

统计力学基础

(化学专业用)

付孝愿 编译

北京师范大学出版社

统计力学基础

(化学专业用)

付孝愿 编译

北京师范大学出版社

统计力学基础

(化学专业用)

付孝愿 编译

北京师范大学出版社出版
新华书店北京发行所发行
解放军 7226 工厂印刷

开本: 787×1092、1/32 印张: 9.75 字数: 206 千字
1981 年 5 月第 1 版 1982 年 2 月第 1 次印刷
印数: 1—8,800

书 号: 13243·6 定价 1.00 元

前 言

本书介绍统计力学的基本原理及其在化学方面的应用。它的特点是内容简明扼要，便于自学，可以作为高等院校化学系和化工系的教材及学习统计力学基础知识的参考书。

全书分为三个部分，第一章至第七章是第一部分。其中包括统计力学基本原理及其在化学热力学方面的应用；第八章是第二部分，包括统计力学在化学动力学方面的应用；第九章至第十三章为第三部分，包括系综原理及其在吸附和溶液等方面的应用。第一和第三部分选择自 M.H.Everdell 著 “Statistical Thermodynamics and its Chemical Applications” (1975 年 Academic Press)，第二部分摘译自 V.Fried, H.F.Hameka, U.Blukis 著 “Physical Chemistry” (1977 年 Macmillan Publishing Co.)

应该说明，在翻译以上内容时，个别地方我们没有按原文逐字翻译，而是做了一些删减或增补（如第四章增添了有关“分子构象布居数”的一节）。此外，在最后还选编了 6 个附录，供读者学习时参考。

译 者

1980.12.

目 录

前 言

第一章	统计力学基本原理	(1)
第二章	独立定域粒子系集	(29)
第三章	原子晶体	(42)
第四章	非定域粒子(离域粒子)系集	(65)
第五章	独立离域粒子的配分函数及 气体体系的性质	(80)
第六章	理想气体混合物	(123)
第七章	理想气体反应的化学平衡原理	(134)
第八章	化学动力学的统计理论	(166)
第九章	正则系综和体系配分函数	(296)
第十章	气体的吸附	(222)
第十一章	液体混合物	(230)
第十二章	巨正则系综	(258)
第十三章	气体吸附的再讨论	(283)
附录 1 — 6		(290)
常用符号一览表		(305)

第一章 统计力学基本原理

1.1 统计力学和经典热力学的关系

统计力学可以看作是一个与经典热力学互相补充的科学分支。它对热力学定律的来源给出了一些说明。通过统计热力学和热力学的对比，可以看出统计热力学所起的作用。

经典热力学的基础是由实验事实总结出来的四个假定，即热力学第零、第一、第二、第三定律。从第零定律产生了温度的热力学定义。第一和第二定律各建立了体系的能量和熵的定义，并得出了有关它们变化的规律。第三定律假定所有纯晶态物质的熵在绝对零度时皆为零。根据这几个假定，热力学把许多现象统一起来了，得到了一些关系式和不等式；使我们可以预言在一定条件下过程进行的方向和限度，以及控制平衡状态的条件。例如，在恒温恒压下，进行化学反应的可能性的标志为：

$$(T \Delta S - \Delta H)_{T,P} \geq 0 \quad (1.1)$$

ΔH 为反应热， ΔS 为体系相应的熵变。又如，压力对纯固体熔点的影响为：

$$\frac{dT_f}{dP} = \frac{V_{\text{液}} - V_{\text{固}}}{S_{\text{液}} - S_{\text{固}}} = \frac{\Delta V_f}{\Delta S_f} \quad (1.2)$$

