

化学中的数学方法

提示和题解

〔美〕J. B. 登斯 著

科学出版社

54.13055
626

化学中的数学方法

提示和题解

〔美〕J. B. 登斯 著

王知群 译

54.13055

科学出版社

1983

内 容 简 介

本习题集是《化学中的数学方法》一书的习题及解答，涉及代数和函数的基本概念、微分法、积分法、级数展开、微分方程、矩阵、向量、张量和特殊函数等方面，共有近 300 个习题。每章习题后又以附注的形式对原书的某些内容作了说明或补充。

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

Hints and Answers to Selected Exercises

John Wiley, 1975

化学中的数学方法

提示和题解

[美] J. B. 登斯 著

王知群 译

责任编辑 白明珠

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

*

1983 年 3 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1983 年 3 月第一次印刷 印张：4 1/2

印数：0001—18,700 字数：100,000

统一书号：13031·2192

本社书号：2998·13—4

定价 0.72 元

译者前言

本习题集是《化学中的数学方法》一书的习题及解答。原书每章之末都有习题，共有近 300 个习题。这些习题划分为三个等级：所有读者都可以试作的训练题，标以星号的较难的习题，以及专门为优秀学生设置、标以双星号的更难的习题。本习题集是对这些习题中的绝大部分所作的解答。每章习题后又以附注的形式对原书的某些内容作了说明或补充。因此，本习题集实际上是原书的一个重要组成部分。现在中译本《化学中的数学方法》即将重版之时将其译出，以供广大读者参考。译文中的错误，在所难免，欢迎读者批评指正。

1982 年 2 月

37019

• 1 •

目 录

第一章	代数和函数的基本概念.....	1
第二章	微分法.....	18
第三章	积分方法.....	32
第四章	级数展开.....	55
第五章	微分方程.....	73
第六章	矩阵、向量和张量	91
第七章	特殊函数.....	115

第一章 代数和函数的基本概念

2. 假定一个数学体系具有 1.1 节中列举的所有性质. 零元素是被定义为具有这种性质的元素: $a + 0 = 0 + a = a$. 考虑到 $a(a+0)$, 使你自己确信零也有这样的性质: $a \cdot 0 = 0 \cdot a = 0$.

解: 这里给出的答案是不严格的, 因为课文中并没有对加和性逆元素的存在做出明确的陈述. 若认为这是理所当然的, 则下面的讨论是可取的.

$$\begin{array}{l} a(a+0) \Rightarrow \underbrace{a \cdot a + a \cdot 0}_{a \cdot a} = \underbrace{a \cdot a + 0 \cdot a}_{a \cdot a} \\ \downarrow \\ a \cdot a \Rightarrow \therefore a \cdot 0 = 0 = 0 \cdot a \end{array}$$

3. 若原点移至 $(4, 2)$ 点, 轴的方向不变, $y^2 - 4y + x = 0$ 应当变成什么样子?

解: $y'^2 + x' = 0$

4. 在同一个坐标系内定性描出 $y = \exp(x^2)$ 和 $y = x^6$ 的图形. 当 x 增加时哪个函数增加得快些? 从另一组图上确定当 x 增加时, $y = \exp(-x^2)$ 和 $y = x^{-6}$ 哪一个更快地接近于零? 从这两例中总结出普遍公式.

解: 对于大于某 x_0 的 x 来说, e^{x^2} 比 x 的任何一个多项式增加得都要快; 而对于小于某 x_0 的 x 来说, e^{-x^2} 比任何一个单项式 $|x|^{-n}$ 更快地接近于零. 一般说来, 无论是在 $+x$ 区域或是在 $-x$ 区域, 过了某一个点之后, $e^{\pm x^2}$ 的行为将超过任何一个简单多项式.

