

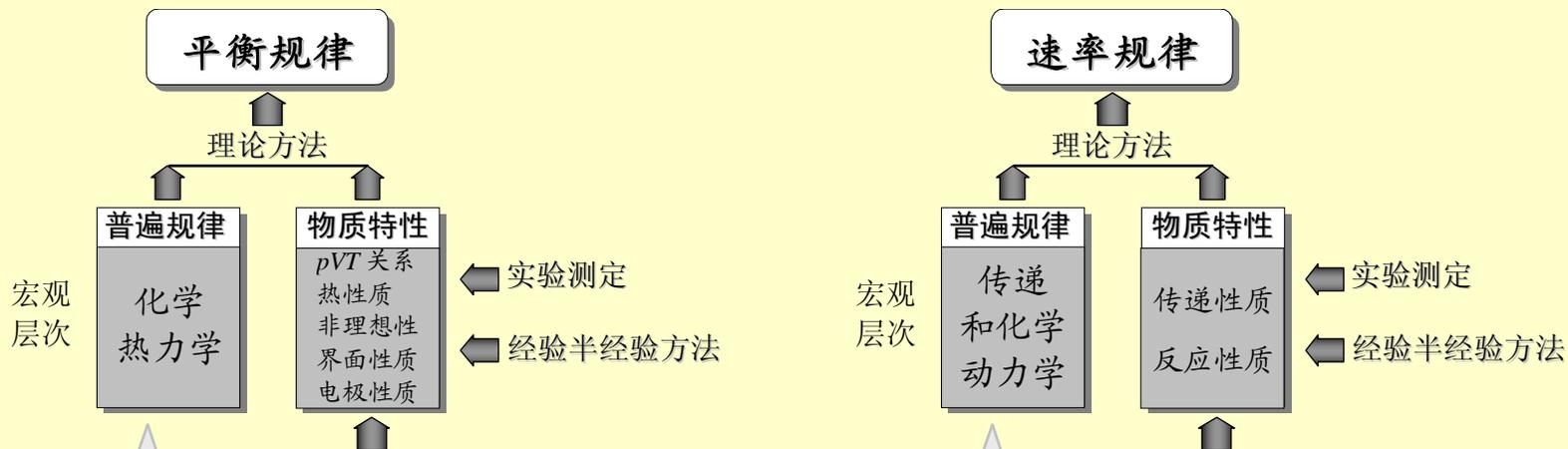
# 第十二章

# 独立子系统的统计热力学

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 12.1 引言

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版



微观到宏观层

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

实验方法

微观层

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p / T$$

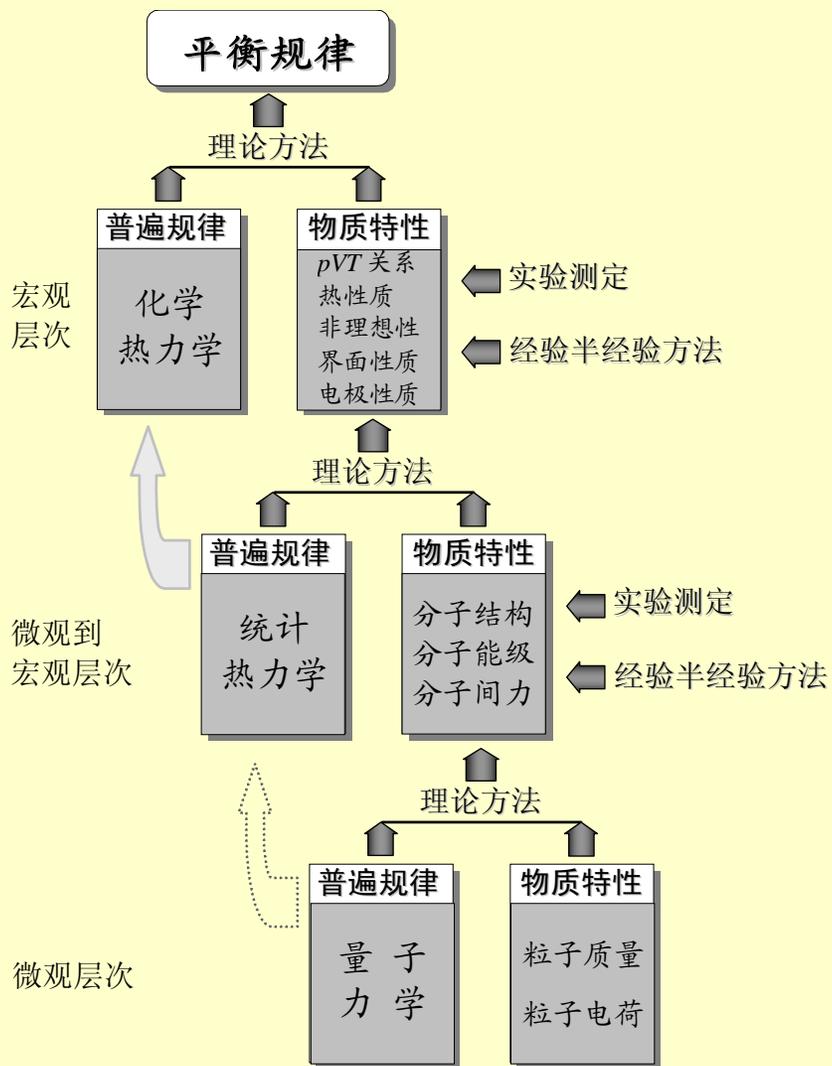


图 0-1 研究平衡规律的框架

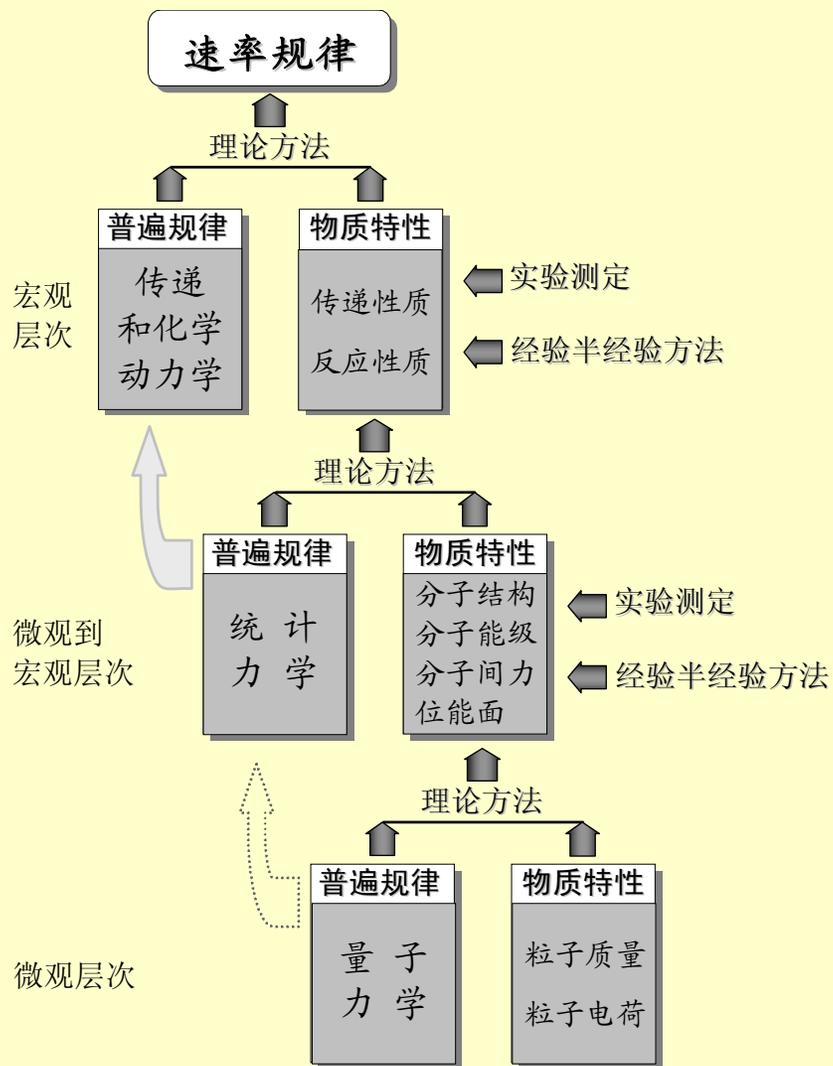


图 0-2 研究速率规律的框架

大量微观粒子构成的宏观系统



宏观性质  
→ 宏观性质



微观结构和运动  
→ 宏观性质

- ◆ 宏观现象是微观运动的结果
- ◆ 宏观现象与微观现象有差别
- ◆ 宏观性质可由相应微观性质统计平均得出

**实验基础**



**若干基本假定**



**普遍规律**



**应用**

**基本方法**

**物质特性**

## 系统分类

**独立子系统：**各粒子间除可以产生弹性碰撞外，没有任何相互作用

**相倚子系统：**各粒子间存在相互作用

**离域子系统：**各粒子可在整个空间运动

**定域子系统：**各粒子只能在固定位置附近的小范围内运动。

按统计热力学的系统分类，请问：

- 理想气体属于：独立离域子系统
- 实际气体属于：相倚离域子系统
- 理想溶液属于：相倚离域子系统
- 晶体属于：定域子系统

## 12.2 微观状态的描述

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

## 分子运动形式分类

**微观状态**——宏观系统中所有分子或粒子在某瞬间所处的运动状态的总和

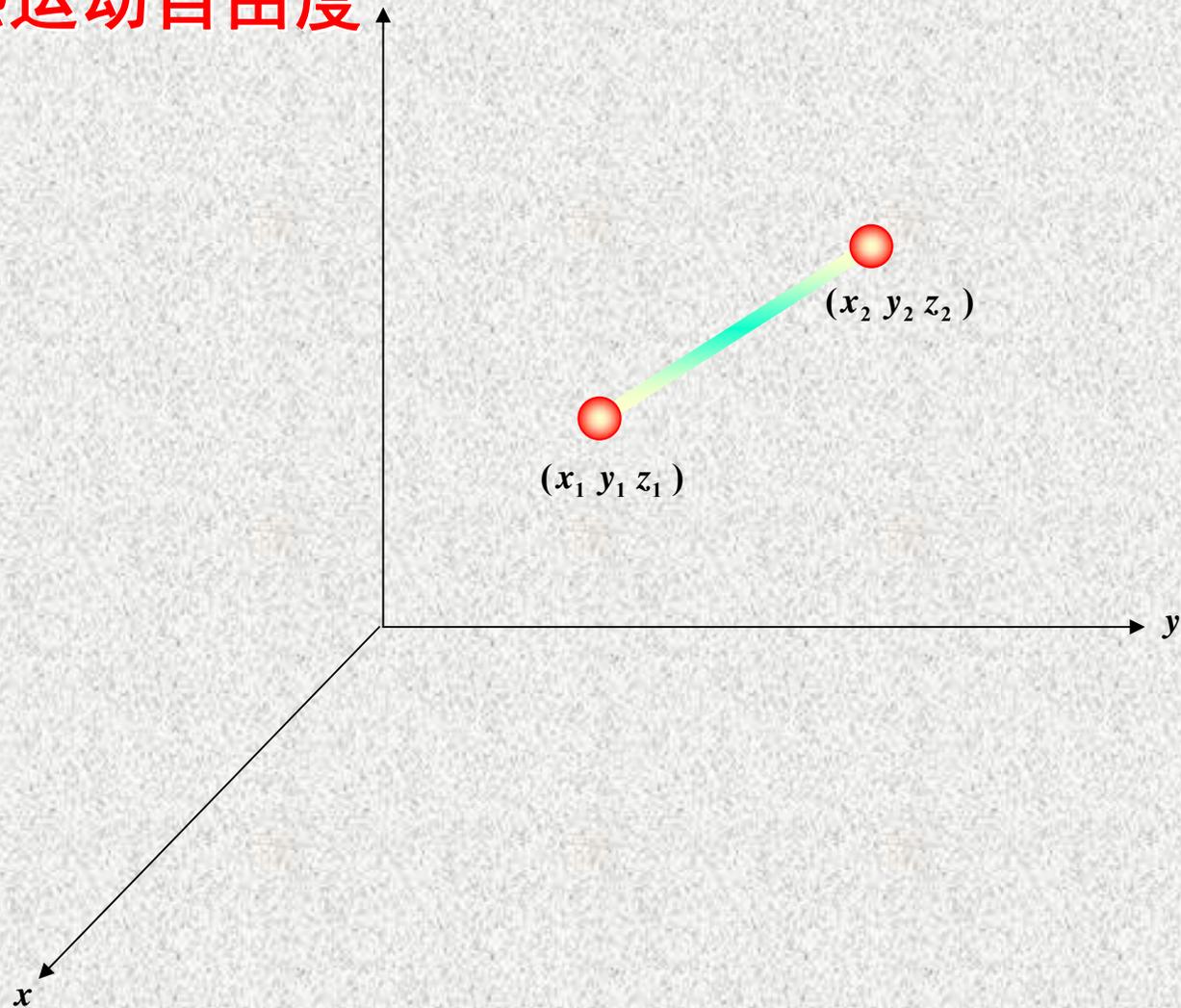
