



普通化学 (乙)

第3章 物质结构基础

主讲老师：厉刚

目录



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

第1节 核外电子的运动状态

第2节 多电子原子结构

原子结构

第3节 化学键理论

第4节 多原子分子的空间构型

分子结构

第5节 分子间相互作用

第6节 晶体结构

第7节 配位化合物及其在水溶液中的配位解离平衡

第5节 分子间相互作用

第5节 分子间相互作用



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

5.1 分子极性和偶极矩

5.2 分子的变形性和极化率

5.3 分子间作用力

5.4 氢键

5.1 分子极性和偶极矩



气体→液体→固体，分子间相互作用，与分子的性质有关。

非极性分子：正负电荷中心重合的分子

极性分子：正负电荷中心不重合的分子

同核双原子分子：两个原子的电负性 (x_p) 相同，化学键为非极性键，且结构对称，均为非极性分子。

异核双原子分子：两个原子的 x_p 不同，化学键为极性键，均为极性分子。

多原子分子：同核多原子分子和异核多原子分子。可以是极性分子，也可以是非极性分子。

(i) 同核多原子分子：通常为非极性分子，如 P_4 、 S_8 等。 O_3 分子例外，为极性分子。



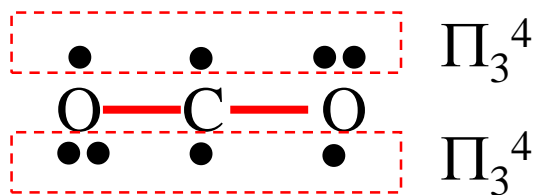
sp^2 杂化，V形， Π_3^4

(ii) 异核多原子分子：化学键为极性键，但分子的极性取决于分子结构。

例如， CO_2 和 SO_2 分子都由极性键组成，但 CO_2 为非极性分子， SO_2 分子为极性分子。

CO_2 的分子构型：直线形，键的极性相互抵消，正、负电荷中心重合在C原子上。

SO_2 的分子构型：V形，正、负电荷重心不重合。



Π_3^4

sp 杂化，直线形

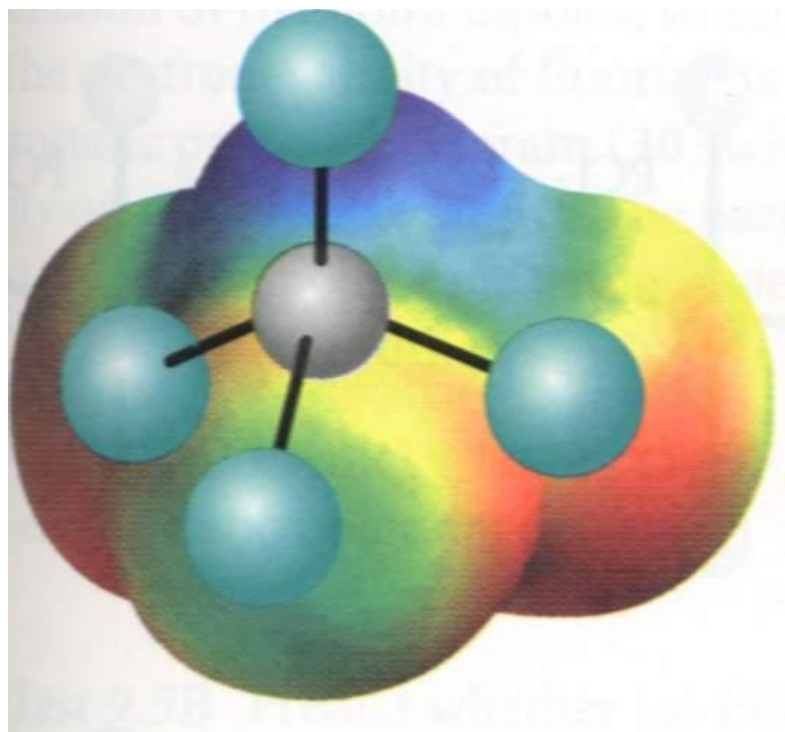
Π_3^4



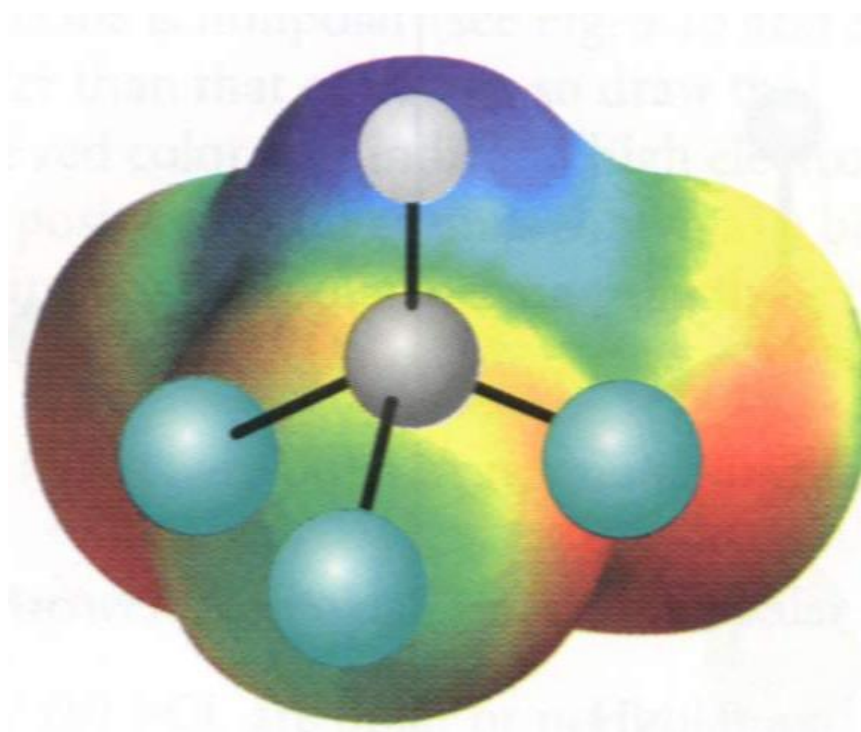
