



物理化学

第六章 统计热力学

统计热力学

● 玄之又玄
众妙之门

● 老子：“道德经”

前言

量子力学、量子化学以分子、原子等微观粒子为研究对象，揭示了基本粒子所遵循的运动规律。

经典热力学则是以由大量分子组成的宏观体系为研究对象，从宏观上揭示了自然界的运动所遵循的普遍规律，既热力学第一、第二、第三定律。

宏观世界是由分子、原子等微观粒子组成的，所以热力学体系的性质归根到底是微观粒子运动的综合反映。如何从微观离子的基本性质推导出宏观体系的热力学性质，则是统计热力学的任务。

统计热力学是量子力学与经典热力学之间的桥梁。

本章的讨论限于平衡态的统计热力学，且着重讨论体系的热力学函数值及其变化，如内能、熵、平衡常数等，故称为化学统计热力学。研究的对象是热力学平衡体系，非平衡态统计热力学的內容不包括在本章之内。

统计热力学从19世纪开始发展，首先由麦克斯韦和波尔兹曼在气体分子运动论方面作出了基础性的工作。他们由气体分子运动规律推导出气体的压力、导热系数等宏观性质。美国物理化学家吉布斯于1902年出版了《统计力学基本原理》一书，提出了统计力学的系综理论，在更高层次上对统计力学作了理论上的概括。

早期的统计热力学建立在牛顿力学的基础上，认为分子运动遵守经典力学，微观粒子的运动状态用广义空间坐标和广义动量坐标来描述，没有考虑测不准原理和基本粒子能量量子化等因素，从而导致了经典统计力学的结论在某些情况下不适用。例如多原子气体的热容及其低温下固体物质比热的统计计算值与实际测量值不符。

20世纪初，物理学在其全面范围内进行了一场量子力学的革命，统计热力学也相应的得到修正和发展。现代统计力学的力学基础是量子力学，而且其统计方法也需要改变。

玻色和爱因斯坦提出的玻色子所遵守的玻色—爱因斯坦统计法。

由费米和狄拉克提出了费米子所遵守的费米—狄拉克统计法。

爱因斯坦和德拜提出了适用于晶体体系的固体统计理论，从而使统计热力学从经典统计理论发展到量子统计理论。

§ 6.1 热力学的统计基础

一 . 体系状态的描述

平衡统计热力学与经典热力学一样，其基本问题是如何定量的描述宏观体系平衡态的性质。

体系： 被研究的对象. 即宏观热力学体系。

宏观体系一般由基本微观粒子组成，组成体系的微观粒子简称为粒子。组成体系的粒子通常是分子或原子，但某些特殊的体系，也可能由其他基本粒子如电子、声子等组成。

体系的状态:

经典热力学: 体系的某一平衡态, 此平衡态与一组状态函数(如 T, P, V 等)相对应。

统计热力学: 对于体系状态的描述要更为细致与复杂。在统计力学中讨论体系的状态时, 可能有两种含义。

(1) 体系的宏观状态:

这种状态也就是经典热力学中的热力学平衡态。体系的宏观状态由体系的宏观状态函数(T, P, V 等)来描述并确定。当体系所处环境条件不发生变化时, 体系的宏观状态是一个稳定的状态, 可以长期持久不变的保持下去。

(2) 体系的微观运动状态:

即体系的微观态, 它是指在某一瞬间, 体系中全体粒子所具有的微观运动状态的综合。

微观运动状态又分两种: 体系的微观运动状态;
粒子的微观运动状态.

经典统计力学： 微观运动状态由相宇中的点来描述.

量子统计力学： 微观运动状态就是体系的一个量子态.

原则上，体系的量子态由薛定谔方程确定：

$$H \psi = E \psi$$

上式中： H 是体系的哈密顿算符， E 为体系的本征能量， ψ 是体系的本征矢量，即体系的本征波函数。统计热力学中的体系微观状态就是薛定谔方程中的波函数，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，当讨论体系中的单个粒子的运动状态时，一般指分子的量子态，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。

体系的宏观状态和微观状态虽然都是对体系运动状态的描述，但两者之间存在本质的区别。

宏观状态是从总的、宏观的角度来描述体系的性质，不涉及任何一个具体微观粒子的运动状态。宏观状态可以保持很长的时间。

微观运动状态是从微观的、瞬时的角度来描述体系的运动状态，每个微观运动状态所能保持的时间是极其短暂的，体系的微观状态总是处在不断的变更之中。

体系的宏观状态与微观状态之间虽然存在本质的区别，但两者又有着密切的联系，从统计热力学的角度看，体系的宏观状态（即热力学平衡态）是其微观状态的总的体现。体系的某一宏观状态可以与数不清的微观运动状态相对应，宏观状态所具有的性质是与其相应的微观状态性质统计平均的结果。

例：有一个由3个简谐振子（A,B,C）组成的体系，体系的总能量为 $11/2h\nu$ ，试描述能满足此（宏观状态）要求的微观运动状态？

简谐振子的能量是量子化的，其能级公式为：

$$E_v = (n + 1/2)h\nu$$

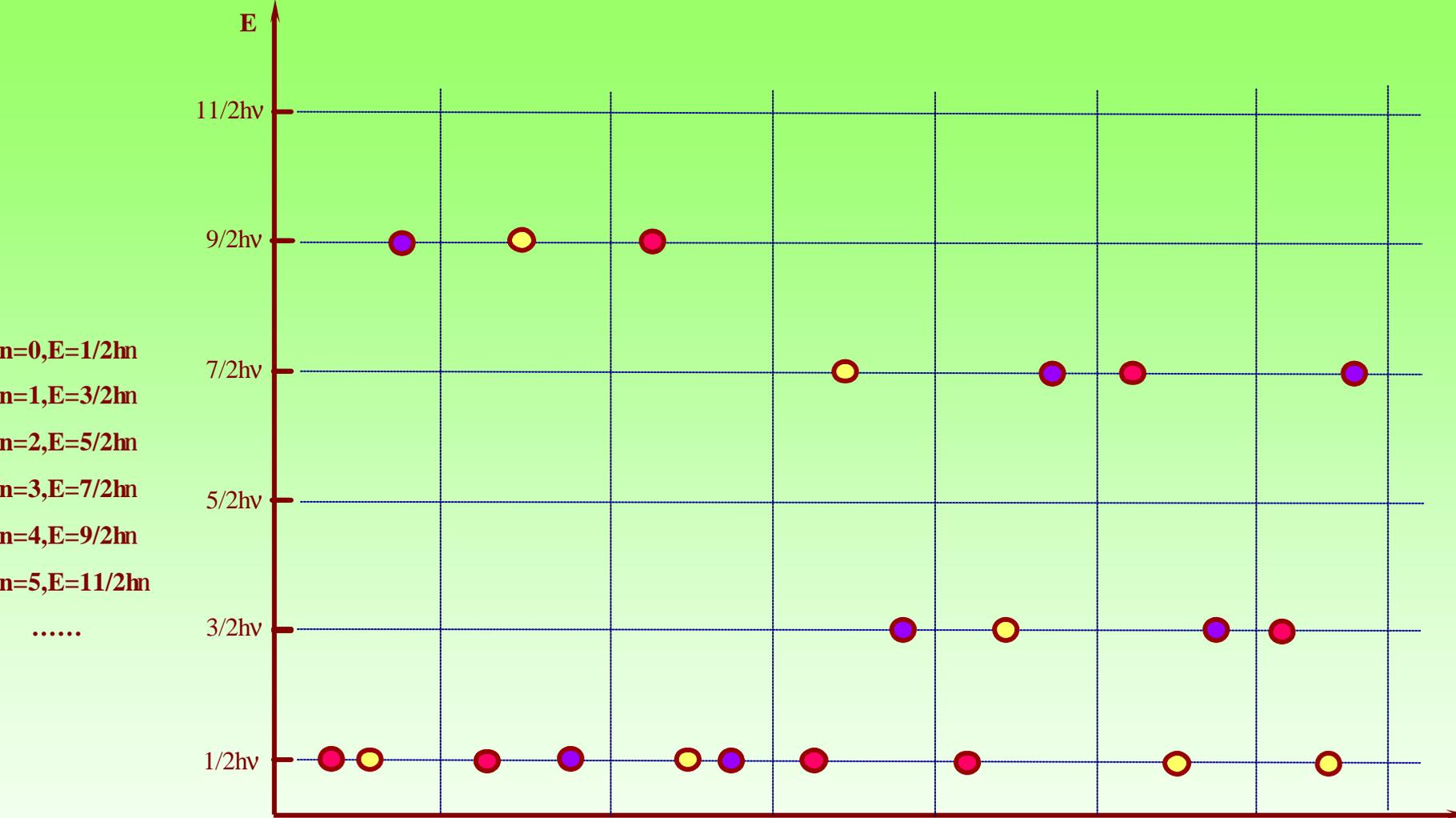
$v=0,1,2,3,4,\dots$ 是振动量子数

相应可得到振动各能级的能量为：

$$E_v(v) = 1/2h\nu, 3/2h\nu, 5/2h\nu, 7/2h\nu, 9/2h\nu, \dots$$

由题给条件，体系由3个粒子组成，总能量为 $11/2h\nu$ ，这就给每个简谐振子运动状态加了一定的限制。

每个简谐振子至少有 $1/2h\nu$ 的能量，为满足总能量为 $11/2h\nu$ 的条件，体系中任一粒子所具有的最高能量不得超过 $9/2h\nu$ 。否则体系的总能量将会大于 $11/2h\nu$ 。以下列出与此宏观状态相应的几个体系的微观运动状态：



状态1

A: $n=0$

B: $n=0$

C: $n=4$

状态2

A: $n=0$

B: $n=4$

C: $n=0$

状态3

A: $n=4$

B: $n=0$

C: $n=0$

状态4

A: $n=0$

B: $n=3$

C: $n=1$

状态5

A: $n=0$

B: $n=1$

C: $n=3$

状态6

A: $n=3$

B: $n=0$

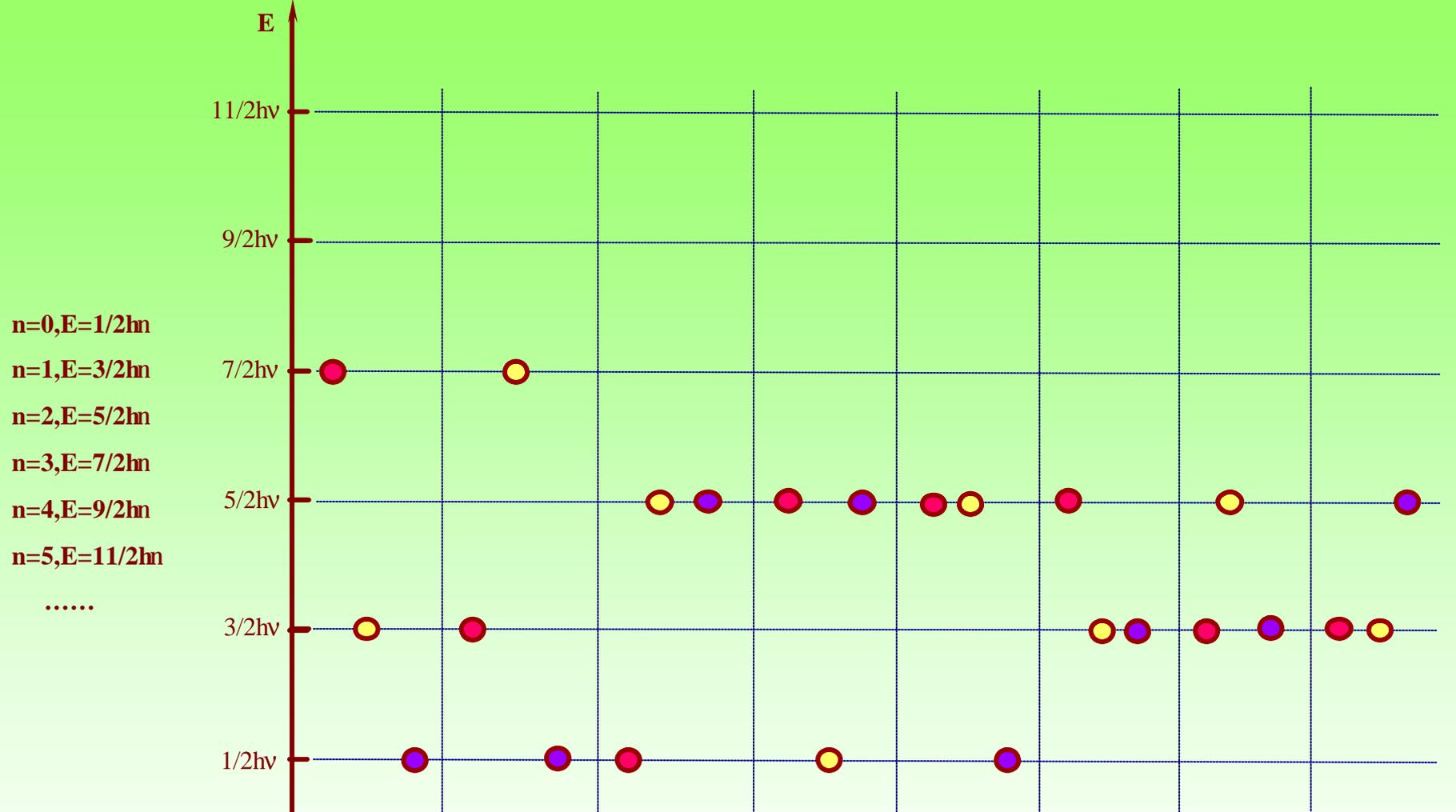
C: $n=1$

状态7

A: $n=1$

B: $n=0$

C: $n=3$



状态8	状态9	状态10	状态11	状态12	状态13	状态14	状态15
A: $n=3$	A: $n=1$	A: $n=0$	A: $n=2$	A: $n=2$	A: $n=2$	A: $n=1$	A: $n=1$
B: $n=1$	B: $n=3$	B: $n=2$	B: $n=0$	B: $n=2$	B: $n=1$	B: $n=2$	B: $n=1$
C: $n=0$	C: $n=0$	C: $n=2$	C: $n=2$	C: $n=0$	C: $n=1$	C: $n=1$	C: $n=2$

可以算出，与题给条件相适应的微观状态共有15种。

随着体系拥有的粒子数的增多和总能量的增加，每一宏观状态所对应的微观状态数急剧增加。以上题为例，当粒子增至5个，体系总能量增至 $15/2h\nu$ 时，与此要求相对应的微观状态便增至126种。

而热力学上的宏观体系大约拥有 10^{23} 个分子，故一个体系的平衡态，即宏观状态，具有几乎数不清的相应微观运动状态

二．粒子运动状态的描述

体系的微观状态是组成体系全部粒子所具有的运动状态之总合，因而在讨论体系的运动状态时必定会涉及粒子的运动状态。

首先考虑由单原子分子组成的理想气体体系。体系中的粒子相互之间没有作用力，每个分子的运动状态不受其它分子的影响，故每个粒子的运动状态就是分子的量子态。

如果不考虑分子中电子和原子核的运动，单原子分子的运动可以用3个平动量子数 n_x, n_y, n_z 来描述。所以单原子分子有3个自由度。

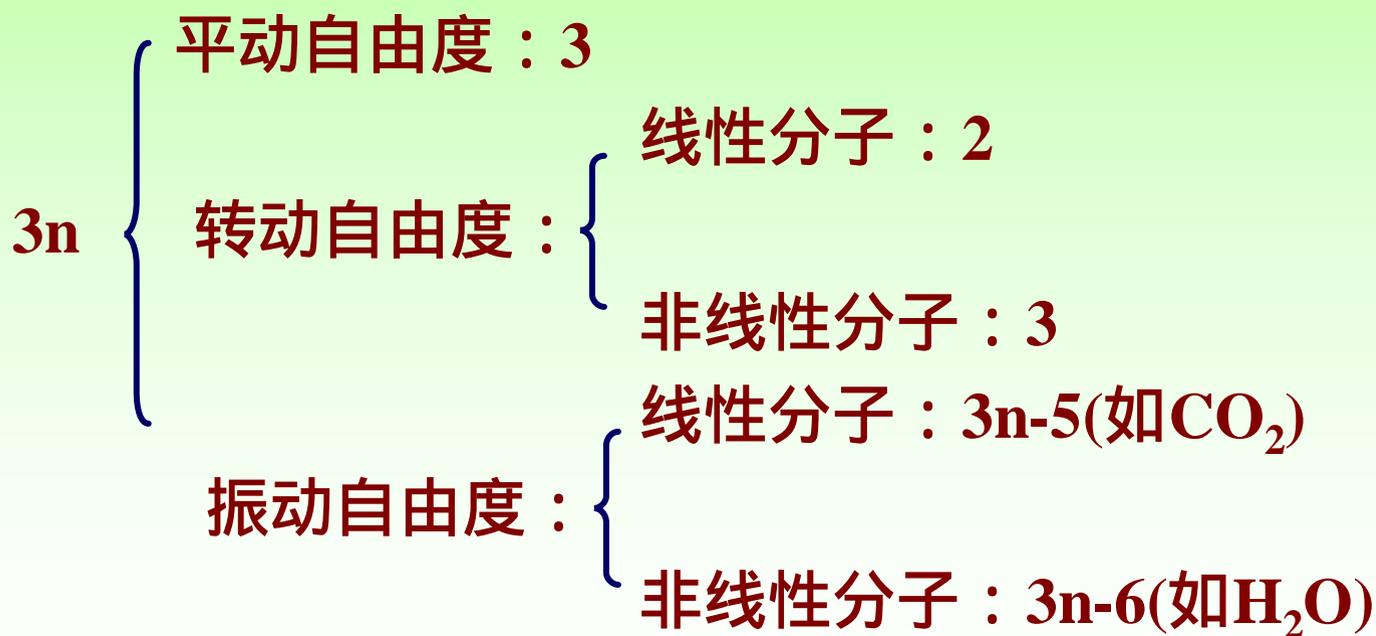
分子中含有 n 个原子，分子的运动自由度为：
$$f=3n.$$

若要全面的描述粒子的运动，还要考虑电子运动和核运动。因而一个分子的微观运动包括：

核运动、
电子运动、
平动、
转动、
振动。

这些运动形态可以近似的认为相互独立，互不干扰，分子每种运动的具体状态由分子在此运动状态上所处的量子数所决定。为了全面的描述分子的微观状态，需要一套量子数，每套量子数均代表分子的一种微观运动状态。

