

前 言

化学是研究物质的组成、结构、性质和变化的科学。

早在有记载的历史以前，人类的生活和生产活动就和化学发生了密切的联系。如制陶、酿造、制药、制革、染色、油漆、冶金等，都是化学工艺。

历史发展到了今天，人类的衣、食、住、行，社会的进步，更是离不开化学了。我们吃的味精、糖、醋、酱油，喝的酒，穿的尼龙、涤纶，盖房子用的水泥、油漆、钢筋，造机器用的钢铁，种庄稼用的化肥，原子反应堆用的铀，电子计算机用的硅半导体等等，都得靠化学知识才能提炼和制造。这里面都有丰富多采的化学变化。

但是，化学知识虽然这么用途广泛，化学变化虽然这么丰富多采，而引起这些化学现象的本质原因到底是什么？在量子化学诞生以前，还讲不出更多的道理来。

许多化学发明，并不是有计划实验的结果，而是偶然的发现。现在工业上用得很多的不锈钢，当初在实验室里炼出来，人们并不知道它有不生锈的特点，把它当作废料扔进了垃圾箱。以后经过风吹雨打，它居然不生锈，这才引起了人们的注意。半导体锗被发现后，人们并不知道它有半导体特性，使它

“失业”了一百多年。另一方面，为了合成一种需要的物质，却又要在这浩如烟海的物质世界中长期摸索，往往经过千百次失败，最后才获得成功。

这一切都说明目前化学家的工作还有很大的盲目性，好比人在黑暗中摸索，要走很多弯路才能达到目的地。

能不能找到一盏明灯照亮化学家的航程？能不能让千百年来事倍功半的辛劳结束？直到本世纪初，人们还没法回答这样的问题。现在，这个问题有了答案，量子化学建立了，量子化学就是这盏明灯。

量子化学是化学科学中的一个分支。它是应用量子力学的规律和方法来处理和研究化学问题的一门学科。

量子化学理论建立以后，下面这种令人神往的境界就不再是梦想：一个化学家走进试验室之前，就已经在电子计算机的帮助下设计好了实验程序。他对将要进行的工作充满必胜的信心。过去那种因多次试验失败而引起 的犹豫和不安将不会再有了。

量子化学理论的建立使化学这门科学正在发生革命，它将使辛辛苦苦摇试管的化学“工匠”变成操纵计算机的、神机妙算的现代化学家。

要是早知道有这样的妙法该有多好！然而历史的进程从来不是在平坦的大道上一往直前的。著名德国物理学家赫尔姆霍茨(1821-1894)曾经说过：“我不熟山路,缓慢而吃力地攀登，……等到最后登上峰颠的时候，才羞愧地发现，如果当初具有找到正确道路的智慧，本来有一条阳关大道可以直达顶

峰。”这不仅是他个人的体会，整个科学发展的进程又何尝不是这样！要是没有先前那些曲折的攀登，连山顶也达不到，又怎能俯瞰下面那宽阔的路径呢？

科学上任何新的发现都不是无源之水，它们全是奠基在前人所摸索得到的知识的基础之上的。现在，为了弄懂量子化学这门新的学科，先让我们沿着化学历史的漫漫长途，回顾一下化学是怎样一步步地发展起来的。

一 从原始化学到量子化学

人类从开始用火就跟化学打交道

(一)

人类在原始时代就知道用火。开始是从野火引来火种，慢慢地在实践中又发明了摩擦生火。

火就是燃烧现象的一种表现，燃烧是一种化学变化。人类从开始用火那一天起，就和化学打交道了。

发现摩擦生火，正如恩格斯所说，这是“人类对自然界的第一个伟大胜利”（《自然辩证法》，人民出版社 1971 年版，第 92 页）“因为摩擦生火第一次使人支配了一种自然力，从而最终把人同动物界分开。”（《反杜林论》，人民出版社 1970 年版，第 112 页）。火逐渐成为人类改造自然的强大手段。在熊熊的烈火中，我们的祖先用粘土制成了陶器，还由矿石炼出了金属。

