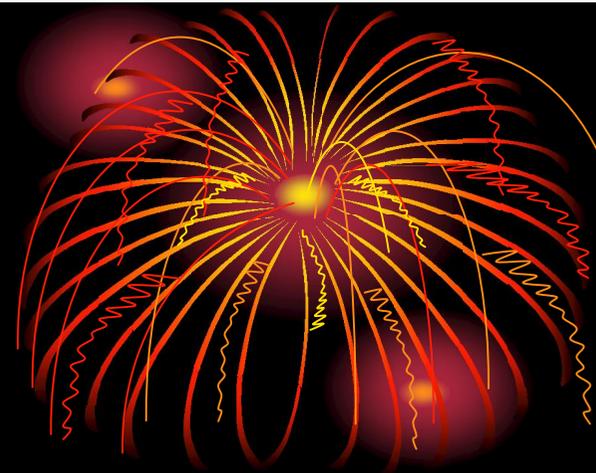


第三章：统计热力学基础



目 录



第一节:概论

第二节:玻兹曼统计

第三节:玻色-爱因斯坦统计和费米狄拉克统计

第四节:配分函数

第五节:各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献

第六节:晶体的热容问题

第七节:分子的全配分函数



第一节：概 论

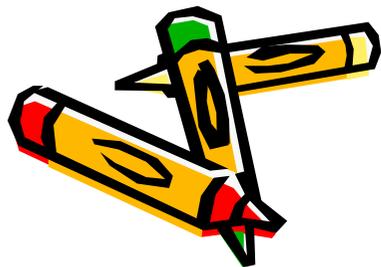
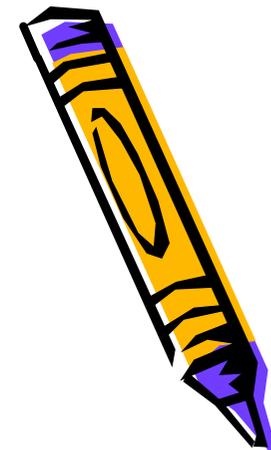
- 一:统计热力学的研究方法和目

- ❖ 二:统计热力学的分类

统计单位(粒子)是否可以区分 { 非定位体系(如气体)
定位体系(如晶体)

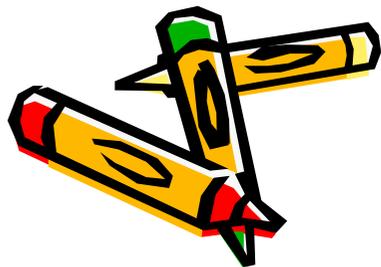
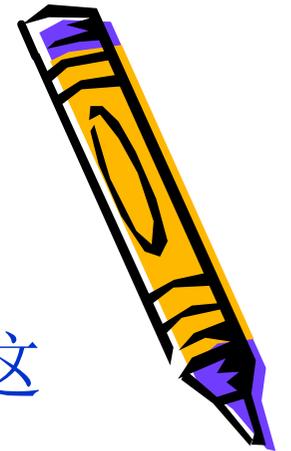
统计单位间有无相互作用 { (近)独立粒子体系(如理想气体)
非独立粒子体系(如实际气体)

- ❖ 三:统计热力学的基本假定



假定1: 所研究体系的宏观性质的平均值等于这
个性质的系综平均值.

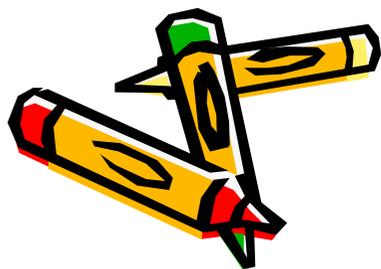
假定2: 对于所有恒定体积, 组成和温度的热力学体
系具有相同能量的所有量子状态都具有相
等的出现几率





1. **系综**: 是一个理想的概念, 它将被研究的热力学体系中所有可能达到的微观状态一一复制出来, 每一个复制品都是一个与所研究体系具有相同微观性质的独立定式, 而“系综”就是无限多个这种独立定式的假想集合, 具有相同体积, 组成和温度的统计系综通常称为正则系综.

2. **量子状态**: 热力学体系所能达到的微观状态, 原则上通过解析所研究体系的薛定谔方程可以得到体系所有可能的微观状态.



[返回上页](#) [返回目录](#)

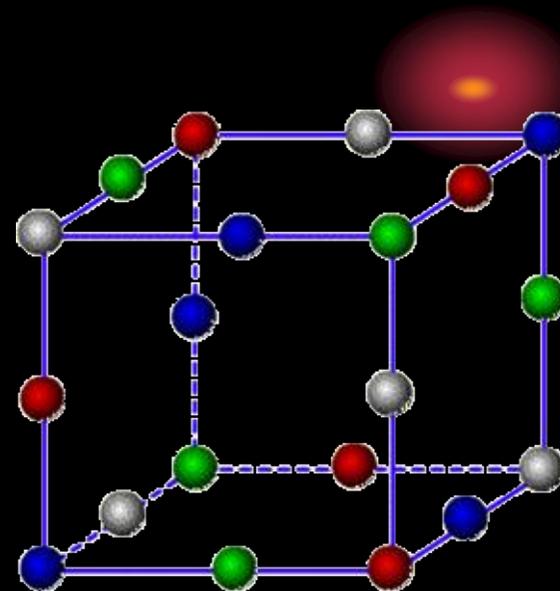
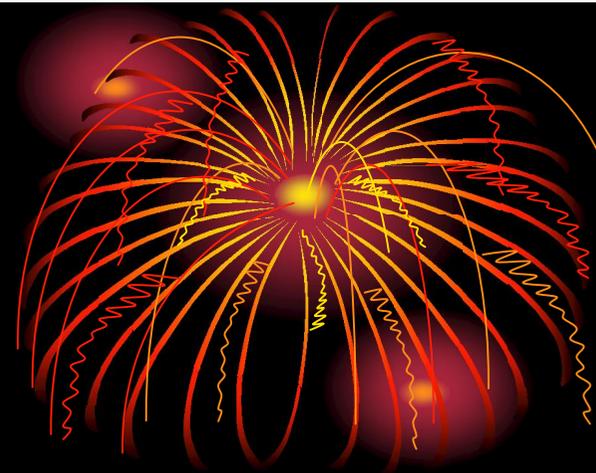
定位体系 (localized system)

定位体系又称为定域子体系，这种体系中的粒子彼此可以分辨。

例如，在晶体中，粒子在固定的晶格位置上作振动，每个位置

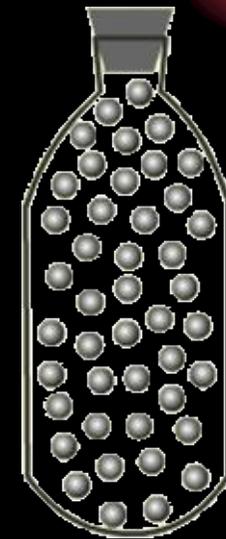
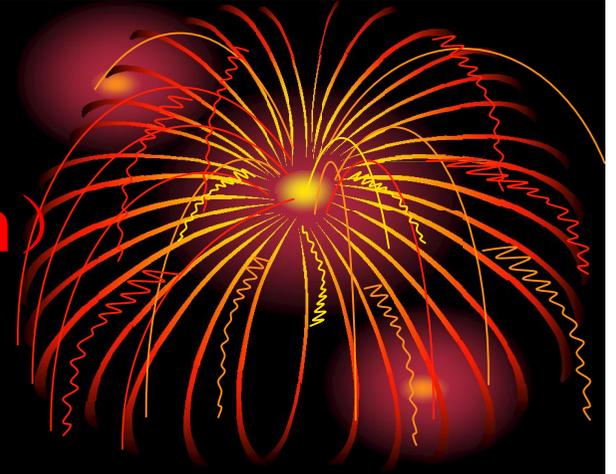
可以想象给予编号而加以区分，

所以定位体系的微观态数是很大的

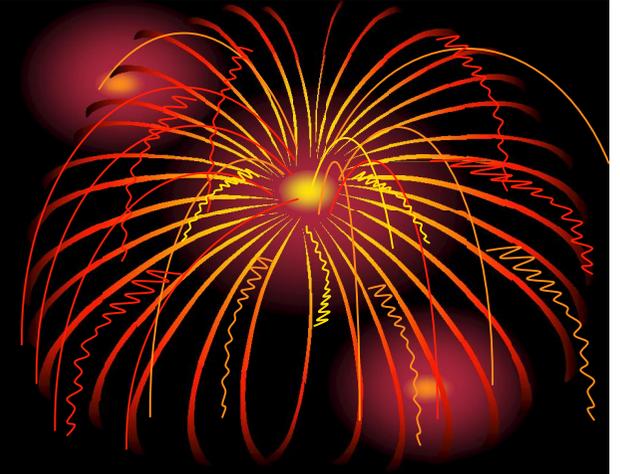


非定位体系 (**non-localized system**)

非定位体系又称为离域子体系，基本粒子之间不可区分。例如，气体的分子，总是处于混乱运动之中，彼此无法分辨，所以气体是非定位体系，它的微观状态数在粒子数相同的情况下要比定位体系少得多



第二节. 玻兹曼统计



- 一. 定位体系的最概然分布
- 二. α 、 β 值的推导
- 三. 玻兹曼公式的讨论—非定位体系的最概然分布
- 四. 玻兹曼公式的其它形式
- 五. 摘取最大项原理



一.定位体系的最概然分布

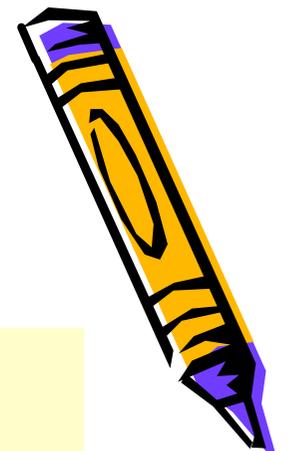
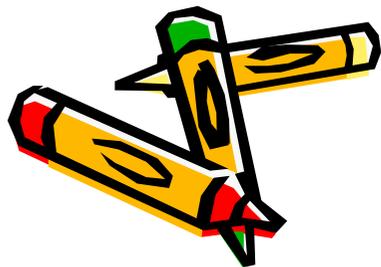
设体系的U、V、N一定，体系的分子能级为 ε_1 、
 ε_2 、 ε_3 …… ε_i 的分配方式如下

能级： $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i$

一种分配方式： N_1, N_2, \dots, N_i

另一种分配方式： N_1', N_2', \dots, N_i'

每一种分配方式必须满足的条件：



$$\sum N_i = N \quad (3.1)$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = U \quad (3.2)$$

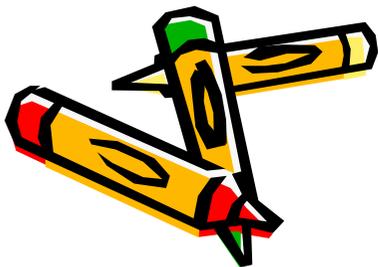
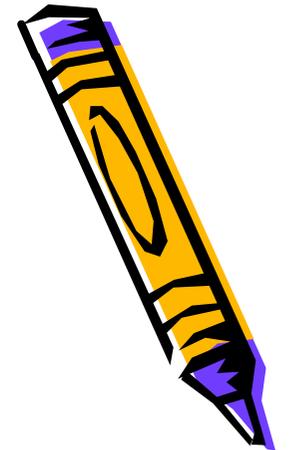
每一种分配的分配方法数：

$$t_i = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (3.3)$$

包括各种分配方式的总微观状态数：

$$\Omega = \sum t_i = \sum \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (3.4)$$

玻兹曼认为在式(3.4)的求和项中有一项最大,这一项用 t_m 表示, 可用 t_m 近似的代表 Ω 而忽略其它



项的贡献部分, 设上式中的任意一项是

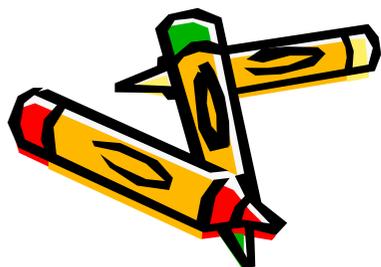
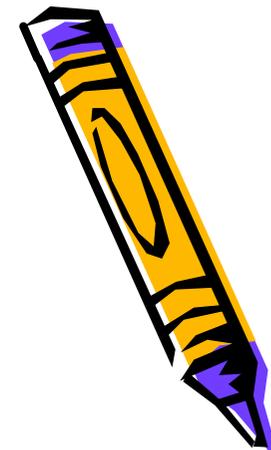
$$t = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (3.5)$$

下面的问题是如何选择 N_i 使式(3.5)值最大, 并对数引用斯特令公式, 采用拉格朗日乘因子法, 最后得:

$$N_i^* = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \quad (3.6)$$

注意: 1. α 、 β 是拉格朗日乘因子法中的待定因子, 我们将于下一个部分中给予求算.

2. 当适合于式(3.6)的那一种分配就是微观状态数最多的一种分配, 这种分布就叫做最概然分布.



二. α 、 β 值的推导

已知:

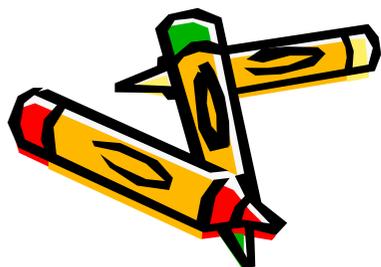
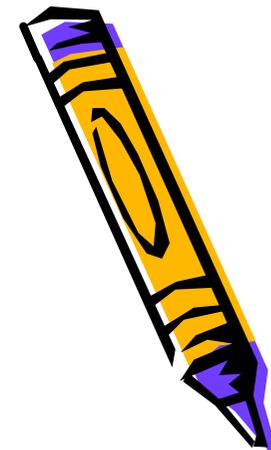
$$\sum N_i^* = N \quad (3.7)$$

所以:

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

代入式(3.6)得(3.7)

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

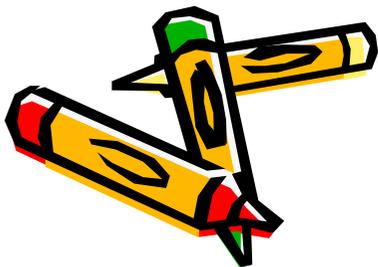


又已知: $S = k \ln N = k \ln t_m$, 将式(3.6)和(3.7)代入后
得: $S = kN \ln \sum e^{\beta \epsilon_i} - k \beta U$ (3.8)

上式 S 是 (U, N, β) 的函数, 因已知 S 是的 (N, U, V) 函数, 因此式(3.8)是个复合函数, $S[N, U, \beta(U, V)]$ 当 N 一定时, 根据复合函数的偏微分公式得:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\beta, N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{U, N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V, N}$$

对式(3.8)求偏微商带入上式得:



$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = -k\beta$$

因为: $dU = TdS - PdV$, 所以上式等于 $1/T$

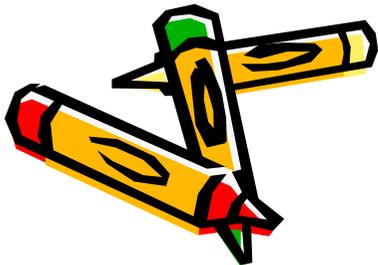
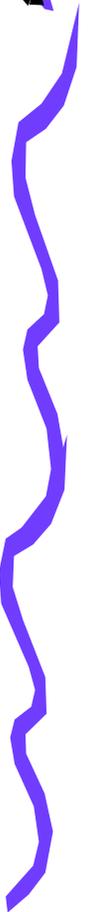
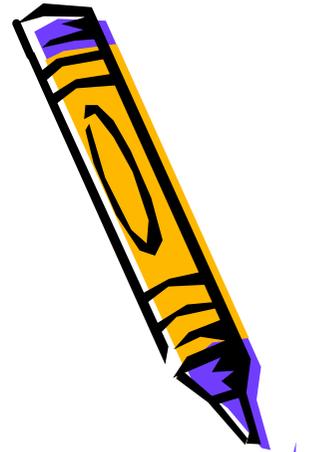
比较两式得: $\beta = -1/kT$ (3.9)

带入式(3.7)得:

$$N_i^* = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (3.10)$$

将式(3.9)带入式(3.8)得:

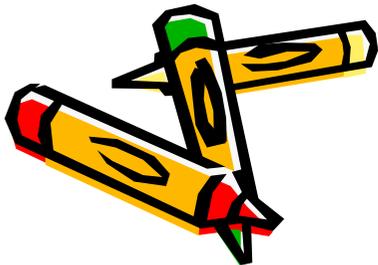
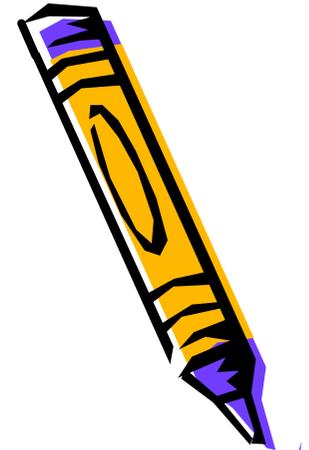
$$S = kN \ln \sum e^{-\varepsilon_i/kT} + U/T \quad (3.11)$$



$$F=U-TS=-NkT \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (3.12)$$

注意：

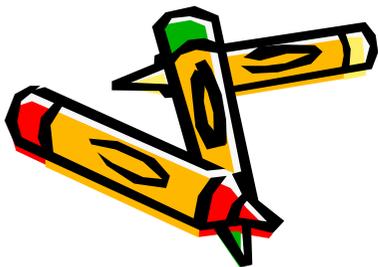
式(3.11)和(3.12)就是定位体系的熵和亥姆霍兹自由能的表示式, 由于 ε_i 和体积有关, 所以在上式中F是(T、V、N)的函数, 因此由式(3.12)表示的F是特性函数.



三.玻兹曼公式的讨论—非定位体系的最概然分布

- 1.简并度
- 简并度是一个能级上可能有的微观状态数,用符号表示,也称退化度或统计权重.
- 举例:气体分子平动能的公式为:

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



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

当 $\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{3/2}} * 3$ 则 $n_x=1, n_y=1, n_z=1$, 只有一种

可能的状态, 则 $g_i=1$, 是非简并的。

当 $\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{3/2}} * 6$

n_x	n_y	n_z
1	1	2
1	2	1
2	1	1

这时, 在 ε_i 相同的情况下, 有三种不同的微观状态,

则

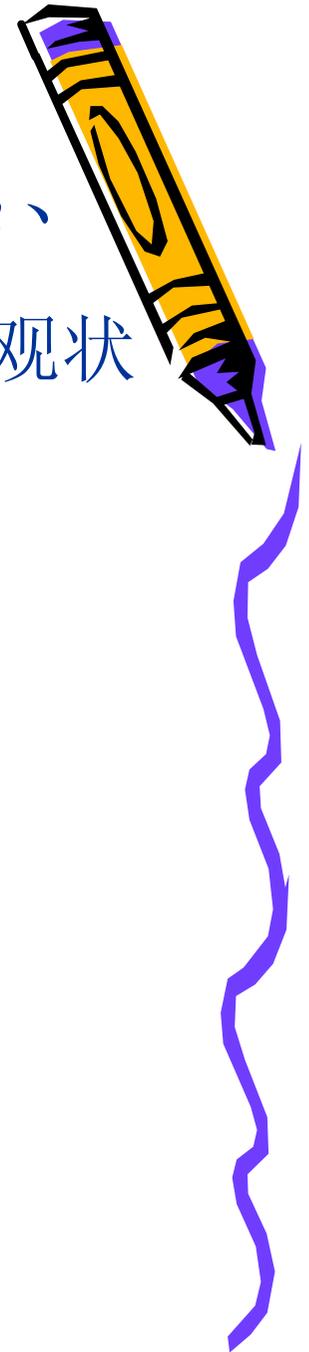
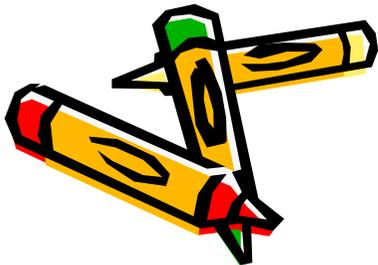


设有N个不可分的分子,分子的能级是 ε_1 、 ε_2 、
 $\varepsilon_3 \dots \varepsilon_i$,各能级各有 g_1 , g_2 , \dots , g_i 个微观状态,问N个分子的分布微观状态数有多少?

能级 ε_1 , ε_2 , \dots , ε_i

各能级简并度 g_1 , g_2 , \dots , g_i

一种分配方式 N_1 , N_2 , \dots , N_i



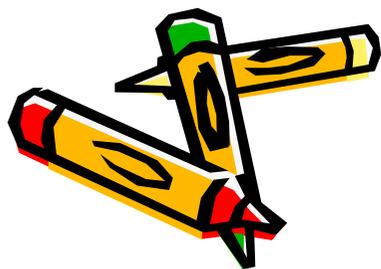
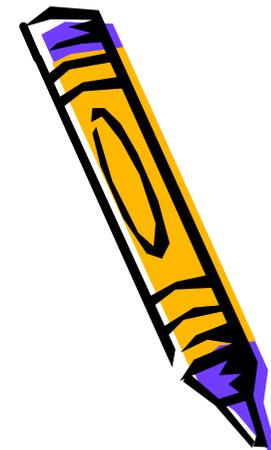
这种分配的方法数为:

$$\Omega_1 = (g_1^{N_1} \cdot C_N^{N_1})(g_2^{N_2} \cdot C_{N-N_1}^{N_2}) \cdots$$

$$= g_1^{N_1} \cdot \frac{N!}{N!(N-N_1)!} \cdot g_2^{N_2} \cdot \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \cdots$$

$$= g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdots \frac{N!}{N_1!N_2! \cdots N_i!}$$

$$= N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.13)$$



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：

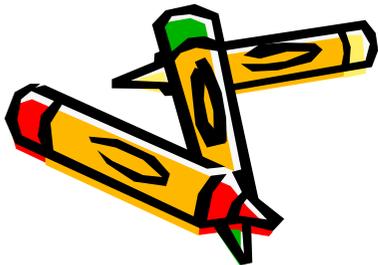
$$\Omega(U, V, N) = \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.14)$$

求和的限制条件仍为：

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

令 $\ln \Omega \approx \ln t_m$ ，另外

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

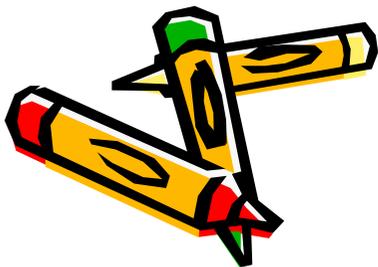
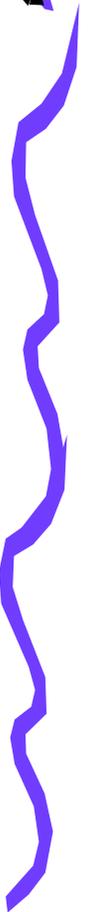
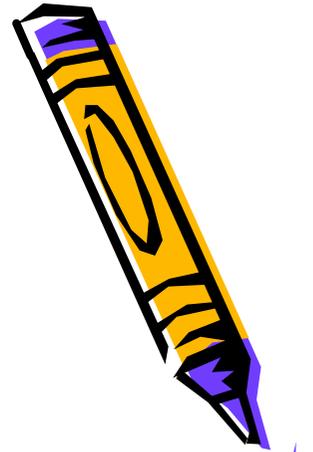


用拉格朗日乘因子法,在限制条件下选择 N_i 使 t_m 为极大值,结果得定位体系的玻兹曼最概然分布 N_i^* , S , F 分别为:

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}} \quad (3.15)$$

$$S_{\text{定位}} = kN \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT} + U/T \quad (3.16)$$

$$F_{\text{定位}} = -NkT \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (3.17)$$

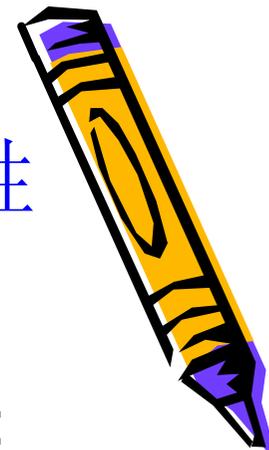
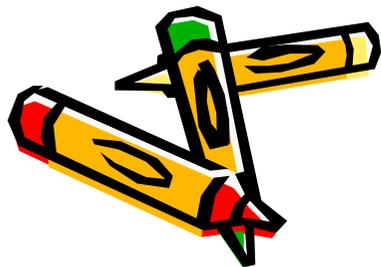


2.非定位体系的最概然分布—粒子等同性的修正

设体系是N个不可区分的分子,则其分配的总微态数为:

$$\Omega(U, V, M) = \frac{1}{N!} \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.18)$$

即在非定位体系的微观状态数的式(3.14)上除一个N!. 根据式(3.18), 用上述同样的方法, 可以证得非定位体系的 N_i^* , S, F分别为:



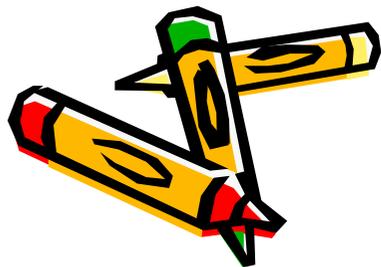
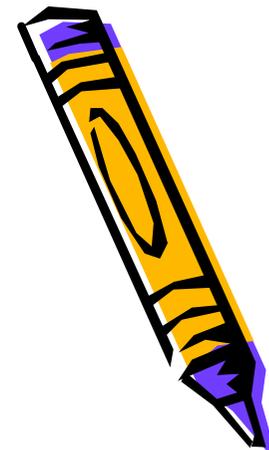
$$N_i^*(\text{非定位}) = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}} \quad (3.19)$$

$$S_{\text{非定位}} = k \ln \left[\frac{(\sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT})^N}{N!} \right] + U/T \quad (3.20)$$

$$F_{\text{非定位}} = -kT \ln \left[\frac{(\sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT})^N}{N!} \right] \quad (3.21)$$

可见，无论定位或非定位体系，最概然分布的公式是一样的。但在**S**和**F**的表示始终却不尽相同，相差一些常数项，这些常数项可在计算 Δ

值时互相消去。



四.玻兹曼公式的其他形式

在不同的场合,玻兹曼公式常被转化为不同的形式,例如:

1.将两个能级上的粒子数进行比较,据式(3.19)可得:

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

不考虑简并度

$$\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{e^{-\varepsilon_j/kT}} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}\right) \quad (3.22)$$



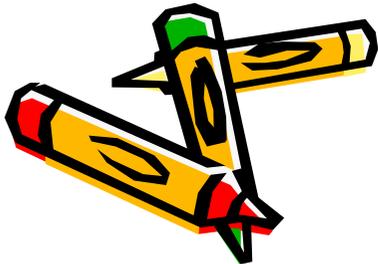
2. 假定最低能级为 ε_0 在该能级上的粒子数为 N_0 , 则式 (3. 21) 又可以写作:

$$N_i = N_0 e^{-\Delta \varepsilon_i / kT} \quad (3. 23)$$

式中 $\Delta \varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$ 代表某一给定能级 ε_i 和最低能级的差别. 该公式用于解决某些问题时常比较方便, 例如讨论粒子在重力场中的分布, 立即可得:

$$P = P_0 e^{-mgh/kT} \quad (3. 24)$$

式中 P 是高度为 h 处的大气压力, P_0 是海平面处 ($h=0$) 的大气压力, g 是重力加速度, m 是粒子的质量, 在使用式 (3. 23) 时需注意在高度 $0 \sim h$ 的区间内温度假定保持为 T 不变.



五.摘取最大项原理

在推导玻兹曼公式时,曾认为:

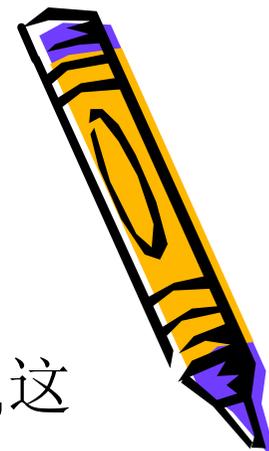
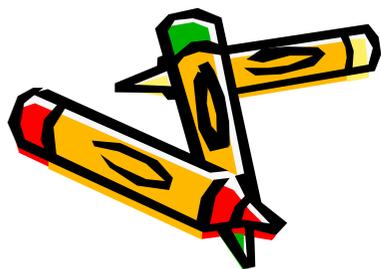
(1)在所有的分配中,有一种分配方式的热力学概率最大,这种分配称为最概然分配.

(2)最概然分配的微观状态数最多,基本上可以用它来代替总的微观状态,也就是说最概然分布实质上可以代表一切分布,最概然分布实际上也就是平衡分布.

这两点我们将给予说明.

问题一.设体系是定位体系,其中任一种分配方式根据式(3.13)为:

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



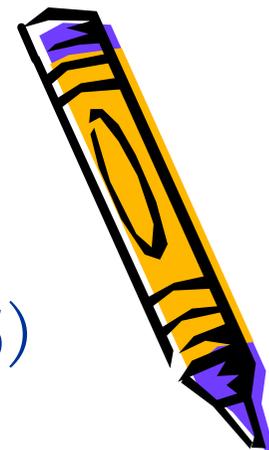
取对数后得:

$$\ln t = N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum (N_i \ln N_i - N_i) \quad (3.25)$$

设令有一状态, 其分布与上述分布不同而稍有偏离. 当 N_i 有 δN_i 的变动时, t 则有 δt 的变动, 即在上式中 $N_i \rightarrow N_i + \delta N_i$, $t \rightarrow t + \delta t$, 得

$$\begin{aligned} \ln(t + \delta t) &= N \ln N - N + \sum (N_i + \delta N_i) \ln g_i \\ &\quad - \sum (N_i + \delta N_i) \ln (N_i + \delta N_i) + \sum (N_i + \delta N_i) \end{aligned} \quad (3.26)$$

式(3.26)减式(3.25)得:



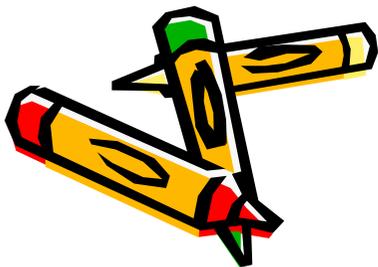
$$\ln\left(\frac{t + \delta t}{t}\right) = \sum \delta N_i \ln g_i - \sum N_i \ln(1 + \delta N_i/N_i) - \sum \delta N \ln(N_i + \delta N_i) + \sum \delta N_i \quad (3.27)$$

δN_i 代表各能级上分子数的微小变化, 其值可正可负, 由于分子的总数 N 是定值, 所以上式中 $\sum \delta N_i = 0$. 若为最概然分布, t 应有极大值.

$$\delta \ln t = 0$$

经进一步计算并引用级数公式:

$$\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - \dots$$

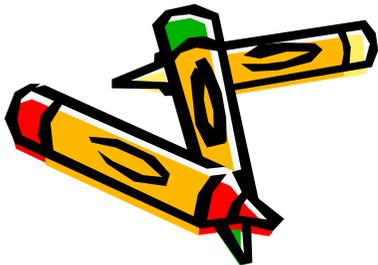
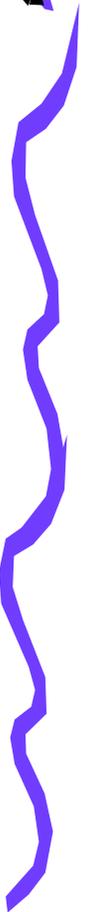
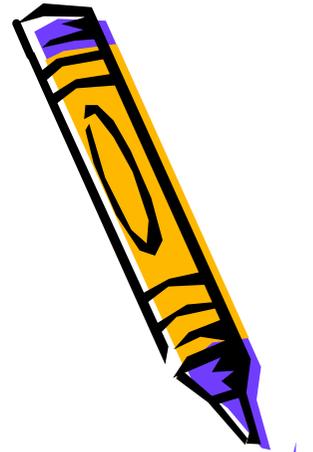


得:

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = -1/2 \sum \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} \quad (3.28)$$

注: 上式忽略了高次方项

式(3.28)说明无论偏差是正是负,右方总是负值,所以 t_m 总是大于 $(t_m + \delta t)$.若 δN_i 的数值越大,则偏离最概然分配的概率越小.



