

高等医药院校讲义

物理化学与胶体化学

吳鴻俭 主編

人民卫生出版社

物理化学与胶体化学

开本: $787 \times 1092/16$ 印张: $24\frac{4}{8}$ 字数: 572千字

吴 鸿 俭 主 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京书刊出版业营业许可出字第〇四六号)

•北京崇文门内大街三十三号•

通 县 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店经售

统一书号: 14048·2578

1961年9月第1版—第1次印刷

定价: (科五)2.20元[K]

1964年6月第2版—第4次印刷

印 数: 8,501—12,500

序 言

本书系根据卫生部“关于修訂高等医药院校本科教材的意見”的精神及1962年修訂的“物理化学与胶体化学教学大綱(草案)”的內容,在吸取了兄弟院校对1961年編葯学专业用《物理化学与胶体化学》試用教材所提出的意見后,集体編写而成。在这次編写过程中,我們对原試用教材作了全面的修訂,进一步加强了基本理論、基础知識和基本技术;注意理論联系实际、更多地反映了科学新成就。此外,还安排了相当数量的例題和习題,供师生教学时选用。

本书在內容上仍分为物理化学、胶体化学两篇。在第一篇物理化学中,除保留原有的分子結構与物理性质、电化学、表面現象、化学动力学各章外,将化学热力学的內容分为热力学第一定律与热化学、热力学第二定律与化学平衡、相平衡三章。这样,既避免全书各章份量的不均匀,又可突出重点,便于教学。在第二篇胶体化学中,还是包括溶胶及高分子化合物溶液两个主要部份。原来編排在表面現象中的动电現象和双电层理論,現在安排在溶胶的电学性质中,这对溶胶結構的討論在系統性和連貫性方面可能更好一些;在“高分子化合物溶液”一章中,重点补充了卡尔金学派的观点,使学生对高分子化合物溶液的理論有一个比較全面的認識。至于物态、原子結構、化学鍵等內容,在各先行課程中已分別作了較詳細的討論,为葯学专业的学生提供了必要和足够的基础,故在本书中不再討論。

本书中凡以小号字編排的內容,供教师在不影响教学时数的前提下选择講解,或留給学有余力的学生作为自学材料。在各章中我們还安排了一些俄文和英文的专用名詞,旨在帮助学生提高閱讀外文书刊的能力。

本书承顧翼东教授評閱,提出了許多宝贵意見,这里向他表示衷心的感谢;同时,也对本书曾經提出宝贵意見及提供資料的所有同志,表示感谢。我們热誠地希望使用本书的广大师生,对本书的缺点和錯誤随时来函予以指正。

吳鴻俭写于上海第一医学院

一九六三年三月

目 录

第一篇 物理化学

第一章 緒論 (吳鴻儉) 1

- § 1—1 物理化学的研究对象和内容 1
- § 1—2 物理化学的发展簡史 1
- § 1—3 物理化学的研究方法 3
- § 1—4 物理化学在国民經济及药學中的作用 4

第二章 分子結構与物理性质 (刘大椿) 5

引言 5

(一) 分子的光性与电性 5

- § 2—1 极化现象和克分子极化度 5
- § 2—2 光的折射现象和克分子折光度 9
- § 2—3 偶极矩及其測定 13
- § 2—4 偶极矩与极性結構 15

(二) 分子的磁性 19

- § 2—5 磁性的本质 19
- § 2—6 磁化率与分子的結構 20
- § 2—7 磁共振 21

(三) 分子間的作用力和氢键 23

- § 2—8 范德华力的本质 24
- § 2—9 范德华力与物理性质間的关系 27
- § 2—10 氢键的本质 29
- § 2—11 氢键的类型 30
- § 2—12 氢键的形成对化合物物理化学性质的影响 31

(四) 分子光谱 34

- § 2—13 吸收光谱的概念 34
- § 2—14 紫外可見吸收光谱 37
- § 2—15 紅外吸收光谱 41
- § 2—16 联合散射光谱 46

- § 2—17 旋光性物质与旋光色散光谱 50

习题 54

第三章 热力学第一定律与热化学 (吳鴻儉) 56

引言 56

§ 3—1 化学热力学的內容和研究方法 56

§ 3—2 基本概念 56

(一) 热力学第一定律 58

- § 3—3 能与能的两种传递形式 58
- § 3—4 热力学第一定律的表述 60
- § 3—5 可逆过程与最大功 61
- § 3—6 热函 63
- § 3—7 热容 64
- § 3—8 热容与温度的关系 67
- § 3—9 热力学第一定律对理想气体的应用 69

* § 3—10 焦耳-湯姆逊效应 74

(二) 热化学 76

- § 3—11 热效应 77
- § 3—12 盖斯定律 78
- § 3—13 化合物的生成热 79
- § 3—14 燃烧热 81
- § 3—15 反应热与键能的关系 83
- § 3—16 中和热 84
- § 3—17 溶解热和冲淡热 85
- § 3—18 温度对反应热的影响 86

