1 从分子谈起

分子是什么

世界是由物质构成的。我们每天呼吸的空气，每天看到的树木，每天喝的水……都是物质。世界上的物质，其种类可谓五花八门，但它们都有着一个共同的基本特征——它们都是由原子和分子构成的。

在中学化学课本里，我们就已经知道，分子是保持物质化学性质的最小单元。也就是说，如果把分子分解，成为不带电的中性原子或者带电的离子，那么这些原子或离子的化学性质就完全不同了。所以在化学家的心目中，分子就是他们所要研究的基本单元。

“分子”一词源自拉丁文，意为“小的质量”。要谈到分子，首先要从原子概念说起。早在公元前460年，古希腊哲学家德谟克利特(Democritus)就提出物质是由不连续的微粒(“原子”)组成的。在希

需要全本请访问 www.ertongbook.com

腊语中“原子”的意思就是指不可分割。不过,古希腊的原子论只是一种思辨性的猜想，没有严格的实验支持和验证,也就是说,缺乏作为一个科学理论的基本特征。

19世纪初,英国化学家道尔顿(John Dolton)总结许多实验现象后提出了近代原子学说。他认为，不同物质是由不同原子组成的。同种物质中，原子的形状、大小、重量等都必然相同。道尔顿的原子论使当时已知的许多化学现象和化学定律以及它们之间的内在联系得到了合理的解释，很快就获得整个科学界的普遍承认，成为说明各种化学现象的基本理论。

1809年，法国化学家盖吕萨克（Joseph-Louis Gay-Lussac）在研究气体的体积时发现了一条定律：在同温同压下，参加同一反应的各种气体的体积之间存在简单的整数比。他试图用道尔顿原子论来解释这条气体化合体积定律，但由于他把物质看成由原子直接组成，盖吕萨克的努力并未获得成功。

1811年，意大利著名化学家阿伏伽德罗（A. Avogadro)提出了分子学说 物质是由分子组成的,分子是保持原有物质一切化学性质的最小颗粒。分子不能用一般物理方法分解，但可以用化学方法分解为原子，原子是化学方法不能分解的最小颗粒。阿伏伽德罗认为,同温同压下,一切气体在相同体积中含有相同数目的分子，而分子可以由一个以上的原子构成。分子学说成功地解释了盖吕萨克的气体化

合体积定律。但是，当时人们普遍认为，同种原子是不可能结合在一起的。所以，阿伏伽德罗假说一直没有得到大多数科学家的承认。后来，意大利化学家坎尼扎罗（S. Cannizzaro）重新论证了分子学说的合理性，提出了测定分子量和原子量的方法，最终确立了原子一分子学说。

分子运动与热力学

分子有许多种类，其性质、大小、质量各不相同。而且，分子总是处在不停的运动之中，大量分子的这种无规运动就是热运动。热运动的出现，使由大量分子所组成的体系具有了宏观热力学性质，比方说，总是处在一定的温度之下，可以与周围环境交换能量等等。

瑞士科学家伯努利（Daniel Bernoulli）和俄国化学家罗蒙诺索夫（М. Ломоносов）被认为是分子运动学说的创始人。1738 年，伯努利给出了气体压力与分子运动关系的数学表达式。罗蒙诺索夫则用分子运动学说解释各种现象，特别是发展了热的分子运动学说。他指出，温度是分子运动强度的量度。1851 年，焦耳（James Joule）计算出气体分子运动的平均速度，最后完成了分子运动学说。

早在 1650 年左右，著名化学家玻意耳（Robert Boyle）就研究了气体的状态与外界条件的关系，并提出了玻意耳定律 在温度 T 一定时，气体的压力 p

与体积 V 成反比。后来，克拉珀龙（B. Clapeyron）根据玻意耳定律推导出了一个公式：

$$pV = RT$$

式中 R 是一个常数。后来人们发现，这个公式只对体系内部的分子之间不存在相互作用的理想气体才成立，所以将其称为理想气体状态方程。理想气体状态方程可以根据原子一分子学说和分子运动学说加以解释。

