

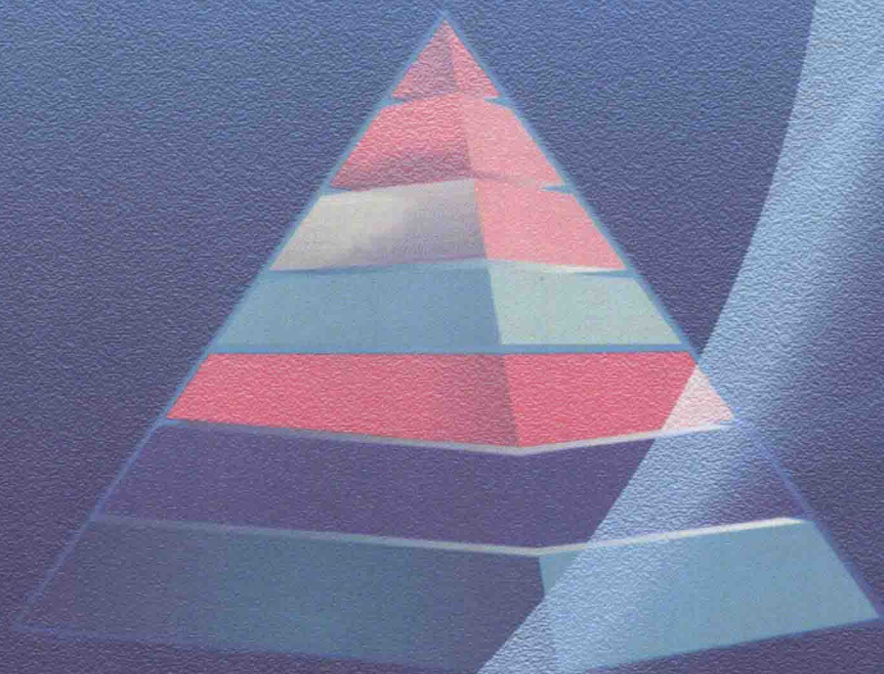


高等学校教材

精编物理化学讲义

下册

湖南大学物理化学学科 编写
余刚 董奇志 李素芳 主编



高等教育出版社



高等学校教材

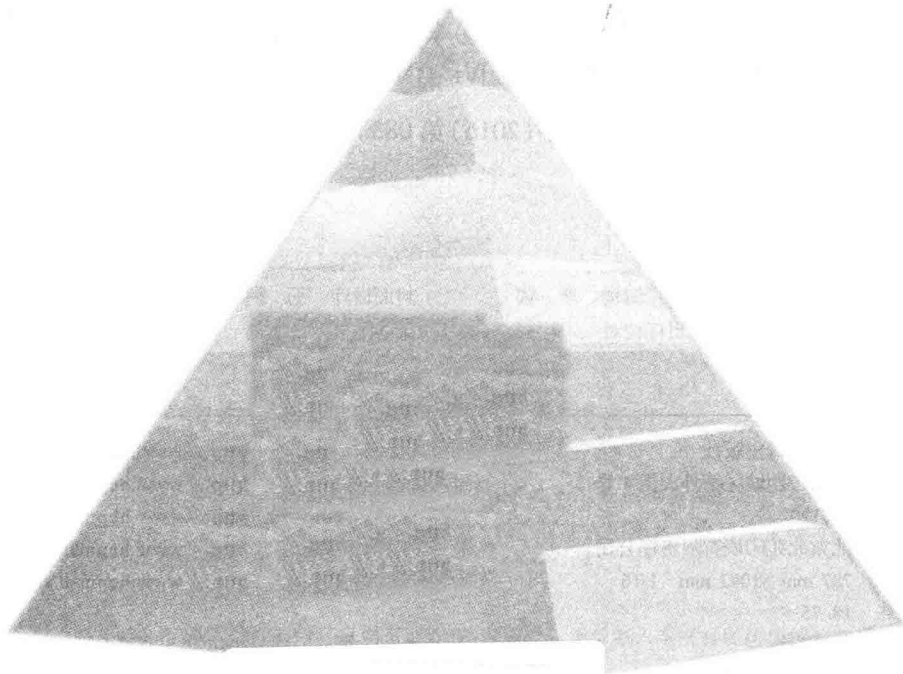
JINGBIAN WULI HUAXUE JIANGYI

精编物理化学讲义

下册

湖南大学物理化学学科 编写

余刚 董奇志 李素芳 主编



高等教育出版社·北京

内容提要

本书分上、下两册。上册内容包括绪论、气体分子动理论与实际气体、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律与热力学基本函数、多组分系统热力学与化学势、相平衡热力学、化学平衡与标准平衡常数；下册内容包括统计热力学基础、电化学基础、化学动力学基础与反应速率理论、表面化学、胶体分散系统和高分子化合物溶液。本书的特点是在每个基本教学单元中“点对点”地插有相应的练习题，在每章末设有自测题和综合训练题，合理布局习题数量和类型。

