

高等学校试用教材

冶金热力学

吉林工业大学 吴长春 主编

机械工业出版社

高等学校试用教材

冶金热力学

吉林工业大学 吴长春 主编



机械工业出版社

(京)新登字054号

内 容 简 介

本书为高等工科院校铸造专业(也适于其它机械热加工专业)研究生(或本科生)选修课教材。

全书共分五章:统计热力学基础、溶液热力学、相图及相变热力学、界面热力学及化学反应热力学。各章均有习题。

本书编写的目的,在于说明和引导学生如何应用热力学基础理论去研究金属及合金的问题。

本书编写特点:注意了宏观理论与微观理论的结合;在“物理化学”的基础上,深化和扩展了热力学基础知识,深入浅出地叙述了它们在实际中的应用;引进了有关的新观点、新知识和新的测试手段;注意了课程内容的科学性和知识的内在联系;考虑了教学原则;贯彻了法定计量单位标准。

本书也可供冶金和机械热加工专业有关的工程技术人员、科技工作者和师生作参考。

冶 金 热 力 学

吉林工业大学 吴长春 主编

*

责任编辑:王海峰 版式设计:冉晓华

封面设计:郭景云 责任校对:熊天荣

责任印制:路 琳

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

邮政编码:100037

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本787×1092^{1/16}·印张13·插页1·字数 315 千字

1993年10月北京第1版·1993年10月北京第1次印刷

印数 0 001—1 000·定价:6.80 元

*

ISBN 7-111-02988-7/TF·21 (课)

前 言

本书为铸造（或其它机械热加工专业）专业研究生（或本科生）选修课用参考教材，是根据1986年铸造专业分编委会审订的“冶金热力学”教学大纲编写的。该大纲最初是1983年原南京工学院舒光冀教授提出要求，并在他指导下经过酝酿、讨论制订的。

编者长期从事高校机械热加工专业“物理化学”的教学，深感专业研究生进行课题研究或深入分析专业生产现象时，迫切需要应用“物理化学”的基础理论，但由于大学“物理化学”课程的教学着重于基础知识的讲授，不能过多地涉及专业实际，故难以达到使学生学会运用基础知识去解决专业实际问题的目的。为引导研究生应用“物理化学”的理论工具，特别是应用其中的热力学部分去研究金属及合金的问题，则在“物理化学”基础上，应再开设一门将热力学基础理论与专业实际应用紧密结合的课程。这就是本书编写和选取内容的指导思想。

本书编写时考虑了以下各方面：注意宏观理论与微观理论的结合，以统计热力学为主线贯穿全书；加强基础理论与专业实际的结合，在“物理化学”的基础上，深化和扩展了热力学理论，并深入浅出地叙述了它们在金属及合金中的某些应用；注意引进有关的新观点、新知识和新的测试手段，如应用计算机绘制相图等；考虑了教学原则，如精选内容、避免和“物理化学”内容的重复、注意课程的科学性和知识的内在联系，选用有利于教学的素材（注明资料来源）、精选例题和习题，贯彻法定计量单位等。

全书共分五章。统计热力学基础部分由郝德庆编写，相图及相变热力学部分由郑贻基编写；溶液热力学、界面热力学及化学反应热力学由吴长春编写；各章习题由蒋曼编写。本书由吴长春主编，北京科技大学朱元凯主审。

全书初稿完成后，请清华大学柳百成、北京科技大学朱元凯、胡汉起、蔡文娟、南京工学院陆桂年、哈尔滨科技大学杨永茂、江西工业大学邹荣乐、河北工学院高洪伯等审阅了全稿并提出修改意见。修改后的稿件又经朱元凯复审定稿。本书编者在此对上述各位老师表示衷心感谢。