1871 年，范德瓦尔斯（J. D. van der Waals）考虑到气体分子间相互吸引力和分子本身体积等因素，提出了非理想气体的状态方程公式：

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

式中 a、b 均为常数。对许多气体的测量结果表明，这个公式能很好地说明实验结果。

根据分子运动学说，科学家计算了分子运动的平均速度。19 世纪中叶，麦克斯韦（James Maxwell）和玻尔兹曼（Ludwig Boltzmann）分别研究了气体分子运动的速度分布，提出了著名的麦克斯韦一玻尔兹曼分布律。

热是物质运动的一种表现，或者更具体地说是构成物质系统的大量微观粒子的无序运动的宏观表现。19 世纪中期发展起来的热力学就是从能量转化的角度研究宏观体系行为的科学，它表达了物理和化学过程的普遍适用规律，已成为现代科学的理论基础和主要分支之一。物理学和化学中的许多定律或物理量单位，即以那些为热力学的建立及发展

作出过重要贡献的科学家的名字来命名，如瓦特(James Watt)、卡诺(L. Carnot)、克劳修斯(Rudolf Clausius)、焦耳、亥姆霍兹(Hermann von Helmoholtz)、开尔文(Lord Kelvin)、能斯特(Walther Nernst)、玻尔兹曼及吉布斯(Josiah Gibbs)等。

19世纪50年代以后，物理化学家在热力学基本原理探索及其在化学体系中的应用等方面所作的努力取得了相当进展，为化学热力学体系的确立奠定了基础。19世纪60年代，德国化学家霍斯特曼(A. F. Horstmann)首先建立了化学热力学的基本形式。化学热力学是热力学理论和方法在化学体系中的应用，研究的是宏观化学体系在各种不同状态的平衡物理性质及其规律性。化学热力学依据体系的宏观可测性质和热力学关系，判断体系的稳定性、变化方向和变化程度，是化学家用以判断某一特定化学反应能否进行及进行到什么程度的理论依据，也为多相平衡、表面化学、电化学等化学分支提供了理论和研究方法的基础。

19世纪中叶，人们对热和功之间的相互转化已有了许多研究，并在此基础上，总结出了热力学第一定律和第二定律。20世纪初，能斯特又提出了能斯特热定理，它后来被完善发展为热力学第三定律。热力学三大定律的提出，标志着经典热力学的理论体系基本形成。

在分子运动学说的基础上，吉布斯等人在20世纪初正式建立了统计力学，力图从对物质的微观结

需要全本请访问 www.ertongbook.com

构和相互作用的认识出发，说明由大量粒子组成的宏观物质的物理性质。通过此后一个世纪中统计热力学的发展，科学家已可用统计力学的观点和方法来推算体系的热力学性质，即利用体系的微观性质和分子运动的规律来阐述体系的宏观热力学性质。比方说,用体系的‘ 熵 ’来表征分子运动混乱程度的观念,业已为广大科学家所公认。

经典热力学主要研究平衡态或可逆过程的性质。但自然界的各种实际体系,往往是开放的,所涉及的物理化学过程通常是不可逆的。昂萨格（ Lars Onsager)和普利高津(Ilya Prigogine)将前人在平衡态及可逆条件下的热力学研究推向具有更广泛意义的不可逆过程和非平衡过程，从另一方向上发展了化学热力学的原理及应用,在实际体系(特别是生物体系）中得到了广泛与深入的应用。普利高津创立的耗散结构理论，成为人们研究非平衡过程的重要理论,不但在自然科学各个领域中得到广泛应用,还成为许多社会科学研究中的重要方法。

分子运动与化学反应

分子与分子之间所进行的化学反应也可以用分子运动的观点来解释。但这时分子的运动不是无规的热运动，而是分子从一个状态到另一个状态的运动。分子间的反应就是通过分子相互碰撞，暂时形成反应复合体(即过渡态),然后很快分解,生成产物

