

# 微粒间作用力与物质性质 · 二 · 「分子间作用力 分子晶体」

## 1. 分子间作用力

- 1. 日常生活中，我们经常见到许多由分子聚集成物质，它们常以液态或固态的形式存在，如汽油、水、冰、干冰等。降温加压时气体会液化降温时液体会凝固，这些事实表明分子之间存在着相互作用力
- 2. 将分子聚集起来的作用力叫分子间作用力
  - 1. 共价分子间都存在分子间作用力
  - 2. 分子间作用力本质上是一种 **静电作用**，比化学键弱得多
  - 3. **范德华力** 和 **氢键** 是两种最常见的分子间作用力

### 1.1 范德华力

- 1. 范德华力的特点
  - 1. 范德华力 **很弱**，比化学键的键能小 1 ~ 2 数量级
  - 2. 范德华力一般 **没有方向性和饱和性**
  - 3. 范德华力主要影响物质的 **熔点、沸点、溶解度** 等物理性质
- 2. 影响因素：
  - 1. 组成和结构相似的分子，其范德华力一般 **随着相对分子质量的增大而增大**
  - 2. 相对分子质量相近时，分子的极性越大，范德华力一般也越大
  - 3. 对于相对分子质量相同、极性相似的分子，分子之间的接触面积越大，范德华力越大。如范德华力：正丁烷 > 异丁烷

分子	Ar	CO	HI	HBr	HCl
分子量	40	28	128.5	81.5	36.5
范 德 华 力 (KJ/mol)	8.50	8.75	26.00	23.11	21.14

Table 1-1

1. 为什么范德华力： $HI > HBr > HCl > CO$

答：相对分子质量越大，分子间作用力越大

## 2. 为什么范德华力: $CO > Ar$

答: 分子极性越大, 范德华力越大

## 3. 对物质性质的影响因素

1. 对物质熔、沸点的影响: 由分子构成的物质中范德华力越大, 物质的熔、沸点越高

2. 对物质溶解性的影响:

液体的互溶以及固态、气态的非电解质在液体里的溶解度都与范德华力有密切的关系。溶剂与溶质分子间作用力越大, 溶质的溶解度越大。如  $273K$ 、 $101kPa$  时, 氧气在水中的溶解量 ( $49cm^3 \cdot L^{-1}$ ) 比氮气在水中的溶解量 ( $24cm^3 \cdot L^{-1}$ ) 大, 就是  $O_2$  与水分子之间的作用力比  $N_2$  与水分子之间的作用力大所导致的

怎么解释卤素单质从  $F_2 \sim I_2$  的熔点与沸点越来越高

答: 组成和结构相似的分子, 相对分子质量越大, 范德华力越大, 熔沸点越高

范德华力主要影响物质的物理性质, 而化学键主要影响物质的化学性质

## 1.2 氢键

1. 概念: 由已经与电负性很强的原子 (如  $F$ 、 $O$ 、 $N$ ) 形成共价键的氢原子, 与另一个分子中电负性很强的原子之间的作用力
2. 表示: 通常用  $A - H \cdots B$ ,  $A$ 、 $B$  为  $N$ 、 $O$ 、 $F$  等中的一种, 「—」表示共价键, 「 $\cdots$ 」表示氢键
3. 特征: 比化学键的键能小, 但比范德华力强, **不属于化学键**
4. 存在:
  1.  $H_2O$ 、 $HF$ 、 $NH_3$ 、含氧酸、含氧酸的酸式盐、醇、羧酸、酚等
  2. 醛、酮等有机物, 虽有  $H_2O$  存在, 但与  $H$  原子直接连接的是电负性较小的  $C$ , 故分子之间不能形成氢键

## 5. 氢键和范德华力共存：

如  $H_2O$ 、 $HF$ 、 $NH_3$  的分子之间 **既存在范德华力，又存在氢键**。因此，把冰融化或把水汽化不仅要破坏范德华力，还必须提供额外的能量破坏分子间氢键，不能认为有氢键就不存在范德华力

