

北京大学 百年化学经典

化学卷

中国科学技术
|
经·典·文·库

统计力学 及其在物理化学中的应用

唐有祺 著



科学出版社
www.sciencep.com

中国科学技术经典文库
北京大学百年化学经典

统计力学及其在 物理化学中的应用

唐有祺 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书针对一般物理化学工作者的基础和需要阐述了统计力学的原理和方法,并系统地介绍了统计力学在物理化学领域中的各项应用.全书分为十四章.从介绍玻耳兹曼分布定律的第一章到沟通热力学与统计力学的第五章以及交待系综原理的第十章是全书中阐述统计力学原理和方法的部分.而其余八章分别介绍统计力学在平衡常数、速度常数、绝对熵、简并气体、不完全气体、稠密气体和液体、晶体和正规溶体等方面的应用.为了帮助和引导读者学习,还附了三百多个习题.

本书可以作为需要物理化学基础知识较多的化学工作者和其他科学工作者学习统计力学的入门书.

图书在版编目(CIP)数据

统计力学及其在物理化学中的应用/唐有祺著. —北京:科学出版社,2010
(中国科学技术经典文库·北京大学百年化学经典)

ISBN 978-7-03-027349-9

I. ①统… II. ①唐… III. ①统计力学-应用-物理化学 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 076822 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏主印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1964 年 5 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2010 年 5 月第四次印刷 印张: 29 1/2

印数: 44 161—45 660 字数: 497 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《北京大学百年化学经典》序

——传承与创造

大学是继承、传播、探求和创造知识的主要场所，通过知识的传承与发现来教育和培养人才，推动社会的发展与进步。图书是知识传承和发展的重要媒介。在北京大学纪念化学学科创立一百周年之际，科学出版社隆重推出《北京大学百年化学经典》系列丛书，以示庆贺与纪念。

北京大学化学与分子工程学院（以下简称化学学院）的前身系 1910 年成立的京师大学堂格致科化学门，是时满清当局正尝试维新、推行癸卯新学制。1910 年 4 月 30 日，化学门招收了 7 名首届学生；1917 年开始招收研究生，首批共 14 人。1919 年，化学门正式更名为化学系。1952 年全国院系调整中，清华大学和燕京大学的化学系正式并入北京大学，成立新的北京大学化学系。1994 年更名为化学与分子工程学院。2001 年，原北京大学技术物理系的应用化学专业也融入到化学学院。

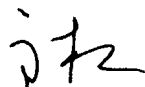
百年以来，北京大学化学学科走过了风风雨雨，始终站在中国化学教育和科学研究的前列，肩负着培养化学人才的重任。历经民国时期的初奠基石，抗战时期的艰苦奋斗，建国初期的调整发展和改革开放后的华章新谱，一代又一代的北大化学人默默耕耘，取得了累累硕果。北京大学化学学科在过去的一个世纪里培养了近 15 000 名专业人才，其中本科生约 12 000 名，硕士生约 1600 名，博士生 1000 余名。他们在国内外各行各业中为科学进步和社会发展做出了自己的贡献。

这套《北京大学百年化学经典》选编了北大化学前辈和同仁新中国成立以来在科学出版社出版的十部著作进行再版。按照出版顺序，它们分别为：傅鹰编著《化学热力学导论》，唐有祺著《统计力学及其在物理化学中的应用》和《对称性原理》，冯新德著《高分子合成化学》，黄子卿著《电解质溶液理论导论》，高小霞等编著《电分析化学导论》，刘元方等著《放射化学》，张锡瑜等编著《化学分析原理》，徐光宪等著《稀土的溶剂萃取》，以及周其凤等著《液晶高分子》。

这些著述堪称经典，从一个侧面反映了北京大学化学学科发展历程，以及教学与科研相长、理论与实验并重、基础与应用共举的学术传统，也反映出前辈们潜心学术、一丝不苟和追求卓越的科学精神。如今是知识爆炸的时代，知识的更新日新月异，然而经过时间与学术考验的经典知识依然是我们创新知识的根基与出发点。阅读这些经典著作，我们可以领略到北大化学前辈与同仁们对于化学这一基础学科基本原理的系统归纳、分析梳理和深刻理解。

