

第七章 玻耳兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

第六章讲了可分辨系统和满足经典极限条件的不可分辨（玻色、费米）系统都遵从玻耳兹曼分布。本章根据玻耳兹曼分布讨论这两类系统的热力学性质。首先推导热力学量的统计表达式。

一个经典的、近独立粒子构成的宏观系统的内能是组成各系统的各微观粒子的微观能量之和。

内能： 是系统中粒子无规运动总能量的统计平均值

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

引入粒子配分函数 Z_1 ：

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \quad \text{是 } \beta \text{ 和 广义力 } y \text{ 的函数，广义力隐含在 } \varepsilon_l \text{ 里}$$

利用约束条件：

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

代入内能公式：

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

内能的统计表达式：

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

接下来讨论广义力的统计表达式。广义力体现了粒子的能级随外参量的变化。

根据热力学第一定律：

$$dU = dW + dQ \quad \text{内能改变有做功和热传递两种方式}$$

如果是准静态过程：

$$dW = \sum_i Y_i dy_i, \quad Y \text{ 为广义力、} y \text{ 为广义位移}$$

仅考虑体积变化时：

$$dW = -PdV \quad -P \text{ 为广义力、} V \text{ 为广义位移}$$

粒子的能量是外参量的函数，例如，自由粒子的能量 ε 是体积 V 的函数：

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^3} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{V}$$

外参量改变时，如对体系施加压力，体系体积发生变化，导致体系的能级间距发生变化：加压，体积减小，能级间距增加；反之，能级间距减小。处在能级 ε_l 的一个粒子所感受到的力为 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 。

因此，外界对系统的广义作用力 Y 为：

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

广义力的统计表达式：

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

广义力的一个重要的例子，仅考虑体积变化时：

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

以上所得到的宏观物理量的统计表达式都是有所对应的微观量，例如与宏观的内能相应的是粒子微观的能级；与系统宏观的广义力相应的是一个粒子微观上所感受到的广义力；从而通过进行求和以及统计平均可以得到宏观物理量。熵与上述物理量不同，它本身只是一个宏观统计的结果，没有与之相应的微观物理量。下面我们从热力学第一、第二定律出发，并且将内能和广义力的统计表达式进行比较来得到熵的统计表达式。

根据热力学第一定律：

$$dU = dW + dQ$$

对于无穷小的准静态过程，当外参量有 dy 的改变时，外界对系统所作的功：

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

内能：

$$\begin{aligned} U = \sum_l \varepsilon_l a_l &\Rightarrow dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l \\ &\quad \text{①} \qquad \qquad \text{②} \\ &= Y dy + dQ \end{aligned}$$

比较以上广义力和内能的表达式，可知：

① 外界对系统作的功为粒子分布不变时，由于外界参量改变导致的能级改变而引起的内能变化

② 系统从外界吸热对应能级不变时，由于粒子分布改变所引起的内能变化，即：无穷小的准静态过程中系统从外界吸收的热量等于粒子在各能级重新分布所增加的内能。

根据热力学第二定律：

热量： $dQ = TdS$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dU - Ydy) = dS$$

$\frac{1}{T}$ 是 dQ 的一个积分因子， dS 为系统熵的改变

将内能和广义力的统计表达式代入上式：

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

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

Z_1 作为 β 、 y 的函数， $\ln Z_1$ 的全微分：

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

$$\Rightarrow \beta dQ = \beta(dU - Ydy) = N d\left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1\right)$$

β 是 dQ 的一个积分因子。既然 β 和 $\frac{1}{T}$ 都是 dQ 的积分因子，可以令：

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

根据微分方程关于积分因子的理论，当微分式 dQ 有积分因子 $\frac{1}{T}$ ，使 $\frac{dQ}{T}$ 称为完整

微分 dS 时，它就有无穷多个积分因子，任意两个积分因子之比是 S 的函数。实际

上可以证明， k_B 只是一个普适常数，不能依赖于 S 。（对于这一点，可以做如下的

说明。 β 是考虑到系统能量守恒所引入的拉格朗日乘子。如果有两个孤立的系统，那么对于

这两个系统则可以分别引入 β_1 和 β_2 。现在，设想将两个系统进行热接触，最终这个系统重新达成平衡。显然，这时只有两个系统的总能量是守恒的，而每一个子系统的能量并不守恒。

