

Statistical Thermodynamics and Chemical Kinetics

Lecture 6



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

第六章 相倚子体系（1）

- 对实际的宏观体系，粒子间相互作用一般不可忽略。
- 采用系综统计仍能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。
- 影响粒子间相互作用的因素极端复杂，有关相倚子体系的统计力学处理仍停留在不同程度的近似阶段。



6.1 晶体的频率分布

- 爱因斯坦模型中假定了晶体中所有原子的振动都是各自独立，且振动频率相同，这显然过于理想化，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。**
- **如何确定晶体中原子振动的频率分布，就成为了以统计力学方法来揭示晶体的宏观热力学性质的一个极为关键问题。**

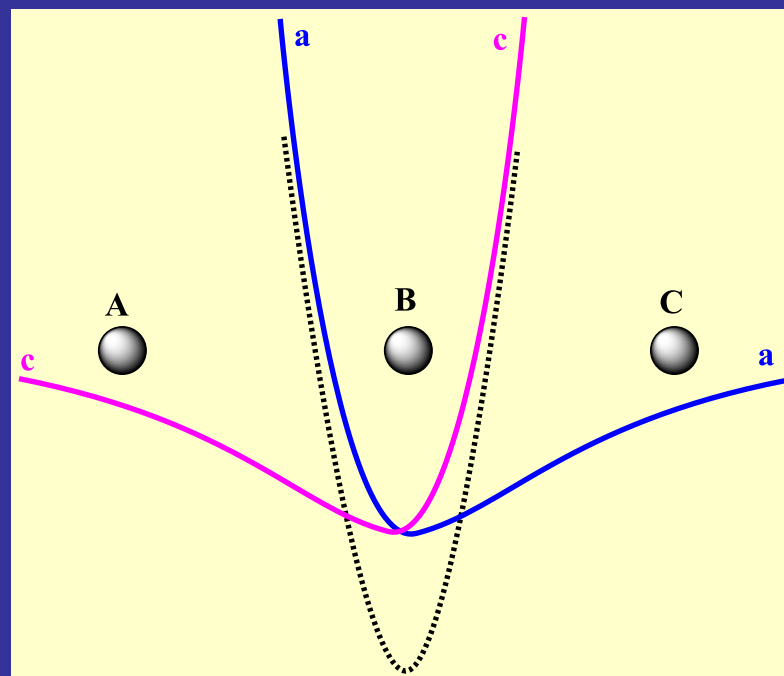


6.1.1 晶体的能量函数

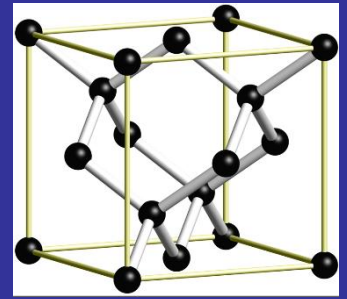
晶体中原子间的距离很近，存在强烈的原子间相互作用。任一原子均被其周围近邻原子包围，即中心原子处于邻近原子所产生的力场约束之中，其运动只能围绕着自身的平衡位置微弱振动，其周围势场决定了其振动的频率和振幅。

右图给出了一维晶体中原子振动的势能曲线。**aa**线和**cc**线分别表示B~A和B-C原子间的相互作用势，虚线为二者之迭加。

推及三维晶体，其情形大致相仿。



现考虑一个由 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 。由坐标简正变换可将晶体中 N 个原子的振动化解为 sN 个简正振动。



($C = 4, s = 3$)

- 近似地，每个简正振动又被模拟为单维谐振子振动。
- 依经典力学，一维谐振子能量含动能和势能：

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2} m \ddot{x} + U(x) = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} k' x^2 \quad (6.1)$$

m 和 k' 分别为振子的有效质量和力常数。

- 整块晶体的总能量为

$$E = V(o) + \sum_{K=1}^{sN} \varepsilon_{v,K} = V(o) + \sum_{K=1}^{sN} \left(\frac{1}{2m} p_{x,K}^2 + U_K(x) \right) \quad (6.2)$$

$V(o)$ 表示晶体中所有原子皆处于平衡位置时的结合能，亦称为点阵能(晶格能)或构型能。



晶体点阵能的估算：以 ϕ_{AA} 表示拆散晶体中一对最近邻原子对必须耗费的能量。若不计次近邻和更远的原子，因 N 个原子共可形成 $NC/2$ 个最近邻原子对，即有

$$V(o) = -CN\Phi_{AA} / 2 \quad (6.3)$$

而谐振子振动能可由量子力学来求解，对第 K 个简正振动有：

$$\varepsilon_{v,K} = (m + \frac{1}{2})h\nu_K \quad (m \text{ 为振动量子数}) \quad (6.4)$$

而正则系综中与量子态 i 相对应的成员能量当可表示为

$$E_i = V(o) + \sum_{K=1}^{sN} \varepsilon_{v,K(i)} \quad (6.5)$$

进而得晶体的正则配分函数：

$$\varphi(\beta, V, N) = \sum_i e^{\beta E_i} \quad (6.6)$$



$$\varphi(\beta, V, N) = \sum_i e^{\beta E_i} = e^{\beta V(o)} \sum_i e^{\beta \sum_K \varepsilon_{v,K(i)}}$$

$$\because E_i = V(o) + \sum_{K=1}^{sN} \varepsilon_{v,K(i)}$$

$$= e^{\beta V(o)} \sum_i \prod_{K=1}^{sN} e^{\beta \varepsilon_{v,K(i)}} = e^{\beta V(o)} \prod_{K=1}^{sN} \sum_{(i)} e^{\beta \varepsilon_{v,K(i)}}$$

振子的振动量子态

系综成员量子态

$$= e^{\beta V(o)} \prod_{K=1}^{sN} q_{v,K} = e^{\beta V(o)} \prod_{K=1}^{sN} \frac{e^{\beta \hbar \nu_K / 2}}{1 - e^{\beta \hbar \nu_K}}$$

(6.7)

若指定 $V(o)$ 为零，则有

$$\varphi(\beta, V, N) = \prod_{K=1}^{sN} \frac{e^{\beta \hbar \nu_K / 2}}{1 - e^{\beta \hbar \nu_K}}$$

系综成员遍历其可能量子态的同时，成员内各振子亦遍历其各量子态！

(6.8)

1905年爱因斯坦基于普朗克的原子振动辐射能量量子化假说提出的晶体模型中，假设所有振子特征振动频率全同。实际上 $3N$ 个谐振子的特征频率 ν_K 未必全同，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。



