

第 12 章 独立子系统的统计热力学

思考题解答

1. 对微观状态的经典力学描述和量子力学描述各有什么特点。

解：微观状态的经典力学描述，是在子相空间中以 N 个点或在相空间中以一个点代表系统的一个微观状态，分别以这 N 个点或一个点的运动来代表系统微观状态的变化，每一个分子的广义坐标和广义动量都被确定并可连续变化。

微观状态的量子力学描述，对于不计分子间相互作用的独立子系统，近似地以所有分子的平动量子态、转动量子态和振动量子态以至电子量子态和核量子态来表示系统的量子态即微观状态。

虽然微观粒子运动一般是不连续的，应该使用量子力学描述，但因为经典力学描述的数学处理较为简便，能级间隔很小的平动常可作为连续变量处理。对于分子间有相互作用的相倚子系统，通常采用经典力学方法来描述外部运动，包括分子的平动和分子间相互作用，而用量子力学方法描述内部运动，包括转动、振动和电子运动。

2. 有三个单维谐振子，只能在 O 、 P 和 Q 三个定点上振动，若它们的总能量为 $11h\nu/2$ 。试问系统的这个宏观状态共有几种可能的分布，每种分布拥有多少微观状态。

解：共有 A、B、C、D 4 种可能的分布，每种分布各能级的谐振子数如下表：

能 级	分 布			
	A	B	C	D
$9h\nu/2$	1	0	0	0
$7h\nu/2$	0	1	0	0
$5h\nu/2$	0	0	2	1
$3h\nu/2$	0	1	0	2
$h\nu/2$	2	1	1	0

分布 A、B、C、D 依次拥有 3、6、3、3 种微观状态。

3. 为什么说微观状态等概率假定是最重要的基本假定。

解：统计力学最根本的目标是由微观量计算宏观量。第一个基本假定告诉我们，一定的宏观状态对应着巨大数目的微观状态，宏观状态有宏观量，微观状态有微观量，因此这个假定是实现上述目标的前提。第二个基本假定指出，宏观力学量是相应微观量的统计平均值，它给出了由微观量计算宏观量的途径。问题是怎样求得统计平均值，这里的关键是要知道每一个微观状态出现的概率。第三个基本假定即等概率假定解决了这个关键问题，因此它是最重要的基本假定。

4. 对由大量独立子构成的系统，为什么说平衡分布就是最概然分布。

解：对于由大量独立子构成的系统，当达到平衡态时，尽管严格的最概然分布出现的概率很小，但是如果考虑一定的误差，则那些非常接近最概然分布的各种分布，它们出现的概率之和已与 1 非常接近。因此最概然分布能够代表一切可能的分布，从而可以说平衡分布就是最概然分布。

5. 根据抽取最大项法，能不能说宏观状态的热力学概率等于最概然分布的热力学概率。

解：对于由大量粒子构成的系统， $\ln \omega_{\max} \approx \ln \Omega$ ，但 ω_{\max} 远小于 Ω ，所以不能说宏观状态的热力学概率等于最概然分布的热力学概率。

6. 麦克斯韦-玻耳兹曼分布对微观粒子全同性所作的修正有什么优点和缺点。

解：麦克斯韦-玻耳兹曼分布对微观粒子全同性所作的修正的优点在于，只要在 MB 分布式中除以 $N!$ 即可完成全同性的修正。它的缺点在于，如果温度较低、密度较高、子的质量较小时，同一量子态的离域子互换的可能性增大，修正将会过分。

7. 试导出玻色-爱因斯坦分布的热力学概率式(12-41)。(提示： N_j

个不可辨别的小球在 g_j 个小格中的分配，相当于 N_j 个小球和 $g_j - 1$ 个

隔板排成一行的不同排列方法数。)

解：对于任一能级 j ， N_j 个粒子分配在 g_j 个量子态上的方式数，相当于 N_j 个不可辨别的小球和 $g_j - 1$ 个不可辨别的隔板的排列方式数，即为

$$\frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j!(g_j - 1)!}$$

式中 $(N_j + g_j - 1)!$ 为 N_j 个可以辨别的小球和 $(g_j - 1)$ 个可以辨别的隔板一起进行排列的方式数；因 N_j 个小球不可辨别， $(g_j - 1)$ 个隔板不可辨别，故应除以 $N_j!$ 和 $(g_j - 1)!$ 。由此导出玻色-爱因斯坦分布的热力学概率

$$\omega = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j!(g_j - N_j)!}$$

即为式(12-41)。

8. 试导出费米-狄拉克分布的热力学概率式(12-43)。

解：由于每个量子态上只能有 1 个粒子，任一能级 j 的 N_j 个粒子分配到 g_j 个量子态上相当于从 g_j 个盒子中取出 N_j 个盒子，然后在这 N_j 个盒子中各装一个粒子，而从 g_j 个盒子中取出 N_j 个盒子的方式数即为组合 $C_{g_j}^{N_j}$ ，故 N_j 个粒子分配到 g_j 个量子态上的方式数为

$$\frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}$$

由此导出费米-狄拉克分布的热力学概率

$$\omega = \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}$$

即为式(12-43)。

9. 比较子配分函数的两个表达式, 式(12-36)和式(12-38), 前者是对能级求和, 后者是对量子态求和。如采用后者, 则 MB 分布的推导要作哪些修正。