限于编者水平和能力，书中难免有错误和不妥之处，期望读者批评指正。

编者

1991年3月

EA 5115

目 录

第一章 统计热力学基础1

§ 1-1 统计热力学与经典热力学.....1

一、研究对象1

二、研究方法1

§ 1-2 基本概念.....2

一、粒子体系的分类2

二、宏观状态与微观状态3

三、最可几分布状态5

四、分子的能级和简并度6

§ 1-3 可别粒子体系的分布.....8

一、可别粒子体系模型9

二、等几率概念9

三、 Q_N 的求法9

§ 1-4 玻耳兹曼分布定律12

一、玻耳兹曼分布定律.....12

二、 α 及 β 的物理意义.....13

三、配分函数的物理意义.....15

四、能量零点的选择.....15

§ 1-5 配分函数与热力学函数17

一、宏观性质与微观性质.....17

二、配分函数与热力学函数的关系.....18

三、等同粒子的热力学函数与配分函数.....19

§ 1-6 理想气体配分函数的计算20

一、配分函数按能量的分离的

特性(又称析因子性质)20

二、各种运动的配分函数.....20

§ 1-7 理想气体内能和熵的计算25

一、 q_i 与内能和熵的关系.....25

二、 q_r 与内能和熵的关系.....26

三、 q_e 与内能和熵的关系.....27

§ 1-8 分子的全配分函数及热力学函数28

一、电子配分函数.....28

二、分子的全配分函数.....29

三、分子的全配分函数与热力学函数.....30

§ 1-9 固体热容理论33

一、爱因斯坦热容理论.....34

二、晶体热容德拜(Delbye)理论.....36

三、振动熵及相变.....37

§ 1-10 相依子体系.....37

一、正则系综.....38

二、正则系综的配分函数.....38

习题一.....40

第二章 溶液的热力学.....42

§ 2-1 偏摩尔量概述42

一、偏摩尔量的定义.....42

二、各组分偏摩尔量之间的关系.....42

三、相对偏摩尔量.....44

四、偏摩尔量的求法.....45

§ 2-2 过剩函数(Excess Function).....47

一、过剩摩尔函数.....48

二、过剩偏摩尔函数.....49

§ 2-3 活度51

一、活度的标准态.....51

二、两种标准态的活度比.....51

三、两种标准态活度系数的关系.....53

四、标准状态换算时热力学函数的计算.....55

五、多组分系的活度.....59

§ 2-4 杜亥姆—马居尔(Duhem-

Mangules) 方程.....63

一、杜亥姆—马居尔方程的推导.....63

二、对理想溶液的分析.....63

三、对稀溶液的分析.....64

四、活度系数随组成的变化.....64

§ 2-5 温度对活度系数的影响65

一、 T 对 $f_{\pm}$ 的影响.....65

二、对正规溶液活度系数的分析.....66

§ 2-6 正规溶液68

一、正规溶液的定义.....69

二、似晶格模型(Quasi-Lattice

Model)69

三、正规溶液的热力学性质.....69

§ 2-7 理想溶液的统计热力学72

一、理想溶液的 $\Delta_{mix}F_m$ 及 $\Delta_{mix}S_m$72

二、理想溶液的化学势.....73

§ 2-8 正规溶液的 $\Delta_{mix}F_m$	73	二、偏聚相变	118
一、 X 的计算	73	三、脱溶分解	118
二、 Δu^0 的求法	74	四、增幅 (Spinodal) 分解	119
§ 2-9 正规溶液的吉布斯函数一组成图	78	五、先共析固溶体沉淀的相变	120
一、正规溶液的 $\Delta_{mix}G_m-x_B$ 图	79	习题三	121
二、 a_c 的确定	80		
三、吉布斯函数一组成图与相平衡	81	第四章 界面热力学	124
§ 2-10 非正规溶液的 G_m-x_B 图	85	§ 4-1 界面能	124
习题二	85	一、液态金属的表面能	124
第三章 相图及相变热力学	90	二、金属晶体的表面能	126
§ 3-1 相图与 $\Delta_{mix}G_m-x_B$ 图、 a_B-x_B 图的关系	90	三、晶体的界面能	131
一、完全固溶体相图	90	§ 4-2 晶体和晶界的平衡形态	132
二、简单共晶系相图	91	一、晶体的平衡形态	132
三、部分互溶固溶体相图	92	二、晶界的平衡形态	134
§ 3-2 应用 $\Delta_{mix}G_m-x_B$ 图绘制相图	93	§ 4-3 曲面对平衡的影响	136
一、 $\Delta_{mix}G_m=f(T)$ 的函数式	94	一、拉普拉斯方程	136
二、绘制NiO-MgO完全固溶体相图	94	二、曲界面物质的化学势	137
三、绘制Bi-Cd简单共晶系相图	96	三、分散度对物质蒸气压的影响	138
§ 3-3 计算平衡相的活度并绘制相图	97	四、分散度对物质溶解度的影响	138
一、基本原理	97	§ 4-4 界面的吸附现象	140
二、 $a_{Zn}^s=f(T)$ 函数式	98	一、气体在固体表面上的吸附	140
三、溶液中 $a_{Zn}^l=f(T)$ 函数式	98	二、溶液表面的吸附	147
四、确定纯Zn(s)与Zn-Sn熔体平衡的温度	99	§ 4-5 晶界偏析	151
五、计算纯Zn(s)与Zn-Sn熔体平衡的温度	100	一、晶界平衡偏析	151
§ 3-4 计算平衡相的组成并绘制相图	101	二、影响晶界偏析的因素	152
一、基本原理	101	三、晶间腐蚀	155
二、理想溶液两相平衡组成的计算	101	四、晶界偏析的研究方法	156
三、理想溶液与纯固相平衡组成的计算	103	§ 4-6 润湿现象	157
四、理想溶液与正规溶液平衡组成的计算	104	一、纯金属的液-固界面张力	157
五、正规溶液两相平衡组成的计算	107	二、液体对固体的润湿性	158
§ 3-5 计算机绘制相图举例	108	习题四	162
§ 3-6 亚稳相	112	第五章 化学反应的热力学	164
一、亚稳相的形成	112	§ 5-1 理想气体的热力学函数及配分函数	164
二、亚稳相形成新相核胚的 ΔG_m	113	一、标准摩尔焓函数的计算	165
三、亚稳相的溶解度规律	115	二、标准摩尔吉布斯能函数的计算	165
四、 G_m-x_B 图与相图中亚稳相的关系	116	§ 5-2 应用焓函数及吉布斯能函数计算平衡常数	166
§ 3-7 相变热力学	116	§ 5-3 元素氧化与还原的热力学	168
一、核胚转变为新相的驱动力	116	一、外界条件对反应方向的影响	168
		二、Richardson图算法	170
		§ 5-4 溶于铁液中的元素氧化反应的 $\Delta_r G_m^\circ-T$ 图	173

