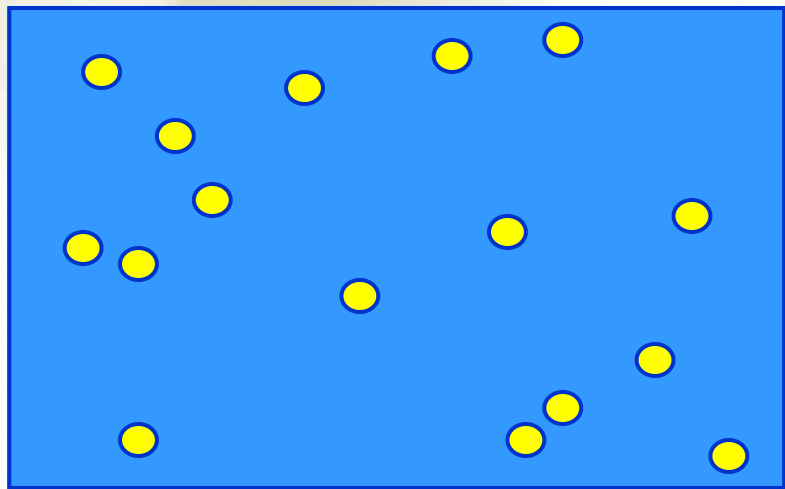
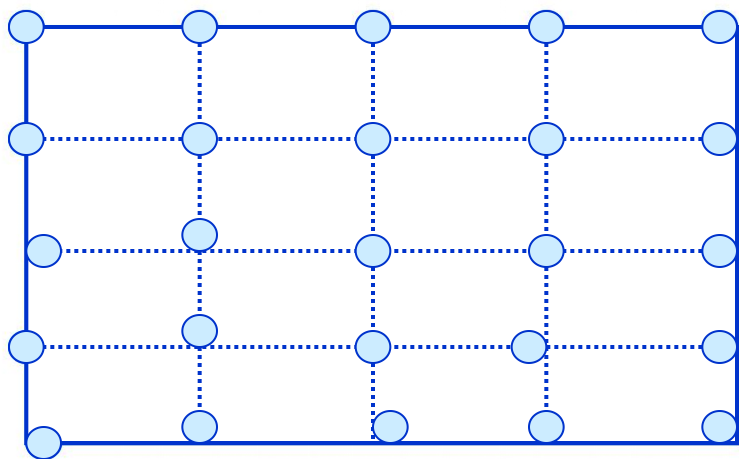


统计系统分类

按运动情况分类：



离域子系统（即全同粒子系统）：其粒子处于混乱运动状态，各粒子没有固定位置，彼此无法分辨。（如气体、液体）



定域子系统（即可辨粒子系统）：其粒子有固定的平衡位置，运动定域化，对不同位置粒子可以编号加以区别。（固体）

按粒子间相互作用情况分：

独立子系统（近独立子系统）：

粒子间相互作用可忽略的系统。如理想气体。

相依子系统：

粒子相互作用不能忽略的系统。如真实气体，液体等。

本章只讨论独立子系统。如独立离域子系统 - 理想气体；独立定域子系统 - 作简谐运动的晶体。

当粒子数目相同时，定域子系统的微观状态数比离域子系统多得多。

§ 9.1 粒子各运动形式的 能级及能级的简并度

*The Energy Levels of different motions of
a particle and the Degeneracy of energy
level*