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

6.1.2 德拜连续介质模型与德拜热容

对于晶体中原子振动的频率分布，迄今最实用的处理方法为德拜连续介质模型：

设想晶体是一块各向同性的连续介质，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。故可应用驻波条件导出频率分布公式为：

$$n(\nu)d\nu = 9N \frac{\nu^2}{\nu_D^3} d\nu \quad (6.9)$$

即为分布于 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 间隔内的振动方式数， ν_D 为最大特征频率，即**德拜频率**，与晶体中原子间的力常数及原子约化质量有关，一般由实验确定。

则频率的几率分布函数当为：

$$P(\nu) = \frac{n(\nu)}{3N} = \frac{3\nu^2}{\nu_D^3}$$



将正则配分函数(指定 $V(o)$ 为零) 取对数, 即有

$$\varphi = \prod_{K=1}^{3N} \frac{e^{\beta h \nu_K / 2}}{1 - e^{\beta h \nu_K}} \Rightarrow \ln \varphi = \frac{1}{2} \beta h \sum_{K=1}^{3N} \nu_K - \sum_{K=1}^{3N} \ln(1 - e^{\beta h \nu_K}) \quad (6.10)$$

若各简正振动频率是近似连续变化, 则上式中求和可变为积分,

$$\begin{aligned} \ln \varphi &= \frac{1}{2} \beta h \int_0^{\nu_D} n(\nu) \nu d\nu - \int_0^{\nu_D} n(\nu) \ln(1 - e^{\beta h \nu}) d\nu \\ &= \frac{9N\beta h}{2\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^3 d\nu - \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln(1 - e^{\beta h \nu}) d\nu \\ &= \beta U_{0,V} - \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln(1 - e^{\beta h \nu}) d\nu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \int_0^{\nu_D} P(\nu) \nu d\nu \\ &= \frac{1}{3N} \int_0^{\nu_D} n(\nu) \nu d\nu = \frac{3\nu_D}{4} \\ P(\nu) &= n(\nu)/(3N) = 3\nu^2 / \nu_D^3 \end{aligned}$$

(6.11)

其中 $\frac{9Nh}{2\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^3 d\nu = 3N \left(\frac{3}{8} h \nu_D \right) = 3N \left(\frac{1}{2} h \bar{\nu} \right) = U_{0,V}$ (6.12)

$U_{0,V}$ 为晶体中 $3N$ 个简正振动的基态能量之和。



$$\text{令 } \Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}, \quad x_D = \frac{\Theta_D}{T} = \frac{h\nu_D}{kT} = -\beta h\nu_D, \quad x = \frac{h\nu}{kT} = -\beta h\nu$$

$$\Rightarrow \ln \varphi = \beta U_{0,V} - \frac{9N}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \quad (6.13)$$

(1) 高温状态 因 $x < x_D \ll 1$, 可近似取 $(1 - e^{-x}) \cong x$, 故有

$$\int_0^{x_D} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \cong \int_0^{x_D} x^2 \ln x dx = \frac{1}{3} x_D^3 \ln x_D - \frac{1}{9} x_D^3 \quad (6.14)$$

$$\ln \varphi = \beta U_{0,V} - 3N \ln x_D + N \quad (6.15)$$

(2) 低温极限状态 因 $x_D \gg 1$, 有
($T \rightarrow 0, x_D \rightarrow \infty$)

$$\ln(1 - e^{-x}) = -\sum_{n \geq 1} \frac{e^{-nx}}{n} \quad (6.16)$$

$$\int_0^{x_D} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \cong -\sum_{n \geq 1} \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^{-nx}}{n} dx = -\sum_{n \geq 1} \frac{1}{n} \frac{2!}{n^3} = -2 \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n^4} = -\frac{\pi^4}{45} \quad (6.17)$$

$$\Rightarrow \ln \varphi = \beta U_{0,V} + N\pi^4/(5x_D^3) \quad (6.18)$$



进而可分别导出高、低温极限下晶体的热力学性质：

(1) 高温状态
$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{N,V} = U_{0,V} + 3NkT \quad (6.19)$$

$$\bar{S} = -k\beta\bar{U} + k \ln \varphi = -3Nk \ln x_D + 4Nk = Nk(4 - 3 \ln \Theta_D + 3 \ln T) \quad (6.20)$$

$$\tilde{C}_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{N,V} = 3\tilde{N}_0 k \quad (6.21)$$

(2) 低温极限
$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{N,V} = U_{0,V} + \frac{9NkT}{x_D^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} \quad (6.22)$$

$$\bar{S} = \frac{9Nk}{x_D^3} \left(\frac{\pi^4}{15} + \frac{\pi^4}{45} \right) = \frac{4\pi^4 Nk}{5x_D^3} = \frac{4\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (6.23)$$

$$\tilde{C}_V = \frac{12}{5} \pi^4 \tilde{N}_0 k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \alpha_D T^3; \alpha_D = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{R}{\Theta_D^3} \quad (6.24)$$

**德拜低温热容
立方定律**



6.2 实际气体的梅逸理论

- 实际气体的非理想性完全来自分子间的相互吸引或排斥。
- 在众多已建立的描述实际气体的经验或半经验的状态方程中，以范德华方程和维里方程应用最广：

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT \quad p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots\right)$$

- 气体能量函数可表示为：

$$E(p_K, q_K) = \sum_K \frac{1}{2m} p_K^2 + V_p(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (6.27)$$

V_p 为气体中全部分子相互作用势能总和；

- 势能函数实际上解析不开，一般都将它简化为两两分子对间吸引与排斥的势能和。



如以 $U_{ij}(r)$ 表示相距为 r 的 i 、 j 分子间的势能, 那么

$$V_p(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{ij}(r) = \sum_{i < j} U_{ij}(r) \quad (6.28)$$

→ 求解 V_p 就变成了如何确立分子对的势能作用形式!

