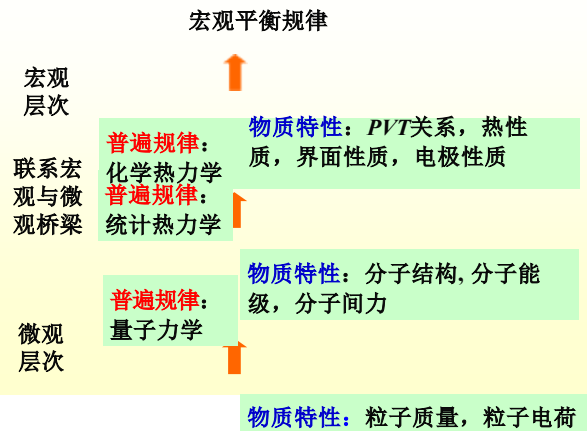


第三章 统计热力学基础

The Basis of Statistical Thermodynamics
The Basis of Statistical Thermodynamics

引言



化学热力学

研究对象: 大量微观粒子组成的宏观体系
研究方法:

宏观实验观测 → 引入概念, 推导规律

→ 描述宏观体系性质、变化规律
预测变化方向和限度

优点: 高度的可靠性和普及性, 对推动科学和生产的发展起了很大的作用

统计热力学的方法与目的

统计热力学: 从物质的微观结构出发, 用统计平均的方法确定物质的微观性质与宏观性质之间的联系。

研究对象: 大量微观粒子组成的宏观体系
研究方法:

单个粒子的
热力学性质

用统计原理平均

体系宏观热力学性质

目的: 预测体系宏观性质, 解释宏观实验规律

统计热力学的基本任务

根据对物质结构的某些基本假定, 及实验所得的光谱数据

→ 物质结构的一些基本常数, 如核间距、键角、振动频率等

→ 计算分子配分函数

→

统计热力学方法的优点和局限性

优点: 联系了体系微观性质与宏观性质, 对简单分子计算结果令人满意。

无需复杂低温量热实验, 即可求得相当准确的熵值。

局限性: 计算时必须假定结构模型, 而人们对物质结构的认识也在不断深化, 势必引入一定的近似性。

对复杂分子及凝聚体系, 计算尚有困难。

统计体系的分类

按统计体系遵循的力学规律分类

经典统计: 以经典力学为基础处理粒子运动, 建立了经典统计力学, 即Maxwell-Boltzmann统计。

量子统计: 以量子力学为基础处理粒子运动, 建立了两种量子统计力学, 分别适用于不同的量子体系, 即Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计。

在一定条件下, 通过适当的近似, 三种统计方法得出几乎相同的统计结果。

麦-玻统计基本上可以说明化学中所遇到的一般问题

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

7

统计体系的分类

按照粒子之间**有无相互作用**分类

近独立粒子体系 (assembly of independent particles)

$$U = \sum_i N_i \epsilon_i$$

单个粒子能量

非独立粒子体系 (assembly of interacting particles)

$$U = \sum_i N_i \epsilon_i + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

按照粒子**是否可以区别**分类

定位粒子 (定域子, 可别粒子) 体系 (localized system)

非定位粒子 (离域子, 全同粒子) 体系

(non-localized system)

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

8

主要内容

◆ § 3.1 一些基本概念和数学准备

◆ § 3.2 Boltzmann分布定律

◆ § 3.3 粒子配分函数

◆ § 3.4 配分函数的求算及对热力学函数的贡献

◆ § 3.5 原子晶体热容理论

◆ § 3.6 热力学定律的统计解释

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

9

§ 3.1 一些基本概念和数学准备

Some Basic Concepts and Mathematical Preparations

◆ 1. 概率

◆ 2. 宏观状态和微观状态

◆ 3. 统计热力学的基本假设

◆ 4. 粒子的运动形式和能级公式

◆ 5. 统计热力学中的几个数学问题

◆ 6. 近独立粒子体系的能量分布与微态数

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

10

1. 概率 (probability)

(1) 事件 (Events)

一定条件下重复某种试验(观察), 出现具有一定特性的允许结果。

必然事件 Inevitable ~

不可能事件 impossible ~

随机事件 Random ~

独立事件 Independent ~



投掷 n 次, 事件 A 出现的频率: $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m}{n} = \frac{1}{2}$

