

简明 统计热力学

陈治中 许佩新 编著

JIANMING
TONGJI
RELIXUE

浙江大学出版社

简明统计热力学

陈治中 许佩新 编著

浙江大学出版社

内 容 简 介

本书为统计热力学的入门书,特点是:简明扼要,深入浅出,通俗易懂。

全书包括下列八章:1. 统计热力学的基本概念;2. 麦克斯韦—玻尔兹曼分布;3. 费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布;4. 配分函数及其与热力学函数的关系;5. 理想气体;6. 固体;7. 吉布斯系综理论;8. 实际气体。全书采用国际单位制。

书中配有大量例题和习题。书末附有题解,便于读者自学。

本书可作为理工科大学非物理系的教材,也可供有关科技工作者参考。

简 明 统 计 热 力 学

陈治中 许佩新 编著

责任编辑 应伯根

* * *

浙江大学出版社出版

上虞汤浦印刷厂排版

肖山东湘印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

* * *

开本 850×1168 1/32 印张: 6.1875 字数: 154 千

1989年6月第1版 1989年6月第1次印刷

印数: 0001—1500

ISBN 7-308-00185-7

O·034 定价: 1.50 元

前 言

统计热力学是一门研究物质性质的学科，也是一门不断发展的学科。1857年，克劳修斯 (R. Clausius) 首先从分子运动论出发，应用初步的统计方法，导出了气体压强公式，证明了玻义耳 (R. Boyle) 定律。接着，麦克斯韦 (J. C. Maxwell) 用几率方法导出了气体分子速率分布定律，并建立了输运过程理论。这一阶段的初级统计理论称为气体分子运动论，以区别以后发展起来的统计热力学。

1868—1871年，玻尔兹曼 (L. Boltzmann) 对麦克斯韦速率分布定律作了推广，证明了麦克斯韦—玻尔兹曼分布律，建立了独立粒子体系的平衡态统计理论。利用麦克斯韦—玻尔兹曼统计理论，成功地解释了理想气体和晶体的热容等实验规律。后来，玻尔兹曼又证明了自然过程的方向性。

1902年，吉布斯 (J. W. Gibbs) 大大发展了麦克斯韦—玻尔兹曼理论，利用系综概念，建立了完整的统计热力学理论。系综理论既适用于独立粒子体系，也适用于非独立粒子体系。利用系综理论，可以导出实际气体的状态方程。

20世纪初，量子力学出现。量子力学与统计方法的结合，产生了两种量子统计理论。一种是1924年建立的玻色—爱因斯坦 (W. Bose—A. Einstein) 统计；另一种是1926年建立的费米—狄拉克 (E. Fermi—P. A. M. Dirac) 统计。这两种统计理论分别应用于黑体辐射和金属中的电子气，获得了巨大的成功。目前，统计热力学还在不断地发展。

统计热力学与热力学相互依存，互为补充。它们的研究对象都是热力学体系。所谓热力学体系，就是大量微观粒子的集合。但是，它们的研究方法却完全不同。热力学从实验定律出发研究

体系的宏观性质,不考虑体系的微观结构,因此,无法解释宏观热现象的微观本质。统计热力学首先假设体系由大量微观粒子组成,这些粒子不停地无规则运动,快慢不一,方向各异,所有粒子的运动遵循力学定律。然后,对大量粒子的运动应用统计方法,计算大量粒子微观量的统计平均值;用以解释体系的宏观性质。简言之,热力学只讲“其然”,而统计热力学还说明了其“所以然”。由于统计热力学把体系的宏观性质与微观本质联系起来了,因此,在理论上,它比热力学进入了一个更高的层次。

统计热力学的应用非常广泛,产生了越来越大的影响。例如,在热工机械、化学反应、金属和半导体性质的研究中,在激光物理、量子流体等学科中,都需要统计热力学。应用统计热力学还可以揭示电子仪器噪声的原因,研究超导电性,解释生命过程的热力学起源。但是,由于统计热力学不象热力学那样直观,用到的数学知识,力学原理也比较多,常常使人望而生畏。为了使初学者能够在较短时间内掌握统计热力学的主要内容,我们编写了这本“简明统计热力学”。