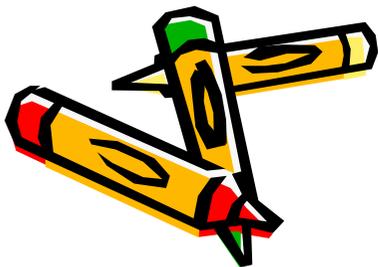
举例: 在标准状况下的理想气体分配在两个容积相等的连通容器中, 平衡时当然是均匀分布的. 若设分子中有1%由于无序的运动而偶然从一方扩散到另一方, 形成了不均匀, 这种现象叫涨落, 问象这样的涨落所引起的不均匀分配概率与平衡的分配(即最概然分配)比较起来, 其大小如何?

根据式(3.28)

$$N_i = 3 \times 10^{19} \text{ 分子数} \cdot \text{cm}^{-3}, \quad \delta N_i / N_i = 0.01$$

计算得:

$$\frac{t_m + \delta t}{t_m} = e^{-3 \times 10^{15}}$$

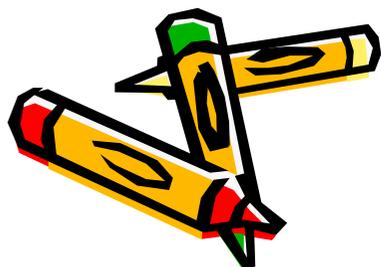


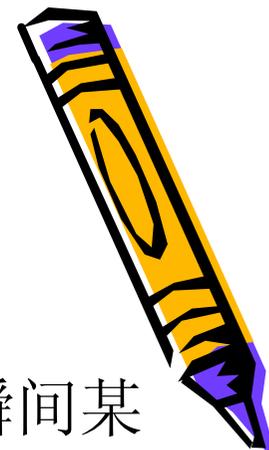
这个数值是很小的,而且 σN_i 越大,这个数值就越小.这个结果说明 t_m 是“尖锐的极大”,即偏离最概然分配的概率是很小的.既然偏离最概然分布的概率很小,则最概然分布就最大,这就回答了问题一.

问题二.

设体系的 U, V, N 确定, 体系的总微观状态数 Ω 也是确定的, 但是体系的微观状态也是瞬息万变的. 在时间 t 中体系在 Ω 个微观状态间已经经历了很多次. 在此时间内, 体系先后在某一微观状态中度过的时间设为 $\Delta \zeta$, 则该微观状态出现的概率 P 为:

$$P = \Delta \zeta / \zeta \quad (a)$$





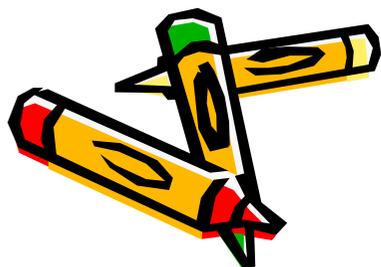
依前面的假定: $P=1/\Omega$ (b)

其中式(a)从时间的平均概念来考虑,式(b)是从某一瞬间某一微观状态出现的概率来考虑的.这是对同一事物的两种不同的考虑方法.

对于某一微观状态为 t_x 的分布而言,这种分布的概率当为:

$$P_x = t_x / \Omega$$

这样,微观状态数是最大的玻兹曼分布在给定的时间间隔中所占据的时间最长,出现的机会最多.所以应该是概率率最大的分布,从而是最概然分布.



第三节.玻色—爱因斯坦统计 和费米—狄拉克统计



一.玻色—爱因斯坦统计

- 设有在 U, V, N 一定的条件下所构成的体系, 其中每个粒子所可能具有的能级是 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i$ 各能级的简并度相应为 g_1, g_2, \dots, g_i , 一种分布在各能级上的粒子数为: N_1, N_2, \dots, N_i

能级 • $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i$

一种分配方式 • N_1, N_2, \dots, N_i

各能级的简并度: g_1, g_2, \dots, g_i



这样根据玻色—爱因斯坦统计得到的一种分配方式的微观状态数为(t_1):

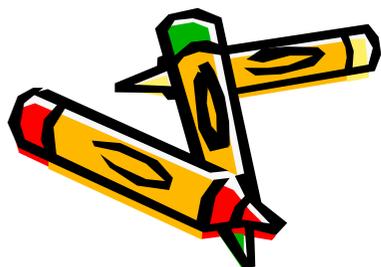
$$t_1 = \prod \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (3.29)$$

总微观状态数:

$$\Omega = \sum_i t_i = \sum_i \prod \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (3.30)$$

在式(3.30)的求和项中必有一项最大,这种分布就是最概然分布.借助于拉格朗日乘因子法和斯特林公式,可以证明:

$$N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} - 1} \quad (3.31)$$

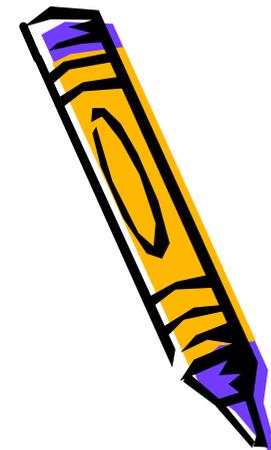


$$S = k \ln \Omega = k \ln t_m = k \ln \prod \frac{(N_i^* + g_i - 1)!}{N_i^*! (g_i - 1)!} \quad (3.32)$$

把式(3.31)代入式(3.32)得:

$$S = k \sum \{ g_i \ln(1 + N_i^*/g_i) + N_i^* \ln(1 + g_i/N_i^*) \} \quad (3.33)$$

注:对光子和总数为偶数个基本粒子所构成的原子或分子,不受泡利不相容原理的制约,这种粒子适用玻色—爱因斯坦统计.



二.费米—狄拉克统计

当基本粒子为电子,质子,中子和由奇数个基本粒子组成的原子和分子,它们必须遵守泡利不相容原理,即每一个量子状态最多只能容纳一个粒子.对于能级 ε_i 上的 N_i 个粒子在其简并度 g_i 的分配问题,相当于从 g_i 个盒子中取出 N_i 个盒子,然后在取出的盒子中每一个盒子放一个粒子,而没有被取出的盒子,空着没有粒子.从 g_i 个盒子取出 N_i 个的方式数为:



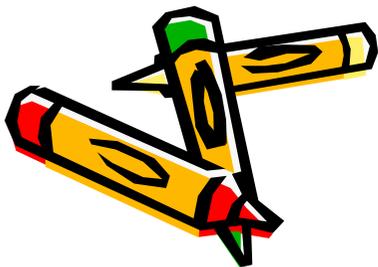
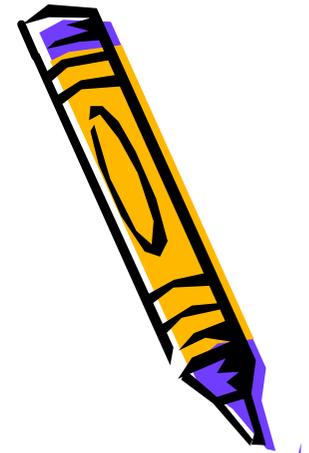
$$C_{g_i}^{N_i} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

对于一种分配方式来说,其微态数为:

$$t_i = \prod \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (3.34)$$

各种分配的总微态数为:

$$\Omega = \sum_i t_i = \sum_i \prod \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (3.35)$$



借助拉格朗日乘因子法和斯特林公式得:

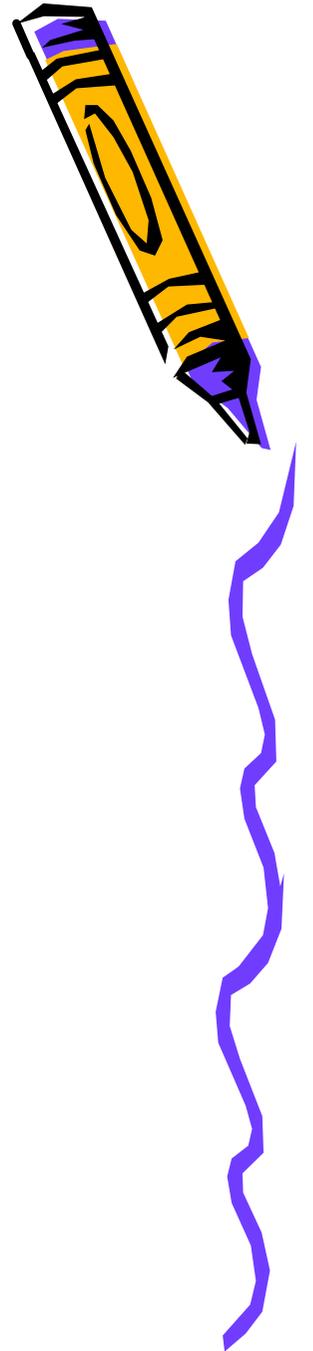
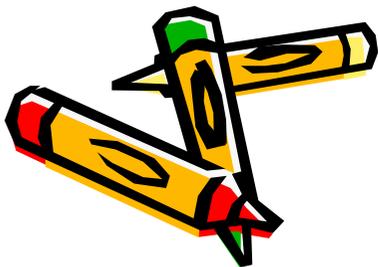
$$N_i^* = \frac{g_i!}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (3.36)$$

$$S = k \ln \Omega \approx k \ln t_m = k \ln \prod \frac{g_i!}{N_i^*! (g_i - N_i^*)!} \quad (3.37)$$

带入式 (3.36), 简化后得:

$$S = k \sum \{ N_i^* \ln (g_i / N_i^* - 1) - g_i \ln (1 - N_i^* / g_i) \} \quad (3.38)$$

三. 三种统计的比较



玻色—爱因斯坦统计:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} - 1} \quad \text{或} \quad g_i/N_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} - 1$$

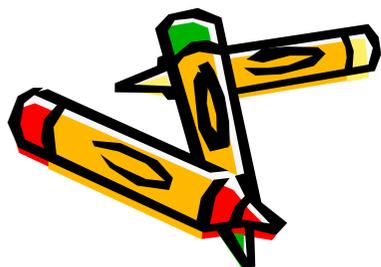
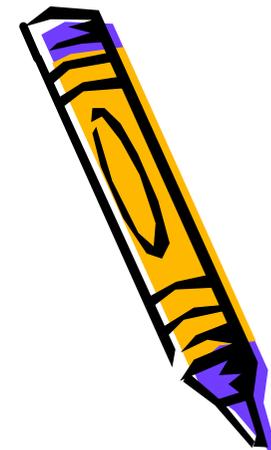
费米—狄拉克统计:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} + 1} \quad \text{或} \quad g_i/N_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} + 1$$

玻兹曼统计:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}} \quad \text{或} \quad g_i/N_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

注:它们只在分母上差了一个+1, 由于 $g_i \gg N_i$, g_i/N_i 是一个很大的数,所以:



$$e^{-a-\beta\varepsilon_i} - 1 \approx e^{-a-\beta\varepsilon_i} \approx e^{-a-\beta\varepsilon_i} + 1$$

这样前面两种统计都还原为玻兹曼统计了,实验事实也表明温度不太低或压力不太高时,上述条件容易满足.

第四节 配分函数

- 一. 配分函数的定义
- 二. 配分函数与热力学函数的关系
- 三. 配分函数的分离



一.配分函数的定义

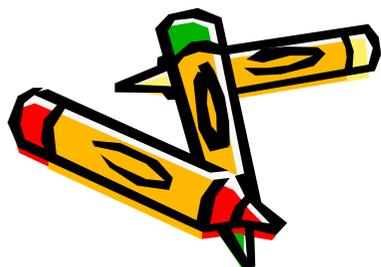
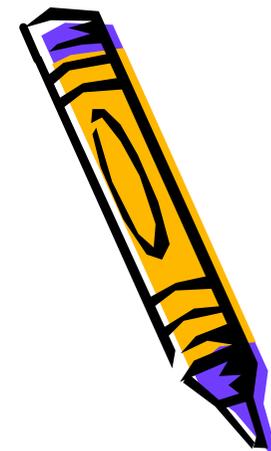
根据Boltzmann最概然分布公式（略去标号）

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

令分母的求和项为：

$$\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} = q \quad (3.39)$$

注： 1.配分函数是无量纲量,指数项 $g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$ 通常称为玻兹曼因子.



2. 配分函数是对体系中一个粒子的所有可能状态的玻兹曼因子求和, 因此又称为状态和.

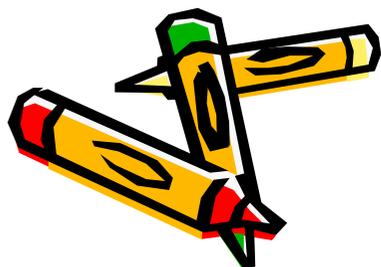
3. 对于独立粒子体系, 任何粒子不受其他粒子影响, 所以 q 这个量是属于一个粒子的, 与其余粒子无关.

从式 (3. 39) 得:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \quad (3. 40)$$

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad (3. 41)$$

注: 从式 (3. 41) 可见, q 中任意两项之比等于在该能级上最概然分布的粒子数之比.