(二)

制陶和冶金是两种最古老的化学工艺。

公元前 8000 年到公元前 6000 年，在新石器时代早期，我国就开始了陶器制作。在古埃及、西南亚、印度、波斯、希腊等地，制陶工艺也都在新石器时代一开始就出现了。

我国商代（大约公元前十六世纪到公元前十一世纪），制陶工艺已经发展到相当高的水平。这时的陶器质地坚固，造型优美，器面光滑美观，器形也丰富多采。

公元前 1370 年左右，埃及就会用钠碱（天然碳酸钠）和碎石英在烧锅里共熔，大规模地生产玻璃；还会制作漂亮的带釉陶器。

冶金方面，在新石器时代晚期，人类已经开始加工和使用金属。最先使用的是红铜，可能来源于天然铜。

在西南亚和埃及，大约公元前 3000 年左右进入青铜时代，印度稍晚一些。青铜是铜和锡的合金。

我国的青铜时代相当于历史上的夏（大约公元前二十一世纪到公元前十六世纪）、商、西周（大约公元前十一世纪到公元前 771 年）和春秋（公元前 770 年到公元前 476 年）。商代中期，炼铜技术已经相当高超。大量出土的那个时期的青铜器，造型大方，制作精致，花纹朴实，表明那时我国劳动人民已经熟练地掌握了熔炼青铜、精工制范和同时大量浇铸等工艺技术。

公元前 2000 年左右，中亚已经发明了一种炼铁的有效方法。到了公元前 1400 年左右，小亚细亚的赫梯人已经掌握了冶铁技术。

我国在春秋战国（战国时期在公元前 475 年到公元前 221 年）之际，也出现了炼铁技术。我国出现炼铁技术虽然比较晚，但是西方早期所炼的都是块炼铁，我国在产生块炼铁技术不久，就很快发展出生铁冶铸工艺，而西方国家出现生铁却

是在公元十三世纪末和十四世纪初，比我国晚 1300 年。

除了制陶和冶金，酿造、染色和油漆也是古老的化学工艺，都在几千年前就已经发展起来了。

从公元前 8000 年，一直延续到大约公元前三世纪，这是化学发展的第一阶段——实用化学工艺时期。这一时期经历了人类的原始社会时期和奴隶社会时期。

(三)

在这一个漫长的时期里，人们除了在实践中摸索化学工艺方法外，对于物质的组成和结构也开始有了一些朴素的唯物主义的认识。他们探讨宇宙的构成、物质的连续性问题，导致了元素论和原子论的产生。

“元素”这个词最先是由古希腊哲学家柏拉图(前 427-前 347)使用的。古希腊哲学家亚里士多德(前 384-前 322)发展了柏拉图的思想，提出水、火、土、气是组成宇宙的四大元素。这就是著名的“四元素说”。我国古代最有影响的是“五行说”，认为金、木、水、火、土是组成万物的基本元素。

公元前 500 年，印度哲学家康纳德提出物质是由微小粒子构成的思想。他认为，这种粒子还可以由比它本身还小的、不能再分割的某些粒子组成。这和我国哲学家墨翟(约前 468-前 376)的观点很相似。同时，古希腊哲学家德谟克利特(约前 460-前 370)也提出万物都由极微小的、坚硬而不可穿透的、不可分割的粒子组成的观点。他首先把这种粒子叫做原子。这个词的希腊文原义是不可分的，我国著名翻译家严复(1853-1921)在《天演论》里曾经把它译成“莫破质点”。

(四)

实用化学工艺时期的特点是：做实验的人不探讨理论，只摸索有效的工艺方法；探索理论的人（大多是哲学家）又不做实验。

这种理论和实践脱节的状况对两方面的发展都很不利。

炼丹术和炼金术 —— 原始的化学

(一)

