

統計力学

及其在物理化学中的应用

唐 有 祺



科学出版社

内 容 简 介

本书的特点是,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时的入门书。

统 计 力 学 及其在物理化学中的应用

唐 有 祺

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1964 年 5 月第 一 版	开本: 850×1168 1/32
1979 年 4 月第三次印刷	印张: 19
精装: 8,571—23,770	插页: 精 2
平装: 6,271—20,390	字数: 497,000

统一书号: 13031·210

本社书号: 358·13—4

定 价: 精装本 2.80 元
平装本 2.30 元

序

1961年春季以来，我在北京大学化学系为一些需要物理化学基础較多的專門組的同学和研究生开过三回統計力学課。为此，我先后写过两次讲义。本书是整理和增訂这些讲义的結果。

在写作本书时，我心目中考慮的讀者主要是物理化学工作者和其他需要物理化学基础較多的化学工作者。从这样的讀者对象出发，我們需要認真对待的第一个問題，是如何針对他们的基础和需要来交待統計力学。为此，我們首先需要明确，究竟这样的讀者对象所需要的統計力学会要求他們掌握哪些最基本的物理概念和最必要的数学方法。然后，我們才能在交待和依靠这样的概念和方法时有所着重。这是一个方面。其次，如果我們應該注意到一般化学工作者对統計力学中需要的那些力学原理和方法会感到生疏的話，那末我們也應該充分估計到这样一种情况：化学工作者对統計力学所能处理的具体体系以及有关的物理化学問題倒往往是十分熟悉的。根据这样的想法，我们在克服消极因素的同时，似乎还应该多多注意我们化学工作者在原有基础中的那些积极的方面。

統計力学的讲解，不論是书面的或口头的，往往很容易給初学者那样一个印象：它的原理和方法是合乎邏輯的，而它的应用是引人入胜的。但从取得这样的印象到真正能把統計力学的基本原理和方法以及它在物理化学中的应用学到手，这中間肯定还存在着不少距离。这說明，讲解固然必須透彻，但还須要依靠閱讀或听講以外的环节来縮短这个距离。而在学习統計力学的过程中，习题肯定是閱讀或听講以外的主要环节。允許我坦率指出，初学的讀者和学习中性急的讀者，对习题的作用几乎总是認識不足的。基于上面的信念，我在本书中为讀者安排了一定份量的习题，并在本

书的正文与习题之間注意了相互的配合和策应。

就性質、范围和可起的作用來說,本书只能是为前面規定的讀者对象在学习統計力学时提供阶梯的入門书。但在初学这样的一本入門书时,讀者也无需一口气讀完全部章节和做完全部习题。而且对一般讀者來說,这样做肯定是不适当的。为此,我要在这里对本书的結構有所交待。本书的前五章和第十章是介紹統計力学原理和方法的主要章节。在前五章中,除个别章节,如第三章的 7-4. 以及第四章的 10-2. 和 10-3. 可以略去以外,其余的章节都应放在首要地位来認真学习,并在这几章中应该尽先选做那些并不注有星号的习题。从第六章到第九章主要是統計力学原理和方法在平衡常数、速度常数、絕對熵和簡并气体方面的应用。这四章的安排与其說是前后連貫的,还不如說是相互平行的,从而在学习的次序和章节的选择上可以比較灵活。但这并不等于說,这是一个可有可无的部分。实际上,这几章的内容对我们应用前五章中的原理和方法以及联系物理化学問題來說,作用倒是比較明确的。这四章中的习题也可以先选做一部分。如果并不那么急需,而時間和精力也有限制的话,第十章和以后的四章可以暂时不学。第十章介紹的系綜原理也是統計力学中的基本原理,而这以后的四章也多少有点象第六章到第九章那样,相互之間也是比較平行而独立的。鉴于国内已有物理化学专家正在著述高聚物、电解質溶液和吸附等方面的专著,这本入門书就大可不必介紹統計力学在这些方面的应用了。

