

正确认识化学反应中的断键与成键

吴孙富

(当阳市第二高级中学, 湖北当阳 444100)

摘要: 阐明了“化学反应是原子的重新组合”与“化学反应的实质是旧键的断裂和新键的生成”这两个说法的含义及二者的相互关系, 说明了化学平衡与反应物和生成物中实际断键速率和实际成键速率的关系, 分析说明了可逆反应 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中各物质在正逆反应中的断键和成键情况, 对原创命题中存在伪科学的问题进行了反思。

关键词: 化学反应; 断键; 成键; 反应速率; 化学平衡

文章编号: 1005-6629(2015)3-0086-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

1 问题的提出

笔者在近期的统考中遇到了一道判断化学平衡的选择题如下:

将氨基甲酸铵晶体置于特制的密闭真空容器中(假设容器体积不变, 固体体积忽略不计), 在恒定温度下使其达到分解平衡: $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。不能说明该分解反应达到平衡状态的是()

- A. 单位时间内生成 1mol CO_2 的同时消耗 2mol NH_3
- B. 形成 6 个 N-H 键的同时有 2 个 C=O 键断裂
- C. 容器中 CO_2 与 NH_3 的物质的量之比保持不变
- D. 混合气体的密度不再改变的状态

此题的参考答案是 C。此题(以下称“改编题”)改编于 2011 年浙江高考理科综合试卷^[1]中第 27 题中的一问, 原题中设置的问题选项和答案如下。

可以判断该分解反应已经达到化学平衡的是(BC)

- A. $2v(\text{NH}_3) = v(\text{CO}_2)$
- B. 密闭容器中总压强不变
- C. 密闭容器中混合气体的密度不变
- D. 密闭容器中氨气的体积分数不变

很显然, 改编题中的选项 B 不能用于说明化学反应 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 是否达到了化学平衡状态。但笔者周围的同行们几乎都对改编题的参考答案没有异议, 甚至此改编题(包

括其参考答案)近几年广泛流行于许多中学的各类测试题中(据互联网), 这说明很多中学化学教师对化学反应中的断、成键问题存在着错误的认识。

为了纠正中学化学教师普遍存在的对断、成键问题的错误认识, 笔者特在此对化学反应中的断、成键问题做一些简要的阐述。(注:“断裂”一词用于描述共价键的破坏是比较准确的, 用于描述离子键和金属键的破坏就不太准确, 本文所用的“断裂”一般都含有“破坏”之意或本身就是指“破坏”)

2 正确认识化学反应中的成键与断键

中学化学中有这么两个说法:“化学反应是原子的重新组合”, “化学反应的实质是旧键的断裂和新键的生成”^[2], 这两个说法都是完全正确的。在实际编题和教学中, 之所以有许多中学老师认同改编题中的选项 B, 其原因很可能是老师们误解了这两个说法的含义。这两个说法的含义及相互关系如下。

“化学反应是原子的重新组合”是指产物中的原子组合方式与反应物中的原子组合方式有不同之处, 并不是说产物中的原子组合方式与反应物中的原子组合方式完全不同, 也不是说反应物要全部变成单个原子之后再重新组合成产物。在一些简单的化学反应中, 存在着产物中的原子组合方式与反应物中的原子组合方式完全不同的实例; 在大多数反应中, 总是存在着原子团内的原子组合方式在反应前后不发生改变的现象。在氢气与氧气燃烧生成水的反应中, 氢气、氧气分子内的原子组

合方式与水分子内的原子组合方式不同。在 BaCl_2 溶液与稀 H_2SO_4 的反应中, Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合生成了 BaSO_4 , SO_4^{2-} 内的原子组合方式在反应前后没有发生变化。就目前已知的化学反应来说, 没有反应物全部变成单个原子之后再重新组合成产物的实例, 即使是爆炸性进行的瞬时反应也有一个逐步进行的过程。氢气与氯气的混合气在光照下的爆炸反应是一个比较简单的自由基反应, 在该反应中, 光照只是让少数氯气分子解离成了自由基, 引发了链式反应, 光照并没有使氢气和氯气全部变成单个氢原子和氯原子之后再重新组合成氯化氢。