解: 如果对量子态求和, 在 MB 分布的推导时应将分布的热力学概率计算式

$$\omega = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

修正为

$$\omega = \frac{N!}{\prod_j N_j!}$$

然后采用拉格朗日乘数法就可推导得到

$$\frac{N_l}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_l/(kT)}}{q}$$

$$q = \sum_h e^{-\varepsilon_h/(kT)}$$

10. 已知氯气 Cl_2 在 18°C 时的摩尔定容热容 $C_{V,m} = 24.7$

$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而不是 $C_{V,m} = 7R/2$, 这是什么缘故? 试用氯气的 Θ_v/T 值来解释之。

解: 由于 Cl_2 的 $\Theta_v = 801\text{K}$, 18°C 时振动尚未完全激发, 所以 $C_{V,m}$ 大于 $5R/2$ 而小于 $7R/2$ 。如按式(12-98)计算, 则

$$\begin{aligned}
C_{V,m,v} &= R \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\Theta_v}{T} \right) \left[\exp \left(\frac{\Theta_v}{T} \right) - 1 \right]^{-2} \\
&= 8.3145 \left(\frac{801}{291} \right)^2 \exp \left(\frac{801}{291} \right) \left[\exp \left(\frac{801}{291} \right) - 1 \right]^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 4.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{5}{2} \times 8.3145 + 4.58 \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 25.37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

与实验值相当接近。

11. 有一单原子分子物质处在气液平衡中, 气相分子可视为独立的离子, 其熵值可由萨古-泰洛德方程表示, 若液相的熵与气相的熵比较可忽略不计, 试导出饱和蒸气压与温度的关系式, 并与克拉佩龙-克劳修斯方程比较。

解: 对 液 \longrightarrow 气 过程

$$\begin{aligned}
\Delta S &= S(g) - S(l) \approx S(g) = \frac{5}{2} Nk + Nk \times \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} \cdot V \right] \\
&= \frac{5}{2} Nk + Nk \times \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} \cdot \frac{NkT}{p^*} \right] \\
&= \frac{5}{2} Nk + Nk \left[\ln \left\{ \frac{(2\pi mk)^{3/2} k}{h^3} \right\} + \frac{5}{2} \ln \{T\} - \ln \{p^*\} \right]
\end{aligned}$$

而 $\Delta S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T}$, 故

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T} = \frac{5}{2} Nk + Nk \left[\ln \left\{ \frac{(2\pi mk)^{3/2} k}{h^3} \right\} + \frac{5}{2} \ln \{T\} - \ln \{p^*\} \right]$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} = \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{(2\pi mk)^{3/2} k}{h^3} \right\} + \frac{5}{2} \ln \{T\} - \ln \{p^*\}$$

$$\therefore \ln \{p^*\} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{5}{2} \ln \{T\} + \ln \left\{ \frac{(2\pi mk)^{3/2} k}{h^3} \right\} + \frac{5}{2} \quad (1)$$

克拉佩龙-克劳修斯方程

$$\frac{dp^*}{p^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} dT$$

如设 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 不随温度而改变, 积分得

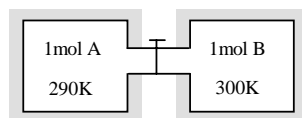
$$\ln\{p^*\} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (2)$$

如设 $\Delta_{\text{vap}} H_m = A + BT$, 积分得

$$\ln\{p^*\} = -\frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{B}{R} \ln\{T\} + D \quad (3)$$

显然, 前面导出的饱和蒸气压与温度的关系式(1)与由克拉佩龙-克劳修斯方程得出的式(2)有相似之处, 与式(3)则形式上完全一致。

12. 在两个绝热的等体积的容器中, 分别装有 1mol 单原子分子气体 A 和 B, 它们的初始状态如图 12-10 所示。现若打开连接两容器的旋塞, 则 A 和 B 相互混合, 试计算系统在混合前后的微观状态数之比。



解: 混合过程的熵变

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

设 A 和 B 的 $C_{V,m} = 3R/2$, 则可由热力学求得

$$\Delta S = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{\Omega_2}{\Omega_1} &= \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \\ &= \exp\left(\frac{11.53}{13.81 \times 10^{-24}}\right) \\ &= \exp(8.349 \times 10^{23}) = 10^{3.626 \times 10^{23}} \end{aligned}$$