

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) 下不同微观状态数目, 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 ($\sim \frac{\hbar^2 \times (\frac{2\pi}{L})^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{mL^2}$) 那么可以利用 Riemann 的思想, 在近乎连续的基础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 ϵ_i , 并把单元内能级数记为 g_i (简并度), 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 $\sum_i n_i = N$, $\sum_i n_i \epsilon_i = E$ ($\lim_{\Delta \epsilon \rightarrow 0} \sum_i n_i \epsilon_i = E$)

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 $W[\{n_i\}] = \prod_i w(i)$, $w(i)$ 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 $w_{BE}(i) = C_{n_i+g_i-1}^{g_i-1} = \frac{(n_i+g_i-1)!}{(g_i-1)! n_i!} \Rightarrow W_{BE}[\{n_i\}] = \prod_i \frac{(n_i+g_i-1)!}{(g_i-1)! n_i!}$

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

对以经典的 Gibbs 修正为基础的系综, 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, $w_{MB}(i) = (g_i)^{n_i}$, 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 $S(N, V, E) = k \ln \Omega = k \ln (\sum_{\{n_i\}} W[\{n_i\}])$

(ii) 由于此时的总数很大且根据热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 下, $1/N \rightarrow 0$, 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, 即可将式初值为 $\delta \ln (W) = \sum_i \delta \ln w(i)$

$\ln w(i) \approx n_i \ln (\frac{g_i}{n_i} + \eta) + \frac{g_i}{\eta} \ln (1 + \eta \frac{n_i}{g_i})$ (BE: $\eta=1$; FD: $\eta=-1$; MB: $\eta=0$)

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

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

亦即 $n_i^* = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta \epsilon_i} - \eta}$, 若 $n_i^* \propto g_i$, 因此定义 n_i^* 为 ϵ_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宽度无关, 只须保证 $g_i \gg 1$ 即可 (做极大近似?)

在 §2 中将不判子系综推导, 结果一致.

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

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

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

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: $\frac{PV}{kT} = \beta P = -\frac{1}{\eta} \sum_{\epsilon} g_{\epsilon} \ln(1 - \eta e^{-\beta \epsilon})$. 由此, 立即可以表明, 对以右的巨正则系, 其他地均可产生.

§2. 其他量子力学系统中的理想气体.

根据量子统计理论, 能量为 ϵ 的微观态出现的概率 $\propto e^{-\beta \epsilon}$ 是与其上因子的统计的权重成正比

由此得到的巨正则系是取子正则系中的统计力学与热力学的关键所在, 对正则系也是如此

α. 正则系综

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

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

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

$$\text{并有 } g_{BE}(\{n_{\epsilon}\}) = 1, \quad g_{FD}(\{n_{\epsilon}\}) = \begin{cases} 1 & \text{if } n_{\epsilon} \in \{0, 1\} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}, \quad g_{MB}(\{n_{\epsilon}\}) = \prod_{\epsilon} \frac{1}{n_{\epsilon}!} \quad (\text{参考了 Gibbs 修正})$$

① 对于 MB 分布, 可以解析地求出 \mathcal{Q}_N

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

这也确定与带 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)

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

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

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

β. 巨正则系综.

② 对于 BE 分布与 FD 分布, \mathcal{Q}_N 计算麻烦, 但 $\mathcal{Q}(z, V, T)$ 计算较为简单.

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

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

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

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

$$\text{统一的将 MB, BE, FD 下的 } \Omega \text{ 写为 } \Omega(z, V, T) = -\frac{1}{\eta} \sum_{\epsilon} \ln(1 - \eta ze^{-\beta \epsilon})$$

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

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

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

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

§3. 占有数的统计

根据 $\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - \eta}$, 可得

(i) 经典极限

对所有 ϵ 有 $e^{\beta(\epsilon - \mu)} \gg 1$ (对经典气体, 即要求 $z = e^{\beta\mu} \ll 1$) ↑ 这 μ 与 T 相关.