所以，对于整个系统，我们只能引入一个拉格朗日乘子 β ，这正好与平衡时两个子系统具有相同的温度对应。所以，我们得出结论： β 只是系统温度的函数，而不可能依赖于系统的熵。因此 k_B 只能是一个普适常数。）

k_B 可以从理想气体中得到，结果是：

$$k_B = \frac{R}{N_0} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

R是理想气体常数， N_0 为阿佛伽德罗常数。常数 k_B 称为玻尔兹曼常数。

于是我们得到系统熵的统计表达式：

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

熵的统计表达式

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

熵函数的统计意义：

$$\text{由 } N = e^{-\alpha} Z_1 \Rightarrow \ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

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

其中，由玻耳兹曼分布 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ ，得：

$$\begin{aligned} \alpha + \beta \varepsilon_l &= \ln \frac{\omega_l}{a_l} \\ \Rightarrow S &= k [N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l] \end{aligned}$$

上式与第六章微观状态数 $\ln \Omega$ 比较：

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ \Rightarrow S &= k \ln \Omega \quad \text{玻尔兹曼关系} \end{aligned}$$

宏观状态的熵等于玻耳兹曼常 k 乘以相应微观状态数的对数。这一关系给出了熵函数的统计意义， Ω 是系统的微观状态数，系统的微观状态数越多，混乱度越大。因此**熵是系统宏观系统混乱度的体现**。

有了熵的统计表达式，现在可以从统计的角度理解下孤立系统的熵趋于极大这一问题：假设一个系统有两个孤立子系统组成，分别处于平衡态。它们具有的微观状态数目分别是 Ω_1 和 Ω_2 。当两个子系统没有热接触时（无相互作用），整个系统的微观状态数显然是 $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ ，即整个系统的熵是两个子系统的熵相

加；当将两个子系统相互接触时（有相互作用），整个系统的微观状态数目会大于两个子系统的微观状态数目的乘积。于是，两个子系统的接触，一般会使整个系统的熵增加。这就是孤立系统的熵趋于极大的一个统计解释。

几点说明：

— 式中的 Ω 是 $\Omega_{M.B.}$ ， $S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$ 和 $S = k \ln \Omega$ 适用于粒子可分辨的系统（定域系统）；

— 对于满足经典极限条件的不可分辨的系统（玻色、费米系统），由玻耳兹曼分布直接导出的内能和广义力的统计表达式仍适用

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

广义力：
$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$$

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

— 对粒子不可分辨的系统（非定域系），系统的微观状态数为 $\Omega_{M,B}/N!$ 。如果要求玻耳兹曼关系成立，熵的表达式应改为：

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

和

$$S = k \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \quad \text{熵函数满足广延量要求}$$

由上面的讨论可知，如果已知配分函数 Z_1 ，便可求得体系的内能、熵、物态方程，从而确定系统全部平衡性质。因此， $\ln Z_1$ 是以 β 、 y 为变量的特性函数。

自由能：
$$F = U - TS$$

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

$$= -NkT \ln Z_1 \quad \text{— 适用于定域系统}$$

或 $F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N!$ — 适用于满足经典极限的玻色（费米）系统

玻耳兹曼理论求热力学函数的一般程序：

(i) 需首先求得粒子的能级和能级简并度，可通过量子力学的理论计

算，或分析有关实验数据(如光谱数据)而得到

(ii) 求配分函数, $Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$

(iii) 通过配分函数, 求得其他热力学函数、物态方程

下面讨论经典统计理论中热力学函数的表达式:

比较 $\begin{cases} a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} \end{cases}$ 和 $Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$ 可得到:

玻耳兹曼统计的配分函数:

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

积分形式:

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

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

物态方程: $Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1, \quad P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \ln Z_1$