本书编写的原则是简明扼要,深入浅出,通俗易懂。编写的顺序如下:

一、统计热力学的
基本概念

二、独立粒子体系的
统计理论

- 1. 独立可别粒子体系的平衡分布——麦克斯韦—玻尔兹曼分布
- 2. 独立等同粒子体系的平衡分布——费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布
- 3. 配分函数及其与热力学函数的关系
- 4. 麦克斯韦—玻尔兹曼分布,费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布对理想气体和固体的应用

三、非独立粒子体系的统计理论

1. 吉布斯系综理论
2. 吉布斯系综理论对实际气体的应用

其中，独立粒子体系的统计理论是本书的重点。这样的叙述顺序由浅入深，初学者容易理解。我们相信，具有高等数学和热力学基础的读者就能读懂本书，顺利地进入统计热力学的大门。若需进一步深入学习，可参阅书末所列的参考书。

韩世钧教授审阅了原稿，谨表衷心感谢。最后，向责任编辑应伯根老师致谢。

错误和不妥之处，敬请批评指正！

陈治中 许佩新

1988年11月于浙江大学

目 录

前 言

第一章 统计热力学的基本概念..... 1

§ 1-1 统计热力学的对象与任务..... 1

统计体系的分类..... 1

§ 1-2 粒子的能级 量子态 简并度 3

§ 1-3 微观态与宏观态..... 14

统计热力学的基本假设..... 14

第二章 麦克斯韦—玻尔兹曼分布..... 20

§ 2-1 体系某一宏观态的微观态数目 20

§ 2-2 麦克斯韦—玻尔兹曼分布 24

第三章 费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布..... 32

§ 3-1 费米—狄拉克分布 32

§ 3-2 玻色—爱因斯坦分布 38

§ 3-3 费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布与

麦克斯韦—玻尔兹曼分布的关系..... 43

第四章 配分函数及其与热力学函数的关系..... 44

§ 4-1 热力学函数与粒子配分函数的关系 44

§ 4-2 配分函数的计算 54

§ 4-3 退化温度 68

第五章 理想气体..... 71

§ 5-1 理想气体的摩尔热容和状态方程 71

§ 5-2 麦克斯韦分子速率分布律 79

§ 5-3 理想气体的熵 82

§ 5-4 理想气体的化学平衡常数	89
第六章 固体	102
§ 6-1 晶体热容	102
§ 6-2 金属中的自由电子气	108
§ 6-3 黑体辐射	116
第七章 吉布斯系综理论	118
§ 7-1 正则系综	118
§ 7-2 正则分布 体系的配分函数	120
§ 7-3 热力学函数与体系配分函数的关系	121
§ 7-4 正则系综理论对独立粒子体系的应用	122
§ 7-5 正则系综中能量的涨落	126
§ 7-6 微正则系综和巨正则系综简介	129
第八章 实际气体	130
§ 8-1 配分函数 位形积分	130
§ 8-2 相互作用势能	133
§ 8-3 位形积分的计算	135
§ 8-4 维里方程	137
§ 8-5 范德瓦尔斯方程	139
习题	142
附录	149
• 附录 I 本书常用的基本物理常数	149
附录 II 中华人民共和国法定计量单位	149
附录 III 常用元素原子量	152
附录 IV 热力学函数及其关系	152
附录 V 有关的数学知识	153
习题解答	157
参考文献	187

第一章 统计热力学的 基本概念

§ 1-1 统计热力学的对象与任务 统计体系的分类

一、统计热力学的对象与任务

统计热力学的研究对象是大量微观粒子(原子、分子、电子、光子等)所组成的体系。

统计热力学的任务是从体系内部微观粒子的运动出发,利用统计方法来研究体系的宏观性质。描述体系宏观性质的量,称为宏观量,例如体积、压强、内能等。描述体系内部微观粒子运动状态的量,称为微观量,例如粒子的速度、能量等。所谓统计方法,就是不去一一考虑个别粒子的运动,而是通过大量粒子微观量的概率分布,来研究相应的宏观量。

