摇图书在版编目(悦劈) 数据

摇走向严密科学：量子与理论化学 辑陈敏伯著援-上
海：上海科技教育出版社，圆猿猿园
摇(诺贝尔奖百年鉴)
摇陨泽-晕苑-缘猿园-圆猿苑-苑

摇Ⅰ援走…
摇Ⅱ援陈…
摇Ⅲ援①量子化学-化学史②物理化学-化学史
摇Ⅳ援诺贝尔奖-园怨

摇中国版本图书馆 悦劈数据核字(圆猿园猿) 第 园圆怨猿猿号

需要全本请访问 www.ertongboo

策 划 语

从 1901 年开始颁发的诺贝尔奖，可以说是 20 世纪物理学、化学和生命科学发展的缩影。它记录了百年来这三大学科的几乎所有重大成就，对世界科学事业的发展起了很大的促进作用，被公认为科学界的最高荣誉。人们崇敬诺贝尔奖，赞叹诺贝尔奖得主们的科学贡献，并已出版了许多相关书籍。

那么，我们为什么还要策划出版这套《诺贝尔奖百年鉴》丛书呢？

这是因为，有许多热爱科学的读者，很希望有这样一套书，它以具体的科学内容为基础，使社会公众也能对科学家们的成就有一定的感性认识；它以学科发展的传承性为主线，让读者领略科学进步的永无止境；它还是简明扼要、通俗易懂的，令读者能轻松阅读，愉快受益。

基于这种考虑，本丛书将百年来三大学科的全部诺贝尔奖按具体获奖内容分为 20 个领域，每个领域写成一卷 20 万字左右的小书，以该领域的进展为脉络，以相关的诺贝尔奖获奖项目为重点，读者将不但能了解这些诺贝尔奖成果的科学内容，更能知道这个领域的发展历

程。丛书的分卷不局限于一级学科的分类，以体现现代科学之间的交融。此外，丛书还另设了 猿卷综述，便于读者对这三大学科的全貌有一个宏观认识。丛书 圆怨卷内容如下：

圆园世纪物理学革命	现代有机化学
圆园世纪化学纵览	无机物与胶体
圆园世纪生命科学进展	材料物理与化学
载射线与显微术	现代分析技术
核物理与放射化学	生物分子结构
量子物理学	量子与理论化学
基本粒子探测	蛋白质核酸与酶
场论与粒子物理	遗传与基因
粒子磁矩与固体磁性	细胞生物学
超导超流与相变	生理现象及机制
测量技术与精密计量	内分泌与免疫
天体物理学	临床医学与药物
物理学与技术	传染病与病毒
热力学与反应动力学	神经与脑科学
物质代谢与光合作用	

在丛书策划基本成形后，我们曾到上海、北京、南京等地的许多著名高校及中国科学院、中国医学科学院等科研院所征求专家们的意见，得到了他们的大力支持。许多学者不顾事务繁忙，慨然为丛书撰稿。我们谨向他们表达由衷的感谢和深深的敬意。

圆园园园年 员月 员日

作者简介

摇摇陈敏伯，男，灵犀园年生，灵玩源年毕业于复旦大学。灵玩愿年从北京大学研究生中考取公费留学，灵犀园年美国北卡罗来纳大学查珀尔希尔分校化学系理论化学专业研究生毕业，获博士学位，师从徐光宪院士和帕尔（砸瓒嘱援著勒）院士。曾先后在中国科学院原子能研究所、北京大学化学系从事科研工作和任教，现任中国科学院上海有机化学研究所教授、博士生导师，兼任中国化学会副秘书长、国际理论有机化学家联合会中国副代表等。曾获国家发明奖三等奖等多项学术奖励。