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 中的玻稀子气一致

(ii) 统计涨落

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

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

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

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

对 BE, $\eta=1$, $\frac{\sigma_{n_\epsilon}^2}{\langle n_\epsilon \rangle^2} > 1$ 恒成立, Tip: 对光子气, Einstein 指出, $\langle n_\epsilon \rangle$ 源于无因粒子的, 1 源于辐射波动性

(iii) $P_\epsilon(n)$. 正好有 n 个粒子处于 ϵ 态的概率. (此粒子数不定)

$$P_\epsilon(n) = \frac{(ze^{-\beta\epsilon})^n}{\sum_n (ze^{-\beta\epsilon})^n} \quad (\text{BE, FD}) . \text{ 对 MB, 需再乘上 } \frac{1}{n!} \quad (g_\epsilon n_\epsilon! + \frac{1}{n_\epsilon!} \text{ 以内无碍})$$

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

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

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

§4. 动力学的考虑

在 §1 的微正则系综中得到, 对组成单元 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得到 $q = \frac{PV}{kT} = -\frac{1}{\eta} \sum_\epsilon \ln(1 - \eta z e^{-\beta\epsilon})$

在热力学极限下, 各能级非常接近, 因此有

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

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

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

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

* 式表明, 压强源于粒子运动. 因此不仅从热力学与统计力学导出, 还应从电动力学导出

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

这杆对 \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 $f(\vec{u}) = f(u)$ 且 $p_z u_z$ 也为关于 u_z 的偶函数。

因此 $P = n \int_{All} d\vec{u} p_z u_z f(\vec{u}) = n \langle p_z u_z \rangle$ 即 $P = n \langle \underbrace{p_z u_z}_{\substack{\text{方向余弦} \\ \text{取值为 } \frac{1}{3}}} \rangle = \frac{1}{3} n \langle p u \rangle$ 在 $u = \frac{de}{dp}$ 时 确一致

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, 那么在正则系综描述下, $Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N$, $Q_1(V, T) = \sum_{\epsilon_{\text{trans}}} e^{-\beta(\epsilon_{\text{trans}} + \epsilon_{\text{int}})}$

$\Rightarrow Q_1(V, T) = (\sum_{\epsilon_{\text{trans}}} e^{-\beta \epsilon_{\text{trans}}}) (\sum_{\epsilon_{\text{int}}} e^{-\beta \epsilon_{\text{int}}})$ 并令 ϵ_{int} 为 ϵ_{int} , 并扩展为 g_{int} 那有

$Q_1(V, T) = \frac{V}{\lambda^3} \times \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ 由于最终会取对数, 因此一般列呈 A, S, μ, U 等与分子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 $j(T) = j_{\text{ele}}(T) j_{\text{nuc}}(T) j_{\text{vib}}(T) j_{\text{rot}}(T)$ 等

Tip: 在同核分子 (homonuclear) 下, 核子态与转动态间会有耦合 因此 $j(T) = j_{\text{ele}}(T) j_{\text{nuc-rot}}(T) j_{\text{vib}}(T)$

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

首先, 为了保证 电子与振动态的分子很少, 则有 $kT \ll E_{\text{ele}} \Rightarrow T \ll 10^4 \sim 10^5 \text{ K}$.

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, 核自旋为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, ...) 它们的基态电子自旋量子数 $S=0$, 轨道角动量 $l=0$

因此显然角动量只能来自于核自旋量子数, 由于核自旋的耦合带来了 hyperfine structure, 能量在 $10^{-1} \sim 10^0 \text{ K}$.

而这一能量远小于所考虑的温度, 因此内部自由度只仅计并基态 + 核自旋 (并且对于 hf 的能量间隔忽略)

此时, 若以基态的内部能量为零 (选为能量0)

$j(T) = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = 2S_n + 1$ (S_n 为核自旋量子数, 核自旋 hf 与 ϵ 相同, 并入 $g_i = 2S_n + 1$)

(ii) 基态 $l=0, S \neq 0$.

此时, 根据精细结构公式, 修正后 l 与 j 相关 (电子的轨道角动量量子数) 从 $|l-S|$ 到 $l+S$ 仅取 S

因此基态无精细结构, 但有角动量 $g_e = 2S+1$.

$j(T) = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = (2S_n+1)(2S+1)$ (同样看成 hf 的能量相同, 关于 $2S+1$ 合并, 并入 $g_i = (2S_n+1)(2S+1)$)

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 $A_{\text{int}} = -NkT \ln j(T)$, $U_{\text{int}} = -kT \ln j(T)$, $S_{\text{int}} = Nk [\ln j(T) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln j(T)]$

$U_{\text{int}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j(T)$, $(C_V)_{\text{int}} = Nk \frac{\partial}{\partial T} (T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln j(T))$

可以看到作为常数的 $j(T)$ 仅修正了 A, μ, S 等量, 对 U 与 C_V 无影响

(iii) 基态 $l \neq 0, S \neq 0$.

此时分子具有精细结构, 且根据 10^3 倍, 大概可以接近 kT 因此若以这些态中能量最低的能量为0

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

① $kT \gg \text{All } \epsilon_j$ 此时 $j(T)$ 简化为 $j(T) = \frac{2l+1}{2} (2S+1) (2S+1)$ 量子态的简并度

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

因此 j 系列在 T 较大与 T 较小的极限下, 都有 '内部自由度对比热无贡献'. 都 \rightarrow 平动自由度

而在 ϵ_j 与 kT 相当时, 会有 C_v 全通过一个极大值.

