

## 第七章 统计热力学基础

### 教学目的与要求:

通过本章的教学使学生初步了解统计热力学的基本研究方法，各种独立子系统的微观状态数的求法，不同系统的统计规律，系统的各热力学函数的表示式，配分函数的计算，固体的热容理论导出的基本思路。

### 重点与难点:

统计热力学的基本研究方法，不同系统的微观状态数的计算，玻尔兹曼分布律的含义，系统的热力学函数的表示式，配分函数的计算，不同的固体热容理论的基本方法。

### § 7.1 概 论

#### 统计热力学的研究任务和目的

统计力学的研究对象是大量微观粒子所构成的宏观系统。从这一点来说，统计热力学和热力学的研究对象都是一样的。但热力学是根据从经验归纳得到的四条基本定律，通过演绎推理的方法，确定系统变化的方向和达到平衡时的状态。由于热力学不管物质的微观结构和微观运动形态，因此只能得到联系各种宏观性质的一般规律，而不能给出微观性质与宏观性质之间的联系。而统计热力学则是从物质的微观结构和基本运动特性出发，运用统计的方法，推导出系统的宏观性质，和变化的可能方向。

统计力学的研究方法是微观的方法，它根据统计单位（微粒）的力学性质如速度、动量、位置、振动、转动等，用统计的方法来推求系统的热力学性质，例如压力、热容、熵等热力学函数。统计力学建立了体系的微观性质和宏观性质之间的联系。从这个意义上，统计力学又可称为统计热力学。

相对于热力学，统计力学对系统的认识更深刻，它不但可以确定系统的性质，变化的方向和限度，而且还能确定系统的性质的微观根源，这一点要比热力学要深刻。对于简单系统，应用统计热力学的方法进行处理，其结果是令人满意的。当然统计热力学也有自身的局限性，由于统计力学要从微观粒子的基本运动特性出发，确定系统的状态，这就有一个对微观粒子的运动行为的认识问题。由于人们对于物质结构的认识不断深化，不断地修改充实物质结构的模型，所以对统计理论和统计方法也要随之修改，所以统计理论是一种不断发展和完善的。同时模型本身也有近似性，所以由此得到的结论也有近似性。从历史的发展来看，最早是由玻兹曼（Boltzmann）以经典力学为基础建立的统计方法，称为经典统计热力学。1900年普朗克（Planck）提出了量子论，麦克斯韦（Maxwell）将能量量子

化的概念引入统计热力学，对经典统计进行某些修正，发展成为麦克斯韦—玻兹曼统计热力学方法。1924 年量子力学建立后，在统计力学中不但所依赖的力学基础要改变，而且所用的统计方法也需要改变。由此产生了玻色—爱因斯坦（Bose-Einstein）统计和费米—狄拉克（Fermi-Dirac）统计，分别适用于不同的体系。这两种统计方法都可以在一定的条件下通过适当的近似而得到玻兹曼统计。本章的内容就是简要介绍麦克斯韦—玻兹曼统计热力学的基本原理和应用。

## 统计系统的分类

在统计热力学中，按照构成系统的微观粒子（称为“统计单位”）的不同特性，可以将系统分为不同的类型。按照粒子是否可以分辨，把系统分为定位系统（localized system）（或称为定域子系统）和非定位系统（non-localized system）（离域子系统），前者的粒子可以彼此分辨，而后者的粒子彼此不能分辨。例如气体分子处于无序运动之中，彼此无法区别，因此是离域子系统。而晶体，由于粒子是束缚在晶格位置上作振动运动，每个位置可以想象给予编号而加以区别，所以晶体是定域子系统。按照统计单位之间有无相互作用，又可以把体系分为近独立粒子系统(assembly of independent particles)和非独立粒子系统 assembly of interacting particles)。前者或简称为独立粒子系统，其粒子之间的相互作用非常微弱，可以忽略不计，如理想气体，这种系统的总能量等于各个粒子的能量之和，即

$$U = \sum_i \epsilon_i \nu_i$$

后者或称为相依粒子系统，其粒子之间其的相互作用不容忽略，如高压下的实际气体等，这种系统的总能量除了各个粒子的能量之和外，还存在粒子之间相互作用的位能，即。显然，粒子之间绝对无相互作用的体系是不存在的，但可以把那些粒子之间的相互作用非常微弱可以忽略不计的系统，如低压气体，作为独立粒子系统进行处理。本章中仅限于讨论独立粒子体系。

$$U = \sum_i \epsilon_i \nu_i + U'(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_i, \nu_j, \nu_k, \dots)$$

统计力学可分为两大阶段：经典统计力学和量子统计力学。前者是在 19 世纪末发展起来。在许多场合能给出满意的结果，但某些情况下它无法解释一些实验结果。后者在二十世纪二十年代（1926 年）量子力学建立后发展起来的。它比经典统计力学能解释更广泛的宏观现象。本章着重讨论经典统计力学，只对量子统计力学稍加介绍。

## 统计热力学的基本假定

系统的热力学概率 $(\Omega)$ 是指系统在一定宏观状态下的微态数，根据

$S = k \ln \Omega$  一式，知道了  $\Omega$  就能求得  $S$ 。

熵函数  $S$  是  $(U, V, N)$  的函数，所以系统的总微观状态数  $\Omega$  也是  $(U, V, N)$  的函数，对于有  $N$  个分子的系统，问题在于要找出在总能量  $(U)$  和体积  $(V)$  固定的条件下，系统有多少微态数（体积的大小可影响各能级之间的间隔，以后讨论平动能时，可以看到体积对能级的影响）。另一个问题是不同的微观状态出现的概率如何？在统计力学中有一个假定，统计热力学认为：“对于宏观处于一定平衡状态的系统而言，任何一个可能出现的微观状态都具有相同的数学概率。”

统计热力学的这个基本假设，就是认为在所有可能出现的微观状态中，任何一种状态都没有明显理由比其它微观状态出现的可能性更大些，这称为“等可几率假设”。

上述假定的出发点是认为系统的热力学性质是所有可能出现的微观状态的统计平均。当我们对系统进行宏观测量时，需要一定的时间，在此时间内，系统将经历所有可能的微观状态。因此，宏观测得的某个物理量实际上是相应微观量的平均值，其中每个微观状态对平均值的贡献是相同的。这个假设的合理性已经由其引出的结论与实验事实相一致而得到证明。

## 必要的数学知识的复习

### 排列组合问题

在统计力学的讨论分子在不同能级上分布的微观状态数时，要用到排列组合的知识。

1. 在  $N$  个不同的物体中，取  $r$  个物体进行排列，总的排列的花样数

$$P_N^r = N(N-1)(N-2)\cdots(N-r+1)$$

- $N$  个不同物体的全排列： $P_N^N = N!$

2. 若在  $N$  个物体中，有  $s$  个是完全相同的，另外有  $t$  个也是完全相同

的，今取  $N$  个物体的全排列，其排列方式为  $\frac{N!}{t!s!}$ 。

3. 在  $N$  个物体中，每次取出  $m$  个物体的组合方式为  $C_N^m$

如取  $C_N^m$  中的某一种组合，将  $m$  个物体进行排列，有  $m!$  个排列法，如果把所有各组都进行排列，则有  $C_N^m \cdot m!$  个排列法，显然

$$C_N^m = \frac{P_N^m}{m!} = \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-m+1)}{m!} = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

4. 把  $N$  个不同的物体分成若干个组，第一组为  $N_1$  个，第二组为  $N_2$  个，...