本书在它的讲义阶段虽然曾在北京大学化学系試用过三回,現在又經过整理和增訂,但因限于我的水平和經驗,錯誤和考虑不周之处在所难免,尚希讀者不吝指正,以便遇有重版的机会时修正和补訂。

我在写作本书的过程中曾从很多方面取得了帮助、支持和鼓励。請允許我借用这里的篇幅向他們表示衷心的謝意。首先我要感謝北京大学化学系領導和同人对我整个工作的支持和鼓舞。在

备课和写作的过程中,我曾经常请教黄子卿教授、傅鹰教授和王竹溪教授。他们不但曾为我提出的一些疑难问题给我有益的启示,而且还就整个工作经常给我关怀和督促。在教课和写讲义的阶段中,我曾得力于桂琳琳同志的协助者很多。几年来,北京大学化学系物理化学教研室的同人和物理化学专门组的同学曾以各种方式对我帮助和关怀,都应一并在致谢。最后,我要感谢科学出版社和有关的工作同志。如果作者的书稿终于能作为一本书到达读者手中并能起到一定作用的话,我们决不能忘掉他们所付出的辛勤劳动。而我感到,本书苟能顺利出版,得力于出版社的支持和协作,更不止像一般讲的那样了。

唐有祺

1963年10月14日

于北京大学中关园

目 录

序	ix
緒論	1
第一章 玻耳茲曼分布定律	3
§ 1. 麦克斯韦速度分布和气体分子的平动能分布	3
§ 2. 晶体中原子振动能的分布	9
习题	13
第二章 玻耳茲曼分布、最可几分布和平衡分布	17
§ 3. 体系的分布及其微观状态数	17
§ 4. 微观状态数最大的分布和玻耳茲曼分布	24
4-1. 拉格朗日未定乘数法和斯透林公式	24
4-2. 微观状态数最大的分布及其能级分布数公式	28
§ 5. 最可几分布和平衡分布	30
习题	34
第三章 平动子和简谐振子的配分函数	40
§ 6. 平动子和简谐振子的配分函数计算	41
6-1. 平动子的配分函数	41
6-2. 简谐振子的配分函数和晶体的比热	44
§ 7. 配分函数在相空间中的表达和计算	47
7-1. 相空间	47
7-2. 配分函数在相空间中的表达	51
7-3. 在相空间中计算平动子和简谐振子的配分函数	53
7-4. 相体积不变定理	54
§ 8. 平动子和简谐振子体系的分布函数	59
8-1. 三维平动子体系	59
8-2. 在重力场作用下的气体	62
8-3. 简谐振子体系	63

习题	68
第四章 分子的配分函数	74
§ 9. 双原子分子的运动和配分函数	74
9-1. 双原子分子运动的分析	74
9-2. 配分函数的析因子性质	79
9-3. 双原子分子的转动配分函数	80
9-4. 双原子气体的比热	86
§ 10. 多原子分子的运动和配分函数	91
10-1. 多原子分子的运动自由度和配分函数	91
10-2. 刚性转子的配分函数	96
10-3. 多原子分子的简正振动方式	101
§ 11. 双原子和多原子气体的分布函数	111
11-1. 配分函数的析因子性质在求算分布函数时的应用	111
11-2. 在外电场作用下的极性气体及其分布函数	112
11-3. 能级分布数和平衡常数	116
习题	121
第五章 熵、自由能和自由焓函数	134
§ 12. 熵的统计意义	134
12-1. 熵函数和微观状态数之间的联系	136
12-2. 散开效应	139
§ 13. 体系的微观状态数和配分函数	140
13-1. 摘取最大项法及其原理	140
13-2. 定域子和离域子体系的微观状态数和配分函数	141
13-3. 混合独立子体系及其微观状态数和配分函数	143
§ 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	145
14-1. 热平衡	145
14-2. 压力平衡和混合趋向	149
§ 15. 自由能和自由焓及其与等温体系的关系	154
15-1. 自由能和自由焓减少原理及其与熵增加原理的关系	155
15-2. 处理等温平衡的统计力学方法及其示例	159

