化学统计热力学基础

杜清枝 编著

重庆大学出版社

化学统计热力学基础

杜 清 枝　　编著

重 庆 大 学 出 版 社

化学统计热力学基础

杜清枝　　编　著

责任编辑　　董若璟

•

重庆大学出版社出版发行

新　华　书　店　经　销

重庆大学出版社印刷厂印刷

•

开本：787×1092　1/32　印张：6.25　字数：145 千

1990年8月第1版　　1990年8月第1次印刷

印数：1－2000

标准书号：$\frac{\text{ISBN 7-5624-0306-6}}{\text{O·46}}$　定价：1.28元

内　容　提　要

本书系统地阐述了统计力学的基础原理，包括统计力学的数学方法、微观运动状态的描述、分子配分函数的性质和计算，以及配分函数与热力学函数的联系等。重点讨论Maxwell-Boltzmann 分布原理，同时对 Bose-Einstein 和Fermi-Dirac统计作了简要介绍。在此基础上以理想气体和晶体为例，具体介绍了如何应用统计力学方法来处理化学问题。同时还扼要介绍了系综原理。为了帮助读者学习，每章后附有一定数量的习题。

本书可做为工科院校冶金、化工类高年级学生及研究生学习“化学统计热力学”的教材或参考书，适用于30～40学时类型，特别适用于数理基础较弱的读者作为自学入门书。

前　言

化学统计力学是用统计力学原理处理化学问题而形成的交界科学，因此是物理化学的一个分支，主要内容包括统计力学原理、化学统计热力学及化学统计动力学三部分。

物理化学是从理论上研究物质化学运动一般规律的科学，其内容一是研究物质结构与性能的关系，二是研究化学反应的方向与限度，三是研究化学反应的速度与机理；相应地出现了结构化学、化学热力学及化学动力学。

物质在物态及化学变化中伴随能量转化，它服从热力学规律。因此，依靠热力学三大经验定律，通过演绎方法，导出宏观性质之间的关系，判断物质及化学变化的方向和限度，称之为化学热力学。由于化学热力学完全建立在宏观实验规律基础上，不去考虑物质的微观结构，因此它基础稳固，方法严谨，结构可靠，应用面广。但是，由于它是宏观理论，不考虑物质的微观结构，因此它只能告诉我们“什么”；不能回答我们“为什么”。随着物质结构科学的发展，统计力学原理在化学领域已有了广泛的应用。与化学热力学研究的对象相同，化学统计热力学也研究物质在物态及化学变化中的能量转化，但它在立场、观点和方法上与化学热力学不同。化学统计热力学在承认物质是由大量按照力学（经典力学或量子力学）的规律运动着的微观粒子（分子、原子、离子、电子、质子、中子等）组成的系集的基础上，认为物质的宏观性质是大量微观粒子运动量的统计平均值，因而利用求微观量的统计平均法，可以导出物质的宏观性

质。从而将物质的微观性质与宏观性质联系起来，揭示了物质运动的本质。因此统计热力学已成为近代物理化学的一个重要部分，是比化学热力学深入的微观理论，在现代物理化学中日益受到重视。

本课程"化学统计热力学基础"试图在简单介绍统计力学方法的基本原理的基础上，解决上述的化学热力学之"不足"和阐明化学热力学凭借统计力学方法获取热力学数据的重要手段。

本书虽不能象统计力学那样详尽而广泛地讨论问题，但在基本原理的介绍方面尽可能做到完整，因而可以作为冶金和化工工作者学习统计力学的入门书。

这本教材曾经几年来几届研究生课及选修课的教学实践，并经过几次修改和补充，但由于水平所限，错误和遗漏在所难免，恳盼读者不吝指教。

全书由云南大学洪品杰副教授审阅，施恩潭同志抄稿描图，在此表示衷心的感谢！

杜清枝

一九八八年2月

于昆明

目　　录

绪论　统计力学的数学方法

化学统计力学研究化学体系认为，化学体系的宏观性质，服从统计力学规律，是大量微观粒子运动的统计平均值。因此利用求微观量的统计平均值的方法，可以导出体系的宏观性质。求统计平均值时，要用到几率原理，排列与组合，斯特利近似公式，拉格朗日未定乘数法等基础数学知识和方法，现摘要复习如下。

第一节　几率原理

一、几率

几率又称或然率，是可能性的数学语言。例如掷一颗骰子，骰子有6个面，一扔下去，可能出现的方式有六种。假若骰子是均匀的正立方体，每面出现的机会是均等的，如果认为红⚃方式出现即取胜，则红⚃出现的可能性为1/6，或者说，取胜的可能性是1/6。若掷亿万次，并把红⚃出现的次数与扔的次数相比，其比值仍是1/6。因此，设一个事件能以N个可能方式出现，而每个方式均是独立的、有同样机会的，若希望其中M个方式中的任一个出现，则所期望的方式出现的几率有P