第  $k$  组为  $N_k$  个，则分组的总的数目可以计算如下：

第一组分出的数目  $C_N^{N_1}$ ，剩余  $(N-N_1)$  个不同的物体，然后从  $(N-N_1)$  个不同的物体中，取出  $N_2$  个，有  $C_{N-N_1}^{N_2}$  种分法，其余依次类推，……。

总的分组的数目为：

$$\begin{aligned} & C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} \cdot C_{N-N_1-N_2}^{N_3} \cdots C_{N-N_1-N_2-\cdots-N_{k-1}}^{N_k} \\ &= \frac{N!}{(N-N_1)!N_1!} \cdot \frac{(N-N_1)!}{(N-N_1-N_2)!N_2!} \cdot \frac{(N-N_1-N_2)!}{(N-N_1-N_2-N_3)!N_3!} \cdots \\ & \cdots \frac{(N-N_1-N_2-\cdots-N_{k-1})!}{(N-N_1-N_2-\cdots-N_k)!N_k!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (i=1,2,\cdots,k) \end{aligned}$$

注：  $(N-N_1-N_2-\cdots-N_k)! = 0! = 1$

## 斯突林公式

在统计力学中，我们经常要求一个数的阶乘，可以用以下的公式进行计算

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

或

$$\ln N! = N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N}$$

在实际计算时，常用下边的近似公式

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

## 条件极值的求法——拉格朗吉乘因子法

设：有一个函数  $F = F(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ ，其  $x_1, x_2, \cdots, x_n$  中为独立变量，如果这一函数有极值，则

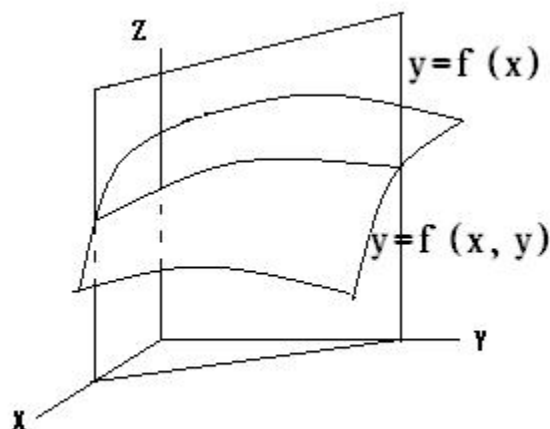
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)dx_2 + \cdots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right)dx_n$$

要满足这个条件，必须  $\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right) = \cdots = \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right) = 0_n$

这样即  $n$  有个方程，可以有  $n$  个独立变量  $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$  的值，代入  $F$  函数得到  $F$  的极值。

如果在求  $F$  极值时，还要满足以下的条件：

$$\begin{cases} G(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0 \\ H(x_1, x_2, \cdots, x_n) = 0 \end{cases} \quad (n-1 \text{ 个独立变量})$$



条件极值的几何意义

此时称为条件极值。即在满足和的条件下求  $F$  的极值，它的几何意义可以说明如下：

设有一个函数  $z = f(x, y)$ ，它在空间为一个曲面，当要在满足  $f(x, y) = 0$ （为一空间平面）的条件下求  $z$  的极值，它的几何意义可以用右图表示。

原则上，我们可以解出  $y = f(x)$ ，代入  $z = f[x, y(x)] = F(x)$ ，然后求出该一元函数  $z = F(x)$  的极值。

也就是说，将  $G(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$  和  $H(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$  代入  $z = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  可以得到  $n-2$  个独立变量的函数，再用一般的多元函数求极限的方法求出条件极值，但是在有的情况下，这些函数关系是不明显的，或不便求出的，这样极值就难于求出，而拉格朗吉乘因子法就是解决这个问题目的方便方法。

这种方法就是用  $\alpha, \beta$  乘条件方程，然后与原方程组合成一个新的方程

$$Z = F(x_1, x_2, \dots, x_n) + \alpha G(x_1, x_2, \dots, x_n) + \beta H(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

这个函数的微分  $dZ = dF + \alpha dG + \beta dH$

如有一套  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ，满足

$$\begin{cases} G(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ H(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

同时又能使新函数  $dZ = 0$ ，这一套  $x_1, x_2, \dots, x_n$  即为我们所要求的解。

$Z$  为极值条件是

$$\begin{aligned} dZ &= \left( \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n \right) + \alpha \left( \frac{\partial G}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial G}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial x_n} dx_n \right) \\ &\quad + \beta \left( \frac{\partial H}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial H}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial H}{\partial x_n} dx_n \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial G}{\partial x_i} + \beta \frac{\partial H}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \end{aligned}$$

要使上式成立，则每一项等于零，即

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial F}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial G}{\partial x_1} + \beta \frac{\partial H}{\partial x_1} \right) = 0 \\ \left( \frac{\partial F}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial G}{\partial x_2} + \beta \frac{\partial H}{\partial x_2} \right) = 0 \\ \dots \dots \dots \\ \left( \frac{\partial F}{\partial x_n} + \alpha \frac{\partial G}{\partial x_n} + \beta \frac{\partial H}{\partial x_n} \right) = 0 \end{cases}$$

共  $n$  个方程

加上附加条件

$$\begin{cases} G(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ H(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

共  $n+2$  个方程，可以解出  $x_1, x_2, \dots, x_n$  以及  $\alpha, \beta$  共  $n+2$  个解，它能满足限制条件，又是原函数的极值。

**例** 已知函数  $Z = x^2 + y^2$ ，求出满足方程  $2x - y - 3 = 0$  并使  $Z$  为极值的  $x, y$  的值。

解： 在这里，原函数  $Z = x^2 + y^2$

$$\text{限制条件 } 2x - y - 3 = 0$$

现组合成一个新的函数  $Z = Z + \alpha G = x^2 + y^2 + \alpha (2x - y - 3)$

微分  $Z$ ，得到

$$\begin{cases} \frac{\partial Z'}{\partial x} = 2x + 2\alpha = 0 \\ \frac{\partial Z'}{\partial y} = 2y - \alpha = 0 \\ 2x - y - 3 = 0 \end{cases}$$

解此联立方程，得到

$$x = \frac{6}{5}, \quad y = -\frac{3}{5}, \quad \alpha = -\frac{6}{5}$$

## § 7.2 Boltzmann 统计

### 定位系统的最概然分布

一个由  $N$  个可区分的独立粒子，粒子间的作用力可以忽略不计，对于  $(U, V, N)$  固定的系统，分子的能级是量子化的，即为  $\epsilon_i$ 。由于分子在运动中不断交换能量，所以  $N$  个粒子可以有不同的分布方式。该系统的可能的分布方式有：

$$\text{能级: } \quad \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$$

一种分布各能级上的粒子数： $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$

一种分布各能级上的粒子数： $N'_1, N'_2, \dots, N'_i, \dots$

显然，对于  $N, V, U$  确定的体系，只有满足条件

$$\sum_i n_i = N, \quad \sum_i n_i \varepsilon_i = E$$

的分布才能实现。

其中一种分布方式的微观状态数可以通过下边的方式求出：这相当于将  $N$  个不同的粒子分成若干个组，第一组为  $N$  个，第二组为  $N$  个，……，那么可能出现的花样的数目即为这种分布的微观状态数

$$t_x = \frac{N!}{\prod_i n_i} = N! \prod_i \frac{1}{n_i!}$$

系统总的微观状态数为各种分布的微观状态数的和。

$$\Omega = \sum_X t_x = \sum_{N,E} \frac{N!}{\prod_i n_i} = N! \sum_{N,E} \prod_i \frac{1}{n_i!}$$

在这些所有的可能的分布中，有一种分布的微观状态数最多，根据等几率原理，这种分布出现的几率最大，我们把这种分布称为最概然分布。那么当系统处于最概然分布时，各能级上的粒子数目是多少呢，这可通过 Lagrange 乘因子法求出。

从上边的求出的一种分布和微观状态数的公式可以看出，一种分布的微观状态数是各能级上粒子数目的函数，可以表示成

$$\ln t = f(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$$

要求最概然分布的各能级上的粒子数目，就是求当  $\ln t = f(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$  最大时上述函数的变量  $\ln t = f(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$  的数值。由 Lagrange 乘因子法，就是给

$$\sum_i N_i - N = 0, \quad \sum_i \varepsilon_i N_i - E = 0$$

分别乘因子  $\alpha$ 、 $\beta$ ，和  $\ln t$  构成新的函数，如果该函数有极值，则其微分

$$dZ = \sum_i \left( \frac{\partial \ln t_x}{\partial N_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) dN_i = 0$$

由此可以得到方程

$$\frac{\partial \ln t_x}{\partial N_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

将  $\ln t$  代入上式并进行微分，得到

$$\frac{\partial \ln t_x}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left( \ln N! - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) \right) = -\ln N_i$$

则有

$$\ln N_i^* = \alpha + \beta \varepsilon_i \quad \text{或} \quad N_i^* = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$

这就是最概然分布时，第  $i$  能级上的粒子数的表达式，它不同于其它的分布，用“\*”以示区别。式中  $\alpha$ 、 $\beta$  为两个待定的常数。

### $\alpha$ ， $\beta$ 值的推导

由已知条件：

$$\begin{aligned} N &= \sum_i N_i^* = e^\alpha \sum_i e^{\beta \varepsilon_i} \\ e^\alpha &= N / \sum_i e^{\beta \varepsilon_i}, \\ N_i^* &= \frac{N e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}} \end{aligned}$$

求出了最概然分布时各能级上的粒子的数目，代入上式就可以求出最概然分布时的微观状态数。而系统总的微观状态数是系统中各种可能的微观状态数之和

$$\Omega = \sum_X t_x = \sum_{N,E} \frac{N!}{\prod_i n_i} = N! \sum_{N,E} \prod_i \frac{1}{n_i!}$$

