



研究生教育“十二五”规划教材

# 高等物理化学

司云森 主编

殷晓玲 王月平 编



科学出版社

研究生教育“十二五”规划教材

# 高等物理化学

司云森 主编

殷晓玲 王月平 编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是为适应工科院校硕士研究生教学改革和教学需要而编写的。内容由本科阶段的平衡态热力学扩展到非平衡态热力学；由宏观动力学扩展到多相催化动力学、相变动力学及电子转移过程动力学；由传统的宏观系统热力学研究方法扩展到统计热力学研究方法。

本书内容包括：统计热力学基础、非平衡态(不可逆过程)热力学基础、非线性化学、电荷传递动力学、多相催化反应动力学及相变原理基础等。

本书可作为高等工科院校应用化学、冶金、化工及材料等专业的教材，也可供其他专业学习高等物理化学时参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

高等物理化学/司云森主编；殷晓玲，王月平编。—北京：科学出版社，2015.6

研究生教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-045018-0

I. ①高… II. ①司…②殷…③王… III. ①物理化学-研究生-教材  
IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 130852 号

责任编辑：郑祥志 丁 里 / 责任校对：张小霞

责任印制：徐晓晨 / 封面设计：迷底书装

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>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2015年6月第一版 开本：787×1092 1/16

2015年6月第一次印刷 印张：11 3/4

字数：270 000

定价：45.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

# 前 言

《高等物理化学》是为适应工科院校硕士研究生教学改革和教学需要而编写的。本书力求做到满足该课程本身的基本要求，发挥物理化学学科的理论基础作用，反映当代物理化学发展的新内容。

与本科物理化学课程相比，高等物理化学课程有以下几点不同：

(1) 教学内容的不同。本科物理化学课程主要是传统的物理化学教学体系，教学内容主要包括化学热力学、电化学、化学动力学、表面现象的基本知识、原理和方法；而高等物理化学教学内容由本科阶段的平衡态热力学扩展到非平衡态热力学，由宏观动力学扩展到多相催化动力学。本课程在本科物理化学的基础上扩展了物理化学的深度和广度，侧重于体现交叉学科特点并拓展物理化学的教学内容，充分展示物理化学学科前沿面貌。

(2) 物理化学研究方法的不同。由传统的宏观系统热力学研究方法扩展到统计热力学方法。

本书包括6章：第1章统计热力学基础，第2章非平衡态(不可逆过程)热力学基础，第3章非线性化学，第4章电荷传递动力学，第5章多相催化反应动力学，第6章相变原理基础。

本书由司云森主编。各章编者分别是司云森(第1、2、4及6章)、殷晓玲(第5章)、王月平(第3章)，全书由司云森统稿。杨树老师参加部分编写工作。

本书由昆明理工大学研究生核心课程“高等物理化学”项目资助出版，在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2015年3月

# 目 录

## 前言

第 1 章 统计热力学基础	1
1.1 概论	1
1.1.1 统计热力学的研究方法和任务	1
1.1.2 统计系统的分类	2
1.1.3 斯特林公式	3
1.2 分子的运动形式及能级公式	3
1.2.1 分子的运动形式	3
1.2.2 平动能级	4
1.2.3 转动能级	4
1.2.4 振动能级	5
1.2.5 电子运动能级和核运动能级	5
1.2.6 分子能级	5
1.3 粒子的能量分布和独立粒子系统的微观状态数	5
1.3.1 宏观状态和微观状态	5
1.3.2 能量分布	6
1.3.3 定位系统的微观状态数	6
1.3.4 非定位系统的微观状态数	7
1.4 最概然分布	7
1.4.1 统计热力学的基本假定	7
1.4.2 玻耳兹曼定理	7
1.4.3 摘取最大项法	8
1.5 玻耳兹曼分布定律	8
1.5.1 玻耳兹曼分布定律的推导	8
1.5.2 玻耳兹曼分布	12
1.5.3 玻色-爱因斯坦分布和费米-狄拉克分布	13
1.5.4 配分函数	13
1.6 配分函数与热力学函数的关系	15
1.6.1 非定位系统的热力学函数	15
1.6.2 定位系统的热力学函数	16
1.7 热力学三大定律的本质	17
1.7.1 热力学第一定律的本质	17
1.7.2 热力学第二定律的本质	18

