

系 综 原 理

● 苏文毅 编著

● 厦门大学出版社

● 一九九〇年·厦门

●南强丛书

心

强

厦门大学“南强”丛书编委会

主 任： 郑学稼

副主任： 周绍民

委 员：(按姓氏笔划为序)

陈天择 陈永山 周勇胜

赵 民 钟同德 张鸿斌

曾 定

“南强丛书”序

厦门大学是爱国华侨领袖陈嘉庚先生于1921年4月6日创办的，到明年将有70年的历史。为了庆贺这个光辉节日，在海内外校友的倡导和支持下，我们编辑出版了这套“南强丛书”。

厦门大学创办伊始，就明确宣告：“本大学之目的，在博集东西各国之学术及其精神，以研究一切现象之底蕴与功用，同时并阐发中国固有学艺之美质，使之融合贯通，成为一种完善之文化。”厦大校歌则反复咏唱：“吁嗟乎南方之强”。几十年来，厦门大学师生弘扬“南强”精神，为实现自己的办学宗旨和追求自己的理想目标，做出了可贵的努力和贡献，培养造就了一批卓有成就的学者专家，编写出版了许多引人注目的优秀教材和学术专著，丰富了我国文化宝库，特别是新的社会主义历史时期，厦门大学满园春色，欣欣向荣，人才辈出，成果丰盈。以历史的眼光，选萃集成我校学者专家的优秀之作，出版一套以

教材、专著为主的“南强丛书”，这是具有深远意义的文化积累工作，也是对建校 70 周年大庆的最好纪念。

“南强丛书”的出版，是我校发展史上的一件盛事，引起了广泛的关注和强烈的反响。首次征稿，各系、所踊跃推荐，参评的优秀书稿达 50 多部。经“南强丛书”编审委员会认真评选，首批入选的书稿有 15 部。这些著作涉及自然科学和社会科学各个主要学科，都是作者多年潜心研究的重要成果，其中既有久负盛名的老一辈学者专家花了心血的力作，又有后起之秀富有开拓性的佳作，还有已故著名教授的遗作。虽然数量有限，门类不全，但在某种程度上仍可以体现我校的教学、科研特色和学术水平。

出版“南强丛书”，是一项长期性的重大工程，需要各方面的热情支持和密切合作。今后，我们将根据本丛书的出版宗旨和具体条件，成熟一批，出版一批，以求更全面更系统地展示我

校教学、科研的丰硕成果。

由于时间匆促和我们的水平有限,评选工作和编辑出版工作遗漏、错误在所难免,衷心希望校友和作者、读者给予指正。

最后,我们谨向资助出版本丛书的厦门大学旅港校友会前理事长黄克立先生致以衷心感谢!

厦 门 大 学 副 校 长 郑学檬
“南强丛书”编审委员会主任

1990年9月15日

代 序

本书系作者近十年来为我校化学系研究生讲授“化学统计力学”课程而编写的参考教材。何言“参考”？一则实际的教学内容未必就范于此；二乃既为研究生课程，似不宜囿于一本读物。

综观近百年学科史，统计力学这门学科从建立到发展，从平衡态到非平衡态，从经典统计到量子统计，其理论的成就已臻高峰境界，其在化学中的应用也日益广泛。拙见对化学系学生开设此课，教学的主要目的在于使入门者认识并理解宏观过程（特别是化学现象）中的统计因果及其规律性；掌握统计力学基本原理揭示“大块”物质（体系）的状态性质乃至有关的过程变化与组成物质的微观组元动力学行为之间的内在必然联系；进一步汲取理论方法中丰富的想像力，严谨而又巧妙的逻辑思维。为了恰当地达到这一基本要求，题材的选择，内容之取舍当以突出阐明立论的要旨，推理之构思和结果的精义为本。注重对实际问题的应用处理，避免繁复的数学推导或过多的力学原理论述。在本书的编写过程中力求符合这个准则。释义理而唯务明达，约冗证而不失其严，举凡对概念的建立，模型的假设以及定理、定律的演绎都尽量地采取易为初学者接受的方式方法拆解辨析。管窥所及，虽立意不悖，限于个人浅

识,况临笔迟钝,恐难贯彻初衷。书中,疏漏欠缺之处在所难免,幸望专家同行斧正。

本书是在导师周绍民教授殷切关怀下完成的,北京大学唐有祺教授名著:《统计力学及其在物理化学中的应用》对我启发尤多。此外,承我校姚士冰副教授协助提供有益编写参考资料,王尊本副教授校阅全稿。兹值厦门大学《南强丛书》出版,得附骥尾,谨此一并表示谢忱。

苏文焯

识于厦大化学楼

一九九〇年十一月

目录

代序

第一章 统计力学基本知识 (1)

§ 1	概率的定义及其计算	(4)
	一、统计概率	(4)
	二、概率的性质	(6)
	三、条件概率	(7)
	四、随机变量	(7)
§ 2	统计力学体系的分类	(9)
§ 3	体系的宏观态和微观态	(11)
	一、微观态的量子力学描述	(11)
	二、微观态的经典力学描述	(15)
	三、量子态和相胞	(18)
§ 4	统计力学的基本假设	(20)

一、等几率原理	(20)
二、求平均值	(21)
三、内能与熵函数	(25)

习 题

第二章 玻尔兹曼统计 (29)

§ 1 玻尔兹曼分布律	(29)
一、微观状态数的计算	(30)
二、玻尔兹曼分布律推导	(32)
三、内能和熵的统计表达式	(36)
§ 2 配分函数的主要性质	(38)
一、量子态占据几率	(38)
二、析因子性质	(38)
三、零点能标度	(39)
四、体系的配分函数	(40)
五、 α 、 β 因子的鉴定	(41)
§ 3 最可几分布与平衡态	(42)

一、偏离最可几分布的几率函数	(42)
二、二项式分布	(44)
三、正态曲线	(46)
§ 4 分子配分函数的计算——量子态求和	(50)
一、三维平动子的 q_t	(50)
二、刚性哑铃转子的 q_r	(53)
三、谐振子的 q_v	(55)
四、多原子分子的 q_v 和 q_r	(56)
五、分子中电子运动的 q_e	(61)
六、核自旋的 q_s	(62)
§ 5 绝对熵	(64)
一、量热熵	(64)
二、统计熵	(66)
三、统计熵与量热熵的比较	(71)
习 题	

§ 1	系综的概念	(79)
§ 2	正则系综	(81)
	一、正则分布函数	(82)
	二、正则配分函数	(85)
	三、状态性质的正则平均	(87)
	四、正则系综的能量涨落	(89)
§ 3	巨正则系综	(92)
	一、巨正则分布函数	(93)
	二、巨正则配分函数	(96)
	三、状态函数的巨正则平均	(98)
	四、巨正则系综的涨落	(101)
§ 4	几个有关问题的讨论	(107)
	一、状态性质偏离平均值的几率函数	(107)
	二、热力学关系式的统计诠释	(108)
	三、系综统计与玻尔兹曼统计的比较	(113)
	四、其他系综	(115)

习 题

第四章 经典统计系综 (120)

§ 1	保守力学系运动方程	(120)
	一、正则运动方程	(120)
	二、相体积与相几率密度	(121)
	三、刘维定理	(124)
§ 2	经典微正则系综	(128)
	一、微正则分布函数	(128)
	二、状态函数的微正则平均	(133)
	三、微正则配分函数	(135)
§ 3	吉布斯正则系综	(136)
	一、相空间正则组合	(137)
	二、吉布斯正则分布函数	(138)
	三、内能与熵平均	(141)
§ 4	分子配分函数的计算——相空间积分	(142)
	一、双原子分子的 q_t 、 q_r 和 q_e	(142)
	二、刚体转动的 q_r	(145)

三、分子内旋转的 q_r	(152)
习 题	

第五章 简单体系	(159)
-----------------------	--------------

§ 1 理想气体	(159)
一、化学位及其标准态	(159)
二、气体的热容	(161)
三、多组份气体的 φ 及 Ξ	(166)
四、混合熵	(168)
五、吉布斯佯谬	(170)
§ 2 金属晶体	(172)
一、晶体的爱因斯坦模型	(173)
二、金属热容	(176)
三、晶体与其蒸汽的平衡	(178)
§ 3 理想固溶体	(179)
一、二元固溶体的正则配分函数	(180)
二、固溶体混合熵	(184)

	三、固溶体的巨正则配分函数	(186)
§ 4	气固吸附	(188)
	一、朗格缪尔吸附方程	(189)
	二、吸附熵	(192)
	三、多层吸附的 B, E, T 公式	(195)
§ 5	化学平衡常数	(202)
	一、 K_p 的统计表达式	(203)
	二、化学反应的涨落	(206)
	三、同位素交换反应	(208)
	习 题	

第六章	量子气体	(215)
------------	-------------	--------------

§ 1	三种能量分布律的比较	(215)
	一、 $B-E$ 分布	(215)
	二、 $F-D$ 分布	(217)
	三、与 $M-B$ 分布比较	(217)
§ 2	量子气体巨正则配分函数	(221)

	一、玻色—爱因斯坦气体	(222)
	二、费米—狄拉克气体	(223)
	三、 Q -势函数	(224)
§ 3	$B-E$ 气体的一般特性	(226)
	一、 Q_{B-E} 计算	(226)
	二、爱因斯坦凝聚	(230)
	三、液氦(He^4)	(234)
§ 4	$F-D$ 气体的一般特性	(236)
	一、 Q_{F-D} 计算	(236)
	二、 $0K$ 下自由电子气	(238)
	三、半导体中载流子的态密度分布	(244)
§ 5	同核双原子分子的对称效应	(251)
	一、核自旋—转动量子态匹配	(252)
	二、 $o-H_2$ 和 $p-H_2$ 的平衡比	(254)

习 题

第七章 相倚子体系典型示例(一) (259)

§ 1	晶体的频率分布	(259)
	一、晶体的能量函数	(260)
	二、德拜热容	(262)
	三、一维晶体频谱公式	(266)
§ 2	实际气体的梅逸理论	(270)
	一、分子间势能函数	(271)
	二、配分函数构型积分项	(272)
	三、集团积分	(274)
	四、粗放处理及其验证	(284)
§ 3	液体的自由体积	(291)
	一、似晶模型—囚胞法	(292)
	二、沟通熵	(297)
	三、蒸汽压公式	(299)
§ 4	流体中分子的径向分布	(301)
	一、径向分布函数	(301)
	二、偶合参数法	(305)

习 题

第八章 相倚子体系典型示例(二) (314)

§ 1	固溶体的构型分布	(314)
	一、一维固溶体易辛模型	(317)
	二、布拉格—威廉近似	(322)
	三、正规溶液活度系数	(323)
	四、准化学平衡	(327)
§ 2	非理想吸附排斥能估算	(333)
	一、吸附方程	(334)
	二、氢的离解吸附及其排斥的能估算	(339)
	三、非定域吸附	(344)
§ 3	聚合物溶液滴效应	(347)
	一、弗洛里—哈金斯理论	(348)
	二、大小分子混合熵	(352)
	三、渗透压	(355)

习 题

附表 I 物理化学常用基本常数表

附表 II 常用公式

主要参考书目

第一章 统计力学基本知识

热力学、统计力学和量子化学是近代化学学科的理论工具。热力学研究的是宏观体系，量子化学研究微观体系，而统计力学则建立了体系宏观性质与其微观力学行为之间的联系。自本世纪以来，应用统计力学方法处理化学的各类平衡以及非平衡体系，已积累了相当丰富的知识，特别是近代，这一理论方法在物理化学中的应用更有许多突出的成就。

虽然，统计力学和热力学都是以大量粒子(指原子、分子、离子以及其他微观结构单元)集合的宏观体系作为研究的对象，但两者在理论方法上却存在着根本性差别。热力学的研究是唯象的处理方法，仅注重体系的宏观性质以及宏观性质之间的联系(如状态方程、热力学函数关系式等)，而统计力学的理论逻辑则是：从微观的角度去考察大量粒子集合运动的统计规律性，并确认体系的宏观物理量乃系组成体系的大量粒子之某一微观力学行为的统计平均值。譬如，气体的压力实际上是气体分子频繁撞击容器器壁的平均效应， $P = \frac{1}{3} \rho m \bar{v}^2$ 就是从分子撞击器壁前后的动量变化而推导出来的，式中， ρ 、 m 和 \bar{v}^2 依次表示分子的数密度、质量和速度方均值。从这个压力公式的推导步骤就可清楚地看到，作为宏观性质的

压力如何与分子的方均速度发生关系,其结果正是统计规律性的必然。

所谓的统计规律性无非是揭示了在一个巨大的复合事件中,各随机事件的出现将具有什么样的几率。就以气体分子的速度分布为例,气体中杂乱无章运动着的分子可因相互碰撞而不断地改变速度,任何时刻、任何分子将出现什么样的速度纯属偶然,但对于一个包容分子数目(N)十分巨大的气体来说,其分子的速度分布必然体现出一定的规律,这就是众所周知的麦克斯韦(Maxwell)速度分布律,即

$$dn(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

尽管对个别的分子,其行踪轨迹难以捉摸,但总体而言,分子的速度按照这样的模式去分布却占有最大的可几率。换句话说,这个麦克斯韦速度分布律就是气体分子无规运动的统计规律。

诚然,统计规律性只能是大量全同复合随机事件所表现的集体行为。即如上述的气体分子运动,倘若体系中仅含寥寥无几的少数分子,麦克斯韦分布律就根本不能成立。其他如气体的压力(P)以及分子的平均热运动能($\epsilon = \frac{f}{2} kT$),也都是大量分子集合的统计平均值。个别分子的运动谈不上与压力存在联系,其能量亦与温度无直接相干。从这里也可体会到,为什么统计力学的研究方法既着眼于粒子的微观运动属性,而其研究对象又必须是一个包容大量粒子的宏观体系,最终的目的则是依据物质微粒运动所遵循的统计规律性,揭示体系宏观性质之间的普遍关系。

统计力学所包括的研究范围极其广泛,其理论领域大体可分为如下几方面:

(1)平衡态理论 这是统计力学发展较早并最臻完善的一方面。由于它的内容仅涉及体系的平衡性质,与热力学的研究相当,

故通常又称之为统计热力学,或简言统计力学;

(2)非平衡态理论 具体内容如输运过程,在物理化学中,则主要是研究化学反应的分子动态和微观机制。近代,有关此方面研究的进展十分活跃、飞快;

(3)涨落现象 所谓涨落,意即体系的状态性质无不围绕着各自的统计平均值起伏波动。布朗运动也是一种涨落现象。归根结底,涨落的产生乃系一个随机过程,体系包容的粒子数越少,其涨落的程度愈显。

在理论方法上,统计力学的特点是从个别粒子所遵循的运动规律出发,根据事件发生的可几率而导出物质体系的统计行为。然后,再进一步去诠释体系的各种宏观性质乃至各式各样的物理化学过程。事实上,统计力学的研究并不当真要求追究个别粒子的运动细节,亦无须详细查明有关研究对象的全部微观信息。只要依据物质微粒运动的普遍特性并为研究体系模拟一个合理的结构模型,就可从中导出有关统计规律的一般性结论。这对于揭露物质体系的现象与本质,当然赋有更加深刻的意义。但也应当看到,统计力学仍然有其自身的局限性。首先,它不能断言个别事件(如个别分子运动)的确切行为,而仅能笼统地预测某一特定事件发生的可能性以及最可几事件出现的必然性。其次,对各式各样的非理想体系,由于粒子间存在这样那样的相互作用,有关体系模型的合理构思便遭遇到诸多处理手段(包括物理和数学)的困难。为了达到问题的求解,往往需要进行一系列近似简化。简化越多,离开体系的真实面目就越远,得出来的结果其吻合的程度就越差。补救的办法是妥善改进模型,但模型考虑得越细致,其数学处理就越繁复。目前,对许多有关课题的统计力学研究,其困扰大都止乎此。

§1 概率的定义及其计算

人们从生活实践或科学实验中观察到的自然界现象大体可分为两种情形，一曰必然性现象，即由该现象产生的结果事前可以确切预料，比如水在标准压力($P^0 = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$)和 0°C 以下必冻结成冰，温度达到或超过 100°C 时，又尽化为汽。另一类现象则是偶然性的，其过程的归宿可能出现或此或彼的不同结果。就像抛掷一枚分币，究竟出现正面还是反面纯属随机偶然，但这样的偶然性决非无从捉摸。只要分币做得匀称，出现正面和反面的机会总是均等的。具体地说，设使有人执分币一枚连续投掷亿兆次，其结果呈现正、反两面的次数自必趋近于各占 $1/2$ 。历史上，蒲丰曾掷过 4040 次，得到 2048 次正面；而皮尔逊掷了 24000 次，正面的次数为 12012，其他的例子还可举出许多。由此看来，所谓的偶然性现象自有其内在潜藏的支配规律。这个支配规律实质上就是耐人寻味的统计规律，它深刻地体现了“偶然之中包含必然”这一哲理。

一、统计概率

概率(或称几率)是表示偶然性事件出现的可能性大小的一个基本量度。数学上，把一个可能出现多种不同结果的随机性事件称为复合事件，复合事件中的每一种偶然情况就叫做偶然事件。偶然事件的内涵具有相对性，譬如掷一颗骰子，既可将每一种点数(从 1 到 6)的出现作为一个偶然事件，也可按奇数点及偶数点的出现来区分两个偶然事件。显然，后一种偶然事件(奇数点或偶数点)各包含三个更基本的偶然事件(指 1、3、5、或 2、4、6 点)。在概率论中，通称复合事件中不可再细分的偶然事件为基本事件。

欲观测、评价某随机事件的出现几率，原则上应大量重复该复合事件的试验次数。现设重演的次数为 M (足够大的数)，而 N_A 是事件 A 的出现次数，那么， N_A 与 M 之比即事件 A 的出现几率

$$\mathcal{P}_A = \frac{N_A}{M} \quad (1-1-1)$$

或更精确地表示为

$$\mathcal{P}_A = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{N_A}{M} \quad (1-1-2)$$

然而，亦不妨设想让 M 个全同的复合事件在相同的试验条件下一次“表演”，再清点其中出现事件 A 的个数，其值与 M 之比也等于 A 的出现几率。这恰似一次投掷亿兆个骰子然后查算呈现某种点数的骰子比例。可以肯定，不论是拿一颗骰子投掷亿兆次或者是一把抛撒亿兆个骰子，得出的几率总是一致的。所以说，式(1-1-1)中的 M 和 N_A 既可代表复合事件的重演次数以及事件 A 的出现次数，也可看作是复合事件的集合个数以及出现事件 A 的个数。

又如果一个复合事件所包含的基本事件是有限的，并且各基本事件的出现机会均等，则对任一偶然事件 A ，其出现几率即由下式确定：

$$\mathcal{P}_A = \frac{n}{m} \quad (1-1-3)$$

此处， m 、 n 各表示事件 A 包含的基本的事件数以及该复合事件中的基本事件总数。这个式子也叫做古典概率，简单实用。但在实际问题中，未必都能满足各基本事件全是等机遇的这一前提。即如掷骰子，通常都是出现 4、5、6 点的几率比出现 1、2、3 点的大些。因为骰子的重心总是稍向 1、2、3 点的一角偏斜。诚然，由式(1-1-1)定义的统计概率亦有其局限性，因为人们实在不可能将事件的试验重复到无穷多次。更何況每次重复试验的条件也很难保持

完全一致。

二、概率的性质

概率具有稳定性。也就是说,任何一个复合事件只要在完全相同的条件下重演,其各偶然事件的出现几率总是固定不变的。这道理十分清楚,否则,所谓的统计规律性也就无从成立了。以下是有关概率计算的几条基本法则。

(1)若以 $\mathcal{P}(A_i)$ ($i=1, 2, \dots, m$) 表示复合事件中偶然事件 i 的出现几率,则据式(1-1-1)或式(1-1-3),可见

$$\sum_i \mathcal{P}(A_i) = 1 \quad (1-1-4)$$

即任一随机(复合)事件的总几率都等于 1。有时称此为归一化条件。

(2)任一偶然事件 A_i 的出现几率必介于 1 与 0 之间,即

$$0 \leq \mathcal{P}(A_i) \leq 1 \quad (1-1-5)$$

如式,若 $\mathcal{P}(A_i)=1$,则表示该事件 A_i 必然发生; $\mathcal{P}(A_i)=0$,该事件不可能发生。

(3)设复合事件中 A, B 两偶然事件互不相容,以 $\mathcal{P}(A \cup B)$ 表示并包 A 和 B 的出现几率,则

$$\mathcal{P}(A \cup B) = \mathcal{P}(A) + \mathcal{P}(B) \quad (1-1-6)$$

这也叫作加和规则。式中, $\mathcal{P}(A)$ 及 $\mathcal{P}(B)$ 分别代表 A 或 B 单独的出现几率。例如,掷一颗骰子,期望出现了 3 或 4 点的几率。如上式,有

$$\mathcal{P}(3 \cup 4) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6}$$

推而广之,若事件 A_1, A_2, \dots, A_n 各互不相容,那么

$$\mathcal{P}\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) = \sum_{i=1}^n \mathcal{P}(A_i) \quad (1-1-7)$$

(4) 倘复合事件中 A, B 两偶然事件各自独立, 以 $P(A \cap B)$ 表示此两事件联属发生的几率, 则

$$\mathcal{P}(A \cap B) = \mathcal{P}(A)\mathcal{P}(B) \quad (1-1-8)$$

此即乘法规则。例如, 同时掷两颗骰子, 期望第一颗出现“3”, 第二颗显示“1”, 于是得

$$\mathcal{P}(A \cap B) = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6}$$

三、条件概率

实际问题中, 常会遇到在上一事件(B)已经发生的条件下, 后一事件(A)可能发生的几率。这就叫条件概率, 表示为 $\mathcal{P}(A|B)$ 。比如, 有甲、乙两袋, 甲袋装红球二粒, 乙袋装白球二粒, 各球大小、质量均等。今连续两次从甲、乙两袋中各任取一球相互交换, 问第二次交换后甲袋两球皆白, 乙袋两球皆红的几率若干?

设以 B 和 A 分别表示前后两次的交换事件, 则据概率论, 条件概率 $\mathcal{P}(A|B)$ 可按以下通式计算(证明略):

$$\mathcal{P}(A|B) = \frac{\mathcal{P}(A \cap B)}{\mathcal{P}(B)} \quad (1-1-9)$$

此处, $\mathcal{P}(B)$ 即第一次交换后事件 B 的出现几率, 因必然是甲、乙两袋各装红球、白球一个, 故 $\mathcal{P}(B) = 1$ 。又按式(1-1-8)定义, $\mathcal{P}(A \cap B)$ 当表示经两次交换后, 事件 B 和事件 A 联属发生的几率, 不难算出, $\mathcal{P}(A \cap B) = \mathcal{P}(B)\mathcal{P}(A) = 1/4$, 所以 $\mathcal{P}(A|B) = 1/4$ 。

四、随机变量

在概率统计中, 存在两类性质不同的随机变量。即离散随机变

量和连续随机变量。前者指变量的给值是分立的(或称量子化的),后者意含该变量的取值可被看成是连续变化的。显然,前面建立的概率公式都是以离散随机变量作依据的,而在连续随机变量场合下,其概率公式一般多借助几何空间来定义,故有几何概率之称。

想像某一随机事件(x)对应于欧氏空间的一个区域 s (称样本空间,可以是一维或多维的), x 中的任一基本事件 A 都可在样本空间找到对应点。反过来说, s 上的每一个点都对应于 x 中的一个基本事件(A)。假定各样本点在 s 上的出现都具有同等机遇(或言分布均匀),并以 $x(s)$ 表示 x 在 s 上的变化范围,以 $x(A)$ 表示与事件 A 相对应的空隔。据此,则 A 的出现几率被认定为

$$\mathcal{P}(A) = \frac{x(A)}{x(s)} \quad (1-1-10)$$

倘若 s 空间样本点的分布是非均匀的,便须寻求全部样本点在 s 空间的分布式样。如图1-1-1,设随机变量 X 在一维样本空间中存在一连续函数 $f(x)$,而在 $a \leq x \leq b$ 之变化区域内, x 出现随机值 x 的几率即等于 $a \rightarrow b$

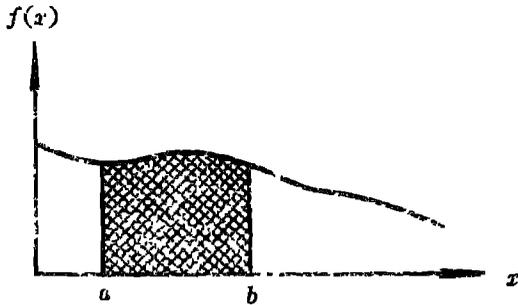


图1-1-1 阴影面即随机变量落在 $a \rightarrow b$ 区间的几率

区域内曲线 $f(x)$ 以下包围的面积,积分式为

$$\mathcal{P}(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx \quad (1-1-11)$$

$f(x)$ 亦称几率密度或几率分布函数,必须满足 $f(x) \geq 0$ 及归一化条件,

$$\int_x f(x) dx = 1 \quad (1-1-12)$$

式中,积分限遍及 X 的全部变化范围。

§ 2 统计力学体系的分类

热力学中,根据体系和环境可能发生的能量传递和物质传递而将体系分为三种不同类型,即封闭体系、孤立体系和开放体系。但在统计力学中,却是根据组成体系的粒子之微观运动属性而将被研究的对象分为定域子体系和离域子体系两大类。

在定域子体系中,粒子都有其固定不变的点阵位置,整个体系形成有规则的点阵排列,实例如固态晶体。对离域子体系,组成体系的全部粒子均被限制在同一个容器空间。任何时刻、任何粒子都可能出现在此容器空间的任一角落里。气体就属于这样的体系。

定域子体系与离域子体系的主要区别在于后者的粒子没有固定的坐标位置可言。或者说,不存在因粒子定点排列而产生的空间分布式样。又根据量子力学,离域子体系按其波函数对称性又可分为两类,一类是波函数对称性的,另一类的波函数则是反对称的。什么是波函数的对称性?简单地说,对一个由全同粒子组成的体系,为了满足微观粒子不可分辨性的要求,任意交换体系中一对粒子的空间坐标,其描述体系状态的全波函数 Ψ (包括所有粒子的轨道运动和自旋)必然维持不变或者仅改变代数符号,即

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \pm \Psi(q_2, q_1, \dots, q_n) \quad (1-2-1)$$

实验证明,由奇数个基本粒子(指电子、质子和中子等)构成的原子或分子体系,其波函数必须是反对称的,此类粒子亦称费米

子,而光子以及由偶数个基本粒子构成的原子或分子体系,其波函数即为对称的,并称此类粒子为玻色子。两类粒子体系的主要区别在于:对玻色子,每个(能级)量子态所能容纳的粒子数完全不受限制,而对费米子,则体系中不容许同时存在两个或两个以上(能级)量子数完全相同的粒子。把离域子体系这样来分类纯粹是量子力学理论的结果,故习惯上又称之为量子气体。正因为两类离域子体系的波函数对称性不同,导致它们各自服从不同的统计分布律。费米子遵从费米—狄拉克(*Fermi—Dirac*)分布,玻色子遵从玻色—爱因斯坦(*Bose—Einstein*)分布。然而,倘如组成体系的粒子质量较大、且处于足够高温以及数密度较稀的条件下,两类量子气体都将蜕化为服从玻尔兹曼(*Boltzmann*)分布的经典气体。亦不妨说,玻尔兹曼分布律是两类量子气体分布的极限形式。

倘若继续考虑体系中粒子之间可能存在相互作用,那么,便又有近独立子体系和相倚子体系之分。前者假定体系中粒子间不存在相互作用或相互作用可近似忽略,而后者则认真对待粒子间实际存在的相互作用。严格地说,所有的实际体系都是相倚子体系,因为任何体系其粒子与粒子之间不可能丝毫没有相互作用,否则,不仅物质的聚集状态(特别是凝聚态)无法形成,也不可能导出体现微观粒子统计力学行为的分布规律。

依照上述的分类,液体以及溶液究竟属于哪一类体系?这情形比较复杂。液体(或溶液)当中,任何分子仍可到处游荡,但粒子之间有着强烈的相互作用力。在小小的局部范围内,分子的排列似乎是井然有序的,但延伸扩展出去,就越来越杂乱无章了。因此,通常都把液态分子的空间排布说成为“短程有序、长短无序”。仅就分子的流动性而言,液体(或溶液)的特征当然更加接近气体,但有时为了克服数学上的困难,抓住了“短程有序”这一特点,亦不妨为它设计一个能反映局部空间排布的“似晶模型”。总而言之,对液态体

系,其有关统计力学处理的理论模型设想都比较灵活。

§ 3 体系的宏观态和微观态

正由于统计力学和热力学在研究方法上存在不同,其描述体系的状态亦因此而各行其道。热力学是通过某些独立变数(状态性质)来指定体系的状态,比如,对一个组成不变的给定体系,只须确定体系的 T 、 P (或 T 、 V) 便可确定体系的状态。由于这样的描述仅涉及体系的宏观性质而不过问体系中粒子的微观行为,故被指定的状态当属体系的一个宏观态。反之,在统计力学中,为了揭示大量粒子集合的统计规律性,就必须详细考察组成体系的粒子之各种可能的运动形态,然后再通过指定全部粒子的运动状态来明确体系的状态。此种描述方式当然离不开物质微粒的运动特性,所以说,它是人们肉眼看不到的一种微观态。至于如何具体指定体系中物质微粒的运动状态,则由于历史发展的原因,迄今仍并存经典力学和量子力学两种不同的表述方式。

一、微观态的量子力学描述

量子力学阐明了微观粒子的运动规律,由于奇妙的波粒二象性,粒子的状态当由波函数表征。对能量不随时间变化的粒子体系,其运动满足定态薛定谔(Schrödinger)方程,即

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi = \varepsilon\varphi \quad (1-3-1)$$

此处, φ 为粒子的波函数, $\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_r(x, y, z)$, 称哈密顿算符。其中, $V_r(x, y, z)$ 为粒子的势能函数。原则上,只要给出势能函数的表达形式以及粒子运动的边界条件,便可通过求解薛定谔方程而得出 φ 的答案。倘如,粒子的运动受到某一势

能场的束缚,即 $V_p \neq 0$,就会出现能量量子化规则。这时,由薛定谔方程得到的每一个解 (φ_i) 各代表粒子的一个稳定态,而与 φ_i 对应的 ε_i 便是该粒子在该定态上的能量本征值。

同理,对一个由大量粒子组成的,或更具体些 E, V, N 给定的宏观体系,亦可通过体系的波函数 Ψ 来描述它的“态”,体系的定态薛定谔方程表示如下:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (1-3-2)$$

$\hat{\mathcal{H}}$ 即体系的哈密顿算符, E 代表总能量。理论上说,求解方程 (1-3-2) 即可得到一系列的 Ψ_i , 每一个 Ψ_i 表征体系的一个“态”。如假定体系中粒子之间不存在相互作用,式 (1-3-2) 中 $\hat{\mathcal{H}}$ 和 Ψ 便可简化成

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k=1}^N \hat{\mathcal{H}}(k) \quad (1-3-3)$$

$$\Psi = \prod_{k=1}^N \varphi(k) \quad (1-3-4)$$

式中, $\hat{\mathcal{H}}(k)$ 和 $\varphi(k)$ 分别表示粒子的哈密顿算符和波函数,满足

$$\hat{\mathcal{H}}(k)\varphi(k) = \varepsilon(k)\varphi(k) \quad (1-3-5)$$

值得注意,体系中一切粒子的状态无不瞬息万变,又因为式 (1-3-5) 可能存在如下一系列的解:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_1(k), \varphi_2(k) \cdots \cdots \varphi_n(k) \\ \varepsilon_1(k), \varepsilon_2(k) \cdots \cdots \varepsilon_n(k) \end{array} \right\} \quad (1-3-6)$$

故任何时刻、任何粒子(设为第 k 个)均可随机地占据其中的任意一个态。在满足总能量 E 守恒和总粒子数 N 守恒的条件下,设使 N 个粒子各自从其 $\varphi_i(k)$ 系列任挑其一而后连乘,得到的

$$\left. \begin{aligned} \Psi_i &= \prod_{k=1}^N \varphi_i(k) \\ E &= \sum_{k=1}^N \varepsilon_i(k) \end{aligned} \right\} \quad (1-3-7)$$

便是式(1-3-2)的一个特定解,它同时表征体系的一个微观态。因为,此时全部粒子运动的态都被明确规定了。换句话说,体系的一个微观态,实际上对应于能量本征值 E 的一个量子态。为帮助理解,举一简例如下:

设某近独立子体系仅含三个单维谐振子,其总能量 $E = \frac{9}{2} h\nu$ 。

现知单维谐振子的哈密顿算符为:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k' x^2 \quad (1-3-8)$$

μ 和 k' 各表示振子的约化质量和弹力常数。以上代入式(1-3-1),解得谐振子能级公式为

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (1-3-9)$$

$v = 0, 1, 2, \dots$, 即原子的量子数,每一个值都有其对应的本征波函数,例如:

$$\begin{aligned} v = 0 & \quad \varphi_0 = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-ax^2/2} \\ v = 1 & \quad \varphi_1 = \left(\frac{4a^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-ax^2/2} \\ v = 2 & \quad \varphi_2 = \left(\frac{a}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2ax^2 - 1) e^{-ax^2/2} \\ & \quad \dots \dots \dots \end{aligned}$$

$$a = \frac{4\pi^2 k' \nu}{h}$$

诚然,此体系的波函数 Ψ 当可表示为各个粒子(振子)的波函

数之连乘。而根据排列组合公式,在满足 E, N 守恒的条件下,可能出现如图 1-3-1 所示的代表 10 种不同状态的 Ψ_i , 每一个 Ψ_i 对应于体系的一个微观态(量子态)。图中, t_x 表示由给定能量组合式样(x)产生的 Ψ_i 个数,也等于该能量组合式样包容的微观状态数;而 Ω 则代表体系的微观状态总数。

图 1-3-1 谐振子体系微观态示意

波函数	能级 ϵ_0	能量组合式样		
		A	B	C
φ_4	$\frac{9}{2}h\nu$	-----	-----	-----
φ_3	$\frac{7}{2}h\nu$	-----	-----③	-----
φ_2	$\frac{5}{2}h\nu$	-----	-----	-----③
φ_1	$\frac{3}{2}h$	①②③	-----	-----②
φ_0	$\frac{1}{2}h\nu$	-----	①②	①-----
$\Psi_i = \prod_k \varphi_i(k)$	$E = \sum_k \epsilon_i(k) = \frac{9}{2}h\nu$	$\varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_1(3)$	$\varphi_0(1)\varphi_0(2)\varphi_3(3)$ $\varphi_0(1)\varphi_3(2)\varphi_0(3)$ $\varphi_3(1)\varphi_0(2)\varphi_0(3)$	$\varphi_0(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3)$
t_x		1	3	6
$\Omega = \sum t_x$		10		

以上表明,通过求解薛定谔方程即可确定体系的微观态。然而,实际宏观体系所包容的粒子数 N 乃是一个极其巨大的大数,即使粒子的薛定谔方程侥幸得解,也难以逐个写尽描述体系的一切可及(即可能实现)的波函数,因为体系的 Ω 不用说是一个天文

数字般的大数。好在统计力学中,根本无须如此繁琐地去说明每个粒子乃至整个体系的量子态,归根结底,它所关心的仅仅是体系中这 N 个粒子如何分配总能量 E ,其最可几的分布式样是什么?既然这样,姑且绕过求解薛定谔方程的实际困难而将问题简化为设法寻求粒子在各个能级上的最可几分布式样,并由此导出体系的能量分布律。就像前面提到的那个谐振子体系,每一个微观态(或者说每一个 Ψ_i)都有其对应的能量分布方式,而就图 1-3-1 所示的那 10 种不同的 Ψ_i ,又可归并为 A 、 B 、 C 三种不同的能量组合式样,再根据每种组合式样给出的 t_i ,即可确定它们的相对出现几率。习惯上又将每个能级集居的粒子数叫做该能级的分布数。同样的道理,亦可以通过指定粒子的量子态来区别能量的不同组合式样,此时就将集居在每个(能级)量子态上的粒子数叫作该量子态的分布数。

总而言之,在统计力学中最感兴趣的是 N 个粒子分配总能量 E 的最可几分布,而非描述体系粒子运动的波函数(Ψ_i)。正因为可通过指定体系中全部粒子的能级或量子态来表征体系的微观态,所以,它与直接由波函数 Ψ 的描述在根本上是一致的。

二、微观态的经典力学描述

本质上说,像分子、原子这一类的微观粒子,都遵循量子力学规律,但对于粒子质量较大、密度甚稀、且处于足够高温条件下的体系,亦可采用经典力学的方法来求统计分布律。经典力学的主要依据是牛顿定律,能量的变化被看成是连续的,物体(或质点)的能量包括了动能和势能两种表现形式,对能量不随时间变化的保守力学系(热力学中的孤立体系是其一例),有

$$E = E_k + V, \quad (1-3-10)$$

E_k 和 V , 分别指体系中全部粒子的动能总和及粒子与粒子之

间相互作用势能之总和。后者决定于粒子间的相互距离，并可表示为所有粒子在空间位置的函数，即

$$V, = V, (q_1, q_2, \dots, q_k, \dots) \quad (1-3-11)$$

q_k 即 k 粒子在 t 时刻的位置坐标。如以 $p_k = (m_k \dot{q}_k)$ 表示 k 粒子的动量，那么， E_k 便可写成为：

$$E_k = \sum_k \frac{1}{2m_k} p_k^2 \quad (1-3-12)$$

经典力学就是通过指定 q_k, p_k 来描述 k 粒子的运动状态，而所谓的体系微观态意即对体系中全部粒子的位置、动量都作出详细的规定。

借助几何表示法当能更加形象地描绘体系的微观态，那就是相空间表示法。相空间是一个多维的概念空间，其坐标轴包括了粒子动量坐标和位置坐标。

其中有一半用来表示粒子的位置，另一半表示粒子的动量，它们全都是相互正交的。相空间既可用于描述单个粒子的运动状态，亦可推广到描述整个体系的状态，此即下面所要介绍的 μ -空间和 Γ -空间。

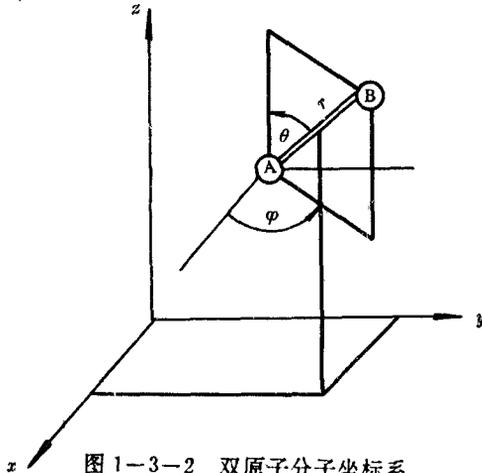


图 1-3-2 双原子分子坐标系

(1) μ -空间又称分子空间，只描述单个粒子的运动状态。例如，对无内部结构的三维平动子(或单原子气体分子)，其 μ -空间当由 6 根坐标轴构成，即 x, y, z 和 p_x, p_y, p_z 。在此六维的 μ -空间

中,每一个坐标点代表粒子的一个运动状态,反过来,粒子的任何运动状态亦都能够在 μ -空间中找到对应的相点(坐标点)。相点的运动轨迹即称相轨道。倘如粒子有 s 个自由度,那就需采用 $2s$ 维的 μ -空间来决定粒子的状态。如双原子分子,其运动自由度(s)为 6,分子的质心除由 x, y, z 规定外,尚须通过 r, θ, φ 才能明确它的空间取向(见图 1-3-2)。也因此,分子的动量必包括 p_x, p_y, p_z 及 p_r, p_θ, p_φ 等 6 个分量。所以,双原子分子的 μ -空间应是 $12(=2 \times 6)$ 维的。

相空间纯粹是一个概念空间,即使是二维粒子,其 4 维的 μ -空间亦已不能直接由几何图形表示。变通的办法有:同时建立两个坐标系协同地表示粒子的位置和动量,并简称位形空间和动量空间。据此,则粒子的运动状态可分别由其位形空间和动量空间的两个协同点对映表示。图 1-3-3 示意绘出一个二维平动子的协同相轨迹。

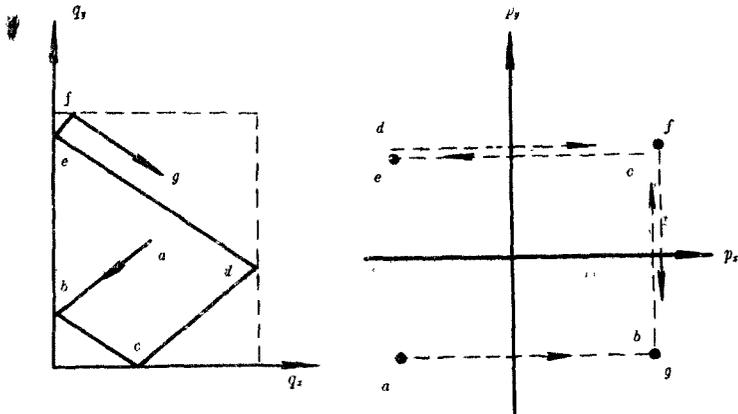


图 1-3-3 二维粒子位形空间与动量空间的协同相轨迹

(2) Γ -空间又称体系相空间,用于描述整个体系全部粒子的运动状态。其坐标维数总共有 $2s \times N$, N 即体系的粒子数。坐标系

上的每一个点规定了全部粒子的位置和动量,自然代表体系的一个微观态。反之,体系的任一可及微观态亦都能够在 Γ -空间中找到对应的相点。对保守力学系,总能量守恒不变。因此,在 Γ -空间中表征体系微观态变化的相点移动必然处处落在一个等能面(E)上。该等能面是一个 $(2sN-1)$ 维的概念曲面,数学上称它为广义球面。为方便处理,有时亦将 Γ -空间析解为彼此协同的一个位形空间和一个动量空间。

三、量子态和相胞

经典力学不仅把粒子的位置和动量变化都看成是连续的,同时还认为这两个量的测量均可达到任意精确度要求。然而,这样的老概念却彻底被量子力学否定了。首先,粒子的能量变化事实上是不连续的,再由于波粒二象性的“作祟”,要同时准确测量粒子的位置和动量是根本不可能的,这就是所谓的测不准原理。还有,任何一个宏观体系,尽管其微观状态总数 Ω 皆系一个天文大数,但只要 E, V, N 给定了,终归会有它的明确值。然而,倘如采用 Γ -空间来描述体系的状态,则在对应的等能面上,其相点的数目当然是无限多的,即 $\Omega \rightarrow \infty$,岂不与按量子态计算的结论抵触?为了解决这一矛盾,使经典统计的结论更趋合理,很有必要对相空间的某些概念细节进行改造。

根据测不准原理,粒子位置的不确定范围(δx)与其动量的不确定范围(δp_x)必须满足如下关系:

$$\delta x \cdot \delta p_x \geq h \quad (1-3-13)$$

这也叫作测不准关系式,可简单地表述为:对一个微观粒子,普朗克常数 h 是同时测定 x 和 p_x 所产生误差乘积之最小限度。推广到 s 维运动的粒子,其测不准关系式当即变成

$$\delta x_1 \cdots \delta x_s \delta p_1 \cdots \delta p_s \geq h^s \quad (1-3-14)$$

借助测不准关系式来改造相空间便可使体系微观态的经典力学描述与量子力学描述基本达到一致。为具体起见，暂以一维谐振子体系说明之。

经典谐振子服从虎克定律，振子的能量 ϵ_v 包括动能 $p_x^2/2\mu$ 和势能 $k'x^2/2$ 两项：

$$\epsilon_v = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{k'x^2}{2} \quad (1-3-15)$$

此处， p_x 是振子的动量，而 x 则代表振子偏离的其平衡位置的位移。

单个谐振子的运动状态可通过二维 μ -空间表示，为此，改写式(1-3-15)

$$\frac{p_x^2}{(\sqrt{2\mu\epsilon_v})^2} + \frac{x^2}{(\sqrt{2\epsilon_v/k'})^2} = 1 \quad (1-3-16)$$

可见，对一个给定的 ϵ_v ，立可画出一个以 $\sqrt{2\mu\epsilon_v}$ 和 $\sqrt{\frac{2\epsilon_v}{k'}}$ 为半轴的椭圆。如图 1-3-4，其周就是一条 ϵ_v 固定不变的等能线。在这样的 μ -空间中，若于 $x \rightarrow x + \delta x$ 和 $p_x \rightarrow p_x + \delta p_x$ 之间划出一块微小的面积元(相体积元)，并假定此相体系元的面积恰好为 $\delta x \delta p_x = h$ 。依照经典概念，小方格 h 所包容的相点数目同样是无限多的。然而，在

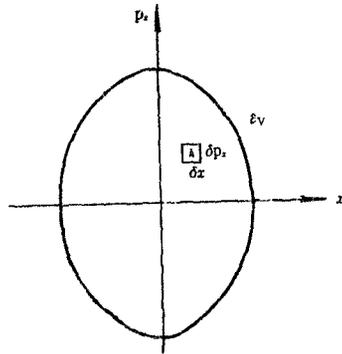


图 1-3-4 一维粒子 μ 空间
等能面及相胞示意

依照经典概念，小方格 h 所包容的相点数目同样是无限多的。然而，在

测不关系式点拨下,只要振子运动的态落在像 h 这样的小方格里,便不能继续辨别在该 $x \rightarrow x + \delta x$ 和 $p_x \rightarrow p_x + \delta p_x$ 小范围内振子的 x 和 p_x 究竟采取哪一套真值。换句话说,凡处在 h 格子内的一切相点,由它们表征的“态”想像中确实是模模糊糊、混混沌沌的。既然如此,倒不如索性就把 h 格子内的全部坐标点统统看成是仪表征振子的一个“态”,人们就将这样的基本格子叫作相胞。

相胞的概念可推广到任何维数相空间。对三维平动子,其 μ -空间的相胞体积是 $\delta x \delta y \delta z \delta p_x \delta p_y \delta p_z = h^3$ 。而在 Γ -空间中,平动子的相胞则为 $h^{3 \times N}$ 。一言以蔽之, $h^{s \times N}$ 是经典相空间等效于体系微观态的基准体积元。

讨论到此,经典统计的相空间已不知不觉地涂抹了量子力学原理的胭脂。总的意思是,把相空间看作是由体积等于 $h^{s \times N}$ 的基准单元堆砌而成的,并且每一个基准单元所拥有的全部几何点都被认为是无从辨别的,这样的单位体积元便很自然地同粒子或者体系的量子态一一对应起来。

§ 4 统计力学的基本假设

为了从宏观体系寻求大量粒子集合运动的统计规律性,并进一步运用得来的统计规律(玻尔兹曼分布律即是其中之一)去诠释体系的各种物理化学性质,特别是一系列平衡态乃至非平衡态过程的因因果果,除了必备的数理方法外,还须再根据粒子运动的统计属性而确立几条合乎逻辑的基本假设。事实上这些基本假设早已经历了众多的理论考验并获得普遍公认,分述如下。

一、等几率原理

任何一个宏观体系无不包含难以计数的可及微观态,这完全

决定于组成体系的粒子(N)如何分配其总能量(E)的组合方式数。由于粒子的不断运动以及粒子与粒子之间不断地相互交换能量,体系的微观状态亦将处于瞬息万变之中。可想而知,一个宏观体系所达到的平衡状态(宏观态)实际上就是在这熙熙攘攘的微观态中漾漾渡过。任何瞬间,体系究竟呈现什么样的微观态纯属随机偶然,关键在于如何确定每个微观态的出现几率。看来,这也是一个仅能依靠逻辑推理的问题,在统计力学中特为此而提出如下的等几率原理:

“平衡态下,体系中每一可及微观态都具有相同的出现几率”。

尽管这条原理不能从现有的力学定律或其他自然规律推导出来,但它的正确性却得到了大量论证以及结论的支持。譬如说,也只有在等几率原理的前提下,才可能导出玻尔兹曼分布律;而所谓的各态经历假说不也就是隐含着等几率原理的设想吗?

二、求平均值

宏观体系有许多可测量的物理量,诸如压力、温度、热容等等。为了阐明这些物理性质的起因以及它们的期望值,在统计力学中又提出如下基本假设:

“体系的宏观物理量乃系在给定条件下组成体系的粒子之某一微观力学行为的统计平均值”。

从粒子微观力学行为求体系的宏观物理量时,最根本的问题即在于寻求体系微观变量随机值的几率分布函数。

现设 x 为体系粒子的某一随机变量(诸如分子的速度、能量等),其给值范围变动于 $a \cdots \cdots x_i \cdots \cdots b$ 之间,以 $\mathcal{P}(x_i)$ 表示该随机变量 x 在某瞬间出现 x_i 的几率,则在漫长的时间进程中, x 的平均显示值 \bar{x} 即由以下式子给定。对离散随机变量

$$\bar{x} = \sum_i \mathcal{P}(x_i) x_i, \quad (1-4-1)$$

而对连续随机变量

$$\bar{x} = \int_a^b \mathcal{P}(x) x dx \quad (1-4-2)$$

往往是 x 本身又为另一独立变量 A 的函数, 这样, 上列两式也就相应地改写为:

$$\bar{x} = \sum_i \mathcal{P}(A_i) x(A_i) \quad (1-4-3)$$

及

$$\bar{x} = \int_a^b \mathcal{P}(A) x(A) dA \quad (1-4-4)$$

此处, $\mathcal{P}(x)$ 或 $\mathcal{P}(A)$ 实际上就是前头式(1-1-11)所说的几率分布函数, 自必满足归一化条件。既然任何随机事件的几率(或几率函数)都具有可靠的稳定性, 因此, 按照以上诸式计算出来的各种物理量平均值当然也具有完全的确定性。这无疑大量粒子集合运动的统计规律性之必然反映。

例 麦克斯韦速度分布律亦可表示为几率分布函数的形式, 即

$$\mathcal{P}(v) = \frac{1}{N} \frac{dn(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 \quad (1-4-5)$$

于是, 据式(1-4-4)求出分子的平均速度 \bar{v} 为:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(v) v dv \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^3 dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned}$$

又分子的方均速度

$$\begin{aligned} \bar{v}^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(v) v^2 dv \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^4 dv = \frac{3kT}{m} \end{aligned}$$

故平动能平均

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

一般而言,从粒子的微观力学行为预测体系的宏观物理量可能遇到两种情况,一是有明确的微观属性与宏观的性质参数相对应,例如压力对应于分子碰撞器壁的动量变化;热传导对应于热运动能的迁移等等。另一种情况是该宏观性质寄托于大量粒子集合运动的整体行为,就像温度和熵,两者都是体系的状态性质,但温度乃表征体系热平衡的宏观参数,它并非个别分子的固有属性;而熵函数则时常被用来比拟体系的“混乱度”,但“混乱度”不过是描述体系内部大量粒子能量分布或构型分布的形象化概念,对单独存在的个别粒子,实在谈不上有什么“混乱度”。

附带指出,由几率函数求取统计平均值,记住以下几条简单法则是有用处的。

(1) 设 x 是随机变量, a 为常数, 则平均值 ax 一即等于

$$\begin{aligned} \overline{ax} &= \sum_i a \mathcal{P}(x_i) x_i \\ &= a \sum_i \mathcal{P}(x_i) x_i = a \bar{x} \end{aligned} \quad (1-4-6)$$

(2) 设 x 和 y 均为随机变量, 以 $\mathcal{P}(x, \cap y)$ 表示联属出现随机值 x 和 y 的几率, 若 x 和 y 两变量各自独立, 则

$$\mathcal{P}(x, \cap y) = \mathcal{P}(x) \mathcal{P}(y)$$

且 $\sum_i \mathcal{P}(x_i) = 1, \sum_j \mathcal{P}(y_j) = 1$ 。因 x 与 $\mathcal{P}(y)$ 无关, y 与 $\mathcal{P}(x)$ 无关, 故可导了同

$$\begin{aligned} \overline{(x+y)} &= \sum_{i,j} (x_i + y_j) \mathcal{P}(x_i, \cap y_j) \\ &= \sum_i x_i \mathcal{P}(x_i) \cdot \sum_j \mathcal{P}(y_j) + \sum_j y_j \mathcal{P}(y_j) \cdot \sum_i \mathcal{P}(x_i) \\ &= \bar{x} + \bar{y} \end{aligned} \quad (1-4-7)$$

即二量之和的平均值等于二量平均值之和。

例 分掷两个骰子,以 $x_i, \mathcal{P}(x_i)$ 及 $y_j, \mathcal{P}(y_j)$ 分别表示第一颗骰子和第二颗骰子的随机点数及其出现几率,将每次掷出的点数相加再求平均值。

解 骰子的点数从 1 至 6,且 $\mathcal{P}(x_i) = \mathcal{P}(y_j) = \frac{1}{6}$ 。据式(1-4-1),得

$$\bar{x} = \bar{y} = 3.5$$

于是

$$\overline{(x+y)} = \bar{x} + \bar{y} = 7$$

这相当于同时投掷两颗骰子所给出的平均点数。

(3)依(2)中假设,又可导出

$$\begin{aligned}\overline{(x \cdot y)} &= \sum_{i,j} x_i y_j \mathcal{P}(x_i \cap y_j) \\ &= \sum_i x_i \mathcal{P}(x_i) \cdot \sum_j y_j \mathcal{P}(y_j) \\ &= \bar{x} \cdot \bar{y}\end{aligned}\quad (1-4-8)$$

即二量积之平均值等于二量平均值之积。

例 分掷两颗骰子,将每次掷出的点数相乘求其平均值。

解 参照上例,并由式(1-4-7)立得

$$\bar{x} \cdot \bar{y} = 3.5 \times 3.5 = 12.25$$

验证如下:先指定第一颗骰子点数为 1,而第二颗骰子点数从 1 到 6 变更,两个点数相乘有 $1 \times 1, 1 \times 2, \dots, 1 \times 6$;再指定第一颗骰子的点数为 2,则有 $2 \times 1, 2 \times 2, \dots, 2 \times 6$ 。依此类推,直到指定第一骰子的点数为 6,得 $6 \times 1, 6 \times 2, \dots, 6 \times 6$ 。以上总共给出 36 个数,每个数的出现都是等于几率的。全部相加再乘以 $1/36(\mathcal{P}(x_i) \cdot \mathcal{P}(y_j))$ 便成 12.25 这个数。

三、内能与熵函数

(1)内能(U)是热力学体系最基本的状态函数,由于能量守恒,故孤立体系的内能不增不减。按热力学定义:“内能即体系内部的能量总和”。微观地看,体系中既有粒子自身的热运动能(包括平动、转动和振动),同时还存在粒子内部其他运动形态(诸如分子或原子中电子的运动、原子间的键合以及核自旋等)产生的能量,除此而外,还有粒子与粒子之间相互作用的势能。在统计力学中,对一个给定 E, V, N 的孤立体系,通常都将体系的总能量 E 表示为

$$E = \sum_{k=1}^N \epsilon_k + V, (q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (1-4-9)$$

式中, ϵ_k 概括了 k 粒子本身具备的各种运动形态的能量,而 V , 则代表体系中全部粒子间相互作用的势能总和。严格地说, V , 并非一个可独立存在的能量项。因为,粒子间的相互作用仅当粒子集合在一起时方能出现,故式(1-4-9)事实上假想成立,这样写纯粹是为了数学处理上的方便。倘如体系中粒子间的相互作用可以忽略,即 $V, \cong 0$, 那么,式(1-4-9)便被简化为近独立子体系的理想状态,

$$E = \sum_{k=1}^N \epsilon_k \quad (1-4-10)$$

虽然,统计力学体系表示的 E 和热力学定义的 U 形式上稍有差异,但两者的基本意思是一致的。简言之, E 和 U 相当,至少对任何过程,均是

$$\Delta E = \Delta U \quad (1-4-11)$$

(2)熵函数(S)也是热力学体系最基本的状态函数,遗憾的是,经典热力学无能彻底阐明熵的本质。也只有借助统计力学,才能深刻理解熵的真正物理意义。玻尔兹曼最先提出,体系的熵与其微观状态存在如下确定关系:

$$S = k \ln \Omega \quad (1-4-12)$$

乍一看来,这是个令人费解的臆断!但事实证明,其正确性无懈可击。进一步说, Ω 既为体系的微观状态总数,而根据等几率原理,体系中每一可及微观态的出现当占有如下的几率:

$$\mathcal{P} = \frac{1}{\Omega} \quad (1-4-13)$$

代入式(1-4-12),即成

$$S = -k \ln \frac{1}{\Omega} = -k \ln \mathcal{P} \quad (1-4-14)$$

此式把熵和体系微观态的出现几率直接联系起来,体现了更加深刻广泛的意义。

以上式(1-4-11)和式(1-4-12)的建立显然亦是逻辑的推理,但却已被作为统计力学的基本假设看待。也有人说,这两个公式是统计力学沟通热力学第一定律和第二定律的桥梁。

习 题

(1) 掷两个骰子, 最可几的点是几? 一次掷 $N(\sim 10^{20})$ 个骰子, 最可几的点数是几? 一次掷 10 个骰子, 最可几的点数是几?

(2) 6 个骰子一把撒到碗里, 问出现点数为①②④④⑤⑤的几率若干?

(3) 一口袋装有 7 个红球、4 个白球和 5 个蓝球, 相继三次取球(每取出一球, 即将球放回原处), 求:

a) 第一次取出为红, 第二次为白、第三次为蓝的几率 \mathcal{P}_1 。

b) 三次当中, 红、白、蓝各一次的几率 \mathcal{P}_2 。

c) 三次当中, 第三次为蓝的几率 \mathcal{P}_3 (第一、二次色泽不限)。

(4) 15 个孩子去旅行, 5 个迷路了, 8 个晒黑了, 6 个无任何问题地回家了, 求一个晒黑孩子迷路的几率? 一个迷路孩子晒黑的几率?

(5) 一个骰子灌了铅, 其出现奇数点和偶数点的几率分别为 $\mathcal{P}_{奇} = \frac{1}{4}$, $\mathcal{P}_{偶} = \frac{3}{4}$, 问

a) 投掷骰子六次, 其中有三次出现奇数点的几率多少?(列出算式, 不必数值演算);

b) 再投掷六次, 其中有三次出现六点的几率多少?(假定各偶数点的出现都是等几率的)。

(6) 一小巴士有向前的座位 9 个, 向后的座位 8 个, 车上有 7 个乘客, 其中 2 个拒绝朝前坐, 3 个拒绝朝后坐, 问有几种坐法?

(7) 对 666655 六个数进行任意排列, 共可得到多少个不同的 6 位数? 假定所有的排列都是等几率的, 并指定排出的数是个偶

数,其中的两个5又连在一起。试确定符合上述排列条件的出现几率。

(8) 设连续随机变量的分布函数是

$$\mathcal{P}(x) = Be^{-ax^2}$$

a 为常数, B 为归一化因子, x 的变化范围是 $-\infty \rightarrow +\infty$, 求

a) 归一化因子 B ;

b) 平均值 \bar{x}^3 、 \bar{x}^2 、 \bar{x} 。

(9) 设 x 是随机变量, 有

$$\mathcal{P}(x) = Bxe^{-ax^2}$$

a 为常数, B 是归一化因子, x 的变化范围是 $0 \rightarrow \infty$, 求

a) 归一化因子 B ;

b) 平均值 \bar{x} 和 \bar{x}^2 ;

c) \bar{x} 的散差 $\bar{\sigma}_x^2$ 与涨落 ($\sqrt{\bar{\sigma}_x^2}$)。

(散差定义: $\bar{\sigma}_x^2 = \overline{(x-\bar{x})^2}$)

第二章 玻尔兹曼统计

玻尔兹曼统计是统计力学早期发展的理论方法,它是 19 世纪中叶由麦克斯韦、玻尔兹曼等人奠基创立的。其主要结论即玻尔兹曼分布律,乃经典统计的辉煌成果之一。

§ 1 玻尔兹曼分布律

玻尔兹曼分布律阐明了对一个 E, V, N 给定的平衡体系, N 个粒子分配总能量 E 的最可几方式。换句话说,当体系达到平衡态时,布居在各能级上的粒子数必遵从玻尔兹曼分布律。这条定律具有普遍深刻的科学意义,其应用范围极其广泛。凡涉及有关能量分布的问题,一般都可借助玻尔兹曼分布律。虽然,后来发现,对量子效应不可忽视的离域子体系,其能量分布并不符合玻尔兹曼分布律。但事实证明,不论是费米-狄拉克($F-D$)分布或者是玻色-爱因斯坦($B-E$)分布,其极限的形式都将还原为玻尔兹曼分布。又因为玻尔兹曼分布是麦克斯韦气体分子速度分布律的升华,故有时亦将这条定律叫作麦-玻($M-B$)分布律。但要注意, $M-B$ 分布意在说明通常的气体体系(经典气体),而就玻尔兹曼能量分布律言,其可适用的范围远远超过气体领域。

一、微观状态数的计算

概括地说,区别体系微观态应考虑粒子的能级分布和构型分布。前者指粒子出现在各个能级(或量子态)上的分布状态,而后者则表示粒子在体系空间点阵的排列式样。诚然,构型分布只对定域子体系才有意义。因在定域子体系(如金属晶体)中,所有的粒子都有其固定的点阵位置,指定粒子的能级量子态还必须同时明确它的点阵所在。而在离域子体系中,因不存在定点排列问题,故其微观态的实现方式自必与定域子体系互有区别。比如,就图 2-1-1(a)所示的三粒子体系,设其(能级)量子态分别取 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 ,如按定域子点阵排列,其可能实现的微观状态数有 6,但如粒子不被定域,则不论它们游移到体系空间的哪个角落,统统都被看成是同属

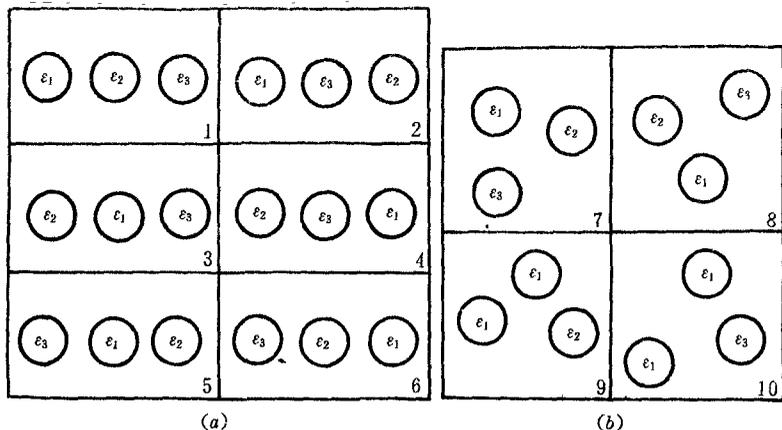


图 2-1-1 1-6,三个粒子定点排列的六种不同微观态;在离域场合下,7,8一个微观态;9,10,7(或 8)是三种不同微观态。

于一个微观态。从这点也可看出,对离域子体系,仅当集居在各个(能级)量子态上的粒子数(分布数)发生变化时,才可能产生新的微观态。图 2-1-1(b)示出,离域子体系微观态的识别仅能明确

到粒子的量子态分布数。

现在设想一个由 N 个全同粒子组成的定域子体系,以 n_j 表示集居在 ε_j 能级的粒子数,该能级的简并态数为 ω_j 。下面是 N 个粒子分配其总能量 E 的一套组合式样 $\{n_j\}$:

能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_j, \dots$

简并数 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_j, \dots$

能级分布数 $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$

限制条件是:

$$(1) \text{ 粒子数守恒 } \sum_j n_j = N \quad (2-1-1)$$

$$(2) \text{ 总能量守恒 } \sum_j n_j \varepsilon_j = E \quad (2-1-2)$$

对这样的一套分布,不妨把它看成是 N 个粒子被分为对应于各个能级的若干组,并且处在同一能级的粒子又可各自随机地占据该能级的任何一个简并态。根据排列组合公式,将这 N 个粒子安放于 N 个定域的点阵点上,其可能实现的排列方式数当是

$$t_x = N! \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \quad (2-1-3)$$

粒子的每一种排列方式就对应着体系的一个微观态,而在满足总能量守恒和总粒子数守恒两个限制条件下,把一切可能的能量组合式样的 t_x 累加起来,就得出体系的微观状态总数,即

$$\Omega(E, V, N) = \sum_x t_x = \sum_x N! \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \quad (2-1-4)$$

对离域子体系,严格地说,应遵照两类量子气体的量子态占据原则去导出 $\Omega(E, V, N)$ 计算式,这将在第六章中详细讨论。眼下,姑且依照经典统计的处置而将离域子体系的 t_x 和 Ω 分别写成:

$$t_x = \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \quad (2-1-5)$$

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{\mathbf{x}} t_{\mathbf{x}} = \sum_{\mathbf{x}} \prod_j \frac{\omega_j^{n_j}}{n_j!} \quad (2-1-6)$$

与前面的式子比较,无非是作了一个除 $N!$ 的修正。理由是,离域子体系不存在固定点排列而产生的构型方式数。或者借用经典统计的传统说法,是对全同粒子不可辨别性的修正。但无论如何,这样的修正毕竟太过份了,因为式(2-1-3)及式(2-1-4)中的因子 $\frac{1}{\prod_j n_j!}$ 早已体现了对全同粒子不可辨别性的修正。再继续

除 $N!$ 岂不矫枉过正? 不过,从实用的效果看,式(2-1-5)和式(2-1-6)对寻常条件下的气体体系,却也处处行得通。因为,只要粒子的能级分布满足 $\omega_j \gg n_j$, 即各能级的简并态数大大超过其粒子的分布数,则由量子气体导出的 $t_{\mathbf{x}}$ 便可近似简化为经典统计的式(2-1-5)及式(2-1-6),而一般的气体也正是能够符合这样的要求。

二、玻尔兹曼分布律的推导

式(2-1-3)和式(2-1-5)分别确定了两类粒子体系之给定能量组合式样的微观状态数 $t_{\mathbf{x}}$ 。由等几率原理当知, $t_{\mathbf{x}}$ 越大者,体系粒子按照该组合式样 $\{n_j\}$ 去进行分布的几率也就愈大。在统计力学中,习惯直接采用 $t_{\mathbf{x}}$ 来表示体系出现分布 $\{n_j\}$ 的相对几率,并称它为热力学几率。与数学几率 $t_{\mathbf{x}}/\Omega(E, V, N)$ 比较,差除一个 Ω ,但对任何给定条件的体系, $\Omega(E, V, N)$ 自有其不变的固定值,相对而言,以热力学几率 ($t_{\mathbf{x}}$) 代替数学几率 ($t_{\mathbf{x}}/\Omega$) 并不损害结论。

求导玻尔兹曼分布律,关键在于寻找函数 $t_{\mathbf{x}}$ 的极值。为便于数学处理,设令

$$f_{\mathbf{x}} = \ln t_{\mathbf{x}} \quad (2-1-7)$$

勿庸赘述, $f_{\mathbf{x}}$ 之极值和 $t_{\mathbf{x}}$ 极值是对应一致的。如将式(2-1-

5) 代入并借助斯特林公式展开, 则

$$f_x = \sum_j n_j \ln \omega_j - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j, \quad (2-1-8)$$

这是一个多元函数, 但存在两个限制条件, 即

$$g = \sum_j n_j - N = 0 \quad (2-1-9)$$

$$h = \sum_j n_j \varepsilon_j - E = 0 \quad (2-1-10)$$

一般说来, 函数 $f_x(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ 当不存在附加条件的极值与必须满足某些附加限制条件的极值是不同的。对后者, 其极值的求导需通过比较复杂的数学手段, 拉格朗日待定乘数法就是一种常用的推导方法。步骤如下:

根据式(2-1-9)和式(2-1-10)两个限制条件, 定义一个新函数。

$$f = f_x + \alpha g + \beta h \quad (2-1-11)$$

其中, α 和 β 都是待定的因子。这函数(f)的极值条件同样是在极点处微变 $\delta f = 0$, 即

$$\begin{aligned} \delta f &= \delta f_x + \alpha \delta g + \beta \delta h \\ &= \sum_j \left(\frac{\partial f_x}{\partial n_j} \right) \delta n_j + \alpha \sum_j \left(\frac{\partial g}{\partial n_j} \right) \delta n_j + \beta \sum_j \left(\frac{\partial h}{\partial n_j} \right) \delta n_j \\ &= \sum_j \left[\left(\frac{\partial f_x}{\partial n_j} \right) + \alpha \left(\frac{\partial g}{\partial n_j} \right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_j} \right) \right] \delta n_j \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2-1-12)$$

不难论证, 按照这个微变式求出的极值就是原函数 f_x 在有附加限制条件下的极值。

由于式(2-1-9)和式(2-1-10)的约束, 式(2-1-12)中的 j 个 n_j 变数只有 $(j-2)$ 个是独立的, 今设为 n_3, n_4, \dots, n_j , 又因 α 和 β 都是待定的因子, 从而可通过调节此二者使其满足

$$\left(\frac{\partial f_x}{\partial n_1} \right) + \alpha \left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_1} \right) = 0 \quad (2-1-13)$$

$$\left(\frac{\partial f_x}{\partial n_2}\right) + \alpha \left(\frac{\partial g}{\partial n_2}\right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_2}\right) = 0 \quad (2-1-14)$$

这样,式(2-1-12)就变成

$$\delta f = \sum_{j=3} \left[\left(\frac{\partial f_x}{\partial n_j}\right) + \alpha \left(\frac{\partial g}{\partial n_j}\right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_j}\right) \right] \delta n_j = 0 \quad (2-1-15)$$

为满足此式恒等于零,必然存在

$$\left(\frac{\partial f_x}{\partial n_j}\right) + \alpha \left(\frac{\partial g}{\partial n_j}\right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_j}\right) = 0 \quad (2-1-16)$$

($j=3, 4, \dots, j$)

另自式(2-1-8)~式(2-1-10),依次有

$$\left(\frac{\partial f_x}{\partial n_j}\right) = \ln \frac{\omega_j}{\bar{n}_j} \quad (2-1-17)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n_j}\right) = 1 \quad (2-1-18)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial n_j}\right) = \varepsilon_j \quad (2-1-19)$$

代回式(2-1-16),立得

$$\ln \frac{\omega_j}{\bar{n}_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (2-1-20)$$

或

$$\bar{n}_j = \omega_j e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (2-1-21)$$

这就是企望中的玻尔兹曼分布律,它明确地表示了当体系达到其最可几的分布状态时,集居在各能级上的粒子数(分布数)必须遵循的规律。尽管上面的推导采用了离域子体系的(2-1-5)

式,但对定域子体系,其 t_x 与离域子体系仅差一个 M , N 既为不变值,故按照同样的数学步骤推演,结论自必完全一致。

亦可以改用粒子的量子态分布数来表示玻尔兹曼分布律,其相应的表达式即为

$$\bar{n}_i = e^a \cdot e^{\beta \epsilon_i} \quad (2-1-22)$$

\bar{n}_i 即(能级)量子态 ϵ_i 的分布数。

又据 $N = \sum_j n_j$, 故式(2-1-21)还可继续演变,即

$$N = e^a \sum_j \omega_j e^{\beta \epsilon_j} \quad (2-1-23)$$

所以

$$e^a = \frac{N}{\sum_j \omega_j e^{\beta \epsilon_j}} = \frac{N}{q} \quad (2-1-24)$$

此处定义

$$q = \sum_j \omega_j e^{\beta \epsilon_j} \quad (2-1-25)$$

名之曰粒子的配分函数(或称状态和)。形式上, q 可解释为对体系中一个粒子的全部能级或量子态的玻尔兹曼因子($e^{\beta \epsilon_j}$)求和。依此,则

$$\bar{n}_j = \frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \epsilon_j} \quad (2-1-26)$$

或

$$\bar{n}_i = \frac{N}{q} e^{\beta \epsilon_i} \quad (2-1-27)$$

对式(2-1-27), q 当写成,

$$q = \sum_i e^{\beta \epsilon_i} \quad (2-1-28)$$

显而易见, $\frac{\bar{n}_j}{N}$ 或 $\frac{\bar{n}_i}{N}$ 应可分别表示在最可几分布下粒子出现在能级 ϵ_j 或量子态 ϵ_i 上的几率。这样,式(2-1-26)或式(2-1-

28)又可转化为几率函数的表达形式,即

$$\mathcal{P}(\varepsilon_j) = \frac{\bar{n}_j}{N} = \frac{\omega_j e^{\beta \varepsilon_j}}{q} \quad (2-1-29)$$

及

$$\mathcal{P}(\varepsilon_i) = \frac{\bar{n}_i}{N} = \frac{e^{\beta \varepsilon_i}}{q} \quad (2-1-30)$$

三、内能和熵的统计表达式

不难理解,任何一个宏观体系,当它从非平衡态过渡到平衡态时,体系中粒子(N)按照玻尔兹曼分布的式样去分配总能量(E)应当具有最大的热力学几率。也正因为体系的宏观平衡态与其微观的最可几分布息息相依,故可认为,一切的宏观状态性质实际上都是在最可几分布下所表现出来的性质,这就是经常反复强调的“平衡态分布即对应于最可几分布”。而有关体系状态性质的统计力学诠释,其依据也恰恰在此。下面请看如何通过玻尔曼分布提供的信息去求算体系的内能和熵。

(1)依照式((1-4-1)及式(2-1-29)立可给出,体系中粒子的平均能量为

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \sum_j \mathcal{P}_j(\varepsilon) \varepsilon_j = \frac{1}{q} \sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} \cdot \varepsilon_j \\ &= \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_v \end{aligned} \quad (2-1-31)$$

由此即得体系的内能 U ($\hat{=} E$) 是

$$U = N\bar{\varepsilon} = N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_v \quad (2-1-32)$$

(2)按玻尔兹曼熵公式

$$S = k \ln \Omega$$

Ω 当然是体系的微观状态总数。如以 ε_s 表示服从玻尔兹曼分布而

产生的微观状态数,则 t_B 当为 Ω 当中达到最大的项。倘能注意到不论是 Ω 抑或 t_B 都是个天文般大数,尽管实际上 Ω 可能比 t_B 还大几十甚至几百个数量级,但一经取对数之后,两者相差也就变得十分接近了。如此一来,前面的熵公式便也顺理成章地可以用 $\ln t_B$ 来代替 $\ln \Omega$ 了,即令

$$S = k \ln \Omega \rightarrow k \ln t_B \quad (2-1-33)$$

这就叫作擷取最大项原理。诚然,有关 $t_B(\bar{n}_1, \bar{n}_2, \dots, \bar{n}_j)$ 的表达式计算仍旧遵从式(2-1-3)或式(2-1-5)。暂从式(2-1-5)出发,可得

$$\begin{aligned} S = k \ln t_B &= k \sum_j \left((\bar{n}_j \ln \omega_j - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j) + \bar{n}_j \right) \\ &= k \sum_j \left(\frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \epsilon_j} \ln \omega_j - \frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \epsilon_j} \left(\ln \frac{N}{q} + \ln \omega_j + \beta \epsilon_j \right) + \bar{n}_j \right) \\ &= k \sum_j \left(\frac{N}{q} \omega_j e^{\beta \epsilon_j} \ln \frac{q}{N} - \frac{N}{q} \beta \omega_j \epsilon_j e^{\beta \epsilon_j} + \bar{n}_j \right) \\ &= -k \beta U + k \left(N \ln \frac{q}{N} + N \right) \end{aligned} \quad (2-1-34)$$

这就得到了熵函数表达式。或进一步改写为

$$S = -k \beta U + k \ln \Phi \quad (2-1-35)$$

此处, Φ 称体系配分函数。对离域子体系, $\Phi = \frac{q^N}{N!}$ 。而在定域子体系场合下, $t_B(\bar{n}_1, \bar{n}_2, \dots)$ 的计算当依式(1-4-3), 结果 S 的表达式不变, 但 $\Phi = q^N$ 。

有了 U 和 S , 其他的状态函数, 如 $F, G, H \dots$ 等, 便也不难一一分别求证了。

§ 2 配分函数的主要性质

配分函数是关联体系宏观热力学性质的决定性因子,具有特别重要的物理意义。下面,先着重指出它的一些主要性质,至于 q 的详细求解,将在后续有关章节演证。

一、量子态占据几率

如式(2-1-30)所见

$$\mathcal{P}(\epsilon_i) = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{\beta \epsilon_i}}{q}$$

或言之,分子配分函数中的一个玻尔兹曼因子项 $e^{\beta \epsilon_i}$ 与配分函数之比即等于粒子出现在该量子态(i)上的几率。进一步还可得出

$$\frac{\mathcal{P}(\epsilon_i)}{\mathcal{P}(\epsilon_k)} = \frac{n_i}{n_k} = \frac{e^{\beta \epsilon_i}}{e^{\beta \epsilon_k}} \quad (2-2-1)$$

即两量子态(i, k)的玻尔兹曼因子之比就是粒子占据 i, k 两态的几率之比。

显然,上述结论亦可推用于能级占据几率。

二、析因子性质

一般的分子可能包含平动、转动、振动乃至分子中电子的以及核自旋的等各种不同运动形态。若假定各运动形态之间互不干扰,就可将整个分子的运动能量看作是各运动形态的能量之和。据此,则式(2-1-25)中的各 ϵ_j 均可表示为

$$\epsilon_j = (\epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n), \quad (2-2-2)$$

且

$$\omega_j = (\omega_t \cdot \omega_r \cdot \omega_v \cdot \omega_e \cdot \omega_n), \quad (2-2-3)$$

以上, $\varepsilon_t, \varepsilon_r, \dots$ 依次表示分子的平动、转动、振动、分子中电子的及核自旋的能量; $\omega_t, \omega_r, \dots$ 即对应的简并度。将式(2-2-2)和式(2-2-3)代入式(2-1-25), 不难解出

$$\begin{aligned} q &= \sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j} \\ &= \sum_t \omega_t e^{\beta \varepsilon_t} \cdot \sum_r \omega_r e^{\beta \varepsilon_r} \cdot \sum_v \omega_v e^{\beta \varepsilon_v} \cdot \sum_e \omega_e e^{\beta \varepsilon_e} \cdot \sum_n \omega_n e^{\beta \varepsilon_n} \\ &= q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \end{aligned} \quad (2-2-4)$$

不言而喻, q_t, q_r, q_v, q_e, q_n 当分别表示分子的平动、转动、振动、分子中电子的以及核自旋运动的配分函数。其定义有如

$$q_i = \sum_n \omega_{i,n} e^{\beta \varepsilon_{i,n}} \quad (2-2-5)$$

此处, 下标 n 即指平动子能级量子数。余类推。

现在, 分子的全配分函数已被分解成各独立运动形态配分函数项之连乘, 这也叫做配分函数的因式分解。同理, 如以 q 之量子态求和式子(见式(2-1-28))出发, 其析因子性质依然存在。只不过与量子态 ε_i 相对应的能量和要以下式示之

$$\varepsilon_i = (\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n), \quad (2-2-6)$$

且各独立运动形态的配分函数项(如 q_i 等)亦同时以量子态求和的形式表示罢了。式(2-2-6)中, 括号外下标 i 乃表示式中各个别能量项均要指定到该运动能级的量子态。

配分函数的这一析因子性质简化了求解 $\sum_j \omega_j e^{\beta \varepsilon_j}$ (或 $\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}$) 的手续, 即将原来复杂万端的分子全配分函数化解为一连串单一运动形态的配分函数来处理, 为 q 之实际计算提供了可行途径。

三、零点能标度

按 q 的定义式, 其能级能值当处于自然标度之中。有时候, 为

了处理上方便,硬性指定粒子的基态能量为零,即令 $\epsilon_0=0$,由此则

$$\begin{aligned} q &= \sum_j \omega_j e^{\beta \epsilon_j} = e^{\beta \epsilon_0} \sum_j \omega_j e^{\beta(\epsilon_j - \epsilon_0)} \\ &= \lambda_0 e^{\beta \epsilon_0} \end{aligned} \quad (2-2-7)$$

并定义

$$q_0 = \sum_j \omega_j e^{\beta(\epsilon_j - \epsilon_0)} \quad (2-2-8)$$

q_0 即指定基态能量为零的配分函数。就双原子分子而言,其基态一般系指平动能级量子数 $n_1=n_2=n_3=1$,转动 $j=0$,振动 $v=0$ 且电子的以及核自旋的运动均处在最低能级的那个态。余类推。

四、体系的配分函数

照定义说,体系的配分函数 Φ 当表示对整个体系的全部可及量子态的玻尔兹曼因子求和,即

$$\Phi = \sum_i e^{\beta \epsilon_i} \quad (2-2-9)$$

前面已经提到,对一个 E, V, N 给定的近独立子体系, Φ 与 q 的关系是

$$\Phi = \frac{q^N}{N!} \text{ (离域子体系)} \quad (2-2-10)$$

或

$$\Phi = q^N \text{ (定域子体系)} \quad (2-2-11)$$

这事实上也符合配分函数的析因子性质,其严格的论证将在下一章述及。

前面已确认体系的总能量 E 当等于按热力学定义的内能 U , 故自式(2-1-35),且据 $S = k \ln \Omega$,立可得出

$$\Phi = \Omega e^{\beta U} \quad (2-2-12)$$

此式进一步给出了 Φ 与 Ω 及 U (或 E) 之间的关系。

五、 α 、 β 因子的鉴定

玻尔兹曼分布律可以有各种不同的推导方法,但不论采用什么样的数学模式, α 和 β 这两个因子的引入都势在必行。它们直接反映了两个守恒条件对粒子能量分布的限制,自必有其更加深远的物理意义。譬如说,与 β 因子相关联的守恒条件无疑是体系的总能量不变,由于体系的内能 $U(\propto E)$ 乃为温度的函数,所以说, β 因子很可能与体系的热平衡温度相关。欲鉴别 α 和 β 两因子的属性,最简单的办法是通过与热力学关系式进行比较。据

$$dU = TdS - PdV + \mu'dN \quad (2-2-13)$$

则有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (2-2-14)$$

亦即在 V, N 不变的条件下, S 随 U 的变化率等于 $\frac{1}{T}$ 。另一方面,如

从式(2-1-35)直接求导 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$, 却又得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = -\lambda\beta \quad (2-2-15)$$

与前式对比,立见

$$\beta = -\frac{1}{kT} \quad (2-2-16)$$

所以说, β 因子和体系的热平衡温度 T 一脉相通。另自式(2-2-13),可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu' \quad (2-2-17)$$

这里, μ' 当代表体系中一个粒子的化学位,如将式(2-1-35)改成

$$U = -\frac{S}{k\beta} + \frac{1}{\beta} \ln \Phi \quad (2-2-18)$$

则对离域子体系,因 $\Phi = \frac{q^N}{N!}$, 故有

$$\begin{aligned}\mu' &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{s,v} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{q}{N} \\ &= -kT \ln \frac{q}{N}\end{aligned}\quad (2-2-19)$$

再与式(1-1-24),即 $e^{\alpha} = \frac{N}{q}$ 比较,显然

$$\alpha = \frac{\mu'}{kT}\quad (2-2-20)$$

原来, α 是一个与粒子化学位相关联的因子。务须指出,以上关系 ($\alpha = \frac{\mu'}{kT}$) 对定域子体系也照样成立,但严格的证明可由巨正则系综方法给出。

§ 3 最可几分布与平衡态

严格而论,关于宏观体系的平衡态即对应于最可几分布的状态只不过是一种粗糙笼统的表述。由于涨落的存在,任何平衡态无不以一定的可几率偏离其最可几分布。尽管实际的偏离程度微乎其微,但为了确切理解两者之间的真正关系,却也是一个有必要继续讨论的问题。

一、偏离最可几分布的几率函数

对于一个给定 E, V, N 的体系,其实现任意一套分布 $\{n_i\}$ 的数学几率当可确定为

$$\mathcal{P}_x = \frac{\Omega_x}{\Omega(E, V, N)}\quad (2-3-1)$$

仿照式(2-1-11)定义函数 f , 即

$$f = \ln t_x + a \sum_j n_j + \beta \sum_j n_j \varepsilon_j \quad (2-3-2)$$

此函数同样存在极值, 现于极点附近展开成泰勒级数, 即

$$\begin{aligned} f = \bar{f} + \sum_j \left(\frac{\partial f}{\partial n_j} \right)_{\bar{n}_j} (n_j - \bar{n}_j) \\ + \frac{1}{2!} \sum_j \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_j \partial n_k} \right)_{\bar{n}_j, \bar{n}_k} (n_j - \bar{n}_j)(n_k - \bar{n}_k) + \frac{1}{3!} \dots \dots \end{aligned} \quad (2-3-3)$$

式中, \bar{f} 乃表示与最可几分布相对应的 f 值(极值), 而 n_j 和 \bar{n}_j 则分别为能级 ε_j 的随机分布数与最可几分布数。

以式(2-1-3)或式(2-1-5)的 t_x 代入式(2-3-2), 均可得出

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_j} \right) = \ln \omega_j - \ln n_j + a + \beta \varepsilon_j \quad (2-3-4)$$

而在极点处, 又必

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_j} \right)_{\bar{n}_j} = \ln \frac{\omega_j}{\bar{n}_j} + a + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (2-3-5)$$

继续对式(2-3-4)求导, 分别有

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_j^2} \right)_{\bar{n}_j} = -\frac{1}{\bar{n}_j} \quad (2-3-6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_j \partial n_k} \right)_{\bar{n}_j, \bar{n}_k} = 0 \quad (2-3-7)$$

$$\left(\frac{\partial^3 f}{\partial n_j^3} \right)_{\bar{n}_j} = \frac{1}{\bar{n}_j^2} \quad (2-3-8)$$

.....