→ 应用统计力学处理实际气体, 其主要任务就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函数, 并由此导出气体的热力学性质。



6.2.1 分子间势能函数

- 分子间相互作用可以形象地描述为“长程吸引、短程排斥”。
- 分子间的吸引包括取向力、诱导力和色散力等不同表现形式。

实际处理中，可采用经验或半经验势能函数，如：

(1) 基松(keesom)势：假定分子为硬球， r_0 为最接近距离，势能函数表示为：

$$U(r) = \infty, (r < r_0) \\ = -U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m, (r \geq r_0) \quad (m > 3 \text{ 或 } m = 6) \quad (6.29)$$

(2) Lennard-Jones势：设分子非硬球，势能函数为

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (\text{一般取 } m=6, n=12) \quad (6.30)$$



平衡距离 r_0 时有 $(\partial U / \partial r) = 0$, 即得:

$$B = mAr_0^{n-m}/n = Ar_0^6/2$$

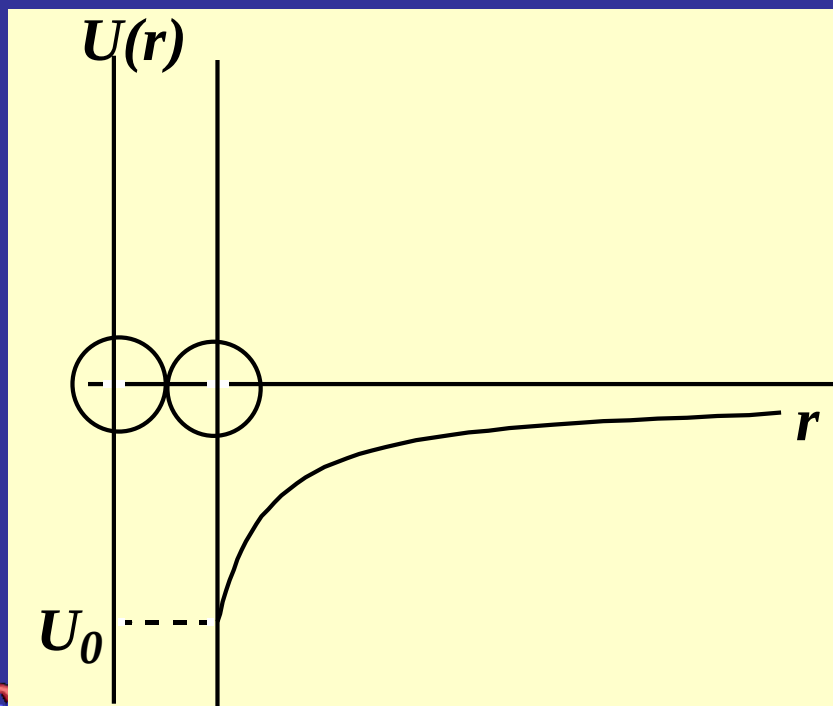
$$\Rightarrow U_0 = -Ar_0^{-6} / 2$$

$$\Rightarrow A = -2U_0r_0^6, \quad B = -U_0r_0^{12}$$

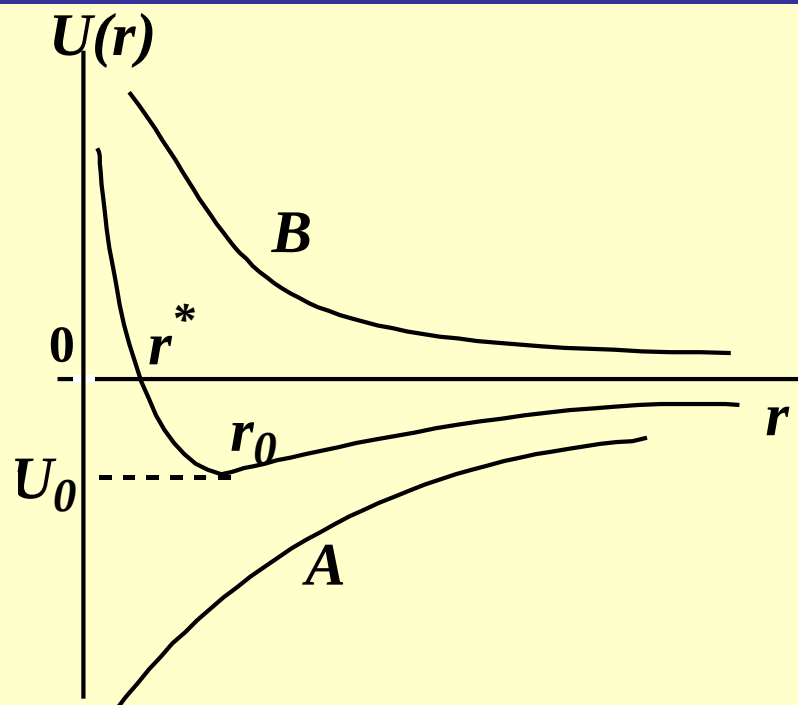
故有:

$$U(r) = 2U_0 \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - U_0 \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \quad (6.31)$$

这叫作**L-J(6-12)**势能函数.



Keesom



Lennard-Jones



6.2.2 配分函数构型积分项

对实际气体，采用相空间来求解其正则配分函数，若假定分子间作用力不影响分子的内部运动，则体系的 φ 可表示如下：

$$\varphi(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int e^{\beta E} d\Gamma \quad (6.32)$$

$$d\Gamma = \prod_K d\tau_K = \prod_K dp_K dq_K$$

$$dp = dp_x dp_y dp_z; dq = dx dy dz$$

设气体分子仅有平动运动，则

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$\varphi(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \exp \left(\beta \left(\sum_K \frac{p_K^2}{2m} + V_p \right) \right) \times dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N$$

$$= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \prod_K \exp \left(-\frac{p_K^2}{2mkT} \right) dp_1 \dots dp_N \times \int \dots \int \exp(\beta V_p) dq_1 \dots dq_N \quad (6.33)$$



$$\Rightarrow \varphi(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \times \varphi_K = \frac{(q_t^*)^N}{N!} \varphi_K \quad (6.34)$$

$$q_t^* = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

为三维平动子单位体积配分函数，

并定义**构型积分**：

$$\varphi_K = \int \dots \int \exp(\beta V_p) dq_1 \dots dq_N \quad (6.35)$$

对理想气体，因 **$V_p=0$** ，

$$\varphi_K = \int \dots \int dq_1 \dots dq_N = V^N \quad (6.36)$$

若将分子内部运动有关的配分函数项 **$q_{int}(=q_r q_v \dots)$** 引入，即得

$$\varphi(\beta, V, N) = \frac{(q_t^* q_{int})^N}{N!} \varphi_K = \frac{(q^*)^N}{N!} \varphi_K \quad (6.37)$$

此为**非理想气体正则配分函数**。其中 **φ_K** 的计算是个紧要问题！！



定义

$$e^{\beta U_{ij}(r)} = 1 + f_{ij} \quad (6.38)$$



$$\begin{aligned} \varphi_K &= \int \dots \int \exp\left(\beta \sum_{i < j} U_{ij}(r)\right) dq_1 \dots dq_N = \int \dots \int \prod_{i < j} e^{\beta U_{ij}(r)} dq_1 \dots dq_N \\ &= \int \dots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) dq_1 \dots dq_N \\ &= \int \dots \int (1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{s < t} f_{ij} f_{st} + \dots) dq_1 \dots dq_N \end{aligned} \quad (6.39)$$

