

统计热力学精要记忆手册

Du Jiajie

统计热力学精要记忆手册

Boltzmann统计相关结论

定位系统（定域子系统）相关结论

非定位系统（离域子系统）相关结论

配分函数

定位系统

非定位系统

配分函数分离

原子核配分函数

电子配分函数

平动配分函数

转动配分函数

振动配分函数

全配分函数

配分函数与平衡常数

公共能量标度

自由能函数

热焓函数

平衡常数

Boltzmann统计相关结论

熵： $S = k \ln \Omega$

撷取最大项法： $\ln \Omega \approx \ln t_m$

撷取最大项法的意义：

1. 粒子数目很大时，其他任何分布方式的微观状态数与最概然分布相比可以忽略不计。
2. 最概然分布出现概率很小，但将其与紧邻分布加在一起出现几率接近于1。

定位系统（定域子系统）相关结论

方法数

$$t = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

分布

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

Helmholtz自由能

$$A = U - TS = -NkT \ln \sum_i g_i e^{\varepsilon_i/kT}$$

非定位系统（离域子系统）相关结论

方法数

$$t = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

分布

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

Helmholtz自由能

$$A = U - TS = -kT \ln \frac{(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT})^N}{N!}$$

离域子系统由于不可分辨性，对于粒子在势箱中的平动能级， $a = b = c = V^{2/3}$ ，三个方向量子数相等 $n_x = n_y = n_z$ ，于是其最低平动能级与其相邻的能级差为 $3h^2/8mV^{2/3}$ 。

配分函数

配分函数

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

最概然分布

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

两个能级粒子数比值

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_2 e^{-\varepsilon_2/kT}}$$

定位系统

Helmholtz自由能

$$A = -kT \ln q^N$$

其他热力学量可以推导

1. 熵

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

2. 热力学能

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

3. Gibbs自由能

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

4. 焓

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

非定位系统

Helmholtz自由能

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

其他热力学量可以推导

1. 熵

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

2. 热力学能

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

3. Gibbs自由能

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

4. 焓

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

- 定位系统和非定位系统的 U, H, C_V 表达式相同。

配分函数分离

分子能量排序：平动能<转动能<振动能<电子能量<核运动能量 ($t < r < v < e < n$)

总的简并度为各能级简并度的乘积

$$g_i = g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n}$$

于是配分函数为

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

定位系统和非定位系统的Helmholtz自由能仅在乎动项差 $kT \ln N!$ ，即

$$A_t = -kT \ln \frac{q_t^N}{N!} \quad (\text{非定位}) \quad A_t = -kT \ln q_t^N \quad (\text{定位})$$
$$A_i = -kT \ln q_i^N \quad (\text{i为r, v, e, n})$$

原子核配分函数

原子核配分函数（基态能量视为0，能级间隔较大）

$$q_n = g_{n,0} = 2s_n + 1$$

电子配分函数

电子配分函数（基态能量视为0，能级间隔较大）

$$q_e = g_{e,0} = 2j + 1$$

平动配分函数

平动能级

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

平动配分函数

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

Sackur-Tetrode公式（可推导）

$$S_t = - \left(\frac{\partial A_t}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left(\ln \frac{q_t}{N} + \frac{5}{2} \right)$$

转动配分函数

转动能级

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

双原子分子的转动惯量

$$I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

转动配分函数

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

转动特征温度

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

振动配分函数

振动能级

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

振动配分函数

$$q_v = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

将零点能视为0，则

$$q'_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

振动特征温度

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

全配分函数

单原子分子

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

多原子分子

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

配分函数与平衡常数

公共能量标度

以公共零点衡量的基态能量为 ε_0

按照公共能量标度计算的配分函数

$$q' = qe^{-\varepsilon_0/kT}$$

自由能函数

(在0K时, $H_m^\ominus(0) = U_m^\ominus(0)$)

$$\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R \ln \frac{q}{L}$$

热焓函数

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{H_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + R$$

平衡常数

分子数平衡常数

$$K_N = \prod_i q_i'^{\nu_i}$$

分子数浓度平衡常数

在分子的配分函数 q (**不是 q' !**) 中提取 V , 令 f 为提取 V 之后的配分函数, 即

$q' = qe^{-\varepsilon_0/kT} = V \cdot f \cdot e^{-\varepsilon_0/kT}$, 于是分子数浓度平衡常数为 ($C = N/V$, 分子数浓度)

$$K_C = e^{\Delta\varepsilon_0/kT} \cdot \prod_i f_i^{\nu_i}$$

压力平衡常数

理想气体 $p = CkT$, 于是

$$K_p = K_C(kT)^{\sum \nu_i} = e^{\Delta\varepsilon_0/kT} (kT)^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i f_i^{\nu_i}$$