

第七章 统计热力学及熵的统计意义

Chapter 7 Statistical Thermodynamics and Statistical Meaning of Entropy

§ 7—1 概论 (Introduction)

一、什么是统计热力学

➤ 统计物理→统计力学→统计热力学

用微观方法研究宏观性质

∴ 统计力学是介于微观和宏观的桥梁。统计热力学是更高层次的热力学。

- 研究方法：统计平均
- 本章：初步知识及其对理想气体的简单应用。

二、统计系统的分类

➤ 按粒子间作用力划分

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{独立子系统:} & U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \\ \text{相依子系统:} & U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + U_p \end{array} \right.$$

➤ 按粒子的可分辨性

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{定域子系统:} & \text{粒子可别} \\ \text{离域子系统:} & \text{粒子不可别} \end{array} \right.$$

理想气体：独立子系统，离域子系统

三、数学知识

1. 排列与组合

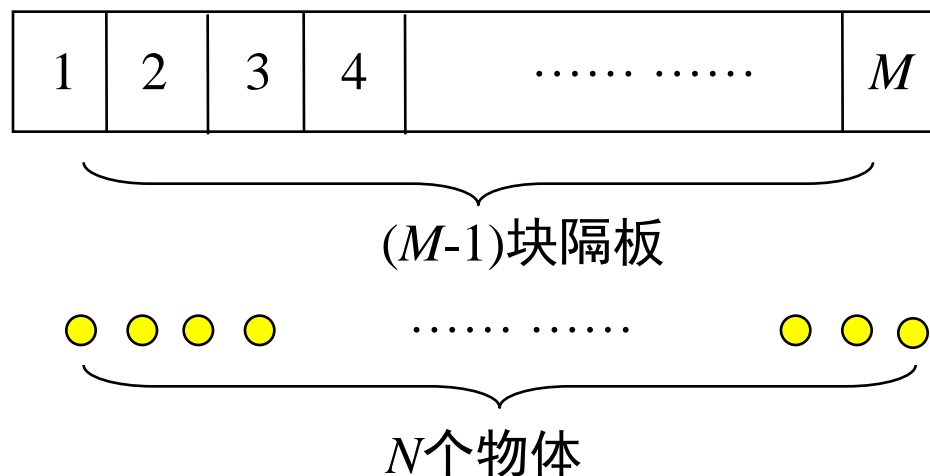
(1) N 个不同的物体，全排列数： $N!$

(2) N 个不同的物体，从中取 r 个进行排列： $\frac{N!}{(N-r)!}$

(3) N 个物体，其中 $\left\{ \begin{array}{l} s \text{ 个彼此相同} \\ t \text{ 个彼此相同} \\ \text{其余的各不相同} \end{array} \right.$

则全排列数： $\frac{N!}{s! \cdot t!}$

(4) 将 N 个相同的物体放入 M 个不同容器中(每个容器的容量不限)，则放置方式数



可视为，共有 $(M-1+N)$ 个物体全排列，其中 $(M-1)$ 个相同， N 个相同，则：

$$\frac{(M-1+N)!}{(M-1)! \cdot N!}$$

(5) 将N个不同的物体放入M个不同容器中(每个容器的容量不限)，则：

$$\left. \begin{array}{l} \text{第一个物体有} M \text{种放法} \\ \text{第二个物体有} M \text{种放法} \\ \dots\dots\dots \\ \text{第} N \text{个物体有} M \text{种放法} \end{array} \right\} M^N$$

(6) 将N个不同的物体分成k份，要保证：

第一份： n_1 个
第二份： n_2 个
.....
第 k 份： n_k 个

则组合数：

$$\frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i!}$$

2. Stirling公式：

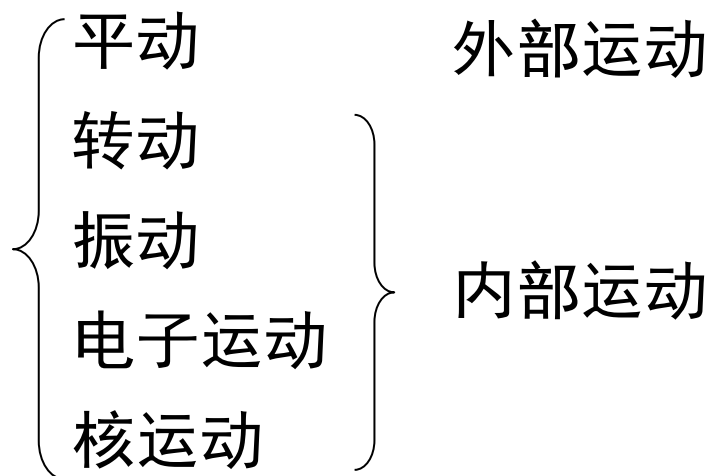
若N值很大，则

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

§ 7-2 分子的运动形式和能级公式

Motion forms and energy level formulas of molecules

一、分子的运动形式

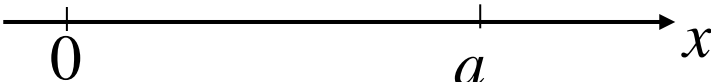


对独立子系统：

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N (\varepsilon_{t,i} + \varepsilon_{r,i} + \varepsilon_{v,i} + \varepsilon_{e,i} + \varepsilon_{n,i})$$

ε_t 等均是量子化的 (quantization)

二、平动 (Translational motion)

1. 一维平动子: 

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8ma^2} n_x^2$$

其中, m : 分子质量, kg

h : Planck const. $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

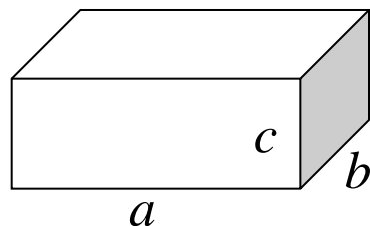
n_x : 平动量子数 (quantum number)

$$n_x = 1, 2, 3, \dots$$

当 $n_x = 1$ 时 (ground state),

$\varepsilon_{t,\min}$ ——— zero point energy

2. 三维平动子:



$$a \times b \times c = V$$

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

若 $a = b = c$, 则 $a^2 = V^{2/3}$

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

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

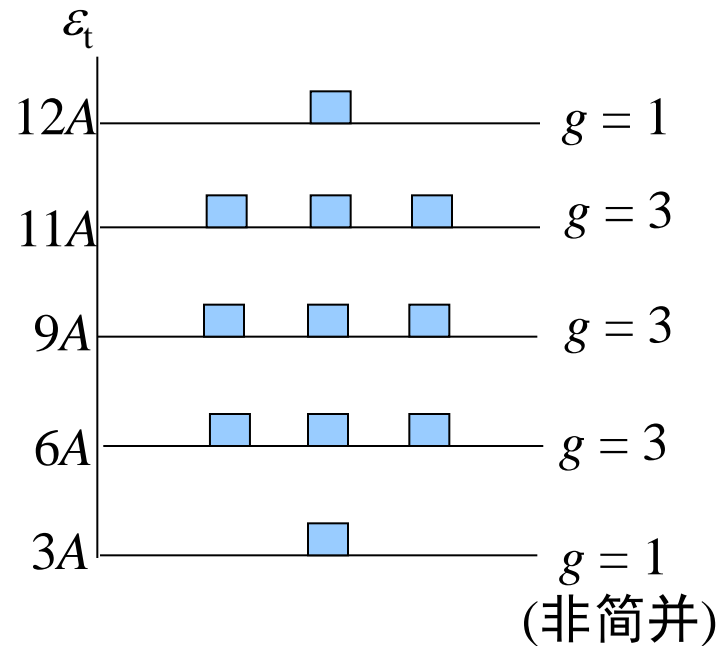
n_x, n_y, n_z : 平动量子数, 取1, 2, 3...

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

(1) ε_t 是量子化的。

(2) 简并度(degeneracy):

令
$$A = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$



(3) 能级间隔 (Separation between neighbouring quantum levels)

一般 $\Delta\varepsilon_t \approx 10^{-40} \text{ J} \approx 10^{-19} kT$

Boltzmann const. $k = R/L = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(4) ε_t 与 V 有关。

三、转动 (Rotational motion of diatomic molecule)

若视为刚性转子，则

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

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

I: Rotational moment of inertia, $\text{kg}\cdot\text{m}^2$

$$I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad (\mu \text{称约化质量})$$

j: 转动量子数, 取0, 1, 2, 3, ...

$$(1) \quad g_r = 2j + 1$$

$$(2) \quad \Delta \varepsilon_r \approx 10^{-2} \text{ kT} \quad (\text{即} 10^{-23} \text{ J})$$

四、振动 (Vibrational motion of diatomic molecule)

视为简谐振动，则

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

ν : Vibrational frequency

v : 振动量子数，取0, 1, 2, 3, ...

(1) $g_v = 1$

(2) $\Delta \varepsilon_v \approx 10 \text{ kT}$

五、电子运动和核运动

(Electronic motion and nuclear motion)

➤ 没有统一公式

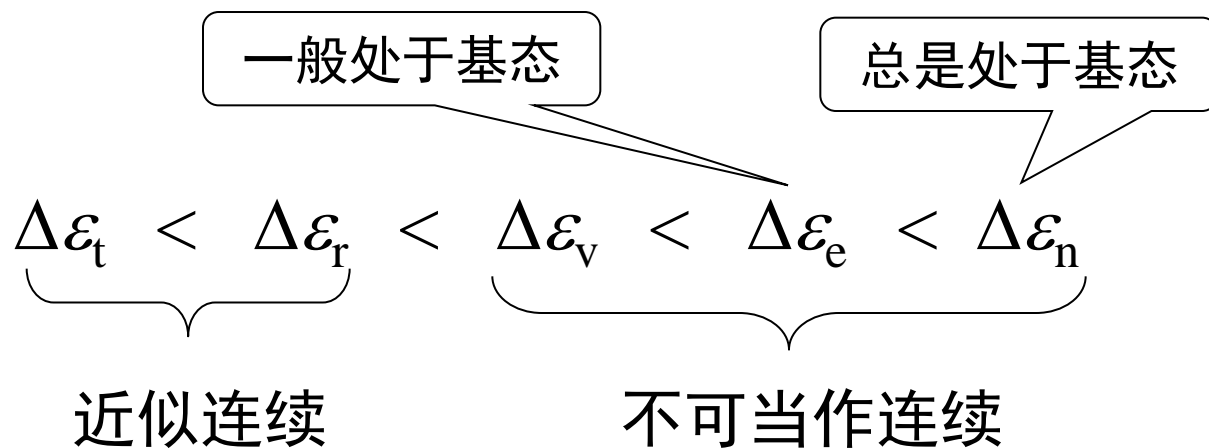
➤ $\Delta \varepsilon_e > 10^2 \text{ kT}$ $\Delta \varepsilon_n$ 更大

小结： 1. ε_t 、 ε_r 、 ε_v 、 ε_e 和 ε_n 均是量子化的，所以分子的总能量 ε_i 必**量子化**。

(1) 分子总是处在一定的能级上。除基态外各能级的**g值很大**。

(2) 宏观静止的系统，微观**瞬息万变**：分子不停地在能级间跃迁，在同一能级中改变状态。

2. 关于能级间隔及数学处理：



§ 7-3 粒子的能量分布和系统的微观状态数

Distribution of energy and the number of microstates

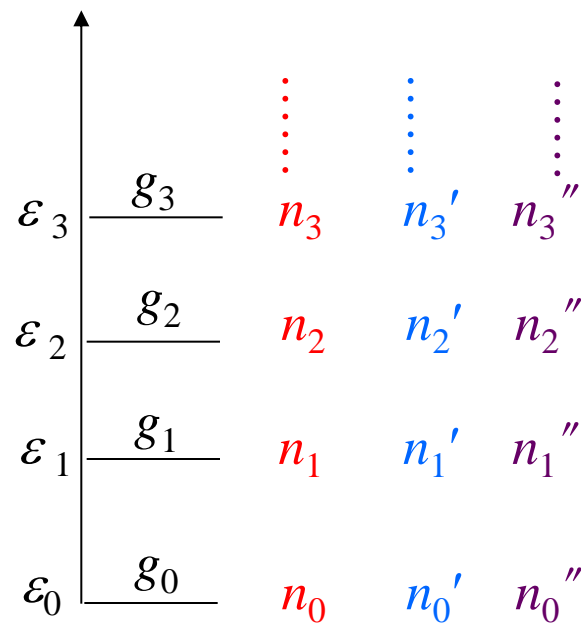
一、能量分布

- 微观瞬息万变，每个能级上的分子数不停地变化。在确定时刻，每个分子都处在一个确定的能级上，因而各能级上的分子数确定——称粒子的**能量分布**。对于宏观平衡态，系统的**能量分布情况随时间改变**。
- 统计系统的宏观限制条件： **U 、 V 、 N 确定**

