

唐敖庆 主编



统计热力学导论

赵成大 梁春余 编著

吉林人民出版社

JINDAIHUA XUE TICHUYUANYI

近代化学基础原理丛书

统计热力学导论

赵成大 梁春余 编著

内 容 简 介

全书共分三编十二章，第一编是平衡统计力学基础原理，是讨论以下各编章的基础；第二、三编介绍了统计力学在化学领域中的各种应用。书中对基本概念的阐释和公式的推导较为详细，为便于读者学习，书后给出数学附录和求统计平均值的 Darwin-Foler 方法。

因此，本书可作为初学平衡统计力学的大学生、初年级研究生和青年科学教育工作者的入门性参考书。

本书作者：

赵成大 东北师范大学化学系教授、系主任

梁春余 辽宁大学化学系讲师

近代化学基础原理丛书

统 计 热 力 学 导 论

唐敖庆 主编

赵成大 梁春余 编著

*

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行

长春新华印刷厂附属厂印刷

*

850×1168毫米32开本 15.25印张 2 插页 334,000字

1983年 8 月第 1 版 1983年 8 月第 1 次印刷

印数：1—5,530册

统一书号：13091·147 定价：2.65元

1241/62/29

序

化学是自然科学的主要基础学科之一。化学科学的发展状况，是衡量科学技术水平的一个重要尺度。由于自然学科之间互相渗透和交叉，以及新的实验手段（如激光技术、微波技术、真空技术、分子束等）和电子计算机的广泛应用，推动近代化学日趋从静态向动态，从宏观向微观，从定性向定量，从简单体系向复杂体系发展，从而产生一系列崭新的分支学科和边缘学科，如计算化学、固体化学、激光化学、生物化学、量子生物化学等等。因此，可以说化学科学正处在一个日新月异的发展时代。

在近代化学研究上，要做好工作，取得出色成绩，除了能运用新的研究手段以外，还必须具有较广博的基础知识，并善于吸取相邻学科的新成就。尤其是青年化学工作者，不但应当了解化学科学的发展现状和今后发展动向，而且还要牢固地掌握近代化学的基础理论。只有理论与实验紧密结合，相辅相成，才能推动化学科学不断发展。

当今，在向四个现代化的进军中，通过各种途径培养和造就一代有才干的青年化学工作者，是赶超本学科世界先进技术水平的至关重要问题。同时，也是我们这些上了年纪的化学工作者的夙愿和义不容辞的责任。为此目的，应吉林人民出版社的要求，并承化学界具有多年科研、教学经验的诸多同志的热情支持，我们编写了《近代化学基础原理丛书》。

该《丛书》既不同于一般启蒙性的科学普及读物，又有别于较高深的科学专著，它是一套导论性的《丛书》。《丛书》在较系统地阐述本学科的基础原理的同时，又注意反映近代化学的最新成果，力求达到与本学科发展相适应的科学水平，以适于大学化学系高年级学生、研究生、教师以及化学科研、工程技术人员学习参考用，也应是自学者的向导。

《近代化学基础原理丛书》将包括化学动力学、统计热力学、结构化学、量子化学、络合物化学、分子光谱学、光化学、催化作用原理、有机合成原理、电化学原理、溶液理论和微观反应动力学等方面内容，拟分册陆续出版。

应当说明，参加《丛书》编写的作者，虽都抱有良好的愿望和极大的热情，但由于水平和阅历各不相同，又难得统一磋商各册的编写纲要。因此，在内容深浅、繁简取舍和行文体例等方面，难免有不甚协调，乃至会出现一些错误和纰漏之处。敬希读者体

谅，并予以指正，以便加以改进，使本《丛书》成为化学工作者所喜爱有益的读物之一。那么，我们编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐敖庆

一九八〇年十月于长春

前 言

经典热力学理论与化学结合所形成的化学热力学是经典物理化学的基本内容。随着物质结构科学的发展，平衡统计力学原理在化学各领域已有了广泛的应用，统计热力学已成为近代物理化学的一个重要部分。目前统编物理化学教材中单设一章“统计热力学初步”反映了这种趋向。

近二十年来，由于布鲁塞尔学派 Prigoging 等人的工作，非平衡热力学和统计力学又有了显著的进展，并对化学科学产生着重大的影响。看来平衡态与非平衡态的热学理论与化学相结合必将形成囊括平衡与非平衡广泛的化学现象的统一的理论体系——统计化学。

