

子的配分函数——物理意义与作用

刘国杰 史济斌*

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

摘要: 讨论怎样理解子的配分函数的物理意义, 以及它和系统的配分函数在计算热力学函数中的作用, 指出它既不是系统的广延性质, 也不是系统的强度性质, 只是联系系统热力学函数与微观信息的纽带。

关键词: 子的配分函数; 正则配分函数; 热力学函数; 强度性质; 广延性质

中图分类号: G64; O6

The Physical Significance and the Role of the Molecular Partition Function

LIU Guo-Jie SHI Ji-Bin*

(School of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

Abstract: We discussed the physical meaning of the molecular partition function, and the role of both the molecular partition function and the partition function of the system in the calculation of the thermodynamic properties. It was shown that the molecular partition function is neither an extensive property nor an intensive one, but only a tie to connect the thermodynamic properties with the microscopic information of the system.

Key Words: Molecular partition function; Canonical partition function; Thermodynamic function; Intensive property; Extensive property

在独立子或近独立子系统的统计热力学中, 有一个关键性的函数, 称为子的配分函数, 只要已知这个函数, 系统的一切热力学函数便随之确定。本文试图深入探讨这个函数的意义与作用。

1 子的配分函数的定义

子的配分函数的定义是:

$$q \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (1)$$

式中 ε_i 为子的量子态能量, k 为Boltzmann常量, T 为热力学温度。其中 $\sum_i$ 表示对子的可及量子态求

*通讯作者, Email: shijb@ecust.edu.cn

和, 故在许多统计力学专著中, 子的配分函数被称为“态之和”^[1]。

子的配分函数也常定义为:

$$q \stackrel{\text{def}}{=} \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} \quad (2)$$

式中 ε_j 为子的能级的能量, g_j 为能级的简并度, 即 j 能级所拥有的量子态数目。其中 $\sum_j$ 表示对子的可及能级求和。显然, 式(1)和式(2)中定义的 q 在数值上是相等的, 只不过两者在求和时的统计方法有所不同而已。

子的配分函数还常表示成:

$$q_0 \stackrel{\text{def}}{=} \sum_j g_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/kT} \quad (3)$$

式中 ε_0 为子的基态能级的能量即零点能。由于有些子的基态能级的能量不等于0, 能级的求和没有统一的能量标度零点, 因此给热力学计算带来不便。为使子的配分函数有统一的能量标度零点, 子的所有能级的能量都必须减去零点能 ε_0 , 这就产生了定义式(式(3))。不过, 由此得到的子的配分函数值已不同于式(1)和式(2), 两者的关系如下式所示:

$$q = q_0 e^{-\varepsilon_0/kT} \quad (4)$$

2 子的配分函数的物理意义

子的配分函数的物理意义可从两个角度来理解。

2.1 从定义式的角度理解

按照式(2)和式(3), 式中的 g_j 是 j 能级所拥有的量子态数。式中的Boltzmann因子 $e^{-\varepsilon_j/kT}$ 或 $e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/kT}$ 是一个有效因子, 故 $g_j e^{-\varepsilon_j/kT}$ 或 $g_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/kT}$ 代表 j 能级的有效量子态数。由于子的微观状态是由量子态决定, 故它们也代表 j 能级的有效状态数或有效容量。又因 $\sum_j$ 是对子的所有可及能级求和, 故式(2)或式(3)代表了一个子的有效状态数或有效容量^[2], 这就是子的配分函数的物理意义。

2.2 从Boltzmann能量分布定律理解

如果将子的配分函数按式(3)定义, 则Boltzmann能量分布定律为:

$$P_j = \frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/kT}}{q_0} \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (5)$$

式中 N_j 和 N 分别为 j 能级的子数和子的总数, P_j 则为子处在 j 能级的概率。由式(5)可得:

$$q_0 = \frac{g_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/kT}}{P_j} \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

由此可见, 子的配分函数与子在 j 能级上的分配概率 P_j 密切相关。据此, 可得子的配分函数的物理意义如下:

对于 N 个子构成的封闭系统, 它反映了这些子在各能级上分配的整体特性^[3]。

倘若只考虑子的热运动, 则因子的平动、转动、振动的基态能级都是非简并的, $g_0 = 1$, 又 $e^{-(\varepsilon_0 - \varepsilon_0)/kT}$ 也等于1, 故由式(5)可得:

$$q_0 = \frac{N}{N_0} \quad (7)$$

式中 N_0 为处在基态能级上的子数。由此可见, 子的配分函数是子的总数与基态能级上的子数之比。

据此，可得子的配分函数的物理意义如下：

对于 N 指定的封闭系统，子的配分函数是子从基态能级逃逸程度的一种量度^[4]。

物理意义的这种表述，虽只限于子的热运动，但却非常有意义。从这种表述能够进一步得到如下3点启示：

① 由于 N_0 是处于基态能级的子数，它的值不可能大于子的总数 N ，故由式(7)可见，子的配分函数 q_0 的值不可能小于1。

② 温度越高，子从基态能级逃逸到较高能级的程度越大，故子的配分函数 q_0 的值是随温度升高而增大的。

③ 在相同的温度下，子的相邻能级的间隔越小，子越容易逃逸到较高能级，故 q_0 值也越大，这就是说，平动子的 q_0 最大，振子的 q_0 最小，转子的 q_0 介于其间。

