

今日化学

《大学化学》编辑委员会主编

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

今日化学/《大学化学》编委会主编 —北京 北京大学出版社, 1995 12

ISBN 7-301-03061-4

I 今… II. 大… III 化学-文集 IV 06

书 名 今日化学

著作责任者 大学化学编辑委员会

责任编辑 孙绍芹 范景晖

标准书号 ISBN 7-301-03061-4/O·0372

出版者 北京大学出版社

地址 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电话 出版部 2752015 发行部 2559712 编辑部 2752032

排印者 北京大学印刷厂印刷

发 行 者 北京大学出版社

经 销 者 新华书店

787×1092毫米 16开本 27 75印张 700千字

1995年12月第一版 1995年12月第一次印刷

定 价 28.60元

内 容 简 介

本书主要介绍当今化学各研究领域发展的状况,化学及其交叉学科互相渗透的有关前沿研究动向。全书共分 8 部分. ① 综述, ② 无机化学, ③ 分析化学, ④ 有机化学与高分子化学, ⑤ 物理化学与物质结构, ⑥ 化学与生命科学, ⑦ 化学与材料科学, ⑧ 1985—1994 年诺贝尔化学奖获得者简介。本书作者均为在化学界从事科学研究和教学工作的老年、中年和青年专家,他们撰写的文章内容新颖、叙述深入浅出。多数文章后给出参考文献,可供专业读者深入了解。

本书可作为大学和中学化学教师、本科生和研究生的教学参考书,也是其他领域化学工作者及管理人员,纵观化学研究现状和了解化学研究发展趋势的一本有价值的参考书。

前言

《大学化学》自 1986 年创刊至今已 10 年了,始终坚持以推动化学教育的科学研究和组织研究成果的交流,介绍化学科学发展、促进知识更新、深化教学改革和提高教学水平为办刊宗旨,得到了化学界广大师生的欢迎。尤其是杂志中“今日化学”栏目的文章,介绍了化学各分支领域研究动向,对广大师生拓宽知识面,丰富教学内容均有裨益。应读者的要求,经编委会研究决定,请本刊该栏目的文章作者对原稿稍作修改和补充,汇编成书出版,作为 10 周年的纪念礼物,奉献给支持《大学化学》的各位作者、审者、读者。

本书按文章内容分 8 个部分编排,除无机化学、分析化学、有机化学与高分子化学、物理化学与物质结构四个分支学科前沿领域研究的介绍外,还有综述部分,化学与生命科学;化学与材料科学及近 10 年的诺贝尔化学奖获得者简介。本书文章的作者既有经验丰富、德高望重的化学界老前辈,又有年富力强、拼搏在科研、教学第一线的中年专家,也有才华初露的后起之秀。他们撰写的文章内容新颖、叙述深入浅出,既有很强的学术性,又具相当的科普性。本书可供大学和中学化学教师、本科生和研究生及其他领域的化学工作者阅读。纵览这些文章,可以启迪化学教育工作者思考面向当今科学技术的迅猛发展,化学教育要做怎样的改革、如何培养 21 世纪的化学人才、如何向非化学类专业人才普及现代化学知识;可以引导学生开阔视野,活跃思维能力,增强从事化学研究的兴趣和创新精神。

本书涉及的物理量的单位符号采用现行国际单位制,有些引文的图表数据及波谱学中尚在使用的单位,如 $\text{\AA}$ 、ppm,更换将涉及图形的变化,本书不得不按其原用单位介绍,在适当的地方加注了换算关系。

本书文章按刊登时间的先后进行编序,因篇幅所限,删去了全部文章的摘要。

本书的出版首先得到了原作者的许诺和热情支持,同时也得到了国家教委高教司和北京大学出版社给予的支持和指导。在电脑排版、绘图、校对等过程中,《大学化学》编辑部的同仁付出了艰辛的劳动。此外,孙德中、赵学范、段晓青、常燕生、陈立力、李凤金等也给予了很大的帮助,在此一并致以衷心的感谢。

本书的出版由于篇幅较大、时间较紧,难免存在疏漏或错误,恳请读者批评指正。

《大学化学》编辑委员会

1995 年 11 月

目 录

一、综述

扫描隧道显微镜在表面化学中的应用	白春礼 (1)
摩擦化学过程及其模型	宋心琦 (5)
化学之继往开来	唐有祺 (10)
从两个实例看当前化学的基础研究和应用研究	张存浩 袁 权 (13)
我国石油化学工业的技术现状和发展动向	李大东 (15)
过渡态实验研究的进展	高盘良 赵新生 (21)

二、无机化学

无机化学的复兴和发展	戴安邦 (28)
论生命细胞与元素周期系	唐任寰 (33)
1985—1988 年无机化学的重要事件	F. Basolo 著 高忆慈 王尧宇编译 (37)
核电发展与化学	冯百川 (44)
稀土配合物的配位数和配位原子 黄春辉 易 涛 徐光宪 周家驹 肖俊彪 徐筱杰 (49)	
今日稀土	黄春辉 徐光宪 (51)
固体碳的一种新形态——富勒烯	顾镇南 张泽莹 (55)
1986—1990 年国际上部分重要的应用化学研究成果 王尧宇 高忆慈 史启祯 编译 (61)	
漫谈燃料电池	陆兆镔 (65)
从 204 届美国化学会看当前无机化学前沿研究	谢高阳 (69)
桥联多核配合物的合成及其磁交换作用的评估与预测	程 鹏 廖代正 (72)
熔盐技术的应用	杨绮琴 (78)
等离子体化学及其应用	赵化侨 (83)
室温和低热温度固-固相反应合成化学	忻新泉 郑丽敏 (88)
发光镧系超分子的设计及应用	杨 迟 杨燕生 (94)

