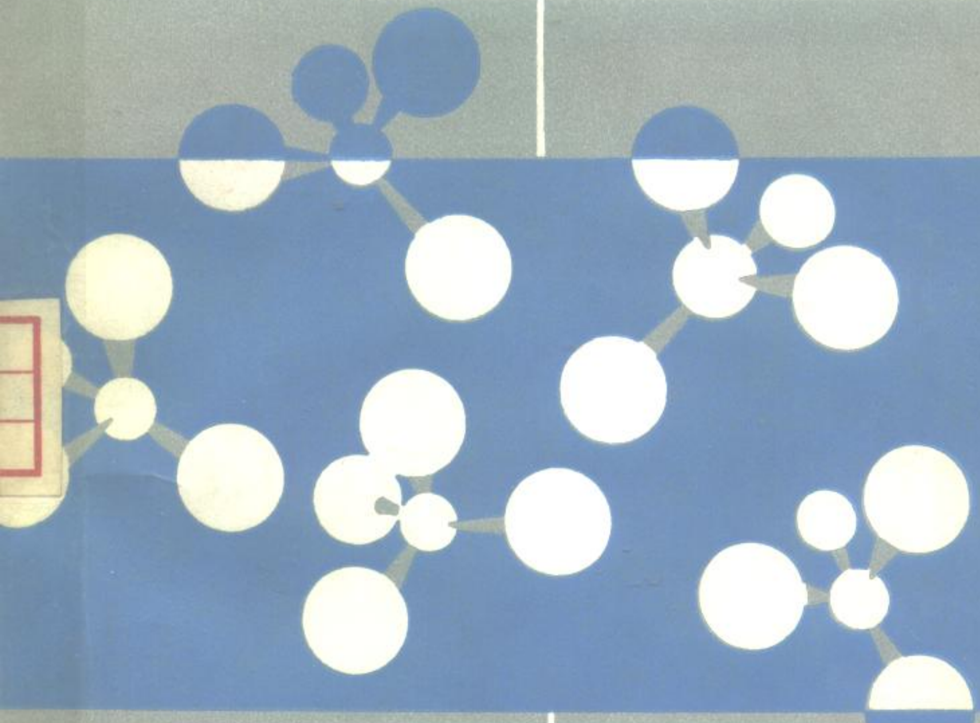
$$Y = \frac{X}{1 + X^2}$$

[英]D·M 希尔斯特 著

清华大学化学教研组译

化学数学



人民教育出版社

化 学 数 学

[英]D. M. 希尔斯特著
清华大学化学教研组译

人 民 教 育 出 版 社

本书重点讨论数学在化学中的实际应用。全书共14章，从函数和微积分的基本概念开始，以后逐章介绍偏微分（着重在热力学和量子力学中的应用）、矢量、级数、复数、正交函数和傅里叶级数、行列式（在休克尔分子轨道理论中的应用）、矩阵（包括本征值和对称操作的讨论）、微分方程、偏微分方程（着重在量子力学中的应用）、数值计算法和初等统计学及误差分析。各章均附有习题和答案。

本书可供大学化学专业学生、研究生，从事化学教学和科研工作的有关人员参考。

MATHEMATICS FOR CHEMISTS
D. M. Hirst
The MacMillan Press Ltd 1976

化 学 数 学

[英]D. M. 希尔斯特著
清华大学化学教研组译

*
人民教育出版社 出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装
*
开本 850×1168 1/32 印张 11 字数 266,000
1979年8月第1版 1980年6月第1次印刷
印数 00,001—24,000
书号 13012·0385 定价 0.96 元

译 者 的 话

近代理论化学和实验化学的发展，对数学提出越来越高的要求，数学在近代化学领域内已成为不可缺少的重要工具。数学在促进化学学科发展方面所起的积极作用，日益为化学科学和教育工作者所重视。

然而，迄今国内介绍数学在化学中应用的书籍尚不多见。为了满足广大化学工作者对这方面的需要，我们将 D.M. 希尔斯特著《化学数学》一书译出。作为一本大学教学参考书，可满足化学专业的学生和一年级研究生的基本要求。该书简明扼要，重点不在数学推导和证明，而在数学技巧的应用。全书自始至终结合化学实例进行讨论，特别着重在热力学和量子化学中的应用。各章均附有综合性的习题和答案，对于理解和运用书中的概念和方法颇有帮助，便于读者练习和掌握。

鉴于群论是研究近代化学的一种重要数学方法，而在该书中又没有一章是专门论述群论的，所以译者在书后的参考书目中增补上有关这方面的专著，以供查阅。限于译者水平，译文中难免存在错误和不妥之处，切望读者批评指正。