Tip: 对 O 原子 (2电子最外层, 3电子, $\Delta \epsilon_j/k \sim 230K$ 与 $30K$) 而 Fe 原子 (3电子, 5电子, $\Delta \epsilon_j/k$ 从 $60K$ 到 $100K$)

β . 双原子分子.

现在的假设是 $kT \ll$ 离解能, 对大多数分子. 即 $T \ll E_0/k \sim 10^4 \sim 10^5 K$.

此时气体中离解分子数目很小, 对一般分子, 1 微分子也很少 (但 O_2 分子例外, 第一微分子 $\sim 1 \times 10^4 K$, 离解能 $\sim 5 \times 10^4 K$ 相差较大)

(i). $j_{ele}(T)$

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有贡献

但有些(不少)分子在基态(与基态近的状态)下, 电子量子态有

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

①. 会有能级分裂为 2 个能级 (如 p 子, Δ 双峰). 但其分裂能间隔一般 $\ll kT$, 因此归入 $g_0=2$.

②. 会有 $(2S+1)$ 重的简并. 无精细结构.

③. 精细结构有与 kT 同量级 (NO 的 $\pi_{1/2, 3/2} \sim 17K$, Δ 双峰)

比如为例, 不讨论最显著的能态间隔为 Δ , 而统计简并为 g_1, g_0 则有

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

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

(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 $T \sim 10^4 K$ 或更大时, 有振动完全激发, 此时可用经典统计处理.

而在 $T \sim 10^2$ 或更小时, 此时振动近似为微振动, 可用谐振子模型, 且会有在低温, 不用经典统计

$$j_{vib}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} 1 \times e^{-\beta(n+\frac{1}{2})h\nu} \xrightarrow{\text{是无穷级数求和的公式}} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{2 \sinh \frac{\beta h\nu}{2}} \quad \text{(在 } T \text{ 较小时 vibration 与 rotation 的耦合较弱, } j_{vib} \text{ 较小)}$$

$$\text{再根据 } C_v \text{ 的计算公式得到 } (C_v)_{vib}(T) = kT \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_v/4T}}{(e^{\Theta_v/2T} - 1)^2}, \quad \Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

在 $T \ll \Theta_v$ 的时段, $(C_v)_{vib} \rightarrow 0$. 称为能级冻结 而在 $T \gg \Theta_v$ 时, 是通常的 kT , 与能级无关 振动自由度为 2, 能级与能级间距而能级间距 = $h\nu$. 因此化简为 $\frac{1}{2} kT \times 2 = kT$

Tip: 但实际上, $T \gg \Theta_v$ 时, 当能级较大的振动激发时, 不再满足微振动假设, 那么

需考虑非谐振效应, 以及振转耦合 (二者同量级, 见 Chen Chapter VII)

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

(iii) $j_{nuc}(T)$, $j_{rot}(T)$ (异核分子) / $j_{nuc-rot}(T)$ (同核分子)

由于核态与转动态同时存在异核 (AB型) 上无关, 但在同核分子上相关, 因此分开算异核

先考虑异核分子.

由核自旋带来的 hf 结构忽略, 则有 $j_{nuc}(T) = (2S_A + 1)(2S_B + 1)$. 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

$I_x = I_y = \mu r^2$ ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, r 为平衡距离, m_1, m_2 为二原子质量), $I_z = 0$. 则有 $j_e = \frac{L^2}{2I}$. 则本征值为

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

得 $j_{rot}(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T}$ (这并且一于 l , 不易于直接求和)

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

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 $T \ll \Theta_r$ 时, 转动态的离散性会起重要作用

① $T \gg \Theta_r$

在 $T \gg \Theta_r$ 时, 转动态近似在某一个 l 内有变化, 且近似为连续 $\int_0^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} dl = \frac{T}{\Theta_r}$

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

由此得到 $(C_v)_{rot} = k_B$. 双自由度的均分定理.

Tip: 更精确的, 可以用欧拉-麦克斯韦林公式估计 $j_{rot}(T)$.

