

第四节

分子间作用力

- 4-1 极性分子与非极性分子
- 4-2 分子间作用力
- 4-3 氢键

4-1 极性分子与非极性分子

● 极性分子和非极性分子:

在共价分子中，由同一种原子形成的共价键，由于原子的电负性相同，吸引电子的能力相同，所以两核之间的电子云不发生偏移，生成的键没有极性，称之为非极性键；而由不同的原子组成的共价键，由于原子间可能有较大的电负性差别，两核间的电子云偏向电负性较大的原子一方，从而使键产生极性，如在HF分子中：



4-1 极性分子与非极性分子

● 极性分子和非极性分子:

在共价分子中，由同一种原子形成的共价键，由于原子的电负性相同，吸引电子的能力相同，所以两核之间的电子云不发生偏移，生成的键没有极性，称之为非极性键；而由不同的原子组成的共价键，由于原子间可能有较大的电负性差别，两核间的电子云偏向电负性较大的原子一方，从而使键产生极性，如在HF分子中：



4-1 极性分子与非极性分子

● 极性分子和非极性分子:

电子对偏向F原子一方，使其带一部分负电荷，而H原子上则产生一部分正电荷，这样的键叫做极性共价键。

若一个分子是由非极性键组成的，则该分子没有极性；若是由极性共价键组成的，分子的极性则决定于分子的几何构型。凡是能够使所有键的正负极重合在一起的构型，分子不具有极性，反之分子具有极性。

能够使键的正负电荷重心重叠在一起的几何结构有以下几种类型：

4-1 极性分子与非极性分子

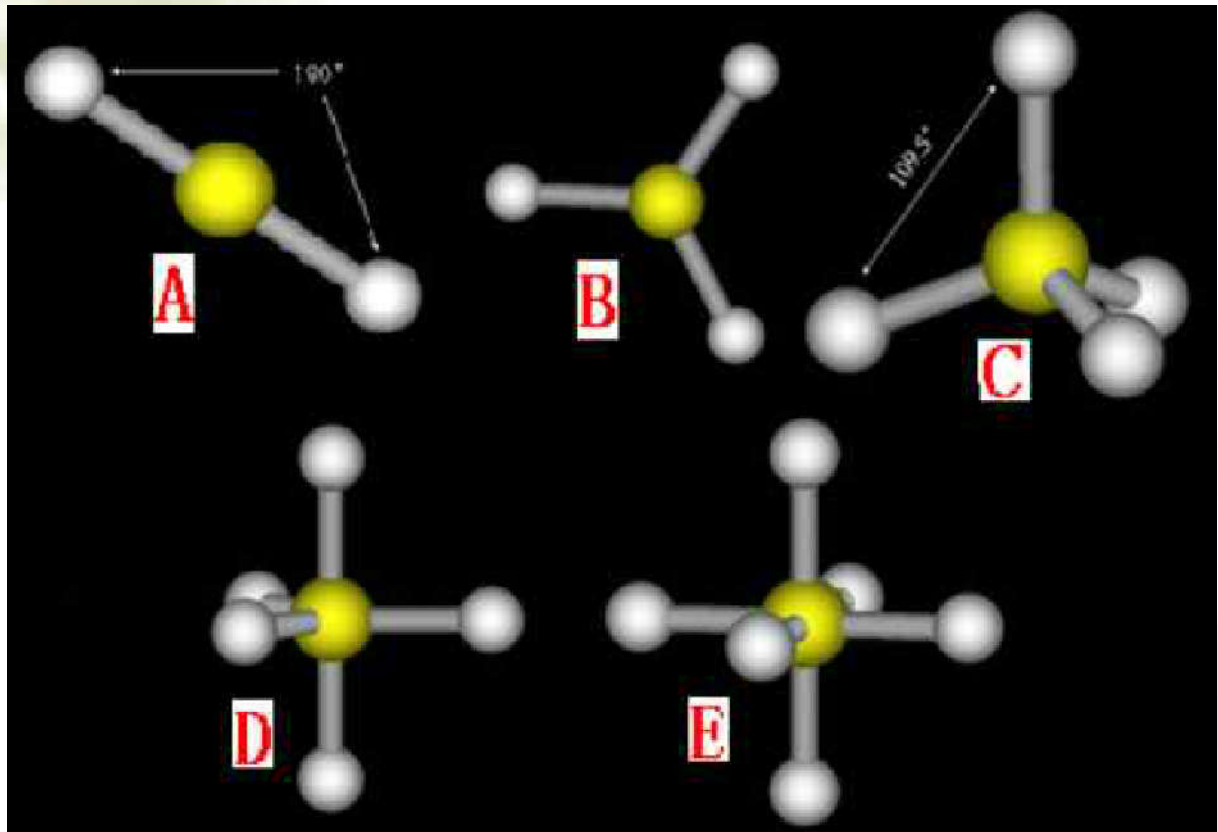
● 极性分子和非极性分子:

电子对偏向F原子一方，使其带一部分负电荷，而H原子上则产生一部分正电荷，这样的键叫做极性共价键。

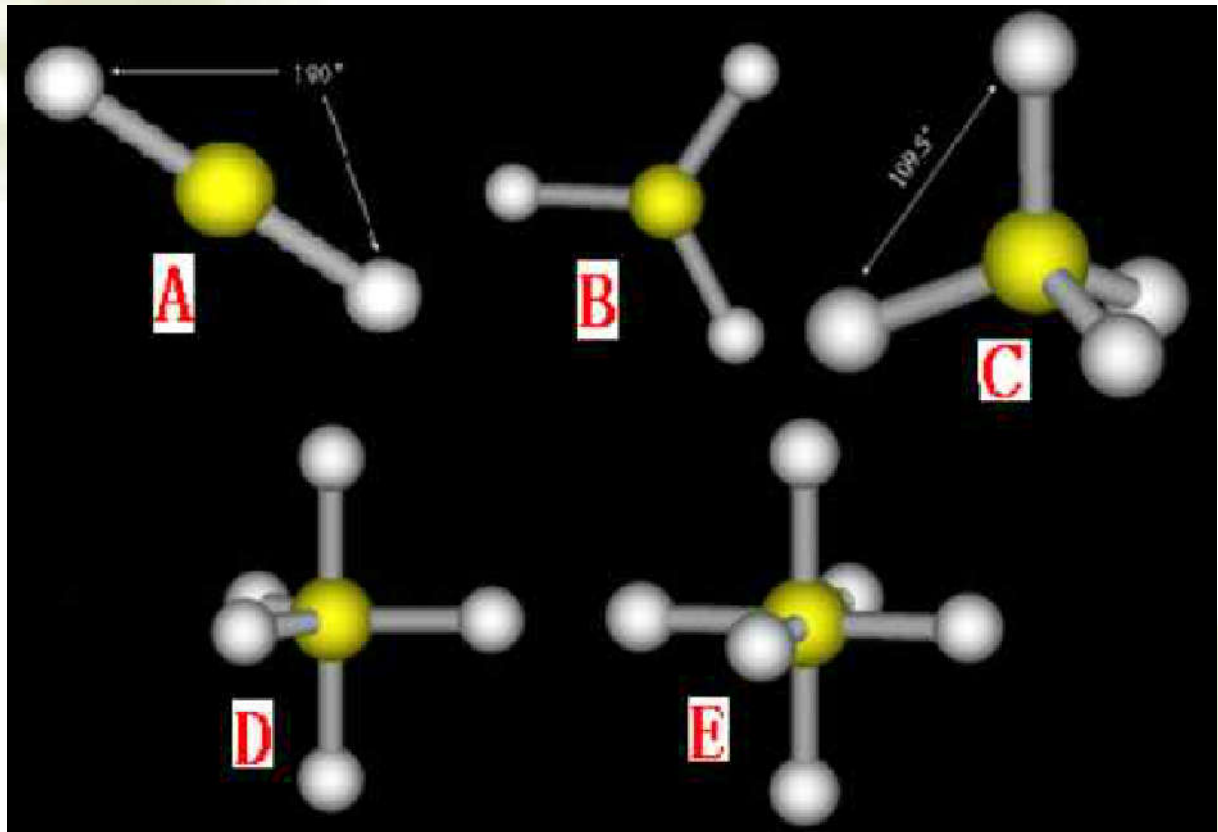
若一个分子是由非极性键组成的，则该分子没有极性；若是由极性共价键组成的，分子的极性则决定于分子的几何构型。凡是能够使所有键的正负极重合在一起的构型，分子不具有极性，反之分子具有极性。

能够使键的正负电荷重心重叠在一起的几何结构有以下几种类型：

4-1 极性分子与非极性分子



4-1 极性分子与非极性分子



4-1 极性分子与非极性分子

● 极性分子和非极性分子:

具有这样构型的分子，其结构特点是具有对称重心，所有键的正负极都集中反映在对称重心上，由于正负电荷大小相等，可相互抵消，所以整个分子并不显示极性。这样的分子也为非极性分子。如： BeCl_2 、 BF_3 、 CH_4 、 PCl_5 、 SF_6 等分子。

如果分子不具有以上的对称结构，则其极性键的正负电荷重心不能发生重叠，从而使整个分子显示一定的极性。

4-1 极性分子与非极性分子

● 极性分子和非极性分子:

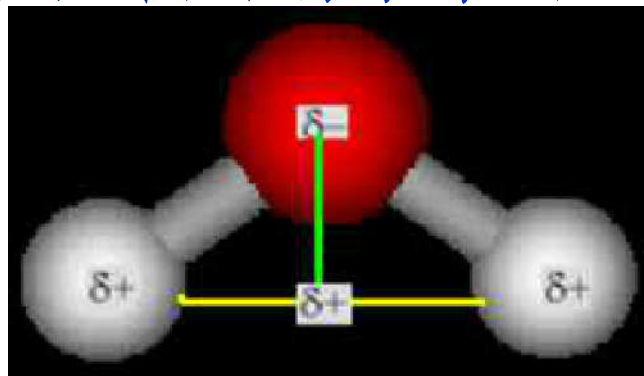
具有这样构型的分子，其结构特点是具有对称重心，所有键的正负极都集中反映在对称重心上，由于正负电荷大小相等，可相互抵消，所以整个分子并不显示极性。这样的分子也为非极性分子。如： BeCl_2 、 BF_3 、 CH_4 、 PCl_5 、 SF_6 等分子。

如果分子不具有以上的对称结构，则其极性键的正负电荷重心不能发生重叠，从而使整个分子显示一定的极性。

4-1 极性分子与非极性分子

● 分子的偶极矩:

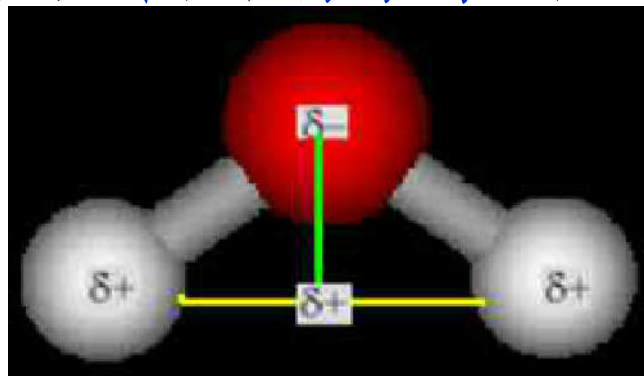
对于极性分子，其所有极性键的正负电荷是不重叠的，正电荷的重心与负电荷的重心分别为分子的两个极，分子两极所带电荷与两极间距离的乘积叫做该分子的偶极矩，即： $\mu = q \times r$ ，若一个分子的偶极矩越大，说明其极性也就越强，非极性分子的偶极矩为零。



4-1 极性分子与非极性分子

● 分子的偶极矩:

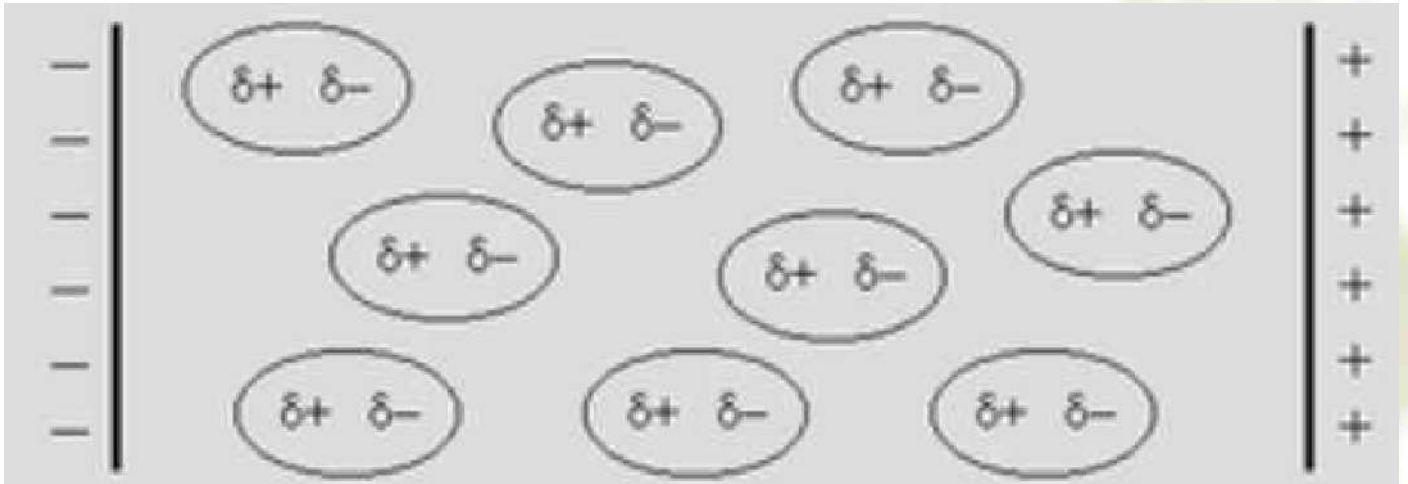
对于极性分子，其所有极性键的正负电荷是不重叠的，正电荷的重心与负电荷的重心分别为分子的两个极，分子两极所带电荷与两极间距离的乘积叫做该分子的偶极矩，即： $\mu = q \times r$ ，若一个分子的偶极矩越大，说明其极性也就越强，非极性分子的偶极矩为零。



4-1 极性分子与非极性分子

● 分子的极化率:

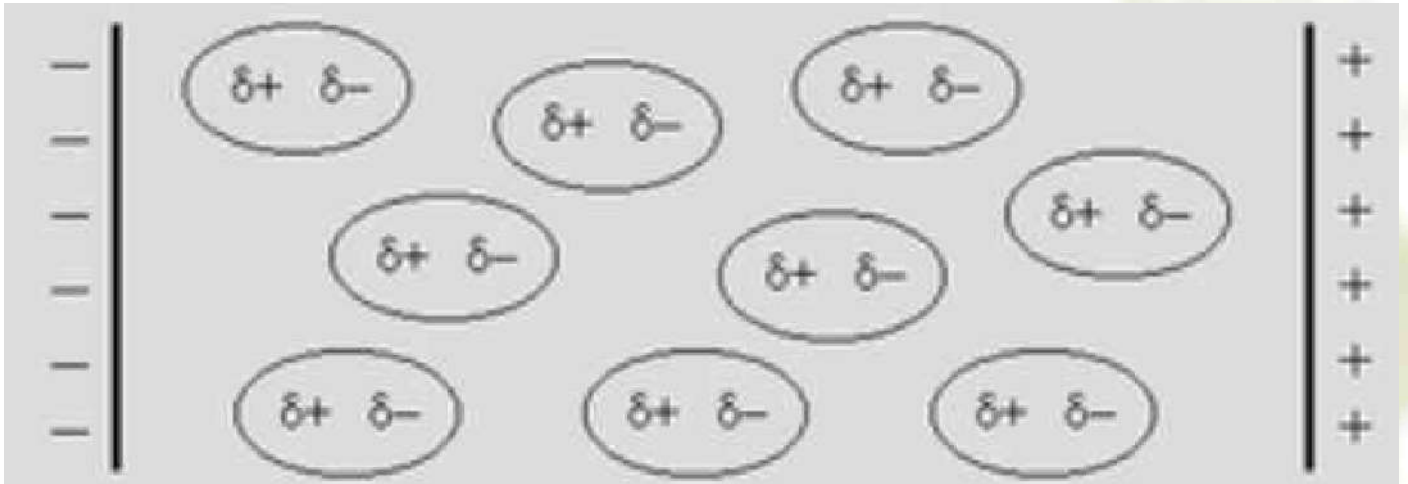
分子的极化率是指当分子受到其它电场的作用时，其偶极矩发生改变的程度。若一个分子在外电场的作用下偶极矩改变的幅度较大，说明该分子的极化率较大。



4-1 极性分子与非极性分子

● 分子的极化率:

分子的极化率是指当分子受到其它电场的作用时，其偶极矩发生改变的程度。若一个分子在外电场的作用下偶极矩改变的幅度较大，说明该分子的极化率较大。



4-1 极性分子与非极性分子

偶极矩是因分子内部原子与原子间吸引电子能力不同而产生的核间电子云的偏移效应的综合表现，而极化率则是整个分子在外电场作用下，分子整体电子云进一步发生偏移的程度。

一般而言，分子的体积越大，带的负电荷越多，越容易受到外电场的排斥或吸引而使电子云发生较大的偏移，所以其极化率也就较大。

4-1 极性分子与非极性分子

偶极矩是因分子内部原子与原子间吸引电子能力不同而产生的核间电子云的偏移效应的综合表现，而极化率则是整个分子在外电场作用下，分子整体电子云进一步发生偏移的程度。

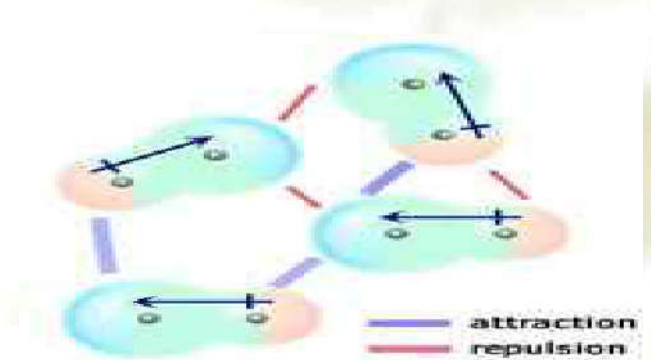
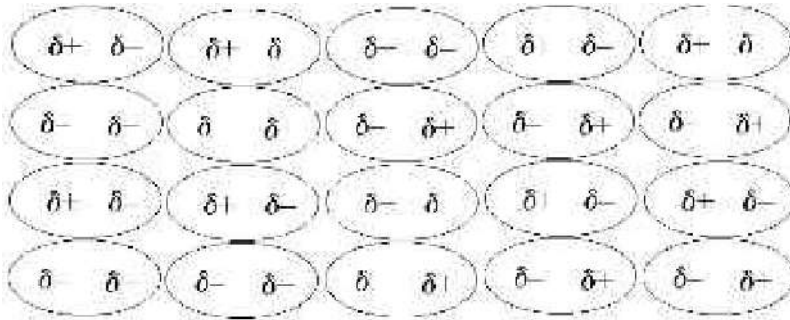
一般而言，分子的体积越大，带的负电荷越多，越容易受到外电场的排斥或吸引而使电子云发生较大的偏移，所以其极化率也就较大。