大约到公元前三世纪，化学发展进入了第二个阶段，这就是炼金术时期。

炼金术起源于我国。因为我国主要不是以炼金为目的，而是以炼丹为目的，所以叫炼丹术。所谓炼丹术，是企图从普通药物炼制出长生不老药“金丹”的方术。

炼丹术是封建社会的产物，是适应封建统治者、贵族长生不老的欲望而产生的，是在他们的支持下发展起来的。

公元二世纪，东汉（公元 25 到 220 年）魏伯阳著的《周易参同契》是现在所能看到的世界上最早的一部炼丹著作。公元四世纪，东晋（公元 317 到 420 年）葛洪（284-364）所著《抱朴子·内篇》二十卷，是炼丹术的重要著作。

中国的炼丹术在公元七到九世纪传到了阿拉伯，使阿拉伯的炼金术发展起来。阿拉伯的炼金术的侧重点是企图炼出一种“哲人石”，说这种哲人石能把贱金属变成黄金，所以叫炼金术。

公元十一到十二世纪，炼金术又从阿拉伯传到了欧洲。

在中世纪很长时间里，由于封建领主和反动教会的钳制，欧洲文化发展缓慢，炼金术也没有怎么超出阿拉伯的水平。

炼金术一直流传到十六世纪。

(二)

炼丹家炼制金丹，认为黄金入火百炼不销，埋入土里长期不朽，所以人服用金丹也能长生不老。实际上，从对著名丹书的分析，我国炼丹术所炼制的丹，主要是四氧化三铅和硫化汞，吃了不但不能长生不老，反而会被毒死。这种炼丹术的理论根据是虚妄的，它的目的——长生不老也只是愚昧的空想。

炼金家的理论叫“三元素说”，所谓三元素指的是汞、硫、盐。不过他们所说的“元素”，实际上不是指物质，而是指物质的某些基本性质。比如：汞代表光泽、挥发性、可熔化性和延展性 硫代表颜色、硬度、化学亲合力和可燃性 盐代表凝固性和耐火性。他们认为金属都是由这三种元素组成的，增减各个成分，改变它们之间的比例，就可以使贱金属变成贵金属。他们所追求的哲人石，他们认为是一种具有完美性质的物质，把这种物质投入到熔化的贱金属里，就可以改变贱金属的成分和性质，把它们变成贵金属。这种理论完全是站不住脚的，所谓具有完美性质的哲人石也是根本不可能存在的。

(三)

不过，炼丹家和炼金家认为物质可以变化的思想，具有自发的辩证法性质。他们做了大量的实验工作，积累了丰富的化学知识，掌握了一些化学实验技术，提供了一些化学实验用具。对化学发展作出的贡献还是不可磨灭的。

所以恩格斯把炼金术叫做化学的“原始形式”（自然辩证法》第 162 页）。适应封建社会的实际情况，作为化学发展的一个阶段，也诚如恩格斯所指出的，“炼金术在当时还是必要的。”（《反杜林论》第 263 页）

医药化学时期和波义耳的化学元素

（一）

从公元十五世纪到公元十七世纪，由于欧洲资本主义生产的萌芽和发展，动摇了封建领主和反动教会的统治，在文化、艺术、科学领域里出现了一股新的思潮，促进了这些领域里的学术繁荣。这就是所谓“文艺复兴”时期。

在这一时期里，化学也从炼金术所追求的不切实际的目标中解脱出来，开始注意医疗药物的研究，这样就开始了医药化学的发展时期。

十六世纪初叶，以瑞士医生和化学家巴拉赛尔苏斯（1493-1541）作为代表的学派，首先批判了炼金术的虚妄目的，呼吁把化学知识应用到医疗实践上来。在他的带动下，一些医生转而研究化学，他们开始用化学方法制成药剂（主要是无机物）来治病。