习题	168
第六章 平衡常数	177
§ 16. 双原子气体反应	177
16-1. 气体反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$	177
16-2. 气体反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$	180
16-3. 气体反应 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$	183
§ 17. 同位素交换反应	184
17-1. 同位素交换反应的特点	185
17-2. 同位素交换反应在經典場合下的平衡常数	188
17-3. 同位素交换的分离因子和量子效应	190
17-4. 計算同位素交换反应平衡常数的典型方法和实例	192
§ 18. 热力学函数 $\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$ 的計算和应用	198
18-1. 热力学函数 $\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$ 的計算	198
18-2. 从函数 $\left(\frac{G_T^\circ - E_0^\circ}{T}\right)$ 求算平衡常数的实例	202
习题	204
第七章 速度常数	216
§ 19. 化学反应的基本过程及其分子碰撞理論	216
19-1. 基本过程及其速度方程	216
19-2. 速度常数和阿累尼烏斯方程	218
19-3. 若干重要的双分子碰撞数公式及其推引	220
19-4. 分子碰撞理論及其对阿累尼烏斯方程的詮釋	229
§ 20. 基本过程的过渡状态理論	232
20-1. 反应物系的位能面及其反应坐标和过渡状态	233
20-2. 过渡状态理論的基本假設及其速度常数公式	237
20-3. 活化焓和活化熵	243
§ 21. 双分子、三分子和单分子气体反应	245
21-1. 双分子反应	246
21-2. 三分子反应	251
21-3. 单分子反应	256

习题	268
第八章 绝对熵	279
§ 22. 熵的各种来源和统计熵	279
22-1. 平动子体系的绝对熵和薩古-太特洛德方程	280
22-2. 气体的统计熵及其计算的实例	281
22-3. 热熵和构型熵	286
§ 23. 量热熵及其与统计熵的对比	293
23-1. 量热熵及其测定	293
23-2. 若干简单气体的量热熵及其与统计熵的对比	297
23-3. 玻璃态及其残余熵	303
23-4. 分子的阻碍内旋转和熵	308
§ 24. 热力学第三定律及其检验	314
24-1. 奈恩斯特热定理及其背景	315
24-2. 热力学第三定律的各种说法	318
24-3. 热力学第三定律在物理化学中的验证和应用	321
习题	324
第九章 简并气体	335
§ 25. 玻色-爱因斯坦和费密-狄喇克气体	335
25-1. 微粒的不可分辨性和两类量子气体	336
25-2. 玻色-爱因斯坦气体及其分布公式	340
25-3. 费密-狄喇克气体及其分布公式	342
25-4. 两类量子气体的热力学函数	345
25-5. 气体的简并	352
§ 26. 光子气和电子气	357
26-1. 空腔辐射	358
26-2. 金属中的电子气	364
26-3. 半导体中的电子和空穴	372
习题	378
第十章 系综原理	383
§ 27. 正则系综	383
27-1. 正则系综和正则配分函数	383

27-2. 正则配分函数和热力学函数	388
27-3. 正则系综方法的检验和应用	390
§ 28. 巨正则系综	393
28-1. 巨正则系综和巨配分函数	394
28-2. 巨配分函数和热力学函数	398
28-3. 巨正则系综方法的检验和应用	400
§ 29. 涨落	406
29-1. 涨落和有关的基本公式	407
29-2. 正则系综中的涨落	409
29-3. 巨正则系综中的涨落	411
习题	417
第十一章 不完全气体	428
§ 30. 不完全气体的粗放统计处理	428
30-1. 不完全气体的配分函数及其构型积分	428
30-2. 不完全气体的第二维里系数	431
30-3. 分子间互作用的位能函数	435
§ 31. 不完全气体的梅逸理论	439
31-1. 集团排列、集团组合和集团分布	440
31-2. 构型积分和集团积分	443
31-3. 集团积分和不可约积分	447
31-4. 不完全气体的状态方程和热力学函数	449
习题	454
第十二章 稠密气体和液体	458
§ 32. 相当状态原理及其统计诠释	458
§ 33. 点阵模型和囚胞法	465
§ 34. 径向分布函数法	474
习题	482
第十三章 晶体	487
§ 35. 晶体的振动和比热	487
35-1. 连续介质模型和德拜晶体比热公式的推导	489
35-2. 晶体振动的点阵结构模型	495

