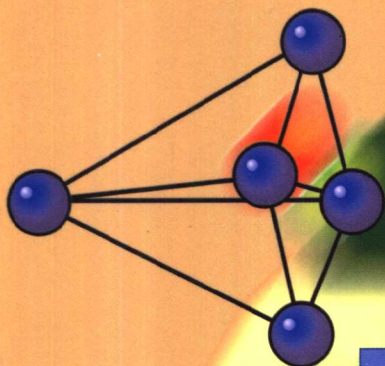


生活与科学文库



凌永乐 编著

# 化学概念和理论的发现

生活与科学  
文库

洞悉化学概念和理论的发现过程

科学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

化学概念和理论的发现/凌永  
乐编著. - 北京: 科学出版社,  
2001

(生活与科学文库)

ISBN 7-03-009072-1

I. 化… II. 凌… III. 化学-  
理论-研究 IV. O6-0

中国版本图书馆 CIP 数据核字  
(2000)第 85260 号

**科学出版社 出版**

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

**新蕾印刷厂 印刷**

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

**定价: 12.00 元**

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈北燕〉)

# 前言

初级中学化学课本开卷讲到：“元素是具有相同核电荷数（即质子数）的一类原子的总称。”我看这对于初学化学的学生不大好懂，教师也不易讲解。如果从物质组成的最简单的不能再分的部分，即从单质、原子结构、化学元素概念的产生和发展讲起，学生会理解得更深，教师也会讲得更透彻一些。我按照这一设想编写了这本书。

我在编写中着重叙述化学概念和理论的来龙去脉。化学概念或理论是化学历史发展到一定条件下产生的。化学元素周期系是在化学元素发现逐渐增多，元素性质的研究逐渐深入和原子量测

定逐渐精确的条件下建立的。分子构型是在物质旋光性的研究开始后出现的。它们不是由一位化学研究者，而往往是同时由几位研究者发现的，取得成功的则是锲而不舍者。去粗取精，去伪存真，由此及彼，由表及里，更是各化学概念和理论建立的必然过程。

有些情况下，化学研究者发现某一概念、理论看来是偶然的，但实际上这种偶然性是寓于必然性之中的。研究者在思考某一问题时，在他们的脑海中萦绕着外界事物给他们的启发。对于不思考问题的人，任何偶然性也是不会发生的。

本书有些篇目摘自我于1996年间在《化学教育》中发表的文章和1989年出版的《世界化学史简编》中的部分章节，应予说明。

我还编写了《化学元素的发现》和《化学物质的发现》两书，一并奉献给读者，请予以批评指正。

编 者  
2000 年秋

# 目 录

|                       |         |
|-----------------------|---------|
| 1. 化学元素概念的产生和发展 ..... | ( 1 )   |
| 2. 原子论 .....          | ( 8 )   |
| 3. 分子论 .....          | ( 16 )  |
| 4. 阿伏伽德罗常数和摩尔 .....   | ( 22 )  |
| 5. 原子量的测定和分子式的确立 ...  | ( 26 )  |
| 6. 分子组成摸索前进 .....     | ( 34 )  |
| 7. 化合价出现 .....        | ( 41 )  |
| 8. 分子构造 .....         | ( 49 )  |
| 9. 物质旋光性的研究 .....     | ( 56 )  |
| 10. 分子构型 .....        | ( 63 )  |
| 11. 分子构象 .....        | ( 72 )  |
| 12. 撬开原子 .....        | ( 80 )  |
| 13. 物质放射性的研究 .....    | ( 85 )  |
| 14. 同位素和核素 .....      | ( 89 )  |
| 15. 原子结构的探索 .....     | ( 94 )  |
| 16. 电子云和核外电子排布 .....  | ( 100 ) |
| 17. 原子间的结合 .....      | ( 109 ) |
| 18. 现代价键理论 .....      | ( 116 ) |
| 19. 正价和副价 .....       | ( 123 ) |
| 20. 分子间力 .....        | ( 129 ) |
| 21. 氢键 .....          | ( 135 ) |

