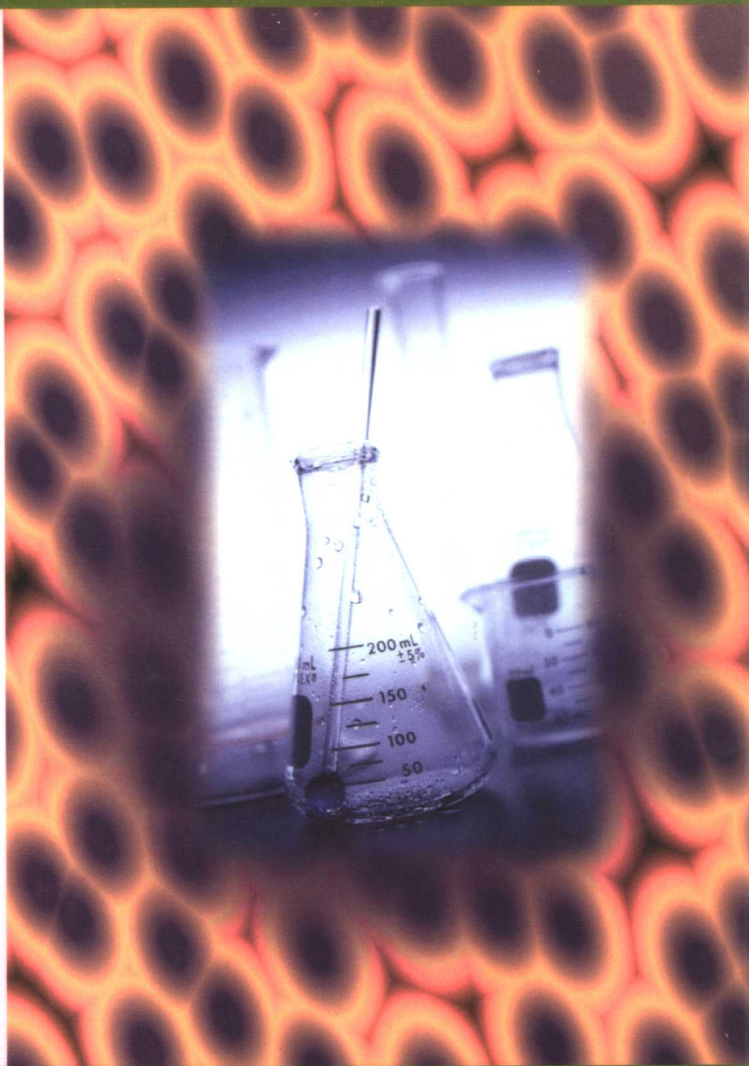


21 世纪高等院校教材

无机与分析化学

陈虹锦 主编



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

无机与分析化学

陈虹锦 主编

谢少艾 张 卫 副主编

科学出版社

2002

内 容 简 介

本书按照无机化学原理的顺序进行编排,将无机与分析化学的内容融合在一起。内容包括:化学热力学、化学平衡及反应速率、原子、分子结构与化学键、定量分析、酸碱平衡及酸碱滴定法、沉淀平衡及沉淀分析法、氧化还原平衡及氧化还原滴定法、配位平衡及配位滴定法、仪器分析等。

本书的编写,基于多年的教学经验和专业特点,将无机化学的原理、分析化学的内容及元素性质进行有机的整合,使学生能在较短的学时内,既学习了化学原理,又掌握了分析方法及应用,同时对元素的主要性质和特征有了一定程度的了解。对学生掌握基础化学知识,提高教学质量有一定的意义。

本书适合化学、化工、生命科学、药学、农学、环境等相关本科专业低年级学生及教师使用,也可供相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学/陈虹锦主编. —北京:科学出版社,2002.8

(21世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-010536-2

I. 无… II. 陈… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 047933 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:BS(720×1000)

2002年8月第一次印刷 印张:34 1/2 插页:1

印数:1—4 000

字数:684 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

无机与分析化学是基础化学的重要课程之一,对于化学化工及化学近源专业如生命科学、环境科学、农学、医学、药学等专业的学生的相关基础和专业知识的學習都是必不可少的。该课程综合了以往的无机化学、分析化学两门基础化学课程的内容,包括基本化学原理、物质结构、四大化学平衡、元素化学、滴定分析、仪器分析等。

