

无机化学 教程

冯辉霞 王毅
郝成君 编著

甘肃教育出版社

责任编辑：张玉霞

封面设计：宋武征

无机化学教程

冯辉霞 王毅 郝成君 编著

甘肃教育出版社出版发行

(730000 兰州市南滨河东路 520 号)

兰州瑞昌印务有限责任公司印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 23 字数 550 千

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月第 1 次印刷

印数：1—2,100

ISBN7-5423-1308-8 定价：39.00 元

(图书若有破损、缺页可随时与本社联系)

内容提要

全书分四编，第一编是预备知识，包括现代化学的发展与应用、物质的状态；第二编是化学原理，包括化学热力学初步、化学反应速率和化学平衡、水溶液中的离子平衡、氧化还原反应、原子结构、化学键和分子结构、配合物与配位平衡；第三编是元素知识，包括金属元素化学、非金属元素化学；第四编是前沿简介，简论了当今热门研究方向如稀土元素化学、生物无机化学、无机高分子物质。本书内容编排既考虑趣味性、创新性，又保持科学性及知识结构的完整性，主要是使广大学科生在一定程度上能具有一些必需的无机化学基本理论、基本知识和基本技能，培养学生的化学素养，为今后学习和工作打下一定的化学基础。本书可作为综合性大学和高等工科院校应用化学、化学工程与工艺、环境工程、食品科学与工程、生物工程和材料科学等适合的不同专业、不同学科学生的教材。

前 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。在科学技术和生产中，化学起着重要的作用。随着化学学科的发展，无机化学的研究对象、研究内容和研究方法都正在发生变化，每年数以万计的新的化合物被化学家们研究出来，并不断完善、补充着许多化学原理和化学规律。为适应时代发展与进步，无机化学教材的内容和结构需要不断更新和完善。

在兰州理工大学优秀青年教师培养计划资助下，为适应无机化学课程的教学改革和发展需要，我们结合多年教学实践，在参考了近几年国内外出版的相关教材和科研论文的基础上，编写了这本教材。

无机化学课程的教学目的是使广大理工科学生在一定程度上能具有一些必需的无机化学基本理论、基本知识和基本技能，培养学生的化学素养，为今后学习和工作打下一定的化学基础。因此，本书在内容安排上，主要贯穿三条主线。第一条是从宏观的热化学开始，引入一些化学热力学和化学动力学基础，并在水溶液中的离子平衡、氧化还原反应的电化学中予以应用。第二条是从微观物质结构基础开始，联系周期系，重点阐述一些典型物质的性质及应用。第三条就是理工结合，理论与实际相结合，在阐述物质的性质时，从其应用出发。这三条主线，既各有其侧重面，又互有关联。

本书分四编，第一编是预备知识，包括现代化学的发展与应用、物质的状态；第二编是化学原理，包括化学热力学初步、化学反应速率和化学平衡、水溶液中的电离平衡、氧化还原反应、原子结构、化学键和分子结构、配合物与配位平衡；第三编是元素知识，包括金属元素化学、非金属元素化学；第四编是前沿简介，简论了当今热门研究方向如稀土元素化学、生物无机化学、无机高分子物质。

现代科学技术的蓬勃发展和科学知识的迅速增长，促使人们不断地学习和更新知识。大学阶段是学生的一个重要学习阶段，但他们在以后的学习和工作中必然会遇到许多新的情况和课题，需要在原有的基础上，通过自学、研究，继续提高，才能有所前进、发展和创新。因此，在教学中要重视基础，并注意能力的培养。通过教学，除使学生掌握知识和技能外，更要重视培养和提高他们的自学、分析、研究、写作、创新等方面的能力。掌握知识和提高能力是相互联系、相互促进的。如何发挥教师的主导作用，同时调动学生的积极性和主动性，使学生成为学习的主体，这是需要深入研讨的课题。本书各章编写的内容提要和学习主要要求，正是对此问题的一种考虑。

