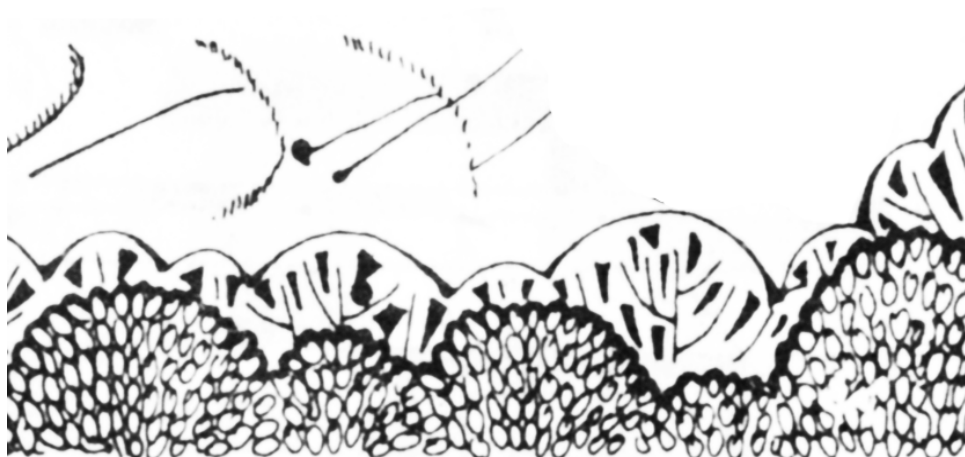


化学哲学概论

(二)

文强 编著



目 录

化学空间与时间	1
化学中的时间观念	1
化学时间和空间概念的发展	11
化学认识	20
化学中的实践和认识	21
化学认识中的个别、特殊和普遍	42
化学认识中的继承、积累、突破和革命	54
化学中的方法	75
方法和方法论	76
战略和战术	83
经验归纳和理论演绎	94
分和合	99
模仿和创造	117
化学概念	129
化学基本概念的历史演变	130

化学空间与时间

化学中的时间观念

1. 消除时间的观念

列宁曾经指出，时间和空间一样，是存在的客观实在形式，世界上除了运动着的物质，什么也没有，而运动着的物质只有在时间和空间之内才能运动。化学研究的物质也只有在时间和空间之内才能运动。化学同样离不开时间，正如化学离不开空间一样。

事实上，从古代炼金术时期即化学形成科学以前的时期开始，时间问题就已经提出来了，而且，在化学的发展中，时间问题进一步引起了化学家们的注意。但是，在与古代炼金术时期以萌芽的形式提出时间问题的同时，也就产生了消除时间、取消时间的倾向。

在炼金术时期，时间是以元素性质转化的形式显示出来的。在炼金术士的观念中，元素是由性质产生的，改变性质也就意味着改变元素本身，只要设法改变元素颜色、光泽等性质，就可以使一种元素转化成另一种元素，由此形成元素的演化和元素的历史，演化和历史是在时间中进行的。在这个意义上，炼金术以潜在的形式提出了化学变化中的时间问题；另一方面，炼金术的目的，除了使普通金属转化成黄金，以聚敛财富以外，还要发现某种药剂，以使人长生不死、永远年青，这就意味着保持永恒。在这个意义上，炼金术试图应用化学以

消除或取消时间。

“消除时间”(time—elimination), 逐渐成了化学科学中的一种观念、一种传统、一种方法论思想, 以致在化学理论中尽可能避免公开使用时间概念。无论在化学的历史上还是在现代化学中, 情况都是如此。当然, “消除时间”不是说在化学中不存在时间, 化学中根本用不着时间概念, 而是说, 在一定研究范围内或从某种角度研究问题时, 可以暂时撇开时间, 用哲学的语言来表述, 就是通过舍象或抽象去掉时间因素。

众所周知, 在关于化学组成和结构的理论中, 化学家们主要研究物质的组成、结构和性质, 并把化合物看成相对稳定的不变的体系。稳定和不变, 不考虑过程, 也就不考虑时间。从这个角度研究化学问题, 舍去了时间因素, 也即消除了时间。例如, 薛定谔方程有时也可看作与时间 t 无关, 这时方程的解就没有时间参量, 只有空间参量。