### 1.2.1 特点

#### 1. 方向性

$X - H \cdots Y$  三个原子一般在同一直线上，在这样的方向上成键两原子电子云之间的排斥力最小，形成的氢键最强，体系最稳定

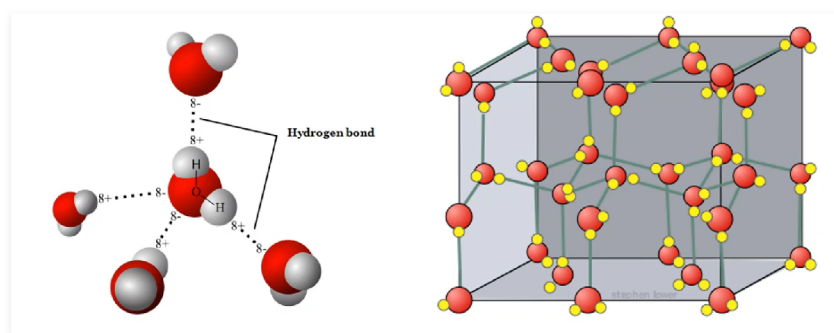


Figure 1-1

#### 2. 饱和性

每一个  $X - H$  只能与 1 个  $Y$  原子形成氢键，这是因为  $H$  原子半径很小，若再有一个原子  $Y$  接近时，则  $Y$  会受到  $X$  原子电子云的排斥

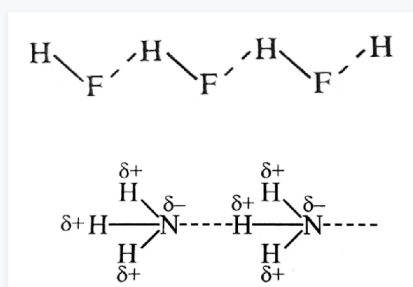
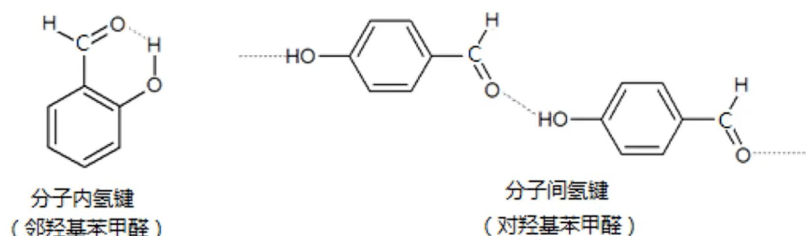


Figure 1-2

平均 1 分子  $H - F$ ，只有 1 个氢键；平均 1 分子  $NH_3$ ，只有 1 个氢键；平均 1 分子  $H_2O$ ，只有 2 个氢键

### 1.2.2 分子内氢键与分子间氢键

邻羟基苯甲醛能形成分子内氢键，而对羟基苯甲醛能形成分子间氢键。当对羟基苯甲醛熔融时，需要消耗较多的能量克服分子间氢键，所以对羟基苯甲醛的熔点高于邻羟基苯甲醛。邻羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸也有类似的现象



总结：形成分子内氢键会降低物质熔点（意味着分子间氢键数目减少，熔点降低）

### 1.2.3 氢键对物质物理性质的作用

#### 1. 含有分子间氢键的物质具有较高的熔点、沸点

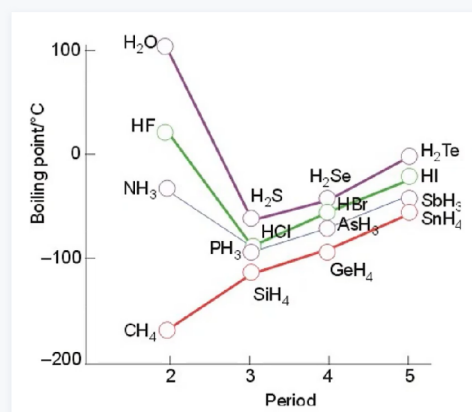


Figure 1-3

$H_2O > H_2Te > H_2Se > H_2S$ ;  $HF > HI > HBr > HCl$ ;  $NH_3 > SbH_3 > AsH_3$   
 $H_2O > HF > NH_3$

#### 2. 形成分子内氢键会降低物质熔点

#### 3. 含有分子间氢键的液体一般黏度比较大

#### 4. 分子间氢键的存在使溶质在水中的溶解度比较大

#### 5. 含有分子内氢键的物质具有较低的熔、沸点

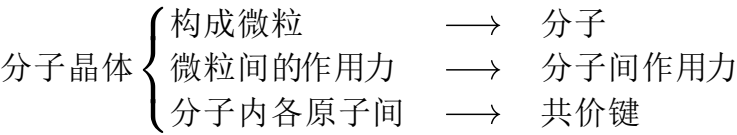
#### 6. 对物质密度的影响：氢键的存在会使某些物质的密度反常，如水的密度比冰的密度大

#### 7. 对相对原子质量测定的影响：例如接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量测定值比按化学式 $H_2O$ 计算出来的相对分子质量大一些，原因是水分子因氢键而相互缔合