可见, 二级微商之后, f 对 n_j 每增加微商一次, $\frac{1}{\bar{n}_j}$ 亦递增一次幂, 由于各 \bar{n}_j 实际上亦是不小的数, 式(2-3-3)应当收敛很快。

据此,尽可将该式截留前头三项而简化为

$$f = \bar{f} - \frac{1}{2} \sum_j \frac{(n_j - \bar{n}_j)^2}{n_j} \quad (2-3-9)$$

如以 t_b 代表最可几分布下的微观状态数,那么,其对应的 \bar{f} 是

$$\bar{f} = \ln t_b + a \sum_j \bar{n}_j + \beta \sum_j \bar{n}_j \epsilon_j \quad (2-3-10)$$

如注意到 $\sum_j \bar{n}_j = \sum_j n_j$ 及 $\sum_j \bar{n}_j \epsilon_j = \sum_j n_j \epsilon_j$, 式(2-3-10)即可衍变成

$$t_x = t_b \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_j \frac{(n_j - \bar{n}_j)^2}{n_j}\right\} \quad (2-3-11)$$

两边各除 Ω , 得

$$\mathcal{P}_x = \mathcal{P}_b \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_j \frac{(n_j - \bar{n}_j)^2}{n_j}\right\} \quad (2-3-12)$$

这就是偏离最可几分布的几率函数,其中 \mathcal{P}_x 即体系微观态呈现任意分布 $x (= \{n_j\})$ 的可几率,而 $(n_j - \bar{n}_j)$ 则对应于能级 ϵ_j 的随机分布数对最可几分布数的偏差。下面,试以二项式分布为例具体说明此式的应用及其意义。

二、二项式分布

所谓二项式分布指的是一个复合随机事件包含两种可能发生的不同情况,而每一种偶然事件的出现几率又各占 $\frac{1}{2}$ 。譬如,掷一枚分币,其出现正面或背面的几率均等,设想有人一次投掷 N 枚分币,当 $N \rightarrow \infty$ 时,该分币呈现正面及反面的枚数必各占 $\frac{N}{2}$,这正、背两面的 $\frac{N}{2}$ 便是最可几的分布状态。事实上,对一次有限枚数的投

掷, 尽管 N 是一个相当大的大数, 但真正出现正面及背面的枚数很难恰好等于 $\frac{N}{2}$, 实际发生的情况必与最可几分布存在一定的偏差。现设某次投掷出现正面及背面的枚数各为 n_+ 和 n_- , 两者与最可几分布的偏差是 $\sigma_+ = n_+ - \bar{n}_+$, $\sigma_- = n_- - \bar{n}_-$ 。参照式(2-3-12), 出现这样一套分布 $\{\frac{N}{2} \pm \sigma\}$ 的可几率当能给出为

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\left(\frac{N}{2} \pm \sigma\right) &= \mathcal{P}_b \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{(n_+ - \bar{n}_+)^2}{n_+} + \frac{(n_- - \bar{n}_-)^2}{n_-}\right)\right\} \\ &= \mathcal{P}\left(\frac{N}{2}\right) \exp\left(-\frac{2\sigma^2}{N}\right) \end{aligned} \quad (2-3-13)$$

因 $n_+ + n_- = N$, $\bar{n}_+ = \bar{n}_- = \frac{N}{2}$, 故必 $(n_+ - \bar{n}_+)^2 = (n_- - \bar{n}_-)^2 = \sigma^2$ 。

以上, 即二项式分布偏离其最可几分布的几率函数。正因为二项式分布最为简单, 这里还可以直接通过它的 $\Omega(N)$ 和 $t_b\left(\frac{N}{2}\right)$ 算出实现最可几分布的数学几率, 即

$$\mathcal{P}\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{t_b\left(\frac{N}{2}\right)}{\Omega(N)} \quad (2-3-14)$$

就上述投掷分币这一复合事件来说, $\Omega(N)$ 相当于将 N 枚分币排成一列, 而每枚分币又可任意呈现其正面或背面的全部排列组合方式数, 故有

$$\Omega = 2^N \quad (2-3-15)$$

对 $t_b\left(\frac{N}{2}\right)$, 又相当于呈现正面或背面的分币各占 $\frac{N}{2}$ 的排列方式数, 所以

$$t_b = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad (2-3-16)$$

只要借助比较精确的斯特林公式

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (2-3-17)$$

式(2-3-16)就给出了

$$t_B = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \quad (2-3-18)$$

由此立得

$$\mathcal{P}\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{t_B\left(\frac{N}{2}\right)}{\Omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \quad (2-3-19)$$

从而

$$\mathcal{P}\left(\frac{N}{2} \pm \sigma\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2\sigma^2}{N}\right) \quad (2-3-20)$$

如假定 $N=10^{22}$, 则据式(2-3-19), 有

$$\mathcal{P}\left(\frac{N}{2}\right) \cong 8 \times 10^{-12}$$

这就说明了, 作为二项式分布, 尽管其最可几分布相对于其他任意分布的几率确实达到最大, 但比起全体分布的总几率($\sum_i \mathcal{P}_i = 1$)

却又是十分渺少的。况且 N 越大, $\mathcal{P}\left(\frac{N}{2}\right)$ 相对愈小。二项式分布如此, 玻尔兹曼分布亦不例外。换句话说, 对一个由 E, V, N 给定的体系, 其粒子按照玻尔兹曼式样分布的几率对全体分布的总几率来说也是极其渺小的。那么, 这与前面反复强调的最可几分布完全可以代表的平衡态分布存在不存在矛盾呢? 要回答这个问题, 还须再从式(2-3-20)具有的正态分布特性说起。

三、正态曲线

正态分布亦称高斯(Gauss)分布, 此乃误差函数的普遍性质。误差函数的定义式是

$$G(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (2-3-21)$$

y 即目标事件随机值对其平均值的偏差, 而 $G(y)$ 则表示随机值对其平均值偏离了 y 的几率, 系数 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 是归一化因子。如以 $G(y) \sim y$ 作图, 即得图 2-3-1 所示正态分布曲线。

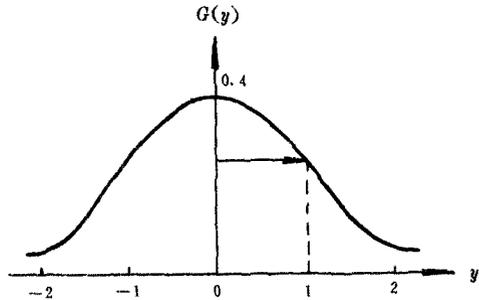


图 2-3-1 误差函数正态分布

如图, 曲线以下包围的面积便是全部可能偏差的几率总和, 其积分值当归一化为 1, 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(y) dy = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) dy = 1 \quad (2-3-22)$$

如设想产生的偏差被局限在 $-y \rightarrow +y$ 之间, 则在此偏差的范围内, 其几率和当由下列积分算出:

$$\int_{-y}^{+y} G(y) dy = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-y}^{+y} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) dy \quad (2-3-23)$$

可将 $e^{-y^2/2}$ 展开成级数, 然后逐项求积累加。表 2-3-1 列出某些 y 变化范围的积分值。

表 2-3-1 $G(y)$ 积分值

y	$G(y)$	y	$G(y)$
1.00	0.68269	3.00	0.99723
1.25	0.78869	3.25	0.99882
1.50	0.86634	3.50	0.99951
1.75	0.91983	3.75	0.99979
2.00	0.95443	4.00	0.99993
2.25	0.97550	4.25	0.99993
2.50	0.98751	4.50	0.99993
2.75	0.99101		

值得注意,当 $|y|=4.0$ 时, $\int_{-4}^{+4} G(y)dy$ 便几乎接近于 1。这就表明了对正态分布,其可能出现的随机值对平均值产生的偏差几乎都落在 $y=-4 \rightarrow +4$ 之间。现将代表二项式分布的式(2-3-20)与误差函数对照比较,一眼看出,前者的 $\frac{2\sigma^2}{N}$ 与后者的 $\frac{y^2}{2}$ 相当。

而 $\mathcal{D}(\frac{N}{2}) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$ 亦可作为归一因子看待。既然

$$\frac{2\sigma^2}{N} = \frac{y^2}{2}$$

如令 $y = \pm 4$,则可得出

$$\sigma = \frac{y \sqrt{N}}{2} = \pm 2 \sqrt{N} \quad (2-3-24)$$

由此可见,对二项式分布,其出现正、反两面的随机分布数势必几乎被局限在下列的变化区间,

$$\underbrace{\left(\frac{N}{2} - 2\sqrt{N} \right) \cdots \cdots \frac{N}{2} \cdots \cdots \left(\frac{N}{2} + 2\sqrt{N} \right)}$$

$$\sum_{\nu} \mathcal{P}\left(\frac{N}{2} \pm \sigma\right) \rightarrow 1$$

也不妨说,这个二项式分布的微观态变化几乎是辗转变迁于偏差 $\pm 2\sqrt{N}$ 的范围以内。推广到一般的粒子体系,照样可以模仿正态分布的特性而绘出几率函数(\mathcal{P}_x)对各能级分布数偏差($n_j - \bar{n}_j$)的变化趋向,但要画出这样的图形实际上只能示意地以 \mathcal{P}_x 对粒子分布的组合式样 $\{n_j\}$ 想像勾描。图 2-3-1

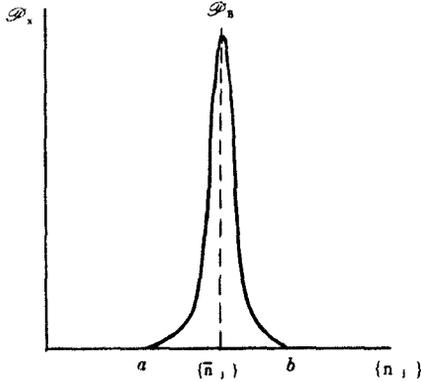


图 2-3-2 体系(E, V, N)的能级分布出现几率假想变化曲线

2 可能就是它的大概形状。图中,与曲线最高点相对应的 \mathcal{P}_b 就是最可几分布的出现几率。同理,曲线以下所包围的面积也应等于该体系全部可能实现的分布式样之几率总和。正因为沿着极点两侧曲线跌落趋势十分陡峭,以致在离极点(最可几点)左右不远的范围内(譬如图上的 a, b 两点)其对应的 $\mathcal{P}_x \sim \{n_j\}$ 线段下包围的面积亦几乎可以代替整条曲线所包围的面积。总而言之,只要将最可几分布以及偏离最可几分布不远的那些分布统包起来,其几率和便差不多可以代替一切可能分布的总几率了。更具体些,设以 $\{n_j\}_a$ 和 $\{n_j\}_b$ 分别代表对应于 a, b 两点的能级分布,在以下的变化范围内

$$\{n_j\}_a \cdots \cdots \{n_j\}_b \cdots \cdots \{n_j\}_b$$

将有

$$\sum_x \mathcal{P}_x \rightarrow 1$$

这就是上一节反复强调的平衡分布即最可几分布的真实含义。

§ 4 分子配分函数的计算——量子态求和

式(2-2-4)已表明,可将求算整个分子的全配分函数(q)化解为分别计算各单一运动形态的配分函数项而后连乘。为此,首先需要设立分子中各运动形态的理论模式并由此确定相应的能量变化规则。再依据 q 的定义式对玻尔兹曼因子无穷系列进行加和。近代,由于量子力学的兴起,微观粒子各种运动形态的能级变化关系(量子化规则)多已明确,这对于采用量子态求和的数学步骤来计算分子的配分函数是严谨的。但对于那些能级关系尚未十分清楚而且量子化现象又不甚明显的运动形态,借助相空间积分仍不失为计算 q 的有力手段。从历史的发展看,由相空间积分计算分子配分函数还是经典力学的得意所在。这里,先讨论按量子态求和计算 q 的处理方法,至于应用相空间积分的解题步骤将在第四章介绍。

一、三维平动子的 q_t

设有一质量为 m 的硬球分子,在体积为 V 的立方容器中运动,则据量子力学,此三维平动子的能级公式是

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2-4-1)$$

式中, n_1, n_2, n_3 均取大于零的正整数,分别代表平动子沿空间三个方向运动的能级量子数。令

$$a^2 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} \quad (2-4-2)$$

则 q_t 的求和式为

$$q_t = \sum_n e^{\beta \epsilon_{t,n}} = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{-a^2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} \quad (2-4-3)$$

因 n_1, n_2, n_3 之取值互不相干, 故可利用析因子性质进一步将 q_t 化解为 3 个一维平动子的配分函数项之连乘, 即

$$q_t = \sum_{n_1} e^{-a^2 n_1^2} \cdot \sum_{n_2} e^{-a^2 n_2^2} \cdot \sum_{n_3} e^{-a^2 n_3^2} \quad (2-4-4)$$

以上, n_1 等三个加和项实际上彼此一样, 举一反三。平动子能级的间隔很密, 相邻两能级间的能量差 $\Delta \epsilon_t (= h^2/8mV^{2/3})$ 仅约 $10^{-18} \sim 10^{-19} kT$, 故上式求和尽可以积分代之。结果为

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-a^2 n^2} &= \int_0^{\infty} e^{-a^2 n^2} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^2}} \\ &= V^{1/3} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (2-4-5)$$

从而有

$$q_t = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2-4-6)$$

这就是三维平动子配分函数计算式, 适用于服从玻尔兹曼统计的理想气体或近似适用于低压下实际气体。

以上结果, 当然亦可从式(2-2-5)定义的能级求和得出, 但如此去做就需确定各能级的简并态数 $\omega_{t,n}$ 。显然, 平动能级的 $\omega_{t,n}$ 当决定于三个量子数, 即 n_1, n_2, n_3 的组合方式。譬如, 设使 $n^2 (= n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = 1$, 则 $\omega_t = 1$; 而 $n^2 = 6$, 就存在三个组态 ($\omega_t = 3$), 其量子数的组合式样 ($n_1 n_2 n_3$) 依次是(112)、(121)和(211)。然而, 当 n 增至足够大时, 实际上已无法凭借如此直觉的数字排列来查点对应的 ω_t 。那么, 有没有其他简便可行的计算方法?

如图 2-4-1, 设以直角坐标系的三根轴分别表示 n_1 、 n_2 和 n_3 。坐标中的每一小立方块 ($v=1 \times 1 \times 1$) 可代表 n_1 、 n_2 、 n_3 取值的一种组合方式。由于这三个量子数的许可值必为大于零的正整数, 故坐标中可能实现的组态只限定在第一象限。由式(2-4-1)即知, $n^2 = 8m\sqrt{2/3} \epsilon_i / h^2$, 若假定从坐标原点出发以 n 为半径划一个球, 则球体积 $1/8$ 所包容的小立方块个数就等于

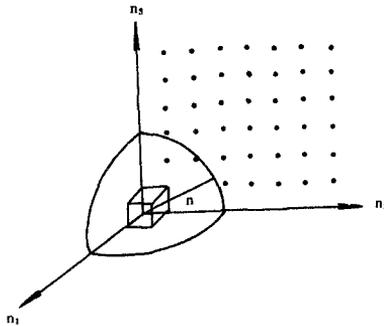


图 2-4-1 平动子量子态及简并态数在坐标中的表达

n_1, n_2, n_3 在此半径(n)以内的全部可能组合方式数, 也相当于能量从 $0 \rightarrow \epsilon_i(n)$ 区间的简并态总和。又因为以 n 为半径的球面是一个等能面, 球面上各处能值均等于 ϵ_i 。所以, 若以此球面为界, 想像在第一象限划出一片厚度为 dn 的球壳, 那么, 只要将此球壳的体积折算成小立方体个数, 就得出该能量薄层即 $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_i + d\epsilon_i$ 区间内的简并态数。

从式(2-4-1)不难推出

$$dn = \frac{(2m)^{1/2} V^{1/3}}{h} \epsilon_i^{-1/2} d\epsilon_i \quad (2-4-7)$$

而半径为 n 的球体积是

$$V_s = \frac{4}{3} \pi n^3 \quad (2-4-8)$$

取其 $1/8$ 并对 n 求导, 得定义在第一象限之能量薄层体积为

$$d\left(\frac{V_b}{8}\right) = \frac{1}{2}\pi n^2 dn \quad (2-4-9)$$

既然, $\omega(\varepsilon)d\varepsilon_t = d\left(\frac{V_b}{8}\right) / v^3$, 且 $v^3 = 1$, $n^2 = 8m^{1/2/3}\varepsilon_t/h^2$, 而 dn 如式(2-4-7), 于是有

$$\begin{aligned} \omega(\varepsilon)d\varepsilon_t &= \frac{4\sqrt{2}\pi m^{3/2}V}{h^3}\varepsilon_t^{1/2}d\varepsilon_t \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}V\varepsilon_t^{1/2}d\varepsilon_t \end{aligned} \quad (2-4-10)$$

此式给出了三维平动子 $\omega(\varepsilon)d\varepsilon \sim \varepsilon_t$ 变化关系, 推导中已默然将 ε_t 的变化看成是连续的了。

将式(2-2-5)以积分代替求和并借用式(2-4-10)代入, 可得

$$\begin{aligned} q_t &= \int_0^\infty \omega(\varepsilon)e^{\beta\varepsilon_t}d\varepsilon_t \\ &= \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}V\varepsilon_t^{1/2}e^{\beta\varepsilon_t}d\varepsilon_t \\ &= V\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \end{aligned} \quad (2-4-11)$$

与式(2-4-5)殊途同归。

二、刚性哑铃转子的 q_r

对直线型分子的转动, 一般都近似作为刚性哑铃转子处理, 其能级公式为

$$\varepsilon_{r,j} = j(j+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (2-4-12)$$

$$\omega_j = 2j + 1$$

此处, j 即转动量子数; I 为转动惯量, 对双原子分子, $I = \mu r_0^2$ (μ 为约化质量, r_0 是平衡核间矩)。令 $\Theta_r = h^2/8\pi^2 I k$, 则

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_j \omega_{r,j} e^{\beta \epsilon_{r,j}} \\ &= \sum_j (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T} \end{aligned} \quad (2-4-13)$$

就实际的线型分子言, 由于受到波函数对称性的限制, j 之取值存在三种不同规则。简单说来, 若分子是非对称的(如 HCl、HCN 等), j 之许可值为: $j=0, 1, 2, 3, \dots$; 对称的(如 H_2, D_2 等), 则 j 有或奇或偶的两种不同取值方式, 即 $j=1, 3, 5, \dots$ 或 $j=0, 2, 4, \dots$ 。譬如, H_2 分子因核自旋取向不同而有正氢($o-H_2$)和仲氢($p-H_2$)之分。正氢中, 两氢核的自旋是平行的, 其转动量子数必取奇数值; 而仲氢的两氢核是反平行的, 对应的 j 必取偶数值。

转动能级的间隔并非很密, 一般 $\Delta \epsilon_r \cong 10^{-1} \sim 10^{-2} kT$ 。但只要体系的温度不是太低, 上式求和仍可近似以积分代之。积分时须顾及分子的对称性。一种简单的办法是引入对称因子 σ 以明其道, 即

$$\begin{aligned} q_r &= \frac{1}{\sigma} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T} \\ &= \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T} dj \end{aligned} \quad (2-4-14)$$

当分子是对称的, 取 $\sigma=2$; 非对称的, $\sigma=1$ 。对 σ 值的这样安排, 无非暗中假定了凡对称的线型分子, 不论 j 之取值为奇为偶, 其上式之积分值皆等于非对称分子($j=0, 1, 2, \dots$)积分的一半。式(2-4-14)给出

$$q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = \left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) \quad (2-4-15)$$

诚然, 这个 q_r 表达式严格地说是近似的, 式中 Θ_r 具有温度量

纲,一般称转动特征温度。其值反映了转动能级的间隔密度,由此不难窥测式(2-4-11)之适用范围。一言以蔽之,若 Θ_r 值甚大或者是体系处在很低的温度下,采用上式来计算线型分子的 q_r 就难免失真。严格的 q_r 求解应对式(2-4-13)逐项求和。但在实际处理中,通常是利用麦克劳林(Maclaurin)级数导出较精确的计算式,表示如下:

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right] \quad (2-4-16)$$

若仅截留前三项,则当 $\frac{\Theta_r}{T} \ll 1$, 此式误差并不超过 1%。

三、谐振子的 q_v

对一般的双原子分子,作为简化处理,其分子的振动都假定服从虎克定律,通过求解薛定谔方程,即得谐振子能级规则如式(1-3-9)所示。

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

谐振子的基态能量是 $\frac{1}{2}h\nu$, 惯称(振动)零点能。振动能级是非简并的,每个能级仅含一个量子态,且相邻能级间的 $\Delta\epsilon_v (= \frac{1}{2}h\nu)$ $\cong 5kT$, 其量子化现象不可忽视。 q_v 的求和如下

$$\begin{aligned} q_v &= \sum_v e^{N\epsilon_v} = \sum_v e^{-\left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu/kT} \\ &= e^{-h\nu/2kT} \sum_v e^{-v h\nu/kT} \\ &= \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} \end{aligned} \quad (2-4-17)$$

$x = h\nu/kT$ 。若指定振动基态的能量为零($\epsilon_{v,0} = 0$), 上式变成

$$q_{v,0} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-x}} \quad (2-4-18)$$

通常定义 $\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$, 并称之为振动特征温度。它体现了谐振子受热激发的难易程度。对一般双原子分子, Θ_v 多在 $10^3 K$ 以上, 故在寻常条件下, 式(2-4-17)中的 e^{-x} 甚小, $q_v \cong 1$ 。表明常温下分子处于振动基态的几率($\mathcal{P}(\epsilon_{v,0}) = \frac{1}{q_v}$)也几乎接近于 1, 不易受激发。温度升高, x 变小, 可将 e^{-x} 展开成级数

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}x^3 + \dots$$

代入式(2-4-18), 便得到一个适用于高温的近似计算式。

$$\begin{aligned} q_{v,0} &\cong \frac{1}{(x - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3, \dots)} \\ &= \frac{1}{x} (1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 - \frac{1}{720}x^4, \dots) \end{aligned} \quad (2-4-19)$$

在足够的地高温下, $x \ll 1$, 则还原为经典的 q_v 表达式。

$$q_v \cong \frac{1}{x} = \frac{kT}{h\nu} \quad (2-4-20)$$

表 2-4-1 列出一些双原子分子的 Θ_v 和 Θ_r , 并同时给出分子的平衡核间距(r_0)及其离解能 D_0 。

四、多原子分子的 q_v 和 q_r

多原子分子的振动和转动模式都比较复杂, 若分子中含有 n 个原子, 则在三维空间中总共存在 $3n$ 个热运动自由度。任何气态

分子均具有 3 个平动自由度,而转动自由度则视分子的几何形状决定。直线型分子(如 CO_2)的转动自由度是 2,非线性分子(如 H_2O)有 3。扣除平动和转动,剩余的 $(3n-5)$ 或 $(3n-6)$ 全属振动自由度。

表 2-4-1 某些双原子分子的振动、转动特征温度

分 子	Θ_v/K	Θ_r/K	$r_0 \times 10^{10}/m$	D_e/eV
H_2	6210	85.4	0.740	4.454
N_2	3340	2.86	1.095	9.76
O_2	2230	2.67	1.204	5.08
CO	3070	2.77	1.128	9.14
NO	2690	2.42	1.150	5.29
HCl	4140	15.2	1.275	4.43
HBr	3700	12.1	1.414	3.60
HI	3200	9.0	1.604	2.75
Cl_2	810	0.346	1.989	2.48
Br_2	470	0.116	2.284	1.97
I_2	310	0.054	2.667	1.54

(1)简正振动的谐振子模拟 在多原子分子振动中,并不存在个别原子的独立振动,而是整个分子内的任一原子都不约而同地发生偏离其平衡位置的位移。尽管相应的振动运动方程十分复杂,但通过适当的数学处理,却可以把整个分子任一瞬间的振动状态分解为由 $(3n-5)$ 或 $(3n-6)$ 个虚构的独立振动模式之叠加。例如, CO_2 和 H_2O 各有 4 或 3 个运动自由度,其分子的整体振动即可解析为如图 2-4-2 表示的 4 和 3 种独立的振动模式,通常称它不简正振动。

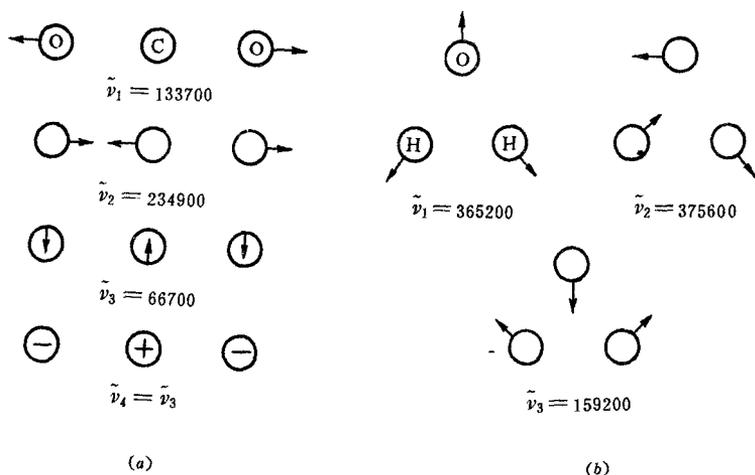


图 2-4-2 CO₂(a)与 H₂O(b)的简正振动模式及其基频波数 $\tilde{\nu}/m$

就每一个指定的简正振动模式言,分子内的全部原子都以相同的频率和相位往复偏离其平衡位置,但各原子的振幅却可能因几何位置的关系而彼此不同。为描述简正振动而建立的坐标即称简正坐标。在统计力学处理中,分子的简正振动常被模拟为谐振子振动。也就是说,分子中的任一简正振动的配分函数均可参照式(2-4-17)而表示为

$$q_{v,i} = \frac{e^{-\epsilon_i/2}}{1 - e^{-\epsilon_i}} \quad (2-4-21)$$

($i = 1, 2, \dots, (3n - 5)$ 或 $(3n - 6)$)

$\epsilon_i = h\nu_i/kT$, ν_i 即第 i 简正振动的基本频率。应注意同一分子中各简正振动的 ν_i 互不相同,故振动零点能的选择只能是以指定其中某一基频能量 $\epsilon_{v,i} (= \frac{1}{2}h\nu_i)$ 为零作参考态,但实际上无须多此一举。

(2)非线型分子的 q_r 多原子分子的转动惯量一般较大,其能量的量子化现象并不明显。采用经典转动能函数并通过相空间积分求算 q_r 反倒简捷,这将在第四章 § 4 详加讨论。然而,倘如能够

给出多原子分子的能级公式,也照样可由量子态求和得到相应的 q_r 表达式。式(2-4-14)已给出线型分子的转动配分函数,但对于非线型分子,其能级公式一般不易推导。这里,仅以对称陀螺分子为例,略述按量子态求和处理步骤。

像 NH_3 、 CHCl_3 这一类对称陀螺状分子,其能级公式可表示为

$$\varepsilon_r(j, \mathbf{K}) = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I_x} + \mathbf{K}^2 \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) \quad (2-4-22)$$

$$\omega_r(j, \mathbf{K}) = 2j + 1$$

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

$$\mathbf{K} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm j$$

式中, I_x 及 I_z 分别代表分子沿 x 轴和 z 轴转动的转动惯量组元(对此类分子, $I_x = I_y$), 而 j 、 \mathbf{K} 即陀螺转动的量子数。令

$$\tau = \frac{h^2}{8\pi^2 I_x kT}$$

$$\tau' = \frac{h^2}{8\pi^2 kT} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right)$$

并以 $\sigma (=3)$ 表示分子对称数, 则有

$$q_r = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{\mathbf{K}=-j}^j \omega_r(j, \mathbf{K}) e^{\theta \varepsilon_r(j, \mathbf{K})}$$

$$= \frac{2}{\sigma} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{\mathbf{K}=0}^j (2j+1) e^{-j(j+1)\tau} \cdot e^{-\mathbf{K}^2 \tau'} \quad (2-4-23)$$

这里, 可以交换 j 和 \mathbf{K} 的加和顺序而将上式衍变式

$$q_r = \frac{2}{\sigma} \sum_{\mathbf{K}=0}^{\infty} e^{-\mathbf{K}^2 \tau'} \sum_{j=\mathbf{K}}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\tau} \quad (2-4-24)$$

进一步以积分代替加和, 最终即得

$$q_r = \frac{2}{\sigma} \int_0^\infty e^{-\kappa^2 r'} \int_\lambda^\infty (2j+1) e^{-j(j+1)r} \cdot d_j dK$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma \tau (\tau + \tau')^{1/2}} = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} I_x I_y I_z^{1/2}}{\sigma h^3} \quad (2-4-25)$$

与相空间积分比较, 此式可算是式(1-4-26)的一种特例。

表 2-1-2 双原子分子和多原子分子的能级公式及能级间距比较

运动形态	经典的	量子的	简并度	能级间隔约值
平动(硬球模型)	$\epsilon_t = \frac{1}{2} m v^2$	$\epsilon_t = \frac{h^2}{8ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots$	$\omega(\epsilon_t) d\epsilon = \frac{4\sqrt{2}}{h^3} \pi m^{3/2} V \cdot \epsilon_t^{1/2} d\epsilon_t$ (n^2 足够大时)	$\Delta \epsilon_t \cong 10^{-18}$ $\sim 10^{-19} kT$
转动(刚性哑铃转子)	$\epsilon_r = \frac{1}{2} I \omega^2$ $I = \mu r_0^2$	$\epsilon_r = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ $j = 0, 1, 2, \dots$	$\omega_r = 2j+1$	$\Delta \epsilon_r \cong 10^{-1}$ $\sim 10^{-2} kT$
振动(简谐振子)	$\epsilon_v = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k' x^2$ $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k'}{\mu}}$	$\epsilon_v = (V + \frac{1}{2}) h\nu$ $V = 0, 1, 2, \dots$	$\omega_v = 1$	$\Delta \epsilon_v \cong 5kT$
多原子分子转动(刚性转子)	$\epsilon_r = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$	对称陀螺分子: $\epsilon_r(j, K) = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I_x} + K^2 \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_z} \right) \frac{h^2}{8\pi^2}$ $j = 0, 1, 2, \dots$ $K = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j$	$\omega_r(j, K) = 2j + 1$ 1	$\Delta \epsilon_r \cong 10^{-2} kT$

五、分子中电子运动的 q_e

分子中的电子运动大多处于基态,且基态与激发态之间的能量差一般很大。因此,描述分子中电子状态的配分函数通常仅包含有限的前头几个项。可将 q_e 写成

$$q_e = \omega_0 + \omega_1 e^{\beta \epsilon_1} + \omega_2 e^{\beta \epsilon_2} + \dots \quad (2-4-26)$$

此处,指定电子的基态能量 $\epsilon_0 = 0$, 而 $\Delta \epsilon_1 = \epsilon_2 - \epsilon_1$, 即基态与第一激发态的能量差,余类推。大体上,若前后两个能级能值相差 $\Delta \epsilon > 5kT$, 该后一能级玻尔兹曼因子在配分函数中的贡献便可忽略。求解式(2-4-25)的关键在于如何给出电子能级的简并度(ω_i)以及基态与各激发态的能量差。此问题牵涉到量子化学和分子光谱,不拟在此详述。下面仅举几个典型实例(包括单原子分子)以示一斑)。

(1)H 氢原子的基态及其第一激发态的谱项、简并度及 $\Delta \epsilon_1$ 分别为

基态 ${}^2S_{1/2}$, $\omega_0 = 2$

激发态 ${}^2P_{1/2}$, $\omega_1 = 2$, $\Delta \epsilon_1 = 98.4 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} (10.2 \text{eV})$

其 $\Delta \epsilon_1$ 很大,即使在极高温下, $e^{\beta \epsilon_1}$ 也几近于零。所以,作为单原子气体的 H, 有

$$q_e(\text{H}) = 2$$

(2)Cl 氯原子谱项如下

基态 ${}^2P_{3/2}$, $\omega_0 = 4$

激发态 ${}^2P_{1/2}$, $\omega_1 = 2$, $\Delta \epsilon_1 = 10.4 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} (0.108 \text{eV})$

设 $T = 250 \text{K}$, 则 $\Delta \epsilon_1 / kT \cong 5$, 于是, $q_e(\text{Cl})$ 当表示为

$$q_e(\text{Cl}) \approx 4 + 2e^{\beta \epsilon_1}$$

(3)O 氧原子的谱项是

基态 ${}^3P_2, \omega_0=5$

激发态 ${}^3P_1, \omega_1=3, \Delta\tilde{\epsilon}_1=1.884Kj \cdot mol^{-1}$

${}^3P_0, \omega_2=1, \Delta\tilde{\epsilon}_2=2.707Kj \cdot mol^{-1}$

由此下难确定

$$q_e(O) = 5 + 3e^{\beta\Delta\tilde{\epsilon}_1} + e^{\beta\Delta\tilde{\epsilon}_2}$$

(4) O_2 氧分子的谱项为

基态 ${}^3\Sigma_g^-, \omega_0=3$

激发态 ${}^1\Delta_g, \omega_1=2, \Delta\tilde{\epsilon}_1=9.5Kjmol^{-1}(0.098eV)$ 。

其 $\Delta\tilde{\epsilon}_1$ 不大,所以

$$q_e(O_2) = 3 + 2e^{\beta\Delta\tilde{\epsilon}_1}$$

(5) NO 一氧化氮分子谱项为

基态 ${}^2\Pi, \omega_0=2$

激发态 ${}^2\Pi, \omega_1=2, \Delta\tilde{\epsilon}_1=1.147Kjmol^{-1}$

由此而有

$$q_e(NO) = 2 + 2e^{\beta\Delta\tilde{\epsilon}_1}$$

应指出,绝大多数分子的 q_e 都仅存一个常数项(ω_0),据此则分子中的电子运动对体系内能及熵的贡献当分别给出为 $U_e = (\partial \ln q_e^y / \partial \beta) = 0$ (若未指定 $\epsilon_0=0$, 则 $U_e = N\epsilon_0$); $S_e = -k\beta U_e + k \ln \omega_0^y$, 两者都是固定值。只要过程不涉及电子从基态被激发,不论是 U_e 或 S_e 都守恒不变。也就是说,此种场合下,电子的运动状态不影响体系热力学过程的 ΔU 或 ΔS 。

六、核自旋的 q_e

原子核亦应存在一系列的能级状态,但核的能级间距比起电子能级间的差值不知还要大多少倍?除非发生核反应,核的能量永远处于基态。若指定核的基态能量为零,则核配分函数就只剩一个常数项,即

$$g_n = \omega_n \quad (2-4-27)$$

ω_n 即基态能级简并度,其值由核自旋量子数决定。简言之,若核自旋的量子数为 i_n ,则 $\omega_n = (2i_n + 1)$,对应于沿着磁场呈现 $(2i_n + 1)$ 个不同取向。表 2-4-3 列出某些原子核自旋的 i_n 。各种元素的同位素都有确定的 i_n 值。一个有趣的规则是,凡质量数为 4 整数倍的原子核,其自旋量子数必等于零。

表 2-4-3 某些原子及基本粒子的核自旋量子数

原子	i_n	原子	i_n
H ¹	1/2	Cl ³⁵	3/2
D ²	1	Cl ³⁷	5/2
He ³	1/2	Al ¹³	5/2
He ⁴	0	N ¹⁴	1
Li ⁶	1	N ¹⁵	1/2
Li ⁷	3/2	I ¹²⁷	5/2
C ¹²	0	中子	1/2
O ¹⁶	0	电子	1/2
O ¹⁷	1/2		

对分子来说,若分子中含 n 个原子,并以 $i_{n,k}$ 表示第 k 个原子的核自旋量子数,那么,这个分子的核自旋简并度便是所有组成原子的 $(2i_{n,k} + 1)$ 之连乘,即

$$\omega_n = \prod_k (2i_{n,k} + 1) \quad (2-4-28)$$

例如, $N^{14}O^{16}$ 中, N^{14} 和 O^{16} 的 i_n 各为 1 和 0, 于是该分子的 $\omega_n = (2 \times 1 + 1)(2 \times 0 + 1) = 3$ 。从而

$$q_n(\text{NO}) = \omega_n = 3$$

同理, 分子中原子核自旋对体系内能和熵的贡献也分别都是恒值, 在通常的物理化学变化中, 自然不影响体系内能变化和熵变。

§ 5 绝对熵

一、量热熵

热力学第二定律规定了熵的绝对值, 按普朗克 (*Planck*) 表述 (1911 年): “在绝对零度下, 任何纯物质完美晶体的熵皆等于零”, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_0 = 0 \quad (2-5-1)$$

据此, 可通过量热的实验方法测定各种物质的绝对熵值。例如, 对 1 摩尔纯组份气体, 在标准压力和 T K 下, 其绝对熵可从下列公式计算

$$\tilde{S}_T^0 = \int_0^{T_m} \frac{\tilde{C}_{p,s}}{T} dT + \frac{\tilde{L}_m}{T} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{\tilde{C}_{p,l}}{T} dT + \frac{\tilde{L}_b}{T} + \int_{T_b}^T \frac{\tilde{C}_{p,g}}{T} dT \quad (2-5-2)$$

式中, T_m 、 T_b 分别为该物质的熔点和沸点, \tilde{L}_m 和 \tilde{L}_b 是其熔化热和汽化热。 \tilde{C}_p 为摩尔恒压热容。下标 s 、 l 、 g 指固、液、气聚集状态。若指定 $T = 298K$, 则对应的 \tilde{S}_T^0 便是习惯上定义的标准熵。诚然, 若该物质在指定的温度、压力下仅是固体或液体, 那么, 式 (2-5-2) 就消去相应无关的计算项。

应用量热法测定物质的热容, 一般只能进行到 10K 左右, 在

更低温度下,固体的 $\tilde{C}_{v,s}$ 大多采用德拜 (Debye) 公式,即 $\tilde{C}_v = aT^3$ (见式(7-1-24))。图 2-5-1 描绘了氯化氢热容曲线,在 98.36K 下,固态 HCl 有一个相变。各相变过程潜热如下所列。

相变过程	平衡温度(K)	相变热 KJ · mol ⁻¹
固态 HCl 相变	98.36	1.19
s→l 相变	158.91	1.99
l→g 相变 (标准压力下)	188.07	16.15

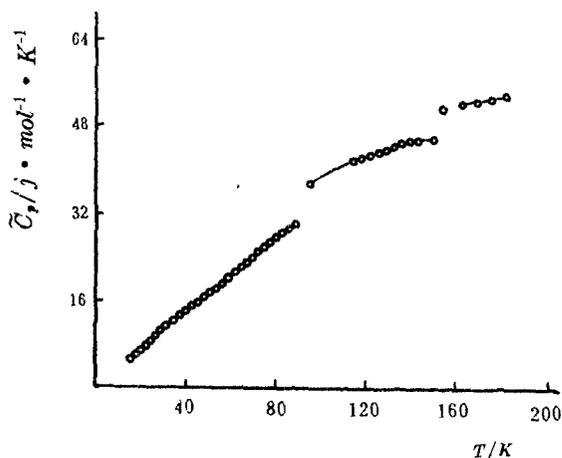


图 2-5-1 HCl 热容曲线

表 2-5-1 给出按式(2-5-2)计算的全部结果。计算中,气态 HCl 于 188.07→298.2K 范围内的恒压热容取 $\tilde{C}_p = \frac{7}{2}R$ (假定为理想气体),并对 188.07K 下实际的 HCl 气体作了非理想性修正。修正式依

$$\Delta S_{\#} = \frac{27RT_c^3}{32P_c T^3}$$

P_c 、 T_c 分别为 HCl 的临界温度和临界压力, T 即欲修正的气体温度。

表 2-5-1 HCl 量热熵计算

状态变化	过程熵变/ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
0→16K	1.26(由德拜热容计算)
16→98.36K	29.54(图 2-5-1 求积)
98.36K	12.09(固体相转变)
98.36→158.91K	21.13(图中求积)
158.91K	12.53(熔化熵)
158.91→188.07	9.87(图中求积)
188.07K	85.87(气化熵)
188.07K	0.55(非理想性修正)
188.07→298.2K	13.39(按理想气体热容计算)

以上总和, 得 $\bar{S}_{298K}^0(\text{HCl}) = 186.23 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

二、统计熵

按配分函数析因子性质, 体系的状态性质当可归结为各单一运动形态对该状态性质的贡献之和。例如, 自式(2-1-32)有

$$U = N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_v$$

在离域子体系场合下, $q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdots$, 所以

$$\begin{aligned}
 U &= N \left[\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial \beta} \right)_v + \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial \beta} \right)_v + \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial \beta} \right)_v + \dots \right] \\
 &= U_t + U_r + U_v + \dots
 \end{aligned} \quad (2-5-3)$$

式中

$$U_t = N \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial \beta} \right)_v = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_v \quad (2-5-4)$$

即气体中全体分子的平动能总和,余类推。同理,对体系的熵,有

$$\begin{aligned}
 S &= -k\beta U + k \ln \Phi \\
 &= S_t + S_r + S_v + \dots
 \end{aligned} \quad (2-5-5)$$

且

$$S_t = -k\beta U_t + k \ln \left(\frac{q_t^N}{N!} \right) \quad (2-5-6)$$

$$S_t = -k\beta U_t + k \ln q_t^N \quad (2-5-7)$$

此处, S_t 即称气体平动熵,它是分子的平动运动对体系熵的贡献部分,而 S_r 则表示除 S_t 以外的与分子内运动相关联的熵贡献部分,诸如转动熵(S_r)、振动熵(S_v)等等。式(2-5-7)对离域子体系或定域子体系皆可成立。因为,分子的内运动与分子的空间位置无关,故在 Φ 的表达式中,对离域子体系非定域效应所作的修正,其修正因子 $N!$ 当归属于体系的平动配分函数项。以下,分别给出各单一运动形态的熵计算式。

(1) 平动熵 作为近独立子体系(或更具体些,理想气体),据式(2-4-6),有 $q_t = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$, 故可得出

$$U_i = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_i}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} NkT \quad (2-5-8)$$

若以 1 摩尔计, 则 $\tilde{U}_i = 3/2 RT$ 。代入式(2-5-6)并注意到 $V \cong RT/P$, 得

$$\begin{aligned} \tilde{S}_i &= \frac{\tilde{U}_i}{T} + k \ln \frac{q_i^{N_0}}{N_0!} \\ &= \frac{3}{2} R + R \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} + R \ln \frac{\tilde{V}}{N_0} + R \\ &= \frac{5}{2} R + \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M + R \ln \left[\left(\frac{2\pi}{N_0 h^2} \right)^{3/2} \cdot k^{5/2} \right] - R \ln P \end{aligned} \quad (2-5-9)$$

此称沙克尔-特鲁德(Sackur-Tetrode)平动熵公式。其中, $M = \tilde{N}_0 m$, 即气体的分子量。如以标准压力 $P^\circ (= 101.33 \times 10^3 \text{ Nm}^{-2})$ 作 P 的基本单位, 则上式可简化成

$$\tilde{S}_i = R \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P - 1.164 \right) \quad (2-5-10)$$

(2) 转动熵 对线性分子(刚性哑铃转子), 按式(2-4-14), $q_r = \left(\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$, 则转动能

$$U_r = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right) = NkT \quad (2-5-11)$$

故 $\tilde{U}_r = RT$, 从而转动熵

$$\tilde{S}_r = \frac{\tilde{U}_r}{T} + k \ln q_r^{N_0}$$

$$= R + R \ln \left(\frac{T}{\Theta_r} \right) - R \ln \sigma \quad (2-5-12)$$

双原子分子的转动惯量一般 $\sim 10^{-47} \text{ Kg m}^2$, 上式可继续简化为

$$\tilde{S}_r = R [\ln T + \ln(I \times 10^{47}) - \ln \sigma - 18.813] \quad (2-5-13)$$

对非线性型分子, q_r 表示如下(见式(1-4-26)),

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2}}{\sigma h^3}$$

由此即得

$$\begin{aligned} \tilde{U}_r &= \frac{3}{2} RT \\ \tilde{S}_r &= R \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} (\ln I_a I_b I_c \times 10^{44}) - \ln \sigma - 51.825 \right] \end{aligned} \quad (2-5-14)$$

式中, I_a, I_b, I_c 各为以 Kg m^2 表示的刚体转动组元(参看第四章 § 4)。

(3) 振动熵 依照谐振子模式, $q_v = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$, 故振动熵

$$\begin{aligned} U_v &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right) \\ &= \frac{NkTx e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{NkTx}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (2-5-15)$$

或一表示为 $\tilde{U}_v = \frac{RTx}{e^x - 1}$ 。又振动熵

$$\tilde{S}_v = \frac{Rx}{e^x - 1} - R \ln(1 - e^{-x}) \quad (2-5-16)$$

上式推导中,指定了振动的基态能量为零。读者可以发现,零点能的不同选择虽可改变“能”的表观值,但对熵函数却不存在影响。就多数双原子分子言,其 Θ_v 一般多在千度以上,故分子振动对体系熵的贡献实际上很小。又当 $T \rightarrow 0K$, $e^x \rightarrow \infty$, 于是式(2-5-16)给出 $\tilde{S}_v, T \rightarrow 0K \rightarrow 0$ 。体系的振动熵趋近于零意味着在 $0K$ 下,全部分子的振动都将落到基态能级,从而与振动运动相关的微观状态也只有 1 个了。

倘将多原子分子中各简正振动都当作谐振子处理,同样可利用上述 q_v 表达式给出多原子分子的振动能和振动熵如下:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_v &= RT \sum_{i=1}^s \left(\frac{x_i}{2} + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right) \\ \tilde{S}_v &= R \sum_{i=1}^s \left(\frac{x_i}{e^{x_i} - 1} - \ln(1 - e^{-x_i}) \right) \end{aligned} \quad (2-5-17)$$

此处, $x_i = h\nu_i/kT$; $s = (3n-5)$ 或 $(3n-6)$, 即分子的振动自由度。

综上,在不考虑分子中的电子运动及核自旋前提下,体系的总熵就等于平动熵、转动熵及振动熵三项之和,有

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v \quad (2-5-18)$$

一般称此为统计熵,计算中因其必要的分子参数如 I, ν 等都来自光谱测定,故统计熵有时亦叫做光谱熵,而由式(2-5-2)定义的并通过量热法测定的熵就是所谓的量热熵。

三、统计熵与量热熵的比较

上文分别叙明了如何求算物质熵值的两种不同方法。那么,按照统计力学算出的统计熵与由量热法测定的量热熵是否完全一致?这是一个很值得讨论的问题。

首先,从式(2-5-18)所规定的内容看,由于分子的平动、转动和振动都属于热运动形态,也就是说,体系的温度变化立可导致这些运动形态的能级变迁。“热熵”(统包平动熵、转动熵、和振动熵)一词即由此而来。另一方面,由式(2-5-2)表征的量热熵自然是体系的一个宏观量。况且,与其相关的实验手段亦仅涉及物质的热容或相变热测定。而热容及相变热亦恰是由分子热运动决定的统计平均值。照此说来,只要分子中的电子运动对体系热容无所贡献,那么由量热法测定的量热熵就必然对应于按统计力学计算的 S_t 、 S_r 及 S_v 三者之和。即以HCl为例,已知分子的 $I=2.78 \times 10^{-47} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$, $\bar{\nu}=288590 \text{ m}^{-1}$, $M=36.5$,则由式(2-5-9)、(2-5-12)及(2-5-16)分别可得: $\tilde{S}_t^0=153.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\tilde{S}_r^0=33.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\tilde{S}_v^0=0$,三项合计有 $\tilde{S}_{\text{stat}}^0=186.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而由表2-5-1给出的量热熵为 $\tilde{S}_{\text{cal}}^0=186.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。两者十分一致。表2-5-2对比了若干气体的量热熵和统计熵,其中有吻合相当好的,但也有一些物质,如 H_2 、 CO 、 H_2O 等,其 \tilde{S}_{cal}^0 与 $\tilde{S}_{\text{stat}}^0$ 之不符程度已超出实验误差范围,两者之差即称残余熵。

回顾式(2-5-1),那是以“0K下纯物质完美晶体的熵为零”作支柱的。然而,在实际的降温过程中能否保证任何物质被冷却到无限接近于0K时,其晶体的点阵排列即呈完美状态?倘如体系内部由于某种缘故而出现无规则的空间排布或者是物质的分子在0K下未能全体一致地都落到最低的能级状态,那么,所谓的残余

表 2-5-2 若干气体(理想状态)的统计熵与量热熵比较
(标准压力下, 298.2K)

气体	统计熵 $\bar{S}_{\text{stat}}^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	量热熵 \bar{S}_{cal}^0	残余熵 $\bar{S}_{\text{stat}}^0 - \bar{S}_{\text{cal}}^0$
A	154.7	154.6	—
H ₂	130.6	124.2	6.4
D ₂	144.9	141.8	3.1
N ₂	191.5	192.2	—
O ₂	205.1	205.4	—
Cl ₂	223.0	213.0	—
CO ₂	213.7	213.8	—
HCl	186.8	186.2	—
HI	206.7	207.1	—
CO	197.9	193.4	4.5
NO	210.6	208.0	2.6
N ₂ O	219.9	215.2	4.7
CH ₄	185.6	185.4	—
CH ₃ Cl	234.2	234.0	—
CH ₃ D(99.7K)	165.2	153.6	11.56
H ₂ O(g)	188.7	185.4	3.3
H ₂ S	205.4	205.6	—
D ₂ O	195.2	192.0	3.2

熵也就应运而生了。举个例说,作为 CO 的完美晶体,CO 分子的点阵排列当如图 2-5-2 所绘,但实际的情况却由于分子的(热)转动而出现无规则的取向分布。温度下降,分子转动困难,甚至很可能在某温度下被冻结僵化,一直到 $T \rightarrow 0K$ 始终未能达成完美的晶体状态。既然晶体并不完美,其内部就还存在着一定的“混乱度”,此即为残余熵的来历。在量热熵测定中,这部分残余熵是无法悉数掏尽的。但可以根据晶体中 CO 的排列取向(或称构型)来估算残余熵的值。设分子总数 1 摩尔,每个 CO 有氧端向前或朝后两种随机取向,其可能实现的构型方式数即为

$$\Omega_c = 2^N$$

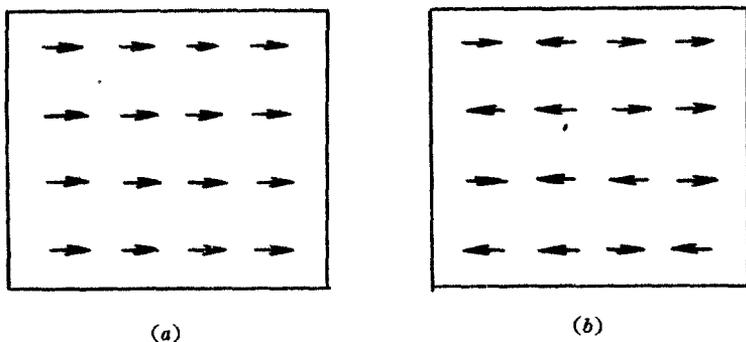


图 2-5-2 非对称双原子分子 $AB(\rightarrow)$ 在晶体中取向示意
a) 有序取向, b) 无规分布

自玻尔兹曼熵公式,立得

$$\begin{aligned}\bar{S}_{\text{残}}^0 &= k \ln \Omega_0 = k \ln 2^{\mathcal{N}_0} \\ &= 5.77j \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

这恰甚接近表 2-5-2 中 CO 残余熵的给值。以此论彼, 凡晶体中分子的点阵排列可能出现非对称的构型配置, 其残余熵的存在大致都属于这种情形。

然而, 对 H_2 或 D_2 , 其量热熵与统计熵之出入却另有原委。前节已经提到, H_2 分子因核自旋取向而有正氢 ($o\text{-H}_2$) 与仲氢 ($p\text{-H}_2$) 之分, 其最低的转动量子数依次为 $j=1$ ($\omega_{r,0}=3$) 和 $j=0$ ($\omega_{r,0}=1$)。普通氢中约含 $1/4$ 的 $o\text{-H}_2$ 和 $3/4$ 的 $p\text{-H}_2$, 似乎是个混合物。而混合熵又是不可能由量热法测定的。如果说, 氢的 $\bar{S}_{\text{混}}^0$ 与 $\bar{S}_{\text{混}}^0$ 有矛盾乃源自正、仲两氢的混合所致, 则其差数可由下式算得 (见式 5-1-33)

$$\Delta \bar{S}_{\text{混}}^0 = -R \left[\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} \right] = 4.68j \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

与表 2-5-2 氢的残余熵对照, 仍不一致。实际的情形是在统计熵计算中, 乃以“ 0K 时全体粒子都处于基态”为前提。故在 H_2 分子场合下, 自必要求所有的 H_2 都转化为仲氢 ($j=0$)。然而, 在通常实验条件下, 氢中的 $o\text{-H}_2$ 和 $p\text{-H}_2$ 并不因体系温度的改变而及时发生如下的可逆转化



或者说, $o\text{-H}_2/p\text{-H}_2$ 平衡比一直被冻结在高温状态的 $1/3$ 。而由量热法测定的氢热容, 其 $\bar{C}_v \sim T$ 曲线 (约低至 10K 左右) 所代表的也正是 $o\text{-H}_2/p\text{-H}_2 = 1/3$ 的体系。 10K 以下, $\bar{C}_v \sim T$ 的实验线段只能依靠外推。由此看来, 从量热法测定的氢的 $\bar{S}_{\text{混}}^0$ 并不符合 $\bar{S}_{\text{混}}^0$ 计算时所作的假定。如其果然, 便不难按照 0K 时 $o\text{-H}_2$ 和 $p\text{-H}_2$ 的转动量子态分布式样来估算氢的残余熵。设氢中含 $(3/4)\text{mol}$ 的 $o\text{-}$

$\text{H}_2(j=1)$ 和 $(1/4)\text{mol}$ 的 $p\text{-H}_2(j=0)$, 已知 $\omega_{r,o}=3, \omega_{r,p}=1$, 则

$$\Omega_i = (\omega_{r,o})^{3S_o/4} \cdot (\omega_{r,p})^{S_o/4} = 3^{S_o/4}$$

即

$$\bar{S}_{\text{残}}^0 = k \ln \Omega_i = \frac{3}{4} R \ln 3 = 6.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此与表 2-5-2 所给不悖。同理, 对 D_2 或其他的同核双原子分子, 残余熵的出现大概亦不外乎此。

最后, 关于绝对熵概念似有必要再交代几句。若以 Ω_0 表示某纯物质在 0K 时的微观状态数, 则据玻尔兹熵公式

$$S_{0\text{K}} = k \ln \Omega_0$$

照式(2-5-1)说, 岂不默认 0K 下任何纯物质完美晶体的微观状态数 Ω_0 皆必为 1? 但这样的推论显然是相对的。即如前面计算的统计熵, 已经忽略掉分子中的电子运动及核自旋, 0K 时, 体系中全部分子的振动都处于基态 ($v=0$), 故相应的 $\Omega_0=1$ 。倘如还要考虑分子中的电子及核运动对体系总熵的贡献, 那么, 其 Ω_0 就不能简单地看作是 1 了。更何况物质的层次是无穷尽的, 原子核还可以继续分裂, 越往深处想 Ω_0 就越复杂。总而言之, 按式(2-5-1)定义的绝对熵说到底一点也不绝对, 有人建议, 倒不如把它称之为规之熵这可能更名符其实些。

习 题

(1)有大气球 3 个、中气球 1 个、小气球 5 个排成一列,大球有 4 种颜色、中球有 3 种颜色、小球有 2 种颜色可任意选择,问总共可能出现多少种不同的排列式样?

(2)球的数目、颜色选择同前题,今将气球放空,问腾空飘舞的气球可能有多少种不同的配置式样?

(3)有大小一样的球 30 个,编号的红色盒子 40 个,白色盒子 60 个。将球分为 A, B 两组, A 组 10 个,放置红盒, B 组 20 个,放置白盒。若每盒只容一球,问总共共有多少种不同的装置方式?

(4)球、盒的数目以及分组方式同前,如每盒可容纳的球数不限,则可能有多少种不同的装置方式?

(5)求函数 $z = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - c$ 同时满足附加条件 $x + y = K$ 之极值。

(6)用 *Lagrange* 待定系数法推导 *Boltzmann* 分布律时,总包含一个与能量守恒有关的因子 β ,经确定 $\beta = -\frac{1}{kT}$ 。已知不论在正、负温区,物质的热容恒为正值,试从以下表达式出发,证明 k 必为正的常数。

$$U = \left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \beta} \right)_{r, V} = \frac{\sum_i U_i e^{\beta U_i}}{\sum_i e^{\beta U_i}}$$

(7)由二粒子组成一个体系,粒子有二个可能能级,其能级能值分别为 $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_0$,每个能级仅有一个量子态,试确定下列

情况下体系的配分函数($\Phi = \sum_i \Omega_i e^{-\epsilon_i/kT}$)表达式。

- a) 粒子是定域的；
- b) 粒子遵从 *Maxwell-Boltzmann* 分布；
- c) 粒子遵从 *Bose-Einstein* 分布；
- d) 粒子遵从 *Fermi-Dirac* 分布。

(8) NO 分子的电子配分函数可简单表示为：

$$q_e = 2 + 2e^{-\Delta\epsilon_0/kT}$$

式中 $\Delta\epsilon_0 = 0.356 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，是基态电子和第一激发态的能量之差。又 NO 分子的核间距及振动波数分别为： $r_0 = 1.154 \text{ \AA}$ ， $\bar{\nu} = 1904 \text{ cm}^{-1}$ 。

(a) 试导出室温以下气态 NO 的摩尔热容。

(b) 在 $T = 20 \sim 300 \text{ K}$ 范围内，上述 NO 的 $C_v \sim T$ 曲线了出现一极值。试证明极值的存在并确定极点的温度。

(9) 有一基本频率为 ν ，且处在足够高温的 *Einstein* 晶体，以 $\bar{\epsilon}_v$ 表示晶体中一个振动自由度的平均能量，求

- a) 与 $\bar{\epsilon}_v$ 对应的振动量子态 (ν)；
- b) 一个振动自由度的振动能恰等于 $\bar{\epsilon}_v$ 的可几率。

(10) 考虑一个双原子分子体系，在二维相空间运动。

- a) 试导出这个体系的粒子配分函数和体系的配分函数。
- b) 试求这个体系的内能及热容表达式。

(11) 设有一异核双原子分子 (AB) 气体，试确定

a) 分子能量处于振动能级 $\nu = 0$ 及转动能级 $J = 1, 2, 3$ 时的几率；

b) 分子能量处在 $\nu = 0, 1$ 及 $J = 0 \rightarrow \infty$ 状态下的几率。

(12) 一弓箭手射中靶的几率是 $\frac{1}{4}$ ，让他连射三次，问出现下列情形的几率各为若干？

a) 只射中一次；

b) 中靶两次以上；

c) 三次全不中。

若中靶的几率为 $\frac{1}{2}$ ，连射 N 次， N 是个足够大的大数。

d) 刚好射中 $\frac{N}{2}$ 次的几率多少？

e) 预测中靶次数最可能的偏差范围。

第三章 系综统计法

系综(*Ensembles*)是统计力学的一个高级概念工具,系综理论是1901年由吉布斯(*Gibbs*)创立完成的。可以说,仅当系综统计出现之后,才使统计力学理论达到更加完美的境界,特别是应用系综统计法处理相倚子体系更能显示它的“威力”。但也应当指出,系综统计法除具备统计力学理论的优点和局限性外,它不能完全取代原来的玻尔兹曼统计。在某些场合下,尤其是关于体系的内部粒子的能量分布信息,仍然需要依靠玻尔兹曼统计。

根据研究对象的特性,主要的系综有正则系综、巨正则系综和微正则系综,它们分别适用于按热力学方法分类的封闭体系、开放体系和孤立体系。

在开始本章讨论之前,有必要简要说明关于系综概念的建立以及它的理论方法大意。

§ 1 系综的概念

根据概率论,欲检验一个复合随机事件的统计规律性,既可让该复合事件重演亿兆次,亦可同时集合亿兆个全同的复合事件“表

演”一次。就像前章提到的掷分币，这分币就是一个复合事件，其可能出现的正面或背面，即属该复合事件中的偶然事件。为了断定一枚分币正、背两面的出现几率，人们可以拿它投掷亿兆次，再根据出现正面或背面的次数而给出各自的出现几率。另一种设想是同时集合亿兆个模样全同的分币作一次性投掷，然后清点呈现正或背面的枚数。不难预料，此种情形的正、背面出现几率必与前一种投掷方式一致。总而言之，以上两种不同的投掷方法就相当于两种不同的统计手段，其最终结果必等效无疑。

现考虑一个 T, V, N 给定的关闭体系，尽管这个体系和一个巨大的恒温 (T) 热库接触，但由于涨落的存在，即使体系已经达到热平衡，其一切的状态性质亦将围绕着各自的平均值起伏不息。设如果有人想观测这个体系的某一状态性质，他可以通过适当的仪器精确地测定该状态性质许许多多，而后根据记录求平均。同理，亦不妨同时集合许许多多组成、性质、尺寸和形状完全一样的这个体系，并在相同条件下逐个测量该状态性质表现值。显然，由此而得来的平均亦必与前头的结果一致。况且，第一种测量方法重复的次数越多，第二种测量方法集合的体系数目越大，两者的一致性就越好。依据这样的思维，也就不难进一步去设想如何建立统计系综了。

系综是一个巨大的系统，它想像地集合数目极多的，组成、性质、尺寸和形状完全一样的全同体系。或者简单一些：“系综是全同体系的集合”。系综中每一个成员都可作为研究者的目标体系。建立了系综，人们便可想像地从构成系综的成员(体系)在某一瞬间显示的“态”去寻找整个系综的统计分布律。然后再通过得到的分布函数返回计算目标体系状态性质平均值，或进一步预测各类过程的变化特性。换句话说，系综统计法乃是以系综的统计分布律去代替单一观测对象的统计分布律。诚然，作为系综本身纯粹是一个

十足虚幻的概念工具,它的存在寄托于科学的抽象思维。现实世界里不可能也不需要去建立看得见摸得着的系综。

§ 2 正则系综

正则系综(Canonical Ensemble)的目标体系(研究对象)是 T, V, N 给定的封闭体系。图 3-2-1 描绘了正则系综的示意构成。整个系综包括了成员(A)和热库(B),其成员总数设为 \mathcal{N} ,这是一个可任意扩大的大数,但一经假想指定之后,也就固定不变了。

系综中全体成员都具有相同的物质组成、粒子数(N)和体积(V),它们同处于一个温度为 T 的热库当中。这样,不仅成员与热库、而且成

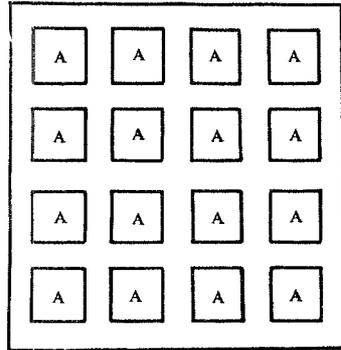


图 3-2-1 正则系综示意

员与成员之间最终都要达成热平衡。正如前面指出的,由于涨落,任一成员的能量状态无不处于瞬息万变之中,如以 $(E_1, E_2, \dots, E_i, \dots)$ 表示系综中各成员可能出现的能量状态,依照量子论,这一系列的 $(E_1, E_2, \dots, E_i, \dots)$ 简直可看作是该系综成员的“能级”。任何时刻,任何成员究竟出现什么样的能量状态(或者说占据哪一个“能级”)完全是随机偶然的。但总体考虑, \mathcal{N} 个成员无不就在一切可及的能量状态中辗转经历,其间似应体现一定的分布规律,这正是系综统计得以成立的大前提。为了使有关的数学推导更趋简炼,以下准备采用成员的量子态分布来代替相应的“能级”分布。为

此,有必要预先交代一下此二者之间的关系。

设在时刻 t ,系综中某成员的状态处于“能级” E_i 。既然每个成员都可作为实际的研究对象,故 E_i 完全可代表该时刻目标体系的总能量。现知体系(成员)中含有 N 个粒子,这 N 个粒子分配总能量 E_i ,当然也有许许多多可能实现的微观态,如以 $\Omega(E_i, V, N)$ (简写 Ω_i) 表示与 E_i 对应的微观状态总数,那么,由于体系的每一可及微观态都各自表征体系的一个量子态,而这 Ω_i 个量子态(微观态)又同属于一个能级 E_i ,故不妨把 Ω_i 看成是该系综成员能级 E_i 的简并态数。这里,量子态(Ψ_i)的含意依旧是体系(成员)中全部粒子的(能级)量子数都有明确的给出值。照这样说,系综中任何成员处于能级 E_i 时即有 Ω_i 个不同的量子态(微观态)可任意选择。也因此,所谓的量子态分布无非是指按成员占据量子态(Ψ_i)的分布数来表示系综的统计分布律,而“能级”分布则以成员的“能级”分布数表示之。

一、正则分布函数

想像系综中各成员的量子态呈现下列一套分布式样 $\{n_i\}$,

$$\text{量子态 } E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$$

$$\text{分布数 } n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$$

n_i 即集居在量子态 i (其对应的能量 E_i) 上的成员数。而在给定条件下,整个系综 \mathcal{N} 个成员的量子态分布亦肯定存在许许多多的组合式样,但无论如何分布,均应满足以下两个限制条件

$$\sum_i n_i = \mathcal{N} \quad (3-2-1)$$

$$\sum_i n_i E_i = \mathcal{N} \bar{E} \quad (3-2-2)$$

此处, \bar{E} 代表成员的能量平均, 也相当于目标体系在 T, V, N 条件下的内能平均。

鉴于构成系综的成员一概是全体体系, 交换任何两个成员的量子态并不改变系综的分布。从而, 就分布 $\{n_i\}$ 来说, 若想像将 \mathcal{N} 个成员按照它们所属的量子态编组, 其可能实现的组合方式数当由下式给出:

$$t_x = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!} \quad (3-2-3)$$

显然, t_x 当为 n_1, n_2, \dots, n_i 的函数, 况且, 能使 t_x 达到最大的那种组合式样就是系综成员的最可几分布。求最可几分布自然得出系综的分布函数。

同理, 可采用拉格朗日待定乘数法求式(3-2-3)的极值。令

$$f_x = \ln t_x = \ln \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!} \quad (3-2-4)$$

$$g = \sum_i n_i - \mathcal{N} = 0 \quad (3-2-5)$$

$$h = \sum_i n_i E_i - \mathcal{N} \bar{E} = 0 \quad (3-2-6)$$

再以 α 和 β 作待定因子, 并设计一个新函数数 f , 使

$$f = f_x + \alpha g + \beta h \quad (3-2-7)$$

此函数的极值条件当然也是

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial f_x}{\partial n_i} \right) + \alpha \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right) + \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_i} \right) = 0 \quad (3-2-8)$$

$$(i = 1, 2, \dots)$$

由此即可导出

$$n_i = e^{\alpha'} \cdot e^{\beta E_i} \quad (3-2-9)$$

这就是在最可几分布下,正则系综的成员量子态必须满足的分布规律。形式上看,此与玻尔兹曼分布何其相似。式中, β 也是一个与能量限制条件 ($\mathcal{N}\bar{E}$ 不变) 相关联的待定因子, 故知必与正则系综, 从而也是目标体系 (成员) 的热平衡温度 (T) 存在联系。但对 α' 因子, 其关联的限制条件却是 $\sum_i n_i = \mathcal{N}$, 因 \mathcal{N} 不过是一个假想的任意数, 故 α' 的出现并无真实的物理意义。这和玻尔兹曼分布律中的 α 因子不同, 在那里, α 关联了体系内部的总粒子数守恒, 故有 $\alpha = \frac{\mu'}{kT}$ 。总之, 对式 (3-2-9) 中的 α' , 至多仅能明确到

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i = \sum_i e^{\alpha'} \cdot e^{\beta E_i} \quad (3-2-10)$$

即

$$e^{\alpha'} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_i e^{\beta E_i}} \quad (3-2-11)$$

兹定义

$$\varphi = \sum_i e^{\beta E_i} \quad (3-2-12)$$

并称之为正则配分函数。这样, 式 (3-2-9) 便可进一步改写为

$$n_i = \frac{\mathcal{N}}{\sum_i e^{\beta E_i}} e^{\beta E_i} = \frac{\mathcal{N}}{\varphi} e^{\beta E_i} \quad (3-2-13)$$

或

$$\mathcal{P}(E_i) = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{e^{\beta E_i}}{\varphi} \quad (3-2-14)$$

此处, $\mathcal{P}(E_i)$ 当可代表正则系综中任何成员占据量子态 i , 或者说给定体系 (T, V, Λ) 呈现该量子态的几率。

以上, 式(3-2-9)及式(3-2-13)同称正则(系综)分布函数, 而式(3-2-14)姑且定名为正则(系综)分布几率函数。

附带指出, 如从系综的“能级”分布出发, 类似可得

$$n_j = e^{\alpha} \Omega_j e^{\beta E_j} = \mathcal{A} \cdot \frac{\Omega_j e^{\beta E_j}}{\varphi} \quad (3-2-15)$$

$$\mathcal{P}(E_j) = \frac{n_j}{\mathcal{A}} = \frac{\Omega_j e^{\beta E_j}}{\varphi} \quad (3-2-16)$$

$$\varphi = \sum_{\substack{j \\ (\text{能级})}} \Omega_j e^{\beta E_j} \quad (3-2-17)$$

以上三式, 与量子态分布表示的完全等效, 差别仅在 n_j 表示“能级” E_j 分布数, $\mathcal{P}(E_j)$ 为成员占据“能级” E_j 的几率, 而 Ω_j 则相当于该“能级”的简并态数, α, β 因子同前。

二、正则配分函数

物理意义上, 正则配分函数 φ 可表达为: 对正则系综一个成员(体系)的全部可及量子态之玻尔兹曼因子($e^{\beta \epsilon}$)求和。 φ 的解析式当由目标体系的内部组成及其聚集状态等因素确定, 例举如下。

(1) 定域子体系 设体系中粒子间的相互作用可忽略, 则式(3-2-12)中的 E_i 当等于目标体系在该量子态(i)下全部粒子的能量总和, 即

$$E_i = \sum_{k=1}^N \epsilon_{k(i)} \quad (3-2-18)$$

代入 φ 的定义式, 有

$$\begin{aligned} \varphi &= \sum_{\substack{i \\ (\text{量子态})}} e^{\beta E_i} = \sum_i \exp(\beta \sum_k \epsilon_{k(i)}) \\ &= \sum_i \prod_k e^{\beta \epsilon_{k(i)}} \quad (3-2-19) \end{aligned}$$

此式求和遍及体系的全部可及量子态, 而积 $\prod_k e^{\beta \epsilon_{k(i)}}$ 显然为 N 个粒子的玻尔兹曼因子的连乘。请留意, 脚注 i 与 (i) 含意不同, 前者指体系的量子态(由波函数 Ψ_i 表征), 而后者 (i) 则表示各别粒子运动的(量子)“态”(对应的波函数是 φ_i)。

数学上可以证明, 式(3-2-19)中的和积顺序允许作如下交换

$$\varphi = \sum_i \prod_k e^{\beta \epsilon_{k(i)}} = \prod_k \sum_{(i)} e^{\beta \epsilon_{k(i)}} \quad (3-2-20)$$

此刻, $\sum_{(i)} e^{\beta \epsilon_{k(i)}}$ 显然是对一个粒子全部(能级)量子态之玻尔兹曼因子求和, 故当为体系中组份粒子的配分函数, 即

$$\sum_{(i)} e^{\beta \epsilon_{k(i)}} = q_k \quad (3-2-21)$$

对纯组份体系, 所有的 q_k 全都一样, 则

$$\varphi = \prod_{k=1}^N q_k = q^N \quad (3-2-22)$$

此可代表固态晶体的正则配分函数。

(2) 离域子体系 对近独立离域子体系,式(3-2-18)和式(3-2-19)照样成立。但粒子既是非定域的,则依经典统计传统手法,需对全同粒子不可分辨性所产生的微观效应加以修正。具体说,当调换式(3-2-19)中的和积次序时要多除一个 $N!$,从而

$$\varphi = \frac{1}{N!} \prod_k \sum_{(i)} e^{\beta \epsilon_{k(i)}} = \frac{q^N}{N!} \quad (3-2-23)$$

这就是经典 $M-B$ 气体的正则配分函数。在经典统计力学中,关于修正项 $N!$ 的引入甚难完满解答,这在前章已有述及。严格者应按量子气体所遵从的统计分布律处理,读者关于这里引入的 $N!$ 因子无须过份推敲。

三、状态性质的正则平均

在系综统计中,体系的宏观物理量均被确认是该状态性质的系综平均。导出了正则分布几率函数,便可依据求平均值法则去确定关闭体系的各种状态性质平均值,同时,给出的平均值亦完全可以代表该体系平衡态下的最可几值。

(1) \bar{U} 据式(3-2-14),则内能的系综平均是

$$\begin{aligned} \bar{U} = \bar{E} &= \sum_i \mathcal{P}(E_i) E_i \\ &= \sum_i \frac{E_i e^{\beta E_i}}{\varphi} \end{aligned} \quad (3-2-24)$$

