

化学公式手册

〔日〕妹尾 学 编

科学出版社

化 学 公 式 手 册

〔日〕妹尾 学 编

李学芬 曹 镛 译

科 学 出 版 社

1 9 8 7

内 容 简 介

本书是一本工具书,全面系统地汇集了目前化学领域广泛使用的基本公式,并按量子化学、化学热力学、统计力学、反应化学、结构化学和物性化学等学科分类编排,扼要地阐述了这些基本公式的推导、证明和基本概念,并列举了二、三个应用该公式的实例。内容全面,叙述简明扼要,便于查阅和使用,可作为化学工作者的案头书。

本书可供化学化工科技研究人员、高等院校师生、中学教师及化学爱好者参考。

妹尾 学 编

化 学 公 式

共立出版株式会社, 1984

化 学 公 式 手 册

〔日〕妹尾 学 编

李学芬 曹 镛 译

责任编辑 陆晓明

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987 年 12 月第一次印刷 印张: 15 5/8 插页: 3

印数: 0001—8,500 字数: 354,000

ISBN 7-03-000136-2/O·39

统一书号: 13031·3930

定 价: 5.40 元

科技新书目: 154-040

序 言

本书汇集了目前化学领域广泛使用的基本公式，扼要示出了基本公式的推导、证明或意义，并列举了二、三个应用该公式的实例。

从历史上看，应该说化学最初是作为一门经验性的学问建立和发展起来的。自十九世纪后半叶以来，科学家们大力推进了化学的体系化和理论化，终于使化学作为一门涉及物质的科学而得到广泛的承认。很早以前人们就提出了为什么会发生化学反应这一问题。一般的解答是物质间的化学亲和力导致了化学反应的发生。但是这只不过是一种修饰性的说明，并不能使我们对这一问题有充分的理解。为此必须从普遍的规律上对化学亲和力的本质作进一步的说明。直到建立了热力学，这一问题才得到解决。首先是范托夫 (van't Hoff)，而后有吉布斯 (Gibbs) 及亥姆霍兹 (Helmholtz) 等的研究使人们不仅对化学反应而且对物质状态的变化等问题都在统一的基础上得到解释。这是化学理论的第一阶段。

与此同时道尔顿 (Dalton) 提出了物质的原子论，随后它被众多的实验研究所确认。原子、分子的存在成为无可怀疑的实验事实。物质的一切性质和行为都可以根据原子、分子的观点加以说明。波耳兹曼 (Boltzmann) 和吉布斯从原子、分子论的角度进一步阐述了热力学，由此确立了统计力学。这是化学发展的第二阶段。

阐明原子结合在一起的力即所谓化学键本质则是 1920 年量子力学出现以后的事情。量子力学是原子、分子的科学。

它的出现迎来了化学的全新局面。由此化学键的本质得到充分的阐明。物质的性质、状态及其变化也是在这一理论的基础上得到统一说明。这是化学理论发展的第三阶段。现在我们所熟悉的化学这一学科就是在经过了以上发展阶段而形成的。

本书把作为化学的基础的各种概念和公式按量子化学、化学热力学、统计力学、反应化学、结构化学和物性化学等六章加以分类,并尽可能系统地加以整理。编者尽力全面收集化学领域中目前广泛使用的公式,它们都是我们在学习现代化学、思考化学方面的问题时所必备的基础。但是这并不意味着化学发展的终结。今后一定会出现有更重要意义的新公式。从这一意义上,同时也为了促进我们熟悉化学,更好地理解化学,编者期待本书能成为各位读者的案头书。

本书的执笔者为妹尾学、锄柄光则、木濑秀夫、佐佐木政子、會川義宽、岩元和敏、篠田纯雄和渡边正等。編集者由妹尾、锄柄、木濑、佐佐木担任。本书从计划到出版都得到共立出版社的古川昭政氏的诸多帮助。本书自酝酿以来已经过数年的岁月,直到现在也不能说业已完成。尽管本书还存在各种不足之处,在现阶段出版它的目的是希望听到各位读者对本书的毫无顾虑的宝贵意见。本人及为本书出版而尽力的各位同仁均寄以恳切的期待。