1.7.3	热力学第三定律的本质	19
1.8	配分函数的计算	19
1.8.1	平动配分函数	19
1.8.2	转动配分函数	20
1.8.3	振动配分函数	22
1.8.4	电子配分函数	23
1.8.5	核配分函数	23
1.9	统计熵的计算	23
1.9.1	平动熵	24
1.9.2	转动熵	25
1.9.3	振动熵	25
1.9.4	电子熵	25
1.10	统计热力学原理应用示例	25
1.10.1	理想气体状态方程的导出	25
1.10.2	气体热容的计算	26
1.10.3	理想气体反应平衡常数的计算	28
1.11	固体的热容	30
1.11.1	能均分定理的应用	30
1.11.2	爱因斯坦理论	31
1.11.3	德拜理论	32
	习题一	34
<b>第2章</b>	<b>非平衡态(不可逆过程)热力学基础</b>	<b>35</b>
2.1	恒定状态与局部平衡	36
2.1.1	平衡态、非平衡态与恒定状态	36
2.1.2	局部平衡假设	36
2.1.3	熵产生原理(或有序和无序)	37
2.2	非平衡态热力学	38
2.2.1	熵产生和熵流	38
2.2.2	离散系统熵产生率的进一步讨论	42
2.3	非线性非平衡态热力学简介	43
2.3.1	耗散结构	43
2.3.2	熵在信息学中的应用	45
2.4	非平衡态热力学在传递过程的应用	46
2.5	非平衡态热力学在导电过程的应用	48
2.5.1	熵流密度和局域熵产生率	48
2.5.2	最小熵产生	50
	习题二	51
<b>第3章</b>	<b>非线性化学</b>	<b>53</b>

3.1 非线性化学现象简介	53
3.1.1 化学振荡	53
3.1.2 多重定态和化学滞后现象	54
3.1.3 图灵空间有序结构	55
3.1.4 化学波	56
3.1.5 化学混沌	56
3.2 非线性化学理论研究方法	57
3.2.1 非线性化学的热力学基础	57
3.2.2 非线性化学动力学理论	62
习题三	71
<b>第4章 电荷传递动力学</b>	<b>72</b>
4.1 电极过程动力学基础	72
4.1.1 电极过程的特征	72
4.1.2 电化学极化过程	74
4.2 电极电位对电化学反应过程的影响	75
4.2.1 电极电位对电化学反应活化能的影响	75
4.2.2 电极电位对电化学反应速率的影响	76
4.2.3 平衡电极电位 $\varphi_{\text{eq}}$ 和交换电流密度	77
4.3 稳态电化学极化规律	79
4.3.1 阴极电流远小于交换电流 ( $i_c \ll i^0$ )	79
4.3.2 阴极极化电流远大于交换电流 ( $i_c \gg i^0$ )	80
4.4 浓度极化与电化学极化共同存在的阴极过程	83
4.5 多电子转移步骤	86
4.5.1 多电子电极反应	86
4.5.2 多电子转移步骤的动力学规律	87
习题四	90
<b>第5章 多相催化反应动力学</b>	<b>92</b>
5.1 动力学基本概念	93
5.1.1 化学计量方程和化学计量数	93
5.1.2 反应速率	93
5.1.3 转换数和转换频率	93
5.1.4 速率方程与动力学的参数	94
5.1.5 速率控制步骤	94
5.1.6 表面质量作用定律	95
5.1.7 复杂反应近似处理方法	95
5.2 多相催化反应速率方程	96
5.2.1 机理模型法建立速率方程	97
5.2.2 经验模型法建立速率方程——幂式多相催化速率方程	106