分子。以分子运动的观点来研究化学反应速度和机制的学科,就是分子反应动力学。

分子反应动力学是化学动力学的最新发展。化学动力学就是研究化学反应的条件(温度、压力、浓度、催化剂等等)对化学反应过程速率的影响。它的发展为探索化学反应的机理提供了相当丰富的信息与极为有效的研究方法。事实上，人们对化学反应的研究已经经历了很长的发展历程了。早在 19 世纪初，丹麦化学家汤姆森(J. Thomsen)和法国化学家贝特洛(P. Berthelot)就尝试用化学反应的热效应来解释反应过程的方向，提出了反应热与反应物的亲和力成正比的假设。所谓亲和力，就是指化合物中各个部分相互结合的能力。现在我们知道，这就是化合物中各个分子之间的化学键。有关化学键概念的变迁，读者可以参阅本丛书中的“量子与理论化学”卷。贝特洛认为,亲和力大的物质能够把亲和力小的物质从其化合物中置换出来。人们原来认为，反向的化学反应不能进行,也就是说,亲和力小的物质不能把亲和力大的物质从化合物中置换出来。然而,贝特洛发现,在化学反应中,反应的进程不但依赖于亲和力的差异，还同反应物的量有关。他找到了许多例子，说明化合物的溶解度对化学反应有影响,而溶解度随温度而变化,所以他认为,温度是化学反应中的重要因素。贝特洛的发现提供了化学反应可逆性的一个实验依据。

如果一个系统内部各物质之间可以发生化学反

应,那么随着反应的进行,反应物逐渐减少,反应产物不断增加。经过一段时间以后,系统内各物质的量将会达到一个固定值。这时我们说该系统达到了化学平衡。化学平衡是一个动态平衡。虽然系统的组成不再随时间而变化,但并不意味着反应已经停止,而是产物的生成率和反应物的消耗率在任意时刻都保持相等。化学平衡会随着外界环境的改变而发生移动。

19 世纪 90 年代初,范托夫(Jacobus Hendricus van't Hoff)提出动态平衡原理,指出在物质的两种不同状态之间的任何平衡,如果温度下降,平衡就朝着产生热量的方向移动。此后,法国化学家勒夏特列(H.- L. Le Châtelier)把这一原理概括为 处于平衡状态的体系受到外界作用的影响时,体系内部要出现这样一种变化,使外界的影响尽可能削弱,平衡状态尽可能得到恢复。

化学反应具有一定的速度。威廉密(L. F. Wilhelmy)是对此进行定量研究的第一人。1850 年,他利用旋光测定方法研究了蔗糖在酸作用下的水解速度,发现反应的生成量与反应进行时间存在一种指数关系。1867 年,挪威科学家古尔德贝格(C. M. Guldberg)和瓦格(P. Waage)在此基础上总结了一条规律:化学反应速率与反应物的有效质量成正比。这就是现在所称的'质量作用定律'。所谓有效质量,实际上就是指浓度。19 世纪 80 年代,范托夫及阿伦尼乌斯(Svante August Arrhenius)在对质量作用

定律所进行的研究中,提出了有效碰撞、活化分子及活化能的概念。阿伦尼乌斯还在 1889 年提出了阿伦尼乌斯公式。这些工作，奠定了现代化学动力学的基础。

随着人们对物质结构认识的不断深入，化学家对化学反应的认识也逐渐进入微观层次。路易斯(G. N. Lewis)等人在 20 世纪初基于气体分子运动论所提出的双分子反应理论及艾林（Henry Eyring)、迈克尔·波拉尼(Michale Polanyi)在 20 世纪 30 年代提出的过渡态理论，标志着化学反应动力学理论由宏观向微观的过渡和飞跃。此后，英国化学家欣谢尔伍德(Cyril Norman Hinshelwood)及苏联化学家谢苗诺夫(Н. Семёнов)对氢氧反应机理及链反应研究的开创性工作，又使人们对快速反应及链反应的认识提升到一个新的水平，极大地丰富了化学动力学领域的基本观念和研究方法。

20 世纪 50 年代之前,化学家大多采用将反应物快速混合的技术进行化学反应速度的测定，其时间标度的下限只能达到毫秒，无法用于快速化学反应的研究。德国学者艾根(Manfred Eigen)在 50 年代提出了新的研究思路和测定技术，对处于平衡状态的化学反应系统进行温度或压力的快速微扰，随后对相继达到的新平衡态进行检测。这种研究技术被称为化学弛豫法，所测定的时间标度下限可达到微秒(10^{-6}秒)至纳秒(10^{-9}秒）数量级。较诸前人的工作,测量范围整整提高了 3 至 6 个数量级。英国化

学家诺里什(Ronald G. Norrish)及波特(George Porter)则采用快速闪光的技术诱发快速光解反应，其检测下限也达到了类似的数量级。这些新方法为自由基反应的机理研究提供了有效的研究方法。

