

第三章 统计热力学基础

一、统计体系的分类

- 按统计单位（粒子）是否可以分辨，可分为：
 - 定位体系：粒子可以分辨，如晶体；
 - 非定位体系：粒子不可分辨，如气体。
- 按统计单位（粒子）之间是否有作用力，可分为：
 - 独立子体系：如理想气体；
 - 非独立子体系：如实际气体、液体等。

二、微观状态和宏观状态

- 体系的宏观状态由其宏观性质 (T、P、V 等) 来描述;
- 体系的微观状态是指体系在某一瞬间的状态;
 - ◆ 在经典力学中体系的微观状态用相空间来描述;
 - ◆ 在量子力学中体系的微观状态用波函数 ψ 来描述;
- 相应于某一宏观状态的微观状态数 (Ω) 是个很大的数, 若知体系的 Ω 值, 则由玻尔兹曼公式:

$$S = k_B \ln \Omega$$

可计算体系的熵。

完整版, 请访问www

三、分布（构型、布居）

- 一种分布：指 N 个粒子在许可能级上的一种分配；
- 每一种分布的微观状态数 (t_i) 可用下列公式计算：

- 定位体系：
$$t_i = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

- 非定位体系：
$$t_i = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

四、最概然分布

- 微观状态数 (t_i) 最多的分布称最概然分布；
- 可以证明：当粒子数 N 很大时，最概然分布的微观状态数 (t_{max}) 几乎等于体系总的微观状态数 (Ω)。

五、热力学概率和数学概率

- **热力学概率**：体系的微观状态数 (Ω) 又称热力学概率，它可以是一个很大的数；
- **数学概率**：数学概率 (P) 的原始定义是以事件发生的等可能性为基础的。某种分布出现的数学概率为：

$$P = \frac{\text{某种分布的热力学概率}}{\text{体系总的热力学概率}}$$

且有： $0 \leq P \leq 1$

六、统计热力学的基本假定

- 在 U 、 V 、 N 一定的体系中，每一种微观状态出现的概率相等（等概率原理）。
- 体系的宏观量是相应微观量的统计平均值，如用 \bar{A} 表示某一宏观量，则

$$\bar{A} = \sum_i P_i A_i$$

- P_i 是体系第 i 个微态出现的概率； A_i 是相应物理量在第 i 个微态中的取值。

七、玻尔兹曼分布

- 玻尔兹曼分布是自然界最重要的规律之一，其数学表达为：

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}} \quad (\text{定位或非定位})$$

- 玻尔兹曼分布是微观状态数最多（由求 t_i 极大值得到）的一种分布；根据等概率原理，玻尔兹曼分布为**最概然分布**；

- 通过摘取最大相原理可证明：在粒子数 N 很大 ($N \approx 10^{24}$) 时，玻尔兹曼分布的微观状态数 (t_{max}) 几乎可以代表体系的全部微观状态数 (Ω)；
- 故玻尔兹曼分布即为**宏观平衡分布**。
- 在 A、B 两个能级上粒子数之比：

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{g_A e^{-\varepsilon_A/k_B T}}{g_B e^{-\varepsilon_B/k_B T}}$$

- **玻色-爱因斯坦统计***；（如空腔辐射的频率分布）

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (\beta = -1 / k_B T)$$

- **费米-狄拉克统计***（金属半导体中的电子分布）

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1}$$

- 由 $g_i \gg N_i \Rightarrow e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \pm 1 \gg 1 \Rightarrow e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \pm 1 \approx e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$
- 当温度不太高或压力不太高时，上述条件容易满足。
- 此时玻色-爱因斯坦及费米-狄拉克统计可还原为玻尔兹曼统计。

八、分子配分函数 q 的定义

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

ε_i 为能级 i 的能量；

g_i 为能级 i 的简并度

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

ε_i 量子态 i 的能量

- 配分函数 q 是无量纲量，是对体系中一个粒子的所有可能状态的玻尔兹曼因子求和。
- 由于是独立粒子体系，任何粒子不受其它粒子存在的影响，所以 q 这个量是属于一个粒子的，与其余粒子无关，故称之为粒子的配分函数。

