

KONGZHI LUN
HUAXUE
控制论化学

金松寿著



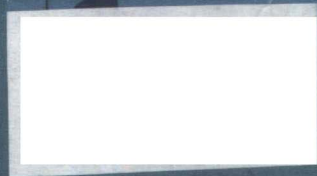
06
108



金松寿 著

KONGSHU JIXUE 控制论化学

浙江教育出版社



内 容 提 要

这是一本把控制论方法首次引入到化学中的著作。全书均有控制论和化学融合而成的新概念和新观点,充满各种化学事实的示例。它不只会加深对物理化学的理解,并对无机化学及有机化学中许多疑难或繁琐的问题,均可作出清晰满意的阐释。控制论化学的新思路对增强解决化学理论和实际问题的能力、提高工作效率都有很大的帮助,它对总结和汲取前人的经验、开辟化学工作者创新的道路亦有助益。

控制论化学 金松寿著

责任编辑: 胡松乔

封面设计: 邵秉坤

浙江教育出版社出版

上虞汤浦印刷厂排版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本850×1168 1/32 印张 11.5 插页 2 字数 293000 印数 00001--4000

1980年 3 月第 1 版 1980年 3 月第 1 次印刷

ISBN 7-5338-0487-2/G · 488 定价: 3.50元

前 言

与过去相比,现代放在化学家面前,需要解决的问题多数是很复杂的体系,往往包含着众多因素,互为因果,各层次相互渗透,纠缠不清,较难解决。现在又处于要求高效率、高速度发展科技的时代,尤有不适应的感觉。

化学学科在理论上有量子化学这块基石,在实验上有各种先进的测试仪器和技术,因而在许多化学领域虽也取得不少的进展,但从历史发展的总趋势来看,近年化学的发展仍比较缓慢。诺贝尔奖金获得者鲍林教授1974年访华时曾和作者谈及这个问题,大家均有同感。我们认为化学也和其它学科一样,它的发展与科学方法论密切相关。近年化学发展不够迅速的原因也应从方法论方面加以反省。初看起来,似乎所用方法已很科学化了,实际上并非如此,因陈袭旧、僵化不变,系统混乱的情况也相当普遍。控制论、系统论和信息论是近几十年发展起来的横断科学,亦是一些有力的科学方法论,应用于工程技术,生物学,医学等各方面,都取得丰硕成果,大大促进了这些学科的发展。和控制论等有血缘关系的电子计算机的应用,对量子化学的计算及实验技术的提高也起着很大的作用。

那么,为什么不可以把控制论方法直接引入到化学学科中来呢?在1970年,作者在研究聚酯纤维过程中首次应用控制论方法获得成效后对控制论发生了浓厚的兴趣,就和一些同事(大多是我的学生)如郑小明、袁贤鑫、唐新硕、许承威、黄宪等教授共同探讨化学与控制论的关系,真是日有所得,不胜欣喜。把控制论引用进来,不只对物理化学的理解深化了,并且对以往一直萦怀心中的无机化学及有机化学中许多疑难问题也迎刃而解。嗣后,应用控制论方法,我们发现了分子间引力的选择性。又和我们催化研究室的

同志共同学习控制论并把它应用于催化剂研制中，又在理论上和实践上取得重大突破，提出了催化剂集团结构适应理论。并在它的指导下，高效率地在不长的时间内先后研制成功8种工业实用催化剂，在工厂中应用。其中几种达到世界先进水平，并获全国科学大会先进项目奖，国家科技进步三等奖等等。

为着宣传控制论应用于化学的重要性，我与金观涛曾在1977年全国量子化学会议中作了大会报告“量子化学和控制论”。我们认为量子化学是化学学科的理论基石，非常重要。但亦需引入控制论等新思想、新方法，纠正过去重视稳定态结构而忽视不稳定态或动态的研究，重视Oppenheimer近似而忽略原子振动的倾向。迄今对振动的研究及应用大多局限于光谱，好象和化学变化关系不大。实际上化学反应的实质正需核的移动或原子的振动。所以我们认为在量子化学中也应该引入控制论及其它新思想、新方法，这样才可不断地形成新观念，有所新突破。

