

高等学校教材

统计热力学

田 英 商永臣

黑龙江科学技术出版社

高等学校教材

统计热力学

田 英 商永臣

黑龙江科学技术出版社

中国·哈尔滨

图书在版编目(CIP)数据

统计热力学/田英,商永臣编著.—哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,2006.6
ISBN 7-5388-5164-X

I.统... II.①田...②商... III统计热力学
IV.O414.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第072190号

责任编辑:张日新
封面设计:海天居

统计热力学

TONGJI RELIXUE

田英 商永臣

出版 黑龙江科学技术出版社
(哈尔滨市南岗区建设街41号)
电话:(0451)53642106 电传:53642143(发行部)

印刷 哈尔滨市龙林印刷厂

发行 黑龙江科学技术出版社

开本 850×1168 1/32

印张 7.375

字数 180 000

版次 2006年6月第1版·2006年6月第1次印刷

印数 1-1 000

书号 ISBN 7-5388-5164-X/G·553

定价 15.00元

前 言

本书介绍了统计热力学的基本原理及其在物理化学中的应用,内容简明扼要,可作为化学与化工专业、材料物理与化学专业高年级本科生与低年级研究生以及相关专业开设《统计热力学》课程的教学用书。书中每章后均配有一定数量的习题,对初学者来说便于对内容的理解和掌握。

本书主要取材于作者多年来为哈尔滨师范大学化学系研究生和高年级本科生授课的讲义,内容共分七章。前三章是介绍统计热力学原理和方法,是学好本门课程的基础,第四章介绍的系综原理也是统计热力学的基本原理,它使统计理论的作用在化学领域得到了进一步发挥。其后的三章主要是用统计热力学方法解决一些实际化学问题,如化学平衡、相平衡、晶体热容等,所讨论的体系只限于独立粒子体系的统计热力学原理的应用,而没有涉及相关粒子体系如真实气体、电解质溶液,以及分子碰撞过程的统计理论,所以说本书只是为初学者提供了作为阶梯的入门书。书中的一些章节,如第三章的 § 3.6、§ 3.7,第四章全部,在给本科生授课时可不讲。

由于编者水平有限和时间仓促,难免存在错误和疏漏,欢迎读者批评,指正。

作者

2006 年 6 月

目 录

绪 论	1
§ 1 统计热力学的研究对象和方法	1
§ 2 统计热力学的基本概念	2
§ 3 数学准备	5
习题	12
第一章 统计热力学基础	14
§ 1.1 相空间	14
§ 1.2 粒子微观运动状态的描述	15
§ 1.3 体系的分布及其微观状态数	22
§ 1.4 统计热力学的基本假定	25
习题	27
第二章 近独立粒子体系的统计分布	30
§ 2.1 玻尔兹曼统计	30
§ 2.2 玻色 - 爱因斯坦统计	39

§ 2.3	费米 - 狄拉克统计	44
§ 2.4	配分函数	48
§ 2.5	热力学函数	50
§ 2.6	经典统计与量子统计的比较	52
§ 2.7	最可几分布公式及其应用	53
习题		60

第三章 理想气体集合

66

§ 3.1	分子运动能级的分类和配分函数的析因子性质	66
§ 3.2	单原子分子的理想集合	68
§ 3.3	双原子分子的理想集合	79
§ 3.4	多原子分子的理想集合	91
§ 3.5	同核双原子分子的转动配分函数	99
§ 3.6	热力学第三定律和残余熵	104
§ 3.7	分子内旋转运动	109
习题		115

第四章 统计系综理论

122

§ 4.1	统计系综	122
§ 4.2	正则系综	124
§ 4.3	正则配分函数的应用	129
§ 4.4	巨正则系综	137
§ 4.5	巨配分函数的应用	146
§ 4.6	系综的涨落理论	155
§ 4.7	系综的等价性	161

