

共价键理论提出的历史背景

阎莉

(山西大学科学技术哲学研究中心 山西太原 030006)

郭俊立

(山西财经大学公共管理学院)

摘要 本文立足于科学发展的历史继承性,选取共价键理论作为历史断面,对该理论提出的历史背景进行了知识的、社会的、时代的考察。

关键词 共价键 原子 电子

任何理论的产生都不是偶然的,总有一定的时代背景和认识论根源,是人类科学认识发展到一定阶段的产物。诞生于20世纪化学领域的共价键理论鲜明地标示着这种科学理论的继承性,它是在化学家对原子、原子结构的认识基础上产生的。同时这一理论的提出也表征着它的提出者美国化学家路易斯(Gilbert N. Lewis)所处的科学氛围和时代背景的特征。

1 19世纪有关原子结合的思想

共价键理论的提出是20世纪初,它所要解决的是有关原子如何结合成分子的问题,这就要求在它提出之前,化学家必须对原子及其结构有所认识。追根溯源,共价键理论的渊源可以从19世纪有关原子结合的思想谈起。

当19世纪初,道尔顿(John Dalton)创立科学的原子学说之后,化学找到了进一步发展的基石,围绕原子,化学家开始了相关的工作。起先,化学家的目光聚焦于测定原子量,搞清物质的组成,陆续分析了两千种化合物的组成,测定了几十种元素的原子量。对原子和原子量的认识促使自然哲学家、化学家和物理学家逐渐确立了所有的物质都是由原子组成的观念,认为一种物质至少含有一种元素的一种原子;由两种或多种不同元素组成的物质叫化合物。随着这些研究的展开和深入,越来越多的化学家开始思考,为什么原子之间能结合成分子?为什么有些原子之间结合得牢固,而有些原子之间结合得不牢固?也就是说,原子之间是如何结合的?这些问题的提出表明化学家的研究视角已开始从对原子本身的描述转向对原子之间相互关系的描述,贝采里乌斯(Jons Jacob Berzelius)在所写的《化学教科书》中揭示了这种转向,指出:“我们周围的大自然和构成它的一环的我们自己都是由某些基本物质或元素构成的。我们是把对这些元素、它们彼此的化合、这种化合所根据的力量以及这些力量发生时所根据的定律的认识叫做化学。^[1]”显然,贝采里乌斯在这段话中表露了他对原子之间结合原因的关心。那时的化学家普遍认为原子之间的结合是依靠电而实现的,这种思想源于意大利的物理学家伏打(Alessandro Volta)在1800年构建的电池和电流,并发现产生于不同原子之间的化学反应可以产生电流。紧接着相反的过程被揭示,尼克生(William Nicholson)和卡里森尔(Anthony Carlisle)在伦敦发现电流能将化合物分离成原子。在他们研究之后,戴维(Sir

Humphry Davy)在伦敦皇家学会,贝采里乌斯在瑞典成功地用电流分离了许多化学物质。正是由于电现象的强大诱惑力为以实践探索为基础的理论的提出作好了准备。有两种思想自然而然植入化学家的头脑中:其一,电流能将化合物分解成基本的成分——原子;其二,一组电池只有有化学变化时,才能产生它的电性。必然的逻辑推论即是原子结合成化合物是与电有关的。这种思路将化学家的视线引向对原子电行为的关注。

在这些化学家中,贝采里乌斯是最杰出的一位。他将丰富的直观和深邃的思考结合起来,力求对各种纷繁复杂的原子结合赋予一种统一的理论体系,于1819年提出了独立于戴维的电化学理论——电化二元论。贝采里乌斯设想每一个原子都由一个或多个电极组成,正负电荷位于像磁极一样相反的部位。由于每个原子所含的正负电量不相等,因而分别呈现出正电性或负电性。每个原子的电性可由化合物电解时该元素在阴极或阳极析出来确定。一般而言,金属趋向于带正电荷,非金属趋向于带负电荷。化学反应就是由那些占优势的异号电极的吸引而发生的。

作为原子学说之后的又一大系统化的化学理论,电化二元论一经产生,便在化学界引起了巨大反响,立即得到化学家的认可,其中的原因在于它不仅给当时的化学带来了一套秩序和系统,廓清了存在于化学家心中的各种疑难,而且它能较好地解释当时几乎全部已知的无机化合物的组成、原因及其方法。虽然后来的理论发展证明了贝采里乌斯的电化二元论是一种错误理论,但是它在探索原子之间是如何结合的方向上是对的。它首次从化学以外的因素来考虑原子结合的原因,将化学现象与电现象联系起来,指出了原子之间结合的电的本性,同时它为后继化学家提供了一种逼近真理的思维模式,促使化学家思考如果原子之间是靠电而结合,那么这些电是从哪里来的?当物理学家将电流产生的原因归于电子的移动时,化学家会沿着这一思路进一步将原子之间结合的原因归结为电子。真理即是在这种不断探索中被一步步逼近。