参加本书编写工作的有：冯辉霞（编写第1章、第2章、第9章、第10章、第12章、第15章），王毅（编写第3章、第4章、第5章、第16章），梁卫东（编写第7章、第

8章），郝成君（平顶山学院化学系，编写第6章、第14章），张永平（兰州医学院基础部，编写第11章、第13章），陈娜丽参与编写第15章并负责资料的收集、检索和部分校核工作，博士陈奎、研究生傅公维、方卫东、戚红花参与了编写和制定附录的工作，王毅承担了本书部分习题的编写、校对及插图的绘制。全书由冯辉霞、王毅策划及主持，最后由冯辉霞统稿。本书的编写工作得到兰州大学博士生导师杨汝栋教授的大力指导及编者所在学院的同志们的大力支持，对此特致谢意。

由于时间紧迫和水平有限，再加本教材涉及多方面的知识和实验技术，书中问题实难避免，恳请同行专家和读者批评指正，以便再版时修订改进。

编者

2004年8月于兰州理工大学

目 录

第一编 预备知识

| | |
|---------------|---|
| 第一章 绪 论 | 2 |
|---------------|---|

| | |
|-------------------------|---|
| §1-1 化学的定义..... | 2 |
| 1. 古代化学的产生与近代化学的建立..... | 2 |
| 2. 现代化学的发展与应用..... | 3 |
| 3. 化学研究的对象..... | 7 |
| §1-2 无机化学的重要性..... | 7 |
| 1. 无机化学研究的对象..... | 8 |
| 2. 无机化学的分支..... | 8 |
| 3. 无机化学前沿领域..... | 8 |

| | |
|----------------|---|
| 第二章 物质的状态..... | 9 |
|----------------|---|

| | |
|------------------------|----|
| § 2-1 气体..... | 10 |
| 1. 理想气体与理想气体状态方程..... | 10 |
| 2. 分压定律与分体积定律..... | 11 |
| 3. 格拉罕姆气体扩散定律..... | 12 |
| § 2-2 固体 | 12 |
| 1. 晶体和非晶体的特点..... | 12 |
| 2. 晶体的熔化和液晶态..... | 13 |
| § 2-3 液体与溶液..... | 15 |
| 1. 液体的蒸发与凝固..... | 15 |
| 2. 液体组成及溶液浓度的表示方法..... | 16 |
| 3. 非电解质稀溶液的依数性..... | 18 |

第二编 化学原理

| | |
|------------------|----|
| 第三章 化学热力学初步..... | 26 |
|------------------|----|

| | |
|-----------------|----|
| § 3-1 常用术语..... | 27 |
| 1. 体系和环境..... | 27 |
| 2. 状态和状态函数..... | 28 |



| | |
|----------------------------------|-----------|
| 3. 过程和途径..... | 28 |
| § 3-2 热力学第一定律..... | 29 |
| 1. 热、功和热力学能(内能) | 29 |
| 2. 热力学第一定律..... | 30 |
| § 3-3 热化学..... | 30 |
| 1. 化学反应的热效应..... | 30 |
| 2. 热化学..... | 32 |
| 3. 标准摩尔反应热的计算 | 35 |
| § 3-4 化学反应的方向..... | 37 |
| 1. 自发过程..... | 37 |
| 2. 混乱度和熵..... | 39 |
| 3. Gibbs 函数..... | 43 |
| 第四章 化学反应速率和化学平衡..... | 50 |
| § 4-1 化学反应速率..... | 51 |
| 1. 化学反应速率的定义及表示方法..... | 51 |
| 2. 影响反应速率的因素..... | 53 |
| § 4-2 化学平衡..... | 63 |
| 1. 化学平衡的建立..... | 63 |
| 2. 标准平衡常数..... | 67 |
| 3. 化学平衡的移动..... | 70 |
| 第五章 电离平衡..... | 78 |
| § 5-1 酸碱理论 | 79 |
| 1. 酸碱电离理论 | 80 |
| 2. 酸碱质子理论 | 80 |
| 3. 酸碱的相对强弱..... | 82 |
| § 5-2 水的离子积和溶液的 pH 值..... | 83 |
| 1. 水的离子积..... | 83 |
| 2. 溶液的 pH 值..... | 83 |
| 3. 弱酸和弱碱的解离平衡..... | 84 |
| 4. 酸碱平衡的移动..... | 89 |
| § 5-3 盐类的水解 | 93 |
| 1. 盐类的水解反应..... | 93 |
| 2. 水解常数..... | 94 |
| 3. 盐溶液 pH 值的近似计算..... | 95 |
| 4. 影响盐类水解的因素 | 96 |
| 5. 盐类水解的抑制和应用 | 96 |
| § 5-4 溶液中的多相离子平衡..... | 97 |
| 1. 难溶电解质的溶度积和溶解度 | 97 |
| 2. 溶度积规则..... | 99 |