二.配分函数与热力学函数的关系

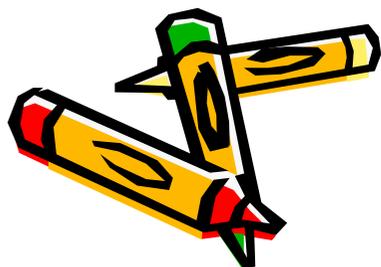
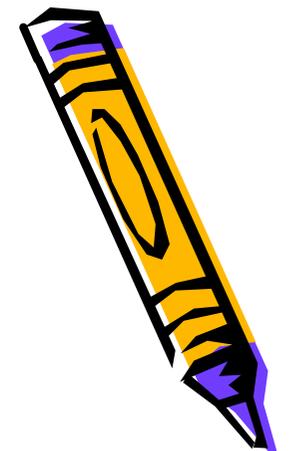
1.非定位体系(设体系中有N个粒子)

(1) Helmholtz自由能F

$$F_{\text{(非定位)}} = -kT \ln \left[\frac{(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT})^N}{N!} \right]$$
$$= -kT \ln \left[\frac{q^N}{N!} \right] \quad (3.42)$$

(2)熵 S

$$\because dF = -SdT - pdV \quad \therefore \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S$$



得:

$$S(\text{非定位}) = k \ln \left[\frac{q^N}{N!} \right] + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.43)$$

根据式(3.20)得:

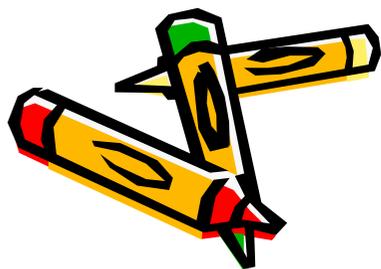
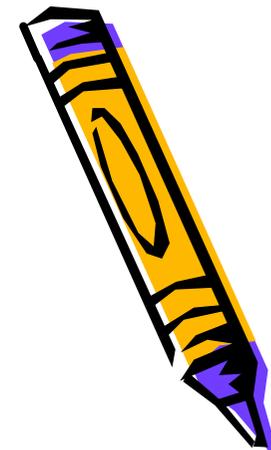
$$S(\text{非定位}) = k \ln \left[\frac{q^N}{N!} \right] + U/T \quad (3.44)$$

(3) 内能 U

$$U = F + TS$$

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

$$= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{V,N} \quad (3.45)$$



(4) Gibbs 自由能 G

$$dF = -SdT - PdV$$

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

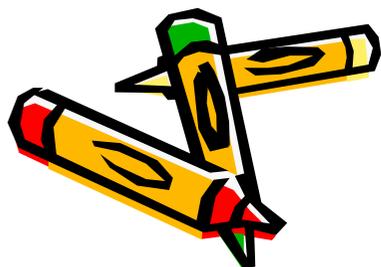
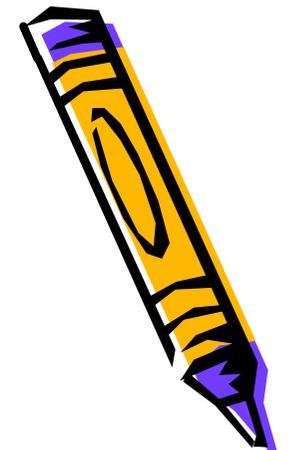
根据定义, $G = F + pV$, 所以

$$G = -kT \ln \left[\frac{q^N}{N!} \right] + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.46)$$

(5) 焓 H

$$H = U + pV$$

$$= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.47)$$



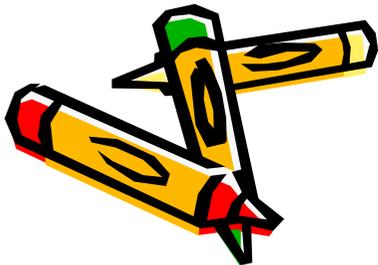
(6)定容热容 C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \right]_V \quad (3.48)$$

根据以上各个表达式，只要知道配分函数，就能求出热力学函数值。

2. 定位体系

根据非定位体系求配分函数与热力学函数关系相同的方法，得：



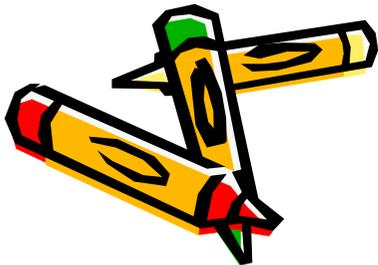
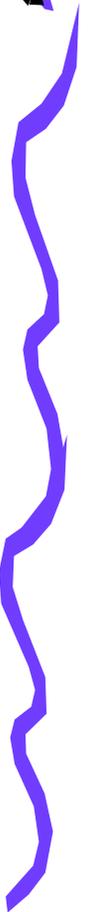
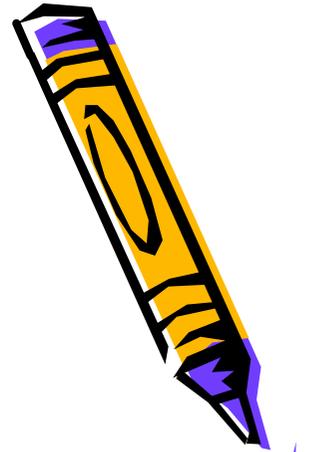
$$F(\text{定位}) = -kT \ln q \quad (3.49)$$

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

或 $S(\text{定位}) = Nk \ln q + \frac{U}{T} \quad (3.50)$

$$U(\text{定位}) = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (3.51)$$

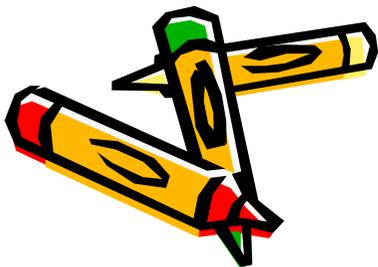
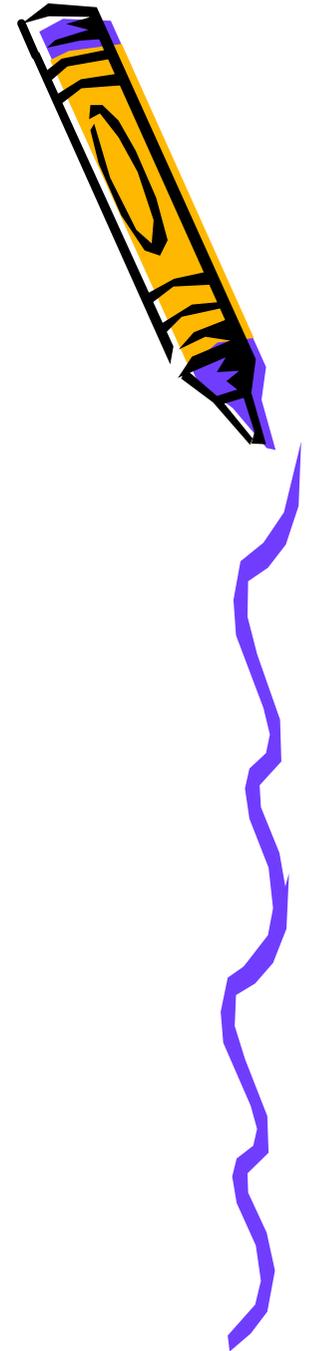
$$\begin{aligned} G(\text{定位}) &= F + pV = F - V \left(-\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \\ &= -kT \ln q^N + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N} \end{aligned} \quad (3.52)$$



$$\begin{aligned} H(\text{定位}) &= G + TS = U + pV \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$C_V(\text{定位}) = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_V \quad (3.54)$$

说明:由上面的公式可见无论定位体系或非定位体系, U, H, C_V 的表达式是一样的,只是在热力学函数 F, S, G 上相差一些常数项.而这些常数项在求 Δ 时可以相互消去.



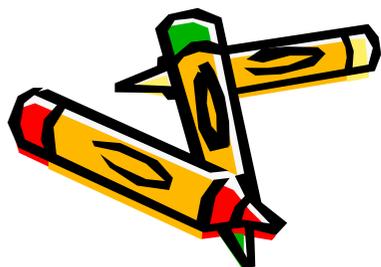
三.配分函数的分离

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(ϵ_r)、振动能(ϵ_v)、电子的能量(ϵ_e)和核运动能量(ϵ_n)，各能量可看作独立无关。

这几个能级的大小次序：

$$\epsilon_t < \epsilon_r < \epsilon_v < \epsilon_e < \epsilon_n$$



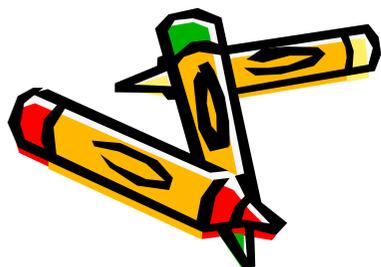
平动能的数量级约为 4.2×10^{-21} , ε_r 为(42-420)J/mol, ε_v 为(4.2-42)kJ/mol, ε_e , ε_n 则更高.

分子的总能量等于各种能量之和, 即:

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

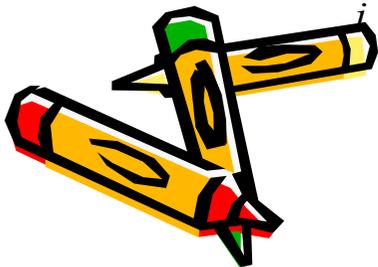
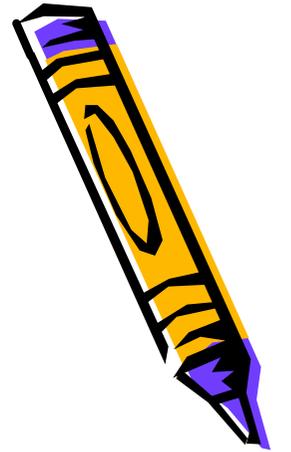
各不同的能量有相应的简并度, 当总能量为 ε_i 时, 总简并度等于各种能量简并度的乘积, 即:

$$g_i = g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n} \quad (3.55)$$



根据配分函数的定义得：

$$\begin{aligned} q &= \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \\ &= \sum_i g_{i,t} g_{i,r} g_{i,v} g_{i,e} g_{i,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t} + \varepsilon_{i,r} + \varepsilon_{i,v} + \varepsilon_{i,e} + \varepsilon_{i,n}}{kT}\right) \\ &= \left[\sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right) \right] \cdot \left[\sum_i g_{i,r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right) \right] \cdot \\ &\quad \left[\sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) \right] \cdot \left[\sum_i g_{i,e} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}\right) \right] \cdot \\ &\quad \left[\sum_i g_{i,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}\right) \right] \quad (3.56) \end{aligned}$$

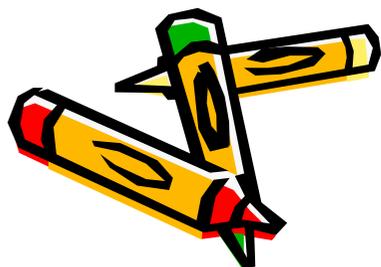
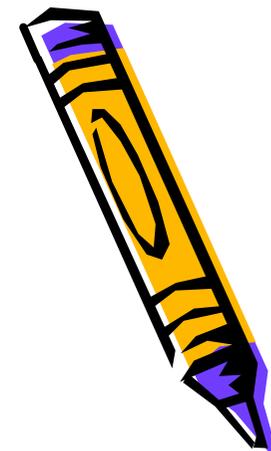


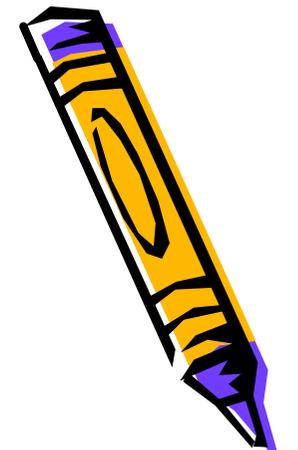
$$= q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

$$= q_t \cdot q_{(内)} \quad (3.57)$$

注： q_t, q_r, q_v, q_e, q_n 分别称为平动配分函数,转动配分函数,振动配分函数,电子配分函数,核配分函数。 $q_{内}$ 可称为内配分函数

$q_{内} = \sum g_{内} \exp(-\varepsilon_i/kT)$ 式中 ε_i 是内部能量的总和.





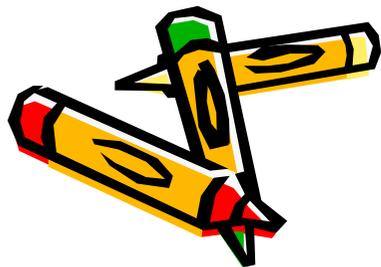
举例:

对于定位体系, 已知:

$$\begin{aligned} F(\text{定位}) &= -NkT \ln q \\ &= -NkT \ln q_t - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v - NkT \ln q_e \\ &\quad - NkT \ln q_n \\ &= F_t + F_r + F_v + F_e + F_n \end{aligned} \quad (3.58)$$

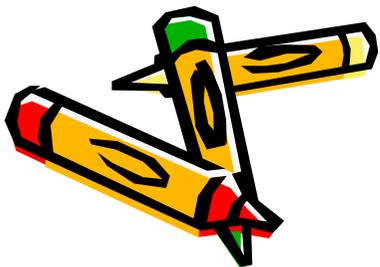
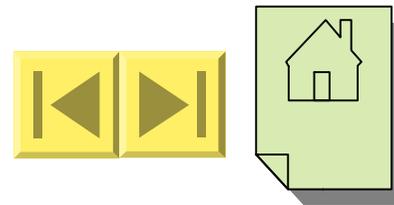
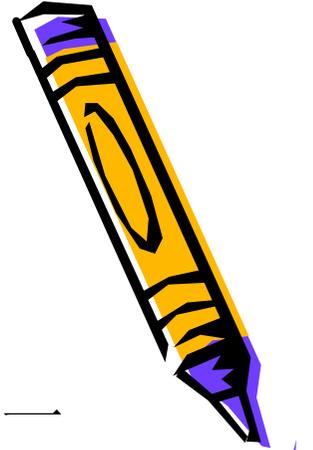
对于非定位体系:

$$\begin{aligned} F(\text{非定位}) &= -kT \ln q^N / N! \\ &= -kT \ln q_t^N / N! - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v - NkT \ln q_e \\ &\quad - NkT \ln q_n \end{aligned}$$



$$= F_t' + F_r + F_v + F_e + F_n \quad (3.59)$$

说明:在亥姆霍兹自由能的表示式中,定位体系只在第一项相差了 $kT \ln N!$ 项,第一项算作平动能的贡献.



