



化学问题



近代理论化学和实验化学的发展对数学提出了越来越高的要求，数学在化学中已成为不可缺少的重要工具。本文将介绍溶液混合问题的数学模型和放射性元素的指数衰减模型，衰减模型的一个典型应用是测定考古物的年代。



溶液混合问题

设有一容器装有某种浓度的溶液，以流量 v_1 注入浓度为 C_1 的同样溶液，假定溶液立即被搅匀，并以 v_2 的流量流出这种混合后的溶液，试建立容器中浓度与时间关系的数学模型。

设容器中溶液溶质的质量为 $x(t)$ ，原来的初始质量为 x_0 ， $t = 0$ 时溶液的体积为 v_0 。

在 Δt 的时间间隔内，容器内溶质的改变量等于流入溶质的数量减去流出溶质的数量，即：



$$\Delta x = c_1 v_1 \Delta t - c_2 v_2 \Delta t \quad (1)$$

其中 c_1 是输入溶液的浓度， c_2 为 t 时刻容器中溶液的浓度。

$$c_2 = \frac{x}{v_0 + (v_1 - v_2)t}$$

用 Δt 除(1)式两端，并令 $\Delta t \rightarrow 0$ 得：

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = c_1 v_1 - c_2 v_2 \\ x(0) = x_0 \end{cases} \quad (2)$$



用 Δt 除(1)式两端，并令 $\Delta t \rightarrow 0$ 得：

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = C_1 V_1 - C_2 V_2 \\ x(0) = x_0 \end{cases} \quad (2)$$

这就是混合溶液的数学模型。

这个模型不仅适用于液体，也适用于气体、固体。



范·梅格伦

伪造名画案



一、历史背景

第二次世界大战比利时解放后，荷兰保安机关开始搜捕纳粹分子的合作，他们从一家曾向纳粹德国出卖过艺术品的公司中发现线索，于1945年5月29日以通敌罪逮捕了一名三流画家H. A. Vanmeegeren，此人曾将17世纪荷兰著名画家Jan. Vermeer 创作的一批名贵油画盗卖给德寇。

可是，Vanmeergren被捕后，同年7月12日在狱中宣称，他从没出卖过荷兰利益，所有油画均是他自己伪造的，这件事在当时轰动了全世界，为了证明自己是一个高明的伪造者，他开始在牢房里作画，当画快要完成时，他又得悉通敌罪可能会改为伪造罪，为了逃避判决，他未将此画画完，并拒绝将画老化，以免留下罪证。



为了审理这一案件，法庭组织了一个由著名化学家、物理学家、艺术历史学家等多学科专家参加的国际专门小组（陪审团），科学家们采用了当时最为先进的科学方法，例如用X光射线透视，用化学分析方法分析颜料成分等等，终于在其中几幅画中发现了直到本世纪初才有的某些有机化合物（酚醛类人工树脂），判定出几幅画确系伪造，根据这些证据，Vanmeergren于1947年10月12日被宣告犯伪造罪，判刑一年，可是他在狱中因心脏病发作于1947年12月30日死去。



事情到此并未结束，其余的画究竟是不是赝品？事实上，在此之前有的画已被一些著名鉴定家认定是真迹，并以极高的价格被人买下了（如“在埃牟斯的门徒”），售价高达17万美元之巨，如何解释呢？专门小组当时解释为这些伪造品是Vanmeergren开始伪造时为成名而精心之作，当他有了杰作之后，志气消退了，后来泡制时就不用心了，这种解释不能使怀疑者感到满意，他们要求完全科学地、明确地来证明“在埃牟斯门徒”的确系伪造品，这一问题悬而未决，一直拖了20年，直到1976年，卡内基梅伦大学的科学家们才基本解决了这一问题。



