

# Chapter VI. 简单气体理论

## §1. 量子力学微正则系综中的理想气体

考虑由  $N$  个全同, 无相互作用的粒子, 构成的体积为  $V$ , 能量为  $E$  的  $-f$  系统.

重要的统计量为  $\Omega(N, V, E)$ . 即给定宏观  $(N, V, E)$  下不同微观状态数, 可以由  $S = k \ln \Omega$  来联系统计力学与热力学.

(i) 由于  $V$  很大, 此时的单粒子能级应靠得很近 ( $\sim \frac{\hbar^2 \times (\frac{\pi^2}{L})^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{mL^2}$ ) 那么可以利用 Riemann 的思想

在近乎连续的谱上再人为划出许多宽度  $\Delta \epsilon$  的能级群把这个看成能量单元.

以单元内平均值代表整个单元能量  $\epsilon_i$ , 并把单元内能级数记为  $g_i$  (麦角开度), 占据的个数记为  $n_i$

那么给定粒子数与能量的条件可写作  $\sum_i n_i = N, \sum_i n_i \epsilon_i = E$  ( $\lim_{N \rightarrow \infty} n_i \epsilon_i = E$ )

记一个分布  $\{n_i\}$  对应不同微观状态数为  $W[\{n_i\}]$ . 则有  $\Omega(N, E, V) = \sum_{\{n_i\}} W[\{n_i\}]$  (对微正则系综上  $N, E$  的分布求和)

显然有  $W[\{n_i\}] = \prod_i w_i(n_i)$ ,  $w_i(n_i)$  是  $n_i$  个粒子分布在第  $i$  个单元中的不同微观状态数

对 Bosons, 一个能级上容纳任意数目的粒子, 因此  $w_{BE}(n_i) = C_{n_i+g_i-1}^{g_i-1} = \frac{(n_i+g_i-1)!}{(g_i-1)! n_i!} \Rightarrow W_{BE}[\{n_i\}] = \prod_i \frac{(n_i+g_i-1)!}{(g_i-1)! n_i!}$

对 Fermions, 一个能级上最多容纳 1 个粒子,  $w_{FD}(n_i) = C_{g_i}^{n_i} = \frac{g_i!}{n_i! (g_i-n_i)!} (n_i \leq g_i) \Rightarrow W_{FD}[\{n_i\}] = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i-n_i)!}$

对以经典的 Gibbs 修正基态的全同系统, 首先用分布确定不同粒子的分布, 数目为  $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$

再在一个粒子分布基础上,  $w_{MB}(n_i) = (g_i)^{n_i}$ , 同时若 Gibbs 修正, 修正因子为  $\frac{1}{\prod_i n_i!} \Rightarrow W_{MB}[\{n_i\}] = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{(n_i)!}$

此时  $S(N, V, E) = k \ln \Omega = k \ln \left( \sum_{\{n_i\}} W[\{n_i\}] \right)$

(ii) 由于此时的总数很大且根据热力学极限  $N \rightarrow \infty$  下, 涨落  $\rightarrow 0$ , 可用最概分布分布来替代整体. 即  $S \approx k \ln(W[\{n_i^*\}])$

这一点可由 Lagrange 乘子法求得. 加入参量  $\alpha, \beta \Rightarrow \delta \ln(W[\{n_i\}]) - \alpha \sum_i \delta n_i - \beta \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0$

在  $n_i, g_i \gg 1$  的假设下, 利用 Stirling 公式, 可化简其初值为  $\delta \ln(W) = \sum_i \delta \ln w_i(n_i)$

$\ln w_i(n_i) \approx n_i \ln \left( \frac{g_i}{n_i} + \eta \right) + \frac{g_i}{\eta} \ln \left( 1 + \eta \frac{n_i}{g_i} \right)$  (BE:  $\eta=2$ ; FD:  $\eta=-1$ ; MB:  $\eta=0$ )

亦即  $\ln W[\{n_i\}] \approx \sum_i \left[ n_i \ln \left( \frac{g_i}{n_i} + \eta \right) + \frac{g_i}{\eta} \ln \left( 1 + \eta \frac{n_i}{g_i} \right) \right]$  那么  $\delta \ln W[\{n_i\}] = \sum_i \ln \left( \frac{g_i}{n_i} + \eta \right) \delta n_i$

则有  $\sum_i \left[ \ln \left( \frac{g_i}{n_i} + \eta \right) - \alpha - \beta \epsilon_i \right] \delta n_i = 0$ . 根据  $\delta n_i$  任意性有  $\ln \left( \frac{g_i}{n_i} + \eta \right) - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$

亦即  $n_i^* = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - \eta}$ , 若  $n_i^* \ll g_i$ , 因此又定义  $n_i^*$  为  $E_i$  能级单元中一个能级上最概态之粒子数 (占据数)  $\frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - \eta}$

Tip: 这个结果与划分单元的开设无关, 只须保证  $g_i \gg 1$  即可 (做极大近似?)

在 §2 中将不对粒子数求导, 结果一致.

代入的  $S \approx k \sum_i \left[ n_i^* \ln \left( \frac{g_i}{n_i^*} + \eta \right) + \frac{g_i}{\eta} \ln \left( 1 + \eta \frac{n_i^*}{g_i} \right) \right] = k \sum_i \left[ n_i^* (\alpha + \beta \epsilon_i) - \frac{g_i}{\eta} \ln (1 - \eta e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}) \right]$

$\Rightarrow S = k \alpha N + k \beta E - \frac{k}{\eta} \sum_i g_i \ln (1 - \eta e^{-\alpha - \beta \epsilon_i})$ . 根据热力学公式  $\bar{\epsilon} = -PV = E - TS - \mu N$

$\Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}, \alpha = -\frac{\mu}{kT}, PV = -\frac{kT}{\eta} \sum_i g_i \ln (1 - \eta e^{-\alpha - \beta \epsilon_i})$

在 MB 极限下, 令  $\eta \rightarrow 0$  则有  $PV \approx kT \sum_i \frac{1}{\eta} \times g_i \times \eta e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = kT \sum_i n_i^* = N kT$ .