5. 谐振子是化学中常用的理想化物理模型. 用量子力学处理时, 可以得到描述其行为的一组波函数. 其中之一为

$$\psi_1 = Ax \exp(-ax^2)$$

这里 A 和 a 是常数。参照你对习题 4 的解答，快速定性地做出 ψ_1 的草图，不要做任何实际的计算。 x 取正、负值。

解：曲线通过原点，在 $x > 0$ 的某点有极大值而在 $x < 0$ 的某点有极小值，并且在这两个方向上都是渐近地接近于 x 轴。

6. 在 Nivlek 温标上(以不出名的化学家 Umwen den Nivlek 命名)， 78°N 相当于 Celsius 温标的 87°C ， 13°N 相当于 35°C 。绝对零度在 Nivlek 温标上是多少度？

解：是 -372°N^1 。(Nivlek = 反写的 Kelvin，绝对零度在 Celsius 温标上为 -273° ；umwenden 恰巧是德语动词“反写”之义。)

7. Langevin 函数 $L(x)$ 在 P. Debye 的偶极矩理论中占有重要地位。其定义是

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

这里 $\coth x$ 代表 x 的双曲余切。我们稍后再谈双曲函数，暂时只要知道双曲余切的值能够在数学表中查到即可。按照经验做出区间 $0 < x \leq 5$ 内的 Langevin 函数图形。在自变量很小时 $L(x)$ 与 x 的关系如何？若自变量较大(例如 $x > 3$)呢？以此为基础，假定没有表可查，如何迅速求得 $L(2)$ ？

解：对于小的 x 来说， $L(x) \approx \frac{x}{3}$ ，而对于大的 x 来说， $L(x) \approx \frac{x-1}{x}$ 。对于不大不小的 x ，例如 $L(2)$ ，可以求出上面两式的算术平均值作为得数，按照这个方法求出的 $L(2) \approx 0.58$ ，更准确的数值是 0.537。

1) 原书为 -372°C ，有误——译者注。

8. Debye 曾推导出了纯气体的如下方程:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_0}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

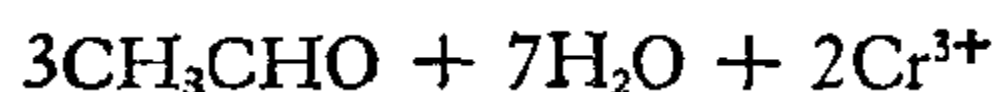
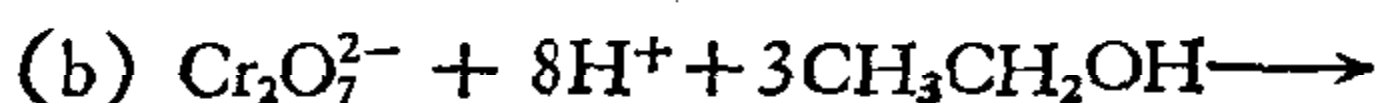
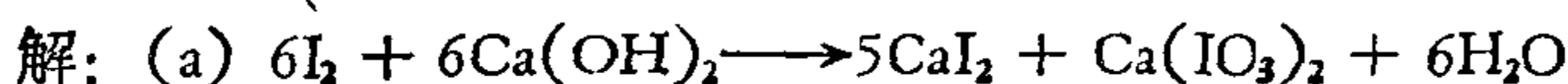
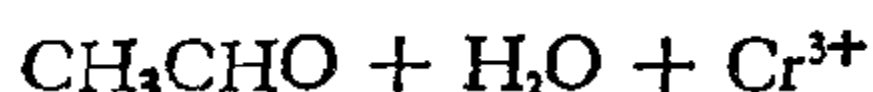
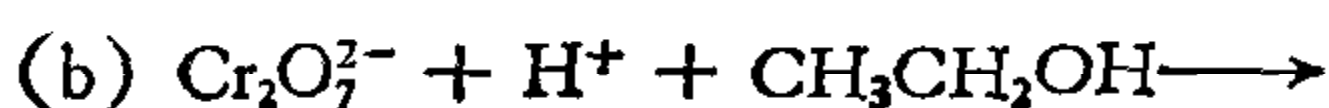
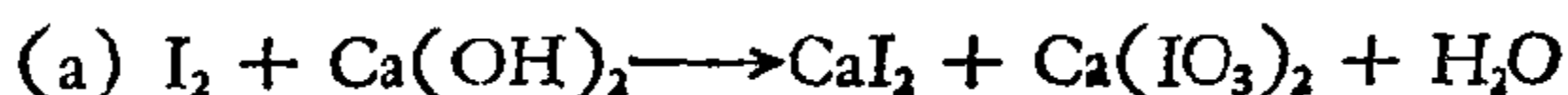
这里 ϵ = 介电常数, M = 分子量, ρ = 气体密度, N_0 = Avogadro 数, α = 分子极化率, μ = 分子偶极矩, ϵ_0 = 真空介电常数 ($8.854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$). 如何通过密度和介电常数的测定得出极化率 α 和偶极矩 μ ?