目前基础教育的宗旨是培养学生的综合素质,提高教学效率及学生自学能力,我们在原来编写的讲义的基础上,经过多次教学实践,将以前课时较长、内容相对重复的课程模块体系进行了较大的调整,以适应不同的专业和不同课时的需要。目前,本教材的基本框架为化学原理、物质结构、四大化学平衡及相应的四大滴定分析体系、定量分析概论和现代分析中的分离方法及仪器分析简介、元素性质及定性分析等几个部分。前面的内容侧重于基础知识和基本概念的学习和掌握,后面的分析化学和元素性质内容则侧重于性质、方法的了解和基本原理、方法的应用。希望学生通过学习本课程达到掌握基础理论知识,了解各种分析方法和熟悉元素性质的目的。由于课时有限,元素的性质部分编写为阅读材料供同学参考阅读或在老师的指导下自学。

本教材主编为陈虹锦,副主编为谢少艾和张卫。绪论由吴旦编写;第二章、第三章、第四章及阅读材料1主要由张卫及阎存仙编写;第五章、第六章、第七章、第八章和第十三章及阅读材料2和阅读材料5主要由陈虹锦、方能虎编写;第九章、第十章、第十一章、第十二章及阅读材料3、4主要由谢少艾、吴旦编写。在整个编写过程中,吴旦老师做了大量的前期准备工作,并对教材的整体编排和构思提出了许多宝贵的意见;阎存仙老师、方能虎老师也参与了较多的工作,在此表示最诚挚的谢意!另外,在教材的编写和教学实践过程中还得到了上海交通大学化学化工学院许多教师和同学的帮助,在此也向他们表示衷心的感谢!在本教材的编写过程中,编者参考了已出版的相关教材,并引用了其中的一些图表,主要参考书列于书后,在此说明并致谢。

限于编者对教学改革的认识和理解,以及业务水平和教学经验的局限,书中难免有不妥和错误之处,欢迎读者批评指正。

编 者

2002年3月于上海

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 化学发展简史	(2)
1.2 化学学科的分支	(5)
1.3 研究化学的方法	(7)
第二章 化学热力学初步	(10)
2.1 热力学第一定律	(10)
2.2 热化学	(15)
2.3 状态函数——熵	(23)
2.4 状态函数——吉布斯自由能	(24)
思考题	(29)
习题	(29)
第三章 化学平衡	(32)
3.1 化学反应的可逆性和化学平衡	(32)
3.2 平衡常数	(33)
3.3 标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 关系及化学反应的方向	(36)
3.4 化学平衡的移动	(39)
思考题	(43)
习题	(43)
第四章 化学反应速率	(46)
4.1 化学反应速率的定义及其表示方法	(46)
4.2 反应速率理论简介	(48)
4.3 影响化学反应速率的因素	(51)
思考题	(63)
习题	(63)
第五章 原子结构	(66)
5.1 核外电子的运动状态	(66)
5.2 核外电子的排布和元素周期系	(85)
5.3 元素基本性质的周期性	(100)
思考题	(106)
习题	(106)

第六章 化学键与分子结构	(108)
6.1 离子键理论	(109)
6.2 共价键理论	(118)
6.3 晶体的基本类型	(148)
6.4 金属键理论	(158)
6.5 分子间作用力	(162)
思考题.....	(172)
习题.....	(172)
【阅读材料】 硼、碳、氮族元素.....	(174)
第七章 定量分析概论	(197)
7.1 概述	(197)
7.2 滴定分析	(200)
7.3 试样的采取和制备	(204)
7.4 试样的分解	(207)
7.5 活度与活度系数	(208)
7.6 实验误差与有效数字	(209)
7.7 实验数据的统计处理	(215)
7.8 滴定分析结果的计算	(218)
思考题.....	(224)
习题.....	(224)
第八章 酸碱平衡与酸碱滴定法	(227)
8.1 酸碱平衡的理论基础	(227)
8.2 溶液中酸碱组分的分布	(234)
8.3 酸碱溶液 pH 值的计算	(237)
8.4 酸碱滴定终点的指示方法	(247)
8.5 一元酸碱的滴定	(251)
8.6 多元酸、混合酸和多元碱的滴定.....	(257)
8.7 终点误差	(261)
8.8 酸碱滴定法应用	(264)
8.9 非水溶液中的酸碱滴定	(272)
思考题.....	(275)
习题.....	(276)
【阅读材料】 碱金属和碱土金属.....	(279)
第九章 沉淀平衡和沉淀滴定法	(286)
9.1 溶度积和溶解度	(286)