与本书相关的数字课程资源（如教学课件、习题答案等）发布在高等教育出版社易课程网站。读者也可通过扫描书中二维码获得相关习题解答提示。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学类、近化学类专业的物理化学教材，亦可作为其他相关专业的教学参考书或考研参考书。

图书在版编目(CIP)数据

精编物理化学讲义. 下册 / 余刚, 董奇志, 李素芳
主编; 湖南大学物理化学学科编写. -- 北京: 高等教育出版社, 2016.5

ISBN 978-7-04-045238-9

I. ①精… II. ①余… ②董… ③李… ④湖… III.
①物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 083394 号

策划编辑 李颖	责任编辑 李颖	封面设计 王鹏	版式设计 范晓红
插图绘制 杜晓丹	责任校对 刁丽丽	责任印制 毛斯璐	

出版发行 高等教育出版社	网 址 http://www.hep.edu.cn
社 址 北京市西城区德外大街 4 号	http://www.hep.com.cn
邮政编码 100120	网上订购 http://www.hepmall.com.cn
印 刷 北京北苑印刷有限责任公司	http://www.hepmall.com
开 本 787 mm × 1092 mm 1/16	http://www.hepmall.cn
印 张 18.75	
字 数 420 千字	版 次 2016 年 5 月第 1 版
购书热线 010-58581118	印 次 2016 年 5 月第 1 次印刷
咨询电话 400-810-0598	定 价 28.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 45238-00

自序

国家自然科学基金委员会 1994 年出版的《自然科学学科发展战略调研报告:物理化学》总结了“物理化学”在人才培养中的重要作用:“实践表明,凡具有较好物理化学素养的大学毕业生,适应能力强,后劲足,由于有较好的理论基础,他们容易触类旁通,能较快适应工作的变动,开辟新的研究阵地,从而有可能站在国际科技发展的前沿。”

通过物理化学课程的学习,学生应牢固地掌握物理化学的基本概念、基本原理及计算方法,同时训练科学的思维方法、培养逻辑思维能力。这种训练和培养应贯穿在整个课程教学过程中,使学生体会并掌握归纳和演绎、假设和模型等科学思维方法,并形成应用理论解决实际问题的能力。

教学改革的宗旨是提高教学质量,让学生能更好地学习物理化学。学生学习内容过多,可能会很快淡忘,反而不利于重点内容的消化和吸收。编者根据多年的教学实践总结,对教学内容做必要的处理,从学生如何学的角度编写了一本精炼教材,作为对物理化学教材改革的一种新尝试。

编者在编写本书时具体做了如下方面的改革:

(1) 具有明确的物理化学的主线构思,抓住物理化学的核心内容,本书力求做到各章有明确教学重点和难点,教学的基本内容俱全,讲授该课程不搞照本宣科,突出重点和核心内容。只有抓到了教学的重点和难点,学生才能知道应该怎样学习物理化学。

(2) 在书中每个教学单元点对点地插入相应的练习题和讨论题,通过问题调动学生学习的积极性和主动性,让学生能够边学习边练习,思考问题,寻找答案,这样对教学内容的理解更加深刻,及时巩固所学知识。督促学生养成不动笔墨不看书,看书就要勤思考的习惯。通过这样一个学习过程,使学生能够更加有效地消化物理化学知识,调动学习积极性。

(3) 在每章章末还编入自测题和综合训练题。采用学一章考一章、步步为营、各个击破的兵法战术。

(4) 在每章章末设有“参考书阅读指导”环节,提倡学生多阅读,不要限于一本教材。除推荐国内几本重点教材外,还推荐一本英文教材(Peter Atkins, Julio De Paula. *Physical Chemistry*. 8th ed. New York: Oxford University Press, 2006.), 希望学生能够接触更多的教材,取长补短,开阔视野。

学生如何学?不同的学生有不同的方法。然而在现实中不免有些学生跟不上教师的讲课进程,欠“账”较多,导致后期学起来费劲,失去了学习的动力和信心。为此,编者从“听课—巩固—总结—自测—学习方法”五个环节提些建议,仅供参考。

(1) **听课** 有些人提议上课前需预习,如果时间充足,先预习一下要上课的内容效果自然会很好,但目前许多学生没有预习时间,那么,不预习也可以听课。上课要专

II 自序

心听讲,如何做到专心呢?编者认为上课听讲必须动笔,才能集中精力,做一个流水笔记,抓住重点,注意提炼概念和公式,获得较深的第一印象。

(2) **巩固** 读一遍书不如读多遍书,巩固所学知识需要学生通过复习和练习来完成。所学知识的记忆和掌握,不可能一次完成,需要通过自我消化才能理解,只有理解了才能掌握,死记硬背达不到最佳效果。学生一定要通过完成书中设计的动笔练习去熟悉内容。边看边练习,思考问题,寻找答案,这样对教学内容的理解将更加深刻。

