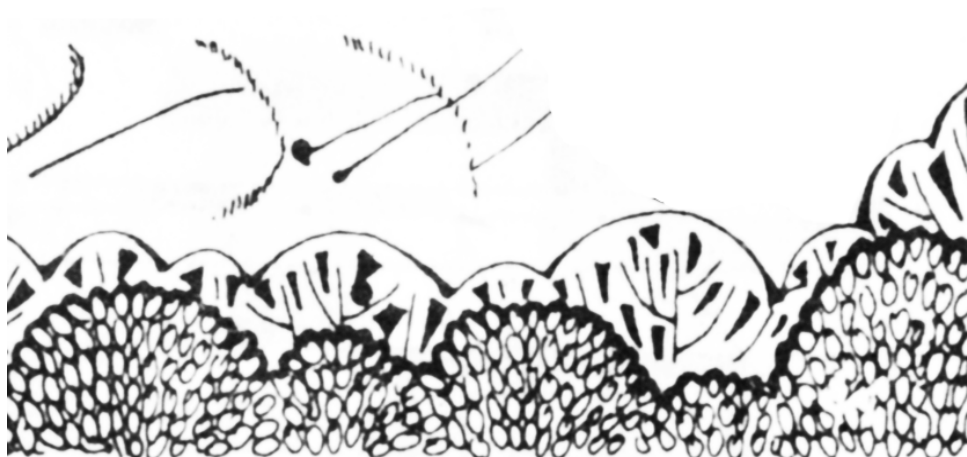


# 化学概览

## (二)

文强 编著



# 目 录

化学概念 .....	1
化学的高级理性概念群 .....	1
化学的系统理性概念群 .....	4
化学结构 .....	10
化学结构概念的演化 .....	10
现代化学结构概念 .....	13
化学结构与化学过程的统一 .....	19
化学结构观念的作用 .....	23
化学亲合观 .....	26
亲合观的历史渊源 .....	28
机体论的亲合观 .....	31
机械论的亲合观 .....	37
电力论的亲合观 .....	42
统计性的亲合观 .....	46
亲合观与化学思想发展 .....	51
化学过程学说 .....	55
化学过程与过程 .....	56
化学过程与状态 .....	67
化学过程与时间 .....	70
化学过程的认识方法 .....	75
化学时空 .....	80
自然科学中的时空概念 .....	80
化学时空概念的发展 .....	87
化学时空的特点与度量 .....	96
化学前沿 .....	104
化学前沿的现状 .....	105

化学前沿发展的途径 .....	110
化学前沿发展的动力 .....	118
化学前沿发展的趋势 .....	121
化学革命 .....	124
化学革命的实质 .....	124
化学革命的动因 .....	129
化学革命的模式 .....	135
历史上的化学革命 .....	141
未来化学革命的展望 .....	149

## 化学概念

### 化学的高级理性概念群

#### 一、19世纪化学概念群的变革

初级理性概念群对化学的研究对象作出了较为明确的规定,化学从此走上了独立发展的道路。到了19世纪,化学有了全面而巨大的进步,依据经验分析的化学概念群的变革是一个主要标志。它们日益理论化、系统化,并且达到了逻辑上的空前统一。

“原子”概念的提出距今已有2500年左右。然而只是在道尔顿的化学原子论产生以后,原子说才成为实证的科学学说。1803年,道尔顿用原子的运动来说明化学变化,并用形象化的符号来表征具体原子:(氧)、(氢)、(氮)等。1814年,贝采里乌斯用字母表示元素,化合物就用这些基本符号的组合来表示。概念的符号化,使化学开始成为一门具有严密逻辑体系的科学。阿佛加德罗在原子论的基础上,对“整个分子”(分子)和“元素分子”(原子)作了区分,给分子下了第一个科学的定义。

新的“原子”概念为质量守恒和定组成定律提供了简明而又令人信服的解释,导致了倍比定律的发现。随着原子概念的确立,一大批表示原子性质的概念(如原子量、化学键、原子价等)应运而生。显然,原子概念取代了单质(元素——氧元素)概念在化学中的主导地

位。“一切科学基本上都是从物质的原子性这个概念为基础的。”

