

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

内能：系统中粒子无规运动总能量的统计平均。

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

引入函数：
$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \quad (\text{配分函数})$$

因为：
$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1 \quad (\text{可用于消去 } \alpha)$$

可得：

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

由热力学第一定律可知：

$$dU = \bar{\alpha}W + \bar{\alpha}Q$$

如果过程为准静态过程： $\bar{\alpha}W = Ydy$

Y ： 广义力

y ： 外参量

粒子的能量是外参量的函数，外参量的改变，使得施加在某能级上的一个粒子的力为：

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

于是，外界对系统的广义作用力为：

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

重要例子：

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

在无穷小的准静态过程中：当外参量有 dy 的改变，外界对系统做功为：

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

内能求全微分： $U = \sum_l a_l \varepsilon_l$

$$dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l$$

- 粒子分布不变，能级改变引起内能变化；
- 粒子能级不变，粒子分布变化引起内能变化。

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

比较可知：

$\sum_l a_l d\varepsilon_l$: 准静态过程中外界对系统做功

$\sum_l \varepsilon_l da_l$: 准静态过程中系统从外界吸收的热量
没有与热量相应的微观量

由热力学第二定律可得： $\frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dU - Ydy) = dS$

$$\begin{aligned} dQ &= dU - Ydy \\ &= -Nd \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \end{aligned}$$

又因为： $d \ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

于是可得：
$$\beta(dU - Ydy) = Nd \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$$

β 也是dQ的积分因子，于是可令

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

k 为玻尔兹曼常数，数值为： $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

由上面的讨论可知：
$$dS = Nk d \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$$

积分可得：

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \quad \text{积分常数选为零}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

熵的统计意义：

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

两边取对数： $\ln Z_1 = \ln N + \alpha$

于是：

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \\ &= k [N \ln N + \alpha N + \beta U] \\ &= k \left[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right] \end{aligned}$$

由玻尔兹曼统计可知： $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \Rightarrow \alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

于是熵可以表示为：

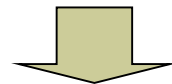
$$S = k \left[N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right]$$

对应玻尔兹曼系统有：

可得玻尔兹曼关系：

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &\approx N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &\approx N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \end{aligned}$$

$$S = k \ln \Omega$$



宏观状态的熵等于玻尔兹曼常数乘相应微观状态数的对数！

上述熵的表达式仅适用于粒子可分辨系统。

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

对于满足经典极限条件的玻色和费米系统：

微观状态数： $\Omega_{\text{M.B.}} / N!$

相应熵的表达式为：

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

$$S = k \ln \frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!}$$

如果求得配分函数，就可以得到基本热力学函数内能、物态方程和熵，从而确定系统的全部平衡性质！

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

自由能: $F = U - TS$

$$\begin{aligned} &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 - NkT \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \\ &= -NkT \ln Z_1 \quad \quad \quad (\text{适用于定域系统}) \end{aligned}$$

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \quad \quad \quad (\text{满足经典极限条件下玻色或费米系统})$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

玻尔兹曼理论求热力学函数的一般程序：

- 求得粒子能级和能级简并度
通过量子理论计算，或分析实验数据

- 计算配分函数

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

- 求热力学函数

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

经典统计理论中热力学函数的表达式：

比较玻尔兹曼分布的量子 and 经典表达式：

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

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

求和化成积分有：

$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{d\omega}{h_0^r} = \int \cdots \int e^{-\beta \varepsilon(p, q)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h_0^r}$$

第七章 玻尔兹曼统计

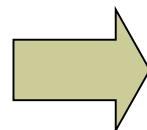
7.1 热力学量的统计表达式

由上述配分函数可以得到内能、物态方程和熵的统计表达式

不同的 h_0 对经典统计结果的影响：

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

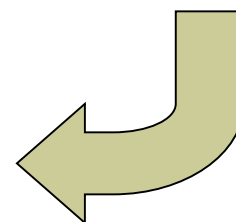
$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1$$