(3) **总结** 看完书、做完练习并不一定能完全掌握所学知识,必须要总结复习、提炼重点、记住重要公式,将综合练习中设计的知识融会贯通,才能有效地巩固所学知识。

(4) **自测** 想要了解自己每章知识掌握的程度,可以进行自测,看看自己学到什么程度,如果掌握不理想,还需继续学习。同学们一定要多动笔、多思考、多记忆,以提高学习效率。

(5) **学习方法** 步步为营,各个击破,学一章考一章,巩固一章,切不可将未掌握的知识累积太多,到了期末一本书的内容在短时间就难以消化了。

本书编写的核心思想是“学中练、练中学”,学生绝对不可偷懒、抄写解答、不动脑筋,那样是自欺欺人;提倡自觉学习、主动学习、自愿学习。世界上没有速成的灵丹妙药,最终需要学生的努力才能取得良好的效果。

本书由余刚(绪论、第3章、第4章、第10章)、张俊(第1章)、王双印(第2章)、董奇志(第5章)、陈卓(第6章)、李素芳(第7章)、李永军(第8章)、吴振军(第9章)、胡家文(第11章)编写,霍甲设计了本书书徽并计算了书中练习题;全书由余刚教授统稿。

本书初稿承蒙山东大学张树永教授、南京大学沈文霞教授、南开大学朱志昂教授、浙江大学彭笑刚教授、中南大学刘士军教授、湖南科技大学邓谦教授、南华大学赵玉宝教授、贾晓辉教授和王娇亮教授审阅,并提出了许多宝贵建议;编者在编写过程中还与许多同行进行了讨论,从中获得了许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢!

由于编者的水平有限,书中难免存在错误,望读者雅正。

编者于岳麓山

2015年8月30日

物理化学中的物理量表

A	Helmholtz 函数, 指数前因子, 面积	R	摩尔气体常数, 电阻, 半径
$\mathcal{A}$	化学亲和势	R'	浓度限制数
a	活度, van der Waals 常数	r	速率, 距离
b	碰撞参数, van der Waals 常数	S	熵, 物种数
b_B	物质 B 的质量摩尔浓度	S_t	平动熵
C	热容, 独立组分数	S_r	转动熵
c	物质的量浓度, 光速	S_v	振动熵
D	介电常数, 解离能, 扩散常数	T	热力学温度
d	直径	t	时间, 迁移数, 微观状态数
E	能量, 电动势, 电极电势	U_t	分子平动能
F	法拉第常数, 力	U_r	分子转动能
f	自由度	U_v	分子振动能
G	Gibbs 函数, 电导	u	离子电迁移率, 离子淌度
g	重力加速度	V	体积
H	焓	$V_{m,B}$	物质 B 的摩尔体积
h	高度, 普朗克常量	V_B	物质 B 的偏摩尔体积
I	电流强度, 离子强度, 光强度	v	速率
J	转动量子数	ν	振动量子数
j	电流密度	W	功
K	平衡常数	w_B	物质 B 的质量分数
$K^\ominus$	标准平衡常数	x_B	物质 B 的摩尔分数
k	玻耳兹曼常数, 反应速率系数(常数)	y_B	物质 B 在气相中的摩尔分数
L	阿伏加德罗常数	Z	压缩因子, 配位数, 碰撞频率
l	长度, 距离	z	离子价数, 电荷数, 转移的电子数
M	摩尔质量	α	热膨胀系数, 转化率, 解离度
M_r	物质的相对摩尔质量	β	冷冻系数
m	质量	γ	$C_{p,m}/C_{v,m}$ 之值, 活度因子, 表面张力
N	系统中的分子(粒子)数	Γ	表面吸附超量
n	物质的量, 反应级数	δ	距离, 厚度
P	概率因子, 相数	ε	能量, 介电常数
p	压力	ζ	动电电势
$p^\ominus$	标准压力	η	热机效率, 超电势, 黏度
p_s	附加压力	θ	覆盖率, 角度
p_e	外压力	κ	电导率
Q	热量, 电荷量, 活度商, 浓度商, 压力商	λ	波长
q	配分函数, 吸附量	Λ_m	摩尔电导率

II 物理化学中的物理量表

续表

Λ_m^∞	极限摩尔电导率	ρ	电阻率, 密度, 质量浓度
μ	化学势, 折合质量	σ	波数, 对称数
μ_J	Joule 系数	τ	弛豫时间, 时间间隔
μ_{J-T}	Joule-Thomson 系数	Φ	光量子产率
ν_B	物质 B 的化学计量数	Θ	特征温度
ξ	反应进度	Ω	热力学概率
Π	渗透压, 表面压力		

