

教材和高考中的氢键

首都师范大学附属中学 (100048) 陈建托

氢键是范德华力以外的另一种常见分子间作用力,氢键的存在产生很多独特的现象或性质,也是生物和化学关联的枢纽.科学家对氢键的认识和研究经历了漫长的时间.

一、高中阶段氢键认识

1. 氢键概念

高中阶段对氢键的认识如下:氢键通常用 $X-H\cdots Y$ 表示,其中 $X、Y$ 可以是同种元素的原子,也

可以是不同种元素的原子. $X、Y$ 均是电负性强、半径小的原子,氢原子核从 $X-H$ 键合电子云中几乎裸露出来,裸露的氢原子核与 Y 原子的孤电子对(负电场集中而强烈)形成一定的电性作用,就是氢键.经典氢键中 $X、Y$ 一般是电负性大、半径小的 $F、O、N$ 原子,也就是说传统意义的氢键只有如图 1 所示 9 种可能.尽管 $S、Cl$ 等也能产生弱氢键,但是一般可以忽略不计.

► 温度不变 $\frac{c(CO)}{c(HCOOH)} = K(I) = 5$ 不变

备考启示 (1) 第(3)问是本题的核心与精华,命题者以 $HCOOH$ 发生的两个竞争反应为载体,运用元素守恒思想,先计算出 $K(I)$,再运用 $K(I)$ 及 $c(CO_2) = c(H_2) = y \text{ mol} \cdot L^{-1}$,用含 y 的未知数表示出 $c(CO)$,进一步用守恒法得出 $c(HCOOH) = [1.0 - c(CO) - c(CO_2)] \text{ mol} \cdot L^{-1} = (1.0 - a - y) \text{ mol} \cdot L^{-1}$,最后求出 $K(II)$.整个计算过程思维严谨、层层递进,高考试题的选拔性功能,在此题中得以充分的体现.

(2) 原理模块备课时,对全体考生的要求是力争盖斯定律计算结果正确不丢分;对能力中上考生的要求是尽全力看懂图形图表的含义、知道图像中特殊点的含义及在解题中的作用;对优秀考生的要求则是能根据图表信息进行准确判断与计算.

三、考查素养,凸显“宏观辨识与微观探析”化学核心素养

结构题,尤其是晶体计算部分,是结构化学考查的核心和重点,只要师生用心研究,对于大部分考生而言,结构题还是有可能完全突破的.2023年山东高考结构题晶体计算部分,继承传统,适度创新,重点考查考生的晶胞识别能力与计算能力,凸显“宏观辨识与微观探析”化学核心素养.

例题3 (第16题,节选) 卤素可形成许多结构和性质特殊的化合物.回答下列问题:

(3) 一定条件下, $CuCl_2、K$ 和 F_2 反应生成 KCl 和化合物 X .已知 X 属于四方晶系,晶胞结构如图2所示(晶胞参数 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$),其中 Cu 化合价为 +2.上述反应的化学方程式为____.若阿

伏加德罗常数的值为 N_A ,化合物 X 的密度 $\rho =$ _____ $g \cdot cm^{-3}$ (用含 N_A 的代数式表示).

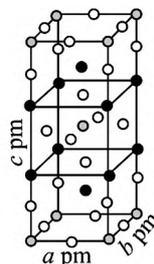


图2

解析 黑球 $A: 2 + 8 \times 1/4 = 4$, 灰球 $B: 8 \times 1/8 + 1 = 2$, 白球 $C: 2 + 4 \times 1/2 + 16 \times 1/4 = 8$,

化学式: $A_2BC_4, Z = 2$, 含 $K^+、Cu^{2+}、F^-$,

由电荷守恒可推知 X 化学式: K_2CuF_4 .

生成化合物 $X(K_2CuF_4)$ 的化学方程式为:



$$X \text{ 的密度 } \rho = \frac{ZM}{VN_A} = \frac{436 \times 10^{30}}{a^2 c N_A}$$

备考启示 (1) 结构题考查的难点内容,一是晶胞识别问题,二是晶胞有关计算问题.备考中需要针对难点,找到方法,重点突破.

(2) 新高考化学等级考,《物质结构与性质》模块单独考查的省份,有山东与浙江等地,大部分省市采用的考查方式基本都是把结构模块的内容分散到选择题、原理题及有机化学试题中进行考查的.不管采用哪种考查方式,有两点是明确的,一是新高考等级考考查内容增多,二是过去选考结构、有机模块变为二者必考,分模块备考依旧是主流备考模式.