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

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

- 内能、物态方程与 h_0 无关；
- 熵函数中含有 h_0 常数；
- 绝对熵是量子力学的结果。



第七章 玻尔兹曼统计

7.2 理想气体的物态方程

- 考虑：
- 单原子分子理想气体；
 - 把气体分子看成质点；
 - 忽略分子间的相互作用。

其能量的表达式为： $\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

粒子处在边长L的立方体

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

在宏观容器内，动量值和能量值准连续。

第七章 玻尔兹曼统计

7.2 理想气体的物态方程

在 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 范围内，可能的微观状态数为：

$$\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

可得配分函数为：

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z \end{aligned}$$

得到：

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

$$V = \iiint dx dy dz \quad (\text{气体体积!})$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.2 理想气体的物态方程

由配分函数可以求得理想气体压强为：

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

- 上式为理想气体物态方程；
- 玻尔兹曼常数就是与实验测得物态方程比较得到；
- 若应用经典统计理论也可以得到一样的物态方程；
- 转动、振动能量不改变配分函数对体积的依赖关系；
- 量子统计和经典统计结果一样，但也有差别。

第七章 玻尔兹曼统计

7.2 理想气体的物态方程

一般气体满足经典极限条件： $e^\alpha \gg 1$

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

- N/V 小，气体稀薄；
- 温度高；
- 分子质量 m 大。

也可表述为：

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

分子间平
均距离

平均热波长

分子德布罗意波长：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

$$\varepsilon \sim \pi kT$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.2 理想气体的物态方程

经典极限条件可以理解为：

分子间平均距离远大于德布罗意波的平均热波长

引入分子的数密度：
$$n = \frac{N}{V}$$

经典极限条件也可以表达为：
$$n\lambda^3 \ll 1$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

根据玻尔兹曼分布研究气体分子质心的平移运动，导出气体分子的速度分布律。

在经典极限下，量子统计和经典统计有同样的结果！

也可以用经典统计理论讨论。

玻尔兹曼分布的经典表达：

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

自由粒子能量的表达式为： $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

在体积V内， $dp_x dp_y dp_z$ 范围内，质心平动状态 数为：

$$\frac{V}{h_0^3} dp_x dp_y dp_z$$

相应分子数为：

$$\frac{V}{h_0^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

参数 α 由总分子数为 N 的条件给出:

$$\frac{V}{h_0^3} \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N$$

积分得到:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h_0^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$$

在体积 V 内, $dp_x dp_y dp_z$ 范围内, 分子数为:

$$N \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \quad \text{与 } h_0 \text{ 无关!}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

如果用速度作变量:

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z$$

$dv_x dv_y dv_z$ 范围内, 分子数为:

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

引入单位体积内的分子数 $n = N/V$

在单位体积内, $dv_x dv_y dv_z$ 范围内, 分子数为(麦克斯维速度分布):

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 满足条件:

$$\iiint f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n$$

引入球坐标: v, θ, φ

球坐标的体积元为: $v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$

对 θ 和 φ 积分后, 得到单位体积内, 速率在 dv 范围内的分子数为:

$$4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \quad (\text{气体分子速率分布!})$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

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，对应的速率为最概然速率：

v_m 由下式给出：

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

平均速率:

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

均方根速率:

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

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

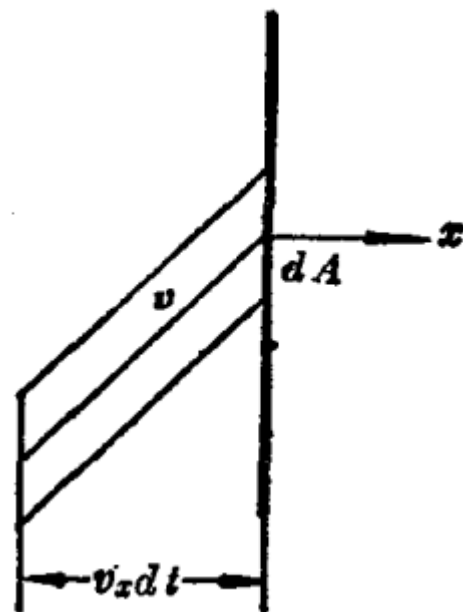
三个速率都与 \sqrt{T} 成正比，与 \sqrt{m} 成正比。

$$v_s : \bar{v} : v_m = \sqrt{\frac{3}{2}} : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : 1$$

