CHAOCANG HUAXUE JIANGZUO · HUAXUE ZHONG DE SHUXUE

化学中的数学

〔日〕铎木启三 著

梁慧姝 郝雷 译

朝仓化学讲座第21卷

上海教育出版社

〔日〕 铎木启三 著

朝仓化学讲座21

化学中的数学

梁慧姝 郝 雷 译
刘 凤 璞 校

上海教育出版社

鐸木啓三　著
朝倉化学講座 21
化学における数学
朝倉書店出版，1984年5月第1版

化学中的数学

〔日〕铎木启三　著
朝仓化学讲座 21
梁慧姝　郝　雷　译
刘　凤　璞　　校

上海教育出版社出版
（上海永福路123号）
新华书店上海发行所发行　祝桥新华印刷厂印刷
开本850×1156　1/32　印张4.75　字数99,000
1986年2月第1版　1986年2月第1次印刷
印数 1—2,600 本

统一书号：7150·3489　　定价：1.00 元

内容提要

化学数学研究的对象主要是原子、分子等，这就要涉及很多离散数据．本书是研究离散内容的化学数学，一般化学数学中讲的连续函数，本书不再叙述．本书的内容涉及概率论和数理统计、集合论、群论等，最后还简略介绍复变函数、图论、电子计算机在化学上的应用等方面的知识．

本书供高等院校化学专业的教师和高年级学生阅读参考．

代　序

鲍林(Linus Pauling)是活跃在本世纪前半期到后半期的一位最伟大的科学家. 他真正开始钻研化学,可以看做是在加里福尼亚工科大学的诺易斯(A. A. Noyes)指导下那段时间. 这位前途有为的青年,在这里最初的任务是解答诺易斯和薛利尔的名著《化学原理》(Noyes and Sherill "Chemistry Principles")中的习题. 该书的特点是解说少、习题多. 据鲍林回忆,他在1922年夏,每晚都从事这项工作,才解答完了所布置的全部习题. 该书的习题都是经过精选的,这些演算对他本身的提高也是很大的.

化学方法论只靠读书是学不到手的,只有动手才能得到真正深入地理解. 1920年代的鲍林的情况似乎也能证实这一点.

英国著名的有机化学家鲁宾逊(Sir Robert Robinson)曾说,从前的化学是叙述性的科学,是靠记忆的学问. 现在,它已发展成为有完整体系的严密科学. 所以,化学也同物理一样,解题是重要的. 但是化学应该有与物理形式不同的习题,尤其是有机化学的习题更有独特的风格.

特别重视解题是本讲座的特点. 但本讲座里的习题不是象一般习题集里见到的那样,单纯培养计算技能,或者只为了整理教科书上的知识. 化学的基本方法论,目的是掌握最有用的方法论,来学习飞速发展的化学科学.

本讲座是活跃在日本化学界第一线的代表性的各位科学家们提出来的各专业领域里最重要的化学见解和研究方法. 用头脑记

忆的知识容易遗忘，而亲身体验过的知识才能长期保存下去. 最后，希望各位读者利用这个讲座真正地学好化学.

编 者

1971年2月

前　　言

在化学中已经用的或今后将要用的数学中，本书研究的主要是那些以离散的对象为主的数学．连续函数的数学，已被广泛地运用着，今后还要继续用它，但是由于份量过多，并且还有专为化学工作者编写得很好的一些书．因此，在这方面本书没有作什么补充．

相反，这里讲的化学课题，是以原子或分子作为对象的，因此离散的内容很多，但是这方面还没充分进行数学的研究．在已经开始用计算机来处理离散数据的今天，我认为对于化学来说，要发展的数学，正是这种处理离散对象的数学．

现在这方面的应用，正在继续不断地涌现，虽然不能把它们全部搜罗无遗，但是，要尽量地把它们的基础部分或者认为可能成为基础的部分包括进来，至少要求对所应用的数学能够分清它们是属于数学的哪个分支．希望读者在此基础上参阅有关的数学或应用数学的书籍。

著　者

1974 年 4 月

译者的话

«化学中的数学»是日本朝仓书店1974年出版的一套化学讲座中的一卷.

本书的内容有两个鲜明的特点. 一是它着重讲述离散数学的知识,例如,平均、分布、母函数、差分方程、集合和群,并且在附录中介绍现代数学中的一些重要理论,如突变理论、图论等,以及电子计算机在化学研究中的应用. 这些数学知识是现在研究化学理论和应用不可缺少的工具,但以往为化学研究所写的许多数学书籍,却很少涉及这方面的内容. 二是本书在讲述数学理论的时候,都是密切结合化学的有关事例进行阐述的.

本书第一、二章由郝雷译,其余部分由梁慧姝译. 全书由东北师大数学系副教授刘凤璞同志校订. 由于我们的水平所限,译文中不妥之处在所难免,敬希读者指正.

