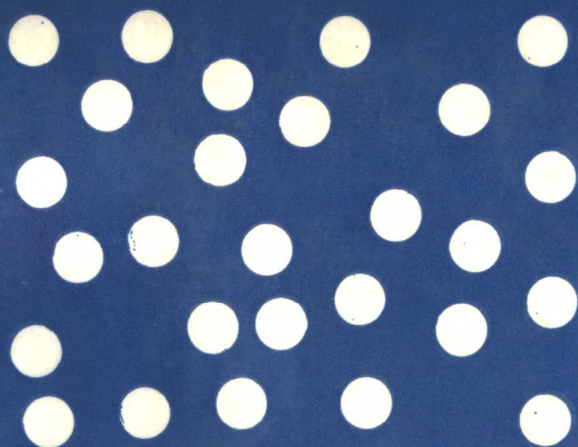


平衡态统计热力学

傅献彩 姚天扬 沈文霞



高等教育出版社

平衡态统计热力学

傅献彩 姚天扬 沈文霞

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是《高等物理化学丛书》之一，全书分十四章，前六章介绍 Boltzmann 统计；第七章是量子统计；第八至第十一章讨论了 Boltzmann 统计在化学中的应用；第十二、十三、十四章为系综统计原理及其在化学中的应用。本书注意与大学《物理化学》基础课衔接，力求理论联系实际，每章后均配有习题。

本书供综合大学化学系各专业教师、研究生及高年级学生参考，也可供高等师范学院、工科和其他高等院校化学化工专业的师生，以及工程技术和科研人员参考。

平衡态统计热力学

傅献彩 姚天扬 沈文霞

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京顺新印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 14.875 字数 380 000

1994 年 11 月第 1 版 1994 年 11 月第 1 次印刷

印数 0001—1 843

ISBN 7-04-004972-4/O·1360

定价 9.35 元

本书符号名称一览表

C	热容, 组合符号, 常数
C_p	等压热容
C_v	等容热容
c	光速, 物质的量浓度
D	离解能, 相密度
E	内能, 能量
e	自然对数的底, 元电荷
F	Helmholtz 自由能, 力
f	基态能量为零且提出体积因子后的分子配分函数
G	Gibbs自由能
g	简并度, 重力加速度
g	气态
H	焓
h	Planck常数, 高度
I	转动惯量
j	转动量子数
J	焦耳
K	Kelvin
K	平衡常数
k	速率常数, Boltzmann常数
k_B	Boltzmann常数
L	Avogadro常数, 角动量
l	液态
M	摩尔质量

M , 相对分子质量
 m 质量
 $\mathcal{N}$ 想象的大的定数
 n 物质的量
 n_x, n_y, n_z 平动量子数
 p 压力, 动量
 P 概率, 方位因子
 Q 热量, 正则配分函数
 q 分子配分函数
 $\mathcal{Q}$ 广义坐标, 气体
 R 标准摩尔气体常数
 r 距离
 S 熵
 s 自旋量子数
 s 秒, 固态
 T 热力学温度, 振动周期
 t 时间, 微观状态数
 U 位能
 u 速度
 V 体积
 v 速率, 振动量子数
 W 分子间作用能
 x 物质的量分数
 Z 碰撞数
 α Lagrange未定因子, 体膨胀系数, 离解度
 β Lagrange未定因子, 压缩系数
 γ $C_{p,m}/C_{v,m}$, 活度系数
 Γ 伽马函数
 Δ 变化量

- δ 微小变化量
- ε 微观能量
- η Dirichlet积分中的变量
- θ 旋转角度
- Θ 特征温度
- κ 弹力常数
- λ 波长
- μ 化学势, 折合质量, 相空间
- ν 振动频率
- Ξ 巨正则配分函数
- ξ Dirichlet积分中的变量
- π 圆周率
- ρ 密度, Dirichlet积分中的变量
- Σ 加和号
- σ 波数, 对称数
- τ 驰豫时间, 时间间隔
- φ 旋转角度
- ψ, Ψ 波函数
- Ω 微观状态数
- ω 角速度

常用的上、下标及其他有关符号

- $\ominus$ 标准态(上标)
- $*$ 最概然(上标), 纯态(上标)
- 0 0 K, 基态, 初始(上或下标)
- c 临界, 燃烧(下标)
- e 平衡, 电子(下标)
- m 每摩尔(下标)
- n 原子核(下标)
- r 转动, 化学反应(下标)

t 平动(下标)

v 振动(下标)