若粒子的各种运动形式可近似认为彼此独立，则粒子能量等于各独立的运动形式具有的能量之和：

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

t—平动，r—转动，v—振动，e—电子运动，n—核运动

由n个原子组成的分子，其运动总自由度为**3n**。质心在空间平动自由度为**3**，线型分子转动自由度为 **2**，振动自由度为 **3n - 5** ；

非线型多原子分子，转动自由度为**3**，振动自由度为**3n - 3 - 3 = 3n - 6** 。单原子分子不存在转动与振动自由度。

若有几种不同量子态对应于同一能级，该不同量子态的数目，称为该能级的**简并度g**，或称为该能级的**统计权重**。

按量子学说，粒子各运动形式的能量都是量子化的，能级公式描述了各不同能级的能量值。

1. 三维平动子

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3)$$

其中：

m 为分子质量

a 、 b 、 c 为容器边长

h 为Planck常数

n_x 、 n_y 、 n_z 为平动量子数

基态： n_x 、 n_y 、 n_z 均为1时， $g_0=1$

第1激发态：121、112、211， $g_0=3$

第2激发态：122、212、221， $g_0=3$

第3激发态：131、113、311， $g_0=3$

第4激发态：222 $g_0=1$

若为立方箱， $a^2 = b^2 = c^2 = V^{2/3}$

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

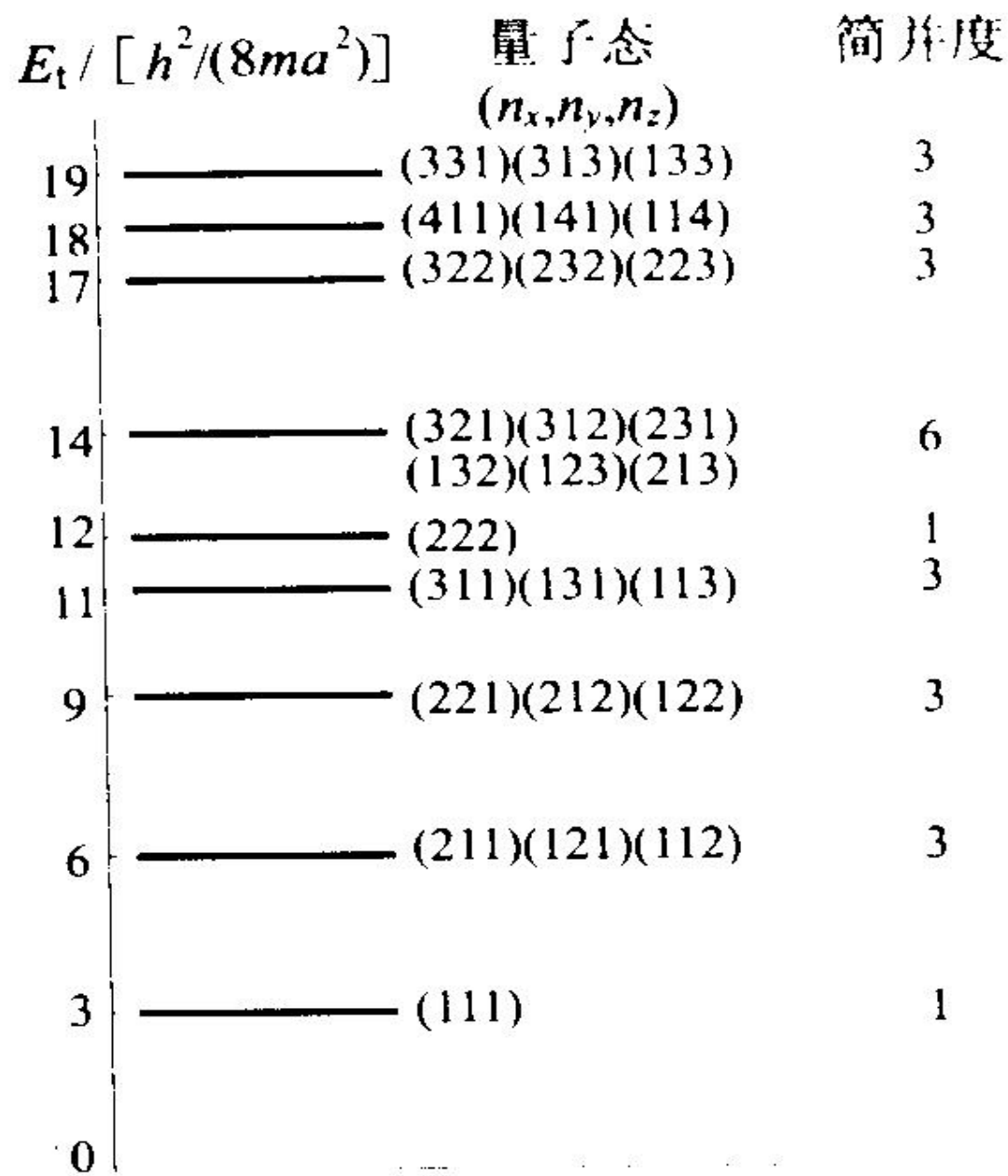


图 9 19 立方势箱中平动粒子的能级

例：在 $300K, 101.325kPa$ 下， $1mol$ 氢气分子于立方容器中，其 $\varepsilon_{t,0}$ 、 $\varepsilon_{t,1}$ 及 $\Delta\varepsilon$ 各为多少？