sp^2 杂化，V形， Π_3^4

CO_2 中碳氧键键长介于 $C=O$ 与 $C\equiv O$ 键长之间，可能存在离域的 π 键体系。

极性分子必含极性键，而含极性键的分子不一定是极性分子。



CCl_4 , 非极性



CHCl_3 , 极性

偶极矩 μ



分子的极性大小用偶极矩 μ 来度量。

极性分子中，正、负电荷中心的距离称偶极长，用符号 d 表示，单位m；正、负电荷所带电量为 $+q$ 和 $-q$ ，单位C，则 $\mu = q \cdot d$

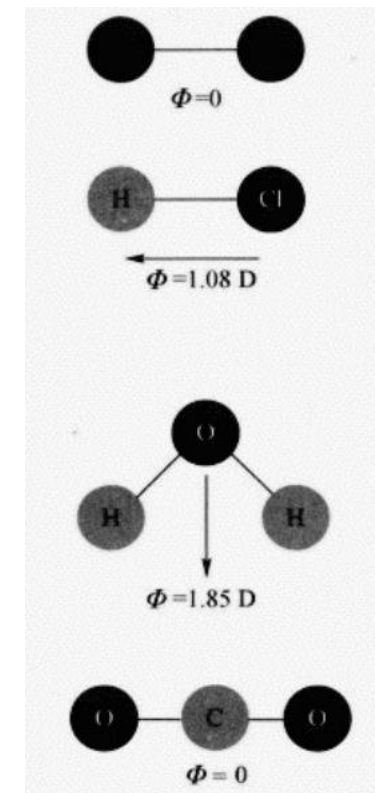
偶极矩是个矢量，它的方向规定为从负电荷中心指向正电荷中心或从电负性大的原子指向电负性小的原子。

偶极矩的SI单位：库仑·米 (C·m)。实验中常用德拜(D)来表示：

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

例如 $\mu (\text{H}_2\text{O}) = 6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 1.85 \text{ D}$

偶极矩通常由实验测得。



(i) 偶极矩 μ 大小可用于判断分子的极性及其大小

$\mu = 0$ ，非极性分子； $\mu \uparrow$ ，分子的极性 \uparrow 。

双原子分子：直线形， μ 大小与键的极性一致，如HX；

多原子分子：结构对称， $\mu = 0$ ，非极性分子；
结构不对称， $\mu \neq 0$ ，极性分子；

(ii) 偶极矩 μ 可用于判断分子的空间构型

例如 NH_3 和 BCl_3 的分子式相同，空间构型可能是平面三角形或三角锥形，根据：

$$\mu(\text{NH}_3) = 5.00 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}, \quad \mu(\text{BCl}_3) = 0.00 \text{ C} \cdot \text{m}$$

