

牛津化学丛书

熵与能级

[英] R. P. H. 加塞 W. G. 理查兹 著
曾 实 译

人民教育出版社



熵 与 能 级

[英] R. P. H. 加塞 著
W. G. 理查兹
曾 实 译

人 民 教 育 出 版 社

内 容 简 介

本书为阿特金斯(P. W. Atkins), 霍尔克尔(J. S. E. Holker)和霍利德(A. K. Holliday)主编的《牛津化学丛书》之(19)。作者为加塞(R. P. H. Gasser)和理查兹(W. G. Richards)。取材新颖, 说明清晰。扼要介绍统计热力学在量子理论与化学热力学间的联系。重点放在统计热力学的物理基础上, 内容包括有: 热力学定律, 分布定律, 分布与热力学, 配分函数的测定, 反应的平衡与速度, 热容量, 低温现象, 热力学与光谱学, 固体与生物高聚物等。

本书可供高等院校化学专业学生、研究生及从事教学和科研工作的有关人员参考。

R. P. H. Gasser and W. G. Richards

Entropy and energy levels

Clarendon Press, Oxford, 1974

熵 与 能 级

[英] R. P. H. 加塞 著
W. G. 理查兹

曾 实 译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 4.875 字数 116,000

1981年8月第1版 1982年8月第1次印刷

印数 00,001—7,800

书号 13012·0645 定价 0.63 元

编者前言

从原子与分子微观行为的理论若不能摘录出阐明物质宏观行为的理论，那么这种微观行为的理论是没有什么用的。这种联系是通过统计力学来完成的，用统计力学从它们的微观性质来计算分子众多集合统计性的行为。理论与模型两者具有两个作用：除了使物体性质的计算和推测有可能外，它们还提供了一组概念，这组概念可用来理解其余概念。在当前情况下，热力学概念是丰富的。虽然热力学能单独存在，并且在处理现象时，无需求助于体系组分的微观行为，但是毫无疑问，如果能够知道它们的微观结构，那么热力学概念就能描绘得更清晰。所以本书是一本连接性的书；它把量子理论（与其分立能级的特征性质）和热力学（与其强有力的特征函数熵）连接起来。通过此种联系，也把光谱学与化学反应连接起来。

在这卷书中用简明清晰的方式指出的概念，已在本丛书的其他各卷里加以阐述。与量子体系中能级有关的概念，则在我所著的《Quanta: a handbook of concepts》(OCS*21)书中得到阐明；另外一个侧面，即关于热力学方面的描述是在史密斯 (Smith) 著的《Basic chemical thermodynamic》(OCS 8)书中。本卷所引入的反应速度的应用在皮林(Pilling)著的《Chemical kinetics》(OCS 22)书中已经发展成为对基础应用有益的水平。在阿尔伯瑞(Albery)著的《Electrode kinetics》(OCS14)书中叙述了反应速度的特殊应用。

P. W. A.

* OCS 为 Oxford Chemistry Series 牛津化学丛书的缩写——译者注。

序 言

作为大学教师在给学化学的学生讲授统计热力学时，我们发现主要困难是，当学生初次接触这个课题时，他们总觉得统计热力学的基础物理原理比数学公式更难掌握。因此‘什么是配分函数？’这样的问题常常由于完全不理解而被提出来，尽管定义此函数的方程式是学生熟悉的，而且在要求学生推导方程式时，学生也能够推导出来。许多现成的教科书将统计热力学较正规的观点很好地包括进去，并且也考察了课题的哲学基础。然而在本书中一个主要目的是：使初学者弄清楚原子或分子的宏观体系所观测到的行为与单个粒子的性质之间联系的物理基础。假定学生已熟悉一些基础微积分和量子理论以及经典热力学的基本概念。

在寻求我们的目的过程中，为了讲解清楚，我们也曾偶尔牺牲一些严谨性，而且我们认为尽可能早地引入实验领域是特别重要的。我们把它看作是理解课题的最好办法。所以，我们选取了一些有关近代实验的课题，如激光、光谱学和超导性来说明原理。我们希望，用这种方法，即使学生并不熟悉这个课题，也将会看到统计热力学与许多课题的直接联系，而且很快地认识到这个联系将具有普遍科学兴趣和重要性。我们也希望这个比通常基础教材提供较广泛科学内容的企图，将对熵的概念的权威的与令人振奋的普遍性和在原子与分子体系中的能级概念获得深入的理解。本书并不打算包括统计热力学的全面内容，特别是排除溶液和高聚物的统计力学的叙述，我们认为是明智的。溶液在本丛书中有专门著作；高聚物任何有价值的讨论，由于对它们的重要性给予公平评

