



统计热力学

高洪伯

北京师范大学出版社

53.3-45
431
6.1

统计热力学

高洪伯

2K587/31



北京师范大学出版社

统计热力学

高 洪 伯

*

北京师范大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

天 津 黎 明 印 刷 厂 印 刷

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 6.875 字数: 167千

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数: 1—3,500

统一书号: 13243·118 定价: 1.70元

内 容 简 介

本书系统地阐述了统计热力学的原理和方法。从建立微观和宏观的联系入手，重点讨论 Maxwell-Boltzmann 分布原理、分子配分函数，以及配分函数与热力学函数的联系。为了使读者对量子统计有一概括的了解，对 Bose-Einstein 和 Fermi-Dirac 统计作了简要讨论，并和 Maxwell-Boltzmann 统计做了比较。在应用方面，侧重于化学反应平衡常数和反应速度常数的计算，最后对 Gibbs 系综统计原理作了初步介绍。为了帮助读者学习，每章后附有一定量的习题。

本书可做为综合大学、师范院校化学系学生，及工院校化工系学生、研究生学习统计热力学的入门参考书，尤其对数理基础比较单薄的读者更适宜自学。

前 言

这本“统计热力学”，最初是为反应工程专业研究生编写的，也曾做过化工系高年级学生的选修课教材。为使学生在较短的时间里（30—40学时）掌握统计热力学的基础知识，本书在内容上尽可能简练，所以在材料的组织和处理上做了较系统的安排。在建立了微、宏观联系之后，重点讨论了Maxwell-Boltzmann分布原理、分子配分函数，以及配分函数与热力学函数的联系。为了使学生对量子统计有一概括的了解，对Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计也作了简要讨论，并和Maxwell-Boltzmann统计做了比较。在应用方面，侧重于化学反应平衡常数及反应速度常数的计算，最后对Gibbs系综统计原理做了初步介绍。

为了帮助学生深入学习，每章后附有一定量的习题。

在编写过程中，结合学生的实际情况，增添了一些必要的数理基础知识，数学过程也比较详尽，都是为了方便自学。

虽然经过几年来几届研究生及选修课的教学实践和广泛征求了一些兄弟院校的宝贵意见，对本书进行了多次修改和补充，终因个人学识浅薄，错误和遗漏在所难免，敬请读者不吝指教。

最后，借此机会，向对本书提出过指导性意见和鼓励帮助的蒋栋成同志、程兰征同志、卓崇培同志等表示衷心的感谢。

高 洪 伯

1985. 8 天津

39788

目 录

第一章 绪论	1
§1-1 引言	1
§1-2 宏观状态与微观状态	3
第二章 近独立子体系	16
§2-1 近独立可别子体系能量分布及微观状态数	16
§2-2 Maxwell-Boltzmann 分布律	18
• §2-3 Maxwell-Boltzmann 分布律的应用	30
§2-4 Bose-Einstein 统计	39
§2-5 Fermi-Dirac 统计	48
§2-6 Maxwell-Boltzmann 体系的量子修正	49
第三章 分子配分函数	53
§3-1 分子的配分函数	53
§3-2 分子的运动形式及其能量	55
§3-3 分子配分函数的析因子性质	67
§3-4 平动配分函数	69
§3-5 转动配分函数	72
§3-6 振动配分函数	74
§3-7 能量标度零点的选取	76
§3-8 电子配分函数	78
§3-9 核配分函数	79
§3-10 分子的全配分函数	80
• §3-11 配分函数的经典求法	92
第四章 热力学函数	98
§4-1 内能	98

§4-2	熵	103
§4-3	其它热力学函数	112
§4-4	热容	115
§4-5	混合体系熵的计算	133
§4-6	热力学诸定律的统计力学解释	141
第五章	平衡常数	149
§5-1	平衡常数的热力学计算	149
§5-2	Gibbs 函数法计算平衡常数	152
§5-3	Gibbs 函数的计算	156
§5-4	平衡常数计算方法 II	159
第六章	反应速度常数	166
§6-1	过渡状态理论的梗概	166
§6-2	反应过程能量变化——位能面	167
§6-3	速度常数公式的建立	170
§6-4	关于过渡状态理论基本方程的讨论	175
第七章	相依子体系	178
§7-1	引言	178
§7-2	正则系综	179
§7-3	巨正则系综	188
附 录		200