Tip:  $\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = \bar{E} = -\frac{1}{\eta} \sum_{\epsilon} g_{\epsilon} \ln(1 - \eta e^{-\beta \epsilon})$ . 由此, 只要  $\eta$  为小量, 对  $\ln$  的巨正则与正则, 类似地均可产生.

## §2. 其他量子力学系统中的理想气体.

根据与概率论理得出的, 能量为  $E$  的微观态出现的概率  $\propto e^{-\beta E}$  是与其上因同的统计的权重值

由此得到的巨正则函数是取子正则态的统计力学与热力学的关键所在, 对正则态也是如此

### α. 正则系综

$$\mathcal{Q}_N(\nu, T) = \sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} \quad E \text{ 为粒子系统的能量, 对某个分布 } \{n_{\epsilon}\} \text{ 有 } \sum_{\epsilon} n_{\epsilon} \epsilon = E \text{ 与 } \sum_{\epsilon} n_{\epsilon} = N$$

并假设对这样的分布有  $g[\{n_{\epsilon}\}]$  个不同微观态, 则有概率函数为

$$\text{对所有满足 } \sum_{\epsilon} n_{\epsilon} = N \text{ 的分布求和 } \mathcal{Q}_N(\nu, T) = \sum_{\{n_{\epsilon}\}} g[\{n_{\epsilon}\}] e^{-\beta \sum_{\epsilon} \epsilon n_{\epsilon}}$$

$$\text{并有 } g_{BE}(\{n_{\epsilon}\}) = 1, \quad g_{FD}(\{n_{\epsilon}\}) = \begin{cases} 1 & (V n_{\epsilon} \in [0, 1]) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases}, \quad g_{MB}(\{n_{\epsilon}\}) = \prod_{\epsilon} \frac{1}{n_{\epsilon}!} \quad (\text{考虑了 Gibbs 修正})$$

### ① 对于 MB 分布, 可以解析地求出 $\mathcal{Q}_N$

$$\mathcal{Q}_N(\nu, T) = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_{\epsilon}\}} \frac{N!}{\prod_{\epsilon} n_{\epsilon}!} \prod_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon n_{\epsilon}} = \frac{1}{N!} \left( \sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} \right)^N = \frac{1}{N!} [\mathcal{Q}_1(\nu, T)]^N$$

这也与定与带 Gibbs 修正后的经典理想气体配分函数一致

而在能级互相十分接近时 (经典极限下)

$$\sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{All } \vec{k}} d\vec{k} e^{-\beta \epsilon(\vec{k})} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{\infty} k^2 e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} dk = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}}, \text{ 可以看到与经典一致}$$

在  $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ,  $\beta > 0$ ,  $V$  足够大时, 可扩展至全空间

$$\Rightarrow \mathcal{Q}_N(\nu, T) = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}, \quad \text{且可得子能巨配分函数 } \mathcal{Q}(z, \nu, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Q}_N(\nu, T) = e^{\frac{zV}{\lambda^3}}$$

### β. 巨正则系综.

#### ① 对于 BE 分布与 FD 分布, $\mathcal{Q}_N$ 计算麻烦, 但 $\mathcal{Q}(z, \nu, T)$ 计算较为简单.

$$\mathcal{Q}(z, \nu, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \left( \sum_{\{n_{\epsilon}\}} e^{-\beta \sum_{\epsilon} n_{\epsilon} \epsilon} g[\{n_{\epsilon}\}] \right), \text{ 这里的二重求和可以看成对所有 } \{n_{\epsilon}\} \text{ 求和. 因此}$$

$$\mathcal{Q}(z, \nu, T) = \sum_{\{n_{\epsilon}\}} g \prod_{\epsilon} (e^{-\beta \epsilon} z)^{n_{\epsilon}} = \prod_{\epsilon} \left[ \sum_{n_{\epsilon}=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon} z)^{n_{\epsilon}} \right]$$

$$(i) \text{ BE } \text{ 此时 } \sum_{n_{\epsilon}=0}^{\infty} = \sum_{n_{\epsilon}=0}^{\infty} 1, \quad \mathcal{Q}^{\text{BE}}(z, \nu, T) = \prod_{\epsilon} \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon}} \quad (z e^{-\beta \epsilon} < 1, \text{ 保证收敛})$$

$$(ii) \text{ FD } \text{ 此时 } \sum_{n_{\epsilon}=0}^{\infty} = \sum_{n_{\epsilon}=0}^1 1, \quad \mathcal{Q}^{\text{FD}}(z, \nu, T) = \prod_{\epsilon} (1 + z e^{-\beta \epsilon})$$

$$\text{统一地将 MB, BE, FD 下的 } \mathcal{Q} \text{ 写为 } \mathcal{Q}(z, \nu, T) = -\frac{1}{\eta} \sum_{\epsilon} \ln(1 - \eta z e^{-\beta \epsilon})$$

那么可以依据热力学与统计力学对应,  $\mathcal{Q} = \ln \mathcal{Q}(z, \nu, T)$  与  $\Phi = -PV = -kT \mathcal{Q}(\mu, \nu, T)$ ,  $z = e^{\beta \mu}$  来得到热力学

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \alpha} = z \left( \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial z} \right)_{\nu, T} = \sum_{\epsilon} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon} - \eta}, \quad \bar{E} = -\left( \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_{z, \nu} = \sum_{\epsilon} \frac{\epsilon}{z^{-1} e^{\beta \epsilon} - \eta}$$

$$\langle n_{\epsilon} \rangle \text{ or } \bar{n}_{\epsilon} \text{ 定义为 } \epsilon \text{ 能级的平均占有数. } \bar{n}_{\epsilon} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \epsilon} \right)_{z, T, \text{ All other } \epsilon} \Rightarrow \bar{n}_{\epsilon} = \langle n_{\epsilon} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon} - \eta} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - \eta}$$

并且可以发现, 用  $e^{-\beta \epsilon - \alpha n}$  计算出的均值恰为最概然值

## §3. 占有数的统计

根据  $\langle n_\epsilon \rangle = \frac{e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - \eta}$  , 可得

(i) 经典极限

对所有  $\epsilon$  有  $e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$  (对经典气体, 即要求  $z = e^{\beta\mu} \ll 1$ )

