

## 第三章 统计热力学基础

教学目的:

1. 通过本章的教学使学生了解体系的热力学宏观性质可以通过微观性质计算出来。
2. 掌握由配分函数求算简单分子的热力学函数。

基本要求:

1. 了解什么是最概然分布
2. 掌握配分函数及它的物理意义
3. 定位体系与非定位体系的热力学函数有什么差别
4. 了解平动、转动、振动对热力学函数的贡献
5. 了解玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计

重点和难点:

配分函数与热力学函数的关系、各配分函数的求算及其对热力学函数的贡献

### § 3.1 概论

一、统计热力学的对象、任务和方法

1. 研究对象

研究的是大量微观粒子所构成的宏观物质处于平衡态时的性质。

从研究对象来讲,统计热力学和热力学一样都是研究宏观物质处于平衡态时的性质。热力学是根据从经验归纳得到的四条基本定律,由于不管物质的微观结构和微观运动形态,因此只能得到联系各种宏观性质的一般规律,而不能给出微观性质与宏观性质之间的联系。而统计热力学则是从物质的微观结构出发来了解其宏观性质。两者研究的深度不同,所以有必要讨论后者。

2. 研究任务

研究粒子所构成的体系的宏观行为,从粒子的微观性质来寻求体系的平均的宏观性质,这就是统计热力学的任务和研究内容。由此可见,统计热力学是从微观到宏观过渡的理论。它具有统计平均的性质,是联系物质的宏观性质与微观结构、沟通热力学与量子力学的一座桥梁。

3. 研究方法

统计力学的研究方法是微观的方法,它根据统计单位的力学性质如速度、动量、位置、振动、转动等,用统计的方法来推求体系的热力学性质,例如压力、热容、熵等热力学函数。统计力学建立了体系的微观性质和宏观性质之间的联系。从这个意义上,统计力学又可称为统计热力学。

对于简单分子,应用统计热力学的方法进行处理,其结果是令人满意的。当然统计热力学也有自身的局限性,由于人们对于物质结构的认识不断深化,不断地修改充实物质结构的模型,同时模型本身也有近似性,所以由此得到的结论也有近似性。

从历史的发展来看,最早是由玻兹曼以经典力学为基础建立的统计方法,称为经典统计热力学。1900年普朗克提出了量子论,麦克斯韦(Maxwell)将能量量子化的概念引入统计热力学,对经典统计进行某些修正,发展成为麦克斯韦-玻兹曼统计热力学方法。1924年量子力学建立后,在统计力学中不但所依赖的力学基础要改变,而且所用的统计方法也需要改变。由此产生了玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计,分别适用于不同的体系。这两种统计方法都可以在一

定的条件下通过适当的近似而得到玻兹曼统计。本章的内容就是简要介绍麦克斯韦—玻兹曼统计热力学的基本原理和应用。

## 二、统计体系的分类

在统计热力学中，按照构成体系的微观粒子（统计单位）的不同特性，可以将体系分为不同的类型：

按照粒子是否可以分辨，把体系分为定位体系（或称为定域子体系）和非定位体系（离域子体系），前者的粒子可以彼此分辨，而后者的粒子彼此不能分辨。例如气体分子处于无序运动之中，彼此无法区别，因此是离域子体系。而晶体，由于粒子是束缚在晶格位置上作振动运动，每个位置可以想象给予编号而加以区别，所以晶体是定域子体系。

按照之间有无相互作用，又可以把体系分为近独立粒子体系和非独立粒子体系。前者或简称为独立粒子体系，其粒子之间的相互作用非常微弱，可以忽略不计，如理想气体，这种体系的总能量等于各个粒子的能量之和，即

$$U = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \cdots = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

后者或称为相依粒子体系，其粒子之间的相互作用不容忽略，如高压下的实际气体等，这种体系的总能量除了各个粒子的能量之和外，还存在粒子之间相互作用的位能，即

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i + U(\text{位能})$$

显然，粒子之间绝对无相互作用的体系是不存在的，但可以把那些粒子之间的相互作用非常微弱可以忽略不计的体系，如低压气体，作为独立粒子体系进行处理。本章中仅限于讨论独立粒子体系。

统计力学可分为两大阶段：经典统计力学和量子统计力学。前者是在 19 世纪末发展并成熟起来。在许多场合能给出满意的结果，但某些情况下它无法解释一些实验结果。后者在二十世纪二十年代（1926 年）量子力学建立后发展起来的。它比经典统计力学能解释更广泛的宏观现象。本章着重讨论经典统计力学，只对量子统计力学稍加介绍。