2 共价键理论提出的理论基础

客观地讲,电化二元论的提出为化学家进一步探讨原子之间结合的原因起到了较好的示范作用,在它提出初期,也的确显示了这种趋向。关于这一点,可以通过1860年召开

的第一个国际化学会议卡尔斯鲁厄会议所提出的要解决的问题中窥视一斑。在会上,凯库勒(Friedrich August Kekule)提出化学作用的原因是化学家应当解决的一个问题^[3]。但是这一倡议并未引起化学家太多的注意,其中的原因在于新兴的有机化学吸引了大多数化学家的视线,他们不再关注原子之间的结合力问题。

与大多数化学家关注有机化学物质的分析不同,物理学家在19世纪中叶之后给予电的特性更多的关注,他们支持原子之间有静电吸引的理论。这种趋向预示着最终解决原子结合原因的人物只能是那些具有物理学功底和对物理学有兴趣的化学家,即物理化学家,而不是有机化学家。事实也的确如此,当1897年,物理学家汤姆生(Joseph J. Thomson)发现电子之后,化学家对原子之间如何作用的问题的研究重新热衷起来,迎来20世纪物理化学家围绕化学键进行研究的新气象。

到20世纪初,科学家已经清楚地知道原子是可分的,所有的原子内部都存在一个或更多的相同的、带有负电荷的电子,电子的质量非常小,容易从一种原子转移到另一种原子。汤姆生在他1903年5月访问耶鲁大学所做的演讲中,已经明确提出原子的带电是由于电子转移的思路,他认为当一个原子将一个电子给予另一个原子时,这个原子就失去一个电子,带一个单位的正电荷,而得到电子的原子多出一个电子带一个单位的负电荷。这样两个带有相反电荷的原子就依靠静电引力结合在一起。其他的物理学家也持有类似的看法。郎哲(Oliver Lodge)推测“原子整体可能是由带正电荷和负电荷的原子相互结合在一起,而无其他;一个活性的或带有电荷的离子有一个多余的阳性电子或缺少阳性电子,但是中性原子有确定的配对电子数。”^[3]物理学家对原子的电行为起因于得失电子的正确认识为化学家以电子为基础提出化学键奠定了基础。同时,物理学家的工作也激发了化学家重新认识和研究原子之间结合力的兴趣。诺易斯(William A. Noyes)在一次演讲中表达了物理化学家的这种心声,他说:“化学家不应当仅仅满足于围绕着有机化学作描述性的工作,也不应当仅仅增加使我们能够预测某一现象的经验规则。我们应当投入更多的精力考察原子、分子的特性以及它们的结合力或运动,这是我们应当真正加以研究的东西。”^[4]

但化学家要真正弄清原子之间的结合力,化学键的本质问题,仅仅知道原子含有电子还不够。因为除氢原子有一个电子外,其它原子都有一个以上的电子,有的含有的电子数达到几十个(当时,化学家至少已经知道了几十种元素)。这就有一些新问题需要解决,当2个原子结合时,是所有的电子都参与作用,还是个别的几个?或者说,在2个原子结合的过程中,每个原子失去(或得到)几个电子以及所遵循的原则是什么?在物理学家弄清电子之前,化学界普遍接受的是原子的化合价概念。早在1871年门捷列夫(Dmitry I. vanovich Mendeleev)指出在周期表中任何元素的最大可能的原子价都不能超过8个。门捷列夫的思想被德国化学家恩倍格(Richard Abegg)承继下来,同新发现的电子联系起

来,于1904年提出了著名的“八隅规则”(Octet Rule)。恩倍格认为同一个原子在不同的化合物中既可以带正电荷,也可以带负电荷,具体带什么电荷要根据它所处的环境而定。但是有一点是不变的,即每个原子正、负电荷数之和为8。按照恩倍格的解释,大多数原子都能获得1个到8个电子^[5]。

