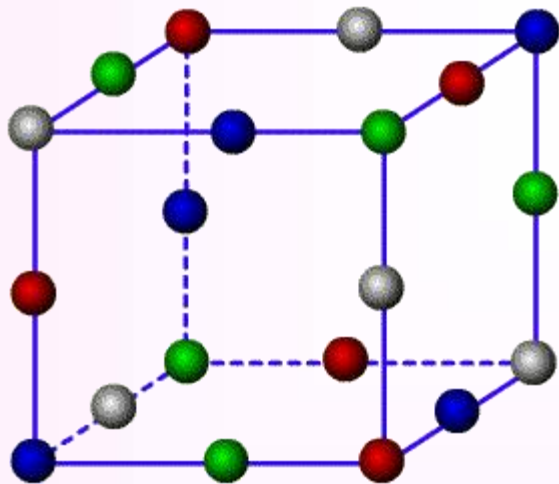


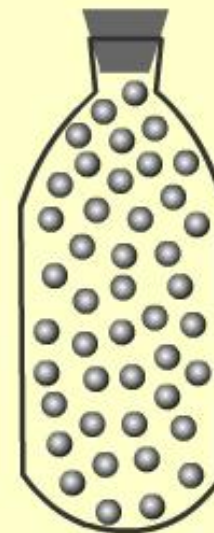


物理化学电子教案——第七章

统计热力学基础



localized system



non-localized system



第七章 统计热力学基础

- § 7.1 概论
- § 7.2 Boltzmann 统计
- * § 7.3 Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计
- § 7.4 配分函数
- § 7.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献
- * § 7.6 晶体的热容问题
- § 7.7 分子的全配分函数
- § 7.8 用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和反应的平衡常数



§ 7.1 概 论

统计热力学的研究方法和目的

统计系统的分类

统计热力学的基本假定



统计热力学的研究方法和目的

物质的宏观性质本质上是微观粒子不停地运动的客观反应。虽然每个粒子都遵守力学定律，但是无法用力学中的微分方程去描述整个系统的运动状态，所以必须用统计学的方法。

根据统计单位的力学性质（例如速度、动量、位置、振动、转动等），经过统计平均推求系统的热力学性质，**将系统的微观性质与宏观性质联系起来，这就是统计热力学的研究方法。**



统计热力学的基本任务

根据对物质结构的某些基本假定，以及实验所得的光谱数据，求得物质结构的一些基本常数，如核间距、键角、振动频率等。

利用这些数据可以计算分子配分函数。再根据配分函数求出物质的热力学性质，这就是统计热力学的基本任务。



统计热力学的基本任务

该方法的优点： 将系统的微观性质与宏观性质联系起来，对于简单分子计算结果常是令人满意的。不需要进行复杂的低温量热实验，就能求得相当准确的熵值。

该方法的局限性： 计算时必须假定结构的模型，而人们对物质结构的认识也在不断深化，这势必引入一定的近似性。另外，对大的复杂分子以及凝聚系统，计算尚有困难。



统计系统的分类

目前，统计主要有三种：

一种是Maxwell-Boltzmann统计，通常称为Boltzmann统计。

1900年Plonck提出了量子论，引入了能量量子化的概念，发展成为初期的量子统计。

在这时期中，Boltzmann有很多贡献，开始是用经典的统计方法，而后来又有发展，加以改进，形成了目前的Boltzmann统计。



统计系统的分类

1924年以后有了量子力学，使统计力学中力学的基础发生改变，随之统计的方法也有改进，从而形成了**Bose-Einstein统计**和**Fermi-Dirac统计**，分别适用于不同系统。

但这两种统计在一定条件下通过适当的近似，可与Boltzmann统计得到相同结果。



统计系统的分类

根据统计单位是否可以分辨，把系统分为定位系统和非定位系统

定位系统 (localized system)

定位系统又称为定域子系统，这种系统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，所以定位系统的微观态数是很大的。



统计系统的分类

非定位系统 (non-localized system)

非定位系统又称为离域子系统，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，所以气体是非定位系统，它的微观状态数在粒子数相同的情况下要比定位系统少得多。



统计系统的分类

根据统计单位之间有无相互作用，又可将统计系统分为近独立粒子系统和非独立粒子系统

独立粒子系统 (assembly of independent particles)

粒子之间的相互作用非常微弱，因此可以忽略不计，所以独立粒子系统严格讲应称为近独立粒子系统。这种系统的总能量应等于各个粒子能量之和，即：

$$U = \sum_i N_i E_i$$

独立粒子系统是本章主要的研究对象



统计系统的分类

非独立粒子系统 (assembly of interacting particles)

非独立粒子系统又称为相依粒子系统，系统中粒子之间的相互作用不能忽略，系统的总能量除了包括各个粒子的能量之和外，还包括粒子之间的相互作用的位能，即：

$$U = \sum_i N_i E_i + U_1(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

非理想气体就是非独立粒子系统



统计热力学的基本假定

概率 (probability)

指某一件事或某一种状态出现的机会大小

热力学概率

系统在一定的宏观状态下，可能出现的微观态的总数，通常用 Ω 表示。

$$S = k \ln \Omega$$



统计热力学的基本假定

等概率假定

对于 U , V 和 N 确定的某一宏观系统，任何一个可能出现的微观状态，都有相同的数学概率，所以这假定又称为等概率原理。

例如，某宏观系统的总微态数为 Ω ，则每一种微观状态 P 出现的数学概率都相等，即：

$$P = \frac{1}{\Omega}$$



§ 7.2 Boltzmann 统计

定位系统的最概然分布

α, β 值的推导

Boltzmann公式的讨论——

非定位系统的最概然分布

Boltzmann公式的其他形式

撷取最大项法及其原理



定位系统的最概然分布

一个由 N 个可区分的独立粒子组成的宏观系统（ U, V, N 为定值），在量子化的能级上可以有多种不同的分配方式。

设其分配方式为：

能级： $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_i$

一种分布方式： $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$

另一种分布方式： $N'_1, N'_2, N'_3, \dots, N'_i$



定位系统的最概然分布

但无论哪一种分布方式，都必须满足如下两个条件

$$\sum_i N_i = N \quad \text{或} \quad \varphi_1 \equiv \sum_i N_i - N = 0$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U \quad \text{或} \quad \varphi_2 \equiv \sum_i N_i \varepsilon_i - U = 0$$