物理化学中的符号表

g	气态	min	最小
l	液态	dil	稀释
s	固态,秒	vap	蒸发
A	溶剂	$\pm$	离子平均
B	溶质,任意物质	$\rightleftharpoons$	活化配合物或过渡状态
r	转动,化学反应	id,pg	理想
sat	饱和	re	实际
sln	溶液	Π	连乘
sol	溶解	Σ	加和
sub	升华	exp	e 指数函数
trs	晶型转变	def	定义
mix	混合	$\overline{m}$	上划线表示平均值
max	最高,最大	*	纯物质

目录

第 7 章 统计热力学基础	265
7.1 统计热力学基本概念	265
7.1.1 统计热力学与热力学的 关系	265
7.1.2 统计系统的分类	265
7.1.3 统计热力学的基本假定	266
7.2 统计的方法	269
7.2.1 经典统计——Boltzmann 统计	269
7.2.2 量子统计*	277
7.2.3 系综理论简介*	280
7.3 配分函数的定义及与热力学 函数的关系	283
7.3.1 配分函数的定义	283
7.3.2 配分函数与热力学函数的 关系	284
7.3.3 配分函数的分离	286
7.4 配分函数的求法	288
7.4.1 原子核配分函数	288
7.4.2 电子配分函数	289
7.4.3 平动配分函数	290
7.4.4 转动配分函数	291
7.4.5 振动配分函数	293
7.4.6 分子的全配分函数	295
7.5 配分函数对热力学函数的 贡献	296
7.5.1 各配分函数对热力学函数的 贡献	296
7.5.2 单原子理想气体热力学 函数	297
7.5.3 晶体的热容问题*	299
7.6 用配分函数计算标准摩尔 反应 Gibbs 函数和平衡 常数	300
7.6.1 化学平衡系统的公共能量 标度	300
7.6.2 从 Gibbs 自由能函数计算 平衡常数	302
7.6.3 从配分函数求平衡常数	303
复习、总结、自测与提高	305
第 8 章 电化学基础	313
8.1 电化学概述	313
8.1.1 电化学基本概念	313
8.1.2 Faraday 定律	315
8.1.3 离子迁移数	316
8.2 电解质溶液电导及应用	321
8.2.1 电导率与摩尔电导率	321
8.2.2 离子独立移动定律	325
8.2.3 电导测定的应用	326
8.3 电解质溶液的活度及活度 因子	329
8.3.1 电解质活度、离子活度和 离子平均活度	329
8.3.2 离子强度	330
8.3.3 Debye-Hückel 极限公式	331
8.4 可逆电池热力学	334
8.4.1 可逆电池	334
8.4.2 可逆电池热力学	340
8.4.3 电化学势及电动势的产生的 机理	343
8.5 电极电势及其应用	347
8.5.1 电极电势值的确定	347
8.5.2 电极反应的 Nernst 方程	349
8.5.3 电极电势和电动势的应用	351

II 目录

8.5.4 电势-pH 图及其应用	354	方法*	415
8.6 极化作用及其应用	355	9.5 化学反应动力学理论	417
8.6.1 极化作用	356	9.5.1 气体反应的碰撞理论	417
8.6.2 实际分解电压	360	9.5.2 过渡态理论	423
8.6.3 超电势与电流密度的 关系	361	9.5.3 单分子反应理论*	430
8.6.4 电解时的电极反应	362	9.6 溶液中反应、光化学反应和 催化反应	432
8.6.5 电解的效率	364	9.6.1 溶液中反应	432
8.6.6 金属的电化学腐蚀、防腐与 金属的钝化	364	9.6.2 光化学反应	436
复习、总结、自测与提高	367	9.6.3 催化反应	440
第9章 化学动力学基础与反应 速率理论	376	复习、总结、自测与提高	445
9.1 化学反应的速率方程	376	第10章 表面化学	456
9.1.1 化学反应速率的表示法	376	10.1 表面与表面张力	456
9.1.2 基元反应和非基元反应	378	10.1.1 界面的相结构及比面积的 表示方法	456
9.1.3 反应级数、反应分子数和反应 速率常数	380	10.1.2 表面张力及表面 Gibbs 函数	457
9.2 简单级数反应	382	10.2 弯曲表面上的附加压力和 蒸气压	460
9.2.1 一级反应	382	10.2.1 弯曲表面上的附加压力	460
9.2.2 二级反应	384	10.2.2 毛细管现象	461
9.2.3 三级反应	386	10.2.3 Young-Laplace 公式	463
9.2.4 零级反应和准级反应	388	10.2.4 弯曲表面上的蒸气压—— Kelvin 公式	464
9.2.5 n 级反应	389	10.3 润湿与铺展	466
9.2.6 反应级数确定方法	390	10.3.1 润湿过程	466
9.3 温度对反应速率的影响	395	10.3.2 接触角与润湿方程	467
9.3.1 反应速率与温度关系的几种 类型	395	10.3.3 液-液界面的铺展	468
9.3.2 速率常数与温度的关系	396	10.4 溶液的表面吸附	469
9.3.3 反应的活化能计算及其 意义	398	10.4.1 溶液表面吸附现象	469
9.4 典型复杂反应	401	10.4.2 Gibbs 吸附等温式	470
9.4.1 对峙反应	401	10.5 表面活性剂及其应用	472
9.4.2 平行反应	403	10.5.1 表面活性剂的分类	472
9.4.3 连续反应	405	10.5.2 表面活性剂的基本 性质	473
9.4.4 复杂反应的近似处理 方法	407	10.5.3 表面活性剂的应用	476
9.4.5 链反应	411	10.6 固体表面的吸附	478
9.4.6 拟定反应历程的一般 方法	415	10.6.1 固体表面的特点与吸附量的 表示	478

