

高等医药院校讲义

供药学专业用

物理化学与胶体化学

(只限学校内部使用)

上海第一医学院药系物理化学教研组

北京医学院药系物理化学教研组

南京药学院物理化学教研组

沈阳药学院物理化学教研组

合編

人民卫生出版社

物理化学与胶体化学

开本: 787×1092/16 印张: 15 字数: 348 千字

上海第一医学院药理学系物理化学教研组 等编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京图书出版业营业许可出字第0四六号)

·北京崇文区禄子胡同三十六号·

通 县 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所内部系统发行

统一书号: 14048·2578 1961年8月第1版—第1次印刷

定 价: 1.30 元 1962年5月第1版—第3次印刷

印 数: 6,001—8,500

說 明

本試用教材系由上海第一医学院药理学系、北京医学院药理学系、南京药学院、沈阳药学院等四个院校的物理化学教研组根据卫生部 1959 年颁布的医药院校药学专业用物理化学与胶体化学教学大纲的精神编写而成。各院校在经过 1960 年的技术革命与教学革命以后，在教材内容上，从加强基础理论、理论联系实际、切合专业要求等方面考虑，在教学过程中都曾作了不同程度的充实和修改。在这次教材编选过程中，经过大家充分讨论和交流经验，融合了各校的教学成果，结合了全国大多数医药院校的要求，在系统及内容方面都作了某些调整，如物质结构部分在无机化学及物理学中已经作了系统介绍，本教材结合专业需要，突出地叙述物质结构与物理性质的关系；在胶体化学部分中，加强了高分子化合物溶液的物理化学，并将表面化学部分独立为一章。在整个物理化学与胶体化学的内容上，都普遍地予以充实和提高。并适当地反映新的科学成就。本教材可用作四年制药学专业物理化学与胶体化学课程的教本，并可作为药物化学专业及其他有关专业的主要参考书。各院校在使用本教材时可根据具体情况适当地增删内容。本书仓促编就，缺点及错误之处在所不免，希各医药院校使用后提出宝贵意见。

本教材由庞贻慧、吴鸿俭、顾鹏颐、陈琪瑞、王明时、刘大椿等同志根据上述精神，在各院校原有的教材基础上具体编修。

目 录

說明

第一篇 物理化学

緒論

- § 1 物理化学的研究对象和内容..... 1
- § 2 物理化学的发展和各門科学間的关系..... 1
- § 3 物理化学的研究方法..... 2
- § 4 物理化学在国民經济及药學中的作用..... 2

第一章 分子結構与物理性質 3

(一) 分子的光性和电性 3

- § 1 極化現象..... 3
- § 2 克分子折射度..... 4
- § 3 克分子極化与偶極矩..... 6

(二) 分子間的作用力 10

- § 1 范德华引力的本質..... 11
- § 2 范德华引力与物質物理化学性質的关系..... 12
- § 3 分子間的斥力..... 13

(三) 氢鍵 14

- § 1 氢鍵的本質..... 14
- § 2 氢鍵的类型..... 15
- § 3 氢鍵的形成对化合物物理化学性質的影响..... 16

(四) 分子光譜 18

- § 1 紫外可見吸收光譜..... 20
- § 2 紅外吸收光譜..... 29
- § 3 綜合散射光譜..... 33

第二章 化学热力学 36

緒言..... 36

(一) 热力学第一定律 37

- § 1 热力学第一定律..... 37
- § 2 可逆过程与最大功..... 38
- § 3 热函..... 40
- § 4 热容..... 40
- § 5 焦耳实验..... 41
- § 6 焦耳-湯姆孙效应 42
- § 7 第一定律对理想气体的应用..... 43

(二) 热化学 44

- § 1 化学反应的热效应..... 44
- § 2 盖斯定律..... 46
- § 3 化合物的生成热和燃烧热..... 46
- § 4 中和热..... 49
- § 5 温度对反应热的影响——基尔霍夫定律..... 50

(三) 热力学第二定律 51

- § 1 引言、热力学第二定律的基本概念..... 51
- § 2 卡諾循环..... 52
- § 3 熵..... 54
- § 4 孤立系統中的熵变..... 54
- § 5 熵变的計算..... 56
- § 6 热力学第二定律的統計性..... 57
- § 7 宇宙热死的批判..... 58
- § 8 功函与自由能..... 58
- § 9 偏微克分子函数、化学位..... 60

(四) 化学平衡 63

- § 1 反应等温方程式..... 64
- § 2 平衡常数与标准自由能..... 66
- § 3 自由能变化与温度的关系——吉布斯-亥姆霍兹式 68
- § 4 温度对平衡常数的影响..... 68

(五) 热力学第三定律 71

- § 1 涅倫斯特热定理..... 71
- § 2 热力学第三定律的表述和绝对熵..... 71

(六) 相平衡 74

- § 1 引言..... 74
- § 2 單元系統中的两相平衡..... 75
- § 3 相律..... 77
- § 4 單組份体系..... 78
- § 5 双組份体系..... 79
- § 6 三組份体系..... 90
- § 7 分配定律及其应用..... 96

