

现代化学基础

李桂芳 童志平 盛草樱 编

西南交通大学出版社

·成都·

前 言

化学作为一门重要的基础学科，同人类社会发展，人们的生产、生活有着十分密切的关系。普通化学是面向理工科类大学各个专业的公共基础课。在教学改革深入发展的过程中，普通化学课程在体系上有较大变革，突破了传统普通化学的模式，更新了内容。近年来，工科类大学各专业课程设置改革中，普通化学课程教学课时数不断减少，这就促使我们对普通化学课程内容不断进行改革。

普通化学作为公共基础课，对各专业学生有着共同的基本内容和要求。但由于专业不同，对化学的要求和学时就不尽相同，学生对学习化学的兴趣也不一样。我们在近几年教学改革实践和对国内外同类课程现状广泛研究的基础上，结合我校教学实际情况编写了《现代化学基础》讲义作为普通化学教材，已在我校相关专业试用两年，经修改后编辑出版此书。本书适用于工科院校非化学、化工类专业学生。

本书以现行高中化学基础为起点，以现代化学的基本知识原理和物质结构理论为基础，并联系化学在能源、材料、环境等领域的应用；同时将现代化学的发展和化学为社会发展做出的重大贡献加以介绍。在编写过程中力求内容简明扼要。本书内容有：现代化学概述、物质的聚集状态、化学反应的基本原理、电化学原理及应用、物质结构基础、材料与化学、环境与化学和对 21 世纪化学学科展望。为了便于学生复习和自学，拓宽知识面，每章后附有习题和阅读材料。

全书共 8 章，编写人员分别是李桂芳（第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 7 章、第 8 章）、童志平（第 5 章）、盛草樱（第 6 章），全书由李桂芳统稿。在编写中，方伊审阅了部分章节，并得到教研室全体同志的支持和帮助。西南交通大学出版社为本书出版做了大量工作，在此一并向他们表示衷心的感谢。本书初稿虽在教学中试用，并经多次修改，但由于编者水平所限，书中缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2004 年 8 月于成都

目 录

第 1 章 现代化学概述	(1)
1.1 化学基础研究的重大突破	(1)
1.2 在化学基础研究推动下化学工业的大发展	(9)
习 题	(13)
阅读材料 科学家生平简介	(14)
第 2 章 物质的聚集状态	(23)
2.1 理想气体.....	(23)
2.2 液体和溶液.....	(27)
2.3 固体.....	(31)
习 题	(38)
阅读材料 等离子体及其应用	(40)
第 3 章 化学反应的基本原理	(43)
3.1 化学反应中的能量变化.....	(43)
3.2 化学反应的方向与限度.....	(53)
3.3 化学反应速率.....	(67)
本章小节	(77)
习 题	(80)
第 4 章 电化学原理及应用	(82)
4.1 原电池与电极电势.....	(82)
4.2 电极电势的应用.....	(91)
4.3 电解及其应用.....	(97)
4.4 金属的电化学腐蚀及其防护	(108)
本章小节.....	(117)
习 题.....	(117)
阅读材料 化学电源.....	(119)

第 5 章 物质结构基础	(123)
5.1 氢原子结构的近代理论	(123)
5.2 多电子原子结构和元素周期系	(135)
5.3 化学键与分子结构	(144)
5.4 分子的极性与分子间作用力	(154)
习 题	(159)
阅读材料 光谱分析	(161)
第 6 章 材料与化学	(163)
6.1 金属材料	(163)
6.2 新型无机非金属材料	(166)
6.3 复合材料	(169)
6.4 纳米材料	(172)
习 题	(176)
阅读材料 信息材料	(177)
第 7 章 环境与化学	(187)
7.1 环境与环境保护	(187)
7.2 大气的污染与防治	(189)
7.3 水体的污染与防治	(197)
7.4 土壤的污染与防治	(202)
7.5 可持续发展的化学	(204)
习 题	(207)
阅读材料 城市垃圾	(208)
第 8 章 对 21 世纪化学学科展望	(212)
8.1 未来化学的作用和地位	(212)
8.2 21 世纪化学学科发展的总趋势	(213)
8.3 未来化学研究模式	(214)
8.4 一些交叉学科中的基本化学问题	(215)
8.5 21 世纪化学学科的发展方向	(216)
习 题	(219)
附 录	(220)
参考文献	(232)

第 1 章 现代化学概述

化学作为自然科学中的一门重要学科，主要研究物质的组成、结构和性质，研究物质在原子和分子水平的变化规律以及变化过程中的能量关系。

从化学发展的历史上看，化学可分为五个历史时期。公元 4 世纪前为古代时期，4 世纪至 17 世纪中叶为中古代时期。古代及中古代时期的化学是化学知识的萌芽时期。17 世纪末至 19 世纪末为近代化学时期，这一时期分为前后两期：17 世纪至 18 世纪末属于近代化学的孕育时期；19 世纪属于近代化学的发展时期。20 世纪以来为现代化学时期。