转瞬又经历了十多年，今将一些心得体会和与催化研究室同志共同讨论的成果写成这本《控制论化学》，它曾用作几届研究生教材，现在把它出版，目的仍是宣传控制论在化学中的应用，希望引起化学界对这问题的重视，并期望有更多的同志来应用它，为繁荣化学科学而努力突破。把一个新学科引用到化学中来，当非易事。限于自己的才力与学识，不成熟及错误的地方必然难免，希望朋友们及读者指正为感。

金松寿 于杭州大学

1987年腊月

序 言

金松寿老师常常对我们说现代化学亦很需要更新研究的方法,输入新血液,形成一些新的概念,这样才能促进化学理论和化学实践的飞速发展。他自己首先研究如何把控制论引入化学中来,他率领我们对此研究多年,颇有收获。《控制论化学》一书亦是他的一项研究成果,今天公诸于世,一定会引起化学界的兴趣。

我们催化研究室对控制论方法都很感兴趣,并经常应用它来提高研究的效率。因为迄今还缺少一个有效的较完整的催化理论来指导工业实用催化剂的研制,它主要依赖繁重的工作量来摸索试探。所以研制一个实用催化剂,常需较多人力和物力。化费七年八载仍未成功的实例亦属常见。为此我们学习及应用控制论方法来提高效率。根据控制论原理,推导得到《催化剂集团结构适应》的理论轮廓来缩小优选催化剂的范围,另外又应用控制论方法设计仪器和测试实验提高效率。这样使研制效率大大提高,使我们在较少的人力、物力条件下,在大约15年时间内,研制成实用催化剂8种,平均周期为二年。其中多数在工业上应用,不少达到国际先进水平,曾获全国科学大会先进项目奖,国家科技进步奖及省科技成果奖。金老师曾在化学通报上发表“催化设计中的控制论方法”一文,受到国内外的重视。

以上仅是把控制论引入催化化学中的一例。《控制论化学》讨论它在无机化学、有机化学、物理化学和分析化学中的许多有趣应用。虽然这些是前所未有的崭新尝试,其中难免有不成熟或不妥之处,有待今后纠正,但我们相信其中的一些新概念、新方法和新思路会使读者耳目一新,得到很大的启迪。我们亦热情希望有更多的化学工作者对此发生兴趣,和我们一起探索这个新领域。

郑小明 袁贤鑫

杭州大学化学系催化研究室

目 录

前 言	1
序 言	1
第一章 化学的发展与认识	1
§ 1-1 引言	1
§ 1-2 互为因果与反馈	2
§ 1-3 负反馈和黑箱的认识	7
§ 1-4 构造性自然观和价值观	11
§ 1-5 负反馈认识的三要素	14
§ 1-6 几个反馈回路的耦合与化学的发展	17
第二章 体系变化的可能性空间与目标	20
§ 2-1 可能性空间与目标	20
§ 2-2 可能性空间的研究	26
§ 2-3 目标与控制	54
§ 2-4 目标的要求	64
第三章 化学及物理过程的控制	76
§ 3-1 控制手段的选择	76
§ 3-2 选择控制办法的原则——结构适应性原理	86
§ 3-3 相互作用物质间的结构适应性	88
§ 3-4 反应机理与条件的适应性	96
§ 3-5 控制手段、工具和目标之间的结构适应性	123
§ 3-6 选择干扰最少或干扰容易控制的手段	130
§ 3-7 控制能力及扩大	132
§ 3-8 一些常用的控制方法	137
§ 3-9 各种控制手段	151
第四章 化学、物理信息的获取	153

