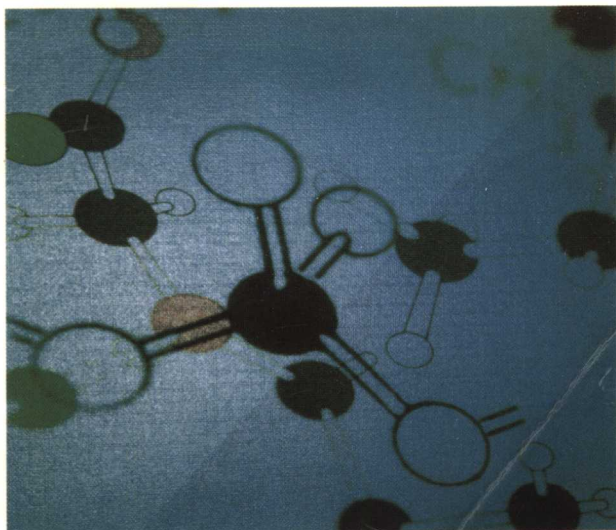


高 等 学 校 教 材

大学化学

主 编 韩选利

副主编 张思敬 张凤云



3



高等教育出版社
Higher Education Press

高等学校教材

大学化学

主 编 韩选利

副主编 张思敬 张凤云

高等教育出版社

内容提要

本书是为高等学校工程技术各专业(土建、电子、机械、材料和环境等)化学基础课编写的教材。其特点是取材精炼,突出化学在生产实践中的应用实际,反映学科发展趋势和最新成果。全书分13章,主要有化学的发展,物质结构基础,气体反应、大气污染,热化学、能源,水溶液中的反应、水污染,配位化合物,电化学、金属材料腐蚀,金属化学与材料,非金属化学与材料,高分子化合物与材料,表面与胶体化学,生命活动与化学和绿色化学。每章有习题,书后附参考资料。

本书可作为高等学校工程技术学科各专业化学基础课程40~70学时教材,也可供相关专业工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/韩选利主编. —北京:高等教育出版社,
2005.5

ISBN 7-04-016095-1

I. 大... II. 韩... III. 化学-高等学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第140729号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 赵桂萍 封面设计 于文燕 责任绘图 尹莉
版式设计 王艳红 责任校对 康晓燕 责任印刷 孔源

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000
经 销 北京蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京星月印刷厂

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>

开 本 787×960 1/16
印 张 18.75
字 数 350 000
插 页 1

版 次 2005年5月第1版
印 次 2005年5月第1次印刷
定 价 20.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16095-00

前 言

大学化学是高等学校非化工类专业开设的一门重要基础课。根据国家工科基础课程化学教学指导委员会对普通化学课程的基本要求,结合当前国内外大学化学教育改革的发展趋势,我们编写了本教材。本书主要有以下特点:

1. 精简化学基础理论、基础知识的阐述。化学基础理论和基础知识是大学化学的核心内容之一,在编写这部分内容时作者力求言简意赅,在降低篇幅的同时保持理论体系和知识体系的完整性。

2. 强化对化学应用知识的介绍并尽可能做到理论联系实际。结合材料、能源、环境以及生命等科学中和许多工程技术中的化学问题及化学知识点,力求阐明化学在其中所起的作用以及与相关学科的关系。发挥“大学化学”作为化学与工程技术的桥梁作用,力求使学生在以后工作中遇到有关化学问题时能寻求到正确解决问题的途径。通过介绍化学在一些高新技术领域的重要应用,激发学生的学习积极性。

3. 跟踪化学学科及相关学科的发展趋势,尝试改变大学化学基础教育滞后于学科发展的状况。为此,专门编写了“绿色化学”一章,希望通过学习使学生了解当前绿色化学的发展动态。让大学生认识到“化学”与“环境污染”并无必然联系;绿色化学已为人们提供了一条从根本上消除污染之道。而且,绿色化学所体现的可持续发展观对其他行业均有极好的借鉴作用。

