

322449

高等学校交流讲义

物理化学

WULI HUAXUE

下 册

南京大学物理化学教研组等编

人民教育出版社

高等学校交流讲义



物 理 化 学

WULI HUAXUE

下 册

南京大学物理化学教研组等编

人 民 教 育 出 版 社



本书是以南京大学物理化学讲义为基础,吸取复旦大学、北京师范大学、吉林大学、北京大学、四川大学等校讲义中部分内容编写而成,可作为综合大学、高等师范学校化学各专业用教材。

本书分上、下两册出版。上册主要包括緒論、气态、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡等共六章,下册主要包括統計热力学初步、电解质溶液、可逆电池及电动势、电极过程、化学反应的速度、催化反应、光化学反应和鏈反应等共七章(物质结构、胶体化学部分另編有教材)。

簡 装 本 說 明

目前 850 × 1168 毫米規格紙張較少,本书暫以 787 × 1092 毫米規格紙張印刷,定价相应减少 20%。希鑒諒。

物 理 化 学 下 册

南京大学物理化学教研組等編

人民教育出版社出版 高等学校教学用书編輯部
北京宣武門內承恩寺 7 号
(北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号)

商 务 印 书 館 上 海 厂 印 装
新 华 书 店 上 海 发 行 所 发 行
各 地 新 华 书 店 經 售

統一書号 13010·1003 开本 787×1092 1/32 印張 9 9/16
字數 235,000 印数 1—18,200 定价(5) ¥ 0.96
1961 年 8 月第 1 版 1961 年 8 月上海第 1 次印刷

下册目录

*第七章 統計热力学初步	399
§ 7.1 引言	399
§ 7.2 分子在不同能态間的分布——玻茲曼分布定律	400
§ 7.3 內能	404
§ 7.4 热容及熵	405
§ 7.5 配分函数的分离	406
§ 7.6 分子各种配分函数的求法	408
平动配分函数、內能及熵	408
轉动配分函数、內能及熵	409
振动配分函数、內能及熵	411
§ 7.7 单原子分子	412
§ 7.8 多原子分子	414
平衡常数的計算	418
第八章 电解质溶液	423
§ 8.1 电导	425
电导、电导率、当量电导	425
电导的測定	426
当量电导的計算	427
§ 8.2 当量电导与濃度的关系	428
强电解质的 Λ	428
弱电解质的 Λ_0	430
§ 8.3 离子的淌度	433
离子淌度	433
电离度、离子电导与离子淌度之間的关系	433
§ 8.4 电导的应用	435
求电离度及电离常数	435
測定难溶盐类的溶解度	436
电导滴定	436
§ 8.5 非水溶液中的电解质	438

§ 8.6 离子的迁移	439
通电子溶液后各部分浓度的变化	439
离子的迁移数	440
迁移数的测定方法	442
真实迁移数	447
反常迁移数	448
§ 8.7 电解质溶液理论	448
阿累尼乌斯电离学说	448
电解质的平均活度和平均活度系数	451
从测定溶解度求活度系数	453
强电解质理论	457
德拜-尤格尔理论的验证	461
电解质溶液理论的新发展	462
溶解度和德拜-尤格尔理论	466
强电解质电导理论	467
电解质在高频率作用下和在强电场中的导电行为	471
第九章 可逆电池及电动势	474
§ 9.1 引言	474
§ 9.2 可逆电池与不可逆电池	475
§ 9.3 电动势的测定	477
对消法测电动势	477
标准电池	479
§ 9.4 电池电动势的符号及电池的写法	480
电池电动势的符号	480
电池的写法	481
§ 9.5 可逆电池的电动势	482
电动势的表示式	482
电极电位的表示法	483
§ 9.6 标准电极和标准电极电位	486
氢电极	486
标准电极电位	486
甘汞电极	488
§ 9.7 可逆电池的热力学	489
电动势与平衡常数	489
电动势的温度系数与 ΔH , ΔS	490
§ 9.8 各种电池的电动势	492

