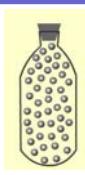
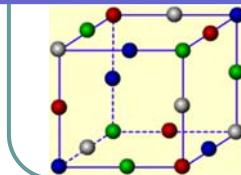


第七章 统计热力学基础



localized system non-localized system

2023.11.9 苏州大学

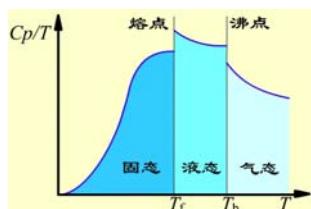
§ 7.1 概论 P434

- 统计热力学的研究方法和目的
- 统计系统的分类
- 统计热力学的基本假定

SodaS.R.

3

该方法的优点：将系统的微观性质与宏观性质联系起来，对于简单分子计算结果常是令人满意的。不需要进行复杂的低温量热实验，就能求得相当准确的熵值。



该方法的局限性：计算时必须假定结构的模型，而人们对物质结构的认识也在不断深化，这势必引入一定的近似性。另外，对大的复杂分子以及凝聚系统，计算尚有困难。

SodaS.R.

5

第七章 统计热力学基础

§ 7.1 概论

§ 7.2 Boltzmann 统计

* § 7.3 Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计

§ 7.4 配分函数

§ 7.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献

* § 7.6 晶体的热容问题

§ 7.7 分子的全配分函数

§ 7.8 用配分函数计算 $\Delta_r G^\ominus$ 和反应的平衡常数

SodaS.R.

2

7.1 概论 P434

一、统计热力学的研究对象和方法

1. 与经典热力学的关系

- (1) 研究对象目的相同
- (2) 研究方法不同

基本任务：根据对物质结构的某些基本假定，以及实验所得的光谱数据，求得物质结构的一些基本常数，如核间距、键角、振动频率等，从而计算分子配分函数。再根据配分函数求出物质的热力学性质。

研究方法：根据统计单位的力学性质（例如速度、动量、位置、振动、转动等），经过统计平均推求体系的热力学性质，将体系的微观性质与宏观性质联系起来。

SodaS.R.

4

2. 发展简史

- (1) 十九世纪末期，Boltzmann创立经典统计热力学。
- (2) 1900年Planck提出了量子论，引入了能量量子化的概念，发展成为初期的量子统计，在此基础上Maxwell发展成为Maxwell-Boltzmann统计热力学方法。
- (3) 1924年以后有了量子力学，使统计力学中力学的基础发生改变，从而形成了Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计，分别适用于不同系统。

但这两种统计在一定条件下通过适当的近似，可与Boltzmann统计得到相同结果。

SodaS.R.

6

二、统计体系的分类

1. 按粒子是否可辨

定位/定域子/可别粒子体系 (*localized system*)
如: 晶体
非定位/离域子/等同粒子体系 (*non-localized system*)
如: 气体

2. 按粒子间有无相互作用

(近) 独立粒子体系 ★
(assembly of independent particles)
$$U = \sum_i N_i E_i$$
 如: *ig.*
非独立粒子体系/相依粒子体系
(assembly of interacting particles)
$$U = \sum_i N_i E_i + U_1(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

如: 高压下的实际气体

SodaS.R.

7

三、统计热力学的基本假定

概率 (probability)

指某一件事或某一种状态出现的机会大小

热力学概率

系统在一定的宏观状态下, 可能出现的微观态的总数,
通常用 Ω 表示。

SodaS.R.

8

三、统计热力学的基本假定

玻兹曼公式:

$$S = f(U, V, N) \quad \Omega = f(U, V, N)$$

现有a、b、c 3个粒子体系 $N=3 \quad U=3\varepsilon$						
分布 (分 配 方 式)	$\varepsilon_0=0$	$\varepsilon_1=\varepsilon$	$\varepsilon_2=2\varepsilon$	$\varepsilon_3=3\varepsilon$	微观状态数 Ω	数学几率 P
					定位	非定位

SodaS.R.

9

SodaS.R.

10

数学复习:

1. Stirling近似公式 ($N \gg 1$) P 503
 2. Lagrange乘因子法求条件极值 P506
 3. 排列组合公式P509
- (1) N 个不同物体, 取 r 个排列
- (2) N 个物体 (s 个相同, t 个相同), 取 N 个全排列
- (3) N 个不同物体, 取 r 个组合
- (4) N 个不同物体, 分为若干堆 (i): N_1, N_2, \dots, N_i

SodaS.R.

11

§ 7.2 Boltzmann 统计 P437

- 定位系统的最概然分布
- α, β 值的推导
- Boltzmann 公式的讨论
——非定位系统的最概然分布
- Boltzmann 公式的其它形式
- 摄取最大项法及其原理

SodaS.R.

12

7.2 Boltzmann统计 P437

玻兹曼统计研究的体系：

宏观状态 (U, V, N) 确定的近独立粒子体系

$$\sum_i N_i = N \quad \text{或} \quad \varphi_1 \equiv \sum_i N_i - N = 0 \quad (7.1)$$

$$\sum_i N_i \epsilon_i = U \quad \text{或} \quad \varphi_2 \equiv \sum_i N_i \epsilon_i - U = 0 \quad (7.2)$$

一、定位体系

1. Ω 的求算 能 级: $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_i$

一种分布方式: $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$

另一种分布方式: $N'_1, N'_2, N'_3, \dots, N'_i$

无论哪种分布都必须满足如下两个限制条件:

$$\sum_i N_i = N \quad \sum_i N_i \epsilon_i = U$$

SodaS.R.

13

一、定位体系

1. Ω 的求算 能 级: $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_i$

一种分布方式: $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$

这种分布的微态数为:

(7.3)

分布方式有很多, 总的微态数为:

$$\Omega = \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum N_i \epsilon_i = U}} t_i = \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum N_i \epsilon_i = U}} \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (7.4)$$

SodaS.R.

14

$$\Omega = \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum N_i \epsilon_i = U}} t_i = \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum N_i \epsilon_i = U}} \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

每种分配的 t_i 值各不相同, 但 Boltzmann 认为其中有一项的值最大, 即 t_m , 在粒子数足够多的宏观系统中, 可以近似用 t_m 来代表所有的微观状态数, 这就是最概然分布。

设有 n 个项进行求和, 每一项都取最大值 (摘取最大项法), 则有

SodaS.R.

15

3. α, β 值的推导 $N_i^* = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$ (7.12)

(1) 先求 α

$$\left. \begin{aligned} \sum_i N_i^* &= N \\ N_i^* &= e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \end{aligned} \right\} \Rightarrow e^\alpha \sum_i e^{\beta \epsilon_i} = N$$

$$\text{或 } e^\alpha = \frac{N}{\sum_i e^{\beta \epsilon_i}} \quad \text{或 } \alpha = \ln N - \ln \sum_i e^{\beta \epsilon_i}$$

$$\text{则 } N_i^* = \frac{N e^{\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{\beta \epsilon_i}} \quad (7.13)$$

最概然分布公式中已消去了 α !

SodaS.R.

