

# 第七章

## 玻尔兹曼统计

## § 7.1 热力学量的统计表达式

### 一、配分函数

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

玻尔兹曼分布  $\{a_l\}$   $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

引入函数  $Z_1$ ,  $Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$  名为配分函数。

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad N = Z_1 e^{-\alpha}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$$

### 二、热力学量

1. 内能  $U = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} (\sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l})$

$$= \frac{N}{Z_1} \left( - \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \right) = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

统计表达式

## 2. 广义力

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l$$

热力学第一定律:  $dU = dW + dQ$   $dW$ 可以表示为 $Ydy$ 的形式, 即  $dW = Ydy$

外界施于处在能级 $\varepsilon_l$ 上的一个粒子的力为 $\partial\varepsilon_l/\partial y$ 。因此, 外界对系统的广义作用力为:

$$\begin{aligned} Y &= \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l \omega_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right) = -\frac{N}{Z_1} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} Z_1 = -N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \end{aligned}$$

对于 $p, V$ , 即  $dW = -pdV$

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$

广义力统计表达式

3、功  $d\varepsilon_l = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} dy$

$$Ydy = dy \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l$$

4、热量

$$dU = \sum_l \varepsilon_l da_l + \sum_l a_l d\varepsilon_l \quad dU = dQ + dW$$

$dW$ 改变能级,  $dQ$ 改变分布

$$dW = \sum_l a_l d\varepsilon_l \quad dQ = \sum_l \varepsilon_l da_l$$

$$dQ = dU - Ydy$$

$$= -Nd\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

等式两边同乘 $\beta$ :

$$\beta(dU - Ydy) = -N\beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$= N\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) d\beta - Nd\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$= \left[ N\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) d\beta + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \right] - Nd\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

$$= Nd(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}) = \beta dQ$$

$$d\left(\beta \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)\right) = \beta d\left(\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)\right) + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right) d\beta$$

$$d \ln z = \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln z}{\partial y} dy$$

由  $\frac{dQ}{T} = \frac{dU - Ydy}{T} = dS$   $\beta$  也是  $dQ$  的积分因子, 定义  $\beta = \frac{1}{kT}$   $k$  称为玻尔兹曼常数  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$dS = \frac{dQ}{T} = k\beta dQ = Nk d\left(\ln z - \beta \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right) \quad S = Nk \left(\ln z - \beta \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)$$

## 熵的统计意义

$$S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$$

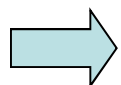
$$= Nk \ln Z_1 + k\beta U$$

$$= Nk \ln N + Nk\alpha + k\beta U$$

$$= k[N \ln N + N\alpha + \beta U]$$

$$= k \left[ N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right]$$

$$= k \left[ N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right] \quad (6.6.4)$$



$$S = k \ln \Omega$$

玻尔兹曼关系

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \quad \ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

$$N = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \quad U = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \varepsilon_l$$

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$\alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$

熵是混乱度的量度。某个宏观状态对应的微观状态数愈多，它的混乱度就愈大，熵也愈大。

对于满足经典极限条件的玻色（费米）系统，系统的微观状态数为 $\Omega_{\text{M.B.}}/N!$ ，熵的表达式应改为

$$S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N! \qquad S = k \ln \frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!}$$

## 自由能的表达式

### a. 玻尔兹曼系统

$$\begin{aligned} F = U - TS &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z - NkT \left( \ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right) \\ &= -NkT \ln z \end{aligned}$$

### b. 经典极限条件下的玻色（费米）系统

$$\begin{aligned} F = U - TS &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z - NkT \left( \ln z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right) + kT \ln N! \\ &= -NkT \ln z + kT \ln N! \end{aligned}$$

## ➤ 经典统计理论中的热力学函数

比较玻尔兹曼分布的量子 and 经典表达式

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

可将玻尔兹曼经典统计的配分函数表达为

$$Z_1 = \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

由于经典理论中广义坐标 $q$ 、广义动量 $p$ 和粒子能量 $\varepsilon(p, q)$ 都是连续变量，上式的求和应改为积分

$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{d\omega_l}{h_0^r} = \int L \int e^{-\beta \varepsilon(p, q)} \frac{dq_1 L \, dq_r dp_1 L \, dp_r}{h_0^r}$$