共价分子之间依靠分子之间的作用力来相互吸引，在一定的条件下凝聚成液体或固体。根据分子间力产生的原因不同，可将其分为三类，一是极性分子间产生的取向力，二是极性与极性分子间或极性与非极性分子间因相互极化而产生的作用力 即所谓的诱导力，三是非极性分子或所有分子之间因分子内部电子运动瞬时不对称性而产生的瞬时偶极导致的分子间的作用力，即色散力。

共价分子之间依靠分子之间的作用力来相互吸引，在一定的条件下凝聚成液体或固体。根据分子间力产生的原因不同，可将其分为三类，一是极性分子间产生的取向力，二是极性与极性分子间或极性与非极性分子间因相互极化而产生的作用力 即所谓的诱导力，三是非极性分子或所有分子之间因分子内部电子运动瞬时不对称性而产生的瞬时偶极导致的分子间的作用力，即色散力。

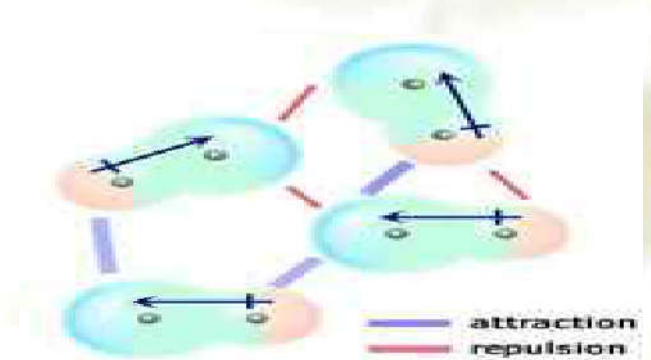
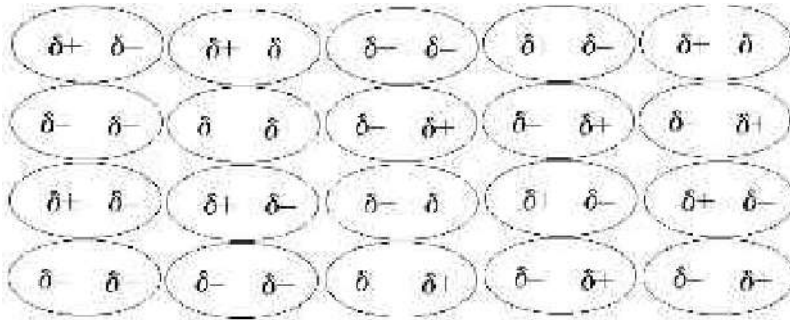
●取向力:

只产生在极性分子之间，当极性分子之间相互靠近时，其具有的偶极将会产生相互作用，同极间排斥，而异极间则相互吸引(见下图)，从而迫使分子必须按一定的方向排列才能够稳定，由极性分子间的正负极产生的吸引力叫做取向力，其特点是具有方向性。



●取向力:

只产生在极性分子之间，当极性分子之间相互靠近时，其具有的偶极将会产生相互作用，同极间排斥，而异极间则相互吸引(见下图)，从而迫使分子必须按一定的方向排列才能够稳定，由极性分子间的正负极产生的吸引力叫做取向力，其特点是具有方向性。



●取向力:

影响取向力大小的因素主要有:

- ▶ 取向力的大小与极性分子的偶极矩的 4 次方成正比;
- ▶ 取向力与温度的高低成反比;
- ▶ 取向力与分子间距离的 7 次方成反比;

$$F = 4 \frac{\mu^4}{r^7 RT}$$

●取向力:

影响取向力大小的因素主要有:

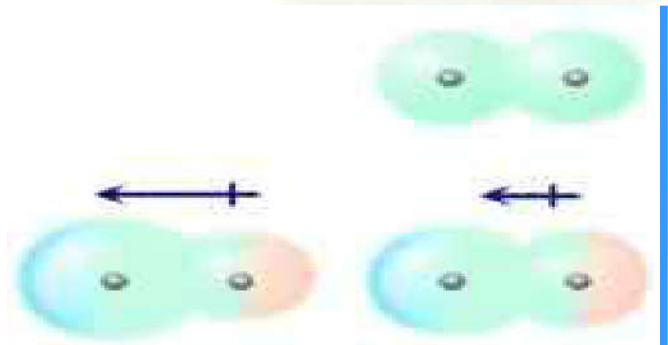
- ▶ 取向力的大小与极性分子的偶极矩的 4 次方成正比;
- ▶ 取向力与温度的高低成反比;
- ▶ 取向力与分子间距离的 7 次方成反比;

$$F = 4 \frac{\mu^4}{r^7 RT}$$

● 诱导力:

当极性分子与极性分子或者是与非极性分子分子之间相互接近时，由于极性分子所产生的电场对其相邻的分子的电子云会产生排斥或吸引作用，致使其相邻的非极性分子产生偶极，或使其相邻的极性分子偶极进一步增大，由此产生的偶极叫做诱导偶极。

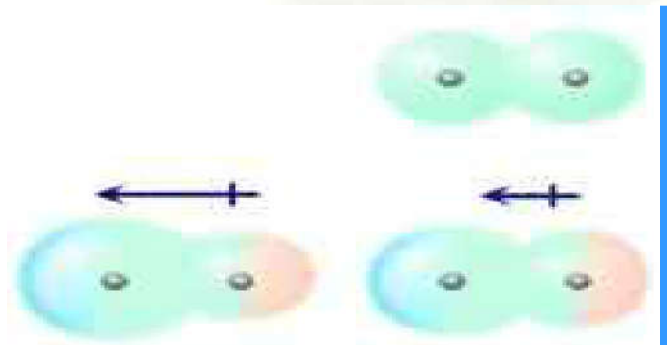
由诱导偶极产生的作用力为诱导力。诱导力存在于极性分子与极性分子之间，也存在于极性分子与非极性分子的混合物之间。



● 诱导力:

当极性分子与极性分子或者是与非极性分子分子之间相互接近时，由于极性分子所产生的电场对其相邻的分子的电子云会产生排斥或吸引作用，致使其相邻的非极性分子产生偶极，或使其相邻的极性分子偶极进一步增大，由此产生的偶极叫做诱导偶极。

