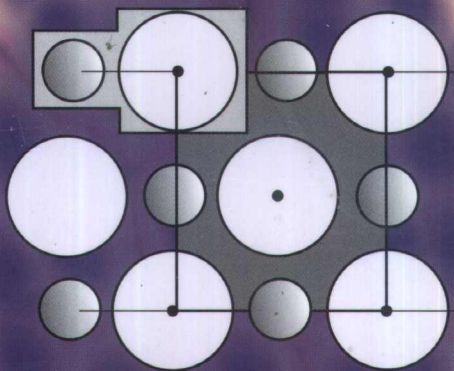


21世纪高等院校教材

化学与现代社会

吴 旦 主编



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本教材以改善学生知识结构、拓宽学生知识面为指导思想,在编写上力求减少纯化学理论,增加化学的应用知识,充分体现化学与现代社会息息相关的内容,展现化学十分广阔的应用前景。内容包括化学的来源与发展,化学反应的基本规律,物质结构及其性质,能源与化学,水资源与化学,材料与化学,腐蚀与化学,生活与化学共八章。通过学习本书,使理工科非化学化工类学生和文管类各专业学生了解化学与现代社会的紧密关系,从而达到拓宽知识面、提高综合素质的效果。

本书不仅可作为理工科非化学化工类专业学生和文管类各专业学生的教材,而且还可作为社会各界人士了解化学与现代社会发展关系的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学与现代社会/吴旦主编. —北京:科学出版社,2002
(21世纪高等院校教材)

ISBN7-03-010578-8

I. 化… II. 吴… III. 应用化学-高等学校-教材 IV. O69

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 051947 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源 海 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年8月第 一 版 开本:15(720×1000)

2002年8月第一次印刷 印张:20 插页:1

印数:1—6 000 字数:380 000

定价: 22.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

编 者 的 话

化学是自然科学中的基本学科之一。它与人类的现代文明有着密不可分的关系,就人类的生活而言,衣、食、住、行、用中无处没有化学,特别是当前人类关心的新能源与资源的开发、新材料的使用、环境保护与可持续发展等问题都离不开化学知识。随着科学技术的迅速发展,学科之间的交叉渗透越来越多,其重要性也越来越大,在理工科学生中间普及一些有关化学及其在各重要领域的应用知识很有必要。

1997年化学系的几位年轻教授在学校教务处的支持下,面向全校非化学化工类学生开设了专题讲座,反响热烈。他们在此基础上经过不断地改进和完善,逐步形成这本“化学与现代社会”教材。本教材以改善学生知识结构、拓宽学生知识面为指导,在编写上力求减少纯化学理论,增加化学的应用知识,充分反映化学与现代社会息息相关的内容,展现化学十分广阔的应用前景。本教材通过简明扼要地介绍化学变化的宏观规律,引入化学热力学、化学动力学基础知识和化学势的概念,阐明化学反应的方向、限度及其与能量的关系,揭示物质的微观结构与性质的内在联系,并注意结合工科特点,跟踪化学学科的发展动态,关注化学与其他学科相互渗透的情况。希望本教材能成为化学与工程技术间的桥梁,帮助学生掌握必要的化学基础知识、理论和技能,及其在工程技术上的应用,培养学生分析和解决有关化学的实际问题的能力,为今后的学习和工作打下一定的化学基础,以适应国民经济发展的需要。

本教材由吴旦任主编,韩莉、陈虹锦任副主编。全书共8章,第一章由章烨、吴旦执笔,第二章由章燕豪执笔,第三章由陈虹锦执笔,第四章由李梅、张存根、王志训执笔,第五章由吴旦执笔,第六章由李梅、乌学东执笔,第七章由黄永昌执笔,第八章由韩莉执笔。贾金平教授、刘燕刚教授、刘念才教授等曾多次与编者进行了有益的讨论,并对本教材的编写提出了很多有益的意见,特此表示感谢。