只要将配分函数改为上式，前面内能、物态方程和熵的统计表达式保持不变。

## § 7.2 理想气体的物态方程

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

一般气体满足经典极限条件，遵从玻尔兹曼分布。

考虑单原子分子理想气体。在没有外场时，可以把单原子分子理想气体中分子的运动看作粒子在容器内的自由运动。

分子运动的能量表达式为 
$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在  $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  范围内，分子可能的微观状态数为 
$$\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

代入配分函数的定义式，可得 
$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int L \int e^{-\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z$$

可得 
$$Z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

P366 附录



## 物态方程

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right] \quad p = \frac{NkT}{V}$$

$$Z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$\text{物态方程 } pV = nRT, \quad k = \frac{n}{N} R$$

## 经典极限条件

$$\frac{\omega_l}{a_l} \gg 1 \quad \text{或} \quad e^\alpha \gg 1$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$$

$$e^\alpha = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

1、N/V愈小，即气体愈稀薄 2、温度愈高 3、分子的质量愈大

经典极限条件也可以写成另一种表述：

$$\left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

如果将  $\varepsilon$  理解为分子热运动的平均能量，估计为  $\pi kT$

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}} \approx \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

$$e^\alpha \gg 1 \rightarrow n \lambda^3 \ll 1$$

$$\text{或 } \lambda \ll \left( \frac{1}{n} \right)^{1/3}$$

此式意味着，分子德布罗意波的平均热波长远小于分子的平均距离，或者在体积  $\lambda^3$  内平均分子数远小于1。

## § 7.3 麦克斯韦速度分布律

### ➤ 速度分布律

对于气体分子的无规则运动，其质心平动能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在体积 $V$ 内，在 $dp_x dp_y dp_z$ 的动量范围内，分子质心平动的微观状态数为

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

因此由玻尔兹曼分布  $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$  知，在体积 $V$ 内，质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的分子数为

$$\frac{V}{h^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

参数  $\alpha$  由总分子数为  $N$  的条件定出  $(2mkT)^{\frac{3}{2}}(\sqrt{\pi})^3$

$$\frac{V}{h^3} \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N$$

将积分求出，整理后可得

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$$

将此式代入前一式，即可求得质心动量在  $dp_x dp_y dp_z$  范围内的分子数为

$$N \left( \frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

如果用速度作变量，以  $v_x$ 、 $v_y$ 、 $v_z$  代表速度的三个分量

$$p_x = m v_x, \quad p_y = m v_y, \quad p_z = m v_z$$

代入上式，便可求得在  $dv_x dv_y dv_z$  范围内的分子数为

$$N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

以 $n=N/V$ 表示单位体积内的分子数，则在单位体积内，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 内的分子数为

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

此式就是著名的麦克斯韦速度分布律。其中函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 满足条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n$$

### ➤ 速率分布律

引入速度空间的球极坐标 $v$ 、 $\theta$ 、 $\varphi$ ，以球极坐标体积元 $v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$ 代替直角坐标体积元 $dv_x dv_y dv_z$ ，对 $\theta$ 、 $\varphi$ 积分后可得，单位体积内，速率在 $dv$ 范围内的分子数

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

$$f(v) dv = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \quad \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi$$

此式称为气体分子的**麦克斯韦速率分布律**。速率分布函数满足

$$4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv = n$$

速率分布函数有一极大值，使速率分布函数取值极大的速率称为**最概然速率**，以 $v_m$ 表示。其由下式确定

$$\frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 \right) = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d(e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2)}{dv} &= e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \left( -\frac{m}{2kT} \right) \cdot 2v \cdot v^2 + e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \cdot 2v \\ &= e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \left( -\frac{m}{2kT} v^2 + 1 \right) \cdot 2v = 0, \Rightarrow v_m^2 = \frac{2kT}{m}. \end{aligned} \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$f(v)dv = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \quad \bar{v} = \int vf(v)/ndv$$

利用速率分布律还可以求出分子的平均速率 $\bar{v}$ 和方均根速率 $v_s$ 。**平均速率 $\bar{v}$** 是速率 $v$ 的平均值

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

**方均根速率 $v_s$** 是 $v^2$ 的平均值的平方根

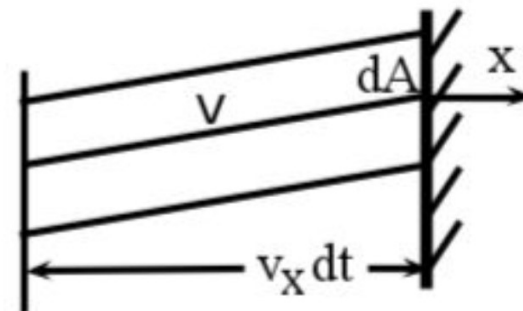
$$v_s^2 = \overline{v^2} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv = \frac{3kT}{m}$$