为了适应近代物理化学教学的需要，我们试编了这本统计热力学导论。为初学平衡统计力学的大学生，初年级研究生和青年科技工作者提供一本入门性的参考书。本书主要取材于作者为研究生和全国高师院校物化教师讨论班讲课的讲义以及为高年级学生开设的选修课的讲稿。共十二章分三个部分，第一编是平衡统计力学的基础原理，它可能和现行统计物理学书有些重复，但鉴于化学专业学生多未专门修过统计物理学课，故此编尚属需要。第二、三编则是对化学问题的各种应用。虽然意欲全面一些，终因篇幅所限，有一些颇为重要的课题（例如高

聚物的统计理论等) 未能涉及。

本书编写过程中不断得到唐敖庆教授的关怀与鼓励, 书中部分章节承蒙刘若庄、马本堃两教授和曹楚南研究员的仔细审阅, 并提出许多宝贵的意见。编者在此表示由衷地谢意。由于我们的水平与经验不足, 书中可能存在错误与不当之处, 恳请读者多加指正。

编者

一九八〇年秋, 于长春

目 录

第一编 统计力学基础 (化学系少讲)

第一章 相空间及 Hamilton 方程 (3)

§1.1 体系状态的描述 (3)

(一) 坐标-坐标空间 (二) 坐标-速度空间

(三) 坐标-动量空间

§1.2 运动方程 (12)

第二章 统计系综和 Liouville 定理 (22)

§2.1 统计系综和相密度 (23)

§2.2 Liouville 定理 (27)

§2.3 统计平衡和 Gibbs 分布 (34)

(一) 统计平衡和微正则系综 (二) 正则系综和

配分函数 (Partition function) (三) 巨正

则系综 (Grand Canonical Ensemble)

习 题 (47)

第三章 经典分布定律 (49)

§3.1 近独立子系的最可几分布 (49)

§3.2 Maxwell 速度分布律 (65)

§3.3 能量均分原理 (68)

(一) 统计力学中的平均值 (二) 能量均分原理

§3.4 理想气体状态方程式	(73)
习 题	(74)
第四章 量子统计及其应用	(75)
§4.1 由经典统计向量子统计过渡	(75)
(一) 微观运动状态的描述 (二) 统计系综	
(三) 统计假设 (四) 几率计算	
§4.2 量子态和量子态数	(79)
§4.3 粒子全同性和量子统计法	(96)
(一) 微观粒子的不可区别 (二) Bose-	
Einstein统计 (1924年) (三) Fermi-Dirac	
统计(1926年) (四) 三种统计的比较	
§4.4 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac统计	
的应用	(110)
(一) 光子气的统计性质 (二) 电子气的统计性质	
§4.5 固体热容理论	(116)
(一) 固体热容的经典理论 (二) Einstein 理论	
(1907年) (三) Debye理论 (1912年)	
习 题	(124)

第二编 独立系统统计热力学

第五章 熵	(129)
§5.1 熵 S 与最可几率 $W_{\max}$	(129)
§5.2 熵 S 与微观状态总数 Ω	(133)
§5.3 熵 S 与信息	(138)
(一) 信息论概念 (二) 信息论的热力学意义	
习 题	(145)
第六章 热力学与统计力学	(147)

§6.1 从熵的统计力学定义出发导出热力学量	(147)
(一) Gibbs 自由能 G (二) Helmholtz 自由能 F	
(三) 熵 S (四) 内能 U (五) 热焓 H	
(六) 热容 C_v 和 C_p	
§6.2 从 Maxwell-Boltzmann 分布出发导出热力学量	(150)
(一) 内能 U (二) 功 δW (三) 热 δq	
(四) 熵 dS (五) 其它各热力学函数 (六) 焓 H	
§6.3 热力学量围绕平均值的涨落	(157)
(一) 正则系综、微正则系综中能量、压强的涨落	
(二) 巨正则系综中压强、密度的涨落 (三) 系综的热力学等价性	
习 题	(162)
第七章 配分函数的性质与计算	(164)
§7.1 配分函数的一般性质	(165)
(一) 配分函数按能量的分离 (二) 零能级效应	
§7.2 平动配分函数	(168)
(一) 平动配分函数 Q_t (二) 平动热力学函数	
§7.3 转动配分函数	(174)
(一) 直线型刚性分子 (二) 非线性型刚性分子	
§7.4 原子, 单原子分子配分函数	(183)
(一) 电子配分函数 Q_e (二) 核自旋配分函数 Q_n	
§7.5 双原子分子配分函数	(196)
(一) $Q_{r,n}$ 与核自旋效应 (二) H_2 分子的 ortho- $H_2 \rightleftharpoons$ Para- H_2 平衡和转动热容	
(三) 双原子分子的振动配分函数 Q_v	