由于我们水平所限和编写经验不足,虽经几轮的教学实践,本教材难免仍有不少缺点和错误,希望读者批评指正。

编 者

2002年3月于上海交通大学

目 录

编者的话

第一章 绪论	(1)
1.1 化学的来源	(2)
1.2 近代化学的孕育	(3)
1.3 近代化学的创立	(4)
1.4 原子和分子学说的论证	(4)
1.5 分析化学的建立和发展	(5)
1.6 有机化学的产生和发展	(7)
1.7 元素周期律的发现与无机化学的发展	(9)
1.8 物理化学的发展	(11)
1.9 高分子化学的产生和发展	(14)
1.10 化学的作用和未来	(15)
第二章 化学反应的基本规律	(18)
2.1 化学反应热与能量守恒定律	(18)
2.1.1 热力学能和热力学第一定律	(18)
2.1.2 化学反应热、焓和盖斯定律	(20)
2.1.3 化学反应热的计算	(21)
2.1.4 反应焓与温度的关系	(25)
2.2 化学反应的方向和限度	(25)
2.2.1 过程自发进行的方向和限度	(25)
2.2.2 热力学第二定律与熵	(26)
2.2.3 吉布斯函数	(30)
2.2.4 化学势	(34)
2.3 化学平衡	(36)
2.3.1 化学反应进度	(36)
2.3.2 化学反应等温式	(37)
2.3.3 标准平衡常数	(38)
2.3.4 标准平衡常数的计算	(39)
2.3.5 化学平衡的移动	(41)

2.4 化学反应的速率·····	(43)
2.4.1 反应速率与反应物浓度的关系·····	(44)
2.4.2 反应速率与温度的关系·····	(46)
2.4.3 多相反应的速率·····	(47)
2.4.4 催化作用·····	(48)
习题·····	(50)
第三章 物质结构及其性质 ·····	(55)
3.1 原子结构·····	(55)
3.1.1 微观世界的特征·····	(55)
3.1.2 原子的核外电子运动状态·····	(58)
3.1.3 核外电子排布和元素周期系·····	(67)
3.2 化学键与分子结构·····	(72)
3.2.1 离子键及离子化合物·····	(73)
3.2.2 共价键及共价化合物·····	(78)
3.2.3 金属键理论及金属晶体·····	(84)
3.2.4 分子间力·····	(85)
3.2.5 氢键·····	(88)
习题·····	(89)
第四章 能源与化学 ·····	(91)
4.1 煤化学·····	(91)
4.1.1 煤炭·····	(92)
4.1.2 洁净煤技术·····	(94)
4.2 石油与天然气·····	(95)
4.2.1 石油·····	(95)
4.2.2 天然气·····	(98)
4.2.3 掺水燃烧的燃料·····	(99)
4.3 化学电源·····	(101)
4.3.1 原电池与电极电势·····	(101)
4.3.2 几种常用的化学电源·····	(105)
4.3.3 燃料电池概述·····	(107)
4.4 核能·····	(111)
4.4.1 核裂变·····	(111)
4.4.2 核聚变·····	(114)
4.4.3 核能的开发和应用·····	(115)

4.5 太阳能	(118)
4.5.1 太阳能的利用	(118)
4.5.2 合理利用太阳能的潜力	(121)
4.6 氢能	(121)
4.6.1 制氢方法	(122)
4.6.2 氢的储存与供应	(123)
习题	(124)
第五章 水资源与化学	(126)
5.1 水溶液通性	(126)
5.1.1 水的结构和性质	(127)
5.1.2 稀溶液的依数性	(128)
5.2 弱电解质的性质和应用	(133)
5.2.1 水的电离	(133)
5.2.2 酸碱理论简介	(134)
5.2.3 酸或碱溶液的 pH 值的计算	(137)
5.2.4 缓冲溶液	(140)
5.3 配位化合物的性质和应用	(141)
5.3.1 配位化合物的组成	(141)
5.3.2 配位化合物的命名	(142)
5.3.3 配离子的解离平衡	(143)
5.3.4 配位化合物的应用	(145)
5.4 难溶电解质的性质和应用	(146)
5.4.1 溶度积	(146)
5.4.2 溶度积规则及其应用	(147)
5.5 水资源与利用	(151)
5.5.1 天然水	(151)
5.5.2 水质概述	(153)
5.5.3 水体中的主要污染物	(155)
5.5.4 水处理技术简介	(158)
习题	(162)
第六章 材料与化学	(167)
6.1 金属材料	(167)
6.1.1 金属单质的物理和化学性质	(167)
6.1.2 常用的金属及其合金材料	(174)

