

统计

热力学

[英]B. J. 麦克莱兰著

上海科学技术出版社



统计热力学

〔英〕 B. J. 麦克莱兰 著

龚少明 译

上海科学技术出版社

STATISTICAL THERMODYNAMICS

[英] B. J. McClelland

Chapman And Hall & Science Paperbacks, 1978.

统计热力学

[英] B. J. 麦克莱兰 著

龚少明 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

科学书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 10.75 字数 237,000

1980年12月第1版 1980年12月第1次印刷

印数 1—5,000

书号: 13119.833 定价: (科四) 1.00 元

作者序

本书是针对物理化学的学生而讲的，我希望它同样适用于学习物理学及其有关学科的学生。在过去的十二年中，我大约开过三十次统计力学这门课，本书就是在这个基础上写成的。同我的绝大多数讲义一样，本书也是为那些对该学科知道甚少或原先无所知的读者设想的，只假定读者已熟悉了热力学的基本原理及分子能级的简单概念。

在最基本的讲授限度之内，我打算使严格性达到适当的程度，因为我相信过份的简化最终会引起比回避而产生的困难更大。因而，我期望本书首先能提供切实有用的统计热力学知识，这些知识可以直接应用于物理化学的具体问题；其次，为高深的工作提供一条捷径。

题材的选取必然是有些随意的。这里，我们对原理和计算方法比对实验的详细比较更为重视：如果要适应于后者的话，那么即使本书不至于变为“只是喋喋不休的事实”，也会相当冗长。但是，我希望本书已包括足够的基础，可使需要进一步知识的读者在高深的工作中明智地找到这些知识。在一两处地方，本书的书名被理解得相当广泛：认为含有某些条目是适当的，这些条目与其说是属于统计热力学的，倒不如说是属于统计力学的。

本书前一部分（第一章至第

研究叫做半经典的
经典的麦克斯

韦-玻耳兹曼方法。在很多情况下,另外一种值得赞赏的研究方式将是彻底抛弃麦克斯韦-玻耳兹曼方法而赞同吉布斯的系综理论。不过经验表明,初学者在探讨了朴素理论的应用及局限性之后,更易理解吉布斯统计的重要性;况且就大多数物理化学的常规工作来说,麦克斯韦-玻耳兹曼理论已经是足够了。因此,正则系综的扼要的阐述与讨论要一直到本书的后一部分再进行。

关于数值工作必须作几点说明:

首先,从光谱数据成功地计算气态物质的热力学函数仍然是统计力学的一个重大成就;并且重要的还在于物理化学家能够有效地进行这种计算。因此,尽管这种计算必然有点重复,但在第十章中,重要的结果都被收集在表中;这些结果使得十分复杂分子的计算成为相当简单的事情。

第二,普遍适合的物理单位制暂时好象还没有。因此,为了方便起见,处处都采用了无量纲的表示式,例如常常用自然单位 R (摩尔气体常数) 来表示熵和热容量。另外,在前九章中主要采用 SI 单位制,涉及一般的非 SI 单位的计算在第十章中作了讨论。

在统计力学的教学中,我不可避免地受到许多现有书籍的影响,很抱歉,下面只是极其简略而又不完全地列出了一些参考书目^{*)}。尽管本书阐述的某些细节我认为是新的,但是,毫无疑问,其中的大量思想,直接或间接地来源于否勒(Fowler)、古根海姆(Guggenheim)^{**)}及梅逸(J. E. Mayer 和

^{*)} 考虑到所列书目国一定都能找到,译本中已完全删去。有些文献则放在正文的脚注中。

^{**)} R. H. Fowler & G. E. Guggenheim: *Statistical Thermodynamics*

M. G. Mayer)*的重要专著。我又愉快地回忆起我最初讲授这门课程的方法，在很大程度上是在五十年代中期由皇家协会会员 F. S. 戴顿(Daiton)教授的讲义所确定的。

B. J. 麦克莱兰

1972年7月于索尔福德

*) J. E. Mayer and M. G. Mayer «Statistical Mechanics» (Wiley, 1940)。本书已译成中文:《统计力学》，陈仁琳、陈继述译，高等教育出版社1957年出版。本书正文中引证的是1940年版，而中译本却译自1946年版。正文的脚注中凡涉及两版本共同处，则以中译本作注。——译者

译者的话

本书是由剑桥大学 A. D 巴钦哈姆(Buockingham)主编的《化学物理学》丛书之一,是作者 B. J. 麦克莱兰多年从事统计力学教学的结晶。尽管本书主要是针对物理化学的学生而讲的,但它同样适用于物理学及其有关学科的学生。本书具有选材得当,讲述新颖易懂的特点,因而它又可供从事生物物理和生物化学等学科的读者阅读。