解: 以 $\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{1}{\rho}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图; 斜率应当是 $\frac{N_0}{3Mk\epsilon_0} \mu^2$ 而 y 截距应当是 $N_0\alpha/M\epsilon_0$.

9. 在新生化学实验室的屋顶上, 有一个 100 升的蒸馏水桶, 用一个蒸馏器刚好两天就可以将它充满, 用另一个 36 小时可以充满. 在正常情况下 $4\frac{1}{2}$ 天可以用完一桶. 若两个蒸馏器同时开始向空桶里蒸馏, 同时开始正常的使用, 在多少小时内可以充满三分之二桶?

解: 在大约 16.9 小时之内.

10. 用代数方法平衡下列化学方程式:



11. 含有 m_0 克某物质的 V_1 毫升溶液被 V_2 毫升的不混溶溶剂一次萃取, 溶液中残留 m_1 克物质. 这种物质在这两种溶剂中的分配系数定义为

$$K = \frac{m_1/V_1}{(m_0 - m_1)/V_2}$$

在 25℃, 将 5.00 克氯化汞溶于 100 毫升水中。每次以 75 毫升乙醚连续萃取三次, 仅有 0.241 克盐残留于水相. 求 $K_{\text{水/乙醚}}$ 。

解: $K_{\text{水/乙醚}} = 0.434$

12. 将 0.12 微摩尔纯高氯酸溶于水, 制得 1 升溶液。这个溶液的 pH 是多少? 在这里作假设时要小心; 也许先考虑用 0.1 微摩尔高氯酸的情况是有帮助的。

解: $\text{pH} = 6.75$

14. 考虑下列平衡: $A \xrightleftharpoons{K} 2B$, 从质量作用定律得到平衡常数为

$$K = \frac{[B]^2}{[A]}$$

现将平衡写为 $2A \xrightleftharpoons{K'} 4B$, 这时平衡常数显然是

$$K' = \frac{[B]^4}{[A]^2}$$

很明显, $K' = K^2$, 这样看来一个体系似乎可以由一个以上的平衡常数来表示。但是, 试考虑在两种情况下都是 1M 的 A 溶液, 则可以看到对化学过程的这两种写法以及随之而来的平衡常数的数值变化, 实际上并没有改变对体系的物理描述。

解: 利用两个表达式来计算 A 和 B 的平衡浓度。

15. 一般制备高聚物总是得到不同分子量的物质的混合物。因此高聚物的“分子量”有不只一种意义

$$\bar{M}_n = \text{数均分子量} = \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i n_i}$$

这里 n_i = 第 i 种分子的分子数;

$$\bar{M}_w = \text{重均分子量} = \frac{\sum_i M_i w_i}{\sum_i w_i}$$

这里 w_i = 分子量为 M_i 的物质的重量(质量). 数值 $\bar{M}_n$ 从渗透压的测量得出(渗透压是一种依数性), 而 $\bar{M}_w$ 是从光散射的测量得出. 假定一种聚乙烯仅含有 5,000, 10,000 和 12,000 单位分子量的分子. 若 $\bar{M}_n = 8,340$, $\bar{M}_w = 9,480$, 找出每种聚合物的摩尔分数.

解:

$$\begin{aligned} x_{5,000} &= 0.445 \\ x_{10,000} &= 0.270 \\ x_{12,000} &= 0.285 \end{aligned}$$

16. Arrhenius 方程描述了反应速率常数 k 随温度的变化

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

假定一个反应遵从这个方程, 并且指前因子 A 与温度无关. 若温度每上升 10°C , 反应速率增加一倍, 求室温下活化能 E_a 的粗略值.

解: 大约 13 千卡摩尔⁻¹.