➤ 几个名词：

(1) 能级分布数：

例如，三种不同的
能级分布。



(2) 分布类型数：s

分布类型随时改变：

但 $\sum_{\text{能级}} n_i = N$ 和 $\sum_{\text{能级}} n_i \varepsilon_i = U$ 不变

(3) 某种分布的微观状态数： t

(4) 系统的微观状态数： Ω

$$\Omega = \sum_{i=1}^s t_i$$

(分布)

定性结论 $\left\{ \begin{array}{l} N \uparrow, \text{ 则 } \Omega \uparrow \\ \text{占用能级 } k \uparrow, \text{ 则 } \Omega \uparrow \\ g \uparrow, \text{ 则 } \Omega \uparrow \end{array} \right.$

二、定域子系的微观状态数

对U V N确定的系统

	ε_0	ε_1	ε_2	ε_k
	g_0	g_1	g_2	g_k
一种分布:	n_0	n_1	n_2	n_k

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_0 \quad g_0^{n_0} \text{ 种} \\ \varepsilon_1 \quad g_1^{n_1} \text{ 种} \\ \varepsilon_2 \quad g_2^{n_2} \text{ 种} \\ \vdots \quad \vdots \\ \varepsilon_k \quad g_k^{n_k} \text{ 种} \end{array} \right\} \text{ 共 } (g_0^{n_0} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_k^{n_k}) \text{ 种}$$

$$\therefore t = \frac{N!}{\prod_{i=0}^k n_i!} g_0^{n_0} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_k^{n_k} = N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\Omega = N! \sum \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\Omega = N! \sum \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

(1) 适用于定域子系

(2) Σ : 对分布加和

Π : 对能级连乘

$$(3) \quad \sum n_i = N \quad \sum n_i \varepsilon_i = U \quad (U \quad V \quad N \text{ 确定})$$

三、离域子系的微观状态数

对U V N确定的系统

	ε_0	ε_1	ε_2	$\dots\dots$	ε_k
一种分布:	g_0	g_1	g_2	$\dots\dots$	g_k
	n_0	n_1	n_2	$\dots\dots$	n_k

$$\varepsilon_0 \quad \frac{(n_0 + g_0 - 1)!}{n_0!(g_0 - 1)!} \quad \text{种}$$

$$\varepsilon_1 \quad \frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1!(g_1 - 1)!} \quad \text{种}$$

.....

$$\varepsilon_k \quad \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k!(g_k - 1)!} \quad \text{种}$$

$$\therefore \quad t = \prod_{i=0}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

$$t = \prod_{i=0}^k \frac{(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2) \cdots (n_i + g_i - n_i)(g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

$$= \prod_{i=0}^k \frac{(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2) \cdots g_i}{n_i!}$$

$$\because \text{通常: } g_i \gg n_i \text{ (如室温时 } \frac{g_i}{n_i} = 10^5 \text{)}$$

$$\therefore t \approx \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\Omega = \sum \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

(1) 适用于离域子系, $g_i \gg n_i$

(2) \sum : 对分布加和

\prod : 对能级连乘

$$(3) \quad \sum n_i = N \quad \sum n_i \varepsilon_i = U$$

(4) 与定域子系公式的区别是什么?

四、统计力学的两个基本假定

➤ 求 Ω 所遇到的问题：

(1) $S = ?$

(2) 各种分布对 Ω 的贡献如何？

1. 等几率假定： $1/\Omega$

2. Boltzmann假定：**最可几分布(Boltzmann分布)**

代表平衡状态。 t_{\max} 对 Ω 做有效贡献

$$\Omega \approx t_{\max}$$

§ 7-4 熵的统计意义

The statistical meaning of entropy

$$S = k \ln \Omega \quad \text{Boltzmann公式}$$

- (1) S 的物理意义： S 是 Ω 的量度。
- (2) Boltzmann公式是统计热力学的基础。

(3) 从微观角度理解几个过程的熵变：

- $T \uparrow$ ：能级数 $k \uparrow$ ， $\therefore \Omega \uparrow S \uparrow$
- $V \uparrow$ ： $k \uparrow$ (平动)， $\therefore \Omega \uparrow S \uparrow$
- 在一定 T ， p 下： $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$
- 等 T ， p 下不同理想气体混合过程：
每种气体均 $V_B \uparrow S_B \uparrow$
- 分解反应： $N \uparrow \Omega \uparrow S \uparrow$

§ 7—5 Boltzmann分布定律

The Law of Boltzmann Distribution

一、 Boltzmann分布定律

$$\begin{aligned}\Omega &= t_{\max} \\ &= N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*!} \quad (\text{对定域子系}) \\ &= \prod_{i=0}^k \frac{g_i}{n_i^*!} \quad (\text{对离域子系})\end{aligned}$$

➤ 如何求 n_i^* (最可几分布)?

对定域子系统：

$$\left\{ \begin{array}{ll} t = N! \prod_{i=0}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} & (1) \\ \sum_{i=0}^k n_i = N & (2) \\ \sum_{i=0}^k n_i \varepsilon_i = U & (3) \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} n_i = ? \text{ t值最大} \\ \text{条件} \end{array}$$

从(1)式得：

$$\begin{aligned} \ln t &= \ln N! + \sum \ln g_i^{n_i} - \sum \ln n_i! \\ &= N \ln N - N + \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i \\ &= N \ln N + \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i \end{aligned} \quad (4)$$

$$\therefore t_{\max} \longrightarrow (\ln t)_{\max}$$

$$\therefore \left\{ \begin{array}{ll} \ln t = N \ln N + \sum n_i \ln g_i - \sum n_i \ln n_i & (4) \quad \text{求极值} \\ \sum n_i - N = 0 & (5) \\ \sum n_i \varepsilon_i - U = 0 & (6) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{条} \\ \text{件} \end{array}$$

Lagrange未定乘数法： $F = \ln t + \gamma(\sum n_i - N) + \beta(\sum n_i \varepsilon_i - U)$

则 $\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0 \quad \longrightarrow \quad (\ln t)_{\max}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n_i} &= 0 + \ln g_i - \left(\ln n_i + \frac{1}{n_i} n_i \right) + \gamma + \beta \varepsilon_i \\ &= \ln \frac{g_i}{n_i} - 1 + \gamma + \beta \varepsilon_i \\ &= \ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \quad (\text{令 } \alpha = \gamma - 1) \end{aligned}$$

