化学反应器理论

〔美〕L. 拉皮德斯
N. R. 阿蒙特森 主编

石油工业出版社

化学反应器理论

〔美〕L. 拉皮德斯 N. R. 阿蒙特森 主编

周佩正 邱金英 梁其和 译

柯荣贵 沈其勇 校

石油工业出版社

内 容 提 要

化学反应工程在五十年代后期开始形成，化学反应器理论在各国沿着不同的方向发展。本书以美国普林斯顿大学 R.H.Wilhelm 教授所建立的化学反应器理论为中心，系统地综述了化学反应器理论的各个领域在以后年代里所取得的成就。全书理论探讨深入、明确，各章分别由名家执笔。适合从事化学反应器研究的工作者和工程技术人员学习、参考。

Chemical Reactor Theorg
A Review

Editors
LEON LAPIDUS
and
NEAL R. AMUNDSON

Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632·1977

*

化学反应器理论

〔美〕L.拉皮德斯 N.R.阿蒙特森 主编
周佩正 邱金英 梁其和 译
柯荣贵 沈其勇 校

*

石油工业出版社出版
（北京安定门外外馆东后街甲36号）
通县印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 35¾印张 903千字 印1—5,100
1984年12月北京第1版 1984年12月北京第1次印刷
书号：15037·2408 定价：3.65元

前　言

虽然各种化学品的制造已经有数百年的历史，但是化学反应工程以及与之相关的化学反应器理论还是一个比较新的研究领域。在第二次世界大战以前，石油炼厂中几乎没有催化过程；同时除了某几种早期发展的基本化学品如合成氨和硫酸的制造以外，在化学工业中也尚少催化过程。那时的化学和石油工业正如雪里夫(shreve)和格罗金斯(Groggins)在其著名的著作中所描述的那样。追溯到那个时期，化学工业领域并不着重于数学，而是以准定量的方式着重在化学上。

作为一门学科，化学工程所涉及的是单元操作，主要是蒸馏、吸收、萃取、流体流动和换热。在美国，1955年以前的课程表中包括大量的叙述性的无机和有机化学工艺课程。大约在那个时间，开始引进化学动力学教材。这些概念逐渐形成了化学反应工程课程并达到了这样的程度：这门课程现在已被公认为是所有化学工程大学生所受教育的一个标准部分。有关该学科的学术会议和报告会经常地举行。

有意思的是，在不同的国家里，化学反应器理论是向不同的方向发展的，这是由于它们的创始人的经历和早期的训练各不相同的缘故。在英国，肯尼思G.但拜(Kenneth G.Denbigh)写了一些经典的论文，引进了许多概念。供他人探索，例如最佳温度梯度、搅拌罐反应器理论，以及聚合反应器的设计。在荷兰，范赫登开导了自热反应和化学反应器安定性的研究。在美国，对工业化学动力学的兴趣和早期化学反应器设计的发展必须归功于奥拉夫·欧根和肯尼思·沃森。在德国，达姆寇勒多年来被忽视的论文，为我们现在正在做的、关于伴随有传递的反应之许多工作打下了基础。这里不打算写一篇化学反应器的历史性综述，不过应该指出，欧文·兰米尔发表了有关伴随有扩散之反应的最早的论文之一(1908)。

最后，第二次世界大战刚刚结束，美国普林斯顿大学的理查德H.威廉开始实行一个化学反应器理论方面系统的研究计划。他的计划几乎包括了整个领域。直到他1968年去世，他和他的许多优秀学生所做的工作，不论在学术上或是在工业研究和发展上都有重大的影响。所以，我们意图以本书来纪念他和他的工作。

我们并不把本书吹嘘为包罗万象，我们只试图把我们认为是重要的课题包括进去。曾经希望本书能够早两年出版，从而成为一本确切地反映当前水平的著作。然而协调和出版花费了太多的时间。

普林斯顿大学
L.拉皮德斯(Leon Lapidus)
明尼苏达大学
N.R.阿蒙特森(Neal R·Amundson)

目　录

第一章　质量作用动力学的数学处理

纽约　罗切斯脱　罗切斯脱大学　化学工程系
马丁·范伯格(Martin Feinberg)

1.1 引　　言

米歇尔·布达特(Michel Boudart)在他的佳作“化学过程的动力学”[2]一书中，用名为“反应网络的分析”一章作为结论，其中接触到两个相当广泛的方面。第一个方面是关于在复杂的化学反应情况下动态实验的处理。第二个方面涉及近代理论的实验和观察，即在足够复杂的化学反应之下，反应器可以表现出外来特性动态性状。布达特在他书中的最后一句话是：“在任何情况下，反应网络的分析仍然是化学动力学家在纯理论和应用研究工作中所面临的最伤脑筋的问题。”

从某种意义说来，这一章展示了自布达特的书出版以来，在所讨论的两个方面的进展。从另一种意义来看，也许还不仅于此，读者将会发现，某些新的概念(如：机理差数)不断重复地迫使这些规律出现于理论景色表面不相连贯片断的前列，布达特把这种景色看作为反应网络分析的一部分。这一章将有助于解决这个重新提起的题目，这种显然偏斜的研究路线的相互作用，它提示，布达特所指的这个“伤脑筋的问题”也许会产生一个理论，其广度和成熟程度可以适应它的复杂性。因此，这篇近代研究工作综述尽管还不成熟，却可以被看成一个暗示，那个理论最终将撷取何等样的色采。

在六十年代初期，由拉瑟福德·阿里斯(Rutherford Aris)和韦潜光(James Wei)等人所开创的理论，不管如何发展，归根结蒂还得借重现代数学。可能我们之中会有人抱怨，如此数学化的东西不会有多少实际用途；也可能我们中间有些人实际上将做一些缺乏价值的理论工作。假如只是因为我们被迫去解决愈益复杂的问题，那么，最终一定会出现某些有价值的东西。同时，如果我们的视线能够超出自己所局限的边界，眼界就可开阔一些。我们只消看一看现代经济理论家(社会科学家！)的工作，即可发现化学工程师们毕竟不是很数学化的。

