

现代科学中的化学键能 及其广泛应用

Chemical Bond Energies in Science Today and Applications



罗渝然 郭庆祥 著
俞书勤 张先满

中国科学技术大学出版社

当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书

中国科学技术大学
校友文库

现代科学中的化学键能及其广泛应用

Chemical Bond Energies in Science Today and Applications

罗渝然 郭庆祥 著
俞书勤 张先满



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

化学键能是分子科学中的重要物理量。面对数据互相冲突的现实,如何选用可靠的键能数据来帮助分析和解决科学问题,目前许多科学家、工程师还并不熟悉,国内外也没有相应参考书。本书填补了这一空白。

本书全面地介绍了有关化学键能的各个方面,包括如何准确理解键能,测量化学键能,计算化学键能,使用化学键能数据库的技巧,以及简单估算化学键能的方法等。在第6章列举了约三十个实例,阐明了化学键能在现代科学中的重要性。在研究分子科学的种种问题时,借助于化学键能的概念及可靠数据,可帮助我们分析问题,更快地找到解决问题的途径。

此外,书末还提供了约3500个化学键能的可靠数据。

本书可供化学、化工、物理、材料、表面、能源、生命、资源、环境、海洋、太空等学科的高年级本科生、研究生、教师、科学家、工程师及其他专业人员参考,也可作为研究生相应课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

现代科学中的化学键能及其广泛应用/罗渝然等著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2008.10

(当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书:中国科学技术大学校友文库)

“十一五”国家重点图书

ISBN 978-7-312-02226-5

I. 现… II. 罗… III. 键能—研究 IV. O641.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 144335 号

出版发行 中国科学技术大学出版社

地址 安徽省合肥市金寨路 96 号 邮编 230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

电话 编辑部 0551-3606196 发行部 0551-3602909

印 刷 合肥晓星印刷有限责任公司

经 销 全国新华书店

开 本 710×1000 1/16

印 张 18.25

字 数 297 千

版 次 2008 年 10 月第 1 版

印 次 2008 年 10 月第 1 次印刷

印 数 1—3000 册

定 价 58.00 元

前 言

我们的母校——中国科学技术大学——被誉为“科学家的摇篮”。我们四人都从不同地方到科大学习、任教、讲学或工作过。为了感谢母校的培养以及老师、同学、校友和朋友们的帮助,我们愿为科大“校友文库”贡献这份新著。

化学键能与化合物的化学稳定性高低、反应速度快慢、生成物的产率大小等紧密相关。20世纪80年代以来,化学键能的实验测量与理论计算的研究,吸引了海外和国内许多科学家,包括科大校园里的张允武、俞书勤、盛六四、齐飞、郭庆祥和傅尧教授等,南开大学程津培和朱晓晴教授等,北京化学所朱启鹤与徐广智教授等,大连化学物理所楼南泉、王秀岩和杨学明教授等,南京大学陈慧兰和张叔仪教授等,清华大学莫宇翔教授等,上海有机化学所、北京大学、南京理工大学、四川大学、重庆大学、吉林大学、复旦大学、上海大学、浙江大学、华中科技大学、中山大学和厦门大学等许多研究梯队,以及台湾省、港澳地区的科学家。在本书的第2和第3章里,我们将尽量介绍海内外许多科学家的贡献。

作者之一(罗渝然),在旅美期间,建立了一个完整的化学键能数据库,填补了物理学、化学、生物化学和表面科学等领域的重要的“gap”(空白)。这是中国人有自主知识产权的第一个中型化学专业数据库。在第4章,我们将讲解该数据库的使用技巧与方法。

在收集、分类、评论化学键能实验数据以及编辑键能数据库期间,我们逐渐认识到了有机化合物中键能变化的某些规则。我们从一个物理

模型出发,正在变成“事前诸葛亮”,预测成千上万的有机化合物的键能、化学稳定性、相对反应速度、生成物的相对产率等,推动有机化学的研究和教学更上一层楼。第5章中将介绍这些规则及其应用。

