

生活与科学文库

化学概念和 理论的发现

凌永乐 编著

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书讲述了化学概念和理论的产生及其发展,涉及原子和分子结构、化学元素周期系、溶液和化学反应四个方面,从原始论说直到现代理论。全书共 42 篇,前后内容紧密联系,叙述富有逻辑性和普及性,雅俗共赏。

本书既是一本化学史话,也是一本化学知识普及读物。编者更为此书编著了《化学元素的发现》和《化学物质的发现》两本姊妹篇,可供大、中学校化学教师、学生和化学史爱好者阅读参考。

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

<http://www.sciencep.com>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2001 年 5 月第 一 版 开本: 787×960 1/32

2001 年 5 月第一次印刷 印张: 8 1/4

印数: 1—5 000 字数: 171 000

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	(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 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源，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”（*terreuses*），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)

	<i>Noms nouveaux.</i>	<i>Noms anciens correspondans.</i>
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois lignes & qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière.....	Lumière. Chaleur. Principe de la chaleur.
	Calorique.....	Fluide igné. Feu. Matière du feu & de la chaleur.
	Oxygène.....	Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Base de l'air vital.
	Azote.....	Gaz phlogistiqué. Mofete. Base de la mofete.
	Hydrogène.....	Gaz inflammable. Base du gaz inflammable.
<i>Substances simples non métalliques oxidables & acidifiables.</i>	Soufre.....	Soufre.
	Phosphore.....	Phosphore.
	Carbone.....	Charbon pur.
	Radical muriatique.	Inconnu.
	Radical fluorique .	Inconnu.
	Radical boracique.	Inconnu.
	Antimoine.....	Antimoine.
	Argent.....	Argent.
	Arsenic.....	Arsenic.
	Bismuth.....	Bismuth.
<i>Substances simples métalliques oxidables & acidifiables.</i>	Cobolt.....	Cobolt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse.
	Mercure.....	Mercure.
	Molybdène.....	Molybdène.
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
	Platine.....	Platine.
<i>Substances simples salifiables terreuses.</i>	Plomb.....	Plomb.
	Tungstène.....	Tungstène.
	Zinc.....	Zinc.
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie.....	Magnésie, base du sel d'Epfom.
	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是物质的基础。”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“temrō”，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 atom 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；