第三章 电化学 102

(一) 电解质溶液的导电性質 103

- § 1 电解质溶液的导电机构、迁移率..... 103

§ 2 溶液的导电度	105
§ 3 导电度的测量方法	106
§ 4 浓度与导电度的关系	107
§ 5 柯尔劳许离子独立运动定律	108
§ 6 溶剂对溶液导电度的影响	109
§ 7 溶液的粘度和导电度的关系	109
§ 8 温度和压力对溶液导电度的影响	111
§ 9 导电度的应用	111
§ 10 强电解质溶液的理论	113
(二) 原电池与电动势	116
§ 1 原电池	116
§ 2 原电池渗透学说	117
§ 3 可逆电池和不可逆电池	118
§ 4 韋斯顿标准电池	119
§ 5 电池电动势的测定法	120
§ 6 原电池的热力学	121
§ 7 标准电极电位	123
§ 8 各类电极	126
§ 9 各类电池	129
§ 10 浓差电池	130
§ 11 扩散电位和它的去除	131
§ 12 电动势的应用	132
(三) 电解	135
§ 1 分解电压	135
§ 2 极化和超电压	136
§ 3 电合成	137
§ 4 极谱分析	139
第四章 表面化学	140
§ 1 基本概念	140
§ 2 表面热力学	141
§ 3 粒子大小与物理化学性质间的关系	142
§ 4 铺展与润湿	145
§ 5 溶液表面的吸附	148
§ 6 固体表面的吸附	150
§ 7 固体在溶液中的吸附	155
§ 8 吸附的应用	157
§ 9 电表面现象	159
第五章 化学动力学	167
(一) 单相反应动力学	167
§ 1 反应速度的表示法和反应速度	

的测定	167
§ 2 反应级数和反应分子数	168
§ 3 一级反应	168
§ 4 二级反应	171
§ 5 三级反应	174
§ 6 反应级数的测定	174
§ 7 温度对反应速度的影响、活化能	176
§ 8 分子碰撞理论	178
§ 9 过渡态理论	178
§ 10 复杂反应	180
§ 11 链锁反应及其机构的探讨	182
§ 12 光化反应	184
§ 13 溶液中的反应	186
(二) 催化作用	188
§ 1 催化作用的特征	188
§ 2 催化作用的种类	189
§ 3 单相催化作用	190
§ 4 多相催化作用	191
§ 5 催化作用的应用	196

第二篇 膠体化学

第一章 緒論	198
§ 1 膠体化学的定义和它的发展概况	198
§ 2 膠体化学的内容及其分类	199
§ 3 膠体化学对国民经济、生物学及医药科学的作用	200
第二章 溶膠	201
§ 1 分散系	201
§ 2 溶膠的制备和淨化	202
§ 3 溶膠的基本性質	204
§ 4 溶膠的稳定性和凝聚	209
§ 5 乳状液、泡沫、气溶膠	213
第三章 高分子化合物溶液	217
§ 1 高分子化合物溶液的形成	218
§ 2 膠粒的大小和形状	220
§ 3 粒子的分佈和分级分离	224
§ 4 高分子化合物溶液的物理化学性質	225
§ 5 高分子化合物溶液的絮凝和膠凝作用	231
§ 6 凝膠	234

第一篇 物理化学

緒 論

§ 1. 物理化学的研究对象和内容 在我們日常生活和生产实践中所碰到的一切自然現象都不外乎是物理現象、化学現象和生物現象。这些現象彼此之間有着紧密的联系；从物理現象和化学現象的联系找出物質变化的基本規律的科学，称为物理化学。

物理化学内容丰富，邏輯性、思想性很强，其主要的研究对象有三：

- (1) 研究物質的物态、内部結構、物質的物性和結構的关系。
- (2) 研究各种物質的变化、物質間相互作用的平衡关系以及外界条件对平衡的影响。
- (3) 研究化学反应的速度和機構。

物理化学的具体内容可以分为下面几个基本部分：

(1) 物質結構：研究原子和分子結構、化学鍵理論、物質的結構和物性的关系、物質結構的測定方法及物态的結構和性質(我們根据药學專業的具体需要，在無机化学、物理学、有机化学等課程的基础上着重研究分子的構造和物理性質)。

(2) 化学热力学：以热力学的三个基本定律为基础，从能量轉換的規律性研究不同变化中能量的轉化值，和研究变化發生的方向和限度，并着重研究化学变化和相变化的平衡問題，以及外界条件对平衡移动的影响。

(3) 电化学：从电能与化学能相互轉換的关系出發，討論电解質溶液的导电度、电池电动势和电解过程以及它們的应用。

(4) 表面化学：研究物質在各相界面間的性質及其应用。

(5) 化学动力学：研究化学反应的速度和反应機構及各项因素对反应速度的影响。

§ 2 物理化学的發展和各門科学間的关系 十六及十七世紀时，工業和医学事業的發展促进了化学的發展，工業技术的迅速發展，要求科学家能正确地解釋在生产中碰到的各种物理現象和化学現象。十八世紀中叶，俄国科学家罗蒙諾索夫首先指出 物理学与化学間的联系，并創立了物理化学这一門科学。

十九世紀中叶以后，科学漸漸从材料的蒐集进入了材料的整理阶段，在这期間創立了电化学、热化学和热力学等方面的基本定律。分子的真实性也在这个期間得到了証实，并确定了分子运动論。这些定律和理論的建立給热質論和唯能論学派以致命的打击，科学的进展在这个时期大大地向前迈进了一步。恩格斯說：“但是大約就在这个时候，經驗的自然科学达到了如此的發展，并且获得了如此輝煌的成果，以致不但完全克服十八世紀机械論的片面性成为可能，而且自然科学本身也因为說明了自然界本身中所存在的各个研究部門(力学、物理学、化学、生物学等等)之間的联系而由經驗科学变成了理論科学，……”^①

到了二十世紀，由于物理学的飞躍进展，各类光譜、高真空、高压、低溫、电子学等实验

① 恩格斯：“自然辯証法”，人民出版社，1957年版，161頁。

技术的日趋完善,统计力学和量子力学等理论工具的先后创立,推动了物理化学的迅速发展;分析化学技术的日益精密、有机化学和工业化学资料的巨大积累,都为物理化学的发展提供了条件;在物理化学发展的同时,也为这些科学创造了新的发展途径。

