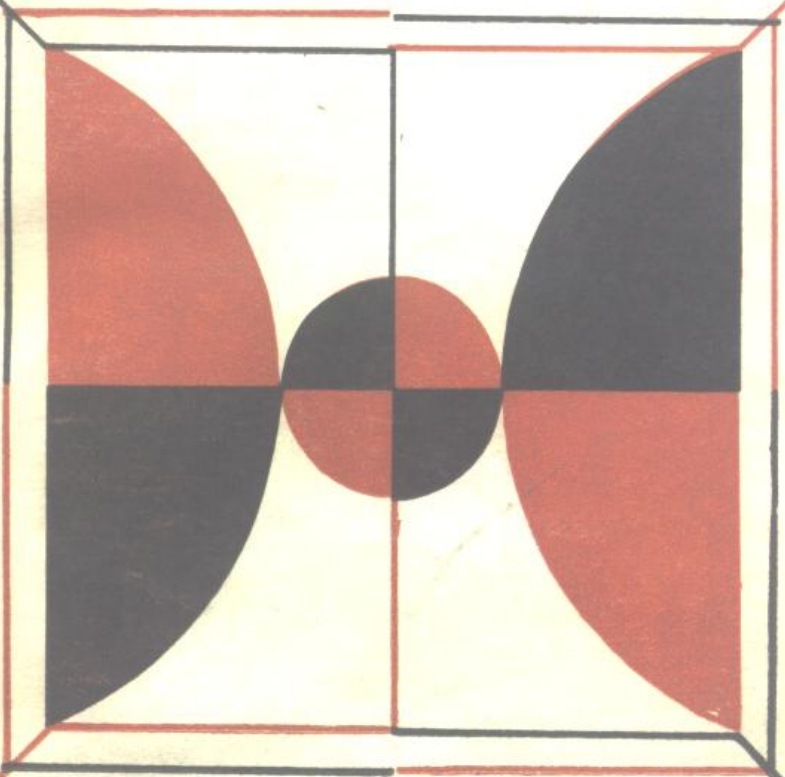




化学中的数学方法

〔美〕 J. B. 登斯 著

化学中的数学方法

(美) J. B. 登斯 著

王知群 译

许澍谦 校

科学出版社

1981

内 容 简 介

本书包括除统计学和概率论以及群论之外的化学中所用到的重要的基本数学知识。全书共分七章。前三章从函数的概念出发至微积分为止；后四章介绍级数、微分方程、矩阵、向量、张量和某些特殊函数。尽量避免了高深的数学理论推导，而将重点放在基本原理和对化学的应用上。着重说明了偏导数在热力学中的应用，液体X射线散射的 Fourier 变换(作为定积分的特例)，微分方程应用于化学动力学及在电化学中占重要地位的扩散过程，张量在核磁共振波谱和极化率问题中的应用，各种正交归一多项式集应用于量子化学等问题。每章附有大量习题，书末有注解书目，对于进一步学习将有很大帮助。