17. 久期行列式

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

是在求烯丙基阴离子和阳离子或自由基的 π 能量时所必须解出的. 变量 x 是 $(\alpha - E)/\beta$, 而 α 和 β 分别称为 Coulomb 积分和共振积分. 求出作为 α 和 β 的函数的 E 的允许值.

解: $E = \alpha + \beta\sqrt{2}$, $E = \alpha$, $E = \alpha - \beta\sqrt{2}$.

18. 现有线性方程组

$$2x + y + 2z + w = 3$$

$$-y - 7z - w = 7$$

$$3y - 4z - 3w = 5$$

$$2y + z + 2w = -2$$

应用行列式的 Cramer 规则求出 y . 同时证明下列行列式实际上等于一个 3×3 行列式:

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & -1 & -7 & -1 \\ 0 & 3 & 4 & -3 \\ 0 & 2 & 1 & 2 \end{vmatrix}$$

解: 按列而不是按行将行列式展开.

19. 一个点这样运动, 它与点 $(3, 2)$ 的距离总是等于它与直线 $x = -4$ 的距离. 找出描述这个点的函数式. 这个函数的图形如何? 曲线在 $x = -\frac{1}{2}$ 处的斜率是多少?

解: $(y - 2)^2 = 7(2x + 1)$; 这个抛物线在点 $(-\frac{1}{2}, 2)$ 处的斜率为无穷大.

20. 解出下列方程中的 x :

(a) $10^x + 10^{-x} = 3$

(b) $x(x + 1)^3 = 3x(x^2 + x) - (1 - x)$

解: (a) $x = \pm 0.418$

(b) $x = \pm \frac{1}{2} \sqrt{2} (1 \neq i)$

21. 为了使 $ax^2 - bx + c$ 是一个完全平方, 应当满足什么条件?

解: $a \neq 0$ 和 $4ac - b^2 = 0$.

23. 欧洲新设计的一种回旋加速器, 形状是一个圆, 带有两条正切的臂. 臂长 2 英里, 两臂间的圆弧 AB 亦长 2 英里. 求离子在此回旋加速器中圆形径迹的直径 d (图 1.14).

解: 2.52 英里.

25. 求下列值:

(a) $\sqrt{3+2i}$

(b) $e^{i\pi} + 1$

(c) $\text{Log}(i^i)$

(d) -1 的三个立方根.

解: (a) 若 $3+2i \equiv \left(\sqrt{13}, \tan^{-1} \frac{2}{3}\right)$, 则

$$\sqrt{3+2i} = \left\{ \pm \sqrt[4]{13}, \tan^{-1} \frac{1}{2} (\sqrt{13} - 3) \right\}$$

(b) 0

(c) $-\frac{1}{2}$

(d) $-1, \frac{1}{2}(1 \pm i\sqrt{3})$

26. 在电介质理论的发展中, 对周期性电场的处理用到了复数 $E = E_0 e^{i\omega t}$, 我们感兴趣的是要知道介电常数 ϵ' 如何随频率 ω 而变化. 对于极性分子的稀溶液, 近似理论给出方程

$$\epsilon' - n^2 = \frac{N_0 \rho}{M \epsilon_0} \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

这里 n 是折射率, $N_0 = \text{Avogadro 数}$, $\rho = \text{溶液的密度}$, $M =$

分子量, $\epsilon_0 = \text{真空介电常数}$, $\mu = \text{分子偶极矩}$, $\tau = \text{弛豫时间}$. 由于右方是一个复数, 可以将 ϵ' 表示成 $\epsilon'_0 + i\epsilon'_1$. 可测物理量是 ϵ'_0 ; 如何用其它的量表示它?

