



本书获上海科技专著出版资金资助

分子酸碱化学

MOLECULAR ACID-BASE CHEMISTRY

沈青◎著

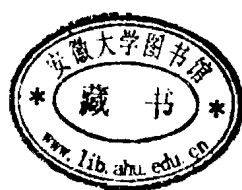
上海科学技术文献出版社

本书获上海科技专著出版资金资助

分子酸碱化学

MOLECULAR ACID-BASE CHEMISTRY

沈青◎著



图书在版编目 (CIP) 数据

分子酸碱化学 / 沈青著 . — 上海 : 上海科学技术文献出版社 , 2012.3

ISBN 978-7-5439-5230-0

I . ①分… II . ①沈… III . ①化学—研究 IV . ① 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 030652 号

责任编辑: 陈云珍 石 婧

封面设计: 钱 祯

分子酸碱化学

沈 青 著

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市长乐路 746 号 邮政编码 200040)

全国新华书店经销
常熟市人民印刷厂印刷

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 39 字数 758 000
2012 年 3 月第 1 版 2012 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5439-5230-0

定价: 148.00 元

<http://www.sstlp.com>

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪，科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略，上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”，资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

前言

酸碱理论及应用方法最早为瑞典科学家 Arrhenius 提出的离子理论与 pH 标度。虽然随后有不少科学家都在这一领域有所贡献,但只有 1923 年美国科学家 Lewis 提出“凡是能接受电子对的分子、离子和原子团都是酸,而给出电子对的分子、离子和原子团都为碱”的酸碱电子理论被普遍认可和接受并在应用方面得到进一步的发展。该理论将酸碱的概念扩大到分子级,不仅使人们扩大了认识领域,也使得许多材料的酸碱性能得以被认识或被重新鉴定。但由于 Lewis 本人并未在应用方面提出相应的实用标度,所以造成这么一个事实:即在 Lewis 酸碱理论体系中有一系列应用基础理论和相应的标度方法,如分子轨道理论和量子力学解释产生了 Gutmann 的 AN 和 DN 酸碱标度,Drago 的 E 和 C 酸碱系数,Fowkes 的贡献,Kamlet-Taft 的线性溶剂化能理论及相应的酸碱标度,Reichart 的 Et(30) 酸碱参数及相关理论,Legon-Millen 的 N 和 E 酸碱系数,Abraham 的 $\sum \alpha^H$ 和 $\sum \beta^H$ 酸碱系数和 van Oss-Chaudhury-Good 的 γ^+ 和 γ^- 酸碱系数及组合理论等。虽然这些理论和方法的发展促进了酸碱理论的应用,但至今还没有对上述理论和方法进行全面描述的中文书籍。但无可辩驳的事实是这类论文的数量自 20 世纪 90 年代以来不断递增,这充分说明了分子酸碱理论和方法在科学、技术领域的重要性。

本书分成四篇 40 章,第一篇(第一~三章)主要对分子酸碱化学的基础和基于的理论进行了描述;第二篇共 13 章(第四~十六章)主要介绍了分子酸碱理论的不同标度;第三篇(第十七~二十八章)主要介绍了分子酸碱理论应用过程所涉及的一些主要方法;而第四篇(第二十九~四十章)主要描述了分子酸碱理论和方法在不同领域的应用。本书的这些篇章兼顾了物理、化学、生物、地理等不同领域和人群的需要,希望对相关领域的读者有所帮助。

本书在介绍一些理论和方法的同时,也对所涉及的一些科学家的生平进行了简介,以帮助读者了解这些科学家的发现和发明的过程。

沈 青

2011 年 11 月

目 录

第一篇 分子酸碱化学基础

第一章 酸碱化学的概念与发展历史

1.1 简介	3
1.2 Arrhenius 的酸碱电离理论与 pH 标度	5
1.3 Franklin 的酸碱溶剂论	6
1.4 Brønsted 的质子理论及酸碱定义	7
1.5 Lewis 的电子理论及酸碱定义	8
1.6 小结	10
参考文献	10

第二章 分子轨道理论对分子酸碱化学的诠释

2.1 简介	11
2.2 分子轨道理论的基本要点	11
2.3 原子轨道线性组合的类型	13
2.4 分子轨道能级图	15
2.4.1 同核双原子分子的轨道能级图	15
2.4.2 异核双原子分子的分子轨道能级图	16