由诱导偶极产生的作用力为诱导力。诱导力存在于极性分子与极性分子之间，也存在于极性分子与非极性分子的混合物之间。



● 诱导力:

影响诱导力大小的因素主要有:

- ▶ 与极性分子的偶极矩的平方成正比;
- ▶ 与相邻的分子的极化率成正比;
- ▶ 与分子间距离的7次方成反比;
- ▶ 与温度无关

$$F = 6 \frac{\mu^2 \alpha}{r^7}$$

● 诱导力:

影响诱导力大小的因素主要有:

- ▶ 与极性分子的偶极矩的平方成正比;
- ▶ 与相邻的分子的极化率成正比;
- ▶ 与分子间距离的7次方成反比;
- ▶ 与温度无关

$$F = 6 \frac{\mu^2 \alpha}{r^7}$$

● 色散力:

水在较低温度下可以结成冰，靠的是取向力和诱导力，对于非极性的 CO_2 分子，是靠什么力凝结为干冰呢？

虽然从统计和宏观的角度来看 CO_2 分子是非极性的，但是从微观的角度来看，由于分子本身不断地在运动着，其键也在不断地振动，在某一瞬间，分子中的电子运动可能是不对称的，而且这种不对称的运动是时时刻刻都存在的，也就说在非极性分子乃至所有分子中，都存在一种因分子中电子相对整个分子的不对称运动或键的不对称振动而产生的瞬时偶极，由于这种瞬时偶极而产生的分子间的作用力叫做色散力。

● 色散力:

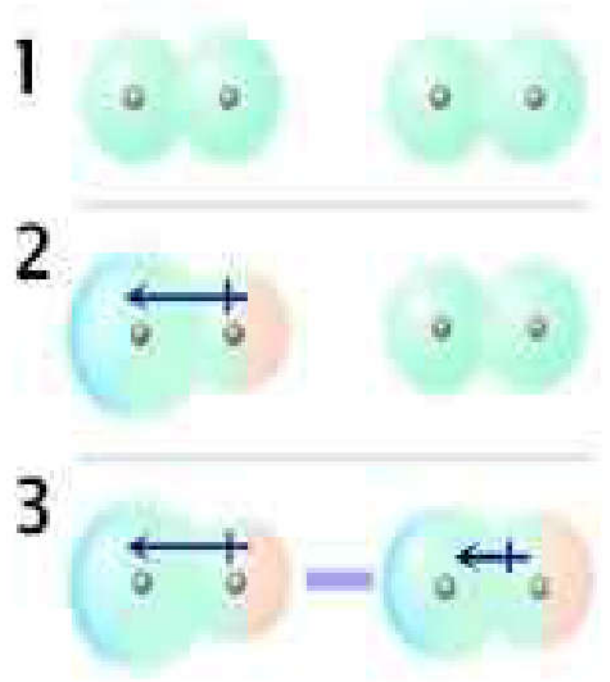
水在较低温度下可以结成冰，靠的是取向力和诱导力，对于非极性的 CO_2 分子，是靠什么力凝结为干冰呢？

虽然从统计和宏观的角度来看 CO_2 分子是非极性的，但是从微观的角度来看，由于分子本身不断地在运动着，其键也在不断地振动，在某一瞬间，分子中的电子运动可能是不对称的，而且这种不对称的运动是时时刻刻都存在的，也就说在非极性分子乃至所有分子中，都存在一种因分子中电子相对整个分子的不对称运动或键的不对称振动而产生的瞬时偶极，由于这种瞬时偶极而产生的分子间的作用力叫做色散力。

● 色散力:

我们之所以称之为色散力，是因为其作用力大小的表达式，与描述色散过程的表达式类似。

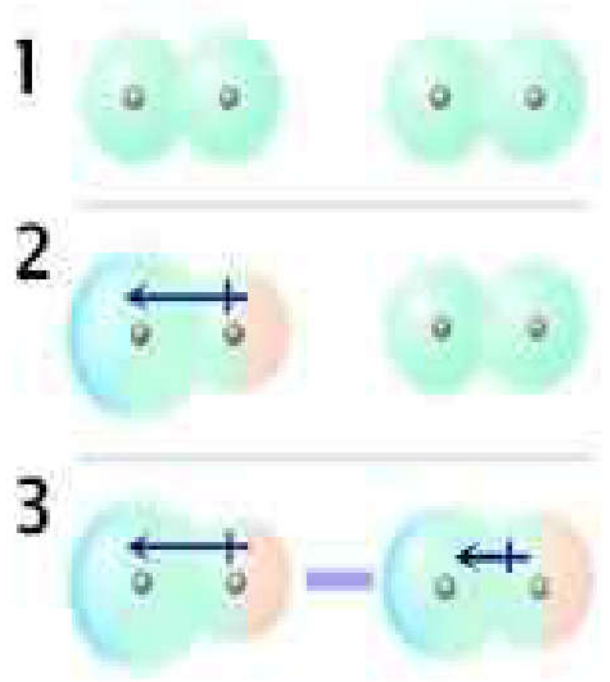
瞬时偶极与分子固有偶极及诱导偶极的区别是，瞬时偶极的大小与极的方向是时时刻刻在不断变化着的，并非固定不变的。



● 色散力:

我们之所以称之为色散力，是因为其作用力大小的表达式，与描述色散过程的表达式类似。

瞬时偶极与分子固有偶极及诱导偶极的区别是，瞬时偶极的大小与极的方向是时时刻刻在不断变化着的，并非固定不变的。



● 色散力:

影响色散力大小的因素主要有:

- ▶ 与分子的极化率的平方成正比;
- ▶ 与分子的电离能成正比;
- ▶ 与分子间距离的7次方成反比;

$$F = \frac{9 I \alpha^2}{2 r^7}$$

● 色散力:

影响色散力大小的因素主要有:

- ▶ 与分子的极化率的平方成正比;
- ▶ 与分子的电离能成正比;
- ▶ 与分子间距离的7次方成反比;

$$F = \frac{9 I \alpha^2}{2 r^7}$$

色散力的另一个特点是随着分子量及分子体积的增大而迅速增大。

综上所述，无论对何种分子之间，都存在色散力，而且在一般情况下色散力的大小对分子间作用力的大小起主导作用。只有在强极性分子中，如水分子中，取向力起主导作用。

色散力的另一个特点是随着分子量及分子体积的增大而迅速增大。

综上所述，无论对何种分子之间，都存在色散力，而且在一般情况下色散力的大小对分子间作用力的大小起主导作用。只有在强极性分子中，如水分子中，取向力起主导作用。

分子间作用力大小的分配

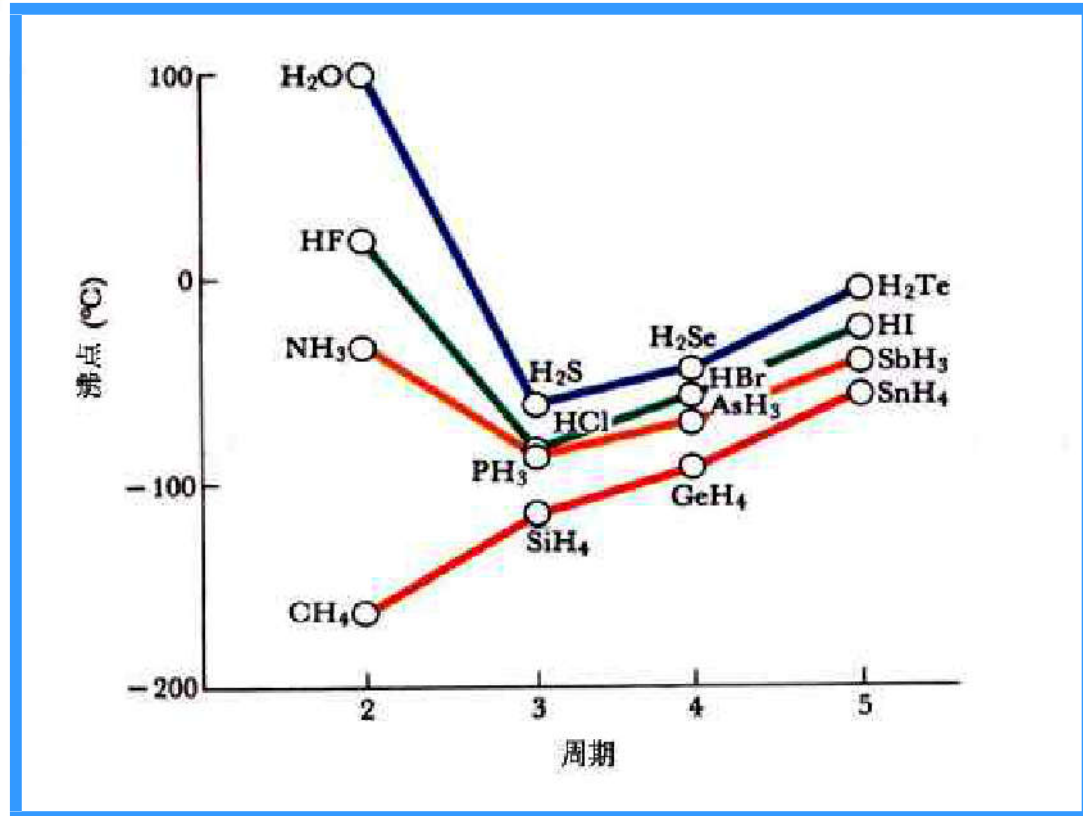
分子	取向力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	诱导力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	色散力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	总和
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.0029	0.0084	8.74	8.75
HI	0.025	0.1130	25.86	25.98
HBr	0.686	0.502	21.92	23.09
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
NH_3	13.31	1.548	14.94	29.58
H_2O	36.38	1.929	8.996	47.28

分子间作用力大小的分配

分子	取向力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	诱导力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	色散力 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	总和
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.0029	0.0084	8.74	8.75
HI	0.025	0.1130	25.86	25.98
HBr	0.686	0.502	21.92	23.09
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
NH_3	13.31	1.548	14.94	29.58
H_2O	36.38	1.929	8.996	47.28

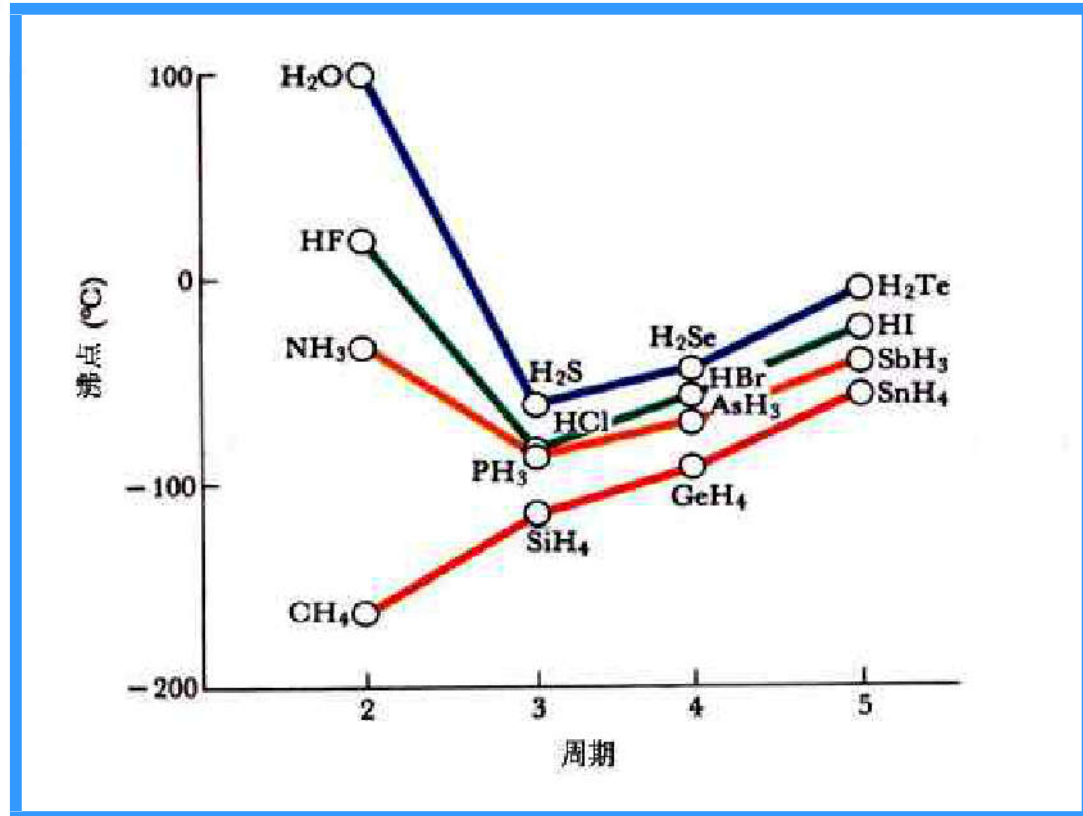
氢键

在研究碳族、氮族、氧族及卤素的氢化物的沸点时发现一种特殊的现象：



氢键

在研究碳族、氮族、氧族及卤素的氢化物的沸点时发现一种特殊的现象：





氢键

从化学键类型看，它们都属于极性共价键，分子间作用力以范德华力为主，分子间作用力的大小应随分子量的增大而增大，也就是说每一族元素的氢化物的沸点应该是依次升高的。但测得的数据表明，只有碳族元素符合这一规律，而其它族的第一个氢化物的沸点都比其它元素的要高很多。这说明在这些氢化物中，除了分子间作用力外，必定还存在有另外的作用力。正是这些额外作用力的存在，导致这些氢化物物理性质的特殊性。