价都将会需要相当大的篇幅来叙述。以我们的观点来看，这个方面并不是我们所需要的。对于一本精炼的书，我们的爱好也反映在习题的选择和数量上。我们选入的习题，是为了较多地说明与扩大在教材中的讨论内容，并由此来增加学生对课题的‘感性知识’，这样比测验学生进行数字计算能力得益要多些。

前几章提供了统计热力学基本概念，并说明量子效应的影响。我们希望读者共享我们的兴趣，将这些概念应用于许多课题中，最后我们跨入了受传统内容约束以外的人类企图尝试的领域，在这个领域中统计观点的应用尚未完全确立，甚至永远是不可能的。在这样一本基础书中，有这样的内容，可能被认为有一点过于雄心，但它却是我们写这本书的第二个重要目的，曾用来激发学者的兴趣；尽管这里这样做，讨论可能是违犯语言用法纯正的人。

最后我们向我们的物理化学实验室的同事们表示感谢，我们和他们作过有关此书内容的多次讨论。这些讨论常常引起争论，但有促进作用，并且富有启发性。

牛津 1973

罗伯特 加 塞
格拉罕 理查兹

致谢

我们非常感谢,容许复制下列材料的出处:

图 5.3(a): H. Wise, *J. Phys. Chem.* **58**, 389(1954).

图 5.3(b): R. N. Doescher, *J. Chem. Physics*, **20**, 331(1952).

图 5.4: R. F. Barrow and J. G. Stamper, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1592(1958).

附录 1,2 与 3: J. E. Mayer and M. G. Mayer, *Statistical mechanics*, Wiley, New York, 1940.

目录

1. 热力学定律 1
热力学第一定律。热力学第二定律。热力学第三定律。由经典热力学所得的一些有用结果。
2. 分布定律 8
能级。玻兹曼分布定律。费米-狄拉克统计。玻色-爱因斯坦统计。化学统计。
3. 分布与热力学 21
熵与分布。分布律中的常数 α 与 β 。配分函数 Q 。配分函数与热力学函数的关系。
4. 配分函数的测定 29
定域与非定域体系。配分函数的分离。平移配分函数。沙可尔-特鲁德方程式。转动配分函数。振动配分函数。电子配分函数。氦原子。
5. 反应的平衡与速度 42
平衡常数。钠原子-分子平衡。氟的离解能。反应速度。过渡状态理论。
6. 热容量 57
气体的热容量。简单固体的热容量。电子对热容量的影响。热容量数值在熵变计算中的应用。化学反应熵变测定的例证。单一分子的实验熵值与计算熵值的比较。内旋转。
7. 低温现象 73
高温与低温。 kT 的重要性。低温的产生。磁性熵。绝热去磁。液氮。在产生低温中氮的应用。超导性。室温超导体。

8. 热力学与光谱学	91
光谱学的选择定则。振动-转动光谱中谱线的强度。正-氢与仲-氢。正-氢与仲-氢的光谱性质。具零自旋的核。负温度。激光。	
9. 固体与生物高聚物	107
λ -点与二级相变。生物高聚物。信息论。在生物高聚物中的信息。马克士威妖。在信息内容的观念上的限制。语言学。结论。	
附录 1: 平移对热力学函数贡献的小结	124
附录 2: 转动对热力学函数贡献的小结	126
附录 3: 振动对双原子分子热力学函数贡献的小结	127
附录 4: 平衡常数	129
习题	132
参考书目	137
索引	140
SI 单位和基本常数	146

1. 热力学定律

热力学是一个探讨解释化学体系性质的课题。它是着重涉及到平衡时的体系,而并不把注意力放在平衡在什么速度上完成:后一课题是化学动力学的范畴。直到现在,已发现三个热力学定律是必要的和充分的。头两个定律的理解,并不需要物质性质的原子理论,虽然用这种理论能较好地理解这两个定律。第三定律可以适当地从一个微观的分子观点来综合。在此三定律中,第三定律将是我们主要考虑的。但是,由于三者紧密的内在联系,我们开始对每一定律进行扼要的说明。

热力学第一定律*

第一定律是著名的能量等价定律。‘能量不能创造,也不能消灭,仅能转化由一形式到另一形式’。对于化学家,此定律最有用的数学公式是

$$q = \Delta U - w$$

此处 q 是加入到体系的热量, ΔU 为内能的变化, w 是由外力作用在体系上的功。

经典热力学学家说明这个定律,并不曾感到统计模型的需要,也不解释热力学函数 q , U 与 w 。尽管如此,统计概念却能有助于我们的理解。特别是我们想到内能 U 是体系诸组分的能量总和。取单原子理想气体这个熟悉的例证:内能简单地是组分原子的动