(收稿日期: 2023 - 11 - 13)

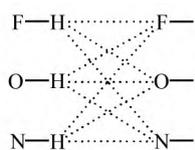


图 1

与范德华力不同,氢键具有饱和性和方向性。

2. 氢键的存在和影响

中学学习中氢键常见的存在或影响见表 1 所示。

表 1

影响	举例
对物质熔沸点的影响(分子间氢键)	NH_3 、 H_2O 、 HF 熔沸点异常高
对物质熔沸点的影响(分子内氢键)	邻羟基苯甲醛熔沸点低于对羟基苯甲醛
对物质溶解性的影响	NH_3 极易溶于水
分子缔合	HF 中存在 $(\text{HF})_n$
DNA 双螺旋结构的形成	碱基 A - T 以二重氢键配对,碱基 C - G 以三重氢键配对
水的特殊性质	如冰的密度小于水、水的熔沸点异常高、水的比热容异常高、水的密度 4°C 时最大、水的表面张力很大

二、新教材中的氢键

人教版 2019 年新教材相关知识主要集中在必修化学键版块、选修分子间作用力以及分子晶体版块。教材中氢键的学习呈现螺旋上升式发展。在必修阶段化学键版块以资料卡片的形式介绍氢键,并未给出氢键的概念,仅仅简单描述氢

键的影响和存在,作为化学键学习的拓展与延伸。在选择性必修 2 分子间作用力版块详细给出氢键的形成、存在、影响等等,在分子晶体版块提及氢键的方向性,以此解释冰独特性质以及不同于其他分子晶体的配位数。人教版新教材关于氢键的呈现如表 2 所示。

表 2

教材位置	呈现形式	具体内容
人教版必修 1 第四章 物质结构 元素周期律 第三节 化学键	资料卡片 分子间作用力	氢键的影响(熔沸点、冰的密度);氢键的存在
人教版选择性必修 2 第二章 分子结构与性质 第三节 分子结构与物质的性质	正文 氢键及其对物质性质的影响	氢键的形成;氢键的存在;氢键的影响(分子缔合、熔沸点、溶解性等)
	资料卡片 某些氢键的键能和键长	
	科学·技术·社会 生物大分子中的氢键	DNA 双螺旋 2 个螺旋链通过氢键相互结合
人教版选择性必修 2 第三章 晶体结构与性质 第二节 分子晶体与共价晶体	正文 分子晶体	氢键具有方向性,导致冰的晶体中每个水分子周围只有 4 个紧邻水分子,空间利用率不高,密度小于液态水
	思考与讨论	思考硫化氢晶体和冰配位数不同原因
	科学·技术·社会 天然气水合物——一种潜在的能源	天然气水合物晶体中,甲烷等气体分子装在以氢键相连的几个水分子构成的笼内

教材中与氢键有关的插图共 7 张,插图呈现多种氢键的存在,有助于学生更加直观地认识和

了解氢键,并从结构角度体会氢键对物质性质的影响。

鲁科版教材关于氢键的编写与人教版基本一致,除以上内容,还在追根寻源栏目中提到:0℃冰融化成水时,只有13%的氢键遭到破坏,水中仍存在许多由氢键作用而形成的小集团($(\text{H}_2\text{O})_n$);羊毛织品水洗后变形与蛋白质中氢键的变化有关.

教材中的习题是教学活动的重要媒介,人教版选择性必修2“分子结构与物质的性质”练习与

应用中与氢键有关的习题比重很高,占比超过50%,涵盖氢键的形成、存在,氢键的影响及解释等,尤其是氢键对物质熔沸点的影响是练习的重点.

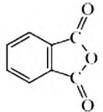
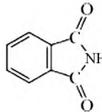
三、高考中的氢键

关于高考中氢键的考查,笔者分别以2019-2022年全国卷、2020-2022年地方卷(等级性考试)为研究对象进行统计分析,汇总见表3、表4.

表3

考点	试卷	考题
氢键对物质熔沸点影响	2022年全国甲卷	(选择题元素推断)比较Z、Q简单氢化物的沸点 Q为N或O或F Z为Cl或S或P
	2021年全国甲卷	沸点比较解释:甲醇的沸点(64.7℃)介于水(100℃)和甲硫醇(CH_3SH , 7.6℃)之间
	2021年全国乙卷	NH_3 、 PH_3 沸点比较及解释
	2019年全国卷II	NH_3 、 AsH_3 沸点比较及解释
	2019年全国卷III	解释苯胺的熔点、沸点分别高于甲苯的熔点、沸点
氢键的表示	2022年全国甲卷	固态氟化氢中存在 $(\text{HF})_n$ 形式,画出 $(\text{HF})_3$ 的链状结构
氢键的结构	2019年全国卷I	(选择)读图判断正误:冰表面第三层中,冰的氢键网络结构保持不变
特殊氢键	2020年全国卷III	在 $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 分子之间,存在双氢键($\text{H}^{\delta+}$ 与 $\text{H}^{\delta-}$ 的静电引力)

表4

考点	试卷	考题
氢键对物质熔沸点影响	2022年辽宁卷	(选择题元素推断)比较 H_2S 、 H_2O 沸点
	2022年浙江1月	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 的相对分子质量比 HCONH_2 的大,但其沸点反而比 HCONH_2 的低,原因解释
	2020年浙江1月	在常压下,甲醇的沸点(65℃)比甲醛的沸点(-19℃)高,原因解释
	2022年广东卷	H_2Se 的沸点低于 H_2O ,原因解释
	2022年海南卷	邻苯二甲酸酐()和邻苯二甲酰亚胺()相比,后者熔点高于前者,原因解释
	2021年广东卷	H_2S 、 CH_4 、 H_2O 的沸点由高到低排序
	2021年湖南卷	(选择题元素推断)比较 NH_3 、 H_2O 沸点
	2020年山东卷	NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的沸点由高到低排序