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

玻耳兹曼关系是统计物理中对熵给出的一个统计解释。它实际上隐含了一个熵常数的选取。现在讨论选择不同数值的 h_0 对经典统计结果的影响。

玻耳兹曼分布的经典表达式: $a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$

$$\text{由 } e^{-\alpha} = N/Z_1 \quad \Rightarrow \quad a_l = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

- 上式中的 h_0^r 与配分函数 Z_1 所含的 h_0^r 相消, 不影响各能级粒子数分布
- 内能和物态方程不含常数 h_0^r , 因与 h_0 的选择无关
- 熵函数含有常数 h_0 , 对不同的 h_0 , 熵的数值将相差一个常数。在微观粒子全同性的影响可忽略(定域或满足经典极限条件, 因而玻耳兹曼分布适用)和能量量子化的影响可忽略(能量差 $\Delta \varepsilon \ll kT$) 的极限条件下, 经典统计理论是适用的。如果进一步选择 $h_0 = h$, 且将非定域系统的微观状态数改正为 $\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$, 即可得到与量子统计相同的结果。在绝对零度附

近时，系统处于基态，熵趋于零。这正是所谓的能斯特定理的结论（加上普朗克对于绝对熵的选取）。由此可见，绝对熵是一个量子力学的结果。

7.2 理想气体的物态方程 — 玻耳兹曼统计最简单的应用

一般气体满足经典极限条件，遵从玻耳兹曼分布。

单原子分子理想气体：理想气体忽略分子间的相互作用，单原子分子看作没有内部结构的质点（没有转动能），分子的运动可看作粒子在宏观大小的容器内的自由运动。

能量表达式： $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ 在容器内自由运动的粒子

动量的可能值：

$$\begin{cases} p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x & n_x = 0, \pm 1, \dots \\ p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y & n_y = 0, \pm 1, \dots \\ p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z & n_z = 0, \pm 1, \dots \end{cases}$$

在宏观大小的容器内，粒子的动量值和能量值是准连续的（求和可转化为积分）

在 $dx \, dy \, dz \, dp_x \, dp_y \, dp_z$ 相体积内，**分子可能的微观状态数(简并度)：**

$$\frac{d\omega}{h^3} = \frac{dx \, dy \, dz \, dp_x \, dp_y \, dp_z}{h^3}$$

两式代入配分函数：

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx \, dy \, dz \, dp_x \, dp_y \, dp_z \\ \Rightarrow Z_1 &= V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

压强： $P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{N k_B T}{V}$ **理想气体的物态方程**

其中，玻耳兹曼常数 k_B 的数值就是通过与实验测得的物态方程 $PV = nRT$ 比较而确定的。

对于双原子或多原子分子：分子的能量除平动能量外，还包括转动、振动等能量。计及转动、振动能量后不改变配分函数 Z_1 对 V 的依赖关系，因而物态方程 $P = \frac{N k_B T}{V}$ 不变。

用经典统计理论求理想气体的物态方程：

将能量表达式： $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

代入配分函数：

$$Z_1 = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\omega}{h_0^r}$$

与前面比较，只有 $h_0 \Rightarrow h$ 的差别

简单说明：一般气体满足经典极限条件 $e^\alpha \gg 1$

$$\text{由： } e^{-\alpha} = N/Z_1, \text{ 以及 } Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \Rightarrow e^\alpha = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \gg 1$$

(i) $\frac{N}{V}$ 越小，气体越稀薄（密度）

(ii) 温度愈高， e^α 越大

(iii) 分子的质量越大

经典极限条件越易得到满足

几种气体在 $1p_n$ 下沸点的 e^α 值：

气 体	$1p_n$ 下的沸点/K	e^α
He	4.2	7.5
H ₂	20.3	1.4 $\times 10^2$
Ne	27.2	9.3 $\times 10^3$
Ar	87.4	4.7 $\times 10^5$

He不满足经典极限条件.
原因是此时密度很大，分子间相互作用强，掩盖了这一统计效应.

