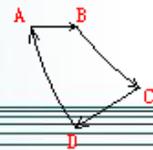


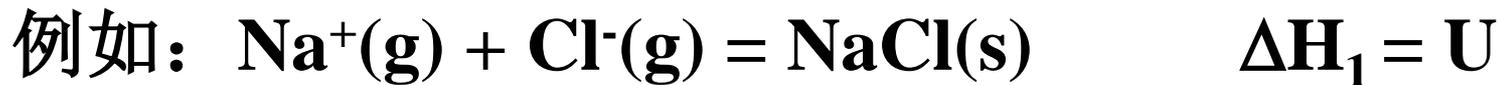
普通化学





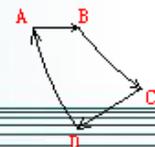
前课回顾：离子键的强度

晶格能 (U)：由气态离子形成 1 mol 离子晶体的过程中所释放的能量称为晶格能



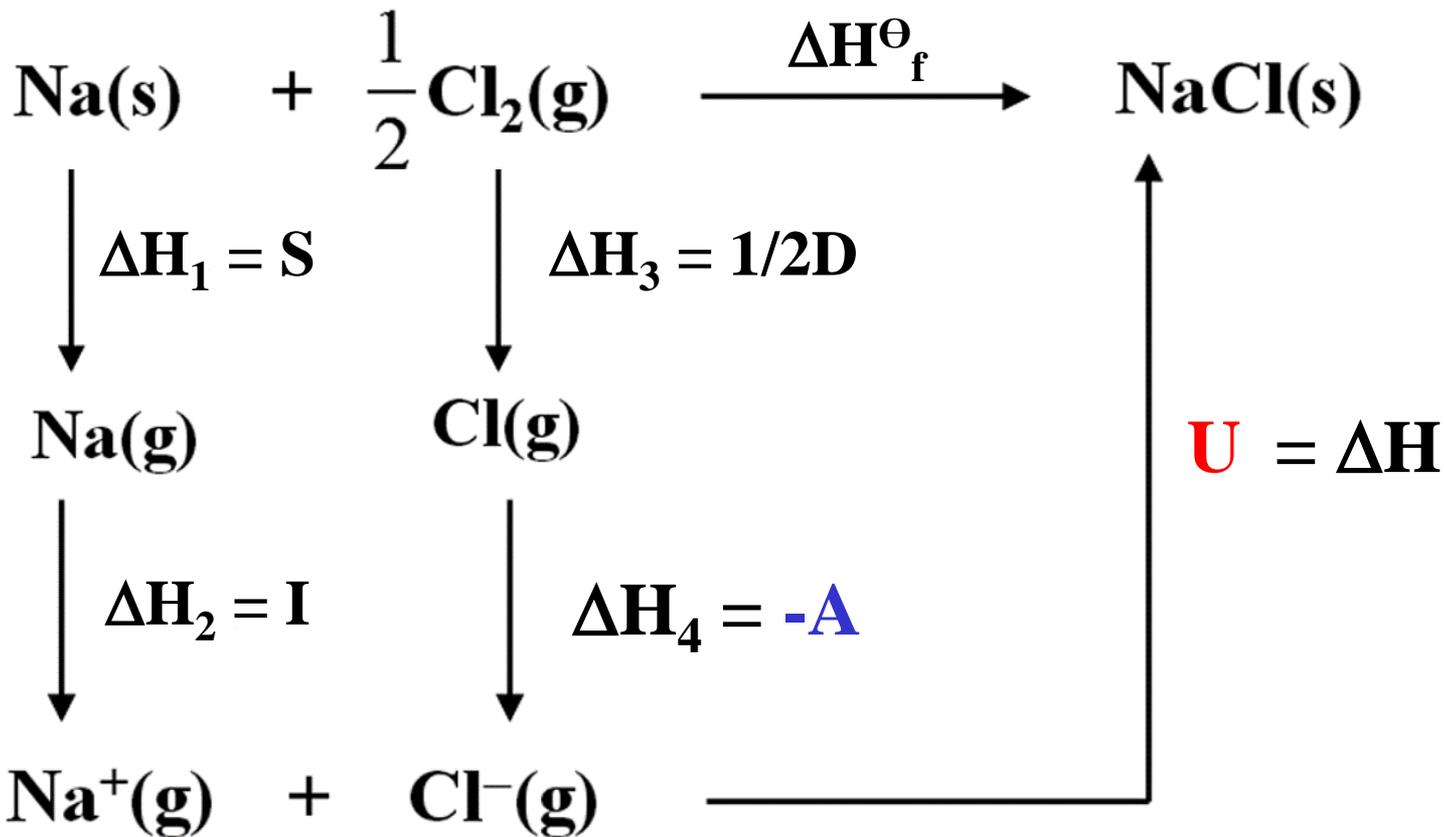
U 可以度量离子键的强度：

- 晶格类型相同时，U 的绝对值与正、负离子电荷数成正比，与它们之间的距离 r 成反比。
- U 的绝对值越大，正、负离子间结合力越强，离子键越强，相应晶体的熔点越高、硬度越大。

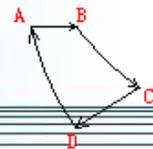


由热化学数据估算晶格能U的实验值

波恩-哈勃 (Born-Haber) 循环

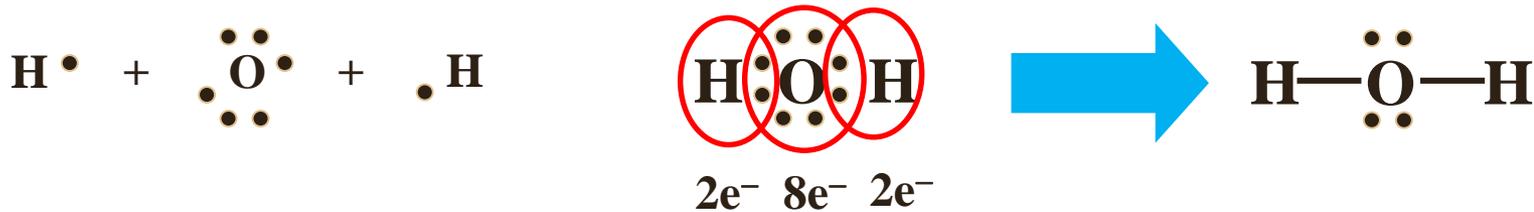


$$\Delta_f H^\theta = S + \frac{1}{2}D + I + (-A) + U \Rightarrow U = \Delta_f H^\theta - S - \frac{1}{2}D - I + A$$

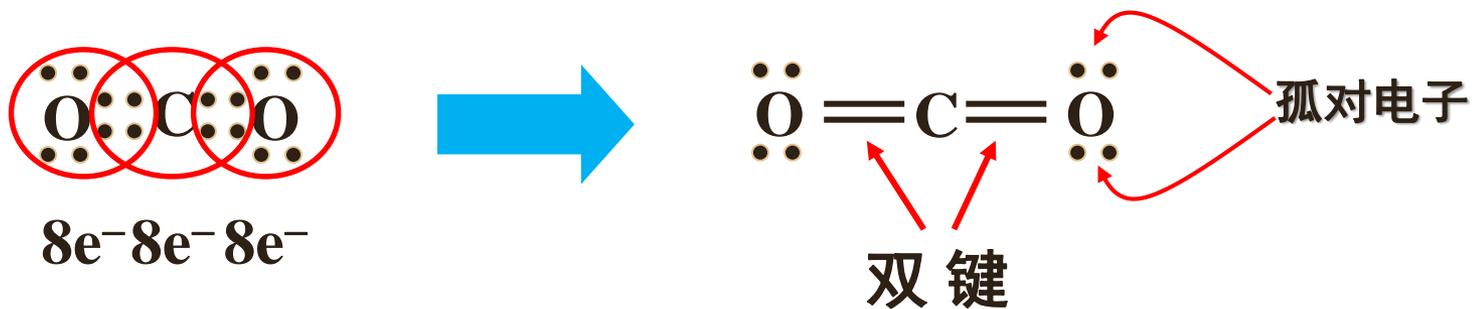


价键理论

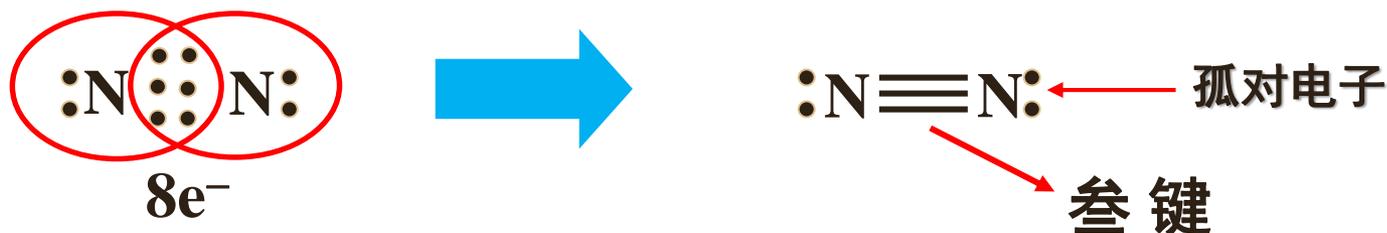
水的Lewis结构:

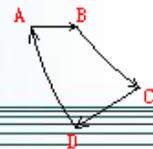


CO₂的Lewis结构:



N₂的Lewis结构:

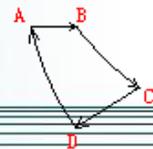




杂化轨道理论：可解释通过实验测定的分子的空间构型

杂化轨道	键角	杂化轨道的空间指向	实例	分子的空间构型
sp	180°	直线形	BeCl_2	直线形
sp^2	120°	平面三角形	BF_3	平面三角形
sp^3	$109^\circ 28'$	四面体	CH_4	四面体
sp^3	107.3°	四面体	NH_3	三角锥
sp^3	104.45°	四面体	H_2O	V型
sp^3d	90° 120°	三角双锥	PCl_5	三角双锥
sp^3d^2	90°	八面体	SF_6	八面体

如何理论推测分子的空间构型？

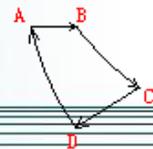


价层电子对互斥理论

AX_n 中 A (中心原子) 的价层电子对数

$$= \frac{\text{A的价电子数} + \text{与A成键的配位原子数}n + |\text{负离子电荷数}| - \text{正离子电荷数}}{2}$$

- 中心原子的价电子数一般等于族序数
- 氧族元素作为配位原子，不计数。
- 成键原子与中心原子形成1个双键，则扣1，形成2个双键，则扣2，与中心原子形成叁键，则扣2。但氧族元素与中心原子形成双键，不扣。
- 1.5 → 2 2.5 → 3 单电子算成一对电子

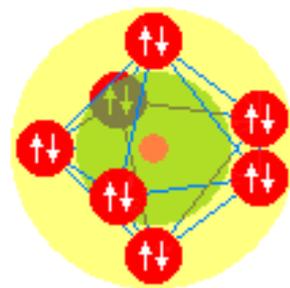
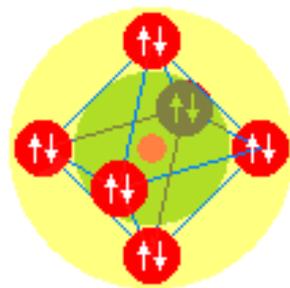
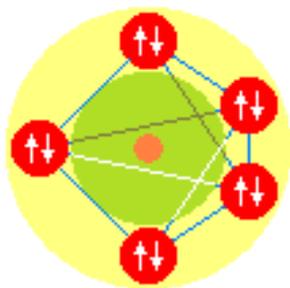
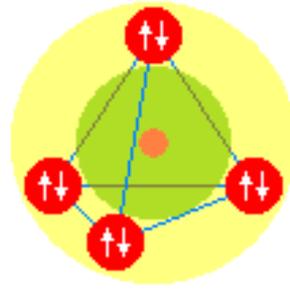
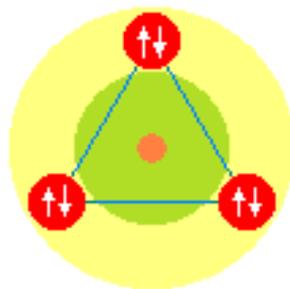
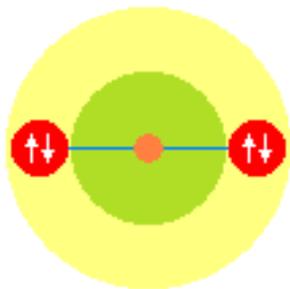


价层电子对空间形状

2, 直线形

3, 平面三角形

4, 四面体



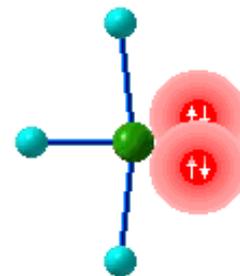
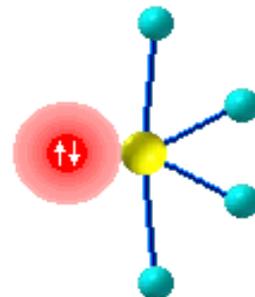
5, 三角双锥

6, 八面体

7, 五角双锥

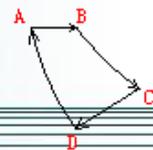
分子的空间构型

跷跷板型



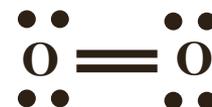
T型

分子的空间构型仅取决于价层电子对中成键 σ 电子对的空间位置
(略去孤对电子)



§ 3.4 分子轨道理论

O_2 分子的Lewis结构式为：



VB理论存在的问题

不能解释某些分子具有顺磁性。

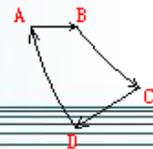
例如： O_2 无未成对电子
应该具有反磁性

实验证明 O_2 分子是顺磁性的



为什么 H_2^+ 、 He_2^+ 可以存在？

为什么 He_2 、 Be_2 、 Ne_2 不可能存在？



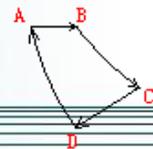
分子轨道理论发展简史

1928年，美国科学家莫利肯(R. S. Mulliken)和德国科学家洪特(F. Hund)等首先提出分子轨道理论。

1929年，经加拿大科学家赫兹伯格(G. Herzberg)和英国科学家伦纳德-琼斯(J. E. Lennard-Jones)的进一步研究，开始用于解决化学键问题，从而奠定了原子轨道线性组合分子轨道法的基础。

1931年，德国化学家休克尔(E. Huckel)加以发展，开始广泛用于讨论共轭有机分子的结构和性质，并获得很大成功，日益得到化学界的重视。

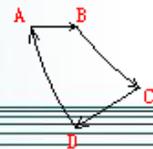
因莫利肯用量子力学创立了化学结构分子轨道理论，阐明了分子的共价键本质和电子结构，1966年荣获诺贝尔化学奖。



1952年，日本化学家福井谦一提出了“前线轨道理论”。其基本观点是：分子的许多性质是由最高占据轨道和最低未占轨道决定的，即给电子分子中的能量最高被占分子轨道(HOMO)和受电子分子中能量最低未占分子轨道(LUMO)在化学反应中起主导作用。该理论成为研究分子动态化学反应的新起点。

1965年，美国有机化学家伍德沃德(R. B. Woodward)与量子化学家霍夫曼(R. Hoffman)以前线轨道理论为工具讨论了周环反应的立体化学选择定则，从动态角度来判断和预言化学反应的方向、难易程度和产物的立体构型等，把量子力学由静态发展到动态，从而提出了“分子轨道对称守恒原理”，被认为是化学反应发展史上的一个里程碑。