5.3 多相催化动力学模型的建立 .....	107
5.3.1 动力学数据的测定 .....	107
5.3.2 催化动力学数据处理 .....	113
5.3.3 建立多相催化动力学模型——速率方程和拟定机理实例 .....	115
5.3.4 多相催化动力学模型研究的几种动力学方法 .....	118
5.4 多相催化反应中的传递过程 .....	124
5.4.1 流体与催化剂外表面间的传递过程 .....	125
5.4.2 简化的恒温粒内传质过程及对反应活化能和反应级数的影响 .....	126
5.4.3 复杂情况下恒温粒内传质过程 .....	129
5.4.4 非恒温反应中的有效因子 .....	132
5.5 非稳态催化过程动力学简介 .....	133
5.5.1 催化反应动力学中的多稳态与振荡 .....	133
5.5.2 稳态同位素瞬变动力学分析 .....	134
5.5.3 TAP 技术 .....	135
习题五 .....	136
<b>第 6 章 相变原理基础</b> .....	139
6.1 相变的热力学分类 .....	139
6.1.1 按热力学分类 .....	139
6.1.2 按相变方式分类 .....	141
6.1.3 按质点迁移特征分类 .....	141
6.1.4 马氏体相变 .....	141
6.1.5 有序-无序转变 .....	142
6.2 相变过程的热力学条件 .....	142
6.2.1 相变过程的不平衡状态及亚稳定状态 .....	142
6.2.2 相变过程推动力 .....	143
6.2.3 外界条件对相变推动力的影响 .....	143
6.3 液-固相变过程动力学 .....	144
6.3.1 晶核形成的热力学条件 .....	145
6.3.2 晶核形成过程动力学 .....	146
6.3.3 晶体生长过程动力学 .....	148
6.3.4 析晶过程 .....	151
6.3.5 影响析晶能力的因素 .....	152
习题六 .....	153
主要参考书目 .....	155
附录 .....	157
附录 1 某些物质的临界参数 .....	157
附录 2 某些气体的范德华常数 .....	158
附录 3 热力学数据表 .....	159



---

附录 4	各种气体自 25℃ 至某温度的平均摩尔定压热容( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	169
附录 5	某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	170
附录 6	水溶液中某些离子的标准摩尔生成热( $p^\ominus=100\text{kPa}$ , $T=298.15\text{K}$ )	172
附录 7	物质的标准摩尔燃烧热( $p^\ominus=100\text{kPa}$ , $T=298.15\text{K}$ )	172
附录 8	基本常数	173
附录 9	希腊字母表	173
附录 10	元素的相对原子质量四位数表	174
附录 11	一些物质的自由能函数(标准压力 $p^\ominus=101.325\text{kPa}$ )	175

# 第 1 章 统计热力学基础

本章简要介绍统计热力学的基本原理。主要内容有统计热力学的基本概念、玻耳兹曼统计、配分函数及其应用。着重介绍玻耳兹曼统计及其对理想气体的应用，尤其是理想气体平衡常数的计算。对于玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计，本章只作简单介绍。

## 1.1 概 论

### 1.1.1 统计热力学的研究方法和任务

热力学以大量微观粒子(分子、原子和电子等)构成的宏观系统作为研究对象，它只讨论宏观系统的平衡性质，并运用熵  $S$ 、吉布斯自由能  $G$  等热力学函数来预测在一定条件下过程变化的方向和限度。其主要内容是从经验归纳得到的四条基本定律(热力学第零、第一、第二和第三定律)，以及据此通过严密的演绎推理所获得的一系列具有实用价值的规律。从热力学得到的结论对于由大量粒子组成的系统具有高度的可靠性和普遍性。但是，热力学不管物质的微观结构和微观运动形态，因此只能得到联系各种宏观性质的一般规律，而不能给出微观性质与宏观性质之间的联系。例如，热力学关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

将熵在恒压下随温度的变化与恒压热容联系起来，若要计算一个具体系统在恒压下的焓变  $\Delta S$ ，则必须提供该系统的  $C_p$  数据。又如，由热力学得到