因此，这种表述不仅简洁，而且具有启发性。

3 子的配分函数属于一个子所有

子的配分函数有一个重要的性质，称为配分函数的析因子性质。这个性质指出，如果子的能量是它的各种运动形式的能量之和，那么，子的配分函数则是相应运动形式的配分函数之积，即：

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \quad (8)$$

式中 q_t 、 q_r 、 q_v 、 q_e 和 q_n 分别为子的平动、转动、振动、电子和核运动配分函数。

倘若子为非线型的多原子分子，则一般说来，子的配分函数当为：

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \\ = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 k T)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_A I_B I_C)^{1/2} \right) \left(\prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right) \cdot g_{0,e} \cdot g_{0,n} \quad (9)$$

由此可见，子的配分函数除了包含系统的体积和温度外，还包含了独立子的质量 m ，对称数 σ ，3个主转动惯量 I_A 、 I_B 和 I_C ， $3n-6$ 个谐振频率以及电子和核的基态能级简并度等重要的微观信息。其中温度总是以 kT 的形式出现，对于没有相互作用的独立子系统，它代表了一个子的能量。故只有在指定系统由 N 个独立子构成时，不但系统的微观性质确定，而且其宏观状态 E 、 V 、 N 也随之确定。由此可见，子的配分函数仅属于一个子所有。有的教材和教学参考书将子的配分函数计作 $q = f(T, V, N)$ ，显然是不妥当的，因为这样表示便将 q 视为系统的性质。有的教材则进一步认为，式(9)正比于系统的体积 V ，而体积正比于物质的量，故离域子的配分函数应是系统的广延性质。同理，定域子的配分函数因与体积无关，则是系统的强度性质。本文认为，这种看法也是值得商榷的。式(9)中 V 虽与系统物质的量成正比，但却与子的配分函数是否是广延性质无关，在看了下文后，相信就会明白。总之，子的配分函数是属于一个子所有，而不是系统的属性。

4 子的配分函数与系统的热力学函数

根据正则系综原理，对于 N 、 T 、 V 指定的封闭系统，其热力学函数可由下列公式计算：

$$E = kT^2 (\partial \ln Z / \partial T)_{V,N} \quad (10)$$

$$S = kT (\partial \ln Z / \partial T)_{V,N} + k \ln Z \quad (11)$$

$$A = -kT \ln Z \quad (12)$$

$$p = kT (\partial \ln Z / \partial V)_{T,N} \quad (13)$$

$$\mu = -LkT (\partial \ln Z / \partial N)_{T,V} \quad (14)$$

式中 L 为Avogadro常量, Z 为系统的配分函数,也称正则配分函数。由于独立子系统中,子与子之间没有作用力,任一子并不因其他子的存在而改变其 q 的值,故系统的配分函数当为 N 个子的 q 之积,即:

$$Z = q^N \quad (15)$$

式(15)仅适用于可辨别的定域子系统。对于离域子系统,因 N 个子是不可辨别的,其系统的配分函数应为:

$$Z = \frac{q^N}{N!} \approx \left(\frac{qe}{N}\right)^N \quad (16)$$

现在,只要将式(15)和式(16)分别代入式(10)–式(14),便可分别算得定域子和离域子系统的 E 、 S 、 A 、 p 和 μ ,并进而得到其他热力学函数。现以Helmholtz自由能为例,来表示计算的结果。

$$\text{定域子系统:} \quad A = -kT \ln q^N = -NkT \ln q \quad (17)$$

$$\text{离域子系统:} \quad A = -kT \ln \left(\frac{qe}{N}\right)^N = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT \quad (18)$$

对于离域子系统,算得的 A 除与 N 有关,还与 q/N 有关。由于离域子的配分函数可表示为:

$$q = V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} q_l \quad (19)$$

式中 q_l 代表子的转动、振动、电子和核配分函数之积,也称为子的内配分函数。故式(18)中的 q/N 可表示为:

$$\frac{q}{N} = \left(\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \bigg/ \left(\frac{N}{V}\right)\right) q_l \quad (20)$$

由此可见,离域子的配分函数(式(19))在代入式(18)后,它的体积 V 转变成了离域子系统的密度 N/V ,这是一个与物质的量无关的物理量。因此,由式(18)算得的离域子系统的 A 与式(9)或式(19)中的体积 V 无关,是一个仅正比于 N 的广延性质。这个结论也适用于其他广延性质。

由上述可见,虽然知道了子的配分函数就能算得系统的热力学函数,但是起决定作用的却是系统的配分函数,因为它除了包含系统的体积、温度和所有微观信息外,还包含了系统物质的量或 N 。那么,系统的配分函数是不是热力学变量呢?答案也是否定的。因为热力学变量分成两类,即强度性质和广延性质,前者与物质的量无关,后者与物质的量成正比。而由式(15)和式(16)可见,系统的配分函数虽与物质的量(即子数 N)有关,但不成正比,这就是说,它既不是强度性质,也不是广延性质。因此,系统和子的配分函数都只能说是联系宏观热力学函数与微观信息的纽带。

参 考 文 献

- [1] Tolman, R. C. *The Principles of Statistical Mechanics*; Oxford University Press: Oxford, 1938.
- [2] 唐有祺. 统计力学及其在物理化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1979.
- [3] 胡英, 吕瑞东, 刘国杰, 黑恩成. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [4] Gasser, R. P. H.; Richards, W. G. 熵与能级. 曾实, 译. 北京: 人民教育出版社, 1981.