

量子化學

沈威宇

2025 年 4 月 15 日

目錄

第一章 量子化學 (Quantum Chemistry)	1
第一節 化學鍵結 (Chemical Bonding)	1
一、 化學鍵 (Chemical bond)	1
二、 共價鍵 (Covalent bond)	1
三、 價鍵理論 (Valence bond theory, VB theory)	3
四、 混成軌域 (Hybrid orbital)	4
五、 價殼層電子對互斥理論 (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory, VSEPR Theory)	4
六、 分子軌域理論 (Molecular Orbital Theory, MO Theory, MOT)	6
七、 離子鍵	7
八、 金屬鍵	7
九、 鍵三角 (Bond triangle, Van Arkel-Ketelaar triangle)	8
十、 配位錯合物 (Coordination complex)	8
十一、 不同化學鍵組成的物質	8
十二、 共價分子舉例	9
第二節 分子間作用力 (Intermolecular forces)	11
一、 極性 (Polarity)	11
二、 氫鍵 (Hydrogen bond)	12
三、 凡得瓦力 (Van der Waals forces)	13
四、 同類互溶 (Like-dissolve-like) 規則	14
五、 對稱性	14
六、 共價分子沸點與熔點比較規則	14

第一章 量子化學 (Quantum Chemistry)

第一節 化學鍵結 (Chemical Bonding)

化學鍵是使原子結合在一起的吸引力。

一、 化學鍵 (Chemical bond)

(一) 化學鍵

- 鍵能 (Bond energy)：打破鍵所須的能量 (離子鍵為回到離子而非中性原子)。
- 鍵長 (Bond length)：鍵兩側原子之距離。
- 成鍵：吸引力和排斥力相同時，總位能最小，此時兩原子間距離為鍵長，位能較兩原子距離無限遠時減少的量為鍵能。若兩原子距離更遠則吸引力位能增加量大於排斥力位能減少量，若兩原子距離更近則排斥力位能增加量大於吸引力位能減少量。

(二) 鍵能與分子間作用力能量比較

- 共價鍵 (Covalent bonds)、離子鍵 (Covalent bonds, Ionic bonds)：150-400 kJ/mol
- 金屬鍵 (Metallic bonds)：50-150 kJ/mol
- 氫鍵 (Hydrogen bonds)：5-40 kJ/mol
- 凡得瓦力 (Van der Waals forces)：<5 kJ/mol

二、 共價鍵 (Covalent bond)

兩原子間共用價電子藉由原子核與共用電子對的靜電引力形成化學鍵。

(一) 路易斯的八隅體規則 (Octet rule)

除H、He 價電子二個化性最安定外，其餘元素價電子八個化性最安定。路易斯之時尚不知有電子互斥、形式電荷、共振結構等。

(二) 單中心原子分子路易斯電子點式判斷法

- 以電負度小者作為中心原子，但 H 除外。
- 將各周圍原子與中心原子以單鍵相連。

- 剩餘電子以孤電子對 (lone pair, l.p.) 填滿周圍原子為八隅體。
- 仍有剩餘電子以 l.p. 填入中心原子。
- 若中心原子不足八隅體，則把周圍原子的 l.p. 變鍵結/共用電子對 (bonding pair, b.p.)，即多鍵，直到中心原子滿足八隅體。

(三) 不符合八隅體原則的分子

- 中心原子在化合物中具有單顆未成對非共用電子，稱自由基 (radical)，一般為總價電子數為奇數的分子，如：NO 的N 與NO₂ 的N。
- 中心原子在化合物中價電子不足八個，一般中心原子為不足四個價電子者，故無法形成四個典型共價鍵，如：BF₃、BeCl₂、BH₂。
- 中心原子在化合物中價電子超過八個，一般中心原子為第三週期（含）以後 5A, 6A, 7A 族者，或極端情況下中心原子為第三週期（含）以後 8A 族者，如：PCl₅、PF₅、SF₆、I₃、XeF₂。

(四) 形式電荷 (Formal charge, FC)

是一種過分考慮共價性的計算方法。使用印度-阿拉伯數字表示，並不省略正號。

- 原子上的孤對電子被分配到該原子。
- 原子周圍每個鍵中的一半電子被分配給該原子。
- 形式電荷總和等於電荷數。

合理結構應為依以下規則最有利者：

- 形式電荷的絕對值之和越小越有利。
- 負形式電荷位於電負性越強的原子上越有利。
- 同種電荷距離越遠越有利。

(五) 離域 (Delocalized) 電子

不局限於特定原子間的電子。或譯非定域電子。如共振結構中的離域鍵的電子與金屬鍵的自由電子 (電子海)。

(六) 典型 (Normal) 與配位 (Coordinate) 共價鍵

- 典型共價鍵：兩原子各提供一個半填滿的軌域，且其中電子自旋相反。
- 配位共價鍵：一個原子提供全滿軌域（即原本的孤對電子），另一原子提供空軌域。在結構式上畫作指向受電子原子的箭號。形式電荷為正的原子與為負的原子的鍵通常為配位鍵，由前者配給後者。如CO 具碳捐出電子給氧的共價鍵。

(七) 共價鍵鍵能比較

鍵能：與鍵級、原子及鍵結軌域等有關，略為：

- 鍵級大者強。

- 同鍵級，受極性與鍵長影響，兩者影響大小順序不一定：
 - 電負度差愈大，極性愈大，鍵能愈強。
 - 鍵長愈短鍵能愈強，因靜電位能與距離呈反比。例外如氟斥效應：鍵能 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{F} > \text{I}$ 。
 - 同鍵級、同原子，s 軌域占混成比例愈大，鍵能愈強，即，一側鍵結軌域相同下，鍵能依另一側鍵結軌域： $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3 > \text{sp}^3\text{d} > \text{sp}^3\text{d}^2$ 。