解： $V = \frac{nRT}{p}$, $m = \frac{M \times 10^{-3}}{L}$, $(n_x, n_y, n_z) \rightarrow (1, 1, 1)$ 代入上式

$$\text{得 } \varepsilon_{t,0} = \frac{h^2}{8mV^{3/2}} \times 3 = 5.811 \times 10^{-40} J$$

$$\varepsilon_{t,1} = \frac{h^2}{8mV^{3/2}} \times 6 = 2\varepsilon_{t,0} = 11.622 \times 10^{-40} J$$

$$\Delta\varepsilon = 5.811 \times 10^{-40} J$$

由以上计算知：平动子相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon$ 非常小，所以平动子很容易受激发而处于各能级。在常温下，平动子的量子化效应不突出，可近似用经典方法处理。

2. 刚性转子的转动能级

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

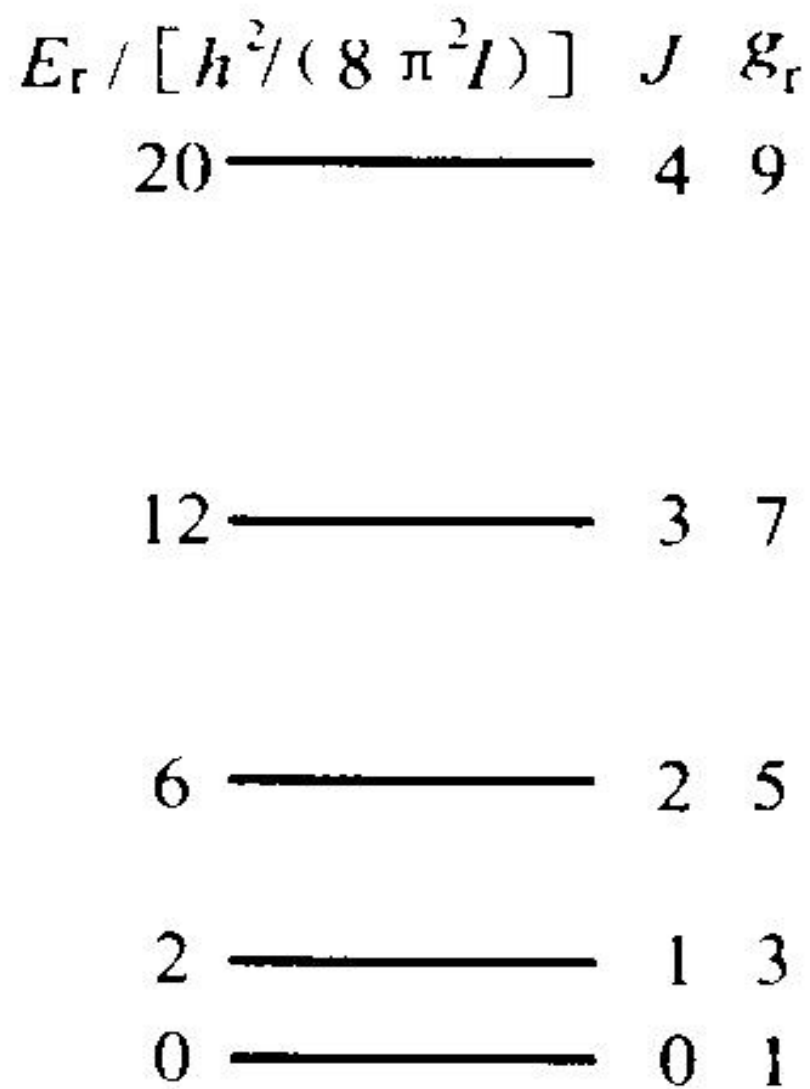
其中， J 为转动量子数，取值 $0, 1, 2, \dots$ 等正整数； I 为转动惯量由光谱数据获得。若双原子分子两个原子质量分别为 m_1, m_2 ，则：

$$I = \mu R^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

当转动量子数为 J 时，简并度 $g_r = 2J + 1$ 。

通常刚性转子的各相邻能级能量差也很小，所以易受激发而处于各能级上，在温度不太低时，量子效应不明显。



$E_r / [h^2 / (8 \pi^2 I)]$	J	g_r
20	4	9
12	3	7
6	2	5
2	1	3
0	0	1

图 9-25 线型刚性转子的能级

3. 一维谐振子的振动能级

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

v 为振动量子数，取值0,1,2,...正整数，

ν 为谐振子振动频率。对任何能级，

简并度 $g_{v,l} = 1$

一维谐振子相邻各能级之 $\Delta\varepsilon_v$ 均为 $h\nu$ ，此值一般较大，量子效应很明显。

4. 电子与原子核

电子运动与核运动能级差一般都很大，粒子的这两种运动一般均处于基态。

§ 9.2 能级分布的微态 数及系统的总微态数

*the Number of microstates in their distribution
among the energy levels and the Total Number
of microstates in the system*