9.2 沉淀-溶解平衡的移动	(289)
9.3 影响沉淀溶解度的因素	(295)
9.4 重量分析法	(298)
9.5 影响沉淀纯度的因素	(299)
9.6 沉淀的形成与沉淀的条件	(301)
9.7 沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	(303)
9.8 重量分析的计算和应用	(304)
9.9 沉淀滴定法	(307)
9.10 应用示例	(311)
思考题	(311)
习题	(312)
第十章 氧化还原平衡和氧化还原滴定法	(314)
10.1 基本概念	(314)
10.2 氧化还原反应方程式的配平	(317)
10.3 电极电势	(322)
10.4 电极电势的应用	(333)
10.5 电势图解及其应用	(336)
10.6 氧化还原滴定法	(343)
10.7 氧化还原滴定的应用	(353)
10.8 氧化还原法计算示例	(363)
思考题	(366)
习题	(366)
【阅读材料】 氧族与卤素元素	(368)
第十一章 配位平衡与配位滴定法	(388)
11.1 配位化合物的基本概念	(388)
11.2 配合物的价键理论	(397)
11.3 配位化合物的稳定性	(412)
11.4 配位滴定法概述	(415)
11.5 EDTA 及其配合物	(417)
11.6 配位平衡的影响因素	(419)
11.7 滴定曲线	(425)
11.8 金属指示剂	(427)
11.9 混合离子的分别测定	(432)
11.10 配位滴定的方式和应用	(437)
思考题	(438)

习题	(438)
【阅读材料】 过渡元素	(441)
第十二章 仪器分析简述	(468)
12.1 吸光光度法	(468)
12.2 电位分析法	(480)
12.3 原子吸收分光光度法	(491)
12.4 气相色谱法	(497)
思考题	(506)
习题	(506)
第十三章 定量分析中的分离方法	(508)
13.1 溶剂萃取分离法	(508)
13.2 色谱分离法	(512)
13.3 离子交换	(514)
13.4 沉淀分离法	(517)
13.5 其他方法	(518)
习题	(519)
【阅读材料】 镧系、铜系元素	(520)
参考文献	(523)
附录	(524)
一、常用重要的物理常数	(524)
二、常用的单位换算关系	(524)
三、常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus(298.15K)$	(525)
四、弱酸和弱碱在水中的离解常数	(531)
五、常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus(298.15K)$	(533)
六、标准电极电位(298.15K)	(534)
七、条件电极电位(298.15K)	(537)
八、配合物的稳定常数	(538)
九、金属离子与氨羧配位剂形成的配合物的稳定常数($\lg K_{MY}$)	(540)
十、EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	(541)
十一、常见金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	(542)
十二、常见配离子的稳定常数 $K_{稳}$	(542)
十三、常见阳离子系统分析	(543)

第一章 绪 论

化学是一门试图了解物质的性质和物质发生的反应的科学,它涉及自然界中的物质——地球上的矿物,空气中的气体,海洋里的水和盐,动物体内的化学物质以及由人类创造的新物质。它还涉及自然界的变化——因闪电而着火的树木,与生命有关的化学变化,还有那些由化学家发明和创造的新变化。

众所周知,世界是由物质组成的,物质是客观存在的东西,它是现在和未来工程师的实际工作对象,也是化学研究的对象。化学以其特有的观点来研究和认识物质。物质可分为若干层次,目前大家公认的为三个层次:微观、宏观和宇观,其中每个层次又可有若干亚层次。1989年,我国科学家钱学森建议再加两个物质层次,即渺观和胀观。五个物质层次的情况如表 1-1 所示。

表 1-1 有关物质层次的一些情况

层 次	典型尺度/m	过渡尺度/m	实 例	理 论
胀 观	10^{40}	3×10^{30}	?	?
宇 观	10^{21}	3×10^{11}	银河系 太阳系	广义相对论
宏 观	10^2	3×10^{-8}	篮球场	牛顿力学
微 观	10^{-17}	3×10^{-27}	基本粒子	量子力学
渺 观	10^{-36}	?	?	超弦(?)