化学键能、化学稳定性与反应活性的研究,不仅对于物理学和化学自身的发展意义重大,而且对于化工、材料、生命、医药、营养、能源、环境、海洋、太空等领域的研究,也有很大的促进作用。在第6章,我们将介绍化学键能知识向其他学科成功“渗透”的二十几个重要实例。这些事实表明,化学键能知识是许多科学与工程领域研究者的“新朋友”、“好助手”。

五十年前,郭沫若校长在为科大撰写的校歌里写道:“科学的高峰在不断创造。”我们期待年轻科学家,在化学键能、分子化学稳定性与反应活性的研究方面,后来居上,开拓创新。“长江后浪推前浪,一代新人胜前人”。

在完成本书的过程中,许多旅美华裔科学家和国内朋友予以了大力帮助,在此表示深切感谢。

作 者^①

2008.6

^① 罗渝然 luo971@gmail.com 郭庆祥 qxguo@ustc.edu.cn
俞书勤 sqyu@ustc.edu.cn 张先满 xianmanzhang@yahoo.com

目 次

前 言	i
第 1 章 引论	1
1.1 原子、分子和化学键	1
1.2 分子中化学键的强弱与分子的化学结构稳定性	2
1.3 化学键能的定义	4
1.4 D , D_e 和 D_0 的相互关系	7
1.5 稳定化合物中最弱键能的下限值	8
1.6 键能规则的适用范围——超快和选键化学	10
第 2 章 测量键能的主要实验方法	12
2.1 反应动力学法	13
2.2 气相离子的热化学循环和质谱法	17
2.3 光电离法和零电子动能光谱	21
2.4 同步辐射光电离-分子束质谱法	24
2.5 光声量热法	28
2.6 电化学法	31
第 3 章 计算键能的主要理论方法	37
3.1 概述	37
3.1.1 分子轨道从头算法	37
3.1.2 密度泛函法	40
3.1.3 ONIOM 法	41
3.1.4 半经验法	42

3.1.5 常见计算方法的简单评估	44
3.2 从头算法和密度泛函法预测键能的例子	47
3.2.1 例 1: 胺分子 XNH_2 中的 N—H 键能	47
3.2.2 例 2: 对位取代苯胺分子中的 N—X 键能	49
3.3 ONIOM 方法预测键能的例子	51
3.3.1 例 1: 芳香族有机化合物	51
3.3.2 例 2: 生物抗氧化剂	53
第 4 章 使用化学键能数据库的技巧	54
4.1 化学键能数据库	54
4.2 使用键能数据库的基本技巧	55
第 5 章 有机化合物中键能的简单估计	58
5.1 碳氢化合物中的 C—H 键能	58
5.1.1 链状烷烃	58
5.1.2 链状烯烃	60
5.1.3 链状炔烃	62
5.1.4 芳烃	63
5.2 分子中原子相互作用的物理模型	66
5.3 次邻近相互作用	68
5.4 次邻近 π 键的 $\text{p—}\pi$ 共轭效应	71
5.5 位阻效应或张力能释放	74
5.6 次邻近杂原子的 p—p 共轭效应	79
5.7 远程共轭效应与 Hammett 方程	83
5.8 苯基化合物中的远程共轭效应	89
5.9 乙烯基、烯丙基化合物中的远程共轭效应	92
第 6 章 化学键能知识的广泛应用	95
6.1 氟利昂与臭氧层破坏	95
6.2 二氧化碳 (CO_2) 和水的化学反应	100
6.3 太空尘埃丰度与行星大气	103
6.4 视觉化学	105
6.5 油炸或烧烤食品产生致癌物	108
6.6 辅酶 B_{12} 的催化作用	109