Π 连乘号

$\exp$ 指数函数

$\ln$ 自然对数

$\lg$ 以10为底对数

$\max$ 最大, 最概然(下标)

mix 混合(下标)

$\min$ 最小(下标)

$\propto$ 正比于

前 言

物理化学主要是研究化学过程中的规律以及物质的组成、结构与性能之间的关系，物理化学中的热力学是用宏观的方法讨论化学平衡体系的宏观性质。要了解化学过程的本质，必需深入研究物质的微观结构及微观粒子的运动状态，物质的微观结构知识是属于物质结构和量子化学的学科范畴，而研究微观粒子的运动状态及其规律，需要用统计的方法，即从大量微观粒子的集合去探索其统计规律性，^[1]从而获得物质的宏观性质和微观本质之间的内在联系，这就是统计热力学的主要目的。从这个意义上讲，统计热力学是起着某些宏观与微观间沟通作用的一门科学。

近代化学的发展有明显的趋势和特点，具体表现在：从宏观到微观，从体相到表相，从静态到动态，从定性到定量，从单一学科到边缘学科，从平衡态的研究到非平衡态研究。从此发展趋势看，作为大学本科化学系有关专业的学生，有必要了解统计热力学的一些基本知识。

编者曾为化学系学生多次讲授统计热力学课程，并编写了讲义，本书就是在原讲义的基础上修改而成。本书前六章基本上以 Boltzmann 统计为主，后几章介绍正则系综和巨正则系综，并作为一种工具来处理非理想体系（如非理想气体和正规溶液）的有关问题。

随着人们认识的不断深入，热力学从平衡态热力学发展到非平衡态热力学，^[2]这归功于 Prigogin 及其学派的贡献。同时统计热力学也从平衡态统计热力学发展到非平衡态统计热力学，Onsager, Kirkwood, Green 等人对此做出了贡献。本书的内容仅涉及平衡态统计热力学。平衡态统计热力学的核心问题是配分函

数，宏观与微观联系的桥梁就是由配分函数建立起来的。

本书是为化学类有关专业的学生而编写的，该课程是大学“物理化学”的后续课，根据国内目前的教学计划及实际情况，本书对有些内容不可能作详细讨论。有意深造的同志可以阅读一些有关的国内外名著(其中一部分已列入本书参考书目中)。

本书初稿曾得到韩德刚教授、高执棣教授(北京大学)，印永嘉教授(山东大学)，邓景发教授(复旦大学)，屈松生教授(武汉大学)，苏文煊教授(厦门大学)，李树家教授(吉林大学)，金世勋教授(河北师范大学)，李大珍教授(北京师范大学)等的审阅，对他们提出的宝贵意见，编者表示衷心的感谢。

限于编者的水平，书中取材不当、叙述不清或错误之处在所难免，希广大读者指正，以便有机会再版时得以更正。

编者

一九九三年六月于南京

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 统计热力学与热力学的联系	1
§ 1.2 统计平均值	4
§ 1.3 Boltzmann公式	6
等概率原理	6
Boltzmann公式	6
§ 1.4 定域体系与非定域体系、独立子体系和相倚子体系	10
§ 1.5 最概然分布	11
§ 1.6 特性函数	15
第二章 Boltzmann分布	19
§ 2.1 Boltzmann分布	19
最概然分布的表示式	19
β 值的推导	22
§ 2.2 Boltzmann分布公式的讨论	25
简并度	26
粒子等同性的修正	27
对Boltzmann分布公式的几点说明	31
§ 2.3 摘取最大项原理的讨论	33
§ 2.4 配分函数	38
定义	38
分子性质的平均值	39
用配分函数来表示热力学函数	39
配分函数的分离	45
第三章 单原子理想气体和原子晶体的热力学函数	52
§ 3.1 平动能级	52
§ 3.2 平动配分函数	54
§ 3.3 关于平动能级的简并度	58