本书可供高等学校化学系学生、研究生和有关教师及科研人员参考。

Joseph B. Dence

MATHEMATICAL TECHNIQUES IN CHEMISTRY

John Wiley, 1975

化学中的数学方法

〔美〕J. B. 登斯 著

王知群 译

许澍谦 校

*

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

*

1981年1月第一版 开本：787×1092 1/32

1981年1月第一次印刷 印张：14 1/8

印数：0001—10,140 字数：323,000

统一书号：13031·1444

本社书号：1991·13—4

定价：1.75 元

原 序

写这本书的动机是出于这样的事实：我所接触过的高班大学生或低班研究生，对于理解许多化学问题所必需的基础数学的处理能力或理解能力（或二者）都表现出惊人的缺乏。实际上这些问题遍及化学的整个领域，并不限于物理化学家所碰到的那些。初等分子轨道理论、酶动力学、络合物溶液的平衡、热力学、波动力学、配位场理论以及气体分子运动论等方面的概念，都要借助于这种或那种数学才能够充分地表达。所有这些方面没有一个是专属于物理化学家或理论化学家的；例如，分子轨道理论正在迅速变为一门标准课程，一种通用语言，而近年来 J. A. Pople¹⁾ 等人的关于价层电子计算的发展方面的文献，其对象无疑是从事实际工作的有机化学家和无机化学家。这些读者以及其他一些理论兴趣较少的读者——无论是在学院还是在工业部门——如果打算成功地应付那些重要的论文²⁾的话，都必须熟悉诸如基集、正交归一函数和坐标变换等基本数学概念。一个有机化学家到实验室来，操作一下反应，测测熔点，打打红外光谱，下午五点回家，这种日子正在结束。

学生对这许多数学概念掌握得不好，不完全是他们的过错，因为课堂里教授的数学很少是针对实际应用的。说实在的，也只能这样。数学教师们手头上有足够的材料用来介绍

1) 见 J. A. Pople 等, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2191 (1970); **93**, 289 (1971); 及此丛书内其它论文。

2) 作为将分子轨道理论付于实际应用的一个例子，请看 J. M. George, L. B. Kier 和 J. R. Hoyland, "Theoretical Considerations of Alpha and Beta Adrenergic Activity", *Mol. Pharm.*, **7**, 328(1971), 还可看 L. B. Kier 的论文 "Molecular Orbital Theory in Drug Research", Academic Press, New York, 1971.

本科的基本概念,而不必操心是否应当对物理、化学、工程学或三者都提供大量的应用。物理教师们对这种情况早有所觉察,因此数学方法在物理中的应用,长期以来一直是大学生和研究生的物理课程中固有特色¹⁾。这样做的化学系则很少;希望将来会多起来。

如果当前教育方面文献的趋势是一种信号的话,那么可以说实现这一希望并且在数学和物理科学各部门之间开始更多地相互注意的时代正在迅速到来。G. Matthews 和 M. Seed 在题为“The Co-existence in Schools of Mathematics and Science”一文中指出,最重要的步骤是让数学和科学讲师们(中学及专科水平的)实际接触并讨论共同的问题²⁾。已故的 C. A. Coulson 教授——他可能在澄清量子化学中复杂的数学概念方面比其他任何人做的工作都多些——曾经指出:应用化学家们必须看到,在过去的几十年里,数学和化学的关系已经发生了急剧的变化³⁾。最近的教育方面的文献中另外有几篇文章,概述了新的应用数学大纲,对于理科各专业的大学生是有价值的。有一篇文章甚至认为应用数学的教材对于纯粹数学家也会有很大价值⁴⁾。别的且不说,这里主要意思是,数学象语言一样是一种交流信息的工具,在科学的讲堂里它应当是这样,至少对于各种应用类型的数学来说是这样。K. J. Laidler 教授在领受加拿大化学学会的化学教育奖金时非常有力地阐明了这种观点,我百分之百地赞同他⁵⁾。

1) 教材在五十年内几乎未变: 将这方面任何一本现用教材与过去经典的 E. Madelung 著的 “Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers” (Julius Springer; Berlin, 1922) 做一比较。

2) G. Matthews and M. Seed, *Int. J. Math. Educ. Sci. Tech.*, **1**, 21(1970)。

3) C. A. Coulson, *Chem. Brit.*, **10**, 16(1974)。

4) M. J. Davies, *Int. J. Math. Educ. Sci. Tech.*, **3**, 71(1972)。

5) K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.*, **51**, 696(1974)。

这本书对于各行各业化学工作者都有实用价值,因为本书没有采用数学方法名著中的那种水平的表达方式,也因为本书着重于化学应用.对于那些离开大学训练已有一段时间,感到需要对基本的数学概念加以复习的各界化工同行(包括临床和药物化学、高分子化学、造纸、木材和废品化学、材料科学和化学工程的其它分支学科等等)来说,这本书是会有所帮助的.在学院里,这本书主要是针对那些追求专修化学学士学位的学生的,他们已经完成了至少半年最好是全年的标准微积分课程.刚毕业的、所受数学训练特别简短的大学生,也会发现本书是有用的.虽然已经有了许多论述数学方法的优秀著作(见本书末注解书目),但大都是面向物理学家或笼统地面向“科学家”的.本书中的应用问题则完全取材于化学的各个分支.为了不陷入无益的纷争,这里指的化学以实际应用为准,不以什么是物理、什么是化学这种空洞的概念为转移.在西方物理科学的结构发展到部门的界限消失、学生被授以“科学”而不是物理学或化学的那一天来到之前,数学方法的课程还是应当有所区别的.