一、直接氧化反应的 $\Delta_r G_m^\circ - T$ 图	173	习题五	192
二、间接氧化反应的 $\Delta_r G_m^\circ - T$ 图	174	附录 1 某些反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 与 T 的关系	194
§ 5-5 化学反应的 $\Delta_r G_m^\circ - T$ 图	177	附录 2 元素 B 溶于铁液生成 % B 等于 1	
§ 5-6 化学反应的 $\Delta_r G_m^\circ - R \ln Q$ 图	179	的溶液的 $\Delta_{sol} G_B^\circ$	195
一、 $\Delta_r G_m^\circ - R \ln Q$ 图	180	附录 3 某些元素氧化反应的 $\Delta_r G_m^\circ$	
二、氧化反应的极图	180	(高温)	197
§ 5-7 图解法分析化学反应的平衡		附录 4 铁液中溶质相互作用系数	
——Pourbaix-Ellingham图	183	$e_B^j(1600^\circ\text{C})$	199
一、铝还原的热力学分析	184	附录 5 铁液中溶质相互作用系数	
二、作 $\Delta_r G_m^\circ - T$ 图确定反应温度	185	$e_B^j \times 10^2(1600^\circ\text{C})$	199
§ 5-8 化学反应 $\ln K^\circ$ 对 $\ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^\circ)$		附录 6 标准摩尔焓函数及吉布斯能	
关系图	187	函数	200
§ 5-9 电位—pH图 (Pourbaix图)	189	附录 7 金属氧化反应的 $\Delta_r G_m^\circ - T$ 图	
一、制图的条件	189	(Richardson 图算法图)	200
二、电位—pH图的应用	191		

第一章 统计热力学基础

§ 1-1 统计热力学与经典热力学

一、研究对象

统计热力学和经典热力学的研究对象都是由大量粒子所组成的集合体。具体地说，是研究此集合体处于平衡状态时的热现象及其变化规律。

二、研究方法

研究物质的平衡性质及其变化规律有两种方法和理论，这就是宏观和微观的研究方法，以及相应的宏观理论（化学热力学）和微观理论（统计热力学）。

（一）化学热力学

化学热力学是以三大热力学定律为基础，应用物质可测定的宏观性质，推导出描述物质在特定条件下发生变化的方向和限度的规律。

化学热力学的研究方法具有高度的可靠性和普遍的适用性。但由于该种研究方法只注重体系变化时始末状态宏观性质的变化，不涉及过程变化的机理和速度，不考虑物质的内部结构，把物质看成是一个连续体，并用确定的连续函数来描述物质的性质，因此，根据这种方法不能了解过程变化的实质及物质结构变化的信息，更不能从物质的微观变化来说明热力学的结论。但是，物质的宏观性质总是微观粒子运动的客观反映，它们之间的内在联系，属于统计热力学的研究范围。

（二）统计热力学

统计热力学是从研究个别微观粒子的行为入手，探讨物质宏观性质的变化规律。

为了从物质的微观结构来研究宏观性质，需要将宏观体系视为一个力学的粒子（分子、原子、离子、电子及无体积的质点）体系。

对于由数目庞大（ $\approx 10^{24}$ ）的粒子组成的体系，不可能也没必要去研究每个粒子在任何时刻的运动细节。因为，统计热力学认为：大量粒子体系的宏观性质是微观性质的统计平均值，而不是单个粒子所具有的性质。例如，在大量粒子体系中，从微观范围看，粒子的数目既涨落不定，其所具有的能量也起伏无常。但从宏观上看，在定温定压下，一定容积内的粒子数目是确定的，且具有确定的内能。因此，在求微观量的统计平均值时，所选的容积从微观上看必须足够大，而从宏观上看则是足够小；所考虑的时间从微观上看必须足够长，而从宏观上看则要足够短。这样才能得到稳定的统计平均值。因为从宏观看，小的体积在短时间内，宏观性质无显著变化，但从微观看，体积已足够大，时间已足够长，可足以发生微观性质的急剧变化。统计热力学所讨论的宏观性质，应是在一定宏观条件下大量观测性质的平均值，是一切可能出现的微观运动状态所表现性质的平均值。

用统计力学所解决的问题，其理论应包括平衡性质理论（统计热力学）、输送过程理论（即非平衡态的理论，也就是考虑粒子间的相互作用对粒子运动的影响）、涨落理论（研究涨落现象）。从其发展历史看，最初统计力学是在经典力学基础上建立起来的，称为经典统

计力学。但这种经典统计力学不能解释固体比热容和辐射等现象。于是当研究微观世界的量子力学兴起后,把量子力学原理应用到统计力学中,便形成了量子统计力学。

不论是经典统计力学或量子统计力学都采用了统计学原理,但由于处理方法不同,又派生出不同的统计方法。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。前者假定粒子间相互作用可以忽略,体系总能量即为各粒子能量之和;而相依子体系则需考虑粒子间相互的作用力,把整个体系视为一个整体来处理。对于近独立子体系,又分为玻耳兹曼和量子统计。前者用经典力学来描述粒子的运动状态;后者是应用波函数来描述粒子的运动状态。在量子统计中,根据是否遵循泡林(Pauli)原理,又分为费米(Fermi)和玻色(Bose)统计。应该指出,多种统计方法中,在某些条件下是可统一的。

统计热力学为体系的平衡态揭示了一系列具有普遍意义的统计规律和原理,其中也包括了热力学的三大定律。由此可见,与热力学相比,在理论上统计热力学属于更高层次的科学抽象,它把热力学中互相独立的基本规律汇集到一个理论体系中。