二、统计体系的分类

按照粒子间有无相互作用,可以把统计体系分为独立粒子体系和非独立粒子体系。

独立粒子体系

独立粒子体系中,粒子之间的相互作用非常微弱,可以忽略不计,体系的内能等于各个粒子的能量之和

$$U = \sum N_i \varepsilon_i \quad (1.1.1)$$

式中 ε_i ——粒子的能量；

N_i ——能量为 ε_i 的粒子数。

例如，理想气体可视为独立粒子体系。

非独立粒子体系

非独立粒子体系中，粒子之间存在不可忽略的相互作用，若以 U_p 表示粒子间相互作用势能的总和，则体系的内能可表示为

$$U = \sum N_i \varepsilon_i + U_p$$

例如，实际气体是非独立粒子体系。

按照粒子是否能够分辨，可以把体系分为可别粒子体系和等同粒子体系。

可别粒子体系

可别粒子体系的粒子可以彼此分辨。例如，在晶体中，原子在固定的晶格附近振动，不同位置上的粒子可以设想给予编号而加以区别，所以晶体可视为可别粒子体系。可别粒子体系也称为定域子体系。统计热力学认为可别粒子体系中，每个量子态可容纳的粒子数目不受限制。

等同粒子体系

等同粒子体系的粒子彼此无法分辨。例如在纯气体中，各个分子都是相同的，它们又都处于无规则的运动之中，粒子间彼此无法区别，所以纯气体是等同粒子体系。等同粒子体系也称离域子体系。

等同粒子体系还可以分为两类。一类是费米—狄拉克体系，粒子遵守泡利不相容原理（例如电子、质子等），每个量子态最多只能容纳一个粒子，即每个量子态只有两种可能，或者空着，或者有一个粒子。另一类是玻色—爱因斯坦体系，粒子不遵守泡利不相容原理（例如 H_2 分子、光子等），每个量子态可容纳的粒子数是任意的。

§ 1-2 粒子的能级 量子态 简并度

按照量子理论,微观粒子具有波粒二象性。与宏观粒子不同,微观粒子的运动不服从牛顿运动方程,而遵循薛定谔方程。微观粒子的运动状态不能用坐标、动量来精确描述,而必须用波函数或一组量子数来描述。一个质量为 m 的粒子,在与时间无关的势场 $\varepsilon_p(x, y, z)$ 中运动时,服从定态薛定谔 (E. Schrödinger) 方程

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\varepsilon - \varepsilon_p) \psi = 0 \quad (1.2.1)$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ——拉普拉斯 (P.S. Laplace) 算符;

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ——普朗克 (M. Planck) 常数;

ψ ——粒子的定态波函数;

ε ——粒子的能量。

薛定谔方程的解表明,微观粒子的能量是量子化的,只能取一些不连续的值,称为能级。能量最低的能级,称为基态能级。

一、三维平动子

在三维空间中平动的粒子,称为三维平动子。根据量子理论,一个质量为 m 的粒子在边长为 a, b, c 的矩形箱中平动时,其能量为

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2.2)$$

式中 n_x, n_y, n_z ——平动量子数。

平动量子数只能分别取 1、2、3 等任一正整数。一组平动量子数

(n_x, n_y, n_z) 的值描述三维平动子的一个量子态。

当矩形箱为立方箱时, $a^2 = b^2 = c^2 = V^{2/3}$ (V 为立方箱体积), 三维平动子的能量简化为:

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (1.2.3)$$

由式(1.2.3)可见, 立方箱中的三维平动子, 基态能级 $\epsilon_{10} = 3h^2/(8mV^{2/3})$ 只有一个量子态 $(1, 1, 1)$; 而能级 $\epsilon_{11} = 6h^2/(8mV^{2/3})$ 有三个不同的量子态 $(2, 1, 1)$ 、 $(1, 2, 1)$ 和 $(1, 1, 2)$ 与之对应。一个能级包含的量子态数目, 称为该能级的简并度, 用符号 g 表示。如上述三维平动子能级 ϵ_{10} 、 ϵ_{11} 的简并度分别为 $g_{10} = 1$, $g_{11} = 3$, 见图 1-2-1。当某一能级的简并度等于 1 时, 我们说该能级是非简并的, 当某一能级的简并度等于 2, 3, 4, ... 时, 我们说该能级是简并的。