这里详细讨论的一切内容都是1970年以来发表过的。作者并不试图综述全部或是大部关于化学动力学数学处理方面的近代研究。特别要指出，讨论的体系都是等温的和均相的。焦点主要集中在布达特最后一章所涉及的两个重要方面，这两个方面的处理方式突出强调了贯穿这两个方面的共同线索。

第1.2节为本章其余各节所需数学的导引。考虑到篇幅，该节写得简练一些，读者也许会发现其它各节的格调似乎更为合宜。在第1.3节中，回顾了若干最基本的概念，并介绍了一些新的概念，从而为1.4和1.5节构成了骨架。第1.4节着重讨论在复杂化学反应的情况下速度常数测定的理论问题。第1.5节开始处理有关敞开式恒温反应器的安定性问题，这种反应器具有错综复杂的反应网络，并提供一些条件以判别哪些体系会显示出正常或不正常。第1.6节则做出若干简短的结语。

布达特在书中引言里写道："它的全部企图是解释与化学过程'A到B到C'的动力学研究有关的概念。化合物A、B和C无味无色也无臭，这似乎令人遗憾。但它们如果有的话，则本书的主题就会是化学而非化学动力学了。希望本书能有助于为纯理论和应用研究提供一种更为普遍的、有用的工具。"在此，我们也持有类似的观点。

事实上，读者将会在本章中发现，假想情况比比皆是。它们几乎肯定地不反映实际的化学过程。只被选来供示例之用，但这不应归咎于缺乏与实际应用的联系，更不是出于对现实情况的轻视。应该透彻理解，这里所介绍的定理，对于所有的机理，不论是"真实的"还是想像的，只要满足定理的前提，就一概适用。一些显然人为的机理是出于数学上的考虑而被选用，而且多半作为不能满足某一思考之中的定理前提加以举例引用。显然，这类例子无损于所要考察定理的真实性。正相反，人们越是被迫虚构一些不为一个定理的前提所包容的体系，则该定理对于我们在实际上可能遇到的体系就可能越加适用。

1.2 数学初步

在化学反应器分析中，我们会遇到包括几种物质浓度在内的问题，由于可能有几种化学反应发生，故每一种物质的浓度都随时间而异。我们知道，每一种物质浓度的瞬时变化至少以两种方式与其它物质浓度的变化相关：一种通过所涉及的反应组合的化学计算法，另一种通过个别反应的瞬时速率对混合物组成的依赖关系。记住这一点，即使是我们中间最直观的人也会最终得出结论：至少对于那些具有复杂化学反应的反应器，某些数学构架是需要的，这样可以使错综复杂的问题有条理而且清晰。

幸运的是，今天的大学数学课程可以为理工科学生常规地提供数学工具。然而不幸的是，同样这些数学工具，尤其是现代线性代数与多变量微积分相结合，甚至对于15年前的工科大学生大概也从未广泛提供过。本节的目的就是为顺利阅读本章所需要的数学知识作一个粗略的简介。

本节的绝大部分篇幅是叙述线性代数，这是一门要求学生既有耐心又有信心的课程。初等微积分在课程进行的每一步几乎都要应用.而线性代数则不同，这门课程的力量不是分散在它的各个部分之间，而是存在于它的整体结构之中。由于这个原因，向那些对应用感兴趣的学生教授线性代数就为异常严谨的教学法所困扰。要有耐心，因为只有基本结构建立起来之后，才能有重要的应用。再说，耐心必须根植于信心，那些公理、定义和小命题等等的学习在最初看来似乎无益，但坚持下去，就将会把强有力的工具交到学生手中。

虽然本节所包含的简短的概述并非一门线性代数课程，但上述看法也同样适用。我们鼓励那些不熟悉现代线性代数基本内容的学生耐心地阅读这份适中的介绍。它是不完全的，也过于简洁，但另一方面，它又是独立的。仔细地阅读这一节将为很好理解随后的应用打下基础。

1.2.1 向量空间

有些很好的线性代数教科书专门致力于列向量、行向量、矩阵、以及它们之间运算的研究。然而近年来在许多课堂里坚持采用的做法有点不同。在较为现代的观点后面存在着这样的概念，即矩阵、列向量等等仅仅是某些更基本东西的一些方面；过分强调矩阵的运算可能是本末倒置了。这里我们将遵循现代的路线，并不是推崇时尚，而是因为这样的做法有其优越性。

我们将从向量空间的定义开始。如果我们把线性代数看成一种按照某些规则进行的游戏，那么正是向量空间的定义规定了那些规则的最基本部分。

一个向量空间① V是一个由两种运算结合在一起的对象（称为向量）之集合。第一种运算称为加法，使集合中的每一对向量如 $\underset{\sim}{x}$ 和 $\underset{\sim}{y}$，恒有该集合中一个向量与之相应，记为 $\underset{\sim}{x}+\underset{\sim}{y}$。第二种运算，叫做数乘，使对于集合中的每个向量 $\underset{\sim}{x}$ 和每个实数α，恒有集合中的一个向量与之相应，记为 $\alpha\underset{\sim}{x}$。这些运算必须符合下列规则：

V1 如果 $\underset{\sim}{x}$、$\underset{\sim}{y}$ 和 $\underset{\sim}{z}$ 是V中的元素，则

$$(\underset{\sim}{x}+\underset{\sim}{y})+\underset{\sim}{z}=\underset{\sim}{x}+(\underset{\sim}{y}+\underset{\sim}{z})$$