* 对于第一定律的化学结果的介绍,参看斯密斯的《基础化学热力学》(OCS 8)。

能总和。当无限小热量 δq 加入到理想气体中，将可能有内能增加 δU 和如气体体积允许膨胀 δV ，由气体所作的功 ($= -\delta w$) 为 $P\delta V$ ，在正常实验室条件时，此处外压是保持不变的。由是

$$\delta q = \delta U + P\delta V$$

或对于一个从始态 A 到终态 B 的有限变化，

$$q_B - q_A = U_B - U_A + P(V_B - V_A) = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A)$$

对于 $U + PV$ ，使用一个新的热力函数是方便的。此新函数称为焓 H 。当我们考虑在等压下的变化，这个函数是恰当的。

热力学第二定律*

表达第二定律的一个常用方法是用热机来表示，它初看起来似乎离开分子行为有较长距离，然而，在数学上，这个联系却是很容易建立起的。从热机运行可逆的性质考虑，可能定义一个新热力学函数熵 S ，它是由下列方程式所决定的：

$$\Delta S = \frac{q_{\text{可逆}}}{T}$$

当一纯物质进行相变时，存在一个容易测定的熵变。在此条件下， $q_{\text{可逆}}$ 与 T 分别为相变的摩尔潜热 L (例如熔化的或沸腾的) 与温度。已观测到，在沸腾(b)时许多非缔合有机液体的熵变是近似不变的：

$$\Delta S_b = \frac{L}{T_b} \approx 86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

数值 ΔS_b 常称为诸鲁东(Trouton)常数。

往后，我们将略去下标‘可逆’，所有变化均假定是可逆地进行的。对于分子的情况，第二定律最清楚的说法是：当听任体系

* 参看 Smith (1973)关于熵的讨论和熵在化学中的作用。

本身，它们倾向使体系熵增加的途径变化。理解这个说法需借助于对熵概念的理解。在统计上，熵被考虑成体系的混乱度或无序的度量，比较不完整地作为对此状态的‘无知’(Ignorance)。后一个颇为定性的说法，将留到本书最末尾，而‘无序’的确定分析的定义则在第3章中给出。即令以未确定方式作为无序度量的熵，自发地倾向于增加，这样的观点也是和日常经验相符合的，并使我们能推测变化的方向。

化学平衡的位置常受两个因素的控制。当能量倾向达到极小值时，熵倾向达到极大值。这个常常相对抗的因素二者间的平衡常被描述以另一个热力学函数自由能。决定于体系是在等容或是在等压，自由能被定义如下：

$$A = U - TS \quad \text{赫姆霍兹(Helmholtz)自由能(等容)}$$

$$G = H - TS \quad \text{吉布斯(Gibbs)自由能(等压)}$$

但是，第二定律并没有给出关于 S ， A ，与 G 的绝对值的资料，仅仅是给出了这些数量的变化。

热力学第三定律

热力学第三定律是涉及到在温度趋近于绝对零度时熵的绝对值的行为的。虽然第一定律与第二定律，并不决定于热力学函数的统计解释上，对第三定律的恰当理解，只有当我们提供一个微观的分子来说明，才是可能的。热力学第三定律有不同描述曾使用，我们将用赛蒙(Simon)的说法：

‘在绝对温度为零时，处于内部热力学平衡中的每一方面，对体系熵的贡献趋近于零。’

所谓‘方面’的熟悉例证，包括分子的转动与振动运动，混合过程，与在顺磁性化合物中未成对电子的磁矩的空间配置。第三定律的结论是在最低温度时，物质的总熵趋近于零，因而，当达到绝

对零度时,所有这些性质应达到一个有序的状态。然而,第三定律却没有给出此有序化是通过那种历程来完成的。比较第三定律的这个说法与其他熟悉的体系说法是有意义的。

‘当温度趋近绝对零度时,一个完整的结晶固体的熵趋近于零。’

一个‘完整结晶固体’是与‘处在内部热力学平衡的方面的类似物。’

在进行第三定律的实验验证中,人们常从室温尽可能到达的低温来测量热容量和计算物质的熵,并将结果与由统计热力学所算出结果相比较。在许多情况中,理论与实验间存在着极好的一致性和许多好的根据,使我们认为第三定律与第一、第二定律同等真实和有效。而且有兴趣的,就是在理论与实验间存在分歧的情况也是有效的。这种分歧对比于第三定律能测出所指方向上较多的熵,而此分歧可设想即令在最低温度时样品仍保留某些无序;即对于至少体系某一方面熵并未消逝。非零熵的理由是,与熵相联系的方面,尚未达到真正内部热力学平衡。维持平衡的这种失效,无需使我们惊奇,由于这种情况在日常生活中是正常的,能反应的化学药品的混合物,它们的平衡组成,占压倒优势地远远超过由强放热反应所产生的生成物,在不存在外界作用下,反应是不进行的(这对于汽车驾驶人是幸运的)。相似地,当体系的某一方面到达足够低温度,对于它的熵趋近于零,或许可能不存在足够合适低的能量的动力学的途径。例如,形成氯化钠晶体的两个氯同位素,是具有在低温应消逝的混合熵的。然而有序化过程需要氯离子通过晶格的运动,它在低温下不可能是极其慢的,由是,混合熵则被保留下来。在绝对熵中的反常性,常和固体组分在低温下进行分子运动的困难性相联系的。然而,要详细证实剩余熵的来源,并分别地考虑反常性的每种例证,这将是必要的。我们在第4章中要详细的

