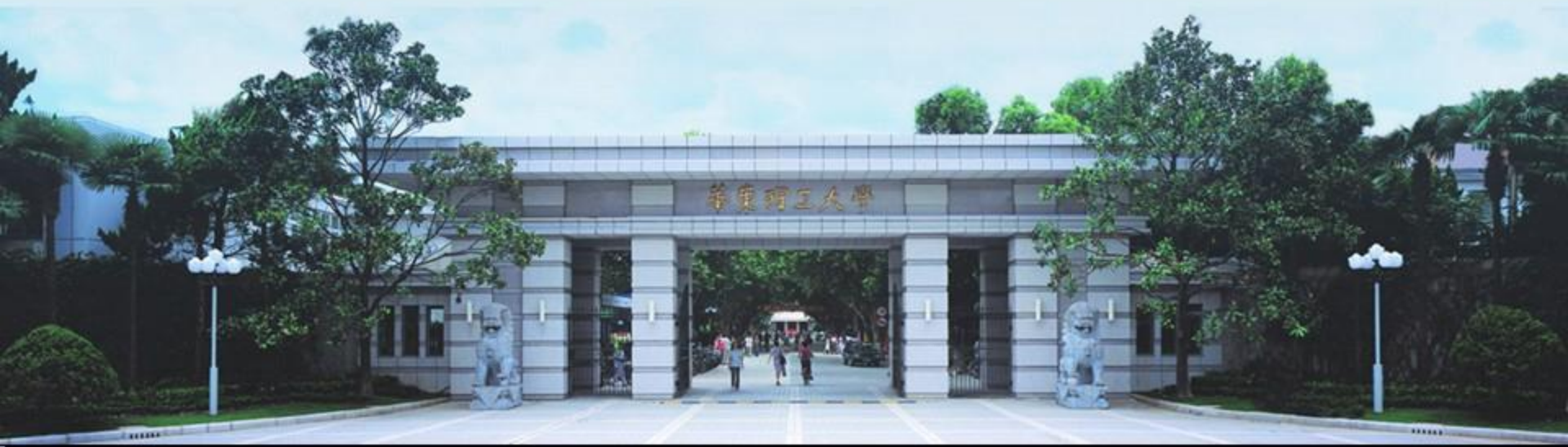




# 统计力学基础

Basis of Statistical Mechanics



# 统计力学基础

**统计力学**：联系物质微观结构和宏观性质之间的桥梁。

从单个分子的性质 **统计力学** 体系的宏观性质

位置：  $x_i, y_i, z_i$

动量：  $p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}$

质量：  $m_i$

动、位能：  $\epsilon_i, V_{ij}$

转动惯量：  $I$

振动频率：  $\nu_i$

**统计力学**

温度：  $T$

压力：  $p$

质量：  $m$

热力学函数：

$U, H, S, A, G \dots$

平衡常数：  $K_a$

速率常数：  $k_a$

# 统计力学基础

**统计力学的研究对象：宏观体系**

研究热力学平衡态的宏观体系	{	经典统计力学
		平衡态统计力学
		统计热力学
研究热力学非平衡态的宏观体系		非平衡态统计力学

**统计力学的研究方法：微观方法**

**对分子的微观量求统计平均值**

# 统计力学基础

## 体系的分类：

### ① 按粒子间有无相互作用分类

**独立粒子体系**：理想气体、理想晶体

**相倚粒子体系**：实际气体、实际晶体

### ② 按粒子运动特点分类

**定域粒子体系(可别粒子体系)**：晶体、固体

**离域粒子体系(等同粒子体系)**：气体

# 统计力学基础-体系微观状态的描述

## 一、经典力学的描述方法

	经典力学	统计力学			
{	<b>粒子:</b>	$x, y, z$	$q_x, q_y, q_z$	}	6维空间
		$v_x, v_y, v_z$	$p_x, p_y, p_z$		子相宇( $\mu$ 空间)
{	<b>体系:</b>	N个粒子	$3N \uparrow q$	}	6N维空间
			$3N \uparrow p$		大相宇( $\Gamma$ 空间)

**相**：运动状态；    **宇**：空间

**自由度**：确定一个质点或一个体系在空间的位置所必须给出的独立坐标的数目。

# 统计力学基础-体系微观状态的描述

## 二、量子力学的描述方法

能级

简并的能级

简并度

有两个以上的量子态的  
能量相同

所包含的量子态数

# 统计力学基础-体系微观状态的描述

## 二、量子力学的描述方法

体系：一套分布

例：对 $100N$ 个粒子体系，有

能级：	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	$\varepsilon_4$	$\cdots$
简并度：	$g_0$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$	$\cdots$
某一时刻：	$\left\{ \begin{array}{l} n_0 \\ 80N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n_1 \\ 10N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n_2 \\ 5N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n_3 \\ 2N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n_4 \\ 3N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \cdots \\ \cdots \end{array} \right.$
另一时刻：	$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 \\ 90N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n'_1 \\ 5N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n'_2 \\ 3N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n'_3 \\ 2N \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} n'_4 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \cdots \\ \cdots \end{array} \right.$

.....

体系每一种可区别的分布方式，表示体系在这一时刻的一个微观运动状态。

# 统计力学基础-体系微观状态的描述

## 三、相空间与量子状态之间的关系

粒子：子相宇中的点  $\rightarrow$  体积元  $h^3$

$$\left. \begin{matrix} q_x, q_y, q_z \\ p_x, p_y, p_z \end{matrix} \right\} \longrightarrow \begin{cases} \Delta P_x \cdot \Delta q_x = h \\ \Delta P_y \cdot \Delta q_y = h \\ \Delta P_z \cdot \Delta q_z = h \end{cases}$$

体系：大相宇中的点  $\rightarrow$  体积元  $h^{3N}$

$h$  - Planck 常数



# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

## 一、分子的运动形式

平动、转动、振动、电子运动、核运动

分子的波函数:  $\psi = \psi_t \cdot \psi_r \cdot \psi_v \cdot \psi_e \cdot \psi_n$

分子的能 量:  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v + \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_n$

分子的简并度:  $g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n$

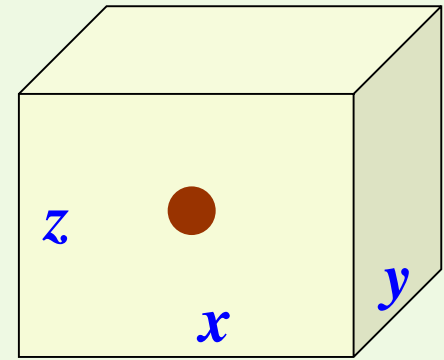
## 二、子的能级表达式

三维平动子、刚性转子、谐振子

# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

## 1. 三维平动子的平动能

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$



式中： $m$  - 粒子的质量；

$a, b, c$  - 长方形势箱的边长

$n_x, n_y, n_z$  - 平动量子数； $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

若：  $a = b = c$ ,  $a^2 = b^2 = c^2 = V^{\frac{2}{3}}$

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

设：  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} n^2$$

由上述公式可知：

(1)  $\varepsilon_t$  是量子化的;

(2)  $\varepsilon_t$  与  $V^{\frac{2}{3}}$  成反比;

(3)  $n_x = n_y = n_z = 1$

$$\varepsilon_t = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = 10^{-40} J$$

(4) 平动能是简并的

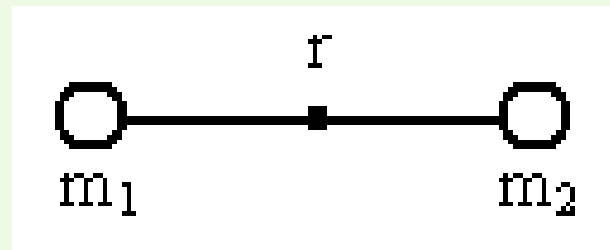
# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

## 2. 刚性转子的转动能

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

式中：  $I = \mu r^2$ ,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  ( $\mu$ -约化质量)

**J - 转动量子数,  $J=0,1,2,3\dots$**



- (1)转动能级是量子化；
- (2) $\varepsilon_r \sim I, J$ 有关；
- (3)转动能级是简并的,  $g_r = 2J + 1$ ;
- (4) $J = 0$ 时,  $\varepsilon_r = 0$ 。

# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

## 3. 一维谐振子的振动能

$$\varepsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

$\nu$  – 振动量子数;  
 $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

**(1) 振动能级是量子化的;**

**(2)  $v = 0$ ,  $\varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h \nu \approx 10^{-20} J$ ;**

**(3) 振动能级是非简并的,  $g_v = 1$**

# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

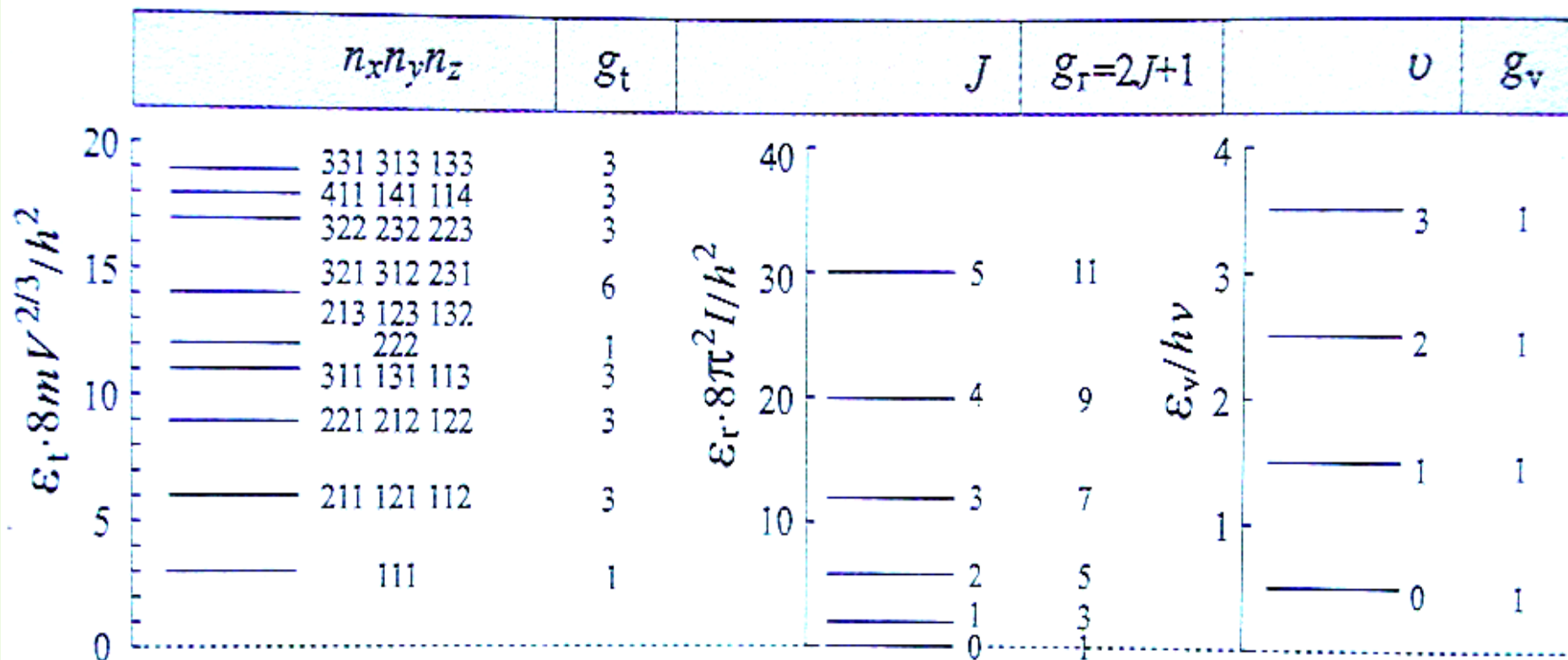


图 12-2 平动、转动、振动能级

# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

## 分子简化模型

分子热运动 = (1个)三维平动子 +  
(2-3个)刚体转子 +  
(3n-5(6)个)简谐振子

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

$$g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n = g_t \cdot g_r \cdot g_e \cdot g_n$$

# 统计力学基础-分子运动形式与能级表达式

## 三、各种运动形式能级间隔的大小

例：  $T = 298.15K$ ,  $kT \approx 4 \times 10^{-21} J$

$$k = 1.3805 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta \varepsilon_t \approx 10^{-40} J = 10^{-19} kT \quad \text{可积分求和}$$

$$\Delta \varepsilon_r \approx 10^{-23} J = 10^{-2} kT \quad \text{通常可积分求和}$$

$$\Delta \varepsilon_v \approx 10^{-20} J = 10 kT \quad \text{级数展开求和}$$

$$\Delta \varepsilon_e \approx 100 kT$$



# 统计力学基础-统计力学的基本假定

## 一、等概率定理

孤立体系：U、V、N恒定

$$P_1 = P_2 = P_3 = \cdots = P_{\Omega} = \frac{1}{\Omega}$$

{  $P_i$  : 体系的第*i*个微观运动状态出现的概率  
 $\Omega$  : 体系的总的微观状态数

# 统计力学基础-统计力学的基本假定

## 二、宏观量是微观量的平均值定理

$$\langle F \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} F_i P_i$$

$F$ : 体系的某一物理量

$F_i$ : 体系在第  $i$  个微观运动状态时的该物理量

# 统计力学基础-统计力学的基本假定

## 三、Boltzmann熵定理 (1906, M. Planck )

$$S = k \ln \Omega + C$$

规定:  $C=0$

$k$  - Boltzmann常数

$$S = k \ln \Omega$$

$$k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

适用条件：处于热力学平衡态的孤立体系

# 统计力学基础-数学准备

## 1. Stirling 公式

$$\text{当 } N > 20, \quad \ln N! = \ln \left[ \sqrt{2\pi N} \left( \frac{N}{e} \right)^N \right]$$

$$\text{当 } N > 100, \quad \ln N! = N \ln N - N$$

## 2. 撷取最大项法

$$S = \sum_{i=1}^N T_i$$

$$T_{\max} < S < NT_{\max}$$

上式取对数,  $\ln T_{\max} < \ln S < \ln T_{\max} + \ln N$

$T_{\max}$  常常是  $e^N$  的函数, 当  $N \propto 10^{23}$ ,  $\ln T_{\max} \gg \ln N$

$$\therefore \ln S = \ln T_{\max}$$

# 统计力学基础-最概然分布

**对象：**由大量近独立粒子组成的体系。可分为：

**近独立定域(可别)粒子体系**      例：理想晶体

**近独立非定域(等同)粒子体系**      例：理想气体

**目的：**单个分子的性质→体系的宏观性质

**方法：**最概然分布  $\rightarrow t_{max} \rightarrow \Omega \rightarrow$

$$S = k \ln \Omega = k \ln t_{max} \rightarrow \text{热力学函数}$$

# 统计力学基础-最概然分布

## 1 近独立定域（可别）粒子体系

当体系达到热力学平衡态时，

体系的  $U$ 、 $V$ 、 $N$  恒定

而且： $S = k \ln \Omega$

### 1.1 体系的能量分布类型

# 统计力学基础-最概然分布

能级	简并度	某一时刻 分布类型X	另一时刻 X'	另一时刻 X''	...
$\varepsilon_0$	$g_0$	$n_0$	$n'_0$	$n''_0$	...
$\varepsilon_1$	$g_1$	$n_1$	$n'_1$	$n''_1$	...
$\varepsilon_2$	$g_2$	$n_2$	$n'_2$	$n''_2$	...
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	
$\varepsilon_j$	$g_j$	$n_j$	$n'_j$	$n''_j$	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	

微观状态数：

$t_x$

$t'_x$

$t''_x$

# 统计力学基础-最概然分布

宏观限制条件：N、U 恒定，即：

$$N = \sum_j n_j = \sum_j n'_j = \sum_j n''_j = \dots$$

$$U = \sum_j n_j \varepsilon_j = \sum_j n'_j \varepsilon_j = \sum_j n''_j \varepsilon_j = \dots$$

## 1.2 体系某一能量分布类型的微观状态数

(1) 粒子按非简并能级排列的微态数

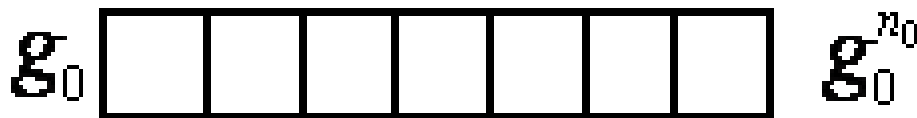
$$t_x = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots n_j! \dots} = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad (j = 1, 2, 3 \dots)$$

j - 粒子许可的能级



# 统计力学基础-最概然分布

## (2) 粒子按量子态排列的微观状态数



在  $\varepsilon_0$  能级 有  $n_0$  个粒子 在  $g_0$  个量子状态上产生  $g_0^{n_0}$  方式数

在  $\varepsilon_1$  能级 有  $n_1$  个粒子 在  $g_1$  个量子状态上产生  $g_1^{n_1}$  方式数

...