20 世纪化学的发展，不论是化学基础研究，还是化学工业，都是高速奋进的、创新的百年。从 19 世纪近代化学到 20 世纪现代化学的飞跃，从本质来说是从 19 世纪的道尔顿原子论、门捷列夫元素周期表等在原子的层次上认识和研究化学，进步到 20 世纪在分子的层次上认识和研究化学，如对组成分子的化学键本质、分子的强相互作用和弱相互作用、分子催化、高分子材料的结构与功能关系的认识，以致 1 200 多万种新化合物的合成（仅 1995 年就完成了 100 万种化合物的设计和合成）。分子生物学在生物分子的结构与功能关系上的研究促进了生命化学的研究和发展。另一方面，化学工业及与化学相关的、关系到国计民生的各个领域，如粮食、能源、交通、材料、医药、国防以及人们的吃、穿、用、住等，在这 100 年中的变化是有目共睹的。从 1900—1999 年，化学的发展给人们的生活质量提高所做的贡献实在是数不胜数。在人类享受的 20 世纪现代物质文明中，化学做出了重大贡献。下面将从化学基础研究和化学工业两个方面分别简要地作一回顾。

1.1 化学基础研究的重大突破

20 世纪化学基础研究中的重大突破性成果可从历届诺贝尔化学奖获得者的重大贡献中获悉。从 1901 年开始在世界范围评选诺贝尔化学奖以来到 1999 年，应该有 99 届了。但其中由于战争和其他原因，有 8 次（1916、1917、

1919、1924、1939、1940、1941 和 1942 年) 没有颁发, 所以实际颁发了 91 届。应当说这些诺贝尔化学奖得主在当时均在化学的某一领域中有了重大发现和做出了杰出贡献, 并经长时间的考验和严格的推荐及评选而产生的, 现从中遴选在 20 世纪化学发展中起里程碑作用的重大成果作一历史性的概述。

1.1.1 放射性和铀裂变的重大发现

20 世纪在能源利用方面的一个重大突破是核能的释放和可控利用, 1 g 铀原子在核裂变时所放出的能量相当于燃烧 2.5 t 煤所得到的热能, 两者质量相差 2.5×10^6 倍。煤在燃烧时, 只是碳原子和氧原子的核外电子进行相互作用和反应, 生成二氧化碳分子, 这是一种化学变化, 放出的是化学能; 而铀核裂变所放的热是原子核内发生的变化, 铀核分裂成两个原子量较小的碎片, 同时放出大量的能量。这种可控释放的热能在 20 世纪已被用于核电站供给人类以充足的能源; 然而这一工业应用的前期基础研究经历了半个世纪。经科学家们不懈的努力, 仅此领域就产生了 6 项诺贝尔奖。

首先是居里夫妇在 19 世纪到 20 世纪初投身于寻找新的放射性元素的研究, 从大量的沥青铀矿中, 经过多次化学分离和纯制, 终于发现和得到了放射性比铀强 400 倍的新的金属元素钋, 以及比铀的放射性强 200 多万倍的镭。这项艰巨的化学研究打开了 20 世纪原子物理学的大门。居里夫妇为此荣获了 1903 年诺贝尔物理奖。1906 年居里不幸遇车祸身亡, 居里夫人继续专心于镭的研究和应用, 测定了镭的原子量, 建立了镭的放射性标准。为了纪念居里, 在 1910 年的放射学大会上一致决定把放射性强度的单位定名为居里, 沿用至今。同时居里夫人制备了 20 g 金属镭, 存放在巴黎国际度量衡中心作为标准, 并积极提倡把镭用于医疗, 使放射治疗得到广泛应用, 造福人类。为了表彰居里夫人在发现钋和镭、开拓放射化学新领域以及发展放射性元素的应用方面的贡献, 1911 年她被再次授予诺贝尔化学奖。

1908 年英国人卢瑟福 (E. Rutherford) 在剑桥大学从事元素衰变和放射性物质的化学研究, 提出了原子的有核结构模型, 并提出了放射性元素的衰变理论, 研究了人工核反应, 从而获得了诺贝尔化学奖。

居里夫人的女儿和女婿约里奥·居里夫妇 (I. Joliot - Curie 和 F. Joliot - Curie) 继承了父母开创的事业, 从事人工放射性研究。他们用钋的 α 射线轰击硼、铝、镁时发现产生了带有放射性的原子核, 这些原子核不断地放出 β 射

线或“正电子”，并按照放射性元素的衰变规律，其射线强度逐渐减少。进一步研究证明铝受 α 粒子轰击放出中子后变成磷。这种磷是放射性元素，逐渐放出 β 射线，蜕变为稳定的硅核，其半衰期为2.5 min。这是第一次发现用人工方法创造出的放射性元素。人工放射性的发现和放射性同位素用作示踪原子，其科学意义都是巨大的。1934年居里夫人病重时获悉了这一发现，她在逝世前将这一成就编入了她的名著《论放射性》，而约里奥·居里夫妇荣获了1935年诺贝尔化学奖。