或

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{T, N} \quad (3-2-25)$$

(2) \bar{S} 参照玻尔兹曼熵公式,则在正则系综中,若成员(体

系)出现量子态 i 的几率是 $\mathcal{P}(E_i)$, 其对应的熵 $S_i(E)$ 当可确定为

$$S_i(E) = -k \ln \mathcal{P}(E_i) \quad (3-2-26)$$

由此推出

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \sum_i (E_i) S_i(E) \\ &= -k \sum_i \mathcal{P}(E_i) \ln \mathcal{P}(E_i) \\ &= -k \sum_i \frac{e^{\beta E_i}}{\varphi} \ln \left(\frac{e^{\beta E_i}}{\varphi} \right) \\ &= -k\beta \frac{\sum_i E_i e^{\beta E_i}}{\varphi} + k \frac{\sum_i e^{\beta E_i}}{\varphi} \ln \varphi \end{aligned} \quad (3-2-27)$$

显然

$$\begin{aligned} \frac{\sum_i E_i e^{\beta E_i}}{\varphi} &= \bar{E} = \bar{U} \\ \frac{\sum_i e^{\beta E_i}}{\varphi} \ln \varphi &= \ln \varphi \end{aligned}$$

于是, 熵平均的最终表达式乃为

$$\bar{S} = -k\beta \bar{U} + k \ln \varphi \quad (3-2-28)$$

(3) \bar{F} 依定义, 赫姆霍兹 (Helmholtz) 自由能 $\bar{F} = \bar{U} - T\bar{S}$, 自式 (3-2-28) 即得

$$\bar{F} = -\frac{1}{\beta} \ln \varphi \quad (3-2-29)$$

(4) μ' 由

$$\mu' = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N} \right)_{\beta, \nu} \quad (3-2-30)$$

及 φ 的实用表达式,可分别得出组份粒子的化学位,即

$$\text{定域子体系} \quad \mu' = \frac{1}{\beta} \ln q \quad (3-2-31)$$

$$\text{离域子体系} \quad \mu' = \frac{1}{\beta} \ln \frac{q}{N} \quad (3-2-32)$$

(5) \bar{P} 据热力学关系式

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (3-2-33)$$

则体系压力的正则平均是

$$\bar{P} = - \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \right)_{\beta, N} = - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial V} \right)_{\beta, N} \quad (3-2-34)$$

以上分别给出了关闭体系 \bar{U} 、 \bar{S} 、 \bar{F} 等状态函数的正则平均统计表达式。这几个热力学量是最基本的,也是比较常用的,其他如 $\bar{G} = N\mu'$, $\bar{H} = \bar{U} + \bar{P}\bar{V}$ 等,读者可自行演证。

四、正则系综的能量涨落

涨落是一种微观现象,指的是平衡体系的各种宏观物理性质将围绕着它们各自的平均值(最可几值)时刻不断地此起彼伏,这和前章讨论过的平衡体系偏离其最可几分布的情态息息相通。尽管对实际的宏观体系,其涨落程度微不足道,但它毕竟客观存在,在统计力学中涨落理论是一个重要方面。

涨落被定义为散差的开方。设以 A 表示体系某一状态性质的随机值,其平均值为 \bar{A} , 则 $(A - \bar{A}) = \sigma_A$ 即称该物理量对平均值的

偏差。偏差的方均值就叫散差, 定义为 $\bar{\sigma}_A^2 = \overline{(A - \bar{A})^2}$ 。因

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_A^2 &= \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{A^2 - 2A\bar{A} + (\bar{A})^2} \\ &= \bar{A}^2 - (\bar{A})^2\end{aligned}\quad (3-2-35)$$

故散差实际上等于方均值与均方值之差。又 \bar{A} 的涨落为

$$\sqrt{\bar{\sigma}_A^2} = \sqrt{\bar{A}^2 - (\bar{A})^2}\quad (3-2-36)$$

亦可采用相对散差 \bar{r}_A^2 或相对涨落 $\sqrt{\bar{r}_A^2}$ 来表示散差或涨落的相对程度, 定义如下:

$$\bar{r}_A^2 = \frac{\bar{\sigma}_A^2}{(\bar{A})^2}\quad (3-2-37)$$

$$\sqrt{\bar{r}_A^2} = \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_A^2}}{\bar{A}}\quad (3-2-38)$$

对封闭体系, 能量的散差或涨落最富代表意义, 利用正则分布函数, 即可导出此类体系的 $\bar{\sigma}_E^2$ 或 $\sqrt{\bar{r}_E^2}$ 。

将式(3-2-24)改写为

$$\bar{E}\varphi = \sum_i E_i e^{\beta E_i}\quad (3-2-39)$$

在 V, N 不变条件下, 两边对 β 求导, 得

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{V, N} \varphi + \bar{E} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta}\right)_{V, N} = \sum_i E_i^2 e^{\beta E_i}\quad (3-2-40)$$

因

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta}\right)_{V, N} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta}\right)_{V, N} \varphi = \bar{E}\varphi\quad (3-2-41)$$

$$\sum_i E_i^2 e^{\beta E_i} = \frac{\sum_i E_i^2 e^{\beta E_i}}{\varphi} \varphi = \overline{E^2} \varphi \quad (3-2-42)$$

已知 $\beta = -\frac{1}{kT}$, $\overline{E} \triangleq \bar{U}$, 所以

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{r, N} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{r, N} = kT^2 \bar{C}_V \quad (3-2-43)$$

这样, 式(3-2-40)就变成了

$$kT^2 \bar{C}_V + (\overline{E})^2 = \overline{E^2} \quad (3-2-44)$$

于是分别得出体系的能量散差和涨落

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = kT^2 \bar{C}_V \quad (3-2-45)$$

$$\sqrt{\sigma_E^2} = \sqrt{kT^2 \bar{C}_V} \quad (3-2-46)$$

其相对散差和相对涨落则依次为

$$\bar{\tau}_E^2 = \frac{kT^2 \bar{C}_V}{(\overline{E})^2} \quad (3-2-47)$$

$$\sqrt{\bar{\tau}_E^2} = \frac{\sqrt{kT^2 \bar{C}_V}}{\overline{E}} \quad (3-2-48)$$

以单原子分子气体为例, 有

$$\overline{E} = \frac{3}{2} NkT, \quad \bar{C}_V = \frac{3}{2} Nk$$

代入前面有关式子, 分别得

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_E^2 &= \frac{3}{2}N(kT)^2 \\ \bar{r}_E^2 &= \frac{2}{3N} \propto \frac{1}{N} \\ \sqrt{\bar{r}_E^2} &= \sqrt{\frac{2}{3N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}\end{aligned}$$

取 $N=10^{22}$, 则 $\sqrt{\bar{r}_E^2} \cong 10^{-11}$, 这样微小的相对涨落在实际观测中根本无法觉察。如上所见, \bar{r}_E^2 或 $\sqrt{\bar{r}_E^2}$ 的变化也都与体系的粒子数 N 或 \sqrt{N} 成反比, 此乃有关统计分布偏离其最可几状态的一个普遍性结论。

§ 3 巨正则系综

巨正则系综 (*Grand Canonical Ensemble*) 的具体研究对象相当于热力学的开放体系, 此类体系可同时与环境进行能量交换和物质交换。由于物质交换, 体系内部各组份的粒子数将不断地发生改变。为此, 建立巨正则系综就必须考虑设计一个大热库和一个大物质库同时与系综的成员(体系)沟通。热库的作

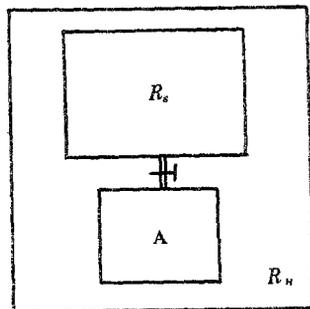


图 3-3-1 巨正则系综个别成员与热库(R_H)及物质库(R_S)联络示意

用在于维持热平衡,而物质库的功效则确保成员(体系)内部各物质成份的化学位不变。图 3-3-1 描绘了此类系综个别成员与热库、物质库之间的联络。整个系综就是由为数极其众多的成员(全同体系)集合构成的。

应用巨正则系综可更加方便地处理化学平衡、相平衡乃至界面吸附等多相体系。在多相体系场合下,例如气体在固体表面的吸附,可假定气相为物质库,而吸附相(即固体表面及其吸附质粒子)就是待研究的目标对象。这样,系综的构成便进一步得到简化。对巨正则系综,最根本的问题还是求导分布函数,与正则系综(T, V, N)不同的是,其守恒条件为 T, V, μ' (或表示为 β, V, α)。

一、巨正则分布函数

暂设体系只含一种物质成分,系综的成员总数为 N ,任何成员皆与热库及物质库相通。因此,各成员的能量状态及其包容的粒子数无不处于不断的起伏之中。这里,同样把每一成员的可达微观态看成是该系综成员的一个量子态。又因为成员(体系)的能量还决定于它的粒子数,故令 $E_i(N)$ 表示当成员粒子数为 N 且能量等于 E_i 的一个量子态,以 $n_i(N)$ 表示集居在量子态 i 上的成员分布数。原则上, N 允许在 $0 \rightarrow \infty$ 范围内随机变动,但对某些特殊情况,如气固表面的单层吸附,则 N ——即吸附在固体表面的粒子数便受到一定的限制,其上限对应于单层铺满。

设想在 T, V, μ' 给定条件下,巨正则系综出现如下的一套量子态分布 $\{n_i\}$:

$$\begin{array}{l} \text{量子态} \quad E_1(N), \quad E_2(N) \quad \cdots \quad E_i(N) \cdots \cdots \\ \text{分布数} \quad n_1(N), \quad n_2(N) \quad \cdots \quad n_i(N) \cdots \cdots \end{array}$$

其必须满足的限制条件是

$$\sum_Y \sum_i n_i(N) = \mathcal{N} \quad (3-3-1)$$

$$\sum_Y \sum_i n_i(N) E_i(N) = \mathcal{N} \bar{E} \quad (3-3-2)$$

$$\sum_Y \sum_i n_i(N) N = \mathcal{N} \bar{N} \quad (3-3-3)$$

以上, \bar{E} 和 \bar{N} 分别表示巨正则系综成员的能量平均和粒子数平均。对这样的一套分布, 其可能实现的组合方式数当可确定为

$$t_x = \mathcal{N}! \prod_Y \prod_i \frac{1}{n_i(N)!} \quad (3-3-4)$$

这里, 因有三个限制条件, 即式(3-3-1)至式(3-3-3), 故当采用拉格朗日待定乘数法求函数 t_x 极值时, 为其设置的函数 f 是

$$f = f_x + a'g + \beta h + uk \quad (3-3-5)$$

其中

$$f_x = \ln t_x \quad (3-3-6)$$

$$g = \sum_Y \sum_i n_i(N) - \mathcal{N} = 0 \quad (3-3-7)$$

$$h = \sum_Y \sum_i n_i(N) E_i - \mathcal{N} \bar{E} = 0 \quad (3-3-8)$$

$$k = \sum_Y \sum_i n_i(N) N - \mathcal{N} \bar{N} = 0 \quad (3-3-9)$$

此函数(f)的极值条件同样是

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial n_i(N)} \right) &= \left(\frac{\partial f_x}{\partial n_i(N)} \right) + a' \left(\frac{\partial g}{\partial n_i(N)} \right) \\ &+ \beta \left(\frac{\partial h}{\partial n_i(N)} \right) + \alpha \left(\frac{\partial k}{\partial n_i(N)} \right) = 0 \end{aligned} \quad (3-3-10)$$

依据式(3-3-6)一式(3-3-9),分别给出上式中的各偏微商项,最终导出巨正则系综的分布函数如下:

$$n_i(N) = e^{\alpha'} \cdot e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N} \quad (3-3-11)$$

由于

$$\sum_N \sum_i n_i(N) = \sum_N \sum_i e^{\alpha'} \cdot e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N} = \mathcal{N} \quad (3-3-12)$$

所以

$$e^{\alpha'} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N}} = \frac{\mathcal{N}}{\Xi} \quad (3-3-13)$$

定义

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_i e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N} \quad (3-3-14)$$

并称 $\Xi(\beta, V, \alpha)$ 为巨正则配分函数。将式(3-3-13)代入式(3-3-11),便得

$$n_i(N) = \frac{\mathcal{N}}{\Xi} e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N} \quad (3-3-15)$$

或写成几率函数的形式

$$\mathcal{P}(E_i, N) = \frac{n_i(N)}{\mathcal{N}} = \frac{e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N}}{\Xi} \quad (3-3-16)$$

此 $\mathcal{P}(E_i, N)$ 当可解释为巨正则系综中,任一成员出现在粒子数为 N 且能量等于 $E_i(N)$ 的量子态 i 上的几率。有必要指出,对巨正则分布函数, α' 因子仍无真实物理意义,而 β 因子照样为

$-\frac{1}{kT}$ 。又按式(3-3-7), α 无疑是个与系综全体成员粒子数 (\mathcal{N}) 守恒相关的待定因子, 下面即将鉴定, $\alpha = \frac{\mu'}{kT}$ 。所有这些, 都和原先的玻尔兹曼分布或正则系综分布同气连枝。总而言之, 当应用拉格朗日待定乘数法求导体系(或系综)的分布函时, 凡与能量守恒条件相关联的因子(β)都是决定体系热平衡的参数。而与粒子数(N 或 \mathcal{N})守恒条件相关联的因子(α)必包含组份化学位(μ')的因素。

倘将具有相同粒子数 N 及相同能量的量子态归并并以 $\Omega_j(N)$ 表示巨正则成员能级 $E_j(N)$ 的简并态数, 便可写出以能级分布形式表示的巨正则分布函数, 即

$$n_j(N) = \frac{\mathcal{N}}{\Xi} \Omega_j(N) e^{\beta E_j(N)} \cdot e^{\alpha N} \quad (3-3-17)$$

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_j \Omega_j(N) e^{\beta E_j(N)} \cdot e^{\alpha N} \quad (3-3-18)$$

且

$$\mathcal{Q}(E_j, N) = \frac{\Omega_j(N) e^{\beta E_j(N)} \cdot e^{\alpha N}}{\Xi} \quad (3-3-19)$$

二、巨正则配分函数

据定义

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_j e^{\beta E_j(N)} \cdot e^{\alpha N}$$

乍看之下, 这是一个相当复杂的求和式。因为, 求和项包括了成员内部粒子数之一切可能变化。然而, 稍加分析便不难发现, Ξ 和正则配分函数 φ 有很简单的内在联系。请看

$$\Xi(\beta, V, a) = \sum_V \left(\sum_i e^{\beta E_i(N)} \right) e^{aV} \quad (3-3-20)$$

这里, 每一个 $\left(\sum_i e^{\beta E_i(N)} \right)$ 项都对应于一个给定的 N 。反过来说, $\left(\sum_i e^{\beta E_i(N)} \right)$ 无疑就是粒子数为 N 时的正则配分函数 φ , 即

$$\sum_i e^{\beta E_i(N)} = \varphi(\beta, V, N) \quad (3-3-21)$$

代入式(3-3-20), 立得

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, V, a) &= \sum_N \left(\sum_i e^{\beta E_i(N)} \right) e^{aV} \\ &= \sum_N \varphi(\beta, V, N) e^{aV} \end{aligned} \quad (3-3-22)$$

进一步的演绎当决定于 $\varphi(\beta, V, N)$ 所属的体系, 举例如下:

(1) 纯组份定域子体系 据式(3-2-22), $\varphi = q^N$, 则有

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, V, a) &= \sum_V \varphi(\beta, V, N) e^{aV} = \sum_V q^V e^{aV} \\ &= \sum_{V=0}^{\infty} (qe^a)^V = \frac{1}{1 - qe^a} \end{aligned} \quad (3-3-23)$$

(2) 纯组份离域子体系 按式(2-2-23), $\varphi = \frac{q^N}{N!}$, 故

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, V, a) &= \sum_N \varphi(\beta, V, N) e^{aV} = \sum_N \frac{q^N}{N!} e^{aV} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(qe^a)^N}{N!} = \exp(qe^a) \end{aligned} \quad (3-3-24)$$

以上两式可分别代表纯理想晶体和纯理想气体的巨配分函数,这是两个很基本的表达式。

三、状态函数的巨正则平均

在巨正则系综中,体系的宏观物理性质都被作为巨正则分布的统计平均。鉴于成员的量子态(微观态)变化包括了能量和粒子数两个因素,故一切的物理量平均当由下式确定

$$\bar{A} = \sum_N \sum_i \mathcal{P}(E_i, N) A_i(N) \quad (3-3-25)$$

由此即可导出有关开放体系的状态函数统计平均。

(1) \bar{U} 参照式(2-3-19),内能的巨正则平均当为

$$\begin{aligned} \bar{U} = \bar{E} &= \sum_N \sum_i \mathcal{P}(E_i, N) E_i(N) \\ &= \sum_N \sum_i \frac{E_i(N) e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N}}{\Xi} \\ &= \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha, \nu} \end{aligned} \quad (3-3-26)$$

(2) \bar{N} 此乃系综成员粒子数平均,导出如下:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_N \sum_i \mathcal{P}(E_i, N) N \\ &= \sum_N \sum_i \frac{N e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{\alpha N}}{\Xi} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, \nu} \end{aligned} \quad (3-3-27)$$

(3) \bar{S} 对巨正则系综,与成员量子态 i 对应的 $S_i(N)$ 当可确定为

$$S_i(N) = -k \ln \mathcal{P}(E_i, N) \quad (3-3-28)$$

故有

$$\begin{aligned}
\bar{S} &= \sum_V \sum_i \mathcal{G}(E_i, N) S_i(N) \\
&= -k \sum_V \sum_i \mathcal{G}(E_i, N) \ln \mathcal{G}(E_i, N) \\
&= -k \sum_V \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} e^{aN}}{\Xi} \ln \left(\frac{e^{\beta E_i(N)} e^{aN}}{\Xi} \right) \\
&= -k \sum_V \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN}}{\Xi} (\beta E_i(N) + aN - \ln \Xi)
\end{aligned} \tag{3-3-29}$$

显然

$$\sum_V \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN}}{\Xi} E_i(N) = \bar{E} = \bar{U} \tag{3-3-30}$$

$$\sum_V \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN}}{\Xi} N = \bar{N} \tag{3-3-31}$$

$$\sum_V \sum_i \frac{e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN}}{\Xi} \ln \Xi = \ln \Xi \tag{3-3-32}$$

于是,熵平均即为

$$\bar{S} = -k\beta\bar{U} - k\alpha\bar{N} + k\ln\Xi \tag{3-3-33}$$

(4) \bar{F} 按照式(3-3-33)及 $\beta = -\frac{1}{kT}$, 立可给出

$$\begin{aligned}
\bar{F} &= \bar{U} - T\bar{S} \\
&= kT\alpha\bar{N} - kT\ln\Xi
\end{aligned} \tag{3-3-34}$$

或写成

$$\bar{F} = -\frac{\alpha\bar{N}}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln \Xi \tag{3-3-35}$$

(5) μ' 在巨正则系综中,组份粒子化学的位同样可由定义式 $\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \lambda}\right)_{T, V}$ 导出。自式(3-3-34),得

$$\mu' = kT\bar{N}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\bar{N}}\right)_{T,V} + kT\alpha - kT\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\bar{N}}\right)_{T,V} \quad (3-3-36)$$

因

$$\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = \bar{N}$$

代入前式,即成

$$\mu' = kT\alpha \quad (3-3-37)$$

值得注意,此结果同时鉴别了 α 因子的属性,即

$$\alpha = \frac{\mu'}{kT} \quad (3-3-38)$$

附带指出,关于 α 因子与 μ' 的联系,还可以从其他方面进一步确认,说明如下:

对离域子体系,由式(3-3-27)及式(3-3-24),有

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = qe^{\alpha} \quad (3-3-39)$$

故

$$\alpha = -\ln\frac{q}{\bar{N}} \quad (3-3-40)$$

与式(2-2-19)比较,当知 $\alpha = \frac{\mu'}{kT}$ 。

同理,对定域子体系,依式(3-3-23),则

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = \frac{qe^{\alpha}}{1 - qe^{\alpha}} \quad (3-3-41)$$

移项整理, 就成

$$qe^{\alpha} = \frac{\bar{N}}{\bar{N} + 1} \cong 1 \quad (3-3-12)$$

因 \bar{N} 实际上是一个很大的数, 故可近似之。由此而得,

$$\alpha = -\ln q \quad (3-3-13)$$

回顾式(2-2-20), 自然也是 $\alpha = \frac{\mu'}{kT}$ 。

(6) \bar{G} 吉布斯自由能可表示为 $\bar{G} = \bar{N}\mu'$, 结合式(3-3-37), 当有

$$\bar{G} = \bar{N}\mu' = kT\alpha\bar{N} \quad (3-3-44)$$

(7) \bar{P} 利用 G 的定义式 $G = F + PV$, 联立式(3-3-34)和式(3-3-44), 立得

$$P\bar{V} = \bar{G} - \bar{F} = kT\ln\Xi \quad (3-3-45)$$

这是一个很有意思的公式, 例如对离域子体系, 已知 $\Xi = \exp(qe^{\alpha})$ 及 $qe^{\alpha} = \bar{N}$, 由此立得理想气体状态方程, 即

$$P\bar{V} = kT\ln\Xi = \bar{N}kT$$

四、巨正则系综的涨落

巨正则系综的任何成员都将同时产生密度涨落和能量涨落。由于物质本身就包含能量, 故粒子数(密度)的涨落必伴随能量涨落。

(1) 粒子数涨落 参照式(3-2-35), 定义 \bar{N} 的散差

$$\bar{\sigma}_N^2 = \bar{N}^2 - (\bar{N})^2 \quad (3-3-46)$$

现将式(3-3-27)改写为

$$\bar{N}\Xi = \sum_N \sum_i N e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN} \quad (3-3-47)$$

在 β 及 V 不变条件下,两边对 a 求导,得

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial a}\right)_{\beta, V} \Xi + \bar{N} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial a}\right)_{\beta, V} = \sum_N \sum_i N^2 e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN} \quad (3-3-48)$$

因

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial a}\right)_{\beta, V} = \Xi \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial a}\right)_{\beta, V} = \bar{N}\Xi \quad (3-3-49)$$

$$\sum_N \sum_i N^2 e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN} = \bar{N}^2 \Xi \quad (3-3-50)$$

所以有

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial a}\right)_{\beta, V} + (\bar{N})^2 = \bar{N}^2 \quad (3-3-51)$$

即

$$\bar{\sigma}_N^2 = \bar{N}^2 - (\bar{N})^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial a}\right)_{\beta, V} \quad (3-3-52)$$

此式表明,体系粒子数散差或其涨落的程度均决定于 $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial a}\right)_{\beta, V}$ 最简单的情形莫过于理想气体,因知, $\bar{N} = qe^a$, 则

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial a}\right)_{\beta, V} = qe^a = \bar{N} \quad (3-3-53)$$

从而

$$\bar{\sigma}_N^2 = \bar{N} \quad (3-3-54)$$

$$\sqrt{r_N^2} = \frac{\sqrt{\sigma_N^2}}{N} = \sqrt{\frac{1}{N}} \quad (3-3-55)$$

可见,体系粒子数(或密度)的涨落确也是微乎其微。以下给出更有普遍意义的 $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\rho, \lambda}$ 关系式,推导如下:

已知 $\alpha = \mu' / kT$, 则 $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\rho, \lambda}$ 可改写成

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\rho, \lambda} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu'}\right)_{\rho, \lambda} \quad (3-3-56)$$

或按照热力学习惯以单位摩尔量表示体系的化学位,那么

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu'}\right)_{\rho, \lambda} = \frac{1}{(\partial \mu' / \partial \bar{N})_{\rho, \lambda}} = (\tilde{N}_0)^2 / \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T, \lambda} \quad (3-3-57)$$

式中, \tilde{N}_0 指阿伏加得罗(Avogadro)常数, n 是物质的摩尔数。此处, μ 可表示为 T, V, n 的函数,因 μ 是热力学变数的零级齐次函数,故据欧拉(Euler)定理,在恒温条件下,当有

$$n \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T, V} + V \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T, n} = 0 \quad (3-3-58)$$

所以

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T, V} = -\frac{V}{n} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T, n} \quad (3-3-59)$$

另由热力学基本关系式

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP$$

$$= -\tilde{S}dT + \frac{V}{n}dP \quad (3-3-60)$$

从而

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{T,V} = -\left(\frac{V}{n}\right)^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n} = \frac{V}{n^2\kappa} \quad (3-3-61)$$

此处, $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n}$, 即体系的压缩系数。

以上代入式(3-3-57), 立成

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu'}\right)_{\beta,V} &= (\tilde{N}_0)^2 / \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{T,V} \\ &= \frac{(\tilde{N}_0 n)^2 \kappa}{V} = \frac{(\bar{N})^2 \kappa}{V} \end{aligned} \quad (3-3-62)$$

由此而得

$$\bar{\sigma}_N^2 = \left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} = \frac{kT\kappa(\bar{N})^2}{V} \quad (3-3-63)$$

$$\bar{r}_N^2 = \frac{kT\kappa}{V} \quad (3-3-64)$$

对理想气体($PV = \bar{N}kT$), 有 $\kappa = \frac{V}{\bar{N}kT}$, 代入之, 即成式(3-3-54)或式(3-3-55), 毫无疑问, 上述两式特别适用于凝聚体系。

(2) 能量涨落 作为巨正则系综, 成员(开放体系)的能量涨落来自两方面影响。一是由于粒子数涨落而伴随引起的能量涨落, 二即因体系与热库接触而引起的能量涨落。

据

$$\bar{E} \Xi = \sum_N \sum_i E_i(N) e^{\beta E_i(N)} \cdot e^{aN} \quad (3-3-65)$$

在 α, V 不变的条件下, 两边对 β 求导, 得

$$\bar{E} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha} + \Xi \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha} = \sum_{\nu} \sum_i E_i^2(\Lambda) e^{\beta E_i(\nu)} e^{\alpha N} \quad (3-3-66)$$

即

$$(\bar{E})^2 \Xi + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha} \Xi = \bar{E}^2 \Xi \quad (3-3-67)$$

故有

$$\bar{\sigma}_E^2 = \bar{E}^2 - (\bar{E})^2 = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha} \quad (3-3-68)$$

须加留意, 此处微商项 $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\nu, \alpha}$ 的固定因子是 V, α , 这和一般热容的定义式不同, 后者是在 V, N 不变的条件下求内能随温度的变化率。为确定 $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha}$, 可设 $\bar{E} = \bar{E}(\beta, V, N)$, 于是有

$$d\bar{E} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, N} d\beta + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial N} \right)_{\beta, \nu} dN + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{\beta, N} dV \quad (3-3-69)$$

且

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, N} + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial N} \right)_{\beta, \nu} \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\nu, \alpha} \quad (3-3-70)$$

由此进一步导出

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\nu, N} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{\nu, N} = kT^2 \bar{C}, \quad (3-3-71)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial N} \right)_{\beta, \nu} = \bar{\epsilon} \quad (3-3-72)$$

式中 $\bar{\epsilon}$ 即体系(成员)内部粒子的平均能量(因 $\bar{E} = N\bar{\epsilon}$)。又据。

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta}\right)_{r, \alpha} = - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \beta}\right)_{r, N} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, r} \quad (3-3-73)$$

不论由式(3-3-10)或式(3-3-13)出发,均可得出

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta}\right)_{r, N} = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_r = - \bar{\epsilon} \quad (3-3-74)$$

以上代入式(3-3-70),经整理后应得

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_E^2 &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{r, \alpha} = kT^2 \bar{C}_v + (\bar{\epsilon})^2 \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, r} \\ &= kT^2 \bar{C}_v + (\bar{\epsilon})^2 \bar{\sigma}_N^2 \quad (3-3-75) \end{aligned}$$

这就是巨正则系综成员能量散差的最终表达式。很明显地,式右两项依次对应于体系与热库交换能量以及体系与物质库交换粒子而引起或伴随引起的能量涨落。对单原子分子气体,

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{3}{2} kT, \quad \bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} kT \\ \bar{C}_v &= \frac{3}{2} Nk, \quad \bar{\sigma}_N^2 = \bar{N} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_E^2 &= \frac{3}{2} \bar{N} (kT)^2 + \left(\frac{3}{2} kT\right)^2 \bar{N} \\ \sqrt{\bar{\sigma}_E^2} &= \frac{\sqrt{\sigma^2 E}}{E} = \sqrt{\frac{5}{3N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \end{aligned}$$

§ 4 几个有关问题的讨论

一、状态性质偏离平均值的几率函数

虽然,可以通过散差或涨落来估量平衡体系状态性质偏离其平均值的程度,但 σ_A^2 或 $\sqrt{\sigma_A^2}$ 毕竟说明不了 A 的随机值对其平均值(\bar{A})实际可能发生的偏差(σ_A)幅度究竟能有多大?这就是本节关心的议题。

暂设 A 的变化是连续的,并以 $\mathcal{P}(A)$ 表示该物理量出现随机值 A 的几率函数。根据统计理论,此几率函数 $\mathcal{P}(A)$ 亦必具有误差函数的性质,再参考式(2-3-20),则 A 的随机值落在 $(A-\bar{A}) \rightarrow (A-\bar{A})+d(A-\bar{A})$ 之间的可几率当可确定为

$$\mathcal{P}(A)dA = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_A^2}} \exp\left(-\frac{\sigma_A^2}{2\sigma_A^2}\right) d\sigma_A \quad (3-1-1)$$

式中, $\sigma_A = (A-\bar{A})$,而 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_A^2}}$ 即归一化因子。

不难写出,对正则系综或巨正则系综,其成员的能理(E)或粒子数(N)偏离平均值的几率函数当分别为

$$\mathcal{P}(E)dE = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp\left(-\frac{\sigma_E^2}{2\sigma_E^2}\right) d\sigma_E \quad (3-1-2)$$

$$\mathcal{P}(N)dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_N^2}} \exp\left(-\frac{\sigma_N^2}{2\sigma_N^2}\right) d\sigma_N \quad (3-1-3)$$

以上,式(3-1-1)、(3-1-2)和(3-1-3)自当具备正态分布特性。回顾误差函数,当积分 $\int_{-1}^{+1} G(y)dy = \int_{-1}^{+1} G(y)dy$ 时(见

式(2-3-21),其积分值或者说随机变量对平均值的偏差(y)落在 $-4 \rightarrow +4$ 之间的几率和便几乎接近于1。对比式(2-3-20)和式(3-1-1),当可确定,若

$$\frac{\sigma_A^2}{\bar{A}^2} = y^2 = (4)^2$$

则

$$\sigma_A = \pm 4 \sqrt{\bar{A}^2}$$

或

$$A = \bar{A} \pm 4 \sqrt{\bar{A}^2} \quad (3-1-4)$$

可见, A 值的随机变化几乎徘徊于 $\bar{A} \pm 4 \sqrt{\bar{A}^2}$ 之间。就单原子分子气体在正则系综中的能量偏差说,因 $\bar{E} = \frac{3}{2} NkT$, $\bar{\sigma}_E^2 = kT^2 \bar{C}_V = \frac{3}{2} N(kT)^2$,从而 E 对平均值发生的偏差就几乎被局限在下列的范围之内

$$E = \frac{3}{2} NkT \pm 2kT \sqrt{6N} \quad (3-1-5)$$

如式,能量的起伏项即 $2kT \sqrt{6N}$ 亦表现出与 \sqrt{N} 成正比。事实上,式(3-1-5)的变化趋势与图(2-3-2)雷同。这不难理解,任何一个平衡体系,其状态性质的统计平均无不就是该性质在平衡态下的最可几分布值。既然,体系的微观态将按一定的几率偏离其最可几分布,那么,一切宏观物理量采取同样的步调偏离其平均值(最可几值)也就理所当然了。

二、热力学关系式的统计诠释

不论是应用玻尔兹曼统计抑或系综统计,体系的热力学性质

都可从分布函数导出,这在前面均已作了详略不等的讨论。进一步的考虑是能否再继续运用大量粒子集合运动的统计规律去阐明各种热力学过程的微观变化图象。譬如说,像 $dU = TdS - PdV$ 这一类的基本关系式究竟与什么样的微观过程相联系?

对封闭体系(T, V, N), 据

$$\bar{U} = \sum_j n_j \epsilon_j \quad (3-4-6)$$

有

$$d\bar{U} = \sum_j \epsilon_j dn_j + \sum_j n_j d\epsilon_j \quad (3-4-7)$$

不难理解,上式右方第一项表示了由于粒子能级分布的变化而引起的体系内能之改变,而第二项则对应于因能级能值发生移动而导致的内能改变。为什么粒子的能级会发生移动?简单说来,对一般的分子,其各种运动形态的量子化规则均有对应的能级公式。而在平动、转动、振动等诸多能级公式中,唯有分子的平动能级才与体系的体积空间有关。三维平动子的能级公式是

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} n^2 \quad (3-4-8)$$

$n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ 。上式表明,改变体系的体积空间,必伴随能级能值 ϵ_i 的变化。其直接的后果是:当 V 发生膨胀时,不仅 ϵ_i 降低而且相邻能级间的差距亦变窄了。即

$$\Delta \epsilon_i (\ln^2 = 1) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \quad (3-4-9)$$

如 V 被压缩,则变化方向适反。也正因为 ϵ_i 随 V 而变,故当体系体

积发生膨胀或被压缩时,势必导致粒子在各个能级上的重新分布,这就是式(3-1-7)中 $\sum_j n_j d\epsilon_j$ 项的依据。

以纯组份理想气体为例,分子的能级能值 ϵ_j 当等于各运动形态能值按一定方式的组合之和,即

$$\epsilon_j = (\epsilon_i + \epsilon_r + \epsilon_v + \dots), \quad (3-1-10)$$

既然只有 ϵ_i 与 V 有关,故对 V 的微小变化,有

$$d\epsilon_j = \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} \right) dV \quad (3-1-11)$$

由式(3-1-8),当得

$$\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} \right) dV = - \frac{2}{3V} \epsilon_i dV \quad (3-1-12)$$

于是

$$\sum_j n_j d\epsilon_j = - \frac{2}{3V} \left(\sum_j n_j \epsilon_{i(j)} \right) dV \quad (3-1-13)$$

显然, $\sum_j n_j \epsilon_{i(j)}$ 当等于气体中全体分子的平均动能总和,即

$$\sum_j n_j \epsilon_{i(j)} = \frac{3}{2} NkT \quad (3-1-14)$$

代入前式,当可得出

$$\sum_j n_j d\epsilon_j = - \frac{NkT}{V} dV = - PdV \quad (3-1-15)$$

这就清楚地说明,与 $\sum_j n_j d\varepsilon_j$ 相对应的宏观过程却原来是体系对环境所作的压容功 $-PdV$ 。

又参照式(2-1-33),则不难给出

$$S = k \ln t_B = -k \sum_j \ln \left(\frac{\bar{n}_j!}{\omega_j^{n_j}} \right) \quad (3-4-16)$$

各 $\bar{n}_j = \omega_j e^{\alpha} \cdot e^{\beta \varepsilon_j}$, 由此可得

$$\begin{aligned} dS &= -k \sum_j \ln \left(\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} \right) dn_j = -k \sum_j (\beta \varepsilon_j + \alpha) dn_j \\ &= -k\beta \sum_j \varepsilon_j dn_j - k\alpha \sum_j dn_j \end{aligned} \quad (3-4-17)$$

但 $\sum_j dn_j = 0$, 又 $-k\beta = \frac{1}{T}$, 从而

$$dS = \frac{1}{T} \sum_j \varepsilon_j dn_j \quad (3-4-18)$$

此又清楚地表明,对单纯状态变化的离域子体系,过程的熵变归根结底乃由于粒子的能级分布数变化所引起。

综上,式(3-4-7)将还原为

$$\begin{aligned} d\bar{U} &= \sum_j \varepsilon_j dn_j + \sum_j n_j d\varepsilon_j \\ &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (3-4-19)$$

这不仅与热力学导出的 dU 关系式一致,并且对宏观过程发生的变化(指 TdS 和 $-PdV$)也得到了微观的统计解释。

再考虑一个包含 k 种组份的离域子体系,据式(3-2-28)有,

$$\begin{aligned}\bar{U} &= -\frac{1}{k\beta}\bar{S} + \frac{1}{\beta}\ln\varphi \\ &= T\bar{S} - kT\ln\varphi\end{aligned}\quad (3-4-20)$$

此场合

$$\varphi = \prod_k \frac{q_k^{N_k}}{N_k!}\quad (3-4-21)$$

故 \bar{U} 的全微分是

$$d\bar{U} = Td\bar{S} + (\bar{S} - k\ln\varphi)dT - kTd\ln\varphi\quad (3-4-22)$$

φ 既为 T, V 及各 N_k 的函数, 则

$$d\ln\varphi = \left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial T}\right)_{V, N_k} dT + \left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial V}\right)_{T, N_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial N_k}\right)_{T, V, N_m} dN_k\quad (3-4-23)$$

回顾(3-2-25)等诸式, 可知

$$\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial T}\right)_{V, N_k} = \frac{\bar{U}}{kT^2}\quad (3-4-24)$$

$$\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial V}\right)_{T, N_k} = \frac{\bar{P}}{kT}\quad (3-4-25)$$

$$\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial N_k}\right)_{T, V, N_m} = -\frac{\mu'_k}{kT}\quad (3-4-26)$$

代入前式, 立得多组份体系 dU 关系式

$$d\bar{U} = Td\bar{S} - \bar{P}dV + \sum_k \mu'_k dN_k\quad (3-4-27)$$

虽然,也可将此处的 \bar{U} 写成如下形式:

$$\bar{U} = \sum_k \sum_j n_{k,j} \epsilon_{k,j} \quad (3-4-28)$$

即内能为各组份粒子的能量之和,那么

$$d\bar{U} = \sum_k \sum_j \epsilon_{k,j} dn_{k,j} + \sum_k \sum_j n_{k,j} d\epsilon_{k,j} \quad (3-4-29)$$

但对比式(2-4-27),则不难看出,仅当体系的组成或其相态不发生变化时,才能存在如下的对应关系:

$$\sum_k \sum_j \epsilon_{k,j} dn_{k,j} = Td\bar{S} \quad (3-4-30)$$

$$\sum_k \sum_j n_{k,j} d\epsilon_{k,j} = -\bar{P}dV \quad (3-4-31)$$

倘如过程的发生伴随有化学反应或相转变,则体系的熵变(ΔS)就应包括有关此方面的贡献。从而,涉及 $Td\bar{S}$ 或 $\bar{P}dV$ 的微观行为也就不那么简单了。

三、系综统计与玻尔兹曼统计的比较

从前面一系列讨论当可领会到,系综统计和玻尔兹曼统计在理论方法上确实有些不同。作为玻尔兹曼统计,其主要目的在于寻求描述体系内部粒子能量分布的统计规律(玻尔兹曼分布律),而系综统计法则致力于建立有关体系整体行为的分布函数。形式上看,似乎两者各行其是,但从根本的出发点以及最终的结果说,并无实质性差异。

应当提起,不论是正则系综或巨正则系综,其成员(体系)内部粒子的能量分布均必须服从玻尔兹曼分布律。反过来,如想像将一个给定 E, V, N 的孤立体系(设其温度为 T) 移到一个同温的热库

当中使其成为封闭体系,然后再通过正则分布函数求取它的状态性质平均,其结果必与直接由玻尔兹曼给出的表现值一致,诸如 $E_{(微)} = \bar{E}_{(正则)}$ 等等。进一步还可想像让这个封闭体系与一个物质库沟通,那么,由巨正则分布函数导出的状态性质平均亦无疑要与前二者一致。如 $\bar{E}_{(巨正则)} = \bar{E}_{(正则)} = E_{(微)}$ 及 $\bar{N}_{(巨正则)} = N_{(正则)}$ 等等。这意味着,上述的不同统计手段彼此都是等效的。也可以说,同一个研究对象不会因为采用不同的统计方法而出现相互抵触的结论。

正因为系综统计法体现了更高级的逻辑思维,所以亦不妨设想将玻尔兹曼统计提升到系综的水准来处理,而由此建立的系综即称微正则系综,其成员当然是一大群 E, V, N 全同的体系。

在微正则系综中,任何成员的能量均被指定为 E 不变。从而,对应的微正则配分函数 Φ 也自然被确定为

$$\Phi = \sum_{(微\ 子\ 态)} e^{\beta E_i} = e^{\beta E} \sum_{(微\ 子\ 态)} 1 \quad (3-4-32)$$

不难理解, $\sum_{(微\ 子\ 态)} 1$ 应代表属于同一“能级” E 的全部量子态之和,事实上就是目标体系(成员)的微观状态总数,即

$$\sum_{(微\ 子\ 态)} 1 = \Omega(E, V, N) \quad (3-4-33)$$

故

$$\Phi = \Omega e^{\beta E} \quad (3-4-34)$$

据此,则微正则几率函数

$$\mathcal{P}(E) = \frac{e^{\beta E}}{\Phi} = \frac{1}{\Omega} \quad (3-4-35)$$

此与式(1-1-13)定义的 \mathcal{P} 并无二致。

正由于上述的各种统计方法均是完全等效的,看来,它们之间还可相互转化。好比有一封闭体系,按理宜从正则系综讨论之。但也不妨想像将原来的体系连同它的环境(热库)统包起来构成一个

大孤立体系,这样所建立的系综就变成了微正则系综。反之,如果原先的研究体系是孤立体系(E, V, N),也可以想像在体系内部圈定一个局部空间(在其范围内仍包容足够大量的粒子)并将周围以外的部分视作环境。于是,有关的研究对象又变成了适合于采用正则分布函数或巨正则分布函数来处理了。

四、其他系综

以上概述了有关系综统计最基本的数理方法。从逻辑学观点说,这一理论方法洋溢着科学思想的美妙思维。但本章开头已经指出,所谓系综毕竟是一个虚构的概念工具,其根本目的即在于对给定体系的任何状态性质以系综平均去代替时间平均。可以证明,热力学体系任何物理量(状态性质)的系综平均与实验观测的时间平均是完全等效的。

人们可以根据问题的性质以及研究的目的去设立各式各样的系综。除正则、巨正则和微正则系综外,尚可为处在等温等压条件下的研究对象建立等温等压系综以及其他等等。等温等压系综的目标体系是 T, P, Δ 给定的热力学体系,其成员的配分函数 $\Delta(\beta, \nu, N)$ 按量子态求和定义如下:

$$\begin{aligned}\Delta(\beta, \nu, N) &= \sum_V \sum_i e^{\beta E_i} \cdot e^{\nu V} \\ &= \sum_i e^{\beta H_i}\end{aligned}\quad (3-4-36)$$

式中, V 表示体系体积, $\nu = \beta P$, $H_i = E_i + PV$, 即目标体系的焓, 下标 i 指明量子态。

等温等压系综的主要关系式有:

几率函数

$$\mathcal{P}(E_i, V) = \frac{e^{\beta E_i(\nu)} \cdot e^{\nu V}}{\Delta(\beta, \nu, N)} \quad (3-4-37)$$

吉布斯自由能

$$\bar{G}(\beta, \gamma, N) = -kT \ln \Delta(\beta, \gamma, N) \quad (3-4-38)$$

处理等温等压条件下发生的热力学过程,采用等温等压系综有其方便之处。但总体而言,正则系综及巨正则系综还是最基本的统计系综。表3-4-1列出某些常见系综及其配分函数定义式,备查阅比较。

表 3-4-1 常见系综及其配分函数

名称	恒定因子	几率函数 $K(i)$	配分函数
微正则系综 <i>micro Canonical Ensemble</i>	E, N, V	$\frac{1}{\Omega}$	$\Phi = \Omega e^{\beta E}$
正则系综 <i>Canonical ensemble</i>	β, N, V	$\frac{e^{\beta E_i}}{\sum_i e^{\beta E_i}}$	$\varphi = \sum_i e^{\beta E_i}$
巨正则系综 <i>Grand Canonical Ensemble</i>	β, α, V	$\frac{e^{\beta E_i} \cdot e^{\alpha N}}{\sum_{N,i} e^{\beta E_i} \cdot e^{\alpha N}}$	$\Xi = \sum_{N,i} e^{\beta E_i} \cdot e^{\alpha N}$
等温等压系综 <i>Isothermal Canonical Ensemble</i>	β, N, γ	$\frac{e^{\beta E_i} \cdot e^{\gamma}}{\sum_{i,N} e^{\beta E_i} \cdot e^{\gamma}}$	$\Delta = \sum_{i,N} e^{\beta E_i} \cdot e^{\gamma}$

$$\alpha = -\beta \mu' = \frac{\mu}{kT}, \quad \gamma = \beta P = -\frac{P}{kT}.$$

习 题

(1) 对一个 U, V, N 确定的体系, 可导出体系的配分函数

$$\Phi = \Omega(E, V, N) e^{\beta E} \quad (1)$$

但从正系综出发, 又可得到

$$\varphi = \Phi \quad (2)$$

且

$$\varphi = \sum_j \Omega_j(\beta, V, N) e^{\beta E_j} \quad (3)$$

简单回答, 根据什么原理, 即可直接从(3)式得到(1)式。

(2) 请利用多项展开式

$$\begin{aligned} & (x_1 + x_2 + \cdots + x_m)^n \\ &= \sum_{(n_1 + n_2 + \cdots + n_m = n)} \frac{n!}{n_1! n_2! \cdots n_m!} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \cdots x_m^{n_m} \end{aligned}$$

导出定域独立子体系的正则配分函数:

$$\varphi(\beta, V, N) = q^N$$

(3) 已知理想气体的巨正则配分函数是 $\Xi = \exp(qe^{\beta\mu})$, 又 $\bar{P} = kT$

$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \mu}$, 试证其分子的配分函数必具如下形式:

$$q = Vf(T)$$

$f(T)$ 是温度函数。

(1) 试由

$$\bar{E} = \sum_i \mathcal{P}(E_i) E_i = \sum_i \frac{E_i e^{\beta E_i}}{\varphi}$$

及
$$\bar{P} = \sum_i \mathcal{P}(E_i) P_i = \sum_i \frac{P_i e^{\beta E_i}}{\varphi}$$

出发, 证明

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{\beta, N} + \beta \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \beta} \right) = -\bar{P}$$

并进一步与热力学关系式比较

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\beta, V} + \left(\frac{1}{T} \right) \left[\frac{\partial P}{\partial (1/T)} \right] = -P$$

说明什么?

(5) 试从 Boltzmann 分布律出发,

$$n_i = \frac{N}{q} e^{\beta \epsilon_i}, \quad q = \sum_i e^{\beta \epsilon_i}$$

证明:

$$\sum_i \epsilon_i dn_i = N(\bar{\epsilon}^2 - (\bar{\epsilon})^2) d\beta = C_v dT$$

(6) 考虑一个体积为 V_0 的盒子, 盒内有 N_0 个理想气体分子, 假定这 N_0 个分子有同等机会出现在盒内任何角落。现在观测盒内的一小体积 v , 试求在此小体积内分子数的散差与涨落。

(7) 对一个 T, P, N 确定的离域子体系, 可为它设计一个等温等压系综, 其正则配分函数定义为:

$$\Delta(T, P, N) = \sum_i \sum_j e^{\beta(u_j + P)}$$

试求此等温等压系综的 \bar{H} , $\left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial P}\right)_{T, N}$ 及 \bar{r}_i^2 .

(8) 题意假设同第一章习题 5,

a) 设连续投掷 N (大数) 次, 求出现奇数点和出现偶数点的次数各等于 $\frac{1}{4}N$ 次和 $\frac{3}{4}N$ 次的几率;

b) 如将偶数点和奇数点看作是掷骰子这一复合事件中的两个偶然事件, 并以 n_1 和 n_2 表示在 N 次投掷中实际出现的奇数点次数和偶数点次数 ($n_1 + n_2 = N$), 以 $\sigma_1 (= n_1 - \frac{N}{4})$ 和 $\sigma_2 (= n_2 - \frac{3}{4}N)$ 表示 n_1 和 n_2 相对于最可几分布数的偏差。试参照二项式分布原理, 给出此复合事件 (掷一个灌铅骰子) 偏离其最可几分布的几率函数。

第四章 经典统计系综

建立在经典力学基础上的经典统计(力学)迄今仍有其广泛应用价值,这不仅因为利用相空间积分往往可以解决一些数学上确实难解的问题(如配分函数的计算等),更重要的是在逻辑推理方面,经典统计构思独特,其想像力之丰富令人叫绝。尽管近代量子论统计法已对早期的经典统计作了修正和改革,但寻根探源,其理论方法依然离不开经典统计窠臼。本章目的仅在向读者简要介绍一些有关经典统计的基本数理方法,包括由相几率密度求导系综分布函数以及由相空间积分求算分子配分函数。

§ 1 保守力学系运动方程

一、正则运动方程

如式(1-3-10)——(1-3-12)所见,对保守力学系,其总能乃被确定为:

$$E = E_K + V_p = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} p_k^2 + V_p(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (4-1-1)$$

这个能量函数通常以哈密顿(Hamilton)函数表示之:

$$E = H(p_1, p_2, \dots, p_N, q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (4-1-2)$$

因粒子间的相互作用势能 V , 与粒子的动量无关, 故可得出

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\right) = \left(\frac{\partial E_k}{\partial p_k}\right) = \dot{q}_k \quad (4-1-3)$$

如以 f_k 表示势能作用于第 k 粒子的力, 则应有

$$f_k = -\left(\frac{\partial V}{\partial q_k}\right) = -\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\right) \quad (4-1-4)$$

但 $f_k = m\ddot{q}_k = \dot{p}_k$, 从而

$$-\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\right) = \dot{p}_k \quad (4-1-5)$$

式(4-1-3)、(4-1-5)并列, 泛称正则运动方程。凡是保守力学系, 粒子的运动都必须遵循这个方程, 即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\right) = \dot{q}_k, \quad -\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\right) = \dot{p}_k \quad (4-1-6)$$

$k = 1, 2, 3, \dots, N$

同时, 体系的能量 E 又被确认是正则运动方程的一个积分常数。

二、相体积与相几率密度

相体积是相空间的一个局部区域, 例如, 对三维平动子 μ -空间, 在下列的位置、动量微变范围内

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x + dx, & p_x &\rightarrow p_x + dp_x \\ y &\rightarrow y + dy, & p_y &\rightarrow p_y + dp_y \end{aligned}$$

$$z \rightarrow z + dz, \quad p_z \rightarrow p_z + dp_z$$

其对应的相体元 $d\tau$ 即为

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dq \cdot dp \quad (4-1-7)$$

亦可通过指定粒子的能量区间来划定相体积 $\Delta\tau$, 如处在 $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \Delta\varepsilon$ 之间的能量薄层的 $\Delta\tau$ 是:

$$\Delta\tau = \int d\tau = \int_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \Delta\varepsilon} \dots \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (4-1-8)$$

相体积的量纲和一般体积的量纲 (m^3) 截然不同, 即如上述的 μ 空间, 其 $\Delta\tau$ 的单位是 $(Kgm^2sec^{-1})^3$ 或 $(J \cdot sec)^3$, 余类推。又根据测不准原理, 对一给定的 $\Delta\tau$, 其可能包容的相胞数当然是

$$\Delta\tau \text{ 内相胞数} = \frac{\Delta\tau}{h^3} \quad (4-1-9)$$

推及 I' -空间, 倘体系中含有 N 个 s 维运动的粒子, 则在下列代表 N 个粒子的位置及动量微变范围内

$$\begin{aligned} q_k &\rightarrow q_k + dq_k, & p_k &\rightarrow p_k + dp_k \\ k &= 1, 2, 3, \dots, N \end{aligned}$$

对应的相体积元是

$$dI' = \prod_k dq_k dp_k = \prod_k d\tau_k \quad (4-1-10)$$

式中 $d\tau_k$ 代表第 k 粒子在 μ -空间的相体积元。看来, 此处已经把粒子的 μ -空间和 I' -空间挂起钩了。

同理, 对处在 $E \rightarrow E + \Delta E$ 之间的能量薄层, 其

$$\Delta I'(\Delta E) = \int dI' = \int_{E \rightarrow E + \Delta E} \dots \int dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \quad (4-1-11)$$

此 $\Delta I'(\Delta E)$ 包容的相胞数当为

$$\Delta\Gamma(\Delta E) \text{ 内相胞数} = \frac{\Delta\Gamma(\Delta E)}{h^{3N}} \quad (4-1-12)$$

诚如前章所述, Γ -空间的每一个相胞对应于 N 个粒子集合运动的一个“态”, 而体系的每一可及微观态也同样能够在 Γ -空间中找到对应的相点(相胞)。由此不难想见, 在系综统计场合下, 其描述成员(体系)微观态的 Γ -空间自然要同时存在 \mathcal{N} 个不停运动着的相点, 每一个相点代表一个成员(目标体系)即时呈现的微观态。倘如

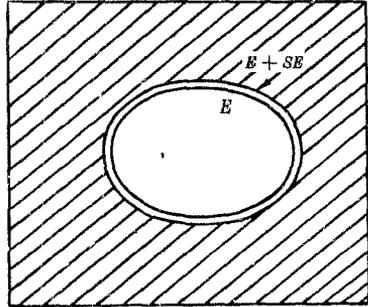


图 4-1-1 能量曲面示意

再指定构成系综的全体成员乃系一群 E, V, N 守恒的孤立体系(此类系综即称微正则系综), 由于任一成员的能量(E)都要守恒, 所以表征全体成员微观态变化的 \mathcal{N} 个相点的运动轨迹自必始终落在一个能量为 E 的等能曲面之上。为确定此等能曲面所占有的相体积, 一般的处理是: 暂假定该等能曲面是一个夹在 $E \rightarrow E + \delta E$ 之间的能量薄层, (如图 4-1-1 所示), 然后再想像地把这个薄层压到无限薄(即令 $\delta E \rightarrow 0$), 那么, 这个假想的薄层也就复原到早先的等能面状态。定义了这一能量薄层, 则上述 \mathcal{N} 个相点就同时被限制在该层相体积 $\Delta\Gamma(\delta E)$ 之内, 而整个薄层包容的相胞数恰恰等于该系综任一成员(体系)在 E, V, N 条件下的微观状态总数, 即如式(4-1-12)所示, 有

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\Delta \Gamma(\delta E)}{h^{3N}} \quad (4-1-13)$$

诚然,与系综成员任一微观态对应的相点出现在 $\Omega(E, V, N)$ 个相胞的机遇都是等几率的。要是再从这一能量薄层划出某一局部区域相体积 $\Delta \Gamma_x$, 那么,被划出的 $\Delta \Gamma_x$ 越大,该 $\Delta \Gamma_x$ 所包容的相胞数就越多,则代表上述 \mathcal{N} 个成员微观态的 \mathcal{N} 个相点停留在 $\Delta \Gamma_x$ 内的几率就愈大。于是,若以 $\Delta \Omega_x$ 和 $\Delta \mathcal{N}$ 分别表示相空间某处相体积 $\Delta \Gamma_x$ 所包容的相胞数和出现在 $\Delta \Gamma_x$ 当中的相点数,必然有 $\Delta \Omega_x \propto \Delta \mathcal{N}$ 。为明确表示 Γ -空间各处出现相点的几率,兹定义相密度 D (或称态密度) 如下

$$D = \lim_{\Delta \Gamma_x \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathcal{N}}{\Delta \Gamma_x} = \frac{d\mathcal{N}}{d\Gamma_x} \quad (4-1-14)$$

D 的物理意义当可表述为 Γ -空间某点(X)附近单位相体积元内出现的相点数。又定义相几率密度 (或称态几率密度)

$$\rho = \frac{D}{\mathcal{N}} = \lim_{\Delta \Gamma_x \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \Gamma_x} \frac{\Delta \mathcal{N}}{\mathcal{N}} = \lim_{\Delta \Gamma_x \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathcal{P}_x}{\Delta \Gamma_x} = \frac{d\mathcal{P}}{d\Gamma_x} \quad (4-1-15)$$

以上, $\Delta \mathcal{P}_x$ (或 $d\mathcal{P}$) 乃表示在 X 点处圈定的相体积 $\Delta \Gamma_x$ (或相体积元 $d\Gamma_x$) 内出现相点的几率。故 ρ 的物理意义当然是 Γ -空间某点(X)处单位相体积内出现相点的几率。

三、刘维定理

刘维定理阐述了相几率密度在相点运动中必须遵循的规律,这是经典统计很重要的一个基本问题。该定理有两种不同的表述,这里不准备作严格的数学证明,仅简略指出立论要旨以及它的实际意义。

刘维定理的第一种表述是：“对保守力学系，其 Γ -空间相密度或相几率密度不随时间而变”，即

$$\left(\frac{\partial D}{\partial t}\right) = 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right) = 0 \quad (4-1-16)$$

理由如次，既然保守力学系的总能量 E 守恒不变，因而在漫长的时间进程中，表征体系微观态瞬息变迁的相点运动轨迹自必一直沿着给定 E 的能量曲面(或想像为厚度 $\delta E \rightarrow 0$ 的能量薄层)辗转不息。而在这个等能面上，各处相胞出现相点的机会又都是均等的。这意味着，对保守力学系，在一个由 E 规定的能量曲面(或能量薄层)上，其相几率密度(或相密度)当然要处处恒等于一个常数 C ，而处在等能面两侧以外的相空间部分，则系体系相点运动莫能到及的雷地所在，从而，其 ρ (或 D) 自当为零，表示如下，

$$\left. \begin{aligned} \rho(\text{或 } D) &= C(\text{常数}), \quad E \leq H \leq E + \delta E \\ \rho(\text{或 } D) &= 0, \quad H > E + \delta E, \quad H < E \end{aligned} \right\} \quad (4-1-17)$$

只要体系的能量守恒不变，该等能(E)曲面在 Γ -空间的位置亦必不随时间而变。这样，刘维定理的第一种表述也就尽在情理之中了。

刘维定理的另一种表述为：“相空间相体积元在粒子的坐标和动量的正则变换中不变”。正则变换的特性是，变换后由新坐标所描述的粒子运动仍遵从正则运动方程。为便于理解，举例说明如下。

设以 2×3 维笛卡儿坐标系表示三维平动子 μ -空间，其相体积元即如式(4-1-17)所示

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

如将这个笛卡儿坐标系换成球面极坐标系，那么，有关平动子

运动的“态”便将通过 r, θ, φ 和 p_r, p_θ, p_φ 等 6 个坐标轴确定。参照图 1-3-2, r, θ, φ 和 x, y, z 之间当存在如下关系:

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned} \right\} \quad (4-1-18)$$

而广义动量 p_r, p_θ 和 p_φ 的定义则分别是

$$\left. \begin{aligned} p_r &= m\dot{r} \\ p_\theta &= mr^2\dot{\theta} \\ p_\varphi &= mr^2\sin^2\theta\dot{\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (4-1-19)$$

且平动能 ε_t 可给出为

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2m}(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\theta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}p_\varphi^2) \quad (4-1-20)$$

不难推出, p_r, p_θ, p_φ 和 p_x, p_y, p_z 关系如下:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= (\sin\theta\cos\varphi)p_r + \left(\frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\right)p_\theta - \left(\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\right)p_\varphi \\ p_y &= (\sin\theta\sin\varphi)p_r + \left(\frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\right)p_\theta + \left(\frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\right)p_\varphi \\ p_z &= (\cos\theta)p_r - \left(\frac{\sin\theta}{r}\right)p_\theta \end{aligned} \right\} \quad (4-1-21)$$

在新的极坐标中, 与下列微变范围

$$r \rightarrow r + dr, \quad p_r \rightarrow p_r + dp_r$$

$$\begin{aligned} \theta &\rightarrow \theta + d\theta, & \rho_\theta &\rightarrow \rho_\theta + d\rho_\theta \\ \varphi &\rightarrow \varphi + d\varphi, & \rho_\varphi &\rightarrow \rho_\varphi + d\rho_\varphi \end{aligned}$$

相对应的相体积元是

$$d\tau' = d\theta d\varphi d\rho_\theta d\rho_\varphi \quad (4-1-22)$$

需加证明的是,式(4-1-7)和式(4-1-22)相等,即

$$d\tau = d\tau' \quad (4-1-23)$$

或

$$dx dy dz = d\theta d\varphi d\rho_\theta d\rho_\varphi \quad (4-1-24)$$

这就是刘维定理第二种表述的要害,下面仅对式(4-1-24)作简单验证。

根据多重积分原理,从相体积元 $dx dy dz$ 到 $d\theta d\varphi$,可通过雅可俾(Jacobi)变换式给出,即

$$\frac{dx dy dz}{d\theta d\varphi} = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\theta, \varphi)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right) & \left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right) & \left(\frac{\partial x}{\partial \rho}\right) \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \theta}\right) & \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right) & \left(\frac{\partial y}{\partial \rho}\right) \\ \left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right) & \left(\frac{\partial z}{\partial \varphi}\right) & \left(\frac{\partial z}{\partial \rho}\right) \end{vmatrix} \quad (4-1-25)$$

利用式(4-1-18)即可分别导出上述行列式中的各偏微商项,代入并展开整理后,即得

$$\frac{dx dy dz}{d\theta d\varphi} = \begin{vmatrix} \sin\theta \cos\varphi & r \cos\theta \cos\varphi & -r \sin\theta \sin\varphi \\ \sin\theta \sin\varphi & r \cos\theta \sin\varphi & r \sin\theta \cos\varphi \\ \cos\theta & -r \sin\theta & 0 \end{vmatrix} = r^2 \sin\theta \quad (4-1-26)$$

同理,对 $d p_r, d p_\theta, d p_\varphi$ 到 $d p_r, d p_\theta, d p_\varphi$ 的变换,有

$$\frac{d p_r d p_\theta d p_\varphi}{d p_r d p_\theta d p_\varphi} = \frac{\partial(p_r, p_\theta, p_\varphi)}{\partial(p_r, p_\theta, p_\varphi)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial p_r}{\partial p_r}\right) & \left(\frac{\partial p_r}{\partial p_\theta}\right) & \left(\frac{\partial p_r}{\partial p_\varphi}\right) \\ \left(\frac{\partial p_\theta}{\partial p_r}\right) & \left(\frac{\partial p_\theta}{\partial p_\theta}\right) & \left(\frac{\partial p_\theta}{\partial p_\varphi}\right) \\ \left(\frac{\partial p_\varphi}{\partial p_r}\right) & \left(\frac{\partial p_\varphi}{\partial p_\theta}\right) & \left(\frac{\partial p_\varphi}{\partial p_\varphi}\right) \end{vmatrix} \quad (4-1-27)$$

自式(4-1-2)分别导出 $\left(\frac{\partial p_r}{\partial p_r}\right)$ 等各偏微商项,代入整理后即得

$$\frac{d p_r d p_\theta d p_\varphi}{d p_r d p_\theta d p_\varphi} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \quad (4-1-28)$$

联合式(4-1-26)和式(4-1-27),立见

$$\frac{d x d y d z}{d r d \theta d \varphi} \cdot \frac{d p_r d p_\theta d p_\varphi}{d p_r d p_\theta d p_\varphi} = 1 \quad (4-1-29)$$

§ 2 经典微正则系综

一、微正则分布函数

前面已经提到,微正则系综的目标体系是 E, V, N 给定的孤立体系。现设系综由 \mathcal{N} 个成员构成,则其 Γ -空间的相几率密度当由式(4-1-17)决定。不难设想,系综中各成员微观态瞬息万变,从而与 \mathcal{N} 个成员微观态一一对应的 \mathcal{N} 个相点亦将处于不停地运动之中。尽管在该等能面(或 $E \rightarrow E + \delta E$ 能量薄层)的任何角落里,任何相点的出现都是十足随机的,但总体而言,自必遵从一定的分布规律。经典统计中,相几率密度实际上就代表系综相点的分

布函数。因此,如何求解 ρ 的代数解析式就成了眼前首要任务。

(1)相几率密度积分式 既然微正则系综中,代表成员微观态的任何相点都要落在 Γ -空间由 E 规定的能量薄层上,则自式(4-1-15)可知

$$\int_{\substack{\mathcal{S} \\ \substack{\mathcal{S} \rightarrow 0 \\ \mathcal{S} \rightarrow 0}}} d\mathcal{S} = \int_{\substack{\mathcal{S} \\ \substack{\mathcal{S} \rightarrow 0 \\ \mathcal{S} \rightarrow 0}}} \rho d\Gamma = 1 \quad (4-2-1)$$

即任何相点落在该能量薄层(δE)的总几率必为 1。而据式(4-1-17),又可得

$$\rho = C = \frac{1}{\int_{\delta E} d\Gamma} = \frac{1}{\Delta\Gamma(\delta E)} \quad (4-2-2)$$

此处, $\Delta\Gamma(\delta E)$ 即指夹在 $E \rightarrow E + \delta E$ 之间的能量薄层相体积。为计算 $\Delta\Gamma(\delta E)$, 兹定义广义球体积

$$\Delta\Gamma_b(E) = \int_{\mathbf{H} \leq E} d\Gamma \quad (4-2-3)$$

$\Delta\Gamma_b$ 即 Γ -空间中处在给定等能面范围以内 ($\mathbf{H} \leq E$) 的全部相体积。由此,进一步可将以 E 作边界而且厚度为 δE 的能量薄层看成是该广义球的球壳,此球壳的(相)体积即等于

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma(\delta E) &= \int_{\delta E} d\Gamma \\ &= \Delta\Gamma_b(E + \delta E) - \Delta\Gamma_b(E) \\ &= \frac{d\Delta\Gamma_b(E)}{dE} \delta E = \Delta\Gamma'_b(E) \delta E \end{aligned} \quad (4-2-4)$$

如上,只要设法确定 $\Delta\Gamma_b(E)$ 函数关系,便不难由此导出 $\Delta\Gamma(\delta E)$ 表达式,但这在数学上将要遇到许多复杂的问题。下面,仍以三维平动子体系(理想气体)为例,说明求解 $\Delta\Gamma_b(E)$ 以及 $\Delta\Gamma(\delta E)$ 的一般步骤,这在实际应用中具有普遍意义。

(2) 平动子体系广义球壳 对包容 N 个粒子的三维平动子体系, 其 Γ 空间当由 $3N$ 个位置坐标和 $3N$ 个动量坐标构成。从而, 定义在 $\mathbb{H} = E$ 等能面以内的广义球体积 $\Delta\Gamma_b(E)$ 即可通过以下积分给出

$$\Delta\Gamma_b(E) = \int_{\mathbb{H} \leq E} d\Gamma = \int_{\mathbb{H} \leq E} \cdots \int_{\mathbb{H} \leq E} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \quad (4-2-5)$$

此处, $dq = dx dy dz$, $dp = dp_x dp_y dp_z$ 。为简化符号, 兹略去下标 x, y, z 并将上式统一改写成

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_b(E) &= \int_{\mathbb{H} \leq E} \cdots \int_{\mathbb{H} \leq E} dq_1 \cdots dq_{3N} \cdot dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= V^N \int_{\mathbb{H} \leq E} \cdots \int_{\mathbb{H} \leq E} dp_1 \cdots dp_{3N} \end{aligned} \quad (4-2-6)$$

V 即体系的空间体积, 相应地 E 也被表示为

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^{3N} p_k^2 \quad (4-2-7)$$

令 $R = (2mE)^{1/2}$, 称广义球半径。再定义

$$p_k = (2mE)^{1/2} x_k = R x_k \quad (4-2-8)$$

则

$$dp_k = R dx_k \quad (4-2-9)$$

以式(4-2-8)代入式(4-2-7), 式(4-2-9)代入式(4-2-6), 依次有

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{3N} x_k^2 &= 1 \quad (4-2-10) \\ \Delta\Gamma_b(E) &= V^N R^{3N} \int \cdots \int dx_1 \cdots dx_{3N} \end{aligned}$$

$$= V^N R^{3N} \mathbf{K} \quad (4-2-11)$$

其中

$$\mathbf{K} = \int \cdots \int dx_1 \cdots dx_{3N} \quad (4-2-12)$$

简称 \mathbf{K} 积分。不难理解,上式中 V^N 代表了 I -空间位形坐标的相体积部分;而 $R^{3N} \mathbf{K}$ 则对应于动量坐标的相体积部分。 \mathbf{K} 积分与 E 无关,仅决定于该 I 空间的动量坐标维数,具有 I 函数性质。

将式(4-2-11)对 E 求导,可得出

$$\begin{aligned} \Delta I(\delta E) &= \Delta I'_b(E) \delta E \\ &= V^N \mathbf{K} \cdot 3Nm(2mE)^{(3N/2-1)} \delta E \end{aligned} \quad (4-2-13)$$

这个夹在 $E \rightarrow E + \delta E$ 之间的广义球壳就是该三维平动子体系在 I 空间全部相点运动可及的相体积,其倒数即式(4-2-2)定义的相几率密度。

计算 \mathbf{K} 积分,最简捷的办法是设定下列函数

$$\int_0^\infty e^{\beta E} dI'$$

并通过比较两种不同途径的积分结果得出。演证如下:

a) 设上述积分之 E 与式(4-2-7)一致,因 $dI' = \Delta I'_b(E) dE$, 参照式(4-2-13), 当有

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{\beta E} \Delta I' &= \int_0^\infty e^{\beta E} \Delta I'_b(E) dE \\ &= \frac{3}{2} N V^N \mathbf{K} (2m)^{3N/2} \int_0^\infty e^{\beta E} E^{(3N/2-1)} dE \\ &= \mathbf{K} V^N (-2m/\beta)^{3N/2} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \end{aligned} \quad (4-2-14)$$

式中, $\Gamma(n)$ 乃 Γ 函数, 如 $n = \frac{3N}{2} + 1$, 有

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \left(\frac{3N}{2}\right)! \quad (4-2-15)$$

b) 直接由广义坐标积分, 仿照式(4-2-6)表示法, 则

$$\int_0^\infty e^{\beta E} dI^N = \int_0^\infty e^{\beta E} dq_1 \cdots dq_{3N} \cdot dp_1 \cdots dp_{3N} \quad (4-2-16)$$

作为近独立子体系, q_k 与 E 无关, 且 p_k 各自独立。于是, 上式积分给出

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{\beta E} dI^N &= V^N \prod_{k=1}^{3N} \int_{-\infty}^\infty \exp\left(\frac{\beta p_k^2}{2m}\right) dp_k \\ &= V^N \left(-\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \quad (4-2-17) \end{aligned}$$

显然, 式(4-2-13)与式(4-2-16)必互等, 由此解得

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &= \pi^{3N/2} / \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \\ &= \pi^{3N/2} / \left(\frac{3N}{2}\right)! \quad (4-2-18) \end{aligned}$$

总之, 对一个 E, V, N 给定的三维平动子体系, 其 Γ 空间广义球即等于

$$\begin{aligned} \Delta I^N(E) &= V^N R^{3N} \mathbf{K} \\ &= V^N (2\pi m E)^{3N/2} / \left(\frac{3N}{2}\right)! \quad (4-2-19) \end{aligned}$$

为检验以上结果, 试考虑一极端情况。设 $N=1$, 则对应的相空间即蜕化为平动子 μ 空间, 体系的总能量亦同时变成了单个粒子

的能量 ε_i 。以 $\Delta\Gamma(\delta\varepsilon)$ 表示处在 $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + \delta\varepsilon$ 能量薄层相体积, 沿用式 (4-2-11) 并留意 $\Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) = \frac{3}{4}\pi^{1/2}$, 得

$$\begin{aligned}\Delta\Gamma(\varepsilon) &= VR^3\pi^{3/2}/\Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) \\ &= \frac{4}{3}V\pi R^3\end{aligned}\quad (4-2-20)$$

及

$$\begin{aligned}\Delta\Gamma(\delta\varepsilon) &= V3m(2m\varepsilon_i)^{1/2}\pi^{3/2}/\Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) \\ &= 2\pi V(2m)^{3/2}\varepsilon_i^{1/2}\delta\varepsilon\end{aligned}\quad (4-2-21)$$

除以 h^3 (三维平动子相胞), 再想像将能层的厚度 $\delta\varepsilon$ 压至无限薄, 就得到处在 $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + d\varepsilon$ 微变区间内的相胞数

$$\omega(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon_i^{1/2}d\varepsilon\quad (4-2-22)$$

此与式(2-4-10)表示的完全一致。

二、状态函数的微正则平均

在经典统计场合下, 体系的物理量一概被看作是连续变化的。今设 A 为某状态函数的随机变量, 则 A 的系综平均当由下式给定

$$\bar{A} = \int_r A d\mathcal{D} = \int_r A \rho d\Gamma\quad (4-2-23)$$

原则上, 积分遍及整个相空间, 但对微正则系综, 因越出等能 (E) 面以外的相空间部分均是 $\rho \equiv 0$, 故由式(4-2-23)即得

$$\bar{A} = \rho \int_{\Gamma} A d\Gamma = \frac{1}{\Delta\Gamma(\delta E)} \int_{\delta E \rightarrow 0} A d\Gamma \quad (4-2-24)$$

这就是状态性质微正则平均的一般积分式。

(1) \bar{U} 据上式,则有

$$\bar{U} = \frac{1}{\Delta\Gamma(\delta E)} \int_{\delta E} E d\Gamma \quad (4-2-25)$$

E 既守恒不变,所以

$$\bar{U} = \frac{E}{\Delta\Gamma(\delta E)} \int_{\delta E} d\Gamma = E \quad (4-2-26)$$

(2) \bar{S} 对微正则系综,体系的熵平均当可表示为

$$\bar{S} = -k \int_{\Gamma} \ln \mathcal{P} \cdot d\mathcal{P} \quad (4-2-27)$$

不言而喻,这里的 \mathcal{P} 照样表示系综中一个相点出现在 Γ 空间某一相胞的几率,参照式(4-1-13),对三维平动子体系,当有

$$\mathcal{P} = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} = \frac{h^{3N}}{\Delta\Gamma(\delta E)} \quad (4-2-28)$$

代入前式,立得

$$\begin{aligned} \bar{S} &= -k \int_{\delta E} \ln \left(\frac{h^{3N}}{\Delta\Gamma(\delta E)} \right) \rho d\Gamma \\ &= -\frac{k}{\Delta\Gamma(\delta E)} \ln \left(\frac{h^{3N}}{\Delta\Gamma(\delta E)} \right) \int_{\delta E} d\Gamma \\ &= -k \ln \frac{h^{3N}}{\Delta\Gamma(\delta E)} \quad (4-2-29) \end{aligned}$$

现在面临两个问题。首先,上式中的 $\Delta\Gamma(\delta E)$ 是个极微改变量,克服的办法是考虑到该广义球壳 $\Delta\Gamma(\delta E)$ 和广义球 $\Delta\Gamma_0(E)$ 的相体积都是宇宙般巨值,一但取其对数,两者相差也就不显著了。亦即,

类似于抽取最大项原理, 尽可使

$$\ln \Delta I'(\delta E) \rightarrow \ln I'_0(E) \quad (4-2-30)$$

这样一来, 计算 $\ln \Delta I'_0(E)$ 便不困难了。

其次, 倘若目标体系是一个由 N 个全同粒子组成的离域子体系, 还必须对式(4-1-13)作出有关全同粒子不可分辨性的修正, 具体措施即除以因子 $N!$, 其原因自明。

综上所述, 式(4-2-29)最终的表达应当是

$$\bar{S} = k \ln \left(\frac{\Delta I'_0(E)}{h^{3N} N!} \right) \quad (4-2-31)$$

验证如下: 以式(4-2-11)的 $\Delta I'_0(E)$ 代入, 经一番整理并注意 $\bar{U} = E = \frac{3}{2} N k T$, $q = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$, $\Phi = \frac{q^N}{N!}$, 即可得出

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \frac{3}{2} N k + k \ln \left[V^N \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \right] - k \ln N! \\ &= \frac{\bar{U}}{T} + k \ln \Phi \end{aligned} \quad (4-2-32)$$

一眼看出, 此结果与应用量子论统计法得到的毫无二致。

三、微正则配分函数

经典统计中, 配分函数的求算自然要由相空间积分得出。为便于与量子态求和的 Φ 识别, 这里, 姑且以 Z 表示按纯经典统计计算来的微正则配分函数。据定义

$$Z = \int_{\delta E} e^{\beta E} d\Gamma \quad (4-2-33)$$

E 既恒定不变,故必

$$Z = e^{\beta E} \int_{\delta E} d\Gamma = e^{\beta E} \Delta\Gamma(\delta E) \quad (4-2-34)$$

这里的 $\Delta\Gamma(\delta E)$ 当然就是前头所讲的以 E 为边界的能量薄层相体积。鉴于配分函数是一个与研究体系微观态(相点)出现几率相关联的状态和,而在微正则系综的 Γ 空间中,处在等能面两侧以外的相几率密度 ρ 又全为零。为此,倒不如索性再仿效式(4-2-30)手段,以广义球相体积代替广义球壳相体积,那么,上式积分便被改成为

$$Z = e^{\beta E} \int_E d\Gamma = e^{\beta E} \Delta\Gamma_b(E) \quad (4-2-35)$$

回顾式(4-2-11), 因知 $K = \pi^{3N/2} / \left(\frac{3N}{2}\right)!$, $E = \frac{3}{2}NkT$, $e^{\beta E} = e^{-3N/2}$ 。从而,借助斯特林公式($N! = N^N/e^N$), 最终可导出

$$\begin{aligned} Z &= e^{\beta E} V^N (2\pi m E)^{3N/2} / \left(\frac{3N}{2}\right)! \\ &= V^N (2\pi m kT)^{3N/2} \end{aligned} \quad (4-2-36)$$

一目了然,比起式(2-2-10)的 Φ , 恰恰相差 h^{3N} 和 $N!$ 这两个有待引入的校正因子。话说回来,尽管经典统计有其自身缺陷,但一经量子力学改造后,其理论方法仍可继续发挥作用。

§ 3 吉布斯正则系综

正则系综的研究对象是热力学关闭体系,为确定代表系综成员相点在相空间的分布,可设想将原来的研究体系连同其热库统

包闭合构成一个大孤立体系。再由如此闭合起来的大孤立体系集合组成微正则系综,然后寻求这个(大)微正则系综的几率密度分布函数。

一、相空间正则组合

如图 4-3-1,设原初研究体系含 s 个运动自由度,而热库的自由度数为 $R(=n-s)$, n 即大孤立体系的总自由度。就这样,对应的 Γ 空间当成 $2n$ 维的,其中 $2s$ 坐标轴属于研究体系,另 $2(n-s)$ 个坐标轴归热库的。相体积元可表示为

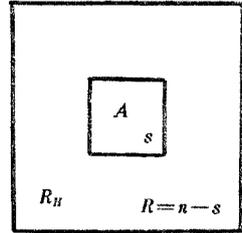


图 4-3-1 由关闭体系连同热库闭合为“大孤立体系”示意

$$\begin{aligned} d\Gamma_i &= (dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s) (dq_{s+1} \cdots dq_n \cdot dp_{s+1} \cdots dp_n) \\ &= d\Gamma_s \cdot d\Gamma_R \end{aligned} \quad (4-3-1)$$

此式示出,对应于大孤立体系 Γ -空间相体积元 $d\Gamma_i$ 可分解为各表征原研究体系的热库的相体积元(即 $d\Gamma_s$ 和 $d\Gamma_R$)之积。