习题 87

第四章 热力学第二定律与化学平衡 (庞貽慧) 90

(一) 热力学第二定律 90

§ 4—1 热力学第二定律的基本概念

及表达形式·····	90	§ 6—6 柯尔劳许离子独立运动定律	188
§ 4—2 卡诺循环和热机效率·····	93	§ 6—7 电导与离子运动速度的关系	189
§ 4—3 熵·····	95	§ 6—8 电导与其它因素的关系·····	190
§ 4—4 不可逆过程的熵变·····	97	* § 6—9 强电解质溶液理论·····	192
§ 4—5 孤立体系中的熵变·····	98	§ 6—10 电导测定的应用·····	196
§ 4—6 熵变的计算·····	99	(二) 原电池的电动势·····	197
§ 4—7 熵的统计意义·····	102	§ 6—11 电极电位的产生·····	197
§ 4—8 宇宙热死的批判·····	105	§ 6—12 电极的类型·····	199
§ 4—9 功函和自由能·····	106	§ 6—13 原电池·····	202
§ 4—10 自由能的变化与温度的关系	110	§ 6—14 可逆电池与不可逆电池·····	204
·····	110	§ 6—15 化学电池与浓差电池·····	205
§ 4—11 偏克分子数量、化学势·····	111	§ 6—16 电动势的测定——补偿法·····	207
(二) 化学平衡·····	117	§ 6—17 涅仑斯特方程式·····	208
§ 4—12 平衡常数·····	117	§ 6—18 标准电极电位·····	210
§ 4—13 化学变化中自由能的变化·····	122	§ 6—19 原电池的热力学·····	214
§ 4—14 标准生成自由能·····	128	§ 6—20 液接界电位·····	215
§ 4—15 压力对平衡常数的影响·····	131	§ 6—21 电动势测定的应用·····	219
§ 4—16 温度对平衡常数的影响·····	131	* § 6—22 非水溶液中的电动势·····	221
§ 4—17 热定理与热力学第三定律·····	135	(三) 电解·····	222
§ 4—18 从绝对熵计算平衡常数·····	137	§ 6—23 电解池中的反应·····	222
§ 4—19 多相反应中的化学平衡·····	140	§ 6—24 分解电压·····	223
习题·····	142	§ 6—25 极化作用和超电压·····	225
第五章 相平衡 (顧鵬頤) ·····	146	§ 6—26 电解的应用·····	225
引言·····	146	§ 6—27 蓄电池·····	232
§ 5—1 单元体系的两相平衡·····	146	习题·····	233
§ 5—2 相律·····	150	第七章 表面现象 (馬远鳴) ·····	236
§ 5—3 单组份体系—水的状态图·····	151	引言·····	236
§ 5—4 液-固平衡的双组份体系·····	152	§ 7—1 表面现象及其意义·····	236
§ 5—5 气-液平衡的双组份体系·····	156	§ 7—2 表面积与表面能·····	236
§ 5—6 液-液平衡的双组份体系·····	164	* § 7—3 表面能的热力学关系式·····	240
§ 5—7 三组份体系·····	167	(一) 粒子大小与物理化学性质间的关系	241
§ 5—8 相图的综合利用——混合物	172	·····	241
的分离·····	172	§ 7—4 粒子大小与蒸气压的关系·····	241
§ 5—9 分配定律及其应用·····	173	§ 7—5 粒子大小与溶解度的关系·····	244
习题·····	177	§ 7—6 粒子大小与平衡常数的关系	245
第六章 电化学 (殷恭寬) ·····	180	·····	245
引言·····	180	(二) 扩展与润湿·····	246
§ 6—1 电化学的研究对象和内容·····	180	§ 7—7 液体的扩展·····	246
(一) 电解质溶液的导电性质·····	180	§ 7—8 固体的润湿·····	248
§ 6—2 电解质溶液的导电机构·····	183	§ 7—9 三类润湿·····	249
§ 6—3 离子的迁移数·····	182	(三) 溶液表面的吸附·····	251
§ 6—4 电解质溶液的电导·····	184		
§ 6—5 电导和溶液浓度的关系·····	186		

§ 7-10 溶液的表面张力与吸附现象	251	§ 8-8 复杂反应	285
§ 7-11 吉布斯吸附等温式	253	§ 8-9 温度对反应速度的影响、活化能	288
§ 7-12 溶液的表面吸附的本质	255	§ 8-10 分子碰撞理论	292
§ 7-13 表面活性物质	256	§ 8-11 过渡态理论	294
(四) 固体表面的吸附	259	§ 8-12 溶液中的反应	296
§ 7-14 固-气吸附等温线	259	§ 8-13 链锁反应	298
§ 7-15 固-气吸附等温式	260	§ 8-14 光化反应	299
§ 7-16 化学吸附与物理吸附	265	§ 8-15 化学反应机构的探讨	302
§ 7-17 固体-溶液的吸附	266	(二) 多相反应动力学	305
习题	271	§ 8-16 多相反应的特征	305
第八章 化学动力学 (陈琪瑞)	274	§ 8-17 固-液反应速度的理论——扩散理论	305
引言	274	§ 8-18 结晶过程	307
(一) 单相反应动力学	274	§ 8-19 固体表面上的气相反应	308
§ 8-1 反应速度的表示法和反应速度的测定	274	(三) 催化作用	308
§ 8-2 反应分子数和反应级数	275	§ 8-20 催化作用及其特征	308
§ 8-3 一级反应	276	§ 8-21 单相催化反应	310
§ 8-4 二级反应	280	§ 8-22 多相催化反应	311
§ 8-5 三级反应	282	§ 8-23 催化理论	312
§ 8-6 零级反应	283	§ 8-24 催化作用的应用	317
§ 8-7 反应级数的测定	283	习题	318