统计热力学不仅说明了宏观性质的实质,还能预测物质特性的可能性。但目前对微观粒子结构的认识尚欠完整,统计热力学设计的模型还较简单,致使理论计算与实验值间尚有差距,尤其是对于非理想体系。所以,统计热力学并不能代替经典热力学和实验。

本章只对统计热力学的基本内容作初步介绍,重点讨论玻耳兹曼统计分布原理、配分函数及其与热力学函数的联系。本章内容为讨论冶金热力学打下理论基础。

§ 1-2 基 本 概 念

一、粒子体系的分类

(一) 按粒子间相互作用力分类

(1) 近独立粒子体系:粒子间相互作用可忽略的体系。该体系的总能量 E 为各粒子能量 ϵ_i 之和。则

$$E = \sum_i \epsilon_i \quad (1-1)$$

(2) 相依子体系:粒子间的作用力不可忽略的体系。该体系的总能量 E ,除了考虑各粒子具有的能量 ϵ_i 外,还要考虑粒子间相互作用的势能 E_1 。则

$$E = \sum_i \epsilon_i + E_1(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (1-2)$$

式中 x_i, y_i, z_i 代表各粒子的位置坐标, N 代表体系总的粒子数。显然, E_1 应该是 N 个粒子 $3N$ 个坐标的函数。

(二) 按粒子运动特点分类

(1) 可别粒子体系:体系中 N 个同类粒子是可分辨的。例如,晶体中的 N 个原子各自在其固定位置振动,粒子为定域化的,如将各粒子编号加以区别,故晶体可作为可别粒子体系来研究。处理该种体系常用玻耳兹曼统计分布原理。

(2) 等同粒子体系:体系中 N 个粒子处于混乱运动中,无法区别。如气体、液体等。处理该种体系要应用量子统计理论。

本章重点阐述近独立粒子体系的统计热力学的基础知识,目的在于从微观的角度来学习经典热力学的基本知识。

二、宏观状态与微观状态

在指定的粒子体系处于热力学平衡的状态下,各粒子的微观运动状态是怎样的呢?统计热力学的指导思想就是要弄清宏观状态与微观状态之间的联系,从中得出统计规律,然后才有可能由微观运动状态导出热力学的性质及其变化规律。为此,必须首先了解微观运动状态的特点及其描述方法。

(一) 微观粒子的运动状态

1. 经典力学的描述

如果只考虑粒子的外部运动,则可把它视为质点,并遵守牛顿定律,即可用直角坐标 x_i, y_i, z_i 来描述每个粒子在空间的位置,用在三个坐标轴向上的速度分量 $v_{x_i}, v_{y_i}, v_{z_i}$ 来描述每个粒子的运动状态。可以想象,这种运动空间是六维的,是一种数学的、概念性的空间,运算极不方便。统计力学不常用这种空间来描述微观粒子的运动状态。

2. 统计力学的描述

统计力学中常用坐标 (q)、动量 (p) 空间中的一个点来描述体系的一个运动状态,如图1-1所示。

如果体系的运动状态是连续变化的,就在 $q-p$ 空间中画出一条连续运动的轨迹。

对具有一个自由度的运动体系,就需要二维的 $q-p$ 空间来描述微观粒子的运动状态。粒子在此空间运动的体积元为 $dx dp_x$ 。对于自由度为2和3的运动体系,则分别需要四维和六维的 $q-p$ 空间来描述粒子的微观运动状态。相应空间的粒子运动体积元分别为 $dx dy dp_x dp_y$ 和 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 。

在 $q-p$ 空间中,当变量变换时,体积元不变。这种不变性对描述体系运动状态很方便,在统计力学中称此空间为相空间 (phase space)。显然,它也是一种抽象的数学空间,是为研究和运算的方便而设计的。如果还要考虑粒子的内部运动,则相空间的维数要相应增加。

在相空间中,每一个点都代表着一个粒子的运动状态。如体系中有 N 个粒子,则在相空间中有 N 个点,其总和代表体系的一种微观状态。这种相空间又称为 M 空间 (M 代表 molecule) 或分子空间。

另一种设想是:体系含 N 个粒子,每个粒子的运动有 f 个自由度,那么就需要用 $2fN$ 维的相空间来描述体系的运动状态。该相空间中的一个点,就代表体系的一个微观状态。这种相空间称为 Γ 空间 (Γ 表示 gas)。当体系的微观状态发生变化时,在 Γ 空间中反映为一个点变化的轨迹。

显然,含有 N 个粒子体系在某瞬间的微观状态,在 M 空间中有 N 个点,而在 Γ 空间中只有一个点。

以上描述微观粒子运动的方法都是经典的,且把微观粒子的运动看成是连续的,它们在相空间中运动的轨迹是一条连续曲线。实际上,根据量子力学,微观粒子具有波粒二象性,它们运动的能量变化具有量子化的特点,不是连续的。但是,量子力学要完满地描述体系微观运动状态进行描述是很困难的。因此,通常采取对经典力学的描述作适当修正的方法。当体系的量子特征不十分显著时,用此方法可获得与用量子力学处理相同的效果。这就是统计热