故

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

### 应用1:碰撞频率。

$\Gamma$ :在单位时间单位面积的表面碰撞分子数。



$$\begin{aligned}\Gamma &= \iiint f(v_x, v_y, v_z) v_x dv_x dv_y dv_z \\ &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \iiint v_x e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v_x e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2} dv_x \iint_{-\infty}^\infty e^{-\frac{m}{2kT} (v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z \\ &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{1}{2} \frac{2kT}{m} \right) \cdot \left( \frac{2kT}{m} \pi \right) \\ &= n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \\ &= \frac{1}{4} n \bar{v}.\end{aligned}$$

## § 7.4 能量均分定理

### 能量均分定理

对于处在温度为  $T$  的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值为  $\frac{1}{2} kT$ 。

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2} kT$$

### 一、经典统计证明

粒子的能量 = 动能 + 势能

A. 与动能有关部分  $\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2$

某一个动能的平均值为：

$$\begin{aligned} \overline{\frac{1}{2} a_i p_i^2} &= \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon}}{N} \frac{dq_1 \wedge dq_r dp_1 \wedge dp_r}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i \int e^{-\beta \varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 \wedge dq_r dp_1 \wedge dp_{i-1} dp_{i+1} \wedge dp_r}{h_0^r} \end{aligned}$$



$$\int x dy = xy - \int y dx$$

由于  $\int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i = -\int \frac{1}{2\beta} p_i d e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} = -\frac{p_i}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i$

$$= \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i$$

结果代入下式

$$\overline{\frac{1}{2} a_i p_i^2} = \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i \int e^{-\beta \varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 L \, dq_r dp_1 L \, dp_{i-1} dp_{i+1} L \, dp_r}{h_0^r}$$

$$= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i \int e^{-\beta \varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 L \, dq_r dp_1 L \, dp_{i-1} dp_{i+1} L \, dp_r}{h_0^r}$$

$$= \frac{1}{2\beta Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 L \, dq_r dp_1 L \, dp_r}{h_0^r} = \frac{1}{2\beta} \boxed{= \frac{1}{2} kT}$$

应用：内能与热容

## 应用：内能与热容

单原子分子只有平动，其能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

有三个平方项  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$

单原子分子理想气体的内能为  $U = \frac{3}{2} NkT$

定容热容 $C_V$ 为  $C_V = \frac{3}{2} Nk$

由热力学公式 $C_p - C_V = Nk$ ，可以求得定压热容 $C_p$ 为  $C_p = \frac{5}{2} Nk$   
 $pV = nRT = NkT, C_p - C_V = nR = Nk,$

因此定压热容与定容热容之比  $\gamma$  为  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.667$

双原子分子的能量为

$$\begin{aligned}\varepsilon = & \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \\ & + \frac{1}{2m_\mu} p_r^2 + u(r)\end{aligned}$$

式中第一项是质心平动能量，第二项是分子绕质心的转动能量，第三项是分子中两原子相对运动的动能和相互作用的势能。

如果不考虑相对运动，上式有5个平方项，根据能量均分定理，在温度为 $T$ 时，双原子分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$$

$$U = \frac{5}{2} NkT$$

$$C_V = \frac{5}{2} Nk, \quad C_p = \frac{7}{2} Nk$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.40$$

气体	温度/K	$\gamma$
氢 (H <sub>2</sub> )	289	1.407
	197	1.453
	92	1.597
氮 (N <sub>2</sub> )	293	1.398
	92	1.419
氧 (O <sub>2</sub> )	293	1.398
	197	1.411
	92	1.404
CO	291	1.396
	93	1.417
NO	288	1.38
	228	1.38
	193	1.39
HCl	290~373	1.40

固体中的原子可以在其平衡位置附近作微振动。假设各原子的振动是相互独立的简谐振动。原子在一个自由度上的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2).$$