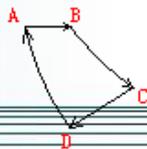
霍夫曼的分子轨道对称守恒原理和福井谦一的前线轨道理论共获1981年诺贝尔化学奖。



近年来，该领域又有了新的**发展**。美国化学家科恩(W. Kohn)发展了电子密度泛函理论，给分子性质的计算开辟了**新途径**。他提出基态是非简并态的多电子体系，其电子密度决定该体系基态的一切物理性质。这样把过去单个电子的波函数变成电子密度的概念来进行计算，大大简化了程序，减少了计算量。

英国化学家波普尔(J. A. Pople)发展了一系列量子化学计算方法，做出了量子化学计算软件包Gaussian-70到Gaussian-98。可计算分子体系的能量、分子的平衡性质、过渡态和反应途径、分子的电磁光性质等，使化学进入了实验和理论计算并重的新时代。

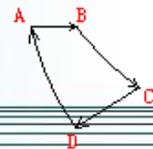
1998年两位科学家获得诺贝尔化学奖。



分子轨道理论的出发点是分子的整体性，重视分子中电子的运动状况，以分子轨道的概念来克服价键理论中强调电子配对所造成的分子电子波函数难于进行数学运算的缺点。

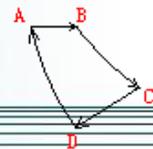
莫利肯把原子轨道线性组合成分子轨道，可用数学计算并程序化。

分子轨道法处理分子结构的结果与分子光谱数据吻合，因此20世纪50年代开始，价键理论逐渐被分子轨道理论所替代。



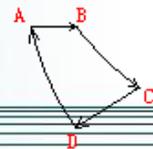
➤ 价键理论和分子轨道理论的比较:

- (1) 价键理论将共价键看作两个原子之间的定域键，反映了原子间直接的相互作用，形象直观而易于与分子的几何构型相联系。
- (2) 分子轨道理论着眼于分子的整体性，可对那些价键理论不能说明的问题给以比较合理的解释。
- (3) 分子轨道理论起源于量子力学对氢分子离子 (H_2^+) 的近似处理。氢分子离子是单电子体系，其波动方程的解是单电子波函数，这种波函数就叫做分子轨道。氢分子离子的近似解表明，分子轨道可以由两个原子轨道线性相加形成，称为原子轨道的线性组合。

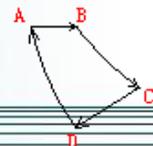


3.4.1 分子轨道理论的要点

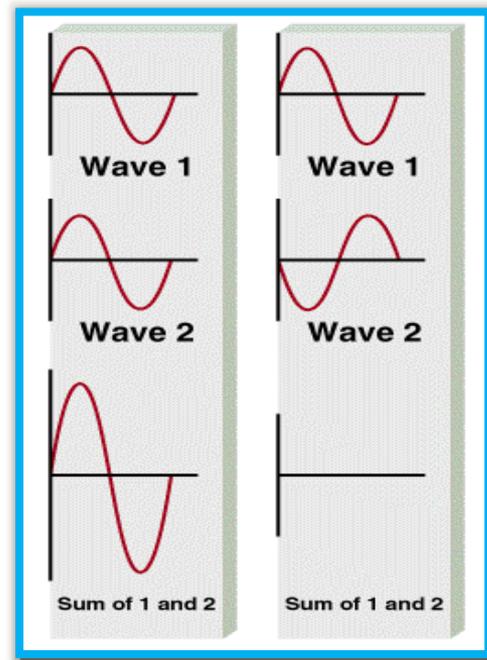
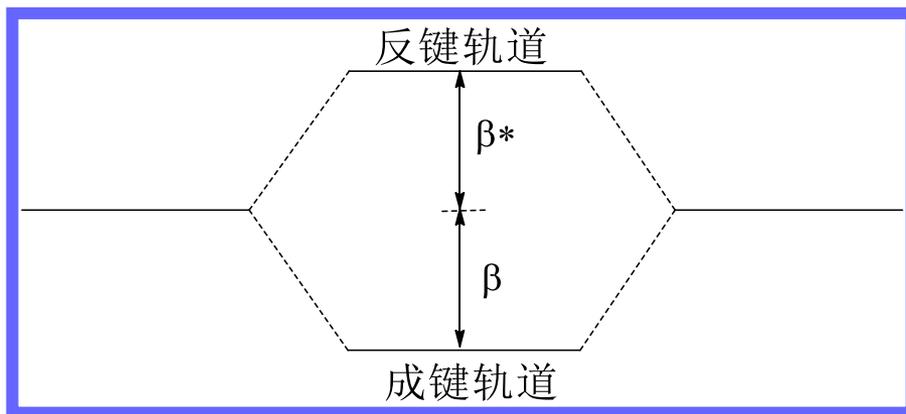
- (1) 分子中，电子在构成分子的全部原子核的作用下运动，它们不再属于单个原子。
- (2) 电子在分子中的运动状态称为**分子轨道**，分子轨道可以近似地由原子轨道线性组合形成。
- (3) 电子在各分子轨道上的分配也要服从**泡里原理**、**能量最低原理**和**洪特规则**。



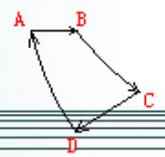
- 每个分子轨道最多能容纳2个自旋相反的电子(**Pauli原理**);
- 电子总是尽量先占据能量最低的轨道, 只有当能量较低的轨道填满以后, 才开始填入能量较高的轨道(**能量最低原理**);
- 当电子填入2个或多个等能量的轨道(又称简并分子轨道)时, 电子总是先以自旋相同的方式分占这些轨道直到半充满(**Hund规则**)。



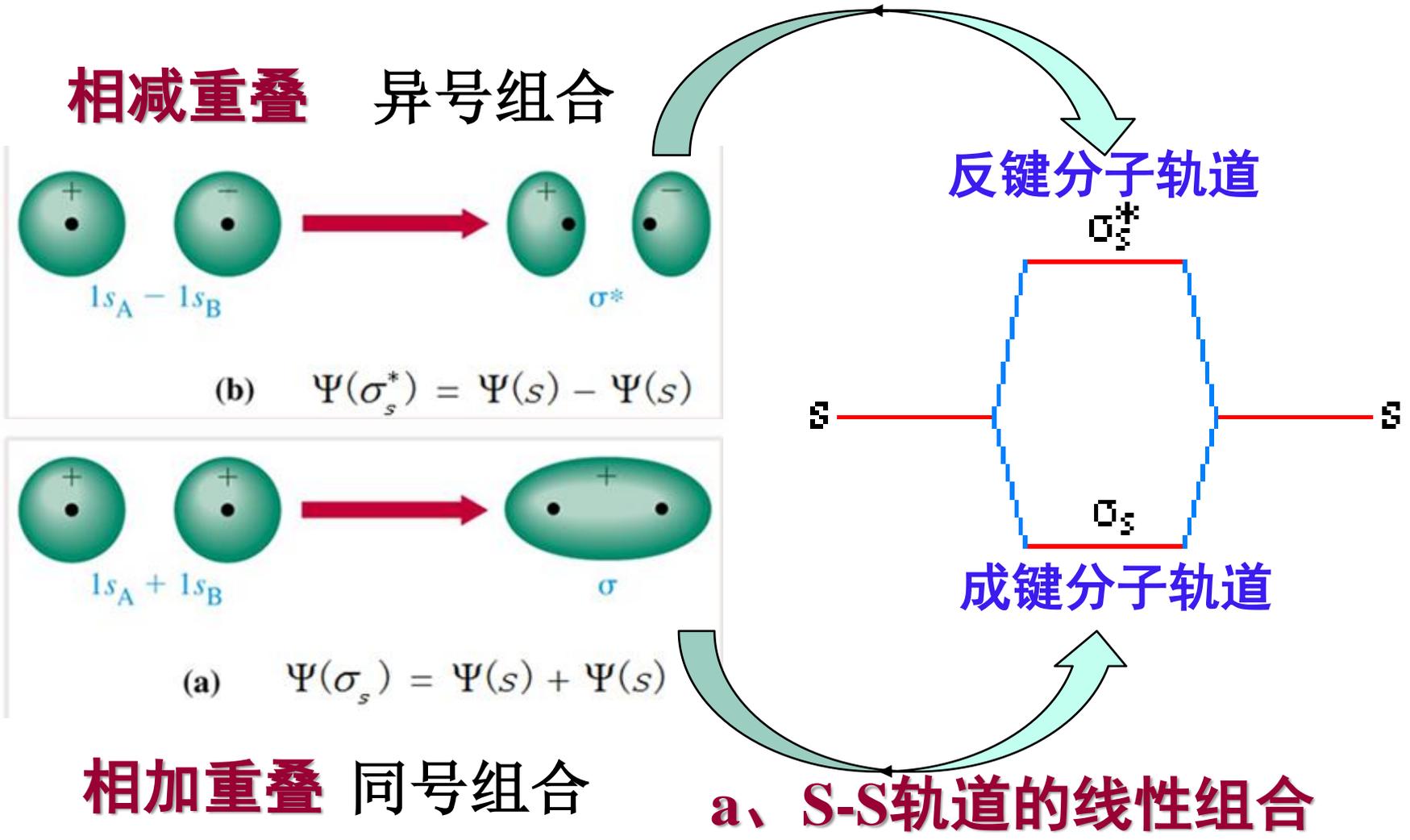
二个原子的原子轨道线性组合形成二个分子轨道：一个是能量比原子轨道低而在原子间电子云密度大的**成键分子轨道**，另一个是能量比原子轨道高而在原子间电子云密度为零的**反键分子轨道**。

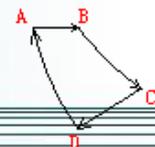


轨道线性叠加，相位相同时波增强，能量降低，形成成键轨道；相位相反时波减弱，能量升高，形成反键轨道。

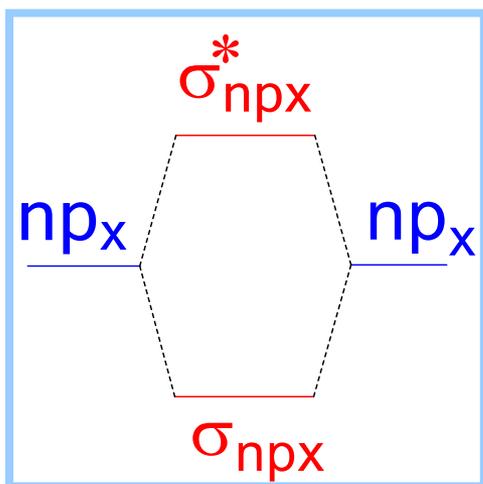
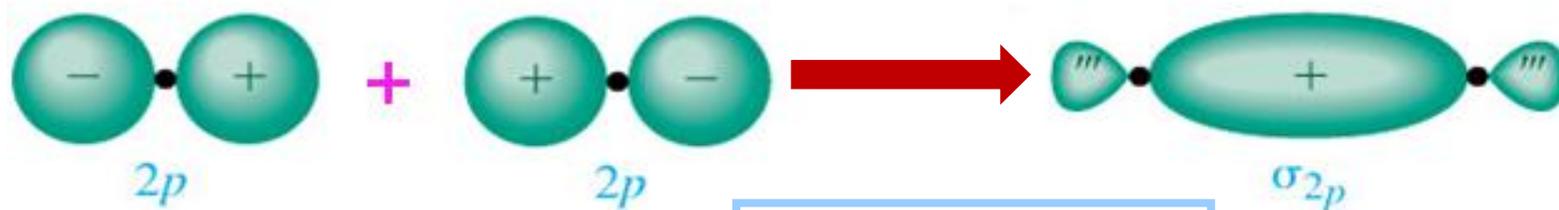
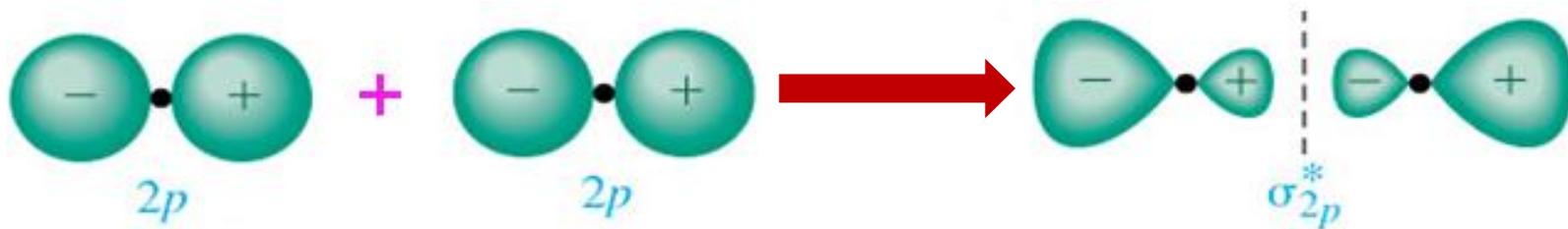


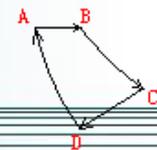
3.4.2 分子轨道的形成 (原子轨道线性组合类型)



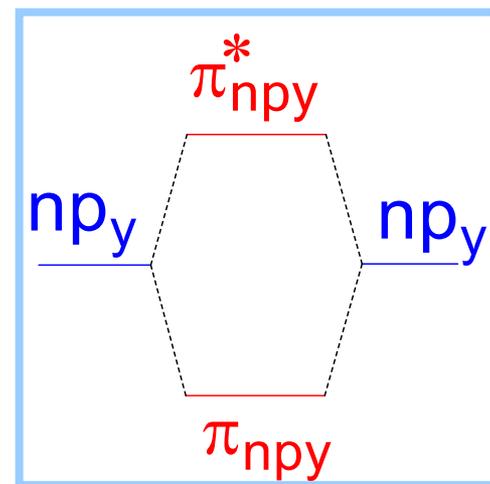
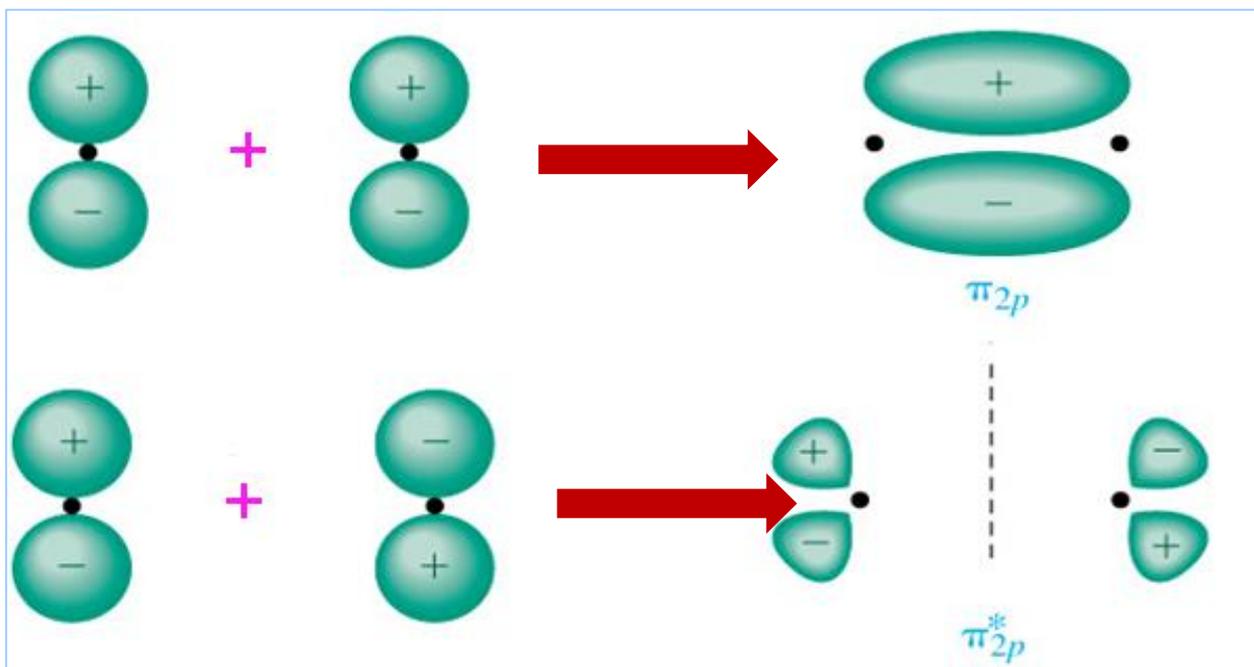