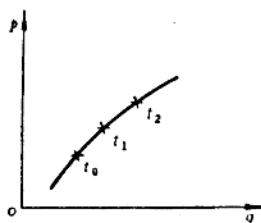


图1-1 坐标—动量空间

力学中所引进 M 空间“相格”的概念。

玻耳兹曼把“相格”引入相空间的主要思想是：在相空间中，粒子的每一个运动状态所对应的是一个体积元，而不是一个点。这正体现出微观粒子的波粒二象性，即粒子不能同时具备准确的坐标和动量。因此，在一维相空间中，粒子的状态只能用 Δq 、 Δp 来表示。于是，相空间便可想象地被分割成许多相等的区域（相格），在相格中粒子具有相同的运动状态。当粒子由一个相格过渡到另一相格时，将引起能量的显著变化。

（二）宏观状态及微观状态

宏观状态就是热力学平衡状态，即外界条件不变时，体系的热力学性质不随时间变化。但是，体系中的粒子的位置和动量却处于瞬息万变之中。即是说，统一在一个宏观状态下，由于微观粒子的运动，可以包含很多的微观状态。它们之间的关系可用下例加以说明。

图1-2中上图是一长方形的匣子，在其左、右侧分别放4个红球（ R ）及4个黑球（ B ），下图方框中放有8个带编号（ $A \rightarrow H$ ）的杯子。将上图的匣子充分摇动后，打开其底部，8个球分别落入下面的8个杯子中。可能出现的分布状态有以下五种：

分布1：左4红，右4黑；

分布2：左3红1黑，右1红3黑；

分布3：左2红2黑，右2红2黑；

分布4：左1红3黑，右3红1黑；

分布5：左4黑，右4红。

将以上操作重复多次，最可能出现的分布状态是哪一种呢？换言之，出现次数最多的是哪一种分布状态呢？解决此问题需要应用几率的概念。

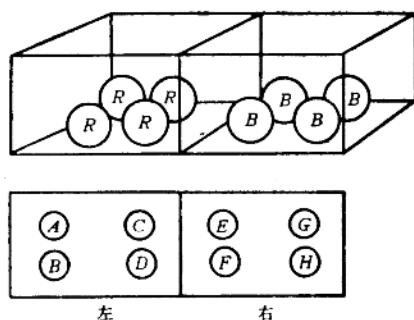


图1-2 两种带色球在标记位置上的分布

现以分布2为例分析。在左侧出现“3红1黑”的分布方式有四种。因为三个红球是不可区分的，只要固定黑球的杯子后，三个红球即占据余下的三个杯子，这就是一种微观状态。黑球可分别出现在 A 、 B 、 C 和 D 四个杯子中，三个红球则应相应的分别装入余下的 B 、 C 、 D ； A 、 C 、 D ； A 、 B 、 D 及 A 、 B 、 C 杯子中。这四种微观状态都满足右侧出现一个红球的情况。右侧球的分布状态与左侧无关，且也有四种排列方式。再将左、右侧的分布方式结合起来，则分布2可能出现的微观状态值 Ω_2 为：

$$\Omega_2 = 4 \times 4 = 16$$

用同样的方法可求得各种分布状态的微观状态数。例如第1及第5种分布的 Ω_1 及 Ω_5 为：

$$\Omega_1 = \Omega_5 = 1$$

因为4红4黑各居左、右侧杯子时，由于红、黑球本身是不可区分的，故微观状态数只有1种。

第四种分布状态的 Ω_4 与 Ω_2 相等。唯有第三种分布状态的 Ω_3 最大。

$$\Omega_3 = 36$$

从以上分析来看，两种带色（各4个）的球在8个带编号的杯子中的分布方式有两种情况：从宏观上看，分布方式有五种（不考虑每个球所占的位置）；从微观上看，即考虑每个球所占的位置（杯子的编号），微观状态总数应为：

$$\Omega_{\Sigma} = 1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70$$

由于每种微观状态出现的几率都是相等的, 所以可通过每种宏观状态可能出现的微观状态数来衡量各种宏观状态出现的几率 ω_i , 则

$$\omega_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\Sigma}} \quad (1-3)$$

根据式 (1-3), 可求得各种宏观状态可能出现的几率 (数学几率)。

$$\omega_1 = \frac{1}{70}, \quad \omega_2 = \frac{16}{70}, \quad \omega_3 = \frac{36}{70}, \quad \omega_4 = \frac{16}{70}, \quad \omega_5 = \frac{1}{70}$$

计算结果表明, ω_3 最大。因为第三种宏观状态中 Ω_3 最大, 因而这种宏观状态出现的几率最大。这种 Ω 最大的宏观状态为最可几分布。

以上结论具有统计性, 故当体系中所含粒子数越多时, 结论越正确。

三、最可几分布状态

讨论最可几分布状态, 必须掌握 Ω_i 的计算方法。现仍以图 1-2 为例分析。

设有 N_A 个及 N_B 个不可区分的两类小球 (如图 1-2 中的 4 个黑球及 4 个红球), 在 $N_A + N_B$ 个位置 (如图 1-2 中的 8 个杯子) 上分布的总方式数的计算式为:

$$\Omega_{\Sigma} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1-4)$$

如图 1-2 所示, Ω_{Σ} 为:

$$\Omega_{\Sigma} = \frac{8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{(4 \times 3 \times 2 \times 1)(4 \times 3 \times 2 \times 1)} = 70$$

