

924260

金家骏 陈民生 俞闻枫 编著

分子热力学

科学出版社

学

分子热力学

金家骏 陈民生 俞甬枫 编著

科学出版社

1990

内 容 简 介

本书从分子的力学运动和相互作用的特性出发,在量子力学和统计力学的基础上,着重运用径向分布函数理论来研究物质的平衡性质和宏观运动规律性。

全书共分十章,前三章基于统计理论和分子间相互作用建立径向分布函数,在第四到七章和第九章中,主要用径向分布函数理论分别讨论了气体、纯液体、非电解质溶液、电解质溶液和量子流体的结构和性能,最后为了阐述物质宏观运动规律性,在第八章中讨论气体的输运理论,在第十章讨论非平衡态热力学。

本书可作为化学系、化工系和物理系部分专业研究生的教材,也可作为有关研究人员、工程技术人员和相关专业高年级本科生的参考书。

分 子 热 力 学

金家骏 陈民生 俞闻机 编著

责任编辑 陆晓明

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

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

*

1990年12月第一版 开本:850×1168 1/32

1990年12月第一次印刷 印张:16 1/4

印数:0001—1150 字数:424 000

ISBN 7-03-001834-6/O·354

定价:19.50 元

前 言

由于近 30 年来许多快速和高精度微观实验技术的出现和实验数据的积累,以及基于量子力学和统计力学之上的计算机模拟技术的发展,化学学科正经历着从宏观的定性研究向微观的定量研究的急剧变革。它与其他基础理论一样,已发展成为从分子原子层次,即从分子的力学运动和相互作用出发,来研究物质化学运动的规律性及其与宏观平衡性质的关系的科学。正是在这种发展过程中,产生并发展了分子化学学科的两个主要分支:分子热力学和分子化学反应动态学。

分子热力学是以大量分子集合体作为研究对象,从组成物质的微观粒子的力学运动和相互作用的特性出发,在量子力学的基础上,运用经典热力学和统计力学的方法来研究物质的宏观性质。因此,它不仅能与经典热力学相辅相成,而且还可解决某些经典热力学所不能解决的问题。

经典热力学是以由直接观察宏观现象而总结归纳得到的三个关于自然界的基本定律为基础,研究平衡体系的宏观性质,它具有高度可靠性和普遍性。但经典热力学是把物质看作连续体系,用连续函数来描述物质性质的。而物质是由大量分立的不连续的分子组成的,物质的宏观性质是由分子的微观运动特性所规定的,不从微观角度去认识和解释,有些问题就很难解决。例如经典热力学的一个基本原理是,自然界中一切自发过程都是不可逆的,都是熵增大的过程。熵的增加意味着混乱度的增长。因此,从直观上看,似乎整个自然界永远从有序走向无序,这就完全排除了从无序走向有序的可能性。但为什么人和生物的一生,却长期不停地进行着有序的运动和保持有序的结构?再如,经典热力学既不能解释物质宏观性质的涨落现象,也不能阐明在相同宏观条件下,

不同物质有不同性质的原因。对这些问题，分子热力学从微观特性上去认识可以得到满意的解决。不过由于我们对分子微观运动规律掌握得还很不够，同时在数学处理上也还有许多困难，因此，分子热力学也还有它的局限性。

虽然，目前国内外已有几种分子热力学方面的专著，但是，它们或是内容有些过时、过简，或是偏重某些侧面而不够系统全面。因此，有必要为我国研究生编著一本既保持学科的系统性，又能反映学科发展现状的教材《分子热力学》。我们于1984年为华东工学院研究生编写了一本《分子热力学》讲义，经过这几年的教学实践，结合近几年来本学科的新进展，我们对原讲义作了较大的修订和增补成为本书。但由于我们的水平所限，书中可能还会有许多不足和错误之处，在此，热忱地希望广大读者和专家学者批评指正。

金家骏 陈民生 俞闻枫

1987年10月于南京

目 录

第一章 分子热力学的统计基础.....	1
§ 1.1 分子热力学的基本假定	1
§ 1.2 微观运动状态	2
一、经典力学的运动状态,相空间和相轨线	2
二、量子力学的运动状态,量子态	5
§ 1.3 统计系综和热力学公式	7
一、统计系综的分类	9
二、微正则系综及其热力学公式	10
三、正则系综及其热力学公式	13
四、巨正则系综及其热力学公式	14
§ 1.4 近独立非定域子系的量子统计	17
一、3种统计的异同	17
二、Bose-Einstein 统计	19
三、Fermi-Dirac 统计	19
四、电子气的微观运动状态和它对热容的影响	20
§ 1.5 偏差与涨落现象	23
一、体系中的能量涨落	25
二、体系的分子数涨落	27
三、理想气体的密度涨落和体积涨落	30
参考文献	30
第二章 分子间相互作用.....	32
§ 2.1 分子间相互作用的性质和实验测定	32
一、分子间相互作用的本质	32
二、长程作用势能和短程作用势能	33
三、分子间势能的实验测定	35
§ 2.2 静电能	39
一、偶极矩和多极矩	39
二、静电能	41
§ 2.3 诱导能	44