这种分布的微态数相当于将 N 个不同的球在两个限制条件下分成若干不同的堆，根据排列组合公式，有：



定位系统的最概然分布

$$\begin{aligned}
 t &= C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} \cdots \cdots \\
 &= \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \cdot \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \cdots \cdots \\
 &= \frac{N!}{N_1!N_2!\cdots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}
 \end{aligned}$$

这是一种分布，在满足这两个条件下，可以有各种不同的分布，则总的微观状态数为：



$$\Omega = \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum_i N_i \varepsilon_i = U}} t_i = \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum_i N_i \varepsilon_i = U}} \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

每种分配的 t_i 值各不相同，但 Boltzmann 认为其中有一项的值最大，即 t_m ，在粒子数足够多的宏观系统中，可以近似用 t_m 来代表所有的微观数，这就是最概然分布。

设有 n 项进行求和，每一项都取最大值，则有

$$t_m \leq \Omega \leq n t_m$$

$$\ln t_m \leq \ln \Omega \leq \ln t_m + \ln n$$



$$\ln t_m \leq \ln \Omega \leq \ln t_m + \ln n$$

由于 $n \ll t_m$ 所以 $\ln t_m \gg \ln n$

$$\ln \Omega \approx \ln t_m$$

问题在于如何在两个限制条件下，找出一种合适的分布 N_i ，才能使 t 有极大值，在数学上就是求条件极值的问题。即：

$$t = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad \text{求极值}$$

$$\text{满足 } \sum_i N_i = N, \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = U$$



$$t = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad \text{求极值}$$

将上式取对数，并用Stirling公式展开

$$\begin{aligned} \ln t &= \ln N! - \sum \ln N_i! \\ &= N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i \end{aligned}$$

再用Lagrange乘因子法，求得最概然的分布为：

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

式中 α 和 β 是Lagrange乘因子法中引进的待定因子。



α, β 值的推导

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

先求 α

已知 $\sum_i N_i^* = N$ 所以 $e^\alpha \sum_i e^{\beta \varepsilon_i} = N$

或 $e^\alpha = \frac{N}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}}$ 或 $\alpha = \ln N - \ln \sum_i e^{\beta \varepsilon_i}$

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

最概然分布公式中已消去了 α



α, β 值的推导

再求 β

已知
$$S = k \ln \Omega = k \ln t_m$$

$$\ln t_m = N \ln N - N - \sum N_i^* \ln N_i^* + \sum N_i^*$$

代入得

$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N - N - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* \right] \\ &= k \left[N \ln N - \sum_i N_i^* \ln N_i^* \right] \quad \left(\sum_i N_i^* = N \right) \\ &= k \left[N \ln N - \sum_i N_i^* (\alpha + \beta \varepsilon_i) \right] \quad \left(N_i^* = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \right) \\ &= k \left[N \ln N - \alpha N - \beta U \right] \quad \left(\sum_i N_i^* = N; \quad \sum_i N_i^* \varepsilon_i = U \right) \\ &= kN \ln \sum e^{\beta \varepsilon_i} - k\beta U \quad \left(\alpha = \ln N - \ln \sum e^{\beta \varepsilon_i} \right) \end{aligned}$$



α, β 值的推导

$$S = kN \ln \sum e^{\beta \varepsilon_i} - k \beta U$$

根据复合函数的性质

$$S = S(N, U, \beta) \quad S = S(N, U, V)$$

$$S = S[N, U, \beta(U, V)]$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = -k\beta + k \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(N \ln \sum e^{\beta \varepsilon_i} \right) - U \right]_{U, N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N}$$

可以证明上式中的方括号等于零，故而得



α, β 值的推导

$$S = kN \ln \sum e^{\beta \varepsilon_i} - k \beta U$$

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

因为

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}$$

所以

$$\beta = -\frac{1}{kT}$$

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

这就是Boltzmann最概然分布公式



α, β 值的推导

已知 $S = kN \ln \sum e^{\beta \varepsilon_i} - k \beta U$ $\beta = -\frac{1}{kT}$

所以 $S = kN \ln \sum e^{-\varepsilon_i/kT} + \frac{U}{T}$

又因为 $A = U - TS$

所以 $A = -NkT \ln \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$

这就是定位系统的熵和Helmholtz自由能的
计算公式



Boltzmann 公式的讨论

简并度 (degeneration)

能量是量子化的，但每一个能级上可能有若干个不同的量子状态存在，反映在光谱上就是代表某一能级的谱线常常是由好几条非常接近的精细谱线所构成。

量子力学中把能级可能有的微观状态数称为该能级的简并度，用符号 g_i 表示。简并度亦称为退化度或统计权重。



例如，气体分子平动能的公式为：

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

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

$$\text{当 } \varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 3 \quad n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1,$$

只有一种可能的状态，是非简并的，

$$g_i = 1$$



例如，气体分子平动能的公式为：

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

当	$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \times 6$	n_x	n_y	n_z
		1	1	2
	n_x, n_y, n_z 可分别为：	1	2	1
		2	1	1

