科技用書

化工數學

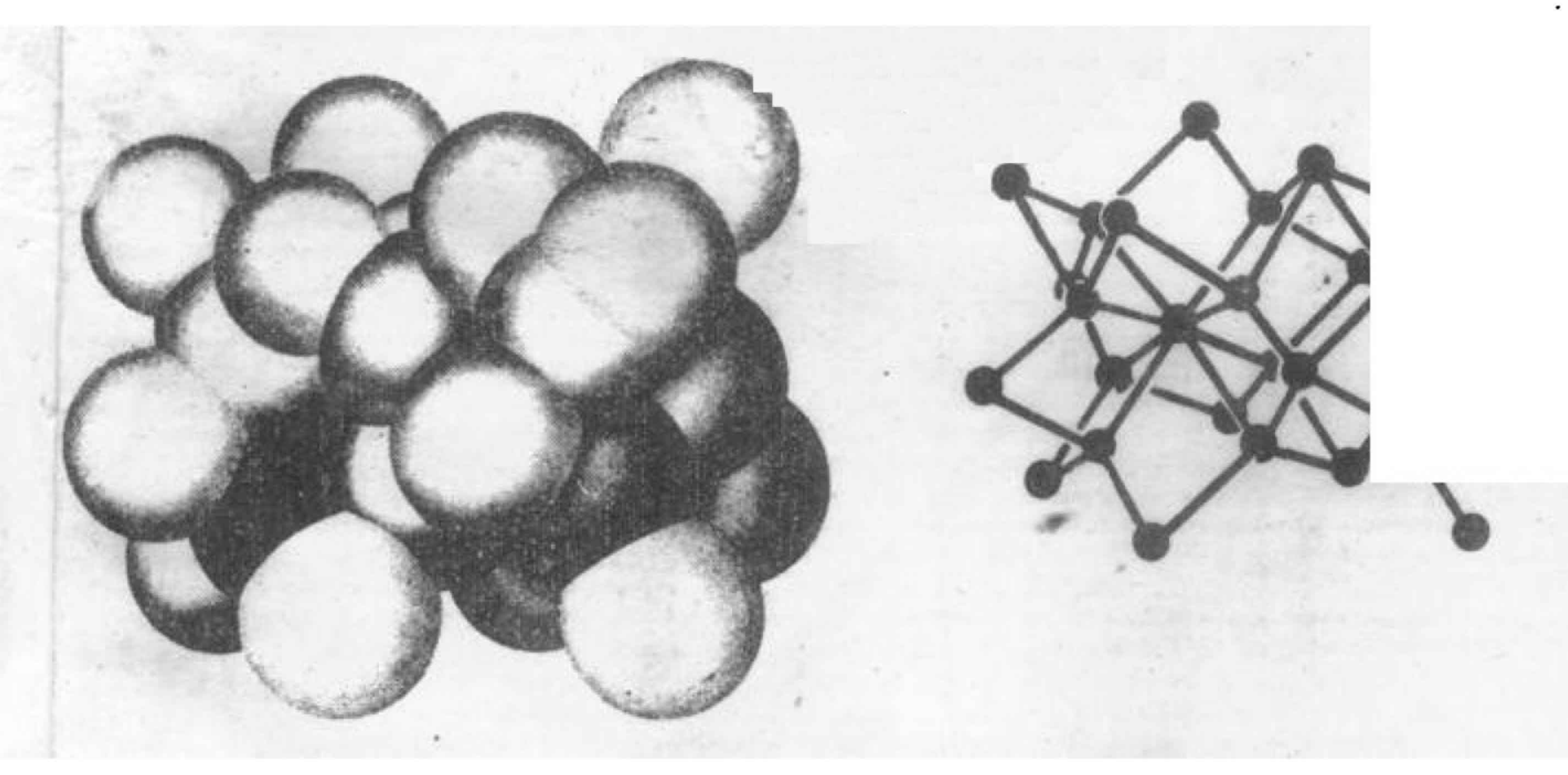
Mathematics for Chemists

P. G. Francis
Department of Chemistry, University of Hull
馬俊雄編譯

化工 數學

Mathematics for Chemists

P. G. Francis
Department of Chemistry, University of Hull
馬俊雄編譯



復漢出版社印行

中華民國七十六年三月出版

化工數學

原著者：P. G. Francis
譯著者：馬俊雄

出版者：復漢出版社
地址：台南市德光街六五—一號
郵政劃撥○○三一五九五—三號
發行人：沈岳林
印刷者：國發印刷
本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第○四○二號

