

相似相溶规律的新解释


蔡振元

(应用化学系)

摘要 通过讨论溶解热效应和分子间引力不等值取代的普遍性,提出重新解释相似相溶规律的设想——分子间可以形成相似优势引力的物质可以相溶。

关键词 溶解热效应, 优势引力, 相似相溶

0 前言

迄今为止,在有机化学上应用“相似相溶”经验规律来解释物质间的相溶问题时,一般理解为“凡结构相似的化合物,它们分子间的引力也相近,所以具有相似结构的化合物彼此互溶”^[1],或者理解为“极性大的分子与极性大的分子相溶,极性弱的分子与极性弱的分子相溶”^[2]。用“结构相似相溶”或者“极性相似相溶”的观点虽然可以解释许多物质间的相溶事实,但也存在许多不能圆满解释的相溶事实。例如,吡啶()与水(HOH)在结构上并不相似,四氯化碳(μ (偶极矩) = 0 D)与乙醇($\mu = 1.70\text{D}$)在极性上并不相似,但它们却可以相溶;而溴甲烷($\mu = 1.81\text{D}$)、氯甲烷($\mu = 1.87\text{D}$)与水($\mu = 1.84\text{D}$)在极性上很相似,但却又不相溶。因此,现在理解的“相似相溶”规律实际上并不是一个全面的或者普遍适用的溶解规律^[3,4]。本文的目的在于探讨可以相溶的物质之间是否存在着更大适用范围的“相似性”。

1 实验部分

取两种可以相溶的液体物质各50ml,分别测其温度作为混合体系的始温($T_1^\circ\text{C}$)(如果两种液体的温度稍有差别,则取其平均值);后于敞口保温杯中均匀混合成溶液,再测其温度作为混合体系的终温($T_2^\circ\text{C}$)。

规定 $T_1^\circ\text{C} - T_2^\circ\text{C} = \Delta T^\circ\text{C}$, $\Delta T^\circ\text{C} < 0$ 表示溶解热效应为放热效应; $\Delta T^\circ\text{C} > 0$ 则为吸热效应; $\Delta T^\circ\text{C} = 0$ 则表示无热效应产生。

为了比较不同物质间相溶过程产生热效应的相对准确度,每一组实验均以同一液体物质等体积混合作为参照。

本文1990-09-07收到。

2 结果与讨论

2.1 溶解热效应的普遍性

本实验选择以水、乙醇、苯和正庚烷为溶剂分别与一些常见的液体有机物配成53对可以相溶解对子。其溶解过程体系温度变化情况如下：作为参照对象的水-水,乙醇-乙醇,苯-苯,正庚烷-正庚烷等体积混合过程 $\Delta T^{\circ}\text{C} = 0$ ；在总共53对不同液体的相溶过程中,除松节油-石油醚 $\Delta T^{\circ}\text{C} = 0$ 之外,其它52对的 $\Delta T^{\circ}\text{C} \neq 0$ 。下列表1-4为各组部分溶解对子的 $\Delta T^{\circ}\text{C}$ 。

表1 以水为溶剂

温差	溶					质				
	<i>N,N</i> -二甲 基甲酰胺	吡啶	甲醇	三乙醇胺	乙二醇	乙醇	四氢呋喃	丙酮	丙酸	
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	-16.79	-9.68	-9.48	-9.01	-7.50	-7.40	-6.89	-5.97	+4.18	

表2 以乙醇为溶剂

温差	溶					质				
	氯仿	异丙醇	正丙醇	甲醇	冰醋酸	<i>N,N</i> -二甲 基甲酰胺	乙醚	乙酸乙酯	丙酮	
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	-3.00	-0.52	+0.13	+0.13	+1.80	+3.02	+3.03	+7.25	+8.10	

表3 以苯为溶剂

温差	溶		质		
	氯仿	乙醚	乙酸乙酯	乙醇	
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	-2.95	+0.35	+0.45	+3.75	

表4 以正庚烷为溶剂

温差	溶		质		
	松节油	石油醚	液体石蜡油	四氯化碳	苯
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	-0.05	-0.07	-0.15	+1.63	+4.33

从以上各表所列溶解对子及其 $\Delta T^{\circ}\text{C}$ 值可以看出,不管是可以与水相溶的有机物还是不同极性类型的有机物之间〔极性有机物与极性有机物相溶(表2),极性有机物与非极性有机物相溶(表3),非极性有机物与非极性有机物相溶(表4)〕,其溶解过程产生热效应是普遍的,即使结构十分相似(如甲醇与乙醇),极性相同(如苯与正庚烷)的物质相溶也会产生热效应。因此作者认为有机物的相溶过程产生热效应具有普遍性。

2.2 溶解过程分子间引力不等值取代的普遍性

虽然溶解过程中溶质和溶剂的相互作用是极为复杂的,至今尚无适用于各种溶质和溶剂相互作用的定量理论来说明这种作用的本质和大小,但是至少人们已经认识到溶解过程的实质是溶质与溶剂分子之间的引力取代了溶质与溶质和溶剂与溶剂相同分子间的引力。如果要使取代过程在热力学上可行,就必须提供一定的能量以克服原来相同分子间的引力。这就意味着存在一个吸热过程,同时也存在着另一种相反的过程——形成溶质-溶剂分子间的引力并释放出能量的放热过程。一旦溶解过程中所吸收的能量和所释放出的能量不平衡,就会产生吸热效应或者放热效应。上述已论证过的溶解热效应的普遍性,说明在物质相溶过程中能量的吸收和放出的不平衡同样具有普遍性。由此可以进一步推论相溶过程溶质-溶剂分子间的引力与原来相同分子间的引力普遍存在着不等值取代。表5中所列的各组三对溶解对子的 ΔT 值表明,这种分子间引力的不等值取代现象不仅发生在不同溶质与不同溶剂的相溶过程(I),也发生在不同溶质与同一种溶剂相溶过程(II)或同一种溶质与不同溶剂的相溶过程(III)。

