

物理化学中的 数 学

〔美〕R. G. 莫蒂默 著

科学出版社

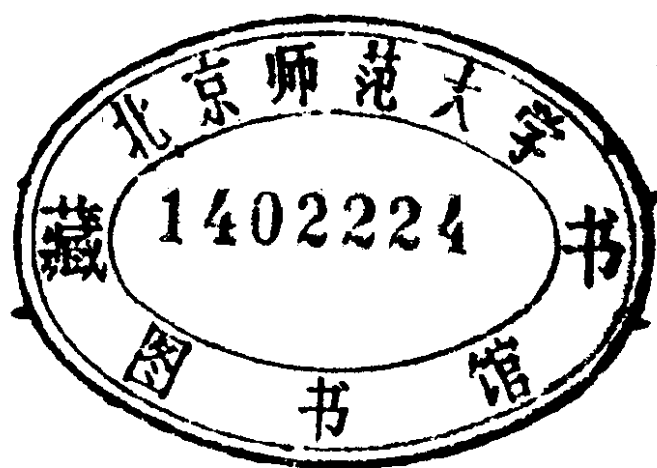
701/212/27

物理化学中的数学

〔美〕R. G. 莫蒂默 著

廖沐真 周伟良 译

蔡大用 校



科学出版社

1987

内 容 简 介

本书是为化学专业大学生编写的数学课本。重点结合物理化学课程中有关计算化学的实际问题,扼要而系统地介绍了化学数学方法。全书共十一章。从数、变量和运算开始,以后逐章介绍函数和微分运算、积分、级数、多元函数微积分、微分方程、矩阵和群论、代数方程、实验数据处理、计算机程序(包括 BASIC 和 FORTRAN 算法语言)。各章均有习题和答案,书后有附录,其中有计算机程序。

本书可供化学、生物、医药学、环境科学和材料科学等有关专业的大学生、研究生、教师和科研工作者参考,也可作为化学数学的自学读本。

Robert G. Mortimer
MATHEMATICS FOR PHYSICAL CHEMISTRY
Macmillan, 1981

物理化学中的数学

〔美〕R. G. 莫蒂默 著

廖沐真 周伟良 译

蔡大用 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 2 月第 一 版	开本: 850×1168 1/32
1987 年 2 月第一次印刷	印张: 14 3/8
印数: 0001—4,500	字数: 375,000

统一书号: 13041·3420

本社书号: 4895·13—4

定 价: 4.00 元

译 者 的 话

物理化学是应用物理理论和方法解决化学问题的化学分支学科，系统地涉及大量而复杂的数学问题。电子计算机及其应用的飞速发展，大大促进这些数学问题的解决。数学及其计算方法在现代化学领域中已成为不可缺少的重要工具，并日益为化学工作者所重视。

《物理化学中的数学》是一本化学数学方法课本。但它的目的不仅仅限于为化学工作者提供必要的数学知识和技巧。当今化学正在从宏观到微观、从静态到动态、从群体统计行为到个别分子。由定性研究迅速向定量化研究的方向发展，与之相适应的数学及其算法不断出现。因此，化学工作者要想跟上各自研究领域的发展及其所用数学语言和计算方法的变化，就必须同时熟悉抽象数学和计算数学。本书的目的之一就是将化学数学方法及其计算机程序(结合物理化学中的计算化学专题)一起系统地介绍给化学工作者。特别是叙述了 BASIC 和 FORTRAN 两种算法语言及编写程序的技巧，为读者应用计算机解决化学中的数学问题打下良好基础。此外，对于研究近代化学十分重要的一种数学方法(群论)也作了介绍。该书简明扼要，叙述流畅，重点不在数学上的严格推导和证明，而在数学技巧的应用。结合物理化学的实例和习题贯穿全书，适于自学。各章均附有补充读物和综合性习题，对于理解和应用书中的概念和方法颇有帮助。鉴于目前国内计算化学书籍不多，特将本书译出，供化学、生物、医药学、环境科学和材料科学等方面的研究者以及大学有关专业教师、研究生和大学生参考，也可作为化学数学的自学读本。

限于译者的水平，译文中难免存在错误和不妥之处，恳切希望读者批评指正。

书中序言、第一、二、四、六、十和十一章由廖沐真译出，目录、第三、五、七、八和九章、附录以及习题答案由周伟良译出。原著中数处错误在译文中已作了勘正，不再一一注明。全书译稿经清华大学应用数学系蔡大用副教授审校，特致谢忱。