系统具有三种可能的状态，是简并的

$$g_i = 3$$



有简并度时定位系统的微态数

设有 N 个粒子的某定位系统的一种分布为：

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

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

先从 N 个分子中选出 N_1 个粒子放在 ε_1 能级上，
有 $\binom{N}{N_1}$ 种取法；

但 ε_1 能级上有 g_1 个不同状态，每个分子在 ε_1 能级上都有 g_1 种放法，所以共有 $g_1^{N_1}$ 种放法；



这样将 N_1 个粒子放在 ε_1 能极上，共有 $g_1^{N_1} \cdot C_N^{N_1}$ 种微态数。依次类推，这种分配方式的微态数为：

$$\begin{aligned}
 t &= (g_1^{N_1} \cdot C_N^{N_1})(g_2^{N_2} \cdot C_{N-N_1}^{N_2}) \cdots \\
 &= g_1^{N_1} \cdot \frac{N!}{N!(N-N_1)!} \cdot g_2^{N_2} \cdot \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \cdots \\
 &= g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdots \frac{N!}{N_1!N_2! \cdots N_i!} \\
 &= N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}
 \end{aligned}$$



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：

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

求和的限制条件仍为：

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

再采用最概然分布概念，令： $\ln \Omega \approx \ln t_m$

用 Stirling 公式和 Lagrange 乘因子法求条件极值，得到微态数为极大值时的分布方式为 N_i^*



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

$$S_{\text{定位}} = kN \ln \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} + \frac{U}{T}$$

$$A_{\text{定位}} = -NkT \ln \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

与不考虑简并度的公式相比，只多了 g_i 项



非定位系统的最概然分布

非定位系统由于粒子不能区分，它在能级上分布的微态数一定少于定位系统，所以对定位系统微态数的计算式进行**等同粒子的修正**，即将计算公式除以 $N!$ 。

则非定位系统在 U 、 V 、 N 一定的条件下，所有的总微态数为：

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{N_i=N \\ \sum N_i \varepsilon_i = U}} N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$



同样采用最概然分布的概念，用Stirling公式和Lagrange乘因子法求条件极值，得到微态数为极大值时的分布方式 N_i^* （非定位）为：

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

由此可见，定位系统与非定位系统，最概然的分布公式是相同的。

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

但熵和Helmholtz自由能计算式差一些常数项，但在计算变化值时可以消去。



Boltzmann 公式的其他形式

(1) 将 i 能级和 j 能级上粒子数进行比较，用最概然分布公式相比，消去相同项，得：

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

(2) 在经典力学中不考虑简并度，则上式成为

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



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

设最低能级为 ε_0 $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$

在 ε_0 能级上的粒子数为 N_0 ，略去 "*" 标号，
则上式可写作：

$$N_i = N_0 e^{-\Delta\varepsilon_i/kT}$$

这公式使用方便，例如讨论压力在重力场中的分布，设各个高度温度相同，即得：

$$p = p_0 e^{-mgh/kT}$$



撷取最大项法及其原理

设为定位系统，其中一种分布方式的微态数为

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

取对数，得：

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

$$N_i \rightarrow N_i + \delta N_i, \quad t \rightarrow t + \delta t$$

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

将上面两式相减，得：



$$\ln\left(\frac{t + \delta t}{t}\right) = \sum_i \delta N_i \cdot \ln g_i - \sum_i N_i \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i}\right) \\ - \sum_i \delta N_i \ln(N_i + \delta N_i) + \sum_i \delta N_i$$

在上式中， $\sum \delta N_i = 0$

若是最概然分布， t 有极大值 $\delta \ln t = 0$

$$\sum_i \ln g_i \cdot \delta N_i - \sum_i \delta N_i \cdot \ln N_i^* = 0$$

因是最概然分布，将 t 换作 t_m

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = \sum_i \delta N_i \ln N_i^* - \sum_i N_i^* \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right) - \sum_i \delta N_i \ln(N_i^* + \delta N_i) \\ = - \sum_i N_i^* \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right) - \sum_i \delta N_i \cdot \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right)$$



$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = -\sum_i N_i^* \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right) - \sum_i \delta N_i \cdot \ln\left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*}\right)$$

因为 $\frac{\delta N_i}{N_i} \ll 1$

引用级数公式 $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots$

$$\ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = -\sum_i \delta N_i + \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} - \sum_i \frac{(\delta N_i)^3}{N_i^*} + \dots$$

略去 $(\delta N_i)^3$ 及更高次项，又因 $\sum_i \delta N_i = 0$

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



在一个等分为二的长方形盒子中，均匀分布时，

$$N_i^* = 10^{-9}$$

由于分子运动，发生1%偏离，即 $\frac{\delta N_i}{N_i^*} = 0.01$

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) &= -\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} \\ &= -\frac{1}{2} \left[\frac{(0.01 \times 3 \times 10^{19})^2}{3 \times 10^{19}} + \frac{(-0.01 \times 3 \times 10^{19})^2}{3 \times 10^{19}} \right] = -3 \times 10^{15} \end{aligned}$$

即 $\left(\frac{t_m + \delta t}{t_m}\right) = \exp[-3 \times 10^{15}]$

这个数值很小，表示 t_m 是“尖锐的极大”



(2) 能否用最概然分布的微观状态数代替总的微观状态数？

在粒子数足够大时，设 $N \approx 10^{24}$

可以用数学方法证明 $\ln t_m = \ln \Omega$

若某一能态的粒子数处于的间隔为

$$\left(\frac{N}{2} - 2\sqrt{N}\right) \sim \left(\frac{N}{2} + 2\sqrt{N}\right)$$

则所有可能分布的微态数为

$$(5 \times 10^{23} - 2 \times 10^{12}) \sim (5 \times 10^{23} + 2 \times 10^{12})$$

即 $4.999999999998 \times 10^{23} \sim 5.000000000002 \times 10^{23}$

说明了最概然分布足以代表系统的一切分布。



§ 7.4 配分函数

配分函数的定义

配分函数与热力学函数的关系

配分函数的分离



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：
$$\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = q$$

q 称为分子配分函数，或配分函数（partition function）

配分函数是量纲一的量，单位为1

求和项中 $e^{-\varepsilon_i/kT}$ 称为Boltzmann因子。



配分函数 q 是对系统中一个粒子的所有可能状态的Boltzmann因子求和，因此 q 又称为**状态和**。

配分函数 q 是属于一个粒子的，与其余粒子无关，故称为粒子的配分函数。

将 q 代入最概然分布公式，得：

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

q 中的任何一项与 q 之比，等于**分配**在该能级上粒子的**分数**， 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**