妹尾 学

1984年11月1日

目 录

第一章 量子化学

1.1 基本公式	1	④ 哈特里-福克近似 ...	24
① 德布罗意波和波动方程	1	⑤ LS 项与洪特规则 ...	25
② 薛定谔方程	2	⑥ LS 耦合	27
③ 测不准原理	3	1.3 分子	28
④ 赫尔曼-费因曼定理	4	① 玻恩-奥本海默近似	28
⑤ 方势阱	7	② 莫尔斯函数	30
⑥ 谐振子	8	③ 原子价键法(海特勒-伦敦法)	31
⑦ 角动量	10	④ 杂化轨道	33
⑧ 电子自旋	11	⑤ 分子轨道法(LCAO法)	35
⑨ 核自旋	13	⑥ 同核双原子分子的相关图	37
⑩ 玻色子与费米子 ...	14	⑦ 异核双原子分子的相关图	38
⑪ 斯莱特行列式与泡利原理	15	⑧ 休克尔分子轨道法	39
⑫ 微扰法(稳态)	15	⑨ 分子图	40
⑬ 微扰法(非稳态) ...	17	⑩ 反应指数	42
⑭ 变分法	18	⑪ 反对称分子轨道法	44
1.2 原子	19	⑫ 自洽场(SCF)方法 ...	49
① 原子光谱及玻尔模型	19		
② 类氢原子	20		
③ 斯莱特轨道	23		

⑬ LCAO SCF 法-(哈特里-福克法).....	51	1.5 各种相互作用 ...	71
⑭ 帕里色-帕尔-波普莱法.....	53	① 斯塔克效应.....	71
⑮ 扩展休克尔法.....	55	② 杨-特勒效应	73
⑯ CNDO 法.....	57	③ 塞曼效应	74
⑰ 晶体场理论.....	61	④ 电子自旋共振吸收 ESR;核磁共振吸收, NMR.....	76
⑱ 分子振动.....	63	⑤ 光散射.....	77
⑲ 分子转动.....	65	⑥ 法拉第效应.....	79
1.4 晶体	66	⑦ 能量转移.....	79
① 布洛赫函数.....	66	⑧ 范德华力.....	81
② 克朗尼格-朋奈模型.....	68	⑨ 电荷转移力.....	82
③ 能带.....	69	⑩ 氢键.....	84
④ 费米能级.....	70	⑪ DLVO 理论	85

第二章 化学热力学

2.1 基本公式	89	⑦ 熵的变化.....	99
① 热力学第零定律 (热平衡与温度) ...	89	⑧ 热容量、反应热、热系数.....	100
② 热力学第一定律(能量守恒定律).....	90	⑨ 克劳修斯方程与基尔霍夫方程.....	101
③ 状态量	92	⑩ 热力学势及热力学基本方程.....	102
④ 热力学第二定律(熵增加原理).....	93	⑪ 平衡条件.....	104
⑤ 德·东德尔不等式和化学亲和势	97	⑫ 麦克斯韦关系式...	104
⑥ 热力学第三定律(能斯特热定理).....	99	⑬ 偏摩尔量.....	105
		⑭ 化学势.....	105
		⑮ 吉布斯方程.....	108