序 言

本书的目的是概括介绍大学物理化学课程中所需要的数学知识。虽然已有若干种基础物理化学课程，但它们都要求预先学习某些数学。然而，在近二十年来的物理化学教学过程中，我发现只是一小部分学生已掌握物理化学所需的全部数学内容，而大部分学生在应用他们的数学知识去解决物理化学问题方面仍需要进行一些训练。

我的第一位物理化学老师曾把物理化学说成是“物理化学家感兴趣的任何事情”。但更确切地说，物理化学是应用物理方法和理论解决化学问题的一个化学分支学科。因而，同其它化学分支学科相比，物理化学包括了更多的理论和数学内容，事实上，它包括了所有化学分支学科的理论基础。

大学生在学习物理化学入门课程时已具备各种各样的基础知识，故我不打算把本书的一部分写成熟知内容的复习，而把另一部分写成新材料的介绍。而是着意把全书写成一本读者通过自学就能掌握他所不熟悉的内容的教本。当然，任何一套这样的书仍然不能代替化学系大学生所要求的传统数学训练。为读者列出的例题和解答以及相应的习题贯通全书，并构成全书的重要组成部分。当学习本书的每一部分内容时，读者都应按照每一道例题的解，完成你碰到的每个习题。

本书前九章是围绕一系列的数学课题来编排的；第十章讨论实验数据分析所需的数学方法；第十一章扼要介绍用 BASIC 语言编写的计算机程序。对于几乎所有的本书读者而言，至少前四章的内容应该作为复习的内容，我在写其后各章时力图使读者可按需要以任意次序或抽出一段来学习。每章第一节（第一章除外）均包括一个教学目的的清单，读者据此即可决定是否需要学习

本章的内容。

本人期待这本书能有三个功用：(1) 为准备物理化学课程的人当作复习性材料或一些新课题介绍性材料；(2) 作为物理化学的补充教材；(3) 作为研究生和实际化学工作者的参考书。

R. G. 莫蒂默

目 录

第一章 数、数学和科学——本书引言	1
1-1 作者对读者的概要说明	1
1-2 数和度量	1
1-3 计量单位	6
1-4 怎样解答习题	9
第二章 变量和运算	13
2-1 引言	13
2-2 实数的代数运算	13
2-3 三角函数	16
2-4 对数	22
2-5 指数函数。双曲三角函数	25
2-6 向量。坐标系	27
2-7 复数	40
第三章 函数和微分运算	50
3-1 引言	50
3-2 函数	50
3-3 函数的导数	57
3-4 微分	61
3-5 关于导数若干有用的事实	63
3-6 高阶导数	66
3-7 极大和极小值问题	68
3-8 函数的极限。L'Hôpital 法则	70
第四章 积分运算	79
4-1 引言	79
4-2 函数的反导数	79
4-3 积分	82
4-4 不定积分。积分表	91

4-5	广义积分.....	93
4-6	几率分布和平均值.....	95
4-7	积分的解析法.....	101
4-8	积分的数值法.....	107
4-9	一个数值积分计算机程序.....	110
第五章	级数	118
5-1	引言.....	118
5-2	常数项级数.....	119
5-3	幂级数.....	126
5-4	Fourier 级数和其它函数项级数	132
5-5	级数运算.....	140
第六章	多自变量微积分	145
6-1	引言.....	145
6-2	微分和偏导数.....	146
6-3	变量的变换.....	151
6-4	若干有用的偏导数之间的关系式.....	154
6-5	恰当微分和不恰当微分.....	158
6-6	线积分.....	162
6-7	多重积分.....	167
6-8	向量导数算符.....	175
6-9	多元函数的极大和极小值.....	183
第七章	微分方程和物体的运动	193
7-1	引言.....	193
7-2	微分方程和 Newton 运动定律.....	193
7-3	谐振子, 常系数线性微分方程.....	196
7-4	可分离变量的微分方程.....	207
7-5	恰当微分方程.....	209
7-6	不恰当微分方程的积分因子解法.....	211
7-7	弦中之波, 偏微分方程.....	212
第八章	算符、矩阵和群论	222
8-1	引言.....	222
8-2	算符代数.....	223

