分子运动的独立性

分子在一个瞬间的能量可以简单地处理成各种能量的加和。这种情况下，分子配分函数可以分成各种运动形式的配分函数的乘积

假定，分子瞬间总能量可分解为m种不同的量子能量形式

$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^{m} \varepsilon_{ij}$ ε_i表示分子处于某能量的第i个能级上

$$q = \sum_{i=1}^{n} e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}} = \sum_{i=1}^{n} e^{-\frac{\sum_{j=1}^{m}\varepsilon_{ij}}{kT}} = \sum_{i=1}^{n}\prod_{j=1}^{m} e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}} = \prod_{j=1}^{m} q_j$$

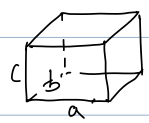
q_j是第j种运动形式的独立配分函数

分子平动配分函数（理想气体）

分子层面上理想气体的三个基本条件

1. 分子尺寸小：气体分子的尺寸远小于分子间距。每个分子都可以自由地在整个容器中作平动运动
2. 无休止地作平动运动。平动基态能>0，气体分子作无休止的平动运动
   系统能经历所有边界条件允许的微观状态
3. 没有其他相互作用：气体分子之间只有弹性碰撞，分子之间只交换动能

第i个平动能级（x,y,z方向量子数为n_1, n_2, n_3）



$$\varepsilon_i = \left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\right)\frac{h^2}{8m} - \left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}+\frac{1}{c^2}\right)\frac{h^2}{8m}$$

$$= \left(\frac{n_1^2-1}{a^2}+\frac{n_2^2-1}{b^2}+\frac{n_3^2-1}{c^2}\right)\frac{h^2}{8m} = \varepsilon_{i,x}+\varepsilon_{i,y}+\varepsilon_{i,z}$$

$$q_{平动} = q_x \cdot q_y \cdot q_z$$

$$q_x = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{(n_1^2-1)h^2}{8ma^2kT}} = \frac{(2\pi m kT)^{\frac{1}{2}}}{h} a$$

$$q_{平动} = \frac{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V$$

每个自由度贡献 $(kT)^{\frac{1}{2}}$

只有 $q_{平动}$ 与 V 有关，因为平动的边界条件直接决定于容器

$q_{平动}$ 特点

1. $q_{平动}$ 是 T 和 V 的函数，T↑ (or V↑) $q_{平动}$ ↑

2. 给定 T 和 V，$q_{平动}$ 固定

3、上述 $q_{平动}$ 只适用于理想气体，不适用于固体液体

分子转动配分函数

$\varepsilon_J = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$　　$\varepsilon_0 = 0$　　每一个 J 的简并度为 2J+1

指数项前要乘以 2J+1

$q_{转动} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I kT}}$，$q_{转动,线性} = \frac{8\pi^2 I}{h^2}kT = \frac{1}{hcB}kT$

$q_{转动,线性}$ 与 T 成正比　　B 为线性分子转动常数 $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$

非线性分子，三个转动常数为 A、B、C

$q_{转动,非线性} = \left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{\frac{1}{2}}$　　与 $T^{\frac{3}{2}}$ 成正比

$q_{转动}$　每个自由度贡献 $(kT)^{\frac{1}{2}}$

考虑分子对称性，$q_{转动}$ 要除以对称因子 α

（同核双原子 2，异核双原子 1）

$q_{转动}$ 特点

1. $q_{转动}$ 随↑而↑，每个自由度贡献 $(kT)^{\frac{1}{2}}$

2、线性分子和非线性分子有不同的配分函数

3、一般情况下，转动能隙小于室温的 kT，转动激发态在室温时对分子转动有很大贡献，室温时 $q_{转动}$ 远大于1，温度远低于室温时不能用上式

分子振动配分函数

相比平动和转动，振动能隙要大的多

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

$$q_{振动,j} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{v h\nu_j}{kT}} = \frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}$$ 第j个振动模式的$q_{振动}$

$$q_{振动} = \prod_{j=1}^{m} q_{振动,j} = \prod_{j=1}^{m} \frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}$$ m为给定分子的振动自由度

给定T下，$h\nu_j$越大，激发态贡献越小，当$h\nu_j$足够大，几乎只有基态贡献

$h\nu_j$越大(or T越低) q越接近1.

