解性,就可以用氢键理论加以解释.再如,乙醇(C₂H₅—OH)、乙酸(CH₃COOH)、硫酸(HO—SO₂—OH)等结构中含有羟基(—OH)的小分子化合物,都能够以任意比例溶解于水,因为它们的分子与H₂O间极易形成氢键.

有机小分子乙醛(CH₃CHO)的性质,也可运用上

述两方面的论述.乙醛的结构为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$,它有一个电负性大而半径小的O原子,但是没有与O原子直接相连的H原子,故乙醛自身分子间难以形成氢键,所以和乙醇(沸点78.5 °C)相比,乙醛的沸点很低,只有不到21 °C;但是,乙醛分子里的O原子可以与水分子中的H原子形成氢键,所以乙醛能够以任意比例与H₂O互溶.

c) 对液体物质的黏度有影响.

我们知道,硫酸是一种油状液体,这说明它的流动性较差,黏度相对较大.这是为什么呢?曾有人猜测与硫酸密度大有关系,其实不然.CCl₄的密度很大,但是CCl₄的流动性比硫酸、甚至比水都要好很多.硫酸等作为小分子化合物,黏度大、流动性差,正是由于分



子间氢键较强的缘故。

另外,氢键的形成还会使一些小分子物质在蒸气中呈现二聚甚至多聚分子.比如水蒸气里大量存在着二聚物 $[(H_2O)_2]$ 甚至三聚物 $[(H_2O)_3]$ 等;醋酸蒸气中含有二聚分子 $[(CH_3COOH)_2]$ 。

3) 理论上讲,氢键强度应该是 $F-H \cdots F$ 比 $O-H \cdots O$ 强,但沸点却是 $H_2O > HF$,这如何理解?

让我们试着从微观层面来分析这个问题。

HF 分子中,虽然 F 原子最外层有 3 个孤对电子,但是每个 HF 分子有 1 个 H 原子,故每个 HF 分子只能参与形成 2 个氢键,平均每个 HF 分子至多形成 1 个氢键,如图 2 所示。

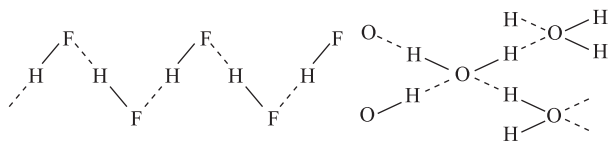


图 2

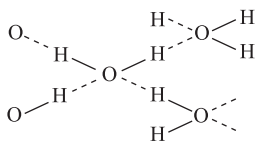


图 3

而 H_2O 分子则不然,O 原子有 2 个孤对电子,且每个 H_2O 分子有 2 个 H 原子,通过图 3 可以看到,每个 H_2O 分子可参与 4 个氢键的形成,平均每个 H_2O 分子可形成 2 个氢键.也就是说,水中氢键的密度要远大于液态 HF 中氢键的密度.这样,破坏 H_2O 分子间氢键需要的能量就比破坏 HF 分子间氢键需要的能量多。

4) 分子内氢键是怎么回事?

一些较大的分子中,若同时含有 N、O、F 原子以及与这些原子直接相连的 H 原子,则可能形成分子内氢键。

众所周知,淀粉、纤维素、蛋白质、核酸等大分子物质均以螺旋(双螺旋)形式存在,其重要原因就是这些高分子内的链节上有规律地排列着羟基(—OH)、氨基(—NH₂)等,它们之间相互通过氢键作用,使得分子发生了卷曲。

对于一些小分子化合物来说,如果形成分子内氢键,则往往因此影响了分子间氢键的强度,致使其熔点、沸点降低。

无机化学里常常用分子内氢键学说解释 HNO_3 的沸点比水低。

硝酸的结构为 $HO-NO_2$,因为只有 1 个可形成氢键的 H 原子,这个 H 原子可能与分子内的 O 原子间形成氢键,如图 4 所示,于是影响了分子间氢键的强度.故 HNO_3 的沸点并不是非常高(83 °C, 这比相对分子质量比它还小的水的沸点要低一些)。

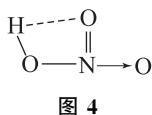


图 4

传统文化在化学试题中的考查途径探究

◇ 安徽 汤 伟(特级教师)

2018 年 3 月 3 日,教育部考试中心主任姜钢、党委书记刘桔在《中国教育报》发表署名文章《牢记立德树人使命 写好教育考试奋进之笔》,就教育考试工作发表了重要意见.该文章对于 2018 年及今后一段时间的高考命题具有非常明确和重要的指导意义!我们可以预计,2018 年的理综高考试题的基本特点,一定会按照考试中心的基本要求:“在高考命题中,要高度重视传统文化对于立德树人的独特功能,弘扬和考查中国优秀传统文化,体现高考为国选材的重大使命.各学科在试题中都要对中国优秀传统文化有所体现.”中

再如邻羟基苯甲醛(图 5)的熔点为 $-7\text{ }^\circ\text{C}$ 和对羟基苯甲醛(图 6)的熔点为 $118\text{ }^\circ\text{C}$.二者互为同分异构体,但熔点差异巨大.原因在于,邻羟基苯甲醛易形成分子内氢键,导致分子间氢键大为减弱,故熔点显著低于对羟基苯甲醛。

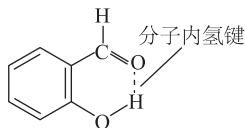


图 5

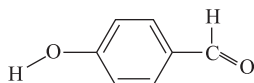


图 6

另外,如果溶质分子形成分子内氢键,则往往使其在水中的溶解度减小.比如 $NaHCO_3$ 的溶解度就比 Na_2CO_3 小得多,这是因为 Na_2CO_3 溶解后, Na^+ 、 CO_3^{2-} 可以分别与水分子发生正常的作用形成水合离子;而 HCO_3^- 则不然,它自身可以形成如图 7 所示的分子内氢键.这严重影响了 HCO_3^- 与 H_2O 间氢键的形成,故而 $NaHCO_3$ 的溶解度比 Na_2CO_3 显著减小。

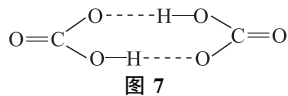


图 7

另外,分子内氢键的形成对于物质的化学性质也会产生一定的影响,有兴趣的同学可以在课外学习中留意此点。

(作者单位:北京十一学校)