17

(2) 求 β

已知 $S = k \ln \Omega = k \ln t_m$

$$\ln t_m = N \ln N - \sum N_i^* \ln N_i^*$$

代入得

$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N - \sum N_i^* \ln N_i^* \right] \\ &= k \left[N \ln N - \sum N_i^* (\alpha + \beta \epsilon_i) \right] \quad (N_i^* = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}) \\ &= k \left[N \ln N - \alpha N - \beta U \right] \quad (\sum N_i^* = N; \sum N_i^* \epsilon_i = U) \\ &= k N \ln \sum e^{\beta \epsilon_i} - k \beta U \quad (\alpha = \ln N - \ln \sum e^{\beta \epsilon_i}) \quad (7.14) \end{aligned}$$

SodaS.R.

18

$$S = kN \ln \sum e^{\beta \epsilon_i} - k\beta U$$

根据复合函数的性质

$$S = S(N, U, \beta) \quad \text{又} \quad S = S(N, U, V)$$

$$\Rightarrow S = S[N, U, \beta(U, V)]$$

根据复合函数微分法：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} &= \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta,N}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{U,N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V,N}} \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = -k\beta + k \boxed{\left[\frac{\partial (N \ln \sum e^{\beta \epsilon_i})}{\partial \beta} - U \right]_{U,N}} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V,N} \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = -k\beta \end{aligned}$$

SodaS.R.

19

$$S = kN \ln \sum e^{\beta \epsilon_i} - k\beta U \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = -k\beta$$

因为 $dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$

$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \beta = -\frac{1}{kT} \\ \text{所以} \end{array} \right\} \quad (7.16)$$

这就是Boltzmann最概然分布公式（也称玻兹曼分布定律）。

SodaS.R.

20

$$\text{已知 } S = kN \ln \sum e^{\beta \epsilon_i} - k\beta U \quad \beta = -\frac{1}{kT}$$

$$\text{所以 } S_{\text{定位}} = kN \ln \sum e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{U}{T} \quad (7.17)$$

$$\text{又因为 } A = U - TS$$

$$\text{所以 } A_{\text{定位}} = -NkT \ln \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (7.18)$$

这就是定位系统的熵和Helmholtz自由能的计算公式。

SodaS.R.

21

4. 考虑简并度 (degeneration)

能量是量子化的，但每一个能级上可能有若干个不同的量子状态存在，反映在光谱上就是代表某一能级的谱线常常是由好几条非常接近的精细谱线所构成。

量子力学中把能级可能有的微观状态数称为该能级的简并度，用符号 g_i 表示。简并度亦称为退化度或统计权重。

例如，气体分子平动能的公式为：

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

式中 n_x, n_y, n_z 分别是在 x, y, z 轴方向的平动量子数。

$$\text{当 } \epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 3 \quad (\text{即 } n_x = n_y = n_z = 1)$$

只有一种可能的状态，是非简并的： $g_i = 1$

SodaS.R.

22

例如，气体分子平动能的公式为：

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

当 $\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 6$ 时，则

$$n_x, n_y, n_z \text{ 可分别为} \begin{pmatrix} n_x & n_y & n_z \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

系统具有三种可能的状态，是简并的

$$\therefore \text{简并度 } g_i = \underline{\hspace{2cm}}$$

SodaS.R.

23

有简并度时定位系统的微态数：

设有 N 个粒子的某定位系统的一种分布为：

$$\text{能级: } \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$$

$$\text{各能级简并度: } g_1, g_2, \dots, g_i$$

$$\text{一种分布方式 } N_1, N_2, \dots, N_i$$

先从 N 个分子中选出 N_1 个粒子放在 ϵ_1 能级上，有 $C_N^{N_1}$ 种取法；

但 ϵ_1 能级上有 g_1 个不同状态，每个粒子在 ϵ_1 能级上都有 g_1 种放法，所以共有 $g_1^{N_1}$ 种放法；

SodaS.R.

24

这样将 N_1 个粒子放在 ϵ_i 能级上，共有 $g_i^{N_1} C_N^{N_1}$ 种微态数。
依次类推，这种分配方式的微态数为：

$$\begin{aligned} t &= (g_1^{N_1} \cdot C_N^{N_1})(g_2^{N_2} \cdot C_{N-N_1}^{N_2}) \cdots \\ &= g_1^{N_1} \cdot \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \cdot g_2^{N_2} \cdot \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \cdots \\ &= g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdots \frac{N!}{N_1!N_2!\cdots N_i!} \\ &= N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \end{aligned}$$

SodaS.R.

25

由于分配方式很多，所以在 U, V, N 一定的条件下，所有的总微态数为：

$$\Omega(U, V, N) = \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (7.19)$$

求和的限制条件仍为： $\sum_i N_i = N$ $\sum_i N_i \epsilon_i = U$

再采用最概然分布概念，令： $\ln \Omega \approx \ln t_m$

用 Stirling 公式和 Lagrange 乘因子法求条件极值，得到微态数为极大值时的分布方式 N_i^* 为：



(7.20)

——Boltzmann 最概然分布公式

SodaS.R.

26

$$t_m = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad N_i^* = N \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \sum t_m$$

$$S_{\text{定位}} = Nk \ln \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{U}{T} \quad (7.21)$$

$$A_{\text{定位}} = U - TS = -NkT \ln \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (7.22)$$

与不考虑简并度的公式相比，只多了_____项。

$$N_i^* = N \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

SodaS.R.

27

同样采用最概然分布的概念，用 Stirling 公式和 Lagrange 乘因子法求条件极值，得到微态数为极大值时的分布方式 N_i^* （非定位）为：

$$N_i^*(\text{非定位}) = N \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (7.24)$$

由此可见，定位系统与非定位系统，最概然分布的公式是相同的。

SodaS.R.

29

二、非定位体系的最概然分布P444

非定位系统由于粒子不能区分，它在能级上分布的微态数一定少于定位系统，所以对定位系统微态数的计算式进行等同粒子的修正，即 将计算公式除以 $N!$ 。

则非定位系统在 U, V, N 一定的条件下，所有的总微态数为：

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum N_i \epsilon_i = U}} N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (7.23)$$

SodaS.R.

28

$$S_{\text{非定位}} = k \ln \Omega_{\text{非定位}} = k \ln \frac{\Omega_{\text{定位}}}{N!} = k \ln \Omega_{\text{定位}} - k \ln N!$$

$$= S_{\text{定位}} - k \ln N!$$

$$= Nk \ln \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{U}{T} - k \ln N! \quad (7.25)$$

$$A_{\text{非定位}} = U - TS_{\text{非定位}} = U - T(S_{\text{定位}} - k \ln N!)$$

$$= U - TS_{\text{定位}} + kT \ln N! = A_{\text{定位}} + kT \ln N!$$

$$= -NkT \ln \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} + kT \ln N! \quad (7.26)$$

本章主要讨论气体和气相反应，如不特殊标明，均指非定位体系。

SodaS.R.

30

三、 Boltzmann分布定律的其它形式P445

$$1. \frac{N_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

$$2. \frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{g_j e^{-\epsilon_j/kT}} \xrightarrow{\text{经典统计中不考虑简并}} \quad (7.27)$$

若假定最低能级为 ϵ_0 , 分布于上的分子数为 N_0 , 则

(7.28)

如粒子在重力场中的分布:

(7.29)

SodaS.R.