二、原理

测定油画（还有岩石、化石等）材料年龄的原理的关键是本世纪初发现的放射性现象。

著名物理学家卢瑟夫（Rutherford）在本世纪初发现：某些“放射性”元素的原子是不稳定的，并且在已知的一段时间内，有一定比例的原子自然蜕变而形成新元素的原子，且物质的放射性与所存在的物质的原子数成正比。



记 $N(t)$ 为 t 时刻存在的原子数，则 $\frac{dN}{dt}$ 为时间内蜕变的原子数，因此有：

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (3)$$

其中 λ 是衰变常数， λ 越大，物质蜕变得越快。 λ 的量纲是时间的倒数。

物理学中常用半衰期 T 来衡量物质蜕变率，定义为给定数量的放射性原子蜕变一半所需的时间，为了通过 λ 来计算 T ，假设 $N(t_0) = N_0$ 于是得初值问题：

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = -\lambda N \\ N(t_0) = N_0 \end{cases} \quad (4)$$



其解为：

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda(t-t_0)} \quad \text{或} \quad \frac{N}{N_0} = e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (5)$$

由(5)两边取对数得：

$$-\lambda(t-t_0) = \ln \frac{N}{N_0} \quad (6)$$

如果 $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{2}$ ，则：
$$T = t - t_0 = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

许多物质的半衰期已测定，如碳—14，其 $T = 5568$ 年；
铀—238，其 $T = 45$ 亿年。



“放射性测定年龄法”的根据主要如下：由(6)解出：

$$t - t_0 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N}{N_0}$$

如果 t_0 是物质最初形成或制造出来的时间，则物质的年龄是 $\frac{1}{\lambda} \ln \frac{N}{N_0}$ 。大多数情形， λ 已知或能够算出，并且，易算出 N 的值。因此，只要知道 N_0 ，便可确定物质的年龄。然而这正是问题的难处，因为通常不知 N_0 ，不过，在某些情况下，或者间接确定 N_0 ，或者确定 N_0 的一些适当的范围，下面介绍油画间接确定 N_0 的方法。



三、有关化学知识

地壳中几乎所有岩石都含有少量铀，岩石中的铀蜕变为另一种放射性元素，而该放射性元素又蜕变为其他等等一系列元素，最后变为无放射性的铅。铀（半衰期为4.5亿年）不断提供这一系列中后面各种元素的来源，使得他们蜕变时就有后面的元素予以补充。

所有油画都含少量放射性元素铅-210 (Pb^{210}) 以及更少量的镭-226 (Ra^{226})。因为2000多年来画家所用的颜料铅白（氧化铅）中都含有这些元素。