§ 4-1	信息	153
§ 4-2	信息的价值判断	159
§ 4-3	怎样以高速度去获取信息	163
§ 4-4	怎样鉴别信息的可靠性	175
§ 4-5	怎样去获取可靠的信息	183
第五章	体系的干扰及排除	189
§ 5-1	干扰的存在	189
§ 5-2	影响干扰出现概率的因素	192
§ 5-3	怎样估计可能发生的干扰	195
§ 5-4	减少干扰的一般原则	213
§ 5-5	干扰的寻找	216
§ 5-6	干扰的排除	218
第六章	化学信息的处理及加工	226
§ 6-1	信息处理的需要	226
§ 6-2	信息加工中常用的一些方法	227
§ 6-3	编码与译码	230
§ 6-4	量子化学从头计算法中的编码及译码	234
§ 6-5	信息加工及变换中应加注意的地方	241
第七章	物质的结构和性质	249
§ 7-1	物质结构和性质的关系	249
§ 7-2	沸点	251
§ 7-3	吸附及色谱	257
§ 7-4	溶解度	261
§ 7-5	化学性质与结构	272
第八章	稳定机制和结构适应性	289
§ 8-1	稳定机制	289
§ 8-2	稳定机制的加固	297
§ 8-3	稳定机制和结构适应性	302
§ 8-4	稳定机制和体系结构的改变	310

第九章 物质的变化与稳定性	315
§ 9-1 热力学稳定性和动力学稳定性	315
§ 9-2 变化的预测	318
§ 9-3 不可逆过程热力学与自组织系统	329
§ 9-4 微观动力学	342

第一章 化学的发展与认识

§ 1-1 引言

研究物质变化的目的,一是认识它,二是控制它。化学学科的建立和发展就是认识物质及控制物质的过程。整部化学史都是认识物质的结构、性质和物质变化的历史,同时又是控制物质结构及变化的历史。以往是这样,今后同样是这样。

化学的历史事实表明,现在的研究对象和以前已大有不同,已从较简单的物质转变为复杂的体系。研究的对象越来越复杂,研究的范围也越来越扩大。研究的层次越来越深入,研究的方法越来越细致。化学学科已有许多分支,并且各门分支学科亦越来越细,并且又相互渗透。高效率及快速的实验不断出现,人工合成的物质越来越多。到现在,较简单的物质或体系已大部分被研究清楚,所遗留的问题常较复杂。实验的事实积累越来越多,所有的理论常常错综复杂,纠缠一块,许多且含糊不清。现在的知识千头万绪且迅猛膨胀。面临这样知识激增的时代,如下几个问题就不能不令人深思:

(1) 怎样对待激增的知识和经验,如何掌握它,认识它及控制它? 怎样评价其重要性?

(2) 怎样来解决复杂的问题? 不论这些问题是属于实验性的,还是理论的,都需高效率地加以解决。

(3) 影响化学学科发展的是哪一些因素? 为什么在化学史上,化学的发展开始较慢,以后就加速发展? 为什么在中国,化学学科落后于西方国家。历史的经验应怎样总结?

以上三个问题的中心是怎样才能高效率地推动化学学科的加

速发展,关键是效率。这里涉及到研究方法的更新。

面临化学学科的现状及所欲解决的问题,我们不得不重新思考及总结以往的研究方法和观点,而认为今后应该把控制论、系统论和信息论这些对自然科学和社会科学均属普适的方法和观点引入化学领域中来。控制论、系统论等对于复杂体系的处理,甚有成效,把它们引入化学,不仅可以提高研究成效,并且可以预期它们中的一些新观点会给化学理论带来一些新的启发和突破。任何学科若赋予新的观点和新的气息,常能突破旧有框架而迅猛发展。化学学科亦不例外。

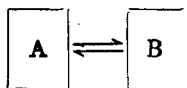
本书引用控制论、系统论的方法和观点到化学中来,不仅用它们来总结化学的发展过程,并且对于近代无机化学、有机化学及物理化学、分析化学中的众多理论、实验事实、经验规律、实验技术和研究方法,应用控制论观点,加以阐述和讨论。因此命名为《控制论化学》。它并不系统地介绍控制论本身,而只是把控制论的观点与化学知识,化学理论和化学实验技术融合在一块。1974年诺贝尔奖金获得者鲍林教授访问我国时,我们曾讨论了这个有趣的问题。鲍林教授说美国还没有人从事这项工作,并建议及鼓励作者来进行这种尝试。这本书亦是作者从那时起的一种尝试。因为控制论化学是一种新的领域,这种初次尝试难免会存在一些缺点和错误。但相信在化学工作者的不断反馈下,必然能够纠正错误而不断前进。