第一章 绪 论

§ 1-1 引 言

对热现象的研究有两种理论（或方法）：一是宏观理论，即热力学；一是微观理论，即统计物理学。

热力学（亦称经典热力学）是以根据人类长期经验总结、归纳的三个基本定律为基础，它具有高度的可靠性和普遍性。但热力学方法——状态函数法，有它的局限性，它只注重体系的初、终平衡状态，而不讨论过程变化细节和速度，也不能给出具体物质的特性，所以它是平衡态理论，其过程的变化是无限缓慢的，是连续的。

统计物理学则认为，物质是由大量粒子（可以是分子、原子、电子、……）组成的。所以物质的性质（宏观性质）决定于它的微观组成、结构和微观运动状态，是大量粒子的集体行为的表现。因此，统计物理学的研究方法，是在统计学原理的基础上，应用力学规律对粒子的微观量求统计平均值，从而计算出体系的宏观性质，故可认为，宏观性质是微观量的统计平均的结果。

从统计物理学所解决的问题来看，它的理论可分为三个方面：

第一方面，是关于平衡性质的理论。这是统计物理学中发展得比较完善的一个方面，因为应用了普遍的力学运动规律，所以，在原理上所得结果可适用于任何力学体系，因而这方面理论极其普遍。通常称这方面理论为统计力学，又因其与热力学相

当，故又称为统计热力学。统计力学，不仅对热力学赋予了微观解释，改变了热力学“知其然不知所以然”的困境，同时还提供了一个热力学数据的来源。

统计物理学第二方面，是关于输运过程的理论，是非平衡态的理论，要考虑粒子间的相互作用及其对粒子运动情况的影响。粒子间相互作用的具体过程，可名为碰撞机构，这方面理论构成了经典的气体分子运动论，尽管它发展较早，是统计力学的前身，但不如统计力学完善，只适用于气体或金属中的电子气。

统计物理学第三方面理论，是关于涨落现象的理论。涨落现象有两类：一是围绕平均值的涨落，可按平衡性质来讨论，故可包含在第一方面的理论中；二是Brown运动，这一类的普遍问题是机遇问题，有普遍的数学理论，与力学运动定律关系甚少。

上述讨论，限定了统计力学的研究范围及其在统计物理学中的地位。

从历史发展的角度来看，开始，统计力学是根据经典力学建立的，称之为经典统计力学。尽管在很多情况下，它能给出比较满意的结果，但有一些情况（比如对辐射和固体的比热……）的结果与实验事实不符，才促使人们对微观世界运动规律的研究，逐渐发展形成了量子力学（1926）。根据量子力学建立起来的，称为量子统计力学。

对统计学来说，采用不同的力学形式是没有原则区别的，只是数学表达式小有不同，在极限情况下，它们是可以通融的。

虽然都采用了统计学原理，但由于对体系的处理方法不同，形成了众说纷纭的统计法，比如，根据体系中粒子间相互作用的情况，可分为近独立子体系和相依子体系，前者假定体系中粒子间相互作用微弱（以致于可以忽略），故体系的总能量可以认为是各粒子能量之和；而后者则必须考虑粒子间的相互作用的影响，情况是比较复杂的，但可以把整个体系看成是一个整体来考虑，

这便是Gibbs发展形成的系综理论（亦称 Gibbs统计）。对于近独立子体系来说，因对粒子运动状态的描述不同，如用经典力学的坐标、速度或动量来描述，粒子就是可区别的，这种体系，称近独立可别子体系，这就是Maxwell-Boltzmann统计（亦称经典统计）。对粒子的运动状态，如用量子力学的波函数来描述，这就是量子统计（这种体系称近独立等同子体系），但是考虑到 Pauli 禁律的限制，量子统计又分为，不受Pauli禁律约束的 Bose-Einstein统计，和受Pauli 禁律约束的 Fermi-Dirac 统计。虽然各统计的出发点不同，但在某些情况下，还是彼此可以沟通的。

