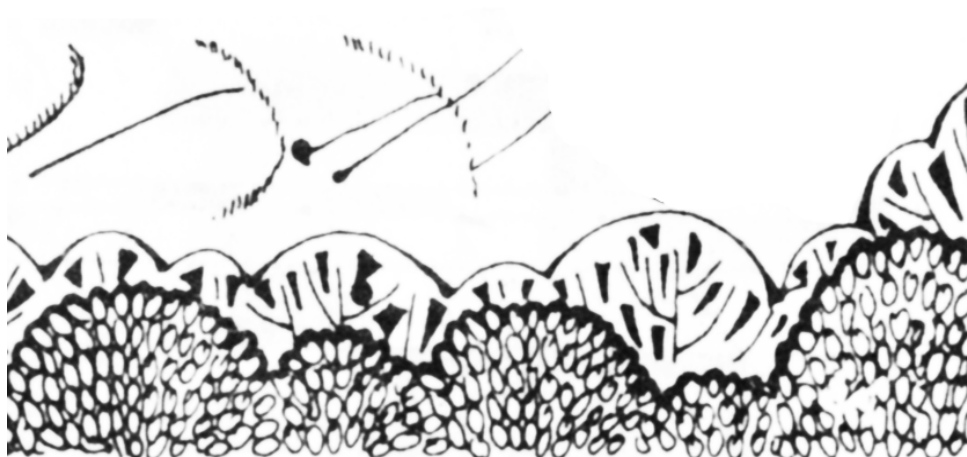


20 世纪 化学发展与演变 (二)

文强 编著



目 录

化学热力学.....	1
活性过程是吐熵过程	1
中国化学热力学	1
化学热力学发展趋势	4
化学动力学与催化	5
双分子反应速率的理论	5
链反应的发现和自由基化学的兴起	11
单分子反应理论	17
快速反应动力学	21
复杂反应动力学	24
微观反应动力学	26
催化	35
中国的催化作用和化学动力学研究	41
电化学	44
电解质溶液理论	46
电化学学科发展趋势	59
电化学研究中的难题	70
中国电化学	79
光化学	80
光化学的形成和发展	81
有机光化学	86
配合物光化学	90
皮秒光化学	93
气相光化学	94
环境光化学	96
照相光化学	98

光化学研究趋势	105
中国光化学发展概况	117
分析化学	118
传统定量分析化学的发展	119
微量分析	123
电分析化学的发展	126
光学分析方法的发展	128
色谱分析法的崛起	139
质谱分析	151
核磁共振	156

化学热力学

活性过程是吐熵过程

生物体内维持生命的过程，如从热力学来分析，都是要外加自由能的，变无序为有序的反自发过程。为什么生命体内能自动地、永恒的、一代又一代地进行着似乎违反热力学的反自发过程。如果我们考虑到生命细胞必须连续不断地与环境交换物质，因此不是热力学平衡过程，而是远离平衡态的敞开体系。当其在成长过程中，特别是经过几百万年的生物进展，其各种功能器官的复杂程度也就是有序程度与日共增。但是生物细胞必须从环境吸取食物在细胞中糖解、氧化而产生大数量、小体积的 CO_2 与 H_2O 分子，这样就生成了大量熵值，吐出生物体外，这样就增大了环境的熵值，所以总熵值仍是增加的，从而并不违背热力学第二定律。另一方面，在生物体内，却由“食物”转变为结构更复杂的有机物，并且将各种氨基酸按遗传密码组合得十分有序，使得生命发育、成长，并且一代比一代有所演化。

中国化学热力学

黄子卿在“中国之热力化学研究”文中将中国热力学工作概括为：相的平衡、气态及物态方程式和其他三个方面。

关于相平衡,黄子卿总结了叶诸沛、刘为涛、蔡镗生的工作。黄子卿在 1935 年精确地测定了水的三相点(0.00981 ± 0.00005),在当时该结果是最精确的,被国际上采用为温度标准数据。

关于气态及物态,黄子卿收集了李相杰、张青莲、苏国桢和黄子卿的研究工作。

在热力学的其他方面,黄子卿收集了吴学周等的工作,主要包括从光谱数据推算分解能、焓值,由电动势计算自由能。

1931—1939 年,涉及化学热力学研究工作的还有曾昭抡、孙承谔、陈尧初、李世缙、李运华、朱振钧等人。

1954 年顾翼东以黄子卿的总结为基础将中国化学家 60 余篇有关热力学的文章加以详细总结,概括了 1954 年以前中国化学家在热力学上的贡献。由于当时条件所限,理论性的工作多,实验性的工作少,直接测量热效应的工作就更少。

