

高等学校试用教材

物理化学

中 册

上海化工学院物理化学教研组
胡 英 陈学让 吴树森 编

化学工业出版社

高等学校试用教材

物 理 化 学

中 册

上海化工学院物理化学教研组

胡 英 陈学让 吴树森 编

7911501130



人民教育出版社

高等学校试用教材

物 理 化 学
中 册

上海化工学院物理化学教研组
胡 英 陈学让 吴树森 编

*

人 民 教 育 出 版 社 出 版

总发行所北京发行所发行

北 京 印 刷 一 厂 印 装

*

开本 787×1092 1/32 印张 11 8/16 字数 277,000

1979 年 4 月第 1 版 1979 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—47,000

书号 13012·0273 定价 0.84 元

目 录

第七章 统计热力学	1
§ 7-1 引言	1
§ 7-2 统计热力学的一些基本概念	2
§ 7-3 玻尔茨曼能量分布	7
§ 7-4 配分函数	14
§ 7-5 配分函数与热力学函数	15
§ 7-6 理想气体配分函数的计算	17
§ 7-7 配分函数与平衡常数	23
*§ 7-8 非理想系统	25
习题	27
第八章 表面化学	29
§ 8-1 引言	29
§ 8-2 物质的表面特性和表面自由焓	29
§ 8-3 分散度对微小液滴饱和蒸气压和微小晶体溶解度的影响	33
§ 8-4 气体在固体表面上吸附	37
§ 8-5 固体在溶液中的吸附	51
§ 8-6 溶液的表面吸附	55
*§ 8-7 表面活性剂	58
§ 8-8 铺展与润湿	62
习题	67
第九章 化学动力学	70
§ 9-1 引言	70
I. 动力学方程式的建立和应用	72
§ 9-2 化学反应速度	72
§ 9-3 动力学方程式	74
§ 9-4 动力学方程式的建立	86
§ 9-5 温度对化学反应速度的影响	91
*§ 9-6 连续过程	97
II. 反应机理, 基元反应的理论	103
§ 9-7 反应机理	103

§ 9-8 有效碰撞理论	107
§ 9-9 过渡状态理论	113
*§ 9-10 分子动力学	113
III. 各类反应(复杂反应与溶液中反应)	123
§ 9-11 对峙反应	123
§ 9-12 连串反应	130
§ 9-13 平行反应	136
§ 9-14 链反应	140
§ 9-15 溶液中的反应	150
IV. 辐射化学	157
§ 9-16 辐射化学	157
V. 催化剂与催化作用	164
§ 9-17 催化作用	164
§ 9-18 均相催化作用	168
*§ 9-19 酶催化作用	172
§ 9-20 多相催化作用	174
§ 9-21 多相催化的动力学	181
习题	186
第十章 电化学	199
§ 10-1 引言	199
I. 电解质溶液	204
§ 10-2 电解质溶液的电导	204
§ 10-3 离子淌度、迁移数	209
§ 10-4 电导测定及其应用	214
§ 10-5 电解质溶液的理论	219
§ 10-6 电解质活度	223
II. 原电池的电动势	228
§ 10-7 原电池的热力学	228
§ 10-8 电动势产生的机理	233
§ 10-9 电极电位与电池电动势	236
§ 10-10 几种常用电极	242
§ 10-11 浓差电池	248
§ 10-12 电动势测定的应用	251
III. 电极过程动力学	256
§ 10-13 电解时的电极反应	256

*§ 10-14	电极反应的基本特征	262
§ 10-15	电化学腐蚀	271
§ 10-16	电解氧化与还原	275
习题		279
第十一章	胶体化学	285
§ 11-1	引言	285
§ 11-2	分散系统的基本性质	287
§ 11-3	DLVO 理论	302
§ 11-4	溶胶与悬浮体	307
§ 11-5	乳状液	320
§ 11-6	泡沫	328
§ 11-7	气溶胶	331
§ 11-8	高分子化合物的溶液	337
习题		353
参考书		357
习题答案		358