在无机化学领域，原子概念的提出使元素概念具体化了。另一个反映原子的量的规定的概念——原子量，是间接反应原子结构特征的一个重要概念。原子量概念的提出和原子量数值的测定，使人们发现了不同元素间联系的迹象，从而围绕原子量这一概念逐渐形成了周期律理论。1869年3月，俄国的门捷列夫在其论文“元素属性和原子量的关系”中阐述了元素周期律的基本观点。1871年他明确提出元素周期律，为化学奠定了一块重要的理论基石。原子-分子学说、元素周期律、酸碱理论等内容构成无机化学的主要部分，它们是对整个化学领域都有意义的化学概念和理论。原子、分子、单质、化合物、化学性质等等概念被统一在无机化学领域并且得到了理论说明。显然，在无机化学系统化的过程中，原子概念和原子量概念是举足轻重的。

1780年，贝格曼就提出划分无机物和有机物的标准。在贝采里乌斯撰写的化学教科书里，已经有了“有机化学”一词。但是，由于还没有认识到有机物和有机化学反应的本质，具体地说就是没有建立起有机化学概念群，有机化学难以成为一门系统的学科，甚至“有机化学”也没有获得确切的含义。

“生命力”概念曾经长期盘踞在有机化学中。直到1828年德国的维勒从无机物人工合成尿素，才动摇了“生命力”概念。此后，贝采里乌斯于1830年引进了“同分异构体”概念，1837年李比希和杜马提出了基团概念，在认识有机物组成方面迈出了重要一步。再后，1839年杜马用类型取代了基因概念；1843年日拉尔提出“同系

列”概念；1842—1843年日拉尔和罗朗初步建立了有机物的分子概念；1859年凯库勒给出了有机化学的意义，再加上有机合成领域的一系列成就，至此“生命力”概念才终于销声匿迹了。同时，在化学原子概念确立的前提下，凯库勒提出了碳四价学说，1861年布特列洛夫给出了“化学结构”的明确定义，创立了有机化学结构理论。这样，有关的化学现象和化学概念被纳入到该理论框架之中，有机化学有了一套完整的概念群。有机化学概念群是化学概念群发展到一定阶段后出现分化的产物，在化学概念群中处于亚层次地位，可称之为亚概念群。有机化学亚概念群的建立，标志着化学的一门分支学科——有机化学的独立。

18世纪中叶，“物理化学”一词就开始使用，但直到19世纪物理化学才得到系统发展。“电解”、“电泳”、“电解质”、“电极”、“离子”、“阳离子”、“阴离子”、“内能”、“熵”、“化学平衡”、“化学反应速度”、“活化分子”、“活化能”等概念和“质量作用定律”、“相律”等理论定律的相继涌现，又组成了一个新的亚概念群——物理化学亚概念群。它既反映了物理化学的产生和发展，也反映了物理学对化学的渗透。

## 二、高级理性概念群及其特点

19世纪涌现出来的化学概念中不少概念是随着理论定律一起出现的，如原子概念与质量守恒定律以及定组成定律，分子概念与阿佛加德罗定律，化学反应速度与质量作用定律，活化能与阿累尼乌斯定律等。概念间的逻辑关联和相互制约比较明显，并出现了亚概念群。亚概念群的产生，表明化学已进入“分支化”的发展阶段。

这一时期的概念群是学科理论的精华，也是学科达到成熟阶段的标志。它在抽象性、概括性和精确性等方面明显高于初级理性概念群。因此，这种理论化的概念群可以称为高级理性概念群。

高级理性概念群具有预见性、量化、符号化的特征。预见性概念的出现，是一个学科充分发展的标志；量化的概念则可以从量的规定去揭示客体的本质，为更深刻地把握客体的本质准备了条件；概念的符号化表明思维结构达到了综合水平。

## 化学的系统理性概念群

### 一、系统理性概念群的建立

19世纪末20世纪初发生的物理学革命在整个科学领域里产生了巨大的冲击波，也丰富和发展了既定的化学概念。新概念数目剧增，并且都具有崭新的特征，很难被原有概念群同化。此时，对原有概念群的重新考察，预示了化学新世纪的到来。