对教师们要讲几句话: 作者在自己的讲授中发现1—4章和第五章的一部分内容刚好可以在一季内教完¹⁾.在以半年为一学期的学院中,可能还可以加上另外一章.教师认为合适的话可以从第六章(矩阵、向量和张量)及第七章(特殊函数)选取这样的内容.象前面各章一样,这两章中可以跳过去而不致严重影响课程连续性的内容都标以星号.这些段落可以在快班讲授或者推荐给班里主动性高的学员.

在每章之末都有一大批习题;特别是开头几章(大概是使用本书的每一位都要读的)包括了特别大量的习题.这些习题被划分为三个等级: 所有读者都可以试作一下的训练题和

1) 在美国,一些学校以一季为一学期,另有些以半年为一学期——译者注.

习题,标以星号的较难的习题,以及专门为拔尖的学生和高水平的班级设置的、标以双星号的竞赛题。有些问题是纯数学型的,但更多的是属于各种化学应用问题。作者本人倾向于不在一本教科书中附以习题答案;真正的学习不应当是对意志力的考验。

一个有关的问题是,在通读这些内容和尝试大量习题之前,读者是否需要相当广泛的化学知识。作者假定读者多少掌握了相当于理科专业的一年级标准化学课程,这种课程介绍了自由能、反应速率、原子和分子的分立能级和气体状态方程等定性概念,并假定通过认真的学习,读者可以使用他已知的化学知识和他正在获得的数学知识去解决初看起来感到陌生的问题。在课堂里,适当地选择家庭作业当然是每个教师的责任。对于优秀的班级,这将不成其为问题,教师可能还得在本书之外指定一些习题。教师们可以从出版者那里得到习题解答集。

最后要说到本书的选材。省去了两大部分内容:统计学和概率论以及群论。省去前者是因为感到对大学生来说,这个题目与其它题目相比较并不重要。对于经常处理大量数据的工业人员来说,统计学和概率论是极为重要的,但为了使本书保持篇幅适当,还是省去了。省去后者是因为我感到不可能比 F. Albert Cotton 教授在他的“Chemical Applications of Group Theory”(第二版, Wiley-Interscience, New York, 1971)¹⁾中写得更好。目前本书所包括的内容中,前三章属于传统的微积分学,这些题目几乎都是学习化学时立刻要用到的。其余四章更多地是属于特殊的然而重要的题目。(以下从略)

J. B. 登斯 1975.9

1) 中译本:刘春万、游效曾、赖伍江译,《群论在化学中的应用》,科学出版社,1975——编者注。

目 录

第一章 代数和函数的基本概念.....	1
1.1 各种函数、坐标系；图形法	1
1.2 一次方程；行列式	6
1.3 二次方程；虚数	13
1.4 复变函数	18
1.5 一般三次方程；二项式定理	25
1.6 算术级数和几何级数	31
习题	33
第二章 微分法.....	45
2.1 复习：极大和极小；隐微分法	45
2.2 Newton-Raphson 法	55
2.3 偏微分法	57
离题谈谈热力学	62
2.4 Lagrange 乘数法	69
2.5 不定积分的微分	74
2.6* 复变函数的微分	76
习题	80
第三章 积分方法.....	91
3.1 基本技巧的复习	91
3.2 约化公式；复变数导入法	108
离题谈谈双曲函数*	112
3.3 参数微分	116
3.4 定积分；数值积分	118
3.5 线积分	126
3.6* Fourier 变换.....	134
习题	148
第四章 级数展开.....	161