第五节 各配分函数的求法

及其对热力学函数的贡献

一. 原子核配分函数

二. 电子配分函数

三. 平动配分函数

四. 单原子理想气体的热力学函数

五. 转动配分函数

六. 振动配分函数

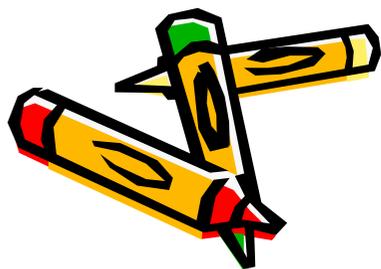
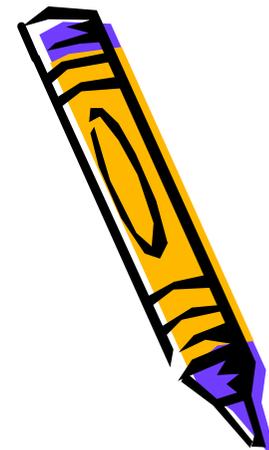


一. 原子核配分函数

$$q_n = g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) + g_{n,1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,1}}{kT}\right) + \dots$$

$$= g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \left[1 + \frac{g_{n,1}}{g_{n,0}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{n,0}}{kT}\right) + \dots \right]$$

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：

$$q_n = g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \quad (3.60)$$

如将核基态能级能量选为零，则上式可简化为：

$$q_n = g_{n,0} = 2s_n + 1 \quad (3.61)$$

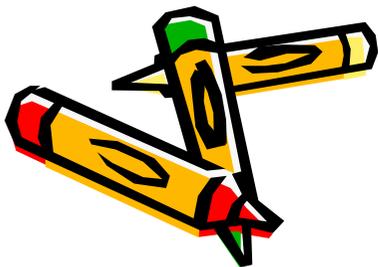
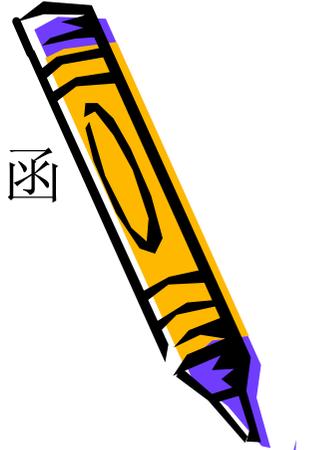
即原子核的配分函数等于基态的简并度，它来源于核的自旋作用。式中 s_n 是核的自旋量子数。



对于多原子分子,核的总配分函数等于各原子的核配分函数的乘积.

$$q_n = (2S_n + 1) (2S_n' + 1) (2S_n'' + 1) \cdots \cdots$$
$$= \prod_i (2S_n + 1)_i$$

注:1.由于核自旋配分函数与温度,体积无关,所以根据前已证明的式(3.45)(3.47)(3.48)(均为非定位体系), q_n 对内能,焓和热容没有贡献.但在熵,亥姆霍兹自由能,吉布斯自由

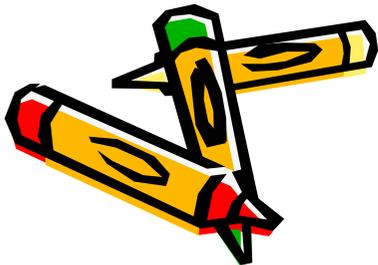
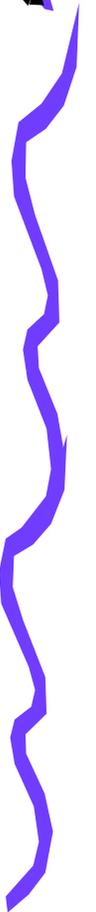
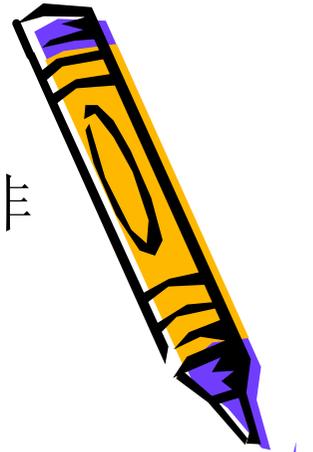


能的表示式中[参阅式(3.42)(3.43)(3.44)(3.46)均为非定位体系],则 q_n 相应的有所贡献.

即:
$$U_n = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_n}{\partial T} \right)_{V,N} = 0$$

$$C_{V,n} = \left(\frac{\partial U_n}{\partial T} \right)_V = 0$$

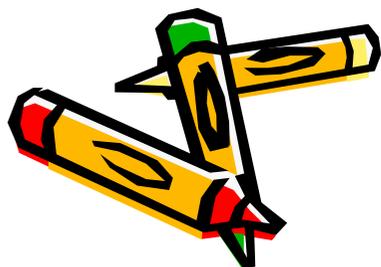
$$H_n = NkTV \left(\frac{\partial \ln q_n}{\partial V} \right)_{T,N} + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_n}{\partial T} \right)_{V,N} = 0$$



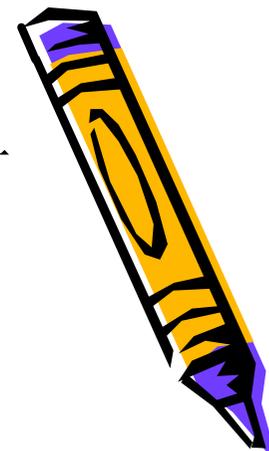
- 2.从化学反应的角度来看,在总的配分函数中,往往可以忽略 q_n ,这是因为在化学反应前后, q_n 的数值保持不变.但是在计算规定熵时还是要考虑它的贡献部分.
- 3.对于定位体系,其情况与非定位体系相同.

二.电子配分函数

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



[返回第五节](#)



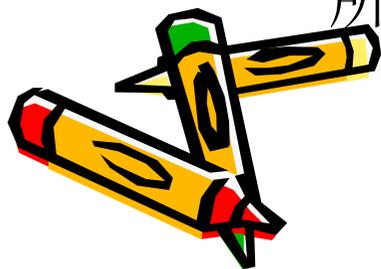
电子能级间隔也很大, $\varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,0} = 400 \text{ kJ/mol}$
除F, Cl少数元素外, 方括号中第二项也可略去。虽然
温度很高时, 电子也可能被激发, 但往往电子尚未激
发, 分子就分解了。所以通常电子总是处于基态,
则:

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

若将基态能量视为零, 则:

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

电子绕核运动的总动量也是量子化的, 动量矩沿某一选定
的轴上的分量可以取 $-j$ 到 $+j$ 即 $(2j+1)$ 个不同的取向,
所以基态简并度为 $(2j+1)$.



上式中j为量子数,根据上面的公式,电子配分函数对热力学函数的贡献为:

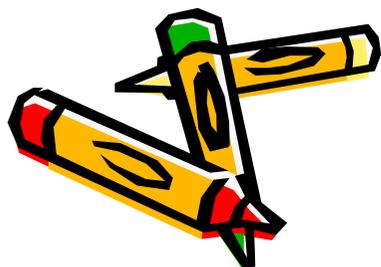
$$U^e=H^e=C_v^e=0 \quad (3.62)$$

$$F^e=-NkT \ln q^e \quad (3.63)$$

$$G^e=-NkT \ln q^e \quad (3.64)$$

$$S^e=Nk \ln q^e \quad (3.65)$$

注:也应注意到,在有些原子中,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 表示式中的第二项就不能忽略. 相应的它对各种热力学函数的贡献部分就不能忽略.



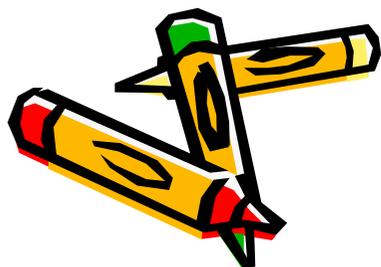
某些自由原子和稳定离子的 $j = 0$, $g_{e,0} = 1$, 是非简并的。如有一个未配对电子, 可能有两种不同的自旋, 如 Na , 它的 $j = \frac{1}{2}$, $g_{e,0} = 2$ 。

三. 平动配分函数

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

$$\varepsilon_{i,t} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (3.66)$$

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。



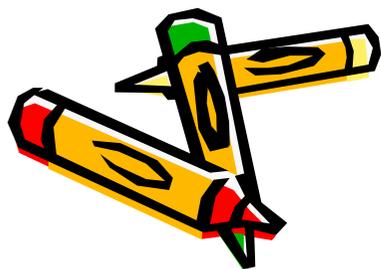
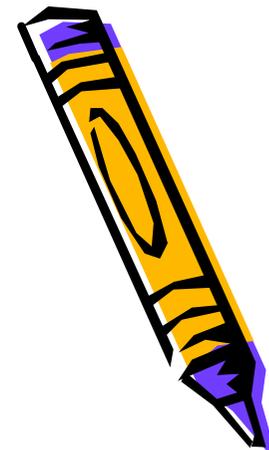
 [返回第五节](#)



将 $\varepsilon_{i,t}$ 代入:

$$q_t = \sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right) \quad (3.67)$$

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)\right] \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}\right) \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}\right) \cdot \\ &\quad \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_z^2}{c^2}\right) \\ &= q_{t,x} \cdot q_{t,y} \cdot q_{t,z} \quad (3.68) \end{aligned}$$

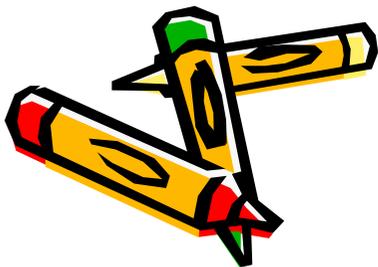
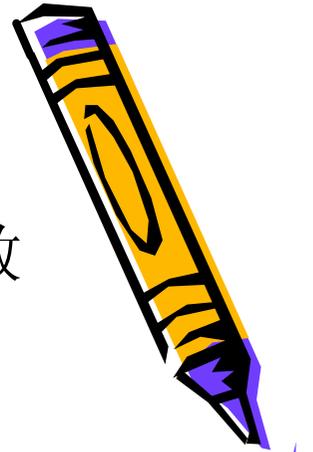


因为对所有量子数从 $0 \sim \infty$ 求和，包括了所有状态，所以公式中不出现 g_i^t 项。在三个轴上的平动配分函数是类似的，只解其中一个 $q_{t,x}$ ，其余类推。

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

因为 α^2 是一个很小的数值，所以求和号用积分号代替，得：

$$q_{t,x} = \int_0^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) dn_x$$



引用积分公式: $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$ 则上式

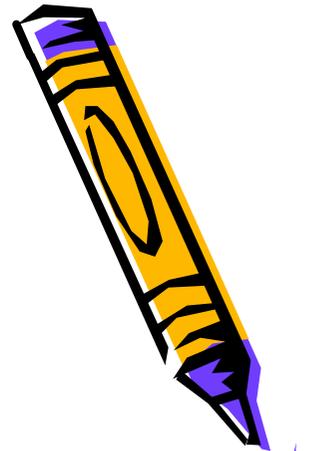
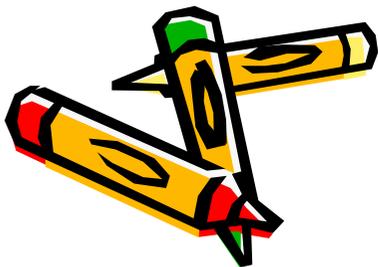
得:

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

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

以:

$$\begin{aligned} q_t &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot a \cdot b \cdot c \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \end{aligned} \quad (3.69)$$



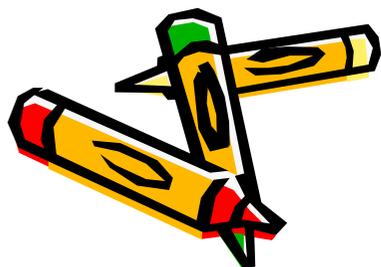
2. 由于平动能的能级间隔很小，所以平动配分函数对熵等热力学函数贡献很大

(1) 平动Helmholtz自由能

$$\begin{aligned} F^t &= -kT \ln \frac{(q_t)^N}{N!} \\ &= -NkT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V + NkT \ln N - NkT \end{aligned} \quad (3.70)$$

(2) 平动熵

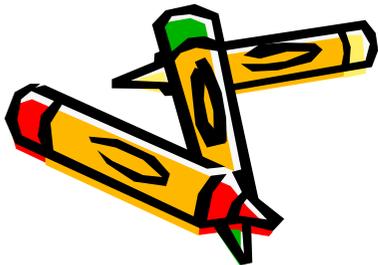
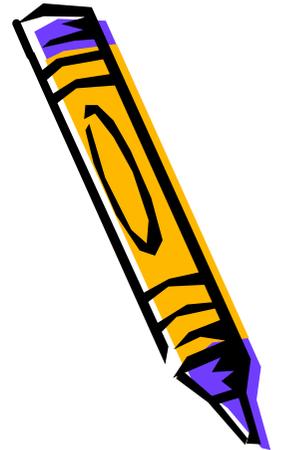
因为 $S^t = -SdT - pdV$



$$\begin{aligned} S_t &= -(\partial F^t / \partial T)_{V,N} \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - \ln N + \frac{5}{2} \right] \\ &= Nk \left[\ln \frac{q_t}{N} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (3.71)$$

这称为沙克尔—特鲁德(Sackur-Tetrode)公式, 可用来计算理想气体的平动熵. 对于一摩尔理想气体而言, 沙克尔—特鲁德公式又可以写作:

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



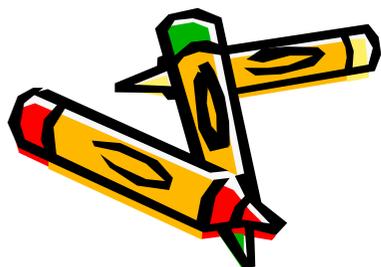
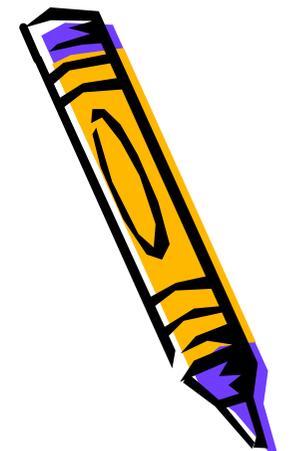
(3) 内能

由 $U = F + TS$ 得

$$\begin{aligned} U_t &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= \frac{3}{2} NkT \end{aligned} \quad (3.72)$$

(4) 平动等容热容

$$C_{V,t} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \quad (3.73)$$



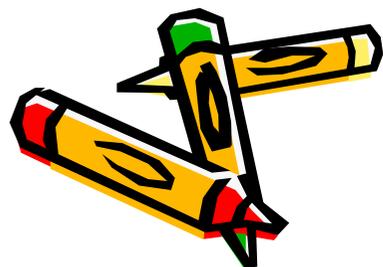
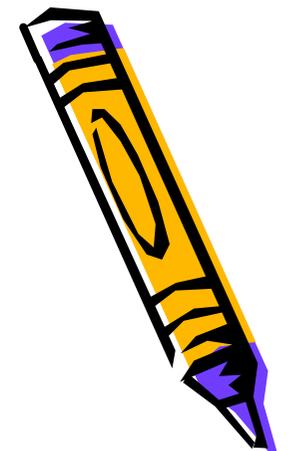
(5) 平动焓和平动Gibbs自由能

$$H_t = U_t + pV$$

$$G_t = F_t + pV$$

$$P = -(\partial F / \partial V)_{T,N}$$

代入相应的 U_t, F_t 表示式即得。



[返回第五节](#)

四. 单原子理想气体的热力学函数

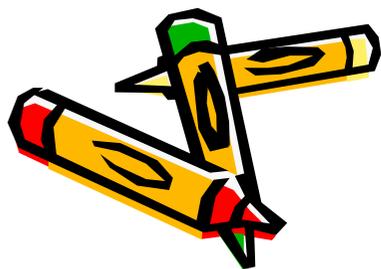
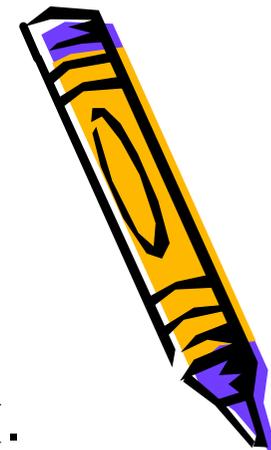
单原子理想气体的分子内部运动没有振动和转动, 因而只用核, 电子, 平动配分函数来求出其热力学函数.

