

第七章 玻耳兹曼统计

§ 7.1 热力学量的统计表达式

一、内能

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

内能

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

引入函数

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

——称为配分函数

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

得

$$\begin{aligned} N &= \sum_l a_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1 \end{aligned}$$

所以

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

因为

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

$$= e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

所以
$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$$

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

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

———此式称为内能统计表达式

二、热力学基本方程 熵

分析力学中，外界对处于能级 ε_l 的一个粒子的力

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

所以外界对系统的广义力

$$\begin{aligned} Y &= \sum \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \end{aligned}$$

因为

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

所以

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

———此式为广义力的统计表达式。

举例：

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

热量统计表达式

$$Ydy = dy \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l \quad (\mathbf{1})$$

$$dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l \quad (\mathbf{2})$$

所以 $(\mathbf{1})$ 、 $(\mathbf{2})$ 之差

$$dQ = \sum_l \varepsilon_l da_l$$

熵统计表达式

$$dQ = dU - Ydy$$

因为

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

所以

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

$$= -\frac{N}{\beta} \left[\beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \right] \quad (1)$$

$$= -\frac{N}{\beta} \left[\beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \right] \quad (1)$$

因为

$$d\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

所以

$$dQ = -\frac{N}{\beta} \left[d\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \right] \quad (2)$$

又因为

$$Z_1 = \sum \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = Z_1(\beta, y)$$

所以

$$d \ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \quad (3)$$

所以

$$dQ = -\frac{N}{\beta} \left[d\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - d \ln Z_1 \right] \quad (4)$$

$$= -\frac{N}{\beta} d\left[\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - \ln Z_1\right]$$

令 $\beta = \frac{1}{kT}$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 玻尔兹曼常数

$$dQ = -NkT d\left[\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - \ln Z_1\right]$$

或

$$\frac{dQ}{T} = -Nk d\left[\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - \ln Z_1\right]$$

或
$$\frac{dQ}{T} = -Nk d\left[\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - \ln Z_1\right]$$

已知热力学中
$$\frac{dQ}{T} = dS$$

对比两式得到
$$dS = Nk d\left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right]$$

积分：
$$S = Nk \left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right]$$

讨论熵的统计意义

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

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

$$\Rightarrow \ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

代入该式: $S = Nk \left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right]$

$$\Rightarrow S = k [N \ln N + \underline{\alpha N + \beta E}]$$

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

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

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

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

所以
$$S = k[\underbrace{N \ln N} + \underbrace{\sum_l a_l \ln \omega_l} - \sum_l a_l \ln a_l]$$

$$\ln \Omega = \underbrace{N \ln N} - \sum_l a_l \ln a_l + \underbrace{\sum_l a_l \ln \omega_l}$$

$$S = k \ln \Omega \quad \text{——称为玻耳兹曼关系}$$

熵的物理意义：孤立系统由非平衡的宏观态向平衡态过渡，一方面是热力学几率小的宏观态向热力学几率大的宏观态过渡，另一方面是由熵小向熵大过渡，又宏观态热力学几率是由宏观态对应微观态数目决定，而对应的微观态数多，热力学几率大，熵也就越大。

三、其它热力学量

1) 自由能 $F = U - TS = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - kTN \ln Z_1 + NkT\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$
$$= -NkT \ln Z_1$$

2) 压强 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}\right)_T$

3) 焓 $H = U + PV = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} + N \frac{V}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$

4) 吉布斯函数 $G = H - TS$
$$= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} + N \frac{V}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} - kTN \ln Z_1 + N\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$
$$= -kTN \ln Z_1 + N \frac{V}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$

四、配分函数

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

h^f 表示每个相格的大小

能层 ε_l 对应的相体积元 $d\tau_l$

相格数（状态数） $\omega_l = \frac{d\tau_l}{h^f}$

$$a_l = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} d\tau_l}{h^f}$$

或

$$dW = \frac{a_l}{N} = \frac{1}{Nh^f} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} d\tau_l$$

$$\text{或} \quad dW = \frac{a_l}{N} = \frac{1}{Nh^f} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} d\tau_l$$

上式意义:

N个代表点中有 a_l 个进入相体积元 $d\tau_l$ 的几率，其中是几率 $\frac{1}{Nh^f} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ 密度，也叫分布函数，对所有代表点求和，将归一化，确定了 α 和 β 可利用平均值公式，求物理量的平均值。

定义 $Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\varepsilon_l/kT}$ 配分函数

所以 $a_l = \frac{N}{Z_1} \omega_l e^{-\varepsilon_l/kT}$

在最可几状态下，一个粒子代表点进入能层为 ε_l 的相体积元的几率为

$$dW = \frac{a_l}{N} = \frac{1}{Z_1} \omega_l e^{-\varepsilon_l/kT}$$

设相格大小为 h^f ,相空间中 $d\tau = dq_1 dq_2 \cdots dp_1 dp_2 \cdots dp_f$

相格数（状态数） $\omega_l = \frac{d\tau}{h^f} = \frac{1}{h^f} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 dp_2 \cdots dp_f$

当 $d\tau$ 取足够小时， $Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\varepsilon_l/kT}$ 取和改成积分

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \int \int \cdots \int e^{-\varepsilon_l / kT} dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$$