2.5 分子轨道方法的应用及对酸碱化学的诠释	17
2.5.1 H 分子离子和 He ₂ 分子的分子轨道分析	17
2.5.2 N ₂ 分子结构的分子轨道理论解释	17
2.5.3 O ₂ 分子顺磁性的分子轨道理论解释	18
2.5.4 分子轨道理论诠释分子酸碱化学	18
2.6 小结	20
参考文献	20

第三章 量子化学对分子酸碱化学的诠释

3.1 简介	22
3.2 量子化学的研究方法	23
3.3 量子化学方法研究界面	25
3.3.1 簇模型	25
3.3.2 吸附模型	26
3.4 量子化学方法研究酸碱化学	27
3.4.1 水、离子和小分子气体的表面吸附	27
3.4.2 共吸附	27
3.4.3 双电层电容	28
3.4.4 电催化氧化还原过程	28
3.5 小结	28
参考文献	29

第二篇 现代分子酸碱化学的理论与标度

第四章 Pearson 的软硬酸碱理论与 HSAB 标度

4.1 简介	33
4.2 Pearson 的软硬酸碱理论	33
4.2.1 热力学解释	34
4.2.2 量子力学解释	34
4.3 软硬酸碱的标度	37
4.4 软硬酸碱理论的应用	38
4.4.1 反应速度	38

4.4.2	化合物的稳定性	38
4.4.3	物质的溶解	39
4.4.4	催化作用	39
4.4.5	电极电势的变化	39
4.4.6	异性双基配体与酸的加合	40
4.5	小结	40
	参考文献	41

第五章 Gutmann 的接受体给出体酸碱理论与 AN~DN 标度

5.1	简介	42
5.2	Gutmann 的酸碱理论	43
5.2.1	DN 参数的定义	43
5.2.2	AN 参数的定义	43
5.3	Gutmann 酸碱参数对溶剂的描述	44
5.3.1	水的酸碱反应	46
5.3.2	SbCl ₅ 的酸碱反应	46
5.3.3	I ₂ 在不同溶剂中的酸碱反应	47
5.4	Gutmann 酸碱理论的优缺点	47
5.5	小结	47
	参考文献	48

第六章 Drago 的给体受体酸碱理论和 E~C 标度

6.1	简介	49
6.2	Drago 的酸碱理论	49
6.3	Drago 酸碱理论定义的溶剂 E 和 C 参数	51
6.4	Drago 酸碱理论的新发展	53
6.5	小结	53
	参考文献	54

第七章 Fowkes 的酸碱理论与标度

7.1	简介	55
-----	----------	----



7.2 Fowkes 的一些发现和发明	56
7.2.1 对 Gutmann 的 AN 的成分新发现	56
7.2.2 应用光谱技术测试酸碱参数	56
7.2.3 应用量热仪测试酸碱参数	58
7.2.4 其他	61
7.3 小结	61
参考文献	61

第八章 Kamlet-Taft 的线性溶剂化能酸碱理论和标度

8.1 简介	62
8.2 Kamlet-Taft 的线性溶剂化能理论	63
8.3 线性溶剂化能酸碱理论定义的溶剂酸碱值	64
8.4 线性溶剂化能酸碱理论的应用	64
8.5 小结	65
参考文献	66

第九章 Reichart 的酸碱理论与 $E_t(30)$ 标度

9.1 简介	68
9.2 Reichart 的酸碱理论	69
9.3 溶剂的 $E_t(30)$ 值	70
9.4 固体的 $E_t(30)$ 值	72
9.5 $E_t(30)$ 标度与其他标度之间的关系	72
9.6 小结	73
参考文献	74

第十章 Legon-Millen 的酸碱理论和 $N \sim E$ 标度

10.1 简介	76
10.2 Legon-Millen 的亲核和亲电酸碱理论	76
10.3 N 和 E 参数的应用	77
10.4 小结	78
参考文献	78

第十一章 Abraham 的酸碱理论以及 $\sum \alpha^H$ 和 $\sum \beta^H$ 标度

11.1 简介	79
11.2 $\sum \alpha^H$ 和 $\sum \beta^H$ 系数的意义及相应的参数	80
11.3 $\sum \alpha^H$ 和 $\sum \beta^H$ 系数的应用	83
11.4 小结	84
参考文献	84