此式有两个平方项。由于每个原子有三个自由度，根据能量均分定理，在温度为 $T$ 时，一个原子的平均能量为

$$\overline{\varepsilon} = 3kT$$

以 $N$ 表示固体中的原子数，固体的内能为

$$U = 3NkT$$

定容热容为

$$C_V = 3Nk$$

## 应用：平衡辐射

热辐射的微观单位是什么？

观点1：由粒子组成——玻色子——光子（8.4节）。

观点2：由不同频率的电磁波（离散）。

具有特定频率的每个单色波就像一个经典粒子。

每个波相当于一个谐波振荡。

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

两个平方项  $\bar{\varepsilon} = kT$

利用周期性边界条件：

$$\begin{aligned}k_x &= \frac{2\pi}{L}n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\k_y &= \frac{2\pi}{L}n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\k_z &= \frac{2\pi}{L}n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\dk_x dk_y dk_z &= \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z,\end{aligned}$$

振动的自由度数：

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z$$

在球极坐标中，各向同性辐射，  
加上偏振(两个偏振方向):

$$\begin{aligned}\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 dk \cdot 4\pi = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 d\frac{\omega}{c} \cdot 4\pi \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \equiv D(\omega) d\omega.\end{aligned}$$

对于每一个振动:  $\bar{\varepsilon} = kT$ ,

在体积V内，在 $d\omega$ 范围内，平衡辐射的内能为:  $U_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} kT \omega^2 d\omega$

瑞利-金斯公式

理论:  $U_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} kT \omega^2 d\omega$

总能量:  $U = \int_0^\infty U_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 kT d\omega \rightarrow \infty$ , 紫外灾难

实验:  $U = \sigma T^4 V$

## § 7.5 理想气体的内能和热容

如果暂不考虑原子内电子的运动，在一定近似下双原子分子的能量可以表示为平动能 $\varepsilon^t$ 、振动能 $\varepsilon^v$ 、转动能 $\varepsilon^r$ 之和

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r$$

以  $\omega^t$ 、 $\omega^v$ 、 $\omega^r$  分别表示平动、振动、转动能级的简并度，则配分函数  $Z_1$  可表示为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{t,v,r} \omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r e^{-\beta(\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r)} \\ &= \sum_t \omega^t e^{-\beta \varepsilon^t} \cdot \sum_v \omega^v e^{-\beta \varepsilon^v} \cdot \sum_r \omega^r e^{-\beta \varepsilon^r} = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r \end{aligned}$$

即总配分函数可以写为平动、振动、转动配分函数之积。



双原子分子理想气体的内能为

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1^t + \ln Z_1^v + \ln Z_1^r) \\ = U^t + U^v + U^r$$

定容热容为  $C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r$

即内能和热容可以表示为平动、振动、转动等项之和。

### ► 平动

平动配分函数 $Z_1^t$ 已在第2节(式7.2.4)给出  $Z_1^t = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$

因此

$$U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^t = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT, \quad C_V^t = \frac{3}{2} Nk$$

此式与由经典统计的能量均分定理得到的结果一致。

## 振动

在一定近似下，双原子分子中两原子的相对振动可以看成线性谐振子。以  $\omega$  表示振子圆频率，振子的能级

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

振动配分函数为

$$Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} \omega^v e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h \omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h \omega n}$$

$$1 + x + x^2 + \dots + x^n = \frac{1}{1-x} \quad |x| < 1,$$

$$x = e^{-\beta h \omega} < 1$$

$$Z_1^v = \frac{e^{-\frac{\beta h \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta h \omega}}$$

$$\ln Z_1^v = -\frac{\beta h \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta h \omega})$$

## 内能

$$\ln Z_1^v = -\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \quad \frac{-e^{-\beta \hbar \omega} \times -\hbar \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$
$$U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$
$$= \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}$$

第一项:与温度无关, N个振子的零点能量

第二项:温度为T时的热激发能量

## 热容量

$$C^v = \frac{\partial U^v}{\partial T} = Nk \left( \frac{\eta \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\eta \omega / kT}}{(e^{\eta \omega / kT} - 1)^2}$$

振动特征温度  $\theta_v$   $k\theta_v = \eta \omega$

高温极限  $T \gg \theta_v$   $\frac{\eta \omega}{kT} \rightarrow 0$   $e^{\eta \omega / kT} \rightarrow 1, e^{\eta \omega / kT} - 1 \rightarrow \frac{\eta \omega}{kT}$

$$C^v = Nk \left( \frac{\eta \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\eta \omega / kT}}{(e^{\eta \omega / kT} - 1)^2} \quad C^v \rightarrow Nk \quad \text{趋向经典的表达式}$$

