

键的极性对共价键稳定性影响的探讨^{*}

苏振华¹,徐泓^{2**}

(1. 安徽省宣城中学; 2. 安徽省宣城市教体局教研室,安徽宣城 242000)

摘要:由聚四氟乙烯和聚乙烯的稳定性成因引发对键的极性与共价键的稳定性关系的探讨,不仅要考虑键能、溶剂化热等热力学因素,还需分析反应历程中空间效应、过渡态能量高低等动力学因素的影响。键的极性作为共价键的重要性质,其强弱不仅影响着共价键在不同环境下的断裂方式,对键能和共价键的动力学活性均有一定程度的影响。

关键词:键的极性;键能;共价键稳定性

文章编号: 1005-6629(2025)06-0093-05 中图分类号: G633.8 文献标识码: B

1 问题提出

热力学上通常由 $\Delta G(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$ 来判断反应的可能性, ΔG 越小,越容易发生。事实上大多反应的熵效应(ΔS)很小,主要由焓变(ΔH)决定自发性。 ΔH 越负,反应越容易自发。焓变(ΔH)又可由所有断裂键的键能总和减去所有形成键的键能总和进行估算。因此,键能大小通常能为共价键稳定性的判断提供参考。

2022 年普通高等学校招生全国统一考试(全国甲卷)理综 35 题第(4)小题中“聚四氟乙烯的化学稳定性高于聚乙烯,从化学键的角度解释原因”。由于试题给出了问题解决的提示“从化学键的角度”,大多数学生都可以从键能的角度进行分析,即“C—F 键的键能大于 C—H 键,所以聚四氟乙烯更稳定”,但对于导致键能大小的原因,不少学生产生了困惑。甚至有学生认为“C—F 键的键长比 C—H 键的键长长,键能应该前者更小”。对此,有的教师给出的解释是“由于 F 的电负性较大,因此 C—F 键的键能大于 C—H 键”。那么是否“共价键的极性越大,键能就越大”,究竟如何才能合理判断共价键的稳定性?笔者通过收集、分析教材中有关“键的极性对稳定性影响”的正、反观点,试图归

纳观点背后的学科本源,从而寻找问题解决的真相。

2 举证辨析

2.1 正向举证

材料一:2020 年人教版普通高中教科书《化学必修 1》中关于非金属性强弱判断有这样一段描述“一般情况下,非金属性越强,气态氢化物热稳定性越好”^[1]。

表 1 相关 H—B 键的键长及键能数据比较^[2]

共价键	键长/pm	键能/(kJ·mol ⁻¹)
H—F	91.8	565
H—Cl	127.4	428
H—Br	140.8	362
H—I	160.8	295
H—O	96	458.8
H—S	134	363

从表 1 中 H—B 键的相关数据发现,无论同主族从“H—I 键→H—F 键”或“H—S 键→H—O 键”,还是同周期从“H—O 键→H—F 键”或“H—S 键→H—Cl 键”,随着键的极性增大,键长减小,键能增大。

* 教育部基础教育课程教材发展中心、课程教材研究所 2019 年立项课题“中考化学学科命题评估研究”;人民教育出版社课程教材研究所“十四五”委托课题“化学学科核心素养表现性评价引领单元教学的实践研究”(课题批准号:KC2023-006)的研究成果之一。

** 通讯联系人,E-mail: xuhong_zq@163.com。

2.2 反向举证

材料二:2020年人教版普通高中教科书《化学选择性必修3》中关于乙醇和水分子中羟基氢活性的描述:由于不同成键原子间电负性的差异,共用电子对会发生偏移。偏移的程度越大,共价键极性越强,在反应中越容易发生断裂^[3]。

不同结构中的键能值会因邻近化学环境的不同发生变化,具体可用“键解离能”来描述,而键能通常指的是键解离能的平均值^[4]。为论证上述观点,笔者通过清华大学的iBOND数据库查询到了苯酚、乙醇、水中O—H键的解离能数据,具体如表2所示。同时为方便理解,也查阅了《March高等有机化学》上有关“—H、—C₂H₅、—C₆H₅”的电负性数据,具体如表3所示。