31

$$\ln\left(\frac{t+\delta t}{t}\right) = \sum_i \delta N_i \cdot \ln g_i - \sum_i N_i \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i}\right) - \sum_i \delta N_i \ln(N_i + \delta N_i) + \sum_i \delta N_i \quad (7.32)$$

在上式中, $\sum_i \delta N_i = 0$

若是最概然分布, t 有极大值, 则 $\delta \ln t = 0$

$$\text{即 } \delta \ln t = \delta \left[N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) \right] = 0 \\ \Rightarrow \sum_i \delta N_i \cdot \ln g_i - \sum_i \delta N_i \cdot \ln N_i^* = 0 \quad (7.33)$$

因是最概然分布, 将式(7.32)中的 t 换作 t_m , 则

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = \sum_i \delta N_i \ln g_i - \sum_i N_i^* \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right) - \sum_i \delta N_i \ln(N_i^* + \delta N_i) \\ = -\sum_i N_i^* \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right) - \sum_i \delta N_i \cdot \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right) \quad (7.34)$$

SodaS.R.

33

例: 在一个等分为二的长方形盒子中, 均匀分布时, 设

$$N_i^* = 3 \times 10^{19}$$

由于分子运动, 发生1%偏离, 即 $\frac{\delta N_i}{N_i^*} = 0.01$

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} \\ = -\frac{1}{2} \left[\frac{(0.01 \times 3 \times 10^{19})^2}{3 \times 10^{19}} + \frac{(-0.01 \times 3 \times 10^{19})^2}{3 \times 10^{19}} \right] = -3 \times 10^{15}$$

$$\text{即 } \left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = \exp[-3 \times 10^{15}]$$

这个数值非常小, 表示 t_m 是“尖锐的极大”

SodaS.R.

35

四、撷取最大项法及其原理P445

设为定位系统, 其中一种分布方式的微态数为:

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

取对数, 得:

$$\ln t = N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) \quad (7.30)$$

令 $N_i \rightarrow N_i + \delta N_i$, $t \rightarrow t + \delta t$, 则

$$\begin{aligned} \ln(t + \delta t) &= N \ln N - N + \sum_i (N_i + \delta N_i) \ln g_i \\ &\quad - \sum_i (N_i + \delta N_i) \ln(N_i + \delta N_i) + \sum_i (N_i + \delta N_i) \end{aligned} \quad (7.31)$$

将上面两式相减, 得:

SodaS.R.

32

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = -\sum_i N_i^* \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right) - \sum_i \delta N_i \cdot \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right)$$

因为 $\frac{\delta N_i}{N_i^*} \ll 1$

引用级数公式 $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots$

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = -\sum_i \delta N_i - \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} + \frac{1}{6} \sum_i \frac{(\delta N_i)^3}{(N_i^*)^2} + \dots$$

略去 $(\delta N_i)^3$ 及更高次项, 又因 $\sum_i \delta N_i = 0$

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} < 0 \Rightarrow t_m > (t_m + \delta t) \quad (7.35) \text{ 说明 } t_m \text{ 为极大值!}$$

SodaS.R.

34

◆ 能否用最概然分布的微观状态数代替总的微观状态数? P447

在粒子数足够大时 (P449), 设 $N \approx 10^{24}$

可以用数学方法证明 $\ln t_m = \ln \Omega$

若某一能态的粒子数处于的间隔为

$$\left(\frac{N}{2} - 2\sqrt{N}\right) \sim \left(\frac{N}{2} + 2\sqrt{N}\right)$$

则所有可能分布的微态数为

$$(5 \times 10^{23} - 2 \times 10^{12}) \sim (5 \times 10^{23} + 2 \times 10^{12})$$

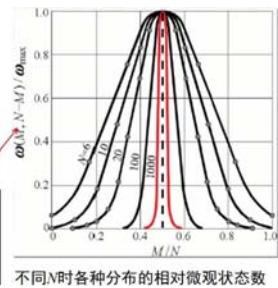
即 $4.9999999998 \times 10^{23} \sim 5.0000000002 \times 10^{23}$

说明了最概然分布足以代表系统的一切分布。

SodaS.R.

36

为什么最概然分布实际上能够代表一切可能的分布呢？
任一分布与最概然分布的热力学概率之比



从宏观上看，系统达到热力学平衡态后，系统的状态不再随时间而变化；从微观上看，系统处于最概然分布的状态，不因时间的推移而产生显著的偏离，因此最概然分布实际就是平衡分布。

SodaS.R.

37

* § 7.3 Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计P451

Maxwell-Boltzmann统计：可别/定位粒子体系；而且假设在能级的任一量子状态上可以容纳任意个数的粒子；

Fermi-Dirac统计：等同/非定位粒子体系；根据量子力学原理，已知基本粒子如电子、质子、中子和由奇数个基本粒子组成的原子和分子，必须遵守Pauli不相容原理，即每一个量子状态最多只能容纳一个粒子，如金属和半导体中的电子分布问题。

Bose-Einstein统计：等同/非定位粒子体系；对光子和总数为偶数个基本粒子所构成的原子或分子则不受Pauli原理的制约，即每个量子状态所能容纳的粒子数没有限制，如空腔辐射的频率分布问题。

SodaS.R.

38

三种统计方法中所用的基本假设是哪一种？(以“√”表示)

统计方法		M-B (Maxwell-Boltzmann)	B-E (Bose-Einstein)	F-D (Fermi-Dirac)
基本假设	粒子可别性	✓		
	测不准关系		✓	✓
	Pauli原理			✓

不确定性的原理（德国物理学家海森堡1927年提出）是量子力学的产物。

内容：若要精确确定一个粒子，例如原子周围的电子的位置和动量是有限制的。即 $\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$ 。

这个不确定性来自两个因素，首先测量某东西的行为将不可避免地扰乱那个事物，从而改变它的状态；其次，因为量子世界不是具体的，但基于概率，精确确定一个粒子状态存在更深刻更根本的限制。

Planck常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$

SodaS.R.

39

§ 7.4 配分函数P455

➤ 配分函数的定义

➤ 配分函数与热力学函数的关系

➤ 配分函数的分离

7.4 配分函数 P455

一、配分函数的定义

$$\text{Boltzmann最概然分布公式} \quad N_i = N \frac{g_i e^{-\epsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT}}$$

式中： $e^{-\epsilon_i / kT}$ ----- Boltzmann因子

$g_i e^{-\epsilon_i / kT}$ ----- 有效微观状态数

$$\text{粒子的配分函数: } q = \sum_i^{\text{def}} g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (7.50)$$

物理意义：一个粒子在所有能级的有效微观状态数之和，也称状态和。

适用条件：达热力学平衡态的近独立粒子体系中的单个粒子。

SodaS.R.

41

$$\text{Boltzmann最概然分布公式} \quad N_i^* = N \frac{g_i e^{-\epsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT}}$$

$$\Rightarrow \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i / kT}}{q} \quad \text{粒子分配在 } i \text{ 能级上的分数} \quad (7.51)$$

配分函数的由来

q 中任两项之比等于在该两能级上最概然分布的粒子数之比

(7.52)

SodaS.R.

42

二、q与热力学函数的关系P456 ----非定位体系

$$1. A_{\text{非定位}} = -kT \ln \frac{\left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT} \right)^N}{N!} = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad (7.53)$$

$$2. dA = -SdT - pdV \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (7.54)$$

$$S_{\text{非定位}} = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (7.55)$$

$$S_{\text{非定位}} = k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T} \quad (7.56)$$

$$3. U = A + TS \Rightarrow U_{\text{非定位}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (7.57)$$

$$4. C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \right\}_V \quad (7.61)$$

SodaS.R.