解得： $n_i^* = g_i \cdot e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$

求 α 和 β :

$$n_i^* = g_i \cdot e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$

$$(1) \quad \sum n_i^* = \sum g_i \cdot e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} = e^{\alpha} \sum g_i e^{\beta \varepsilon_i} = N$$

$$\therefore e^{\alpha} = \frac{N}{\sum g_i e^{\beta \varepsilon_i}}$$

$$(2) \quad \beta = -\frac{1}{kT}$$

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

$$\frac{n_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \text{The Law of Boltzmann Distribution}$$

(1) 可以证明：也适用于离域子系统。

(2) 用于求独立子系的最可几分布。

二、分子配分函数 (The molecular partition function)

1. 定义： $q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$

2. 物理意义：有效量子态之和

3. q 是无量纲的微观量，可由分子性质算出。

对 U V N 确定的系统有定值，通常记作：

$$q = q(T, V, N)$$

4. Boltzmann分布定律的意义：

$$\frac{n_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \qquad \frac{n_i^*}{n_j^*} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

5. q 的重要作用：

宏观性质 $S \rightarrow \Omega \rightarrow t_{\max} \rightarrow \mathbf{q} \rightarrow$ 分子性质

即： 宏观性质 $\longleftrightarrow \mathbf{q} \longleftrightarrow$ 分子性质

§ 7—6 热力学状态函数的配分函数表达式

Expression of thermodynamic state functions in term of the partition function

一、定域子系统的状态函数

1. 内能:

$$\begin{aligned} U &= \sum n_i^* \varepsilon_i = \sum \frac{N g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \varepsilon_i \\ &= \frac{N}{q} \sum g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} \end{aligned} \quad (1)$$

令 $q = q(T, V, N)$

$$\begin{aligned}
 \text{则: } \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{V,N} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right) \right]_{V,N} \\
 &= \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \frac{\varepsilon_i}{kT^2} \quad (\text{g}_i \text{和} \varepsilon_i \text{与} T \text{无关}) \\
 &= \frac{1}{kT^2} \sum g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}
 \end{aligned}$$

$$\text{代入(1):} \quad U = \frac{N}{q} kT^2 \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

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

2. 熵:

$$S = k \ln \Omega = k \ln t_{\max} = k \ln \left(N! \prod \frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*!} \right)$$

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

3. Helmholtz函数:

$$A = U - TS$$

$$= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} - T \left[k \ln q^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right]$$

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

4. 压力:

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(-kT \ln q^N \right) \right]_{T,N}$$

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

5. 焓:

$$H = U + pV$$

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

6. Gibbs函数:

$$G = A + pV$$

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

二、离域子系统的状态函数：

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

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

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

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

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

与定域子系公式比较：(1) U、H、p相同

(2) S、A、G多了常数项

§ 7-7 配分函数的计算

Evaluation of the partition function

一、配分函数的分离 (Separation of partition function)

对能级 ε_i :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^t + \varepsilon_i^r + \varepsilon_i^v + \varepsilon_i^e + \varepsilon_i^n$$

$$g_i = g_i^t g_i^r g_i^v g_i^e g_i^n$$

$$\begin{aligned}
q &= \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \\
&= \sum_{\text{t}} \sum_{\text{r}} \sum_{\text{v}} \sum_{\text{e}} \sum_{\text{n}} g_i^{\text{t}} g_i^{\text{r}} g_i^{\text{v}} g_i^{\text{e}} g_i^{\text{n}} e^{-(\varepsilon_i^{\text{t}} + \varepsilon_i^{\text{r}} + \varepsilon_i^{\text{v}} + \varepsilon_i^{\text{e}} + \varepsilon_i^{\text{n}})/kT} \\
&= \sum_{\text{t}} g_i^{\text{t}} e^{-\varepsilon_i^{\text{t}}/kT} \cdot \sum_{\text{r}} g_i^{\text{r}} e^{-\varepsilon_i^{\text{r}}/kT} \cdot \sum_{\text{v}} g_i^{\text{v}} e^{-\varepsilon_i^{\text{v}}/kT} \\
&\quad \cdot \sum_{\text{e}} g_i^{\text{e}} e^{-\varepsilon_i^{\text{e}}/kT} \cdot \sum_{\text{n}} g_i^{\text{n}} e^{-\varepsilon_i^{\text{n}}/kT} \\
&= q_{\text{t}} \cdot q_{\text{r}} \cdot q_{\text{v}} \cdot q_{\text{e}} \cdot q_{\text{n}}
\end{aligned}$$

例：

$$\sum_{y=y_1}^{y_3} \sum_{x=x_1}^{x_2} xy = \sum_{y=y_1}^{y_3} y \cdot \sum_{x=x_1}^{x_2} x$$

$$\sum_{y=y_1}^{y_3} \sum_{x=x_1}^{x_2} xy = \sum_{y=y_1}^{y_3} (x_1 y + x_2 y)$$

$$= (x_1 y_1 + x_2 y_1) + (x_1 y_2 + x_2 y_2) + (x_1 y_3 + x_2 y_3)$$

$$= y_1(x_1 + x_2) + y_2(x_1 + x_2) + y_3(x_1 + x_2)$$

$$= (y_1 + y_2 + y_3)(x_1 + x_2)$$

$$= \sum_{y=y_1}^{y_3} y \cdot \sum_{x=x_1}^{x_2} x$$

二、平动配分函数 (Translational partition function)

1. 一维平动子:

$$\varepsilon_i^t = \frac{h^2}{8ma^2} n_x^2 \quad (\text{一个能级上只有一个量子态})$$

$$g_i^t = 1$$

$$\begin{aligned} \therefore q_t &= \sum g_i^t e^{-\varepsilon_i^t/kT} \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkTa^2} n_x^2} \\ &= \int_1^{\infty} e^{-\alpha^2 n_x^2} dn_x \quad (\text{近似连续, 设 } \alpha^2 = \frac{h^2}{8mkTa^2}) \end{aligned}$$

$$q_t \approx \int_0^\infty e^{-\alpha^2 n_x^2} dn_x$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} \quad (\Gamma \text{函数性质: } \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}})$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \frac{h}{2\sqrt{2}(mkT)^{1/2} a}}$$

即: $q_t = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} a$

2. 三维平动子：

➤ 可以证明：

$$q_t = q_t^x q_t^y q_t^z$$

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

三、转动配分函数 (Rotational partition function)

for diatomic molecule

$$\varepsilon_i^r = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

$$g_i^r = 2j + 1$$

$$\begin{aligned}
\therefore q_r &= \sum g_i^r e^{-\varepsilon_i^r / kT} \\
&= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 IkT}} \\
&= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r / T} \\
&= \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r / T} dj \\
&= \int_0^{\infty} e^{-x\theta_r / T} dx \quad \left[\text{令 } j(j+1) = x, \text{ 则 } dx = (2j+1)dj \right]
\end{aligned}$$