约里奥·居里夫妇的思路和方法为意大利原子物理学家费米（E. Fermi）所继承和发展。他考虑到用 α 粒子轰击原子核，由于电性斥力，使 α 粒子难于接近靶核，其产率很低，只有 $1/10^6$ 。因此他改用中子轰击原子核，特别是经石蜡慢化了的慢中子，增加了中子和原子核的碰撞几率，使核反应截面大大提高，其产率接近1。慢中子的发现是核能可控利用的又一关键所在。费米和他的同事用慢中子轰击各种元素获得了60种新的放射性元素，并发现中子轰击原子核后，就被原子核捕获得到一个新原子核，且不稳定，核中的一个中子将放出一 β 衰变，而变成原子序数增加1的元素。这一原理和方法的发现，使人工放射性元素的研究迅速成为当时的热点。物理学介入化学，让物理学方法在元素周期表上增加新元素成为可能。费米的这一成就使他获得了1938年的诺贝尔物理奖。

哈恩（O. Hahn）、梅特娜（L. Meitner）和约里奥·居里等在费米成就的引导下，努力寻找和创造新的超铀元素，在中子轰击铀或钍后，发现有化学性质类似镧和钡的中等原子量元素，而不是原子量大的超铀元素，这与费米的规律性不一致。这一现象困惑了当时科学界将近5年。直到1938年，约里奥·居里夫人等证明中子轰击铀或钍产生的不是镭，而是半衰期为3.5 h的57号元素镭后，在1939年哈恩、斯特拉斯曼（F. Strassmann）发现中子轰击铀235产生3.5 h半衰期的是几种元素的混合物，其中有几种是碱土金属，它们放射 β 射线后蜕变为稀土元素。因此铀235吸引一个中子后，原子核分为两部分，中等原子量的钡和稀土元素等，这就是原子核分裂的裂变现象。裂变现象的发现震撼了当时的科学界，成为原子能利用的基础，哈恩因此获得1944年诺贝尔化学奖。

1939年弗里施（O. Frish）在裂变现象中观察到伴随着裂变碎片有巨大的能量，在空气中裂变碎片的射程可达2.2 cm。同时约里奥·居里夫妇和费米都测出了铀裂变时还放出中子，每次裂变约放出2~3个中子，这使链式反应成

为可能。至此，释放原子能的前期基础研究已经完成。从放射性的发现开始，然后发现人工放射性，再后又发现铀裂变伴随放出能量和中子，最后实现核裂变的可控链式反应。于是，1942 年在费米领导下成功地建造了第一座原子反应堆，1945 年美国在日本投下了原子弹。这就是 20 世纪初至中叶化学和物理界有里程碑作用的重大突破——核裂变和原子能的利用。

回顾这一段历史可以看出，化学和物理学在整个自然科学的进步中起着互补协同的推动作用。物理学在核上动手术创造新元素，化学在分子层次上动手术创造新分子，这成为 20 世纪科学史中的主流。

1.1.2 化学键和现代量子化学理论

美国化学家鲍林 (L. Pauling) 以研究物质结构和化学键理论闻名。他对化学的最大的贡献是关于化学键的本质的研究以及在物质结构方面的应用。他长期从事 X 射线晶体结构研究，寻求分子内部的结构信息，把量子力学应用于分子结构，把原子价理论扩展到金属和金属间化合物，提出了电负性计算方法和概念，创立了轨道杂化理论和价键学说。1954 年由于他在化学键本质研究和用化学键理论来阐明物质结构方面所做出的重大贡献而荣获诺贝尔化学奖。他不仅是当之无愧的现代结构化学的奠基人，而且把化学结构理论引入生物大分子结构研究，为沃森 (Watson) 及克里克 (Crick) 发现 DNA 双螺旋结构奠定了基础，也开拓了 20 世纪后期在分子层次研究生物系统的广阔领域。分子病理学、分子免疫学、分子遗传学都是在他早期所做的化学与生物结合的工作基础上建立的。他是公认的现代最伟大的化学家之一。1962 年又因支持进步事业、积极维护世界和平反对战争而获诺贝尔和平奖。

在化学键和现代结构化学理论方面鲍林是杰出的代表和开拓者，但现代化学形成理论，也是经许多化学家将近半个世纪的努力，才达到今天这样深入的认识，以获得诺贝尔化学奖计算就有 4 届之多。

化学键理论的建立和发展主要有 3 种理论：鲍林的价键理论 (VB)、莫利肯 (R. S. Mulliken) 的分子轨道理论 (MO) 和贝特 (H. A. Bethe) 的配位场理论。价键理论将量子力学的原理和化学的直观经验紧密结合，在经典化学中引入了量子力学理论和一系列的新概念，如杂化、共振、 σ 键、 π 键、电负性、电子配对等，对当时化学键理论的发展起了重要作用。分子轨道理论的出发点是分子的整体性，重视分子中电子运动状况，以分子轨道的概念来克服价键理

