

# 系 综 原 理

---

● 苏文毅 编著

● 厦门大学出版社

● 一九九〇年·厦门

●南强丛书

心

强

## 厦门大学“南强”丛书编委会

主 任： 郑学稼

副主任： 周绍民

委 员：(按姓氏笔划为序)

陈天择 陈永山 周勇胜

赵 民 钟同德 张鸿斌

曾 定

# “南强丛书”序

厦门大学是爱国华侨领袖陈嘉庚先生于1921年4月6日创办的,到明年将有70年的历史。为了庆贺这个光辉节日,在海内外校友的倡导和支持下,我们编辑出版了这套“南强丛书”。

厦门大学创办伊始,就明确宣告:“本大学之目的,在博集东西各国之学术及其精神,以研究一切现象之底蕴与功用,同时并阐发中国固有学艺之美质,使之融合贯通,成为一种完善之文化。”厦大校歌则反复咏唱:“吁嗟乎南方之强”。几十年来,厦门大学师生弘扬“南强”精神,为实现自己的办学宗旨和追求自己的理想目标,做出了可贵的努力和贡献,培养造就了一批卓有成就的学者专家,编写出版了许多引人注目的优秀教材和学术专著,丰富了我国文化宝库,特别是新的社会主义历史时期,厦门大学满园春色,欣欣向荣,人才辈出,成果丰盈。以历史的眼光,选萃集成我校学者专家的优秀之作,出版一套以

教材、专著为主的“南强丛书”，这是具有深远意义的文化积累工作，也是对建校 70 周年大庆的最好纪念。

“南强丛书”的出版，是我校发展史上的一件盛事，引起了广泛的关注和强烈的反响。首次征稿，各系、所踊跃推荐，参评的优秀书稿达 50 多部。经“南强丛书”编审委员会认真评选，首批入选的书稿有 15 部。这些著作涉及自然科学和社会科学各个主要学科，都是作者多年潜心研究的重要成果，其中既有久负盛名的老一辈学者专家花了心血的力作，又有后起之秀富有开拓性的佳作，还有已故著名教授的遗作。虽然数量有限，门类不全，但在某种程度上仍可以体现我校的教学、科研特色和学术水平。

出版“南强丛书”，是一项长期性的重大工程，需要各方面的热情支持和密切合作。今后，我们将根据本丛书的出版宗旨和具体条件，成熟一批，出版一批，以求更全面更系统地展示我

校教学、科研的丰硕成果。

由于时间匆促和我们的水平有限,评选工作和编辑出版工作遗漏、错误在所难免,衷心希望校友和作者、读者给予指正。

最后,我们谨向资助出版本丛书的厦门大学旅港校友会前理事长黄克立先生致以衷心感谢!

厦 门 大 学 副 校 长      郑学檬  
“南强丛书”编审委员会主任

1990年9月15日

## 代 序

本书系作者近十年来为我校化学系研究生讲授“化学统计力学”课程而编写的参考教材。何言“参考”？一则实际的教学内容未必就范于此；二乃既为研究生课程，似不宜囿于一本读物。

综观近百年学科史，统计力学这门学科从建立到发展，从平衡态到非平衡态，从经典统计到量子统计，其理论的成就已臻高峰境界，其在化学中的应用也日益广泛。拙见对化学系学生开设此课，教学的主要目的在于使入门者认识并理解宏观过程（特别是化学现象）中的统计因果及其规律性；掌握统计力学基本原理揭示“大块”物质（体系）的状态性质乃至有关的过程变化与组成物质的微观组元动力学行为之间的内在必然联系；进一步汲取理论方法中丰富的想像力，严谨而又巧妙的逻辑思维。为了恰当地达到这一基本要求，题材的选择，内容之取舍当以突出阐明立论的要旨，推理之构思和结果的精义为本。注重对实际问题的应用处理，避免繁复的数学推导或过多的力学原理论述。在本书的编写过程中力求符合这个准则。释义理而唯务明达，约冗证而不失其严，举凡对概念的建立，模型的假设以及定理、定律的演绎都尽量地采取易为初学者接受的方式方法拆解辨析。管窥所及，虽立意不悖，限于个人浅