摇摇摇摇摇 1 一门不提供产品的化学 辕
通向“ 严密科学 ”之路 辕
数学、物理方法的引入 辕
物理化学的奠基人 辕
孤独的思想先驱 辕
诺贝尔奖和物理化学 辕
2 摇对物质结构的探索 辕
圆园世纪初人们认识中的“ 原子 ”辕
最早发现的基本粒子 辕
原子模型的进展 辕
维尔纳与配位化学 辕
朗缪尔与表面化学 辕
德拜与分子偶极矩测定 辕
3 摇演绎法和量子力学 辕
正确认识自然规律 辕
演绎法和公理化运动 辕
需要全本请访问 www.ertongboo

伽利略创导的科学方法 1
量子理论的产生与发展 2

4 “化学是一种量子效应”… 5
化学键概念的变迁 5
分子的形成和分子轨道 8
化学键的本质 11
“摸”得着的波函数 13

5 美国的物理化学学派 … 15
诺伊斯的功勋 15
把量子理论带进化学界的人 … 15
关于“共振论” … 17
高瞻远瞩的马利肯 … 19

6 “直观”是恒定的吗 … 22
量子直观 … 22
福井谦一的成长历程 … 24
前线轨道理论 … 26
霍夫曼与分子轨道对称守恒原理 … 28

7 “不再是纯实验科学了” … 30
引人注目的诺贝尔奖公告 … 30
量子化学的悲观时期 … 32
分子轨道理论的数值计算 … 34
“结构决定一切” … 36
化学概念的统一化 … 38

虚拟化学世界和分子设计 辕 1
化学研究的新世纪 辕 3

摇本卷大事记 辕 6

1
一门不提供产品的化学

通向‘严密科学’之路

世界是由物质组成的，而化学就是一门研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学。和物理学、生物学、天文学等学科一样，化学也是从人类的生活中发展出来的，同时它又为人类提供了认识和改造世界的有力武器。人类的生活能够不断提高和发展，从根本上说有赖于科学技术的进步，化学在其中起了重要的作用。

社会分工是社会发展到一定阶段之后从事劳动的人们必然要采取的措施。比方说，科学家主要承担认识世界、探索真理的任务，工程师主要承担改造世界的工作。化学是在人类争取社会进步的需求下产生和发展起来的，它显然不应该仅仅被看成提供社会产品的工具，而更是人类对自然规律认识的一种标志。同时，化学也同其他学科一样，只有在探索真理的道路上不断向前，才能更好地向社会提供更多的产品。



同它的姊妹学科——物理学走过的历程一样，在 圆世纪的 员缘缘年中，化学的探索真理之路实际上就是走向严密科学的道路。

据说，员怨世纪初叶德国数学家高斯（怎样和意大利化学家阿伏加德罗（之间进行过一场激烈的辩论。辩论的核心在于——化学究竟是不是一门真正的科学？

“科学规律只存在于数学之中，化学不在严密科学之列”，高斯说。

“数学虽然是自然科学之王，但是没有其他科学，她就会失去真正的价值”，阿伏加德罗反驳道。此话惹恼了高斯，这位数学权威发怒道：“对数学来说，化学充其量只能当个女仆。”

阿伏加德罗用实验事实来反击高斯，他将 圆升氢气在 员升氧气中燃烧得到 圆升水蒸气。阿伏加德罗十分自豪地告诉高斯：“请看！只要化学愿意，她就能使 圆加员等于圆 数学办得到吗？不过，遗憾的是我们对化学认识得太少了。”

两位大师的对话，闪烁着真理的光辉。显然，高斯认为，如果一门学科长期以来不努力走向严密科学，那么这门学科就有可能被排挤到科学界的边缘当女仆去，甚至被逐出科学界。这是他给任何一门自然科学的警示。阿伏加德罗的话则提醒人们，化学里面奥秘无穷，切莫因为一时难以理清它的规律而放弃努力。