习题	165
第五章 化学平衡	167
§ 5.1 平衡常数的统计表达式	167
§ 5.2 平衡常数的计算举例	172
§ 5.3 由热力学函数 $\left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right]$ 计算平衡常数 ...	...
.....	177
习题	187
第六章 相平衡	192
§ 6.1 单组分气相与固相间的平衡	192
§ 6.2 固体表面的吸附问题	195
§ 6.3 二组分混合晶体	198
习题	202
第七章 晶体的热容理论	204
§ 7.1 经典热容理论	204
§ 7.2 爱因斯坦热容理论	206
§ 7.3 德拜热容理论	208
习题	216
附 录	218

表 1	国际单位制(SI)	218
表 2	压力单位换算因子	219
表 3	能量单位换算因子	219
表 4	常用的能量换算	219
表 5	部分基本物理常数值及符号	220
表 6	常用数学公式	221
表 7	一些物质的自由能函数	224

绪 论

统计热力学是从分析物质的微观粒子的力学运动及相互作用的特性出发,应用统计方法来阐明物质宏观平衡性质的一门科学。它在自然科学中的作用,可以理解为建立了微观与宏观之间的某些普遍联系。

§ 1 统计热力学的研究对象和方法

目前,研究物质宏观平衡性质已形成两套成熟的理论与方法:一是从人们长期的实践与观察中归纳出的热力学三条基本定律出发,称为热力学的宏观理论;另一个就是本书要介绍的,从组成物质的微观粒子的力学运动和相互作用的特性出发,靠严格的推理建立的热力学理论,称为热力学的微观理论。二者从不同的角度研究物质热运动的性质,互相联系,互相补充。就其理论基础而言,统计热力学是建立在统计学原理基础上,其中最重要的两个方法是最可几原理和平均值法,它在本质上与力学理论是有区别的。在统计热力学中,物质体系是一个由大量按照一定的力学规律运动的分子和原子等组成的达到平衡的体系。根据分子和原子的运动及其规律,统计热力学为体系的平衡态揭示了一系列具有普遍意义的统计规律和原理。在这些规律和原理中,也包括热力学的三个定律。而统计热力学在揭示三个热力学定律的同时,还对规律性的根源做出了阐明。在这些统计规律和原理的基础上,统计热力学还得出了从分子和原子水平上的微观量的统计平均来推算体系平衡性质的统计方法。在这方面来讲,统计热力学已对热力

学有所补充和提高。可以说统计理论架起了微观与宏观之间的桥梁,无论我们是从物质的宏观表现来认识微观结构,还是从物质的微观结构来推测宏观性质,都需要统计理论。

根据对物质结构的某些基本假定,以及从实验所得到的光谱数据,可以求出物质的基本常数,如分子中原子之间的核间距离、键角、振动频率等,利用这些数据算出配分函数,然后再求出物质的热力学性质,这就是统计热力学的基本任务。

对于简单分子,使用统计热力学的方法进行运算,其结果常是令人满意的。统计热力学主要研究平衡体系,但它的研究结果也可以用于化学动力学以及趋近于平衡速度的研究。在理论物理学中,统计热力学包括在统计物理学或统计力学中,并构成后者的主要方面。只是通常认为,统计物理学包含更加广泛的内容,既有平衡性质的研究,也有非平衡和趋向平衡的探讨,如扩散、热传导、粘滞性等。本书将只讨论系统达到平衡后的热力学特性,故定名为统计热力学。

统计热力学是从微观粒子的性质出发研究宏观物质的性质,按经典力学和量子力学的观点讨论微观粒子的热运动规律可分为经典统计力学和量子统计力学。量子统计力学研究微观粒子要满足量子化条件。在一定条件下,量子统计力学可以过渡到经典统计力学。

统计热力学原理,集中体现为吉布斯(Gibbs)1902年所发展的系综原理。其中心是论述从各类宏观系统的微观量求相应宏观量的原则与方法,这是处理大量相互作用的粒子体系一个重要方法,也是研究平衡态热力学理论的基础。