这个数值是一般求不出的，为了能够进行计算，可以认为在一切可能的分布中，最概然分布的微观状态数最大，可以用它来代替系统总的微观状态数，即

$$\Omega = \sum_X t_x = \sum_{N,E} \frac{N!}{\prod_i n_i} = N! \sum_{N,E} \prod_i \frac{1}{n_i!} \approx t^*$$

这种方法叫做撷取最大项方法。求出的系统总的微观状态数，就可以依此出发，根据玻兹曼公式求出系统的熵

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \approx k \ln t_m = k \ln \left( N! \prod_i \frac{1}{N_i^*} \right) \\ &= k \left[ N \ln N - \sum_i N_i^* \ln N_i^* \right] \\ &= k \left[ N \ln N - \sum_i N_i^* (\alpha + \beta \varepsilon_i) \right] \\ &= k [N \ln N - \alpha N + \beta U] \\ &= kN \ln \sum_i e^{\beta \varepsilon_i} - k\beta U \end{aligned}$$



在上式中  $S$  的  $(N, U, \beta)$  的函数，又已知  $S$  是  $(N, U, V)$  的函数，所以有

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

由复合函数的微分法

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

则有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} &= -k\beta + k \left[ \left(\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln \sum e^{\beta \epsilon_i}\right)_{U,N} - U \right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{\beta,N} \\ &= -kT \end{aligned}$$

由热力学的基本公式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \therefore \beta = -\frac{1}{kT}$$

由上边的结果，玻兹曼公布公式可以表示成

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

由此可以得到

$$\begin{aligned} S &= kN \ln \sum e^{-\epsilon_i/kT} + \frac{U}{T} \\ A &= U - TS \\ A &= -kNT \ln \sum e^{-\epsilon_i/kT} \end{aligned}$$

## Boltzmann 公式的讨论—非定位系统的最概然分布

### 1. 简并度

在上边的讨论中，没有考虑简并度的问题，即认为各能级都是非简并的。在量子力学中，把一个能级所具有量子态的数目称为简并度。在考虑简并度时，统计公布公式需稍作变化。设各能级上的粒子的数目为

能级：	$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$
各能级的简并度	$g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$
一种分配方式：	$N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$
另一种分配方式：	$N_1', N_2', \dots, N_i', \dots$
	.....

其中的一种分布的微观状态数可以表示为

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

$$= g_1^{N_1} g_2^{N_2} \cdots \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_i! \cdots!}$$

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

同样，由于整个系统的可能的分布有多种，在满足和条件下系统总的微观状态数为各种分布的微观状态数的和

$$\Omega(N, U, V) = \sum_X t_x = N! \sum_{N, E} \frac{g_i^{N_i}}{\prod_i n_i!} = N! \sum_{N, E} \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{n_i!}$$

显然，求和必须满足条件

$$\sum_i n_i = N, \quad \sum_i n_i \varepsilon_i = E$$

由 Lagrange 乘因子法，可以求出，

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

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

在经典热力学中没有能级和简并度的概念，它认为能量是连续的，在 Boltzmann 在最初推证最概然分布时，也没有考虑简并度的概念，但是 Boltzmann 以前讨论分子能量的分布问题以及速率分布问题，所得到的结果在经典力学的范围内与实验事实相符。这是因为一些因子在公式中可以相互消去。但是当我们考虑分子内部的运动如振动，转动，则简并度就不能不考虑了。

Boltzmann 分布规律是微观粒子按能量分布的近似描述（没有完全按量子力学的结论描述微观粒子的行为），在化学中，用这种分布规律可以说明许多实验现象，但不能将这种近似描述的使用范围任意扩大。

## 2. 非定位系统的 Boltzmann 最概然分布一粒子等同性的修正

微观粒子是等同的，也是无法区分的，在定域系统中，可以借助粒子的位置的不同将其区别开来。Boltzmann 一开始假定粒子是可以区分的，因此其结论仅适用于定域子系统。

对于非定域子系统，在计算微观状态数的时候，应对原来的计算式进行粒子等同性的修正，即除以  $N!$

对于  $N$  个不可区分分子粒子，系统的总的微观状态数为

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

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \cdot S_{\text{非定位}} = kN \ln \frac{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{N!} + \frac{U}{T}$$

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

## Boltzmann 公式的其它形式

Boltzmann 分布公式可以转化为各种不同的形式：

1. 两个能级的粒子数的比

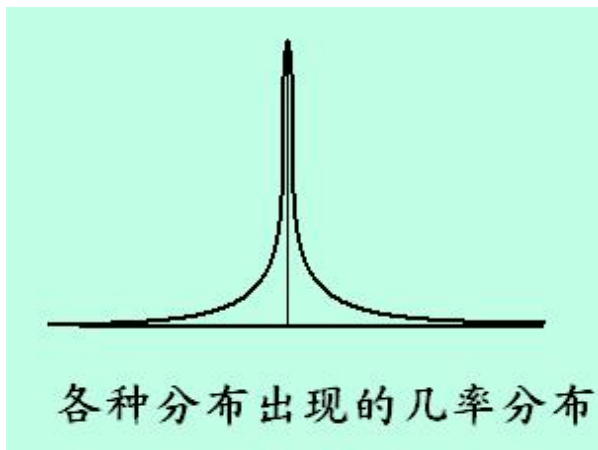
$$\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

2. 如假定在最低能级  $\varepsilon_0$  上的粒子数为  $N_0$ ，则分公式可以写成

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

3. 在讨论粒子在重力场中的分布时，公式变成

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



## 撷取最大项法及其原理

在推导 Boltzmann 公式时曾认为：（1）在所有的分布中，最概然分布的热力学概率最大。（2）可以用最概然分布的微观状态数代替总的微观状态数。这两点需要给以特别的说明。

首先需要说明的是，在一切可能的分布中，最概然分布的微观状态数最大，它出现的几率也最大，对于其它分布，分布不同，出现的几率不同，可以用右图表示各种分布出现的几率的分布。

还需要说明的是，和其它分布出现的概率相比，最概然分布出现的概率虽然最大，但它实际出现的概率却是极小的。之所以可以用它代表系统一切可能的分布，是因为在所有可能的分布中，和最概然分布有实质差别的分布出现的几率是很小很小的，系统总是徘徊于与最概然分布没有实质差别的那些分布之中。这就是可用最概然分布代表系统一切可能的分布的含义。

上边论断可以证明如下：

(1) 首先需要证明的是，不同分布出现的概率曲线是对称的尖锐的曲线。

设系统为定位系统，其中一种分布的微观状态数为

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

取对数后，得

$$\ln t = \ln N! + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i!$$

设另有一状态，其分布与上述分布不同而稍有偏离，当  $N_i$  有  $\delta N_i$  的变动时，则  $t$  有  $\delta t$  的变动，即时在上式中， $N_i \rightarrow N_i + \delta N_i, t \rightarrow t + \delta t$  得

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

上边两式相减

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

$\delta N_i$  代表各能级上分子数的微小变化，其值可正可负，由于分子的总数  $N$  是定值，所以上式中  $\sum_i \delta N_i = 0$ ，若为最概然分布， $t$  应有最大值。

$$\delta \ln t = 0$$

根据分布的微观状态数的表示式，应有

$$\ln t = \ln N! + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i!$$

将上式代入，得

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

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

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

略去  $(\delta N_i)^2$  以及更高次方项，又因  $\sum_i \delta N_i = 0$ ，所以

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

上式表明，不论  $\delta N_i$  偏差是正是负，右方总是负值，所以  $t_m$  总是大于  $t_m + \delta t$ ，若  $\delta N_i$  的数值越大，则偏离最概然分布的概率越小。

可以用一个示例来说明，例如，把标准状态下的理想气体分布在两个容积相等的联通容器中，平衡时当然是均匀分布的。设若分子中有 1% 由于无规则运动而偶然的从一方扩散到另一方，形成了不均匀，这种现象叫做涨落。那么这种由于涨落引起的不均匀分布的概率与平衡分布出现的概率（即最概然分布的概率）比较起来，其大小如何呢。

设有一含大量分子的均匀系统，放在一个长方形盒子中，想象将盒子分成相等的两部

分，开始时是均匀分布的，并设  $N_i^* = 3 \times 10^{19}$ ，左右两边都是如此。设若由于分

子运动，分子数有 1% 的偏离，即  $\frac{\delta N_i}{N_i^*} = 0.01$ ，代入上式，则得

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

即

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

这个数值是很小的，而且  $\delta N_i$  越大，这个数值越小。这个结果说明， $t_m$  的数值是“尖锐的极大”即偏离最概然分布的分配出现的概率是非常之小。既然偏离最概然分布的概率很小，则最概然分布的概率最大。

