高等学校教学用书

专业化学
应用数学

胡龙桥 编

南开大学出版社

高等学校教学用书

专业化学应用数学

胡 龙 桥　编

南开大学出版社

1986年　天津

内容提要

本书是为深入学习专业化学课程提供必需的数学工具而编写的。内容包括偏微分方程初步、线性代数、概率论与群论初步等四部分，每部分均附有相应的习题与答案。可作综合大学、师范院校化学专业与工科院校有关专业试用教材，也可供工程技术人员与有志于自学大学专业化学课程的广大读者参考。

专业化学应用数学
胡龙桥　编

南开大学出版社出版
（天津八里台南开大学校内）
新华书店天津发行所发行
天津静一胶印厂印刷

1986年7月第1版　1986年7月第1次印刷
开本：787×1092　1/32　印张：12
字数：256千　印数：5000
统一书号：13301.25　定价：~~1.98~~ 2.00

序

任何事物都有质和量两个方面。定量化是科学技术先进性的一个重要标志。一般说来，某门学科越先进、越深刻，它对定量化的要求也越高。近二、三十年来，化学的发展非常迅速，许多化学文献中广泛使用现代数学；一些化学工作者常因数学基础不够而感到困难。看来，为了培养高水平的科学人材、加强数学基础的训练势在必行，只满足于七十年代高等数学教学计划中的内容是不够的。有鉴于此，南开大学化学系增设了指定选修课——“专业化学应用数学”，在已念过相当于樊映川等编《高等数学》的基础上，选讲一些为学习专业化学与化工所必需的数学内容。这本书就是将此选修课的讲稿修改、扩充而成的。它填补了目前化学与化工专业缺乏适当专业化学当中需要的应用数学教材的空白。

作者胡龙桥同志多次讲授过这门课程，取得了较好的教学效果，得到化学系师生的肯定和好评。本书包括偏微分方程、线性代数、概率论与群论四部分，这些是每一位现代化学工作者所必需了解的。由于这门课只开半年，学时不多，所以内容自然不可能很全面和很深入。但本书力求符合少而精的原则，而且叙述比较清楚，简明扼要，针对性强，着重讲解在化学中有用的数学方法，易为读者所接受。书中还有一些结合化学的例子，这有助于增加化学化工读者的亲切感。我们希望，对有志于深造的人来说，本书不仅可以扩充

他们的数学知识，提高数学能力，而且将成为继续深入探讨现代化学、化工和数学的一个良好的前导。

王梓坤

1984.7.9.

编者的话

近来，随着数理等基础学科的飞速发展和对化学的不断渗透，使化学研究在深度与广度上均发生了根本的变化，综观之，当代化学研究的趋势是：

(1)从宏观层次逐渐深入到了微观层次；

(2)从定性阶段逐渐转入到了定量阶段；

(3)从纯实验学科逐渐发展为实验、理论计算双管齐下的分子设计和材料设计。

为了尽快实现我国科学现代化赶超世界先进水平，化学系本科学生除了掌握近代的化学实验技术外，还必须具有广泛的数理知识。这是形势发展的需要，是当前知识迅速更新的需要。本教材是在多年教学实践的基础上编写的，其目的是为给学生深入学习专业化学课程打下必要的数理基础。

本书编写过程中，承王梓坤教授，郑仲三、赖 学 坚 同志，廖代正、赖成明副教授，薛行雄、李桂萍同志认真审阅了本稿并提出了很多宝贵意见。同时，得到了化学系与数学系领导的大力支持，特此表示衷心的感谢。

限于编者的水平和经验，由于时间仓促，书中可能存在不少缺点和错误，敬请读者批评和指正。

胡龙桥

于南开大学1984.8.

目　录

第一部分　偏微分方程初步

第二部分 线性代数

第三部分　概率论

第四部分 群论初步

第一部分 偏微分方程初步

§1 定义与例子

在生产实践和科学实验中遇到的许多物理过程和化学过程，其中变量间的关系可用一个包含有未知函数的偏导数的方程来表示，我们称这样的方程为偏微分方程。例如：

描述弦振动现象的弦振动方程为

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=a^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+f(x,t)\ ,\ \text{其中} u=u(x,t)\ ;$$

描述热传导现象的热传导方程为

$$\frac{\partial u}{\partial t}=a^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right),$$

其中$u=u(x,y,z,\ t)$；

描述稳定现象的拉普拉斯方程为

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}=0,\ \text{其中} u=u(x,y,z)\ ;$$