第七章 统计热力学

§ 7-1 引言

从热力学的几个基本定律出发, 我们得到了一系列能够判断过程方向和限度的准则, 并通过一些状态函数, 导出了化学平衡常数、相平衡常数, 以及它们随温度、压力和组成变化的规律, 这些规律对于大量分子所组成的系统具有高度的可靠性和普遍性。但是, 由于热力学的方法并不涉及物质的微观运动形态, 不涉及热、功和能量的微观本质, 因此, 热力学得出的只能是一些联系各种宏观性质的共同规律, 而对每一个具体过程的特殊规律, 则不能给出任何知识。例如热力学指出, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, 利用此式可以由状态方程计算熵随压力的变化, 然而对于某特定物质的状态方程, 仍须进行必要的实验测定。

统计热力学正好弥补了这个缺点, 它同样处理大量分子所组成的系统, 但是它从物质的微观运动形态出发, 而将宏观性质作为相应微观量的统计平均值。在对物质的微观结构作了一些简化的模型假设以后, 原则上可以算出物质的宏观特性。因此, 统计热力学不仅加深了对宏观现象的本质的认识, 使我们能正确地解释与关联宏观性质, 更为重要的是, 它提供了预测物质特性的广泛可能性。例如各种物质处于理想气体状态的熵值和其他热力学函数, 已经可以根据光谱数据计算。某些非理想气体的第二、第三维里系数, 也可利用分子间力的知识, 从理论上求得。统计热力学作为基础理论, 在工程上也得到了愈来愈广泛的应用。

然而统计热力学也有它的局限性。由于目前对微观结构的认

识尚欠完善,统计热力学所使用的简化模型,只是实际情况的近似,理论计算的结果与实验值不能完全符合,特别是对非理想系统。因此,统计热力学并不能代替经典的热力学和实验。

本章对统计热力学的基本内容作初步介绍。

§ 7-2 统计热力学的一些基本概念

通常所谓系统处于一定的状态,都是指的宏观状态。这时,各种宏观性质如 T 、 P 、 U 、 S 等,均具有确定的数值。然而从微观角度考察,系统仍处于瞬息万变的运动之中。例如每一个分子由于移动和相互碰撞,就不断改变着动量(或速度)与位置。习惯上称这种移动为分子的外部运动。如果更深入地观察,可知分子还进行着围绕质心的转动,分子中各原子或离子间存在着振动,核外电子以至于核内粒子都在运动,统称为分子的内部运动。它们的运动状态,也在不断地发生变化。这一切表明,纵使宏观状态一定,微观状态却无时无刻不在改变。

对于宏观状态,一般只要知道物质的数量,再加上两个独立的宏观性质,就可确定。而对微观状态又应该如何描述呢?

这里先简要介绍经典的描述方法。对于只考虑分子的外部运动的简单情况,按照经典力学的概念,要描述微观状态,必须将每一个分子在空间的位置 x_i 、 y_i 、 z_i , 以及在三个方向的动量分量 p_{xi} 、 p_{yi} 、 p_{zi} 都加以确定。常见的描述方法有两种:一种是设想一个以 x 、 y 、 z 、 p_x 、 p_y 、 p_z 为坐标的 6 维空间,处于一定运动状态的一个分子,在这个空间中表现为一个点, N 个分子就有 N 个点,这 N 个点的总和就代表系统的微观状态, N 个点的运动则对应着微观状态的变化。这种空间称为子相空间,或称 μ 空间。另一种是设想一个以 x_1 、 y_1 、 z_1 、 $\cdots$ 、 x_N 、 y_N 、 z_N 、 p_{x1} 、 p_{y1} 、 p_{z1} 、 $\cdots$ 、 p_{xN} 、 p_{yN} 、 p_{zN} 为坐标轴的 $6N$ 维空间,在此空间中每一个点就代表系统的一个微