需要说明的是，该系列丛书选编的只是科学出版社出版过的部分经典著作，不包括新出版的若干重要著作和由其他出版社出版的著述。事实上，北京大学化学同仁百年来出版了许多教材与专著，在国内外形成了重要影响。在北京大学化学学科创立初期的 1914 年，第一任系主任俞同奎先生就主持编写了系列教材，包含《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》和《应用化学》，由北京大学出版部出版，是中国首批大学化学教材。20 世纪 50 年代以来，徐光宪先生的《物质结构》和邢其毅先生的《有机化学》等各种经典教材也影响了我国几代化学学子。

《北京大学百年化学经典》系列丛书的筹划出版得到了科学出版社的大力支持，我们衷心感谢参与丛书编辑出版工作的全体编辑人员为此付出的辛勤工作，同时祝愿北京大学化学学院在新的世纪里继往开来、再创辉煌！



北京大学化学与分子工程学院 院长
中国科学院院士
2010 年 4 月

绪 论

说得扼要一点,我们给本书提出的任务是,针对一般物理化学工作者的基础和需要来阐述统计力学的基本原理和方法,并系统地介绍统计力学在物理化学领域中的各项应用.下面我们将对这个任务所涉及的若干问题有所说明.

物理化学工作者为什么需要掌握统计力学的基本原理和方法呢?为了说明得简单明了,我们可以把物理化学的研究对象分成化学过程和化学物质的组成、结构与性能之间的联系这样两个方面.我们都知道,化学过程的阐明和推算最后都离不开那些能反映与过程有关的结构和机制的微观模型以及从微观模型来联系宏观现象的统计理论.而在揭示和阐明化学物质的组成、结构与性能之间的联系时,我们不论从物质的宏观表现来认识微观结构,或者从物质的微观结构来推测宏观性能,都会需要联系微观与宏观的统计理论.

那么,我们要在本书中阐述其基本原理和方法的统计力学又是一种怎样的统计理论呢?统计力学主要是关于物质体系平衡性质的统计理论.在统计力学中,物质体系是一个由大量按照一定的力学规律运动的分子和原子等组成和达成平衡的体系.根据分子和原子的运动及其规律,统计力学为体系的平衡态揭示了一系列具有普遍意义的统计规律和原理.在这些规律和原理中,也包括热力学的三个定律.而统计力学在揭示三个热力学定律的同时,还对规律性的根源作出了阐明.在这些统计规律和原理的基础上,统计力学还得出从分子和原子水平上的微观量的统计平均来推算体系平衡性质的统计方法.在这里,统计力学也已对热力学有所补充和提高.

我们知道,一个物理化学工作者一般首先是一个化学工作者.在综合大学中,物理化学专门组也是设在化学专业中的.这种情况本身是十分合理的.但在统计力学中,我们一般会遇到不少对化学工作者来说比较生疏和困难的物理概念和思路.因此,本书对如何针对物理化学工作者的基础来阐述统计力学的原理和方法,提得比较明确.

最后,我们要对全书内容的安排有一个轮廓的交代.从介绍玻耳兹曼(Boltzmann)分布定律的第一章到沟通热力学与统计力学的第五章以及交代系综原理的第十章是全书中阐述统计力学原理和方法的部分.而在其余八章中,我们对统计力学的原理和方法在平衡常数、速度常数、绝对熵、简并气体、不完全气体、稠密气体和液体、晶体以及正规溶体等方面的应用,进行了系统的轮廓的介绍.

目 录

第一章 玻耳兹曼分布定律.....	1
§ 1 麦克斯韦速度分布和气体分子的平动能分布	1
§ 2 晶体中原子振动能的分布	5
习 题.....	8
第二章 玻耳兹曼分布、最可几分布和平衡分布.....	12
§ 3 体系的分布及其微观状态数.....	12
§ 4 微观状态数最大的分布和玻耳兹曼分布.....	17
4-1 拉格朗日未定乘数法和斯透林公式	18
4-2 微观状态数最大的分布及其能级分布数公式	20
§ 5 最可几分布和平衡分布.....	22
习 题	26
第三章 平动子和简谐振子的配分函数	30
§ 6 平动子和简谐振子的配分函数计算.....	30
6-1 平动子的配分函数.....	30
6-2 简谐振子的配分函数和晶体的比热	33
§ 7 配分函数在相空间中的表达和计算.....	36
7-1 相空间	36
7-2 配分函数在相空间中的表达	39
7-3 在相空间中计算平动子和简谐振子的配分函数	40
7-4 相体积不变定理	41
§ 8 平动子和简谐振子体系的分布函数.....	44
8-1 三维平动子体系	45
8-2 在重力场作用下的气体	47
8-3 简谐振子体系	48
习 题	52
第四章 分子的配分函数	57
§ 9 双原子分子的运动和配分函数.....	57
9-1 双原子分子运动的分析	57
9-2 配分函数的析因子性质	61
9-3 双原子分子的转动配分函数	61

