

## § 9. 7 系统的摩尔定容热容与 配分函数的关系

*The Relation of the Molar heat capacity  
and partition function*

# 1. 定容摩尔热容与配分函数的关系:

$$\therefore C_{V,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v \quad U = \frac{N}{q} kT^2 \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v$$

每摩尔物质粒子数  $N$  为  $L$

$$\therefore C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right]_v$$

因为:

$$q = q^0 e^{-\varepsilon_0/kT}$$

而且  $\varepsilon_0$  与温度无关, 为常量。

$$\therefore \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln q^0 - \frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \right)_v = \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v + \frac{\varepsilon_0}{kT^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v + L\varepsilon_0 \right]_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v \right]_v$$

$C_{v,m}$  不受零点选择的影响

将  $q$  的析因子性质代入上式得:

$$C_{V,m} = C_{V,t} + C_{V,r} + C_{V,v}$$

## 2. $C_{V,t}$ , $C_{V,r}$ , $C_{V,v}$ 的计算

平动

$$U_t^0 = \frac{3}{2} RT$$

$$C_{V,t} = \left( \frac{\partial U_t^0}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

转动

$$U_r^0 = RT$$

$$C_{V,r} = \left( \frac{\partial U_r^0}{\partial T} \right)_V = R$$

此式仅适用于双原子分子等线性分子，而且是在转动量子化效应不明显时(转动能级充分开放)。

$T \downarrow$ ，量子化效应逐渐突出，极端情况为全部粒子处于基态

$$q_r^0 = q_r = g_{r,0} e^{\frac{\varepsilon_{r,0}}{kT}} = 1$$

$$C_{V,r} = 0$$

# 振动

$$\text{将 } q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} \quad (9.5.22)$$

代入 (9.7.2):

$$C_{V,v} = \frac{d}{dT} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v^0}{\partial T} \right)_V \right]$$

得:

$$C_{V,v} = R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \quad (9.7.6)$$

该式表明,  $C_{V,v}$  是温度的函数。

在温度较低时:  $\Theta_v \gg T$ ,  $(e^{\Theta_v/T} - 1) \approx e^{\Theta_v/T}$

$$C_{V,v} = R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \approx \frac{R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2}{e^{\Theta_v/T}} \approx 0 \quad \therefore C_{V,v} = 0。$$

温度较高时:  $T \gg \Theta_v$ ,  $e^{\Theta_v/T} \approx 1 + \frac{\Theta_v}{T}$

$$C_{V,v} = R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \approx \frac{R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{\Theta_v/T}}{\left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2} \approx R e^{\Theta_v/T} \approx R$$

$$\therefore C_{V,v} = R$$

综上所述:

单原子分子(没有振动与转动):  $C_{V,m} = 3R/2$

双原子分子  $\begin{cases} \text{低温下, 振动能级未开放时: } C_{V,m} = 5R/2 \\ \text{高温下, 振动能级充分开放时: } C_{V,m} = 7R/2 \end{cases}$

与实验值相符

# § 9.8 系统的熵与配分函数 数的关系

*The Relation of entropy and partition  
function*

# 1. 玻尔兹曼熵定理

$$S = S(N, U, V)$$

$$\Omega = \Omega(N, U, V)$$



$$S = f(\Omega)$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

$$S = f(\Omega)$$

$$S_1 = f(\Omega_1)$$

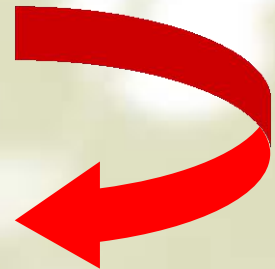
$$S_2 = f(\Omega_2)$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$f(\Omega_1 \times \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

$$S \propto \ln \Omega$$

$$S = k \ln \Omega$$





## 2. 摘取最大项原理

$$S = k \ln W_B$$

仍用 § 9.3 中  $N$  个粒子分布于同一能级的 A、B 两量子态上的例子来说明。前已证明，

最概然分布的微态数

$$W_B = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot 2^N$$

总微态数

$$\Omega = 2^N$$

$$P_B = \frac{W_B}{\Omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} = \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} \approx 8 \times 10^{-13}$$

但

$$\begin{aligned} \ln W_B &= \ln \Omega + \ln \frac{W_B}{\Omega} = \ln 2^N + \ln \frac{\sqrt{2/\pi N} \cdot 2^N}{2^N} \\ &= 0.693 \times 10^{24} - 27.83 = \ln \Omega \end{aligned}$$

当粒子数  $N$  趋于无穷大时，最概然分布数学几率  $P_B = W_B / \Omega$  变得很小，但  $\ln W_B / \ln \Omega \rightarrow 1$ 。

因为  $N$  很大的情况下， $\Omega$  难于计算，所以可用  $W_B$  代替。



### 3.熵的统计意义

#### (1)玻尔兹曼熵定理

$$S = k \ln \Omega$$



$$\Omega \uparrow S \uparrow$$

$$T \uparrow \Omega \uparrow$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V \uparrow \Omega \uparrow$$

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

#### (2)热力学第三定律

$$0K、\text{完美晶体}, \Omega = 1, S = k \ln \Omega = 0$$

对非完美晶体

如NO (NONONONO 及NOONNOON 不同排列方式)

$$\Omega > 1, S > 0$$

### (3) 熵增原理

理想气体恒T恒p混合

$$\Delta S = -(n_A R \ln y_A + n_B R \ln y_B)$$

$$= -\left( N_A k \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B k \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right)$$

增加的微态数为:  $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$

$$\Delta S = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

$$= -\left( N_A k \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B k \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right)$$