观状态。这种空间称为相空间，或称 γ 空间。对于分子间相互作用可以忽略的系统，可使用子相空间；相互作用显著时则使用相空间。

如果考虑分子的内部运动，子相空间或相空间的维数应相应增多。如果进一步计及微观质点的微粒与波动二象性，质点的运动应受到测不准原理的限制，动量与位置不能同时绝对地确定。因此，一个分子的状态在子相空间中并不是一个点，而是一个小区域。由一个小区域转移至另一小区域，代表分子的状态在发生变化（相空间亦同样）。

然而这种经典的描述微观状态的方法，只能是一种近似的方法。微观质点的运动实际上是量子化的，它的各种运动形态如移动、转动、振动等的能量不能连续地变化，而只能在不连续的能阶（能级）间跃迁。这些能阶则由量子数来表征，如原子中的电子就由主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数来描述。因此，严格地说，为了描述微观状态，就必须确定每一个分子处在什么能阶上。具体地说，必须确定移动处在什么移动能阶上，转动处在什么转动能阶上，振动处在什么振动能阶上，电子处在什么电子能阶上等。所有运动形态所处的能阶都确定了，微观状态就确定了。

下面介绍微观状态与宏观状态间相互关系的特点。

(1) 与一定的宏观状态相对应的微观状态的总数是完全一定的。任何分子所处的能阶的任何改变，都意味着微观状态发生变化。因此，可以想象，微观状态的数量是非常巨大的。但是，在众多的微观状态中，只有那些符合宏观状态条件限制的，才是有可能的。例如一定温度下的理想气体，平均移动能一定，若是所有分子的移动能都小于平均移动能，或都超过平均移动能，这种微观状态是肯定不存在的。正因为受到宏观条件的限制，微观状态并不能任意变化，因而它们的总数是完全一定的。

实际系统由于分子数很多，比较复杂，为了形象地建立概念，以简单的掷球游戏作为类比进行讨论。设有两个紧挨的小盒A与B，B中又有两小格，见图7-1。今以小球a、b、c掷入，两个小盒中共有三个球，即类比于一个宏观状态。如果仔细考察，球的分布有以下四种可能的情况： $A3B0$ 、 $A2B1$ 、 $A1B2$ 、 $A0B3$ 。而每一种情况下，小球还有着不同的分配，例如 $A0B3$ ，三个小球分配在B的两个小格中，就有8种不同的方式。其他如 $A1B2$ 有12种， $A2B1$ 有6种， $A3B0$ 则只有1种分配方式。这些不同的分配方式，就好比不同的微观状态。可见，一定的宏观状态对应着确定数量的微观状态。对于两个小盒中放三个球，应该总共有27个微观状态。