九、分子配分函数 q 的表达式

1. 平动：当所有的平动能级几乎都可被分子达到时：

一维：
$$q^t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{1/2} l$$

二维：
$$q^t = \frac{2\pi m k_B T}{h^2} A$$

三维：
$$q^t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

2. 振动:

■ 双原子分子 $q^v = \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = \frac{e^{-\Theta^v/2T}}{1 - e^{-\Theta^v/T}}$

$\Theta^v = \frac{h\nu}{k_B}$ Θ^v 为振动特征温度

■ 线型多原子 $q^v = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}}$

■ 非线多原子型 $q^v = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}}$

3. 转动:

■ 线型

$$q^r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta^r}$$

对称数 σ : 同核双原子为 2; 异核双原子为 1。

$$\Theta^r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} \quad \Theta^r \text{ 为转动特征温度}$$

■ 非线性型

$$q^r = \frac{8\pi^2 (2\pi k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x I_y I_z)^{1/2}$$

4. 电子（基态）运动：

$$q^e = (2j + 1)e^{-\varepsilon_0^e/k_B T}$$

（ j 为量子数）

5. 原子核（基态）运动：

$$q^n = (2S_n + 1)e^{-\varepsilon_0^e/k_B T}$$

（ S_n 为核自旋量子数）

十、能级能量计算公式：

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

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

■ 转动：
$$\varepsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

十一、配分函数 q 的分离：

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

- 这是配分函数的重要性质。

十二、利用配分函数 q 直接计算体系的宏观性质

- 热力学函数表达式：

$$F = -k_B T \cdot \ln q^N \quad (\text{定位})$$

$$F = -k_B T \cdot \ln \frac{q^N}{N!} \quad (\text{非定位})$$

$$S = k_B \ln q^N + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (\text{定位})$$

$$S = k_B \ln \frac{q^N}{N!} + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (\text{非定位})$$

$$G = -k_B T \ln q^N + Nk_B TV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{定位})$$

$$G = -k_B T \ln \frac{q^N}{N!} + Nk_B TV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{非定位})$$

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

$$H = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} + Nk_B T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{定位或非定位})$$

$$P = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{定位或非定位})$$

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

- 从这些公式可以看出，由热力学第一定律引出的函数 U 、 H 、 C_V 在定位和非定位体系中表达式一致；
- 而由热力学第二定律引出的函数 S 、 F 、 G 在定位和非定位体系中表达式不一致，但两者仅相差一些常数项。

例1:

- 双原子分子 Cl_2 的振动特征温度 $\Theta_v = 803.1 \text{ K}$, 用统计热力学方法求算 1 mol 氯气在 50°C 时的 $C_{V,m}$ 值。(电子处在基态)

[答]

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v$$

$$U = RT^2(\partial \ln q / \partial T)_V$$

$$(\partial \ln q / \partial T)_V = (\partial \ln q_t / \partial T)_V + (\partial \ln q_r / \partial T)_V + (\partial \ln q_v / \partial T)_V$$

$$= [(3/2T) + (1/T) + (1/2)h\nu/(kT^2) + h\nu/(kT^2)] / [\exp(h\nu/kT) - 1]$$

所以

$$U = (5/2)RT + (1/2)Lh\nu + Lh\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1]$$

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V = 25.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例2.

- O_2 的 $\Theta_v = 2239$ K, I_2 的 $\Theta_v = 307$ K, 问什么温度时两者有相同的热容? (不考虑电子的贡献)

[答]

- 若平动和转动经典处理, 不考虑 O_2 的电子激发态, 这样两者 C_V 的不同只是振动引起, 选振动基态为能量零点时,

$$U_{V,m} = Lh\nu / [\exp(\Theta_v/T) - 1]$$

- $C_{V,m}(\nu) = (\partial U_{V,m} / \partial T)_{V,N} = R(\Theta_v/T)^2 \exp(\Theta_v/T) / [\exp(\Theta_v/T) - 1]^2$
- 由于两者 Θ_v 不同, 故不可能在某一个 T 有相同的 $C_{V,m}(\nu)$ 。但当 $T \rightarrow \infty$, $\exp(\Theta_v/T) \approx 1 + \Theta_v/T$ 时, $C_{V,m}(\nu) \rightarrow R$, 即温度很高时两者有相同的 $C_{V,m}(\nu)$ 。