

数学与化学： 解读世界的一对搭档

Joseph Malkevitch/文 欧阳顺湘/译

译注：本文为美国数学会网站数学普及专题2014年9月份的专栏文章，原文题目为 *Mathematics and Chemistry: Partners in Understanding Our World*，可见于 <http://www.ams.org/samplings/feature-column/fc-2014-09>

此文介绍了化学与数学是如何相互影响相互促进的。作者先简单地介绍元素周期律的应用，以及线性方程组在化学方程式配平中的应用。然后主要介绍图论在化学中的重要应用以及图论是如何得益于化学家的研究的。实际上，图论中的一些基本概念，如“度”就源于化学。此文娓娓叙来，有不少有趣的内容，值得一读。如文中提到的不变量的想法也是数学中常见的。

引言

先有鸡还是先有蛋？这个问题有些类似于问数学家，先有理论数学还是先有应用数学？

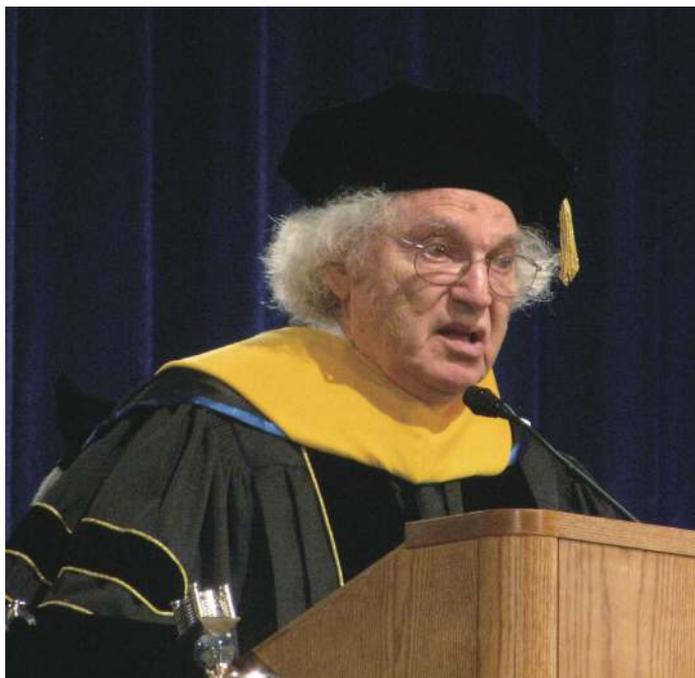
在一系列专栏文章中，我计划阐述，理论数学与应用数学是，并且一直是相互关联着的。通常，数学似乎只是由于人们的智力好奇而产生、并最终在数学之外获得应用。同时，数学之外产生的问题又常常激发了新的数学理论。正因为有这样的关系，社会和数学两者相互促进，相互受益。

我将简介来自数学领域之外的一些问题。本栏中，我用一些来自化学领域中的例子。不足为奇的是，在数学给化学家提供了许多工具的同时，化学家也自创了一些数学工具。例如，化学家用群论¹来研究其领域中的一些问题。但与使得化学更加“数学”的最初的工作相比，群论作为数学工具却是很晚的事情了。无疑，在化学中，试验方法的开发是一场革命：在受控环境下，多次进行一定程序的实验，看是否可以得到可重复的结果。受控实验为应用来自统计学和实验设计的数学工具打开了大门。

一提到理论数学，人们想的常常是毕达哥拉斯学派以及欧几里得的《几何原本》(*Elements*)。例如，毕达哥拉斯学派就以最早考虑无理数问题而出名。一个数如果是两个整数 a 和 b 之比，且 b 不等于 0，就被称为有理数。对于化学家实际中所需要测量的长度、面积和体积，仅用有理数就已经足够了。虽然人们可以将不全是具有有理数的实数概念化，但这些数和长度可以由有理数“任意”逼近。著名的无理数的例子有 $\sqrt{2}$ 、 π 和 e （即自然对数的底，虽然 2 和 10 更经常被当作底）。化学家或许想知道欧几里得球面所围成的区域的体积，这个体积的精确值为 $\frac{4}{3}\pi r^3$ 。但对任意一个特殊的半径，用有理数来计算就足够了。化学家也不特别在意是否用 10 为底或其他系统来表示数。无论是公制度量系统还是美国仍在使用的有诸多不便的度量系统，可供选择的测量单位可谓变化多样。