在  $\varepsilon_j$  能级 有  $n_j$  个粒子 在  $g_j$  个量子状态上产生  $g_j^{n_j}$  方式数

...

$$g_0^{n_0} \cdot g_1^{n_1} \cdot g_2^{n_2} \cdots g_j^{n_j} \cdots = \prod_j g_j^{n_j} \cdots$$

# 统计力学基础-最概然分布

## (3) 按简并能级分布的某一分布类型的微态数

$$t_X = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j g_j^{n_j} = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

$$\text{同理: } t_{X'} = N! \prod_j \frac{g_j^{n'_j}}{n'_j!}, \quad \dots$$

$$\text{满足: } \begin{cases} \sum_j n_j = \sum_j n'_j = \sum_j n''_j = \dots = N \\ \sum_j n_j \varepsilon_j = \sum_j n'_j \varepsilon_j = \sum_j n''_j \varepsilon_j = \dots = U \end{cases}$$

# 统计力学基础-最概然分布

## 1.3 体系的总微观状态数

$$\Omega = t_X + t_{X'} + t_{X''} + \cdots = N! \sum_{U, N} \prod_j \left( \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \right)$$

$$\sum_j n_j = N \quad \sum_j n_j \varepsilon_j = U$$

$$\therefore \Omega = \Omega(U, V, N)$$

**最概然分布** :  $n_0^*, n_1^*, n_2^*, \cdots n_j^* \cdots$ ;

$$t_{\max} = \left[ N! \prod_j \left( \frac{g_j^{n_j^*}}{n_j^*!} \right) \right]$$

$$\ln \Omega \approx \ln t_{\max} = \ln \left[ N! \prod_j \left( \frac{g_j^{n_j^*}}{n_j^*!} \right) \right]$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln t_{\max}$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## 1.4 Boltzmann分布定律

### Lagrange待定乘子法

每一种分布类型满足：

$$\begin{cases} g = \sum_j n_j - N = 0 \\ h = \sum_j n_j \varepsilon_j - U = 0 \end{cases}$$

设：  $f = \ln t_X + \alpha g + \beta h$

求极值：  $df = d(\ln t_X + \alpha g + \beta h) = 0 \quad (1)$

式中： $\alpha$ 、 $\beta$ 为待定常数

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

$$\sum_j n_j^* = \sum_j g_j e^\alpha e^{\beta \varepsilon_j} = \sum_j g_j e^\alpha e^{-\varepsilon_j / kT} = N$$

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)} = \frac{N}{q}$$

$$\alpha = \ln \frac{N}{q}$$

$$q = \sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j / kT) \text{ — 分子配分函数}$$

$$n_j^* = \frac{N}{q} \cdot g_j e(-\varepsilon_j / kT)$$

- Boltzmann分布定律

适用条件：**热力学平衡态近独立可别粒子的孤立体系**

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## 1.5 Boltzmann分布定律的其他形式

### 1. 粒子出现在某一能级上的几率（分布分数）

$$P_j = \frac{n_j}{N} = \frac{g_j}{q} \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

### 2. 两个能级上的粒子数之比

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_j) / kT]$$

### 3. 经典统计      一般： $g_i = 1$

$$\frac{n_i}{n_j} = \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_j) / kT] = \exp(-\Delta\varepsilon / kT) = \exp(-\Delta E / RT)$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## 4. Boltzmann定律适用于任一运动形式

$$\frac{n_v}{N} = \frac{g_v}{q} e^{-\varepsilon_v/kT} \quad \text{或:} \quad n_v = \frac{N}{q} g_v e^{-\varepsilon_v/kT}$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## 2 近独立非定域（等同）粒子体系

### Boltzmann 统计特点

**粒子可别，粒子彼此独立无关**

**体系每一量子状态上的粒子数不受限制**

### 量子力学观点

**(1) 一切同种微观粒子是等同的**

**(2) 一切微观粒子可分为两类：Fermi子和Bose子**



# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## Fermi子

- ① 描写Fermi子的 $\psi$ 是反对称的；
- ② 基本粒子(质子、中子、电子)和由奇数个基本粒子组成的原子和分子 - Fermi子

例：NO, N的原子序数为7，O的为8，

$$\text{粒子数} = 7 + 7 + 7 + 8 + 8 + 8 = 45$$

- ③ 特点:在量子状态上遵守Pauli不相容原理.

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## Bose子

① 光子、介子或由偶数个基本粒子组成的原子和分子 - Bose子

② 特点:每个量子态上的粒子数不受限制

(3) 非定域同种粒子所有能级都是高度简并的

$$g_i \gg n_i \quad (\text{除} 0K \text{以外})$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## 近独立等同粒子体系的分类

- |                           |   |      |
|---------------------------|---|------|
| (1) Fermi - Dirac体系(统计)   | } | 量子统计 |
| (2) Bose - Einstein体系(统计) |   |      |
| (3) 修正的Boltzmann体系(统计)    |   | 经典统计 |

## 2.1 Bose - Einstein体系

粒子的最概然分布公式：
$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta\varepsilon_j) - 1}$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## 2.2 Fermi - Dirac体系

粒子的最概然分布公式：
$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) + 1}$$

## 2.3 修正的Boltzmann体系

### 2.3.1 体系的某一分布类型的微态数

可别粒子体系：
$$t_X = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

等同性修正：

等同粒子体系：
$$t_X = \frac{1}{N!} \left( N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \right) = \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

## 2.3.2 最概然分布

$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j)}$$

$$n_j = \frac{N}{q} g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

## 三种统计方法的比较

**Bose-Einstein 分布**

$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) - 1}$$

**Fermi-Dirac 分布**

$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j) + 1}$$

**Boltzmann 分布**

$$n_j = \frac{g_j}{\exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j)}$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

若：  $e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} \gg 1$  (温度不太低，压力不太高)

则：  $e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} - 1 \approx e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} + 1 \approx e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$

$$e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} = e^{-\alpha} e^{\varepsilon_j / kT} \gg 1$$

$$\therefore e^{\varepsilon_j / kT} > 1 \quad (\varepsilon_0 = 0, \quad \varepsilon_j > 0)$$

$$\therefore e^{-\alpha} \gg 1 \quad \text{或：} \quad e^{\alpha} \ll 1$$

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

对修正的Boltzmann体系：

( $N \sim 10^{24}$  ,  $q \sim 10^{30}$ )

$$e^{\alpha} = \frac{N}{q} \ll 1$$

例：理想气体 若要：  $e^{\alpha} = \frac{N}{q} = \frac{N}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V} \ll 1$

条件：{   
粒子的质量不是太小   
体系温度不是太低   
体系体积不是太小，密度不是太大

# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

例外：

- (1) 空腔辐射的频率(光子气)分布遵守Bose统计
- (2) 金属和半导体中的电子分布遵守Fermi统计
- (3) 1K附近的 $^4\text{He}$ 遵守Bose统计
- (4) 1K附近的 $^3\text{He}$ 遵守Fermi统计