§ 36. 晶体中的无序和缺陷	503
36-1. 晶态和三維点陣	503
36-2. 无序和缺陷的实例及其起因的分析	506
36-3. 易兴模型和自旋体系的統計理論	512
36-4. 热缺陷的統計理論	524
习题	529
第十四章 正規溶体	539
§ 37. 正規溶体模型和高尔斯基-布喇格近似	539
37-1. 正規溶体模型	539
37-2. 正規溶体的配分函数和热力学函数	544
37-3. 高尔斯基-布喇格近似	548
§ 38. 正規溶体的若干重要效应	552
38-1. 正規溶体和喇烏耳定律	552
38-2 临界混合現象	556
38-3. 固溶体及其超結構	561
§ 39. 正規溶体的似化学平衡处理	571
习题	582
經典文献	587
主要符号表	588
附录	591
自然常数	591
能量单位換算因子	591
常用定积分公式	592

緒 論

說得扼要一点,我們給本书提出的任务是,针对一般物理化学工作者的基础和需要来闡述統計力学的基本原理和方法,并系統地介紹統計力学在物理化学領域中的各項应用。下面我們將对这个任务所涉及的若干問題有所說明。

物理化学工作者为什么需要掌握統計力学的基本原理和方法呢?为了說明得簡單明了,我們可以把物理化学的研究对象分成化学过程和化学物質的組成、結構与性能之間的联系这样两个方面。我們都知道,化学过程的闡明和推算最后都离不开那些能反映与过程有关的結構和机制的微观模型以及从微观模型来联系宏观現象的統計理論。而在揭示和闡明化学物質的組成、結構与性能之間的联系时,我們不論从物質的宏观表現来認識微观結構,或則从物質的微观結構来推測宏观性能,都会需要联系微观与宏观的統計理論。

那末,我們要在本书中闡述其基本原理和方法的統計力学又是一种怎样的統計理論呢?統計力学主要是关于物質体系平衡性質的統計理論。在統計力学中,物質体系是一个由大量按照一定的力学規律运动的分子和原子等組成和达成平衡的体系。根据分子和原子的运动及其規律,統計力学为体系的平衡态揭示了一系列具有普遍意义的統計規律和原理。在这些規律和原理中,也包括热力学的三个定律。而統計力学在揭示三个热力学定律的同时,还对規律性的根源作出了闡明。在这些統計規律和原理的基础上,統計力学还得出了从分子和原子水平上的微观量的統計平均来推算体系平衡性質的統計方法。在这里,統計力学也已对热力学有所补充和提高。

我們知道,一个物理化学工作者一般首先是一个化学工作者。

在綜合大學中，物理化學專門組也是設在化學專業中的。這種情況本身是十分合理的。但在統計力學中，我們一般會遇到不少對化學工作者說來比較生疏和困難的物理概念和思路。因此，本書對如何針對物理化學工作者的基礎來闡述統計力學的原理和方法，提得比較明確。

最後，我們要对全書內容的安排有一個輪廓的交待。從介紹玻耳茲曼（Boltzmann）分布定律的第一章到溝通熱力學與統計力學的第五章以及交待系綜原理的第十章是全書中闡述統計力學原理和方法的部分。而在其餘八章中，我們對統計力學的原理和方法在平衡常數、速度常數、絕對熵、簡并氣體、不完全氣體、稠密氣體和液體、晶體以及正規溶體等方面的應用，進行了系統的輪廓的介紹。

第一章 玻耳茲曼分布定律

作为介紹統計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、什么是玻耳茲曼分布以及什么是玻耳茲曼分布定律等問題。玻耳茲曼分布定律(1896)是一个从大量自然現象和实验事实中总结出来并久經实践考驗的自然規律。