参加本书译校工作的有薛华、区耀华、宋心琦、丁廷桢、刘文渊、郭金梁、廖沐真、李余增、卢璋、李隆弟、陈德朴、陈丽贞同志。全书译稿经我校数学教研组李欧、奕汝书、盛祥耀、陈景良、居余马同志复校，谨此表示衷心感谢。

1979 年 2 月

序　言

从定量方面研究化学时，对数学中许多领域的基本状况有充分的了解是不可缺少的。本书介绍的数学是在英国大学或多科性技术学院学习化学达到学位水平时所需要的。所介绍的内容也适用于北美大学的化学专业学生和一年级研究生。它是从过去十年内给沃瑞克大学分子及生物学系一年级学生讲授一门课程的讲稿发展而成的。

化学专业的学生一般具有比物理或工程专业的学生更为有限的数学基础知识。本书假定学生没有读过一门A-级① 水平或其他后续O-级①水平的数学课程。因此，微积分是从基本原理引出的。处理的方法是描述性的而不是形式的，在这方面，重点是放在数学技巧的应用而不是定理的证明上。当推导时所造成的混乱比阐明问题更甚的情况下，一些结果就直接引用而不加以证明。

只要可能，书中尽量举化学实例来说明数学技巧和概念。经常只介绍其用途而不说明其基础理论；关于详尽的解释，读者应该参阅在参考书目中所列的那些物理化学或量子化学教科书。

本书所介绍的内容为学生学习量子力学和群论作准备。但书中没有包括群论一章，因为感到这个课题不是在一章中所能充分概括的，同时因为已经有许多有关化学中群论的优秀教科书可供采用。

---

① A-级(Advanced level)——高等水平；O-级(Ordinary level)——普通水平。——译者注。

数值和统计方法在实验数据的分析中正变得越来越重要。在本书中包括了几章有关这些课题的初步介绍，这是为了使学生在查阅这些课题的更完整论述之前先得到一些基础知识。

用‘(U.W.)’标注的若干习题，在沃瑞克大学曾用作考题。这些习题的版权属于沃瑞克大学，作者对允许在本书中翻版表示感谢。

黎布曼(S.P.Liebmann)博士审读了大部分手稿，洪特(M.S.Hunt)先生和哈里逊(P.J.Harrison)教授分别审读了第十三章和第十四章，作者在此表示感谢。

D.M.希尔斯特

1975年3月

目　　录

第一章　基础知识——函数、不等式的复习

1.1　函　　数

函数的概念可能大家都很熟悉，但是由于这是本书中出现的基础知识，所以复习函数定义很重要。

当我们说 y 是 x 的函数时，意思是说如果我们取某些特定的 x 值，称为 x_1，我们就能找到相应的 y 值 y_1。所以函数是把数 y_1 与每个数 x_1 相联系起来的一种规律。

$$x_1 \longrightarrow y_1 \tag{1.1}$$

例如，如果

$$y = 2x^2 + x + 1 \tag{1.2}$$

则当 $x=1$ 时，$y=4$，而当 $x=2$ 时，$y=11$。这个关系式给出了把 y 值与每个 x 值相联系的一种方法。

因为 x 值是我们选择的，所以 x 是独立变量，而与 x 值相联系的 y 值是因变量。通常，我们写为 $y=f(x)$ 或 $y=y(x)$，意即"y 是 x 的函数"。 x 有时称为自变量。

每当我们定量地表示某些物理现象时，我们总是运用函数的概念。例如，当反应物 A 按一级反应动力学衰减时，在 t 时刻的浓度 a 为

$$a = a_0 \cdot e^{-kt} \tag{1.3}$$

式中 a_0 为初始浓度，k 为常数。

1.1.1　函数的图示法

函数的简便表示是图形，在图形中按惯例我们用标以 x 轴(水

平的）和 y 轴（垂直的）的直角笛卡尔坐标。有时 x 轴称为横坐标，y 轴称为纵坐标。两轴相交于原点 O 处。对一系列 x 的值 x_i 计算出 y 的值 y_i，并且每一对值在图上以点 P_i 表示（图 1.1）。x_i 和 y_i 通称点 P_i 的坐标，通常写为 (x_i, y_i)。然后把这些点 P_i 连接起来，得到一条光滑的曲线。显然，我们绘的点越多，函数的表示将越精确。