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)

利用根据在 $l \rightarrow \infty$ and $f^{(k)}(\infty) = 0$ 则有 $\sum_{i=0}^{\infty} f(i) = \int_0^{\infty} f(l) dl - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k!} f^{(k)}(0)$. 当 $l \rightarrow \infty$

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

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

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

因此 $(C_v)_{rot}$ 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_{rot} 本征中的几项, 最精确为 $j_{rot}(T) = 1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + o(e^{-2\Theta_r/T})$

由此得 $(C_v)_{rot}(T) = 12k_B(\frac{\Theta_r}{T})^2 e^{-2\Theta_r/T} + o(e^{-2\Theta_r/T})$, 可以随指数 $\rightarrow 0$. 也是连续的

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

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

① $T \ll \Theta_r$ 此时 C_v 仅有平动 即 $\frac{3}{2}k_B$, $C_p = \frac{5}{2}k_B$. $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

② $T \gg \Theta_r, T \ll \Theta_v$ 此时有转动且在 $T \sim \Theta_r$ 出现变化, 在 $T \gg \Theta_r$ 时, $C_v = \frac{5}{2}k_B$, $C_p = \frac{7}{2}k_B$. $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}$

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

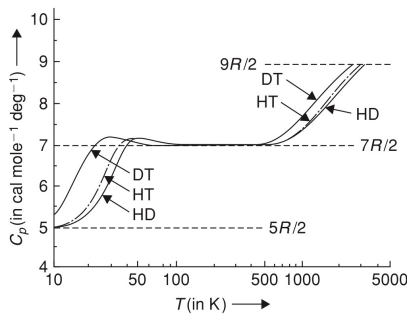


FIGURE 6.6 The rotational-vibrational specific heat, C_p , of the diatomic gases HD, HT, and DT.

如左图, HD, HT, DT 的 C_p 随 T 变化图样

且由于一般全在低温, 即 $\Theta_r \ll \Theta_v$, 因此双原子分子

C_v 一般写为 $\frac{5}{2}R$

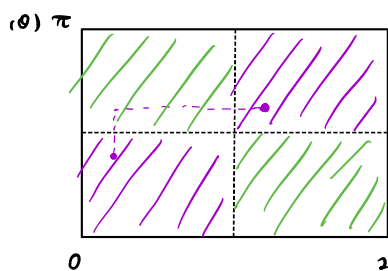
同核分子

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 $k_B T$ 为量子能级间距, $\psi(\theta, \phi)$ 为波函数

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

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



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

因此 k 人为的 ϕ 取值限制到 $(0, \pi)$ 之间 k 进点致

那经典相空间对相空间致, \mathcal{H} 与 (θ, ϕ) 无关, 因此最后相当于

($T \gg \Theta_r$) 在经典极限下将面积元 $j_{\text{rot-nuc}}$ 改为每单位 $\frac{1}{2}$ 即 $j_{\text{rot-nuc}}(T) = \frac{(2S_A+1)^2}{2\Theta_r} \frac{T}{2\pi}$

② 量子情形 (最大不同源自全同与 nuc 之和 rot 不特殊的对称与反对称性的联手)

因为这两个粒子全同, 因此它们二者的是量子态一定是对称或反对称的 (两粒子交换在 k 区为量子态 \mathcal{H} 为宇称 ± 1)

首先振动波函数是仅 S 对称, 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量子态对应自旋, 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 $(2l+1)$

$$Z_{\text{even}} = \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \quad Z_{\text{odd}} = \sum_{l=1,3,5,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\Theta_r/T}$$

$$j_{\text{nuc-rot}}^{\text{BE}}(T) = (S_A+1)(2S_A+1) Z_{\text{even}} + S_A(2S_A+1) Z_{\text{odd}}$$

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

Tip: 在高温下, Bosons 与 Fermions 不会有差别, 原因在于在 $T \gg \Theta_r$ 时, $Z_{\text{even}} \approx Z_{\text{odd}} \approx \frac{1}{2} Z$

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} 的比值

★. 亦即 S_A+1 与 S_A 的大小关系
将 $\frac{S_A+1}{S_A}$ (奇数核全同) 取为正, 记正仲比为 n . 因而在不同极限下有

1° 在低温极限时 $(T \gg \Theta_r)$ 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° 在低温极限时 $(T \ll \Theta_r)$ 只用 r_{even} 与 r_{odd} 的主子项 (非-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, 费米同核全为仲, 玻色同核全为正 (1:1 都在 1:1 上)

Extra: 在 $T \sim \Theta_r$ 范围内, 正仲比的理论值或一自旋与实验值不符. 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 $\rightarrow \frac{S_A+1}{S_A}$

这与平衡时的各态历经原理相符.

而在降温过程中, 从正 \Rightarrow 仲 or 仲 \Rightarrow 正, 正转是 1/2 及自旋反相, 而逆过程很快, 同轴 1/2.