ΔV_f 为熔化过程的体积变化， ΔS_f 为相应的熵变。

用这些关系式时，需要一些数据：热容、反应热、熔化热，气化热等。有时这些数据是由直接测量得到的，但是在

某些情况下，有个别的数量不可能直接进行测定，可以由这个量和其它数量的关系间接求出。例如， C_p 和 C_v 的关系为：

$$C_v = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\beta} \quad (1.3)$$

物质在液、固态下的恒容热容 C_v 是很难直接测量的，但是恒压热容 C_p 、体膨胀系数 α 、等温压缩系数 β 都很容易直接测量，所以用 (1.3) 式可以计算 C_v 。

热力学定律及其关系式的应用范围比较广泛，可以应用于各种状态（气、液、固）和各种条件。但是，经典热力学本身包含着某些局限性。首先，它虽然能告诉我们在特定情况下过程的方向和限度，但是不能说明“为什么”。或者更确切地说，它只能用热力学函数的语言来回答“为什么”。

让我们考虑化学里的一个典型例子。假定在 750°K 将两克分子碘化氢放在一个固定体积的容器中，并使体系“孤立起来”，使之与环境不能互相作用。这时，我们会发现体系的温度和组成都变了，产生了 700°K 的一种混合物，其中含有 1.576 克分子 HI，0.212 克分子 H_2 ，和 0.212 克分子 I_2 。吸热反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 进行到一个特定的限度，不管实验重复多少次，结果永远相同。为什么体系的状态要改变？为什么要变成这个特定的状态？我们再用另外一种方式表达这个问题。

根据所作实验的性质，我们确定了体系的总能量，体积以及每种原子的数目（ $2N_0$ 个 H 原子及 $2N_0$ 个 I 原子， N_0 为阿佛加德罗常数。原子数是和它们的结合方式无关的）。我们用“构型”（Configuration）这个词描述体系

中原子的结合方式，即可以由宏观分析方法区分的结合方式；及与之相应的总能量区分为化学键键能和热能的区分方式。因此，体系的始态代表一种构型，它的特征是每一个 H 原子和一个 I 原子结合，还有由体系的温度决定的能量区分方式。显然，在原子数和总能量相同的条件下，还有很多其它的构型也是可能的。例如，在 725°K 的 $1.8N_0$ 个 HI 分子， $0.1N_0$ 个 H_2 分子， $0.1N_0$ 个 I_2 分子，或在 626°K 的 N_0 个 HI 分子， $0.5N_0$ 个 H_2 ， $0.5N_0$ 个 I_2 分子等等。只含有原子态的 H 和 I 也是可能的构型。但是，体系不能从初始构型自发地变到以上这些构型，而只是有选择性地变为一种构型，相当于 $1.576N_0$ 个 HI 分子， $0.212N_0$ 个 H_2 分子及 $0.212N_0$ 个 I_2 分子在 700°K 。为什么体系只选择这个构型而不选择那么多可能构型中的任一其它构型呢？

当然，热力学回答了这个问题。它说明了选择这种特殊构型是因为在这种构型中， H_2 ， I_2 ，HI 的熵以及混合熵比总能量相同的任何其它构型相应的熵值都要大。如果有人还要问，为什么选择熵值极大的构型，回答是因为体系服从热力学第二定律，也就是说我们过去的经验就是这样的。如果问到 H_2 ， I_2 ，HI 的熵为什么是这些数值，回答则是这是由热容，汽化热等测量结果算出来的。以上事实说明热力学的第二个限制，这就是虽然热力学提供了一些方程式，可以把一些数量之间的关系得出来，但是它只能从已知数量求出一个未知数量，而不能独立地得到某个数量。例如，在 (1.2) 式中，只有当 $\frac{dT}{dP}$ ， ΔV ， ΔS 之中有两个从实验测定了以后，第三个才能算出来；又如在 (1.3) 式中， C_p ， C_v ， T ，