恩倍格的规则创立了原子价的数字的极限同物质的电理论明确的联系,提供了一个原子外层电子分层排布的结构雏形,这种思想经过汤姆生的发展,于20世纪初期,原子外层电子分层排步的结构被勾勒出:原子具有壳层电价结构;原子价只是原子最外层电子;化学周期性的实质是指最外层电子的周期性重复;稀有气体的稳定性同电子结构的完整性相联系,其他原子的原子价取决于试图获得相类似于稀有气体的完整结构。1914年,在总结他的观点时,汤姆生明确指出:“我们认为在原子中被阴性的带电的粒子分层排布,内层的电子,我们假定它们非常牢固以至于不能调整自己促进原子吸引相邻原子。但是,在原子的表面有一层电子是可移动的,原子被饱和后,则达到稳定。而且,假定这些电子的数目可以从0到8,当电子数为8时,原子的外层电子达到稳定,不能再移动,也就是说,原子达到自我饱和。”^[6]

这样,到20世纪头10年末端,通过汤姆生、恩倍格和其他物理化学家的努力,已经勾勒出物质结构的基本模式:(1)物质由各种原子组成;(2)每种原子包含一个或多个几乎无重量、带负电荷的电子;(3)每个原子都含有一个原子核,它比电子重得多,集中了原子的大部分质量,带正电荷以抵消电子所带的负电荷;(4)电子的转移产生了静电引力,而将原子结合在一起。

对于原子结构的清晰认识促使汤姆生和柯塞尔(Walther Kossel)提出离子键理论,该理论指出原子的结合是通过电子转移形成的静电引力实现的。同贝采里乌斯曾经提出的电化二元论相比,离子键理论能更合理地解释几乎全部无机化合物的结合原因,一经提出就很快得到化学界的认可。但是,在解释由非金属元素形成的无机化合物和有机化合物时,离子键理论遭遇了困难。例如,2个氯原子结合成氯分子时,如果采用得失电子来解释显然是不能令人满意的,因为2个氯原子吸引或失去电子的能力是一样,到底哪一个失电子,哪一个得电子,不得而知。在有机化学的取代反应中,氯原子外层有7个电子,倾向于得到电子,而氢原子外层只有一个电子,倾向于失电子。根据离子键理论,原子的结合主要依靠电子转移产生的静电引力而作用,如果氯原子能取代氢原子,只有将碳原子的电子转移情况发生逆转。但是没有实验证明这种逆转的存在。矛盾由此而生。如何解决矛盾?当科学实验向理论提出无法解释的问题时,原子论的维护者首先想到的是修缮原来的理论以适应新的实验事实。美国物理化学家诺易斯在1921年放弃他的研究之前,奋斗了20年试图修补离子键理论以扩大它的解释域面。按照化学家H. 弗瑞(Harry Fry)的构想,有机化合物中同样存在着带电原子,每一个原子都可能同时带有同样数目的正电荷或负电荷,例如:在HCl中,有 H^+Cl^- 这样的结构同时也有 H^-Cl^+

的结构。为了证明弗瑞建议的合理性,诺易斯试图分离出 H^+Cl^- 但是没有成功^[7]。

离子键理论不能解释有机化合物和一些非离子型无机化合物的事实被美国的一些化学家注意到了,其中有路易斯。这些化学家总结了这一事实,他们指出离子型化合物在溶液中一般能自由释放它们的带电原子,是电解质,而非离子型化合物不能。同非离子型化合物相比,离子型化合物是电解质,有较大的偶极力距和较强导电能力。他们争辩到离子型化合物和非离子型化合物在电行为上有如此明显的差异,以至于人们不能主张两种化合物结构的同一性。在这样的思想基础上,路易斯进一步深入思考,凭借他的非凡想象力和大胆超越前人的勇气于1916年提出了共价键理论,使化学键理论在量子力学最终完善之前又向前跨越了一步。

3 共价键理论的提出及其评价

在化学史上,共价键理论的提出者被公认为是美国著名物理化学家路易斯。1916年在“原子与分子”一文中,他首次提出双中心双电子成键的假设,指出2个(或多个)原子可以通过共用一对或多对电子形成具有稀有气体原子的电子层结构,而生成稳定分子。

从路易斯的共价键理论的表述中,能明显地看出它所具有的不同于前述理论的独特性。这种独特性至少包含3个方面:(1)原子之间共用电子的思想;(2)原子之间所共用的电子对是由2个电子形成的;(3)原子之间共用电子的目标是最终达到稀有气体所具有的外层电子结构。这就确立了一种思想,即一个化学键不仅产生于电子的转移,而且产生于电子共用的观念。历史地看,这种观念并非路易斯独有。物理学家斯塔克(Johannes Stark)、汤姆生以及化学家帕桑(A. L. Parson)、阿森姆(W. C. Arsem)和考夫曼(H. Kauffmann)都持有相似的观点。化学家柯塞尔明确指出电子转移模型不适应于非离子型有机化合物,并预测构建共用电子的模型可能是需要的。但是这些物理学家和化学家在观念上受到“八隅规则”的干扰,不能确定原子之间共用电子的数目。例如,柯塞尔利用二因次分析方程构建出一种环型结构模型,认为所有参与形成化合价的电子环状对称地分布在2个原子之间^[8]。