A: m B

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

11

概率的性质

- (I) 必然事件 $P_i = 1$
不可能事件 $P_i = 0$
随机事件 $0 < P_i < 1$

(II) 归一性(Normalization)

$$\sum_i P_i = 1$$

(IV) 相乘性

(两独立事件A和B同时出现的事件AB的概率)

$$P(AB) = P(A)P(B)$$

2. 宏观状态与微观状态

宏观状态(macroscopic state):

热力学平衡态, 由宏观性质(p, V, T)完全确定的状态

微观状态(microscopic state):

体系内每个微观粒子的行为都能给以确切描述时, 体系处于一个微观态。

4个小球分装在两个体积相同的盒子中, 每个盒子所装小球数不限, 一共有多少种分配方式?

小球分布示意图

分配方式	盒 I	盒 II	微观状态数(热力学概率) Ω	数学概率
	a b c d		4	1/16
	a b c b c d c d a d a c	d a b d	$C_4^3 = 4$	4/16
	a b a c a d b c b d c d	c d b d b c a d a c a b	$C_4^2 = 6$	6/16

3. 统计热力学的基本假设

(1) 等概率定理

一个 U, V, N 确定(宏观状态一定)的体系, 每个可能出现的微观态都有相同的数学概率。

宏观状态: 4个小球分装在两个盒子中

总微观态数: $\Omega = 16$

每一微观态出现的概率: $P = 1/\Omega = 1/16$

均匀分布出现的概率最大。

上图: 5种宏观状态, 16种微观状态($2^4=16$ 种花样)

一个宏观热力学平衡态, 对应着巨大数目的微观状态, 其微观状态数 Ω 有确定值, Ω 是体系的性质。

统计热力学的基本假设

(2) 宏观量是微观量的统计平均值

热力学平衡态是体系能达到的所有微观态的辗转经历, 是所有微观态的统计平均。

动动脑

- 当系统的 U, V, N 一定时, 系统宏观上处于热力学平衡态, 这时从微观 ☹ 看系统只能处于概率最大的那些微观状态上。
- 在统计热力学中, 体系的分类常按其组成的粒子能否被辨别来进行, 按此原则, 下列说法正确的是:
 - (A) 晶体属离域体系而气体属定域体系;
 - (B) 气体和晶体皆属离域体系;
 - (C) 气体和晶体皆属定域体系;

宏观物理量 $F = \sum_i F_i P_i$

某一微观态 i 时物
理量 F 的值

4. 粒子的运动形式和能级公式

量子力学的观点

系统的微观状态是一种量子态，应该由系统的波函数来描述。

对于独立子系统，可用N个粒子的波函数之积代替系统的波函数。

一个粒子能量不是任意的，而只能取某些确定的、不连续的值，即能量是量子化（quantization）的。

能级：

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

19

粒子的运动形式和能级公式

简并度g: 当有两个以上的量子态的能量相同时，称这些能级是简并（degenerate）的。它包含的量子态数为该能级的简并度（degeneracy）。

每个粒子的量子态可近似地由平动(t)、转动(r)、振动(v)、电子(e)和核运动(n)的量子态来表示。

若各种运动形式可以分离

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

20

粒子的运动形式和能级公式

粒子运动形式的分类

热运动 能量在各分子上的分配（分布）
随温度而异（平动、转动、振动）。

非热运动 一般的温度变化难以产生能级的跃迁或激发（电子运动、核运动）。

$$\Delta \varepsilon_n \gg \Delta \varepsilon_e > 10^2 kT$$

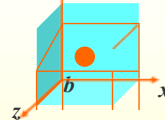
Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

21

(1) 三维平动子的平动能

三维势箱

质量为m的粒子



$$0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c, V = 0$$

其它区域

$$V = \infty$$

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

平动量子数

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots, \infty$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

22

(1) 三维平动子的平动能

立方体: $a=b=c$
$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

★ 1. 平动能级量子化，其值由量子数 n_x, n_y, n_z 决定

基态 $n_x = n_y = n_z = 1$,
$$\varepsilon_{t,0} = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$$