§ 3.4	核配分函数	61
§ 3.5	电子配分函数	62
§ 3.6	单原子理想气体的热力学函数	64
	Helmholtz自由能	64
	熵	65
	内能	66
	定容热容	66
	状态方程	66
	化学势	67
§ 3.7	单原子晶体热容的量子论	67
	Einstein对晶体热容问题的处理	68
	Debye对晶体热容问题的处理	72
第四章	经典统计的若干应用	81
§ 4.1	相空间的概念	81
	相空间	81
	相空间中的最小单位——相胞	83
	简并度的估计	88
§ 4.2	从量子统计转换为经典统计的几个示例	89
§ 4.3	Boltzmann分布公式的一些应用	91
	Maxwell速度分布公式	91
	理想气体的压力公式	93
	分子对器壁的碰撞数	94
	分子在某一个方向运动速度的平均值	95
	Maxwell速率分布公式	95
	Boltzmann能量(平动能)分布公式	98
	重力场中分子的分布	100
	能量均分原理	101
§ 4.4	分子中某一部分内能大于某值的分子数的计算	103
第五章	双原子分子理想集合的热力学函数	109
§ 5.1	转动配分函数的量子处理	109
	转动能级	109
	转动配分函数	112
§ 5.2	转动配分函数的经典处理	114

转动能	114
转动配分函数	115
§ 5.3 振动配分函数的量子处理	116
振动能级	116
振动配分函数	117
§ 5.4 振动配分函数的经典处理	118
振动能	118
振动配分函数	120
§ 5.5 转动和振动部分对热力学函数的贡献	120
Helmholtz自由能	121
内能	121
定容热容	122
§ 5.6 电子配分函数	126
§ 5.7 正氢和仲氢	128
氢分子的完全波函数	129
正氢与仲氢的比例	133
氢的热容	136
§ 5.8 一般同核双原子分子的配分函数	137
§ 5.9 异核双原子分子的配分函数	139
第六章 多原子分子理想集合的热力学函数	143
§ 6.1 自由度	143
§ 6.2 对称数	143
§ 6.3 线型多原子分子的配分函数	145
平动和转动配分函数	145
振动配分函数	145
§ 6.4 非线性型多原子分子的配分函数	147
振动配分函数	147
Euler角	149
转动能量	153
转动配分函数	155
§ 6.5 分子的内旋转	157
第七章 量子统计	164
§ 7.1 粒子运动状态的描述	164

经典统计中对粒子运动状态的描述	164
量子统计中对粒子运动状态的描述	165
§ 7.2 Bose-Einstein统计	166
§ 7.3 Fermi-Dirac统计	170
§ 7.4 待定系数 α 和 β 的物理意义	172
§ 7.5 量子统计和Boltzmann统计的关系	173
§ 7.6 量子统计与经典统计的过渡	175
§ 7.7 Fermi-Dirac气体——金属中的电子气	180
Fermi能级与Fermi分布的关系	181
电子的平均能量与热容	183
§ 7.8 Bose-Einstein分布的应用——光子气	185
光子气的统计分布	186
Planck辐射定律	186

第八章 光谱熵和量热熵

§ 8.1 分子光谱的产生	192
§ 8.2 能量的公共标度	196
§ 8.3 用配分函数表示热力学函数	199
内能	200
熵	201
焓	201
定容热容	202
Gibbs自由能	202
热函数 $\left(\frac{H^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)$	202
自由能函数 $\left(\frac{G^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} \right)$	203
§ 8.4 平动、转动、振动、电子和核的配分函数对相应热力学函数的贡献	203
平动配分函数对热力学函数的贡献	203
转动配分函数对热力学函数的贡献	204
振动配分函数对热力学函数的贡献	205
电子配分函数对热力学函数的贡献	206
核自旋配分函数对热力学函数的贡献	207
同位素混合效应	207

§ 8.5 量热焓和光谱焓的比较	208
量热焓	208
光谱焓	210
关于Boltzmann公式	214
第九章 理想气体的化学平衡	217
§ 9.1 混合理想气体	217
能量可交换的体系	217
混合理想气体	221
§ 9.2 化学反应的平衡条件	223
§ 9.3 化学平衡条件的其他推证法	227
§ 9.4 标准平衡常数	232
§ 9.5 $\Delta F_m^{\ominus}(T)$ 的计算	234
§ 9.6 几种不同类型的化学反应平衡常数的计算	236
几种简单类型的气相反应	236
异构化反应	239
电离平衡	240
同位素交换反应	240
§ 9.7 由自由能函数计算平衡常数	243
第十章 两相平衡体系	247
§ 10.1 相平衡条件	247
§ 10.2 纯固体物质与其蒸气间的平衡	251
§ 10.3 气体在固体表面的吸附	254
Langmuir吸附方程	254
有聚合的吸附	257
理想流动的单层吸附	258
§ 10.4 二组分体系的两相平衡	259
混合晶体与其蒸气的两相平衡	261
液态混合物的Raoult定律	263
混合Helmholtz自由能和混合焓	265
凝聚相中有二聚物形成的体系	265
第十一章 化学反应速率理论	272
§ 11.1 双分子反应的简单碰撞理论概述	272
碰撞频率	272