最初,路易斯也曾像柯塞尔一样,试图用8电子规则解释非离子型化合物和有机化合物的结合原因,但是,他很快注意到按照柯塞尔构造的模型来解释,原子之间的相互作用只有在最高氧化物状态下才能实现,而不能用于解释较低氧化物状态的构造情况。为了构建起能合理解释非离子型化合物形成原因的模型,路易斯突破了原有思路,将共用电子的概念限定在2个原子之间,共用电子数限定为2。路易斯进一步应用他的这种简单性原则将一对共用电子用2个小圆点表示,共价键理论在这种简单性思维观念中浮出水面。同离子键理论相比,共价键理论能较好地解释由非金属元素形成的无机化合物和有机化合物的结合原因,主张氯原子之间通过一对共用电子对形成8电子的稳定结构。在有机化合物的取代反应中,氯原子之所以能取代氢原子,是因为二

者都能同碳原子形成共用电子对,这就避免了离子键理论所面临的带正电荷的原子被带负电荷的原子取代的矛盾。同时,一对电子不仅能被2个原子共用,而且根据原子的电负性大小的不同,它并不是不偏不倚正好在2个原子之间的中点上,通常总是偏向电负性大的原子,当原子的电负性大到足以夺取对方原子的电子时,则形成离子型化合物,也就是离子键所解释的情况。

共价键理论诞生于美国,而不是当时的化学研究中心德国,是同美国的物理化学研究氛围有很大关系,当时的德国化学界盛行的是有机化学研究,那里的许多化学家致力于分析和合成染料、医药、石油化学物质等同化学工业密切相关的有机化学物质,他们更偏重于化学的经验唯象描述,不去关注任何有关吸引的电理论。而美国在世纪之交,科学进步的浪潮刚刚开始,任何科学中的新鲜事物都足以引起年轻而富有朝气的科学家的注意。这样,当物理学界一系列对电的认识传到化学界,立即引发了一批物理化学家的研究热情。诺易斯和几个美国的同时代人是第一批运用电子解释有机结构和反应的化学家。虽然他们的理论框架后来被证明是错误的,但是它显示出美国化学共同体有着不同于德国的研究倾向,即更重视将理论同经验联系起来。这种注重化学理论研究的氛围无疑对路易斯提出共价键理论是一个促进。事实也的确如此。路易斯在其职业早期,就对原子的特性产生过兴趣,在1902年的笔记中曾记载过他的理论的第一个简洁明了的陈述,但是他在这一领域一直未发表成果。直到1913年在他的伯克利学院的化学系工作的布瑞(W. C. Bray)和布朗奇(G. E. K. Branch)发表了一篇关于化学键性质的短文激活了他的热情。几乎同时,路易斯发表了同样专题的论文,复活了1902年的思想。在此基础上,他提出了共用电子对的化学键理论。另外由路易斯领导的伯克利学院化学系的研究讨论会无疑对路易斯理清自己的思路具有有益的帮助。在每周四举行的研讨会上,路易斯和他的同事及研究生都要进行相关的思想交流,通过这种交流,不一致的理论相互碰撞,存在的许多问题得以澄清,到论文发表时,各种不一致都克服了^[9]。

历史地看,共价键理论的提出具有跨时代的重要意义,首先,它将近代的化学键理论统一成一个完整的理论,克服了离子键理论只能解释离子型化合物的不足,扩大了理论涵盖的领域,将无机化合物和有机化合物的形成统摄在共同的理论解释之下,从原子结构的本质上解释了无机化合物和有机化合物的相通性。其次,它较为合理地解释了原子间相互作用的原因,进一步完善了自电化二元论以来存在于化学界的原子结合的电化学本质。最后,共价键理论在量子力学建立之后,直接成为化学家构建现代化学键理论模型的突破口。当路易斯假设共价键的形成是通过原子各出一个电子形成共用电子对而实现时,那只是天才的猜想,并没有理论依据,或者说只是路易斯惯有的追求科学理论简单性思想的具体表现。而当1925年保利(Wolfgang Pauli)利用量子力学的理论基础发表其著名的排斥原则时,他已经给予了路易斯

共用电子对概念完善的理论解释。之所以只能是2个电子配对,其原因在于原子中每个电子的4个量子状态不能完全一样。换句话说,当2个电子有相同的N、L、M量子数,它们必然具有相反的旋转方向(用量子数S表示)。路易斯的共价键理论在保利不相容原理中找到了解释依据。但是现代价键理论的提出并未完全消除共价键的影响,事实上,由于它的简单性和方便性,许多化学家在应用中,仍使用2个小圆点表示原子之间形成的化学键。