识,况临笔迟钝,恐难贯彻初衷。书中,疏漏欠缺之处在所难免,幸望专家同行斧正。

本书是在导师周绍民教授殷切关怀下完成的,北京大学唐有祺教授名著:《统计力学及其在物理化学中的应用》对我启发尤多。此外,承我校姚士冰副教授协助提供有益编写参考资料,王尊本副教授校阅全稿。兹值厦门大学《南强丛书》出版,得附骥尾,谨此一并表示谢忱。

苏文焯

识于厦大化学楼

一九九〇年十一月

# 目录

---

代序

---

第一章 统计力学基本知识 (1)

---

§ 1	概率的定义及其计算 .....	(4)
	一、统计概率 .....	(4)
	二、概率的性质 .....	(6)
	三、条件概率 .....	(7)
	四、随机变量 .....	(7)
§ 2	统计力学体系的分类 .....	(9)
§ 3	体系的宏观态和微观态 .....	(11)
	一、微观态的量子力学描述 .....	(11)
	二、微观态的经典力学描述 .....	(15)
	三、量子态和相胞 .....	(18)
§ 4	统计力学的基本假设 .....	(20)

一、等几率原理 .....	(20)
二、求平均值 .....	(21)
三、内能与熵函数 .....	(25)

习 题

**第二章 玻尔兹曼统计** (29)

§ 1 玻尔兹曼分布律 .....	(29)
一、微观状态数的计算 .....	(30)
二、玻尔兹曼分布律推导 .....	(32)
三、内能和熵的统计表达式 .....	(36)
§ 2 配分函数的主要性质 .....	(38)
一、量子态占据几率 .....	(38)
二、析因子性质 .....	(38)
三、零点能标度 .....	(39)
四、体系的配分函数 .....	(40)
五、 $\alpha$ 、 $\beta$ 因子的鉴定 .....	(41)
§ 3 最可几分布与平衡态 .....	(42)

一、偏离最可几分布的几率函数 .....	(42)
二、二项式分布 .....	(44)
三、正态曲线 .....	(46)
§ 4 分子配分函数的计算——量子态求和 .....	(50)
一、三维平动子的 $q_t$ .....	(50)
二、刚性哑铃转子的 $q_r$ .....	(53)
三、谐振子的 $q_v$ .....	(55)
四、多原子分子的 $q_v$ 和 $q_r$ .....	(56)
五、分子中电子运动的 $q_e$ .....	(61)
六、核自旋的 $q_s$ .....	(62)
§ 5 绝对熵 .....	(64)
一、量热熵 .....	(64)
二、统计熵 .....	(66)
三、统计熵与量热熵的比较 .....	(71)
习 题	

---

· 第三章 系综统计法	(79)
-------------	------

---

§ 1	系综的概念	(79)
§ 2	正则系综	(81)
	一、正则分布函数	(82)
	二、正则配分函数	(85)
	三、状态性质的正则平均	(87)
	四、正则系综的能量涨落	(89)
§ 3	巨正则系综	(92)
	一、巨正则分布函数	(93)
	二、巨正则配分函数	(96)
	三、状态函数的巨正则平均	(98)
	四、巨正则系综的涨落	(101)
§ 4	几个有关问题的讨论	(107)
	一、状态性质偏离平均值的几率函数	(107)
	二、热力学关系式的统计诠释	(108)
	三、系综统计与玻尔兹曼统计的比较	(113)
	四、其他系综	(115)

## 习 题

---

第四章 经典统计系综 (120)