低温极限  $T \ll \theta_v$      $\frac{\eta\omega}{kT} \gg 1$      $e^{\eta\omega/kT} - 1 \rightarrow e^{\eta\omega/kT}$

$$C^v = Nk \left( \frac{\eta\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\eta\omega/kT}}{(e^{\eta\omega/kT} - 1)^2} \cdot \quad C^v \rightarrow Nk \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \rightarrow 0$$

特征温度 $\theta_v$ 取决于分子的振动频率。

分子	$\theta_v/(10^3\text{K})$	分子	$\theta_v/(10^3\text{K})$
H <sub>2</sub>	6.10	CO	3.07
N <sub>2</sub>	3.34	NO	2.69
O <sub>2</sub>	2.23	HCl	4.14

由于双原子分子的振动特征温度是 $10^3\text{K}$ 的量级，在常温下有 $T \ll \theta_v$ 。

在常温范围双原子分子的振动能级间距 $\hbar\omega$ 远大于 $kT$ 。在 $T \ll \theta_v$ 情形下，几乎全部振子都冻结在基态。当气体温度升高时，它们也几乎不吸收能量。即常温下振动自由度不参与能量均分。

## 转动配分函数（异核情况）

$$\text{转动能级} \quad \varepsilon^r = \frac{l(l+1)\eta^2}{2I} \quad \text{简并度} \quad \omega^r = 2l+1$$

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{l(l+1)\eta^2}{2I}}$$

### 转动特征温度

$$\theta_r = \frac{\eta^2}{2Ik} \quad \text{表7.5} \quad \theta_r < 100k$$

$$\text{室温是高温} \quad Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad \frac{\theta_r}{T} \ll 1 \quad \text{求和变积分}$$

在这情形下当 $l$ 改变时， $l(l+1) \theta_r/T$ 可以近似看成准连续变量。

$$x = \frac{l(l+1)\theta_r}{T} \quad dx = (2l+1) \frac{\theta_r}{T} \quad (\text{注意} dl=1), \quad Z_1^r = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta \eta^2}$$

$$U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^r = NkT \quad C^r = Nk$$

正是经典统计能量均分定理的结果。

在常温范围转动能级间距远小于 $kT$ ，因此变量 $\varepsilon^r/kT$ 可以看成准连续的变量。量子统计和经典统计得到的转动热容相同。

电子：原子内电子的激发态与基态能量差 $1\sim 10\text{eV}$ ，相应的特征温度 $10^4\sim 10^5\text{K}$ ，常温下，电子只能处在基态而不改变内能，即常温下电子对气体的热容没有贡献。

结论：在玻尔兹曼分布适用的条件下，如果任意两个相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon$ 远小于热运动能量 $kT$ ，粒子的能量就可以看作准连续的变量，由量子统计和有经典统计得到的内能和热容量是相同的。

## § 7.6 理想气体的熵

对于单原子分子理想气体，根据经典统计理论，熵函数的统计表达式为

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta})$$

将配分函数  $Z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2}$   $\ln Z_1 = \ln V + \frac{3}{2} \ln 2\pi m - \frac{3}{2} \ln h_0^2 \beta$

$$S = Nk \left\{ \ln \left[ V \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ V \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

$$\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -\frac{3}{2\beta}$$

$$= Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[ 1 + \ln \left( \frac{2\pi m k}{h_0^2} \right) \right]$$

$h_0$ 可取任意小数值，最小值为 $h$ ， $S$ 的值与 $h_0$ 的取值有关，不是绝对熵。

$N \longrightarrow 2N, V \longrightarrow 2V, S \longrightarrow 2S$   $2NK \ln 2$  不满足 $S$ 的广延性

量子统计理论  $S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k \ln N!$   $\ln N! = N(\ln N - 1)$

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{2\pi m k}{h^2} \right) \right]$$

为了对上式进行试验验证，将与凝聚相达到平衡的饱和蒸气看作理想气体，

$$p = \frac{NkT}{V} \quad \ln \frac{kT}{p} = \ln \frac{V}{N}$$

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$$

$$\ln \frac{V}{N} = \frac{S}{Nk} - \frac{3}{2} \ln T - \frac{3}{2} \left[ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$$

$$\ln p = \ln T + \ln k - \frac{S}{Nk} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)$$

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[ k^{\frac{5}{2}} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \frac{S_{vap}}{Nk}$$