(2) 还需要证明的是，系统部的微观状态数和最概然分布的微观状态数差距很大，但又能用最概然分布的微观状态数来代替。

根据等几率原理，最概然分布出现的几率为

$$P^* = \frac{t^*}{\Omega}$$

为了便于说明问题，可以具一个简单的例子，设有  $N$  个不同的球分配在盒子中（相当于在两个能级上的分布，分配在  $A$  盒的粒子的数目为  $M$  个，分配在  $B$  盒子的粒子的数目为  $N-M$  个，则系统总的微观状态数为

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

为了求出系统总的微观状态数，可以借助于二项式公式

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

令  $x = y = 1$ ，则得

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

系统的最概然分布的微观状态数为

$$t_m = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$$

上边的加和有  $N + 1$  项，由于  $N$  很大，所以有  $N + 1 \sim N$ 。上边的加和的数值  $\Omega$  必大于其中最大的一项的数值  $t_M$ ，小于其中最大一项的数值的  $N$  倍  $Nt_M$ ，即

$$t_M \leq \Omega \leq Nt_M$$

对上式取对数，则得到

$$\ln t_M \leq \ln \Omega \leq \ln t_M + \ln N$$

对上式引用斯突林公式

$$\ln N! = \ln \left[ \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \right]$$

$$\ln t_m = \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}} + N \ln 2$$

设粒子数  $N = 10^{24}$ ，代入上式得

$$\ln t_m = \ln \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} + 10^{24} \times \ln 2$$

上式中

$$10^{24} \times \ln 2 = 10^{24} \times 0.693$$

则有

$$\ln \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} + 10^{24} \times \ln 2 \leq 10^{24} \times \ln 2 \leq 10^{24} \times \ln 2 + \ln N$$

由于

$$10^{24} \times \ln 2 \gg \ln N = 24 \times 2.303$$

所以有

$$\ln t_M = \ln \Omega$$

再来考虑最概然分布出现的概率

$$P\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{t\left(\frac{N}{2}\right)}{\Omega}$$

将  $\Omega = 2^N$ ， $t_m = \sqrt{\frac{2}{N\pi}} \times 2^N$ ，并设  $N = 10^{24}$  代入上式，则有

$$P\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{t\left(\frac{N}{2}\right)}{\Omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} \approx 8 \times 10^{-13}$$

上边的计算结果有两层含义：首先，最概然分布出现的几率是极小极小的，即最概率分布和微观状态数和系统的总和微观状态数的差值也是很大的；另外，虽然它们的微观状态数相差极大，但其对数值却相差微乎其微，这就是我们使用撷取最大项方法的合理性的原因。

### (3) 最概然分布可以代表系统的一切可能的分布的含义

从上边的推导可以看出，最概然分布出现的几率是极小的，但它却能代表系统一切可能的分布，其实质的含义通过下边的例子可以说明。

在上边的例子中，当处于最概然分布时，两个能级上分别有  $N/2$  个粒子，设有另一种分布，与最概然分布的能级上的粒子数有  $m$  个偏差，即一个能级上有  $\frac{N}{2} \pm m$  个粒子，这种分布出现的几率为

$$P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{t\left(\frac{N}{2} \pm m\right)}{\Omega} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + m\right)! \left(\frac{N}{2} - m\right)!}$$

应用 stirling 公式，并对上边公式进行整理

$$P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{N}{\left(\frac{N}{2} + m\right)\left(\frac{N}{2} - m\right)}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{2m}{N}\right)^{(N/2)+m} \left(1 - \frac{2m}{N}\right)^{(N/2)-m}}$$

由于  $m \ll \frac{N}{2}$ ，故

$$\left(\frac{N}{2} \pm m\right) \approx \frac{N}{2}, \quad \ln\left(1 \pm \frac{2m}{N}\right) = \pm \frac{2m}{N} - \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{N}\right)^2$$

代入上式关进一步简化得

$$P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{2}{\sqrt{N}} \exp\left(-\frac{2m^2}{N}\right)$$

由误差函数

$$\operatorname{erf}(x) = \int_{-x}^x \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} dy$$

令： $y = \sqrt{\frac{2m}{N}}$ ，若选定  $m$  自  $m = -2\sqrt{N}$  至  $m = 2\sqrt{N}$ ，根据误差函数表，可以求得

$$\begin{aligned} \sum_{m=-2\sqrt{N}}^{m=2\sqrt{N}} P\left(\frac{N}{2} - m\right) &\approx \int_{-2\sqrt{N}}^{2\sqrt{N}} \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2m^2}{N}\right) dm \\ &= \int_{-2\sqrt{N}}^{2\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \exp(-y^2) dy = 0.99993 \end{aligned}$$

这个结果给出了，当总粒子的数目为  $N = 10^{24}$  时，若某一能态的粒子数处于

$\left(\frac{N}{2} - 2\sqrt{N}\right) \rightarrow \left(\frac{N}{2} + 2\sqrt{N}\right)$  间隔内，则所有可能分布的粒子数在

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

的间隔内，这个间隔是极其狭小的，而在此间隔中，各种分布微态的概率总和已非常接近于系统的全间分布微态总和的概率，由于偏离  $(\pm 2\sqrt{N})$  和  $(N/2)$  相比是如此之小，所以在这狭小的区域内的分布与最概然分布在实质上没有差别。

由此可见，当足够大时，最概然分布实际上代表了其附近的极微小偏离的情况，足以代表系统的一切分布，我们说最概然分布实质上可以代表一切分布就是指的这种情况。一个热力学系统，尽管它们微观状态瞬息万变，而系统达到热平衡态后，系统的状态不再随时间变化，不因时间的推移而产生显著的偏离。所以最概然分布实际上就是平衡分布。

### § 7.3 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计

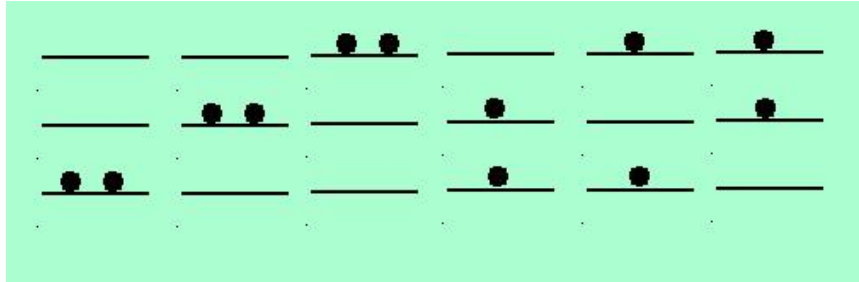
在前边的推导中，我们曾假定，在一个量子态上可以容纳任意个粒子，然而根据量子力学原理，这一假设并不完全正确。已知基本粒子中电子，质子，中子和由奇数个基本粒子构成的原子，分子，它们都遵守不相容原理，即一个量子态只能容纳一个粒子，但对光子和由偶数个基本粒子构成的原子和分子，则不受这促限制。对于这两种粒子，当由它们组成等同粒子系统时，就产生了两种不同的



量子统计法，即 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计。

在讨论简并度对 Boltzmann 统计的修正时，对于第  $i$  个能级上有  $N_i$  个粒子，如简并度为  $g_i$ ，则在个不同的量子态上分布个粒子的微观状态数为  $g_i^{N_i}$ ，但这种计算方法实际上只是近似的表示。

如将 2 个全同的粒子分配在三个不同的量子态上，按  $g_i^{N_i}$  计算，共有 9 个可能的分配方式，但实际上仅有 6 个分配方式。如下图所示：



在 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计中，对这些问题都进行了考虑。

## Bose-Einstein 统计

设在  $(U, V, M)$  一定的条件下由 Bose 子构成的系统，其中每一个粒子可能具有的能级是： $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$ ，各能级的简并度相应为： $g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$ ，各能级上分布情况是

能级：	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$
简并度	$g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$
一种分配方式：	$N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$
另一种分配方式：	$N_1', N_2', \dots, N_i', \dots$
	.....