“化学反应的实质是旧键的断裂和新键的生成”是指化学反应中一定有旧键的断裂和新键的生成, 并不是说反应物中的所有化学键都要断裂、产物中的所有化学键都是新生成的。在一些简单的化学反应中, 存在着反应物中的所有化学键都断裂、产物中的所有化学键全部新生成的现象, 但有些反应的实际反应过程一般都不是反应物中的化学键都断裂之后才生成产物中的新化学键的。例如, 在合成氨的反应中, 在现有的合成条件下, 氢气和氮气都不可能离解为氢原子和氮原子, 氢气和氮气是在铁触媒的表面协同作用、经历了较复杂的反应历程后才生成氨分子的。所有的化学反应都有旧键的断裂和新键的生成, 但大多数化学反应都存在着原子团内的化学键在反应前后不变的情况。在乙醇与金属钠的反应中, 断裂了乙醇中的 O-H 键、破坏了金属钠中的金属键, 生成了 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 和 Na^+ (结晶时彼此形成离子键)、形成了 H-H 键, 阴离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ 中的其它共价键在反应前后不变。

通过上述分析可见, “化学反应是原子的重新组合”与“化学反应的实质是旧键的断裂和新键的生成”是两个表述不同、内涵相同的说法。在现有的物质中, 除稀有气体外的所有物质都是由两个以上的原子组成的单质、共价化合物、离子化合物, 这些物质内的各原子间都是通过化学键结合的。要想使物质间发生化学反应生成新的物质, 就要断裂反应物内的旧化学键、生成产物中的新化学键。或者说, 在旧键断裂和新键生成的过程中, 原子发生了重新组合, 反应物生成了生成物。

3 化学平衡与断键和成键的关系

化学反应中一定有旧键的断裂和新键的生成。从实验的角度来说, 目前的科学实验还不能直接测定单位时间内化学反应中的断键数和成键数, 能够直接测定的是单位时间内各物质的浓度改变量 (或各物质的物质的量的改变量)。由于各物质的浓度改变量与相应化学键的断裂数和生成数成正比, 所以可以推论出如下结论。

在一定的条件下, 当可逆反应达到化学平衡状态时, 各物质的断键速率和成键速率相等。

在教学中用该结论分析说明化学平衡时, 所选取的化学键一定要处在断裂和生成的动态过程中, 不能选用反应物或生成物中那些根本就没有变化的化学键。

在合成氨的可逆反应中, 不论该反应的历程是怎样的, 从反应的结果看, 反应物中的 H-H 键和 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键都断裂了, 生成物中的 N-H 键都是新生成的, 所以可以用 H-H 键、 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的断裂速率和 N-H 键的生成速率来判断合成氨的反应是否达到了化学平衡状态。

在可逆反应 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 中, 断裂 (或生成) 了羧基中的 C-O 键和醇羟基中的 O-H 键, 生成 (或断裂) 了乙酸乙酯中的一个 C-O 键和水分子中的一个 O-H 键, 其它共价键均没有变化。判断该反应是否达到平衡状态时, 只能用这些发生变化的化学键的断裂速率和生成速率进行判断。

4 氨基甲酸铵分解反应中的断、成键与其平衡的关系

笔者没有查到氨分子中的 N-H 键在没有催化剂时的断键温度, 也没有查到二氧化碳分子中 C=O 键的断键温度。笔者从《有机化学》^[3] 中查得 CH_4 的分解温度为 1200℃, 笔者从《无机化学》^[4] 中查得 H_2S 的分解温度为 1973K, 由 CH_4 和 H_2S 的组成和结构来看, CH_4 和 H_2S 的分解温度应该与 C-H 键和 H-S 键的断键温度接近。笔者还查得几个共价键的键能^[5] 如下。

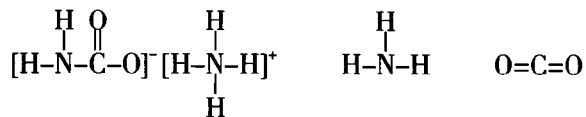
C-H: 414kJ/mol, H-S: 368kJ/mol,

H-N: 393kJ/mol, C=O(CO_2): 799kJ/mol。

比较这几个键能可知, H-N 键的断键温度可能比甲烷的分解温度低, CO_2 中的 C=O 键的断键温度肯定远远高于 C-H 键和 H-S 键的断键温度, C=O 键的断键温度可能会超过 2000K。在 2000K