三、分析化学

生物电分析化学的兴起	赵藻藩 (99)
兴奋剂检测	周同惠 (105)
从匹兹堡会议看分析化学动向	程介克 (113)
分析化学的现状和未来	高 鸿 (119)
80—90 年代的稀土元素分析	程介克 (125)
国际化学裁军核查比较试验	钟玉征 (130)

四、有机化学与高分子化学

硫霉素及其衍生物合成的进展	黄化民 (136)
---------------------	-------------

海洋天然产物有机化学	林永成	龙康侯 (142)
辐射在医用高分子材料中的应用	哈鸿飞	杨福良 (148)
电荷转移引起的光聚合反应	李 檀	(152)
广角X 射线径向分布函数(RDF)研究非晶态高聚物的近程有序范围	蒋世承	陈济丹 (157)
应用媒质的间接电有机合成	郑 录	罗 兰 (164)
漫谈金属有机化学	黄耀曾	(171)
等瓣性类似关系和金属有机化合物合成	王序昆	(178)
今日农药与展望	杨华铮	(184)
电荷转移复合物和光诱导电荷转移聚合	曹维孝	(190)
旋光性与分子结构关系的新进展	尹玉英	(198)
新型主体分子——杯芳烃类化合物	李 勇 郭金梁	宋心琦 (204)
两亲聚电解质水溶液	李卓美	(211)
一种抗癌药的新构思	杨旭清	(216)
溶胶-凝胶化学与无机-有机杂化高聚物材料的合成	黄智华	丘坤元 (221)

五、物理化学与物质结构

鲍林电价规则与键价理论	邵美成	唐有祺 (227)
光化学原理及其应用	宋心琦	(237)
漫谈对称性	唐有祺	(246)
表面化学	包信和	邓景发 (257)
超微粒子及其催化研究	柴向东	(260)
超声的化学效应与应用	宋心琦	(263)
胶体分散体系的空缺稳定理论	郑 忠	(267)
决定物质性质的一种重要因素——分子间作用力	段连运	周公度 (271)
分子力学的基本原理	杨 频	张士国 (277)
现代晶体学与化学	胡盛志	(281)
分子高振动激发态的光谱学和动力学	赵新生	高盘良 (287)
固-液界面现场谱学电化学	孙世刚	(292)
多孔陶瓷膜与溶胶-凝胶方法	罗胜成	桂琳琳 (296)
相干激光控制化学反应	朱武生	赵新生 (302)
基础研究在炼油工业加氢精制催化剂开发中的作用	李大东	(307)
钛链中电子转移研究的进展	储高升 汪志勇 张曼维	张志成 (313)

六、化学与生命科学

金属酶的化学	区耀华	周 昕 (317)
微囊化技术在生物医学中的应用	俞耀庭	陈长治 (321)
生命及其分子机器	唐有祺	(325)
RNA 结构及预测的研究进展	来鲁华 袁雪梅	徐筱杰 (330)
在有机溶剂中进行的酶催化反应	叶蕴华	(335)

簇酶(蛋白)的活性中心及其模拟研究

..... 陈其锐 陈冬玲 赵 焜 刘秋田 康北笙 (339)

蛋白质的结构预测和分子设计 来鲁华 徐筱杰 唐有祺 (343)

鸡与鸡蛋 孰先孰后——RNA 作为催化剂及与磷化学的关系研究

..... 李艳梅 杨增家 赵玉芬 (347)

七、化学与材料科学

杂化材料 刘云圻 (352)

高技术晶体材料——BGO 范世骥 (355)

膜分离技术进展 郑领英 (360)

微孔晶体孔道结构的分子设计 徐如人 (366)

对材料研究的一些看法 郭景坤 (367)

对化学的挑战——分子铁磁体的设计 程 鹏 廖代正 (369)

隐身技术与隐身材料 胡国有 顾庆超 陈 强 胡志翔 (373)

纳米微孔与纳米技术 郭国霖 桂琳琳 唐有祺 (377)

几种分子导线和分子开关 焦家俊 (382)

材料化学展望 苏勉曾 (386)

八、1985—1994 年诺贝尔化学奖获得者工作简介

1985 年诺贝尔化学奖获得者 H. A. 豪普特曼博士访问记 赵藻藩 (391)

智慧·勤奋·谦虚·热诚——访 1986 年诺贝尔化学奖获得者李远哲教授

..... 陈 懿 楼南泉 (394)

浅谈李远哲教授对分子反应动力学的贡献 韩德刚 (397)

1987 年诺贝尔化学奖获得者之一——J. M 莱恩教授 吴成泰 何永炳 (401)

揭开光合作用之谜——1988 年诺贝尔化学奖简介 赵匡华 (404)

1988 年诺贝尔化学奖的启示 程迺乾 (406)

1989 年诺贝尔化学奖获得者简介 赵匡华 (410)

核酸性酶(Ribozyme)的发现赢得了 1989 年诺贝尔化学奖 张礼和 (411)

对有机合成理论和方法学的重大贡献——1990 年诺贝尔化学奖简介 叶秀林 (415)

对高分辨核磁共振波谱学的重大贡献——1991 年诺贝尔化学奖简介

..... 王祥云 石进元 (419)

电子转移过程的理论——1992 年诺贝尔化学奖简介 张宝文 佟振合 吴世康 (423)

基因工程技术的重大突破——1993 年诺贝尔化学奖简介 隋广超 张庭芳 (427)