原书中排版上的错误不少,译文中已尽量给予更正,除少数几处外,均未加译者注。

周世勋、吴浩青两教授对译本作了许多具体的指导;史美伦同志在使用译稿作教材的过程中提出了许多宝贵的意见;李洪芳同志提供了第十三章及十四章的初译稿;译者一并表示敬意与感谢。

由于译者水平有限,译文中必然会有错误和不妥之处,恳切地期望专家和读者批评指正。

龚 少 明

1980.1

单位、符号及物理常数

单位

本书主要采用国际单位制(SI),其基本单位是:米(m)、千克(kg)、秒(s)、安培(A)及温度开(K)。

导出单位是:

物理量	名称及符号	单位的定义
能量	焦耳(J)	千克·米 ² ·秒 ⁻²
力	牛顿(N)	千克·米·秒 ⁻² =焦耳·米 ⁻¹
电荷	库仑(C)	安培·秒
电势	伏特(V)	千克·米 ² ·秒 ⁻³ ·安培 ⁻¹ =焦耳·库仑 ⁻¹

摩尔数 X 定义为:包含与 0.012 千克 ^{12}C 核素的原子数目相同的分子数的总量。

本书所采用的体积(V)单位是升(l), 1 升 = 10^{-3} 米³。压强的 SI 单位是牛顿·米⁻², 有时我们也用大气压来计量压强 (1 大气压 = 101.325×10^3 牛顿·米⁻²)。

符号

热力学量的符号是:

E 内能

H 焓

S 熵

A 功函数, 或亥姆霍兹自由能

G 吉布斯自由能

C_p 、 C_v 定压、定容热容量

在适当的符号上面加上“~”就表示每摩尔的性质，如 $\tilde{E}$ 、 $\tilde{H}$ 、 $\tilde{S}$ 等等（气体常数 R 则是一个例外，它是传统的摩尔符号）；相应地，阿伏伽德罗数就用 $\tilde{N}$ 来标记。一摩尔的质量用 $\tilde{M}$ 表示，而分子量（无量纲的数字）则用 M 表示。在厘米·克·秒制单位中， $\tilde{M} = M$ 克，在 SI 单位中， $\tilde{M} = 10^{-3} M$ 千克。

物理常数

量	符号	数 值
阿伏伽德罗数	$\tilde{N}$	6.023×10^{23} 摩尔 ⁻¹
气体常数	R	8.314 焦耳·开 ⁻¹ ·摩尔 ⁻¹
玻耳兹曼常数	k	1.38×10^{-23} 焦耳·开 ⁻¹
热化学卡	cal	4.184 焦耳
普朗克常数	h	6.626×10^{-34} 焦耳·秒
氢原子质量	m_H	1.673×10^{-27} 千克
原子量为 1 的 原子质量(原子 质量单位)	u	1.661×10^{-27} 千克
光速	c	2.998×10^8 米·秒 ⁻¹
基本电荷	e	1.602×10^{-19} 库仑

目 录

第一章 引论	1
1.1 量子态和配容	2
1.2 独立分子: 分布	3
1.3 排列和组合: 组合规则	4
1.4 总能量确定的体系	7
1.5 能级的简并	8
1.6 几率和最可几分布	9
1.7 斯特令定理	11
第二章 麦克斯韦-玻耳兹曼统计法	13
2.1 被研究体系的性质	13
2.2 最可几分布: 麦克斯韦-玻耳兹曼分布律	14
2.3 量子态间的分布	18
2.4 分子配分函数	19
2.5 分子性质的平均值	20
2.6 参量 β	23
第三章 热力学性质的计算	28
3.1 内能	28
3.2 熵	30
3.3 热力学量的统计力学值	33
3.4 分子配分函数的析因子	35
3.5 玻耳兹曼关系式推导的进一步讨论	38
3.6 热力学第二定律	43
第四章 气体: 平动配分函数	47
4.1 气体分子的不可区分性	47
4.2 气体配容的计算	49

4.3	气体体系的麦克斯韦-玻耳兹曼分布律	51
4.4	气体体系的热力学函数	51
4.5	理想气体的状态方程: 求玻耳兹曼常数 k 的值	54
4.6	平动配分函数	55
4.7	平动能级的简并度	58
第五章	内部运动配分函数	62
5.1	内部运动配分函数的析因子	62
5.2	核配分函数	64
5.3	电子配分函数	65
5.4	振动配分函数	67
5.5	转动配分函数	73
5.6	内转动	82
5.7	能量的均分: 经典力学	89
第六章	热容量	95
6.1	气体的摩尔热容量	95
6.2	低温下氢的热容量	100
6.3	单原子晶体的热容量: 爱因斯坦模型	104
6.4	晶体热容量的德拜理论	108
6.5	更复杂的晶体结构	113
第七章	混合物	117
7.1	理想固体溶体和液体溶液的混合熵	117
7.2	理想气体的混合熵	121
7.3	正规溶体: 布喇格-威廉模型	123
7.4	布喇格-威廉理论的进一步讨论	133
7.5	聚合物溶体: 弗洛里-哈金斯理论	138
第八章	熵	146
8.1	极低温度下晶体的热容量	146
8.2	量热熵	148
8.3	光谱熵	150