43

$$5. G = A + pV$$

$$dA = -SdT - pdV \Rightarrow p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (7.58)$$

$$G_{\text{非定位}} = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (7.59)$$

$$6. H = U + pV$$

$$H_{\text{非定位}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (7.60)$$

$$7. C_p, \text{非定位} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \right] \right\}_p$$

SodaS.R.

44

$$\blacklozenge \text{ 定位体系: } 1. A_{\text{定位}} = -NkT \ln q \quad (7.62)$$

$$2. S_{\text{定位}} = Nk \ln q + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (7.63)$$

$$3. U_{\text{定位}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$4. G_{\text{定位}} = -NkT \ln q + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (7.64)$$

$$5. H_{\text{定位}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (7.65)$$

$$6. C_{V,\text{定位}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \right\}_V \quad (7.66)$$

$$7. C_{p,\text{定位}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \right] \right\}_p$$

SodaS.R.

45

Boltzmann最概然分布公式

$$N_i = N \sum_i \frac{g_i e^{-\epsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT}} \quad q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad \text{def}$$

对于定位或非定位体系，表示式相同的有：_____；
不同的有：_____，只是相差一些常数项 (-ln N!)，这在求变化量时可以消去。

本章主要讨论非定位系统！

SodaS.R.

46

三、配分函数的分离P458

$$\epsilon_i = \epsilon_{i,t} + \epsilon_{i,r}$$

$$= \epsilon_{i,t} + \epsilon_{i,r} + \epsilon_{i,v} + \epsilon_{i,e} + \epsilon_{i,n}$$

平动 转动 振动 电子运动 原子核运动
 ϵ_e, ϵ_n 更高

$$\epsilon_v \approx (4.2 - 42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\epsilon_r \approx (42 - 420) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\epsilon_t \approx 4.2 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这几个能级的大小次序是: $\epsilon_n > \epsilon_e > \epsilon_v > \epsilon_r > \epsilon_t$

$$\epsilon_i \text{一定时, } g_i = g_{i,t} \cdot g_{i,r} = g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n} \quad (7.67)$$

SodaS.R.

47

$$\epsilon_i = \epsilon_{i,t} + \epsilon_{i,r} + \epsilon_{i,v} + \epsilon_{i,e} + \epsilon_{i,n}$$

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

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

$$= \sum_i g_{i,t} g_{i,r} g_{i,v} g_{i,e} g_{i,n} \exp \left(-\frac{\epsilon_{i,t} + \epsilon_{i,r} + \epsilon_{i,v} + \epsilon_{i,e} + \epsilon_{i,n}}{kT} \right)$$

$$= \left(\sum_i g_{i,t} e^{-\epsilon_{i,t} / kT} \right) \left(\sum_i g_{i,r} e^{-\epsilon_{i,r} / kT} \right) \left(\sum_i g_{i,v} e^{-\epsilon_{i,v} / kT} \right)$$

$$= \left(\sum_i g_{i,e} e^{-\epsilon_{i,e} / kT} \right) \left(\sum_i g_{i,n} e^{-\epsilon_{i,n} / kT} \right) \quad (7.68)$$

$$\Rightarrow \underline{\hspace{10cm}} \quad (7.69)$$

SodaS.R.

48

$$q = q_i \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n = q_i \cdot q_{\text{内}}$$

粒子的内配分函数: $q_{\text{内}} = \sum_i g_{i,n} e^{-\epsilon_{i,n}/kT}$

$$\begin{aligned} A_{\text{定位}} &= -NkT \ln q = -NkT (\ln q_i + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e + \ln q_n) \\ &= A_i + A_r + A_v + A_e + A_n \quad (7.70) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{\text{非定位}} &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -kT \ln \frac{(q_i)^N}{N!} - NkT \ln q_i q_v q_e q_n \\ &= A_i + A_r + A_v + A_e + A_n \quad (7.71) \end{aligned}$$

转动、振动、原子核、电子配分函数对热力学函数的贡献在定位和非定位体系相同，只有_____配分函数不同！

SodaS.R.

49

§ 7.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献P460

原子核配分函数

电子配分函数

平动配分函数

单原子理想气体的热力学函数

转动配分函数

振动配分函数

SodaS.R.

50

3.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献p460

一、原子核配分函数

$$\begin{aligned} 1. \quad q_n &= \sum_i g_{i,n} e^{-\epsilon_{i,n}/kT} \\ &= g_{0,n} e^{-\epsilon_{0,n}/kT} + g_{1,n} e^{-\epsilon_{1,n}/kT} + \dots \\ &\approx g_{0,n} e^{-\epsilon_{0,n}/kT} \quad (\text{原子核的能量级间隔很大}) \quad (7.72) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad (\text{设 } \epsilon_{0,n} = 0) \quad (7.73)$$

核能级的简并度来源于原子核有自旋作用，在外加磁场中有不同的取向，若核自旋量子数为 s_n ，则核自旋简并度为 $(2s_n + 1)$

单原子分子 $q_n = g_{0,n} = 2s_n + 1$

多原子分子 $q_n = g_{0,n} = \prod_i (2s_n + 1)_i \quad (7.74)$

SodaS.R.

51

2. q_n 对热力学函数的贡献（定位、非定位体系相同）

（因为 q_n 与 T、V 无关）

$$A_n = -NkT \ln q_n$$

$$G_n = -NkT \ln q_n$$

$$S_n = Nk \ln q_n$$

从化学反应的角度看，一般忽略核自旋配分函数的贡献，仅在计算规定熵时会计算它的贡献。

SodaS.R.

52

二、电子配分函数P461

$$\begin{aligned} 1. \quad q_e &= \sum_i g_{i,e} e^{-\epsilon_{i,e}/kT} = g_{0,e} e^{-\epsilon_{0,e}/kT} + g_{1,e} e^{-\epsilon_{1,e}/kT} + \dots \\ &= g_{0,e} e^{-\epsilon_{0,e}/kT} \left(1 + \frac{g_{1,e}}{g_{0,e}} e^{-\frac{\epsilon_{1,e}-\epsilon_{0,e}}{kT}} + \dots \right) \end{aligned}$$

电子能级间隔也很大， $\epsilon_1^e - \epsilon_0^e = 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，除 F, Cl 少数元素外，方括号中第二项也可略去。虽然温度很高时，电子也可能被激发，但往往电子尚未激发，分子就分解了。所以通常电子总是处于基态，则：

$$= \quad (\text{令 } \epsilon_{0,e} = 0) = \quad$$

式中 j 是电子总的角动量量子数。电子绕核运动总动量矩也是量子化的，沿某一选定轴上的分量可能有 $2j+1$ 个取向。

SodaS.R.

53

二、电子配分函数P462

2. q_e 对热力学函数的贡献（定位、非定位体系相同）

（因为 q_e 与 T、V 无关）(7.75)

$$A_e = -NkT \ln q_e \quad (7.76)$$

$$G_e = -NkT \ln q_e \quad (7.77)$$

$$S_e = Nk \ln q_e \quad (7.78)$$

注意：有些原子中，电子的基态与第一激发态之间的间隔并不是太大，则在 q_e 表达式中的第二项就不能忽略，相应地它对热力学函数的贡献部分也不能忽略。如1000K时，**单原子氟P421**

$$\text{波数: } \tilde{\nu} = \frac{\epsilon}{hc} \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \\ c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

SodaS.R.