| | |
|-----------------------------|------------|
| 3. 沉淀溶解平衡的移动..... | 100 |
| 第六章 氧化还原反应..... | 107 |
| § 6-1 基本概念..... | 108 |
| 1. 氧化数..... | 108 |
| 2. 氧化还原反应..... | 109 |
| 3. 氧化还原反应方程式的配平..... | 110 |
| § 6-2 电极电势..... | 112 |
| 1. 原电池的电池电动势 | 112 |
| 2. 电极电势..... | 115 |
| 3. 标准电极电势的应用..... | 119 |
| § 6-3 影响电极电势的因素..... | 122 |
| 1. Nernst 方程式..... | 122 |
| 2. Nernst 方程式的应用..... | 123 |
| 第七章 原子结构..... | 129 |
| § 7-1 经典物理学的困难和量子论的诞生..... | 130 |
| 1. 问题的提出..... | 130 |
| 2. 导致“量子”概念的引入和应用的三个实验..... | 130 |
| 3. 玻尔理论..... | 132 |
| 4. 微观粒子的运动规律..... | 134 |
| § 7-2 核外电子运动状态的描述..... | 135 |
| 1. 波函数和原子轨道..... | 135 |
| 2. 四个量子数..... | 136 |
| 3. 波函数的图像..... | 136 |
| 4. 几率密度和电子云..... | 137 |
| § 7-3 多电子原子结构..... | 141 |
| 1. 多电子原子轨道能级..... | 141 |
| 2. 核外电子排布..... | 143 |
| § 7-4 元素周期律..... | 147 |
| 1. 元素周期表..... | 147 |
| 2. 元素基本性质的周期性..... | 148 |
| 第八章 化学键和分子结构..... | 155 |
| § 8-1 离子键理论..... | 156 |
| 1. 离子键的特征..... | 156 |
| 2. 晶格能..... | 157 |
| § 8-2 共价键理论..... | 159 |
| 1. 价键理论..... | 159 |
| 2. 杂化轨道理论..... | 162 |
| 3. 价层电子对互斥理论..... | 165 |
| 4. 分子轨道理论..... | 166 |
| 5. 键参数..... | 170 |



| | |
|--------------------------|------------|
| § 8-3 分子间作用力和氢键..... | 171 |
| 1. 分子的偶极矩..... | 171 |
| 2. 分子间作用力——范德华力..... | 172 |
| 3. 离子的极化和变形性..... | 173 |
| 4. 氢键..... | 174 |
| 第九章 配合物与配位平衡..... | 178 |
| § 9-1 配合物的基本概念..... | 179 |
| 1. 配合物的定义、组成..... | 179 |
| 2. 配合物的命名和类型..... | 182 |
| § 9-2 配合物的化学键理论..... | 186 |
| 1. 价键理论..... | 187 |
| 2. 晶体场理论..... | 191 |
| § 9-3 配位平衡..... | 196 |
| 1. 配合物的稳定常数和不稳定常数..... | 196 |
| 2. 配位平衡的移动..... | 199 |
| § 9-4 配位化合物的应用..... | 200 |
| 1. 融合物的稳定性..... | 200 |
| 2. 配位化合物的应用..... | 200 |

第三编 元素知识

| | |
|--------------------------|------------|
| 第十章 s 区元素..... | 207 |
| § 10-1 s 区元素通性..... | 208 |
| 1. 碱金属和碱土金属元素的基本性质..... | 208 |
| 2. 碱金属和碱土金属单质的物理性质..... | 209 |
| 3. 碱金属和碱土金属元素化合物的性质..... | 209 |
| § 10-2 s 区单质的还原性..... | 211 |
| 1. 碱金属和碱土金属单质的化学性质..... | 211 |
| 2. 与氧的反应..... | 211 |
| 3. 与氢的反应..... | 211 |
| 4. 与水的反应..... | 212 |
| § 10-3 s 区元素的化合物..... | 212 |
| 1. 氢氧化物的碱性..... | 212 |
| 2. 盐类的性质..... | 216 |
| 第十一章 p 区元素..... | 222 |
| § 11-1 p 区元素性质简论..... | 223 |
| 1. p 区元素通性..... | 223 |
| 2. 卤族元素通性..... | 223 |
| 3. 氧族元素概述..... | 224 |
| 4. 氮族元素概述..... | 225 |
| 5. 碳族元素概述..... | 226 |