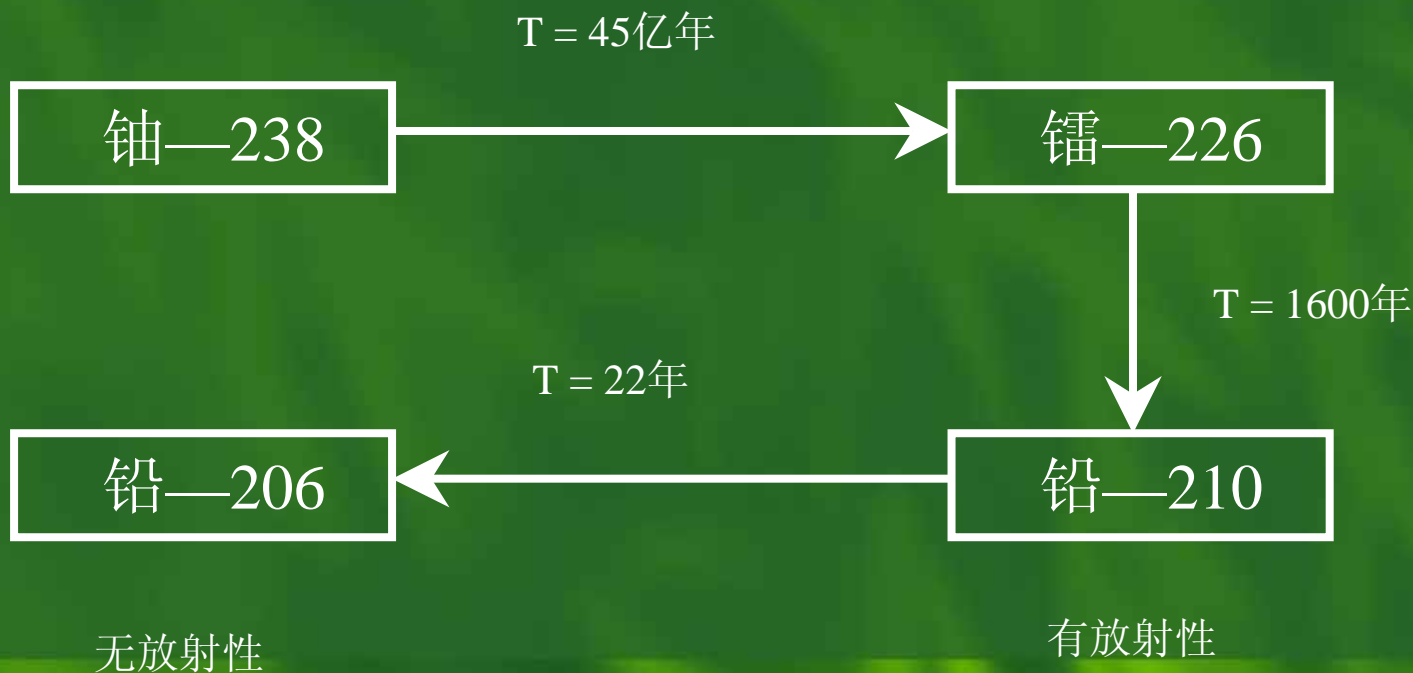


铅白是从金属铅制成的，而金属铅又是从铅矿石中化炼而成的，在这一化炼过程中，矿石中的 Pb^{210} 随金属铅一起提出，然而90~95%的镭及其蜕变后裔则随同其他废料成为矿渣而除去。这样， Pb^{210} 的绝大部分来源被切断，它便以22年的半衰期而迅速的蜕变，这个过程一直进行到铅白中的 Pb^{210} 同所余少量的镭再度处于放射性平衡为止，这时 Pb^{210} 的蜕变恰好被镭的蜕变所补足而得到平衡。



四、油画中放射性物质的含量

艺术家们应用铅白作为颜料之一，已达2000余年，铅白中含有微量的放射性铅—210 (Pb^{210}) 以及少量的镭—226 (Ra^{226}) 铅白又是铀系蜕变产生的，蜕变图如下：





当铅白从处于放射性平衡的矿石中提炼出来时， Pb^{210} 的绝大多数来源被切断，因而要迅速蜕变，直到 Pb^{210} 与少量镭再度处于放射性平衡，这时 Pb^{210} 的蜕变正好等于镭蜕变所补足为止。

通过以上分析我们可由油画中含 Pb^{210} 的含量来确定油画年龄，先建立 Pb^{210} 的数学模型，由于我们的目的是鉴定几幅不超过三百年的油画，为使模型简单，作如下简化，假设：

(1) 每克铅白中的镭在每分钟的蜕变率 $r(t)$ 为一个常数，因为镭的半衰期 $T=1600$ 年，时经 300 年左右，铅白中的镭至少还有原量的 90% 以上（利用微分方程法）。



(2) 钋的半衰期 $T=138$ 天容易测定，铅—210半衰期 $T=22$ 年，对要鉴别应有300年历史的颜料来说，每克铅白中钋每分钟的蜕变数与 Pb^{210} 的蜕变数相差极微，以至事实上无法区分，因而我们认为两者相等。

记 $y(t)$ 为 t 时刻每克铅白所含 Pb^{210} 的数量， y_0 为制造时刻 t_0 每克铅白所含铅—210的数量， r 为镭在每克铅白中镭—226在每分钟的蜕变量， λ 是铅—210的衰变常数，则油画中铅—210含量应满足：