1954—1958 年,有关热力学的文章约 120 篇,其中高等院校的占绝大部分。这个阶段的工作除了在理论上关于热力学函数的计算之外,明显的特点是实验性工作加强了,建立一些具有初步规模的实验室,研究范围也逐渐扩大。

在配合物和萃取热力学方面,复旦大学顾翼东、严志弦等和南开大学陈荣悌、刘德福等对配合物稳定常数的系统测定,北京大学徐光宪、吴瑾光等对溶液中配合物平衡的研究,清华大学滕藤等从事金属溶液萃取热力学研究,辽宁大学刘祁涛研究了电解质中离子强度对溶液中配合物稳定常数的影响,大连工学院李吕辉等研究了溶剂萃取中与有机化学反应或络合反应一样,近似地

存在着自由能的线性关系。

在溶液的热力学研究方面，北京大学化学系溶液理论组在黄子卿的领导下，刘瑞林、谢文蕙、张有民、李芝芬等从事盐效应和溶剂化研究；南京大学李方训、戴运轨早在 1941 年在离子溶剂化热力学函数理论计算上做过大量工作；1959 年至 60 年代初，李方训、傅献彩、游效曾等人的工作，主要是测定盐水三元系和四元系的活度系数；兰州大学化学系郑国康、陈铭之等从事非电解质溶液热力学研究；新乡师范学院化学系李俊甫、卢锦梭、戴明等系统地研究了液—液体系混合过程中体积的变化和盐类对双液混合体系混合性的影响。此外，北京师范大学的胡志彬、四川大学的田安民、武汉大学的屈松生、山东大学的尹敬执也都对溶液的热力学进行了研究。

在气液平衡的研究上，浙江大学化学系韩世钧等测定了大量气液平衡数据，并进行了气液平衡规律性的研究，朱自强等对混合热和气液平衡数据间的相互推算做了研究；四川大学化学系程光钺等从事温度和蒸气压关系的研究，总结出了综合计算法；南京大学傅献彩等用蒸气压法研究三元系以求出电解质的活度系数。

其他方面，中国科学院上海硅酸盐研究所郭祝昆和严东生研究了稀土氧化物和氧化铍的相平衡；北京师范大学刘若庄和周菊兴计算了由苯及乙炔直接合成苯乙烯在不同温度下的平衡常数。

热力学是一门相当成熟的学科，中国化学家也做出了自己的贡献。新中国成立以前，由于实验条件的限制，中国化学家所发表的文章，理论方面的较多。新中国成立后，由于条件的改善，实验方面成果多了起来，当前

由于量热技术的进步，一个新的研究方面——生物化学热力学正在兴起。

化学热力学发展趋势

化学热力学虽然是一门古老而成熟的分支学科，但当今仍然存在着不少待开拓与探索的领域。精确测定各种体系在各种条件下的热力学性质的实验热力学，是长盛不衰的基础研究工作。当前国际上热衷研究的一些课题是：(1)生物热力学和热化学的研究（如细胞，包括癌细胞，生长过程的热化学研究；球蛋白分子的“热开拆”反应研究；生物模分子的热力学研究等）。(2)分子内原子或基团间相互作用的热化学研究（分子力学研究中的分子力场参数，需要系统、精确的热化学数据；各种特殊化学物质的量热学研究，尚存在不少实际困难需要解决）。溶液热力学（溶剂化效应、高浓度电解质溶液、水溶液与疏水效应以及临界现象等方面的研究，都面临不少理论与实验技术的问题尚待攻克）。(4)一些重大的实用性课题，如各种温度范围热容、构型热容、相交点附近的热容等的测定；标准热力学函数的测定；化学储能体系的研究；临界态在化工和石油开采方面的应用研究；包含物的热力学研究等。(5)化学热力学与化学统计正面临向非线性和非平衡态发展，这一领域的进展，有可能回答众多的理论和实际的重大问题。各种分支现象的模型分析和实验研究、非平衡态相转变、涨落理论等是非平衡态热力学和非平衡态统计热力学的活跃领域。

化学动力学与催化

化学动力学也称化学力学，是物理化学的一个重要分支。其基本任务是研究化学反应进行的条件——温度、压力、浓度、介质和催化剂等对化学反应过程的速率的影响，揭露化学反应的历程（也称机理）和研究物质的结构及其反应能力之间的关系。其最终目的是为了控制化学反应过程以满足生产和科研的要求。