---

§ 1	保守力学系运动方程	(120)
	一、正则运动方程	(120)
	二、相体积与相几率密度	(121)
	三、刘维定理	(124)
§ 2	经典微正则系综	(128)
	一、微正则分布函数	(128)
	二、状态函数的微正则平均	(133)
	三、微正则配分函数	(135)
§ 3	吉布斯正则系综	(136)
	一、相空间正则组合	(137)
	二、吉布斯正则分布函数	(138)
	三、内能与熵平均	(141)
§ 4	分子配分函数的计算——相空间积分	(142)
	一、双原子分子的 $q_t$ 、 $q_r$ 和 $q_e$	(142)
	二、刚体转动的 $q_r$	(145)

三、分子内旋转的 $q_r$ .....	(152)
习 题 .....	

---

<b>第五章 简单体系</b> .....	<b>(159)</b>
-----------------------	--------------

---

§ 1 理想气体 .....	(159)
一、化学位及其标准态 .....	(159)
二、气体的热容 .....	(161)
三、多组份气体的 $\varphi$ 及 $\Xi$ .....	(166)
四、混合熵 .....	(168)
五、吉布斯佯谬 .....	(170)
§ 2 金属晶体 .....	(172)
一、晶体的爱因斯坦模型 .....	(173)
二、金属热容 .....	(176)
三、晶体与其蒸汽的平衡 .....	(178)
§ 3 理想固溶体 .....	(179)
一、二元固溶体的正则配分函数 .....	(180)
二、固溶体混合熵 .....	(184)

	三、固溶体的巨正则配分函数	(186)
§ 4	气固吸附	(188)
	一、朗格缪尔吸附方程	(189)
	二、吸附熵	(192)
	三、多层吸附的 $B, E, T$ 公式	(195)
§ 5	化学平衡常数	(202)
	一、 $K_p$ 的统计表达式	(203)
	二、化学反应的涨落	(206)
	三、同位素交换反应	(208)
	习 题	

---

<b>第六章</b>	<b>量子气体</b>	<b>(215)</b>
------------	-------------	--------------

---

§ 1	三种能量分布律的比较	(215)
	一、 $B-E$ 分布	(215)
	二、 $F-D$ 分布	(217)
	三、与 $M-B$ 分布比较	(217)
§ 2	量子气体巨正则配分函数	(221)

	一、玻色—爱因斯坦气体	(222)
	二、费米—狄拉克气体	(223)
	三、 $Q$ -势函数	(224)
§ 3	$B-E$ 气体的一般特性	(226)
	一、 $Q_{B-E}$ 计算	(226)
	二、爱因斯坦凝聚	(230)
	三、液氦( $He^4$ )	(234)
§ 4	$F-D$ 气体的一般特性	(236)
	一、 $Q_{F-D}$ 计算	(236)
	二、 $0K$ 下自由电子气	(238)
	三、半导体中载流子的态密度分布	(244)
§ 5	同核双原子分子的对称效应	(251)
	一、核自旋—转动量子态匹配	(252)
	二、 $o-H_2$ 和 $p-H_2$ 的平衡比	(254)

习 题

---

第七章 相倚子体系典型示例(一) (259)

---

§ 1	晶体的频率分布 .....	(259)
	一、晶体的能量函数 .....	(260)
	二、德拜热容 .....	(262)
	三、一维晶体频谱公式 .....	(266)
§ 2	实际气体的梅逸理论 .....	(270)
	一、分子间势能函数 .....	(271)
	二、配分函数构型积分项 .....	(272)
	三、集团积分 .....	(274)
	四、粗放处理及其验证 .....	(284)
§ 3	液体的自由体积 .....	(291)
	一、似晶模型—囚胞法 .....	(292)
	二、沟通熵 .....	(297)
	三、蒸汽压公式 .....	(299)
§ 4	流体中分子的径向分布 .....	(301)
	一、径向分布函数 .....	(301)
	二、偶合参数法 .....	(305)
	习 题	