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = -\lambda y + r \\ y(t_0) = y_0 \end{cases}$$



其解为：

$$y(t) = \frac{r}{\lambda} \left[1 - e^{-\lambda(t-t_0)} \right] + y_0 e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (8)$$

在式(8)中，由假设及 $y(t)$ 的可测性，只要知 y_0 ，便可以算出 $t - t_0$ ，从而可以确定油画的年龄，但 y_0 既不能直接测量，计算也有困难，下面来介绍解决这一问题的方法。

五、鉴别油画年龄的方法



要区别17世纪的油画和现代的赝品，可根据下述简单事实，如果颜料的年头比起铅的半衰期22年长的多，那么颜料中铅—210的放射性作用就几乎接近与颜料中镭的放射作用量，即两者每克铅白中每分钟蜕变的原子数因非常接近。另一方面，如果油画是现代作品，（大约20年左右），那么铅—210的放射作用就要比镭的放射作用量大的多。



因此，一般只要测的每克铅白中铅—210及镭的衰变率就能判定，因为如果是现代赝品，将(8)改写为：

$$\lambda y_0 = \lambda y(t)e^{(t-t_0)\lambda} - r(e^{(t-t_0)\lambda} - 1) \quad (9)$$

取 $t - t_0 = 300$ 年，可以算出铅白中铅—210的蜕变率 λy_0 (此时会大的出奇)，然后能分析发现原矿中含铀量是否合理。

由于矿中含铀量达2~3%已极罕见，而由铅—210单位时间蜕变的原子数来计算矿石中含铀量的方法也不难，只要铅白中铅—210每分钟蜕变超过3万个原子，就知矿石中含铀量超过4%，就判定出必为赝品。



卡内基 · 梅伦大学的科学家们用这种方法测得要鉴定的几幅画数据如表（按每克铅白每分钟计算）：可判定前4幅均为赝品。

| 油画名称 | 钋—210 蜕变 原子数 | 镭—226蜕变 原子数 |
|----------|-----------------|----------------|
| 在埃牟斯的门徒 | 8. 5 | 0. 8 |
| 濯 足 | 12. 6 | 0. 26 |
| 看乐谱的女人 | 10. 3 | 0. 3 |
| 演奏曼佗罗的女人 | 8. 2 | 0. 17 |
| 花边织工 | 1. 5 | 1. 4 |
| 笑 女 | 5. 5 | 6. 0 |

例如第一幅画，由式(9)，取 $t - t_0 = 300$ ， $\lambda = \frac{\ln 2}{22}$ ，
则 $\lambda y_0 = 98050$ 。这个数远远超过3万，所以这副画必为
现代仿制品。



但最后两幅都不可能是现代的伪制品，因为对于这两幅画，钋—210和镭—226非常接近于放射性平衡，而这种平衡在取自19世纪和20世纪的油画的任何样品中都观察不到。



利用放射性原理，还可对部分文物的年代进行测定。如对有机物（动、植物）遗残，考古学上目前流行一种碳—14测定法，其基本原理是由于大气层长期受宇宙线连续照射，空气含有微量的中子，它们和空气中的氮结合，形成放射性碳—14（记为 C^{14} ），当有机物存活时，它们的机体通过新陈代谢与外界不断进行物质交换，使体内 C^{14} 处于放射性平衡中，一旦有机物死亡，这种新陈代谢即刻终止，放射性平衡便遭破坏，因而通过对比测定，可以估计它们生存的年代，例如1950年在巴比伦发掘出一根刻有Hanmuranbi（汉漠拉比）王朝字样的木炭，经测定 C^{14} 衰减数为4.09个/每克每分钟，新砍伐烧成的木炭中 C^{14} 衰减数为6.68个/每克每分钟，已知 C^{14} 的半衰期为5568年，由此可推出该王朝约存在于3900~4000年之前。