第十二章 van Oss-Chaudhury-Good 的酸碱理论及 $\gamma^+ \sim \gamma^-$ 标度

12.1 简介	85
12.2 vCG 组合理论的推导	92
12.2.1 单极性和双极性分子	92
12.2.2 二元体系	92
12.2.3 酸碱系数 γ^+ 和 γ^-	94
12.3 水的分子酸碱系数	96
12.3.1 vCG 组合理论中水的酸碱系数的由来	96
12.3.2 其他液体酸碱系数的计算	96
12.3.3 关于水的分子酸碱系数比值的讨论	97
12.3.4 酸碱系数 γ^+ 和 γ^- 与 pH 之间的关系	98
12.4 小结	99
参考文献	99

第十三章 氢键

13.1 简介	100
13.2 氢键的形成	100
13.3 氢键的种类	101
13.3.1 普通氢键	101
13.3.2 π 型氢键	101
13.3.3 双氢键	102
13.3.4 单电子氢键	102
13.3.5 离子氢键	103

13.4	氢键的起源	105
13.5	氢键的几何形态	106
13.6	氢键的成键理论	106
13.6.1	价键理论	106
13.6.2	静电理论	107
13.6.3	分子轨道理论	107
13.6.4	热力学原理	108
13.7	氢键形成和分解的动力学	108
13.7.1	团簇氢键的形成	108
13.7.2	氢键驱动的反应: 缔和质子转移反应	108
13.7.3	由氢键形成或分解驱动的反应: 内氢键和焓驱动的反应	109
13.8	氢键的估算	110
13.9	氢键的应用	112
13.10	氢键与酸碱化学之间的关系	114
13.11	小结	114
	参考文献	114

第十四章 亲电指数

14.1	简介	116
14.2	亲电指数	117
14.2.1	起源	117
14.2.2	规定	118
14.2.3	局部延伸和位置选择	119
14.3	亲电程度	123
14.3.1	球型方法	123
14.3.2	局部方法	125
14.4	亲电指数的应用	127
14.4.1	周期性	127
14.4.2	激发态	128
14.4.3	原子半径	128
14.4.4	化学过程	129
14.4.5	溶剂效应	131

14.4.6 外电场的作用	132
14.4.7 生物活性和毒性	134
14.5 小结	134
参考文献	135

第十五章 Hamaker 常数

15.1 简介	145
15.2 Hamaker 常数的理论依据	145
15.3 烷烃类液体的 Hamaker 常数 A_L 与碳原子数目之间的关系	146
15.4 固体材料的临界 Hamaker 常数特征	147
15.5 小结	149
参考文献	149

第十六章 不同酸碱理论体系之间的关联及应用

16.1 简介	150
16.2 不同酸碱体系的关联性探索	151
16.2.1 已有的探索	151
16.2.2 关于不同酸碱体系关联性的新发现	152
16.3 不同酸碱体系关联性的检验与应用	164
16.4 小结	165
参考文献	166

第三篇 分子酸碱化学的常用方法

第十七章 接触角方法

17.1 简介	169
17.2 影响接触角的因素	170
17.2.1 表面粗糙	170
17.2.2 表面不均匀	171
17.2.3 表面污染引起的接触角滞后	171
17.2.4 接触角滞后与液体分子的关系	172
17.2.5 表面成分对接触角的影响	174



17.3 粗糙表面	174
17.4 粗糙度理论	176
17.4.1 经典粗糙度理论	176
17.4.2 现代粗糙度理论	177
17.5 改变粗糙度的方法	177
17.6 表面粗糙的影响	179
17.6.1 对使用性能的影响	180
17.6.2 对摩擦、磨损的影响	180
17.6.3 对化学腐蚀的影响	180
17.6.4 对使用寿命的影响	180
17.6.5 对接触过程的影响	180
17.6.6 对材料界面的影响	181
17.6.7 对固体表面润湿性的影响	181
17.7 粘附	181
17.7.1 润湿	182
17.7.2 粘附润湿	182
17.7.3 粘附润湿功	182
17.7.4 基于不同理论和方法的粘附功	184
17.8 接触角滴定方法	188
17.8.1 简介	188
17.8.2 原理	189
17.8.3 接触角滴定方法的应用	195
17.9 小结	197
参考文献	198

第十八章 毛细管上升方法

18.1 简介	201
18.2 毛细管上升原理	201
18.1.1 基于液体上升高度的测试方法	202
18.1.2 基于吸附液体重量的测试方法	203
18.3 毛细管上升测试方法	205
18.4 影响毛细管上升过程的因素	206