6.7 细胞色素 P450 酶的催化氧化	111
6.8 一氧化碳(CO)中毒	115
6.9 一氧化氮(NO): 祸首与功臣	119
6.10 材料工业与食品工业中的抗氧化剂	121
6.11 维生素 E 清除人体自由基	126
6.12 人体内的抗氧化循环	133
6.13 DNA 与 RNA 的损伤与修复	136
6.14 主体分子与客体分子之间的识别	141
6.15 ATP(腺苷三磷酸)水解	147
6.16 药物设计和 QSAR	150
6.17 簇合物中的逐级键能	152
6.18 石油形成的新见解	154
6.19 烯烃复分解反应——“绿色化学”的典范	155
6.20 电子转移与催化作用机理	160
6.21 聚合的引发和控制	164
6.22 高能(含能)材料	166
6.23 表面物理吸附	172
6.24 气-固表面催化	176
6.25 金属腐蚀	185
6.26 储氢材料	191
6.27 燃料电池	193
6.28 纳米材料	195
6.29 微电子材料	201
结束语	202
参考文献	204
附录 1 常见分子和正离子中的化学键能	233
1. 双原子分子中的键能	233
2. 多原子分子中的键能	248
3. 双原子正离子中的键能	264
4. 多原子正离子中的键能	273
附录 2 能量转换因子	282

第 1 章 引 论

1.1 原子、分子和化学键

在学习和研究物理、化学、生命、材料、表面、能源、资源、环境、海洋、太空等自然学科的过程中,我们都面临一个共同的问题,即物质的化学结构与性质。虽然目前已知的化学元素只有 100 余种,但在美国化学会登记和确认了的无机和有机化合物的数目,却已经超过 3 300 万(2008CAS),而且这个数字每天都在增加。我们能否成为“事前诸葛亮”,来预测化合物、材料或物质的性质? 答案是:能!

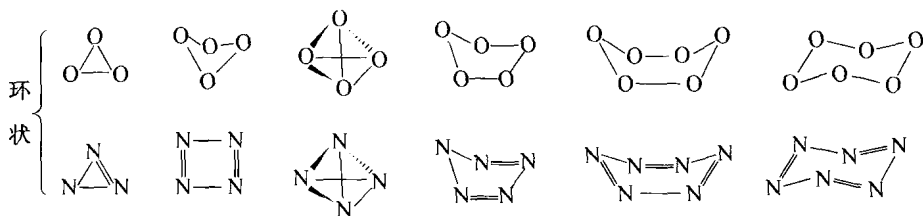
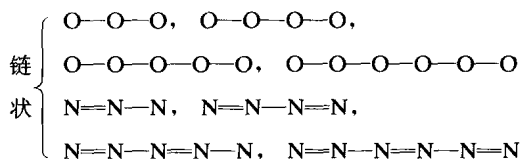
1803 年,Dalton 提出所有物质都是由原子构成的假设。但原子又是怎样形成分子及化合物的呢? 早期,科学家假设原子和原子之间由一个神秘的钩相互钩住。这种设想一直延续到今天。现代的化学键的“键”字仍然保留着最原始“钩”的意思。现在,化学“钩”(键)的本质已经弄清楚了,原子或原子团之间的相互作用力就是化学键,通常用短线“—”表示,可分为共价键、离子键、配位键、金属键、氢键、静电相互作用、van der Waals 力和表面键等。通过化学键,原子或原子团之间能够稳定地聚集在一起,形成各种各样的分子、“超分子”、络合物或簇合物(cluster)。当我们设计具有特定性质的化合物、材料或物质时,必须掌握有关化学键的基本知识。

这本书里,我们将探讨分子化学结构的稳定性高低、反应速度的快慢、

生成物相对产率的大小等与化学键强弱密切相关的定量关系。

1.2 分子中化学键的强弱与 分子的化学结构稳定性

空气中氧气和氮气各占 20.95% 和 78.08%。在常温和常压下, 我们能否利用这些氧气和氮气合成链状或环状的 O_3 , O_4 , O_5 , O_6 和 N_3 , N_4 , N_5 , N_6 等分子?