所以

$$a_l = \frac{N}{Z_1} \omega_l e^{-\varepsilon_l / kT} = \frac{N}{Z_1} \frac{1}{h^f} e^{-\varepsilon_l / kT} d\tau$$

$$= \frac{N e^{-\varepsilon_l / kT} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f}{\int \int \cdots \int e^{-\varepsilon_l / kT} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f}$$

a_l 是 $d\tau$ 中的粒子数

$$dW = \frac{a_l}{N} = \frac{1}{Z_1} \frac{1}{h^f} e^{-\varepsilon_l / kT} d\tau$$

$$= \frac{e^{-\varepsilon_l / kT} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f}{\int \int \cdots \int e^{-\varepsilon_l / kT} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f}$$

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

配分函数: $Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$

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

压强: $P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$

玻耳兹曼关系: $S = k \ln \Omega$

配分函数
积分形式:

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \int \int \cdots \int e^{-\varepsilon_l / kT} dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$$

例**1**，计算原子分子的配分函数

解，单原子分子，三个自由度

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

每个单原子分子的能量 $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

设容器体积为 **V=abc** **a, b, c**,为三边边长

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^f} \int \int \cdots \int e^{-\varepsilon_l / kT} dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \\ &= \frac{1}{h^3} \int \cdots \int e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \end{aligned}$$

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

$$= \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}p_z^2} dp_z$$

所以 $Z_1 = V \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$ (利用 $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$)

计算配分函数的步骤:

- 1) 写出相体积元 $d\tau$
- 2) 写出系统中每个粒子能量表达式 ε_i
- 3) 选出积分限, 求积分

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \int \int \cdots \int e^{-\varepsilon_i/kT} dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$$

例题2，用**M-B**分布证明单原子理想气体的总平均动能为

$$E_k = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1, \text{其中 } Z_1 = V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} / h^3, \text{ 并由此导出 } E_k = \frac{3}{2} NkT$$

解：

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

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

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

已知 $Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$ 代入

得:
$$E_k = -\frac{N}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = \frac{-N}{V(2\pi mkT)^{3/2}} V(2\pi m)^{3/2} \left(-\frac{3}{2}\right)(kT) = \frac{3}{2} NkT$$

或平均能量

$$\begin{aligned} E_k &= N \int \varepsilon_l dW = \frac{N}{Z_1 h^f} \int \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \\ &= -\frac{N}{Z_1 \underline{h^f}} \int \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \varepsilon_l} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \end{aligned}$$

因为
$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \int e^{-\beta \varepsilon_l} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$$

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

已知
$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$
 代入

§ 7.2 玻尔兹曼统计的简单应用

一、理想气体的状态方程

上节导出:
$$P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = NkT \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \right)_T$$

单原子分子组成的理想气体
$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

所以
$$P = NkT \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{NkT}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}$$

$$= \frac{NkT \frac{1}{h^3} (2m\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{\frac{V}{h^3} (2m\pi kT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{NkT}{V}$$

$$= \frac{NkT \frac{1}{h^3} (2m\pi kT)^{3/2}}{\frac{V}{h^3} (2m\pi kT)^{3/2}} = \frac{NkT}{V}$$

设**N₀**为阿伏加德罗常数，**n**为摩尔数，

$$\mathbf{N=n N_0}$$

又因为 **N₀K=R**

所以
$$P = \frac{NkT}{V} = \frac{nN_0kT}{V} = \frac{NRT}{V}$$

对于双原子或多原子分子的能量除平动能量外，还包括转动，振动能量，由于计及转动，振动能量后不改变配分函 Z_1 数对**V**的依赖关系，根据 $P = NkT \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$ 求物态方程，
 仍将得到 **PV=nRT.**

二、气体分子按速度分布（麦克斯韦速度分布）

麦克斯韦**1859**，从理论上导出理想气体在平衡态下分子的速率分布函数

所讨论的系统

- 1)**、单原子分子组成的封闭理想气体系统
- 2)**、系统处于热平衡，**T**一定。
- 3)**、分子间无相互作用的势能，只有动能。

分子碰撞是弹性碰撞，只改变速度方向，不改变大小，

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

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

M—B分布:
$$a_l = \frac{N}{Z_1} \omega_l e^{-\varepsilon_l / kT}$$

系统条件：平衡态单原子分子组成的封闭理想气体系统。

$$\omega_l = \frac{d\tau}{h^3}$$

对于单原子分子，六维相空间相体积元可写为：

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

每个分子的能量可表示为

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

上节求得配分函数

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

由**M-B** 分布，**6**维相空间中体积元 $d\tau$ 中粒子代表点数目：

$$a_l = \frac{N}{Z_1} \omega_l e^{-\varepsilon_l/kT} = \frac{N}{V} h^3 (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_l/kT} \frac{d\tau}{h^3} \quad (7-1)$$

$$= \frac{N}{V} h^3 (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (7-2)$$

$$= \frac{N}{V} \underline{\underline{h^3 (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}}} e^{-mv^2/2kT} \frac{dx dy dz}{h^3} \underline{\underline{dp_x dp_y dp_z}} \quad (7-2)$$

$$= \frac{N}{V} \underline{\underline{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dx dy dz \underline{\underline{dv_x dv_y dv_z}} \quad (7-3)$$

上式的意义为平衡态下

位置在 $\left\{ \begin{array}{l} x \rightarrow x + dx \\ y \rightarrow y + dy \\ z \rightarrow z + dz \end{array} \right.$ 速度在 $\left\{ \begin{array}{l} v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z \end{array} \right.$

之间气体分子代表点数。

$$= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (7-3)$$

x,y,z对容器边界积分

$$a_l = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (7-4)$$

——**麦克斯韦速度分布律**。

上式表示气体系统中

具有速度为 $\left\{ \begin{array}{l} v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z \end{array} \right.$ 的分子数。

$$a_l = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} \underline{\underline{dv_x dv_y dv_z}} \quad (7-4)$$

