

## 第八章 统计热力学基础

## 8.1 概论

## ●统计热力学的研究方法

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体系的运动状态，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），经过统计平均推求体系的热力学性质，将体系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，从而计算分子配分函数。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。

该方法的优点：将体系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体系，计算尚有困难。

## ●定位体系和非定位体系

定位体系 (localized system)

定位体系又称为定域子体系，这种体系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，所以定位体系的微观态数是很大的。

## ●非定位体系 (non-localized system)

非定位体系又称为离域子体系，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，所以气体是非定位体系，它的微观状态数在粒子数相同的情况下要比定位体系少得多。

独立粒子体系和相依粒子体系

## ●独立粒子体系 (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，所以独立粒子体系严格讲应称为近独立粒子体系。这种体系的总能量应等于各个粒子能量之和，即：

$$U = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \cdots = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

独立粒子体系是本章主要的研究对象

## ●相依粒子体系 (assembly of interacting particles)

相依粒子体系又称为非独立粒子体系，体系中粒子之间的相互作用不能忽略，体系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：

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i + U(\text{位能})$$

## ●统计体系的分类

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。

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，分别适用于不同体系。

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 体系在一定的宏观状态下，可能出现的微观总数。

## ●等概率假定

对于  $U$ ,  $V$  和  $N$  确定的某一宏观体系, 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, 某宏观体系的总微态数为  $\Omega$ , 则每一种微观状态  $P$  出现的数学概率都相等

## 8.2 Boltzmann 统计

### ● 定位体系的微态数

一个由  $N$  个可区分的独立  $P = \frac{1}{\Omega}$  粒子组成的宏观体系, 在量子化的能级上可以有多种不同的分配方式。设其中的一种分配方式为:

$$\begin{aligned} \text{能级:} & \quad \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i \\ \text{一种分配方式:} & \quad N_1, N_2, \dots, N_i \end{aligned}$$

这种分配的微态数为:

无论哪种分配都必须满足如下两个条件:

分配方式有很多, 总的微态数为:

定位体系的最概然分布

首先用 Stirling 公式将阶乘展开, 再用 Lagrange 乘因子法, 求得最概然的分布为

用数学方法可求得:

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

所以最概然分布公式为: 
$$N_i^* = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

### ● 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。简并度亦称为退化度或统计权重。

设有  $N$  个粒子的某定位体系的一种分布为:

$$\begin{aligned} \text{能级} & \quad \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i \\ \text{各能级简并度} & \quad g_1, g_2, \dots, g_i \\ \text{一种分配方式} & \quad N_1, N_2, \dots, N_i \end{aligned}$$

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:

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, 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:

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

### ● 非定位体系的最概然分布

非定位体系由于粒子不能区分，它在能级上分布的微态数一定少于定位体系，所以对定位体系微态数的计算式进行等同粒子的修正，即将计算公式除以

则非定位体系在  $U, V, N$  一定的条件下，所有的总微态数为：
$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}$$

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

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（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，定位体系与非定位体系，最概然的分布公式是相同的。

Boltzmann 公式的其它形式

(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

(2) 在经典力学中不考虑  $\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j / kT}}$  简并度，则上式成为

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

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

根据揭示熵本质的 Boltzmann 公式

(1) 对于定位体系，非简并状态

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_{\max}$$

$$\ln \Omega_{\max} = \ln N! - \sum_i \ln N_i!$$

$$\Omega_{\max} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

熵和亥氏自由能的表达式

用 Stirling 公式展开：

$$\ln \Omega_{\max} = N \ln N - N - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^*$$

$$= N \ln N - \sum_i N_i^* \ln N_i^* \quad (\sum_i N_i^* = N)$$

$$= N \ln N - \sum_i N_i^* (\alpha + \beta \varepsilon_i) \quad (N_i^* = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i})$$

$$= N \ln N - \alpha N - \beta U \quad (\sum_i N_i^* = N, \sum_i N_i^* \varepsilon_i = U)$$

(2) 对于定位体系，简并度为

$$\ln \Omega_{\max} = N \ln \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT} + \frac{U}{kT} \quad \Omega_{\max} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

$$S(\text{定位}) = k \ln \Omega_{\max} = kN \ln e^{-\varepsilon_i / kT} + \frac{U}{T}$$

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

推导方法与前类似。

(3) 对于非定位体系

由于粒子不能区分，需要进行等同性的修正

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

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

### 8.3 配分函数

配分函数的定义

根据 Boltzmann 最概然分布公式

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

$q$  称为分子配分函数，或配分函数 (partition function)，其单位为 1。求和  $e^{-\varepsilon_i/kT}$  项中称为 Boltzmann 因子。配分函数  $q$  是对体系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。