根据相变潜热的定义式，有  $S_{vap} - S_{con} = L/T$

在足够低的温度下， $S_{con} \ll S_{vap}$ ，可以忽略，于是有： $TS_{vap} = L$

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[ k^{\frac{5}{2}} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$



## ➤ 化学势

对于单原子分子理想气体，以  $\mu$  表示一个分子的化学势

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \boxed{\ln N! = N(\ln N - 1)}$$

由自由能

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! = -NkT \ln Z_1 + kTN(\ln N - 1)$$

$$\text{可有} \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \ln \frac{N}{Z_1} + NkT \frac{1}{N} - kT$$

$$\text{将 } Z_1 \text{ 表达式代入, } Z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad \mu = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \right]$$

由经典极限条件可知，对理想气体有

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \ll 1$$

所以理想气体的化学势是负的

## § 7.7 固体热容的爱因斯坦理论

固体—线性振子

经典描述—能量均分定理

$$C_V = 3Nk$$

只在高温下成立

量子理论如何解释?

经典理论不能解释

爱因斯坦：固体中原子的热运动可以看成 $3N$ 个线性谐振子，假设所有振子频率相同。

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

由于每一个振子都定域在其平衡位置附近作振动，振子是可以分辨的，遵从玻尔兹曼分布。配分函数为

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{-e^{-\beta\hbar\omega} \times -\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

式中第一项是 $3N$ 个振子的基态能量，第二项是温度为 $T$ 时 $3N$ 个振子的热激发能量。

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3N \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

定容热容  $C_V$  为

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2}$$

## 讨论高温极限和低温极限

爱因斯坦特征温度  $\theta_E$       $k\theta_E = \hbar \omega$

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}$$

高温极限  $T \gg \theta_E$

$$e^{\theta_E/T} \rightarrow 1, e^{\theta_E/T} - 1 \rightarrow \frac{\theta_E}{T}$$

$$C_V = 3Nk$$

此式和能量均分定理的结果一致。

这个结果的解释是，当  $T \gg \theta_E$  时，能级间距远小于  $kT$ ，能量量子化的效应可以忽略，因此经典统计是适用的。

低温极限  $T \ll \theta_E$       $e^{\theta_E/T} - 1 \rightarrow e^{\theta_E/T}$

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \rightarrow 0$$

热容随温度趋于零可这样解释，当温度趋于零时，振子能级间距  $\hbar \omega$  远大于  $kT$ 。振子由于热运动取得能量  $\hbar \omega$  而跃迁到激发态的概率是极小的。因此平均而言，几乎全部振子都冻结在基态。

## § 7.8 顺磁性固体

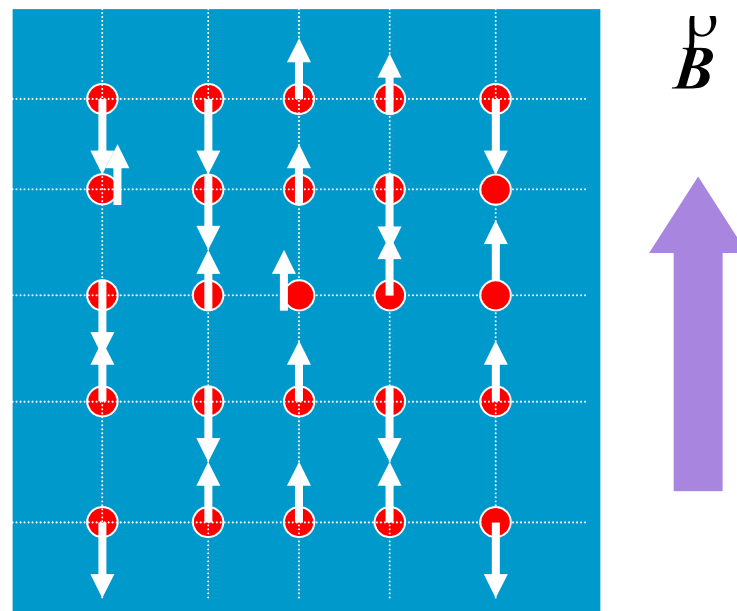
磁性离子固定在晶体的格点上，每个离子的总角动量均为 $s=1/2$ ，其在磁场方向的分量 $s_z=\pm 1/2$ 。