第  $i$  个能级上， $N_i$  个粒子在  $g_i$  个量子状态的分布的微观状态数为

$$\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

一种分布总的微观状态数为

$$t = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

满足该条件的系统总的微观状态数为

$$\Omega = \sum_j t_j = \sum_j \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

借助于 Lagrange 乘因子法，可以得到 Bose-Einstein 统计的最概然分布为

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1}$$

Bose-Einstein 分布的熵的表示式为

$$S = k \ln \Omega = k \ln \sum_j t_j \approx k \ln t_m = k \ln \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

将  $N_i$  的表示式代入上式

$$S = k \sum_j \left\{ g_i \ln \left( 1 + \frac{N_i}{g_i} \right) + N_i \ln \left( 1 + \frac{g_i}{N_i} \right) \right\}$$

## Fermi-Dirac 统计

Fermi-Dirac 统计处理的是 Fermi 子，按量子力学的结论，只允许一个量子态上最多有一个粒子。如有下列的分布

能级：	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$
简并度	$g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$
一种分配方式：	$N_{1j}, N_{2j}, \dots, N_{ij}, \dots$
另一种分配方式：	$N'_1, N'_2, \dots, N'_i, \dots$
	.....

要满足上述条件，必须有：

$$g_i \geq N_i$$

第  $i$  个能级上  $N_i$  个粒子分布在  $g_i$  个不同的量子态的微观状态数可看作有  $g_i$  个不同的盒子，每次取出  $N_i$  个盒子，每个盒子放一个粒子的可能的方法的数目，其数目为

$$\frac{g_i}{N_i! (g_i - 1)!}$$

其中的一种分布的微观状态数为

$$t = \prod_i \frac{g_i}{N_i! (g_i - 1)!}$$

系统总的微观状态数为

$$\Omega = \sum t = \sum \prod_i \frac{g_i}{N_i! (g_i - 1)!}$$

借助于 Lagrange 乘因子法，可以得到 Fermi-Dirac 统计的最概然分布为

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1}$$

Fermi-Dirac 分布的熵的表示式为

$$S = k \ln \Omega = k \ln \sum_j t_j \approx k \ln t_m = k \ln \prod_i \frac{g_i}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

将  $N_i$  的表示式代入

$$S = k \sum_j \left\{ N_i \ln \left( \frac{g_i}{N_i} - 1 \right) - g_i \ln \left( 1 - \frac{N_i}{g_i} \right) \right\}$$

## 三种统计的比较

三种统计的最概然分布公式为

$$\text{Bose-Einstein 分布} \quad N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1}$$

$$\text{Fermi-Dirac 分布} \quad N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1}$$

$$\text{Boltzmann 分布} \quad N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}}$$

当  $g_i \gg N_i$  时（如对于较高的温度或粒子的质量较大时）Bose-Einstein 分布和 Fermi-Dirac 分布都可以用 Boltzmann 分布代替。

## § 7. 4 配分函数

### 配分函数的定义

由 Boltzmann 分布公式

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

定义

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

为系统中单粒子的配分函数。该式中的指数项  $e^{-\varepsilon_i / kT}$  称为玻兹曼因子。配分函数又称为状态和，因为对于独立子来说，一个粒子在系统中能级  $\varepsilon_i$  上分布几率为  $\frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{q}$ ，所以

称为能级  $\varepsilon_i$  的有效量子态。由

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

从上式可以看出， $q$  中的任一项即  $g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$  与  $q$  之比，等于粒子分配在能级  $i$  上数目占总分子数的分数，或者可认为是一个粒子在该能级上分布的几率， $g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$  可以看作是有效量子态数（有效状态数）。所以配分函数也称为各能级的有效状态数的和（状态和）。

## 配分函数与热力学函数的关系

对于由  $N$  个粒子构成的非定位系统的热力学函数

(1) Helmholtz 自由能函数 ( $A$ )

$$(2) \text{ 熵 } (S) \quad A_{\text{非定位}} = -kT \ln \frac{(\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT})^N}{N!} = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

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

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

$$= k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}$$

(3) 热力学能 ( $U$ ) 由

$$U = A + TS$$

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

(4) Gibbs 自由能 由

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

及  $G = A + pV$

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

(5) 焓 ( $H$ ) 由

$$H = U + TS$$

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

(6) 定容热容 ( $C_V$ )

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

对于定位系统，可用类似的方法求出。定位系统的微观状态数和非定位系统的微观状态数的表示式不同，所以它的熵的表示式也不相同。对定位和非定位系统而言，各热力学函数的统计力学表达式中，含熵的热力学函数 ( $S$ ,  $A$ ,  $G$ ) 表示式不同，不含熵的热力学函数 ( $U$ ,  $H$ ,  $C_V$ ) 相同。

(1) 熵 ( $S$ ) 可以导出

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

(2) Helmholtz 自由能函数 ( $A$ )

$$A_{\text{定位}} = -kT \ln q^N$$

(3) Gibbs 自由能 ( $G$ )

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

从上边的表示式可以看出，各热力学函数都可以表示成系统的配分函数的函数，也就是说，只要知道了配分函数，就可以用统计力学的方法求出各热力学函数，从而确定系统的性质。

## 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的能量即平动能  $\epsilon_t$  和分子内部运动的能量构成的。分子的内部运动的能量包括转动能  $\epsilon_r$ ，振动能  $\epsilon_v$ ，电子能量  $\epsilon_e$  以及核运动的能量  $\epsilon_n$  等。

在这些能级之间，只有平动能级是独立的，而其它的内部运动的能级是相互联系的。如电子的能级对核间距有影响，而核间距又和分子的转动，振动能级相互联系。而在这些能级中，一般的情况下，振动能级间隔比平动，转动能级的间隔大得多（平动能的数量级约为  $4.2 \times 10^{-21} J \cdot \text{mol}^{-1}$ ，转动能级均为  $42 - 420 J \cdot \text{mol}^{-1}$ ，振动能均为  $4.2 - 42 kJ \cdot \text{mol}^{-1}$ ），因此可以认为在通常情况下，绝大多数分子都处于振动基态，或者说分子的振动配分函数，电子和核配分函数对分子的总的配分函数的贡献微乎其微。在这些近似的条件下，可以将振动，电子和核的基态能级代入配分函数中，确定其它各个运动能级。这样可以把分子的各种不同运动的能级看作是独立的。

在这些近似条件下

$$\epsilon_i = \epsilon_{i,t} + \epsilon_{i,r} + \epsilon_{i,v} + \epsilon_{i,e} + \epsilon_{i,n}$$

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

根据配分函数的定义

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum_i g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n} e^{-\left(\frac{\epsilon_{i,t} + \epsilon_{i,r} + \epsilon_{i,v} + \epsilon_{i,e} + \epsilon_{i,n}}{kT}\right)}$$

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，于是上式可以写作

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_i g_{i,t} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right)} \cdot \sum_i g_{i,r} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right)} \cdot \sum_i g_{i,v} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right)} \cdot \sum_i g_{i,e} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}\right)} \sum_i g_{i,n} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}\right)}$$

如令

$$q_t = \sum_i g_{i,t} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right)} \quad \text{称为平动配分函数}$$

函数

$$q_r = \sum_i g_{i,r} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right)} \quad \text{称为转动配分函数}$$

$$q_v = \sum_i g_{i,v} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right)} \quad \text{称为振动配分函数}$$

$$q_e = \sum_i g_{i,e} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}\right)} \quad \text{称为电子配分函数}$$

$$q_n = \sum_i g_{i,n} e^{-\left(\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}\right)} \quad \text{称为核配分函数}$$

则配分函数可以写作

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

这样，一个热力学函数可以表示成各种运动形式对该热力学函数的贡献之和。如对定位系统的 Helmholtz 自由能函数来说

$$\begin{aligned} A_{\text{定位}} &= -NKT \ln q \\ &= -NKT \ln q_t - NKT \ln q_r - NKT \ln q_v - NKT \ln q_e - NKT \ln q_n \\ &= A_t + A_r + A_v + A_e + A_n \end{aligned}$$

对于定位子系统，

对于非定位子系统

$$\begin{aligned} A_{\text{非定位}} &= -KT \ln \frac{q^N}{N!} \\ &= -KT \ln \frac{(q_t)^N}{N!} - NKT \ln q_t - NKT \ln q_r - NKT \ln q_v - NKT \ln q_e - NKT \ln q_n \end{aligned}$$

现在的问题归结为如何求系统的各个配分函数。

## § 7. 5 各配分函数求法及其对热力学函数的贡献

### 原子核配分函数

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

式中  $\varepsilon_{n,0}$  是基态的能量，由于原子核的能级间隔相差很大，所以在通常情况下，

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

事实上，除了核反应以外，在通常的物理化学变化过程中，原子核总是处于基态而没有变化，若核基态的能量选作零，则上式又可以写成

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

核能级的简并度来源于原子核有自旋作用，它在外加磁场中，有不同的取向，但核自旋的磁距极小，所以自旋方向不同的各态之间不会有显著的能量差别，只有在超精细结构中，才能反映出这一点微小的差别。若核自旋量子数为  $S_n$ ，则核自旋的简并度为  $2S_n + 1$ ，对于多原子分子，核的决配分函数等于各原子的核配分函数的乘积。

$$q_{n,\text{总}} = (2S_{n_1} + 1)(2S_{n_2} + 1)(2S_{n_3} + 1) \dots = \prod_i (2S_{n_i} + 1) q_i$$