第二篇 胶体化学

第九章 緒論 (王明时)	321	§ 11-1 高分子溶液的发展概况	353
§ 9-1 胶体化学的研究对象和内容	321	§ 11-2 高分子溶液的形成	354
§ 9-2 胶体化学的发展概况	321	§ 11-3 高分子溶液在医药上的应用	354
§ 9-3 胶体化学对国民经济、生物学及医药科学的作用	323	(一) 高分子溶液的热力学性质	355
第十章 溶胶 (王明时)	324	§ 11-4 高分子溶液的特征	355
§ 10-1 溶胶的特征与分类	324	§ 11-5 高分子化合物的溶解	357
§ 10-2 溶胶的制备与净化	325	§ 11-6 高分子溶液的渗透压	360
§ 10-3 溶胶的表面性质	328	(二) 高分子化合物的分布和平均分子量的测定	362
§ 10-4 溶胶的光学性质	329	§ 11-7 高分子化合物的分级分离	362
§ 10-5 溶胶的动力学性质	331	§ 11-8 平均分子量的表示法及高分子化合物的分布曲线	363
§ 10-6 溶胶的电学性质	336	§ 11-9 高分子化合物平均分子量的测定	364
§ 10-7 溶胶的稳定性和凝結	341	(三) 高分子溶液的流变性	367
§ 10-8 乳状液、泡沫和气溶胶	346	§ 11-10 流变性大意	367
习题	350	§ 11-11 牛顿粘度	368
第十一章 高分子化合物溶液 (吳鴻俭)	352	§ 11-12 高分子溶液的粘度	368
引言	352		

* § 11—13 几种不同的流变型.....	371	§ 11—18 高分子溶液对溶胶的保护作	
(四) 高分子电解质溶液.....	372	用.....	378
§ 11—14 高分子电解质溶液的电学性		§ 11—19 高分子溶液的胶凝.....	378
质.....	373	§ 11—20 凝胶.....	379
§ 11—15 高分子电解质溶液的渗透压		§ 11—21 溶胀.....	380
.....	374	§ 11—22 离浆与触变.....	383
§ 11—16 高分子电解质溶液的粘度...	375	§ 11—23 膜.....	384
(五) 絮凝、胶凝与凝胶.....	376	习题.....	385
§ 11—17 高分子溶液的絮凝作用.....	376		

第一篇 物理化学

第一章 緒 論

§ 1—1 物理化学的研究对象和内容 物理化学 (физическая химия, physical chemistry) 是一门应用物理学原理和方法, 研究有关化学现象和化学过程的科学。它主要从理论上探讨物质结构与其性能间的关系、化学反应的可能性和速度, 研究反应机构和控制反应的条件等。它是整个化学科学和化学工艺学的理论基础。

在物理化学中时常涉及一系列有关物理学的规律, 因此在化学界中也还存在着这样的一种观点, 认为物理化学是一门研究化学过程的物理学规律的科学。这种企图通过物理化学把化学运动形态简单地归结为物理运动形态的观点, 我们必须加以识别, 并坚决予以反对。因为这种把较高级的运动形态还原为较低级的运动形态的观点, 只会引出违反科学的、毫无意义的结论来。

物理化学的内容丰富, 思想性和逻辑性很强。根据它的形成和发展的特点, 物理化学的内容往往被分为下面几个主要部份:

1. 物质结构 (строение вещества, structure of matter); 主要研究物质的物态、内部结构以及物质的结构与物理性质间的关系。

2. 化学热力学 (Химическая термодинамика, Chemical thermodynamics); 运用热力学方法研究热平衡、化学平衡和相平衡以及外界条件对平衡移动的影响。

3. 电化学 (Электрoхимия, Electrochemistry); 主要研究化学能与电能间相互变换的规律。

4. 表面现象 (поверхностное явление, surface phenomenon); 研究多相体系中各相界面间物质的特性。

5. 化学动力学 (Химическая кинетика, Chemical kinetics); 研究化学反应的速度, 探讨反应的机构, 并研究温度、光、介质、催化剂等因素对反应速度的影响。

6. 胶体化学 (Коллоидная химия, Colloid chemistry); 主要研究胶体溶液及高分子化合物溶液的特殊性能。因为这部份内容非常丰富, 在研究对象方面也有其独特之处, 而且与药学的关系密切, 所以在本书中将胶体化学从物理化学中抽出来, 成为独立的一篇。至于其详细内容, 则将于第二篇中讨论。

上述各部份的内容是彼此关联的, 特别在解决实际问题时, 是相互补充和相互制约的。故在学习和研究物理化学时, 必须经常注意内容上前后与纵横的联系, 俾收得融会贯通和灵活运用之实效。