§ 1-2 互为因果与反馈

复杂事物和简单体系的一个重大区别是前者中常常包含一种互为因果的关系,有时且会由一个因果的关系网组成,而不象简单体系中那样有简单的因果关系。复杂体系内部包含的因素很多,互相渗透、互为因果。原因之后还有原因,影响之外还有影响。但它们又易变动,很难固定,并且都是黑箱,结构未明,性质不清。因

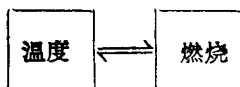
此很难用常规或单纯的归纳与演绎,分析与综合的办法而奏速效。控制论着重探讨各种因素的相互关系和相互作用,亦即充分注意它们的动态联系,而不是去追寻事物的终极原因。

最简单的一种互为因果关系就是反馈

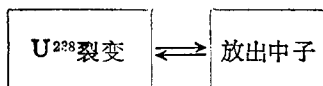


A 对 B 进行输入或影响,反过来 B 亦施输出或影响到 A。如果 A 促进了 B, B 亦促进了 A,这就是正反馈。如果 A 约束了 B, B 约束了 A,这就是负反馈。

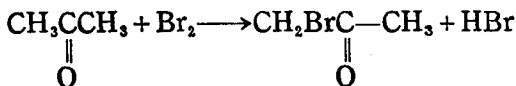
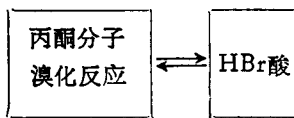
反馈在工程技术中为人熟悉,而在化学上却为人忽视。实际上化学中的反馈现象很多,如温度与燃烧的关系, U^{238} 的裂变,自动催化和游离基反应,在一定条件下都引起反馈。



温度升高,引起燃烧,燃烧放热又引起温度升高。



铀 238 裂变,放出中子,中子撞击 U^{238} ,又促进裂变。



酸会促进丙酮溴化反应,反应结果,产生了酸(HBr),酸又促进溴化反应。

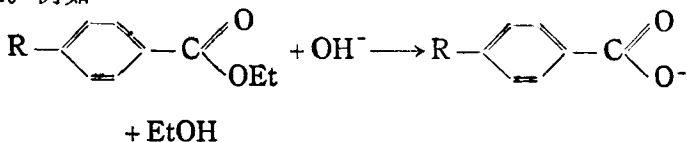
这些反馈,比较明显。但在另一些场合,则比较隐晦,如能加以注意,则对物质的性质和化学变化较易全面的理解和掌握。例

如

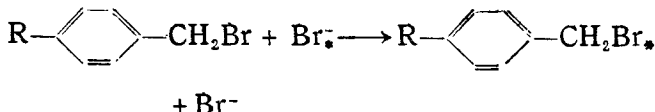
一、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应



这个反应的速度既和 Y^- 结构有关, 亦和 R 及 X^- 的结构有关^[1]。即使对于这样简单的取代反应, 要弄清结构对反应速度的影响亦颇困难。例如

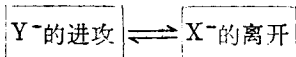


R 为给电子基团 $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ 时, 比速度比未取代 ($\text{R}=\text{H}$) 时减低, 而 R 为吸电子基 Cl , Br , I , $-\text{NO}_2$ 时, 比速度增大。这认为是由于随中心碳原子正电荷增大, OH^- 的进攻与结合越有利。换言之, 由于 OH^- 的进攻, 迫使 $-\text{OEt}$ 的离开。但再看另一反应:



(Br_2^- 为放射性溴离子)。不论 R 为吸电子基 $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, 还曾给电子基 $p-\text{CH}_3\text{O}$ 均使反应速度比未代替的化合物为大。这又是什么原因呢? 这种矛盾和困惑实际上来自以往思维方法的不全面。因为这里亦存在反馈。