**外部运动**——分子作为整体的平动

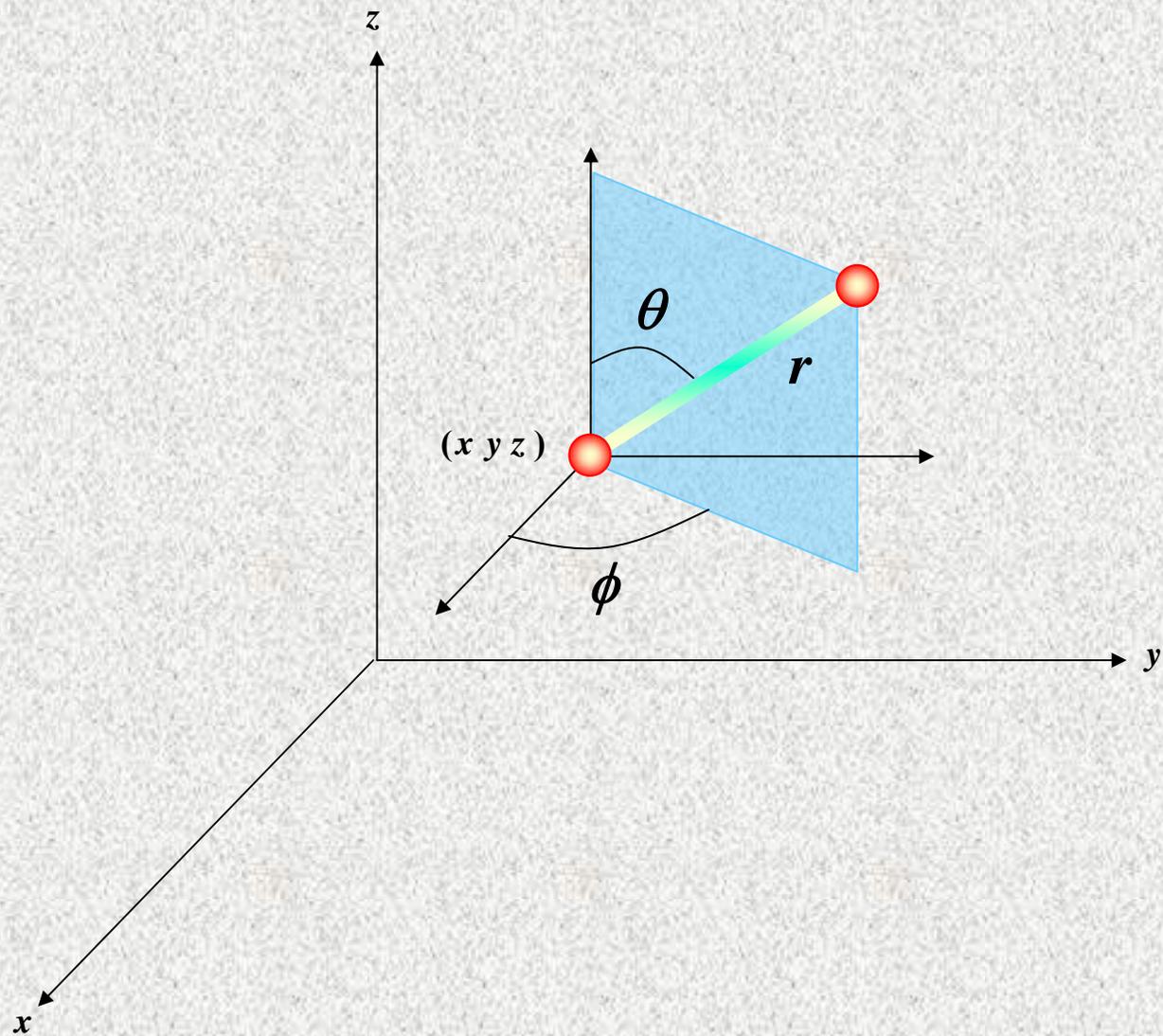
**内部运动**——构成分子的各粒子间的相对运动

**热运动**——能量在各分子上的分配（或分布）随温度而异

**非热运动**——能量在各分子上的分配（或分布）不随温度而变

# 分子热运动自由度 $z$





## 分子热运动自由度

### 双原子分子

3个平动

2个转动

1个振动

### 多原子分子

3个平动

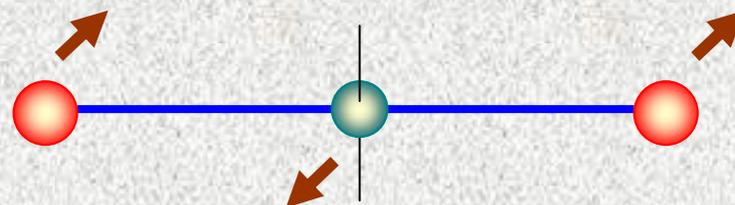
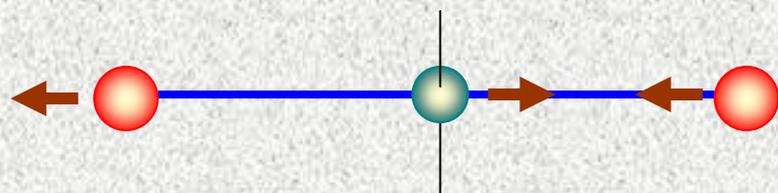
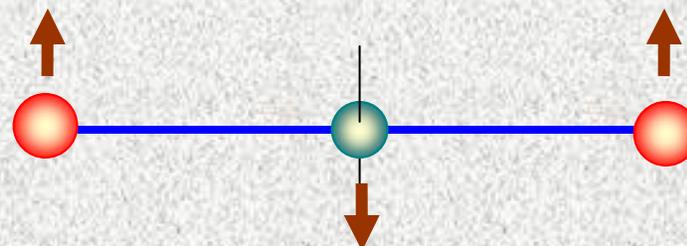
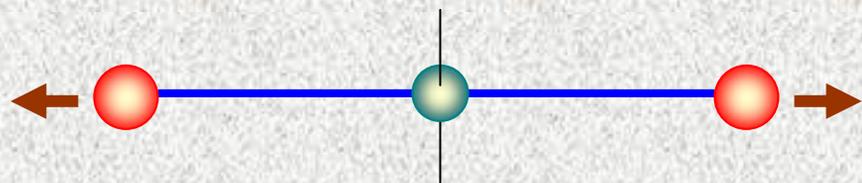
3(2)个转动

$3n-6(3n-5)$ 个振动

## 分子简化模型

分子热运动 = (1个)三维平动子 +  
(2-3个)刚体转子 +  
( $3n-5(6)$ 个)简谐振子

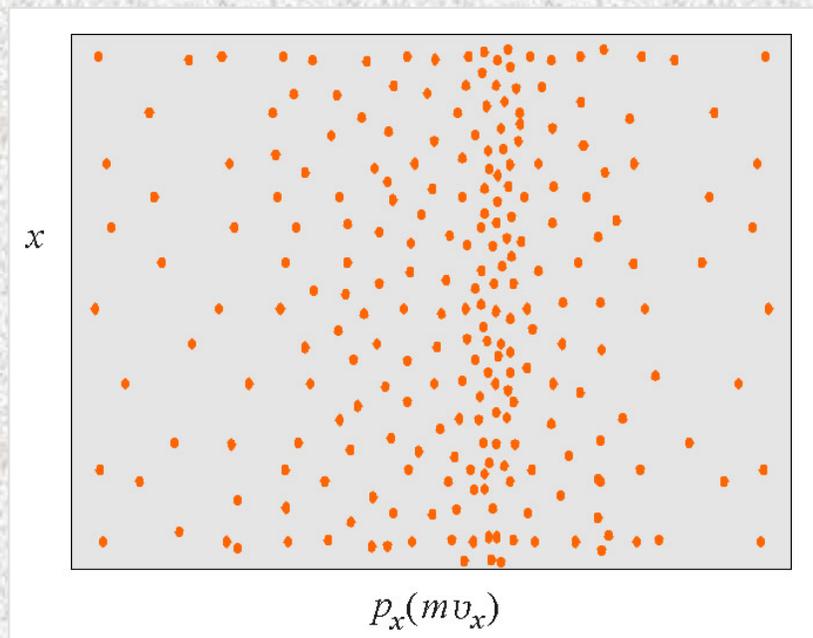
例：CO<sub>2</sub>的振动自由度 = 9 - 3 - 2 = 4



# 微观状态的经典力学描述

## 子相空间

- ◆  $2r$  维空间
- ◆ 空间任一点代表一个分子的状态
- ◆ 任一时刻所有分子在空间都有确定的位置，代表一个微观状态



## 相空间

- ◆  $2rN$  维空间
- ◆ 空间任一点代表系统的一个微观状态

## 微观状态的量子力学描述

- 微观粒子的运动实际上是量子化的；
- 系统的微观状态是一种量子态，应该由系统的波函数来描述。

系统的量子态==组成系统的所有分子的量子态  
的总和

系统的波函数==组成系统的所有分子的波函数  
的乘积

**能级**——量子态（运动状态）具有的能量

平动量子态——平动能级

转动量子态——转动能级

振动量子态——振动能级

电子量子态、核量子态.....