4. 较系统地介绍了化学发展简史(第1章)及发展趋势,使学生对化学学科的发展及其与所处时代的关系有一个概括的了解;认识化学学科的现状及其与当今科技、经济发展的密切关系;认识化学分支学科的研究对象及作用。

本书由韩选利担任主编,张思敬、张凤云任副主编。各章编写情况如下:韩选利编写第1章、第2章、第6章和第13章;赵亚娟编写第3章、第5章;毛富春编写第4章、第12章;张思敬编写第7章、第8章;张凤云编写第9章、第11章;张鞍灵编写第10章。全书由韩选利策划、统稿。

承蒙西安武警工程学院马泰儒教授详细审阅了全书并提出了许多宝贵的修改意见。在编写本书过程中一直得到西安建筑科技大学李东亮教授的指导和西安建筑科技大学教务处的支持。高等教育出版社朱仁编审、岳延陆编审对本书给予了热情的指导和支持,本书责任编辑赵桂萍同志为本书出版做了大量工作。

在此,作者一并对他们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中错误在所难免,特别是在处理交叉学科的化学应用问题时恐有把握不当之处。恳请读者批评指正。

编者

2004年9月

目 录

| | |
|--------------------------|----|
| 第一章 化学的发展 | 1 |
| 1.1 从经验到科学 | 1 |
| 1.1.1 古代的化学实践 | 1 |
| 1.1.2 近代化学的建立与发展 | 3 |
| 1.2 分支学科的形成与发展 | 6 |
| 1.2.1 无机化学 | 6 |
| 1.2.2 有机化学 | 8 |
| 1.2.3 分析化学 | 12 |
| 1.2.4 物理化学 | 15 |
| 1.2.5 结构化学 | 17 |
| 1.3 现代化学的发展 | 19 |
| 1.3.1 计算化学与分子设计 | 19 |
| 1.3.2 现代测试手段 | 19 |
| 1.3.3 化学与材料科学 | 20 |
| 1.3.4 化学与环境科学 | 20 |
| 1.3.5 化学与生命科学、人体健康 | 21 |
| 第二章 物质结构基础 | 22 |
| 2.1 原子结构 | 22 |
| 2.1.1 电子运动特征 | 22 |
| 2.1.2 核外电子运动状态的描述 | 24 |
| 2.1.3 原子核外电子分布 | 26 |
| 2.1.4 元素周期系 | 33 |
| 2.2 分子结构 | 36 |
| 2.2.1 共价键 | 37 |
| 2.2.2 分子间作用力和氢键 | 43 |
| 2.3 晶体结构 | 45 |
| 2.3.1 晶体的基本类型 | 46 |
| 2.3.2 过渡型晶体 | 48 |
| 本章内容小结 | 50 |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| 习题..... | 52 |
| 第三章 气体反应 大气污染 | 55 |
| 3.1 理想气体 | 55 |
| 3.1.1 理想气体状态方程 | 55 |
| 3.1.2 分压定律 | 55 |
| 3.2 化学反应速率 | 57 |
| 3.2.1 反应速率的表示方法 | 57 |
| 3.2.2 反应速率的影响因素 | 58 |
| 3.3 化学平衡 | 62 |
| 3.3.1 平衡常数表达式 | 62 |
| 3.3.2 化学平衡的移动 | 65 |
| 3.4 大气污染与防治 | 66 |
| 3.4.1 大气污染及其危害 | 66 |
| 3.4.2 大气污染的防治 | 68 |
| 本章内容小结..... | 68 |
| 习题..... | 70 |
| 第四章 热化学 能源 | 72 |
| 4.1 反应热与能量守恒 | 72 |
| 4.1.1 基本概念 | 72 |
| 4.1.2 热力学第一定律 | 73 |
| 4.1.3 标准摩尔生成焓和标准焓变 | 74 |
| 4.2 反应自发进行的方向 | 76 |
| 4.2.1 反应的焓变与自发性 | 76 |
| 4.2.2 反应的熵变与自发性 | 77 |
| 4.2.3 反应的 Gibbs 函数变和自发性判据 | 79 |