1. 独立子系统的能量分布

平衡系统中, 各宏观状态 V 、 T 、 P 、 U 、 H 、 S 有定值. 因粒子各能级的能量值只与粒子的性质及 V 有关, 所以平衡系统中各能级的能量也完全确定

按能级分布: 说明了平衡系统中 N 个粒子如何分布于各能级上。

能 级	ε_0	ε_1	ε_2		ε_i
能级简并度	g_0	g_1	g_2		g_i
粒子分布数	n_0	n_1	n_2	...	n_i

由于粒子的不停运动并彼此交换能量, 使 N 、 U 、 V 确定的系统并非只有一种能级分布。

按量子态分布（状态分布）：

说明N、U、V确定的系统中，粒子如何分布于各量子态上。

量子态能量

ε_0 ε_1 ε_2 ε_l

粒子分布数

n_0 n_1 n_2 n_i

任何一种能级分布均应服从粒子数及能量守恒关系：

$$N = \sum n_i$$

$$U = \sum n_i \varepsilon_i$$

由于能级的简并，一种能级分布可对应着多种量子态分布。若将量子态分布按能级归并，就得出能级分布。显然当各能级简并度为1时，每种能级分布就对应着一种量子态分布。

例1：由3个一维谐振子组成的系统，分别在**A、B、C**三个定点上振动，总能量 **$9/2h\nu$**

$$N = \sum n_i = 3 \qquad U = \sum n_i \varepsilon_i = \frac{9}{2} h \nu$$

由 $\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu$ 知： $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h \nu$; $\varepsilon_1 = \frac{3}{2} h \nu$; $\varepsilon_2 = \frac{5}{2} h \nu$; $\varepsilon_3 = \frac{7}{2} h \nu$

能级分布	$n_0 \ n_1 \ n_2 \ n_3$	$\sum n_i$	$\sum n_i \varepsilon_i$
I	0 3 0 0	3	$3 \times \frac{3}{2} h \nu = \frac{9}{2} h \nu$
II	2 0 0 1	3	$2 \times \frac{1}{2} h \nu + \frac{7}{2} h \nu = \frac{9}{2} h \nu$
III	1 1 1 0	3	$\frac{1}{2} h \nu = \frac{3}{2} h \nu = \frac{5}{2} h \nu = \frac{9}{2} h \nu$