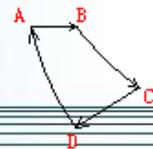
b、 P_x-P_x 轨道的线性组合



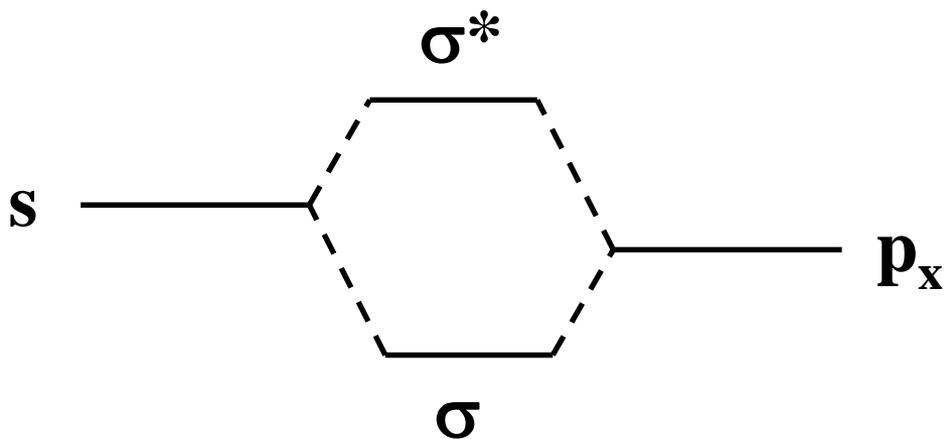


c、 P_y - P_y / P_z - P_z 轨道的线性组合

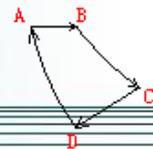




d、S-P_x轨道的线性组合



S、P_x原子轨道能量不同，所以不在一条平线上



3.4.3 原子轨道线性组合的原则

(1) 能量匹配原则

只有能量相近的原子轨道之间可以进行线性组合。

同核双原子分子



F: 1s 2s 2p

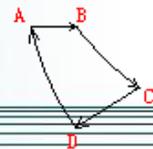
F: 1s 2s 2p

异核双原子分子



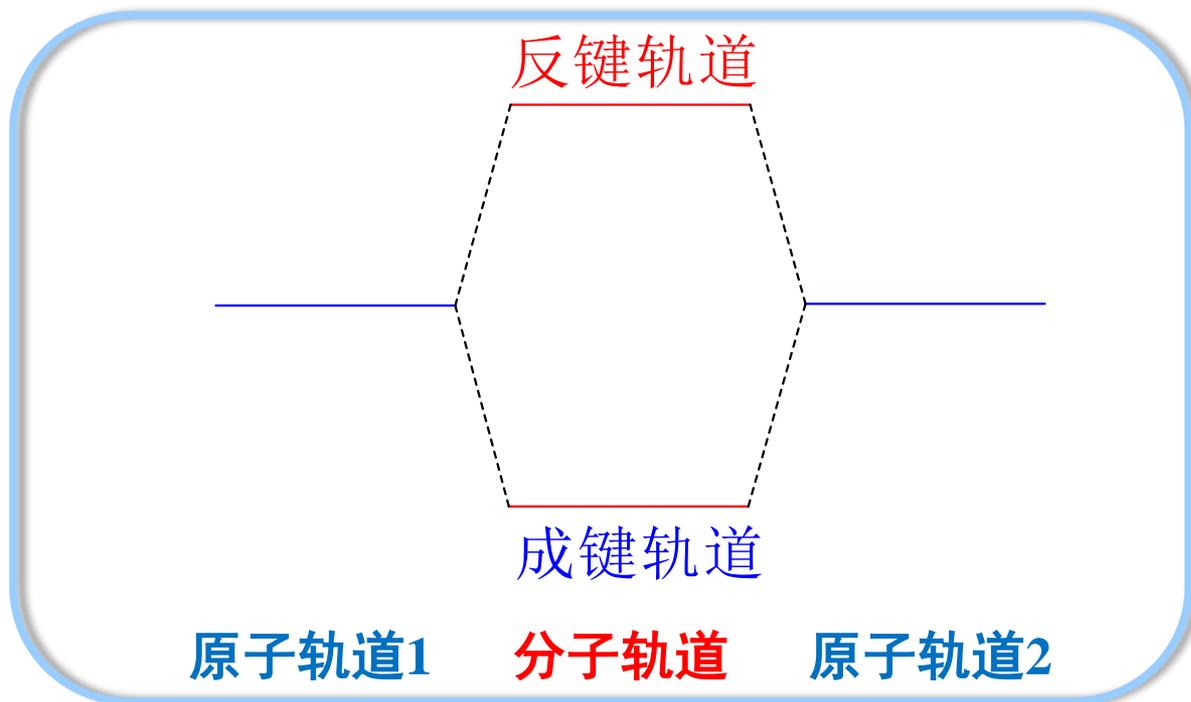
H: 1s (-13.6 eV)

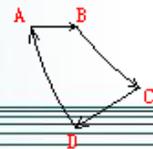
F: 2p (-18.63 eV)



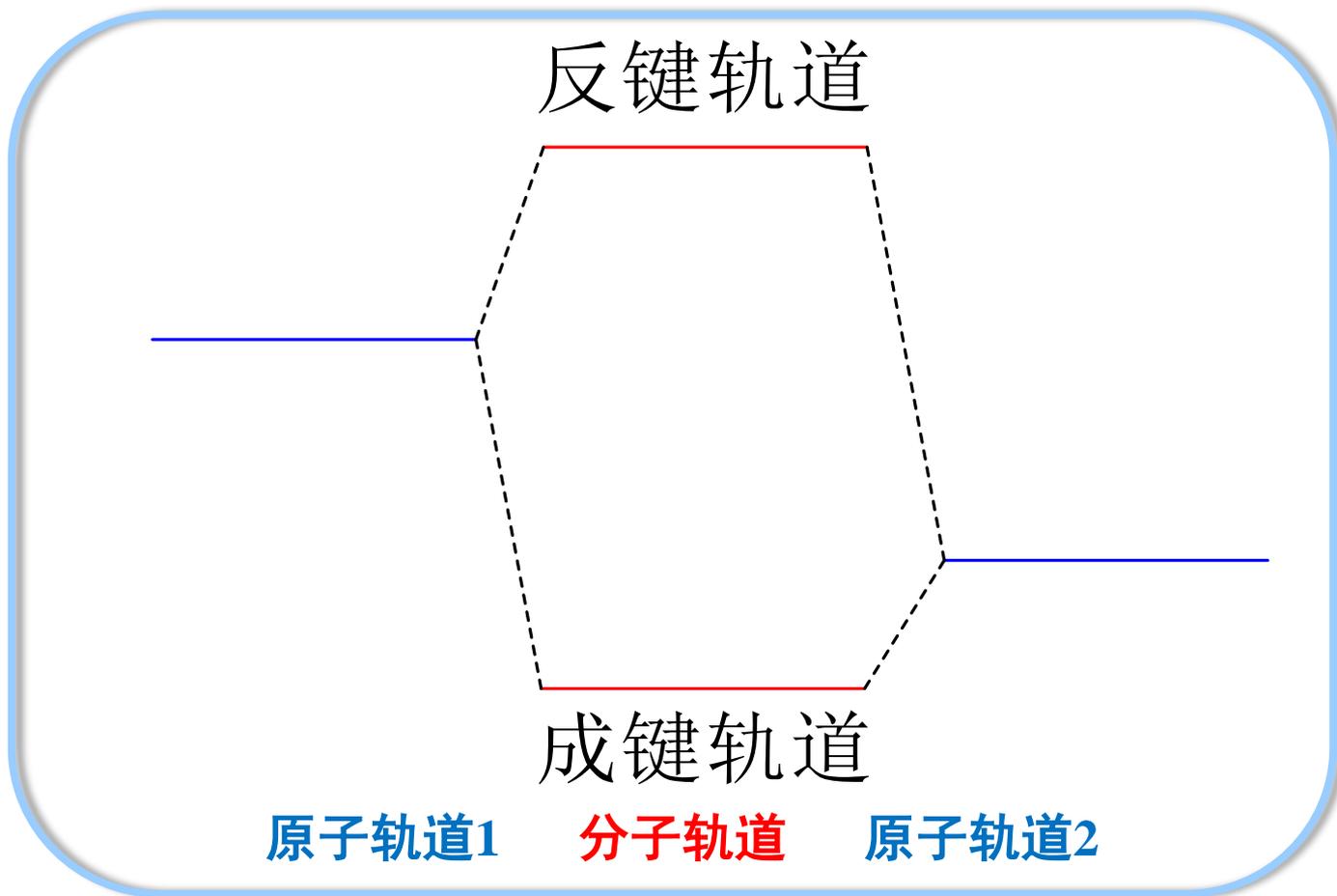
二个能量相同的原子轨道 ψ_1 和 ψ_2 线性组合, 原子轨道的组合系数往往相等:

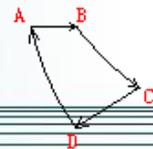
$$\Psi_a = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$





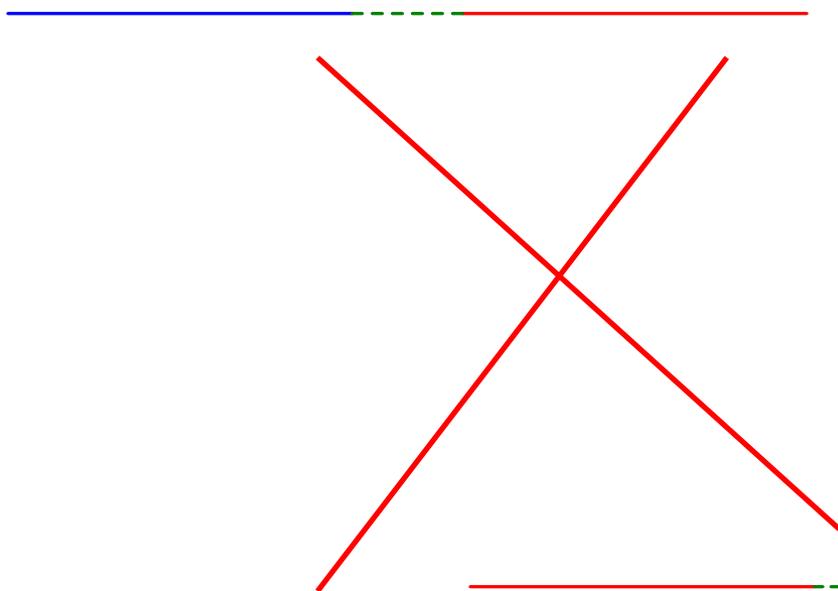
如果二个轨道的能量有差别，原子轨道的组合系数就不相等





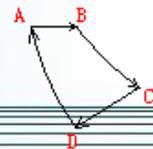
如果二个轨道的能量非常大

反键轨道



成键轨道

原子轨道1 分子轨道 原子轨道2



(2) 对称性匹配原则

只有对称性相匹配的原子轨道之间才能进行线性组合。

对称轨道：围绕键轴旋转 180° ，正负号不变（重叠）

反对称轨道：围绕键轴旋转 180° ，正负号相反

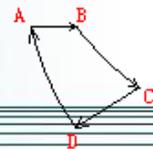
s : 对称轨道

p_x : 如果键轴是 x 轴，则是对称轨道

p_x : 如果键轴是 y 轴或 z 轴,则是反对称轨道

对称轨道与对称轨道 $\rightarrow \sigma$ 轨道

反对称轨道与反对称轨道 $\rightarrow \pi$ 轨道

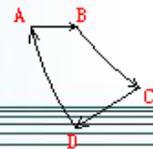


(3) 最大重叠原则

二个原子轨道的重叠积分对分子轨道的形成起着至关重要的作用。重叠积分愈接近 1，形成的成键轨道愈稳定；重叠积分接近0，分子轨道就不能形成。

由于全部电子属于整个分子，分子轨道理论中不再有单键、双键等概念。分子的稳定性就通过分子的键级(B.O.)来描述。键级愈高，分子愈稳定，键级为零的分子不能稳定存在。键级越高，键能越大，键长越短。

$$\text{键级} = \frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2}$$



小结：分子轨道理论的要点

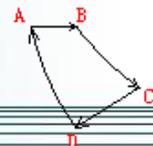
(1) 分子中，电子在构成分子的全部原子核的作用下运动，它们不再属于单个原子。

(2) 电子在分子中的运动状态称为**分子轨道**，分子轨道可以近似地由原子轨道线性组合形成。

(i)能量匹配原则 (ii)对称性匹配原则 (iii)最大重叠原则

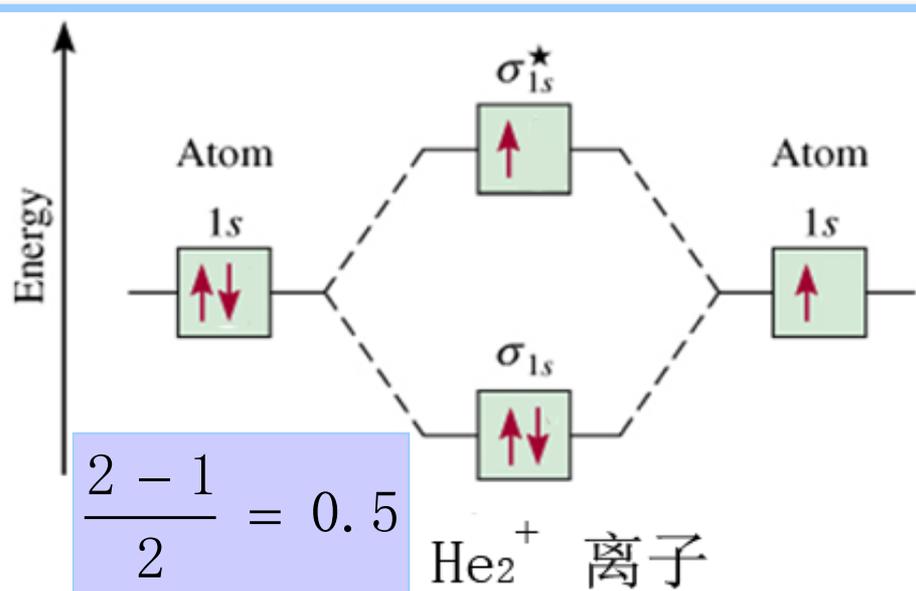
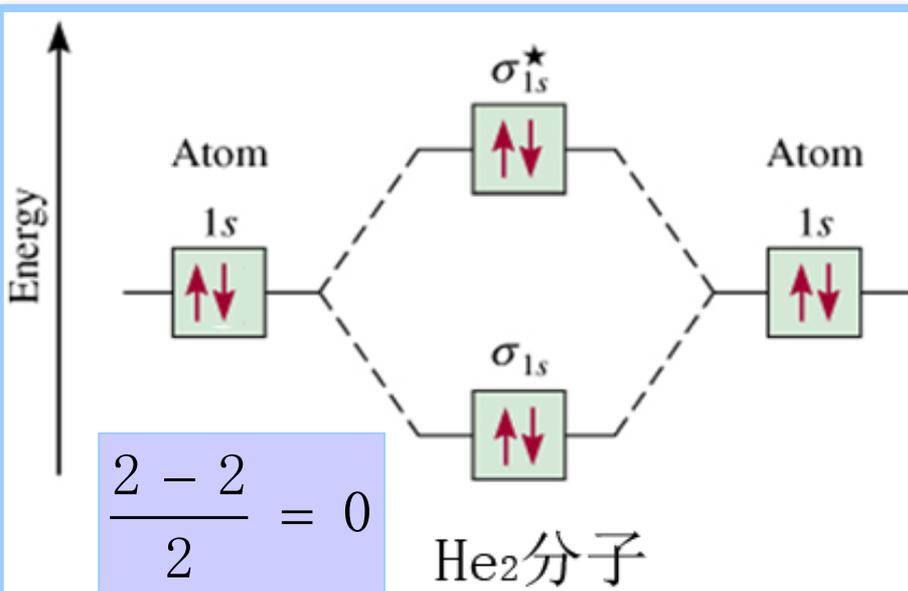
(3) 电子在各分子轨道上的分配也要服从**泡里原理**、**能量最低原理**和**洪特规则**。

$$\text{键级} = \frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2}$$



3.4.4 同核双原子分子

He₂ 分子与He₂⁺离子



分子轨道式: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$

键级 = $(2 - 2) / 2 = 0$

He₂不能稳定存在!