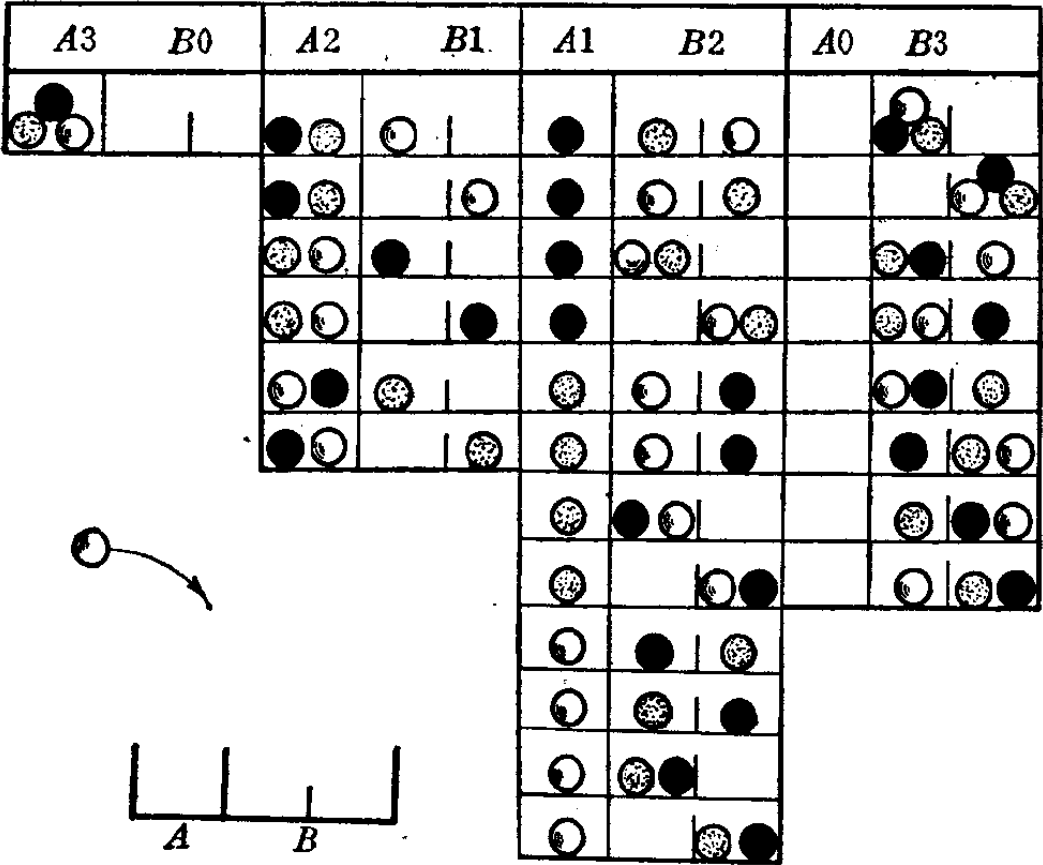


图 7-1 掷球游戏

微观状态的数量可以利用数学上的排列组合方法进行计算。例如现欲计算三个小球按 $A1B2$ 分布的具体分配方式数。首先设想从三个小球中任取一个放在A中，方式数就是组

合 $C_3^1 \left(\frac{3!}{1!(3-1)!} = 3 \right)$, 然后在剩下的两个中取两个放在 B 中, 方式数是 $C_2^2 \left(\frac{2!}{2!} = 1 \right)$, 总的方式数即 $C_3^1 \cdot C_2^2$ 。但由于 B 中有两个小格, 两个小球在两个小格中的不同分配方式数应为 2^2 , 因此总的方式数还应乘以 2^2 。四种分布的分配方式数的计算, 分别列举于下:

$$A3B0: C_3^3 \cdot C_0^0 \cdot 2^0 = \frac{3!}{3! \cdot 0!} \cdot \frac{0!}{0!} \cdot 2^0 = 1$$

$$A2B1: C_3^2 \cdot C_1^1 \cdot 2^1 = \frac{3!}{2! \cdot 1!} \cdot \frac{1!}{1!} \cdot 2^1 = 6$$

$$A1B2: C_3^1 \cdot C_2^2 \cdot 2^2 = \frac{3!}{1! \cdot 2!} \cdot \frac{2!}{2!} \cdot 2^2 = 12$$

$$A0B3: C_3^0 \cdot C_3^3 \cdot 2^3 = \frac{3!}{0! \cdot 3!} \cdot \frac{3!}{3!} \cdot 2^3 = 8$$

如果有 N 个小球, 在 $1, 2, \dots, m$ 号盒子中分配, 每个盒子中又分别有 $g_1, g_2, \dots, g_m$ 个小格, 如在盒 1 中有 N_1 个, 盒 2 中有 N_2 个, $\dots$, 盒 m 中有 N_m 个小球, 不难求得这种特定分布的具体分配方式总数为(试自证之):

$$\begin{aligned} & C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} \cdot C_{N-N_1-N_2}^{N_3} \cdots C_{N_m}^{N_m} \cdot g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot g_3^{N_3} \cdots g_m^{N_m} \\ &= \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdots N_m!} \cdot g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot g_3^{N_3} \cdots g_m^{N_m} \quad (7-1) \end{aligned}$$

(2) 微观状态等几率假设 由于没有什么特殊理由说某一微观状态出现的可能性与其他的有什么不同, 因此可以合理地假设, 所有微观状态出现的几率都是一样的, 这就是微观状态等几率假设。就拿掷球游戏来说, 由于将球掷入 A 盒或 B 盒中任一小格的机会均等, 所以图 7-1 中所有不同的分配方式(微观状态)都有同样的可能性。