对反应具有足够能量的碰撞分数	273
速率常数	274
SCT的结果与阿氏经验式的比较	274
SCT的改进	275
§ 11.2 过渡态理论	276
活化络合物的形成	277
双分子反应速率方程	278
反应速率的热力学处理	281
传递效应	282
隧道效应	282
§ 11.3 过渡态理论的结果与碰撞理论的结果相比较	282
§ 11.4 过渡态理论的结果与实验值的比较	285
§ 11.5 几个复相反应的速率方程	286
吸附速率	287
有解离的吸附	289
表面反应的Langmuir-Hinshelwood历程	289
表面反应的Rideal历程	291
第十二章 正则系综及其应用	293
§ 12.1 系统微观状态的描述——Γ空间	293
§ 12.2 系综的概念	294
系综的概念	295
系综的平均值	295
系综的类型	296
§ 12.3 正则系综	298
正则系综	298
联系宏观和微观的另一个桥梁	298
正则配分函数的表示式	301
正则分布函数	304
§ 12.4 理想体系的正则配分函数和热力学函数	306
混合理想气体	308
气-固相平衡体系——固体的蒸气压	308
小结	310
§ 12.5 理想单层定位吸附——Langmuir吸附等温式	311

§ 12.6	理想多层次定位吸附——BET吸附等温式	315
§ 12.7	非理想气体分子的集合	319
	非理想气体的正则配分函数	320
	位形积分	321
§ 12.8	van der Waals方程	327
§ 12.9	Mayer集团展开理论简介	330
	位形积分的展开	330
	N 粒子图	331
	集团积分	332
	非理想气体的正则配分函数	335
	关于 B_2	338
	热力学函数	339
	Virial系数	340
第十三章	巨正则系综	344
§ 13.1	巨正则系综	344
§ 13.2	巨正则配分函数	345
§ 13.3	系综平均值的表示式	349
	N 和 M	349
	体系熵的平均值	350
	体系内能的平均值	350
	体系Helmholtz自由能的平均值	351
§ 13.4	λ_A , λ_B 和 β 的物理意义	351
	λ_A 和 λ_B 的物理意义	351
	β 的物理意义	353
§ 13.5	巨正则配分函数与正则配分函数的联系	354
§ 13.6	巨正则配分函数的另一种引入法	355
§ 13.7	用巨正则配分函数表示一个开放体系的热力学性质	361
§ 13.8	系综的热力学等效性	362
§ 13.9	巨正则系综的一些应用	364
	一种理想气体	364
	理想气体A和B的混合物	366
	理想气体的反应体系	367
	有关晶体的几个问题	368

非理想气体	370
量子气体的巨正则配分函数	371
§ 13.10 气体的吸附	374
单组分的理想单层吸附	374
两种分子的竞争吸附	376
双原子分子的解离吸附	377
§ 13.11 晶体的Einstein模型	378
第十四章 正规溶液	383
§ 14.1 引言	383
§ 14.2 径向分布函数	384
径向分布函数	384
计算机模拟	386
§ 14.3 正规溶液	388
正规溶液	388
其他热力学函数	390
溶度参数 δ	390
§ 14.4 似晶格模型的溶液理论	392
S-正规溶液	392
构型能	393
S-正规溶液的正则配分函数	394
S-正规溶液的混合热力学函数	395
混合构型配分函数 Q_C	396
不完全混合的分层现象	399
正规溶液与Raoult 定律的偏差	401
§ 14.5 Ising(易辛)模型	403
§ 14.6 准化学平衡近似处理	409
准化学平衡	409
准化学平衡近似法求 $\Delta_{mix} F$	410
§ 14.7 高分子溶液	412
Flory-Huggins理论	413
非无热溶液	417
主要参考书目	423
附录一 数学复习	425