例：碰壁数

在 dA 面积元上 dt 时间碰撞的分子数为：

$$d\Gamma dA dt = f v_x dv_x dv_y dv_z dA dt$$



第七章 玻尔兹曼统计

7.3 麦克斯韦速度分布律

单位时间内碰到单位面积的器壁上的分子数为：

$$\begin{aligned}\Gamma &= \int_0^{+\infty} v_x dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} f dv_z \\ &= n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}\end{aligned}$$

泻流

第七章 玻尔兹曼统计

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 $kT/2$

粒子的能量是动能 ε_p 和势能 ε_q 之和，动能表示为
动量的平方项之和：

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2$$

a_i 为正数，也有可能是 q_1, q_2, \dots, q_r 的函数，与
 p_1, p_2, \dots, p_r 无关

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

$\frac{1}{2}a_i p_i^2$ 的平均值为:

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 = \left[-\frac{1}{2\beta} p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} \right]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1$$

积分可得: $\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} = \frac{1}{2}kT$

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

同理可以得到势能中的平方项平均值为：

$$\overline{\frac{1}{2}b_i q_i^2} = \frac{1}{2}kT$$

能量中每一个平方项的平均值为 $kT/2$

应用能量均分定理可以得到一些物质系统的内能和热容：

单原子分子：

$$\text{只有平动动能： } \varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

有三个平方项，由能量均分定理，在温度为 T 时，单原子分子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

因此，单原子分子理想气体的内能为： $U = \frac{3}{2} NkT$

单原子分子理想气体的定容热容为： $C_V = \frac{3}{2} Nk$

单原子分子理想气体的定压热容为： $C_p = \frac{5}{2} Nk$

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

定压热容与定容热容比为： $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

- 仅把原子看作一个质点；
- 未考虑电子运动？电子对热容的贡献由量子理论解释

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

双原子分子气体：

$$\varepsilon = \underbrace{\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}_{\text{质心平动能量}} + \underbrace{\frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right)}_{\text{绕质心转动能量}} + \underbrace{\frac{1}{2\mu} p_r^2 + u(r)}_{\text{相对运动动能}}$$

转动惯量： $I = \mu r^2$

约化质量： $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

相互作用能量： $u(r)$

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

若不考虑相对运动，有五个平方项，由能量均分定理，在温度为 T 时，双原子分子的平均能量为：

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

因此，双原子分子理想气体的内能为：

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

双原子分子理想气体的定容热容为：

$$C_V = \frac{5}{2} Nk$$

双原子分子理想气体的定压热容为：

$$C_p = \frac{7}{2} Nk$$

定压热容与定容热容比为：

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

- 无法解释为什么忽略相对运动？量子理论解决！

固体原子可在平衡位置附近振动，若原子振动相互独立简谐的，原子在一个自由度上的能量为：

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

有两个平方项，每个原子有三个自由度，平均能量：

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

固体内能为: $U = 3NkT$

定容热容为: $C_V = 3Nk$

实验中定压热容易于测量, 二者联系为: $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{K_T}$

经典理论对固体的两个困难

- 固体热容随温度降低下降很快, 绝对零度时, 热容趋零
- 自由电子对热容的贡献? 自由电子热容与离子振动热容相比在3K以上可以忽略

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

平衡辐射问题

空窖内的辐射场可以分解为单色平面波的叠加

电场分量可以表示为: $E = E_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)}$ ω : 圆频率

k : 波矢

波矢分量的可能值为:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

E_0 有两个偏振方向，两个方向与 k 垂直，并相互垂直。

波动方程：
$$\nabla^2 \varepsilon - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varepsilon = 0$$

