

理论化学

刘颖 刘跃 著

黑龙江科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

理论化学/刘颖等著. —哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2002. 12

ISBN 7-5388-4232-2

I. 理… II. 刘… III. 物理化学 VI. 064

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第 095805 号

责任编辑 曲家东

封面设计 张秉顺

理论化学

LILUN HUAXUE

刘颖 刘跃著

出版 黑龙江科学技术出版社

(150001 哈尔滨市南岗区建设街 41 号)

电话 (0451) 3642106 电传 3642143 (发行部)

印刷 哈尔滨天兴速达印务有限责任公司

发行 黑龙江科学技术出版社

开本 787×1092 1/16

印张 15.5

字数 300 000

版次 2002 年 12 月第一版 · 2002 年 12 月第一次印刷

印数 1-1000

书号 ISBN 7-5388-4232-2/G·429

定价 30.00 元

内容提要

本书是作者结合自己多年化学理论研究结果及其研究结果背后的背景知识而写成的著作。本书从理论角度,对化学平衡、相平衡、溶解平衡、内旋转的构象异构体理论以及量子化学基组等基本化学理论问题作了讨论。对平衡问题的讨论重点放在与传统观念不同的理论问题上。书中穿插了作者在自然科学研究中所形成的自然哲学观点。适合于大专院校师生、研究人员以及中学教师阅读,也可作为研究生教材或大学高年级选修课教材。

目 录

总 论	1
第一节 研究实践与创新能力	1
第二节 自然哲学初探	3
第三节 化学平衡概论	11
第一章 Le Chatelier 原理的简单表述	27
第一节 Le Chatelier 原理	27
第二节 历史回顾	28
第二章 Le Chatelier 原理的准确表述	36
第一节 热力学基础	36
第二节 一个严格的热力学推导	38
第三节 Le Chatelier 原理的正确表述	41
第四节 组分变化对平衡的影响	42
第五节 用斜率表示 Le Chatelier 原理	45
第三章 反应商与化学平衡	49
第一节 Schwartz 不等式	49
第二节 反应商和反应进度间的关系	56
第三节 根据反应商讨论化学平衡移动	70
第四节 转化效率	72
第四章 浓度对化学平衡移动的影响	78
第一节 浓度变化对反应商的影响	78
第二节 摩尔分数的变化	83
第三节 反应进度的变化对反应商的影响	86
第四节 一些关系式之间的联系	88
第五节 一个平衡计算小技巧	92
第六节 反应规模和平衡规律	95
第七节 用代数法配平反应方程式	98
第五章 研究能力的培养	103
第一节 假设在分析问题中的地位	103
第二节 立题 — 问题的提出	107
第六章 相平衡	110
第一节 平衡的基本条件	110
第二节 相平衡移动的基本方程	117
第三节 蒸汽压随温度的变化	118

第四节	蒸气压随总压的变化	120
第五节	蒸汽压随惰性气体量的变化	124
第六节	蒸汽压随惰性溶质加入的变化	126
第七节	沸点随总压的变化	128
第八节	沸点随溶质的量的变化	129
第七章	溶解平衡	132
第一节	气态物质在液体溶剂中的溶解度随温度的变化关系	134
第二节	固体或强电解质的溶解度随温度变化的关系	136
第三节	溶质和溶剂结合对溶解度的影响	137
第八章	平衡的热力学基础	145
第一节	状态函数	145
第二节	过程进行方向的判据	150
第三节	Legendre 变换	161
第四节	Gibbs-Duhem 方程	164
第五节	微观量和宏观量	166
第六节	熵的计算	175
第七节	两种不同的 Gibbs 自由能变化	179
第八节	平衡移动方向和温度的关系	181
第九节	混合熵	185
第十节	平衡的形象演示实验	188
第十一节	微观状态数目及功	189
第九章	内旋转的构象异构体 (RIS) 理论	191
第一节	构象问题	191
第二节	内旋转的构象异构体 (RIS) 理论	196
第十章	量子化学基组	202
第一节	基组概述	202
第二节	氢分子	216
第三节	分子计算	223
第十一章	轨道线性组合	235
第一节	两个 $2p_x$ 轨道的等权叠加成键	235
第二节	SP 等性杂化轨道	237
第三节	轨道线性组合的原因	238