译 者

1984 年 11 月于长春

目　　录

第 1 章　平　　均

拉瓦锡(Lavoisicr)以来很长时间，大部分化学测定是原子或分子集团的平均值的测定．即使在现在，化学处理的数值通常是某种意义下的平均值．因此，平均值的研究是化学数学的基本课题之一．

§1. 平均的种类

我们知道，平均的种类有算术平均 A、几何平均 G 和调和平均 H 等．

$$A=\frac{(a_1+a_2+\cdots+a_n)}{n}=\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}a_\nu$$

$$G=(a_1a_2\cdots a_n)^{1/n}=\left(\prod_{\nu=1}^{n}a_\nu\right)^{1/n}$$

$$H=\left\{\frac{(a_1^{-1}+a_2^{-1}+\cdots+a_n^{-1})}{n}\right\}^{-1}=\left(\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}a_\nu^{-1}\right)^{-1}$$

这些式子可以用下列通式表示．

$$M_r=\left\{\frac{(a_1^r+a_2^r+\cdots+a_n^r)}{n}\right\}^{1/r}=\left(\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}a_\nu^r\right)^{1/r}$$

$$A=M_1,\quad G=M_0,\quad H=M_{-1}$$

确切地说，G 的定义是 $G=\lim\limits_{r\to 0}M_r$．就是在 $r=0$ 的附近，

$$a_\nu^r=\exp(r\ln a_\nu)=1+r\ln a_\nu+\frac{(r\ln a_\nu)^2}{2!}+\cdots$$

取到它展开的第 2 项

$$M_r=\left\{\frac{1}{n}(1+r\ln a_1+1+r\ln a_2+\cdots+1+r\ln a_n)\right\}^{1/r}$$
$$=\left\{1+\frac{r}{n}(\ln a_1+\ln a_2+\cdots+\ln a_n)\right\}^{1/r}$$
$$=\left\{1+\frac{r}{n}\ln(a_1a_2\cdots a_n)\right\}^{1/r}$$
$$=(1+r\ln G)^{1/r}$$

这里，取 $r\to 0$ 的极限

$$M_r=\exp(\ln G)=G$$

算术平均*最常用，因此常常简写如下：

$$\bar{a} \quad 或者 \quad \langle a\rangle$$

使用这个符号时，

$$A=\langle a\rangle,\quad H=\langle a^{-1}\rangle^{-1}$$

M_2 常出现在物理化学中，叫做均方根．气体分子的速度 v、混和物的偶极矩 μ 的

$$\langle v^2\rangle^{1/2}、\quad \langle \mu^2\rangle^{1/2}$$

等都是．

其次，几何平均也可以表示如下．

$$\ln G=\frac{1}{n}\sum_{\nu=1}^{n}\ln a_\nu=\langle\ln a\rangle$$
$$\therefore\quad G=\exp\langle\ln a\rangle$$

exp 跟 ln 是反函数(逆算子)的关系．M_2 中的 1/2 次方是平方的反函数．几何平均 G 的式子的 -1 次方是本身的反函数．因此，一般可以设 f^{-1} 是 f 的反函数，则

$$f^{-1}\langle f(a)\rangle$$

是某种平均．例如：

$$\arcsin\sqrt{\langle\sin^2 a\rangle}$$

也是 a 的平均的一种．

* 高分子的分子量叫做数平均．同位素的混和物的元素的原子量，也是这种平均．

§2. 加 权 平 均

加权平均，原本是为了计算方便而使用的. 以算术平均的例子来说，在计算下式时，

$$\langle a\rangle=\frac{1}{n}\sum_{\nu}a_{\nu}$$

Σ 中的值是相同的，例如 a_{μ} 出现几次，不必把它一个一个相加，而是数出它的个数 n_{μ}，变成 $n_{\mu}a_{\mu}$ 这样的乘法. 结果变成*

$$\langle a\rangle=\frac{1}{n}\sum_{\mu}n_{\mu}a_{\mu}=\frac{\sum\limits_{\mu}n_{\mu}a_{\mu}}{\sum\limits_{\mu}n_{\mu}}$$

这里，n_{μ} 是取 a_{μ} 的平均时的必须乘上的权(weight). 一般，取 a_{μ} 的平均时，必须乘 w_{μ} 这种权，因此有**

$$\langle a\rangle=\frac{\sum\limits_{\mu}w_{\mu}a_{\mu}}{\sum\limits_{\mu}w_{\mu}}$$

必须乘什么权，是由为什么目的而使用平均或表示什么现象的平均来确定的. 前面已出现的气体分子速度 v 的均方根，据此来研究，在取 v 的平均时，可以看作为加上 v 这个权.

[例] 同位素的混和物所确定的原子量，是哪种平均呢？试比较一下，测定标准状态气体的重量的方法和测定已知原子量的其他元素在化合物中的重量百分比方法.

[解] 特别巧合，两者都是

$$\langle M\rangle=\frac{\sum\limits_{\mu}n_{\mu}M_{\mu}}{\sum\limits_{\mu}n_{\mu}}$$

这里，M 是原子量，μ 是同位素种类的号数，n_{μ} 是第 μ 号的同位素

---

* 这里常常弄错. 因为必须用 Σn_{μ} 除，所以是用 μ 的种类数来除的.