8-3	对称算符.....	228
8-4	矩阵代数.....	236
8-5	行列式.....	244
8-6	群论基础.....	248
第九章	代数方程	262
9-1	引言.....	262
9-2	一个方程和一个未知数.....	262
9-3	方程的数值解法.....	269
9-4	联立方程。两个方程和两个未知数.....	273
9-5	两个以上未知数的联立方程.....	277
第十章	实验数据处理	289
10-1	引言	289
10-2	直接测量值的实验误差	290
10-3	随机误差的统计处理	292
10-4	数据处理和误差传递	301
10-5	作图法	305
10-6	数值数据的处理方法	312
第十一章	计算机程序	336
11-1	引言	336
11-2	计算机运算	336
11-3	BASIC 语言中的变量和运算	337
11-4	库函数	343
11-5	转向语句和循环	345
11-6	数组。向量和矩阵	351
11-7	字符串变量、常数和函数.....	355
11-8	输入和输出	357
11-9	编写和运行 BASIC 程序.....	368
11-10	BASIC 语言的其它特征.....	374
11-11	FORTRAN 语言	379
附录 1	物理常数	386
附录 2	导数简表	388
附录 3	简明不定积分表	391

附录 4 简明定积分表 395

附录 5 若干数学公式和恒等式 399

附录 6 无穷级数 402

附录 7 若干在被积函数中含有指数函数的积分 406

附录 8 若干有用的计算机程序 410

附录 9 常用对数 416

习题答案 419

索引 429

第一章 数、数学和科学——本书引言

1-1 作者对读者的概要说明

在过去的三四个世纪里，数学和科学是一起发展起来的，象 I. Newton 那样的一些科学家在这两方面都作出了伟大的贡献。然而，纯粹数学与应用数学之间似乎仍有一道鸿沟，前者是数学家们所关心的对象，后者则为物理学家、化学家和生物学家不可缺少的工具。

从本书的目录上看，这本书是按数学论题来编排的。然而，它并不是一部数学书。用训练有素的数学家的眼光看，严密性是极为重要的，但我并没有采取这种观点。对书中的数学概念和内容没有作过多的推演，也未强调数学系统之严密性，而是着力于应用这些概念和内容去解决在物理化学中所出现的问题。我们的目标当然不是取代微积分及其它数学的正规课程。

除了数学课程之外，物理化学往往是大学生所碰到的除了简单的代数和统计以外还要应用其它数学知识的第一门课程。在我本人第一次学习物理化学课程时，看到化学家在他们的工作中使用微积分，得知以数学形式表达的物理理论是整个化学学科的基础，对我来说似乎是一个新发现。不久之后，我便为自己正在同时学习化学和数学两门课而高兴。我希望读者在学习物理化学课程时也会有同样的感觉，并期望本书对读者有所帮助。

我打算把本书写成愈往下读，其内容会使读者愈感到新鲜。还打算把此书写成不必要要求读者从头至尾顺着读下来，而可以按照读者自己设想的次序来学习有关章节。

1-2 数和度量

我们可以把数划分为几个集合，能够表示实测物理量的数叫

做实数，实数包括从正无穷大到负无穷大的全部正、负数，其中一部分为整数， $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ，等等，另一部分称为有理数。有理数都是两个整数之商，例如 $\frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{37}{53}$ ，等等。当然，整数也都是有理数。还有一部分实数叫做代数无理数，包括某些有理数之平方根，某些有理数之立方根，等等，这些数不属于有理数。剩下的最后一部分实数叫做超越无理数，常常碰到的两个超越无理数，一个是圆周长与其直径之比值，即圆周率，叫做 π ，其数值等于 $3.141592653\cdots$ ，另一个是自然对数的底，叫做 e ，其数值等于 $2.718281828\cdots$ ，跟在给定位数数字之后的三点表明还有更多数字接在后面。无理数有这样的特点，如果你有一种办法可以找到一个无理数的准确数字，你永远找不到一位数在其后的所有余数均为零或者呈循环的形式。可是，对于一个有理数，总会出现这两种情况中的某一种¹⁾。

习题 1-1

取若干简单分数，例如 $\frac{2}{3}, \frac{4}{9}$ 或 $\frac{3}{7}$ ，将其表示为十进数，并找出各个数的全部非零数字或循环数字。 ●