论中强调电子配对所造成分子电子波函数难于进行数学运算的缺点。莫利肯把原子轨道线性组合成分子轨道,可用数学计算并程序化。分子轨道法处理分子结构的结果与分子光谱数据吻合,因此 20 世纪 50 年代开始,价键理论逐渐被分子轨道理论所替代。因莫利肯用量子力学创立了化学结构分子轨道理论,阐明了分子的共键本质和电子结构,荣获 1966 年诺贝尔化学奖。随着量子化学的发展,日本化学家福井谦一在 1952 年提出了前线轨道理论。其基本观点是:分子的许多性质是由最高占据轨道和最低未占轨道决定的,即给电子分子中的能量最高被占分子轨道(HOMO)和受电子分子中能量最低未占分子轨道(LOMO)在化学反应中起主导作用。这就能较好解释一系列化学反应问题。1965 年美国化学家伍德沃德(R.B. Woodward)和霍夫曼(R. Hoffmann)以前线轨道理论为工具讨论了周环反应的立体化学选择定则,从动态角度来判断和预言化学反应的方向、难易程度和产物的立体构型等,把量子力学由静态发展到动态,从而提出了分子轨道对称守恒原理,又称伍德沃—霍夫曼规则。这一理论被认为是认识化学反应发展史上的一个里程碑。霍夫曼的分子轨道对称守恒原理和福井谦一的前线轨道理论共获 1981 年诺贝尔化学奖。

最近该领域又有了新发展,1998 年诺贝尔化学奖授予美国化学家科恩(W. Kohn)和英国化学家波普尔(J. A. Pople),以表彰他们在量子化学领域的开创性贡献。科恩发展了电子密度泛函理论;波普尔发展了量子化学计算方法。在过去,分子轨道理论中是以分子中每个电子的状态作为波函数进行量子化学计算的。对简单的小分子,从薛定谔方程的求解中可得到分子的能量、偶极矩、电子分布等性质;但对稍微复杂一点、分子量更大的分子,其计算量就大到量子化学家们无法解决了。科恩的密度泛函理论给分子性质的计算开辟了新途径,他提出基态是非简并态的多电子体系,其电子密度决定该体系基态的一切物理性质。这样把过去单个电子的波函数变成电子密度的概念来进行计算,大大简化了程序,减少了计算量。再加上波普尔发展了一系列量子化学计算方法,如 NDDO(忽略双原子微分重叠)、CNDO(全略微分重叠)、INDO(间略微分重叠)等,并采用高斯函数解决了哈特里—福克—罗特汉方程计算的关键障碍,做出了量子化学计算软件包 Gaussian-70 到 Gaussian-98。可计算分子体系的能量,分子的平衡性质,过渡态和反应途径,分子的电、磁和光性质等等,使化学进入实验和理论计算并重的新时代。

从化学键和量子化学理论的发展来看,足足花了半个世纪的时间,让化学家由浅入深认识分子的本质及其相互作用的基本原理,从而让人们进入分子的

理性设计的高层次领域,创造新的功能分子,如新材料设计、药物设计、物性预测等,这也是20世纪化学的一个重大突破。

1.1.3 创造新分子新结构——合成化学

设计和合成新的分子是合成化学家的首要任务。这100年来有机化学家已经设计和合成了数百万种有机化合物,几乎又创造了一个新的自然界;同时还发现了大量的新反应、新试剂、新方法和新理论。这是合成化学中相辅相成的两个方面。正由于合成过程中发现的新反应、新试剂、新方法,又促进了大量新化合物的合成,其中金属有机化学在合成化学中起着重要的导向和催化作用。纵贯20世纪,在有机合成和金属有机化学领域共获得10届诺贝尔化学奖,这在化学的三级学科中是首屈一指的。

1912年格林尼亚(V.Grignard)因发明格林尼亚试剂,开创了有机金属在各种官能团反应中的新领域而获诺贝尔化学奖。该试剂沿用至今,仍是有机反应和合成中最常用的试剂之一。

1928年狄尔斯(O.Diels)和阿尔德(K.Alder)发现了双烯合成反应,这反应包括乙烯基化合物对二烯化合物的1,4-加成,特别是共轭二烯易与含有被羰基、羧基、氰基或硝基所活化的双键、叁键发生加成反应,具有普遍性。两人获1950年诺贝尔化学奖。

1953年德国化学家齐格勒(K.Ziegler)和意大利的纳塔(G.Natta)发现了有机金属催化烯烃定向聚合,实现了乙烯的常压聚合和丙烯的定向有规聚合而荣获1963年诺贝尔化学奖。