54

三、平动配分函数P463 $q_t = \sum_i g_{i,t} e^{-\epsilon_{i,t}/kT}$ (7.80)

1. 三维平动子

设质量为 m 的粒子在边长为 a 、 b 、 c 的立方体内运动，根据波动方程解得平动能表示式为：

$$(7.79)$$

式中 n_x 、 n_y 、 n_z 分别是 x 、 y 、 z 轴上的平动量子数，取正整数。

$$q_t = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right]$$

SodaS.R.

55

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2} \right) \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2} \right) \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_z^2}{c^2} \right) \end{aligned} \quad (7.81)$$

$$\Rightarrow q_t = \underline{\hspace{10em}}$$

$$q_{t,x} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2} \right)$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) \quad \left(\text{令 } \alpha^2 = \frac{h^2}{8mkTa^2} \right)$$

α 很小，如300K, $a=0.01m$ 时，氢原子：

$$\alpha^2 = \frac{h^2}{8mkTa^2} = \dots = 7.9 \times 10^{-17}$$

可以用积分号代替求和号P423

SodaS.R.

56

$$\begin{aligned} q_{t,x} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 n_x^2} dn_x \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} \quad \left(\text{引用} \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \cdot a \quad \left(\text{令 } \alpha^2 = \frac{h^2}{8mkTa^2} \right) \end{aligned}$$

$$\therefore q_t = q_{t,x} \cdot q_{t,y} \cdot q_{t,z} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \cdot a \cdot b \cdot c$$

$$\Rightarrow q_t = \underline{\hspace{10em}}$$

(7.82) P464例题7.1
(气体体积的算法！)

SodaS.R.

57

对于1 mol 理想气体，Sackur-Tetrode 公式为

$$S_{t,m} = R \ln \left\{ \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} \cdot V_m \right) + \frac{5}{2} R \right\} \quad (7.84b)$$



根据 $U = A + TS$

$$U_t = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} NkT \quad (7.85)$$

$$C_{V,t} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \quad (7.86) \quad \text{与经典的能均分原理一致！}$$

根据热力学函数之间的关系，可以得到 G_t 、 H_t

SodaS.R.

$$2. q_t \text{ 对热力学函数的贡献 } q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

$$A_{\text{非定位}, t} = -kT \ln \frac{(q_t)^N}{N!}$$

$$= -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] + NkT \ln N - NkT \quad (7.83)$$

$$S_{\text{非定位}, t} = k \ln \frac{(q_t)^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$= Nk \ln q_t - Nk \ln N + Nk + \frac{3}{2} Nk$$

$$= \underline{\hspace{10em}} \quad (7.84a) \quad \text{—Sackur-Tetrode公式，计算 } ig. \text{ 平动熵}$$

SodaS.R.

58

平动配分函数（例题）

求25°C及10⁵Pa时，1mol NO气体中分子的平动配分函数 q_t 和体系的 U_t 、 S_t 及 $C_{V,t}$

SodaS.R.

60

四、单原子理想气体的热力学函数P466

由于单原子分子内部运动没有转动和振动，所以只有原子核、电子和外部的平动对热力学函数有贡献。

理想气体是非定位系统，所以它的一系列热力学函数用配分函数的计算式分别如下：

(1) Helmholtz自由能 A

$$A = A_n + A_e + A_t \\ = -NkT \ln q_n - NkT \ln q_e - kT \ln \frac{q_t^N}{N!}$$

SodaS.R.

$$A = -NkT \ln q_n - NkT \ln q_e - kT \ln \frac{q_t^N}{N!} \\ A = -kT \ln \left[g_{n,0} \exp \left(-\frac{\epsilon_{n,0}}{kT} \right) \right]^N - kT \ln \left[g_{e,0} \exp \left(-\frac{\epsilon_{e,0}}{kT} \right) \right]^N \\ - \left[NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} + NkT \ln V \right] + NkT \ln N - NkT$$

核和电子处于基态时的能量 与简并度有关的项

$$\Rightarrow A = (N\epsilon_{n,0} + N\epsilon_{e,0}) - NkT \ln g_{n,0} g_{e,0} \\ - NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} - NkT \ln V + NkT \ln N - NkT \quad (7.87)$$

SodaS.R.

(2) 熵 S

$$A = (N\epsilon_{n,0} + N\epsilon_{e,0}) - NkT \ln g_{n,0} g_{e,0} \\ - NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} - NkT \ln V + NkT \ln N - NkT$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} \\ = Nk \left[\ln g_{n,0} g_{e,0} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + \ln V - \ln N + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} \right] \quad (7.88)$$

这公式也称为Sachur-Tetrode公式，可用来计算单原子理想气体的熵。

SodaS.R.

$$(5) 化学势 \mu \\ A = (N\epsilon_{n,0} + N\epsilon_{e,0}) - NkT \ln g_{n,0} g_{e,0} - NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \\ - NkT \ln V + NkT \ln N - NkT \\ \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \\ = - NkT \ln \frac{NkT}{p} + NkT \ln p \quad \left(V = \frac{NkT}{p} \right) \\ = (\epsilon_{n,0} + \epsilon_{e,0}) - kT \ln g_{n,0} g_{e,0} - kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \\ - kT \ln kT - kT + kT \ln p \quad (7.91)$$

对1 mol气体分子而言，各项均乘以阿伏伽德罗常数 L ， $Lk = R$ ，则1 mol气体化学势为：

$$\mu = L(\epsilon_{n,0} + \epsilon_{e,0}) - RT \ln g_{n,0} g_{e,0} - RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \\ - RT \ln kT - RT + RT \ln p \quad (7.92)$$

SodaS.R.

(3) 热力学能 U

因为 q_n 、 q_e 对热力学能没有贡献，只有平动能有贡献，所以：

$$U = U_t = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (7.89)$$

(4) 定容热容 C_V

$$C_V = C_{V,t} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T} \right)_{V,N} = \underline{\hspace{2cm}} \quad (7.90)$$

这个结论与经典的能量均分原理的结果是一致的，单原子分子只有三个平动自由度，每个自由度贡献 $1/2k$ ，则 N 个粒子共有 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

SodaS.R.

$$\mu = L(\epsilon_{n,0} + \epsilon_{e,0}) - RT \ln g_{n,0} g_{e,0} - RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \\ - RT \ln kT - RT + RT \ln p \quad (7.92)$$

当处于标准态时， $p = p^\ominus$ ，则：

$$\mu^\ominus(T) = L(\epsilon_{n,0} + \epsilon_{e,0}) - RT \ln g_{n,0} g_{e,0} - RT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \\ - RT \ln kT - RT + RT \ln p^\ominus \quad (7.93)$$

两式相减得：

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(p/p^\ominus) \quad (7.94)$$

SodaS.R.

(6) 状态方程式

$$A = (N\epsilon_{n,\theta} + N\epsilon_{e,\theta}) - NkT \ln g_{n,\theta} g_{e,\theta} - NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

$$- NkT \ln V + NkT \ln N - NkT$$

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left[\frac{\partial (-NkT \ln V)}{\partial V} \right]_{T,N} \\ &= \frac{NkT}{V} \quad (7.95) \end{aligned}$$

用统计热力学的方法可以导出理想气体状态方程，这是经典热力学无法办到的。

SodaS.R.