§ 1—2 物理化学的发展简史 自然科学的形成和发展总是由社会实践的需要所促成的。社会实践的主要环节是生产活动, “……人类的生产活动是最基本的实践活动, 是

决定其他一切活动的东西●”。自从十八世纪工业革命以后，手工业生产逐步地被机械工业生产所代替，相应的化学工业也得到空前的发展。工业技术的迅速发展要求科学家们能正确地解释在生产活动中所遇到的各种现象，并要求通过这些现象的解释以进一步提高生产水平。十九世纪中叶以后，工业生产中积累的大量科学事实陆续地得到总结和归纳：电化学、热化学和热力学等方面的基本定律和基本理论相继建立；分子的真实性的得到证实，分子运动论也得以确立；热质论和唯能论学派的论点遭到了批判与否定。同时化学科学与其他科学之间有了更密切的关系，由此化学从经验科学发展成为理论科学。恩格斯说：“但是大约就在这个时候，经验的自然科学达到了如此的发展，并且获得了如此辉煌的成果，以致不但完全克服十八世纪机械论的片面性成为可能，而且自然科学本身也因为说明了自然界本身中所存在的各个研究部门（力学、物理学、化学、生物学等等）之间的联系而由经验科学变成了理论科学，……”●。化学从经验科学发展成为理论科学的同时，促使它本身的解体。有机化学就是在这个时候从化学中解体出来的一个分支；物理化学是在十九世纪末从化学中解体出来的另一个分支。

早在1752年罗蒙诺索夫（Ломоносов）就已经指出物理学与化学之间的联系，并把物理化学划分为独立的化学部门。然而现代物理化学的正式形成是在十九世纪的最后二十五年。在这期间，吉布斯（Gibbs）奠定了多相平衡的热力学基础；范特荷夫（van't Hoff）创立了稀溶液理论，并在化学平衡和化学动力学方面有重要的贡献；阿累尼乌斯（Arrhenius）建立了电离理论，在化学动力学方面也作出了卓越的贡献。此外，第一个物理化学杂志《Zeitschrift für Physikalische Chemie》在1887年创刊，它对物理化学的发展起了很大的推动作用。二十世纪初涅尔斯特（Nernst）总结了热力学第三定律，并在电化学方面提出了基础理论，使物理化学的内容变得更加充实和完整。

同时，由于物理学的飞跃进展，电子、X-射线和放射性物质的相继发现，各类光谱、高真空、高压、低温、电子学等实验技术的日趋完善，统计力学和量子力学等理论工具的先后建立等事实，不仅使物理化学的各个组成部分得到迅速的发展，并且使物理化学的研究内容进一步跨入了微观的领域。近年来，分析化学技术的日益精密，有机化学和工业化学方面资料的巨大积累，以及原子能技术的广泛应用，都为物理化学的进一步发展提供了良好的条件和基础；同时，物理化学的发展也为这些科学开辟了新的发展途径。现在物理化学与它的子科科学一起仍在急剧的进展之中。

在物理化学的形成和发展过程中，与任何科学的发展过程一样，存在着唯物主义与唯心主义的斗争。其结果也总是在唯物主义取得胜利的基础上，推动科学向前发展。例如，在神秘的生命力学说破产以后，不但有机化学，而且物理化学中的催化作用、光化作用等领域，才得到正常的发展；只有在唯能论学派否认原子真实性的论点被彻底击溃以后，物理学与化学才会有今天这样的成就；自从1951年全苏化学家会议对共振论进行了批判，使共振论中的错误论点公诸于世之后，分子结构理论的研究方向才得以澄清。正如辩证唯物主义教导我们的：对立的斗争和对立的解决是一切低级过程发展到高级过程的动因。

应当指出：社会主义各国的科学发展是非常迅速的。在物理化学方面，象化学热力

● 毛泽东：《毛泽东选集》，第一卷，人民出版社，1952年版，第271页。

● 恩格斯：《自然辩证法》，人民出版社，1955年版，第161页。

学、电化学、化学动力学中很多主要方面都在世界上居于领导地位。

我国人民在物理化学方面，特别是在物质结构、相平衡、溶液理论等方面，也有很多的成就^①。解放以后，物理化学的进展更是迅速可观^②，尤其从1958年以来所取得的成就更其伟大；我国第一座原子反应堆开始运转了；电子显微镜、红外光谱仪、自动记录光谱仪等崭新的精密仪器先后制成；分子结构方面的新论点不断涌现；催化作用和电化学方面的理论和技术也都取得了显著的成绩。随着我国工业和农业生产的发展，物理化学在为生产服务的同时，也必然得到相应的发展，其光辉灿烂的前景正展示在我们的面前。

§ 1—3 物理化学的研究方法 毛主席教导我们：认识发生于实践，“实践的观点是辩证唯物论的认识论之第一的和基本的观点^③”。人们通过实践积累了大量事实，从这些事实中整理和归纳出来的、在一定条件下适用的经验规律，称为定律。定律只能描述事实，而不能解释事实。为了说明这些事实发生的原因，科学家们对这些事实进行判断和推理，最后拟出一个用来解释事实的模型，并假设这个模型的性质就是实际物质的性质，这样的模型称为假设。根据模型或假设，作出逻辑的预测，并根据这些预测，设计一系列新的实验，如果这些实验的结果与逻辑的预测相一致，而且还能解释其他有关的新事实，那末，这个假设便上升为理论。

一个成功的假设能联系许多貌似无关的事实，有助于新领域的开辟，能促进科学的进展。可是一个成功的假设并不意味着它将是一个永久不变的理论。因为随着科学的进一步发展，当新的事实或更精确的实验数据不再能用原来的假设或理论来解释时，这个假设或理论必须予以修改、补充或拟出一个全新的假设来替代。有了新的假设，再把它在实验中验证，这样反复进行，通过实践、认识、再实践、再认识的过程，使我们对客观规律的認識不断深化，在每个阶段中所获得的相对真理不断地接近绝对真理。这个认识过程的处理方法称为科学方法。科学方法并不是科学家们创造出来的主观臆想，而是从整个自然科学发展史中总结出来的普遍规律。因此，它适用于任何自然科学；它当然也适用于物理化学。