按理说, 研究化学变化(即化学反应), 涉及过程, 也就应当涉及时间。可是, 在化学反应计量方程式中, 我们通常看到的只是反应物、产物和反应条件, 而没有时间。在化学平衡的热力学方程式中, 我们看到的只是表示物质的参数, 自由能等函数以及温度、压力、体积等参量, 不存在时间参量。化学热力学主要从能量变化的角度研究化学反应的方向和进行的程度, 它不研究化学反应的快慢, 因而也就可以不考虑时间。化学热力学的核心问题之一就是化学平衡, 而所谓化学平衡, 就意味着系统内各物质的量将不随时间而改变, 在讨论平衡的性质和有关问题时, 时间失去了实际意义, 可以被舍去。于是, 我们在热力学函数基本关系及其各种导出式

中，看不到时间的影子了。

在现代化学中，我们同样可以看到尽可能避免公开使用时间概念的情况。化学反应过程是物质随时间而发生的过程，可是在化学中，常常用相对稳定的状态的总和代替在时间中的运动。例如，把化学转化随时间而展开的过程，看成由许多中间产物组成的彼此相继的序列，或者看成若干共振形式叠加。这种情况很象摄影家摄制的电影胶片，活动的人物和景象是由不动的、静止的画面构成的。在这种情况下，实际上是把运动化为静止，通过静止认识运动、表现运动。化学反应中的初始态、过渡态、终止态等，都是相对静止状态，化学平衡则是动态中的静态，通过静态可以显示动态和过程，而不必使用时间概念，从而把时间因素舍弃了。

2. 变化的时间观念

尽管人们力图消除时间，但时间毕竟是客观的，是消除不了的。因此，化学家们研究化学转化的过程中，很早就接触了时间问题。1540 年，毕林古齐（Biringuccio）在《烟火术》一书中已经指出了时间在化学转化中的作用。后来，在 18 世纪，洪贝格（Humberg）、路易斯（W. Lewis）和文策尔（Wenel）等人，在化学研究中也涉及了时间问题。1700 年，洪贝格在研究酸碱作用“力”的量度时指出，必须考虑到酸吸收碱所需要的时间。1759 年，路易斯提出，酸的活性用酸作用于物体的速度来衡量。1777 年，文策尔指出，不同物质对同一种溶剂的亲合力的大小顺序与它们在该溶剂中溶解所需要的时间的长短相反。应当指出，时间概念是与过程概念相联系的。在 18 世纪，就化学的发展水平而言，尚未达到深入认识化学反应过程的阶段。化学的发展，如同整个科学

的发展一样，有其自身的内在逻辑。一般地说，人们的认识事物首先需要从现实出发，认识它是什么，而后才能认识它的历史，追溯它的过去，深入认识现状，进而推断未来。19 世纪前半期，化学所面临的主要任务在于弄清楚化学变化的物质载体本身的情况，研究它们的组成、结构及其与性质的关系。在此过程中或者说在此基础上，化学逐步转向对化学过程的研究。

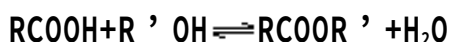
从 19 世纪中叶开始，通过对化学反应过程的研究，建立了动态平衡概念。所谓动态平衡包含的主要思想有三点：第一，平衡意味着任何化学过程的完成；第二，平衡态不是静止态，不是过程的停止，而是正反应逆反应速度相等；第三，反应过程的平衡依赖于反应物的浓度之间的比例和反应条件。化学平衡概念中包含着反应速度概念，而且在建立化学平衡概念和理论的同时，紧跟着自然要提出反应速度问题，也就是要求研究和解决化学平衡是以怎样的反应速度达成的。化学反应速度问题，是化学动力学发展初期的中心问题。如果说，在化学平衡的基础上建立起来的化学反应理论，是化学静力学理论，那么我们可以说，基于化学反应速度而建立起来的化学反应理论则是化学动力学理论。化学动力学理论是在化学静力学理论基础上发展起来的，是化学静力学理论的合乎规律的发展，是化学反应理论发展的必然结果。

1850 年，威廉米指出，从化学静力学观点向化学动力学观点的转变，主要表现在用时间测量补充空间测量，他将化学反应的时间概念与他所提出的动力学模型联系在一起进行研究，并依据对蔗糖转化的研究建立了一个方程：

$$\frac{dz}{dt} = MZS$$

式中的 dz/dt 表示在时间 dt 内蔗糖量的改变, M 表示在酸作用下无限小时间间隔内所转化的蔗糖量的平均值, Z 表示尚存的 (即未转化的) 蔗糖量, S 为酸的量。这个方程式表明, 反应速度与蔗糖量和作为催化剂酸的量成正比。

1862—1863 年, 贝特罗和圣·吉尔研究了下述可逆反应:



R 代表 CH_3 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_5 ; R' 代表 CH_3 , C_2H_5 , C_5H_{11} 。他们已经发现, 在任一瞬间, 形成酯的量与反应物质量的乘积成正比例, 与反应溶液体积成反比, 实际上是基于这个具体反应提出了质量作用定律的特殊形式。此后, 本生、罗斯科、哈库特和艾逊等人, 进一步推进了这方面的研究。1864—1879 年, 古德贝格和瓦格确立了质量作用定律。他们指出, 反应物 A 、 B 之间的反应速度与 A 、 B 的有效质量 p 、 q 的乘积成正比:

$$v = k \cdot p \cdot q$$

对于加成反应: $\alpha A + \beta B + \gamma C + \dots$,

$$v = kp^\alpha \cdot q^\beta \cdot r^\gamma \dots$$

1884 年, 范特霍夫提出了一个反应速度方程式:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

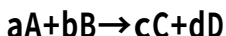
式中 k 为反应速度常数, n 为参加反应的分子数 (通常 n 等于 1 或 2), c 为反应物浓度, $-\frac{dc}{dt}$ 为反应速度。

进入 20 世纪, 化学动力学研究深入到反应机理, 建

立了反应速率过渡态理论、链反应理论以及分子反应动态理论等。

化学动力学研究化学反应进行的速率、化学反应机理和催化作用等，它所研究的是体系随时间而变化的过程。在化学动力学中，时间成了一个重要变量。现在要问：化学动力学中的时间，是怎样的时间呢？

化学动力学研究化学反应速率所遵循的规律，化学反应速率是化学反应过程快慢的度量，可以用浓度随时间的改变率来表示。对于下列的计量反应：



$$\text{反应速率 } r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \dots$$

式中 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$ 分别为 A、B、C、D 的浓度， t 为时间， a 、 b 、 c 、 d 为 A、B、C、D 的计量系数。

反应速率的定义式中的 dt ，实质上是时间间隔。化学反应的实际情况表明，化学反应速率的差别是非常大的。有的反应速率很大，采用的时间间隔很短，如以秒、毫秒或更短的时间间隔来计量；有的反应速率很小，采用时间间隔长，以时、日、月、年计。化学反应速率是化学反应进行快慢程度的量度，而化学反应速率又可以用反应时间来表示，从采用的时间间隔的长短可以反映出化学反应进行的快慢程度。

对于一级反应，速率方程通式为：

$$-\frac{dc}{dt} = kc \dots\dots (2)$$

其积分式为 $-\ln C = kt + B$

$t=0$ 时， $c=c_0$ ，则 $B = -\ln C_0$ 。

所以，速率方程的积分式即动力学方程式为：

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \cdots \cdots (3)$$

该式表示浓度随时间递变的情况，也就是反应物浓度降低到某值需要多长时间，或者反应进行了一定时间之后剩余反应物浓度是多少。

反应速率、反应速率方程和动力学方程都表示化学反应的快慢，或者说表示化学变化中的时间长短。变化的反面则是存在、生存，如果用时间来表示，则是不变的时间、存在的时间、生存的时间，或者用化学中常用的术语来表示，则是寿命时间。对于一级反应，常用“反应物的平均寿命”来标度反应进行的快慢程度。反应物的平均寿命 τ 表示，在 $A \rightarrow P$ 反应中，分子 A 由反应初始通过反应而消耗所经历时间的平均值。在这段时间内，分子 A 从反应开始到被消耗为止走完了它的生命行程。换句话说，在这段时间内，它仍存在着、生存着，超过了这个时间范围，它就不再存在，已经消耗完了。

反应速率中的时间，是从某物变化的观点描述的时间，而寿命时间，则是从某物生存的观点描述的时间。从观察的角度上说，二者是相反的，同时二者又是统一的，统一在半衰期之中。半衰期是反应物消耗了一半所对应的

时间。反应物消耗了一半，或 $c = \frac{1}{2}C_0$ 意思是说，有一半已经发生了变化、

被消耗掉了，另一半尚存在着、生存着，保持着自己的寿命。因此，半衰期又可以称为半寿期。根据上面的分析可知，从变化了的物质的角度，可以称为半衰期；从尚存在的物质的角度可以称之为半寿期，半寿期应当定义为反应物起始浓度 C_0 保持一半所对应的时间。