(八) 共價鍵鍵能比較

鍵長：與鍵級及原子半徑有關，略為：

- 先比週期，週期小者短。
- 次比鍵級，鍵級多者短。
- 末比原子半徑（或原子序），半徑小（或原子序大）者短。

(九) 共振 (Resonance)

依共價鍵結的一般法則（八隅體規則等）有多個合理電子點結構（l.p. 或 π 電子配置不同）時，均為共振結構，實際結構為所有共振結構的共振混成結構，即 π 鍵或 l.p. 並不固定在某位置，稱共振。共振混成結構能量較任一共振結構低。鍵級從該等共振結構之算數平均，混成軌域數目從鍵結最多者（混成軌域數目最少者）。共振結構以虛線或圓形（弧）或不同共振結構間 \rightleftharpoons 表示。共振結構常存在離域電子。例如：

- 石墨間以 sp^2 混成軌域形成 σ 鍵，未參與混成的 p 軌域則整圈六個 p 軌域平行重疊成 π 鍵，其中三個非定域化為非定域 π 電子使其具有共振結構及導電性，碳鍵鍵級為 $\frac{4}{3}$ 鍵。
- O_3 : 鍵級 $\frac{3}{2}$ 鍵，形式電荷中央氧 1、兩側氧各 $-\frac{1}{2}$ ，可表示為 $\text{O}=\text{O}^+ \rightarrow \text{O}^- \rightleftharpoons \text{O}^- \leftarrow \text{O}^+=\text{O}$ 。
- SO_2 : 鍵級 $\frac{3}{2}$ 鍵，形式電荷中央硫 1、兩側氧各 $-\frac{1}{2}$ ，可表示為 $\text{O}=\text{S}^+ \rightarrow \text{O}^- \rightleftharpoons \text{O}^- \leftarrow \text{S}^+=\text{O}$ 。

三、 價鍵理論 (Valence bond theory, VB theory)

指化合物形成時，不同原子的價電子互相鍵結形成化合物。當原子間以共用電子形成共價鍵結合時，兩原子核吸引 b.p.，以原子軌域重疊說明，此時兩自旋方向相反的電子同時存在於重疊 (overlap) 的軌域中。不同軌域的重疊範圍與模式不同，故共價鍵有方向性與鍵角，可描述不同分子結構與形狀。

(一) 鍵結軌域

- 軌域方向：s 軌域沒有方向性，每個方向都可以是頭也都可以是側（肩）。其餘軌域有方向，如 p_x 軌域之 x 軸正向、 x 軸負向為頭， yz 平面上任意方向皆為側（肩）。
- 核間軸：兩原子核中心之連線。
- σ 鍵：兩原子之軌域以頭碰頭方式重疊，可旋轉。
- π 鍵：兩原子之軌域以側對側（肩並肩）方式重疊，不可旋轉，故有 π 鍵之化合物可能因此形成順反異構物。

- 鍵能： σ 鍵 $>$ π 鍵。

(二) 鍵級 (Bond order)

價鍵軌域中，鍵級即同二原子形成之鍵結軌域中的電子數。單鍵必為 σ 鍵，雙、參鍵則再加上 π 鍵，再多則再加上 π 或 δ 鍵（視角量子數）。

四、 混成軌域 (Hybrid orbital)

中心原子在鍵結時，其原子軌域可重新混合，形成混成軌域，再與其他原子鍵結。

(一) 混成條件

- 同一原子內能量相近的原子軌域方能混成穩定的混成軌域。
- 混成前，將混成的軌域內有電子者，先進行電子提升而使其能階均相同，稱 degenerate，惟部分認為無此過程。提升者如 BeH_2 之 Be 混成前先將一個 2s 軌域的電子提升至 2p 再混成為兩個 sp。不提升者如 H_2O 之 O、 NH_3 之 N 均直接混成為四個 sp^3 混成軌域。
- 混成軌域與混成前軌域數量相同。
- 混成後每個混成軌域等能量，該能量介於原先軌域能量之間，形狀相同，且彼此間以位能最小的特定方位與距離分布在原子周圍，並可與其他原子之軌域重疊結合。

(二) 混成軌域種類

- sp 混成：一個 s 軌域與一個 p 軌域混成二個 sp 軌域，均鍵結時鍵角 180° （平面）。如 BeH_2 之 Be 經電子提升後混成兩個半滿的 sp 軌域（兩個空 2p 仍在）。
- sp^2 混成：一個 s 軌域與二個 p 軌域混成三個 sp^2 軌域，均鍵結時鍵角 120° （平面）。如 BF_3 之 B 經電子提升後混成三個半滿的 sp^2 軌域（一個空 2p 仍在）。
- sp^3 混成：一個 s 軌域與三個 p 軌域混成四個 sp^3 軌域，均鍵結時鍵角 $\arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \approx 109.5^\circ$ （正四面體）。如 CH_4 之 C 經電子提升後混成四個半滿的 sp^3 軌域。
- sp^3d 混成：一個 s 軌域、三個 p 軌域與一個 d 軌域混成五個 sp^3d 軌域，均鍵結時平面三鍵鍵角 120° 、軸位二鍵鍵角 180° 。
- sp^3d^2 混成：一個 s 軌域、三個 p 軌域與二個 d 軌域混成六個 sp^3d^2 軌域，均鍵結時鍵角 90° 。

(三) 鍵結規則

- 混成軌域用於形成 σ 鍵， π 鍵仍由 p 軌域形成。
- 中心原子之混成軌域個數等於鍵結電子對數與未鍵結電子對數之和。

五、 價殼層電子對互斥理論 (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory, VSEPR Theory)