可知， BCl_3 分子的空间构型为平面三角形；

NH_3 分子的空间构型为三角锥形。

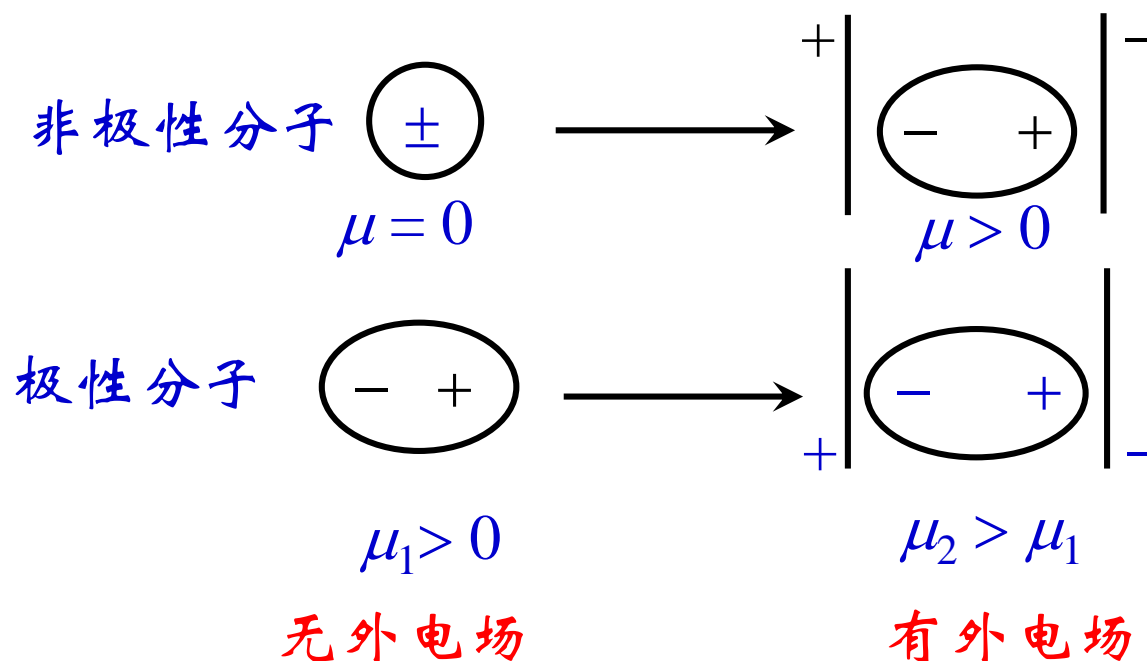
一些分子的偶极矩和分子的几何构型



分子	$\mu/10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$	几何构型	分子	$\mu/10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$	几何构型
H_2	0.0	直线形	HF	6.4	直线形
N_2	0.0	直线形	HCl	3.4	直线形
CO_2	0.0	直线形	HBr	2.6	直线形
CS_2	0.0	直线形	HI	1.3	直线形
CH_4	0.0	正四面体	H_2O	6.2	V形
CCl_4	0.0	正四面体	H_2S	3.1	V形
CO	0.37	直线形	SO_2	5.4	V形
NO	0.50	直线形	NH_3	5.0	三角锥形

5.2 分子变形性和极化率

- ◆非极性分子在**外电场**作用下会产生偶极，成为极性分子。
- ◆极性分子在外电场作用下永久偶极 $\mu_{\text{永}}$ 会增大。
- ◆这种在外电场作用下，正、负电荷中心距离增大的现象，称为**变形极化**，产生的偶极矩称为**诱导偶极**。



诱导偶极的产生

诱导偶极 $\mu_{\text{诱导}}$: $\mu_{\text{诱导}} = \alpha \cdot E$

α : 极化率, 分子变形性的量度;

E : 外电场的电场强度。

当 E 一定时, 分子的极化率 $\alpha \uparrow$, $\mu_{\text{诱导}} \uparrow$ 。通常分子越大, 变形性越大, $\alpha \uparrow$, $\mu_{\text{诱导}} \uparrow$ 。