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| 22. 晶体结构 .....                | ( 141 ) |
| 23. 金属键 .....                 | ( 146 ) |
| 24. 元素周期系的建立 .....            | ( 149 ) |
| 25. 元素周期系的再创建 .....           | ( 158 ) |
| 26. 溶解机理和溶液本质的论说 ...          | ( 165 ) |
| 27. 物质的溶解性 .....              | ( 168 ) |
| 28. 溶液的渗透压 .....              | ( 171 ) |
| 29. 溶液的依数性 .....              | ( 174 ) |
| 30. 电离理论 .....                | ( 177 ) |
| 31. pH值的由来 .....              | ( 182 ) |
| 32. 指示剂的应用 .....              | ( 185 ) |
| 33. 酸碱理论的演变 .....             | ( 188 ) |
| 34. 非水溶液 .....                | ( 196 ) |
| 35. 胶体溶液 .....                | ( 199 ) |
| 36. 质量守恒定律 .....              | ( 204 ) |
| 37. 化学反应的发生和进行 .....          | ( 208 ) |
| 38. 催化理论的发展 .....             | ( 214 ) |
| 39. 化学反应中的光、电、热效应<br>.....    | ( 219 ) |
| 40. 氧化还原反应和氧化数 .....          | ( 225 ) |
| 41. 金属活动顺序、电极电位和电离<br>势 ..... | ( 231 ) |
| 42. 链反应和自由基反应的研究 ...          | ( 237 ) |
| 附录 外国人名译名对照 .....             | ( 242 ) |

# 1 化学元素概念的产生和发展

关于元素的学说，即把元素看做构成自然界中一切实在物体的最简单组成部分的学说，早在远古就已经产生了。

就在公元前 4—前 2 世纪我国战国时代，有人认为水是组成万物的本原，又有人认为气是组成万物的本原，如《管子》中说：“水者，何也？万物之本原也。”《庄子》中有“故曰通天下一气耳。”之说。

到战国末年出现的记述上古历史文件的《书经》中记述着五行学说，原文是：“五行：一曰水，二曰火，三曰木，四曰金，五曰土。水曰润下，火曰炎上，木曰曲直，金曰从革，土爰（曰）稼穡。”这里的“润下”、“炎上”……都是表示物质的基本性质。就是说，水的性质润物而向下，火的性质燃烧而向上，木的性质可曲可直，金的性质可以熔铸改造，土的性质可以耕种收获。在稍后的《国语》中，五行较

明显地表示了万物起源的概念。原文是：“夫和实生物，同则不继。以他平他谓之和，故能丰长而物生之。若以同裨同，尽乃弃矣，故先王以土与金、木、水、火杂以成百物。”译成现代汉语是：“和谐”创造事物，“同一”不能连续不断。结合许多不同的东西在一起叫做和谐，因而能使物质丰盛，产生新物质。如果将相同的物质结合在一起，就会被抛弃。所以先王用土和金、木、水、火相互结合造成众多物质。

公元前 7—6 世纪间古印度的哲学家卡皮拉也提出和我国“五行”相似的“五大”，在印度加尔各答大学化学教授累埃著的《古代和中古印度化学史》中记述着：akasa（空）、vayu（气）、tejas（火）、ap（水）、kshiti（土）。

西方自然哲学来自希腊，生于公元前 6 世纪 20 年代，死于公元前 5 世纪 40 年代，被尊为希腊七贤之一的唯物主义哲学家泰勒斯认为水是万物之母；在公元前 5 世纪中叶活跃的思想家安拉克西米尼认为组成万物的是气；被列宁称誉为“辩证法的奠基人之一”的赫拉克利特认为万物由火而生；公元前 4 世纪的医生、哲学家安培多克勒综合了他以前哲学家们的见解，在他们所提出的水、气和火外，又加上土，称为四元素。著名的哲学家亚里士多德采用了另一种综合的方式，提出自然界是由热、冷、干、湿四种相互对立的“基本性质”组成的。它们不同的组合构成火（热和干）、气（热和湿）、水（冷和湿）、土（冷和干）四种元素。“基本性质”可以从原始物质中取出或放进，从而引起物质之间的相互转化。这样，宇宙的本源和世界的基础便不是物质实体，而是可以离开