尝试人工合成生物分子一直是有机合成化学的研究重点。从最早的甾体(A.Windaus, 1928年诺贝尔化学奖)、抗坏血酸(W.N.Haworth, 1937年,诺贝尔化学奖)、生物碱(R.Robinson, 1947年诺贝尔化学奖)到多肽(V.du Vigneand, 1955年诺贝尔化学奖)逐渐深入,而Robinson的工作在推动近代有机合成发展中起了重要作用。到1965年有机合成大师R.B.Woodward由于其有机合成的独创思维和高超技艺,先后合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机分子和有机配体配合物,荣获诺贝尔化学奖。他获奖后仍孜孜不倦进行合成工作,合成了维生素B₁₂和提出了分子轨道对称守恒原理。

英国的威尔金森(G.Wilkinson)和德国的费歇尔(E.O.Fischer)合成了

过渡金属二茂夹心式化合物，确定了这种特殊结构，对金属有机化学和配位化学的发展起了重大推进作用，荣获 1973 年诺贝尔化学奖。至今茂金属催化的高分子聚合反应仍为前沿热点研究领域。

1979 年美国的布朗 (H.C.Brown) 和德国的维蒂希 (G.Wittig) 因分别发展了硼有机化合物和发明维蒂希反应而共同获得诺贝尔化学奖。

1984 年美国的梅里菲尔德 (R.B.Merrifield) 因发明了固相多肽合成法对有机合成方法学起了巨大的推动作用，从而获诺贝尔化学奖。

1990 年美国哈佛大学的柯里 (E.J.Corey) 在大量的有机合成 (如长叶烯、前列腺素等 100 个天然产物的全合成) 工作中总结和提出了“逆合成分析法”，即确定如何将要合成的目标分子按可再结合的原则在分子的适当的键部位进行切割，而成为较小的起始反应原料分子，然后再将这些原料分子按一定顺序和反应结合起来，包括分子的立体结构，从而得到目标化合物。逆合成分析是确定合成路线的关键，它直接影响到整个合成路线的策略。柯里的贡献是促进了有机合成化学的快速发展。他因此荣获诺贝尔化学奖。

1.1.4 高分子科学和材料

20 世纪的人类社会文明的标志之一是合成材料的出现。高分子化学也是从事制造和研究分子的科学，但制造和研究的是分子量成千上万甚至上百万的大分子或称高分子化合物。由于高分子长链结构的发现，才促进了高分子化学和高分子物理的发展。在这一领域有两届诺贝尔化学奖 (H.Staudinger 和 P.J.Flory)，另外齐格勒—纳塔催化剂虽然就其本质来讲属于金属有机化学，但他们研究的是高分子化合物，发展高分子的定向聚合方法，所以也可以讲这届诺贝尔化学奖与高分子科学领域有关。

1920 年德国施陶丁格 (H.Staudinger) 提出了高分子这个概念，创立了高分子链型学说，认为原子按正常价键结合几乎可以构成任何长度的链状分子。后又建立了高分子稀溶液的黏度与它们分子量之间的定量关系，据此可以测定高分子的分子量。施陶丁格的聚合物分子结构学说长期不被当时的学术界所认识和接受，但随着塑料、纤维、橡胶三大合成材料的发展和工业生产，他在高分子化学领域的发现才被承认，33 年后的 1953 年他获得了诺贝尔化学奖。

1953 年德国的齐格勒成功地在常温常压下将乙烯聚合成聚乙烯。他用的催化体系是 $(C_2H_5)_3AlTiCl_4$ 。这种金属有机化合物催化烯烃的聚合反应导致

了一种新的聚合方法——配位聚合反应。它把乙烯分子规整地排列而聚合，阻止和减少了支链的产生，因此低压聚乙烯的耐热性能显著提高。1955 年意大利的纳塔将齐格勒催化剂改进为 $\alpha - \text{TiCl}_3$ 和烷基铝体系，并实现了丙烯的定向聚合，得到了高产率、高结晶度的全同构型的聚丙烯，能耐 150°C 温度。这种配位聚合反应不仅能控制构型，而且还能控制分子大小和分布，使合成方法——聚合物结构——性能三者联系起来，成为高分子化学中的一项具有里程碑作用的突破性工作。他们二人共同获得 1963 年诺贝尔化学奖。之后这种配位聚合又发展到合成天然橡胶（顺式聚异戊二烯）、聚丁二烯橡胶、聚酰胺等一系列高聚物，成为高分子合成的一种重要方法。

1936 年弗洛里（Flory）在研究缩聚反应时提出了缩聚反应中所有功能团都具有相同活性的基本原理，并根据缩聚反应动力学研究建立了分子量与反应程度之间的定量关系公式。之后，他又从事聚合物性质的研究，用统计力学的方法研究聚合物分子结构、链长、大小与性质之间的关联，获得了表达链长分布的表达式，发展了非线性聚合物的理论。由于弗洛里在研究高分子性质方面的卓越成就为发展高分子理论做出了重大贡献，荣获了 1974 年诺贝尔化学奖。