极性分子受到外电场作用时, 极性分子要顺着电场方向取向, 该现象称为取向极化。

同时也使分子正、负电荷中心距离增大, 发生变形, 产生诱导偶极。

此时极性分子的偶极为永久偶极和诱导偶极之和: $\mu = \mu_{\text{永}} + \mu_{\text{诱}}$

瞬间偶极 $\mu_{\text{瞬}}$

非极性分子没有 $\mu_{\text{永}}$ ，若没有外电场，也没有 $\mu_{\text{诱}}$ ，但分子中原子、原子核、电子等微粒都在不停的热运动，原子核的正电荷中心与电子产生的负电荷中心会发生瞬间的不重合，由此产生的偶极矩称瞬间偶极 $\mu_{\text{瞬}}$ 。

$\mu_{\text{瞬}}$ 的大小也与分子变形性有关， $\alpha \uparrow$ ， $\mu_{\text{瞬}} \uparrow$ ；分子(M) \uparrow ， $\mu_{\text{瞬}} \uparrow$ 。

非极性分子和极性分子均有 $\mu_{\text{瞬}}$ 。

因此，分子的偶极矩： $\mu = \mu_{\text{瞬}} + \mu_{\text{诱}} + \mu_{\text{永}}$

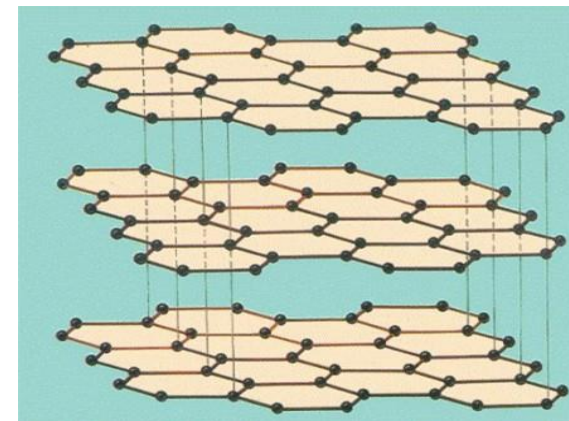
5.3 分子间作用力



分子间作用力通常称为**范德华力**，除了范德华力，还有氢键、芳环堆积等。

范德华力：包括色散力、诱导力和取向力。

色散力	瞬间偶极之间的作用力 。非极性和极性分子均有瞬间偶极，因此色散力是分子间普遍存在的作用力。 分子的变形性愈大，产生的瞬间偶极愈大，相互间的色散力愈大。
诱导力	当非极性分子与极性分子相邻时，非极性分子在极性分子的影响下发生变形极化，产生诱导偶极。 极性分子的永久偶极与非极性分子的诱导偶极之间的作用力称为诱导力 。极性分子之间也会相互诱导产生诱导偶极，极性分子之间也存在诱导力。
取向力	永久偶极之间的作用力 。极性分子与极性分子之间，由于同性相斥、异性相吸的作用，使极性分子间按一定方向排列而产生的静电作用力称为取向力。



石墨结构

分子间力的组成($T = 298\text{ K}$, $d = 500\text{ pm}$)

分子式	μ $10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$	α 10^{-30} m^3	取向力 10^{-22} J	诱导力 10^{-22} J	色散力 10^{-22} J	总作用力 $/10^{-22}\text{ J}$	色散力占 总作用力 百分数/ %
He	0.00	0.203	0.00	0.00	0.05	0.05	100
Ar	0.00	1.63	0.00	0.00	2.9	2.9	100
Xe	0.00	4.01	0.00	0.00	18	18	100
CCl ₄	0.00	—	0.00	0.00	116	116	100
HI	1.40	5.20	0.021	0.10	33	33	100
HBr	2.67	3.49	0.39	0.28	15	16	94
HCl	3.50	2.56	1.2	0.36	7.8	9.4	83
NH ₃	4.94	2.34	5.2	0.63	5.6	11.4	49
H ₂ O	6.14	1.59	11.9	0.65	2.6	15.2	17