实物而独立的性质了。性质第一性，实物第二性，这就导向唯心主义。

13—14 世纪，西方的炼金术士们相信一切物质的基本原质是硫、汞和盐。这里的硫不是今天所说的硫黄，而是指任何物体中可燃烧的部分。同样，汞是指可蒸馏的部分，盐是指留下的残渣部分。到 16 世纪，西方药物化学的代表人物——瑞士医生巴拉塞尔苏士提出，物质是由三种元素——盐（肉体）、汞（灵魂）和硫（精神）按不同比例组成的，为了医病，就要在人体中注入所缺的元素。这就把古代朴素的唯物主义论点引向无稽之谈。

不论是古代的自然哲学家，还是炼金术士们，或是古代的医药学家们，他们对元素的理解都是通过对客观事物的观察或是臆测的方式进行的。只是到了 17 世纪中叶，在欧洲由于科学实验的兴起，积累了一些物质变化的实验资料，才初步从化学分析的结果去理解有关元素的概念。

1661 年，英国科学家玻意耳在他的《怀疑派的化学家》一书中写道：“我所指的元素，就是那些化学家们讲得非常清楚的要素，也就是某种原始的、简单的或完全未经化合的物质，它们既不能由其他物体构成，也不是相互构成的，它们是一切被称为紧密化合的完全化合物的直接构成的成分和最终分解的成分。”

到 1789 年，法国化学家拉瓦锡在他出版的《化学概论》一书中谈到化学元素说：“关于元素概念，我的意思是表示组成物体的简单的和单个的微小粒子，关于它们，我们也许是什么也不知道，不过另一

方面，如果我们用元素或原质表示分析所达到的终点，那么我们至今还不能用任何方法分解一切物质。我们不能宣称那些我们认为简单的、不是由两种或甚至大量原质组成的物质是元素，因为这些原质还没有被分离，或者我们还没有方法分离它们，我们在用实验和观察证明物质是元素以前，只有假定它们是化合物。”

拉瓦锡还在他的书中列出近代化学第一张化学元素表（表 1.1）。表中一共列出 33 种化学元素，分为四类：从上到下第一类属于植物、动物、矿物三界并可看作是各种物质的元素的简单物质：光、热、氧、氮、氢；第二类是能被氧化并能成酸的非金属简单物质：硫、磷、碳、盐酸基、氢氟酸基、硼酸基；第三类是能被氧化并能成盐（原文 acidifiables（成酸）显然是 salifiables（成盐）之误）的金属简单物质：锑、银、砷、铋、钴、铜、锡、铁、锰、汞、钼、镍、金、铂、铅、钨、锌；第四类是能成盐的土类简单物质：石灰、苦土、重土、矾土、硅土。

从这个化学元素表可以看出，拉瓦锡不仅把一些非单质列为元素，而且把光和热也当作元素了。

拉瓦锡所以把盐酸基、氢氟酸基以及硼酸基列为元素，是根据他自己创立的学说——一切酸中皆含有氧。盐酸，他认为是盐酸基和氧的化合物，也就是说，是一种简单物质和氧的化合物，因此盐酸基就被他认为是一种化学元素了。氢氟酸基和硼酸基也是如此。