在外磁场下磁矩有两个方向，顺磁场和逆磁场方向（顺磁和抗磁的结果），能量有两个能级

在外磁场系统磁化能量

$$\varepsilon = \mu B$$

$$\text{简并度} \quad \omega = 1 \quad Z_1 = \sum_l \omega_l e^{\beta \varepsilon_l} = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}$$



外场变化时，对磁矩做的功为：

$$dW = -\mu_0 m dH = -m dB \quad B = \mu_0 H$$

式 (2.7.19)

磁矩 $m$ （广义力），磁感应强度 $B$ （广义位移）

$$\text{广义力} \quad Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \quad Z_1 = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}$$

$$m = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 = N \mu \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} = N \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

$$M = \frac{m}{V} = \frac{N}{V \beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 = n \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

讨论:  $M = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$   $\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) = \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = \frac{e^{\frac{2\mu B}{kT}} - 1}{e^{\frac{2\mu B}{kT}} + 1}$ .

高温弱场情况  $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$   $\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx \frac{\mu B}{kT}$

$$M \approx n \frac{\mu^2 B}{kT} \quad M = \chi H \quad \text{磁化率: } \chi = \frac{n\mu^2 \mu_0}{kT}$$

 居里定律

低温强场情况  $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$   $\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx 1$

$$M \approx n\mu$$

物理含义: 自旋磁矩都沿外磁场方向, 磁化达到饱和!

内能

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -N \mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \quad Z_1 = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}$$
$$M = n \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

单位体积的内能

$$u = -n \mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) = -MB$$

内能表示：顺磁体在外场中的势能！

单位体积的熵

$$s = nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$$
$$= nk \left[ \ln(e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}) - \beta \mu B \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} \right]$$
$$= nk \left[ \ln(e^{2\beta \mu B} + 1) - \beta \mu B - \beta \mu B \frac{e^{2\beta \mu B} - 1}{e^{2\beta \mu B} + 1} \right]$$
$$= nk \left[ \ln(e^{2\beta \mu B} + 1) - \beta \mu B \frac{2e^{2\beta \mu B}}{e^{2\beta \mu B} + 1} \right]$$
$$= nk \left[ \ln\left(e^{\frac{2\mu B}{kT}} + 1\right) - \frac{\mu B}{kT} \frac{2e^{\frac{2\mu B}{kT}}}{e^{\frac{2\mu B}{kT}} + 1} \right].$$

$$s = nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta})$$

$$= nk \left[ \ln(e^{\frac{2\mu B}{kT}} + 1) - \frac{\mu B}{kT} \frac{2e^{\frac{2\mu B}{kT}}}{e^{\frac{2\mu B}{kT}} + 1} \right]$$

高温弱场情况  $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$

$s \approx nk \ln 2 = k \ln 2^n$       微观状态数  $2^n$       两个方向等概率

低温强场情况  $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$        $s \approx 0$

物理含义：一个指向，微观状态数：1个



## 第六章 近独立粒子的最概然分布

### 一、粒子(力学)运动状态的描述

量子态

1、经典描述  $(q_1, \Lambda q_r, p_1, \Lambda p_r)$

2、量子描述 ( $r$  个量子数)

二、 $\mu$  空间: 以  $(q_1, \Lambda q_r, p_1, \Lambda p_r)$  为直角坐标轴张成的空间

1、经典: 粒子的运动状态可用  $\mu$  空间中的一点来描述。

2、量子: 粒子的量子态可用  $\mu$  空间中的一个大小为  $h^r$  相格来描述。

$$\Delta q_1 \Lambda \Delta q_r \Delta p_1 \Lambda \Delta p_r = h^r$$

### 三、重要问题

- 1、在体积  $V = L^3$  内, 在  $\begin{cases} p_x \sim p_x + dp_x \\ p_y \sim p_y + dp_y \\ p_z \sim p_z + dp_z \end{cases}$  或  $dp_x dp_y dp_z$  的动量范围内自由粒子的量子态数?
- 2、在体积  $V = L^3$  内, 在  $\begin{cases} p \sim p + dp \\ \theta \sim \theta + d\theta \\ \varphi \sim \varphi + d\varphi \end{cases}$  的动量大小及方向范围内自由粒子的量子态数?