随着对快速化学反应的深入研究，过渡态理论中的活化络合物与反应物保持‘平衡’的假设不再普遍适用。必须以‘非平衡’的观念取代，并将其作为分子反应动力学的基本假设。20 世纪中期，激光技术、分子束技术、微弱信号检测技术和计算机技术有了重大突破。赫施巴赫（Dudley R. Herschbach）、李远哲和约翰·波拉尼(John Charles Polanyi)以基于势能面计算的分子反应动力学方法，对快速化学反应的动力学规律进行了研究。他们分别对交叉分子束技术和红外化学发光技术进行了探索，取得巨大进展，并将其用于分子反应动力学研究。所得数据的时间标度可快达皮秒(10^{-12}秒)，将其用于反应历程中势能面的相关计算，可得到相当满意的计算结果。

基于快速激光脉冲的飞秒光谱技术自 20 世纪 70 年代起发展迅速，时间标度更低达飞秒(10^{-15}秒)数量级。将这一技术用于化学反应动力学研究时，因所采用的脉冲开关的时间标度与化学反应过渡态的存在时间处于同一数量级，得以确认所捕获的过渡态的确凿存在。随之发展起来的飞秒化学有着极其重要的理论意义和实用价值。同时具有埃及和美国国籍的化学家泽维尔(Ahmed H. Zewail)对发展飞秒光谱技术及其在飞秒化学方面的应用有着很大贡

献。由于泽维尔教授的卓越成就,人们甚至认为化学动力学的基本问题已经得到最终澄清。

物理化学的建立和发展

化学热力学和化学反应动力学,其实都属于物理化学的一部分。所谓物理化学,就是用物理学的思想、概念、方法来阐述化学问题。人们普遍公认,物理化学是由奥斯特瓦尔德(Wilhelm Ostwald)、范托夫和阿伦尼乌斯等人在19世纪90年代创立的。而这几位物理化学奠基人的开拓性贡献,也正是从对化学热力学和反应动力学的研究开始的。

1901年开始颁发的诺贝尔化学奖是化学史上一个具有历史意义的标志。在人类从20世纪跨入21世纪的今天,回顾已创立一个世纪的诺贝尔化学奖的历程,可以清楚地看到作为自然科学主要分支的化学学科在20世纪的发展脉络,也可以更恰当地评价化学学科如何从19世纪后期物理和化学两个学科的丰富积累中走向现代化学的突跃。

早期诺贝尔化学奖的多位获奖人对创立化学学科的理论基础——物理化学作出了杰出贡献,并对20世纪现代化学学科的发展带来了深刻影响。被公认为物理化学创始人的范托夫、奥斯特瓦尔德及阿伦尼乌斯均曾担任过欧洲不同大学的物理学教授,而又因各自在化学热力学及化学动力学领域的卓越贡献而先后于1901、1909及1903年被授予诺贝

需要全本请访问 www.ertongbook.

尔化学奖,在诺贝尔化学奖的最初十年中占据着突出的地位。

在后来,热力学和化学反应动力学方面的许多重大成果,都先后出现在诺贝尔化学奖的名单中。曾在奥斯特瓦尔德实验室中共同工作过的能斯特,因其在热化学研究和热力学第三定律方面所作出的杰出贡献,于 1920 年被授予诺贝尔化学奖。吉奥克(William Francis Giaugue)在超低温化学热力学方面的卓越贡献将化学热力学研究引向了一个特别重要的前沿领域,他因此于 1949 年被授予诺贝尔化学奖。昂萨格和普利高津也因为在非平衡态热力学上的工作先后获得 1968 年和 1977 年诺贝尔化学奖。

在化学动力学方面,欣谢尔伍德及谢苗诺夫因氢氧反应机理及链反应研究的开创性工作而共享 1956 年诺贝尔化学奖殊荣。诺里什及波特与艾根则共享 1967 年诺贝尔化学奖。上面提及的赫施巴赫、李远哲和约翰·波拉尼是 1986 年诺贝尔化学奖获奖者。泽维尔被授予 1999 年诺贝尔化学奖,他是化学动力学领域中最新的一位获奖者。