总 论

本书是在作者多年研究成果的基础上,辅以研究成果背后的背景知识而写成的一本学术著作。本书内容特色是:以数学为工具,采用物理的思维方式,处理基础化学问题。所以它适合于数学、物理、化学等理科读者。尽管处理的化学问题很基本,但是问题讨论的比较深入,对一些问题的认识比较深刻。由于采用了学科交叉的方法,这些内容不但对于数学、物理专业的读者是新颖的,对于大多数化学专业的读者也是新颖而深入的,需要下一番功夫才能读懂学透。本书与大学化学教科书不同,它不是全面介绍化学基本内容和基本概念,而是通过对一些化学问题的深入处理,使大学数学、物理、化学专业本科学生对相互之间的学科产生沟通和研究兴趣。研读本书所需要的基础知识是大学数学、物理、化学本科学生都应该具备的,因此理科读者接受起来不会很困难。为了便于读者阅读,本书将所用到的大学基本知识穿插在书中,对于那些疏忘了这些知识的读者不必查找其它书籍就能顺利阅读。因为讨论的问题比较深入,应该能引起理科学生的兴趣。作者认为,对于大学层次以上的读者,兴趣源自对问题研究的深入程度。本书所涉及的作者部分成果曾作为大学选修课多次开设。书中穿插了作者的研究体会和对科学的一些认识,能对希望提高自己研究能力、创新能力的读者有所启示。下面是书中作者对研究能力、创新能力的一些认识的部分内容,这些认识都是通过著者自己的具体研究事例给出的。

第一节 研究实践与创新能力

研究实践与创新能力

从大量的研究论文中,我们可以了解到许多研究结果和新结论,但论文中大多将研究过程省去。要培养研究能力,就要了解新的结论是如何产生出来的。研究结论背后的研究过程十分重要。研究过程中的弯路往往是得到成果所必须的,几乎没有任何研究没有走过弯路。如果只沿着研究论文中的捷径、或只沿着书本上介绍知识的捷径学习知识,任何人都会感到只有圣人才能得到那些结论。然而若沿着得到那些结论的弯路去学习知识,则会发现,只要沿着这条弯路思考,任何人都可以得到那些结论。了解研究过程,能使我们在潜移默化中增长研究能力(学习科学发展史的重要意义就在于此);从论文及教科书中学习,容易得到的是知识,为了培养更多的有研究和创新

能力的牛顿、伽利略和爱迪生，有必要加强对研究过程的学习。

提出问题与创新能力

读书时，不怕有搞不懂的问题，不懂可能使你懂得更多，可能引导你去发现新结论，搞懂别人不懂的东西……有些人理解能力很强，学东西很快，没有理解不了的问题，实际上是小聪明，不会有创新能力。另一些人在学习新知识时，联想到许多问题，接受新东西很慢，但是他们想的深入，能够把问题想透，往往有创新能力。我这里将其概括为“慢”的哲学，在低温趋近于平衡过程中无限缓慢地生长的生物比在高温非平衡态下快速生长的生物要健康得多。

知识基础与创新能力

要能提出问题，就不能人云亦云。所谓带着头脑看书，就是要从字里行间看到书上所没讲到的，要从人人都能看到的東西中看到别人没有看到的问题。这就要求善于提出问题。要做到这一点就必须有扎实的基础理论知识。例如牛顿看到苹果落地，就联想到月球也象苹果落地一样向地球上落，正是这个力使月球改变运动方向而绕地球旋转，因而提出了万有引力定律。牛顿提出万有引力定律的背景是：通过对加速运动的研究，牛顿已经知道，只有力才能改变运动的速率和方向。匀速圆周运动这种变速运动过程中，物体的运动速率虽然不变，但是必须有改变运动方向的向心力才能使物体作圆周运动。他当时有一个迷惑不解的问题：什么充当了月球绕地球运动的向心力。在这个基础上牛顿才从人人都能看到的苹果落地这个事实中看到了别人没有看到的万有引力。如果没有他当时的知识背景，没有他当时没有搞懂的那个问题，牛顿从苹果落地这个事实中，也不会看到比别人更多的东西。因此偶然的科学发现和坚实的理论基础很有关系。如果只靠没有理论基础和深入实践的所谓科学幻想，不会对科学的进步起到太大作用的。