本书内容的安排，重点讨论Maxwell-Boltzmann分布原理，分子配分函数的计算，配分函数与热力学性质的联系，以及对热力学诸定律的统计解释。为了对量子统计有一概括的知识，对Bose-Einstein和Fermi-Dirac统计也作了简要讨论，并和Maxwell-Boltzmann 统计作了比较。在应用方面，侧重于化学反应平衡常数及反应速度常数的求算。最后对Gibbs 系综统计原理作了初步介绍。一些章节打了星号，可以不作学习要求。

§ 1-2 宏观状态与微观状态

统计力学的基本思想是十分简单的。由大量粒子组成的体系，在给定热力学状态（即宏观状态）下，微观粒子运动状态是怎样的呢？如能建立起这种联系，那么就有可能由微观状态求出热力学性质。这就首先需要弄清微观运动状态的规律，以及微观运动状态与热力学状态的关系这样两个问题。

1. 微观运动状态的描述

众所周知，组成体系的大量粒子，都在一刻不停地运动着，粒子的运动状态是瞬变万千的，而由大量粒子组成体系的微观状态也是千变万化的，所以如何表述这瞬变万千的粒子的运动状态

态，如何表述体系的微观状态，则是首先要解决的问题。

显然，采用不同的力学，有不同的描述方法。对于经典力学来说，把粒子看做一个质点（没有大小，没有结构不同），则粒子遵守Newton力学方程，比如在Descartes坐标系中，粒子在某一时刻的运动状态，由坐标 x, y, z 及瞬时速度 v_x, v_y, v_z 的数值确定。但在统计力学中，往往以十分方便的广义坐标 q 及与其相对应的广义动量 p 来描述粒子的运动状态，比如说，粒子的运动是沿着某一曲线进行（一维运动），粒子的运动状态则是由 q 和 p 两个量确定，如图1-1。

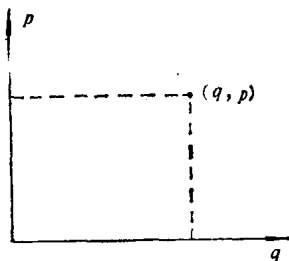


图 1-1

因此，如粒子是在一个二维空间中做二维运动，则其运动空间是4维的。而一般粒子是做三维运动，所以其运动空间是6维（ 2×3 ）的。对复杂分子来说，其运动是 S 维的，那么，分子的运动空间是 $2S$ 维的（即由 S 个广义坐标 $q_1, q_2, q_3, \dots, q_s$ ，和 S 个广义动量 $p_1, p_2, p_3, \dots, p_s$ 确定）。故粒子在Descartes坐标中由 $q_x, q_y, q_z, p_x, p_y, p_z$ 6个量（ 2×3 ）确定，这些描述粒子运动状态的多维空间（只能想象），称为子相宇（相是运动状态，宇是空间），或 μ 空间（ μ 是指Molecule）。显然， μ 空间中一点就代表粒子的一个运动状态。那么粒子运动状态的变化，就显示为 μ 空间中一个点的运动轨迹。根据粒子在空间的坐标，是可以把它们加以区别的。所以，在经典力学中，认为粒子是可区别的。

如果体系由 N 个粒子组成，即么体系的微观状态，就由 N 个粒子的广义坐标（ $3N$ ）和广义动量（ $3N$ ）的瞬时数值确定，也就是说在Descartes坐标中描述体系微观状态的是一个 $6N$ 维空间，称为大相宇或 Γ 空间（ Γ 是指gas），大相宇是描述体系微观状态的，故大相宇中一点代表体系某一时刻的一个微观运动状