我国人民在物理化学方面,特别是在物质结构、热力学和溶液等方面,有不少的成就。我国物理化学这门科学,在解放以后得到了迅速的发展,特别是自从1958年大跃进以来所取得的成就更是伟大的。我国的原子反应堆开始运转了,电子显微镜、红外光谱仪等崭新的精密仪器先后制成,物质结构方面的新的论点不断涌现,水煤气合成汽油的产率大大地提高,活性染料的秘密也被揭开。随着我国工农业生产的飞跃发展,物理化学在为生产服务的同时,也得到了相应的发展,其光辉灿烂的发展前景已显示在我们的面前。

§ 3 物理化学的研究方法 物理化学是一门以实验为基础的科学,它应用物理学的法则和实验方法研究物质化学变化的一般规律。它首先把大量实验材料加以整理和归纳,得出一些在一定范围内适用的规律后,再进一步假设模型来解释这些经验规律。这样的规律称为定律,这样的模型叫作假说。根据假说再拟出新的实验,观察实验的结果是否与假说相符合,假使这个假说经过多次实验考验,能够解释很多事实,那末这个假说就上升为理论;它不但概括了旧的实验结果,并提出了新的实验方向,而且还把一些表面上完全不同的现象联系在一起,使科学知识系统化。譬如说,分子运动学说就是把气体的平衡性质(体积、压力、温度的变化关系)和气体的流动性质(粘度、隙流等)联系在一起,它们都是分子微粒运动的结果。

理论不是永久不变的,当它不能解释新的客观现象和实验事实时,就应当加以修改,这样我们才能更清楚地认识和更确实地掌握自然的运动规律。

物理化学除了用一般的科学研究方法以外,还有它自己特殊的研究方法。它应用了三个理论工具:热力学方法,统计力学方法及量子力学方法。热力学方法是宏观的方法,根据热力学的基本原则,可以导出宏观变化的许多普遍性及实用性的结论。统计力学的方法是微观的方法,它将几率的定律应用到大量质点所组成的系统来进行研究,如分子运动学说,它假设单个气体分子的运动毫无规则,但结果得出大量分子的运动规律。量子力学的方法,是根据能量只可以量子的整数倍进行交换的假设为基础的,它在研究原子学说、分子结构、光谱理论等方面是非常成功的。

§ 4 物理化学在国民经济及药学中的作用 物理化学是从不同的化学现象和化学实践中抽出的共同规律,总结成理论,反过来再用这些理论来指导各种化学过程的生产实践和生产技术。因此,它与化学工业及其它和化学有关的工业是密切相连的,如酸碱工业中产品的加工(蒸馏、浓缩、提取、结晶等)、金属冶炼、石油开采、纤维染色、橡胶合成、食品加工等,都是与物理化学密切相关的。

在药学事业中,物理化学也起着重大的作用。药物的生产、药物的调制、药物的分析和鉴定、药物的保管和储藏、中药的提炼和栽培、药物对人体的作用机制等都离不开物理化学。为了更有效地除害灭病,保证人民的健康,在寻找新药以及在中药方面的研究中,也都要应用物理化学的理论和实验方法。

第一章 分子結構与物理性質

本章主要討論：(1)純物質或溶液的某些物理性質及其与分子組成和結構之間的关系；(2)这些物質的物理化学性質与分子間力的关系；(3)測定物質結構的重要性質之一——分子光譜。

(一) 分子的光性和电性

一个系統的物理性質可粗略的分成三种：(1)某种性質为各部分的性質的总和者，叫做加和性。最典型的加和性是質量，如一个分子的質量准确地等于其原子質量的总和。同样，一个混合物的質量等于其各組成部分的質量总和。还有些性質是近似的加和性，如克分子体积等。(2)与原子在分子內的排列有关者叫做結構性，很多物質的性質是部分加和性及部分結構性，如折射度主要是加和性，沸点主要是結構性。(3)第三种性質是依数性，这种性質与系統中分子的数目有关，与其本性无关，如气体在常溫常压下的体积、稀溶液的性質等。本章只討論部分加和性和部分結構性的性質，对这类性質的研究，一方面可由其物理性質来辨别物質的种类，协助解决分子結構問題，另一方面也可由物質的分子結構，推論其物理性質。

如在結構类似的正烷烴系列中，每增加一个 CH_2 基，許多性質的改变則都是常值，所以可利用加和性的計算，推論正烷烴系列中未知物的某些性質。

§ 1 極化現象 如果把某种物質放在一个外电場中，則这种物質的分子、原子或离子在电場作用下，一定發生某些变化，这些变化总称为極化。在电場中，电子对原子核的相对移动，叫做电子極化；構成分子的原子本身的相对移动，叫做原子極化；極性分子在空間沿电場方向的取向作用叫做定向極化。电子極化和原子極化都使分子变形，总称变形極化。当外加电場是單位电压时，某种分子、原子或离子的变形極化本領的大小，叫做極化率，用 α 表示。

在电場作用下，任何原子、离子或分子都可發生电子極化，就是在最簡單的氫原子中，电子在外电場的作用下也会有一些移动，显然，当外电場的电場强度愈大，电子的这种移动就愈显著。在較复杂的原子中，当然同样也發生电子的移动。当电場电压一定时，某原子中各个电子移动多少是不相同的，电子与原子結合愈松者，移动得愈多。

原子極化只能在分子中或复杂离子中發生。如某一極性分子(圖1-1)，其原子既有相反电荷，在外电場作用下，它們向相反的方向移动，引起分子变形，就是原子極化。在此例中，电場的作用是增强分子的極性；但在較复杂的分子中，电場的作用也可能抵消一部分而减少分子的極性。对于非極性分子如 H_2 、 CCl_4 等，分子为电荷对称的，其正負电性中心是重叠的，但在电場的作用下，其正电部分受負極牵引，負电部分受正極牵引而成为誘导的偶極，使分子变形，叫做誘导極化，实际上也是原子極化。