V2 V有一个元素，称为零向量并记为 $\underset{\sim}{0}$，使对于V中每一个 $\underset{\sim}{x}$，恒有

$$\underset{\sim}{x}+\underset{\sim}{0}=\underset{\sim}{x}$$

V3 对V中每一元素 $\underset{\sim}{x}$，恒有一元素 $(-\underset{\sim}{x})$ 与之相应，使

$$\underset{\sim}{x}+(-\underset{\sim}{x})=\underset{\sim}{0}$$

V4 对V中每一 $\underset{\sim}{x}$ 和V中每一 $\underset{\sim}{y}$，有

$$\underset{\sim}{x}+\underset{\sim}{y}=\underset{\sim}{y}+\underset{\sim}{x}$$

V5 如果α为实数，$\underset{\sim}{x}$ 和 $\underset{\sim}{y}$ 是V的元素，则有

$$\alpha(\underset{\sim}{x}+\underset{\sim}{y})=\alpha\underset{\sim}{x}+\alpha\underset{\sim}{y}$$

V6 如果α和β是两个实数，$\underset{\sim}{x}$ 是V的一个元素，则有

$$(\alpha+\beta)\underset{\sim}{x}=\alpha\underset{\sim}{x}+\beta\underset{\sim}{x}$$

V7 如果α和β是两个实数，$\underset{\sim}{x}$ 是V的一个元素，则有

$$(\alpha\beta)\underset{\sim}{x}=\alpha(\beta\underset{\sim}{x})$$

V8 对V中每一个 $\underset{\sim}{x}$，有

$$0\underset{\sim}{x}=\underset{\sim}{0}；\ 1\underset{\sim}{x}=\underset{\sim}{x}；\ 和(-1)\underset{\sim}{x}=-\underset{\sim}{x}$$

运算 $\underset{\sim}{x}+(-\underset{\sim}{y})$ 通常写成 $\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{y}$。

读者会注意到，虽然游戏的规则已经规定，但关于所戏东西（向量）的属性却什么也没有说。除了含糊地说明我们是在和一个"对象的集合"打交道以外，没有对它们作详细的描写。恰恰是这种不确定性为现代理论提供了广度。事情的眞相在于，对象的属性可以随应用场合的不同而变化，而游戏基本规则保持不变。这样，如果我们能够仅仅从游戏规则的研究得出推论，则不管所戏东西属性如何，这些推论同样成立。非常简单的定理1.2.a就是这样一种推论，我们不久就要讲到，而且在本章中，我们将在两个特性回异的向量空间中应用它。

与此同时，我们把某些线性代数课程中几乎无例外地加以研究的东西视作向量空间的示例。在1.2.8节中，我们还将研究另一个例子。

例： 设所讨论的集合为实数的所有可能的有序三位体（例如〔−17，2.4，9〕、〔1，1，2〕等）的集合。我们将加法作下列定义：

$$[x_1,\ x_2,\ x_3]+[y_1,\ y_2,\ y_3]=[x_1+y_1,\ x_2+y_2,\ x_3+y_3]$$

数乘将被定义为：

$$\alpha[x_1,\ x_2,\ x_3]=[\alpha x_1,\ \alpha x_2,\ \alpha x_3]$$

很容易证明这些运算与前列规则符合。因此，由加法和数乘规则集合在一起的该有序三位体组成一个向量空间。

①此处我们取"向量空间"一词是指真实向量空间。所给出的定义是冗长重复的，某些公理可由其它公理导出。

当然这个例子可以推广到用加法和数乘类似定义的，由M个实数的序列（$[x_1, x_2, \cdots, x_M]$型的"M位体"）形成的集合。M位体的向量空间通常用符号$\mathrm{1R}^M$表示。因此，前述有序三位体的例子相应于$\mathrm{1R}^3$。向量空间$\mathrm{1R}^1$与实数集合相重合，通常简单地用符号1R表示。

1.2.2 线性无关（性）

设V为一向量空间，并设$\{\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_K\}$为取自V的一组向量，如有不全是0的一组数$\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots\cdots, \alpha_K\}$使

$$\alpha_1 \underset{\sim}{x}_1 + \alpha_2 \underset{\sim}{x}_2 + \cdots\cdots + \alpha_k \underset{\sim}{x}_k = \underset{\sim}{0} \tag{1.1}$$

则说$\{\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k\}$是一个线性相关向量集合。否则就说$\{\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k\}$是一线性无关向量集合。

例：在$\mathrm{1R}^3$（其中零向量为$[0, 0, 0]$）中，集合$\{[2, 1, 0]、[1, 1, 1]、[0, 1, 2]\}$线性相关，因为

$$(1)[2, 1, 0]+(-2)[1, 1, 1]+(1)[0, 1, 2]=[0, 0, 0] \tag{1.2}$$

另一方面既然仅当$\alpha_1 = 0$和$\alpha_2 = 0$

方程 $\alpha_1[1, 0, 1]+\alpha_2[3, 1, 0]=[0, 0, 0]$ (1.3)

才满足，则集合$\{[1, 0, 1], [3, 1, 0]\}$为线性无关。

线性代数的一个重要定理如下：

定理1.2.a：设V是一向量空间，并设$\{\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k\}$为取自V的一组向量。如果$\underset{\sim}{z}$是V的一个向量，使方程

$$\underset{\sim}{z} = \alpha_1 \underset{\sim}{x}_1 + \alpha_2 \underset{\sim}{x}_2 + \cdots\cdots + \alpha_k \underset{\sim}{x}_k \tag{1.4}$$

有解（也就是，有一组数$\{\alpha_1, \alpha_2, \cdots\cdots, \alpha_k\}$使式(1.4)成立），则当且仅当$\{\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k\}$为一线性无关的集合，此解就是唯一的。

这个定理的证明是很基本的，可以在格罗伊勃（Greub）"线性代数"一书上找到[12]。必须强调，此证明所依据的只是向量空间的公理和线性无关性的定义。故而，它对任何向量空间都成立，而不仅仅是对读者可能最熟悉的那些向量空间才适用。