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

若要计算恒温下系统从状态 1( $p_1, V_1$ )变到状态 2( $p_2, V_2$ )这一过程的焓变  $\Delta H$ ，则必须提供该系统的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系或状态方程。这些必须输入的状态方程和  $C_p$  数据是系统的性质，热力学本身无法加以解决。

统计力学是统计物理学的一个分支，其研究对象和经典热力学的一样，都是由大量微观粒子组成的宏观系统，但两者的研究方法不同。统计力学以量子力学的结果为基础，运用统计平均的方法，以构成系统的粒子的微观性质来阐明和计算系统的宏观性质，这种计算虽然具有统计性质，即所得结果只代表了系统的统计平均值，但由于系统含有大量粒子(如  $6.023 \times 10^{23}$ )，因而这种统计平均是非常精确的。将统计力学的方法应用于研究热力学系统的平衡态问题，就形成了统计热力学，它使人们对热力学三大定律的本质有了更深刻的认识，并且阐明了粒子的微观结构与系统宏观热力学性质之间的关系。由此可见，统计热力学比化学热力学更深刻地揭示了客观世界的规律，更完整地

反映了人们对客观世界的认识。统计热力学是研究物质的结构-性能关系和化学反应问题的重要理论工具,现已成为物理化学的一个重要组成部分。

研究微观粒子力学性质的学科是量子力学,它揭示的是单个粒子的运动行为。例如,粒子运动可以处于不同量子数的状态,粒子的空间位置、速度的大小和方向等微观性质彼此可以有所差异,这部分理论完全是微观性质的。从微观粒子的行为出发,探讨大量微观粒子所构成的系统的宏观行为,从粒子的微观性质来寻求系统的平均的宏观性质,这就是统计热力学的任务和研究内容。由此可见,统计热力学是从微观到宏观过渡的理论。它具有统计平均的性质,是联系物质的宏观性质与微观结构、沟通热力学与量子力学的一座桥梁。

在历史上,最早使用的是经典的统计方法。1900年普朗克(Planck)提出了量子论,引入了能量量子化的概念,发展成为初期的量子统计。在这一时期,玻耳兹曼(Boltzmann)有很多贡献。1924年后产生了量子力学,统计热力学中的力学基础和方法也相应发展,由此而产生了玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)统计和费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计,它们分别适用于不同的系统。这两种统计均可在一定的条件下近似为玻耳兹曼统计。

本章着重介绍玻耳兹曼统计及其对理想气体的应用,而对于玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计,因限于篇幅,本书只作简单介绍。

### 1.1.2 统计系统的分类

在统计热力学中,根据研究对象的不同性质,可将其分为以下几种类型。

#### 1. 定位系统和非定位系统

如果系统中的粒子彼此可以区分,这种系统称为定位系统,又称可别粒子系统或定域子系统。若系统中的粒子是等同的、彼此不可分辨,这种系统称为非定位系统,也称为不可别粒子系统或离域子系统。气体中的粒子处于混乱运动之中,粒子自由运动的范围是系统所包含的整个空间,粒子间无法区别,所以气体是非定位系统。在晶体中,粒子只能在晶格位置附近的小范围内运动,此时可以通过粒子所处的位置来区分它们,如每个粒子的位置可以想象给予编号而加以区别,因此晶体是定位系统。被吸附在固体表面的气体分子或原子也属于定位系统。

#### 2. 独立粒子系统和非独立粒子系统

各粒子间除了弹性碰撞外没有其他相互作用的系统称为独立粒子系统。事实上,完全没有相互作用的系统是不存在的,但当粒子间的相互作用非常微弱,可以忽略不计,即可称为独立粒子系统,或称近独立粒子系统。例如,理想气体就属于独立粒子系统;对于温度不太低、压力不太高的实际气体,也可近似地将它作为独立粒子系统处理。在这种系统中,系统的总能量等于各个粒子的能量之和。

$$U = \sum_{i=1}^N n_i \epsilon_i$$

若粒子间存在不可忽视的相互作用，这样的系统就称为非独立粒子系统或相依粒子系统，其总能量为

$$U = \sum_{i=1}^N n_i \epsilon_i + U_{\text{int}}$$

式中， $U_{\text{int}}$ 为系统中粒子间相互作用的总势能，它与所有粒子的位置坐标有关； $N$ 为系统的粒子总数； $n_i$ 为具有能量为 $\epsilon_i$ 的粒子数。实际气体和溶液就属于非独立粒子系统。