至于拉瓦锡元素表中的“土”（terreufes），在 19 世纪以前，它们被当时的化学研究者们认为是元素，

表 1.1 拉瓦锡的元素表 (1789)

|                                                                                                          | Noms nouveaux.      | Noms anciens correspondans.                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Substances simples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les élémens des corps. | Lumière.....        | Lumière.<br>Chaleur.<br>Principe de la chaleur.                            |
|                                                                                                          | Calorique.....      | Fluide igné.<br>Feu.<br>Matière du feu & de la chaleur.                    |
|                                                                                                          | Oxygène.....        | Air déphlogistiqué.<br>Air empiréal.<br>Air vital.<br>Base de l'air vital. |
|                                                                                                          | Azote.....          | Gaz phlogistiqué.<br>Mofete.<br>Base de la mofete.                         |
|                                                                                                          | Hydrogène.....      | Gaz inflammable.<br>Base du gaz inflammable.                               |
|                                                                                                          | Soufre.....         | Soufre.                                                                    |
|                                                                                                          | Phosphore.....      | Phosphore.                                                                 |
| Substances simples non métalliques oxidables & acidifiables.                                             | Carbone.....        | Charbon pur.                                                               |
|                                                                                                          | Radical muriatique. | Inconnu.                                                                   |
|                                                                                                          | Radical fluorique.  | Inconnu.                                                                   |
|                                                                                                          | Radical boracique.  | Inconnu.                                                                   |
|                                                                                                          | Antimoine.....      | Antimoine.                                                                 |
|                                                                                                          | Argent.....         | Argent.                                                                    |
|                                                                                                          | Arsenic.....        | Arsenic.                                                                   |
| Substances simples métalliques oxidables & acidifiables.                                                 | Bismuth.....        | Bismuth.                                                                   |
|                                                                                                          | Cobalt.....         | Cobalt.                                                                    |
|                                                                                                          | Cuivre.....         | Cuivre.                                                                    |
|                                                                                                          | Etain.....          | Etain.                                                                     |
|                                                                                                          | Fer.....            | Fer.                                                                       |
|                                                                                                          | Manganèse.....      | Manganèse.                                                                 |
|                                                                                                          | Mercure.....        | Mercure.                                                                   |
|                                                                                                          | Molybdène.....      | Molybdène.                                                                 |
|                                                                                                          | Nickel.....         | Nickel.                                                                    |
|                                                                                                          | Or.....             | Or.                                                                        |
|                                                                                                          | Platine.....        | Platine.                                                                   |
|                                                                                                          | Plomb.....          | Plomb.                                                                     |
|                                                                                                          | Tungstène.....      | Tungstène.                                                                 |
| Substances simples salifiables terreuses.                                                                | Zinc.....           | Zinc.                                                                      |
|                                                                                                          | Chaux.....          | Terre calcaire, chaux.                                                     |
|                                                                                                          | Magnésie.....       | Magnésie, base du sel d'Epſom.                                             |
|                                                                                                          | Baryte.....         | Barote, terre pesante.                                                     |
|                                                                                                          | Alumine.....        | Argile, terre de l'alun, base de l'alun.                                   |
|                                                                                                          | Silice.....         | Terre siliceuse, terre vitrifiable.                                        |

或者说，被认为是没有方法分离的简单物质。“土”在当时表示着这样一些共同的性质，如具有碱性、加热时不易熔化，也不发生化学变化，几乎不溶于水，与酸相遇时不冒气泡。这样，生石灰就是一个典型的“土”，重土是氧化钡，苦土是氧化镁，矾土是氧化铝，硅土是氧化硅。在今天，它们属于碱土族元素或土族元素的氧化物。这个“土”字也由此而来。

在今天我们看来，不论是玻意耳，还是拉瓦锡，他们都把元素和单质两个概念混淆或等同起来了。

19世纪初，英国化学家道尔顿创立了化学中的原子学说，并着手测定原子量，化学元素的概念开始与物质原子的概念联系起来，使每一种元素成为具有一定重量的同类原子。

1841年瑞典化学家贝齐里乌斯根据已经发现的一些元素，如硫、磷等，能以不同的形式存在的事实，提出同素异形体的概念，即相同的元素能够形成不同的单质。这就表明，元素和单质的概念是有区别的。