将  $q$  代入最概然分布公式，得：
$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

$q$  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( )、振动能( )、电子的能量( )和核运动能量( )，各能量可看作独立无关。

这几个能级的大小次序是：

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

平动能的数量级约为

分子的总能量等于各种能量之和，即：

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

各不同的能量有相应的简并度，当总能量为 时，总简并度等于各种能量简并度的乘积，即：

$$g_i = g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n}$$

根据配分函数的定义，将 和 的表达式代入，得：

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

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：

$$q = \left[ \sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right) \right] \cdot \left[ \sum_i g_{i,r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right) \right] \cdot \left[ \sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) \right] \cdot \left[ \sum_i g_{i,e} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}\right) \right] \cdot \left[ \sum_i g_{i,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}\right) \right] = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

分别称为平动、转动、振动、电子和原子核配分函数。

●非定位体系配分函数与热力学函数的关系：

设总的粒子数为  $N$

(1) Helmholtz 自由能  $A$

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

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

或根据以前得到的熵的表达式直接得到下式：

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

(3) 热力学能  $U$

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

或从  $S$  (非定位) 两个表达式一比较就可得上式。

(4) Gibbs 自由能  $G$

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

根据定义， $G = A + pV$ ，所以

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

(5) 焓  $H$

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

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

根据以上各个表达式，只要知道配分函数，就能求出热力学函数值。

定位体系配分函数与热力学函数的关系：

根据非定位体系求配分函数与热力学函数关系相同的方法，得：

$$A(\text{定位}) = -kT \ln q^N$$

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

$$\text{或 } S(\text{定位}) = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

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

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

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

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

由上列公式可见，U，H 和 CV 的表达式在定位和非定位体系中是一样的；本章主要讨论非定位体系。

#### 8.4 各配分函数的计算

- 原子核配分函数
- 电子配分函数
- 平动配分函数
- 转动配分函数
- 振动配分函数
- 原子核配分函数：

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

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。

电子配分函数：

$$q_e = g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) + g_{e,1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,1}}{kT}\right) + \dots$$

电子能级间隔也很大，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：

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

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

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 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 它的

### ●平动配分函数：

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

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

式中  $h$  是普朗克常数，分别是 轴上的平动量子数，其数值为 的正整数。

$$q_t = \sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{i,t}}{kT}\right)$$

将 代入：

$$q_t = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)\right]$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}\right) \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}\right) \cdot$$

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

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

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

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

引用积分公式：则上式得：

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

有相同的表示式，只是把  $a$  换成  $b$  或  $c$ ，所以：

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

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

### ●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 有类似的形式，而非线性多原子分子的表示式较为复杂。

(1) 异核双原子分子能级公式为:

$$\varepsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

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:

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

转动角动量在空间取向也是量子化的, 所以能级简并度为:

$$\text{令 } Q_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

称为转动特征温度, 因等式右边项具有温度的量纲。

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

从转动惯量  $I$  求得

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

(2) 同核双原子和线性多原子分子的  $q_r$  是对称数, 旋转 微观态重复的次数)

(3) 非线性多原子分子的  $q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2}$

分别为三个轴上的转动惯量。

### ● 振动配分函数

(1) 双原子分子的

设分子作只有一种频率的简谐振动, 振动是非简并的, 其振动能为:

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

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

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

$$q_v = \sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu}{kT}\right]$$

令  $Q_v$  称为振动特征温度, 也具有温度量纲, 则:

$$q_v = \exp\left(-\frac{Q_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{3Q_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{5Q_v}{2T}\right) + \dots$$

振动特征温度是物质的重要性质之一

在低温时,  $Q_v \gg T$ , 则  $q_v \approx \exp\left(-\frac{Q_v}{2T}\right)$ , 引用数学近似公式:

$$x \ll 1 \text{ 时, } 1 + x + x^2 + \dots \approx \frac{1}{1-x}$$



则表示式为:

$$q_v = \exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right) \times \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}$$

将零点振动能视为零, 即 则:

$$q_v' = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

(2) 多原子分子的

多原子分子振动自由度为:  $f_v = 3n - f_t - f_r$

为平动自由度, 为转动自由度,  $n$  为原子总数。

因此, 线性多原子分子的 为:

$$q_v(\text{线性}) = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_i}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}$$

非线性多原子分子的 只要将  $(3n-5)$  变为  $(3n-6)$  即可。

### 8.5 配分函数对热力学函数的贡献

●原子核配分函数的贡献

●电子配分函数的贡献

●平动配分函数的贡献

●转动和振动配分函数的贡献

●原子核配分函数的贡献:

在通常的化学变化中, 核总是处于基态,

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

如果将基态能量选作零, 则:

$$q_n = g_{n,0} = 2s_n + 1$$

是核自旋量子数, 与体系的温度、体积无关。

在计算热力学函数的差值时, 这一项会消去, 所以一般不考虑 的贡献。只有在精确计算规定熵值时, 才会考虑 的贡献。

●电子配分函数的贡献:

通常电子处于基态, 并将基态能量选作零, 则:

由于电子总的角动量量子数  $j$  与温度、体积无关, 所以  $q_e$  对热力学能、焓和等容热容没有贡献, 即:

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

$q_e$  对  $A_e$ ,  $S_e$  和  $G_e$  有少量贡献, 即:

$$A_e(\text{非定位}) = -NkT \ln q_e$$

$$S_e(\text{非定位}) = Nk \ln q_e$$

$$G_e(\text{非定位}) = -NkT \ln q_e$$

●平动配分函数的贡献:

由于平动能的能级间隔很小，所以平动配分函数对熵等热力学函数贡献很大。

已知

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

对具有  $N$  个粒子的非定位体系，分别求 对各热力学函数的贡献。

(1) 平动 Helmholtz 自由能

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

(2) 平动熵 因为  $dA = -SdT - pdV$

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

这称为 Sackur-Tetrode 公式

Sackur-Tetrode 公式用来计算理想气体的平动熵。

对于 1mol 理想气体，因为  $Nk = R$ ，所以计算公式为：

$$S_{t,m} = R \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m \right] + \frac{5}{2} R$$

(3) 平动热力学能

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

(4) 平动等容热容

$$\begin{aligned} U_t &= A_t + TS_t \\ C_{V,t} &= \left(\frac{\partial U_t}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} Nk \end{aligned}$$

(5) 平动焓和平动 Gibbs 自由能

$$\begin{aligned} H_t &= U_t + pV \\ G_t &= A_t + pV \\ p &= -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \end{aligned}$$

转动和振动配分函数的贡献：

分子的转动和振动常常是相互影响的，作为一个转子有非刚性的问题，作为一个振子，又有非谐性的问题。我们只考虑最简单的理想双原子分子，分子内部能量，严格遵守下式：

$$\varepsilon_l = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu + j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$\varepsilon_l = (v + \frac{1}{2})h\nu + j(j+1)\frac{h^2}{8\pi^2I}$$

式中第一项只与振动量子数  $v$  有关，第二项只与转动量子数  $j$  有关，分子内部能量可以看成是振动和转动两个独立项的加和，则热力学函数也可看成是他们单独贡献的加和。

对于定位和非定位体系，只有平动贡献有一点差异，而内部的转动和振动的贡献是相同的。

(1) Helmholtz 自由能

$$A_r = -NkT \ln q_r \qquad A_v = -NkT \ln q_v$$

(2) 转动熵和振动熵

$$S_r = -\left(\frac{\partial A_r}{\partial T}\right)_{v,N} \qquad S_v = -\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_{v,N}$$

(3) 热力学能

$$U_r = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{v,N} \qquad U_v = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{v,N}$$

(4) 定容热容

$$C_{v,r} = \left(\frac{\partial U_r}{\partial T}\right)_v \qquad C_{v,v} = \left(\frac{\partial U_v}{\partial T}\right)_v$$

如某双原子分子的转动、振动配分函数可用下式表示时：

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \qquad q_v = \frac{kT}{h\nu}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } C_{v,r} &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{v,N}]_v \\ &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln \frac{8\pi^2 IkT}{h^2})_{v,N}]_v \\ &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \cdot \frac{1}{T}]_v = Nk \\ C_{v,v} &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{v,N}]_v \\ &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln \frac{kT}{h\nu})_{v,N}]_v \\ &= Nk \end{aligned}$$

利用热力学函数之间的关系，可求出对  $H$  和  $G$  的贡献。

8.6 单原子理想气体热力学函数的计算：

- (1) Helmholtz 自由能  $A$
- (2) 熵
- (3) 热力学能
- (4) 定容热容
- (5) 化学势
- (6) 理想气体状态方程

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

(1) Helmholtz 自由能  $A$

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

(2) 熵

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

这公式也称为 Sachur-Tetrode 公式。

(3) 热力学能:

因为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

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  $\frac{1}{2}kT$ , 则  $N$  个粒子共有

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

(5) 化学势:

$$\begin{aligned}
 \mu &= \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \\
 \mu &= (\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - kT \ln g_{n,0} g_{e,0} - kT \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \\
 &\quad - kT \ln kT - kT + kT \ln p
 \end{aligned}$$

对于理想气体, 代入  $A$  的表示式, 得:

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

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

当处于标准态时， $\mu^\ominus$ ，则：

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

从该式可看出， $\mu^\ominus$  一定时， $\mu^\ominus$  只是 T 的函数。两式相减得：

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

(6) 理想气体的状态方程

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

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。