即 φ_K 变为一个多项式积分。

- 上式的展开几乎是无穷系列，其求解依旧是个难题。
- **Mayer**提出了著名的**集团积分理论**，从原则上建立起 φ_K 的可解模式。



6.2.3 集团积分

为便于阐明Mayer集团积分理论，先考虑一个由四分子组成的“气体”体系，并以1、2、3、4分别标记分子。即有

$$\prod_{i<j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{s<t} f_{ij} f_{st} + \dots + f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34} \quad (6.40)$$

此式右端共含64个独立项，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。

Mayer理论的基本构思：将 $\prod_{i<j} (1 + f_{ij})$ 展开后的各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。



(1) 集团排列

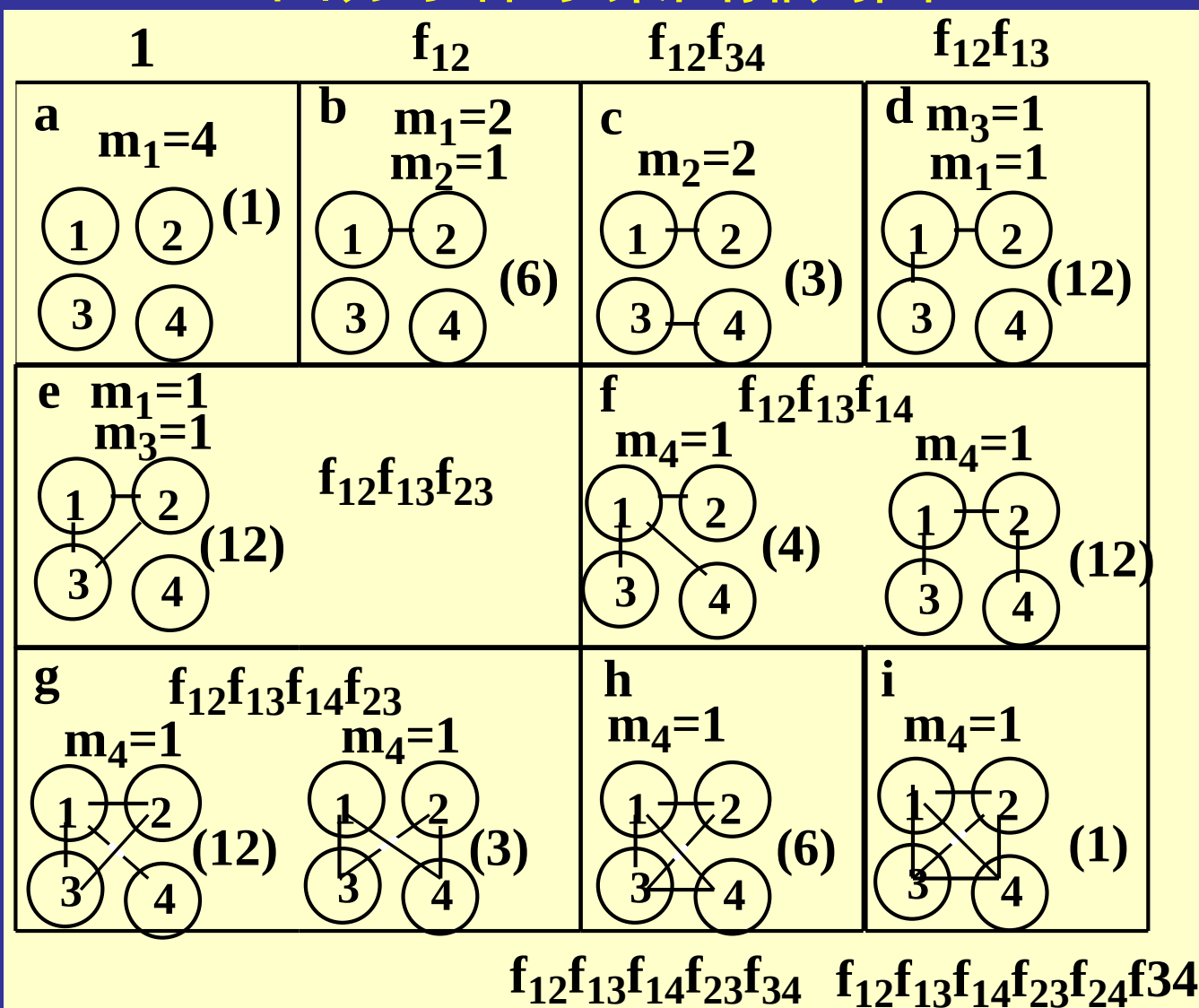
$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij})$$

展开后任何一个 f_{ij} 都关联着相互作用的一对分子对，从而每个独立项都可看成是一定数目的分子通过 f_{ij} 连结起来的排列单元。

因而可以利用图形来表示这样的排列单元，譬如，在 i,j 分子对之间连线来代替对应的 f_{ij} 。这种图形为**集团排列图**。



四分子体系集团排列图



m_l 表示 l 分子集团分布数，括号内数为同类结构型式的排列图数。



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

(2) 集团分布和集团组合

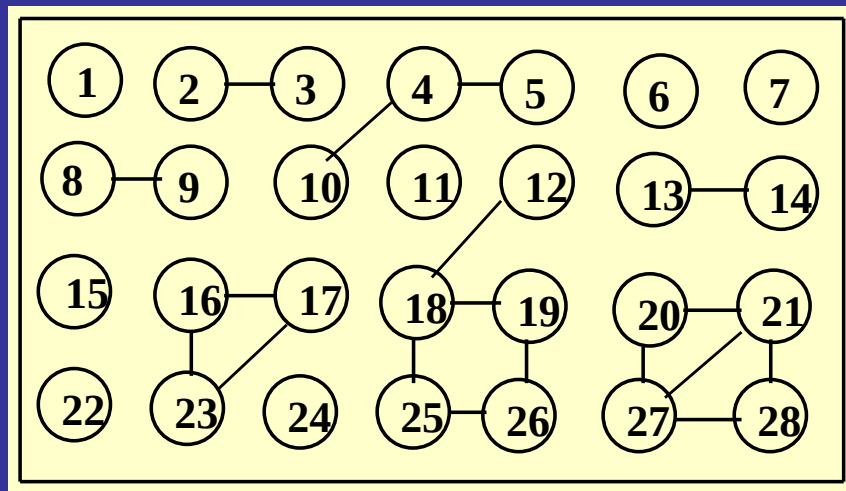
- 对一个含 N 个分子的实际气体，其可能产生的集团排列图将是一个天文数字，只能根据分子的**集团组合**来说明其分布。
- 如前图b，其单分子集团有2，双分子集团为1，构成了一种集团分布。
- 所谓**集团分布**，即对一个给定的集团排列，分别指明每一类分子集团的数目各为多少，并以 m_l 表示 l 分子集团的分布数。