⑮ 热力学状态方程…	108	① 溶液……………	136
⑯ 界面热力学…………	109	② 理想溶液…………	137
⑰ 斯忒藩-玻耳兹曼定律 ……………	111	③ 非理想溶液…………	138
⑱ 用雅可比行列式表述热力学关系式 …	112	④ 活度与活度系数…	140
⑲ 热力学不等式 I (平衡态的稳定性) …	115	⑤ 混合函数与剩余函数……………	141
⑺ 热力学不等式 II…	117	⑥ 正则溶液与无热溶液……………	142
2.2 物质的状态 ……	118	⑦ 亨利定律 (气体的溶解度) ……………	143
① 理想气体定理 …	118	⑧ 施罗德公式 (固体的溶解度) ……………	143
② 热膨胀系数与压缩系数……………	121	⑨ 溶解热与稀释热…	144
③ 气体的状态方程…	122	⑩ 拉乌尔定律…………	145
④ 对比状态定理与对比状态方程…………	123	⑪ 溶液-蒸汽平衡方程……………	146
⑤ 逸度……………	123	⑫ 杜安-马古利斯方程……………	147
⑥ 离子晶体的凝聚能……………	126	⑬ 吉布斯-科诺瓦洛定理……………	148
⑦ 剩余熵……………	126	⑭ 沸点升高规则与冰点降低规则…………	150
2.3 相平衡, 相变…………	127	⑮ 分配律……………	152
① 相平衡条件…………	127	⑯ 范托夫渗透压定律……………	152
② 吉布斯相律…………	128	⑰ 电解质溶液 (平均化学势, 平均活度系数)……………	154
③ 杜安定律……………	129	⑱ 德拜-休克尔方程…	154
④ 克拉伯龙-克劳修斯方程 (一级相变) …	131	⑲ 离子的水合 (玻恩理论) ……………	155
⑤ 二级相变……………	132		
⑥ 厄任费斯特相变 (第二类相变) ……………	133		
⑦ 相图的理论…………	134		
2.4 溶液 ……………	136		

2.5 非平衡态热力学	156	⑨ 热扩散·····	162
① 连续方程·····	156	⑩ 热电现象·····	163
② 能量输运方程·····	157	⑪ 电毛细管现象·····	166
③ 局部平衡假设·····	157	⑫ 最小熵增定理·····	166
④ 熵平衡方程·····	158	⑬ 广义演化方向判 据·····	168
⑤ 熵增量·····	159	⑭ 剩余熵增量·····	169
⑥ 线性唯象方程·····	160	⑮ 非平衡稳态的稳定 性(耗散结构形成的 条件)·····	171
⑦ 唯象系数的对称 性·····	161		
⑧ 菲克扩散定律·····	161		

第三章 统计力学

3.1 气体分子运动论	174	⑩ T - P 分布·····	195
① 分子碰撞·····	174	⑪ 巨正则系综·····	196
② 麦克斯韦-玻耳兹 曼速度分布函数··	177	⑫ 分子配分函数·····	197
③ 玻耳兹曼方程·····	179	⑬ 理想气体的热力学 函数·····	200
④ H 定理·····	182	⑭ 正氢与仲氢·····	203
3.2 统计力学	183	⑮ 固体的比热·····	206
① 维里定理·····	183	⑯ 量子统计·····	208
② 刘维尔定理·····	184	⑰ 光子气(空腔辐 射)·····	211
③ 密度矩阵·····	186	⑱ 声子气(德拜晶格模 型)·····	213
④ 纽曼方程·····	187	⑲ 电子气·····	214
⑤ 等概率原理·····	188	⑳ 玻色-爱因斯坦凝聚 ·····	215
⑥ 微正则系综·····	189	㉑ 经典统计·····	216
⑦ 绝热定理·····	192	㉒ 非理想气体·····	218
⑧ 温度(热)平衡与压 力平衡·····	192		
⑨ 正则系综·····	193		

3.3 非平衡态统计力

学 220

3.3.1 概率过程 220

- ① 概率过程 220
- ② 高斯过程 221
- ③ 中心极限定理 222
- ④ 无规行走问题, 特征函数与累积函数 223
- ⑤ 朗之万方程(布朗运动) 225
- ⑥ 维纳-欣钦定理 226
- ⑦ 随机频率调制 228
- ⑧ 马科夫过程 231
- ⑨ 查普曼-柯尔莫哥洛夫方程 232
- ⑩ 福克-普朗克方程 233