以 E_s 和 E_R 依次表示某一瞬间体系和热库的能量,其和即大孤立体系总能量 E_i ,且恒为常数。由于热库极大,满足 $E_R \gg E_s$,故可认为

$$E_i = E_s + E_R \cong E_R \quad (4-3-2)$$

这是预设立的条件。现想像系综成员总数为 \mathcal{N} ,仿效微正则系综处理法,同样假定在 Γ 空间的 E_i 等能面上存在一个 $E_i \rightarrow E_i + \delta E$ 的能量薄层。任何时刻代表系综成员微观运动状态的相点皆必全部落在此一能层区域(或表示为 $E_i \leq E_s + E_R \leq E_i + \delta E$)之内,其

相密度 D 及相几率密度 ρ 可分别定义如下:

$$D = \frac{d\mathcal{V}}{d\Gamma_i} = \frac{d\mathcal{V}}{d\Gamma_s \cdot d\Gamma_R} \quad (4-3-3)$$

$$\rho = \frac{d\mathcal{P}}{d\Gamma_i} = \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}} \cdot \frac{1}{d\Gamma_s \cdot d\Gamma_R} \quad (4-3-4)$$

勿庸赘述, 这里的 ρ 或 D 都要符合如下分布条件:

$$\left. \begin{aligned} \rho(\text{或 } D) &\equiv C, & E_i \leq E_s + E_R \leq E_i + \delta E \\ &= 0, & \text{相空间其余部分} \end{aligned} \right\} \quad (4-3-5)$$

由归一化条件

$$\int_{\Gamma_i} d\mathcal{P} = \int_{\delta E} \rho d\Gamma_i = \rho \int_{\delta E} d\Gamma_i = 1 \quad (4-3-6)$$

并借助广义球概念, 可得

$$\rho \equiv C = \frac{1}{\int_{\delta E} d\Gamma} = \frac{1}{\Delta\Gamma_i(\delta E)} = (\Delta\Gamma_i(E)\delta E)^{-1} \quad (4-3-7)$$

式中, $\Delta\Gamma_i(\delta E)$ 表示处在 $E_i \rightarrow E_i + \delta E$ 之间的能量薄层相体积, 而 $\Gamma_i(E)$ 则代表以 E_i 为边界的广义球相体积。

二、吉布斯正则分布函数

由上面给出的几率密度表达式, 即可进一步确定研究体系的状态性质平均值。以 A 表示研究体系某一状态性质随机变量, 那么

$$\bar{A} = \int_{\rho} A_f d\Gamma_i = \frac{1}{\Delta\Gamma'_i(E_i)\delta E} \iint_{\delta E} A d\Gamma'_s d\Gamma'_R \quad (4-3-8)$$

不言而喻, 平均值 \bar{A} 当然只与研究体系的状态有关, 从而上式中与热库关联的相空间积分部分自必遍及热库能量变化的全部范围。或者说, $\int_{\delta E} d\Gamma'_R$ 的积分限应是从 $(E_i - E_s) \rightarrow (E_i - E_s) + \delta E$, 则此不难导出

$$\begin{aligned} \int_{\delta E} d\Gamma'_R &= \Delta\Gamma'_R(E_i - E_s + \delta E) - \Delta\Gamma'_R(E_i - E_s) \\ &= \Delta\Gamma''_R(E_i - E_s)\delta E \end{aligned} \quad (4-3-9)$$

此处, $\Delta\Gamma'_R(E_i - E_s)$ 乃指以热库能量 $E_R (= E_i - E_s)$ 为边界的 Γ 空间广义球相体积。以上代入式(4-3-8), 立见

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \frac{1}{\Delta\Gamma'_i(E_i)} \int_{\delta E} \Delta\Gamma'_R(E_i - E_s) A d\Gamma'_s \\ &= \int_{\delta E} A \frac{\Delta\Gamma'_R(E_i - E_s)}{\Delta\Gamma'_i(E_i)} d\Gamma'_s \end{aligned} \quad (4-3-10)$$

如上, $\Delta\Gamma'_R(E_i - E_s)/\Delta\Gamma'_i(E_i)$ 相当于热库的广义球壳与大孤立体系的广义球壳之比, 兹以 ρ_s 标识之, 得

$$\rho_s = \frac{\Delta\Gamma''_R(E_i - E_s)}{\Delta\Gamma'_i(E_i)} \quad (4-3-11)$$

故有

$$\bar{A} = \int_{\delta E} A \rho_s d\Gamma'_s \quad (4-3-12)$$

这就是经典正则系综状态性质平均值的基本方程。其中 ρ_s 事

实上表征了在与大孤立体系相对应的 Γ 空间中,相点分布的几率函数。吉布斯最早指出, ρ_s 具备如下函数式样:

$$\rho_s = e^{\psi} \cdot e^{\beta E} \quad (4-3-13)$$

式中, β 仍为 $-\frac{1}{kT}$, 而 ψ 则对应于研究体系的某一状态性质。为明确 ψ 之究竟, 试将 $\int_{\Omega} \rho_s d\Gamma_s$ 归一化

明确 ψ 之究竟, 试将 $\int_{\Omega} \rho_s d\Gamma_s$ 归一化

$$\int_{\Gamma} \rho_s d\Gamma_s = \int_{\Gamma} e^{\psi} \cdot e^{\beta E} d\Gamma_s = 1 \quad (4-3-14)$$

设 e^{ψ} 与积分变量无关, 于是可得

$$e^{\psi} = \frac{1}{\int_{\Gamma} e^{\beta E} d\Gamma_s} = \frac{1}{Z} \quad (4-3-15)$$

此处定义

$$Z = \int_{\Gamma} e^{\beta E} d\Gamma_s \quad (4-3-16)$$

形式上与式(4-2-31)相似, 并称之为研究体系的正则配分函数。

将式(4-3-15)两边取对数, 有

$$\psi = -\ln Z \quad (4-3-17)$$

回顾式(3-2-29), $\bar{F} = \frac{1}{\beta} \ln \varphi$, 再设定 Z 相当于 φ , 那岂不

$$\psi = -\beta \bar{F} = -\frac{\bar{F}}{kT} \quad (4-3-18)$$

换句话说, ψ 禀赋体系自由能性质, 其功用可与 \bar{F} 并行。

联合式(4-3-13)、(4-3-15), 又可得到

$$\rho_s = \frac{e^{\beta E}}{Z} \quad (4-3-19)$$

既然确认 Z 是研究体系的(经典正则配分函数, 而 $e^{\beta E}$ 又属于 Z 中的一个玻尔兹曼因子项, 因此 ρ_s 自当无疑地表示了该体系出现某一微观运动状态(对应于粒子的总能量 E)的几率。

三、内能与熵平均

以上证明了 ρ_s 实际上是经典正则系综几率分布函数, 故自式(4-3-19), 体系的内能平均当给出为

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \int_r E \rho_s d\Gamma_s \\ &= \int_r \frac{E e^{\beta E}}{Z} d\Gamma_s = \bar{E} \quad (4-3-20) \end{aligned}$$

又参照式(3-2-26), 今知 ρ_s 与 $\mathcal{P}(E)$ 相当, 于是对经典正则系综, 体系出现某一微观态的熵当可表示为

$$S = -k \ln \rho_s \quad (4-3-21)$$

所以

$$\bar{S} = -k \int \rho_s \ln \rho_s d\Gamma_s \quad (4-3-22)$$

以 $\ln \rho_s = -\beta(\bar{F} - E)$ 代入, 得

$$\begin{aligned} \bar{S} &= k \int_r \beta(\bar{F} - E) \rho_s d\Gamma_s \\ &= k\beta\bar{F} \int_r \rho_s d\Gamma_s - k\beta \int_r E \rho_s d\Gamma_s \\ &= k\beta\bar{F} - k\beta\bar{E} \quad (4-3-23) \end{aligned}$$

因 $\bar{E} = \bar{U}$, $\beta \bar{F} = \ln Z$, 所以

$$\bar{S} = -k\beta \bar{U} + k \ln Z \quad (4-3-24)$$

需加验证的是, 此处的 Z 与按量子态求和得到的 φ (式(3-2-23)) 是否一致? 为简明起见, 仍以三维平动子体系为例。回顾式(1-2-17), 其积分给出的结果实际上也是式(4-3-16)的表达。与式(3-2-23)中的 φ 比较, 同样相差 $N! h^{3N}$ 倍, 有关的物理含义早在前头反复说明了。

§ 4 分子配分函数的计算——相空间积分

采用相空间积分求算分子配分函数, 分子运动的能量函数当然是由经典力学确定, 这只有在能量变化可被看成是连续的情况下才适用。原则上, 分子的全配分函数(此处仅考虑平动、转动和振动)可通过 μ 空间积分得出。比较简明的处理是应用单一运动形态的 μ 空间分别求算对应的 q , 但积分过程中, 还须借助测不准原理对经典相空间加以改造。方能导出与量子态求和一致的结果。

一、双原子分子的 q_t 、 q_r 和 q_v

(1) q_t 描述三维平动子的 μ 空间是 6 维的, 包括三个位置坐标 (x, y, z) 和三个动量坐标 (p_x, p_y, p_z) , 其

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (4-4-1)$$

故 q_t 的积分式为

$$q_t = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^a \int_0^b \int_0^c e^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (4-4-2)$$

此处,积分限 $-\infty \rightarrow \infty$ 指动量变化范围,而 a, b, c 则对应于平动子容器的三个边长。粒子的位置与其动量无关,式(4-4-2)可衍变为

$$q_t = \frac{1}{h^3} \int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v_x^2/2mkT} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v_y^2/2mkT} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v_z^2/2mkT} dp_z \quad (4-4-3)$$

式中,各 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-v_i^2/2mkT} dp_i$ 积分完全等同,又 $a \cdot b \cdot c = V$,所以最终可得

$$\begin{aligned} q_t &= \frac{abc}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-v_x^2/2mkT} dp_x \right]^3 \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

早期的经典统计, q_t 表达式被给出为 $V(2\pi mkT)^{3/2}$, (未经测不准原理修正),与量子态求和结果相差 h^3 倍。尽管 h^3 自身是个常数, q_t 当中有它没它对体系热力学性质改变量的计算并不产生影响,但在绝对熵的评估中,那就不可忽视了。

(2) q_r 按球面极坐标,双原子分子的转动能函数是

$$\epsilon_r = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (4-4-4)$$

角 θ 及 φ 定义见图1-3-2,其变动范围分别为 $0 \rightarrow \pi$ 和 $0 \rightarrow 2\pi$; p_θ

和 p_φ 各表示与 θ 或 φ 对应的转动角动量分量, 定义如下

$$\left. \begin{aligned} p_\theta &= \mu r_0^2 \dot{\theta} \\ p_\varphi &= \mu r_0^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (4-4-5)$$

描述线型分子转动状态的 μ 空间是 4 维的, q_r 积分式表示为

$$q_r = \frac{1}{\sigma h^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p_\theta^2 + p_\varphi^2 / \sin^2 \theta) / 2I} dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi \quad (4-4-6)$$

关于对称数的经典解释是, 若转子(分子)有一根通过重心且垂直于键轴的对称二重轴, 则在 μ 空间中以 $\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi$ 表示的一个相点与由 $\pi - \theta, \pi + \varphi, p_\theta, p_\varphi$ 所表示的另一个相点实际上都属于同一转动态。也可以说, 当转子绕轴旋转 180° 时, 其微观态不变。从而, 式(4-4-6)的 q_r 只能取其积分值的一半, 即 $\sigma = 2$ 。诚然, 如转子不具对称性, 则 $\sigma = 1$ 。上式的积分结果是

$$\begin{aligned} q_r &= \frac{1}{\sigma h^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\theta^2 / 2IkT} \cdot dp_\theta \int_0^\pi e^{-p_\varphi^2 / 2I \sin^2 \theta kT} \cdot dp_\varphi d\theta \\ &= \frac{1}{\sigma h^2} (2\pi) (\sqrt{2\pi IkT}) \left(\int_0^\pi \sqrt{2\pi IkT} \sin \theta d\theta \right) \\ &= \left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) \end{aligned}$$

这与按量子态求和的结果也完全一致。对实际的双原子分子或直线型多原子分子, 除非体系的温度很低, 其转动能量变化的经典条件一般都容易满足。

(3) q_v 谐振子能量函数包括了动能和势能两个平方项, 如式(1-3-15)

$$\epsilon_v = \frac{1}{2\mu} p_x^2 + \frac{1}{2} k' x^2$$

$x = r - r_0$, 即振动偏离其平衡位置的位移。谐振子的 μ 空间是二维的, q_v 求积如下:

$$\begin{aligned} q_v &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\frac{p_x^2}{2\mu} + k' x^2/2)} \cdot dp_x dx \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_x^2 / 2\mu} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k' x^2 / 2\mu T} dx \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi\mu kT} \cdot \sqrt{2\pi kT/k'} \quad (4-4-7) \end{aligned}$$

令 $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k'/\mu}$, 即得 q_v 的经典表达式

$$q_v = \frac{kT}{k'} \quad (4-4-8)$$

实际的分子振动, 其振动能的量子化通常都比较明显, 因此, 式(4-4-8)可适用范围很受限制。仅当体系处于足够高温时才近似成立。总之, 采用经典的振动配分函数要特别注意温度条件。

二、刚性转动的 q_r

非直线型多原子分子有三个转动自由度。通常都把此类分子的转动近似看作是刚体转动。在笛卡儿坐标中, 经典的刚体转动函数被表示为

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \omega_3^2 \quad (4-4-9)$$

参照图 4-4-1, 上式中 ω_x 可解释为刚体绕 x 轴旋转的角速度分量, 而 I_x 是其转动惯量组元。对 ω_y, I_y 等, 类推。据此, 整个刚体就被想像为以质心为原点绕着相互垂直的三根轴进行旋转。在图 4-4-1 中, 如将分子质心置于坐标原点, 则可推出

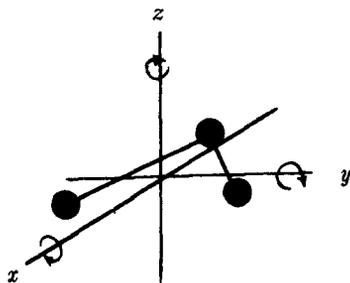


图 4-4-1 多原子分子转动轴示意

$$I_x \cdot I_y \cdot I_z = \begin{vmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} \end{vmatrix} \quad (1-4-10)$$

$I_x \cdot I_y \cdot I_z$ 简称转动惯量积。行列式中, 各矩阵元定义如下:

$$\left. \begin{aligned} I_{xx} &= \sum_k m_k (y_k^2 + z_k^2) \\ I_{yy} &= \sum_k m_k (x_k^2 + z_k^2) \\ I_{zz} &= \sum_k m_k (x_k^2 + y_k^2) \\ I_{xy} &= \sum_k m_k x_k y_k \\ I_{yz} &= \sum_k m_k y_k z_k \\ I_{zx} &= \sum_k m_k z_k x_k \end{aligned} \right\} \quad (1-4-11)$$

以上, m_k 是分子中第 k 原子的质量, 而 x_k, y_k 和 z_k 依次表示 k 原子的 x, y, z 坐标。利用分子对称性, 总可选出一个合适的坐标系 $(x^\circ, y^\circ, z^\circ)$, 使式(4-4-10)右方所有非对角矩阵元皆等于零, 即

$$I_{xy}^\circ = I_{yz}^\circ = I_{zx}^\circ = 0$$

由此而有

$$I_x \cdot I_y \cdot I_z = I_{xx}^\circ \cdot I_{yy}^\circ \cdot I_{zz}^\circ \quad (4-4-12)$$

并进一步确认

$$\left. \begin{aligned} I_x &= I_{xx}^\circ \\ I_y &= I_{yy}^\circ \\ I_z &= I_{zz}^\circ \end{aligned} \right\} \quad (4-4-13)$$

例如, H_2O 分子有一根二重对称轴及两个相互垂直的镜面。已知 $O-H$ 键长 $r = 9.7 \times 10^{-2} nm$ 。今使分子通过 z° 轴(见图 4-4-2), 而 x° 和 y° 则分别垂直于两镜面。经确定, 各原子坐标如表 4-4-1 所给。自式(4-4-11)可算出

$$I_x = I_{xx} = 1.024 \times 10^{-47} Kg \cdot m^2$$

$$I_y = I_{yy} = 2.947 \times 10^{-47} Kg \cdot m^2$$

$$I_z = I_{zz} = 1.921 \times 10^{-47} Kg \cdot m^2$$

及

$$I_x I_y I_z = 5.85 \times 10^{-141} Kg \cdot m^2$$

表 4-4-1 H_2O 原子坐标值/ $10^{-10}m$

原 子	x°	y°	z°
O	0	0	-0.656
H(1)	7.695	0	5.211
H(2)	-7.695	0	5.211

有必要指出,直接利用式(1-4-9)来进行 q_r 的相空间积分存在许多麻烦。一种巧妙的办法是通过欧拉角坐标变换。

什么是欧拉角?图 1-4-3 示出以刚体质心为原点建立的坐标系。其中, (x, y, z) 系固定在空间不动的笛卡儿坐标系,而 (X, Y, Z) 则为固定在刚体中的主轴系,可随刚体旋转而改向。刚体的三个转动惯量组元 I_x, I_y, I_z 即由主轴系规定。

图 1-4-3 中, \overline{ON} 是 xy 平面与 XY 平面的交线,叫法线。各欧拉角定义如下: θ 是空间坐标 z 轴与主轴系 Z 轴之间的夹角; ϕ 是法线 \overline{ON} 与空间坐标系 x 轴之间的夹角; ψ 为法线 \overline{ON} 与主轴系 X 轴之间的夹角。 θ 角的变动范围是 $0 \rightarrow \pi$, 而 ϕ 及 ψ 的变动范围均为 $0 \rightarrow 2\pi$ 。在这样的坐标中,不论刚体怎样旋转,都

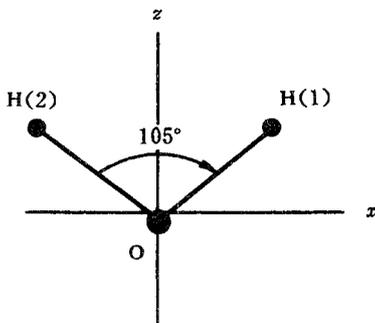


图 1-4-2 水分子的原子坐标

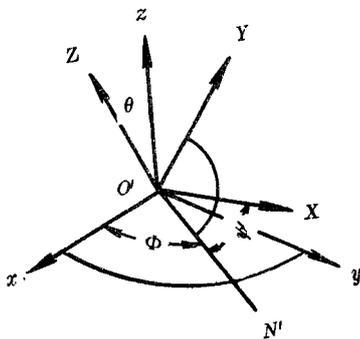


图 1-4-3 欧拉角坐标系

可通过 θ 、 ϕ 和 ψ 来确定它相对于空间坐标系 (x, y, z) 的取向。说明如下。

开始, 设空间坐标系 (x, y, z) 与刚体主轴系 (X, Y, Z) 重合, 则如图 1-4-4(a) 所示, 想像让主轴系 Z 轴顺时针旋转轴 ϕ 角, 旋转后主轴系的位置以 i', j', k' (对应于 X, Y, Z 轴) 表示。

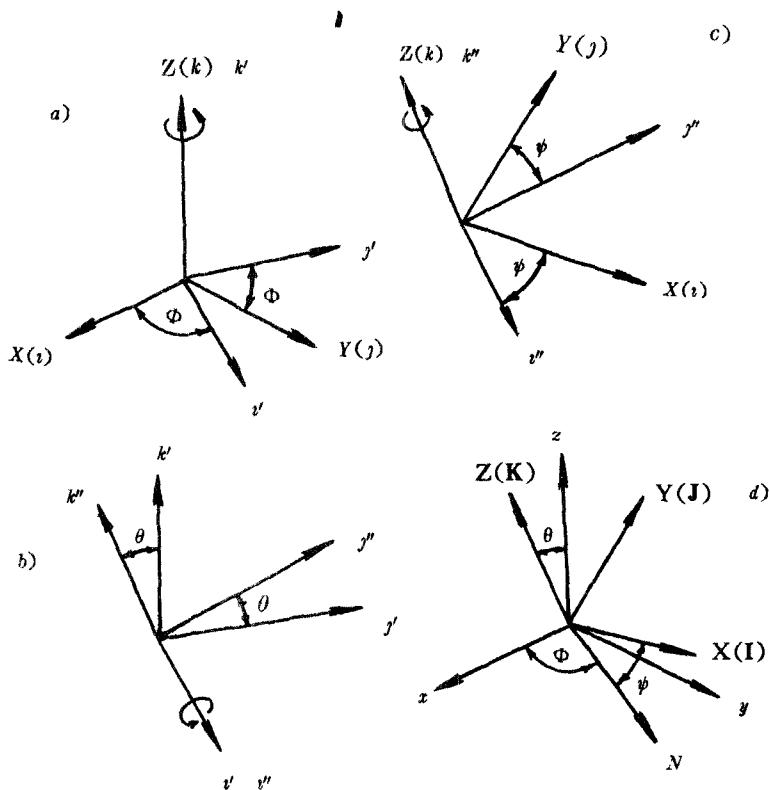


图 1-4-4 欧拉角旋转示意

再令 $X(i')$ 轴顺时针转动 θ 角(图 1-4-4(b)), 主轴系移至 i', j', k'

j', k' 。接着又使 $Z(k')$ 轴顺时针旋转 ψ 角(图 4-4-4(c)), 则主轴系最终位置落在 $X(I), Y(J), Z(K)$ 。经过了此般操作, 原先与空间坐标系取向一致的刚体主轴系便被旋转到以 θ, Φ, ψ 表示的状态。总而言之, 这个刚体的任意转动都可解析为按照上述三个步骤连续旋转, 其旋转角即由 θ, Φ, ψ 表征。不难证明, 当刚体循图 4-4-4 方式进行旋转时, 其坐标向量的换算确定如下:

$$\begin{bmatrix} i \\ j \\ k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\Phi & -\sin\Phi & 0 \\ \sin\Phi & \cos\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i' \\ j' \\ k' \end{bmatrix} \quad (4-4-14)$$

$$\begin{bmatrix} i' \\ j' \\ k' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i'' \\ j'' \\ k'' \end{bmatrix} \quad (4-4-15)$$

$$\begin{bmatrix} i'' \\ j'' \\ k'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I \\ J \\ K \end{bmatrix} \quad (4-4-16)$$

根据以上欧拉角坐标交换, 便可将刚体转动动能函数衍变成

$$\begin{aligned} \epsilon_r = & \frac{1}{2I_x} (\cos\psi \cdot p_\theta + \frac{\sin\psi}{\sin\theta} (p_\Phi - \cos\theta \cdot p_\Psi))^2 \\ & + \frac{1}{2I_y} (\sin\psi \cdot p_\theta - \frac{\cos\psi}{\sin\theta} (p_\Phi - \cos\theta \cdot p_\Psi))^2 + \frac{1}{2I_z} p_\theta^2 \end{aligned} \quad (4-4-17)$$

式中, p_θ, p_Φ, p_Ψ 是分别与欧拉角 θ, Φ, ψ 共轭的角动量, 定义为

$$\begin{aligned} p_\theta = & I_x(\dot{\Phi}\sin\theta \cdot \sin\psi + \dot{\theta}\cos\psi)\sin\theta \cdot \sin\psi \\ & + I_y(\dot{\Phi}\sin\theta \cdot \cos\psi - \dot{\theta}\sin\psi)\sin\theta \cdot \cos\psi \\ & + I_z(\dot{\Phi}\cos\theta + \dot{\psi})\cos\theta \end{aligned} \quad (4-4-18)$$

$$p_\theta = I_1(\phi \sin \theta \cdot \sin \psi + \theta \cos \psi) \cos \psi \\ - I_y(\phi \sin \theta \cdot \cos \psi - \theta \sin \psi) \sin \psi \quad (4-4-19)$$

$$p_\psi = I_1(\phi \cos \theta + \psi) \quad (4-4-20)$$

在以欧拉角坐标系表示的相空间中,上述刚体的相体积元是

$$d\tau' = d\theta d\phi d\psi dp_\theta dp_\psi dp_\psi \quad (4-4-21)$$

为简化积分,兹定义

$$\left. \begin{aligned} p_A &= \cos \psi \cdot p_\theta + \frac{\sin \psi}{\sin \theta} (p_\psi - \cos \theta \cdot p_\psi) \\ p_B &= \sin \psi \cdot p_\theta - \frac{\cos \psi}{\sin \theta} (p_\psi - \cos \theta \cdot p_\psi) \\ p_C &= p_\psi \end{aligned} \right\} \quad (4-4-22)$$

再以 I_A, I_B, I_C 依次替代 I_1, I_y, I_1 , 代入式(4-4-17), 则有

$$e_r = \frac{1}{2I_A} p_A^2 + \frac{1}{2I_B} p_B^2 + \frac{1}{2I_C} p_C^2 \quad (4-4-23)$$

而按照这个能量函数建立的相空间,其相体积元也相应地表示为

$$d\tau = d\theta d\phi d\psi dp_A dp_B dp_C \quad (4-4-24)$$

可证明,新定义的相体积元($d\tau$)动量空间($dp_A dp_B dp_C$)与原相体积元($d\tau'$)动量空间($dp_\theta dp_\psi dp_\psi$)存在如下关系:

$$dp_A dp_B dp_C = \frac{1}{\sin \theta} dp_\theta dp_\psi dp_\psi \quad (4-4-25)$$

此外,对实际多原子分子,同样会出现对称性问题,这在积分过程中仍以对称数 σ 关照之。于是,对具有三个转动自由度的刚体运动,其转动配分函数 q_r 积分式可归结如下:

$$\begin{aligned}
 q_r &= \frac{1}{\sigma h^3} \int \int \int \int \int e^{\beta \epsilon}, d\theta d\Phi d\psi d\rho_a d\rho_b d\rho_c \\
 &= \frac{1}{\sigma h^3} \int \int \int \int \int e^{-\epsilon_r/kT} \cdot \sin\theta d\theta d\Phi d\psi d\rho_a d\rho_b d\rho_c \\
 &= \frac{1}{\sigma h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_a^2/2I_A kT} \cdot d\rho_a \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_b^2/2I_B kT} d\rho_b \\
 &\quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_c^2/2I_C kT} d\rho_c \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\Phi d\psi \\
 &= \frac{1}{\sigma h^3} (2\pi I_A kT)^{1/2} (2\pi I_B kT)^{1/2} (2\pi I_C kT)^{1/2} (2 \cdot 2\pi \cdot 2\pi) \\
 &= \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3} \quad (4-4-26)
 \end{aligned}$$

此式适用于任何多原子分子的转动,式中 σ 决定于分子几何形状,表 4-4-2 列出某些分子的 σ 值。

三、分子内旋转的 q_r

内旋转是多原子分子内部的一种特殊运动形态,意即分子中两个基团作相对运动。例如,乙烷(CH_3-CH_3)分子的两个甲基会绕着它们共有的 C-C 键轴相对地旋转,就象栓在同一支架上的两台风扇。当然,要是分子中两个基团之间是以双键(如 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$)或叁键(如 $\text{CH}\equiv\text{CH}$)方式联结,那就不可能出现内旋转。也只有以单键方式联结的两个基团,才能相对地转动。

表 4-1-2 某些多原子分子对称数(σ)

分子	点群	σ	分子	点群	σ
H ₂ O	C _{2v}	2		D _{6h}	12
SO ₂	C _{2v}	2	BF ₃	D _{3h}	6
NH ₃	C _{3v}	3	CH ₂ D ₂	C _{2v}	2
CHCl ₃	C _{3v}	3		C _{2v}	2
C ₂ H ₄	D _{2h}	4	C ₆ H ₁₂	C _{6h}	6
	D _{2h}	4			
CH ₄	T _d	12			
CH ₃	T _d	12			

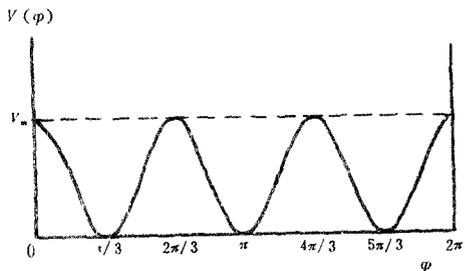
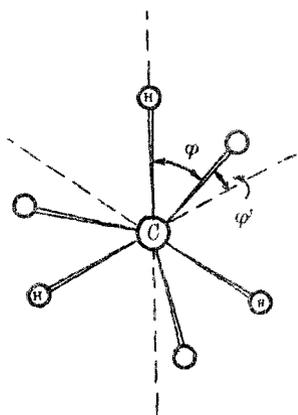
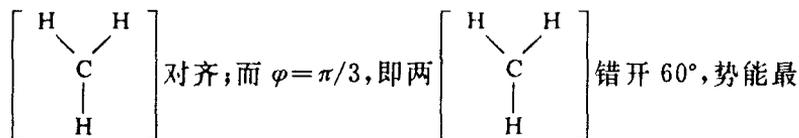


图 1-4-5 乙烷分子内旋转示意 图 1-4-6 乙烷分子内旋转势能曲线

内旋转即为分子的一种运动形态,一对基团的相对转动就要占用一个运动自由度。但由 n 个原子组成的分子,总共才有 $3n$ 个运动自由度。在气态分子场合下,3 个平动和 3(或 2)个转动自由度必不可少。因此,倘若分子中存在一个内旋转,其对应的运动自由度只能是从振动自由度蜕化而来。换句话说,分子的总自由度不变,但出现一个内旋转就少了一个振动自由度。好比乙烷分子有 3×8 个运动自由度,除去平动和转动外,尚有 18 个自由度,但在光谱实验中,仅发现 17 个简正振动频率。由于红外光谱不能产生内旋转谱线,预料那个“失踪”的运动自由度已变成分子中两个 CH_3 基团的相对旋转了。

务须指出,分子内旋转并非绝对自由。以乙烷为例,当图 4-4-5 中的 $\text{CH}_3-(1)$ 相对于 $-\text{CH}_3(2)$ 旋转时,必受到一个势垒阻碍。显然,此 CH_3- 的 C-H 键与彼 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 键总存在或强或弱的相互排斥,其排斥势能 \mathcal{V} 与两者的相对交错角 φ 有关。图 4-4-5 中,当 $\varphi = 0$ 时势能最大 (\mathcal{V}_m),这相当于前后两个



小。 φ 的变化范围是 $0 \rightarrow 2\pi$, \mathcal{V} 随 φ 的变化关系是

$$\mathcal{V}(\varphi) = \frac{\mathcal{V}_m}{2}(1 + \cos 3\varphi) \quad (4-4-27)$$

图 4-4-6 描绘了乙烷分子这一 $\mathcal{V}(\varphi)$ 函数的周期曲线。如定义 $\varphi' = \frac{\pi}{3} - \varphi$, 上式可改写成

$$\begin{aligned}\mathcal{V}^{\wedge}(\varphi') &= \frac{\mathcal{V}^{\wedge}_m}{2}(1 - \cos 3\varphi') \\ &= \mathcal{V}^{\wedge}_m \sin(3\varphi'/2)\end{aligned}\quad (4-4-28)$$

图 4-4-5 中示出了 φ 与 φ' 的直观表象。内旋转的能量函数亦应包括旋转动能及其相对的阻碍势能, 即

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2I_r} p_\varphi^2 + \mathcal{V}^{\wedge}(\varphi') \quad (4-4-29)$$

p_φ 和 I_r 各代表内旋转的角动量及其约化转动惯量。就同轴对称陀螺的旋转(如 CH_3-CH_3)而言, 有

$$I_r = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (4-4-30)$$

I_1, I_2 即分子中绕键轴作相对旋转的两个基团的转动惯量。

式(4-4-29)具有普遍意义, 作为一般性讨论, 大体可分为如下三种情形。

(1) 阻碍势垒 $\mathcal{V}^{\wedge}(\varphi)$ 接近于零, 或当体系处于较高温度状态, 满足 $\mathcal{V}^{\wedge}_m \ll kT$ 。此时, 分子的内旋转可近似视为完全自由的。例如, 二甲基镉($\text{CH}_3-\text{Cd}-\text{CH}_3$)就大致如此。

自由内旋转配分函数 q_r 很容易通过相空间积分得出。据式(4-4-29), 设势能项为零, 则

$$\begin{aligned}q_r &= \frac{1}{\sigma h} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\varphi^2/2I_r T} \cdot dp_\varphi d\varphi \\ &= \frac{2\pi}{\sigma_r} \left(\frac{2\pi I_r kT}{h^2} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (4-4-31)$$

此处, σ_r 即旋转基团对称数, 如系陀螺状 CH_3 基团, $\sigma_r = 3$ 。

(2) 阻碍势垒非常之大, 致使基团之间的相对旋转由于越不过森森势垒而“委屈”地游移于势能的最低点处。从而有 $\sin^2(3\varphi'/2) \cong (3\varphi'/2)^2$, 代入式(4-4-29), 得

$$\epsilon_r = \frac{1}{2I_r} P_\varphi^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{9}{2} \gamma^2 m \right) \varphi'^2 \quad (4-4-32)$$

看来, 这与简谐振子的能量函数(式(2-5-7))无甚根本性区别, 意味着分子的此一运动自由度实际上已衍变成扭摆式简正振动。扭摆振动的配分函数形式上与谐振子 q_ν 表达式相似, 其扭摆基频 $\nu_r = \frac{3}{2\pi} \sqrt{\gamma^2 m / 2I_r}$

(3) 势垒高度不大不小, 这正是最常遇见的情形, 乙烷分子便属典型一例。由于式(4-4-29)中的 $\gamma^2(\varphi')$ 项不好轻易简化, 而严格的数学处理又十分困难。所以, 有关这类阻碍内旋转的理论计算只能采用近似方法。前人曾在此方面做了许多工作。其中以皮策(Pelzer)的数值求解结果最佳。

习 题

(1) 一维平动子的经典能量函数是 $\nu = \frac{1}{2m}p_x^2$, 而根据量子论, 则 $\epsilon = \frac{h^2}{8ma}n^2, n=1, 2, \dots$ 。试在此平动子的 μ 空间中画出与 n 及 $(n+1)$ 对应的两个等能面 $\epsilon(x, p_x)$ 。并计算夹在此二等能面之间的相体积和此相体积包容的相胞数。

(2) 试从式(4-4-1)演证, 在球面极坐标中, 三维平动子体系的能量函数可衍变成

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta \cdot \dot{\varphi}^2) \\ &= \frac{1}{2m}(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\theta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}p_\varphi^2) \end{aligned}$$

p_r, p_θ, p_φ 定义见式(4-1-19)。

现设平动子被局限在半径为 a 的圆球容器中, 以 r, θ, φ 及 p_r, p_θ, p_φ 构成平动子 μ 空间, 求算配分函数 q_t 。

(3) 试由玻尔兹曼分布律导出麦克斯韦速度分布律, 并计算气体分子的 $\bar{v}, \sqrt{\bar{v}^2}$ 及最可几速度 v_p 。

(4) 试证: 对正则系综, 体系能量处于 E_j 和 \bar{E} 状态的几率比为

$$\frac{\mathcal{P}(E_j)}{\mathcal{P}(\bar{E})} = \left(\frac{E_j}{\bar{E}}\right)^{3N/2} \cdot e^{\beta(E_j - \bar{E})}$$

(5) 设水分子在二维相空间运动, H_2O 的平面与二维面平行, 求

- a) 二维运动的水分子之 q_t, q_r 和 q_i ;
- b) 绘图示意二维水分子各简正振动模式;
- c) 二维水分子的转动惯量 I 。

(6) 氨分子中, N—H 键键长为 $0.1014nm$, 键角 $\angle HNH$ 为 106°

47', 试验证: NH_3 三角锥体的高 $h = 0.0381\text{nm}$, 底面边长 $a = 0.1628\text{nm}$, 而垂线与三个棱的交角成 $67^\circ 56'$ 。计算氨分子的转动惯量组元 I_A 、 I_B 和 I_C 及其积 $I_A I_B I_C$ 。

(7) 乙烷分子中, $-\text{CH}_3$ 基团的 $\text{C}-\text{H}$ 键长 $r = 0.1095\text{nm}$, $\angle\text{HCC}$ 键角为 $109^\circ 28'$ 。计算

a) $-\text{CH}_3$ 基团旋转的转动惯量 I_1 及乙烷分子内旋转约化转动惯量。

b) 乙烷分子的内旋转能和熵。

第五章 简单体系

本章准备应用系综统计讨论一些具有普遍意义的简单体系。“简单”二字主要指暂不考虑体系中粒子间的相互作用,并包括研究对象的理论模型已作了尽量简化这层意思。此外,在方法上则视问题的性质、特点而决定采取正则系综或巨正则系综处理之。

§ 1 理想气体

一、化学位及其标准态

设有给定 T, V, N 条件下的理想气体,自式(3-2-32),其分子的化学位

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (5-1-1)$$

若以 q_0 表示指定分子基态能量为零的配分函数,则据式(2-2-7)

$$q = q_0 e^{\beta \epsilon_0}$$

又 $V = \frac{NkT}{p}$,故可得出

$$\begin{aligned}
 q_0 &= q_t \cdot q_{int,0} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,0} \\
 &= \frac{NkT}{p} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,0} \quad (5-1-2)
 \end{aligned}$$

式中 $q_{int,0}$ 乃分子的内配分函数,它是 q_0 中括出平动配分函数项(q_t)后的其余部分,即 $q_{int}=q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_s \cdots$ 。再定义分子的标准配分函数

$$q^{\circ}_0 = RT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,0} \quad (5-1-3)$$

这相当于标准状态下,一摩尔气体中一个分子的配分函数。式(5-1-1)可衍变成

$$\begin{aligned}
 \mu' &= -kT \ln \frac{q_0 e^{\beta \epsilon_0}}{N} \\
 &= -kT \ln \left(\frac{q^{\circ}_0 e^{\beta \epsilon_0}}{N_0} \right) + kT \ln p \quad (5-1-4)
 \end{aligned}$$

热力学中, μ 的单位是 $J \cdot mol^{-1}$,上式乘以 \tilde{N}_0 后即得

$$\begin{aligned}
 \mu &= \tilde{N}_0 \mu' = -RT \ln \left(\frac{q^{\circ}_0 e^{\beta \epsilon_0}}{N_0} \right) + RT \ln p \\
 &= \mu^{\circ} + RT \ln p \quad (5-1-5)
 \end{aligned}$$

$$\mu^{\circ} = -kT \ln \left(\frac{q^{\circ}_0 e^{\beta \epsilon_0}}{N_0} \right) \quad (5-1-6)$$

μ° 即化学位的标准态。

以上表明,只要给出分子的 $q_0 e^{\beta \epsilon_0}$,便不难确定该气体的 μ° 。然而,由于基态 ϵ_0 绝对值尚不得而知,故实际上 μ° 的绝对值还无法计算。

二、气体的热容

据热容定义,对理想气体,从式(2-1-12)出发即得 \bar{c}_v 的统计表达式如下:

$$\begin{aligned}\bar{c}_v &= \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\Lambda k T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \right] \\ &= 2\Lambda k T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v + \Lambda k T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2} \right)_v\end{aligned}\quad (5-1-7)$$

同理,可利用配分函数的析因子性质将体系的热容分解为各单一运动形态的贡献之和。由于分子中的电子实际上都处于基态,寻常的温度变化对它不起作用,上式 \bar{c}_v 可认为仅含平动、转动和振动等三种运动形式的热容,分别为

$$\left. \begin{aligned}\bar{c}_{v,t} &= \frac{3}{2} \Lambda k \\ \bar{c}_{v,r} &= \Lambda k \quad (\text{线型分子}) \\ &= \frac{3}{2} \Lambda k \quad (\text{非线性型分子}) \\ \bar{c}_{v,v} &= \Lambda k \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{双原子分子}) \\ &= \Lambda k \sum_{i=1}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{多原子分子})\end{aligned}\right\} \quad (5-1-8)$$

$$x_i = h\nu_i / kT,$$

就双原子分子而言,其摩尔热容即给出为

$$\begin{aligned}\bar{C}_v^0 &= \bar{C}_{v,t}^0 + \bar{C}_{v,r}^0 + \bar{C}_{v,v}^0 \\ &= \frac{3}{2} R + R + R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}\end{aligned}\quad (5-1-9)$$

$$\tilde{C}_p^0 = \tilde{C}_v^0 + R \quad (5-1-10)$$

对多原子分子气体,其 \tilde{C}_v^0 表达式亦不难如法确定。

式(5-1-9)右方第三项,即分子振动对体系热容贡献部分(振动热容),显与温度有关。图5-1-1示出 $\tilde{C}_{p,v}^0(T)$ 的变化曲线。高温时(满足 $x \ll 1$), $\tilde{C}_{p,v}^0$ 趋近经典极限值 R ;而在低温下($x \gg 1$), $\tilde{C}_{p,v}^0 \rightarrow 0$ 。一般双原子分子的振动特征温度 Θ_v 都很高,故在通常温度条件下,体系的振动热容项实际上可忽略不计。但在多原子分子气体场合下,因分子中含有 $(3n-5)$ 或 $(3n-6)$ 个简正振动,相应的振动热容即等于各简正振动的贡献之和,其 $\tilde{C}_{p,v}^0$ 给出值自然比双原子分子的大些。

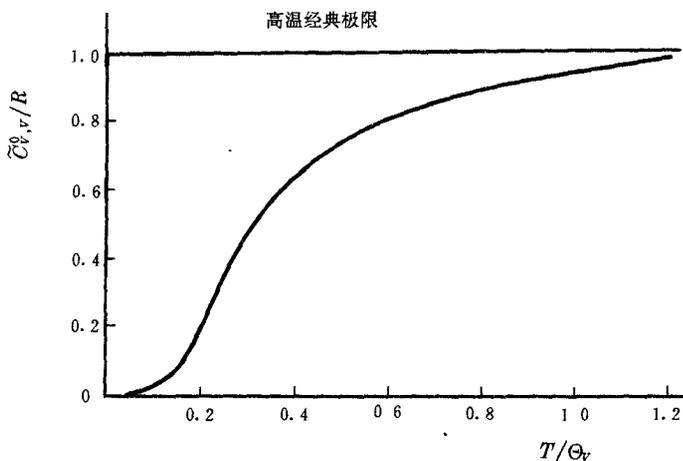


图5-1-1 双原子分子振动热容曲线

式(5-1-9)中,转动热容的贡献部分($\tilde{C}_{p,r}^0 = R$)乃参照 q_r 的高温近似式得出的,与经典统计的结果相一致,这仅在 $T \gg \Theta_r$ 情况下才成立。双原子分子的 Θ_r 多数仅约几度(K),上述 q_r 采用经典近似一般没有问题。但个别的,如氢(H_2)却是一个惹人注目的例

外。

前章已对氢的量热熵与统计熵之间存在明显偏差作出解释。表现在转动热容方面, 氢的 $\tilde{C}_{v,r}^0(T)$ 也与氢中存在的正、仲氢比息息相关。

已知普通氢中同时存在正、仲二氢, 其高温状态下的平衡比 $p\text{-H}_2/o\text{-H}_2 \cong 1/3$ 。由于正氢与仲氢的转动量子数取值方式不同, 对应的转动配分函数当分别表示为

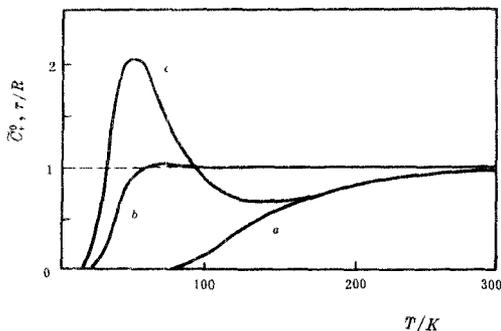


图 5-1-2 氢的 $\tilde{C}_{v,r}^0 \sim T$ 曲线

- (a) 实验的, 同时也是按式(5-1-13)计算的;
 (b) 由式(2-4-12)表示的 q_r 按逐项求和计算的;
 (c) 假定 $o\text{-H}_2$ 与 $p\text{-H}_2$ 在各温度达成平衡计算的。

$$q_r(o) = \sum_{j=1,3,5} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T} \quad (5-1-11)$$

$$q_r(p) = \sum_{j=0,2,4} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T} \quad (5-1-12)$$

此处, 转动特征温度 Θ_r 高达 $85.38K$, 以上两式当按逐项加和计算为宜。

既然, 在整个变温过程中, 氢的正(75%)、仲(25%)比一直维持不变, 把它作为“混合物”看, 则氢的转动热容当由下式所示:

$$\tilde{C}_{v,r}^0 = \frac{3}{4}\tilde{C}_{v,r}^0(o) + \frac{1}{4}\tilde{C}_{v,r}^0(p) \quad (5-1-13)$$

据式(5-1-11)及式(5-1-12),采用严格的逐项加和分别导出 $\tilde{C}_{p,r}^{\circ}(o)$ 和 $\tilde{C}_{p,r}^{\circ}(p)$, 然后, 计算不同温度下的 $\tilde{C}_{p,r}^{\circ}$ 值。其结果与图 5-1-2 中的实验曲线十分吻合。图中, 同时示

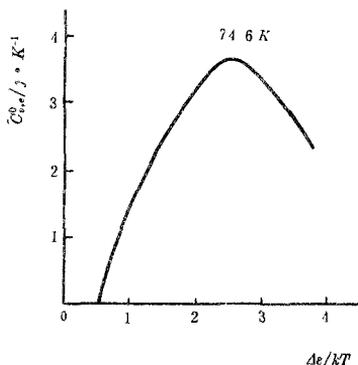


图 5-1-3 NO 的 $C_{p,r} \sim \frac{\Delta \epsilon}{kT}$ 曲线

出假定 $o\text{-H}_2$ 与 $p\text{-H}_2$ 可发生如式(2-5-10)那样的相互转化, 并按不同温度下达成的 $p\text{-H}_2/o\text{-H}_2$ 平衡比而计算的 $\tilde{C}_{p,r}^{\circ} \sim T$ 变化曲线。此结果与实验之不符早在意料之中。

现实中还有少数的分子, 其电子能级的基态与激发态之间相差很小, 容易跃迁。从此类分子中的电子运动对体系内能、熵以及热容等就可能产生一些影响, 以下, 即以 NO 分子为例说明之。

回顾第二章 § 4, NO 的电子配分函数 q_e 给出为

$$q_e = 2 + 2e^{\Delta \epsilon_1 / kT} \quad (5-1-14)$$

$$\Delta \epsilon_1 = 1147 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在通常的温度条件下, NO 分子的振动实际上不受激发 ($\Theta_v = 2690 \text{ K}$), $\tilde{C}_{p,r}^{\circ} \cong 0$ 。所以, 在计入分子中电子运动对体系热容的贡献一项后, 式(5-1-9)就变成

$$\tilde{C}_p^{\circ} = \tilde{C}_{p,i}^{\circ} + \tilde{C}_{p,r}^{\circ} + \tilde{C}_{p,e}^{\circ}$$

$$= \frac{5}{2}R + \frac{R\left(\frac{J\varepsilon_1}{kT}\right)^2}{(1+e^{-\beta\varepsilon_1})(1+e^{\beta\varepsilon_1})} \quad (5-1-15)$$

右方第二项即代表 NO 分子中电子运动对 $C_{V,e}^{\text{NO}}$ 的贡献部分(电子热容 $\tilde{C}_{V,e}$), 可由式(5-1-14)直接推出。图 5-1-3 描绘了此 $\tilde{C}_{V,e}^{\text{NO}} \sim \frac{J\varepsilon_1}{kT}$ 变化曲线, 在 74.6K 处出现一个极大。其左右两侧, $\tilde{C}_{V,e}^{\text{NO}}$ 皆随温度的升高式下降而减小, 直至最终趋近于零。

为进一步阐明这一变的原因, 假定 NO 的基态电子仅能跃迁到第一激发态。那么, 分子处在电子激发态上的几率当可确定为

$$\mathscr{P}_{(1)} = \frac{e^{\beta\varepsilon_1}}{1+e^{\beta\varepsilon_1}} \quad (5-1-16)$$

据此, 则 $T \rightarrow 0K$, $\mathscr{P}_{(1)} \rightarrow 0$, 表明全部分子的电子运动均落到基态。高温下, $\mathscr{P}_{(1)} \rightarrow \frac{1}{2}$, 这意味着无论温度怎样变化, 集居在电子激发态上的 NO 分子至多只能达到总数的一半。

进一步看, 式(5-1-15)中的 $\tilde{C}_{V,e}^{\text{NO}}$ 项可改写为

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{V,e}^{\text{NO}} &= \frac{R\left(\frac{J\varepsilon_1}{kT}\right)^2}{(1+e^{-\beta\varepsilon_1})(1+e^{\beta\varepsilon_1})} \\ &= \tilde{\Lambda}^0 J\varepsilon_1 \left(\frac{\partial \mathscr{P}_{(1)}}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (5-1-17)$$

换句话说, $\tilde{C}_{V,e}^{\text{NO}}$ 是 $\mathscr{P}_{(1)}$ 随温度变化率 $\left(\frac{\partial \mathscr{P}_{(1)}}{\partial T} \right)$ 的函数。因此, 只要考察 $\mathscr{P}_{(1)} \sim T$ 的变化趋势, 便可大体解释图 5-1-3 的曲线规律。

如图 5-1-4, 在极低温度下, 不仅几乎所有 NO 的电子都处于基态, 而且温度的微小变化也不足以引起有明显数量分子受激

发,从而 $\tilde{C}_{v,e} \rightarrow 0$ 。随着温度的逐渐升高,分子中电子受激的势头(曲线斜率)越来越大, $\tilde{C}_{v,e}$ 同步上增,并一直延续到 71.6K。此时已有相当部分的 NO 分子进入激发态。继续提高温度,跃迁势头转缓。于是 $\tilde{C}_{v,e}$ 反随温度增加而下降。至一定温度下,当激发态

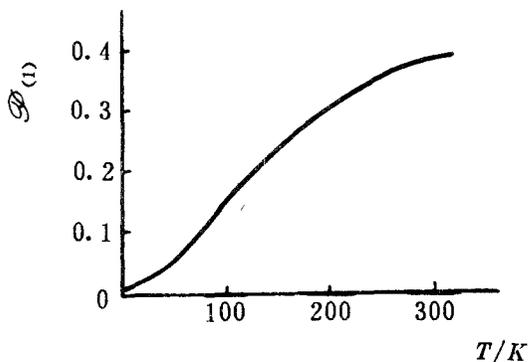


图 5-1-4 NO 的电子激发
几率 \mathcal{P}_e 变化曲线

的能级布居数已达分子总数的一半时,继续激发已不可能, $\left(\frac{\partial \mathcal{P}_e}{\partial T}\right)$ 也自然近于零。

最后指出,像 NO 这类的分子,其电子运动对体系的内能、热容虽均稍有影响,但这不是主要的,常温下 $\tilde{C}_{v,e}$ 值仅约零点几 $J \cdot K^{-1}$ 而已。

三、多组份气体的 φ 及 Ξ

(1) φ 假定气体中仅含 A、B 两种组份,并以 N_A, N_B 表示 A、B 组份的分子数。则此混合气体的正则配分函数可定义为:

$$\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \sum_{i(A, B)} e^{\beta E_i(A, B)} \quad (5-1-18)$$

式中 $E_i(A, B)$ 即体系处于量子态 i 时的能量,因系理想混合,故 E_i

(A, B)即等于全部的 A 分子和 B 分子各自单独存在时的能量之和。

$$\begin{aligned} E_i(A, B) &= \sum_{k=1}^{N_A} \epsilon_{k(A)}(A) + \sum_{k=1}^{N_B} \epsilon_{k(B)}(B) \\ &= E_i(A) + E_i(B) \end{aligned} \quad (5-1-19)$$

代入前式,经变换后有

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, V, N_A, N_B) &= \sum_{i(A)} e^{\beta E_i(A)} \cdot \sum_{i(B)} e^{\beta E_i(B)} \\ &= \varphi_A \varphi_B \end{aligned} \quad (5-1-20)$$

显然, φ_A 和 φ_B 当分别是在相同的 T, V 条件下, 纯 A 和纯 B 的正则配分函数。参照式(3-2-23), 立得

$$\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \frac{q_A^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} \quad (5-1-22)$$

推及多组份混合气体, 其正则配分函数通式为:

$$\varphi(\beta, V, N_1, N_2, \dots) = \prod_A \frac{q_A^{N_A}}{N_A!} \quad (5-1-22)$$

(2) Ξ 在巨正则系综中, 上述 A, B 二组份气体的固定参数当是 β, V, a_A, a_B , 从而

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, V, a_A, a_B) &= \sum_{N_A, N_B} \varphi_A e^{a_A N_A} \cdot e^{a_B N_B} \\ &= \sum_{N_A} \varphi_A e^{a_A N_A} \cdot \sum_{N_B} \varphi_B e^{a_B N_B} \\ &= \exp(q_A e^{a_A}) \cdot \exp(q_B e^{a_B}) \end{aligned} \quad (5-1-23)$$

同理,对多组份气体应可得出

$$\Xi(\beta, V, a_1, a_2, \dots) = \prod_K \exp(q_K e^{a_K}) \quad (5-1-24)$$

且有

$$a_K = \frac{\mu'_K}{kT} \quad (5-1-25)$$

四、混合熵

如所周知,不同的气体发生混合时,尽管体系的内能可以不发生变化,但即使是理想气体,混合后就必然伴随体系总熵的增加,其净增量即称过程混合熵 ΔS_{mix} ,定义如下:

$$\Delta S_{mix} = S_{mix} - \sum_K n_K \tilde{S}_K \quad (5-1-26)$$

式中, S_{mix} 、 \tilde{S}_K 、 n_K 依次表示混合气体的总熵、纯 K 组份的摩尔熵以及 K 组分的摩尔数。

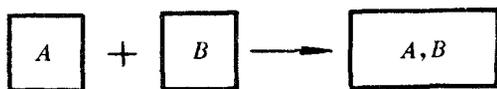


图 5-1-5 理想气体等温混合示意

混合熵的产生耐人寻味, 尽管 S 是个广延量, 体系的物质数量增多了, 其熵亦自然相应增加。但 ΔS_{mix} 却系混合物形成时的额外增值, 也只有将不同品种的物质进行混合, 才有混合熵效应, 其原因何在?

回顾玻尔兹曼熵公式, 体系熵的增加当归咎于其微观状态数 (Ω) 的增加。看来, ΔS_{mix} 的出现亦肯定与混合过程体系内部 Ω 的变化有关。但因离域子体系微观态的实现方式与定域子体系有所不同, 故导致 ΔS_{mix} 产生的微观图象也迥然有别。这里, 先考虑气体混合熵的来历。

图 5-1-5 示意 A 、 B 两种理想气体的等温混合。以 φ_A 、 φ_B 表示混合前纯 A 气和纯 B 气的正则配分函数则有

$$\varphi_A = \frac{q_A^{N_A}}{N_A!} = \frac{1}{N_A!} \left[V_A \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,A} \right]^{N_A}, \quad (5-1-27)$$

$$\varphi_B = \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} = \frac{1}{N_B!} \left[V_B \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,B} \right]^{N_B} \quad (5-1-28)$$

混合后则

$$\varphi_{AB} = \frac{1}{N_A!} \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,A} \right]^{N_A} \cdot \frac{1}{N_B!} \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,B} \right]^{N_B} \quad (5-1-29)$$

如图, V_A 和 V_B 乃纯 A 和纯 B 的体积, 而 $V = V_A + V_B$ 即混合气体总体积。据 $\bar{S} = -k\beta U + k \ln \varphi$ 及 $\bar{U}_{AB} = \bar{U}_A + \bar{U}_B$, 即可得出

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= (-k\beta \bar{U}_{AB} + k \ln \varphi_{AB}) \\ &\quad - (-k\beta(\bar{U}_A + \bar{U}_B) + k(\ln \varphi_A + \ln \varphi_B)) \\ &= k(\ln \varphi_{AB} - \ln \varphi_A - \ln \varphi_B) \end{aligned}$$

$$= -k \left[\ln \left(\frac{V_A}{V} \right)^{N_A} + \ln \left(\frac{V_B}{V} \right)^{N_B} \right] \quad (5-1-30)$$

由道尔顿分压定律, 当知

$$\frac{V_A}{V} = \frac{N_A}{N_A + N_B} = x_A \quad (5-1-31)$$

$$\frac{V_B}{V} = \frac{N_B}{N_A + N_B} = x_B \quad (5-1-32)$$

代入前式, 并令 $N = N_A + N_B$, 则有

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= -k(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \\ &= -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-1-33) \end{aligned}$$

这个混合熵计算式与热力学导出的结果完全一致。如为多种气体理想混合, 那么, ΔS_{mix} 的通式是

$$\Delta S_{mix} = -k \sum_K N_K \ln x_K \quad (5-1-34)$$

自推导中不难看出, 离域子体系混合熵产生的唯一根源是: 不同组份的气体混合后, 分子活动的空间范围都比原来纯态时扩大了。微观上, 体系空间的扩大将导致平动能 ϵ_i 的变小以及相邻两能级间的差距变窄(参见式(3-4-8)及式(3-4-9)), 而在等温混合过程中为了维持体系内能不变, 势将引起能级分布数的变迁, 其结果必然是体系的微观状态数增多, 从而总熵亦跟着相应增加。

五、吉布斯佯谬

设使图 5-1-5 中 A、B 为同类分子, 那么, 合二而一之后, 体系的总熵是否也同时增加了呢?

毫无疑问,此过程并不导致熵变。或者说,把几部分处在相同温度(T)和压力(P)下的同种气体加合到一块,且加合后维持 T 、 P 不变,其 ΔS 必等于零。有趣的是,历史上有关此类过程的思索却出现过吉布斯佯谬。

在早期的经典统计中,由于缺乏量子论概念,对离域子体系和定域子体系在微观态的实现方式上未能加以严格区别,以致在应用相空间求算体系配分函数的时候,就潜伏着很大缺陷。譬如单原子分子气体,其经典的微正则配分函数由式(4-2-37)给出,即

$$Z = [V(2\pi mkT)^{3/2}]^N$$

需论证的是,倘若直接采用这个式子来计算混合熵,后果怎样?

按经典统计,体系的熵

$$S = -k\beta\bar{U} + k\ln Z \quad (5-1-35)$$

故对图 5-1-5 中 A 和 B 的等温混合,应得

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= (-k\beta\bar{U}_{AB} + k\ln Z_{AB}) \\ &\quad - (-k\beta(U_A + U_B) + k(\ln Z_A + \ln Z_B)) \\ &= -k\left[\ln\left(\frac{V_A}{V}\right)^{N_A} + \ln\left(\frac{V_B}{V}\right)^{N_B}\right] \quad (5-1-36) \end{aligned}$$

此与式(5-1-30)似无矛盾。问题在于不论 A 、 B 是否同类分子,算出来的 ΔS_{mix} 一律都要大于零($\Delta S_{mix} > 0$), 显与熵的加和性大相抵触。然而,只要经典的 Z 真正能够成立(?),由式(5-1-36)导出的 ΔS_{mix} 便也无可挑剔。这似是而非的命题是吉布斯提出的,故称吉布斯佯谬。

毛病恰恰出在式(4-2-37)尚未体现对微观粒子不可分辨性的修正,一旦让该式补除一个 $N!$, 所谓的吉布斯佯谬也就烟消云

散了。请看, 如将 Z 改写为

$$Z = \frac{1}{N!} [V(2\pi mkT)^{3/2}]^N \quad (5-1-37)$$

则在图 5-1-5 中 A, B 为同类分子场合下, 必然

$$Z_1 = \frac{1}{N_1!} [V_1(2\pi mkT)^{3/2}]^{N_1} \quad (5-1-38)$$

$$Z_2 = \frac{1}{N_2!} [V_2(2\pi mkT)^{3/2}]^{N_2} \quad (5-1-39)$$

$$Z_{12} = \frac{1}{N!} [V(2\pi mkT)^{3/2}]^N \quad (5-1-40)$$

$N = N_1 + N_2, V = V_1 + V_2$, 故可导出

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} = & -k \left[\ln \left(\frac{V_1}{V} \right)^{N_1} + \ln \left(\frac{V_2}{V} \right)^{N_2} \right] \cdot \\ & -k [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!] \end{aligned} \quad (5-1-41)$$

借助斯特林公式将各对数项展开, 并注意到 $\frac{V_1}{V} = \frac{N_1}{N}, \frac{V_2}{V} = \frac{N_2}{N}$, 最终有

$$\Delta S_{mix} = 0$$

这就和实际的结论相符, 可见 $N!$ 因子的引入多么重要。

§ 2 金属晶体

晶体是由构成晶体的粒子按一定的几何规则堆砌而成的。晶体中所有的粒子都有其确定的点阵位置, 它们仅能围绕着自己的平衡位置来回振动不已。实际的晶体可能存在缺陷、位错乃至夹杂。严格地说, 理想晶体只不过是一种完美化的极限。

一、晶体的爱因斯坦模型

金属晶体可说是最简单的一类晶体。现设晶体中包含 N 个原子, 每个原子有三个振动自由度, 故含有 N 个原子的晶体总共有 $3N$ 个振动自由度。通过坐标变换, 就可将这 $3N$ 个振动自由度化解为 $3N$ 个简正振动方式。每一个简正振动方式代表了晶体中 N 个原子的一种振动式样, 而整块晶体的微观态也就是在这 $3N$ 个简正振动中变迁不已。又因为金属中只有原子的振动, 要确定晶体的正则(或巨正则)配分函数, 首先就要知道有关原子振动的频率分布, 迄今这仍然是一个相当复杂的问题。

自本世纪以来, 人们已就晶体中原子振动的频率分布提出各式各样的理论模型。而有关热容的理论计算则成为检验模型合理性的重要依据。1905年, 爱因斯坦(Einstein)提出: 可设想金属中 N 个原子的振动都是各自独立的, 不仅原子的每一振动自由度都服从虎克定律, 而且所有的振动自由度都具有相同的特征频率。如用简正振动的概念来理解爱因斯坦模型, 那不外是将晶体的 $3N$ 个简正振动模拟为 $3N$ 个各自独立的且具有一样特征频率的谐振子振动。据此, 则金属的正则配分函数可确定为

$$\begin{aligned} \varphi &= \sum_i e^{\beta E_i} = \prod_{k=1}^{3N} q_{i,k} \\ &= q_v^{3N} \quad (5-2-1) \\ q_v &= \frac{e^{\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \end{aligned}$$

或

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

对多数金属, $\nu \cong 10^{13} \text{sec}^{-1}$ 。有时, 亦以 $q(M) (= q_v^3)$ 代表金属中

一个原子的振动配分函数,由此即

$$q = q(M)^N \quad (5-2-2)$$

下面给出爱因斯坦晶体的主要热力学性质。

(1) \bar{U} 由式(3-2-25)及式(5-2-1),得

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_{r, v} = \bar{U}_0 + \frac{3N h \nu e^{\beta h \nu}}{1 - e^{\beta h \nu}} \quad (5-2-3)$$

式中, $\bar{U}_0 = \frac{3}{2} N h \nu$ 即晶体的零点振动能,如指定 $\bar{U}_0 = 0$, 则

$$\bar{U} = \frac{3N h \nu e^{\beta h \nu}}{1 - e^{\beta h \nu}} \quad (5-2-4)$$

一般定义 $\frac{h\nu}{k} = \Theta_E$, 并称之为振动的爱因斯坦特征温度。据此, 式(5-2-3)及式(5-2-4)将分别被改写为

$$\bar{U} = \bar{U}_0 + 3Nk\Theta_E \frac{e^{-\Theta_E/T}}{1 - e^{-\Theta_E/T}} \quad (5-2-5)$$

及
$$\bar{U} = 3Nk\Theta_E \frac{e^{-\Theta_E/T}}{1 - e^{-\Theta_E/T}} \quad (5-2-6)$$

在足够的高温下, 因 $e^{-\Theta_E/T} \cong 1 - \frac{\Theta_E}{T}$, 从而

$$\bar{U} \cong 3NT \text{ (或 } \bar{U} = \bar{U}_0 + 3NkT) \quad (5-2-7)$$

表明金属原子的振动能总和甚接近于 $3NkT$ (或 $\bar{U}_0 + 3NkT$)。而当体系的温度趋近 $0K$ 时, 因 $e^{-\Theta_E/T} \rightarrow 0$, 故有

$$\bar{U} \rightarrow 0 \text{ (或 } \bar{U} \rightarrow \bar{U}_0) \quad (5-2-8)$$

可见,在绝对零度下,所有原子的振动都将落到能量最低的基态。此处,还可以从比较 Θ_E 的大小来毛估 \bar{U} 随 T 的变化趋势,即 Θ_E 愈大,(实际上是振动的 ν 越高),低温下 \bar{U} 逼近基态 \bar{U}_0 越快。

(2) \bar{S} 自式(3-2-28)及式(5-2-1),有

$$\begin{aligned}\bar{S} &= -k\beta\bar{U} + k\ln\varphi \\ &= -3Nk\beta h\nu\left(\frac{1}{2} + \frac{e^{\beta h\nu}}{1 - e^{\beta h\nu}}\right) + 3Nk\ln q_0\end{aligned}\quad (5-2-9)$$

或整理成

$$\bar{S} = 3Nk\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta h\nu} - 1}\right) + 3Nk\ln q_0\quad (5-2-10)$$

当 $T \rightarrow 0K$, 则 $\bar{S} \rightarrow 0$ 。这是因为在绝对零度下,所有的原子都处于振动基态,与其对应的微观态亦唯一个,即 $\Omega = 1$ 。温度升高,随着振动量子态的跃迁,体系微观态的花样增多, \bar{S} 也不为零了。

如从巨正则系综出发,则据式(3-3-23),得金属的 Ξ 为

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_N \varphi e^{\alpha N} = \frac{1}{1 - q^3 e^\alpha} \\ &= \frac{1}{1 - q(M) e^\alpha}\end{aligned}\quad (5-2-11)$$

而

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{\nu, \alpha} = \frac{e^\alpha}{1 - q(M) e^\alpha} \left(\frac{\partial q(M)}{\partial \beta}\right)_\nu \\ &= \frac{q(M) e^\alpha}{1 - q(M) e^\alpha} \left(\frac{\partial \ln q(M)}{\partial \beta}\right)_\nu\end{aligned}\quad (5-2-12)$$

显然

$$\frac{q(M) e^\alpha}{1 - q(M) e^\alpha} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right)_{\beta, \nu} = \bar{N}\quad (5-2-13)$$

代入前式,即成

$$\bar{U} = \bar{N} \left(\frac{\partial \ln q(M)}{\partial \beta} \right) = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{r, \nu} \quad (5-2-14)$$

与式(5-2-3)比较,差别仅在以 \bar{N} 代替 N ,这是理所当然的。此外,由 Ξ 出发的 \bar{s} 以及其他状态函数,实质上无不与正则系综殊途同归,在此就不一一例举了。

二、金属的热容

热容是金属的一项重要性质。早在上一世纪,杜朗-柏蒂(Dulong-petit)就从经验得出金属的摩尔热容近似为

$$\bar{C}_v \cong 3R \quad (5-2-15)$$

这个经验规则仅在室温以上才近似成立。低温下, \bar{C}_v 因温度下降而明显减小,且随 $T \rightarrow 0K$ 而迅速趋近于零。依据爱因斯坦模型,可约略说明金属的 $\bar{C}_v \sim T$ 变化规律。

按式(5-2-3),体系的热容平均当给出为

$$\begin{aligned} \bar{C}_v &= \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right) \\ &= 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta h\nu}}{(e^{-\beta h\nu} - 1)^2} \end{aligned} \quad (5-2-16)$$

利用

$$\begin{aligned} \text{Sinh} \left(-\frac{\beta h\nu}{2} \right) &= \frac{1}{2} (e^{-\beta h\nu/2} - e^{\beta h\nu/2}) \\ &= \frac{1}{2} (e^{\theta_E/2T} - e^{-\theta_E/2T}) \end{aligned} \quad (5-2-17)$$

便可将上式 \bar{C}_v 写成更简练的形式

$$\tilde{C}_v = 3R \left[\frac{\left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)}{\text{sinh} \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)} \right]^2 \quad (5-2-18)$$

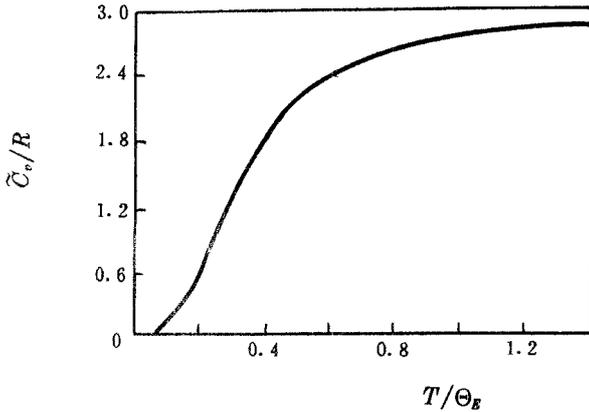


图 5-2-1 爱因斯坦晶体热容曲线

图 5-2-1 示出按这个式子绘出的热容曲线,在足够高温下, $\tilde{C}_v \rightarrow 3R$,这符合杜朗-柏蒂定律,也与直接从式(5-2-7)以 \bar{U} 对 T 求导的结果一致。图上表明, \tilde{C}_v 随 $T \rightarrow 0K$ 而趋于零,大体能反映金属热容的实验事实。但严格而论,在较低的温度范围内,由式(5-2-18)给出的 \tilde{C}_v 计算值仍与实际情形存在一定偏差。特别是极低温下偏差更为显著。原因即在爱因斯坦模型本身的粗糙。主要是将晶体中 N 个原子的振动看作是完全独立的,并且一概具有相同的特征频率。进一步的修正有德拜(Debye)的连续介质模型或

波恩—蒙卡门(Born—Von Karman)的点阵结构模型等。两者都慎重地考虑了晶体中原子振动的频率分布,其结果当然比爱因斯坦模型好些。

三、晶体与其蒸汽的平衡

设晶体 $A(s)$ 与其蒸汽 $A(g)$ 达成平衡



自热力学原理,平衡的条件是

$$\mu'(s) = \mu'(g) \quad (5-2-20)$$

如 $A(g)$ 为理想气体,则据式(5-1-4),

$$\mu'(g) = -kT \ln \left(\frac{q_{0(g)}^\circ e^{\beta \epsilon_0(g)}}{\tilde{N}_0} \right) + kT \ln p_A \quad (5-2-21)$$

又若 $A(s)$ 为爱因斯坦晶体,则据 $\bar{F} = -kT \ln q$ 及式(3-2-4),即有

$$\begin{aligned} \mu'(s) &= \left(\frac{\partial F}{\partial \tilde{N}} \right)_{\beta, v} = -kT \ln q(M) \\ &= -kT \ln (q_0(M) e^{\beta \epsilon_0(s)}) \end{aligned} \quad (5-2-22)$$

以上代入式(5-2-20),经移项整理后可得固体蒸汽压估算公式

$$\ln p_A = \ln \left(\frac{q_{0(g)}^\circ / \tilde{N}_0}{q_0(M)} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \right) \quad (5-2-25)$$

式中, $\Delta \epsilon_0 = \epsilon_0(g) - \epsilon_0(s)$, 即气态 A 与固态 A 的基态能量之差。如以摩尔数计量,则成

$$\tilde{\mathcal{L}}_{s,0} = \tilde{N}_{0,1} \epsilon_0 \quad (5-2-24)$$

此 $\tilde{\mathcal{L}}_{s,0}$ 相当于该晶体在 $0K$ 下的升华能 ($\tilde{\Delta U}$ 升华), 若考虑上述两相平衡实际上处于高温状态, 则近似有

$$q_0(M) = \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu}} \right)^3 \cong \left(\frac{kT}{h\nu} \right)^3 \quad (5-2-25)$$

这样, 式(5-2-25)就可进一步衍变成

$$\ln p_A = - \frac{\tilde{\mathcal{L}}_{s,0}}{RT} - \frac{1}{2} \ln T + B' \quad (5-2-26)$$

$$B' = \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} \cdot v^3}{\sqrt{k}} \right] \quad (5-2-27)$$

形式上, 此 $\ln p_A$ 式与克拉贝龙公式, 即 $\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + B$ 十分相像, 且有

$$\frac{\tilde{\mathcal{L}}_{s,0}}{RT} + \frac{1}{2} \ln T \cong \frac{\Delta \tilde{H}}{RT} \quad (5-2-28)$$

诚然, 克拉贝龙公式主要用在测定液体蒸汽压及其汽化热。如能精确地建立液体的正则配分函数, 那么, 利用分子的结构数据来毛估液体的 $p \sim T$ 变化关系也就不甚其难了。

§ 3 理想固溶体

固溶体(或称固体溶液)是一类多组份混合物。其主要特征是不同组份的粒子共同构成一个晶格, 例如 $\text{Cu}-\text{Ag}$, $\text{Zn}-\text{Cu}$ 等合金以及 $\text{AgCl} \sim \text{AgBr}$ 等混合盐皆能形成固溶体。图 5-3-1 示意绘出

理想固溶体的点阵结构。在晶格的点阵点上,任一组份粒子的排布都是随机的。一般而言,形成理想固溶体的基本条件(以二元体系为例)是:(1)相互混合的两种组份的晶格同型,且粒子的大小尺寸相近;(2)任意交换不同点阵位置的两个粒子,体系的能量不变(或几乎不变)。也只有这样,才能满足粒子在晶格点阵的随机排布。

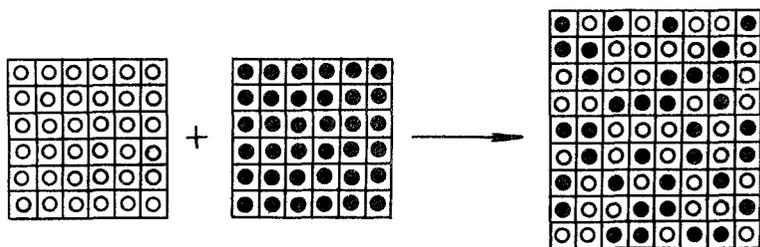


图 5-3-1 二元固溶体点阵模型

一、二元固溶体的正则配分函数

当 A 、 B 两种组份形成固溶体时,其微观态的实现方式除了粒子的能级(或量子态)分布外,还包括异类粒子在同一晶格点阵上的空间构型分布。设以 N_A 和 N_B 分别表示固溶体中组份 A 和 B 的粒子数, $E_i(A, B)$ 表示该固溶体处于量子态 i 时的能量,而 $E_i(A)$ 和 $E_i(B)$ 则分别代表与量子态 i 相对应的纯 A 和纯 B 的粒子能量之

和。倘如形成的体系是理想混合物,则有

$$E_i(A, B) = E_i(A) + E_i(B) \quad (5-3-1)$$

于是

$$\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \sum_i \Omega_i(N_A, N_B) e^{\beta E_i(N_A, N_B)} \quad (5-3-2)$$

值得注意,这里的 $\Omega_i(N_A, N_B)$ 当然是 A, B 两类粒子在固溶体晶格点阵产生的构型方式数。换句话说,在该量子态下 N_A 个 A 粒子和 N_B 个 B 粒子随机散落在 $(N_A + N_B)$ 个点阵位置上的排列方式数。这实际上也是固溶体形成时额外增生的微观状态数。

据排列组合公式,当可给出

$$\Omega(N_A, N_B) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (5-3-3)$$

因此式对理想二元固溶体的任何量子态均可成立,故可略去下标 i 并代入前式,推出

$$\begin{aligned} \varphi_{AB} &= \sum_i \Omega_i(N_A, N_B) e^{\beta E_i(A, B)} \\ &= \Omega(N_A, N_B) \sum_i e^{\beta E_i(A)} \cdot e^{\beta E_i(B)} \\ &= \Omega(N_A, N_B) \sum_{i(A)} e^{\beta E_i(A)} \cdot \sum_{i(B)} e^{\beta E_i(B)} \\ &= \left(\frac{N_A + N_B!}{N_A! N_B!} \varphi_A \varphi_B \right) \quad (5-3-4) \end{aligned}$$

不言而喻, φ_A, φ_B 分别为纯 A 和纯 B 的正则配分函数,即 $\varphi_A = q_A^N, \varphi_B = q_B^N$ 。如定义

$$\varphi_M = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (5-3-5)$$

并称之构型配分函数,则式(5-3-1)便被简写为

$$\varphi_{AB} = \varphi_A \varphi_B \varphi_M \quad (5-3-6)$$

以下列举二元固溶体的某些状态性质平均。

(1) \bar{U} 自式(5-3-6),得

$$\begin{aligned} \bar{U}_{AB} &= \left(\frac{\partial \ln \varphi_{AB}}{\partial \beta} \right)_{V, N_A, N_B} \\ &= \left(\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial \beta} \right)_{V, N_A} + \left(\frac{\partial \ln \varphi_B}{\partial \beta} \right)_{V, N_B} \\ &= \bar{U}_A + \bar{U}_B \quad (5-3-7) \end{aligned}$$

此式表明,对理想固溶体,其混合能(即混合过程内能变化)必为零,即

$$\Delta \bar{U}_{mix} = \bar{U}_{AB} - (\bar{U}_A + \bar{U}_B) = 0$$

(2) \bar{S} 二元固溶体熵的正则平均是

$$\begin{aligned} \bar{S}_{AB} &= -k\beta \bar{U}_{AB} + k \ln \varphi_{AB} \\ &= (-k\beta U_A + \ln \varphi_A) \\ &\quad + (-k\beta \bar{U}_B + k \ln \varphi_B) + k \ln \varphi_M \\ &= \bar{S}_A + \bar{S}_B + k \ln \varphi_M \quad (5-3-8) \end{aligned}$$

此处, \bar{S}_A 和 \bar{S}_B 当为混合前纯 A 和纯 B 的熵平均,所以

$$\Delta S_{mix} = \bar{S}_{AB} - (\bar{S}_A + \bar{S}_B) = k \ln \varphi_M > 0 \quad (5-3-9)$$

由此可见,即使形成理想固溶体,体系的熵亦同时要增加。况且,其混合熵的起因完全来自不同组份粒子在同一晶格点阵上的随机分布。

(3) \bar{F} 按自由能统计表达式,可得

$$\begin{aligned}\bar{F}_{AB} &= -kT \ln \varphi_{AB} \\ &= -kT \ln \varphi_A - kT \ln \varphi_B - kT \ln \varphi_M \\ &= \bar{F}_A + \bar{F}_B - kT \ln \varphi_M\end{aligned}\quad (5-3-10)$$

\bar{F}_A 及 \bar{F}_B 意义自明,而 $-kT \ln \varphi_M$ 即体系混合自由能,可表示为

$$\Delta \bar{F}_{mix} = -kT \ln \varphi_{M_A} \quad (5-3-11)$$

(4) μ' 利用式(5-3-10),可分别得

$$\begin{aligned}\mu'_{A} &= \left(\frac{\partial \bar{F}_{AB}}{\partial N_A} \right)_{\beta, \nu, N_B} = \left(\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial N_A} \right)_{\beta, \nu} - kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial N_A} \right)_{N_B} \\ &= -kT \ln q_A + kT \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) \\ &= \mu_A^* + kT \ln x_A\end{aligned}\quad (5-3-12)$$

$$\begin{aligned}\mu'_{B} &= \left(\frac{\partial \bar{F}_{AB}}{\partial N_B} \right)_{\beta, \nu, N_A} = \left(\frac{\partial \bar{F}_B}{\partial N_B} \right)_{\beta, \nu} - kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial N_B} \right)_{N_B} \\ &= -kT \ln q_B + kT \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \\ &= \mu_B^* + kT \ln x_B\end{aligned}\quad (5-3-13)$$