### 1.1.3 斯特林公式

在统计热力学中，常要计算 $N!$ 。当 $N$ 很大时，有

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (1.1)$$

或

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (1.2)$$

式(1.1)和式(1.2)称为斯特林(Stirling)公式。 $N$ 越大，所得结果越精确。

## 1.2 分子的运动形式及能级公式

### 1.2.1 分子的运动形式

在一个由大量微观粒子构成的宏观系统中，每个微观粒子都在不停地运动着。例如，气体，其中的任意一个分子不仅作为整体能在容器中自由运动，通常称这种运动为外部运动，而且分子的内部也在不停地运动着，这种内部运动包括分子的转动、振动、电子运动和核运动等。按照这些运动形式随温度变化的特征，可将它们分为两类：一类是分子的平动、转动和振动，这类运动的能量随温度的升降而增减，称为热运动；另一类是原子内的电子运动和核运动，它们在一般温度范围内的能量不随温度升降而改变，称为非热运动。但这样的分类并不是绝对的，有些物质如NO，其电子易受热激发，以致在通常温度下电子运动的能量是随温度升降而增减的，因此NO的电子运动应属于热运动。物质的热力学性质主要取决于分子的热运动。

单原子分子的热运动只有平动运动，而没有转动和振动运动；固体中的粒子没有平动运动，主要是振动、电子运动和核运动；而液体与固体相比，又增加了转动运动；气体又比液体增加了平动运动。

严格地说，分子的各种运动形式是彼此相关的，特别是转动和振动之间。但为了简便起见，我们将这些运动近似看作是相互独立的，于是一个分子的热运动能 $\epsilon_h$ 可表示为

$$\epsilon_h = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v \quad (1.3)$$

式中， $\epsilon_t$ 、 $\epsilon_r$ 和 $\epsilon_v$ 分别表示分子的平动能、转动能和振动能。

根据量子力学理论，微观粒子运动的能量都是量子化的，即微观粒子的能量只能取某些特定的数值，通常称为能级。任何微观粒子都具有若干个可能的能级，其中最低的能级称为基态，其余的都称为激发态。粒子所处的不同的运动状态称为量子态。当有两

个以上的量子态具有相同的能量时,相应的能级称为简并能级,它所包括的量子态数称为该能级的简并度(degeneracy),用符号  $g$  表示。粒子只能吸收或释放某种固定数量的能量来改变自己的运动状态,相应地表现为在不连续的量子态或能级间激发或跃迁,而决不能具有能级之间的任意能量。能级和简并度均由量子数来表征,它们之间的关系可用量子力学原理导出,在此仅作概要介绍。

### 1.2.2 平动能级

一个质量为  $m$  的粒子在边长为  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的矩形箱中做平动运动,可导出其平动能  $\epsilon_t$  为

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1.4)$$

式中,  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  分别为  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴方向的平动量子数,它们只能取正整数 1、2、3、 $\dots$ ,  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  不同数值的组合即代表不同的量子态;  $h$  为普朗克常量。如果粒子的运动空间是一个体积为  $V$  的立方箱,即  $a=b=c$ ,则式(1.4)变为