这一时期，我国仍然停留在封建社会阶段，人民的思想遭到严重禁锢。尽管我们曾经开创过作为化学“原始形式”的炼丹术，却迈不开新的步伐，来迎接医药化学的新时期。不过在这一时期，我国在医药方面，继承了古代的“本草学”，并且加以发展。我国明朝（公元 1368 到 1644 年）伟大医药学家李时

珍(1518-1593)撰著的《本草纲目》，就是一部闻名世界的巨著。李时珍也很重视化学药物的医疗作用，收集整理了 357 种矿物药物的知识资料，还详细记述了许多无机物的性能和制备方法。

(二)

医药时期的化学，虽然在实践上突破了炼金术的束缚，但是这一学派在理论上也没有什么新的进展，仍然信奉炼金家的‘三元素说’。

这个时期，只有英国的化学家波义耳^① (1627-1691)，在把化学确立为科学的道路上，迈出了重要的一步。他分析和综合了前人提供的资料，并且亲自进行了许多化学实验，引进了定量的科学方法。公元 1661 年，他出版了《怀疑派的化学家》一书，批判了‘四元素说’和炼金术的种种谬论，给化学元素下了一个比较科学的定义：“元素应当是某些不由任何其他物质所构成的原始的和简单的物质或者是完全纯净的物质，”“它们应该用一般化学方法不能再分解成更简单的某些实物。”

这样，波义耳就在历史上第一次为元素确定了科学的概念。从此，化学就逐渐转移到分析研究物质的元素和化合物的方向上，使化学的研究任务明确了，并且从医药化学的附庸下分化出来，形成了一门独立的科学。正是在这个意义上，恩格斯说：“波义耳把化学确立为科学。”（《自然辩证法》第 163 页）

^①波义耳也译作玻意耳

化学史上第一次形成一个真正的 理论体系——燃素学说

(一)

从公元十七世纪末到十八世纪七十年代，是化学发展的燃素时期。

古代，人们在用火的同时产生过不少关于火的学说。十七世纪以后，随着资本主义的发展，尤其是冶金工业的普遍发展，燃烧现象的研究越来越受到重视。

1669年，德国化学家贝歇尔(1635-1682)认为，每种可燃物都含有一种叫燃素的東西，燃烧的时候这种燃素就分解出来。1702年，他的学生、德国化学家斯塔耳(1660-1734)把他的观点发展成为燃素学说，认为燃素是实在的物质，金属锻烧成灰烬，就是失去燃素的结果。矿石和煤炭一起燃烧，可以炼得金属，这是因为矿石是和灰烬相当的东西，煤炭是富有燃素的东西，燃素由煤炭输入矿石，矿石得到燃素就又变成金属。

燃素说就这样不仅用来解释燃烧现象，还能够比较圆满地解释其他许多化学变化，所以风行一时，统治化学界一百年之久。

(二)

燃素学说是化学发展史上第一次形成的一个真正的理论体系。它摆脱了炼金家的错误观点，摆脱了炼金家的神秘目的，正如恩格斯所指出的，它使化学“从炼金术中解放出来”(《自然辩证法》第9页)，为化学的进一步发展奠定了基础，在历

史上所起的积极作用是不可抹煞的。

但是，这个学说的理论存在严重的矛盾。不仅人们无论如何也找不到‘燃素’的实体，而且金属燃烧后失去‘燃素’，重量却反而增加，这也无法解释，除非假定燃素具有“负质量”，而这又是难于想象的。

其实，燃素学说是形而上学机械论的产物。当时的经验主义科学家把自然界各种现象都用一些什么力或者什么素来解释，恩格斯把这些‘素’叫做‘臆想出来的东西’（《反杜林论》第10页），燃素就是这样一种东西。