4.1	一般级数	161
4.2	Maclaurin 级数和 Taylor 级数	165
4.3	常用级数	181
4.4*	Euler-Maclaurin 加和公式; Stirling 近似公式	188
4.5	Fourier 级数	196
	习题	208
第五章	微分方程	217
5.1	某些一阶型	217
5.2	Laplace 变换	232
5.3	某些二阶微分方程和幂级数解	241
5.4	偏微分方程	254
	习题	266
第六章	矩阵、向量和张量	277
	矩阵	277
6.1	矩阵的类型和运算	277
6.2	矩阵作为算符; 平移转动	287
	习题	304
	向量和张量	307
6.3	向量的加法、乘法和微分	307
6.4	梯度、散度、旋度和 Laplace 算符	321
6.5*	正交坐标系	331
6.6	笛卡儿张量	345
	习题	360
第七章	特殊函数	370
7.1	误差函数、 Γ 函数和 β 函数	370
7.2	Legendre 多项式和 Laguerre 多项式	382
7.3	Bessel 函数	396
7.4	Dirac δ 函数	406
	习题	414
注解书目		422
内容索引		430

第一章 代数和函数的基本概念

1.1 各种函数、坐标系；图形法

代数,事实上数学的绝大部分内容,是建立在函数概念之上的. 古代的和阿拉伯的数学家是不知道函数这一概念的. 它是西方文化的产物,成形于 François Viète (1540—1603) 之手. 他首次系统地用普通的字母代替数字引进代数¹⁾. 简言之,函数就是从 X (称为函数的定义域)取出元素而得到单值 Y 元素(称为函数的值域)的法则(见图 1.1). X 中的每一个元素 x 是函数的一个自变量,而每一个与某一 x 相对应的 Y 中的元素 y 是这个函数的值. 有些数学家有时喜欢用映射一词来代替函数.

X 和 Y 通常是实数集,但在有些情况下不是. 数学家们

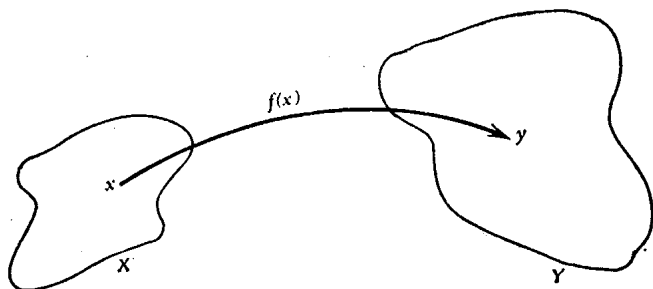


图 1.1 函数或映射

1) D. J. Struik (编), "A Source Book in Mathematics, 1200—1800", Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1969, p.74. 书内有许多有趣的历史材料.

建立了几种不同的代数系统，通常都具有下列性质的大多数或全部。

1. 定义了类似于加法和乘法两种运算。
2. 存在一个零元和一个单位元。
3. 结合律: $a + (b + c) = (a + b) + c$ 及 $a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$ 。
4. 交换律: $a + b = b + a$ 及 $a \times b = b \times a$ 。
5. 分配律: $a \times (b + c) = (a \times b) + (a \times c)$ 。
6. 封闭性: 若 $a, b \in X$, 则 $(a + b), (a \times b) \in X$ (符号 $\in$ 意为“属于”)。

这些性质中有些可以缺少;例如在矩阵和四元数¹⁾代数中乘法是不可交换的。对此将在第六章中进一步介绍。

函数的形式是多样的;我们按照 Chrystal 的方法(见注解书目中所引他的两卷著作中的第一卷 281—282 页)把它们分为两种主要类型。

1. 代数的: 所有的自变量仅参与加、减、乘、除和升幂的运算。
2. 超越的: 有一个或数个自变量出现于指数中或作为无穷级数的自变量。

超越函数的定义在这里似乎是不清楚的;而在第四章你将会看到用无穷级数的概念来理解对数和三角函数是最好不过的。记住这一点,下列代数函数和超越函数的普通例子你是应当熟悉的。按照习惯,等号左边的变量是因变量;考虑中的自变量写在右方并加了底线。