包圍於中心原子的 b.p. 與 l.p. 都帶負電會互斥，故組成分子或離子時電子會盡量互相遠離，使原子的電子雲間排斥力降至最低。

(一) 單中心分子相同鍵結軌域鍵角比較原則

- 中心原子不論，若無孤對電子且各周圍原子及鍵結方式均相同，則所有鍵角均同。不同分子，均符合前述，且周圍原子個數相同，則鍵角相同。如CH₄, CF₄。
- 同原子上不成對電子會受擠壓，使鍵角變大。例如：NO₂ 鍵角 134.3°。
- 鍵結電子對同時受兩核吸引故電子雲成細長形，孤電子對僅受本身原子核吸引故電子雲較寬廣而占有較大空間，電子對斥力比較：l.p.-l.p. > l.p.-b.p. > b.p.-b.p.，故同原子上 l.p. 數愈多，鍵角愈小。以四面體為例：CH₄ (C 之 sp³ 配 H 之 s): 鍵角 109.5°、NH₃ (N 之 sp³ 配 H 之 s): 鍵角 107°、H₂O (O 之 sp³ 配 H 之 s): 鍵角 104.5°。
- 同原子上有鍵級較大者對鍵角之影響趨勢類似 l.p.，鍵級愈大影響愈大，雙鍵影響一般略小於 l.p.。如丙酮的二號碳的 =O 對面的 C-C-C 鍵角 116° 為雙鍵擠壓單鍵、SO₂ 的鍵角 119° 為 l.p. 擠壓雙鍵。
- 中心原子相同，外圍原子不同，則外圍原子電負度愈大，鍵結電子愈遠離中心原子，鍵角愈小，如H₂O 鍵角 104.5° > OF₂ 鍵角 103°。
- 中心原子不同，外圍原子相同，則中心原子電負度愈大，鍵結電子愈靠近中心原子，鍵角愈大，如H₂O 鍵角 104.5° > H₂S 鍵角 92.1°。
- 中心原子相同，外圍原子不同，則外圍原子半徑愈大，外圍原子自身的非鍵結電子擁擠程度增加，鍵結電子愈靠近中心原子，鍵角愈大，如OCl₂ 鍵角 110.9° > OF₂ 鍵角 103°。
- 中心原子不同，外圍原子相同，則中心原子半徑愈大，中心原子自身的非鍵結電子擁擠程度增加，鍵結電子愈遠離中心原子，鍵角愈小，如H₂O 鍵角 104.5° > H₂S 鍵角 92.1°。
- 中心原子異週期者比較通常原子半徑的影響較大；中心原子同週期者比較通常電負度的影響較大。
- 無中心原子者不適用此原則，如P₄ 的鍵角為 60°。

(二) 單中心分子的軌域與形狀預測

- 計算分子總價電子數 x ，H 以 1 計。
- 中心原子 σ 鍵數 $m = \lfloor \frac{x}{8} \rfloor$ 。
- 中心原子未鍵結電子對數 $n = \frac{x \bmod 8}{2}$ ，小數點後有.5 表存在單顆未共用電子。
- 中心原子混成軌域總數為 $y = m + n$ ，可以之推得中心原子混成軌域種類：

y	軌域
2	sp
3	sp ²
4	sp ³
5	sp ³ d
6	sp ³ d ²

- 中心原子的電子排列形狀記作 AX_mE_n ，其中 A 為中心原子，若 m 為零則則省略 X_m ， m 為 1 則可省略 m ，若 n 為零則省略 E_n ， n 為 1 則省略 n 。如： CO_2 之 sp 為 AX_2 、 BF_3 之 sp^2 為 AX_3 、 O_3 之 sp^2 為 AX_2E 、 H_2O 之 sp^3 為 AX_2E_2 。
- 將分子之化學式寫作 JK_p ，其中 J 為中心原子，K 為周圍原子（所有周圍原子視為相同）， p 為 K 之個數，則 J 上之 σ 鍵數 $m = p$ 。如 BeF_2 為 AX_2 、 O_3 為 AX_2E 。
- 依價電子互斥理論預測電子排列形狀。
- 考慮鍵角。
- 均為 b.p. 則分子形狀同電子排列形狀，否則分子形狀為電子排列形狀去除所有 l.p. 與不成對電子。

(三) 多中心原子分子形狀

- 各單中心原子附近之形狀不計鍵角一般可各自考慮。
- 存在單鍵使分子經旋轉該單鍵後形狀不為平面者，視為立體。

六、 分子軌域理論 (Molecular Orbital Theory, MO Theory, MOT)

MO 理論中的鍵結更加離域，使其較價鍵理論更適用於具有等效非整數鍵級的共振分子；MO 理論可解釋紫外可見光光譜 (UV-VIS)。

(一) 原子軌域線性組合法 (Linear combination of atomic orbitals method, LCAO method)

每個分子都有一組分子軌域，並近似為組成原子軌域的簡單加權和，使軌道波函數被修改，即電子雲形狀被改變。加權係數係根據位能最小化得出。此近似有三個主要要求：

- 原子軌域組合必須具有正確的對稱性，即屬於分子對稱群的正確的不可約表示。
- 原子軌域必須在空間內重疊。如果它們彼此距離太遠，就無法結合形成分子軌域。
- 原子軌域必須處於相似的能階。如果能量差很大，分子軌域形成時，能量的變化就會變小。因此，電子能量的降低不足以形成顯著的鍵結。

(二) 分子軌域類型

- 鍵結軌域：電子雲密度在兩個原子之間較大，其中電子將傾向於將兩個原子保持在一起。能量較原先的原子軌域低。形狀同價鍵理論之鍵結軌域。
- 反鍵結軌域：電子雲密度在兩個原子背後（遠離另一原子的方向）較大，其中電子將傾向於將兩個原子核拉開。能量較原先的原子軌域高。通過在鍵結軌域後添加星號來表示，如反鍵結 π 記作 π^* 。通常發生在多鍵中。
- 非鍵結軌域：能量與原先的原子軌域相同。