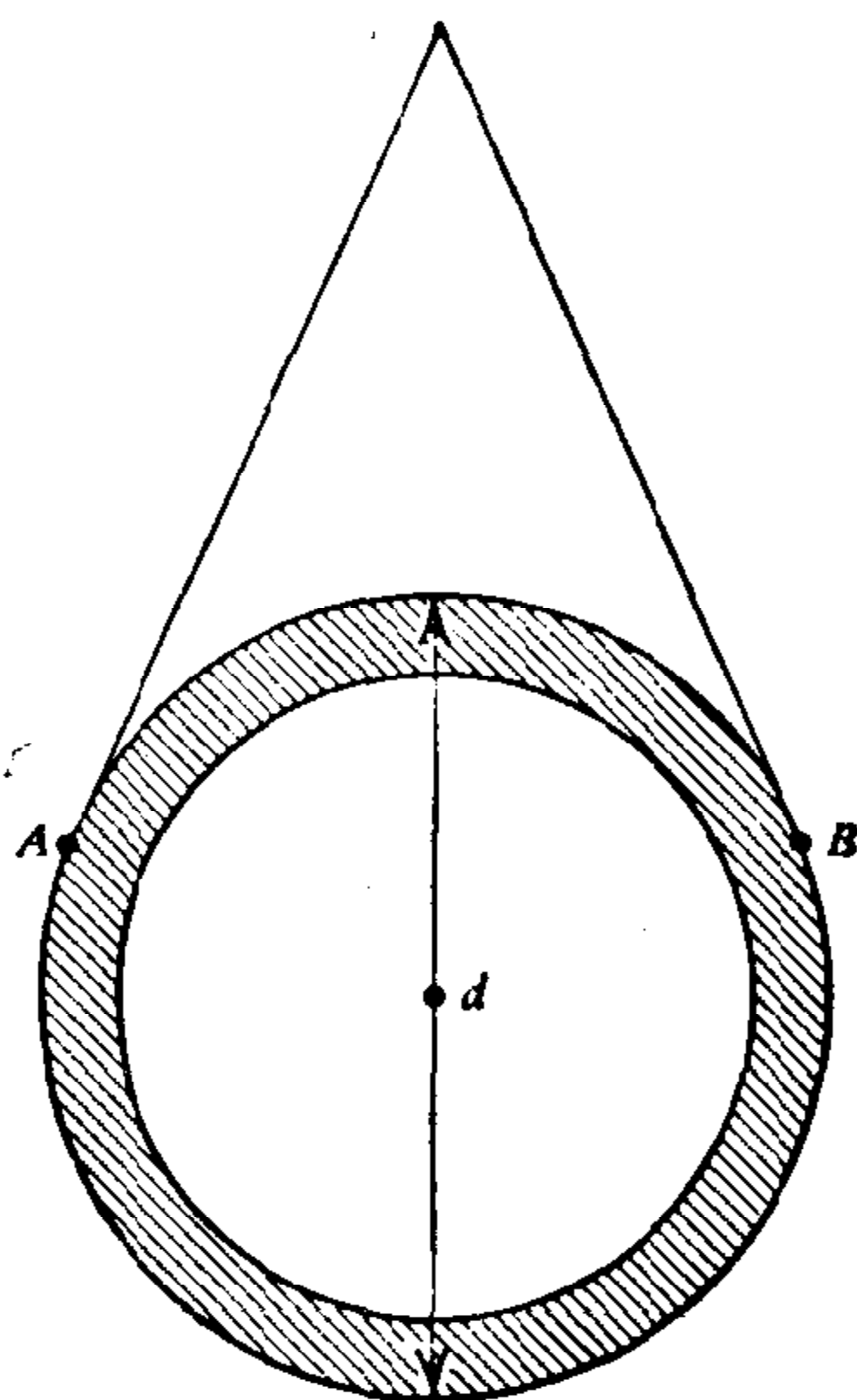


图 1.14 一个回旋加速器

解: $\varepsilon'_0 = \frac{N_0 \mu^2}{3kTM\varepsilon_0(1 + \omega^2\tau^2)}$

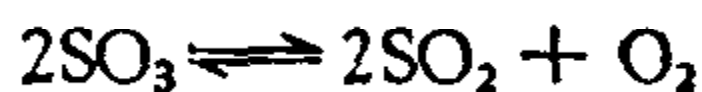
27. 一个量的复共轭是一个新的量, 这只要把原来量中的 $+i$ 变成 $-i$ 和 $-i$ 变成 $+i$ 就行了 (如果原来有 $+i$ 和 $-i$ 的话). 若原来的量是 Q , 则其共轭复数表示成 $\bar{Q}$ 或 Q^* . 现在再看一下书中的例 3(3). $\overline{\cos z}$ 是什么? 是否与 $\cos \bar{z}$ 一样?