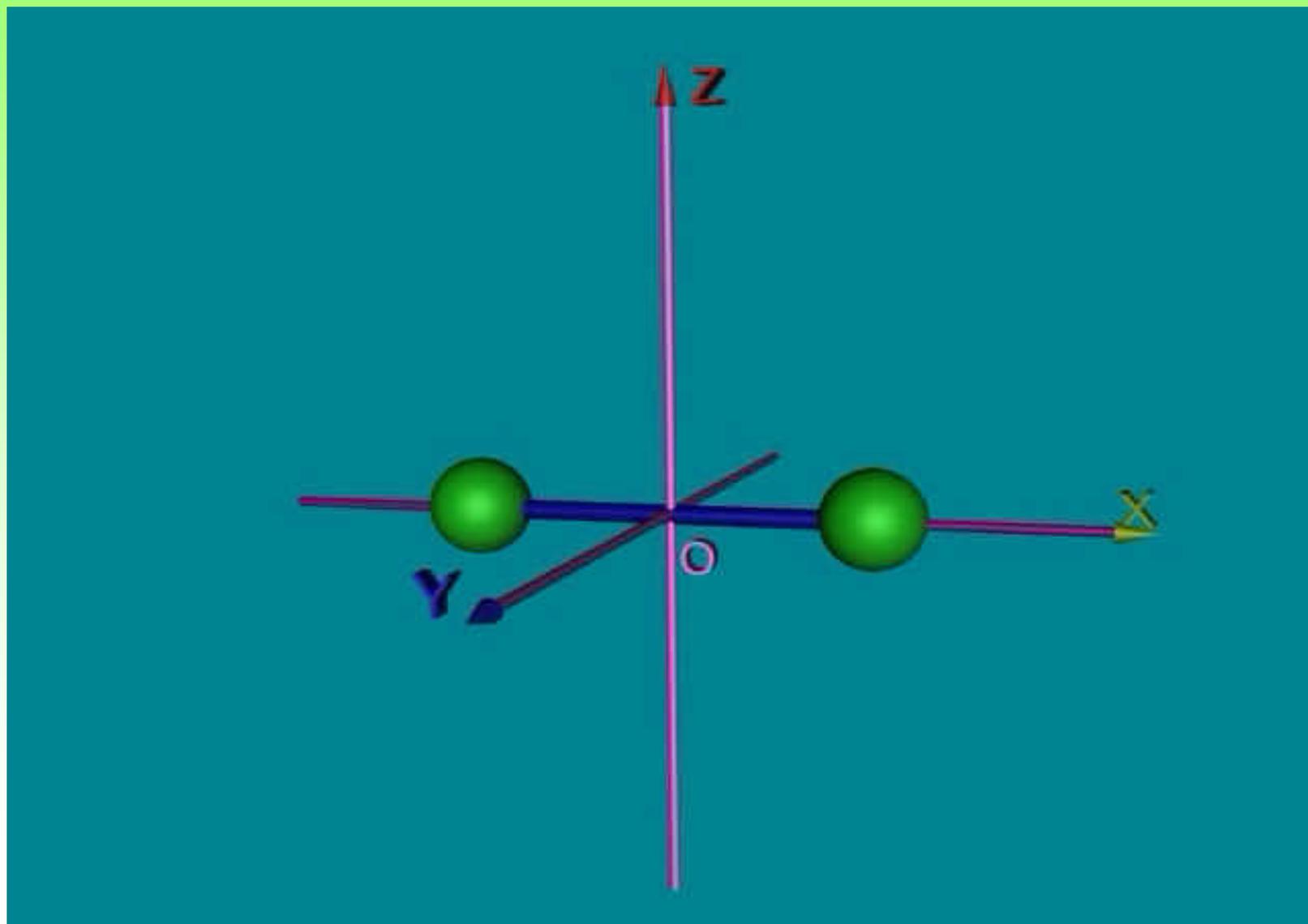
一般而言，若分子中含有 n 个原子，当不考虑其电子运动和核运动时，需要 $3n$ 个独立变量即 $3n$ 个自由度来描述分子的运动状态。这 $3n$ 个自由度包括平动自由度、转动自由度和振动自由度。三种自由度的分配为：分子的平动、转动、振动运动状态分别由平动量子数、转动量子数及振动量子数所确定。



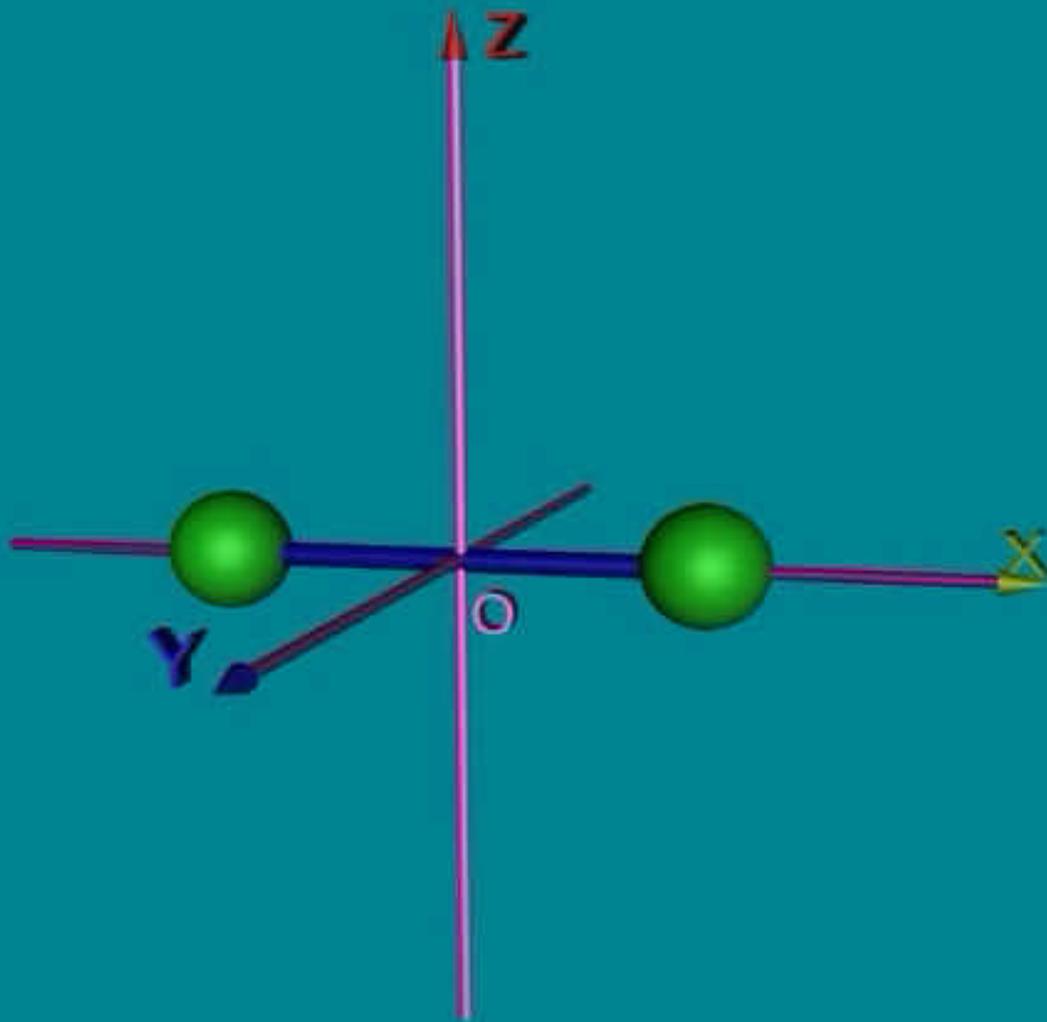
平动：分子质心在空间的运动



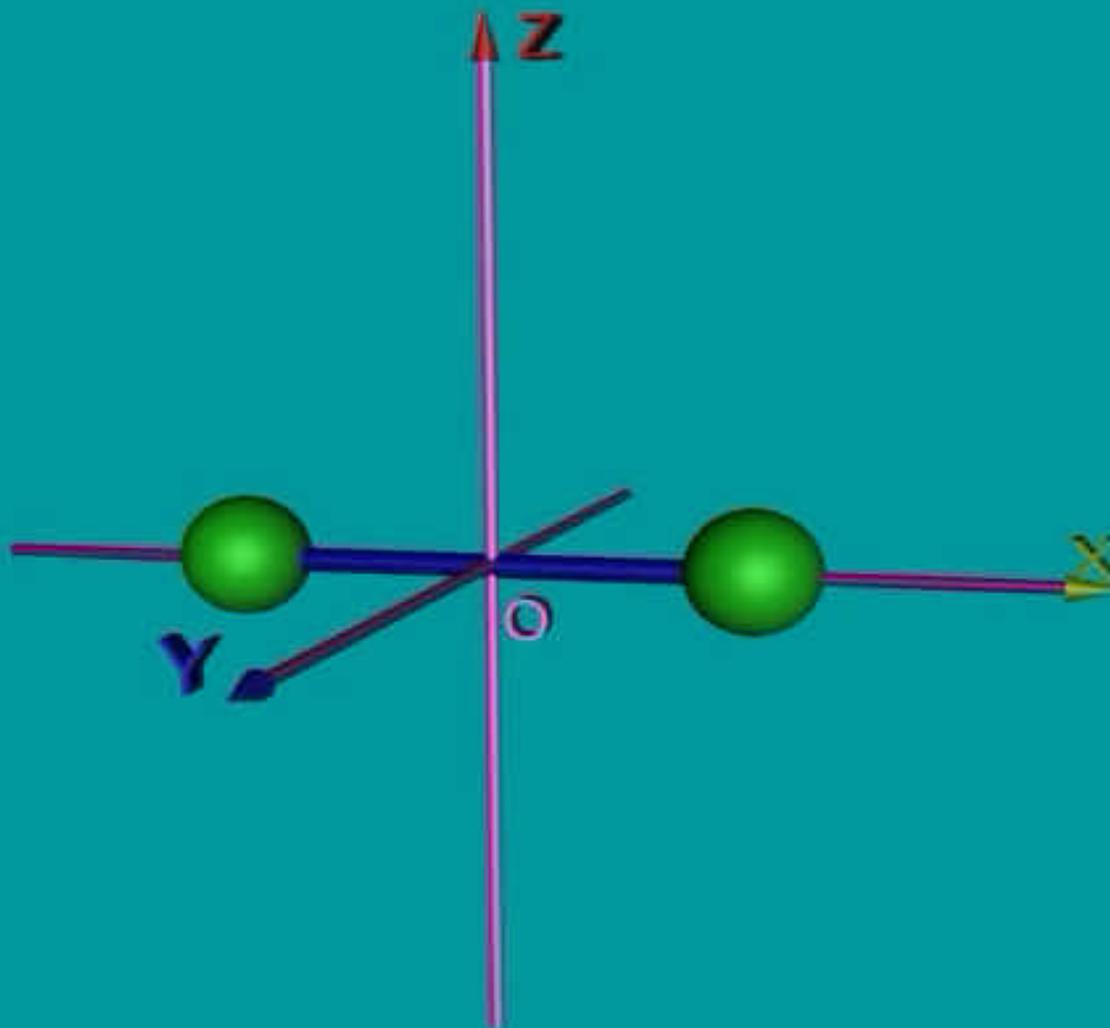
转动：双原子分子绕Z轴的转动



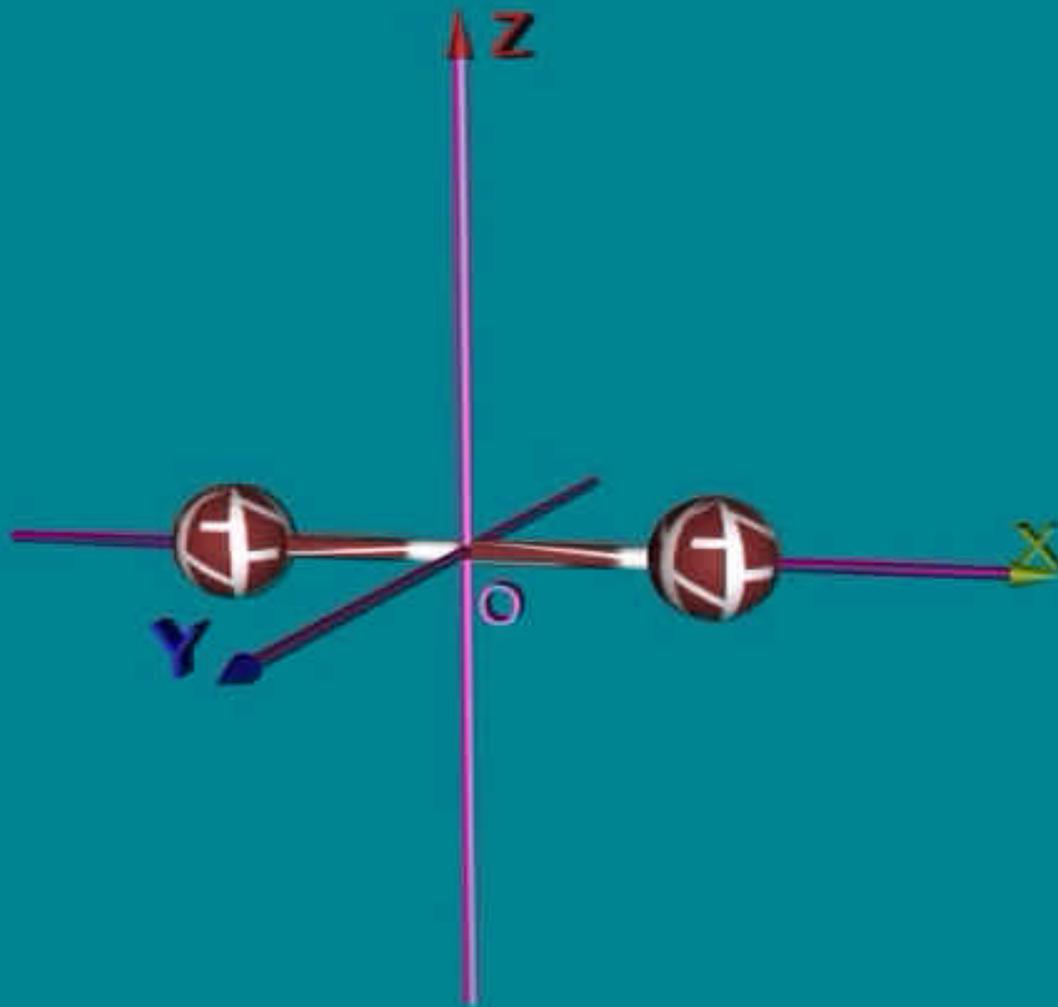
转动：双原子分子绕Y轴的转动



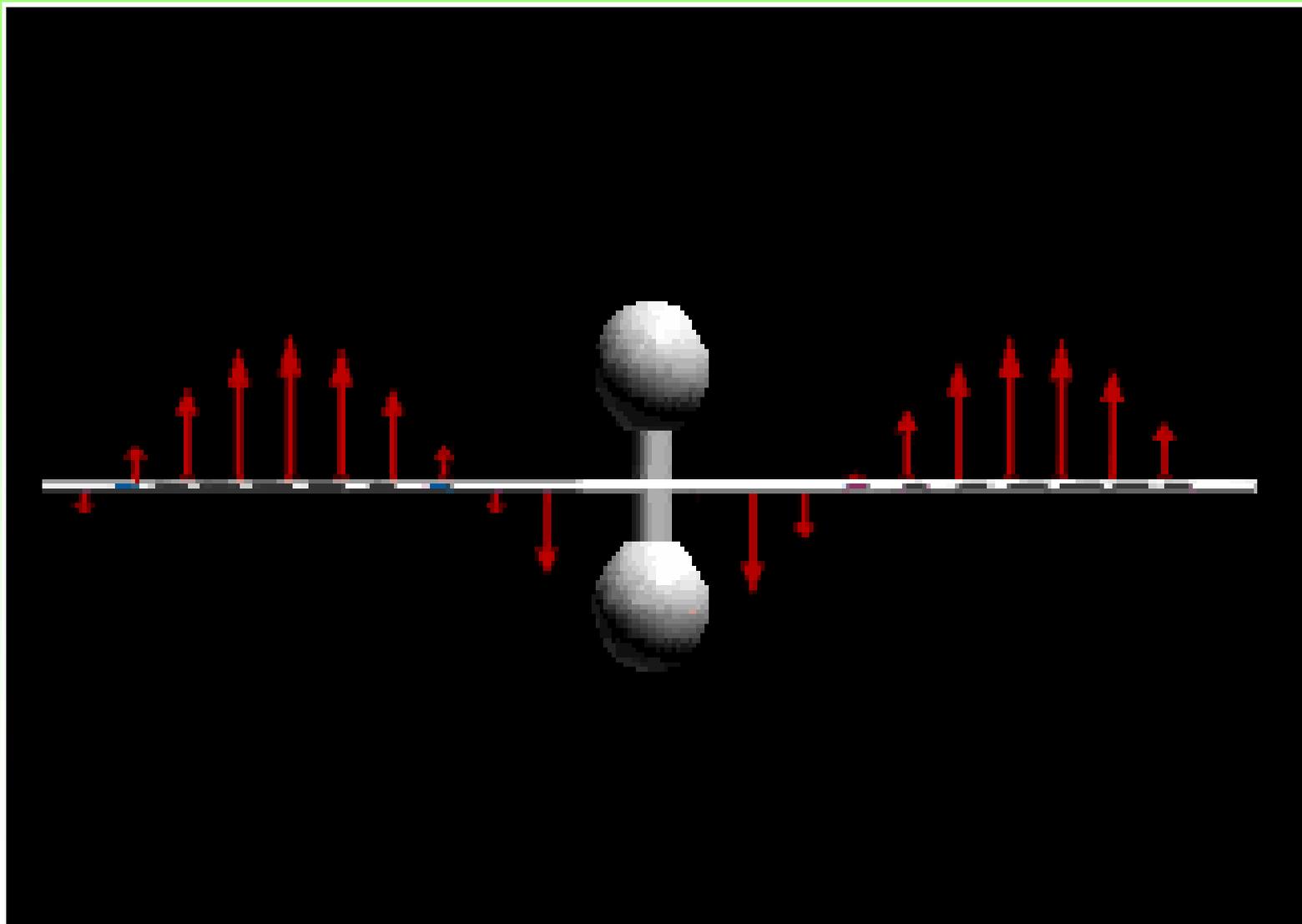
转动：双原子分子的转动



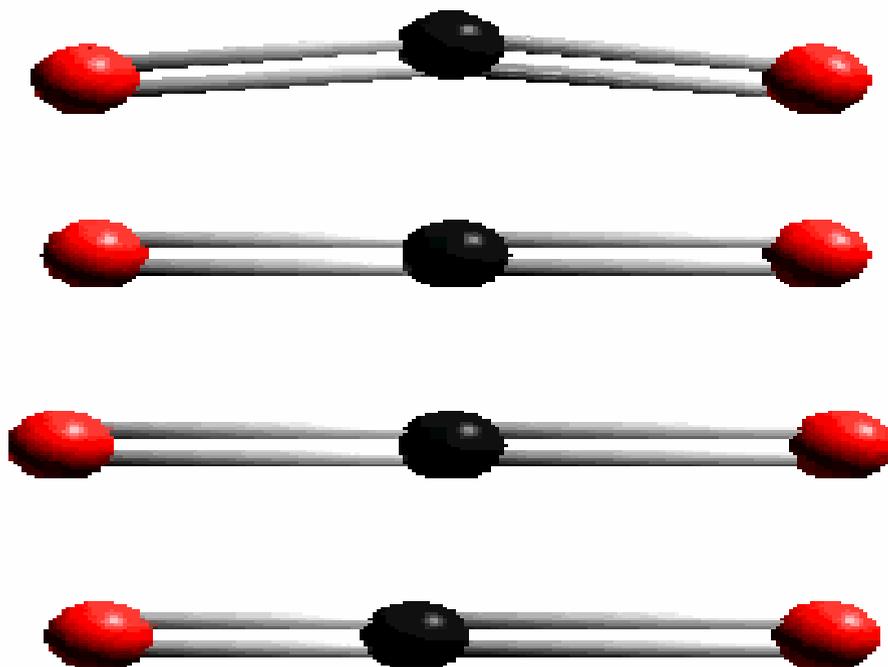
转动：双原子分子绕X轴的转动



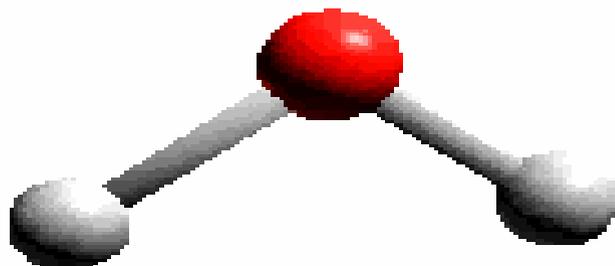
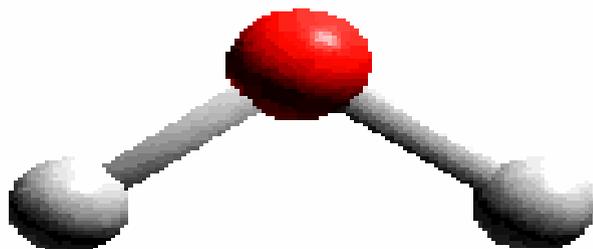
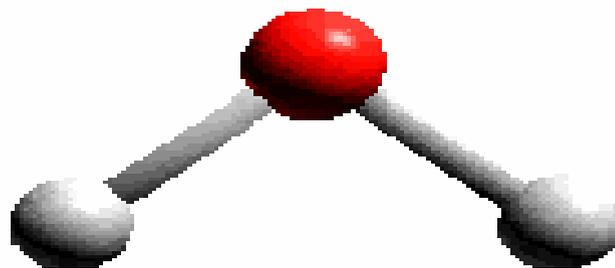
振动：双原子分子的振动



CO₂的4种振动模式



H_2O
的
3种
振动
模式



按照量子力学的观点，体系中分子各运动自由度的能量都是量子化的。但在一定条件下，某些运动形态的能级非常密集，这时，可以用经典力学来描述此类运动，如分子的平动、转动及分子间的作用势能等。

建立在经典力学之上的经典统计力学对于能级间距较大的振动运动电子运动和核运动是不适用的，但对于能级密集的平动、转动等运动形态的描述则是成功的。

特别对于粒子间有相互作用势能的体系，目前还须求助于经典统计力学来处理与分子作用势能有关的问题。

经典统计力学中常用广义空间坐标和广义运动坐标来描述粒子和体系的运动状态。

以单原子分子体系为例，采用3个空间坐标描述分子在空间的位置，采用3个运动坐标描述分子在空间3个方向上的运动状态。在选用运动坐标时可以采用速度坐标，用以描述粒子在空间3个坐标方向上得分速度，也可以采用动量坐标，用以描述粒子在空间3个坐标方向上的分动量。

在统计力学中，通常采用：

广义空间坐标描述粒子在空间的位置；
动量坐标描述粒子的运动状态；

用空间坐标和动量坐标描述粒子的微观状态在统计力学中有其特殊的优点，这种坐标系统在进行坐标变换时，坐标变换的雅可比行列式常等于1，因而使用起来比较方便。

这种广义空间坐标 - 广义动量坐标所组成的抽象空间也称为相宇。

粒子运动状态的描述

量子力学: 粒子的量子态

经典力学: 相空间, 即m-相宇

m-相宇:

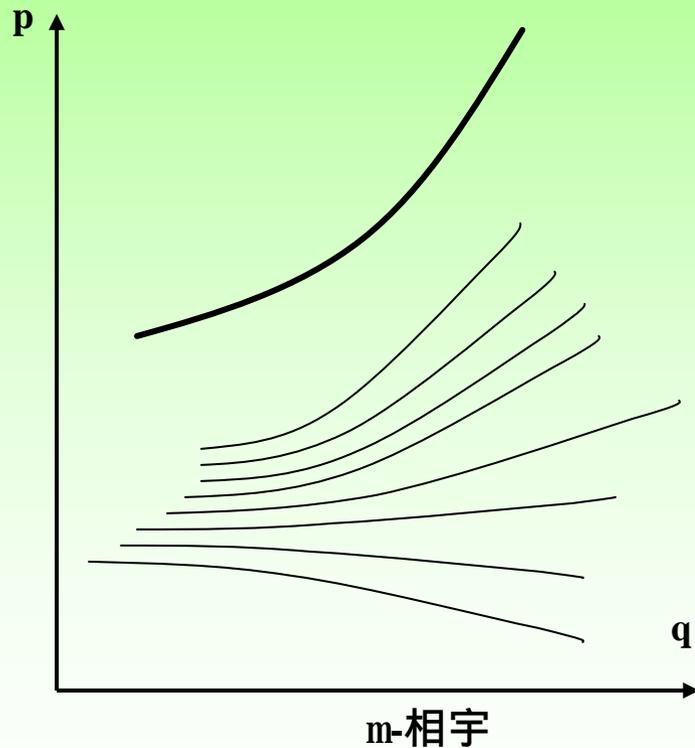
n原子分子: 自由度 $f=3n$.