20世纪化学概念的更新和发展的显著特征之一就是，随着化学领域与物理学领域在原子研究层次的交汇，而使化学概念群与物理概念群相互融合。在此基础上，化学键概念不断变革和丰富起来。一方面，对化学键的本质认识越来越深入；另一方面，随着一系列新型化合物的合成，化学键的种类也日益增多。

具体地说，在1898年，汤姆逊用实验确认电子的存在。1913年玻尔把普朗克的“量子”概念和卢瑟福的原子模型结合起来，提出了原子的“定态”概念，架起了经典物理学与现代物理学之间的第一座桥梁。1916年柯

塞尔和路易斯分别提出了原子价的电子理论，把化学键分为离子键和共价键，开始用电子的运动状态来说明化学键的本质。

在薛定谔、海森堡等人创立的量子力学理论的基础上，玻尔等人揭示了原子结构与元素周期律之间的关系；海特勒-伦敦给予氢分子中的化学键以崭新的量子力学解释。1928年，鲍林提出“杂化轨道”概念，这个概念并没有相应的物质实体，而是一个数学处理过程。在鲍林看来，化学键不过是满足某些条件的杂化轨道之间的有效重叠。密立肯吸收了利纳德-琼斯、休克尔等人的思想，于1932年提出“分子轨道”概念，认为化学键就是在成键分子轨道中电子的运动效果。随着对化学键本质的深入了解，产生了一系列相关的概念，如键能、键长、键角、键的极性、饱和性和方向性、单键、双键、叁键、定域键与离域键、 $\pi$ 键、 $\sigma$ 键、共轭、超共轭等。相应地，化学结构概念也被重新理解，内容也更为丰富，各种同分异构现象的发现，构型和构象概念的提出，就表明了这一点。

在20世纪上半叶，已经发现化学键的三大类型：离子键、共价键（包括配位键）和金属键。50年代以来，人们合成了许多新型的化合物。通过现代结构分析实验和量子化学理论计算，从中发现了一系列新型的化学键。早在30年代，斯托克（A·stock，1876—1946）就建立了硼烷的合成方法。但是，关于硼烷分子中的化学键问题一直争论不休。在1943—1947年期间，隆格-希金斯等人提出了双电子桥式三中心键模型。后来，美国的李普斯科姆（W·N·Lipscomb，1919—）肯定了三中心键这一新概念。1951年，英国人保尔森（Pauson）和米勒

(Miller) 等人合成了二茂铁  $(C_5H_5)_2Fe$ ，通过分子轨道理论的分析 and X 射线晶体分析，提出了“ $\pi$ -d 配位键”概念。60 年代以来，被合成和经结构鉴定具有 M-M 键（金属—金属键）的化合物越来越多，其中的金属元素一般都是过渡元素。许多实验事实表明，这些 M-M 键一般是多中心键。于是，金属原子簇这一全新概念应运而生。此外，作为无机化学和有机化学的中间地带的元素有机化学的发展使得某些无机化学亚概念群和有机化学亚概念群相互融合起来。

20 世纪化学概念群的更新和发展的显著特征之二就是，随着化学键概念的更新和丰富，有关化学键变化的概念也丰富和发展起来，表现在一系列新型的化学反应的发现及其机理的研究以及各种化学反应理论的建立。

在有机合成领域中，发现了一系列化学反应的机理，诸如亲核加成，亲电加成、亲核取代、亲电取代、重排反应、周环反应等。链式反应的发现及其机理的研究，标志着现代化学动力学概念的重大突破。博登斯坦 (M. Bodenstein, 1871—1942) 于 1913 年提出链反应概念。由于朗格缪尔 (催化吸附理论)、泰勒 (活性中心理论) 和不少俄罗斯催化化学家的努力，各种各样的催化反应机理逐渐被人们所认识。50 年代以来，有人提出了催化现象的量子力学解释。普里戈金在对化学振荡反应研究的基础上，提出了“耗散结构”这一对当代科学产生重大影响的新概念。70 年代以来，由于光谱学、分子束和激光等技术的发明和应用以及大型电子计算机的推广使用，分子反应动力学成为化学领域中最富有成果的前沿之一。分子反应动力学从微观角度 (或分子的量子态层