无论是反应速率中的时间还是半衰期中的时间，其实质是相同的，都是指时间间隔。作为物质运动的存在形式的时间在不停地流逝，人们为了计量，将时间分成均匀的等份，即把时间分割成时间间隔。速率方程中的 t ，可以是年、月、日、时、分、秒、毫秒……，都是时间间隔，在科学中把这种时间间隔叫做时间单位或单位时间。单位时间内反应物浓度的减少或产物的增加（即反应速率），其中的“单位时间”就是这样划分出来的时间间隔。有了时间间隔可以计量反应物或产物的浓度的变化，因而可以比较化学反应的快慢。半衰期（即完成一半化学反应所需要的时间）直接用时间间隔度量化学反应的快慢。

在上述情况下，时间间隔实际上成为一种量度单位，而用量度单位进行度量的基本原则之一是：量度单位小于或等于被度量的对象。用时间间隔度量化学反应过程，采用的时间间隔应小于化学反应过程的实际时间。在这个意义上，时间间隔的缩小意味着对化学反应过程认识的深化。本世纪 70 年代以前，人们还只能研究寿命为 10-6 秒以上的化学反应过程，70 年代以后，由于技术的进步，缩短了时间间隔，为人们研究快速反应机理提供了有效手段。目前，依靠最尖端的技术，已经能使脉冲短到 10^{-14} 秒，使化学家能在比任何瞬态分子寿命还要短的短时间内弄清反应混合物的情况。

反应速率是个标量，没有方向，时间是均匀、对称、可逆的。变化中的时间就是这样的时间，它只能提供快慢的信息，而不能提示方向。

3. 演化的时间观念

演化是有方向性的变化，演化是随时间而变化的过

程，演化过程与时间是一致的。

人类实践经验表明，自然界中发生的过程都有一定的方向性。自然界中发生的过程自动地、自然而然地向一个方向进行，其反方向是不会自动地、自然而然地进行的。例如，铁器暴露于潮湿空气经过一定时间会慢慢锈蚀，铁器锈蚀过程与时间的方向是一致的，时间的方向就是过程的方向。相反的过程，即生锈的铁器自动地变成无锈的铁的过程不会自动发生。这种有方向性的过程，即只能朝一个方向演进的过程就是不可逆过程，不可逆过程中的时间与过程的方向是一致的。

热力学第二定律表明，在一个与外界环境没有物质和能量交换的孤立系统中发生的不可逆过程，它的状态函数熵随时间的流逝单调地增加，直至达到热力学平衡态为止。该定律用熵增加原理第一次把演化的观念引入了物理学，说明了不可逆过程中的时间的方向是指向熵增加的方向。

吉布斯在熵函数基础上引出了平衡的判据，指出判断化学反应自发性的标准是做有用功的本领。“功是从量方面看出来的运动形式的变换”。用物理学和化学的术语来表述，就是能量形式的变换，燃油在内燃机中燃烧可以推动活塞运动，锌放入铜盐溶液组成的电池可产生电能用来做功。这类可做有用功的能叫做自由能。化学热力学指出，自由能变 $G < 0$ ，在恒压下反应能做有用功，反应自发发生，直至 $G = 0$ ，反应体系达到平衡态。在这里，化学反应过程从 $G < 0$ 向 $G = 0$ 方向进行， $G < 0$ ，即 $G_{\text{产物}} < G_{\text{反应物}}$ ，它表示化学反应向产物方向进行。这个方向也就是化学反应过程中的时间的方向。

吉布斯—赫姆霍兹公式，即 $G = H - TS$ ，进一步说明了

自由能变 G 与焓变和熵变之间的关系，公式表示 H 和 S 对化学反应进行的方向都产生影响，只不过在不同条件下它们所产生的影响大小不同而已。

当 $H < 0$ ，反应是放热的， $S > 0$ ，反应产物的混乱度增加，反应结果使熵增加，这两项的共同结果使 G 在任何温度下都是负值，反应自发发生。这个公式说明，反应自发地向放热（使体系能量降低）和熵增加（使混乱度增加）方向进行。熵增加原理指出的演化方向，是混乱度增加的方向，是从有序到无序的方向，应当说是退化方向。它恰好与生物的进化方向相反。热力学的退化方向和生物学的进化方向是矛盾的。普里戈金研究了远离平衡态的不可逆过程，他指出一个非平衡系统由线性近平衡区经过分支点后进入非线性区，通过涨落发生突变，形成一个新的稳定的有序结构，即耗散结构。这种演进是从无序到有序的过程，与这个过程相联系的时间，是与事物发展由简单到复杂的发展方向相联系的时间。化学进化的时间就是发展的时间，包含“历史”因素的时间。