8.4	S_{cal} 与 S_{spec} 的比较	154
8.5	热力学第三定律	160
第九章	平衡常数	169
9.1	热力学的准备	169
9.2	平衡常数的计算: 方法 1	172
9.3	平衡常数的计算: 方法 2	174
9.4	简单体系的平衡常数	176
第十章	光谱数据的应用、热力学函数的计算	184
10.1	分子光谱中转动谱线的强度	185
10.2	能量单位	191
10.3	用分子常数表示的热力学函数表	193
10.4	振动对热力学函数的贡献	196
10.5	内转动	201
10.6	函数表的应用实例	208
10.7	由所观测到的能级直接计算热力学性质	209
第十一章	经典动力学的若干应用	215
11.1	广义坐标: 自由度	215
11.2	相宇	216
11.3	Q 和 f 的关系	223
11.4	相积分的析因子	225
11.5	用经典力学计算双原子分子的配分函数	227
11.6	多原子分子的转动	230
11.7	对称因子	232
11.8	能量均分	232
11.9	经典理论中的平均值	233
11.10	分子的速率	235
11.11	电场和磁场	238
第十二章	过渡状态的反应速率理论	246
12.1	位能面: 活化络合物	246

12.2	反应速率的计算	253
12.3	反应速率计算的进一步讨论	258
12.4	理论的推广	262
12.5	速率常数方程的另一种形式	265
12.6	实验数据的解释	267
第十三章	量子效应	273
13.1	玻色-爱因斯坦统计法	273
13.2	费密-狄喇克统计法	275
13.3	经典极限	277
13.4	费密-狄喇克气体: 金属中的电子	278
13.5	玻色-爱因斯坦气体: 液氦	282
13.6	独立粒子体系配容的进一步讨论	287
13.7	共核双原子分子的对称效应	292
第十四章	正则系综	298
14.1	正则系综	299
14.2	热力学性质	301
14.3	独立粒子体系	303
14.4	晶体的德拜理论	305
14.5	正规溶体	307
14.6	非理想气体	309
14.7	进一步讨论系综的平均	317
附录		321
1.	求和用积分来近似	321
2.	斯特令定理	325
3.	重积分中的变量变换	326
4.	几个定积分	327
索引		330

第一章 引 论

热力学定律是广泛的经验总结，它允许在物质的任何宏观部分(照字义说，就是“大到肉眼足以看到”)的各种平衡性质之间建立起联系。在这样的宏观物质中，原子数目的量级达到 10^{20} 或更多；原子数目如此之大以致于并不去明确地考虑单个原子或分子的行为。事实上，从热力学的观点来看，物质的原子组成是无关紧要的。

相反，统计力学的目标则从单个分子所遵循的量子规律的知识出发，推断出宏观物质的行为。由于这是更为基本的方法，使得统计力学对热力学定律的理论意义获得了更为深刻的认识；并且允许用原子及分子的参量来计算象热容量、熵等量，在热力学中，这些量是有待于实验来确定的。统计力学的这一特殊分支叫做统计热力学。

下面是我们着手探索本学科的一个摘要：对物质的各个分子来说，具有不同的能量是可能的。在任何时候都可能出现这样的情形：有确定的 n_1 个分子具有相同的能量 ϵ_1 ， n_2 个有能量 ϵ_2 ， n_3 个有能量 ϵ_3 ，等等。我们应用排列组合的基本理论来计算 n_1 、 n_2 、 n_3 、……的最可几值或平均值，发现它们是由一个称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布律的简单公式所给定。在第三章中，我们将阐明如何使这样得到的值与物质的能量 E 和熵 S 相联系；于是，看到 E 和 S ，因而还有所有其他的热力学性质，都可以用称为配分函数的 f 来表示。最后，讨论了用原子或分子的参量来计算 f 的问题。

本章我们以介绍有关分子能级的几个基本概念为开始。

1.1 量子态和配容

对定域孤立分子来说,薛定谔(Schrödinger)方程为:

$$H\psi = \epsilon\psi. \quad (1.1)$$

满足该方程的是某种函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_j, \dots$ (本征函数) 和某种 ϵ , 即是说 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$ (本征值)。因此, 这样的分子只能处在某些确定的量子态中, 每个量子态用一个波函数 ψ 来表示。分立值 ϵ_i 被称为能级。我们通常所说的“ ϵ_i 能级上的一个分子”, 这就意味着分子处在能量为 ϵ_i 的量子态上。可能出现这样的情况: 许多个量子态 (也就是说波函数 ψ), 比如说 g_i ($g_i > 1$) 个, 具有相同的能量 ϵ_i , 于是我们就说这一能级是 g_i 度简并的。