解: 若 $z = x + iy$, 则

$$\overline{\cos z} = \frac{1}{2} (e^{-ix-y} + e^{ix+y})$$

$$\cos \bar{z} = \cos (x - iy) = \frac{1}{2} (e^{ix+y} + e^{-ix-y})$$

28. 假定 600°C 时反应



的平衡常数是 0.0276 大气压, 三种气体都作为理想气体. 将 8.00 克 SO_3 投入体积恒定的、抽成真空的烧瓶内, 平衡混合物内将有多少克的分子氧?

解: 0.816 克.

29. 若 $(x + x^{-1})^2 = 3$, 求 $x^3 + x^{-3}$. 若 $x + x^{-1} = 1$, 求 $x^7 + x^{-7}$.

解: $x^3 + x^{-3} = (x^2 + x^{-2})(x + x^{-1}) - (x + x^{-1}) = 0$

$$x^7 + x^{-7} = 1$$

30. 七个变量的多项式的三次方 $(x + y + z + t + u + v + w)^3$ 或三个变量的多项式的七次方, 哪个含有的项数更多些?

解: 第一个含 84 项, 第二个含 36 项.

31. 参考 Pascal 三角形, 确定从占据某能级的七个分子中 (假定可区别) 挑出四个分子, 有多少不同的方法 (组合)?

写出各种可能性,以证明你的答案.

解: ${}_4C_7 = 35$.

33. 有 σ 个链节, 每个链长为 l 的可自由旋转的聚合链的均方端距 $\overline{h^2}$ 为

$$\overline{h^2} = \sigma l^2 (1 + 2\cos\theta + 2\cos^2\theta + 2\cos^3\theta + \cdots +)$$

这里 θ 是链间角. 将 $\overline{h^2}$ 表示成简洁的形式. 注意, 我们用上边的横线表示量的平均值. 这个符号究竟意味着“平均数量”还是“复共轭”(习题 27), 可以从上下文看出. 有些作者用符号 $\langle \rangle$ 表示“平均数量”, 有的作者则在同一著作中既用 $\langle \rangle$ 又用横线.

解: $\overline{h^2} = \sigma l^2 \cot^2 \frac{1}{2} \theta$

34* Pauling 发现双原子分子 A—B 键中的离子特性分数(由偶极矩推得)可以用经验公式表示

$$\text{离子特性分数} = 1 - \exp \left\{ -\frac{1}{4} (x_A - x_B)^2 \right\}$$

这里 x_A 和 x_B 是 Pauling 电负性值. 作出这个函数的图形. 已知氯化氢的偶极矩是 1.084D, 借助于你的图估算 H—Cl 键长, 并与实验值 1.27 Å 相比较.

解: $x_H = 2.1$, $x_{Cl} = 3.0$, 因此, 对于 HCl 来说, 离子特性分数是 0.183; 这样, 可以求出它的键长为 $1.084 \times 10^{-10} \text{esu Å} / 0.183 \times 4.8 \times 10^{-10} \text{esu} = 1.23 \text{ Å}$.

36* Langmuir 得到 -183°C 时甲烷在云母上的吸附数据如下 [*J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918)]:

表 1.1 甲烷的吸附数据

P (大气压)	2.7	5.1	7.9	12.6	17.1	25.5	44.6
CH_4 体积(毫米 ³) (约化成标准状态)	30.6	43.7	52.7	60.6	71.2	82.2	90.2

(a) 在 f (见上一习题) 和被吸附的体积 V 及固体表面单层最大容量 $V_{\text{最大}}$ 之间有什么简单关系?

(b) 用一个合适的图来表明上面的数据遵从 Langmuir 等温吸附公式.

解: (a) $f = V/V_{\text{最大}}$.

(b) $\frac{1}{V}$ 对 $\frac{1}{P}$ 作图将给出一条斜率为 $\frac{1}{aV_{\text{最大}}}$ 而 y

截距为 $\frac{1}{V_{\text{最大}}}$ 的一条直线.