(3) 热力学几率 既然一定的宏观状态对应着确定数量的微

观状态,而微观状态又是等几率的,因此,微观状态数多的宏观状态出现的几率,应该比微观状态数少的几率大。所谓热力学几率,是对宏观状态或对某特定的分布说的,它的定义就是与这一宏观状态或分布对应的微观状态的数量。拿上述掷球游戏作类比,按 $A3B0$ 、 $A2B1$ 、 $A1B2$ 、 $A0B3$ 分布的热力学几率(微观状态数)分别为 1、6、12 与 8,而两个盒中有三个小球的热力学几率则为 27 (注意:热力学几率与数学几率不同,对上述四种分布,数学几率为 $1/27$ 、 $6/27$ 、 $12/27$ 与 $8/27$,它们的总和等于 1)。

(4) 最可几分布 由于我们处理的是大量分子所组成的系统,例如 1 摩尔就有 6.023×10^{23} 个分子。因此,我们感兴趣的常常不是每个分子的行为,而是希望知道,具有各种不同能量 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ 的分子数 $N_0, N_1, N_2, N_3, \dots$, 即分子按能量的分布。在总能量不变的前提下,当然可能有各种各样的分布,但每一种分布所对应的微观状态数是不一样的,即具有不同的几率。几率最大的分布,称为最可几分布。在上述掷球游戏中,显然, $A1B2$ 是最可几分布,如果连掷三球,最可能出现的分布就是 $A1B2$ 。

(5) 统计规律性 统计方法的基本内容,就是研究一定条件下某种状态出现的几率或可能性。对于质点数较少或观测次数较少的系统,可能性不等于必然性。但是对于大量质点所组成的系统,或者观测次数很多,可能性就变为必然性。例如上述掷球游戏,假若掷三个球,只能说 $A1B2$ 可能性最大,其他三种也是会出现的,而且出现的机会也不少。但是,假若掷 3×10^{20} 次(这个数字只是表明数量巨大的意思),可以肯定,在 A 盒中将出现 1×10^{20} 次, B 盒中将出现 2×10^{20} 次, $A1B2$ 就成为必然的结果。这说明,对于大量质点所组成的系统或观察次数很多时,最可几分布实际上就代表着系统中一切可能的分布。这种统计规律性本质上与力学规律不同,它是大量质点所组成的系统的客观规律。

§ 7-3 玻尔茨曼能量分布

本节介绍的玻尔茨曼能量分布，适用于分子间没有相互作用的系统。分子的各种微观运动形态如移动、转动、振动以及电子和核的运动都是量子化的，它们的能量不能连续变化，而是表现为不连续的能阶。每一个能阶还可能有若干个简并态或精细能阶。例如原子的能量主要决定于主量子数与角量子数。但主、角量子数相同时，还可以有不同的磁量子数，相当于不同的空间取向。这说明分子即使具有相同的能量，还可能有不同的状态，即为简并态。简并态数又称统计权重。下面运用统计方法，导出分子在各能阶上的最可几分布。

设有 1 摩尔物质，共 $\mathcal{N}_0$ (阿佛加特罗常数) 个分子，在能阶 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_r$ 上分布，每个能阶的简并态数分别为 $g_0, g_1, g_2, \dots, g_r$ ，其中 ε_0 称零级能，为分子所具有的最低的能量，见图 7-2。设 ε_0 能阶上有 N_0 个分子， ε_1 上有 N_1 个， ε_2 上有 N_2 个， $\dots$ ， ε_r 上有 N_r 个。按式 (7-1)，这一分布所对应的微观状态数，即热力学几率为