我们可以提前告诉你答案: 除了链状 O_3 (臭氧) 之外, 其余化学结构物种在常温气相中都是不稳定的, 寿命极短, 是人们臆想的物种。在讨论化学键能数据之前, 有一点要说明: 本书正文与表格中 (不包括来自原始文献的图表), 能量单位既采用正在提倡的国际单位 kJ , 也并列使用传统的单位 kcal ($1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$)。其他的能量单位, 如质谱法测量使用的 eV , 光谱法测量使用的波数 cm^{-1} 与波长 nm , 物理学家使用的 K (Kelvin), 量子化学理论计算使用的 Hartree (au, atomic unit) 都被转换为 kJ 和 kcal 。美国国家标准和技术研究院的长期实践 (1996NIST) 与我们的三次实践 (2002LUO, 2005LUO, 2007LUO) 都证明, 使用并列的能量单位或二元制, 广受读者欢迎。本书末尾附有各种能量转换因子表

(附录 2)。

利用键能数据库(2007LUO)与化学动力学知识,我们可以推测上面那些化学结构物种的寿命:

$D(\text{O}_2\text{—O}_2) = 0.2 \text{ kcal mol}^{-1} (0.8 \text{ kJ mol}^{-1})$, van der Waals 络合物,寿命极短;

$D(\text{N}_2\text{—N}_2) = 1.6 \text{ kcal mol}^{-1} (6.6 \text{ kJ mol}^{-1})$, van der Waals 络合物,寿命极短;

$D(\text{链状O—O}_2, \text{臭氧}) = 25.5 \text{ kcal mol}^{-1} (106.6 \text{ kJ mol}^{-1})$, 自由基, 相对稳定;

$D(\text{链状N—N}_2) = 6.2 \pm 1.8 \text{ kcal mol}^{-1} (26.1 \pm 7.7 \text{ kJ mol}^{-1})$, 自由基, 寿命短。

设想 H_2O 可以形成簇合物或氢键合物 $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \dots$ 。的确,液体水中含有大量这类氢键合物。中性 H_2O 二聚体之间的(氢)键能已经测得(2007LUO):

$$D(\text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}) = 5.1 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1} (21.3 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1})$$

人们预测,氢键合物的寿命非常短,大约为 $1 \sim 20 \text{ ps}$ (皮秒, 10^{-12} 秒)。这就是说,氢键合物的寿命比它们可能的转动周期($\sim 100 \text{ ps}$)还短。在微观图像上,这些氢键合物还没有完成一次转动,就离解了。所以,这些氢键合物一定是在离解,聚集,再离解,再聚集,快速互相转化的、极其复杂的动态平衡之中(2001KEY/SAY, 2005MEN)。

我们认为(1981LUO),对于键能仅为 5 kcal mol^{-1} 的气相物种,在室温条件下,是热力学不稳定的。分子中化学键的强弱可用来度量分子的化学稳定性的高低,这一观点得到热力学第二定律的强力支持。我们将在本章 1.3 节详细地讨论这一重要观点。

多原子分子中含有多个化学键,每个化学键的键能不一定相同,有强弱之分。对于单分子热反应,在通常条件下,分子中的弱键最易断裂,引发出一系列后续的化学反应,最后形成比较强的键,更稳定的分子。绝大部分化学反应,都包括“破”弱键、“立”强键的过程。所以,在判断化合物和材料的稳定性时,我们经常需要寻找分子中弱键和最弱键在什么位置。表 1.1 给出了一些常见化合物和材料内最弱键键能值变化范围。

表 1.1 一些常见化合物和材料中的最弱键能值
变化范围 (1 kcal = 4.184 kJ)

最弱键能的范围 in kcal mol ⁻¹	化学键强弱	例 子
<0, 或负值		现实中不能稳定存在
2~10	氢 键	如蛋白质分子内
10~30	极弱键	催化、生化(如血液循环和新陈代谢)过程
30~55	次弱键	碘酒, 双氧水, 聚合物的引发剂, 催化过程
50~70	弱 键	催化过程, 不稳定的化合物(如炸药)
70~80	次强键	许多抗氧化剂(如维生素 A、C、E)
80~95	中强键	燃料(如汽油、柴油), 有机化工品
95~110	强 键	燃料(如汽油、柴油), 有机化工品
110~130	高强键	耐热材料, 如不粘锅的涂料
>130	超强键	耐高温高热材料, 如太空飞船表面材料