2. 平动能级大多为简并的

$6h^2$	n_x	1	1	2	$g_t=3$
$8mV^{2/3}$	n_y	1	2	1	

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

23

动动脑

1. 三维势箱中的平动子，平动量子数 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 45)$ ，该能级的简并度为 **3**；若平动能 $\varepsilon_t = 17h^2/(8mV^{2/3})$ ，该能级的简并度为 **2**。

a. 2 b. 3 c. 6 d. 14

$n_x, n_y, n_z=2, 4, 5$

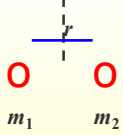
$$P_3^3 = 3!$$

$n_x, n_y, n_z=2, 2, 3$

$$\frac{3!}{2!}$$

(2) 刚性转子的转动能 (rotation)

间距不变的双原子分子绕质心的转动



$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

转动量子数 $J = 0, 1, 2, \dots$

转动惯量 $I = \mu r^2$

约化质量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

(3) 一维谐振子的振动能 (vibration)

双原子分子中原子在平衡位置附近沿化学键方向的振动是一维简谐振动

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \text{振动量子数 } v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{振动频率 } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad k: \text{力常数}$$

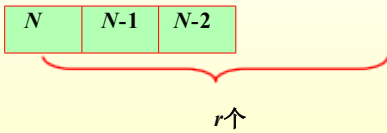
振动能级非简并: $g_v = 1$

基态 $\epsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h\nu$ 零点振动能

5. 统计热力学中的几个数学问题

(1) 排列组合问题

I. 在 N 个不同物体中取 r 个进行排列的花样总数



$$P_N^r = N(N-1)(N-2)\dots(N-r+1) \cdot (N-r)\dots 2 \times 1$$

(1) 排列组合问题

II. N 个物体中, 有 s 个相同, 有 t 个也彼此相同, 取 N 的全排列

$$P = \frac{N!}{s! t!}$$

III. N 个物体中取出 m 个进行组合

$$C_N^m = \frac{P_N^m}{m!} = \frac{N!}{(N-m)! m!}$$

(1) 排列组合问题

IV. 把 N 个物体分成若干堆, 各堆个数分别为 N_1, N_2, \dots, N_k , 分堆方法总数 (多组组合)

$$\begin{aligned} t &= C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} \dots C_{N-N_1-\dots-N_{k-1}}^{N_k} \\ &= \frac{N!}{(N-N_1)! N_1!} \cdot \frac{(N-N_1)!}{(N-N_1-N_2)! N_2!} \dots \frac{(N-N_1-\dots-N_{k-1})!}{(N-N_1-\dots-N_k)! N_k!} \\ &= \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} = \frac{N!}{\prod N_i!} \end{aligned}$$

$0! = 1$

动动脑

1. 六个学生分配到三个单位工作，第一个单位需要3个人，第二个单位需要2个人，第三个单位需要1个人，共有多少种分配方式 **a** ；

a. 60 b. 120 c. 360 d. 720

若第一个单位有3个部门，第二个单位有2个部门，第三个单位有1个部门，六个学生到不同单位的不同部门工作有多少种分配方式 **d** 。

$$P_6^3 \cdot P_3^2 \cdot P_1^1 = \frac{6!}{(6-3)!} \cdot \frac{3!}{(3-2)!} \cdot 1 = 6!$$

(2) Stirling近似公式

$$\ln N! = \ln N + \ln(N-1) + \dots + \ln 1 = \sum_{x=1}^N \ln x$$

相邻两项相差极小

$$\begin{aligned} \sum_{x=1}^N \ln x &= \int_1^N \ln x dx = x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N x d \ln x \\ &= (N \ln N - 0) - \int_1^N x \frac{dx}{x} = N \ln N - (N - 1) \end{aligned}$$

当N值极大

(3) Lagrange乘因子法

①函数的极值解

F是独立变量的函数 $F = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$

若F有极值, $\delta F = 0$

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} \delta x_n = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = 0, \frac{\partial F}{\partial x_2} = 0, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_n} = 0 \quad \text{解此}n\text{个方程}$$

$(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$ 为F的极值解

(3) Lagrange乘因子法

②函数的条件极值解

$$\begin{aligned} \text{限制条件} \quad G(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ H(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned}$$

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

α, β : 待定系数

若Z有极值, $\delta Z = 0$

$$\delta F + \alpha \delta G + \beta \delta H = 0$$

(3) Lagrange乘因子法

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

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial G}{\partial x_i} + \beta \frac{\partial H}{\partial x_i} = 0$$

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

解此n+2个方程

$(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*, \alpha, \beta)$

$$G(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

6. 近独立定位粒子体系的能量分布与微态数

【问】如何求 N, U, V 确定体系(孤立体系)的总微态数?

