图书在版编目(悄鄂)数据

运动中的分子：热力学与反应动力学 轧童宗穰著 援-上海 :上海科技教育出版社,圆圆圆圆
(诺贝尔奖百年鉴)
陨东晕苑-缘圆圆圆-圆圆苑-载

Ⅰ援运…
Ⅱ援章…
Ⅲ援①化学热力学-普及读物
②化学反应-反应动力学-普及读物
Ⅳ援韵玉源-源O

中国版本图书馆 悄鄂数据核字(圆圆圆圆第 圆圆圆圆号

需要全本请访问 www.ertongboo

策 划 语

从 1901 年开始颁发的诺贝尔奖，可以说是 20 世纪物理学、化学和生命科学发展的缩影。它记录了百年来这三大学科的几乎所有重大成就，对世界科学事业的发展起了很大的促进作用，被公认为科学界的最高荣誉。人们崇敬诺贝尔奖，赞叹诺贝尔奖得主们的科学贡献，并已出版了许多相关书籍。

那么，我们为什么还要策划出版这套《诺贝尔奖百年鉴》丛书呢？

这是因为，有许多热爱科学的读者，很希望有这样一套书，它以具体的科学内容为基础，使社会公众也能对科学家们的成就有一定的感性认识；它以学科发展的传承性为主线，让读者领略科学进步的永无止境；它还是简明扼要、通俗易懂的，令读者能轻松阅读，愉快受益。

基于这种考虑，本丛书将百年来三大学科的全部诺贝尔奖按具体获奖内容分为 20 个领域，每个领域写成一卷 20 万字左右的小书，以该领域的进展为脉络，以相关的诺贝尔奖获奖项目为重点，读者将不但能了解这些诺贝尔奖成果的科学内容，更能知道这个领域的发展历

程。丛书的分卷不局限于一级学科的分类，以体现现代科学之间的交融。此外，丛书还另设了 猿卷综述，便于读者对这三大学科的全貌有一个宏观认识。丛书 圆怨卷内容如下：

圆园世纪物理学革命	现代有机化学
圆园世纪化学纵览	无机物与胶体
圆园世纪生命科学进展	材料物理与化学
载射线与显微术	现代分析技术
核物理与放射化学	生物分子结构
量子物理学	量子与理论化学
基本粒子探测	蛋白质核酸与酶
场论与粒子物理	遗传与基因
粒子磁矩与固体磁性	细胞生物学
超导超流与相变	生理现象及机制
测量技术与精密计量	内分泌与免疫
天体物理学	临床医学与药物
物理学与技术	传染病与病毒
热力学与反应动力学	神经与脑科学
物质代谢与光合作用	

在丛书策划基本成形后，我们曾到上海、北京、南京等地的许多著名高校及中国科学院、中国医学科学院等科研院所征求专家们的意见，得到了他们的大力支持。许多学者不顾事务繁忙，慨然为丛书撰稿。我们谨向他们表达由衷的感谢和深深的敬意。

圆园园园年 员月 员日

作者简介

章宗穰，男，1932年生，浙江绍兴人，1953年毕业于北京师范大学化学系。现任上海师范大学化学系教授、电化学研究室主任，上海市“物理化学”重点学科学术带头人，上海市“电化学测量新技术研究基地”主任，湖南大学兼职教授、博士生导师。中国分析仪器学会常务理事、化学传感器专业委员会主任委员，《化学传感器》、《电化学》杂志副主编。曾获国家发明奖等多项学术奖励。

目录

1 从分子谈起 1

分子是什么 1

分子运动与热力学 2

分子运动与化学反应 6

物理化学的建立和发展 9

2 首位诺贝尔化学奖得主 14

众望所归的崇高荣誉 14

四面体学说 16

化学反应的可逆性 19

溶液与渗透压 21

3 电离学说的诞生 26

从争议中走来的物理化学奠基人 26

电离学说 29

阿伦尼乌斯公式 32

4 化学反应与催化 34

需要全本请访问 www.ertongboo

物理化学之父 1
催化过程的本质 1
高压下的化学反应 1

5 热力学基本定律 1

能斯特与热化学 1
热力学第一定律和第二定律 1
热力学第三定律的提出 1
超低温技术 1

6 对不可逆过程的探索 1

从平衡态到非平衡态 1
昂萨格与倒易关系 1
最小熵产生原理 1
耗散结构 1

7 化学反应的速度和机理 1

过渡态理论 1
链反应 1
自由基 1

8 从毫秒到纳秒的飞跃 1

快速化学反应 1
闪光光解法 1
弛豫法 1

9 化学动力学的新进展 1

化学反应动态学 ……
交叉分子束方法 ……
红外化学发光技术 ……
捕获稍纵即逝的中间产物 ……
飞秒激光测量 ……

本卷大事记 ……

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[illegible]年，古希腊哲学家德谟克利特（[illegible]）就提出 物质是由不连续的微粒（“原子”）组成的。在希



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([illegible])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。

1808年,法国化学家盖吕萨克([illegible])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([illegible])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（[illegible]）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—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（[illegible]）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。[illegible]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。[illegible]年，焦耳（[illegible]）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[illegible]年左右，著名化学家玻意耳（[illegible]）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：在温度一定时，气体的压力[illegible]



与体积 灾成反比。后来,克拉珀龙(月澡藻躁躁粗)根据玻意耳定律推导出了一个公式:

责越砸载

式中 砸是一个常数。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—分子学说和分子运动学说加以解释。

员愿愿员年,范德瓦尔斯(分别授予他诺贝尔物理学奖)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:

(责垣葬载)(灾原遭 越砸载

式中 葬 遭均为常数。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。员怨世纪中叶,麦克斯韦(分别授予他诺贝尔物理学奖)和玻尔兹曼(分别授予他诺贝尔物理学奖)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—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。员怨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

需要全本请访问 www.ertongbook.com

作出过重要贡献的科学家的名字来命名，如瓦特（[illegible]）、卡诺（[illegible]）、克劳修斯（[illegible]）、焦耳、亥姆霍兹（[illegible]）、开尔文（[illegible]）、能斯特（[illegible]）、玻尔兹曼及吉布斯（[illegible]）等。

[illegible]世纪[illegible]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。[illegible]世纪[illegible]年代，德国化学家霍斯特曼（[illegible]）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。

[illegible]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。[illegible]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[illegible]世纪初正式建立了统计力学，力图从对物质的微观结



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（[illegible]）和普利高津（[illegible]）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（[illegible]）和法国化学家贝特洛（[illegible]）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。

[illegible]世纪[illegible]年代初,范托夫([illegible])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([illegible])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([illegible])是对此进行定量研究的第一人。[illegible]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。[illegible]年,挪威科学家古尔德贝格([illegible])和瓦格([illegible])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。[illegible]世纪[illegible]年代,范托夫及阿伦尼乌斯([illegible])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 [illegible] 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（[illegible]）等人在 [illegible] 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（[illegible]）、迈克尔·波拉尼（[illegible]）在 [illegible] 世纪 [illegible] 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（[illegible]）及苏联化学家谢苗诺夫（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。

[illegible] 世纪 [illegible] 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（[illegible]）在 [illegible] 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 [illegible] 至 [illegible] 个数量级。英国化



学家诺里什([illegible])及波特([illegible])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。[illegible]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([illegible])、李远哲和约翰·波拉尼([illegible])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([illegible]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[illegible]世纪[illegible]年代起发展迅速,时间标度更低达飞秒([illegible]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([illegible])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

需要全本请访问 www.ertongbook.com