

(3) 熵的统计意义

$$S = k \ln \Omega$$

(4) 熵与配分函数的关系

离域子系统

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

定域子系统

$$S = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

系统的熵与能量
零点选择无关。

$$S_t = Nk \ln \left(\frac{q_t^0}{N} \right) + \frac{U_t^0}{T} + Nk$$

$$S_r = Nk \ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T}$$

$$S_v = Nk \ln q_v^0 + \frac{U_v^0}{T}$$

$$S_t = Nk \ln q_t^0 + \frac{U_t^0}{T}$$

$$S_r = Nk \ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T}$$

$$S_v = Nk \ln q_v^0 + \frac{U_v^0}{T}$$

6.统计熵与量热熵的简单比较

统计力学和热力学第三定律所得标准摩尔熵

气体	N ₂	O ₂	Cl ₂	HCl	HBr
统计力学	191.5	205.1	223.0	186.8	198.7
第三定律	192.0	205.4	223.1	186.2	199.2

气体	HI	H ₂ O	N ₂ O	NH ₃	CH ₄	C ₂ H ₄
统计力学	206.7	188.7	220.0	192.2	185.6	219.5
第三定律	207.1	185.3	215.2	192.1	185.4	219.6

$S_{m, \text{量热}}^{\theta}$ 与 $S_{m, \text{统计}}^{\theta}$ 的差被称为**残余熵**。它产生的原因是低温下量热实验中系统没有达到真正的平衡态。