## 2. 分子晶体的概念

1. 概念：只含 **分子** 的晶体，或者分子间以 **分子间作用力** 结合形成的晶体

2. 分子晶体中的粒子及粒子间的相互作用



3. 常见的典型分子晶体

- 1. 所有 **非金属氢化物**：如  $H_2O$ 、 $H_2S$ 、 $NH_3$ 、 $CH_4$ 、 $HX$  (卤化氢) 等
- 2. 部分 **非金属单质**：如  $X_2$  (卤素单质)、 $O_2$ 、 $H_2$ 、 $S_8$ 、 $P_4$ 、 $C_{60}$ 、稀有气体等
- 3. 部分 **非金属氧化物**：如  $CO_2$ 、 $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $P_4O_6$ 、 $P_4O_{10}$  等
- 4. 几乎所有的 **酸**：如  $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ 、 $H_2SiO_3$  等
- 5. 绝大多数 **有机物**：如 苯、四氯化碳、乙醇、冰醋酸、蔗糖 等

4. 分子晶体的物理性质

- 1. **分子晶体熔、沸点较低，硬度很小**（多数分子晶体在常温时为气态或液态）

除  $Hg$ 、离子液体 外，常温常压下呈气体或液体都是分子晶体

2. 分子晶体不导电

3. 分子晶体的溶解性一般符合「**相似相溶**」规律

$Br_2$  与  $CCl_4$  均为非极性分子，「相似相溶」，可相互溶解  
而  $Br_2$  不易溶于  $H_2O$ （极性分子）

	分子密堆积	分子非密堆积
微粒间作用力	范德华力	范德华力和氢键
空间特点	通常每个分子周围有 12 个紧邻的分子	每个分子周围紧邻的分子数小于 12 个，空间利用率不高
举例	$C_{60}$ 、干冰、 $I_2$ 、 $O_2$	$HF$ 、 $NH_3$ 、冰

Table 2-1

## 3. 常见分子晶体的结构分析

### 3.1 分子非密堆积：冰晶体

1. 条件：分子间作用力只有范德华力，无分子间氢键
2. 结构：冰晶体中，水分子间主要通过 **氢键** 形成晶体。由于氢键具有一定的 **方向性**，一个水分子与周围四个水分子结合，这四个水分子也按照同样的规律再与其他的水分子结合。这样，**每个 O 原子周围都有四个 H 原子，其中两个 H 原子与 O 原子以共价键结合，另外两个 H 原子与 O 原子以氢键结合**，使水分子间构成 **四面体** 骨架结构。其结构可用下图表示

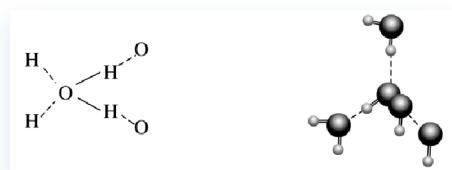


Figure 3-1

3. 性质：由于氢键具有方向性，冰晶体中水分子未采取密堆积方式，这种堆积方式使冰晶体中水分子的空间利用率不高，留有相当大的空隙。当冰刚刚融化成液态水时，水分子间的空隙 **减小**，密度反而增大，超过  $4^{\circ}\text{C}$  时，分子间距离 **加大**，密度逐渐减小

### 3.2 分子密堆积：干冰

1. 条件：分子间的主要作用力是氢键
2. 结构：固态  $\text{CO}_2$  称为干冰，干冰也是分子晶体。 $\text{CO}_2$  分子内存在  $\text{C}=\text{O}$  共价键，分子间存在 **范德华力**， $\text{CO}_2$  的晶胞呈面心立方体形，立方体的每个顶角有一个  $\text{CO}_2$  分子，每个面上也有一个  $\text{CO}_2$  分子。每个  $\text{CO}_2$  分子与 12 个  $\text{CO}_2$  分子等距离相邻(在三个互相垂直的平面上各 4 个或互相平行的三层上，每层上各 4 个)

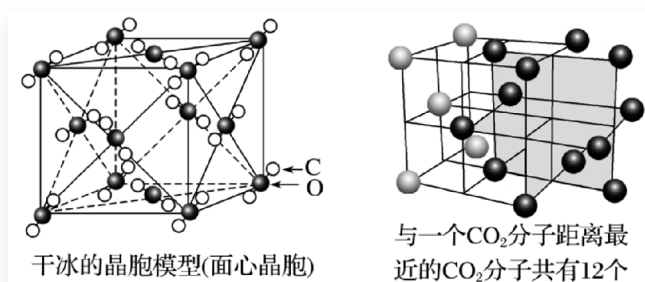


Figure 3-2

3. 性质：干冰的外观很像冰，硬度也跟冰相似，熔点却比冰低得多，在常压下极易升华，在工业上广泛用作制冷剂；由于干冰中的  $\text{CO}_2$  之间只存在 **范德华力** 不存在 **氢键**，密度比 **冰** 的高。