Ⅲ 经典气体

- 理想气体：$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$.

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_{i=1}^{N}d^3\vec{p}_i\,d^3\vec{q}_i\cdot e^{-\frac{\beta}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2}}=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N.\quad \lambda=\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}}.$$

$$\langle E\rangle=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=\frac{3}{2}Nk_BT.\quad \langle E\rangle=\sum_n p(E_n)E_n.$$

- 能均分定理

设系统的总哈密顿量可以写为

$$H=\sum_{a=1}^{M}A_aq_a^2+B_ap_a^2\quad [\text{注意，这里 }p,q\text{ 是标量}]$$

问：$\langle A_aq_a^2\rangle=?$

$$\langle A_aq_a^2\rangle=\frac{\int\prod_b dp_b\,dq_b\,A_aq_a^2\cdot e^{-\beta\sum_c(A_cq_c^2+B_cp_c^2)}}{\int\prod_b dp_b\,dq_b\,e^{-\beta\sum_c(A_cq_c^2+B_cp_c^2)}}$$

$$=\frac{\int dq_a\,A_aq_a^2\cdot e^{-\beta A_aq_a^2}}{\int dq_a\,e^{-\beta A_aq_a^2}}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[\int dq_a\,e^{-\beta A_aq_a^2}\right]$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\sqrt{\frac{\pi}{\beta A_a}}=\frac{1}{2}\frac{1}{\beta}=\frac{1}{2}k_BT.$$

同理，

$$\langle B_ap_a^2\rangle=\frac{1}{2}k_BT.$$

能均分定理：哈密顿量中的独立平方项，平均值为 $\frac{1}{2}k_BT$.

例：理想气体　$E=3N\cdot\frac{1}{2}k_BT=\frac{3}{2}Nk_BT$.（单原子）

- 双原子分子气体

O~~~O　振动，转动，…

$$H=H_{com}+H_{vib}+H_{rot}$$

质心　振动　转动

$$Z=\underline{\underline{Z_{com}}}\cdot Z_{vib}\cdot Z_{rot}$$

↳ 仅有该项含 V ⇒ $pV=Nk_BT$ 仍成立.（推导过程相同）

单个粒子的平均能量？

质心：$\varepsilon_{com}=\frac{3}{2}k_BT$　$C_{com}=\frac{3}{2}k_B$.

振动：$H_{vib}=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2q_i^2$

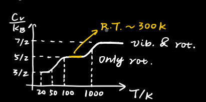
$\varepsilon_{vib}=2\cdot\frac{1}{2}k_BT=k_BT$.　$C_{vib}=k_B$.

转动：$H_{rot}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{L}_i^{\,2}}{2I}$，两个方向（3可忽略）

$\varepsilon_{rot}=2\cdot\frac{1}{2}k_BT=k_BT$.　$C_{rot}=k_B$.

热容　单原子 $C_V=\frac{3}{2}k_B$　双原子 $C_V=\frac{7}{2}k_B$

实验（H_2）



[热三律：$T\to0$，$C_V\to0$. 量子图像！]

自由度随着降温依次"冻结"！

经典无法解释 ⇒ $\underline{\underline{\text{量子效应}}}$！[量子效应的"低温"需求是相对能量尺度而言的！]

↳ 理解：类似"光电效应"，能量有"阈值"！"热激发"有门槛！

接下来详细分析.

- 振动

$\varepsilon_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$.　$n=0,1,2,\cdots$

单粒子配分函数：

$$z_{vib}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon_n}=e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\cdot\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\ln z_{vib}=-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega}).$$

$$\varepsilon_{vib} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_{vib} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$C_{vib} = \frac{d\varepsilon_{vib}}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2}\cdot\frac{d}{d\beta}\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right)$$

$$= \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2}\cdot\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$$

$$= k_B\cdot\frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$$

决定性质的是 $\beta\hbar\omega$!

— 高温极限: $\beta\hbar\omega \ll 1$.

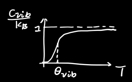
$$C_{vib} \simeq k_B\cdot\frac{(\beta\hbar\omega)^2}{(\beta\hbar\omega)^2}\cdot 1 = k_B.$$ 回到经典.

定义 $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\theta_{vib}}{T}$. θ_{vib}: 振动特征温度.

— 低温极限: $\beta\hbar\omega \gg 1$.

$$C_{vib} \simeq k_B\cdot\frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{e^{2\beta\hbar\omega}} = k_B\cdot(\beta\hbar\omega)^2\cdot \underline{\underline{e^{-\beta\hbar\omega}}}.$$ 指数衰减!

总的图像如下:



$$\theta_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \sim \underline{\underline{10^3 K}}.$$

• 转动

$\hat{L}^2$ 量子化. $\hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2$. $l=0,1,2,\cdots$

简并度 $g_l = 2l+1$.

配分函数:

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\cdot e^{-\frac{\beta}{2I}\hbar^2 l(l+1)}$$ (不好求)

— 高温极限: $\frac{\beta\hbar^2}{2I} \ll 1$.

定义: $\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$. 转动特征温度.

令 $x = l(l+1)$. $dx = 2l+1$.

$$z_{rot} \simeq \int_0^{+\infty} dx\cdot e^{-\frac{\theta_{rot}}{T}x} = \frac{T}{\theta_{rot}}.$$

$$\varepsilon_{rot} \simeq -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_{rot} = k_B T. \quad C_{rot} \simeq k_B.$$

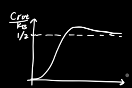
— 低温极限: $\frac{\beta\hbar^2}{2I} \gg 1$.

$$z_{rot} \simeq 1 + 3\cdot e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2I}\cdot 2}$$

$$\varepsilon_{rot} \simeq -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_{rot} = \frac{\hbar^2}{I}\cdot\frac{3e^{-\beta\hbar^2/I}}{1+3e^{-\beta\hbar^2/I}}$$

$$C_{rot} \simeq \frac{d\varepsilon}{dT} = 3k_B\cdot\left(\frac{2\theta_{rot}}{T}\right)^2 e^{-2\theta_{rot}/T}.$$

总的图像如下:

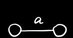


$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \sim 10^2 K.$$

• 一些说明

— 化学键本质上来源于电子、原子核相互作用, 为什么不考虑电子的能量?

电子能量量级: $E_e \sim eV$. $\underline{eV \sim 10^4 K}$. 远高于室温!



$$E_e \simeq \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad E_{rot} \simeq \frac{\hbar^2}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{2Ma^2}.$$

$$\frac{E_{rot}}{E_e} \simeq \frac{m}{M} \sim 10^{-4}. \quad \Rightarrow E_{rot} \sim 1K!$$

$$E_{vib} \simeq \frac{1}{2}M\omega^2\delta^2, \quad \frac{E_{vib}}{E_e} \simeq \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar^2}{2ma^2}} \sim m\omega \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \sim 10^{-2}.$$

$\delta = a$. 化学键破坏. $\underbrace{E_{vib} \simeq E_e}_{(?)}$ $\Rightarrow \omega \simeq \frac{1}{\sqrt{mM}}$.