§ 2.4 色散能	46
一、量子力学微扰理论	46
二、Drude 振子模型	50
三、3 分子的色散能	54
§ 2.5 短程作用势能	55
一、Heitler-London 价键理论处理	55
二、分子轨道理论处理	58
三、模型计算法	59
四、计算结果	61
§ 2.6 双体势能模型和解析函数	62
一、硬球分子模型	63
二、LJ 势能模型	64
三、Morse 势能模型	68
四、多调节参量的势能模型	69
五、非球形分子模型	73
§ 2.7 经典弹性散射	74
一、经典弹性碰撞的质心坐标系	75
二、撞击参量和有效势能	75
三、轨线偏转函数和微分散射截面	77
四、从微分散射截面求轨线偏转函数	80
五、从轨线偏转函数求体系的势能	80
§ 2.8 量子弹性散射	82
一、经典散射理论的缺陷	82
二、量子弹性散射	83
参考文献	88
第三章 径向分布函数	90
§ 3.1 位形配分函数和 b 积分	90
一、位形配分函数	90
二、 b 积分	92
§ 3.2 径向分布函数	94
§ 3.3 位形配分函数与热力学函数关系	97
一、内能	97
二、压力	98
三、等温压缩系数	100
§ 3.4 径向分布函数的实验测定	102

一、X射线的散射	102
二、慢中子散射	105
§ 3.5 径向分布函数的近似理论	107
一、Kirkwood 迭加近似	107
二、BG 方程和 Kirkwood 方程	107
三、OZ 方程	110
四、HNC 方程和 PY 方程	111
§ 3.6 径向分布函数的精确理论	116
一、几率密度函数	116
二、径向分布函数	121
§ 3.7 非球形分子的径向分布函数	124
一、非球形分子的势能和第二 virial 系数	125
二、非球形分子的径向分布函数和角度分布函数	127
三、非球形分子的角度相关函数和中心相关函数	130
参考文献	132
第四章 气体统计理论	133
§ 4.1 理想气体	133
一、单原子分子气体	134
二、双原子分子气体	136
三、原子的不可分辨性、正氢和仲氢	141
四、多原子分子的转动	144
五、多原子分子的振动	148
六、多原子分子的内旋转	150
§ 4.2 virial 方程、第二 virial 系数	153
一、virial 方程	153
二、第二 virial 系数的统计理论	155
§ 4.3 第二 virial 系数的计算	156
一、简单硬球模型	156
二、方阱模型	156
三、Sutherland 硬球模型	159
四、LJ 模型	160
五、混合气体的 virial 系数	162
六、(exp-6) 势能模型	163
七、Kihara 硬球模型	165
八、Stockmayer 模型(极性分子)	169

§ 4.4 第二 virial 系数的量子统计理论	170
一、双分子配分函数	171
二、Slater 和式	172
§ 4.5 对应状态原理	175
§ 4.6 高阶 virial 系数的计算	177
一、Cluster 积分(集积分)	178
二、virial 系数的一般公式	184
三、第三 virial 系数的计算	185
四、第四 virial 系数的计算	188
参考文献	195
第五章 纯液体分布函数理论	196
§ 5.1 径向分布函数的计算机模拟计算	196
一、MC 方法	196
二、MD 方法	199
三、计算结果	201
§ 5.2 径向分布函数积分方程的解析解	203
一、Kirkwood 方程	204
二、PY 方程	207
§ 5.3 径向分布函数积分方程的数值解	213
一、硬球势能模型	213
二、Sutherland 势能模型	219
§ 5.4 Zwanzig 和 McQuarrie-Katz 微扰理论	222
一、Zwanzig 微扰理论	222
二、McQuarrie-Katz 微扰理论	226
§ 5.5 Barker-Henderson 和 Weeks-Chandler-Anderson 微扰理论	229
一、Barker-Henderson 微扰理论	229
二、Weeks-Chandler-Anderson 微扰理论	235
§ 5.6 硬球液体、液态稀有气体和水的结构	237
一、硬球液体	238
二、液态稀有气体	240
三、液态水的静结构	243
§ 5.7 液态金属的结构理论	245
一、有效双体势能-准势能原理	245