欧拉教授与碳正离子化学——1994 年诺贝尔化学奖简介 周青山 (431)

扫描隧道显微镜在表面化学中的应用*

白 春 礼

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

一 引 言

1982年,国际商业机器公司苏黎世实验室的葛·宾尼(Gerd Binnig)博士和海·罗雷尔(Heinrich Rohrer)博士共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope,以下简称STM)。它的问世,使人类第一次能够实时地观察到原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质,对表面科学、材料科学、生命科学和微电子技术的研究有着重大的意义和广阔的应用前景,被科学界公认为是表面科学和表面现象分析技术的一次革命。为此,他们与电子显微镜的创制者恩·鲁斯卡(Ernst Ruska)教授一起荣获1986年诺贝尔物理奖。

与其他表面分析技术相比,STM具有以下优点:

1. 具有原子级分辨率。平行和垂直于表面方向的分辨率分别可达0.1 nm和0.01 nm,即可以分辨出单个原子。
2. 可实时地得到在实空间中表面的三维图像,不需要用试差模体进行对比计算(如LEED等),因而可用于具有周期性或不具备周期性的表面结构。这种可以实时观测的性能非常有利于对表面反应、扩散等动态过程的研究。
3. 可以得到单原子层表面的局部结构,而不是体相的平均性质。因此可以直接观测到局部的表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置,以及由吸附体引起的表面重构等。
4. 可在真空、大气、常温、低温等不同条件下工作,甚至样品可浸在水、电解液、液氮或液氦中。不需要特别的制样技术并且探测过程对样品无损伤。这些特点非常适用于研究生物样品和在不同实验条件下对样品表面的评价,例如对催化机理、超导材料的超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等。
5. 在获得样品表面形貌的同时,亦可得到扫描隧道谱(STS),可用它研究表面的电子结构,如表面价电子轨道状态、表面电子陷阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

二 基本原理

扫描隧道显微镜的基本原理是基于量子的隧道效应。将原子线度的极细针尖和被研究物质的表面作为两个电极,当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于1 nm),在外加电场的作用下,电子会穿过两个电极之间的绝缘层流向另一电极。这种现象称为隧道效应。隧道电流 I 是电子波函数重叠的量度。它与针尖和样品之间距 s 以及平均功函数 ϕ 有关:

$$I \propto V_b \exp(-A\phi^{1/2}s) \quad (1)$$

V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压,平均功函数 $\varphi \approx \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2)$, φ_1 和 φ_2 分别为针尖和样品的功函数, A 为常数,在真空条件下约等于 1。

由上式可知,隧道电流强度对针尖与样品表面之间距非常敏感,如果距离减小 0.1 nm, I 将增加一个数量级。因此,利用电子反馈线路控制隧道电流的恒定,并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描,则探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出了样品表面的起伏(图 1a)。将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来,就得到了样品表面态密度的分布或原子排列的图像。对于起伏不大的样品表面,可以控制针尖高度守恒扫描,通过记录隧道电流的变化亦可得到表面态密度的分布(图 1b)。这种扫描方式的特点是扫描速度快,能够减少噪音和热漂移对信号的影响。

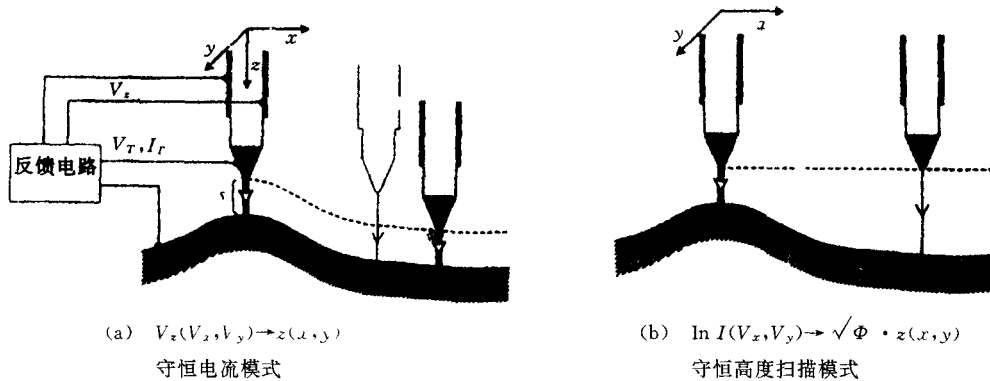


图 1 扫描模式示意

s 为针尖与样品之间的距离, I_T, V_T 为隧道电流和电压, V_z 为控制针尖在 z 方向高度的反馈电压。

从(1)式可见,在 V_b 和 I 保持不变的扫描过程中,如果功函数随样品表面的位置而异,也同样会引起探针高度(V_z)的变化。如样品表面原子种类不同,或样品表面吸附有原子、分子时,由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数,此时 STM 给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏,而是表面原子起伏与不同原子各自态密度组合后的综合效果。STM 不能区分这两个因素,但用 STS 方法可将此两因素区分开来。利用表面功函数、偏置电压 V_b 与隧道电流之间的关系,可以得到表面电子态和化学特性的有关信息。