低频振动在温度不太高时也能部分激发

$q_{振动}$ 特点：

1. 远小于平动和转动配分函数，室温下接近1
2. $q_{振动}$随T↑而↑，但每个自由度贡献不超 $(kT)^{\frac{1}{2}}$
3. 分子可以有多个振动自由度，$q_{振动}$由各项乘积得到

电子配分函数

电子基本能隙远大于振动，室温下只有基态贡献

电子能级是简并的，简并度g　∴ $q_{电子} = g_{基态}$

分子总配分函数

$q_{分子} = q_{平动} q_{转动} q_{振动} q_{电子}$

基本性宏观可观测量：能量和熵

基本假定：给定一套量子能级系统j，分子在该能级系统第i个能级的分子数

N_{ij} 可以用总分子数 $N \times P_{ij}$ 得到

以基态能量为0点 j对应的能量 $E_j=\sum_{i=1}^{\infty}\varepsilon_{ij}\times N_{ij}=\sum_{i=1}^{\infty}\varepsilon_{ij}\times N\times\frac{e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}}}{q_j}$

$$=NkT^2\frac{d(\ln q_j)}{dT}$$

$U(0)$ 为系统的统计总基态能 $U(T)$ 为系统总能量

$=$ 宏观实测总基态能

$$U(T)=\sum_{j=1}^{m}NkT^2\frac{d(\ln q_j)}{dT}+N\times u(0)=U(0)+NkT^2\frac{d(\ln q_总)}{dT}$$

如果一种能量形式的q等于其基态的简并度，那么它不会出现在求和中，

只对 $U(0)$ 有贡献

热能 $NkT^2\frac{d(\ln q_总)}{dT}$ 是 $T\neq0$ 时分子分布于激发态所带来的系统能量增加——热能

系统热能 $Q_j=U_j(T)-U_j(0)=NkT^2\frac{d(\ln q_j)}{dT}$

$$Q=U(T)-U(0)=NkT^2\frac{d(\ln q)}{dT}$$

Q是系统内一定比例的分子分布到激发态所致，任何一种类型的能量都可能对热能有贡献

系统热能Q的特性

1. $T=0$，$Q=0$，$T>0$，$Q>0$
2. $T\uparrow$ $Q\uparrow$
3. Q是系统内分子分布到激发态所引起的能量增加
4. 任何一种能量形式都可能对Q有贡献
5. Q和U的差值为 $U(0)$

平动热能

$$Q_x = NkT^2 \frac{d(\ln[(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} a/h])}{dT} = \frac{1}{2}NkT = \frac{1}{2}nRT$$

$$Q_{平动} = Q_x + Q_y + Q_z = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