物理化学除了有上述的一般研究方法之外，还有它本身的特殊研究方法，即热力学方法、量子力学方法和统计力学方法。热力学方法是宏观的方法，它能处理由大量质点所组成的体系的热运动形态与其他运动形态间的相互联系及相互转化。热力学方法以热力学的两个定律为基础，阐述在指定条件下过程进行的方向和限度，并预测变化进行的可能性。这个方法适用于热化学、化学平衡及相平衡，也适用于电化学、表面现象等。但是热力学方法不能被用来解释物质的本质、变化的机构及变化的速度。虽然如此，热力学方法在研究一切宏观物体时都能适用，因此它是科学研究的普遍方法之一。量子力学方法是微观的方法，以微观物体（如分子、原子、电子等）能量转换的量子性及微粒运动的统计性为基础，研究微粒运动的规律。它已被非常成功地应用于物质结构的研究，它也被用来解释化学反应的机构。统计力学是以几率的定律为基础来研究大量质点的运动规律的，它也是微观的方法。它在物理化学中沟通了宏观和微观的领域，对物

① 顾贇东：中国化学家对于物理化学的贡献，化学世界，9:230, 326, 380, 1954。

② 唐有祺等：十年来我国物理化学的进展，化学通报，10:441, 1959。

③ 毛泽东：《毛泽东选集》，第一卷，人民出版社，1952年版，第273页。

质的宏观性质給以更深刻的說明。現在統計力学的方法已被应用于物理化学的各个部份。

这三种方法，虽然各有区别，适用的范围也不相同，但是在解决问题时是相互补充的。

最后，应当着重指出：現在自觉地运用唯物論辯証法于自然科学愈来愈成为科学家們的迫切要求。事实上，自然科学史反复地証明了那些在科学上有卓越貢獻的学者如牛頓 (Newton)、罗蒙諾索夫、爱因斯坦 (Einstein) 等，根据他們的科学活动和科学著作，都表明它們在科学工作的思維方法上，是自发的唯物主义者。为了使科学迅速地发展，学习物理化学的研究方法最根本的是要自觉地学习辯証唯物主义，并把唯物論辯証法应用到科学实践中去。

§ 1—4 物理化学在国民經济及药學中的作用 物理化学中很多理論是从化学工业及有关工业的生产实践中概括出来的，因此，反过来它为这些工业服务是不言而喻的。例如，酸、硷、盐工业中产品的加工、金属冶炼、石油开采、合成工业、电解工业、印染工业、制革工业、制糖工业、化肥工业、食品工业等无一不与物理化学密切有关。就是在农业方面，关于土壤、农药、光化作用等理論研究和实际工作，也都需要物理化学的知識。

在药學工作中，物理化学的重要性变得愈来愈显著。無論在药物的生产、药物的調制、药物的分析和鑑定、药物的保管和儲藏、中药的提炼和栽培、药物对人体的作用机理的解释等方面，都离不开物理化学。为了更有效地除害灭病、繼承和发揚祖國的医药遺產，进一步保障人民的健康，在寻找新药等研究方面也迫切需要物理化学的基本理論及操作技术。事实上，物理化学已成为現代药师不可缺少的重要基础之一。

第二章 分子結構与物理性質

引 言

物质的性质是由它的組成及結構所决定的。物质的性质与它的組成及結構的关系是事物的現象与本质之間的关系。了解了事物的本质后,对事物的現象才会有更深刻的認識,才会理解各种現象之間的內在联系。因此,为了更好地掌握各种物质的性质,更好地闡明各种物理現象,必須研究分子結構与物理性質之間的关系。葯学工作者如果掌握了分子結構与物理性質之間的关系,对于已知結構的葯物,就可以从它的結構上来估計可能出現的性质;对于未知結構的葯物,就可以通过各种性质的研究来推得它的結構。这在葯物結構的研究、新葯的合成、葯物疗效和毒性的探討,以及剂型的改进上都已显示出重要的意义。

本章主要討論分子結構与物质的物理性質之間的关系,并介紹几种測定分子結構的方法。具体内容有下列几个方面:(1)在分子的光性、电性和磁性中,主要討論分子的极化現象 (поляризация, polarization)、分子的偶极矩和克分子折射度 (молекулярная рефракция, molar refraction) 与分子結構的关系;对于分子的磁性仅作簡單的介紹;

(2)主要討論物质的結構与分子間的作用力,以及分子間的作用力与物理性質之間的关系;(3)在分子光譜中,主要討論紫外可見光譜 (ультрафиолетовые и видимые спектра, ultraviolet and visible spectra)、紅外光譜 (инфракрасные спектра, infra-red spectra)、联合散射光譜 (спектра комбинационного рассеяния, ламан спектра) 和旋光色散 (оптическая ротационная дисперсия, optical rotatory dispersion) 的产生原因、与分子結構的关系,以及它們在測定分子結構上的应用。