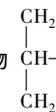
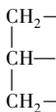
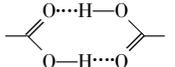
氢键对物质溶解性影响	2022 年山东卷	在水中的溶解度,吡啶()远大于苯,原因解释(答案:吡啶能与 H ₂ O 分子形成分子间氢键,且吡啶和 H ₂ O 均为极性分子相似相溶,而苯为非极性分子)
	2021 年重庆卷	H ₂ O ₂ 和 H ₂ O 能以任意比例互溶的原因解释(答案:水分子和过氧化氢分子同为极性分子,相似相溶,且相互之间可以形成氢键)
	2021 年广东卷	比较化合物  与化合物  水溶性(答案:后者形成氢键更多,更易溶于水)
氢键对物质挥发性影响	2022 年浙江 1 月	乙醇的挥发性比水的强,原因解释(答案:乙醇分子间形成氢键的数量比水分子间形成氢键的数量少,分子间作用力小)
分子缔合	2021 年浙江 1 月	用质谱仪检测气态乙酸时,谱图中出现质荷比(相对分子质量)为 120 的峰,原因解释(答案:两个乙酸分子通过氢键形成二聚体: )
氢键概念	2022 年湖南卷	(选择题正误判断)氢键,离子键和共价键都属于化学键

表 3、表 4 中关于氢键的考查主要集中在氢键对物质熔沸点的影响和解释。全国卷以传统物质为主,地方卷不乏新颖和陌生物质出现,如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酰亚胺、吡啶等等,虽然物质有一定的陌生度,但是依然建立在考生对氢键的准确判断和分析,凸显对学科本质和学科能力的考查。

中学学习中另有一些现象也与氢键有关,虽然近几年高考尚未直接涉及,但有可能成为未来几年命题点,在教学中可以适当拓展,以加深学生对氢键的认识和理解,如:

① HF 是弱酸, H₃O⁺ 与 F⁻ 以氢键缔合 [H₃O⁺ ··· F⁻], F⁻ 还会与未电离的 HF 分子以氢键缔合 [F⁻ ··· HF], 大大降低了 HF 电离出游离 H₃O⁺ 的能力, 另外 HF 分子因氢键缔合成 (HF)_n, HF 有效浓度降低, 电离能力也会降低。

② 硝酸易挥发, 硝酸形成分子内氢键, 降低了分子间作用力。

③ 浓硫酸、磷酸、甘油的粘性。浓硫酸、甘油、磷酸等多羟基化合物, 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。

④ 氨水中的氢键。氨水中氨分子与水之间存在 N-H···O、O-H···N 两种氢键, 因为氨水显碱性, 故以 O-H···N 为主, 这种氢键更容易电离出 OH⁻。

⑤ 邻羟基苯甲酸的酸性强于苯甲酸。这是由于羟基与羧基氧原子形成氢键, 减弱了羧基中氧原子对氢原子的吸引力, 增强了羧基电离程度。

⑥ NaHCO₃ 溶解度小于 Na₂CO₃。HCO₃⁻ 以分子

内氢键的形式形成双聚离子 (HCO₃)₂²⁻ 或多聚离子 (HCO₃)_nⁿ⁻, 导致 NaHCO₃ 溶解度下降。

⑦ 高聚物中的氢键。高聚物结构单元中若存在羧基、酰胺基等基团很容易产生氢键作用。如聚丙烯酸中氢键如图 2 所示。当然聚丙烯酸与水之间也可以形成氢键, 是一种水溶性高分子聚合物。

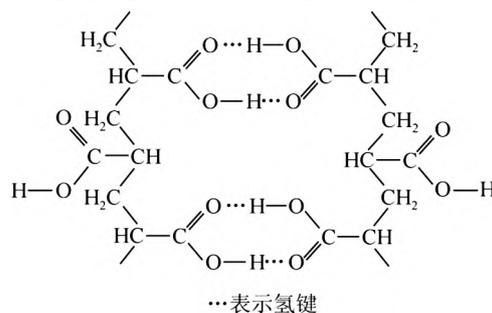


图 2

⑧ 以氢键形式自组装超分子。人教版新教材选择性必修 2 在“配合物和超分子”一节阐述了超分子的定义: 超分子是由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体。显然氢键是形成超分子的重要作用力之一。人们熟知的 DNA 就是通过氢键形成的超分子。DNA 的双螺旋是由两条 DNA 大分子的碱基通过氢键配对形成, 氢键的方向性和饱和性使双螺旋的碱基配对具有专一性, 是遗传密码复制机理的化学基础之一。通过氢键形成的超分子种类繁多, 通常结构特殊, 功能性强。超分子首次出现在高中教材中, 可能成为未来高考命题点之一。

(收稿日期: 2023-11-22)