配分函数与热力学函数的关系

先讨论粒子数为 N 的非定位系统的热力学函数

(1) Helmholtz自由能 A

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



配分函数与热力学函数的关系

(2) 熵 S

$$dA = -SdT - pdV \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$$

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

或根据以前得到的熵的表达式直接得到下式：

$$S_{\text{非定位}} = k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}$$



配分函数与热力学函数的关系

(3) 热力学能 U

$$U = A + TS$$

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

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

或从 $S_{\text{非定位}}$ 两个表达式一比较就可得上式。



配分函数与热力学函数的关系

(4) Gibbs自由能 G

$$dA = -SdT - pdV$$

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

根据定义， $G = A + pV$

将 A ， p 代入，得：

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



配分函数与热力学函数的关系

(5) 焓 H $H = U + pV = G + TS$

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

(6) 定容热容 C_V $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

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

根据以上各个表达式，只要知道配分函数，就能求出非定位系统的各热力学函数值。



定位系统配分函数与热力学函数的关系

根据非定位系统求配分函数与热力学函数关系相同的方法，得：

$$A_{\text{定位}} = -kT \ln q^N$$

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

或
$$S_{\text{定位}} = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

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



定位系统配分函数与热力学函数的关系

$$G_{\text{定位}} = A + pV = A - V \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}$$

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

$$H_{\text{定位}} = G + TS = U + pV$$

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

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



定位系统配分函数与热力学函数的关系

由上列公式可见， U ， H 和 C_V 的表达式在定位和非定位系统中是一样的；

而 A ， S 和 G 的表达式中，定位系统少了与 $\frac{1}{N!}$ 有关的常数项，而这些在计算函数的变化值时是可以消去的。

本章主要讨论**非定位系统**



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是：

$$\varepsilon_t < \varepsilon_r < \varepsilon_v < \varepsilon_e < \varepsilon_n$$



配分函数的分离

平动能约为 $\varepsilon_t \approx 4.2 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

转动能约为 $\varepsilon_r \approx (42 - 420) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

振动能约为 $\varepsilon_v \approx (4.2 - 42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

电子和核的能量 $\varepsilon_e, \varepsilon_n$ 则更高

分子的总能量等于各种能量之和，即：

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



配分函数的分离

各不同的能量有相应的简并度

$$g_{i,t}, g_{i,r}, g_{i,v}, g_{i,e}, g_{i,n}$$

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：

$$\begin{aligned} g_i &= g_{i,t} \cdot g_{i,\text{内}} \\ &= g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n} \end{aligned}$$

根据配分函数的定义将 ε_i 和 g_i 的表达式代入，得



$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

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

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：

$$q = \left[\sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right) \right] \cdot \left[\sum_i g_{i,r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right) \right] \cdot$$

$$\left[\sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) \right] \cdot \left[\sum_i g_{i,e} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}\right) \right] \cdot$$

$$\left[\sum_i g_{i,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}\right) \right]$$

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



比较定位系统和非定位系统Helmholtz自由

能的表达式，

$$A_{\text{定位}} = -NkT \ln q$$

$$= -NkT \ln q_t - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v - NkT \ln q_e - NkT \ln q_n$$

$$= A_t + A_r + A_v + A_e + A_n$$

$$A_{\text{非定位}} = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$= -kT \ln \frac{(q_t)^N}{N!} - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v - NkT \ln q_e - NkT \ln q_n$$

两者仅在平动项上差了 $kT \ln N!$

今后的问题是如何计算各种运动的贡献



§ 7.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献

原子核配分函数

电子配分函数

平动配分函数

单元子理想气体的热力学函数

转动配分函数

振动配分函数



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：

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

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。



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

$$q_{n,总} = (2s_n + 1)(2s'_n + 1)(2s''_n + 1) \cdots$$
$$= \prod_i (2s_n + 1)_i$$

由于核自旋配分函数与温度、体积无关，所以对热力学能、焓和等容热容没有贡献。

但对熵、Helmholtz自由能和Gibbs自由能有相应的贡献。

从化学反应的角度看，一般忽略核自旋配分函数的贡献，仅在计算规定熵时会计算它的贡献。



电子配分函数

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

电子能级间隔也很大， $(\varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,0}) = 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，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：

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



电子配分函数

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

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。

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 $j = \frac{1}{2}$ ， $g_{e,0} = 2$ 。



电子配分函数

电子配分函数对热力学函数的贡献为

$$U_e = H_e = C_{V,e} = 0$$

$$A_e = -NkT \ln q_e$$

$$G_e = -NkT \ln q_e$$

$$S_e = Nk \ln q_e$$



平动配分函数

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

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

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 $\varepsilon_{i,t}$ 的表示式代入：

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

因为对所有量子数从 $0-\infty$ 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。



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

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

因为 α^2 是一个很小的数值，所以求和号用积分号代替，得：

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

引用积分公式： $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ 则上式得：

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



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

$$q_t = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT a^2} \cdot n_x^2\right) dn_x$$

$$\cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT b^2} \cdot n_y^2\right) dn_y$$

$$\cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT c^2} \cdot n_z^2\right) dn_z$$

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

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



平动配分函数对热力学函数的贡献

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

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

这就是Sackur-Tetrode公式，用来计算理想气体的平动熵



对于1 mol 理想气体，Sackur-Tetrode 公式为

$$S_{t,m} = R \ln \left\{ \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{L h^3} \cdot V_m \right\} + \frac{5}{2} R$$