| | |
|--------------------------------|------------|
| 6. 硼族元素概述..... | 227 |
| § 11-2 p 区元素单质的结构和物理性质..... | 229 |
| 1. 卤素单质的结构与物理性质..... | 229 |
| 2. 氧气和臭氧..... | 230 |
| 3. 碳、硅、锗、硒、铅的结构及物理性质..... | 232 |
| § 11-3 p 区元素单质及化合物的氧化还原性..... | 232 |
| 1. 典型的元素电势图..... | 233 |
| 2. 单质的氧化还原性..... | 235 |
| 3. 化合物的氧化还原性..... | 238 |
| § 11-4 氢化物和含氧酸的酸性..... | 255 |
| 1. 电子密度..... | 255 |
| 2. 氢化物的酸碱性..... | 256 |
| 3. 含氧酸的性质..... | 257 |
| § 11-5 盐类的性质..... | 260 |
| 1. 盐类的溶解性..... | 260 |
| 2. 盐类的水解..... | 262 |
| 3. 含氧酸盐的热稳定性..... | 263 |
| 第十二章 ds 区元素..... | 267 |
| § 12-1 ds 区元素概述..... | 268 |
| 1. 铜族元素概述..... | 268 |
| 2. 锌族元素概述..... | 268 |
| § 12-2 ds 区金属单质的物理性质..... | 269 |
| 1. 铜族元素单质的物理性质..... | 269 |
| 2. 锌族单质的物理性质..... | 272 |
| § 12-3 ds 区元素单质及化合物的氧化还原性..... | 272 |
| 1. 单质的还原性..... | 272 |
| 2. 典型化合物的氧化还原性..... | 274 |
| § 12-4 氢氧化物和氧化物的碱性及稳定性..... | 275 |
| 1. 铜、银的氧化物和氢氧化物..... | 275 |
| 2. 氧化锌和氢氧化锌..... | 276 |
| § 12-5 ds 区元素常见配合物..... | 277 |
| 1. Cu (I) 配合物..... | 277 |
| 2. Cu (II) 配合物..... | 277 |
| 3. Ag (I) 配合物..... | 278 |
| 4. Zn 的配合物..... | 278 |
| 5. Hg 的配合物..... | 278 |
| § 12-6 ds 区元素盐的溶解性及热稳定性..... | 279 |
| 1. 铜盐..... | 279 |
| 2. 银盐..... | 280 |
| 3. 锌盐..... | 281 |
| 4. 汞盐..... | 282 |
| 第十三章 d 区元素..... | 286 |



| | |
|------------------------------|-----|
| § 13-1 d 区元素概述..... | 287 |
| 1. 过渡元素原子的特征..... | 287 |
| 2. 单质的物理性质..... | 288 |
| 3. 金属活泼性..... | 288 |
| 4. 氧化数..... | 289 |
| 5. 非整比化合物..... | 290 |
| 6. 化合物的颜色..... | 290 |
| 7. 配合性和催化性..... | 291 |
| 8. 磁性..... | 291 |
| 9. 金属原子簇化合物..... | 291 |
| §13-2 d 区元素单质的物理性质及应用..... | 292 |
| 1. 钛、锆、铪..... | 292 |
| 2. 钨、铌、钽..... | 292 |
| 3. 铬、钼、钨..... | 293 |
| 4. 锰族单质..... | 293 |
| 5. 铁系和铂系单质..... | 293 |
| §13-3 d 区元素单质及化合物的氧化还原性..... | 295 |
| 1. 单质的还原性..... | 295 |
| 2. 重要化合物的氧化还原性..... | 296 |
| § 13-4 d 区元素水合氧化物的酸碱性..... | 306 |
| 1. d 区元素最高氧化态水合氧化物的酸碱性..... | 306 |
| 2. 多酸及其应用..... | 306 |
| §13-5 d 区元素配合物的性质..... | 307 |
| 1. 铬 (III) 配合物..... | 307 |
| 2. 铁、钴、镍的配合物..... | 307 |