表 1-2-1 列出了在立方箱中运动的三维平动子最低的 7 个平动能级及能级简并度。

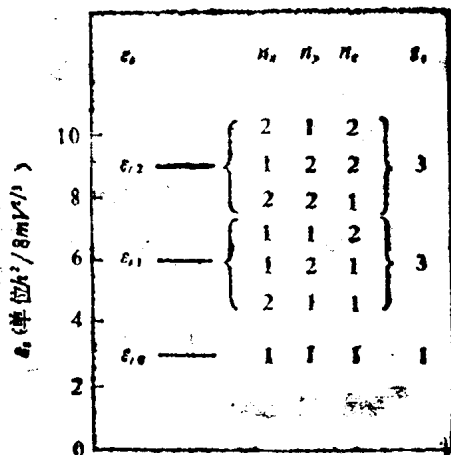


图 1-2-1 三维平动子的能级、量子态和简并度

表 1-2-1 平动能级的简并度

能 级 ϵ_{ti}	量 子 态			能级简并度 g_{ti}
$(i=0,1,2,\dots)$	n_x	n_y	n_z	$(i=0,1,2,\dots)$
$\epsilon_{t0} = \frac{3 h^2}{8 m V^{2/3}}$	1	1	1	$g_{t0} = 1$
$\epsilon_{t1} = \frac{6 h^2}{8 m V^{2/3}}$	1	1	2	$g_{t1} = 3$
	1	2	1	
	2	1	1	
$\epsilon_{t2} = \frac{9 h^2}{8 m V^{2/3}}$	1	2	2	$g_{t2} = 3$
	2	1	2	
	2	2	1	
$\epsilon_{t3} = \frac{11 h^2}{8 m V^{2/3}}$	1	1	3	$g_{t3} = 3$
	1	3	1	
	3	1	1	
$\epsilon_{t4} = \frac{12 h^2}{8 m V^{2/3}}$	2	2	2	$g_{t4} = 1$
$\epsilon_{t5} = \frac{14 h^2}{8 m V^{2/3}}$	1	2	3	$g_{t5} = 6$
	1	3	2	
	2	1	3	
	2	3	1	
	3	1	2	
	3	2	1	

续表

能级 ε_{ii}	量子态	能级简并度 g_{ii}
$(i=0,1,2,\dots)$	$n_x \quad n_y \quad n_z$	$(i=0,1,2,\dots)$
$\varepsilon_{16} = \frac{17 h^2}{8 m V^{2/3}}$	2 2 3	$g_{16} = 3$
	2 3 2	
	3 2 2	

由式 (1.2.2) 可见, 如果矩形箱边长 a, b, c 各不相同, 那么三维平动子能级是非简并的, 任一能级的简并度均为 $g_{ii} = 1$ 。

式 (1.2.3) 中

$$\Delta \varepsilon_i = \frac{h^2}{8 m V^{2/3}}$$

称为平动能级间隔因子, 它大致反映了三维平动子相邻两个能级之间的间隔大小。

例 1-2-1 若氮气贮于 $V = 1.00 \text{ l}$ 的立方箱中, 求氮分子的 (a) 基态平动能级 ε_{10} ; (b) 第一激发态和基态的能级间隔 $\Delta \varepsilon_{i(1-0)}$; (c) 平动能级间隔因子 $\Delta \varepsilon_i$; (d) $T = 300 \text{ K}$ 时的 $\frac{\Delta \varepsilon_i}{kT}$ 值。

解: (a) 立方箱中, 微观粒子的平动能级为

$$\Delta \varepsilon_i = \frac{h^2}{8 m V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

已知: 基态

$$n_x = n_y = n_z = 1$$

$$m = \frac{\tilde{M}}{N} = \frac{28.01 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 4.651 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$V = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