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

Rotational
charac-teristic
temperature

$$\begin{aligned}
 q_r &= -\frac{T}{\theta_r} \int_0^\infty e^{-x\theta_r/T} d(-x\theta_r/T) \\
 &= -\frac{T}{\theta_r} \left(e^{-x\theta_r/T} \Big|_0^\infty \right) \\
 &= \frac{T}{\theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}
 \end{aligned}$$

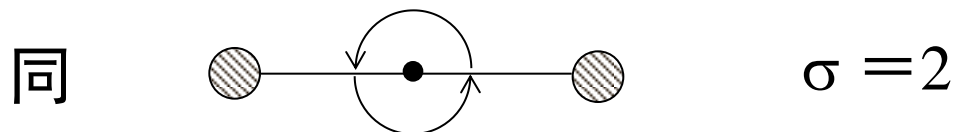
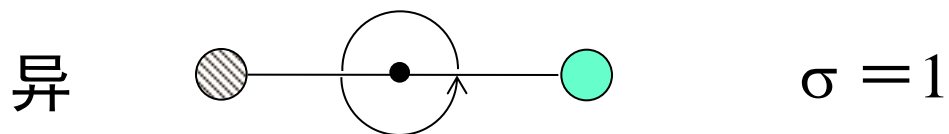
即： $q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$ (异核双原子分子)

$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2}$ (同核双原子分子)

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

σ : 对称数 (Symmetry number)

意义：分子转动一周后，不可分辨的几何位置数。



四、振动配分函数 (Vibrational partition function)

for diatomic molecule

$$\varepsilon_i^v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad g_i^v = 1$$

$$\begin{aligned} \therefore q_v &= \sum g_i^v e^{-\varepsilon_i^v / kT} \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu / kT} \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\left(v + \frac{1}{2} \right) \theta_v / T} \\ &= e^{-\alpha/2} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\alpha} \\ &= e^{-\alpha/2} \left(1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha} + e^{-3\alpha} + \dots \right) \end{aligned}$$

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

Vibrational
charac-teristic
temperature

$$[\text{令 } \alpha = \theta_v / T]$$

$$\begin{aligned}
 q_v &= e^{-\alpha/2} \left[1 + e^{-\alpha} + (e^{-\alpha})^2 + (e^{-\alpha})^3 + \cdots \right] \\
 &= e^{-\alpha/2} \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \left(e^{-\alpha} < 1, \text{ 当 } x < 0 \text{ 时级数 } \frac{1}{1 + x + x^2 + x^3 + \cdots} \text{ 收敛于 } \frac{1}{1 - x} \right) \\
 &= \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}
 \end{aligned}$$

即：

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

此式用得不多

五、零点能的选择所产生的影响

➤ ① 能量值是相对的

② 统计中习惯于将各种运动的零点能规定为零，于是应对不符合这一习惯的能级进行改写。

1. 零点能的选择对能量标度的影响：

零点能的选择直接影响各能级的能量标度

例如振动：

$\varepsilon_3 = \frac{7}{2}h\nu$		$\varepsilon_3' = 3h\nu$
$\varepsilon_2 = \frac{5}{2}h\nu$		$\varepsilon_2' = 2h\nu$
$\varepsilon_1 = \frac{3}{2}h\nu$		$\varepsilon_1' = h\nu$
$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$		$\varepsilon_0' = 0$
(原标度)		(新标度)

$$\varepsilon_i \neq \varepsilon_i'$$

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_i - \varepsilon_0$$

2. 零点能的选择对配分函数的影响：

$$\because \varepsilon \neq \varepsilon'$$

$$\therefore q' = \sum g_i e^{-\varepsilon_i'/kT} \neq q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

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

$$= \sum g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}$$

$$= \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot e^{\varepsilon_0/kT} = q \cdot e^{\varepsilon_0/kT}$$

即

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

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

(1) $q' > q$

(2) 适用于任何运动

(3) 对振动

$$q'_v = q_v e^{\varepsilon_0/kT} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} e^{h\nu/2kT}$$

即：

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

统计中多用

3. 零点能的选择对状态函数的影响(离域子系统):

$$\begin{aligned}(1) \quad U &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \\&= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q' e^{-\varepsilon_0/kT}}{\partial T} \right)_{V,N} \\&= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + NkT^2 \cdot \frac{\varepsilon_0}{kT^2}\end{aligned}$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + U_0$$

其中: $U_0 = N\varepsilon_0$, 意义

(2)

$$S = k \ln \frac{q'^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0$$

$$A = -kT \ln \frac{q'^N}{N!} + U_0$$

$$G = -kT \ln \frac{q'^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0$$

六、电子运动配分函数 (Electronic partition function)

$$\begin{aligned} q_e &= \sum g_i^e e^{-\varepsilon_i^e/kT} \\ &= g_0^e e^{-\varepsilon_0^e/kT} + g_1^e e^{-\varepsilon_1^e/kT} + g_2^e e^{-\varepsilon_2^e/kT} + \dots \\ &\approx g_0^e e^{-\varepsilon_0^e/kT} \quad (\text{一般温度时, 激发态可忽略}) \end{aligned}$$

$$q'_e = g_0^e$$

通常 $g_0^e = 1$ (除 O_2 , NO 等少数分子外)

七、核配分函数 (Nuclear partition function)

$$q_n = \sum g_i^n e^{-\varepsilon_i^n / kT}$$
$$= g_0^n e^{-\varepsilon_0^n / kT} \quad (\text{始终处于基态})$$

$$q'_n = g_0^n$$

本章小结:

(1) 对He, Ar等单原子理想气体

$$q' = q_t q_e' q_n' = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V g_0^e g_0^n$$

(2) 对H₂等双原子理想气体

$$\begin{aligned} q' &= q_t q_r q_v' q_e' q_n' \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \cdot g_0^e g_0^n \end{aligned}$$

§ 7—8 统计热力学对于理想气体的应用

The application of statistical thermodynamics to ideal gases

➤ 应用广泛：状态方程，性质，反应

一、理想气体的内能

➤ $U = U(T)$

第一定律：实验结果 (Joule定律)(已论证)