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.5)$$

式(1.5)表明,平动能级是不连续的,它只能随平动量子数的改变作跳跃变化,其间隔取决于平动粒子的质量和系统的体积,质量和体积越大,间隔越小。当  $n_x=n_y=n_z=1$  时,对应平动的基态能级,其值为  $\epsilon_t = 3h^2/8mV^{2/3}$ ,基态能级只包括一种量子态,所以其简并度为  $g_t=1$ ,我们称这个能级是非简并的;而在高一级能级上包括三种不同的量子态,即  $(n_x, n_y, n_z)$  的取值可分别为  $(2, 1, 1)$ 、 $(1, 2, 1)$  和  $(1, 1, 2)$ ,对应的分子平动能级为  $\epsilon_t = 6h^2/8mV^{2/3}$ ,因此该平动能级的简并度为  $g_t=3$ 。

各能级的能量值是相对的,只有指定了基态的能量值才能确定其他能级的能量值。基态的能量称为零点能。显然,若选择不同的零点能,则所有其他能级的能量值将随之改变。

### 1.2.3 转动能级

设双原子分子的两原子间距为  $r$ ,两原子的质量分别为  $m_1$  和  $m_2$ ,并视其为线型刚性转子,则可导出其转动能为

$$\epsilon_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (1.6)$$

式中,  $J$  为转动量子数,其取值只能是正整数 0, 1, 2,  $\dots$ ;  $I = \mu r^2$ ,  $I$  为转动惯量,  $\mu$  为转动的折合质量,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 。由式(1.6)知,转动能级也是不连续的,转动惯量越大,能级间隔越小。不同的  $J$  值对应着不同的转动能级。对于每一个  $J$  值,由于转动角动量在空间的取向也是量子化的,它在空间可以有  $(2J+1)$  个不同的取向方位,代表  $(2J+1)$  个不同的转动量子态,因此转动能级是简并的,其简并度  $g_r = 2J+1$ 。

### 1.2.4 振动能级

量子力学给出的一维简谐振子的振动能  $\epsilon_v$  为

$$\epsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (1.7)$$

式中,  $v$  为振动量子数, 其值只能取整数  $0, 1, 2, \dots$ ;  $\nu$  为简谐振动的频率。式(1.7)表明, 振动能级也是不连续的, 振动频率越小, 能级间隔越小。当  $v=0$  时,  $\epsilon_v = \frac{1}{2}h\nu$ , 此为振动能级的零点能。振动能级是非简并的, 即  $g_v=1$ 。

### 1.2.5 电子运动能级和核运动能级

对于分子中的电子能级, 没有统一的公式, 必须根据个别分子的光谱实验结果进行具体分析。大多数分子的电子能级间隔很大, 从基态到第一激发态,  $\Delta\epsilon_e \approx 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以除非在很高的温度, 否则一般情况下电子总是处于基态。但有少数分子, 即使在常温下也有激发态电子, 如 NO 分子。

原子核的能级间隔更大, 因此在一般的物理和化学过程中, 原子核总是处于基态而没有变化。量子力学研究表明, 非热运动也是量子化的。用  $\epsilon_e$  表示电子运动能级,  $\epsilon_n$  表示核运动能级, 它们均可近似当作独立的运动形式。

上述讨论结果表明, 各种运动能级间隔的大小次序为

$$\Delta\epsilon_n > \Delta\epsilon_e > \Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_r > \Delta\epsilon_t$$

### 1.2.6 分子能级

根据前面的讨论, 一个分子的能量或能级可以近似地认为是各种运动形式能量的简单加和:

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n \quad (1.8)$$

分子能级的简并度  $g$  则应为各种运动形式能级的简并度之积, 即

$$g = g_t g_r g_v g_e g_n \quad (1.9)$$

## 1.3 粒子的能量分布和独立粒子系统的微观状态数

### 1.3.1 宏观状态和微观状态

通常系统处于一定的状态, 都是指宏观状态。例如, 可将一组参数  $U, V, N$  所决定的状态定义为系统的一个宏观状态。它表示系统的热力学状态。这时, 系统的各种宏观性质, 如  $T, p, S$  及  $G$  等, 均具有确定的数值。然而, 由于微观粒子的运动时刻在变化着, 因此对于已达到平衡的宏观系统在微观上仍是瞬息万变的, 系统的微观状态仍在不断变化之中。那么微观状态该如何描述呢?