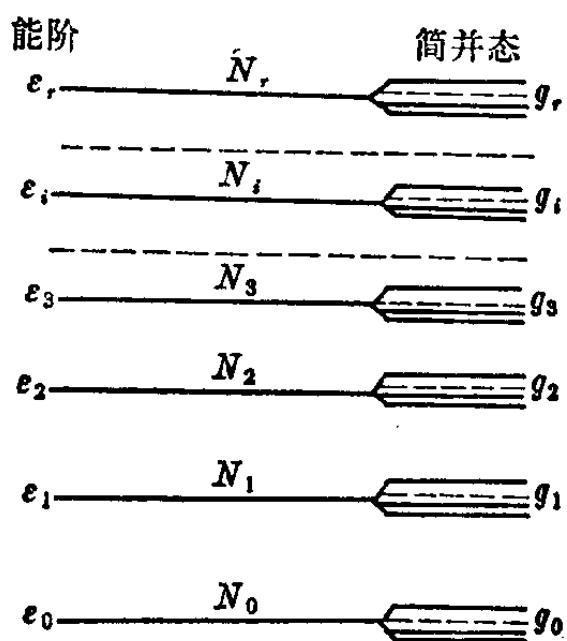


图 7-2 能阶示意图

$$\frac{\mathcal{N}_0!}{N_0! N_1! N_2! \dots N_r!} g_0^{N_0} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots g_r^{N_r}$$

由于在推导式 (7-1) 时，质点是被看作可以识别的 (小球有标记，不同小盒内的任意两个小球互换位置，被算作是一种不同的分配方式)，而分子实际上互相不能分辨，不同能阶上的任意两个分子互换位置，不能算作一个新的微观状态，因此，式 (7-1) 算得的几率还

需除以 $\mathcal{N}_0!$ ($\mathcal{N}_0$ 个质点的不同排列方式数为 $\mathcal{N}_0!$), 以 W 代表热力学几率, 所以

$$W = \frac{g_0^{N_0} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \cdots g_r^{N_r}}{N_0! N_1! N_2! \cdots N_r!} = \prod_{i=0}^r \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (7-2)$$

取对数

$$\ln W = \sum_{i=0}^r N_i \ln g_i - \sum_{i=0}^r \ln N_i! \quad (7-3)$$

由于 N_i 是一个大数, 利用斯特林(Stirling)近似公式

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (7-4)$$

代入上式, 得

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_{i=0}^r N_i \ln g_i - \sum_{i=0}^r (N_i \ln N_i - N_i) \\ &= \sum_{i=0}^r N_i \left(1 + \ln \frac{g_i}{N_i} \right) \end{aligned} \quad (7-5)$$

我们现在求的是最可几分布, 当几率极大时, 几率的微分变化应等于零:

$$\begin{aligned} \delta \ln W &= \sum_{i=0}^r \left(\delta N_i + \ln \frac{g_i}{N_i} \delta N_i - N_i \delta \ln N_i \right) \\ &= \sum_{i=0}^r \ln \frac{g_i}{N_i} \delta N_i = 0 \end{aligned} \quad (7-6)$$

式中 δN_i 是各能阶上分子数的微小增量。然而对于任何处于平衡的系统来说, 各能阶上的分子数 N_i 并不能任意变化, 因为总分子数 $\mathcal{N}_0$ 是常数, 总能量 E 也是常数, 将这两个限制用式子表达, 即为

$$\mathcal{N}_0 = \sum_{i=0}^r N_i, \quad \delta \mathcal{N}_0 = \sum_{i=0}^r \delta N_i = 0 \quad (7-7)$$

$$E = \sum_{i=0}^r \varepsilon_i N_i, \quad \delta E = \sum_{i=0}^r \varepsilon_i \delta N_i = 0 \quad (7-8)$$

式(7-8)还可写为

$$E - E_0 = \sum_{i=0}^r (\varepsilon_i - \varepsilon_0) N_i, \quad \delta E = \sum_{i=0}^r (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \delta N_i = 0 \quad (7-9)$$

式中 E_0 为系统的最低能量, $E - E_0$ 为系统能量相对于最低能量的增值, $\varepsilon_i - \varepsilon_0$ 则为各能阶的能量相对于零级能的增值。由于有这两个限制, 因此式(7-6)的极值是一个条件极值。