【P490习题7.13】 在300K已知F原子的电子配分函数 $q_e = 4.288$ ，试求：(1) 标准压力下的总配分函数（忽略核配分函数的贡献）；(2) 标准摩尔统计熵 S_m^θ 值。

SodaS.R.

68

四、转动配分函数 P468 $q_r = \sum_i g_{i,r} e^{-\epsilon_{i,r}/kT}$

1. 双原子分子—刚性转子绕质心的转动

转动能级公式为：

J —转动能级量子数， $J=0, 1, 2, \dots$ $g_{i,r} = 2J+1$

I —转动惯量，单位： $\text{kg}\cdot\text{m}^2$ $I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \cdot r^2$

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left(-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I k T} \right) \quad (7.96)$$

$$= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T} \right) \left(\begin{array}{l} \text{定义 } \Theta_r = \dots \\ \text{转动特征温度} \end{array} \right) \quad (7.97)$$

SodaS.R.

69

定义 $\Theta_r = \dots$ 转动特征温度，具温度量纲 P469表7.2

$$\begin{aligned} q_r &= \int_0^{\infty} (2J+1) \exp \left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T} \right) dJ \quad \left(\begin{array}{l} \text{常温下 } \frac{\Theta_r}{T} \ll 1, \text{ 可用} \\ \text{积分号代替求和号} \end{array} \right) \\ &= \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{x\Theta_r}{T} \right) dx \quad (\text{令 } x = J(J+1), \text{ 则 } dx = (2J+1)dJ) \\ q_r &= -\frac{T}{\Theta_r} \exp \left(-\frac{\Theta_r x}{T} \right) \Big|_0^{\infty} = \dots \quad (7.98) \end{aligned}$$

考虑对称数 σ ： (7.99)

CO、NO: $\sigma=1$ H₂、O₂、CO₂、H₂O: $\sigma=2$

NH₃、CH₄: $\sigma=3$

SodaS.R.

70

$$2. \text{ 多原子分子} \quad \begin{cases} \text{线型} & q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \\ \text{非线型} & q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi k T)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x I_y I_z)^{1/2} \end{cases} \quad (7.100)$$

3. q_r 对热力学函数的贡献（定位、非定位体系相同）

$$\begin{aligned} A_r &= -NkT \ln q_r & S_r &= Nk \ln q_r + NkT \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N} \\ U_r &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N} \end{aligned}$$

双原子、线型多原子分子：

$$S_r = Nk \ln q_r + Nk \quad U_r = NkT \quad C_{V,r} = Nk$$

非线型多原子分子：

$$S_r = Nk \ln q_r + \frac{3}{2} Nk \quad U_r = \frac{3}{2} NkT \quad C_{V,r} = \frac{3}{2} Nk$$

SodaS.R.

71

转动配分函数（例题）

已知 NO 的转动惯量 $I = 16.4 \times 10^{-47} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ ，求算25°C时NO分子的转动配分函数 q_r 和 $U_{m,r}, S_{m,r}, C_{V,m,r}$

SodaS.R.

72

五、振动配分函数P470 $q_v = \sum_i g_{i,v} e^{-\epsilon_{i,v}/kT}$

1. 双原子分子—单维简谐振子

希腊字母: *niu*, 振动频率

分子的振动能:

(7.101)

v —振动量子数, $v=0, 1, 2, \dots$ 当 $v=0$ 时, $\epsilon_{0,v} = \frac{1}{2}\hbar\nu$ 零点振动能

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu}{kT}\right] \quad (\text{振动能级非简并 } g_{i,v}=1)$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\hbar\nu/kT} + e^{-\frac{3}{2}\hbar\nu/kT} + \dots = e^{-\frac{1}{2}\hbar\nu/kT} \left(1 + e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}} + e^{-\frac{2\hbar\nu}{kT}} + \dots\right) \quad (7.102)$$

SodaS.R.

73

令 $\Theta_v = \frac{\hbar\nu}{kT}$ 振动特征温度, 具温度量纲 (7.103)

振动特征温度是物质的重要性质之一, Θ_v 越高, 处于激发态的百分数越小, 表示式中第二项及其以后项可略去不计。

Θ_v 值较高 (见 P428 表 7.2), 低温时 $\frac{\Theta_v}{T} \gg 1$, 则 $e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \ll 1$

引用公式 $1+x+x^2+\dots=\frac{1}{1-x}$ ($x \ll 1$ 时)

$$q_v = \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\hbar\nu}{kT}\right) \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\nu}{kT}\right)} \quad \left[\frac{1}{2}\hbar\nu \text{ 是基态的振动能 (即零点振动能)}\right] \quad (7.104)$$

以分子的_____位置为零点

$$q'_v = \sum_{v=0,1,2,\dots} \exp\left(-\frac{v\hbar\nu}{kT}\right) = (1 + e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}} + e^{-\frac{2\hbar\nu}{kT}} + \dots) = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\nu}{kT}\right)} \quad (7.105)$$

SodaS.R. 选取基态能量 $\epsilon_{0,v} = \frac{1}{2}\hbar\nu$ 为零

74

2. 多原子分子

$$\text{线型 } q_v = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)} \quad (7.106) \quad \text{非线型 } q_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)} \quad (7.107)$$

3. q_v 对热力学函数的贡献 (定位、非定位体系相同)

$$A_v = -NkT \ln q_v$$

$$S_v = Nk \ln q_v + NkT \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{V,N} \\ = Nk \left\{ \frac{\Theta_v/T}{\exp(\Theta_v/T) - 1} - \ln \left[1 - \exp(-\Theta_v/T) \right] \right\}$$

SodaS.R.

75

振动配分函数 (例题)

已知 NO 分子的振动波数为 1907cm^{-1} , 求 25°C 时该分子的振动配分函数 q_v 和 NO 气体的 $U_{m,v}$ 和 $S_{m,v}$.

SodaS.R.

76

3.7 分子的全配分函数P476

$$q_{\text{总}} = q_e q_r q_v q_n$$

一、单原子分子

$$q_{\text{总}} = q_e q_r q_n = \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right] \left[g_{0,e} e^{-\epsilon_{0,e}/kT} \right] \left[g_{0,n} e^{-\epsilon_{0,n}/kT} \right] \\ = g_{0,e} g_{0,n} \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right] \quad (7.113)$$

二、双原子分子

$$q_{\text{总}} = q_e q_r q_v q_n = \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right] \left[\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right] \left[\frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\hbar\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\nu}{kT}\right)} \right] \\ \left[g_{0,e} e^{-\epsilon_{0,e}/kT} \right] \left[g_{0,n} e^{-\epsilon_{0,n}/kT} \right] \quad (7.114)$$

SodaS.R.

三、多原子分子

$$\text{线型: } q_{\text{总}} = q_e q_r q_v q_n q_{\text{总}} = \left[g_{0,e} e^{-\epsilon_{0,e}/kT} \right] \left[g_{0,n} e^{-\epsilon_{0,n}/kT} \right] \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right] \\ \left[\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right] \left[\prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)} \right] \quad (7.115)$$

光谱 $\Rightarrow v, I, g_i$ 等微观量 $\Rightarrow q_{\text{总}}$

$\Rightarrow A(T, V, N)$ 特性函数 $\begin{cases} \rightarrow S \rightarrow U \rightarrow C_V \\ \rightarrow p \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow C_p \end{cases}$

SodaS.R.