- ◆ 由于分子间力靠 $\mu_{\text{瞬}}$ 、 $\mu_{\text{诱}}$ 、 $\mu_{\text{永}}$ 的作用，属电磁相互作用，既无方向性，也无饱和性。
- ◆ 分子间力比化学键能约小1~2个数量级，在 $1\sim 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。除 NH_3 、 H_2O 等偶极矩特大的分子外，一般分子间作用力以色散力为主。
- ◆ 分子间力主要影响物质的物理性质，如熔点、沸点等。

例如，HX的分子量依 $\text{HCl}\rightarrow\text{HBr}\rightarrow\text{HI}$ 顺序增加，则分子间力(主要是色散力)也依次增加，故其熔沸点依次增高；但化学键的键能依次减小，故热稳定性依次减小。

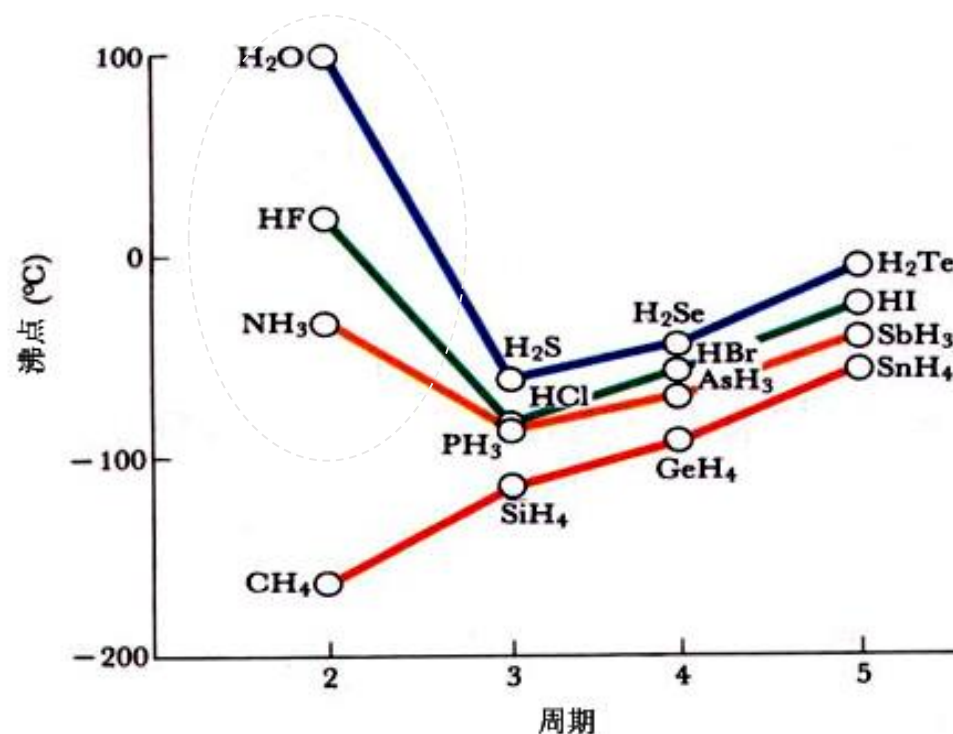
5.4 氢键



色散力 ↓

NH_3	H_2O	HF
PH_3	H_2S	HCl
AsH_3	H_2Se	HBr
SbH_3	H_2Te	HI
BiH_3		

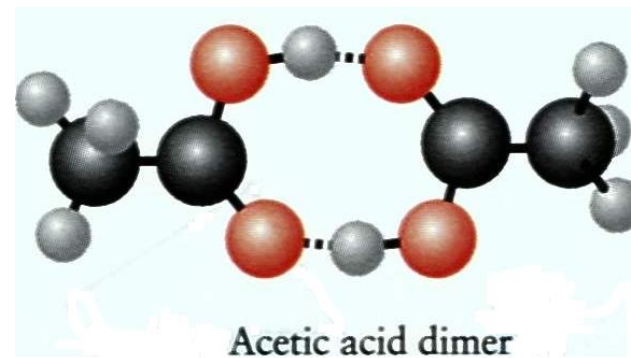
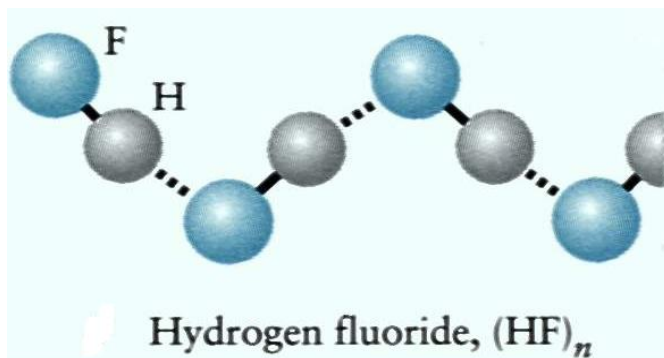
其中 NH_3 、 H_2O 和 HF 例外。