由 f 个空间坐标和 f 个动量坐标组成的抽象空间即为m-相宇.

相点: 表示粒子的微观运动状态

曲线: 粒子运动的轨迹

一簇曲线: 体系的运动轨迹



三. 统计热力学的基本假设：

体系的热力学函数是相应微观性质的统计平均值：

$$A(\text{热力学}) = \sum_i P_i A_i$$

为微观状态几率分布函数

统计力学的基本假定：

V、N 恒定的体系：

$$P = P(E)$$

$$P = P(E)$$

物理意义：微观状态出现的几率P只是能量的函数。

对于孤立体系，因V、N、E均恒定，故每个微观运动出现的几率相等，简称**等几率原理**。

系 综 理 论

- 统计热力学的基本原理是：
- 宏观体系的性质是微观性质的**综合体现**
- 体系的热力学量等于其微观量的**统计平均**

- 宏观量与微观量的关系为：
- 热力学量= \langle 微观量 \rangle
- $= \sum P_i A_i$ (对量子态加合)
- $= \int \rho A dW$ (对相空间积分)

- 由微观量求取宏观量的基本手段:

系综理论

- 统计系综：
 - 大量宏观上完全相同的体系的抽象集合.
- 系综中体系的微观状态各不相同
- 系综的体系具有所有可达的微观运动状态
- 系综平均值 = $\langle \text{体系微观量} \rangle$
- 其结果即为体系的热力学量.