现实存在的化合物中, 化学键能总和一定是正值。它表示该化学键断裂时, 需要外界提供能量。键能值越高, 表示它们需要吸收越多的能量, 才能断裂。反之, 键能值越低, 表示断裂该键所需要的能量就越少。严格讲, 化学键能为负值的化合物, 它们只能瞬间存在, 寿命极短(纳秒、皮秒、飞秒或更短), 很快转化成另外的分子, 不能稳定存在。

1.3 化学键能的定义

分子中的化学键能是分子的热化学性质之一。热化学、热力学的标准条件是 25℃ (298.15 K), 1 个大气压 (101.325 kPa)。化学键 R—X 均相离解的键能 $D(\text{R—X})$ 被定义为 1 mol 理想气体 RX 中 R—X 键发生均相离解时的焓变:



$$\begin{aligned} D(\text{R}-\text{X}) &\equiv \text{BDE}(\text{R}-\text{X}) \equiv \text{DH}^\circ(\text{R}-\text{X}) \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{R}) + \Delta_f H^\circ(\text{X}) - \Delta_f H^\circ(\text{RX}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

这里, RX 是母体分子, R 和 X 是自由基或原子; $\Delta_f H^\circ(\text{R})$, $\Delta_f H^\circ(\text{X})$ 和 $\Delta_f H^\circ(\text{RX})$ 分别是 R , X 和 RX 为理想气体时, 热力学的标准条件下的生成热(焓)。按 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际理论与应用化学联合会) 的约定, 物理符号 D 和 H 要用斜体。

在气相化学动力学里, 符号 $D(\text{R}-\text{X})$ 被记为 $\text{BDE}(\text{R}-\text{X})$ 或 $\text{DH}^\circ(\text{R}-\text{X})$ 。 BDE 是英文 bond dissociation energy (enthalpy) 的缩写。 DH° 中的 D 表示化学键离解(dissociation), H 强调 BDE 是属于热化学焓变(enthalpy), 上标“ $^\circ$ ”指出它们是标准条件下热力学的数值。在本书里, 采用了大众化的简称, 把键离解能(焓)称为键能。

由于历史上的某些原因, 化学键能曾被称为化学键强度(chemical bond strength)。 bond strength 一词也被广泛用于牙医、玻璃、陶瓷、树脂、粘接剂、涂料等学科领域。作者曾倡议(2007LUO)在描述化学键离解时不再使用这术语, 以便今后用网络检索化学键能文献时更有效。

科学文献里, 广泛流行一种近似的观点, 即键能值越高, 表示分子的化学稳定性越高; 键能值越低, 表示分子的化学稳定性越差。在化学热力学里, 严格描述分子化学稳定性的物理量应当是键离解反应的 Gibbs 自由能变化 ΔG , 或该键离解反应的平衡常数 K :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K \quad (1.3)$$

$$\log K = -\Delta G / 2.303RT \quad (1.4)$$

科学家发现(1976BEN), 键离解反应熵变 ΔS 的变化范围比较小, 从 20 到 $40 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (84 到 $167 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 之间。在 298.15 K 时, $T\Delta S$ 的贡献为 6 kcal mol^{-1} 到 12 kcal mol^{-1} (25 到 50 kJ mol^{-1}) 之间。键离解反应的 ΔH (即键能) 的变化范围很大, 从 10 到 $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ (42 到 420 kJ mol^{-1}) 之间。换句话说, ΔH (即键能) 的变化, 基本上控制了键离解反应的 ΔG 的变化。所以, 广泛流行的近似观点是可靠的。并且, 化学键能值的高低, 还基本上控制了许多反应速度的快慢, 也确定了相应化学反应的机理。