B平裝一六○元
精裝二○○元

序

本書討論主題，大學一、二年級化學系學生的必備數學觀念。基於此一觀點是「對數學方法之範圍和限制作適當的判斷」，是一個嚴格數學要素的奠基。並且把「自然的規則」和這些規則的「數學化成公式」兩者之間的關係，及數學原則作同等地研究。它特別是以攻讀化學的學生觀點而寫成的。化學家特別須要探究三度空間幾何（立體幾何）和有關變數問題的判斷，也是數學和熱力學兩項嚴格訓練之後的主題。嚴格的好處就是提供精確度，在複雜的主題上以真正的化學系統的方式提出來，作爲一種實驗科學，在化學上嘗試聯合「精確的實驗測量法」和「嚴密的理論」去了解和預測。這些確能使不精確的範圍得以肯定。數學的嚴密性由一代代的專業數學家提出，在已建立的方法和新方法的推展上繼續給予支持和建議。實驗科學家更增加了不同類的嚴密性，以一小部分前提或公理爲基礎，從無系統的實驗觀察中推論。這些前提或公理提供了熱力學和量子論上的實驗法則。當數學條件來表達時，可加入數學的嚴密性以產生理論結構，反映在本書的這些考慮中，即本書屢次提到自然原則及包含數學證明和實驗資料處理的探討。

化學工程除了必須瞭解各門基礎科學的理論之外，最主要的就是要將理論應用在實際的工程設計上。所以，不論是在基礎的學科或是應用的學科上，數學式的處理都非常重要。

本書是假設讀者已有微積分學的基本應用能力。素材在各章擴展，所以在每章前幾個部份初步的研讀是可能的，後面的部份包括原則大要和更進步的（更高深的）方法範疇，意在爲深入專門的論題指引方向。

這些例子大致上都有解答。在等級上這本教材也可作爲參考資材之用，讀者應在參考解答之前先嘗試解出。本書共分七章從微積分的基本原則，積分的應用以至微分方程式的介紹，全是化學領域的觀點來探討，全部數學計算也都是用化學系統爲例，內容深入淺出，精簡易懂。最後一章所介紹的是實驗數據及誤差的處理。

可見本書是完全針對化工的學子而編，不僅是一本微積分的參考書，而且更是化學工程領域中的一本工具書。

目　次

第一章　代數與幾何法 (Algebraic and geometrical methods)

1.1 自然數（Natural numbers）

在科學上，定量的測試值往往要以適當的單位來表示，所以數值的本身並無重大的意義。配合自然單位（如氣體常數R）出現的數字才有其絕對的意義。例如，在一定體積下，高溫的單原子理想氣體的熱容（heat capacity）是3R／2 其中數字"3"正表示粒子有三個自由度（degree of freedom）。