電子依優先填入能量較低軌域之方式填入。

(三) 鍵級

鍵級 = (鍵結軌域電子數 - 反鍵結軌域電子數) / 2

七、 離子鍵

陽離子與陰離子因彼此所帶的電荷，藉由庫侖靜電引力而形成的化學鍵。無方向性。

(一) 鍵能

指將成對陰陽離子破壞為分開的陰陽離子所需的能量，略正比於電荷積除以距離。

(二) 離子晶體晶格能估計

同型（指陰陽離子數相同的）離子化合物：

- 先比電荷數乘積：離子電荷數乘積愈大，離子鍵愈強，晶格能愈大，熔點愈高，如 $\text{MgO} > \text{NaCl}$ 。
- 次比鍵長：鍵長愈短，離子鍵愈強，晶格能愈大，熔點愈高，如 $\text{LiF} > \text{NaCl} > \text{KI}$ 。

不同型（指陰陽離子數不同的）離子化合物：

- 先比電負度差：電負度差 ΔEN 愈大，離子性愈大，晶格能愈大，熔點愈高，如 $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{BeCl}_2$ 。
- 次比陽離子價數：陽離子價數愈高，離子性愈弱，分子性愈強，晶格能愈小，熔點愈低，如 $\text{PbCl}_2 > \text{PbCl}_4$ 、 $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。
- 末比極化現象：極化現象愈大，共價性增，離子性減，晶格能下降。依法揚斯規則（Fajans' rules）：
 - 陽離子愈小或電荷愈大，愈易極化陰離子。
 - 陰離子愈大或電荷愈大，愈易被陽離子極化。
 - 過渡元素比典型元素容易發生極化現象。

八、 金屬鍵

金屬原子因游離能低且多空價軌域故易於失去價電子成陽離子，失去的價電子在整個金屬晶體中自由移動，稱自由電子（Free electrons）或非定域電子（Delocalized electrons），如同金屬陽離子浸在電子海中，形成金屬晶體。此時自由電子與金屬陽離子的吸引力稱金屬鍵。無方向性。

(一) 金屬鍵強弱

- 指硬度、熔點、蒸發熱大小。由電荷密度及晶體堆積方式決定。
- 若堆積方式相同（如 1A），與半徑負相關，約為族愈大者金屬鍵愈強，同族原子序愈大金屬鍵愈弱。
- 堆積方式不同者不依上條，如鹼土金屬： $\text{Be} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Mg}$ 。
- 部分金屬較軟，如鈉可用刀片切割。
- 部分金屬熔沸點可能小於共價分子，部分金屬熔沸點可能大於離子晶體甚至網狀固體。前者如汞熔點 -39°C 。後者如鎢熔點 3422°C ，沸點 5660°C 。

九、 鍵三角 (Bond triangle, Van Arkel-Ketelaar triangle)

利用電負度確定物質離子鍵、共價鍵、金屬鍵的成分， x 軸為加權平均電負度， y 軸為電負度差，右下為共價鍵，左下為金屬鍵，中上為離子鍵。

十、 配位錯合物 (Coordination complex)

配位錯合物 (Coordination complex) 是由一個中心原子或離子加上周圍配置的幾個結合分子或離子所組成的化合物；前者稱為配位中心 (coordination center)，通常是金屬或離子；後者則稱為配位基 (ligand) 或絡合劑 (complexing agent)。配位中心與配位基以配位鍵相結合而形成的複雜分子或離子構成一個單元，稱配位單元；而任何含有配位單元的化合物，都稱為配位錯合物。在配位化學中，結構首先透過其配位數 (Coordination number, C.N.) 來描述，即連接到配位中心的配位基的數量。

十一、 不同化學鍵組成的物質

(一) 特性比較

物質	化學鍵	延展性	硬度	溶解性
離子晶體	離子鍵	否	硬且脆，易脆裂為一定晶面與晶形	多數可溶於極性溶劑
共價網狀固體	共價鍵	否	三度空間網狀排列者大 (除石墨等平面者外是)	否
分子物質	共價鍵	否	小	通常，極性分子溶於極性溶劑
金屬晶體	金屬鍵	是 (金最大)	多數大 (鹼金屬軟，略為族數越小越軟)	否 (除鹼金屬、C)

(二) 共價分子

指原子間以共價鍵形成的具有物質特性的最小粒子，可以分子式表示。

典型特性：質軟、無延展性、熔沸點低，因為熔化或汽化僅需破壞微弱的分子間作用力。分子物質中沸點較高者如 S_8 444.6 攝氏度，較低者如 N_2 -195.8 攝氏度。

(三) 共價網狀固體 (Covalent network solid)

原子間以共價鍵形成一維、二維或三維排列且結構可以無限延伸的物質，僅能以實驗式表示。

典型特性：質硬，熔沸點較離子晶體高，不可導電，不溶。

共價網狀固體如：

- 石墨：結構如碳以 $\frac{4}{3}$ 鍵形成六角形平面無限延伸結構。因層與層僅以凡得瓦力相吸，故質軟，層與層間易滑動，有潤滑性。因有離域 π 電子可自由移動，故可導電。
- 鑽石：結構如每個碳原子上均有四個碳原子鍵結為正四面體形。為莫氏硬度最硬的材料。
- Si：結構如鑽石。熔點小於鑽石。
- SiO_2 ：結構為Si 的每個共價鍵中間多一個氧。如石英、水晶、瑪瑙。

