《高等物理化学II》

第17章-知识点

Chapter 17
The Boltzmann Factor and Partition Functions

2019.10

17.1-2 玻尔兹曼因子和配分函数

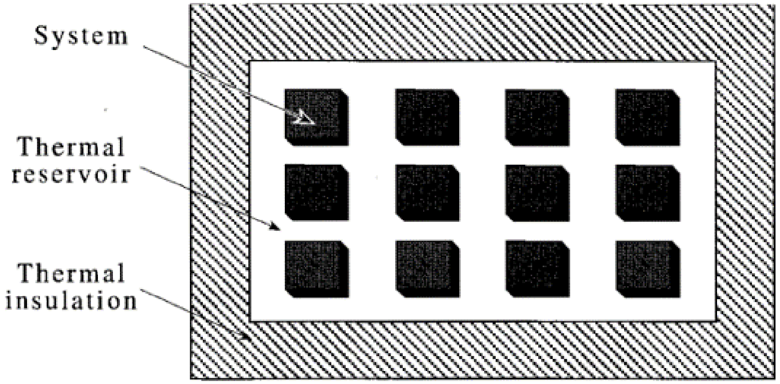
N体系统

$$\hat{H}_N\psi_j = E_j\psi_j \quad j = 1, 2, 3, \cdots \quad \hat{H}_N = \sum_i^N \hat{h}_i$$

能级与N和V有关,对于理想气体,

$$E_j(N,V) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \ldots$$

(正则)系综: 大量具有相同N,V,和T但出于不同量子态的系统的集合



处于态j 能量为$E_j(N,V)$ 的系统数为 a_j, 总系统数为 $\mathcal{A}$

配分函数 $$Q = \sum_j e^{-E_j/k_BT} \qquad \beta = \frac{1}{k_BT}$$

$$p_j = \frac{a_j}{\mathcal{A}} = \frac{e^{-E_j(N,V)/k_BT}}{Q}$$ **玻尔兹曼因子**

17.3 根据配分函数得到的热力学量

平均能量 (内能):

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V}$$

$$= k_B T^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

压强:

$$\langle P\rangle = k_B T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,\beta}$$

等压热容:

$$C_V = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$$

单原子理想气体:

$$Q(N,V,\beta) = \frac{[q(V,\beta)]^N}{N!}$$

$$q(V,\beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} V$$

$$\langle E\rangle = \frac{3}{2}nN_A k_B T = \frac{3}{2}nRT$$

$$\overline{U} = \langle \overline{E}\rangle = \tfrac{3}{2}RT$$

$$\langle P\rangle = k_B T\frac{N}{V}$$

$$PV = Nk_B T$$

$$\overline{C}_V = \tfrac{3}{2}R$$

熵:

$$S = -k_B\sum_j p_j \ln p_j = k_B T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + k_B \ln Q$$

残余熵: 0K时分子晶体中由于弱偶极矩分子的不同取向导致的不同排布引出的熵

17.4-6 熵的分子和热力学表达的相似性、独立分子的配分函数

熵的表达和温度

$$S = -k_B\sum_j p_j \ln p_j \qquad p_j = \frac{e^{-E_j(N,V)/k_BT}}{Q}$$

$$dS = \beta k_B \delta q_{rev}$$

由于热力学第二定律 $dS = \dfrac{\delta q_{rev}}{T} \Rightarrow \beta = \dfrac{1}{k_B T}$

独立可区分分子的配分函数

$$E_l(N,V) = \underbrace{\varepsilon_i^a(V) + \varepsilon_j^b(V) + \varepsilon_k^c(V) + \cdots}_{N\ \text{terms}}$$

$$Q(N,V,T) = q_a(V,T)q_b(V,T)q_c(V,T)\cdots$$

$$Q(N,V,T) = [q(V,T)]^N$$ 如果所有分子能态相同

独立不可区分分子的配分函数

$$E_l(N,V) = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots$$

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$ 如果量子态远超粒子数

$$q(V,T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_BT}$$ **分子配分函数**

17.7 分子配分函数可以分解到每个自由度

如果独立分子体系中一个分子的能量可写为

$$\varepsilon=\varepsilon_i^{trans}+\varepsilon_j^{rot}+\varepsilon_k^{vib}+\varepsilon_l^{elec}$$

则 $$q(V,T)=q_{trans}q_{rot}q_{vib}q_{elec}$$

分子处于第i个平动态、第j个转动态、第k个振动态、第l个电子态的概率为:

$$\pi_{ijkl}=\frac{e^{-\varepsilon_i^{trans}/k_BT}e^{-\varepsilon_j^{rot}/k_BT}e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_BT}e^{-\varepsilon_l^{elec}/k_BT}}{q_{trans}q_{rot}q_{vib}q_{elec}}$$

分子处于第k个振动态概率: $$\pi_k^{vib}=\frac{e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_BT}}{q_{vib}}$$

分子的平均平动、振动、转动能量:

$$\langle\varepsilon^{trans}\rangle=-\left(\frac{\partial\ln q_{trans}}{\partial\beta}\right)_V$$

$$\langle\varepsilon^{vib}\rangle=-\frac{\partial\ln q_{vib}}{\partial\beta}\qquad\langle\varepsilon^{rot}\rangle=-\frac{\partial\ln q_{rot}}{\partial\beta}$$

分子的某个自由度的配分函数:

$$q(V,T)=\sum_{\substack{j\\states}}e^{-\varepsilon_j/k_BT}=\sum_{\substack{j\\levels}}g_je^{-\varepsilon_j/k_BT}$$