电极的类型	492
化学电池	493
§ 9.9 电动势测定的应用	500
离子迁移数的测定	500
离子价数的测定	501
求难溶盐类的溶度积	501
电解质溶液活度系数的测定	502
pH 值的测定	504
电位滴定	507
*§ 9.10 非水溶液中的电动势	508
第十章 电极过程	510
§ 10.1 在金属-溶液界面上电位跃的产生及双电层结构	510
§ 10.2 金属-溶液的界面性质与电位跃	516
电毛细管曲线	516
电极电位的绝对标度问题	519
§ 10.3 电极的极化	520
基本概念	520
电极上发生过电位的原因	521
§ 10.4 浓差极化	523
扩散电流	523
滴汞电极上的扩散电流	527
极谱分析原理	528
§ 10.5 电化学极化	532
一般知识	532
氢过电位	534
氢过电位的迟缓放电理论	536
氢过电位的复合理论	539
§ 10.6 电化氧化还原	540
硝基苯的还原	541
过氧化氢的制造	541
§ 10.7 金属的腐蚀与钝性	542
§ 10.8 化学电源	546
燃料电池	546
蓄电池	548
第十一章 化学反应的速度	551
§ 11.1 引言	551

§ 11.2 反应速度及其测定	553
反应速度	553
反应速度的测定法	554
§ 11.3 反应级数与分子数	556
反应机理(历程)的意义	556
反应分子数与反应级数	556
一级反应	558
二级反应	561
三级反应	564
零级反应	567
§ 11.4 反应级数的测定	569
尝试法	569
半衰期法	569
微分法	570
改变物质数量比例法	571
绘图法	572
§ 11.5 复杂反应	572
对峙反应	572
连续反应	575
联枝反应	578
§ 11.6 反应机理的确定	581
反应机理的确定	581
§ 11.7 温度对反应速度的影响	586
温度对于反应速度的影响	586
阿累尼乌斯公式	588
§ 11.8 反应速度理论	593
碰撞理论	593
过渡状态理论大意	599
§ 11.9 溶液中的反应	605
溶液中的反应	605
溶剂的性质与反应速度的关系	606
§ 11.10 复相反应动力学	610
固体和液体的反应速度理论——扩散理论	610
固体表面上气体的反应	612
*§ 11.11 流动体系中的化学动力学	621
流动体系中动力学的基本理论	623
第十二章 催化反应	631

§ 12.1 催化剂和催化作用	631
§ 12.2 均相催化作用	633
气相催化反应	633
溶液中的催化反应——酸碱催化	634
自动催化	635
§ 12.3 复相催化作用——接触催化理論	636
助催化剂、催化毒物、载体	636
催化剂的活性	637
活性吸附与活化中心理論	638
活化絡合物的理論	639
多位理論	640
活性集团理論	647
电子理論	648
复相催化的鏈反应理論	649
§ 12.4 复相反应机理的确定	649
§ 12.5 催化剂在工业上的应用	657
第十三章 光化学反应和鏈反应	660
§ 13.1 光化学反应引言	660
§ 13.2 光化学定律	661
格罗塞斯 (Grotthus) 定律	661
朗伯 (Lambert) 定律	662
比耳 (Beer) 定律	662
光化当量定律	664
§ 13.3 量子效率	665
§ 13.4 感光反应	668
§ 13.5 光化平衡和温度对光化学反应的影响	670
§ 13.6 冷光現象	671
化学冷光	672
螢光	672
磷光	672
§ 13.7 鏈反应通論	673
H_2 与 Cl_2 的化合反应	674
H_2 与 Br_2 的化合反应	675
§ 13.8 鏈反应动力学的一般公式	679
§ 13.9 爆炸反应	680
§ 13.10 放电反应、电离辐射反应与超声反应	683

放电反应	683
电离辐射反应	684
超声反应	685
附录 VII 德拜-尤格尔 (Debye-Hückel) 极限公式	1
附录 VIII 几个复杂反应的动力学积分公式	4
附录 IX 拉格朗吉 (Lagrange) 不定乘因子法——求条件极大或极 小值	7

附录 VII 德拜-尤格尔(Debye-Hückel)极限公式

基本假定

1. 强电解质在稀溶液中完全电离,离子在溶液中具有离子氛。
2. 离子在静电作用力场中的分布服从玻兹曼公式。设 ψ 代表与某中心离子距离 r 处的电位, ϵ 表示单价离子所带电荷,则在 r 处单位体积内正、负离子的数目分别为:

$$\bar{N}_+ = \bar{N}_{0,+} e^{-\frac{\epsilon\psi Z_+}{kT}} \quad (1)$$

$$\bar{N}_- = \bar{N}_{0,-} e^{+\frac{\epsilon\psi Z_-}{kT}} \quad (2)$$

式中 Z_+ 、 Z_- 分别为正负离子的价数(用绝对值)。 $\bar{N}_{0,+}$ 、 $\bar{N}_{0,-}$ 分别为当静电作用不存在即离子在溶液中均匀分布时单位体积内正、负离子的个数。