科学素养

科学不是仅仅解决一个问题、得到一个正确的答案。科学更重要的从表面不同的事物中抽象出共同的东西，即抓住问题的本质，升华出一些概念。从给出科学结论得到的认识，要比仅仅解决一个问题得到的认识深刻的多。往往科学结论与得到科学结论的具体问题之间的本质联系从表面上很难看出，其中要借助数学工具和有良好的科学修养（知识基础和科学研究训练）。在学习和研究实践中，形成自己独有的自然哲学观念，并且以与这种观念很有关系的一种信仰或信念（包括战略性的信仰和战术性的信念）为动力。

第二节 自然哲学初探

技术是只解决一个特定的问题,科学是从表面看上去不同的东西中抽象出共同的东西,更具普遍性。小学算术解应用题是将未知数放在等式的一边,已知量放在另一边。分析问题时非常困难,但是求解时很容易。代数中以字母代数,解应用题分析问题列等式时很容易,但是解未知数时耗费很多,要搞清等式的性质:等式两边同加减或同乘除一个数,仍为等式,还有移项合并同类项等等,要对等式性质搞得很清楚才能使代数成为解应用题的一种行之有效的方法。代数在解应用题分析问题时是省力了,但是并不省功。要花力气慢慢地研究等式的性质。这种力气是值得花的,因为小学算术解应用题时只针对一个问题,属于技术范畴。而代数研究的问题更具备普遍性,属于科学范畴。对于一道应用题,只要有了代数解法,把解题过程中每个移项合并同类项的物理意义搞清楚,最终就能得到小学算术解法。小学算术解应用题属于辩证思维,而代数解应用题则属于行而上学的科学方法。解二元一次、三元一次方程组,得到二阶行列式、三阶行列式的普遍表达方法,采用了行而上学的方法。研究行列式的性质得到四元以上方程组解的行列式一般表达方法也采用了行而上学的方法,可见行而上学的方法是一种抽象普遍规律的科学方法。实际上学习数学、物理、以及化学的高级课程,都是在学习行而上学的方法。物理和数学所采用的方法主要是形而上学的,强调严格的逻辑关系,化学所采用的方法主要是辩证的。所谓形而上学就是从不同的事物中抽象概括出共同的东西,是一种由此及彼的方法,它是探索物质世界本质的一种行之有效的方法,它是一种科学方法。形而上学的思维模式对于物理和数学学科的形成和发展起了重要作用。没有形而上学,就没有物理和数学的发展。从宏观到微观,研究领域变了,如果这时仍然严格坚持形而上学,则是机械的,死板的,把事物看作一成不变的。在科学研究上辩证和形而上学的方法是不可分割的,各有各的优势,各有各的适用场合。形而上学中需要辨析,辨析中需要形而上学。

空间

研究一个问题不能仅仅局限于该问题本身。三维空间中,只要抓住了不在同一平面的三个向量,则这个空间中的任何向量都可以用这三个独立的向量表示。这三个向量是最基本的,不能互相表示,或者说这三个向量是线性无关的。三个基本向量的选取可以多种多样,最方便的选取方法是选择三个互相垂直的单位向量(三个正交归一化向量就完整了,可以概括出三维空间的所有信息)。与三维空间类似,相互独立(线性无关)的函数的完备集合组成一个函数空间,这个空间的任何函数可以用这些基本函数表示(展开)。从这里出发很容易从三维空间概念给出多维空间概念,多维空间中使用正交

归一化的完备基函数是最方便的。科学的领域广泛使用这种空间表示的思想,将丰富多彩的世界用少数简单根本的东西表示出来,使人们容易把握。傅里叶级数展开用简单的相互独立的周期函数的完备集合表示复杂的任意周期函数;因子分析中将独立的影响因素抽象出来;任意可约表示可以约化为独立、基本而完备的不可约表示;量子化学用完备的独立函数集合表示整个微观世界;任意振动方式用一些完备而独立的基本简振振动方式表示。