V , α 和 β 中已知其中五个数量才能求第六个数量。

经典热力学的限制是从两个紧密相关的原因产生的。第一因为热力学定律是以实验事实为基础的，在这个意义上它是实验科学的一个分支，因而热力学公式必须有实验测量值时才能有用。第二，热力学用到的数量，如热容、反应热、温度、压力等都是宏观量，即体系整体或组成体系的一个相当部分的测量值。热力学的这些数量和热力学的结构都没有考虑到体系中所包含的物质（个别原子或分子）的性质。因此，热力学既不能从组成体系的粒子的性质来说明它的定律，也不能从热力学公式得到有关粒子的信息。但是事实上，热力学的这种限制恰好又决定了它应用的广泛性，也就是它能用于具有任何性质的体系。

当然，人们会问到，能不能离开热力学观点，用考虑到粒子性质的方法来弥补这个缺陷？例如，氧的 C_p 或 C_v 的值可否从单个 O_2 的特性计算？ O_2 分子的系集是由大量相同的分子组成的，可以设想，所有与系集有关的行为一定会“包含”在单个的分子之中。如果我们已知单个氧分子的某些特征，应该从它能得到系集的某些行为。这正是统计力学要解决的问题。我们把化学体系看做是粒子的“系集 (assembly)”。首先，我们要解决为什么任何系集在许多可以采取的构型之中，只表现一种特殊的构型；然后研究组成粒子的力学特性（其中最主要的有：质量、惯性矩、基本振动频率），用量子理论确定其可能的能态及运动模式；并用统计方法预言系集在选定的构型中的一些性质。

应该提到，任何系集（或体系）所选定的构型都和条件有关系。比如一定量的 H_2 与环境隔绝起来和维持恒温时所

选的构型不同。正象我们计算气体的压力必须知道温度和体积一样，只有在系集的活动范围有某些限制时才可以预言其在平衡时的行为。此外，对于限制条件我们也有一定的选择自由度，我们可以选择系集有固定体积或固定压力；固定温度或固定能量。在以上两种条件下，物质的总量还可以维持恒定或是物质可以流入流出（用热力学语言说就是体系是封闭的或开放的）。由于有这些选择性，根据所选条件不同有三种处理问题的方法。第一种方法假定系集是封闭的而且能量和体积固定。第二种方法体系是封闭的，体积、温度固定。第三种系集是开放的，但体积、温度固定。在本教材的1—8章介绍第一种方法的发展和 应用。9—13章介绍第二、三种方法。第一种方法比较容易掌握，但是它的应用范围不如第二、三种更广泛。

1.2 构型 (Configuration) 和配容 (Complexion)

任何一个宏观体系，在经过足够长的时间以后，得要在许多可以达到的构型之中选择一个特殊的构型，这个事实如何解释？可以认为这是一个纯统计原因，因为任何宏观体系都是含有大量粒子的系集。由于系集服从的规律是相同的，与组成单位的性质无关，所以，可以任选一种系集进行研究。我们选择“两种粒子在标记位置上分布”的例子来研究，这个模型虽然与实际的化学体系不相同，但是计算比较简单，可以做为用数学工具对实际体系作统计分析的示例。

我们考虑两种粒子（红球和黑球）的分布。假定每种粒子只有4个。图1.1代表一个长方形匣子分为两部分（左侧及右侧）。匣子下面有八个杯子（标号A到H）。假定匣

子里有 8 个相同大小的球，四个红的 (R)，四个黑的 (B)。当摇动匣子时，球可以自由地从匣子的一侧滚到另一侧。但是当停止摇动时，一个球恰好进入一个杯子。此外，还假