当系统中每一个微观粒子所处的量子态均确定, 此时系统呈现的状态称为微观状态。

### 1.3.2 能量分布

#### 1. 能级分布数

在确定时刻，粒子的能量分布是一定的，此时分布在能级  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$  上的粒子数目分别为  $n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$ ，这样的一组数  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_i)$  称为能级分布数，是指各个能级上粒子的数目。

#### 2. 分布方式数

$N$  个粒子在能级上的分配可以有不同的方式。在某时刻，分配在  $i$  个能级上的粒子数  $n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$  是确定的，这称为一种分布。而在另一瞬间，能级分布数可能是  $n'_0, n'_1, n'_2, \dots, n'_i$ ，这就是另一种分布。对于  $U, V, N$  确定的宏观系统，其平衡状态包括许多种不同的分布，称为分布方式数。但无论哪一种分布方式都必须满足如下两个条件，即

$$\sum n_i = N \quad (1.10)$$

$$\sum n_i \epsilon_i = U \quad (1.11)$$

**例 1-1** 某系统由 4 个可别粒子组成，其中每个分子所允许的能级为  $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$ ，每个能级均为非简并的，当系统总能量为  $2\epsilon$  时，共有多少种分布类型？

**解** 通过考察可以发现，要满足限制条件  $\sum n_i = N, \sum n_i \epsilon_i = U$  的分布，只有两种能量分布方式：

	能级：	0	$\epsilon$	$2\epsilon$	$3\epsilon$
	简并度：	1	1	1	1
第 I 种分布方式，	粒子数：	3	0	1	0
第 II 种分布方式，	粒子数：	2	2	0	0

### 1.3.3 定位系统的微观状态数

对于由  $N$  个可别微观粒子组成的独立粒子系统，若处于能量为  $U$ 、体积为  $V$  的宏观状态，粒子的许可能级为  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ ，相应的简并度为  $g_0, g_1, g_2, \dots, g_i$ 。这时，可以有多种能量分布，如

$$\text{能级： } \epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$$

$$\text{简并度： } g_0, g_1, g_2, \dots, g_i$$

$$\text{一种分布方式： } n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$$

$$\text{另一种分布方式： } n'_0, n'_1, n'_2, \dots, n'_i$$

但无论哪一种分布方式都必须满足式(1.10)和式(1.11)这两个限制条件。系统的总微观状态数等于所有分布的微观状态数之和，即

$$\Omega = \sum_{(U, V, N)} W_D = N! \sum_{(U, V, N)} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1.12)$$

### 1.3.4 非定位系统的微观状态数

对于  $U$ 、 $V$ 、 $N$  确定的非定位系统, 如理想气体, 设粒子的许可能级为  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ , 相应的简并度分别为  $g_0, g_1, g_2, \dots, g_i$ 。设某种分布  $x$  的能级分布数为  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_i)$ 。由于  $N$  个粒子是不可分辨的, 所以它们之间的互换并不构成新的微观状态。按照上述分布将  $N$  个粒子分配到  $i$  个能级上的分配方式只有 1 种。因此, 系统的总微观状态数为

$$\Omega = \sum_{(U, V, N)} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1.13)$$

## 1.4 最概然分布

### 1.4.1 统计热力学的基本假定

对于一个由大量粒子组成的宏观系统的一个确定的热力学状态, 由于粒子的运动状态随着粒子的运动而不断变化着, 所以系统可以出现各种不同的微观状态。那么各个微观状态出现的概率又如何呢? 这是统计热力学的根本问题。

统计热力学中有一个基本假定, 即对于处在平衡状态的孤立系统, 它的各种可能的微观状态出现的概率相等。此假定又称等概率原理, 是玻耳兹曼于 1868 年提出的。这个假定不能用其他理论来证明, 它的正确性是由其导出的推论都符合客观实际而得到肯定的, 并且很容易被人们直观地接受, 因为在  $U$ 、 $V$ 、 $N$  相同的情况下, 没有理由认为某一个微观状态出现的概率会比其他微观状态出现的概率更大。