总结上述，化学中的时间观念可分成几种情况：第一种情况，被消除了的时间；第二种情况，化学变化中的时间，这种情况下的时间是可逆的，或者说没有固定方向，时间仅仅是一种参量，仅仅是过程快慢的量度单位，本质上是一种时间间隔；第三种情况，演化的时间。演化的时间可分为退化的时间和进化的时间，它们都是演化的时间，也就是与不可逆过程相联系的时间。

化学时间和空间概念的发展

化学时间和空间概念的发展，是与自然科学时空概念发展密切相关的。自然科学时空概念引入化学领域是人们对化学运动认识过程的不断深化的结果。

纵观人类对化学运动的认识过程，大体上是按照性质→组成→结构→过程→进化的线索进行的。古代化学主要是通过“拟人的观念”和“亲合性”来解释物质相互化合的性质；波义耳则认识到可以通过把握物质组成来说明性质，以“组成—性质”为线索来解决化学的质变问题；19世纪初，由于同分异构现象的发现，人们又认识到化学性质不仅同组成有关，而且也同化学物质各组成物质的空间排列有关。由此把空间因素引入化学，并产生了化学结构的概念，进而开始对组成、结构、性质进行全面研究；此后，在19世纪下半叶，由于化学热力学和动力学的发展，进而使化学从研究静态的化学组成和结构深入到研究化学变化的机制与过程。由此再把时间因素引入化学，并产生了关于化学过程的学说；到了本世纪60年代以后，随着具有生物活性的高分子的不断合成，化学开始利用生物界的催化功能研究化学进化，进而奠定了化学进化学说的基础，并给化学时空概念赋予了新的含义。

化学时空概念的发展线索与人类对化学运动的认识过程可用图 11—2 表示。

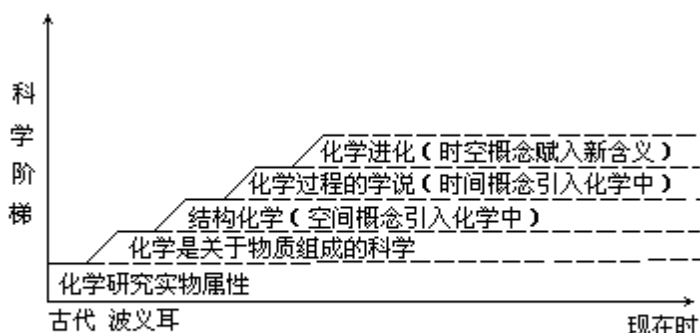


图11-2 化学时空概念的历史发展

一、化学空间概念的发展

化学中空间概念的引入与发展，是同化学结构理论的产生与发展密切相关的。1861年，俄国化学家布特列洛夫概括了当时的研究成果，提出了“化学结构”的概念。他认为，“一分子的化学性质决定于基本组分的性质和数量，还决定于它的化学结构。”化学结构的概念肯定了分子结构的可知性，明确了结构和性质的关系。化学结构理论所采用的化学结构符号模型，可以鲜明地模拟出原子彼此在一个平面上的固定排列顺序和互相联接的方式。因此可以说，由于布特列洛夫提出的化学结构的平面空间概念，就使得化学空间概念得以进一步的确立。

此后，随着立体化学的发展，空间观念的重要性获得了越来越广泛的认识。1874年，荷兰化学家范特霍夫和法国化学家勒贝尔发展了凯库勒的碳四价说，分别提出了反映有机分子三维空间结构的立体结构学说。他们把化学式推广到空间，并根据事实推导出碳原子的四个价不能互相垂直处在同一平面上的结论，进而提出了四面体的空间排列，把化学分子的结构由平面推向立体。范特霍夫和勒贝尔的立体化学概念，在瑞士化学家维尔纳的配价理论中得到了进一步发展。他把八面体构型作

为研究配价化合物的空间结构的基础，作出了得到实验证实的立体化学结论。这就不但提出了分子结构的空间构型，而且还解释了同分异构现象，使得空间概念在化学中得到了进一步发展。