人类认识世界、认识物质,总是从自己直接感知开始,并借助于仪器和辩证思维不断深入扩展。物质处于不断地运动之中,物质的运动一般用能量来度量。各层次物质运动都有相应于其特点的理论。人类对物质运动的认识没有完结,因此理论的发展也不会有终点。当微观物质的运动规律不能用牛顿(Newton)力学来解释时,提出了量子力学并成功地解释了微观物质的运动规律。然而当过渡到渺观层次时,适用于它的应是正在发展中的“超弦”理论。人类首先认识的是宏观物质,牛顿力学是人类认识物质运动的早期的基础,对宇观和微观层次的物质的认识是人类认识物质的扩大和深化,广义相对论和量子力学是为研究这两个层次而提出的理论,是牛顿力学的发展和深化。化学研究的内容涉及宏观和微观两个层次交界处的一些亚层次物质。它是一门在原子、分子或离子层次上研究物质的组成、结构、性质等变化及其内在联系和外界变化条件的科学。

1.1 化学发展简史

出于对自然界物质的好奇心,人们很早就从自然界分离纯粹化学物质方面获得了一些成功。人们已经发现,可以从花卉和某些昆虫中提取颜料,并用来作画和染布,但直到20世纪,化学家才弄清楚这些天然颜料的详细化学结构。人类很早就学会通过化学变化来制造新的物质,其中最早的可能是肥皂和活性炭。

木材被加热时将失去水分并生成活性炭,在这个过程中,木材中的纤维素——一种含有碳、氢和氧并全由化学键联结在一起的化合物发生了化学反应,使氢和氧的化学键断裂生成水而失去,剩下的碳成为活性炭,但是,仅把活性炭和水混在一起,不能使这个过程反过来生成纤维素。因为氧原子和氢原子不能自发地与碳生成所需的化学键。考古文献表明,活性炭在史前时期已经得到应用。肥皂的出现可能还要早些。肥皂不是一种天然产物,但它可以通过加热脂肪和碱使联结脂肪酸和甘油的某些键断裂的办法来制造。肥皂就是脂肪酸和碱生成的盐。因为木材燃烧时能够生成某些碱,这在木材燃烧后的灰烬中可以找到。所以人们相信,古代人类是从脂肪滴到烹调时的木材上以后,开始注意到所产生的这种不寻常的物质的。

早期的这些“化学家们”的发现多属于偶然,而且在相当长的时间里,偶然性是发现的主要途径。偶然性对于发现至今仍然是重要的,但是随着人们化学知识的增长,现在我们经常通过设计来创造新的化学物质。

1.1.1 古代化学

1. 实用和自然哲学时期(公元前后)

在以石器进行狩猎的原始社会中,人类第一个化学上的发现就是火,大约在公元前50万年。

约在公元前3000年左右,人类进入奴隶社会时期。这段时期是化学发展史上以实用化学工艺为特征的所谓“实用时期”,这个时期一直延续到公元前后。在这段时期中,埃及人学会从铁矿石炼铁,制造有色玻璃,鞣制皮革,从植物中提取药物、染料和香料,制造陶器等等。在印度和中国,化学工艺的发展比埃及还要早一些。我国铜的冶炼技术发展很早,约开始于公元前2500~前2000年,从安阳殷墟发掘出的殷代青铜器铸件异常精美,技术很高,是用孔雀石和木炭来冶炼的,所含铜、锡、铅之比为 $(79\sim 96):(20\sim 2):(0\sim 2.5)$ 。我国两汉时(公元前1世纪)发明了造纸术。

人类在这个时期中积累了不少零星的化学知识,虽然还不能构成一门科学,但已构成了思考宇宙结构和物质问题的基础,并提出过一些看法。关于宇宙的结构

问题,最早的见解出现于我国商末(约公元前 11 世纪)“易经”中的“八卦”和“五行”学说中。比中国晚 300 余年,古希腊出现了各种有关宇宙构造的思想,公元前 5 世纪,安培多克尔(Empedocles)指出宇宙是由水、火、气、土四种原质所构成的。公元前 4 世纪亚里士多德(Aristotle)在《发生和消灭》一书中说:“将四种‘原性’——热、冷、干、湿成对地组合起来便可得出安培多克尔的四‘原质’,物质的多样性全靠这些‘原性’的不同比例的结合”。根据亚里士多德的看法,如果把“原性”取出或放入,“原质”就可相互转化,因此创造各种物质的技术就在于把几种固定的性质结合起来。这种错误的哲学思想整整支配了人们长达 2000 年之久,使化学走上了炼金、炼丹的歧途。

2. 炼金术、炼丹时期(公元前后~公元 1500 年)