如右图，其集团分布数 $\{m_l\}$ 为：

$$m_1=7; \quad m_2=3; \quad m_3=2$$

$$m_4=1; \quad m_5=1; \quad m_6=0$$

而实现该种集团分布的组合样式数相当大！



- 对一个指定 m_l ($l=1,2,\dots,l\dots$) 的集团排列，各分子集团的连结肯定存在许许多多的组合式样，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大数。
- 因此亟需解决的问题是，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 $\{m_l\}$ 的组合方式数。
- 根据排列组合公式，对一给定的集团分布 $\{m_l\}$ ，其对应的组合方式数当如下：

$$A = \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} \bullet m_l!} \quad (6.41)$$



再将一切可能实现的集团分布所产生的 $\sum A$ 总加起来，即得该分子体系全部集团分布的组合方式数：

$$\sum_{\{m_l\}} A = \sum_{\{m_l\}} \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} \bullet m_l!} \quad (6.42)$$

此处，对 $\{m_l\}$ 的限制条件是： $\sum_l l \bullet m_l = N$ (6.43)

即任一集团分布所包含分子数均必恒等于体系分子总数。

注意：

- 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 $\sum A$ 实际上并不等于全部的集团排列图数。
- 这种不足将由集团函数定义得到补充。



(3) 集团函数与集团积分

为便于按分子集团归类，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 $S_1=1$ ；对双分子集团， $S_{12}=f_{12}$ 。

三分子集团($l=3$)，有四种不同的连结排列样式，分别对应 $f_{12}f_{13}$ 、 $f_{12}f_{23}$ 、 $f_{13}f_{23}$ 、和 $f_{12}f_{13}f_{23}$ 等四个独立项，其中三个 $f_{ij}f_{is}$ 是等价的，于是令

$$S_{123}=f_{12}f_{13}+f_{12}f_{23}+f_{13}f_{23}+f_{12}f_{13}f_{23}=3f_{12}f_{13}+f_{12}f_{13}f_{23} \quad (6.43)$$

四分子集团的连结排列样式更多， S_{1234} 有38个独立项：

$$\begin{aligned} S_{1234}= & 16f_{12}f_{13}f_{14}+12f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}+3f_{13}f_{14}f_{23}f_{24} \\ & +6f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34}+f_{12}f_{13}f_{23}f_{14}f_{24}f_{34} \end{aligned} \quad (6.44)$$

如此类推，一个 l 分子集团的集团函数所包含的独立项数必与该分子集团的排列连结样式数相当！

显然，各分子集团所包括的独立项正是 φ_K 式中待积分的内容。为此，定义集团积分：

$$b_l = \frac{1}{l!V} \int \dots \int S_{1,2,\dots,l} dq_1 \dots dq_l \quad (6.45)$$

于是有

$$b_1 = \frac{1}{V} \int S_1 dq_1 = \frac{1}{V} \int dq_1 = 1 \quad (6.46)$$

$$b_2 = \frac{1}{2!V} \iint S_{12} dq_1 dq_2 = \frac{1}{2V} \iint f_{12} dq_1 dq_2 = \frac{1}{2} \beta_1 \quad (6.47)$$

其中 $\beta_1 = 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr$ 称为 β_1 积分。 (6.48)

又 $b_3 = \frac{1}{3!V} \iiint S_{123} dq_1 dq_2 dq_3 = \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2$ (6.49)

$$\beta_2 = \frac{1}{2!V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} dq_1 dq_2 dq_3 \quad (6.50)$$



四分子集团积分更复杂，可确定为

$$b_4 = \frac{1}{4!V} \int \dots \int S_{1234} dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 = \frac{2}{3} \beta_1^3 + \beta_1 \beta_2 + \frac{1}{4} \beta_3 \quad (6.51)$$

$$\beta_3 = \frac{1}{3!V} \int \dots \int (3 f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} + 6 f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} + f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34}) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4$$

(4) φ_K 的集团积分式 将任一集团组合样式之全部 $S_{12\dots l}$ 连乘, 称做**集团组合函数**, 而与其对应的**集团组合积分**亦被确定为

$$I = \prod_i (l! V b_l)^{m_l} \quad (l = 1, 2, \dots, l) \quad (6.52)$$

因此，一个集团组合积分代表 φ_K 积分的一部分。进一步，一种集团分布 $\{m_l\}$ 对 φ_K 的贡献无疑将等于

$$AI = \frac{N!}{\prod_{l=1} (l!)^{m_l} m_l!} \prod_l (l! V b_l)^{m_l} = N! \prod_l \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!} \quad (6.53)$$



则

$$\varphi_K = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

l : 分子集团中的分子数

m_l : l 分子集团的数目

$\{m_l\}$: 体系的一套集团分布数, $N = \sum_l m_l \cdot l$

$$(6.54)$$

这样一来, 实际气体的构型积分被整顿成集团积分的表达式子。进一步可导出实际气体的正则及巨正则配分函数, 分别为:

$$\varphi(\beta, V, N) = \frac{(q^*)^N}{N!} \varphi_K = \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{((q^*)^l \cdot Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \quad (6.55)$$

(因 $N = \sum_l m_l \cdot l$)

再令
故

$q_l = (q^*)^l b_l$ (即单位体积下 l 分子集团配分函数) (6.56)

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \varphi(\beta, V, N) e^{\alpha N} = \exp \left(\sum_{l \geq 1} (Vq_l \lambda^l) \right) \quad (6.57)$$

$\lambda = e^\alpha$ $\rightarrow$
$$= \sum_N \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(Vq_l \lambda^l)^{m_l}}{m_l!} \quad (6.58)$$



6.2.4 粗放处理及其验证

利用以上给定的巨正则配分函数，可求出实际气体各状态函数平均值如下：

$$(1) \quad \bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial \sum V q_l \lambda^l}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \sum_{l \geq 1} (l V q_l \lambda^l) \quad (6.59)$$

$$(2) \quad \bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \left(\frac{\partial \sum V (q^* \lambda)^l b_l}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \frac{3}{2} N k T + k T^2 \sum_l V q_l \lambda^l \left(\frac{\partial b_l}{\partial T} \right) \quad (6.60)$$

$$(3) \quad \overline{pV} = kT \ln \Xi = kT \sum_l V q_l \lambda^l \quad (6.61)$$

$$\Rightarrow \bar{p} = kT \sum_l q_l \lambda^l \quad (6.62)$$



粗放处理： 实际气体密度公式当为：

$$\rho = \frac{\bar{N}}{V} = \sum_{l \geq 1} (l q_l \lambda^l) = q_1 \lambda + 2q_2 \lambda^2 + 3q_3 \lambda^3 + \dots \quad (6.63)$$