态，当体系的微观状态发生变化时，体现在 Γ 空间中相应的一个点的变化轨迹（也有称之相轨道的）。

显然，由 N 个粒子组成的体系在某一时刻的微观运动状态在大相宇中是一个点，而在子相宇中则是 N 个点，这 N 个点是对应于大相宇中的一点。

如果用量子力学来描述粒子的运动状态，考虑到粒子的二象性，微观粒子是遵守Schrödinger方程的，通过解粒子的Schrödinger方程得到波函数 ψ_i 以及 ψ_i 相对应的能级 ε_i 。如果在同一能级 ε_i 上只对应一个波函数 ψ_i （亦称态函数），则说这个能级是非简并的。如果同一能级 ε_i 上对应 g_i 个波函数 ψ_i ，则称这个能级是简并的，简并度就是 g_i ，即 g_i 就是能级 ε_i 上的微观状态数。因此，量子力学中用粒子的态函数 ψ_i ，能级 ε_i 及能级简并度 g_i 的数值来描述粒子的微观运动状态。

量子力学对体系微观运动状态的描述是困难的，甚至是无能为力的。因为要描述 N 个粒子组成的体系在某一时刻的微观运动状态，就要解 N 个Schrödinger方程，这实际上是难于做到的，比如1mol气体含有 6.023×10^{23} 个分子，就要解 6.023×10^{23} 个Schrödinger方程，这不仅在数学上非常困难，而且也无法建立这么多方程，因为气体分子有等同性（或不可区别的）。

在量子特征不显著的情况下，对经典力学的描述做适当的修正，就可得到与量子力学描述相同的结果，这就是 μ 空间“相格”的论点。

关于相格的概念，在经典力学中是不准确的，只有采用量子的概念才可简单自然地引入。应当指出的是，在相空间中引入相格的概念，是Boltzmann的做法，他认为，粒子的每一个相（运动状态）不是和一个点相对应，而是和相宇中一个非常非常小的有限的体积相对应。这是因为微观粒子的量子性，粒子不能同时具有准确的坐标和动量，它们是遵守Heisenberg测不准原理的：

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

所以用相空间中一点来描述粒子的运动状态(相)是不可能精确的,这个不精确性用 h 表征。对一维空间运动的量子粒子的态,在相空间中,只能用小面积 $\Delta q \cdot \Delta p = h$

来表示,如图 1-2。那么,相空间就可想象地被分割成许多相等的区域

(或相格),在这个区域里粒子具有相同的运动状态,粒子过渡到另一相格时,将引起动量的显著改变。如在

Descartes 坐标系中,粒子的运动状

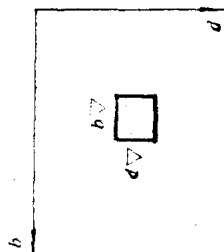


图 1-2

态将由 q_1, q_2, q_3 及 p_1, p_2, p_3 共 2×3 个量描述,相格的体积将是 $\Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 \Delta p_1 \Delta p_2 \Delta p_3 = h^3$ 。如果粒子在坐标系中有 S 个自由

度,则共有 $2S$ 个量(即 $q_1 q_2 q_3 \dots q_s$ 和 $p_1 p_2 p_3 \dots p_s$),根据 Heisenberg 测不准原理,相格体积为 $\Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_s \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_s = h^S$ 。

显然,在同一相格中的粒子具有同样的相(运动状态),同时相格中点的多少也表示粒子的几率密度。

2. 宏观状态与微观状态

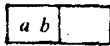
所谓宏观状态,是指我们观测到的体系的热力学平衡状态,其热力学性质是一定的,即不随时间变化的。然而,由于体系是大量粒子组成的,所以它的微观状态是千变万化的。就是说,指定宏观状态下,会有很多微观状态。那么,微观状态与宏观状态是怎样相对应呢?如能找出和宏观状态相对应的微观运动状态,那就有可能从已知的微观运动状态来确定宏观状态了。这就是几率的概念。不妨举个例子分析一下。