10.6.2 等温吸附模型	480	11.3.2 ζ 电势	519
10.6.3 吸附现象的本质——物理 吸附和化学吸附	485	11.4 溶胶的稳定性与聚沉	521
10.7 气-固相表面催化反应	488	11.4.1 溶胶的经典稳定理论—— DLVO 理论	521
10.8 膜化学*	491	11.4.2 溶胶的聚沉	523
10.8.1 单分子层膜状态方程	491	11.4.3 溶胶的空间稳定机制	525
10.8.2 表面膜反应动力学	493	11.5 乳状液与凝胶	526
10.8.3 LB 膜与自组装膜	494	11.5.1 乳状液	526
10.8.4 双分子层膜	496	11.5.2 凝胶	528
复习、总结、自测与提高	497	11.6 高分子化合物溶液	530
第 11 章 胶体分散系统与高分子 化合物溶液	503	11.6.1 高分子化合物的平均摩尔 质量及其测定	531
11.1 胶体的分类和制备	503	11.6.2 高分子化合物溶液的 渗透压与 Donnan 平衡	534
11.1.1 分散系统分类及特性	503	复习、总结、自测与提高	536
11.1.2 胶体的制备和净化	506	附录 1 一些物质的自由能 函数	543
11.2 溶胶的性质	509	附录 2 在 298 K 的水溶液中 一些电解质的离子平均 活度因子 $\gamma_{\pm}$	547
11.2.1 动力学性质	509	主要参考书	549
11.2.2 光学性质	513		
11.2.3 电学性质	515		
11.3 双电层理论和 ζ 电势	518		
11.3.1 双电层的模型	518		

第7章 统计热力学基础

统计热力学 (statistical thermodynamics) 是从物质的微观结构出发了解宏观性质的基础理论。它研究的是由大量粒子所构成系统的宏观行为, 由粒子的微观状态来探讨系统的平均宏观性质。而经典热力学是根据经验归纳的三个基本热力学定律来研究系统的宏观性质, 不能给出微观性质与宏观性质之间的联系。统计热力学正好填补了热力学的不足, 架起了一座联系物质的宏观性质与微观状态、沟通热力学与量子力学之间的桥梁。

7.1 统计热力学基本概念

7.1.1 统计热力学与热力学的关系

(1) 统计热力学和经典热力学的研究对象都是由大量粒子 (如分子、原子等) 构成的平衡系统。两者的结合恰好可研究系统中大量粒子运动的宏观性质和微观状态的相互联系, 互为补充。

(2) 经典热力学研究是以经验总结出的三个定律为基础 (能量守恒、熵增原理、热力学第三定律), 不涉及粒子的微观性质, 是宏观理论。它研究平衡系统各宏观性质之间的相互联系, 进而预示过程自发进行的方向和限度。其优点是结论的可靠性不受人们对物质结构认识的影响, 缺点是无法由粒子的微观性质来推求物质各宏观性质的具体值。

(3) 统计热力学则从物质的微观性质出发, 以粒子运动普遍遵循的定律为基础, 用统计的方法直接推求大量粒子运动的统计平均结果, 以得出平衡系统宏观性质的具体值。通过对物质结构的某些基本假定, 根据统计单位的力学性质 (如速度、动量、位置、振动、转动等) 和实验所得的光谱数据, 求得物质结构的一些基本常数, 如核间距、键角、振动频率等, 并经过统计平均, 计算出分子配分函数。再根据配分函数求出物质的热力学性质。统计热力学的优点是可弥补经典热力学的“盲区”, 缺点是其结论在一定程度上受人们对物质结构认识的影响。