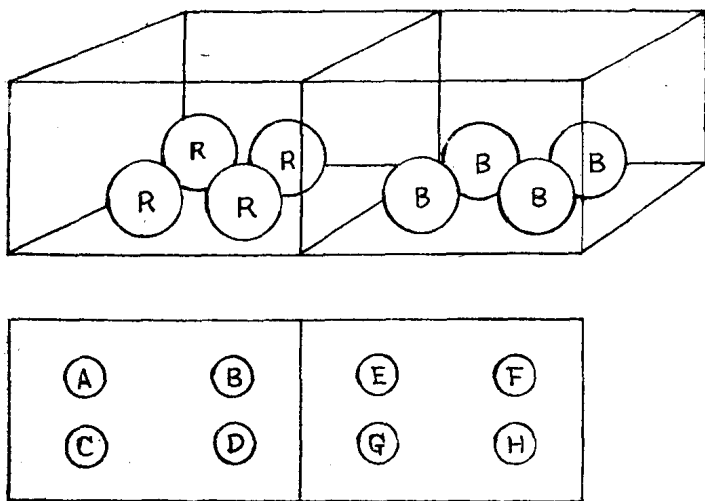


图 1.1

定我们只能对匣子进行宏观检定，即区别每侧每种球的数目。这时会有五种不同的构型：

- 构型 1. 左：4 红，右：4 黑
- 构型 2. 左：3 红 1 黑，右 1 红 3 黑
- 构型 3. 左：2 红 2 黑，右 2 红 2 黑
- 构型 4. 左：1 红 3 黑，右 3 红 1 黑
- 构型 5. 左：4 黑，右：4 红

如果我们执行多次重复摇动匣子然后停止的操作，次数最多的构型是什么？换句话说，以上五种构型中哪一种可能

性最大？

让我们考虑构型 2 出现的次数。显然，在左侧位置出现 3 红 1 黑可以有 4 种方式。一种是一个黑球在 A 杯中，红球在 B、C、D 中，一种是黑球在 B 中，红球在 A、C、D 中，另两种是黑球在 C 中或在 D 中。这四种方式都相当于右侧只有一个红球。但是右侧的可能排列与左侧无关，所以构型 2 的排列方式总数 $= 4 \times 4 = 16$ （这 16 种方式只有用能鉴别球所占位置的仪器才能区分）用 W 代表构型数，则： $W_2 = 16$ 。用同样方法可以看出左、右两侧各为两红两黑时，每侧有 6 种排列方式（红球落入 AB, AC, AD, BC, BC, 及 CD），所以

$$W_3 = 36.$$

因为红（或黑）球，本身是不可区分的，所以

$$W_1 = 1$$

构型 4 与 2 相同，5 和 1 相同

$$W_4 = 16$$

$$W_5 = 1$$

从上面的结果看出，关于两种球（各 4 个）排列在 8 个位置上的可能方式有两种答案。宏观的排列只有 5 种（构型 1—5），（相当于不能区分球的位置），如果区分球的位置，则有

$$1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70 \text{ 种}$$

我们用构型表示用大尺度仪器可区分的排列方式数，用配容表示每次观察一个粒子才可区分的微观排列方式数。

虽然体系可采取的总配容数为 70，其中只有一种相当于构型 1，而有 16 种相当于构型 2，36 种是构型 3，16 种为构型 4，1 种构型 5。由于每种配容出现的机会是相等的，因此出现构型 1 的几率是 $\frac{1}{70}$ ，构型 2 出现的几率是 $\frac{16}{70}$ ，构型 3 是 $\frac{36}{70}$ ，等等。用 w 表示某构型出现的几率，则

$$w_1 = \frac{1}{70}, w_2 = \frac{16}{70}, w_3 = \frac{36}{70}, w_4 = \frac{16}{70}, w_5 = \frac{1}{70}$$