二、径向分布函数与液态金属的结构	248
三、理论计算和实验结果	250
参考文献	252
第六章 非电解质溶液理论	255
§ 6.1 自由容积理论	255
一、自由容积理论的基本原理	256
二、LJ 和 Devonshire 液体理论	258
三、自由容积理论对溶液的应用	264
§ 6.2 准晶格模型理论	268
§ 6.3 平均势能模型理论	275
一、单流体模型理论	276
二、双流体和叁流体模型理论	281
§ 6.4 PY 分布函数理论	287
一、双组分体系的 OZ 方程	287
二、双组分溶液的 PY 方程	290
三、PY 方程对硬球体系的应用	292
四、计算机计算结果	298
§ 6.5 定标粒子理论	300
一、定标粒子理论的基本原理	300
二、液体的表面张力和状态方程	304
三、液体的蒸发热	307
四、液体的膨胀系数和压缩系数	309
§ 6.6 Bakker-Henderson 微扰理论	312
一、一级微扰理论	312
二、二级微扰理论	315
参考文献	318
第七章 电解质溶液分布函数理论	320
§ 7.1 Debye-Hückel 理论	320
一、Debye-Hückel 理论的基本假设和离子氛概念	320
二、Poisson-Boltzmann 方程	322
三、平均电位和离子间相互作用能	323
四、电解质的活度系数	325
§ 7.2 Pitzer 半经验径向分布函数理论	327
一、渗透压公式	328

二、径向分布函数	329
三、渗透系数	330
四、活度系数	331
§ 7.3 平均球模型理论	335
一、强电解质的基本模型	335
二、强电解质的平均球模型理论	337
三、三维 MSM 的解	339
四、一维电荷硬板 MSM 的解	341
§ 7.4 模式展开理论	344
一、位形积分	344
二、模式展开	346
三、理想气体参考体系	348
四、电解质溶液的模式展开理论	352
§ 7.5 动力学盐效应的定标粒子理论计算实例	356
一、 k_r 表达式	357
二、 k_θ 表达式	358
三、 k_σ 表达式	359
四、动力学盐效应的理论计算值和实验值	360
§ 7.6 高价电解质的热力学性能计算实例	364
一、理论计算程序	364
二、计算结果	369
§ 7.7 非球形分子溶液的 Patey 理论大意	373
参考文献	375
第八章 气体的输运理论	377
§ 8.1 输运过程的宏观方程	377
一、3 个宏观输运方程	377
二、含时宏观输运方程	378
§ 8.2 硬球气体的简化输运理论	380
§ 8.3 Boltzmann 输运方程	383
一、Jacobi 行列式	383
二、单组分体系的 Boltzmann 输运方程	384
三、多组分体系的 Boltzmann 输运方程	386
四、碰撞积分	386
§ 8.4 Boltzmann H 定理	388
一、Boltzmann H 函数和 H 定理	388

二、 H 定理的证明	389
三、 H 函数与熵	391
§ 8.5 扩散和扩散系数	392
一、温度梯度和密度梯度所引起的扩散系数	392
二、通过平板的扩散	396
三、扩散系数	399
§ 8.6 输运过程的普遍理论	400
一、碰撞恒量和碰撞恒量定理	400
二、输运过程的基本微分方程	401
三、Enskog 逐步近似解法的基本原则	402
四、零阶方程的解	403
五、输运方程的解	405
六、变分原理	407
§ 8.7 导热系数和粘度系数	408
参考文献	412
第九章 量子流体的结构和经典液体的结构因子	414
§ 9.1 对应状态的量子理论和超流体状态	414
§ 9.2 基态 ^4He 的结构理论	417
一、基态 ^4He 的波函数和总能	417
二、径向分布函数	419
三、液体结构函数	422
§ 9.3 激发态 ^4He 的结构	424
§ 9.4 普遍化 Langevin 方程和相关函数	429
一、相关函数的性质	429
二、普遍化 Langevin 方程	431
三、记忆函数的连续分式表示式	433
§ 9.5 经典液体的结构因子	435
一、密度-密度相关函数	435
二、静结构因子和径向分布函数	436
三、动结构因子	437
§ 9.6 旋子对液体氦热力学函数的贡献——计算例题	440
参考文献	442
第十章 非平衡态热力学	444
§ 10.1 熵产生和熵流	444