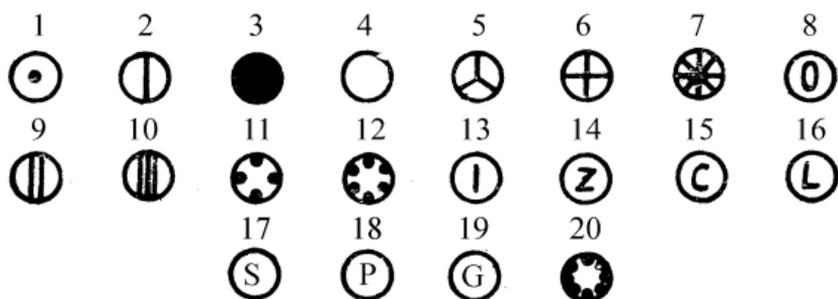
……

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；

元素

简单的



二元的



三元的



四元的

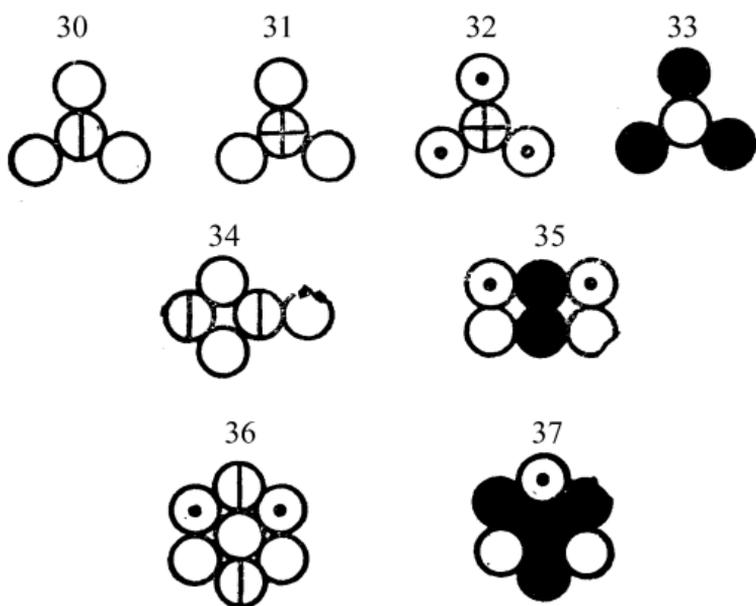


图 2.1 道尔顿的原子图

第二，当有两种结合时，必须假定其中一种是二元的，另一种是三元的；

第三，当有三种结合时，我们可望其中一种是二元的，两种是三元的；

……。”

图 2.1 是《化学哲学新体系》一书的插图 4。图前说明：“这张图包括几种化学元素或基本粒子的符号。……这些物体的元素或原子是用不同标记的小圆圈表示。”因此，图中的“ELEMENTS”直译是“元素”，在这里按道尔顿的说明，有基本粒子和原子的意思，在当时是分辨不清的。原图中“Simple”是“简单的”；“Binary”是“二元的”；“Ternary”是“三元的”，以下分别是“四元的”、“五元的”、“六元的”和“七元的”。道尔顿没有分子概念，他将化合物的分子称为“复合原子”，单质的分子称为“简单原子”。

下面是原图的文字注解：

- | | |
|----------|----|
| 1. 氢 | 1 |
| 2. 氮 | 5 |
| 3. 碳 | 5 |
| 4. 氧 | 7 |
| 5. 磷 | 9 |
| 6. 硫 | 13 |
| 7. 氧化镁 | 20 |
| 8. 石灰 | 23 |
| 9. 纯碱 | 28 |
| 10. 草木灰碱 | 42 |
| 11. 氧化锶 | 46 |

12. 氧化钡	68
13. 铁	38
14. 锌	56
15. 铜	56
16. 铅	95
17. 银	100
18. 铂	100
19. 金	140
20. 汞	167
21. 水 1 氧 + 1 氢	8
22. 氨 1 氮 + 1 氢	6
23. 亚硝气(一氧化氮) 1 氮 + 1 氧	12
24. 成油气(乙烯) 1 碳 + 1 氢	6
25. 一氧化碳 1 碳 + 1 氧	12
26. 氧化亚氮 2 氮 + 1 氧	17
27. 硝酸(二氧化氮) 1 氮 + 2 氧	19
28. 碳酸(二氧化碳) 1 碳 + 2 氧	19
29. 增碳化氢(甲烷) 1 碳 + 2 氢	7
30. 含氧硝酸 1 氮 + 3 氧	26
31. 硫酸(二氧化硫) 1 硫 + 3 氧	34
32. 硫化氢 1 硫 + 3 氢	16
33. 酒精 3 碳 + 1 氢	16
34. 亚硝酸(一氧化氮) 1 硝酸 + 1 亚硝气	31
35. 醋酸 2 碳 + 2 水	26
36. 硝酸铵 1 硝酸 + 1 氮 + 1 水	33
37. 蔗糖 1 酒精 + 1 碳酸	35

虽然道尔顿提出的物质组成的“最简单规律”是武断的，得出的原子量是不正确的，但是他毕竟开始

把古代自然哲学中的原子论和化学中具体实物的组成联系起来，把元素概念和原子概念结合，提出原子具有不同种类和一定相对重量，不同元素的原子相互结合形成各种物质的理论，使化学进入一个新的时代。正如恩格斯在《自然辩证法》中说：“化学中的新时代是随着原子论开始的。”

3. 分子论

道尔顿提出物质组成的原子论后，解释了当时从科学实验中总结出来的一些化学定律，例如物质的质量守恒定律，物质既然是由相同的或不同的元素的原子组成，各原子又具有一定的重量，在化学反应中保持不变，参加化学反应物质的总重量就必然等于反应后生成物质的总重量。

但是应用这一原子论解释某些化学现象时却出现了矛盾。

1805年，法国化学家盖吕萨克和德国科学家洪保德发表了他们共同研究氢气和氧气化合成水时体积比的实验结果：2体积氢气和1体积氧气化合生成2体积水蒸气。

接着盖吕萨克又对其他一些气体物质的化学反应进行了实验，得出的结果是：1体积氢气和1体积氯气化合生成2体积氯化氢气；2体积一氧化碳和1体积氧气化合生成2体积二氧化碳。