例如：

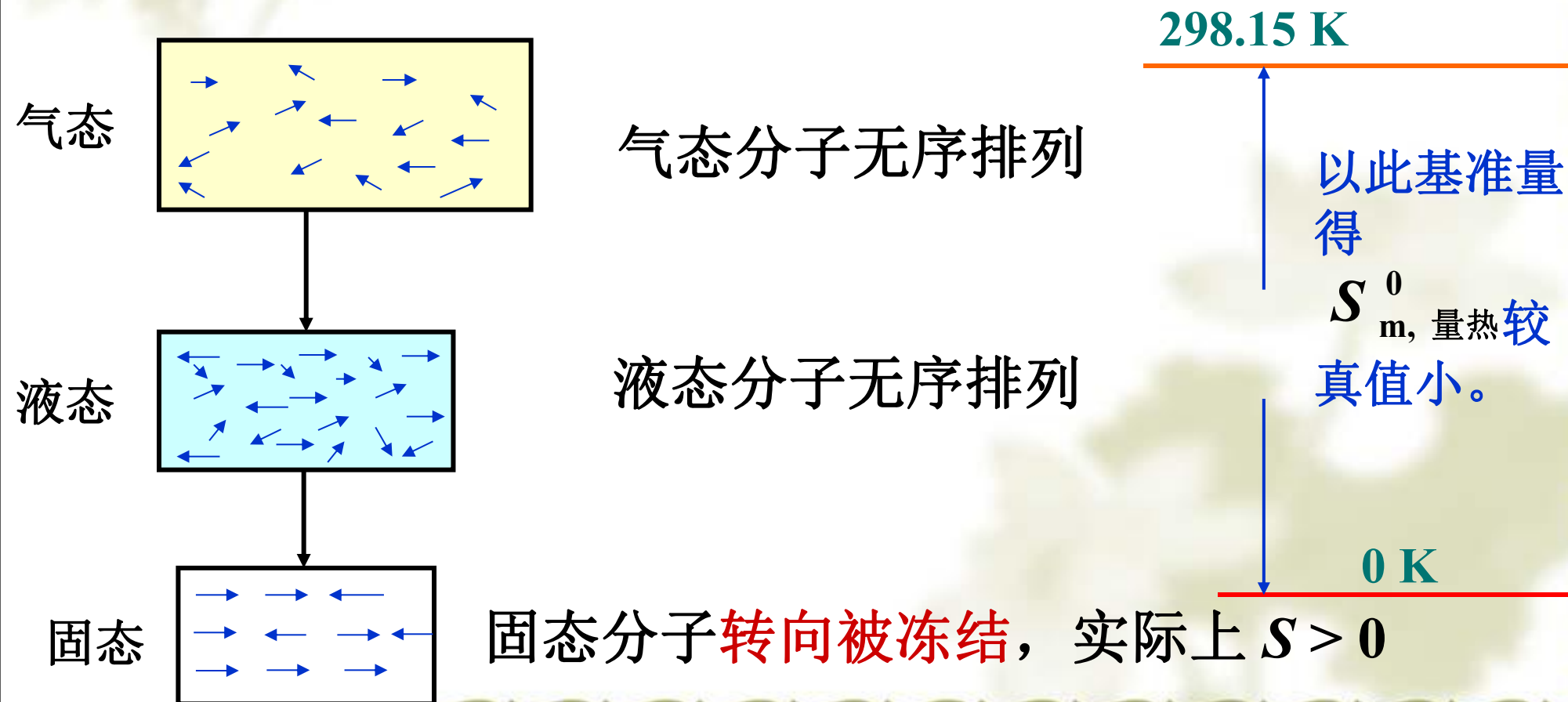


$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$



$$S = k \ln \Omega = k \ln 2^L = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时晶体未能达到 $\Omega = 1$, $S_0 = 0$ 的状态。实验测得的量热熵是以实际上一个 $S > 0$ 的不平衡态作基准的，所以量热熵数值偏低，产生残余熵。



§ 9.9 其它热力学函数与 配分函数的关系

*The Relations of the Partition and
Other Thermodynamical functions*

1. A、G 的统计热力学表达式

(1)A

定域子

$$S = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

$$A = U - TS$$

$$= U - T \left(Nk \ln q + \frac{U}{T} \right)$$

$$= -NkT \ln q$$

$$A = -NkT \ln q$$

离域子

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

$$A = U - T \left(Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk \right)$$

$$= -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT$$

$$A = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT$$

$$A = -NkT \ln q$$

$$A = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT$$

(2)G

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$G = A + pV$$

定域子

$$G = -NkT \ln q + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

离域子

$$G = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

(3)H

$$H = U + pV$$

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

这些关系有两个基本特点：

1) 复合函数与能量零点选择有关，因为它们均含有热力学能项；

2) 因为**A**与**G**含有熵，离域子体系与定域子体系有不同函数关系。

U、H、S、A、G 统计热力学表达式

函数	离域子系统	定域子系统
$U = \sum n_i \varepsilon_i$	$NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$	←同
$S = k \ln W_B$	$Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$	$Nk \ln q + \frac{U}{T}$
$A = U - TS$	$-NkT \ln \frac{q}{N} - NkT$	$-NkT \ln q$
$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$		
$G = A + pV$	$-NkT \ln \frac{q}{N} - NkT + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$	$-NkT \ln q + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$
$H = U + pV$	$NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$	←同

$$\begin{aligned}\text{离域子 } S &= Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk = (-Nk \ln N + Nk) + Nk \ln q + \frac{U}{T} \\ &= -k \ln N! + Nk \ln q + \frac{U}{T} = k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}\end{aligned}$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\text{定域子 } S = k \ln q^N + \frac{U}{T}$$

$$\text{离域子 } A = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$\text{定域子 } A = -kT \ln q^N$$

$$\text{离域子 } G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

$$\text{定域子 } G = -kT \ln q^N + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

2. 理想气体的标准摩尔吉布斯函数

$$G_{m,T}^{\theta}$$

离域子 $G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$

因为 q_r 、 q_v 、 q_e 、 q_n 均与系统体积无关，仅 q_t 含有体积项。

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V}{\partial V} \right]_T = \frac{1}{V}$$

将此关系及斯特林公式 $\ln N! = N \ln N - N$ 一起应用。

可得：

$$G_T = -NkT \ln \left(\frac{q}{N} \right) \quad (9.9.6)$$

$$G_T = -NkT \ln \left(\frac{q}{N} \right) \quad (9.9.6)$$

对一摩尔物质在标准态时则有：

$$G_{m,T}^{\theta} = -RT \ln \left(\frac{q}{L} \right) \quad (9.9.7a)$$

将 $q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} q^0$ 代入

$$G_{m,T}^{\theta} = -RT \ln \left(\frac{q^0}{L} \right) + \frac{RT \varepsilon_0}{kT}$$

$$G_{m,T}^{\theta} = -RT \ln \left(\frac{q^0}{L} \right) + U_{0,m} \quad (9.9.7b)$$