9-4 双原子气体的比热	66
§ 10 多原子分子的运动和配分函数	70
10-1 多原子分子的运动自由度和配分函数	70
10-2 刚性转子的配分函数	73
10-3 多原子分子的简正振动方式	78
§ 11 双原子和多原子气体的分布函数	85
11-1 配分函数的析因子性质在求算分布函数时的应用	85
11-2 在外电场作用下的极性气体及其分布函数	86
11-3 能级分布数和平衡常数	89
习 题	93
第五章 熵、自由能和自由焓函数	104
§ 12 熵的统计意义	104
12-1 熵函数和微观状态数之间的联系	106
12-2 散开效应	108
§ 13 体系的微观状态数和配分函数	108
13-1 抽取最大项法及其原理	109
13-2 定域子和离域子体系的微观状态数和配分函数	109
13-3 混合独立子体系及其微观状态数和配分函数	111
§ 14 孤立体系的熵增加原理及其热平衡、压力平衡和混合趋向	112
14-1 热平衡	113
14-2 压力平衡和混合趋向	116
§ 15 自由能和自由焓及其与等温体系的关系	119
15-1 自由能和自由焓减少原理及其与熵增加原理的关系	120
15-2 处理等温平衡的统计力学方法及其示例	124
习 题	130
第六章 平衡常数	137
§ 16 双原子气体反应	137
16-1 气体反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$	137
16-2 气体反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$	139
16-3 气体反应 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$	141
§ 17 同位素交换反应	143
17-1 同位素交换反应的特点	143
17-2 同位素交换反应在经典场合下的平衡常数	145
17-3 同位素交换的分离因子和量子效应	147
17-4 计算同位素交换反应平衡常数的典型方法和实例	149

§ 18 热力学函数 $\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$ 的计算和应用	154
18-1 热力学函数 $\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$ 的计算	154
18-2 从函数 $\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$ 求算平衡常数的实例	156
习 题	158
第七章 速度常数	167
§ 19 化学反应的基本过程及其分子碰撞理论	167
19-1 基本过程及其速度方程	167
19-2 速度常数和阿累尼乌斯方程	169
19-3 若干重要的双分子碰撞数公式及其推引	170
19-4 分子碰撞理论及其对阿累尼乌斯方程的诠释	177
§ 20 基本过程的过渡状态理论	179
20-1 反应物系的位能面及其反应坐标和过渡状态	179
20-2 过渡状态理论的基本假设及其速度常数公式	182
20-3 活化焓和活化熵	187
§ 21 双分子、三分子和单分子气体反应	189
21-1 双分子反应	189
21-2 三分子反应	193
21-3 单分子反应	196
习 题	206
第八章 绝对熵	215
§ 22 熵的各种来源和统计熵	215
22-1 平动子体系的绝对熵和萨古-太特洛德方程	215
22-2 气体的统计熵及其计算的实例	216
22-3 热熵和构型熵	220
§ 23 量热熵及其与统计熵的对比	225
23-1 量热熵及其测定	226
23-2 若干简单气体的量热熵及其与统计熵的对比	229
23-3 玻璃态及其残余熵	233
23-4 分子的阻障内旋转和熵	237
§ 24 热力学第三定律及其检验	241
24-1 奈恩斯特热定理及其背景	242
24-2 热力学第三定律的各种说法	244
24-3 热力学第三定律在物理化学中的验证和应用	246