只考虑速度的大小，用球极坐标 $v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv$

代替 $dv_x dv_y dv_z$

$$a_l = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} \underline{\underline{v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv}} \quad (7-5)$$

对 θ, φ 积分得

$$a_l = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \quad (7-6)$$

——麦克斯韦速率分布律。

表示平衡态，**N**个分子中速率在 $v \rightarrow v + dv$ 中的粒子数。

显然 $\frac{a_l}{N}$ 是每个分子取为 $v \rightarrow v + dv$ 的几率。

$$\text{即} \quad dW = \frac{a_l}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \quad (7-7)$$

速率分布函数

$$\frac{a_l}{Ndv} = \frac{dW}{dv} = f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2$$

$f(v)$:

在速率 v 附近的单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比。

(或叫做：分子速率出现在 v 附近的单位速率区间内的概率)。

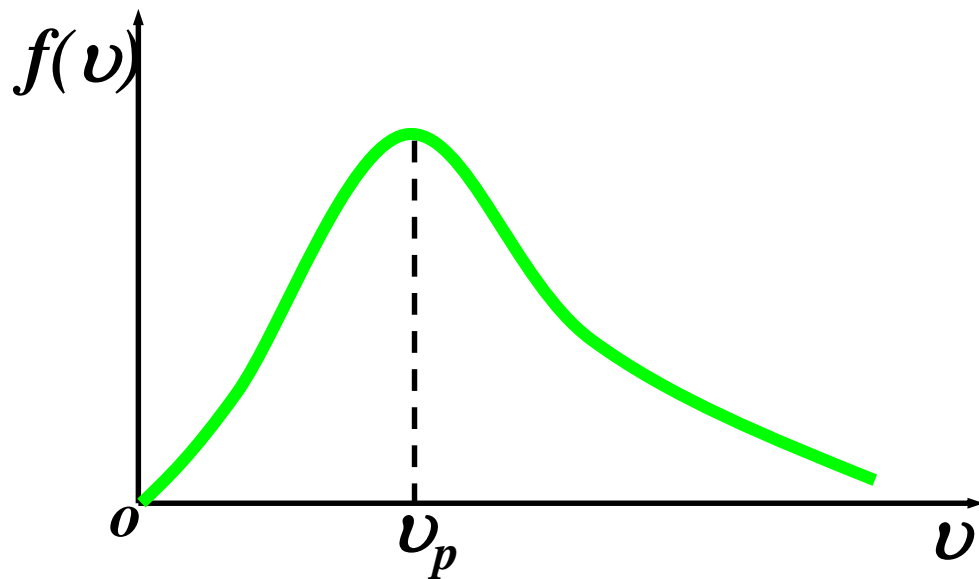
$$f(v)dv = \frac{a_l}{N}$$

——在速率区间 $v \rightarrow v+dv$ 内的分子数占总分子数的百分比。

麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$

(a)速率分布特征：速率可取 $0—\infty$ 内的一切值；但速率很小和很大的分子所占的百分比较小，中等速率的分子最多。

(b)曲线有一个最大值，对应的速率为最可几(概然)速率



麦克斯韦速率分布曲线

最可几(概然)速率的物理意义是：在温度 T 的平衡态下，速率在 v_p 附近的分子数最多。

1. 用速率分布函数求三种统计速率

$$\frac{a_l}{Ndv} = \frac{dW}{dv} = f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2$$

1) 最可几(概然)速率 v_p

满足极值条件 $\frac{df(v)}{dv} = 0$

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{dv} \left[v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = 0$$

解出 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

$$\frac{a_l}{Ndv} = \frac{dW}{dv} = f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2$$

2) 平均速率

$$\bar{v} = \int_0^\infty v dW = \int_0^\infty v f(v) dv$$

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

3) 方均根速率

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 dW = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

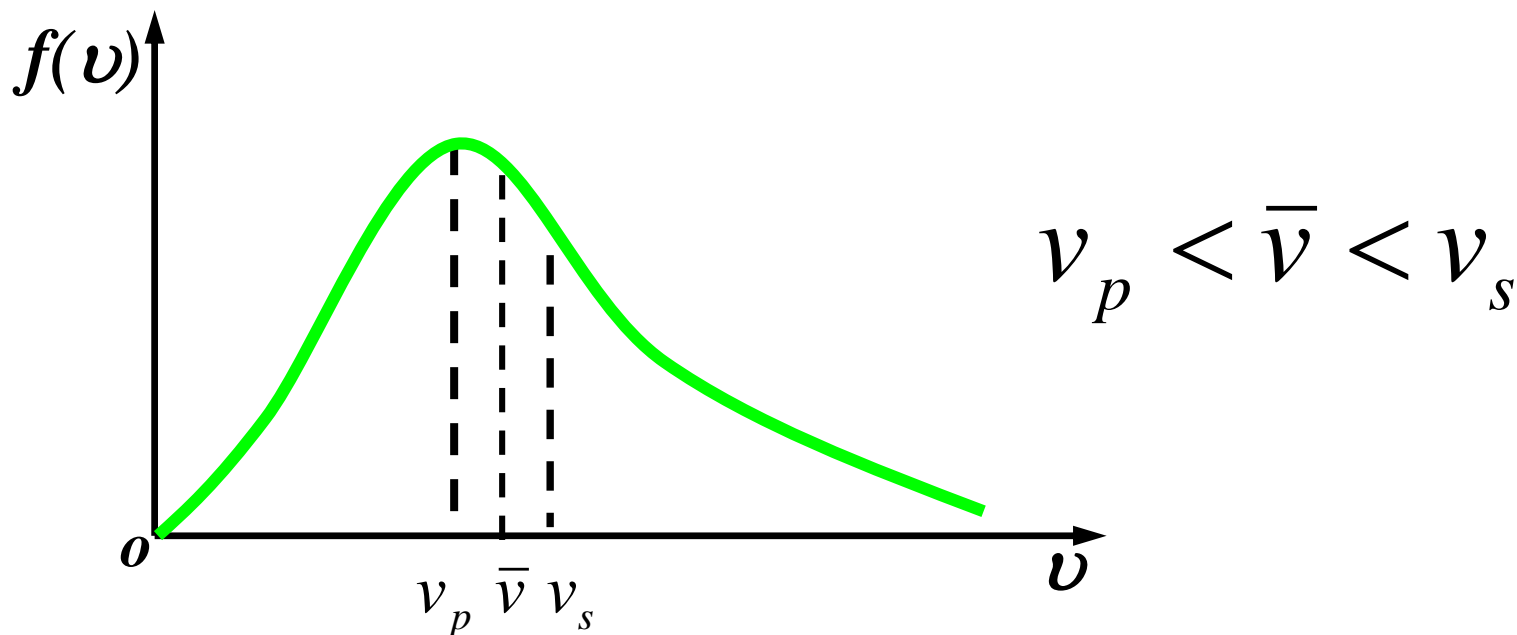
$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3kT}{m}$$