定向極化只能在極性分子中發生。这类分子在电場作用下力圖在一定的方位上取向(圖1-2)，因而产生定向極化。但是，分子热运动又力圖使極性分子在空間無秩序地排列，所以增加溫度会使定向極化减小(变形極化与溫度无关)。又分子極性愈强，定向極化愈

大,分子極性的的大小用偶極矩来度量,符号为 μ ,則:

$$\mu = Q \cdot l,$$

即分子極性的的大小为偶極一端的电荷与正負电荷中心距离 l 的乘积。

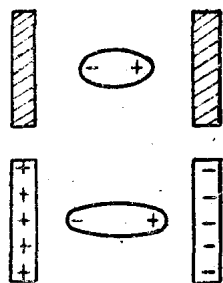


圖 1-1 在恒電場中分子的原子極化

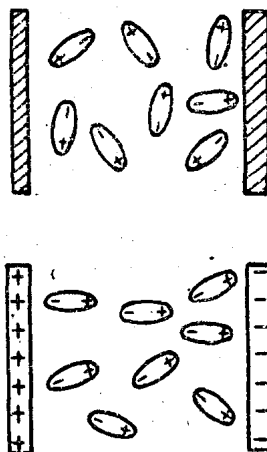


圖 1-2 在恒電場中的定向極化

当外電場加于物質上时,不仅分子、原子和离子可被極化,而且当其相互作用时,也可發生極化作用。例如,当两个离子接近时,任一离子常因另一离子电荷的影响而發生某种变形。所以,当水分子在离子所建立的電場作用下存在时,它不但在离子周圍具有一定的定向,并且被离子吸引而發生变形。另外,分子、原子或离子,当因热运动而互相趋近以至碰撞时,也会發生瞬时相互作用而产生瞬間極化。

前面討論的是直流電場中的極化情况。若当电磁振盪通过某种物質时,产生可变电場,其所引起的分子、原子和离子状态的改变,具有特殊意义。在可見光作用下,因为可見光振盪頻率很大,数量級为每秒 $10^{14}-10^{15}$ 周,此时,原子及分子来不及以这样高的速度移动,所以不会發生原子極化及定向極化。至于电子,因为質量很小,可以跟踪上電場的振動,故而可以产生电子極化。各种物質的密度不同,光速不同,也即是折射率不同,故而电子極化不同。对可見光來說,可以証明一克分子物質的电子極化,等于这种物質的克分子折射度,下节就討論克分子折射度。

§ 2 克分子折射度 1858年,格拉斯东(J. H. Gladstone)和道尔(T. P. Dale)根据实验,得到很多种物質的 $\frac{n-1}{\rho}$,它对某一定波長的光綫是一个常数,与溫度無关。这里 n 为折射率, ρ 为密度。1880年,罗倫士和罗倫茨根据麦克斯韋关于光的电磁理論,导出物質的 $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\rho}$ 是一个常数,叫做比折射度 r , 即:

$$r = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1-1)$$

以分子量 M 乘比折射度,叫做克分子折射度 R 。

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

因为 n 为無因次的数量,所以 R 与容积的因次相同,以立方厘米表示。实验証明,克分子折射度的数值只与測定 n 时的光波長有关,与压力、溫度無关。精細測定某些物

質液态时的 R 值,所得結果虽比气态的值小,但这个差别很少超过百分之几。例如,乙醇在气态时其折射度是13.2,而液态时为12.7,所以折射度可看作物質的特性常数,它的大小随入射光的波長而有不同,一般用 H_α 、 H_β 、 H_γ 綫或 D 綫。各种波長对某些原子的折射度和鍵的折射度列于表1-1。

表 1-1 原子折射度和鍵的折射度 [$R_{\text{原子}}$ (立方厘米)]

	$[R]_\alpha$	$[R]_D$	$[R]_\beta$	$[R]_\gamma$
碳	2.413	2.418	2.438	2.466
氫	1.092	1.100	1.115	1.122
氧 (在羰基中)	2.189	2.211	2.247	2.267
氧 (在醚中)	1.639	1.643	1.649	1.662
氧 (在羟基中)	1.522	1.525	1.531	1.541
氮	5.933	5.967	6.043	6.101
溴	8.803	8.865	8.999	9.152
碘	13.757	13.900	14.224	14.521
双鍵	1.686	1.733	1.824	1.893
三鍵	2.328	2.398	2.506	2.538
三节环	—	0.71	—	—
四节环	—	0.48	—	—

有机化合物的克分子折射度是部分加和性和部分結構性的,可以認為,它就等于分子中所含原子的折射度和某些原子团及鍵的折射度的增量之和,即:

$$R_{\text{克分子}} = \sum n R_{\text{原子}} \quad (1-3)$$

n 为分子中某种原子或鍵的数目。

[例] 醋酸在22.9°C时的密度为1.046, n_D 为1.3715, 分子量为60.05, 則克分子折射度的实验值为:

$$R_D = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \left[\frac{1.3715^2 - 1}{1.3715^3 + 2} \right] \frac{60.05}{1.046} = 13.03$$

若由原子折射度計算, 則为:

$$\begin{aligned} 2C &= 2 \times 2.418 = 4.836 \\ 4H &= 4 \times 1.100 = 4.400 \\ 1O- &= 1 \times 1.525 = 1.525 \\ + 1O &= 1 \times 2.211 = 2.211 \end{aligned}$$

$$\underline{\hspace{10em}} \\ 12.972$$

所得結果与实验相符, 其他化合物的观察值与計算值的比較列于表1-2。

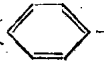
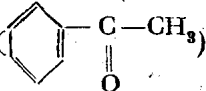
表 1-2