这段化学发展时期相应于封建社会发展时期,这个时期最早出现于中国。由于中国封建主的贪得无厌、梦想长生,促使许多道家用化学方法去炼“丹”(即今日的 Pb_3O_4 和 HgS),公元 2 世纪东汉魏伯阳著有《周易·参同契》一书,这部书是世界上现存最古老的炼丹术文献。公元 4 世纪东晋葛洪著有《抱朴子·内篇》20 卷,是一部炼丹术巨著,他发现了反应的可逆性(HgS 和 Hg 、 Pb_3O_4 和 Pb 间互变)以及金属间的取代(铁和铜盐)。

阿拉伯的炼丹术比中国晚 500 年左右才开始,它们具有相同的哲学思想,都是以“性质”为主,好似“性质”主宰“物质”而不是“物质”具有“性质”。欧洲也这样,梦想制备出一种性质完美的“哲人石”,用它与别的物质一接触,此物质即可变成黄金,因为黄金是当时支付一切的惟一手段。

在这段时期中,化学步入了歧途,但也积累了相当多的化学知识,提高了实验技术,制作了许多操作器皿。

3. 医化学时期(公元 1500~1700 年)

在 16 世纪初期,欧洲的生产力发展较快,突破了封建制度,开始了资本主义工业的发展,商业的兴盛和生活本身所提出的一系列新要求如医治疾病等,使化学进入医化学时期;另一方面,炼金、炼丹家做了千年以上的努力也是徒劳甚至丧失生命,因而也逐渐放弃这项试验。

以炼金术改革者出现的有巴拉塞尔斯(Paracelsus)和阿格利柯拉(Agricola)。巴拉塞尔斯写道:“化学的目的并不是为了制造金子 and 银子,而是为了制造药剂”。当时用化学方法制成了许多药剂(主要是无机物),成功地医治了一系列疾病,促使许多医生加入这一队伍,推动了化学的发展。阿格利柯拉则总结了那时的采矿和冶金技术,著成巨著《论金属》。

我国明代医药学家李时珍著有药物学巨著《本草纲目》(1590 年),书中列有中

药材、矿物 1000 多种并附有制备方法、性质介绍。明代的宋应星也像阿格利柯拉一样,总结了我国古代的工业技术,著有《天工开物》(1639 年)一书。

4. 燃素学说时期(公元 1700~1774 年)

由于在当时和化学联系最密切的除药物外就是冶金了,所以人们的注意力指向了燃烧反应。1700 年左右史塔耳(Stahl)提出了一种燃素学说,他认为任何能燃烧的物体里都含有一种叫燃素的物质。当物质燃烧时,该物质就失去燃素,若在矿石中加入含有燃素的物质(如煤),就可以得到金属。这在某种程度上统一说明了当时所积累的几乎全部实验材料。此学说的主要功绩是彻底清除了亚里士多德的“原性”学说,但是本身却存在着致命的缺陷:所有被氧化的金属总是比未氧化前要重些,这与预期的结果相反。燃素说企图用燃素具有“负质量”来说明这一事实,这显然不能使人信服,最后不得不宣告失败而被新的拉瓦锡(Lavoisier, 1774 年)的氧化理论所替代。实验证实燃烧并不是放出燃素,恰恰相反,是燃烧物质和空气中的氧所起的化合反应,由此萌发出近代化学的萌芽。

1.1.2 近代化学的萌芽

从 1661 年波意耳(Boyle)发表他的名著《怀疑派的化学家》起一直到 1869 年门捷列夫(Менделеев)建立元素周期系为止约 200 年的时间,可以作为近代化学由萌芽发展到比较成熟的过程。

近代化学时期的到来首先要归功于天平的使用,它使化学的研究进入定量阶段。这样才出现了一系列的基本定律和原子、分子学说,如 1748 年罗蒙诺索夫(Ломоносов)的质量不灭定律;1774 年拉瓦锡的氧化理论;18 世纪末叶,普劳斯特(Proust)的定比定律;1803 年开始由道尔顿(Dalton)建立的倍比定律、当量定律,原子学说、相对原子质量概念;1808 年盖·吕萨克(Gay-Lussac)的气体简比定律;1811 年阿伏伽德罗(Avogadro)的定律和分子概念。这些基本定律和原子分子学说的产生,使化学成为一门科学。

1869 年门捷列夫把当时已知的 60 多种元素按原子量和化学性质之间的递变规律排列起来,组成了一个元素周期系并找出了它们的规律——元素周期律,使化学科学提高到了辩证唯物主义的高度,充分体现了从量变到质变的客观规律。