7.1.2 统计系统的分类

目前, 统计方法 (statistical method) 主要是根据统计粒子性质的不同、统计单位是否可以分辨、统计单位之间有无相互作用分为三类。

第一种分类方法是根据统计粒子性质的不同, 把统计方法分为 Maxwell-Boltzmann 统计、Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计。

Maxwell-Boltzmann 统计又称为 Boltzmann 统计或经典统计,是通过经典的统计方法,引入能量量子化的概念形成的统计,适用于粒子间相互作用可以忽略的系统。

Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计是量子统计,在一定条件下通过适当的近似,可与 Boltzmann 统计得到相同的结果。

第二种分类方法是根据统计单位是否可以分辨,把系统分为定位系统(localized system)和非定位系统(non-localized system)。

定位系统又称为定域子系统或可辨系统,这种系统中的粒子彼此可以分辨。例如,在晶体中,粒子在固定的晶格位置上振动,可以想象给予每个位置编号而加以区分,所以定位系统的微观状态数是很大的。

非定位系统又称为离域子系统或不可辨系统,基本粒子之间不可区分。例如,气体的分子,总是处于混乱运动之中,彼此无法分辨,所以气体是非定位系统,它的微观状态数在粒子数相同的情况下要比定位系统少。

第三种分类方法是根据统计单位之间有无相互作用,把系统分为独立粒子系统(assembly of independent particles)和非独立粒子系统(assembly of interacting particles)。Gibbs 统计,即系综(ensemble)理论是对于粒子间相互作用不能忽略的相依粒子的统计方法。

独立粒子系统的粒子之间相互作用非常微弱,可以忽略不计,这种系统的总能量应等于各个粒子能量之和,即

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad (7.1.1)$$

非独立粒子系统又称为相依粒子系统,系统中粒子之间的相互作用不能忽略,系统的总能量除了包括各个粒子的能量之和外,还包括粒子之间相互作用的位能 $U_1(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$, 即

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i + U_1(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad (7.1.2)$$

理想气体为独立粒子系统,非理想气体(实际气体)就是非独立粒子系统。



练习 7.1 系统的微观性质和宏观性质是通过_____联系起来的。

练习 7.2 为了方便研究,常将统计热力学系统分为独立粒子系统和非独立粒子系统,理想气体属①_____系统,真实气体属②_____系统。因晶体中的粒子彼此结合在一起,所以只能作非独立粒子系统处理吗?③_____。按其组成的粒子能否被分辨来分类,则气体属④_____系统,而晶体属⑤_____系统。

7.1.3 统计热力学的基本假定

1. 等概率假设

概率(probability)是指某一种微观粒子分布状态出现的机会大小。等概率假设



练习 7.1、7.2
解答提示

是指平衡态孤立系统的任一可能的微观粒子分布状态的概率都相等,也叫等概率原理。

如 4 个白球和 4 个黑球,除颜色不同外,其余都相同,分布于左右两侧的 8 个槽中,每个槽只能容纳一个球,则各球在每个槽中出现的机会均等。这 8 个球在两个盒子中有 5 种可能的分布方式,其分布的微观状态如下:

分布 1: 左边 4 个白球(简单表示成 4W), 右边 4 个黑球(简单表示成 4B, 如下类同), 该分布的微观状态数为 1。即可表示为



分布 2: 左 1W3B, 右 3W1B, 该分布的微观状态数为 16, 见图 7-1 所示。

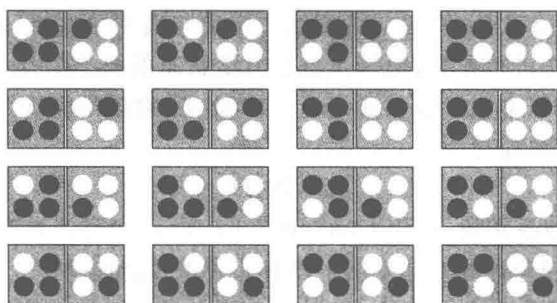


图 7-1 分布 2 的状态

分布 3: 左 2W2B, 右 2B2W, 其微观状态数为 36, 请读者自己列出分布微观状态数。

分布 4: 左 3W1B, 右 1W3B, 该分布的微观状态数为 16。

分布 5: 左 4B, 右 4W, 该分布的微观状态数为 1。

该系统的总微观状态数为 $\Omega = 1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70$, 上述各分布的概率分别为

$$P_1 = \frac{1}{70}, P_2 = \frac{16}{70}, P_3 = \frac{36}{70}, P_4 = \frac{16}{70}, P_5 = \frac{1}{70}。所有分布状态的概率总和 \sum_{j=1}^5 P_j = 1。$$

从数学上看,各种分布的热力学概率 $t_j =$ 数学概率 $P_j \times$ 总微观状态数 Ω , 显然,数学概率 P_j 只能在 0 和 1 之间,而各种分布的热力学概率 t_j 可以是一个很大的数值。