	环己烷	苯	乙 醚	乙酸酐	氯 仿
观 察 值	27.21	26.15	22.48	16.15	21.40
計 算 值	27.67	26.31	22.31	16.07	21.42

根据加和性所用计算的方法,也适用于其他性质的计算。但是,所有这些方法都只是近似的。加和性是不可能严格的;因为每一个原子和每一根键的状态都会受到在分子中其他原子的影响。

前面曾经指出,克分子折射度实际就是电子极化,而某种原子的电子状态是要受与他结合的原子种类及状态的影响的,所以计算结果当然不会准确。表1-1中双键、三键和环苯的附加增量实际上就是反映这种偏差。当考虑了这种偏差计算还是相当准确的,如前例。表1-1中的数值虽然都列出了三位小数,但这并不说明其准确程度,因为克分子折射都是在某一定波长测定的,并不是严格的加和性。例如,CH₂基的[R]_D的平均增量,在醚的同系物中得到的数值是4.602;而在醇的同系物中得到的是4.634。艾森罗尔用的是平均增量4.618来计算,得出表1-1的C及H的数值,故表1-1中的C、H的数值会有0.016的误差。

实验指出,具有共轭双键的开链分子,其克分子折射度与按加和性计算的数值不同,一般都较高。例如,CH₃-CH=CH-CH=CH-CH₃具有共轭双键所得的值比计算值高1.26单位,而CH₂=CH-CH₂-CH₂-CH=CH₂没有共轭双键的R值则比计算值低0.12单位。假若在环中有共轭双键,如苯和环己烷,就没有偏差。但是,假若共轭双键部分在

环内,部分在支链上,如苯乙烯()和苯乙酮()则亦有偏差。萘和蒽萘系统的偏差更大。

虽然它们有一些偏差,但在做某些比较时,加和性的计算值仍具有一定的实际意义。例如萘烯化合物的折射率测定,对于区别α-或β-萘烯异构物的分子结构,可提供一些数据。酮醇异构物的讨论中,譬如CH₃COCH₂COOC₂H₅及CH₃C(OH)CHCOOC₂H₅,后者有共轭双键但其R值不同,故由R值可估计在正常状态下某些化合物中其酮醇式的百分数。

克分子折射的原理可应用于气体、液体和固体;对于固体,一般是溶于溶剂中做成溶液,测定溶液的折射率n及密度ρ,溶液的克分子折射度R_{1,2}可用下式表示:

$$R_{1,2} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \right) \quad (1-4)$$

式中M₁、M₂分别为溶剂和溶质的分子量,x₁、x₂分别为溶剂及溶质在溶液中的克分子分数。因为溶液的克分子量是加和性,所以(x₁M₁+x₂M₂)实际上就相当于溶液的分子量。溶液的克分子折射度也是加和性的,所以,其与溶剂和溶质的克分子折射度应有下列关系:

$$R_{1,2} = x_1 R_1 + x_2 R_2 \quad (1-5)$$

式中的R₁、R₂分别为溶剂及溶质的克分子折射度。

配制某一定浓度的溶液,测定ρ及n值,得R_{1,2}值;再测定纯溶剂的ρ及n值,得R₁,则可由式(1-5)计算R₂。这对于测定固体,特别是极少量的固体的R值,是极为有用的。

§3 克分子极化与偶极矩 一克分子物质的总极化叫做克分子极化。根据§1,克分子极化P应包括电子极化P_e、原子极化P_A以及定向极化P₀,即:

$$P = P_e + P_A + P_0 \quad (1-6)$$

对于非極性分子沒有 P_0 , 故 $P = P_c + P_d = P_{\text{变形}}$ 。前面已經指出, 由于变形極化, 使非極性分子产生誘導偶極, 显然, 誘導偶極矩的大小应与电場强度 E 成比例, 即:

$$\mu_{\text{誘導}} = \alpha E$$

α 是比例常数, 就是前面所提的極化率。1879年, 克勞修斯 (Clausius) 与莫索梯 (Mosotti) 根据电磁学說指出, 某种分子的極化率与它的介电常数值有关, 关系式为:

$$\left(\frac{E-1}{E+2}\right)\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha = P_{\text{变形}} = P \quad (1-7)$$

式 1-7 是克勞修斯-莫索梯方程式。方程式中, M 和 ρ 仍为分子量及密度, N 是阿佛加得罗常数, E 是介电常数。因为对某一定物質, α 为常数, 与溫度無关, 故 $P_{\text{变形}}$ 与溫度無关, 这决定于分子的特性。式中 E 沒有因次, 故 P 的因次就是体积的因次, 用立方厘米表示。根据麦克斯韋光的电磁理論, 可以得到 $E = n^2$, 代入 (1-7) 式即得 (1-2) 式。所以說, 当交变頻率相当于可見光时, 原子跟不上移动, 故克分子折射度就是电子極化。

介电常数 E 是表示电介質 (非导体) 在靜电場中性質的一个基本宏观量。若將物質放在电容器的二極之間, 則电容器的电容增加, 此时产生的电容 C 为:

$$C = EC_0$$

C_0 为电容器在真空中的电容, E 就是物質的介电常数, 它和物質的本性無关, 这一物理量是正的, 并且大于 1。真空的 E 为 1; 气体的 E 稍大于 1; 液体 E 值的变化范围很大, 由液态氮的 $E = 1.05$, 液态空气的 $E = 1.56$ 直到水的 $E = 79.5$, 氢氟酸的 $E \approx 95$ 。电容量的測定可用各种电路, 其中最常用的电子管电路, 所用交变电流的頻率为每秒 $10^6 - 10^7$ 周。測量电容, 即可得 E 。再測定密度 ρ , 即可由式 (1-7) 計算克分子極化 P 。对于 O_2 , CO_2 , N_2 和 CH_4 等非極性分子而言, 所得实验結果 P 与溫度無关; 但对于極性分子如 HCl , $CHCl_3$, C_6H_5OH , CH_3Cl 等, 所得克分子極化随溫度的增加而减少。这是因为極性分子还包括定向極化, 而定向極化是随溫度增加而减少的。