根据 $U = A + TS$

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

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

根据热力学函数之间的关系，可以得到 G_t, H_t



根据热力学函数之间的关系，可以得到 G_t, H_t

$$H_t = U_t + pV$$

$$G_t = A_t + pV$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$$

代入相应的 U_t, A_t 表示式即得。



单原子理想气体热力学函数

由于单原子分子内部运动**没有转动和振动**，所以只有原子核、电子和外部的平动对热力学函数有贡献。

理想气体是非定位系统，所以它的一系列热力学函数用配分函数的计算式分别分列如下：

(1) Helmholtz自由能 A

$$\begin{aligned} A &= A_n + A_e + A_t \\ &= -NkT \ln q_n - NkT \ln q_e - kT \ln \frac{q_t^N}{N!} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 A &= -kT \left[g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \right]^N \\
 &\quad -kT \left[g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \right]^N \\
 &\quad -NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} - NkT \ln V + NkT \ln N - NkT \\
 &= (N\varepsilon_{n,0} + N\varepsilon_{e,0}) - NkT \ln g_{n,0} g_{e,0} \\
 &\quad -NkT \ln \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right) - NkT \ln V + NkT \ln N - NkT
 \end{aligned}$$

第一项是核和电子处于基态时的能量，第二项是与简并度有关的项。在计算热力学函数变量时，这些都可以消去。



(2) 熵 S

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

这公式也称为Sachur-Tetrode公式。

可用来计算但原子理想气体的熵



(3) 热力学能 U

因为 q_n ， q_e 对热力学能没有贡献，只有平动能有贡献，所以：

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

(4) 定容热容 C_V

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

这个结论与经典的能量均分原理的结果是一致的，单原子分子只有三个平动自由度，每个自由度贡献 $\frac{1}{2} k$ ，则 N 个粒子共有 $\frac{3}{2} Nk$



(5) 化学势 μ

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T, V}$$

对于理想气体， $V = \frac{NkT}{p}$ ，代入 A 的表示式，得：

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

对1 mol气体分子而言，各项均乘以阿伏伽德罗常数 L ， $Lk = R$ ，则1 mol气体化学势为



(5) 化学势 μ

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

当处于标准态时, $p = p^\ominus$, 则:

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

从该式可看出, p^\ominus 一定时, μ^\ominus 只是 T 的函数。

两式相减得:

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(p / p^\ominus)$$



(6) 状态方程式

$$p = -\left(\frac{dA}{dV}\right)_{T,N}$$

将 A 的表示式代入，由于其它项均与体积无关，只有平动项中有一项与 V 有关，代入即得理想气体状态方程。

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

用统计热力学的方法可以导出理想气体状态方程，这是经典热力学无法办到的。



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：

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



转动配分函数

转动角动量在空间取向也是量子化的，所以能级简并度为：

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

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

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



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

从转动惯量 I 求得 Θ_r

除 H_2 外，大多数分子的 Θ_r 很小

在常温下， $\frac{\Theta_r}{T} \ll 1$ ，因此用积分号代替求和号

$$q_r = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right) dJ$$

令： $x = J(J+1)$ ， $dx = (2J+1)dJ$

代入上式后，得：



$$\begin{aligned} q_r &= \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x\Theta_r}{T}\right) dx \\ &= -\frac{T}{\Theta_r} \exp\left(-\frac{\Theta_r x}{T}\right) \Bigg|_0^{\infty} = \frac{T}{\Theta_r} \\ &= \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \end{aligned}$$

对于转动特征温度较高的分子，应该使用下式

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r} \left(1 + \frac{\Theta_r}{3T} + \dots \right)$$



对于同核双原子和线性多原子分子，还要

除以对称数 σ

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

对于非线性多原子分子，转动配分函数为

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

I_x ， I_y 和 I_z 分别为三个轴上的转动惯量。



振动配分函数

双原子分子的 q_v

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：

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

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

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



$$\begin{aligned}
 q_v &= \sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) \\
 &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\left(v + \frac{1}{2}\right)hv}{kT}\right] \\
 &= \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{hv}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{hv}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{5}{2} \frac{hv}{kT}\right) + \dots \\
 &= \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{hv}{kT}\right) \cdot \left(1 + \exp\left(-\frac{hv}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2hv}{kT}\right) + \dots\right)
 \end{aligned}$$

$$\text{令 } \Theta_v = \frac{hv}{k}$$

Θ_v 称为**振动特征温度**，也具有温度量纲，则上式为

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



$$q_v = \exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{3\Theta_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{5\Theta_v}{2T}\right) + \dots$$
$$= \exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2\Theta_v}{T}\right) + \dots\right]$$

振动特征温度是物质的重要性质之一， Θ_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 Θ_v 较低，如碘的 $\Theta_v = 310 \text{ K}$ ，则第一激发态项就不能忽略。

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

$$q_v = \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}\right) \times \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

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

$$\begin{aligned} q_v' &= \sum_{v=0,1,2,\dots} \exp\left(-\frac{vh\nu}{kT}\right) \\ &= \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots\right) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \end{aligned}$$