现再以图 1-2 的第 2 种分布方式为例, 计算 Ω_i 。左侧有 $n(3)$ 个红球, $N - n(4 - 3)$ 个黑球; 右侧有 $N - n(4 - 3)$ 个红球。和 n 个黑球。球在左、右侧分布方式的总数 Ω_i 为:

$$\Omega_i = \left\{ \frac{N!}{n! (N - n)!} \right\}^2 \quad (1-5)$$

则

$$\Omega_2 = \left\{ \frac{4 \times 3 \times 2 \times 1}{(3 \times 2 \times 1) \times 1} \right\}^2 = 16$$

例 1-1 现有红、黑球各 6 个, 计算两种球在左、右侧各有 6 个带编号位置上的分布方式总数及最可几分布状态的 Ω_i 。

解

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

分布 1: 左 3 红 3 黑, 右 3 红 3 黑。

$$\Omega_1 = \left\{ \frac{6!}{3! 3!} \right\}^2 = 400$$

分布 2: 左 4 红 2 黑, 右 2 红 4 黑 (左 2 红 4 黑, 右 4 红 2 黑)。

$$\Omega_2 = \left\{ \frac{6!}{4! 2!} \right\}^2 = 225$$

分布 3: 左 5 红 1 黑, 右 1 红 5 黑 (左 5 黑 1 红, 右 1 黑 5 红)。

$$\Omega_3 = \left\{ \frac{6!}{5! 1!} \right\}^2 = 36$$

分布 4: 左 6 黑, 右 6 红 (左 6 红, 右 6 黑)。

$$\Omega_4 = \left\{ \frac{6!}{6!} \right\}^2 = 1$$

计算结果说明, 与 Ω_1 相对应的宏观状态为最可几分布状态。该状态的特点是: 左、右两侧红、黑球数是相等的、均匀分布的状态。最不易出现的状态是: 红、黑各居一侧的、最不均匀分布的状态。因此, 最可几分布状态的 Ω_1 可用 Ω_m (最大微观状态数) 表示, 计算式为:

$$\Omega_m = \left\{ \frac{N!}{(N/2)! (N/2)!} \right\}^2 \quad (1-6)$$

应用式 (1-6) 计算 Ω_m 时, 当 $N > 100$ 时, 可用斯特林 (Stirling) 公式计算。

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (1-7)$$

现对黑、红球各 500、5000、50000 及 500000 的体系计算类似于图 1-2 所示情况的 Ω_m 及 Ω_s 值、 Ω_m/Ω_s 值及 $\ln \Omega_m/\ln \Omega_s$ 值, 并列入表 1-1。

表 1-1

$N_R = N_B$	Ω_s	Ω_m	Ω_m/Ω_s	$\ln \Omega_m/\ln \Omega_s$
500	2.7×10^{269}	1.35×10^{268}	0.05	0.999
5000	1.6×10^{8008}	2.5×10^{8008}	0.015	1.000
50000	2.5×10^{80100}	0.81×10^{80098}	0.003	1.000
500000	5.6×10^{801028}	1.4×10^{801022}	2.5×10^{-6}	1.000

从表 1-1 看出, 当 N 越大时, Ω_m 与 Ω_s 的比值越小, 且 Ω_m 总小于 Ω_s 。而 $\ln \Omega_m$ 与 $\ln \Omega_s$ 几近相等。在后面分析问题时, 常用到 $\ln \Omega_s$, 由于 $\ln \Omega_m$ 与其相等, 故可用 $\ln \Omega_m$ 代替 $\ln \Omega_s$ 。这样可以简化运算程序。

通过分析可知: 最可能出现的宏观状态, 就是所含微观状态数最大的状态。

四、分子的能级和简并度

分子受热可发生整体在空间的移动 (或称平动)、转动、分子中原子的振动, 以及电子和核的运动。它们的运动能量都是量子化的。分子的各种运动形态是相互关联和制约的。为了计算方便, 可作近似处理, 认为各种运动是独立的。因此, 分子运动形式可归纳成三种基本形式。

(一) 三维平动粒子的平动能

设质量为 m 的粒子, 在边长为 a_x 、 a_y 和 a_z 的方阱 (位阱箱) 中自由移动。此时, 粒子在箱内运动的势能为零, 在箱面上的势能为 ∞ 。故粒子只能在阱内自由运动而不能跑到阱外去。根据量子力学, 可知平动能 E 的量子化解为:

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma_x^2} \quad (1-8)$$

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8ma_y^2} \quad (1-9)$$

$$E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8ma_z^2} \quad (1-10)$$

或

$$E_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a_x^2} + \frac{n_y^2}{a_y^2} + \frac{n_z^2}{a_z^2} \right) \quad (1-11)$$

式中 n_x, n_y, n_z 分别为 x, y, z 轴方向上的平动量子数, 其值为 $1, 2, 3, \dots$; h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

如位阱箱为正方形时, $a_x = a_y = a_z = V^{1/3}$ (V 为箱子的容积), 则式 (1-11) 可简化为:

$$E_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-12)$$

由式 (1-11) 及式 (1-12) 可知, 粒子所具有的平动能并非任意的, 而是随着平动量子数而跳跃式地变化。

当 n_x, n_y, n_z 皆为 1 时, E_t 等于 $3[h^2/(8mV^{2/3})]$ 。这就是说, 等于该 E_t 值的能态只有一种。

当 $n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$; 或 $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$; 或 $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2$ 时, 它们的 E_t 皆等于 $6[h^2/(8mV^{2/3})]$ 。即是说, 具有该 E_t 值的能态有三种。在量子力学中, 称具有相同 E_t 值的能态数为简并度 g_t (或统计权重)。例如上例可这样表述: 具有 $6[h^2/(8mV^{2/3})]$ 能量的 i 能级的 g_i 等于 3。

