

## 1. 分子间相互作用的意义

电磁相互作用  $\begin{cases} \text{分子内: 化学键 (电子分布)} & \text{— 化学变化} \\ \text{分子间: 微扰} & \text{— 物理变化} \end{cases}$

分子间相互作用 — 大量分子

分子间相互作用能

		平动	转动	振动
理想气体		✓	✓	✓
追踪自由度	液体	类振动(低频) (无规则)	类振动 <u>0.5 nm</u>	✓ (0.1 nm)
	固体	类振动(低频) (规则) 又称晶格振动	类振动	✓

$E_{\text{分子,理想气体}} = 0$

$$E_{\text{分子,液}} < 0 \quad E_{\text{分子,液}} = -\Delta U_{\text{vap}} = -(\Delta H_{\text{vap}} - \Delta(PV))$$

$$\approx -(\Delta H_{\text{vap}} - RT)$$

$$E_{\text{分子,固}} = -\Delta U_{\text{升华}} \approx -(\Delta H_{\text{升华}} - RT) < 0$$

## 相互作用類

答: 合理,  $S_{\text{分子, 液}} = -\Delta S_{\text{vap}} < 0$   
 $= 0$

、平动  $\rightarrow$  类振动  $\Delta S < 0$

$$S_{\text{子, 固}} = -\Delta S_{\text{子}} < 0$$

相变 蒸发  $\Delta S > 0$   $\Delta U > 0$   $\Delta H > 0$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$E_{\text{分子,固}} < E_{\text{分子,液}} < E_{\text{分子,气}} (=0)$$

$$S_{\text{知,目}} < S_{\text{知,源}} < S_{\text{知,气}} (=0)$$

追踪自由度	气体	液体	固体	
	平动	类振动	类振动	分子内振动 { 键振动 构象振动
	转动	类振动	类振动	
	振动	振动	振动	构象振动 { 液: 无限制 固: 限制(晶格振动)

液体分子内振动自由度与气体大致相当。

自由度改变  $\Delta F_{\text{振动, 液}} = 0$

固体分子内振动自由度受限

$$\Delta F_{\text{振动, 固}} = F_{\text{构象}}$$

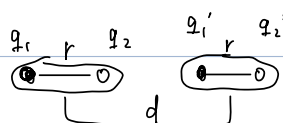
## 2. 分子间相互作用能

电磁学标度方法：

点电荷

$$q_1 \xrightarrow{d} q_2 \quad E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d} \quad \epsilon: \text{相对介电常数, 越大屏蔽作用越强}$$

中性分子(偶极)  $\vec{p} = q \cdot \vec{r}$  (+指向-)



$$E = \frac{-\varphi_1 \varphi_2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d^3}$$

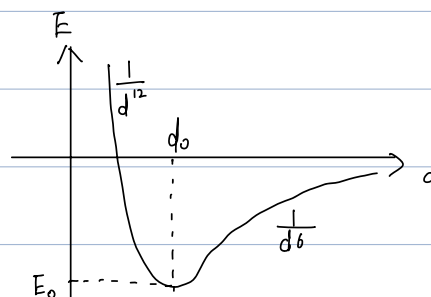
$$q_1 = -q_2, \quad q_1' = -q_2'$$

平均结果  $E = -\frac{B}{d^6}$  吸引作用

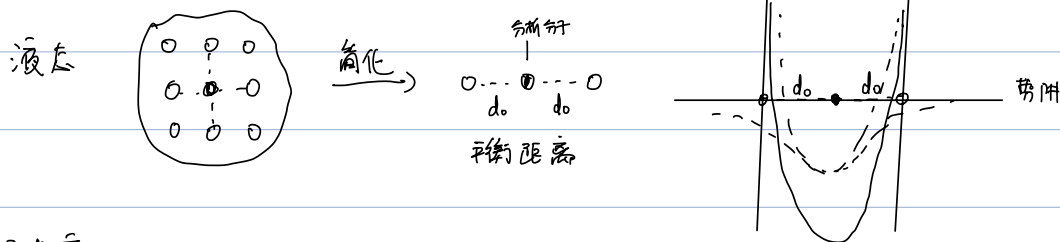
非极性分子

( $\text{---}\text{O}\text{---}\text{O}\text{---}$ ) 瞬时偶极、诱导作用(诱导偶极)

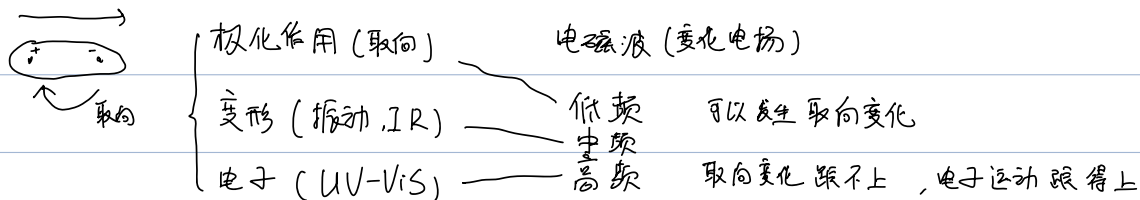
排斥：泡利不相容(泡利力)



L-J 势  $E = -\frac{B}{d^6} + \frac{A}{d^{12}}$  (气态, 只考虑最近的分子作用)



极化率



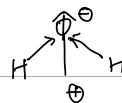
$\phi^* = \alpha \cdot \Sigma$   
诱导偶极 极率 外电场