1. 亥姆霍兹自由能(F):

根据式(3.21), 对非定位体系

$$F = -kT \ln q^N / N!$$

$$\begin{aligned} &= (N \varepsilon_0^n + N \varepsilon_0^e) - NkT \ln g_0^n g_0^e - NkT \ln (2\pi mkT)^{3/2} / h^3 \\ &\quad - NkTV + NkT \ln N - NkT \end{aligned} \quad (3.74)$$

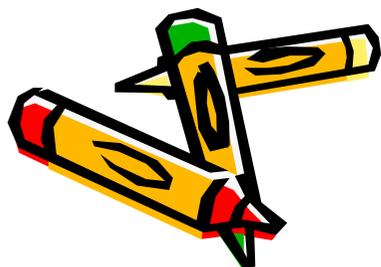
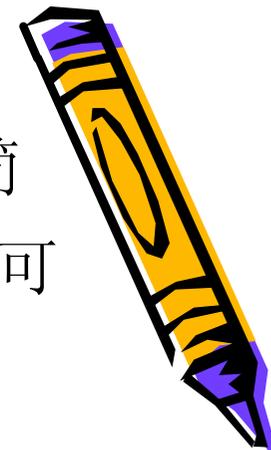


式中第一项是核和电子处于基态的能量.第二项是与简并度有关的项.在讨论热力学变量时,这些量是常量,都可以消去.

2.熵:

$$\begin{aligned} S &= -(\partial F / \partial T)_{V, N} \\ &= Nk [\ln g_0^n g_0^e + \ln (2\pi mk / h^2)^{3/2} + \ln V - \ln N \\ &\quad + (3/2) \ln T + 5/2] \end{aligned} \quad (3.75)$$

该公式也称为沙克尔—特鲁德公式, 可用来计算单原子理想气体的熵.



3. 内能

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} = (3/2) NkT \quad (3.76)$$

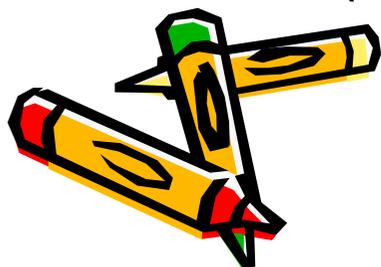
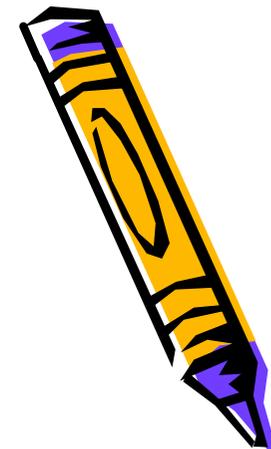
4. 热容 C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = (3/2) Nk \quad (3.77)$$

5. 化学式:

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \\ &= \left(\varepsilon_0^n + \varepsilon_0^e \right) - kT \ln g_0^n g_0^e - kT \ln (2\pi kT)^{3/2} / h^3 \\ &\quad - kT \ln kT + kT \ln p \end{aligned}$$

$$\text{(对于理想气体 } V = NkT/p \text{)} \quad (3.78)$$



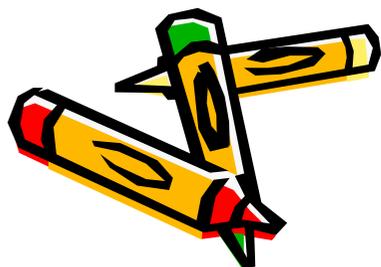
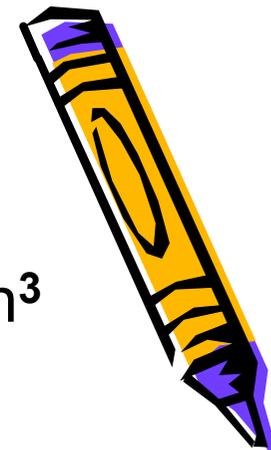
对于一摩尔气体而言,粒子数 $N=L$,所以上式可以写为:

$$\begin{aligned} \mu = & L (\varepsilon_0^n + \varepsilon_0^e) - RT \ln g_0^n g_0^e - RT \ln (2\pi kT)^{3/2} / h^3 \\ & - RT \ln kT + RT \ln p \end{aligned} \quad (3.79)$$

若气体的压力为标准压力为 p^θ , 则标准状态的化学式

μ^θ 可写为:

$$\begin{aligned} \mu^\theta = & L (\varepsilon_0^n + \varepsilon_0^e) - RT \ln g_0^n g_0^e - RT \ln (2\pi kT)^{3/2} / h^3 \\ & - RT \ln kT + RT \ln p^\theta \end{aligned} \quad (3.80)$$



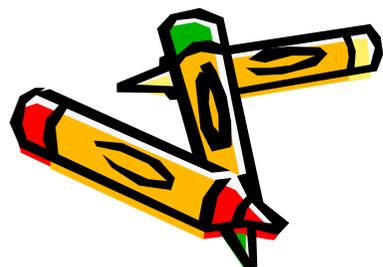
对一定的体系来说,上式的右方都仅只是温度的函数,所以标准态的化学势写作 $\mu^\theta(T)$,将式(3.78)和(3.79)相减,则得:

$$\mu = \mu^\theta(T) + RT \ln p/p^\theta \quad (3.81)$$

6. 状态方程式:

$$p = -(\partial F/\partial V)_{T,N} = NkT/V \quad (3.82)$$

上式对任意理想气体分子都可以使用.



◀ ▶ [返回第五节](#)

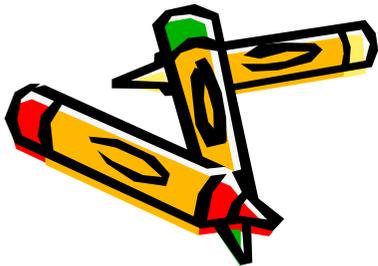
五. 转动配分函数

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多原子分子的 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) 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：



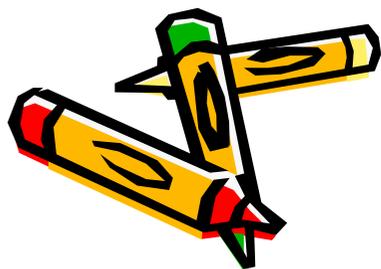
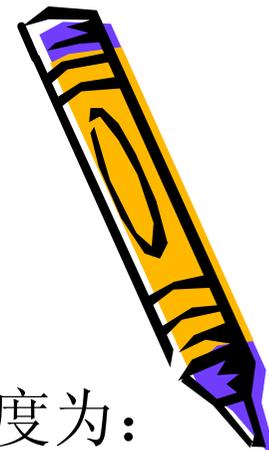
$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r^2$$

转动角动量在空间取向也是量子化的，所以能级简并度为：

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

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

$$= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left(-\frac{J(J + 1)h^2}{8\pi^2 I kT}\right) \quad (3.83)$$

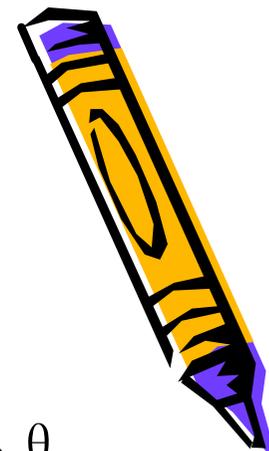


$$\text{令: } \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

称为转动特征温度，因等式右边项具有温度的量纲。将 θ_r 代入 q_r 表达式，得：

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right) \quad (3.84)$$

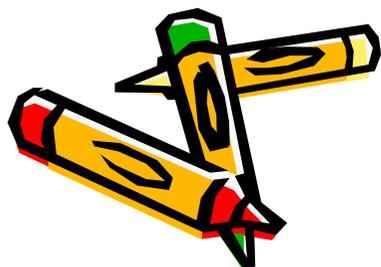
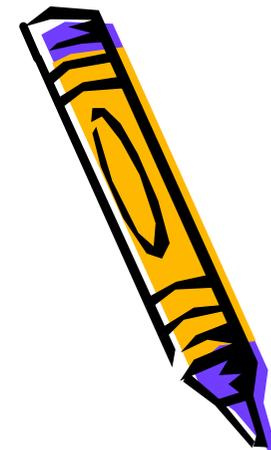
从转动惯量 I 求得 θ_r 。除 H_2 外，大多数分子的 θ_r 很小， $\theta_r/T \ll 1$ ，因此用积分号代替求和号，并令 $x=J(J+1)$ ， $dx=(2J+1)dJ$ ，代入后得：



$$\begin{aligned} q_r &= \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)Q_r}{T}\right) dJ \\ &= \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{xQ_r}{T}\right) dx \\ &= \frac{T}{Q_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \end{aligned} \quad (3.85)$$

(2) 同核双原子和线性多原子分子的 q_r (σ 是对称数, 旋转 360° 微观态重复的次数)

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (3.86)$$



(3) 非线性多原子分子的 q_r

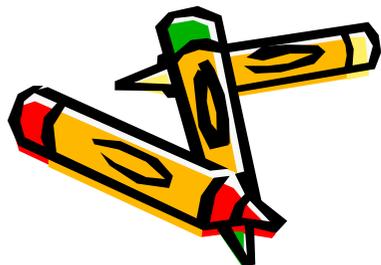
$$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2} \quad (3.87)$$

I_x , I_y 和 I_z 分别为三个轴上的转动惯量。

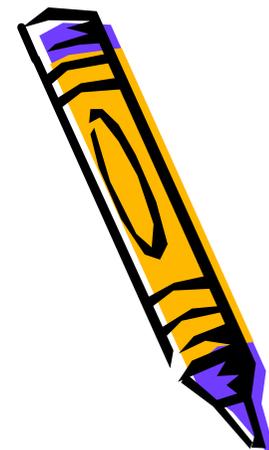
六. 振动配分函数

1. 双原子分子

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



 [返回第五节](#)

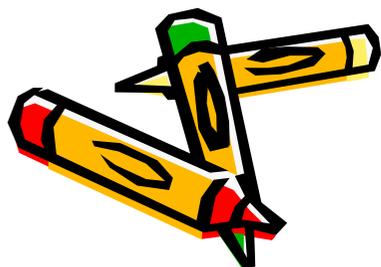
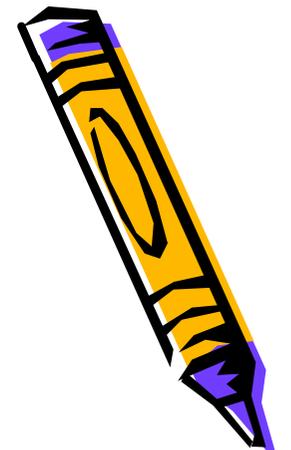


$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

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

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

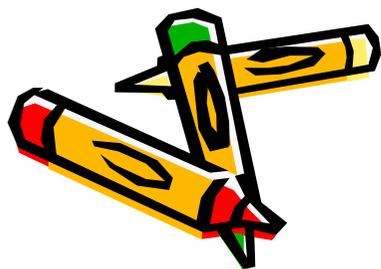
$$\begin{aligned} q_v &= \sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu}{kT}\right] \end{aligned} \quad (3.87)$$



令 $Q_v = hv/k$, Q_v 称为**振动特征温度**,也具有温度量纲,
则:

$$\begin{aligned} q_v &= \exp\left(-\frac{Q_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{3Q_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{5Q_v}{2T}\right) + \dots \\ &= \exp\left(-\frac{Q_v}{2T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(-\frac{Q_v}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2Q_v}{T}\right) + \dots\right] \end{aligned} \quad (3.88)$$

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



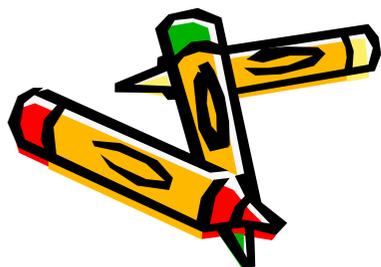
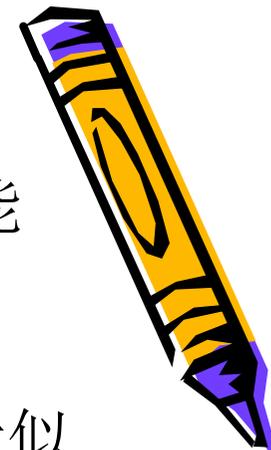
也有的分子 Q_v 较低，如碘的 $Q_v=310k$ ，则 $v=1$ 的项就不能忽略。

在低温时， $Q_v/T \gg 1$ ，则 $\exp(-Q_v/T) \ll 1$ ，引用数学近似公式：

$$x \ll 1 \text{ 时, } 1 + x + x^2 + \dots \approx \frac{1}{1 - x}$$

则 q_v 的表示式为

$$q_v = \exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right) \times \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)} \quad (3.89)$$



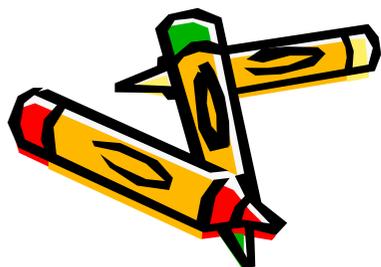
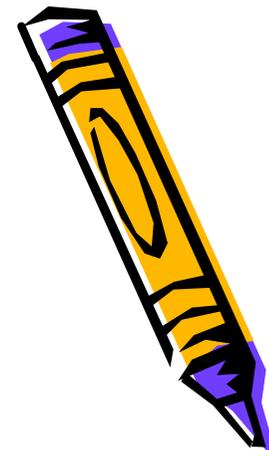
将零点振动能视为零, 即 $\varepsilon_{v,0} = (1/2)h\nu = 0$, 则:

$$q'_v = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} \quad (3.90)$$

2. 多原子分子

多原子分子振动自由度为: $f_v = 3n - f_t - f_r$

f_t 为平动自由度, f_r 为转动自由度, n 为原子总数。



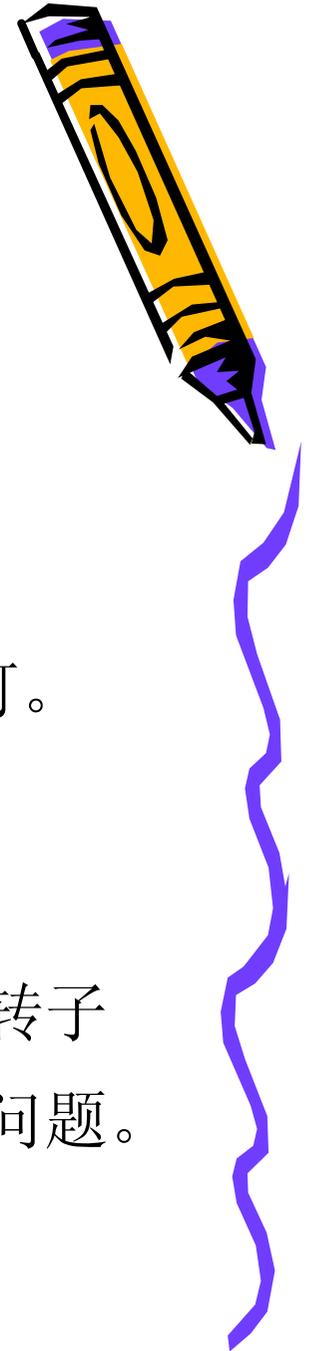
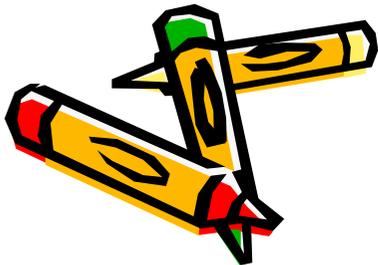
因此，线性多原子分子的 q_v 为：

$$q_v(\text{线性}) = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp(-\frac{h\nu}{2kT})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} \quad (3.91)$$