对一般气体， λ 都甚小，在极端条件下，可取

$$\rho \cong q_1 \lambda + 2q_2 \lambda^2 \quad (6.64)$$

并以 $\lambda^2 = (\rho/q_1)^2$ 代入上式，给出

$$\lambda = \frac{1}{q_1} \rho - \frac{2q_2}{q_1^2} \rho^2 \quad (6.65)$$

因 $q_1 = q^*$, $q_2 = (q^*)\beta_1/2$, 所以

$$\lambda = \frac{\rho}{q^*} (1 - \beta_1 \rho) \quad (6.66)$$

进一步有

$$\mu' = -kT \ln q^* + kT \ln \rho + kT (1 - \beta_1 \rho) \quad (6.67)$$

$$= -kT \ln \left(\frac{RTq^*}{\tilde{N}_0} \right) + kT \ln \left(\frac{\bar{N}kT}{V} \right) + kT \ln (1 - \beta_1 \rho) \quad (6.68)$$



$$-kT \ln \left(\frac{RTq^*}{\tilde{N}_0} \right) = -kT (\ln q^* + \ln kT), kT \ln \left(\frac{\bar{N}kT}{V} \right) = kT (\ln \rho + \ln kT)$$

与实际气体通常的化学位表达式比较：

$$\mu' = \mu^0 + kT \ln f \quad (6.69)$$

$$\mu^0 = -kT \ln \left(\frac{RTq^*}{\tilde{N}_0} \right) = -kT \ln \left(\frac{q^0}{\tilde{N}_0} \right)$$

可知气体的逸度：

$$f = \frac{\bar{N}kT}{V} (1 - \beta_1 \rho) = p\gamma \quad (6.70)$$

p 为气体压强， γ 为气体的逸度系数；

因非理想气体， $p \neq NkT/V$ ，不能直接由上式确定 γ ！

对式(6.62)做粗放处理：

$$\bar{p} = kT \sum_l q_l \lambda^l \cong kT (q_1 \lambda + q_2 \lambda^2) \quad \lambda = \frac{\rho}{q^*} (1 - \beta_1 \rho) \quad (6.71)$$

$$\bar{p} = kT \rho \left(1 - \frac{1}{2} \beta_1 \rho \dots \right) \cong \frac{kT \bar{N}}{V} \left(1 - \frac{1}{2} \beta_1 \rho \right) \quad (6.72)$$

$$\Rightarrow \gamma = f / \bar{p} \cong (1 - \beta_1 \rho) / (1 - \beta_1 \rho / 2) \quad (6.73)$$



进一步将(6.72)与维里方程对照：

$$\bar{p} = kT\rho(1 - \frac{1}{2}\beta_1\rho \dots\dots) \cong \frac{kT\bar{N}}{V}(1 - \frac{1}{2}\beta_1\rho) \quad (6.72)$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots\dots \right)$$

可知第二维里系数满足：

$$B(T)/V = -\beta_1\rho / 2 \Rightarrow B(T) = -\beta_1\bar{N} / 2 \quad (6.74)$$

若将范德华方程改写为：

$$\bar{p} = \frac{kT\bar{N}}{V} \left[1 + \frac{\bar{N}}{V} \left(b - \frac{a}{kT} \right) \right] \quad (6.75)$$

则有：

$$\left(b - \frac{a}{kT} \right) = -\frac{\beta_1}{2} \quad (6.76)$$

因此，首要问题变为 β_1 积分的求解。



根据定义有：

$$\beta_1 = 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr = 4\pi \int_0^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) r^2 dr \quad (6.77)$$

若分子间势能函数取Keesom势

$$U(r) = \infty \quad (r < r_0)$$

$$= -U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (r \geq r_0)$$

则有：

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 4\pi \left[\int_0^{r_0} (e^{\beta \cdot \infty} - 1) r^2 dr + \int_{r_0}^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) r^2 dr \right] \\ &= 4\pi \left[-\int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) r^2 dr \right] \end{aligned} \quad (6.78)$$

若假定 $U(r) \ll kT$, 近似地取

$$e^{\beta U(r)} \cong 1 + \beta U(r)$$

则有：

$$\beta_1 = 4\pi \left[-\int_0^{r_0} r^2 dr + \beta \int_{r_0}^\infty U(r) r^2 dr \right] \quad (6.75)$$

$$= -\frac{4}{3} \pi r_0^3 + \frac{4\pi U_0}{kT} \int_{r_0}^\infty \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 r^2 dr$$

$$= -\frac{4}{3} \pi r_0^3 + \frac{4\pi r_0^3}{3} \left(\frac{U_0}{KT} \right)$$

(6.76)



以 v_0 表示分子体积有：
$$v_0 = 4\pi(r_0/2)^3/3 = \pi r_0^3/6 \quad (6.81)$$

进而有
$$\beta_1 = -\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi r_0^3}{3}\left(\frac{U_0}{KT}\right) = -8v_0 + 8v_0\left(\frac{U_0}{KT}\right) \quad (6.82)$$

则气体的第二维里系数为：

$$B(T) = -\bar{N}\beta_1/2 = 4\bar{N}v_0 - 4\bar{N}v_0(U_0/kT) \quad (6.83)$$

与范德华方程中的参数比较：

$$\left(b - \frac{a}{kT}\right) = -\frac{\beta_1}{2} = 4v_0 - 4v_0\left(\frac{U_0}{kT}\right) \quad (6.84)$$