| 4.2.4 温度对化学反应方向的影响 | 83 |
| 4.3 化石能源 | 84 |
| 4.3.1 煤炭 | 85 |
| 4.3.2 石油和天然气 | 86 |
| 4.4 新能源 | 88 |
| 4.4.1 核能 | 88 |
| 4.4.2 太阳能 | 90 |
| 4.4.3 生物质能 | 90 |
| 本章内容小结..... | 91 |
| 习题..... | 92 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 第五章 水溶液中的反应 水污染 | 96 |
| 5.1 溶液的通性 | 96 |
| 5.1.1 非电解质稀溶液 | 96 |
| 5.1.2 电解质溶液 | 99 |
| 5.2 均相离子平衡 | 99 |
| 5.2.1 酸碱质子理论 | 99 |
| 5.2.2 弱电解质的解离平衡 | 100 |
| 5.2.3 同离子效应和缓冲溶液 | 103 |
| 5.3 多相离子平衡 | 105 |
| 5.3.1 溶度积和溶解度 | 106 |
| 5.3.2 溶度积规则及其应用 | 108 |
| 5.4 水污染及处理 | 110 |
| 5.4.1 水中的污染物 | 111 |
| 5.4.2 污水处理方法 | 113 |
| 本章内容小结 | 115 |
| 习题 | 117 |
| | |
| 第六章 配位化合物 | 119 |
| 6.1 配合物概述 | 119 |
| 6.1.1 配合物的组成 | 119 |
| 6.1.2 配合物的命名 | 120 |
| 6.1.3 配合物的结构 | 121 |
| 6.2 配合物在水中的解离与应用 | 122 |
| 6.2.1 配离子的解离平衡 | 122 |
| 6.2.2 配合物的应用 | 124 |
| 本章内容小结 | 126 |
| 习题 | 127 |
| | |
| 第七章 电化学 金属材料腐蚀 | 129 |
| 7.1 原电池和电极电势 | 129 |
| 7.1.1 原电池 | 129 |
| 7.1.2 电极电势 | 131 |
| 7.1.3 原电池电动势与反应的 Gibbs 函数变 | 133 |
| 7.2 电极电势的影响因素 | 134 |
| 7.2.1 Nernst 方程式 | 134 |
| 7.2.2 影响电极电势的因素 | 137 |
| 7.3 电极电势的应用 | 140 |
| 7.3.1 比较氧化剂和还原剂的相对强弱 | 140 |

| | | |
|-------|---------------|-----|
| 7.3.2 | 判断氧化还原反应进行的方向 | 141 |
| 7.3.3 | 判断氧化还原反应进行的程度 | 142 |
| 7.4 | 化学电源 | 144 |
| 7.4.1 | 干电池 | 144 |
| 7.4.2 | 蓄电池 | 145 |
| 7.4.3 | 燃料电池 | 147 |
| 7.5 | 金属材料的腐蚀与防腐 | 148 |
| 7.5.1 | 电化学腐蚀 | 148 |
| 7.5.2 | 金属防腐技术 | 150 |
| | 本章内容小结 | 151 |
| | 习题 | 153 |

| | | |
|------------|----------------|-----|
| 第八章 | 金属化学与材料 | 157 |
| 8.1 | 金属的分类与资源 | 157 |
| 8.1.1 | 金属分类 | 157 |
| 8.1.2 | 金属资源 | 157 |
| 8.2 | 金属的性质 | 158 |
| 8.2.1 | 金属的物理性质 | 158 |
| 8.2.2 | 金属的化学性质 | 161 |
| 8.2.3 | 温度对金属单质活泼性的影响 | 164 |
| 8.3 | 金属及合金材料 | 167 |
| 8.3.1 | 合金的基本类型 | 167 |
| 8.3.2 | 常用金属与合金材料 | 169 |
| 8.3.3 | 新型功能合金 | 171 |
| 8.3.4 | 纳米材料 | 171 |
| | 本章内容小结 | 174 |
| | 习题 | 175 |