化学中类氢离子体系的薛定谔方程为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{ze^2}{r}\right)\psi=0,$$

其中ψ为波函数，E为体系能量，μ为电子质量，ze为核电

荷，γ为原子核和电子间的距离，$\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$，h为普朗克常数。

上述四种方程在物理和化学中是最常见和最重要的方程。

偏微分方程的应用范围极为广泛，这里我们主要讲述一些简单的典型方程。一方面这些方程很好地描述了一些基本的物理现象和化学现象，能解决一些重要问题，另一方面通过这些问题的研究，可以掌握一些最基本的方法，以便探讨新的问题。

现在介绍几个术语。在偏微分方程中出现的未知函数的偏导数的最高阶数称为**方程的阶**。若在方程中仅含有未知函数及其各阶偏导数的一次项，则称此方程为**线性偏微分方程**。若仅未知函数的最高阶偏导数是线性的，则方程称为**拟线性的**。凡不是线性的方程，就称为**非线性的**。在线性方程中，若未知函数及其各阶偏导数的系数都是常数，则此方程称为**线性常系数偏微分方程**。如上述的四个方程都是二阶线性常系数偏微分方程。对于线性方程，若方程中含有非零的自由项（与未知函数无关的项）称为**非齐次方程**，自由项恒等于零的方程称为**齐次方程**。又如（为简便起见，通常把$\dfrac{\partial u}{\partial x}$、$\dfrac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}$…分别记为$u_x$、$u_{xy}$…）。

$u_{xx}+xu_y=y$　（是二阶线性非齐次方程）；

$u_x^2+u_y^2=u$　（既非线性也非拟线性方程）；

$xu_x+yu_y+\sin u=e^y$　（是一阶拟线性方程）；

$yu_{xx}+u_{xy}+u\sin x=0$（是二阶线性齐次方程）；

在实际应用中，二阶线性偏微分方程是最重要的。

§2 波动方程

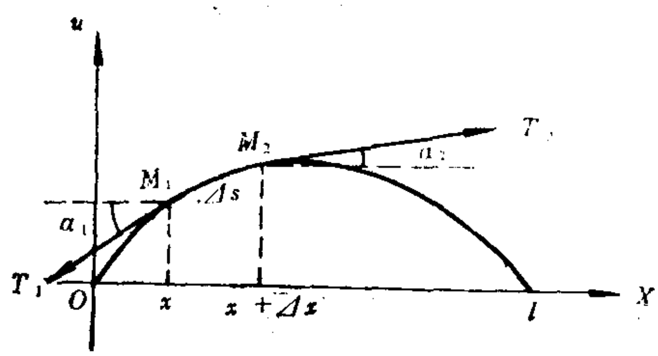
在物理、化学中有一类所谓振动和波的现象，如弹性波、光波、电磁波等等，虽然各有其特殊规律，但有一个某性——波动，所以在数学上均能用波动方程来描述，其运动规律最简单的一维波动方程的例子是著名的弦振动方程。

§2.1 一维波动方程——弦振动方程的建立

设有一根拉紧着的均匀、柔软而有弹性的弦，长为l，两端钉在o，l两点。当它在平衡位置附近作垂直于ol方向的微小横振动时，求这弦上各点的运动规律。

这里所谓柔软和弹性是指弦不抵抗弯曲，即弦随着力可以任意弯曲。这样，弦上的张力就总是沿着弦的切线方向。我们还假定弦的任何一段都不伸长。这样，任何一段弦的两端所受的张力大小必相等，即弦上各点处的张力大小是一常数。再假定弦的重量比弦的张力要小得多。这样，就可以略去重力的作用。所谓弦的振动微小，不但指位移很小，而且也指$\frac{\partial u}{\partial x}$很小，以致在推导方程时，可略去$\frac{\partial u}{\partial x}$的平方以上的高次项。

为了分析弦上各点受力情况，列出运动方程。弦的平衡位置取作X轴，原点在弦的一端，选择坐标系如图（1.1），并以$u(x, t)$表示弦上x点在时刻t沿垂直于X轴方向的位移。



图（1.1）

在弦上任取一小段弧$\overset{\frown}{M_1M_2}$。则

$$\Delta S=\int_x^{x+\Delta x}\sqrt{1+u_x^2}\,dx\approx\int_x^{x+\Delta x}dx=\Delta x.$$