原因： N、O、F的电负性特别大，它们的氢化物除一般的分子间作用力外还存在**氢键**。

(1) 氢键的形成 以HF为例

H—F F: $x_p=4.0$ H: $x_p=2.1$ 共用电子对强烈偏向F原子, 使H原子几乎成为裸核(质子)。半径很小带正电的质子与相邻的HF中F原子的孤对电子互相吸引(静电吸引) 形成H键(分子间H键)。



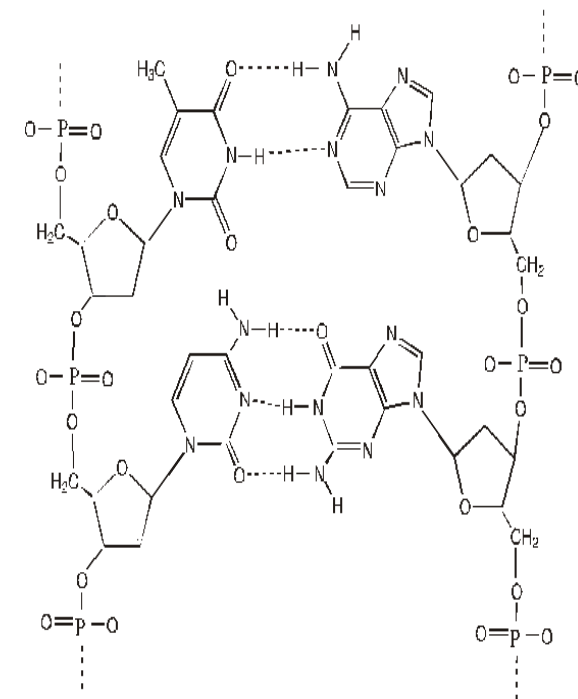
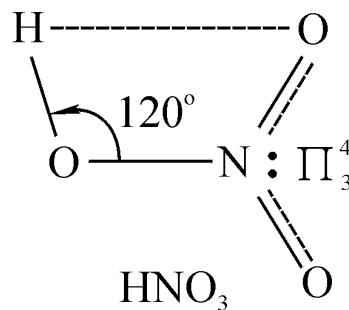
氢键形成条件: $X-H \cdots Y$, X和Y为半径小、电负性大的元素, 如F、O、N等。

氢键特征



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

- 氢键键能在 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下，比化学键的键能小得多，但比范德华力大。
- 氢键具有饱和性和方向性。
- 氢键的饱和性表现为一个H只能和一个或两个Y形成氢键。
- 氢键的方向性是指 $\text{X}-\text{H}\dots\text{Y}$ 尽可能接近 180° ，但分子内H键由于结构要求，无法保持 180° 键角，如 HNO_3 。
- 根据 $\text{H}\dots\text{Y}$ 距离及 $\text{X}-\text{H}\dots\text{Y}$ 角度，可以判断分子间是否存在氢键。

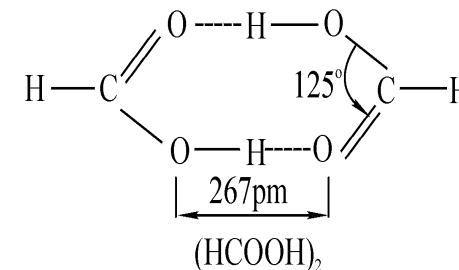
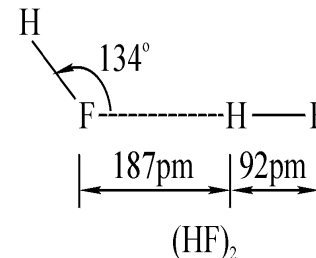