| | | |
|------------|-----------------|-----|
| 第九章 | 非金属化学与材料 | 177 |
| 9.1 | 非金属单质 | 177 |
| 9.1.1 | 物理性质和晶体结构 | 177 |
| 9.1.2 | 化学性质 | 179 |
| 9.2 | 无机化合物 | 180 |
| 9.2.1 | 氯化物 | 180 |
| 9.2.2 | 氧化物和氢氧化物 | 183 |
| 9.2.3 | 含氧酸及其盐 | 185 |
| 9.3 | 无机非金属材料 | 187 |
| 9.3.1 | 建筑胶凝材料 | 187 |

| | |
|------------------|-----|
| 9.3.2 耐热高强材料 | 188 |
| 9.3.3 玻璃装饰材料 | 190 |
| 9.3.4 半导体材料 | 190 |
| 9.3.5 精细陶瓷材料 | 191 |
| 9.3.6 功能转换材料 | 194 |
| 9.4 钢筋混凝土的腐蚀与防腐 | 195 |
| 9.4.1 混凝土的腐蚀 | 195 |
| 9.4.2 混凝土中钢筋的腐蚀 | 199 |
| 9.4.3 钢筋混凝土的防腐措施 | 200 |
| 本章内容小结 | 201 |
| 习题 | 203 |

第十章 高分子化合物与材料

| | |
|----------------------|-----|
| 10.1 高分子化合物概述 | 206 |
| 10.1.1 高分子化合物的基本概念 | 206 |
| 10.1.2 高分子化合物的命名 | 207 |
| 10.1.3 高分子化合物的合成 | 209 |
| 10.1.4 高分子化合物的分类 | 210 |
| 10.2 高分子化合物的结构与性能 | 211 |
| 10.2.1 高分子化合物的结构 | 211 |
| 10.2.2 高分子化合物的三种物理状态 | 212 |
| 10.2.3 高分子化合物的性能 | 213 |
| 10.3 重要的高分子材料 | 216 |
| 10.3.1 塑料 | 216 |
| 10.3.2 有机合成胶黏剂 | 218 |
| 10.3.3 离子交换树脂 | 220 |
| 本章内容小结 | 221 |
| 习题 | 223 |

第十一章 表面与胶体化学

| | |
|--------------------|-----|
| 11.1 表面能与表面现象 | 226 |
| 11.1.1 表面能 | 226 |
| 11.1.2 表面现象 | 227 |
| 11.2 表面活性剂 | 228 |
| 11.2.1 表面活性剂的组成与分类 | 228 |
| 11.2.2 表面活性剂的功能与应用 | 230 |
| 11.3 胶体 | 233 |
| 11.3.1 分散系及其分类 | 233 |