1.1.5 化学动力学与分子反应动态学

研究化学反应是如何进行的，揭示化学反应的历程和研究物质的结构与其反应能力之间的关系，是控制化学反应过程的需要。在这一领域相继获得过 3 次诺贝尔化学奖。

1956 年由前苏联化学家谢苗诺夫（N.Semenov）和英国的欣歇尔伍德（S.Hinshelwood）在化学反应机理、反应速度和链式反应方面的开创性研究而获诺贝尔化学奖。谢苗诺夫发展了链式反应理论，早在 1926 年他首先用磷蒸气的氧化实验证明了热化学反应是链式反应过程，从而将链反应概念由光化学反应扩展到热化学反应领域。而欣歇尔伍德在研究氢气和氧气混合生成水的反应时，发现当氢和氧的混合气体压力小时不发生反应，只有达到一定临界压力时才能反应，超过临界压力时反应迅速进行，直到爆炸。这是按链式反应机理进行的表现。因气体压力小时，分子间碰撞几率小，而活化粒子碰到容器内壁而失去活化能的几率很大，难于进行链式反应，所以反应进行很慢；当气体压力高于临界压力时，活化粒子大量形成并成倍增加，有效碰撞增加，使反应速率激增而引发链式反应。这揭示了链式反应在自然界的存在，并将为在工业的

各个领域的应用开创了新局面。

快速反应动力学研究的目的在于研究化学反应的速率和机理。影响化学反应速率的因素较多,如分子碰撞、反应中间产物的活性、反应过渡态的模式、能量传递和分布等。而在实验中捕获和检测反应过程各种不同的中间体及其能态是研究反应动力学的关键问题。德国化学家艾根(M.Eigen)提出了弛豫法研究快速的化学反应。他利用电脉冲,改变电场、温度、压力等因素,使一个处于平衡的溶液经瞬间破坏平衡后又迅速达到新的平衡来研究发生在 1 ms 内的化学反应。英国化学家波特和诺里升(G.Porter 和 R.G.W.Norrish)提出和发展了闪光光解法新技术,用强光脉冲,引发气体发生光化学反应,并记录和推测反应所产生的自由基和激发态分子。这种方法可用于研究 1 ns 内发生的化学反应,为研究快速反应动力学做出了重大贡献。他们三人共同荣获 1967 年诺贝尔化学奖。

分子反应动态学,亦称态—态化学。研究分子反应动态学最基本的工具是交叉分子束技术,其特征是在单次碰撞的条件下来研究单个分子间发生的化学反应,并测量反应产物的角分布、速度分布来取得反应动态学的信息。李远哲和赫希巴赫(D.R.Herschbach)首先研制成功能获得各种态信息的交叉分子束实验装置,研究和发表了 $\text{F} + \text{H}_2$ 反应动力学的结果,精确测定了反应产物的角分布、能量分布及其与反应物能量的关系,表明了过去用经典方法计算反应途径的局限性和不可靠性。如此详细的研究化学反应过程,对化学反应的基本原理做出了重要突破,被称为分子反应动力学发展中的里程碑。李远哲、赫希巴赫和加拿大的波拉尼(J.C.Polanyi)一起荣获 1986 年诺贝尔化学奖。1999 年,Zewail 因用飞秒(10^{-15} s)光谱研究过渡态的成就获诺贝尔化学奖。

1.2 在化学基础研究推动下化学工业的大发展

化学工业在 20 世纪初崛起。从煤焦油衍生的染料、炸药、酚醛树脂、药物等一系列化学工业以及合成氨、酸、碱等基本化学工业为解决衣食住行问题起了重大作用。在后半个世纪化学工业趋于科学化。一方面由于化学基础研究的一些重大突破,推动了化学工业的大发展,使与化学相关的工农业各领域均相应地得到很大的进展;一方面它们又通过不断提出问题和要求,推动了化学基础研究。下面将分别列举国民经济中一些重要的化学工业的发展。

1.2.1 石油化工

这是世界经济发展中占重要地位的工业领域。世界化工总产值为 1 万亿美元左右, 其中 80% 以上的产品均与石油化工有关。世界石油探明储量为 1.4 万 t 左右, 石油炼制和加工已成为国民经济的支柱产业。

石油化工从炼油开始, 到分子量较小的每一种碳氢化合物(如乙烯、丙烯等)的生产均离不开催化, 催化剂已成为石油化工的核心技术。20 世纪 30 年代催化剂进入了石油化工的大门, 原油裂化成石油产品的催化裂解, 使石油的各种馏分成为各种不同用途的化工产品, 如下表所示。