（三）

直到1777年，法国化学家拉瓦锡（1743-1794）继英国化学家普利斯特列（1733-1804）制出氧而提出燃烧的氧化学说之后，燃素说才被推翻。

燃烧的氧化学说认为燃烧是可燃物质和氧化合所产生的现象。而燃素学说用失去燃素来解释燃烧现象，是错误的。但是应该指出，在燃素学说指导下的许多化学研究成果，却往往还是正确的。因为，只要我们把燃素学说中的所谓“失去燃素”用“氧化”来代替，许多化学变化就可以得到正确的解释。

恩格斯曾经把燃素说和黑格尔的唯心主义辩证法相比。他指出辩证法在黑格尔那里是倒立着的，必须把它倒过来之后，说：“在自然科学本身中，我们也常常遇到这样一些理论，在这些理论中真实的关系被颠倒了，映象被当作了原形，因而必须把这些理论同样地倒过来。这样的理论常常在一个长时期中占统治地位。”在化学中，燃素说经过百年的实验工作提

供了这样一些材料，借助于这些材料，拉瓦锡才能在普利斯特列制出的氧中发现了幻想的燃素的真实对立物，因而推翻了全部的燃素说。但是燃素说者的实验结果并不因此而完全被排除。相反地，这些实验结果仍然存在，只是它们的公式被倒过来了，从燃素说的语言翻译成了现今通用的化学的语言，因此它们还保持着自己的有效性。’（《自然辩证法》第32-33页）

拉瓦锡为近代化学开了路

—— 燃烧的氧化学说

（一）

关于燃烧的正确理论，是十八世纪后期才找到的。其实，早在十七世纪，就有不少人通过燃烧和呼吸的研究，认识到空气里有两种性质截然不同的气体。但是由于他们对燃素说深信不疑，所以不能使自己对空气的认识再深化。

直到 1773 年，瑞典化学家舍勒（1742-1786）首先取得比较纯净的氧气，并且对它进行了研究。1775 年，他把两年前的研究成果写成《论火和空气》一书，这本书直到 1777 年才出版。1774 年，英国化学家普利斯特列也制得了氧气，所以人们认为是他首先发现了氧气。过了三年之后，舍勒的书出版，人们才知道舍勒发现氧气比普利斯特列还早。不过他们两人取得氧气的方法是完全不同的，都是独立完成的。

舍勒和普利斯特列虽然制得了氧气，但是他们都不能摆脱燃素说的束缚，力图把自己的新发现纳入燃素说的既有的范畴里去，结果，正如恩格斯在马克思的《资本论》第二卷‘序

言”里所说：“这种本来可以推翻全部燃素说观点并使化学发生革命的元素，在他们手中没有能结出果实。”（《马克思恩格斯全集》第24卷第20页）

法国化学家拉瓦锡具有卓越的胆识。他大胆地用实践去检验旧理论，而不是让后者去禁锢前者。在普利斯特列把他的发现告诉了拉瓦锡后，拉瓦锡立刻在这个基础上又做了大量精确的实验和观察，终于找到了燃素说错误的根源，建立了正确的氧化学说。

（二）

公元1777年，拉瓦锡发表了题目是《燃烧概论》的报告，全面阐述了他的燃烧理论。这篇报告的要点是：燃烧能够放出光和热；有氧气存在，物质才能燃烧；物质燃烧的时候吸收了氧气，所以燃烧后的产物变重了，增加的重量等于氧气的重量；金属和非金属的燃烧产物性质不同。拉瓦锡揭开了燃烧之谜，给了燃素说致命的打击。

1783年，拉瓦锡在英国物理学家、化学家卡文迪许（1731-1810）所做的实验的后发下，又进行了水的合成和分解的实验，用精确的实验证明了水是由氢和氧两种元素组成的。拉瓦锡还定量研究了酒精和一些有机物的燃烧，分析了燃烧后产生的水和二氧化碳。在大量定量实验的基础上，他建立了科学的燃烧的氧化理论，并且提出了物质在化学变化前后总质量不变的质量守恒定律。