广义坐标

不要到此就止步,空间思维方式还有更多的侧面;得到了一个满意结果不能因此而满足。在含有 N 个原子的分子中,每个原子的任意运动可以用 x, y, z 三个方向的基本运动表示出来,这样表示整个分子运动的问题就是一个 $3N$ 维空间的问题。将二氧化碳分子放在 x 轴上,将碳原子看作一点放在原点不动,其中一个氧原子向 y 轴正方向移动 y_1 ,另一个氧原子向 y 轴负方向移动 $|y_1|+|y_2|$,则分子的运动是绕 z 轴的一个转动叠加一个震动。若分子中只有一个原子向 x 轴方向运动 x_1+x_2 ,其它所有原子都向 x 轴方向运动 x_1 ,则分子的运动是向 x 方向的一个平动叠加一个震动。这样 $3N$ 个独立变量可以重新分类:分子整体的三个平动(分子中所有原子向同一方向移动同一距离),分子整体的三个转动(非线性分子)或两个转动(线性分子),剩余的独立的变数为分子内部的 $3N-6$ (非线性分子)或 $3N-5$ (线性分子)个振动,即从分子内部的全部无穷个振动方式可以抽象出 $3N-6$ 或 $3N-5$ 个最基本的振动模式,分子中原子的任何运动,都可以分解为在这些广义坐标上的运动。这种从每个原子出发和从整个分子出发的不同独立变量系统之间是等价的,可以互相表示(互相转化),各有优势,就像傅里叶变换和逆变换,有时在时域空间处理问题方便,有时在频域空间处理问题方便。

矩阵表示

用矩阵表示分子整体的转动惯量时,一般非对角元不为零,对角化后,抽象出三个主轴,分子的任意转动可以用这三个基本转动表示;振动力常数矩阵的对角化给出简振振动模式;因子分析中的矩阵对角化给出独立影响因素的个数;因此矩阵对角化就是从一般问题中抽象出最根本的东西的一种数学方法,量子化学中紧紧地抓住了矩阵对角化。因此数学上有了从特征值、特征向量出发解决矩阵对角化的概念。从空间到矩阵表示,概念在不同侧面深化。

如果只从一个侧面得到一个假说,无论多么令人信服,都不会使人们完全接受。只有从多个侧面得到同一个结论,才能使人真正接受一个假说。本书从热力学角度、从质量作用定律角度、从强度性质和广度性质角度、从强度性质对广度性质作图的斜率关系角度、从转化率角度、以及反应商中浓度项的分子和分母变化角度等多个侧面讨论了往平衡体系中加入组分 j ,平衡

向生成该组分方向移动的情况，进而升华到概念。科学上不乏从多个侧面得到同一个结论的例子。例如人类在认识微观体系的量子化、联系波动性（频率 ν 和波长 λ ）与粒子性（能量 E 和动量 p ）的两个关系式

$$E = h\nu$$

$$P = \frac{h}{\lambda}$$

等方面就体现了这一点。首先在研究黑体辐射时得到了 $E = n h\nu$ 的关系。在研究光电效应时又认识到了光子满足 $E = h\nu$ 。旧量子论在研究氢原子光谱时确认了 $\Delta E = h\nu$ 。上述 de Broglie 关系式又得到了电子、中子等实物粒子衍射实验的证实。薛定谔将联系波动性与粒子性的两个关系式 ($E = h\nu$ 、 $p = h/\lambda$) 引入波动方程所建立的薛定谔方程不但能从量子化角度解释氢原子这种简单体系的光谱，其近似解还能成功的处理复杂体系。这样量子力学从许多不同的事物中抽象出了波粒二象性、量子化等共同的东西，正因为如此人们才会承认量子力学确实抓住了问题的本质、是一门真正的科学。所以我们学习知识、研究问题不能满足于一种解，不能满足解决了问题、得到了答案，而应该深入思考，前后联系，看看从中能否抽象出更本质的东西。长期这样思维，那么我们培养的思维方式就不仅仅是技师的思维方式，而是做科学的思维方式。