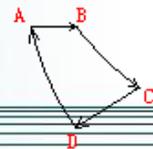
成键和反键能量相互抵消, 不能成键

分子轨道式: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$

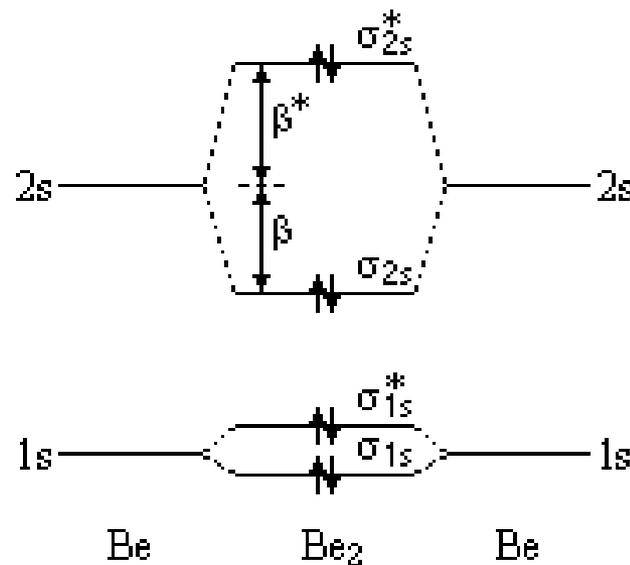
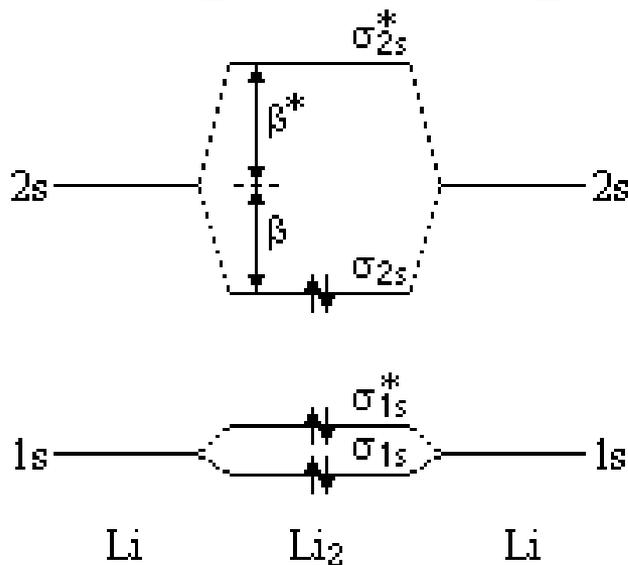
键级 = $(2 - 1) / 2 = 0.5$

He₂⁺能稳定存在!

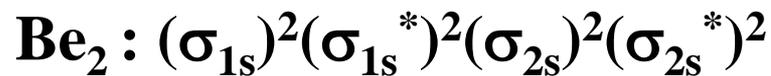
He₂⁺有顺磁性!



Li₂分子和Be₂分子的分子轨道能级图

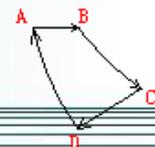


分子基态电子构型:

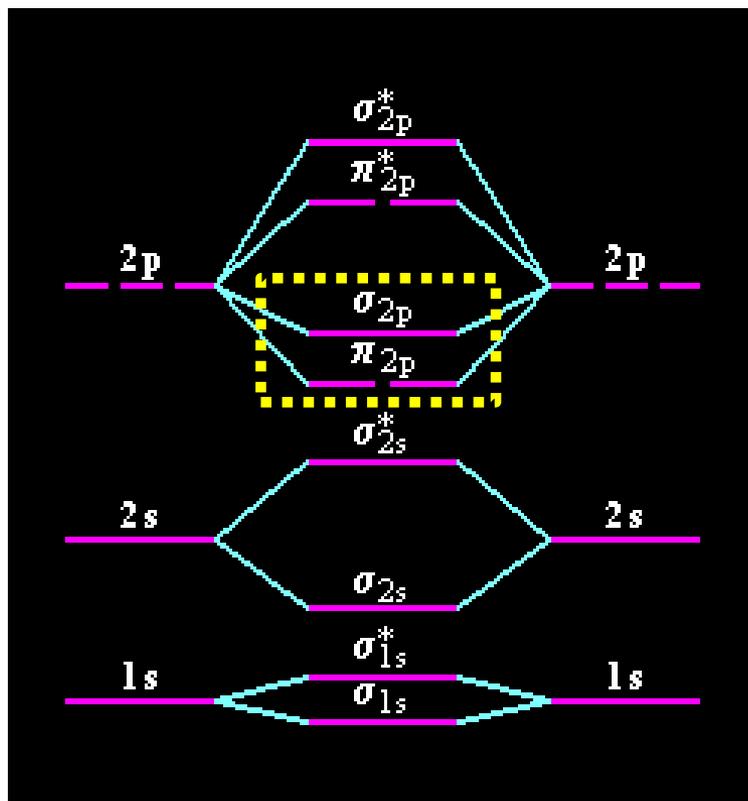


键级: $\text{Li}_2: (2 - 0) / 2 = 1$, $\text{Be}_2: (2 - 2) / 2 = 0$, Be_2 不能稳定存在!

顺磁性: Li_2 (X)

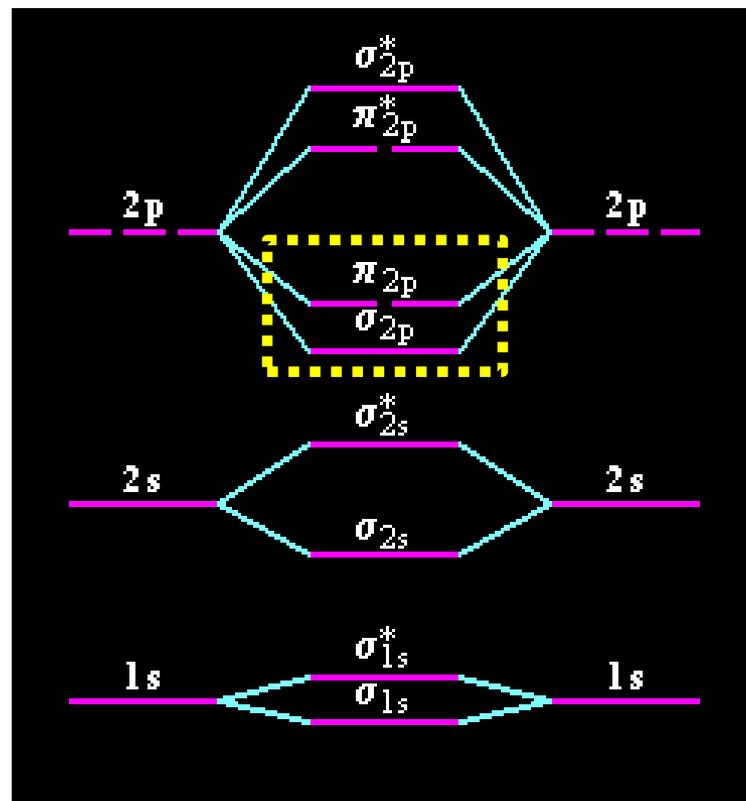


同核双原子分子的分子轨道能级图(P153)