表2 不同环境下O—H键的键能数据

共价键	环境	解离能/(kJ·mol ⁻¹)
O—H	H—OH	498.7
O—H	H—OC ₂ H ₅	436
O—H	H—OC ₆ H ₅	368

表3 相关基团电负性数据^[5]

基团	电负性
H	2.1
C ₂ H ₅	2.482
C ₆ H ₅	2.717

结合表2和表3数据可以发现,由于H₂O、C₂H₅OH、C₆H₅OH分子中其他基团对—OH的吸电子效应强弱顺序为:—H<—C₂H₅<—C₆H₅,从“H₂O→C₂H₅OH→C₆H₅OH”中O—H键的极性依次增强,键解离能依次减小。

2.3 辨析归纳

共价键的本质是原子相互接近时通过轨道重叠共用自旋相反的电子使能量降低而成键。键能作为衡量共价键强弱的重要参数,是指在298.15K、101kPa条件下气态分子中1mol化学键解离成气态原子时所吸收的能量。基于键能的定义,H—B(g)→H·(g)+B·(g)的能量变化可以用图1表示。从图中关系可以大致判断出,产物自由基的缺电子性若能得到减弱就越稳定,自由基的能量就越低,从而共价键的解离能就越

小,共价键就越易断裂。

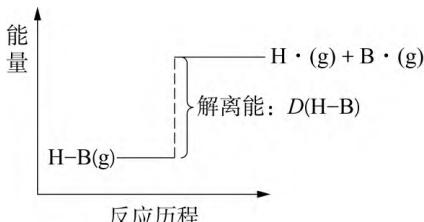


图1 H—B(g)键解离能量变化

以H—F和H—O为例,二者键长差距并不大,但由于F电负性较大,导致产物自由基缺电子性更强、能量较高,因此键解离能更高。

在C₆H₅OH、C₂H₅OH分子中,—C₆H₅、—C₂H₅均为吸电子效应。但二者连在缺电子的氧自由基上时,烷基则是超共轭给电子、苯基则是共轭给电子,且共轭效应强于超共轭效应,不同程度地降低了自由基的缺电子性,使C₂H₅OH、C₆H₅OH分子中O—H键的均裂较易,因此键解离能较小。

Pauling在计算电负性标度X时,认为异核键中有离子键成分,键能数值与两原子的电负性值差($\Delta = \chi_A - \chi_B$)有关,可表示为 $E(A-B) = 0.5 [E(A-A) + E(B-B)] + 96\Delta^2$ ^[6]。事实上,像—C₆H₅、—C₂H₅这种在分子和自由基中表现出相反电子效应的情况毕竟较少。因此,大多数情况下确实存在“共价键的极性越强,键能越大”的规律。但针对具体的问题,还应从产物自由基的稳定性分析。一般来说,产物自由基越稳定,键能越小。

3 案例分析

讨论聚四氟乙烯和聚乙烯的化学稳定性时,由表4数据可以发现C—F键的键长比C—H键的键长大,但键能确实又比C—H键的键能大。参照上述结论分析,二者键能的差距应主要是由于“氟自由基不稳定、

表4 相关共价键的键长及键能^[7]

共价键	键长/pm	键能/(kJ·mol ⁻¹)
C—C	154	345.6
C—H	109	411
C—F	135	485

能量较高”导致。但在键长和极性不一致的情况下,学生很难果断判断出键能的相对大小。结合数据同时又发现,C—C键的键能比C—F键和C—H键的键能都小。难道是因为聚四氟乙烯和聚乙烯均含C—C键,稳定性差异就应该去比较不同键的键能大小吗?