元素周期表是从实验、光谱、量子理论多方面多个不同角度加以证实的。化学实验、光谱、量子理论三者从完全不同的角度确认了元素周期表的地位。单从一个方面人们是不会承认某个规律的。只有从完全不同的角度都能说明同一个问题，人们才能真正接受它。真正的科学是经得起推敲的；真正的科学需要从各种不同层次、不同角度深入研究。

物理上，从磁铁靠近和离开闭合的螺线管、线圈在匀强磁场中的旋转、通电螺线管开关的闭或合的瞬间或螺线管通以交变电流对其它线圈的耦合等多个看起来不同的事物中，抽象出了变电生磁、变磁生电的共同本质。点电荷外某一点处的粒子所带的电荷增加一倍，其受力就增加一倍。但是两者的比值不变。物理上用这个常数来刻画该点的电场强度。从变化中找到不变的东西，也是科学思维中追求本质的一种方法。

科学是善于联系的，将看起来不同的东西联系起来。读书也要善于前后联系，善于将不同学科的内容联系起来，这样才可能产生出自己的创新。de Broglie 关系式

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

就是将相对论的结果推广到实物粒子。下面的公式中 t, m_0, p, F, E_k, ν 和 c 分

别表示时间、静止质量、动量、力、动能、速度和光速。相对论中 $p = \frac{h}{\lambda}$ 的推导如下。

(1) 质量

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

(2) 动量、动能、和总能量

$$m_0 = m \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

$$p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$\frac{dp}{dt} = (mv)_2 - (mv)_1 = F$$

$$E_k = \int_0^s F ds = \int_0^s \frac{d}{dt} \left(\frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) ds = \int_0^s v d \left(\frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right)$$

$$= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0 \int_0^s \frac{v dv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \Big|_0^v$$

$$= \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} - m_0 c^2$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{m_0 v^2 + m_0 c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0 c^2 \\
 &= mc^2 - m_0 c^2
 \end{aligned}$$

$$E = mc^2 = E_k + m_0 c^2$$

或

$$\begin{aligned}
 mc^2 &= \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = m_0 c^2 \left(1 - \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{v^2}{c^2} + \dots\right) \\
 &= m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 + \dots = m_0 c^2 + E_k
 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \\ p = mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \end{cases} \quad \frac{E^2}{m_0^2 c^4} = \frac{p^2}{m_0^2 v^2}$$

$$\frac{p^2 c^2}{E^2} = \frac{v^2}{c^2}$$

$$\begin{aligned}
 E^2 \left(1 - \frac{p^2 c^2}{E^2}\right) &= E^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = m^2 c^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \\
 &= \frac{m_0^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} c^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = m_0^2 c^4
 \end{aligned}$$

$$E^2 \left(1 - \frac{p^2 c^2}{E^2}\right) = m_0^2 c^4 \quad p^2 c^2 = E^2 - m_0^2 c^4$$

$$p = c^{-1} \sqrt{E^2 - m_0^2 c^4}$$

对于光子, $m_0=0$

$$p = \frac{E}{c} = \frac{mc^2}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

物理和化学都是在探索自然界的哲学，或者说探索自然界的哲理。理科博士在英文中叫 Ph. D.。其中 Ph 就是 philosophy，哲学的意思。哲理是很难把握的东西，然而牛顿发现深奥哲理的背后是容易把握的数学原理，牛顿因而著有名著“Mathematical Principles of Natural Philosophy”——自然哲理背后的数学原理。要真正把握自然界的哲理，必须从数学开始。