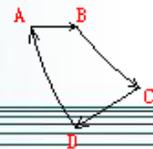
B_2, C_2, N_2

能量: $\pi_{2p} < \sigma_{2p}$

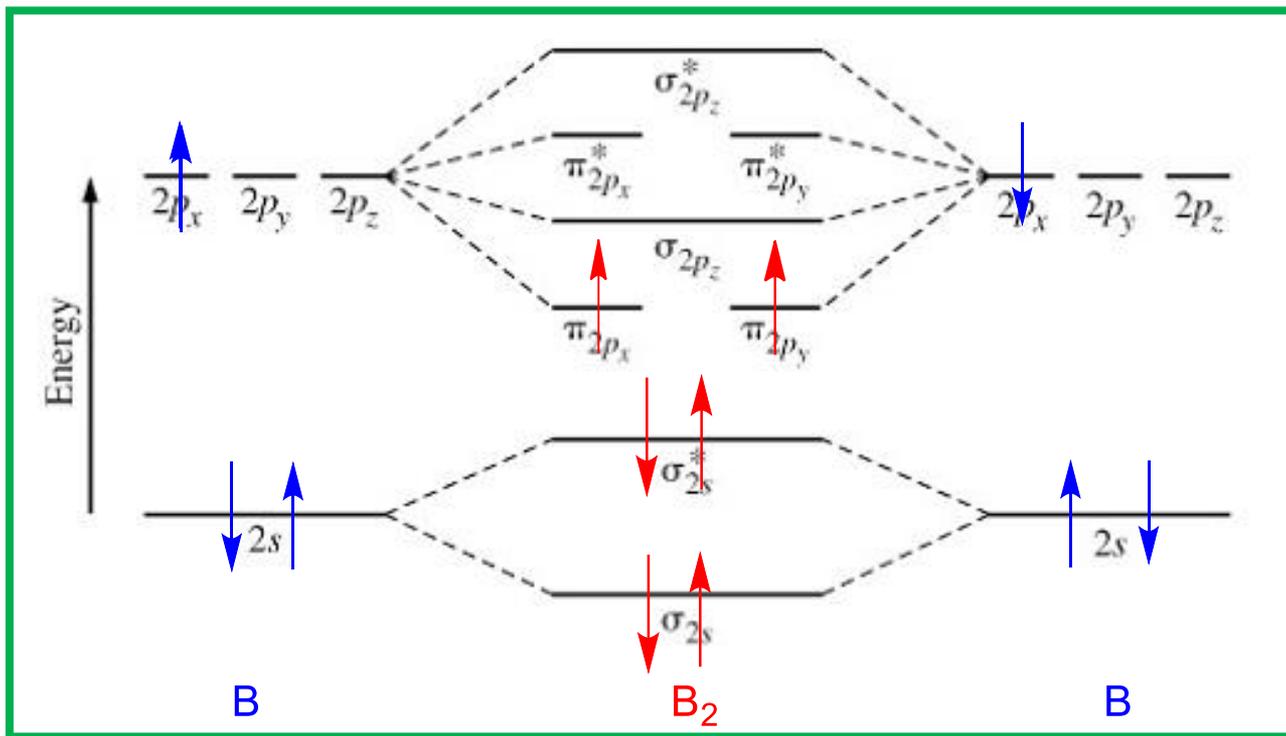


O_2 and F_2

能量: $\pi_{2p} > \sigma_{2p}$

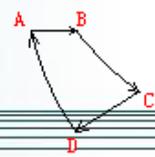


B₂分子的分子轨道能级图

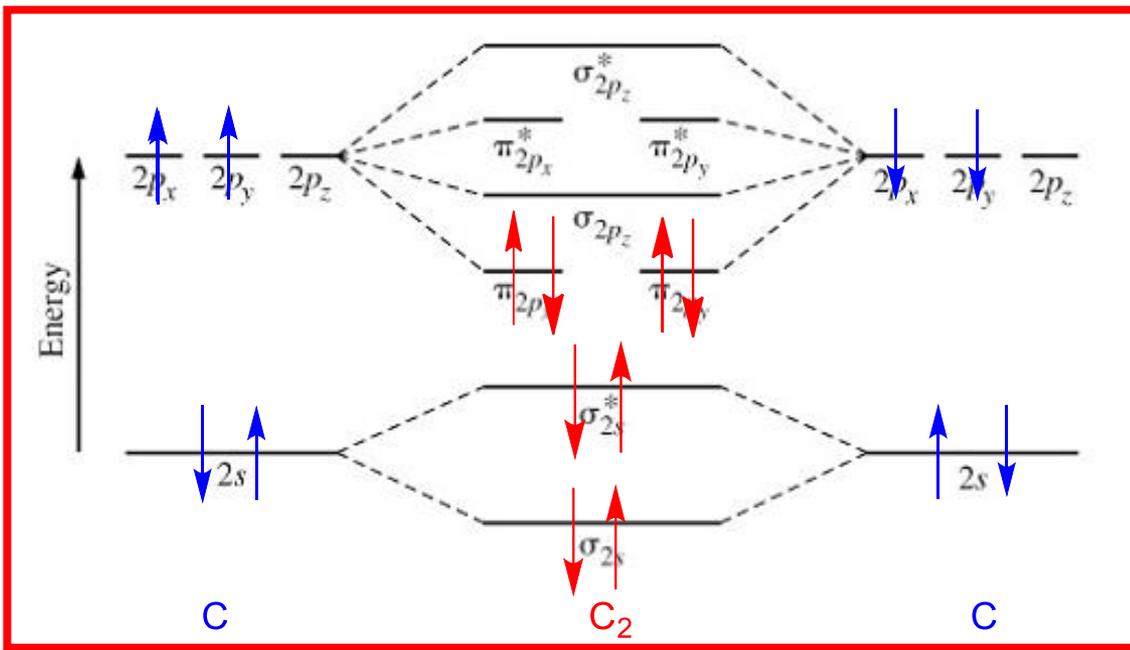


同核双原子
分子B₂的分
子轨道能级
排列顺序





C₂分子的分子轨道能级图



基态C₂的分子轨道能级排列顺序

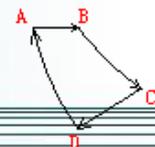
$$B.O. = (4 - 0) / 2 = 2$$

没有顺磁性？
实验结果并非如此！

基态电子构型

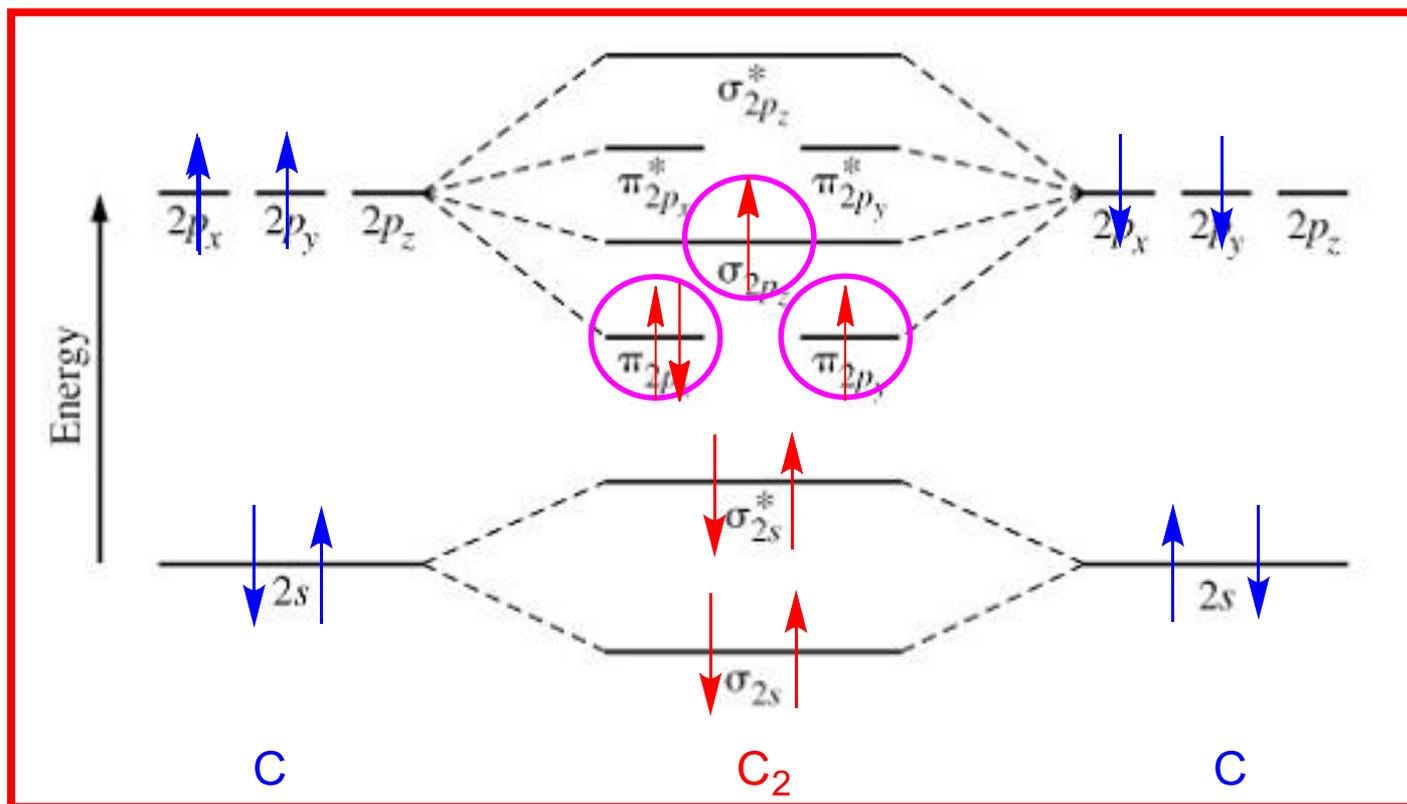


σ_{2p} 与 π_{2p} 轨道的能级差很小，小于电子成对能



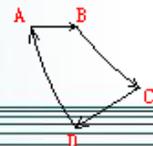
C₂分子激发态稳定电子构型

KK (σ_{2s})² (σ_{2s}^{*})² (π_{2p})³ (σ_{2p})¹

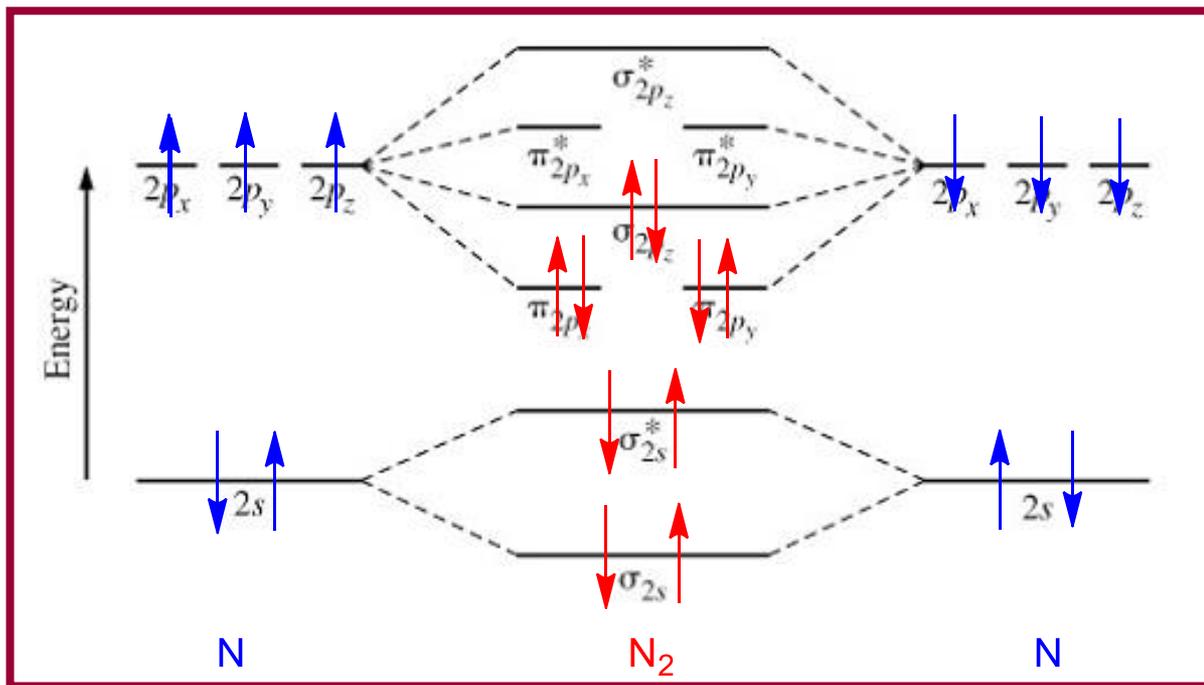


B.O. = (4 - 0) / 2 = 2

顺磁性: C₂ (√)



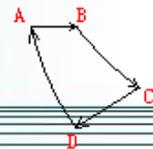
N₂分子的分子轨道能级图



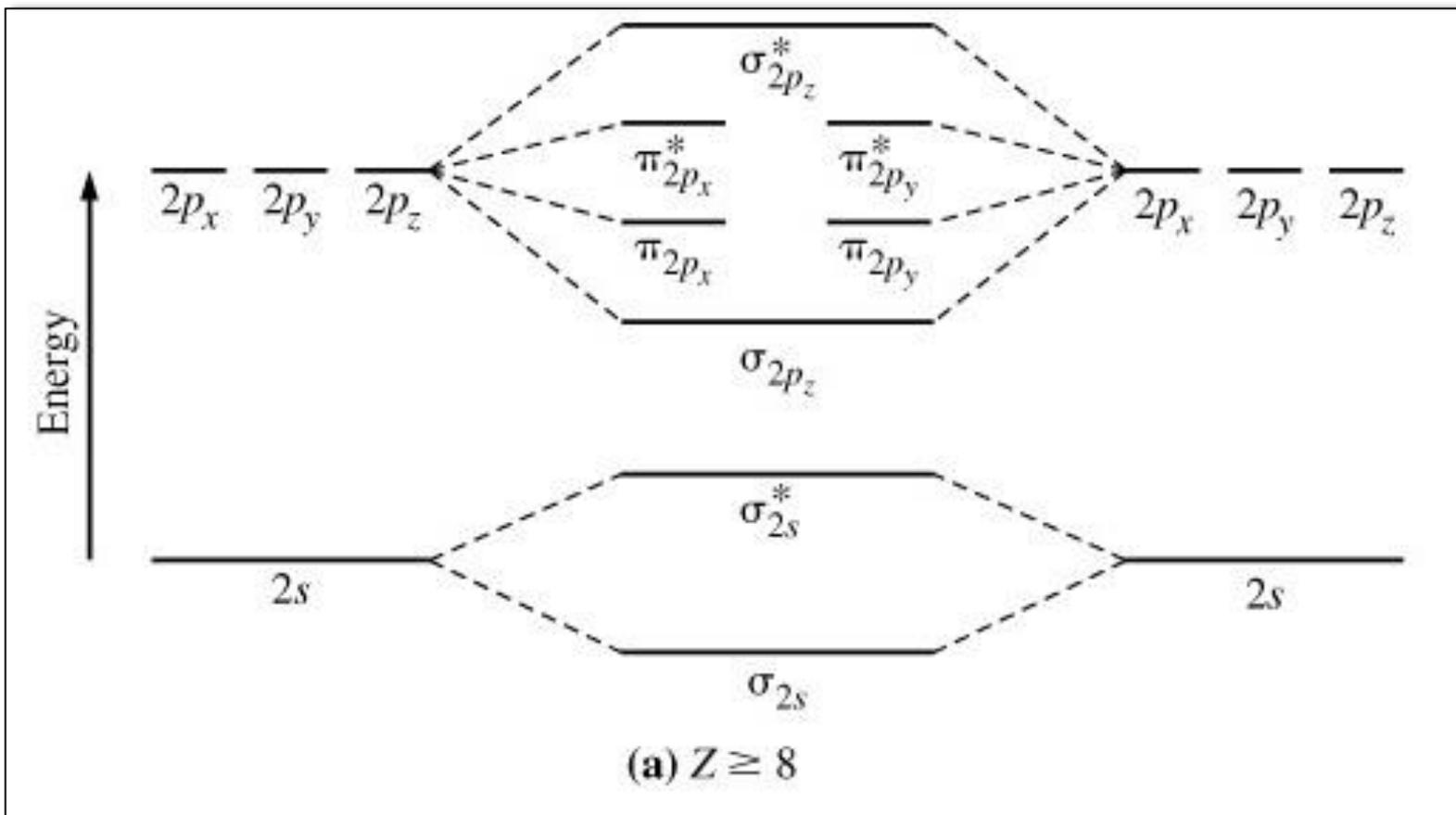
同核双原子分子
N₂的分子轨道能
级排列顺序

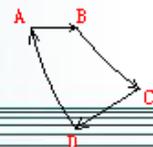


$$\text{B.O.} = (6 - 0) / 2 = 3 \quad \text{顺磁性: N}_2 (\times)$$

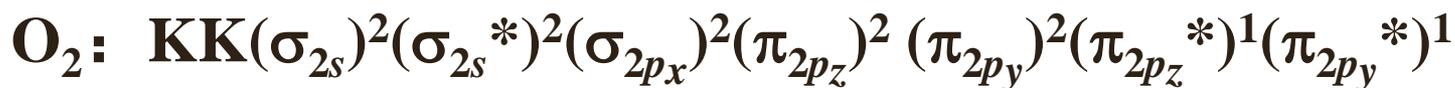
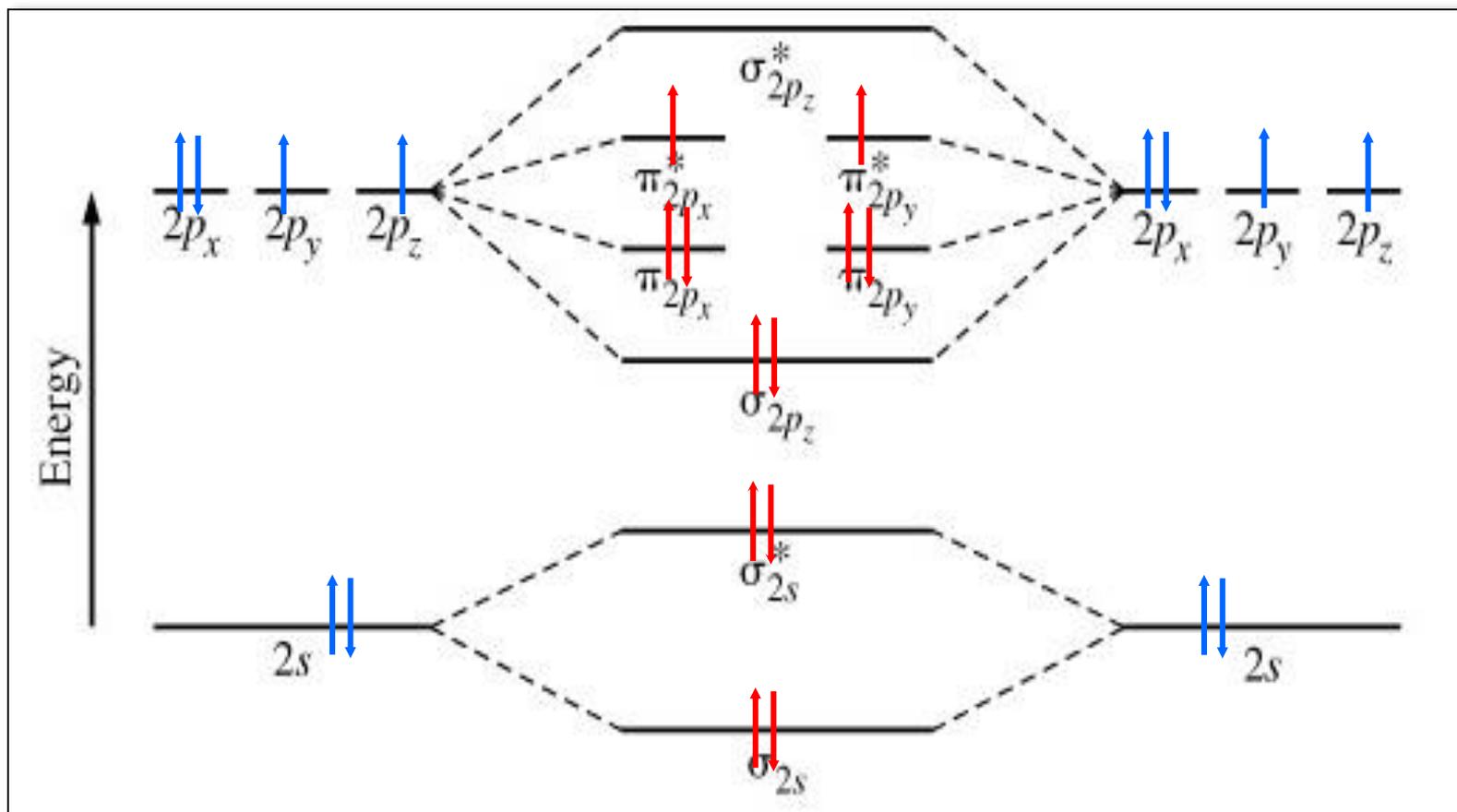