以长链烷烃的裂解为例,通常都是先断裂键能较小的C—C键,而不是极性较大的C—H键。因此,笔者认为“聚四氟乙烯的化学稳定性高于聚乙烯”的热力学原因,应该是“由于F的电负性较强,强吸电子效应的存在导致C—C键解离后产生的自由基不稳定、能量较高,由此判断聚四氟乙烯中C—C键的解离能应大于聚乙烯中C—C键的解离能”。为佐证该结论,查询清华大学的iBOND数据库得到了类似物中的C—C键解离能数据,具体如表5所示。

表5 不同环境中C—C键的解离能

结构	C—C键解离能/(kJ·mol ⁻¹)
	380.7
	363.1

注:数据为结构中加粗C—C键的键解离能值。

结合表5中数据发现,同为非极性的C—C键,二者键长、极性均无明显差异,但两端连有强吸电子基的C—C键的解离能确实较大。因此,案例中聚四氟乙烯和聚乙烯化学稳定性的差异,如果仅从C—F键和C—H键的键能大小去比较,显然是不准确的。

4 问题思考

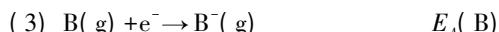
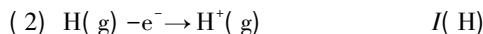
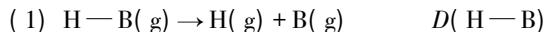
4.1 “共价键的极性越强,越容易断键”是个例吗

化学键的断裂方式通常包括均裂和异裂。非极性共价键或弱极性共价键的断裂以均裂为主,形成两个有单电子的自由基;强极性键的断裂以异裂为主,形成阳离子和阴离子,其中电负性较小的原子形成阳离子,电负性较大的原子形成阴离子。从键能和键解离能的

定义上看,二者指的都是“均裂能”。案例中的化学稳定性一般默认指“热稳定性”,对应的也多是均裂。异裂通常是在极性溶剂中容易发生,例如表2中“乙醇和水分子中羟基氢活性”的比较就是对液相条件下异裂结果的讨论。

以H—O键和H—F键为例,H—F键的键能大于H—O键,但HF却比H₂O容易电离。

二者的电离均是以异裂为前提,从热力学模型上还需要进一步考虑产生原子的电离能及电子亲和能。以H—B(g)→A⁺(g)+B⁻(g)为例,该过程又可以看成由过程(1)(2)(3)组成,分别对应H—B键的解离能D(H—B)、H的电离能I(H)和B的电子亲和能E_A(B):



结合表1中H—O、H—F键的键能数据,再知道H原子的第一电离能(正值)和O、F原子的第一电子亲和能(负值)数据,由“D(H—B)+I(H)+E_A(B)”可以大致估算H—O、H—F键的“异裂能”数值。

表6 相关电离能、电子亲和能数据^[8]

原子	电离能/(kJ·mol ⁻¹)	原子	电子亲和能/(kJ·mol ⁻¹)
H	1312	O	-141
C	1086.4	F	-328
		C	-121.8

如表6所示,可依次计算H—O、H—F键的异裂能:

$$D(\text{H—O}) + I(\text{H}) + E_A(\text{O}) = 458.8 \text{ kJ/mol} + 1312 \text{ kJ/mol} - 141 \text{ kJ/mol} = 1629.8 \text{ kJ/mol}$$

$$D(\text{H—F}) + I(\text{H}) + E_A(\text{F}) = 565 \text{ kJ/mol} + 1312 \text{ kJ/mol} - 328 \text{ kJ/mol} = 1549 \text{ kJ/mol}$$

用同样的方法也可以估算案例中C—H、C—C、C—F键的异裂能,三者中C—F键的异裂能最小。从计算结果来看,是由于F的电子亲和能较大,导致H—F键的异裂能较小。查阅电子亲和能的数据可以发现,同周期的非金属元素的电子亲和能和电负性基本是正相关的。因此,从热力学上看,组成和结构相似的共价键,极性越大确实有利于异裂。