¹ 参考 http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Symmetry/Group_Theory%3A_Application。

对化学有贡献者自然接受过化学训练，但他们也可能将学到的数学用于化学研究。另一方面，开始主修数学，最终成为杰出的化学研究者也是可能的。一位著名的代表是赫伯特·豪普特曼（Herbert Hauptman），他最先在纽约的城市学院主修数学，但最终获得诺贝尔化学奖。



豪普特曼（1917-2011）（来自维基百科）

平衡

数学与化学的一类相互作用在于提供了一种方法，从而能够体现出化学反应发生时特定量的平衡或保持。我们对此是如此的熟悉，以至于认为这是理所当然的。化学反应中，反应中的输入物的质量必定与反应的产出物的质量相同。

最近对大气层中二氧化碳水平提升以及因用煤作为能源而带来的污染的关注是数学以多种方式帮助人们了解化学问题的好例子。对付燃煤的负作用的一种方法是尽可能多地用天然气作为能源。天然气的主要成分之一是甲烷。甲烷是一种碳氢化合物，分子由氢和碳原子组成。甲烷在点燃后发生化学反应，释放能量。能量部分存储于阻

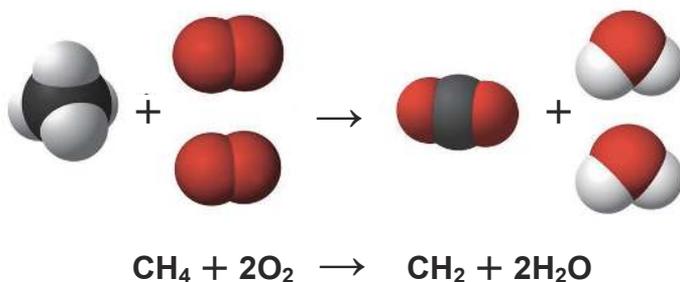


图1 分子反应的平衡方程（来自维基百科）

止甲烷分子分裂为其组成部分，即氢和氧原子的化学键中。

在图 1 中，假设已经知道甲烷和氧气混合产生二氧化碳和水，每一种“反应物”有多少参与其中？图中所显示的化学反应的系数，1, 2, 1, 2，又分别来自哪里呢？

实际上可利用中学（或线性代数课）里学到的代数思想，通过求解线性方程组来“配平”化学反应。这里的想法是对涉及反应的分子用字母表示，然后用化学原理来得到方程组。例如，在上面的问题中，我们有 CH_4 、 O_2 、 CO_2 和 H_2O 这四种分子。分别用字母 x 、 y 、 z 、 w 来表示这些分子的数目，可以得到 x 、 y 、 z 和 w 之间的关系吗？因为 C 出现在“方程”（图 1 的下方）左边和右边，有 $x = z$ 。氧原子呢？因为左边有两个氧原子，而在右边，二氧化碳中有两个氧原子，水中有一个氧原子，所以有 $2y = 2z + w$ 。最后对 H，我们有 $4x = 2w$ 。在这里我们留意到“未知数”比方程数要多。此外，如果这个反应方程可以配平， x 、 y 和 z 应取非负整数值。为何不在求得的解中用 x 来表示 y 、 z 和 w 呢？应用简单的代数知识，可得：

$$\begin{aligned} y &= 2x, \\ z &= x, \\ w &= 2x. \end{aligned}$$

x 可取的最小值是 1。这对其他值意味着什么呢？若 $x = 1$ ，则 y 必须是 2， z 应为 1，而 w 则等于 2。至此，我们就得到了图 1 中已见到的 CH_4 、 O_2 、 CO_2 ，以及 H_2O 的系数的值。对某些情形，我们得到的线性方程组没有整数解。线性代数是获得如预测化学反应中反应物的量、证明反应物不能“合法”地组合这样的认识的一个工具。