由于核自旋配分函数与温度体积无关，所以根据前已证明的知识，它对热力学能，焓和热容没有贡献，但在熵，Helmholtz 自由能，Gibbs 自由能的表示式中，则相应要有所贡献。但从化学反应的角度来看，在总的配分函数中，往往可以忽略这个因子。这是因为在化学反应前后， $q_n$  的数值保持不变，并且在计算等热力学函数的差值时消去了。当然在计算规定熵时，还是要考虑它的贡献的。对于定位系统，其情况相同。

由于核配分函数来源于自旋，所以核配分函数又称为核自旋配分函数。

## 电子配分函数

电子能级的间隔一般来说也很大，从基态到第一激发态，约有几个电子伏特，相当于  $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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

一个粗略的估计是，若  $\Delta\varepsilon/kT > 5$ ，或  $\exp(-\Delta\varepsilon/kT) \approx e^{-5} = 0.0067$ ，则上式中的第二项就可以忽略不计，对于电子能级的基态和第一激发态来说，

$\Delta\varepsilon \approx 400\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以除非在相当高的温度，一般说来，电子总是处于基态，而且当增加温度时常常是在电子未激发之前分子就分解了，所以第二项也常是可以略去不计的。倘若我们把最低能态的能量规定为零，则电子配分函数就等于最低能级的简并度，即

$$q_e = g_{e,0}$$

电子绕核运动的总的动量距也是量子化的，动量矩沿某一选定的轴上的分量，可以取  $-j \rightarrow +j$ ，即  $(2j+1)$  个不同的取向，所以基态的简并度为  $(2j+1)$ ，即

$$q_e = 2j+1$$

式中  $j$  为量子数，根据上面的公式，电子配分函数对热力学函数的贡献为

$$\begin{aligned} U_e &= H_e = C_{V,e} = 0 \\ A_e &= -NkT \ln q_e \\ G_e &= -NkT \ln q_e \\ S_e &= Nk \ln q_e \end{aligned}$$

但也应注意到，在有些原子中，电子的基态与第一激发态之间的间隔并不是太大，则在  $q_e$  表示式中的第二项就不能忽略，相应地它对各热力学函数灵敏的贡献部分也就不能忽略。例如 1000K 时，单原子氟的情况就是如此。

## 平动配分函数

设质量为  $m$  的粒子在边长为  $a, b, c$  的方盒中运动，根据波动方程可以解出平动子的能级公式为

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

则平动配分函数可以表示为

$$q_t = \sum_i g_{i,t} \exp(-\varepsilon_{i,t} / kT)$$

各量子数是独立的，对某一个方向来说，能级是非简并的

$$q_t = \sum_i \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8mkTa^2}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{h^2 n_y^2}{8mkTb^2}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mkTc^2}\right)$$

上式中各因子实际上是相同的，可以将上式表示为

$$Q_t = \left[ \sum_i \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8mkTa^2}\right) \right]^3$$

$$\text{令} \quad \frac{h^2}{8mkTa^2} = \alpha^2$$



由于  $\alpha^2$  是一个很小的数值，例如在 300K， $a=0.01\text{m}$  时，对氢原子来说

$$\begin{aligned}\alpha^2 &= \frac{h^2}{8mkTa^2} = \frac{(6.626 \times 10^{23})}{8 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \times 0.01^2} \\ &= 7.9 \times 10^{-17}\end{aligned}$$

对一般的分子来说， $m$  更大，所以  $\alpha^2$  更小，即当  $n$  变化时， $\exp\left(-\frac{h^2}{8mkTa^2}\right)$  的变化幅度是极小的，因此可以看作是连续的，可以用积分代替求和。

$$Q_t = \left[ \int_0^\infty e^{-\alpha^2 n_x^2} dn_x \right]^3 = \left[ \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\pi} \right]^3 = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

计算上式时用了公式  $\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

## 单原子理想气体的热力学函数

单原子理想气体的分子内部没有振动和转动，因而可用上面已经求出的配分函数求出其热力学函数

(1) Hilmholtz 自由能 (A) 根据离域子体系的热力学函数的表示式

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

式中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。在讨论热力学变量时，这些量是常量，可以消去

(2) 熵 (S)

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

利用这个式子可以用来计算单原子理想气体的熵。

(3) 热力学能

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

(4) 定容热容

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

(5) 化学势

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

上式为系统中单粒子的化学势，对 1mol 气体分子而言，其化学势可以写作

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

气体的标准态为

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

则理想气体的化学势可以表示为

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)$$

(6) 状态方程

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

用统计力学的方法可以导出气体的状态方程，上式对任意的理想气体分子都可以使用。双原子分子或多原子分子的理想集合，需要考虑振奋动和转动的能量项，Hilmholtz 自由能的表示式虽然要复杂一些，但其中除了平动项中含有体积  $V$  外，当对  $V$  微分时，其它各项均不出现，所以双原子分子理想气体状态方程也都是。

从上边的推导可以看出，统计力学可以得到热力学不能得到的知识。

## 转动配分函数

分子的转动配分函数可以表示成

$$q_r = \sum_r g_r \exp(-\varepsilon_r / kT)$$

根据玻定谟方程，可以求出刚性转子的能级公式为

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

代入上式，由于转动角动量在空间的取向是量子化的，所以能级的简并度为  $g_i = 2J+1$ ，则有

$$q_r = \sum (2J+1) \exp\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} J(J+1)\right)$$

令  $\frac{h^2}{8\pi^2 IkT} = \Theta_r$  称为转动特征温度

$$q_r = \sum (2J+1) \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)\right)$$

除  $H_2$  外，大多数分子的转动特征温度都很低  $\left(\frac{\Theta_r}{T} \ll 1\right)$ ，所以上述求和可以用积分来代替

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

令  $x = J(J+1)$ ,  $dx = (2J+1)dJ$

$$q_r = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x\right) dx = \frac{T}{\Theta_r} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} x\right) d\frac{\Theta_r}{T} x = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

对于转动特征温度较高的分子，应有

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)\right) \\ &= \frac{T}{\Theta_r} \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3 + \dots \right] \end{aligned}$$

可以根据精确度的要求，取若干项

在高温时

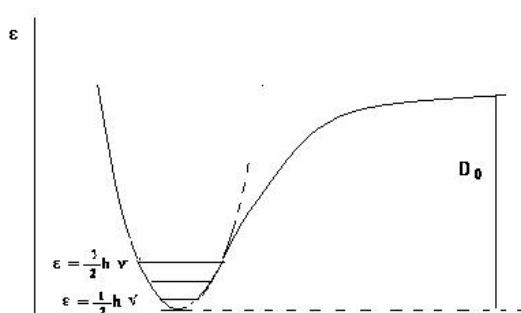
$$q \approx \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

和上边的结果相同。对于线性分子，可以分为为两类，一类是异核双原子分子，它的转动配分函数可以用上式表示。对于同核双原子分子，应该用下式表示

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}$$

“2”的引入可以从经典力学的方法进行解释，也可以从量子力学的观点进行解释，这一点我们可以放在后边说明，下边从经典力学的角度对它进行说明

## 振动配分函数



### 双原子分子的振动配分函数

双原子分子 A—B 的势能函数只是核间距的函数，势能与的关系示于右图在核间距比较小时，则这种振动可

以看作是简谐振动，谐振子的能级可以表示为

$$\begin{aligned}\varepsilon_v &= \left(\frac{1}{2} + v\right) h\nu \\ &= \left(\frac{1}{2} + v\right) h \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{1}{2} + v\right) hc\tilde{\nu} \quad v = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

式中  $v$  为振动量子数， $\nu$  为振动频率， $\tilde{\nu}$  为波数。在  $v=0$  时，处于振动的基态，

其能级为零点振动能， $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$ 。

振动是非简并的

双原子分子有一个振动自由度

双原子分子的振动配分函数

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

令  $x = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$

$$q_v = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} (1 + x + x^2 + x^3 + \dots) = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \frac{1}{1-x}$$

$$q_v = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

令  $k = \frac{h\nu}{kT}$ ，称为振动特征温度，对一般分子来说，振动和特征温度很高，如 CO 的振动特征温度为 3070K。

由于分子的振动能级间隔很大，根据能量分布规则，绝大多数分子都处于振动基态。

将配分函数展开

$$q_v = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left( 1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right)$$

对 CO,

$$q_v = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} (1 + 3.7 \times 10^{-5} + \dots) \approx e^{-\frac{h\nu}{2kT}}$$