§7.6 多原子分子配分函数·····	(208)
(一) 简正坐标和简正振动 (二) 多原子分子振 动配分函数	
习 题 ·····	(216)
第八章 配分函数的应用 ·····	(218)
§8.1 平衡常数的计算·····	(218)
(一) 化学平衡的条件 (二) 化学位的统计力学 表达式 (三) 平衡常数的统计力学表达式 (四) 核自 旋效应与等分子交换反应 (五) 平衡常数计算示例	
§8.2 绝对熵值的计算·····	(240)
(一) 热力学第三定律和熵的绝对值 (二) 残余熵	
§8.3 表面吸附的统计理论·····	(252)
(一) 引言 (二) 理想可动单分子层吸附 (三) 理想定域单分子层吸附 (四) 理想定域多 分子层吸附	
习 题 ·····	(262)

第三编 相关系统计热力学

第九章 分子间力和分子势能函数 ·····	(267)
§9.1 分子间力的来源和类型·····	(267)
§9.2 定向作用 (Keesom力) ·····	(269)
§9.3 诱导作用 (Debye力) ·····	(273)
§9.4 色散作用 (London力) ·····	(276)
§9.5 分子势能函数·····	(282)
(一) 分子间排斥能 (二) 分子势能函数	
第十章 真实气体 ·····	(287)

§10.1	真实气体状态的经验方程·····	(287)
§10.2	相关系配分函数与构型积分·····	(290)
§10.3	真实气体状态方程与热力学量·····	(299)
	(一) 状态方程式 (二) 逸度	
§10.4	刚球势函数和Van der Waals气体·····	(303)
	(一) 刚球模型 (二) Van der Waals气体	
§10.5	真实气体与双倒幂势函数·····	(307)
习 题	·····	(311)
第十一章	液体和溶液的统计理论·····	(313)
§11.1	液体的“格子”理论·····	(314)
	(一)“自由容积”模型 (二) 谐振子模型	
	(三) Lennard-Jones (12-6) 势函数模型	
§11.2	液体理论的分布函数法·····	(326)
	(一) 分布函数与相关函数 (二) 液体的热力学量	
	(三) 径向分布函数的确定	
§11.3	溶液的似晶格模型理论·····	(337)
	(一) 理想溶液 (二) 正规溶液 (三) 无热溶液	
	(四) 一般溶液 (五) 高分子溶液	
§11.4	电解质溶液理论·····	(356)
	(一) Debye-Hukel理论 (二) Pitzer理论	
习 题	·····	(381)
第十二章	速率过程的统计理论·····	(383)
§12.1	分子碰撞·····	(383)
	(一) 气相中分子碰撞 (二) 溶液中分子碰撞	
§12.2	气相中的输运过程·····	(403)
	(一) 粘度系数 (二) 热传导 (三) 扩散系数	

§12.3	化学反应的分子碰撞理论·····	(413)
	(一) 反应速度常数 k 的计算	(二) 几何因子 P
	的计算	
§12.4	活化络合物理论·····	(417)
	(一) 反应速度常数的一般表达式	(二) 过渡态
	的热力学	
§12.5	单分子反应理论·····	(429)
	(一) RRK 方程	(二) RRKM 方法
§12.6	液相和溶液中的输运过程·····	(436)
	(一) 液体的粘度	(二) 溶液中的扩散
附 录	·····	(449)
A.	数学附录 ·····	(449)
B.	求统计平均值的 Darwin-Foler 方法·····	(469)
C.	物理常数 ·····	(474)
D.	能量换算因子 ·····	(475)
参考文献	·····	(476)

第一编 统计力学基础

第一章 相空间及Hamilton方程

§1.1 体系状态的描述

统计力学从其开创就采纳了原子-分子论。它把原子、分子等看作力学体系，根据经典力学定律，可以指定分子在某方向上的速度或动量及其空间位置。如果作用力的性质与一个质点在某时刻的位置和速度已知，那么，以后任何时刻的位置和速度都能预言。但是，计算一个多质点体系的运动是极端困难的。在统计力学中，一般研究的体系都含有约 10^{23} 个粒子，对这些粒子运动的精确计算非常复杂，因此实际上不可能做到。统计力学的任务是从微观力学性质出发得到宏观热力学性质，统计力学这一目的只有运用统计方法才能实现。事实上，体系粒子数越多，统计方法得到的结论就越可靠。

粒子运动的位移（坐标）与速度、动量随时间变化，则粒子在某瞬时的运动状态将由相应的坐标、速度或动量等数值来确定。下面介绍描述粒子运动状态的方法：

（一）坐标-坐标空间 一个粒子在空间中的位置，可以用坐标-坐标空间中的一点来描述。选择什么坐标系，要根据所研究的问题性质来确定。

例如，一个粒子在平面上运动时，可以用笛卡尔坐标系来