6.1.3 新型金属材料	(178)
6.2 无机非金属材料	(181)
6.2.1 传统陶瓷材料	(181)
6.2.2 特种陶瓷材料	(183)
6.2.3 超导体	(186)
6.3 有机高分子材料	(188)
6.3.1 高分子化学基础	(188)
6.3.2 高分子材料的结构与性能	(189)
6.3.3 塑料、橡胶和纤维	(191)
6.3.4 功能高分子材料	(196)
6.4 复合材料	(198)
6.4.1 树脂基复合材料	(199)
6.4.2 金属基复合材料	(200)
6.4.3 陶瓷基复合材料	(200)
6.4.4 功能复合材料	(201)
6.4.5 纳米材料和纳米复合材料	(202)
习题	(207)
第七章 腐蚀与化学	(209)
7.1 化学腐蚀	(209)
7.1.1 金属的氧化	(209)
7.1.2 合金化	(214)
7.1.3 热腐蚀	(214)
7.2 电化学腐蚀	(215)
7.2.1 电化学腐蚀原理	(216)
7.2.2 金属在自然条件下的腐蚀及其防护方法	(225)
习题	(234)
第八章 生活与化学	(236)
8.1 有机化学基础	(236)
8.1.1 有机化学中的几个基本概念	(236)
8.1.2 有机化合物的分类	(237)
8.1.3 立体化学	(241)
8.1.4 有机反应的主要类型	(243)
8.2 生命中的化学	(249)
8.2.1 蛋白质和氨基酸	(249)

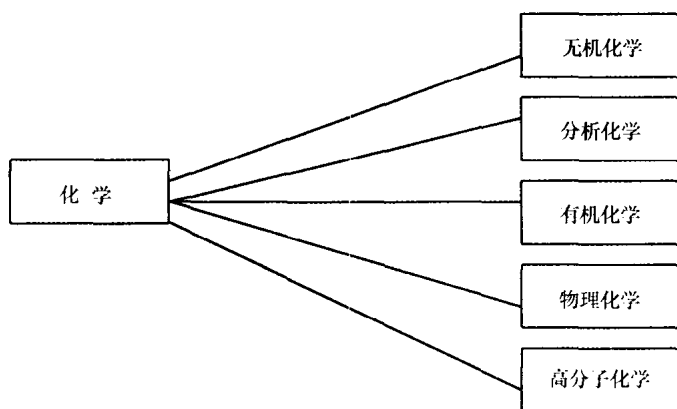
8.2.2 核酸和核苷酸	(252)
8.2.3 完美的化学系统——人体	(256)
8.2.4 化学与精神生活	(262)
8.2.5 药物	(264)
8.2.6 毒品和兴奋剂	(271)
8.3 日常生活中的化学	(275)
8.3.1 表面活性剂	(275)
8.3.2 洗涤剂	(279)
8.3.3 化妆品	(281)
8.3.4 香料和香精	(282)
8.4 农业和食品中的化学	(285)
8.4.1 杀虫剂	(285)
8.4.2 植物生长调节剂	(288)
8.4.3 食物的成分和营养	(288)
习题	(292)
推荐读物	(295)
附录	(297)

第一章 绪 论

变化是世界上永恒的主题,我们周围的一切事物都处于变化之中。例如铁器生锈、岩石风化、木材燃烧、冰雪融化、一年四季的循环、动植物的生老病死……,各种变化无处不在,无时不在。

对变化的了解,与对自然以及物质组成的了解是紧密地联系在一起的。按照物质变化的特点,我们大致可以把变化分为两种类型:一类变化不产生新物质,只是物质的状态发生了变化,例如水的三态变化,萘的升华等,这类变化称为**物理变化**;另一类表现为一些物质转化为性质完全不同的另一些物质,例如煤的燃烧、食物变质等,这类变化称为**化学变化**。在化学变化过程中,物质的组成和结构都发生了变化,所生成的新物质表现出与原物质完全不同的性质。化学就是一门在原子、分子的层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

化学按照研究对象、研究内容、研究手段和研究目的进行分类,可以分为以下五个分支:



其中经典的是无机化学、分析化学、有机化学和物理化学这四门学科。各学科分支相对独立,又相互联系,每一分支学科下面还可以再细分。各分支学科与其他学科互相交叉渗透,又可以形成新的边缘学科,如:生物化学、农业化学、医化学、药物化学、材料化学、放射化学、计算化学等等。

1.1 化学的来源

化学有两个来源,首先它来源于传统技艺,也就是说人类利用化学手段来提高劳动技能、改善物质生活条件从远古时代就开始了。人类最初用火距今约有 100 多万年了。火,使人类在严寒中得到了温暖;在黑暗中得到了光明;在茹毛饮血的生活中得到了可口的烧烤熟食;在野兽的威胁下有了强力的抵抗武器。“火”的利用对于人类的进步具有极其巨大和深远的意义。