可得：
$$\omega = ck$$

在 V 内， $dk_x dk_y dk_z$ 波矢范围内，辐射场振动自由度数：

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad V dk_x dk_y dk_z / 4\pi^3$$

将 k 换成 ω 有，在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 范围内，辐射场的振动自由度为：

$$\omega = ck \quad D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理

由能量均分定理，每一振动自由度平均能量为： $\bar{\varepsilon} = kT$

在 $d\omega$ 范围内，平衡辐射场内能为：

$$U_{\omega}d\omega = D(\omega)kTd\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kTd\omega$$

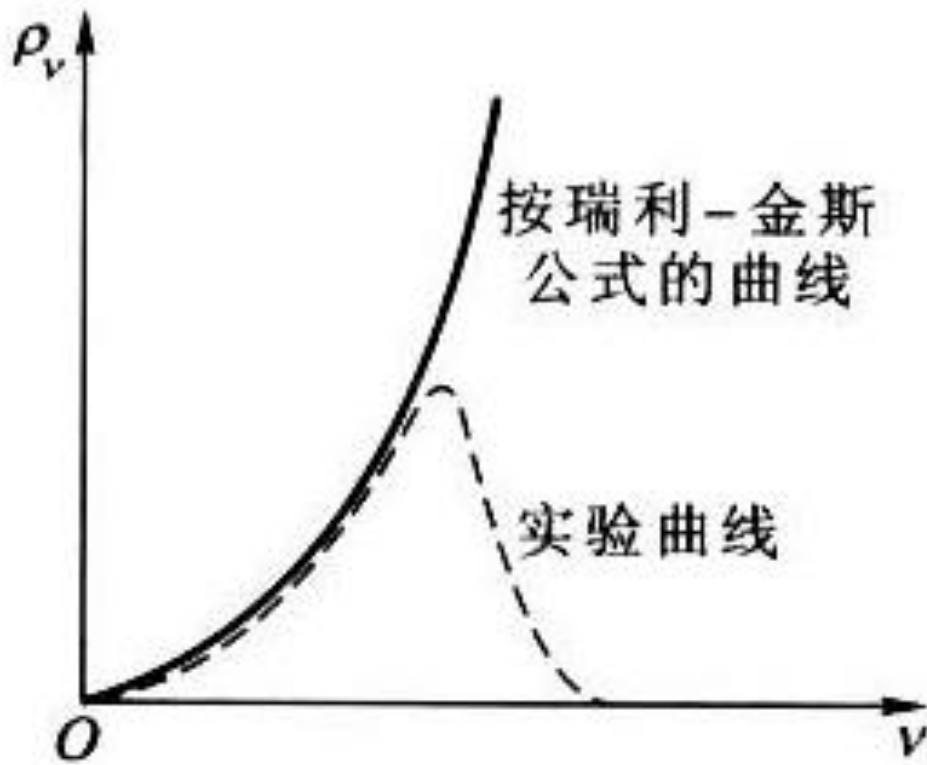
瑞利—金斯公式！

辐射总能量：
$$U = \int_0^{\infty} U_{\omega}d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 Td\omega \rightarrow \infty$$

由热力学可知： $U = aT^4V$

第七章 玻尔兹曼统计

7.4 能量均分定理



- 低频范围与实验符合比较好；
- 高频范围与实验不符合；
- 平衡辐射总能量发散。

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

- 原子内的电子对气体热容量为什么没有贡献；
- 双原子分子的振动在常温范围对热容贡献？
- 低温下氢的热容量所得结果与实验不符？

以双原子分子理想气体为例说明理想气体内能和热容量的量子统计理论。

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

若不考虑原子内电子运动，双原子分子的能量可以表示为：

ε^t : 平动能

$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r$ ε^v : 振动能

ε^r : 转动能

配分函数可以表示为：

ω^t : 平动能级简并度

ω^v : 振动能级简并度

ω^r : 转动能级简并度

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

双原子分子理想气体：

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

内能：

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

$$= U^t + U^v + U^r$$

热容：

$$C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

平动对内能和热容量的贡献：

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

平动内能： $U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^t = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$