于是盖吕萨克在1808年作出结论：在相同的状况下，参加化学反应的各气体的体积以及反应生成的

各气体的体积间互成简单整数比。这就是气体反应体积简单比定律。

盖吕萨克还从道尔顿的原子论出发，认为既然气体物质在相互反应时反应物和生成物的体积成简单整数比，那么它们的原子数也必然成简单整数比，也就是说，在相同状况下，等体积各种不同气体中含有相同数目的原子。例如：

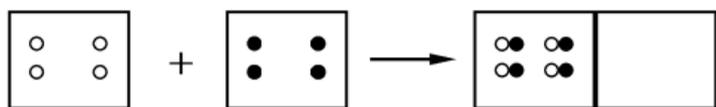
1 体积氢气 + 1 体积氯气 \longrightarrow 2 体积氯化氢气

n 个氢原子 + n 个氯原子 \longrightarrow $2n$ 个氯化氢原子

1 个氢原子 + 1 个氯原子 \longrightarrow 2 个氯化氢原子

可是按照道尔顿的原子论，1 个氢原子和 1 个氯原子结合只能生成 1 个氯化氢的复合原子。

如果用下面的图式表示：



图中 \circ 代表氢气的原子， \bullet 代表氯气的原子， $\circ\bullet$ 代表一个氯化氢的复合原子，一方块代表一体积。这里假定每 1 体积中都含有相同的 4 个原子。这样，要生成 2 体积氯化氢气，氢气和氯气的原子数就不够了。如果只生成 1 体积氯化氢气，是与实验结果不符合的。

当时欧洲不少科学家对这个矛盾进行了分析和研究。意大利科学家阿伏伽德罗意识到，如果组成物质的最小粒子都是一个一个不能分割的原子，那么它们就永远不能生成原子数目超过它们本身数目的物质；同样地，不同气体彼此化合所生成的气体的体积也永远不能超过原来气体的体积，也就是说，只可能是一个整的加上另一个整的，合起来只能还是一个整的，

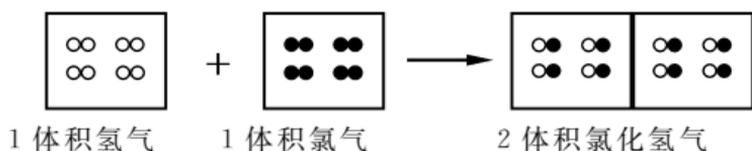
不可能成为两个整的。只有假定组成物质的最小粒子是可分的，才可能和实验结果不悖。

于是阿伏伽德罗 1811 年在法国《物理学杂志》上用法文发表题为《测定物质基本分子的相对质量和它们进入化合物中数目比例的一种方法的尝试》，提出组成物质最小粒子的分子说，以取代道尔顿提出的原子说。当时在欧洲原子 atom 和分子 molecule 的原义都是指微小的粒子，但是前者具有不可分割的含义。

阿伏伽德罗还把分子分为综合分子、组成分子和基本分子，前二者相当于今天的化合物分子和单质分子，最后一个相当于今天的原子。

阿伏伽德罗根据盖吕萨克提出的气体物质反应时体积成简单整数比的实验事实，进行合理推论，提出假说：“（1）必须承认，气体物体的体积和组成这些气体的简单分子（单质分子）或化合物分子的数目之间也存在着很简单的关系。把它们联系起来，第一个，甚至是惟一可容许的假设是：任何气体中综合分子的数目总是相等，或者和它们的体积总是成比例。”这就是今天的阿伏伽德罗定律，即同温同压下，同体积的任何气体中都含有相同数目的分子。“（2）任何简单气体的组成分子不是由单个基本分子组成，而是由一定数目的基本分子依靠吸引力结合而成。而且当一个物质的分子和另一个物质的分子形成一个化合物的分子时，由一个物质的组成分子分裂成 $1/2$ 、 $1/4$ ……数目的基本分子和另一个物质的组成分子分裂成 $1/2$ 、 $1/4$ ……数目的基本分子相结合，形成综合分子，因此形成化合物的综合分子数目就变成双倍、四