| | | |
|-------------------------------|---------------------|-----|
| 11.3.2 | 胶体的组成和结构 | 235 |
| 11.3.3 | 胶体的特性 | 235 |
| 11.3.4 | 胶体的稳定性和聚沉 | 236 |
| 11.3.5 | 胶体的应用 | 236 |
| 11.4 | 涂料及其应用 | 237 |
| 11.4.1 | 涂料的组成及作用 | 237 |
| 11.4.2 | 涂料附着和成膜机理 | 239 |
| 11.4.3 | 常用涂料简介 | 239 |
| | 本章内容小结 | 242 |
| | 习题 | 243 |
| 第十二章 生命活动与化学 | | 244 |
| 12.1 | 生命活动的化学基础 | 244 |
| 12.1.1 | 糖类——基础营养的提供者 | 244 |
| 12.1.2 | 蛋白质——特定功能的载荷者 | 245 |
| 12.1.3 | 核酸——遗传密码的携带者 | 248 |
| 12.1.4 | 生物膜——生物体的“海关” | 250 |
| 12.2 | 化学物质与人类健康 | 250 |
| 12.2.1 | 微量元素与人类健康 | 250 |
| 12.2.2 | 氧自由基与人体健康 | 253 |
| 12.2.3 | 维生素与人体健康 | 254 |
| | 本章内容小结 | 256 |
| | 习题 | 257 |
| 第十三章 绿色化学 | | 258 |
| 13.1 | 绿色化学的产生与发展 | 258 |
| 13.1.1 | 绿色化学的产生 | 258 |
| 13.1.2 | 绿色化学的发展 | 260 |
| 13.2 | 绿色化学原理 | 261 |
| 13.2.1 | 绿色化学的原则 | 262 |
| 13.2.2 | 反应的原子经济性 | 263 |
| 13.3 | 绿色化学技术 | 264 |
| 13.3.1 | 可再生资源和无毒无害原料 | 264 |
| 13.3.2 | 无毒无害溶剂 | 266 |
| 13.3.3 | 无毒无害的催化剂 | 267 |
| 13.3.4 | 原子经济性反应 | 268 |
| 13.3.5 | 环境友好产品 | 269 |
| | 本章内容小结 | 271 |

| | |
|-------------|-----|
| 习题 | 271 |
| 习题答案 | 272 |
| 附录 | 274 |
| 主要参考书 | 284 |

第一章 化学的发展

1.1 从经验到科学

人类从事化学活动的历史源远流长,从上古时代的制陶工艺到青铜时代、铁器时代的金属冶炼活动均涉及到无机化学反应;从几千年前的酿造、染色技术到15、16世纪以后的医药化学研究都积累了大量的实用有机化学知识。从公元前起,在中国、印度以及后来的古希腊和欧洲许多国家的人们开始探究自然界的构成和本源,到逐步建立起原子、分子等概念,其间经历了漫长、艰辛的探索过程。

尽管人类从事化学活动的历史十分久远,但直到17世纪Boyle为化学元素作了科学的定义,18世纪Lavoisier提出了科学的燃烧学说之后,化学才真正成为一门科学,从此化学在正确的理论基础上迅速发展,成为一门推动人类文明发展的核心学科。

1.1.1 古代的化学实践

1. 制陶、瓷和玻璃

人类从事与化学有关的活动可追溯到上古时代的制陶工艺。

在距今已有五、六千年的中国古代仰韶文化时期,人们就已经知道用黏土为原料经制坯、彩绘,用窑烧制得到精美的陶器。到商代(公元前1711—公元前1066年)的中后期,施釉的陶器明显增多,而且出现了原始瓷器(烧瓷的窑炉温度至少达到1200℃)。

在古埃及,人们很早就熟悉陶器的制造,在大约公元前一千年左右就制成了玻璃器皿。制陶、瓷技术对化学发展的重要意义在于:第一,制陶、瓷工艺的发展使人们不断改进窑炉,获得了一千多度的高温,为金属冶炼工艺的发展作了充分的准备;第二,由制陶逐步发展起来的制玻璃技术,使人们可以制出各种玻璃仪器,成为近代化学实验所必需的器具。

2. 金属冶炼

铜和青铜是人类认识、冶炼和使用最早的金属和金属合金。出土文物显示,距今三千六百多年前,我国的铜冶炼技术已相当成熟,最初使用的是火法炼铜原

理,以木炭为燃料加热冶炼孔雀石。大约公元前三千年左右,在西南亚两河流域和埃及已进入青铜时代。

炼铁是古人很早就掌握的另一金属冶炼技术。埃及、西南亚和我国是掌握冶铁技术较早的国家和地区。两河流域北部的亚述人在公元前一千三百年已进入铁器时代。早期的冶铁技术是将铁矿石和木炭一层夹一层地放在炼炉中焙烧,在 $650\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,利用炭的不完全燃烧,产生一氧化碳,将铁矿石中的氧化铁还原为铁。