则有：
$$b = 4v_0, a = 4v_0U_0 = bU_0$$

类似地，亦可利用L-J势来求 β_1 积分，进而获得实际气体的各状态性质。



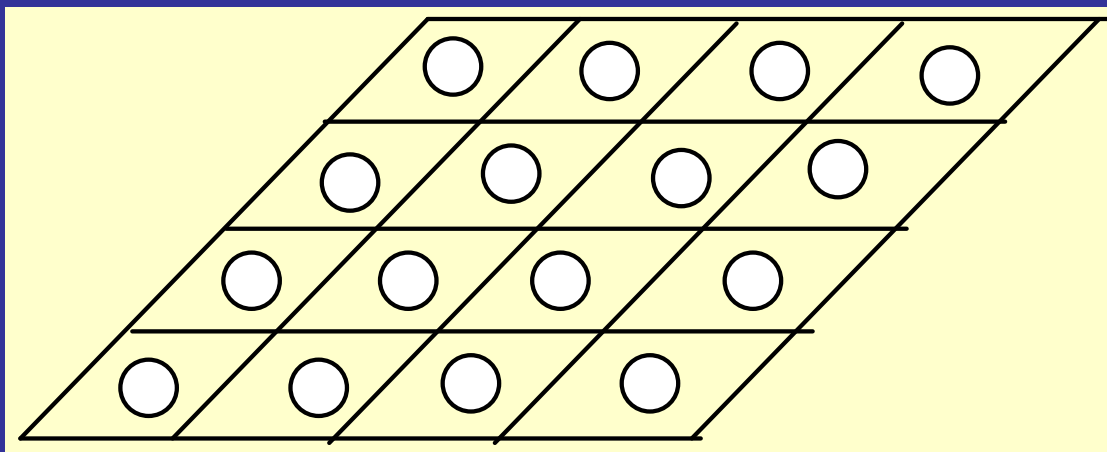
6.3 液体的自由体积

- 液体的聚集状态介于气、固体之间。其密度高于气体，分子间相互作用力较大。
- 液体不存在像气体或固体那样的理想极限，因而统计力学中**不容易建立描述其运动情态的精确理论模型**。
- 处理液体体系两类近似方法：
 - 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，如径向分布函数法；
 - 二是基于液体分子排布的“**长程无序、短程有序**”特征，设想局域的液态分子呈现类似固体晶体的点阵排列，即**似晶模型**。



6.3.1 似晶模型---囚胞法

- 假设液体中所有分子均置于一个周期性的点阵“格子”里，每一格子容纳一个分子，由一定数量的邻近分子包围。
- 任一分子无不处于周围分子产生的势能场的约束之中。故可认为分子被囚禁在一个似晶格子的笼子内，其活动空间受限，这种格子称为囚胞。
- 所谓的似晶点阵，充其量不过是一种平均的统计行为。



对含 N 个粒子的纯组分液体，在不考虑分子内部运动的情况下，其能量函数可设想为：

$$E = \sum_{K=1}^N \frac{1}{2m} p_K^2 + V_P(q_1 \dots q_N) = -\frac{1}{2} NC\Phi_{AA} + \sum_{K=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_K^2 + U_K(q_K) \right) \quad (6.86)$$

Φ_{AA} 为拆散液体中最近邻的一对分子对必须消耗的能量，而 $U_K(q_K)$ 表示第 K 个分子自其平衡位置偏离 q_K 距离时周围分子对它产生的势能。配位数 C 是一假想的动态平均值。

上式同时确定全体分子的相互作用能为：

$$V_P(q_1 \dots q_N) = -\frac{1}{2} NC\Phi_{AA} + \sum_{K=1}^N U_K(q_K) = V(0) + \sum_{K=1}^N U_K(q_K) \quad (6.87)$$

类似固态晶体，定义

$$V(0) = -\frac{1}{2} NC\Phi_{AA} \quad (6.88)$$



体系正则配分函数为：

$$\begin{aligned}
 \varphi(\beta, V, N) &= \sum_i e^{\beta E_i} \\
 &= e^{\beta V(0)} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \exp[\beta \sum_{K=1}^N (\frac{1}{2m} p_K^2 + U_K(q_K))] \times dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \\
 &= e^{\beta V(0)} \cdot \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \int \dots \int \exp[\beta \sum_{K=1}^N U_K(q_K)] dq_1 \dots dq_N \\
 &= e^{\beta V(0)} \times (q_t^*)^N [\int \dots \int e^{\beta U(x,y,z)} dx dy dz]^N = e^{\beta V(0)} (q_t^* \nu_f)^N
 \end{aligned} \tag{6.89}$$

其中 $\nu_f = \int \dots \int e^{\beta U(x,y,z)} dx dy dz$ (6.90)

为液体自由体积，即分子在其似晶格子中的自由活动空间。引入分子的内配分函数，则有

$$\varphi(\beta, V, N) = e^{\beta V(0)} (q_t^* \bullet q_{\text{int}} \bullet \nu_f)^N = e^{\beta V(0)} (q^* \bullet \nu_f)^N \tag{6.91}$$



在极端场合下，设分子仅能紧贴着囚胞中心来回晃动，且x、y、z三个轴向的势能变化均符合谐振子模式，则

$$v_f = \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{\beta U(x,y,z)} dx dy dz = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{\beta k' x^2 / 2} dx \right]^3 = \left(\frac{2\pi kT}{k'} \right)^{3/2} \quad (6.92)$$

→

$$\begin{aligned} \varphi(\beta, V, N) &= e^{\beta V(0)} \cdot \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} \cdot \left(\frac{2\pi kT}{k'} \right)^{3N/2} \\ &= e^{\beta V(0)} \left(\frac{kT}{h\nu} \right)^{3N} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k'}{m}} \end{aligned} \quad (6.93)$$

即回到了经典晶体的状态。这与实际液体中分子非定域性相悖！

实际情况下，考虑分子交换格子。可将N个格子看成是N个分子公有，任何时刻，每个格子照样接纳一个分子，但不同时刻可能为不同分子所居留。



因此，对与某一分子，其自由体积扩大 N 倍，即

$$V_f = N v_f \quad (6.94)$$

$$\varphi(\beta, V, N) = e^{\beta V(0)} \frac{(q^* V_f)^N}{N!} \quad (6.95)$$

经过修正后，假设分子间作用力不复存在，则分子自由体积遍及整个体系空间， $V_f \rightarrow V$ ，则对应的 φ 亦还原为理想离域子体系的正则配分函数：

$$\varphi(\beta, V, N) = e^{\beta V(0)} \frac{(q^* V_f)^N}{N!} \rightarrow \frac{(q^* V)^N}{N!} = \frac{q^N}{N!} \quad (6.96)$$

因而，似晶模型下液体的统计分析最终归结为如何求解 v_f ？其关键是液体分子间势能函数设计，例如**球势阱模型**。

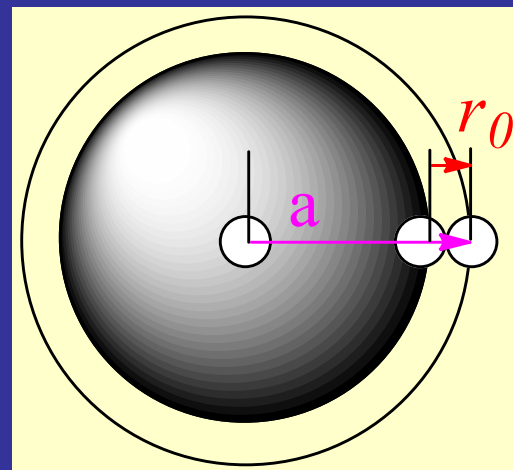


如右图，球笼的体积为给定 T 、 V 下每个分子分摊到的空间体积，即

$$\bar{v} = V / N \quad (6.97)$$

则球笼半径为

$$a = \left(\frac{3\bar{v}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (6.98)$$