非线性多原子分子的 q_v 只要将 $(3n-5)$ 变为 $(3n-6)$ 即可。

3.转动和振动配分函数对热力学函数的贡献

分子的转动和振动常常是相互影响的，作为一个转子有非刚性的问题，作为一个振子，又有非谐性的问题。

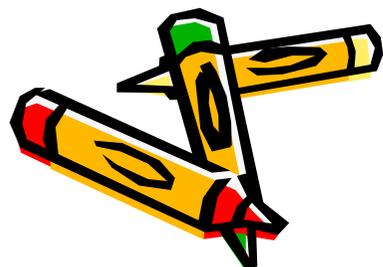
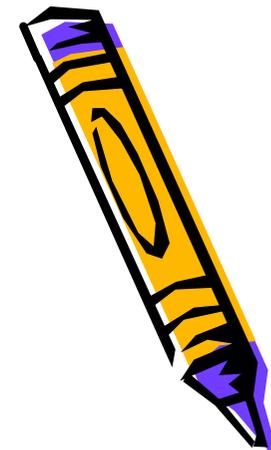


我们只考虑最简单的理想双原子分子，分子内部能量 ε_I 严格遵守下式：

$$\varepsilon_I = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu + j(j+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

式中第一项只与振动量子数 ν 有关，第二项只与转动量子数 j 有关，分子内部能量可以看成是振动和转动两个独立项的加和，则热力学函数也可看成是他们单独贡献的加和。

对于定位和非定位体系，只有平动贡献有一点差异，而内部的转动和振动的贡献是相同的。



(1) Helmholtz自由能 F_r, F_v

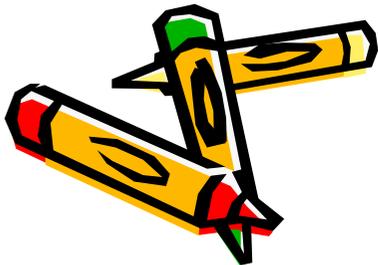
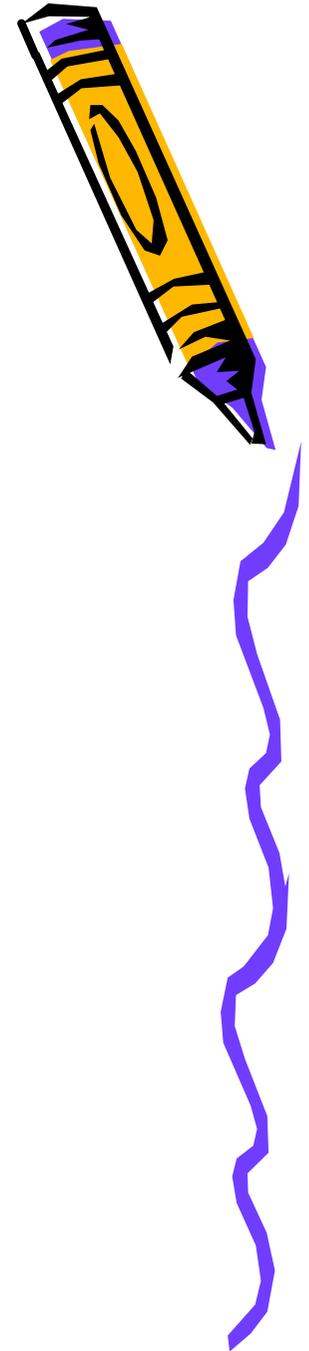
$$F_r = -NkT \ln q_r \quad (3.92)$$

$$F_v = -NkT \ln q_v \quad (3.93)$$

(2) 转动熵和振动熵

$$S_r = -(\partial F_r / \partial T)_{v, N} \quad (3.94)$$

$$S_v = -(\partial F_v / \partial T)_{v, N} \quad (3.95)$$



(3) 内能 U_r, U_v

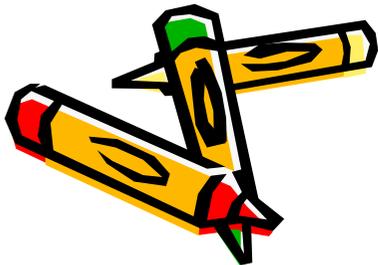
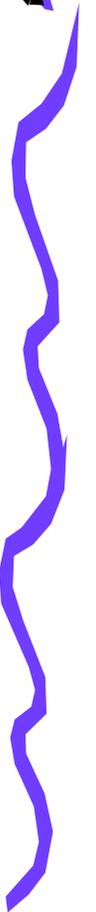
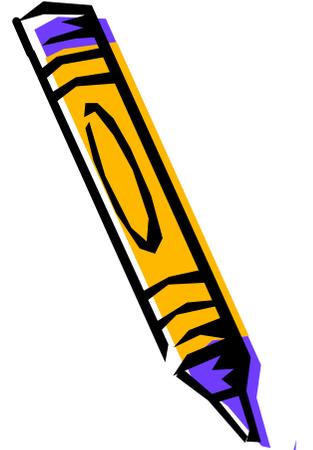
$$U_r = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.96)$$

$$U_v = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.97)$$

(4) 定容热容 $C_{V,r}, C_{V,v}$ 因为 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$C_{V,r} = \left(\frac{\partial U_r}{\partial T} \right)_V$$

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

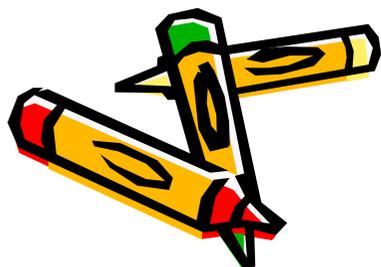


如某双原子分子的转动、振动配分函数可用下式表示时：

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \quad q_v = \frac{kT}{h\nu}$$

则

$$\begin{aligned} C_{V,r} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_V \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right)_{V,N} \right]_V \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \cdot \frac{1}{T} \right]_V = Nk \quad (3.99) \end{aligned}$$

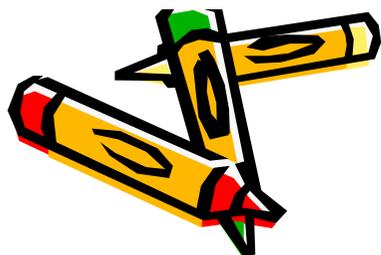
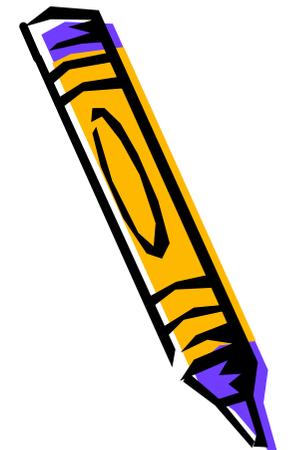


$$\begin{aligned} C_{V,v} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_V \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{kT}{h\nu} \right)_{V,N} \right]_V \\ &= Nk \end{aligned} \quad (3.100)$$

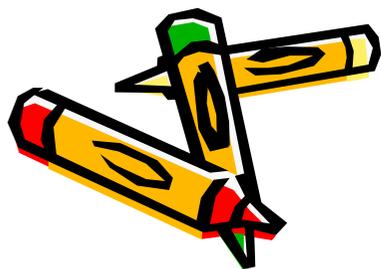
利用热力学函数之间的关系，可求出对 H 和 G 的贡献。

七. 例题

计算氧分子的 q_e , q_r , q_t 和 S_m^\ominus



在298.15 K和标准压力下，将1 mol $O_2(g)$ 放在体积为 V 的容器中，已知电子基态的 $g_{n,o}=3$ ，基态能量 $\epsilon_{n,o}=0$ ，忽略电子激发态项的贡献。 O_2 的核间距 $r=1.207 \times 10^{-10} m$ 。忽略 q_n 和 q_v 的贡献。计算氧分子的 q_e ， q_r ， q_t 和 $S_m^{\$}$

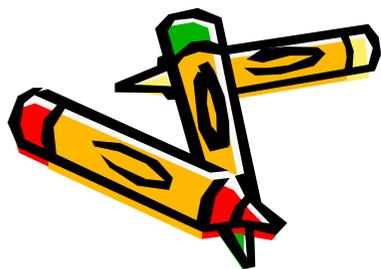
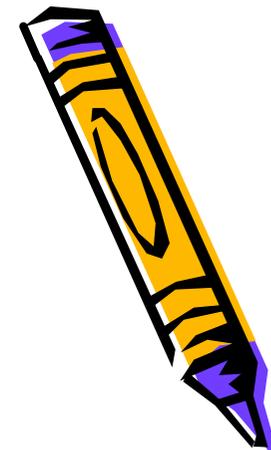


解： 这时， O_2 的全配分函数只有 q_e , q_r 和 q_t 三项，
分别计算如下，可以看出它们贡献的大小。

$$(1) \quad q_e = g_{e,0} = 3$$

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

$$\begin{aligned} I &= \mu r^2 = \frac{m(O)}{2} r^2 \\ &= \left(\frac{16 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 6.03 \times 10^{23}} \right) (1.207 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \\ &= 1.935 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$



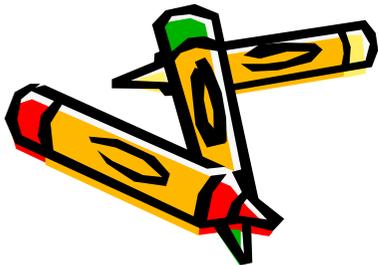
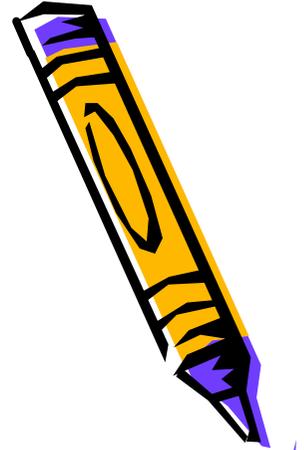
将 k 、 h 等常数代入， O_2 的对称数 $\sigma = 2$,得:

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2} = 71.6$$

$$(3) \quad q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$m(O_2) = \frac{32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}} = 5.313 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} V_m(O_2) &= \frac{298.15 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} \times (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 0.02445 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



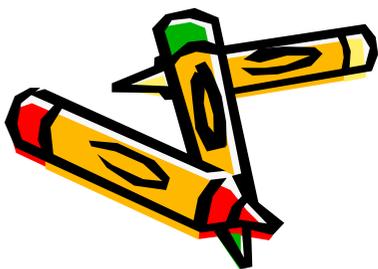
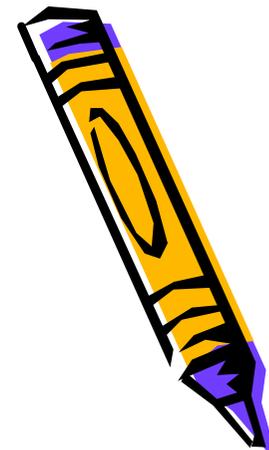
代入上式，得 $q_t = 4.29 \times 10^{30}$ 。从以上所得 q_e ，
 q_r 和 q_t 的值，可见 q_t 的数值最大。

$$(4) \quad S_m^{\$}(\text{O}_2) = S_{m,e} + S_{m,r} + S_{m,t}$$

$$S_{m,e} = Nk \ln g_{e,0} = R \ln 3 = 9.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,r} = -\left(\frac{\partial A_{m,r}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$F_{m,r} = -NkT \ln q_r = -RT \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$



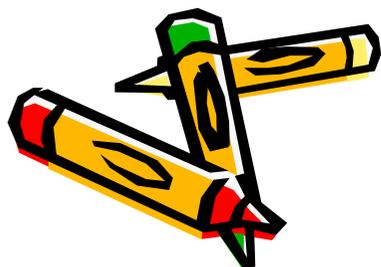
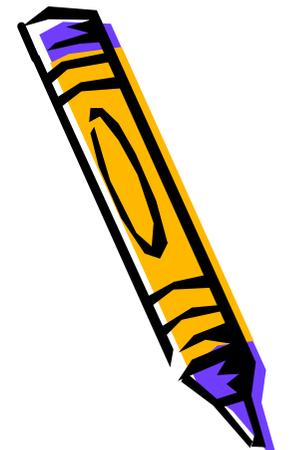
$$S_{m,r} = R \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + R$$
$$= R \left(\ln \frac{IT}{\sigma} + \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + 1 \right) = R \left(\ln \frac{IT}{\sigma} + 105.5 \right)$$

$$I = 1.935 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2, \quad \sigma = 2,$$

$T = 298.15 \text{ K}$ 代入, 得:

$$S_{m,r} = 43.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$S_{m,t}$ 利用 Sackur-Tetrode 公式计算, 因为 $Nk=R$, 所以:



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

$$m(\text{O}_2) = 5.313 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

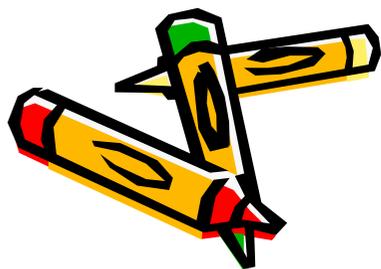
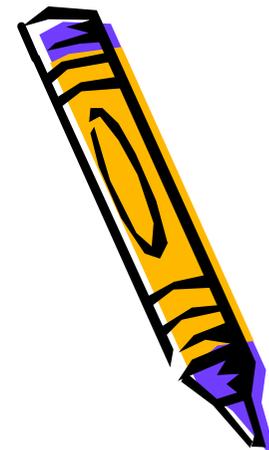
$$V_m(\text{O}_2) = 0.02445 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

代入上式，得：

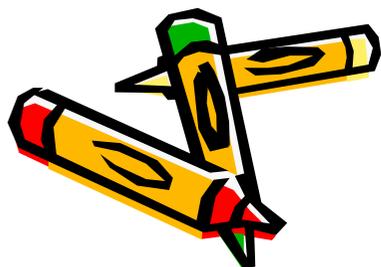
$$S_{m,t} = 152.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



所以

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(\text{O}_2) &= S_{m,e} + S_{m,r} + S_{m,t} \\ &= (9.13 + 43.73 + 152.0) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 204.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

显然，平动熵的贡献最大。



[返回第五节](#)

第六节 晶体的热容问题

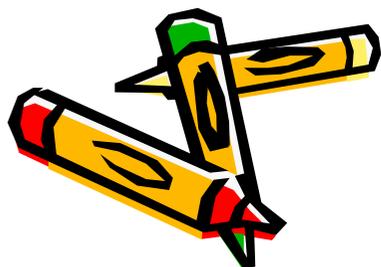
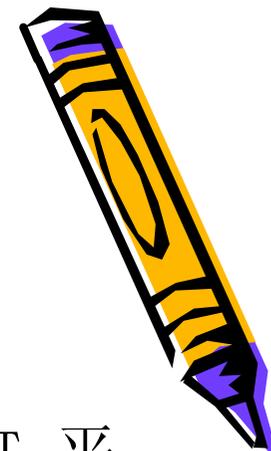
一. 经典理论

按能量的均分原理, 每一个自由度的能量是 $(1/2)kT$, 平均动能与平均位能各为 $(1/2)kT$. 每一个振动的原子有三个独立的振动自由度, 因此平均能量:

$$\varepsilon = 3 * [(1/2)kT + (1/2)kT] = 3kT \quad (3.101)$$

每一摩尔的原子, 应有能量 $U = L * 3kT = 3RT$, 因此推出摩尔热容为:

$$C_{v,m} = -(\partial U / \partial T)_v = 3R = 24.94 \text{ J} / (\text{k} * \text{mol})$$



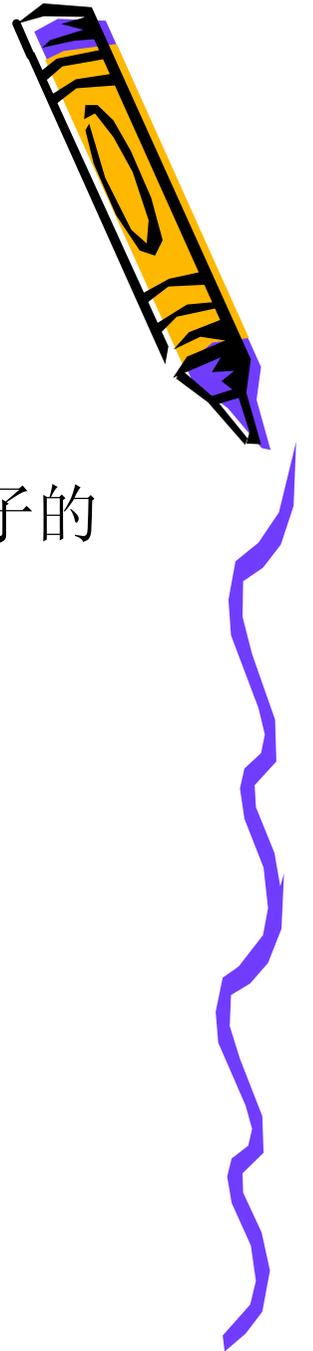
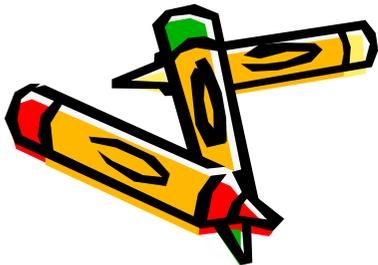
二.爱因斯坦理论:

- 1.固体中的原子在平衡位置附近作热振动.
- 2.振动的频率只有一种.
- 3.每一个粒子的运动可以用三个坐标来描述.一个原子的振动相当于3个独立的谐振子.