习 题	249
第九章 简并气体	257
§ 25 玻色-爱因斯坦和费密-狄喇克气体	257
25-1 微粒的不可分辨性和两类量子气体	257
25-2 玻色-爱因斯坦气体及其分布公式	260
25-3 费密-狄喇克气体及其分布公式	262
25-4 两类量子气体的热力学函数	264
25-5 气体的简并	270
§ 26 光子气和电子气	274
26-1 空腔辐射	274
26-2 金属中的电子气	279
26-3 半导体中的电子和空穴	285
习 题	289
第十章 系综原理	294
§ 27 正则系综	294
27-1 正则系综和正则配分函数	294
27-2 正则配分函数和热力学函数	298
27-3 正则系综方法的检验和应用	299
§ 28 巨正则系综	301
28-1 巨正则系综和巨配分函数	302
28-2 巨配分函数和热力学函数	305
28-3 巨正则系综方法的检验和应用	307
§ 29 涨落	311
29-1 涨落和有关的基本公式	311
29-2 正则系综中的涨落	313
29-3 巨正则系综中的涨落	315
习 题	319
第十一章 不完全气体	328
§ 30 不完全气体的粗放统计处理	328
30-1 不完全气体的配分函数及其构型积分	328
30-2 不完全气体的第二维里系数	330
30-3 分子间相互作用的位能函数	333
§ 31 不完全气体的梅逸理论	337
31-1 集团排列、集团组合和集团分布	337
31-2 构型积分和集团积分	339

31-3 集团积分和不可约积分	343
31-4 不完全气体的状态方程和热力学函数	344
习 题	348
第十二章 稠密气体和液体	351
§ 32 相当状态原理及其统计诠释	351
§ 33 点阵模型和囚胞法	356
§ 34 径向分布函数法	363
习 题	369
第十三章 晶体	374
§ 35 晶体的振动和比热	374
35-1 连续介质模型和德拜晶体比热公式的推引	376
35-2 晶体振动的点阵结构模型	380
§ 36 晶体中的无序和缺陷	386
36-1 晶态和三维点阵	386
36-2 无序和缺陷的实例及其起因的分析	388
36-3 易兴模型和自旋体系的统计理论	392
36-4 热缺陷的统计理论	402
习 题	406
第十四章 正规溶体	414
§ 37 正规溶体模型和高尔斯基-布喇格近似	414
37-1 正规溶体模型	414
37-2 正规溶体的配分函数和热力学函数	418
37-3 高尔斯基-布喇格近似	421
§ 38 正规溶体的若干重要效应	424
38-1 正规溶体和喇乌耳定律	424
38-2 临界混合现象	426
38-3 固溶体及其超结构	431
§ 39 正规溶体的似化学平衡处理	439
习 题	447
经典文献	451
主要符号表	452
附录	456

第一章 玻耳兹曼分布定律

作为介绍统计力学基本原理和方法的第一步,本章先要交待什么是分布、什么是能量分布、什么是玻耳兹曼分布以及什么是玻耳兹曼分布定律等问题.玻耳兹曼分布定律(1896)是一个从大量自然现象和实验事实中总结出来并久经实践考验的自然规律.

在本章中,我们将通过麦克斯韦(Maxwell)速度分布、气体分子平动能分布以及晶体中原子振动能分布等来交待什么是分布和什么是玻耳兹曼分布等问题.有关气体分子速度分布的麦克斯韦分布定律(1860)和晶体比热的杜隆-珀替(Dulong-Petit)定律都是大家比较熟悉的,我们将从这两个定律出发来交待玻耳兹曼分布定律.

§ 1 麦克斯韦速度分布和气体分子的平动能分布

我们可以先通过比较熟悉的麦克斯韦速度分布来明确一下什么是分布.

现设在温度 $T^\circ\text{K}$ 下,有一个由 $N \sim 10^{24}$ 个质量为 m 的分子组成的气体体系.这个体系的速度分布是指体系中分子分布在各个速度间隔中的数目,例如分子分布在速度间隔 $v_1 \rightarrow v_1 + dv$ 内的数目为 $n(v_1)dv$,分布在 $v_2 \rightarrow v_2 + dv$ 间隔内的数目为 $n(v_2)dv$,等等.概括地说,体系的速度分布是指分子分布在 $v \rightarrow v + dv$ 间隔中的数目 $n(v)dv$,而这里左右体系的速度分布的函数 $n(v)$ 称为速度分布函数.

根据气体运动理论进行分析后得出,对一个内部已经达到热平衡和压力平衡等的气体体系来说,速度分布函数应为

$$n(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

气体的这种速度分布称为麦克斯韦速度分布.麦克斯韦速度分布函数已经在发现后陆续得到实验证实.图 1-1 中示意氧气在 273°K 和 373°K 下的速度分布函数.