故可以认为$\overset{\frown}{M_1M_2}$的弧长$\Delta S=\Delta x$。我们用T表示张力的大小，显然$T_1=T_2=T$，则T_1和T_2在u方向的分力大小分别为$-T\sin\alpha_1$和$T\sin\alpha_2$。设$F(x,t)$是垂直于X轴的外力的线密度，即单位弦上的荷载，则作用在$\overset{\frown}{M_1M_2}$弧上在u方向的外力为$F(x,t)\Delta x$，并设弦的密度为ρ，依牛顿第二定律有

$$T\sin\alpha_2-T\sin\alpha_1+F\cdot\Delta x=\rho\cdot\Delta x\cdot u_{tt}.$$

因为$\mathrm{tg}\,\alpha=u_x$，故

$$\sin\alpha_1=\frac{\mathrm{tg}\,\alpha_1}{\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\alpha_1}}=\frac{u_x}{\sqrt{1+u_x^2}}\approx u_x(x,t).$$

同理

$$\sin\alpha_2 \approx u_x(x+\Delta x,\ t),$$

代入前式就有

$$T[u_x(x+\Delta x,t)-u_x(x,t)]+F\cdot\Delta x=\rho\cdot\Delta x\cdot u_{tt}.$$

两边同除Δx后，再令$\Delta x\to 0$，则得到

$$Tu_{xx}+F=\rho u_{tt}.$$

令 $a^2=\dfrac{T}{\rho}$, $f(x,t)=\dfrac{1}{\rho}F(x,t)$，得

$$u_{tt}=a^2u_{xx}+f(x,t) \qquad (2.1)'$$

这就是弦的强迫横振动方程。它是二阶线性非齐次方程。若没有外力，即外力消失，则得到弦的自由横振动方程

$$u_{tt}=a^2u_{xx}. \qquad (2.1)$$

这是一个二阶线性齐次方程。$f(x,t)$ 即为自由项。上述方程是一维情形下的波动方程。

不仅是弦振动，还有其它的一些物理问题也可以归结成上述的偏微分方程。这就是说，同一个方程所描述的不只是一种，而是一类物理现象，因而对一个方程所得到的结果可以用来解释一类物理现象。

§2.2 定解条件的提出

对于一个偏微分方程来说，如果存在一个函数u 具有所需要的各阶连续偏导数，将它们代入方程时能使方程成为恒等式，则称这个函数为**该方程的解**。

微分方程列出以后，目的就是要求出它的解。为了知道弦振动情况，就需要求出相应的弦振动方程的解。仅仅有了方程还不足以完全确定方程的解，或者说还不足以完全确定具体的过程，因为具体的物理、化学等过程还与其初始状态

以及边界所受的外界作用有关。因此，必须找出一些补充条件，用以唯一地确定该过程。

在上述弦振动问题中，弦的两端被固定在o，l两点，因此，横振动的位移为零。所以，$u(x,t)$ 就应该满足条件：

$$u(0,t)=0,\ u(l,t)=0,\quad (t\geqslant 0)\ .$$

我们称之为**边界条件**或**边值条件**。

又设弦在初始时刻$t=0$时的位置与速度分别为

$$u(x,0)=\varphi(x)\ ,\ u_t(x,0)=\psi(x)\quad (0\leqslant x\leqslant l)\ ,$$

我们称之为**初始条件**或**初值条件**。

一般说来，用以说明系统的初始状态的条件称为**初始条件**。用以说明边界上的约束情况的条件称为**边界条件**。对于边界条件，如果它的数学表达式的右端自由项为零，则称为**齐次的**，否则称为**非齐次的**。

边界条件和初始条件都称为**定解条件**。定解条件可以有各种形式，依不同的问题而定。方程加上定解条件就称为**定解问题**。若定解条件为初始条件，则称该定解问题为**初值问题**（或称为哥西问题）。若定解条件为边界条件，则称该定解问题为**边值问题**。既有初始条件也有边值条件的定解问题称为**混合问题**。

一个定解问题提得是否符合实际情况，当然必须靠实践来证实，然而从数学角度来看，可以从三方面加以检验。

（1）解的存在性，即看所归结出来的定解问题是否有解；

（2）解的唯一性，即看是否只有一个解；

（3）解的稳定性，即看当定解条件有微小变动时，解是否相应地只有微小的变动，如果确实如此，此解便称为**稳**