而又有  $N = zVf(T)$  ( $\Omega = Vf(T)$ ),  $f(T) = (2\pi mkT)^{3/2} h^{-3} \Rightarrow z = \frac{N\lambda^3}{V} \ll 1$ , 与 Chapter 5 中的极稀气体一致

(ii) 统计涨落

$\langle n_\epsilon^2 \rangle = \frac{1}{\Omega} \left[ \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \right)^2 \Omega \right]_{z, T, \text{All other } \epsilon}$  , 再由  $\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{\Omega} \left[ \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \right) \Omega \right]_{z, T, \text{All other } \epsilon}$

$\Rightarrow \langle n_\epsilon^2 \rangle - \langle n_\epsilon \rangle^2 = \left[ \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \right)^2 \ln \Omega \right]_{z, T, A.o. \epsilon} = \left[ \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \right) \langle n_\epsilon \rangle \right]_{z, T, A.o. \epsilon}$

or  $\frac{\langle n_\epsilon^2 \rangle - \langle n_\epsilon \rangle^2}{\langle n_\epsilon \rangle^2} = \frac{\sigma_{n_\epsilon}^2}{\bar{n}_\epsilon^2} = z^{-1} e^{\beta\epsilon}$  or 写作  $\frac{\sigma_{n_\epsilon}^2}{\bar{n}_\epsilon^2} = \frac{1}{\langle n_\epsilon \rangle} + \eta$

可得, 对 MB,  $\eta=0$ ,  $\frac{\sigma_{n_\epsilon}^2}{\bar{n}_\epsilon^2} > 0$ ; 对 FD,  $\eta=-1$ , 并且  $\frac{\sigma_{n_\epsilon}^2}{\bar{n}_\epsilon^2}$  在  $\langle n_\epsilon \rangle \rightarrow 1$  时为 2

对 BE,  $\eta=1$ ,  $\frac{\sigma_{n_\epsilon}^2}{\bar{n}_\epsilon^2} > 1$  恒成立, Tip: 对光子气, Einstein 指出,  $\langle n_\epsilon \rangle$  低于无粒子的, 1 低于辐射的波动性

(iii)  $P_\epsilon(n)$ . 正好有  $n$  个粒子处于  $\epsilon$  态的概率. (各粒子独立)

$P_\epsilon(n) = \frac{(ze^{-\beta\epsilon})^n}{\sum_{n=0}^{\infty} (ze^{-\beta\epsilon})^n}$  (BE, FD), 对 MB, 需再乘上  $\frac{1}{n!}$  (组合数 +  $\frac{1}{n!}$  以归一化)

BE:  $P_\epsilon(n) = (ze^{-\beta\epsilon})^n (1 - ze^{-\beta\epsilon}) = \left( \frac{\langle n_\epsilon \rangle}{1 + \langle n_\epsilon \rangle} \right)^n \frac{1}{1 + \langle n_\epsilon \rangle} = \frac{\langle n_\epsilon \rangle^n}{(1 + \langle n_\epsilon \rangle)^{n+1}}$

FD:  $P_\epsilon(n) = (ze^{-\beta\epsilon})^n (1 + ze^{-\beta\epsilon})^{-1} = \begin{cases} 1 - \langle n_\epsilon \rangle & (n=0) \\ \langle n_\epsilon \rangle & (n=1) \end{cases}$

MB:  $P_\epsilon(n) = (ze^{-\beta\epsilon})^n \frac{1}{n!} e^{-ze^{-\beta\epsilon}} = \frac{(\langle n_\epsilon \rangle)^n}{n!} e^{-\langle n_\epsilon \rangle}$  (关于  $n$  是泊松分布,  $\lambda = \langle n_\epsilon \rangle$ ,  $\sigma_n^2 = \langle n_\epsilon \rangle$ ,  $\bar{n} = \langle n_\epsilon \rangle$ )

§4. 动力学的考虑

在 §1 的做正则系综中得到, 对组成的单元  $i$  有  $PV = -\frac{kT}{\eta} \sum_i g_i \ln(1 - \eta e^{-\alpha} e^{-\beta\epsilon_i})$

而实际上应取  $g_i = 1$ , 由此得到巨正则系综的  $q = \frac{PV}{kT} = -\frac{1}{\eta} \sum_\epsilon \ln(1 - \eta z e^{-\beta\epsilon})$

在热力学极限下, 各能级非常接近, 因此有

$P = -\frac{kT}{\eta} \int_0^{\infty} \frac{4\pi p^2}{h^3} \ln(1 - \eta z e^{-\beta\epsilon(p)}) dp = \frac{4\pi kT}{-\eta h^3} \left[ \left( \frac{p}{3} \ln(1 - \eta z e^{-\beta\epsilon(p)}) \right) \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{p^3}{3} \frac{-\eta z e^{-\beta\epsilon(p)}}{1 - \eta z e^{-\beta\epsilon(p)}} \beta \frac{d\epsilon}{dp} dp \right]$

边界项为 0, 因此  $P = \frac{4\pi}{3h^3} \int_0^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon(p)} - \eta} \left( p \frac{d\epsilon}{dp} \right) p^2 dp$

而再根据  $\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon(p)} - \eta} \Rightarrow N = \sum_\epsilon \langle n_\epsilon \rangle = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon(p)} - \eta} p^2 dp$

$\Rightarrow P = \frac{N}{3V} \langle p \frac{d\epsilon}{dp} \rangle$  \* 若  $\epsilon \propto p^s$  则  $P = \frac{s}{3} n \langle \epsilon \rangle = \frac{s}{3} \frac{\langle E \rangle}{V}$ . 这与粒子遵循的统计法无关.

\* 式表明, 压力源于粒子运动. 因此不仅可从热力学与统计力学导出, 还应能从电动力学导出

假设粒子的速度分布为  $f(\vec{u})$ . 且有  $\int_{\text{all}} f(\vec{u}) d\vec{u} = 1$ .