一、熵产生和熵流	444
二、传质和传能过程的熵产生	445
三、化学反应的熵产生	448
§ 10.2 流与势	449
§ 10.3 Onsager 倒易关系	452
§ 10.4 接近平衡的化学反应	456
一、接近平衡时的化学亲和势	456
二、理想体系接近平衡时的反应速率	457
三、几个反应同时进行的反应体系	459
§ 10.5 反应扩散方程	461
§ 10.6 熵平衡方程	463
一、局部平衡假设	464
二、熵平衡方程	465
三、非平衡体系的化学亲和势与反应速率	466
§ 10.7 最小熵产生原理	468
§ 10.8 过量熵生率	473
§ 10.9 非平衡态的稳定性	478
§ 10.10 化学振荡	482
一、分支现象	482
二、三分子模型	484
三、协同学的提出	487
四、化学振荡	488
参考文献	491
附录 I 由修正的 Buckingham (6-exp) 势能模型计算第二 virial 系数	492
附录 II Kihara 球柱及椭球模型第二 virial 系数的 F_i 函数	496
附录 III 由 Stockmayer 模型计算极性分子的第二 virial 系数表	497
附录 IV 由 Stockmayer 势能函数计算第三 virial 系数表	505

第一章 分子热力学的统计基础

在量子力学的基础上,运用统计方法是分子热力学的基本方法^[1,2,3]。本章简介有关统计基础。

§ 1.1 分子热力学的基本假定

由于组成体系的大量分子相互混乱作用的结果,体系的微观状态迅速改变,在微观的充分长时间内,体系几乎遍历各种可能微观状态多次(从统计观点可以忽略个别需长时间才出现的微观状态)。因此,分子热力学认为:“体系已达平衡时,能量相等的各可能微观状态出现的几率相等”。这就是分子热力学的基本假定。

一个达到平衡状态的孤立体系的状态可用定态Schrödinger方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

描述。式中, $\hat{H}$ 为体系的 Hamilton 算符, Ψ 为描述体系状态的本征波函数, E 为与该本征波函数相应的能量本征值。设体系含有 N 个近独立的相似粒子,如不考虑 Ψ 的对称性和归一化因子,则有

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \cdots + \hat{H}_N \quad (1.2)$$

$$\Psi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \cdots + \phi_N \quad (1.3)$$

其中, $\hat{H}_i, \phi_i$ 分别为第 i 粒子的 Hamilton 算符和波函数。它们的关系为

$$\hat{H}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.4)$$

式中 ε_i 为第 i 粒子的能量本征值。上述的 N 个近独立定域粒子体系应满足下列限制条件:

$$1. \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = E \quad (1.5)$$

$$2. \quad \sum_i N_i = N \quad (1.6)$$

N_i 是处于能级 ε_i 上的粒子数。通常将满足上述两个限制条件的一组 $(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots) = \{N_i\}$ 叫作体系的一种分布。而对于非定域粒子体系还应加上另外两个限制,即 3,4 两点。

3. 对于自旋为 $\hbar [=h/(2\pi), h$ 为 Planck 常数] 的整数倍或零的粒子, φ 必须具有对称性;而对于 $\hbar$ 的半整数倍的粒子, φ 应具有反对称性。

4. 对于某些特殊场(如无边界场等)中的体系,还必须有动量和角动量守恒这一限制条件。

§ 1.2 微观运动状态

一、经典力学的运动状态,相空间和相轨线

在经典力学中,单个粒子的平动可以用 3 个坐标量 (x, y, z) 及 3 个速度分量 (v_x, v_y, v_z) 来描述。即平动有 3 个自由度($f=3$),需用 6 个物理量来描述。在分子热力学中,更习惯用动量 (p_x, p_y, p_z) 而不用速度 (v_x, v_y, v_z) 来决定粒子的一个平动状态。这当然是等效的,因为动量 $p = mv$, 其中 m 为粒子的质量。对于双原子分子,除平动外,还有转动和振动。对于线性转子,有两个转动自由度,可用两个角坐标 (θ, φ) 来表示方位,用两个角动量 (p_θ, p_φ) 来决定下一个无限小时刻的方位。对于振子,可用 r 表示两原子间距离,而用 $r, p_r = m\dot{r}$ 来描述振动。对于双原子分子,有 6 个自由度,需用 12 个物理量来描述其运动。

