# 《统计热力学》

## 非理想气体

**Zhirong Liu, Peking University**
(LiuZhiRong@pku.edu.cn)
北京大学化学学院

**2015.4.29**

# 引言：理想气体与非理想气体

- 理想气体：
  - 分子之间的相互作用可以忽略；
  - 能级稀疏占据条件。

$$Q=\frac{Z^N}{N!}$$

$$Z=Z_{\mathrm{tr}}Z_{\mathrm{int}}\propto V$$

$$P=k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} \Rightarrow \frac{P}{k_{\mathrm{B}}T}=\frac{N}{V}$$

- 非理想气体（实际气体）：
  - 分子之间的相互作用不能忽略；
  - 能级稀疏占据条件（除极低温度外）。
  - 维里方程：

$$\frac{P}{k_{\mathrm{B}}T}=\frac{N}{V}+B_2(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2+B_3(T)\left(\frac{N}{V}\right)^3+\ldots$$

# 非理想气体的正则系综分析

- 正则系综配分函数：

$$Q=\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}}$$

- 一般情况下，分子的　　运动模式（如电子、振动）需要考虑量子化；而平动的量子化并不重要，可用连续近似来处理。

- 因此，体系的能量（能级）为

$$E\left(\{j_i\},\{\mathbf{p}_i,\mathbf{r}_i\}\right)=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{i,j_i}^{(\mathrm{int})}+\sum_{i=1}^{N}\frac{\left|\mathbf{p}_i\right|^2}{2m}+\phi\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N\right)$$

  - 其中 $\varepsilon_{i,j_i}^{(\mathrm{int})}\equiv\varepsilon_{j_i}^{(\mathrm{int})}$ 表示第 $i$ 个分子处于　　能级 $j_i$
  - $\mathbf{p}_i$是质心动量，$\phi\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N\right)$ 是分子之间的相互作用势能。

- 利用量子态数目与相空间体积之间的对应关系（Sec.3, p.19），可得：

$$Q=\sum_{\{j_i\}}\iint\frac{1}{N!h^{3N}}d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1\ldots d\mathbf{p}_N$$

$$\exp\left[-\frac{1}{k_B T}\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{i,j_i}^{(\mathrm{int})}-\sum_{i=1}^{N}\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mk_B T}-\frac{\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)}{k_B T}\right]$$

- 能级的贡献

$$Q_{\mathrm{int}}=\sum_{\{j_i\}}\exp\left[-\frac{1}{k_B T}\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{i,j_i}^{(\mathrm{int})}\right]=\left[\sum_{j}\exp\left(-\frac{\varepsilon_j^{(\mathrm{int})}}{k_B T}\right)\right]^N=\left(Z_{\mathrm{int}}\right)^N$$

- 动量的贡献

$$\iint d\mathbf{p}_1\ldots d\mathbf{p}_N\exp\left[-\sum_{i=1}^{N}\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mk_B T}\right]=\left(2\pi mk_B T\right)^{3N/2}$$

- 因此

$$Q=\left(Z_{\text{int}}\right)^{N}\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}{h^{2}}\right)^{3N/2}Z_{\phi}$$

- 其中位形积分

$$Z_{\phi}=\iint d\mathbf{r}_{1}\ldots d\mathbf{r}_{N}\exp\left[-\frac{\phi\left(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\ldots,\mathbf{r}_{N}\right)}{k_{\mathrm{B}}T}\right]$$

- 只要求出$Z_{\phi}$，就可求得状态方程：

$$P=k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}=k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial\ln Z_{\phi}}{\partial V}\right)_{T,N}$$

- 例如，对于理想气体，$\phi\left(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\ldots,\mathbf{r}_{N}\right)=0$

$$Z_{\phi}=\iint d\mathbf{r}_{1}\ldots d\mathbf{r}_{N}=V^{N}\quad\Rightarrow\quad P=\frac{N}{V}k_{\mathrm{B}}T$$