在本章中,我們將通过麦克斯韦(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茲曼分布等問題。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)定律都是大家比較熟悉的,我們將从这两个定律出发来交待玻耳茲曼分布定律。

§ 1. 麦克斯韦速度分布和气体分子的平均动能分布

我們可以先通过比較熟悉的麦克斯韦速度分布来明确一下什么是分布。

現設在溫度 $T^{\circ}\text{K}$ 下,有一个由 $N \sim 10^{24}$ 个質量为 m 的分子組成的气体体系。这个体系的速度分布是指体系中分子分布在各个速度間隔中的数目,例如分子分布在速度間隔 $v_1 \rightarrow v_1 + dv$ 內的数目为 $n(v_1)dv$,分布在 $v_2 \rightarrow v_2 + dv$ 間隔內的数目为 $n(v_2)dv$,等等。概括地說,体系的速度分布是指分子分布在 $v \rightarrow v + dv$ 間隔中的数目 $n(v)dv$,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。

根据气体运动理論进行分析后得出,对一个内部已經达到热平衡和压力平衡等的气体体系來說,速度分布函数应为

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

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

函数已經在发现后陸續得到实验証实。图 1-1. 中示意氧气在

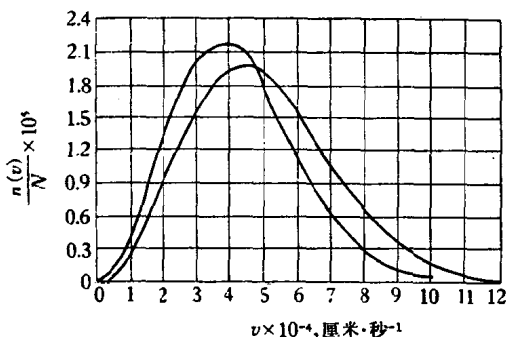


图 1-1. 氧气在 273 和 373°K 下的速度分布函数

273°K 和 373°K 下的速度分布函数。

現在我們要來談談,什么是能量分布。

能量分布是指分子分布在各个能量間隔中的数目,例如分子分布在能量間隔 $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1 + d\epsilon$ 內的数目为 $n(\epsilon_1)d\epsilon$, 分布在間隔 $\epsilon_2 \rightarrow \epsilon_2 + d\epsilon$ 內者为 $n(\epsilon_2)d\epsilon$, 等等。换言之,体系的能量分布是指分子分布在任意間隔 $\epsilon \rightarrow \epsilon + d\epsilon$ 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

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$$

根据上面的麦克斯韦速度分布函数 $n(v)$, 我們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,分布在平动能間隔 $\epsilon \rightarrow \epsilon + d\epsilon$ 內的分子数为

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

这个結果也可归納成公式

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

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

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

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

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

我們一般称能級 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ 各为簡并度 $\omega_1 = 1, \omega_2 = 3, \omega_3 = 3, \dots$ 的能級。

現設有 N 个分子在上述箱子中平动, 形成一个气体体系, 其中分子的平动能級为

$$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$$

它們的簡并度各为

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots$$

設在溫度 $T^\circ\text{K}$ 下, N 个分子中分布在這些能級上的分子数或能級分布数各为

$$n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$$

則在这个体系中, 若能級分布数

$$n_1: n_2: \dots: n_i: \dots = \omega_1 e^{-\epsilon_1/kT}: \omega_2 e^{-\epsilon_2/kT}: \dots: \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}: \dots$$

或

$$n_i = \lambda \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

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, 即分布在能級 ϵ_i 上的分子数或能級 ϵ_i 的能級分布数 n_i 系与能級 ϵ_i 的簡并度 ω_i 和相应的玻耳兹曼因子 $e^{-\epsilon_i/kT}$ 的乘积成正比:

$$n_i = \lambda \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

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_0 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。在这个平动分子組成的体系中, 分布在量子状态 p, q, r 上的分子数 $n(p, q,$