第四编 前沿简介

| | |
|----------------------------|------------|
| 第十四章 稀土元素化学简论..... | 313 |
| 1. 存在与发现..... | 313 |
| 2. 原子结构与元素性质..... | 314 |
| 3. 元素的获得..... | 317 |
| 4. 稀土元素的应用..... | 318 |
| 第十五章 生物无机化学简论..... | 323 |
| 1. 生命必需元素定义及分类..... | 323 |
| 2. 生命元素的生物功能..... | 324 |
| 3. 生命元素的生理功能与人体健康..... | 326 |
| 第十六章 无机高分子物质简论..... | 333 |
| 1. 高分子物质的特点..... | 333 |
| 2. 无机高分子物质的分类..... | 333 |
| 3. 无机高分子物质的命名..... | 335 |



| | |
|----------------------------|------------|
| 4. 无机高分子物质举例..... | 335 |
| 附 录..... | 342 |
| 附录 1 标准热力学数据..... | 342 |
| 附录 2 弱电解质的电离常数..... | 346 |
| 附录 3 一些难溶电解质的溶度积常数..... | 347 |
| 附录 4 标准电极电势..... | 348 |
| 附录 5 常见配离子的稳定常数和不稳定常数..... | 349 |
| 附录 6 中国无机化学学科研究简介..... | 350 |
| 附录 7 标准键能..... | 352 |
| 附录 8 一些重要的物理常数..... | 352 |

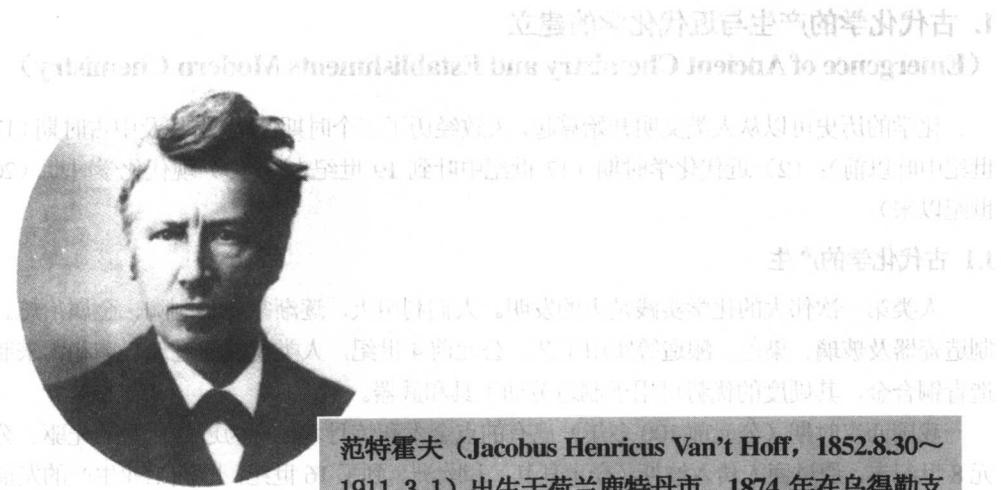


第一编 备知识

◆ 第一章 绪论

◆ 第二章 物质的状态

Cylinder to cylinder) 文字说明 (一)



范特霍夫 (Jacobus Henricus Van't Hoff, 1852.8.30~1911.3.1) 出生于荷兰鹿特丹市。1874 年在乌得勒支获得博士学位。1877~1896 年任阿姆斯特丹大学化学、矿物学和地质学教授。1896 年接受普鲁士皇家科学院邀请前往柏林。1896~1905 年任柏林大学名誉教授。因发现化学动力学及溶液的渗透压而获 1901 年诺贝尔化学奖。

范特霍夫是第一位获得诺贝尔奖的荷兰人，也是唯一一位获得过两次诺贝尔奖的荷兰人。



第 1 章 绪论

Chap. 1 Preface

化学是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门科学，它涉及面极广，如自然界的物质（矿物、空气中的气体、海洋里的水和盐、动植物体内的化学成分）以及由化学家创造的新物质，当然也包括自然界的变化（如因闪电而着火的树木、生命过程中的化学变化）。作为自然科学中的一门基础学科，化学是当代科学技术和人类物质文明迅猛发展的基础和动力，是一门中心的、实用的和创造性的科学，是一门古老而又生机勃勃的科学。