讨论这个题目。

由经典热力学所得的一些有用结果

总结完热力学定律，现在我们给出经典热力学较重要的结果摘要。它们能从开始的两个定律以及 U , H , S , A 和 G 的定义来得出。细节可在斯密斯(Smith 1973)中找到。

两个热容量是由定义确定。它们是在等容下的热容量 C_V 与在等压下的热容量 C_P ：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{与} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

对于封闭体系，下列方程式组表明仅作唯一功为 PV 功时热力学函数的变化：

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

若现在设想体系是进一步部分地限制在某一时刻中的微分为零，我们能得到下列一组方程式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

由这些关系，我们能导出许多有用结果。

第一个关系为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$$

这个关系式我们将在第3章中应用。令 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ 到 G 的定义中,给出吉布斯-赫姆霍兹关系式。

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

进一步,关系式 $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ 能导出吉布斯等温式。若我们引入1摩尔理想气体方程式($PV = RT$)到关系式 $(dG)_T = VdP$ 中,可以得到:

$$(dG)_T = \frac{RTdP}{P} = RTd \ln P$$

或

$$\Delta G = RT \ln(P_2/P_1)$$

我们定义标准自由能 G^\ominus ,作为1摩尔气体在1大气压力下 G 的数值,则

$$G - G^\ominus = RT \ln \frac{P}{1} = RT \ln P$$

对于气相反应



此处压力是 P_A , P_B , P_C 与 P_D ,我们能对每一组分写出:

$$G_i = G_i^\ominus + RT \ln P_i$$

于是,总自由能变化是

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)$$

此处

$$\Delta G^\ominus = cG_C^\ominus + dG_D^\ominus - aG_A^\ominus - bG_B^\ominus$$

如体系在平衡时,则 $\Delta G = 0$,与

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (\text{吉布斯等温式})$$

这个式子代入到吉布斯-赫姆霍兹关系式中,则给出有用的范德霍夫等压式:

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

对于已学习过基础热力学的人,这些结果将是很熟悉的,但在这里收集,是为了读者的方便。

已经很快地评述了某些经典热力学,我们处在开始来理解统计热力学的地位。我们应当遵循的理解路线是,所有宏观性质如能量、熵或自由能,最后必须决定于组成体系的分子性质。当在原则上,我们能计算适用于组成体系的粒子的能级,此资料并不是由其本身能充分地容许我们来确定热力学性质。我们将看到,这些是强烈地决定于分子在能级上的分布方式。我们的一个目的是要表明:组成总体部分的原子、分子的特征性质是如何将体系作为整体所进行观测而得到的性质相联系。特别是,我们将较多地涉及纯物质的能量和熵,性质是决定于分子如何在其有效能级中进行分布的。此分布又反过来决定温度和分子内部性质。

2. 分布定律

多粒子体系的宏观性质，必需决定于单个微观组分的性质。问题在于确定相互关系的方式。欲进行这个我们中心目的之一，我们将用一个体系作为模型，在此体系中单个粒子相互作用仅足够维持合适的热力学平衡；于是，在等容条件下，体系总能量与粒子位置无关。这个模型所呈现的是一个理想化的情况，若我们记得，甚至在惰性气体原子间也存在吸引力，这种力的存在也会导致液化与凝固。这种模型的粒子有时是称为‘拟独立的’(quasi-independent)。

在热力学中，我们特别感兴趣的是能量和熵。利用我们的模型，气体的内能可看作单个分子能量的总和。经典统计热力学不曾给内能所具有的数值加以限制，例如一个双原子分子并无限制的能移动、转动或振动。然而，随着量子力学的出现，现在已很清楚，在分子的转动与振动运动上，存在严格限制，仅某些有限数目的能量状态是被容许的。在另一方面，平移运动虽然也量子化，但在能级上具如此小距离，以致量子化产生不出和经典行为有可测量的差别。我们现在的目的是，研究尚未进行反应的粒子分布它们本身在其能适用能级上的途径。特别对维持等温的体系（因而能量也是恒定的），我们很想知道具有每一个可容许能量数值的分子的数目。具有粒子在它们能级间分布的此种知识后，我们将可能计算体系的宏观热力学性质。多粒子体系的宏观性质由单个粒子性质来测定，是统计热力学的一个基本部分。

在温度高于绝对零度的正常体系中，粒子从它们所占有绝对