人类在长期使用篝火的过程中,发现泥土在火的作用下变得坚硬牢固,便逐渐发明了陶器;后来又发现某些石头在猛烈的炭火作用下产生出了闪亮坚硬的金属,于是便有意地利用烈火、陶器、木炭来加工矿石冶炼金属了。陶器的发明使人类有了煮制食物的炊具,储存液体的器皿,金属工具的使用大大推动了农业的发展,这些又为酿造工艺的产生和发展创造了条件。大约在公元前 3000 年,埃及人就开始有意识地酿造麦酒了,而葡萄酒在古罗马帝国时期便已风靡欧洲,我国先民大规模的酿酒活动大约开始于新石器时代的后期。到了 16 世纪,欧洲已经有了相当完善的酒精蒸馏设备,这对医学和化学的发展起了很大的推动作用。

在古代和中古时代,中国、希腊、印度、阿拉伯和西欧各国都兴起、盛行过炼金术和炼丹术。究其目的,一方面是试图制取使人长生不老的仙药,另一方面是试图把一些廉价的金属借助仙药的点化,转化为贵重的黄金、白银。那些虔诚的从事金丹术活动的人,试图通过他们当时可能进行的各种化学实验,如烧铅炼汞、变化五金八石,制取那种神仙大药;他们终年累月潜身在被毒气、烟尘笼罩着的简陋实验室中,应该说他们是第一批专心致志探索化学奥秘的人,虽然以失败而告终,但他们为后世化学的发展积累了相当丰富的经验,也制备了很多颇有价值的化学药剂

和合金,甚至意识到了一些粗浅的化学反应规律,后来的人也正是从他们的教训中看到前车之鉴,才找到了化学真正的历史使命。

化学的第二个来源可以追溯到古希腊的哲学家们,他们并不从事实验,而仅仅从事脑力劳动。他们专心研究物质的本性,其中对后人影响力最大的是古希腊哲学家亚里士多德(Aristotle)和柏拉图(Platon)。亚里士多德提出全部自然界是由四种元素——火、土、水、空气组成。如:一段木材燃烧能够产生火和烟,余下灰烬(土),也许瞬间有少量树液(水)出现。通过突

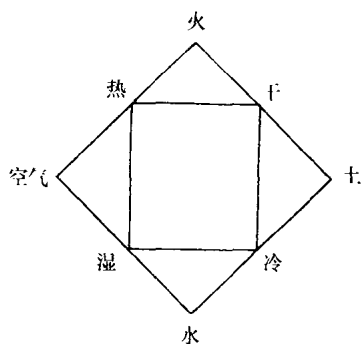


图 1-1 四原说示意图

出元素的基本属性,四元素的观点得到了发展。这些属性是冷、热、干、湿,相邻属性可以两两组合,对立面无法成对共存,每一种元素可以具有两个相关的属性。一种元素由于改变其属性,就会转变为另一元素,这种变化可能在自然界中发生,也可以人为地促进。例如:气和水都含有湿,只要以冷去克服热,元素气就可以变成水。这一概念以及与其相联系的推理持续了 1000 年以上,为以后的炼金家们提供了理论基础,影响了整个中世纪的思想。

1.2 近代化学的孕育

15 世纪以后,随着欧洲工业革命的胜利,生产力得到了飞速的发展,随着文艺复兴运动的兴起,近代自然科学革命也就到来了。

近代自然科学与古代的自然哲学不同,它不再笼统地把自然界中的各种事物作为一个整体来加以考察,而是把自然界划分为不同的领域和侧面,例如动物界、植物界、矿物界,或者划分为物理运动、化学运动、生命运动等。同时,近代自然科学是建立在科学实验的基础上的,它强调理论与实践的统一。它不再仅仅追求某些眼前的实际目标,例如为了得到某种产品,而是要追求对自然界的了解,为了获取知识。

随着理论与实践的统一,古希腊人的元素观点得到了进一步的发展。杰出的英国科学家波义耳(Richard Boyle, 1627~1691)用机械论方法研究化学,提出各种物质的微粒都是由基本粒子的不同聚合体构成的,通过基本粒子的重新排列组合,某种物质完全可以衍变成任何其他物质。在当时的科学家中,全盘接受波义耳化学思想的只有牛顿(Isaac Newton, 1642~1727)。波义耳还对燃烧现象的本质进行了探讨,认为火是由一种实实在在的、具有质量的火微粒所构成。