大约在 19 世纪中叶，化学动力学是从唯象地研究总包反应速率开始的，20 世纪以来，逐步发展为从基元反应层次来研究总包反应的速率和历程。20 世纪 50 年代以后，由于分子束和激光技术在化学上的应用，化学动力学进入微观层次，它给出了研究反应物在分子层次碰撞行为中所发生的物理和化学的行为的可能性。有人这样评价：“近年来，分子束的应用使化学动力学成为物理化学中最为活跃的领域之一。”如果以化学动力学的发展方向和所达到的水平来研究化学动力学的历史和现状的话，可以这样认为：19 世纪后半叶是宏观反应动力学阶段，20 世纪前半叶是由宏观向微观化学动力学的过渡阶段，而 20 世纪 50 年代以后称为微观（或分子）反应动力学阶段。

双分子反应速率的理论

元反应动力学的研究是化学反应动力学的基础。在元反应中又分双分子反应和单分子反应。应该说，目前

对元反应过程的基本骨架的了解仍然是碰撞理论和过渡态理论。因此，长期以来人们都在努力地对这两个理论从实验上和理论上进行探讨，以求对反应本质的深入了解。

最早的反应速率理论是 20 世纪初以气体分子运动论为基础的气体双分子反应碰撞理论。这个理论有两个前提：若要发生反应，首先两种物质的分子必须相互碰撞；其次，并非所有碰撞都发生反应，只有那些足够强烈的碰撞（称为活性的或有效的碰撞）才能导致反应的发生。由气体分子运动论可以推算出分子的碰撞频率和有效碰撞所占的百分率。

在 19 世纪古德贝格及瓦格用分子碰撞论的观点得出质量作用定律的普遍式，但对速率常数 K 的物理意义未能作出解释。其后，阿累尼乌斯提出活化分子和活化能的重要概念，但未能对活化分子给出确切定义。19 世纪末德国化学家戈德施密特 (H. Goldschmidt, 1861—1923) 第一个用气体分子运动论解释活化分子，他认为双分子气体反应中活化分子是气体中那些速度具有比分子平均速度更大的分子。也就是说，他把活化能归结高于分子的平均动能。1909 年，德国化学家特劳兹 (Max Trautz) 再次强调反应物分子必须处于“活化状态”才能发生反应的见解，并首先从麦克斯韦—玻尔兹曼

分布定律得出活化分子的分率 $a = \frac{N_a}{N_0} = e^{-\frac{q}{RT}}$ ，其中 q 为临界能（即活化

能），从而使活化分子有了明确的定义。后来，他又导出了速率常数 k 的表示式。

德国化学家 M·特劳兹和英国化学家 W·C·McC·路易斯 (William Cudmore McCullagh Lewis) 分别于 1916

年和 1918 年在气体碰撞理论的基础上研究指前因子的问题。由于正值第一次世界大战，特劳兹和路易斯彼此不了解对方的工作，但他们处理的方法十分相似，不过路易斯的研究方法更明确易懂。

根据简单的分子动力理论，气体 A、B（其分子可视作刚球）在单位时间内碰撞总数 Z_{AB} 等于

$$Z_{AB} = N_A N_B d_{AB}^2 (8\pi K_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B})^{1/2}$$

式中 N_A ， N_B 是单位体积中的分子数， d_{AB} 是 A、B 分子的半径之和， m_A 和 m_B 是分子的质量， K_B 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度。该理论认为 A 和 B 之间的反应速率等于 Z_{AB} 乘上阿累尼乌斯因子 $e^{-E/RT}$ ，除以 $N_A \cdot N_B$ 再乘上阿佛加德罗常数 L 就给出了以摩尔为单位的速率常数（SI 单位： $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ）

$$K = L d_{AB}^2 (8\pi K_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B})^{1/2} e^{-E/RT}$$

在这个表示中，指前因子则被称为碰撞频率因子，并用符号 Z_{AB} （对只有一种分子的反应有 Z_{AA} ）表示，因此

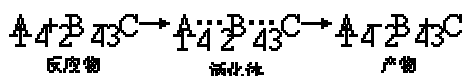
$$K = Z_{AB} e^{-E/RT}$$

路易斯把这种处理方法用到 $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ 反应中，得到了与实验十分吻合的结果。