3. 离子氛中某处的电荷密度 ρ 和该处的电位 ψ 之间的关系可以用静电学上的泊松(Poisson)公式表示,即:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (3)$$

D 为溶液的介电常数。

基于上述基本假定,再用热力学作为工具就可以导出极限公式。

极限公式

1. 与某中心离子距离 r 处(在 r 处的电位为 ψ) 电荷密度 ρ 的计算 根据式(1)及(2)可得:

$$\begin{aligned} \rho &= \epsilon Z_+ \bar{N}_+ - \epsilon Z_- \bar{N}_- \\ &= \epsilon \left[\bar{N}_{0,+} Z_+ e^{-\frac{\epsilon\psi Z_+}{kT}} - \bar{N}_{0,-} Z_- e^{\frac{\epsilon\psi Z_-}{kT}} \right] \end{aligned}$$

整个溶液是电中性,所以 $\epsilon \bar{N}_{0,+} Z_+ = \epsilon \cdot \bar{N}_{0,-} Z_-$, 若假设溶液很稀, $\epsilon\psi Z/kT \ll 1$ 则上式可展开,简化为:

$$\begin{aligned} \rho &= -\frac{\epsilon^2 \psi}{kT} [\bar{N}_{0,+} Z_+^2 + \bar{N}_{0,-} Z_-^2] \\ &= -\frac{\epsilon^2 \psi}{kT} \sum \bar{N}_i Z_i^2 \end{aligned} \quad (4)$$

2. 与某中心离子距离 r 处电位 ψ 的计算 在上面所得的(4)式中已出现了 ψ 。但该式包含了 ψ 及 ρ 两个未知数,要解出 ρ 或 ψ 还必须有一个联系

这两者的关系式。这个关系式就是上述的基本假定 2。

由于离子氛的分布是球形对称, 所以用极坐标更为方便。这样上式可以改写为:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = -\frac{4\pi\rho}{D}$$

把(4)式代入得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{4\pi}{D} \frac{\varepsilon^2 \psi}{kT} \sum \bar{N}_i Z_i^2 = K^2 \psi \quad (5)$$

式中 $K^2 = \frac{4\pi}{D} \frac{\varepsilon^2}{kT} \sum \bar{N}_i Z_i^2$, 解这个微分方程式得:

$$\psi = A \frac{e^{-Kr}}{r} + B \frac{e^{Kr}}{r} \quad (6)$$

式中 A, B 是积分常数, 为求出 A 和 B 的数值必须引入边界条件。

因为当 $r \rightarrow \infty$ 时 $\psi \rightarrow 0$, 为满足这个条件必须 $B=0$ 。

由于离子氛所带的总电量与中心离子的电量应该数值相等而符号相反, 而离子氛的分布是从另一离子距中心离子的极限距离 a 延伸到 ∞ , 所以:

$$\begin{aligned} -Z_i \varepsilon &= \int_a^\infty 4\pi r^2 \rho dr \\ &= \int_a^\infty -DAK^2 r e^{-Kr} dr \quad \left(\because \rho = -\frac{DK^2 \psi}{4\pi} = -\frac{DK}{4\pi} A \frac{e^{-Kr}}{r} \right) \\ &= -DAe^{-Ka}(1+Ka) \end{aligned}$$

得
$$A = \frac{Z_i \varepsilon e^{Ka}}{D(1+Ka)}$$

由此得到 r 处电位 ψ 的表示式为:

$$\psi = \frac{Z_i \varepsilon e^{K(a-r)}}{D(1+Ka)r} \quad (7)$$

若 $a=r$, 得恰在中心离子近旁的电位为:

$$\psi = \frac{Z_i \varepsilon}{D(1+Ka)a} \quad (8)$$

3. 极限公式 已知任意离子 i 在溶液中的化学势 μ_i 可以表示为:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i C_i \end{aligned}$$

如果在定温下把一个 i 离子从浓度为 C_1 (活度为 a_1) 的溶液移到浓度为 C (活度为 a) 的溶液中去, 则这过程中吉氏函数的变化当为:

$$\Delta Z = \frac{RT}{\tilde{N}} \ln \frac{a}{a_1} = \frac{RT}{\tilde{N}} \ln \frac{\gamma_i \cdot C}{\gamma_{i,1} \cdot C_1}$$