1.1.3 化学的现状

由于物理学在 19 世纪末叶到 20 世纪初获得了一系列的新发现(如电子、原子核、放射性等)以及量子力学的出现,使物质结构理论大大地向前发展了一步,使化学在加深微观认识的基础上弄清了许多化合物的性能与结构的关系,给无机物和有机物的合成提供了指导作用,特别是合成出的有机物数量急剧上升。20 世纪以

来,随着实验技术的更新,化学知识的愈来愈丰富,反应的能量问题、方向问题、机理问题都得到了广泛而深入的研究,从而进一步促进了化学理论的发展。

1995年一年中在世界范围内,化学家创造了100万种以上的新化合物。在日益加快步伐合成出来的新化合物中,有些新分子正在考察作为新药物的可能性,另外一些则被用于制造新材料,如有用的塑料等。新近发明的化学反应常用于提高生产药用化合物和其他化学物质的效率。生物化学和分子生物学处于药学和生物学的边缘,现在科学家正在从事揭示生命与疾病的化学工作。利用这些信息,药物化学家可以设计出新的药物。

另外一些化学家在做环境方面的工作,研究正在发生些什么(例如,使臭氧产生空洞的化学反应)和探索如何使制造过程有利于环境的发展。开发这类过程是化学和制药工业的主要方向,他们曾发誓要使现代工业充分地考虑环境,从而成为“绿色化学”的一部分。

另一方面,化学提供的特殊材料使得现代电子学的发展成为可能,同时它也积极地使用着计算机。计算化学领域应用现代化学理论对以下方面进行预测:(1)未知化学物质的性质;(2)未知化学物质应有的几何形状;(3)在还没有研究清楚的分子之间将发生的反应;(4)这些未知反应的速率;(5)能够用来有效地制造复杂新分子的合成路线。

今天的化学家已经能够利用激光技术在极短的时间内查出反应过程中的过渡态。15年前我们只能追踪到存在寿命大于百万分之一秒的中间瞬态,现在可以靠激光闪光光解最尖端的技术把时间缩短到ps(10^{-12} s),最近已达到0.01ps,这就大大推动了动力学的发展。实验室中已经合成出一些行之有效的植物激素、生长调节剂和昆虫的信息素,它们都能直接或间接地增加粮食生产。例如,从药材楝树中提取出来的茛菪楝子素,只要 $2 \times 10^{-9} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的量就足以阻止沙漠蝗进食。再如,合成出的瓦尔堡喷洒在玉米叶上停留30min后,叶上的昆虫将会永远失去进食能力。人的生老病死等生命过程都是化学变化的表现。我们已在分子水平上认识药物的化学作用。这些知识有助于我们在分子水平上治疗疾病,从而达到理想疗效。从以上几个方面可以看到最近20年间现代化学发展的深度和广度。因此把化学和物理学说成是当今自然科学的轴心,应该是当之无愧的。

1.2 化学学科的分支

化学的研究范围极其广泛,按其研究对象和研究目的不同,化学已逐渐形成了分析化学、无机化学、有机化学和物理化学等分支学科。

分析化学分支形成最早。19世纪初原子量的准确测定,促进了分析化学的发展,这对原子量数据的积累和周期律的发现,都有很重要的作用。1841年

J.J. Berzelius的《化学教程》,1846年 C.R. Fresenius的《定量分析教程》和1855年 E. Mohr的《化学分析滴定法教程》等著作相继出版,其中介绍的仪器设备、分离和测定方法,已初具今日化学分析的端倪。随着电子技术的发展,借助于光学性质和电学性质的光度分析法以及测定物质内部结构的X射线衍射法、红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振法等则是近代的仪器分析方法,这些方法可以快速灵敏地进行检测。如对运动员的兴奋剂监测,尿样中某些药物浓度即使低到 $10^{-13}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时,也难躲避分析化学家们的锐利眼睛。

无机化学的形成常以1870年前后门捷列夫和迈耶(J. L. Meyer)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。一个多世纪以来,化学研究的成果还在不断丰富和发展周期律,周期律的发现是科学史上的一个勋业。