如果V是某个向量空间，我们可以提出下列问题：我们能否在V中找到一个线性无关的集合，它含有任意大数目的元素？或者说，取自V的一个线性无关集合，能够寓于其中的元素数目有无最大値？回答视所讨论的向量空间而异。对于一个向量空间，如果有一个数m，使我们能在该向量空间中找到由m个向量组成的一个线性无关集合，但沒有由m+1个向量组成的线性无关集合，则称该向量空间为有限维的。数m叫做该空间的维数。可以证明$\mathrm{1R}^M$的维数为M。在本章中我们只涉及有限维向量空间。

m维向量空间V的基底是V中m个向量组成的任意线性无关集合。$\mathrm{1R}^M$的自然基底是集合$\{[1, 0, \cdots\cdots, 0]、[0, 1, 0, \cdots\cdots, 0]\cdots\cdots[0, 0, \cdots\cdots, 1]\}$。我们用下列符号表示$\mathrm{1R}^M$的自然基底：

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{e}_1 &= [1, 0, 0, \cdots\cdots, 0] \\ \underset{\sim}{e}_2 &= [0, 1, 0, \cdots\cdots, 0] \\ &\vdots \\ \underset{\sim}{e}_M &= [0, 0, 0, \cdots\cdots, 1] \end{aligned} \tag{1.5}$$

1.2.3 线性子空间

设V为一向量空间，并设U为取自V的一个向量子集合。如果满足两个条件的话，则U

被称为V的一个线性子空间。

LS1. 如果$\underset{\sim}{x}$在U中，并且$\underset{\sim}{y}$也在U中，则$\underset{\sim}{x}+\underset{\sim}{y}$在U中。

LS2. 如果$\underset{\sim}{x}$在U中，α是任意实数，则$\alpha\underset{\sim}{x}$在U中。

显然V满足该两条件，故V可看作其本身的一个线性子空间。另一方面，向量空间的任一个线性子空间本身就是一个向量空间。即是说，如果U是V的一个线性子空间，则U是一个集合，它赋有从周围的向量空间V"继承"而得的加法和数乘运算，而且可以表明，这些运算具有1.2.1中V_1～V_8所描述的全部性质。特殊地说，U的零向量就是V的零向量，因为如果$\underset{\sim}{x}$是U的任意向量，由2得$0\underset{\sim}{x}=\underset{\sim}{0}$也必然在U中。

例： 在$1R^3$中，令U为各项之和为零的有序三位体的子集合，即当且仅当$x_1+x_2+x_3=0$，则$[x_1,\ x_2,\ x_3]$在U中。读者可进一步证实U是$1R^3$的一个线性子空间。(注意，各项之和为1的三位体构成的集合，不是$1R^3$的一个线性子空间)。

例： 设V为一向量空间，并令$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}\}$为V的一个固定的向量集合。设U为可写成如下形式的所有可能的向量集合，

$$\alpha_1\underset{\sim}{x_1}+\alpha_2\underset{\sim}{x_2}+\cdots\cdots+\alpha_k\underset{\sim}{x_k}$$

其中α_i为实数，则U称为集合$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}\}$的张成V的一个线性子空间。因此，我们把$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}\}$的张成记为$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x}]$。既然

$$\underset{\sim}{x_1}=1\underset{\sim}{x_1}+0\underset{\sim}{x_2}+\cdots\cdots+0\underset{\sim}{x_k}$$

$$\underset{\sim}{x_2}=0\underset{\sim}{x_1}+1\underset{\sim}{x_2}+\cdots\cdots+0\underset{\sim}{x_k}\quad 等等$$

很明显，集合$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}\}$位于自己的张成之中。

既然向量空间的线性子空间本身就是向量空间，则说到线性子空间的维数是有意义的。即是说，如果能够在该线性子空间中找到由m个向量组成的一个线性无关集合，而找不到m+1个向量的线性无关集合的话，线性子空间为m维。尤其是，我们将涉及定义为向量集张成的线性子空间的维数，在这一点上，下列陈述是有帮助的：当且仅当集合$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x}\}$包含一个由m个线性无关向量构成的子集合，但不包含由m+1个线性无关向量构成的子集合，则$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}]$的维数为m①。

例： 设所讨论的向量空间为$1R^3$，令$\underset{\sim}{x_1}=[-1,\ 1,\ 0]$、$\underset{\sim}{x_2}=[0,\ -1,\ 1]$，以及$\underset{\sim}{x_3}=[1,\ 0,\ -1]$，则$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \underset{\sim}{x_3}]$为下式的$1R^3$中所有向量的集合。

$$\alpha_1[-1,\ 1,\ 0]+\alpha_2[0,\ -1,\ 1]+\alpha_3[1,\ 0,\ -1]$$

其中α_1、α_2和α_3可以是任意实数。相应地，$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \underset{\sim}{x_3}]$为$[\alpha_3-\alpha_1,\ \alpha_1-\alpha_2,\ \alpha_2-\alpha_3]$形式所有向量的集合。检验集合$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \underset{\sim}{x_3}\}$，读者可以确定此集合包含由两个向量(例如$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2}\}$)组成的线性无关子集合，但不包含由三个向量组成的线性无关集合。所以，$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \underset{\sim}{x_3}]$为二维。

1.2.4 线性子空间的平行体

①作为一个练习，读者可试予证明"如果"部分并非完全是烦琐的。当K值较小时，这一段陈述通常使我们可以通过对集合$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}\}$的观察，确定$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}]$的维数。然而当K值较大时，就需要更系统的方法计算$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}]$的维数。如果$\{\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}\}$是$1R^M$的向量，就可以组成一个$k\times M$矩阵，其第j列为$\underset{\sim}{x_j}$，则$L[\underset{\sim}{x_1},\ \underset{\sim}{x_2},\ \cdots\cdots,\ \underset{\sim}{x_k}]$的维数就是该矩阵的秩。该矩阵可以用阿芒特森(Amundoon)[1]和哈德利(Hodley)[14]所讨论的技术计算。