那么在  $dt$  时间内, 在体积  $\vec{u} dt \cdot d\vec{A}$  内的速度在  $\vec{u} \sim \vec{u} + d\vec{u}$  内的粒子打在隔板

上. 对  $\vec{u}$  的积分才不致全 0. 因此有  $P \times dA \times dt = \int 2p_z \times (f(\vec{u}) d\vec{u} \times n \times \vec{u} dt \cdot d\vec{A})$  ( $d\vec{A}$  沿  $z$  轴)

$\Rightarrow P = 2n \int p_z u_z f(\vec{u}) d\vec{u} = 2n \int_{-\infty}^{\infty} du_x \int_{-\infty}^{\infty} du_y \int_0^{\infty} du_z p_z u_z f(\vec{u})$

再根据  $f(\vec{u})$  与 取向无关 (isotropic), 则有  $f(\vec{u}) = f(u)$  以及  $p_z u_z$  也为关于  $u_z$  的.

因此  $P = n \int_{All} d\vec{u} p_z u_z f(\vec{u}) = n \langle p_z u_z \rangle$  即  $P = n \langle p u \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} n \langle p u \rangle$  在  $u = \frac{DE}{m}$  时 统一

§5. 具有内部运动的分子所组成的气体系统.

假设 (i) 分子间相互作用可略 (理想) (ii) 满足非简并判据  $(n \lambda^3 = \frac{n h^3}{(2\pi kT)^{3/2}} \ll 1)$  (经典)

此时是经典理想气体, 则在正则系综描述下,  $Q_{N,C}(V,T) = \frac{1}{N!} [Q_1(V,T)]^N$ ,  $Q_1(V,T) = \sum_{\epsilon_{int}} e^{-\beta(\epsilon_{tr} + \epsilon_{int})}$

$\Rightarrow Q_1(V,T) = (\sum_{\epsilon_{tr}} e^{-\beta \epsilon_{tr}}) (\sum_{\epsilon_{int}} e^{-\beta \epsilon_{int}})$  并令  $\epsilon_{tr}$  为  $\epsilon_{tr}$ , 并令  $\epsilon_{int}$  为  $\epsilon_{int}$  则有

$Q_1(V,T) = \frac{V}{\lambda^3} \times \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$  由于最终取向对称, 因此自由度是  $A, S, \mu, U$  与  $\epsilon_{tr}$  看成相近平动量与内部能量

因此核心在于求出  $j(T) = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ , 一般内部状态由 电子态, 核子态, 振动态, 转动态决定.

它们相互独立, 但许多时候, 可以独立处理 (直积) 从而有  $j(T) = j_{elec}(T) j_{nuc}(T) j_{vib}(T) j_{rot}(T)$  等

Tip: 在同核分子 (homonuclear) 下, 核子态与转动态间耦合较紧 因此  $j(T) = j_{elec}(T) j_{nuc-rot}(T) j_{vib}(T)$

$\alpha$ . 单原子分子. ( $j_{vib}(T) = j_{rot}(T) = 1$ )

首先, 为了保证 电子与核态的分子很少, 则有  $kT \ll E_{elec} \Rightarrow T \ll 10^4 \sim 10^5 K$ .

此时可以认为所有分子均处于基态 (或与基态能量相差  $\ll kT$  的态)

(i) 基态  $l=0, s=0$  (电子的轨道角动量为0, 自旋为0)

其次, 对于最外层满壳电子成对并填满壳层的分子 ( $He, Ne, Ar, \dots$ ) 它们的基态电子总自旋量子数  $S=0$ , 轨道角动量  $L=0$

因此显然自旋取向对于核自旋量子数, 由于核自旋的耦合带来了 hyperfine structure, 能量在  $10^{-1} \sim 10^0 K$ .

而这一般远小于所考虑的温度, 因此内部自由度仅仅计算基态 + 核自旋 (并且对于  $hf$  的能级问题忽略)

此时, 若以基态的内部能量为0 (选为基态)

$j(T) = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = 2S_n + 1$  ( $S_n$  为核自旋量子数, 核看成  $hf$  的态  $\epsilon$  相同, 并令  $g_i = 2S_n + 1$ )

(ii) 基态  $l=0, s \neq 0$ .

此时, 根据半自旋结构公式, 修正后  $l$  与  $j$  相关 (电子的轨道角动量量子数) 从  $|l-s| \sim l+s$  仅取  $s$

因此基态无精细结构, 但有自旋  $g_e = 2s + 1$ .

$j(T) = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = (2S_n + 1)(2s + 1)$  (同样看成  $hf$  的态  $\epsilon$  相同, 并令  $g_i = (2S_n + 1)(2s + 1)$ )

Tip: 根据正则系综的统计力学与热力学关系.

内部自由度带来  $A_{int} = -NkT \ln j(T)$ ,  $\mu_{int} = -kT \ln j(T)$ ,  $S_{int} = Nk [ \ln j(T) + T \sum_i \ln j(T) ]$

$U_{int} = NkT^2 \sum_i \ln j(T)$ ,  $(Cv)_{int} = Nk \sum_i (T^2 \sum_i \ln j(T))$

可以看出作为常数的  $j(T)$  仅修正了  $A, \mu, S$  等量, 对  $U$  与  $Cv$  无影响

(iii) 基态  $l \neq 0, s \neq 0$ .

此时分子具有半自旋结构, 且根据  $10^3$  倍, 大概可以接近  $kT$  因此若以这些态中的基态能量为0

$$j_{elec}(T) = \sum_j (2j+1) \times e^{-\epsilon_j/kT}, \quad j \text{ 取 } |l-s| \cup l+s \quad j(T) = j_{elec}(T) j_{nuc}(T) = (2S+1) \times \sum_j (2j+1) e^{-\epsilon_j/kT}$$

①  $kT \gg \text{All } \epsilon_j$  此时  $j(T)$  简化为  $j(T) = \frac{\text{基态电子简并度}}{(2l+1)(2s+1)(2S+1)}$

②  $kT \ll \text{All } \epsilon_j$  此时  $j(T) \approx (2j_0+1)(2S+1)$ ,  $j_0$  为最小能量对应的  $j$ , 一般为  $|l-s|$

因此  $j_k$  系列在  $T$  较大与  $T$  较小的极限下, 都有 '内部自由度对比热元贡献' 较大. 都  $\rightarrow$  平均值为  $\frac{3}{2}kT$

而在  $\epsilon_j$  与  $kT$  相当时, 应有  $C_v$  全通过一个极大值.