显然, n_x, n_y, n_z 皆为 1 的能级 i 的 g_i 等于 1。这种状态称为非简并态。

(二) 刚性转子的转动能

双原子绕质心转动时, 可视为一个刚性转子绕质心转动。以线性双原子分子为例, 可把它想象成哑铃状, 且原子间距离保持固定。这种分子除有三个平动自由度外, 还有两个转动自由度, 如图 1-3 所示。

量子力学指出, 线性双原子分子的转动能级也是量子化的。其能量 E_J 的数学式为:

$$E_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (1-13)$$

式中 J 为转动量子数, $J = 0, 1, 2, \dots$; I 为转动惯量。

由量子力学知, 对应于每一个 J 值的转动能量, 由于转动角动量在空间的取向具有量子化效应, 在 z 轴上的投影共有 $(2J+1)$ 个角动量的分量, 即转动角动量在空间有 $(2J+1)$ 个取向方位, 因此, 转动能级的简并度 $g_J = 2J+1$, 即 g_J 为 $1, 3, 5, 7, \dots$ 。

(三) 简谐振子的振动能

在双原子分子中, 假如只有沿化学键方向的振动, 则可把该振动近似地看作为球或弹簧体系的简谐振动, 如图 1-4 所示。

简谐振动的能量 E_v 为:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (1-14)$$

式中 v 为振动量子数, 取值为 $0, 1, 2, \dots$; ν 为振动频率。

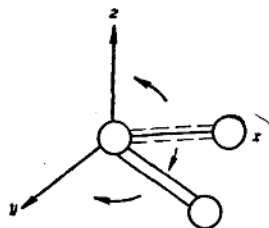


图 1-3 双原子气体的转动自由度

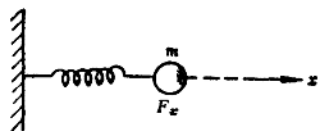


图 1-4 简谐振动

当 $v = 0$ 时, $E_v = \left(\frac{1}{2}\right)h\nu$, 即分子处于振动的最低能态。故 $(1/2)h\nu$ 通常称为振动的零点能, 或基态振动能。根据量子力学, 振动能级是非简并的, $g_v = 1$ 。

(四) 能级间隔值

在统计热力学中, 经常需要把分子内各种运动状态的能级间隔与 kT 这个量相比较 (k 是玻耳兹曼常数 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), 用以区别哪些能级的间隔是紧密的, 可作为能量连续变化的经典处理; 哪些能级量子化的限制明显, 不能按经典力学处理。在 298 K 时, $kT = 4.112 \times 10^{-21} \text{ J}$ 。

例如, N_2 在边长为 0.1 m 的立方容器中运动, m 为 $4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$, I 为 $1.39 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, $\tilde{\nu}$ (波数, 单位长度内振动的次数) 为 $2.36 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, 求平动、转动及振动能级间隔值。

现以 ΔE_v 计算为例。

当 $v = 0$ 时

$$E_v^0 = \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} hc\tilde{\nu}$$

式中 c 为光速, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} E_v^0 &= \frac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 2.36 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \\ &= 2.344 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

当 $v = 1$ 时

$$\begin{aligned} E_v^1 &= \left(1 + \frac{1}{2}\right) hc\tilde{\nu} \\ &= hc\tilde{\nu} + 2.344 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &= 4.688 \times 10^{-20} \text{ J} + 2.344 \times 10^{-20} \text{ J} \\ &= 7.032 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \Delta E_v &= E_v^1 - E_v^0 = hc\tilde{\nu} \\ &= 4.688 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

而

$$kT = 4.112 \times 10^{-21} \text{ J}$$

则

$$\Delta E_v = 1.140 \times 10 kT \approx 10 kT$$

再将有关数据代入式 (1-12) 及式 (1-13) 计算, 得:

$$\Delta E_t = 8.61 \times 10^{-19} kT \approx 10^{-20} kT$$

$$\Delta E_r = 0.038 kT \approx 10^{-2} kT$$

从以上计算看出, 平动能级间隔很小, 能量变化可视为连续的, 可按经典力学处理; 转动能级差也较小, 一般情况也可按经典力学处理。

§ 1-3 可别粒子体系的分布

从微观上看, 含有大量粒子的体系, 其粒子的运动及能级的分布都是很复杂的。本节应用统计热力学来描述体系的微观状态。

一、可别粒子体系模型

设计一个近似原子晶体模型,其中含有 N 个等同粒子(原子或分子),它们是独立且定域的,但可交换能量。在任一瞬间,每个粒子的状态与其它粒子无关。因此,在研究任一粒子的行为时,可不必考虑其它粒子。即是说,体系的总能量可用各个粒子能量之和来表示。

按照量子理论,每个粒子所具有的能级是分离且量子化的。设能级分为 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_i$ 。由于粒子间可传递能量,则在任一瞬间,每个能级上的粒子数可连续变化。

设在某瞬间,在 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_i$ 各能级上的粒子数分别为 $n_0, n_1, n_2 \dots n_i$;而在另一瞬间,各能级上的粒子数分别为 $n'_0, n'_1, n'_2 \dots n'_i$ 。