俄罗斯化学家门捷列夫在19世纪后半叶建立化学元素周期系，明确指出元素的基本属性是原子量。他认为元素之间的差别集中表现在不同的原子量上。他提出应当区分(简)单(物)质和元素两个不同的概念，指出在氧化汞中并不存在单质金属汞和气体氧，只是元素汞和氧，它们以单质存在时才表现为金属和气体。

到19世纪末20世纪初，电子、X射线和放射性相继被发现，引导科学家们开始对原子结构进行研究。1913年英国青年科学家莫斯莱系统地研究了各种元素制成的对阴极所得X射线的波长，指出元素

的一个特征是这个元素原子的核电荷数，也就是后来发现的质子数。

同年英国化学家索迪在研究放射性元素中，发现某些放射性元素相互之间不能用化学方法分开，也不能与某些天然的非放射性元素分开。他为了说明这种现象，引用了同位素的概念。同位素就是具有相同核电荷、但不同原子量的同一种元素的异形体。同一种元素的同位素位于化学元素周期表中同一个方格的位置上，是同一种元素，但原子量不等。

此后，英国物理学家阿斯登发明了质谱仪，实验证明绝大多数元素都有同位素，一种元素的原子量是同位素质量按同位素在自然界中存在的百分含量求得的平均值。

这样，如果把同位素看作是几种不同的单独的元素显然是不合理的，因为决定元素原子特征的不是原子量，而是它的核电荷数。

1923年，国际原子量委员会作出决定：化学元素是根据原子核电荷的多寡对原子进行分类的一种方法，把核电荷相同的一类原子称为一种元素。

这就是今天的化学元素概念。

## 2. 原子论

关于物质是由微小粒子组成的论说，和关于物质是由一些基本原质组成的论说一样历史悠久。

公元前 5—前 4 世纪间，我国古哲学家墨翟（公元前 479—前 381 年）死后，他的学徒们编辑了他的言论《墨子》，其中讲到：“非弗斲，则不动，说在端。”，“端，体之无序最前者也。”等。前一句里的“斲”就是“斫”，意思是说，不能分成两半的物体是不能斫开的，也就不能对它有所动作，它便是端；后一句话的意思是说：“端”是组成物体（“体”）的不可分割（“无序”）的最原始的东西（“最前者”）。这就是说，一切物质都是由不能再分割的“端”组成的。

差不多在同一时期里，古希腊的留基伯和德谟克里特等人都提出了类似的学说。德谟克里特说：一般所说的甜的、苦的、冷的、热的以及有色的，其实都是许许多多原子和一种空虚。”又说：“原子诚然是自然界的实体，一切都从原子产生，一切也分解成原子。现象世界的经常不断的毁灭并没有任何意外结

果，新的现象又在形成，但是作为一种固定的东西原子本身却始终物质的基础。”他创造了希腊文 atom 一词表示原子。这一词中的“a-”表示“不”；“-tom”来自“temnō”，表示“分割”。全词就表示“不可分割的”。今天英文中的 atom、德文中的 atom、法文中的 atome 和俄文中的 атом 都由这一词而来。

公元前 4—3 世纪间，希腊的伊壁鸠鲁继承并发扬了德谟克里特的原子说。他在德谟克里特认为大小和形态是原子的主要性质的基础上，提出重量应当包括在主要性质之内。

公元前 1 世纪，古罗马的唯物主义者卢克莱修写下了著名的哲学诗篇《物性论》，全面系统地叙述了古代的原子论。卢克莱修认为构成自然界一切物体的“原初物体”（原子）是永恒不变的、不可破坏的。它们具有密度和重量，但小得看不见。