3.3.2 非平衡过程 235

① 涨落与爱因斯坦概

率分布 235

② 涨落与高斯分布近

似 236

③ 翁萨格倒易定理 237

④ 涨落耗散定理 239

⑤ 线性输运方程 241

⑥ 复导纳 243

⑦ 介电弛豫, 德拜型弛

豫和共振吸收 243

⑧ 顺磁共振吸收与布

洛赫方程 245

⑨ 克喇末-克朗尼格

关系 246

⑩ 柯克伍德的静导纳

方程 248

⑪ 久保公式 249

第四章 反应化学

4.1 化学平衡 252

- ① 化学方程 252
- ② 赫斯定律 253
- ③ 偶联反应 253
- ④ 化学平衡条件 254
- ⑤ 质量作用定律 254
- ⑥ 平衡常数的温度、压力依赖性(平衡移动定律) 255
- ⑦ 勒夏忒列原理 256

⑧ 配分函数和平衡常

数 257

⑨ 缓冲溶液 258

⑩ 稳定常数 258

4.2 反应速度 259

① 反应速度 259

② 反应级数 260

③ 速度常数和平衡常

数 260

④ 反应速度公式 261

⑤ 连串反应.....	263	⑧ 哈梅特公式.....	286
⑥ 竞争(平行)反应...	264	⑨ 塔夫脱公式.....	289
⑦ 反应速度公式(包括逆反应).....	264	⑩ 焓和熵的补偿效应.....	289
⑧ 阿累尼乌斯公式...	266	⑪ HSAB 原理	292
⑨ 碰撞理论.....	267	⑫ 溶剂参数.....	292
⑩ 气体单分子反应(林德曼机理).....	268	⑬ 琼斯-多尔公式 ...	295
⑪ 赖斯-拉姆斯伯格-卡塞尔(RRK)理论.....	269	4.4 聚合反应	297
⑫ 赖斯-拉姆斯伯格-卡塞尔-马库斯(RRKM)理论 ...	270	① 聚合物的平均分子量.....	297
⑬ 控制扩散反应.....	272	② 缩聚.....	298
⑭ 过渡态理论.....	272	③ 自由基聚合.....	300
⑮ 马库斯理论.....	274	④ 离子聚合.....	302
⑯ 络合物形成反应机理(艾根机理).....	274	⑤ 共聚合.....	304
⑰ 由分子碰撞引起的能量转移	276	⑥ 立体定向聚合.....	307
⑱ 化学弛豫法.....	277	4.5 电化学	308
4.3 反应机理	278	① 电化学势.....	308
① 亲核取代反应	278	② 电极电位和真空能级.....	310
② 亲电子取代反应...	279	③ 单电极电位.....	311
③ 消去反应.....	280	④ 电位的测定.....	312
④ 亲电子加成反应...	281	⑤ 能斯特-普朗克公式.....	313
⑤ 重排反应.....	282	⑥ 扩散电位.....	313
⑥ 氧化还原反应.....	284	⑦ 道南平衡和膜电位.....	314
⑦ 自由基反应.....	284	⑧ 原电池的电动势...	315
		⑨ 电毛细管现象.....	316
		⑩ 双电层.....	317
		⑪ 电极反应速度...	318

⑫ 极化曲线·····	320	⑧ 激基缔合物和激基 复合物·····	334
⑬ 依尔科维奇公式···	323	⑨ 量子产率·····	335
⑪ 法拉第定律·····	324	⑩ 化学发光·····	336
⑮ 半导体电极·····	324		
4.6 光化学 ·····	327	4.7 催化剂·酶 ·····	337
① 朗伯-比尔定律 ···	327	① 吸附等温式·····	337
② 振子强度·····	328	② 酸度函数·····	338
③ 内部转换与系间窜 跃·····	329	③ 酸碱催化反应·····	340
① π - π^* 跃迁和 n - π^* 跃迁·····	330	④ 亲核及亲电子催化 剂·····	342
⑤ 激发态寿命·····	331	⑤ 米凯利斯-门特公 式·····	343
⑥ 荧光和磷光·····	332	⑥ 酶的抑制作用·····	344
⑦ 猝灭·····	333	⑦ QSAR ·····	346