可视化工具

很长时间以前，化学家就已经开始使用示意图来辅助思考与分子有关的问题。例如，下面是甲烷分子可能被画出来的图：

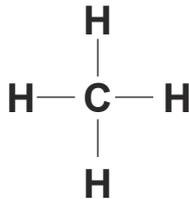


图 2 甲烷分子示意图（来自维基百科）

有的示意图可显示甲烷分子的三维图像。同时，因为用了图标的方式来给出键长以及键与键之间的夹角等信息，所以能够更加真实地反映甲烷分子。图 3 体现了甲烷分子的“四面体”性质，这在图 2 中是难以见到的。

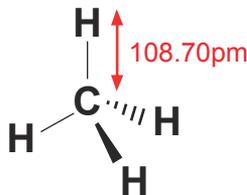


图 3 甲烷分子三维示意图（来自维基百科）

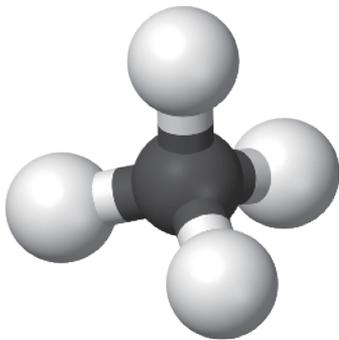


图4 甲烷分子的表示(来自维基百科)

与数学在化学中的其他方面应用相比,我将要讨论的材料在化学的总框架中可能不是那么重要,但它的优点是易于被数学背景较少的读者接受。数学上常做的一件事情就是将特定的工具形式化,并使用基于数学方法的一般理论,使得研究更加深入。化学家画的示意图可以在被称为“图”的几何示意图的框架下考虑。图论(graph theory)这门学科研究由点和线段组成的示意图的性质。图中的点叫做顶点(vertex),而线段则被称为边(edge)。化学家使用这样的图的时候,常常将之称为分子图(molecular graphs)或结构公式。图5就是甲烷的结构公式,其中的点表示原子,标号表示是哪种原子。不同的作者通过各种方式使用相同或相似的术语。这里的示意图没有度量(距离)信息,键角和键的长度不属于示意图要传达的信息。因此,图论是一种几何,只不过它是一种不直接使用距离信息的几何。

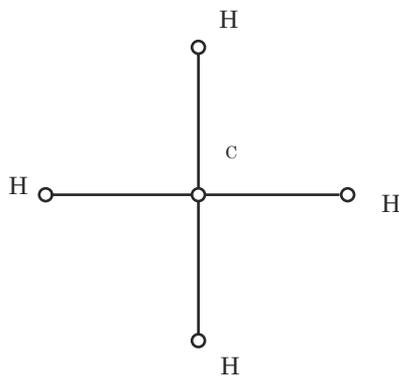


图5 表示甲烷的图

从图2到图5看起来是一小步,但实际上是一大步。“图论”中的数学结果和思想的应用,为探索分子化学打开了许多新的思路。若不是用了图论的想法,这样的思路可能不会产生。甲烷分子存在于三维空间中,但图2却是被画在平面上的,因此,不接受图2其实是自然的,使用更加“准确”的示意图可能更加有益。然而,数学模型所要的就是简化的假设。在我们这里,使用平面示意图虽然丢失了一些信息,却有很大的好处。

需要注意的是,即使顶点不加标号,若知道分子示意图是表示一个由氢原子和碳原子组成的分子,就可以获得碳原子和氢原子的位置。这是因为“化合价(valence)”这一概念。在和另外的原子结合时,各种原子有其特定的方式。这样的化学知识可以指导化学分子图的研究。