4.2 为什么 H_2O 比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 更容易电离

如果在气相条件下, H_2O 中的 H—O 键的解离能确实大于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的 H—O 键。但在液相条件下, 酸性强弱的比较除考虑 H—B(g) 的异裂能外, 还需要进一步考虑产物酸根离子在质子溶剂中的溶剂化作用。一般来说, B^- 半径越小, 溶剂化效果越好, 溶剂化放热越多、表面负电荷越分散, 电离在热力学上就越有利。由于 OH^- 的半径比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 的半径小, 溶剂化放热更多, 且表面负电荷密度更低, 逆过程结合 H^+ 的能力更弱。因此, 水比乙醇容易电离主要是由液相条件下产物阴离子的溶剂化差异导致的。

4.3 为什么聚四氟乙烯作为不粘锅的主要成分, 在水溶液中也比较稳定

由于 C—F 键的极性较大, 理论上在水溶液中应该容易异裂。以类似物 CF_4 与水的反应为例: $\text{CF}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{HF}(\text{g}) \quad K \approx 10^{23}$ ^[9]。由 $\Delta G = -RT\ln K$ 可以判断, 该反应在热力学上确实很有利。如果进行简单动力学分析, 由于 C—F 键的极性较大, C 原子上的电子云密度较低, 也容易被亲核试剂水分子进攻。但实际反应速率却很缓慢, 甚至并不发生该反应。

由阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

可知, 反应历程中决速步的活化能(E_a)大小是影响速率常数(k)的重要因素。结合过渡态理论可知, 决速步过渡态的能量高低是决定 E_a 大小的关键。“Hammond 假说”提出, 放热反应中过渡态的结构和能量与反应物相似, 吸热反应中过渡态的结构和能量与产物相似^[10]。如果上述过程为 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理, 如图 2 所示决速步是 C—F 键的断裂过程。由于 F 原子的强吸电子效应, 会导致缺电子的中间体 CF_3^+ 很不稳定、能量较高。由此可知,

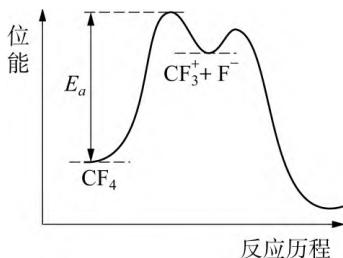


图 2 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的位能变化^[11]

近似中间体 CF_3^+ 的过渡态的能量也较高, 即决速步的活化能较高, 动力学上不利。

如果上述过程为 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理, 决速步是 H_2O 对带部分正电荷(即 δ^+)的碳原子的亲核进攻过程。尽管碳原子上电子云密度越低在动力学上越有利, 但由于如图 3 所示空间效应的影响, 使亲核性的水分子很难穿透负电性氟离子的保护层, 反而导致动力学上很不利。另外, C—F 键的极性较大, 会使 C—F 键的成键轨道能量较低, 而使 CF_4 的 LUMO 轨道(即 C—F 键的反键轨道 $\sigma_{\text{C}-\text{F}}^*$)能量较高, H_2O 进攻后产生的过渡态的能量就较高, 也导致了动力学上的不利(见图 4)。

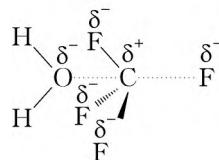


图 3 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的过渡态形成初期

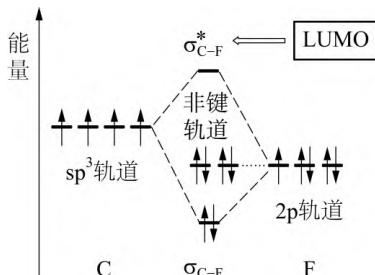


图 4 CF_4 中 C—F 键的简化分子轨道能级图

由此推断, 聚四氟乙烯在水溶液中的稳定性也是由以上动力学因素造成的。

5 结语

“极性越大, 键能越大”是大多数情况下键的极性对均裂能影响的结果。“稳定”是相对的, 有时意味着具有较低的能量(ΔG), 即热力学稳定; 有时意味着反应具有较高的能垒(E_a), 即动力学稳定^[12]。“极性越大, 越容易断键”也仅是对“共价键在水溶液中发生异裂”的热力学描述。首先, 在水溶液中受到溶剂化热的影响, 极性共价键异裂比均裂在热力学上更有利。其次, 一般来说, 极性越大, 异裂能越小。从动力学上看, 确实存在“极性越大, 电荷分布越明显, 定向吸引越强, 被亲核试剂进攻的速率越快”的事实。但以卤代烃的水