正则系综理论

一.统计系综基本概念：

统计系综中存在各种不同的系综。
常见的有三种：

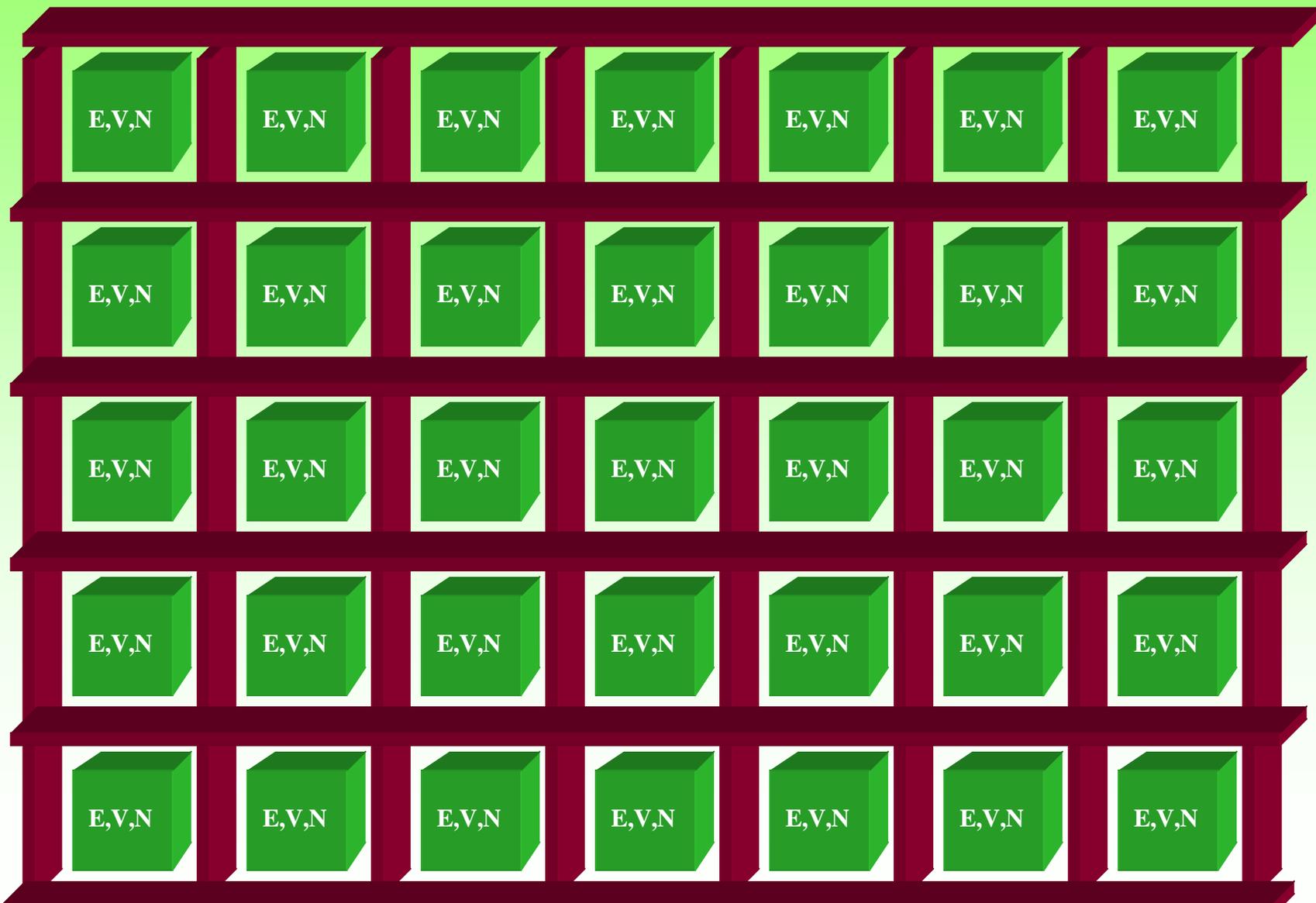
微正则系综： 孤立体系的集合

正则系综： 封闭体系的集合

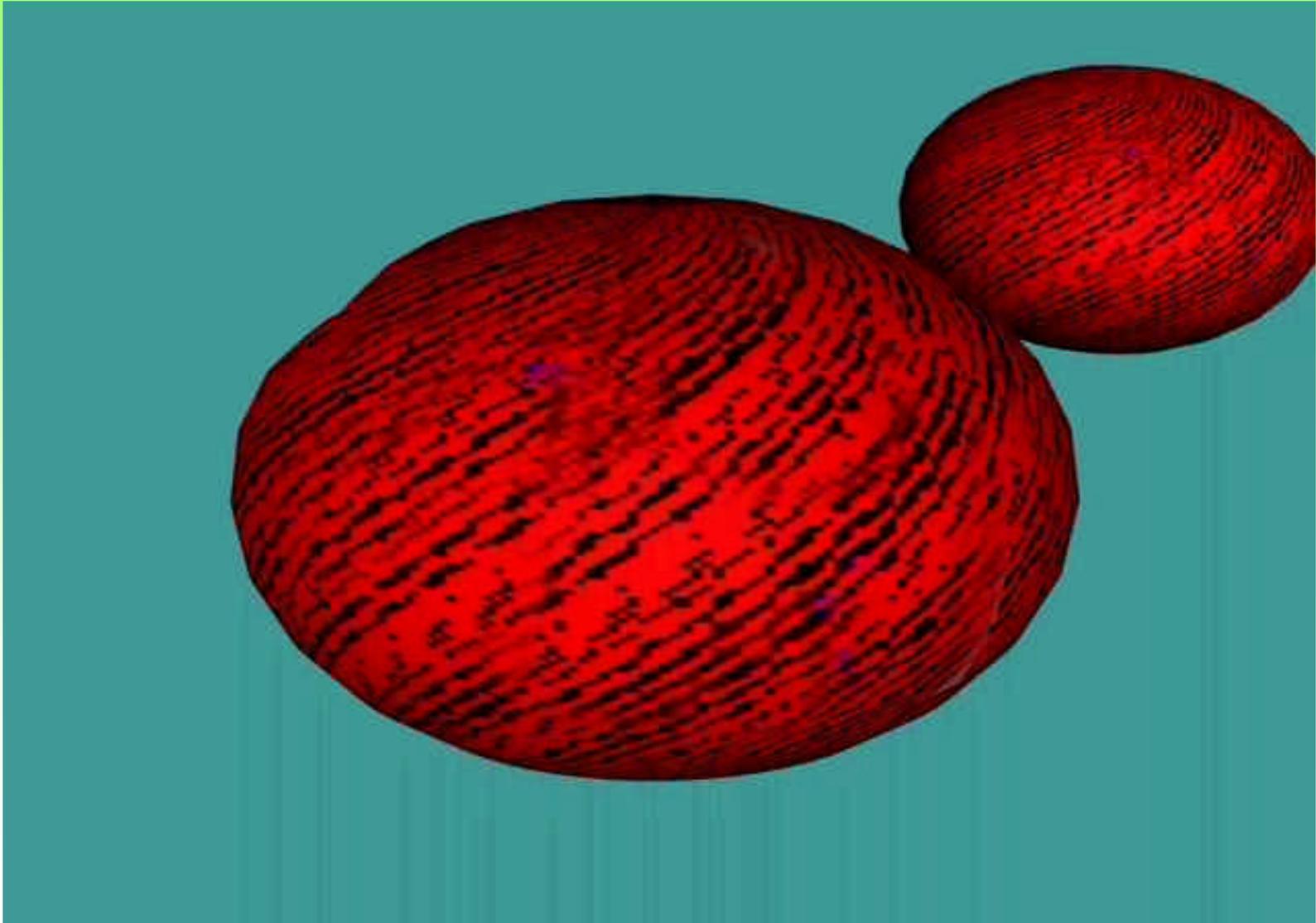
巨正则系综： 开放体系的集合

微正则系综：无数宏观上完全相似的体系的集合，体系与环境之间没有物质和能量的交换

刚性绝热壁

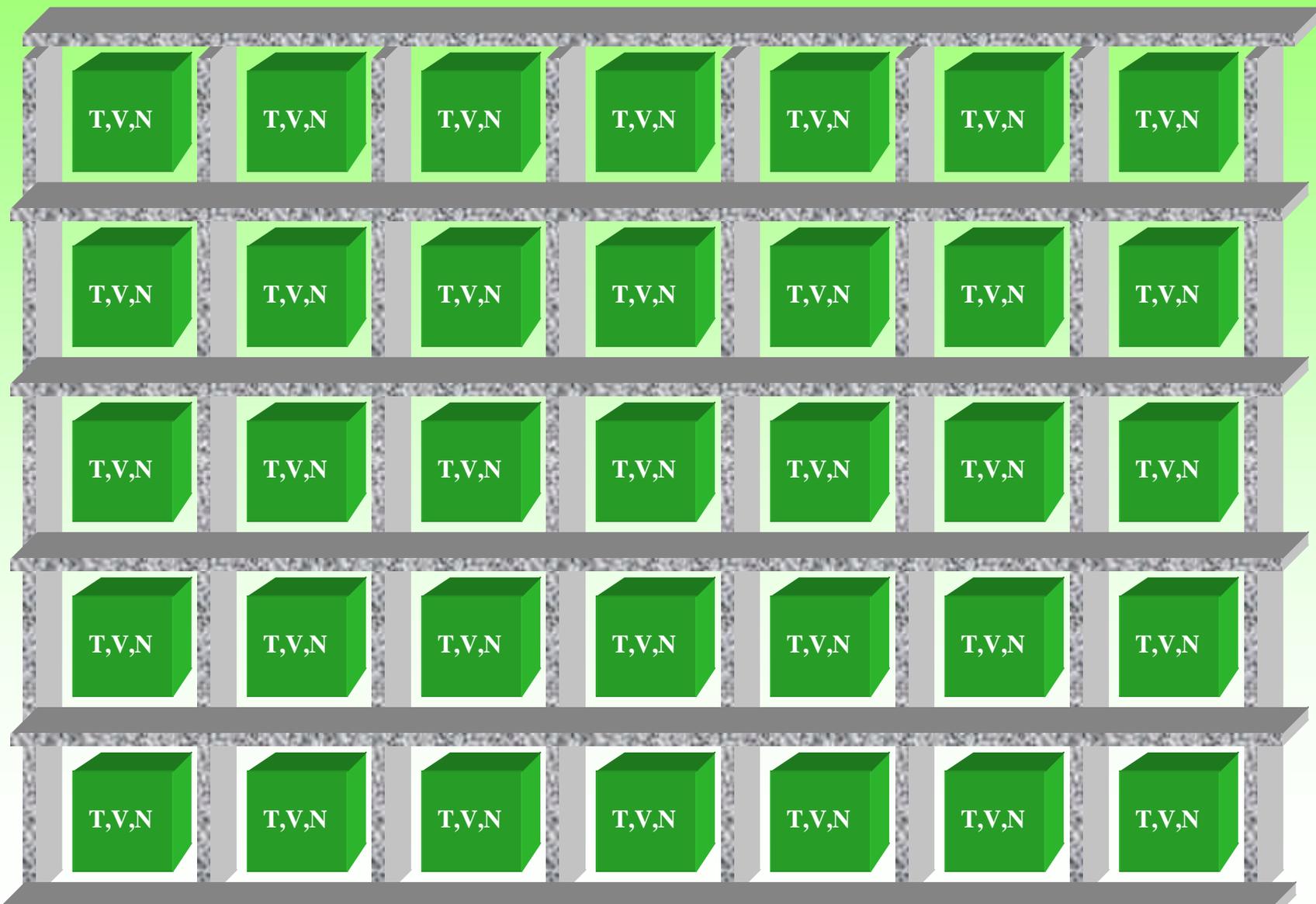






正则系综：无数宏观上完全相似的体系的集合，体系与环境只有热量的交换，没有功和物质的交换。

刚性导热壁



环境

新

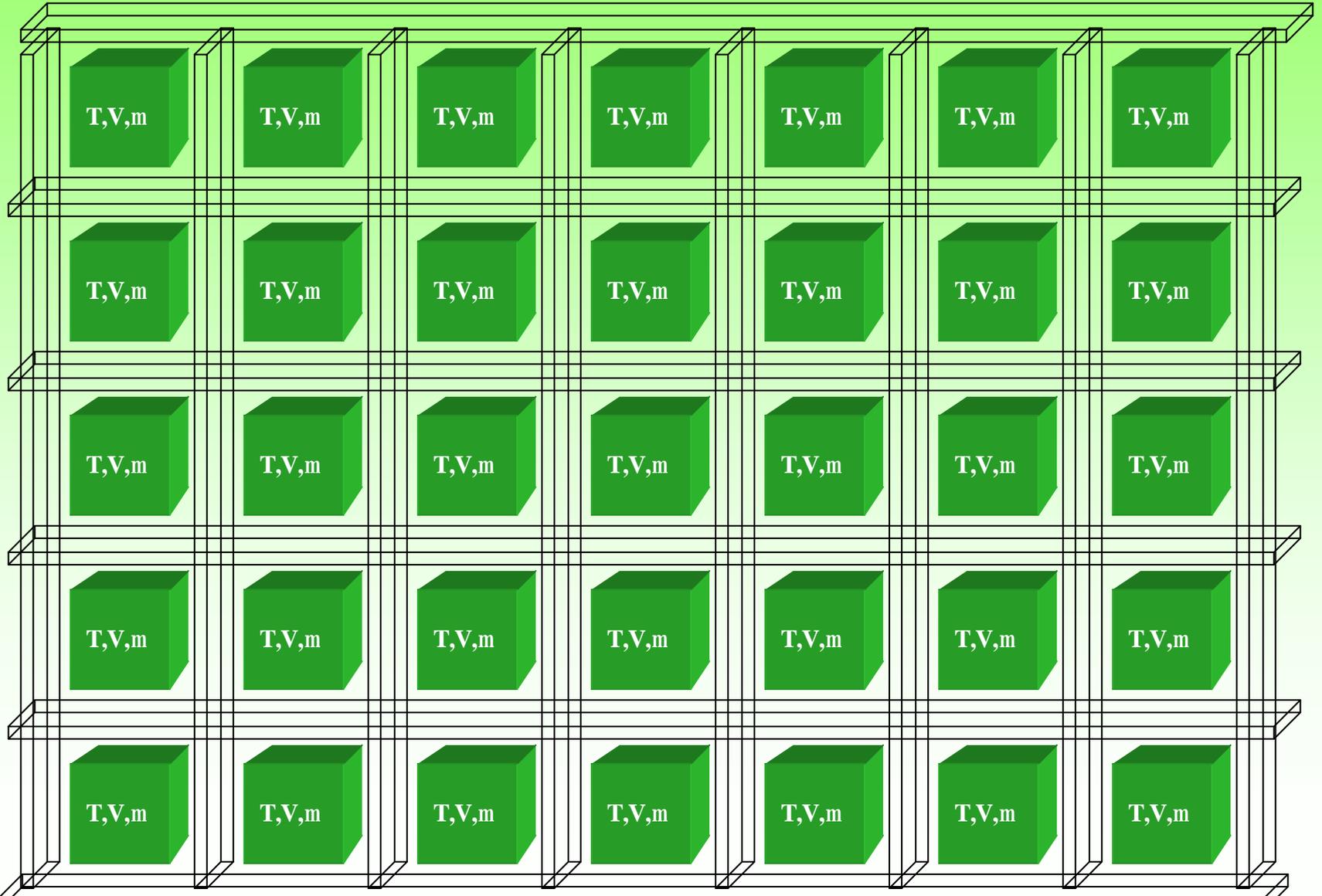
新





巨正则系综：无数宏观上完全相似的体系的集合，体系与环境之间既有物质也有能量的交换

铁丝网



环境

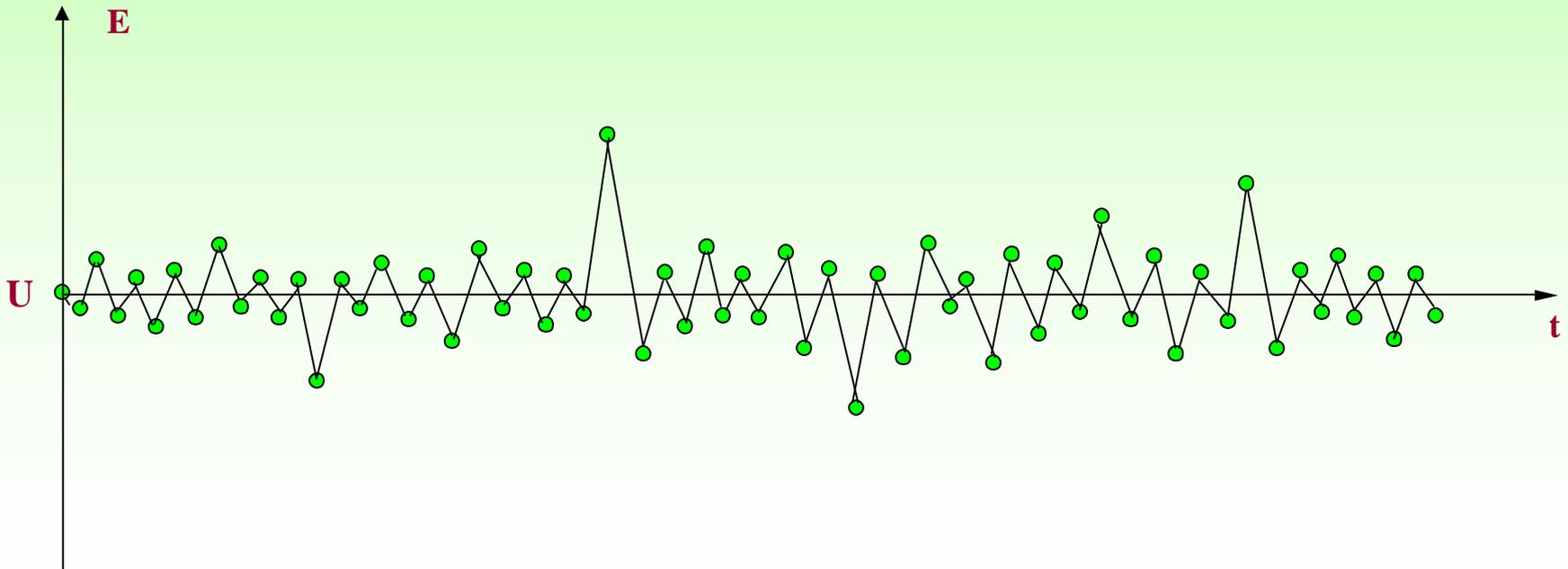
新

新



- 微正则系综(micro canonical ensemble)
- 正则系综(canonical ensemble)
- 巨正则系综(grand canonical ensemble)
- 处理宏观体系所得到的结果是相同的。
- **三种统计系综是等效的**
- 最常采用的是：**正则系综**
- 正则系综的体系：
 - 宏观上完全相同；
 - 微观运动状态各不相同；
 - 包括了所有可达的微观运动状态。

- 正则系综的体系之间已达热平衡.
- 由于热交换的不均匀性, 正则系综中体系的能量有所不同.
- 体系具有的能量在平均能量值上下波动.
- 这种波动称为能量的**涨落**(fluctuation).



- 统计热力学是微观与宏观之间的桥梁.
- 其基本任务是由物质的**微观性质**求出体系的**宏观热力学量**.
- 量子力学 \textcircled{R} 微观态的能级(E_i, g_i)
- 系综理论 \textcircled{R} 微观态出现的几率(P_i)
- 求统计平均值: $\langle E_i \rangle = \sum P_i E_i = U$

$$U(\text{特性函数}) \textcircled{R} F \left\{ \begin{array}{l} S \\ H \\ G \\ C_V \dots \end{array} \right.$$

- 体系宏观热力学量是体系微观状态相应热力学量的时间平均值, 即:
- **热力学量 = 时间平均值**
- 统计系综的数目足够大, 系综里的体系将具有所有不同的可能达到的微观运动状态.
- 系综理论的基本假设是:
- **系综平均值 = 时间平均值**
- 统计系综的平均值即为体系的热力学量.

正则系综的配分函数

由等几率原理，正则系综中体系量子态出现的几率只是量子态能量的函数：

$$P_i = P_i(E_i) \quad (1)$$

考虑系综中的任意两个体系 α 与 β ，分别处于两不同量子态，相应能量为 E_1 与 E_2 ，两微观态出现的几率分别为 $P(E_1)$ ， $P(E_2)$ 。因正则系综里：体系已达热平衡，此时热交换项的能量可以忽略不计，各个体系可视为相互独立。

设体系 α 量子态能量为 E_1 ，体系 β 量子态能量为 E_2 ，两者同时出现的几率为两者几率的乘积：

$$P_1(E_1) \cdot P_2(E_2) \quad (2)$$

若将两体系视为一个耦合体系，则耦合体系的能量为 $E_1 + E_2$ ，由等几率原理，其耦合体系出现的几率也只是能量的函数：

$$P(E_1 + E_2) \quad (3)$$

两种不同表述是对同一事件，故有：

$$P_1(E_1) \cdot P_2(E_2) = P(E_1+E_2) \quad (4)$$

对 E_1 求导： $P_1'(E_1) \cdot P_2(E_2) = P'(E_1+E_2)$

对 E_2 求导： $P_1(E_1) \cdot P_2'(E_2) = P'(E_1+E_2)$

对于右边的耦合体系，不论对 E_1 求导还是对 E_2 求导，均是对耦合体系的总能量求导，故结果应该是一样的：

$$P_1'(E_1) \cdot P_2(E_2) = P_1(E_1) \cdot P_2'(E_2) \quad (5)$$

$$\frac{1}{P_1(E_1)} \frac{dP_1(E_1)}{dE_1} = \frac{1}{P_2(E_2)} \frac{dP_2(E_2)}{dE_2} = -b$$

$$\frac{dP_1(E_1)}{P_1(E_1)} = d \ln[P_1(E_1)] = -b dE_1$$

解以上微分方程：

$$\ln[P_1(E_1)] = -bE_1 - C'$$

$$P_1(E_1) = e^{-C' - bE_1}$$

一般而言：

$$P(E) = e^{-C - bE} \quad (6)$$

C为积分常数，由几率归一化条件求得。

几率归一化条件：

因为体系在任何时间均一定会处于某一微观运动状态，所以，体系的所有可达微观运动状态出现的几率之和应等于100%。即：

$$\sum_i P_i = 1 \quad (7)$$

$$P_i(E_i) = \frac{e^{-C - E_i}}{\sum_i e^{-C - E_i}} = 1$$

$$e^C = \sum_i e^{-E_i} \quad (8)$$

$$\text{令: } Q = e^C = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (9)$$

Q : 体系的正则配分函数

$e^{-E_i/kT}$: i 量子态的玻尔兹曼因子

Q : 体系所有量子态的Boltzmann因子之和.

可以证明:

$$\frac{1}{Q} = 1/kT \quad (10)$$

k : 统计热力学中的温标, 代入 Q 的表达式:

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (11)$$

Q 是统计热力学中最重要的函数。其物理意义是正则系综中的体系所有可达微观运动状态出现几率之和。

i 量子态出现的几率为：

$$P(E_i) = e^{-C - b E_i} = \frac{1}{Q} e^{-b E_i}$$

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i / kT}}{\sum_i e^{-E_i / kT}} \quad (12)$$

波尔兹曼因子 $e^{-E_i/kT}$ 的物理含义：

波尔兹曼因子表示此量子态出现的热力学几率

波尔兹曼因子归一化之后即为此量子态出现的数学几率。由其表达式：

$$e^{-E_i/kT}$$

在一定温度下，微观运动状态出现的几率与能级有关，能级愈高，出现的几率愈小。

二 . 正则系综热力学函数表达式 :

$$\begin{aligned} U : \quad U &= \sum_i E_i = \sum_i P_i E_i \\ &= \sum_i E_i (1/Q) e^{-E_i/kT} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{另求 : } kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} &= kT^2 (1/Q) \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_i e^{-E_i/kT} \right] \right)_{N,V} \\ &= kT^2 (1/Q) \sum_i e^{-E_i/kT} (-E_i/k) (-1/T^2) \\ &= \left(\sum_i E_i / Q \right) e^{-E_i/kT} \end{aligned} \quad (14)$$

比较(1)式和(2)式:

$$U = kT^2 \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right]_{N,V} \quad (15)$$

(3)式即为内能的统计力学表达式.

$$F : \quad \text{令 } F = -kT \ln Q \quad (16)$$

$$= -kT^2 \left(\frac{\partial (F/kT)}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$= -kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} (-kT \ln Q / kT) \right)_{N,V}$$

$$= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$= U \quad (17)$$

$$dF_{\text{热}} = -SdT - pdV$$

$$= -kT^2 \left(\frac{\partial (F_{\text{热}}/kT)}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$= -kT^2 \left[(F_{\text{热}}/k) \left(-1/T^2 \right) + (1/kT) \left(\frac{\partial F_{\text{热}}}{\partial T} \right) \right]$$

$$= F_{\text{热}} + TS \quad \frac{\partial F_{\text{热}}}{\partial T} = -S$$

$$= U \quad (18)$$

比较(5)式与(6)式, 有:

$$\left[\frac{\partial(F - F_{\text{热}})/kT}{\partial T} \right]_{V,N} = 0 \quad (19)$$

上式说明 F 与 $F_{\text{热}}$ 之间最多只相差一个常数, 若能选择适当的参考点和适当的参考点函数值, 可使常数为零.

考虑正则系综中体系处于某激发态能级量子态的几率和基态能级量子态之几率比:

$$P_i(E_i) / P_0(E_0) = e^{-(E_i - E_0)/kT}$$

当体系温度趋近于绝对零度时, 有:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} e^{-(E_i - E_0)/kT} \rightarrow e^{-\infty} = 0$$

$$\begin{aligned} Q(0K) &= e^{-E_i/kT} = g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT} + g_2 e^{-E_2/kT} + \dots \\ &= g_0 e^{-E_0/kT} (1 + \sum_{i=1,2,\dots} g_i/g_0 e^{-(E_i - E_0)/kT}) \\ &= g_0 e^{-E_0/kT} \end{aligned} \quad (20)$$

F函数在0K时的值为：

$$F(0K) = -kT \ln(g_0 e^{-E_0/kT}) = E_0 - T \cdot k \ln g_0$$

$$\text{令：} \quad S(0K) = k \ln g_0 \quad (21)$$

于是有：

$$F(0K) = E_0 - TS_0 \quad (22)$$

$$F(0K) = F_{\text{热}}(0K)$$

$$F = F_{\text{热}} \quad (23)$$

对于完美晶体：

基态能级的简并度 $g_0 = 1$

$$S(0K) = k \ln g_0 = 0 \quad (24)$$

(24)式说明(21)式对0K时物质熵的规定值是合理的。

S:

$$S = (U - F)/T$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \quad (25)$$

在 $T = 0K$ 时，有：

$$\begin{aligned} S &= kT \left[\frac{\partial}{\partial T} \ln(g_0 e^{-E_0/kT}) \right]_{N,V} + k \ln(g_0 e^{-E_0/kT}) \\ &= kT \frac{\partial}{\partial T} (-E_0/kT) + k \ln g_0 - k(E_0/kT) \\ &= kT(E_0/k)(1/T^2) + k \ln g_0 - E_0/T \\ &= k \ln g_0 \end{aligned}$$

此结果与前面对熵值的规定是相吻合的。

p :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad F = -kT \ln Q$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (26)$$

H :

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ &= kT^2(\partial \ln Q / \partial T)_{N,V} + kTV(\partial \ln Q / \partial V)_{T,N} \\ H &= kT[(\partial \ln Q / \partial \ln T)_{N,V} + (\partial \ln Q / \partial \ln V)_{T,N}] \end{aligned} \quad (27)$$

G :

$$\begin{aligned} G &= F + pV \\ &= -kT \ln Q + kTV(\partial \ln Q / \partial V)_{T,N} \\ G &= kT(\partial \ln Q / \partial \ln V - \ln Q) \end{aligned} \quad (28)$$

正则系综的热力学函数与体系配分函数Q的关系式总结如下:

$$U = kT^2 \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right]_{N,V} \quad (15)$$

$$H = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right] \quad (27)$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \quad (25)$$

$$F = -kT \ln Q \quad (16)$$

$$G = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (28)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (26)$$

§ 3. 理想气体的统计理论

- 统计体系的分类：

可别粒子体系（定位体系，定域子体系）

不可别粒子体系（非定位体系，离域子体系）

近独立子体系(独立子体系)：理想气体

相依粒子体系：实际气体，溶液

$$U = \sum N_i \epsilon_i + V$$

V 为体系的分子作用势能的总和。

一.理想气体的配分函数及热力学公式：

理想气体为近独子系

$$\begin{aligned} E &= \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N \\ &= \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot \dots \cdot \epsilon_N \end{aligned}$$

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT} \quad (\text{j对体系量子态加和})$$

$$= \sum_j e^{-(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_i + \dots)/kT}$$

$$= \sum_j (e^{-\epsilon_{1,j}/kT} \cdot e^{-\epsilon_{2,j}/kT} \dots e^{-\epsilon_{i,j}/kT} \dots)$$

$$= \left(\sum_i e^{-\epsilon_{1,i}/kT} \right) \dots \left(\sum_i e^{-\epsilon_{N,i}/kT} \right) = q^N \quad (\text{i对分子量子态加和})$$

$$q \equiv \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

q: 分子配分函数

因为理想气体是不可别粒子的体系，由于分子的全同性，当两个分子的量子态发生变换时不产生新的态：

如：
$$\left. \begin{array}{l} r(a). \quad w(b) \\ r(b). \quad w(a) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{对可别粒子体系为两个不同量子态} \\ \text{对不可别粒子体系为同一量子态} \end{array}$$

又 理想气体的 $g_i \gg N_i$ ，即量子态数目大大大于粒子的数目。

一般情况下N个分子中没有量子态完全相同的粒子。

N个分子一般处于N个不同的量子态，故理想气体体系因分子量子态的交换而形成的不同微观状态数为N!个。

由于微观粒子的全同性，但这N!个量子态对理想气体体系只能计为1个微观运动状态。

理想气体的体系配分函数为：

$$Q = q^N / N! \quad (1)$$

$1/N!$ ：因分子全同性而带来的修正因子

$$\ln Q = \ln(q^N / N!)$$

$$= N \ln q - \ln(N!) \quad (\ln N! = N \ln N - N) : \text{斯特林公式}$$

$$= N \ln q - N \ln N + N$$

$$\ln Q = N \ln(eq/N) \quad (2)$$

将(2)式代入正则系综热力学函数表达式即得理想气体的热力学函数统计力学表达式。

U :

$$\begin{aligned}U &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\&= kT^2 \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \right) \ln (eq/N)^N \right]_{N,V} \\&= NkT^2 \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \right) \ln (eq/N) \right]_{N,V} \\&= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{N,V}\end{aligned}\tag{3}$$

F :

$$\begin{aligned}F &= -kT \ln Q \\&= -kT \ln (eq/N)^N \\&= -NkT \ln (eq/N)\end{aligned}\tag{4}$$

S :

$$\begin{aligned} S &= (U - F) / T \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln (eq/N) \end{aligned} \quad (5)$$

G :

$$\begin{aligned} G &= NkT \left[\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} - \ln (eq/N) \right] \\ &= - NkT \ln (eq/N) + pV \end{aligned} \quad (6)$$

p:

$$p = NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right]_{T,N} \quad (7)$$

理想气体热力学函数的表达式：

$$U = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{N,V}$$

$$F = - NkT \ln (eq/N)$$

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln (eq/N)$$

$$G = - NkT \ln (eq/N) + pV$$

$$p = NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right]_{T,N}$$

配分函数的物理意义:

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$
$$= \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

分子的某 i 量子态出现的几率:

$$P_i = e^{-\epsilon_i/kT} / \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} = e^{-\epsilon_i/kT} / q$$

对于宏观体系, 分子分布于 i 量子态的数目与此量子态出现的几率成正比:

$$N_i = P_i N = N e^{-\epsilon_i/kT} / q \quad (i \text{ 量子态的粒子数})$$
$$= N g_i e^{-\epsilon_i/kT} / q \quad (i \text{ 能级的粒子数})$$

g_i : i 能级的简并度, 即此能级具有的不同量子态的数量

由 q 可知道体系的粒子如何分布在各个能级上.

体系分布于*i*激发态与基态的分子数之比为:

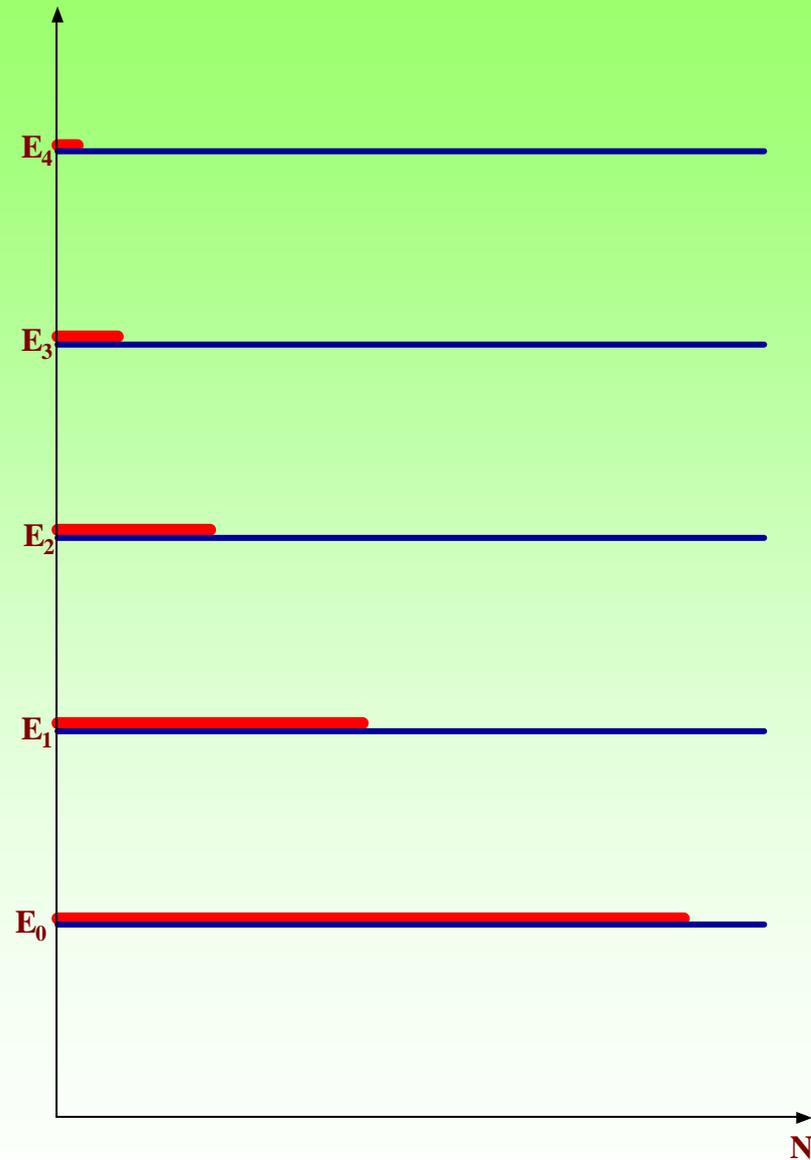
$$\begin{aligned} N_i/N_0 &= e^{-i/kT} / e^{-0/kT} \\ &= e^{-(i-0)/kT} \\ &= e^{-i/kT} \end{aligned}$$

$$i > 0; \quad kT > 0$$

$$N_i/N_0 < 1$$

在 $T > 0K$ 的温度条件下, 分配到激发态的粒子数小于基态粒子数.