上述假定的出发点是认为系统的热力学性质是所有可能出现的微观状态的统计平均。对系统进行宏观测量时, 需要一定的时间, 在此时间内, 系统将经历所有可能的微观状态。因此, 宏观测得的某个物理量实际上是相应微观量的平均值, 其中每十个微观状态对平均值的贡献是相同的。

由上述假定, 对于拥有  $\Omega$  个微观状态的热力学系统, 每一个微观状态出现的概率应为  $1/\Omega$ , 而某一分布  $D$  出现的概率则为

$$P_D = W_D / \Omega \quad (1.14)$$

式中,  $W_D$  为该分布所拥有的微观状态数。式(1.14)表明, 虽然各微观状态出现的概率相同, 但各种分布出现的概率是不相同的。如前面讨论的简化系统中, 分布 I 有 6 个微观状态, 即其热力学概率  $W_I = 4$ , 而该分布出现的概率则为  $P_I = 4/10$ ; 同样, 分布 II 的热力学概率  $W_{II} = 6$ , 概率  $P_{II} = 6/10$ ; 系统总的热力学概率  $\Omega = 10$ , 概率则为 1。

### 1.4.2 玻耳兹曼定理

从前面的讨论可知, 系统的宏观状态确定后, 与之相对应的微观状态数或热力学概



率  $\Omega$  也就有了确定的数值。

熵  $S$  (系统的状态性质) 与热力学概率  $\Omega$  (系统的状态性质) 之间存在某种函数关系, 这个关系可表示为

$$S = f(\Omega)$$

玻耳兹曼定理为

$$S = k \ln \Omega \quad (1.15)$$

它揭示了系统的熵函数与其热力学概率之间的关系。可以证明  $k = R/L = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 即  $k$  是玻耳兹曼常量。

### 1.4.3 摘取最大项法

对于指定状态的宏观系统, 它的各种分布所拥有的微观状态数大小不一, 其中必有一种分布所包含的微观状态数最多或出现的概率最大, 称为最概然分布。在统计热力学中, 研究系统的平衡性质总是引用最概然分布的结果。

设分布  $x^* = (n_0^*, n_1^*, n_2^*, \dots, n_i^*)$  为最概然分布, 其微观状态数为  $W_{\max}$ ; 分布  $x = (n_0, n_1, n_2, \dots, n_i)$  为偏离最概然分布的另一种分布, 则由式(1.12)和式(1.13), 得

$$W_{\max} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^{*}!} \text{ 或 } \prod_i \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^{*}!} \quad (1.16)$$

而

$$W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \text{ 或 } \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1.17)$$

可以证明最概然分布的热力学概率为  $W_{\max} = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \cdot 2^N$ 。设粒子数  $N = 10^{24}$ , 则最概然分布的概率为

$$P\left(\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right) = \frac{t_{\max}}{\Omega} = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} = \left(\frac{2}{\pi \times 10^{24}}\right)^{1/2} = 8 \times 10^{-13}$$

上述结果表明, 最概然分布出现的概率只是一个很小的数, 而且随着  $N$  的增大,  $P(N/2, N/2)$  的值反而减小。当  $N$  足够大时,  $\ln \Omega$  可用  $\ln t_{\max}$  来代替, 即系统的总微观状态数的对数可由最概然分布所拥有的微观状态数的对数来代替。此即摘取最大项法, 它使统计热力学的推导大为简化。

## 1.5 玻耳兹曼分布定律

### 1.5.1 玻耳兹曼分布定律的推导

玻耳兹曼分布定律阐明众多独立粒子在各不同能级分布的规律。按假设, 只有总分子数  $N$  和总能  $U$  分别为恒定系统的那些分布方式(微观状态)才能存在, 即系统必须满足:

粒子数守恒

$$\sum n_i = N \quad (1.18)$$