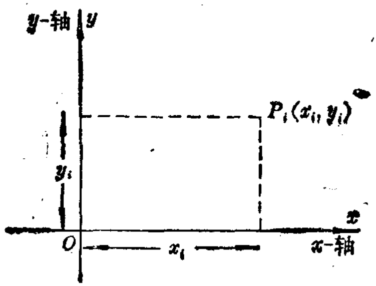


图 1.1

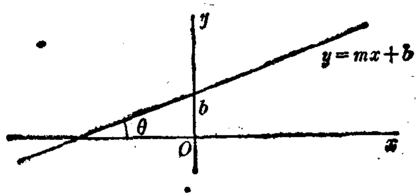


图 1.2

1.1.2 函数的类型

(i) 线性函数

最简单的函数是线性函数

$$y=mx+b \tag{1.4}$$

它的图形是一条直线（图 1.2）。在 y 轴上的截距是 x 等于零时的 y 值，即等于 b。另一个重要的概念是直线的斜率。如果我们在直线上取两点，其坐标分别为 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2)，该直线的斜率定义为

$$\text{斜率}=\frac{y_2-y_1}{x_2-x_1} \tag{1.5}$$

其实，斜率等于该直线与 x 轴之间夹角 θ 的正切。显然，点 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 在直线上何处是无关紧要的。直线 $y=mx+b$ 的斜率可表示为

$$\text{斜率}=\frac{(mx_2+b)-(mx_1+b)}{x_2-x_1}=m \tag{1.6}$$

于是，对于直线 $y=mx+b$ 来说，m 是斜率，而 b 是在 y 轴上的截距。

在化学数据的分析中，线性图形是很重要的，因为线性图形都是由两个参数 b 和 m 来表征的。如果一组点处在一条直线上，这就容易看出，反之，如果一组点相当于一条特殊的曲线，这就很难断定了。如果我们希望绘制一个图形，无论在哪种情况，我们都要尽可能把函数转变成线性的形式。例如，平衡常数 K 随温度 T 的变化可表示为

$$\ln K=-\frac{\Delta H^\circ}{RT}+C \tag{1.7}$$

假若反应热 ΔH° 与 T 无关，R 为气体常数，C 为常数。若以 K 对 T 的关系作图，得到一条曲线，这是难以分析的。但是，如果以 K 的对数 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系作图，则得到一条斜率为 $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ 的直线，从斜率 $=-\frac{\Delta H^\circ}{RT}$ 就能求出 ΔH°。

(ii) 二次函数

二次函数具有的通式为

$$y=ax^2+bx+c \tag{1.8}$$

它的图形是一条抛物线（图 1.3）。我们将在下一章定义曲线的斜率。如果方程 $ax^2+bx+c=0$ 中 x 有实数根，那末抛物线将与 x 轴相交，其交点的横坐标为

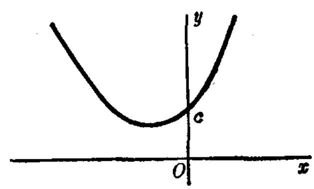


图 1.3

$$x=\frac{-b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a} \tag{1.9}$$

(iii) 单值函数

在上述的两个例子中，对应于每个 x_1 值只有一个 y_1 值，我们称这种函数为单值函数。在量子力学中这个概念是重要的，因为

所要求的波函数是单值的。

(iv) 多值函数

如果我们能把几个 y 值与一个 x 值相联系，则函数为多值函数。例如 $y^2=x$，对应于每一个 x_1 值有两个 y 值，即 $y=+\sqrt{x_1}$ 和 $y=-\sqrt{x_1}$。

(v) 函数无定义的域

至此，我们已假定独立变量 x 能够取任何值。但是，如果我们研究 $y^2=x$，可看出 x 只能取正值或零。对于函数

$$y=\frac{x}{\sqrt{x^2-16}} \tag{1.10}$$

x 只限于大于 4 或小于 -4，否则得到一负数的平方根。我们也应将 $x=\pm 4$ 除外，因为当 $x=\pm 4$ 时，y 为无穷大。如果一个函数只是在一定的 x 值范围内有定义，那么就应该指明，例如

$$y=\frac{x}{\sqrt{(x^2-16)}},\quad x<-4 \text{ 或} >4 \tag{1.11}$$

(vi) 多元函数

在化学中一个量时常取决于两个或两个以上的变量。例如，气体的压力 P 取决于体积 V、温度 T 和摩尔数 n。对于理想气体

$$P=\frac{nRT}{V} \tag{1.12}$$

R 是气体常数。为了定义 P，我们需要 V 值、T 值和 n 值。

(vii) 多项式

例如函数

$$f(x)=a_0+a_1x+a_2x^2+\cdots+a_nx^n=\sum_{i=0}^{n}a_ix^i \tag{1.13}$$

称为 n 次多项式。对于所有的 x 值，该函数是有定义的，并且如果 x 是有限的，该函数也是有限的。