以上结果说明：

- (i) 任何构型出现的机会与其包含的配容数成正比，用方程式表示为：

$$w_x = \frac{W_x}{W_{\text{总}}} \quad (1.4)$$

W_x ——为相当于 x 构型的配容数；

$W_{\text{总}}$ ——为所有构型包含的总配容数。

- (ii) 有一个构型（构型 3）比其它任何构型都更容易得到，可称之为最可几构型。

以上结论与统计力学的基本假定有关。当然，为了进一步得到最大可能的构型，我们必须对此模型作出更为广泛的研究，考虑粒子数较多时的分布。

N_R 个不可区分的物体和 N_B 个另一种不可区分的物体在 $N_B + N_R$ 个位置上排列方式的总数，即方程式 (1.4) 中的 $W_{\text{总}}$ 为：

$$\frac{(N_R + N_B)!}{N_R! + N_B!}$$

3 为“阶乘”号。因为我们只考虑 $N_R = N_B$ 的情况，所以可将 N_R, N_B 用 N 代替，得到

$$W_{\text{总}} = \frac{(2N)!}{N!N!} \quad (1.5)$$

如果 $N = 4$ (如上例)，则

$$W_{\text{总}} = \frac{8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)} = 70$$

结果和上面一样。

我们再推导计算相当于任一构型的配容数的公式。假定在某个构型中左边有 n 个 R 型粒子， $N-n$ 个 B 型粒子，右边有 $N-n$ 个 R 型粒子和 n 个 B 型粒子。粒子在左边的排列方式数为 (从 1.5 算出) $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ ，右边粒子的排列方式数也一样。因此，整个体系中相当于这个构型的配容数为，

$$W_n = \left\{ \frac{N!}{n!(N-n)!} \right\}^2 \quad (1.6)$$

在 $n = 4$ 时，构型 1 中 $n = 4$ ， $W = 1$

构型 2 中 $n = 3$ ， $W = 16$

构型 3 中 $n = 2$ ， $W = 36$

构型 4 中 $n = 1$ ， $W = 16$

构型 5 中 $n = 0$ ， $W = 1$

结果当然和上面都相同，当每种粒子各有 6 个时，用公式计算配容总数为：

$$\frac{(6+6)!}{6!6!} = 924$$

其中 400 相当于构型 $3R||3B$ 及 $3R||3B$

225 " " " " " $4R/2B||2R/4R$ 及 $2R/4B||4R/2B$

36 " " " " " $5R/1B||1R/5B$ 及 $1R/5B||5R/1B$

1 " " " " " $6R||6B$ 及 $6B||6R$

我们又看出了有一个最可几构型，相当于每侧每种粒子数相等。所以最可几构型的配容数可在 (1.6) 式中将 n 代入 $N/2$ 得出，即：

$$W_m = \left\{ \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \right\}^2 \quad (1.7)$$