什么是高斯声称的严密科学（呢？

数学是人类智慧中概念上最严格、数值上最精密的表达方式。表达人类智慧的所有方式中,只有数学传达的信息不会产生歧义和误解。有位数学家说过:只有数学语言是不会使人误会的。马克思的女婿拉法格在《忆马克思》一文中写道,马克思认为:“一种科学只有在成功地运用数学时,才算达到了真正完善的地步。”这是非常精辟的。一种自然科学从开始时的定性表述阶段起,必然会努力朝运用数学表述的方向进步,这就是它在逐步转化为一门严密科学。走向严密科学的道路代表了一门学科走向成熟的历程。

这里要说明的是:由于种种原因,历史上人们有时将 [illegible] 译作“精密科学”,有时译作“严密科学”,都用以表达对自然科学的同一个认识。由于汉语中“精密”一词只代表了对物理量在数值上精确性的量度,而“严密”兼有表达该物理量在科学概念上的严格性和数值上的精确性两方面的涵义,所以,用“严密科学”一词更为贴切。

“数学表述”不只是代表了一门学科的定量化,更不是数字游戏。更重要的是,在各种概念的严格化和统一化过程中,“数学表述”是不可缺少的一环,它代表了客观世界的本质。正因为长期以来物理学、化学始终在走向严密科学的道路上领先一步,它们才能够长期在科学界占据核心地位。

科学研究历来有两大传统模式:数理传统和博物学传统。一般说来,研究对象越复杂,关于这类对



象的学科就越难于定量化，人们对这门学科的研究往往采取分类、对比等方法，这是任何一门科学在它初期时往往采取的方法，称为博物学模式。研究的对象越简单，人们就越能将这门科学推向严密科学，这就是数理模式。自然科学的几大学科中，从数学、物理学、化学、地质学，直到生物学、医学，研究对象的复杂程度不断提高，因而它们的研究模式也就从数理传统过渡到博物学传统。化学学科正好处于两大传统模式的交汇处，两大科学传统模式的思想冲突也往往发生在这里。

那么，化学在什么时候才算进入了严密科学呢？

现在看来，[illegible]世纪末[illegible]世纪初，化学家主要还是在累积实验事实。虽然他们对化学过程前后能量关系的变化、化学反应前后物质浓度的变化都已经有了深刻认识，但是对组成物质的基本单元——原子、分子的认识还很模糊，连原子核也不知道。物理学与化学的交叉学科——物理化学还处于襁褓之中。总的说来，此时的化学主要还是在对化学变化的现象作分类、描述工作。

后来，随着物理化学的不断发展，逐渐诞生了量子化学这一用物理学中的量子力学原理来解释化学现象的新学科。它的出现，使化学在走向严密科学的道路上迈出了关键一步。[illegible]世纪[illegible]年代末，物理学家、量子力学的奠基人之一海森伯（[illegible]），曾经对当时物理学与化学的现况作了对比。他认为“化学还不是严密科学”，而物理学是。他在

需要全本请访问 www.ertongbook.com

《物理学与哲学》一书中写道："物理学最近的相邻学科是化学。"20世纪中叶时，"它们相隔得很远，那时它们的研究方法完全不同，化学概念在物理学中没有对应的概念。原子价、活性、溶解度和挥发性这一类概念都具有比较定性的特性，因而化学很难说是严密科学。"海森伯又说，现在"实际上通过量子论，(物理和化学)这两门科学已经完全融合了"。海森伯的看法明确指出，量子力学将把化学带进严密科学。他更深刻地指出："物理学和化学的概念构成了一个闭合的前后一贯的集合，即量子论的概念集。"

1928年在化学史上是划时代的一年。这一年的诺贝尔化学奖颁发给理论化学家美国人科恩(W. Kohn)和英国人波普尔(J. A. Pople)。颁奖公告向全世界宣告："化学不再是纯实验科学了。"这是人类第一次在整个科学界都认可的文件中宣告化学正式进入了严密科学。

下面，我们就来简单回顾一下化学走向严密科学的这段历程吧。

数学、物理方法的引入

化学和数学及物理学的联系是非常紧密的。被誉为"化学之父"的20世纪爱尔兰科学家玻意耳(R. Boyle)，就非常重视引入数学、物理的研究方法。他曾经说过："化学必须是为真理而追求真理的化学。""化学，为了完成这样庄严的使命，决不能认