1703 年,德国哈雷(Halle)大学的教授施塔尔(Georg Ernst Stahl, 1660~1734)提出了一个解释燃烧现象甚至整个化学的完整、系统的学说。他认为物质燃烧是因为其含有“燃素”,不含燃素的物质就不能燃烧,例如:石头、黄金不含燃素,所以不可能燃烧。燃烧时燃素从物体中逸走之后,此物体就不再是可燃的了。按照他的学说,一切化学变化,乃至物质的化学性质、颜色、气味的改变都可以归结为物体释放燃素或吸收燃素的过程。在当时,燃素学说所不能自圆其说并受到最大责难的就是金属煅烧后增重的事实。

燃素说与真实的氧化还原过程比较,恰恰是对燃烧现象做了颠倒的解释,把化合过程描述成了分解过程。尽管燃素说是错误和不全面的,但它却引发人们去思考、去争论、去实践,为奠定科学的燃烧理论准备了条件。

1.3 近代化学的创立

在 18 世纪中期,尽管燃素说统治了整个化学领域,然而一直有些科学家对它持怀疑和批判的态度。其中,对燃烧作用做了全面周密的研究,令人信服地彻底抨击了燃素学说的错误,建立起燃烧的氧学说的人则是杰出的法国化学大师拉瓦锡(Antoine Laurent Lavoisier, 1743~1794)。

拉瓦锡是一个巨富律师之子。他工作的突出特点是注重定量研究,善于发挥天平在化学研究中的作用。他在密封的曲颈瓶中焙烧锡和铅,通过对金属燃烧前后的称重,他观察到燃烧后物体的质量增加了。他还称量了密封后的曲颈瓶在加热前后的质量,而发现质量没有变化,这就否认了波义耳关于火微粒穿过瓶壁进入金属的臆断。最后,他又打开瓶子,发现有一股空气冲进瓶中,于是瓶的质量有所增加,而增加的质量恰与金属由于部分变为煅灰所增加的质量相等,表明煅灰是金属与空气结合的产物。拉瓦锡在他的一系列实验和论述中,都自觉地遵循、运用着质量守恒定律,并且又以严格的实验证明了这一定律的含义,所以,后人又尊称他为“定量化学之父”。

后来,他又制取了所谓的“纯粹空气”——氧气,发现这种气体不仅有助于燃烧,而且有助于呼吸。拉瓦锡的燃烧理论走向完善的最后一步是他通过实验辨明了水的组成,结束了自古以来普遍认为水是元素的错误见解。

至此,统治了人们 100 多年的燃素学说被彻底摧毁了,取而代之的是以新元素氧为核心的生机勃勃的燃烧学说。拉瓦锡是近代化学元素学说的奠基者,他使化学发生了全面的革命,从此,化学学科进入了一个蓬勃发展的新纪元。

1.4 原子和分子学说的论证

19 世纪的化学,从一开始就出现了非常繁荣的局面。首先,1803 年,道尔顿(John Dalton, 1766~1844)提出了原子学说。其次,又先后发现了三个关于化合量的定律,即普罗斯特的定比定律、道尔顿的倍比定律和盖·吕萨克的气体反应体积定律。在这一基础上还发表了阿佛加德罗的分子学说。

道尔顿是英国一个贫苦的手织机工的儿子。他长期从事气象学的研究,坚持达 57 年之久,因而对大气的成分、性质做了大量细致的观察,研究了有关蒸气压、混合气体分压、气体扩散等问题。

道尔顿于 1803 年提出了原子学说,其主要内容如下:

(1) 原子是构成物质的最小微粒,原子是不可分的。它们在一切化学变化中

保持其本性不变。

(2) 原子的种类很多。同一元素的原子,性质相同,质量相等。不同元素的原子,性质不同,质量也不相等。

(3) 元素的原子以简单的整数比相结合。化合物的原子称为复杂原子,复杂原子质量为所含各元素原子质量之和。

道尔顿原子学说在化学的发展历史上具有划时代的意义。它从根本上阐明了质量不灭定律的内在含义,把元素学说与原子学说有机地统一起来,确切地解释了化学反应遵循定比定律、倍比定律的内在根据。

道尔顿的学说对于复杂原子的解释是略欠考虑的,因为它在解释盖·吕萨克(J. L. Gay-Lussac, 1778~1850)的气体反应体积定律时遇到了困难。这两者之间的矛盾引起了意大利物理学家阿伏伽德罗(Amedeo Avogadro, 1776~1856)的深思。于是,他在物体与原子这两种物质层次间再引进了一个新的关节点——分子。对化合物而言,分子就是道尔顿所谓的“复杂原子”,对单质而言,是由几个相同的原子结合而成。这样,对盖·吕萨克的气体反应体积定律就有了合理的解释,只要认为在同温同压下,同体积的任何气体都含有相同数目的分子,便可以得到圆满的回答。