同理,对于任意宏观状态一定(即 U, V, N 确定)的系统来说,某一微观粒子随机分布进入某能级的概率与其他粒子随机进入该能级的概率相同。若系统的总微观状态数(热力学概率)为 Ω , 则每一个微观分布状态出现的概率 P 均为 $1/\Omega$, 即

$$P = \frac{1}{\Omega} \quad (7.1.3)$$

平衡态孤立系统中,系统可能出现的某相同微观分布 j 的热力学概率为 t_j , 则该相同分布状态出现的概率为

$$P_j = \frac{t_j}{\Omega} \quad (7.1.4)$$

则

$$\sum_j P_j = 1 \quad (7.1.5)$$

2. 统计平均等效性假设

任一宏观量都是一定宏观约束条件下系统所有可及微观分布状态所相应微观量的统计平均值。当对一个系统进行宏观测定时,总需要一定的时间,而系统内的分子瞬息万变,即使在宏观看来相当短的时间内,但在微观上却是足够长,系统各种状态可能都已出现。因此,宏观测定的某种物理量实际上是相应微观量的平均值,其中由每一种微观状态所提供的那种微观量在平均值内的贡献都是一样的。如用 $\bar{Z}$ 表示某一宏观物理量,则

$$\bar{Z} = \sum_j P_j Z_j \quad (7.1.6)$$

式中 Z_j 是相应物理量在第 j 个微观状态中的取值。

3. Boltzmann 熵定理

L. Boltzmann 于 1877 年在“论热力学第二定律与概率的关系,或平衡定律”的著名论文中,运用概率方法进行推算,把熵 S 与热力学状态的概率 Ω 联系起来,从而得出热力学第二定律是关于概率定律的重要结论。1900 年,物理学家 M. Planck 将 Boltzmann 熵与热力学概率的关系简写为

$$S = k \ln \Omega \quad (7.1.7)$$

式中 $k=R/L$ 为玻耳兹曼常数,取值 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。该公式是联系宏观量与微观量的桥梁,在热力学的理论计算及其发展中具有非常重要的地位。

对于 U, V 和 N 确定的某一系统,一个宏观状态对应一个 Ω 值,系统所有粒子的可能微观分布取决于系统的 N, U, V , 系统的 N, U, V 确定了,则系统的 Ω 也就确定了,即 Ω 是 N, U, V 的函数: $\Omega = f(N, U, V)$, 为系统的一个热力学状态函数。

一个 Ω 值对应一个熵值。如果用统计力学的方法知道了系统的微观状态数 Ω , 则可以得到系统的熵 S , 熵实际上代表了系统总微观状态数的大小。而系统的总微观状态数越大,系统的排布花样数也就越大。所以,熵是系统总微观状态数的量度。

利用 S 与其他热力学函数的关系,则可以得到其他热力学函数(如 H, U, G, A, μ, C_p 等)的值。



练习 7.3 热力学概率是①_____ ,宏观测知的某种物理量实际上是相应微观量的

②_____。

练习 7.4 对于完美晶体,其微观状态数为①_____。对于一个总微观状态数为 Ω 的热力学平衡系统,它的某一个微观状态出现的概率为②_____。等概率原理只适用于

③_____。

讨论 7.1 经典统计热力学的研究对象是什么?它是建立在什么样的条件下进行统计?分几个系统来统计?



练习 7.3、7.4

解答提示



讨论 7.1

解答提示

7.2 统计的方法

7.2.1 经典统计——Boltzmann 统计

1. 定位系统的最概然分布

在定位系统中,一个由 N 个可区分的独立粒子组成的宏观系统(U, V, N 为定值),在量子化的能级上可以有多种不同的分布方式。

能级	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_i$	
一种分布方式	$N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$	(表示每个能级上所放置的粒子数)
另一种分布方式	$N'_1, N'_2, N'_3, \dots, N'_i$	(表示粒子在每个能级上的另一种放法)
	$\dots$	(还有更多的放置方法……)

第 j 种分布方式 $N_1^j, N_2^j, N_3^j, \dots, N_i^j$

无论哪一种分布方式,都必须满足总粒子数不变、系统的热力学能不变的条件,即

$$\begin{cases} \sum_i N_i = N \\ \sum_i N_i \varepsilon_i = U \end{cases} \quad \text{或定义 } \varphi_1, \varphi_2 \text{ 表示} \quad \begin{cases} \varphi_1 \equiv \sum_i N_i - N = 0 \\ \varphi_2 \equiv \sum_i N_i \varepsilon_i - U = 0 \end{cases} \quad (7.2.1)$$

这种分布的微态数相当于将 N 个不同的球在两个限制条件下分成若干不同的堆,根据排列组合公式,任意 j 堆排列的花样数为

$$t_j = C_N^{N_1} C_{N-N_1}^{N_2} \dots = \frac{N!}{N_1! (N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2! (N-N_1-N_2)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$$