§ 2 统计热力学的基本概念

在开始正文之前,我们需要把本书所涉及的一些术语的定义

先介绍一下。

1. 统计单位

统计单位指组成统计系统(或称体系集合)的基本单位,它可分为三类。

(1) 基本粒子:粒子本身即为基本单位,如电子、中子、光子等。

(2) 复合粒子:由基本粒子复合成粒子,如原子、分子等。

(3) 复合粒子构成体系:由 N 个原子或分子($N \geq 10^{23}$)构成体系,如一升气体,一摩尔晶体等。

2. 统计体系的分类

按照体系内粒子之间相互作用的强弱,可把体系分为两类:

(1) 近独立粒子体系 粒子之间的相互作用能与粒子本身能量相比可以忽略不计时,称为近独立粒子体系。此时体系的总能量 U 为体系内各粒子能量之和

$$U = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

N 为体系的粒子总数, ϵ_i 是第 i 个粒子的能量。

(2) 相依粒子体系 粒子之间的相互作用不可忽略,体系的总能量

$$U = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + U_1(x_1, y_1, z_1 \cdots x_N, y_N, z_N)$$

U_1 是粒子体系的总相互作用能,它是 N 个粒子 $3N$ 个位置坐标的函数。

按这一分类,理想气体分子之间的相互作用能很小,每个分子都有自己确定的动量和能量,若以每个分子作统计单位的话,这些统计单位的集合就构成了近独立粒子体系。而对于非理想气体,由于分子之间相互作用不能忽略,所以不能用气体分子作为统计单位,必须用整个非理想气体的集合作为统计单位,这样的集合即

为相依粒子体系。

按照体系内粒子是否可区分,也可把体系分成以下两类:

(1) 定域粒子体系(可别粒子体系) 如果体系内的 N 个同类粒子是可以分辨的,称为定域粒子体系。如晶体中的分子,只能在晶体的晶格位置附近做振动运动,可以想象对晶格位置加以编号来相互区别,所以晶体是定域粒子体系。

(2) 离域粒子体系(等同粒子体系) 如果体系内 N 个相同粒子处于混乱运动之中,无法区别每个粒子,则体系称为离域粒子体系。如气体体系,由于分子是全同的,而且可以在体系内自由运动,分子间无法区别,因而气体体系一般为离域粒子体系。

当体系粒子数目相同时,定域体系与离域体系的微观状态数是不同的。这是因为体系中粒子的运动状态相互交换时,对于离域体系不产生新的微观运动状态,而对于定域体系则会产生新的微观运动状态。所以在粒子数相同的情况下,定域体系的微观状态数要比离域体系微观状态数多得多,从定域粒子体系到离域粒子体系一般要作等同性修正,即除以 $N!$ 。

3. 微观态和宏观态

统计热学研究极大数目的统计单位组成的集合,体系的微观态是指在某一瞬间,体系中全体粒子所具有的微观运动状态的综合。在经典统计力学中,粒子的微观运动状态由相宇中的点来描述,而在量子统计力学中,是用整个体系定态薛定谔方程的任一波函数表征。体系的某一微观运动状态就是体系的一个量子态,每一个不同的量子态就对应着一个不同的微观状态。

组成化学反应体系的微观粒子通常是分子,当讨论体系中单个粒子的运动状态时,一般是指分子的量子态,由分子的薛定谔方程所确定,分子的运动状态就是分子的波函数。

体系的宏观态是指实验上从宏观测量所得到的观测体系的物理状态,如温度、压力、体积等一系列状态函数,这些宏观量都是在

测量时间内,体系所有可及微观状态相应微观量的统计平均值。宏观热力学就是用这些宏观态可观测来描写体系的状态。统计力学与热力学的着眼点不同,前者注重于微观态的变化,而后者注重于宏观状态的改变。统计力学的结果可用热力学的结果来验证,热力学本身便是体系平均的结果。