随着时间的变化,各能级上粒子数的分布还可写出不同的方式。只要体系是封闭的、孤立的,粒子采取任何分布方式,都必须满足两个条件:

$$\begin{aligned} E &= n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_i \varepsilon_i \\ &= n'_0 \varepsilon_0 + n'_1 \varepsilon_1 + n'_2 \varepsilon_2 + \dots + n'_i \varepsilon_i \\ &= \sum_i n_i \varepsilon_i \end{aligned} \quad (1-15)$$

$$\begin{aligned} N &= n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_i \\ &= n'_0 + n'_1 + n'_2 + \dots + n'_i \\ &= \sum_i n_i \end{aligned} \quad (1-16)$$

显然,每种分布方式对应一种宏观状态,但由于每个粒子是定域的,可区别的,所以,在每种宏观状态内部又包含着很多微观状态。因此,在 E, N, V 确定的体系中,可能出现的总微观状态数 Ω_B ,应为每种宏观状态所含微观状态数 Ω_j ($j = 1, 2, 3 \dots j$)之和。则

$$\Omega_B = \sum_j \Omega_j \quad (1-17)$$

而且

$$\Omega_B = f(E, N, V) \quad (1-18)$$

二、等几率概念

在解决 Ω_B 计算时,统计热力学中有一个重要假定,即对于 E, N, V 确定的体系,每一种可能出现的微观状态,具有相同的数学几率 ω 。换句话说,每个微观状态的 ω 为:

$$\omega = \frac{1}{\Omega_B} \quad (1-19)$$

而对微观状态数为 Ω_j 的第 j 种分布(j 种宏观状态)来说,其数学几率 ω_j 的计算式应为:

$$\omega_j = \frac{\Omega_j}{\Omega_B} \quad (1-20)$$

提出等几率的概念,是因为体系的宏观性质是体系所含有微观状态性质的统计平均值。在宏观性质测量时间内,体系将经历所有的微观状态,而其中的每一个微观状态的性质对宏观性质(平均值)的贡献都是一样的。所以,每种微观状态出现的几率是一样的。

三、 Ω_B 的求法

(一) 设每个能级为非简并的

现有 A, B, C, D, E 五个粒子,它们是可区分的,且各具有不同能级,但总能量是固定的。令总能量等于4单位能量。

按上述假定,体系内五个粒子可能出现的能态,共有五种分布方式(宏观状态)。由于粒子是可区分的,每种分布方式中,又包含着不同的 Ω_j 。下面分别讨论。

(1) 1个粒子具有4单位能量(以“4”表示),其它粒子具有0单位能量(以“0”

表示)。微观状态的分布如下:

单 位 能 量	4	0				
微 观 分 布	A	B	C	D	E	
	B	A	C	D	E	
	C	A	B	D	E	
	D	A	B	C	E	
	E	A	B	C	D	

所以

$$\Omega_1 = 5$$

Ω_1 也可按排列组合的数学规律运算。此例相当于把5个粒子分布到五个能级中,每个能级按所具有单位能量数分为0、1、2、3、4组。5个粒子中只有1个分布到第4组,具有4单位能量;其它的粒子都分布在第0组,具有0单位能量;在第1、2、3组中不分布粒子。则

$$\Omega_1 = \frac{5!}{4! 0! 0! 0! 1!} = 5$$

(2) 1个粒子具有3单位能量, 1个粒子具有1单位能量, 另3个粒子具有0单位能量。微观状态数的计算按 Ω_1 分析的方法为:

$$\Omega_2 = \frac{5!}{3! 1! 0! 1! 0!} = 20$$

(3) 两个粒子具有2单位能量, 另3个粒子具有0单位能量。 Ω_3 的计算为:

$$\Omega_3 = \frac{5!}{3! 0! 2! 0! 0!} = 10$$

(4) 1个粒子具有2单位能量, 两个粒子各具有1单位能量, 另两个粒子具有0单位能量。 Ω_4 的计算为:

$$\Omega_4 = \frac{5!}{2! 2! 1! 1! 0!} = 30$$

(5) 4个粒子具有1单位能量, 1个粒子具有0单位能量。 Ω_5 的计算为:

$$\Omega_5 = \frac{5!}{1! 4! 0! 0! 0!} = 5$$

显然

$$\Omega_{\Sigma} = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \Omega_4 + \Omega_5 = 70$$

通过以上分析,可总结出N个定域、可区别粒子的 Ω_{Σ} 的计算式为:

$$\Omega_{\Sigma} = \frac{N!}{\prod n_i!} + \frac{N!}{\prod n_i'!} + \dots \quad (1-21)$$

式中 $\prod n_i!$ 表示粒子按某种分布方式时粒子在各能级(或位置)上微观分布数的阶乘积。

但要强调的是:式(1-21)假定每个能级的 g_i 等于1,为非简并的。

(二) 假定能级具有简并态,且每个简并态中可别粒子数不限制

由于每个简并态中粒子数不加限制,即每个粒子都可以分布到每个简并态中,例如,能级 ε_i 拥有 n_i 个可别粒子,含有 g_i 个简并态,其中每个粒子都有 g_i 个分布方式,则 n_i 个粒子在 g_i 个简并态中分布的微观状态数应为 $g_i^{n_i}$ 。

现设可别粒子体系中有 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_i$ 个能级,相应能级上分别有 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ 个粒子和