的高温下, $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ 一定彻底分解了, 根本就不存在 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ 的分解平衡。笔者从互联网上搜索到的氨基甲酸铵分解为氨及二氧化碳的温度为 59°C , 在此温度下, NH_3 中的 N-H 键和 CO_2 中的 C=O 键是不可能直接断裂的。

可逆反应 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中的断键与成键究竟是怎样的呢? 笔者试图从反应历程的角度来做一个科学严谨的说明, 但笔者在几本常见的《有机化学》教材中没有查到 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ 这个物质, 也就没有查到可逆反应 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应历程。笔者只好从结构的角度对该反应中的断键与成键做如下简单的说明, $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ 、 NH_3 、 CO_2 的结构式如下:



从共振论的角度来说, 离子 H_2NCOO^- 中不存在 C=O 双键和 C-O 单键, 存在的是两个 O-C σ 键和 O-C-O 之间的一个三中心四电子 π 键(Π_3^4)。 CO_2 分子中也不存在 C=O 双键, 存在的是两个 O-C σ 键和 O-C-O 之间的两个三中心四电子 π 键(Π_3^4)。

由各物质的结构式可见, 该可逆反应在正向进行时, 破坏了 H_2NCOO^- 和 NH_4^+ 之间的离子键, 断裂了 N-C 键, 断裂了 NH_4^+ 中的一个 N-H 键, 形成了 NH_3 中的一个 N-H 键和 CO_2 中的一个 Π_3^4 。当反应逆向进行时, 断裂了 NH_3 中的一个 N-H 键, 破坏了 CO_2 中的一个 Π_3^4 , 形成了 H_2NCOO^- 和 NH_4^+ 之间的离子键, 形成了 N-C 键, 形成了 NH_4^+ 中的一个 N-H 键。在这些表述中, 笔者在两处用了“破坏”一词。笔者之所以用“破坏”而不用“断裂”, 是因为离子键不存在着断裂的问题, 大 π 键 Π_3^4 的变化也不宜用“断裂”来描述。应该特别注意的是, 这里所说的断键、成键以及键的破坏都不是直接进行的, 这些断键、成键和键的破坏都是各基团之间或各物质之间在较复杂的反应历程中协同完成的。在一般情况下, 直接的断键、成键和键的破坏都需要很高的温度。

明确了可逆反应 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中各化学键的变化情况, 我们就可以用这些变化了的化学键的断键速率和成键速率来判

断该反应是否达到了化学平衡状态。由可逆反应 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中化学键的断、成键情况知: 上述改编题中的选项 B “形成 6 个 N-H 键的同时有 2 个 C=O 键断裂” 不能作为判断该反应达到化学平衡的依据。还有一点要注意的是: 可逆反应 $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中的反应物与生成物含有相同数目的 N-H 键。从此角度来说, 就算反应物和生成物中的所有化学键在反应中都发生了断裂, “形成 6 个 N-H 键” 所代表的速率方向是不明确的, 选项 B 依然不能作为判断该反应达到化学平衡的依据。

5 对原创命题的反思

一道好题可以将中学化学教学引导到细致入微的科学探究之中, 一道坏题可能会在中学师生的脑海中建构成一个难以改变的伪科学观点。中学师生对上述改编题中选项 B 的认可, 说明许多中学师生已经在类似问题的教学中形成了这样一种伪科学观点: 在化学反应(包括可逆反应)中, 反应物中的所有化学键会全部断裂形成单个的原子, 产物中的所有化学键全部是由单个原子新生成的。

由此可见, 原创命题(包括改编题目)是一件十分重要的工作, 该工作对于引导课程改革的健康发展、对于确保化学教学的科学性都具有十分重要的作用。只要原创命题老师、特别是比较权威的原创命题老师在进行原创命题时进行全方位的科学论证, 就能从源头上减少或消灭各类题目中的伪科学问题。

参考文献:

- [1] 2011 年浙江高考理科综合试卷.
- [2] 人民教育出版社等单位编. 普通高中课程标准实验教科书化学·必修 2 [M]. 北京: 人民教育出版社, 2007, (3).
- [3] 北京师范大学等校编. 有机化学(上) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010, (3).
- [4] 北京师范大学等校编. 无机化学(上) [M]. 北京: 人民教育出版社, 1981, (12).
- [5] 北京师范大学等校编. 无机化学(上) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002, (8).