表5 不同类型溶解对子的 ΔT

组别	溶质	溶剂	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
I	吡啶	水	-9.63
	正庚烷	苯	+4.33
	丙酮	乙醇	+8.10
II	甲醇	水	-9.48
	二氧六环	水	-5.15
	冰醋酸	水	+1.04
III	氯仿	乙醇	-3.00
	氯仿	苯	-2.95
	氯仿	正庚烷	+4.30

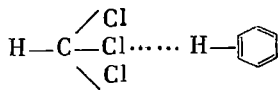
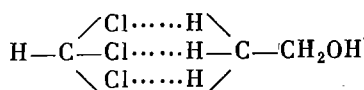
2.3 重新理解“相似相溶”规律的设想

综上所述,作者认为两种物质相溶与否并不取决于两种物质相同分子间的总引力大小是否相似,也不一定取决于溶解过程中形成溶质-溶剂不同分子间总引力与纯态时相同分子间的总引力大小是否相似,而可能是取决于两种物质分子之间能否形成与纯态时相同分子间相似的某种优势引力。优势引力是指某一种能够支配或者决定物质的主要物理性质的分子之间的引力。

就共价型化合物分子之间的引力,目前已被认识的有色散力、诱导力、取向力和氢键,一般认为氢键力比其它引力大得多。因此,对于水分子和少数有机物(如低级醇、羧酸和胺等)分子,它们分子间的优势引力就是氢键。表1所列的各种有机物之所以可以与水相溶,就在于这些有机物分子与水分子之间可以形成氢键。作者曾查阅了一万多种有机化合物在水中的溶解情况,发现其中二百多种易溶解于水的有机化合物,同样也具有形成氢键的特

点^[5]。因此,根据有机物分子能否与水分子形成相似的优势引力——氢键来判断有机物能否溶于水具有普遍意义。

问题在于绝大多数有机化合物的分子间,是否存在着具有普遍性的优势引力?鉴于对氯仿溶解于乙醇使体系温度升高3.0℃,氯仿溶解于苯使体系温度升高2.95℃这两个相溶事实的分析,作者认为氯仿与乙醇分子间,氯仿与苯分子间可能存在着一种尚未认识的分子间引力类型,否则就很难理解两者相溶时,溶质-溶剂分子间的引力会大于溶质-溶质分子间和溶剂-溶剂分子间的引力,而产生放热效应。为此,作者将这种可能存在的分子间引力设想为“超氢键”,即乙醇分子中或苯分子中与碳连接的氢原子与氯仿分子中的氯原子之间存在的一种引力,可表示为



如果把这种“超氢键”的设想推广到其它有机物分子之间,就是在有机物分子中与碳连接的氢原子和另一分子中与碳原子相连接的其它原子(包括碳原子)之间存在的一种引力。虽然这种可能存在于有机物分子之间的引力——“超氢键”还仅仅是一种设想,但是假如我们把这一设想中的“超氢键”进一步设想是有机物分子之间的优势引力,这样“相似相溶”规律就可以理解为:分子间可以形成相似优势引力的物质可以相溶。吡啶、三乙醇胺、四氢呋喃等少数有机化合物之所以易溶于水,是因为这些有机物分子与水分子可以形成相似优势引力——氢键;多数有机物之所以易溶于有机溶剂,是因为它们与有机溶剂分子可以形成相似优势引力——超氢键;烷、烯、炔、芳烃、卤代烃等多数有机化合物之所以不溶于水,是因为它们与水分子不能形成相似优势引力氢键或者超氢键;甲醇、乙醇等少数有机物既易溶于水也易溶于有机溶剂,是因为它们既可以与有机溶剂分子形成相似优势引力——超氢键,也可以与水分子形成相似优势引力——氢键。

综上所述,作者以为运用优势引力相似的观点来理解“相似相溶”规律比用结构相似或者极性相似的观点来解释物质间的相溶事实具有更大的适用范围。

参 考 文 献

- [1] 徐寿昌,有机化学,高等教育出版社,(1982),24.
- [2] 邢其毅,基础有机化学(上册),人民教育出版社,(1980),70—71.
- [3] 戴安邦,无机化学教程(上册),人民教育出版社,(1961),139—140.
- [4] 华东化工学院无机教研组,无机化学教学参考书1,高等教育出版社,(1983),440.
- [5] Weast, R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., 55, (1974), C-75—C-541.

A New Explanation of the Rule of the Likes Dissolve Each Other

Cai Zhengyuan

(*Department of Applied Chemistry*)

Abstract Starting from the generality of the effect of dissolution heat and the unequal replacement of intermolecular forces, this paper puts forward an assumption for explaining anew the rule of "the likes dissolve each other". It is assumed that those substances forming similar dominant intermolecular attraction can be dissolved by each other.

Key words the effect of dissolution heat, dominant attraction, the likes dissolve each other