$$P=M/N \qquad (0-1)$$

例一　一幅扑克牌共52张，任意抽取一张，问抽到A的几率是多少？

解　因有52张牌，故$N=52$，而A有桃、杏、方、梅四种，故$M=4$。于是据（0-1）式，抽到A的几率P_A为

$$P_A=4/52=1/13$$

二、几率相乘原则

设扔A、B两颗骰子，问A、B同时出现红⚃的几率P_{AB}是多少。显然，它是A、B分别出现红⚃的几率P_A与P_B之积，即

骰子	A	B
扔下去各自出现红⚃	$P_A=1/6$	$P_B=1/6$
扔下去同时出现红⚃	$P_{AB}=P_AP_B=1/36$	

因此，r个独立事件同时出现的几率P_r，是个别事件几率P_i的乘积：

$$P_r=P_1P_2\cdots P_i\cdots=\prod_{i=1}^{r}P_i \qquad (0-2)$$

式（0-2）为几率相乘原则，其中Π表示连乘。

例二　52张牌，每次抽取一次，看后放回，抽取4次，问4次均是A的几率是多少？

解　几率相乘原则，4次抽取均是A的几率P_r

$$P_r=\frac{1}{13}\cdot\frac{1}{13}\cdot\frac{1}{13}\cdot\frac{1}{13}=\frac{1}{28561}$$

三、几率相加原则

例如，扔A、B两颗骰子，问出现7的几率是多少。显然，出现7有以下几种可能性：

骰子及几率	A	B	P_A	P_B	P_{AB}
只要出现7即可	1	6	1/6	1/6	1/36
	2	5	1/6	1/6	1/36

3	4	1/6	1/6	1/36
4	3	1/6	1/6	1/36
5	2	1/6	1/6	1/36
6	1	1/6	1/6	1/36

因此，出现 7 的几率应是各种类型P_{AB}的加合，即

$$P_S=\frac{1}{36}+\frac{1}{36}+\frac{1}{36}+\cdots=\frac{1}{6}$$

几率相加原则说：一系列事件S中，任何一个事件出现的几率，等于个别事件出现的几率的加合：

$$P_S=P_1+P_2+\cdots+P_i+\cdots=\sum_{i=1}^{S}P_i \qquad (0-3)$$

式中Σ表示连加。

例三 袋里掏球。若袋里放有两个红球，三个黑球，一次、二次、三次掏出一个球，而不放回布袋，试问第三次掏出红球的几率是多少？

解 第一次P_1	第二次P_2	第三次P_3	$P_r=P_1P_2P_3$
黑$\frac{3}{5}$	红$\frac{2}{4}$	红$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{5}\times\frac{2}{4}\times\frac{1}{3}=1/10$
红$\frac{2}{5}$	黑$\frac{3}{4}$	红$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{5}\times\frac{3}{4}\times\frac{1}{3}=1/10$
黑$\frac{3}{5}$	黑$\frac{2}{4}$	红$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{5}\times\frac{2}{4}\times\frac{2}{3}=1/5$

故第三次掏出红球的几率

$$P_S=\frac{1}{10}+\frac{1}{10}+\frac{1}{5}=\frac{2}{5}$$

第二节　排列与组合

1.对N个可区别的粒子，其排列方式数Ω为

$$\Omega=N(N-1)(N-2)\cdots 1=N! \qquad (0-4)$$

式中$N!$为N的阶乘（$0!$等于1）

因为N个可别粒子排列时，谁当第一名可有N种选择方式。第一名固定后，第二名有$N-1$种选择方式，第三名则有$N-2$种选择方式……落到最后一名，只有一种选择方式。所以总的选择方式或排列方式数Ω为各名选择方式之积$N!$。

2.如果原有的N个可别粒子中，有N_1个全涂上红色，变成了相同而不可区分的粒子，则在排列时，这N_1个红球的次序交换并不产生新的排列方式，故不应予以考虑。于是就要减少$N_1!$倍，总的排列方式数Ω应变为

$$\Omega=N!/N_1! \qquad (0-5)$$

3.若有N个可别粒子，占据M个箱子，每箱最多容纳一个粒子（$N\leqslant M$），问其总排列方式数Ω为何？因为第一个粒子有M个箱子可选择，即有M种排列方式；第二个粒子有$M-1$个箱子可供选择；第三个粒子有$M-2$个箱子可选择……最后一个粒子只有$M-N+1$种可能选择，故排列总方式数