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

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^3 dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^4 dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{\frac{5}{2}}}$$

$$v_p : \bar{v} : v_s = 1 : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1 : 1.128 : 1.224$$

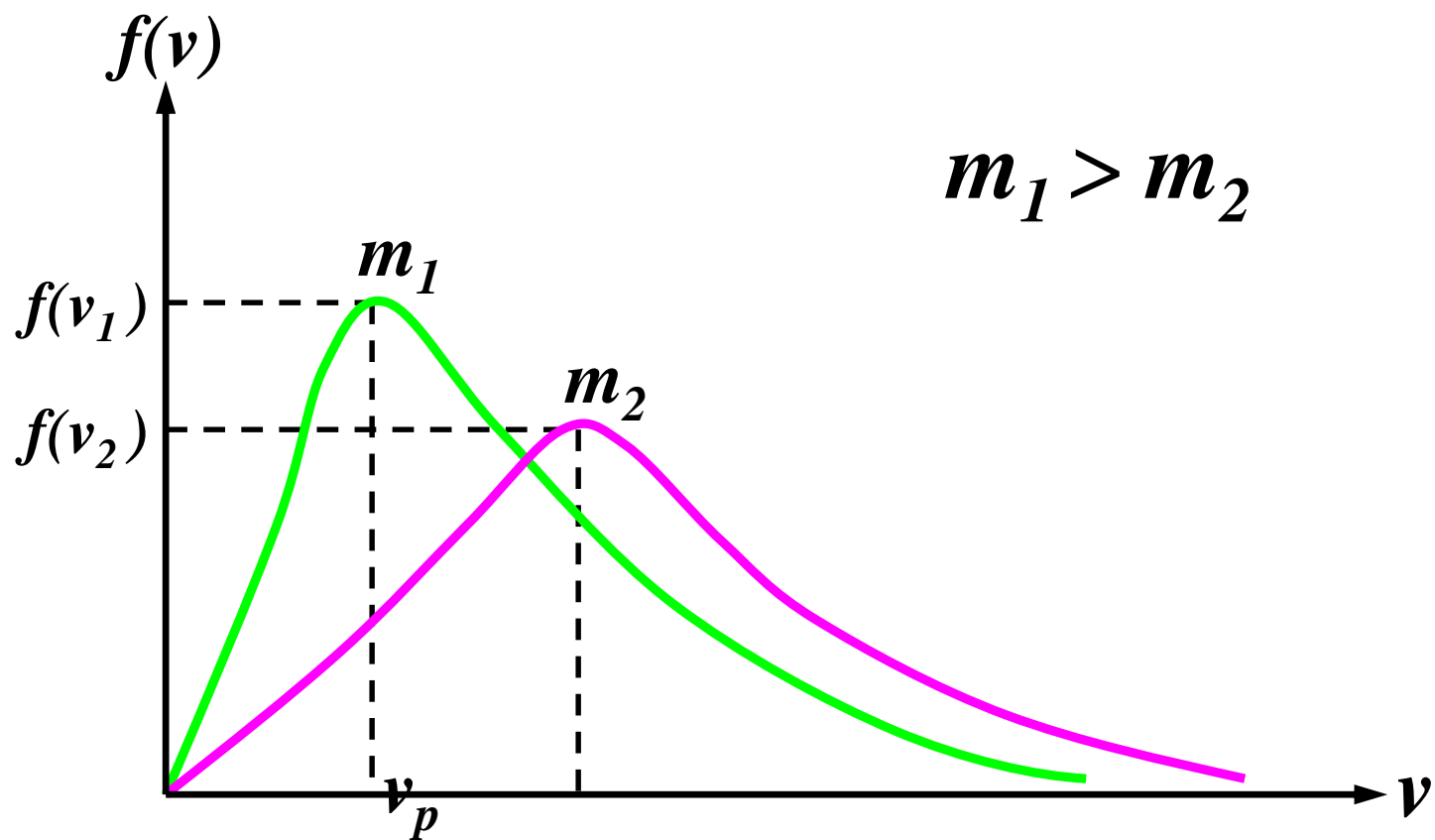


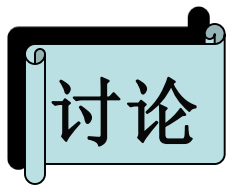
三种速率，就不同的问题有着各自的应用。
 在讨论速率分布时，就要用到大量分子的最概然速率；
 在计算分子运动的平均距离时，要用到平均速率；
 在计算分子平均平动动能时要用方均根速率。

讨论

1) 对于不同气体, T 一定, 速率分布.