## § 3.2 玻兹曼统计

### 一. 数学知识

#### 1. 排列与组合

在统计热力学中，需要讨论粒子在不同能级上的分布，这在数学上相当于排列组合问题。因此，先扼要介绍一些排列组合的有关知识。

(1) 在  $N$  个不同的物体中，每次取出  $m$  个按照一定的顺序排成一列，称为从  $N$  个物体中每次取  $m$  个物体的排列；其排列的方式数为

$$P_N^m = \frac{N!}{(N - m)!}$$

当  $m = N$  时，上述排列称为全排列，全排列的方式总数为

$$P_N^N = \frac{N!}{(N - N)!} = N!$$

其中规定  $0! = 1$ 。

(2) 若在  $N$  个物体中有  $n_1$  个相同，另外  $n_2$  个也彼此相同，其余的各不相同，则这  $N$  个物体的全排列方式数为

$$\frac{N!}{n_1! n_2!}$$

(3) 将  $N$  个相同的物体放入  $M$  个相同的容器中（每个容器的容量不限），则放置的方式数为

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

(4) 将  $N$  个不同的物体放入  $M$  个容器中（每个容器容量不限），则放置的方式数为

$$M^N$$

(5) 在  $N$  个不同的物体中，每次提取  $m$  个，不管排列顺序编为一组，称为从  $N$  个不同物体中每次取出  $m$  个物体的组合，其组合数为

$$C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

## 2. 斯特林公式

在统计热力学中，常常要计算  $N!$ 。

阶乘  $N!$  可展开如下式

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \frac{139}{51840N^3} + \dots\right)$$

(1) 当  $N$  是不太小的整数时，可近似为

$$\begin{aligned} \ln N! &= \ln \left[ \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \right] \\ &= N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + \frac{1}{2} \ln 2\pi \end{aligned}$$

(2) 当  $N$  是很大的整数时，上式进一步简化为

$$\ln N! = N \ln N - N$$

式子 (1) 和 (2) 称为斯特林公式。

$N$  越大，所得结果越精确。

## 二. 体系的微观状态及微观状态数:

### 1. 体系的微观状态

用微观性质来描述的体系运动状态称体系的微观状态。

体系的微观状态是由各个粒子的微观状态所决定。粒子的微观状态是瞬息万变的，由大量粒子组成的体系的微观运动状态也是千变万化的，如何描述粒子及体系的微观运动状态呢？经典力学与量子力学有不同的描述方法。

经典力学：粒子运动遵守牛顿运动方程，常用空间坐标  $(qx, qy, qz)$ 、瞬时速度或动量  $(px, py, pz)$  来描述粒子的运动状态。在经典力学中，可根据粒子的空间坐标识别它们，故在经典力学中认为粒子是可别的。

量子力学：认为微观粒子是等同的、不可区别的。同时粒子具有波粒二相性，根据测不准原理，粒子不可能有确定的坐标和动量数值，所以不能用经典力学的方法来描述。量子力学用本征函数  $\Phi$ （波函数）和相应的本征值（能量值）来描述，微观粒子的运动服从薛定谔方程，即

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial^2 z} \right) + V(x, y, z) = \varphi E$$

通过解此方程得到粒子的波函数  $\varphi_i$  相对应的能量  $E_i$ ，具有一定  $\varphi_i$ 、 $E_i$  的状态称一种量子状态或量子态。从能级表达式得出能量是不连续的、量子化的。粒子处于不同的能级就表现不同的状态。

## 2. 体系的微观状态数

在体系的体积、总能量一定的情况下，含有  $N$  个粒子的体系中各种分布类型的样数之和，称体系的总微观状态数。也称为体系的热力学几率。

设每种分布的微观状态数为  $t_j$ ，则体系的总微观状态数就等于各种分布的微观状态数之和，即：

$$\Omega = \sum_j t_j$$

我们知道，密闭体系的热力学能是熵和体积的特征函数，则体系的熵可表示为  $S(U, V, N)$ 。由玻尔兹曼公式 ( $S = k \ln \Omega$ ) 知，该体系的总微观状态数也可以表示为  $(U, V, N)$ 。这就是说当体系的热力学性质 ( $U, V, N$ ) 确定时，体系的能级和能级的简并度一定，体系的总微观状态数也一定，而且巨大数目的不同的微观状态对应于一个给定的宏观状态。