大学化学课程设置中也有需要大量数学的课程，如物质结构课程、物理化学课程。物理化学课程由于诸多讲授内容的限制，不可能从多个侧面讲授同一个问题，所以真正学透的学生并不多。物质结构课程由于学时的限制，大多数知识点从数学上是如何严格得到的并没有讲清楚，尽管已经有基础接受许多含有数学推导的内容，但是不经过教师讲授或相应的参考书，学生很难自己将来龙去脉搞清楚。而从多个侧面研究一个问题、搞清楚知识点是如何得到的，不仅对学习知识重要，对于研究能力、创新能力的培养也至关重要。从多个侧面讲清楚得到知识的来龙去脉就落到了选修课的身上。本书的选材也是为数学系学生将来能利用其数学知识研究化学问题提供一种训练、机遇、和切入点。对于理科学生，结合专业知识学习数学，往往比纯粹从数学角度学习数学对数学的理解更深刻。物理和化学的主体思维方式还是有区别的。本书的选材更接近物理的思维方式，为物理系学生，利用其物理思维模式的优势，将来研究交叉学科化学问题提供训练。实际上到了高层次，物理和化学是不分家的，因而有物理化学学科、化学物理学科等等。物理和化学最终都是探求物质世界的根本原理。

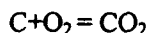
化学思维方式中也离不开数学思维。从化学真正步入科学的历史可以看出，数学定量和交叉学科起着重要的作用。可以认为原子分子学说的建立是化学真正步入科学的标志。化学科学史前的定性研究，导致远古的阴阳五行说哲学：世界万物由水、木、土、金、和火组成；远古，人类最早的化学实践，也是最有应用前景的两个项目是

- 炼金术：由贱金属炼制贵金属。
- 炼丹术：炼制长生不老药。

这两个目标虽然没有实现，但是由于这些化学实践和科学思维的素养，人类从其中发现了一些重要的数学定量关系，进而将其上升为几个重要的化学定律。它们为化学理论——原子分子学说、元素概念的建立奠定了坚实的基础。这几个定律是

- 质量守恒定律。
- 定组成定律。
- 倍比定律。
- 气体分子体积成简比定律。

化学是研究物质变化的科学。质量守恒定律是在研究物质变化的过程中，发现物质变化的过程中有不变的东西。该定律的提出并非易事，它是炼金术和炼丹术化学实践必然结果。没有化学实践和严格的数学思维，只凭空想，除了可以得到象阴阳五行说这种所谓哲学外，是绝对不可能想到物质的变化中有质量的不变性。质量守恒定律的发现使人类从物质变化的现象认识到了物质间相互转化的本质。物质质量的不变，这种不变化的东西是什么？用现代的观点来看就是原子个数不变。例如碳和氧气反应生成二氧化碳，反应前后原子总数相等。因而质量守恒定律的发现为原子分子学说、元素概念的建立奠定了坚实的基础。



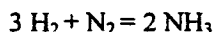
定组成定律的含义是无论中国北京的水还是英国伦敦的水，都是由氢和氧组成。一定量的水中，氢和氧的相对质量比不会不同。

$$\frac{\text{水中氧的重量}}{\text{水中氢的重量}} = \text{常数}$$

用现代的原子分子论的观点来看，理解物质的定组成性（ H_2O ）并不困难。但是这条定律是在没有原子分子说的情况下由实验确立的。定组成定律为原子分子学说、元素概念的建立奠定了又一个坚实的基础。

氧和铜组成的化合物有二种，一种叫氧化铜。一种叫氧化亚铜。这两种物质中与同量氧结合的铜的重量比成倍数关系，这就是倍比定律。因为它们是不同的物质，所以并不违背定组成定律。用现代的原子分子论的观点很容易理解倍比定律（ CuO 和 Cu_2O ）。