事实上许多反应速率的实验值和理论计算值之间有着很大的偏离。因为在碰撞理论中把分子看作刚球这点不能代表反应的实际情况，所以欣谢尔伍德和其他学者引入了一个位阻因子（steric factor） P ，用它来表示由于分子相互取向而导致的碰撞的有效分数。但这样做有点随意性，何况有些反应 $P > 1$ ，更无法解释。十分清楚，

从几何观点来看不发生碰撞的分子,但从动力学观点看,仍有可能发生反应,电子能谱的测定证实了这一点;而且碰撞理论认为只有那些平均动能大于(或等于)反应物分子平均动能与活化能之和的分子,碰撞后才能起反应,量子力学的隧道效应又否认了这种能量关系。总之,人们已经认识到需要设想其他的模型来克服简单碰撞理论的局限和不足,并试图从理论上对反应速率作出“绝对”的计算。

20 世纪 30 年代,美国化学家 H·艾林(Henry Eyring, 1901—1982)和 M·珀兰尼(Michael Polanyi, 1891—1976)对双分子反应的机理又提出了所谓过渡态理论。该理论还是以有效碰撞为发生反应的前提,但作了重要修正和补充。他认为决定反应速率的不光是有效碰撞,反应物分子碰撞后先形成一个过渡态(也叫活化络合物或活化体),然后再分解而形成反应产物。而活化体的分解才是对反应速率起决定意义的一步。就以原子交换反应 $A+BC \rightarrow AB+C$ 为例,如果细致地描写过程,则是:



反应物和产物在作用能图(也称位能面)上分别处于低能区,即所谓“盆地”,而被一势垒隔开。反应物体系由所处的盆地过渡到产物盆地区就构成了该化学反应。对于一般的热反应,这一过渡应沿着能耗最小的途径发生,过渡态(活化体)就处在这一途径上的最上处。他们并作出了 $H+H_2$ 体系的作用能图。1935 年,艾林、戈尔新诺维茨(H. Gershinowitz)与我国化学家孙承谔(1911—1991)合作又得到 $H+H_2$ 体系的斜角位能图。因此过渡态理论通过活化体的概念进一步阐明了活化能的本

质，而且原则上可以计算活化能的值。这是该理论的一大进步。

1931 年，化学家佩尔采 (H. Pelzer) 和维格纳 (Eugene Wigner) 利用 H·艾林—M·波拉尼位能面，以统计力学来计算 $\text{H} + \text{H}_2(\text{伯}) \rightarrow \text{H}_2(\text{正}) + \text{H}$ 的反应速度常数 k 。1935 年，H·艾林则进一步推导出计算反应速度常数的普遍公式，即反应速率的过渡态理论公式 (艾林公式)。

美国物理化学家 H·艾林，1901 年 2 月 20 日生于墨西哥。H·艾林是一位已成为墨西哥公民的美国传教士的孙子。1912 年他作为墨西哥公民第一次到美国，直到 1935 年仍未加入美国籍。H·艾林家信奉摩门教，在美国社会地位是低下的，该教实行一夫多妻制，但这并不意味着 H·艾林会同时有两个妻子。该教禁止喝咖啡，因此，H·艾林进实验室若是发现杯中有咖啡，则会把它倒掉。他就读于亚利桑那大学及加利福尼亚大学，1927 年获加利福尼亚大学哲学博士学位。在 1931 年进入普林斯顿任职之前，他担任过一些低级职务。1938 年他任普林斯顿大学的化学教授。1946 年 H·艾林转到犹他大学，担任同样的教授职务，直到 1966 年退休，并获特级化学教授称号。

H·艾林最早把量子力学和统计力学用于化学，发展了绝对速率理论和液体的有效结构理论，奠定了反应速率的过渡态理论基础。艾林是 9 本书和 600 篇以上文章的作者，如同他是一个多产作家一样，又是一个有创造性的化学家。由于他的过渡态理论，他的主要工作基本是在化学动力学领域。H·艾林还是一位教育家，他实验室没有礼拜六和星期天之分的。他常常是在晚上想出了 5 到 10 个主意，第二天要他的研究生评议对否？往往在