如果把振动特征基态的能量看作零，则振动配分函数

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

### 多原子分子的振动配分函数

对于一个由  $n$  个原子构成的分子，共有  $3n$  个坐标来描述它的运动，由于描述分子的平动需要 3 个坐标，描述分子的转动，需要 3 或 2 个独立的坐标，这样描述该分子的振动所需要的自由度数为  $3n-6$  或  $3n-5$ 。

对于分子的每一个振动，在振动时要保持分子重心的固定和分子取向的不变，则分子的每一个振动自由度上的振动都应是分子中各原子之间距离变化的整体描述。如对水分子和  $\text{CO}_2$  分子的振动。

多原子分子的振动的配分函数可以写成如下的形式  
非线型多原子分子的振动的配分函数

$$q_v = \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

线型多原子分子的振动的配分函数

$$q_v = \sum_{i=1}^{3n-5} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

多原子分子的简正振动 (P214)。

## § 7. 6 固体的热容问题

### 固体热容的经典理论

固体都是由原子在空间的周期性排列构成的，把每一个粒子都不得可以看作具有三个振动自由度的谐振子 ( $N$  个原子共有  $3N$  个振动自由度)，加热时，固体中的原子吸收能量引起振动状态的变化。

按照能量均分原理，每个振动自由度的平均振动能为  $\varepsilon_v = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} kT$ ，每摩尔的平均振动能为  $E = 3LkT$

摩尔恒容热容

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \tilde{C}_v = 3Lk = 3R$$

——杜隆—珀替 (Dulong-Petit) 的公式

经典热容理论的实践检验。

### Einsteinr 的热容理论

1901 年出现了量子论，改变了人们对能量连续变化的观点，1907 年首先把量子理论应用于解决固体热容的问题上。

Einsteinr 的热容理论的基本假定：

1. 固体中  $N$  个原子可以看作是  $3N$  个维谐振子，每个振子的能量为

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

式中  $\nu$  为基本特征振动频率。

2. 每个谐振子的振动是独立的，其振动的特征频率相同。

3.  $3N$  个谐振子的振动的能量符合 Boltzman 分布

根据这些假定，经过过推导，得出了关于热容的公式。

由 Boltzman 分布公式：

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha}} \exp\left(-\frac{(\nu_i + 1/2)h\nu}{kT}\right)$$

对于谐振子，其简并度为 1。上式成为

$$n_i = \frac{1}{e^{-\alpha}} \exp\left(-\frac{(\nu_i + 1/2)h\nu}{kT}\right)$$

振子的平均能量

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{\sum_i \varepsilon_i n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) h\nu e^{\alpha} e^{-\frac{(\nu_i + 1/2)h\nu}{kT}}}{\sum_i e^{\alpha} e^{-\frac{(\nu_i + 1/2)h\nu}{kT}}} \\ &= \frac{\sum_i \nu_i h\nu e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}} + \sum_i \frac{1}{2} h\nu e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}}} = \frac{\sum_i \nu_i h\nu e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}}} + \frac{1}{2} h\nu \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{\partial \ln \sum_i e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}}}{\partial T} = \frac{\sum_i \nu_i h\nu e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}} \left( \frac{\nu_i h\nu}{kT} \right) \left( \frac{1}{T} \right)}{\sum_i e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}}}$$

$$\therefore E = 3N\bar{\varepsilon} = 3NkT^2 \frac{\partial \ln \sum_i e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}}}{\partial T} + \frac{1}{2} 3N h\nu$$

$$\sum_i e^{-\frac{\nu_i h\nu}{kT}} = 1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

又由于

$$\frac{\partial \ln \sum_i e^{-\frac{v_i h\nu}{kT}}}{\partial T} = \frac{\partial \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)}{\partial T} = - \frac{\partial \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)}{\partial T} = - \frac{-e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot \frac{h\nu}{kT^2}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{kT^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

得到

$$E = \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{3}{2}Nh\nu$$

$$\tilde{C}_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nh\nu \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left( \frac{h\nu}{kT^2} \right)}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = 3Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}$$

若令  $\Theta_E = \frac{h\nu}{k}$  为爱因斯坦温度. 则有

$$\tilde{C}_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nh\nu \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left( \frac{h\nu}{kT^2} \right)}{\left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = 3R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left( e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

此式即为爱因斯坦热容公式。

$$\frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left( e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2} = \frac{1 + \frac{\Theta_E}{T} + \frac{1}{2!} \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 + \dots}{\left[ \frac{\Theta_E}{T} + \frac{1}{2!} \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 + \dots \right]^2}$$

由上式可见，在 T 很大时，

$\tilde{C}_V \rightarrow 3R$ ，这就是经典的热容公式，但在低温区，时，由于忽略了原子间相互作用的影响，假设各振子只有一个频率（特征频率），和实验值有了一些偏差。

## 德拜(Debye)理论(1912)

德拜认为，由于晶体中原子距离很近而相互作用，使原子的振动运动变得很复杂，如把 N 个原子的振子看作 3N 个耦合的谐振子，最低频率为零，最大频率为，各谐振子的频率呈现一定的分布规律。这求此分布规律，他把固体看作连续介质，它能传动波动，弹性波有两种，纵波（速度为，只有一种振动方式）和横波（速度为，两处振动方式）。

由前边的黑体辐射公式

$$2 \times \frac{4\pi V \nu^2}{c^3} d\nu$$

在  $\nu - \nu + d\nu$  之间横波的量子态数为

在  $\nu - \nu + d\nu$  之间纵波的量子态数为  $\frac{4\pi V\nu^2}{c_l^3} d\nu$

$$dn = 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu$$

在  $\nu - \nu + d\nu$  之间总的量子态数为

由  $N$  个原子组成的固体有  $3N$  个振动频率，即  $3N$  个量子态，所以

$$3N = \int_0^{\nu_m} dn = 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu_m^3$$

$$\therefore \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) = \frac{9N}{4\pi V \nu_m^3}$$

$$dn = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu$$

此式即为晶体中谐振子的频率分布公式。由一维谐振子的能级分布公式

$\frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{1}{2} h\nu$ ，可以求出在  $\nu - \nu + d\nu$  之间振动的能量。

$$dE = \frac{9N}{\nu_m^3} \left( \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{1}{2} h\nu \right) \nu^2 d\nu$$

对上式积分，可以求出  $N$  个原子的总的振动能量

$$E = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left( \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{1}{2} h\nu \right) \nu^2 d\nu$$

令

$$\begin{cases} \Theta_D = \frac{h\nu_m}{k} \\ x = \frac{h\nu}{kT} \end{cases}$$

上式可以写成：

$$E = 9NkT \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \frac{9}{8} Nk\Theta_D \quad \left( \int_0^{\nu_m} \frac{1}{2} h\nu^3 d\nu = \frac{1}{8} Nk\Theta_D \right)$$

对上式微分可得

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk \left[ 12 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3}{e^{\Theta_D/T} - 1} \frac{\Theta_D}{T} \right]$$

在高温时， $x = (h\nu/kT) \ll 1$ ， $e^x - 1 = x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots$



$$\int_0^{\Theta_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\Theta_D} x^2 \left( 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots \right) dx$$

$$= \frac{1}{3}\Theta_D^3 - \frac{1}{8}\Theta_D^4 + \frac{1}{60}\Theta_D^5 - \dots$$

可以得到高温时  $C_V$  的近似值

$$C_V = 3R - \frac{3R}{20} \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \dots \approx 3R$$

在低温时,  $x = \frac{h\nu}{kT} \gg 1$ . 此时

$$C_V \approx \frac{12\pi^4 R}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = 464.4 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

此即为德拜立方公式。

## § 7. 7 分子的全配分函数

分子的全配分函数为各种配分函数的乘积

单原子分子的全配分函数

$$q = (2i_n + 1) g_0^e \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

线性分子的全配分函数

$$q = \sum_{i=1}^n (2i_n + 1) g_0^e \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \left( \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h} \right) \sum_{i=1}^{n-5} \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

式中  $\sigma$  为对称数。

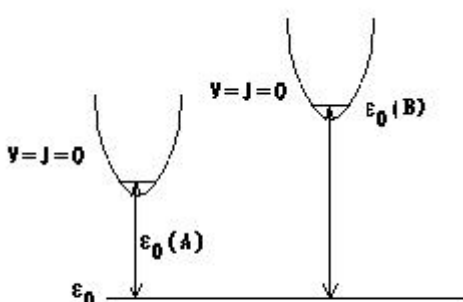
非线性分子的全配分函数

$$q = \sum_{i=1}^n (2i_n + 1) g_0^e \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x I_y I_z)^{1/2} \left( \frac{IkT}{\sigma h} \right) \sum_{i=1}^{n-6} \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