比如:用一隔板将一真空容器分为两个完全相同的格子(隔板是允许粒子自由通过的)。

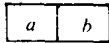
① 放入一个粒子 a ,则可以观测到,粒子 a 在任一格子中的几率为 $1/2$,即粒子 a 在右侧格子中或在左侧格子中的机会是

一样的,也可以说, a 排列在右侧,或排列在左侧的机会是相等的。

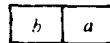
② 如放入 a, b 两个粒子, 则它们同时出现在任一格子中的几率为 $(1/2)^2 = \frac{1}{4}$, 具体排列一下看, 如下图:



(I)



(II)



(III)

显然, a, b 两个粒子在两个格子里有三种分布类型: 左格2, 右格空; 左格1, 右格1; 右格2, 左格空。而具体排列方式共有四种, 每种排列方式的几率都是 $1/4$ 。如果约定: 所有格子中的粒子数都确定了, 就确定了一种分布类型, 也就确定了一种宏观状态, 如果格子里的粒子发生互换, 粒子互换的结果可能引起粒子配容 (微观状态) 的改变, 只要不改变格子里的粒子数, 其对应的分布类型 (宏观状态) 就不变。这样, 一种宏观状态就可能对应几种微观状态 (配容)。上述讨论, 就是三种分布类型, 对应四种微观状态。虽然第 (II) 分布类型 a, b 互换改变了配容 (微观状态), 但没有改变 “一个格子一个粒子” 的约定, 即 a, b 互换不改变分布类型。所以各分布类型所对应的微观状态数是不同的。每一分布类型 (宏观状态) 出现的几率也不相同, 其几率应该是每一分布类型的微观状态数与总微观状态数 (各分布类型微观状态数之和) 之比。

比如, 例中 (II) 分布的几率为 $2 \times \frac{1}{4}$, 而 (I)、(III) 的几率分别为 $1 \times \frac{1}{4}$, 显然, 实地观测到的宏观状态是 (II)。为了求得某一宏观状态出现的几率, 必须求得这一宏观状态对应的微观状态数及总的微观状态数。因为任一微观状态的几率都为 $\frac{1}{\text{总微观状态数}}$ (这就是统计力学中等几率假设), 所以任一宏观状态的几率 P 等于此宏观状态的微观状态数 t 乘以任一微观状态

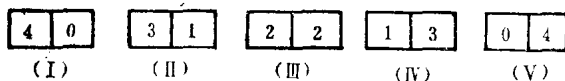
的几率 $1/\sum_i t_i$, 即

$$P = t_i \cdot \frac{1}{\sum_i t_i}$$

式中 $\sum_i t_i$ 表示所有微观状态数之求和, 即总微观状态数。

下面建立一种系统的分析方法, 讨论总微观状态数的计算。

两个粒子 (a, b) 分布在两个格子里, 共有 $2 \times 2 = 4$ 种方式 (配容数), 那么, 三个粒子 (a, b, c) 分布在两个格子里共有 $2 \times 2 \times 2 = 8$ 种方式; 四个粒子 (a, b, c, d) 分布在两个格子里共有 $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$ 种方式, ..., 如有 N 个粒子分布在两个格子里, 显然, 共有 $2 \times 2 \times 2 \times 2 \cdots = 2^N$ 种方式。假定格子是 g 个, 则 N 个粒子分布在 g 个格子里共有 g^N 种方式, 每一微观状态的几率应为 $1/g^N$ 。如能找出某一分布的微观状态数, 那么这一类分布的几率就可计算出来。比如: 有 4 个粒子 (a, b, c, d) 分布在两个格子里时, 如图。