熵  $S$  (体系的状态性质) 与热力学几率 (体系的状态性质) 之间存在某种函数关系，这个关系可表示为：

$$S = f(\Omega)$$

玻兹曼定理为：

$$S = k \ln \Omega$$

它揭示了体系的熵函数与其热力学几率之间的关系。可以证明  $k=R/L=1.3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，即  $k$  是玻兹曼常数。这是联系微观性质与宏观性质的关系式。

只要知道体系，由此式可求出热力学函数  $S$ ，进而还可求出其它热力学函数。所以是重要的热力学函数。

## 三. 统计热力学的基本假定

统计热力学认为：“对于宏观处于一定平衡状态的体系而言，任何一个可能出现的微观状态都具有相同的数学几率。”统计热力学的这个基本假设，就是认为在所有可能出现的微观状态中，任何一种状态都没有明显理由比其它微观状态出现的可能性更大些，这称为“等概率假设”。上述假定的出发点是认为体系的热力学性质是所有可能出现的微观状态的统计平均。当我们对体系进行宏观测量时，需要一定的时间，在此时间内，体系将经历所有可能的微观状态。因此，宏观测得的某个物理量实际上是相应微观量的平均值，其中每个微观状态对平均值的贡献是相同的。这个假设的合理性已经由其引出的结论与实验事实相一致而得到证明。

由上述假定，对于拥有个  $\Omega$  微观状态的热力学体系，每一个微观状态出现的几率应为  $1/\Omega$ ，而某一分布  $x$  出现的几率则为

$$P_x = t_x / \Omega$$

式中  $t_x$  是该分布所拥有的微观状态数。此式表明，虽然各微观状态出现的几率相同，但各种分布出现的几率是不相同的。



$$g_1 \quad g_2 \quad \dots \quad g_i$$

即：能级是简并的，在  $\varepsilon_i$  能级上有  $g_i$  个简并度，即拥有  $g_i$  个不同的量子状态，而且假设每个量子状态容纳的粒子数不受限制，则  $N_i$  个处于能级  $\varepsilon_i$  的粒子中，每个粒子都可能有  $g_i$  个分布方式，故  $N_i$  个粒子在  $g_i$  个简并度内有  $g_i^{N_i}$  个微观状态数。

那么： $\varepsilon_1$  能级上有  $N_1$  个粒子，由于有  $g_1$  个简并度，产生  $g_1^{N_1}$  个微观状态

$\varepsilon_2$  能级上有  $N_2$  个粒子，由于有  $g_2$  个简并度，产生  $g_2^{N_2}$  个微观状态

⋮  
 $\varepsilon_i$  能级上有  $N_i$  个粒子，由于有  $g_i$  个简并度，产生  $g_i^{N_i}$  个微观状态  
 所以一种分布方式，由于全部简并分布，所产生的微观状态数为

$$g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdots g_i^{N_i} = \prod_i g_i^{N_i}$$

故一种分布方式所有的微观状态数  $t$  应为非简并时的微观状态数乘以简并分布时的微观状态数，即

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

而总的微观状态数为各种分布方式的  $t$  之和，即

$$\Omega = \sum_i t_i = N! \sum_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

注意：前提是在  $U$ 、 $N$ 、 $V$  一定的条件下。

### 五. 最概然分布

对于指定状态的宏观体系，它的各种分布所拥有的微观状态数大小不一，其中必有一种分布所包含的微观状态数最多或出现的几率最大，称为最概然分布。尽管各微观状态具有相同的数学几率，但各种分布的数学几率是不相同的。数学几率最大的分布称为“最概然分布”。

统计热力学认为，最概然分布可以代表体系的平衡分布。它可以代表体系处于热力学平衡状态时的一切分布状态。也就是说，对于一个粒子数目众多的实际平衡体系而言，其微观状态虽然千变万化，但基本上都是辗转于最概然分布以及与最概然分布没有实质差别的那些分布之中。因此，最概然分布是统计热力学最关注的分布。

最概然分布的微观状态数以  $t_{\max}$  表示，则

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

即  $N$  足够大时，在体系的各种分布方式中，求  $\Omega$  只需考虑  $t$  中的最大项  $t_m$  对  $\Omega$  的贡献就可以了，其它项可略去不计。实际上， $N$  很大时，体系的分布方式数目大的无法精确计算，也没必要计算。（注：最概然分布方式中各能级的分布数  $N_i$  都以  $N_i^*$  表示。）