现在我们要来谈谈,什么是能量分布.

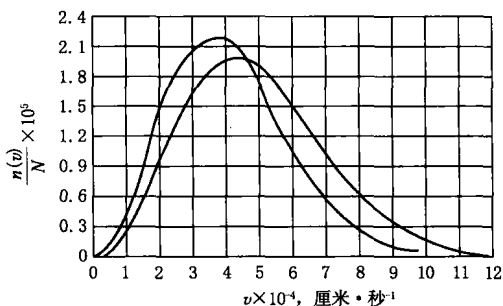


图 1-1 氧气在 273°K 和 373°K 下的速度分布函数

能量分布是指分子分布在各个能量间隔中的数目,例如分子分布在能量间隔 $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1 + d\epsilon$ 内的数目为 $n(\epsilon_1)d\epsilon$, 分布在间隔 $\epsilon_2 \rightarrow \epsilon_2 + d\epsilon$ 内者为 $n(\epsilon_2)d\epsilon$, 等等. 换言之, 体系的能量分布是指分子分布在任意间隔 $\epsilon \rightarrow \epsilon + d\epsilon$ 中的数目 $n(\epsilon)d\epsilon$, 而这里决定体系能量分布的函数 $n(\epsilon)$ 称为能量分布函数.

在上面的气体体系中, 分子平动能为

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$$

根据上面的麦克斯韦速度分布函数 $n(v)$, 我们可以不难导出体系的平动能的能量分布函数为

$$n(\epsilon) = 4\sqrt{2}\pi N \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

换言之, 在一个达成平衡的气体体系中, 分布在平动能间隔 $\epsilon \rightarrow \epsilon + d\epsilon$ 内的分子数为

$$n(\epsilon)d\epsilon = 4\sqrt{2}\pi N \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon$$

这个结果也可归纳成公式

$$n(\epsilon)d\epsilon = [\lambda\omega(\epsilon)d\epsilon]e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

而式中

$$\lambda\omega(\epsilon) = 4\sqrt{2}\pi N \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$$

这个公式实际上已经孕育了玻耳兹曼能量分布定律的内容. 但在目前还需要对气体中分子的平动进行分析, 然后才能对玻耳兹曼分布定律有所陈述.

根据量子理论, 质量为 m 的分子在边长为 a, b 和 c 的矩形箱中进行平动时, 分子的平动状态只能是一系列量子状态, 而这些量子状态的能量或平动子的能谱为

$$\epsilon(p, q, r) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2} \right)$$

$$p, q, r = 1, 2, 3, \dots$$

式中 p, q, r 为区别平动分子各个量子状态的一套平动量子数, 而

$$h = 6.625 \times 10^{-27} \text{ 厄} \cdot \text{秒}$$

称为普朗克(Planck)常数. 在边长为 a 和体积为 V 的立方体箱子中, 分子的平动能公式为

$$\begin{aligned} \epsilon(p, q, r) &= \frac{h^2}{8ma^2} (p^2 + q^2 + r^2) \\ &= \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} (p^2 + q^2 + r^2) \end{aligned}$$

对这样的平动分子来说, 能级

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \times [3]$$

$$\epsilon_2 = \frac{h^2}{8ma^2} \times [6]$$

$$\epsilon_3 = \frac{h^2}{8ma^2} \times [9]$$

.....

上的量子状态各为

$$p, q, r = 1, 1, 1$$

$$p, q, r = \begin{cases} 1, 1, 2 \\ 1, 2, 1 \\ 2, 1, 1 \end{cases}$$

$$p, q, r = \begin{cases} 2, 2, 1 \\ 2, 1, 2 \\ 1, 2, 2 \end{cases}$$

.....

我们一般称能级 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ 各为简并度 $\omega_1=1, \omega_2=3, \omega_3=3, \dots$ 的能级.