Tip: 对 O 原子 (s 电子最外层, 3 电子,  $\Delta \epsilon_j/k \sim 230K$  与  $30K$ ) 而 Fe 原子 (s 电子, 5 电子,  $\Delta \epsilon_j/k$  从  $60k$  到  $100k$ )

$\beta$ . 双原子分子.

现在的假设是  $kT \ll$  高解能, 对大多数分子. 即  $T \ll E_{rot}/k \sim 10^4 \sim 10^5 K$ .

此时气体中高解分子数目很小, 对一般分子, 1 般分子也很少 (但  $O_2$  分子例外, 第一解能  $90 \sim 1 \times 10^4 K$ , 高解能  $\sim 5 \times 10^5 K$  相差较大)

### (i). $j_{elec}(T)$

一般基态的电子部分非简并  $g_0=1$ . 因此不如基态电子态对气体热力学性质的贡献

但有些(个别)分子在基态(与  $s$  靠近的态)下, 电子简并度有

① 轨道角动量 ( $\Delta$ )  $\neq 0$  ② 自旋 ( $S$ )  $\neq 0$  ③ 二者均非零.

①. 会有简并度为 2 个简并 (如  $\pi$  电子,  $\Delta$  双简). 但其简并度与  $kT$  相比  $\ll kT$ , 因此可归入  $g_0=2$ .

②. 会有  $(2S+1)$  重的简并. 无非简并结构.

③. 非简并结构有与  $kT$  同量级 (NO 的  $\pi_{1/2, 3/2} \sim 17K$ ,  $\Delta$  双简)

比如为例, 不好说最显著的简并问题为  $\Delta$ , 两种简并度为  $g_1, g_0$  则有

$$j_{elec}(T) = g_0 + g_1 e^{-\Delta/kT} \quad \text{对应的 } C_v \text{ 为 } (C_v)_{elec} = kT \frac{\partial}{\partial T} (T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j_{elec}(T))$$

$$\Rightarrow (C_v)_{elec}(T) = kT \frac{(\Delta/kT)^2}{[1+(g_1/g_0)e^{-\Delta/kT}][1+(g_0/g_1)e^{-\Delta/kT}]} \quad \text{在 } T \rightarrow 0 \text{ 与 } T \rightarrow \infty \text{ 均趋于零, 会在中间达到极大,}$$

### (ii) $j_{vib}(T)$ .

振动以谐振子模型描述, 对一般双原子分子气体 振动的特征温度  $h\nu/k \sim 10^3 K$ .

因此在  $T \sim 10^4 K$  or 更大时, 有振动完全激发, 此时可用经典热力学处理.

而在  $T \sim 10^2$  or 更小时, 此时振动子近视为做谐振, 且可用谐振子模型, 且会有在低温, 不用经典热力学

$$j_{vib}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-\beta(n+\frac{1}{2})h\nu} \approx \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta h\nu}{2}} \quad \text{在 } T \text{ 较大时 vibration 和 rotation 的耦合较弱, 可分离}$$

$$\text{再根据 } C_v \text{ 的计算公式可得 } (C_v)_{vib}(T) = kT \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}, \quad \Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

在  $T \ll \Theta_v$  的时段,  $(C_v)_{vib} \rightarrow 0$ . 称为 冻结 而在  $T \gg \Theta_v$  时, 是通常的  $kT$ , 与  $\Theta_v$  无关. 改为  $\frac{1}{2}kT \times 2 = kT$

Tip: 但实际上,  $T \gg \Theta_v$  时, 当比较大的振动激发时, 不再满足做谐振假设, 那么

需考虑非谐效应, 以及 振转耦合 (= 若同量级, 见 L. Chen Chapter VII)

但由于此时  $n$  较大, 甚至可以用经典近似, 有  $C_v$ -阶近似与  $T$  成正比

(iii)  $j_{\text{rot}}(T)$ ,  $j_{\text{rot}}(T)$  (异核分子) /  $j_{\text{rot}}(T)$  (同核分子)

由于转动与转动云同轴, 在异核 (AB型) 上无关, 但在同核分子上相关, 因此先考虑异核分子.

先考虑异核分子.

由核自旋带来的  $h$  结构忽略, 则有  $j_{\text{rot}}(T) = (2S_A + 1)(2S_B + 1)$ .  $S_A$  与  $S_B$  各为二核自旋量子数

对于转动, 可以近似量子化为  $\frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$ . 并选取  $z$  为对称轴

$I_x = I_y = \mu r_0^2$  ( $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ,  $r_0$  为平衡键长,  $m_1, m_2$  为二核子质量),  $I_z = 0$ . 则有  $\mathcal{E} = \frac{L^2}{2I}$ . 转动特征值为

$\mathcal{E}_{\text{rot}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ . 简并度为  $(2l+1) \Rightarrow j_{\text{rot}}(T) = \sum (2l+1) e^{-\beta l(l+1)\hbar^2/2I}$ . 并引入  $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$

得  $j_{\text{rot}}(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T}$  (这并且一阶近似, 不易于直接求出)

Tip:  $\Theta_r$  的数量级. 一般除了分子中有 H, D 的分子外,  $\Theta_r \ll T_{\text{室温}}$ .

对 HCl,  $\Theta_r \approx 15K$ ;  $N_2, O_2, NO$ ,  $\Theta_r \approx (2k-3k)$ ;  $Cl_2$ ,  $\Theta_r \approx \frac{1}{3}K$ ;  $H_2, D_2, HD$  则为  $85K, 43K, 64K$ .

在  $T \lesssim \Theta_r$  时, 转动态的离散性会起到重要作用

①  $T \gg \Theta_r$

在  $T \gg \Theta_r$  时, 转动云近似在某一本征  $l$  内有变化, 且近似为定积分  $\int_0^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} dl = \frac{T}{\Theta_r}$

(也可以通过  $0 \leq l < \infty$ .  $l(l+1) \approx T/\Theta_r$  or  $l^2 \approx T/\Theta_r$ .  $\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) = \frac{(1+2l+1)l}{2} \approx l^2 \approx \frac{T}{\Theta_r}$ )

由此得到  $(C_v)_{\text{rot}} = k_B$ . 双自由度的平均分配.