当我们从现代化学学科与相邻学科的关联中考察其发展进程时,化学明显地处于与其有着密切关联的物理学及生物学的边缘。现代物理学为化学提供了不可或缺的理论基础 生物体系则可视为已知化学系统中最复杂的体系。20 世纪现代化学发展进程的最初阶段与 19 世纪后期物理学的突破性进展的密切相关,早已是毋容置疑的事实。而 20 世纪

生物化学领域的进步，则无疑是生物学与化学共同促进、共同发展的产物。本书拟与读者共同探讨的诺贝尔化学奖中与化学热力学及化学动力学相关论题的确立和发展，也从一个重要层面上对上述进程的特征提供了恰当的诠释。

2
首位诺贝尔化学奖得主

众望所归的崇高荣誉

19世纪中叶之后，与化学热力学及化学动力学相关的学术进展令人瞩目。其中特别重要的如焦耳所确立的热力学第一定律的实验基础 开尔文、克劳修斯、亥姆霍兹及吉布斯在热力学第二定律的科学表述和推广应用方面的开创性工作 古尔德贝格、瓦格的质量作用定律早期表述；勒夏特列及吉布斯在化学平衡和相平衡方面的贡献，都为物理化学的形成和发展提供了重要的学术积累。重大的基础性学术进展在19世纪最后 20年中比比皆是，令人目不暇接。

面对如此众多的卓越学术成就和杰出科学家，1900年刚刚创立的诺贝尔基金会及诺贝尔化学奖评选委员会在最初几年中所面对的任务,似乎仅仅在于确定众望所归的获奖人的授奖次序。1901年，瑞典皇家科学院的首届诺贝尔化学奖评选委员会收

到了 20 份提名书,其中 11 份提名书中的候选人均为同一个人——范托夫。范托夫因而被授予 1901 年诺贝尔化学奖,成为诺贝尔化学奖历史上万众瞩目的第一位获奖人。

1852年 8 月 30 日,范托夫出生于荷兰鹿特丹附近的一个小镇上。他的父母都是医生,范托夫是七个孩子中的老三,小时候长期在祖父母家长大。范托夫天资聪颖,孩童时期就对大自然的各种现象表现出浓厚的兴趣。在上中学时,范托夫各项课程成绩优异。自从学校开设物理和化学实验课以后,范托夫对实验特别喜欢。他父亲本打算让儿子学法律,将来步入政界,但是儿子坚持要学习理科。父亲说:"学理科,将来到社会上有什么用呢?"但范托夫不想放弃自己的理想。后来两人采取折衷办法——学习工科。于是,范托夫 17 岁时进入了荷兰代尔夫特的高等工业专科学校,学习应用化学。暑假时,范托夫曾经到制糖厂实习。但是不久,范托夫还是觉得应用化学课程单调乏味,并逐渐产生厌烦情绪。最后,他终于按照自己的志愿改学理论化学。他仅用两年时间,就提前结束了工业学校的三年课程,1871 年进入著名的莱顿大学学习,第二年转入德国的波恩大学化学系。

当时的波恩大学由凯库勒(F. A. Kekulé)任化学教授。凯库勒是当时非常著名的化学家,他刚刚发表了有机化合物的结构理论,尤其是发现了苯分子是一个首尾相连的环状结构,这是化学史上一件非



范托夫

常有名的事,凯库勒因此名扬四海。慕名而来的范托夫感到十分兴奋,在凯库勒的指导下勤奋学习。他在家信中说:"跟随这位老师学习的学生,有上百名,来自 10 个国家。他们夜以继日地聚集在一起,讨论着学术问题……"。正是在这里,范托夫接受了系统的有机化学训练。为了开阔他的眼界,1874 年春,凯库勒又建议范托夫到巴黎向另一位化学家武尔茨(C.-A. Wurtz)教授学习。半年后,范托夫遵照父母的意见回到荷兰。1874 年 12 月他获得了荷兰乌特勒支大学的化学博士学位。但在获得博士学位之前,范托夫已经在有机化学的结构理论方面取得了他的第一个重大成就。

四面体学说

当时,通过大量的实验,有机化学家已经发现,有些有机化合物虽然具有相同的化学成分,但是它们却呈现不同的化学性质。这些化学成分相同但性质不同的化合物现在称为同分异构体。早先人们一直认为,物质的化学性质是由其组成以及外界的温度所决定的。相同组成的化合物必然显示同样的性

需要全本请访问 www.ertongbook.