我们已经讨论了向量空间的线性子空间，因为它们是很重要结构的子集合，值得特别注意。在向量空间中还有另一类子集合，在反应器动态特性中有相当的重要性，我们也将予以研究。

令V为一向量空间，并令U为V的一线性子空间。再者，令 a 为V的某个固定的向量，V不一定在U之中。现在让我们以下列方法构成V的一个新的子集合：在U的每一个向量上加向量 a，即对于线性子空间U中的某几个 u，当且仅当向量能写成 $a + u$ 的形式，这个向量就位于新的集合中。建议将如此构成的集合记为 $a + U$。

例： 令所讨论的向量空间为 $1R^2$，并令U为 $1R^2$ 的线性子空间，由形成为 $(\alpha, -\alpha)$ 的所有元素组成，α 为任意实数。则 $(2, 1) + U$ 就是 $1R^2$ 中下列形式所有元素的集合。

$$(2, 1) + (\alpha, -\alpha) = (2+\alpha, 1-\alpha)。$$

虽然此例相当简单，它却能为深入了解所包括的几何概念打下基础。在图1.1中有一个座标系，它由一个 x_1 轴和一个 x_2 轴组成。这样，$1R^2$ 中任一元素 (x_1, x_2) 就可以通常的方式在图中用一个点表示。图中给出了示例中的线性子空间U，和集合 $(2, 1) + U$。此图提出了一个术语：如果U是向量空间V的一个线性子空间，而且 a 位于V中，则 $a + U$ 形式的任一集合称为U的平行体。应该注意，即使 $a \neq a'$，$a + U$ 和 $a' + U$ 仍然可能是U的恒等的平行子空间。（在本例中，$(2, 1) + U$ 和 $(0, 3) + U$ 是恒等集合。）

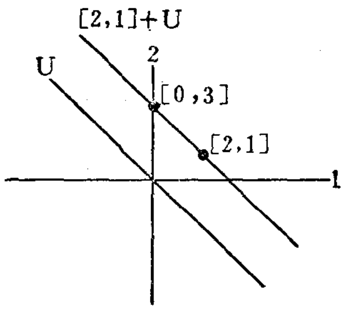

图1.1 线性子空间的平行体

有关线性子空间平行体的若干基本事实如下[26]：如果U是向量空间V的一个线性子空间，则V的每一向量均位于U的一个，而且仅仅一个平行体内；当且仅当V的两个向量之差位于U中，它们就位于U的同一个平行体内；而且如果 a' 位于 $a + U$ 中，则 $a' + U$ 和 $a + U$ 是同一个集合。

1.2.5 纯量积

为了方便起见，除了加法和数乘之外，有时还将一种附加的运算引入向量空间。这第三种运算。称为纯量积，赋予任一对向量。例如 x 和 y 以一个实数，记为 $x \cdot y$。正如向量空间的两种基本运算要符合一定的规则一样，这种附加的运算也是如此。向量空间V中的纯量积须具有下列性质：

SP1 对V中有 x，$x \cdot x \geqslant 0$；当且仅当 $x = 0$，则 $x \cdot x = 0$。

SP2 对V中所有 x 和 y，$x \cdot y = y \cdot x$。

SP3 对V中所有 x、y 和 z，$x \cdot (y + z) = x \cdot y + x \cdot z$。

SP4 对V中所有 x 和 y 以及任意实数 α，$(\alpha x) \cdot y = \alpha(x \cdot y)$。

例： $1R^M$ 中的标准纯量积的定义如下：如果 $x = (x_1, x_2, \cdots\cdots, x_M)$ 和 $y = (y_1, y_2, \cdots\cdots, y_M)$，则

$$x \cdot y = x_1 y_1 + x_2 y_2 + \cdots\cdots + x_M y_M \tag{1.6}$$

不难证明，此定义满足纯量积的条件，因此，将认为向量空间 $1R^M$ 赋有标准纯量积。

如果V是具有纯量积的向量空间，则若 $x \cdot y = 0$，V中的两个向量比如 x 和 y，被称为互相正交。如果U是V的一个线性子空间，则U的正交补，记作 $U^{\perp}$，是与U的每一个向量正交的V中所有向量的集合。读者试证 $U^{\perp}$ 是V的一个线性子空间。

例： 在$1R^2$中，令U为由所有$(\alpha, -\alpha)$形式的向量组成的线性子空间，α为任意实数，则$U^\perp$是所有(β, β)形式的所有向量的集合，β是任意实数。注意，对任意α和任意β，$(\alpha, -\alpha)\cdot(\beta, \beta)=\alpha\beta-\alpha\beta=0$。还要注意，非$(\beta\cdot\beta)$形式的任何向量都不与U的所向量正交。对此例，U和$U^\perp$示于图1.2。

回想一下，如果$\{\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k\}$是向量空间V中的一个集合，则其张成$L(\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k)$就是V的线性子空间，由下列形式的全部向量组成$\alpha_1\underset{\sim}{x}_1+\alpha_2\underset{\sim}{x}_2+\cdots\cdots+\alpha_k\underset{\sim}{x}_k$。对于V具有纯量积的情况，我们将对$L(\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k)$的正交补，即$L^\perp(\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2\cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k)$的属性感兴趣。当且仅当$\underset{\sim}{y}\cdot\underset{\sim}{x}_i=0$，$i=1, 2, \cdots\cdots, k$，V中一向量$\underset{\sim}{y}$位于$L^\perp(\underset{\sim}{x}_1, \underset{\sim}{x}_2, \cdots\cdots, \underset{\sim}{x}_k)$之中。其证明留与读者作为练习。