气体分子体积成简比定律可以通过如下反应方程式说明



参加反应的理想气体体积满足如下关系

$$\text{氢的体积} : \text{氮的体积} : \text{氨的体积} = 3 : 1 : 2$$

气体分子的体积成简比定律为分子概念的确立奠定的基础。用现代分子论来说就是在相同条件下每个理想气体分子（无论是什么分子）在空间占据相同体积。原子分子说和元素的概念是在这四个定律的基础上建立的。原子分子学说的建立，标志着化学真正步入了科学。现代化学完全是建立在原子分子学说基础之上的。虽然非数学思维的阴阳五行说与数学定量思维的分子原子说有类似之处，但是阴阳五行说对原子分子学说的建立没有起到任何有意义的贡献。要说贡献只能说起到阻碍原子分子学说的建立。在原子分子学说建立之前，阴阳五行说阻碍人们向分子原子学说方向积极的思维。在原子分子学说建立之后，阴阳五行说阻碍人们接受分子原子学说。分子原子说与阴阳五行说完全不同。分子原子说是建立在严格的科学实验和数学思维的基础上的，而阴阳五行说是建立在定性思辩空想的基础上的。因此科学幻想小说对科学不会起到什么重要作用。在炼金术、炼丹术的实验技术水平和原子分

子学说的指导下,出现了发现周期表中的化学元素的第一个高峰。这些元素的发现都是与这一时期的化学实验水平及理论水平—原子分子学说相适应的。在这一时期,其它元素的发现有几个困难。

➤ 钠和钾等以正负离子混合物的形式出现,无法用当时的化学方法还原分离为单质元素。

➤ 锗、钪、钍、和铀等在地壳中的含量为十万分之几,很难被发现。

第一个困难是在物理学科发现电的基础上解决的,是交叉学科作用的结果。随着人类发明电,出现电解技术。电解技术的出现,人们搞清了通电量与被电解物质的摩尔数之间的精确数学关系,形成了发现钠和钾等元素的第二个高峰。这个高峰与当时的技术进步相适应。由于元素发现的加多,人们认识到了元素的周期性—根据元素性质与原子量或原子序数的定量数学关系,总结出了元素周期表。表中有一些空位,正好对应锗等那些含量极少的稀少元素。在周期表的指导下,又出现了发现锗、钪等稀少元素的第三个元素发现高峰。虽然当时的技术水平已经为这些稀少元素的发现提供了前提条件,但是由于它们含量稀少,没有元素周期表的理论指导,也很难发现它们。第四个高峰是人造元素。它是与粒子加速器技术相适应。借助数学仅仅是为了解决一个问题是技师的思维水平、在科学上是远远不够的。真正的科学思维体现在借助数学提出更有概括性的原子分子学说和元素周期表,就是说借助数学上升为概念、上升为理论。

从元素的发现史,我们不难认识到,科学发现是与当时的技术水平和理论水平相适应的。超越当时技术水平和理论水平的发现是不可能的。用物理化学的术语就是科学发现与当时的技术水平和理论水平相适应的是自发反应、超越当时的科技水平和理论水平的科学发现是不可能反应。与科技理论水平相适应的科学发现或迟或早总会出现。但是没有化学实验,没有严格的数学思维,只凭空想,只能产生世界万物由水、木、土、金和火组成之类的哲学。科学发现绝非偶然。没有理论知识,就是碰上了科学发现也会让它溜掉。要想有所作为,非下大力气奠定基本理论知识不可,绝无捷径。

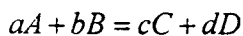
在钢系概念提出之前,尽管人们已经有了镧系元素的概念,钢系元素的提出仍然不容易。首先,最先发现的头几个钢系元素在化学性质上与相应过渡金属元素有较大的相似性。因而这几个元素最初并没有作为钢系元素单独列出,而是排在相应过渡元素之后。随着更多钢系元素的发现,人们发现这些元素的后边一些元素类似于镧系元素,三价离子趋于稳定;另外钢系元素从离子交换柱上的洗出顺序也类似于镧系;钢系之后的元素的相继发现为钢系概念的建立奠定了基础。仅从现在的原子结构(S、P 轨道)理论理解元素周期表并不困难,也不会认到钢系元素提出之不易。实际上元素周期表的提出,是相当不容易的事情。有了与科学发现相适应的技术水平和理论水平,并不等于就有了科学发现。在与科学发现相适应的技术水平和理论水平基础上,要得到科学发现还需要相当艰苦的工作。没有元素周期表的支持,光谱