10 个中有 8 个是错的！他用这个办法使学生获益匪浅，这比我国的教授经常命题让学生作答强得多。

H·艾林对中国很友好，曾于 1980 年访问北京，中国化学学会为他举行了学术报告会。

英国物理化学家 M·波拉尼 (Michael Polanyi, 1891—1976)。1891 年生于匈牙利的布达佩斯。1913 年获布达佩斯大学医学博士学位。第一次世界大战期间任军医。1920 年在柏林任威廉皇家纤维研究所研究员。1933—1948 年，任英国曼彻斯特大学物理化学讲座教授。1944 年当选为英国皇家学会会员。

M·波拉尼对化学动力学的主要贡献是在反应速度理论方面。早在 1920 年，他就曾用稳态近似法得到 $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ 反应的速率方程。1928 年他提出了激发态分子自发分解的理论解释 (弹性介质理论)。M·波拉尼的另一重要贡献是在反应速率的过渡态理论方面。1935 年几乎与 H·艾林同时提出反应速率的过渡态理论；他总结出了估算同系列反应活化能的经验式 $E = \alpha H$ ，沿用至今。

后来他对科学哲学感兴趣，著有《个人知识》(1958) 一书流传甚广。

自 1935 年，H·艾林和 M·波拉尼创立了活化体理论 (Activated Complex Theory 简称 ACT) 或称过渡态理论 (Transition State Theory)，它显示比简单碰撞理论有更多的优点，人们只要根据分子与性质的非动力学数据，就可以“绝对”地计算出基元反应的速率常数，被冠以绝对反应速率理论，曾风靡一时。但到了 50—60 年代，由于活化体光谱数据尚属未开垦的“处女地”，活化体的转动、振动常数值很不完整，形成活化体时的能量计算用一般量子力学方法还解决不了；因此活化体理

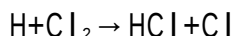
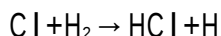
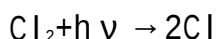
论虽然能解释大量化学反应，却不能预测任何现象，于是其声誉大大下降，人们风趣地称活化体理论是“事后诸葛亮”。直到 70 年代又出现了研究活化体理论的新高潮，大致集中在剖析过渡理论的基本假设，研究其物理图象，考查量子效应，发展广义或变分过渡态理论 (GTST 或 VTST)，阐述这些理论的成功和不足等。与此同时，令人感兴趣的是碰撞理论似有“东山再起”之势，当然这是一种在高一层面上的发展。

链反应的发现和自由基化学的兴起

1908 年，J·斯塔克和 1912 年 A·爱因斯坦把能量的量子概念应用到分子的光化学反应上，他们提出了量子活化原则：分子的光吸收是单量子（光子）过程，在初始光化学过程中只活化其中一个分子，是为光化学第二定律。根据这一定律，量子效率的值不能大于 1。但是就在 1913 年，德国化学家博登斯坦在研究卤素 (Cl_2 , Br_2) 和 H_2 的光化学反应时，却发现光合成 HCl 反应具有意想不到的量子效率 Φ ，居然大到 10^4 — 10^5 ，于是他提出链反应的概念。他认为：当光照射到 H_2 — Cl_2 体系时， Cl_2 由于吸收光子 $h\nu$ 而活化，形成一个氯的活性中间体，该中间体能与 H_2 反应生成 HCl 和一个氢的活性中间体，该中间体能与 Cl_2 反应继续生成一个氯化氢和氯的活性中间体。这样重复下去，所以每一次光照形成的第一个活性中间体都形成一条“链”，在链的每一个环节都有 HCl 生成，如果链很长，量子效率就很高， $\Phi \gg 1$ 。博登斯坦对链反应的发现标志着化学动力学发展到了一个新阶段。

德国物理化学家博登斯坦 (MaxBodenstein, 1871—1942), 曾在海德堡大学随 V·迈尔学习, 1893 年获博士学位。后在柏林大学随 C·T·李普曼学习, 在格廷根大学随 W·H·能斯特学习。1908 年任汉诺威工业学院教授。1923 年起任柏林大学物理化学教授。他在汉诺威任教期间, 为了解释氯化氢的光化合成反应具有意想不到的量子效率 ($10^4 \sim 10^5$), 最先提出链反应的概念 (1913)。链反应的发现标志着 20 世纪动力学发展的一个新阶段, 即由总反应的动力学研究转到对元反应动力学研究的阶段。在此之前, 化学动力学的研究工作中, 常常只是着重于具有简单级数的反应, 而有忽视实际反应复杂性的倾向。但博登斯坦与众不同, 他对卤素 (Cl_2 、 Br_2) 和 H_2 的反应的研究, 不但得出了非简单级数的速率方程, 而且探讨了反应的机理, 终于提出了链反应的概念。

博登斯坦虽然提出了在 HCl 光合成链式反应中出现活性中间体, 但这中间体是什么, 他还不清楚。真正对 HCl 光合成链式反应机理作出正确解释的是他的老师能斯特 (H.W.Nernst) (1916 年)。他认为过程中的活性中间体就是氯和氢的自由原子:



.....