Tip: 更精确的, 可以用欧拉-麦克劳林公式估计  $j_{\text{rot}}(T)$ .

E-M 公式:  $\sum_{i=0}^{\infty} f(i) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_k}{k!} [f^{(k)}(\infty) - f^{(k)}(0)]$  (其中  $f^{(k)}(\infty) - f^{(k)}(0) = \int_0^{\infty} f(x) dx$ ,  $B_k$  为伯努利数)

另外根据在  $l \rightarrow \infty$  and  $f^{(k)}(\infty) = 0$  则有  $\sum_{i=0}^{\infty} f(i) = \int_0^{\infty} f(x) dx - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k!} f^{(k)}(0)$ . 首先取

$\sum_{i=0}^{\infty} f(i) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f^{(5)}(0) + \dots$

令  $f(x) = (2x+1) e^{-x(x+1)\Theta_r/T}$  可得  $j_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + o\left(\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3\right)$  (马库斯-霍夫曼公式)

由此得  $(C_v)_{\text{rot}}(T) = k_B \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \dots \right\}$ , 即在高温下,  $C_v$  从上方趋于  $k_B$

因此  $(C_v)_{\text{rot}}$  在  $T \approx 0.81 \Theta_r$  处存在一个位置为  $k_B$  的极大值.

②  $T \ll \Theta_r$  时 可以仅保留  $j_{\text{rot}}$  基态中的几项, 条件即为  $j_{\text{rot}}(T) = 1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + o(e^{-2\Theta_r/T})$

由此得  $(C_v)_{\text{rot}}(T) = 12k_B \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\Theta_r/T} + o(e^{-2\Theta_r/T})$ , 可随温度趋近  $\rightarrow 0$ . 也是连续的

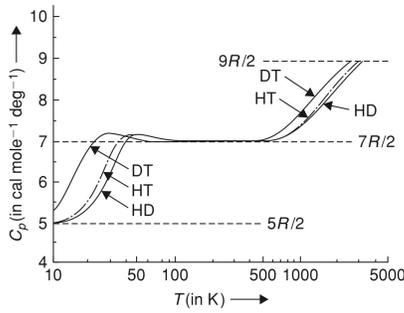
Extra: 在  $0K \ll T \ll \Theta_r$  范围内的  $C_v$  变化. (异核)

首先,  $j_{\text{rot}}, j_{\text{elec}}$  不影响  $C_v$ ; 其次有  $\Theta_r \ll \Theta_v$ ; 再由若估计  $C_p$  需考虑  $P$ , 但由于内禀自由度带来的  $j$  与  $V$  无关, 因此  $\frac{\partial A_{\text{int}}}{\partial V} = 0$ ,  $C_p - C_v$

①  $T \ll \Theta_r$  此时  $C_v$  仅有平动即  $\frac{5}{2}k_B$ ,  $C_p = \frac{7}{2}k_B$ .  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}$

②  $T \gg \Theta_r, T \ll \Theta_v$  此时有转动且在  $T \ll \Theta_r$  时出现变化, 在  $T \gg \Theta_r$  时,  $C_v = \frac{7}{2}k_B$ ,  $C_p = \frac{9}{2}k_B$ .  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{7}$

③  $T \gg \Theta_r$ , 此时全部有,  $C_v = \frac{7}{2}R$ ,  $C_p = \frac{9}{2}R$ ,  $\gamma = \frac{9}{7}$



如左图大 HD, HT SDT 的  $C_p$  随 T 变化图例

且由于一般全自由度  $\Theta_r \ll T \ll \Theta_v$ . 因此双原子分子  $C_v$  一般写为  $\frac{5}{2}R$

FIGURE 6.6 The rotational-vibrational specific heat,  $C_p$ , of the diatomic gases HD, HT, and DT.

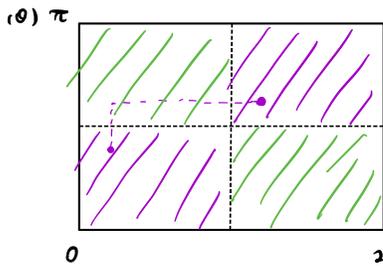
## 同核分子

① 经典情形 ( $T \gg \Theta_r$ )

首先考虑是经典极限的高温情况, 此时有  $k_B T$  为后上建立坐标系,  $(\theta, \phi)$  为  $\theta$  坐标

$$L = m v^2 = m \times \frac{r^2}{4} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2), \quad p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \frac{1}{2} m r^2 \dot{\theta}, \quad p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = \frac{1}{2} m r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi} \Rightarrow y_e = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}, \quad I = \frac{1}{2} m r^2 \text{ 为转动惯量}$$

那经典相空间为  $(\theta, p_\theta, \phi, p_\phi)$ , 而对于  $(\theta, \phi)$ , 画出  $k$  下区域



由于同核, 则有  $(\theta, \phi)$  与  $(\pi - \theta, \phi + \pi)$  对应的是相同的态

因此  $k$  人为的  $\phi$  取值限制到  $(0, \pi)$  之间  $k$  避开  $\pi$

那经典情形对相空间积分,  $y_e$  与  $(\theta, \phi)$  无关, 因此积分相当于

在经典极限下将面积元  $j_{rot-nuc}$  改为每半的  $\frac{1}{2}$  即  $j_{rot-nuc}(CT) = \frac{(2S_A+1)^2}{2\Theta_r} \frac{T}{2\Theta_r}$

( $T \ll \Theta_r$ )

② 量子情形 (最大不同取自同与  $nuc$  之和  $rot$  不行殊的对称与反对称性的联手)

因为这两个粒子全同, 因此它们二者的总量子态一定是对称或反对称的 (两粒子交换在  $k_B T$  为后上坐标  $\theta, \phi$  为坐标  $\theta, \phi$ )