在分析力学中,广泛采用广义坐标量 q_i 及广义动量 p_i 。对于自由度为 f 的体系,需用 f 个广义坐标量 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ 及 f 个广义动量 $(p_1, p_2, \dots, p_f)$ 亦即 $2f$ 个物理量来描述。对于由 N 个原子组成的体系,则有 $3N$ 个自由度,需用 $6N$ 个物理量来描述运

动.若是由 N 个原子组成的分子,则有 $f = 3N$ 个自由度.若该分子是线性的,则有3个平动、2个转动及 $3N - 5$ 个振动自由度;若是非线性分子,则有3个平动、3个转动及 $3N - 6$ 个振动自由度.若是由 N 个分子组成的体系,每个分子有 f_0 个自由度,则该体系有 $f = 3f_0N$ 个自由度.

由 N 个单原子分子组成的保守力系,作为坐标和动量的函数的 Hamilton 函数,就是体系的总能 $E^{[4]}$

$$E = H = H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (1.7)$$

则有

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (1.8)$$

式中 $\dot{q}_i = dq_i/dt$, $\dot{p}_i = dp_i/dt$. 上式就是著名的 Hamilton 运动方程,也叫正则运动方程.它可以应用于任何有 Hamilton 函数的力学体系,还可直接应用于经典力学与量子力学的变换中.

现简要证明如下:

$$H = E = T + U \quad (1.9)$$

其中,动能 T 等于

$$\begin{aligned} T &= \sum_i \frac{1}{2} m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \\ &= \sum_i \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) \end{aligned} \quad (1.10)$$

式中 $\dot{x}_i = dx_i/dt$, 其余类同.

$$\text{势能 } U = U(x_1, y_1, z_1; \dots; x_N, y_N, z_N) \quad (1.11)$$

势能 U 只决定于坐标量,与时间 t 无关.对式(1.9)求微分

$$\frac{\partial H}{\partial p_{x_i}} = \frac{p_{x_i}}{m_i} = \dot{x}_i \quad (1.12)$$

同理有

$$\frac{\partial H}{\partial p_{y_i}} = \dot{y}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial p_{z_i}} = \dot{z}_i$$

又作用在 i 原子上的力的3个分量为

$$F_{x_i} = -\frac{\partial U}{\partial x_i}, F_{y_i} = -\frac{\partial U}{\partial y_i}, F_{z_i} = -\frac{\partial U}{\partial z_i} \quad (1.13)$$

根据 Newton 定律,

$$F_{x_i} = m\ddot{x}_i = \frac{d}{dt}(m\dot{x}_i) = \frac{d}{dt}(\dot{p}_i) = \dot{p}_i \quad (1.14)$$

即有

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x_i} &= -\dot{p}_{x_i} \\ \frac{\partial U}{\partial y_i} &= -\dot{p}_{y_i}, \quad \frac{\partial U}{\partial z_i} = -\dot{p}_{z_i} \end{aligned} \right\} \quad (1.15)$$

同理有

由于动能 T 与坐标 x_i, y_i, z_i 无关, 故对坐标微分为零, 则有

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x_i} &= \frac{\partial U}{\partial x_i} = -\dot{p}_{x_i} \\ \frac{\partial E}{\partial y_i} &= -\dot{p}_{y_i}, \quad \frac{\partial E}{\partial z_i} = -\dot{p}_{z_i} \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

同理

由于 $H=E$, 将 x_i, y_i, z_i 写成广义坐标 q_i , 则由式(1.12)及(1.13)得到式(1.8)

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (1.8)$$

根据 Hamilton 运动方程, 已知体系在起始时刻 t_0 对应的广义坐标 q_i^0 和广义动量 p_i^0 后, 就可以确定任何时刻 t 时的广义坐标 q_i 及广义动量 p_i 的数值. 这样, 这个力学体系的运动就完全确定了. 因此, 对于有 f 自由度的质点系, 可以用一组广义坐标 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ 及一组广义动量 $(p_1, p_2, \dots, p_f)$ 来描述该体系的一个微观运动状态. 它可用 αf 空间中相应的一个代表点来表示. 这个 αf 空间称为相空间(phase space), 也叫 Γ 空间(Γ space). 相空间的概念是由 Gibbs 引进来的. 这里“相”的含义是运动状态. 随着时间的改变, 相应的体系点在相空间中的位置也随之连续变化, 形成一条曲线, 称之为相轨线或相轨迹, 它是由正则运动方程所规定的. 当体系从不同的起始状态出发而运动, 在相空间形成不同的相轨线, 这些相轨线是互不相交的. 这是由于 Hamilton 函数及其导数必