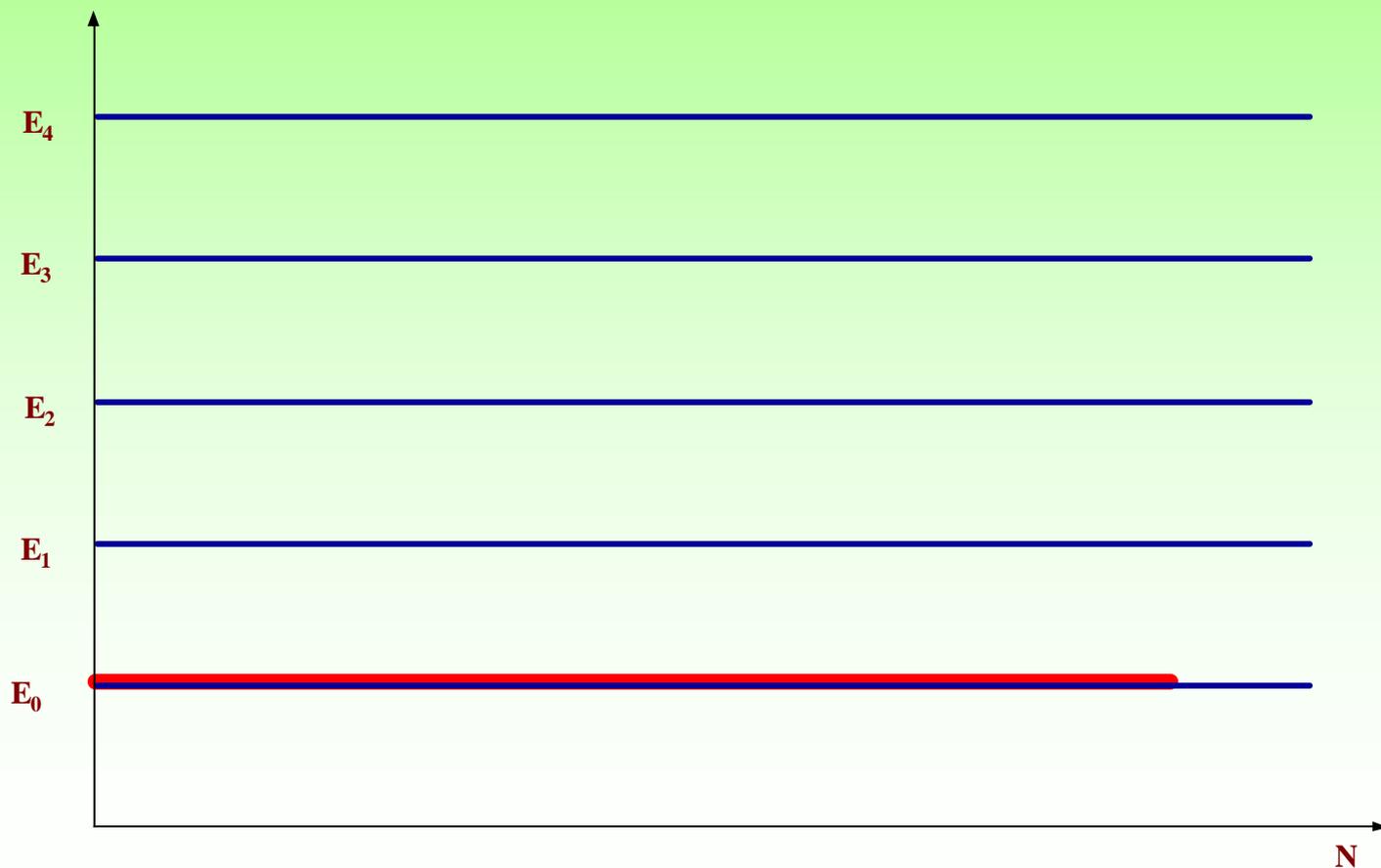
一般高能级的粒子数按指数减少.



讨论:

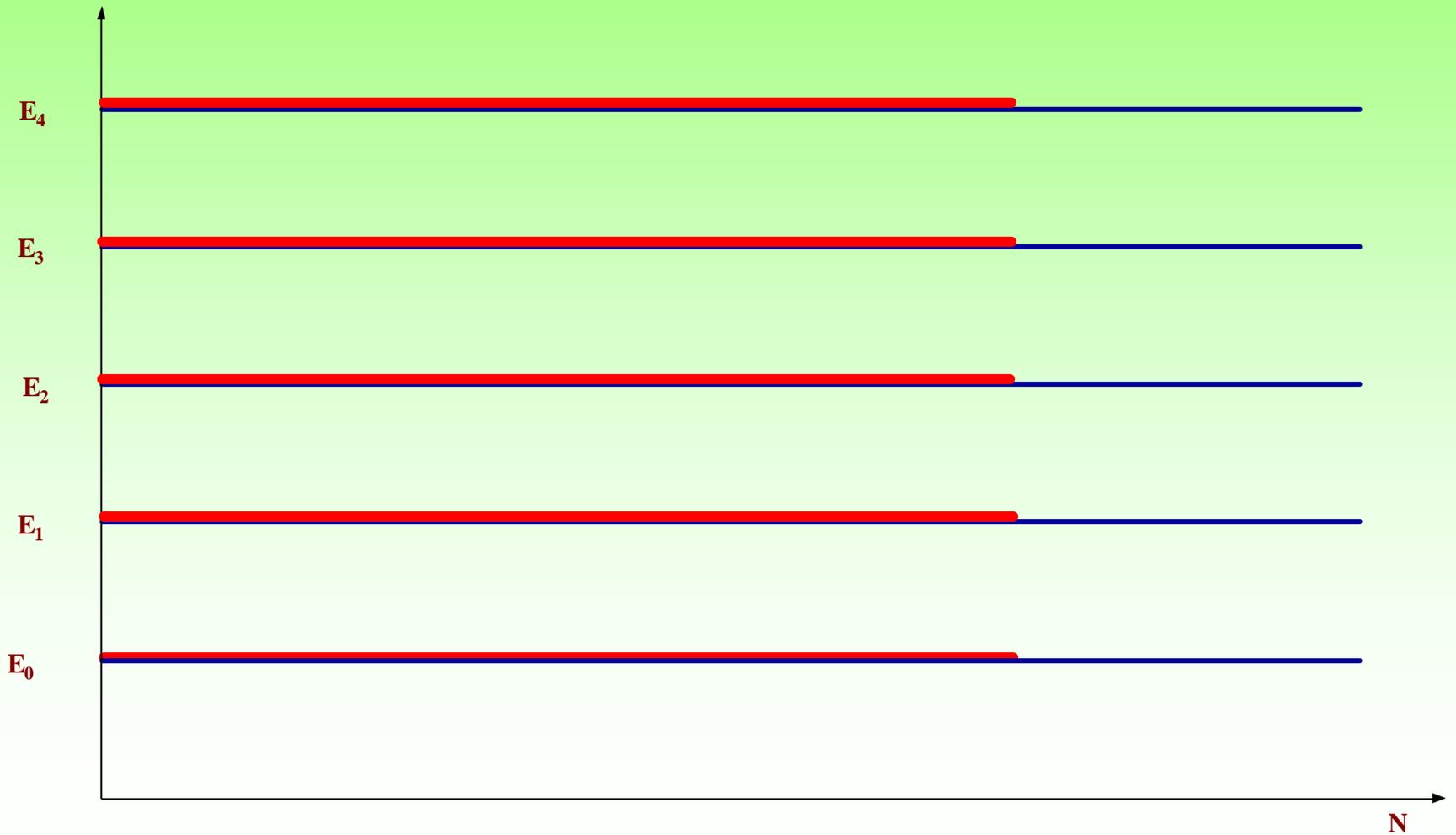
(i) $T \rightarrow 0K$ 时, 分子全处于基态, 激发态的粒子数为零。

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \frac{N_i}{N_0} = \lim_{T \rightarrow 0K} e^{-\epsilon_i/kT} = e^{-\infty} = 0$$



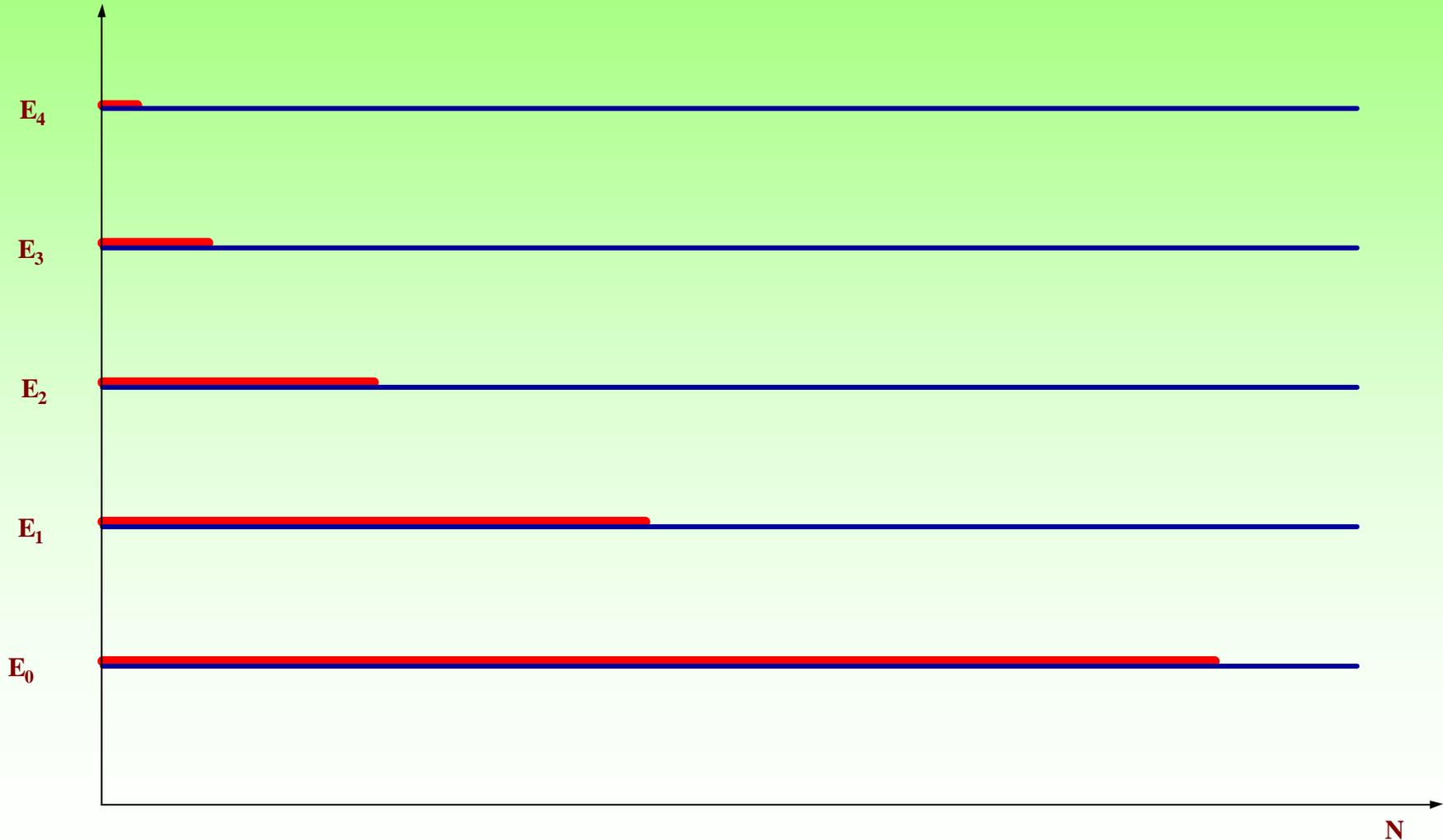
(ii) $T \rightarrow \infty$ 时，各能级量子态拥有的粒子数趋于同样多。

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N_0} = \lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\epsilon_i/kT} = e^0 = 1$$



(iii) 一般情况下：能级愈高，粒子数愈少。

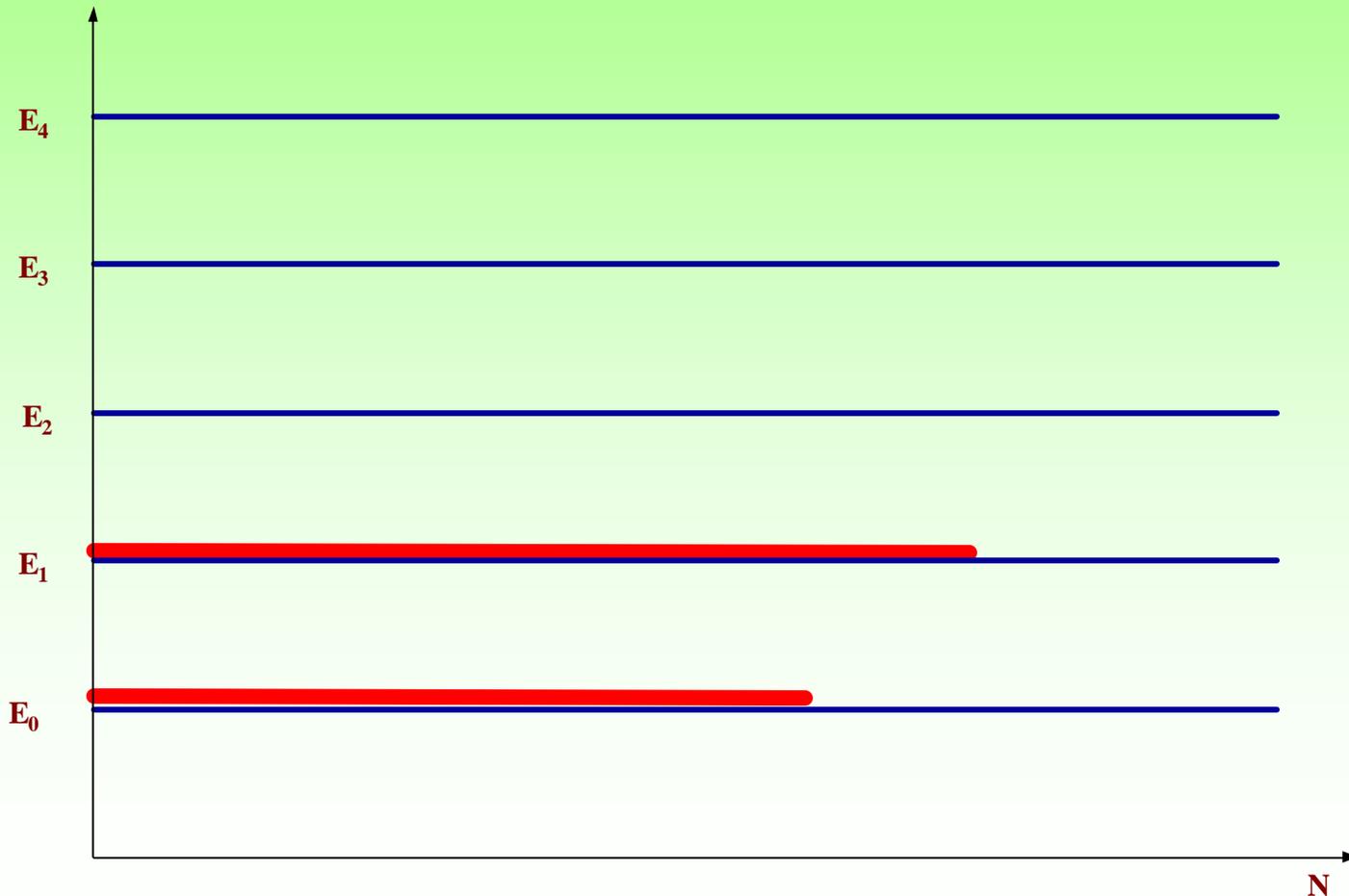
$$N_i/N_0 = g_i/g_0 \cdot e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT} < 1$$



(iii) $T < 0K$, 体系处于**负绝对温度系统**,形成**粒子数反转**。激发态粒子数多于基态能级粒子数:

$$N_i/N_0 = g_i/g_0 \cdot e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT} > 1 \quad (T < 0)$$

如激光系统为负绝对温度系统。



§ 4. Boltzmann分布律

自然界的微观粒子分为两大类：

玻色子(Bose particle): 不遵守保利不相容原理；

费米子(Fermi particle): 遵守保利不相容原理。

一、Bose-Einstein统计：

Bose子：一个量子态可容纳多个粒子。

宏观体系的热力学平衡态拥有数目极其巨大的微观运动状态。这些微观运动状态存在于各种不同的分布中。

分布：在满足体系宏观条件(如 U 、 V 、 T 等)的前提下，粒子在各能级上的分配方式。

- 设体系含N个玻色子, 其在能级上的一种分布是: $\{ N_i \}$

能级: $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots$

粒子数: $N_0, N_1, \dots, N_i, \dots$

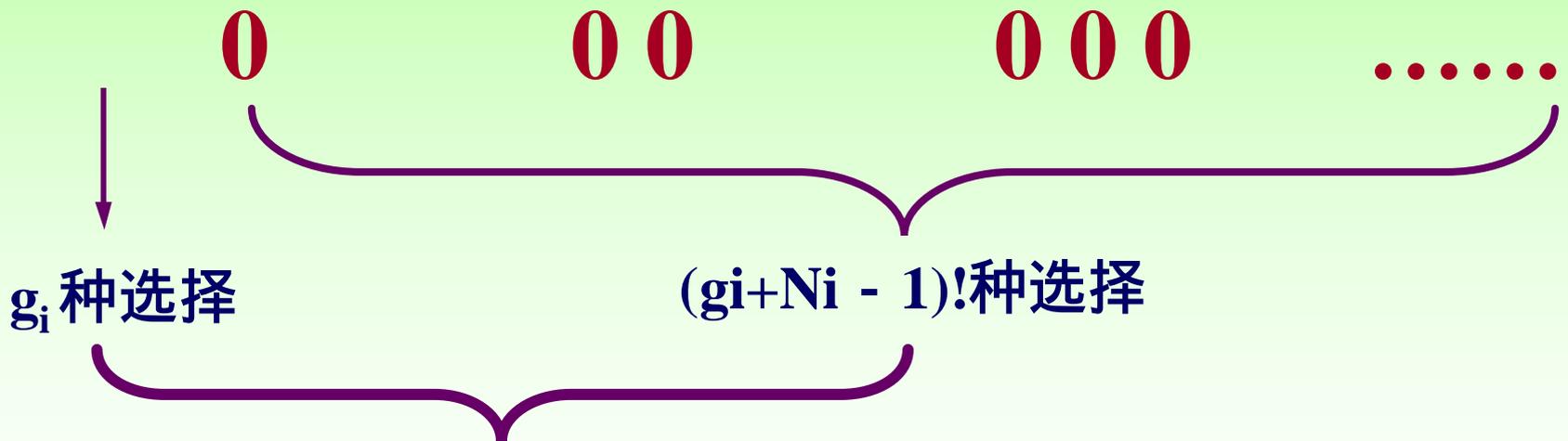
条件: $\sum_i N_i \epsilon_i = E;$
 $\sum_i N_i = N$

W : 分布 $\{ N_i \}$ 具有的微观运动状态数目.

- 首先求某一能级的不同微观状态数(即配容数):

设: 能级的能量: ϵ_i
 能级的简并度: g_i
 能级的粒子数: N_i

- 此状态数的求算是一排列组合问题：
- 共有 $g_i + N_i$ 个元素，如图排列，方框代表量子态，圆球表示微观粒子，方框后面的小球均处于此方框所代表的量子态：



能级的配容数为： $g_i(g_i + N_i - 1)!$

量子态和粒子位置的交换不会产生新的态, 故应对粒子的全同性和量子态的位置无关性进行修正:

$$\begin{aligned}
 W_i &= g_i(g_i + N_i - 1)! / (g_i)!(N_i)! \\
 &= g_i(g_i + N_i - 1)! / g_i(g_i - 1)!(N_i)! \\
 &= (g_i + N_i - 1)! / (N_i)!(g_i - 1)!
 \end{aligned}$$

分布 $\{ N_i \}$ 拥有的量子态数为:

$$W = P_i W_i = P_i [(g_i + N_i - 1)! / N_i!(g_i - 1)!] \quad (1)$$

体系拥有的量子态数为各种分布量子态数之和:

$$\begin{aligned}
 &= \sum W \\
 &= S [P_i (g_i + N_i - 1)! / N_i!(g_i - 1)!] \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$N_i = N$$

$$\sum N_i = E$$

在各分布中，必存在一种分布拥有的微观状态数最多，此分布出现的几率最大，称为**最可几分布**。可以证明最可几分布的粒子在能级上的分布公式：

$$N_i^* = g_i / (e^{b + \epsilon_i} - 1) \quad (3)$$

$b=1/kT$; 由 $\sum_i N_i=N$ 求出。

二、Fermi - Dirac统计

费米子遵守保利不相容原理，每个量子态只能容纳一个粒子。设有如下分布：

$$\{N_i\} \quad \begin{matrix} 0 & \cdots & i & \cdots \\ N_0 & \cdots & N_i & \cdots \end{matrix}$$

满足：

$$\sum_i N_i = N$$

$$\sum_i N_i \epsilon_i = E$$

首先求能级*i*的配容数 W_i :

$$W_i = C_{g_i}^{N_i} = g_i! / N_i!(g_i - N_i)!$$

分布 $\{N_i\}$ 拥有的状态数 W 为:

$$W = P_i [g_i! / N_i!(g_i - N_i)!] \quad (4)$$

体系拥有的微观状态数是各种分布之和:

$$= W = S [P_i [g_i! / N_i!(g_i - N_i)!]] \quad (5)$$

费米子的最可几分布由下式表示:

$$N_i = g_i / (e^{\epsilon_i / kT} + 1) \quad (6)$$

$\epsilon_i = 1/kT$; 由 $N_i = N$ 可求出.