为目前的研究方法是正确的。必须抛弃自古以来的空想的方法。化学也应当像已经觉醒了的天文学和物理学等姊妹学科那样,立足于严密的实验基础之上,并始终忠实地遵循这一原则,以扎扎实实的研究步骤前进。”

从 [illegible] 年左右玻意耳提出的“玻意耳定律”,就可以清楚地看出他的研究思想。这条定律指出:若气体的量和它的温度一定,则它的压力 [illegible] 和体积 [illegible] 的乘积 [illegible] 永值不变。由此可见玻意耳追求“严密”的意图。玻意耳定律和伽利略的时间平方定律([illegible] 年)等,都是早期现代自然科学中的奠基石。

[illegible] 年,德国化学家威廉密([illegible])发表了“论酸类对蔗糖水解的作用”的文章,这是第一篇用数学和实验相结合的定量方法研究化学问题的报道。他研究了在酸存在的情况下蔗糖水解反应的速度,发现在大量水存在的条件下,在很短的时间间隔[illegible]内,蔗糖浓度的变化和当时存在的蔗糖总浓度 [illegible] 成正比:

[illegible]

其中,噪是比例常数,代表了化学反应的速度。威廉密第一个提出了表达简单类型的化学反应速度的普遍公式。这也是化学家用数学表达化学概念的第一次成功尝试。

在威廉密和其他人工作的基础上,[illegible] 年挪威克利斯蒂安纳大学的数学家古尔德贝格([illegible])和他的亲戚、化学家瓦格([illegible])做了约 [illegible]

个实验,确定了化学反应平衡时的“质量作用定律”。到今天,质量作用定律可以说是化学家日常用得最多的定律。后来人们又发现,古尔德贝格—瓦格的质量作用定律实际上可以从威廉密的化学反应速度公式推导出来。

数学的运用推动了人们对自然认识的深化。在希尔伯特公理化运动以前,[illegible]年法国物理学家迪昂([illegible])就曾在热力学上进行过“公理化”的研究。他用类似于拉格朗日([illegible])在分析力学中所采用的做法,结果得到了后人称为“化学势”的概念,又称“偏摩尔吉布斯函数”。迪昂这项成就是对物理学、化学的巨大贡献,从一个全新的角度完成了物理和化学的统一。

迪昂的化学势是一个非常重要的概念。化学势代表了体系的亲和力,代表了体系自发变化的倾向。随着科学的发展,化学势的含义也从宏观尺度延伸到微观尺度。无论研究对象进行的是物理变化,还是化学变化;无论这种变化是宏观物质世界的变化,还是微观物质世界的变化;无论研究对象的化学组分是什么,它所处的状态是什么;无论所代表的亲和力是具体对哪种物质而言;无论是体系在哪种条件下的自发变化倾向;无论体系处于何种平衡,化学势一定保持全局恒定。

读者一定会注意到,这里重复用了好几个“无论”。这决非修辞的考虑,完全是为了强调其科学内容涵盖面之宽广。科学的魅力,无需修辞,就像米开



朗琪罗的雕塑‘大卫’,不需要时装来遮盖他的裸体。至于它涵盖面之边界在哪里,作者认为,能量守恒定律涵盖的范围大概就是化学势涵盖的范围,也就是第一原理涵盖的范围。尽管迪昂曾经坚持过错误的“唯能论”,但是我们必须看到哪怕他在‘坚持错误’,他仍然无时无刻不在追求第一原理。从后面将会仔细讲述的化学势概念的深化,我们今天才理解了迪昂的高瞻远瞩。