在认识使用铜、铁等金属的同时,人们还逐渐认识了金、银、锡和汞等其他金属的性质及其冶炼技术。

3. 酿造、染色和油漆

人类酿酒的历史十分久远,据记载我国在几千年前就掌握了酿酒、酿醋技术,关键环节是用了“曲”使谷物糖化和酒化。古埃及在三千多年前就造出麦酒,埃及和古罗马的葡萄酒也一直远近闻名。现在看来,这些酿造活动包含着一系列的生物化学反应。

我国古代的染丝技术相当发达,所用染料是从植物中加工提纯出来的如靛蓝染蓝、茜草染绛等。古代埃及生产亚麻布作为衣料,也用植物染料染成红、黄、绿等颜色。

漆器是我国古代的一项重要发明。早在禹夏时代,人们就将漆树汁处理后涂敷在物体表面,干后形成一层漆膜保护物体。后来人们还创造了桐油和漆合用的技术,增加了漆的亮度。这在当时的确是利用天然物质进行防腐的有效技术,直到近代仍有使用价值。

4. 造纸、火药

出土的实物表明,早在公元前1世纪,我国的西汉时期就制得了比较粗糙的麻纸。到了公元2世纪,东汉尚书令蔡伦研制出了质量较高的纸并组织人力批量生产。从此后造纸术在中国逐渐成熟并传到世界各地。

火药是我国四大发明之一。唐末宋初,我国已经将火药用于军事,当时的火药属黑火药,其主要成分是硝酸钾、硫磺和木炭的混合物。

5. 炼丹术和炼金术

我国是炼丹术出现最早的国家,到汉武帝时,在帝王的支持下炼丹术盛行。炼丹术的初衷是为了求得长生不老之药,但从现代化学的观点来看,当时的炼丹活动主要是将汞、铅和硫等物在炼丹炉中烧制成含汞或铅的化合物,即所谓的仙丹。

在阿拉伯国家和欧洲许多国家,由于受 Aristotle“一种元素能变成另一种元素”学说的误导,许多人试图将普通金属冶炼成黄金,因此进行了大量的化学实践活动,其内容涉及矿物冶炼、金属成分分析、无机盐制备等。当然,炼金术士

的愿望是不会实现的。

但这种旷日持久,范围极广的炼金、炼丹活动,在客观上极大地丰富了人类对金属、对矿物乃至对整个物质世界的认识,为人们积累了大量的实践经验,对后来化学学科的建立起到了重要的作用。

6. 医药化学

到了我国明代,著名医药学家李时珍在他的巨著《本草纲目》中记载的药物达 1892 种,其中包括无机药物 266 种,该书还对这些药物进行了较系统地分类。特别值得一提的是,该书记载着一些较为复杂的无机药物的加工制作过程,有的可算得上是典型的无机合成反应。

15、16 世纪以后,在欧洲也兴起了一个新的研究方向,即所谓“医药化学”。这一时期,一些医生不再相信炼金术中由普通金属制贵金属的说法,而是研究用化学方法制成药剂来医病,取得了很多成果,涉及到许多无机物和一些有机物的制备和性质。医药化学的发展进一步丰富了人们的化学知识。