- SiC：結構為Si 的一半換為C，且兩者相間。
- BN：結構為SiC 的Si 換為B、C 換為N。

(四) 離子晶體

典型特性：

- 有一定晶型，質硬而脆，無延展性。
- 解離與熔融態均可導電。
- 熔化或汽化須破壞離子鍵，故熔沸點較共價分子高。

(五) 金屬晶體

典型特性：

- 熱的良導體。
- 電的良導體：當一定數量電子進入金屬一端，等量的電子自另一端外流。溫度愈高，金屬離子震動愈劇烈，導電性愈差。
- 延展性佳：金屬離子可在電子海中滑動，可被拉成細絲或敲成薄片。最好者為金，1g 可拉成約 4000m 細絲。

十二、 共價分子舉例

(一) 氫氧化物

- OH^- : $\text{H}-\text{O}^-$
- HO_2 : $\text{H}-\text{O}-\text{O}$
- H_2O : $\text{H}-\text{O}-\text{H}$
- H_2O_2 : $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
- H_2O_3 : $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
- H_2O_5 : $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
- H_3O^+ : $\text{H}-\text{O}^+(\text{-H})-\text{H}$

(二) 氮氧化物

- NO : $\text{N}=\text{O}$
- NO_2 : $\text{O}=\text{N}^+-\text{O}^-$
- NO_2^- : $\text{O}=\text{N}-\text{O}^-$
- NO_3^- : $\text{O}^--\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$
- NO_4 : $\text{O}^--\text{O}-\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$

- N_2O : $\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{O}^-$
- N_2O_2 : $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$
- N_2O_3 : $\text{O}=\text{N}-\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$
- N_2O_4 : $\text{O}^- - \text{N}^+(\text{=O}) - \text{N}^+(\text{=O}) - \text{O}^-$
- N_2O_5 : $\text{O}^- - \text{N}^+(\text{=O}) - \text{O} - \text{N}^+(\text{=O}) - \text{O}^-$

(三) 氯氧化物

- ClO^- : $\text{Cl}-\text{O}^-$
- ClO_2 : $\text{O}=\text{Cl}=\text{O}$
- ClO_2^- : $\text{O}=\text{Cl}-\text{O}^-$
- ClO_3^- : $\text{O}=\text{Cl}(\text{=O})-\text{O}^-$
- ClO_4^- : $\text{O}=\text{Cl}(\text{=O})(\text{=O})-\text{O}^-$
- Cl_2O : $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$
- Cl_2O_2 : $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}$
- Cl_2O_3 : $\text{O}=\text{Cl}(\text{=O})-\text{O}-\text{Cl} / \text{O}=\text{Cl}(\text{=O})-\text{Cl}=\text{O}$
- Cl_2O_4 : $\text{O}=\text{Cl}(\text{=O})(\text{=O})-\text{O}-\text{Cl}$

(四) 硫氧化物

- SO : $\text{S}=\text{O}$
- SO_2 : $\text{O}=\text{S}=\text{O}$
- SO_3 : $\text{O}=\text{S}(\text{=O})=\text{O}$
- SO_3^{2-} : $\text{O}^- - \text{S}(\text{=O}) - \text{O}^-$
- SO_4^{2-} : $\text{O}=\text{S}(\text{-O}^-)(\text{-O}^-)=\text{O}$
- 硫代硫酸 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $\text{O}^- - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{S}^-$
- 連二亞硫酸 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{O}^- - \text{S}(\text{=O}) - \text{S}(\text{=O}) - \text{O}^-$
- 焦亞硫酸 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$: $\text{O}^- - \text{S}(\text{=O}) - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{O}^-$
- 連二硫酸 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$: $\text{O}^- - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{O}^-$
- 焦硫酸 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$: $\text{O}^- - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{O} - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{O}^-$
- 過二硫酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: $\text{O}^- - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{O} - \text{O} - \text{S}(\text{=O})(\text{=O}) - \text{O}^-$

(五) 碳氧化物

- CO : $\text{C}^- \equiv \text{O}^+$

- CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
- CO_3^{2-} : $\text{O}=\text{C}(\text{-O}^-)\text{-O}^-$
- C_2O_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{O}=\text{C}(\text{-O}^-)\text{-C}(\text{-O}^-)=\text{O}$

第二節 分子間作用力 (Intermolecular forces)

一、 極性 (Polarity)

電荷分布不均時有極性。極性分子置於電場中會轉向特定的方向。

(一) 共價分子的極性

若共價鍵電荷分布愈不均，即有非零鍵矩向量，形成永久偶極，產生較大的凡得瓦力（偶極-偶極力）。

共價分子中帶正、負電荷端分別稱 δ^+ 與 δ^- ，其中 δ 稱偏 (partial)，自 δ^- 指向 δ^+ 之鍵矩向量愈大，即偶極矩愈大，即極性愈大。通常形式電荷較小者為 δ^- ，形式電荷相同則電負度較大者為 δ^- 。

(二) 電負度與化學鍵

一般稱電負度差 <0.4 為非極性共價鍵、 $0.4\text{-}1.7$ 為極性共價鍵、 >1.7 為離子鍵。

(三) 非極性分子

指鍵矩向量和為零之分子，充分條件如：

- 所有鍵皆鍵矩向量為零。
- 在二以上個不平行視線方向向量上觀察皆有二階以上旋轉對稱。

若相同元素組成三原子以上分子，需考慮分子形狀方知極性與否。如 O_3 有極性（不符合對稱）、 I_3^- 與 S_8 無極性（符合對稱）。

(四) 極性分子

鍵矩向量和不為零之分子（惟極性很小通常不計而視為非極性分子），必含有極性共價鍵，可能有不同元素鍵結、中心原子有孤對電子（形狀不對稱）、周圍鍵結原子或位置不同等特徵。