【例】已知N₂分子的θ_r=2.86 K, θ_v=3340 K, 试求在298.15 K时N₂的标准摩尔平动熵、转动熵、振动熵及摩尔总熵。

SodaS.R.

79

§ 7.8 用配分函数计算 Δ_fG_m[⊖] 和反应的平衡常数P477

- 化学平衡系统的公共能量标度
- 从自由能函数计算平衡常数
- 热函数
- 从配分函数求平衡常数

SodaS.R.

一、化学平衡系统的公共能量标度P477

1. 能量标度零点的选择

粒子的能量零点

对于同一物质粒子的能量零点，无论怎样选取，都不会影响其能量变化值的求算。通常粒子的能量零点是这样规定的：

当转动和振动量子数都等于零时($J=0, v=0$)的能级定为能量坐标原点，这时粒子的能量等于零。

公共能量标度

化学平衡系统中有多种物质，而各物质的能量零点又各不相同，所以要定义一个公共零点：

通常选取0 K作为最低能级，从粒子的能量零点到公共零点的能量差为ε₀

SodaS.R.

2. 能量标度零点的选择对配分函数的影响

按公共的能量零点计算的分子能量为：

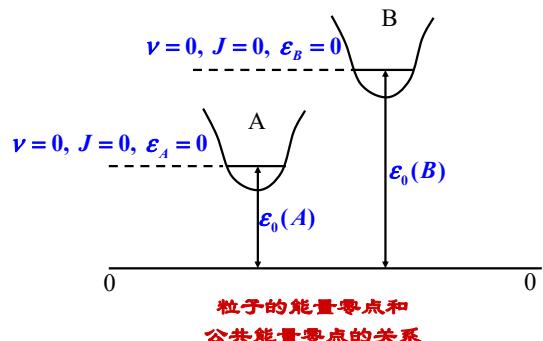
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_j$$

按公共能量标度计算的配分函数为：

$$\begin{aligned} q' &= \sum_j g_j e^{-(\varepsilon_0 + \varepsilon_j)/kT} \\ &= e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} \\ &= e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot q \quad (7.117) \end{aligned}$$

SodaS.R.

通常选取0 K作为最低能级，从粒子的能量零点到公共零点的能量差为ε₀



粒子的能量零点和
公共能量零点的关系

SodaS.R.

3. 能量标度零点的选择对非定位系统热力学函数的影响

$$A_{\text{非定位}} = -kT \ln \frac{(q')^N}{N!} = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + U_0 \quad (U_0 = N\varepsilon_0) \quad (7.118)$$

$$S_{\text{非定位}} = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (7.119)$$

$$U_{\text{非定位}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + U_0 \quad (7.120)$$

$$C_{V,\text{非定位}} = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \right] \quad (7.121)$$

SodaS.R.

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \quad (7.113)$$

$$G_{\text{非定位}} = A + pV = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + U_0 + NkT \\ = -NkT \ln \frac{q}{N} + U_0 \quad (7.123)$$

$$H_{\text{非定位}} = U + pV = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + U_0 + NkT \quad (7.124)$$

采用公共零点后，**具能量量纲的函数如 A , G , H , U** 的配分函数表达式中多了 U_0 项 ($U_0 = N\varepsilon_0$)，而 S , C_V 和 p 的表达式不变。

在统计热力学中常选择0 K作为最低能级，因此 U_0 就是 N 个分子在0 K时的能量。

当分子混合并且发生了化学变化时，必须使用公共的能量标度。

SodaS.R.

二、从自由能函数计算平衡常数P479

1. 自由能函数 (free energy function)

$$\text{因为 } G = -NkT \ln \frac{q}{N} + U_0 \quad (7.123)$$

所以

$$\text{自由能函数 } \frac{G(T) - U_0}{T} = -Nk \ln \frac{q}{N}$$

在0K时 $U_0 = H_0$ ，所以 $\frac{G(T) - H_0}{T}$ 也是自由能函数

当 $N = 1 \text{ mol}$, $Nk = R$, 又设在标准状态下

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R \ln \frac{q}{L} \quad (7.125)$$

自由能函数可以从配分函数求得。各种物质在不同温度时的自由能函数值有表可查 (P493附录IV表17)。

SodaS.R.

3. 求算 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 值的方法

(1) 已知 K^\ominus 值和各物质的自由能函数值，倒算 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 值。

$$-R \ln K^\ominus = \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} \\ = \sum_B V_B \left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right] + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T}$$

(2) 从 Gibbs 自由能的定义式求

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G_m^\ominus(T) = \Delta H_m^\ominus(T) - T \Delta S_m^\ominus(T) \\ - \Delta G_m^\ominus(T) + \Delta H_m^\ominus(T) - T \Delta S_m^\ominus(T) = 0$$

两边同时加一个、减一个 $\Delta H_m^\ominus(0)$ ，移项整理得：

$$-T \left[\Delta \left\{ \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} \right\} + \Delta S_m^\ominus(T) \right] + \Delta H_m^\ominus(T) = \Delta H_m^\ominus(0)$$

等式左方易于求得，从而可得 $\Delta H_m^\ominus(0)$

SodaS.R.

4、能量标度零点的选择对 Boltzmann 分布定律的影响

$$N_i = N \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{q}$$

$$N'_i = N \frac{g_i \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_i}{kT}\right)}{q'} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)} = N \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{q} = N_i$$

能量标度零点的选择对 Boltzmann 分布定律无影响，因此这样相对能量零点是合理的。

SodaS.R.

2. 求平衡常数

设任意反应 $D + E \rightleftharpoons G + H$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus \\ \Rightarrow -R \ln K^\ominus = \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} = \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} - \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T} + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T} \\ -R \ln K^\ominus = \sum_B V_B \left\{ \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} \right\}_B + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T} \quad (7.126)$$

等式右边第一项是反应前后各物质自由能函数的差值；第二项中的 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 是0 K时该反应热力学能的变化值；在0 K时 $\Delta_r H_m^\ominus(0) = \Delta_r U_m^\ominus(0)$

P540附录IV表16

SodaS.R.

(3) 根据热化学中的 Kirchhoff 公式求

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(0) + \int_{0K}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \int_{0K}^T \Delta_r C_p dT$$

等式右方的值都可以从热化学中求得

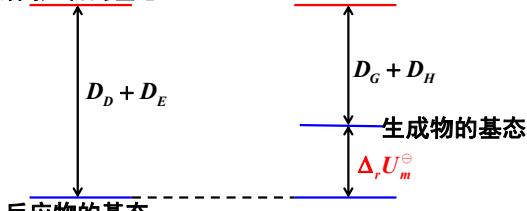
SodaS.R.

(4) 由分子解离能 D 来计算

设反应为: $D + E \rightleftharpoons G + H$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0) = (D_G + D_H) - (D_D + D_E) = \Delta D$$

解离产物的基态



用分子解离能来计算0K时的
反应热力学能的变化值

SodaS.R.

(5) 由热函函数求

对于1 mol物质，在标准状态下，有

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + R \quad (7.127)$$

等式左方称为热函函数。其数值可以通过配分函数求得。

当 T 为298.15 K时, $H_m^\ominus(298.15 K) - U_m^\ominus(0)$ 值有表可查。

P540附录IV表16

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = T \sum_B \nu_B \left\{ \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right\}_B + \Delta_r U_m^\ominus(0) \quad (7.128)$$

已知反应焓变和热函函数值，可求得 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 值。

P481例7.4-7.5

SodaS.R.