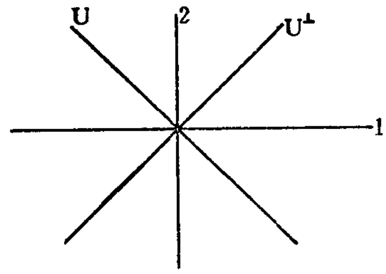

图1.2 线性子空间及其正交补

1.2.6 线性变换

一个函数由三个成分组成：一个称为函数的域的集合，一个称为函数的辅域的（可能不同的）集合，以及一个规则。后者把辅域的一个单一的元素指定给数域的每一个元素。数学家可以用$f: V\to W$表示一个函数，该函数有集合V作为它的域，并有集合W作为它的辅域；箭头用来表示函数将V“映入”W。一旦域与辅域被清楚地指明以后，此函数就可以简单地表示为f或f（•）。象通常一样，如果v是域的一个元素，则f(v)就是由函数指定给v的辅域中的那个元素。

我们将对域和辅域都是(或者部分是)向量空间的函数特别感兴趣。如果V和W都是向量空间，又如果下列条件都得以满足：

LT1 对V中所有的$\underset{\sim}{x}$和$\underset{\sim}{y}$，$\underset{\approx}{T}(\underset{\sim}{x}+\underset{\sim}{y})=\underset{\approx}{T}(\underset{\sim}{x})+\underset{\approx}{T}(\underset{\sim}{y})$；

LT2 对V中每个$\underset{\sim}{x}$和每个实数α，$\underset{\approx}{T}(\alpha\underset{\sim}{x})=\alpha\underset{\approx}{T}(\underset{\sim}{x})$；

则说函数$\underset{\approx}{T}$：$V\to W$是一个线性变换。

在处理线性变换时，在不致引起混乱的情况下，习贯上可将括号去掉。即，如果$\underset{\approx}{T}$是个线性变换，可写$\underset{\approx}{T}\underset{\sim}{x}$以代替$\underset{\approx}{T}(\underset{\sim}{x})$。

例： 考察函数$\underset{\approx}{T}: 1R^2\to 1R^3$，其定义如下：

$$\underset{\approx}{T}(x_1, x_2)=(x_1+x_2, x_2, x_1-x_2)$$

读者试证$\underset{\approx}{T}$是一个线性变换。

例： 令V与W为向量空间，并令$\underset{\approx}{0}_{(V, W)}$：$V\to W$表示一个函数，该函数使V的每一个向量都映入W的零向量。函数$\underset{\approx}{0}_{(V, W)}$，被称为从V到W的零变换，很容易证明为一个线性变换。

线性变换显然是从一个向量空间到另一个向量空间的、很特殊的一类函数。那么为什么要把这种颇有局限性的函数单独地给以特别的注意呢？事实是即使在“非线性理论”中线性变换也起着重要的作用。线性变换所占的突出位置至少可以部分地由它们在向量空间的微积分中的重要性加以解释，下一节就要考察后者的一个方面。

1.2.7 作为线性变换的导数

①在这个直观的讨论中并不企图对所讨论的向量空间作拓朴学的研究。对更高的精确度感兴趣的读者可以设想所讨论的所有向量空间都是有限维的，都赋有标准拓朴结构；或者说得更具体一些，他们可以假设所有的空间是$1R^M$型的，赋有通常的两点间矩离的观念。

我们需要适量的向量微积分，凭借读者对初等微积分的经验和直觉，这里我们不拘形式介绍一、二个概念。否则就需作更多的分析！而为篇幅所不容。更深入的处理可在高等微积分[26]第六、七、八章中找到。

这里我们主要涉及导数的概念。我们绝大多数人大概是在考察具有纯量域和纯量辅域的函数时(例如，一个物体中某一点的温度作为时间的函数)接触到微分的。也许稍晚一些，我们学会把我们的思想扩展到包括一个纯量的向量值函数的微分(例如，一个粒子在空间的位置作为时间的函数)。两种情况都包含具有纯量域的函数，而导数的基本概念也未造成过分的概念上的困难。然而，我们也将对于具有非纯量域的函数感兴趣，正是这种情况迫使我们对函数的导数的意义想得更深入一些。

让我们看看有些什么问题。考察一个从向量空间V映入实数的函数f：$V \to \mathbb{R}$，并设想这个函数不一定是线性的，但是相当“平滑”。〔举例说，可以想象f(·)为空间某区域中的温度作为位置的函数〕如果$\underset{\sim}{x}$是V的一个元素，试看为f(·)在$\underset{\sim}{x}$的导数提出一个个合适的观念会遇到什么困难。不严格地说，我们所需要的某种东西仅仅取决于向量$\underset{\sim}{x}$，而且以某种方式反映当我们运动离开$\underset{\sim}{x}$时f(·)所取值的变化速度。然而，一般说来，我们可以沿许多不同“方向”运动离开$\underset{\sim}{x}$；当我们沿某一个方向离开$\underset{\sim}{x}$时，f(·)所取值可能剧烈地变化，而当沿着另一方向运动时可能毫无变化。在我们的考虑中，这个概念必须以某种方式起作用。

开始我们可以考察，当我们沿某个确定的方向离开$\underset{\sim}{x}$运动时，f(·)的值如何变化。为了使说明具有说服力，我们注意到以下概念：如果$\underset{\sim}{y}$是V的任意向量，θ是任意实数，则$\theta\underset{\sim}{y}$是一个“指向”同$\underset{\sim}{y}$的向量(即$\theta\underset{\sim}{y}$与$\underset{\sim}{y}$是共线的)。这样，向量$\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y}$可以看作V中的一个新的“位置”，它是在沿着与$\underset{\sim}{y}$平行的轨道行离$\underset{\sim}{x}$时所得到的，运动的程度和方向由θ的大小和符号所确定。当θ为零时，则根本没有离开$\underset{\sim}{x}$一分一毫。