多原子分子的 q_v

多原子分子振动自由度 f_v

$$f_v = 3n - f_t - f_r$$

f_t 为平动自由度， f_r 为转动自由度

n 为分子中原子总数

因此，线型多原子分子的 q_v 为：



$$q_v(\text{线型}) = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

非线性多原子分子的 q_v 为：

$$q_v(\text{非线性型}) = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

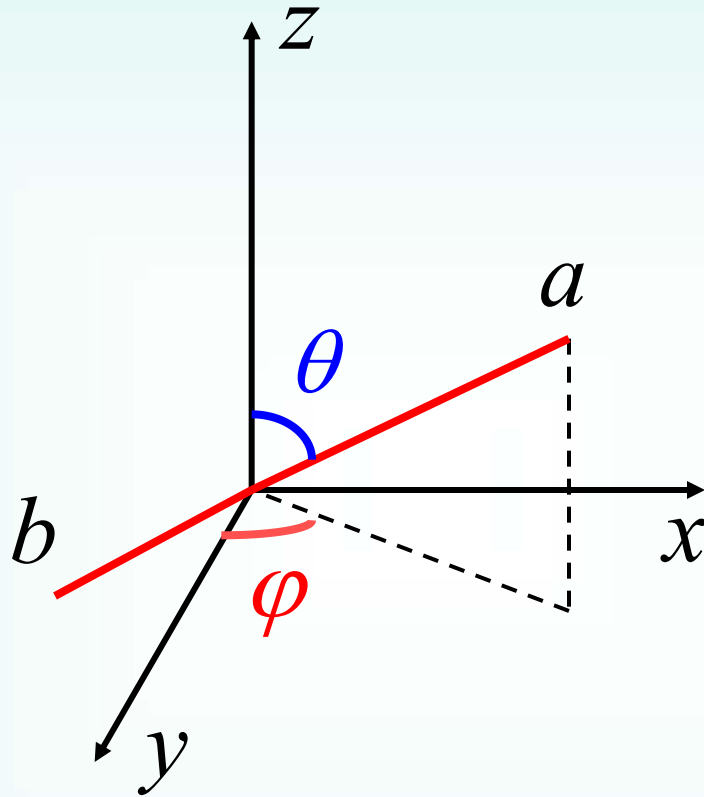


图 7.1 双原子分子在空间中的取向



§ 7.7 分子的全配分函数

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：

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

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



§ 7.7 分子的全配分函数

对于单原子分子

$$q_{\text{总}} = \left(g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \right) \left(g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \right) \cdot \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right)$$

对于双原子分子

$$q_{\text{总}} = \left(g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \right) \left(g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \right) \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right) \\ \cdot \left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) \cdot \left(\frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right)$$



§ 7.7 分子的全配分函数

对于线型多原子分子

$$q_{\text{总}} = \left(g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \right) \left(g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \right) \cdot \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right) \\ \cdot \left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) \cdot \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}$$



§ 7.7 分子的全配分函数

对于非线性型多原子分子

$$q_{\text{总}} = \left(g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \right) \left(g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \right) \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right) \\ \cdot \left(\frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \cdot (I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2} \right) \cdot \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}$$

$$A_{\text{定位}} = -kT \ln q^N$$

$$A_{\text{非定位}} = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$



§ 7.8 用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和反应的平衡常数

化学平衡系统的公共能量标度

从自由能函数计算平衡常数

热焓函数

从配分函数求平衡常数



化学平衡系统的公共能量标度

粒子的能量零点

对于同一物质粒子的能量零点，无论怎样选取，都不会影响其能量变化值的求算。通常粒子的能量零点是这样规定的：

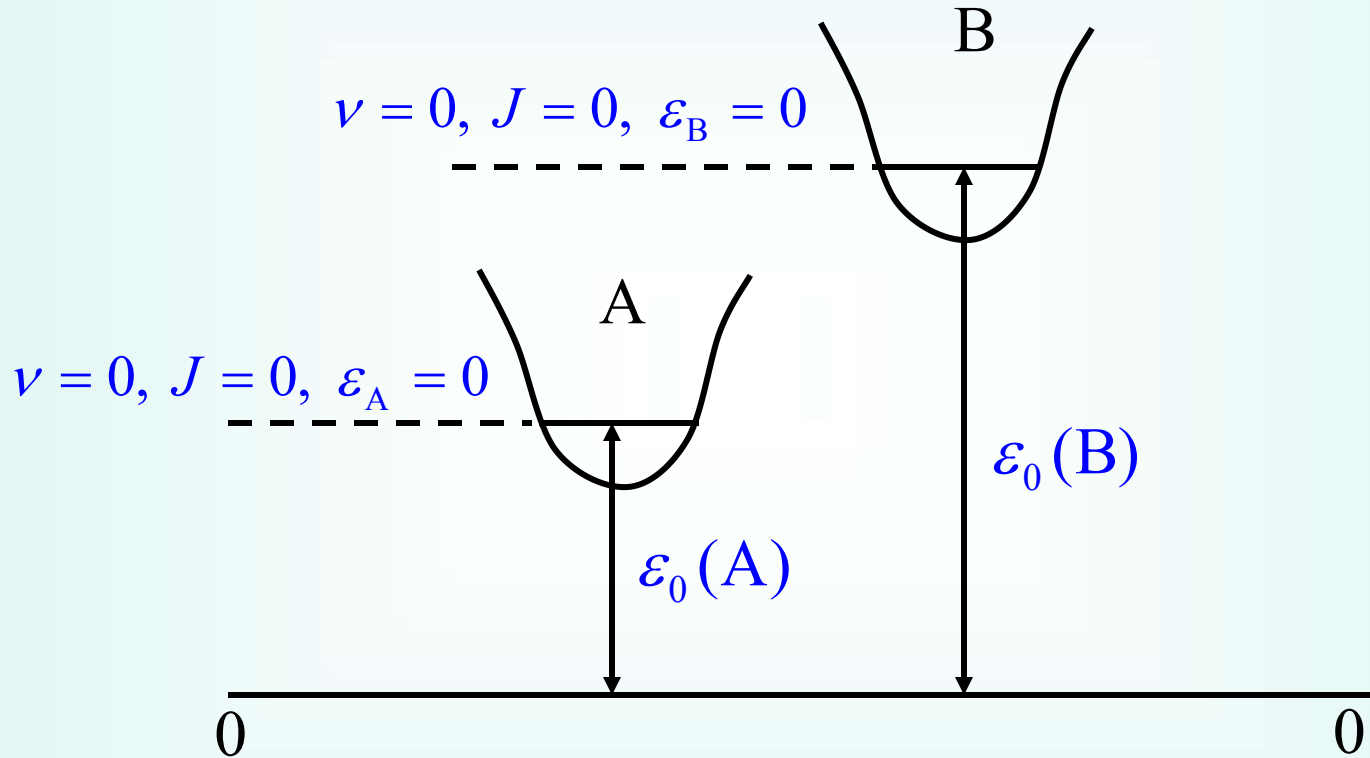
当转动和振动量子数都等于零时 ($J = 0, \nu = 0$) 的能级定为能量坐标原点，这时粒子的能量等于零。