按照解方程极值的拉格朗日 (Lagrange) 未定乘数法, 将式(7-7, 9)分别乘以独立于 δN_i 的未定乘数 α 与 β

$$\sum_{i=0}^r \alpha \delta N_i = 0 \quad (7-10)$$

$$\sum_{i=0}^r \beta (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \delta N_i = 0 \quad (7-11)$$

其中 β 的因次是能量的倒数, 以使式(7-11)成为纯数字式。将式(7-10)与式(7-11)相加, 再减去式(7-6), 得

$$\sum_{i=0}^r \left[\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \right] \delta N_i = 0 \quad (7-12)$$

由于已经包含了条件限制, 我们总可以选择适当的 α 与 β , 使式(7-12)中的 δN_i 可以独立变化。这时, 为了满足式(7-12), 各 δN_i 项的系数应等于零

$$\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta (\varepsilon_i - \varepsilon_0) = 0$$

所以
$$N_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_0)} \quad (i = 0, 1, 2, \dots, r) \quad (7-13)$$

可以利用理想气体的性质证明, $\beta = \frac{1}{kT}$, 其中 k 是玻尔茨曼常数, $k = R/\mathcal{N}_0$, 上式变为

$$N_i = g_i e^{-\alpha} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} \quad (7-14)$$

将此式代入式(7-7) $\mathcal{N}_0 = \sum_{i=0}^r N_i$ 中

$$\mathcal{N}_0 = \sum_{i=0}^r g_i e^{-\alpha} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} = e^{-\alpha} \sum_{i=0}^r g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}$$

所以

$$e^{-\alpha} = \frac{\mathcal{N}_0}{\sum_{i=0}^r g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}} \quad (7-15)$$

代入式(7-14), 得

$$N_i = \frac{\mathcal{N}_0 g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}}{\sum_{i=0}^r g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}} \quad (7-16)$$

这就是玻尔茨曼能量分布式。它表示了在分子间没有相互作用的系统中, 具有能量为 ε_i 的分子数 N_i 与 ε_i 之间的普遍关系。在使用此式时, 对能量的类型并没有什么限制。

例 1 计算 HCl 在 300K 时分子按转动能阶的分布。

解: 线型分子的转动能阶与转动量子数 J 的关系为(见第十六章):

$$\varepsilon_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (7-17)$$

由于空间取向受到量子化的限制, 每一个转动能阶有 $2J+1$ 个简并态, 即 $g_J = 2J+1$ 。代入式(7-16), 当 $J=0$, $g_0=1$, $\varepsilon_0=0$, 所以

$$N_0 = \frac{\mathcal{N}_0}{\sum_{J=0}^r g_J e^{-\varepsilon_J/kT}} \quad (7-18)$$

$$N_J = \frac{\mathcal{N}_0 (2J+1) e^{-\varepsilon_J/kT}}{\sum_{J=0}^r g_J e^{-\varepsilon_J/kT}} \quad (7-19)$$

两式相除, 得

$$\begin{aligned} N_J/N_0 &= (2J+1) e^{-\varepsilon_J/kT} \\ &= (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I kT}} \end{aligned} \quad (7-20)$$

已知 HCl 的转动惯量 $I = 2.64 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, $h = 6.6252 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $k = 1.3803 \times 10^{-23} \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{分子})$ 。代入式(7-20)

$$J=1: N_1/N_0 = 3 \times e^{-\frac{2 \times (6.6252 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.1416^2 \times 2.64 \times 10^{-47} \times 1.3803 \times 10^{-23} \times 300}} = 2.71$$

$$J=3: N_3/N_0 = 7 \times e^{-\frac{12 \times (6.6252 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.1416^2 \times 2.64 \times 10^{-47} \times 1.3803 \times 10^{-23} \times 300}} = 3.80$$

$$J=6: N_6/N_0 = 13 \times e^{-\frac{42 \times (6.6252 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.1416^2 \times 2.64 \times 10^{-47} \times 1.3803 \times 10^{-23} \times 300}} = 1.54$$