三、从配分函数求平衡常数P482

设反应 $D + E \rightleftharpoons G$

$$t=0 \quad N_D^0 \quad N_E^0 \quad 0$$

$$t=t \quad N_D \quad N_E \quad N_G$$

分子数之间的关系为 $N_D = N_D^0 - N_G \quad N_E = N_E^0 - N_G$

$$\text{令 } \phi_1 = N_D + N_G - N_D^0 = 0$$

$$\phi_2 = N_E + N_G - N_E^0 = 0$$

$$\text{则 } A = A_D + A_E + A_G$$

$$= -kT \ln \frac{(q_D)^{N_D}}{N_D!} - kT \ln \frac{(q_E)^{N_E}}{N_E!} - kT \ln \frac{(q_G)^{N_G}}{N_G!}$$

$$= -kT \ln \frac{(q_D)^{N_D} (q_E)^{N_E} (q_G)^{N_G}}{N_D! N_E! N_G!}$$

SodaS.R.

在平衡时, A 有极小值。利用Lagrange乘因子法, 求出能使 A 有极小值的 N_G^*, N_D^*, N_E^*

$$\frac{N_G^*}{N_D^* N_E^*} = \frac{q_G^*}{q_D^* q_E^*} = K_N \quad (7.129) \quad q^* = q \cdot \exp(-\frac{\epsilon_0}{kT})$$

K_N 是用分子数目表示的平衡常数, q 是将零点能分出以后的总配分函数。

如果将平动配分函数中的 V 再分出, 则配分函数用 f 表示

$$q^* = V \cdot f \cdot \exp(-\frac{\epsilon_0}{kT})$$

代入7.129式可得:

$$\frac{N_G^*}{N_D^* N_E^*} = \frac{f_G}{f_D f_E} \cdot \frac{V}{V \cdot V} \exp\left(-\frac{\epsilon_0^G - \epsilon_0^D - \epsilon_0^E}{kT}\right)$$

SodaS.R.

$$\frac{N_G^*}{N_D^* N_E^*} = \frac{f_G}{f_D f_E} \cdot \frac{V}{V \cdot V} \exp\left(-\frac{\epsilon_0^G - \epsilon_0^D - \epsilon_0^E}{kT}\right)$$

$$K_c = \frac{c_G^*}{c_D^* c_E^*} = \frac{f_G}{f_D f_E} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}\right) \quad \left(c = \frac{N}{V}\right) \quad (7.130)$$

求出各配分函数 f 值, 可得到平衡常数 K_c 值

对于理想气体, $p = ckT$

$$K_p = K_c (kT)^{\sum_B \nu_B} = \frac{f_G}{f_D f_E} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}\right) \cdot (kT)^{\sum_B \nu_B}$$

SodaS.R.

若气体反应为 $2D + E \rightleftharpoons G$

不难证明在平衡后有如下关系:

$$K_N = \frac{N_G^*}{(N_D^*)^2 N_E^*} = \frac{q_G^*}{q_D^* q_E^*}$$

$$K_c = \frac{c_G^*}{(c_D^*)^2 c_E^*} = \frac{f_G}{f_D^2 f_E} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}\right)$$

在配分函数中, 浓度 c 的单位是: m^{-3}

若单位用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 平衡常数值必须作相应的换算

P484例7.6-7.7

SodaS.R.

JAMES CLERK MAXWELL

JAMES CLERK MAXWELL (1831-1879)

British physicist,presented his first scientific paper to the Royal Society of Edinburgh at the age of 15.In chemistry he is best known for his Maxwell distribution and his contributions to the kinetic theory of gases. In physics his name is most often associated with his Maxwell equations for electromagnetic fields.

SodaS.R.

LUDWIG BOLTZMANN

LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906)

Austrian scientist,is best known for his work in the kinetic theory of gases and in thermodynamics and statistical mechanics. His suicide in 1906 is attributed by some to a state of depression resulting from the intense scientific war between the atomists and the energists at the turn of the century. On his tombstone is the inscription

$$S = k \ln \Omega.$$

SodaS.R.

ALBERT EINSTEIN(1879-1955)

ALBERT EINSTEIN was born in Germany and educated in Switzerland;and he died in the United States.He was refused a position as assistant in the physics department in the Zurich Polytechnical institute on his graduation, and he settled for position as an examiner in the Swiss Patent Office in 1900.

In a few short years he produced three theories, each of which was fundamentally important in different branches of physics and chemistry: the theory of the photoelectric effect, the theory of Brownian motion, and the theory of relativity. Einstein was one of the few scientists to achieve worldwide stature in nonscientific circles for his scientific work.

ENRICO FERMI (1901-1954)

ENRICO FERMI Italian physicist, was actively engaged in many branches of physics during his career. His trip to Sweden to accept the Nobel Prize in physics in 1938 was used as a cover to flee Italy, and his intention not to return was known only to a few of his most intimate friends. He came to the United States, where he accepted a position on the faculty of Columbia University. Later developments in the Axis nations rendered this decision a very fortunate one, especially since his wife was Jewish.

It was also lucky for the United States, since Enrico Fermi directed the research that led to the first successful chain reaction at the University of Chicago in 1942 and pointed to the feasibility of the atomic bomb.

SodaS.R.

ALBERT EINSTEIN(1879-1955)

The name *Einstein* is a household word, and has been introduced as a word in the English language. The expression “He’s a regular Einstein” is often applied to bright children. When I was a schoolboy, it was accepted fact among my associates that Einstein was the smartest man who ever lived, and that his theory of relativity was so complicated that only three people understood it, one of whom was Einstein himself.

Einstein was forced out of Nazi Germany in the early 1930s along with Fritz Haber and others, and came to the United States, where he spent the rest of his life at the Institute for Advanced Study at Princeton. Einstein received the Nobel Prize in physics in 1921 for his work on the photoelectric effect.

ENRICO FERMI (1901-1954)

His Nobel Prize was for “the discovery of new radioactive elements produced by neutron irradiation, and for the discovery of nuclear reactions brought about by slow electrons.” Fermi had devoted the years before 1938 to studying radioactivity induced by neutron bombardment.

He thought that he had produced transuranic elements by bombarding uranium, and all workers in the field at that time accepted this explanation. It remained for Hahn and Strassman to show that the measured radioactivity was produced because of isotopes of much lighter elements, and that Fermi had actually produced nuclear fission instead of nuclear transmutation. It was a case of the right man getting the Nobel Prize, but for the wrong reason.

SodaS.R.

PAUL ADRIEN MAURICE DIRAC(born 1902)

British physicist, began his studies in the oretical physics after failing to get work as an electrical engineer, the field in which he had taken his undergraduate degree. Dirac introduced Einstein's theory of relativity into quantum mechanics and was one of the originators of relativistic quantum mechanics and also of the quantum theory of radiation.

One anomalous result of his relativistic quantum mechanics was that certain aspects of the theory could be explained only by that of the electron. Shortly thereafter ,Carl Anderson discovered the *positron*, and Dirac's theory was turned into a triumph. Dirac shared the 1933 Nobel Prize with Erwin Schrodinger, and he was appointed Lucasian professor of mathematics at Cambridge University in 1932. That was the chair Sir Isaac Newton once held.

SodaS.R.