次)探讨分子内或分子之间发生的化学反应的详细过程,提出了一系列崭新的概念,如态-态反应、选择性断键、微分反应截面和分子设计等。

另一方面,对化学反应的系统的理论解释也取得了注目的成就。1952年,日本的福井谦一提出“前线轨道”概念,这个概念可以推广到整个化学反应领域,并从对物质结构的静态描述转向对反应过程的动态探究。1965年,伍德瓦德-霍夫曼提出“轨道对称性守恒”概念,使人们对化学反应规律的认识又前进了一步。70年代以来,化学反应的轨道拓扑学研究也取得不少丰硕成果。显然,现代化学概念是向着微观探究、动态分析和数学化的方向发展的。

上述诸概念,在很大程度上,都是通过化学键及其变化来揭示物质的化学运动。可以这样认为,化学键概念一跃成为20世纪化学的主导概念。化学键概念自身的变迁,反映了化学概念的不断更新。在这一时期,个体概念以互相连接的形式涌现,概念群也以相互交融的方式产生(如量子化学亚概念群)。在深度上,随着化学键概念的深化以及化学反应机理的揭示,概念群继续分化;在广度上,在各亚概念群的交汇点上或者在概念群与其它学科概念群的渗透中又有新质的亚概念群(如元素有机化学亚概念群、生物化学亚概念群等)出现。各亚概念群的交汇是交叉学科和边缘学科产生的标志。它们使化学进入了既分化又综合的时期。因此,这一概念群称为系统理性概念群。

## 二、系统理性概念群的特点

系统理性概念群的概念可以根据模型化的理论进行推导,或者通过数理方程的求解而获得。因此,对经验

事实和实验现象的直接概括，并不是新概念产生的唯一途径。直观性原则受到了冲击。抽象的数学方法使概念群得到了更加精确的规定，也促进了演绎化程度较高的严密系统的学科的建立。

新概念的内容是它本身与背景知识中的其余概念关系的总和。每一个概念都凝结着相应的某个理论系统中关于该概念所反映对象的全部知识。非直观性、数学化、系统化是系统理论性概念群的重要特征。系统理性概念群的建立展示了整个学科的广阔前景。

然而，不能把化学的发展仅仅归结于量子力学的发展，化学概念的突破点还有待于进一步探明。要实现化学的更大进步，在对现有概念的处理方面，就应“用另一些离直接经验领域较远的概念来代替这概念。”这就只能“通过找出作为类推的基本概念而起作用的新的有效的理论概念以及它所驱使的量子力学的理论语言来实现。”所以，主导概念的建立和新概念群对原有概念群的更替是学科发展的主要内因之一。

综上所述，在学科发展的历史进程中，有不同质的概念群的出现，它们反映了具体学科在不同时期的认识水平。从对客体非本质特性反映的前科学概念群到对客体本质属性反映的科学概念群的转变，是一场深刻的化学革命。科学概念群具有不同水平的表现形态，既有简明的、实体化的初级理性概念群，也有预见力强、符号化、量化的高级理性概念群。随着对化学对象的研究越来越深入，化学概念越来越难以归结为某种物质实体及其运动的直观的东西。系统理性概念群的建立使化学进入整体和数学化的崭新的发展阶段。因此，把概念群作为科学知识发展的基本结构要素，从历史-逻辑相统一

的原则出发,探索科学发展的内在规律,探索科学史上理性要素的增长和科学方法演化的一般规律,对于科学方法论研究、科学哲学的研究尤其是化学科学本身的发展都具有重要的意义。

附:化学概念群的演化表

类别	时期、主要贡献者	个体概念举例	主导概念	概念间关系	特征	效应	备注
前科学概念群	18世纪以前 亚里士多德、德谟克利特、帕拉塞斯、波义耳等	四元素说、原子、三要素、掺合……	/	个体孤立	直观性、思辨性、含糊性	学科萌芽	在前科学概念群和初级理性概念群之间有非科学的概念群
初级理性概念群	18世纪拉瓦锡等	元素、单质、化合物、氧化、还原……	单质(元素)	个体相联	实体化、明晰性、可检验性	学科独立	
高级理性概念群	19世纪道尔顿、阿佛加德罗、凯库勒、布特列洛夫等	原子、原子量、分子、化学键、原子价、化学结构……	原子	群体分化	预见性符号化、量化	学科成熟	
系统理性概念群	20世纪薛定谔、鲍林、密立肯、福井谦一、李远哲等	化学键、原子轨道、分子轨道、杂化轨道、前线轨道态-态反应……	化学键	群体分化与综合	非直观性、数学化、系统化	学科精密	