(五) 極性大小判斷

- 鍵矩向量夾角愈小，極性愈大。如鄰二氯苯 $>$ 間二氯苯。
- 非共用電子失去傾向愈大，極性愈大。如 $\text{NH}_3 > \text{NF}_3$ 。

(六) 極性的效應

極性較大者分子間偶極-偶極凡得瓦力較大，故熔沸點較高，沸點受影響尤大。

二、 氫鍵 (Hydrogen bond)

(一) 氫鍵

氫鍵發生在已經以共價鍵與負偶極原子 X 結合的正偶極氫原子與另一個負偶極原子 Y 之間，其中 X 稱供體，Y 稱受體，記作 $X-H\cdots Y$ ，有方向性。氫鍵較凡得瓦力強，較化學鍵弱。氫鍵往往不是嚴格的直線。典型的氫鍵中，X 和 Y 是電負度很強且半徑較小的 F、N 或 O，但 C、S、Cl、P 甚至 Br 和 I 原子在某些情況下也能形成氫鍵，惟通常鍵能較低。如： $HCN\cdots HCN$ 、氯仿與丙酮 $Cl_3C-H\cdots O=C(CH_3)_2$ （兩者各自分子間無氫鍵）、 $[F-H\cdots F]^-$ 。

(二) 雙氫鍵 (Dihydrogen bond)

一種特殊的氫鍵，形如 $X-H\cdots H-Y$ ，如 $B-H\cdots H-N$ 。

(三) 氫鍵強度

- 當受體帶負電荷時氫鍵特強。 $[F-H\cdots F]^-$ 是已知最強的氫鍵，如 KHF_2 。
- 當受體相同，供體與氫的偶極矩愈大，氫鍵愈強。如 $F-H\cdots Y > O-H\cdots Y > N-H\cdots Y$ 。
- 當受體同供體，其電負度愈大，氫鍵愈強。如 $F-H\cdots F > O-H\cdots O > N-H\cdots N$ 。
- $O-H\cdots N > O-H\cdots O > N-H\cdots N > N-H\cdots O$ 。

(四) 分子間氫鍵

- 醇、酚、羧酸、胺、醯胺、醣類均常有。
- 常形成二聚體或聚合物，尤其在低極性溶液或蒸氣狀態時。例如：乙酸二聚體、氟化氫鏈狀聚合物 $H-[95\text{pm}]F[106^\circ]\cdots H[155\text{pm}]-F\cdots H[155\text{pm}]-F$ 與環狀六聚體、蛋白質的摺板結構、DNA、RNA。
- 常形成空洞結構降低固態密度。例如：冰中每個水分子都按四面體方向參與 4 個 $O-H\cdots O$ 氫鍵，平均每分子二氫鍵，鍵能 18.8kJ/mol 。水分子在晶體結構中空間占有率較低，存在六邊形空洞，故冰的密度較小。熔化時破壞部分氫鍵，熔化熱 5.0kJ/mol ，故剛熔化的水中仍有大量的氫鍵，並隨溫度增高更多氫鍵斷裂，使密度增大。在 4°C 時，受熱使分子間距增大造成密度減小的趨勢與受熱使氫鍵斷裂造成密度增加的趨勢相等，因此此時水密度最大。這個溫度對於水中生物至關重要，它保證了冬季時水中生物不至於因為水結冰而死亡。
- 常增加表面張力，分子間氫鍵形成彈性薄膜。例如水。
- 常增加比熱，因為受熱時氫鍵吸收能量斷裂。例如水。
- 常增加莫耳汽化熱與沸點，因汽化須破壞氫鍵。
- 常增加莫耳熔化熱與熔點，但增加量常較沸點小，因為熔化僅須打破部分氫鍵以破壞晶格。另外，熔點受晶體堆積方式等影響，較難以預測。
- 常增加在極性溶劑中的溶解度（同類互溶），尤其在也有氫鍵的溶劑中，因為溶質與溶劑間氫鍵與偶極-偶極力。例如：氨、氟化氫在水中的高溶解度。
- 結晶水合物中存在由氫鍵構建的類冰骨架，其中可裝入小分子或離子。例如：甲烷水合物。

- 同分子間無氫鍵不代表與其他分子間無氫鍵。例如許多有羰基而無羥基的化合物。
- 原先無法形成同種分子分子間氫鍵的兩種不同分子混合形成分子間氫鍵者，通常造成拉午耳定律較大負偏差，如丙酮和氯仿。