结论：通常情况下，近独立等同粒子体系，例：理想气体，可用Boltzmann统计处理



# 统计力学基础-玻尔兹曼分布

**近独立粒子体系的统计规律性总结：**

**近独立定域粒子体系和物理化学中遇到的近独立等同粒子体系，在平衡时粒子的能量分布遵守Boltzmann分布定律：**

$$n_j = \frac{N}{q} g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

**只有空腔辐射中的光子气、金属中的自由电子气及极低温度下的液氦除外。**

# 统计力学基础-热力学函数的统计力学表达

## 1 粒子的配分函数

定义：

$$q \equiv \sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

$$= g_0 e^{-\varepsilon_0 / kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1 / kT} + \cdots + g_j e^{-\varepsilon_j / kT} + \cdots$$

$$q \equiv \sum_{\text{量子状态}} \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

物理意义：一个粒子所有可能达到的有效的量子状态之和；

或：一个粒子所有可能达到的量子状态的Boltzmann因子之和。

# 统计力学基础-热力学函数的统计力学表达

## 2. 粒子配分函数的意义

$$\frac{n_j}{N} = \frac{g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)}{q} = \frac{g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)}{\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)}$$

粒子在j 能级上出现的概率(分布分数)

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)}{g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)}$$

两个能级上粒子分布数之比

**意义：**配分函数中的各项表示：**粒子在能级上分配的函数**

**注意：**配分函数没有量纲

# 近独立非定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 1. 熵 S

$$S = k \ln \Omega = k \ln t_{\max} = k \ln \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!}$$

$$n_j = \frac{N}{q} g_j \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$S = Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} = k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}$$

$$N = N_A : \quad S_m = \frac{U_m}{T} + R + R \ln \frac{q}{N_A}$$

# 近独立非定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 2. Helmholtz自由能 $A$

$$S = Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T}$$

$$TS = NkT + NkT \ln \frac{q}{N} + U$$

$$A = U - TS = -NkT - NkT \ln \frac{q}{N}$$

# 近独立非定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 3. Gibbs自由能 $G$

$$G = H - TS = U + pV - TS = A + pV$$

① 理想气体： $pV = NkT$

$$G = -NkT \ln \frac{q}{N}$$

② 一般： $dA = -SdT - pdV$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$G = -NkT - NkT \ln \frac{q}{N} + VNkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

# 近独立非定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 4. 熵的其它表达式

封闭体系，组成恒定： $dA = -SdT - pdV$

$$A = -NkT - NkT \ln \frac{q}{N}$$

$$S_V = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$G = -NkT \ln \frac{q}{N} \quad (\text{理想气体的G})$$

$$S_p = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

# 近独立非定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 5. 内能 U

$$\begin{aligned} A &= -NkT - NkT \ln \frac{q}{N} \\ S_V &= Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} A &= -NkT - NkT \ln \frac{q}{N} \\ S_V &= Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \end{aligned}} \right\}$$

$$U = A + TS = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$



# 近独立非定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 6. 焓 H

$$\begin{aligned} G &= -NkT \ln \frac{q}{N} \\ S_p &= Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{p,N} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} G &= -NkT \ln \frac{q}{N} \\ S_p &= Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{p,N} \end{aligned}} \right\}$$

$$H = G + TS = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{p,N}$$

# 近独立非定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 7. 分子的化学势

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

对纯物质：

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \frac{q}{N}$$

摩尔化学势：

$$\mu_m = -RT \ln \frac{q}{N_A}, \quad G_m = -RT \ln \frac{q}{N_A}$$

## 8. 其他

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}, \dots$$

# 近独立定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 1. 熵 S

$$S = k \ln \Omega = k \ln t_{\max} = k \ln \left[ N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \right]$$

$$S = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

等同性修正：

$$S = Nk \ln q + \frac{U}{T} + k \ln \frac{1}{N!} = \frac{U}{T} + Nk \ln q - Nk \ln N + Nk$$

等同粒子修正项

$$S = Nk + \frac{U}{T} + Nk \ln \frac{q}{N} \quad (\text{等同粒子体系})$$

# 近独立定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 2. Helmholtz自由能 $A$

$$A = U - TS = -NkT \ln q$$

$$\text{等同: } A = -NkT - NkT \ln \frac{q}{N}$$

## 3. 熵的其他表达式

$$S_V = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \ln q + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\text{等同: } S_V = Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

# 近独立定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 4. 内能 $U$

$$U = A + TS_V = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

## 5. Gibbs自由能

$$G = A + pV = -NkT \ln q + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\text{等同: } G = -NkT - NkT \ln \frac{q}{N} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

# 近独立定域粒子体系热力学函数的统计力学表达

## 6. 焓H

$$H = G + TS = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

## 7. 分子的化学势

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln q$$

$$\text{等同: } \mu = -kT \ln \frac{q}{N}$$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 5-1 分子配分函数的因子分解

### 一、因子分解

$$\varepsilon_j = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

$$g_j = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n$$

$$q = \sum_{\text{能级}} g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)$$

$$= \sum_{\text{能级}} g_t g_r g_v g_e g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n}{kT}\right)$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$\begin{aligned} q &= \sum_t g_t e^{-\varepsilon_t/kT} \cdot \sum_r g_r e^{-\varepsilon_r/kT} \cdot \\ &\quad \sum_v g_v e^{-\varepsilon_v/kT} \cdot \sum_e g_e e^{-\varepsilon_e/kT} \cdot \sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT} \\ &= q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n = q_t \cdot q_i \end{aligned}$$

**$q_i$** —分子内部运动的配分函数，或称  
**内配分函数**，其与体积无关



# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 二、各种运动形式对体系热力学性质的贡献

### 适用于修正的Boltzmann体系

#### 1. 内能 $U$

$$\begin{aligned} U &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} + NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_r}{dT} \\ &\quad + NkT^2 \frac{d \ln q_e}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_n}{dT} \end{aligned}$$

$$U = U_t + U_r + U_v + U_e + U_n$$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 2. 熵

$$\begin{aligned} S &= Nk + Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= \left[ Nk + Nk \ln \frac{q_t}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \\ &\quad + \left[ Nk \ln q_r + NkT \frac{d \ln q_r}{dT} \right] + \left[ Nk \ln q_v + NkT \frac{d \ln q_v}{dT} \right] \\ &\quad + \left[ Nk \ln q_e + NkT \frac{d \ln q_e}{dT} \right] + \left[ Nk \ln q_n + NkT \frac{d \ln q_n}{dT} \right] \end{aligned}$$

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

---

**注意：**

- 1. 只有平动配分函数与 $V$ 有关，所以用偏微分**
- 2. 等同性修正项归于平动熵中，因为粒子的不可区分性只表现在外部的平动运动。**
- 3. 其他函数的等同性修正项也归于平动运动项中**

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 3. Helmholtz自由能 $A$

$$\begin{aligned} A &= -NkT - NkT \ln \frac{q}{N} \\ &= \left[ -NkT - NkT \ln \frac{q_t}{N} \right] + \left[ -NkT \ln q_r \right] \\ &\quad + \left[ -NkT \ln q_v \right] + \left[ -NkT \ln q_e \right] + \left[ -NkT \ln q_n \right] \end{aligned}$$

$$A = A_t + A_r + A_v + A_e + A_n$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 4. Gibbs自由能 (理想气体)

$$\begin{aligned} G &= -NkT \ln \frac{q}{N} \\ &= \left[ -NkT \ln \frac{q_t}{N} \right] + \left[ -NkT \ln q_r \right] \\ &\quad + \left[ -NkT \ln q_v \right] + \left[ -NkT \ln q_e \right] + \left[ -NkT \ln q_n \right] \end{aligned}$$

$$G = G_t + G_r + G_v + G_e + G_n$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 三、分布定律的独立性

$$n_t = \frac{N}{q_t} g_t \exp(-\varepsilon_t / kT) \quad \text{或} \quad \frac{n_t}{N} = \frac{g_t \exp(-\varepsilon_t / kT)}{q_t}$$

$$n_r = \frac{N}{q_r} g_r \exp(-\varepsilon_r / kT) \quad n_v = \frac{N}{q_v} g_v \exp(-\varepsilon_v / kT)$$

$$P_j = \frac{n_j}{N} = \frac{g_j}{q} \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

$$= \frac{g_t g_r g_v g_e g_n}{q_t q_r q_v q_e q_n} \exp[-(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n) / kT]$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$P_j = \left( \frac{g_t}{q_t} e^{-\varepsilon_t/kT} \right) \cdot \left( \frac{g_r}{q_r} e^{-\varepsilon_r/kT} \right) \cdot \left( \frac{g_v}{q_v} e^{-\varepsilon_v/kT} \right) \\ \cdot \left( \frac{g_e}{q_e} e^{-\varepsilon_e/kT} \right) \cdot \left( \frac{g_n}{q_n} e^{-\varepsilon_n/kT} \right)$$

$$P_j = P_t \cdot P_r \cdot P_v \cdot P_e \cdot P_n$$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 5-2 平动配分函数 $q_t$