（三）

拉瓦锡建立了燃烧的氧化学说，从此，人们才知道氧是具

有确定性质的、可以度量、可以采集的气体物质，它和无法找到的、神秘的“燃素”毫无共同之处。化学科学这才开始有了自己的正确的理论体系，可以按照物质的本来面目去进行了研究。

正是从拉瓦锡建立燃烧的氧化学说开始，近代化学才有了蓬勃发展的条件。

道尔顿为近代化学发展奠定了 基础——科学的原子论

(一)

前面第一节已经讲过，远在公元前化学工艺时期，一些哲学家就在猜测关于物质的构成问题，并且提出了带哲学色彩的古典原子论。

但是，他们的假说并没有得到实验的证明。

原子到底存在不存在？这只能在科学实践中去寻找答案。

(二)

1803年，英国化学家道尔顿（1766-1844）在前人和他自己大量实验的基础上，把哲学推测变成了科学理论，提出了科学的原子论。

道尔顿把原子和科学的化学元素概念明确地联系了起来，这是道尔顿的科学原子论的一个特点。这个理论的基本要点是：

第一，一切元素都由原子构成。原子是不可再分割的微

粒，它们既不能创造，也不能毁灭。它们在一切化学变化中保持自己的本性不变。

第二，同种元素的原子，形状、质量和各种性质都相同，不同种元素的原子，形状、质量和各种性质各不相同。每一种元素的最基本特征是它的原子的质量。这一点是道尔顿原子学说的核心。

第三，不同元素的原子以简单数目的比相互结合，就形成各种化合物。化合物的原子叫做复合原子。复合原子的质量等于所含各种元素原子质量的总和。同一化合物的复合原子，它的形状、质量和性质也必然相同。

道尔顿的原子论使当时所知道的一些化学基本定律（质量守恒定律、定比定律和倍比定律）得到了统一的解释，因此很快被化学界所接受。

道尔顿在提出他的原子学说的同时，还着手原子量的测定工作。1806年，他发表了第一张原子量表。由于原子的绝对质量太小，不好测量，他就以最轻的原子氢的原子质量作为标准，把它定做1，根据化合物里各元素的质量比测出其他原子对氢原子的相对质量（就是倍数），定做它们的原子量。虽然他测定的原子量不尽正确，但是采用相对质量的原则却一直沿用到今天。

（三）

道尔顿的原子学说是化学理论的重大突破，它为近代化学的发展奠定了基础。因为化学作为一门重要的自然科学，它所要说明的现象本质正是原子间的结合和分离。道尔

顿恰恰抓住了这一核心和最本质的问题，主张用原子的结合和分离来说明各种化学现象和各种化学定律间的内在联系。这一学说经过不断的完善，终于成为说明化学现象的统一理论，因此它对化学发展的意义，无论从深度和广度上说，都超过了燃烧的氧化学说。

恩格斯对道尔顿的原子论给予了高度的评价，认为他的成就是“能给整个科学创造一个中心并给研究工作打下巩固基础的发现”（《自然辩证法》第96页），并且指出：“化学中的新时代是随着原子论开始的（所以，近代化学之父不是拉瓦锡，而是道尔顿）”（《自然辩证法》第269页）。

道尔顿原子论在化学发展史上虽然贡献很大，但是毕竟限于当时科学发展的水平，以及机械论、形而上学自然观的影响，使它还存在一些缺点和错误，主要表现在：

第一，道尔顿认为原子是组成物质的“最后质点”、“不可再分割的质点”，因而否定了物质的无限可分性和它的不可穷尽性，否认了任何物质都是矛盾的统一体。后来放射性元素的发现证明原子仍然具有复杂的内部结构，证明原子可以蜕变和分裂，只不过在化学反应的条件下，原子才是不可再分的。

第二，他忽视了原子和分子的质的区别，把化合物的最小微粒也看做原子，叫它复合原子，曾经造成了一些混乱。1811年，意大利物理学家阿伏伽德罗^①（1776-1856）以法国化学家

^①阿伏伽德罗也译作阿佛加德罗。