(五) 分子內氫鍵

- 通常，形成分子內氫鍵後，須圍成五、六或七員環，才是穩定的結構，故分子內氫鍵多發生於順式或鄰位。如順丁烯二酸、鄰苯二酚、鄰羥基苯甲醛（水楊醛）、鄰羥基苯甲酸（水楊酸）。
- 促進未參與氫鍵的可解離質子解離。對於二元酸其一可形成分子內氫鍵者，酸性增強、第一解離常數上升、第二解離常數下降。如：苯甲酸的 $pK_a=11.02$ ；鄰羥基苯甲酸（水楊酸）可形成一個分子內氫鍵， $pK_a=11$ ；2,6-二羥基苯甲酸（ γ -間羥基苯甲酸）可形成兩個分子內氫鍵， $pK_a=8.3$ 。
- 常使熔沸點降低，因與其他分子間作用力減小。
- 加熱時常被破壞。
- 常增加耐酸鹼性，因質子化或去質子化須破壞分子內氫鍵。
- 可能造成一種異構物優於另一種。例如：反丁烯二酸較具有分子內氫鍵的順丁烯二酸位能更低而更穩定。
- 常增加在極性溶劑中的溶解度，尤其也有氫鍵的溶劑，因為溶質分子間作用力小，在溶劑中易瓦解。例如：順式丁烯二酸在水中的溶解度高於反式丁烯二酸。
- 常增加黏度。例如：甘油和硫酸有較高的黏度、丙三醇 $C_3H_5(OH)_3$ 黏度 > 乙二醇 $C_2H_5(OH)_2$ 黏度 > 乙醇 C_2H_5OH 黏度。
- 常見於，羥基的 H，與苯環上鄰位，或順式鏈（包含無分順反的鏈）同側上（包含無分側之可旋轉單鍵上）的羰基（包含酮基、羧基、醛基等中的羰基）、硝基（形式電荷-1 那個）或另一羥基的 O，或鹵取代基（通常是 F），形成氫鍵。例如：順丁烯二酸（順式羧基 H-羧基 O）、2-羥基苯甲酸（鄰位羥基 H-羧基 O）、2-羥基苯甲醛（鄰位羥基 H-醛基 O）、2-氟苯甲酸（鄰位羧基 H-氟取代基）、1,2-苯二酚（鄰位羥基 H-羥基 O）、2-硝基苯酚（鄰位羥基 H-硝基 N）、丙二酸（可旋轉鏈羧基 H-羧基 O）、2-羥基苯乙酮（鄰位羥基 H-酮基 O）。
- 常形成聚合物，並常為螺旋狀。例如： $C=O \cdots H-N$ 氫鍵使蛋白質形成 α 螺旋、DNA 或 RNA 的兩條鏈的含氮鹼基通過氫鍵配對，而氫鍵的飽和性和方向性使得雙螺旋的鹼基配對具有專一性，即 A-T 靠 2 個氫鍵配對而 C-G 靠 3 個氫鍵配對、澱粉與蛋白質的螺旋結構。

三、 凡得瓦力 (Van der Waals forces)

偶極矩之間的電磁力，與偶極矩之內積除以距離的平方成正比。

(一) 分類

- 偶極-偶極 (Dipole-dipole) 力/取向力：永久偶極與永久偶極間（極性分子與極性分子間）。最大。

- 偶極-誘導偶極 (Dipole-induced dipole) /力誘導力：永久偶極 (極性分子) 靠近非極性分子使其電子雲受力而瞬間分布不均形成誘導/感應偶極。次大，如水與氧氣間引力小於兩HCl 之間的引力。
- 瞬間偶極-誘導偶極 (Instantaneous dipole-induced dipole) 力/倫敦分散力 (London dispersion forces) /倫敦力/分散力：發生於任何分子間。由於電子不停運動，分子瞬間電子雲不對稱分布，稱瞬間/時偶極，誘導鄰近分子產生誘導/感應偶極。最小。解釋了非極性分子分子量愈大沸點愈高的情形。

(二) 凡得瓦力強度

- 極性愈大，凡得瓦力愈強。
- 形狀相近之分子，分子量愈大，凡得瓦力愈強。
- 固態者對稱性愈大，晶格堆積愈緊密，凡得瓦力愈強。
- 液態者接觸面積愈大，凡得瓦力愈強。

四、 同類互溶 (Like-dissolve-like) 規則

- 可互相形成氫鍵的分子互溶，通常至少一者是本來就有氫鍵者，其餘者是具有 F、O 或 N 者。因具氫鍵的分子間可形成氫鍵。如：醇、醛、羧酸、酮類碳鏈愈短，極性愈小，愈易形成分子間氫鍵，愈易溶於水，甲、乙、丙醇、甲、乙、丙、丁酸、乙、丙醛、丙、丁酮對水溶解度無限；溶解度 $C_2H_5OH > CH_3OCH_3 > CH_3CH_3$ 、蔗糖、葡萄糖易溶於水，因有 OH 鍵可形成氫鍵。
- 極性分子間通常互溶，非極性分子通常互溶，兩性者可溶於兩者，兩者間通常不互溶。因極性分子間具偶極-偶極力，遠較非極性分子間的倫敦分散力大。
- 但極性分子若無法形成氫鍵，則不一定溶於可形成氫鍵的分子，因氫鍵的作用力遠大於偶極-偶極力。如：氯仿 CCl_3H 微溶於水。
- 極性相差較大的分子互溶通常造成拉午耳定律正偏差，如二硫化碳與丙-2-酮。

五、 對稱性

分子或晶體結構的對稱性會影響其性質，其中對稱性指點對稱，即旋轉對稱，旋轉對稱階數愈大者對稱性愈大。一般而言反式異構物較順式異構物更對稱。

六、 共價分子沸點與熔點比較規則

本規則僅為一近似，例外眾多。

(一) 沸點比較

效應大小略為分子內氫鍵 > 分子間氫鍵 > 分子量 > 極性 > 接觸面積。

- 分子內氫鍵愈多，因降低分子間作用力，沸點愈低。每增一根沸點約減 30-250°C。
- 分子間氫鍵總鍵能愈大，因汽化斷氫鍵，沸點愈高。每增一根沸點約增 10-150°C。

- 極性愈大，因偶極-偶極力，沸點愈高。極性共價鍵兩側原子電負度差每增加 0.1 沸點約增 0-20°C。
- 總電子數愈多或分子量愈大，電子雲分布愈廣，因凡得瓦力增，沸點愈高。同系物，分子量每增加一倍，沸點約增加 60-100°C。通常，相差在兩個碳以內的為相近。
- 電子雲接觸面積（同分子放在一起時相鄰兩者的接觸面積，受截面上原子數與原子半徑影響）愈大（通常支鏈愈少），分子間作用力愈大，沸點愈高。每一個主鏈碳原子移到支鏈沸點約減少 0-20°C。