倍……，这是满足形成气体的体积所必然的。”这段话用今天的话说，就是分子由不止一个原子组成。用下列图式表示就十分明确了。



这里假定每个氢气和每个氯气的组成分子都是由 2 个基本分子组成，它们在化合中分裂成 1/2，组成双倍数目的氯化氢的综合分子，具有 2 体积，完全符合实验事实。

阿伏伽德罗用组成物质最小粒子可分割的分子代替了道尔顿提出的不可分割的原子，解决了原子说与气体反应体积简单比定律之间的矛盾，把物质组成的理论向前推进了一大步，而且为测定分子量提供了一条有效途径。可是遭到道尔顿和当时欧洲化学界权威人士贝齐里乌斯等人的反对，遭到冷落。

但是分子论也得到一些人的支持，法国物理学家安培在 1814 年也提出，相同条件下不同气体相同体积中含有相同数目的分子，指出每一分子由一定数目原子组成。这就开始把原子论和分子论结合起来，而不是用分子取代原子成为组成物质的最小颗粒。

为了使化学界在原子、分子等基本概念上取得一致意见。1860 年 9 月 3 日至 5 日由德国化学家凯库勒等人发起，在德国卡尔斯鲁厄 (Karlsruhe) 召开国际化学家会议，有 140 位化学家出席，绝大部分是欧洲化学家，加拿大和墨西哥各有一人到会。会议经过激烈辩论，以不表决也没有决议而结束。但是阿伏伽德罗的同国化学家康尼查罗在会上发言，采用安培

的论点，分子由不同数目的原子组成，并阐明运用阿伏伽德罗的假说测定原子量，受到普遍赞赏。康尼查罗的友人、意大利化学家帕维塞在会上还散发了康尼查罗的著说《化学哲学纲要》，对阿伏伽德罗的分子论产生了良好效果。

按照元素的原子量大小排列而建立化学元素周期系的俄罗斯化学家门捷列夫有一段回忆说：“我的周期律的决定时刻在 1860 年，我参加了卡尔斯鲁厄大会，在会上聆听了意大利化学家康尼查罗的演讲，正是他发现的原子量给我的工作提供了必要的参考材料。”

英国化学家罗斯科在 1867 年在康尼查罗的基础上，作出原子、分子的定义：

分子是原子的集合，是化学物质能够分开的，或者说能够独立存在的最小部分。正是物质的这个最小量能够进入任何反应，或者由反应而产生出来。原子是存在于化合物中的元素的最小部分，它是被化学力不能再分的最小质量。

这个定义被多数化学家们接受。但是原子、分子仍然只是假说，是一种概念。法国化学家德维尔就表示：我不能接受阿伏伽德罗定律以及原子和分子的概念，因为我绝对拒绝相信我看不见或想像不出来的东西。出生于拉脱维亚的德国化学家奥斯特瓦尔德认为一切外界的现象都可以看作是能量之间的过程，用原子、分子来解释化学过程是徒劳无益的，原子和分子看来是化学家们的空想产物。

随着科学家们从理论中求得分子的大小，估算出一定体积内的分子数目，测得各物质的分子量，建立

了物质的分子式，研究了物质的分子组成、分子结构等等，使人们感觉到分子和原子的真实存在了。

从 20 世纪后半叶开始，相继出现 X 射线衍射、核磁共振、电子衍射等测定分子结构的方法，真实地测定了物质的分子结构。电子显微镜的出现更拍摄出一些物质的分子结构，让人们亲眼看到了分子和原子的真实存在。用电子显微镜拍摄的氯化铜酞菁 ($C_{32}N_8Cl_{16}Cu$) 如同一片美丽的十字形花，规整地排列在一起。

1999 年 6 月 22 日《北京日报》刊出头条新闻：“看不见”的原子像拍到了，报道北京大学研究人员获得精美的热解石墨的碳原子影像。原子和分子再也不是论说，不是概念，而是真实存在的组成物质的颗粒了。