分子间相互作用 与 分子结构

永久偶极矩  $\oplus \cdots \ominus$  (i) 有对称中心则无偶极矩  $O \leftarrow C \rightarrow O$

(ii) 成键原子的电负性值 (极性键)  $H-H$

(iii) 极性键 矢量加和



分子极性  $\mu = 0$  非极性

$\mu \geq 1$  Debye 强极性

静电介电常数  $\epsilon$   $\oplus \quad \ominus$   
屏蔽作用

(i) 与永久偶极大小直接相关

(ii) 与摩尔密度直接相关

折射率与瞬时偶极

$C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_a \mu_a}}$   
光速  
绝对  
折射率

$C_0 = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$

$n = \frac{C_0}{C}$

$\epsilon_{光频} \neq \epsilon_{静电}$

$n^2 = \frac{\epsilon_a}{\epsilon_0} = \epsilon$ , 认为  $\mu_a = \mu$

由  $n$  得到  $\epsilon_{光频}$

介电常数

电子瞬间偶极 极化, 变形, 电子

F 的 瞬间偶极 很小

离子-离子相互作用 (点电荷)


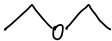
离子-永久偶极

$$\ominus \quad \oplus \quad E = \frac{q \phi}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d^2}$$

四极矩

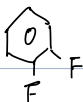
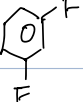
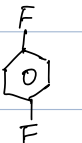
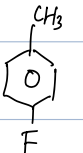
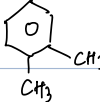
⊕-⊕ 偶极矩 = 0  
⊕-⊕ 四极矩 不为 0

永久偶极 与 相互作用

		
M	72	74
永久偶极 μ	0	1.15
E	-23.9	-24.6

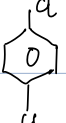


永久偶极 对 相互作用 没那么重要

★ 瞬间偶极 与 相互作用

					
μ	2.46	1.51	0	2	0.64
E	33.7	32.1	33.06	36.94	40.95

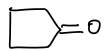
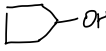
考虑 F 的效应, 减弱  
瞬间偶极  
瞬间偶极 对 相互作用  
有一定贡献

π-π 相互作用

			
E	-46.52	-48.23	-31.35

π-π 没什么贡献

氢键

		
μ	3.3	1.7

氢键 有贡献

E 42.24 54.57

氢键 发生在 部分带负电的 N, O, F 和部分带正电的 H 之间  
成键电子云变形性很差, 两个原子表现得挺“硬”

氢键与相互作用

氢键 5 - 15 kJ/mol  $-(CH_2)- \sim 5 \text{ kJ/mol}$

分子间相互作用选择: 一个分子 (片段) 总是倾向于选择与自身本征电场能形成共振的分子 (片段)

永久偶极 (低频) — 低频静电场

瞬间偶极 (高频) — 光频 / 高频电场

分子间相互作用场

	↑	理想气体	平动	转动	振动	
S增大		液体	类振动	类振动	振动 (有构象振动)	键振动
		固体	类振动 (晶格振动)	类振动	振动 (构象振动受限)	基本不变

查普曼规则 气化  $\Delta S_m^\circ = \frac{\Delta H_m^\circ}{T_{bp}} = 98.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

基本来自于 理想气体 平动熵  $\rightarrow$  类振动熵

熔融  $\Delta S_m^\circ = 3R \ln \frac{V_{\text{振动}}}{V_{\text{类振动}}}$  以平动为主

$\approx 11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$V_{\text{晶格振动}} > V_{\text{类振动}}$

柔性分子 (主要考虑构象)



分子内 构象熵 将在熔融过程中释放, 而与蒸发过程无关

熔融	正辛烷	Au
$\Delta H_{\text{熔融}}$	20.73 kJ/mol	12.72 kJ/mol
m.p.	216 K	1337 K
$\Delta S_{\text{熔融}}$	95.78 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	9.5 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>

显著

熔点低是因为 释放了构象熵

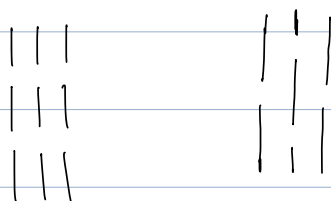
刚性分子

沸腾	b.p			柔性分子 液化过程 构象熵释放 使 m.p 降低
		12.6	-0.5	
$\Delta H_{\text{沸}}$	24.19	22.44		
$\Delta S_{\text{沸}}$	84.04	81.67		
m.p	-90.7	-138.3		
$\Delta H_{\text{熔}}$	1.09	4.66		
$\Delta S_{\text{熔}}$	5.91	34.53		

极性分子  $\left\{ \begin{array}{l} \text{介电常数} \\ \text{永久偶极} \end{array} \right.$

生物膜 : 稳定, 柔性

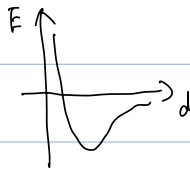
电磁相互作用



相互作用强, 稳定

相互作用的物理图像和化学图像

电荷, 距离



热能, 自由度  
能级结构

实验

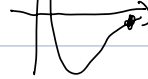
$$U = U(0) + Q$$

$$\Delta U = \Delta(U(0)) + \Delta Q$$

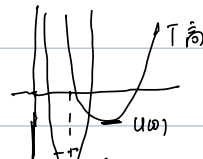
气  $\rightarrow$  液

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2}kT \text{ 平动} \\ \frac{1}{2}kT \text{ 转动} \end{array} \right\} \rightarrow \text{热运动 } kT \quad \Delta Q = \frac{1}{2}kT(3 + f_{\text{转}})$$

$\Delta U(0):$



气体  $U(0) \approx 0$



电磁相互作用