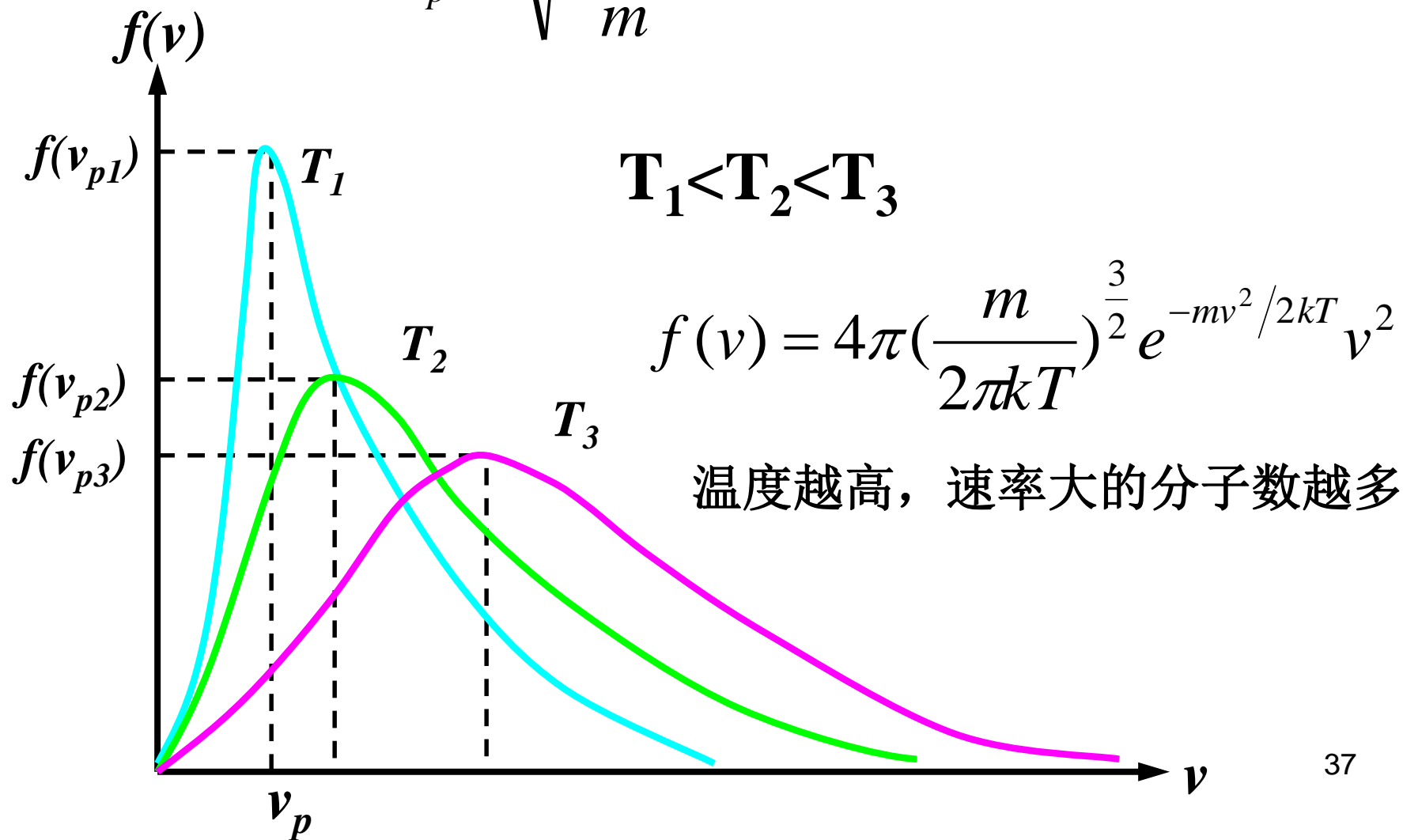
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$





2) 对于同类气体, T 不同, 速率分布.

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$



求解思路

M—B分布

相体积元粒子代表点数

(7-3)

指定速度大小和方向

分子在速度空间的分布

(7-4)

只考虑速率大小

麦克斯韦速率分布率

(7-6)

$$\frac{a_l}{Ndv} = \frac{dW}{dv} = f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2$$

速率分布函数

求出三种速率

三、能量均分定理


能量和广义动量和广义坐标之间的最基本的联系是
可将能量表示为广义坐标 \mathbf{q}_i 和广义动量 \mathbf{p}_i 的平方项和。

单原子:**3**个平动自由度,
分子平动能

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

刚性双原子分子**3**个平动自由度, **2**个转动自由度, 共**5**个自由度

能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2)$$


非刚性双原子分子能量，除具有刚性双原子分子所具有的能量之外，还要加上振动能。

$$\varepsilon_{\xi} = \frac{1}{2\mu} p_{\xi}^2 + \frac{1}{2} K \xi^2$$



线性原子能量： $\varepsilon = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{K}{2} q^2$

所以对于一个多自由度的粒子能量，一般可表示为

$$\varepsilon = a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \dots + a_i q_i^2 + \dots + a_f q_f^2 + b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 \dots + b_i p_i^2 + \dots + b_f p_f^2$$

能量均分定理:

在温度为 T 的平衡态下, 气体、液体或固体中每个分子的能量中, 每个独立平方项, 所具有的平均

能量, 其大小都等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

证明:

$$\varepsilon = a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \dots + a_i q_i^2 + \dots + a_f q_f^2 + b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 \dots + \underline{b_i p_i^2} + \dots + b_f p_f^2$$

设能量可由上式表示

$$\text{令} \quad \varepsilon = \underline{b_i p_i^2} + f(q, p)$$

式中 $f(q, p)$ 是除 $b_i p_i^2$ 以外各项之和。

配分函数 $Z_1 = \frac{1}{h^f} \int \dots \int e^{-\varepsilon_l/kT} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$

$$= \frac{1}{h^f} \underbrace{\int \dots \int e^{-b_i p_i^2/kT} dp_i}_{\text{blue dashed line}} \underbrace{\int \dots \int e^{-f(q,p)/kT} dp_s}_{\text{green solid line}}$$

其中 $dp_s \equiv dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots \underline{dp_{i-1} dp_{i+1}} \dots dp_f$

令 $\underbrace{\int \dots \int e^{-f(q,p)/kT} dp_s}_{\text{green solid line}} = Z_s$

因为 $\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b_i p_i^2/kT} dp_i}_{\text{blue dashed line}} = \left(\frac{\pi kT}{b_i} \right)^{1/2}$ 所以 $Z_1 = \frac{1}{h^f} \left(\frac{\pi kT}{b_i} \right)^{1/2} Z_s$

所以 $Z_1 = \frac{1}{h^f} \left(\frac{\pi k T}{b_i} \right)^{1/2} Z_s$

由 $\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}$

$$= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{1}{h} \left(\frac{\pi k T}{b_i} \right)^{1/2} \right] + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{Z_s}{h^{f-1}}$$

所以 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT + kT^2 \frac{\partial \ln Z_s}{\partial T}$

又因为 $\bar{\varepsilon} = \overline{b_i p_i^2} + \overline{f(q, p)}$

比较两式得 $\overline{b_i p_i^2} = \frac{1}{2} kT$

$b_i p_i^2$ 是任意的, 所以每个独立平方项对平均能量的贡献为 $\frac{1}{2} kT$

所以每个独立平方项对平均能量的贡献为 $\frac{1}{2}kT$

设某分子有 t 个平动自由度， r 个转动自由度， s 个振动自由度，则该分子的总自由度： $f = t + r + s$ ；

分子的平均平动动能： $\frac{t}{2}kT$

分子的平均转动动能： $\frac{r}{2}kT$

分子的平均振动动能： $\frac{s}{2}kT$

分子的平均总动能： $\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} f kT$

每个独立平方项对平均能量的贡献为 $\frac{1}{2}kT$

一般的**f**个自由度分子平均能量 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}f kT$

1摩尔能量 $\bar{\mu} = \frac{1}{2}fN_0kT = \frac{1}{2}fRT$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

单原子气体 **3**个自由度 $C_v = \frac{3}{2}R$

双原子气体 **5**个自由度 $C_v = \frac{5}{2}R$

7个自由度 $C_v = \frac{7}{2}R$

实验表明：对于单原子分子理论和实验相符，
双原子分子理论和实验不符。

经典理论不能解释；

- 1.**原子内电子对气体的热容量无贡献。
- 2.**双原子分子振动在常温下对热容量无贡献。
- 3.**低温下氢的热容量理论与实验不符。

讨论固体热容量理论

假设固体原子中，只能在晶格的平衡位置上振动，近似认为原子作简谐振动，每个原子的振动分解为**x,y,z**三个方向分振动，原子在一个方向上能量

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

有两个独立平方项, 平均能量 kT ,
一个原子有三个方向 平均能量 $3kT$

1摩尔物质总能量为 $\mu = 3N_0kT = 3RT$

定容摩尔热容量 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3R = 5.96 \text{卡/开} \cdot \text{摩尔}$