### 一、 $q_t$ 的计算

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{\text{能级}} g_t \exp(-\varepsilon_t / kT) = \sum_{\text{量子状态}} \exp(-\varepsilon_t / kT) \\ &= \sum_{n_x n_y n_z} \exp \left[ -\frac{h^2}{8mkT} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] = q_{t_x} \cdot q_{t_y} \cdot q_{t_z} \end{aligned}$$

将上式积分求和，可得：

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$



## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$q_{t_x} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} a, \quad q_{t_y} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} b, \quad q_{t_z} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} c$$

讨论：

- ① 上述计算公式对**单、双和多原子分子**均适用
- ② 计算时， $\varepsilon_{t,0} = 0$
- ③  $q_t$ 与 $m, T, V$ 有关
- ④ **一维平动配分函数正比于  $V^{1/2}$**

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 二、平动对体系热力学性质的贡献

### 1. 体系的平动能 $U_t$

$$U_t = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\ln q_t = \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V$$

$$\left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2T}$$

$$U_t = \frac{3}{2} NkT \frac{N=N_A}{1\text{mol}} \frac{3}{2} RT$$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 2. 平动熵

$$S_t = Nk + Nk \ln \frac{q_t}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$S_t = \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{V}{N} \right]$$

**理气:  $pV = NkT$**

$$\text{理想气体: } S_t = \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{kT}{p} \right]$$

$$S_m^\theta(t, 298.15K) = (12.47 \ln M + 108.784) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

**M : 相对分子质量 , 单位 : g/mol**

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 5-3 转动配分函数

### 一、异核双原子分子及不对称线型多原子分子

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I k T} \right]$$

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

$\Theta_r$  为物质的特性参数，具有温度量纲

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{J(J+1)\Theta_r}{T} \right]$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$1. T \gg \Theta_r (T > 100K, T > 5\Theta_r)$$

$$q_r = \int_0^\infty (2J + 1) \exp\left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T}\right] dJ$$

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

## 5 近独立非定域分子的配分函数

2.  $T > \Theta_r$  (*Muholland* 近似公式)

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

3.  $T \leq \Theta_r$  (按定义式展开)

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{J(J+1)\Theta_r}{T} \right]$$

$$q_r = 1 + 3 \exp \left[ -\frac{2\Theta_r}{T} \right] + 5 \exp \left[ -\frac{6\Theta_r}{T} \right] + 7 \exp \left[ -\frac{12\Theta_r}{T} \right] + \dots$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 二、同核双原子分子及对称线型多原子分子

例：A—A , A—B—A , A—B—B—A

$$q'_r = \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right]$$

$$\text{或: } q''_r = \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) \exp\left[-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right]$$

$$T \gg \Theta_r \text{ 时, } q'_r = q''_r = \frac{1}{2} q_r = \frac{T}{\underline{2\Theta_r}}$$

分子的对称数

## 5 近独立非定域分子的配分函数

**分子对称数 $\sigma$** ：分子在空间转动 $360^\circ$ 时，其结构在空间复原的次数

对称型线性分子， $\sigma=2$ ，例：A-A

非对称型线性分子， $\sigma=1$ ，例：A-B

**对双原子分子及线型多原子分子**

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

$$(T > 100K, T > 5\Theta_r)$$

**规定**：转动基态为能量零点 即： $\varepsilon_{r,0} = 0$



## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 三、双原子分子及线型多原子分子的转动对体系热力学性质的贡献

$$\underline{T \gg \Theta_r} \text{ 时} \quad \ln q_r = \ln \frac{T}{\sigma \Theta_r} \quad \frac{d \ln q_r}{dT} = \frac{1}{T}$$

#### 1. 转动能

$$U_r = NkT^2 \frac{d \ln q_r}{dT} = NkT$$

#### 2. 转动熵

$$\begin{aligned} S_r &= Nk \ln q_r + NkT \frac{d \ln q_r}{dT} \\ &= Nk \ln \frac{T}{\sigma \Theta_r} + Nk = Nk \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + Nk \end{aligned}$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 3. $A_r$

$$A_r = -NkT \ln q_r = -NkT \ln \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

### 4. $G_r$

$$G_r = -NkT \ln q_r = -NkT \ln \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

## 四、非线性型分子

$$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \times (I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2}$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 5-4 振动配分函数

### A. 双原子分子

#### 一、振动配分函数

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad g_v = 1 \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\begin{aligned} q_v &= \sum_v g_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{kT}\right) = \sum_v \exp\left(-\frac{(v + \frac{1}{2})h\nu}{kT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu}{kT}\right) + \dots\right] \\ &= \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \sum_v \exp\left(-\frac{vh\nu}{kT}\right) \end{aligned}$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$\text{令: } x = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \ll 1 \quad (h\nu > 10kT)$$

$$q_\nu = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)(1 + x + x^2 + x^3 + \cdots)$$

$$\text{当 } x \ll 1 \text{ 时, } 1 + x + x^2 + \cdots = \frac{1}{1-x}$$

$$q_\nu = \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \quad \nu = 0 \text{ 时, } \varepsilon_{\nu,0} = \frac{1}{2}h\nu$$

$$\text{规定: } \varepsilon_{\nu,0} = 0 \quad \varepsilon_\nu = \nu h\nu$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v h \nu}{kT}\right) = \frac{1}{1 - \exp(-h \nu / kT)}$$

定义：  $\Theta_v \equiv \frac{h\nu}{k}$  振动特征温度

用波数表示：  $\Theta_v = \frac{hc \tilde{\nu}}{k} = 1.4387 \tilde{\nu}$

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v / T)} \quad (\varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h \nu = 0)$$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 二、振动对体系热力学性质的贡献

1.  $\varepsilon_{v,0} = 0$

通常情况

$$\left\{ \begin{aligned} q_v &= \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v / T)} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu / kT)} \\ U_v = H_v &= NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT} = \frac{Nk\Theta_v}{\exp(\Theta_v / T) - 1} \\ S_v &= Nk \ln q_v + NkT \frac{d \ln q_v}{dT} \\ &= \frac{Nk\Theta_v / T}{\exp(\Theta_v / T) - 1} - Nk \ln[1 - \exp(-\Theta_v / T)] \end{aligned} \right.$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

极端情况：

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_v \gg T, \quad q_v \rightarrow 1, \quad U_v = H_v = 0, \quad S_v = 0 \\ \Theta_v \ll T, \quad \text{振动自由度全部开放} \\ q_v \rightarrow \frac{kT}{h\nu} = \frac{T}{\Theta_v}, \quad U_v = H_v = NkT \\ S_v = Nk + Nk \ln \frac{T}{\Theta_v} \end{array} \right.$$

一维 $q_v$ 与T的关系： $q_v$ 正比于 $T^0 \sim T^1$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$2. \quad \varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h \nu$$

通常情况

$$\left\{ \begin{array}{l} q_v = \frac{\exp(-h \nu / 2kT)}{1 - \exp(-\Theta_v / T)} \\ U_v = H_v = \frac{Nk\Theta_v}{\exp(\Theta_v / T) - 1} + \frac{1}{2} N h \nu \\ S_v = Nk \ln \frac{1}{[1 - \exp(-\Theta_v / T)]} + \frac{Nk\Theta_v / T}{\exp(\Theta_v / T) - 1} \end{array} \right.$$