(一) 分子的光性与电性

分子是由原子所組成的。原子中有带正电的原子核和带負电的电子,因此分子是一个电的系統,也就是說,它具有电性。当光通过物质时,有折射、散射、旋光和吸收等現象发生,这都是由于物质的分子、原子或电子在光的作用下发生了变化所引起的。这些現象称为分子的光性。分子的光性和电性都是分子的基本属性,与分子的結構有密切的关系。本节着重討論这些关系以及它們在实际工作中的应用。

§2-1 极化現象和克分子极化度 按电学性质来考虑,分子一般可以被分为极性分子与非极性分子二类。非极性分子中正負电荷重心是重合的,其偶极矩(偶极一端的电荷与正負电荷重心間距离的乘积)等于零;在极性分子中正負电荷重心并不重合,所以它具有永久偶极矩。如果把物质放在电場中,則物质的分子、原子或电子在电場的作用下会发生状态的变化,这些变化总称为极化。可是两类分子的极化現象是不完全相同的。今分別討論如下。

当非极性分子处于直流电場中时,带正电的部分在电場的作用下向阴极移动,而带

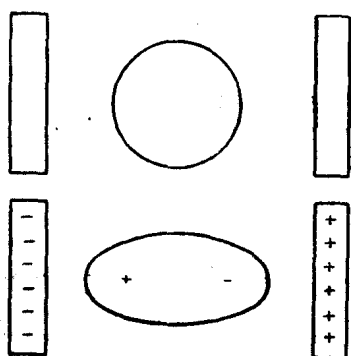


图 2—1 在直流电场中分子的变形极化。

负电的部分向阳极移动，因而使分子变形（图 2—1）。这种现象称为变形极化。其中包括电子对原子核的相对移动（称为电子极化）和分子中原子的相对移动（称为原子极化）。由于电子的质量比原子核小得多，它们在电场的作用下容易移动，所以电子极化大于原子极化。表（2—1）为某些非极性分子的电子极化与原子极化。

非极性分子在直流电场的作用下，由于变形极化的结果使正负电荷重心分开，产生了诱导偶极，故而变形极化又称为诱导极化。变形极化的大小可以用诱导偶极矩的大小来衡量。显然，分子在电场的作用下产生的诱导偶极的大小是与电场的强度成正比的，即：

$$\mu_i = \alpha_d E \quad (2-1)$$

式中 μ_i 为个别分子的平均诱导偶极矩， E 为电场强度， α_d 为场强与诱导偶极矩之间的比例系数，它表示在单位场强下一个分子变形极化本领的大小。此物理量称为变形极化率（индуктированная поляризуемость, induced polarizability）。电子与原子核结合得愈松，变形愈容易，所以变形极化率与分子的结构有关，它是决定于分子结构的一个恒量，与温度和压力无关。它的单位可以从量纲分析中得出： μ 的单位是电量与长度的乘积，电场强度的单位是电量除以长度的平方，因此 α_d 的量纲是长度的立方，即：

$$\alpha_d = \frac{\mu_i}{E}, [\alpha_d] = \frac{[e][l]}{[e]/[l^2]} = [l^3]$$

故 α_d 的单位为立方厘米，其数量级大致为 10^{-24} 立方厘米。

表 2—1 某些分子的电子极化与原子极化

物 质	电子极化 (立方厘米)	原子极化 (立方厘米)
苯	25.05	0.55
己 烷	29.33	0.26
四 氯 化 碳	25.78	1.2
二 硫 化 碳	19.38	2.3

对 1 克分子物质来说，我们用克分子极化度来表示该物质的总的极化。1879 年，克劳修斯 (Clausius) 与莫索梯 (Mosotti) 根据电磁学说指出，一个物质的克分子极化度和极化率与它的介电常数有关，其关系式为：

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha = P \quad (2-2)$$

此式称为克劳修斯-莫索梯方程[●]，式中 ϵ 为介电常数， M 为分子量， d 为密度， N 为阿佛

● 严格讲来，此方程式对气体才是正确的。

加德罗 (Avogadro) 常数, 即 6.024×10^{23} 克分子 $^{-1}$, α 为极化率, P 为克分子极化度。对于非极性分子只有变形极化, 所以上式中的 P 和 α 实际上就是克分子变形极化度 (P_d) 和分子的变形极化率 (α_d)。因为对一定的物质而言, α_d 是恒量, 与温度无关, 所以 P_d 也与温度无关, 只决定于分子的结构。同时, 由上式可以看出, P_d 的量纲与 α_d 的量纲是相同的, 通常亦以立方厘米来量度。利用上式, 对于一个非极性物质的克分子极化度和极化率, 可以通过两个宏观量 (介电常数和密度) 的测定而求出。某些液体物质及药物的介电常数载于表 2—2 和表 2—3 中。

表 2—2 某些液体在 20°C 时的介电常数

物 质	介 电 常 数	物 质	介 电 常 数
水	80.08	氯 苯	5.65
甘 油	43.0	溴 苯	5.4
硝 基 苯	35.97	氯 仿	4.81
甲 醇	33.7	盐 酸	4.6
乙 醇	25.0	乙 醚	4.38
正 丙 醇	21.8	甲 苯	2.39
丙 酮	21.4	苯	2.29
苯 甲 醛	17.8	二 氧 六 酮	2.26
戊 醇	15.8	四 氯 化 碳	2.24
苯 酚	9.7(48°C)	液 体 石 蜡	2~5
乙 酸 乙 酯	6.4		