对于極性分子, 即为:

$$P = \left(\frac{E-1}{E+2}\right)\frac{M}{\rho} = P_{\text{变形}} + P_0$$

1912年, 第拜 (Debye) 导出定向極化与分子偶極矩 μ 的关系为:

$$P_0 = \frac{4}{3}\pi N \left(\frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad (1-8)$$

式中 $k = \frac{R}{N}$, 为波茨曼常数, 是 1.380×10^{-12} 尔格/度; R 为气体常数; T 是絕對溫度。故总的克分子極化 P 为:

$$P = P_{\text{变形}} + P_0 = \frac{4}{3}\pi N\alpha + \frac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3kT} = \left(\frac{E-1}{E+2}\right)\frac{M}{\rho} \quad (1-9)$$

上式叫做第拜方程式, 式中 $\frac{4}{3}\pi N\alpha$ 为常数, 用 A 代表, T 一定时, $\frac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3k}$ 变为常数, 用 B 代表, 故得:

$$P = \left(\frac{E-1}{E+2}\right)\frac{M}{\rho} = A + \frac{B}{T} \quad (1-10)$$

在不同的溫度 $T_1, T_2, \dots$ 測定 E 及 ρ , 計算 $P_1, P_2, \dots$ 并且用 P 与 $\frac{1}{T}$ 做圖, 得一直線。直線

的斜率就是 B , 由 B 即可計算 μ 值如下:

$$B = \frac{4\pi N \mu^2}{9k}$$

或,

$$\mu = \sqrt{\frac{9k}{4\pi N} B} = 0.0128 \times 10^{-18} \sqrt{B} \quad (1-11)$$

分子的偶極矩常用靜電單位乘厘米來表示, 因而相當於達因^{1/2}·厘米^{3/2}。因為一個電子的電量為 4.80223×10^{-10} 靜電單位, 而在分子中相鄰兩原子核間距離約為 10^{-8} 厘米數量級, 所以偶極矩若用這些單位表示時, 其大小數量級約為 10^{-18} 。有時, 取 10^{-18} 靜電單位·厘米作為偶極矩的單位, 叫做第拜單位, 用 D 表示, 則上式為:

$$\mu = 0.0128 \sqrt{B \cdot D} \quad (1-12)$$

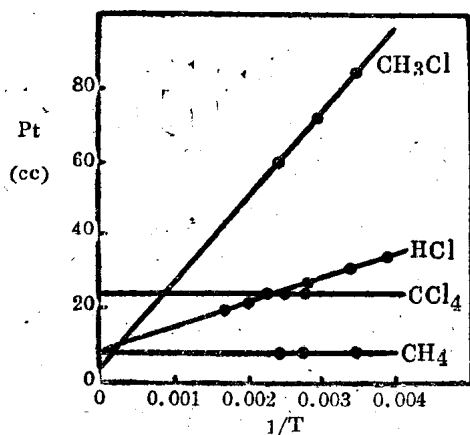


圖 1-3 極性分子與非極性分子的克分子極化與溫度的關係

圖 1-3 為幾種極性分子與非極性分子的克分子極化與溫度的關係曲線。HCl 和 CH_3Cl 具有偶極矩數值, 為極性分子, CH_4 及 CCl_4 的克分子極化與溫度無關, 為非極性分子, $\mu=0$ 。

第拜方程式適用於氣體和蒸氣, 若某物質不能轉化為氣體進行測定時, 則常用溶劑 CCl_4 、 C_6H_6 或 CS_2 在不同溫度測定稀溶液的 E 及 ρ , 計算溶液的克分子極化 $P_{1,2}$ 。

$$P_{1,2} = \left(\frac{E-1}{E+2} \right) \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \right) \quad (1-13)$$

式中的 x_1 、 x_2 分別為溶劑及溶質的克分子分數, M_1 、 M_2 為溶劑及溶質的分子量。同樣, 溶液的克分子極化亦為加和性:

$$P_{1,2} = x_1 P_1 + x_2 P_2 \quad (1-14)$$

P_1 、 P_2 分別為溶劑及溶質的克分子極化。由式(1-13)計算 $P_{1,2}$ 後, 代入(1-14)。若已知溶液濃度及 P_1 , 則可計算溶質的克分子極化 P_2 , 如此, 作 n 個不同濃度時的 P_2 值, 若都與溫度無關, 則 P_2 就是純溶質的克分子極化。若 P_2 由於溶劑效應, 隨濃度不同而異, 則用 P_2 與 x_2 作圖, 外推至 $x_2=0$, 得到 P_2 的外推值, 將與濃度無關。若 P_2 與 T 有關, 則再