石 油 化 工 的 各 种 馏 分

馏分沸点范围 /℃	碳氢成分	名 称	用 途
< 40	$\text{CH}_4 \sim \text{C}_4\text{H}_{10}$	石油气	燃料、化学原料
40 ~ 70	$\text{C}_4\text{H}_{10} \sim \text{C}_6\text{H}_{14}$	石油醚	溶剂、化学原料
70 ~ 205	$\text{C}_6\text{H}_{14} \sim \text{C}_{11}\text{H}_{24}$	汽油	内燃机燃料、航空燃料
120 ~ 150	$\text{C}_9\text{H}_{20} \sim \text{C}_{11}\text{H}_{24}$	溶剂油	溶剂
140 ~ 240	$\text{C}_{10}\text{H}_{22} \sim \text{C}_{15}\text{H}_{32}$	航空煤油	喷气飞机燃料
160 ~ 280	$\text{C}_{16}\text{H}_{34} \sim \text{C}_{16}\text{H}_{34}$	煤油	燃料、化工原料
180 ~ 350	C_{16} 以上	柴油	柴油机、军舰和坦克燃料
> 350	C_{16} 以上	重油(如沥青)	铺路材料、防腐剂、燃料

用催化裂解可选择性地得到高辛烷值的汽油, 在炼油工业中生产各类油品及碳氢化合物。通过催化形成了新的工艺过程, 如选择重整, 重油催化裂化, 二甲苯异构化, 苯与乙烯基烷化, 甲醇制汽油或乙烯、丙烯、炔类选择性氧化, 丙烯氢甲酰化, 一氧化碳直接羰化, 二氧化碳代替光气生产碳酸二甲酯, 异丁烯生产甲基丙烯酸甲酯, 轻质烷烃异构化生产甲基叔丁基醚(无铅汽油添加剂)等。由石油化工得到的基本有机化学品的深加工是化学工业发展的源泉之一。石油化工产品已有 3 000 多种, 涉及关系到国计民生的各个部门如轻工、纺织、医药、农药、机械、电子等领域。世界乙烯年生产能力达 5 000 t, 30 万 t/a 乙烯装置已超过 100 套, 大规模集成化已成为发展趋势, 20 世纪是石油化工大发展的 100 年。

1.2.2 三大合成材料

20 世纪初由于高分子化学的成就而发展形成了三大合成材料工业——塑料、纤维、橡胶。以酚醛塑料、尼龙-66 和氯丁橡胶为开端的三大合成材料开始了它们蓬勃发展。人们的衣、住、行及日常生活用的各种材料均离不开合成材料，一辆汽车所用的塑料达 230 kg 之多，日常用品中更离不开塑料制品，合成纤维（如涤纶、锦纶等）已超过羊毛和棉花成为纺织业的主要原料，合成橡胶（如氯丁橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶）的性能和产量亦已超过天然橡胶。合成橡胶世界年生产能力已达 1 200 万 t，合成纤维 1 500 万 t，塑料已超过 6 000 万 t。以塑料为主体的三大合成材料，其世界体积总产量已超过全部金属的产量，所以 20 世纪被称为聚合物时代。

1.2.3 合成氨工业

20 世纪面临人口大幅度增长、粮食需求迅速增加的局面。在解决这一困难的过程中，化肥起了重要作用。其中氮肥的生产关键问题是如何利用大气中氮大规模合成肥料。经过了长期的努力合成氨才从实验室走向工业化生产。1909 年德国化学家哈伯（F.Haber）用钨作催化剂在 30~50 MPa、500℃~600℃，成功地建立了每小时产生 80 g 氨的实验装置，并取得了专利权。这是 20 世纪化学工业发展中的一个重大突破。哈伯因此而荣获 1918 年诺贝尔化学奖。之后德国巴登苯胺纯碱制造公司（BASF）购买了哈伯法合成氨的专利权，并由化工家波施（C.Bosch）担任领导实施工业化。波施在工业化过程中抓住两个关键问题：一是催化剂钨的价格高，必须寻找价廉的新催化剂，他们用 2 500 多种不同催化剂配方经过 6 500 多次试验，终于找到了铁催化剂；另一个是氮氢合成氨在反应塔中进行，氢在高温下对反应塔材料碳钢有腐蚀破坏作用，他采用熟铁作反应塔衬里的双层反应塔，解决了氢气通过钢板渗透的问题，对合成氨工业化也起了重大作用。1931 年第一个合成氨工厂在 BASF 建成投产，日产量为 30 t，合成氨的工业生产促进了农业发展，波施也因改进了哈伯法而荣获 1931 年诺贝尔化学奖。

60 多年来，合成氨工艺不断被进行改进并引入现代化工技术。现代合成氨生产是以空气、水煤气或石油、天然气等原料，先制成 1:3 的氮氢混合气体，在 15~30 MPa 和 400℃~500℃ 下通过装有铁催化剂的合成塔合成氨，

目前合成氨厂的装置逐渐大型化。1966 年美国凯洛格公司建成第一座 30 万 t/a 合成氨装置；1972 年日本千叶建成 45 万 t/a 的世界最大单系列装置。我国是个农业大国，肥料是增产的关键措施，所以先后引进多套 30 万 t/a 合成氨装置，再加上全国的万吨小氮肥，目前已达年产 2 000 万 t 的规模，占世界第二位。由于液氨的储存、运输和农作物吸收等问题，目前大型合成氨厂均联产尿素，可直接作肥料用。