可以把薛定谔方程应用于粒子的宏观体系¹⁾, 对那些习惯于根据单原子或单分子的量子态来工作的物理化学家来说, 这可能是一个有点新奇的想法。但是, 对可以应用方程 (1.1) 的体系的大小并没有限制。为了方便起见, 用符号 E 和 Ψ 表示宏观体系的能量和波函数。例如, 大约包含 10^{25} 个粒子 (核子和电子) 的一摩尔物质的量子态 Ψ , 和能级 E , 原则上可由求解方程

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

得出。这是一个涉及 3×10^{25} 个变量 (例如, 每个粒子的坐标 x, y, z) 的微分方程。就统计力学的目的而言, 找出这个方程

1) 本书始终用体系或宏观体系这个术语表示原子、分子或离子的宏观系集, 或者不太明确地说, 表示物质的宏观部分。而否勒等作者所用的体系, 其含义有所不同, 那是指组成系集的原子 (或统计单元) 等等中的一个。

的严格解(即使是可能的)是完全不必要的。最重要的事情倒是这样的解确实存在的事实。

并不是所有这样求得的 Ψ , 都相应于宏观体系实际上可能实现的状态。例如, 倘使我们可以解出组成氢和氧的气态混合物的方程(1.2), 我们便可得到某些相应于 H_2O 分子出现的量子态。但是, 在没有催化剂的情况下, 氢和氧在较低温度下并不起反应, 显然, 对处在较低温度下的体系来说这些量子态是不能到达的, 因而它们并不相当于物理实在。由对称性对波函数的限制所产生的另一类不可到达性, 将在第十三章讨论。为方便就把宏观体系任何一个可到达的(物理上可能的)量子态称为该体系的配容。

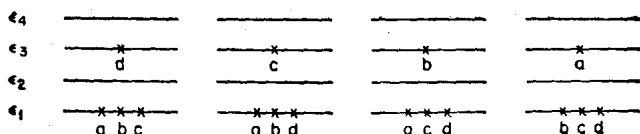
1.2 独立分子: 分布

适用统计力学的最简单的体系是分子之间的力可以忽略的体系(如理想气体体系), 这样一个体系的总能量恰好是各个分子的能量之和; 每个能量就是由方程(1.1)解出的这个或另一个 ϵ_i 值。

同前面一样, 对于整个体系的某一特殊量子态来说, 假定有 n_1 个分子处在能级 ϵ_1 , n_2 个分子处在能级 ϵ_2 , 等等。用数目 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 来表征的体系状况叫做一种分布(能级之间分子的分布, 或等价地说, 分子间能量的分布), 而数目 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 本身叫做分布系数。

很显然, 每一个配容就是把分子分配到能级上去的物理上的一种独特方法(13.6节再证明)。下面就是 a, b, c, d 四个可分辨分子¹⁾体系的四种配容:

1) 以这种方式标记全同分子是否有物理意义的重要问题, 将在 4.1 节讨论。



可见每种配容都有同样的分布系数:

$$n_1 = 3; n_2 = 1; n_3, n_4, \dots = 0;$$

并且每种配容具有相同的协同能量:

$$E = 3\epsilon_1 + \epsilon_2.$$

用 Ω_D 来表示与一种分布相联系的配容数目, 我们还会看到, 这个数目的计算在统计方法中是关键性的一步。为了这个目的, 将从称为组合规则的一个代数公式中直接得出一个关系式, 下面一节就讨论这一点。

1.3 排列和组合: 组合规则

考虑这样的问题: 三个字母(a, b, c)能够排成多少种不同的次序。

把全部不同的排列写出来就能得到答案: (a, b, c), (a, c, b), (b, a, c), (b, c, a), (c, a, b), (c, b, a), 发现有 6 种不同的次序。这些不同的次序叫做这组字母的排列。在一般情况下, N 个物件的排列数通过下面的步骤很容易计算出来。

顺序中的头一个数有 N 种选取方法。由于第一个取走后, 只留下 $(N-1)$ 个物件供选取, 因而第二个数只有 $(N-1)$ 种选取方法; 类似地, 第三个有 $(N-2)$ 种选取方法, 等等。因此, 得到次序的方式总数, 即排列数为:

$$N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times 3 \times 2 \times 1 = N!$$

这里用 $N!$ 表示的乘积叫做 N 阶乘。对于三个字母来说, 其