**简并度**——当有两个以上的量子态的能量相同时，该能级为简并的能级，它所包含的量子态数称为**简并度**

## 分子简化模型

分子热运动 = (1个)三维平动子 +  
(2-3个)刚体转子 +  
( $3n-5(6)$ 个)简谐振子

分子热运动能量 =

平动子能量+刚体转子能量+简谐振子能量

# 分子热运动能级

平动能级

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right)$$

转动能级

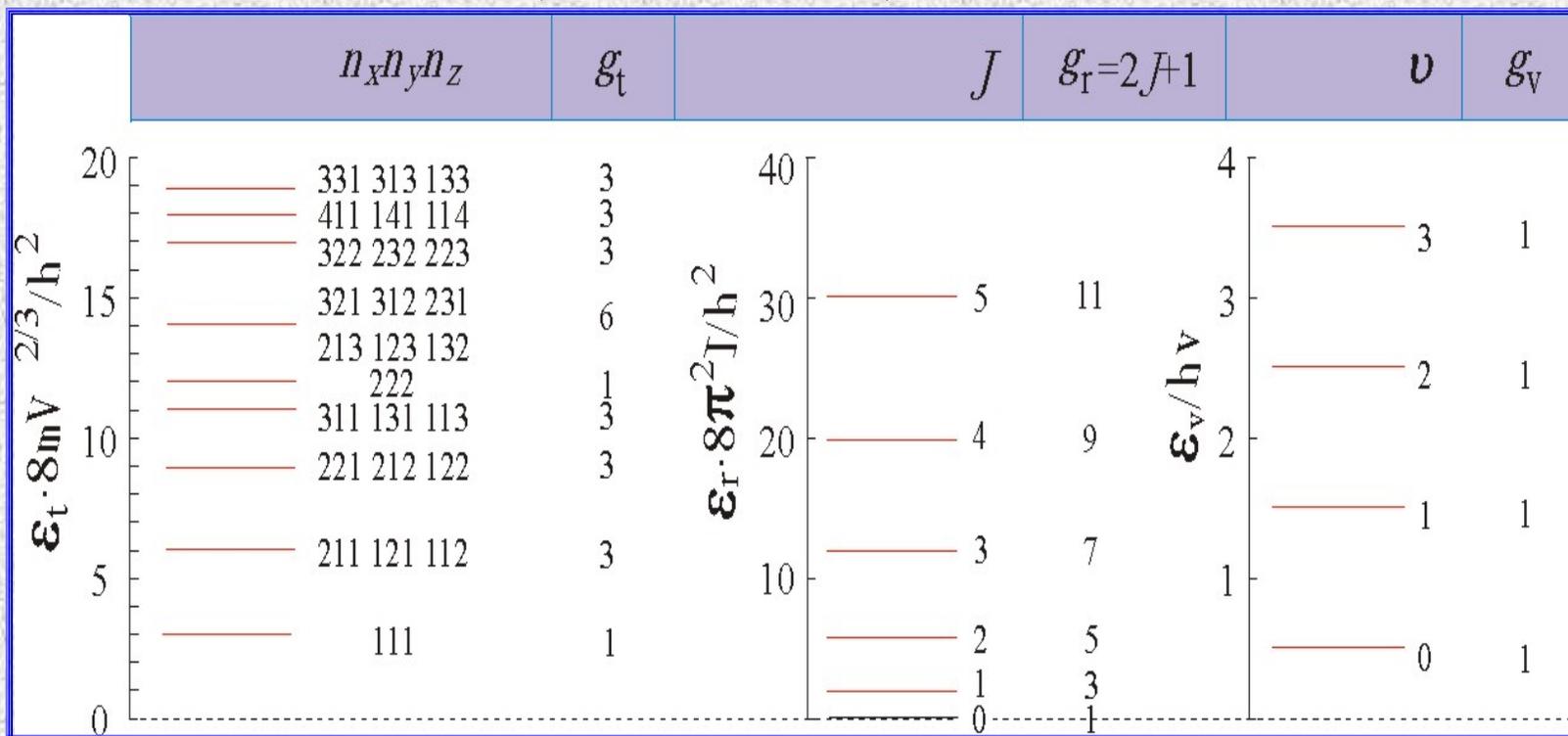
$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

振动能级

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

# 分子热运动能级

平动能级  $\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right)$   $\epsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

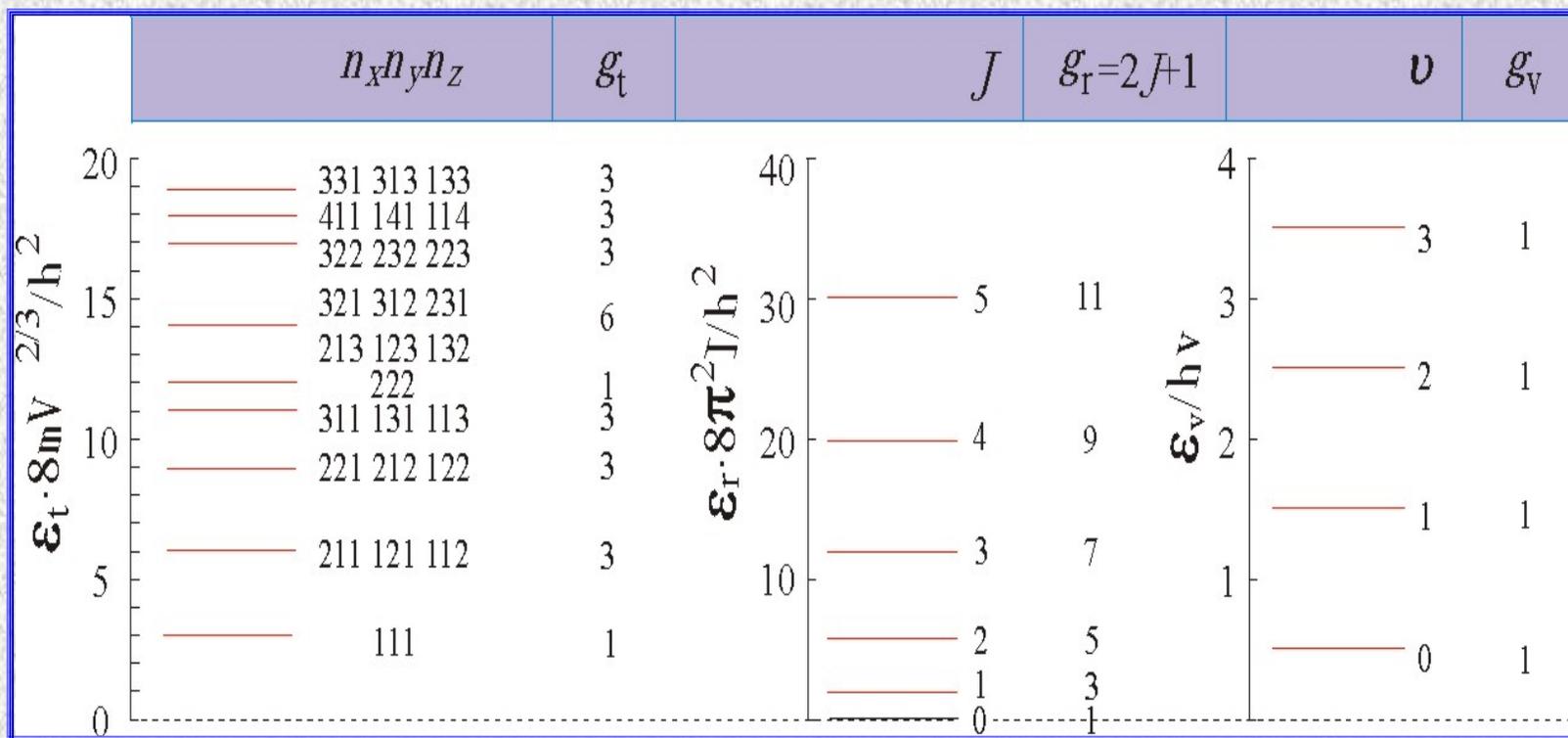


平动、转动、振动能级

# 分子热运动能级

## 转动能级

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

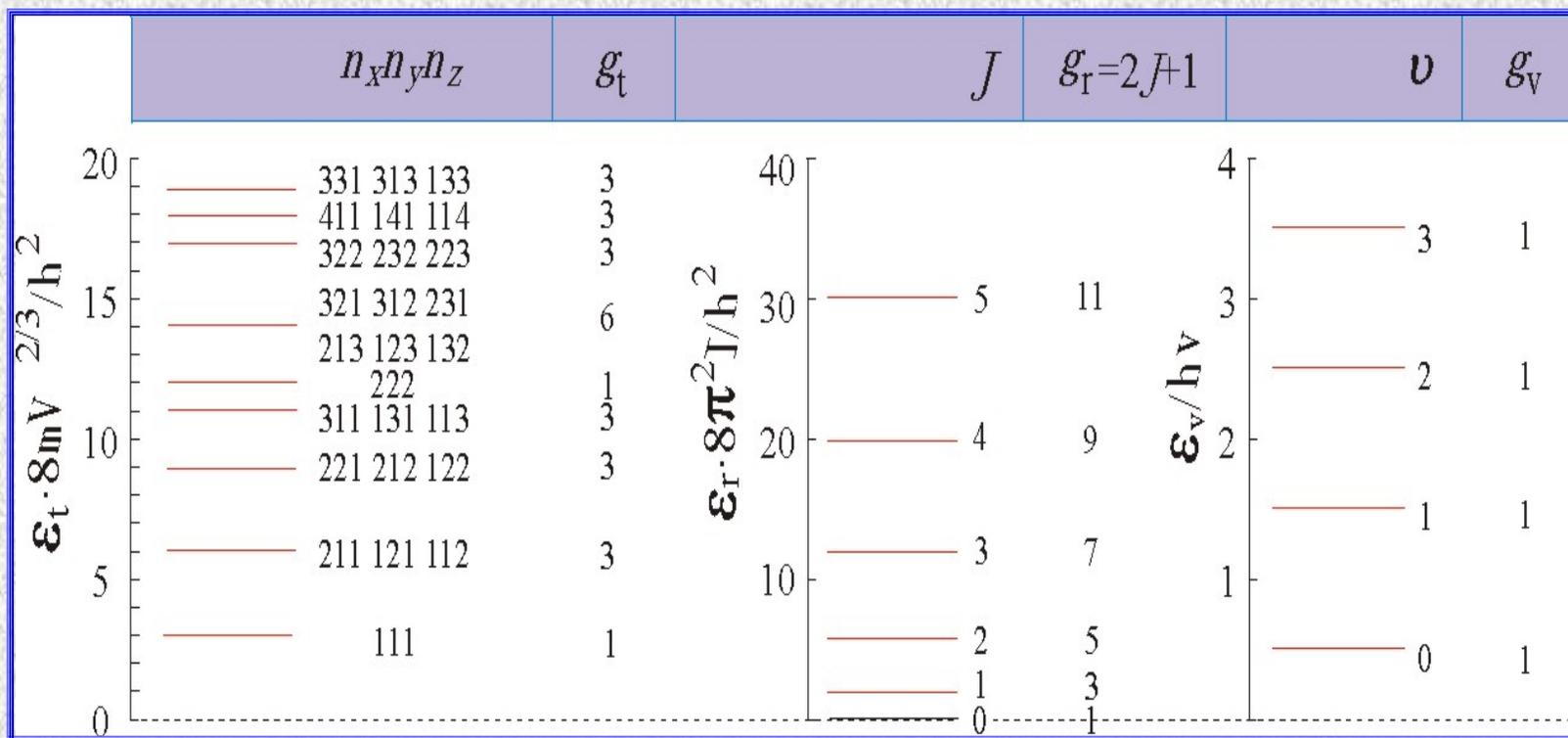


平动、转动、振动能级

# 分子热运动能级

## 振动能级

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



平动、转动、振动能级

## 分子运动能级

- 平动能级

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right)$$

- 转动能级

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

- 振动能级

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

- 分子能级

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

$$g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n = g_t \cdot g_r \cdot g_e \cdot g_n$$

## 12.3

# 统计力学的基本假定

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

1. 一定的宏观状态对应着巨大数目的微观状态，它们各按一定的概率出现。
2. 宏观力学量是各微观状态相应微观量的统计平均值。

### 力学量和非力学量

$$B = \langle B \rangle = \sum_i B_i P_i$$

3. 孤立系统中每一个微观状态出现的概率相等（等概率假设）。

$N, E, V$  一定，每一个微观状态出现的概率为  $1/\Omega$

# 12.4 最概然分布

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 1. 独立子系统的能量分布

能量分布：微观粒子在各个能级上的不同分配方式

能级	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	...	$\varepsilon_j$	...
某一时刻	$N_0$	$N_1$	$N_2$	...	$N_j$	...
另一时刻	$N'_0$	$N'_1$	$N'_2$	...	$N'_j$	...