1.1.2 近代化学的建立与发展

1. 元素概念的提出

对自然界认识逐渐增多,引发了人们对物质世界本质的探讨,我国古代有所谓的“五行说”,把金、木、火、水、土看成是构成万物的五种基本元素。

在古希腊,围绕物质世界的本源问题,出现过许多学说,有人认为万物之源是气,有的认为是火,等等,然而最具代表性和影响最大的有 Democritus 的原子论和 Aristotle 的四元素学说。Democritus 认为,宇宙万物是由最微小、坚硬、不可入、不可分的物质粒子构成,这种粒子叫原子。原子的性质相同但形状大小不同。世上万物之所以千差万别是因为构成这些物质的原子的大小、形状、数目和排列方式不同所致。而且认为原子总在不断地运动,运动是原子固有的性质。Aristotle 则认为,构成万物的本源是可被人感知的热、冷、干、湿这四种性质,并且根据这四种性质组合成火、气、水、土四种元素。通过改变物质的性质就能使一种元素变成另一元素。这种元素可以互变的观念在后来的几百年占据着统治地位,成了炼金术的理论依据。

历史发展到 17 至 18 世纪,炼金术的没落使一切有批判精神的科学家对 Aristotle 的物质观产生了怀疑。英国化学家、物理学家 Boyle 在他的名著《怀疑派化学家》一书中提出了元素的概念,书中写道:“我所指的元素,就是那些化学家讲得非常清楚的要素,也就是某种不由任何其他物体构成的原始的和简单的物质,或是完全没有混杂的物质,它们是一些基本成分,一切被称为真正的混合物都是由这些成分直接混合而成,并且最后仍分解为这些成分”。Boyle 提出构成物质世界的基本单位就是这样的元素。当然,从现代化学的观点,他所说的元

素实际上是单质,与现代化学中的元素意义内涵并不相同。Boyle 提出元素的重要意义在于他否定了“水、土、火、气”的四元素说,使人们逐渐从四元素说的束缚中解脱出来。

2. 科学燃烧学说的确立

人类使用火的历史已有几十万年,然而直到 18 世纪,人们一直没有弄清楚燃烧的实质。事实上,人类一直在探索这一问题。

在古代,我国的“五行说”(金、木、水、火、土),古希腊的“四元素说”(水、土、火、气)以及古印度的“四大说”(地、水、火、风)等,都认为火是构成世间万物的原初物质,甚至 17 世纪英国著名科学家 Boyle 也认为火是一种元素。

大约在 17 世纪初,德国化学家 J. J. Becher 和 G. E. Stahl 提出了所谓“燃素说”,在欧洲流行较广。按燃素说的观点,火是由元素细小而活泼的微粒构成的物质实体,这种火的微粒聚集在一起形成明亮的火焰,它弥散于大气之中给人以热的感觉,由这种火微粒构成的火的元素就是“燃素”。燃素说认为,燃素充满整个天地间,在大气、动植物和矿物中都有。

燃素说在欧洲占统治地位达一百多年,直到 1774 年法国化学家 Lavoisier 出色的研究工作才彻底推翻了燃素说并建立了科学的燃烧学说。

其实,在 Lavoisier 之前,已经有不少人通过燃烧和呼吸作用,通过实验发现空气中含有两种性质不同的气体,但受燃素说束缚,阻碍他们在认识上不能有所突破。然而这些积累为后来发现氧并获得正确燃烧理论奠定了基础。首先制得氧气的是瑞典的 Scheele,他利用加热某些硝酸盐(硝酸钾或硝酸汞)、氧化汞和碳酸盐(碳酸银或碳酸汞)等制得了氧气,他还用瑞典产的一种黑锰矿与浓硫酸混合,一起蒸馏制得了氧气,不过他当时把这种气体叫做“火气”。