对于 $\text{Y}^- + \text{R}-\text{X} \rightleftharpoons \text{Y}-\text{R} + \text{X}^-$ 反应

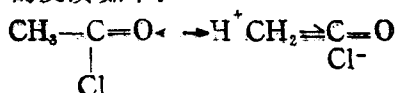


Y^- 的进攻可以导致 X^- 的离开, 但是不能忘记 X^- 的离开亦可促进 Y^- 的进攻和结合。考虑到反馈, 问题就较易解决了。这在以后几章将加以讨论。

[1] 金松寿, 化学动力学, 上海科技出版社(1959)。

二、相邻化学键的相互影响

有机化合物的性质虽主要决定于官能团，各个化学键有相对的独立性。但经仔细比较研究，绝不能忽视相邻化学键的相互影响。有时候，这种影响可以很大，它会大大改变化合物的性质。相邻化学键相互影响的方式，可以有各种各样。共轭效应的反馈是其中一种。理解它，才能了解许多化合物的特性。例如酰氯的特性就和这种反馈密切相关。为什么 CH_3F 及 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 都颇稳定，而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 却不存在？这亦和共轭反馈有关。这将在下面讨论。酰氯中的反馈如下：

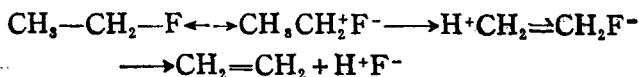
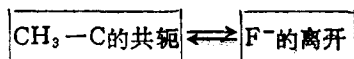


由于 CH_3-C 间的共轭效应促使 Cl^- 的离开， Cl^- 的离开又促进共轭效应。

1. 共轭效应的加强

上述例子就是 Cl^- 的离开，加强了邻键的共轭效应。对于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ ，亦有类似情况，由于 $\text{C}-\text{F}$ 键的离子性很强，使 C 上带有较大的正电荷。

C 上正电荷 $\longrightarrow$ 促进了共轭 $\longrightarrow$ 又促进 F^- 的离开 $\longrightarrow$ 更促进了共轭



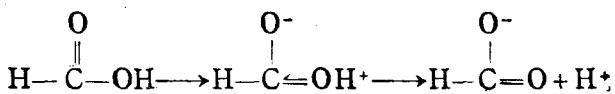
由于这种强烈的反馈加强，最后促使体系崩溃，生成 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 HF 。这样就可理解 CH_3F 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$ 颇为稳定而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 不能存在的原因。因为要发生强烈的反馈，必需满足一定的条件。

2. 共轭效应的减弱

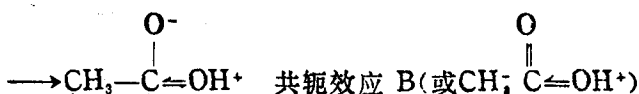
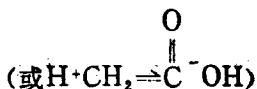
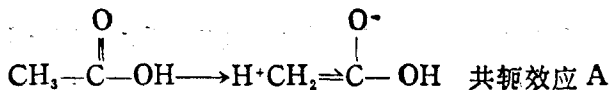
为什么 HCOOH 的酸强度(电离常数为 2.1×10^{-4})远比 CH_3COOH (1.8×10^{-5}) 为大，而后者又比 H_2CO_3 为大？虽然羧酸

的强度和诱导效应有关,例如 CH_3COOH 上的 $\alpha\text{-C}$ 上若取代了 Cl , $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ 等后可使酸的强度恢复到接近 HCOOH , 但要回答上述问题, 尚需应用反馈对共轭效应影响的概念。

对于 $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ 解离 H^+ , 有如下的机理,

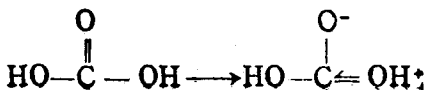
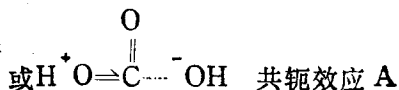
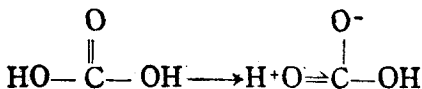