1.2.4 医药工业

20 世纪初，科学家们就致力于研究治疗细菌感染所引起的各种疾病。1932 年德国科学家内科医生杜马克 (G.Domagk) 发现带有磺酰胺基团的一种染料百浪多息可有效地治愈受细菌致命感染的实验动物。之后他用此药治好了他自己的小女儿因被针刺感染链球菌造成的细菌性血液中毒症，一种磺胺新药从此产生。此药曾治好了当时美国总统的儿子小 F.D. 罗斯福和英国首相邱吉尔的细菌感染。磺胺药成为第二次世界大战前唯一有效的抗细菌感染的药物。杜马克因此而在 1939 年荣获诺贝尔生理及医药奖。磺胺类药物的问世标志着在化学疗法方面的一大突破。第二次世界大战后，磺胺药逐渐让位于治疗效果更好的抗生素类药，如青霉素、四环素、红霉素、氯霉素、头孢菌素等。这是科学发展的必然结果。

药物化学对人类健康的贡献是功不可没的。新药研究给人类带来治疗多种疾病的化学治疗剂，更加有效的新药还在发展。新药研究也从随机筛选过程发展到合理药物设计。在杜马克时代化学合成与药理分离，其后则更多地注意以构效关系为基础的药物设计。尽管这种药物设计产生了一些新药，但是化学和生物医学研究仍然没有融合。在分子层次上对生物大分子的结构与功能的研究有了大发展之后，新药研究转向针对明确了药物靶分子。例如，降压药伊那普利 (Enalapril) 等是以血管紧张素转化酶 (ACE) 为靶酶的。ACE 促进血管紧张素 I 转化为引起血管收缩的血管紧张素 II，使血压升高。因此 ACE 的抑制剂成为一类降压药。胃溃疡是一种常见病，这和胃酸及胃蛋白酶分泌的增加程度有关。病理研究发现调节胃酸分泌的组胺受体与变态反应的抗组胺所影响的受体是不同的亚型。针对分泌胃酸的组胺受体，设计并合成了一些新药，开创了组胺 H_2 -受体拮抗药，如西咪替丁 (Cimetidine)、雷尼替丁 (Ranitine) 和法莫替丁 (Famotidine)。近年来瑞典的 Astra 公司又推出一种新型的抗消化

性溃疡药和质子泵抑制剂奥美拉唑 (Omeprazole), 1988 年在瑞典上市, 1990 年在美国被认可, 1992 年销售额为 29 亿美元, 一举成为世界药物销售额的第一位。

我国的中草药被认为是一个伟大宝库, 有两层意义: 一是丰富的中草药资源; 二是丰富的临床经验和从中总结的规律。在开放的世界经济中, 动植物资源是否能成为宝藏取决于如何利用。传统中医的经验规律能否被世界医学接受取决于能否现代化。我国在 20 世纪中有不少人致力于以上两方面研究, 经历过不同阶段, 采用了不同的研究模式。20 世纪中草药研究的主流是采用西方国家从植物中分离出单一活性成分作为先导化合物, 经结构改造以产生新的合成药物。这种研究有两个弱点: 第一, 不符合中医用药中多成分协同的原则; 第二, 分离出的单一成分未必是主要有效成分。20 世纪后期在我国台湾和日本采用保留传统中药方剂, 但用现代技术改变剂型的现代中药制剂的办法。因此中药复方现代制剂在东方国家大发展, 而且形成反过来冲击国内中成药市场的趋势。在此情况下, 国内中药厂也开始现代中成药开发, 但在品种和数量上远未形成规模。与东方国家研究模式不同, 以德国为代表的欧洲研究植物药模式采用从复方来到复方去, 以现代药理学确定其作用成分的办法, 打开复方制剂为国际所接受的新途径。这类制剂如银杏叶提取物、治疗前列腺炎的保利治等已经占领了国际市场。我国以低价出售原生药、以高价进口制剂的现状令人堪忧。20 世纪后期, 国内开始注意到资源优势是可变的, 但千年临床经验是外人难以掌握的, 因此形成了用现代方法研究中药复方的高潮。不过仍然有上述三种研究模式: 从复方中寻找单一有效成分, 改变中成药制剂, 以及在明确复方药理作用的基础上改进复方组成及制剂。第一种方式难度大; 第二种方式不易进入国际市场; 第三种模式将会有发展。

另外, 国民经济中的重要行业与部门, 如能源 (核能、煤炭、天然气)、农业、材料、信息产业、汽车工业及生物技术等在 20 世纪都得到相应而高速发展, 这其中都有化学研究所做出的重大贡献。

习 题

简述 20 世纪现代化学在化学基础研究和化学工业两个方面的发展。