(1) N, U, V 确定的独立定域体系的能量分布

体系达平衡, 有确定的宏观状态: T, p, U, H, S, \dots

能级(非简并)	N_0	N_1	N_2	...	N_i	...
某一时刻	N	N'_1	N'_2	...	N'_i	...

另一时刻

所有分布必须满足

$$N = \sum N_i \quad U = \sum N_i \epsilon_i$$

(1) 粒子按能量分布的微态数

粒子按能量分布: 微观粒子在允许能级上的不同分配方式

粒子分布数: 某种能量分布类型对应各能级上的粒子数

各种分布类型的微态数 t_x (热力学概率)

实现某种能量分布的方式数 (能级非简并)

$$t_x = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}$$

(1) 粒子按能量分布的微态

体系总微态数 Ω

$$\Omega = \sum_j t_j = N! \sum_j \frac{1}{\prod_i N_i!}$$

N, U, V 确定体系, Ω 有确定值, Ω 与宏观态有关。

各种分布的数学概率

$$P_x = t_x / \Omega \quad P_x \propto t_x$$

最可几分布: P_x 最大的分布, 代表体系的平衡分布。

(2) 粒子按能量分布和按简并态分布

能级 $\epsilon_0 \quad \epsilon_1 \quad \epsilon_2 \quad \dots \quad \epsilon_i \quad \dots$ 每个简并态

能级简并度 $g_0 \quad g_1 \quad g_2 \quad \dots \quad g_i \quad \dots$ 上的粒子数

粒子分布数 $N_0 \quad N_1 \quad N_2 \quad \dots \quad N_i \quad \dots$ 不受限制

粒子在简并的 i 能级上的分配方式

$$\underbrace{g_i g_i g_i \dots g_i}_{N_i} = g_i^{N_i}$$

粒子在各能级简并态上分布的微态数 $\prod_i g_i^{N_i}$

动动脑

- 当系统的 U, V, N 一定时, 由于粒子可以处于不同的能级上, 因而分 Ω 不同, 所以系统的总微态数 Ω 不能确定。
- 当系统的 U, V, N 一定, 由于各粒子都分布在确定的能级上, 且不随时间变化, 因而系统的总微态数 Ω 一定。

(1) 粒子按能量分布的微态数

三个一维谐振子 (a,b,c) 构成的体系 $U = \frac{9}{2} h\nu$

$\epsilon = 0 = 1 h\nu$ $\epsilon = 3 = 3 h\nu$ $\epsilon = 5 = 5 h\nu$ $\epsilon = 7 = 7 h\nu$
 0 2 1 2 2 2 3 2

能量分布类型	粒子分布数 N_0, N_1, N_2, N_3	微态数 t_x	总微态数 Ω	数学概率
I	0 3 0 0	$t_I = \frac{3!}{3!} = 1$	10	1/10
II	2 0 0 1	$t_{II} = \frac{3!}{2!1!} = 3$		3/10
III	1 1 1 0	$t_{III} = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$		6/10

最可几分布

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

38

近独立定位与非定位粒子体系的总微态数

近独立定位体系的总微态数

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

近独立非定位体系的总微态数

统计单位 (全同粒子) 不可区分, N 个粒子交换不会产生新的微态。

$$\Omega = \frac{1}{N!} \sum_j N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \sum_j \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

$$(g_i \gg N_i)$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

40

动动脑

3. 对热力学性质(U 、 V 、 N)确定的体系, 下面描述中不对的是_____:

- (A) 体系中各能级的能量和简并度一定 ;
- (B) 体系的微观状态数一定 ;
- (C) 体系中粒子在各能级上的分布数一定 ;
- (D) 体系的吉布斯自由能一定 。

动动脑

4. 某体系的微观状态数为1000，现将体系分为相等的三个部分，各部分的微态数为 d。

- a. 1000/3 b. 100 c. 50 d. 10

$$t = t_1 \cdot t_2 \cdot t_3 = t_i$$

§ 3.2 Boltzmann分布定律

(Boltzmann Distribution Law)

- ◆ 1. Boltzmann 熵定理
- ◆ 2. 最大项 t_m
- ◆ 3. 最可几分布公式的导出
- ◆ 4. 非定位粒子体系的Boltzmann分布公式
- ◆ 5. 最可几分布与平衡分布