第五章 结 构 化 学

5.1 结构和要素 ·····	347	③ 双原子分子的振 动-转动光谱 ·····	363
① 分子结构和原子轨 道的杂化·····	347	① 可见、紫外吸收光 谱·····	366
② 键角和原子价层电 子对相斥模型·····	349	⑤ 电子自旋共振·····	367
③ 沃尔什规则·····	349	⑥ 核磁共振·····	370
① 同分异构·····	351	⑦ 核四极共振·····	373
⑤ 张力·····	358	⑧ 穆斯堡尔谱·····	374
⑥ 高分子的高级结 构·····	359	⑨ 拉曼光谱·····	376
5.2 结构分析 ·····	360	⑩ 旋光性和旋光色 散·····	377
① 微波光谱·····	360	① 圆偏振光二色性···	379
② 红外光谱·····	361	② 圆双折射·····	381

⑬ 质谱.....	384	⑮ 电子衍射.....	388
⑭ X 射线衍射.....	385	⑯ 中子衍射.....	389

第六章 物 性 化 学

6.1 电学性质	392	③ 光反射系数	413
① 电导率.....	392	④ 激子.....	414
② 维德曼-夫兰兹定律.....	393	⑤ 等离激元.....	416
③ 半导体.....	394	⑥ 极化激元.....	416
④ P-n 结.....	395	⑦ 极化子.....	417
⑤ 有效质量.....	397	6.4 磁学性质	418
⑥ 霍尔效应.....	397	① 磁化率.....	418
⑦ 肖特基效应.....	398	② 磁性的分类.....	418
⑧ 光电效应.....	399	③ 朗之万抗磁性方程.....	420
⑨ 光电导.....	400	④ 居里定律(顺磁性)	422
⑩ 热电效应.....	401	⑤ 铁磁性.....	423
⑪ 超电导.....	402	⑥ 反铁磁性.....	425
6.2 介电性质	405	⑦ 亚铁磁性.....	427
① 介电常数.....	405	⑧ 绝热去磁.....	429
② 洛伦兹局部电场... ..	407	6.5 力学性质	429
③ 克劳修斯-莫索提关系式.....	407	① 弹性和虎克定律... ..	429
④ 铁电性.....	408	② 弹性波的速度.....	433
⑤ 压电性.....	410	③ 橡胶弹性.....	434
6.3 光学性质	410	④ 粘性和牛顿定律... ..	434
① 电磁波的色散公式.....	410	⑤ 粘度的测定.....	436
② 电子气体的介电函数和金属的颜色... ..	411	⑥ 波的衰减.....	438
		⑦ 塑性流动和宾汉公式.....	438
		⑧ 气体的粘度.....	438

⑨ 液体的粘度.....	439	附录三 电子排列表	461
⑩ 溶液的粘度.....	440	附录四 SI 换算表	463
⑪ 超声波吸收.....	441	附录五 实用数词接头	
⑫ 粘弹性.....	442	词	466
⑬ 力学模型.....	445	附录六 电磁波、能量子的	
⑭ 摩擦和库仑摩擦定		各种换算表	467
律.....	448	内容索引	468
附录一 点群的特征标		基本物理常数表	483
表	449	功、能及热量换算表.....	484
附录二 原子量表	456		

第一章 量子化学

1.1 基本公式

① 德布罗意波和波动方程 (de Broglie's wave and wave equation)

运动的物体一般同时具有波动性和粒子性。作为波的参数波长 λ 与作为粒子的参数动量 p 之间有如下关系式

$$\lambda = h/p$$

此式称为德布罗意物质波。式中 h 为普朗克 (Planck) 常数。

最基本的波在时间 t , 位置 r 的振幅以形式

$$\phi(r, t) = a \cos(kr - \omega t)$$

而变化。上式中波阵面 (ϕ 一定的面) 为平面, 称之为平面波。式中 k 为波矢, 其数值由 $k = 2\pi/\lambda$ 表示, 其方向为平面波前进的方向。 $\omega = 2\pi\nu$ 称作角频率。

ϕ 为微分方程(波动方程)