## 化学结构

物质结构、天体演化和生命起源是当代科学的三大前沿领域，而这三个领域的研究进展，都离不开对物质结构的深入认识。在人们对物质结构的认识过程中，物质的化学结构是首先被认识得比较透彻的领域，在 19 世纪的化学中已经形成了比较完整的化学结构理论和概念。本世纪以来，人们对化学结构的认识又有了一系列新的进步。物质化学结构的研究，对于化合物的合成和新化合物的发现是至关重要的。因此，对物质化学结构的认识，不仅能有力地推动化学理论的发展，而且也能有力地推动化学工业的发展。结构观念今天已经深入到各个学科领域，包括数学、物理学、生物学、心理学、语言学、社会学等学科领域。它们无一不把结构作为一个基本概念和范畴，以至在哲学中也出现了结构主义哲学流派。结构概念在当代已经具有了全方位的哲学意义。因此深入考察化学结构这一概念的历史演变，分析这一概念的横向影响，揭示其认识论和方法论的重要意义，不仅对于化学科学，而且于整个科学技术以至哲学社会科学都是一项具有重要价值的工作。

### 化学结构概念的演化

从形成经典化学结构概念到向现代化学结构概念过渡的演化，经历了一个漫长的历史过程。

#### 一、经典化学结构概念的提出

面对五彩缤纷、千变万化的物质世界，古人曾直观地猜测自然界是一个以“性质”为本原的世界，直到近代自然科学兴起后，由于制定了经验分析的化学元素概念才使物质组成和性质关系的观念顺转过来。从此，化学走上了分析物质组成，并用组成来解释物质性质的正确发展道路。此后，到19世纪初，经过道尔顿的工作，科学的原子论终于在化学领域首先得以建立，并通过原子论把元素和原子概念统一起来。化学组成被明确为是由坚硬的、可称量的物质微粒所构成的一种关系。于是，进一步认识这些微粒之间的关系便有了现实的紧迫性，从而预示了化学家由分析物质的化学组成向认识化学结构阶段的转变。

随后，由于同分异构现象的发现和电化二元论所遇到的困难，就更加直接地促进了这种转变。前者使化学家们认识到同分异构体是“由相同数目的原子所构成，但原子的排列方式不同，因而具有不同的化学性质。”后者则是为了克服二元论的不足而提出了取代学说，一元论和类型论。日拉尔在19世纪50年代初把类型论系统化了。他把化合物看作是一个整体，并尝试对有机化合物进行分类，从而使庞杂的有机物初步显示了一定的条理性，也导致了元素、当量、原子和分子等概念的日益明确。

这一时期，弗兰克兰提出了元素的原子价的思想，随后又提出了化学键的思想。他认为，通过原子价的研究，可以使一元论和二元论融合起来。凯库勒和库柏发展了弗兰克兰的见解。他们大致在同时独立地发现了碳是四价元素，并可以彼此连接起来。凯库勒1858年开始使用化合物“构造”(Constitution)的概念，但他实

实际上只看重化合物中原子的位置排列。不过，库柏却引伸出了原子结合定律，看重原子之间的相互结合。

此后布特列洛夫随即于 1861 年首先使用了如下意义的化学结构的概念：“假定一个化学原子具有一定的和有限的化学力(亲和力),化学原子借助这种力来参加形成物质,那么,我拟将这种化学结合或(这种)原子间相互结合成复杂化合物的能力,称为化学结构。”他看重化学结构中的相互作用方面,并强调了结构和性质之间的联系:通过物质性质可以了解物质结构;而结构决定性质,知道了结构可以又预测性质。