用 P_2 的外推值与 $\frac{1}{T}$ 做圖得直綫，由直綫斜率計算偶極矩 μ 。某些分子的偶極矩数值列于表 1-3。

表 1-3 某些分子的偶極矩

無 机 分 子	μ	有 机 分 子	μ
$H_2, Cl_2, Br_2, I_2, N_2$	0	$CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2$	0
$CO_2, CS_2, SnCl_4, SnI_4$	0	CCl_4, CBr_4	0
HCl	1.03	C_6H_6 苯, 联苯	0
HBr	0.78	CH_3Cl	1.86
HI	0.38	RCl	2.04
H_2O	1.84	CH_3Br	1.78
H_2S	1.10	RBr	2.0
HCN	2.93	RCN	3.57
NH_3	1.46	ROH	1.65
SO_2	1.6	RNH_2	1.3
N_2O	0.14	CH_3COOH	1.4
CO	0.12	<i>p</i> - $C_6H_4Cl_2$	0
PH_3	0.55	<i>m</i> - $C_6H_4Cl_2$	1.43
PCl_3	0.9	<i>o</i> - $C_6H_4Cl_2$	2.25
$SbCl_3$	3.75	<i>p</i> - $ClC_6H_4NO_2$	2.55
$AsCl_3$	2.15	<i>m</i> - $ClC_6H_4NO_2$	3.38
$AgClO_4$	4.7	<i>o</i> - $ClC_6H_4NO_2$	4.25

參閱表中所列偶極矩的實驗数据，我們对于分子的極性結構可有一个总的輪廓。

对于双原子分子，其鍵的極性就是整个分子的極性。若有两个相同原子組成的分子，如 H_2, Cl_2, Br_2, N_2 等，由于連接它們的电子对是完全对称的，所以沒有極性。由不同原子組成的双原子分子，由于两个原子的电負性不同，在大多数情况下均为不同程度的極性分子，如 HBr、HCl 等。

在多原子分子中，整个分子的極性与所含極性鍵的極性及相对排列的情况有关。如該多原子分子中根本沒有極性鍵，当然整个分子也沒有極性；若只有一根極性鍵，則整个分子的極性就由这一根極性鍵決定；若含有 n 根極性鍵，則可根据个别極性鍵的偶極矩的向量来决定。在結構完全对称的分子中，即使个别鍵有極性，但分子偶極矩却为零。例如， CO_2 和 CS_2 ，由實驗測得 $\mu=0$ ，証明这些分子的結構是完全对称的。又如，苯、萘、联苯、对位二氯苯等，其 μ 值均为零。說明这些分子的平面結構。C—H 鍵是很弱的極性鍵，其 μ 約为 $0.4 \times 10^{-18}D$ 。因为整个 CH_3 的 μ 与 C—H 鍵的 μ 相同，故在一切飽和烴中，不論其結構如何，偶極矩可完全抵消。又如，水分子是非綫性結構，而 O—H 鍵又有强烈極性，故水分子具有較大的偶極矩值。

分子的極性結構对系統的許多性質都有影响。当一个極性分子的帶正电部分接近另一分子的帶負电部分时，由于静电作用，增强了分子的互相吸引，以致在分子間形成了偶極間鍵。有时，这种排列所引起的相互作用十分强烈，以致使極性分子相互結合起来，綫合而成复体。在电解質溶液中，溶剂的極性分子，特别是水分子，与电解質的極性分子

相互作用,所以引起電解質分子電離。另外,電解質溶液體系的其他性質,也都與溶劑分子、溶液中的離子的相互作用有關。在離子與極性分子間,常形成離子偶極鍵,所以,在離子周圍好象由溶劑分子構成了一層溶劑化層或水化層,使離子導電性質受到影響。

另外,各種鹽類的晶體水化物或其他化合物的晶體水化物的生成,也與這種相互作用有關。

複雜分子的偶極矩可按鍵和基團偶極矩的向量和計算。某些鍵和基團的偶極矩數值列於表 1-4。

表 1-4 鍵和基團的偶極矩

分 子	鍵 或 基 團	偶極矩 (D)	方 向
水、醇	O—H	1.58	O←H
氨	N—H	1.66	N←H
直鍵化合物	C—H	0.4	C←H
	CH ₃	0.4	C←H ₃
H ₂ S	S—H	0.67	S←H
醚	C—O	1.12	O←C
胺	C—N	0.61	N←C
鹵代物	C—F	1.83	C→F
直鍵化合物	C—Cl	2.05	C→Cl
	C—Br	2.04	C→Br
	C—I	1.80	C→I
酮	C=O	2.70	C→O
硝基化合物	NO ₂	3.95	N→O ₂
腈	C≡N	3.94	C→N
苯的取代物	C—Cl	1.55	C→Cl
	C—Br	1.52	C→Br

兩個矢量的加和,可按照力的平行四邊形相加的規律計算。若兩個偶極矩分別為 μ_1 及 μ_2 的鍵,其夾角為 θ ,則總的偶極矩 μ 由下式決定:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta$$

因此, μ 值直接與夾角有關。用這種方法,可幫助研究分子結構、鍵角及原子在空間的排列問題。

(二) 分子間的作用力

從分子的電性一節已經知道,分子是一個電的系統。分子內部有電子和原子核間的強烈的作用力,而分子之間也有明顯的作用力。例如,氣體的凝結,活性炭的脫色作用,麝粉的壓片,毛細管液體的上昇等現象,都說明分子彼此間有吸引的作用。早在 1873 年,范德華發現真實氣體的行為不符合理想氣體的規律,其差異的原因在於分子間有引力的影響和分子本身佔有體積,據此提出了著名的范德華狀態方程式 $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$ 。式中 P 、 v 、 T 為氣體的壓力、容積和溫度, R 為氣體通用常數, a 、 b 為決定於氣體性質的兩個常數。

§1 范德华引力的本質 虽然范德华引力的提出較早,但对范德华引力的本質的研究却在40年以后。經過了很多的實驗和理論总结,才肯定了分子間引力的来源主要有三,即定向作用力、誘導作用力和分散作用力。下面就这三种力的本質作較詳尽的討論。