三 应 用

迄今为止,有关 STM 和 STS 的文章已发表六百余篇,涉及较多的应用实例。限于篇幅,本文只介绍几个典型的例子。

1 表面结构研究

物质的表面结构往往是十分复杂的,这是由于表面处于体相原子中止面上。这种特殊的状态造成表面几个原子层内原子的排列往往与体相不同。衍射分析方法已经证实,在许多情况下,表面形成超晶格结构可使表面自由能达到最小值,即形成表面重构。Si(111)7×7 重构是在 30 年前发现的,但原子重构后的空间排列细节一直没有定论。1983 年初,宾尼发表了 Si(111)7×7 的 STM 像,得到了重构后表面原子排列的细节(图 2)。7×7 菱形单胞网格顶层有 12 个吸附原子“突起”;菱角处原子“下陷”,不存在吸附原子。STM 像还揭示顶层原子下存在

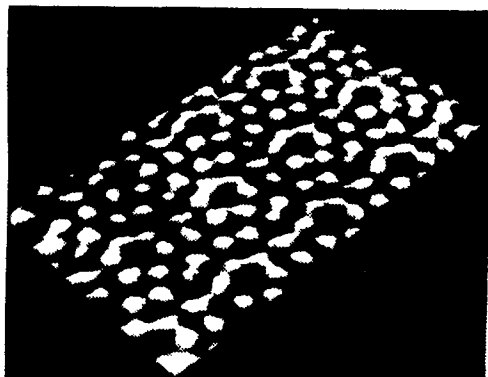


图 2 硅(7×7)表面结构的 STM 像

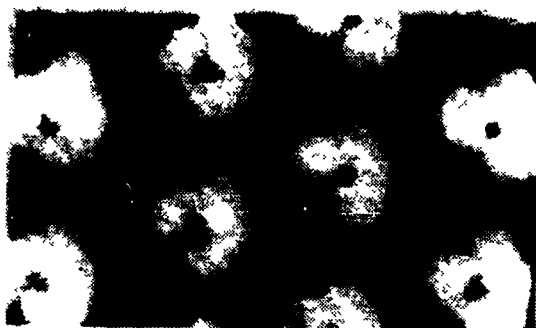


图 3 苯分子的 STM 像

不均匀的波纹结构。

单晶的清洁表面由台面和台阶组成。现已查明台阶在表面化学反应中起着重要作用。STM 像有助于我们对这些反应的认识。其后的 STM 研究观察到 Si(111)7×7 重构表面上有台阶,重构延伸到台阶的边缘,这是因为重构过程是从台阶处开始的。用其他分析技术都难以观察到关于表面台阶这种原子位置信息。

使用 STM 技术,IBM 公司 Watson 研究中心的科学家还观察到 Si(111)7×7 表面的电子结构,获得了原子位置、部分充满的 sp^3 轨道电子和与相邻原子成键的 sp^3 化学键等信息。

科学家先后用 STM 研究了金、银、锗、铜、镍等金属不同晶面的形貌;石墨和一些金属卤化物的高分辨表面结构,砷化镓的表面原子排列并鉴别了砷和镓原子,由吸附体引起的镍表面重构; NH_3 在硅表面化学键的形成;高温无机超导材料钇系和铋系的表面结构和能隙;原子簇化合物和有机金属化合物在晶体表面的吸附和扩散;有机导电材料 TTF-TCNQ 和 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Ag}(\text{SCN})_2$ 晶体表面电子给体与受体的排布等等^①,为表面科学中首先要回答原子在哪里,它们又是如何运动的等最基本而且又是最难以回答的问题提供了解决的工具。

2 生物样品

由于 STM 方法不需要高能电子束在样品表面聚焦,且实验可在大气下进行,甚至样品表面可以覆盖一层水,因此,将 STM 用于生物样品的研究引起了生物学家的关注。但由于生物样品通常是极差的导体,加之生物膜表面的布朗运动,柔性链的存在使针尖与样品的相互作用是弹性的等复杂因素,限制 STM 像达不到较高的分辨率。尽管如此,STM 对生物样品的研究也得到了一些较好的结果。已发表的文章包括在真空、大气和水溶液下 DNA 的研究,观察到丝状残基和环状结构,测定了双螺旋结构的周期;DMPC 双层复型的波纹相结构和周期;细菌细胞鞘、球蛋白、噬菌体 ϕ -29、Porin 囊、RecA-DNA 复合物^②、HPI 天然二维蛋白晶体^③、骨胶原(形成三螺旋线状结构)等。

中国科学院化学研究所用自行研制的 STM,观察到了卵磷脂双层膜的表面结构,首次观察到了磷脂头在膜表面的排列状态及间距,并观察到了波纹相和岛状排列的周期。

① TTF-TCNQ tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane

BEDT-TTF bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene

② RecA-DNA 一种蛋白与 DNA 的复合物

③ HPI Hexagonally Packed Intermediate

3. 其他方面的研究动向

Munich 大学的 Behm 和 Hosler 等人用 STM 研究了在丁烯蒸气存在下铂表面的变化。他们选择铂表面的一个有很多台阶的区域。他们观察到在开始暴露于蒸气中时,碳原子在台阶附近沉积,然后逐渐扩散远离台阶,直到它们完全覆盖了台面。这种细节在对催化反应的理解中是重要的。氧在 Ni(110)表面上吸附的 STM 研究表明,在(110)面和(110)方向上存在一系列(2×1)结构和未被氧覆盖的 Ni 原子密堆积排列。氧原子座落在 Ni(110)的桥位上。实验结果还解释了(2×1)结构的饱和覆盖度 $\theta=1/3$ 而不是 $1/2$ 的原因。

化学家使用六元环模型解释苯分子的结构已几十年了,但苯分子的真实面目一直未直接观察到。IBM 公司在硅谷的研究中心的科学家首次用 STM 观察到固定在铑晶体表面的苯分子,苯分子的六元环结构清晰可辨(图 3)。