1.5 分析化学的建立和发展

19世纪是无机化学知识逐步完成系统化的时期,相继出现了拉瓦锡的质量守恒定律、普罗斯特(J. L. Proust, 1754~1826)的定比定律、道尔顿的倍比定律和里希特(J. B. Richter, 1762~1807)的互比定律,以及道尔顿的原子学说和阿佛伽德罗的分子学说,从而使化学最终成为一门科学。然而更加令人瞩目的壮举还是对于这些定律和学说的实验证明。当时的实验化学水平还很低,而且当时理论化学家的实验技能也不怎么高超,以致任何一个定律的确定依据都或多或少有一些令人怀疑的缺陷。

然而贝采里乌斯(J. J. Berzelius, 1779~1848)的努力完全弥补了这些缺陷,使得任何一个定律都有了确凿无疑的事实证明,并于1813~1818年对当时已知的47种元素和化合物进行了原子量的测定。他把电荷的概念引入了化学,认为各种物质都是由带阳电荷的金属氧化物和带阴电荷的非金属氧化物结合而成,提出了著名的贝采里乌斯二元论。他根据化学分析来研究矿物的组成,为矿物学提供了以化学为基础的正确分类方法。他还发现了钍,把当时认为是氧化物的硅、锆、铀等第一次成功地分离为单质。他还是化学符号和化学方程式写法的创始人。他把测定原子量工作中的很多新方法、新试剂、新仪器引用到分析化学中来,使定量分

析的精确性达到了空前的高度,后来的人们都把他尊称为分析化学之父。

在定性分析方面,1829年德国化学家罗斯(Hoinrich Rose, 1795~1864)编著了一本《分析化学教程》,首次明确地提出并制定了系统定性分析方法。这种分析方案与我们目前通用的定性分析教材中所采用的已经基本相同了。

到18世纪末,酸碱滴定的各种基本形式和基本原则也已确定,这种方法最初来源于对化工原料及产品的质量快速检验,后经各国科学家的努力,逐步得以完善。

光谱分析也是分析化学中的一部分。对于光谱学的研究,是从牛顿开始的,这也是他科学创造生涯的开始。他从1666年开始研究光谱,并于1672年发表了他的第一篇论文《光和新理论》。他指出:“颜色是一种原始的、天生的性能,并不是光线经过折射或反射而导出的,折射和反射也不能改变它的颜色。”这样他便最终消除了亚里斯多德以来关于颜色问题的种种糊涂概念。牛顿对太阳光谱的研究成果是一项划时代的科学成就,揭开了一个崭新的科学天地。从此,观察和研究光谱的人越来越多,观测技术也日益高明,光谱学作为一门新的学科诞生了。

19世纪初,英国化学家武拉斯顿(W. H. Wellaston, 1766~1828)和德国物理学家费郎禾费(J. Von. Fraunhofer, 1787~1826)先后发现了光谱的不连续现象。1825年,英国物理学家泰尔包特(W. H. F. Talbot, 1800~1877)制造了一种研究火焰光谱的仪器,对碱金属的火焰进行了研究,发现了元素有特征光谱的现象。后来德国科学家本生(Robert Willhelm Bunsen, 1811~1899)和基尔霍夫(Gustav Robert Kirchhoff, 1824~1899)利用本生灯(煤气喷灯)发现了元素铯和铷。以后的科学家利用光谱又发现了元素铊、铟、镓、氦。

进入20世纪以后,工业生产和很多新兴技术常常要求对试样中的微量乃至痕量组分进行测定,即对分析灵敏度的要求越来越高。于是,随着科学技术的发展,一种新的分析技术——仪器分析应运而生了。它主要包括:吸光光度法、发射光谱法、荧光法、极谱分析法、放射分析法、质谱分析法、红外光谱及紫外-可见分光光谱法、核磁共振等现代化的分析技术。仪器分析法超越了经典分析方法的局限,几乎都不再通过定量化学反应的化学计量,而是根据被检测组分的某种物理的、光学的、电学的、放射线的特性,因而灵敏度可以达到很高的水平。

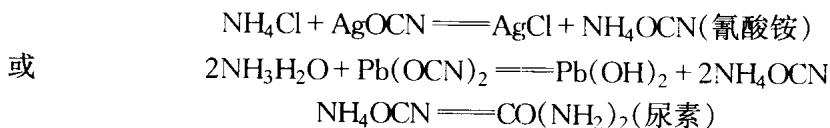
目前分析化学正处于第三次变革,它不再只限于测定物质组成和含量,而要对物质的状态(氧化-还原态、各种结合态、结晶态),结构(一维、二维、三维空间分布),微区,薄层和表面的组成与结构以及化学行为和生物活性等作出瞬时追踪,无损和在线监测等分析及过程控制,甚至要求直接观察到原子和分子的形态与排列。