现代化学键理论的发展，使化学空间概念进入了微观层次。量子化学中进一步广泛使用了空间概念。它把分子的立体化学看成是分子的电子结构的结果。其出发点是，认为原子的化学键机制依赖于电子运动的波动性质，而化学键的空间分布的方向性，最终是由电子电荷在核—电子系统中不均匀分布状况所决定的。在量子化学中，空间概念的进一步引用，反映了化学变化强烈依附于分子几何学、化学键的长度和方向等空间效应的状况。在某些反应中，一种原子团被其它原子团所置换的速度在一定程度上也是取决于空间因素。它可对原子产生新的交互作用，可对许多化学反应的速度和平衡产生影响。在现代化学中特别重视对于物质的空间因素的研究。目前，化学在时间尺度上的分辨能力可以达到 10^{-12} 秒，而在空间尺度上进行的“微区分析”则可以达到分子量级 (10^{-8} — 10^{-5} 厘米)，并可以展示出某些分子的空间取向、电荷转移、能量传递和键的破裂等过程细节。由此可见，化学空间概念，在量子化学中已经深入到微观层次。

二、化学时间概念的发展

第一个把时间因子引入化学中的是瑞典化学家温策尔。在 17 世纪和 18 世纪，牛顿力学取得了惊人的发展，并且对化学产生了深刻的影响。化学家们由于受到当时力学的影响，把化学反应的原因（化学亲和力）同牛顿力学的引力思想联系起来，从力学中借用了诸如质量、

速度等各种概念,并且极力地推行为力学的度量。1777年,温策尔受牛顿力学的时间概念的影响,第一个引入时间因子来测量亲合力的大小。他根据镁、铁、铜、锌、铅等金属从同一稀酸中置换出氢气的速度(单位时间内氢气的逸出量),来测量不同金属的亲合力,但是他没有取得定量结果。因此,直到19世纪下半叶时间因子才和化学过程发生联系。1850年,德国化学家威廉米重新开始了半个多世纪以前温策尔的工作,继续寻求时间因子与反应过程的联系。他在研究蔗糖在酸作用下的反应速度时,提出了反应生成量与反应时间关系的数学表达式:

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

这是单分子反应的第一个动力学方程式。它把时间因子和反应过程联系起来。可见,威廉米已经把时间因子定量地引入化学中。但是,“他的这一工作直到1888年被奥斯特瓦尔德发现之前,从未为人所知。”

从19世纪中叶开始,化学家们逐步认识到时间因子对于化学过程的重要意义。1851年曾经提出过化学动态平衡概念的英国化学家威廉森指出,在静力学中,我们研究的是静止瞬间的现象,而在动力学中,我们则是研究现象的变化。因此,在化学中引入时间因子是必要的。他认为,尽管这一事实已被提出来,但仍未对化学过程进行解释。对此,他号召化学家研究化学过程中的运动情况,以便减少把化学现象归结为神秘的力的事实。他并通过乙醇加硫酸皂化反应分二步进行的机制的研究,认为把化学变化的运动机制引入化学,则是时间因子引入的最简单的方法。

1860年以后,古德贝格和瓦格进一步认识到了时间

因子对化学过程的重要意义，提出了质量作用定律，建立了动力学的方程。他们把时间因子 t 引入动力学方程中，通过动力学方程人们可以研究不同时间的反应速度。因此说，只有把时间因子引入化学，人们才有可能确立化学过程的机理和速度。

化学中时间概念的引入，经历了从温策尔到 19 世纪末化学动力学产生之后的一百多年的历史。在这段历史中，由于 19 世纪初道尔顿的原子论出现之后把空间概念引入化学，而使得结构理论得到发展。在此基础上时间概念才在化学中得以确立。关于时间概念引入化学比空间概念引入化学较晚的现象，应当说是由认识过程本身的规律性所决定的。大家知道，人类认识事物总是从简单到复杂，从静态到动态。化学在研究静态或空间的具体形式时，时间因素并不起实质性的作用。因为人们往往可以首先撇开包括时间在内的各种关系进行研究。时间因素只是在需要揭示化学变化过程时才被引入。因此，在化学研究中往往都是先认识物质的特性，物质的结构，而后才认识物质的转化过程。也就是说，在开始转向对过程及其同已发生化学变化的物质的空间结构的联系的研究中，才产生了引入时间概念的客观必要性。正如恩格斯指出：“必须先研究事物，而后才能研究过程。必须先知道一个事物是什么，而后才能觉察这个事物中所发生的变化。自然科学中的情况正是这样。”

19 世纪下半叶，由于质量作用定律的建立而明确了化学平衡和化学反应速度的概念。而阿累尼乌斯指数定律的产生，又提出了活化能和活化分子的假设。这样就使人们初步掌握了化学反应速度与浓度、温度以至和催化剂的相互关系，从而奠定了化学动力学理论概念的基