設溶液 1 的濃度 $C_1 \rightarrow 0$, 則 $\gamma_{i,1} \rightarrow 1$, 上式可写成:

$$\Delta Z = \frac{RT}{\tilde{N}} \ln \frac{\gamma_i C}{C_1} \quad (9)$$

式中 γ_i 为 i 离子在濃度为 C 的溶液中的活度系数。

上述的迁移过程也可以設想成为如下的三步来完成的:

(1) 使 i 离子在濃度为 C_1 ($C_1 \rightarrow 0$) 的溶液中放电成为不带电的质点。这个过程吉氏函数变化为:

$$\Delta Z_1 = - \int_{q=Z_i \epsilon}^{q=0} \psi dq$$

代入(8)式:

$$\begin{aligned} &= \int_{q=Z_i \epsilon}^{q=0} \frac{q}{D(1+Ka)a} \\ &= - \frac{(Z_i \epsilon)^2}{2Da} \quad (\because C_1 \rightarrow 0, \quad \therefore K_1 \rightarrow 0) \end{aligned} \quad (10)$$

(2) 把放电后的质点移到濃度为 C 的溶液中去。

$$\Delta Z_2 = \frac{RT}{\tilde{N}} \ln \frac{C}{C_1} \quad (11)$$

(3) 使 C 中的质点再充电, 成为带电 $Z_i \epsilon$ 的正离子:

$$\Delta Z_3 = \int_{q=0}^{q=Z_i \epsilon} \frac{q}{D(1+Ka)a} dq = \frac{(Z_i \epsilon)^2}{2Da} - \frac{(Z_i \epsilon)^2 K}{2D(1+Ka)} \quad (12)$$

三步的总結果是把 1 个 i 离子从 C_1 移到 C , 其吉氏函数的总变化应为:

$$\begin{aligned} \Delta Z &= \Delta Z_1 + \Delta Z_2 + \Delta Z_3 \\ &= \frac{RT}{\tilde{N}} \ln \frac{C}{C_1} - \frac{(Z_i \epsilon)^2 K}{2D(1+Ka)} \end{aligned} \quad (13)$$

这个結果与(9)式所表示的結果应该相同, 故

$$\frac{RT}{\tilde{N}} \ln \frac{C}{C_1} - \frac{(Z_i \epsilon)^2 K}{2D(1+Ka)} = \frac{RT}{\tilde{N}} \ln \frac{\gamma_i C}{C_1}$$

$R/\tilde{N} = k$ (玻兹曼常数), 由上式得:

$$kT \ln \gamma_i = - \frac{(Z_i \epsilon)^2 K}{2D(1+Ka)} \quad (14)$$

式中 $K = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon^2}{DkT} \sum \bar{N}_i Z_i^2}$, 而单位体积内 i 离子的个数 $\bar{N}_i$ 与体积克分子濃度 C_i 間关系为

$$\frac{\bar{N}_i \cdot 1000}{N} = C_i$$

由此得:

$$K = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon^2 \bar{N}}{1000 DkT} \sum C_i Z_i^2} = \sqrt{\frac{8\pi\epsilon^2 \bar{N}}{1000 DkT} \mu} = B \sqrt{\mu} \quad (15)$$

式中 $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$, $B = \sqrt{\frac{8\pi\epsilon^2 \bar{N}}{1000 DkT}}$

将(15)式代入(14)式得:

$$\ln \gamma_i = \frac{-(Z_i \epsilon)^2}{2DkT} \frac{B \sqrt{\mu}}{1 + aB \sqrt{\mu}}$$

实验证明大多数情形下 $aB \approx 1$, 所以上式可以写成

$$\log \gamma_i = -\frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (16)$$

式中

$$A = \frac{B\epsilon^2}{2 \times 2.303 DkT}$$

若溶液很稀则

$$1 + \sqrt{\mu} \approx 1$$

(16)式又可写成:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu} \quad (17)$$

引进平均活度系数的定义, 对于 $A_x B_y$ 型电解质,

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[x+y]{\gamma_+^x \cdot \gamma_-^y}$$

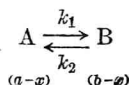
则(17)式可写成:

$$\log \gamma_{\pm} = -AZ_{\pm} \cdot Z_{\pm} \sqrt{\mu} \quad (18)$$

对水溶液来说, 25°C 时 $A = 0.505$ 。

附录 VIII 几个复杂反应的动力学积分公式

1. 一级的对峙反应:



$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) - k_2(b+x) \\ &= (k_1 + k_2)(a-x) \end{aligned} \quad (1)$$

式中

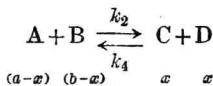
$$\alpha = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

(1) 式移项积分得

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{\alpha - x} \quad (2)$$

(2) 式与一般的(并非复杂的)一级反应公式具有相同的形式。

2. 二级的对峙反应:



$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_2(a-x)(b-x) - k_4x^2 \\ &= (k_2 - k_4) \left\{ x^2 - \frac{k_2(a+b)}{k_2 - k_4}x + \frac{k_2ab}{k_2 - k_4} \right\} \\ &= (k_2 - k_4) \left\{ \left[x - \frac{1}{2} \frac{k_2(a+b)}{k_2 - k_4} \right]^2 - \left[\frac{k_2^2(a-b)^2 + 4k_2k_4ab}{[2(k_2 - k_4)]^2} \right] \right\} \\ &= (k_2 - k_4) \{ (x - \alpha)^2 - \beta^2 \} \end{aligned} \quad (3)$$

式中

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2} \frac{k_2(a+b)}{(k_2 - k_4)} = \frac{1}{2} \frac{(a+b)}{1-K} \\ \beta &= \frac{1}{2} \frac{k_2}{(k_2 - k_4)} \sqrt{(a-b)^2 + 4 \frac{k_4}{k_2} ab} \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{1-K} \sqrt{(a-b)^2 + 4Kab} \\ K &= \frac{k_4}{k_2} \end{aligned}$$

(3) 式可以写作

$$\frac{dx}{(x - \alpha + \beta)(x - \alpha - \beta)} = (k_2 - k_4) dt \quad (4)$$

$$\therefore \frac{1}{(x - \alpha + \beta)(x - \alpha - \beta)} = -\frac{1}{2\beta} \frac{1}{(x - \alpha - \beta)} + \frac{1}{2\beta} \frac{1}{(x - \alpha + \beta)}$$

$\therefore$ (4) 式移项积分为:

$$\begin{aligned} -\int \frac{dx}{x - \alpha - \beta} + \int \frac{dx}{x - \alpha + \beta} &= \int 2\beta(k_2 - k_4) dt \\ -\ln(x - \alpha - \beta) + \ln(x - \alpha + \beta) &= 2\beta(k_2 - k_4)t + C \end{aligned} \quad (5)$$

C 是积分常数。

用起始条件当 $t=0$ 时 $x=0$, 代入(5)式求出积分常数 C , 得

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{1}{2\beta(k_2 - k_4)} \ln \left\{ \frac{(\alpha - \beta)(\alpha + \beta - x)}{(\alpha + \beta)(\alpha - \beta - x)} \right\} \\
 &= \frac{1}{2\beta(k_2 - k_4)} \ln \left\{ \frac{1 - \left(\frac{x}{\alpha + \beta} \right)}{1 - \left(\frac{x}{\alpha - \beta} \right)} \right\}
 \end{aligned} \quad (6)$$

(6)式重排后,把 x 表为 t 的函数。

$$\begin{aligned}
 \therefore (\alpha^2 + \beta^2) &= \frac{ab}{1 - K} \\
 x &= \frac{ab}{1 - K} \left\{ \alpha + \beta \left[\frac{e^{2(k_2 - k_4)\beta t} + 1}{e^{2(k_2 - k_4)\beta t} - 1} \right] \right\}^{-1}
 \end{aligned}$$

上式方括弧中分子分母同乘以 $e^{-(k_2 - k_4)\beta t}$ 得

$$x = \frac{ab}{1 - K} \{ \alpha + \beta \coth [(k_2 - k_4)\beta t] \}^{-1} \quad (7)$$

若 $a = b$, 则

$$\alpha = \frac{a}{1 - K}, \quad \beta = \frac{a\sqrt{K}}{1 - K}$$

因此有

$$k_2 = \frac{1}{2at\sqrt{K}} \ln \left\{ \frac{1 - \frac{x}{a}(1 - \sqrt{K})}{1 - \frac{x}{a}(1 + \sqrt{K})} \right\} \quad (8)$$