分子每个平动自由度对自由平动热能贡献 $\frac{1}{2}nRT$

$Q_{平动}$ 是 n 和 T 函数，每个维度贡献相同

V 会影响 $U(0)$，不影响 Q

转动热能

线性分子 $Q_{转动} = NkT = nRT$

非线性分子 $Q_{转动} = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$

每个转动自由度的贡献为 $\frac{1}{2}nRT$

振动热能 $Q_{振动,j} = \dfrac{Nh\nu_j}{e^{h\nu_j/kT}-1}$

高频振动，低温 $Q_{振动} \approx 0$

低频振动，温度足够高 $Q_{振动,j,高温} = \dfrac{Nh\nu_j}{(1+\frac{h\nu_j}{kT}-1)} = NkT = nRT$

$\tilde{\nu} > 1000$ 低温近似

$\tilde{\nu} < 100$ 接近高温极限

电子热能　通常温度下 $\varepsilon_{电子}$ 为常数 $Q_{电子} = 0$

当电子能隙较小时需考虑 $Q_{电子}$

以相关的量子基态为0点，激发态能量 <<< kT，分子在这个能级上分布将与基态差不多，该激发态对热能有明显贡献

激发态能量 >>> kT，分子几乎不占据激发态，该能量类型不对热能作出贡献

在系统能级结构不改变的情况下，kT (RT) 决定了系统可能有的热能

熵　一个宏观系统的熵（微观状态数）可以很好地用它的平衡态的熵表示

定域子系统：被分子占据的空间位置可以彼此区分　晶体

离域子系统：被分子占据的空间位置不可以彼此区分　气体

定域子系统的 S

$$S = k\ln W = k\ln\left(\prod_{j=1}^{m} W_j\right) = k\sum_{j=1}^{m}\ln\left(\frac{N!}{\prod_i N_{ij}!}\right)$$

$$S = k\sum_{j=1}^{m}\sum_i\left(N_{ij}\ln N - N_{ij}\ln N_{ij}\right) = -k\sum_{j=1}^{m}\sum_i\left(N_{ij}\ln\frac{e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}}}{q_j}\right)$$

$$= k\sum_{j=1}^{m}\sum_i\left(\frac{N_{ij}\varepsilon_{ij}}{kT} + N_{ij}\ln q_j\right) = k\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{1}{kT}\sum_i N_{ij}\varepsilon_{ij} + \ln q_j\sum_i N_{ij}\right)$$

$$S_{定域} = \sum_{j=1}^{m}\left(\frac{Q_j}{T} + Nk\ln q_j\right) = Nk\left(T\frac{d\left(\ln\prod_{j=1}^{m} q_j\right)}{dT} + \ln\prod_{j=1}^{m} q_j\right)$$

$$= Nk\frac{d(T\ln q_{总})}{dT}$$

$$S_j = \frac{Q_j}{T} + Nk\ln q_j = Nk\frac{d(T\ln q_j)}{dT}$$

离域子系统　$S = k\ln W = k\ln\frac{\prod_{j=1}^{m} W_j}{N!} = k\left(\sum_{j=1}^{m}\ln\left(\frac{N!}{\prod_{j=1}^{m} N_{ij}!}\right) - \ln N!\right)$

$$S_{离域} = \frac{Q}{T} + Nk\ln q_{总} - Nk\ln N + Nk$$

$$= \frac{Q}{T} + Nk \ln \frac{e\,q_{总}}{N}$$

离域子与定域子熵计算的差别在于离域子的平动熵，计算某一运动形式的熵不必区分离域子和定域子

平动熵（离域子）

$$S_{平动} = \frac{Q_{平动}}{T} + Nk \ln \frac{e\,q_{平动}}{N} = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \frac{q_{平动}}{N}$$

$q_{平动}$ 是总平动配分函数，$\propto T^{\frac{3}{2}}$，$\propto V$

$\therefore S_{平动} \propto \ln T$、$\ln V$

压缩过程 $\Delta S = Nk \ln \frac{V_{终}}{V_{始}}$

转动熵 $S_j = Nk \frac{d(T \ln q_j)}{dT}$

接近室温或更高温度下，

线性分子：$S_{转动} = Nk + Nk \ln \frac{kT}{hcB} = Nk \ln \frac{ekT}{hcB}$

非线性分子：$S_{转动} = Nk \ln \left(\frac{\pi e^3 k^3 T^3}{ABC h^3 c^3}\right)^{\frac{1}{2}}$

振动熵 仍基本能值

$$S_{振动,j} = \frac{Nk\,h\nu_j}{kT(e^{h\nu_j/kT}-1)} + Nk \ln \frac{1}{1-e^{-h\nu_j/kT}}$$

$h\nu_j \gg kT$ 作低温近似，$S_{振动} = 0$．$Q = 0$

$h\nu_j \ll kT$ 作高温近似．$S_{振动,j,高温} = Nk + Nk \ln \frac{kT}{h\nu_j}$

$$= Nk \ln \frac{ekT}{h\nu_j}$$

电子熵 基本不计