$$\Omega=M(M-1)(M-2)\cdots(M-N+1)=\frac{M!}{(M-N)!}$$

$$(0-6)$$

例如，$N=3$，$M=3$，则

$$\Omega=3!/(3-3)!=\frac{3\times2\times1}{1}=6$$

亦即

排列号	a	a	b	b	c	c
	b	c	a	c	a	b
	c	b	c	a	b	a
	1	2	3	4	5	6

a、b、c 为可别粒子

□　为箱子

1、2…为排列方式号

故3个可别粒子占据了三个箱，有六种排列方式。

4.若有N个等同不可别粒子占据M个箱子，每箱中最多容纳一个，则粒子相互交换不产生新排列，故（0-6）式少了$N!$倍，变成

$$\Omega=M!/N!(M-N)! \qquad (0-7)$$

例如，$N=3$（不可别），$M=3$，则

$$\Omega=3!/3!0!=1$$

亦即

※	※	※

※为不可别粒子

故3个等同粒子占据了3个箱，只有1种排列方式。（0-7）式用于费密-狄拉克统计。

5.若有N个可别粒子，排在M个可别箱中，每个箱子所容子数不受限制，求其在排列方式数Ω。

假定取第一子，它有M个异箱可选用，故有M种排列方式；再取第二子排时，由于任一箱中可容子数不限，而子与子之间又是可别的，同处一箱并不是旧排列，故第二子亦有

M种排列。以此类推，每一子都有M种可能排列，故总排列方式数Ω为

$$\Omega = M_1 M_2 \cdots M_N = M^N \qquad (0-8)$$

6.如果N个相同粒子，排在M个箱中，箱中子数不限，求其排列方式数Ω的计算公式。

先假定N个子是相异的，并标号为1，2，3…N；再把M个箱排成一行，每两箱之间亦有一标号隔板，共有$M-1$个可别标号隔板。因此，N个可别粒子在箱中排列的一种可能方式为：

一	二	…		M
5，1，3	2，9	6	4，8，N ……	7，10

（5，1，3）占据第一箱，（2，9）占据第二箱……（7，10）占据第M箱。可以看出任何一种可能排列都包含N个可别粒子和$M-1$个可别隔板，因此总的排列数Ω''等于（$N+M-1$）个物件（粒子与隔板）的排列数，即

$$\Omega'' = (N+M-1)!$$

但是，实际上隔板是相同的不因标号区别的，交换它并不产生新排列，所以Ω''应除掉隔板的排列数（$M-1$）！，即Ω''应改为Ω'：

$$\Omega' = \frac{(N+M-1)!}{(M-1)!}$$

同时，N个子是相同的，不可别的，相互交换并不出现新排列，故Ω'又要减少$N!$倍。所以N个相同粒子在M个相同箱内的排列，当占有数不受限制时，其排列方式数Ω为

$$\Omega = \frac{(N+M-1)!}{N!\,(M-1)!} \qquad (0-9)$$

（0－9）式用于玻色－爱因斯坦统计。

7. 如果N个相同粒子，分组放入有标号的M个箱中，并指定N_1个放入第一箱，N_2个放入第二箱……N_M个放入第M箱。其中

$$N=N_1+N_2+\cdots+N_M=\sum_{i=1}^{M} N_i$$

求其排列方式数Ω。

暂假定按可别粒子排列，则排列方式数Ω''相当于（0－4）式：

$$\Omega''=N!$$

其实有N_1个子应放入第一箱，而N_1个子是全同的，在箱中位置交换并不产生新排列，故排列方式数应少$N_1!$倍，成为Ω'，相当于（0－5）式：

$$\Omega'=N!/N_1!$$

不仅N_1个在第一箱中归成一组，还有其他箱也各将其归并成其他组N_2，N_3，……N_M，而各组内子与子之间不可别，故真正的总排列方式数Ω还要比Ω'少：

$$\Omega=N!/N_1!N_2!\cdots N_M!=\frac{N!}{\prod_{i=1}^{M} N_1!} \tag{0-10}$$

（0－10）式用于麦－玻统计。

第三节 斯特令（Stirling）近似公式

化学统计力学中，经常碰到的N很大，数量级同阿弗加得罗常数（6.022×10^{23}），因而计算$N!$就显得非常吃力。

Stirling 给出了一个简单公式进行近似计算，十分简便。

根据$N!$的定义：

$$N! = 1, 2, 3 \cdots (N-1)N$$

则$N!$的对数

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln N = \sum_{m=1}^{N} \ln m \qquad (0\text{-}11)$$

（0-11）式是对数加和，可用图（0-1）中的矩形面积加和来表示。从图（0-1）看出，除了前面几项外，后面的各项中，当m增加到1时，$\ln m$的增加极微。因此，对于大

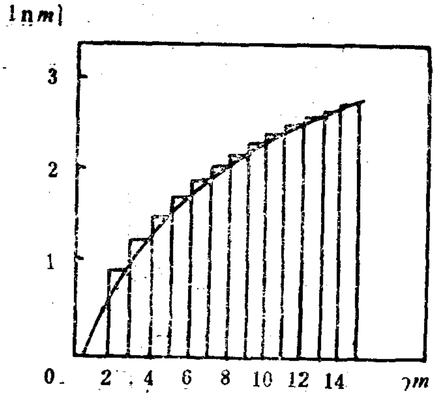

图0-1　$\ln m$作为m的函数

多数N来说，用积分近似代表，亦即用图（0-1）中的曲线下之面积代表矩形和不会引起太多的误差。这样，（0-11）式变成

$$\ln N! = \int_1^N \ln m \, dm = \Big[m\ln m - m \Big]_1^N$$
$$\simeq N\ln N - N + 1$$