以上, $\mu^* = -kT \ln q$ 即固溶体中组份粒子的标准化学位,而 x_A 和 x_B 即组份 A、B 的百分含量。

二、固溶体混合熵

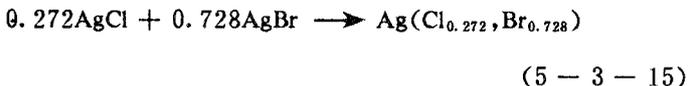
将式(3-3-9)展开,得

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{mix}} &= k \ln \varphi_M = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \\ &= -k \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right] \\ &= kN(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-3-14)\end{aligned}$$

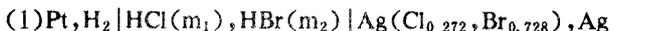
虽然,看不出这个式子与离子体系的式(5-1-33)有何差别,况且两者混合熵的起因都是由于不同组份混合后体系微观状态数的增加所致。但应注意,式(5-3-14)所依据的微观态变化图象确与式(5-1-33)所依据的存在很大差别,这就是统计力学略胜一筹之所在。因为,纯从热力学原理考虑,根本不可能分辨混合气体和固溶体的混合熵出处到底有什么不同。

附带指出,混合熵不可能通过量热法直接测定,但可借助电化学原理求解 ΔS_{mix} 。例如,Eastman 和 mulner (*J. chem. phys.*, 1 (1933) 444)就曾采用电动势法测出了 $\text{AgCl} \sim \text{AgBr}$ 固溶体的混合熵,该法构思工巧,从中可得到一些启发。

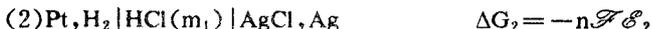
设 AgCl 和 AgBr 按 0.272 : 0.728 比例混合并形成固溶体,即

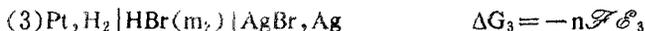


设计下列电池并分别测定其电动势

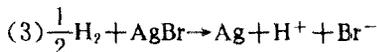
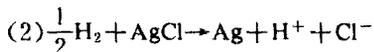
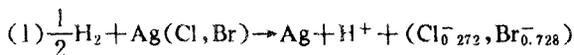


$$\Delta G_1 = -n\mathcal{F}\mathcal{E}_1$$





上列电池的总反应式依次为：



如使 $0.272 \times \text{式}(2) + 0.728 \times \text{式}(3) - \text{式}(1)$ ，即得原混合过程的式(5-3-15)，在标准状态($P=P^\ominus, T=298.2\text{K}$)下，实验测得此混合过程的自由能变化是

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus_{298} &= 0.272\Delta G_2 + 0.728\Delta G_3 - \Delta G_1 \\ &= -1063\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

又测得该过程焓变(混合热)

$$\Delta H^\ominus_{298} = 339\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这是因为， $\text{AgCl} \sim \text{AgBr}$ 并非绝对理想固溶体，故仍表现微弱热效应。自 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$ ，即得

$$\Delta S_{\text{mix}} = \frac{\Delta H^\ominus_{298} - \Delta G^\ominus_{298}}{T} = 4.70\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

与按式(5-3-14)计算值比较，即

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\tilde{N}_0 k (0.272 \ln 0.272 + 0.728 \ln 0.278) = 4.85\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

两者相当接近。

三、固溶体的巨正则配分函数

对二元固溶体,其巨正则配分函数可导出如下:

$$\begin{aligned}\Xi(\beta, V, \alpha_A, \alpha_B) &= \sum_{N_A, N_B} \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} \cdot e^{\alpha_B N_B} \\ &= \sum_{N_A} \sum_{N_B} \varphi_A e^{\alpha_A N_A} \cdot \varphi_B e^{\alpha_B N_B} \cdot \varphi_M\end{aligned}\quad (5-3-16)$$

按一般处理, N_A 或 N_B 的变化允许从 $0 \rightarrow \infty$, 故应给出

$$\Xi_{AB} = \sum_{N_B=0}^{\infty} \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} q_A^{N_A} e^{\alpha_A N_A} \right) q_B^{N_B} e^{\alpha_B N_B}\quad (5-3-17)$$

借助下列二项式展开

$$\sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!} x^{n_1} = (1-x)^{-(n_2+1)}\quad (5-3-18)$$

并指认 $n_1 = N_A, n_2 = N_B, x = q_A e^{\alpha_A}$, 则式(5-3-17)便可化解为

$$\begin{aligned}\Xi_{AB} &= \sum_{N_B=0}^{\infty} (1 - q_A e^{\alpha_A})^{-(N_B+1)} (q_B e^{\alpha_B})^{N_B} \\ &= \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \sum_{N_B=0}^{\infty} \left(\frac{q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \right)^{N_B} \\ &= \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \left[1 - \frac{q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \right]^{-1} \\ &= \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}}\end{aligned}\quad (5-3-19)$$

上列求和步骤均已假定了 $q_1 e^{\alpha_A}$ 、 $q_B e^{\alpha_B}$ 及 $\frac{q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_1 e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}}$ 皆必满足 < 1 和 > 0 的条件。否则,式(5-3-19)便不成立。

有了 Ξ_{AB} ,就可进一步确定二元固溶体状态性质的巨正则平均。

(1) \bar{N}_A 及 \bar{N}_B 参照式(2-3-27)分别有

$$\bar{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, \alpha_B} = \frac{q_1 e^{\alpha_A}}{1 - q_1 e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \quad (5-3-20)$$

$$\bar{N}_B = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \frac{q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_1 e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \quad (5-3-21)$$

(2) \bar{U}_{AB} 由式(3-3-26),则

$$\begin{aligned} \bar{U}_{AB} &= \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha_A, \alpha_B} \\ &= \frac{(\partial q_A / \partial \beta)_{V, \alpha_A, \alpha_B} + (\partial q_B / \partial \beta)_{V, \alpha_A, \alpha_B}}{1 - q_1 e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \\ &= \frac{q_1 e^{\alpha_A} (\partial \ln q_A / \partial \beta)_V + q_B e^{\alpha_B} (\partial \ln q_B / \partial \beta)_V}{1 - q_1 e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \\ &= \bar{N}_A \left(\frac{\partial \ln q_A}{\partial \beta} \right)_V + \bar{N}_B \left(\frac{\partial \ln q_B}{\partial \beta} \right)_V \\ &= \bar{U}_A + \bar{U}_B \end{aligned} \quad (5-3-22)$$

(3) \bar{S}_{AB} 依式(3-3-33),当得

$$\bar{S}_{AB} = -k\beta \bar{U}_{AB} + k \ln \Xi_{AB} - k \bar{N}_A \alpha_A - k \bar{N}_B \alpha_B \quad (5-3-23)$$

这里甚难直接采用式(5-3-19)以化解 $\ln \Xi_{AB}$,一个巧妙的办法是:仿效撷取最大项原理,即回顾

$$\Xi_{AB} = \sum_{N_A, N_B} \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} \cdot e^{\alpha_B N_B}$$

显然,与最可几分布相对应的项—— $\varphi_{AB} e^{\alpha_A \bar{N}_A} \cdot e^{\alpha_B \bar{N}_B}$ 无疑是加和中最大的项。况且,一经取对数之后,以下手段将能成立

$$\ln \Xi_{AB} \rightarrow \ln[\varphi_{AB}(\beta, V, \bar{N}_A, \bar{N}_B) e^{\alpha_A \bar{N}_A} \cdot e^{\alpha_B \bar{N}_B}] \quad (5-3-24)$$

在最可几分布下,当然是 $N_A = \bar{N}_A, N_B = \bar{N}_B$ 。

再代入式(5-3-23),一举而成

$$\bar{S}_{AB} = -k\beta \bar{U}_{AB} + k \ln \varphi_{AB} = \bar{S}_A + \bar{S}_B + k \ln \varphi_M \quad (5-3-25)$$

其他状态函数的推导大同小异,兹不赘。

§ 4 气固吸附

气体在固体表面的吸附可说是气态分子被定域在固体表面的吸附位。倘发生的吸附是单分子层的,则过程可表示如下



A 即吸附分子, $\begin{array}{c} | \\ \text{---S---} \end{array}$ 指吸附剂表面吸附位。假定固体吸附剂具备理想晶面,则吸附位当呈规整二维点阵结构。通常,一个吸附位(*Site*)对应于晶面的一个点阵点,但也可能包括两个或更多的点阵点,后者有时称作吸附座(*Seat*)。

虽然,吸附分子对固体表面存在一定吸附力,这吸附力可能是

化学的或物理的亲合力,但作为固体本身,其体相原子间的结合力总比吸附力强得多,因此不妨假定,固体表面只不过为吸附分子提供一个居留场所,其体相乃至表面原子的能级状态均不受吸附分子的去留所影响。

一、朗格谬尔吸附方程

讨论表面吸附,总要提到朗格谬尔(Langmuir)模型。因为,根据这个模型导出的吸附方程迄今仍具重要理论及实践意义。朗格谬尔模型的基本假设是:固体表面上吸附分子的铺展是单分子层的,吸附分子间不存在任何相互作用力,这样,分子的吸附或脱附就完全是随机的,半点不受周围环境的影响。采用系综统计来求导朗格谬尔方程,当可加深对吸附表面微观图象的认识。

依照式(5-4-10)所示过程,设固体表面有 N_s 个全同吸附位,当气固两相达到吸附平衡时,有 N_A 个吸附分子被吸附在固体表面,每一吸附分子占据一个吸附位。若确认空白吸附位的能级状态不因吸附的发生而起变化,则吸附相的正则配分函数当可导出为

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, N_s, N_A) &= \sum_i \Omega e^{\beta E_i} \\ &= \frac{N_s!}{N_A! (N_s - N_A)!} q_{A(s)}^{N_A} \end{aligned} \quad (5-4-2)$$

显然, $\frac{N_s!}{N_A! (N_s - N_A)!}$ 当指吸附相中 N_A 个吸附分子随机散落在 N_s 个吸附位上的排列方式数(构型分布),而 $q_{A(s)}$ 则为吸附分子 A 的配分函数。上式之中,已暗含指定固体(吸附剂)表面原子的配分函数 $q_s = 1$ 。

据上式,吸附相的自由能是

$$\bar{F}_{A(s)} = -kT \ln q_{A(s)} \quad (5-4-3)$$

于是, 吸附分子的化学位

$$\begin{aligned} \mu'_{A(s)} &= -kT \left(\frac{\partial \ln q_{A(s)}}{\partial N_A} \right)_{\beta, V} \\ &= -kT \ln q_{A(s)} - kT \ln \left(\frac{N_s - N_A}{N_A} \right) \\ &= -kT \ln (q_{0, A(s)} e^{\beta \epsilon_0(s)}) + kT \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \end{aligned} \quad (5-4-4)$$

$\epsilon_0(s)$ 即吸附分子基态能量, 而 $\theta = \frac{N_A}{N_s}$ 乃 A 在固体表面复盖度。

与吸附相平衡的另一相是气相 A , 假定系理想气体, 则其化学位当由式(5-1-4)给出, 即

$$\mu'_{A(g)} = -kT \ln \left[\frac{q_{0, A(g)}^\circ}{N_0} e^{\beta \epsilon_0(g)} \right] + kT \ln p_A \quad (5-4-5)$$

吸附达平衡时, 两相化学位必相等

$$\mu'_{A(s)} = \mu'_{A(g)}$$

故可得出:

$$\ln p_A = \ln \left[\frac{q_{0, A(g)}^\circ / \tilde{N}_0 e^{\beta \epsilon_0(g)}}{q_{0, A(s)}} \right] + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (5-4-6)$$

$\Delta \epsilon_0 = \epsilon_0(g) - \epsilon_0(s)$ 即气态 A 与吸附态 A 的基态能量之差。按摩尔量计, 则 $\tilde{N}_0 \Delta \epsilon_0 = \Delta \tilde{U}_0$ 便相当于 A 在 $0K$ 下的(摩尔)吸附能。

式(5-4-6)实际上是朗格谬尔方程的变体, 如令

$$\frac{1}{b} = \frac{q_{0, A(g)}^\circ / \tilde{N}_0 e^{\beta \epsilon_0(g)}}{q_{0, A(s)}} \quad (5-4-7)$$

立可还原

$$p_A = \frac{1}{b} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (5-1-8)$$

或

$$\theta = \frac{bp_A}{1 + bp_A} \quad (5-1-9)$$

以上结论亦可采用巨正则系综导出之。对吸附相，其巨正则配分函数当可确定为

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, N_s, a_{A(s)}) &= \sum_{N_A=0}^{N_s} \varphi_{A(s)} e^{a_{A(s)} N_A} \\ &= \sum_{N_A=0}^{N_s} \frac{N_s!}{N_A! (N_s - N_A)!} q_{A(s)}^{N_A} e^{a_{A(s)} N_A} \\ &= (1 + q_{A(s)} e^{a_{A(s)}})^{N_s} \end{aligned} \quad (5-4-10)$$

应指出，以上求和限定 N_A 的变化范围是 $0 \rightarrow N_s$ ，否则就违背了单层吸附本意。

如式，则吸附分子的巨正则平均是

$$\bar{N}_A = \frac{\partial \ln \Xi_{A(s)}}{\partial a_{A(s)}} = N_s \frac{q_{A(s)} e^{a_{A(s)}}}{1 + q_{A(s)} e^{a_{A(s)}}} \quad (5-4-11)$$

因 $\frac{\bar{N}_A}{N_s} = \theta$ ，故可得出

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = q_{A(s)} e^{a_{A(s)}} \quad (5-4-12)$$

对气相

$$\Xi_{A(g)} = \exp(q_{A(g)} e^{a_{A(g)}}) \quad (5-4-13)$$

且

$$\bar{N}_g = q_{A(g)} e^{a_{A(g)}} \quad (5-4-14)$$

已知 $a_A(s) = \frac{\mu'_{A(s)}}{kT}$, $\alpha_{A(g)} = \frac{\mu'_{A(g)}}{kT}$, 故两相平衡时自必

$$a_{A(s)} = \alpha_{A(g)} \quad (5-4-15)$$

又参照式(5-1-4), 当有

$$e^{a_{A(s)}} = e^{\alpha_{A(g)}} = \frac{p_A}{q_{0,1(g)} e^{\mu'_{0(g)}/kT} / \bar{N}_0} \quad (5-4-16)$$

代入式(5-4-12), 即得与式(5-4-8)完全一样的表达式。

二、吸附熵

吸附质从气态分子变成吸附分子, 其间必伴随体系熵的变化。吸附过程的熵变即称吸附熵, 为便于推导, 且将有关的吸(脱)附过程改写成如下形式:



另据熵的统计表达式, 则对吸附相

$$\begin{aligned} \bar{S}_{A(s)} &= -k\beta\bar{U}_{A(s)} + k\ln\varphi_{A(s)} \\ &= -k\beta\bar{U}_{A(s)} + k\ln q_{A(s)}^{N_A} + k\ln \frac{N_s!}{N_A! (N_s - N_A)!} \\ &= \bar{S}_{vib} + \bar{S}_{conf} \end{aligned} \quad (5-4-18)$$

式中, $\bar{S}_{vib} = -k\beta\bar{U}_{A(s)} + k\ln q_{A(s)}^{N_A}$, 暂确认固体表面的吸附分子只有振动运动, 故 \bar{S}_{vib} 即对应于吸附分子的振动熵。而 $\bar{S}_{conf} = k\ln \frac{N_s!}{N_A! (N_s - N_A)!}$ 显为吸附相因吸附分子空间分布而产生的构型

熵。 \bar{S}_{conf} 的展开项是：

$$\begin{aligned}\bar{S}_{conf} &= k \left[N_s \ln \left(\frac{1}{1-\theta} \right) - N_A \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] \\ &= -k [(N_s - N_A) \ln(1-\theta) + N_A \ln \theta]\end{aligned}\quad (5-4-19)$$

此处 $(N_s - N_A)$ 可代表固体表面的空白吸附位数，而 $(1-\theta)$ 则为空白吸附位所占百分数。

类似地，气相的熵

$$\bar{S}_{A(g)} = -k \beta \bar{U}_{A(g)} + k \ln \varphi_{A(g)} \quad (5-4-20)$$

于是，与式(5-4-17)所示过程相对应的熵变(按摩尔计量)乃为

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{S} &= \tilde{S}_{A(g)} - \tilde{S}_{A(s)} = \tilde{S}_{A(g)} - \tilde{S}_{vb} - \tilde{S}_{conf} \\ &= \Delta \tilde{S}_{adv} + \Delta \tilde{S}_{conf}\end{aligned}\quad (5-4-21)$$

这里， $\Delta \tilde{S}_{conf} = -\tilde{S}_{conf}$ 。而

$$\Delta \tilde{S}_{adv} = \tilde{S}_{A(g)} - \tilde{S}_{vb} \quad (5-4-22)$$

就是通常定义的吸附熵。实际上它仅是吸附过程的热熵。尽管整个吸(脱)附过程的熵变还应包括吸附相产生的构型熵，但构型熵不能直接通过量热法测定。即如式(5-4-19)所见，在朗格缪尔模型假定下， $\Delta \tilde{S}_{conf}$ 与体系的热平衡温度无关，故当吸附体系的 $T \rightarrow 0K$ 时，这部分构型熵仍将以残余熵的形式被冻结在平衡体系内部。

可利用热力学的平衡关系式来求解过程的吸附熵($\Delta \tilde{S}_{adv}$)。步骤如下，

依式(5-4-17)，则吸附的平衡常数

$$K_p = \frac{(1-\theta)p_A}{\theta} = e^{-\Delta S^*/RT} \\ = e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (5-4-23)$$

式中, $\Delta H = H_{A(g)} - H_{A(s)}$ 乃给定温度下的脱附焓变, 也就是一般定义的吸附热, 即 $Q_{ads} = \Delta H$, 而 ΔS 当为吸附熵。倘将上述吸(脱)附过程模拟为准化学反应, 则因 $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$, 且 $\Delta n = 1$, 故有

$$Q_{ads} = \Delta H = \Delta U_{ads} + RT \quad (5-4-24)$$

勿庸赘述, ΔU_{ads} 即该吸附质在 TK 下的吸附(实为脱附)能, 可由下面积分给出:

$$\Delta U_{ads} = \Delta U_0 + \int_0^T \Delta C_V dT \quad (5-4-25)$$

式中, ΔU_0 当然是 $0K$ 下的吸附能, 有 $\Delta \tilde{U}_0 = \tilde{N}_0 \Delta \epsilon_0$ 。而 $\Delta C_V = C_{V,A(g)} - C_{V,A(s)}$ 即气相 A 与吸附相 A 的热容之差。如设 A 为单原子分子, 且在吸附的温度下, $A_{(s)}$ 在固体表面的振动全处于基态, 对热容毫无贡献, $C_{V,A(s)} \rightarrow 0$, 而气态 $A_{(g)}$ 的热容则取 $\tilde{C}_{V,A(g)} = \frac{3}{2}R$ 。于是

$$\Delta \tilde{U}_{ads} = \Delta \tilde{U}_0 + \int_0^T \Delta \tilde{C}_V dT \\ = \Delta \tilde{U}_0 + \frac{3}{2}RT \quad (5-4-26)$$

代入式(5-4-24), 得

$$\tilde{Q}_{ads} = \Delta \tilde{U}_0 + \frac{5}{2}RT \quad (5-4-27)$$

又对照式(5-4-23)和式(5-4-8), 显然, $\frac{1}{b} = \frac{p_A(1-\theta)}{\theta} = K_p$, 故不难确定

$$\begin{aligned}
 K_p &= \frac{q_{0,A(g)}^\circ / \tilde{N}_0}{q_{0,A(s)}} e^{\mu_{A_0}} \\
 &= \frac{q_{0,A(g)}^\circ / \tilde{N}_0}{q_{0,A(s)}} e^{5/2} \cdot e^{-(\Delta F_0 + \frac{5}{2}RT)/RT} \\
 &= e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (5-4-28)
 \end{aligned}$$

由此可见

$$\frac{q_{0,A(g)}^\circ / \tilde{N}_0}{q_{0,A(s)}} e^{5/2} = e^{\Delta S/R} \quad (5-4-29)$$

亦即

$$\Delta S = R \ln \left[\frac{q_{0,A(g)}^\circ / \tilde{N}_0}{q_{0,A(s)}} e^{5/2} \right] \quad (5-4-30)$$

读者可以自证,此结果和式(5-4-22)给出值完全一致,正好说明由热力学平衡关系式给出的 ΔS 确实不包括吸附相产生的构型熵。

三、多层吸附的 $B. E. T$ 公式

在吸附剂表面上,吸附质亦可以发生多分子层吸附。多吸附与单层吸附同等重要。图 5-4-1 示意绘出多层吸附的构造形态。任何一个吸附位都可有限制或无限制地沿着垂直于表面的方向叠加吸附分子。或者说,每个吸附分子本身也构成一个吸附位。但从第二吸附层起,吸附力的性质已转属物理吸附,故多吸附层的叠加很像是气态分

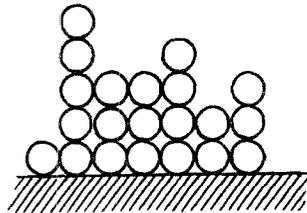
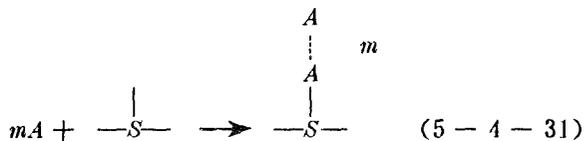


图 5-4-1 多层吸附形态示意

子的凝聚液化那样。

对多层吸附体系,其统计力学处理要比单层吸附复杂的多。1960年,希尔(Hill)提出独立吸附位模型并应用巨正则系综导出多层吸附方程。该法具有普遍性,可推广到处理各种不同类型的吸附体系,介绍如下。

设气体在固体表面发生多层吸附,



仍以 N_s 和 N_a 表示固体表面吸附位数和吸附分子总数。 a_m 表示吸附相中已形成 m 个吸附分子层的吸附位数。

如将任一吸附位连同叠加在它上面的 m 个分子看作是构成固体表面的一个独立单元。并以 $q(m)$ 表示这个独立吸附位的配分函数。再利用配分函数的析因子性质,便不难确立 $q(m) = \sum_i e^{\beta \epsilon_i(m)}$ 的实用表达式,有

$$\left. \begin{array}{l} q(0) = 1 \\ q(1) = q_1 \\ q(2) = q_1 \cdot q_2 \\ q(3) = q_1 \cdot q_2^2 \\ \vdots \\ q(m) = q_1 \cdot q_2^{m-1} \end{array} \right\} \quad (5-4-32)$$

上列 $q(0)$ 即空白吸附位配分函数。这里,同样假定固体的表面状态跟吸附分子之存在与否无关,故不妨令 $q(0)=1$ 。 q_1 代表第一层吸附分子的配分函数,并设想除第一层外所有高层吸附分子

的配分函数都是相同的,故以 q_2 统一表示之。这符合前面指出的从第二吸附层起分子在固体表面的吸附类似于凝聚液化。而在基底第一层,吸附分子与固体表面的原子可能以化学力的作用发生键合,其状态和——配分函数 q_1 自当和物理吸附的 q_2 不同。

在理想情况下,各独立吸附位互不干扰,任何吸附位究竟叠加了多少层吸附分子完全是随机的。预想得到,在一个包含 N_s 个吸附位同时又积聚了 N_A 个吸附分子的固体表面上,其 a_1, a_2, \dots, a_m 的分布也可能出现许许多多的不同组合式样。现设吸附相中各独立吸附位分布的一套组合式样 $\{a_m\}$ 是

吸附层数 $m, 0, 1, 2, \dots, l$

形成 m 层的
 的吸附位 } $a, a_0, a_1, a_2, \dots, a_l$
 分布数 }

以上, l 指吸附分子可能达到的最高层次。不言而喻,任何这样的一套分布 $\{a_m\}$, 其必须满足的限制条件是

$$\sum_{m=0}^l a_m = N_s \text{ (吸附位总数不变)} \quad (5-4-33)$$

$$\sum_{m=0}^l m a_m = N_A \text{ (给定的吸附分子数不变)} \quad (3-4-34)$$

当 N_A 给定不变时,此多层吸附相的正则配分函数即为

$$\varphi(\beta, N_s, N_A) = \sum_{\mathbf{x}} \sum_i \Omega_{\mathbf{x}} e^{\beta E_i} \quad (5-4-35)$$

以上求和, $\sum_{\mathbf{x}}$ 囊括了 $\{a_m\}$ 之一切可能组合式样,而 $\Omega_{\mathbf{x}}$ 则代

表在 N_s 个吸附位上, 分布 $\{a_m\}$ 可能实现的构型方式数, 即

$$\Omega_X = \frac{N_s!}{a_1! a_2! \cdots a_l!} = \frac{N_s!}{\prod a_m!} \quad (5-4-36)$$

既然, 已假定各独立吸附位均彼此无干, 如令 $E(m)_K$ 表示在指定的量子态 i 下, 第 K 个独立吸附位上 m 个吸附分子的能量和, 那么

$$E_i = \sum_{K=1}^{N_s} E(m)_K \quad (5-4-37)$$

从而,

$$\begin{aligned} \sum_i e^{\beta E_i} &= \sum_i \prod_K e^{\beta E(m)_K(i)} \\ &= \prod_K \sum_{(i)} e^{\beta E(m)_K(i)} \\ &= \prod_{m=0}^l q(m)^{a_m} \end{aligned} \quad (5-4-38)$$

由此即得

$$\varphi_{A(i)} = \sum_X N_s! \prod_{m=0}^l \frac{q(m)^{a_m}}{a_m!} \quad (5-4-39)$$

进一步给出上述吸附相的巨正则配分函数如下:

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, N_s, a_{A(i)}) &= \sum_{N_A=0}^{iN_s} \varphi_{A(i)} e^{\alpha_{A(i)} N_A} \\ &= \sum_{N_A=0}^{iN_s} \sum_X N_s! \prod_m \frac{q(m)^{a_m}}{a_m!} e^{\alpha_{A(i)} N_A} \\ &= \sum_X N_s! \prod_m \frac{(q(m) e^{\alpha_{A(i)}})^{a_m}}{a_m!} \end{aligned} \quad (5-4-40)$$

以上最后一步的 \sum_N 已包含 N_s 之一切可能变化。借助多项式展开, 不难解出

$$\Xi_{s(e)} \xi(\beta, \alpha_s)^{N_s} \quad (5-1-41)$$

$$\begin{aligned} \xi(\beta, \alpha_s) &= q(0) + q(1)e^{\alpha_s} + q(2)e^{2\alpha_s} + q(3)e^{3\alpha_s} \cdots + q(m)e^{m\alpha_s} \\ &= \sum_{m=0}^l q(m)e^{m\alpha_s} \end{aligned} \quad (5-1-42)$$

此处, 权以 α_s 代替 $\alpha_{s(e)}$ 。如式, $\xi(\beta, \alpha_s)$ 代表了单个独立吸附位巨正则配分函数。

给出了多层吸附的 $\Xi_{s(e)}$ 后, 便可继续求解固相表面吸附分子数的巨正则平均 \bar{N}_s 以及各独立吸附位的平均吸附层数 (\bar{m})。

自式(5-1-41)及式(5-1-42), 有

$$\ln \Xi_{s(e)} = N_s \ln \xi = N_s \ln \left(\sum_{m=0}^l q(m)e^{m\alpha_s} \right) \quad (5-1-43)$$

故

$$\begin{aligned} \bar{N}_s &= \left(\frac{\partial \ln \Xi_{s(e)}}{\partial \alpha_s} \right)_{\beta, \nu_s} = N_s \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \alpha_s} \right)_{\beta} \\ &= N_s \frac{\sum_{m=0}^l m q(m) e^{m\alpha_s}}{\xi} \end{aligned} \quad (5-1-44)$$

而

$$\bar{m} = \frac{\bar{N}_s}{N_s} = \frac{\sum_{m=0}^l m q(m) e^{m\alpha_s}}{\xi} \quad (5-1-45)$$

在单层吸附情况下, m 的最大值为 1, 且因

$$\left. \begin{aligned} m=0, & \quad q(0) = 1 \\ m=1, & \quad q(1) = q_1 \end{aligned} \right\} \quad (5-1-46)$$

所以

$$\xi = 1 + q(1)e^{\alpha_A} = 1 + q_1 e^{\alpha_A} \quad (5-4-47)$$

又

$$\begin{aligned} \frac{\bar{N}_A}{N_s} = \theta &= \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \alpha} \right)_\beta \\ &= \frac{q_1 e^{\alpha_A}}{1 + q_1 e^{\alpha_A}} \end{aligned} \quad (5-4-48)$$

或写成

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = q_1 e^{\alpha_A} \quad (5-4-49)$$

这无疑回到了前头给的式(5-4-12),两者之间 $q_1 = q_{A(\theta)}$, $\alpha_1 = \alpha_{A(\theta)}$ 。

对多层吸附,若各吸附位叠加的吸附分子层数不受限制,则有

$$\xi = 1 + q_1 e^{\alpha_A} + q_1 q_2 e^{2\alpha_A} + q_1 q_2^2 e^{3\alpha_A} + \dots \quad (5-4-50)$$

而

$$\bar{m} = \frac{\bar{N}_A}{N_s} = \frac{q_1 e^{\alpha_A} + 2q_1 q_2 e^{2\alpha_A} + 3q_1 q_2^2 e^{3\alpha_A} + \dots}{\xi} \quad (5-4-51)$$

令 $c = q_1/q_2$, $x = q_2 e^{\alpha_A}$, 则

$$cx = q_1 e^{\alpha_A} \quad (5-4-52)$$

代入前式,得

$$\begin{aligned} \bar{m} &= \frac{q_1 e^{\alpha_A} (1 + 2q_2 e^{\alpha_A} + 3q_2^2 e^{2\alpha_A} + \dots)}{1 + q_1 e^{\alpha_A} (1 + q_2 e^{\alpha_A} + q_2^2 e^{2\alpha_A} + \dots)} \\ &= \frac{cx(1 + 2x + 3x^2 + \dots)}{1 + cx(1 + x + x^2 + \dots)} \end{aligned} \quad (5-4-53)$$

确知 $x < 1$, 所以

$$1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} \quad (5-4-54)$$

又

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{1}{(1-x)^2} \quad (5-4-55)$$

立可导出

$$\bar{m} = \frac{cx/(1-x)^2}{1 + cx/(1-x)} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (5-4-56)$$

此即多层吸附 $B. E. T$ 公式, 与通常的表达式比较, 即

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c(p/p_0)}{(1-p/p_0)(1-p/p_0 + cp/p_0)} \quad (5-4-57)$$

当可看出, $\frac{V}{V_m} = \bar{m} = \frac{\bar{N}_A}{N_s}$,
 $p/p_0 = x = q_2 e^{aA}$, 且常数 $c = q_1/q_2$. 这些都是合理的。
 图 5-4-2 绘出 $c = 157$ 的 $B. E. T$ 等温吸附线。大体说来, 若 $c \gg 1$, 则吸附发生优先铺满单层, 故相关的吸附曲线在接近 $\bar{m} = 1$ (单层盖满) 处出现一个“弯曲”, 然后再急剧上升, 暗示高层吸附的凝聚作用
 从这里开始并随蒸汽压的

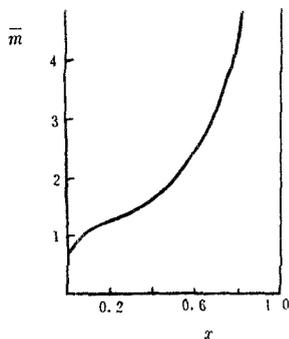


图 5-4-2 $B. E. T$ 等温吸附线 ($C = 157$)

上升而迅速增长。此现象不难从 c 的给值得到启发,因

$$c = \frac{q_1}{q_2} = \frac{q_{01}}{q_{02}} e^{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (5-4-58)$$

式中, ϵ_1 、 ϵ_2 分别表示第一层和其他高层吸附分子的基态能量。若再以 ϵ_g 代表气相分子的基态能量,则可写出

$$\begin{aligned} \epsilon_1 - \epsilon_2 &= - [(\epsilon_g - \epsilon_1) - (\epsilon_g - \epsilon_2)] \\ &= - (\Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2) \end{aligned} \quad (5-4-59)$$

显然, $\Delta\epsilon_1$ 和 $\Delta\epsilon_2$ 当分别等于 $0K$ 时第一层和其他高层的吸附能,或近似视为该吸附过程的吸附热 $Q_{0,ads}$, 将式(5-4-58)代入式(5-4-57),并假定 $q_{0,1} \cong q_{0,2}$, 于是得到

$$c = \frac{q_{0,1}}{q_{0,2}} e^{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \cong e^{(\Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2)/RT} \quad (5-4-60)$$

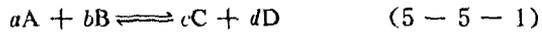
一眼看出, $c \gg 1$ 的条件是 $\Delta\epsilon_1 \gg \Delta\epsilon_2$, 即第一层吸附热大大于其他高层吸附热,这就解释了为什么当 $c \gg 1$ 时,第一层吸附会比其他高层优先得多。

§ 5 化学平衡常数

按道理说,可以根据分子的配分函数来计算各类化学反应的平衡常数 K_p 。但迄今 K_p 的统计力学计算也仅限于为数不多的双原子分子以及某些同位素交换反应。关键在于精确的光谱数据不容易获得。但无论如何,应用统计力学方法来研究化学反应平衡体系自有其深刻的理论意义。

一、 K 的统计表达式

设有气相反应



据热力学原理, 反应达平衡时,

$$\sum_{(R)} \nu_K \mu_K = \sum_{(P)} \nu_K \mu_K \quad (5-5-2)$$

且

$$\Delta G^\circ = \sum_{(P)} \nu_K \mu_K^\circ - \sum_{(R)} \nu_K \mu_K^\circ = -RT \ln K_P \quad (5-5-3)$$

下标 (R) 和 (P) 泛指参与反应的各反应物及各产物。又按式(5-1-6)

$$\mu^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_{0,0}^{\text{tr}} e^{\beta \epsilon_0}}{N_0} \right)$$

可得

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \sum_{(P)} \nu_K \mu_K^\circ - \sum_{(R)} \nu_K \mu_K^\circ \\ &= -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{q_{0,0,C}^\circ}{N_0} \right)^c \left(\frac{q_{0,0,D}^\circ}{N_0} \right)^d}{\left(\frac{q_{0,0,A}^\circ}{N_0} \right)^a \left(\frac{q_{0,0,B}^\circ}{N_0} \right)^b} e^{\beta \epsilon_0} \right] = -RT \ln K, \end{aligned} \quad (5-5-4)$$

或以通式表示之:

$$K = \frac{\prod_{(P)} \left(\frac{q_{0,0,K}^\circ}{N_0} \right)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} \left(\frac{q_{0,0,K}^\circ}{N_0} \right)^{\nu_K}} e^{\beta \epsilon_0} \quad (5-5-5)$$

此处

$$\Delta \epsilon_0 = \sum_{(P)} \nu_K \epsilon_{0,K} - \sum_{(R)} \nu_K \epsilon_{0,K} \quad (5-5-6)$$

即单元反应产物分子的基态能量与反应物分子的基态能量之差。

任何化学反应都可看成是反应物分子的重新组合。因而，这样的过程很容易想像为：反应开始，所有的反应物分子统统被折散成单个的气态原子，之后再由这一堆游离的气态原子按照一定的几何规则组合出新的产物分子。如此说来，式(5-5-6)

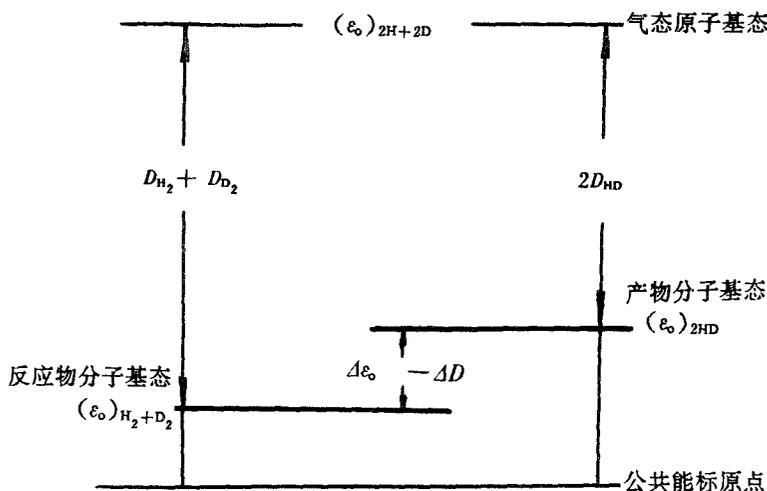


图 5-5-1 反应 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 基态能量相关图

中的 $\Delta \epsilon_0$ 就相当于反应物分子与产物分子的离解能(D)之差了，即 $\Delta \epsilon_0 = -\Delta D = \left(\sum_{(R)} \nu_K \mu_K - \sum_{(P)} \nu_K \mu_K \right)$ 。所谓的离解能 $D(K)$ ，其值即等于破坏一个分子(K)，且离解后产生的气态原子均处于基态时必须

须消耗的能量。图 5-5-1 表示同位素交换反应 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 的 $\Delta \epsilon_0$ 与 ΔD 之间的关联。

有时候,亦采用浓度或粒子数来表示平衡关系式,其平衡常数 K_p 或 K_c 可导出如下。据式(5-1-3),有

$$\frac{q_0^0}{N_0} = \frac{RT}{N_0} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,0} = kT q_0^* \quad (5-5-7)$$

q_0^* 称单位体积配分函数,定义为

$$q_0^* = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,0} \quad (5-5-8)$$

进一步利用式(5-5-5),即得

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{\prod_{(P)} p_K^{v_K}}{\prod_{(R)} p_K^{v_K}} = \frac{\prod_{(P)} \left(\frac{N_K kT}{V} \right)^{v_K}}{\prod_{(R)} \left(\frac{N_K kT}{V} \right)^{v_K}} \\ &= \frac{\prod_{(P)} \left(\frac{q_{0,K}^0}{N_0} \right)^{v_K}}{\prod_{(R)} \left(\frac{q_{0,K}^0}{N_0} \right)^{v_K}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} = \frac{\prod_{(P)} (kT q_{0,K}^*)^{v_K}}{\prod_{(R)} (kT q_{0,K}^*)^{v_K}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \end{aligned} \quad (5-5-9)$$

亦即

$$\frac{\prod_{(P)} \left(\frac{N_K}{V} \right)^{v_K}}{\prod_{(R)} \left(\frac{N_K}{V} \right)^{v_K}} = \frac{\prod_{(P)} (q_{0,K}^*)^{v_K}}{\prod_{(R)} (q_{0,K}^*)^{v_K}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \quad (5-5-10)$$

但 $\frac{N}{V} = C$, 所以

$$K_c = \frac{\prod_{(P)} (C_K)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (C_K)^{\nu_K}} = \frac{\prod_{(P)} (q_{0,K}^*)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (q_{0,K}^*)^{\nu_K}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \quad (5-5-11)$$

又

$$\frac{\prod_{(P)} (N_K)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (N_K)^{\nu_K}} = K_N \quad (5-5-12)$$

仍由式(5-5-10),类似给出

$$K_N = \frac{\prod_{(P)} (V q_{0,K}^*)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (V q_{0,K}^*)^{\nu_K}} = \frac{\prod_{(P)} (q_{0,K})^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (q_{0,K})^{\nu_K}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \quad (5-5-13)$$

以上, K_P 、 K_C 和 K_N 三者可相互换算。求解化学反应平衡常数,除须确知各反应物及各产物的配分函数外,尚要掌握有关反应基态能量之差($\Delta \epsilon_0$)的实验数据。对后者,已有几种近似法可供选用,诸如利用焓函数、自由能函数或分子离解能获得,在此就不细述了。感兴趣者可参考有关著作。

二、化学反应的涨落

化学反应中涨落现象依然存在。况且,各物质组份的涨落程度又明显决定于该组份在平衡状态下的平均粒子数。

为简化处理,暂考虑下列气相反应



采用巨正则系综,可合理假定反应体系的总分子数,即 $\bar{N} = N_A + N_B$ 固定不变,而 A 和 B 则处于动态平衡之中。这样,体系的巨

正则配分函数可确定如下:

$$\begin{aligned}
 \Xi(\beta, V, a_A, a_B) &= \sum_{\substack{N_A+N_B \\ =N}} \varphi_A e^{a_A N_A} \varphi_B e^{a_B N_B} \\
 &= \sum_{\substack{N_A+N_B \\ =N}} \frac{(q_A e^{a_A})^{N_A} (q_B e^{a_B})^{N_B}}{N_A! N_B!} \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{\substack{N_A+N_B \\ =N}} \frac{N!}{N_A! (N-N_A)!} (q_A e^{a_A})^{N_A} (q_B e^{a_B})^{N_B} \\
 &= \frac{1}{N!} (q_A e^{a_A} + q_B e^{a_B})^N \quad (5-5-15)
 \end{aligned}$$

由此可分别得

$$\bar{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial a_A} \right)_{\beta, V, a_B} = N \frac{q_A e^{a_A}}{q_A e^{a_A} + q_B e^{a_B}} \quad (5-5-16)$$

$$\bar{N}_B = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial a_B} \right)_{\beta, V, a_A} = N \frac{q_B e^{a_B}}{q_A e^{a_A} + q_B e^{a_B}} \quad (5-5-17)$$

因平衡时, $\mu_A = \mu_B$, 或 $a_A = a_B$, 于是有

$$K_N = \frac{\bar{N}_B}{\bar{N}_A} = \frac{q_B}{q_A} = \frac{q_{0,B}}{q_{0,A}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \quad (5-5-18)$$

这和式(5-5-13)所示一致。

参照式(3-3-52), 上述反应 A、B 分子数的散差依次为

$$\begin{aligned}
 \bar{\sigma}_{N_A}^2 &= \left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial a_A} \right)_{\beta, V, a_B} = N \frac{q_A e^{a_A} \cdot q_B e^{a_B}}{(q_A e^{a_A} + q_B e^{a_B})^2} \\
 &= \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N} = K_N \frac{(\bar{N}_A)^2}{N} \quad (5-5-19)
 \end{aligned}$$

$$\bar{\sigma}_{N_B}^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}_B}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N} = \frac{(\bar{N}_B)^2}{K_N \bar{N}} \quad (5-5-20)$$

进一步得反应物分子和产物分子的相对涨落是

$$\sqrt{\bar{r}_{N_A}^2} = \sqrt{\frac{K_N}{N}} \quad (5-5-21)$$

$$\sqrt{\bar{r}_{N_B}^2} = \sqrt{\frac{1}{K_N \bar{N}}} \quad (5-5-22)$$

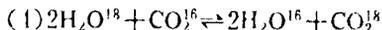
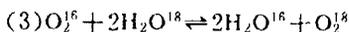
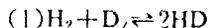
两者的相对涨落比为

$$\frac{\sqrt{\bar{r}_{N_B}^2}}{\sqrt{\bar{r}_{N_A}^2}} = \sqrt{\frac{1}{K_N^2}} \quad (5-5-23)$$

可见, K_N 越大, 产物分子相对于反应物分子的涨落就越小。这是自然的, 因 K_N 愈大, 则 \bar{N}_B 相对于 \bar{N}_A 也就愈多, 而涨落或相对涨落的程度又表现得与平均分子数或其开方成反比。

三、同位素交换反应

同位素交换是化学反应中的一类特殊反应, 可利用同位素交换来富集同位素。下面是此类反应的几个典型示例。



同位素交换反应的一个显著特点是: 反应物的分子数总与产物的分子数相等, 而且两者的分子又存在一一对应关系, 即形成所谓的交换分子对。譬如, 上列反应(1)的 H_2 与 HD 、 D_2 与 HD ; 反应

(2)的 H_2 与 D_2 、 HI 与 DI 都构成该反应的交换分子对。剖析分子的配分函数,即可大体预估此类反应的 K_P 。

参照式(5-5-5),就上列反应(1)有

$$K_P = \frac{(q_{0,HD}^0)^2}{q_{0,H_2}^0 q_{0,D_2}^0} e^{\Delta \epsilon_0} \quad (5-5-24)$$

这里的反应物及产物皆系双原子分子,暂不计较分子中电子的以及核自旋的运动,则式中 q_0^0 当仅含平动、转动和振动三种运动形态的配分函数项,即

$$q_0^0 = q^0 \cdot q_r \cdot q_v$$

前面已经指出,对一个化学反应,产物分子与反应物分子的基态能量之差 $\Delta \epsilon$ 可看作是该反应的反应物分子与产物分子的离解能之差 ΔD 。这样,式(5-5-24)的 $\Delta \epsilon_0$ 当可表示为

$$\Delta \epsilon_0 = D_{H_2} + D_{D_2} - 2D_{HD} \quad (5-5-25)$$

双原子分子的离解能 D 可由光谱数据获得。值得提起,在同位素交换反应中,同一交换分子对的两个分子,其核的质量数虽略有不同,但核电荷以及核外电子云分布实际上却无甚差别。这意味着它们二者的基态能量之差可归结为分子的振动基态之差。据此,式(5-5-25)将进一步衍变为

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_0 &= D_{H_2} + D_{D_2} - 2D_{HD} \\ &= \frac{1}{2} h (2\nu_{HD} - \nu_{H_2} - \nu_{D_2}) \quad (5-5-26) \end{aligned}$$

依照式(2-4-1)、(2-4-15)及式(2-4-17)分别给出 H_2 、 D_2 和 HD 的 q 、 q_r 和 q_v ,代入式(5-5-24),经整理后有

$$K_p = \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \right) \left(\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \right) \times \frac{(1 - e^{\beta h \nu_{H_2}})(1 - e^{\beta h \nu_{D_2}})}{(1 - e^{\beta h \nu_{HD}})^2} e^{\beta J \epsilon_0} \quad (5-5-27)$$

倘如交换反应的温度比分子振动的特征温度低得多, 即 $T \ll \Theta_v = \frac{h\nu}{k}$, $q_v \cong 1$ 。于是, 式(5-5-27)便继续被简化为

$$K_p = \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \right) \left(\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \right) e^{\beta J \epsilon_0} \quad (5-5-28)$$

因 $\sigma_{H_2} = \sigma_{D_2} = 2$, 而 $\sigma_{HD} = 1$ 。故式中 $\left(\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \right) = 4$ 。又 $J \epsilon_0$ 的实验值为 $J \epsilon_0 = 657 \text{ K J mol}^{-1}$ 。再将有关分子的 m 、 I 代入, 得

$$K_p = 4.21 e^{-79/T} \quad (5-5-29)$$

表 5-5-1 列出按照这个式子算出的 K_p 值并与质谱法实验值比较, 两者的符合程度是相当好的。

表 5-5-1 反应 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 的 K_p 值

温度/K	K_p 实验值	K_p 计算值
83	2.24	2.20
195	2.95	2.88
298	3.28	3.27
670	3.78	3.78

还应指出, 在同位素交换反应中, 一般定义对称因子

$$R_s = \frac{\prod_{(P)} \sigma_K}{\prod_{(R)} \sigma_K} \quad (5-5-30)$$

这个 R_s 对同位素交换反应的 K_p 起着关键性作用。因为，若暂时撇开式(5-5-28)中的指数因子项 $e^{\beta \Delta \epsilon_0}$ ，那么，整个交换反应的平衡常数主要就看 R_s 的数值如何了。这可从式(5-5-28) K_p 的求算得到启发。而对于指数因子项 $e^{\beta \Delta \epsilon_0}$ ，则如式(5-5-26)所见，其 $\Delta \epsilon_0$ 完全决定于分子振动的零点能。在经典统计场合下，任何分子的振动基态均被确认为零，故只能得到 $\Delta \epsilon_0 = 0$ 和 $e^{\beta \Delta \epsilon_0} = 1$ 。但依据量子力学，分子振动的基态能量是 $\frac{1}{2} h\nu$ ，故可能 $\Delta \epsilon_0 \neq 0$ ，人们就将这一现象叫做零点能效应。它实际上是一种量子效应。经典统计的结论确与事实不甚符合，也只有充分注意到零点能的量子效应，才能使同位素交换反应的 K_p 计算值更臻完善。

习 题

(1) 依照爱因斯坦模型, 单原子晶体的正则配分函数给出如下:

$$\varphi = \left(\frac{e^{\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \right)^{3N}$$

试由此导出体系的压力公式, 结果合理吗? 原因在那里?

(2) 某金属晶体于 300K 时, 其摩尔热容 $\tilde{C}_v = 2R$, 试应用爱因斯坦模型计算晶体中原子的振动频率 ν 。

(3) 如下图, 容器 1、2 体积相等, 其间由活栓联结。容器 1 盛 1mol He , 容器 2 为真空, 整个装置与环境绝热。



试论证:

a) 活栓未打开时, 体系的微观状态数为

$$\Omega_{\text{闭}} = \frac{q^{N_0}}{N_0!} e^{-\beta E}$$

而活栓打开后

$$\Omega_{\text{开}} = \frac{(2q)^{N_0}}{N_0!} e^{-\beta E}$$

b) 将活栓重新关上, 体系的微观状态数等于

$$\Omega = \frac{q^{(N_0/2 \pm m)}}{(N_0/2 \pm m)!} \frac{q^{(N_0/2 \mp m)}}{(N_0/2 \mp m)!} \cdot e^{-\beta E}$$

的可几率为 $\mathcal{P}(N_0/2 \pm m) = \sqrt{\frac{2}{\pi N_0}} e^{-2m^2/N_0}$ 。而体系的熵值在这时

下降 10^6 或更多熵单位的可见率则为 $(10^{13} \times 10^{17})^{-1}$ 。

(1) 设 A, B 两组份在二维平面上形成理想固溶体, 以 N_A 和 N_B 分别表示固溶体中 A 和 B 分子数,

a) 如果 A, B 均为单原子分子, 则在二维固溶体点阵上, 各有几个运动自由度? 采用爱因斯坦模型, 写出固溶体中 A, B 分子的配分函数。

b) 确定体系的正则配分函数。

c) 导出此二维固溶体的混合熵以及热容表达式。

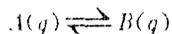
(5) 有 A, B 两种组份同时在固体 S 表面发生吸附, 并遵从 *Langmuir* 假设。以 M 表示固体表面的吸附位数, N_A 和 N_B 分别表示吸附在固体表面上的 A 分子数和 B 分子数,

a) 应用正则系综法, 导出体系的混合吸附等温方程;

b) 应用巨正则系综法, 导出同一体系的混合吸附等温方程;

c) 证明两种求导方法结果是一致的。

(6) 对下列气相反应



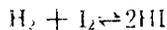
设反应体系为理想混合物, 反应之前, 体系含 N 个 A 分子, 达平衡时, A 和 B 的分子数分别为 N_A 和 N_B 。以 V 表示反应体系总体积。

a) 给出反应体系正则配分函数

b) 写出平衡体系的总熵 (S) 以及混合熵表达式

c) 给出体系的巨正则配分函数。

(7) 对下列反应

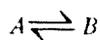


已知 H_2, I_2 及 HI 光谱数据如下,

	$I \times 10^{17} / \text{Kg} \cdot \text{m}^2$	$\nu \times 10^{12} / \text{Sec}$	$D / \text{KJ} \cdot \text{mol}$
Hl	4.284	69.24	294.97
H ₂	0.4544	132.4	431.96
I ₂	741.6	6.124	148.74

计算上述反应在 273.2 和 1000K 下的 K_r 的值。

(8) 设有气相反应



试证：

$$\overline{N_A N_B} - \overline{N_A} \overline{N_B} = - \frac{\overline{N_A} \overline{N_B}}{N}$$

为什么会出现负值？

第六章 量子气体

前几章有关离域子体系的讨论,莫不一概默认粒子的能量服从玻尔兹曼分布律,即

$$\bar{n}_j = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_j}} \quad (6-0-1)$$

这在通常情况下,确也无甚疑义。但第一章已曾指出,由于波函数对称性的缘故,离域子体系事实上被分为两类,即波函数对称性的玻色子和波函数反对称的费米子。两类粒子体系各遵从不同的统计分布律,而经典的 $M-B$ 分布恰恰就是 $B-E$ 分布或 $F-D$ 分布的极限形式。也只有在足够的高温、低密度和粒子质量较大的条件下, $M-B$ 分布才能代替 $B-E$ 或 $F-D$ 分布。本章准备采用巨正则系综求导两类量子气体的分布函数,并讨论它们的主要性质。在此之前不妨先运用已有的知识简单回顾、比较 $B-E$ 、 $F-D$ 和 $M-B$ 三种分布律之间的共性与差异。

§ 1 三种能量分布律的比较

一、 $B-E$ 分布

对玻色子体系,粒子占据(能级)量子态的主要特征是每一量

子态容纳的粒子数不限。现设体系中粒子分配总能量 E 的一套组台式样 $\{n_j\}$ 是

能级	$\varepsilon_1,$	$\varepsilon_2,$	ε_3, \dots	ε_j, \dots
简并数	$\omega_1,$	$\omega_2,$	ω_3, \dots	ω_j, \dots
分布数	$n_1,$	$n_2,$	n_3, \dots	n_j, \dots
限制条件				

$$(1) \sum_j n_j = N$$

$$(2) \sum_j n_j \varepsilon_j = E$$

这里不能再沿用玻尔兹曼统计那样的办法来清点分布 $\{n_j\}$ 可能实现的微观状态数, 而是应当严格按照粒子的量子态占据原则来确定 t_s 。

对一给定的能级 ε_j , 将 n_j 个粒子布散到 ω_j 个简并态就好像将 n_j 个颜色、大小一样的球放到 ω_j 个盒子里, 并允许每个盒子可容纳的球数不限。根据排列组合公式, 其可能实现的组合方式数当为

$$\frac{(n_j + \omega_j - 1)!}{n_j! (\omega_j - 1)!} \quad (6-1-1)$$

再把全部能级的组合方式连乘起来, 即得分布 $\{n_j\}$ 可能实现的微观状态数

$$t_s = \prod_j \frac{(n_j + \omega_j - 1)!}{n_j! (\omega_j - 1)!} \quad (6-1-2)$$

同理, 可应用拉格朗日待定乘数法求函数 t_s 极值, 而由极值 t_s 表征的分布就是 $B-E$ 气体的最可几分布。结果如下,

$$n_j = \frac{\omega_j}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_j} - 1} \quad (6-1-3)$$

这就是玻色-爱因斯坦 ($B-E$) 分布律。式中, α, β 因子意义不变, 即 $\beta = \frac{1}{kT}$, $\alpha = \frac{\mu'}{kT}$, α 的取值范围是 $0 \rightarrow \infty$ 。

二、F-D 分布

费米子气体的量子态分布特征是,体系中不容许同时出现两个或两个以上(能级)量子数完全相同的粒子。若假定 N 个粒子分配总能量 E 的一套组合式样 $\{n_j\}$ 是

能级	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_j, \dots$
简并数	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_j, \dots$
分布数	$n_1, n_2, n_3, \dots, n_j, \dots$
限制条件	

$$(1) \sum_j n_j = N$$

$$(2) \sum_j n_j \varepsilon_j = E$$

则就任一指定的能级而言,由于每个量子态至多仅能容纳一个粒子,故将 n_j 个粒子分放到 ω_j 个简并态上,其可能实现的组合方式数是

$$\frac{\omega_j!}{n_j!(\omega_j - n_j)!} \quad (6-1-4)$$

这好比把 n_j 个一样的球装入 ω_j 个盒子里且每盒至多容纳一球的包装方式数。据此即得分布 $\{n_j\}$ 可能实现的微观状态数

$$\iota_\lambda = \prod_j \frac{\omega_j!}{n_j!(\omega_j - n_j)!} \quad (6-1-5)$$

同理,求函数 ι_λ 极值立可给出费米-狄拉克(F-D)分布律。

$$\bar{n}_j = \frac{\omega_j}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_j} + 1} \quad (6-1-6)$$

α, β 因子同前,但 α 的允许变动范围为 $-\infty \rightarrow +\infty$ 。

三、与 M-B 分布比较

式(6-1-3)和式(6-1-6)明显地与 M-B 分布律,即式(6-0-1)有所不同,但彼此之间毕竟潜存不容忽视的内在联系。首

先,以上三式可统一收写为

$$\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} = \frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_j} + C} \quad (6-1-7)$$

此处

$$C = 0 \quad (M-B \text{ 分布})$$

$$C = -1 \quad (B-E \text{ 分布})$$

$$C = +1 \quad (F-D \text{ 分布})$$

而 $\frac{\bar{n}_j}{\omega_j}$ 则表示了能级 ϵ_j 各简并态的平均分布数。

图 6-1-1 描绘出三种分布的 $\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} \sim (\epsilon_j - \mu)/kT$ (即 $-\alpha - \beta \epsilon_j$) 变化曲线。不难看出,在给定的 $\mu (< \epsilon_j)$ 的条件下, $B-E$ 曲线于低能级区一端明显挺高。说明玻色子更倾向于集居到较低的能级之上。而对 $F-D$

分布,由于各能级的每一简并态至多只能容纳一个粒子,故其平均分布数 $\left(\frac{\bar{n}_j}{\omega_j}\right)$ 必处于 $0 \rightarrow 1$ 之间。具体表现为, $T > 0K$ 时, $F-D$ 线于 $\epsilon_j < \mu$ 的一端 $\frac{\bar{n}_j}{\omega_j}$ 趋近于 1; 于 $\epsilon_j > \mu$ 之另一端, $\frac{\bar{n}_j}{\omega_j}$ 趋向于零。在绝对零度下,

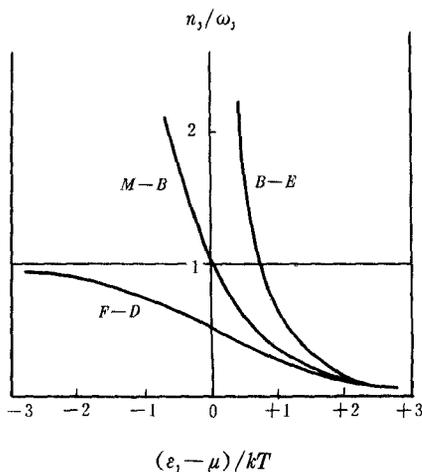


图 6-1-1 三种分布的 $\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} \sim (\epsilon_j - \mu)/kT$ 曲线比较

即如图 6-1-2 所示,费米子从占据最低的能级($\epsilon_0=0$)起,须序填满各能级($\epsilon_j < \mu$)的简并态,一直到 $\epsilon_F = \mu$ 的能级与止。这样画出来的 $F-D$ 线便成了一条平行于横轴且 $\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} = 1$ 的直线。其最高填满的能级即称费米能级 ϵ_F 。温度升高,处在 ϵ_F 前沿能级上的粒子,会由于热运动的原因而被激发,导致一部分粒子跃迁到高于 ϵ_F 的能级。这就是图 6-1-2 上由虚线表示的,在 $T > 0K$ 下 $F-D$ 线的前沿出现了“乙”字形弯曲。

图 6-1-1 同时示出,当 $(\epsilon_j - \mu)/kT \gg 1$ 时,则不论是 $B-E$ 分布或者 $F-D$ 分布在,均还原为 $M-B$ 分布,即三条曲线彼此重合。此际,

$$\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} \cong e^{\alpha} \cdot e^{\beta \epsilon_j} \ll 1 \quad (6-1-8)$$

或者说,集居在 ϵ_j 能级上的粒子数大大地少于该能级的简并态数,即 $n_j \ll \omega_j$ 。从而量子力学的泡利不相容原理可自动满足,故由波函数对称性要求

所产生的限制也就变得不那么重要了。

进一步说,任何能级的能值总是 $\epsilon_j \geq 0$,而 T 又为绝对温度。这样, $e^{-\epsilon_j/kT}$ ($e^{\beta \epsilon_j}$) 自必永远不大于 1。因此,若要求式(6-1-8)中的 $e^{\alpha} \cdot e^{\beta \epsilon_j}$ 能够大大地小于 1,最主要的就看 e^{α} 的给值如何了。现以服从 $M-B$ 分布的三维平动子为例,剖析 e^{α} 值究竟与分子的那些属性有关。

自式(2-1-24)及 q_i 表达式,有

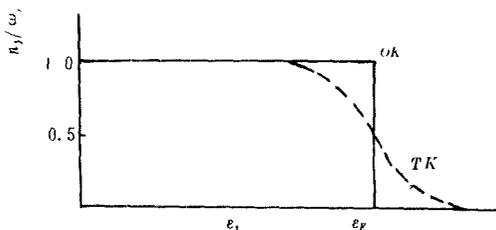


图 6-1-2 不同温度下的 $F-D$ 分布 $\frac{\bar{n}_j}{\omega_j} \sim \epsilon_j$ 曲线

$$e^{\alpha} = \frac{N}{q_1} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (6-1-9)$$

一眼看出,倘气体的数密度 $\rho(=N/V)$ 越稀,粒子的质量(m)越大以及体系所处的温度(T)越高, e^{α} 就愈小。这就是 $e^{\alpha} \cdot e^{\beta\epsilon} \ll 1$ 必须具备的条件。而对寻常的气体,其 e^{α} 一般也都远比 1 小,所以采用经典的 $M-B$ 分布来描述它们的统计行为并不存在什么问题。表 6-1-1

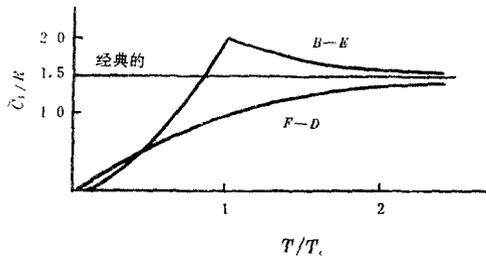


图 6-1-3 理想的经典气体、 $B-E$ 气体和 $F-D$ 气体的热容~温度变化曲线

$$T_1 = \left(\frac{h^2}{2\pi mk} \right) \left(\frac{N}{2.612l} \right)^{2/3}$$

1 列出低温下某些气体粒子 e^{α} 值。看来,唯有 He^3 和 He^4 才会明显地表现出量子气体的特性——或称量子效应。至于氢气(H_2)虽在低温下其 e^{α} 严格说并不够小,但这时候由于分子间的相互作用而产生的非理想行为已远远超过量子效应。于是,后者对体系状态性质的影响也就被掩盖了。此外,光子气则永远服从 $B-E$ 分布,而微粒质量特别小的自由电子气乃系量子效应最突出的 $F-D$ 气体。金属中,电子的数密度 $\frac{N}{V} \cong 10^{28} m^{-3}$, $m = 10^{-30} Kg$,室温下 $e^{\alpha} \cong 10^5$ 。即使 T 高达 2000K, 仍有 $e^{\alpha} \gg 1$ 。可见,在金属稳定的温度范围内,金属中的自由电子均必按照 $F-D$ 分布处理。

表 6-1-1 某些气体在沸点下的 e^a 值

气体	b_p/K	e^a
Ar	87.4	2×10^{-10}
Ne	27.2	10^{-4}
H ₂	20.3	7×10^{-4}
H ₂ ⁺	4.2	0.13
H ₂ ⁺	3.2	0.4
自由电子气		$\sim 10^5$ (室温)

低温下, 气体的量子效应将导致气体的性质出现许多不同于 $M-B$ 气体的异常现象。这将在后面的章节中分别讲到。图 6-1-3 绘出上述三种(统计)气体的热容 \sim 温度变化曲线。值得注意, 对量子气体, 其 $\bar{C}_v(T)$ 皆随体系的温度而下降至零。而在较高的温度下, 则逐渐趋近 $M-B$ 气体经典值。此外, $B-E$ 气体的 $C_v \sim T$ 曲线在 $T/T_c = 1$ 处出现一个奇异点, 这是 $B-E$ 气体的一个特殊重要性质。更直接地说, 在 T_c 以下, 其热力学性质将发生一系列有趣的变化。

§ 2 量子气体巨正则配分函数

对纯组份量子气体, 其巨正则与分函数仍可参照式(3-3-11)定义

$$\Xi(\beta, \mu, a) = \sum_{\Lambda} \sum_{\Omega} e^{\beta E_{\Lambda}(\Omega)} \cdot e^{-\mu \Omega}$$

由于

$$E_{\Lambda}(\Omega) = \sum_{\epsilon_i} n_i \epsilon_i$$

$$\Omega = \sum_{\epsilon_i} n_i$$

故前式可改写为

$$\begin{aligned}\Xi(\beta, V, \alpha) &= \sum_N \sum_i \exp(\beta \sum_{(i)} n_i \epsilon_i) \exp(\alpha \sum_{(i)} n_i) \\ &= \sum_N \sum_i \prod_{(i)} \exp(n_i (\alpha + \beta \epsilon_i)) \quad (6-2-1)\end{aligned}$$

这里,仍以脚注 i 表示体系的量子态,而 (i) 则用于标识体系中粒子的量子态。

以上双重求和所包含的意思是:首先,对一固定不变的 N ,求体系中全部可及微观态的 $\prod_{(i)} \exp(n_i (\alpha + \beta \epsilon_i))$ 之和,然后遍及 N 的一切可能值。毋庸置疑,这个求和式子的加和顺序亦可按照以下手续进行交换:

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_N \sum_i \prod_{(i)} \exp(n_i (\alpha + \beta \epsilon_i)) \\ &= \prod_{(i)} \sum_{n_i} \exp(n_i (\alpha + \beta \epsilon_i)) \quad (6-2-2) \\ &\quad n_i = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}$$

这无非是,先指定粒子的一个量子态,并对该态一切可能容纳的粒子数 $n_i (=0, 1, 2, \dots)$ 变化求因子 $\exp(n_i (\alpha + \beta \epsilon_i))$ 总和。然后,再将全部量子态 (i) 的 $\sum_{n_i} \exp(n_i (\alpha + \beta \epsilon_i))$ 项连乘。

式(6-2-2)对 $B-E$ 或 $F-D$ 气体皆能成立,进一步演绎当决定于两类粒子担子态集居方式。

一. 玻色-爱因斯坦气体

既然,对 $B-E$ 气体,每个量子态 (i) 可容纳的粒子数不限,即 n_i 取值允许 $0, 1, 2, \dots$, 由此应可给出

$$\sum_{n_i} \exp(n_i (\alpha + \beta \epsilon_i)) = 1 + e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + e^{2(\alpha + \beta \epsilon_i)} + \dots$$

$$= \frac{1}{1 - e^{a + \beta \epsilon_i}} \quad (6-2-3)$$

从而有

$$\Xi_{B-E}(\beta, V, a) = \prod_{(i)} \frac{1}{1 - e^{a + \beta \epsilon_i}} \quad (6-2-4)$$

或表示为

$$\ln \Xi_{B-E} = - \sum_{(i)} \ln(1 - e^{a + \beta \epsilon_i}) \quad (6-2-5)$$

于是, $B-E$ 体系的粒子数平均为

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{B-E}}{\partial a} \right)_{\beta, V} = \sum_{(i)} \frac{1}{e^{-a} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} - 1} \quad (6-2-6)$$

但 $\bar{N} = \sum_{(i)} \bar{n}_i$, 则

$$\sum_{(i)} \bar{n}_i = \sum_{(i)} \frac{1}{e^{-a} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} - 1} \quad (6-2-7)$$

此式要恒等, 必存在如下对应关系

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{-a} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} - 1} \quad (6-2-8)$$

这就是按量子态分布数给出的 $B-E$ 分布律。如将同一能级不同量子数的项归并, 立可复原到如式(6-1-3)所示的能级分布式。

二、费米-狄拉克气体

对 $F-D$ 气体, n_i 只能取 0 或 1, 于是乃有

$$\sum_{n_i} \exp(n_i(a + \beta \epsilon_i)) = 1 + e^{a + \beta \epsilon_i} \quad (6-2-9)$$

则

$$\Xi_{F-D}(\beta, V, a) = \prod_{(i)} (1 + e^{a + \beta \epsilon_i}) \quad (6-2-10)$$

$$\ln \Xi_{F-D} = \sum_{(i)} \ln(1 + e^{a + \beta \epsilon_i}) \quad (6-2-11)$$

这样, $F-D$ 体系的粒子数平均

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{F-D}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \sum_{(i)} \frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} + 1} \quad (6-2-12)$$

即

$$\sum_{(i)} \bar{n}_i = \sum_{(i)} \frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} + 1} \quad (6-2-13)$$

由此给出按量子态分布表示的 $F-D$ 分布律, 即

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} + 1} \quad (6-2-14)$$

类似地, 将同一能级不同量子数的 \bar{n}_i 归并, 立可得到如式(6-1-6)所示能级分布式。

三、Q-势函数

对式(6-2-5)及式(6-2-11), 亦可将同属一个能级而量子数取值不同的项归并, 从而得出以能级玻尔兹因子表示的巨正则配分函数, 即

$$\ln \Xi_{B-E} = - \sum_j \omega_j \ln(1 - e^{\alpha} \cdot e^{\beta \epsilon_j}) \quad (6-2-15)$$

$$\ln \Xi_{F-D} = \sum_j \omega_j \ln(1 + e^{\alpha} \cdot e^{\beta \epsilon_j}) \quad (6-2-16)$$

为方便运算, 兹定义 Q 势函数(或称巨势)如下:

$$Q_{B-E} = \ln \Xi_{B-E} = - \sum_j \omega_j \ln(1 - e^{\alpha} \cdot e^{\beta \epsilon_j}) \quad (6-2-17)$$

$$Q_{F-D} = \ln \Xi_{F-D} = \sum_j \omega_j \ln(1 + e^{\alpha} \cdot e^{\beta \epsilon_j}) \quad (6-2-18)$$

$$Q_{M-B} = \ln \Xi_{M-B} = \ln(\exp(qe^{\alpha})) \quad (6-2-19)$$

由 Q 势函数表示的离域子体系的状态性质平均可分别导出如下:

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \quad (6-2-20)$$

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \quad (6-2-21)$$

$$\bar{S} = -k\beta\bar{U} - k\alpha\bar{N} + kQ \quad (6-2-22)$$

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta}(Q - \alpha\bar{N}) \quad (6-2-23)$$

$$P\bar{V} = -\frac{1}{\beta}Q \quad (6-2-24)$$

$$\mu' = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (6-2-25)$$

这些表达式与前面几章提到的实质上全都一回事。

再考虑两类量子气体的散差与涨落, 依照 $\bar{\sigma}_i^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}$, 则对 $B-E$ 气体, 当有

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_i^2 &= \left(\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} - 1} \right) \\ &= \frac{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i}}{(e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} - 1)^2} = \bar{n}_i(\bar{n}_i + 1) \end{aligned} \quad (6-2-26)$$

不言而喻, $\bar{\sigma}_i^2$ 当表示集居在量子态 (i) 上的平均粒子数之散差, 其相对涨落是

$$\sqrt{\bar{r}_i^2} = \frac{\sqrt{\bar{\sigma}_i^2}}{\bar{n}_i} = \sqrt{1 + \frac{1}{\bar{n}_i}} \quad (6-2-27)$$

同理, 对 $F-D$ 气体, 可得

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_i^2 &= \left(\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} + 1} \right) \\ &= \frac{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i}}{(e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} + 1)^2} = \bar{n}_i(1 - \bar{n}_i) \end{aligned} \quad (6-2-28)$$

$$\sqrt{\bar{r}_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n_i} - 1} \quad (6-2-29)$$

须留意,后两个式子的 \bar{n}_i 当落在 0 与 1 之间。

§ 3 $B-E$ 气体的一般特性

典型的 $B-E$ 气体如光子气和 He^1 等。对化学工作者, He^1 的低温相变可能更引人注目。爱因斯坦凝聚是 $B-E$ 气体的一个重要性质,由于这一现象而导致出现液氦(He^1)相变的 λ 点。下面先讨论 $B-E$ 气体的一般特性,然后再概括说明 He^1 相变过程所发生的奇异现象。

一、 Q_{B-E} 计算

对量子气体,一般都简单假定粒子的运动只有平动一项,且平动能的变化被认为是近似连续的。这样,有关 Q_{B-E} 势函数的求和便可直接由积分替代之。即

$$Q_{B-E} = - \int_0^\infty \omega(\epsilon) \ln(1 - e^{\alpha + \beta\epsilon}) d\epsilon \quad (6-3-1)$$

借用经典统计,三维平动的 $\omega(\epsilon)d\epsilon$ 可由式(4-2-21)给出,即

$$\omega(\epsilon)d\epsilon = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} e^{1/2} d\epsilon \quad (6-3-2)$$

另据级数

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} \quad (6-3-3)$$

则 $\ln(1 - e^{a+\beta\epsilon})$ 可展开成

$$\ln(1 - e^{a+\beta\epsilon}) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{na}}{n} e^{n\beta\epsilon} \quad (6-3-1)$$

代入式(6-3-1), 得

$$\mathbf{Q}_{B-E} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \left(\epsilon^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{na}}{n} e^{n\beta\epsilon} \right) d\epsilon \quad (6-3-5)$$

因

$$\int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{n\beta\epsilon} d\epsilon = 2 \int_0^{\infty} \epsilon e^{-n\epsilon/kT} d\epsilon^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{kT}{n} \right)^{3/2} \quad (6-3-6)$$

故可导出

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{B-E} &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{na}}{n} \epsilon^{1/2} e^{n\beta\epsilon} d\epsilon \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot R(a) = q_t \cdot R(a) \end{aligned} \quad (6-3-7)$$

$$R(a) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{na}}{n^{3/2}} \quad (6-3-8)$$

$q_t \cdot R(a)$ 就是 $B-E$ 气体的 \mathbf{Q}_{B-E} 势积公式, 由此可得

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \mathbf{Q}_{B-E}}{\partial a} \right)_{a,V} = q_t R'(a) = q_t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{na}}{n^{3/2}} \quad (6-3-9)$$

$$R'(a) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{na}}{n^{3/2}} \quad (6-3-10)$$

又自式(6-3-9), 知

$$q_t = \bar{N} / R'(a) \quad (6-3-11)$$

再回顾式(6-3-7), 当存在

$$\mathbf{Q}_{B-E} = \bar{N} \frac{R(a)}{R'(a)} \quad (6-3-12)$$

下面,进一步确定 $B-E$ 气体的各主要状态性质。

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \bar{U}_{B-E} &= \left(\frac{\partial \bar{Q}_{B-E}}{\partial \beta} \right)_{1, \alpha} = R(\alpha) \left(\frac{\partial q_1}{\partial \beta} \right) \\
 &= \frac{3}{2} \bar{N} k T \left(\frac{q_1}{N} R(\alpha) \right) = \frac{3}{2} \bar{N} k T \frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \quad (6-3-13)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad \bar{S}_{B-E} &= -k \bar{N} \alpha - k \beta U_{B-E} + k \bar{Q}_{B-E} \\
 &= -k \bar{N} \alpha + \frac{5}{2} \bar{N} k \frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \quad (6-3-14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \quad (\bar{P}V)_{B-E} &= k T \bar{Q}_{B-E} = k T q_1 R(\alpha) \\
 &= \bar{N} k T \frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \quad (6-3-15)
 \end{aligned}$$

其他如 \bar{F} 、 μ 等从略。不难看出,作为 $B-E$ 气体,其内能、熵以及 $\bar{P}V$ 等一系列状态函数平均的统计表达式确与 $M-B$ 气体存在一定差别。然而,倘能注意到在 $e^{\alpha} \ll 1$ 条件下,近似有 $R(\alpha) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{i\alpha}}{i^{3/2}} \cong e^{\alpha}$, $R'(\alpha) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{i\alpha}}{i^{1/2}} \cong e^{\alpha}$ 及 $\frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)} \cong 1$ 。那么,全部的状态性质便都一起恢复出 $M-B$ 气体的面目。因此此种场合下

$$\begin{aligned}
 \bar{Q}_{B-E} &= \ln \Xi_{B-E} = q_1 R(\alpha) \\
 &\rightarrow q_1 e^{\alpha} = \ln \Xi_{M-B} \quad (6-3-16)
 \end{aligned}$$

故必然有 $\bar{U}_{B-E} \rightarrow \bar{U}_{M-B}$ 等等。

话说回来,倘若 $B-E$ 气体的量子效应开始明显甚至特别突出,则其诸般热力学性质与 $M-B$ 气体相比,究竟又能够产生多大的偏差呢? 要回答这个问题,将牵涉到 $\frac{R(\alpha)}{R'(\alpha)}$ 的估算。

设令 $\lambda = e^{\alpha}$, 则可解出

$$\frac{R(\alpha)}{R(\alpha)} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^{2n}}{n^{3/2}}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n^{3/2}}} = 1 - 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 \dots \quad (6-3-17)$$

于是,前头的 U_{B-E} 及 S_{B-E} 当分别变成

$$\bar{U}_{B-E} = \frac{3}{2} \bar{N} k T (1 - 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 \dots) \quad (6-3-18)$$

$$\bar{S}_{B-E} = -k \bar{N} \alpha + \frac{5}{2} \bar{N} k (1 - 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 \dots) \quad (6-3-19)$$

又

$$\bar{C}_{V,B-E} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \bar{N} k (-0.1768(\lambda + T(\partial \lambda / \partial T))) - \dots \quad (6-3-20)$$

而对 $M-B$ 气体,相应的内能、熵和热容则各为

$$\bar{U}_{M-B} = \frac{3}{2} \bar{N} k T; \quad \bar{S}_{M-B} = -k \bar{N} \alpha + \frac{5}{2} \bar{N} k; \quad \bar{C}_{V,M-B} = \frac{3}{2} \bar{N} k.$$

这就说明了,在同一温度下, $B-E$ 气体的 U 和 S 较之 $M-B$ 气体都显得小些,且随 λ 的增大而愈甚。但在通常条件下,一般气体的 $\lambda (= \rho \lambda^3)$ 值大多很小,故实际产生的量子效应并不明显,甚至可以忽略。即以氢气为例,在标准压力和 $20.3K$ 下,按 $B-E$ 气体考虑 ($\lambda = 7 \times 10^{-3}$),则具

$$P\bar{V} = \bar{N} k T (1 - 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 \dots) \quad (6-3-21)$$

相对于理想气体,偏差不过 $\sim 0.15\%$ 。这比起如此低温下因分子间力引起的非理想偏差还小,尽可略而不计。

二、爱因斯坦凝聚

上面提到了同温下 $B-E$ 气体的状态性质平均值都比 $M-B$ 气体的小,此种量子效应事实上来源于玻色子倾向于凝集到较低的能级当中,从图 6-1-1 的 $B-E$ 线即可看出它的大体变化规律。值得注意, $B-E$ 气体的这一凝聚倾向不仅表现得与 e^a 的渐近值密切相关,并在极低温度下将导致爱因斯坦凝聚现象的发生。剖析如次:

自式(6-3-9)当可推出

$$e^{-a} = \frac{q_l}{\Lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{(n-1)a}}{n^{3/2}} = \frac{q_l}{\Lambda} \left(1 + \frac{\lambda}{2^{3/2}} + \frac{\lambda^2}{3^{3/2}} + \dots \right) \quad (6-3-22)$$