有些純數值，但常常以代號出現者，如π和e，我們一直將其視爲自然單位的一種。

對於第一個自然數（natural number）π，吾人將其定義爲一個圓的圓周長除以其直徑。此一比值爲純數值，和圓的大小無關。且常用於角度的測量。角度的定義爲

$$\text{角度} = (\text{弧長}) / \text{半徑} \tag{1.1a}$$

半徑爲r的圓，圓周長爲$2\pi r$，則整個圓的角度爲2π個自然單位，此單位吾人通稱爲弧度或徑。在習慣上吾人將一個圓的角度定爲360度（360°），所以

$$\pi\ \text{徑} = 180^\circ$$

角度的定義可以由二度空間的（弧長）／半徑擴展成三度空間的度量。如果吾人在球上取一圓錐形的小分割，則我們可以定義三度空間的

立體角度爲

$$立體角度=(小分割的弧形面積)/(半徑)^2 \qquad (1.1b)$$

整個球的表面積爲 $4\pi r^2$，則

$$整體的立體角=4\pi r^2/r=4\pi$$

因爲上式並未包含 r 值，所以爲一純數值，與球的大小並無關聯。

至於第二個自然數 e，則可以將數學方法分成兩大類，即幾何法和分析法。前面所談論的 π 的定義是一種幾何法，而且是局限於作圖和模型的範圍之內。第二類是屬於代數的和數值的，和製作模型及作圖的能力並無關聯。分析法是由有公理（ axiom ）之稱的最初原理經過嚴格地邏輯推演所發展出來的。這是兩種數學法中較有權威者，一般數學家均採用此法來解較困難的問題。幾何法是較爲簡單，但往往產生不夠正確的答案。最聰明的作法是，小心地使用幾何法，而當陷入迷惑之際，則採用分析法來解決。

將數學法分爲幾何法和分析法兩大類，乃是由於我們一般所使用的方法均是這兩種方法，實際說來，這種分法是相當獨斷的。有些時候由表面並看不出這兩種方法之間有密切的關係，吾人可以 $\sin\theta$，$\cos\theta$，$\tan\theta$……等三角函數來證明。在幾何學上，$\sin\theta$ 的定義爲

$$\sin\theta=\frac{對邊}{斜邊} \quad (於直角三角形) \qquad (1.2)$$

而分析法定義爲

$$\sin\theta=\theta-\frac{\theta^3}{3!}+\frac{\theta^5}{5!}-\frac{\theta^7}{7!}+\cdots\cdots \qquad (1.3)$$

我們可以看出當 $\theta=90^\circ=\pi/2$ 徑時，則此二定義的值是相等的。因爲由幾何法的定義得知 $\sin\theta=1$，而對於分析法的定義，則令 $\theta=\pi/2=1.5708$，代入（ 1.3 ）式，顯然看出級數的值是愈來愈小，最後則是收斂於 1.000 。

對於 $\sin\theta$ 的兩種定義，其實都是相同的，只要擴展分析法的級數，並不難證實這個論點。現在我們將 $\cos\theta$ 定義爲

$$\cos\theta = 1 - \frac{\theta^2}{2!} + \frac{\theta^4}{4!} - \frac{\theta^6}{6!} + \cdots\cdots \qquad (1.4)$$

此乃 sin θ 的微分（見於第二章）。此微分值是用於定義曲線之切線斜率。且兩直線所夾的角度亦可由餘弦函數的反函數求得。由此方法，吾人可知分析法可以導出幾何的觀念，並終至證明（ 1.2 ）式和（ 1.3 ）式是相同。

正如前面所述，對於第二個自然數 c ，並歸入分析法中，其定義為

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots, \qquad (1.5)$$

因此，當 $x = 1$ 時，則

$$e = 1 + 1 + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \cdots = 2.71828\cdots\cdots \qquad (1.6)$$

在基本上，由指數的關係可以獲得一種簡易的機率關係，而此種機率正可以說明波玆曼（ Boltzmann ）分佈曲線下的種種物理現象。

令 x = 0 代入（ 1.5 ）式，則 $e^0 = 1$ ，這是一種特殊的情況，吾人可以證明如下：

$$a^x a^y = a^{(x+y)} \qquad 且 \qquad a^{-x} = 1/a^x$$

因此

$$a^{(x-y)} = a^x / a^y$$

當 $x = y$ 時

$$a^0 = 1$$

1.2 單位與因次分析（Units and dimensional analysis）

在附錄中吾人集錄公制（ SI system ）單位並配合基本的物理常數以及轉換因子。吾人必須注意到單位的記號通常是寫成單一字母的形式，但有時候却也由於沒有完成省略成一個字母而造成不必要的誤解