表 2—3 某些药物在 25°C 时在二氧六酮中的介电常数

药 物	介 电 常 数	药 物	介 电 常 数
阿 司 匹 灵	2.583	甲 基 睾 丸 激 素	2.2130
雄 甾 酮	2.2146	苯 巴 比 妥	2.2477
巴 比 妥	2.2556	磺 胺	2.3496
胆 甾 醇	2.2134	睾 丸 激 素	2.2127
脱 氢 胆 甾 醇	2.2111		

对极性分子来说, 它本身是一个偶极子 (图 2—2 a)。当外电场不存在时, 由于分子的热运动的结果, 偶极子指向各个方向的机会是相同的 (图 2—3 a)。但当在外电场的作用下, 极性分子除了具有上述变形极化现象 (图 2—2 b) 以外, 偶极子总是力图使它们的偶极和电场的方向平行 (图 2—3 b)。因为在这种排布时, 分子具有最小的势能。这种取向的现象称为定向极化。但是分子的热运动又力图使极性分子在空间无秩序地排列, 所以温度的增加会使定向极化减小。反之, 分子的极性愈强, 则定向极化愈大。分子极性的大小可以用分子的永久偶极矩来表示。

1912年德拜 (Debye) 所导出的克分子定向极化度 P_0 与分子的偶极矩 μ 的关系为:

$$P_0 = \frac{4}{3} \pi N \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2-3)$$

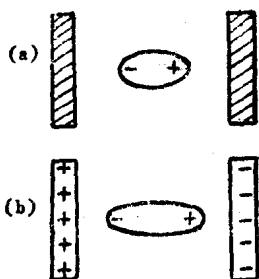


图 2-2 在直流电场中极性分子的变形极化。

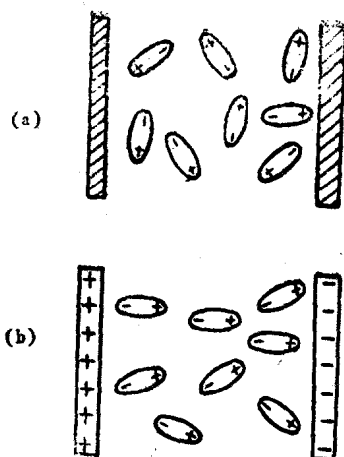


图 2-3 在直流电场中极性分子的定向极化。

式中 k 为波兹曼 (Boltzmann) 常数 (1.38×10^{-16} 尔格/度), T 为绝对温度, N 为阿佛加德罗常数。

极性分子的总极化度 P 为变形极化度与定向极化度之和, 即:

$$P = P_d + P_o = P_e + P_a + P_o \quad (2-4)$$

式中 P_d 、 P_o 、 P_e 和 P_a 分别表示变形极化度、定向极化度、电子极化度和原子极化度。所以对于极性分子, 克分子极化度应有下列表示式:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2-5)$$

此式称为德拜方程, 显然, 式中 $\frac{\mu^2}{3kT}$ 起着极化率的作用, 称为定向极化率 α_o (ориентационная поляризуемость, orientation polarizability), 用下式表示:

$$\alpha_o = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (2-6)$$

定向极化率与变形极化率一样, 具有体积的量纲, 也以立方厘米量度。定向极化率在一般温度下大于诱导极化率, 其数量级约为 10^{-23} 立方厘米。

因此, 极性分子在电场作用下的极化现象为变形极化和定向极化, 其大小可以由二种极化产生的偶极矩之和来衡量, 即:

$$I = (\alpha_d + \alpha_o) E = \alpha_d E + \alpha_o E$$

式中 I 表示由极化所产生的总偶极矩, E 为电场强度, $\alpha_d E$ 已被称为分子的平均诱导偶极矩, 用 μ_i 表示, 见式 (2-1)。为了方便起见, $\alpha_o E$ 用 μ_o 来表示, 即:

$$\mu_o = \alpha_o E \quad (2-7)$$

由上式可见, α_o 实际上表示在单位场强下, 偶极子的定向极化本领的大小, 它与极性分子的永久偶极矩及温度有关。

以上所述的是物质处于直流电场中的极化现象。实际上, 当外电场不存在时, 由于分子、原子或离子都是电的系统, 所以它们彼此之间也有极化作用。例如, 在电解质的

水溶液中，水分子圍繞着离子定向地排列而形成水化离子，此时水分子在离子电場的作用下，也有一定的变形。分子、原子或离子因热运动而互相趋近时，也会发生瞬間的相互作用而产生瞬間极化現象。

下面我們来討論物质在交流电場中的极化情况。在交流电場中，随着电場交变頻率的增加，物质的克分子极化度会降低，尤其是极性分子的克分子极化度会强烈地下降。这一現象可以解释如下：当电磁振盪的頻率达到 10^{12} — 10^{14} 赫芝时，极性分子的定向极化已不能发生，因为偶极子来不及以这样高的速度随电場的交变而来回轉动，故这时只有原子极化与电子极化。当电磁振盪的頻率达到 10^{14} — 10^{15} 赫芝时，例如在可見光和紫外綫的振盪頻率下，原子极化也不会发生了，因为原子这时也来不及以这样高的速度移动。然而电子由于质量很小，可以跟上电場的变动，故而在這種情况下，只有电子极化。这就說明了交变頻率的增高使克分子极化度降低的原因。