1. Boltzmann熵定理

U, V, N 一定的体系，宏观态确定：

$$S = S(U, V, N) \quad \Omega = \Omega(U, V, N) \quad S = f(\Omega)$$



$$\Omega_A S_A = f(\Omega_A) \quad \Omega_B S_B = f(\Omega_B) \quad \Omega S = f(\Omega)$$

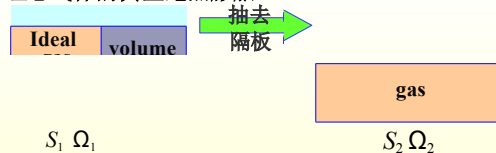
概率服从乘法原则： $\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B$

熵具有加和性 $S = S_A + S_B$

$$f(\Omega) = f(\Omega_A \cdot \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B)$$

1. Boltzmann熵定理

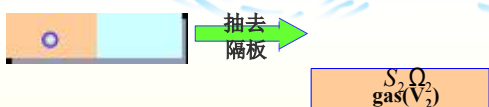
理想气体的真空绝热膨胀： $\Delta U = 0 \quad dT = 0$



$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

1. Boltzmann熵定理

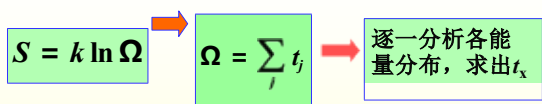


$$S_1 \quad \Omega_1 \quad V_1$$

$$P_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N \quad P_2 = \left(\frac{V_2}{V_2}\right)^N = 1 \quad P_2 / P_1 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

$$\Delta S = k \ln \frac{P_2}{P_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2. 最大项 t_{max}



统计热力学认为：所有分布中，有一种分布的概率最大，热力学概率最多，即最可几分布。

$$t_{\max} \leq \Omega \leq j t_{\max}$$

$$\ln t_{\max} \leq \ln \Omega \leq \ln j + \ln t_{\max}$$

粒子数目 N 极大时， $\ln j < \ln t_{\max}$

2. 最大项 t_{\max}

$$\ln t_{\max} \leq \ln \Omega \leq \ln t_{\max}$$

$$\ln t_{\max} \approx \ln \Omega$$

求最可几分布的粒子分布数 N_i^* 替代所有分布

$$t_{\max} \Rightarrow S \approx k \ln t_{\max}$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

49

3. 最可几分布公式的导出——(1) 最可几分布

N, U, V 确定的近独立定位体系, 某种能量分布微态数

$$t_x = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = f(N_1, N_2, \dots, N_k)$$

$$\text{限制条件} \quad N = \sum_i N_i, \quad U = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

用Lagrange乘因子法求条件极值

$$\left. \begin{aligned} F &= \ln t_x \\ G &= \sum_i N_i - N = 0 \\ H &= \sum_i N_i \varepsilon_i - U = 0 \end{aligned} \right\} Z = F + \alpha G + \beta H$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

50

(1) 最可几分布 (most probable distribution)

若 F 取条件极值, 应有 $\delta Z = 0$

$$\delta Z = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{j \neq i} \delta N_i$$

$$= \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} + \alpha \frac{\partial G}{\partial N_i} + \beta \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{j \neq i} \delta N_i = 0$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_j + \alpha \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_j + \beta \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, k$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

51

(1) 最可几分布

$$F = \ln t_x = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!)$$

$$= \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_j = \ln g_i - \ln N_i - \frac{N_i}{N_i} + 1 = \ln \frac{g_i}{N_i}$$

$$G = \sum_i N_i - N \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_j = 1$$

$$H = \sum_i N_i \varepsilon_i - U \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_j = \varepsilon_i$$

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

52

(1) 最可几分布

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

解此方程 $N_i^* = g_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$

$$\{N_1^* \dots N_i^* \dots N_k^*\}$$

此套粒子分布数使 $\ln t_x$ 有极值且满足限制条件, 即为极大值。

最可几分布 t_{\max} (most probable distribution)

◆ 拥有微观状态数最多或热力学概率最大的分布

Dong-mei Tong, College of Chemistry, Sichuan University

53

(2) α, β 值的确定

确定 α 值

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

$$N = \sum_i N_i^* = \sum_i g_i e^{\alpha + \beta \epsilon_i} = e^\alpha \sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}$$