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

## 4. 熵与配分函数的关系

$$S = k \ln \Omega \approx k \ln W_B$$

离域子系统

$$W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

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

$$n_i = \frac{N g_i e^{-\varepsilon_i / (kT)}}{q}$$

$$\ln W_B = \sum_i (n_i \ln g_i - \ln n_i!)$$

$$= \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i)$$

$$= \sum_i \left[ n_i \ln g_i - n_i \ln \left( \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \right) + n_i \right]$$

$$= \sum_i \left( n_i \ln \frac{q}{N} + \frac{n_i \varepsilon_i}{kT} + n_i \right)$$

$$= \ln \frac{q}{N} \sum_i n_i + \frac{1}{kT} \sum_i n_i \varepsilon_i + \sum_i n_i$$

$$= N \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{kT} + N$$

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

## 定域子系统

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\begin{aligned}\ln W_B &= \ln N! + \left( N \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{kT} + N \right) \\ &= N \ln N - N + N \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{kT} + N \\ &= N \ln q + \frac{U}{kT}\end{aligned}$$

$$S = k \ln W_B = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

## 离域子系统

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

将  $q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} q^0$  代入

$$\text{得: } S = Nk \ln \frac{q^0 e^{-\varepsilon_0/kT}}{N} + \frac{U^0}{T} + \frac{U_0}{T} + Nk$$

$$= Nk \ln \frac{q^0}{N} - \frac{\varepsilon_0 Nk}{kT} + \frac{U^0}{T} + \frac{U_0}{T} + Nk$$

$$= Nk \ln \frac{q^0}{N} + \frac{U^0}{T} + Nk$$

对比上式可知，系统的熵与能量零点选择无关。

## 同理 定域子系统

$$S = Nk \ln q^0 + \frac{U^0}{T}$$

系统的熵是粒子各种独立运动形式对熵的贡献之和，即：

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n \quad (9.8.6)$$

对离域子，式中各独立运动形式的熵为：

$$S_t = Nk \ln \left( \frac{q_t^0}{N} \right) + \frac{U_t^0}{T} + Nk$$

$$S_r = Nk \ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T}$$

$$S_v = Nk \ln q_v^0 + \frac{U_v^0}{T}$$

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

将 $Nk$ 项落在 $S_t$ 上，是为保证在单原子分子时， $S_t$ 与 $S$ 相符。

对定域子:

$$S = Nk \ln q^0 + \frac{U^0}{T}$$

$$S_t = Nk \ln q_t^0 + \frac{U_t^0}{T}$$

$$S_r = Nk \ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T}$$

$$S_v = Nk \ln q_v^0 + \frac{U_v^0}{T}$$



## 5. 统计熵的计算

因为人们对核自旋及核内更深层次的微粒运动认识还很不充分，所以统计的方法仍然算不出熵的绝对值。

但基于常温下电子运动及核运动确实处于基态这样一个事实，可认为一般物理化学过程中电子运动及核运动对熵的贡献保持不变， $\Delta S$ 只是由于 $S_t$ ， $S_r$ ， $S_v$ 变化而产生的。

通常，将由统计热力学方法计算出 $S_t$ ， $S_r$ ， $S_v$ 之和称为**统计熵**。因为计算它时要用到光谱数据，故又称**光谱熵**。而热力学中以第三定律为基础，由量热实验测得热数据求出的规定熵被称作**量热熵**。

## (1) $S_t$ 的计算

对离域子，因为：

$$q_t^0 = q_t = \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$U_t^0 = \frac{3}{2} N k T$$

$$S_t = N k \ln \left( \frac{q_t^0}{N} \right) + \frac{U_t^0}{T} + N k$$

$$S_t = N k \ln \left[ \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} N k \quad (9.8.9)$$

## (2) $S_r$ 的计算

对离域子

$$q_r^0 = q_r = \frac{T}{\Theta_r \sigma} \quad \text{及} \quad U_r^0 = NkT$$

$$S_r = Nk \ln \left( \frac{T}{\Theta_r \sigma} \right) + Nk \quad (9.8.11)$$

## (3) $S_v$ 的计算

对离域子

$$q_v^0 = (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1} \quad \text{及} \quad U_v^0 = \frac{Nk \Theta_v}{e^{\Theta_v/T} - 1}$$

$$S_v = -Nk \ln(1 - e^{-\Theta_v/T}) + Nk \frac{\Theta_v}{T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-1} \quad (9.8.13)$$

# 内容小结

## 1. 热力学能与配分函数之间的关系

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$\therefore U^0 = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_V$$

$$U = U^0 + U_0$$

单原子分子

$$U_m = U_{m,t}^0 + U_{0,m,t} = \frac{3}{2}RT + U_{0,m}$$

双原子分子

若振动能级未开放

$$U_m = \left( \frac{3}{2} + 1 \right) RT + U_{0,m} = \frac{5}{2}RT + U_{0,m}$$

若振动能级充分开放

$$U_m = \frac{7}{2}RT + U_{0,m} \quad (U_{v,m}^0 = RT)$$

## 2. 系统的摩尔定容热容与配分函数的关系

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right]_V$$

$C_{V,m}$  不受零点选择的影响

单原子分子(没有振动与转动)：  $C_{V,m} = 3R/2$

双原子分子，低温下，振动能级未开放时：  $C_{V,m} = 5R/2$

## 3. 系统的熵与配分函数的关系

(1) 玻尔兹曼熵定理

$$S = k \ln \Omega$$

(2) 摘取最大项原理

$$S = k \ln W_B$$