也就是只要求出与  $t_m$  相应的那一套分布  $N_1^* N_2^* \dots N_i^*$  的微观状态数，就可代表体系的一切微观状态数。

$$S = k \ln t_{\max} = k \ln \Omega$$

目的：求  $t_m$  时的那一套分布  $N_1^* N_2^* \dots N_i^*$  的表达式。求最概然分布是统计热力学

的核心问题。

1. 两个限制条件：首先  $t_m$  时的那一套分布  $N_1^* N_2^* \dots N_i^*$  必须满足  $U$ 、 $N$  一定，以式子表示为：

$$\begin{aligned}\sum N_i^* &= N \\ \sum N_i^* \varepsilon &= U\end{aligned}$$

2. 非简并情况  $N_i^*$  的表达式

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

因为对任一分布

现在问题就是在以上两式限制条件下，如何选择  $N_i$  才能使  $t$  的数值最大。数学上就是求  $t$  有极大值时的  $N_i$ 。  $t$  有极大值时  $\ln t$  必有极大值（为了运算方便采用  $\ln t$ ）

即对  $t = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$  取对数：

$$\ln t = \ln N! - \sum \ln N_i! \quad (1)$$

由斯特林公式：  $\ln N! = N \ln N - N$

$$\text{所以 } \ln t = N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i = N \ln N - \sum N_i \ln N_i \quad (2)$$

对  $\ln t$  取极值，即作微分

$$d \ln t = \frac{\partial \ln t}{\partial N_i} dN_i = -\sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0$$

$$\text{即 } \sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0 \quad (3)$$

同时上式应满足两个限制条件，即

$$\sum dN_i = dN = 0 \quad (4)$$

$$\sum \varepsilon_i dN_i = dU = 0 \quad (5)$$

现在就是求既满足函数  $\ln t$  有极值，又满足两个限制条件的变数值  $N_1 N_2 \dots N_i$ ，在数学上采用拉格朗日乘因子法。此法就是求多元函数具有极值条件的方法。

即在 (4) (5) 式分别乘以待定因子  $\alpha$ 、 $\beta$ ，再和 (3) 式相加得：

$$\sum (\ln N_i + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0$$

1 并入  $\alpha$  内

$$\sum (\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0 \quad (6)$$

也就是最概然分布方式中的一套分布数  $N_1^* N_2^* \dots N_i^*$  必满足 (6)。

（注：最概然分布方式中各能级的分布数  $N_i$  都以  $N_i^*$  表示。）

因为微变量  $dN_i \neq 0$ ，则  $\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$

选择  $\alpha$ 、 $\beta$  值得

$$N_i^* = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

此式就是独立可别粒子体系的最概然分布的表达式。

即当  $N_i$  适合于上式的那一种分配就是微观状态数最多的一种分配，这种分布就叫最概然分布，也叫玻兹曼分布。

同理对简并情况得到：

$$N_i^* = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$\alpha$ 、 $\beta$  值的推导：因上式中含有两个待定因子  $\alpha$  和  $\beta$ ，需求出。

1. 求  $e^{-\alpha}$

$$\sum N_i^* = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta \varepsilon_i} = N$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (1)$$

对简并情况： $\sum N_i^* = e^{-\alpha} \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = N$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (2)$$

①②分别代入得：

$$N_i^* = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

$$N_i^* = \frac{N g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

2. 求  $\beta$  值

$\beta$  与体系的热力学温度  $T$  有关，即  $\beta = 1/kBT$  则

$$N_i^* = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

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

这就是定域子体系和经典离域子体系的最概然分布所遵从的规律，称为玻兹曼分布定律。

### § 3.3 配分函数

一、配分函数的定义

根据玻兹曼最概然分布公式（略去标号“\*”）

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = q$$

令分母的求和项为：

$q$  称为粒子的配分函数，是无量纲的量。求和项中  $e^{-\varepsilon_i/kT}$  指数相称为玻兹曼因子。配分函数  $q$  是对体系中一个粒子的所有可能状态的玻兹曼因子求和，因此  $q$  又称为状态和。