DNA双螺旋间的氢键

(2) 氢键对物质物理性质的影响

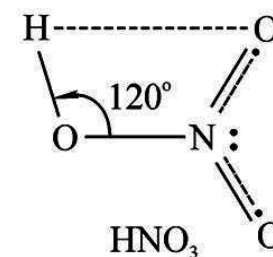
分子间氢键

相当于形成大分子，使分子间结合力增强，使化合物的熔点、沸点、熔化热、汽化热、粘度等增大，蒸汽压则减小。

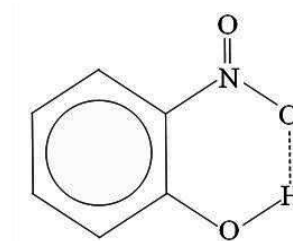


分子内氢键

使分子内部结合更紧密，分子变形性下降，分子间作用力下降，一般使化合物的熔点、沸点、熔化热、汽化热、升华热等减小。



硝酸



邻硝基苯酚

溶解度

溶质与溶剂能形成氢键，则溶质的溶解度 \uparrow

溶质形成**分子间氢键**：形成大分子，则在极性溶剂中的溶解度 \downarrow ，在非极性溶剂中的溶解度 \uparrow

溶质形成**分子内氢键**：分子紧缩变小，极性 \downarrow ，在极性溶剂中溶解度 \downarrow ，在非极性溶剂中的溶解度 \uparrow

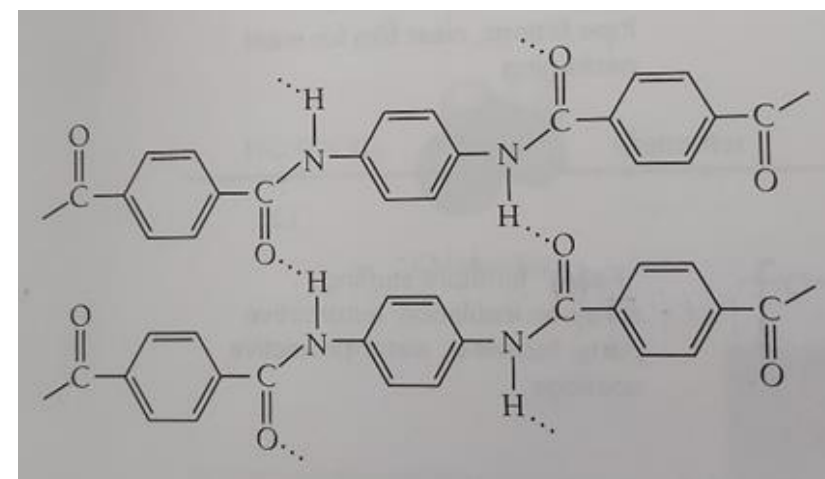
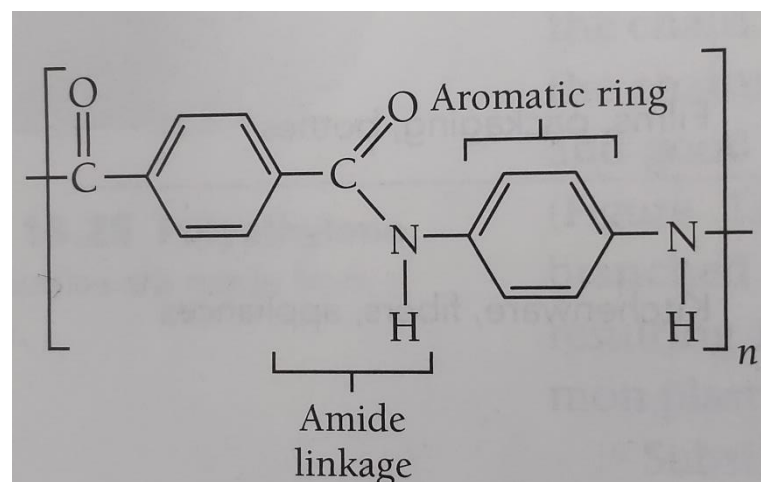
例如邻硝基苯酚易形成分子内氢键，比其间、对硝基苯酚在水中的溶解度更小，更易溶于苯中。

液体密度

液体分子形成分子间氢键，分子缔合， $\rho\uparrow$

防弹背心的材料

Kevlar, 凯夫拉, 一种聚合物纤维, 杜邦公司制造。



第三章第三次作业



浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

P156

30、31、32、55

THANKS