再考虑 $B-E$ 气体的分布函数

$$\bar{n}_j = \frac{\omega_j}{e^{-a} \cdot e^{-\epsilon_j} - 1}$$

为满足 $\bar{n}_j \geq 0$, 且 \bar{n}_j 不可能达到无穷(∞), 故必然要求

$$e^{-a} \cdot e^{-\epsilon_j} > 1$$

又因为 ϵ_j 的取值范围是 $\epsilon_j = 0 \rightarrow \infty$, 故对 $e^{-\epsilon_j}$, 有

$$e^{-\epsilon_j} = e^{\epsilon_j/kT} = 1 \rightarrow \infty$$

这就决定了 e^{-a} 因子的变动区间必为

$$e^{-a} = 1 \rightarrow \infty$$

或

$$e^a (= \lambda) = 1 \rightarrow 0$$

$$\alpha = \frac{\mu'}{kT} = 0 \rightarrow -\infty$$

一言以蔽之,作为 $B-E$ 气体,其组份化学位 μ' 必取负值。且

温度越高, μ' 值越负, 此可从式(6-3-21)估出。图(6-3-1)描绘了 $e^{-\alpha}$ 随 $\left(\frac{T}{T_c}\right)$ 变化趋势。图中, T_c 是一个特性温度, 常称爱因斯坦凝聚温度。

如图所见, $e^{-\alpha}$ 当随温度的升高而趋近 ∞ 。而当 $e^{-\alpha}$ 在低温阶段逼近 1 时, 曲线开始明显转折。与转折点相对应的温度就是爱因斯坦凝聚温度 T_c 。在绝对零度 (0K) 下, $e^{-\alpha} = 1$ 。不难预料, $B-E$ 气体的量子效应当随 $e^{-\alpha}$ 从高温状态的 $\infty \rightarrow 1$ (低温区) 而愈来愈突出。也不妨说, 当体系的温度降到接近 T_c 时, 其量子效应也就不容忽视了。进一步还可确定, 对一给定的 $B-E$ 气体, 其 T_c 值实际上即决定于该气体的数密度以及玻色粒子的质量。仍据式(6-3-9), 若 $e^{-\alpha}$ (或 e^{α}) $\rightarrow 1$, 则有

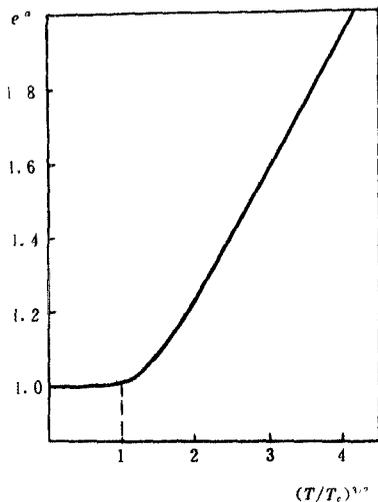


图 6-3-1 $e^{-\alpha} \sim (T/T_c)^{3/2}$ 变化曲线

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612 \quad (6-3-23)$$

取 $T = T_c$ ($e^{-\alpha} \rightarrow 1$), 即得

$$\bar{N} = q_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{3/2}} = V \left(\frac{2\pi m k T_c}{h^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (6-3-21)$$

于是

$$T_c = \left(\frac{h^2}{2\pi mk} \right) \left(\frac{\bar{N}}{2.6121} \right)^{2/3} \quad (6-3-25)$$

显然, m 越小, $\rho (= \frac{\bar{N}}{V})$ 越大, 则 T_c 愈高。而气体的 T_c 值越大, 就越容易在较高的温度下显示出它的量子效应。

在极低温下, 或者说 $e^{-a} \rightarrow 1$ 时, 零能级发生的情况更引人瞩目。按式(6-1-3), 分布在最低平动能级 ($\epsilon_0=0, \omega_0=1$) 上的粒子数 \bar{n}_0 当可确定为

$$\bar{n}_0 = \frac{\omega_0}{e^{-a} \cdot e^{-\beta\epsilon_0} - 1} = \frac{1}{e^{-a} - 1} \quad (6-3-26)$$

或以相对值表示之:

$$\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}} = \frac{1}{\bar{N}} \left(\frac{1}{e^{-a} - 1} \right) \quad (6-3-27)$$

如式, \bar{N} 为大数, 若 $e^{-a} \gg 1$, 则 $\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}}$ 微不足道, 表明体系中几乎所有的玻色子都分布在零能级以上的量子态。譬如, 设 $\bar{N} = \bar{N}_0$, 而 $e^{-a} = 1 + 10^{-11}$, 则得

$$\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}_0} \cong 10^{-8}$$

亦即只有约 $10^{-6}\%$ 的粒子处在零能级。然而, 一旦 e^{-a} “绝对”地等于 1 (刚达

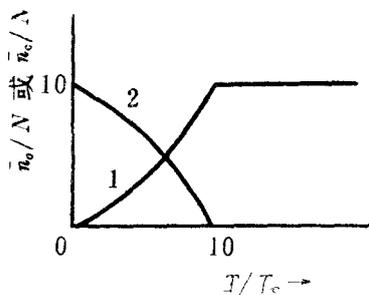


图 6-3-2 玻色子体系的气相与凝聚相的相对密度随 (T/T_c) 变化关系

T_c 点), 立将导致

$$\frac{n_0}{N} \rightarrow 0,$$

乍一看来, 此种结论似难置信, 但恰恰暗示着体系的相变过程已经发生, 伴随出现的是该相粒子全部落到零能级上去了。此现象就叫作爱因斯坦凝聚, 它发生在 $T < T_c$ 的温度区间, 在此场合下, 不妨就将体系的状态看成是由两个相组成。一个是气相, 粒子仍照 (6-1-13) 式分布在 $\epsilon > \epsilon_0$ 的各个能级; 另一个是凝聚相, 全部的粒子都落在零能级 ($\epsilon_0 = 0$)。若以 n_c 和 \bar{n}_0 分别表示上述气相和凝聚相的粒子数, 并指定体系的温度为 $T (< T_c)$, 则就气相而言, 式 (6-3-23) 当然仍旧成立, 即

$$\bar{n}_c = q_c(T) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (6-3-28)$$

而体系的总粒子数 $\bar{N} (= \bar{n}_c + \bar{n}_0)$ 又可从凝聚现象刚要发生时的温度 (T_c) 确定, 有

$$\bar{N} = q_c(T_c) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (6-3-29)$$

以上两式相除, 得

$$\frac{n_c}{\bar{N}} = \frac{q_c(T) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{q_c(T_c) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (6-3-30)$$

因 $\bar{n}_0 = \bar{N} - \bar{n}_c$, 故凝聚相粒子数的百分比当为

$$\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}} = 1 - \frac{n_c}{\bar{N}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (6-3-31)$$

或

$$\bar{n}_0 = \bar{N} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (6-3-32)$$

显然, $T=T_c$ 时, $\bar{n}_0=0$, 表明零能级不存在粒子。而 $T=0K$ 时, $\bar{n}_0=\bar{N}$, 全部的粒子都集居到零能级之上。图 6-3-2 描绘了 $\frac{\bar{n}_0}{\bar{N}}$ 及 $\frac{\bar{n}_G}{\bar{N}}$ 随 $\left(\frac{T}{T_c}\right)$ 的相对变化。

三、液氦(He⁴)

He⁴ 的低沸点(4.2K)现象说明其分子间力十分微弱, 故低温下, 液氦所表现的特殊性质当归咎于体系(玻色子)的量子效应。具体说来, He⁴ 的 T_c 理论值按式(6-3-21)计算为 3.13K。由此预料其爱因斯坦凝聚当发生在 3.13K 以下 ($e^{-\alpha} \rightarrow 1, \frac{\bar{n}_0}{\bar{N}} = 1$)。实验指出, 当液氦从它的沸点(4.2K)开始冷却至 $T \cong 2.19K$ 时, 体系似乎发生了一个相变而使 He⁴(I) 转变成为 He⁴(II)。这 He⁴(II) 亦呈液相, 但它与 He⁴(I) 明显不同。两者的转变温度即称 λ 点(标准压力下, $\lambda = 2.19K$)。在 λ 点以上, He⁴ 和通常的液体并无多大区别。其下, He⁴(II) 却表现出特殊的物理性质。诸如超流性质(粘滞性几乎消失, 粘度比水小 10^{-9} 倍), 反常的热导(热导率大为增加, 比 Cu 或 Ag 的大 100 倍)以及熵和热容出现奇异点等。

又据克拉贝龙公式, 对两相平衡

$$\Delta S = \Delta V \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (6-3-33)$$

如图 6-3-3 所见, 在 $T=0.5K$ 左右, He⁴(II) 的固~液两相平衡线斜率趋近于零的趋势已很明显(即 $\frac{dP}{dT} \rightarrow 0$), 这意味着在该温度点上, 液相 He⁴(II) 的等温凝固熵变 ($\Delta S_{L \rightarrow S}$) 亦将趋近于零。此

固然不违背热力学第三定律,但却同时表明,作为液相的 He^4 (II),在 0.5K 以下,体系的熵已经接近零了。

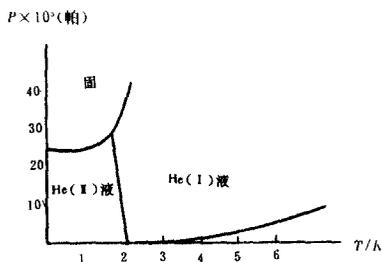


图 6-3-3 He^4 相图

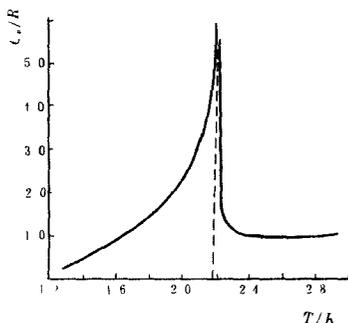


图 6-3-4 低温下液氦的热容曲线

图 6-3-4 描绘了液氦热容随温度的变化。当 $\left(\frac{T}{T_c}\right)$ 足够大时, \tilde{c}_v 趋于 $1.5R$, 这和经典的平动热容值一致。而在低温方向上 \tilde{c}_v 亦随 $\left(\frac{T}{T_c}\right)$ 的下降而趋近于零, 仍符合一般热容变化规律。然而在 2.19K (λ 点) 上, \tilde{c}_v 却出现了一个奇异的极大。类似的奇异点在 He^4 的熵 (S) \sim 温度 (T) 变化图上也可看到, 并且是一样地出现在温度的 λ 点上。

尽管暂时还谈不上对实验观测到的 He^4 的特殊物理性质作出更加详尽完满的统计力学解释, 但理论上已可肯定 He^4 (II) 的一切特殊物理性质必与爱因斯坦凝聚相关, 而该相所处的能量状态也应该就是前面所讲的零能级状态。换言之, 液相 He^4 (II) 的全部分子都落到最低的平动能级上了。

§ 4 $F-D$ 气体的一般特性

最典型的 $F-D$ 体系当以金属中的自由电子气为例。对金属及半导体, 费米能级是个很重要的特性参数, 它决定了金属或半导体的许多重要物理性质, 如金属逸出功、能带弯曲等等。在 $0K$ 下, 金属中的自由电子气仍表现出相当大的零点能 (\bar{U}_0) 和零点压力 (P_0), 此乃 $F-D$ 气体最显眼的量子效应。附带指出, 就氦的同位素说, He^3 是费米子, 故在低温下, 其所表现的量子效应当与 He^4 (玻色子) 的行为大不相同。

一、 Q_{F-D} 计算

仍假定费米子的平动能变化是连续的, 则自式 (6-2-16), 有

$$Q_{F-D} = \int_0^{\infty} \omega(\epsilon) \ln(1 + e^{\alpha} \cdot e^{\beta\epsilon}) d\epsilon \quad (6-4-1)$$

据

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \dots \dots = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n} \quad (6-4-2)$$

故

$$\ln(1 + e^{\alpha + \beta\epsilon}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n} e^{n\beta\epsilon} \quad (6-4-3)$$

对 $\omega(\epsilon)$, 仍暂依式 (6-3-2), 由是不难给出

$$\begin{aligned} Q_{F-D} &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n} \epsilon^{1/2} e^{n\beta\epsilon} d\epsilon \\ &= q \cdot \varphi(\alpha) \end{aligned} \quad (6-4-4)$$

$$\varphi(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{e^{n\alpha}}{n^{5/2}} \quad (6-4-5)$$

从而

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \left(\frac{\partial \mathbf{Q}_{F-D}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, \lambda} = q_r \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s+1} \frac{e^{s\alpha}}{n^{3/2}} \\ &= q_r \varphi'(\alpha)\end{aligned}\quad (6-4-6)$$

$$\varphi'(\alpha) = \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s+1} \frac{e^{s\alpha}}{n^{3/2}} \quad (6-4-7)$$

亦可将 \mathbf{Q}_{F-D} 写成如下形式

$$\mathbf{Q}_{F-D} = \bar{N} \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi'(\alpha)} \quad (6-4-8)$$

同样, 令 $e^{\alpha} = \lambda$, 则可导出

$$\begin{aligned}\frac{\varphi(\alpha)}{\varphi'(\alpha)} &= \frac{\sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s+1} \frac{e^{s\alpha}}{n^{3/2}}}{\sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s+1} \frac{e^{s\alpha}}{n^{3/2}}} \\ &= 1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots\end{aligned}\quad (6-4-9)$$

于是, 体系的状态性质便进一步被确定如下:

$$\begin{aligned}(1) \quad \bar{U}_{F-D} &= \left(\frac{\partial \mathbf{Q}_{F-D}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, \lambda} = \varphi(\alpha) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \right)_{\alpha} \\ &= \frac{3}{2} \bar{N} kT \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi'(\alpha)} \\ &= \frac{3}{2} \bar{N} kT (1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots)\end{aligned}\quad (6-4-10)$$

$$\begin{aligned}(2) \quad \bar{S}_{F-D} &= -kN\alpha - k\beta \bar{U}_{F-D} + k\mathbf{Q}_{F-D} \\ &= -k\bar{N}\alpha + \frac{5}{2} k\bar{N} (1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots)\end{aligned}\quad (6-4-11)$$

$$(3) \quad \bar{P}^i = kT \mathbf{Q}_{F-D} = \bar{N} kT \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi'(\alpha)}$$

$$= \bar{N} k T (1 + 0.1768\lambda - 0.0658\lambda^2 + \dots) \quad (6-1-12)$$

如式所见,作为粗略估计,在一般情形下, $F-D$ 体系的 \bar{U} 、 \bar{S} 和 \bar{P} 都比 $M-B$ 气体的大,这当然和费米子的量子态占据原则密切相关。

二、 $0K$ 下自由电子气

如表6-1-1的 e^a 值,电子气永远要服从 $F-D$ 分布。这里所说的自由电子气也不过是个模拟体系,其结论特别适合金属的自由电子模型。自本世纪以来,德鲁特等已将金属的特征与金属中的自由电子联系在一起,并以自由电子气模型来阐明金属的导电、导热等一系列性质。从近代物理结构理论看,认为金属中存在摆脱了原子束缚的离域电子,大体是合理的。需要提起的是,作为 $F-D$ 气体,前面引出的那一系列公式仅代表 $F-D$ 体系的一般通性,而在 $T \rightarrow 0K$ 场合下,还有许多细节尚待考究。

可将式(6-1-6)改写为

$$\bar{j}_i = \frac{\bar{n}_i}{\omega_i} = \frac{1}{e^{-a} \cdot e^{-\epsilon_i} + 1} \quad (6-4-13)$$

不难理解, \bar{j}_i 既可代表能级 ϵ_i 上各简并态的平均分布数,亦可解释为该能级每个简并态出现粒子的几率。又因为 $F-D$ 体系不容许存在(能级)量子数完全相同的两个或两个以上的粒子,故此处的 \bar{j}_i 给出值只能介于0与1之间。式(6-4-13)有时亦称态密度分布函数。

由式(6-4-13)即可确定 $F-D$ 体系的 e^{-a} 及 a 的变化区间是

$$e^{-a} = 0 \rightarrow \infty$$

或

$$e^a = \infty \rightarrow 0$$

$$a = \frac{\mu'}{kT} = \infty \rightarrow -\infty$$

这比起 $B-F$ 气体,其允许的可变范围显然宽广得多。

表 6-4-1 三种分布律的 $e^{-\alpha}$ 、 e^{μ} 及 μ 变化区间比较

气体	态密度分布函	低温 \rightarrow 高温	低温 \rightarrow 高温	低温 \rightarrow 高温
$B-E$	$\bar{f}_j = \frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_j} - 1}$	$1 \rightarrow \infty$	$1 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow -\infty$
$F-D$	$\bar{f}_j = \frac{1}{e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_j} + 1}$	$0 \rightarrow \infty$	$\infty \rightarrow 0$	$\infty \rightarrow -\infty$
$M-B$	$\bar{f}_j = e^{\alpha} \cdot e^{\beta \epsilon_j}$	$0 \rightarrow \infty$	$\infty \rightarrow 0$	$\infty \rightarrow -\infty$

值得注意,在绝对零度下,费米子的化学位(μ)必取正值,简证如下:

设以 μ_0 表示 $T \rightarrow 0K$ 时费米子的化学位,再将式(6-4-13)改写成

$$\bar{f}_j = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu_0)/kT} + 1} \quad (6-4-11)$$

显而易见, μ_0 不可为负(即 $\mu_0 \ngtr 0$)。否则,将因 $e^{(\epsilon_j - \mu_0)/kT} \rightarrow \infty$ ($T = 0K$)而使所有能级的 $\bar{f}_j \rightarrow 0$,即体系中全部的粒子都失纵了,这肯定是不合理的。

确认了 μ_0 必取正值之后,进一步可推出在 $T \rightarrow 0K$ 下,有

$$\bar{f}_j = 0 (\epsilon_j > \mu_0)$$

$$\bar{f}_j = 1 (\epsilon_j < \mu_0)$$

表明此时所有的粒子全都集居到 $\epsilon_j < \mu_0$ 的能级,而对那些能量超出 μ_0 的(能级)量子态,却统统是空空如也的。由于与 μ_0 对应的能级 ϵ_F 是 $0K$ 下 $F-D$ 体系中被粒子占据的最高能级,习惯上称它为费米能级。

在 $0K$ 附近,自由电子气的热力学性质亦有它的特殊表现。对此场合,其 Q 势函数求解如下。

$$Q_{r-D} = \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon \quad (6-4-15)$$

以上积分可分为两个部分,即

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon &= \int_0^{\mu_0} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon \\ &+ \int_{\mu_0}^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon \quad (6-4-16) \end{aligned}$$

不难看出,对 $\varepsilon \leq \mu_0$ 的区间,因 $T \rightarrow 0K$, $e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT} \rightarrow \infty$,故积分式对数括号内的 1 尽可舍弃,即取

$$\ln(1 + e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT}) \cong \frac{\mu_0 - \varepsilon}{kT} \quad (6-4-17)$$

至于 $\varepsilon > \mu_0$ 的部分,则因 $T \rightarrow 0K$, $e^{(\mu_0 - \varepsilon)/kT} \rightarrow 0$,故其对应的积分值亦必为零。此外还须考虑电子的自旋运动对简并态的贡献。因为,对自由电子,当指定了它的平动量子数后,还可能出现两种不同的自旋“方向”。这只要将原来不考虑粒子自旋的 $\omega(\varepsilon)$ 计算式乘 2,便也自动满足了,即

$$\omega(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (6-4-18)$$

总而言之,在 $0K$ 场合下,自由电子气的 Q_{r-D} 仅由下列积分项决定:

$$\begin{aligned} Q_{r-D} &= \int_0^{\mu_0} 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(\mu_0 - \varepsilon)}{kT} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{15} \mu_0^{5/2} \right) / kT \quad (6-4-19) \end{aligned}$$

作为金属中的自由电子气,此式的 V 当然对应于该金属的表观体积,而 m_e 则指电子的质量。下面给出 $0K$ 下自由电子气的主要热力学性质。

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \bar{N} &= \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = kT \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \mu_0} \right)_{T, V} \\
 &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2}{3} \mu_0^{3/2} \right) \quad (6-4-20)
 \end{aligned}$$

或

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3\bar{N}}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (6-4-21)$$

$$(2) \quad \bar{U}_{F-D} = \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial \beta} \right)_{T, a} = kT^2 \left(\frac{\partial Q_{F-D}}{\partial T} \right)_{T, a} \quad (6-4-22)$$

此处,微商项的不变量是 V 和 α , 但 $\alpha = \frac{\mu_0}{kT}$ ($T \rightarrow 0K$), 姑且将式 (1-1-19) 改写成

$$\begin{aligned}
 Q_{F-D} &= \left[4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{kT} \right)^{5/2} \right] (kT)^{3/2} \\
 &= \left[4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \frac{4}{15} \alpha^{5/2} \right] (kT)^{3/2} \quad (6-4-23)
 \end{aligned}$$

从而有

$$\bar{U}_0 = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2}{5} \mu_0^{5/2} \right) \quad (6-4-24)$$

也不妨表示为

$$\bar{U}_0 = \frac{3}{5} \bar{N} \mu_0 = \frac{3h^2 \bar{N}}{40m_e} \left(\frac{3\bar{N}}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (6-4-25)$$

此式表明,在 $0K$ 下自由电子气仍表现出相当大的零点平动能。其根源即在粒子的能级分布并非全落在最低的零能级上,这是 $F-D$ 气体特有的量子效应,它和 $B-E$ 气体的爱因斯坦凝聚全然不同。

(3) 料想得到,在 $0K$ 下自由电子气的能级分布亦仅呈现一种微观态,故对应的熵自必为零。验证如下。

将 $0K$ 时自由电子气的 \bar{U}_0 、 α ($= \frac{\mu_0}{T}$)、 \bar{N} 以及 Q_{F-D} 诸表达式代

入熵公式,立得

$$\begin{aligned}\bar{S}_0 &= -k\beta\bar{U}_0 - k\alpha\bar{N} + kQ_{F-D} \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{\mu_0^{5/2}}{T} \left(\frac{2}{5} - \frac{2}{3} + \frac{4}{15}\right) = 0\end{aligned}\quad (6-4-26)$$

(1)同理,在 $0K$ 下自由电子气亦能产生强大压力,即

$$\begin{aligned}\bar{P}_0 V &= kTQ_{F-D} = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{4}{15}\mu_0^{5/2} \\ &= \frac{2}{3}\bar{U}_0\end{aligned}\quad (6-4-27)$$

或

$$\bar{P}_0 = \frac{2\bar{U}_0}{3V} \quad (6-4-28)$$

显然,零点压力之存在与零点平动能之不为零息息相关。金属中自由电子气产生的零点压力可达 $\sim 10^{10} N/m^2$, 此种量子效应确不容忽视。

利用上列给定诸公式,即可分别估算一般金属中自由电子气对金属状态函数贡献的约值($0K$)。

$$\begin{aligned}\mu_0 &= \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3\bar{N}}{\pi V}\right)^{2/3} = 26.0V^{-2/3} e \cdot V \\ \bar{U}_0 &= \frac{3}{5}\bar{N}_0\mu_0 = 1505\bar{V}^{-2/3} K_j \cdot mol^{-1} \\ \bar{G}_0 &= \bar{N}\mu_0 = 2507.5\bar{V}^{-2/3} K_j \cdot mol^{-1} \\ T_F &= \frac{\mu_0}{k} = 301.81\bar{V}^{-2/3} K (\text{费米温度}) \\ \bar{P}_0 &= \frac{2}{3} \frac{\bar{U}_0}{V} = 1.023 \times 10^{12} \bar{V}^{-5/3} N/m^2 (\text{帕, Pa})\end{aligned}$$

务须指出,在 $0K$ 以上,自由电子气的各种热力学性质当随体系的温度而变化。如式(6-4-1),有

$$\begin{aligned} Q_{r-D} &= \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{\alpha + \beta\varepsilon}) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\infty} \omega(\varepsilon) \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon)/kT}) d\varepsilon \quad (6-4-29) \end{aligned}$$

已知 α 的变化范围是从 $0K$ 下的正值到极高温的 $-\infty$, 所以, μ 随 T 的变化方向必然为温度升高逐渐从正变到负。而 ε 的变化又是从 $0 \rightarrow \infty$, 这样一来, $T \neq 0K$ 时, 上式右方对数项 $\ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon)/kT})$ 就不容易被简化, 以致 Q_{r-D} 的积分变得十分繁复。但从最终的结果看, 在寻常的温度下, $F-D$ 气体对 T 的依赖并不明显。以下, 利用索末菲(Sommerfeld)定理给出:

$$\bar{U}(T) = \bar{U}_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^4 + \dots \right) \quad (6-4-30)$$

$$\mu(T) = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^4 + \dots \right) \quad (6-4-31)$$

$$\bar{P} = \bar{P}_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^4 + \dots \right) \quad (6-4-32)$$

从而, 还可进一步推出

$$\begin{aligned} \bar{C}_V(T) &= \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{V, N} \\ &= \Lambda k \left(\frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right) - \frac{3\pi^4}{20} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^3 + \dots \right) \quad (6-4-33) \\ \bar{S}(T) &= \int_0^T \frac{\bar{C}_V}{T} dT \end{aligned}$$

$$= Nk \left(\frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right) - \frac{\pi^4}{20} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^3 + \dots \right) \quad (6-4-34)$$

以上诸式仅适用于 $T \ll k/\mu_0 = T_F$ 场合,但实际上,对一般的金属,即使在熔点附近,也还远远没有达到 T_F 这个温度。 $F-D$ 气体的热容曲线已如图 6-1-3 所示。又从式(6-4-28)及式(6-4-32)看,不论是 $0K$ 或非 $0K$,金属中的自由电子气均能产生强大的压力,一般 $P \approx 10^{10} N/m^2$ 。这样巨大的内压如何承受得了?很巧地,它恰好为原子间的势能所平衡。

讨论到此,似乎还应当对此类体系的态密度分布在 $0K$ 以上可能发生的变化作些补充交代。

由式(6-4-13)容易看出,当 $T > 0K$ 时,对 $\varepsilon_j = \mu(T)$ 的能级,必然

$$\bar{j}_j = \frac{1}{2}$$

换句话说,在这个能级上,每个简并态被占据的几率均为 $\frac{1}{2}$ 。而对处在 $\mu(T)$ 以下的各能级,若 $\varepsilon_j \ll \mu(T)$ (即低能级区),其对应的 \bar{j}_j 几乎照旧等于 1。也只有那些能量仅略小于 $\mu(T)$ 的能级, \bar{j}_j 才较明显地小于 1。至于那些能量超过 $\mu(T)$ 的能级,则 \bar{j}_j 将随 ε_j 的增大而渐趋于零。所有这一切,无非说明了在 $0K$ 以上,唯有集居在紧靠 $\mu(T)$ 能级的那些粒子,才可能被激发并跃迁到能量大于 $\mu(T)$ 的能级。即如图 6-1-2 所见,其态密度的变化出现在高能级区的前沿。

三、半导体中载流子的态密度分布

关于金属中价电子的运动,存在两种不同的理论方法。一即自由电子模型,二为能带理论。虽然,自由电子近似基本上亦能说明金属的许多物理性质,但事实上,对金属以及其他的固态晶体,应

用能带理论更能本质地解释有关金属和半导体之间导电机理的差别。特别是对半导体,其载流子分布的能带结构更是半导体理论的主要依据。

图 6-4-1 示意绘出半导体的能带结构。简单说,在绝对零度下,凡被电子占据的能带都完全充满了。或者说,只存在满带而无导带,故宏观上

不具导电性。而在 $0K$ 以上,由于热运动的原因致使少数电子从满带(或称价带)的带顶激发到上一个空带的带底,这样,原先的空带就变成了未被电子充满且能起导电作用的导带。同时,原来的满带亦因少数电子的离开

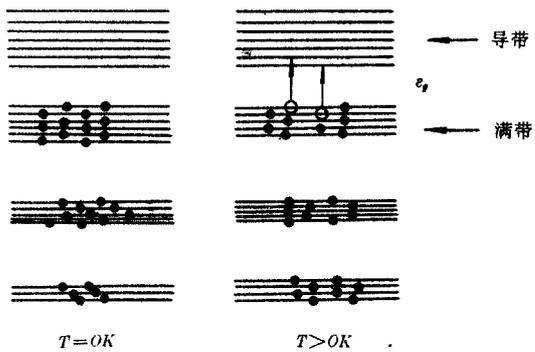


图 6-4-1 半导体能带结构

而留下相当数目的空穴(即未被电子占据的量子态),换言之也成了未被电子充满而获得导电能力的导带。然而,从价带中激发出去电子或者说留下的空穴毕竟相对极少,故在外电场的作用下,倒不如将实际上是电子从负极到正极的运动想像为带正电的空穴朝着相反的方向流去。所谓空穴导电,含意就是这样。总而言之,在半导体中,导带的电子和价带的空穴都同时承担导电任务,习惯上统称为载流子。如图 6-4-1,导带与价带当中存在一段不允许电子占据的能量区间,此即所谓的禁带,其宽度即等于导带带底与价带带顶的能量之差,

$$\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v \quad (6-4-35)$$

在一定温度下,从价带中激发出去的电子数目与禁带宽度有关。 ε_g 越大,激发越难。从而由此产生的导电能力越小,其极端即 ε_g 大到不可能导致电子激发,那就成为绝缘体了。

应当交代,上面所讲的均系纯净半导体的基本情况。其主要特点是导电性起因于电子从价带激发到导带,故通常又称之为本征半导体。

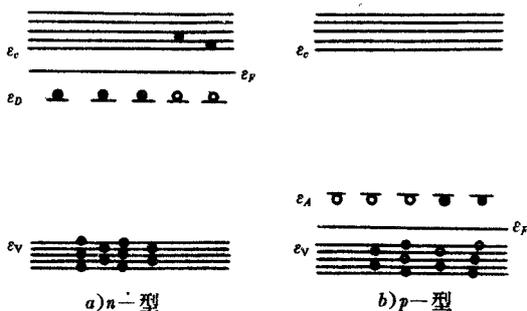


图 6-4-2 半导体中的杂质能级

为实际应用,为了改进半导体的性能,常常是特意在半导体中添加少许的杂质(掺杂)。而根据杂质所起的作用,又可分为 n -型和 p -型两种不同功能的半导体。如图 6-4-2,对 n 型半导体,杂质原子具有释放电子(施主)的功能,由于它的能级 ε_D 处在禁带区中且距导带带底并不太远,从而杂质原子中的外层电子就可能比较容易地被激发到导带中去,过程可表示为:



这样,即使该半导体获得了导电能力,同时,失去电子的施主杂质又成为半导体中束缚正电荷的中心(D^+ 不能迁移,故不起导电作用)。如假定此时价带中的电子完全不受激发,那么,承担导电任务的载流子便只有导带中的电子,这就是 n -型半导体的主要

特征。反过来说,倘若杂质原子具有束缚电子(受主)的能力,且其能级 ϵ_i 处在距离 ϵ_v 不远的价带之上,此时价带中的电子就可能被激发到受主杂质的原子轨道中去。过程示意如下:



即受主杂质成了半导体中束缚电荷的中心(因 A^- 同样不能迁移)。如假定导带中不存在电子,那么,承担导电任务的便只有价带中的空穴了。此为 p -型半导体的主要特征。

半导体中,无论是电子或空穴,都一概要遵循 $F-D$ 分布。这里,仍想像电子或空穴的能量变化是近似连续的,从而导带中电子的态密度分布函数即可确定为

$$\bar{f}(\epsilon) = \frac{n(\epsilon)}{\omega(\epsilon)} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (6-4-36)$$

而对价带空穴,则不妨以 $(1 - \bar{f}(\epsilon))$ 来表示该态未被电子占据的几率(空穴出现几率),于是有

$$\begin{aligned} 1 - \bar{f}(\epsilon) &= 1 - \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \\ &= \frac{1}{e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} + 1} \end{aligned} \quad (6-4-37)$$

上两式中, ϵ_F 即费米能级,其所处位置通常都在禁带区内且一般均可满足 $|\epsilon - \epsilon_F| \gg kT$ 。因此,不论是导带电子或价带空穴,其态密度分布函数都可近似简化为

$$\bar{f}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \rightarrow e^{-(\epsilon - \epsilon_F)/kT} \quad (6-4-38)$$

$$1 - \bar{f}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} + 1} \rightarrow e^{-(\epsilon_F - \epsilon)/kT} \quad (6-4-39)$$

利用这一分布函数便可分别确定本征半导体以及 n -型或 p -型半导体中载流子的数目。

(1)本征激发 本征激发乃指半导体中电子自价带激发到导带,此系本征半导体产生载流子的唯一方式。诚然,在 n -型或 p -型半导体中,如禁带不是太宽,亦可能同时伴随本征激发。

设在给定温度下,对单位体积半导体,其导带有 n_c 个来自价带的激发电子。这些电子当依式(6-4-36)分布于导带当中,即

$$\bar{n}_c = \int_{\epsilon_c}^{\epsilon'_c} \omega(\epsilon) \bar{f}(\epsilon) d\epsilon \cong \int_{\epsilon_c}^{\epsilon'_c} \omega(\epsilon) e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} d\epsilon \quad (6-4-40)$$

此处,积分限的 ϵ_c 和 ϵ'_c 分别对应于导带带底和带顶的能量。

又

$$\omega(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (\epsilon - \epsilon_c)^{1/2} d\epsilon \quad (6-4-41)$$

式中, m_e^* 指导带中电子的有效质量,因对任何固态晶体,离域的电子实际上都处于周期性的力场中运动,故 m_e^* 可看成是电子运动于周斯性力场中的有效惯性,它与电子的真实质量当然不同。将式(6-4-41)代入式(6-4-40),并令 $(\epsilon - \epsilon_c) = x^2$, 则

$$\begin{aligned} \bar{n}_c &\cong 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{\epsilon_c}^{\epsilon'_c} (\epsilon - \epsilon_c)^{1/2} e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT} d\epsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{\epsilon_c}^{\epsilon'_c} (\epsilon - \epsilon_c)^{1/2} e^{(\epsilon_F - \epsilon_c)/kT} \cdot e^{(\epsilon_c - \epsilon)/kT} d\epsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\epsilon_F - \epsilon_c)/kT} \int_{\epsilon_c}^{\epsilon'_c} 2x^2 e^{-x^2/kT} dx \quad (6-4-42) \end{aligned}$$

考虑到导带中的电子根本不可能跌落到带底(ϵ_c)之下或越出带顶(ϵ'_c)之上,故上式积分限尽可想像扩展成为

$$\int_{\epsilon_c}^{\epsilon'_c} = \int_0^{\infty}$$

于是

$$\begin{aligned}\bar{n}_c &= 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\epsilon_F - \epsilon_c)/kT} \int_0^\infty 2x^2 e^{-x^2/kT} dx \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{(\epsilon_F - \epsilon_c)/kT} \quad (6-4-43)\end{aligned}$$

类似地, 如由式(6-4-37)出发, 立可给出单位体积空穴数

$$\bar{n}_h = \int_{\epsilon'_v}^{\epsilon_v} \omega(\epsilon) (1 - f(\epsilon)) d\epsilon \cong \int_{\epsilon'_v}^{\epsilon_v} \omega(\epsilon) e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} d\epsilon$$

此处, ϵ'_v 和 ϵ_v 分别代表价带的带底和带顶的能量。如以 m_h^* 表示空穴的有效质量, 则

$$\omega(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} (\epsilon_v - \epsilon)^{1/2} d\epsilon \quad (6-4-45)$$

所以

$$\begin{aligned}\bar{n}_h &\cong 4\pi \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{\epsilon'_v}^{\epsilon_v} (\epsilon_v - \epsilon)^{1/2} e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} d\epsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_v - \epsilon'_v} (\epsilon_v - \epsilon)^{1/2} e^{(\epsilon_v - \epsilon_F)/kT} \cdot e^{(\epsilon - \epsilon_v)/kT} d\epsilon \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(\epsilon_v - \epsilon_F)/kT} \quad (6-4-46)\end{aligned}$$

显然, 对本征半导体, $\bar{n}_c = \bar{n}_h$ 。联合以上两式, 当可解出

$$\epsilon_F = \frac{1}{2}(\epsilon_c + \epsilon_v) + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \quad (6-4-47)$$

由此即可确定本征半导体中费米能级(ϵ_F)的位置, 倘 $m_h^* = m_e^*$, 则

$$\epsilon_F = \frac{1}{2}(\epsilon_v + \epsilon_c) \quad (6-4-48)$$

ϵ_F 恰处在禁带中央(见图 6-4-3)实际上, 通常是 $m_h^* > m_e^*$,

故 ϵ_F 的真实位置应在禁带正中偏上。严格而论, ϵ_F 的位置还与体系的温度有关。

(2)*n*-型半导体 在 *n*-型半导体中, 杂质原子(施主)是电子给予体, 且施主能级(即可能电离出电子的能级)位于禁带并略靠近导带带底下端。在没有本征激发场合下, 导带中的电子完全来自施主的电离。如图 6-4-2(a), 设施主能级包含 n_D 个简并态数, 其能级至导带带底的能量差为 $(\epsilon_c - \epsilon_D)$ 。可以确定, 只要 $(\epsilon_c - \epsilon_F) \gg 4kT$, 则施主杂质因激发而产生的正电荷(束缚态)数目便如下式所示

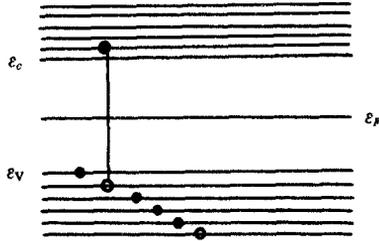


图 6-4-3 半导体中本征激发

而导带中的电子仍由式(6-4-43)给出。此种场合下, 亦必 $\bar{n}_c = \bar{n}_+$, 故其费米能级的位置是

$$\bar{n}_+ = \bar{n}_D(1 - f(\epsilon)) \cong \bar{n}_D e^{(\epsilon_D - \epsilon_F)/kT} \quad (6-4-49)$$

$$\epsilon_F = \frac{1}{2}(\epsilon_D + \epsilon_C) + \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{\bar{n}_D}{2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}} \right]$$

$$(6-4-50)$$

附带指出, 上式当中 \bar{n}_D 被定义为施主能级的简并态, 倘半导体中每一杂质原子只离解出一个电子, 那么, \bar{n}_D 就相当于该半导体中杂质原子的浓度。

(3)*p*-型半导体 *p*-型半导体的杂质原子(受主)是电子接受体, 受主能级位于禁带且靠近价带带顶上端。当价带中的电子激发且被受主原子捕获时, 价带即出现空穴, 而受主则变成荷负电的

离子(见图 6-4-2(b))。同样地,如以 \bar{n}_i 表示受主杂质的简并态数(或杂质原子浓度)且满足 $(e_v - e_p) \gg 4kT$, 则价带因激发而产生的空穴数目仍如式(6-4-46)所示,而受主杂质所接受的电子数则为

$$\bar{n}_- = \bar{n}_i \bar{f}(e) = \bar{n}_i e^{(e_p - e_A)/kT} \quad (6-4-51)$$

假定不存在本征激发,必 $\bar{n}_+ = \bar{n}_-$, 于是

$$e_F = \frac{1}{2}(e_v + e_i) + \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{2 \left(\frac{2\pi m_i^* kT}{h^2} \right)^{3/2}}{\bar{n}_A} \right] \quad (6-4-52)$$

显而易见,对 n -型或 p -型半导体,其费米能级明显与温度有关。图 6-1-4 示意表示 n -型半导体在弱电离范围内 e_F 随温度的变化趋向。图中出现一个极值。应当提起, e_F 到达这个极值的温度与半导体中杂质原子的浓度有关。杂质愈多,这个温度也愈高。如 $\bar{n}_D = 10^{16} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 则极值温度大约在 $1-10\text{K}$ 范围之内。

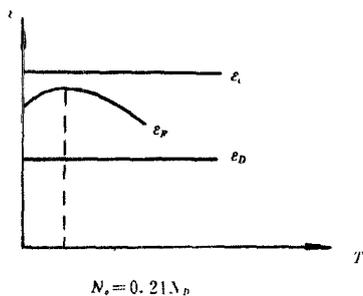


图 6-4-4 n -型半导体 e_F 随温度变化

§ 5 同核双原子分子的对称效应

前面概述了量子气体的基本特性,从根本上说,玻色子和费米子之间的性质差异皆因粒子波函数的对称性限制。值得注意,此种

由波函数对称性引起的量子效应对同核双原子分子的量子态布居匹配方式也起了决定性作用。在统计力学理论方法中,这是不可忽视的一个方面。

一、核自旋—转动量子态匹配

根据量子力学,对一个同核双原子分子(如 H_2 、 D_2 等),就交换分子中两个全同的原子核(记作 α 和 β)位置而言,其分子的全波函数 $\Psi(\alpha, \beta)$ 也必须是对称的或反对称的。即

$$\Psi(\alpha, \beta) = \pm \Psi(\beta, \alpha) \quad (6-5-1)$$

倘分子(A_2)中 A 的核是奇质量数(指质子与中子之和)的,则 $\Psi(\alpha, \beta)$ 必为反对称的;反之,若 A 核的质量数为偶, $\Psi(\alpha, \beta)$ 就是对称的。在理想的(即各运动形态互不相干)场合下,描述分子“态”的全波函数亦可解析为各运动形态的波函数之乘积,即

$$\Psi(\alpha, \beta) = \psi_v \cdot \psi_r \cdot \psi_e \cdot \psi_n \quad (6-5-2)$$

此处, $\Psi(\alpha, \beta)$ 不考虑包括分子的平动,而 ψ_v 等则依次代表振动、转动、分子中电子的以及核自旋的波函数。这些运动形态的波函数各有它们内禀的对称性,其总体效应就表现为 $\Psi(\alpha, \beta)$ 的对称性。以下分别指明各 ψ 的对称性要求。

(1)如式(1-3-9)所示,双原子分子的振动波函数 ψ_v 仅依赖于分子中两原子核偏离其平衡位置的位移 $x (=r-r_0)$, 调换两核的位置与 x 变化无关,所以, ψ_v 永远是对称的。

(2)在球面极坐标中,转动波函数 ψ_r 是 θ 和 φ 的函数(图 1-3-2),其对称性操作可表示为

$$\psi_r(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^j \psi_r(\theta, \varphi) \quad (6-5-3)$$

一般称此为球谐函数。交换两个原子核相当于分子绕其二重轴旋转 180° , 即 θ 变到 $(\pi - \theta)$, φ 变到 $(\pi + \varphi)$ 。如式, ψ_r 的对称性明显地依赖于转动量子数 j , 当 j 为奇数, 则 ψ_r 是反对称的; j 取偶

数, ψ_r 是对称的。

(3)多数分子的电子运动均处于基态,电子波函数 ψ_e 的对称性即视电子的基态谱项而定。若基态谱项为 Σ^+ , 则 ψ_e 属对称的(指相对于两核的交换);如系 Σ^- , 则 ψ_e 为反对称的。

(4)核自旋波函数的对称性与分子中原子的核自旋量子数紧密相关。若 $i_n=0$, 则 ψ_n 必为对称的, $i_n \neq 0$, ψ_n 可能是对称的或反对称的。例如,已知 H 的质量数为 1, $i_n=1/2$ 。据式(2-4-27),有 $\omega_n=2i_n+1=2$, 即氢分子(H_2)中每个氢核各有两个自旋简并态,而整个分子就存在 $4(=2^2)$ 个不同的核自旋态。每个态各有其本征波函数 ψ_n 。如以 $(+\frac{1}{2})$ 和 $(-\frac{1}{2})$ 分别表示 H 原子的两种核自旋态。那么, H_2 分子的 4 个 Ψ_n 便分别确定为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{n,1} &= \psi_{1/2}(a)\psi_{1/2}(\beta) \\ \psi_{n,2} &= \psi_{-1/2}(a)\psi_{-1/2}(\beta) \\ \psi_{n,3} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1/2}(a)\psi_{-1/2}(\beta) + \psi_{1/2}(\beta)\psi_{-1/2}(a)) \\ \psi_{n,4} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1/2}(a)\psi_{-1/2}(\beta) - \psi_{1/2}(\beta)\psi_{-1/2}(a)) \end{aligned} \right\}$$

(6-5-4)

以上,头三个 ψ_n 皆为对称的,而 $\psi_{n,4}$ 则为反对称的。具备对称 ψ_n 的 H_2 就是正氢(o- H_2),而反对称 ψ_n 的氢即为仲氢(p- H_2)。

总之,作为同核双原子分子,为了满足分子全波函数 $\Psi(a, \beta)$ 的对称属性,必然要求分子内部各有关运动形态的波函数相互协调。现按 $\Psi(a, \beta)$ 是对称的或反对称的区分,各 ψ 的匹配方式则有如表 6-5-1 所列。由于 ψ_e 总是对称的,而在多数场合下, ψ_n 也表现为对称的。因此,决定 $\Psi(a, \beta)$ 对称性的关键在于 ψ_r 与 ψ_n 之组合默契,这也叫作核自旋-转动态的匹配。

表 6-5-1 同核双原子分子波函数 Ψ 匹配方式

$\Psi(\alpha, \beta)$	ψ_a	ψ_b	ψ_c	ψ_d
对称的 (偶质量数 的核)	+	+	+(j 偶)	+
			-(j 奇)	-
		-	-	+
			-(j 奇)	-
反对称的 (奇质量数 的核)	+	+	-	+
			+	-
		-	+	+
			-	-

那么,由于这种核自旋-转动态的相互匹配又能对分子产生什么样的效应呢?下面即以 H_2 为例说明正、仲氢间的平衡比及其低温现象。

二、 $o-H_2$ 和 $p-H_2$ 的平衡比

H_2 分子的全波函数 $\Psi(\alpha, \beta)$ 当然是反对称的,其电子基态谱项 Σ_g^+ , 故 ψ_e 是对称的。参照表 6-5-1, $o-H_2$ 的 ψ_a (对称的) 必与反对称的 ψ_b (j 取奇值) 匹配, 而 $p-H_2$ 的 ψ_c (反对称的) 当和对称的 ψ_d (j 取偶值) 匹配。

以 $q^*(o)$ 和 $q^*(p)$ 分别表示正氢和仲氢的单位体积(分子)配分函数。据 q 的析因子性质, 可给出

$$q^*(o) = q_i^* \cdot q_e \cdot q_r \cdot q_{r,n}(o) \quad (6-5-5)$$

$$q^*(p) = q_i^* \cdot q_e \cdot q_r \cdot q_{r,n}(p) \quad (6-5-6)$$

式中, $q_{r,n} = q_r \cdot q_n$ 合称核自旋-转动配分函数。显然, 不管是正氢或仲氢, 其 $q_i^* \cdot q_e$ 及 q_r 皆分别彼此互等。又对 $o-H_2$, 其 $q_n(o) = \omega_n(o) = 3$, 对 $p-H_2$, $q_n(p) = \omega_n(p) = 1$ 。于是, 相应的 $q_{r,n}$ 当依次给出为

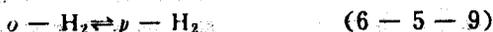
$$q_{r..}(o) = 3 \times \sum_{j=1,3,5,\dots} \quad (6-5-7)$$

$$q_{r..}(p) = 1 \times \sum_{j=0,2,4,\dots} \quad (6-5-8)$$

此处, $\sum_{j=1,3,5,\dots}$ 和 $\sum_{j=0,2,4,\dots}$ 分别是 $\sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/\tau}$ 和

$\sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/\tau}$ 的缩写, 上两式中, 已暗含指定核的基态

能量为零。若假定普通氢中, 正、仲两氢可相互转化并达成平衡, 即



其平衡常数不难按式(5-5-13)给出

$$K_N = \frac{N(o)}{N(p)} = \frac{q_0(o)}{q_0(p)} = \frac{q_{r..}(o)}{q_{r..}(p)} \quad (6-5-10)$$

将式(6-5-7)、(6-5-8)代入, 则

$$\frac{N(o)}{N(p)} = \frac{3 \times \sum_{j=1,3,5,\dots}}{1 \times \sum_{j=0,2,4,\dots}} \quad (6-5-11)$$

第二章 § 5 早已指出, 在足够高温下, 有

$$\sum_{j=1,3,5,\dots} = \sum_{j=0,2,4,\dots} = \left(\frac{8\pi^2 I k T}{2h^2} \right) \quad (6-5-12)$$

所以有

$$\frac{N(o)}{N(p)} = \frac{3}{1} \quad (6-5-13)$$

这就是以前讲到的正、仲氢高温平衡比。当 $T \rightarrow 0K$ 时, 因

$$\begin{aligned} \sum_{j=1,3,5,\dots} &\rightarrow 0 \\ \sum_{j=0,2,4,\dots} &\rightarrow 1 \end{aligned}$$

故必

$$\frac{N(o)}{N(p)} \rightarrow 0 \quad (6-5-14)$$

即此时所有的 H_2 都要转化为 $p-H_2$ 。更明确些, H_2 的核自旋全部布居在由反对称 ψ_1 表征的量子态上, 而分子的转动态也一起落到 $j=0$ 的最低能级。

然而, 实际发生的情形却有点蹊跷。回顾第二章讲述的绝对熵和第五章介绍的气体热容, 在 OK 下 H_2 的残余熵之产生以及它的热容~温度曲线都同时表明了氢中的 $o-H_2/p-H_2$ 比值一直是被冻结在高温下的 $3/1$ 。固然, 关于正、仲氢之间事实上不容易按式 (6-5-9) 发生转化仅是一种特殊情况, 但无论如何, 其核自旋与量子态两者之必须匹配正是这里所要强调的量子效应。

习 题

(1) 设 He^4 的摩尔体积为 $\bar{V} = 27.6 \text{ cm}^3$, 试按下列公式计算 He^4 的爱因斯坦凝聚温度。

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{\bar{N}}{2.612V} \right)^{2/3}$$

(2) He^3 是费米子, 已知 He^3 的沸点是 3.2 K , 试计算沸点温度下 He^3 的 e^{α} 值和 He^4 蒸汽的焓。

(3) 试为两类量子气体推引量子态分布数涨落公式, 即

$$\overline{\sigma_{n_i}^2} = \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i) \quad (F - D \text{ 气体})$$

$$\overline{\sigma_{n_i}^2} = \bar{n}_i (1 + \bar{n}_i) \quad (B - E \text{ 气体})$$

(4) 试证:

a) 对 $F-D$ 气体, 每个(能级)量子态(ϵ_i)的分布数为 0 和 1 的几率比为 $1 : e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$;

b) 对 $F-D$ 气体, 每个(能级)量子态分布数为 0、1、2、3……的几率比为 $1 : (e^{\alpha + \beta \epsilon_i}) : (e^{\alpha + \beta \epsilon_i})^2 : (e^{\alpha + \beta \epsilon_i})^3 : \dots$ 。

(5) 试根据量子气体 Q 势函数定义式, 证明

$$\delta Q = \bar{N} \delta \alpha + \bar{U} \delta \beta - \beta \bar{P} \delta V$$

(6) 试证: 对两类量子气体, 其体系的熵可分别表示为:

$$B - E \text{ 气体}, \quad \bar{S} = -k \sum_{(i)} [\bar{n}_i \ln \bar{n}_i - (1 + \bar{n}_i) \ln (1 + \bar{n}_i)]$$

$$F - D \text{ 气体}, \quad \bar{S} = -k \sum_{(i)} [\bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln (1 - \bar{n}_i)]$$

以上, \bar{n}_i 表示粒子集居在(能级)量子态 i 上的最可几分布数。

(7) 氘(D_2) 也有正氘($o\text{-D}_2$) 和仲氘($p\text{-H}_2$) 两种核自旋态。已知 D 的核自旋量子数 $i_n = 1$, 试确定

a) $o\text{-D}_2$ 和 $p\text{-H}_2$ 的核自旋配分函数 ψ_n ;

b) $o-D_2$ 和 $p-D_2$ 转动量子态的取值方式;

c) 预估 $o-D_2/p-D_2$ 的高温平衡比。

(8) 设量子气体中, 粒子也有内部运动自由度, 其配分函数 $q = q_t \cdot q_{int}$ 。据此, 则式(6-2-17)及(6-2-18)中的 ε_j 和 ω_j 当分别理解为 $(\varepsilon_j)_t$ 和 $q_{int}(\omega_j)_t$ 。是吗? 说明理由。

第七章 相倚子体系典型示例(一)

对实际的宏观体系,粒子间相互作用一般不可忽略。采用系综统计就能比较容易地从原则上建立其正则或巨正则配分函数。理论处理中,主要问题都集中在如何求解因粒子间相互作用而产生的构型配分函数项,但其计算又牵涉到势能函数的具体表现形式。由于影响粒子间相互作用的因素极端复杂,迄今有关相倚子体系的统计力学处理大多仍停留在不同程度的近似阶段。但无论如何,前人工作已达到高度成就,非本书所能述及万一。以下两章,仅以某些最基本的典型范例,概要阐明系综统计处理各类相倚子体系的要点大意。

§ 1 晶体的频率分布

爱因斯坦模型假定了晶体中所有原子的振动都是各自独立的。且具备一样的振动频率(见第五章 § 2),这显然不合事实。光

谱实验表明,即使是简单晶体,其红外光谱亦呈现宽广的吸收谱带。暗示晶体中各简正振动方式的频率变化必存在一定的分布规律。也因此,欲以统计力学方法来揭示晶体的宏观热力学性质,关键即在如何确定晶体中原子振动的频率分布。这无疑是修正爱因斯坦模型的大前提。

为便于讨论,下面既以单原子晶体作为处理对象,并设想晶体中不存在任何位错或缺陷,亦即所有的原子均处于它们正确的点阵位置。

一、晶体的能量函数

晶体中,原子间的距离很近,故必存在强烈的相互作用。由于周期性点阵排列,任一指定的中心原子无不被四周邻近的原子包围着,或者说,该中心原子乃处于邻近原子所产生的力场约束之中,从而,其运动只能围绕着自己的平衡位置微弱振动,相应的振动频率以及偏离平

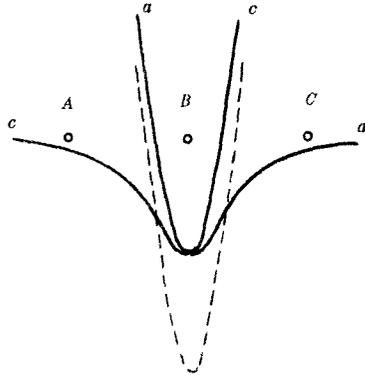


图 7-1-1 一维晶体原子振动的势能变化曲线

衡位置的幅度即由周围的势能场决定。图 7-1-1 例示一维晶体的点阵排列以及指定中心原子(B)偏离其平衡位置的势能变化。这里,仅考虑最邻近原子(A和C)产生的影响。图中,aa线或cc线分别表示A~B或C~B原子间的势能随距离的变化,而虚线则为二者之迭加,即A、C同时作用于B的势能曲线。推及三维晶体,其势能变化的模样想亦大致相仿。所以,人们常通过一维晶体的结论来推测三维晶体的表现。

现在考虑一个由 N 个原子构成的晶体, 每个点阵原子均有 C 个配位数, 其运动自由度为 s 。第三章曾指出, 通过坐标的简正变换即可将晶体中 N 个原子的振动化解为 sN 个简正振动方式。作为近似处理, 每个简正振动又被模拟为单维的谐振子振动。按经典力学, 谐振子的能量包括了动能和势能两项, 即

$$\begin{aligned}\epsilon_v &= \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + U(x) \\ &= \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}k'x^2\end{aligned}\quad (7-1-1)$$

式中, m 和 k' 分别为振子的有效质量和力常数。如式, 整块晶体的总能量当等于

$$\begin{aligned}E &= V(o) + \sum_{K=1}^{sN} \epsilon_{v,K} \\ &= V(o) + \sum_{K=1}^{sN} \left(\frac{1}{2m}p_{x,K}^2 + U_K(x) \right)\end{aligned}\quad (7-1-2)$$

此处, $V(o)$ 表示晶体中所有原子皆处于各自平衡位置时的结合能, 故亦叫作点阵能或构型能。可采用以下办法来估量晶体的点阵能, 以 Φ_{11} 表示拆散晶体中一对最邻近原子对必须耗费的能量。若不计较次邻近及更远的原子间相互作用, 因 N 个原子共可形成 $\frac{NC}{2}$ 个最邻近原子对, 于是给出

$$V(o) = -\frac{1}{2}CN\Phi_{11}\quad (7-1-3)$$

虽说式(7-1-2)中的振动能项可由经典力学定义, 但亦可以通过量子力学来求解它们的能级公式, 即对第 K 个简正振动

$$\epsilon_{v,K} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_K\quad (7-1-4)$$

又设正则系综中与量子态 i 相对应的成员能量是：

$$E_i = V(\nu) + \sum_K \epsilon_{v,K(i)} \quad (7-1-5)$$

从而，可采取量子态求和来建立晶体的正则配分函数

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, V, N) &= \sum_i e^{\beta E_i} = e^{\beta V(\nu)} \sum_i e^{\beta \sum_K \epsilon_{v,K(i)}} \\ &= e^{\beta V(\nu)} \prod_{k=1}^{3N} q_{v,K} \\ &= e^{\beta V(\nu)} \prod_{k=1}^{3N} \frac{e^{\beta h \nu_k / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu_k}} \end{aligned} \quad (7-1-6)$$

若指定 $V(\nu)$ 为零，且系三维晶体，上式立成

$$\varphi(\beta, V, N) = \prod_{k=1}^{3N} \frac{e^{\beta h \nu_k / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu_k}} \quad (7-1-7)$$

既然爱因斯坦模型已准备修正，或者说，这里的 $3N$ 个特征频率 ν_k 未必都是相同的，因此进一步求解晶体的配分函数就必须设法确定频率分布问题。

二、德拜热容

关于晶体中原子振动的频率分布，迄今最实用的处理方法首推德拜连续介质模型。该模型设想晶体是一块各向同性的连续介质，而原子在晶体中振动宛若传播于这块介质的弹性波。其中每一简正振动方式的波动又相当于一个驻波。据此，即可应用驻波条件而导出频率分布公式如下：

$$n(\nu) d\nu = 9N \frac{\nu^2}{v^3} d\nu \quad (7-1-8)$$

$n(\nu) d\nu$ 即分布于 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$

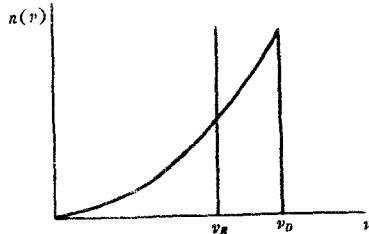


图 7-1-2 爱因斯坦频率 (ν_k) 与德拜频率分布比较

间隔内的振动方式数,而 ν_b 则为最大的特征频率,亦称德拜频率。其值与晶体中原子间的力常数 k' 以及原子的约化质量有关,一般由实验确定。图 7-1-2 示出德拜模型的频率变化并与爱因斯坦的单一特征频率(ν_E)比较。看来, ν_E 很像是晶体中所有简正振动的一个平均频率。

利用式(7-1-8),即可化解式(7-1-7)的 φ , 取其对数,得

$$\ln \varphi = \beta \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{2} h \nu_k + \sum_{k=1}^{3N} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu_k}} \right) \quad (7-1-9)$$

若确认各简正振动的频率变化是近似连续的,则上式右方求和便可由积分替代之。

$$\ln \varphi = \frac{1}{2} \beta h \int_0^{\nu_b} n(\nu) \nu d\nu - \int_0^{\nu_b} n(\nu) \ln(1 - e^{-\beta h \nu}) d\nu \quad (7-1-10)$$

再将式(7-1-8)代入,成了

$$\begin{aligned} \ln \varphi &= \frac{9N \beta h}{2 \nu_b^3} \int_0^{\nu_b} \nu^3 d\nu - \frac{9N}{\nu_b^3} \int_0^{\nu_b} \nu^2 \ln(1 - e^{-\beta h \nu}) d\nu \\ &= \beta U_{0,r} - \frac{9N}{\nu_b^3} \int_0^{\nu_b} \nu^3 \ln(1 - e^{-\beta h \nu}) d\nu \quad (7-1-11) \end{aligned}$$

此处,记

$$U_{0,r} = \frac{9N h}{2 \nu_b^3} \int_0^{\nu_b} \nu^3 d\nu = \frac{9}{8} N h \nu_b \quad (7-1-12)$$

乃晶体中 $3N$ 个简正振动的基态能量之和,谨防与式(7-1-3)中的结合能混淆。

为简化书写,兹令 $\Theta_b = \frac{h \nu_b}{k}$, $x_b = \frac{h \nu_b}{kT} = \frac{\Theta_b}{T}$, $x = \frac{h \nu}{kT}$ 。于是,前式化为:

$$\ln \varphi = \beta U_{0,r} - \frac{9N}{x_b^3} \int_0^{x_b} x^3 \ln(1 - e^{-x}) dx \quad (7-1-13)$$

右端第二项积分并不简单,通常仅考虑高温及低温两种极端状态。

(1)高温状态 高温时, $x_b \ll 1$, 可近似取 $(1 - e^{-x}) \cong x$, 经分部积分后有

$$\begin{aligned} \int_0^{x_b} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx &\cong \int_0^{x_b} x^2 \ln x dx \\ &= \frac{1}{3} x_b^3 \ln x_b - \frac{1}{9} x_b^3 \end{aligned} \quad (7-1-14)$$

代入原式, 即得

$$\ln \varphi = \beta U_{0,r} - 3N \ln x_b + N \quad (7-1-15)$$

(2)低温状态 在极低温度下, $x_b \gg 1$ 。为此, 试将 $\ln(1 - e^{-x})$ 展开成级数:

$$\ln(1 - e^{-x}) = - \sum_{n \geq 1} \frac{e^{-nx}}{n} \quad (7-1-16)$$

既然 x_b 很大 ($T \rightarrow 0, x_b \rightarrow \infty$), 因而, 不如索性就将原来的积分上限扩展到 ∞ , 于是给出:

$$\begin{aligned} \int_0^{x_b} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx &\cong - \sum_{n \geq 1} \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^{-nx}}{n} dx \\ &= - \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n} \frac{2!}{n^3} = -2 \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n^4} = -2 \times \frac{\pi^4}{90} = -\frac{\pi^4}{45} \end{aligned} \quad (7-1-17)$$

从而

$$\ln \varphi = \beta U_{0,r} + \frac{9N}{x_b^3} \frac{\pi^4}{45} \quad (7-1-18)$$

导出了高、低温极限下晶体的 $\ln \varphi$ 表达式, 便可着手确定晶体的热力学性质。对高温极限, 依式(7-1-15), 分别有

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{v,r} = U_{0,r} + 3NkT \quad (7-1-19) \\ \bar{S} &= -k\beta \bar{U} + k \ln \varphi = -3Nk \ln x_b + 4Nk \end{aligned}$$

$$= Nk(4 - 3\ln\Theta_b + 3\ln T) \quad (7-1-20)$$

对低温极限, 则按式(7-1-18), 得

$$\bar{U} = U_{0,v} + \frac{9NkT}{x_b^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} \quad (7-1-21)$$

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \frac{9Nk}{x_b^3} \left(\frac{\pi^4}{15} + \frac{\pi^4}{15} \right) = \frac{4\pi^4 Nk}{5x_b^3} \\ &= \frac{4\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_b} \right)^3 \end{aligned} \quad (7-1-22)$$

热容是晶体的一项重要性质, 研究者时常通过热容的比较来检验模型的好坏。据式(7-1-19), 则高温时, 德拜模型的晶体热容值为

$$\tilde{C}_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{N,v} = 3\tilde{N}_0 k \quad (7-1-23)$$

此与一般的结论一致。但低温下, 由式(7-1-21)有

$$\tilde{C}_v = \frac{12}{5} \pi^4 \tilde{N}_0 k \left(\frac{T}{\Theta_b} \right)^3 = \alpha_b T^3 \quad (7-1-24)$$

这就是脍炙人口的德拜低温热容立方定律。式中, $\alpha_b = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{R}{\Theta_b^3}$, 乃是一个决定于德拜温度 Θ_b 的特性参数。图 7-1-3 描绘了按上式给出的 $\tilde{C}_v \sim T$ 变化曲线, 并与爱因斯坦热容曲线对照。图中还标示出不同温度下 Al 和 Cu 的热容实验值。

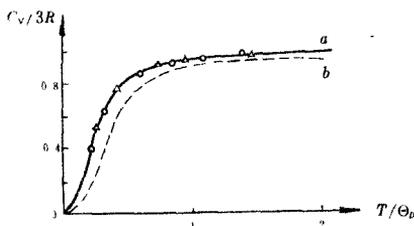


图 7-1-3 德拜热容曲线(a)和爱因斯坦热容(b)比较, \circ 和 Δ 分别为 Al($\Theta_b=300\text{K}$)和 Cu($\Theta_b=315\text{K}$)的热容实验值。

如图, 两条曲线在高温方面都趋向经典极限值。但低温下明显出现分歧, 表明当晶体处于高温状态时, 频率分布对热容的影响并不占主导地位。又当 $T \rightarrow$

0K 时,按式(7-1-24)计算的 \bar{C}_V 趋近零的势头比爱因斯坦理论值更快,这正是德拜模型的得意所在。总的来说,按照德拜模型给出的晶体热容大体能符合事实,特别是低温区,当 T 接近 $\frac{\Theta_D}{4}$ 时,其计算值就开始远比爱因斯坦模型好,而在 $T \sim \frac{\Theta_D}{12}$ 温度下,计算值对实验值的误差一般也不超过 1%。再说,由式(7-1-24)确定的理论曲线基本能与实验曲线吻合到 1K 左右,而在更低温度下,热容将出现与晶体中电子行为相关的现象。

然而,也应当指出,所谓的“连续介质”并不真正反映实际晶体的结构图象。严格而论,式(7-1-8)亦仅当晶体中各简正振动的波长 $\lambda (= \frac{C_s}{\nu})$, C_s 为弹性波传播常数)比其点阵排列的原子间距大得多时才成立。即如表 7-1-1 所列,对一般的晶体,其德拜温度 Θ_D 约在 100~1000K 之间,对应的 ν_D 是

$$\nu_D = \frac{k\Theta_D}{h} = 2.1 \times 10^{10}\Theta_D \cong 10^{12} \sim 10^{13} \text{sec}^{-1}$$

又弹性波传播常数 $C_s \cong 10^3 \text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。由此即得振动的波长范围

$$\lambda_D = \frac{C_s}{\nu_D} \cong 10^{-9} \sim 10^{-10} \text{m}$$

大体上可比晶体中的原子间距 $a (\cong 10^{-8} \text{cm})$ 稍大。要是原先的振动处于高频状态,那么, $\lambda \gg a$ 这一关系也就难以满足了。所以说,更加完善的理论必须切实考虑晶体中真实的点阵结构以及因原子间相互作用而产生的影响。事实上,振动频率之所以呈现规律性的分布,原因全在点阵原子间的相互作用。

三、一维晶体频谱公式

根据点阵结构来剖析晶体中原子的振动,最早是由波恩—蒙卡门(Born-Von Karman, 1912年)提出来的,其数学处理的基本步

某些金属的 Θ_b 值(K).

金属	Θ_b	金属	Θ_b
Li	430	Pt	225
Na	160	W	315
K	99	Hg	90
Au	185	Be	980
Pb	86	Mg	330
Cr	405	Zn	240
Ca	230	Cd	165
Mo	375	Al	390
Fe	420	Cu	315

骤是：首先建立点阵原子的运动方程，该点阵原子乃系处在周围原子产生的势能场中振动。然后，求解原子的振动运动方程并导出频率分布函数。尽管点阵结构模型是处理晶体振动较完善的一种理论模型，但有关的数学方法却相当复杂。详细讨论已超出本书范围。这里，仅以一维晶体为例，定性说明某些重要结论。

按点阵结构，原子围绕其平衡位置的振动可描绘成传播于晶体中的行波。图 7-1-1 示出一维晶体中原子的起伏振动，其传播状如波。倘若该点阵

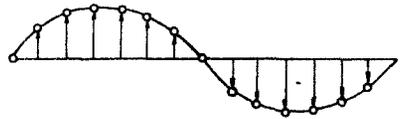


图 7-1-4 晶体中原子在平衡位置的振动

结构是个有限排列,则因处在首尾两端的原子被固定不动,这样形成的波将是一个驻波。可以证明,每一个驻波相当于晶体中的一种简正振动方式,它们各有特定的波长和频率,故驻波的总数即等于晶体的振动自由度。其次,并非任何频率(或波长)的驻波都可在晶体的点阵中传播,能够传播的驻波其频率必限制在某一确定的范围之内。对一维晶体,其许可的频率变化区间为

$$\nu = 0 \rightarrow \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k'}{m}} \quad (7-1-25)$$

其中,可能达到的最大频率是

$$\nu_m = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k'}{m}} \quad (7-1-26)$$

而分布在 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 之间的驻波数(或简正振动方式数)则被确定如下:

$$n(\nu)d\nu = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\nu_m^2 - \nu^2}} d\nu \quad (7-1-27)$$

N 即晶体中原子数。然而,当振动的波长 $(\lambda = \frac{C_s}{\nu})$ 远大于点阵中原子间的距离时,其对应的频率分布亦跟着变成

$$n(\nu)d\nu = \frac{2N}{\pi\nu_m} d\nu \quad (7-1-28)$$

这也是一维晶体的德拜频谱,图 7-1-5 比较了由式(7-1-27)和式(7-1-28)给出的 $n(\nu) \sim \nu/\nu_m$ 变化。尽管两条

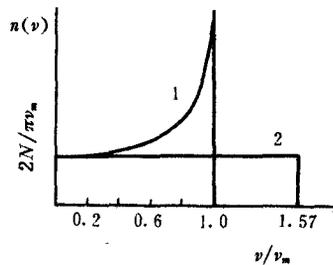


图 7-1-5 一维晶体频率变化
1. 点阵模型; 2. 德拜模型。

分布曲线的形状面目全非,但无论如何,只要原子的振动能满足 $\lambda \gg a$ 这样的条件,便可近似把晶体看作是一块可传播行波(振动)的连续介质。

对三维晶体,以上条条原则上当能成立,但有关的频谱公式自然不会那么简单。图 7-1-6 和图 7-1-7 分别绘出某简单立方晶体和 NaCl 晶体的 $n(\nu) \sim \nu$ 曲线。一句话,它们的变化趋向(或函数关系)都和晶体的结构型式密切相关。综上,也不难领会,为什么德拜的低温热容定律会那么有名气,因为按照连续介质模型导出的式(7-1-8)具有普遍适用性,主要的缺陷只是该分布函数对原子的低频振动才能较好成立。在高频区,连续介质模型严格地说应由点阵模型代替。

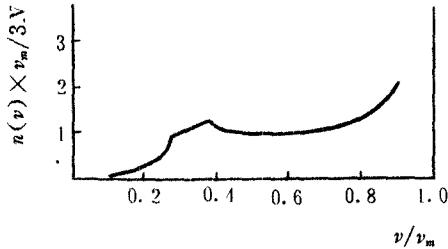


图 7-1-6 某种简单立方晶体频率分布

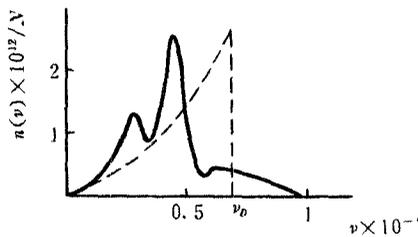


图 7-1-7 NaCl 晶体频率分布
实线为点阵结构模型;虚线为德拜模型。

§ 2 实际气体的梅逸理论

概括地说,实际气体的非理想性完全来自分子间的相互吸引或排斥。虽然,迄今已建立起许多描述实际气体的经验或半经验的状态方程,但其中仍以范德华方程和维里方程应用最广,分别表示如下:

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT \quad (7-2-1)$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots\right) \quad (7-2-2)$$

式中, a, b 即范德华方程的引力因子和体积因子。而 $B(T), C(T)$ 等乃维里方程经验参数,依次称第二、第三……维里系数。

参照式(4-1-1),气体的能量函数可表示为:

$$E(p, q_k) = \sum_k \frac{1}{2m} p_k^2 + V_p(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (7-2-3)$$

式中, $V_p(q_1, q_2, \dots, q_N)$ 即气体中全部分子相互作用势能总和。这实际上是一个解析不开的因子,故一般都将它简化为两两分子对之间吸引与排斥的势能和。如以 $U_{ij}(r)$ 表示相距为 r 的 i, j 两分子间的势能,那么

$$V_p(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{ij}(r) \quad (7-2-4)$$

或缩写为

$$V_p = \sum_{i < j} U_{ij}(r) \quad (7-2-5)$$

于是,求解 V_p 就变成了如何确立分子对的势能作用形式。而应用统计力学处理实际气体,其主要任务亦无非是选择一个合适

的势能函数去解剖状态方程中一系列依赖于分子性质的宏观参数,并由此导出气体的有关热力学性质。

一、分子间势能函数

分子间力*,不论是吸引或排斥,其源皆来自分子的电性。当分子彼此相距较远时,由于电偶极矩的相互作用,吸引力是主要因素,一旦两者相当靠近,就可能因为电子云之重叠交盖而产生明显的排斥(假定两分子的成键力均已达饱和)。形象地说,可以用“长程吸引、短程排斥”来描绘分子间力的变化趋势。

一般而言,分子间的吸引又包括取向力、诱导力和色散力等三种不同的表现形式,应用量子力学大致可以算出分子间力的上述各种成份,但其数学推导并不简单。实际处理中,多采用经验或半经验势能函数,较常见的有:

(1)基松(*keesom*)势 如图 7-2-1,假定分子为硬质球, r_0 为两分子间的最接近距离,势能函数表示为:

$$\left. \begin{aligned} U(r) &= \infty, & (r < r_0) \\ &= -U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m, & (r \geq r_0) \end{aligned} \right\} \quad (7-2-6)$$

式中, m 为常数,通常取 $m > 3$ 或 $m = 6$ 。

(2)林纳—琼斯(*Lennard-Jones*)势 考虑分子并非绝对硬球,其势能函数包括吸引和排斥两项。

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (7-2-7)$$

右方第一项代表吸引,而第二项体现相互排斥。 m 和 n 皆为常数,一般取 $m = 6, n = 12$, 由此而给出

* 力与势能关系为: $f = -\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)$, 如 $U(r)$ 与 r^6 成反比, 则 f 与 r^7 成反比。

$$U(r) = -2U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \quad (7-2-8)$$

这也叫作 $L-J(6-12)$ 势能函数, 大体上能反映真实分子间相互作用势能的变化规律。如图 7-2-2, A, B 线各代表式(7-2-8)中的吸引和排斥项, 其迭加即 $r^* \sim r_0$ 线。 r_0 处在势能的最低点, 而 r^* 是一个特性值, 表示在这个距离上, 吸引和排斥刚好抵消, 但不是稳定的状态。

除此而外, 尚有其他形式不同的势能函数, 如白金汉 (Buckingham) 公式等, 就不一一罗列了。

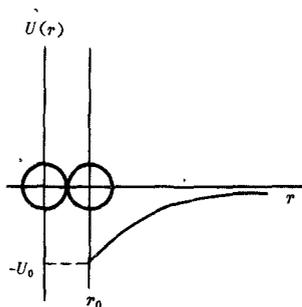


图 7-2-1 基松势能函数

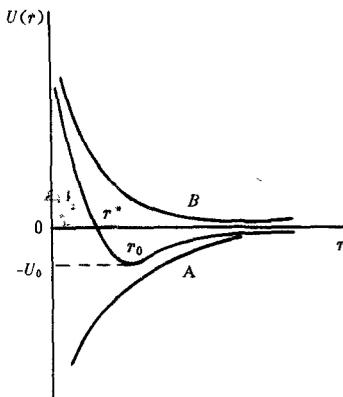


图 7-2-2 林纳·琼斯势能函数

二、配分函数构型积分项

对实际气体, 采用相空间来求解它的正则配分函数, 数学处理更觉方便。若假定分子间的相互作用不致影响分子的内部运动, 那么, 体系的 φ 便可参照式(4-3-16)而求积如下:

$$\varphi(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int e^{\beta E} d\Gamma \quad (7-2-9)$$

此处, 已按测不准原理及全同粒子不可分辨性对经典相空间

进行修正。而根据第四章 § 1, 当可给出

$$\left. \begin{aligned} d\Gamma &= \prod_K d\tau_K = \prod_K dp_K dq_K \\ dp &= dp_x dp_y dp_z, \quad dq = dx dy dz \\ p^2 &= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \end{aligned} \right\} (7-2-10)$$

暂设气体分子仅有平动运动, 将式(7-2-3)的能量函数代入式(7-2-9), 导出

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, V, N) &= \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int \exp\left[\beta\left(\sum_K \frac{p_K^2}{2m} + V, \right)\right] \\ &\quad \times dp_1 \cdots dp_N \cdot dq_1 \cdots dq_N \\ &= \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int \prod_K \exp\left(-\frac{p_K^2}{2mkT}\right) dp_1 \cdots dp_N \\ &\quad \times \int \cdots \int \exp(\beta V,) dq_1 \cdots dq_N \\ &= \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \prod_{k=1}^N \left[\int \cdots \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z \right] \\ &\quad \times \int \cdots \int \exp(\beta V,) dq_1 \cdots dq_N \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \times \varphi_K \\ &= \frac{(q_i^*)^N}{N!} \varphi_K \end{aligned} \quad (7-2-11)$$

以上, $q^* = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$, 即平动子单位体积配分函数, 而

$$\varphi_K = \int \cdots \int \exp(\beta V,) dq_1 \cdots dq_N \quad (7-2-12)$$

一般称构型积分, 在理想气体场合下, $V, = 0$, 则

$$\varphi_K = \int \cdots \int dq_1 \cdots dq_N = V^N \quad (7-2-13)$$

若于式(7-2-11)中追加与分子内部运动有关的配分函数项

$q_{int}(=q_r \cdot q_v \cdots)$, 最终得

$$\varphi(\beta, V, N) = \frac{(q_t^* q_{int})^N}{N!} \varphi_K = \frac{(q^*)^N}{N!} \varphi_K \quad (7-2-14)$$

此即一般非理想气体正则配分函数。其中, φ_K 的计算是个紧要问题。现据式(7-2-5), 并定义

$$e^{M(r)} = 1 + f_{ij} \quad (7-2-15)$$

则式(7-2-12)立可化解为

$$\begin{aligned} \varphi_K &= \int \cdots \int \exp\left[\beta \sum_{i < j} U_{ij}(r)\right] dq_1 \cdots dq_N \\ &= \int \cdots \int \prod_{i < j} e^{\beta U_{ij}(r)} dq_1 \cdots dq_N \\ &= \int \cdots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) dq_1 \cdots dq_N \\ &= \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < k} \sum_{s < t} f_{ij} f_{st} + \cdots\right) dq_1 \cdots dq_N \end{aligned} \quad (7-2-16)$$

也就是说, 原先的 φ_K 已变成了一个多项式积分。然而, $\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$ 的展开几乎是无穷系列, 故实际上, 式(7-2-16)的求解依旧炙手可热。在这方面, 梅逸(Mayer)提出了著名的集团积分理论, 并从原则上建立起 φ_K 的可解模式, 才使难题找到出路。

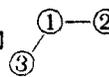
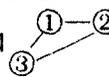
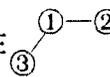
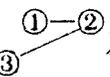
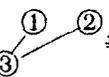
三、集团积分

为便于具体阐明梅逸理论, 姑且虚设一个由四分子组成的“气体”体系, 并以 1、2、3、4、分别标记。据此, 则 $\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$ 的展开是

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{s < t} f_{ij} f_{st} + \cdots$$

$$+ \dots + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34} \quad (7-2-17)$$