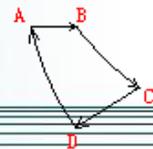
原子序数 $Z \geq 8$ 的同核双原子分子的分子轨道能级排列顺序





O₂分子的分子轨道能级图

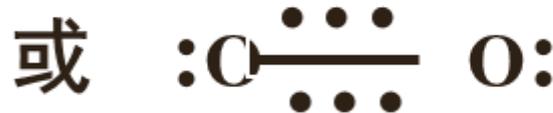


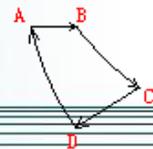


顺磁性 O₂ (√)

$$\text{键级} = \frac{6 - 2}{2} = 2$$

由于 $(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$ 和 $(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$ 各有3个电子，通常称为2个三电子π键，可写成：



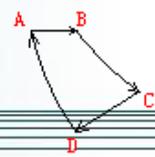


	键级	顺磁性
O_2^+ : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1$	2.5	√
O_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$	2	√
O_2^- : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^3$	1.5	√
O_2^{2-} : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4$	1	X

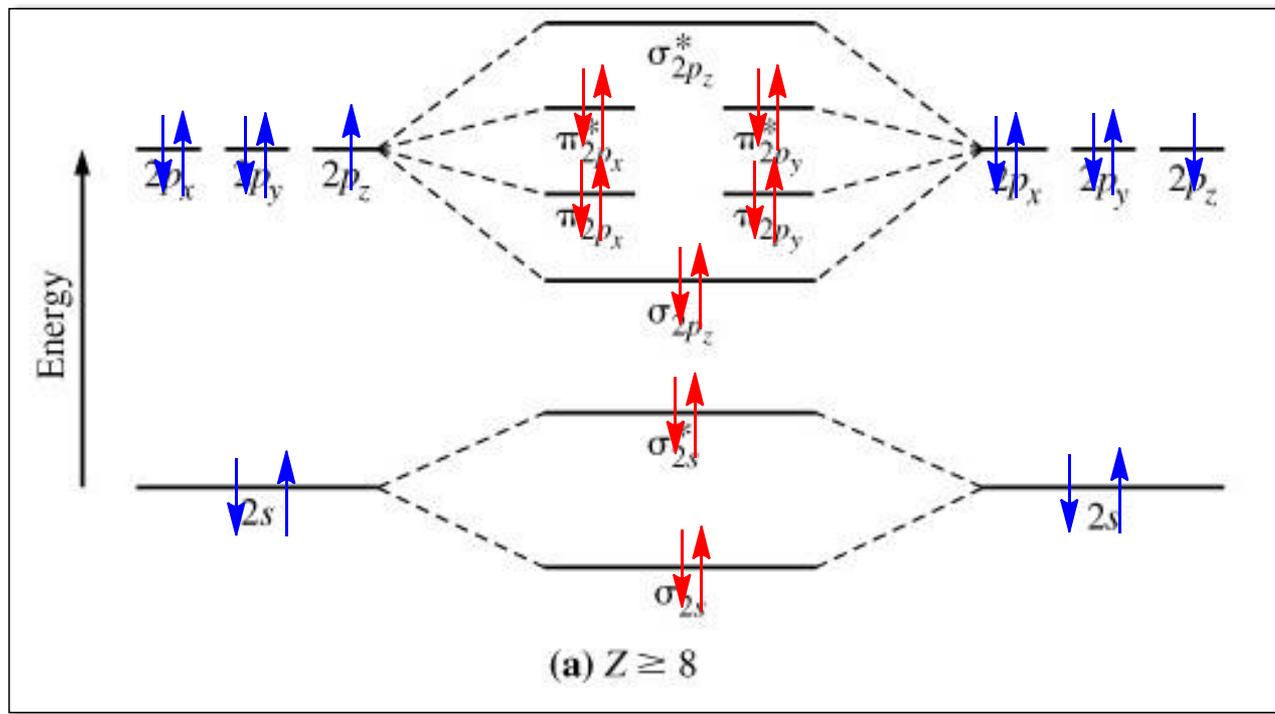
键级: $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-}$

键能: $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-}$

键长: $\text{O}_2^+ < \text{O}_2 < \text{O}_2^- < \text{O}_2^{2-}$



F₂分子的分子轨道能级图

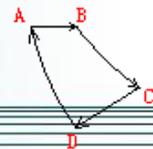


F₂的分子轨道能级排列顺序

顺磁性: F₂ (×)

$$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4$$

$$\mathbf{B.O.} = (6 - 4) / 2 = 1$$



F_2^+ 的分子轨道能级图

F_2^+ 的基态电子构型:



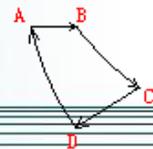
键级: $(6 - 3) / 2 = 1.5$

顺磁性 F_2^+ (\checkmark)

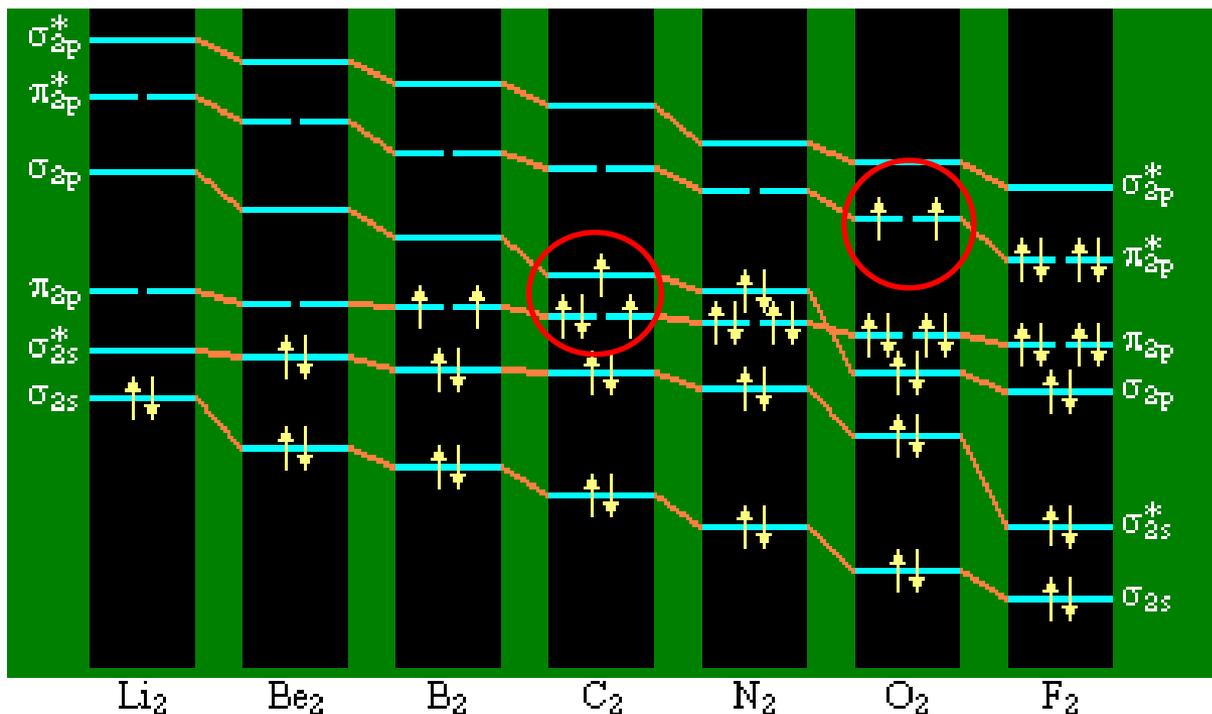
键级: $F_2^+ > F_2$

键能: $F_2^+ > F_2$

键长: $F_2^+ < F_2$



第2周期同核双原子分子的分子轨道能量递变

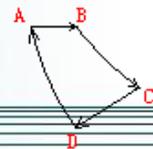


(a) 适用于 8号以后O, F 元素形成的分子或离子



(b) 适用于 1~7 号元素形成的分子或离子



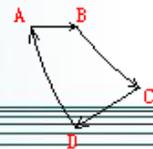


§ 3.5 分子间作用力 (范德华力) 和氢键

分子与分子之间存在着一种比化学键弱得多的相互作用力，就是靠这种分子间作用力气体分子才能凝聚成相应的液体和固体。1873年，van der Waals发现实际气体的行为偏离理想气体。范德华气体方程式中的修正项与分子间作用力有关。后来人们就把这种分子间作用力称为范德华力。范德华力包括：取向力、诱导力和色散力。

范德华力特征：

- 短程作用(几百个pm)，强度与 $1/r^6$ 相关，对距离非常敏感
- 非常弱的相互作用，一般 $2 \sim 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 无方向性和饱和性



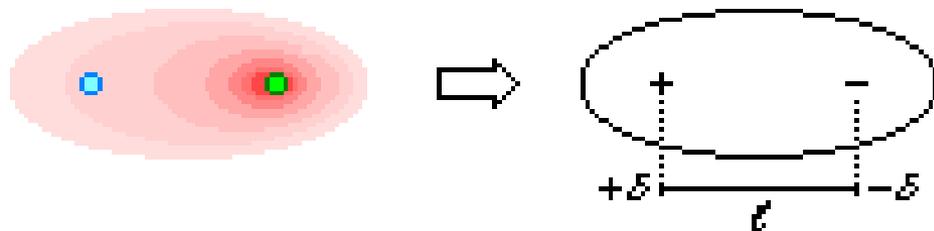
分子的极性

同核双原子分子 — 正负电荷重心重叠(F_2)

异核双原子分子 — 正负电荷重心不重叠(HCl)

不同原子对电子的吸引不相等而使整个分子的正负电荷重

心不重合的性质称为分子的极性，分子的极性用偶极矩 μ 描述：

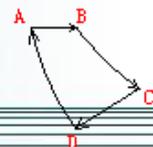


$$\mu = \delta \times l$$

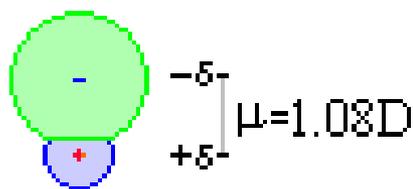
常用单位：德拜(D)

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

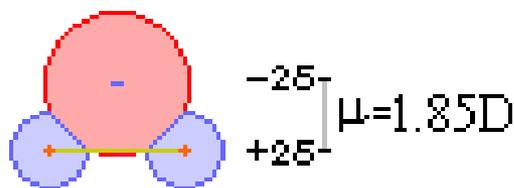
偶极矩是矢量，化学上习惯规定其方向是由正到负。



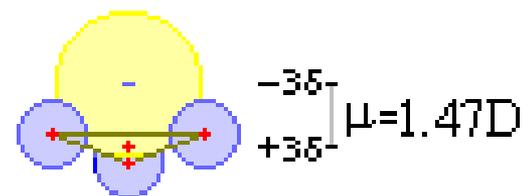
极性分子 $\mu \neq 0$



HCl

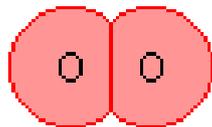


H₂O

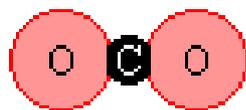


NH₃

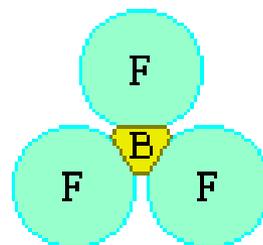
非极性分子 $\mu = 0$



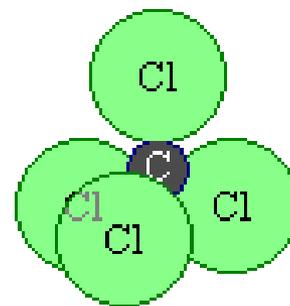
O₂



CO₂

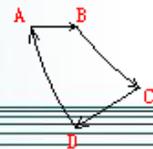


BF₃



CCl₄

一些结构对称的多原子分子中，键有极性，但分子没有极性。

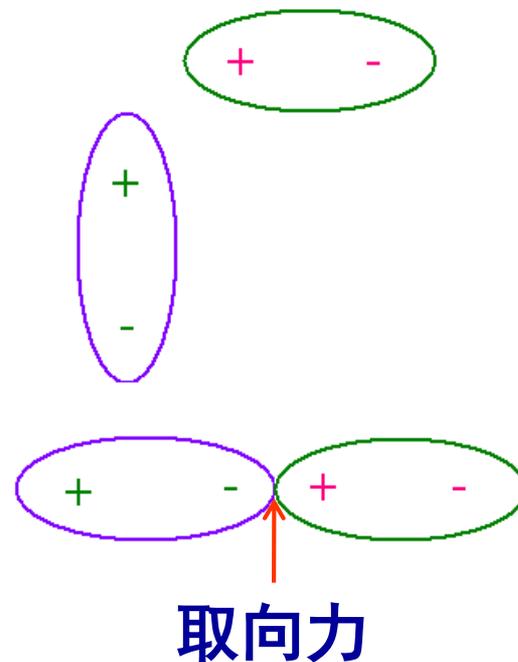


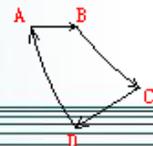
1. 取向力(刻松力)

极性分子和极性分子之间的作用力

当分子之间非常接近时，极性分子就会改变他们的空间取向，使一个分子的正极和另一个分子的负极相互靠近而彼此吸引。

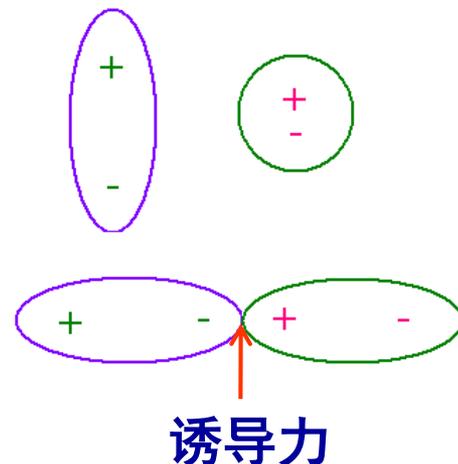
这种通过极性分子改变空间取向而在它们的电偶极(固有偶极)之间产生的电性吸引力，称为取向力或刻松力。





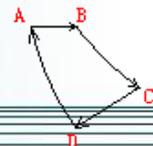
2. 诱导力(德拜力)

当极性分子与非极性分子相遇时，极性分子的固有偶极所产生的电场，会把非极性分子的正负电荷重心拉开，使本来没有极性的分子显极性。



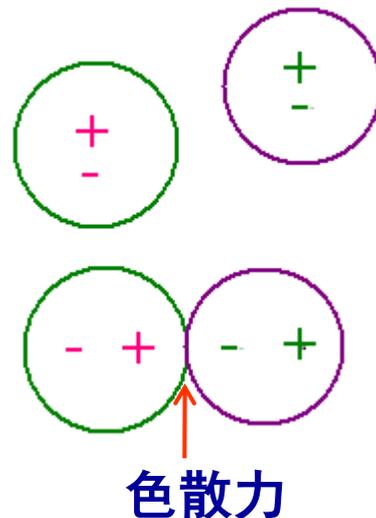
分子因外电场作用而形成的偶极矩叫诱导偶极矩，诱导偶极矩的大小和外电场的强度成正比。极性分子固有偶极与非极性分子诱导偶极间的这种作用力称为**诱导力或德拜力**。