## § 7. 1 用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和反应的平衡常数

### 统计力学对化学平衡的解释

从统计力学的观点来看，在一个化学平衡体系中，由于不同的化学微粒之间可以转化，同时各化学微粒可以存在的允许



的能量范围是不同的，在达到化学平衡的体系中，所有的化学微粒都按照一定的统计规律分布在不同的能级上，这样在平衡时，就可以按照不同的化学微粒可以允许存在的能量范围来确定它在平衡体系的量。

## 化学平衡体系的公共能量标度

在一个存在化学反应的体系中，有几种物质共存，不允许各种物质有各自的能量基点，而必须有一个共同的能量标度。如右图所示，A 分子和 B 分子有各自的能量零点 ( $v = J = 0$ ，即 0K 时各自的能量) 不在一个水平线上，如果选一个公共的能量标度，则有

分子  $i$  的能量  $\epsilon_i$  (按公共的能量零点计算)

=按各个分子的能量零点计算的能量  $\epsilon_j$  + 各个的能量零点到共同的能量零点的差值  $\epsilon_{0,i}$

这样，按公共的零点标度下的分子的配分函数

$$q'_i = \sum_j g_j e^{-[\epsilon_j + \epsilon_{0,i}]/kT}$$

$$= e^{-\epsilon_{0,i}} \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

按照新的能量标度，对非定域体系来说

$$F = -kT \ln \frac{(q')^N}{N!} = -kT \ln \frac{(q')^N}{N!} = -kT \ln \frac{[e^{-\epsilon_{0,i}} q]^N}{N!}$$

$$= -kT \ln \frac{Q^N}{N!} + U_0$$

其它热力学函数

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$U = F + TS = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + U_0$$

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

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

$$G = F + PV = -NkT \ln \frac{q^N}{N!} + U_0 + NkT = -NkT \ln \frac{q^N}{N} + U_0$$

$$H = U + PV = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + U_0 + NkT$$

可见，采用公共的能量标度， $S$ ， $C_V$  和  $P$  的表示式没有变化，而  $U$ ， $H$ ， $F$  则多

了  $U_0$  一项。

## 从自由能函数计算平衡常数

由上边的公式

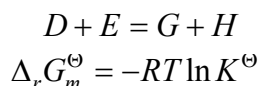
$$\frac{G(T) - U_0}{T} = -kN \ln \frac{q}{N}$$

$\frac{G(T) - U_0}{T}$  称为自由能函数。由于 0K 时， $U_0 = H_0$  所以自由能函数也写成

$\frac{G(T) - H_0}{T}$ ，对于 1mol 分子在标准状态下，自由能函数也可以写成

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

对于一个反应



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

或

第一项为反应前后的自由能函数的差值，第二项为 0K 时及标准状态下反应的内能变化值，这些数值都可以在表中查到

$\Delta_r U_m^\ominus(0)$  的求法

1. 对于一个给定的反应，若已知  $K^\ominus$  值和参加反应的物质的自由能函数，就可以由上式倒算得到  $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ ，如果反应是由一稳定单质生成 1mol 的化合物，此反应的  $\Delta_r U_m^\ominus(0)$  也作为该化合物的  $\Delta U_m^\ominus(0)$  列于此表中。

2. 已知

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

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

或

等号两边同时加上  $\Delta H_m^\ominus(0)$

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

上式等号左边的数值易于求得，故可以求得  $\Delta_r H_m^\ominus(0)$

3. 由热化学的基尔霍夫定律

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(0) + \int_0^T \Delta C_p dT$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \int_0^T \Delta C_p dT$$

而上式的  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  和  $\int_0^T \Delta C_p dT$  都可以从热化学的数据求得

4. 由分子的离解能来计算

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r U_m^\ominus(T) = [U_m^\ominus(0, G) + U_m^\ominus(0, H)] - [U_m^\ominus(0, D) + U_m^\ominus(0, R)] \\ &= (D_D + D_E) - (D_G + D_H) = \Delta D \end{aligned}$$

5. 通过下边讨论的热函数求  $\Delta_r U_m^\ominus(0)$

### 热函数

对 1mol 的物质

$$\begin{aligned} H &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} + U_0 + NkT \\ H(T) &= RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} + U_0 + RT \end{aligned}$$

在标准的情况下

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

式中  $\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T}$  称为热函数，它可以通过配分函数求得，它也列入表中备用。

从热函数可以求得反应热

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

式中  $\Delta \left( \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right) = \sum \nu_B \left[ \Delta \left( \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right) \right]$

如果知道反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ，就可以用上式求  $\Delta_r U_m^\ominus(0)$ 。

### 从配分函数求平衡常数

以上介绍了用自由能函数来计算反应的平衡常数，下边介绍如何利用统计热力学的方法导出平衡常数的表达式。

设：在定容的条件下有下列的气相反应的平衡



各分子数之间应有如下的关系

$$N_D = N_D^0 - N_G$$

$$N_E = N_E^0 - N_G$$

令

$$\Phi_1 = N_D + N_G - N_D^0 = 0$$

$$\Phi_2 = N_E + N_G - N_E^0 = 0$$

体系的吉布斯自由能函数

$$\begin{aligned} F &= F_D + F_E + F_G \\ &= -kT \ln \frac{q_D'^{N_D}}{N_D!} - kT \ln \frac{q_E'^{N_E}}{N_E!} - kT \ln \frac{q_G'^{N_G}}{N_G!} \\ &= -kT \ln \frac{q_D'^{N_D} q_E'^{N_E} q_G'^{N_G}}{N_D! N_E! N_G!} \end{aligned}$$

$Q''$  是按公共的能量标度计算的配分函数。此反应体系在达到平衡时， $F$  有极小值，并必须满足  $\Phi_1, \Phi_2$  两个限制条件。由拉格朗日乘因子法

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_D} - \lambda_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_D} - \lambda_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_D} &= 0 \\ \frac{\partial F}{\partial N_E} - \lambda_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_E} - \lambda_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_E} &= 0 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_G} - \lambda_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_G} - \lambda_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_G} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_D} &= -kT \frac{\partial}{\partial N_D} (\ln q_D'^{N_D} + \ln q_E'^{N_E} + \ln q_G'^{N_G} - N_D \ln N_D + N_D - N_E \ln N_E + N_E - N_G \ln N_G + N_G) \\ &= -kT \ln q_D' - \ln N_D - 1 + 1 \\ &= -(kT \ln q_D' + \ln N_D) \end{aligned}$$

$$\lambda_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_D} = \lambda_1$$

根据上边各方程式的相似性，有

$$\begin{aligned} kT \ln \frac{N_D^*}{q_D'} &= \lambda_1, \quad \text{或} \quad N_D^* = q_D' \exp\left(\frac{\lambda_1}{kT}\right) \\ kT \ln \frac{N_E^*}{q_E'} &= \lambda_2, \quad \text{或} \quad N_E^* = q_E' \exp\left(\frac{\lambda_2}{kT}\right) \\ kT \ln \frac{N_G^*}{q_G'} &= \lambda_1 + \lambda_2, \quad \text{或} \quad N_G^* = q_G' \exp\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{kT}\right) \end{aligned}$$

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

上式  $K_N$  是用分子个数来表示的平衡常数，它可以用各种物质的配分函数表示，已知

$$q' = qe^{-\varepsilon_0/kT}$$

$q$  是以各自分子的基态能量表示的配分函数，由于在所有的配分函数中，只有平动配分函数有体积，可以定义

$$q = V \cdot f$$

$$q' = qe^{-\varepsilon_0/kT} = Vf e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$$K_N = \frac{N_G^*}{N_D^* N_E^*} = \frac{q'_G}{q'_D q'_E} = \frac{f_G}{f_D \cdot f_E} \cdot \frac{V}{V \cdot V} e^{-\left(\frac{\varepsilon_G(0) - \varepsilon_E(0) - \varepsilon_D(0)}{kT}\right)}$$

$$K_c = K_N \frac{V \cdot V}{V} = \frac{f_G}{f_D \cdot f_E} e^{-\left(\frac{\Delta\varepsilon(0)}{kT}\right)}$$

式中  $\Delta\varepsilon(0)$  是反应前后分子最低能级的差值。

对于理想气体

$$K_P = K_c (kT)^{\sum_B \nu_B} = \frac{f_G}{f_D \cdot f_E} e^{-\left(\frac{\Delta\varepsilon(0)}{kT}\right)} (kT)^{\sum_B \nu_B}$$

(注：C 的含义为单位体积中一种分子的个数。)