因此,氮分子的基态平动能级为

$$\begin{aligned} \epsilon_{t0} &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (1^2 + 1^2 + 1^2) \\ &= \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} \\ &= \frac{3 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 4.651 \times 10^{-26} \times (1.00 \times 10^{-3})^{2/3}} \\ &= 3.540 \times 10^{-40} \text{ J} \end{aligned}$$

(b) 第一激发态能级 $n_x = 2$ $n_y = n_z = 1$

$$\begin{aligned} \epsilon_{t1} &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (2^2 + 1^2 + 1^2) \\ &= \frac{6h^2}{8mV^{2/3}} \end{aligned}$$

ϵ_{t0} 与 ϵ_{t1} 的间隔为

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_{t(1-0)} &= \epsilon_{t1} - \epsilon_{t0} \\ &= \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} \\ &= 3.540 \times 10^{-40} \text{ J} \end{aligned}$$

(c) 平动能级间隔因子为

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_t &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \\ &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 4.651 \times 10^{-26} \times (1.00 \times 10^{-3})^{2/3}} \\ &= 1.180 \times 10^{-40} \text{ J} \end{aligned}$$

(d) $T = 300 \text{ K}$ 时的 $\frac{\Delta \epsilon_t}{kT}$ 值为

$$\frac{\Delta \epsilon_t}{kT} = \frac{1.180 \times 10^{-40}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}$$

$$= 2.850 \times 10^{-20} \ll 1$$

一般, 分子平动能级的 $\frac{\Delta \varepsilon_i}{kT}$ 值总是远小于 1。

例 1-2-2 一微观粒子在立方箱中运动, 求平动能级

$$\varepsilon_t = \frac{14 h^2}{8 m V^{2/3}}$$

的简并度, 并写出该能级各个量子态的量子数。

解: 按题意

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= \frac{h^2}{8 m V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ &= \frac{14 h^2}{8 m V^{2/3}} \end{aligned}$$

即该能级平动量子数平方和为

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 14$$

又由于平动量子数只能取 1, 2, 3, ... 等正整数, 因此, 该能级的各个量子态为

量 子 态 编 号	1	2	3	4	5	6
n_x	1	3	2	1	2	3
n_y	2	1	3	3	1	2
n_z	3	2	1	2	3	1

该能级有 6 个量子态, 简并度为

$$g = 6$$

二、刚性线型转子

一个转动惯量为 I 的刚性线型转子, 其能量为

$$\varepsilon_r = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I} \quad J=0,1,2,\dots \quad (1.2.4)$$

式中 J ——转动量子数。转动量子数 J 只能取 $0,1,2,\dots$ 等任一正整数。

角动量 L 的大小为

$$L = \sqrt{J(J+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$$

角动量 L 在空间给定方向上的投影为：

$$L_z = m \frac{\hbar}{2\pi}$$

式中 m ——磁量子数。磁量子数可取 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ 。就是说角动量在空间有 $2J+1$ 种不同取向。一组 (J, m) 的值既确定了能量、角动量的大小，也确定了角动量的方向，因而描述了刚性线型转子的一个量子态。

由于一个 J 值对应一个转动能级 ε_r ，而转动量子数为 J 时，

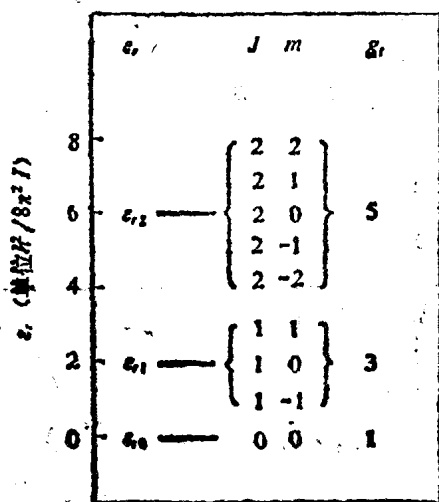


图 1-2-2 刚性线型转子的能级、量子态和简并度