平动热容： $C_V^t = \frac{3}{2} Nk$

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

振动对内能和热容量的贡献：

两原子间振动可以看成线性谐振子，能级为：

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

振动配分函数

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

振动内能：

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

振动热容：

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

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

引入特征温度 θ_v : $k\theta_v = \hbar\omega$

内能和定容热容可以表示为:

$$U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1}$$
$$C_V^v = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}$$

θ_v 取决于分子的振动频率，由分子光谱确定。 θ_v 数量级为 10^3

在常温下 $T \ll \theta_v$ $U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v e^{-\theta_v/T}$

$$C_V^v = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\theta_v/T}$$

- 常温下振动自由度对热容量的贡献接近于零！

原因： $\hbar\omega$ 远大于 kT

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

转动对内能和热容量的贡献：

异核：转动能级为： $\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, l = 0, 1, 2, \dots$
 l 为转动量子数，能级简并度为 $2l+1$

转动配分函数为： $Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$

定义特征温度： $\frac{\hbar^2}{2I} = k\theta_r$ (可以由分子光谱数据给出)

$$Z_1^r = \sum_{n=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

由于 $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$, $\frac{\theta_r}{T} l(l+1)$ 可以看成准连续, 求和可以化成积分

$$Z_1^r = \frac{T}{\theta_r} \int_0^\infty e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta \hbar^2}$$

由此得:
$$U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^r = NkT$$

$$C_V^r = Nk$$

- 上述结果正是经典统计能量均分定理得结果

原因: 转动能级间距远小于 kT , 能量可看成准连续

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

- 同核：
- 须考虑微观粒子全同性对分子转动状态的影响
 - 两氢核自旋平行，转动量子数为奇数：正氢
 - 两氢核自旋反平行，转动量子数为偶数：仲氢
 - 通常正氢3/4，仲氢1/4

正氢和仲氢的转动配分函数：

$$Z_{1o}^r = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$
$$Z_{1p}^r = \sum_{l=0,2,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

正氢对内能的贡献: $U_o^r = -\frac{3}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{1o}^r$

仲氢对内能的贡献: $U_P^r = -\frac{1}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{1P}^r$

氢的转动 $U^r = -\frac{3}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{1o}^r - \frac{1}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{1P}^r$

第七章 玻尔兹曼统计

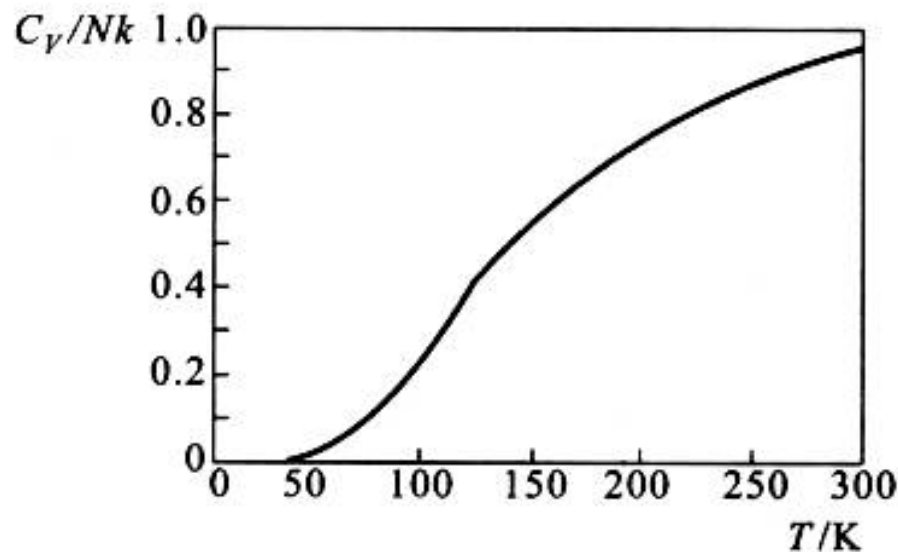
7.5 理想气体的内能和热容量

氢分子的转动惯量很小，转动特征温度为85.4K

当 $T \gg \theta_r$ 时，氢分子处在 l 较大的状态，有：

$$\sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} \dots = \sum_{l=0,2,\dots}^{\infty} \dots \approx \frac{1}{2} \sum_{l=0,1,2,\dots}^{\infty} \dots$$