3. 反应物同时以一級和二級反应分解为同一产物 例如臭氧和 NO 的分解反应

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)^2 \quad (9)$$

移項得:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{(a - x)(a + \frac{k_1}{k_2} - x)} &= k_2 dt \\
 \frac{dx}{(a - x)(a + \frac{k_1}{k_2} - x)} &= \frac{k_2}{k_1} \left\{ \frac{dx}{a - x} - \frac{dx}{a + \frac{k_1}{k_2} - x} \right\} \\
 \int \frac{dx}{a - x} - \int \frac{dx}{a + \frac{k_1}{k_2} - x} &= \int k_1 dt
 \end{aligned}$$

积分后得:

$$-\ln(a-x) + \ln\left(a + \frac{k_1}{k_2} - x\right) = k_1 t + C$$

根据起始条件得

$$C = -\ln a + \ln\left(a + \frac{k_1}{k_2}\right)$$

$$\therefore k_1 = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a - \alpha x}{a - x}\right) \quad (10)$$

或

$$\frac{x}{a} = \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - \alpha e^{-k_1 t}}$$

式中

$$\alpha = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2 a}$$

附录 IX 拉格朗吉 (Lagrange) 不定乘因子法——求 条件极大或极小值

設求函数

$$u = f(x, y, z) \quad (1)$$

的极大(或极小)值。但其中变数同时又受下列条件的限制(即要满足下面的方程式)

$$v = \varphi(x, y, z) = 0 \quad (2)$$

解: 把原函数与条件方程另组成一个新函数。即用任意常数 λ 乘(2)式, 后再加(1)式, 得:

$$F = u + \lambda v \\ = f(x, y, z) + \lambda \varphi(x, y, z) \quad (3)$$

如果有这样一套 x, y, z 值能使新函数为极值, 则这一套 x, y, z 值必既能满足原函数, 又能满足新函数。要找出这样的 x, y, z 值必应有

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \right) + \lambda \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz \right) \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dz = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

x, y, z 三个变量之中只有两个是独立的。設 dy, dz 是两个独立增量, 我們可以选取这样的 λ 使第一个括号等于零

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = 0 \quad (5)$$

于是 $\left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) dz = 0$

因为 dy, dz 是两个独立增量, 可以令 $dz=0, dy \neq 0$, 因而得:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) = 0 \quad (6)$$

这些独立增量可以任意轮换(即也可以设想 $dy \neq 0, dz=0$), 因而得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) = 0 \quad (7)$$

(5), (6), (7) 三个方程式再加上 $\varphi(x, y, z) = 0$, 从这四个方程式可以出解 x, y, z, λ . 这种方法称为拉氏不定乘因子法。我们这里并不要求解, 重要的是要得到(7)式的几个条件。

例:

$$t(n) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (8)$$

试问 n_i 为何值时能使得 $t(n)$ 是极大。限制条件为

$$n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots = \sum_i n_i = N \quad (9)$$

$$n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \cdots + n_i \varepsilon_i + \cdots = \sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad (10)$$

解: 若 $t(n)$ 为极大值, 则 $\ln t(n)$ 也必为极大值(因为对数函数是单调函数)。令 $t'(n) = \ln t(n)$, 则

$$t'(n) = \ln \frac{N!}{\prod_i n_i!} = N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \quad (11)$$

现在的問題は n_i 是何值时能使得 $t'(n)$ 有极大值, 限制条件是(9), (10)两式。

解: 根据拉氏不定乘因子法。

求(11)式的全微分, 如欲其为极大, 则 $\delta t' = 0$

$$\delta t' = \frac{\partial t'}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial t'}{\partial n_2} \delta n_2 + \cdots + \frac{\partial t'}{\partial n_i} \delta n_i + \cdots = 0 \quad (12)$$

再求(9), (10)式的微分

$$\delta n_1 + \delta n_2 + \cdots + \delta n_i + \cdots = 0 \quad (13)$$

$$\varepsilon_1 \delta n_1 + \varepsilon_2 \delta n_2 + \cdots + \varepsilon_i \delta n_i + \cdots = 0 \quad (14)$$

(13)式乘以 α , (14)式乘以 β , 再与(11)式相加。 α, β 是拉氏乘因子。得:

$$\begin{aligned} \delta t' = & \left(\frac{\partial t'}{\partial n_1} + \alpha + \beta \varepsilon_1 \right) \delta n_1 + \left(\frac{\partial t'}{\partial n_2} + \alpha + \beta \varepsilon_2 \right) \delta n_2 + \cdots \\ & + \left(\frac{\partial t'}{\partial n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) \delta n_i + \cdots = 0 \end{aligned} \quad (15)$$