1) 这是爱尔兰物理学家 W. R. Hamilton (1805—1865) 在 1840 年左右发明的超复数。向量是四元数的一个分支,但乘法规则稍有不同,这个事实曾使科学家和数学家们在十九世纪的后半期吵得一塌糊涂, Hamilton 是一个神童;1827 年,当他还是一个大学生时,就在都柏林神学院被委任为天文学教授了。

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-2} M}{}$$

$$\Delta = \frac{2d}{n} \sin \theta$$

$$\Delta S_{\text{体系}} = q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0)$$

本书采用公认的符号 $\ln$ 代表以 e 为底的对数（自然对数或 Napier 对数）。

用作图的方法把映射的某些性质表示为一个图形具有极大的方便。你应当非常熟悉几个普通函数的图形（见图 1.2）和几个不那么普通的函数的图形。

在图 1.2 的图形中，使用的是普通的直角笛卡尔坐标系。但是，还有其它许多种坐标系：斜角笛卡尔坐标系，半对数坐标系，极坐标系，球极坐标系，共焦椭圆坐标系，等等。在本书的后几部分你将遇到某些这类坐标系。图形的一个用处当然在于使你能估计出斜率、截距和两条或多条曲线的近似交点。

要搞懂的重要之点是，倘若对原函数进行某种确定的代数变换，便可以把在某一坐标系中图示的函数转变为在另一个坐标系中图示的一个等价函数。例如，方程

$$\sqrt{x^2 + y^2} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

可以整理为

$$\left(y - \frac{1}{2}\right)^2 + x^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