## 按能级分布

$(N, E, V)$

能级	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	...	$\varepsilon_j$	...
能级简并度	$g_0$	$g_1$	$g_2$	...	$g_j$	...
粒子分布数	$N_0$	$N_1$	$N_2$	...	$N_j$	...

## 按量子态分布

量子态能量	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	...	$\varepsilon_l$	...
粒子分布数	$N_0$	$N_1$	$N_2$	...	$N_l$	...

$$\sum_j N_j = \sum_l N_l = N$$

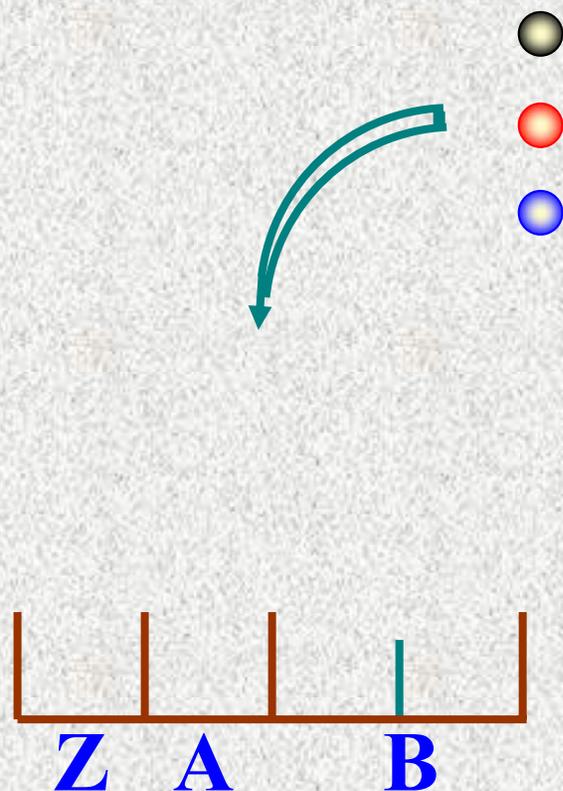
$$\sum_j N_j \varepsilon_j = \sum_l N_l \varepsilon_l = E$$

## 2. 宏观状态、分布和微观状态的关系

**问题：** 设由3个可以互相辨别的粒子组成的一个系统。系统的粒子有三个能级，能量分别为0，1，2单位，简并度分别为1，1，2。若系统的总能量为4单位，问对应于这一宏观状态，有多少种可能的分布和微观状态？

## 2.宏观状态、分布和微观状态的关系

**游戏：**设有  $a$ 、 $b$ 、 $c$  3 个小球，随机掷入 Z、A、B 3 个紧挨着的小盒中，B 盒中又分两个小格，球落入后分别记 0、1、2 分。问 3 个小球在 3 个盒子中有几种分配方式？若要求得分数为 4 分，又有多少种分配方式？若考虑 B 中的小格，又有多少种分配方式？



## 2. 宏观状态、分布和微观状态的关系

类比：3个小球 → 微观粒子

盒子分数 → 能级

盒中小格 → 简并态

分配方式 → 分布

按盒子(分数)分配 → 按能级分布

按格子分配 → 按量子态分布

一种按格子分配 → 一个微观状态

最终得分要求 → 确定的宏观状态

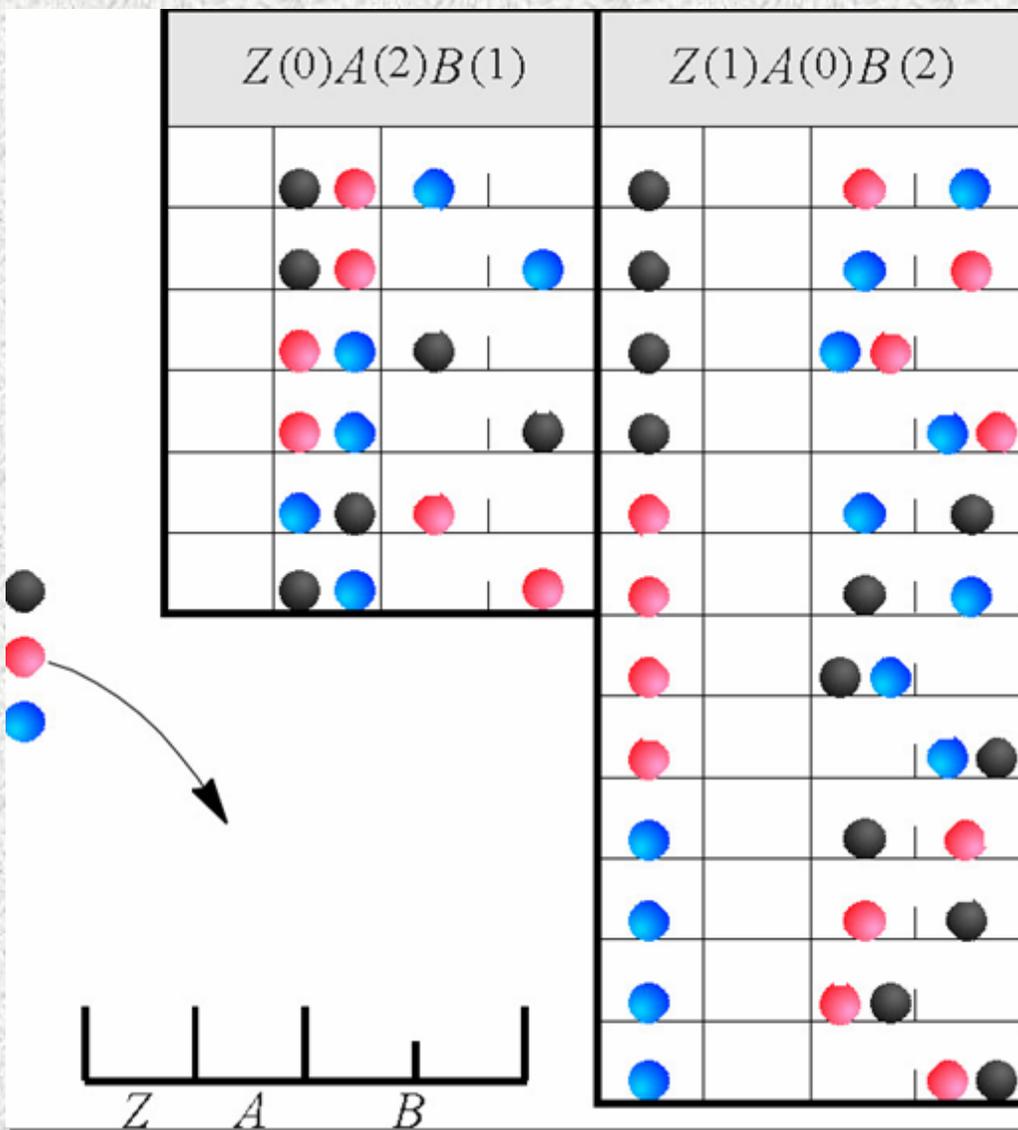
## 掷球结果（可能的分布）：

按盒子分布数 = 10（能级分布）

按格子分布数 = 64（按量子态分布）

= 微观状态数

可能得分分布 = 7（宏观状态）



## 掷球结果（要求得分=4分）：

按盒子分布数 = 2（能级分布）

按格子分布数 = 18（按量子态分布）  
= 微观状态数

$$Z(1)A(0)B(2): \quad C_3^1 \cdot C_2^2 \cdot 2^2 = \frac{3!}{1! \cdot 2!} \cdot \frac{2!}{2! \cdot 0!} \cdot 2^2 = 12$$

$$Z(0)A(2)B(1): \quad C_3^2 \cdot C_1^1 \cdot 2^1 = \frac{3!}{2! \cdot 1!} \cdot \frac{1!}{1! \cdot 0!} \cdot 2^1 = 6$$

## 讨论:

- ◆ 一种确定的分布，对应着一确定的宏观状态；
- ◆ 一确定的宏观状态，可以有不同的分布；
- ◆ 同一种分布，可以包含一定数量的量子态分布（微观状态）；
- ◆ 对应一定的宏观状态，微观状态数一定。

### 3. 热力学概率 $\Omega$ ( $\omega$ )

对应一定宏观状态（或分布）可能出现的微观状态总数

$$\Omega = \sum_{x(N, E, V)} \omega_x$$

$$Z(1)A(0)B(2): \quad \omega = 12$$

$$Z(0)A(2)B(1): \quad \omega = 6$$

$$\Omega = \sum \omega = 18$$

## 推广 ( $N, E, V$ 一定)

能级	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	...	$\varepsilon_j$	...
能级简并度	$g_0$	$g_1$	$g_2$	...	$g_j$	...
粒子分布数	$N_0$	$N_1$	$N_2$	...	$N_j$	...

$$\begin{aligned}\omega &= C_N^{N_0} C_{N-N_0}^{N_1} C_{N-N_0-N_1}^{N_2} \cdots C_{N_m}^{N_m} g_0^{N_0} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \cdots g_m^{N_m} \\ &= \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \cdots N_m!} g_0^{N_0} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \cdots g_m^{N_m} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}\end{aligned}$$

$$\Omega = \sum_{x(N, E, V)} \omega_x = N! \sum_{x(N, E, V)} \left( \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)_x$$

## 讨论:

- ◆ 按等概率假定，在 $N$ 、 $E$ 、 $V$ 一定的系统中，每一个微观状态出现的概率相等；
- ◆ 由于每种分布包含的微观状态数不同，所以每种分布出现的概率不同；

$$P_x = \omega_x / \Omega$$

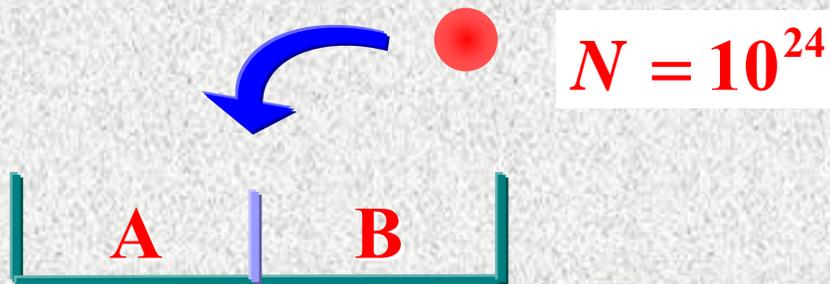
- ◆ 热力学概率  $\neq$  数学概率。

$$Z(1)A(0)B(2): \quad P_x = 12/18 = 2/3$$

$$Z(0)A(2)B(1): \quad P_x = 6/18 = 1/3$$

## 4. 最概然分布

- ◆ **最概然分布**：拥有微观状态数最多或热力学概率最大的分布；
- ◆ **基本特点**：在含有大量粒子的系统中，最概然分布代表了一切可能的分布。



**分布:**  $A_0B_N, A_1B_{N-1}, \dots, A_{N-1}B_1, A_NB_0$

$$\omega(M, N - M) = C_N^M = \frac{N!}{M!(N - M)!}$$

$$\Omega = \sum_{M=0}^N \omega(M, N - M) = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N - M)!}$$

$$\omega(M, N - M) = C_N^M = \frac{N!}{M!(N - M)!}$$

$$\Omega = \sum_{M=0}^N \omega(M, N - M) = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N - M)!} = 2^N$$