是一些杂乱无章的谱线,无法消理解。正是人们根据周期表设计光谱实验,根据周期表消理解光谱数据,进而由光谱实验支持周期表的概念。人们根据周期表修正计算化学理论(s、p、d和f轨道的能量顺序),从氢原子到多电子开壳层原子,重金属的相对论修正都是在周期表的理论概念指导下不断完善的。现在从(s、p、d、f轨道)理论上理解元素周期表很简单。从上边的讨论可以看出,理论是相当重要的。科学史能教给我们科学态度。从元素周期表的建立、钢系概念的提出的历史中,有利于我们树立正确的科学研究态度。

一尺之棒,日取其半,永不可竭。这是物质无限可分的依据之一。与之相反的观点是物质是由基本粒子组成的。例如物质分到最小微粒分子,不可再分下去。再分下去物质的基本性质就发生了变化。体现了物质是由基本粒子组成的概念。分子分到原子,再分下去基本性质又要发生了变化,物质是由基本粒子组成的概念再次得到体现。原子分到原子核和电子,基本粒子的概念再次出现。过去我们只知道物质无限可分的概念,不知道与之相对的有物质是由基本粒子组成的概念。向平衡体系中加入组分j,平衡向减小该组分方向移动的情况在中学讲,在大学中也讲。我们这里却讲相反的情况:向平衡体系中加入组分j,平衡向生成该组分方向移动的情况。目的就是培养学生敢于向权威挑战、向根深蒂固的概念挑战。

第三节 化学平衡概论

一、加入组分 i, 平衡是否向生成组分 i 方向移动



$$Q_x = \frac{\left(\frac{n_D}{n_T}\right)^d \left(\frac{n_C}{n_T}\right)^c}{\left(\frac{n_A}{n_T}\right)^a \left(\frac{n_B}{n_T}\right)^b} \quad n_A = n_A + dn_A$$

n_T 为总摩尔数。令

$$\Delta v = c + d - a - b$$

$$\Delta v = \sum_j \nu_j = \sum_p |\nu_p| - \sum_r |\nu_r| = \Delta |\nu|$$

$$Q_x = n_T^{-\Delta\nu} \frac{n_D^d n_C^c}{n_A^a n_B^b}$$

$$Q_x = \left(\prod_j n_j^{\nu_j} \right) n_T^{-\Delta\nu} = n_D^d n_C^c n_A^a n_B^b (n_A + n_B + n_C + n_D)^{a+b-c-d}$$

若正反应使 Q_x 增加, 逆反应使 Q_x 减小 (后面将证明), 则问题变为加入组分 i , Q_x 变大还是变小的问题。平衡时, Q_x 等于平衡常数 K_x 。若加入组分 i 使 Q_x 变大, 则 $Q_x > K_x$ 。平衡向逆反应方向进行以减小 Q_x , 直到 Q_x 的值减小到等于平衡常数 K_x 的值为止。若加入组分 i 使 Q_x 变小, 则 $Q_x < K_x$ 。平衡向正反应方向进行以增加 Q_x 到平衡常数 K_x 为止。

二、加入组分 i , Q_x 变大还是变小不能凭直觉判断

例如

$$Q_x = \frac{\left(\frac{n_D}{n_T}\right)^d \left(\frac{n_C}{n_T}\right)^c}{\left(\frac{n_A}{n_T}\right)^a \left(\frac{n_B}{n_T}\right)^b} = n_T^{-\Delta\nu} \frac{n_D^d n_C^c}{n_A^a n_B^b}$$

设: $c+d > a+b$ 则 $\Delta\nu > 0$

加入产物 i , n_i 的增加使 Q_x 增加; 但是同时 n_i 的增加使 n_T 增加, n_T 的增加使 Q_x 减小。当

$$c+d < a+b \text{ 则 } \Delta\nu < 0$$

加入反应物 i , n_i 的增加使 Q_x 减小; 但是同时 n_i 的增加使 n_T 增加, n_T 的增加使 Q_x 增加。所以加入组分 i , Q_x 变大还是变小的问题必须根据数学严格说明。

三、 Q_x 随所组分 i 的加入而变化的关系

当

$$\left(\frac{\partial Q_x}{\partial n_i} \right)_{n_j} > 0$$

时, n_i 的增加使 Q_x 增加。当