但是,迪昂从来没能得到物理学博士学位。他就是因为坚持‘化学势’概念而丢掉了物理学博士论文被通过的机会,因为这个概念触犯了当时的法国化学权威贝特洛([illegible]贝特洛[illegible]年就成了法兰西科学院院士,[illegible]年曾任教育部长,后来又任外交部长,在化学平衡、热化学、有机合成上很有造诣。他逝世后葬于法国巴黎拉丁区的先贤祠,那是法国人民纪念民族伟人的地方。触犯了这样一位大人物,迪昂的处境可想而知。后来,迪昂不得不用基本相同的论题,避开提及热力学这个贝特洛的“领地”,两年后申请数学博士,才通过了答辩。这也从一个方面表明,数学表述在迪昂的化学势理论中占据非常重要的地位。[illegible]世纪著名的量子物理学家戴森([illegible])说过一句名言:‘数学带给人们的东西,要远远超出人们的想象力。’戴森的这句话只有亲身经历过的人才能有刻骨铭心的体会,于是被称为‘名言’。

迪昂的思想超出了同时代的学者。对于迪昂在

热力学理论上对他的挑战，贝特洛说“这位年轻人永远也不能在巴黎教书。”迪昂成了一个孤独的人，他的学术生涯简直就是流放。但是他的思想是不朽的，他说“逻辑可以等待，因为它代表永恒。”直到迪昂去世后多年，他的思想才被人们认识。最早提出“波粒二象性”概念的德布罗意（[illegible]）评价道：“迪昂‘严格的科学研究价值，他的深刻的思想，他的惊人广博的学识，使他成为[illegible]世纪末和[illegible]世纪初法国科学家最卓著的形象之一”。

美国的吉布斯（[illegible]）和法国的迪昂在化学势概念的提出上都有很大的贡献。但在我国的大学教科书中，至今还把法国人迪昂的名字按照英文发音误译为“杜亥姆”。此类中文教科书的众多撰写者，似乎都只着重科学而疏于历史，也来不及查阅科学史书籍，这就一误再误。结果造成了我国大学生只知道大名鼎鼎的“吉布斯—杜亥姆公式”，不知道其实应当是“吉布斯—迪昂公式”。现在的科学史学者犯的是另一类毛病，他们似乎只着重历史而疏于科学，他们现在还在使用迪昂当年使用的名称“热力势”，而不用目前通用的“化学势”这个词，现代读者见了也不知所云。

物理化学的奠基人

在迪昂等人工作的基础上，一门新的学科——物理化学诞生了。物理化学学科的创建，代表了化



学家的研究目的从仅仅为社会提供具体产品扩大到定量探讨物质世界普遍的内在规律。一般认为 [illegible] 年是物理化学诞生的年份，当时德国化学家奥斯特瓦尔德（[illegible]）和荷兰化学家范托夫（[illegible]）创办了世界上第一份物理化学学术刊物——德文的《物理化学学报》。后人把他们和瑞典化学家阿伦尼乌斯（[illegible]）一起称为物理化学的奠基人。下面我们将简单地介绍一下他们对物理化学的诞生所起的关键作用。至于这些重要贡献的具体内容，读者可以参考本丛书的‘热力学与反应动力学’卷。

如果说迪昂是在化学界外部推动对化学第一原理的追求，那么，在与迪昂同时期，在化学界内部，也有一位积极引进数学、物理思想，追求第一原理的科学家，他就是 [illegible] 世纪伟大的化学家、德国人奥斯特瓦尔德。

[illegible] 年 [illegible] 月 [illegible] 日，奥斯特瓦尔德生于当时还属于俄国的拉脱维亚首府里加，父母都是德国移民的后裔，父亲是一贫如洗的制桶匠，母亲是面包师傅的女儿。虽然父亲希望儿子成为一名工程师，但是出于对化学的强烈兴趣，奥斯特瓦尔德最终选择化学作为自己的职业。

奥斯特瓦尔德具有敏锐的科学洞察能力，具有善于使大家接受重要科学思想的才能。他是一位卓越的教师、独具创造能力的实验家、多产的作家。尤其是他创立、发展和壮大了物理化学这门新学科，被

需要全本请访问 www.ertongbook.com