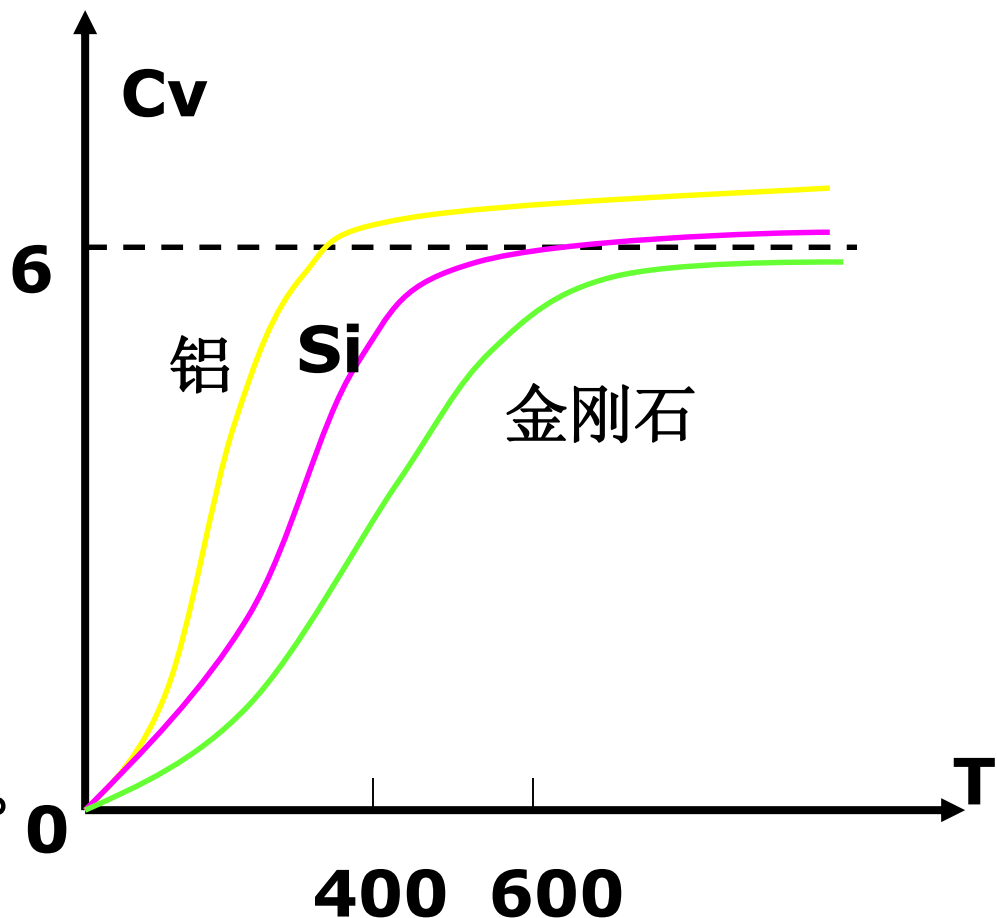
-----此为杜隆——珀蒂定律

定律表明:

固体定容摩尔数热容完全与原子的质量和材料的性质无关, 在任何温度范围内都应相同。

温度较高，
和杜隆珀蒂定律相符

温度较低，
和杜隆珀蒂定律不符。



实验表明，摩尔热容随温度的变化规律

实验表明：极低温度时，固体热容的值趋于零，
不同物质，高温时有不同摩尔热容值。

§ 7.5 理想气体的内能和热容量

本节以双原子分子理想气体为例讲述理想气体内能和热容量的量子统计理论。

1、内能是宏观量—— 系统中分子热运动总机械能的统计平均值。

2、理想气体忽略了分子间相互作用势能， 所以其内能 = 所有分子各种形式动能的总和

不考虑原子内电子运动

双原子分子能量 $\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r$

$\omega^t, \omega^v, \omega^r$ 平动、振动、转动能级简并度

$$\varepsilon = \underline{\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r}$$

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

$$= \sum_{t,v,r} \omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r \cdot e^{-\beta(\underline{\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r})}$$

$$= \sum_t \omega^t e^{-\beta \underline{\varepsilon^t}} \cdot \sum_v \omega^v \cdot e^{-\beta \underline{\varepsilon^v}} \sum_r \omega^r \cdot e^{-\beta \underline{\varepsilon^r}}$$

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

双原子分子理想气体内能

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

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

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

$$= \underline{U^t} + \underline{U^v} + \underline{U^r}$$

定容热容量 $C_v = C_v^t + C_v^v + C_v^r$

即内能和热容量可表示为平动，转动，振动之和。

平动

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

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

$$C_v^t = \frac{3}{2} Nk$$

与经典统计能量均分定理的结果一样。

振动 线性谐振子

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

配分函数

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

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$= e^{-\frac{1}{2} \hbar \omega \beta} + e^{-\frac{3}{2} \hbar \omega \beta} + e^{-\frac{5}{2} \hbar \omega \beta} + \dots$$

$$= e^{-\frac{1}{2} \hbar \omega \beta} (1 + \underline{e^{-\hbar \omega \beta}} + \underline{e^{-2\hbar \omega \beta}} + \dots)$$

利用公式

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} \quad |x| < 1$$

将 $e^{-\hbar \omega \beta}$ 看成 x

则

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

所以振动对内能的贡献:

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

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

第一项是**N**个振子零点能，与温度无关，
第二项是温度为**T**时**N**个振子的热激发能量。

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

引入振动特征温度 θ_v

$$\underline{k\theta_v = \hbar\omega} \quad \text{当 } T \ll \theta_v$$

当 $T \ll \theta_v$ 则

$$U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$

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

经典理论不能解释：
2. 双原子分子振动
在常温下对热容量
无贡献。

在常温范围内，振动自由度对热容量的贡献接近于零。

原因：在常温范围双原子分子的振动能级间距 $\hbar\omega$ 远

大于 kT ，由于能级分立，振子必须取得 $\hbar\omega$ 能量才能得

到跃迁到激发态， $T \ll \theta_v$ 时，振子取得 $\hbar\omega$ 而跃迁到激

发态概率极小，平均而言，几乎全部振子都冻结在基态，

这就是经典近似下振动自由度不参与能量均分的原因。

转动:

需区分, 分子是同核的 H_2, O_2, N_2 还是异核的 CO

先考虑异核分子

转动能级:

$$\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

转动量子数 $l=0, 1, 2, \dots$, 简并度 $2l+1$

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

引入转动特征温度 $k\theta_r = \frac{\hbar^2}{2I}$

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

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

θ_r 取决于分子转动惯量，由分子光谱测出，常温 $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$ ，
 所以当 \mathbf{L} 改变时， $\frac{\theta_r}{T} l(l+1)$ 近似看成连续，求和变积分。

令 $\underline{x = \frac{\theta_r}{T} l(l+1)}$

$$\underline{dx = (2l+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (dl = 1)$$

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

$$k\theta_r = \frac{\hbar^2}{2I}$$

经典理论不能解释;