第二定律：用Gibbs公式和Maxwell关系式证明（已论证）

统计热力学：从微观说明

1. 单原子理想气体:

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + U_0$$

$$U_m = LkT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V_m g_0^e g_0^n \right) \right)_{V,N} + U_{0,m}$$

$$= RT^2 \left(\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T} \right)_{V,N} + U_m(0K)$$

$$= \frac{3}{2} RT + U_m(0K)$$

平动
贡献

电子运动和核运
动贡献, 与T无
关

只是T的函数

2. 双原子理想气体：

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + U_0$$

$$= NkT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} g_0^e g_0^n \right) \right)_{V,N} + U_0$$

$$U_m = RT^2 \left[\underbrace{\left(\frac{\partial \ln T^{5/2}}{\partial T} \right)_{V,N}}_{\text{来自平、转动}} - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln (1 - e^{-\theta_v/T})}{\partial T} \right)_{V,N}}_{\text{来自振动}} \right] + U_m(0K)$$

来自平、转动

来自振动

$$U_m = \underbrace{\frac{5}{2}RT}_{\text{平: } 3/2RT} + \underbrace{\frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1}}_{\text{转: } RT} + U_m(0K)$$

平: $3/2RT$ 振动贡献

转: RT

只是T的函数

- 结论:
- (1) 各种运动均对U有贡献
 - (2) $U=U(T)$
 - (3) U与分子本性有关: 如 ν

二、理想气体的热容

➤ $C_V = f(T)$

一般温度(当温度不很高)时:

$$\text{He等, } C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

$$\text{H}_2\text{等, } C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

为什么?

1. 单原子理想气体:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2}RT + U_{0,m} \right) \right]_V = \frac{3}{2}R$$

(1) 任何温度下均为 $3/2R$, \therefore 与 T 无关

(2) 只有平动对热容有贡献

2. 双原子理想气体：

$$\begin{aligned}C_{V,m} &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \\&= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{5}{2} RT + \frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} + U_{0,m} \right) \right]_V \\&= \frac{5}{2} R + \frac{-R\theta_v \cdot e^{\theta_v/T} (-\theta_v/T^2)}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \\&= \underbrace{\frac{5}{2} R}_{\text{平、转动贡献}} + \underbrace{\frac{R \cdot e^{\theta_v/T} (\theta_v/T)^2}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}}_{\text{振动贡献}}\end{aligned}$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R + \frac{R \cdot e^u u^2}{(e^u - 1)^2} \quad (\text{令 } u = \frac{\theta_v}{T})$$

(1) 低T时(包括室温): $T \ll \theta_v$, $u \rightarrow \infty$

则:
$$\frac{R \cdot e^u u^2}{(e^u - 1)^2} \approx \frac{Ru^2}{e^u}$$

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \frac{Ru^2}{e^u} = \lim_{u \rightarrow \infty} \frac{2Ru}{e^u} = \lim_{u \rightarrow \infty} \frac{2R}{e^u} = 0$$

$$\therefore C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

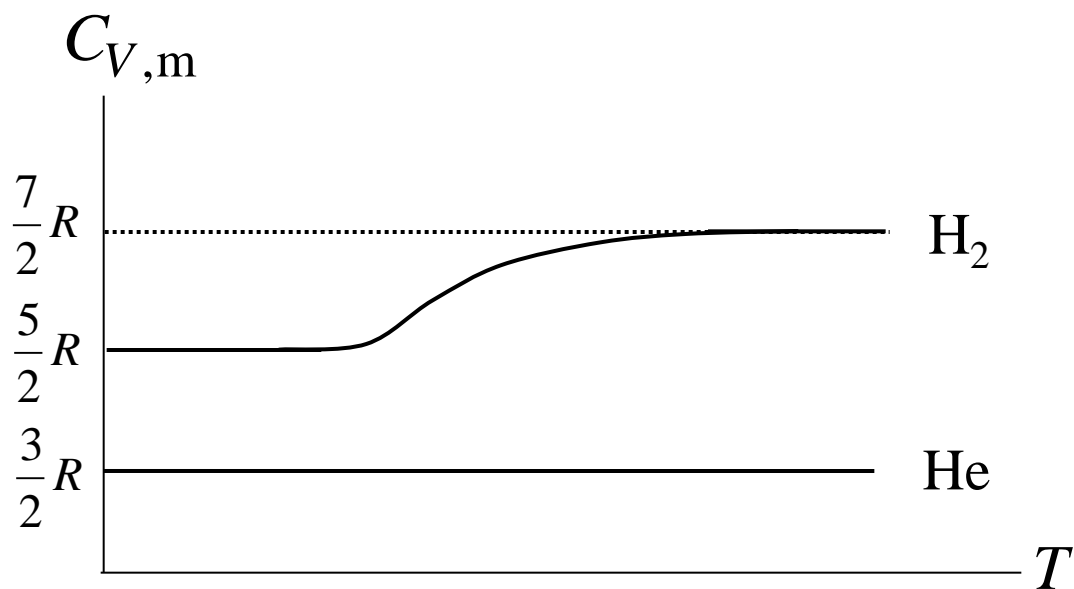
低温下只有平动和转动对热容有贡献

(2) T很高时: $T \gg \theta_v$, $u \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}\lim_{u \rightarrow 0} \frac{R \cdot e^u u^2}{(e^u - 1)^2} &= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R(e^u u^2 + 2ue^u)}{2(e^u - 1)e^u} \\&= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R(u^2 + 2u)}{2(e^u - 1)} \\&= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R(2u + 2)}{2e^u} \\&= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{R(u + 1)}{e^u} = R\end{aligned}$$

$$\therefore C_{V,m} = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$$

在高温下，平动、转动和振动均对热容有贡献



三、理想气体的熵

- 量热熵和统计熵 (Calorimetric entropy and statistical entropy)

量热熵: $S(0K) \longrightarrow S(\text{任意状态})$

实验

统计熵:
$$S = k \ln \frac{q'^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N}$$

计算

$$S = k \ln \frac{q_t^N q_r^N q_v'^N q_e'^N q_n'^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q_t q_r q_v' q_e' q_n'}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\begin{aligned}
&= k \ln \frac{q_t^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} && \text{平动熵 } S_t \\
&+ k \ln q_r^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N} && \text{转动熵 } S_r \\
&+ k \ln q_v'^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_v'}{\partial T} \right)_{V,N} && \text{振动熵 } S_v \\
&+ k \ln q_e'^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_e'}{\partial T} \right)_{V,N} && \text{电子熵 } S_e \\
&+ k \ln q_n'^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q_n'}{\partial T} \right)_{V,N} && \text{核 熵 } S_n
\end{aligned}$$