对于共价键理论的评价,库赫尔(Robert Kohler)有一段精彩的描述可以作为本文的结语:“第一幅令人满意的化学键图画是1916年早期由吉尔伯特·牛顿·路易斯勾勒的。他的《原子和分子的价键与结构》(Valence and the Structure of Atoms and Molecules 1923),这本书详细描述了键和共用电子对,是新一代有机化学家的教科书。没有路易斯的共用电子对概念,英国的利普乌斯(Lepworth)、劳瑞(Lowry)、英格德(Ingold)、罗宾逊(Robinson)等学校开始的反应机理的解释将不能很快得到。共用电子对的确是物理有机化学的基础,同样,如果没有共用电子对概念,那么就没有有机化学增加的

竞争趋势和成功。而且,20世纪20年代后期,由伦敦(Fritz London)、什丁格(Erwin Schroedinger)和鲍林(Pauling)将量子力学用于化学键研究将不会有确立的基础。^[10]”

参 考 文 献

- [1] 胡瑶村. 贝采里乌斯和他在化学发展中的作用. 化学通报, 1979, (4): 84—89
- [2] 胡瑶村. 卡尔斯鲁厄国际化学会议——原子分子学说发展史的一个重要阶段. 化学通报, 1980, (8): 25
- [3] [4] [8] Anthony N. Stranges. Reflections on the Electron Theory of the Chemical Bond: 1900—1925. Chem. Educ. 1984, 61 (3): 185—190
- [5] [6] William B. Jensen; Abegg, Lewis, Langmuir and the Octet Rule Chem. Educ. 1984, 61(3): 191—200
- [7] Martin D. Saltzman. The Bonds of Conformity; W. A. Noyes and the Initial Failure of the Lewis Theory in America. Chem. Educ. 1984, 61(2): 119—123
- [9] [10] Melvin Calvin. Gilbert Newton Lewis; His Influence on Physical Organic Chemists at Berkeley. Chem. Educ. 1984, 61 (1): 14—18

· 书 讯 ·

新课程实施的有力助手 教学优化的得力帮手

——评郑长龙教授主编的4本新书

刘知新

(北京师范大学 100875)

2003年高等教育出版社出版了由郑长龙教授主编的《基础教育新课程教师教育系列教材》化学系列的4本书^①。这4本书分别是:《初中化学新课程的教学设计与实践》(王磊等编著)、《化学实验教学新视野》(郑长龙等编著)、《化学新课程中的教学素材开发》(郑长龙主编)和《化学新教材开发与使用》(毕华林等编著),是由参与基础教育课程改革的专家与课程改革第一线的优秀教师、教研员一起精心编著的。

这4本书,具有课程理念新、专业视角广和教学举措实等特点;均以解读化学课程标准为立足点,以加强新课程教师教育为着眼点,以实现化学学科教学的重建为落脚点。为化学教师迅速走进新课程、理解新课程,结合实践确立崭新的教育观念(以学生发展为本,促使学生主动地自主学习,为终身学习打好基础等),提升课程意识,提高自身专业化水平,提供了崭新的材料、案例及理性概括。这些崭新的资讯和新课程的典型案例或素材,对教师的教学实践具有较强的启发性、示范性、实用性和指导性,为一线教师重新认识和确立自己的角色(教学的指导者、咨询者、研究者和课程改革的参与者、开发者)提供了进一步研究与实践的平台。以《化学课程中教学素材开发》一书为例。这本书以义务教育化学课程标准为依据,将“学习情景素材”,内容标准中所设计的“活动与探究建议”整合为10个单元约70个主题,并对教学素材进行了深度开发。每个主题均设置了4个栏目:背景介绍、基本素材、教学价值和使用建议。为拓展教师的化学学科教学视野、进一步认识和理解义务教育化学新课程的基本理念提供优化的新思路、新举措。如“空气”单元,整合列出了:空气——人类赖以生存的物质、臭氧层——我们的保护伞、大器晚成的稀有气体、主要的空气污染物及其危害、空气质量的衡量标准、二氧化碳与温室效应,及光化学烟雾与环保汽车等7个主题,在各个主题内又分别列4个栏目进行论述。材料新颖,分析入理,图文并茂,启思实用。可以说,是利于实现新课程教学优化的好帮手。建议教师同仁在实践中使用这批新书并进一步研讨、检验、充实和完善。

^① 欲购书请与该社(100011 北京德胜门外大街)苏伶俐联系。