既然我们暂且把$\underset{\sim}{x}$和$\underset{\sim}{y}$都看作是固定的向量，我们可以暂时把$f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})$看成θ的一个函数，它告诉我们当沿着与$\underset{\sim}{y}$平行的方向运动离开$\underset{\sim}{x}$时f(·)的值如何变化。按照这种看法($\underset{\sim}{x}$和$\underset{\sim}{y}$保持恒定)，可以认为是在处理一个函数，它的域和辅域都是实数的集合；对每一个实数θ都指定了一个实数$f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})$。所以，对变量θ取该函数的导数没有什么概念上的困难。尤其是导数

$$\frac{d}{d\theta} f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\Big|_{\theta=0}$$

告诉我们，当我们沿着一个平行于$\underset{\sim}{y}$的方向运动离开$\underset{\sim}{x}$时，f(·)的值的变化有多快。很明显，从这个计算所得到的实际数值将同时取决于$\underset{\sim}{x}$和$\underset{\sim}{y}$。前者是所考察的点，后者是特指我们沿顺进行探查方向的向量。

现在让我们把视野再放宽些。我们将继续把$\underset{\sim}{x}$看成是固定的，但先让我们看一下，当$\underset{\sim}{y}$变化的时候$\frac{d}{d\theta} f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\Big|_{\theta=0}$如何改变。$\frac{d}{d\theta} f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\Big|_{\theta=0}$值相应于V中的每一个$\underset{\sim}{y}$。换言之，有一个函数$F[\underset{\sim}{x}]: V \to \mathbb{R}$，为V中每一个$\underset{\sim}{y}$规定了相应的$\frac{d}{d\theta} f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\Big|_{\theta=0}$值。必须清楚地理解，符号$F[\underset{\sim}{x}]$用来表示一个函数，而不表示一个数。括号中的$\underset{\sim}{x}$是用来提醒我们，所讨论的函数取决于我们作计算之处的$\underset{\sim}{x}$。质言之，$F[\underset{\sim}{x}]: V \to \mathbb{R}$是一个函数，它为下列要求所定义，即对V中每一个$\underset{\sim}{y}$，

$$F(\underset{\sim}{x})(\underset{\sim}{y})=\frac{d}{d\theta}f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\Big|_{\theta=0} \tag{1.7}$$

这里，出现了一个既有趣又重要的令人惊奇的场面。我们故意让函数f：V→1R是非线性的。因而，我们可以预期函数$f(\underset{\sim}{x})$：V→1R也是非线性的。但情况并非如此。向量微积分的一个基本事实是：只要f：V→$\underset{\sim}{1R}$满足一定的弱平滑性条件(weak smoothness requirements)，函数$F(\underset{\sim}{x})$：V→1R就是一个线性变换。也许举个例子可为这段话提供证明，并有助于讨论的概念具体化。

例：　令V为赋有一纯量积的向量空间，并令f：V→1R为下式所定义

$$f(\underset{\sim}{x})\equiv e^{\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{x}} \tag{1.8}$$

式中$\underset{\sim}{a}$是V中某固定向量。显然，f(・)不是线性的。现在让我们通过确定$F(\underset{\sim}{x})$如何作用于V中一个任意向量$\underset{\sim}{y}$，来看函数$F(\underset{\sim}{x})$：V→1R是什么。我们发现

$$\begin{aligned}
F(\underset{\sim}{x})(\underset{\sim}{y}) &= \frac{d}{d\theta}f(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\Big|_{\theta=0}\\
&=\frac{d}{d\theta}e^{\underset{\sim}{a}\cdot(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})}\Big|_{\theta=0}\\
&=\frac{d}{d\theta}e^{\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{x}+\theta(\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{y})}\Big|_{\theta=0}\\
&=e^{\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{x}}\frac{d}{d\theta}e^{\theta(\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{y})}\Big|_{\theta=0}\\
&=e^{\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{x}}(\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{y})\,e^{\theta(\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{y})}\Big|_{\theta=0}\\
&=e^{\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{x}}\,\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{y}
\end{aligned} \tag{1.9}$$

如理论所示，函数$F(\underset{\sim}{x})$(・)确实是一线性变换，这个很容易加以证明。该线性变换的属性通过指数乘数决定于$\underset{\sim}{x}$，而这个关系不是线性的。当然，线性是在变量$\underset{\sim}{y}$之中。

迄今为止，注意力都局限在函数的微分演算，该函数把一个向量空间映入实数。这主要是为了使我们能渡过某些困难的概念，而不致因一个更普遍的辅域而负担过重。然而，我们讨论的实质却可以延伸至$\underset{\sim}{f}$：V→W类型的函数，其中W是一个向量空间。

事实上，令$\underset{\approx}{F}(\underset{\sim}{x})$：V→W被定义为

$$\underset{\approx}{F}(\underset{\sim}{x})(\underset{\sim}{y})\equiv\frac{d}{d\theta}\underset{\sim}{f}(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\Big|_{\theta=0} \tag{1.10}$$

等式右方是θ的向量值函数($\underset{\sim}{x}$和$\underset{\sim}{y}$看作固定)对θ的导数，但除此以外，它和我们一直讨论下来的情况没有实质性的差别。这里同样有“愉快的令人惊奇”之处：如果$\underset{\sim}{f}$：V→W满足一定的弱平滑性要求，则$\underset{\approx}{F}(\underset{\sim}{x})$：V→W即为一线性变换。既然实数集合仅仅是向量空间的一例，上一句话就是以前说过的一句话的普遍化，而反过来，我们对具有辅数域函数的讨论现在可以看作是某些更广泛东西的一个特殊情况。