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n$$

电子运动和核运动状态相同

只需计算 S_t 、 S_r 和 S_v

$$S = S_t + S_r + S_v$$

1. 平动熵

$$\begin{aligned} S_t &= k \ln \frac{q_t^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= k(N \ln q_t - N \ln N + N) \\ &\quad + NkT \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right) \right]_{V,N} \\ &= Nk \ln \frac{q_t}{N} + Nk + NkT \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{T} \\ &= Nk \left(\ln \frac{q_t}{N} + \frac{5}{2} \right) \end{aligned}$$

$$S_t = Nk \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V + \frac{5}{2} \right] \quad \left(\frac{V}{N} = \frac{V_m}{L} \right)$$

$$(1) \quad S \propto N$$

$$(2) \quad T \uparrow \quad S \uparrow$$

$$(3) \quad V \uparrow \quad S \uparrow$$

$$(4) \quad m \uparrow \quad S \uparrow$$

2. 转动熵

$$S_r = Nk \left[\ln \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} + 1 \right]$$

3. 振动熵

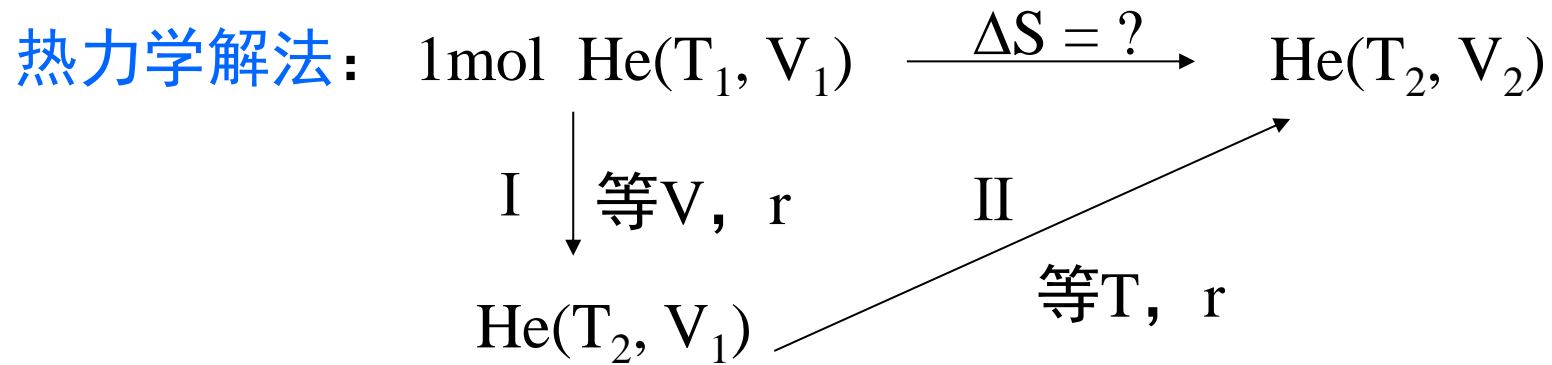
$$S_v = Nk \left[\frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) \right]$$

$$S_t = Nk \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V + \frac{5}{2} \right]$$

例： $1\text{mol He}(T_1, V_1) \xrightarrow{\Delta S = ?} \text{He}(T_2, V_2)$

用从统计
热力学方
法

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_t = S_{t,2} - S_{t,1} \\ &= R \left[\ln(T_2^{3/2} V_2) - \ln(T_1^{3/2} V_1) \right] \\ &= \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$



$$\Delta S = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}}$$

$$= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

§ 7—5 理想气体反应平衡常数的统计计算方法 (Statistical method of calculating K^\ominus for ideal gas reaction)

两种计算方法 { (1) 由分子性质直接计算 K^\ominus
(2) 用手册数据计算 K^\ominus

一、平衡常数的统计表达式

(Statistical expression of equilibrium constant)

➤思路:

$$K^{\ominus} \rightarrow \Delta_r G_m^{\ominus} \rightarrow G_m^{\ominus} \rightarrow G_m \rightarrow G \rightarrow q' \rightarrow \text{分子性质}$$

➤对理想气体:

$$G = -NkT \ln \frac{q'}{N} + U_0$$

$$\therefore G_m = -RT \ln \frac{q'}{N} + U_{0,m}$$

若理想气体B(T, p[⊖]), 则

$$G_{m,B}^{\ominus} = -RT \ln \frac{q_B^{\ominus '}}{N} + U_m^{\ominus}(B, 0K)$$

对理想气体反应

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B G_{m,B}^\ominus \quad (\text{据 } \Delta_r G_m^\ominus \text{ 的意义})$$

$$= \sum \nu_B \left[-RT \ln \frac{q_B^\ominus}{N} + U_m^\ominus(B, 0K) \right]$$

$$= -RT \ln \prod \left(\frac{q_B^\ominus}{N} \right)^{\nu_B} + \sum \nu_B U_m^\ominus(B, 0K)$$

$$= -RT \ln \prod \left(\frac{q_B^\ominus}{N} \right)^{\nu_B} + \Delta_r U_m^\ominus(0K)$$

$$= -RT \ln K^\ominus$$

(对一个指定反应
 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 为常数)

即

$$K^\ominus = \prod \left(\frac{q_B^\ominus}{N} \right)^{\nu_B} \exp \left(-\frac{\Delta_r U_m^\ominus(0K)}{RT} \right)$$

$$K^{\ominus} = \prod \left(\frac{q_{\text{B}}^{\ominus'}}{N} \right)^{\nu_{\text{B}}} \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^{\ominus}(0\text{K})}{RT} \right)$$

① $\frac{q_{\text{B}}^{\ominus'}}{N} = \frac{1}{N} q_{\text{t}} q_{\text{r}} q'_{\text{v}}$ ($\because q_{\text{e}}' \approx g_0^{\text{e}} = 1$, 而核运动不考虑)

$$= \frac{(2\pi mkT)^{2/3}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p^{\theta}} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

② $K^{\ominus} = f(T)$

③ 由分子性质直接计算 K^{\ominus} 十分繁琐



$$K^{\ominus} = \frac{\left(\frac{q^{\ominus'}}{N} \right)_{\text{HCl}}^2}{\left(\frac{q^{\ominus'}}{N} \right)_{\text{H}_2} \left(\frac{q^{\ominus'}}{N} \right)_{\text{Cl}_2}} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{r}} U_{\text{m}}^{\ominus}(0\text{K})}{RT} \right)$$