可得到： $C_V^r = Nk$



第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

一般不考虑电子对热容量的贡献：

- 原子内电子激发态与基态能量差： $1 \sim 10eV$
- 相应的特征温度为 $10^4 \sim 10^5 K$
- 热运动难以使得电子取得足够能量跃迁到激发态

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

在经典玻尔兹曼统计中，通过配分函数求热力学量？

以异核双原子分子为例：

分子能量可表达为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) + \frac{1}{2\mu} (p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2)$$

相对运动考虑成简谐振动！

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

代入经典配分函数表达式有：

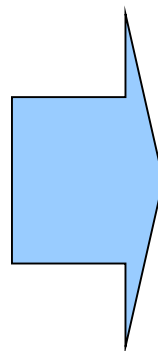
$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{d\omega}{h_0^r} = \int \cdots \int e^{-\beta \varepsilon(p,q)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h_0^r}$$

有： $Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$

$$Z_1^t = \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h_0^3}$$

$$Z_1^v = \int e^{-\frac{\beta}{2\mu}(p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2)} \frac{dp_r dr}{h_0}$$

$$Z_1^r = \int e^{-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2\right)} \frac{dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi}{h_0^2}$$



$$Z_1^t = V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$Z_1^v = \frac{2\pi}{h_0 \beta \omega}$$

$$Z_1^r = \frac{8\pi^2 I}{h_0^2 \beta}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.5 理想气体的内能和热容量

可以得到相应定容热容量：

$$C_V^t = \frac{3}{2}Nk, C_V^v = Nk, C_V^r = Nk,$$

h_0 的数值对结果没有影响！

第七章 玻尔兹曼统计

7.6 理想气体的熵

仅讨论单原子理想气体的熵。

由经典统计理论可得单原子理想气体熵为：

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

问题：

- 给出的不是绝对熵
- 不符合广延量的要求
- 吉布斯建议减去一项： $k \ln N!$?

第七章 玻尔兹曼统计

7.7 理想气体的熵

由量子统计可得理想气体熵函数的统计表达式：

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

应用近似后有：

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

上式符合熵为广延量的要求，不含任意常数。

第七章 玻尔兹曼统计

7.7 理想气体的熵

用实验验证上式：

将与凝聚相达到平衡的饱和蒸气视为理想气体，
利用物态方程有：

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

S_{vap} : 饱和蒸气相的熵

相变潜热L:

S_{con} : 凝聚相的熵

$$S_{vap} - S_{con} = \frac{L}{T}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.7 理想气体的熵

当温度足够低时：

S_{con} 远小于 $\frac{L}{T}$ ，可以忽略。于是有：

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

由上式算出的蒸气压与实测的蒸气压完全符合！

上面熵的改进： $h_0 = h$

引入 $-k \ln N!$

第七章 玻尔兹曼统计

7.7 理想气体的熵

理想气体的化学势：

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N!$$

可得：

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N} = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \right] < 0$$

理想气体的化学势为负！

第七章 玻尔兹曼统计

7.8 固体热容量的爱因斯坦理论

定域系统

经典能量均分定理：固体热容为常数

实验中固体热容随温度下降！

固体中原子热运动看成 $3N$ 个振子的振动：

$$\text{振子能级为： } \varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

每个振子**定域在平衡位置**附近作振动，可以分辨按照玻尔兹曼分布：

$$\text{配分函数为： } Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.8 固体热容量的爱因斯坦理论