二项式公式

$$(x + y)^N = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N - M)!} x^{(N-M)} y^M$$

$\Omega$

若令

$$x = y = 1$$

$$\omega_{\max} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$$

最概然分布

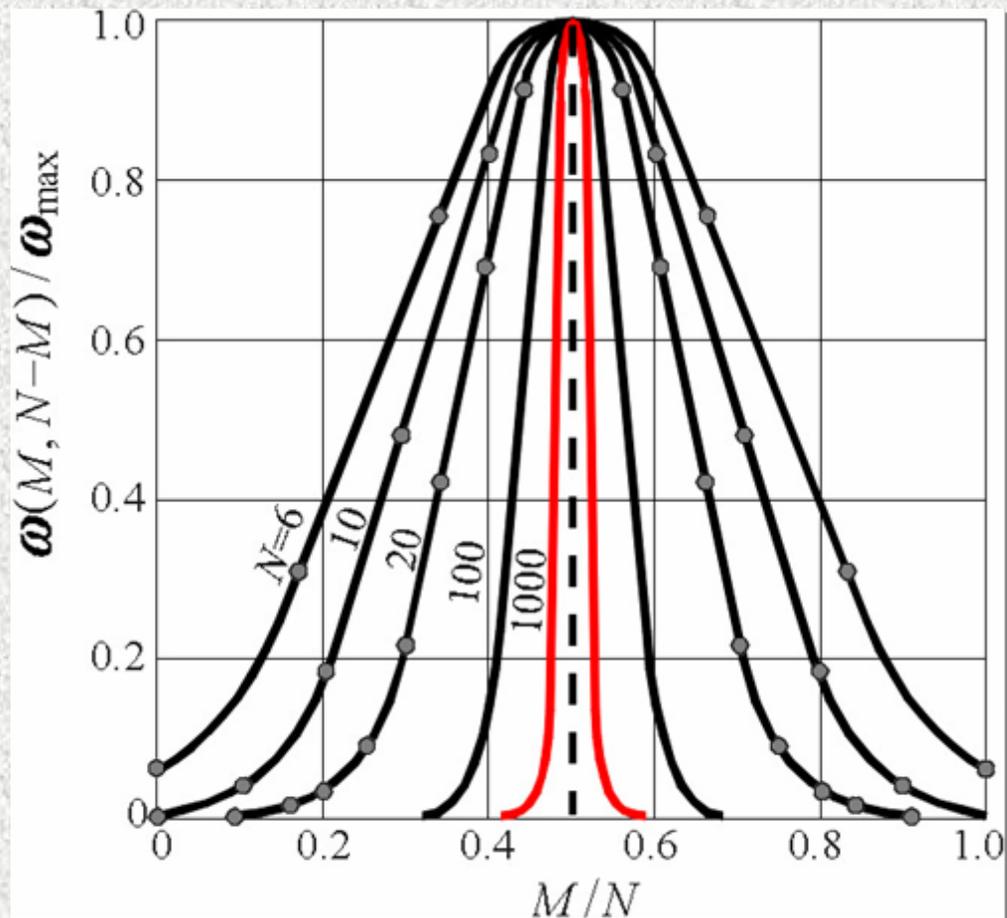
## 斯特林近似式:

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{1/2}$$

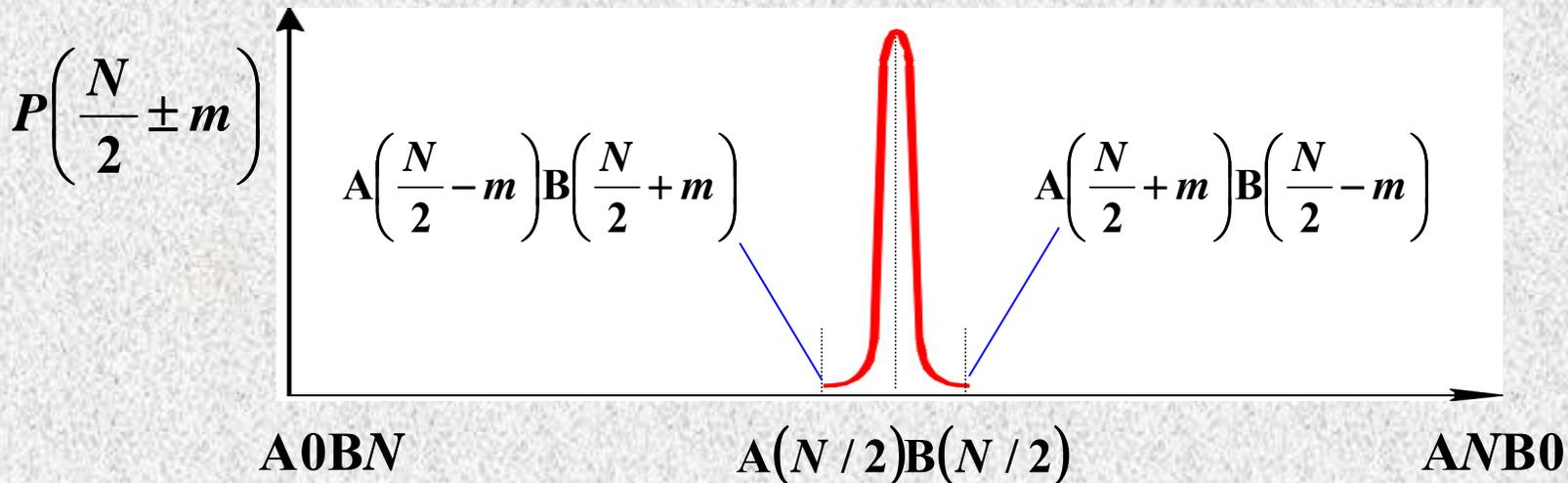
$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot 2^N$$

$$P_{\max} = \frac{\omega_{\max}}{\Omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} = \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} \approx 8 \times 10^{-13}$$

为什么最概然分布实际上能够代表一切可能的分布呢？



不同 $N$ 时各种分布的相对微观状态数



$$P = \int_0^m P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) dm \rightarrow m = 2\sqrt{N} \rightarrow P = 0.99993$$

$$N = 10^4, \quad m = 2 \times 10^2, \quad \varepsilon = \pm 2\%$$

$$N = 10^{24}, \quad m = 2 \times 10^{12}, \quad \varepsilon = \pm 2 \times 10^{-10}\%$$

$$4.9999999999998 \times 10^{23} \longrightarrow 5.0000000000002 \times 10^{23}$$

## 4. 最概然分布

- ◆ 拥有微观状态数最多或热力学概率最大的分布
- ◆ 在含有大量粒子的系统中，最概然分布代表了一切可能的分布

## 5. 撷取最大项法

- ◆ 对于由大量粒子构成的系统，宏观状态所拥有的微观状态总数的对数可由最概然分布所拥有的微观状态数的对数来代替

$$\ln \Omega \approx \ln \omega_{\max}$$

## 最概然分布出现的热力学概率随粒子数 $N$ 的变化

$N$	$\omega_{\max}$	$\Omega$	$\omega_{\max} / \Omega$	$\ln \omega_{\max} / \ln \Omega$
2	2	4	$5.00 \times 10^{-1}$	0.500
10	$2.520 \times 10^2$	$1.024 \times 10^3$	$2.46 \times 10^{-1}$	0.798
100	$1.012 \times 10^{29}$	$1.268 \times 10^{30}$	$7.98 \times 10^{-2}$	0.964
1000	$2.704 \times 10^{299}$	$1.072 \times 10^{301}$	$2.52 \times 10^{-2}$	0.995
10000	$1.592 \times 10^{3008}$	$1.995 \times 10^{3010}$	$7.98 \times 10^{-3}$	0.999
$10^{24}$	$\approx 2^{(10^{24}-40)}$	$2^{10^{24}}$	$\approx 2^{-40}$	$\approx 1.000$

# 12-5 麦克斯韦- 玻尔兹曼分布

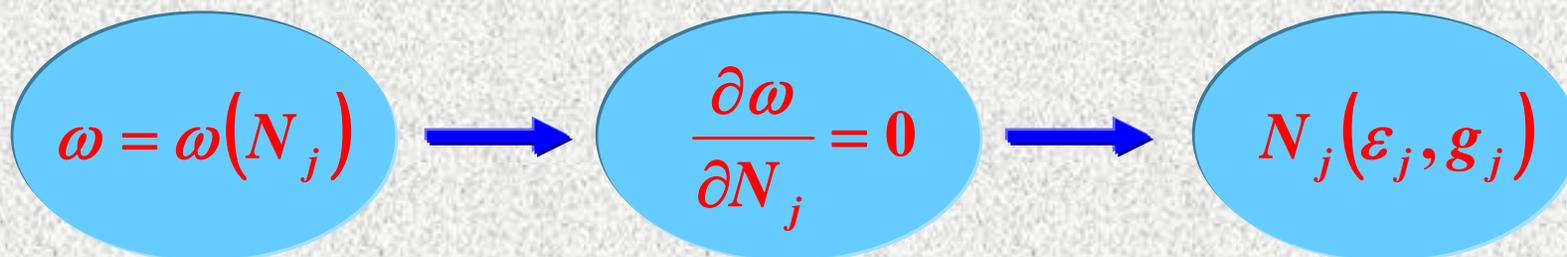
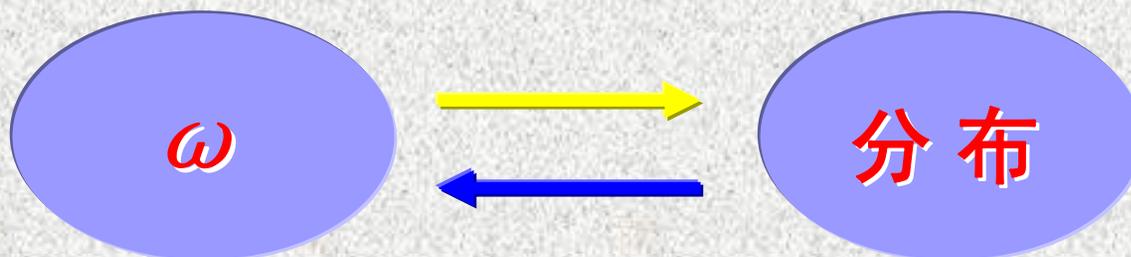
物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 1. 独立子系统的三种最概然分布

- ◆ **麦克斯韦-玻耳兹曼分布 (MB分布)** 适用于由经典粒子所组成的独立子系统。
- ◆ **玻色-爱因斯坦分布 (BE分布)** 适用于波函数为对称的粒子所组成的独立子系统，每个量子态上粒子的数目没有限制。
- ◆ **费米-狄拉克分布 (FD分布)** 适用于波函数为反对称粒子所组成的独立子系统，每个量子态上只能有一个粒子，即遵守保里不相容原理。