§1-1 化学的定义 (Definition of Chemistry)

1. 古代化学的产生与近代化学的建立

(Emergence of Ancient Chemistry and Establishments Modern Chemistry)

化学的历史可以从人类文明开始算起，大致经历了三个时期：(1) 古代及中古时期（17世纪中叶以前）；(2) 近代化学时期（17世纪中叶到19世纪末）；(3) 现代化学时期（20世纪以来）。

1.1 古代化学的产生

人类第一次伟大的化学实践是火的发明。人们利用火，逐渐掌握了制陶、金属冶炼、制造瓷器及玻璃、染色、酿造等实用工艺。公元前4世纪，人类便能通过加热铜和锡来制造青铜合金，其硬度的优势可用于制造劳动工具和武器。

我国西汉时期（公元前100多年）已有的点金术和炼丹术被称为近代化学的先驱。公元8世纪末，通过商人传入波斯（今土耳其）和欧洲。到了16世纪，欧洲工业生产的发展推动了医药化学的发展。在当时的一些书籍中，人们对涉及的许多无机物作了分类，并记载有他们的性质和用途。明代科学家宋应星的《天工开物》则详尽记录了当时我国手工业化学生产过程的实际情况。

在古代，化学作为一门科学尚未诞生，人们以实用为目的，其化学知识来源于具体化学工艺过程的经验，化学知识是实用的、经验性的且较为零散的。

1.2 近代化学的建立

17世纪中叶以后，随着资本主义生产的迅猛发展，炼金术开始走向以实用的医药化学



和工艺化学为方向的发展道路，中欧和西欧各国的金属冶炼、陶瓷和玻璃的制造、酿造、染色和药物等化学物质的生产规模日趋壮大，积累了极为丰富的化学物质化的新知识。化学从此成为一门真正独立的科学。化学理论知识经历了从无到有，从简单而又粗糙到详实准确的艰难历程。“近代化学之父”的法国化学家 Lavoisier A L 用科学的氧化说推翻了燃素学说，开创了近代化学的新体系。自此化学从零散的定性描述阶段逐渐过渡到系统的追寻物质变化规律的理论概括阶段。Dalton J 的原子论，Avogadro A 的分子说以及 Mendeleev D I 发现的元素周期律，成为近代化学发展历史上的重要里程碑。

与此同时化学出现了许多分支，如无机化学、有机化学、分析化学、物理化学。

分析化学分支形成最早，自 19 世纪初，原子量的准确测定，促进了分析化学的发展，1841 年 Berzelius J J 的《化学教程》，1846 年 Fresenius C R 的《定量分析教程》和 1855 年 Mohr E 的《化学分析滴定法教程》等专著介绍了仪器设备、分离和测定方法，已初具今日化学分析的端倪。

无机化学的形成常以 1870 年前后 Mendeleev D I 和 Meyer J L 发现周期律和公布周期表为标志。他们把当时已知的 63 种元素及其化合物的零散知识，归纳成一个统一整体。

有机化学的结构理论和有机化合物的分类，于 19 世纪下半叶形成。如 1861 年 Kekulé F A 碳的四价概念及 1874 年 Van't Hoff J H 和 Lebel 的四面体学说，至今仍是有机化学最基本的概念之一。有机化学是最大的化学分支学科，它以碳氢化合物及其衍生物为研究对象，是“碳的化学”。医药、农药、染料、化妆品等等无不与有机化学有关。

物理化学是从化学变化与物理变化的联系入手，研究化学反应的方向和限度（化学热力学）、化学反应的速率和机理（化学动力学）以及物质的微观结构与宏观性质间的关系（结构化学）等问题，它是化学学科的理论核心。1887 年 Ostwald W 和 Van't Hoff J H 合作创办了《物理化学杂志》，标志着这个分支学科的形成。

2. 现代化学的发展与应用

(The Development and Application of Modern Chemistry)