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = u^2 \Delta \phi$$

之解。式中 Δ 为拉普拉斯 (Laplace) 算符

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

满足波动方程的驻波可表示为

$$\phi(r, t) = \phi(r) e^{-i\omega t}$$

式中 ϕ 为驻波的振幅, 它满足关系式

$$\Delta\phi + k^2\phi = 0$$

② 薛定谔方程 (Schrödinger equation)

遵守非相对论量子力学的体系可由运动方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \mathcal{H} \phi \\ E\phi &= \mathcal{H} \phi \text{ (稳态)} \end{aligned}$$

表述, 式中 $\hbar = h/2\pi$, E 为体系能量, $\mathcal{H}$ 为哈密顿 (Hamilton) 算符 (将经典哈密顿算符中的 $\mathbf{p}$ 用 $-i\hbar \text{grad} q$ 置换而得出, 其中 $\mathbf{p}$ 与 $\mathbf{q}$ 分别为动量与坐标), 而 ψ 及 ϕ 称为波函数. 当波函数归一化 $\int |\phi|^2 d\nu = 1$ 时, $|\phi|^2 d\nu = \phi^* \phi d\nu$ (ϕ^* 为 ϕ 的厄米共轭) 给出体积 $d\nu$ 中发现粒子的几率. 若用 M 表示任意物理量的算符, 则 $\int \phi^* M \phi d\nu$ 给出 M 的期望值.

薛定谔方程可直观地用如下方式导出, 具有能量 E 与动量 $\mathbf{p}$ 的粒子作为波时的频率 ν 与波长 λ 可用 $E = h\nu$, $\lambda = h/p$ [爱因斯坦-德布罗意 (Einstein-de Broglie) 关系式] 表示, 若此波可用波函数 $\varphi = \phi e^{-i(2\pi\nu t)}$ 表示则满足普通的波动方程.

$$\nabla^2 \phi + (4\pi^2/\lambda^2) \phi = 0$$

将 $\lambda^2 = h^2/p^2 = h^2/2m(E - V)$ (V 为势能) 代入上式则有

$$\nabla^2 \phi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \phi = 0$$

及

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \phi$$

这即是薛定谔方程.

一维自由粒子的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_k = E_k \phi_k$$

其本征值与本征函数(波函数)为

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad \phi_k = C e^{ikx}$$

从归一化条件得出 $C = (2\pi)^{-1/2}$.

③ 测不准原理 (uncertainty principle)

当物理量 A 与 B 满足对易关系 $[A, B] = AB - BA = C$ (C 为常数) 时, 如用 ΔA 和 ΔB 分别表示同时测定 A 与 B 时, 此二值与其平均值的偏差, 则 ΔA 与 ΔB 之间有如下关系:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq |C|$$

式中 $\Delta A = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle^{1/2}$, $\langle A \rangle$ 为 A 的期望值.

具体有以下关系

$$\Delta p_{xi} \cdot \Delta x_i \geq \hbar \quad (\text{动量和位置})$$

$$\Delta L_i \cdot \Delta \varphi_i \geq \hbar \quad (\text{角动量 } \hbar \mathbf{L} \text{ 和相角 } \varphi)$$

$$\Delta N \cdot \Delta \varphi \geq \hbar \quad (\text{粒子数 } N \text{ 和波的位相 } \varphi)$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (\text{能量和时间})$$

位置与动量的测不准关系推导如下:

$$\text{令 } \alpha \equiv x - \langle x \rangle, \beta \equiv p - \langle p \rangle = -i\hbar [\partial/\partial x - \langle \partial/\partial x \rangle]$$

则有

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 (\Delta p)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \alpha^2 \phi dx \int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \beta^2 \phi dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha^* \phi^*) (\alpha \phi) dx \int_{-\infty}^{\infty} (\beta^* \phi^*) (\beta \phi) dx \end{aligned}$$

因为有

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f|^2 dx \int_{-\infty}^{\infty} |g|^2 dx \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} f^* g dx \right|^2$$

则得到