其中 $U_{0,m}$ 即为1摩尔纯理想气体在 0 K 时的热力学能值。此即的统计力学表达式。

3. 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数

将(9.9.7b)移项，得标准摩尔吉布斯自由能函数

标准摩尔吉布斯
自由能函数

$$\frac{G_{m,T}^{\theta} - U_{0,m}}{T} = -R \ln \left(\frac{q^0}{L} \right)$$

可由温度 T 、压力 $100kPa$ 时物质的 q^0 求出。

由于 $0K$ 时物质的热力学能与焓近似相等， $U_{0,m} \approx H_{0,m}$ ，所以标准摩尔吉布斯自由能函数也可表示为

$$\frac{G_{m,T}^{\theta} - H_{0,m}}{T} = -R \ln (q^0 / L)$$

吉布斯自由能函数是统计热力学中计算反应平衡常数需要的基础数据。

4. 理想气体的标准摩尔焓函数

若某物质在T度下标准摩尔焓为 $H_{m,T}^\theta$ 标准摩尔焓函数
可定义为：

$$\frac{H_{m,T}^\theta - U_{0,m}}{T}$$

或

$$\frac{H_{m,T}^\theta - H_{0,m}}{T}$$

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T \quad N = L, \quad \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V}$$

$$H_{m,T} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + RT \quad (9.9.9a)$$

$$H_{m,T}^\theta = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_V + U_{0,m} + RT \quad (9.9.9b)$$

所以：

$$\frac{H_{m,T}^{\theta} - U_{0,m}}{T} = RT \left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_V + R \quad (9.9.10)$$

因为 0 K 时 $U_{0,m} \approx H_{0,m}$ ，所以焓函数也可近似表示为：

$$\frac{H_{m,T}^{\theta} - H_{0,m}}{T}$$

焓函数也是计算理想气体化学平衡时的基础数据。可以用它求

$$H_{m,T}^{\theta} - H_{0,m}$$

得 $\Delta U_{0,m}$ (或 $\Delta H_{0,m}$)。常用物质的可在文献中查到。

§ 9. 10 理想气体的化学 平衡常数

*The Standard Equilibrium
Constant of the Ideal Gas
Reaction*

1. 标准平衡常数

理想气体的任一个化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

$$\Delta_r G_{m,T}^\theta = -RT \ln K^\theta$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B G_{m,B}^\theta = \sum_B \nu_B (G_{m,B}^\theta - U_{0,m,B}) + \sum_B \nu_B U_{0,m,B}$$

$$-\ln K^\theta = \frac{1}{R} \Delta_r \left(\frac{G_m^\theta - U_{0,m}}{T} \right) + \frac{1}{RT} \Delta_r U_0 \quad (9.10.1)$$

(9.10.1) 中第一项可从吉布斯自由能函数表中数据计算

$$\frac{\Delta_r (G_m^\theta - U_{0,m})}{T} = \sum_B \nu_B \frac{(G_{m,B}^\theta - U_{0,m,B})}{T} \quad (9.10.2)$$

$$-\ln K^{\theta} = \frac{1}{R} \Delta_r \left(\frac{G_m^{\theta} - U_{0,m}}{T} \right) + \frac{1}{RT} \Delta_r U_0 \quad (9.10.1)$$

第二项中：

$$\Delta_r U_{0,m} = \sum_B \nu_B U_{0,m,B} \quad (9.10.3)$$

该项可从 $(H_{m,298K}^{\theta} - U_{0,m})$ 表及物质的标准摩尔生成焓（或标准摩尔燃烧焓）计算，因为：

$$\Delta_r U_{0,m} = \Delta_r H_{m,298K}^{\theta} - \Delta_r (H_{m,298K}^{\theta} - U_{0,m}) \quad (9.10.4)$$

2. 以各组分粒子数表示的平衡常数

以各组分粒子数表示的平衡常数定义为：

$$K_N = \prod_B N^{\nu_B}$$

$$G_B = -N_B kT \ln \left(\frac{q_B}{N_B} \right) \quad (9.9.6)$$

每个粒子的吉布斯函数为：

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_B &= \frac{G_B}{N_B} = -kT \ln \left(\frac{q_B}{N_B} \right) \\ &= -kT \ln \left(\frac{q_B^0}{N_B} e^{\frac{-\varepsilon_0}{kT}} \right) \quad (9.10.7) \end{aligned}$$

对理想气体化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

在平衡时有：

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B G_{m,B} = 0$$

因为

$$\therefore G_{m,B} = L \bar{\mu}_B \quad \therefore \sum_B \nu_B \bar{\mu}_B = 0$$

$$\therefore -kT \sum_B \nu_B \ln \left(\frac{q_B^0}{N_B} e^{-\frac{\epsilon_{0,B}}{kT}} \right) = 0$$

$$\therefore \ln \prod_B (N_B^{\nu_b}) = \ln \prod_B \left[(q_B^0)^{\nu_b} e^{-\frac{\nu_b \epsilon_{0,B}}{kT}} \right]$$