首先振动波函数是仅与  $r$  相关的, 宇称不改变, 因此振动为对称

其次转动波函数  $\propto Y_l^m$ , 它的宇称为  $(-1)^l$ ,  $l$  奇时反对称,  $l$  偶时对称

最后, 核自旋  $S_A S_B$  的叠加后并产生  $(S_A+1)(2S_A+1)$  个对称态,  $S_A(2S_A+1)$  个反对称态

那么在构造波函数以及考虑其个能态对应自旋, 就要根据核为 Boson or Fermion 来判断

1. Bosons. ( $S_A$  为整数)

在  $l$  为奇时, 核自旋的  $g = S_A(2S_A+1)$ , 本身有  $(2l+1)$ ; 在  $l$  为偶时, 核自旋的  $g = (S_A+1)(2S_A+1)$ , 本身有  $(2l+1)$

$$Z_{even} = \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T}, \quad Z_{odd} = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T}$$

$$j_{nuc-rot}(CT) = (S_A+1)(2S_A+1) Z_{even} + S_A(2S_A+1) Z_{odd}$$

2. Fermions ( $S_A$  为半整数)  $j_{nuc-rot}^{FD}(CT) = S_A(2S_A+1) Z_{even} + (S_A+1)(2S_A+1) Z_{odd}$

Tip: 在高温下, Bosons 与 Fermions 不会有差别, 原因在于在  $T \gg \Theta_r$  时,  $Z_{even} \approx Z_{odd} \approx \frac{T}{2\Theta_r}$

引入正 (ortho-) 与仲 (para-, 其译为副更好) 来表示一种气体中  $Z_{even}$  与  $Z_{odd}$  项以便

★ 亦即物 \$S\_A+1\$ 与 \$S\_A\$ 的大小关系  
 将 较大 (估计权至 \$N\$) 取为 \$n\$, 因此在不同极限下有

1° 在退居较后时 (\$T \gg \Theta\_r\$)  
 Fermion: 正仲比 \$n^{FD} = \frac{(S\_A+1) r\_{odd}}{S\_A r\_{even}} \rightarrow \frac{S\_A+1}{S\_A}\$  
 Bosons: 正仲比 \$n^{BE} = \frac{(S\_A+1) r\_{even}}{S\_A r\_{odd}} \rightarrow \frac{S\_A+1}{S\_A}\$

2° 在退居较前时 (\$T \ll \Theta\_r\$)  
 且用 \$r\_{even}\$ 与 \$r\_{odd}\$ 的主子以 \$(+1)\$ 代替 \$\Rightarrow \frac{r\_{odd}}{r\_{even}} \approx 3e^{-2\Theta\_r/T}\$ (\$T \ll \Theta\_r\$) 并且趋于 2

Fermions: \$n^{FD} \rightarrow 0\$    Bosons: \$n^{BE} \rightarrow \infty\$. 即 \$T \ll \Theta\_r\$ 时, 费米同核气全为仲, 玻色同核气全为正 (1:1 都在 0 上)

Extra: 在 \$T \sim \Theta\_r\$ 范围内, 正仲比的理论值或一般与实验值不符, 原因在于

\$H\_2\$ 与 \$D\_2\$ 的样品通常在 \$T \gg \Theta\_r\$ 时制备, 这种 = 若正仲比都 \$\rightarrow \frac{S\_A+1}{S\_A}\$

这与正仲比的所向的分子比例做以  
 ↑  
 相符.

而在降温过程中, 从正 \$\Rightarrow\$ 仲 or 仲 \$\Rightarrow\$ 正 正转变 1/3 及自发反相, 而这一过程很快, 同阶 \$\sim\$ 年.

因此实际上最后得到的是一个非平衡状态的物质. 由于正仲转化很快, 所以看成两种物质的混合物

因此甚至在较后位置, 正仲比都 \$\frac{S\_A+1}{S\_A}\$. 因此有在正仲比时, 且先计算出 \$r\_{odd}\$ 与 \$r\_{even}\$ 代表的型与 \$C\_{odd}\$ 与 \$C\_{even}\$

再按 \$C\_V^{FD} = \frac{S\_A}{2S\_A+1} C\_{even} + \frac{S\_A+1}{2S\_A+1} C\_{odd}\$, \$C\_V^{BE} = \frac{S\_A+1}{2S\_A+1} C\_{even} + \frac{S\_A}{2S\_A+1} C\_{odd}\$ 来计算. 而不必用代表平衡的 \$j\_{nuc-rot}(T)\$ 计算

其中 \$C\_{even/odd} = k\_B \frac{\partial}{\partial T} [T^2 (\frac{\partial}{\partial T} \ln r\_{even/odd})]\$ (代表了全正/全仲的物比热容)

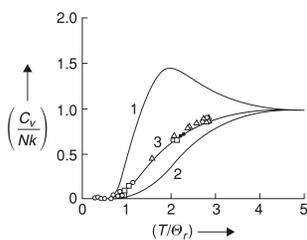


FIGURE 6.7 The theoretical specific heat of a 1:3 mixture of para-hydrogen and ortho-hydrogen. The experimental points originate from various sources listed in Wannier (1966).

如左图, 给出了正仲比 1:3 混合的 \$H\_2\$ 的物比热容

1 为仲的 \$C\_{even}\$, 2 为正的 \$C\_{odd}\$ 曲线. 中间为加权平均

可以验证与实验符合较好

当且, 且通正仲转化催化作用时并非人为控制正仲比 \$n\$ (例如 \$H\_2\$ 的正仲转化剂催化剂)

倘若人为使 \$n^{FD} = \frac{(S\_A+1) r\_{odd}}{S\_A r\_{even}}\$ or \$n^{BE} = \frac{(S\_A+1) r\_{even}}{S\_A r\_{odd}}\$ (均随 \$T\$ 变化) 那么平衡与平衡平均的 \$j\_{nuc-rot}\$ 给出的 \$C\_V\$

## 多原子分子

① 多原子分子的电子态一般以什区别, 在合适的 \$T \ll 10^4 \sim 10^5\$ K 时, 几乎仅有 1 级态, 当

仍之由于转动而总是与自发量子数非空且自发解以及二者相非之的翻用佳物频率的影响

若没有翻用佳物, 则 \$n\$ 记为 \$g\_e\$ (自旋).

② 对于核自旋与转动, 放在一起考虑. 由于一般多原子分子的转动惯量较大 (\$I\_1, I\_2, I\_3\$) 因此可以并用经典处理

用相空间中的处理且引入对称数 \$\sigma\$, 记为在该分子几何有对称群 \$G\$ 的阶.