STS 的测量对于了解表面电荷密度波(CDW)、表面局部态密度(LDOS)的能量和强度分布有重要意义。Coleman 等人在液氮温度下用 STM 直接观察到层状化合物 1T-TaS₂ 解理面上的电荷密度波呈六角形排列。CDW 的形成伴随着原子位移 1—2.5 nm 的周期性结构畸变。STM 可研究 CDW 的细节和 CDW 凝聚如何对定域隧道密度起作用的微观模型。

有人用 STM 针尖对锗晶体表面进行原子尺度上的修饰。另外,由于隧道电流是一种高度聚焦的低能电子束,其能量又处在大部分化学反应的能量范围内,因此,通过隧道电流束亦可能引发某些特定化学反应的出现。

STM 的出现为人类认识微观世界的奥秘又提供了一个十分有用的工具,随着 STM 理论和实验技术上的日臻完善,它必将在表面化学的研究中起越来越重要的作用。

摩擦化学过程及其模型*

宋 心 琦

(清华大学化学系 北京 100084)

一 从钻木取火到摩擦化学

20 世纪初, W. Ostwald 提出^[1], 机械能对化学反应的影响和其他形式的能(如电、光、热等)对化学反应的影响一样, 也属于物理化学的范畴, 建议称为“力化学”(Mechanochemistry)。并定义为:“力化学是化学中的一个分支, 它研究各种聚集态的物质在机械能作用下发生的化学和物理化学变化”。但由于当时的条件和认识水平所限, 对这个领域的主要研究对象和力化学过程的特点未能做出明确的阐述。

如果说钻木取火和火石火绒的应用是人类应用力化学的早期实践, 那么雷管等一类引爆装置是近代普遍应用的力化学装置。但是对力化学本质的认识却经历了一个漫长的过程, 至今在化学领域中还是一片待开垦的处女地。

18 世纪时就已经发现, 摩擦金属的表面可以加速金属的溶解。19 世纪末, Carey-Lea^[2]发现遇热升华但不分解的氯化高汞在研磨时竟可以分解; 可熔化但不分解的卤化银, 用不大的切应力就可使之发生部分分解。20 世纪初, Parker^[3]实现了在摩擦应力作用下简单盐的复分解反应。除此以外, 由大地构造运动导致的长石云母化过程, 也归因于力化学的作用等等。但这都只能算是事实材料的积累阶段, 对所谓的力化学过程缺乏定量的、理论的研究。

20 世纪 20 年代, Tamman^[4]研究了机械加工对固体活性的影响, 发现只有 5~15% 的机械能转化为热能, 其余部分则转变为金属材料的势能, 化学势有明显的提高。说明力化学作用和热化学作用具有不同的机制, 并可以很好地解释上述金属溶解速度加快的现象。50 年代初, Fink, Bowden 特别是 Tabor^[5]研究了在滚动摩擦及滑动摩擦下金属的氧化反应及氧化物的分解反应。发现在滚动摩擦应力作用下, 铁表面在几分钟内生长出来的氧化膜, 在正常情况下大约要用去 10^{17} 年! 同时期的 Staudinger 和 Hess^[6]开始了机械能对高聚物作用的研究, 观察到活性增高和分子量下降的现象, 说明机械能使碳-碳键活化以致断裂。

50 年代开始, Peters^[7]等系统地进行了机械能影响下无机化学反应的研究, 包括碳酸盐的分解与化合; 氧化还原反应; 微量分析中的发色反应等。他明确指出: 机械能对化学过程的影响不能归结为温度的作用, 而应当以热力学为基础。1965 年 Heinicke^[8]指出: 并不是所有的力化学过程都可以用可逆过程热力学来阐明的, 有时要用不可逆过程热力学。同时指出, 机械能对化学过程作用的动力学和热活化反应也存在一定的差别。

近年来, 在解释、阐明力化学过程方面提出了许多物理模型。但由于对力化学过程的认识还很不深入, 这些模型都带有明显的“借用”的痕迹, 对很多现象的定量描述误差往往很大。可是另一方面, 这个领域和工业生产特别是高技术有着极其密切的关系, 迫切要求化学家和机械学家、物理学家、力学家密切合作, 迅速开拓这个领域的工作, 开发新的研究方法和技术手段,

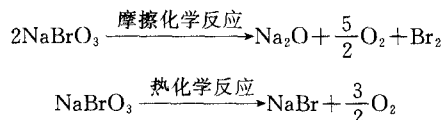
建立更好的反映过程实质的理论模型,促使材料科学、机械工程学、表面物理学与化学等更好地适应生产发展与技术进步的需要。

摩擦化学是力化学中的重要分支之一。它研究由机械能作用而引起的固体的化学和物理化学变化。摩擦化学研究的体系中至少要有一种组分呈固态,机械能的注入主要通过研磨、摩擦、润滑和磨蚀等途径,和机械运转及加工过程关系最为密切。

二 摩擦化学的特点

不同形式的能量对化学过程的作用机制不同,其中最重要的差别在于对作用物的激励(或活化)的机制方面。由于摩擦可以使相接触的物体温度升高,而且曾经观察到有的摩擦付在滑动过程中,固体接触部位可能达到高达 1300 K 的高温,人们曾认为机械能是通过转化为热能再转化为化学能的,并提出了有关摩擦化学的“热点”模型和闪烁温度假说。这种模型曾盛行于 60 年代,现在仍被不少作者以不同的修正形式引用着。但就在这个时期内,已经发现了许多用单纯的热激励机制无法解释的现象,如:

1. 不少固体物质在机械加工时生成的化学产物与热化学反应的产物不同。上面讲过的氯化高汞和卤化银是两个有名的例子,还有如。

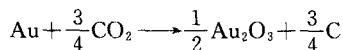


2 与热应力固体材料相比,机械加工时固体材料的反应活性增大要以量级计,低温时这个差别尤其明显。上面提到过的 Tabor 等人关于铁的氧化膜生长速率的研究是一个最突出的例子($10^{17}:1$)。实验结果表明,通过摩擦化学作用激励金属镍,可使镍的碳化反应速率高过热化学反应约 100 倍^[9]。

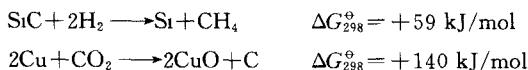
3. 摩擦化学反应对温度的依赖关系和放热反应不同,有些摩擦化学反应速率的温度系数可接近于 0。

4. 和放热反应相比,摩擦化学反应速率对体系压力的依赖程度低,很多情况下几乎不存在在依赖关系。如羰基镍的合成在热反应中为二级反应,但在摩擦化学反应中,反应级数在 0.5—0 之间,依加工强度和温度而不同。

5. 有些由机械能激励而发生的反应,类似的热反应却不存在。如。



6. 有些摩擦化学反应不能用经典热力学的判据加以判断。例如在机械加工过程中有些 $\Delta G^\circ > 0$ 的过程仍可自发地进行。如^[10]



7. 在机械加工过程中测得的“摩擦化学平衡”状态和热平衡状态完全不同。如碳酸盐的分解压($p_{\text{CO}_2}, 298 \text{ K}$)^[11]。

碳酸盐	Li_2CO_3	MgCO_3	CdCO_3	ZnCO_3
p_{CO_2} (热平衡)/Pa	10^{-26}	10^{-7}	10^{-4}	10^2
p_{CO_2} (摩擦化学平衡)/Pa	10^5	10^5	10^5	10^5

以上事实表明,摩擦(力)化学过程,特别是对作用物的激励过程不能归结于简单的热激励过程,深入认识摩擦化学过程的本质还有待于系统而深入的工作。

三 摩擦化学现有物理模型简介

为了了解摩擦化学过程的物理化学特点,对现有几种物理模型做点分析是有益的。由于篇幅所限,本文将侧重于模型的物理基础,有关几种模型的细节和数学表达式可参阅有关文献。

1. **热点模型**^[12] 物体相互摩擦时,相对于摩擦力所做的机械功可以转化为热已是人人皆知的常识。设有一荷载为 F 的圆材,以其外表面从一平面上滑过时,若其速度为 v ,此摩擦付间的摩擦系数为 μ ,则机械功转化而得到的热能(设转化率为 100%) Q 等于。

$$Q = \mu \cdot F \cdot g \cdot v$$

式中 g 为重力加速度。考虑到传热过程后,便可以算出摩擦付界面处的温升。

$$\Delta T = \frac{\mu \cdot F \cdot g \cdot v}{2\pi r} \sqrt{\frac{1}{2\beta \cdot \kappa \cdot r}}$$

式中 β —传热系数, r —圆材的半径, κ —热导率。

一根直径为 1 mm,荷载为 200 g 的康铜圆材。动摩擦系数 $\mu=0.3$ (对钢)。当滑动速度为 2 m/s 时,利用上式可算出,如 $\kappa=20 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, $\beta=40 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, $\Delta T \approx 200 \text{ K}$ 。由于实际接触面积比宏观的外表面小(视光洁度与圆材均匀度而异),实际在“热点”处的温升可远高于此值。实验证实,在 10^{-4} s 以下的时间内,有些摩擦付的温升峰值可达 600—1000 K。测量的方法除热电偶法外,非导热材料可用红外测量法,针状物还可以通过尖端熔化现象来观察。

这个模型的缺点在上一节里已做过分析。还有一点要指出的是,摩擦付在产生高温的时候,有可能引发放热的氧化反应,因而测得的高温中有化学反应的贡献。

但是摩擦付(金属间的摩擦、润滑、磨损)、有机材料的焊接和在摩擦或冲击应力下引发氧化或分解反应时,可以形成局部高温的现象毕竟是存在的,在分析实际问题时应加以考虑。

2. **变形模型**^[13~15] 固体表面受到冲击应力时,有可能产生暂时的或永久的变形,这也是人所共知的常识。变形模型是以固体表面上某个微小的局部在极短的时间内受到强度足够大的冲击时发生准绝热能量积聚为前提的,亦即认为在真实的间断扰动中的传播速率是限定的。根据这个模型,把冲击瞬间出现的最高能量状态称为摩擦等离子态(Triboplasmas)。它的特征是固体中出现一个极端紊乱的结构和非稳态高度激励的碎片,其周围的化学反应圈物种中有晶格组元、离子和电子等等。由冲击区升华而出的晶格组元可以证实在该处的瞬时温度可达到 10^4 K 以上。

由于摩擦等离子态寿命很短,体系来不及建立麦克斯韦-玻耳兹曼分布,在此激发态下的化学反应也不能用热力学定律来描述。有关摩擦等离子态的能量耗散过程可以用图 1 粗略地加以说明。图中把能量激发的最高阶段通过弛豫变成的下一个阶段称为“等离子区边”