将  $q$  代入最概然分布公式，得：



$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

q 中的任何一项与 q 之比，等于粒子分配在该能级上的分数。

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

q 中任两项之比等于这两个能级上最概然分布的粒子数之比，这正是 q 被称为配分函数的由来。

二. 非定位体系配分函数与热力学函数的关系

设总的粒子数为 N

$$1. F(\text{非定位}) = -kT \ln \left[ \frac{(\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT})^N}{N!} \right] = -kT \ln \left[ \frac{q^N}{N!} \right]$$

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

$$3. G_{\text{非}} = -kT \ln \left[ \frac{q^N}{N!} \right] + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$4. U_{\text{非}} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

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

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

三、定位体系配分函数与热力学函数的关系

$$1. F(\text{定位}) = -kT \ln q^N$$

$$2. S_{\text{定}} = k \ln q^N + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$3. G(\text{定位}) = -NkT \ln q + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$4. U_{\text{定}} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

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

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

#### 四、配分函数的分离—析因子性

一个分子的能量可以认为是由分子的整体运动能量即平动能，以及分子内部运动的能量之和。

分子内部的能量包括转动能( $\varepsilon_r$ )、振动能( $\varepsilon_v$ )、电子的能量( $\varepsilon_e$ )和核运动能量( $\varepsilon_n$ )，各能量可看作独立无关。

分子的总能量等于各种能量之和，即：

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \varepsilon_{i,t} + \varepsilon_i(\text{内}) \\ &= \varepsilon_{i,t} + \varepsilon_{i,r} + \varepsilon_{i,v} + \varepsilon_{i,e} + \varepsilon_{i,n} \end{aligned}$$

各不同的能量有相应的简并度，当总能量为 $\varepsilon_i$ 时，总简并度等于各种能量简并度的乘积，即：

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

根据配分函数的定义，将 $\varepsilon_i$ 和 $g_i$ 的表达式代入，得：

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

从数学上可以证明，几个独立变数乘积之和等于各自求和的乘积，于是上式可写作：

$$\begin{aligned} q &= \left[ \sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right) \right] \cdot \left[ \sum_i g_{i,r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right) \right] \cdot \\ &\quad \left[ \sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) \right] \cdot \left[ \sum_i g_{i,e} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}\right) \right] \cdot \\ &\quad \left[ \sum_i g_{i,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}\right) \right] \\ &= q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \end{aligned}$$

$q_t, q_r, q_v, q_e, q_n$  分别称为平动、转动、振动、电子和原子核配分函数。

### § 3.4 各配分函数的计算及对热力学函数的贡献

#### 一、原子核配分函数

##### 1. 原子配分函数的计算

$$\begin{aligned} q_n &= \sum_i g_{n,i} e^{-\varepsilon_{n,i}/kT} \\ q_n &= g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) + g_{n,1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,1}}{kT}\right) + \dots \\ &= g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{g_{n,1}}{g_{n,0}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{n,0}}{kT}\right) + \dots \right] \end{aligned}$$

式中 $\varepsilon_{n,0}, \varepsilon_{n,1}$ 分别代表原子核在基态和第一激发态的能量， $g_{n,0}, g_{n,1}$ 分别代表相应

能级的简并度。

由于化学反应中，核总是处于基态，另外基态与第一激发态之间的能级间隔很大，所以一般把方括号中第二项及以后的所有项都忽略不计，则：

$$q_n = g_{n,0} \exp\left(\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right)$$

如将核基态能级能量选为零，则上式可简化为：

$$q_n = g_{n,0} = 2s_n + 1$$

即原子核的配分函数等于基态的简并度，它来源于核的自旋作用。式中  $s_n$  是核的自旋量子数。

## 2. 原子核配分函数对热力学函数的贡献

(1) 原子核配分函数对  $U$ 、 $H$ 、 $C_V$  无贡献

$$U^n = 0, H^n = 0, C_V^n = 0$$

(2) 原子核配分函数对  $S$ 、 $F$ 、 $G$  有贡献

$$S^n = Nk \ln q^n$$

$$F^n = -NkT \ln q^n$$

$$G^n = -NkT \ln q^n$$

## 二、电子配分函数

### 1. 电子配分函数的计算

$$\begin{aligned} q_e &= g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) + g_{e,1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,1}}{kT}\right) + \dots \\ &= g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \left[1 + \frac{g_{e,1}}{g_{e,0}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,0}}{kT}\right) + \dots\right] \end{aligned}$$