1.6 有机化学的产生和发展

在 100 多年前还没有有机化学。那时人们对有机物质的了解仅仅停留在它们的来源、提取和药性上,对有机物的化学组成和性质全然无知。认为无机化学与有机化学的区别是以研究矿物质和研究动植物为界的。前者若用适当的方法可由元素人工制备,组成或成分也易于确定,而后者则无论怎样也不能人工合成,难于分析、精制,因而人们认为生物体内存在着一种天然的神秘的力(生命力),只有在这种力的作用下才能生成出来。

1803 年,诞生了一位伟大的有机化学家——李比希(Justus Von Liebig, 1803~1873)。他出生于德国一个小商人之家,他的父亲开办医药和染料作坊。李比希从小酷爱化学,利用家里简陋的条件,想尽办法地做实验,进行观察。17 岁时,他到巴黎求学,在盖·吕萨克和洪堡教授的帮助下,得到了较好的实验条件。在以后的研究工作中,李比希利用自己发明的装置,有效地分析了大量的有机化合物,并且发现无机化学里的有关定律,如倍比定律、定比定律对于有机物也同样有效。

1824 年,著名的德国化学家维勒(F. Wöhler, 1800~1882)成功地合成了尿素。所谓尿素,本是在动物体内生成的典型有机物。人工合成尿素的成功,彻底地摧毁了生命力论,从而消除了有机物和无机物的根本差异。具体反应式如下:



在以后的工作中,各国化学家又制取了一大批新的有机化合物,诸如糖类、油脂类、有机酸类、生物碱类,并对它们的化学组成进行了分析。后来,人们发现有些物质虽然化学组成相同,但化学性质迥异。例如:由维勒合成的尿素与氰酸铵的化学组成完全相同,性质截然不同。于是,李比希与维勒携手合作,共同研究了氰酸($\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$)、雷酸($\text{HO}-\text{N}=\text{C}$),也发现二者组成相同,性质不同。在此基础上,盖·吕萨克提出了同分异构学说。

对氰酸和雷酸的研究使李比希与维勒结下了深厚的友谊,此后,他们进行了长期的合作研究。在合作的项目中,最著名、最有价值的是对苦杏仁油的研究,他俩给 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ 原子团命名为苯甲酰,首次提出了有机化合物的“基团理论”。这样做的结果,就是可以把当时千百种杂乱无章的有机物之间建立起井然有序的联系。

但是,基团说并没有揭示有机化合物的本质。当时,主张基团说的人们认为某种“基”的组成是固定的,化学性质是稳定的,在这些基中没有强电负性的氧或氯原子存在。然而取代反应的发现,彻底动摇了基团学说。19 世纪 40 年代,取代理论

便逐步替代了基团学说。

杜马(J.B.A.Dumas, 1800~1884, 法国)研究取代反应是从 1833 年的“蜡烛冒烟”事件开始的。在巴黎杜伊勒利宫的一次盛大舞会上, 蜡烛中冒出一股股刺鼻的烟气呛走了宾客。皇帝路易·菲利浦责成科学顾问布隆尼尔调查此事。布隆尼尔(A. Brongniart, 1770~1847)便将这一课题交给了女婿——巴黎大学教授杜马。杜马很快查明所冒的烟是氯化氢气体, 原来所用的蜡烛是经过氯气漂白的蜂蜡制成的, 并且是取得了专利的新产品。在漂白过程中, 氯取代了蜡中的氢, 每排出一个体积的氢(氯化氢), 则吸收一个体积的氯。1834 年后, 杜马系统、定量地研究了卤化反应并提出了“取代学说”。

1841~1842 期间, 日拉尔(C. F. Gerhardt, 1816~1856)提出了有机化合物的同系列概念, 他对有机物的分类与现代有机化学对脂肪族化合物的分类已经一致。

这时化学家们所了解的有机化合物已经相当多。人们认识到, 不是组成元素的种类而是组成元素的排列状况决定了有机物的性质, 也就是说需要研究分子的类型。首先对此给予明确解释和指出其重要意义的是日拉尔, 他把所有的有机物分为水型、氢型、氯化氢型和氨型。接着, 凯库勒又补充了新的第五种甲烷(CH_4)类型。