此式右端共含 64 个独立项,即除首项 1 外, $\sum_{i < j} f_{ij}$ 含 6 项, $\sum_{i < j} \sum_{s < t} f_{ij}f_{st}$ 有 15 项等等。梅逸理论的基本构思是,将 $\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$ 展开后的各个项按分子集团重新归类组合,并以集团分布来囊括 $\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$ 的全部内容。方法及步骤如下:

(1) 集团排列 若能注意到 $\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$ 展开后任何一个 f_{ij} ($= e^{f_{ij}(r)} - 1$) 都关联着相互作用的一对分子对,从而每个独立项——诸如 f_{ij} 或 $f_{ij}f_{st}$ ……等亦可看成是一定数目的分子通过 f_{ij} 连结起来的排列单元。也可以利用图形来表示这样的排列单元,譬如,在 i, j 分子对之间画一根横线以代替对应的 f_{ij} 。图 7-2-3 画出了上述四分子体系的全部可能排列。每一幅排列图即对应于式 (7-2-17) 中的一个独立项,因此,可绘出的排列图总共有 64 幅。各图之中,分子与分子之间的联络互有不同。有单个分子的,也有两个、三个或四个分子连结在一起的,人们就将这样的分子串叫作分子集团,并以 l 来标记一个分子集团包容的分子数。如单分子集团 ($l=1$), 双分子集团 ($l=2$), 一直到 l 分子集团,而其对应的排列图形则称集团排列(图)。图 7-2-3 示出,对一个含有 l 分子的分子集团,还可能出现诸般花样不同的连结方式。譬如,对三分子集团,就有两种不同的连结方式,即  和  (见图中 d 和 e), 且对前者,也还可能存在 、 及  等三种不同的排列,其他分子集团均可依样类推。总之,在分子的集团排列图中,各种分子集团都同时示出它们的特定排列式样,而集团积分也正是利用 $\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$ 展开项的这一特征来归类的。

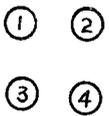
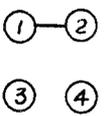
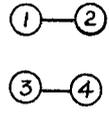
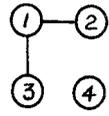
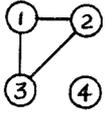
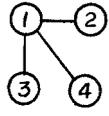
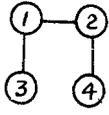
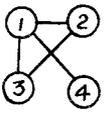
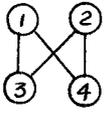
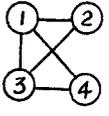
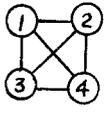
<p style="text-align: right;"><i>a</i></p>  <p style="text-align: right;">$m_1 = 4$ (1)</p>	<p style="text-align: right;"><i>b</i></p> <p style="text-align: center;">f_{12}</p>  <p style="text-align: right;">$m_1 = 2$ $m_2 = 1$ (6)</p>	<p style="text-align: right;"><i>c</i></p> <p style="text-align: center;">$f_{12}f_{34}$</p>  <p style="text-align: right;">$m_2 = 2$ (3)</p>
<p style="text-align: right;"><i>d</i></p> <p style="text-align: center;">$f_{12}f_{13}$</p>  <p style="text-align: right;">$m_1 = 1$ $m_3 = 1$ (12)</p>	<p style="text-align: right;"><i>e</i></p> <p style="text-align: center;">$f_{12}f_{13}f_{23}$</p>  <p style="text-align: right;">$m_1 = 1$ $m_3 = 1$ (4)</p>	
<p style="text-align: right;"><i>f</i></p> <p style="text-align: center;">$f_{12}f_{13}f_{14}$</p>  <p style="text-align: right;">$m_4 = 1$ (4)</p>  <p style="text-align: right;">$m_4 = 1$ (12)</p>	<p style="text-align: right;"><i>g</i></p> <p style="text-align: center;">$f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}$</p>  <p style="text-align: right;">$m_4 = 1$ (12)</p>  <p style="text-align: right;">$m_4 = 1$ (3)</p>	<p style="text-align: right;"><i>h</i></p> <p style="text-align: center;">$f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34}$</p>  <p style="text-align: right;">$m_4 = 1$ (6)</p> <p style="text-align: right;"><i>i</i></p> <p style="text-align: center;">$f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34}$</p>  <p style="text-align: right;">$m_4 = 1$ (1)</p>

图 7-2-3 四分子体系集团排列图

注： m_l ($l=1, 2, 3, 4$) 表示集团分布数，据号内数字为同类结构型式的排列图数。

(2) 集团分布和集团组合 对一个含有 N 个分子的实际气体，其可能产生的集团排列图将是一个天文般的大数。在这多如牛毛的集团排列图中，我们只能根据分子的集团组合来说明它们的分布。比如，图 7-2-3 的 *b*，其单分子集团有 2，双分子集团为 1，这就构成了一种分布。换言之，所谓的集团分布，意即对一个给定

的集团排列,分别指明每一类分子集团的数目各为多少,并以 m_l 表示 l 分子集团的分布数。下面是一幅 28 分子体系的集团排列图,其集团分布数 $\{m_l\}$ 是:

$$m_1=7, \quad m_2=3, \quad m_3=2$$

$$m_4=1, \quad m_5=1, \quad m_6=0$$

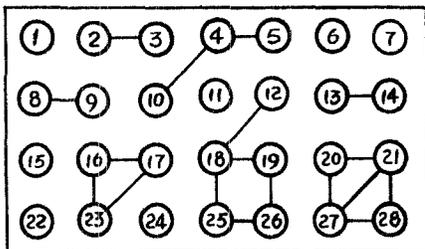


图 7-2-4 28 分子体系的一种集团排列

显而易见,对一个指定 $m_l (l=1, 2, \dots, l)$ 的集团排列,各分子集团的连结肯定存在许许多多不同的组合式样,其可能实现的组合方式数即称该集团分布 $\{m_l\}$ 的组合方式数。同理,对一个含有 N 个分子的气体体系,其可能产生的集团分布式样当然也是一个难以穷尽的大数。这里,需要解决的问题是,怎样计算每一种集团分布 $\{m_l\}$ 的组合方式数 (A) 以及全部可能分布 $\{m_l\}$ 的组合方式总数。

根据排列组合,对一给定的集团分布,其对应的组合方式数不难推出如下:

$$A = \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} \cdot m_l!} \quad (7-2-18)$$

此式的来历是,设想将 N 个分子按分布 $\{m_l\}$ 指定的 l 和 m_l 分别装入对应的箱中,然后排成一列,如



如上,容纳 l 个分子 (l 分子集团) 的箱有 m_l 个,而在同一箱中,任意交换两个分子的位置,或者交换装有相同分子数的两只箱的位置,都不产生新的集团组合方式。所以说,式(7-2-18)中的 $N!$ 当对应于 N 个分子排成一列的方式数,而分母 $(l!)^{m_l} \cdot m_l!$ 又体现了对 m_l 个全同的箱以及箱中 l 个全同分子之不可分辨性的修正。

再将一切可能实现的集团分布 $\{m_l\}$ 所产生的 A 总加起来,即得该分子体系全部集团分布的组合方式数。

$$\sum_{\{m_l\}} A = \sum_{\{m_l\}} \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} \cdot m_l!} \quad (7-2-19)$$

此处,对 $\{m_l\}$ 的限制条件是:

$$\sum_l l \cdot m_l = N \quad (7-2-20)$$

说明任何集团分布所包容的分子数的均必恒等于体系的分子总数。

务须指出,这里给出的组合方式数并未概括各分子集团具体实现的排列连结式样数。因而,上式的 $\sum_{\{m_l\}} A$ 实际上并不代表式(7-2-16)应该存在的全部独立项,或者说等于全部的集团排列图数。此不足将由集团函数定义得到补充。

(3) 集团函数集团积分 现在且回头考虑式(7-2-16)中各独立项之积分。为便于按分子集团归类,兹定义集团函数如下:

记 $S_{1,2,\dots,l}$ 为 l 分子集团的集团函数,并令:对单分子集团,因其不与任何分子发生关联,故必

$$S_1 = 1 \quad (7-2-21)$$

而对双分子集团

$$S_{12} = f_{12} \quad (7-2-22)$$

作为三分子集团(设由①,②,③组合),则如图 7-2-3 所示,可能有四种不同的连结排列式样,分别对应于 $f_{12}f_{13}$ 、 $f_{12}f_{23}$ 、 $f_{13}f_{23}$ 和 $f_{12}f_{13}f_{23}$ 等四个独立项,其中 3 个 $f_{ij}f_{jk}$ 又是等价的,于是令

$$\begin{aligned} S_{123} &= f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} \\ &= 3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23} \end{aligned} \quad (7-2-23)$$

四分子集团的连结排列花样更多,参照图 7-2-3($f \sim g$),其 S_{1234} 共含 38 个独立项,即

$$\begin{aligned} S_{1234} &= 16f_{12}f_{13}f_{14} + 12f_{12}f_{13}f_{14}f_{23} + 3f_{13}f_{14}f_{23}f_{24} \\ &\quad + 6f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34} \end{aligned} \quad (7-2-24)$$

其他分子集团的集团函数就不继续排比了。一言以蔽之, l 分子集团的集团函数所包括的独立项数必与该分子集团的排列连结式样数相当。显然,各分子集团所包括的独立项正是 φ_κ 式中待积分的内容。为此。再定义集团积分

$$b_l = \frac{1}{l!V} \int \cdots \int S_{1,2,\dots,l} d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_l \quad (7-2-25)$$

于是有

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{V} \int S_1 d\mathbf{q}_1 \\ &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{q}_1 = 1 \end{aligned} \quad (7-2-26)$$

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{2!V} \iint S_{12} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \\ &= \frac{1}{2!V} \iint f_{12} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \end{aligned} \quad (7-2-27)$$

既然, f_{12} 只关联 1, 2 两个分子, 暂设以分子 1 为原点, 分子 2

相对于分子 1 平移,再变更分子 1 位置并遍及整个体系空间。改用极坐标,积分得

$$\begin{aligned} \int f_{12} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 &= \int \left[\int f_{12} d\mathbf{q}_2 \right] d\mathbf{q}_1 \\ &= V \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty f(r) r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr \\ &= 4\pi V \int_0^\infty f(r) r^2 dr = V\beta_1 \quad (7-2-28) \end{aligned}$$

此处,定义

$$\beta_1 = 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr \quad (7-2-29)$$

并称 β_1 积分。以上代入式(7-1-27),即得

$$b_2 = \frac{1}{2} \beta_1 \quad (7-2-30)$$

又

$$b_3 = \frac{1}{3!V} \iiint S_{123} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \quad (7-2-31)$$

依式(7-2-23),由于

$$\begin{aligned} \iiint f_{12} f_{13} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 &= \int \left[\int f_{12} d\mathbf{q}_2 \int f_{13} d\mathbf{q}_3 \right] d\mathbf{q}_1 \\ &= V\beta_1^2 \quad (7-2-32) \end{aligned}$$

再令

$$\beta_2 = \frac{1}{2!V} \iint f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \quad (7-2-33)$$

从而得到

$$b_3 = \frac{1}{3!V} [3V\beta_1^2 + 2V\beta_2] = \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2 \quad (7-2-34)$$

应指出,上式 β_2 是个不可约(即不能再简化)积分。

四分子的集团积分更加复杂,经确定

$$b_4 = \frac{1}{4!} \int \cdots \int S_{1234} dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 = \frac{2}{3} \beta_1^3 + \beta_1 \beta_2 + \frac{1}{4} \beta_3 \quad (7-2-35)$$

此处, β_3 亦是个不可约积分,定义如下,

$$\beta_3 = \frac{1}{3!V} \int \cdots \int (3f_{13}f_{14}f_{23}f_{24} + 6f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34}) dq_1 \cdots dq_4 \quad (7-2-36)$$

其余分子集团 b_i 积分式从略。

为分清概念,图 7-2-5 仍以四分子体系为例,示出集团分布、集团排列以及集团组合等之间的联系与区别。

(4) φ_k 的集团积分式 如图 7-2-5,将给定集团组合式样的集团函数连乘起来,其积——以 $m_1 = 1$ (④)、 $m_3 = 1$ (①, ②, ③) 为例,即

$$S_1 \times S_{123} = 1 \times (3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23}) \quad (7-2-37)$$

当可概括该组合式样全部可能的排列连结花样。或者说,上式展开后出现的四个项就对应于该四分子体系的 4 幅集团排列图,也可以说是 $\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$ 的 4 个独立项。余类推。一般就将任一集团组合式样之全部 $S_{12 \cdots l}$ 连乘,称作集团组合函数,而与其对应的集团组合积分亦被确定为

$$I = \prod_l (l! V b_l)^{m_l} \quad (7-2-38)$$

$$(l = 1, 2, \cdots, l)$$

不难理解,一个集团组合积分当代表 φ_k 积分之一部分。况且,就一个给定的集团分布 $\{m_l\}$ 说,其拥有的各种组合式样的集团组合积分又全都是等价的。因此,分布 $\{m_l\}$ 对 φ_k 的贡献无疑将等

<p>a</p> <p>给定集团分布 ($m_1=1, m_3=1$) 组合式样 $A=4$</p>	
<p>b</p> <p>给定组合式样 集团排列</p>	<p>$f_{23}f_{24}$ $f_{23}f_{34}$ $f_{24}f_{34}$ $f_{23}f_{24}f_{34}$</p>
<p>集团函数 集团组合函数</p>	<p>$S_1 = 1, S_{234} = S_{123} = 3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23}$</p> <p>$S_1 \times S_{234} = 1 \times (3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23})$</p>

图 7-2-5 集团分布、集团排列与集团组合之区别

于

$$\begin{aligned}
 AI &= \frac{N!}{\prod_{i=1}^N (i!)^{m_i} m_i!} \prod (i! V b_i)^{m_i} \\
 &= N! \prod_{i \geq 1} \frac{(V b_i)^{m_i}}{m_i!} \quad (7-2-39)
 \end{aligned}$$

而集合一切可能分布 $\{m_i\}$ 之 (AI) 总和定必与式(7-2-16)的积分相当, 即

$$\varphi_K = N! \sum_{\{m_i\}} \prod_{i \geq 1} \frac{(V b_i)^{m_i}}{m_i!} \quad (7-2-40)$$

就这样地,实际气体的构型积分被整顿成集团积分的表达式子。为验证结论之不谬,再以前面的四分体系核对之。

如图 7-2-3,此四分子体系可能实现 5 种不同的集团分布,各集团分布的组合方式数当按式(7-2-18)计算,而每种分布所拥有的独立积分项(每一独立项如 $\int \dots \int (f_1, \dots) dq_1 dq_2 \dots dq_N$, 对应于一幅集团排列图)则由式(7-2-38)给出,下表列出清点细目。

集团分布 $\{m_i\}$	组合方式数 Λ	$I = \prod_i (V b_i)^{m_i}$ 包容的独立项数	AI 给出的 独立积分项数
$m_1 = 4$	1	1	1
$m_1 = 2$ $m_2 = 1$	6	1	6
$m_2 = 2$	3	1	3
$m_1 = 1$ $m_3 = 1$	4	4	16
$m_4 = 1$	1	38	38
总计: 5 种 分布	15 种组 合式样	—	64 个独立 积分项

不言而喻,末栏的 64 个独立积分项恰恰是式(7-2-17)的全

部内容。可见,以上的 φ_k 表达式完全可以取代原先定义的分式 (7-2-12)。以下,进一步导出实际气体的正则及巨正则配分函数,分别为:

(1) $\varphi(\beta, V, N)$ 自式(7-2-14)、(7-2-20)及(7-2-39)

得

$$\varphi(\beta, V, N) = \frac{(q^*)^N}{N!} \varphi_k = \sum_{\{m_i\}} \prod_{i \geq 1} \frac{(q^*)^{i \cdot V b_i} \cdot V b_i^{m_i}}{m_i!} \quad (7-2-41)$$

再令

$$q_i = (q^*)^i b_i \quad (7-2-42)$$

故

$$\varphi(\beta, V, N) = \sum_{\{m_i\}} \prod_{i \geq 1} \frac{(V q_i)^{m_i}}{m_i!} \quad (7-2-43)$$

(2) $\Xi(\beta, V, a)$ 若简写 $e^a = \lambda$, 则由上式,有

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, V, a) &= \sum_N \varphi(\beta, V, N) e^{aN} = \sum_N \sum_{\{m_i\}} \prod_{i \geq 1} \frac{(V q_i \lambda^i)^{m_i}}{m_i!} \\ &= \prod_{i \geq 1} \sum_{m_i=0}^{\infty} \frac{(V q_i \lambda^i)^{m_i}}{m_i!} = \prod_{i \geq 1} \exp(V q_i \lambda^i) = \exp\left(\sum_{i \geq 1} (V q_i \lambda^i)\right) \end{aligned} \quad (7-2-44)$$

以上求和,仍利用了式中的和 $\left(\sum_N \sum_{\{m_i\}}\right)$ 、积 $\left(\prod_{i \geq 1}\right)$ 顺序允许相互交换。

四、粗放处理及其验证

利用以上给定的巨正则配分函数 Ξ ,即可分别求出实际气体各状态函数平均值如下。为简明起见,推导中一概假定是单原子分子气体。

(1) \bar{N} 按式(7-2-44),体系的分子数平均

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial \left(\sum_{l \geq 1} V q_l \lambda^l \right)}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \\ &= \sum_{l \geq 1} (l V q_l \lambda^l) \quad (7-2-45)\end{aligned}$$

(2) \bar{U}_l 以 $(q^*)^l b_l = q_l$ 代入式(7-2-44),则

$$\begin{aligned}\bar{U}_l &= \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} = \left(\frac{\partial \sum_{l \geq 1} V (q^*)^l b_l}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} \\ &= \frac{3}{2} kT \sum_{l \geq 1} [l V (q^*)^l b_l] + kT^2 \sum_{l \geq 1} \left[V (q^*)^l \frac{\partial b_l}{\partial T} \right] \\ &= \frac{3}{2} N kT + kT^2 \sum_{l \geq 1} V q_l \lambda^l \left(\frac{\partial \ln b_l}{\partial T} \right) \quad (7-2-46)\end{aligned}$$

(3) \bar{P} 按 $PV = kT \ln \Xi$,立可得出

$$\bar{p} V = kT \sum_{l \geq 1} V q_l \lambda^l \quad (7-2-47)$$

即

$$\bar{p} = kT \sum_{l \geq 1} q_l \lambda^l \quad (7-2-48)$$

以上诸式与理想气体比较,确实存在一定偏差。尽管这些式子看起来倒也尽善尽美,但着手展开时,面临那一大串的 $q_l (l=1, 2, \dots)$ 集团积分项,谁个不望而生畏? 权宜的办法也只好是按不同的近似程度截留前头少数若干项。这样,问题便将大大地得到简化。为便于验证理论,下面介绍一种极端粗放的处理法,读者可从中得到一些很有意思的结论。

自式(7-2-45),可给出实际气体密度公式如下:

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{\bar{N}}{V} = \sum_{l \geq 1} l q_l \lambda^l \\ &= q_1 \lambda + 2q_2 \lambda^2 + 3q_3 \lambda^3 + \dots \quad (7-2-49)\end{aligned}$$

对一般气体, $\lambda (=e^{\circ})$ 都甚小, 在极端简化情况下, 姑取

$$\rho \cong q_1 \lambda + 2q_2 \lambda^2 \quad (7-2-50)$$

并以 $\left(\frac{\rho}{q_1}\right)^2 = \lambda^2$ 代入上式右方第二项, 给出

$$\lambda = \frac{1}{q_1} \rho - \frac{2q_2}{q_1^3} \rho^2$$

因 $q_1 = q^*$, $q_2 = (q^*)^2 b_1 = \frac{1}{2} (q^*)^2 \beta_1$, 所以

$$\lambda = e^{\mu'/kT} = \frac{\rho}{q^*} (1 - \beta_1 \rho) \quad (7-2-51)$$

进一步有

$$\mu' = -kT \ln q^* + kT \ln \rho + kT \ln (1 - \beta_1 \rho) \quad (7-2-52)$$

或表示为

$$\begin{aligned} \mu' = & -kT \ln \left(\frac{RTq^*}{N_0} \right) + kT \ln \left(\frac{\bar{N}kT}{V} \right) \\ & + kT \ln (1 - \beta_1 \rho) \end{aligned} \quad (7-2-53)$$

与通常的化学位表达式比较, 有

$$\mu' = \mu^{\circ} + kT \ln f$$

即知气体的逸度

$$f = p\gamma = \frac{\bar{N}kT}{V} (1 - \beta_1 \rho) \quad (7-2-54)$$

式中, p 为实际压力, 而 γ 即逸度系数, 因系非理想气体, $p \neq \frac{\bar{N}kT}{V}$, 故按上式还不能解出 γ 表达式。但从式(7-2-48), 仍保留右端前头两项, 成

$$\bar{p} = kT(q_1 \lambda + q_2 \lambda^2) \quad (7-2-55)$$

利用式(7-2-51), 经整理展开后变为

$$\bar{p} = kT \rho \left(1 - \frac{1}{2} \beta_1 \rho + \dots \right) \cong \frac{\bar{N}kT}{V} \left(1 - \frac{1}{2} \beta_1 \rho \right) \quad (7-2-56)$$

与式(7-2-54)对除, 即得

$$\gamma = \frac{f}{p} \cong \frac{1 - \beta_1 \rho}{1 - \frac{1}{2} \beta_1 \rho} \quad (7-2-57)$$

如将式(7-2-2)拿来与式(7-2-56)对照, 立见第二维里系数

$$B(T) \cong -\frac{1}{2} \bar{N} \beta_1 \quad (7-2-58)$$

要是把范德华方程改写成

$$p = \frac{\bar{N}kT}{V} \left[1 + \frac{\bar{N}}{V} \left(b - \frac{a}{kT} \right) \right] \quad (7-2-59)$$

那么有

$$\left(b - \frac{a}{kT} \right) \cong -\frac{\beta_1}{2} \quad (7-2-60)$$

欲从前头诸式去估算气体的 γ 、 $B(T)$ 以及范德华常数 a 、 b , 首要的问题即在如何求解 β_1 积分。现知

$$\beta_1 = 4\pi \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr = 4\pi \int_0^{\infty} (e^{\beta U(r)} - 1) r^2 dr$$

积分的难易取决于分子间势能函数之抉择。比较严格的处理是采用 $L-J$ 势能函数, 结果自然会好些, 但其数学推导十分繁复。省事一点的办法是以基松势代入之。演算如下。

由式(7-2-6), 取 $m=6$, 则

$$\left. \begin{aligned} U(r) &= \infty & (r < r_0) \\ &= -U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & (r \geq r_0) \end{aligned} \right\} \quad (7-2-61)$$

代入前式, 有

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 4\pi \int_0^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) r^2 dr \\ &= 4\pi \int_0^{r_0} (e^{\beta \cdot \infty} - 1) r^2 dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) r^2 dr\end{aligned}\quad (7-2-62)$$

若假定 $U(r) \ll kT$, 并近似取 $e^{\beta U(r)} \cong 1 + \beta U(r)$, 代入上式右方第二项, 得

$$\begin{aligned}\beta_1 &= -4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr - \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^\infty U(r) r^2 dr \\ &= -\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi U_0}{kT} \int_{r_0}^\infty \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 r^2 dr \\ &= -\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4}{3}\pi r_0^3 \left(\frac{U_0}{kT}\right)\end{aligned}\quad (7-2-63)$$

显然, $r_0/2$ 相当于分子的半径(见图 7-2-1), 以 v_0 表示分子体积, 则

$$v_0 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 = \frac{\pi r_0^3}{6}\quad (7-2-64)$$

从而

$$\beta_1 = -8v_0 + 8v_0 \left(\frac{U_0}{kT}\right)\quad (7-2-65)$$

据此, 则如式(7-2-58), 气体的第二维里系数

$$B(T) = -\frac{1}{2}\bar{N}\beta_1 = 4\bar{N}v_0 - 4\bar{N}v_0 \left(\frac{U_0}{kT}\right)\quad (7-2-66)$$

而从式(7-2-59), 又有

$$b = 4v_0, \quad a = 4v_0 U_0 = bU_0\quad (7-2-67)$$

诚然, 以上结果未免粗糙不堪, 其适用范围充其量不过是低密度下的气体。当体系压力增大时, 偏差也愈明显。尽管如此, 大体上总也可以说明一些问题。至少可以指出, 像 $B(T)$ 以及 a, b 等这

些因子究竟与分子的那些性质有关。改进的办法不外乎多保留式(7-2-49)或式(7-2-48)中的几个项,并采用更加准确的势能函数求解 β_0 积分。但那样做数学处理也更麻烦了。图 7-2-6 描绘了由基松势估算的 $B(T)$ 变化曲线,并与按 L-J 势能函数处理得到的比较。毫无疑问,后者与实际情况符合的程度要比前者好得多。

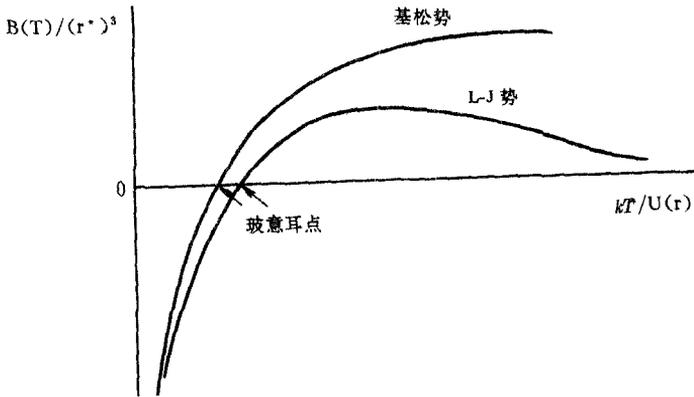


图 7-2-6 按不同势能函数给出的实际气体第二维里系数随温度的变化曲线

最后,再根据上述简化模型给出 \bar{U}_i 和 \bar{p} 两个经常被应用的积分通式。

(1) 自式(7-2-46),取 $l=1,2$ 两项,并注意到 $q_l = (q^*)^l b_l$, $b_1 = 1$, $b_2 = \frac{\beta_1}{2}$, 则有

$$\begin{aligned} \bar{U}_i &= \frac{3}{2} \bar{N} kT + kT^2 \left[V q_2 \lambda^2 \left(\frac{\partial \ln b_2}{\partial T} \right) \right] \\ &= \frac{3}{2} \bar{N} kT + \frac{\lambda T^2}{2} \left(V (q^* \lambda)^2 \left(\frac{\partial \beta_1}{\partial T} \right) \right) \end{aligned}$$

(7-2-68)

参照式(7-2-45),保留 $l=1$ 项,使 $\bar{N}=Vq^* \lambda$,于是上式进一步被简化为

$$\bar{U}_l = \frac{3}{2} \bar{N} kT + \frac{(\bar{N})^2 kT^2}{2V} \left(\frac{\partial \beta_1}{\partial T} \right) \quad (7-2-69)$$

但

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta_1}{\partial T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_0^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) 4\pi r^2 dr \right] \\ &= \int_0^\infty \frac{U(r)}{kT^2} e^{-U(r)/kT} \cdot 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (7-2-70)$$

代入前式,即得

$$\bar{U}_l = \frac{3}{2} \bar{N} kT + \frac{(\bar{N})^2}{2V} \int_0^\infty U(r) e^{\beta U(r)} \cdot 4\pi r^2 dr \quad (7-2-71)$$

(2)如对式(7-2-29)进行分部积分,令

$$\begin{aligned} u &= (e^{\beta U(r)} - 1) \quad , \quad du = \beta e^{\beta U(r)} \left(\frac{dU(r)}{dr} \right) dr, \\ dv &= r^2 dr \quad , \quad v = \frac{1}{3} r^3, \end{aligned}$$

代入原式,可得

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \int_0^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{4\pi}{3} (e^{\beta U(r)} - 1) r^3 \Big|_0^\infty + \frac{4\pi}{3kT} \int_0^\infty \frac{dU(r)}{dT} e^{\beta U(r)} r^3 dr \\ &= \frac{4\pi}{3kT} \int_0^\infty U'(r) e^{\beta U(r)} r^3 dr \end{aligned} \quad (7-2-72)$$

据此,则式(7-2-56)将衍变成

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \frac{\bar{N}kT}{V} \left(1 - \frac{1}{2} \beta \rho \right) \\ &= \frac{\bar{N}kT}{V} \left(1 - \frac{\bar{N}}{V} \cdot \frac{2\pi}{3kT} \int_0^{\infty} U'(r) e^{\beta U(r)} r^3 dr \right) \end{aligned} \quad (7-2-73)$$

§ 3 液体的自由体积

液体的聚集状态介于气、固体之间。液体中，分子的运动不像固体原子(或分子)那样受束缚，但也不如气体分子那般地自由自在。由于密度大，分子间存在很强的相互吸引，其相互作用能在很大程度上还与分子的大小、形状以及彼此的相对取向有关。如从运动微粒的统计行为属性看，液体以及一切溶液应当更加接近于离域子体系。统计力学理论处理液态体系的主要困难在于描述其运动情态的精确模型不容易建立，更何况它也不存在像气体或固体那样的理想极限。

大体上说，处理液态体系有两类不同的近似方法。一是将液体看作是高度稠密的气体，并按照离域子体系的特性去建立描述体系微观态的分布函数，其中径向分布函数法就是一种比较完美的理论方法。另一种简化的处理，则是考虑到液体中分子的聚集排布显示出“长程无序、短程有序”这一特征，从而想像在局部的区域内，液态分子也呈现类似于固态晶体那样的点阵排列。这就是所谓的似晶模型。与固体不同的是，在似晶点阵中，液态分子仍可在局部小范围内流动。

为了避免引进各种复杂因素，下面的讨论仅限于正常液体，其必须满足的条件是：分子的运动自由度可作为经典的形式处理；分

子间的相互作用力一般可表示为两两中心的相互吸引或排斥；分子的内部运动(如转动、振动)以及分子间的相对取向与分子间力无关。事实上，能完全符合这些条件的正常液体为数甚少。实例如惰性单质(He 除外)以及某些分子量较小的物质，像 CO 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4 等，绝大多数的液体，特别是分子间容易产生氢键缔合(如含 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 等基团)的各类化合物都远远背离上面所说的要求，其理论模型的设立存在很大困难。本节先讨论似晶模型处理，下一节再简要介绍径向分布函数。

一、似晶模型——囚胞法

采用似晶模型，可虚设液体中所有的分子都被安置在一个周期性的点阵“格子”里，每个“格子”容纳一个分子，其四周由一定数目的邻近分子包围着。液体中，分子的密集程度甚大，故邻近分子对中心分子必将产生很强的吸引、排斥作用。就像晶体结构那般，任一中心分子无不处于周围分子产生的势能场约束之中。想像之下，该中心分子似乎就被囚禁在一个似晶格子的牢笼里，其活动空间

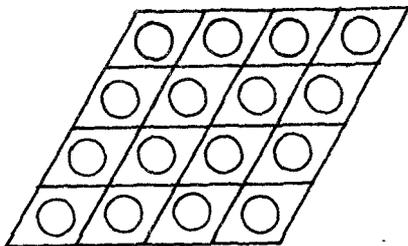


图 7-3-1 液体的似晶模型示意

无疑受到很大限制，故格子亦称囚胞(见图 7-3-1)。然而，液态分子毕竟是非定域的，它们总会不断地到处游荡漂移。看来，所谓的似晶点阵，充其量不过是一种平均的统计行为。

据上述,则对纯组份液体,暂不考虑分子的内部运动,其能量函数可按式(7-1-1)至(7-1-3)而设想为

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m} p_k^2 + V_p(q_1, \dots, q_N) \\
 &= -\frac{1}{2} N C \Phi_{AA} + \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_k^2 + U_k(q_k) \right)
 \end{aligned}
 \tag{7-3-1}$$

这里,虽已套用了定域点阵的能量公式,但右端各项的物理意义却须顾及液态分子的离域特性。即 Φ_{AA} 相当于拆散液体中最邻近的一对分子对(假定各处 在囚胞中心)必须耗费的能量,而 $U_k(q_k)$ 则表示第 K 分子自其平衡点(囚胞中心)偏离了 q_k 距离时,周围分子对它产生的势能。 $\sum_{k=1}^N \frac{1}{2m} p_k^2$ 当然指全部分子的平动能之和。此外,配位数 C 不过是一个假想的动态平均值。上式同时确定

$$V_p(q_1, \dots, q_N) = -\frac{1}{2} N C \Phi_{AA} + \sum_{k=1}^N U_k(q_k) \tag{7-3-2}$$

这似乎是全体分子的相互作用势能 V , 被分割为 $-\frac{1}{2} N C \Phi_{AA}$ 与 $\sum_{k=1}^N U_k(q_k)$ 之和。与气体的式(7-2-5)比较,多了一个 $(-\frac{1}{2} N C \Phi_{AA})$ 项。正好说明液体内部也有类似于固态晶体那样的结合能,故一般仍记 $-\frac{1}{2} N C \Phi_{AA} = V(0)$ 。

如再确认式(7-3-1)中的能量变化是连续的,那么,体系的正则配分函数便不难由以下积分得之:

$$\begin{aligned}
\varphi(\beta, V, N) &= \sum_i e^{\beta E_i} \\
&= e^{\beta V(0)} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int \exp\left[\beta \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_k^2 + U_k(q_k)\right)\right] \\
&\quad \times dp_1 \cdots dp_N \cdot dq_1 \cdots dq_N \\
&= e^{\beta V(0)} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \times \\
&\quad \int \cdots \int \exp\left[\beta \sum_{k=1}^N U_k(q_k)\right] \cdot dq_1 \cdots dq_N \\
&= e^{\beta V(0)} \times (q_i^*)^N \left[\iiint e^{\beta U(x, y, z)} dx dy dz \right]^N \\
&= e^{\beta V(0)} (q_i^* v_f)^N \qquad (7-3-3)
\end{aligned}$$

这里, 定义

$$v_f = \iiint e^{\beta U(x, y, z)} dx dy dz \qquad (7-3-4)$$

并称 v_f 为液体自由体积, 意即中心分子在其似晶格子里的自由活动空间。引入分子的内配分函数, 则 φ 的完整表达式是:

$$\begin{aligned}
\varphi(\beta, V, N) &= e^{\beta V(0)} (q_i^* \cdot q_{int} \cdot v_f)^N \\
&= e^{\beta V(0)} (q^* \cdot v_f)^N \qquad (7-3-5)
\end{aligned}$$

值得推敲, v_f 之出现意味着尽管把液体中所有的分子模拟成有如晶体那样的点阵结构, 但禁锢在每个“格子”里的液态分子却又不像固态原子(或其他粒子)那样老实地围绕着各自的平衡位置微弱振动, 而是允许徘徊于一个小小的局部空间范围。这一点显然是囚胞法的真正用意。在极端场合下, 如设分子仅能紧贴着囚胞中心来回晃动, 且沿 x, y, z 三个轴向的势能变化均符合谐振子模式(即 $U_x(x) = \frac{1}{2} k' x^2$, 余类推), 从而

$$\begin{aligned}
 v_f &= \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{\beta V(x, y, z)} dx dy dz = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{\beta v x^2 / 2} dx \right]^3 \\
 &= \left(\frac{2\pi kT}{k'} \right)^{3/2} \quad (7-3-6)
 \end{aligned}$$

联合式(7-3-3)并定义 $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k'}{m}}$, 立可得出

$$\begin{aligned}
 \varphi &= e^{\beta V(0)} \left(\frac{2\pi m kT'}{h^2} \right)^{3N/2} \cdot \left(\frac{2\pi kT}{k'} \right)^{3N/2} \\
 &= e^{\beta V(0)} \left(\frac{kT}{h v} \right)^{3N} \quad (7-3-7)
 \end{aligned}$$

这就回到了经典晶体的状态。可见,由式(7-3-3)给出的 φ , 实质上还是把液态分子看成“准定域”的。然而,倘欲认真计较液体中分子之非定域属性,以上处理顿时又发生问题。因为式(7-3-3)和式(7-3-5)是以似晶格子排列为前提的,并想像一个分子始终是被关闭在一个囚胞格子里,这未免太刻板了。实际发生的情形更应该是允许受束缚的分子交换格子位置,或者说,任何一分子都有可能从这个“格子”跳到那个“格子”,只要它的平动能足够克服周围分子对它产生的势垒。如此一来,液体中所有的分子岂不忙忙碌碌,到处搬迁? 与其说,每一分子独占一个格子,倒不如就将 N 个格子看成为 N 个分子所公有。任何时刻,每个格子照样接纳一个分子,但不同时刻,同一格子可能为不同的分子所居留。故就一个指定的分子而言,其自由体积(即可达到的空间范围)也因此而扩大了 N 倍,即

$$V_f = N v_f \quad (7-3-8)$$

于是,式(7-3-5)便也相应地修正为

$$\varphi = e^{\beta V(0)} \frac{(q^* V_f)^N}{N!} \quad (7-3-9)$$

式中, $N!$ 的来历不言自喻。因为, 任意对调两个格子里头的全同分子, 并不产生新的微观态。

经过这样的修正之后, 设分子间不复存在相互作用(即 $U_k(q_k) = 0, \Phi_{AA}$ 自然也等于零), 那么, 分子的自由体积便将遍及整个的体系空间。

$$V_f \rightarrow V \quad (7-3-10)$$

其对应的 φ 亦同时还原为离域子体系的正则配分函数。

$$\begin{aligned} \varphi &= e^{SN(0)} \frac{(q^* V_f)^N}{N!} \rightarrow \frac{(q^* V)^N}{N!} \\ &= \frac{q^N}{N!} \end{aligned} \quad (7-3-11)$$

总之, 经修正后的式(7-3-9)的确更能反映液体内部分子运动的统计属性。

面临的问题是如何着手求解 v_f (或 V_f)。因牵涉到分子间势能函数的设计, 这当中又出现各种不同的近似处理法。比较有意义的是林纳-琼斯-达蒙莎(L-J-D)提出的球势阱模型, 但其数学处理十分冗长, 此处不拟详述。作为粗略估算, 大体可以想像, 就一个囚胞格子来说, 其邻近分子对中心分子产生的势能场似应显示球对称形状, 即 C 个配位分子十分“均匀”地布散在中心分子的四周处围。这当然是一种虚构的平均效应。但从液态分子的无规流动性看, 这样的假设还是合理的。照这样说, 任何中心分子便宛若被束缚在一个球状的笼子(球势

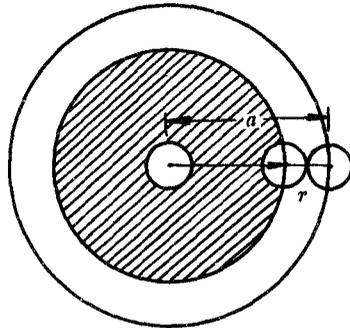


图 7-3-2 球势阱自由体积 (阴影部份) 示意

阱)里,如图 7-3-2,这个球笼子的体积就等于给定 T, V 条件下每个分子分摊到的空间体积或称分子的平均体积,即

$$\bar{v} = \frac{V}{N} \quad (7-3-12)$$

故球笼的半径为

$$a = \left(\frac{3\bar{v}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (7-3-13)$$

再以 r_0 和 b 分别表示两分子间最接近的距离和分子的不可入体积,则该中心分子可及的活动空间(即自由体积,图中阴影部分)当可给出为

$$v_f = \frac{4\pi}{3}(a - r_0)^3 = [\bar{v}^{1/3} - (2b)^{1/3}]^3 \quad (7-3-14)$$

此处, r_0 可由 $L-J$ 势能函数近似取值。而 b 相当于范德华方程的体积因子,即 $b = 4 \cdot \left(\frac{\pi r_0^3}{6} \right)$ 。

二、沟通熵

由式(7-3-9),则体系的内能和熵平均分别为:

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V, N} = -\frac{1}{2} N C \Phi_{LJ} + N \left(\frac{\partial \ln q^* V_f}{\partial \beta} \right) \quad (7-3-15)$$

$$\begin{aligned} \bar{S} &= -k\beta\bar{U} + k \ln \varphi \\ &= -Nk\beta \left(\frac{\partial \ln(q^* V_f)}{\partial \beta} \right) + k \ln \frac{(q^* V_f)^N}{N!} \end{aligned} \quad (7-3-16)$$

有趣的是,倘将式(7-3-9)改写成

$$\varphi = e^{N\psi(0)} (q^*)^N \frac{(Nv_f)^N}{N!} = e^{N\psi(0)} (q^* v_f)^N e^N \quad (7-3-17)$$

与原先的式(7-3-3)比较,多出一个 e^v 因子。正是这个 e^v ,对纯液体熵的微观图象起了画龙点睛的作用。试看

$$\begin{aligned}\bar{S} &= -k\beta\bar{U} + k\ln\varphi \\ &= -Nk\beta\left(\frac{\partial\ln(q^*v_f)}{\partial\beta}\right) + Nk\ln(q^*v_f) + k\ln e^v\end{aligned}\quad (7-3-18)$$

最后一项 $k\ln e^v = Nk$,即称液体沟通熵。显然,这是由于似晶的“格子”被沟通了,分子从“准定域”状态开放到非定域状态而产生的熵。亦不妨说,对液态物质,即使采用似晶模型也不可忽视分子的平动对体系熵的贡献。

以下,再根据式(7-3-17)来确定体系的其他热力学性质。

$$\bar{F} = -kT\ln\varphi = -\frac{1}{2}NC\Phi_{A1} - NkT\ln(q^*v_f) - NkT\quad (7-3-19)$$

$$\mu' = \left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial N}\right)_{\beta,v} = -\frac{1}{2}C\Phi_{A1} - kT\ln(q^*v_f) - kT = \mu^{0'}(T)\quad (7-3-20)$$

$$\begin{aligned}\bar{P} &= -\left(\frac{\partial\bar{F}}{\partial V}\right)_{\beta,N} = \frac{1}{2}N\left(\frac{\partial(C\Phi_{A1})}{\partial V}\right)_{\beta,v} + NkT\left(\frac{\partial\ln v_f}{\partial V}\right)_{\beta,N} \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial(C\Phi_{A1})}{\partial v}\right)_{\beta,N} + kT\left(\frac{\partial\ln v_f}{\partial v}\right)_{\beta,N}\end{aligned}\quad (7-3-21)$$

\bar{P} 即液体内压力,由式(7-3-14)

$$\left(\frac{\partial\ln v_f}{\partial v}\right)_{\beta,N} = \frac{\bar{v}^{-2/3}}{(\bar{v}^{1/3} - (2b)^{1/3})}\quad (7-3-22)$$

又据前面定义的 Φ_{A1} ,则 $(\frac{1}{2}NC\Phi_{A1})$ 可与液体的汽化能 L_0 相当。再利用希尔狄布兰德(Hildebrand)近似: $L_0 \cong \frac{N^2a}{V}$, a 即范德华方

程引力因子,故有

$$\frac{1}{2}NC\Phi_{AA} \ominus L_v \cong \frac{N^2a}{V} \quad (7-3-23)$$

于是给出

$$\frac{1}{2}N \left(\frac{\partial(C\Phi_{AA})}{\partial V} \right)_{\beta, N} \cong - \frac{N^2a}{V^2} = - \frac{L_v}{V} \quad (7-3-24)$$

$$\bar{P} = - \frac{N^2a}{V^2} + kT \frac{\bar{v}^{-2/3}}{\bar{v}^{1/3} - (2b)^{1/3}} \quad (7-3-25)$$

即

$$\left(\bar{P} + \frac{N^2a}{V^2} \right) (\bar{v} - (2b)^{1/3} \cdot \bar{v}^{2/3}) = kT \quad (7-3-26)$$

或

$$\left(\bar{P} + \frac{\tilde{N}_0^2 a}{\tilde{V}^2} \right) (\tilde{V} - (2\tilde{N}_0 b)^{1/3} \tilde{V}^{2/3}) = RT \quad (7-3-27)$$

这就是由囚胞法导出的液体的状态方程。形式上与气体的范德华方程十分相近,故可推知,其适用范围大概是靠近临界状态下的液相。

三、蒸汽压公式

设在给定温度下,液体 A 与其蒸汽达成平衡。

$$A(l) \rightleftharpoons A(g) \\ \mu'_l = \mu'_g \quad (7-3-28)$$

再假定蒸汽为理想气体, μ'_g 服从式(5-1-4), 而 μ'_l 则依式(7-3-20), 由此导出液体蒸汽压的统计表达式如下:

$$\begin{aligned} \ln p_A &= \frac{\mu'_l - \mu'_g}{kT} \\ &= - \left[\frac{\frac{1}{2}C\Phi_{AA} + \varepsilon_0(g)}{kT} + 1 \right] + \ln \left(\frac{RT}{\tilde{N}_0 \tilde{v}_f} \right) \end{aligned} \quad (7-3-29)$$

$\varepsilon_0(g)$ 即气A基态能量。因 $\varepsilon_0(g) \ll \frac{1}{2}C\Phi_{AA}$ ，又 $\frac{1}{2}\tilde{N}_0 C\Phi_{AA} \rightleftharpoons \tilde{L}_v$ ，故近似之下，可令

$$\begin{aligned} \left[\frac{\varepsilon_0(g) + \frac{1}{2}C\Phi_{AA}}{kT} + 1 \right] &\cong \left[\frac{\frac{1}{2}C\Phi_{AA} + kT}{kT} \right] \\ &= \frac{\tilde{L}_v + RT}{RT} = \frac{\Delta\tilde{H}}{RT} \end{aligned} \quad (7-3-30)$$

式中， $\Delta\tilde{H}(=\tilde{L}_v + RT)$ 即纯液体A的摩尔汽化热。代入前式，立见

$$\ln p_A = - \frac{\Delta\tilde{H}}{RT} + \ln \left(\frac{RT}{\tilde{V}_f} \right) \quad (7-3-31)$$

这简直成了通常的克拉贝龙方程。在正常沸点($T=T_b$, p_A =标准压力 P^\ominus)下，得汽化熵

$$\Delta\tilde{S}_v = \frac{\Delta\tilde{H}^0}{T_b} = R \ln \left(\frac{RT_b}{\tilde{V}_f} \right) \quad (7-3-32)$$

又根据褚鲁统(Trouton)规则，多数液体的汽化熵均约 $88j \cdot mol^{-1}$ ，由此毛估300K下

$$\tilde{V}_f = RTe^{-\Delta\tilde{S}_v/R} \cong 1cm^3 \cdot mol^{-1}$$

换句话说，尽管自由体积与液体内部的分子间力息息相关，但事实表明各类液体的 \tilde{V}_f 大概均有相近的数值。

§ 4 流体中分子的径向分布

处理流体的另一种统计力学方法是径向分布函数法,这一理论模型最早是柯克伍德(Kirkwood)提出的。之后,又经希尔狄布兰德学派加以发展(微扰理论),其研究对象同时包括液体和稠密气体。理论的基本构思是:流体中分子间有着很强的相互作用,故在任一指定中心分子的周围,出现其他分子的几率将随距离的变化而不同,其间必遵循一定的分布规律。尽管这一理论模式更能反映流体内部分子集合排布的微观图象,但其严格的数学处理却存在许多困难。这里仅以比较直观简明的处理概述这一理论方法的轮廓大意。

一、径向分布函数

设体积为 V 的体系中含 N 个分子,在某一指定体积元 $d\tau_1$ 处出现某指定分子(1)的几率当可表示为

$$\mathcal{P}_{(1)} = \frac{1}{V} d\tau_1 \quad (7-4-1)$$

而出现任意一个分子(i)的几率则是

$$\mathcal{P}_{(i)} = \frac{N}{V} d\tau_1 = \rho d\tau_1 \quad (7-4-2)$$

若 $d\tau_1$ 中存在一指定分子,假定分子间不存在相互作用(或相互作用忽略不计),那么在 $d\tau_1$ 附近的 $d\tau_2$ 处出现任何一个分子的几率 $\mathcal{P}_{(i)}$ 也应是 $\rho d\tau_2$ 。但实际上,不仅分子间确实存在或强或弱的相互作用,而且分子本身也占有体积。故当分子 i 进入 $d\tau_2$ 时,必然会受到处在 $d\tau_1$ 内指定分子的某些干扰(吸引或排斥),从而影响着 i 在 $d\tau_2$ 的出现几率。特别是当 $d\tau_2$ 充分接近 $d\tau_1$ 时, i 分子出现在 $d\tau_2$ 的几率更肯定不是 $\rho d\tau_2$ 。此际,两分子间的相对位置完全决

定于分子的大小及其相互作用力。譬如假定中心分子与其周围分子的相互作用可由 $L-J$ 势表示, 则其他分子居于距中心分子的 r_0 处当有较大出现几率, 而在 $r < r^*$ 以内, 实际上不容许任何分子进入。显然, $d\tau_2$ 距 $d\tau_1$ 愈远, 中心分子对 i 分子的吸引(或排斥)愈弱, 直到 $r \rightarrow \infty, U_i(r) \rightarrow 0$ 。这样, 任何分子在 $d\tau_2$ 的出现几率便恢复到完全随机分布状态。

基于以上理由, 兹引进参量 $g(r)$ 以照顾 \mathcal{P} 因分子间存在相互作用而产生的变化, 亦即将 \mathcal{P} 表示为

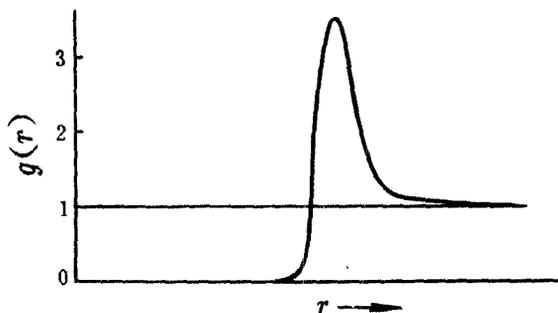
$$\mathcal{P} d\tau_2 = \rho g(r) d\tau_2 \quad (7-4-3)$$

$g(r)$ 称径向分布函数, 对球状分子, 在温度 (T) 和流体密度 (ρ) 不变条件下, $g(r)$ 仅为指定中心(分子)径向距离 (r) 的函数。不言而喻, $g(r)$ 当具备如下特性: $r \rightarrow 0, g(r) = 0$; 而 $r \rightarrow \infty, g(r) = 1$ 。亦不妨将 $\rho g(r) d\tau$ 看作是流体中的局部平均密度。于是, 相应的 $g(r) d\tau$ 即为局部平均密度对本体密度偏差的量度。

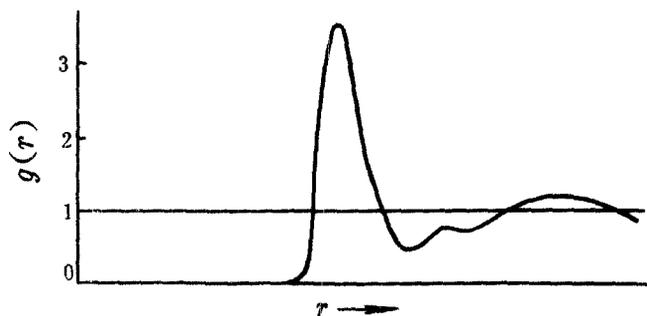
又据式(7-4-3), 在距指定中心分子 $r \rightarrow r + dr$ 周围的球壳薄层内, 出现任意一个分子的几率不难给出为

$$\begin{aligned} \mathcal{P} d\tau_2 &= \rho g(r) d\tau_2 \\ &= \rho g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (7-4-4)$$

流体中分子集合的径向分布已从 X-射线衍射得到证实。如图 7-4-1 所见, 即使对密度 (ρ) 很稀薄的非理想气体, 在邻近指定中心(分子)的周围也呈现一个极大配位圈。密度增大, 气体的 $g(r)$ 曲线就渐次向液体的变化模样过渡。



(a) 气 体



(b) 液 体

图 7-4-1 典型的径向分布实验图,

尖峰出现在靠近 $r=r_0$ 处 ($L-J$ 势)

现在要问,径向分布函数的解析式究竟怎样?这正是问题的焦点,非本书所能详尽。此处先考虑对稀薄气体, $g(r)$ 函数可能出现的一种极限表达形式。

按式(7-2-5),有

$$V_p = \sum_{i < j} U_{ij}(r)$$

此势能总和共含 $\frac{N(N-1)}{2} \cong \frac{N^2}{2}$ 个均等的项, 如以 \bar{U}_{12} 统一代表两分子间的平均相互作用能, 则上式简化为

$$V_p = \frac{N^2}{2} \bar{U}_{12} \quad (7-4-5)$$

参照式(7-1-1), 若于流体中同时指定体积元 $d\tau_1$ 和 $d\tau_2$, 则发现指定分子 1 处于 $d\tau_1$ 、指定分子 2 处于 $d\tau_2$ 的几率是

$$\mathcal{P}_{(1,2)d\tau_1 d\tau_2} = \left(\frac{1}{V}\right)^2 g(r) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7-4-6)$$

依求平均值法则, 分子 1 和分子 2 的平均相互作用能 \bar{U}_{12} 当给出为

$$\bar{U}_{12} = \iint U_{ij}(r) \mathcal{P}_{(1,2)d\tau_1 d\tau_2} \quad (7-4-7)$$

设以分子 1 为中心, 将式(7-4-6)代入即成

$$\begin{aligned} \bar{U}_{12} &= \frac{1}{V^2} \int_V d\tau_1 \int U_{ij}(r) g(r) d\tau_2 \\ &= \frac{1}{V^2} \int_V d\tau_1 \int U(r) g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{1}{V} \int_0^\infty U(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (7-4-8)$$

于是

$$V_p = \frac{N^2}{2} \bar{U}_{12} = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty U(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (7-4-9)$$

而体系的平动能平均

$$\bar{U}_t = \frac{3}{2} NkT + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty U(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (7-4-10)$$

与式(7-2-71)比较, 很容易看出

$$g(r) \cong e^{u(r)} \quad (7-4-11)$$

然而, 此结果充其量也只能是对稀薄气体才成立。因而, 更普

遍的 $g(r, \rho, T)$ 表达式可设想为:

$$g(r, \rho, T) = g_0(r, T) + \rho g_1(r, T) + \rho^2 g_2(r, T) + \dots \quad (7-4-12)$$

$\rho \rightarrow 0$ 时, 其极限

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r, \rho, T) = g_0(r, T) \quad (7-4-13)$$

这就是前面所示的情况。图 7-4-2 示出按 $L-J$ 势计算的 $g(r) \sim r$ 变化曲线。如令 $g(r) = g_0(r, T) + \rho g_1(r, T)$, $g(r)$ 曲线即出现两个尖峰。与图 7-4-1 及图 7-4-2 比较, 却也极其相似。

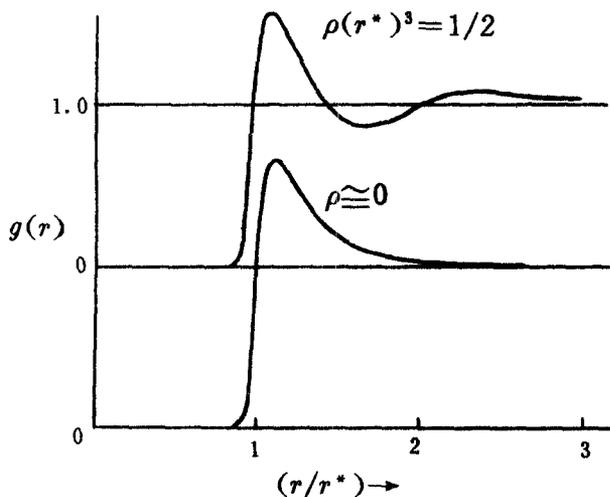


图 7-4-2 按 $L-J$ 势计算的气体径向分布图

二、偶合参数法

对稠密气体或纯液体, 偶合参数法为求解 $g(r, \rho, T)$ 提供了一种可行的理论途径, 简介如下。

设以某给定形式的势能函数 $U_{ij}(r)$ 来描述两分子间相互作用。由于体系中分子密集,故当指定的分子 1 与分子 2 彼此接近时,两者之间将因周围分子的拉曳制约致使其相互作用势能不能完全按给定的势能函数表示,但可假定为

$$U_{12} = \zeta U_{12}(r) \quad (7-4-14)$$

ζ 即称偶合参数,其变动范围是 $\zeta=0 \rightarrow 1$ 。形式上看, ζ 如 $U_{ij}(r)$ 的校正因子。在稀薄气体场合下,两分子间的相互作用宛若孤立分子对一般,故 $\zeta \rightarrow 1$ 。倘如两分子间完全不存在相互作用(理想气体),则 $\zeta=0$ 。

作为离域子体系,流体中分子的化学位可依式(7-2-4)而统一表示为:

$$\mu' = -kT \ln \frac{q^*}{N} - kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_k}{\partial N} \right) \quad (7-4-15)$$

既然 N 总是一个大数,上式右方第二项不妨简化成

$$kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_k}{\partial N} \right) = kT [\ln \varphi_k(N) - \ln \varphi_k(N-1)] \quad (7-4-16)$$

物理意义上,此项相当于在原先含有 $(N-1)$ 个分子的体系中再加入一个分子(1),此过程因反抗分子间相互作用而对体系所作的恒温恒容可逆功。以上代入式(7-4-15),则

$$\mu' = -kT \ln \frac{q^*}{N} - kT \ln \frac{\varphi_k(N)}{\varphi_k(N-1)} \quad (7-4-17)$$

为求解 $\varphi_k(N)/\varphi_k(N-1)$,试将式(7-2-5)改写为

$$V_r = \sum_{j=2}^N U_{1j}(r) + \sum_{\substack{j=2 \\ i < j}}^N U_{ij}(r) \quad (7-4-18)$$

不言而喻,式右第一项当指分子 1 与其他 $(N-1)$ 个分子的相互作用势能。而次项则表示除分子 1 外,其他分子的全部相互作用势能总和。然而,若想像这后加入的分子 1 与体系中原有分子的相互作用需要以偶合参数 ζ 校正之,则上式变成

$$V_r = \sum_{j=2}^N \zeta U_{1j}(r) + \sum_{\substack{j=3 \\ i < j}}^N U_{ij}(r) \quad (7-4-19)$$

从而有

$$\begin{aligned} \varphi_\lambda(N, \zeta) &= \int \cdots \int e^{\beta V_r} dq_1 \cdots dq_N \\ &= \int \cdots \int \exp \left[\beta \left(\sum_{j=2}^N \zeta U_{1j}(r) + \sum_{\substack{j=3 \\ i < j}}^N U_{ij}(r) \right) \right] \\ &\quad \times dq_1 \cdots dq_N \quad (7-4-20) \end{aligned}$$

如式,倘 $\zeta=1$,则 $\varphi_\lambda(N, 1)$ 便复原到与式(7-2-12)所示的 $\varphi_\lambda(N)$ 一致。若 $\zeta=0$,意味着分子 1 与所有其他分子全无作用, $\varphi_\lambda(N, 0)$ 等价于一个仅含 $(N-1)$ 个分子体系的 $\varphi_\lambda(N-1)$ 。即

$$\begin{aligned} \varphi_\lambda(N, 0) &= \int \cdots \int \exp \left[\beta \left(0 + \sum_{\substack{j=3 \\ i < j}}^N U_{ij}(r) \right) \right] dq_1 \cdots dq_N \\ &= V \varphi_\lambda(N-1) \quad (7-4-21) \end{aligned}$$

由此不难给出

$$\frac{\varphi_\lambda(N)}{\varphi_\lambda(N-1)} = V \frac{\varphi_\lambda(N, 1)}{\varphi_\lambda(N, 0)} \quad (7-4-22)$$

代入 μ' 式,经整理后,成

$$\mu' = -kT \ln q^* + kT \ln \frac{N}{V} - kT \ln \frac{\varphi_k(N, 1)}{\varphi_k(N, 0)} \quad (7-4-23)$$

设以 ξ 作变量, 则 $\ln(\varphi_k(N, 1)/\varphi_k(N, 0))$ 可由下列积分表示:

$$\ln \frac{\varphi_k(N, 1)}{\varphi_k(N, 0)} = \int_0^1 \left(\frac{\partial \ln \varphi_k(N, \xi)}{\partial \xi} \right) d\xi \quad (7-4-24)$$

而从式(7-4-20), 可逐步导出:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \varphi_k(N, \xi)}{\partial \xi} &= \frac{1}{\varphi_k(N, \xi)} \left(\frac{\partial \varphi_k(N, \xi)}{\partial \xi} \right) \\ &= \frac{1}{\varphi_k(N, \xi)} \int \cdots \int \beta \left(\sum_{j=2}^N U_{1j}(r) \right) \\ &\quad \times \exp \left[\beta \left(\sum_{j=2}^N \xi U_{1j}(r) + \sum_{j=1}^N U_{ij}(r) \right) \right] dq_1 \cdots dq_N \end{aligned}$$

令 $N-1 \cong N$, 则

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \varphi_k(N, \xi)}{\partial \xi} &= - \frac{N}{kT} \frac{V}{\varphi_k(N, \xi)} \int \cdots \int U(r) \cdot \\ &\quad \cdot e^{\beta U(r)} dq_2 \cdots dq_N \\ &= - \frac{N}{VkT} \int_0^\infty U(r) \frac{V^2 \int \cdots \int e^{\beta U(r)} dq_3 \cdots dq_N}{\varphi_k(N, \xi)} 4\pi r^2 dr \\ &= - \frac{N}{VkT} \int_0^\infty U(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr \quad (7-4-25) \end{aligned}$$

此处定义

$$g(r, \xi) = V^2 \frac{\int \cdots \int e^{\beta U} dq_3 \cdots dq_N}{\varphi_h(N, \xi)} \quad (7-4-26)$$

所以

$$\begin{aligned} \mu' &= -\lambda T \ln q^* + \lambda T \ln \frac{N}{V} \\ &\quad + \frac{N}{V} \int_0^1 \int_0^\infty U(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \\ &= \mu^* + \lambda T \ln \rho + \lambda T \ln y \end{aligned} \quad (7-4-27)$$

式中

$$\ln y = \frac{N}{V \lambda T} \int_0^1 \int_0^\infty U_{12}(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \quad (7-4-28)$$

另据 $q^0 = RTq^*$, 上式 μ' 亦可表示为

$$\begin{aligned} \mu' &= -\lambda T \ln \frac{q^0}{N_0} + \lambda T \ln \frac{N}{\lambda T V} \\ &\quad + \frac{N}{V} \int_0^1 \int_0^\infty U(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \\ &= \mu^0 + \lambda T \ln f \end{aligned} \quad (7-4-29)$$

$$f = \frac{N \lambda T}{V} \exp \left\{ \frac{N}{V \lambda T} \int_0^1 \int_0^\infty U(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \right\} \quad (7-4-30)$$

这就是应用偶合参数法推导出来的流体化学位及其逸度表达式, 其中 $g(r, \xi)$ 即包含 ξ 参量的径向分布函数。

若参照式(7-4-11), 也不难猜想 $g(r, \xi)$ 的极限形式应当是

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r, \xi) = e^{\beta \cdot U(r)} \quad (7-4-31)$$

故可得出, 对稀薄气体

$$\int_0^1 g(r, \xi) d\xi = \int_0^1 e^{\beta \zeta U(r)} d\xi = - \frac{kT}{U(r)} (e^{\beta U(r)} - 1) \quad (7-4-32)$$

再说,式(7-4-26)右方的 $\int \cdots \int e^{\beta U} \cdot dq_3 \cdots dq_N / \varphi_h(N, \zeta)$ 实质上乃表征流体中指定分子 1 出现在体积元 dq_1 , 同时分子 2 出现在体积元 dq_2 的几率密度。读者只要通过与式(7-4-6)比较,自可一目了然。

以上所给,事实上还没有真正推出表示高密度流体的 $g(r, \rho, \zeta, T)$ 函数解析式。虽然,前人已从理论上建立了若干精细求解径几分布函数的一般方程,其中最著名的有柯克武德的链锁积分方程以及用作为简化计算的超位近似法。但由于问题复杂,数值计算的结果并不十分出色。目前,有关这方面的研究尚有待于深入继续。

习 题

(1) 试由式(7-1-11)推出下列德拜晶体的内能及热容公式:

$$\bar{U} = \bar{U}_0 + 9NkT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$C_v = 3Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$

(2) 设非理想单原子分子气体(4)的正则配分函数可表示为

$$\varphi = \frac{q^N}{N!} \left(1 + \frac{N^2}{2!} \beta_1 \right)$$

其分子间势能函数由基松势给定。已知该气体的范德华常数

$$\tilde{a} = 3.455 \times 10^{-3} \text{pa} \cdot \text{m}^6 \text{mol}^{-1}$$

$$\tilde{b} = 2.37 \times 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

a) 若 \tilde{a} 、 \tilde{b} 皆与温度、压力无关, 计算在 300K、标准压力下 1 摩尔该气体的内能值;

b) 试确定恒压下上述气体 \tilde{S} 的高温渐近值。

(3) 根据式(7-2-14), 取 $l=1, 2$ 两项, 并设分子间势能函数可由下列简化的 $L-J$ 表示

$$U(r) \cong \infty, \quad r < r^*$$

$$U(r) = -2U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12}, \quad r \geq r^*$$

a) 请按 $kT \gg U(r)$ 条件求双分子集团的 β_1 积分;

b) 假定气体的内能可表示为

$$\tilde{U} = \frac{3}{2}NkT + \Delta U$$

确定校正项 ΔU 的近似表达式。

(4) 有一非理想的二组份(A和B)混合气体,以 N_1, N_2 分别表示气体中 A 和 B 的分子数; U_{11}, U_{22} 和 U_{12} 依次代表 A~A、B~B 和 A~B 分子间相互作用能。

a) 试确定上述混合气体的正则配分函数 $\varphi_{A,B}$;

b) 设计一种简化处理法,导出混合气体的 $\varphi_{A,B}$ 积分近似式,其最终表达式可归结为:

$$\varphi_{A,B} \cong V^N \left(1 + \frac{N_1^2}{2V} \beta_1^{(A)} + \frac{N_2^2}{2V} \beta_1^{(B)} + \frac{N_1 N_2}{V} \beta_1^{(A,B)} \right)$$

式中, $N = N_1 + N_2$, $\beta_1^{(A)}$ 即 A 的 β_1 积分,余类推。

c) 从 $\varphi_{A,B}$ 出发,求混合气体中 A、B 的逸度系数 γ_A 和 γ_B 。

(5) 根据假晶模型,设想液体分子的自由体积 v_f 可以彼此沟通,导出纯液体的巨正则配分函数。

(6) 如果液体的自由体积可表示为

$$\tilde{V}_f = g^3 (\tilde{V}^{1/3} - \tilde{V}_0^{1/3})^3$$

g^3 为几何因子, \tilde{V} 为液体的摩尔体积, \tilde{V}_0 是一摩尔液体分子真实体积,试证:

$$a) (\tilde{V}^{1/3} - \tilde{V}_0^{1/3}) = \frac{R}{\tilde{V}^{2/3} (\partial S / \partial V)_{T,N}} \quad ;$$

$$b) \tilde{V}_f = \frac{g^3 R^3}{\tilde{V}^2 (\alpha/\beta)^3}$$

式中, α, β 乃液体的膨胀系数和压缩系数。

(7) 设稀薄气体的径向分布函数可表示为

$$g(r) = e^{-\epsilon(r)/kT}$$

并假定分子间势能函数

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} + be^{-r/c}$$

a, b, c 都是正的常数。

a) 大致描绘此势能函数 $U(r) \sim r$ 变化图象；

b) 大致描绘 $g(r) \sim r$ 变化图象。

(8) 根据式(7-4-31)验证, 当流体密度 $\rho \rightarrow 0$ 时, 式(7-2-53)与式(7-4-28)便完全一致。

(9) 试证: 对一个二组份的等温开放体系

$$\overline{N_1 N_2} - \bar{N}_1 \bar{N}_2 = \left(\frac{\partial \bar{N}_1}{\partial \alpha_2} \right)_{T, V, \alpha_1} = \left(\frac{\partial \bar{N}_2}{\partial \alpha_1} \right)_{T, V, \alpha_2}。$$

第八章 相倚子体系典型示例(二)

本章延续前章讨论,主要介绍布拉格—威廉(Bragg—Williams)近似和古根亥姆(Guggenheim)准化学平衡。这是统计力学处理固溶体(包括二元溶液)最广泛被应用的两种理论方法。其核心问题都针对着固溶体中因粒子间存在相互作用而产生的构型分布。易辛(Ising)模型给出了一维(二元)点阵构型方式数的精确解,对三维(或二维)点阵构型分布的严格处理具有启发作用,而聚合物溶液的弗洛里—哈金斯(Flory—Huggins)理论则是布拉格—威廉近似的巧妙推广。

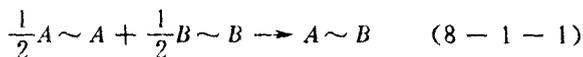
§ 1 固溶体的构型分布

将不同的物质组份混合,其形成理想溶液的热力学条件是:混合后不产生热效应和体积效应,即 ΔU_{mix} (或 ΔH_{mix}) 和 ΔV_{mix} 皆必为零,且过程的熵变(ΔS_{mix})必遵从理想混合熵公式。有些溶液,其形成时混合热并不为零,混合后体积亦稍有变化,但混合熵仍服从理想公式,此类溶液即称正规溶液。实例如碘、硫、磷等分别溶于

CS₂、CCl₄、C₆H₁₁或苯等非极性溶剂中以及 AgCl—AgBr 形成的固溶体。此外,还有一些物质,特别是高聚物溶液,虽其混合热亦表现为零,但混合熵却偏离了理想值,这样的溶液就叫做无热溶液。

与纯液体相似,有关溶液的统计力学处理通常多采用似晶模型。更高级的理论方法虽然很多,但普遍存在复杂难解的数学问题。本节内容仍以似晶(点阵)模型为据,其讨论对象同时包括一般液相溶液和固溶体。

不难想见,当溶液或固溶体形成时,分子间力的一个明显变化是:由原来同类分子间的相互作用变为同类、异类分子间的交叉相互作用。以 A、B 二组份体系为例,混合前纯 A 中只有 A~A,纯 B 中只有 B~B 的分子间力;而混合后,则同时存在 A~A、B~B 和 A~B 三种不同关系的相互作用力。若以 Φ_{AA} 、 Φ_{BB} 和 Φ_{AB} 依次表示拆散一对 A~A、B~B 和 A~B 分子对须要耗费的能量。再以下列过程表示三种分子对的交换关系:



并定义

$$\Phi = \frac{1}{2}\Phi_{AA} + \frac{1}{2}\Phi_{BB} - \Phi_{AB} \quad (8-1-2)$$

Φ 称互换能,可解释为溶液中由 A~A、B~B 形成一对 A~B 分子对伴随的能量变化,而不同组份的互溶情况显然与 Φ 值大小有关。若 $\Phi=0$,则 A、B 可以任意比例混合,且 $\Delta U_{mix}=0$ 。 Φ 越大,互溶情况越差。如采用似晶模型,则可得出(证明见后), $\Delta U_{mix} = \Delta_{AB}\Phi$, N_{AB} 即似晶点阵中存在的 A~B 分子对的数目。参照式(7-3-1),则混合前,

$$E(A) = -\frac{1}{2}N_A C \Phi_{AA} + \sum_{k=1}^{N_A} \left(\frac{1}{2m_A} p_{1,k}^2 + U_{1,k}(q_{A,k}) \right) \quad (8-1-3)$$

$$E(B) = -\frac{1}{2}N_B C\Phi_{BB} + \sum_{\kappa=1}^{N_B} \left(\frac{1}{2m_B} p_{B,\kappa}^2 + U_{B,\kappa}(q_{B,\kappa}) \right) \quad (8-1-4)$$

故混合后体系的总能量 $E(A, B)$ 可表示为

$$E(A, B) = E(A) + E(B) + N_{AB}\Phi \quad (8-1-5)$$

从而, 体系的正则配分函数

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, V, N_A, N_B) &= \sum_{\{N_{AB}\}} \sum_i \Omega(N_{AB}) e^{\beta E_i(A, B)} \\ &= \sum_{\{N_{AB}\}} \Omega(N_{AB}) \left(\sum_{i(A)} e^{\beta E_i(A)} \cdot \sum_{i(B)} e^{\beta E_i(B)} \right) \cdot e^{\beta N_{AB}\Phi} \\ &= \varphi_A \varphi_B \varphi_M \quad (8-1-6) \end{aligned}$$

以上,

$$\varphi_A = (q_A e^{-\beta C\Phi_{AA}/2})^{N_A} \quad (8-1-7)$$

$$\varphi_B = (q_B e^{-\beta C\Phi_{BB}/2})^{N_B} \quad (8-1-8)$$

$$\varphi_M = \sum_{\{N_{AB}\}} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB}\Phi} \quad (8-1-9)$$

此处, $\Omega(N_{AB})$ 当指在量子态 E_i 和给定分子对 N_{AB} 条件下, N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子在似晶格子上的排列方式数, 亦称混合构型方式数。求和 $\sum_{\{N_{AB}\}}$ 则囊括了全部可能实现的 N_{AB} 变化。故 φ_M 亦称混合物构型配分函数。

处理实际溶液(或固溶体), 关键在于如何求解混合构型方式数, 这在三维点阵中, 一直是个颇感棘手的问题。但对一维固溶体, 借助易辛模型就容易得多。易辛模型的处理对象本来是核自旋体系, 但稍经改头换面, 便可用于任何一维点阵无序分布。下面就以易辛模型处理一维固溶体为例, 简要讨论 φ_M 的一般求解步骤并将结论推广到三维或二维点阵体系。

一、一维固溶体易辛模型

设有 A 、 B 两种组份形成一维固溶体，其似晶点阵同时存在 $A \sim A$ 、 $B \sim B$ 和 $A \sim B$ 三种近邻关系。



图 8-1-1 一维固溶体点阵排列

如图 8-1-1， A 和 B 相互交错明显无序。现将点阵中紧邻的两个分子看作是一对分子对，并以 N_{AA} 、 N_{BB} 和 N_{AB} 依次代表 $A \sim A$ 、 $B \sim B$ 及 $A \sim B$ 分子对的数目。图 8-1-2 示出 A 、 B 两种分子混合前后的分子对变化。亦即，倘于纯 A 点阵中拆散一对 $A \sim A$ 分子对并插入一段 B 队列，必同时产生两对 $A \sim B$ 分子对。因此，若假定该一维固溶体中包含 N_A 个 A 和 N_B 个 B ，而各分子对的一种组合式样是 N_{AA} 、 N_{BB} 、 N_{AB} ，则此三者与 N_A 或 N_B 必呈如下关系：

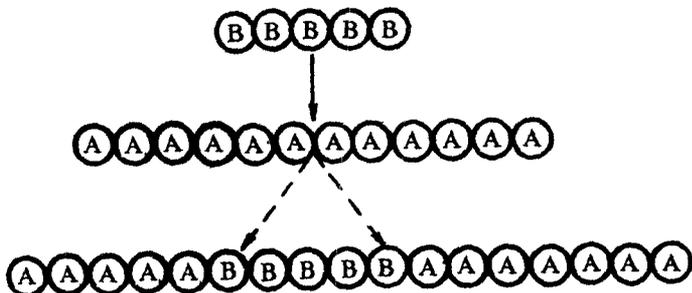


图 8-1-2 一维固溶体中分子对的拆开与形成示意

$$\left. \begin{aligned} N_A &= N_{AA} + \frac{1}{2}N_{AB} \\ N_B &= N_{BB} + \frac{1}{2}N_{AB} \\ N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} &= N_A + N_B \end{aligned} \right\} (8-1-10)$$

这是因为混合前纯 A 点阵中应存在 $(N_A-1) \cong N_A$ 的 A~A 分子对,而形成固溶体后,遗留的 N_{AA} 加上被拆散的 $\frac{1}{2}N_{AB}$ 必等于混合前 A~A 分子对之数,即 N_A 。同理,对 B~B 分子对算法亦然。

依照式(8-1-10),立可给出此二组份体系的混合能 ΔU_{mix} 当为

$$\begin{aligned} \Delta U_{mix} &= (N_A \Phi_{AA} + N_B \Phi_{BB}) - (N_{AA} \Phi_{AA} + N_{BB} \Phi_{BB} + N_{AB} \Phi_{AB}) \\ &= (N_{AA} + \frac{1}{2}N_{AB}) \Phi_{AA} + (N_{BB} + \frac{1}{2}N_{AB}) \Phi_{BB} \\ &\quad - (N_{AA} \Phi_{AA} + N_{BB} \Phi_{BB} + N_{AB} \Phi_{AB}) \\ &= N_{AB} \left(\frac{1}{2} \Phi_{AA} + \frac{1}{2} \Phi_{BB} - \Phi_{AB} \right) = N_{AB} \Phi \quad (8-1-11) \end{aligned}$$

下一步的考虑不外是:按上面给定的分子对组合式样(N_{AA} 、 N_{BB} 、 N_{AB}),又可能产生多少种不同的构型方式数呢?