氢键

从化学键类型看，它们都属于极性共价键，分子间作用力以范德华力为主，分子间作用力的大小应随分子量的增大而增大，也就是说每一族元素的氢化物的沸点应该是依次升高的。但测得的数据表明，只有碳族元素符合这一规律，而其它族的第一个氢化物的沸点都比其它元素的高很多。这说明在这些氢化物中，除了分子间作用力外，必定还存在有另外的作用力。正是这些额外作用力的存在，导致这些氢化物物理性质的特殊性。



氢键

● 氢键的形成:

研究的结果表明，这种额外的作用力就是氢键。氢键只产生于氢与电负性较大的元素之间形成的氢化物中，如：氮、氧、氟的氢化物。产生氢键的原因在于氢原子结构的特殊性。因为氢原子核外只有一个电子，当与电负性很大的元素成键时，其电子被强烈地吸引向对方，而氢原子本身几乎只剩下一个裸露的原子核，带有较大的正电性，可较为强烈地吸引其它原子上的孤对电子，形成氢键。



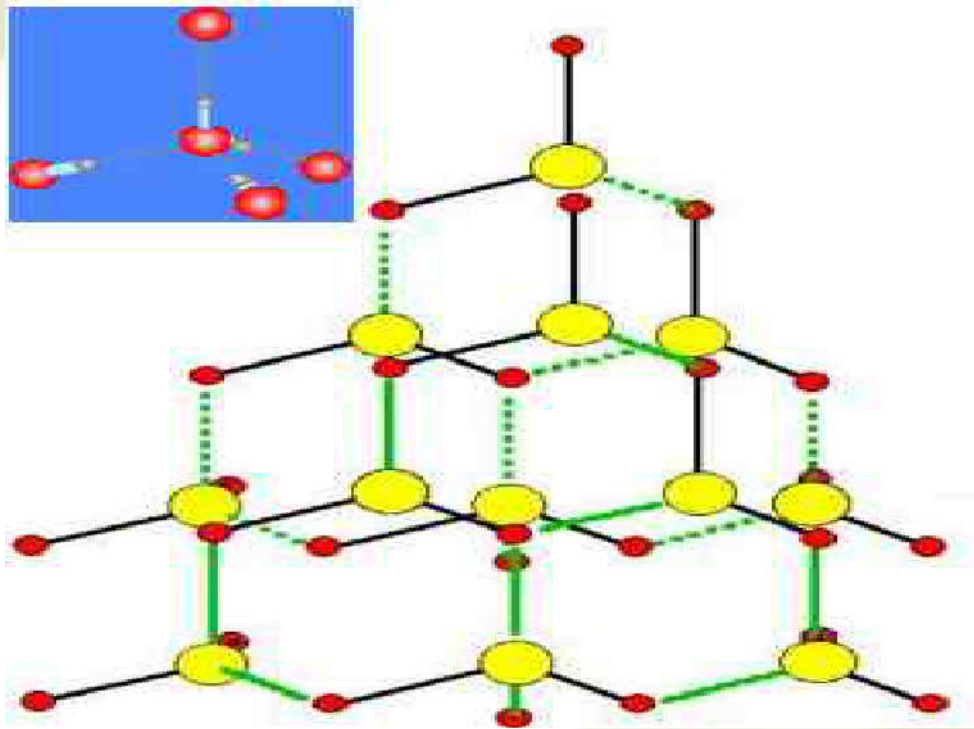
氢键

● 氢键的形成:

研究的结果表明，这种额外的作用力就是氢键。氢键只产生于氢与电负性较大的元素之间形成的氢化物中，如：氮、氧、氟的氢化物。产生氢键的原因在于氢原子结构的特殊性。因为氢原子核外只有一个电子，当与电负性很大的元素成键时，其电子被强烈地吸引向对方，而氢原子本身几乎只剩下一个裸露的原子核，带有较大的正电性，可较为强烈地吸引其它原子上的孤对电子，形成氢键。



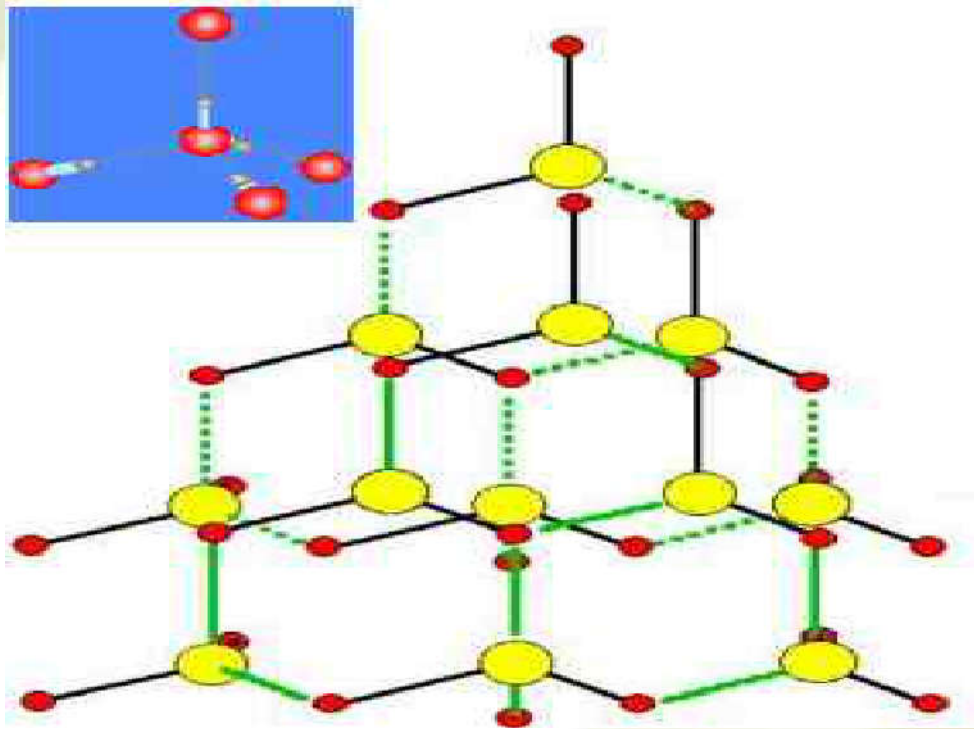
氢键



固态水（冰）中的氢键



氢键



固态水（冰）中的氢键



氢键

● 氢键的特性:

只有在含有O-H键、H-F键和N-H键的化合物中才存在有较为强烈的氢键。

氢键键能约为正常共价键的十分之一左右。但与分子间作用力比较，其大小在同一数量级上。可使分子间总的作用力增大一倍左右。所以具有氢键的化合物分子间的作用力比一般的分子要大的多。从而影响到化合物的熔点、沸点等性质。



氢键

● 氢键的特性:

只有在含有O-H键、H-F键和N-H键的化合物中才存在有较为强烈的氢键。

氢键键能约为正常共价键的十分之一左右。但与分子间作用力比较，其大小在同一数量级上。可使分子间总的作用力增大一倍左右。所以具有氢键的化合物分子间的作用力比一般的分子要大的多。从而影响到化合物的熔点、沸点等性质。

氢键的键能与键长数据

氢键	键能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长 / pm	化合物示例
$\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$	28.0	255	$(\text{HF})_n$
$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	18.8	276	冰
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$	20.9	266	NH_4F
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$	-----	286	CH_2CONH_2
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$	5.4	358	NH_3

氢键的键能与键长数据

氢键	键能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长 / pm	化合物示例
$\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$	28.0	255	$(\text{HF})_n$
$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	18.8	276	冰
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$	20.9	266	NH_4F
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$	-----	286	CH_2CONH_2
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$	5.4	358	NH_3



氢键

● 氢键的特性:

氢键的特点是具有方向性和饱和性。这也是由氢原子的结构特点决定的，由于氢原子特别小，当形成氢键时，必须和两个带有大量孤对电子的原子之间相连，孤对电子间的排斥使氢键为直线形。又因为氢原子特别小，两个与之成键的原子相互靠得较近，在其周围分布有大量的孤对电子，对其它原子产生排斥作用而导致氢的配位数只能为二，不能再与其它原子结合。

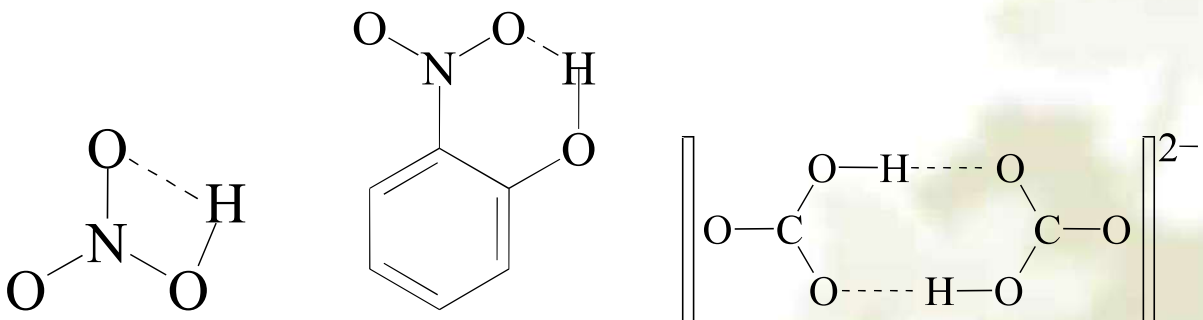


氢键

● 氢键的特性:

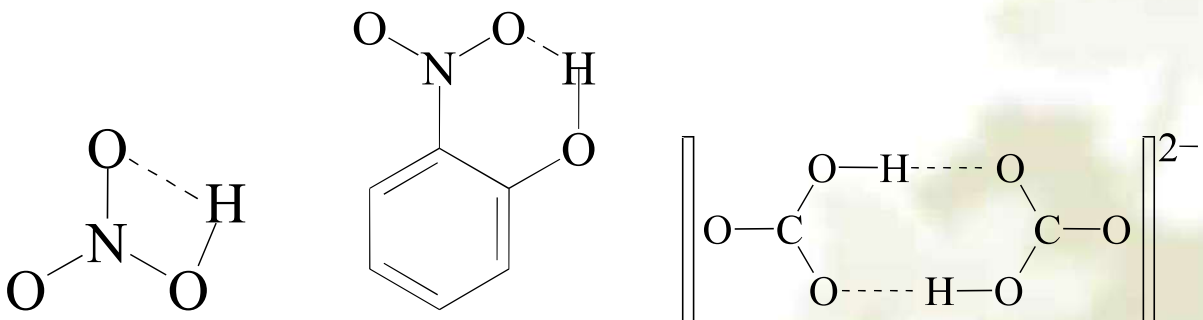
氢键的特点是具有方向性和饱和性。这也是由氢原子的结构特点决定的，由于氢原子特别小，当形成氢键时，必须和两个带有大量孤对电子的原子之间相连，孤对电子间的排斥使氢键为直线形。又因为氢原子特别小，两个与之成键的原子相互靠得较近，在其周围分布有大量的孤对电子，对其它原子产生排斥作用而导致氢的配位数只能为二，不能再与其它原子结合。

根据连接的方式不同，氢键又分为分子间氢键与分子内氢键。氢键在分子内部形成时，对分子间作用力无影响。当氢键在分子间形成时，则可显著地使分子间作用力增大。硝酸中分子内氢键使其沸点低，具有近挥发性。而碳酸氢根间的氢键使碳酸氢钠溶解度下降。



硝酸、邻-硝基苯酚及碳酸氢根中的内氢键

根据连接的方式不同，氢键又分为分子间氢键与分子内氢键。氢键在分子内部形成时，对分子间作用力无影响。当氢键在分子间形成时，则可显著地使分子间作用力增大。硝酸中分子内氢键使其沸点低，具有近挥发性。而碳酸氢根间的氢键使碳酸氢钠溶解度下降。



硝酸、邻-硝基苯酚及碳酸氢根中的内氢键