三、 Boltzmann统计：

当 $g_i \gg N_i$ 时： Bose-Einstein 统计

Fermi-Dirac 统计

趋于同一极限

能级的量子态数：

$$\begin{aligned} & g_i \gg N_i, \quad g_i \gg 1 \quad N_i + g_i - 1 \approx g_i \\ W_i &= (g_i + N_i - 1)! / N_i! (g_i - 1)! \\ &= (g_i + N_i - 1)(g_i + N_i - 2) \dots g_i \cdot (g_i - 1)! / N_i! (g_i - 1)! \\ &= g_i \cdot g_i \dots g_i / N_i! \\ &= g_i^{N_i} / N_i! \end{aligned} \tag{7}$$

分布 $\{N_i\}$ 的量子态数等于能级量子态数的乘积：

$$W = \prod_i (g_i^{N_i} / N_i!) \tag{8}$$

体系拥有的种微观运动状态数为：

$$= W \quad \left(\sum_i N_i = N; \quad \sum_i N_i \hat{\epsilon}_i = E \right) \tag{9}$$

求最可几分布：

$$W = \prod_i (g_i^{N_i} / N_i!)$$

$$\ln W = \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad (10)$$

$$\text{令: } f = \ln W = \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad (11)$$

$$y_1 = \sum_i N_i - N = 0 \quad (12)$$

$$y_2 = \sum_i N_i \epsilon_i - E = 0 \quad (13)$$

拉格朗日条件极值：

$$\begin{aligned} \partial f / \partial N_i &= \ln g_i - \ln N_i - N_i / N_i + 1 \\ &= \ln(g_i / N_i) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\partial y_1 / \partial N_i = 1 \quad (15)$$

$$\partial y_2 / \partial N_i = \epsilon_i \quad (16)$$

由拉格朗日条件极值求算法, 将(15)式乘以常数a, (16)式乘以常数(-b), 与(14)式相加, 并令其为零:

$$\ln g_i / N_i + a - b \epsilon_i = 0$$

$$\ln g_i / N_i = -a + b \epsilon_i$$

$$\ln N_i / g_i = a - b \epsilon_i$$

$$N_i / g_i = e^{a - b \epsilon_i}$$

$$\begin{aligned} N_i^* &= g_i \cdot e^{a - b \epsilon_i} \\ &= g_i \cdot e^{-\epsilon_i / kT} \end{aligned}$$

(17)

a, b是待定常数. 可由限定条件求出.

求常数a:

$$\begin{aligned} N_i &= N \\ g_i e^{-\epsilon_i/kT} &= N \\ e^{-\epsilon_i/kT} (g_i e^{-\epsilon_i/kT}) &= N \\ e^{-\epsilon_i/kT} &= N / g_i e^{-\epsilon_i/kT} \end{aligned} \quad (18)$$

可以证明: $\epsilon_i/kT = 1/kT$

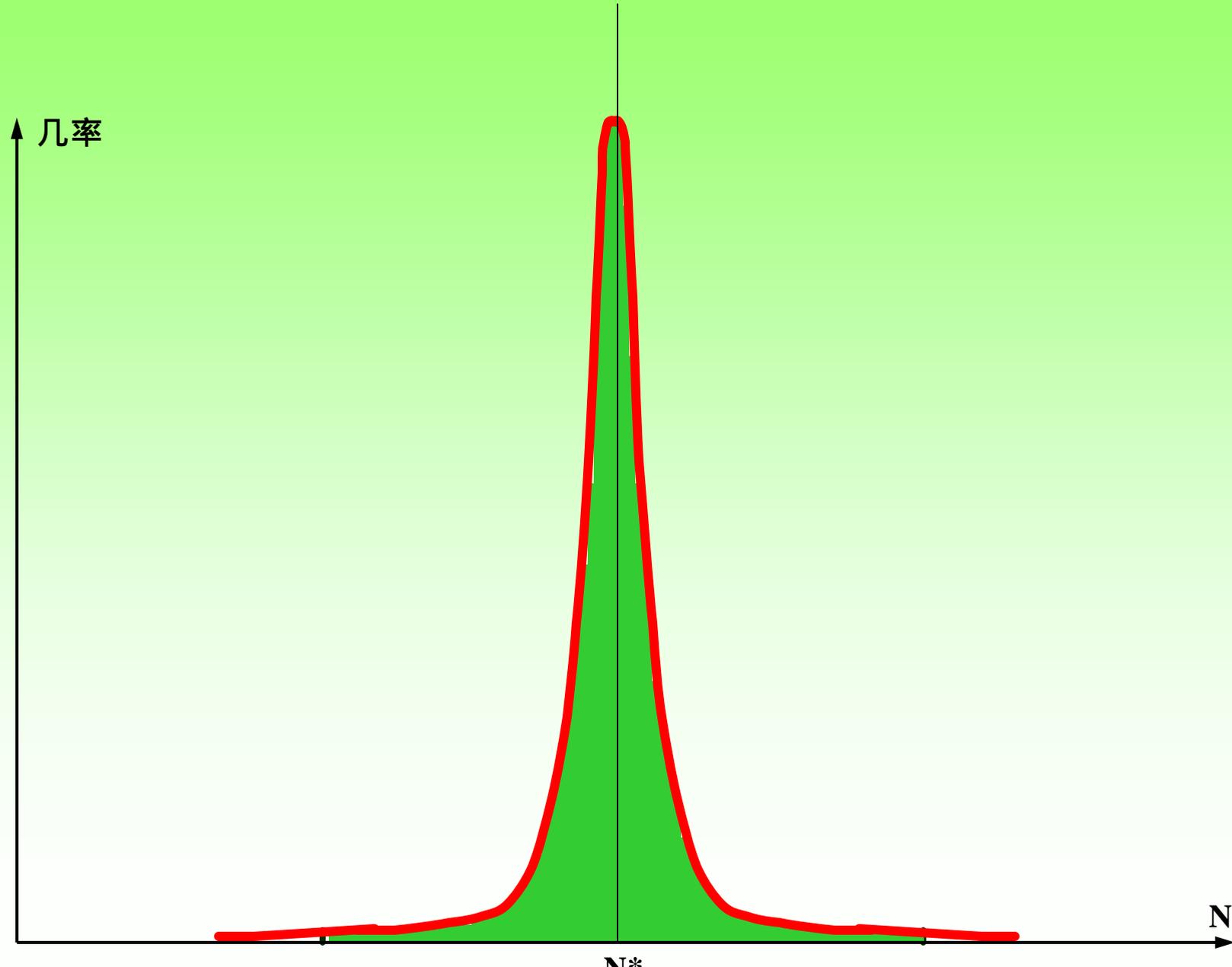
$$\begin{aligned} \text{令: } q &= g_i e^{-\epsilon_i/kT} \\ &= g_i e^{-\epsilon_i/kT} \end{aligned} \quad (19)$$

q即为分子配分函数, 代入(17)式:

$$N_i^* = N g_i e^{-\epsilon_i/kT} / q \quad (20)$$

(20)式即为Boltzmann分布律, 表示当体系达平衡时, 粒子在各能级上分布的情况.

最可几分布与平衡分布



二、熵的统计意义：

Boltzmann提出熵与体系微观状态数的关系为：

$$S = k \ln W = k \ln W_{\max}$$

W_{\max} ：最可几分布具有的微观状态数。

最可几分布就是Boltzmann分布，有：

$$W = \prod_i (g_i^{N_i} / N_i!) = \prod_i (e g_i / N_i)^{N_i}$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i N_i \ln (e g_i / N_i) \\ &= \sum_i N_i [1 + \ln g_i - \ln N_i] \end{aligned}$$

$$N_i = (N/q) g_i e^{-\epsilon_i / kT}$$

$$S = k \ln W$$

$$= \sum_i N_i k [1 + \ln g_i - \ln((N/q) g_i \cdot e^{-\epsilon_i/kT})]$$

$$= \sum_i N_i k [1 + \ln g_i - \ln(N/q) - \ln g_i + \epsilon_i/kT]$$

$$= \sum_i N_i k [\ln(eq/N) + \epsilon_i/kT]$$

$$= (\sum_i N_i \epsilon_i) / T + \sum_i N_i k \ln(eq/N)$$

$$= U/T + Nk \ln(eq/N)$$

$$= U/T - F/T = S_{\text{热}}$$

得证

在0K时，物质呈固态，所有粒子处于基态能级，固体的运动基本是振动运动，振动运动各能级的简并度均等于1。

固体是可别粒子体系，其微观状态数不应考虑全同性修正：

$$W = \prod_i g_i^{N_i} = (g_i)^N = 1^N = 1$$

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0 \quad (T = 0K \text{时})$$

有些物质在0K时熵仍不为零，此时的熵值称为**残余熵**：

以NO为例，当温度为0K时，NO晶体的排列为无序排列：

NO ON NO NO ON...

ON ON NO ON ON...

这种**因无序排列而造成残余熵称为构型熵**，其值为：

每个分子有2个取向，可视为2个态。

$$\begin{aligned} S &= k \ln 2^N = Nk \ln 2 = R \ln 2 \\ &= 5.76 \quad \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

§ 5. 分子配分函数

q 的分解：

分子的运动：核自旋运动，电子运动，平动，转动，振动。

分子的各种运动可以近似认为是各自独立的，故可以分解：

$$q = e^{-i/kT} \\ = (e^{-i/kT})_n (e^{-i/kT})_e (e^{-i/kT})_t (e^{-i/kT})_r (e^{-i/kT})_v$$

$$q = q_n \cdot q_e \cdot q_t \cdot q_r \cdot q_v \quad (1)$$

因为热力学函数与q的对数相关，故热力学函数值是各分运动形式对热力学函数贡献值的**加和**：

$$F = -NkT \ln q = -NkT \ln q_n - NkT \ln q_e - NkT \ln q_t - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v$$

$$F = F_n + F_e + F_t + F_r + F_v \quad (2)$$

一、核配分函数：

原子核各运动能级间距非常大。

$$q_n = g_i e^{-\hat{I}_i/kT}$$
$$= g_0 e^{-\hat{I}_0/kT} (1 + g_1/g_0 e^{-(I_1 - I_0)/kT} + \dots + g_i/g_0 e^{-I_i/kT} + \dots)$$

$$D\hat{I}_i \gg kT$$

$$e^{-D\hat{I}_i/kT} \approx 0$$

$$q_n = g_0 e^{-I_0/kT} \quad (3)$$

令 $I_0 = 0$

$$q_n = g_0 = 2S_n + 1 \quad (4)$$

S_n ：核自旋量子数

g_n ：在一般情况下为常数

核配分函数是一常数，等于基态能级的简并度。

二．电子配分函数：

电子配分函数的情况一般与核配分函数类似。

$$q_e = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \\ = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} (1 + g_1/g_0 e^{-\epsilon_1/kT} + \dots) \\ = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} \quad (5)$$

令 $\epsilon_0 = 0$

$$q_e = g_0 = 2J + 1 \quad (6)$$

J：电子总轨道角动量量子数。

大多数分子 $J = 0$, $g = 1$ 。

	He	Na	Ti	Pb	Cl
J:	0	1/2	1/2	0	3/2
g₀^e:	1	2	2	1	4

三 . 平动配分函数 :

平动 : 分子质心的运动

因为一定条件下气体体系的热力学函数值与其形状无关,不妨将气体体系的形状规定为一方箱.

分子的平动等同于一粒子在三维势箱中的运动.

三维势箱中的粒子运动的能级公式为 :

$$\epsilon_t = h^2 / 8m(n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2)$$

n_x, n_y, n_z : 三个轴方向的平动量子数;

h : 普朗克常数.

$$n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_y = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_z = 1, 2, 3, \dots \quad \text{均为正整数}$$

- $\epsilon_t = h^2 / 8m (n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2)$
- 能级的简并度：设 $a=b=c$
- 最低能级： $\epsilon_t = h^2 / 8m \cdot 3/a^2 = 3e$
- $g_0 = 1$ ($n_x=1, n_y=1, n_z=1$)
- 第一激发能级： $\epsilon_t = h^2 / 8m \cdot 6/a^2 = 6e$
- $g_1 = 3$
 - $n_x=2, n_y=1, n_z=1$
 - $n_x=1, n_y=2, n_z=1$
 - $n_x=1, n_y=1, n_z=2$
- 第二激发能级： $\epsilon_t = h^2 / 8m \cdot 9/a^2 = 9e$
- $g_2 = 3$
 - $n_x=2, n_y=2, n_z=1$
 - $n_x=2, n_y=1, n_z=2$
 - $n_x=1, n_y=2, n_z=2$

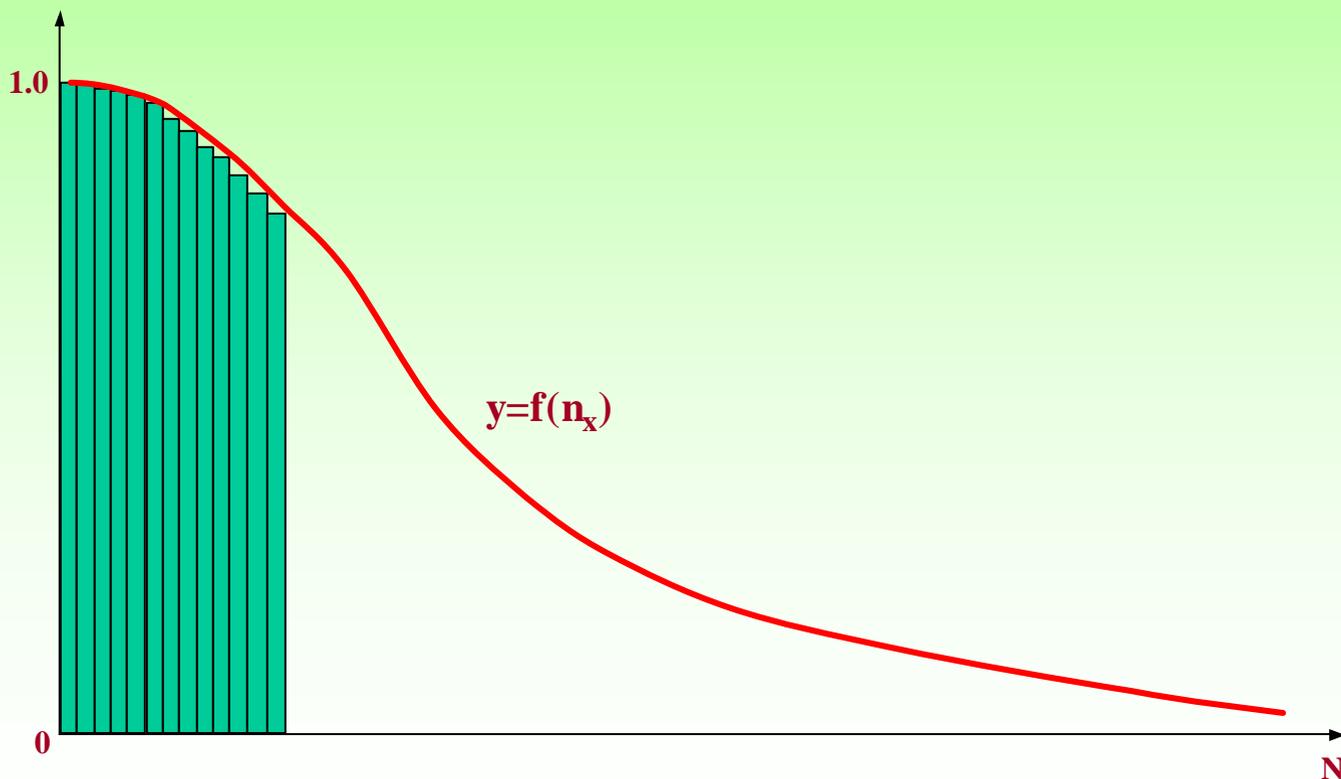
$$\begin{aligned}
 \mathbf{q}_t &= \sum_i e^{-\mathbf{e}_i^t / kt} = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\frac{h^2}{8mkt} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)} \\
 &= \left(\sum_{n_x} e^{-\frac{h^2}{8mkt} \frac{n_x^2}{a^2}} \right) \left(\sum_{n_y} e^{-\frac{h^2}{8mkt} \frac{n_y^2}{b^2}} \right) \left(\sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8mkt} \frac{n_z^2}{c^2}} \right)
 \end{aligned}$$

$$\mathbf{q}_t^x = \sum_{n_x} e^{-\frac{h^2}{8mkt} \frac{n_x^2}{a^2}} = \sum_{n_x} e^{-a^2 n_x^2} \quad \text{其中} \quad \lambda^2 = h^2 / 8mkT a^2$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q}_t^x &= \int_0^\infty e^{-a^2 n_x^2} dn_x \\
 &= \frac{\sqrt{\pi}}{2a} = \sqrt{\frac{2mkT a^2}{h^2}} \cdot a
 \end{aligned}$$

分子的质心在空间有三个运动自由度，每个方向上的积分结果是类似的，故有：

$$q_t = (2pmkT/h^2)^{3/2} \cdot a \cdot b \cdot c$$
$$= (2pmkT/h^2)^{3/2} \cdot V \quad abc=V \quad (7)$$



平动对热力学函数的贡献：

1. U：

$$\begin{aligned}U &= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{N,V} \\ &= NkT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot (T)^{3/2} \right] \right\}_{N,V} \\ &= NkT^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} = \frac{3}{2} nRT\end{aligned}$$

$$U_m = \frac{3}{2} RT \quad (8)$$

2. $C_{V,m}$ ：

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (9)$$

单原子分子只有平动, $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$.
与统计力学推出的结果完全一致.

3. F：

$$\begin{aligned}F &= -NkT \cdot \ln(eq/N) \\ &= -nRT \cdot \ln \left[\left(\frac{e}{N} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right] \quad (10)\end{aligned}$$

4. S :

$$S=(U - F)/T =(1/T)(3/2nRT)+(1/T)NkT \ln (eq/N) \\ =3/2nR+Nk \ln [(e/N)(2pmkT/h^2)^{3/2} \cdot V]$$

$$V=RT/p , \quad m=M/N_A$$

$$S_{t.m}=R\{ \ln [(2kp/h^2)^{3/2}k/N_A^2 \cdot p^0]+3/2 \ln M+5/2 \ln T - \ln (p/p^0)+5/2\}$$

$$S_{t.m}= R[3/2 \ln M + 5/2 \ln T - \ln(p/p^0) - 1.165] \quad (11)$$

(11)式为沙克尔 - 特鲁德公式, 单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. 其中:

M: 相对分子量;

T: 绝对温度;

p/p⁰: 压力比.

5. 压力p :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)[NkT \ln(eq/N)]$$

$$p = NkT \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)\{\ln[(e/N)(2\pi mkT/h^2)^{3/2} \cdot V]\}$$
$$= NkT(1/V) = nRT/V$$

$$pV = nRT \quad (12)$$

b值的推导:

b值是与温度相关的数值, 当不同体系达热平衡时, 这些体系均应具有相同的b值, 故在求取b值时, 可以选取最简单体系进行推导, 而得到的结果是普遍适用的.