1774 年英国化学家 Priestley 用一个大的聚光镜加热放在玻璃器皿中的汞煨灰(氧化汞),很快发现有气体放出,用水上集气法收集到这种气体后发现蜡烛在这种气体中燃烧火焰非常之大;把老鼠放在这种气体中比在等体积空气中存活时间约长四倍。同一时期 Lavoisier 也在研究燃烧现象,1774 年,他做了著名的金属煨烧试验:他先用天平精确称量锡和铅,分别放在曲颈瓶中,封闭后称金属和瓶的总重,然后加热使金属变为金属灰,再称重,发现总重没有变化。之后,他称金属灰的质量大于金属的质量。说明煨烧时,空气中的一部分物质与金属结合了,而且空气减少的质量等于金属灰增加的质量。Lavoisier 的下一目标是想使金属灰分解放出这种所谓的“固定空气”。当得知 Priestley 用聚光镜使汞煨灰分解放出气体的实验后,他马上重复了这种实验,得到了他最初称之为“上等纯空气”的气体。此后,Lavoisier 又进行了一系列氧化还原实验,直到 1777 年他正式把所谓“上等纯空气”命名为氧气(oxygen),他归纳总结了自己的研究结果,向巴黎科学院提交了名为“燃烧概论”的报告,从而建立了燃烧的氧学说。

至此,对燃烧的本质在经历前人几千年的探索之后终于有了科学的认识。氧学说在化学史上的意义不仅仅是对燃烧现象给出的科学的解释,更重要的是它在否定燃素说的同时,也使化学研究彻底摆脱了炼金术中关于“灵气”、“精灵”之类迷信思想的束缚,使化学研究真正建立在科学的基础上。因此多数化学史学家认为 Lavoisier 是近代化学科学的奠基人。

3. 原子-分子理论的建立

当元素概念形成后,人们通过化学实验发现,反应物与产物间有确定的质量比例关系,每种化合物中各元素的原子的质量比是一定的,此即定比定律。在此基础上,于 1800~1803 年间,Davy、Dalton 先后通过实验测定发现在一些化合物中各元素之间的质量比呈简单的比例关系,于是 Dalton 明确地提出了倍比定律:“当相同的元素可生成两种或两种以上的化合物时,若其中一元素的重量恒定,则其余元素在各化合物中的相对重量有简单的倍比关系”。这种简单比例关系对 Dalton 思考原子学说是一种有力的支持。

1803 年,在总结了自己和他人对气体运动的研究成果的基础上英国化学家 Dalton 提出了他的原子学说,指出:元素的最终组成称为简单原子,原子是不可见的,不可再分割的。它们在化学变化中保持其本性不变。同一元素的原子,其形状、质量及性质都相同,不同原子的形状、质量及性质各不相同,每一种原子的原子质量是它最基本的特征;形成化合物时,不同元素的原子以简单的比例数结合。Dalton 的原子论能比较好的解释当时已知的一些化学基本规律和许多化学实验结果,因此很快被化学界所接受。

就在 Dalton 提出并完善其原子学说的时候,法国化学家 Gay-Lussac 正在研究气体反应的规律,他发现 2 体积一氧化碳与 1 体积氧作用生成 2 体积碳酸气(二氧化碳),收缩 1 体积;1 体积氧与碳化合生成 2 体积一氧化碳,膨胀 1 体积,等等。联系到 Dalton 的原子学说中提出化学反应中各原子以简单数目相化合的观点,经推理他得出了如下气体定律:在同样的体积中,不同的气体的原子数目应该具有简单比。由此还可推出:体积相同的不同气体的质量比与相对原子质量之比也应当有简单的关系。Gay-Lussac 的气体定律与 Dalton 的原子学说在有些方面是一致的,而在有些方面却是尖锐对立的。因为 Dalton 认为不同物质的原子大小一定不同,因此在相同的体积中所含的原子数目也一定不会相等;而且,如果按 Gay-Lussac 的推理,那么由 1 体积氮和 1 体积氧化合生成 2 体积的氧化氮,一个氧化氮分子就只有半个氧原子和半个氮原子。这时,意大利物理学家 Avogadro 发现了问题之所在,提出了分子的概念并把分子与原子概念区别开来,指出在游离状态下单质或化合物能独立存在的质点是分子而非原子,而原子是参加化学反应的最小质点,当区分开分子和原子概念的不同后,Dalton 和 Gay-Lussac 的争论就不会存在。现在看来,Avogadro 的分子假说无