有机化学的结构理论和有机化合物的分类,也形成于19世纪下半叶。如1861年凯库勒(F. A. Kekulé)提出碳的四价概念及1874年范特霍夫(van't Hoff)和勒贝尔(Lebel)的四面体学说,至今仍是有机化学最基本的概念之一,世界有机化学权威杂志就是用“Tetrahedron”(四面体)命名的。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,也可以说有机化学就是“碳的化学”。医药、农药、染料、化妆品等无不与有机化学有关。在有机物中有些小分子,如乙烯(C_2H_4)、丙烯(C_3H_6)、丁二烯(C_4H_6),在一定温度、压力和有机催化剂的条件下可以聚合成为分子量为几万、几十万的高分子材料,这就是塑料、人造纤维、人造橡胶等,它们已经走进千家万户、各行各业。目前高分子材料的年产量已超过1亿吨,预计不久的将来其总产量会大大超过各种金属总产量之和。若按使用材料的主要种类来划分时代,人类在经历了石器时代、青铜器时代和铁器时代后,目前正在迈向高分子时代。现在往往已把高分子列为另一个化学分支学科。

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和宏观性质间的关系(结构化学)等问题,它是化学学科的理论核心。1887年奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)和范特霍夫合作创办了《物理化学杂志》,标志着这个分支学科的形成。随着电子技术、计算机、微波技术等的发展,化学研究如虎添翼,空间分辨率现已达 10^{-10}m ,这是原子半径的数量级,时间分辨率已达飞秒级($1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$),这和原子世界里电子运动速度差不多。肉眼看不见的原子,借助于仪器的延伸已经变得可以实际观测,微观世界的原子和分子不再那么神秘莫测了。

在研究各类物质的性质和变化规律的过程中,化学逐渐发展成为若干分支学科,但在探索和处理具体课题时,这些分支学科又相互联系、相互渗透。无机物或有机物的合成总是研究(或生产)的起点,在进行过程中必定要靠分析化学的测定结果来指示合成工作中原料、中间体、产物的组成和结构,这一切当然都离不开物

理化学的理论指导。化学学科在其发展过程中还与其他学科交叉结合形成多种边缘学科,如生物化学、环境化学、农业化学、医化学、材料化学、地球化学、放射化学、激光化学、计算化学、星际化学等等。

1.3 研究化学的方法

我们知道,实践是认识世界的基础,是衡量真理的最高标准。物质世界中千变万化的化学现象都是通过化学实验观察到的,而化学科学中的一些学说和定律,既是在实验的基础上经综合、归纳而得到,也是在实验的鉴别中修正、发展而成熟的。可见实验在化学发展中具有特殊的重要作用。从这个意义上说,人们把化学科学看成是一门实验性科学。对于从事化学研究工作的人员来说,不论是搞应用化学的,还是搞理论化学的,都应该高度重视化学实验,否则将无法正确认识化学世界。

1.3.1 离开实验就没有发现

化学和其他自然科学相比,更显示出它对实验的依赖关系,任何化学的原理、定律以及规律无一不是从实验中得出的结论。因此只有那些思维活跃,求知欲望强烈,同时又有良好实验习惯和动手能力并能注意观察现象的人才有可能成为化学研究的成功者。

居里夫人是一个伟大的化学家,也是实验工作者的典范。1898年居里(Curie)夫人在研究元素铀的放射性时发现,铀矿石的放射性比提纯后的铀化合物的放射性更强。于是预言在未提纯的铀矿石中肯定有一种新的元素比铀的放射性更强。然而当时的化学家中有相当一部分人对此持怀疑态度,他们要求居里夫人提供新元素的原子量。为此在1899~1902年整整4年时间里,居里夫妇夜以继日地工作,从8t沥青铀矿中提炼出0.1g的新元素氯化物,并以这少量的纯化合物测出了新元素的原子量为225,即新元素镭。居里夫妇为此也获得了诺贝尔化学奖。

许多新的发明也是在大量实验基础上才得以问世。如合成氨催化剂的发明,历经几百个配方、上万次的试验才成功,这也说明成功的背后是大量辛勤的劳动。

1.3.2 细致观察是成功的基础

一丝不苟的实验态度,认真记录和积累实验数据虽是实验中的重要环节,而实验过程中的细致观察,特别是对一些反常现象的观察尤为重要,它往往会带来一些意想不到的发现。

1826年法国青年科学家巴拉尔在从海藻中提取元素碘时,发现每当向海藻灰提取液中通氯分离出碘后,在母液底部总有一层深棕色的液体。他没有放过这一意外发现,对该液体进行一系列试验之后,发现这是一种新的元素溴(Br)。文章发