(二) 熔點比較

效應大小略為分子間氫鍵 > 分子內氫鍵 > 分子量 > 對稱性 > 極性，晶型效應大小則不一定。

- 分子間氫鍵總鍵能愈大，因斷部分氫鍵，熔點愈高。每增一根沸點約增 10-200°C。
- 分子內氫鍵愈多，因降低分子間作用力，熔點愈低。每增一根沸點約減 5-50°C。
- 總電子數愈多或分子量愈大，電子雲分布愈廣，因凡得瓦力增，熔點愈高。同系物，分子量每增加一倍，熔點約增加 20-40°C。通常，相差在兩個碳以內的為相近，影響較對稱性小。
- 結構愈對稱（旋轉對稱通常優於線對稱），晶格堆積愈緊密或晶體愈易於堆積排列，晶格能愈大，熔點愈高。
- 極性愈大，因偶極-偶極力，熔點愈高。極性共價鍵兩側原子電負度差每增加 0.1 熔點約增 0-20°C。

(三) 芳香族

數字表溫度（°C），數對表熔點與沸點。

化合物	鄰	間	對
苯二酚	(104, 246)	(110, 277)	(173, 287)
氯苯酚	(9, 175)	(33, 214)	(43, 219)
硝基苯酚	(45, 214)	(95, 277)	(114, 279)

- 對位對稱性最高，鄰、間位對稱性略同（故比極性）。熔點受對稱性影響較大，故對位熔點最高。
- 分子內氫鍵使熔沸點降低，鄰位有分子內氫鍵，故鄰位沸點最低。
- 對位者羥基形成的分子間氫鍵鍵能因兩官能基距離較間位者遠故較之高，而間位之極性較對位高，惟前者之影響更甚後者，故對位沸點較間位高。

化合物	鄰	間	對
二甲苯	(-27, 144)	(-54, 139)	(13, 138)

對位對稱性最高，鄰、間位對稱性略同（故比極性）。熔點受對稱性影響較大，故對位熔點最高。極性鄰 > 間 > 對 = 0，沸點受極性影響較大，故沸點鄰 > 間 > 對。

化合物	鄰	間	對
二氯苯	(-17, 180)	(-24, 172)	(54, 174)

對位對稱性最高，鄰、間位對稱性略同（故比極性）。熔點受對稱性影響較大，故對位熔點最高。極性鄰 > 間 > 對 = 0，沸點受極性影響較大，故鄰位沸點最高，且熔點高於間位。

苯	(5.5, 78)
甲苯	(-93, 110.6)
乙苯	(-95, 136)

對稱性對熔點影響勝過分子量，沸點則依分子量。

(四) 氫化物

數字表溫度（°C），數對表熔點與沸點。

沸點比較：

- 4A: $\text{CH}_4 < \text{SiH}_4 < \text{GeH}_4 < \text{SnH}_4 < \text{PbH}_4$ 。依分子量。
- 5A: $\text{PH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{NH}_3 < \text{SbH}_3 < \text{BiH}_3$ 。 NH_3 有弱氫鍵故沸點高，其餘依分子量。
- 6A: $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te} < \text{H}_2\text{O}$ 。 H_2O 有氫鍵故沸點高，其餘依分子量。
- 7A: $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI} < \text{HF}$ 。 HF 有氫鍵故沸點高，其餘依分子量。
- $\text{H}_2\text{S} > \text{HCl}$ 。分子量相同且均有極性，分子數影響沸點。
- $\text{GeH}_4 > \text{SiH}_4 > \text{CH}_4$ 。依分子量。
- $\text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4$ 。依分子量。

CCl_4	(-23, 77)	分子量最大、電子數最多，電子雲接觸面積最大
C_2H_6	(-183, -89)	原子數最多，雖分子量小於 CF_4 ，但分子較大，電子雲接觸面積次大
CF_4	(-184, -128)	電子雲最小

H ₂ O	(0, 100)	二氫鍵/分子，氫鍵次強
HF	(-83, 20)	一氫鍵/分子，氫鍵最強
NH ₃	(-78, -33)	二氫鍵/分子，氫鍵最弱，在固體因形成多聚體而較HF 穩定

(五) 二聚體

數字表溫度 (°C)，數對表熔點與沸點。

乙醇	(-114, 78)	1 氫鍵二聚體，一邊羥基之 O 對另一邊羥基之 H
乙酸	(17, 118)	2 氫鍵二聚體，兩邊之羥基之 H 均鍵結另一邊之羰基之 O

(六) 第一週期

H ₂	(-259, -253)
He	(-272, -269)

因電子數相同、分子量相近，接觸面積影響熔沸點。

(七) 烴類

數字表溫度 (°C)，數對表熔點與沸點。

正戊烷	(-130, 36)
異戊烷	(-160, 28)
新戊烷	(-18, 10)

對稱性對熔點、接觸面積影響沸點。

Z-1,2-二氯乙烯	(-80.5, 60.2)
E-1,2-二氯乙烯	(-49.4, 48.5)

對稱性影響熔點、極性影響沸點。

乙烷	(-183, -89)
乙烯	(-170, -104)
乙炔	-84 昇華

乙炔因為直線形，電子雲接觸面積最大。

甲烷	(-182, -161)
乙烷	(-183, -89)
丙烷	(-187, -42)
丁烷	(-138, -0.5)

除丁烷分子量大外相差不遠，對稱性對熔點效應較大；分子量影響沸點。

(八) 順丁烯二酸與反丁烯二酸

物質	順丁烯二酸	反丁烯二酸	原因
分子內氫鍵	1	0	
分子間氫鍵	1	2	
熔點	135	287	反式對稱性較佳
沸點	202	356	反式分子間氫鍵較多，分子間作用力較大
對水溶解度	大	小	因順式有分子間氫鍵使分子間作用力小，在水中易瓦解，故
第一酸解離常數	大	小	順式釋放一個質子更穩定
第二酸解離常數	大	小	順式的第二個質子參與形成分子內氫鍵故不易釋放
位能	大	小	反式較穩定