由计算可见, 当 J 值增大时, g_J 、 ε_J 值均增大, 然而 ε_J 的增大却使 $e^{-\varepsilon_J/kT}$ 降低, 因此 N_J 将出现极值。图 7-3 画出 HCl 在 300 K 时分子按转动能阶的分布, 纵坐标为以 $J=0$ 作为 1 的相对值, 即 N_J/N_0 。由图可知在 $J=3$ 的能阶上分子最多。

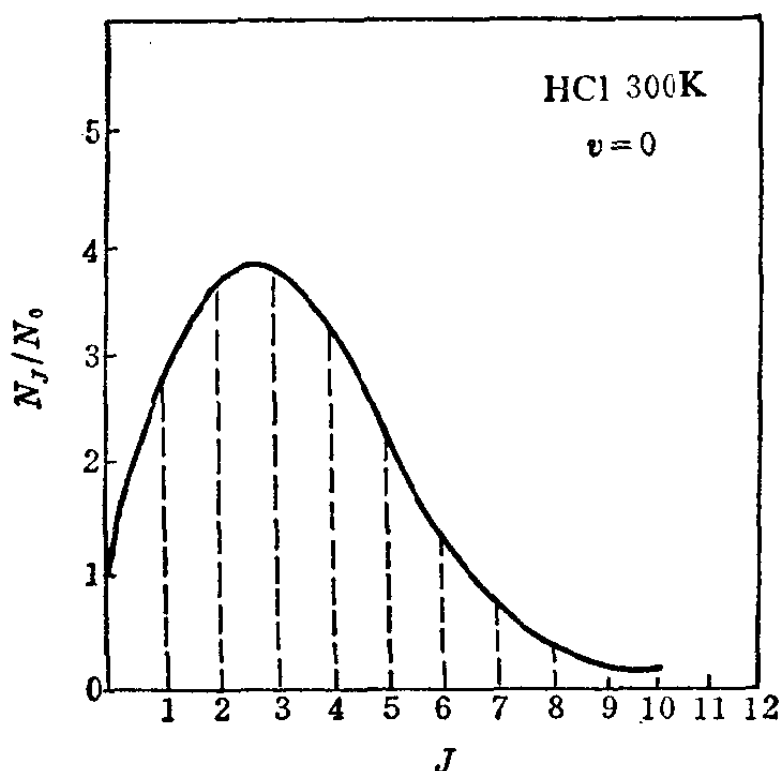


图 7-3 HCl 分子按转动能阶的分布

例 2 计算 I_2 蒸气在 300K 时分子按振动能阶的分布。

解: 线型双原子分子的振动能阶与振动量子数 v 的关系为(见第十六章):

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (7-21)$$

由于振动能阶没有简并态, $g_v=1$ 。代入式(7-16), 得

$$\begin{aligned} N_v/N_0 &= e^{-(\epsilon_v - \epsilon_0)/kT} \\ &= e^{-vh\nu/kT} \end{aligned} \quad (7-22)$$

已知 I_2 的基本频率 $\nu = 6.434 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, 代入式(7-22)

$$v=1: N_1/N_0 = e^{-\frac{1 \times 6.6252 \times 10^{-34} \times 6.434 \times 10^{12}}{1.3803 \times 10^{-23} \times 300}} = 0.357$$

由式(7-21, 22)可知, 当 v 值由零递增时, ϵ_v 值相应增大, $e^{-\epsilon_v/kT}$ 以及 N_v 按指数曲线单调下降。图 7-4 画出 I_2 在 300K 时分子按振动能阶的分布, 纵坐标为以 $v=0$ 作为 1 的相对值, 即 N_v/N_0 , 由此图可见多数分子处于基态。

例 3 推导麦克斯韦速度分布公式。

解: 分子的移动能阶很密, 可近似地看作是连续的, 这时, 可使用经典的子相空间的方法来处理, 下面将看到利用子相空间可带来很大的方便。

按经典力学, 一个分子的移动能为