，譬如認爲0.99 g與1.01gms的單位不同。事實上這是和口語化沒有什麼差異的，就好比我們說溫度差是凱式10度，則亦可記爲10K。

代數學的符號通常用以代表物理性質，例如P代表壓力，而此符號所提供的只是物理性質，不是單位。該性質的特定質實爲純數和單位的乘積。也就是說，2atm即等於純數"2"和單位"atm"的乘積；因此，如果$P=2\,atm$，則$P/atm=2$，也就是"性質"除以單位應等於純數。對數則是一個很特殊的例子，因爲對數的定義域是純數才能應用，所以性質的值必須先除以單位，如$\ln(P/atm)$其所獲得的值與所使用的單位有著相當密切的關係，如

$$\begin{aligned}\ln(P/atm) &= \ln(P/101.325\,kPa)\\ &= \ln(P/kPa)-\ln(101.325)\\ &= \ln(P/kPa)-4.618\end{aligned}$$

物理性質的因次通常是以基本量，即質量（M），長度（L）和時間（T）之結合來定義。例如速率的因次爲LT^{-1}，力量（質量×加速度）的因次爲MLT^{-2}。這些因次說正確一點也就是SI制單位中的仟克、米和秒，所以力量的單位爲$KgmS^{-2}$。

因次分析乃是一種測試及預測物理性質相互關係的一種方法。其最基本的原理是，在任何方程式中，因次必須平衡（相等）。論及此法的技巧，則有一標準的例子，即預測史托克定律（Stokes's law）的形式，此定律是論述黏性流體流經球體的拖曳力（drag）。因爲

$$力量=質量\times加速度$$

其因次爲MLT^{-2}；流體的黏度定義爲

$$\eta=\frac{單位面積承受之力量}{速率變化量}$$

$$=\frac{力量}{面積}\times\frac{距離}{速率}$$

其因次爲

$$\frac{M\cancel{L}}{T^{\cancel{2}}}\times\frac{1}{\cancel{L^2}}\times\cancel{L}\times\frac{\cancel{T}}{L}=ML^{-1}T^{-1}$$

吾人可以假設拖曳力（阻力）和球體的大小（半徑為 a ），流體的速率（ v ）以及流體的黏度有關。其間的關係式如下：

$$力量 = ka^{\alpha}v^{\beta}\eta^{\gamma}$$

利用因次分析的方法可以求 α ，β 和 γ 之值。上式可以用性質的因次（或單位）來改寫，即

$$MLT^{-2}=L^{\alpha}(LT^{-1})^{\beta}(ML^{-1}T^{-1})^{\gamma}$$

最後，令等式兩邊的基本因次M，L和T的指數相等，則

$$\begin{aligned}
&對於M， && \gamma = 1，\\
&對於L， && \alpha+\beta-\gamma = 1，\\
&對於T， && -\beta-\gamma = -2，
\end{aligned}$$

因此可以獲得 $\alpha=\beta=\gamma=1$ ，所需的方程式為

$$力量 = ka\eta v$$

在物理學上（非就因次分析而言）尚須求出式中的正比率常數是等於 6π 。

當吾人真正採用SI制單位，如公斤（Kg）、米（m）和秒（S）時亦可使用同樣的原理，因此在任何方程式中，在等式兩邊的物理變數的單位應該是相互銷去。

綜合以上吾人可以得到一個結論，即除非等式兩邊的單位完全相互對銷，否則方程式一定錯誤；而且當吾人要改變成另一種單位時，必須乘以一個簡易的數值（簡易的代數式），例如將42天轉換成週，則

$$42\,\text{days} = 42\,\cancel{\text{days}}\times\frac{1\,\text{week}}{7\,\cancel{\text{days}}} = 6\,\text{weeks}$$