现设有 N 个分子在上述箱子中平动, 形成一个气体体系, 其中分子的平动能级为

$$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_j, \dots$$

它们的简并度各为

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_j, \dots$$

设在温度 $T^\circ\text{K}$ 下, N 个分子中分布在这些能级上的分子数或能级分布数各为

$$n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$$

则在这个体系中, 若能级分布数

$$n_1 : n_2 : \dots : n_j : \dots = \omega_1 e^{-\epsilon_1/kT} : \omega_2 e^{-\epsilon_2/kT} : \dots : \omega_j e^{-\epsilon_j/kT} : \dots$$

或

$$n_j = \lambda \omega_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

时, 体系的这种分布即为玻耳兹曼分布. 而玻耳兹曼分布定律指出, 在一个达成平衡的体系中, 能量分布一定是玻耳兹曼分布, 即分布在能级 ϵ_j 上的分子数或能级 ϵ_j 的能级分布数 n_j 系与能级 ϵ_j 的简并度 ω_j 和相应的玻耳兹曼因子 $e^{-\epsilon_j/kT}$ 的乘积成正比:

$$n_j = \lambda \omega_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

式中 k 为玻耳兹曼常数, 即

$$k = \frac{R}{N_0} = 1.380 \times 10^{-16} \text{ 厄} \cdot \text{度}^{-1}$$

而 R 和 N 。分别为气体通用常数和阿伏伽德罗 (Avogadro) 常数。这个定律也可以通过状态分布数 $n(p, q, r)$ 来表达。在这个平动分子组成的体系中, 分布在量子状态 p, q, r 上的分子数 $n(p, q, r)$ 称为状态分布数, 则我们可以给出

$$n(p, q, r) = \lambda e^{-\epsilon(p, q, r)/kT}$$

这两种表达方式显然陈述了同一个分布定律。

根据玻耳兹曼分布的表达式, 我们可以得出

$$\sum_j n_j = \lambda \sum_j \omega_j e^{-\epsilon_j/kT} = N$$

或

$$\sum_{p, q, r} n(p, q, r) = \lambda \sum_{p, q, r} e^{-\epsilon(p, q, r)/kT} = N$$

并给出比例常数

$$\lambda = \frac{N}{\sum_j \omega_j e^{-\epsilon_j/kT}}$$

或

$$\lambda = \frac{N}{\sum_{p, q, r} e^{-\epsilon(p, q, r)/kT}}$$

而我们把上式右方的分母定义为平动分子的配分函数或状态和 Q , 即

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

或

$$Q = \sum_{p, q, r} e^{-\epsilon(p, q, r)/kT}$$

最后, 我们可以为玻耳兹曼分布给出

$$n_j = \frac{N}{Q} \omega_j e^{-\epsilon_j/kT} = N \cdot \frac{\omega_j e^{-\epsilon_j/kT}}{Q}$$

或

$$n(p, q, r) = \frac{N}{Q} e^{-\epsilon(p, q, r)/kT} = N \cdot \frac{e^{-\epsilon(p, q, r)/kT}}{Q}$$

式中因子 $\omega_j e^{-\epsilon_j/kT}$ 和 $e^{-\epsilon(p, q, r)/kT}$ 可以看成平动能级 ϵ_j 和平动状态 p, q, r 的有效状态数或有效容量, 而 Q 是平动子各个能级或状态的有效状态数或有效容量的总和。从上述公式可见, 在玻耳兹曼分布中, 体系中的 N 个分子是按照有效状态数或有效容量分配到各个能级或状态上的。

我们已经明确了什么是玻耳兹曼分布, 同时也已接触到玻耳兹曼分布定律的内容。下面我们将指出, 麦克斯韦分布实际上也可归结为玻耳兹曼分布。

前面已经根据麦克斯韦速度分布函数 $n(v)$ 引出了气体分子平动能的分布函数

$$n(\epsilon) = 4\sqrt{2}\pi N \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\epsilon/kT}$$

现设在平动能间隔 $\epsilon \rightarrow \epsilon + d\epsilon$ 中, 分子的量子状态数为 $\omega(\epsilon)d\epsilon$, 则在玻耳兹曼分布中, 能量分布函数当为

$$n(\epsilon) = \frac{N}{Q} \omega(\epsilon) e^{-\epsilon/kT}$$

这样, 我们只要能论证下列关系:

$$\frac{N}{Q} \omega(\epsilon) = 4\sqrt{2}\pi N \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$$

就等于沟通了麦克斯韦分布和玻耳兹曼分布, 而论证上述关系并不困难.