若允许多值函数，则图形是一个半径为 $1/2$ ，原点在 $(0, 1/2)$ 的圆，如图 1.3(a)。

另一方面，参考一个直角三角形，可以定义出极坐标 r, θ （见图 1.4）而得到一组变换方程

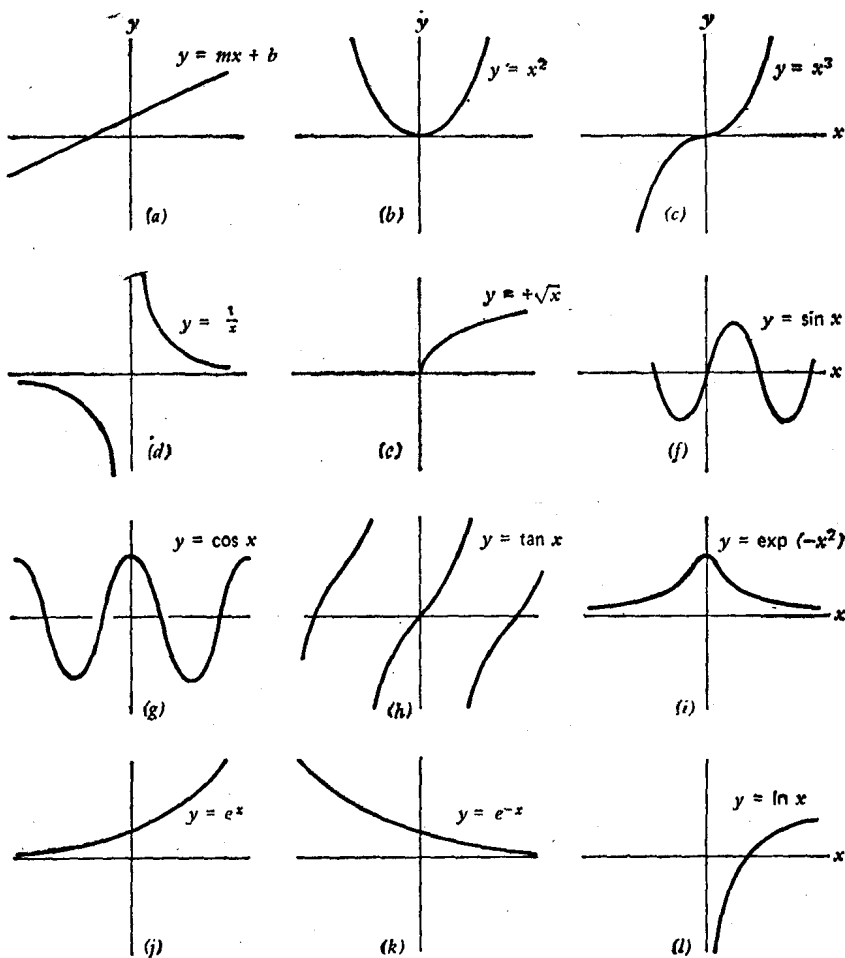


图 1.2 某些普通函数的图形

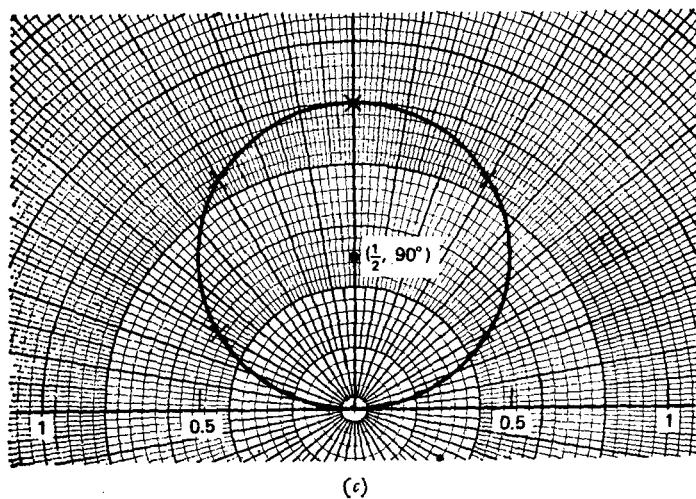
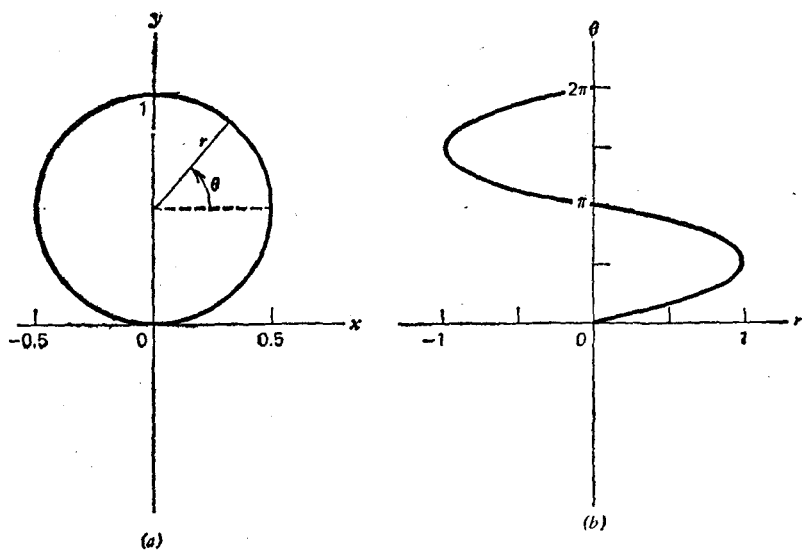


图 1.3 函数及其等价函数的图形在 (a) 直角笛卡儿坐标中, (b) 直角轴的极坐标中, (c) 极坐标轴的极坐标中

$$\begin{aligned} x &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \end{aligned}$$

如果将这些关系代入上述方程,结果成为 $r = \sin \theta$. 在此我们可以有两种做法: 或者建立一组新的直角坐标, 标以 r 和 θ , 这时方程 $r = \sin \theta$ 的图形为正常的正弦曲线[见图 1.3(b)], 或者将 $r = \sin \theta$ 画在极坐标纸上, 这时得到一个半径 $r = \frac{1}{2}$, 圆心为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\pi)$ 的圆, 而保存了最初的图形[见图 1.3(c)]. 注意在极坐标纸上 $r = \theta$ 的图形不是一条直线(是什么样子?).

