

微粒间作用力与物质性质·二·「分子间作用力 分子晶体」

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

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	<i>Ar</i>	<i>CO</i>	<i>HI</i>	<i>HBr</i>	<i>HCl</i>
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

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

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

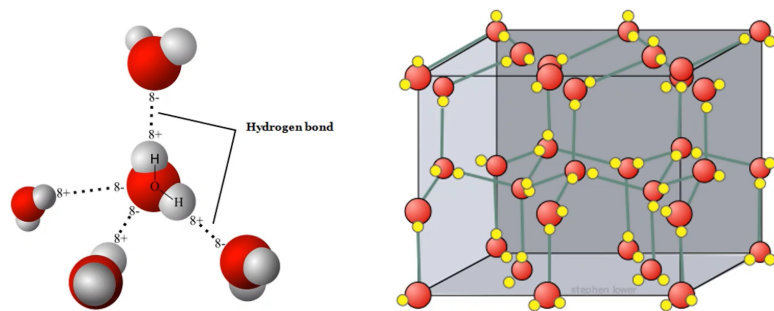
5. 氢键和范德华力共存：

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

特点

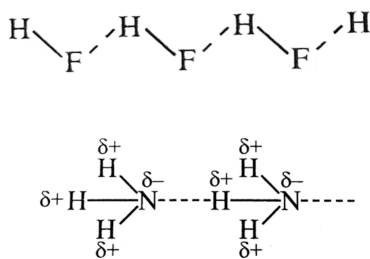
1. 方向性

$X-H \cdots Y$ 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



2. 饱和性

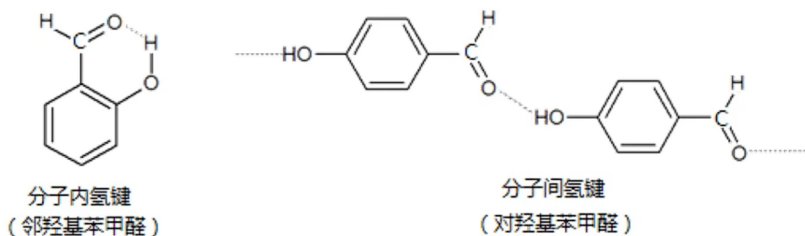
每一个 $X-H$ 只能与 1 个 Y 原子形成氢键，这是因为 H 原子半径很小，若再有一个原子 Y 接近时，则 Y 会受到 X 原子电子云的排斥



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

分子内氢键与分子间氢键

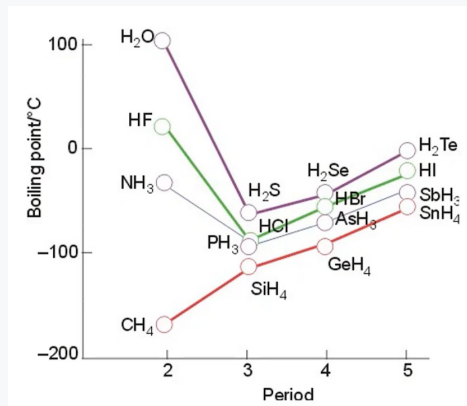
邻羟基苯甲醛能形成分子内氢键，而对羟基苯甲醛能形成分子间氢键。当对羟基苯甲醛熔融时，需要消耗较多的能量克服分子间氢键，所以对羟基苯甲醛的熔点高于邻羟基苯甲醛



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）

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



$H_2O > H_2Te > H_2Se > H_2S$; $HF > HI > HBr > HCl$; $NH_3 > SbH_3 > AsH_3 > PH_3$
 $H_2O > HF > NH_3$

- 形成分子内氢键会降低物质熔点
- 含有分子间氢键的液体一般黏度比较大
- 分子间氢键的存在使溶质在水中的溶解度比较大
- 含有分子内氢键的物质具有较低的熔、沸点
- 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
- 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

分子晶体的概念

- 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
- 分子晶体中的粒子及粒子间的相互作用

分子晶体	{	构成微粒	→	分子
		微粒间的作用力	→	分子间作用力
		分子内各原子间	→	共价键
- 常见的典型分子晶体
 - 所有 非金属氢化物：如 H_2O 、 H_2S 、 NH_3 、 CH_4 、 HX (卤化氢)等
 - 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
 - 部分 非金属氧化物：如 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 、 P_4O_6 、 P_4O_{10} 等
 - 几乎所有的 酸：如 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SiO_3 等
 - 绝大多数 有机物：如 苯、四氯化碳、乙醇、冰醋酸、蔗糖 等
- 分子晶体的物理性质
 - 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

常见分子晶体的结构分析

分子非密堆积：冰晶体

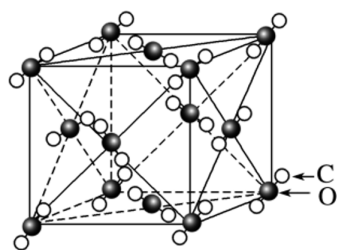
- 1. 条件：分子间作用力只有范德华力，无分子间氢键
- 2. 结构：冰晶体中，水分子间主要通过 氢键 形成晶体。由于氢键具有一定的 方向性 ，一个水分子与周围四个水分子结合，这四个水分子也按照同样的规律再与其他的水分子结合。这样，每个 O 原子周围都有四个 H 原子，其中两个 H 原子与 O 原子以共价键结合，另外两个 H 原子与 O 原子以氢键结合，使水分子间构成 四面体 骨架结构。其结构可用下图表示



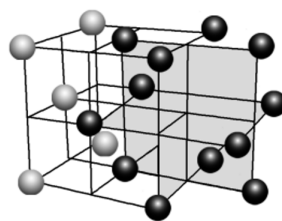
- 3. 性质：由于氢键具有方向性，冰晶体中水分子未采取密堆积方式，这种堆积方式使冰晶体中水分子的空间利用率不高，留有相当大的空隙。当冰刚刚融化成液态水时，水分子间的空隙 减小 ，密度反而增大，超过 4℃ 时，分子间距离 加大 ，密度逐渐减小

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 CO_2 称为干冰，干冰也是分子晶体。 CO_2 分子内存在 $C = O$ 共价键，分子间存在 范德华力 ， CO_2 的晶胞呈面心立方体形，立方体的每个顶角有一个 CO_2 分子，每个面上也有一个 CO_2 分子。每个 CO_2 分子与 12 个 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)



干冰的晶胞模型(面心晶胞)



与一个CO₂分子距离最近的CO₂分子共有12个

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 CO_2 之间只存在 **范德华力** 不存在 **氢键**，密度比 **冰** 的高。