二、自由能函数及计算 K^\ominus 的表册方法 (Free energy function and table-handbook method of calculating K^\ominus)

1. 自由能函数

理想气体 $B(T, p^\ominus)$, 则

$$G_m^\ominus(B, T) = -RT \ln \frac{q_B^\ominus}{N} + U_m^\ominus(B, 0K)$$

$$\frac{G_m^\ominus(B, T) - U_m^\ominus(B, 0K)}{T} = -R \ln \frac{q_B^\ominus}{N}$$

① 自由能函数 = $f(T)$

② $f(T)$ 值可由分子性质算出, 将计算结果列成表格。

附录六列出了一些物质在几个 T 时的自由能函数值。

2. 表册法计算 K^\ominus

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B G_m^\ominus(B, T)$$

$$-R \ln K^\ominus = \sum \nu_B \frac{G_m^\ominus(B, T) - U_m^\ominus(B, 0K)}{T} + \frac{\sum \nu_B U_m^\ominus(B, 0K)}{T}$$

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

其中 $\Delta_r \left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T} \right]_m$ 为反应的自由能函数变，可查表



$$\Delta_r \left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T} \right]_m = 2 \left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T} \right]_{\text{HCl}} - \left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T} \right]_{\text{H}_2} - \left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T} \right]_{\text{Cl}_2}$$

三、 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 的计算方法

➤ 不论用哪种方法计算 K^\ominus ，均要先求 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 。求 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 有三种方法：

查手册 {
 查反应热（即生成焓）和热容——量热法
 查分子光谱离解能——光谱离解能法
 查反应热和热焓函数——热焓函数法

1、量热法

对理想气体反应，

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum \nu_B \cdot RT$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \sum \nu_B \cdot RT$$

若 $T=0K$ ， $\Delta_r H_m^\ominus(0K) = \Delta_r U_m^\ominus(0K)$

又 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(0K) + \int_{0K}^T \Delta_r C_{p,m} dT$

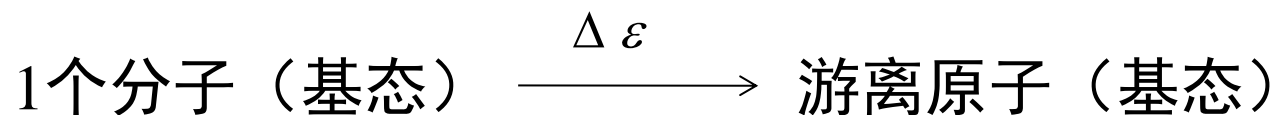
$$\therefore \Delta_r U_m^\ominus(0K) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \int_{0K}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$

其中 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ：查 $\Delta_f H_m^\ominus$ ，一般查 $\Delta_f H_m^\ominus(298K)$

$\Delta_r C_{p,m}$ ：查 $C_{p,m}$

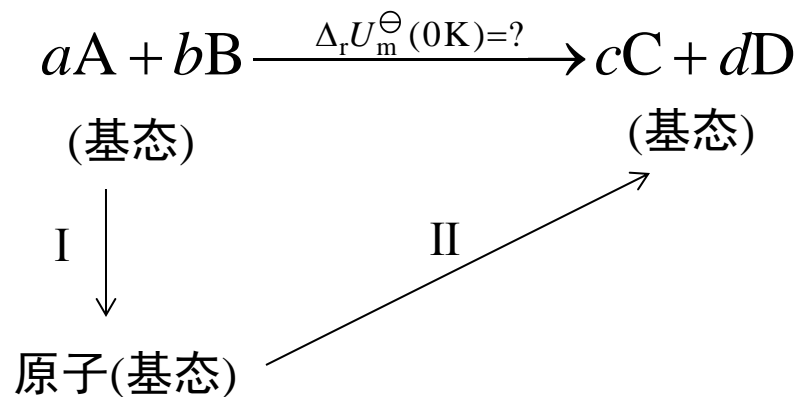
2、光谱离解能法

➤ 分子光谱离解能：



定义： $D \equiv \Delta \varepsilon$, dissociation energy

D值可查光谱数据手册



$$\begin{aligned}
 \Delta_r U_m^\ominus(0\text{K}) &= \Delta U_{\text{I}} + \Delta U_{\text{II}} \\
 &= L(aD_{\text{A}} + bD_{\text{B}}) - L(cD_{\text{C}} + dD_{\text{D}}) \\
 &= L(aD_{\text{A}} + bD_{\text{B}} - cD_{\text{C}} - dD_{\text{D}})
 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{对任意反应} \quad 0 = \sum \nu_{\text{B}} \text{B}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0\text{K}) = -L \sum \nu_{\text{B}} D_{\text{B}}$$

3、热焐函数法

➤ 热焐函数： Heat enthalpy function

$$\begin{aligned} H &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0 \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V,N} + NkT + U_0 \end{aligned}$$

若理想气体B(T,p[⊖]), 则

$$\begin{aligned} H_m^\ominus(B,T) &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_B^{\ominus'}}{\partial T} \right)_{V,N} + RT + U_m^\ominus(B,0K) \\ H_m^\ominus(B,T) - U_m^\ominus(B,0K) &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_B^{\ominus'}}{\partial T} \right)_{V,N} + RT \end{aligned}$$

① 热焐函数=f(T)

② f(T)可由分子性质求得。一些物质在298K时的热焐函数列于附录六。

$$\Delta_r \left(H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K) \right)_m \quad (\text{反应的热焓函数变})$$

$$= \sum \nu_B \left(H_m^\ominus(B, T) - U_m^\ominus(B, 0K) \right)$$

$$= \sum \nu_B H_m^\ominus(B, T) - \sum \nu_B U_m^\ominus(B, 0K)$$

$$= \Delta_r H_m^\ominus(T) - \Delta_r U_m^\ominus(0K)$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0K) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \Delta_r \left(H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K) \right)_m$$

其中 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$: 查 $\Delta_f H_m^\ominus$, 一般查 $\Delta_f H_m^\ominus(298K)$

$\Delta_r \left(H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K) \right)_m$: 查298K时各物质的热焓函数

《统计热力学》基本教学要求

1. 概念：配分函数， Boltzmann分布定律

2. 简单计算： $q \rightarrow$ 宏观性质

分子性质 $\rightarrow q$

统计熵

3. 简单证明

4. 统计力学处理问题的基本方法：