## 2. 麦克斯韦-玻耳兹曼分布

❖ 求最概然分布是一个条件极值问题



## 2. 麦克斯韦-玻耳兹曼分布

❖ 求最概然分布是一个条件极值问题

$$\omega = N! \prod_j (g_j^{N_j} / N_j!)$$

$$\ln \omega = \ln N! + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j \ln N_j!$$

斯特林近似式

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

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{1/2}$$

$$\ln \omega = N \ln N - N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j (N_j \ln N_j - N_j)$$

$$= N \ln N - N + \sum_j N_j \left( 1 + \ln \frac{g_j}{N_j} \right)$$

$$\delta \ln \omega = \sum_j \left( \delta N_j + \ln \frac{g_j}{N_j} \delta N_j - N_j \delta \ln N_j \right)$$

$$= \sum_j \ln \frac{g_j}{N_j} \delta N_j = 0$$

$$N_j \frac{\delta N_j}{N_j} = \delta N_j$$

$$N = \sum_j N_j \quad \delta N = \sum_j \delta N_j = 0$$

$$E = \sum_j \varepsilon_j N_j \quad \delta E = \sum_j \varepsilon_j \delta N_j = 0$$

条件极值

## ❖ 拉格朗日未定乘数法 $(\alpha, \beta)$

$$\sum_j \left( \ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j \right) \delta N_j = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j &= 0 \\ \delta N &= \sum_j \delta N_j = 0 \\ \delta E &= \sum_j \varepsilon_j \delta N_j = 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} j = 0, 1, 2, 3, \dots \\ N_j, \alpha, \beta \end{array}$$

❖ 求取未定乘数  $\alpha$  和  $\beta$

$$\ln \frac{g_j}{N_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \longrightarrow N_j = g_j e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_j}$$

$$N = \sum_j N_j = e^{\alpha} \sum_j g_j e^{\beta \varepsilon_j}$$

$$e^{\alpha} = N / \sum_j g_j e^{\beta \varepsilon_j}$$

$$E = \sum_j N_j \varepsilon_j = N \frac{\sum_j g_j \varepsilon_j e^{\beta \varepsilon_j}}{\sum_j g_j e^{\beta \varepsilon_j}} \longrightarrow \beta = -1/(kT)$$

## ❖ 麦克斯韦-玻耳兹曼分布

$$N_j = \frac{N g_j e^{-\varepsilon_j / (kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / (kT)}} = \frac{N g_j e^{-\varepsilon_j / (kT)}}{q}$$

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-\varepsilon_j / (kT)}}{q}$$

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

子配分函数

$$N_j = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{q}$$

- ◆ **条件** 平衡，独立子，定域子  
能量形式不限，能量是量子化的
- ◆  $N_j/N$  粒子处于  $j$  能级的概率
  - $g_j$  越大， $N_j/N$  越大
  - $\varepsilon_j$  越大， $N_j/N$  越小

$$N_j = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{q}$$

◆ 上述系统中

波尔兹曼分布 = 最概然分布 = 平衡分布

◆  $e^{-\varepsilon_j/kT}$  波尔兹曼因子

与平衡时系统中能量为  $\varepsilon_j$  的粒子数成正比

## ❖ 按能级分布与按量子态分布

$$N_j = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{q}$$

$$N_l = \frac{N e^{-\varepsilon_l/(kT)}}{q} \quad q = \sum_h e^{-\varepsilon_h/(kT)}$$

$$\frac{N_l}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_l/(kT)}}{q}$$

### 3. 粒子全同性的修正

#### ❖ 独立的定域子系统

粒子被固定在一定位置上。因此，不需要进行粒子全同性修正，以上结果完全适用。

$$N_j = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{q}$$

### 3. 粒子全同性的修正

#### ❖ 独立的离域子系统

修正后的分布与MB分布完全相同

$$\omega = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

$N!$ 是常数

$$\Omega = \sum_{x(N,E,V)} \omega_x = \sum_{x(N,E,V)} \left( \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)_x$$

$$N_j = \frac{N g_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = \frac{N g_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{q}$$

## 4. 玻色-爱因斯坦分布和费米-狄拉克分布

**BE分布**

$$\omega = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j! (g_j - 1)!}$$

$$N_j = \frac{g_j}{e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} - 1}$$

**FD分布**

$$\omega = \prod_j \frac{g_j!}{N_j! (g_j - N_j)!}$$

$$N_j = \frac{g_j}{e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} + 1}$$

## 例1 计算HCl分子在300K时按转动能级的分布

解:

$$\varepsilon_r = J(J+1)h^2 / (8\pi^2 I)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$g_r = 2J + 1$$

$$J = 0 \quad N_0 = N / \sum g_r e^{-\varepsilon_r / (kT)}$$

$$J = J \quad N_J = N (2J + 1) e^{-\varepsilon_J / (kT)} / \sum g_r e^{-\varepsilon_r / (kT)}$$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{\frac{-\varepsilon_J}{kT}} = (2J + 1) \exp\left(-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I kT}\right)$$

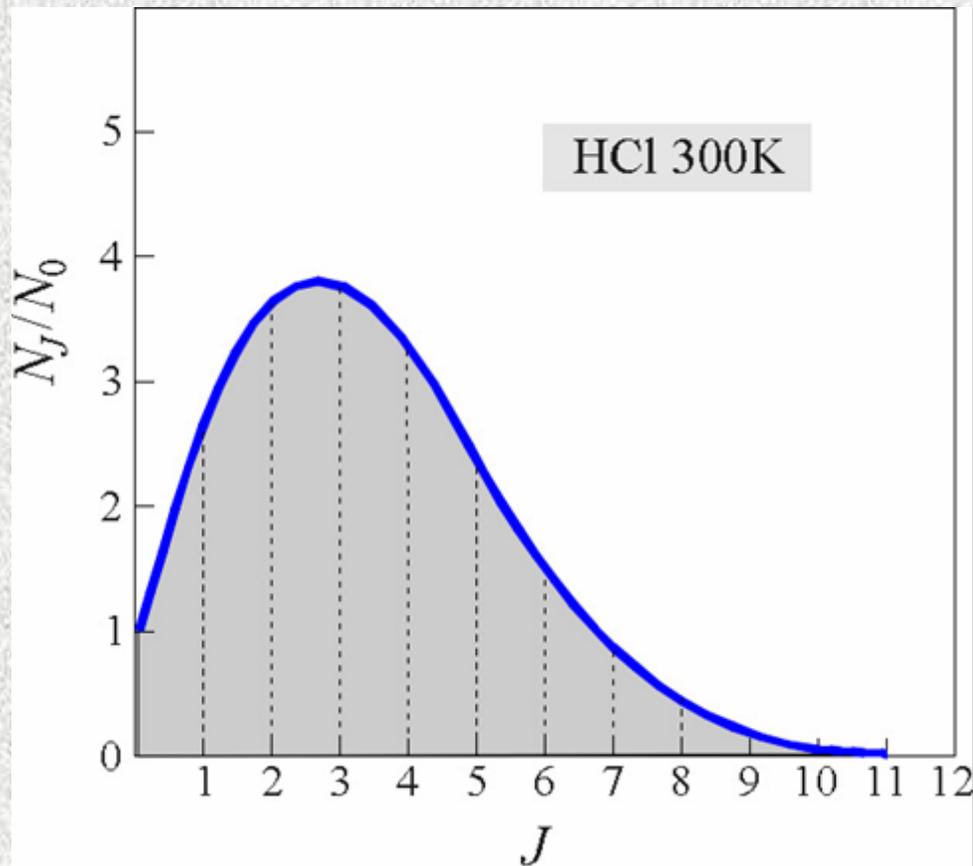
**$J$**        **$N_J / N_0$**

**0**          **1**

**1**          **2.71**

**3**          **3.80**

**6**          **1.54**



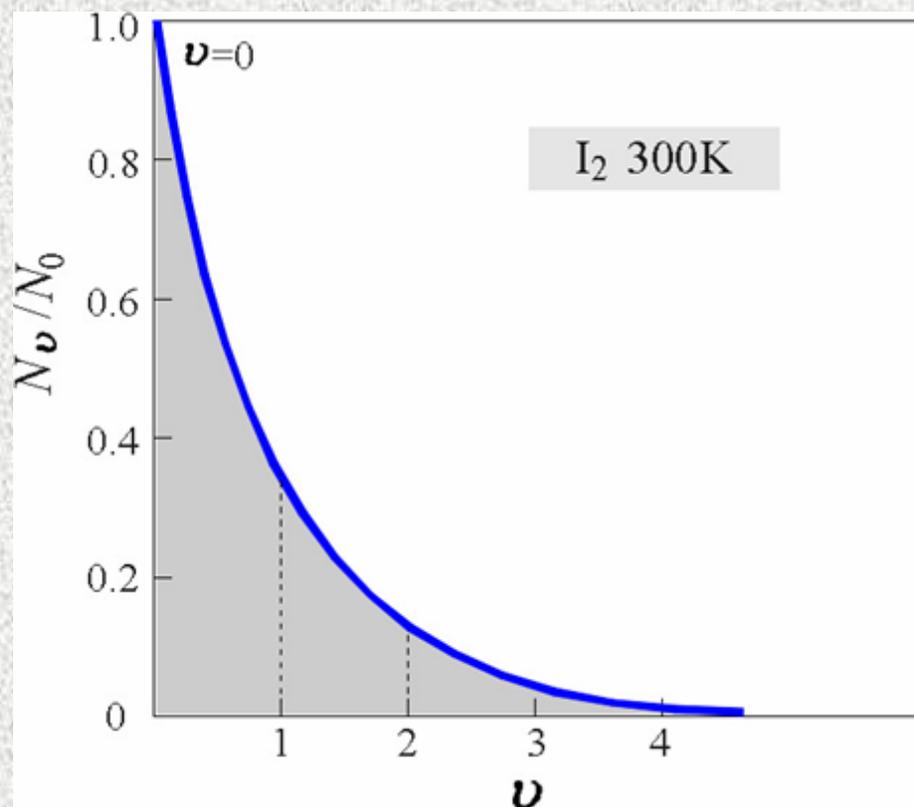
## 例2 计算I<sub>2</sub>分子在300K时按振动能级的分布

解:  $\varepsilon_{\nu} = (\nu + 1/2)h\nu \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$

$$g_{\nu} = 1$$

$$\frac{N_{\nu}}{N_0} = e^{-\frac{(\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_0)}{kT}}$$

$$= e^{-\frac{\nu h\nu}{kT}}$$



# 12-6 子配分函数

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 1. 子配分函数的物理意义

$$N_j = \frac{N g_j e^{-\varepsilon_j / (kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / (kT)}} = \frac{N g_j e^{-\varepsilon_j / (kT)}}{q}$$

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

**子配分函数：**反映了粒子在各能级或各量子态上分配的整体特性。

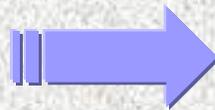
# 子配分函数定义

$$N_j = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = \frac{Ng_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{q}$$

$$N_j = \frac{Ng_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/(kT)}} = \frac{Ng_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/(kT)}}{q_0}$$