化学家们制取数的最普遍用途是报告测量值。任一测定量几乎都不能完全准确地测知，除非要测的数是一个颇小的整数，因而给出测量值的可能准确度是个好办法。

例如，表示一个物体（比方说一根玻璃管）的长度特征，我们用米尺来测量它。我们将在第十章中讨论实验误差。在这里，假定认为我们的实验误差不大于 0.6mm 而测量值为 387.8mm 。

表达我们确信的玻璃管长度之最佳方式是

$$\text{长度} = 387.8 \pm 0.6\text{mm}$$

若由于某些原因我们不能同时说出可能误差时，那么无论如何也必须避免包括可能是错误的数字，也就是说，我们必须四舍五入这

1) 作者本人曾提过：二十世纪初期，在努力于简化处理这些无理数的过程中，印度国会就曾经通过一决议，规定该国从那时候起 π 应精确地等于 3。

个数。因为我们的误差比 1 mm 小一些,故准确值可能更接近于 388 mm 而不是 387 mm 或 389 mm,于是,我们说这个长度等于 388mm,并断定给出的这三位数字是有效的。这就意味着,我们认为给出的数字是准确的。假如我们把这个长度说成 387.8 mm,则最后那一位数是无效的,也就是说,这位数可能是错误的。

总是要避免写出那些无效的数字,当你进行包括多个测量值的计算时,总是要确定你的计算结果可能有多少位有效数字,并把计算结果四舍五入到该位数字的值。

当你把几个因子一起相乘时,一个好的经验规则是乘积之有效数字位数应与有效数字位数最小的因子相同。这个规则同样适用于除法。

例题 1-1

已知一个长方形的长为 7.78 m,宽为 3.486 m,试求该长方形的面积等于多少?

解

用一计算器计算 7.78m 和 3.486m 的乘积,得到 27.12108m^2 ,我们必须把此数四舍五入到 27.1m^2 。 ●

例题 1-2

计算例题 1-1 中的长方形可能的最小和最大面积,并确定该例题中的答案是否正确。

解

设给出的数只包含有效数字,可能的最小长度为 7.775 m,可能的最大长度为 7.785 m,宽度的最小可能值是 3.4855 m,最大可能值是 3.4865m,则长方形面积的最小值为

$$A(\text{最小}) = (7.775\text{m})(3.4855\text{m}) = 27.0997625\text{m}^2$$

而面积的最大值为

$$A(\text{最大}) = (7.785\text{m})(3.4865\text{m}) = 27.1424025\text{m}^2$$

要使得它们一致起来,我们应该把这两个数四舍五入到 27.1m^2 。例题 1-1 的结果是正确无疑了。 ●

加法和减法中有效数字的经验规则稍微不同:若使一位数字

是有效数字,则它必须在每一个加数或减数中都是有效数字。

例题 1-3

两个物体首尾相接,其中一物体长 0.783 m,另一物体长 17.3184m,求这两物体的总长度。

解

作加法运算

$$\begin{array}{r} 0.783 \text{ m} \\ 17.3184\text{m} \\ \hline 18.1014\text{m} \end{array}$$

上式最末数字 4 不是有效数字,因为最上面的加数小数点后第四位数字是未知数,仅当这第一个加数第四位数字为零,最末数字 4 就可以是有效数字了。我们必须把答案四舍五入到 18.101m. ●

有的人在计算过程的每一步都四舍五入处理无效数字,然而,如果计算中有好几步运算,则会引入“舍入”误差。合理的对策是在整个计算过程中至少保留一位无效数字,然后在最后的答案中四舍五入这位无效数字。

如果只有一个无效数字为 5,你就应该决定把它进到上一位有效数字还是把它舍到下一位有效数字。为了避免这个问题,通常是在计算过程中采用两位或多位无效数字,但也可能出现 50 或 500,必须对它们舍入,最好是始终保持一致,或者在所有情况下都向上舍入,或者总是向下舍去。

如果你进行的运算不是加法、减法、乘法和除法,也许会遇到确定有效数字的麻烦事情。如果取正弦、余弦和对数,等等,就有必要计算你在运算过程中用到的这些数值的最小值和最大值。然而,也可找到一些经验规则¹⁾。

习题 1-2

计算下列各式有效数字的真正位数。

1) Donald E. Jones, "Singnificant Digits in Logarithm Antilogarithm Interconversions", J. Chem. Educ., **49**, 753 (1972).