玻耳兹曼分布定律指出, 在达成了平衡的体系中各个分子在能级之间的分布是玻耳兹曼分布. 体系原先若未达成平衡, 由于分子的碰撞等原因, 分子间不断交换能量, 能级分布数不断改变, 最后离开每一能级的分子数与进入该能级者趋于一致, 而体系亦遂趋于平衡. 在平衡体系中, 离开每个能级的分子数即与在这一时刻内进入同一能级的分子数不相上下, 体系的能级分布数在时间的进程中, 就会几乎不变. 这样的分布称为平衡分布. 而玻耳兹曼能量分布定律指出, 体系的平衡分布应该是玻耳兹曼分布.

从麦克斯韦速度分布中可以得出气体分子平动能的玻耳兹曼分布和玻耳兹曼分布定律. 而这个定律一经得出, 就可在实践中验证, 它是一个几乎适用于各种体系和各种能量形式的普遍规律. 下面我们将在 § 2 中讨论晶体中原子振动能的分布.

§ 2 晶体中原子振动能的分布

现在我们要来考虑晶体中原子振动能的分布问题. 考虑这个问题的目的主要有两个方面. 第一, 我们要从杜隆-珀替定律来检验, 究竟玻耳兹曼分布定律是否也适用于晶体中原子振动能的分布. 其次, 我们在第二章中分析平衡分布之所以为玻耳兹曼分布的原因时, 振动于 N 个点阵点附近的 N 个原子组成的晶体体系是一个条件特别有利的对象. 针对这样的体系, 我们将有可能展开最具体而最有启发性的讨论.

为了简单明了, 我们可以考虑一些像铅、铝和金刚石等结构简单的单质晶体. 在这样的晶体中, 只有一种原子, 而各个原子通过成键电子的活动互相结合成一个庞大的晶体分子. 在这些晶体中, 原子的热运动已不能通过平动来实现, 但每个原子可以围绕它们的平衡位置或点阵点进行振动. 要是晶体吸进了热量, 温度升高了, 各个原子振动的平均振幅就会相应地增大. 因此, 晶体中原子的热运动基本上

就是它们在点阵点附近进行的振动。

现设晶体中有一个原子 A, 它的平衡位置为点阵点 O, 如图 2-1 所示。价电子使它与周围原子结合成一个整体的效果, 宛如一个把它系在点阵点 O 上的弹簧。当原子在热振动中离开 O 点时, 就会有一个弹力 F 把它拉回去, 而这个弹力与原子离开 O 点的距离 r 成正比, 即

子离开 O 点的距离 r 成正比, 即

$$F = -fr$$

式中 f 为原子的弹力常数。原子的这种振动实际上就是大家所熟悉的简谐振动, 而进行着这样振动的原子可以看成是一个三维简谐振子。这个简谐振子的位能函数为

$$\psi = \frac{1}{2}fr^2 = \frac{1}{2}f \cdot (x^2 + y^2 + z^2)$$

图 2-1 原子 A 振动于点阵点 O 周围

从这个位能函数看来, 这个三维简谐振子实际上相当于三个独立的单维简谐振子。根据量子理论, 质量为 m、弹力常数为 f 的单维简谐振子可以分布在一系列量子状态中, 而这些量子状态的能量或振子的能谱为

$$\epsilon(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right)\left[\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\right]$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

式中 v 为区别简谐振子各个量子状态的振动量子数, 而 ν 称为它的基本频率。单维简谐振子各个能级都是并简并能级。

现设有一个由 $N \sim 10^{24}$ 个原子组成的晶体体系, 就热运动来说, 这个体系相当于一个由 3N 个独立的单维简谐振子组成的体系。根据玻耳兹曼分布定律, 晶体中分布在振动能级 $\epsilon(v)$ 上的单维简谐振子数当为

$$n(v) = \lambda e^{-\epsilon(v)/kT} = \lambda e^{-(v+\frac{1}{2})h\nu/kT}$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

体系中单维简谐振子的总数即为 3N, 则可得出

$$\sum_v n(v) = \lambda \sum_v e^{-\epsilon(v)/kT} = 3N$$

从而得出

$$\lambda = \frac{3N}{\sum_v e^{-\epsilon(v)/kT}} = \frac{3N}{Q}$$

式中 Q 为单维简谐振子的配分函数或状态和, 即

$$Q = \sum_v e^{-\epsilon(v)/kT}$$