式 1.1 定义了中性分子中化学键的均相离解。这样的定义可以推广到正离子和负离子中化学键的离解,如表 1.2 所示。

表 1.2 中性分子、正离子和负离子中化学键的离解

键 离 解 过 程	例	子
$R-X \longrightarrow R + X$ (neutrals)	$CH_4 \longrightarrow CH_3 + H$ $Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe(CO)_4 + CO$	
$R^+-X \longrightarrow R^+ + X$ (cations)	$(H_3O)^+ (H_2O)_5 \longrightarrow (H_3O)^+ (H_2O)_4 + H_2O$ $Fe^+(CO)_5 \longrightarrow Fe^+(CO)_4 + CO$	
$R^--X \longrightarrow R^- + X$ (anions)	$(NO_2)^- (CO_2)_5 \longrightarrow (NO_2)^- (CO_2)_4 + CO_2$ $Fe^-(CO)_4 \longrightarrow Fe^-(CO)_3 + CO$	

正离子和负离子中的化学键能可以通过中性分子的键能、电离能(IE)和电子亲合能(EA)推导出:

$$D(R^+-X) = \Delta_f H^\circ(R^+) + \Delta_f H^\circ(X) - \Delta_f H^\circ(R^+ X) \quad (1.5)$$

$$= D(R-X) + IE(R) - IE(RX)$$

$$D(R^--X) = \Delta_f H^\circ(R^-) + \Delta_f H^\circ(X) - \Delta_f H^\circ(R^- X) \quad (1.6)$$

$$= D(R-X) - EA(R) + EA(RX)$$

广义上讲,化学键的断裂包括了均裂、异裂等多种离解方式,如表 1.3 所示。这些键离解过程的能量都和中性分子的键能有关,可以借助于中性分子的键能和相应的电离能和电子亲合能求得。

表 1.3 其他常见的化学键离解过程

键 离 解 过 程	例子(与键能 D 的关系)
$RH \longrightarrow R^- + H^+$	Gas-phase acidity, $GPA = \Delta_{acid} H(R-H) = D(R^--H^+) = D(R-H) - EA(R) + IE(H)$
$RX \longrightarrow R^+ + X^-$	Heterolytic, $D(R^+-X^-) = D(R-X) - EA(X) + IE(R)$
$RH \longrightarrow R^+ + H^-$	Hydride affinity, $HA = D(R^+-H^-) = D(R-H) - EA(H) + IE(R)$
$RH^+ \longrightarrow R + H^+$	Proton affinity (Gas-phase basicity), $PA = GPB = D(R-H) + IE(H) - IE(RH)$

1.4 D , D_e 和 D_0 的相互关系

在阅读许多有关化学键能的文献时,我们经常遇到三个很类似的物理量:

- (1) D_0 , 0 K 时的键离解能;
- (2) D_e , 势能曲线(面)上的极小电子能或势阱深度;
- (3) D , 298.15 K 时的键离解能。

这三者的关系,如图 1.1 所示。

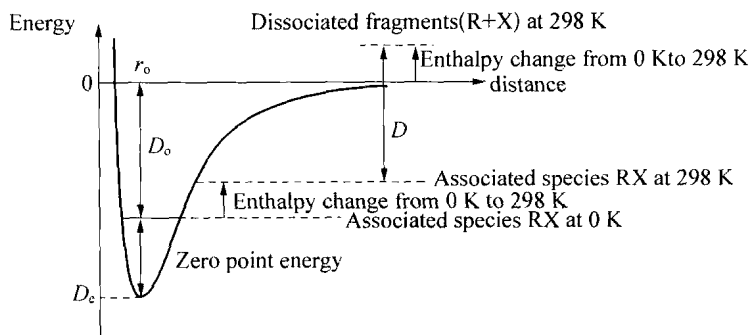


图 1.1 D , D_e 和 D_0 的相互关系

图 1.1 中, D_0 和 D_e 通过零点能(zero point energy, ZPE)相关:

$$D_0 = D_e - \Delta(\text{ZPE}) \quad (1.7)$$

对于双原子分子,这一相关很简单:

$$D_e \approx \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (1.8)$$

$$\Delta(\text{ZPE}) = \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} \quad (1.9)$$

$$D_0 \approx \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} - \frac{\omega_e}{2} + \frac{\omega_e x_e}{4} \approx D_e - \frac{1}{2} h\nu \quad (1.10)$$