从正则系综的配分函数Q可求得理想气体压力的数学表达式, 而理想气体遵从理想气体状态方程, 由此即可得到b的表达式.

考虑单原子分子理想气体体系。

其正则系综配分函数为：

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i e^{-E_i} \\ &= \left(\sum_i e^{-\epsilon_i} \right)^N (1/N!) \\ &= q^N (1/N!) = (eq/N)^N \end{aligned}$$

单原子分子的配分函数只有核配分函数，电子配分函数和平动配分函数，但核运动和电子运动与体系宏观体积的大小无关，故只需考虑粒子的平动配分函数的贡献。

$$\begin{aligned} q &= \sum_i e^{-\epsilon_i} \\ &= \sum_i \exp(-(\hbar^2/8m)b(n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2)) \\ &= (2\pi m/h^2b)^{3/2} V \end{aligned}$$

代入压力的统计力学表达式:

$$\begin{aligned} p &= (N/b) \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &= (N/b) \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 b} \right)^{3/2} \right) + \ln V \right]_{T,N} \\ &= N/(bV) \end{aligned}$$

理想气体服从理想气体状态方程:

$$pV = nRT$$

$$p = nRT/V = NkT/V$$

此式与上式相等:

$$NkT/V = N/(Vb)$$

$$kT = 1/b$$

$$b = 1/kT$$

例：求298.15K，1P 下，Ar的 S_m 。 $M_{Ar}=39.92$

$$\begin{aligned} \text{解： } S_{t,m} &= R(3/2\ln M + 5/2\ln T - \ln P/P - 1.165) \\ &= 8.314(3/2\ln 39.92 + 5/2\ln 298.15 - \ln 1 - 1.165) \\ &= 154.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

用量热法测得Ar的规定熵： $S_m = 154.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

以上结果说明统计力学的理论计算值与实验的测定值非常吻合, 这也证明了统计力学理论基本假设的正确性.

四．转动配分函数：

线性分子的转动：可以视为刚性转子，其能级公式为：

$$\epsilon_r = (h^2/8\pi^2 I) J(J+1)$$

$J = 0, 1, 2, \dots$ 转动量子数

$g_J = 2J+1$ J 能级简并度

I ：双原子分子的转动惯量

双原子分子： $I = \mu r^2$

r ：核间距；

$$\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$$

多原子分子： $I = \sum_i m_i r_i^2$

m_i ： i 原子的质量；

r_i ： i 原子至分子质心的距离

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\epsilon_J/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}}$$

令：转动特征温度 $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$

转动配分函数可表达为：

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T}$$

在通常条件下,转动能级很密集,加合可以积分代替:

$$\text{令: } y = J^2 + J$$

$$dy = (2J + 1)dJ$$

代入转动配分函数的表达式:

$$\begin{aligned} q_r &= \int_0^{\infty} (2J + 1)e^{-\Theta_r J(J+1)/T} dJ \\ &= \int_0^{\infty} e^{-\Theta_r y/T} dy \\ &= -\frac{T}{\Theta_r} \cdot e^{-\Theta_r y/T} \Big|_0^{\infty} = -\frac{T}{\Theta_r} \cdot (0 - 1) = \frac{T}{\Theta_r} \end{aligned}$$

$$\therefore q_r = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$$

用欧拉-麦克劳林公式对 q_r 进行变换,可以得到配分函数更精确的表达式.

$$q_r = e^0 + 3e^{-2\Theta_r/T} + 5e^{-6\Theta_r/T} + 7e^{-12\Theta_r/T} + \dots$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} f(x_i) = \int_0^{\infty} f(x)dx + \frac{1}{2}[f(x_0) - f(x_n)] - \frac{1}{12}[f'(x_0) - f'(x_n)] \\ + \frac{1}{720}[f''(x_0) - f''(x_n)] - \frac{1}{30240}[f'''(x_0) - f'''(x_n)] + \dots$$

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \cdot \frac{\Theta_r}{T} + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \dots$$

常见物质的 Q_r 值:

H_2	O_2	N_2	NO	Cl_2	I_2
85.4K	2.07K	2.86K	2.42K	0.346K	0.054K

但对于同核双原子分子应考虑转动运动的对称因素,当分子绕对称轴转动180度时,由分子的对称性,此态与原态无法分别,而只能视为一个态.故对同核双原子分子和有对称性的线性分子应考虑对对称性的修正.



更一般地线性分子的转动配分函数可表达为:

$$q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

s = 1 异核双原子分子

s = 2 同核双原子分子

如： O_2 , N_2 : **s = 2**

CO_2 : **s = 1** 有对称性。

非线性分子的转动运动有三个自由度，可以证明，非线性分子转动配分函数的表达式为：

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot D$$

表达式中：

$$D^2: \quad I_X \cdot I_Y \cdot I_Z$$

I_X, I_Y, I_Z : 主转动惯量。

s : 分子的对称因子, 由分子结构确定。

如 : NH_3 : $s = 3$

CH_4 : $s = 12$

H_2O : $s = 2$

- 线性分子转动运动对热力学函数的贡献
- $U_{r,m} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right] = RT^2 \left[\frac{\partial \ln(T/(sQ_r))}{\partial T} \right]$
 $= RT^2(1/T) = RT$
- $C_{V,m}^r = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right] = R$
- $F = - RT \ln(q)$
- $S_{r,m} = (U - F)/T = R \ln q_r + R$
 $= R \ln q_r + R$
 $= R \ln(eq_r)$

五．振动配分函数：

双原子分子只有一个振动自由度，分子的振动可以近视看作简谐振动．简谐振动的能级公式：

$$\nu = [n + (1/2)]h\nu$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

n ：振动频率

振动运动的各能级均是非简并的，能级的简并度均为1：

$$g_n = 1$$

$$q_V = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$= e^{-(1/2)hn/kT} + e^{-(3/2)hn/kT} + e^{-(5/2)hn/kT} + \dots$$

$$= e^{-(1/2)hn/kT} [1 + e^{-hn/kT} + (e^{-hn/kT})^2 + \dots]$$

$$1 + a + a^2 + a^3 + \dots = 1/(1 - a)$$

$$q_V = e^{-(1/2)hn/kT} [1/(1 - e^{-hn/kT})]$$

令: $\epsilon_{0,v} = 0$

$$q_v^* = 1/(1 - e^{-h\nu/kT})$$

令: $Q_v = h\nu/k$

Q_v : 振动特征温度

$$q_v^* = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

$$q_v = e^{-\frac{\Theta_v}{2T}} \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} = \frac{1}{e^{\Theta_v/2T} - e^{-\Theta_v/2T}}$$

$$= \frac{1}{2\text{sh}\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)}$$

物质的振动特征温度一般均很高.

	H₂	N₂	O₂	CO	NO	HCl	HBr
Q_v/K:	6100	3340	2230	3070	2690	4140	3700

多原分子振动配分函数：

$$q_v = \prod_{i=1}^{3n-5,6} e^{-hv_i / 2kT} \cdot \frac{1}{1 - e^{-hv_i / kT}}$$

$$q_v^* = \prod_{i=1}^{3n-5,6} \frac{1}{1 - e^{-hv_i / kT}}$$

H₂O : 3n-6= 3个振动自由度(非线性分子)

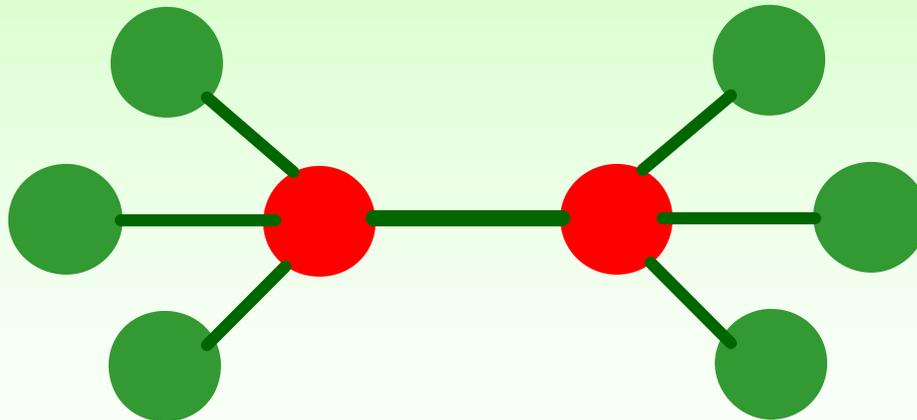
CO₂ : 3n-5= 4个振动自由度(线性分子)

六．内转动：

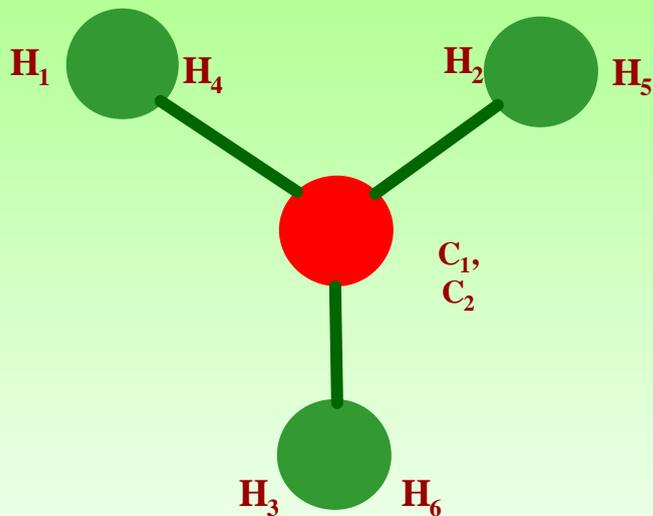
分子的运动形式除了平动，转动和振动之外，还有内转动。内转动是分子内部基团间绕某对称因素的相互转动，是一种介乎转动和振动之间运动形式。

内转动一般存在于结构较复杂的有机分子。

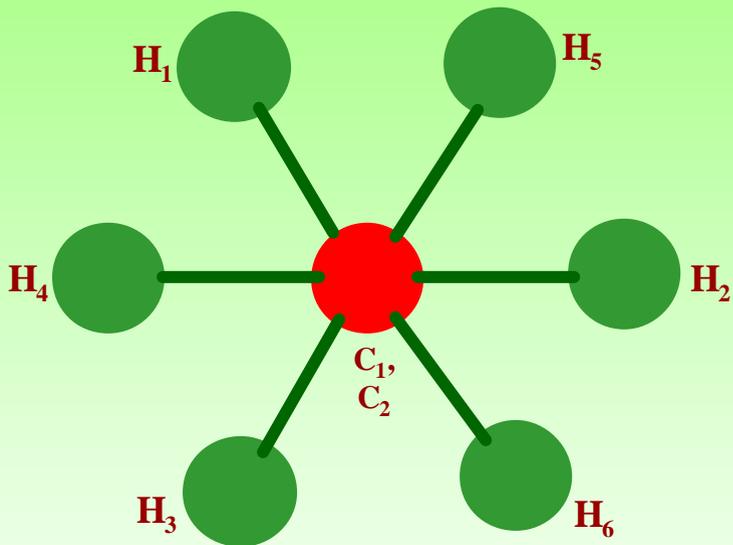
如乙烷分子： C_2H_6 ，其分子结构如图：



乙烷分子的两甲基可以绕C-C单键旋转, 两甲基的位置可相互转动, 当位置不同时, 内转动运动的能垒不同.



能级最高



能级最低

内转动配分函数的求算:

先求出内转动运动的能级公式, 将能级简并度和能级能量代入配分函数公式求出内转动运动的配分函数.

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

自由内转动 = 一维刚性转子 (转动能垒极小);
很不自由的内转动 = 简谐振动 (转动能垒极大);
一般内转动是受阻内转动, 如乙烷分子.

§ 6 . 物质的热容理论

一 . 气体的热容 :

在常温下, 气体物质的核, 电子, 振动运动对比热的贡献不大, 气体物质主要考虑平动、转动对热容的贡献。

平动: $U_t = 3/2RT$

$$C_{V,m} = (\partial U / \partial T)_V = 3/2R$$

二维转动: $U_r = NkT^2 (\partial / \partial T) \ln(T/sQ_r)$
 $= NkT^2 (1/T) = NkT$

$$C_{V,m} = (\partial U / \partial T)_V = Nk = R$$

单原子分子: $C_{V,m} = 3/2R$; $C_{p,m} = 5/2R$; $g = 5/3$

线性分子: $C_{V,m} = 5/2R$; $C_{p,m} = 7/2R$; $g = 1.4$

非线性分子: $C_{V,m} = 3R$; $C_{p,m} = 4R$; $g = 4/3$

但在高温下, 振动运动也将充分展开, 需考虑振动运动对气体热容的贡献。

二．晶体热容：

人们发现晶体的比热为一常数,且温度愈高,其比热愈趋近于此经典值;在极低温度下,物质的比热与温度的三次方成正比.

A . Dulong-Petit定律：

$$C_{V,m} = 3R = 24.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

B . $C_V \propto T^3$ ($T \rightarrow 0\text{K}$)

用经典统计力学对晶体的比热现象无法作出合理的解释,爱因斯坦首先将量子理论引入固体理论.

Einstein理论：

(1) Einstein认为晶体为一个巨大的分子,若体系含N个原子,每个原子的运动自由度为3,故晶体的运动自由度等于3N.

运动自由度的分配为：

{	平动： 3
	转动： 3
	振动： 3N-6

对于宏观热力学体系, N 约有 23 个数量级, 故可以认为晶体由 $3N$ 个振动自由度, 其它运动自由度对体系热力学函数的贡献完全可以忽略不计.

若采用适当的坐标系, 可以将此 $3N$ 个振动分解为 $3N$ 个简正振动, 每个简正振动能级公式和能级简并度与简谐振动的相类似.

Einstein 假定此 $3N$ 个简正振动的频率均相同, 体系的配分函数为 $3N$ 个相同简正振动配分函数的乘积:

简正振动能级 :

$$\hat{I}_v = (n + 1/2)h\nu$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ n 为振动量子数.

$g_n = 1$ 简正振动各能级简并度为 1 .

$$q_v = e^{-hn/2kT} [1/(1 - e^{-hn/kT})]$$

令: $Q_E = hn/k$ Q_E : 爱因斯坦特征温度

n_E : Einstein特征频率

$$\begin{aligned}U &= 3NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{V,N} \\&= 3NkT^2 \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial T} \right) \ln \left[e^{-hn_E/2kT} / (1 - e^{-hn_E/kT}) \right] \right\}_{N,V} \\&= 3NkT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} (-hn_E/2kT) - \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 - e^{-hn_E/kT}) \right] \\&= 3NkT^2 \left\{ (-1/T^2) \cdot (-hn_E/2k) - \right. \\&\quad \left. [-e^{-hn_E/kT} / (1 - e^{-hn_E/kT})] (-hn_E/k) (-1/T^2) \right\} \\&= 3NkT^2 \left\{ hn_E/2kT^2 + hn/kT^2 \cdot [e^{-hn_E/kT} / (1 - e^{-hn_E/kT})] \right\} \\&= 3/2Nhn_E + 3Nhn_E / (e^{hn_E/kT} - 1) \\U &= 3Nhn_E / (e^{hn_E/kT} - 1) + E_0\end{aligned}$$

$E_0 = 3/2Nhn_E$: 振动的零点能。

对内能求温度的偏微商即得晶体的等容热容:

$$\begin{aligned}C_{V,m} &= (\partial U_m / \partial T)_V \\ &= \partial / \partial T [E_0 + 3Nhn / (e^{hn_E/kT} - 1)] \\ &= [-3Nhn_E / (e^{hn_E/kT} - 1)^2] \cdot e^{hn_E/kT} \cdot (hn_E/k) \cdot (-1/T^2) \\ &= (3Nh^2n_E^2/kT^2) \cdot [e^{hn_E/kT} / (e^{hn_E/kT} - 1)^2] \\ &= 3Nk (hn_E/kT)^2 \cdot [e^{hn_E/kT} / (e^{hn_E/kT} - 1)^2] \\ &= 3R \cdot x^2 [e^x / (e^x - 1)^2]\end{aligned}$$

式中:

$$x = hn_E/kT$$

讨论：

$T \rightarrow 0K$, 体系的温度极低时:

$$x = hn_E/kT$$

$$T=0K$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} 3R x^2 [e^x/(e^x - 1)^2]$$

x

$$= 3R \lim_{x \rightarrow \infty} (x^2/e^x)$$

x

$$= 3R \lim_{x \rightarrow \infty} (2x/e^x) \quad (\text{罗必塔法则})$$

x

$$= 3R \lim_{x \rightarrow \infty} (2/e^x) = 0 \quad (\text{罗必塔法则})$$

x

$$C_{V,m} = 3R \cdot x^2 [e^x/(e^x - 1)^2] = 0 \quad (T \rightarrow 0K \text{时})$$

(2) $T \rightarrow \infty$, 体系温度极高时:

$$x = h\nu_E/kT \rightarrow 0$$

$$C_{V,m} = \lim_{x \rightarrow 0} 3R x^2 \cdot e^x / (e^x - 1)^2$$

$$e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots \approx 1 + x$$

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= 3R \cdot \lim_{x \rightarrow 0} x^2 (1+x) / (1+x - 1)^2 = 3R \cdot \lim_{x \rightarrow 0} x^2 (1+x) / x^2 \\ &= 3R(x^2/x^2) \\ &= 3R \end{aligned}$$

晶体的温度很高时, 其热容趋近于 $3R$ 的经典值. 实际上, 在常温下, 晶体的热容已经接近 $3R$, 故一般将常温下的晶体热容计为 $3R$.

Einstein的固体比热理论虽然较好地解释了晶体在高温和接近绝对零度时的热容值, 但由此理论求得的晶体在中间温度段的热容值与实验的数据相差较远.

Debye理论：

将 $3N$ 个简正振动的频率视为 $0 \sim n_m$ 间的频谱，一个简正振动相当于一个驻波.

可得： $C_{v,m} = 3R[4D_{(x)} - 3x_D / (e^{x_D} - 1)]$

$$D_{(x)} = (3/x_D^3) \int_0^{x_D} x^3 dx / (e^x - 1)$$

$$x = hn/kT$$

$$x_D = hn_D/kT$$

n_D ：最大振动频率

$$hn_D/k = Q_D \quad (\text{德拜特征温度})$$

由Debye理论可推出：

$$\text{高温下：} C_{v,m} = 3R$$

$$\text{低温下：} C_{v,m} = 234kT^3/Q_D^3$$

§ 7 . 理想气体化学势

一 . 多组分体系的正则配分函数 :

首先,需将正则系综的体系配分函数推广到多组分体系.

设有一多组分理想气体体系:有 N 个粒子, r 种物质,因为理想气体混合物也是独立子系,故体系的配分函数可以分解为单个分子配分函数的乘积:

$$\begin{aligned} Q &= q_1 q_2 q_3 \cdots q_N \\ &= (q^1)^{N_1} (q^2)^{N_2} \cdots (q^i)^{N_i} \cdots (q^r)^{N_r} \\ &= \prod_{j=1}^r (q_j)^{N_j} \end{aligned} \quad \sum_j N_j = N$$

上式没有考虑对分子全同性的校正,对理想气体体系,具有相同量子态的同种分子是不可区别的,所以须对理想气体分子的全同性加以修正.

$$Q = \prod_{j=1}^{\mathcal{L}} \left(\frac{e}{N_j} q_j \right)^{N_j}$$

$$q_j = \sum_i g_i^j e^{-\varepsilon_i^j / kT} \quad \text{j分子的配分函数}$$

由Q可以直接求出体系的赫氏自由能F:

$$F = -kT \ln Q = -kT \ln \left[\prod_{j=1}^{\mathcal{L}} \left(\frac{e}{N_j} q_j \right)^{N_j} \right]$$

$$= - \dot{a}_j N_j kT \ln \left(\frac{e}{N_j} q_j \right) = - \dot{a}_j n_j RT \ln \left(\frac{e}{n_j N_A} q_j \right)$$

二 . 理想气体的化学势

$$\begin{aligned}m_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \quad i \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\right) \left[- n_j RT \ln\left(\frac{eq_j}{n_j N_A}\right)\right] \\ &= -RT \ln\left(\frac{eq_i}{N_i}\right) - n_i RT \left(-\frac{1}{n_i}\right) \\ &= -RT \left[\ln\left(\frac{eq_i}{N_i}\right) - 1\right]\end{aligned}$$

$$m_i = -RT \ln\left(\frac{q_i}{N_i}\right)$$

q_i : i 分子的配分函数

N_i : 体系中所含 i 物质的分子数

注意: 此处的 q_i 是多组分体系中 i 分子的配分函数, 求此分子配分函数时, 分子的量子态和能级能量等参数的选取均以整个体系的条件为准, 如体积等.