4. 阿伏伽德罗常数和摩尔

就在原子、分子的概念进行争论的期间里，一些物理学家和化学家们已经着手计算分子的大小和一定体积内分子的多少了。

1865年奥地利物理学家洛希米特发表《空气分子的大小》，首先根据分子的运动计算出每个空气分子的直径是 10×10^{-8} 厘米（现今数值大约是 3×10^{-8} 厘米），在 0°C 和 1 大气压下 1 立方厘米中分子数大约有 2.7×10^{19} 。后一个数字后来被称为洛希米特常数。1873年英国物理学家麦克斯威尔估算了洛希米特常数是 1.9×10^{19} 。

到 19 世纪末，不少科学家们测定了这个洛希米特常数。

到 1908 年，法国物理学家佩林测定了半径为 $(2.12 \times 57.5) \times 10^{-8}$ 厘米的藤黄粒子在水中布朗运动的位移，从而估算出 1 摩尔分子中含有 6.4×10^{23} 个分子。他将这个数值称为阿伏伽德罗常数。

布朗运动是英国植物学家布朗在 1827 年发现的。他在显微镜下观察到悬浮在水中的花粉粒子处于无休

止的无规则运动中（见图 4.1）。

摩尔（mole）这个单位是在 1896 年由德国化学家奥斯特瓦尔德首先提出来的，代替当时在化学中用克表示分子量的克分子。化学家们最初使用克分子是考虑到任何一克分子气体物质在 0°C 和 1 大气压下占有的体积相同。

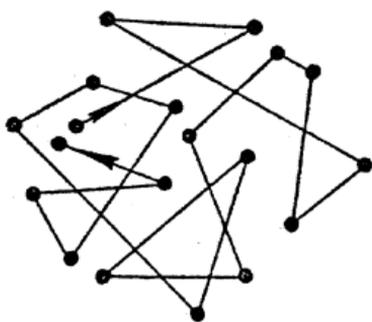


图 4.1 布朗运动示意图

在 19 世纪末，化学家们已经测定和计算出一克分子的各种气体在 0°C 和 1 大气压下占有的体积如下：

2 克氢气	32 克氧气	28 克氮气
22.40 升	22.39 升	22.45 升
70 克氯气	36 克氯化氢	44 克二氧化碳
22.01 升	22.22 升	22.26 升
18 克水蒸气	200 克汞蒸气	
22.39 升	22.55 升	

这些数值近似等于 22.3 升，现今的数值是 22.415 升。这被称为克分子体积，即摩尔体积。

所谓克分子、克原子，是它的数值等于分子量、原子量，并以克作为单位。学习化学的人曾把它们看作是化学中的特殊重量单位。

1971 年第 14 届国际计量大会批准了国际计量委员会于 1969 年提出的摩尔定义：

(1) 摩尔是一系统物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012 千克碳-12 的原子数目相等。

(2) 在使用摩尔时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。

这样，就明确指出，摩尔是用在原子、分子等基本单元的量，是表明组成物质的基本单元数目多少的物理量。这个数目就是阿伏伽德罗常数，现在公认为比较精确的数值是 6.022169×10^{23} 。这是因为原子、分子等微观粒子太小了，很难计量，要计量它们，只好用一定的数量。摩尔 (mole) 这一词的拉丁文原义正是“一堆”、“一撮”的意思。一摩尔原子或分子或几摩尔原子或分子就是一堆或几堆。这一堆大约有 6.022169×10^{23} 个，数目不小。

1 摩尔原子或分子既然表示一定数量的原子或分子，必然有一定的质量。但是由于不同元素或不同物质的原子量、分子量不等，因此不同元素或不同物质 1 摩尔原子或分子的质量是不等的。这好比一打铅笔和一打钢笔虽然都是 12 支，但质量是不同的。

按照上面定义的规定，1 摩尔碳-12 原子的质量是 0.012 千克，1 摩尔氧分子的质量就是 0.032 千克。因为 1 摩尔碳-12 和 1 摩尔氧分子中所包含的基本单元数是相同的，只是基本单元的质量不同。这就得出结论：任何元素原子和任何物质分子的质量以克/摩尔作单位时，数值上等于它们的原子量或分子量。

阿伏伽德罗常数是几位科学家利用不同的方法测定和计算得到的。

继佩林之后，1909 年美国物理学家米利肯测定出单个电子的电荷为 1.6022×10^{-19} 库仑，根据法拉第电解定律，在电极上析出 1 克当量任何元素（例如