因此,对于N个粒子,相当于3N个谐振子.

已知:

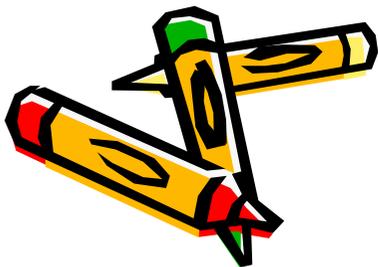
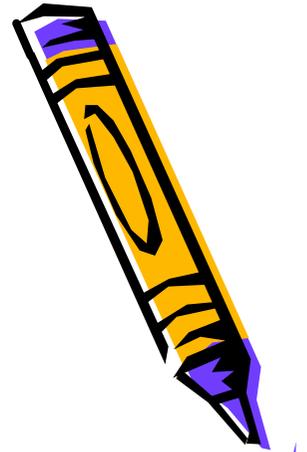
$$q_v = \sum g_i^v e^{-(v+1/2)h\nu/kT}$$
$$= \frac{e^{-h\nu/2kT}}{-e^{-h\nu/kT} + 1}$$



统计单位是 $3N$ 个定位的谐振子,所以:

$$F = -kT \ln q^{3N} = -kT \left[\frac{e^{-h\nu/2kT}}{-e^{-h\nu/kT} + 1} \right]^{3N}$$
$$= (3/2)Nh\nu + 3NkT \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \quad (3.102)$$

$$S = -(\partial F / \partial T)_v$$
$$= -3NkT * \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) - \frac{3NkT}{1 - e^{-h\nu/kT}} * \frac{d}{dT}$$
$$= -3NkT * \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) + 3N(h\nu/T) \frac{1}{e^{-h\nu/kT} - 1}$$
$$(3.103)$$



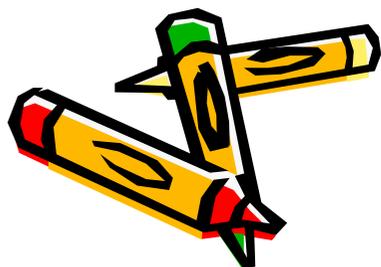
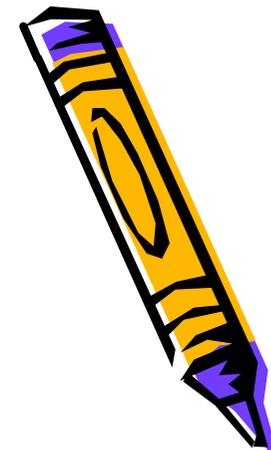
$$U=F+TS$$

$$=(3/2)Nh\lambda + 3Nh\lambda \frac{1}{e^{-h\lambda/kT}-1} \quad (3.104)$$

注:以上几个热力学函数S, F, U均应加上角”v”,但由于固态没有平动和转动,同时电子和核均处于基态,不予考虑,故而均略去上角.因此:

$$C_v = (\partial U / \partial T)_{v, N} \\ = 3Nk (h\lambda / kT)^2 * \frac{e^{-h\lambda/kT}}{(e^{-h\lambda/kT} - 1)^2} \quad (3.105)$$

由此可见, C_v 并不是常数,而是随温度而改变



在式(3.105)中,如另 $h \lambda / kT = \Theta^v / T = X$, 且 $N=L$,
则摩尔热容为:

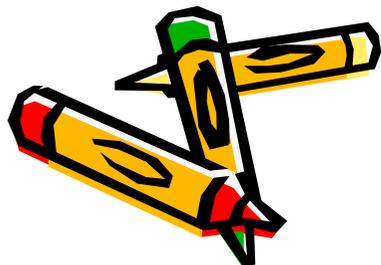
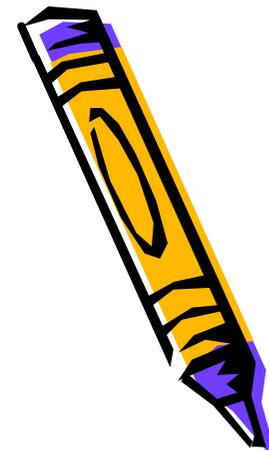
$$C_{v,m} = 3RX^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3.106)$$

内能及热容式中 X 的函数 $X/(e^x - 1)$ 及 $1/(e^x - 1)^2$ 称为爱因斯坦函数.在两个极端情况下:

(1) 在温度足够高时: $X = \Theta^v / T \rightarrow 0$, $e^x \approx 1 + x$, 故

$$C_{v,m} \approx 3R (1 + \Theta^v / T) \approx 3R$$

这就是杜隆—柏替定律



(2) 当温度很低或趋向于0k时: $\Theta^v \gg T, X \rightarrow \infty$

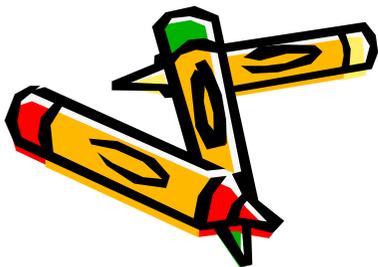
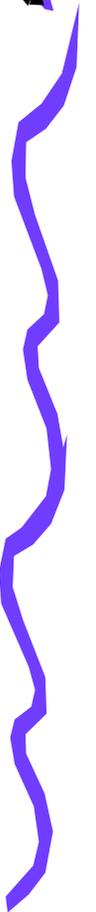
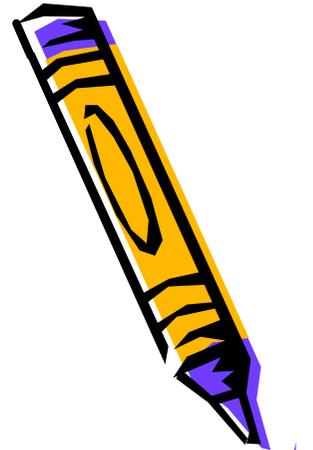
$$\frac{X^2 e^X}{(e^X - 1)^2} \approx \frac{X^2}{e^X} \approx 0$$

则: $\lim_{T \rightarrow \infty} C_{v,m} = 0$

(3) 德拜理论

认为原子的振动频率互不相等,且有一极大值,据此可得到相应的热力学函数为:

$$F = -kT \ln \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-h \nu_i / 2kT}}{1 - e^{-h \nu_i / kT}} \quad (3.107)$$



$$U = (1/2) \sum_{i=1}^{3N} h \lambda_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{h \lambda_i \cdot e^{-h \lambda_i / 2kT}}{1 - e^{-h \lambda_i / kT}} \quad (3.108)$$

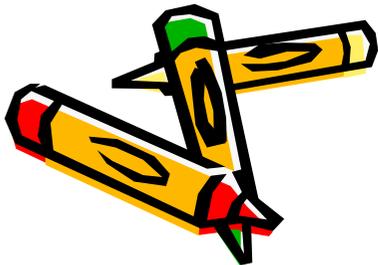
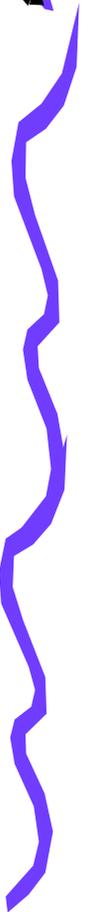
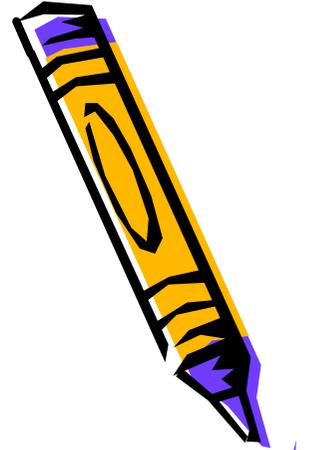
$$C_v = k \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{h \lambda_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h \lambda_i / 2kT}}{(1 - e^{-h \lambda_i / kT})^2} \quad (3.109)$$

当温度趋向于零时其结果为:

$$C_{v,m} = 233.702R (T / \Theta_D)^3 \quad (3.110)$$

$$= \text{常数} * T^3$$

Θ_D^3 为德拜温度, $\Theta_D^3 = h \lambda_m / k$, λ_m 是最大振动频率.

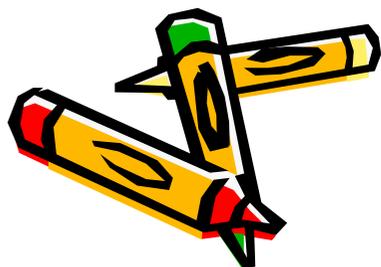
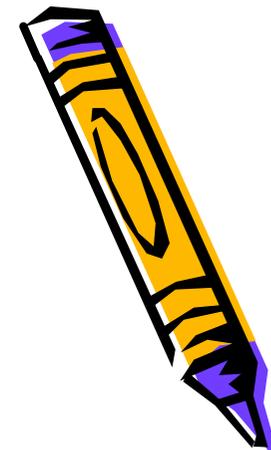


[返回第六节](#)

第七节 分子的全配分函数

$$\begin{aligned} q_{\text{总}} &= \sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) \\ &= \sum g_i^n g_i^e g_i^t g_i^r g_i^v \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^n + \varepsilon_i^e + \varepsilon_i^t + \varepsilon_i^r + \varepsilon_i^v}{kT}\right) \\ &= \sum g_i^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^n}{kT}\right) * \sum g_i^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^e}{kT}\right) \\ &\quad * \sum g_i^r \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^r}{kT}\right) * \sum g_i^t \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^t}{kT}\right) \\ &\quad * \sum g_i^v \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^v}{kT}\right) \\ &= q^n q^e q^t q^r q^v \end{aligned}$$

(3.111)

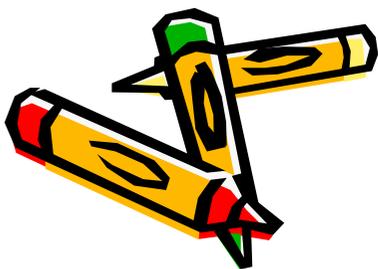
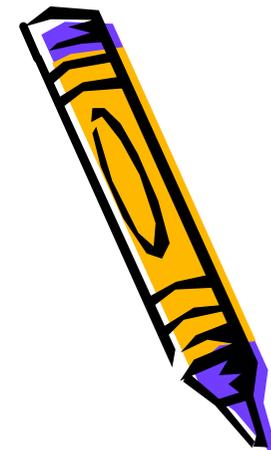


1.对于单原子分子

$$q_{\text{总}} = \left[\sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[\sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right] \\ * \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (3.112)$$

2.对于双原子分子

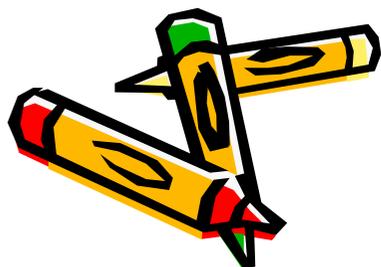
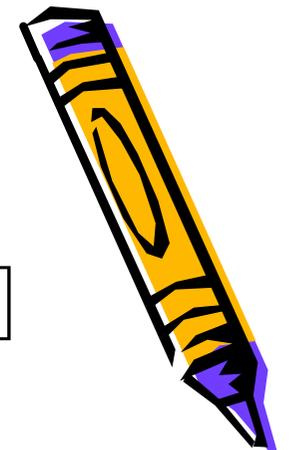
$$q_{\text{总}} = \left[\sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[\sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right] \\ * \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] * \left[\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right] * \left[\frac{\exp\left(-\frac{h\lambda}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\lambda}{kT}\right)} \right] \\ (3.113)$$



3. 对于线型多原子分子

$$q_{\text{总}} = \left[\sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[\sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right]$$
$$* \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] * \left[\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right]$$
$$* \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{h \lambda_i}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h \lambda_i}{kT}\right)} \quad (3.114)$$

4. 对于非线性多原子分子

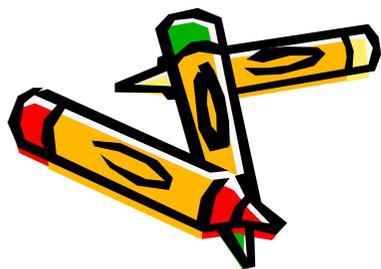


$$\begin{aligned}
 q_{\text{总}} = & \left[\sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[\sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right] \\
 & * \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] * \left[\frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x * I_y * I_z)^{1/2} \right] \\
 & * \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\exp\left(-\frac{h \lambda_i}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h \lambda_i}{kT}\right)} \quad (3.115)
 \end{aligned}$$

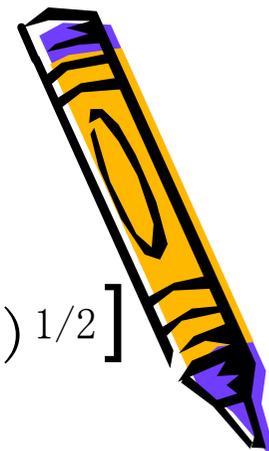
这些公式中包含着一些微观物理量如振动频率,转动惯量,各能级的简并度等这些数据可以从光谱中获得,从而可求出配分函数.然后再通过如下的两个公式与热力学函数挂钩起来.

$$F = -kT \ln q^N \quad (\text{定位体系})$$

$$F = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad (\text{非定位体系})$$



[返回第七节](#)





NEVE

GLIZ