37* 在表示原子和分子的多电子波函数时, 充分地利用了行列式的性质. 单电子是用空间坐标函数和自旋函数的乘积来描述的. 对于分子来说, 空间坐标函数是任何一个分子轨道, 而自旋函数可以指定为 α 函数 (相应于“自旋向上”) 或 β 函数 (相应于“自旋向下”). 这样, 若电子 1 的自旋为 β , 位于分子轨道 2 上, 完全单电子函数就是

$$\phi_2(1)\beta(1)$$

J. C. Slater 证明了允许的多电子波函数可以用类似于上面的许多项按照一定方式组成的行列式来构造. 四电子分子 (例如氢化锂) 的所谓 Slater 行列式如下:

$$\Psi = \frac{\sqrt{6}}{12} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \\ \phi_1(3)\alpha(3) & \phi_1(3)\beta(3) & \phi_2(3)\alpha(3) & \phi_2(3)\beta(3) \\ \phi_1(4)\alpha(4) & \phi_1(4)\beta(4) & \phi_2(4)\alpha(4) & \phi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

观察这个行列式的构成, 可以看到每一列都是由同样的分子轨道-自旋函数的乘积组成, 依次填进每一个电子. 或者说, 每一行都是同一个电子依次填进每一个所考虑的分子轨道-自旋函数的组合. 如果想描述两个电子在同一轨道并且具有同样自旋的物理体系, 行列式将会怎样? 这和 Pauli 不相容

原理是否一致?

解: 如果具有同样自旋 α 值的两个电子被置于空间轨道 ϕ_1 , 则第一列与第二列相同, 行列式为零; 若举例来说, 电子 1 和电子 2 被置于同一自旋轨道, 则第一行与第二行相同, 行列式也为零. 在这两种情况下都有 $\Psi = 0$, 这说明体系不能用一个非零的波函数来描述.

39*: 仅知某数为底时, $\log 2 = 0.607$, $\log 3 = 0.959$, 求 $\log 5$ 的佳值.

解: 可以验证, $2^6 - 3^5 \approx 5^6$, 则 $\log 5 \approx \log 2 + \frac{5}{6} \log 3$, 或者说是 1.406; 顺便说一下, 这里底数是 π .

40*: 早期工作者发现应用 Bragg 定律, 晶体对单色光的不同级反射得出的 λ 值不同. 解释是当 X 射线穿过晶体时被折射了. 按照 Snell 定律 (见第二章习题), 固体的折射率 η 为

$$\eta = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\sin \theta}{\sin \theta'}$$

证明 Bragg 定律可以写成通常的形式 (作为 λ 和 θ 的函数) 乘上一个校正因子, 校正因子是考虑到进入晶体所发生的折射.