1) 若  $\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \gg 5$ ，则电子能级间隔也很大，第二项可以忽略不计，对于电子能级的基态和第一激发态来说， $\varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,0} = 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以除非在高温，通常电子总是处于基态，则：

$$q_e = g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right)$$

若将  $\varepsilon_{e,0}$  视为零，则

$$q_e = g_{e,0} = 2j + 1$$

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。 $j$  的取值范围  $(-j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j)$

(2) 若  $\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \ll 5$ ，则电子能级间隔较小例如 F, Cl, NO 等，第二项不能忽略。

## 2. 电子配分函数对热力学函数的贡献

(1)  $q^e$  对  $U$ 、 $F$ 、 $C_V$  无贡献

$$U^e = 0 \quad H^e = 0 \quad C_V^e = 0$$

(2)  $q^e$  对  $S$ 、 $F$ 、 $G$  有贡献

$$S^e = Nk \ln q^e$$

$$F^e = -NkT \ln q^e$$

$$G^e = -NkT \ln q^e$$

## 三、平动配分函数

### 1. 平动配分函数的计算

设质量为  $m$  的粒子在体积为  $a \cdot b \cdot c$  立方体内运动，根据波动方程解得平动能表示式为：

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

式中  $h$  是普朗克常数， $n_x, n_y, n_z$  分别是  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴上的平动量子数，其数值为  $1, 2, \dots, \infty$  的正整数。

$$q_t = \sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right)$$

将  $\varepsilon_{i,t}$  代入

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)\right] \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}\right) \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}\right) \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_z^2}{c^2}\right) \\ &= q_{t,x} \cdot q_{t,y} \cdot q_{t,z} \end{aligned}$$

因为对所有量子数从  $1 \rightarrow \infty$  求和，包括了所有状态，所以公式中不出现  $g_{i,t}$  项。在三个轴上的平动配分函数是类似的，只解其中一个  $q_{t,x}$ ，其余类推。

$$q_{t,x} = \frac{1}{2\alpha} (\pi)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot a$$

$q_{t,y}, q_{t,z}$  有相同的表示式，只是把  $a$  换成  $b$  或  $c$ ，所以：

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot a \cdot b \cdot c = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$$

## 2. 平动配分函数对热力学函数的贡献

由于平动能的能级间隔很小，所以平动配分函数对熵等热力学函数贡献很大。

### (1) 非定位体系

$$\text{a. } F_t = -kT \ln \frac{q_t^N}{N!} = -NkT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V + NkT \ln N - NkT$$

$$\text{b. } S_t = -\left(\frac{\partial F_t}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left[ \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V - \ln N + \frac{5}{2} \right] = Nk \left[ \ln \frac{q_t}{N} + \frac{5}{2} \right]$$

此式称为 Sackur-Tetrode 公式

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

$$\text{d. } C_{V,t} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$\text{e. } H_t = U_t + pV = \frac{5}{2} NkT$$

$$\text{f. } G_t = H_t - TS = -Nk \ln \frac{q_t}{N}$$

### (2) 定位体系

内能、焓和热容在定位体系中和非定位体系一样。

$$S_{t,\text{定}} = Nk \ln q_t + \frac{3}{2} Nk$$

$$F_{t,\text{定}} = -NkT \ln q_t$$

$$G_{t,\text{定}} = -NkT \ln q_t + NkT$$

## 四、单原子理想气体热力学函数

### 1、亥姆霍兹自由能 F

$$F = F_n + F_e + F_t = (N\varepsilon_{n,0} + N\varepsilon_{e,0}) - NkT \ln g_{n,0} g_{e,0} - NkT \ln \left[ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \right] + NkT \ln N - NkT$$

### 2、熵

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

这公式也称为 Sachur-Tetrode 公式。

### 3、热力学能

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

### 4、定容热容

$$C_V = C_{V,t} = \left( \frac{\partial U_t}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk$$

### 5、化学势

$$\mu = (\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - kT \ln g_{n,0} g_{e,0} - kT \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} - kT \ln kT - kT + kT \ln p$$

### 6、理想气体状态方程

$$p = \left[ \frac{\partial NkT \ln V}{\partial V} \right]_{T,N} = \frac{NkT}{V}$$

## 五、转动配分函数

单原子分子的转动配分函数等于零，异核双原子分子、同核双原子分子和线性原子分子的  $q_r$  有类似的形式，而非线性多原子分子的  $q_r$  表示式较为复杂。