于是固体内能为：

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

零点能量

热激发能量

定容热容为：

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

引入爱因斯坦特征温度 θ_E ： $\theta_E = \hbar \omega / k$

第七章 玻尔兹曼统计

7.8 固体热容量的爱因斯坦理论

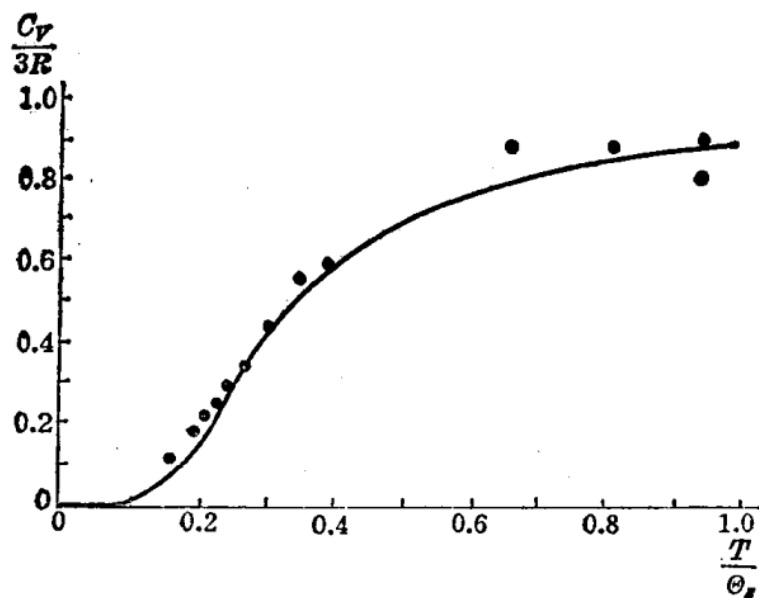
$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\theta_E/T} - 1 \right)^2}$$

随温度降低而减小！

极限情况：

$$T \gg \theta_E \quad C_V = 3Nk$$

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



金刚石的实验结果

如何解释？

第七章 玻尔兹曼统计

7.8 固体热容量的爱因斯坦理论

问题：爱因斯坦理论与实验定量符合不好！

原因：理论过分简化， $3N$ 个振子频率相同

第七章 玻尔兹曼统计

7.8 顺磁性固体

假设：

1. 磁性离子定域在晶格的格点上
2. 密度比较低，相互作用可以忽略

定域近独立磁性离子，遵从玻尔兹曼分布

讨论简单情形：角动量量子数为 $1/2$ ，离子磁矩在外磁场中的能量为：

$$-\mu B, \quad \mu B$$

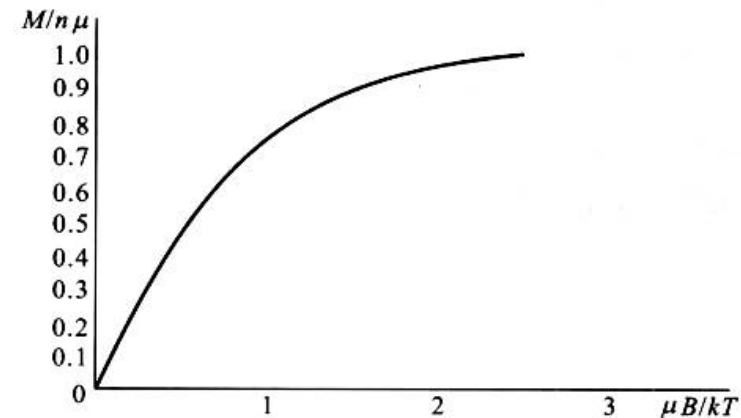
第七章 玻尔兹曼统计

7.8 顺磁性固体

配分函数为: $Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$

单位体积磁化强度为: $M = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1$

可得:
$$M = n\mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = \tanh \frac{\mu B}{kT}$$