**$U_v$ 与零点能的选择有关，但 $S_v$ 则与其无关**



## 5 近独立非定域分子的配分函数

极限情况

$$\Theta_v \gg T, \quad q_v = \exp(-h\nu/2kT)$$

$$U_v = H_v = \frac{1}{2} N h \nu, \quad S_v = 0$$

$$\Theta_v \ll T, \quad q_v = [\exp(-h\nu/2kT)] \frac{T}{\Theta_v}$$

$$U_v = H_v = \frac{1}{2} N h \nu + N k T$$

$$S_v = N k + N k \ln \left( \frac{T}{\Theta_v} \right)$$

**$U, H, A, G$  与零点能的选择有关，但  $S$  则与其无关**

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### B. 多原子分子

#### 多原子分子的振动自由度

$$\begin{cases} \text{线型分子: } 3n - 5 = 3n - 3 - 2 \\ \text{非线型分子: } 3n - 6 = 3n - 3 - 3 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} q_v &= \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu / kT)} \\ q_v &= \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu / kT)} \end{aligned} \right\} \quad \varepsilon_{v,0} = 0$$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 5-5 电子配分函数

### 一、电子配分函数

$$\begin{aligned} q_e &= \sum_i g_{e,i} \exp(-\varepsilon_{e,i} / kT) \\ &= g_{e,0} \exp(-\varepsilon_{e,0} / kT) + g_{e,1} \exp(-\varepsilon_{e,1} / kT) + \\ &\quad g_{e,2} \exp(-\varepsilon_{e,2} / kT) + \cdots \\ &= \exp(-\varepsilon_{e,0} / kT) [g_{e,0} + g_{e,1} \exp(-\Delta\varepsilon_1 / kT) + \\ &\quad g_{e,2} \exp(-\Delta\varepsilon_2 / kT) + \cdots] \end{aligned}$$

**其中：**  $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,0}, \quad \Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_{e,2} - \varepsilon_{e,0}, \cdots$

$$\Delta\varepsilon_e \approx 100kT$$

## 5 近独立非定域分子的配分函数

$$q_e = g_{e,0} \exp(-\varepsilon_{e,0} / kT)$$

**规定**：电子在基态时的能量为零

即：  $\varepsilon_{e,0} = 0$     则：  $q_e = g_{e,0}$

**$g_{e,0}$  的确定**

**单原子分子**：根据原子光谱项中能量最低的光谱支项 $^{2S+1}L_J$  确定： **$g_{e,0} = 2J+1$**

**例**：Na:  $3S^1$

**$l=0, L=0, S=1/2, J=L+S=1/2, g_{e,0}=2J+1=2$**

## 5 近独立非定域分子的配分函数

**双原子分子：**根据原子光谱项中能量最低的光谱项的自旋多重度确定

$$g_{e,0} = 2S + 1, \quad S - \text{总自旋量子数}$$

例： $\text{H}_2$ :  $S=0$ ,  $g_{e,0}=1$  (无未成对电子)

$\text{O}_2$ :  $S=1$ ,  $g_{e,0}=3$  (有两个未成对电子)

$\text{NO}$ :  $S=1/2$ ,  $g_{e,0}=2$  (有一个未成对电子)

**多原子分子：**一般： $S=0$ ，故： $g_{e,0}=1$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 二、电子运动对体系热力学函数的贡献

### 1. 内能

$$\varepsilon_{e,0} = 0 \text{ 时, } q_e = g_{e,0}, \quad U_e = NkT^2 \frac{d \ln q_e}{dT} = 0$$

$$\varepsilon_{e,0} \neq 0 \text{ 时, } q_e = g_{e,0} \exp(-\varepsilon_{e,0}/kT), \quad U_e = N\varepsilon_{e,0}$$

### 2. 熵

$$\begin{aligned} S_e &= Nk \ln q_e + NkT \frac{d \ln q_e}{dT} \\ &= Nk \ln g_{e,0} \quad (\varepsilon_{e,0} = 0) \end{aligned}$$

大多数分子： $g_{e,0}=1$ ，所以， $S_e=0$ ，但有例外

## 5 近独立非定域分子的配分函数

### 5-6 核配分函数

原子核的特点

- 1. 能级差很大；
- 2. 常温下一般处于基态

$$q_n = g_{n,0} \exp(-\varepsilon_{n,0} / kT) = g_{n,0} \quad (\varepsilon_{n,0} = 0)$$

$$U_n = 0, \quad S_n = Nk \ln g_{n,0}, \quad g_{n,0} = \prod_i (2i + 1)$$

$i$  - 核自旋量子数

### 5-7 分子的全配分函数

#### 1. 单原子分子 (电子不激发)

$$q = q_t \cdot q_e \cdot q_n = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot g_{e,0} \cdot g_{n,0}$$

# 5 近独立非定域分子的配分函数

## 2. 双原子分子

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

$$q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot \frac{T}{\sigma \Theta_r} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v / T)} \cdot g_{e,0} \cdot g_{n,0}$$

近似条件

- (1) 各种运动形式彼此独立；
- (2) 电子不激发；
- (3) 分子基态的能量为零，即： $\varepsilon_0 = 0$
- (4) 转动为刚性转子的转动；
- (5) 振动为一维谐振子的简谐振动。



# 统计力学基础-系综

## 一、Boltzmann统计的局限性

(1) 只适用于近独立粒子体系

(2) 只适用于孤立粒子体系

## 二、系综

**定义**：大量独立的拷贝体系的集合

**拷贝体系**：所研究宏观体系的一个微观状态

# 统计力学基础-系综

## 系综的基本概念

按照统计力学的观点，热力学系统处于确定的宏观状态时，系统的微观状态却在瞬息万变之中，系统的宏观性质 $A$ 应是系统辗转经历各种微观状态时所表现出来的该性质的时间平均值。即：

$$\langle A \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} B(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) dt$$

# 统计力学基础-系综

统计热力学性质的另一个方法称为**系综法**。宏观状态相同而微观状态不同的系统称为该热力学系统的一个标本系统，标本系统的集合称为**系综**。若第  $i$  个微观状态出现的概率为  $p_i$ ，微观量为  $A_i$ ，则对应的宏观性质为系综平均值：

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i$$

当系综很大，足以代表所有的微观状态时，热力学系统的宏观性质  **$A$**  的系综平均值就等于时间平均值，即：

$$\langle A \rangle_\tau = \langle A \rangle$$

# 统计力学基础-系综

## 三、系综分类

**微正则系综** :  $[U, V, N]$  孤立体系

**正则系综** :  $[T, V, N]$  封闭体系

**巨正则系综** :  $[T, V, \mu]$  敞开体系

**恒温恒压系综** :  $[P, T, N]$  封闭体系

不同系综的微观状态概率 $p_i$ 的表达式 :

$$p_i = e^{-\beta H_i} / Z$$

$$\beta = 1/kT \quad Z \text{ 称为配分函数: } Z = \sum_i e^{-\beta H_i}$$

# 统计力学基础-系综

## 四、正则系综要点

Boltzmann统计

统计单元: 粒子

体系的最概然分布

$$S_{\text{体}} = k \ln t_{\text{max}}$$

$$q = \sum g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)$$

分子配分函数

正则系综

体系

系综的最概然分布

$$S_{\text{系}} = k \ln \Omega_{\text{max}}$$

$$S_{\text{体}} = S_{\text{系}} / N$$

$$z = \sum \omega_i \exp(-E_i / kT)$$

正则配分函数

**N-组成系综的拷贝体系数**

# 统计力学基础-系综

## 计算机模拟中常用的系综

系综	指定变量	配分函数 $Z$	微观状态概率 $p_i$
微正则系综	$N, V, E$	$\sum_i \delta(E_i - E)$	$\delta(E_i - E) / Z_{NVE}$
正则系综	$N, V, T$	$\sum_i e^{-\beta E_i(N, V)}$	$e^{-\beta E_i(N, V)} / Z_{NVT}$
巨正则系综	$\mu, V, T$	$\sum_i e^{\beta N \mu} Z_{NVT}$	$e^{-\beta(E_i - N \mu)} / Z_{\mu VT}$
恒温恒压系综	$N, p, T$	$\sum_i e^{-\beta p V_i} Z_{NVT}$	$e^{-\beta(E_i + p V_i)} / Z_{NpT}$