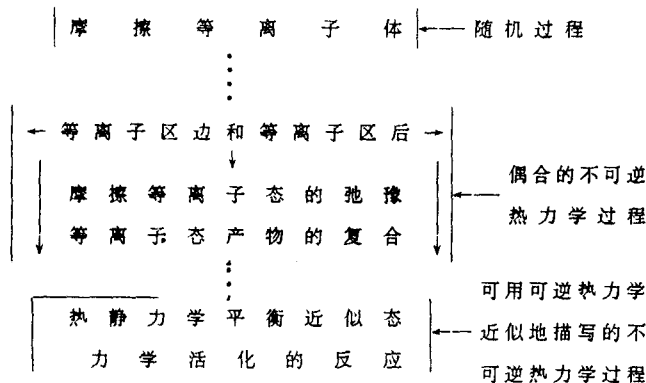


图 1

和“等离子区后”。这个阶段有许多物理过程,例如等离子态产物的复合、位错的传播、断裂过程、声子传播等。其中电子和声子的发射对引发化学反应有重要的作用。

由于这些物理过程的寿命一般长于等离子态,有可能完成分子能量的再分布。这时可以用热力学状态函数来表征体系,所以第二阶段的耗散过程可以用不可逆过程热力学来处理。其中等离子区后在摩擦化学反应中起主要作用,是摩擦化学研究的重要领域。

热点在耗散过程网络中不仅存在而且代表了一种可能存在的激发状态,但并非仅有的一种激发态,而且也不是能量耗散网络中最高的激发态。显然变形模型是热点模型的一种修正和发展。

能量耗散网络中的最后阶段,可近似地看成是一种热静力学平衡态。留在固体中的一部分耗散能以过量自由焓形式存在,并与组织缺陷和电子缺陷结合在一起。其寿命较长,低温时更长。过量自由焓的“流失”是一种极缓慢的不可逆过程,固体中由此活化的化学反应通常可视为准静态,因而可以近似地用经典热力学关系式加以描述。

为了使读者对承受机械应力的固体受激励后的弛豫时间有所了解,表1列举了一些有代表性的数据。

表1 承受机械应力作用的固体的激励过程及其弛豫时间

激 励 过 程	弛 豫 时 间(s)	备 注
冲击过程	$>10^{-6}$	
摩擦等离子态	$<10^{-7}$	
气体放电	$\sim 10^{-7}$	
“热点”	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	
静电放电	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	
摩擦发光	$10^{-7} \sim 10^1$	荧光及磷光
晶格缺陷	$10^{-1} \sim >10^6$	如不同温度下的LiF中的 V_k 心
位错运动	$<10^2$ m/s	
晶格振动	$10^{-10} \sim 10^{-9}$	0 K
裂缝形成	0.1 ~ 10 m/s	断裂速度
新鲜表面	$1 \sim 10^2$	1.3×10^{-4} Pa 下
	$<10^{-6}$	10^5 Pa 下
激发介稳态寿命	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	

* 本表数据摘自 G. Heinicke Tribochemistry(1984),原书中错误已改正。

从表1数据看出,有些激发态的寿命不仅和固体的物理性质有关,还和外界参量如压强、温度和气氛有关。

机械能对固体的影响,通常称为“力学活化”,如果外场是恒定的(如应力恒定),称为“静态活化”,否则称为“动态活化”。

上述摩擦化学激励模型不仅适用于一定强度下的冲击加工,对于轴承齿轮及粉碎器具中的摩擦和撞击过程也能适用。但都有一个前提,那就是加工强度一定要能够产生高激发态(如摩擦等离子态)。

四 摩擦化学反应热力学

上面已经提到,“活化固体”处于非平衡状态,如果想用可逆过程热力学的关系式来描写活化物质,可以在关系式中增加一个称为过量自由焓的函数 ΔG ,用来表征固体的活性^[16]。其定义为 $\Delta G = G_T^* - G_T$ 。 G_T^* 表示活化固体的自由焓, G_T 为同一物质在同一温度 T 下始态的自由焓。 ΔG 不仅与平衡状态有关,也与固体反应速度有关。通常可以用化学方法获得与机械加工

后同等活性时所消耗的有效功来求得 ΔG 之值。例如用电化学方法时, $\Delta G = n \cdot 96513 \cdot E'$ 。像镍的羰基化反应只有一种反应物为固相, 通过机械加工后体系平衡常数的测定, 也可以求出 ΔG 来, 因此时 $\Delta G = -RT(\ln K_p^1 - \ln K_p)$ 。其中 K_p^1 为机械加工后固体的平衡常数。实验已证明这个关系式是可用的。例如用镍盐还原得到的镍粉为反应物时, $\Delta G = 11.7 \text{ kJ/mol}^{[17]}$, 用振动磨得到的镍粉为反应物时, $\Delta G = 10.9 \text{ kJ/mol}^{[18]}$; 而用电位测量法对滚压镍片测量的结果, $\Delta G = 13.8 \text{ kJ/mol}^{[19]}$ 。应当认为这三个结果的相差是不算大的。

除此以外, 用量热法和差热分析法也可以通过过量焓 ΔH 用下式求出 ΔG 来。

$$\Delta G_T = (H_T^* - H_T) - T(S_T^* - S_T) = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

式中 * 号表示活化态。

由于 ΔS_T 一般很小, 所以近似地认为 $\Delta G_T \approx \Delta H_T$ 。但对于缺陷浓度很大的固体, ΔS_T 项不能忽略, 不过可以通过下式算出:

$$\Delta S_T = S_T^* - S_T = S_0^* + \int_0^T \frac{c_p^* - c_p}{T} dT$$

可以看出, 即使 Δc_p 不大, 但当 S_0^* 较大和温度较高时, $\Delta S_T > 0$, 故 $\Delta H_T > \Delta G_T$ 。有时加工方法对 ΔH 值影响也不可不顾, 例如用不同的研磨设备制备的 MgCO_3 粉, 其 ΔH 值可相差近 6 倍^[20]。但是这种差别似乎可以用作不同机械加工方法活化效率的一种量度。