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

$$= \sum_h e^{-\varepsilon_h/(kT)}$$



$$q = q_0 e^{-\varepsilon_0/(kT)}$$

$$q_0 = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/(kT)}$$

# 1. 子配分函数的物理意义

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/(kT)}}{q_0}$$

$$g_0 = 1$$

$$N_0 / N = 1 / q_0 \quad q_0 = N / N_0$$

$$q_0 = 1$$

$N$ 个粒子均处于基态能级

$$q_0 > 1$$

部分粒子处于较高能级

$T$ 越高

$\Delta\varepsilon$ 越小,  $q_0$ 越大

相同 $T$

$$q_t > q_r > q_v$$

## 2. 子配分函数的析因子性质

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

$$g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n$$

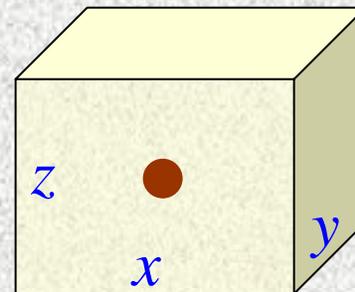
$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / (kT)}$$

$$= \sum g_t g_r g_v g_e g_n e^{-(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n) / (kT)}$$

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

### 3. 平动配分函数

$$q_t = q_{tx} \cdot q_{ty} \cdot q_{tz}$$



$$q_{tx} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\varepsilon_{tx}/kT} \quad \varepsilon_{tx} = \frac{h^2}{8m} \frac{n_x^2}{l_x^2}$$

$$-h^2 / (8ml_x^2 kT) = -a^2$$

$$a^2 \ll 1$$

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-a^2 n_x^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-a^2 n_x^2} dn_x$$

$$q_{tx} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} = l_x \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2}$$

### 3. 平动配分函数

$$q_{tx} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} = l_x \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2}$$

$$q_{ty} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} = l_y \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2}$$

$$q_{tz} = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} = l_z \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2}$$

$$q_t = l_x l_y l_z \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

### 3. 平动配分函数

$$q_t = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \sim f(V, T)$$

## 三维平动子的能量

$$\begin{aligned} E_t &= \sum_l N_l \varepsilon_{t,l} = \frac{\sum_l N_l \varepsilon_{t,l} e^{\beta \varepsilon_{t,l}}}{q_t} \\ &= \frac{N}{q_t} \left( \frac{\partial q_t}{\partial \beta} \right)_V = N \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial \beta} \right)_V \\ &= -\frac{3N}{2\beta} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_l e^{\beta \varepsilon_{t,l}} \\ &= V \left( -\frac{2\pi m}{h^2} \cdot \frac{1}{\beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

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

未定乘数  $\beta$

$$E = E_t = 3NkT / 2 \quad \Rightarrow \quad \beta = -\frac{1}{kT}$$

## 4. 转动配分函数

双原子分子或线型多原子分子（刚性转子）

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

$$q_r = \sum_j g_{r,j} e^{-\frac{\varepsilon_{r,j}}{kT}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I kT}}$$
$$= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}}$$

转动  
温度

$\Theta_r$

$$\Theta_r / T \ll 1$$

$$q_r = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}} dJ = \int_{dx} e^{-\frac{x^{\Theta_r} = J(J+1)}{T}} dx = \frac{2T}{\Theta_r}$$

## 4. 转动配分函数

双原子分子或线型多原子分子

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

$$q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

非线性多原子分子

对称数

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 k T)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_A I_B I_C)^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{T^3}{\Theta_{rA} \Theta_{rB} \Theta_{rC}} \right)^{1/2}$$

# 4. 转动配分函数

表 12-2 某些气体的对称数和转动温度

气体	$\sigma$	$\Theta_r / K$	气体	$\sigma$	$\Theta_r / K$		
H <sub>2</sub>	2	87.5	CO <sub>2</sub>	2	0.660		
D <sub>2</sub>	2	43.8	CS <sub>2</sub>	2	0.0643		
N <sub>2</sub>	2	2.89	N <sub>2</sub> O	1	0.610		
O <sub>2</sub>	2	2.08	气体 (非线性)	$\sigma$	$\Theta_{rA} / K$	$\Theta_{rB} / K$	$\Theta_{rC} / K$
Cl <sub>2</sub>	2	0.351	H <sub>2</sub> O	2	40.4	21.1	13.5
Br <sub>2</sub>	2	0.116	D <sub>2</sub> O	2	22.49	10.56	6.70
I <sub>2</sub>	2	0.0537	H <sub>2</sub> S	2	15.10	13.09	6.89
CO	1	2.78	SO <sub>2</sub>	2	3.27	0.55	0.47
NO	1	2.45	NH <sub>3</sub>	3	14.30	14.30	9.08
HCl	1	15.2	CH <sub>4</sub>	12	7.60	7.60	7.60
HBr	1	12.2	CCl <sub>4</sub>	12	0.0826	0.0826	0.0826
HI	1	9.43					

注：数据取自 C.L.Tien, J.H.Lienhard, “Statistical Thermodynamics”, 1979, p.178.

## 5. 振动配分函数

### 双原子分子

$$1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1 - x}$$

$$\text{令 } e^{-\Theta_v / T} = x$$

$$q_v = \sum_j g_{v,j} e^{-\varepsilon_{v,j} / (kT)} \quad \varepsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+1/2)h\nu / (kT)}$$

$$= e^{-\Theta_v / 2T} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\Theta_v / T}$$

$$= e^{-\Theta_v / (2T)} (1 + e^{-\Theta_v / T} + e^{-2\Theta_v / T} + \dots)$$

振动  
温度

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

## 5. 振动配分函数

双原子分子

$$q_v = \frac{e^{-\Theta_v/(2T)}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

$$q_{0v} = (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1}$$

$$T \ll \Theta_v$$

$$q_{0v} = 1$$

多原子分子

$$q_{0v} = \prod_{i=1}^s (1 - e^{-\Theta_{v,i}/T})^{-1}$$

$$T \gg \Theta_v$$

$$q_{0v} = q_v$$

$$= T / \Theta_v$$

## 5. 振动配分函数

表 12-3 某些气体的振动温度 ( )内数字是简并度,

气体	$\Theta_v / K$	气体	$\Theta_{v1} / K$	$\Theta_{v2} / K$	$\Theta_{v3} / K$	$\Theta_{v4} / K$	$\Theta_{v5} / K$	$\Theta_{v6} / K$
H <sub>2</sub>	6320	CO <sub>2</sub>	954(2)	1890	3360			
N <sub>2</sub>	3390	N <sub>2</sub> O	850(2)	1840	3200			
O <sub>2</sub>	2278	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	911(2)	1044(2)	2820	4690	4830	
CO	3120	H <sub>2</sub> O	2290	5160	5360			
HCl	4330	NH <sub>3</sub>	1360	2330(2)	4780	4880(2)		
HBr	3820		1870(3)	2180(2)	4170	4320(3)		
I <sub>2</sub>	309		374(2)	523	938	1090(2)	1745(2)	4330
NO	2745							

## 6. 电子配分函数

$$q_{0e} = \sum_i g_{ei} e^{-(\varepsilon_{ei} - \varepsilon_{e0})/(kT)}$$

一般可取

$$q_{0e} = g_{e,0} = 1$$

## 7. 核运动配分函数

$$q_{0n} = g_{n,0}$$

一般忽略

**例：**试写出双原子分子的配分函数  $q_0$  。

**解：**

$$q_0 = q_{0t} q_{0r} q_{0v} q_{0e} q_{0n}$$

**因为**

$$\varepsilon_{t0} \approx 0 \quad , \quad \varepsilon_{r0} = 0$$

**故在常温下**

$$q_{0t} \approx q_t \quad , \quad q_{0r} = q_r$$

**例：**试写出双原子分子的配分函数  $q_0$  。

**解：**

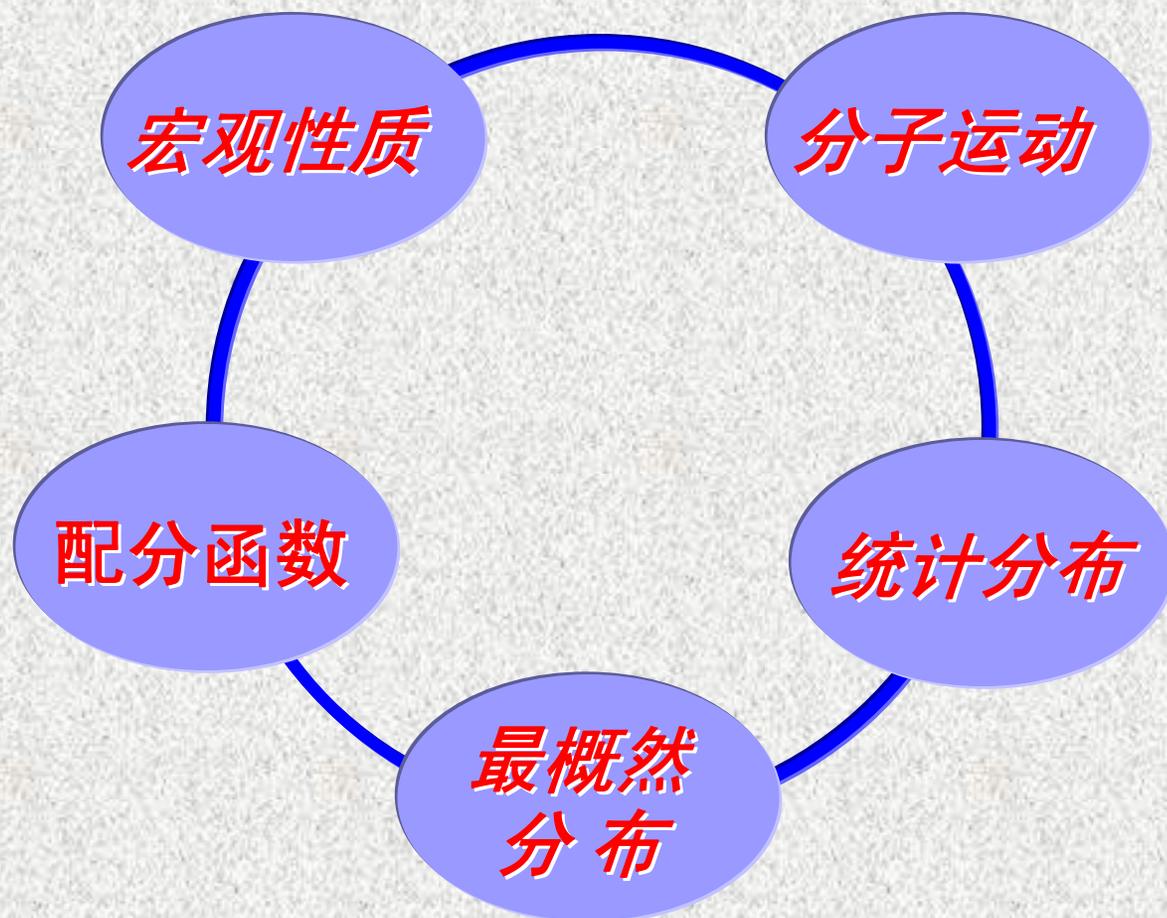
$$q_0 = q_{0t} q_{0r} q_{0v} q_{0e} q_{0n}$$

$$= V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \times \left( \frac{T}{\sigma \Theta_r} \right) \times \left( 1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \right)^{-1} \times g_{e,0} \times g_{n,0}$$

$$\approx V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \times \left( \frac{T}{\sigma \Theta_r} \right) \times \left( 1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \right)^{-1}$$

# 12-7 独立子系统 的热力学函数

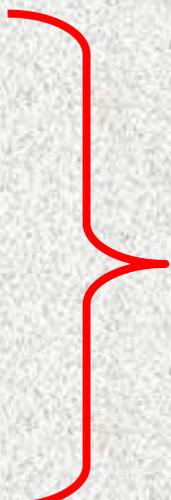
物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版