印度加尔各答化学教授累埃在他的书中也谈到古印度的“原子”说。他说在纪元前 5 世纪间，古印度哲学家蹇拏陀（Kanada）提出和德谟克里特相似的学说，从纪元前 2 世纪起在佛教和耆那教的著作中得到发展，把原子的梵文名拼成拉丁文字，先名 anu，微小之意，后来又名为 paramanu，是极微小的意思。

到 18 世纪末，在欧洲，随着工业革命的发展，产生了较大规模的化学工业，要求制定合理的工艺制造过程。因此，首先必须确定各种物质的组成和化学反应过程以及在反应过程中各物质间量的关系。

虽然这个时期欧洲各国的化学家们在科学实验的基础上进行了定量的研究，相继提出进行化学反应的（相）当量、物质质量守恒、物质定组成等定律，为

解决上述任务提供了一定条件，但是对物质化学成分和化学反应过程的研究只有深入到物质结构方面，才能进一步获得成效。

在这样的历史条件下，不少科学研究者从科学实验的基础出发，重新提出古代自然哲学家们关于物质结构的颗粒学说。英国道尔顿就是其中有代表性的一位。

道尔顿出生在英国英格兰北部科克冒斯(Cockermouth)附近一个乡村伊格尔费德(Eaglesfield)，在乡村学校接受教育，12岁就成为这个学校的教师，15岁到肯达尔(Kendal)一所较大的学校任教，27岁到曼彻斯特(Manchester)新学院(New College)担任数学和自然哲学教师，6年后到伦敦、爱丁堡(Edinburgh)、格拉斯哥(Glasgow)、里兹(Leeds)、伯明翰(Birmingham)等地教授数学和化学。他一生勤奋求知，自制温度计、气压计等简单仪器，进行科学实验，从21岁起就开始作气象观测，直到他临终前一天，整整坚持57年，共观测20万次以上，还测定不同地区、不同高度大气组成和各种气体受热膨胀程度及在水中的溶解性等，写下若干篇论文，1822年被推选为英国皇家学会会员，1826年接受英国政府授予的金质奖章，1832年获牛津大学法学博士学位，还荣获法国巴黎科学院外国通讯院士、德国柏林科学院名誉院士和其他一些国家的荣誉头衔。

1803年10月21日道尔顿在曼彻斯特文学艺术哲学协会上宣读一篇论文《论水对气体的吸收》，第一次提到他关于物质组成的粒子论说。他认为这种吸收与压力以及组成气体粒子的轻重、大小以及简单和复杂有关，并列出一一些气体和其他物质最小粒子的相

对重量。

1808年道尔顿发表《化学哲学新体系》一书，在这本书的第一部分第二卷第二章《论物质的组成》中写着：“……明显使我们得出结论，看来是普遍被接受的，一切可感觉到的物体都是由大量非常小的微粒，或物体的原子，依靠吸引力结合而成。……任一物体的基本粒子，例如水的基本粒子，重量和形状等都相同。……因此我们可以作出结论说，一切均匀物体的基本粒子的重量、形状等都完全相同。换一句话说，水的每一粒子和水的其他每一粒子相同，氢的每一粒子和氢的其他每一粒子相同，……”。

接着在第三章《论化学结合》中提出物质组成的一系列“最简单规则”，列出更多的“简单原子”和“复合原子”的相对重量，绘出一些“简单原子”和“复合原子”的图式（图 2.1），组成他的原子论。

道尔顿的物质组成“最简单规则”是：

“如果有两种物质 A 和 B，它们按下列规则，从最简单开始进行结合，就是：

1 原子 A + 1 原子 B = 1 原子 C，二元的；

1 原子 A + 2 原子 B = 1 原子 D，三元的；

2 原子 A + 1 原子 B = 1 原子 E，三元的；

1 原子 A + 3 原子 B = 1 原子 F，四元的；

3 原子 A + 1 原子 B = 1 原子 G，四元的；

……

我们在研究一切化学结合中，可以采用下列一般规则作为指导。

第一，当两物质只有一种结合时，没有相反的理由，必须假定是二元的；