公共能量标度

化学平衡系统中有多种物质，而各物质的能量零点又各不相同，所以要定义一个公共零点



通常选取0 K作为最低能级，从粒子的能量零点
到公共零点的能量差为 ε_0



粒子的能量零点和
公共能量零点的关系

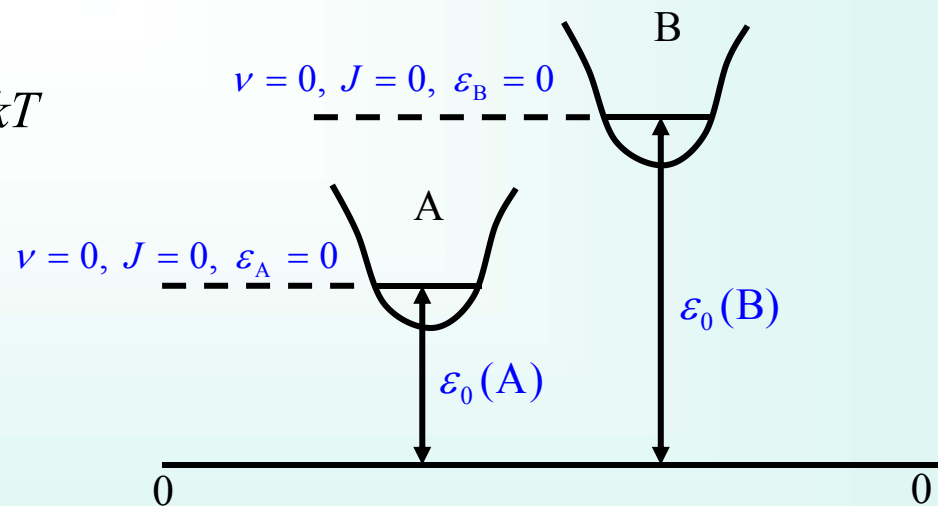


按公共的能量零点计算的分子能量为

$$\varepsilon = \varepsilon_j + \varepsilon_0$$

按公共能量标度计算的配分函数为

$$\begin{aligned}
 q' &= \sum_j g_j e^{-(\varepsilon_0 + \varepsilon_j)/kT} \\
 &= e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} \\
 &= e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot q
 \end{aligned}$$





按公共能量零点用非定位系统的配分函数计算的热力学函数的表示式为

$$A_{\text{非定位}} = -kT \ln \frac{(q')^N}{N!} = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + U_0$$

式中 $U_0 = N\varepsilon_0$

$$S_{\text{非定位}} = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \ln \frac{q}{N!} + NkT \frac{\partial \ln q}{\partial T}$$

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



$$C_{V, \text{非定位}} = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_{V, N} \right]_V$$

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

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

$$G_{\text{非定位}} = A + pV = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + U_0 + NkT$$

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

$$H_{\text{非定位}} = U + pV = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} + U_0 + NkT$$



采用公共零点后， A ， G ， H ， U 的配分函数表达式中多了 U_0 项 ($U_0 = N\varepsilon_0$)

而 S, C_V 和 p 的表达式不变。

在统计热力学中常选择0 K作为最低能级，因此 U_0 就是 N 个分子在0 K时的能量

当分子混合并且发生了化学变化时，必须使用公共的能量表度。



从自由能函数计算平衡常数

自由能函数 (free energy function)

因为
$$G = -NkT \ln \frac{q}{N} + U_0$$

所以
$$\frac{G(T) - U_0}{T} = -Nk \ln \frac{q}{N}$$

称 $\frac{G(T) - U_0}{T}$ 为自由能函数

在0K时 $U_0 = H_0$ ，所以

$\frac{G(T) - H_0}{T}$ 也是自由能函数



当 $N = 1\text{mol}$, $Nk = R$, 又设在标准状态下

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R \ln \frac{q}{L}$$

自由能函数可以从配分函数求得。各种物质在不同温度时的自由能函数值有表可查。

求平衡常数

设任意反应 $D + E \rightleftharpoons G + H$ $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus$

$$\begin{aligned} -R \ln K^\ominus &= \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} \\ &= \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} - \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T} + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T} \end{aligned}$$



$$-R \ln K^\ominus = \sum_B \nu_B \left\{ \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} \right\}_B + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T}$$

等式右边第一项是反应前后各物质自由能函数的差值

第二项中的 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 是0 K时该反应热力学能的变化值

在0 K时 $\Delta_r H_m^\ominus(0) = \Delta_r U_m^\ominus(0)$



求算 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 值的方法

1. 已知 K^\ominus 值和各物质的自由能函数值，倒算 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 值。

$$\begin{aligned} -R \ln K^\ominus &= \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T} \\ &= \sum_B \nu_B \left\{ \frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right\} + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T} \end{aligned}$$

2. 从Gibbs自由能的定义式求

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T)$$

$$-\Delta_r G_m^\ominus(T) + \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T) = 0$$



两边同时加一个、减一个 $\Delta U_m^\ominus(0)$ ，移项整理得：

$$-T \left[\Delta \left\{ \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} \right\} + \Delta S_m^\ominus(T) \right] + \Delta H_m^\ominus(T) = \Delta H_m^\ominus(0)$$

等式左方易于求得，从而可得 $\Delta H_m^\ominus(0)$

3. 根据热化学中的Kirchhoff公式求

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(0) + \int_{0\text{K}}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \int_{0\text{K}}^T \Delta_r C_p dT$$