$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

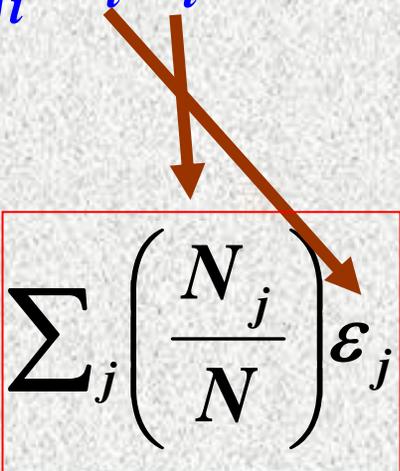
$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$



$(U, S)$

# 1. 独立子系统的能量: ( $N, E, V$ 一定)

$$B = \langle B \rangle = \sum_i B_i P_i$$

$$E = \sum_j N_j \epsilon_j = N \sum_j \left( \frac{N_j}{N} \right) \epsilon_j$$


## ◆ 能量与子配分函数的关系

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{q}$$

$$E = \sum_j N_j \varepsilon_j = N \sum_j \left( \frac{N_j}{N} \right) \varepsilon_j$$

$$= \frac{N}{q} \sum_j \varepsilon_j g_j e^{-\varepsilon_j/(kT)} = \frac{NkT^2}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \sum_j \varepsilon_j g_j e^{-\varepsilon_j/(kT)} / kT^2$$

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

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

## ➤ 平动能量

$$q_t = V_m \left( 2\pi mkT / h^2 \right)^{3/2}$$

$$\ln q_t = \ln V_m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk}{h^2} + \frac{3}{2} \ln T$$

$$\left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$$

$$E_t = NkT^2 \cdot \frac{3}{2T} = \frac{3NkT}{2} = \frac{3RT}{2}$$

## ► 转动能量 (双原子分子)

$$q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

$$\left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T}$$

$$E_r = NkT^2 \cdot \frac{1}{T} = NkT = RT$$

## ➤ 振动能量 (双原子分子)

$$q_v = \frac{e^{-\Theta_v/(2T)}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \approx \frac{T}{\Theta_v}$$

$$T \gg \Theta_v$$

$$\left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T}$$

$$E_v = NkT^2 \cdot \frac{1}{T} = NkT = RT$$

## ◆ 能量均分原理

---- 系统的热运动能原则上按分子的运动自由度均匀分配，每个自由度分得能量  $(1/2)NkT$ 。

$$E = \frac{3}{2}NkT + NkT + NkT = \frac{7}{2}NkT$$

## 2. 独立子系统的熵

### ◆ 热力学基本方程的微观形式

$$E = \sum_j N_j \varepsilon_j$$

$$dE = TdS - pdV$$

$$dE = \sum_j \varepsilon_j dN_j + \sum_j N_j d\varepsilon_j$$

$$dE = dQ + dW$$

$$\sum_j \varepsilon_j dN_j = TdS = dQ_R$$

$$\sum_j N_j d\varepsilon_j = -pdV = dW_R$$

## ◆ 玻尔兹曼关系式

$$\ln \Omega = \ln \left[ N! \sum_{x(N,E,V)} \left( \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)_x \right]$$
$$\approx \ln \omega_{\max} = \ln \left( N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \right)$$

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

$$\ln \Omega \approx \ln \omega_{\max}$$

$$= N \ln N - N + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j + N_j)$$

## ◆玻尔兹曼关系式

$$\begin{aligned}d\ln\Omega &= \sum_j d(N_j \ln g_j - N_j \ln N_j + N_j) \\&= \sum_j d(N_j \ln g_j - N_j \ln N_j) \\&= \sum_j \left( \ln \frac{g_j}{N_j} dN_j - dN_j \right) = \sum_j \ln \frac{g_j}{N_j} dN_j\end{aligned}$$

$$N_j = N g_j e^{-\varepsilon_j / (kT)} / q$$

$$d\ln\Omega = \ln \frac{q}{N} \sum_j dN_j + \frac{1}{kT} \sum_j \varepsilon_j dN_j = \frac{1}{kT} \sum_j \varepsilon_j dN_j$$

## ◆玻耳兹曼关系式

$$d \ln \Omega = \ln \frac{q}{N} \sum_j dN_j + \frac{1}{kT} \sum_j \varepsilon_j dN_j = \frac{1}{kT} \sum_j \varepsilon_j dN_j$$

$$\sum_j \varepsilon_j dN_j = T dS = dQ_R$$

$$dS = k d \ln \Omega$$

$$S = k \ln \Omega$$

玻耳兹曼关  
系式

## ◆ 熵与子配分函数的关系

$$\begin{aligned}\ln \Omega &\approx \ln \omega_{\max} = N \ln N + \sum_j N_j \ln \left( \frac{q}{N} e^{\varepsilon_j / (kT)} \right) \\ &= N \ln q + \sum_j \frac{N_j \varepsilon_j}{kT} = N \ln q + \frac{E}{kT}\end{aligned}$$

$$S = Nk \ln q + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{定域子})$$

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \quad (\text{离域子})$$

### 3. 独立子系统的其它热力学函数

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

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

定域子

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

离域子

$$C_V = \frac{Nk}{T^2} \left[ \frac{\partial^2 \ln q}{\partial (1/T)^2} \right]_V$$

### 3. 独立子系统的其它热力学函数

$$A = -NkT \ln q$$

定域子

$$A = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT$$

离域子

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

定域子

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

离域子

### 3. 独立子系统的其它热力学函数

$$\mu = -LkT \ln q = -LkT \ln q_0 + L\varepsilon_0$$

定域子

$$\mu = -LkT \ln \frac{q}{N} = -LkT \ln \frac{q_0}{N} + L\varepsilon_0$$

离域子

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

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

# 理想气体的压力

普遍规律

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

物质特性

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



$$p = NkT \frac{d \ln V}{dV} = \frac{NkT}{V}$$

# 12-8 气体的标准 摩尔热容

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

## 标准摩尔定容热容

$$C_{V,m}^{\ominus} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad E = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad q = q_t q_r q_v$$


$$C_{V,m}^{\ominus} = \frac{R}{T^2} \left[ \frac{\partial^2 \ln q_t}{\partial (1/T)^2} + \frac{\partial^2 \ln q_r}{\partial (1/T)^2} + \frac{\partial^2 \ln q_v}{\partial (1/T)^2} \right]_V$$
$$= C_{V,m,t}^{\ominus} + C_{V,m,r}^{\ominus} + C_{V,m,v}^{\ominus}$$

$C_{V,m}^{\ominus}$  为平动、转动和振动三种运动形式贡献之和

### (1) 平动定容热容

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

$$C_{V,m,t}^\ominus = \frac{R}{T^2} \left[ \frac{\partial^2 \ln q_t}{\partial (1/T)^2} \right]_V = \frac{3R}{2}$$

### (2) 转动定容热容

$$q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

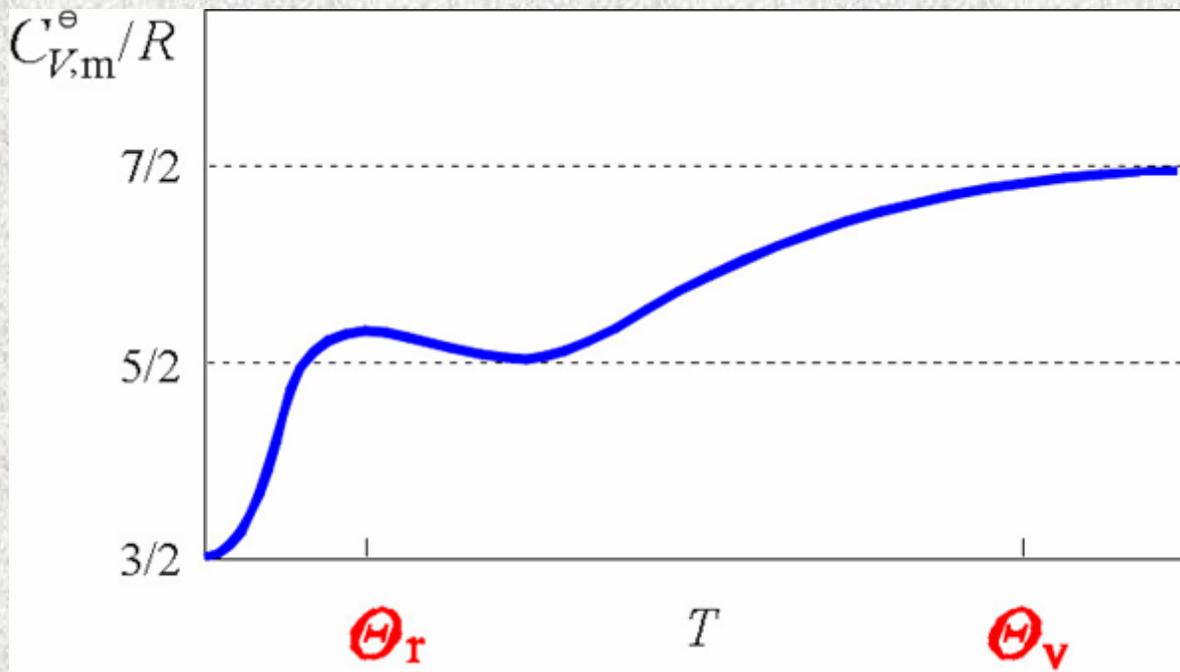
$$C_{V,m,r}^\ominus = \frac{R}{T^2} \left[ \frac{\partial^2 \ln q_r}{\partial (1/T)^2} \right] = R$$

### (3) 振动定容热容

$$q_v = \frac{e^{-\Theta_v/(2T)}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

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

$T \gg \Theta_v$   
 $C_{V,m,v}^\ominus \approx R$



双原子分子  $C_{V,m}^{\circ}$  随温度变化示意

# 12-10 气体的标准摩尔熵

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \quad q = q_t q_r q_v$$

$$S = Nk \ln \frac{q_t}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + Nk \longrightarrow S_t$$

$$+ Nk \ln \frac{q_r}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \longrightarrow S_r$$

$$+ Nk \ln \frac{q_v}{N} + NkT \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V \longrightarrow S_v$$

**S为平动、转动和振动三种运动形式贡献之**

**和。**

平动熵

$$S_t = \frac{5Nk}{2} + Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N}$$

转动熵

$$S_r = Nk \left( 1 + \ln \frac{T}{\sigma \Theta} \right)$$

线型

$$S_r = Nk \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{T^3}{\Theta_{rA} \Theta_{rB} \Theta_{rC}} \right)^{1/2} \right] \right\}$$

非线性型

振动熵

$$S_v = Nk \left[ \frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_v/T}) \right]$$

双原子

$$S_v = Nk \sum_i \left[ \frac{\Theta_{v,i}}{T} \frac{1}{e^{\Theta_{v,i}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,i}/T}) \right]$$

多原子

## 统计力学和热力学第三定律所得标准摩尔熵

气体	$N_2$	$O_2$	$Cl_2$	HCl	HBr
统计力学	191.5	205.1	223.0	186.8	198.7
第三定律	192.0	205.4	223.1	186.2	199.2

气体	HI	$H_2O$	$N_2O$	$NH_3$	$CH_4$	$C_2H_4$
统计力学	206.7	188.7	220.0	192.2	185.6	219.5
第三定律	207.1	185.3	215.2	192.1	185.4	219.6

# 构形熵



$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$



$$S = k \ln \Omega = k \ln 2^L = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$