一旦发生 $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$, 则链反应宣告结束 (现在我们知道 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ 或 $\text{H} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl}$, 也都可以使链反应终止)。应当指出能斯特敢于指出活性中间体就是氯原子和氢原子是需要勇气的, 因为在此前认为自由状态氯原子和氢原子是不能单独存在的。

博登斯坦关于链反应的发现继续吸引了一些化学家的注意。1919 年丹麦化学家克里斯琴森 (J.A.Christiansen) 指出生成 HBr 的光合成反应也是链反应; 1922 年维佳特 (Weiget) 第一个用实验证实链反应的存在。1923 年克里斯琴森和另外一位丹麦化学家克雷默斯 (HenrikAntonyKramers, 1894—1952) 进一步将链反应的概念引伸到非光化反应中去, 指出 N_2O_5 的分解反应也是链反应。1924 年, 克里斯琴森用链反应机理成功地解释了某些均相反应的负催化现象, 并提出可以用这些均相负催化现象来发现链反应。1926—1927 年, 奥地利化学家库恩 (W.Kuhn)、M·波拉尼和博恩霍费 (K.E.Bornhoeffer) 分别证实了能斯特对 HCl 光合成链式反应机理的解释。尽管有上述进展, 但是有关链反应的研究在 1926 年以前还不普遍。

在 1927 年到 1928 年的时间, 链反应的研究获得突破性的进展; 主要是由苏联化学家谢苗诺夫学派和英国化学家欣歇伍德学派分别完成的。

苏联化学家谢苗诺夫 (Semenov, NikolayNikolaevich1896—1986), 1913 年进入彼得堡大学学习, 1917 年从那里毕业。1931 年创建苏联科学院化学物理研究所并任所长。1944 年该所迁莫斯科后仍任所长并到莫斯科大学任教授兼化学动力学教研室主任。1932 年当选苏联科学院院士。

谢苗诺夫的重大贡献是发展链反应理论。1926 年, 谢苗诺夫首先用磷蒸汽的氧化实验证明热化学反应也是链反应, 将链反应的概念由光化学反应推广到广阔的热化学反应领域。同年, 他发现了支链反应。他和同事们用定量的方法研究了在不同的氧的压力 (浓度) 下磷的

氧化反应。他们发现，当氧的压力小时，进入容器中的氧不会使磷蒸气马上发生磷光，而只是达到一定的临界压力时才能使之发光，超过临界压力时，反应迅速进行；直到磷蒸气燃烧起来。他提出支链反应理论来解释上述反应，即开始时，形成带有不饱和价键的自由基，然后产生一系列支化反应的链。由于活化粒子容易碰到容器内壁而断链的可能性极大，氧气压力高于临界压力时，活化粒子随支链反应而成倍增加，结果反应速率出现几何式的增长。支化反应理论经过各种氧化反应（爆鸣气的燃烧、磷化氢的氧化）的验证，都获得圆满成功，谢苗诺夫预言，除了存在有燃烧反应的压力下限外，还应该反应的有压力上限。超过这一界限，不能发生自燃现象（火花或爆炸），而只能是缓慢氧化过程。此预言已为实验证实。

谢苗诺夫是列宁勋章获得者，著有《链反应》和《化学动力学和反应能力的若干问题》等书。

英国化学家欣歇尔伍德（Hinschelwood/Cyril Norman, 1897—1967）。曾在牛津大学巴利奥尔学院受教育，第一次世界大战时中断学习，在皇家兵工厂炸药车间工作，战后复学并留校工作，1924 年获博士学位。1937 年任牛津大学教授。1964 年退休转到帝国学院任高级研究员。

欣歇尔伍德主要从事化学动力学方面的研究。他在兵工厂时就通过调节气体产物的发生测量了固体火药分解的慢速率。在巴利奥尔学院期间，研究了在有催化剂和没有催化剂存在条件下固体物质的分解，后又研究了均相气体反应。1930 年又研究了氢气和氧气混合生成水的反应，发现当氢和氧的混合气体压力小时不发生反应，