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}}$$

$$N_i^* = \frac{N g_i e^{\beta \epsilon_i}}{\sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}}$$

(2) α, β 值的确定

确定 β 值

近独立定位体系 $t_{\max} = N! \prod_i \frac{g_i}{N_i^*!} \quad N = \sum_i N_i$

$$\begin{aligned} \ln t_{\max} &= \ln N! + \sum_i (N_i^* \ln g_i - \ln N_i^*!) \\ &= N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i^* \ln N_i^* + N_i^*) \\ &= N \ln N + \sum_i (N_i^* \ln \frac{g_i}{N_i^*}) \end{aligned}$$

(2) α, β 值的确定

$$S = k \ln \Omega = k \ln t_{\max} = k(N \ln N - \alpha N - \beta U)$$

$$= k(N \ln \frac{N}{e^\alpha} - \beta U) \quad \leftarrow \alpha = \frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}}$$

$$= kN \ln \sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i} - k\beta U \quad S = S[U, N, \beta(U, N, V)]$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = -k\beta + k \left[\frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}} \left(\sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i} \epsilon_i \right) \right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V, N}$$

(2) α, β 值的确定

$$\begin{aligned} \left[\frac{N \sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i} \epsilon_i}{\sum_i g_i e^{\beta \epsilon_i}} - U \right] &= \left[\frac{N \sum_i g_i e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \epsilon_i}{\sum_i g_i e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} - U \right] \\ &= \left[\frac{N \sum_i (N_i^* \epsilon_i)}{\sum_i N_i^*} - U \right] \\ &= [U - U] = 0 \end{aligned}$$

(2) α, β 值的确定

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

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

$$\beta = -\frac{1}{kT} \quad \text{玻尔兹曼最可几分布公式}$$

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad e^{-\epsilon_i/kT}$$

适用于：近独立定位粒子体系，能级简并

4. 近独立非定位粒子体系的玻尔兹曼分布公式

粒子等同性的修正

某种能量分布类型的微态数 $t_x = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$

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

定位粒子体系和非定位粒子体系的 N_i^* 相同， t_{\max} 不同

对玻尔兹曼公式的说明

(1) $\{N_1^* \dots N_i^* \dots N_k^*\}$ 满足玻尔兹曼公式, 使某种分布的微观态数最多, 为玻尔兹曼分布 (最可几分布), 代表体系的平衡分布。

(2) $N_i^* \propto g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$, 粒子大部分处于低能级上

(3) $\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$ 两能级上的粒子数之比

经典统计中不考虑简并度 $\frac{N_i^*}{N_j^*} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}$

对玻尔兹曼公式的说明

(4) 若最低能级 ε_0 , 该能级上的粒子分布数 N_0^*

$$\frac{N_i^*}{\Delta\varepsilon} = \frac{N_0^*}{\varepsilon - \varepsilon_0} e^{-\Delta\varepsilon_i/kT}$$

$i \quad i \quad 0$

$$(5) \frac{N_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

动动脑



1. 对于一定量理想气体, 在恒温下增大体系的体积, 微态数如何变化 b ?

- a. 不变 b. 增大 c. 减少 d. 无法判定

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

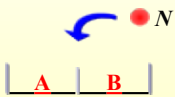
$$S = k \ln \Omega$$

5. 最可几分布与平衡分布

$$\ln t \approx \ln \Omega$$

max

粒子总是在最可几分布拥有的量子态间交换, 以致度过几乎全部时间



盒中小球数目不受限制, 相当于 N 个粒子在两个非简并能级上分布

$$A(M): \quad 0 \quad 1 \quad \dots \quad N-1 \quad N$$

$$B(N-M): \quad N \quad N-1 \quad \dots \quad 1 \quad 0$$

最可几分布与平衡分布

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

$$x=1, y=1 \quad 2^N = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

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

$$M = N/2, (N-M) = N/2$$

二项式系数最大, 即最可几分布的微态数

最可几分布的概率

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

$$t_{\max} = \frac{(N/e)^N \sqrt{2\pi N}}{(N/2e)^{2N} \sqrt{(\pi N)^2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot 2^N$$

$$P_{\max} = \frac{t_{\max}}{\Omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \quad \begin{matrix} N = 10^{24} \\ \downarrow \\ \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} \approx 8 \times 10^{-13} \end{matrix}$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/008105062104007010>