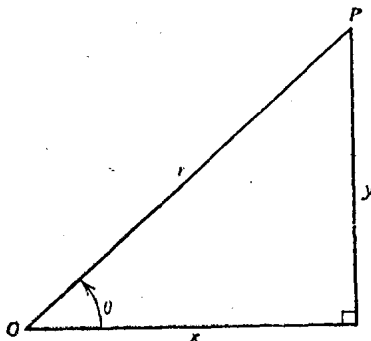


图 1.4 极坐标

1.2 一次方程; 行列式

一次方程通式为

$$Ax + By + C = 0$$

其图形是斜率为 $(-A/B)$, y 截距为 $(-C/B)$ 的一条直线 (图 1.5). 不同于其它曲线的是, 这条线在所有区间上的斜率为一常数. 常将此方程写成如下形式

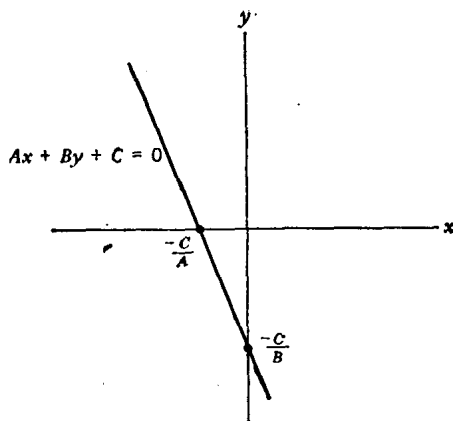


图 1.5 $Ax + By + C = 0$ 的图形

$$y = mx + b$$

在这里斜率是 m ，而 y 上的截距是 b 。在极坐标中上面第一个方程变为

$$r(A \cos \theta + B \sin \theta) + C = 0.$$

注意，它对 θ 不是线性的。通过原点的一条直线具有 $y = mx$ 的形式；而在极坐标中就是 $\theta = \tan^{-1}m$ 。另外两种特殊情况如下：

1. 垂直于极轴的一条直线 $r = (-b/m)\sec\theta$ 。
2. 平行于极轴的一条直线 $r = b\csc\theta$ 。

许多看起来复杂的方程可以整理成线性方程的形式。例如，考虑著名的 Eyring 速率方程¹⁾

$$k = \frac{k'T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

这个方程表示的是反应速率常数 k 和活化自由能 ΔG^* 之间

1) 得名于美国化学家 Henry Eyring (1901—)。

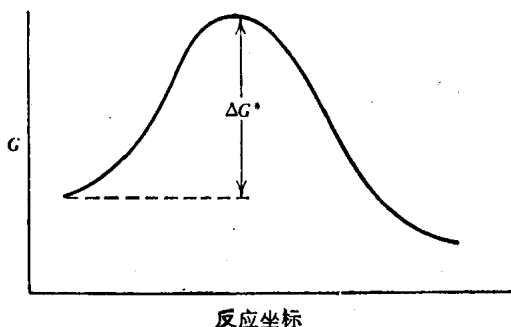


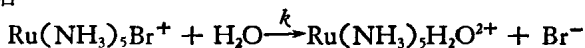
图 1.6 活化自由能

的关系(图 1.6)。符号 k' , h 和 R 分别代表 Boltzmann, Planck 和气体常数, T 为绝对温度。方程反映出 k 随 T 的复杂变化。现在我们对两边取自然对数并稍加整理, 得方程

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left(\frac{-\Delta G^*}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k'}{h}\right)$$

它具有 $y = mx + b$ 的形式, 只不过这里斜率 m 是 $(-\Delta G^*/R)$, y 是变量 $\ln(k/T)$, y 上的截距是 $\ln(k'/h)$ 。

例 1. Kuempel 及其合作者得到如下水解反应的表现一级速率数据¹⁾



k (秒⁻¹)

T (°C)

1.2	15
3.8	20
5.4	25
8.3	30
12.2	35

1) J. R. Kuempel 等, *Inorg. Chem.*, **12**, 1036 (1973).