- a. $(37.815 + 0.00435)(17.01 + 3.713)$
- b. $625[e^{12.1} + \sin(30^\circ)]$
- c. 65.718×14.3
- d. $17.13 + 14.7651 + 3.123 + 7.654 - 8.123$ ●

科学记数法

若一个数最末一位或几位有效数字恰巧都是零，则在交往过程中就会发生问题，比方说，地球表面上有一段距离碰巧是 6300 千米(km)，也就是说，这距离是更接近于 6300 km 而不是更接近于 6299km 或 6301km，若你把这个距离按 6300km 值发表，大多数人并不以为其中的两个零是有效数字，而仅表明在这个数中小数点的位置，换句话说，人们会以为这个距离在 6250 和 6350 km 之间。如果要标明小数点的位置而引入若干个前导零，那么人们都公认这些都不是有效数字。因此，0.0000149 cm 是只用三位有效数字表示的一段距离。

上述信息交往过程中遇到的困难问题可借助科学记数法来避免，该方法把一个数表示为两个因子的乘积，其中一个因子是 10 的若干次幂，另一个因子是 1 和 10 之间的一个数，这样，上述地球表面那一段距离就应该写成 $6.300 \times 10^3 \text{ km}$ ，因为尾数中的零对于标定小数点是不需要的，故很清楚这个数值有四位有效数字。若是该数值仅有两位有效数字的话，那么就该写为 6.3×10^3 了。

如果要写出特小或特大的数值，用科学记数法是很方便的。例如，Avogadro 常数，即一摩尔物质所含的分子数目，写成 6.022×10^{23} 比写成 602,200,000,000,000,000,000 要容易得多，而一个电子所带的电荷数，写成 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 比写成 0.0000000000000000001602 C 要容易得多。

习题 1-3

用科学记数法表示下列各数值（假定各数字右端的尾数零均不是有效数字）。

- a. 0.000645
- b. 67,342,000.

- c. 0.000002
- d. 6432

1-3 计 量 单 位

在 1-2 节中我们提到过用一根米尺测量物体的长度，要是没有米(或其它长度单位)的标准定义，这样的测量就不可能了。科学和商业曾因缺乏准确定义的测量单位而困扰多年，这个困难由于一系列的准确计量和国际协议而大大地克服了。

国际上都接受的计量单位制叫做国际单位制，简称 SI，这就

表 1-1 SI 单位*

基本单位(具有独立定义的量)				
物理量	单位名称	符号	定 义	
长度	米	m	真空中某条 ^{86}Kr 光谱线波长的 1,650,763.73 倍.	
质量	千克	kg	存放在国际度量衡局的一个铂-铱合金圆柱体的质量.	
时间	秒	s	铯原子某一发射 9,192,631,770 周辐射的时间.	
电流	安培	A	自由空间中流过间距为 1m 的两条平行导线,而每米导线产生 $2\times 10^{-7}\text{N}$ 力的电流的大小.	
温度	开尔文	K	绝对零是 0K,水的三相点是 273.16K.	
发光强度	坎德拉	cd	在 $10^{13}25\text{Nm}^{-2}$ 气压下,处在 Pt 凝固点温度的黑体从 $1/600,000\text{m}^2$ 表面垂直方向上发光强度.	
物质的量	摩尔	mol	与 0.012kg 的 ^{12}C 原子具有同样多的基本单位的物质质量.	
其它 SI 单位				
物理量	单位名称	物理量纲	符号	定 义
力	牛 顿	kg m s^{-2}	N	$1\text{N} = 1\text{kg m s}^{-2}$
能量	焦 耳	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$	J	$1\text{J} = 1\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
电荷	库 仑	A s	C	$1\text{C} = 1\text{A s}$
压力	帕斯卡	N m^{-2}	Pa	$1\text{Pa} = 1\text{Nm}^{-2}$
磁感应强度	特斯拉	$\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$	T	$1\text{T} = 1\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$ $= 1\text{weber m}^{-2}$
光通量	流 明	cd sr	lm	$1\text{lm} = 1\text{cd sr}(\text{sr}$ $= \text{steradian})$

* Robert A. Alberty and Farrington Daniels, "Physical Chemistry", fifth edition, p. 662, John Wiley and Sons, New York, 1979.