例題 1.1

在方程式 $pV = nRT$ 中，R 的單位必須使等式

$$R = \frac{pV}{nT}$$

的兩邊具有相同的單位。因此，如果壓力 p 的單位是 atm，體積 V 的單位是 dm^3（也就是所謂的升），溫度 T 的單位爲K以及物質數量 n 的單位爲mol（莫耳），則

$$R = 0.08205 \text{ liter atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

如果吾人希望改用SI單位，則必須利用以下的轉換因子。

$$\begin{aligned}
1 \text{ atm} &= 101.325 \text{kPa}, \\
1 \text{ J} &= 1 \text{Nm}, \\
1 \text{ dm}^3 &= 10^{-3} \text{m}^3, \\
1 \text{ Pa} &= 1 \text{Nm}^{-2},
\end{aligned}$$

因此，可得

$$R = \frac{0.082057 \cancel{\text{dm}^3} \cancel{\text{atm}}}{\text{molK}} \times \frac{10^{-3} \cancel{\text{m}^3}}{\cancel{\text{dm}^3}} \times \frac{101.325 \times 10^3 \cancel{\text{Pa}}}{\cancel{\text{atm}}} \times \frac{\cancel{\text{N}}}{\cancel{\text{Pa}} \cancel{\text{m}^2}} \times \frac{\text{J}}{\cancel{\text{Nm}}} = 8.3144 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

例題 1.2

試證明普朗克（Plank ）常數的因次爲動量×長度

由附錄可得

$$h = 6.624 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

動量×長度的單位即等於質量×速率×長度

必須用到的轉換因子爲

$$1 \text{J} = 1 \text{Nm},$$

$$1\,N = 1\,kgms^{-2},$$

因此，動量×長度的單位為

$$kg \times \frac{m}{s} \times m = \frac{kg\,\cancel{m^2}}{\cancel{s}} \times \frac{\cancel{N}\,s^{\cancel{2}}}{kg\,\cancel{m}} \times \frac{J}{\cancel{N}\cancel{m}} = Js$$

例題　1.3

如果已知HCl 的微波光譜中，相鄰兩線的間距為 20.7 cm^{-1} ，試求慣性矩 I 。當然吾人還記得兩線的間距是等於 $2B$ 、只是不曉得 B 是等於 $h^2/8\pi^2 I$ 或者是等於 $h/8\pi^2 IC$ ，所以並不是直接套公式就可以求得答案，務必注意單位是否正確才行。

吾人可以知道

$$I = \frac{h^2}{8\pi^2} \times \frac{cm}{10.35} \quad \text{或} \quad I = \frac{h}{8\pi^2 c} \times \frac{cm}{10.35},$$

其中 $h = 6.626 \times 10^{-34}\,Js$ 且 $c = 2.998 \times 10^8\,ms^{-1}$ ，因此，

$$I = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \cancel{J^2}\,\cancel{s^2}\,cm}{8\pi^2 \times 10.35} \times \frac{\cancel{N^2}\,m^2}{\cancel{J^2}} \times \frac{kg^2\,m^2}{\cancel{N^2}\,s^{4}}$$

$$\times \frac{m}{10^2\,cm}$$

求得單位為 $kg^2\,m^3\,s^{-2}$ ，另一種可能為

$$I = \frac{6.626 \times 10^{-34}\,\cancel{J}\,\cancel{s}\,\cancel{cm}\,\cancel{s}}{8\pi^2 \times 2.998 \times 10^8\,\cancel{m} \times 10.35} \times \frac{\cancel{N}\,m}{\cancel{J}} \times \frac{kg\,m}{\cancel{N}\,\cancel{s^2}}$$