极性分子互相取向彼此吸引的同时，分子还会在对方电场的作用下感生出诱导偶极。所以，诱导力既存在于非极性分子和极性分子之间，也存在于极性分子之间。

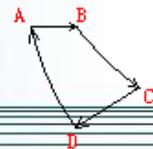


3. 色散力(伦敦力)

通常情况下非极性分子的正电荷和负电荷重心是重合的，但在核外电子的不断运动以及原子核的不断振动过程中，有可能在某一瞬时产生电子与核的相对位移，造成正负电荷重心分离，产生**瞬时偶极**。

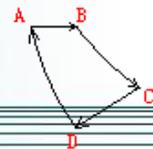


这种瞬时偶极可使和它相邻的另一非极性分子产生瞬时诱导偶极，从而产生分子间吸引力。虽然瞬时偶极存在的时间极短，但异极相邻的状态却是不断地重复出现，使得分子之间始终存在这种作用力。因为瞬时偶极的形成和物质的色散现象都起源于分子的振动，所以人们常把由于分子不断产生瞬时偶极而形成的作用力称为**色散力**。



色散力不但普遍存在于各类分子之间，而且除极少数强极性分子（如HF、H₂O）外，大多数分子间作用力都以色散力为主。

	取向力	诱导力	色散力
极性分子之间	√	√	√
极性和非极性分子之间	×	√	√
非极性分子之间	×	×	√



范德华力的影响因素:

- 取向力和诱导力都与分子的偶极矩平方成正比。诱导力还与被诱导的非极性分子或极性分子本身的变形性有关，越易变形，作用力越大。
- 色散力主要与相互作用分子的变形性有关。一般分子的体积越大，其变形性也越大，分子间的色散力随之增强。
- 取向力与温度有关，色散力和诱导力受温度影响不大。

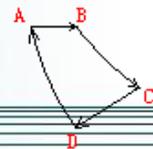
分子间作用力对化合物性质的影响:

◇ 熔点、沸点

◇ 气化热、熔化热

◇ 溶解度

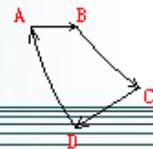
◇ 粘度



卤素的熔点与沸点

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
熔点 / $^{\circ}C$	-223	-102.4	-7.3	113.6
沸点 / $^{\circ}C$	-187.9	-34.0	58.0	184.5

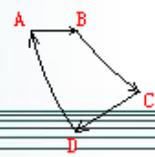
作为非极性分子，分子间色散力随着分子量的增加和分子变形性的增大而加强。因此从 F_2 至 I_2 熔点和沸点依次升高。



稀有气体溶解度的变化 (20°C)

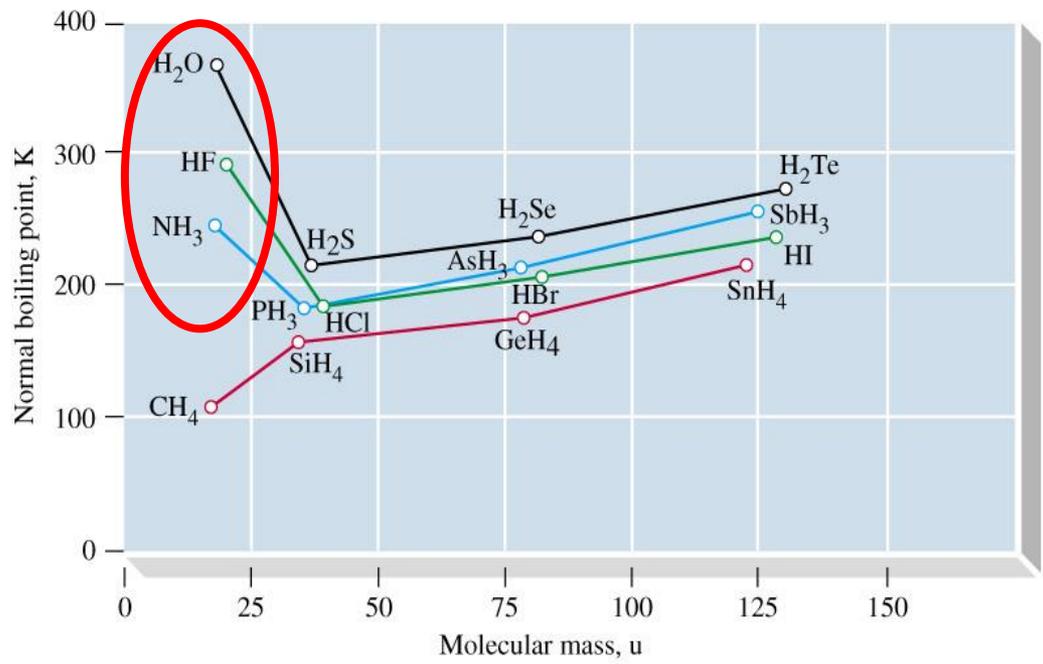
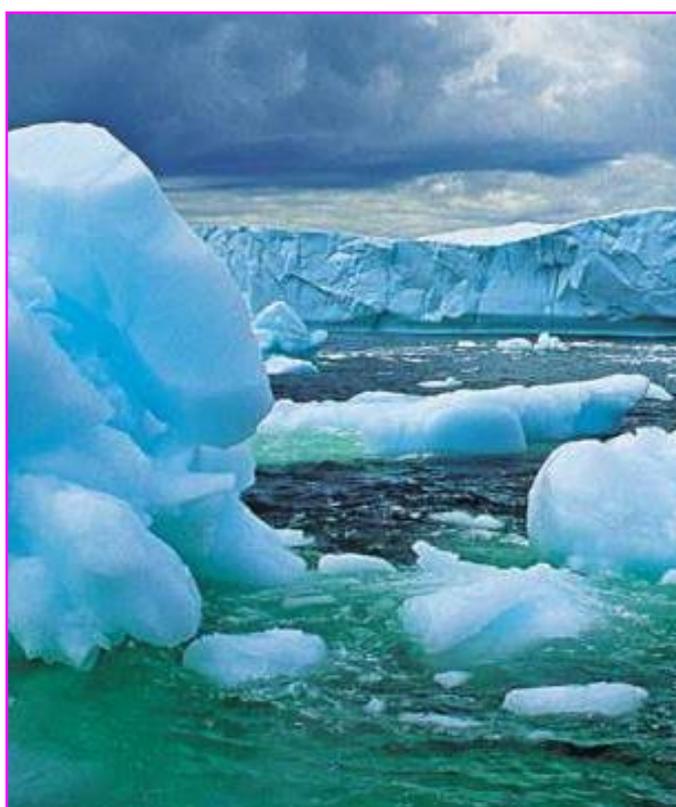
	溶解度 / ($\text{cm}^3/\text{dm}^3, \text{H}_2\text{O}$)
He	13.8
Ne	14.7
Ar	37.9
Kr	73
Xe	110.9

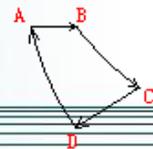
稀有气体从He到Xe在水中的溶解度依次增大，也是因为随着原子体积逐渐增加，致使水分子与稀有气体间的诱导力依次增大的缘故。



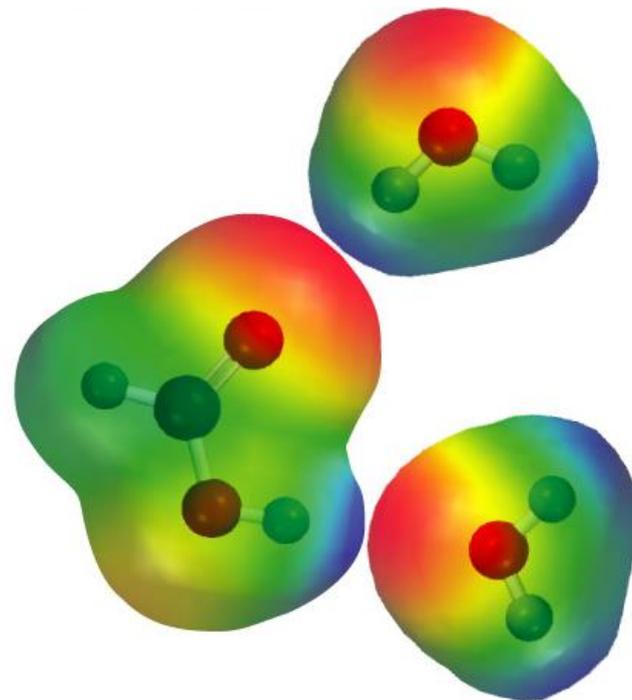
4. 氢键

氢键是一种存在于分子之间也存在于分子内部的作用力，它比化学键弱很多而比范德华力略强。



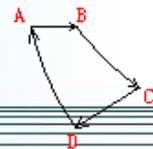


在N、O和F的氢化物分子中，由于这些元素的电负性较大，对价电子有强烈的吸引，氢原子核就会部分地“暴露”在分子表面，这些氢原子就可能吸引另一个分子中N、O、F等原子上的孤对电子，这样的作用称为**氢键**。

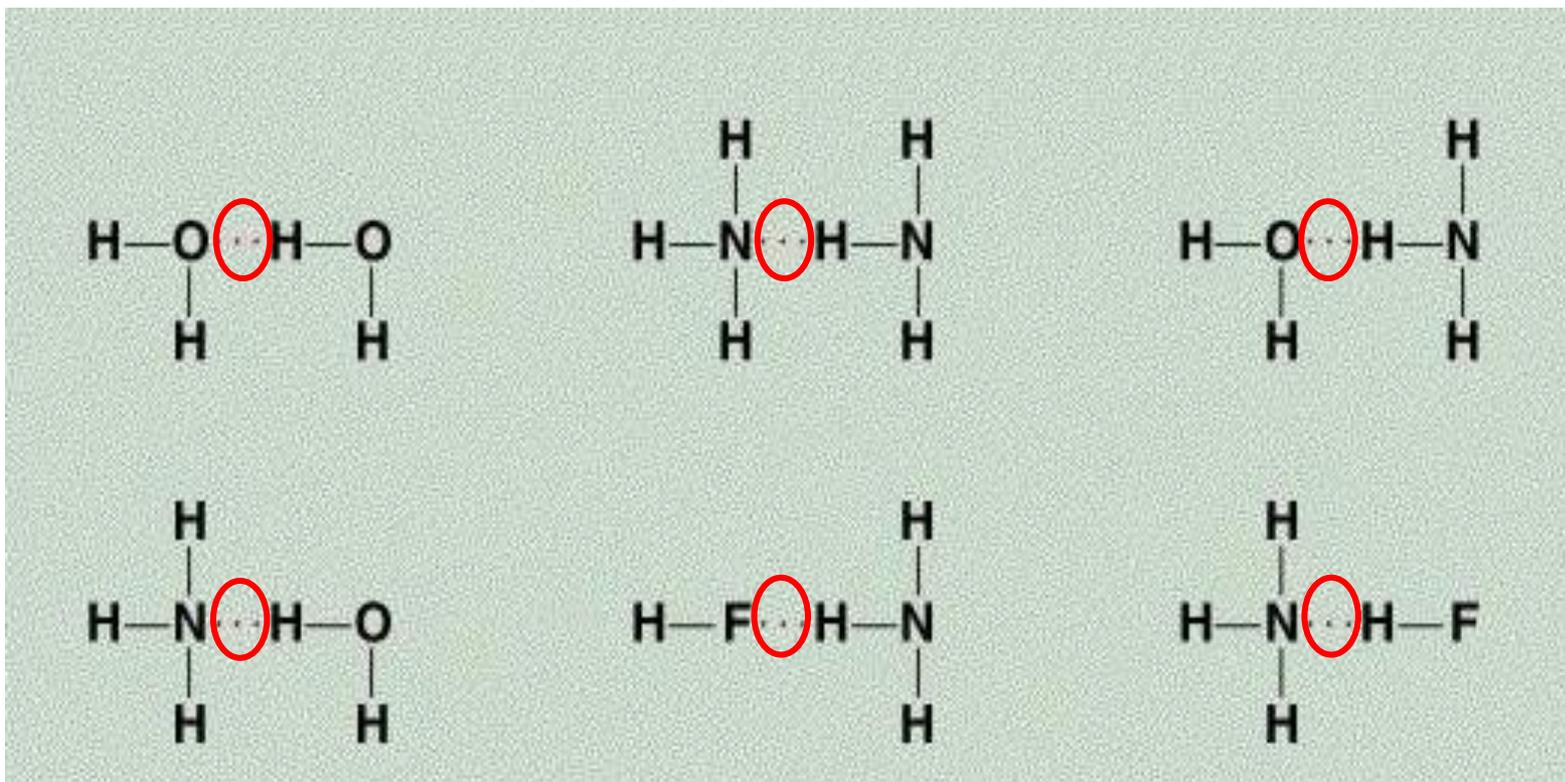
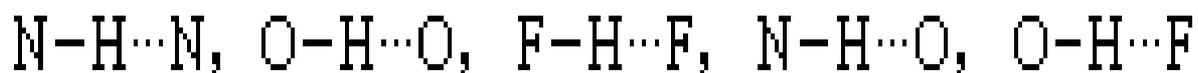


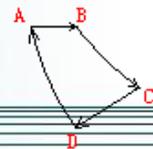
简言之，氢键就是分子中与高电负性原子X以共价键相连的H原子和另一分子中一个高电负性原子Y之间所形成的一种弱键。

X, Y: 电负性高、半径小的原子，如N、O、F



在 N、O、F 等原子之间形成的氢键有：





氢键的键长:

是指氢键 $X-H\cdots Y$ 中，从X原子中心到Y原子中心的距离

例如: $F-H\cdots F$ 键长 = 270 pm

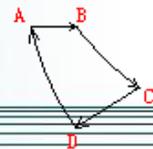
氢键的键能:

是指由 $X-H\cdots Y-R$ 分解成 $X-H$ 和 $Y-R$ 所需的能量。一般为 $20 \sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比化学键弱很多，比范德华力强。

例如: $F-H\cdots F$ $E_{H\cdots F} = 28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$E_{H-F} = 565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

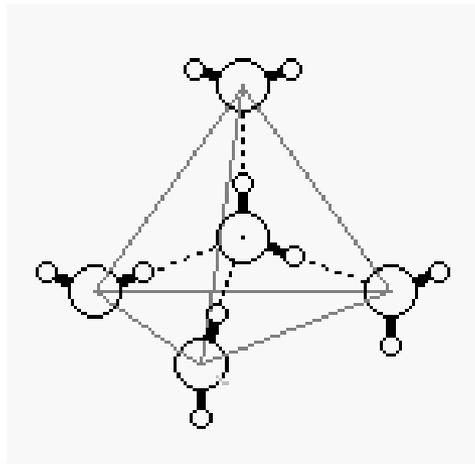
氢键的强弱与X、Y的电负性和半径大小密切相关。



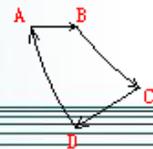
氢键的方向性和饱和性:

氢键中X、H、Y三原子一般是在一条直线上，由于H原子体积很小，为了减少X和Y之间的斥力，它们尽量远离，键角接近 180° ，这就是氢键的方向性。

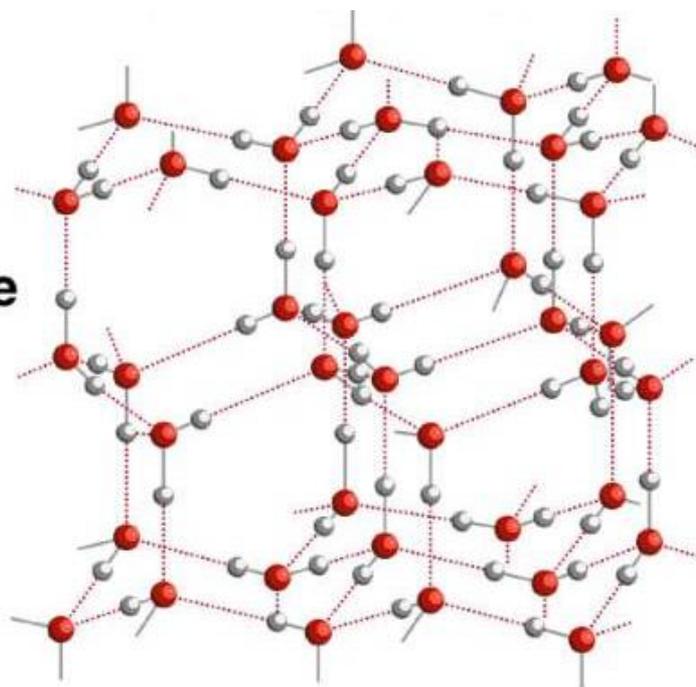
由于氢原子的体积很小，它与较大的X、Y接触后，另一个较大的原子X或Y就难于再向它靠近，所以氢键中氢的配位数一般是2，这就是氢键的饱和性。



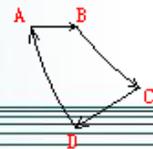
分子间氢键
(冰的结构)



3-D
Structure
of Ice

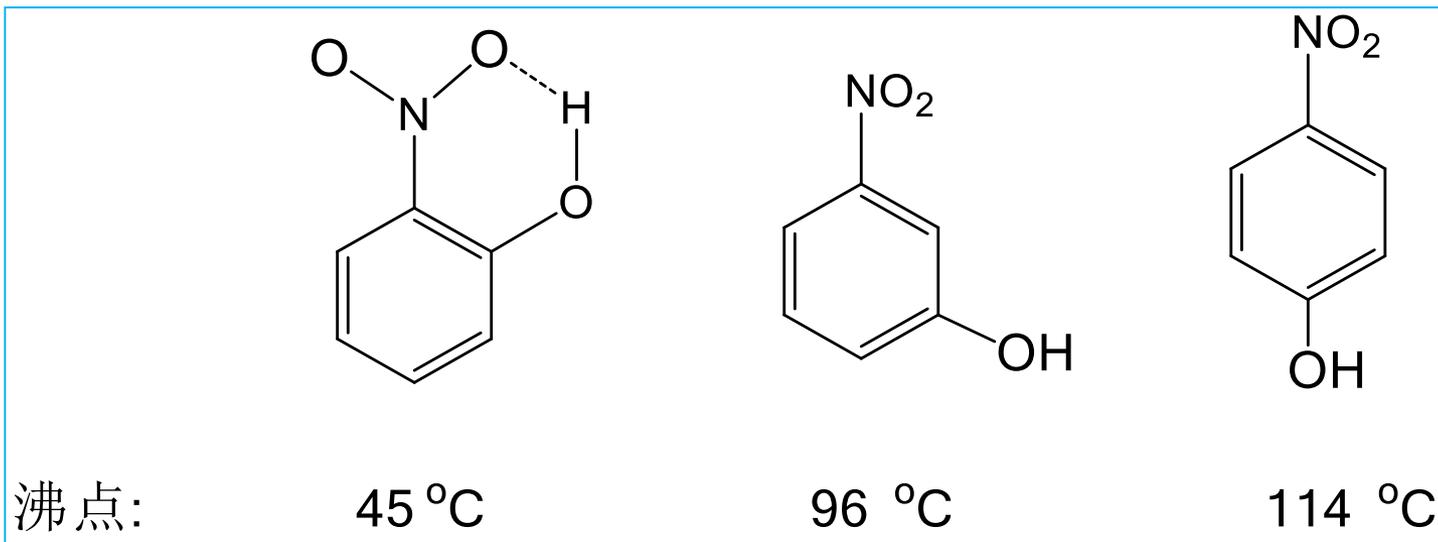


在冰的结构中，因O的配位数是4，每一个O原子周围有4个H原子：其中2个H是以共价键结合，另外2个H离得稍远，是以氢键结合。由此形成一个有很多空洞的结构，使冰的密度小于水。所以冰是浮在水面上的。

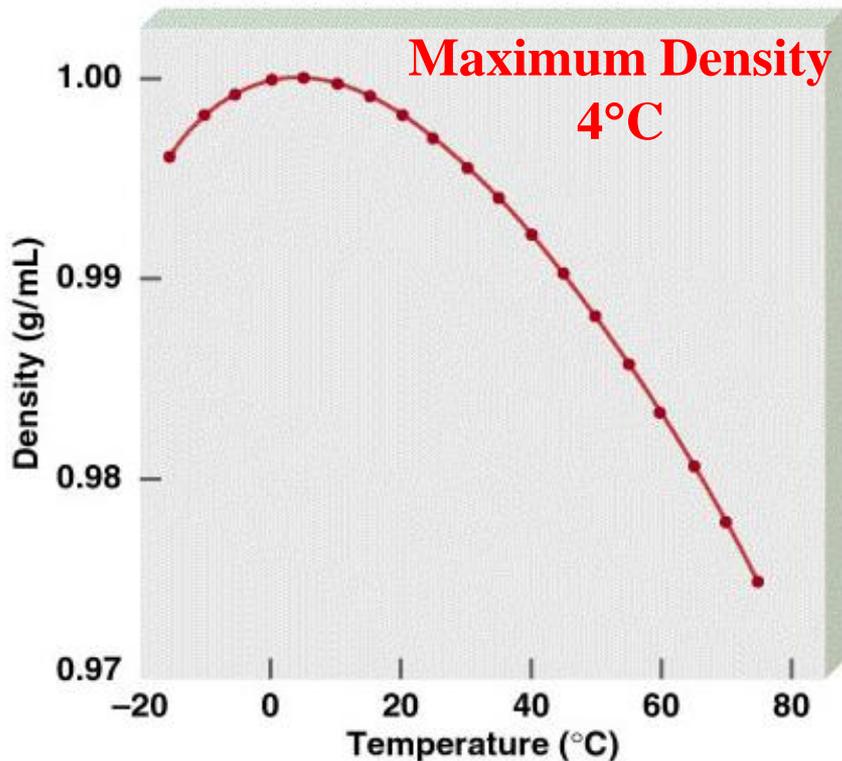
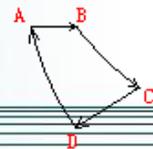


分子内氢键:

氢键也可以存在于分子内部。例如邻硝基苯酚就可以形成分子内氢键。由于分子内氢键的形成，减少了分子之间的氢键作用，使其熔、沸点明显低于对硝基苯酚和间位硝基苯酚。



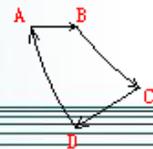
分子内氢键对各种硝基苯酚沸点的影响



Density of Water

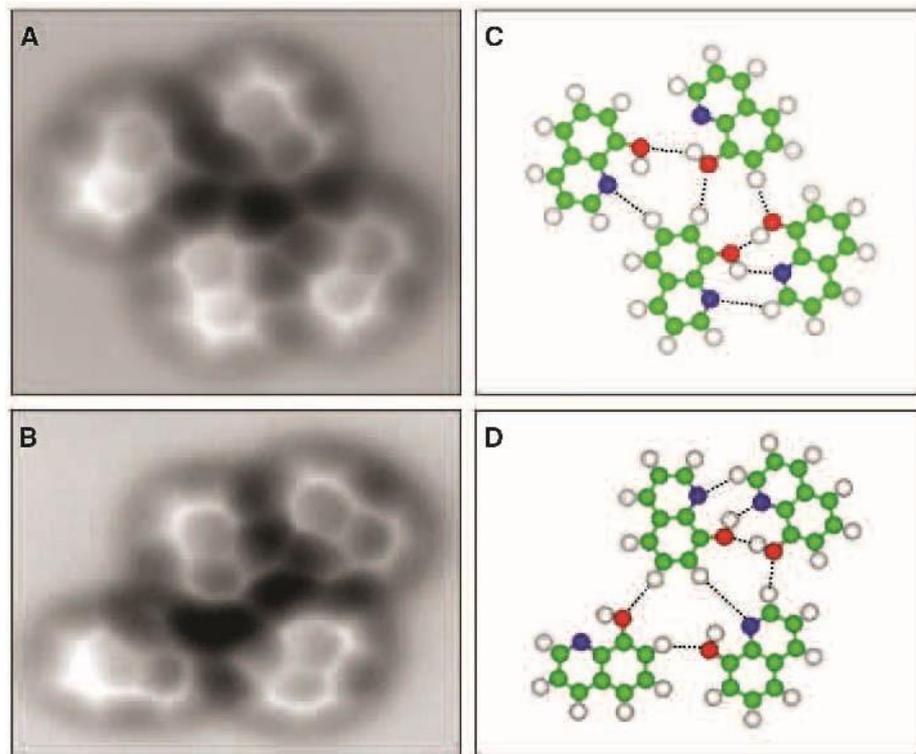
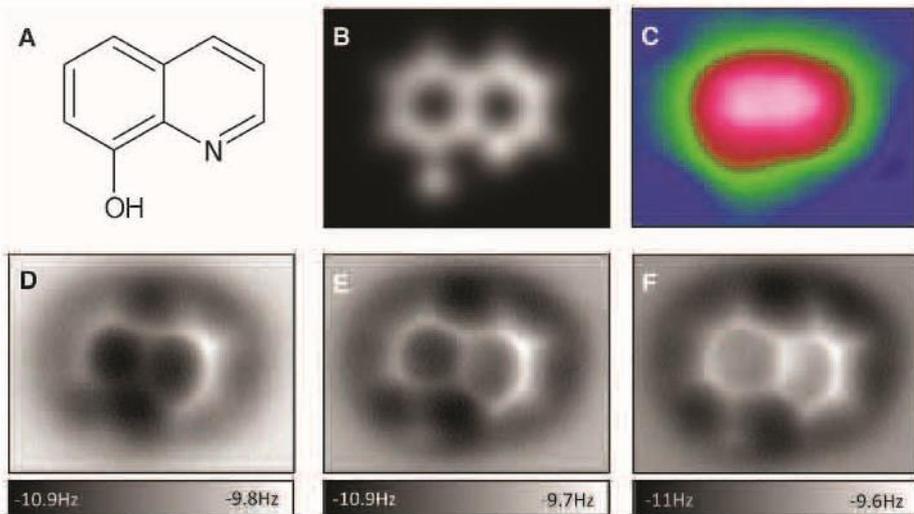
当冰在冰点熔化时，部分氢键被破坏，但这时水中仍有大量的氢键存在。随着温度升高，水中氢键不断破坏，使水的体积进一步收缩，密度增大。但如果温度再升高，由于热膨胀使水的密度又降低。其结果是在4°C时水的密度最大。

由于需要克服氢键而付出额外的能量，所以水的比热比其它液体大。甚至升温至100°C时，水中仍有氢键存在，使得其蒸发热也大于其它液体。



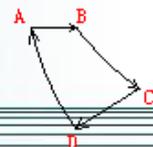
Real-Space Identification of Intermolecular Bonding with Atomic Force Microscopy

第一次利用原子力显微镜，
观察到分子氢键

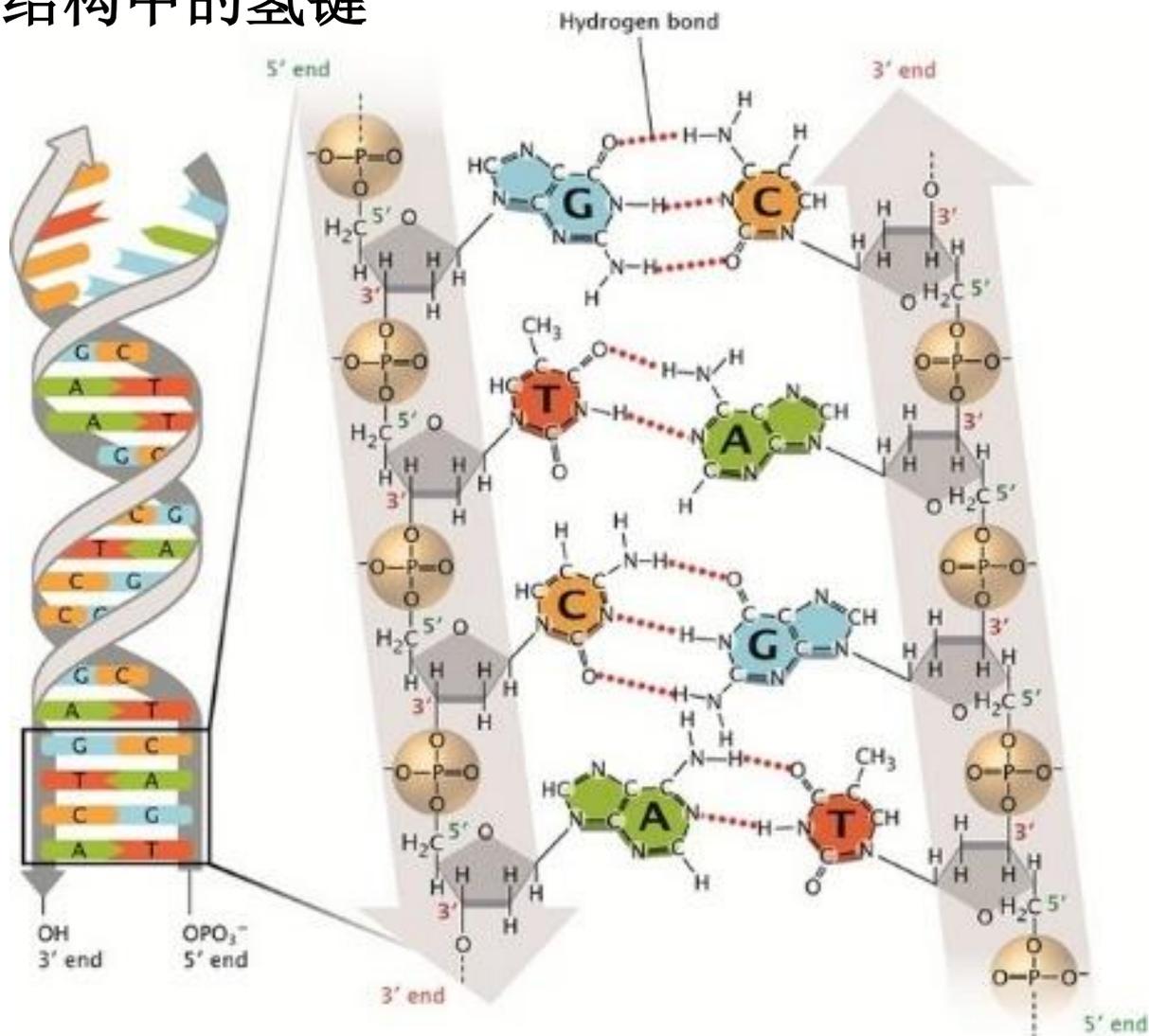


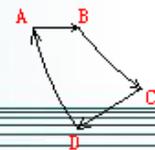
Red, oxygen

J. Zhang, et al. *Science*, 2013, 342, 611–614



DNA双螺旋结构中的氢键





作业： P156： 1, 2, 5
P158： 3, 4/a

对应书上的内容：

P146 – 157 (小体字不要)