按约定共有五种分布类型 (或宏观状态)。

(I) 分布只有一种配容, 出现几率 $1 \times \frac{1}{16} = \frac{1}{16}$

(II) 分布共有 4 种配容, 出现几率 $4 \times \frac{1}{16} = \frac{4}{16}$

(III) 分布共有 6 种配容, 出现几率 $6 \times \frac{1}{16} = \frac{6}{16}$

(IV) 分布共有 4 种配容, 出现几率 $4 \times \frac{1}{16} = \frac{4}{16}$

(V) 分布也只有 1 种配容, 出现几率 $1 \times \frac{1}{16} = \frac{1}{16}$

五种宏观状态对应16种微观状态，显然（Ⅲ）宏观状态出现的几率最大，因其微观状态数最多。且各宏观状态的几率和为：

$$\frac{1}{16} + \frac{4}{16} + \frac{6}{16} + \frac{4}{16} + \frac{1}{16} = 1$$

从上述讨论看出，只有求得各宏观状态的微观状态数，方可得出各宏观状态的几率。一般在统计力学中把某一宏观状态的微观状态数称为热力学几率。显然，热力学几率正比于数学几率，且有下列关系：

$$\begin{aligned} \text{热力学几率} &= \text{微观状态数} \\ &= \text{数学几率} \times \text{总微观状态数} \end{aligned}$$

热力学几率是大于1的任意整数。下面讨论，如何求得热力学几率。比如：

1个粒子放入上述两个格子里，如以 L 表示粒子在左边格子里的几率，以 R 表示粒子在右边格子里的几率，则

$$L = R = \frac{1}{2}$$

且 $R + L = 1$

此式表示粒子一定在格子里（不在左边就在右边格子里），是归一化条件。

2个粒子放入上述两个格子里，以1、2标号，且彼此不相互影响，是独立的，粒子1在左和右边格子的几率分别用 L_1 和 R_1 表示，则

$$L_1 = R_1 = \frac{1}{2}, \quad \text{或} \quad L_1 + R_1 = 1$$

粒子2在左和右边格子里的几率分别用 L_2 和 R_2 表示，也有

$$L_2 = R_2 = \frac{1}{2}$$

或 $R_2 + L_2 = 1$

当两粒子同时放入时，根据几率的乘法定理，应有

$$(L_1 + R_1)(L_2 + R_2) = 1$$

$$\text{令 } L_1 = L_2 = L = \frac{1}{2}, \quad R_1 = R_2 = R = \frac{1}{2}$$

$$\text{则上式为 } (L + R)^2 = 1$$

$$\text{展开成 } L^2 + 2LR + R^2 = 1$$

$$\text{或 } \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

这个式子表明：两个粒子同时在左边格子里的这种配容的几率为 $\frac{1}{4}$ （即 $L_1 \cdot L_2$ ），两个粒子同时在右边格子里的几率也为 $\frac{1}{4}$

（即 $R_1 \cdot R_2$ ），都对应一种宏观状态。粒子 1 在左，粒子 2 在右，或粒子 1 在右，粒子 2 在左，这两种分配方式的几率也都是 $\frac{1}{4}$

（ $L_1 \cdot R_2$ 或 $R_1 \cdot L_2$ ），如按约定，则这类分布出现的几率为 $2 \times (L \cdot R) = 2 \times \frac{1}{4}$ ，即是每格里一个粒子的这种宏观状态，对应两种微观状态，其几率为 $\frac{2}{4}$ 。

如上述分析，推广到三个粒子时，并以 L_3, R_3 分别表示粒子 3 在左和右边格子里的几率，它们也均为 $\frac{1}{2}$ 。则

$$(L_1 + R_1)(L_2 + R_2)(L_3 + R_3) = 1$$

$$\text{令 } L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{2} = L$$

$$R_1 = R_2 = R_3 = \frac{1}{2} = R$$

$$\text{则 } (L + R)^3 = 1$$

$$\text{展开 } L^3 + 3(L^2)(R) + 3(L)(R^2) + R^3 = 1$$

$$\text{即 } \left(\frac{1}{2}\right)^3 + 3 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) + 3\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 1$$

方程可解释为，三个粒子在左边格子里的几率为 $\frac{1}{8} \left[L^3 = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right) \right]$ 。二个粒子在左，一个粒子在右边格子里的几率为 $3 \times \frac{1}{8} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right) \right]$ 。一个粒子在左，二个粒子在右边格子里