又以 r_0 和 b 分别表示两分子间最接近距离和分子的不可入体积，则该分子可及的活动空间（即自由体积，图中阴影部分）为

$$v_f = \frac{4\pi}{3} (a - r_0)^3 = [\bar{v}^{1/3} - (2b)^{1/3}]^3 \quad b = 2\pi r_0^3 / 3 \quad (6.99)$$

其中 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。



6.3.2 沟通熵

体系的内能和熵平均分别为：

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} = -\frac{1}{2} NC\Phi_{AA} + N \left(\frac{\partial \ln q^* V_f}{\partial \beta} \right)$$

$$\bar{S} = -k\beta\bar{U} + k \ln \varphi = -Nk\beta \left(\frac{\partial \ln(q^* V_f)}{\partial \beta} \right) + k \ln \frac{(q^* V_f)^N}{N!}$$

$$\because \varphi = e^{\beta V(0)} (q^*)^N \frac{(N\nu_f)^N}{N!} = e^{\beta V(0)} (q^* \nu_f)^N e^N \quad N! = (N/e)^N$$

$$\therefore \bar{S} = -k\beta\bar{U} + k \ln \varphi = -Nk\beta \left(\frac{\partial \ln(q^* \nu_f)}{\partial \beta} \right) + Nk \ln(q^* \nu_f) + k \ln e^N$$

最后一项 $k \ln e^N = Nk$ ，即称为**沟通熵**。

是由于分子从“准定域”到非定域状态而产生的熵。



体系其它热力学性质可确定为：

$$\bar{F} = -kT \ln \varphi = -\frac{1}{2} NC\Phi_{AA} - NkT \ln(q^* \nu_f) - NkT$$

$$\mu' = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N} \right)_{\beta, V} = -\frac{1}{2} C\Phi_{AA} - kT \ln(q^* \nu_f) - kT = \mu^{0'}(T)$$

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \right)_{\beta, N} = -\frac{1}{2} N \left(\frac{\partial (C\Phi_{AA})}{\partial V} \right)_{\beta, N} + NkT \left(\frac{\partial \ln \nu_f}{\partial V} \right)_{\beta, N} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial (C\Phi_{AA})}{\partial \bar{V}} \right)_{\beta, N} + kT \left(\frac{\partial \ln \nu_f}{\partial \bar{V}} \right)_{\beta, N} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \nu_f}{\partial \bar{V}} \right)_{\beta, N} = \frac{\bar{V}^{-2/3}}{(\bar{V}^{-1/3} - (2b)^{1/3})}$$



又 $NC\Phi_{AA}/2$ 可与液体汽化能 L_V 相当，并利用Hildebrand近似：

$L_V \cong N^2 a/V$, a 为范德华方程中的引力因子, 则: $NC\Phi_{AA}/2 \cong N^2 a/V$

$$\rightarrow -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial(C\Phi_{AA})}{\partial V} \right)_{\beta, N} \cong -\frac{N^2 a}{V^2} = -\frac{L_V}{V}$$

$$\rightarrow \bar{P} = -\frac{N^2 a}{V^2} + kT \frac{\bar{v}^{-2/3}}{(\bar{v}^{-1/3} - (2b)^{1/3})}$$

$$\rightarrow (\bar{P} + \frac{N^2 a}{V^2})(\bar{v} - (2b)^{1/3} \bullet \bar{v}^{2/3}) = kT$$

或

$$(\bar{P} + \frac{N^2 a}{V^2})(\tilde{V} - (2\tilde{N}_0 b)^{1/3} \bullet \tilde{V}^{2/3}) = RT$$

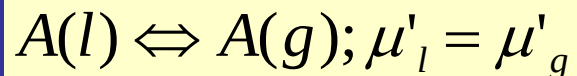
此为由囚胞法导出的液体的状态方程。

其适用范围为靠近临界状态下的液相。



6.3.3 蒸汽压公式

设在给定温度下，液体A与其蒸汽达平衡。



再假定蒸汽为理想气体，则可导出液体蒸汽压公式为

$$\ln p_A = \frac{\mu'_l - \mu^{0'}_g}{kT} = -\left(\frac{C\Phi_{AA}/2 + \varepsilon_0(g)}{kT} \right) + \ln \left(\frac{RT}{\tilde{N}_0 \nu_f} \right)$$

近似地有

$$\ln p_A = -\frac{\Delta \tilde{H}}{RT} + \ln \left(\frac{RT}{\tilde{V}_f} \right)$$

$$\Delta \tilde{H} = L_V + RT \quad (\text{摩尔汽化热})$$

这简直成了通常的克拉贝龙方程。

在正常沸点下，得标准汽化熵为

$$\Delta \tilde{S} = \frac{\Delta \tilde{H}^0}{T_b} = R \ln \left(\frac{RT}{\tilde{V}_f} \right)$$



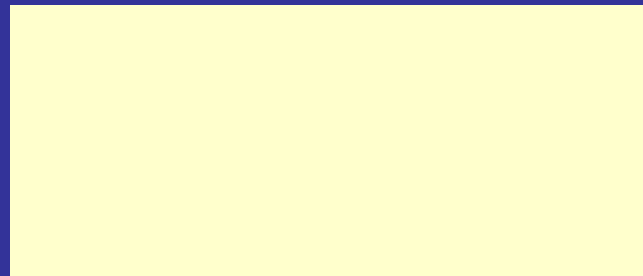
State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

6.1.3 一维晶体频谱公式

可以根据点阵结构来剖析晶体中原子的振动，其数学处理步骤为：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方程并导出频率分布函数。此处以一维晶体为例来说明这一方法。

- 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。若该点阵为有限排列，则因处两端原子固定而形成驻波。
- 可以证明，每一个驻波相当于晶体中的一种简正振动。驻波总数即等于晶体的振动自由度。其次，能够传播的驻波其频率限制在某一确定范围内。



对一维晶体，其许可的频率变化区间为

$$\nu = 0 \rightarrow \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k'}{m}}; \quad \nu_m = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{k'}{m}}$$

而分布在 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 之间的驻波数被确定为：

$$n(\nu) d\nu = \frac{2N}{\pi \sqrt{\nu_m^2 - \nu^2}} d\nu \quad (6.25)$$

当振动的波长远大于点阵中原子对的距离时，其对应的频率分布亦变为

$$n(\nu) d\nu = \frac{2N}{\pi \nu_m} d\nu \quad (6.26)$$

此为**一维晶体的德拜频谱**。

三维晶体的频率分布情况更为复杂 -- 德拜的连续介质模型及频率分布公式。