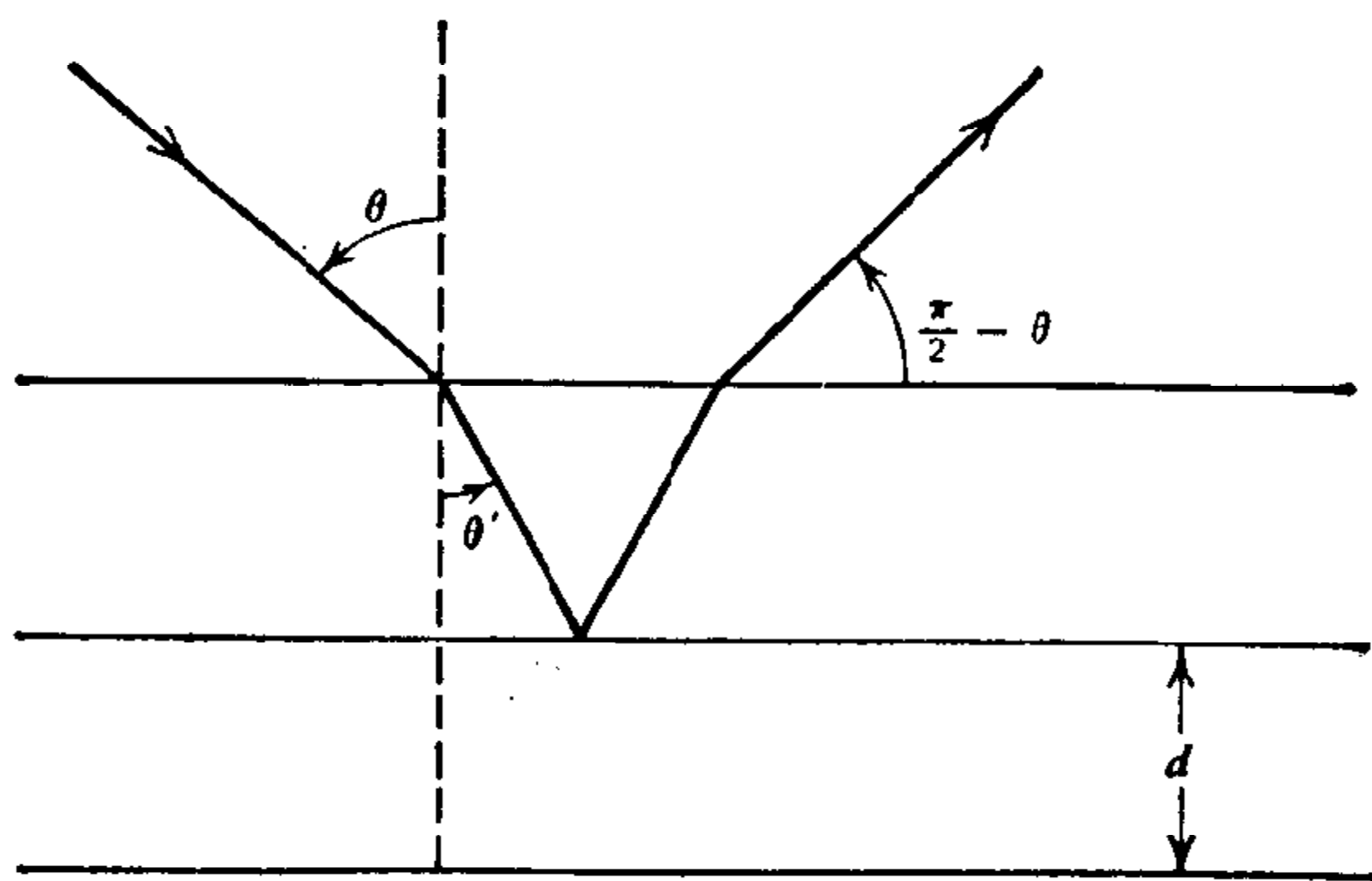


图 1.15 晶体的折射

解：晶体内部的 Bragg 定律是 $n\lambda' = 2d \sin\left(\frac{1}{2}\pi - \theta'\right)$ ；
按照 λ , θ 和 η , 这个式子变成

$$n\lambda = 2d \sin\left(\frac{1}{2}\pi - \theta\right) \times \sqrt{1 + \frac{\eta^2 - 1}{\cos^2\theta}}$$

42* 常用的双原子分子的力学模型是刚转子。可以将它看成围绕质量中心 O , 以杠杆臂 r_1 和 r_2 所做的转动, 因此 $m_1 r_1 = m_2 r_2$. 这体系的质量当然是 $m_1 + m_2$, 但是在许多问题中用约化质量更方便, 其定义是

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

例如, 围绕质量中心的分子的转动惯量 I 是

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

将 I 写为 μ 和 r_0 的函数.

解: $I = \mu r_0^2$.

43* 参考标准教科书上关于立方密堆积单位晶胞的图示(例如, 见 J. V. Quagliano 和 L. M. Vallarino, "Chemistry", 3rd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969, p181). 假定晶胞中的球彼此接触, 计算晶胞剩余空间(即空的地方)的百分比.

解: 假设此晶胞内的所有原子都是相同的; 则单位晶胞内恰好含有四¹⁾个原子. 剩余空间的百分比则为

$$100 - \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \times 100}{16r^3 \sqrt{2}} = 25.95$$

45** 在实际工作中常常用到整数幂的和. 推导出前几个正整数的平方和公式. 提示: 看看整数的立方差, 然后从

1) 原书为六, 有误; 下面的计算公式及答案亦有误. 已改——译者注.