§ 2—2 光的折射現象和克分子折射度 光的折射現象是由于光在各种介质中传播速度的不同而产生的。当一束光投射到透明的物体上时，物体的分子就处于交变电場中。从上面的討論中我們知道，在电場的作用下，这些分子发生变形极化而产生誘导偶极矩。誘导偶极矩随交变电場的頻率发生周期性的变化。經典物理学指出，周期振动的偶极子是光波的輻射体，而輻射光的頻率与偶极子的振动頻率是相同的。因此，当光在物质中传播时，除了入射光之外，还要加上由介质的所有分子所輻射出来的球面波。此合成波的传播速度小于在真空中的传播速度，因而产生折射現象。所以物质的分子在光波作用下发生的变形极化現象，实际上就是光的折射現象的基础。

1880年，洛仑茲 (H. A. Lorentz) 和洛仑士 (L. V. Lorenz) 根据光的电磁波理論导出，任一指定物质的 $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ 为一常数 (式中 n 为物质的折射率)，而与該物质的密度 d 无关。此常数称为比折射度。比折射度乘以分子量 M 称为克分子折射度，我們以 R 表示之，即：

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} \quad (2-8)$$

克分子折射度与溫度和压力无关，甚至在物质的聚集状态改变时，它也不改变。大多数物质在气态和液态时克分子折射度的数值相同。因此，克分子折射度可以看作是化合物的一种基本性质。但是它与測定折射率时所用的光的波长有关。严格地講，在比較物质的克分子折射度时，应该用 R_∞ ：

$$R_\infty = \frac{n_\infty^2-1}{n_\infty^2+2} \cdot \frac{M}{d} \quad (2-9)$$

此处 n_∞ 表示在波长为无限大时測得的折射率。可是用很长的波长，如紅外綫来測定折射率时，技术上是困难的。实际上，常用可見光，如氢灯的 α 、 β 或 γ 綫，或鈉灯的 D 綫来測定折射率。实验結果表明，用上述可見光測得的克分子折射度值相当接近。因为 n 是无量綱的数量，所以克分子折射度的量綱为长度的立方，单位为立方厘米。

根据麦克斯韦 (Maxwell) 的光的电磁理論，物质的折射率与介电常数之間存在着下列关系：

$$\epsilon = n_\infty^2 \quad (2-10)$$

把此式代入式(2-2), 得:

$$\frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha = P \quad (2-11)$$

此式称为洛伦兹-洛伦士方程。方程式的左边实际上也就是 R (見式 2-9)。这进一步阐明了分子的光性与电性之间的内在联系。在极化现象一节中已经指出, 在可见光的电场作用下, 物质的分子只能发生电子极化, 所以在可见光下测得的克分子折射度实际上就等于物质的电子极化度, 即:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_e = P_e \quad (2-12)$$

因此克分子折射度 R 表示分子中全部电子的极化, 所以它与温度和压力无关, 而与组成分子的原子及分子的结构有关。因此, 通过克分子折射度的测定, 可以研究分子的结构。今进一步讨论如下。

表 2-4 正烷烃的克分子折射度

正 烷 烃	R (立方厘米)	ΔR (立方厘米)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	25.28	4.58
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	29.86	4.65
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	34.51	4.62
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	39.13	4.65
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	43.78	4.63
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	48.41	4.65
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	53.06	4.61
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	57.67	

研究了許多有机同系物的克分子折射度后, 发现克分子折射度具有部分加和性和部分结构性。从表(2-4)所列的数据中可以看到, 在这一系列的正烷烃同系物中, 每差一个 CH_2 , 克分子折射度之差几乎是一个恒值。 R_{CH_2} 的恒定性表明每一个 CH_2 基对克分子折射度有一固定数值的贡献, 因此可以进一步把 CH_2 对克分子折射度的贡献归之于每一个原子对克分子折射度的贡献。后者称为克原子折射度, 即:

$$R_{\text{CH}_2} = R_{\text{C}} + 2R_{\text{H}} \quad (2-13)$$

测定氢气的折射率和密度后, 将 n 、 d 及氢的分子量 M 代入式(2-8), 可以求出 R_{H_2} , 因 $R_{\text{H}_2} = 2R_{\text{H}}$, 故而又可以求出 R_{H} 。把 R_{H} 代入式(2-13), 可以求出 R_{C} 。同样, 通过实验测定 CH_3Cl 的折射率和密度后, 代入式(2-8), 可以求出 $R_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ 。然后将 R_{C} 和 R_{H} 的值代入下式:

$$R_{\text{CH}_3\text{Cl}} = R_{\text{C}} + 3R_{\text{H}} + R_{\text{Cl}} \quad (2-14)$$

又可以求出 R_{Cl} 。通过上述方法, 可以求出各种原子的克原子折射度, 见表(2-5)。

应用上述方法处理烯烃类和炔烃类化合物的克分子折射度时发现, 它们的实验值要比原子折射度的加和值来得大。显然, 这是由烯烃中的双键和炔烃中的叁键所引起的。这说明了克分子折射度不仅与组成分子的原子有关, 也与其结构有关。通过实验测得, 每一个 $\text{C}=\text{C}$ 双键对折射度也有一定数值的贡献, 通常称为键的折射度的增量。表(2-