每个系综的配分函数都与一个特征的热力学函数直接相关：

$$S = k \ln Z_{NVE}$$

$$A = -kT \ln Z_{NVT}$$

$$pV = kT \ln Z_{\mu VT}$$

$$G = -kT \ln Z_{NpT}$$

# 统计力学基础-热力学函数统计

## 2. 热力学函数统计

### 2.1 总能量 $E$

可由粒子的动能和势能的系综平均计算，即：

$$E = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle$$

动能可由每个粒子的动量计算，势能则为系统中所有粒子的相互作用之和，一般情况下只考虑粒子对相互作用。

### 2.2 温度 $T$ 温度可由能量均分定理定理得到，即：

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = kT$$

如果有 $N$ 个原子，每个原子有三个自由度，则：

# 统计力学基础-热力学函数统计

$$T = 2\langle E_{kin} \rangle / 3Nk$$

我们也可以将温度 $T$ 看成是瞬时温度 $t$ 的系综平均值。

$$t = 2E_{kin} / 3Nk$$

**2.3 压力 $p$**  也可由能量均分定理定理得到：

$$\langle q_k \partial H / \partial q_k \rangle = k_B T \quad \longrightarrow \quad pV = NkT + \langle W \rangle$$

$$W = -\frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}$$

$u(r_{ij})$  是  $i$  粒子和  $j$  粒子间的相互作用势能。



# 统计力学基础-热力学函数统计

## 3. 模拟系统的涨落

在模拟过程中，系综的性质均有一定程度的涨落，这种涨落并非坏事，相反，它们是有用的。因为它们与热力学函数的导数相关。其中最有用的是系综性质 $A$ 的均方误差：

$$\sigma^2(A) = \langle \delta A^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

$$\delta A = A - \langle A \rangle$$

需要指出的是，不同系综的涨落是不一样的，热力学函数导数的计算方法也与所采用的系综有关。

# 统计力学基础-热力学函数统计

## 3.1 恒容热容

恒容热容定义为:  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

对于微正则系综, 它可由下列两式计算:

$$C_V = 1 / \left[ \frac{2}{3Nk} \left( 1 - \frac{2 \langle \delta E_{\text{pot}}^2 \rangle_{NVE}}{3N(kT)^2} \right) \right] \quad C_V = 1 / \left[ \frac{2}{3Nk} \left( 1 - \frac{2 \langle \delta E_{\text{kin}}^2 \rangle_{NVE}}{3N(kT)^2} \right) \right]$$

对于正则系综:  $C_V = \frac{\langle \delta E_{\text{pot}}^2 \rangle_{NVT}}{kT^2} + \frac{3Nk}{2}$

对于巨正则系综:  $C_V = \frac{3Nk}{2} + \frac{1}{kT^2} \left( \langle \delta E_{\text{pot}}^2 \rangle_{\mu VT} - \frac{\langle \delta E_{\text{pot}} \delta N \rangle_{\mu VT}^2}{\langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}} \right)$

# 统计力学基础-热力学函数统计

## 3.2 恒压热容

恒压热容定义为:  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

恒压热容可以通过恒温恒压系综的涨落计算:

$$C_p = \frac{\left\langle \delta(E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + pV)^2 \right\rangle_{NpT}}{kT^2}$$

## 3.3 热压力系数

热压力系数定义为:  $\gamma_V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

# 统计力学基础-热力学函数统计

对于微正则系综，热压力系数可由下列两式计算：

$$\gamma_V = \frac{2C_V}{3} \left( \frac{1}{V} - \frac{\langle \delta p \delta E_{\text{pot}} \rangle_{NVE}}{N(kT)^2} \right) \quad \gamma_V = \frac{2C_V}{3} \left( \frac{1}{V} - \frac{\langle \delta p \delta E_{\text{kin}} \rangle_{NVE}}{N(kT)^2} \right)$$

对于正则系综：

$$\gamma_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\langle \delta W \delta E_{\text{pot}} \rangle_{NVT}}{kT^2} + Nk \right) \quad \gamma_V = \frac{\langle \delta p \delta E_{\text{pot}} \rangle_{NVT}}{kT^2} + \frac{Nk}{V}$$

对于巨正则系综：

$$\gamma_V = \frac{Nk}{V} + \frac{\langle \delta E_{\text{pot}} \delta N \rangle_{\mu VT}}{VT} \left( 1 - \frac{N}{\langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}} \right) + \frac{\langle \delta E_{\text{pot}} \delta W \rangle_{\mu VT}}{VkT^2}$$

# 统计力学基础-热力学函数统计

## 3.4 等温压缩系数

等温压缩系数定义为：
$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

对于微正则系综，等温压缩系数可由下式计算：

$$\beta_T^{-1} = \beta_s^{-1} - \frac{TV\gamma_V^2}{C_V}$$

$$\beta_s^{-1} = \frac{2NkT}{3V} + \frac{\langle F \rangle_{NVE}}{V} + \langle p \rangle_{NVE} - \frac{V \langle \delta p^2 \rangle_{NVE}}{kT}$$

$$F = \frac{1}{9} \sum_i \sum_{j>i} x(r_{ij}) \quad x(r_{ij}) = r_{ij} \frac{dw(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad w(r_{ij}) = r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}$$

# 统计力学基础-热力学函数统计

对于正则系综，可由下列两式计算：

$$\beta_T^{-1} = \frac{1}{V} \left( NkT + \langle W \rangle_{NVT} + \langle F \rangle_{NVT} - \frac{\langle \delta W^2 \rangle_{NVT}}{kT} \right)$$

$$\beta_T^{-1} = \frac{2NkT}{3V} + \langle p \rangle_{NVT} + \frac{\langle F \rangle_{NVT}}{V} - \frac{V \langle \delta p^2 \rangle_{NVT}}{kT}$$

对于巨正则系综和恒温恒压系综，分别为：

$$\beta_T = \frac{V \langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}}{N^2 kT}$$

$$\beta_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle_{NpT}}{kTV}$$

# 统计力学基础-热力学函数统计

## 3.5 热膨胀系数

热膨胀系数定义为:  $\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

热膨胀系数可以由巨正则系综和恒温恒压系综的涨落统计得到:

$$\alpha_p = \frac{p\beta_T}{T} - \frac{\langle \delta N \delta E_{\text{pot}} \rangle_{\mu VT}}{NkT^2} + \frac{\langle E_{\text{pot}} \rangle_{\mu VT} \langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}}{N^2 kT^2}$$

$$\alpha_p = \frac{\langle \delta V \delta (E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + pV) \rangle_{NpT}}{kT^2 V}$$

# 统计力学基础-热力学函数统计

## 4. 动力学性质的统计

由分子动力学模拟可以统计系统的动力学性质。

### 4.1 扩散系数

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{j=1}^N |r_j(t) - r_j(0)|^2 \right\rangle$$

这里 $t$ 表示时间。为了正确地计算上式的右边项，不能使用周期性边界条件。



# 统计力学基础-热力学函数统计

## 4.2 剪切粘度

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6kTVt} \left\langle \sum_{x < y} \left[ \sum_{j=1}^N m_j r_{xj}(t) v_{yj}(t) - \sum_{j=1}^N m_j r_{xj}(0) v_{yj}(0) \right]^2 \right\rangle$$

式中的加和号  $\sum_{x < y}$  是为了提高统计精度，理论上并不需要。

## 4.3 导热系数

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6kT^2Vt} \left\langle \sum_x \left[ \sum_j r_{xj}(t) e_j(t) - \sum_j r_{xj}(0) e_j(0) \right]^2 \right\rangle$$

$$e_j = \frac{mv_j^2}{2} + \frac{\sum_{i>j} u(r_{ij}) - \langle e \rangle}{2}$$

# 上机习题

1、构筑一个 $100 \times 100$ 的二维方格，随机挑选一半格点置为0，其余格点置为1。如果相邻的两个格点的赋值均为1，则有相互作用能 $\varepsilon/kT=0.3$ ，否则相互作用能为0，如果一个格点处于盒子边缘，则令它与盒子壁面的相互作用能为 $\varepsilon/kT=0.15$ 。系统总的能量为所有相邻格点相互作用能之和。如此产生10000个样本，统计系统总能量的平均值和方差。