这里, ω_e 和 x_e 是光谱常数, h 和 ν 分别是 Planck 常数和振动频率。

根据热力学, 键离解过程的焓变 ΔH 与内能 ΔE 的关系是

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (1.11)$$

这里 $\Delta(PV)$ 是摩尔功, 1 mol 的理想气体在恒温条件下, 摩尔功为 RT 。对于双原子分子的离解, 一个振动自由度变成了平动。因此, 我们得到一个近似结果:

$$D \equiv \Delta H = \Delta E + RT \approx D_0 + \frac{3}{2}RT \quad (1.12)$$

在 $T = 298.15 \text{ K}$, 我们得

$$D \approx D_0 + 0.88864 \text{ kcal mol}^{-1} \approx D_0 + 3.71805 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1.13)$$

对于多原子分子的离解, D 和 D_0 的关系比较复杂, 有兴趣的读者可参阅相关文献和书籍(如 1998CHA, 2005RUS/BOG)。

1.5 稳定化合物中最弱键能的下限值

根据热化学和热力学的习惯, 化学键能被定义为键离解反应的焓变。由热力学第二定律可知, 如果一个化合物是热稳定的, 那么在给定温度下, 不会自发发生相应的化学键离解反应, 即化合物中的最弱键的键能(ΔH 或 D)必须满足如下不等式:

$$\begin{aligned} \Delta G &> 0 \\ (\Delta H - T\Delta S) &> 0 \\ (D - T\Delta S) &> 0 \\ D &> T\Delta S \end{aligned} \quad (1.14)$$

式中 ΔG , ΔH 和 ΔS 分别是键离解反应的 Gibbs 自由能变、焓变和熵变。换句话说, 如果一个化合物在给定温度下是稳定的, 相应化学结构中的最弱

键的键能 D 必须大于键离解反应的熵变贡献 ($T\Delta S$)。利用不等式(1.14), 可以透彻地理解化合物热稳定性与温度的定量关系。例如, 为什么许多在低温下不能进行的化学反应, 可以在较高的温度下进行。相反, 许多在室温不稳定的化合物可以在较低温度条件下长期保存。

Benson 的研究表明(1976BEN), 线型分子的离解熵变在一个比较小的范围:

$$\Delta S = 30 \sim 40 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (126 \sim 167 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

环状分子的离解熵变多为

$$\Delta S = 20 \sim 30 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (84 \sim 126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

因此, 我们可以用如下不等式判定气相分子在室温条件下的化学稳定性高低(1981LUO)。对于线型分子, 分子中的最弱键的键能 D 必定是

$$D - E_s > 8 \sim 12 \text{ kcal mol}^{-1} (34 \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (1.15a)$$

对环状分子中的最弱键的键能 D 必定是

$$D - E_s > 6 \sim 9 \text{ kcal mol}^{-1} (25 \sim 38 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (1.15b)$$

式中, E_s 是键离解反应前后释放的张力能。在化学键离解时, 我们需要考虑分子中张力能的释放。这一概念, 将在第 5 章的 5.5 节里讨论。

在本章 1.2 节, 我们已列出了如下键能:

$D(\text{O}_2\text{—O}_2) = 0.2 \text{ kcal mol}^{-1} (0.8 \text{ kJ mol}^{-1})$, van der Waals 络合物, 寿命极短;

$D(\text{N}_2\text{—N}_2) = 1.6 \text{ kcal mol}^{-1} (6.6 \text{ kJ mol}^{-1})$, van der Waals 络合物, 寿命极短;

$D(\text{链状 O—O}_2, \text{ 臭氧}) = 25.5 \text{ kcal mol}^{-1} (106.6 \pm \text{kJ mol}^{-1})$, 自由基, 相对稳定;

$D(\text{N—N}_2) = 6.2 \pm 1.8 \text{ kcal mol}^{-1} (26.1 \pm 7.7 \text{ kJ mol}^{-1})$, 自由基, 寿命短;

$D(\text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}) = 5.1 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1} (21.3 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1})$, 氢键合物, 寿命极短。

利用式 1.14 可知, van der Waals 络合物 $(\text{O}_2)_2$, $(\text{N}_2)_2$ 只能在 0 K 附