由上表可知在 **$N=3$ ； $E=9/2h\nu$** 的限制条件下，只有上述三种可能的分布方式。

2. 宏观状态、分布和微观状态的关系

系统的微观状态数由各粒子的量子态来描述，全部粒子的量子态确定后，系统的微观状态就可确定。

一种能级分布有着一定的微观状态数，全部能级分布的微观状态数之和即为系统的总微观状态数。

在上例中，若三个谐振子是可区分的，一种能级分布可对应几种微观状态。

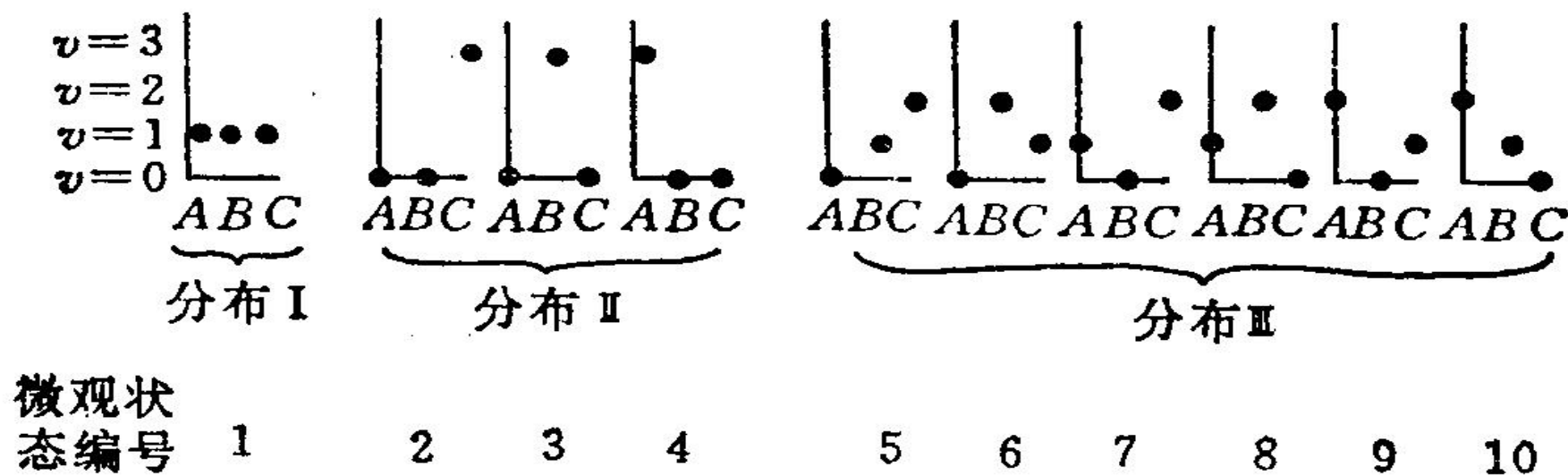


图 8.2.1 $N=3$ 、 $U=\frac{9}{2}h\nu$ 的一维谐振子于 A、B、C 定点

上振动的系统各种分布的微观态

3. 定域子系统能级分布微态数的计算

(1) N 个可分辨粒子分布在 N 个不同能级上，各能级简并度均为1，任何能级分布数 n_i 也为1，则： $W_D = N!$ ：

(2) N 个可分辨粒子，分布在各能级上粒子数为 $n_1, n_2, \dots, n_i$ ，各能级简并度仍为1，由于同一能级上 n_i 个粒子排列时，没有产生新的微观态，即 $n_i!$ 个排列只对应系统的同一微观态。因此，该分布的

$$W_D = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

例2.a、b、c、d四个字母，每两个一组，不计次序，其组合方式为：

$$\frac{4!}{2!2!} = \frac{24}{4} = 6$$

即：ab、ac、ad、
bc、bd、cd

对于例 1应用以上公式可得:

$$W_1 = \frac{3!}{0! \times 3! \times 0! \times 0!} = 1$$

$$W_2 = \frac{3!}{2! \times 0! \times 0! \times 1!} = 3$$

$$W_3 = \frac{3!}{1! \times 1! \times 1! \times 0!} = 6$$

$$\Omega = \sum W = 1 + 3 + 6 = 10$$

(3)若各能级简并度为 $g_1, g_2, g_3 \dots$,而在各能级上分布数为 $n_1, n_2, n_3 \dots$,则对以上每一种分布方式,能级 i 上 n_i 个粒子,每个都有 g_i 个量子态可供选择,所以 n 个粒子有 $g_i^{n_i}$ 种微观状态。总的微观状态数为:

$$W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (9.2.1)$$

4. 离域子系统能级分布微态数的计算

(1) 设任一能级 ε_i 为非简并的，由于粒子不可分辨，在任一能级上 n_i 个粒子的分布只有一种，所以对每一种能级分布， $W_D = 1$ 。

(2) 若能级 ε_i 为简并的，简并度 g_i ， n_i 个粒子在该能级 g_i 个不同量子态上分布方式，就象 n_i 个相同的球分在 g_i 个盒子中一样，这就是 n_i 个球与隔开它们的 $(g_i - 1)$ 个盒子壁的排列问题，其方式数为：

$$W_D = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (9.2.2a)$$

$$W_D = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (9.2.2a)$$

若能级 i 上粒子数 $n_i \ll g_i$ ，以上公式可简化为：

$$W_D = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2) \cdots (n_i + g_i - n_i)(g_i - 1)(g_i - 2) \cdots}{n_i! (g_i - 1)(g_i - 2) \cdots}$$

$$W_D \approx \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

5. 系统的总微态数

系统总微态数 Ω ，为各种可能的分布方式具有的微态数之和

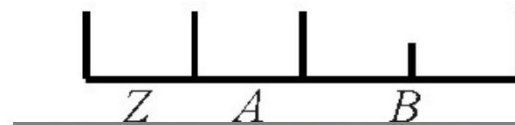
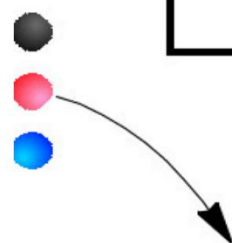
$$\Omega = \sum_D W_D \quad (9.2.3)$$

例2： 掷球游戏。三个小球投入后总共得4分，可有
以下不同的投法。

小球间无作用力，可
分辨，即类比于独立定域
子系统的分子。

当球落入Z、A、B中
时分别给予0、1、2分。

Z、A、B类比于三个
能级，小格相当于量子态，
Z、A的简并度为1，B的
简并度为2。



Z(0)A(2)B(1)				Z(1)A(0)B(2)			
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●
	●	●	●	●		●	●

对于三个小球共得
4分的宏观状态，包含着两种分布，18个微观状态。