因此实际上最后得到的是一个非平衡态下的物质. 由于正仲转化很快, 所以形成两种物质的混合物

因此甚至在较低温度, 正仲比例仍 $\frac{S_A+1}{S_A}$. 因此有在平衡时, 只用 r_{odd} 与 r_{even} 代表的 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/全仲的物质热容)

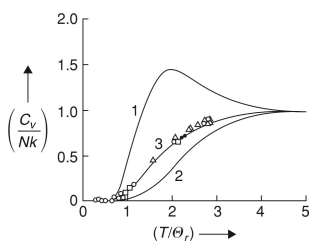


FIGURE 6.7 The theoretical specific heat of a 1:3 mixture of para-hydrogen and ortho-hydrogen. The experimental points originate from various sources listed in Wannier (1966).

如左图, 给出了仲正比 1:3 混合的 H_2 的热容数据

1 为仲正的 C_{even} , 2 为正的 C_{odd} 曲线. 中间为加权平均值

可以验证与实验符合较好

当且, 只用正仲转化催化作用时间并非人为控制正仲比 n (例如 H_2 的正仲转化催化剂是)

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) 那么平衡时平衡的 $j_{nuc-rot}$ 给出的 C_V

8. 多原子分子

① 多原子分子的电子态, 一般以什么区别, 在合适的 $T \ll 10^4 \sim 10^5 K$ 时, 几乎没有激发态, 当

仍之由于转动而总是与自旋量子数非完全耦合开以及二者耦合之的相互作用带来的影响

若没有耦合的话, 那么 g 为 g_0 (分开).

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

利用相空间中处理并引入对称数 σ . 记为在该分子位形图有 σ 个群的所有.

(例如对 H_2O , $\sigma=2$ (所有核的轴 $SO(2)$); 对 NH_3 , $\sigma=3$ (手性不轴 $SO(2)$); 对 CH_4 , $\sigma=4!/2=12$ (对称); 对 C_6H_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 为核个数, S_i 为核自旋)

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 为三个转动惯量, h 为普朗克常数)

$\Rightarrow (C_V)_{rot-nuc} = \frac{3}{2} k_B$. (与 σ, g_n 无关, 在平衡时不随 T 变) 与核均无关 (三自由度)

③. 对于振动子, 振动自由度 = $3n - 6$ ($n=1$ 一维) 而对线性分子为 $3n - 5$ (线性分子有二自由度)

每个自由度对应了一组正则坐标 (q_i, p_i) , 它们由 ω_i 经正则变换, 近似为谐振子.

它们可看作互相独立的谐振子, 相加, 带来最终的配分函数相乘.

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

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

有时, 在 $T \gg$ 所有 Θ_i 时, 多原子分子一般都不解了. 其次 Θ_i 一般分布在一定数量范围内, 因而今振动这个近似为经典

§6. 化学平衡

对于一定给定 P, T 的化学体系, 化学平衡 $A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_X X + \nu_Y Y$ 的进行方向与平衡由

各成分的化学势决定, 反应朝向自由能 G 下降方向进行 (CN, P, T) 系统平衡的 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将 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 $A_{out} = kRT \left[\ln \frac{N\lambda^3}{\sigma} - 1 \right]$

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

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

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

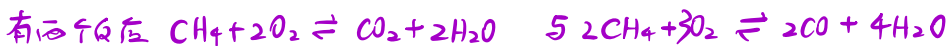
则平衡条件 $\Leftrightarrow \frac{[X]^{\nu_X} [Y]^{\nu_Y}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} = K(T) = e^{-\beta \Delta \mu^{(0)}}$. 其中 $[X] := \frac{n_X}{n_0}$ 为相对浓度, n_0 为化学计量数, $K(T)$ 称为平衡常数.

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

上式称为质量作用定理 (Law of mass action)

$\Delta \mu^{(0)}$ 为标准状态与 (P, T) 下每反应一摩尔的自由能的变化, n_0 一般选为理想气体在 T 与标准压力下所占的摩尔数即 $n_0 = (10^5 \text{ atm})/kT$

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 .

可经过反应 $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ 来平衡 CO 与 CO_2 的浓度. $\frac{[CO]}{[CO_2]} = \frac{1}{\sqrt{[O_2] K(T)}}$

在 $T=1500 K$ 时, (燃烧过程) $K \sim 10^{10}$ 因此平衡时, CO 的浓度一般很低. 但若未达平衡则怎样? (而非平衡)

在 $T=600 K$ 时 (排气等) $K \sim 10^{40}$, 但反应太慢, 因此最终 $[CO]$ 保持在 $T=1500 K$ 的平衡值

因此 Pb 与 Pd 的做催化剂反应可以大大加快反应速度.

同时也可通过加入 $[O_2]$ 来降低 $[CO]$