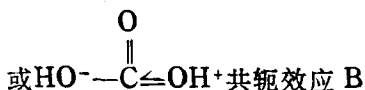
对于 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 则有如下两种共轭, 发生在相邻的两个键上,



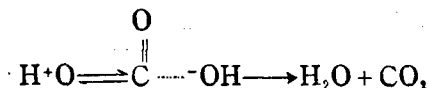
共轭效应 A, 降低了共轭效应 B, 共轭效应 B 又降低了共轭效应 A。相互反馈抑制, 使共轭效应远没有 HCOOH 中的那样大。因而大大降低了 CH_3COOH 的酸强度。

同样, 对于 H_2CO_3 ,





共轭效应 A 及 B 的相互抑制更烈,致使酸度更弱。并且由于 A 及 B 都会导致分解。



§ 1-3 负反馈和黑箱的认识

对于复杂结构的体系,因为高效率地正确认识它、控制它是一个非常重要的问题,这样,就更需探讨和研究认识的方法。

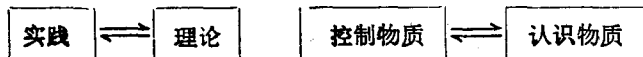
一、认识的模式

本世纪 30 年代毛泽东同志提出:实践——理论——实践的认识模式。实践包括人类所有的实践,理论包括各个领域各个层次的理论。如果不计时间,用此模式,无疑可以获得正确的认识。但在具体应用时,我们只能以有限的时间和有限的人力来对待所要处理的体系,要使认识快速而又比较正确,那就更需探讨认识的过程和条件。也就是说,必需解决如下两个问题:

- (1) 怎样实践才能使它加速上升为理论?
- (2) 怎样应用理论来指导实践?

二、控制论中的负反馈

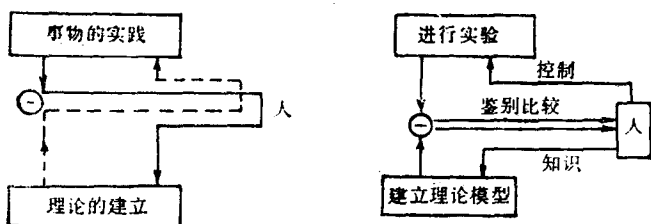
上述的认识模式,实际上就是控制论中的负反馈:^[2]



那就是用实践来约束理论,用理论来约束实践。实践就是通过人来控制事物。根据实践又通过人来建立理论。使实践和理论获得

[2] 金观涛等,控制论与科学方法论,科普出版社(1983)

统一，因而尚需人的鉴别和比较。可把上面的负反馈改绘如下形式：



⊖是比较装置。

事物的结构和性能在未完全清楚以前，控制论常称它们为黑箱。对事物或黑箱进行各种输入或控制，观察其相应的反响或输出，即从它们中获得信息。人把信息加以处理，提出黑箱结构的模型就是理论。把理论模型和继续获得的信息加以比较鉴别，如不完全符合，必需继续修改模型，经过多次反馈，使二者逐渐逼近，这样的理论模型就接近事物黑箱了。这就是我们对事物的认识过程。所以控制论认为一切理论都是模型，验证过的理论不过是较逼近真理的模型。因此研究者必须大胆地设想模型，但要不厌其烦地去反馈和验证。

三、快速获得正确认识的条件

根据控制论负反馈的认识模式，要快速获得正确认识事物是有条件的。如果不符合这些条件，实验和理论就无法印证与统一。这在化学研究中不能不加以注意。其需满足的条件如下：^[3]

1. 反馈速度要跟上客体的变化速度

这是一个速度适应性的问题，包含两层含义：

(1) 稳定的状态较易认识，而不稳定的状态较难认识。如果用来变革（即实践）所需时间大大超过体系不稳定态存在的时间，单凭这种实践或实验是无法认识和鉴别不稳定态的存在。单凭这

[3] 金观涛等，自然辩证法通讯第4卷第3期第16(1982)。