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

$$\frac{V p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi}{h^3}$$

3、在体积  $V = L^3$  内，在  $p \sim p + dp$  的动量大小范围内自由粒子的量子态数？

$$\frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$$

四、全同、近独立粒子系统

五、系统微观运动状态的描述

1、经典描述  $q_{i1}, \Lambda q_{ir}, p_{i1}, \Lambda p_{ir} (i=1, \Lambda N)$

在  $\mu$  空间中对应着  $N$  个点

2、量子描述  $\left\{ \begin{array}{l} \text{(1)、粒子可分辨 (定域)} \\ \text{需要确定每个粒子的量子态} \\ \text{(2)、粒子不可以分辨 (非定域)} \\ \text{需要确定每个量子态上的粒子数} \end{array} \right.$

六、玻尔兹曼系统、玻色系统、费米系统

1、粒子是否可分辨      2、个体量子态上容纳的量子数是否受限制

七、等概率原理-----平衡态统计物理的基础

八、分布、系统的微观状态

九、对应于分布  $\{a_l\}$ ，系统的微观状态数

$$\frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} = \Omega_{M.B} \quad \prod_l \frac{(\omega_l - 1 + a_l)!}{(\omega_l - 1)! a_l!} = \Omega_{B.E} \quad \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} = \Omega_{F.D}$$

$$\text{在 } \frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \text{ 时,} \quad \Omega_{B.E} \approx \Omega_{F.D} \approx \frac{\Omega_{M.B}}{N!}$$

十、最概然分布

1、玻尔兹曼分布

$$a_l = \omega_l \cdot e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

2、玻色分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

3、费米分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

在  $e^{\alpha} \gg 1$  时，此时，玻色、费米分布都过渡到玻尔兹曼分布

## 第七章：玻尔兹曼统计

一、玻尔兹曼统计及粒子配分函数

$$Z_1 = \sum \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

二、玻尔兹曼关系式及熵的意义

$$S = k \ln \Omega$$

三、热力学量的统计表达式

$$\Omega_{B.E} \approx \Omega_{F.D} \approx \frac{\Omega_{M.B}}{N!}$$

粒子可分辨时	{	$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$	$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$	$\xrightarrow{\hspace{1cm}}$	
		$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$			
		$S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right]$			
		$F = -NkT \ln Z_1$			

粒子不可分辨时

$$\begin{cases} S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] - k \ln N! \\ F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \end{cases}$$

## 四、麦克斯韦速度分布律

(1) 一个粒子处于  $\mu$  空间中的体积元  $\Delta\omega_l$  中的概率

也是一个粒子出现在能级  $\varepsilon_l$  上的概率

$$P_l = \frac{e^{-\beta\varepsilon_l}}{Z_1} \frac{\Delta\omega_l}{h^r}$$

(2) 动量分布函数

$$\left(2\pi mkT\right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \cdot dp_x dp_y dp_z \quad \text{一个粒子处在 } dp_x dp_y dp_z \text{ 中的概率。}$$

(3) 速度分布函数

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z \quad \text{一个粒子处在 } dv_x dv_y dv_z \text{ 中的概率。}$$

(4) 速率分布函数

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv \quad \text{一个粒子处在 } v - v + dv \text{ 中的概率。}$$

## 五、能量均分定理-----经典统计理论重要结论

主要的不足之处:

1. 能量均分定理应用于固体热容量时理论与实验不相符。
2. 解释不了原子内电子对气体的热容量为什么没有贡献。
3. 解释不了双原子分子的振动为什么对系统的热容量没有贡献。

## 六、理想气体的熵

$$S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k \ln N!$$

$$\Omega_{B.E} \approx \Omega_{F.D} \approx \frac{\Omega_{M.B}}{N!}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在  $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  范围内，分子可能的微观状态数为  $\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_L \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z$$

可得

$$Z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

P366 附录

粒子可分辨时

$$\left\{ \begin{array}{l} U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \\ Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \\ S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] \\ F = -NkT \ln Z_1 \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] - k \ln N! \\ F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \end{array} \right.$$

粒子不可分辨时

## 振动

在一定近似下，双原子分子中两原子的相对振动可以看成线性谐振子。以  $\omega$  表示振子圆频率，振子的能级

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

振动配分函数为

$$Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} \omega^v e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h \omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta h \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h \omega n}$$

$$1 + x + x^2 + \dots + x^n = \frac{1}{1-x} \quad |x| < 1,$$

$$x = e^{-\beta h \omega} < 1$$

$$\ln Z_1^v = -\frac{\beta h \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta h \omega})$$

$$Z_1^v = \frac{e^{-\frac{\beta h \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta h \omega}}$$