** 符号〈 〉是在比最初规定的扩大了的意义下使用的.

的原子数.

证明省略. 用完全相同论法, 渗透压、蒸气压下降、凝固点下降和沸点上升等, 根据跟分子数成正比的量的测定, 这些分子量的测定全是给出算术平均$\langle M\rangle$.

μ 的种类非常多, 当 μ 是连续变量时, 加权平均的式子用下列积分来代替.

$$\langle a\rangle=\frac{\int_{\mu} w'_{\mu} a_{\mu} d_{\mu}}{\int_{\mu} w'_{\mu} d_{\mu}}$$

积分的范围是 μ 可能变化的范围, 有时也可能扩展到无限远. 另外, 它的范围不限于一维空间, 有时也涉及到多元空间. 必须注意的是, 对应于前式的 w_{μ} 是 $w'_{\mu}d_{\mu}$. 当离散状态的 μ 取连续的整数值, 使它用连续变量进行逼近时, 就有 $w_{\mu}=w'_{\mu}$ 成立.

如果是隔一个的整数值, 则$(1/2)w_{\mu}=w'_{\mu}$. 而且, 当 w'_{u} 通过 μ 的全部区域都相等时, 就有

$$\langle a\rangle=\frac{\int a_{\mu} d_{\mu}}{\int d_{\mu}}$$

§3. 矩

设离散的变量 x 所出现的频率是 $F(x)$. $F(x)$ 往往要求如下的规范化(normalization).

$$\sum_{x} F(x)=1$$

这时, $F(x)$就表示出现的概率, 但不规范化的情形也不少. 概率这种研究方法, 常常依靠直观, 因此有时成为产生错误的原因. 在这种意义下, 避开规范化是保险的.

当 x 是连续变量时，把 $x \sim x+dx$ 区间的 x 出现的频率写成 $f(x)dx$. 这时的规范化是下面的样子.

$$\int_x f(x)dx=1$$

规范化对 $f(x)dx$ 给出的概率的意义跟前面相同.

这里，x 的平均值是

$$\langle x\rangle=\frac{\Sigma xF(x)}{\Sigma F(x)}$$

或者

$$\langle x\rangle=\frac{\int xf(x)dx}{\int f(x)dx}$$

这在前节的加权平均那里讲过. 如果被规范化的分母等于 1，可以省去.

一般，把 x^r 的平均叫做 r 阶矩(moment).

$$\mu_r'\equiv\langle x^r\rangle=\frac{\Sigma x^r F(x)}{\Sigma F(x)}$$

或者

$$\mu_r'\equiv\langle x^r\rangle=\frac{\int x^r f(x)dx}{\int f(x)dx}$$

$$\mu_0'=1, \quad \mu_1'=\langle x\rangle$$

也常常用平均值附近的矩. 那是把 x 的原点移到平均值时的矩. 即

$$\mu_r=\frac{\Sigma(x-\langle x\rangle)^r F(x)}{\Sigma F(x)}$$

$$\mu_r=\frac{\int(x-\langle x\rangle)^r f(x)dx}{\int f(x)dx}$$

$$\mu_0=1, \quad \mu_1=0$$

在经常使用的二阶矩中

$$\sigma^2 \equiv \mu_2 = \frac{\Sigma(x-\langle x\rangle)^2 F(x)}{\Sigma F(x)}$$

$$\sigma^2 \equiv \mu_2 = \frac{\int (x-\langle x\rangle)^2 f(x)\,dx}{\int f(x)\,dx}$$

这个 μ_2 的平方根 σ 具有和 x 相同的维，σ 叫做标准差 (standard deviation)，σ^2 叫做方差.

由定义的式子立即得到

$$\sigma^2 = \mu_2' - (\mu_1')^2$$

对它使用平均的符号，得到

$$\sigma^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

x 不是标量而是若干变量的组（向量）时，上述关系照样可以使用. 试看三维的例子. 设变量是 x、y 和 z. 一阶矩是($\bar{x}$、$\bar{y}$、$\bar{z}$)这种向量. 如果分布是在三维空间分布着的质量分布，一阶矩就表示质心的位置.

有关平均向量的二阶矩有下列 6 种，

$$\mu_{yz} = \overline{(y-\bar{y})(z-\bar{z})} = \mu_{zy} = \overline{yz} - \bar{y}\bar{z}$$

$$\mu_{zx} = \mu_{xz} = \overline{zx} - \bar{z}\bar{x}$$

$$\mu_{xy} = \mu_{yx} = \overline{xy} - \bar{x}\bar{y}$$

$$\mu_{xx} = \overline{(x-\bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

$$\mu_{yy} = \overline{(y-\bar{y})^2} = \overline{y^2} - \bar{y}^2$$

$$\mu_{zz} = \overline{(z-\bar{z})^2} = \overline{z^2} - \bar{z}^2$$

这些总称为方差张量.

§4. 平均的性质

这里仅谈谈平均具有的性质中最重要的部分，