线性变换$\underset{\approx}{F}(\underset{\sim}{x})$：V→W被称为函数$\underset{\sim}{f}$：V→W在$\underset{\sim}{x}$处的导数。在一定的意义上，知道了导数$\underset{\approx}{F}(\underset{\sim}{x})$，相当于知道了靠近$\underset{\sim}{x}$处$\underset{\sim}{f}$(・)值变化的速度。如果我们要想知道，当我们沿某个任

意的方向，譬如说平行于一个向量$\underset{\sim}{y}$，运动离开$\underset{\sim}{x}$时，$\underset{\sim}{f}(\cdot)$值以多快的速度变化，我们只须计算$\underset{\approx}{F}(\underset{\sim}{x})\underset{\sim}{y}$以得到$\left.\frac{d}{d\theta}\underset{\sim}{f}(\underset{\sim}{x}+\theta\underset{\sim}{y})\right|_{\theta=0}$即可。

又例：在1.4.3节中，我们将对一个函数求导，该函数将一个向量空间映入它本身。(自然，这样一种映射只不过是从一个向量空间到另一个向量空间的函数的一个特例而已)为了便于运算起见，让我们在此打一点基础。选用的符号与1.4.3节所用者有联系。令V为赋有纯量积的向量空间，令g_r和g_p为V的固定向量，并令$\underset{\sim}{f}$：V→V定义为

$$\underset{\sim}{\hat{f}}(\underset{\sim}{\mu})\equiv\left(e^{\underset{\sim}{g}_r\cdot\underset{\sim}{\mu}}-e^{\underset{\sim}{g}_p\cdot\underset{\sim}{\mu}}\right)(\underset{\sim}{g}_p-\underset{\sim}{g}_r)$$

(自变量用$\underset{\sim}{\mu}$表示而不用$\underset{\sim}{x}$，是为了反映我们将在1.4.3节遇到的情况。)让我们求导数$\underset{\approx}{\hat{F}}(\underset{\sim}{\mu})$：V→V。我们试着确定一个函数，也就是说，要想确定$\underset{\approx}{\hat{F}}(\underset{\sim}{\mu})$对V中的向量的作用。如果$\underset{\sim}{y}$是V的一个元素，则按定义

$$\begin{aligned}\underset{\approx}{\hat{F}}(\underset{\sim}{\mu})\underset{\sim}{y}&=\left.\frac{d}{d\theta}\underset{\sim}{\hat{f}}(\underset{\sim}{\mu}+\theta\underset{\sim}{y})\right|_{\theta=0}\\&=\left.\frac{d}{d\theta}\left[\left(e^{\underset{\sim}{g}_r\cdot(\underset{\sim}{\mu}+\theta\underset{\sim}{y})}-e^{\underset{\sim}{g}_p\cdot(\underset{\sim}{\mu}+\theta\underset{\sim}{y})}\right)(\underset{\sim}{g}_p-\underset{\sim}{g}_r)\right]\right|_{\theta=0}\end{aligned}$$

按照与前例相似的方式进行运算以后，可导出

$$\underset{\approx}{\hat{F}}(\underset{\sim}{\mu})\underset{\sim}{y}=\left[e^{\underset{\sim}{g}_r\cdot\underset{\sim}{\mu}}\underset{\sim}{g}_r\cdot\underset{\sim}{y}-e^{\underset{\sim}{g}_p\cdot\underset{\sim}{\mu}}\underset{\sim}{g}_p\cdot\underset{\sim}{y}\right](\underset{\sim}{g}_p-\underset{\sim}{g}_r)\tag{1.11}$$

让我们专门考察一下$\underset{\sim}{f}(\cdot)$在$\underset{\sim}{\mu}=0$处的导数$\underset{\approx}{\hat{F}}(0)$。式(1.11)经简单置换，可以发现，对V中所有$\underset{\sim}{y}$

$$\begin{aligned}\underset{\approx}{\hat{F}}(\underset{\sim}{0})\underset{\sim}{y}&=(\underset{\sim}{g}_r\cdot\underset{\sim}{y}-\underset{\sim}{g}_p\cdot\underset{\sim}{y})(\underset{\sim}{g}_p-\underset{\sim}{g}_r)\\&=-[(\underset{\sim}{g}_p-\underset{\sim}{g}_r)\cdot\underset{\sim}{y}](\underset{\sim}{g}_p-\underset{\sim}{g}_r)\end{aligned}$$

若令　$\underset{\sim}{g}=\underset{\sim}{g}_p-\underset{\sim}{g}_r$，则可写成

$$\underset{\approx}{\hat{F}}(\underset{\sim}{0})\underset{\sim}{y}=-(\underset{\sim}{g}\cdot\underset{\sim}{y})\underset{\sim}{g}\tag{1.12}$$

即，$\underset{\approx}{\hat{F}}(\underset{\sim}{0})$：V→V　是将V中每一个$\underset{\sim}{y}$映入向量$-(\underset{\sim}{g}\cdot\underset{\sim}{y})\underset{\sim}{g}$的那个线性变换。

1.2.8　线性变换的向量空间

定义了线性变换并探究了线性变换在向量微积分中的重要性以后，我们现在来考察线性变换集合以及它们所赋有的结构。如果V和W是向量空间，通常会有大量的线性变换将V映入W。我们想做的就是把所有这样的线性变换集合的内部“组织”弄清楚并加以利用。

实际上，我们的目的是要表明，从V到W所有可能的线性变换的集合，结合一定的加法和数乘的自然规则构成一个向量空间。显然，这有一点“抽象化”，但这个努力是值得的。所有从V映入W的线性变换的集合一旦赋有向量空间结构，则从向量空间定义引出的所有定理就可以供我们应用。

我们记得，一个向量空间基本上由三种成分组成：一个集合、一个加法规则和一个数乘规则，要求这两个规则符合某些公理。这里感兴趣的集合是从一个向量空间V映入一个向量