表之后,德国著名化学家李比希(Liebig)懊丧不已。因为早在2年前,他也发现过同样的现象,只是未对母液做进一步的研究。这件事给我们一个教训,“任何疏于观察必导致失误”。

实验中的现象无论巨细,一概都是重要的。有时一个极为细小的细节往往会导致一个重要的结论。

18世纪在化学界盛行由德国人贝歇尔和他的学生施塔尔(Stahle)倡导的燃素学说,认为任何可以燃烧的物质都含有燃素,化学反应得以进行就是这种燃素的转移,然而金属燃烧后变重的事实,使许多科学家不能接受燃素为负质量这一概念。为了证明燃素学说的错误,许多化学家进行了反复实验测量。其中法国化学家、“化学之父”拉瓦锡(Lavoisier)的实验有力地否认了燃素的存在。他在密闭的曲颈瓶中进行金属锡的燃烧实验,发现反应前后质量未发生变化,然而当他打开盖子时,有空气冲入瓶中,并使质量增加。因此他断言金属燃烧的结果是空气中有一部分气体与其发生反应了。更有意义的是他从实验结果中发现了质量守恒定律,即化学反应过程中物质既不会增加,也不会减少。换句话说,若把反应产物——包括固体、液体以及气体加起来称重,其质量一定与反应前的反应物总质量一样。简简单单的称量实验并注意到盖子打开前后的现象,就发现了一个极为重要的化学定律。事实上拉瓦锡的这个实验,化学家波意耳早在100年前就做过,但他是在打开盖子的情况下称量的,因此就未能发现质量守恒定律。

1.3.3 实验手段的不断进步是化学发展的关键

古人云“工欲善其事,必先利其器”。化学实验工作往往离不开测量,因此实验手段的进步,特别是实验仪器的开发对化学研究有着重要的作用。19世纪精密天平的出现曾为化学研究开创了一个新的局面。19世纪初期,曾有人提出“任何原子质量都是氢原子质量的倍数”。此学说是否可信有赖于对各种元素的称量测定。后来由于测到了氯元素的原子量并非氢原子整倍数,该学说就受到怀疑并被摒弃。同样的称量工作使化学家 Regleigh 发现,从空气中得到的 N_2 和从氨分解中得到的 N_2 两者的密度不一样。由此而想到空气来源的 N_2 中是否还会有没除净的东西,结果就发现了惰性元素氩(Ar)。

近代化学实验手段的飞跃发展,更是将化学研究推进到一个新的时代。各种波谱,特别是红外、紫外、顺磁、核磁技术的发展,使化学物质的结构研究有了明亮的“眼睛”。各种电子能谱的发展又使化学研究如虎添翼,更深入到微观和分子水平的研究。

亚细亚刚毛草是危害粮食作物生长的寄生作物,长期以来一直未能找到一种有效的办法去抑制它。后来借助于核磁共振的技术,发现了促进其生长的化学信息物质,于是抑制亚细亚刚毛草的老大难问题就迎刃而解了。

愈来愈精密的分析检测手段,也为化学研究更加造福于人类创造了条件,如用伏安溶出法测量人体毛发中的硒含量就可初步判断癌症患病的概率。曾用此法测量过 57 例健康人的毛发,其硒含量均在 $6.0 \times 10^{-7} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,而 54 例癌症病人的毛发中其硒含量均在 $4.0 \times 10^{-7} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下,这就提醒人们注意保持体内硒含量的重要性。

因此实验手段的不断丰富和进步,是化学研究的关键所在。

当然,我们强调实验的重要性,并不否认理论的指导作用。因为有了正确理论的指导,我们就可以迅速并且正确地完成所研究的课题。稀有气体化学发展过程充分地说明了实验和理论之间的依存关系。正当元素周期律由于镓(1875 年)、铟(1879 年)和锗(1886 年)各元素的相继发现而被普遍承认以后不久,1894 年氩的发现又对周期律发起挑战。因为按照它的相对原子质量(39.9),这个新的元素在周期系中应该排在钾(39.1)和钙(40.1)之间,但是在那里没有为它留下空位。在发现氩以后的四年中,又在地球上找到了氦以及其他惰性气体,才开始明白所有这些元素都是列在周期系第七族之后零族的元素。惰性气体的发现,使元素周期系变得更完全和更完善,同时也为 20 世纪原子结构理论的建立奠定了物质基础。