解为例,无论是S_N1机理还是S_N2机理,极性越大,又都会导致决速步过渡态能量较高。最终动力学上是否稳定,还需要综合考虑温度、浓度、溶剂性质、空间结构位阻等因素的影响,方能得出比较可靠的结论。

参考文献:

- [1] 王晶等主编. 普通高中教科书·化学必修1[M]. 北京: 人民教育出版社, 2020.
- [2] [7] 严宣申, 王长富. 普通无机化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2016: 304~305.
- [3] 王晶, 郑长龙主编. 普通高中教科书·化学选择性必修3·有机化学基础[M]. 北京: 人民教育出版社, 2019: 7.
- [4] 陈阳亨, 冉鸣. 关于键解离能、键能、反应焓变的探讨

(上接第82页)

很显然,秋冬季节的室温下,由于温度、溶解度、铝离子水解形成的氢氧化铝胶体等多方面因素的影响,在烧杯中都很难配制出该浓度的Al₂(SO₄)₃溶液。若要依次先用少量水溶解、加热、冷却、转移、定容等操作步骤来精确配制1 mol/L的Al₂(SO₄)₃溶液,几乎是不能实现的。那么理论上室温下能得到1 mol/L的Al₂(SO₄)₃溶液吗?

Al₂(SO₄)₃ 分子量 342.15

Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O 分子量 666.43

查上海版中学化学实验手册^[4] Al₂(SO₄)₃溶解度20℃时为36.4, 30℃时为40.4, 故20℃时饱和Al₂(SO₄)₃溶液的物质的量浓度为1.063 mol/L。

因此1 mol/L的Al₂(SO₄)₃溶液在20℃几乎已经是饱和溶液了,若在气温低于20℃时,则无法在室温下配制1 mol/L Al₂(SO₄)₃溶液。因此教材实验活动中指定配制1 mol/L Al₂(SO₄)₃的溶液是有待商榷的。建议将配制1 mol/L Al₂(SO₄)₃的溶液修改为配制Al₂(SO₄)₃饱和溶液。

3 关于教材实验指定浓度、指定用量的一点建议

中学化学实验中,定性实验远远多于定量实验。

[J]. 化学教育, 2017, 38(17): 67~69.

[5] 迈克尔B. 史密斯, 李艳梅, 黄志平等译. March高等有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 8.

[6] 周公度, 段连云. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2017: 190.

[8] 华彤文, 王颖霞等. 普通化学原理[M]. 北京: 北京大学出版社, 2013: 480~481.

[9] 张祖德. 无机化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2010: 373.

[10] [12] 罗伯特·B. 格曼斯曼, 许毓译. 有机反应机理的书写艺术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2023: 19~20.

[11] 杨高升. 有机化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2023: 232.

如果实验中定量要求过多,反倒与定性实验的实验目的相悖,脱离教学实际。为此,在中学化学教材里除在中和滴定、化学平衡等个别定量和半定量实验中,用指定浓度、指定用量、指定程序的操作方法之外,在中学化学教材里一般还是用少量、适量、过量、饱和、浓、稀、体积比、质量百分比等概数用词为好^[5],既避免出现像上述两个实验中的情况,又可以给学生和教师较大的发挥空间。

参考文献:

[1] 王晶等主编. 普通高中教科书·化学选择性必修一[M]. 北京: 人民教育出版社, 2020: 92.

[2] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学(下册)(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 983~1002.

[3] 李大塘, 刘永红. 铁离子在水中的颜色与其电子结构等因素的关系[J]. 化学教育, 2012, (2): 75.

[4] 刘正贤主编. 中学化学实验大全[M]. 上海: 上海教育出版社, 1994: 579.

[5] 刘怀乐, 杜文敏. 四指定脱离实际有碍实验创新[J]. 化学教学, 2015, (11): 38~41.