3. 低温下氢的热容量理论与实验不符

所以

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

量子统计与经典统计能量均分定理的结果一样。由于在常温下，转动能级间距远小于**KT**，因此转动能量可看成准连续的变量。

同核双原子分子，必须考虑微观粒子全同性对转动状态的影响，以氢分子为例，氢分子的转动状态与两个氢核的自旋状态有关，可证明

$$C_v^r = Nk$$

由于氢分子转动惯量小，氢 θ_r 较其它气体 θ_r 要大些， $k\theta_r = \frac{\hbar^2}{2I}$ ，低温时（**92K**）能量均分定理对氢就不适用了，这时用级数求和得出 Z_1 再求出氢的转动热容量与实验相符。

经典理论不能解释：

1,原子内电子对气体的热容量无贡献。

电子对热容量无贡献

不考虑能级的精细结构，原子内电子的激发态与基态能量之差大体是 **$1 \sim 10\text{eV}$** ，即 **$10^{-19} \sim 10^{-18}\text{J}$** ，相应特征温度为 **$10^4 \sim 10^5\text{K}$** 。

能量差如此之大，在一般温度下，热运动难以使电子取得足够的能量而跃迁到激发态，因此电子冻结在基态，对热容量无贡献。

通过配分函数求热力学量是经典玻尔兹曼统计的一般程序。

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

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

得 $Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$

$$\begin{aligned} Z_1^t &= \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \\ &= V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

$$Z_1^v = \int e^{-\frac{1}{2\mu}(p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2)} \frac{dp_r dr}{h_0} \\ = \left(\frac{2\pi\mu}{h_0\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi\mu}{h_0\beta\mu^2\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{h_0\beta\omega}$$

$$Z_1^r = \frac{1}{h_0^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2I} p_\theta^2} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{\sin^2 \theta} p_\phi^2} dp_\phi$$

$$= \frac{1}{h_0^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \left(\frac{2\pi I}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi I \sin^2 \theta}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{h_0^2} \frac{2\pi I}{\beta} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{8}{h_0^2} \frac{\pi^2 I}{\beta}$$

与能量均分
定理一致

求出 $C_v^t = \frac{3}{2} Nk \quad C_v^v = Nk \quad C_v^r = Nk$

§ 7.7 固体热容量的爱因斯坦理论

固体中原子的热运动可以看成**3N**个振子的振动，爱因斯坦假设这**3N**个振子的频率都相同，以 ω 表示振子的圆频率

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

遵从玻尔兹曼分布，配分函数

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

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

固体的内能

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

定容热容量 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}$

引入爱因斯坦特征温度

$$\underline{k\theta_E = \hbar\omega}$$

则

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

—— 爱因斯坦热容量公式是理论公式，
它的正确性需以实验作出检验。

1, 在高温区, 即 $T \gg \theta_E$ 时

利用
$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots \quad (-\infty < x < +\infty)$$

得
$$e^{\frac{\theta_E}{T}} \approx 1 + \frac{\theta_E}{T}$$

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

代入
$$C_v = 3Nk$$

这与高温下的实验结果符合, 与杜隆——珀蒂定律一致。
原因是在高温区能级非常密集, 能级间距远小于热运动能量 **KT**, 因此, 能量的量子化效应可以忽略。

2, 低温区, 即 $T \ll \theta_E$

将
$$e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 = \frac{\theta_E}{T}$$

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

代入得
$$C_v = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

上式中 $T \rightarrow 0$ 时, $\frac{\theta_E}{T} \rightarrow \infty \Rightarrow e^{-\theta_E/T} \rightarrow 0$ 使 $C_v \rightarrow 0$

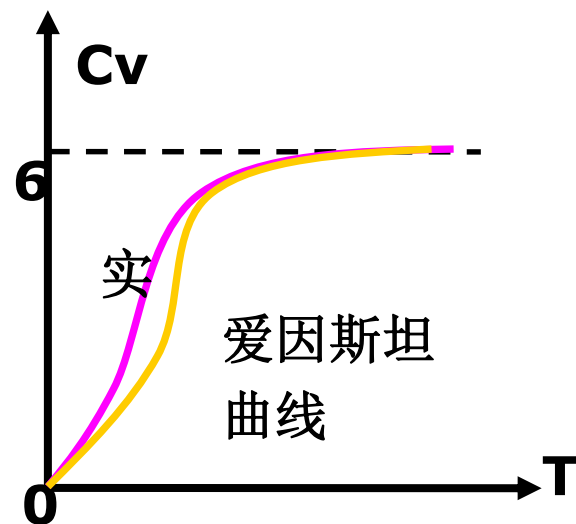
这成功地解释了热容量随温度下降而趋于零的实验事实, 其原因是, 在低温下, 能级间距 $h\gamma_E \gg kT$, 振子必须获得 $h\gamma_E$ 的能量, 才能从基态跃迁到激发态, 但由于温度低, 所以取得 $h\gamma_E$ 的几率甚小, 使得绝大部分振子都冻结在基态, 因而这些振子对热容量无贡献。

低温下，爱因斯坦的理论曲线下降速度比实验曲线快得多。

实验结果表明， C_v 以 T^3 的速率随温度下降而趋于零，形成这一差异的原因是：

①在爱因斯坦的理论中对于 $3N$ 个振子振动频率都相同的假设过于简化了。

事实上， $3N$ 个振子的频率远小于 γ_E ，



这些振子在 $h\gamma_E \gg KT$ 下，还可以被激发，而对于热容量有所贡献，所以固体热容量随温度下降而趋于零的实际速度要比爱因斯坦理论慢得多

②此外，爱因斯坦还假设 $3N$ 个振子的振动都彼此独立，

但实际上，固体中任何一个原子的振动都不可避免地要影响周围原子的运动，因此每一个振子的振动是不独立