即

$$t_j = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (7.2.3)$$

不管是哪一种分布都必须满足式(7.2.1)和式(7.2.2)两个条件,即粒子数不变、能量守恒。如有 $1, 2, 3, \dots, j$ 种不同的分布,则总的微观状态数为

$$\Omega = \sum_j t_j = \sum_{\substack{\sum_i N_i = N \\ \sum_i N_i \varepsilon_i = U}} \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (7.2.4)$$

例如,已知一维谐振子的能量为 $\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$,若系统由彼此独立的 3 个一维谐振子组成,总能量为 $\frac{9}{2} h\nu$,3 个谐振子定域在 a, b, c 附近振动。在满足 $N=3, U=\frac{9}{2} h\nu$ 这两个限制条件下,分布只能有 3 种类型,如图 7-2 所示。

对应这 3 种分布类型,每种分布的微观状态数用通式 $t_j = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! N_3!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$ 来表示,其每种分布的微观状态数为

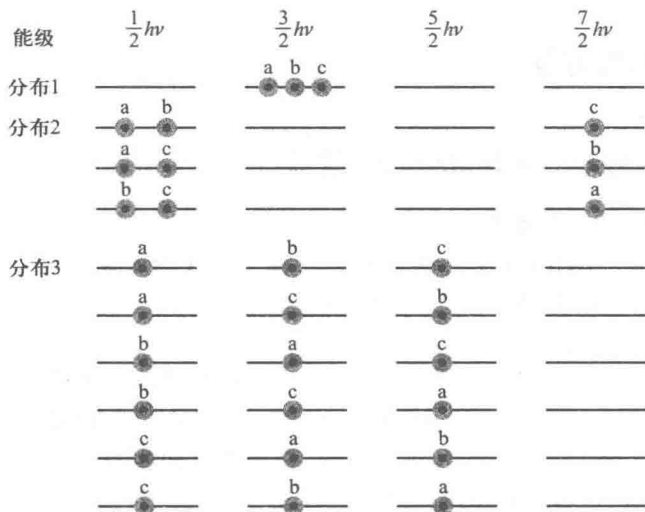


图 7-2 3 个一维谐振子在满足 $U = \frac{9}{2}hv$ 的分布示意图

$$\text{分布 1: } t_1 = \frac{3!}{0! 3! 0! 0!} = 1; \quad \text{分布 2: } t_2 = \frac{3!}{2! 0! 0! 1!} = 3;$$

$$\text{分布 3: } t_3 = \frac{3!}{1! 1! 1! 0!} = 6$$

当粒子数 N 较大时,各种分布的 t_j 值中,有一种分布的微观状态数最大,即为 t_m ,微观状态数最大的分布就是最概然分布 (most probable distribution)。粒子数 N 较大时,系统可能的各分布对应的微观状态数分布规律如图 7-3 所示。

最概然分布所拥有的微观状态数 t_m 值最大,出现的概率 P_m 最大。当粒子数足够多时,微观状态数的分布是一个峰值非常集中的分布曲线,就像一条 t_m 的竖直线,其余分布可以忽略不计,它可代表系统处于热力学平衡状态时的一切分布状态,最概然分布又称 Boltzmann 分布。

在粒子数足够多的宏观系统中,若系统有 n 种分布方式,显然有 $t_m \leq \Omega \leq n \cdot t_m$ 不等式关系。

其对数形式可表达为: $\ln t_m \leq \ln \Omega \leq \ln t_m + \ln n$ 。由于 $n \ll t_m$, 则 $\ln n \ll \ln t_m$, $\ln \Omega = \ln t_m$ 。

求系统的最概然分布方式数 t_m 在数学上就是一个求条件极值的问题。

在两个限制条件下,找出一种合适的分布中的 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots$, 使 t_j 有极大

$$\text{值,即求 } t_j = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \text{ 极值,且满足 } \begin{cases} \varphi_1 \equiv \sum_i N_i - N = 0 \\ \varphi_2 \equiv \sum_i N_i \varepsilon_i - U = 0 \end{cases} \text{ 的条件。}$$

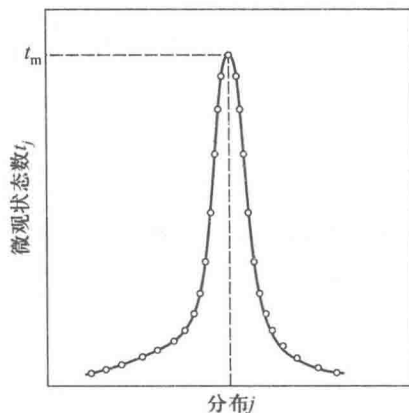


图 7-3 各种分布所含微观状态数的分布规律