1. 定向作用力: 定向作用力主要發生于極性分子之間,每个極性分子都有一个永久偶極矩,偶極子之間很自然地會發生正負極相吸引而形成一定方向的排列;同时分子在任何时候都有热运动,它阻碍着分子定向的排列。因此,極性分子之間的作用力,是偶極子定向和它的热运动之間的矛盾的統一。显然,定向作用力的大小与偶極矩(μ)有关,与極性分子之間的距离(r)有关,也与溫度(T)有关。吉松(Keesom)找出了相同極性分子間作用的平均势能 E_0 和偶極矩、極性分子間的距離和溫度間的定量关系:

$$E_0 = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6 kT} \quad (1-15)$$

式中 k 为波茨曼常数。但事实上,实验証明范德华状态方程式中的引力校正項 a 与溫度不成严格的反比,所以引力中一定还包括有与溫度無关的部分。这部分称作誘導作用力。

2. 誘導作用力: 当体系中同时含有極性分子与非極性分子时,極性分子的正極或負極电荷可使相鄰的非極性分子产生一个暫時偶極矩,因为它是受其它相鄰分子作用而产生的,故称誘導偶極矩。此誘導偶極分子能与極性分子相吸引,这是 1920 年第拜(Debye)所提出的,并推算其作用势能 E_i 为:

$$E_i = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (1-16)$$

式中 α 为非極性分子的極化率。非極性分子愈易被誘導極化,則 α 亦愈大,这种分子間的引力亦愈大;極性分子的偶極矩愈大,誘導作用力亦愈大。但是根据方程式計算出来的引力比实验值小得多,而且这两种力也不能說明惰性气体分子之間的吸引力,因此,分子之間必然还有第三种引力存在,那就是分散作用力。

3. 分散作用力: 根据实践結果,除了極性分子以外,非極性分子之間仍然有引力存在。例如, Cl_2 气能够被液化;液态 Cl_2 气化时需要蒸發热等等。非極性分子像 Cl_2 分子那样,所有的电子云是球形对称的;它沒有偶極矩,也沒有定向力及誘導力。这仅仅表示在核的四周出現电子的几率相等,也就是在某段時間內偶極矩的平均值为零。如果我們能將原子或分子作瞬間攝影,就会發現核与电子随时处于各种不同的相对位置,这是由于分子中电子的旋轉及原子核的振动以致發生了电子云和原子核之間的瞬間位移,因而分子就有一瞬間偶極矩。許多瞬間偶極子之間可發生吸引作用;并且一个分子的瞬間偶極亦可誘導相鄰分子而使它們相互吸引,这样發生的引力作用称为分散作用。显然,分子中的电子数愈多,分散作用亦愈大,因而分子量較大的分子間引力常較分子量較少的为大。1903 年,倫敦(London)用量子力学加以定量說明,解这样体系的波动方程的結果,可近似地得到分散作用力的能量 E_d

$$E_d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} h\nu_0$$

式中 h 为普朗克常数, ν_0 是原子或分子基态的零点振动頻率;对于較簡單分子, $h\nu_0$ 与第一电离能 I 相近,于是:

$$E_d = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{r^6} \quad (1-17)$$

由此可知,分散作用的能量 E_d 主要决定于不同分子的極化率 α 。分子量愈大的分子,往往極化率亦愈大,因而它們的分散作用亦愈大。

所以,范德华力是定向力、誘導力和分散力三部分的总和,其总能量为:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + E_i + E_d \\ &= -\frac{2}{r^3} \left(\frac{\mu^4}{3kT} + \mu^2\alpha + \frac{3}{8} \alpha^2 I \right) \end{aligned} \quad (1-18)$$

以上是对于相同原子或分子間的关系;若对于不同原子或分子之間的关系,則作用能量为:

$$E = -\frac{1}{r^6} \cdot \left(\frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3kT} + \mu_2^2 \alpha_1 + \mu_1^2 \alpha_2 + \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (1-19)$$

式中脚註1及2分別表示两个不同分子1和2。各物質的分子間作用力的分配是不同的,对于極性强的分子, E_0 較大;对于一般分子,則 E_d 起着决定作用。下表表示某些物質的三类作用力在整个范德华引力中的分配。

表 1-5 范德华引力的分配

分 子	μ_D	α 10^{-24}cm^3	E_0 千卡/克分子	E_i 千卡/克分子	E_d 千卡/克分子	E 千卡/克分子
A	0	1.63	0.000	0.000	2.03	2.03
CO	0.12	1.99	0.0007	0.002	2.09	2.09
HI	0.38	5.40	0.006	0.027	6.18	6.21
HBr	0.78	3.50	0.164	0.120	5.24	5.52
HCl	1.03	2.63	0.79	0.24	4.02	5.05
NH ₃	1.50	2.21	0.18	0.37	3.57	7.07
H ₂ O	1.84	1.48	8.69	0.46	2.15	11.30

总起来說,范德华引力具有下述一些特性:

(1)它是永远存在于分子或原子間的一种引力,其大小是每克分子几千卡,約比化学鍵能小一二个数量級。

(2)范德华引力与化学鍵不同,一般是沒有方向性及饱和性的。

(3)范德华引力的作用范围小,作用半径只有几个 Å。

(4)范德华引力对非極性物質說,其中最主要的是分散力,而分散力的大小与極化率的平方成正比。

(5)范德华引力既然不同于化学鍵,也不同于万有引力,后者是与距离的平方成反比的。

§ 2 范德华引力与物質物理化学性質的关系 范德华引力对于凝聚物質的沸点、熔点、溶解度、气化热、表面張力等,都有着密切的联系。茲簡述如下:

(1)范德华引力与物質的沸点、熔点及气化热的关系:分子間的范德华引力愈大,愈不易气化,所以气化热愈大,沸点也愈高。当固体熔融为液体时也要部分地克服范德华引