(例如对 \$H\_2O\$, \$\sigma=2\$ (所有核的轴 \$SO(2)\$); 对 \$NH\_3\$, \$\sigma=3\$ (手性不由 \$SO(2)\$); 对 \$CH\_4\$, \$\sigma=4!/2=12\$ (立方); 对 \$C\_2H\_6\$, \$\sigma=12\$)

那么有 \$j\_{nuc-rot}(T) = [g\_n j\_{rot}^{classical}(T)] / \sigma\$. \$g\_n = \prod\_i (2S\_i+1)^{a\_i}\$ (\$i\$ 为不同种核, \$a\_i\$ 为共个数, \$S\_i\$ 为自旋)

而 \$j\_{rot}^{classical}(T) = \sqrt{\pi} \left(\frac{2I\_1 kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2I\_2 kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2I\_3 kT}{h^2}\right)^{1/2}\$ (\$I\_1, I\_2, I\_3\$ 为转动惯量, \$h\$ 为普朗克常数)

\$\Rightarrow (C\_V)\_{rot-nuc} = \frac{3}{2} k\_B\$. (与 \$\sigma, g\_n\$ 等均无关, 且与平衡平均的 \$C\_V\$ 与核均一致 (三自由度))

③. 对于振子, 振动自由度 =  $3n - 6$  (总平-转) 而对线性分子为  $3n - 5$  (转动只有二自由度)

每个自由度对应了一组正交坐标  $(q_i, p_i)$ , 它们由  $\omega_i$  给定, 近似为谐振子.

它们可以看作互相独立的因子, 相加, 带来总的配分函数相乘.

$$Z_{vib}(CT) = \prod_i \frac{e^{-\Theta_i/2T}}{1 - e^{-\Theta_i/T}}, \quad \Theta_i = \frac{h\nu_i}{k}, \quad (Cv)_{vib} = kN \sum_i \left[ \left( \frac{\Theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_i/2T}}{(e^{\Theta_i/2T} - 1)^2} \right]$$

- 一般  $\Theta_i \sim 10^3 K$ . 如  $CO_2$   $\Theta_1 = \Theta_2 = 760 K, \Theta_3 = 1900 K, \Theta_4 = 3510 K$ .

有时, 在  $T \gg$  所有  $\Theta_i$  时, 多原子分子一般都不解了. 其次  $\Theta_i$  一般分布在  $10^3$  数量级内, 因此与振动这个量为经典

### §6. 化学平衡

对于一给定  $P, T$  的体系, 化学反应  $\overset{\text{化学计量数}}{\nu_A} A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_X X + \nu_Y Y$  的进行方向与平衡由

各成分的化学势决定, 反应向自由能  $G$  下降的方向进行 ( $C, N, P, T$ ) 与平衡时  $G$  极小

而各反应物的化学势是  $(N_A, N_B, N_X, N_Y, P, T)$  的函数, 因此平衡条件

$$(\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B - \nu_X \mu_X - \nu_Y \mu_Y)(N_A, N_B, N_X, N_Y, P, T) = 0. \quad (> 0 \text{ 则向右, } < 0 \text{ 则向左进行)}$$

近似: 若如理想气体或稀溶液那样  $G$  近似为单粒子自由能之和.

即利用理想气体的近似得到不考虑内能自由度的  $A_{out} = kNT \left[ \ln \frac{N\lambda^3}{V} - 1 \right]$

以及考虑内能自由度的  $A_{int} = -kNT \ln j$ , 但以上一直以基态为定, 可记不同物态的基态能为  $\epsilon$

$$\Rightarrow A = kNT \left[ \ln \frac{N\lambda^3}{V} - 1 - \ln j + \beta \epsilon \right], \text{ 再由 } \mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T, V}$$

$$\Rightarrow \mu = kT \left[ \ln(n\lambda^3) - \ln j + \beta \epsilon \right], \text{ 若引入标准浓度 } n_0, \text{ 记 } \mu^{(0)} = kT \left[ \ln(n_0\lambda^3) - \ln j + \beta \epsilon \right]$$

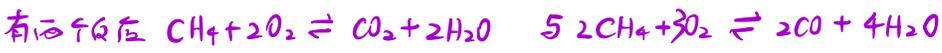
则平衡条件  $\Leftrightarrow \frac{[X]^{\nu_X} [Y]^{\nu_Y}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} = K(T) = e^{-\beta \Delta \mu^{(0)}}$ . 其中  $[X] := \frac{n_X}{n_0}$  为相对浓度, 称为化学势,  $K(T)$  称为平衡常数.

$$\Delta \mu^{(0)} = \nu_X \mu_X^{(0)} + \nu_Y \mu_Y^{(0)} - \nu_A \mu_A^{(0)} - \nu_B \mu_B^{(0)}, \quad \mu_X = kT \left[ \ln(n_X \lambda_X^3) - \ln j_X + \beta \epsilon_X \right]$$

上式称为质量作用定理 (Law of mass action)

$\Delta \mu^{(0)}$  为担任基态与  $(P, T)$  下每反应一摩尔的自由能变化.  $n_0$  一般选为理想气体在  $T$  与标准压力下的数密度即  $n_0 = (10^5 \text{ Pa}) / kT$

### Ex. 内燃机中烃类与氧气的燃烧.



请估测燃烧目标在于燃烧几乎所有  $CH_4$ , 产生尽可能少的  $CO$ .

可以通过反应  $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$  来平衡  $CO$  与  $CO_2$  的反应.  $\frac{[CO]}{[CO_2]} = \frac{1}{\sqrt{[O_2]} K(T)}$

在  $T = 1500 K$  时, (燃烧过程)  $K \sim 10^6$  因此平衡时,  $CO$  的浓度一般很低. 但若未达平衡则可怎么? (高反压)

在  $T = 600 K$  时 (排气)  $K \sim 10^{10}$ , 但反应太慢, 因此最终  $[CO]$  保持在了  $T = 1500 K$  的较大值

当加入  $Pb$  与  $Pd$  的做催化剂下反应可以大大加快反应速度.

同时也可以通过提高  $[O_2]$  来降低  $[CO]$