此式表达的化学势表面上与体系的大小有关(如 N_i), 但因是两个广度量之比, 故实质上与体系的大小无关, 为一强度量.

标态化学势的表达式:

q 可分解为两部分: 与 p 有关的部分(V), 与 p 无关部分.

$$\text{令: } q_i = f_i \cdot V = f_i(N_i kT/p_i)$$

f_i : 从分子配分函数 q_i 中分离出体积 V 所剩下的部分.

$$q_i = f_i(N_i kT/p_i)$$

代入化学势的表达式:

$$\begin{aligned} m_i &= -RT \ln (f_i N_i kT / N_i p_i) \\ &= -RT \ln [(f_i kT / p_i) (p^0 / p^0)] \\ &= -RT [\ln (f_i kT / p^0) + \ln (p^0 / p_i)] \\ &= -RT \ln (f_i kT / p^0) + RT \ln (p_i / p^0) \\ &= m_i^0 + RT \ln (p_i / p^0) \end{aligned}$$

其中:

$$m_i^0 = -RT \ln (f_i kT / p^0)$$

由理想气体状态方程式:

$$p^0 V_m = RT = N_A kT$$

$$p^0 = N_A kT / V_m$$

$$\mu_i^0 = -RT \ln (f_i kT V_m / N_A kT)$$

$$= -RT \ln (f_i \cdot V_m / N_A)$$

$$= -RT \ln (q_i^0 / N_A)$$

q_i^0 : i 气体处于标准状态时的分子配分函数.

标准态为: **1mol**纯i 气体, 温度为T, 压力为 $1p^0$,
占据体积为 **V_m** .

此标准态与热力学的理想气体标准状态完全吻合.

理想气体吉布斯自由能G的统计力学表达式:

$$\begin{aligned}G &= F + pV \\&= -NkT \ln(\epsilon q/N) + NkT \\&= -NkT \ln(q/N) \\&= -nRT \ln(q/N)\end{aligned}$$

对多组分理想气体体系:

$$\begin{aligned}G &= - \sum_i n_i RT \ln(q_i/N_i) \\&= \sum_i n_i m_i \\m_i &= -RT \ln(q_i/N_i)\end{aligned}$$

上式即为热力学中的偏摩尔量集合公式.

例1: CO的转动特征温度 $Q_r=2.8\text{K}$, 在 240K 时, CO最可能出现在何转动能级?

解: 转动运动的能级公式为:

$$\hat{I}_r = J(J+1)h^2/8\pi^2I$$

能级简并度: $g_J = 2J+1 \quad J=0,1,2,3, \dots$

$$q_r = (2J+1) \cdot e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

$$N_i = (N/q_r) \cdot g_J \cdot e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

$$(N_i/N) \cdot q_r = g_J \cdot e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

当 T 一定, N 一定时, q_r 为定值. $T=240\text{K}$ 时: $Q_r/T=0.01167$

N_i 与 J 有关, 用求极值的方法解:

$$\text{令: } f(T) = (N_J/N) \cdot q_r = g_J e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

当 $f(T)$ 有极值时, N_J 也必有极值.

将 f 函数对能级上的粒子数 N_J 求偏微商, 并令其为零:

$$\text{令: } \frac{df}{dJ} = 0$$

$$\frac{d}{dJ} [J(2J+1)e^{-0.01167J(J+1)}] = 0$$

$$2e^{-0.01167J(J+1)} + (2J+1)e^{-0.01167J(J+1)} \cdot (-0.01167) \cdot (2J+1) = 0$$

$$e^{-0.01167J(J+1)} [2 - 0.01167(2J+1)^2] = 0$$

因为指数项不可能为零, 故有:

$$2 - 0.01167(2J+1)^2 = 0$$

$$(2J+1)^2 = 2/0.01167 = 171.4$$

$$2J+1 = 13.09 \quad J = 6.05$$

$$J = 6 \quad (\text{J为转动量子数, 只能取整数})$$

CO最可能出现在J=6的转动能级上.

例2: 气体有两能级,取最低能级能量为零,相邻能级的能量为 ϵ , $g_0=1, g_1=2$. 试求:

(1) 分子配分函数表达式;

(2) 设 $\epsilon = kT$ 求 N_1/N_0 ;

(3) $T = 298.15\text{K}$, 求1mol气体的U?

解:
$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$
$$= g_0 \cdot e^{-0/kT} + g_1 \cdot e^{-\epsilon/kT}$$
$$= 1 + 2e^{-\epsilon/kT} \quad \hat{I}_0=0$$

两能级上的粒子数等于能级玻尔兹曼因子之比:

$$N_1/N_0 = g_1 \cdot e^{-\epsilon/kT} / g_0 \cdot e^{-0/kT} = 2 \cdot e^{-1} / 1 = 2/e = 0.736$$

$$U = N_0 \cdot \epsilon_0 + N_1 \cdot \epsilon_1$$
$$= N_1 \cdot \epsilon_1 = (0.736/1.736) \cdot N_A \cdot kT$$
$$= 0.424RT$$
$$= 1051 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例3: 某气体第一电子激发态比基态能量高 $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求:
300K时, 第一激发态分子所占的百分数;
若要使第一激发态的分子数占10%, 则需要多少温度?
设第一激发态能级 $g_1=1$

解:
$$\begin{aligned} N_1/N &= e^{-1/kT} / q \\ &= e^{-1/kT} / (e^{-0/kT} + e^{-1/kT}) \\ &= 1 / (e^{-1/kT} + 1) \\ &= 1 / (e^{400000 / (8.314 \times 300)} + 1) \\ &= 1 / e^{16.4} = e^{-16.4} \\ &= 2.25 \times 10^{-70} \end{aligned}$$

$$0.1 = N_1/N = 1 / (e^{-1/kT} + 1)$$

$$e^{400000 / (8.314 \times T)} + 1 = 10$$

$$e^{48111.6/T} = 9$$

解得: $T = 21897\text{K}$
 22000K

例4：(1) 请证明线性分子的摩尔转动熵值为：

$$S_{r,m} = R \ln \frac{e \cdot 8\pi^2 I k T}{\sigma \cdot h^2}$$

(2) 已知HBr分子的转动特征温度 $Q_r = 11.9\text{K}$ ，试求298.15K、 1p^0 下，1摩尔HBr的转动摩尔熵？

(3) 已知HBr分子的振动特征温度 $Q_v = 3700\text{K}$ ，试求1000K时溴化氢的 $C_{V,m}$ ？

解:

(1) 分子转动配分函数为:

$$q_r = 8\pi^2 I kT / \sigma h^2$$

$$S_{r,m} = (U - F)/T = R \ln q_r + R \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \\ = R \ln q_r + R$$

$$\setminus \quad S_{r,m} = R \ln \frac{e \cdot 8\pi^2 I kT}{\sigma \cdot h^2}$$

$$(2) \quad Q_r = h^2/8p^2Ik$$

$$\setminus S_{r,m} = R \ln \frac{e \cdot T}{\sigma \cdot \Theta_r} = R(1 + \ln \frac{T}{\sigma \cdot \Theta_r})$$

$$= R(1 + \ln(298.15/11.9)) = \mathbf{35.09 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

(3) 分子的振动配分函数为：

$$q_v^* = 1/(1 - e^{-h\nu/kT})$$

振动运动对内能的贡献为：

$$U_v^* = N h \nu (1/(e^{h\nu/kT} - 1))$$

振动对等容热容的贡献为：

$$C_{V,m}^v = R \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2}$$

代入振动特征温度的值：

$$\begin{aligned} C_{V,m}^v &= R(3700/1000)^2 [e^{3700/1000}/(e^{3700/1000} - 1)^2] \\ &= \mathbf{2.96 \quad J.K^{-1}.mol^{-1}} \end{aligned}$$

在1000K下，平动与转动对等容热容的贡献为经典值，有：

$$C_{v,m} = 3/2R + R + 2.96 = \mathbf{23.74 \quad J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

- 9. HCN气体的远红外区光谱值如下：
- 2.96 5.92 8.87 11.83 cm⁻¹
- (1) 求300K时，HCN的转动配分函数；
- (2) 求转动运动对摩尔恒压热容的贡献？
- 远红外光谱是分子的振动 - 转动光谱，其间距为2B，且有：

$$2B = \frac{h}{4p^2 I}$$

- 解：(1) HCN分子的转动特征温度为

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{2B}{2} \cdot \frac{h}{k}$$

- $2B = 5.92 - 2.96 = 2.96 \text{ cm}^{-1} = 8.88 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$

$$\Theta_r = \frac{8.88 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}}{2} \cdot \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 2.131 \text{ K}$$

- HCN的转动特征温度很小，故其转动配分函数为：
- $q_r = T/Q_r = 300/2.131 = 140.8$
- (2) HCN是线性分子，其对热容的贡献为经典值：
- $C_m = R$

§ 8 . 化学反应平衡常数

一 . 由配分函数求平衡常数 K_p^0 :

理想气体反应的平衡常数可由下式求得:

$$\begin{aligned} -RT \ln K_p^0 &= \sum_r G_m^0 \\ &= \sum_i n_i m_i^0 \\ &= -RT \sum_i n_i \ln (q_i^0 / N_A) \end{aligned}$$

$$K_p^0 = \prod_i (q_i^0 / N_A)^{n_i}$$

如有反应: $aA + bB = cC + dD$

$$K_p^0 = [(q_C^0)^c (q_D^0)^d] / [(q_A^0)^a (q_B^0)^b] (N_A)^{-\sum n_i}$$

$$q_i = q_i^* \cdot e^{-\epsilon_{i,0} / kT}$$

$$K_p^0 = \prod_i (q_i^* / N_A)^{n_i} \cdot e^{-\sum n_i \epsilon_{i,0} / RT}$$

$$U_0 = \sum_i n_i N_A \epsilon_{i,0}$$

$$= \sum_i n_i U_{i,0}(m)$$

$U_{i,0}(m)$: 1mol i 气体分子各运动形态均处于基态能级

具有的能量.

例: 求 $\text{H}_2(\text{g})+\text{D}_2(\text{g})=2\text{HD}(\text{g})$ 的 K_p^θ ? 已知: $U_0 = 656.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

	H_2	D_2	HD
s :	2	2	1
Q_r :	85.4K	42.7K	64.0K

(可以忽略核、电子、振动运动的贡献)

解: 将有关数据代入平衡常数的统计力学表达式:

$$K_p^\theta = \frac{\left[\left(\frac{2\pi m_{\text{HD}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot \frac{T}{\Theta_r(\text{HD})} \right]^2 \cdot e^{-\Delta U_0/kT}}{\left[\left(\frac{2\pi m_{\text{H}_2} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot \frac{T}{2\Theta_r(\text{H}_2)} \right] \left[\left(\frac{2\pi m_{\text{D}_2} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot \frac{T}{2\Theta_r(\text{D}_2)} \right]}$$
$$= \left(\frac{m_{\text{HD}}^2}{m_{\text{H}_2} m_{\text{D}_2}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2} \cdot \sigma_{\text{D}_2}}{\sigma(\text{HD})^2} \right) \cdot \left(\frac{\Theta_r(\text{H}_2) \cdot \Theta_r(\text{D}_2)}{\Theta_r^2(\text{HD})} \right) \cdot e^{-\Delta U_0/kT}$$

将具体数据代入计算式:

$$K_p^0 = [3^2 / (2 \times 4)]^{3/2} \times (2 \times 2 / 1) \times (85.4 \times 42.7 / 64.0^2) \times e^{-656.9/RT}$$
$$= 4.249 \times e^{-79.01/T}$$

代入温度的值, 可得不同温度下的反应平衡常数:

	$K_p^0(\text{计})$	$K_p^0(\text{测})$
195K:	2.83	2.95
298.15K:	3.26	3.28
670K:	3.78	3.78

以上说明温度愈高, 理论计算值与实验值愈相近, 这是因为, 温度愈高, 实际反应体系愈接近于理想气体, 故计算值与实际测定值愈接近.

三 . 由自由能函数与热焓函数求 K_p^0 :

用配分函数可以直接求化学反应的平衡常数,但计算相当麻烦.人们已经将常见物质的统计数据列成表格,以方便研究者使用.为了计算的方便,定义了两个新的热力学函数:

$$\text{自由能函数: } [G_m - U_m(0)]/T = -R \ln q^*/N_A$$

$$\text{热焓函数: } [H_m - U_m(0)]/T = RT(\ln q/T)_{V,N} + R$$

由热焓函数及反应焓变可以求得 $D_r H_m^0$ 求 $D_r U_m^0(0K)$.

由自由能函数可以求得平衡常数 K_p^0 .

$$-R \ln K_p^0 = D_r G_m^0/T$$

$$= D[G_m^0(T) - U_m^0(0)/T] + D_r U_m^0/T$$

$$D_r H_m^0 = D[[H_m^0(T) - U_m^0(0)]/T] \cdot T + D_r U_m^0$$

$$D_r U_m^0(0K) = T\{D_r H_m^0(T)/T - D[H_m^0(T) - U_m^0(T)]/T\}$$

先由反应焓变 $D_r H_m^0$ 和热焓函数求出反应的 $D_r U_m^0(0K)$,再由 $D_r U_m^0(0K)$ 和物质的作用力函数求出反应的平衡常数.

例1：求反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 1000K的 K_p^0 ?

已知： $D_r H_m^0(298.15\text{K}) = 206.146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
$(G_m^0 - U_m^0(0)/T)_{1000\text{K}}$:	-204.43	-136.97	-199.36	-197.10
$(H_m^0 - U_m^0(0)/T)_{298.15\text{K}}$:	29.084	28.399	33.635	33.195

解：求 $D_r U_m^0(0\text{K})$

$$\begin{aligned} D_r U_m^0(0\text{K}) &= D_r H_m^0(T) - 298.15 \times D[H_m^0 - U_m^0(0)/298.15] \\ &= 206146 - 298.15 \times (29.084 + 3 \times 28.399 - 33.635 - 33.195) \\ &= 191998 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由自由能函数求 K_p^0 :

$$\begin{aligned} -R \ln K_p^0 &= D[G_m^0 - U_m^0(0)/T] + D_r U_m^0(0)/T \\ &= [-204.43 - 3 \times 136.91 - (-199.36 - 197.10)] + 191998 / 1000 \\ &= -26.882 \end{aligned}$$

$$K_p^0(1000\text{K}) = 25.4$$

例2: CO的转动特征温度 $Q_r=2.8\text{K}$, 在 240K 时, CO最可能出现在何转动能级?

解: 转动运动的能级公式为:

$$\hat{I}_r = J(J+1)h^2/8\pi^2I$$

能级简并度: $g_J = 2J+1 \quad J=0,1,2,3, \dots$

$$q_r = (2J+1) \cdot e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

$$N_i = (N/q_r) \cdot g_J \cdot e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

$$(N_i/N) \cdot q_r = g_J \cdot e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

当 T 一定, N 一定时, q_r 为定值. $T=240\text{K}$ 时: $Q_r/T=0.01167$

N_i 与 J 有关, 用求极值的方法解:

$$\text{令: } f(T) = (N_J/N) \cdot q_r = g_J e^{-J(J+1)Q_r/T}$$

当 $f(T)$ 有极值时, N_J 也必有极值.

将 f 函数对能级上的粒子数 N_J 求偏微商, 并令其为零:

$$\text{令: } \frac{df}{dJ} = 0$$

$$\frac{d}{dJ} [J(2J+1)e^{-0.01167J(J+1)}] = 0$$

$$2e^{-0.01167J(J+1)} + (2J+1)e^{-0.01167J(J+1)} \cdot (-0.01167) \cdot (2J+1) = 0$$

$$e^{-0.01167J(J+1)} [2 - 0.01167(2J+1)^2] = 0$$

因为指数项不可能为零, 故有:

$$2 - 0.01167(2J+1)^2 = 0$$

$$(2J+1)^2 = 2/0.01167 = 171.4$$

$$2J+1 = 13.09 \quad J = 6.05$$

$$J = 6 \quad (\text{J为转动量子数, 只能取整数})$$

CO最可能出现在J=6的转动能级上.

例3: 气体有两能级,取最低能级能量为零,相邻能级的能量为 ϵ , $g_0=1, g_1=2$. 试求:

(1) 分子配分函数表达式;

(2) 设 $\epsilon = kT$ 求 N_1/N_0 ;

(3) $T = 298.15\text{K}$, 求1mol气体的U?

解:
$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$
$$= g_0 \cdot e^{-0/kT} + g_1 \cdot e^{-\epsilon/kT}$$
$$= 1 + 2e^{-\epsilon/kT} \quad \hat{I}_0=0$$

两能级上的粒子数等于能级玻尔兹曼因子之比:

$$N_1/N_0 = g_1 \cdot e^{-\epsilon/kT} / g_0 \cdot e^{-0/kT} = 2 \cdot e^{-1} / 1 = 2/e = 0.736$$

$$U = N_0 \cdot \epsilon_0 + N_1 \cdot \epsilon_1$$
$$= N_1 \cdot \epsilon_1 = (0.736/1.736) \cdot N_A \cdot kT$$
$$= 0.424RT$$
$$= 1051 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例4: 某气体第一电子激发态比基态能量高 $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求:
300K时, 第一激发态分子所占的百分数;
若要使第一激发态的分子数占10%, 则需要多少温度?
设第一激发态能级 $g_1=1$

解:

$$\begin{aligned} N_1/N &= e^{-1/kT} / q \\ &= e^{-1/kT} / (e^{-0/kT} + e^{-1/kT}) \\ &= 1 / (e^{-1/kT} + 1) \\ &= 1 / (e^{400000 / (8.314 \times 300)} + 1) \\ &= 1 / e^{16.4} = e^{-16.4} \\ &= 2.25 \times 10^{-70} \end{aligned}$$

$$0.1 = N_1/N = 1 / (e^{-1/kT} + 1)$$

$$e^{400000 / (8.314 \times T)} + 1 = 10$$

$$e^{48111.6/T} = 9$$

解得: $T = 21897\text{K}$
 22000K

例5：(1) 请证明线性分子的摩尔转动熵值为：

$$S_{r,m} = R \ln \frac{e \cdot 8\pi^2 I k T}{\sigma \cdot h^2}$$

- (2) 已知HBr分子的转动特征温度 $Q_r = 11.9\text{K}$ ，试求298.15K、 1p^0 下，1摩尔HBr的转动摩尔熵？
- (3) 已知HBr分子的振动特征温度 $Q_v = 3700\text{K}$ ，试求1000K时溴化氢的 $C_{V,m}$ ？

解:

(1) 分子转动配分函数为:

$$q_r = 8\pi^2 I kT / \sigma h^2$$

$$S_{r,m} = (U - F)/T = R \ln q_r + RT \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \\ = R \ln q_r + R$$

$$\backslash \quad S_{r,m} = R \ln \frac{e \cdot 8\pi^2 I kT}{\sigma \cdot h^2}$$

$$(2) \quad Q_r = h^2/8p^2Ik$$

$$\setminus S_{r,m} = R \ln \frac{e \cdot T}{\sigma \cdot \Theta_r} = R(1 + \ln \frac{T}{\sigma \cdot \Theta_r})$$

$$= R(1 + \ln(298.15/11.9)) = \mathbf{35.09 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

(3) 分子的振动配分函数为：

$$q_v^* = 1/(1 - e^{-h\nu/kT})$$

振动运动对内能的贡献为：

$$U_v^* = N h \nu (1/(e^{h\nu/kT} - 1))$$

振动对等容热容的贡献为：

$$C_{V,m}^v = R \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2}$$

代入振动特征温度的值：

$$\begin{aligned} C_{V,m}^v &= R(3700/1000)^2 [e^{3700/1000}/(e^{3700/1000} - 1)^2] \\ &= \mathbf{2.96 \quad J.K^{-1}.mol^{-1}} \end{aligned}$$

在1000K下，平动与转动对等容热容的贡献为经典值，有：

$$C_{v,m} = 3/2R + R + 2.96 = \mathbf{23.74 \quad J.K^{-1}.mol^{-1}}$$