第七章 玻尔兹曼统计

7.8 顺磁性固体

$$M = n\mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}}$$

弱场或高温极限： $\mu B / kT \ll 1$

$$M = \frac{n\mu^2}{kT} B = \chi H, \quad \text{居里定律}$$

强场或低温极限： $\mu B / kT \gg 1$

$$M = n\mu,$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.8 顺磁性固体

单位体积的内能为：

$$u = -n \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -n \mu B \tanh \frac{\mu B}{kT} = -MB$$

单位体积的熵为：

$$s = nk \left[\ln 2 + \ln \cosh \left(\frac{\mu B}{kT} \right) - \left(\frac{\mu B}{kT} \right) \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right) \right]$$

弱场或高温极限： $\mu B / kT \ll 1$ $s = nk \ln 2 = k \ln 2^n$

强场或低温极限： $\mu B / kT \gg 1$ $s \approx 0$

第七章 玻尔兹曼统计

7.8 顺磁性固体

可推广到任意角动量量子数的系统中。

第七章 玻尔兹曼统计

7.9 负温度状态

由热力学基本方程有：
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_y$$

通常，内能高时，系统的微观状态数多，熵随内能单调增加，此时温度为正。

有例外！

内能增加，系统的熵反而减小，系统处在负温度状态。

第七章 玻尔兹曼统计

7.9 负温度状态

以核自旋为例：

自旋量子数为1/2，在外磁场作用下能量有两个可能值： $\pm \varepsilon$

N_+ , N_- 分别表示能量为 ε 和 $-\varepsilon$ 的核磁矩数

$$\begin{aligned} N_+ + N_- &= N \\ E &= (N_+ - N_-)\varepsilon \end{aligned} \quad \text{可得:} \quad \begin{aligned} N_+ &= \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \\ N_- &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \end{aligned}$$

系统的熵为：

$$S = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.9 负温度状态

应用近似后有：

$$\begin{aligned} S &= k[N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-] \\ &= Nk \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \right] \end{aligned}$$

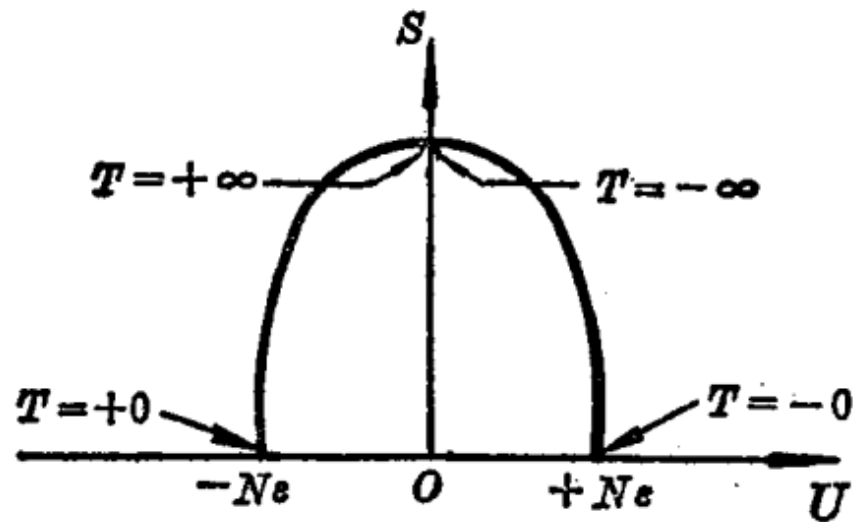
可得：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_B = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}$$

第七章 玻尔兹曼统计

7.9 负温度状态

物理图像:



第七章 玻尔兹曼统计

7.9 负温度状态

1. 负温度系统能量高于正温度的能量
2. 负温度状态下核自旋系统的磁化强度与外磁场相反

产生负温度的条件：

- 1) 粒子能级有上限
- 2) 负温度系统须与正温度系统隔绝，系统达到平衡态的弛豫时间小于系统与任何正温度达到平衡的弛豫时间

第七章作业:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 18, 19, 20, 23