### 1.转动配分函数

(1) 异核双原子分子的  $q_r$ ，设其为刚性转子绕质心转动，能级公式为：

$$\varepsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

式中 J 是转动能级量子数，I 是转动惯量，设双原子质量分别为  $m_1, m_2$ ，r 为核间距，则：

$$I = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r^2$$

转动角动量在空间取向也是量子化的，所以能级简并度为：

$$g_{i,r} = 2J + 1$$

$$q_r = \sum g_{i,r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right)$$

$$\text{令 } \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right)$$

从转动惯量 I 求得  $\Theta_r$ 。除  $H_2$  外，大多数分子的  $\Theta_r$  很小， $\Theta_r/T \ll 1$ ，因此用积分号代替求和号，并令  $x = J(J+1)$ ， $dx = (2J+1)dJ$ ，代入后得：

$$\begin{aligned}
 q_r &= \int_0^\infty (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right) dJ \\
 &= \int_0^\infty \exp\left(-\frac{x\Theta_r}{T}\right) dx \\
 &= \frac{T}{\Theta_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}
 \end{aligned}$$

(2) 同核双原子的  $q_r$  ( $\sigma$  是对称数, 旋转  $360^\circ$  微观态重复的次数)

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

(3) 线性多原子分子的  $q_r$

有对称中心  $\sigma = 2$

无对称中心  $\sigma = 1$

(4) 非线性多原子分子的  $q_r$

$$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi k T)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2}$$

$I_x, I_y, I_z$  分别为三个轴上的转动惯量。

## 2. 转动配分函数的贡献

(1) 线形

$$U_r = NkT$$

$$S_r = Nk \ln q_r + Nk$$

$$F_r = -NkT \ln q_r$$

$$H_r = NkT$$

$$G_r = -NkT \ln q_r$$

$$C_{V,r} = Nk$$

(2) 非线性多原子分子

$$U_r = \frac{3}{2} NkT$$

$$S_r = Nk \ln q_r + \frac{3}{2} Nk$$

$$H_r = \frac{3}{2} NkT$$

$$F_r = -NkT \ln q_r$$

$$G_r = -NkT \ln q_r$$

$$C_{V,r} = \frac{3}{2} Nk$$

## 六、振动配分函数

### 1. 双原子分子的振动配分函数

设分子作只有一种频率为  $\nu$  的简谐振动，振动是非简并的  $g_{i,\nu} = 1$ ，其振动能为：

$$\varepsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

式中  $\nu$  为振动量子数，当  $\nu=0$  时， $\varepsilon_{\nu,0}$  称为零点振动能

$$\varepsilon_{\nu,0} = \frac{1}{2} h\nu$$

$$\begin{aligned} q_\nu &= \sum_i g_{i,\nu} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,\nu}}{kT}\right) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu}{kT}\right] \\ &= \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{2T}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2\Theta_\nu}{T}\right) + \dots\right] \end{aligned}$$

在低温时， $\frac{\Theta_\nu}{T} \gg 1$ ，则  $\exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right) \ll 1$

则  $q_\nu$  的表示式为：

$$\begin{aligned} q_\nu &= \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{2T}\right) \times \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)} \\ &= \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \times \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \end{aligned}$$

将零点振动能视为零则：

$$q'_\nu = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

### 2. 双原子分子振动配分函数对热力学函数的贡献



$$U_v = NkT \frac{x}{e^x - 1}$$

$$H_v = NkT \frac{x}{e^x - 1}$$

$$S_v = Nk \frac{x^2 e^x}{e^x - 1}$$

$$F_v = -NkT \ln q'_{0,v}$$

$$G_v = -NkT \ln q'_{0,v}$$

$$C_{V,v} = \left( \frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_{V,v}$$

### § 3.5 全配分函数

根据配分函数的定义及可分离的性质, 分子的全配分函数应该由 5 个部分组成, 即:

$$q(\text{总}) = q_n \cdot q_e \cdot q_t \cdot q_r \cdot q_v$$

#### 一、双原子分子

$$q(\text{总}) = [g_{n,0} \exp(-\frac{\epsilon_{n,0}}{kT})][g_{e,0} \exp(-\frac{\epsilon_{e,0}}{kT})]$$

$$\left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] \left( \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) \left[ \frac{\exp(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT})}{1 - \exp(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT})} \right]$$

#### 二、多原子分子

对于多原子分子, 前三项相同, 而  $q_r, q_v$  的形式因原子的结构不同而有所不同。