对于在机械加工应力下 ΔG 值很大的摩擦化学反应(例见表 2), 或表现为不均相反应的稳态气压和平衡时压强差别很大(可以数量级计)时, 上面的准可逆过程热力学方法已不再适用, 这时要应用不可逆过程热力学^[21,22]。

表 2* 过量自由焓较大的摩擦化学反应

反 应	$\Delta G_{298} \text{ kJ/mol}$	反 应	$\Delta G_{298} \text{ kJ/mol}$
$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	62.4	$\text{BaO}_2 \rightarrow \text{BaO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	55.2
$2\text{Cu} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{C}$	140.2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{Fe}$	330.2
$\text{Au} + \frac{3}{4}\text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Au}_2\text{O}_3 + \frac{3}{4}\text{C}$	311.5	$2\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Mg}$	744.9
$\text{SiC} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CH}_4$	58.9		

* 本表数据摘自 G Heinicke Tribochemistry (1984)

不难想到, 机械能除去可以引发化学反应之外, 还可以引起固体物质发生相变, 即 $\text{A}_{(\text{固})} \rightarrow \text{B}_{(\text{固})}$, A、B 表示固体物质的不同相结构。对于有些物质, 还可以观察到序列的相变过程。

目前的工作表明, 对于上述相变(同质异晶转变)过程, 应用热力学方法处理时的难度高于气固相摩擦化学反应, 因为每个相的结构特点对其摩擦化学过程的动力学和热力学影响很大。不过理论上寻求统一的工作已在进行之中。其次, 已经认识到, 运用不可逆过程热力学将有助于较深入地认识摩擦化学的本质, 应当加强这方面的理论工作。

参 考 文 献

- 1 Ostwald W Handbuch d allg Chemie, I, Leipzig, 1919 70
- 2 Carey-Lea M Phil Mag, 1892; 34 46, 1894, 37 31, 470
- 3 Parker L H J Chem Soc, London, 1914, 105 1504, 1918, 113 396
- 4 Tammann G Z Electrochem, 1929, 35 21
- 5 Bowden F P, Tabor D The Friction and Fabrication of Solids Oxford, 1958

(下转第 12 页)

化学之继往开来*

唐 有 祺

(北京大学化学系 100871)

南开大学是我国成绩卓著的一个最高学府。作为一个化学工作者,我景仰南开大学及其化学系的优良传统以及她为我国建设和培育人才所做出的卓越贡献。

今天的际遇使我回想到 26 年前,即 1963 年 9 月,当时学术界正在这里召开一个规模宏大的有机化学报告会。为了澄清化学中共振的实质以及共振论的是非功过,我也曾应邀在这个遐迩闻名的学府中做过一次报告。时过境迁,特别在最近十年中,化学终于在新的起点下前进了,并且已在全国范围内取得了许多成果和进展。在今天这样的聚会中,我想谈谈化学的整体和全局以及她发展的全过程中某些至关重要的情况,也即谈谈有关她的历史渊源、现状和发展趋向等。谈论中需要联系到化学和其他学科以及国民经济的关系。限于时间,我讲的内容只能是一鳞半爪、挂一漏万,取材之主观随意在所难免,尚望大家鉴谅。

—

首先,谈谈化学发展史的分期问题。

化学究竟从什么时候开始进入了她的近代化学(modern chemistry)时期?史家都称从 1774 年拉瓦锡(Lavosier)提出元素概念结束燃素论(phlogistic theory),不久道尔顿(Dalton)于 1803 年提出原子学说,使化学进入了这个持续至今以原子论为主线的新时期。也有人认为这个时期是从 1860 年康尼查罗(Cannizzaro)根据阿佛加德罗(Avogadro)假说理顺了当量和原子量的关系,改正了几乎全部化学式和分子式,确立了原子-分子理论以后才开始的。从此以后,化学的发展比较顺当,在她的总体理论上没有出现、也并不需要一个天翻地覆的变化。

实际上,化学进入近代化学时期后,势如破竹的发展所依据的最基本的理论始终是原子-分子理论,简称原子理论(atomic theory)。它指明:不同元素代表不同原子;分子是由原子在空间按一定方式或结构结合而成;分子的结构直接决定其性能;分子进一步聚集成物体。

原子理论结束了持续几个世纪炼金和炼丹家的盲目实践。有人认为,炼金家之所以长时期与硫黄和重金属打交道,是基于他们的一个信念:只要把硫黄的亮黄色和重金属的高密度这两个性质掺和在一起就可炼出黄金来。历史已经证明,在近代化学时期之前,化学并没有经历过象物理学发展进程中出现过的那个经典物理学时期。物理学从经典力学(或牛顿力学)到量子力学以及从研究声、热、光、电、磁等现象到揭开原子的内部结构,经历过经典和近代物理两个时期。经典物理仍然在规定的限度内或条件下起着作用。而近代化学之前并不存在一个类似的经典化学时期。

在以往两个世纪中,以原子理论为主线的近代化学从未停止过发展,但化学作为一个整体也始终未能摆脱这个主线。因此,我们要有一个共识,一般说来,化学就是指近代化学。

* 刊于 1990 年第 5 卷第 5 期第 1 页

本文是作者于 1989 年 10 月 18 日在南开大学建校 70 周年纪念会上的报告。