然而最终支配有机化学的并不是类型学说, 而是弗兰克兰的原子价学说(1852)和凯库勒的原子链学说。

原子价学说一直沿用至今, 它阐明了各种元素相互化合时在数量上所遵循的规律, 为化学元素周期律的发现提供了重要依据。原子链学说强调碳是四价的, 并且碳原子之间彼此可以直接相连, 形成很长的链。该学说为有机化学结构理论的建立奠定了基础。

1865 年, 凯库勒(F. A. Kekulé, 1829~1896)又提出了关于单键、双键交替连成六碳苯环的假说, 据说这是他在梦中见到碳原子的长链像蛇一样盘绕卷曲, 忽见一个抓住自己的尾巴而得到的启示。凯库勒提出的苯的环状结构学说, 对有机化学发展做出了卓越的贡献, 它指导了煤焦油的进一步利用和染料、医药、香料、炸药等有机产品的进一步合成。

有机立体化学的兴起是有机结构理论发展的又一个里程碑。它的兴起是从对有机化合物旋光异构现象的认识开始的。所谓旋光性就是能使偏振光的偏振面发生旋转的特性。1848 年, 法国结晶学家巴斯德(Louis Pasteur, 1822~1895)在研究酒石酸盐的结构时发现了旋光异构现象。他猜想: 这两种异构体可能像人的左手和右手的关系一样, 处于镜面对称, 不能重叠, 性质相似而又不完全相同, 所以又称之对映异构体, 而能使偏振光的偏振面发生旋转的化合物就称为手性化合物。

1874 年, 荷兰著名化学家范特霍夫(J. H. Van't Hoff, 1852~1911)和法国化

学家勒贝尔(Le Bel)分别提出了碳键的四面体构型学说,从而合理地推断出右旋酒石酸和左旋酒石酸的结构。1885年德国化学家拜尔(Von Baeyer)提出的小环张力学说和1890年德国化学家萨赫斯(U. Sachse, 1854~1911)提出的环己烷的无张力学说(1943年其结构被电子衍射法所证实),以及20世纪上半叶提出的构象概念,都极大地推动了有机立体化学的发展。

研究手性化合物对于药物合成是至关重要的。在自然界里有很多手性化合物,如构成生命物质的基本单元——蛋白质、核酸等都是具有手性的。当一个手性化合物进入生命体时,它的两个对映异构体通常会表现出不同的生物活性。对于手性药物,一个异构体可能是有效的,而另一个异构体可能是无效甚至是有害的。以前由于对此缺少认识,人类曾经有过惨痛的教训。例如德国一家制药公司在20世纪50年代开发的一种治疗孕妇早期不适的药物——反应停,药效很好,但很快发现服用了反应停的孕妇生出的婴儿很多是四肢残缺,俗称海豹婴儿。虽然各国当即停止了反应停的销售,但已经造成了数以千计的儿童畸形。后来发现反应停中一种构型有致畸作用,而另一构型没有致畸作用。显然研究手性化合物对于科学研究以及人类健康有着重要意义。为此,2001年10月10日瑞典皇家科学院宣布将诺贝尔化学奖奖金的一半授予美国科学家威廉·诺尔斯(William S. Knowles)与日本科学家野依良治,以表彰他们在“手性催化氢化反应”领域所作出的贡献,奖金的另一半授予美国科学家巴里·夏普莱斯(K. Barry Sharpless),以表彰他在“手性催化氧化反应”领域所取得的成就。

进入19世纪的后半期,有机化学得到了飞速的发展,人们不仅合成了一系列天然有机物,而且还合成了一些在自然界中尚未找到的化合物。新兴有机合成化学工业的开发,尤以染料与制药工业最为突出,有机化学领域达到了前所未有的繁荣。20世纪以来,世界上每年大约合成近百个新化合物,其中70%以上是有机化合物,有机化学正朝着高选择性合成、天然复杂有机物的合成与分离、有机金属化合物的研究开发等领域不断推进。

1.7 元素周期律的发现与无机化学的发展

从18世纪中叶到19世纪中叶的100年中,随着生产和科学实验水平的不断提高,平均每两年半左右就有一个新元素被发现,到1869年已有63种元素为科学家所认识。同时,人们对元素的化合价和原子量的确定也有了统一的认识,为周期律的发现奠定了基础。

在此期间,各国的科学家们做了大量的努力,试图把已知元素分类,但都有各种各样的缺陷和不足,直到1869年俄国圣彼得堡大学的化学教授——门捷列夫