2、在上题中，产生初始样本并统计出系统总能量后，我们也可以用下面的方法产生新样本：在盒子中随机挑选两个格点，如果它们的赋值不同，则交换它们的赋值，即将赋值为1的格点置为0，将赋值为0的格点置为1。如果两个格点的赋值相等，则不作任何动作。每做10000次取一个样本，计算系统的总能量。共取10000个样本，统计系统总能量的平均值。比较上述两种方法获得的结果差别和所花时间的差别。

# 上机习题 1 解答

结果：10000个样本计算得到的，平均能量=1514.9361、方差=110.1197

5

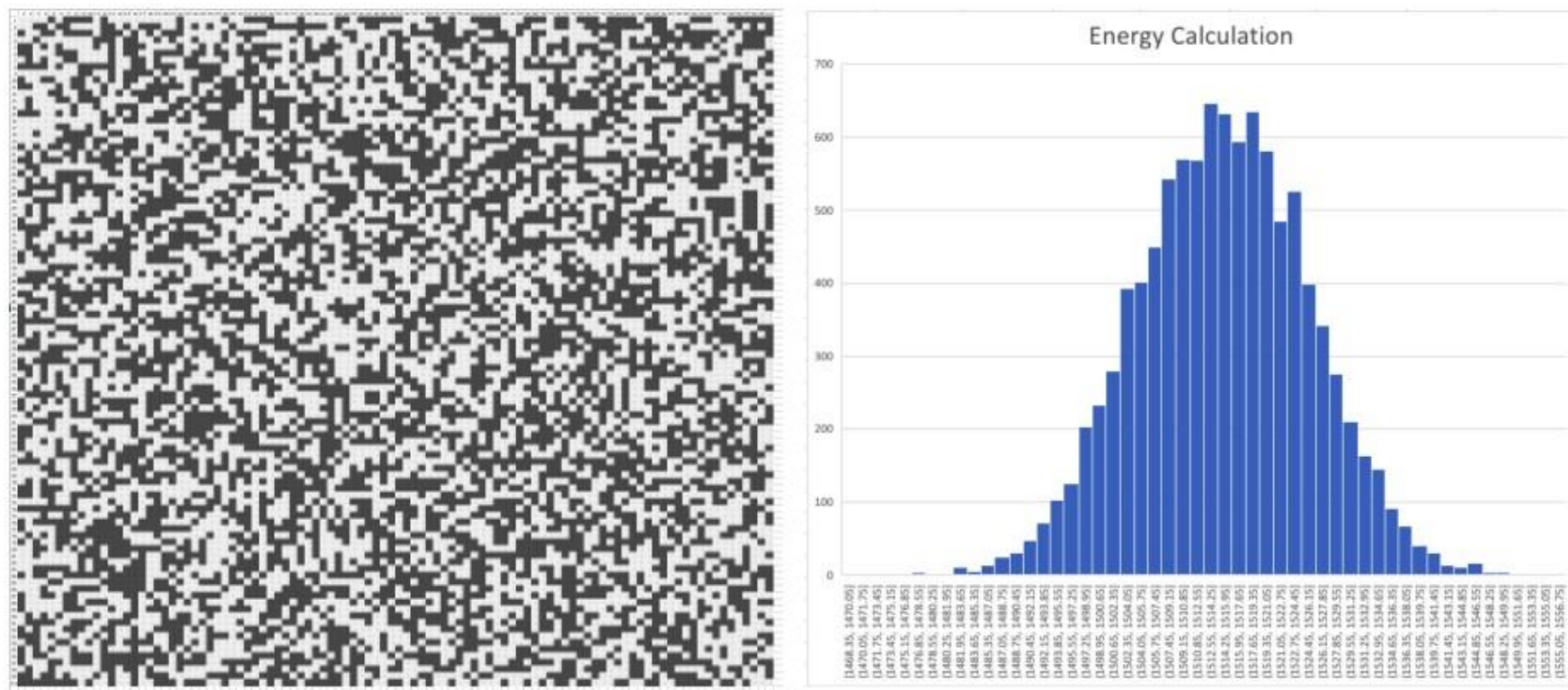


图7: 100×100的二维方格互相能量计算,可见结果呈现正态分布。

# 上机习题 2 解答

结果：10000个样本计算得到的，平均能量=1514.9488、方差=111.0541。

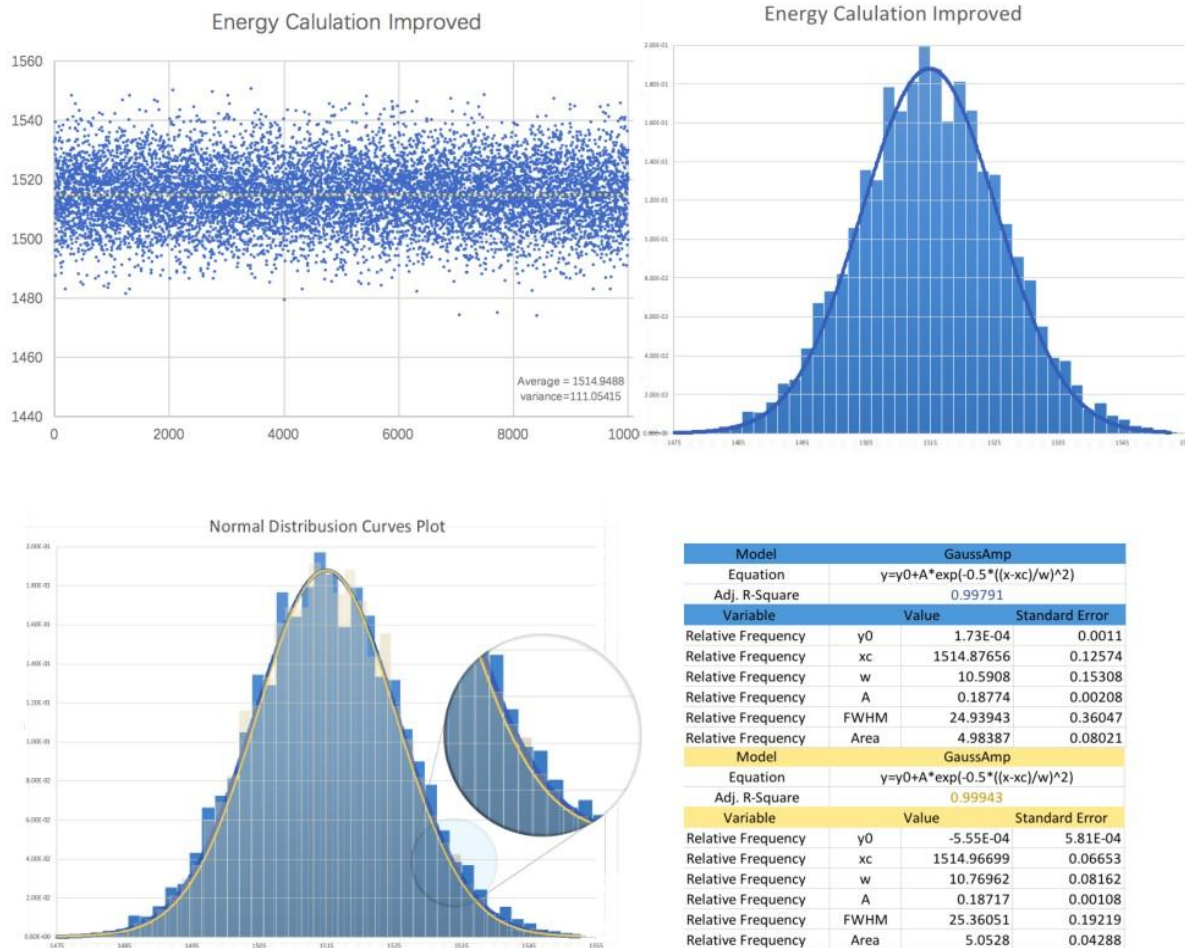


图 8-1: 100×100 的二维方格互相能量计算矩阵采用交换的方法构建，可见能量在 1515 ±45 周围波动分布。

图 8-2: 由不同方式构建的 100×100 二维方格，计算得出的总能量统计结果对比图、表。

方法2的计  
算时间远大  
于方法1