18.4.1	装填密度的影响	206
18.4.2	测试管直径变化的影响	207
18.4.3	Lewis 酸碱反应的影响	207
18.4.4	毛细管不规则的影响	208
18.4.5	表面粗糙度的影响	209
18.4.6	液体性能的影响	209
18.4.7	流体静压力的影响	209
18.4.8	温度的影响	210
18.4.9	溶胀的影响	210
18.5	液体上升高度与速度和接触角之间的关系	211
18.6	改进的 Washburn 方程	213
18.7	单个毛细管和理想状态下的毛细管吸附	213
18.8	毛细管上升过程与其他原理、方法之间的关系	213
18.8.1	毛细管上升过程与扩散之间的关系	213
18.8.2	毛细管上升过程与动态表面张力之间的关系	213
18.8.3	毛细管上升过程与流变学参数之间的关系	213
18.9	基于微流孔芯片的毛细管上升方法	214
18.10	小结	214
	参考文献	217

第十九章 微量称重方法

19.1	简介	218
19.2	原理	218
19.3	应用	220
19.3.1	测试液体粘性系数	220
19.3.2	检测气体	222
19.3.3	测定溶液中的离子	222
19.3.4	药物分析	223
19.3.5	生物学方面的应用	223
19.3.6	膜研究	224
19.3.7	与光谱电化学技术联用	224
19.4	小结	225

参考文献	225
------------	-----

第二十章 灯芯方法

20.1 简介	226
20.2 柱状灯芯方法	226
20.3 薄层灯芯方法	227
20.4 小结	228
参考文献	229

第二十一章 浸渍热方法

21.1 简介	230
21.2 原理	230
21.3 应用	231
21.4 小结	232
参考文献	233

第二十二章 光谱方法

22.1 简介	234
22.2 红外光谱方法	234
22.2.1 红外光谱的含义	234
22.2.2 红外光谱方法的基本原理	234
22.2.3 红外光谱的特征量	235
22.2.4 红外光谱的应用领域	235
22.3 拉曼光谱方法	238
22.3.1 简介	238
22.3.2 原理	238
22.4 拉曼光谱与红外光谱的比较	243
22.5 X射线光电子能谱方法	244
22.5.1 X射线光电子能谱的工作原理	244
22.5.2 XPS 测试表面性能的应用	246
22.6 小结	258

参考文献	258
------------	-----

第二十三章 指示剂方法

23.1 简介	261
23.2 原理	261
23.3 应用	262
23.3.1 钙离子荧光指示剂的应用	262
23.3.2 利用探针检测特定序列 DNA	263
23.3.3 用发光指示剂测量甲醛和乙醛对 DNA 的影响	264
23.4 荧光蛋白的指示原理与应用	265
23.5 小结	267
参考文献	267

第二十四章 反向气相色谱方法

24.1 简介	268
24.2 原理	268
24.3 应用	270
24.3.1 研究物质储存的稳定性参数	270
24.3.2 研究固体物质的溶解性	271
24.3.3 研究高聚物的玻璃化温度、熔融温度和相容性	271
24.3.4 研究聚合物的结晶度与结晶动力学	273
24.4 小结	273
参考文献	274

第二十五章 电位分析方法

25.1 简介	275
25.2 原理	275
25.2.1 直接电位法	276
25.2.2 电位滴定法	276
25.3 应用	277
25.4 小结	281

参考文献	281
------------	-----

第二十六章 接触面积方法

26.1 简介	282
26.2 接触理论	282
26.2.1 经典接触理论	282
26.2.2 现代接触理论	285
26.3 纳米接触方法	296
26.4 小结	297
参考文献	297

第二十七章 量热方法

27.1 简介	299
27.1.1 分类	299
27.1.2 原理	300
27.2 方法	300
27.2.1 物理吸附和化学吸附的区分	300
27.2.2 测定吸附热	301
27.2.3 确定 Drago 的 E 和 C 参数	302
27.2.4 预测界面分子的构象	302
27.3 小结	303
参考文献	303

第二十八章 结晶溶解方法

28.1 简介	304
28.2 结晶溶解方法的原理	305
28.2.1 Ostwald-Freundlich 公式的发展	305
28.2.2 Ostwald-Freundlich 公式的应用	308
28.3 晶体化和溶解过程与表面能之间的关系	309
28.4 小结	311
参考文献	312