§ 3 数学准备

1. 排列组合

在统计热力学中,需要讨论分子在不同能级上分布的微观状态数,这在数学上相当于排列与组合问题。如给定了 M 个容器(相当于分子可占用的能级),将 N 个相同的物体(N 个分子)分配在这些容器中,求有多少种分配方式。在解答这个问题时,要考虑附加条件,即这些粒子是否可区分,每个容器所容纳的粒子数有无限制。

(1) N 个不可区分的物体排列在 M 个容器中,每个容器最多只能容纳一个物体,有多少种排列方式($N \leq M$)?

首先假定物体是可区分的,对第一个物体,有 M 个容器可供选择,即有 M 种排列方式。第一个物体排好后,第二个物体有 $(M-1)$ 种可能排列,第三个只有 $(M-2)$ 种排列,等等,最后一个物体则有 $(M-N+1)$ 种可能的排列。所以 N 个可区分物体在 M 个容器中总的排列方式数为

$$P_1 = M(M-1)(M-2)\cdots(M-N+1)$$

用阶乘表示为

$$P_1 = \frac{M!}{(M-N)!}$$

这一结果只适用于可区分物体,对于不可区分物体,上面的结果必须除以一个 $N!$ (相当于 N 个可区分粒子的排列数),即

$$P_2 = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

(2) N 个不可区分的物体排列在 M 个容器中, 每个容器容纳物体数目不受限制, 有多少种排列方式 ($N \leq M$)?

同样先假定物体是可区分的, 并标号 $1, 2, \dots, N$ 。 M 个容器相当于 $(M-1)$ 块隔板。物体在容器中的一种可能的排列方式为:

$$5, 1, 3 | 2, 9 | 4, 8, N | \dots | 7, 10$$

即 $5, 1, 3$ 占据第一个容器, $2, 9$ 占第二个容器等, 一直到第 M 个容器, 其中有 $7, 10$ 。可以看出, 任何一种排列都包含 N 个物体和 $(M-1)$ 个隔板, 所以总的排列数等于 $(N+M-1)$ (物体及隔板) 的排列数, 即

$$P_3 = (N+M-1)!$$

但因隔板是相同的, 交换它并不产生新的排列。因此

$$P'_3 = \frac{(N+M-1)!}{(M-1)!}$$

对于不可区分的物体, 排列方式数又要降低 $N!$ 倍 (N 个粒子的排列数)。所以, N 个不可区分粒子在 M 个容器中排列, 如果每个容器中占有数不限制, 则排列方式数为

$$P_4 = \frac{(N+M-1)!}{N!(M-1)!}$$

(3) N 个可区分的物体, 排列在 M 个不同的容器中, 物体的数目不受限制, 可能的方式数有多少?

假定我们取第一个物体, 有 M 个容器是可用的, 因而有 M 种排列。由于占据任一容器的物体数不受限制, 因此余下的每个物体都有 M 种可能排列方式。因为物体是可区分的, 总的排列数为

$$P_5 = M^N$$

N 个相同的可区分的物体排列在 M 个容器中, 其中 N_1 个物

体占据第一个容器, N_2 个物体占据第二个容器, 等等, 附加限制条件 $\sum_{i=1}^M N_i = N$ 。如果每个容器中的物体数不受限制, 则可能的排列数相当于 N 个可区分物体排列的方式数, 即

$$P_6 = N!$$

因为各容器中占有粒子数是固定的, 且容器内粒子的重排不产生新的分配方式, 所以以上的结果必须减少一个因子。 N_i 个可区分粒子在第 i 个容器中的可能排列数为 $N_i!$, 上式必须除以各容器中粒子的排列方式数, 即

$$P_7 = \frac{N!}{\prod_{i=1}^M N_i!}$$

2. 斯特林 (Stirling) 公式

统计热力学中的体系粒子数目一般都很大, $N \sim 10^{20}$ 以上, 且常常需要计算 $N!$ 或 $\ln N!$ 。这就需要借助数学上的斯特林近似公式, 用它可以计算一个大数的阶乘的对数, 即 $\ln N!$ 。具体形式为