在那个时代,元素的原子被认为是物质的最终微粒。因此,化学结构概念就具有了深层的物质基本结构的意义,化学结构几乎也就是物质结构的同义语。这样,经典化学结构概念的确立,就从根本上革新了人们的物质观,从而影响了各个科学领域,以致人们的思维方式。化学家已可以声称:“无论什么物质,只要知道它的化学结构,就可以按它的成分构造出来。”经典结构观念,最终将有力地推动化学化工的进步,从而对人们的生活方式也产生了重要的影响。

## 二、现代化学结构概念基础的形成

在经典化学结构观念中凯库勒侧重于化学结构的几何因素,而布特列洛夫则侧重于化学结构中的相互作用。他们代表了两种不同的结构观。这实际上反映了化学领域中关于结构研究的两种传统和方法。前者在晶体化合物的研究中多有反映;后者则在几乎和化学一样历史悠久的化学亲和力(包括后来的电化二元论、原子价和化学键)的认识过程中得到了鲜明反映。然而,随着化学的发展就开始出现了两种传统和方法相结合的趋向。

1874年范特霍夫发现了不对称原子和光学异构体，提出了碳原子价键的空间构型的思想。由此，他在1887年写道：“从原子在分子中相互连系方式的概念到原子相对位置问题，仅须走一步路。”但这是极为重要的一步路。它标志着人们对结构概念认识的深化，即化学结构概念不仅包括了原子间的相互作用，而且也包括相互作用与几何因素之间具有的内在联系。

到19世纪末，化学家已经能够阐明一些很复杂的天然有机化合物的结构，并且尝试按照一定结构合成出为数不少的前所未有的物质。到了20世纪初，人们开始初步揭示了原子结构，力图从电子结构来阐明化学键，从而对化学结构给予统一的说明，推动了经典化学结构理论向现代化学结构理论的过渡。1913年玻尔的原子模型指出，原子的最外层的电子决定着元素的化学性质。这就使得科学家们很快运用电子来解释原子价和化学键，其重要成果就是柯塞尔和路易斯的原子价电子理论。柯塞尔用离子概念解释了电价键，而路易斯则用电子对解释了共价键。这就使得经典化学结构式中的“短线”有了一定的物理意义，丰富了化学结构概念的内容。

但是，原子价电子理论的物理基础还不够坚实，物理学的“动力学”原子模型与化学的“静力学”原子模型的矛盾还十分尖锐。这个矛盾，只有在量子力学建立以后才得以解决。只有解决了这个矛盾，才能建立起现代的化学结构理论。

## 现代化学结构概念

现代化学结构理论的进展，显示出其内在的统一性，

从而更深刻地揭示了化学结构概念的实质。

### 一、现代化学结构理论的形成

现代化学结构理论的进展，是与化学键理论的进展密切联系的。现代结构理论的统一，也是与化学键理论的统一密切相联系的。

1927年，海特勒(Heitler)和伦敦(London)成功地运用量子力学方程讨论了氢分子的核—电子相互作用体系，初步解释了化学键的本质：氢分子中的两个氢原子成键是由于电子密度分布集中在两个原子核之间，使体系能量降低。这种电子密度的分布在两个原子核之间的密集就是化学键。在此基础上，现代化学键理论相继形成了价键理论、分子轨道理论和配位场理论等三种理论。

价键理论形象直观，较多地继承了经典化学结构理论的传统。它在海特勒-伦敦的工作的基础上首先得到迅速发展，并开始占有统治地位。特别是鲍林等人提出的共振论和杂化轨道理论，为价键理论的发展作出了很大贡献。但价键理论在解释诸如共轭分子结构等问题时遇到了困难，同时在计算上也很复杂。于是，分子轨道理论逐步引起了人们的重视。

分子轨道理论是由密立肯(Mulliken)等人于30年代初提出来的。它着眼于分子整体，认为分子中的电子属于分子整体而不属于某个特定原子。该理论虽然与原子价电子理论的观点相差甚远，但它能解决许多新的问题，阐明许多新的现象，而且计算较为简便，到50年代后就逐步占据了主导地位。目前，绝大多数关于分子结构的定量计算都是运用分子轨道方法进行的。

与此同时，为讨论络合物的化学键问题，1929年由