从 19 世纪的经典化学到 20 世纪的现代化学的飞跃，从根本上说是从 19 世纪的 Dalton J 原子论、Mendeleev 元素周期表等在原子的层次上认识和研究化学，进步到 20 世纪在分子的层次上认识和研究化学。通过对组成分子的化学键的本质、分子的强相互作用和弱相互作用、分子催化、分子的结构与功能关系的认识，1900 多万种化合物的发现与合成以及对生物分子的结构与功能关系的研究促进了生命科学的发展。20 世纪人类对物质需求的日益增加以及科学技术的迅猛发展，极大地推动了化学学科自身的发展。化学不仅形成了完整的理论体系，而且在理论的指导下，化学实践为人类创造了丰富的物质。化学过程工业以及与化学相关的国计民生的各个领域，如粮食、能源、材料、医药、交通、国防以及人类的衣食住行用等，在这 100 年中发生的变化是有目共睹的。

2.1 放射性和铀裂变的重大发现

核能的释放和可控利用是 20 世纪在能源利用方面的一个重大突破。从 19 世纪末到 20 世纪初，Curie P and Mme 夫妇先后发现了放射性比铀强 400 倍的钋，以及放射性比铀强



200 多万倍的镭，这项化学研究打开了 20 世纪原子物理学的大门，Curie P and Mme 夫妇为此获得了 1903 年的诺贝尔物理学奖。1906 年 Curie P 不幸遇车祸身亡，Curie M S 继续、专心于镭的研究与应用，并积极提倡把镭用于医疗，使放射治疗得到了广泛应用，造福人类。为此，Curie M S 1911 年又被授予了诺贝尔化学奖。20 世纪初，Rutherford E 提出了原子的有核结构模型和放射性元素的衰变理论，研究了人工核反应，因而获得了 1908 年的诺贝尔化学奖。Curie M S 的女儿和女婿 Joliot-Curie 夫妇用钋的 α 射线轰击硼、铝、镁时发现产生了带有放射性的原子核，这是第一次用人工方法创造出放射性元素，为此约里奥—居里夫妇荣获了 1935 年的诺贝尔化学奖。在约里奥—居里夫妇的基础上，Fermi E 用中子轰击各种元素获得了 60 种新的放射性元素，并发现中子轰击原子核后，就被原子核捕获得到一个新原子核，由于不稳定，核中的一个中子将发生一次 β 衰变，生成原子序数增加 1 的元素。这一原理和方法的发现，使人工放射性元素的研究迅速成为当时的热点。Fermi E 获得了 1938 年的诺贝尔物理学奖。物理学介入化学，用物理方法在元素周期表上增加新元素成为可能。1939 年 Hahn O 发现了核裂变现象，成为原子能利用的基础，为此，Hahn O 获得了 1944 年诺贝尔化学奖。

1939 年 Frisch O R 在裂变现象中观察到伴随着碎片有巨大的能量，同时约里奥—居里夫妇和 Fermi E 都测定了铀裂变时还放出中子，这使链式反应成为可能。

从放射性的发现开始，人们依次发现了人工放射性、铀裂变伴随能量、中子的释放以至核裂变的可控链式反应。至此，释放原子能的前期基础研究已经完成。1942 年在 Fermi E 的领导下，成功地建造了第一座原子反应堆。1945 年美国在日本投下了原子弹。核裂变和原子能的利用是 20 世纪初至中叶化学和物理界具有里程碑意义的重大突破。

2.2 化学键和现代量子化学理论

化学键和量子化学理论的发展足足花了半个世纪的时间，因而化学家对分子的本质及其相互作用的基本原理经历了由浅入深认识的认识过程，从而让人们进入分子的理性设计的高层次领域，创造新的功能分子，如药物设计、新材料设计等。Pauling L 在分子结构和化学键理论方面做了很大的贡献。Pauling L 长期从事 X-射线晶体结构研究，以寻求分子内部的结构信息。他把量子力学应用于分子结构，把原子价理论扩展到金属和金属间化合物，提出了电负性概念和计算方法，创立了价键学说和杂化轨道理论。1954 年 Pauling L 荣获了诺贝尔化学奖。Mulliken R S 运用量子力学方法，创立了原子轨道线性组合成分子轨道的理论，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 年福井谦一提出前线轨道理论，用于研究分子动态化学反应。1965 年 Woodward R B 和 Hoffman R 提出分子轨道对称守恒原理，用于解释和预测一系列反应的难易程度和产物的立体构型。为此，福井谦一和 Hoffman R 共获 1981 年诺贝尔化学奖。1998 年 Kohn S 因发展了电子密度泛函理论，以及波普尔因发展了量子化学计算方法而共获了诺贝尔化学奖。