W_m 代表最可几构型的配容数。

用这些公式计算时， N 的数值可以很大。事实上 N 越大问题越简单，因为如果 $N > 20$ ， $\ln N!$ 可以由斯特林公式计算：

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (1.8)$$

对于大于 100 的 N 值，可用更简单的公式：

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (1.9)$$

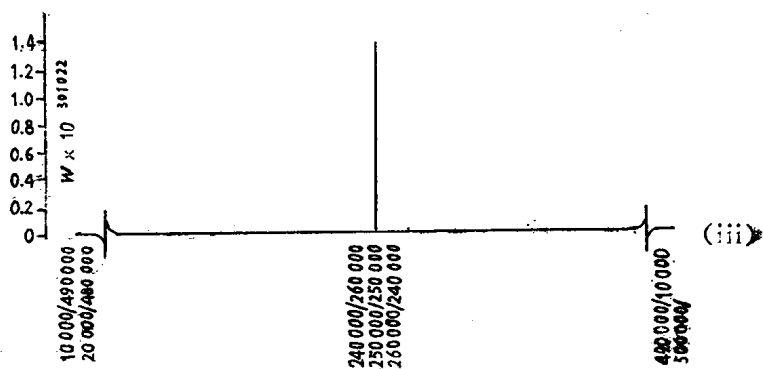
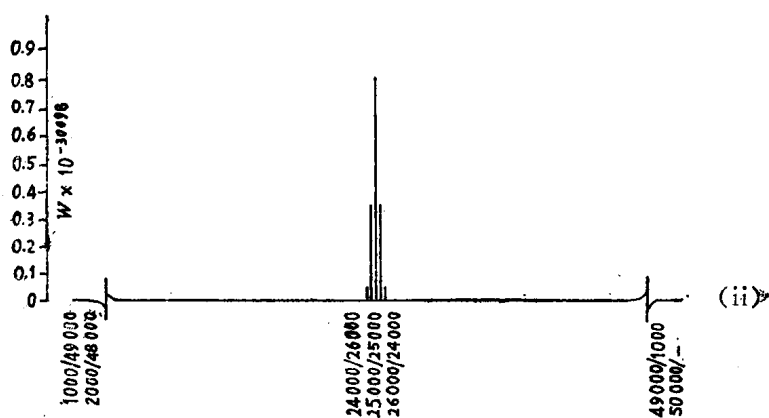
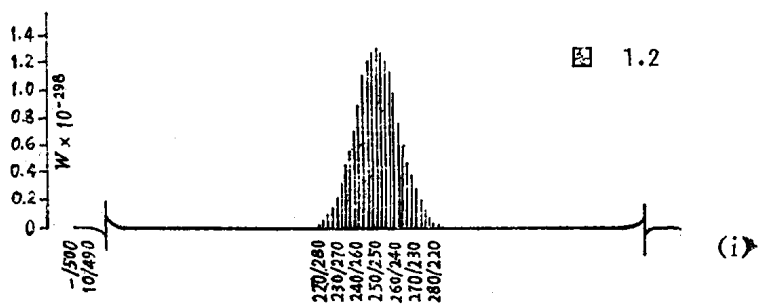
图 1.2 及表 1.1 及 1.2 给出一些 N 值较大的计算结果。图 1.2 (i) 表示每种粒子各 500 个时不同构型中配容的分布方式。图中通过 250/250 点的垂线的长度代表相当于构型 $250R/250B||250R|250B$ 的配容数，即

$$W_{250/250} = \left\{ \frac{500!}{250!250!} \right\}^2 = 1.35 \times 10^{298}$$

通过 249/251 点的垂线长度代表构型为：

$249R/251B||251R/249B$ 的配容数，即

$$W_{249/251} = \left\{ \frac{500!}{249!251!} \right\}^2 = 1.34 \times 10^{298}$$



等等。

如预料的一样，构型为 $250R/250B\|250R/250B$ 的配容数超过了其它任一构型，所以是最可几构型。在每种粒子 500 个的模型中构型总数是 501，但是有些构型包含的配容数非常少，例如，混合程度比 $225R/275B\|275R/225B$ 及 $275R/225B\|225R/275B$ 差的构型的配容数在图 1.2 (i) 的尺标上就表示不出来了。因而，几乎所有的配容都集中在最可几分布的附近。

图 1.2(ii) 说明，在含有每种粒子各 5 万个的模型中，可能的构型总数为 5 万零 1，但是只标出了配容数较多的 5 种构型。图 1.2(iii) 给出含有每种粒子各 50 万个的模型算出的结果。在这种情况下，可能的构型总数为 50 万零 1。最可几构型 $250000R/250000B\|250000R/250000B$ 的配容数为 1.4×10^{301022} ，而和最可几构型有相当差距的其他构型数目太少了，在图上画不出来。

从以上结果看出，模型所用粒子数越多，包含着大多数配容的构型数占的比例越少。

在表 1.1 中，用比较定量的数据把这个结论表示出来了。表上给出了 4 个 N 值的总配容数，总的可能构型数 P 及

表 1.1

$N = N_R = N_B$	$\bar{W}_{总}$	P	p	p/p
500	2.7×10^{284}	501	33	0.066
5,000	1.6×10^{3008}	5001	99	0.0198
50,000	2.5×10^{30190}	50001	311	0.0062
500,000	5.6×10^{301022}	500001	967	0.00193