等式右方的值都可以从热化学中求得

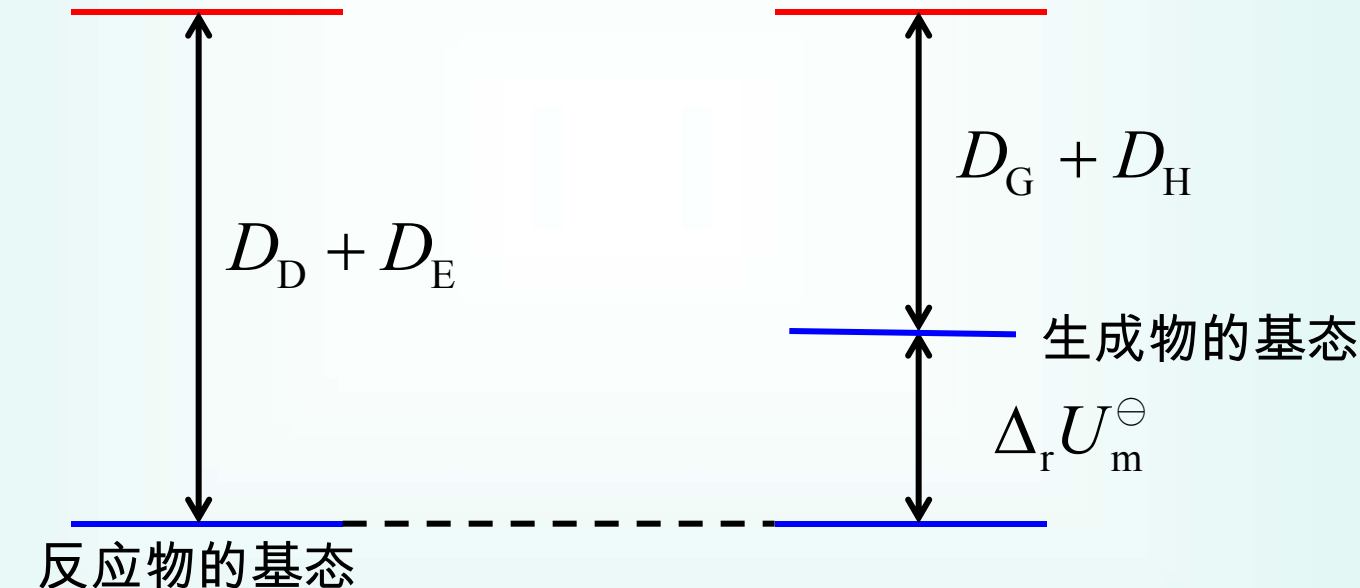


4. 由分子解离能 D 来计算

设反应为： $D + E = G + H$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0) = (D_G + D_H) - (D_D + D_E) = \Delta D$$

解离产物的基态



用分子解离能来计算0K时的
反应热力学能的变化值



5. 由热函函数求

对于1 mol物质，在标准状态下，有

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + R$$

等式左方称为热函函数。其数值可以通过配分函数求得。当 T 为298.15 K时， $H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - U_m^\ominus(0)$ 值有表可查。

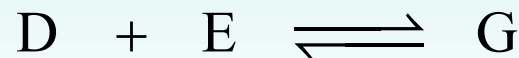
$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = T \sum_B \nu_B \left\{ \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right\}_B + \Delta_r U_m^\ominus(0)$$

已知反应焓变和热函函数值，可求得 $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 值。



从配分函数求平衡常数

设反应



$$t=0 \quad N_D^0 \quad N_E^0 \quad 0$$

$$t=t \quad N_D \quad N_E \quad N_G$$

分子之间的关系为

$$N_D = N_D^0 - N_G \quad N_E = N_E^0 - N_G$$

$$\phi_1 = N_D + N_G - N_D^0 = 0$$

$$\phi_2 = N_E + N_G - N_E^0 = 0$$

$$A = A_D + A_E + A_G$$

$$= -kT \ln \frac{(q'_D)^{N_D}}{N_D!} - kT \ln \frac{(q'_E)^{N_E}}{N_E!} - kT \ln \frac{(q'_G)^{N_G}}{N_G!}$$

$$= -kT \ln \frac{(q'_D)^{N_D} (q'_E)^{N_E} (q'_G)^{N_G}}{N_D! N_E! N_G!}$$



在平衡时， A 有极小值。利用Lagrange乘因子法，求出能使 A 有极小值的 N_G^* , N_D^* , N_E^*

$$\frac{N_G^*}{N_D^* N_E^*} = \frac{q_G'}{q_D' q_E'} = K_N \quad q' = q \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

K_N 是用分子数目表示的平衡常数， q 是将零点能分出以后的总配分函数。

如果将平动配分函数中的 V 再分出，则配分函数用 f 表示

$$q' = V \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$



$$\frac{N_G^*}{N_D^* N_E^*} = \frac{f_G}{f_D f_E} \cdot \frac{V}{V \cdot V} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^G - \varepsilon_0^D - \varepsilon_0^E}{kT}\right)$$

$$K_c = \frac{C_G^*}{C_D^* C_E^*} = \frac{f_G}{f_D f_E} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)$$

求出各配分函数 f 值，可得到平衡常数 K_C 值

对于理想气体， $p = CkT$

$$K_p = K_C (kT)^{\sum_B \nu_B} = \frac{f_G}{f_D f_E} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) \cdot (kT)^{\sum_B \nu_B}$$



若气体反应为 $2D + E = G$

不难证明在平衡后有如下关系若气体反应为

$$K_N = \frac{N_G^*}{(N_D^*)^2 N_E^*} = \frac{q_G'}{q_D'^2 \cdot q_E'}$$

$$K_C = \frac{C_G^*}{(C_D^*)^2 C_E^*} = \frac{f_G}{f_D^2 f_E} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_0}{kT}\right)$$

在配分函数中，浓度 C 的单位是： m^{-3}

若单位用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

平衡常数值必须作相应的换算