利用下列函数的极限:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N!}{\sqrt{2\pi N} N^{N+\frac{1}{2}} \cdot e^{-N}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \cdots \right) = 1$$

$$\ln N! = \left(N + \frac{1}{2} \right) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

当 $N > 100$ 时

$$\ln N! = N \ln N - N \quad \text{或} \quad N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N$$

表 1.0 斯特林公式精确性比较

N	$\ln N!$	$N \ln N - N$	$(N + 1/2) \ln N - N + 1/2 \ln(2\pi)$
10.0	15.104 4	13.025 9	15.096 1
20.0	42.335 6	39.914 6	42.331 5
50.0	148.478	145.601	148.476
100.0	363.739	360.517	363.739
500.0	2 611.33	2 607.30	2 611.33
1 000.0	5 912.13	5 907.76	5 912.13
5 000.0	37 591.1	37 586.0	37 591.1
10 000.0	82 108.9	82 103.4	82 108.9
100 000.0	1 051 299	1 051 293	1 051 300
1. E + 08	1.285 5E + 09	1.285 5E + 09	1.285 5E + 09
1. E + 10	1.742 07E + 11	1.742 07E + 11	1.742 07E + 11
1. E + 14	2.663 10E + 15	2.663 10E + 15	2.663 10E + 15

3. 拉格朗日 (Lagrange) 待定乘法法 (条件极值)

设有一个多变数函数

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

其中 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 为独立变数。对函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 有一限制条件 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 。为了求出即满足 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 有极值, 又满足附加约束条件 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 的变数值 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 可用一待定乘数 (常数) α 做一函数 $(f + \alpha g)$, 这个函数相应的微变为

$$\begin{aligned} \delta(f + \alpha g) &= \delta f + \alpha \delta g \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_1} \right) \delta x_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_2} \right) \delta x_2 + \\ &\quad \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_n} \right) \delta x_n \end{aligned}$$

因为这一套变数 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 满足 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, 因而 $\alpha \delta g = 0$ 。所以函数 $(f + \alpha g)$ 的微变 $\delta(f + \alpha g) = \delta f$ 。这样, 能满足附加条

件 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 的一套变数只要能进一步满足 $\delta(f + \alpha g) = 0$, 就会使函数 f 产生极值。

由于乘数 α 是待定的, 我们可以选择 α 值, 使 n 项微变 $\delta x_1, \delta x_2, \dots, \delta x_n$ 的系数都等于零

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_1} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_2} = 0$$

$$\vdots$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_n} = 0$$

再加上 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$

共 $n+1$ 个方程, 可解出 $n+1$ 个变量 $x_1, x_2, \dots, x_n, \alpha$ 。这一套变量即满足 $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, 又满足 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 为极值。这一方法就是数学中求条件极值的待定乘数法。

例 1. 求表面积为 a^2 , 具有最大体积的长方体容器的边长 x, y, z 。

解: 长方体容器体积为 $f(x, y, z) = x \cdot y \cdot z > 0$

限制条件为 $g(x, y, z) = 2(xy + xz + yz) - a^2 = 0$

由拉格朗日待定乘数法可列出下列方程:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x} \right) \delta x = [yz + 2\alpha(y + z)] \delta x = 0$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} + \alpha \frac{\partial g}{\partial y} \right) \delta y = [xz + 2\alpha(x + z)] \delta y = 0$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z} + \alpha \frac{\partial g}{\partial z} \right) \delta z = [xy + 2\alpha(x + y)] \delta z = 0$$

因为 $\delta x \neq 0, \delta y \neq 0, \delta z \neq 0$, 得

$$yz = -2\alpha(y + z) \quad ①$$

$$xz = -2\alpha(x + z) \quad ②$$