根据排列组合,设令 $Y = \frac{1}{2}N_{AB}$,则对 A 队列,其在点阵中的排列方式数为

$$\frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!}$$

这相当于将 Y 个 B_nA 单元(即 $BB \cdots BA$)与剩余的 $(N_A - Y)$ 个 A 排成一列的方式数。同理,对 B 队列,将 Y 所代表的结构单元改成 BA_n (即 $BA \cdots AA$),则

$$\frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!}$$

既然, A、B 两队列穿插于同一点阵,故此组合式样的构型方式

数自必是

$$\Omega(N_{AB}) = \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \cdot \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} \quad (8-1-12)$$

再将一切可能的组合式样的 $\Omega(N_{AB})$ 累加起来, 就等于 N_{AB} 全部可能变化的构型排列方式数的总和。作为一维点阵, $C=2$, 设其长为 L , 则由以上所给, 立可写出此固溶体的正则配分函数如下:

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, L, N_A, N_B) &= \varphi_A \varphi_B \varphi_M \\ &= \sum_{\{N_{AB}\}} (q_A e^{-\beta\Phi_{AA}})^{N_A} (q_B e^{-\beta\Phi_{BB}})^{N_B} \\ &\quad \times \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \cdot \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} e^{\beta N_{AB} \Phi} \end{aligned} \quad (8-1-13)$$

为便于书写, 兹记

$$\zeta_A = q_A e^{-\beta\Phi_{AA}} \cdot e^{a_A} \quad (8-1-14)$$

$$\zeta_B = q_B e^{-\beta\Phi_{BB}} \cdot e^{a_B} \quad (8-1-15)$$

$$y = e^{\beta\Phi}, \quad e^{\beta N_{AB} \Phi} = y^{2Y} \quad (8-1-16)$$

于是有

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, L, a_A, a_B) &= \sum_{N_A, N_B} \varphi(\beta, L, N_A, N_B) e^{v_A a_A} \cdot e^{v_B a_B} \\ &= \sum_{Y=0}^{\infty} y^{2Y} \cdot \zeta_A^Y \zeta_B^Y \cdot \sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \zeta_A^{(N_A - Y)} \\ &\quad \times \sum_{N_B=0}^{\infty} \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} \zeta_B^{(N_B - Y)} \end{aligned} \quad (8-1-17)$$

因

$$\sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \zeta_A^{(N_A - Y)} = (1 - \zeta_A)^{-(Y+1)} \quad (8-1-18)$$

$$\sum_{N_B=0}^{\infty} \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} \zeta_B^{(N_B - Y)} = (1 - \zeta_B)^{-(Y+1)} \quad (8-1-19)$$

由此即得

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, L, \alpha_A, \alpha_B) &= \sum_{Y=0}^{\infty} y^{2Y} \zeta_A^Y \zeta_B^Y (1 - \zeta_A)^{-(Y+1)} \cdot (1 - \zeta_B)^{-(Y+1)} \\ &= \frac{1}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B)} \sum_{Y=0}^{\infty} \left[\frac{\zeta_A \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B)} \right]^Y \\ &= \frac{1}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B)} \left[1 - \frac{\zeta_A \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B)} \right]^{-1} \\ &= \frac{1}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B) - \zeta_A \zeta_B y^2} \quad (8-1-20) \end{aligned}$$

这就是一维二组份固溶体的巨正则配分函数, 求和中必须满足的收敛条件是

$$\begin{aligned} 0 < \zeta_A < 1, \quad 0 < \zeta_B < 1, \\ 0 < \frac{\zeta_A \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B)} < 1 \end{aligned}$$

附带指出, 理想固溶体的 Ξ 可视为前式的特例, 此场合下, $\Phi = 0$ 。若再指定 $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = 0$, 则因 $\zeta_A = q_A e^{\alpha_A}$, $\zeta_B = q_B e^{\alpha_B}$, $y = e^{\alpha_0} = 1$, 代入式(8-1-19)立见

$$\Xi = \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}}$$

这显然是式(5-3-19)之再版。

回顾式(8-1-19), 固溶体中各分子对的平均数可分别导出如下:

$$\bar{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, L, \alpha_B} = \frac{\zeta_A(1 - \zeta_B) + \zeta_A \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B) - \zeta_A \zeta_B y^2} \quad (8-1-21)$$

$$\bar{N}_B = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, L, \alpha_A} = \frac{\zeta_B(1 - \zeta_1) + \zeta_1 \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_1)(1 - \zeta_B) - \zeta_1 \zeta_B y^2} \quad (8-1-22)$$

$$\begin{aligned} \bar{N}_{AB} &= 2\bar{Y} = y \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \right)_{\beta, L, \alpha_A, \alpha_B} \\ &= \frac{2\zeta_1 \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_1)(1 - \zeta_B) - \zeta_1 \zeta_B y^2} \end{aligned} \quad (8-1-23)$$

故

$$\bar{N}_{A1} = \bar{N}_A - \frac{\bar{N}_{AB}}{2} = \frac{\zeta_1(1 - \zeta_B)}{(1 - \zeta_1)(1 - \zeta_B) - \zeta_1 \zeta_B y^2} \quad (8-1-24)$$

$$\bar{N}_{BB} = \bar{N}_B - \frac{\bar{N}_{AB}}{2} = \frac{\zeta_B(1 - \zeta_1)}{(1 - \zeta_1)(1 - \zeta_B) - \zeta_1 \zeta_B y^2} \quad (8-1-25)$$

联合以上三式, 立可推出

$$\frac{(\bar{N}_{AB})^2}{\bar{N}_{A1} \bar{N}_{BB}} = \left[\frac{\zeta_1 \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_1)(1 - \zeta_B)} \right] 4y^2 \quad (8-1-26)$$

鉴于 \bar{N}_{AB} 乃系大数, 解式(8-1-23), 近似可得

$$\frac{\zeta_1 \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_1)(1 - \zeta_B)} = \frac{\bar{N}_{AB}}{\bar{N}_{AB} + 2} \rightarrow 1 \quad (8-1-27)$$

由此而有

$$\frac{(\bar{N}_{AB})^2}{\bar{N}_{A1} \bar{N}_{BB}} = 4e^{2\beta\Phi} \quad (8-1-28)$$

这是一个很有意义的结果, 通常叫作易辛公式。明确指出固溶体中形成的 $A \sim B$ 分子对平均数与互换能 Φ 之间的依赖关系。如式, 若 Φ 接近于零, 或 $kT \gg 2\Phi$, 则 $\bar{N}_{AB} = 2\sqrt{\bar{N}_{A1} \bar{N}_{BB}}$ 。这相当于点阵中 A, B 的排列处于十足的随机状态(即理想固溶体), 若 Φ 很大, 有可能导致 $\bar{N}_{AB} \rightarrow 0$, 且 $\bar{N}_{A1} = \bar{N}_A, \bar{N}_{BB} = \bar{N}_B$ 。如此, A, B 两种组份就不容易彼此混合了。

二、布拉格—威廉近似

由正则配分函数来推导上述固溶体的内能和熵平均,其数学步骤似较简炼。方法如下:

自式(8-1-13),若 Φ 与 T 无关,则

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{L, N_A, N_B} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial \beta} \right)_{L, N_A} + \left(\frac{\partial \ln \varphi_B}{\partial \beta} \right)_{L, N_B} + \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial \beta} \right)_{L, N_A, N_B} \\ &= \bar{U}_A + \bar{U}_B + \Delta \bar{U}_{mix}\end{aligned}\quad (8-1-29)$$

显然,混合能

$$\begin{aligned}\Delta \bar{U}_{mix} &= \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial \beta} \right)_{L, N_A, N_B} \\ &= \frac{\sum_{(N_{AB})} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} \bar{N}_{AB} \Phi}{\varphi_M} = \bar{N}_{AB} \Phi\end{aligned}\quad (8-1-30)$$

又

$$\bar{S} = -k\beta\bar{U} + k \ln \varphi = \bar{S}_A + \bar{S}_B + \Delta \bar{S}_{mix}\quad (8-1-31)$$

此处,混合熵

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}_{mix} &= -k\beta\Delta \bar{U}_{mix} + k \ln \varphi_M \\ &= -k\beta\bar{N}_{AB}\Phi + k \ln \left[\sum_{(N_{AB})} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} \right]\end{aligned}\quad (8-1-32)$$

可想而知,式右第二项进一步拆解成了问题。但前面已有交代,当互换能 Φ 很小或者体系的温度足够高时, A 、 B 两种组份在晶格点阵上的排列即趋向完全随机的分布状态。在此场合下,不妨

施展撷取最大项手段而从 φ_M 求和式中提出与最可几分布相对的那一项来,即

$$\begin{aligned} \ln \sum_{(N_{AB})} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} &\rightarrow \ln \Omega(\bar{N}_{AB}) e^{\beta \bar{N}_{AB} \Phi} \\ &= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} e^{\beta \bar{N}_{AB} \Phi} \quad (8-1-33) \end{aligned}$$

这也叫作布拉格—威廉近似,其中 \bar{N}_{AB} 即最可几分布下的 $A \sim B$ 分子对的数目。设 $\Phi=0$,则由式(8-1-28)立可确定

$$\bar{N}_{AB} = \frac{2N_A N_B}{(N_A + N_B)} \quad (8-1-34)$$

有了式(8-1-33),一举而得

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= -k\beta \bar{N}_{AB} \Phi + k \ln \varphi_M = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \\ &= -k(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \quad (8-1-35) \end{aligned}$$

服从理想混合熵公式,显示正规溶液特性。

乍看之下,布拉格—威廉近似好像有点“离谱”,其实十分管用,特别是处理实际的三维固溶体(或溶液),凡是采取似晶模型,就经常免不了打这种“交道”。诚然,布拉格—威廉近似仅在 $\bar{N}_{AB} \Phi \ll kT$ 条件下才成立,况且,按照这个近似法处理的溶液(或固溶体)必具正规溶液特性。

三、正规溶液活度系数

若想像将易辛模型扩展为三维点阵,则对二组份体系,其能量函数仍可由式(8-1-3)~(8-1-5)规定,且各不同的分子对之间存在如下关系:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2}CN_A &= N_{AA} + \frac{1}{2}N_{AB} \\ \frac{1}{2}CN_B &= N_{BB} + \frac{1}{2}N_{AB} \end{aligned} \right\} \quad (8-1-36)$$

而体系的正则配分函数

$$\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \varphi_A \varphi_B \varphi_M \quad (8-1-37)$$

$$\varphi_M = \sum_{\{N_{AB}\}} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} \quad (8-1-38)$$

上式各项物理意义仍可仿照一维点阵解释,但勿混淆,此处的研究对象是三维溶液(或固溶体),在满足 $kT \gg N_{AB} \Phi$ 条件下,同样采用布拉格-威廉近似,使

$$\ln \varphi_M \rightarrow \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} + \beta \bar{N}_{AB} \Phi \quad (8-1-39)$$

也就是说,默许点阵中 A, B 两类分子的排布是完全随机的。据此,便可分别导出正规溶液的热力学性质如下。

首先, ΔU_{mix} 和 ΔS_{mix} 之表达仍具式(8-1-30)及式(8-1-35)形式。但作为三维晶格, $A \sim B$ 分子对的平均数应修正为

$$\bar{N}_{AB} = \frac{CN_A N_B}{(N_A + N_B)} \quad (8-1-40)$$

其他:

1) ΔF_{mix} 此即混合自由能,定义是 $\Delta F_{mix} = \bar{F} - (\bar{F}_A + \bar{F}_B)$, 导出式为

$$\begin{aligned} \Delta F_{mix} &= -kT \ln \varphi_M \\ &= kT(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) + \bar{N}_{AB} \Phi \quad (8-1-41) \end{aligned}$$

2) μ'_A 及 μ'_B 因 \bar{N}_{AB} 与 N_A, N_B 之变化有关,故

$$\begin{aligned} \mu'_A &= \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N_A} \right)_{\beta, V, N_B} = -kT' \left(\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial N_A} \right)_{\beta, V} \\ &+ kT \ln x_A + \Phi \left(\frac{\partial \bar{N}_{AB}}{\partial N_A} \right)_{\beta, V, N_B} \end{aligned} \quad (8-1-42)$$

依式(8-1-40), 即得

$$\left(\frac{\partial \bar{N}_{AB}}{\partial N_A} \right) = \frac{CN_B^2}{(N_A + N_B)^2} = Cx_B^2 \quad (8-1-43)$$

代入前式, 则

$$\mu'_A = \mu_A^* + kT \ln x_A + C\Phi x_B^2 \quad (8-1-44)$$

同理, 有

$$\mu'_B = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N_B} \right)_{\beta, V, N_A} = \mu_B^* + kT \ln x_B + C\Phi x_A^2 \quad (8-1-45)$$

据热力学, 溶液中 K 组份的化学位一般表示为

$$\mu'_K = \mu_K^* + kT \ln a_K = \mu_K^* + kT \ln x_K + kT \ln \gamma_K \quad (8-1-46)$$

对比之下, 即知活度系数

$$\left. \begin{aligned} \gamma_A &= e^{C\Phi x_B^2/kT} = e^{\sigma x_B^2} \\ \gamma_B &= e^{C\Phi x_A^2/kT} = e^{\sigma x_A^2} \end{aligned} \right\} \quad (8-1-47)$$

$\sigma = C\Phi/kT$ 。

以上表明, 作为正规溶液, 虽其 ΔS_{mix} 服从理想公式, 但其他热力学性质皆与理想状态发生偏差。其主要原因是分子间互换能之不为零。若从式(8-1-44)预测此类溶液的蒸汽压, 则不论对组份 A 或 B , 均可写出

$$p_K = p_K^0 a_K = p_K^0 x_K \gamma_K \quad (8-1-48)$$

p_A 即同温下纯 A (或纯 B) 的饱和蒸汽压。表 8-1-1 列出某些二元溶液 a' 值, 图 8-1-3 绘出不同 a' 值下的 $p/p^\circ \sim x$ 之变化。很明显, $a' > 0$ 时, p° 对拉乌尔定律发生正偏差; $a' < 0$ 时, 呈负偏差。这是因为, 若 $a' > 0$, 必

$$\left(\frac{1}{2}\Phi_{AA} + \frac{1}{2}\Phi_{BB} \right) >$$

Φ_{AB} , 即溶液中 $A \sim A$ 或 $B \sim B$ 分子间力强于 $A \sim B$ 的分子间力, 故不论是 A 或 B , 自溶液逃逸进入气相的容易程度当比纯态时的大, 此种倾向势将导致蒸汽压发生正偏差 ($p > p^\circ$)。反之, 如 $a' < 0$, 则

$$\left(\frac{1}{2}\Phi_{AA} + \frac{1}{2}\Phi_{BB} \right) < \Phi_{AB}, \text{ 难免产生负偏差 } (p < p^\circ)。$$

虽然, 应用布拉格-威廉近似尚能解释正规溶液的基本事实, 但推导出来的状态性质对理想行为的偏差却又都是对称变化的。这可从式(8-1-44)以下诸式看出端倪。实际发生的情形肯定未必刚好如此, 之所以不符或可说明布拉格-威廉近似中关于随机分布的假设存在严重缺陷。改进的办法不外是充分正视当 A, B 两组份的分子间力悬殊较大时, 混合物中同类分子必倾向于相互亲近, 而异类分子则相互规避。这样, 两种分子在同一晶格上的排布就不可能像 $\Phi = 0$ 那样地十足随机的了。通常就将这一现象叫作

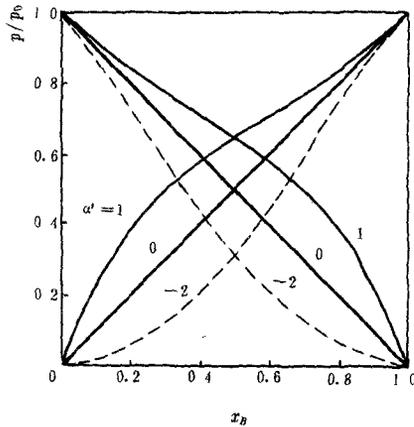


图 8-1-3 布拉格-威廉近似的二元溶液蒸汽压曲线

非随机性分布。下面讨论的准化学平衡在这一点上将有所发挥。

表 8-1-1 某些二元正规溶液 α' 值 ($x_1 = x_2 = 0.5$)

组 份	T/K	$\alpha' = C\Phi/kT$	$\Delta\bar{U}_{mix}/R$
$\text{CCl}_4 \sim \text{C}_6\text{H}_6$	298	-0.43	-0.011
$\text{CCl}_4 \sim \text{环己烷}$	313	-0.10	-0.037
$\text{CS}_2 \sim \text{丙酮}$	308	-1.6	-0.16
$\text{C}_6\text{H}_6 \sim 1.2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	298	-0.036	-0.015
$\text{C}_6\text{H}_6 \sim \text{环己烷}$	298	-0.52	-0.21
$\text{C}_6\text{H}_6 \sim \text{环己烷}$	343	-0.36	-0.15

四、准化学平衡

倘将二元溶液中 A 、 B 两种组份的分子因不断运动而频繁交换位置看作是一个“化学过程”并在给定的 T 、 V 条件下达成平衡，则

$$A - A + B - B \rightleftharpoons 2A - B$$

$$K_V = \frac{(\bar{N}'_{AB})^2}{\bar{N}'_{AA}\bar{N}'_{BB}} = e^{-\Delta G^*/kT} = \frac{(q_{AB}^*)^2}{q_{AA}^*q_{BB}^*} e^{\beta\Delta u_0}$$

(8-1-49)

这就是古根亥姆提出的准化学平衡关系式。其处理方法无非是模拟化学反应来解释正规溶液性质行为。上式中， \bar{N}'_{AB} 即代表非随机性分布的平均分子对，其内涵与上一节提到的 \bar{N}_{AB} 不尽相同。后者乃系在完全随机场合下的统计平均值。 q_{AB}^* 等为模拟分子(如

AB) 的单位体积配分函数, $\Delta \epsilon_0$ 乃 $A-A, B-B$ 与 $A-B$ “分子”的基态能量之差。据 Φ 的定义式, 当可确定

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_0 &= 2\epsilon_0(AB) - \epsilon_0(AA) - \epsilon_0(BB) \\ &= \Phi_{AA} + \Phi_{BB} - 2\Phi_{AB} = 2\Phi \quad (8-1-50) \end{aligned}$$

若设想 $A-A, B-B$ 和 $A-B$ 诸“分子”的质量 m , “转动惯量” I 以及“振动频率” ν 等都大体接近, 但对同核的 $A-A$ 或 $B-B$, 其“转动”的对称数 $\sigma=2$; 而异核的 $A-B, \sigma=1$ 。把这些代入式(8-1-49), 化出

$$\frac{(\bar{N}'_{AB})^2}{\bar{N}'_{AA}\bar{N}'_{BB}} = 4e^{2\beta\Phi} \quad (8-1-51)$$

这似乎式是(8-1-28)之重现, 但从推导的步骤看, 其适用的范围自必更加广泛。又据式(8-1-36), 记 $\bar{Y} = C\bar{N}'_{AB}$, $y = e^{\Phi/\tau}$, $N = N_A + N_B$, 代入前式, 立成

$$\frac{(\bar{N}'_{AB})^2}{\bar{N}'_{AA}\bar{N}'_{BB}} = \frac{(\bar{Y})^2}{(N_A - \bar{Y})(N_B - \bar{Y})} = y^{-2} \quad (8-1-52)$$

即

$$(\bar{Y})^2(y^2 - 1) + \Delta \bar{Y} - N_A N_B = 0 \quad (8-1-53)$$

解此二次方程, 最终导出

$$\bar{Y} = \frac{2N_A N_B}{(\beta' + 1)} \quad (8-1-54)$$

或

$$\bar{N}'_{AB} = \frac{CN_A N_B}{N_A + N_B} \cdot \frac{2}{(\beta' + 1)} \quad (8-1-55)$$

$$\beta' = \sqrt{1 + 4x_A x_B (y^2 - 1)} \quad (8-1-56)$$

这就是由准化学平衡导出的结果, 确定了 \bar{N}'_{AB} 与 T, Φ 之间的普遍关系。当 $kT \ll C\Phi$ 时, $y=1, \beta'=1$, 式(8-1-55)即还原成完全随机的分布状态。

$$\bar{N}'_{.1B} \rightarrow \frac{CN_A N_B}{(N_A + N_B)} = \bar{N}_{.1B}$$

对准化学平衡,溶液的混合能当为

$$\Delta \bar{U}_{mix} = \bar{N}'_{.1B} \Phi \quad (8-1-57)$$

但涉及混合熵的计算照样颇费踌躇。因为式(8-1-49)所示平衡关系并不包含 ΔS_{mix} 因子。如从下列式子出发,

$$\Delta S_{mix} = -k\beta \Delta U_{mix} + k \ln \varphi_M$$

岂不又绕到怎样清点非随机性分布的构型方式数来?

精确求解非随机性分布的 φ_M 殊非易易,一种巧妙的变通是,权将非随机性分布的 φ_M 解析为

$$\begin{aligned} \varphi_M &= \sum_{(N'_{.1B})} \Omega(N'_{.1B}) e^{\beta N'_{.1B} \Phi} \\ &= \sum_{(N'_{.1B})} \Omega(\bar{N}_{.1B}) \mathcal{G}(\beta, \Phi, N'_{.1B}) e^{\beta N'_{.1B} \Phi} \end{aligned} \quad (8-1-58)$$

此处, $\mathcal{G}(\beta, \Phi, N'_{.1B})$ 因子的引入针对修正布拉格—威廉近似。或者说,将 \mathcal{G} 看作本来是非随机分布的 $\Omega(N'_{.1B})$ 折冲成随机分布的 $\Omega(\bar{N}_{.1B})$ 而必须乘入的校正项。故 \mathcal{G} 必为 β, Φ 及 $N'_{.1B}$ 之函数,且须满足 $kT \gg \bar{N}'_{.1B} \Phi$ 时, $\mathcal{G} \rightarrow 1$ 这样的大前提。据此,仍依撷取最大项原理,得

$$\begin{aligned} \ln \varphi_M &= \ln \left(\sum_{(N'_{.1B})} \Omega(N'_{.1B}) e^{\beta N'_{.1B} \Phi} \right) \\ &\rightarrow \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \mathcal{G}(\beta, \Phi, \bar{N}'_{.1B}) e^{\beta \bar{N}'_{.1B} \Phi} \end{aligned} \quad (8-1-59)$$

再假定 $\mathcal{G}(\beta, \Phi, \bar{N}'_{.1B})$ 具备如下指数函数形式

$$\mathcal{G}(\beta, \Phi, \bar{N}'_{.1B}) = e^{\beta x \Phi} \quad (8-1-60)$$

式中, χ 显系 \bar{N}'_{AB} 之函数, 由此则

$$\ln \varphi_M = \ln \left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right) e^{\beta \chi \Phi} \cdot e^{\beta \bar{N}'_{AB} \Phi} \quad (8-1-61)$$

那么, χ 的代数表达式又将怎样呢? 自式(8-1-57), 有 $\Delta \bar{U}_{ms} = \bar{N}'_{AB} \Phi$, 而据式(8-1-61), 却

$$\begin{aligned} \Delta \bar{U}_{ms} &= \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial \beta} \right)_{V, N_A, N_B} = \Phi \left(\frac{\partial(\beta \chi)}{\partial \beta} \right) + \bar{N}'_{AB} \Phi + \beta \Phi \left(\frac{\partial \bar{N}'_{AB}}{\partial \beta} \right) \\ &= \bar{N}'_{AB} \Phi \end{aligned} \quad (8-1-62)$$

可见

$$\left(\frac{\partial(\beta \chi)}{\partial \beta} \right) = -\beta \left(\frac{\partial \bar{N}'_{AB}}{\partial \beta} \right) \quad (8-1-63)$$

即

$$\int_{\beta_A}^0 d(\beta \chi) = - \int_{\beta}^0 \beta \left(\frac{\partial \bar{N}'_{AB}}{\partial \beta} \right) d\beta \quad (8-1-64)$$

经分部积分, 有

$$-\beta \chi = \bar{N}'_{AB} \beta + \int_{\beta}^0 \bar{N}'_{AB} d\beta \quad (8-1-65)$$

移项并结合式(8-1-55), 得

$$\begin{aligned} \beta(\chi + \bar{N}'_{AB}) &= - \int_{\beta}^0 \bar{N}'_{AB} d\beta \\ &= 2CN_{x_A x_B} \int_{\beta}^0 \frac{d\beta}{\beta' + 1} \end{aligned} \quad (8-1-66)$$

因

$$(\beta')^2 = 1 + 4x_A x_B (y^2 - 1)$$

故有

$$\begin{aligned} 2\beta' d\beta' &= -8\Phi x_A x_B y^2 d\beta \\ &= -2\Phi(\beta' - 1 + 2x_A)(\beta' + 1 - 2x_A) d\beta \end{aligned} \quad (8-1-67)$$

于是

$$\begin{aligned} & \beta(Z + \bar{N}_{AB}) \\ &= \frac{C}{\Phi} \lambda_{x_A x_B} \int_{\beta'}^1 \frac{2\beta' d\beta'}{(\beta' + 1)(\beta' + 1 - 2x_A)(\beta' - 1 + 2x_A)} \end{aligned} \quad (8-1-68)$$

积分并经一番整顿后最终得出

$$\begin{aligned} (Z + \bar{N}_{AB}) &= \frac{CKT}{2\Phi} (N_A + N_B) \left[x_A \ln \frac{(\beta' - 1 + 2x_A)}{x_A(\beta' + 1)} \right. \\ & \quad \left. + x_B \ln \frac{(\beta' - 1 + 2x_B)}{x_B(\beta' + 1)} \right] \end{aligned} \quad (8-1-69)$$

由此可得

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= -k\beta \bar{U}_{mix} + k \ln \varphi_M \\ &= -k\beta \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial \beta} \right)_{T, N_A, N_B} + k \ln \varphi_M \\ &= -(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) + k\beta Z \Phi \end{aligned} \quad (8-1-70)$$

显然, $k\beta Z \Phi$ 可视为正规溶液的 ΔS_{mix} 校正项。只要 A, B 两种分子在似晶格上呈现非随机性分布时, 其混合熵总较理想状态的 ΔS_{mix} 值小。这毫不奇怪, 因为非随机分布的有序化程度无疑要比杂乱无规地排列的大。

再看

$$\begin{aligned} \Delta F_{mix} &= -kT \ln \varphi_M \\ &= kT(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) + (\bar{N}_{AB} + Z)\Phi \end{aligned} \quad (8-1-71)$$

而

$$\Delta \mu_A = \mu_A - \mu_A^* = \left(\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial N_A} \right)_{T, N_B}$$

$$= kT \left[\ln x_A + \frac{C}{2} \ln \frac{(\beta' - 1 + 2x_A)}{x_A(\beta' + 1)} \right] \quad (8-1-72)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_B &= \mu_B' - \mu_B'' = \left(\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial N_B} \right)_{\beta, T, N_A} \\ &= kT \left[\ln x_B + \frac{C}{2} \ln \frac{\beta' - 1 + 2x_B}{x_B(\beta' + 1)} \right] \end{aligned} \quad (8-1-73)$$

于是,相当于式(8-1-47)的活度系数亦相应地变成

$$\gamma_K = \left[\frac{\beta' - 1 + 2x_K}{x_K(\beta' + 1)} \right]^{C/2} \quad (8-1-71)$$

$K=A, B$, 其 γ_K 随 x 之变化仍具对称形状, 看来, 即使是准化学平衡, 也还有它的不足之处。

需要补充的是, 倘 A, B 两组份的 Φ 值甚大, 则按式(8-1-49), 当知此准化学反应的 ΔG^0 必也不小(或 $K_v \rightarrow 0$)。既然“反应”(实为分子对之交换位置)趋势微弱。所以, 两种组份实际上就难以充分互溶。或者说, 可能导致相分离现象。这在前面已略述及, 其临界温度与 α' 有关。图 8-1-4 示出不同 α' 值下的混合自由能随组成变化曲线。

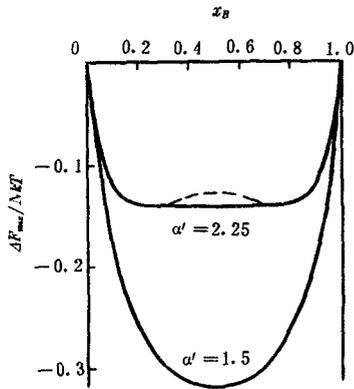


图 8-1-4 二元溶液混合自由能随组成变化

图中,由虚线联结的 $\frac{\Delta F_{mix}}{R} \sim x_B$ 曲线出现两个最低点,正好对应于分离两相的组成。其下,则为单相区。已知, $a' = C\Phi/kT$,故就给定的 Φ ,温度升高, a' 减小。如由式(8-1-71)出发,则不难证明,两种液体的临界互溶温度是:

$$T_c = \frac{\Phi}{k} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{C}{C-2}\right)} \quad (8-1-75)$$

若 C 足够大,近似有

$$T_c = \frac{C\Phi}{2k} \quad (8-1-76)$$

这已变成布拉格-威廉近似的结论。

§ 2 非理想吸附排斥能估算

倘若固体(吸附剂)表面具备规整二维点阵结构,而吸附质(气体或溶质)粒子又形成单层吸附,那么,便不难运用类似于处理固体溶剂的办法来确定此二维点阵吸附的构型分布。在理想的晶面上,定域吸附粒子通常都有它们的稳定吸附位(如金属晶面的顶位、穴位或桥位)。当粒子间存在不可忽略的相互作用时,其点阵排列即偏离随机分布状态。吸附粒子间的相互作用一般仅考虑其侧向的相互排斥或吸引,且随粒子间距离的增大而迅速减弱,故就一个指定的吸附分子而言,其与周围吸附分子的相互作用能表现出与晶面上基底(吸附剂)原子(或分子)的点阵结构有关。本节即按二维点阵模式讨论气/固体系非理想吸附方程并例示有关吸附粒子间排斥能估算方案。

一、吸附方程

设气体 A 在固体表面发生单层吸附并在给定的 T, P 条件下达成平衡。以 N_s, N_A 分别代表固体表面的吸附位总数和吸附的 A 分子数。不难想像, 此际吸附相中当存在 $A-A, A-\square$ (空白吸附位) 和 $\square-\square$ 等三种不同形式的邻近(分子或空位)对。在近似处理下, 吸附分子间的侧向相互作用仅计及晶面上最邻近的 $A-A$ 分子对, 而 A 与空位($A-\square$)或空位与空位($\square-\square$)却假定无任何相互作用。如以 Φ_{AA} 代表最邻近的 $A-A$ 分子对相互作用能, 并规定 $\Phi_{AA} < 0$, 表示 $A-A$ 吸引, $\Phi_{AA} > 0$ 则彼此排斥。以 C 表示指定中心配位数, N_{AA} 代表固体表面呈现 $A-A$ 分子对的数目。参照式(8-1-36), 不难给出各邻近分子对之间的关系如下:

$$\left. \begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2} C N_A - \frac{1}{2} N_{A\square} \\ N_{\square\square} &= \frac{1}{2} C (N_s - N_A) - \frac{1}{2} N_{A\square} \end{aligned} \right\} \quad (8-2-1)$$

而吸附相的能量函数则可表示为

$$E(A, s) = E(A) + N_{AA} \Phi_{AA} \quad (8-2-2)$$

此处, 仍按第五章 § 4 假定固体表面的状态不因吸附分子的去留而受影响, 故不妨令 $E(s) = 0$, 从而, 空位(原子)配分函数 $q_s = 1$ 。以 $q_{A(s)}$ 表示吸附分子 A 的配分函数; $\Omega(N_{AA})$ 表示对一给定 N_{AA} 个 $A-A$ 分子对的排列, N_A 个吸附分子(A)分布在 N_s 个吸附位上可能实现的排列方式数, 于是

$$\varphi(\beta, N_s, N_A) = \sum_{(N_{AA})} \Omega(N_{AA}) q_{A(s)}^{N_A} \cdot e^{\epsilon N_{AA} \Phi_{AA}} \quad (8-2-3)$$

以上,总和 $\sum_{(N_{AA})}$ 囊括了 N_{AA} 的一切可能变化范围。亦不妨将上式简写为

$$\varphi(\beta, N_s, N_A) = q_{A(s)}^{N_A} \varphi_M \quad (8-2-4)$$

式中, φ_M 即吸附相构型配分函数项, 定义为

$$\varphi_M = \sum_{(N_{AA})} \Omega(N_{AA}) e^{\beta N_{AA} \Phi_{AA}} \quad (8-2-5)$$

精确求解二维点阵构型方式数也不是件容易事, 大多采用布拉格-威廉近似, 即想像散落在固体表面的吸附分子 A 可权以随机分布的状态看待之。这样, 式(8-2-4)立即蜕变成

$$\varphi(\beta, N_s, N_A) = \frac{N_s!}{N_A! (N_s - N_A)!} q_{A(s)}^{N_A} \cdot e^{\beta N_{AA} \Phi_{AA}} \quad (8-2-6)$$

注意上式中已以完全随机分布的 \bar{N}_{AA} 替代原来的 N_{AA} , 又 $\bar{N}_{AA} \Phi_{AA}$, 即相当于吸附分子(A)间的平均相互作用能总和。由式(8-1-40), 当知

$$\bar{N}_{AA} = \frac{CN_A^2}{2N_s} \quad (8-2-7)$$

而从式(8-2-6), 立可导出吸附分子 A 的化学位为

$$\begin{aligned} \mu_{A(s)} &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_A} \right)_{\beta, N_s} = -kT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial N_A} \right)_{\beta, N_s} \\ &= -kT \ln q_{A(s)} + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + C\theta \Phi_{AA} \quad (8-2-8) \end{aligned}$$

$\theta = N_A/N_s$, 即 A 在固体表面的复盖度。

气体 A 的化学位依式(5-1-4)是

$$\mu_A(g) = -kT \ln \frac{q_A^0(\theta)}{N_0} + kT \ln p,$$

平衡时, $\mu_A(g) = \mu_A(s)$, 合并以上两式, 经整理后并以 $\Delta \epsilon_0 (= \epsilon_{A(g)} - \epsilon_{A(s)})$ 代表气态 A 与吸附态 A 的基态能量之差, 即得

$$\begin{aligned} \ln p_A(\theta) &= \ln \left[\frac{q_{0,A(g)}^0 / \tilde{N}_0}{q_{0,A(s)}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \right] \\ &+ \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{C\theta\Phi_{A1}}{kT} \end{aligned} \quad (8-2-9)$$

这就是按布拉格-威廉近似处理的非理想吸附等温方程, 与朗格缪尔方程比较, 相差即在那个反映吸附分子间相互作用的 $\frac{C\theta\Phi_{A1}}{kT}$ 项。

如式, 当 $\theta = \frac{1}{2}$ 时, 有

$$\ln p\left(\frac{1}{2}\right) = \ln \left[\frac{q_{0,A(g)}^0 / \tilde{N}_0}{q_{0,A(s)}} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \right] + \frac{C\Phi_{A1}}{2kT} \quad (8-2-10)$$

代入前式, 即得否勒(Fowler)吸附方程

$$\begin{aligned} y(\theta) &= \ln \frac{p(\theta)}{p\left(\frac{1}{2}\right)} \\ &= \ln \frac{\theta}{1-\theta} + (2\theta - 1) \frac{C\Phi_{A1}}{2kT} \end{aligned} \quad (8-2-11)$$

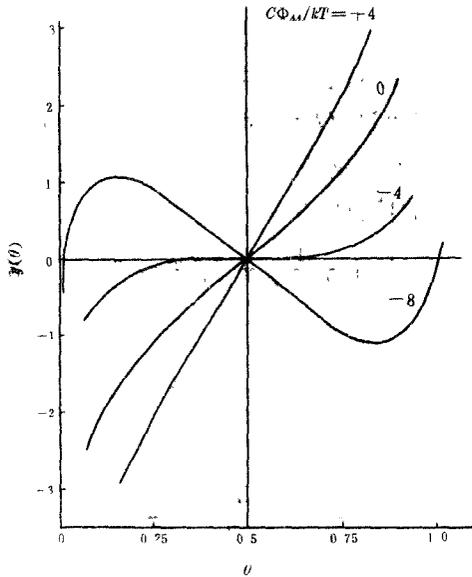


图 8-2-1 二维点阵吸附 $y(\theta) \sim \theta$ 曲线变化

图 8-2-1 绘出对不同的 $C\Phi_{AA}/kT$ 给值时 $y(\theta)$ 的变化趋势。图中, 与 $C\Phi_{AA}/kT=0$ 对应的 $y(\theta) \sim \theta$ 曲线即朗格谬尔等温线。如图, 各曲线均呈对称状, 而当 $C\Phi_{AA}/kT$ 减至一定值后, $y(\theta)$ 变化即出现极值。为考查极值产生的条件, 兹对式(8-2-11)求导, 分别得

$$\frac{dy(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} + \frac{C\Phi_{AA}}{kT} \quad (8-2-12)$$

$$\frac{d^2y(\theta)}{d\theta^2} = -\frac{1}{\theta^2} + \frac{1}{(1-\theta)^2} \quad (8-2-13)$$

函数 $y(\theta)$ 存在极值的条件是 $y'(\theta)=0$ 。由于 θ 的变化范围总

在 $0 \sim 1$ 之间, 故据式(8-2-12)不难发现, 当 $C\Phi_{AA}/kT$ 为正值(实为 $\Phi_{AA} > 0$) 时, $dy(\theta)/d\theta$ 自必大于零。此种场合下 $y(\theta) \sim \theta$ 曲线不可能出现极值。也可以说, 仅当吸附分子间表现出相互吸引($\Phi_{AA} < 0$), $y(\theta)$ 才可能产生极大或极小。设使 $dy(\theta)/d\theta = 0$, 那么, 能否再发现一些有关极值的信息? 令

$$\frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} + \frac{C\Phi_{AA}}{kT} = 0 \quad (8-2-14)$$

可化成

$$\theta^2 - \theta - \frac{kT}{C\Phi_{AA}} = 0 \quad (8-2-15)$$

于是

$$\theta = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4kT/C\Phi_{AA}}}{2} \quad (8-2-16)$$

θ 必取实数, 故乃要求

$$1 + 4kT/C\Phi_{AA} \geq 0 \quad (8-2-17)$$

若确认 $\Phi_{AA} < 0$, 可改写为

$$1 - T / \frac{C|\Phi_{AA}|}{4k} \geq 0 \quad (8-2-18)$$

当 $T < \frac{C|\Phi_{AA}|}{4k}$ 时, 代入式(8-2-16), 给出两个实根, 有 $\theta_1 < \frac{1}{2}$, $\theta_2 > \frac{1}{2}$, 分别对应于 $y(\theta)$ 曲线(图 8-2-1)的极大和极小。理论上说, 这暗示着此际吸附相将因吸附分子间之相互吸引而导致相分离现象, 固体表面同时存在高复盖度($\theta > \frac{1}{2}$)和低复盖度($\theta < \frac{1}{2}$)两个吸附相区。然而, 倘 $\Phi_{AA} < 0$, 但体系的温度(T)却足够地高, 致使

$$1 - T / \frac{C|\Phi_{AA}|}{4k} < 0$$

这样, $y(\theta)$ 也不可能出现极值。一种假想的解释是上述相分离现象当因吸附相温度之升高而自动消失。如于图 8-2-1 中画出 $C\Phi_{AA}/kT > -4$ 的曲线, 即属此种情况。又若 $T = -C\Phi_{AA}/4k$, 代入式 (8-2-16), 得 $\theta = \frac{1}{2}$; 再代入式 (8-2-13), 有 $y'(\theta) = 0$ 。可见, 其对应的 $y(\theta)$ 曲线即在 $\theta = \frac{1}{2}$ 处出现拐点。图 8-2-1 表明, $C\Phi_{AA}/kT = -4$ 时, $y(\theta)$ 随 θ 变化极不明显 (在 $\theta = \frac{1}{2}$ 左右宽广幅度内, $y'(\theta) \rightarrow 0$), 而根据上面对 T 大于及小于 $C|\Phi_{AA}|/4k$ 所作的分析, 很容易联想到这宛然像是个临界互溶现象, 故一般称

$$T_c = -\frac{C\Phi_{AA}}{4k} \quad (\Phi_{AA} < 0) \quad (8-2-19)$$

为(吸附相)临界互溶温度。

以上应用布拉格-威廉近似导出非理想气~固吸附等温方程并得出一些有趣结论。当然, 也可以借助准化学平衡或其他的理论模型来处理诸如此类吸附体系。对二维点阵吸附, 准化学平衡的处理方法与前一节介绍的基本上无甚差别, 在此就不赘述了。但要指出, 否勒-古根亥姆曾提出一个比较简单的非理想气~固吸附方程, 表达如下:

$$\ln p = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \left(\frac{2\Phi_{AA}}{kT} \right) \theta + \text{常数} \quad (8-2-20)$$

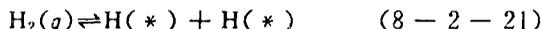
事实上, 可认为这仅是对式 (8-2-9) 假定了 $C=2$ 的结果。

二、氢的离解吸附及其排斥能估算

数值求解非理想吸附方程的一个棘手问题是如何合理估算吸附粒子间的相互作用能? 由于固体表面吸附粒子间的侧向相互作用形式多样且相当复杂, 一般的分子间势能函数(如 $L-J$ 势)已

不适用。实际处理中,多是根据吸附粒子间的相互作用特性而设定不同近似程度的计算模型。以下,即以氢的离解吸附为例,简要介绍金属晶面上吸附氢原子间排斥能估算的一种尝试方案*。

氢(H_2)在固体表面发生的离解吸附过程为



$H(*)$ 表示吸附态氢原子。

许多研究表明,在各种金属晶面上,吸附氢原子($H(*)$)可能存在 r -和 s -两种不同吸附态。 r - $H(*)$ 处于金属点阵原子正上方(顶位),其平衡位置约距金属的电子表面(外侧)0.1nm;而 s - $H(*)$ 则类似于原子H在金属中的溶解,即 $H(*)$ 部分地沉入金属表面并填充在晶格的隙缝中,其平衡位置约在金属的电子表面之下0.5nm。 r - $H(*)$ 有3个振动自由度,表现出较大的吸附热和较小的吸附熵,可导致金属的电阻及功函数迅速增加;而 s - $H(*)$ 却有2个平动自由度,另一个是振动自由度;其吸附热较小、吸附熵较大,能使金属的电阻和功函数减小。由于 r - $H(*)$ 的能量状态远较 s - $H(*)$ 的低,故在吸附前期, r - $H(*)$ 每优先出现。

若假定在给定吸附条件下,金属晶面上吸附氢原子均以 r - $H(*)$ 形式存在,则据式(8-2-21),平衡时,有

$$\mu_{H_2(g)} = 2\mu_{H(*)} \quad (8-2-22)$$

仿效上一节推导步骤,不难给出此离解吸附方程为

$$p_{H_2}^{1/2} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{(q_{0H_2}^0/\bar{N}_0)^2}{q_{0,H(*)}} e^{\beta \mu_0} \cdot e^{-\beta \epsilon_r(H)} \quad (8-2-23)$$

* [1]苏文焯,方加福,厦门大学学报(自然科学版),21(4)457,1982。

[2]苏文焯等,高等学校化学学报,7(3)255,1986。

此处, $\epsilon_p(H) = C\theta\Phi_{HH}$, Φ_{HH} 即一对 $H(*)$ 间相互作用能, 实际表现为排斥能。

不难理解, 吸附粒子间的相互排斥不利于吸附。如式, $\epsilon_p(H)$ 愈大, 达到相同复盖度(θ) 所须的压力也愈高。这意味着可以通过增加气相的压力(p) 来克服吸附粒子间的相互排斥。

根据艾林(Eyring)半经验方法, 两氢原子间排斥能可利用摩斯(Morse)函数计算之。摩斯函数表示了双原子分子中两原子间的势能变化, 方程式为

$$V = D\{\exp[-2a(r - r_0)] - 2\exp[-a(r - r_0)]\} \quad (8-2-24)$$

而

$$\epsilon_p(H) = \left(\frac{3}{2}\rho - \frac{1}{2}\right)D\{\exp[-2a(r - r_0)] - \exp[-a(r - r_0)]\} \quad (8-2-25)$$

以上, 对 H_2 而言, r_0 是 H_2 分子平衡核间距, D 是 H_2 离解能。常数 $a = 1.98 \times 10^{10} m^{-1}$, $\rho = \frac{K}{K+J} \cong 0.1$, K 和 J 分别是 H_2 的库伦积分和交换积分, r 即两氢原子间瞬间距离。

现在即以这个式子来计算金属晶面上吸附氢原子间的相互排斥能。但应提起, 晶面上 $H(*)$ 间相互作用交叉错综。有关式(8-2-23)中 $\epsilon_p(H)$ 项的精确求解并不简单。

对处在金属原子顶位的 $r-H(*)$, 其相邻两 $H(*)$ 间的距离当由所在晶面的点阵结构决定。就拿面心立方金属来说, 其三个主晶面的金属原子面密度以(111)一面最密(配位数 $C=6$; 相邻两原子间距 $r=a$); (100)一面次之($C=4$, $r=\sqrt{2}a$); (110)一面最疏($C=4$, $r_1=\sqrt{2}a$, $r_2=\sqrt{3}a$)。因此, 在这些晶面上, 吸附氢原子间的相互排斥强弱顺序当表现为(111) \rightarrow (100) \rightarrow (110)。换句话说, 要是所论金属乃一块多晶(吸附剂), 那么, 氢的离解吸附当优

先发生在(110)一面。

按布拉格-威廉近似,上述 $r-H(*)$ 亦应体现完全随机分布状态,这正是式(8-2-23)

的成立前提。然而,由于吸附原子间的相互排斥,又势将驱使各 $H(*)$ 彼此规避。图 8-2-2 示出面心立方金属(111)一面的点阵排列。为照顾各 $H(*)$ 间尽量远离,则

当复盖度 θ 处于 $\theta < \frac{1}{3}$, $\theta = \frac{1}{3} \sim \frac{2}{3}$ 及 $\theta > \frac{2}{3}$ 等不同阶段

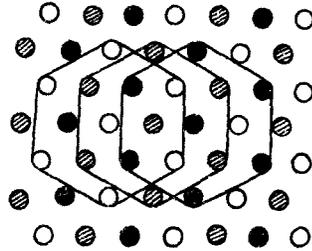


图 8-2-2 面心立方(111)一晶面的 $H(*)$ 随机分布状态

$$\bullet \theta \leq \frac{1}{3}, \bullet \frac{1}{3} < \theta < \frac{2}{3}, \circ \theta > \frac{2}{3}$$

时,按随机分布的 $H(*)$ 当依次占据图中的 \bullet 、 \bullet 和 \circ 点位置。如图, $\theta \leq \frac{1}{3}$ 时,任一 $H(*)$ 至多有 6 个相距为 $\sqrt{3}a$ (季邻近)的 $H(*)$

环绕其周围,而达 $\frac{1}{3} < \theta < \frac{2}{3}$ 时,则任一 $H(*)$ 都将受到 3 个最邻近(a)的 $H(*)$ 之排斥。此外,在季邻近处还有一定数目(0→6)的 $H(*)$ 存在。至 $\theta \geq \frac{2}{3}$ 后,任一 $H(*)$ 必有 6 个最邻近和 0→6 个季邻近的 $H(*)$ 存在于周围。再假定对任一指定的中心 $H(*)$,

处在其周围尚未全部占满的邻近吸附位上的吸附氢原子乃与晶面上氢的复盖度成正比,那么,借助式(8-2-25)便不难给出上述 ϵ_s (H) 随 θ 变化的近似估算式。同理,也可以采取类似步骤去确定(100)一及(110)一面的 $\epsilon_s(H) \sim \theta$ 变化。但对这两个晶面, $\theta \leq \frac{1}{2}$ 和

$\theta > \frac{1}{2}$ 是其吸附的先后阶段。表 8-2-1 列出面心立方金属各晶面的 $\epsilon_s(H)$ 算式。其中, U_1 、 U_2 和 U_3 分别代表按式(8-2-25)给定的

晶面上最邻近、次邻近及季邻近的一对 H(*) 间相互排斥能。β₁、β₂ 是折合系数,对(111)一面,β₁=3;而对(100)一及(110)一面,β₂=2。α 乃校正因子,就 Pt、Ni 等金属而言,经验值在 0.95~1.0 之间。

表 8-2-1 面心立方金属各主晶面上 H(*) 间排斥能估算式

晶 面	θ	e _r (H)
(111)-	0~ $\frac{1}{3}$	6U ₁₁ β ₁ αθ
	$\frac{1}{3}$ ~ $\frac{2}{3}$	3U ₁₁ α+6U ₁₁ β ₁ α(θ- $\frac{1}{3}$)
	$\frac{2}{3}$ ~1	6U ₁₁ α+6U ₁₁ β ₁ α(θ- $\frac{2}{3}$)
(100)-	0~ $\frac{1}{2}$	4U ₁₁ β ₂ αθ
	$\frac{1}{2}$ ~1	4U ₁₁ α+4U ₁₁ β ₂ α(θ- $\frac{1}{2}$)
(110)-	0~ $\frac{1}{2}$	4U ₁₁ β ₂ αθ
	$\frac{1}{2}$ ~1	2(U ₁₁ +U ₁₁)α+4U ₁₁ β ₂ α(θ- $\frac{1}{2}$)

图 8-2-3 描绘了根据以上排斥能估算方案而确定的氢在面心立方金属上的吸附等温线。如图,各晶面上吸附氢复盖度 θ 皆随气相压力(p_{H₂}^{1/2})的增大而增加,但对不同的晶面,其 θ 随 p_{H₂}^{1/2} 的变化趋势不很相同。最惹人注目的是,对(111)一面,θ~p_{H₂}^{1/2} 曲线出现两个平阶,分别对应于 θ 达到 1/3 和 2/3 阶段;而在(100)一或(110)一面上,仅在 θ=1/2 时出现一个平阶。平阶的产生表明氢的吸附受到阻滞,因为当吸附达到与平阶相应的复盖度后,继续吸附就须克服晶面上 H(*) 间更大的相互排斥(见表 8-2-1 诸式)。在没有其他外力场(如电场)的作用下,这只有通过加大气相中氢的压力(p_{H₂})来推动离解吸附向高复盖度挺进。

三、非定域吸附

如果固体(吸附剂)表面的原子对吸附质粒子产生的吸附力并不太强,而吸附粒子又具备足够的热运动能(kT)去克服从其所在吸附位迁移到近邻吸附位必须横越的势垒,那么,吸附粒子就可能在固体表面进行迁移,这就是所谓的非定域吸附,或称流动吸附。

假设非定域吸附粒子为单原子分子 A ,则在固体表面上, A 的运动自由度包括一个垂直于表面(z -轴)方向的振动和二一个沿 x -及 y -轴方向的平动。按离域子体系处理,吸附相的正则配分函数当给出为

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, \omega, N) &= \frac{(q_{A(s)}^*)^N}{N!} \varphi_K \\ &= \frac{(q_{iz}^* q_z)^N}{N!} \varphi_K \end{aligned} \quad (8-2-26)$$

或中, ω 代表固体表面积, q_z 为(流动)吸附分子沿 z 轴振动的配分函数,而 q_{iz} 乃二维平动子单位面积配分函数,有

$$q_{iz}^* = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \quad (8-2-27)$$

与式(7-2-11)相当, φ_K 即非理想二维气体构型积分项。令 $dq_K = dx_K dy_K, dp = dp_{x,K} dp_{y,K}$, 则

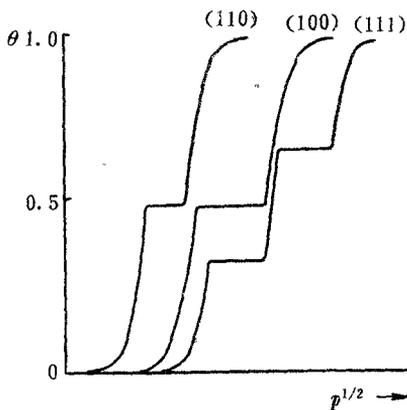


图 8-2-3 面心立方金属上氢离解吸附等温线

$$\varphi_k = \int \cdots \int \exp(\beta V_r) dq_1 \cdots dq_N dp_1 \cdots dp_N \quad (8-2-28)$$

在理想场合下,即流动吸附分子间不存在任何相互作用,有

$$\varphi_k = \mathcal{A}^N \quad (8-2-29)$$

自式(8-2-26)及式(8-2-28),即得流动吸附分子化学位

$$\begin{aligned} \mu'_{A(S)} &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\beta, \mathcal{A}} = -kT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial N} \right)_{\beta, \mathcal{A}} \\ &= -kT \ln \frac{\mathcal{A} q_{A(S)}^*}{N} \\ &= -kT \ln \left[\frac{\mathcal{A} q_{0, A(S)}^*}{N} e^{\beta \epsilon_{0, A(S)}} \right] \quad (8-2-30) \end{aligned}$$

吸附达平衡时, $\mu'_{A(S)} = \mu'_{A(G)}$ 。此处气相 A 化学位 $\mu'_{A(G)}$ 即按式(5-1-4)给定,由此推出

$$\begin{aligned} \frac{N}{\mathcal{A}} &= \frac{q_{0, A(S)}^*}{q_{0, A(G)}^*/N_0} e^{\beta \epsilon_{0, A(S)}} \cdot p \\ &= \chi(T) p \quad (8-2-31) \end{aligned}$$

这就是非定域理想吸附方程,式中

$$\chi(T) = \frac{q_{0, A(S)}^*}{q_{0, A(G)}^*/N_0} e^{\beta \epsilon_{0, A(S)}} \quad (8-2-32)$$

而 N/\mathcal{A} 则相当于单位表面吸附分子数。

又据热力学,对二维平动子体系不难给出

$$dF = -SdT + \Phi d\mathcal{A} + \mu' dN \quad (8-2-33)$$

此处, Φ 具力的量纲,一般称之为表面压。因 $\Phi = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right)$, 于

是有

$$\Phi = kT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \mathcal{A}} \right)_{\beta, N} = kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_k}{\partial \mathcal{A}} \right)_{\beta, N} \quad (8-2-34)$$

如依式(8-2-29),立得二维理想气体状态方程如下

$$\Phi = \frac{NkT}{\mathcal{A}} \quad (8-2-35)$$

对非理想吸附,采用巨正则系综处理可能更加方便。为此,假定对二维非理想气体,梅逸集团积分理论仍然适用,且上述吸附相的巨正则配分函数可仿照式(7-2-14)而表示为

$$\Xi(\beta, \mathcal{A}, a) = \exp\left[\sum_{l=1}^{\infty} \mathcal{A} q_l \lambda^l\right] \quad (8-2-36)$$

在稀薄吸附情况下,近似取 $l=1, 2$ 两项,则上式简化成

$$\begin{aligned} \Xi &= \exp[\mathcal{A}^N q_1 \lambda + \mathcal{A} q_2 \lambda^2] \\ &= \exp[\mathcal{A} q_{A(s)}^* \lambda b_1 + \mathcal{A} (q_{A(s)}^* \lambda)^2 b_2] \quad (8-2-37) \end{aligned}$$

此处, $\lambda = e^{\alpha}$ 。而对非定域吸附,分子间之相互作用势能照旧想像为两两分子对之间的相互作用能总和,故有 $b_1 = 1$, 且

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{2} \beta_1 = \frac{1}{2} \cdot 2\pi \int_0^{\infty} f(r) r dr \\ &= \pi \int_0^{\infty} (e^{\beta u(r)} - 1) r dr \quad (8-2-38) \end{aligned}$$

据

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right)_{\beta, a} \\ &= \mathcal{A} q_{A(s)}^* e^{\alpha} + 2\mathcal{A} (q_{A(s)}^* e^{\alpha})^2 b_2 \quad (8-2-39) \end{aligned}$$

以 $q_{A(s)}^* e^{\alpha} \cong \frac{\bar{N}}{\mathcal{A}}$ 代入上式右方第二项,经整理后得

$$e^{\alpha} = \frac{\bar{N}}{\mathcal{A} q_{A(s)}^*} \left(1 - \frac{\bar{N}}{\mathcal{A}} \beta_1\right) \quad (8-2-40)$$

又设气相为理想气体,则由式(5-1-1),知

$$e^{\circ} = \frac{\bar{N}_g}{q(g)} = \frac{\tilde{N}_0}{q_0^g} p \quad (8-2-41)$$

平衡条件, $e^{\circ} = e^{\circ}$, 于是有

$$\frac{\bar{N}}{\omega} = \frac{q_{0,A(S)}^*}{q_{0,A(g)}^* / \tilde{N}_0} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \cdot p / \left(1 - \frac{\bar{N}}{\omega} \beta_1 \right) \quad (8-2-42)$$

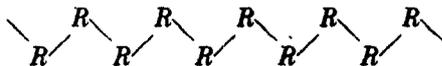
再利用式(8-2-31)及式(8-2-32), 即成

$$\frac{\bar{N}}{\omega} \cong \chi(T) / (1 - \chi(T) p \beta_1) \quad (8-2-43)$$

如式, 若吸附分子间侧向相互作用表现为吸引(一般 $\beta_1 > 0$), 则气体倾向于在固体表面凝聚。与式(8-2-31)比较, 当知在相同的给定条件下, 非理想吸附的单位面积吸附量 $\left(\frac{\bar{N}}{\omega} \right)$ 应比理想吸附的大; 反之, 倘吸附分子间的侧向相向作用表现为排斥 ($\beta_1 < 0$), 那么, 吸附分子便倾向于从固体表面逃逸, 从而, 其单位面积吸附量将较理想吸附的小。有关这些结论, 都与定域吸附的情形相似。

§ 3 聚合物溶液熵效应

聚合物是一类由单体加聚或缩聚而成的高分子量物质, 其种类繁多, 用途极广。这里, 仅考虑直链聚合物, 实例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯以及天然橡胶(聚异戊二烯)等, 其分子链结构有如下图所示:



R 为聚合物链节, 乃聚合物分子中重复的结构单元。一般的聚合物分子, 可能含有数十甚至成千上万个链节。聚合物的统计理论包括了聚合物溶液、聚合物的弹性, 溶胀等一系列基本问题。限于

篇幅,下面仅简要介绍有关聚合物溶液的统计模型及其理论方法。

一、弗洛里—哈金斯理论

对聚合物溶液,弗洛里—哈金斯的统计方法可说是布拉格—威廉近似之推广。同样采取似晶模型,想像聚合物分子在似晶格子上的排列是无规的,每一个链节占据一个格子,而小分子的溶剂仍一个分子占据一个格子。图 8-3-1 示意聚合物溶液的似晶结构。

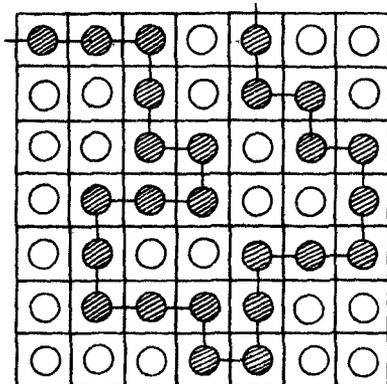


图 8-3-1 聚合物溶液似晶格子

长链聚合物分子柔软得很。每一链节可随意占据上一链节周围的任一空格。如溶剂分子和聚合物链节之间的相互作用可以忽略,形成的溶液即具无热溶液特性。为确定聚合物溶液的热力学性质,首先就要寻求溶液的正则配分函数。按似晶模型,关键仍在如何清点被安置在格子里的链节和溶剂分子的构型方式数。这问题比小分子溶液的随机分布复杂得多。弗洛里—哈金斯的处理办法是不直接去求体系的 φ 或 φ_M ,而是从溶液形成时体系的微观态从而是熵的变化入手。

现设由 N_2 个聚合物分子和 N_1 个溶剂分子组成溶液,每个聚合物分子有 M 个链节。这样,体系的似晶格子总数有

$$N = N_1 + N_2 M \quad (8-3-1)$$

在不计较溶剂分子及聚合物链节能级分布前提下,分别以 Ω

$\Omega(N_1)$ 、 $\Omega(0, N_2)$ 和 $\Omega(N_1, N_2)$ 表示纯溶剂、纯聚合物和聚合物溶液的空间构型分布方式数。再根据玻尔兹曼熵公式,则由纯溶剂和纯聚合物混合形成聚合物溶液时,其熵的变化当为

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega(N_1, N_2)}{\Omega(N_1)\Omega(0, N_2)} = k \ln \frac{\Omega(N_1, N_2)}{\Omega(0, N_2)} \quad (8-3-2)$$

不难理解,这里的 ΔS 实际上就是聚合物溶液的混合熵。又因溶剂分子皆系全同的,故可令 $\Omega(N_1)=1$ 。据此,只要求出 $\Omega(N_1, N_2)/\Omega(0, N_2)$, 计算 ΔS_{mix} 便有着落了。

依定义, $\Omega(N_1, N_2)$ 即等于将 N_2 个聚合物分子安放在溶液的 N 个似晶格子上的排列方式数,而 $\Omega(0, N_2)$ 则为同数目(N_2)的聚合物分子在其纯态的 N_2M 个似晶格子上的排列方式数。此二者之比值可计算如下。

想像原先溶液的 N 个或纯聚合物的 N_2M 个格子都是空着的,然后依次将聚合物分子逐个地安放到溶液的以及纯聚合物的似晶格子上,至某阶段,溶液及聚合物的似晶格子已同时置进 r 个聚合物分子。此际,溶液点阵剩余的空格子是 $(N-rM)$, 而纯聚合物的空格数则为 (N_2M-rM) 。按百分比计,则

$$t_r(\text{溶液}) = \frac{N-rM}{N} \quad (8-3-3)$$

$$t_r(\text{纯聚合物}) = \frac{N_2M-rM}{N_2M} \quad (8-3-4)$$

不言而喻, t_r 或 t_r 亦可解释为溶液或纯聚合物中,每一似晶格子呈现空白的几率。

继续于上述两似晶格子置进第 $(r+1)$ 个聚合物分子,并假定安放的方式是一个链节一个链节地嵌入。于是,当第一链节向溶液的似晶格子嵌入时,有 $(N-rM)$ 个空格子可任由选择,或言之,其

可能实现的构型方式数为 $(N-rM)$ 。而在纯聚合物中,则对第一链节之嵌入,可能的构型方式数是 (N_2-rM) 。据此,二者之式数比为

$$\omega_1 = \frac{\text{溶液中的构型方式数}}{\text{纯聚合物中的构型方式数}} = \frac{Nt_r}{N_2Mt_r} \quad (8-3-5)$$

接着嵌入第2链节,但仅能围绕第1链节的 C 个邻近配位随机选择一个空格占据。已知溶液或纯聚合物中空格的百分率是 t_r 和 t_r' ,故平均而言,其第1链节周围分别有 Ct_r (溶液)或 Ct_r' (纯聚合物)个的空格留着,所以

$$\omega_2 = \frac{Ct_r}{Ct_r'} = \frac{t_r}{t_r'} \quad (8-3-6)$$

随后,第3链节又围绕第2链节选择一个空格占据,但第2链节四周只有 $(C-1)$ 个配位可供利用(另一个已由上一链节占据),故而

$$\omega_3 = \frac{(C-1)t_r}{(C-1)t_r'} = \frac{t_r}{t_r'} \quad (8-3-7)$$

对第4链节,情况与第3链节相似。总之,从第2链节起一直到第 M 链节,其嵌入溶液或纯聚合物两似晶格子的构型方式数比均可表示为

$$\omega_m = \frac{t_r}{t_r'} \quad , \quad m = 2, 3, \dots, M, \quad (8-3-8)$$

把 M 个链节嵌入的构型方式数比连乘起来,就得出将第 $(r+1)$ 个聚合物分子安放在溶液与安放在纯聚合物的似晶格子上的构型方式数比,即

$$\begin{aligned} \omega(r+1) &= \prod_{m=2}^M \omega_m = \frac{Nt_r}{N_2Mt_r'} \prod_{m=2}^M \left(\frac{t_r}{t_r'} \right) \\ &= \frac{N}{N_2M} \left(\frac{t_r}{t_r'} \right)^M \end{aligned} \quad (8-3-9)$$

以上关系,对全部的 N_2 个聚合物分子一概成立。而前头提出的 $\Omega(N_1, N_2)/\Omega(0, N_2)$ 无疑就等于 N_2 个 $\omega(r+1)$ 之连乘,即

$$\begin{aligned}\frac{\Omega(N_1, N_2)}{\Omega(0, N_2)} &= \prod_{r=0}^{N_2-1} \omega(r+1) \\ &= \prod_{r=0}^{N_2-1} \left[\frac{N}{N_2 M} \left(\frac{t_r}{t_r'} \right)^M \right] \quad (8-3-10)\end{aligned}$$

令 $y_1 = \frac{N_1}{M}$, $y_2 = N_2$, 则

$$\frac{N}{N_2 M} = \frac{N_1 + N_2 M}{N_2 M} = \frac{y_1 + y_2}{y_2} \quad (8-3-11)$$

$$t_r = \frac{N - rM}{N} = \frac{y_1 + y_2 - r}{y_1 + y_2} \quad (8-3-12)$$

$$t_r' = \frac{N_2 M - rM}{N_2 M} = \frac{y_2 - r}{y_2} \quad (8-3-13)$$

代入式(8-3-10),得

$$\begin{aligned}\frac{\Omega(N_1, N_2)}{\Omega(0, N_2)} &= \prod_{r=0}^{N_2-1} \left(\frac{y_1 + y_2}{y_2} \right)_r \left[\frac{(y_1 + y_2 - r)y_2}{(y_1 + y_2)(y_2 - r)} \right]^M \\ &= \left(\frac{y_2}{y_1 + y_2} \right)^{N_2(M-1)} \prod_{r=0}^{N_2-1} \left(\frac{y_1 + y_2 - r}{y_2 - r} \right)^M \\ &= \left(\frac{y_2}{y_1 + y_2} \right)^{N_2(M-1)} \left(\frac{(y_1 + y_2)!}{y_1! y_2!} \right)^M \quad (8-3-14)\end{aligned}$$

于是,式(8-3-2)可衍变成

$$\begin{aligned}\ln \frac{\Omega(N_1, N_2)}{\Omega(0, N_2)} &= N_2(M-1) \ln \left(\frac{y_2}{y_1 + y_2} \right) + M \ln \left(\frac{(y_1 + y_2)!}{y_1! y_2!} \right) \\ &= - \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2 M} + N_2 \ln \frac{N_2 M}{N_1 + N_2 M} \right] \quad (8-3-15)\end{aligned}$$

再定义

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{N_1}{N_1 + N_2 M} \\ \varphi_2 &= \frac{N_2 M}{N_1 + N_2 M} \end{aligned} \right\} \quad (8-3-16)$$

显然, φ_1 和 φ_2 当可依次表示溶液中溶剂分子和聚合物分子分占似晶格子的百分比, 亦相当于每个格子出现溶剂分子或聚合物链节的几率。可合理假定, 溶液中聚合物及溶剂的偏摩尔体积皆与各自占领的格子数成正比, 那么, 上面的 φ_1 和 φ_2 又可表述为

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{n_1 \bar{V}_1}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2} \\ \varphi_2 &= \frac{n_2 \bar{V}_2}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2} \end{aligned} \right\} \quad (8-3-17)$$

n_1, n_2 各代表溶液中溶剂和聚合物的摩尔数, 而 \bar{V}_1, \bar{V}_2 则分别是其偏摩尔体积。这样, 式(8-3-15)又进一步变成

$$\ln \frac{\Omega(N_1, N_2)}{\Omega(0, N_2)} = -N_1 \ln \varphi_1 - N_2 \ln \varphi_2 \quad (8-3-18)$$

这就是弗洛里—哈金斯的理论结果。但推导当中并未考虑溶剂分子及聚合物链节之间的交叉相互作用。也包含似晶格子上聚合物链节和溶剂分子皆呈随机排布这样的前提。故式(8-3-15)或式(8-3-18)只适用于无热溶液。

二、大小分子混合熵

自式(8-3-18)立可给出聚合物溶液混合熵

$$\Delta S_{mix} = k \ln \frac{\Omega(N_1, N_2)}{\Omega(0, N_2)} = R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$

(8-3-19)

图 8-3-2 描绘了 $\Delta S_{mix}/R \sim \varphi_2$ 的变化趋向, 显然, 画出来的曲线大大偏离了一般小分子正规溶液那样的对称性。况且, 随着聚合物分子链节数 (M) 的增多, 曲线的非对称形状也愈来愈显。但 M 增至一定程度后, 影响也渐渐小了。可想而知, 这里的 ΔS_{mix} 之所以偏离理想状态, 其原因当归咎于溶液中两种分子大小悬殊所致。更具体些, 溶液中一个溶剂分子只占一个格, 而一个聚合物分子

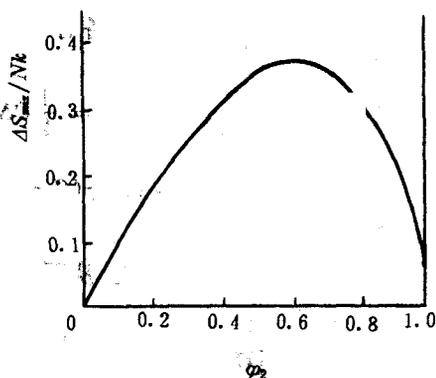


图 8-3-2 聚合物溶液混合熵

却要占据 M 个格子。设使 $M=1$ (实际上已成小分子), 则有 $\varphi_1 = x_1, \varphi_2 = x_2$, 代入式 (8-3-19), 仍旧与理想混合熵无别。

倘若溶剂分子及聚合物链节之间的交叉相互作用不容忽略, 这就需要认真考虑构型能对体系热力学性质的影响。现以 Φ_{11} 、 Φ_{12} 、 Φ_{22} 依次表示似晶格子上最邻近的溶剂分子对、溶剂分子~聚合物链节对以及非键合的聚合物链节~链节对的结合能。并设每个似晶格子有 C 个配位数, 那么, 利用式 (8-3-16) 定义的 φ_1 及 φ_2 , 便不难给出, 溶液中溶剂分子对的平均数是

$$\bar{N}_{11} = \frac{1}{2} C \varphi_1 N_1 \quad (8-3-20)$$

而溶剂分子~聚合物链节以及聚合物链节~链节对的平均数则分别为

$$\bar{N}_{12} = (C - 2)\varphi_1 M N_2 \quad (8 - 3 - 21)$$

$$\bar{N}_{22} = \frac{1}{2}(C - 2)\varphi_2 M N_2 \quad (8 - 3 - 22)$$

又对纯溶剂或纯聚合物各有

$$\bar{N}_{11} = \frac{1}{2} C N_1 \quad (8 - 3 - 23)$$

$$\bar{N}_{22} = \frac{1}{2}(C - 2) M N_2 \quad (8 - 3 - 24)$$

为简化计,令 $C - 2 \cong C$ 。从而,体系的混合构型能

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{mix}} = & - \left[C\varphi_1 M N_2 \Phi_{12} + \frac{1}{2} C\varphi_1 N_1 \Phi_{11} + \frac{1}{2} C\varphi_2 M N_2 \Phi_{22} \right] \\ & + \left[\frac{1}{2} C N_1 \Phi_{11} + \frac{1}{2} C M N_2 \Phi_{22} \right] \\ & = C N \varphi_1 \varphi_2 \Phi \quad (8 - 3 - 25) \end{aligned}$$

式中

$$\Phi = \frac{1}{2} \Phi_{11} + \frac{1}{2} \Phi_{22} - \Phi_{12} \quad (8 - 3 - 26)$$

此处,姑且称 Φ 为互换能。再定义混合参数

$$\alpha' = \frac{C\Phi}{kT} \quad (8 - 3 - 27)$$

则得

$$\frac{\Delta U_{\text{mix}}}{kT} = \alpha' N \varphi_1 \varphi_2 \quad (8 - 3 - 28)$$

此即所谓的范拉尔 (*Van der*) 混合热公式。当 $\alpha' > 0$ 时,意味着

该聚合物分子不易为该溶剂所溶剂化。反之,若 $\alpha' < 0$, 则大小两种分子就能够较好地彼此混合了。与小分子溶液的情况相似,在 α' 较大的场合下,还可能导致两种组份相分离现象。

三、渗透压

渗透压是聚合物溶液的一项重要性质,常被用来测定聚合物的平均分子量。可利用前面的结果来建立聚合物溶液的渗透压公式。

联合式(8-3-19)及式(8-3-28),自然有

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{mix}}{kT} &= \frac{\Delta U_{mix}}{kT} - \frac{\Delta S_{mix}}{k} \\ &= N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + \alpha' N_1 \varphi_1 \varphi_2 \end{aligned} \quad (8-3-29)$$

由此即得聚合物溶液中,溶剂的活度(a_1)公式如下:

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= \frac{\mu'_1(\varphi_2) - \mu'_1(0)}{kT} = \left[\frac{\partial(\Delta F_{mix}/kT)}{\partial N_1} \right]_{N_2, T} \\ &= \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{M}\right) \varphi_2 + \alpha' \varphi_2^2 \end{aligned} \quad (8-3-30)$$

$\mu'_1(\varphi_2)$ 即溶液中溶质含量为 φ_2 时溶剂的化学位,而 $\mu'_1(0)$ 则代表纯溶剂的化学位。同理,对溶质(聚合物)有

$$\begin{aligned} \ln a_2 &= \frac{\mu'_2(\varphi_2) - \mu'_2(1)}{kT} = \left[\frac{\partial(\Delta F_{mix}/kT)}{\partial N_2} \right]_{N_1, T, V} \\ &= \ln \varphi_2 - (M-1)(1 - \varphi_2) + \alpha' M(1 - \varphi_2)^2 \end{aligned} \quad (8-3-31)$$

另一方面,如从热力学原理出发,则可导出

$$\ln a_1 = -\frac{11\bar{v}_1}{kT} = -\frac{11\bar{V}_1}{RT} \quad (8-3-32)$$

11 即溶液的渗透压, \bar{v}_1 和 \bar{V}_1 各表示溶液中每一溶剂分子的平均体积(相当于格子体积)及溶剂的偏摩尔体积。倘 M 足够地大, 近似有

$$-\frac{11\bar{V}_1}{RT} \cong \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + a'\varphi_2^2 \quad (8-3-33)$$

图 8-3-3 绘出 $M=1000$ 时不同 a' 值的 $\frac{11\bar{V}_1}{RT} \sim \varphi_2$ 变化趋向。此图同时提供如下信息。

当混合参数 $a' < 0.50$ 时, 该聚合物和溶剂可以任意比例混溶, 曲线单调上升。但如 $a' > 0.50$, 就要发生相分离现象。诚然, 这里的曲线照样呈现非对称形状。图上, 处在 $a' = 0.54$ 曲线上的 φ_2 、 φ_2' 即该 a' 值条件下平衡两相的组成。表 8-3-1 列出天然橡胶在某些溶剂中的混合参数 a' 。

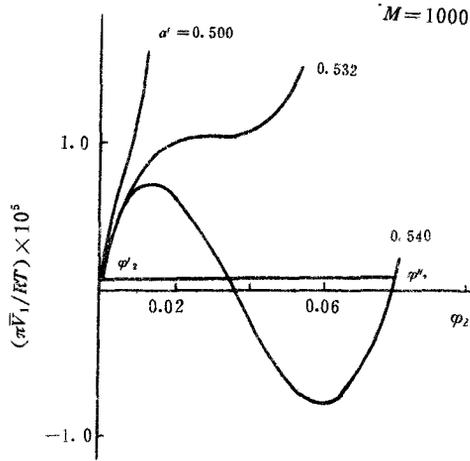


图 8-3-3 $M=1000$ 的聚合物溶液的临界行为和相分离现象

表 8-3-1 天然橡胶混合参数

溶 剂	t°C	α'
CCl ₄	15~20	0.28
苯	25	0.44
CS ₂	27	0.49
乙酸乙酯	25	0.78
CH ₃ CH ₂ COCH ₃	25	0.94
丙酮	25	1.37

最后指出,有时候亦将式(8-3-33)表示为

$$-\frac{11\bar{P}_1}{RT} \cong \ln x_1 + \ln \gamma_1 \quad (8-3-34)$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{q_1}{x_1} + q_2 + \alpha' q_2^2 \quad (8-3-35)$$

x_1 即溶液中溶剂的摩尔分数,而 γ_1 则为对应的活度系数。

习 题

(1) 设 A 和 B 两种组份形成非理想固溶体, 以 N_A 和 N_B 分别表示固溶体中 A 和 B 的分子数, Φ 代表 $A-A$ 和 $B-B$ 分子对的互换能, Φ 与 T 有关, 采用布拉格-威廉近似,

a) 导出此固溶体的混合熵公式;

b) 与理想混合熵比较, 那一种情形的 ΔS_{mix} 计算值大?

c) 导出此二维固溶体的热容表达式。

(2) 298K 时, 将 0.5mol 的 CCl_4 和 0.1mol 的苯混合形成正规溶液, 其混合能 $\Delta U_{mix} = 81.5j$ 。采用布拉格-威廉近似

a) 计算 0.25mol CCl_4 和 0.6mol 苯混合时的 ΔU_{mix} ;

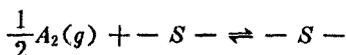
b) 假定溶液中每个 CCl_4 或苯分子的配位数 C 都等于 12, 求互换能 Φ ;

c) 根据上面所得 Φ 值, 说明随机分布假设在此场合下能否成立?

(3) 有 A, B 两种组份同时在固体 S 表面发生吸附, 并遵从朗格缪尔假设。以 M 表示固体表面的吸附位数, N_A 和 N_B 分别表示吸附在固体表面上的 A 分子数和 B 分子数(参看第五章习题(5))。

采用布拉格-威廉近似, 导出上述 A, B 两组份非理想混合吸附等温方程。

(4) 气体 A_2 在固体表面发生离解吸附,



令 M_s 为固体表面吸附位, 每个吸附位有 C 个配位数; N_A 为吸附在固体表面的 A 原子数, 作为一级近似, 仅考虑最相邻

吸附原子间的相互作用,令 N_{AA} 为固体表面最相邻的 $A \sim A$ 原子对的数目, Φ_{AA} 为一对 $A \sim A$ 之间的相互作用能(指定参考态: $A \sim A$ 相互排斥, Φ_{AA} 取正值,相互吸引, Φ_{AA} 取负值)。

a) 假定吸附原子 A 在固体表面的分布是完全随机的,试确定 N_{AA} 与复盖度 θ 的关系;

b) 采用布拉格-威廉近似,写出吸附相的正则配分函数;

c) 如设 A_2 为理想气体,导出 A_2 的等温吸附方程;

d) 指明复盖度 θ 与排斥能之间的关系。

(5) 双原子分子 A_2 在固体表面发生非定域吸附,

a) 指出在二维表面上,吸附分子 A_2 各有几个平动、转动和振动自由度;

b) 写出吸附相的正则配分函数 φ 和巨正则配分函数 Ξ ;

c) 以 \mathcal{A} 表示吸附相表面积,写出吸附分子的平动配分函数项;

d) 由巨正则配分函数出发,导出此二维空间中 A_2 的表面压公式。

(6) 对聚合物溶液,试由式(8-3-30)和式(8-3-31),验证

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{mix}}}{kT} &= \frac{\Delta U_{\text{mix}}}{kT} - \frac{\Delta S_{\text{mix}}}{k} \\ &= N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + a' N \varphi_1 \varphi_2 \end{aligned}$$

(7) 试应用准化学平衡导出正规溶液的临界温度公式

$$T_c = \frac{\Phi}{k \ln(C/C - 2)}$$

(8) 试由准化学平衡处理法导出非理想定域吸附方程,与式(8-2-9)比较,主要差别在哪里?

附表 I 物理化学常用基本常数表

$$R=8.31441J \cdot K^{-1}mol^{-1}$$

$$k=1.38066 \times 10^{-23}J \cdot K^{-1}$$

$$h=6.62618 \times 10^{-34}J \cdot s$$

$$\tilde{N}_0=6.02205 \times 10^{23}mol^{-1}$$

$$F=9.64846 \times 10^4C \cdot mol^{-1}$$

$$C(\text{光速})=2.997925 \times 10^8m \cdot s^{-1}$$

$$m_e(\text{电子质量})9.10953 \times 10^{-31}kg$$

$$p^\ominus(\text{标准压力})=101.325kPa(\text{帕})=1.01325 \times 10^5Nm^{-2}$$

$$1atm=1.01325 \times 10^5Nm^{-2}$$

$$1mmHg=133.322Nm^{-2}$$

$$1e.V=1.602189 \times 10^{-19}J$$

$$=96.486J \cdot mol^{-1}$$

$$=8065.5cm^{-1}$$

附表 II 常用公式

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{+\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} \cdot a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^{+\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\int_0^{(+\infty)} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\int_0^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\operatorname{Sinh} y = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$$

$$\operatorname{Cosh} y = \frac{e^y + e^{-y}}{2}$$

$$\operatorname{Coth} y = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}$$

主要对考书目

(1) *T. L. Hull, "An Introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-wesley, INC. (1962).*

(2) 唐有祺,《统计力学及其在物理化学中的应用》,科学出版社(1978)。

(3) 陈仁烈,《统计物理引论》,人民教育出版社(1978)。

(4) 帕斯亚里著,湛垦华、方锦清译,《统计力学》,高等教育出版社(1985)。

(5) "Physical chemistry, An Advanced Treatise, Vol II. Statistical mechanics", *Edited by H. Eyring, Academic, INC. (1967).*

(6) 麦克莱兰著,龚少明译,《统计热力学》,上海科技出版社,(1980)。

(7) *L. E 雷克*著,黄昀等译,《统计物理现代教程》,北京大学出版社(1983)。

“南强”丛书
系 综 原 理
苏文煨 编著

*

厦门大学出版社出版发行
福建省新华书店经销
厦门大学激光照排中心排版
福建第二新华印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 12印张 4插页 283千字
1991年1月 第1版 1991年1月 第1次印刷
印数 1—2000册

ISBN 7-5615-0344-X/O·21

定价:2.90元