$$\times \frac{\cancel{m}}{10^2\,\cancel{cm}} = 2.70 \times 10^{-47}\ kg\,m^2$$

可見第二個形式所求得的答案正是慣性矩的單位。

例題　1.4

有一潛水夫在海水（密度 1.03 g cm^{-3} ）平面下 66ft 處作業，試證明此處的壓力約為 3 atm。

密度 ρ 的液體柱高 h，產生的壓力為

$$p = \rho gh = \frac{1.03\cancel{g}}{\cancel{cm^2}} \times \frac{9.81\cancel{m}}{\cancel{s^2}} \times 66\cancel{ft} \times \frac{kg}{10^3 g} \times \frac{\cancel{N}\cancel{s^2}}{kg\,\cancel{m}} \times \frac{12\,\cancel{in}}{\cancel{ft}} \times \frac{2.54\,\cancel{cm}}{\cancel{in}} \times \frac{10^4\,\cancel{cm^2}}{\cancel{m^2}} \times \frac{Pa\,\cancel{m^2}}{\cancel{N}}$$
$$= 2.033 \times 10^5\,Pa = 203.3\,kPa$$

可見由水所產生的壓力約為 $2\times 101\,k\,Pa$（2 atm），因此作用於潛水夫的總壓力約為 3 atm

1.3 函數的表示法（Functional notation）

當性質 z 的值與性質 x，y，……之一或多數的值有著密切的關係時，吾人稱 z，x，y……為變數，且可以表示成以下的函數型式：

$$z = z(x, y, \cdots\cdots), \tag{1.7}$$

或

$$z = f(x, y, \cdots\cdots). \tag{1.8}$$

第一種形式（1.7 式）僅顯示出有相互的關係存在，而第二種形式則為一種特定的函數，如 $f(x, y, \cdots\cdots)$，並標明了與其他的函數如 $g(x, y, \cdots\cdots)$ 有所區別。

當變數指定為特定值時，函數亦可得一特定值，如 $f(a, b)$ 此值即為 $x = a$ 且 $y = b$ 時的 $f(x, y)$ 值。因此，物質的焓（enthalpy）H 乃是溫度 T 和壓力 P 的函數，記為 $H(T, P)$，當變數值定為 $T = 298K$ 且 $P = 1$ atm 時，函數值為 $H(298K, 1\,atm)$

1.4 二次及高次方程式（Quadratic and higher-order equations）

單一變數 x 的代數方程式，當最高次項為 x^n 時，此方程式稱為 n

次方程式，但此方程式中不可含有負數或分數的指數。如

$$x-\frac{2}{x}=1$$

必須將每一項乘以 x ，則可得

$$x^2-x-2=0 \tag{1.9}$$

可見上式爲二次方程式。如果方程式中含有 x^3 ，則爲三次方程式，以此類推。

當 x 爲某一特定值時，可滿足此一方程式，這個 x 值就稱爲該方程式的根（ root ），n 次方程式就應該有 n 個根。要解出一方程式的根可以應用許多方便的方法。通常可見的是，如果 $x=a$ 是方程式 $f(x)=0$ 的根，則（ $x-a$ ）必爲其因子，也就是說（ $x-a$ ）$g(x)=0$ 。所以只要可以找出方程式的因子，就可以得到正確的解。如（ 1.9 ）式可以寫成

$$(x-2)(x+1)=0$$

只要（ $x-2$ ）$=0$ 或（ $x+1$ ）$=0$ ，均可以滿足方程式，所以該方程式的根爲 $x=2$ ，$x=-1$ 。

將二次方程式分解成因子的乘積是相當有用的，而且往往可以做得到，如

$$x^2-4=(x+2)(x-2)$$

至於三次方程式，如

$$x^3-2x^2-x+2=0 \tag{1.10}$$

則必須使用試誤法（ trial and error ）來解。首先假設 x 爲最小的整數值，可以發現 $x=1$ 滿足方程式，也就是說（ $x-1$ ）爲其因子。利用長除法將原式除以（ $x-1$ ），可得另一個二次方程式，此方程式正好與（ 1.9 ）式左邊的式子相同，所以（ 1.10 ）式的根爲 $x=1$ ，$x=2$ 及 $x=-1$ 。

當二次方程式不容易分解時，可以利用二次方程式的公式來解，此