2.3 合成化学的发展

创造新物质是化学家的首要任务。100 年来合成化学发展迅速，许多新技术被用于无机和有机化合物的合成，例如，超低温合成、高温合成、高压合成、电解合成、光合成、声合成、微波合成、等离子体合成、固相合成、仿生合成等等；发现和创造的新反应、新

合成方法数不胜数。现在，几乎所有的已知天然化合物以及化学家感兴趣的具有特定功能的非天然化合物都能够通过化学合成的方法来获得。在人类已拥有的 1900 多万种化合物中，绝大多数是化学家合成的，几乎又创造出了一个新的自然界。合成化学为满足人类对物质的需求做出了极为重要的贡献。

20 世纪，合成化学领域共获得 10 项诺贝尔化学奖。1912 年 Grigard V 因发明格氏试剂，开创了有机金属在各种官能团反应中的新领域而获得诺贝尔化学奖。1928 年 Diels O 和 Alder K 因发现双烯合成反应而获得 1950 年诺贝尔化学奖。1953 年 Ziegler K 和 Natta G 发现了有机金属催化烯烃定向聚合，实现乙烯的常压聚合而荣获 1963 年诺贝尔化学奖。有机合成化学领域的人工合成生物分子方向中，从最早的甾体 (Windaus A, 1928 年诺贝尔化学奖)、抗坏血酸 (Haworth W N, 1937 年诺贝尔化学奖)、生物碱 (Robinson R, 1947 年诺贝尔化学奖) 到多肽 (Vigneand V du, 1955 年诺贝尔化学奖) 逐渐深入。1965 年有机合成大师 Woodward 先后合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂的有机化合物而荣获诺贝尔化学奖。他还提出了分子轨道对称守恒原理，并合成了维生素 B₁₂ 等。此外，Wilkinson G 和 Fischer E O 合成了过渡金属二茂夹心式化合物，荣获 1973 年诺贝尔化学奖。1979 年 Brown 和 Wittig 因分别发展了有机硼和 Wittig 反应而共获诺贝尔化学奖。1984 年 Merrifield R B 因发明的固相多肽合成法对有机合成方法学和生命化学起了巨大推动作用而获得诺贝尔化学奖。1990 年 Corey 总结大量天然产物的全合成并提出“逆合成分析法”，因而获得诺贝尔化学奖。

2.4 高分子科学和材料

三大合成高分子材料的出现成为 20 世纪人类文明的标志之一。合成橡胶、合成塑料和合成纤维具有突破性的成就，是化学工业的骄傲。1920 年 Staudinger H 提出了高分子这个概念，创立了高分子链型学说，以后又建立了高分子粘度与分子量之间的定量关系，为此获得了 1953 年的诺贝尔化学奖。1953 年 Ziegler 成功地在常温下用 $(C_2H_5)_3AlTiCl_4$ 作催化剂将乙烯聚合成聚乙烯，从而发现了配位聚合反应。1955 年 Natta 将 Ziegler 催化剂改进为 $\alpha-TiCl_3$ 和烷基铝体系，实现了丙烯的定向聚合，得到了高产率、高结晶度的全同构型的聚丙烯，使合成方法—聚合物结构—性能三者联系起来。为此，Ziegler 和 Natta 共获了 1963 年的诺贝尔化学奖。1974 年 Flory P J 因在高分子性质方面的成就获得诺贝尔化学奖。

2.5 化学动力学与分子反应动态学

化学动力学是研究化学反应如何进行，揭示化学反应的历程和研究物质的结构与其反应能力之间的关系的领域，可以满足化学反应过程控制的需要。1956 年 Semenov 和 Hinshelwood 在化学反应机理、反应速度和链式反应方面的开创性研究获得了诺贝尔化学奖。Eigen 提出了研究发生在千分之一秒内的快速化学反应的方法和技术，Porter 和 Norrish 提出和发展了闪光光解法技术用于研究发生在十亿分之一秒内的快速化学反应，他们三人共获了 1967 年诺贝尔化学奖。

分子反应动态学，亦称态-态化学，它从微观层次出发，深入到原子、分子的结构和内部运动、分子间相互作用和碰撞过程来研究化学反应的速率和机理。李远哲和 Herschbach 首先发明了获得各种态信息的交叉分子束技术，并利用该技术研究 $(F+H_2)$ 的反应动力学，