经典极限条件 $e^\alpha \gg 1$ 也可表述为：

德布罗意波长： $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}$

$$\varepsilon \sim \pi kT$$

分子热运动的平均能量

$$\Rightarrow \lambda = h \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{1/2}, \quad n \equiv \frac{N}{V} \text{ 分子数密度}$$

$$\Rightarrow n\lambda^3 \ll 1$$

德布罗意波的平均波长远小于分子平均间距，或体积 λ^3 内平均粒子数远小于1

单原子分子理想气体内能：

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

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

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

单原子分子理想气体的熵：

利用经典统计结果：

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

单原子理想气体的熵：

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

说明：- 由于 h_0 的选择不同， S 值不同，不是绝对熵。

- 不满足广延性，这是经典统计理论的原则性困难

据量子统计理论，熵的表达式：

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N! \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) \right] \end{aligned}$$

量子统计下熵是绝对熵、符合广延量

比较经典统计、量子统计的结果：如果选择 $h_0 = h$ ，并计及由于全同性原理而引入的修正项 $-k \ln N!$ ，经典、量子统计结果一致。

实验验证：将与凝聚相达到平衡的饱和蒸气看作理想气体，利用

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

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

$$S_{\text{vap}} - S_{\text{con}} = \frac{L}{T} \quad L \text{表示相变潜热}$$

低温时, $S_{\text{con}} \ll \frac{L}{T}$, 可以忽略.

萨库尔-铁特罗特 (Sakur-Tetrode) 公式:

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

理论计算得到的蒸气压与实测完全符合.

单原子理想气体化学势:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,v} = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

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

$$\Rightarrow \mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \right]$$

经典极限下, $\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} = e^{-\alpha} \ll 1 \Rightarrow$ 理想气体的化学势是负的.

7.3 麦克斯韦速度分布律

麦克斯韦在1860年提出了著名的气体分子平动速度分布律。当时麦克斯韦是从概率论的考虑来导出来他的速度分布律的。现在我们根据玻耳兹曼分布, 研究气体分子质心的平移运动, 推出气体分子的速度分布律。

一般气体满足经典极限条件, 遵从玻耳兹曼分布, 有:

玻耳兹曼分布: $a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h^3}$

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

微观状态数: 在体积V内, $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + d\vec{p}$ 范围内

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

\Rightarrow 体积V内, 质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的分子数:

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

*

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

宏观容器中气体分子的平均动能能级分布十分稠密，可以用积分代替求和

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

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

上式代入*式，推出在 $dp_x dp_y dp_z$ 体积元范围内的分子数为：

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

由 $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$, 推出在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数：

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

用 $n = \frac{N}{V}$ 表示单位体积内的分子数，则：

在单位体积内，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数：

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

麦克斯韦速度分布律：

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

实际气体分子的速度分布也遵从这一规律

满足归一化条件： $\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n$

这就是麦克斯韦速度分布律，适用于任何理想气体分子平动速度的分布，被很多所证实，例如热电子发射试验、分子射线实验或光谱谱线的多普勒增宽。

引入速度空间球极坐标： v 、 θ 、 φ

球体积元： $v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$ 代替 $dv_x dv_y dv_z$

对 θ 、 φ 积分，可得：

在单位体积内，速率在 dv 范围内的分子数：

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

气体分子的速率分布

速率分布函数满足： $4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \cdot v^2 dv = n$

最概然速率：速率分布函数极大值， v_m 表示。

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

分子的平均速率 \bar{v} ：

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

方均根速率 v_s ：

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

$$v_s : \bar{v} : v_m = \sqrt{\frac{3}{2}} : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : 1 \text{ 都正比于 } \sqrt{T}$$

$$v_s = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \text{ 其中 } M = N_0 m, \text{ 表示摩尔质量。}$$

第四节 能量均分定理

经典玻耳兹曼分布导出的一个重要定理，能量均分定理。能均分定理在统计物理发展史中起过至关重要的作用。它的内容表述为：

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等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

经典力学粒子能量： $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$
动能 + 势能

动能： $\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2$ 动量的平方项之和

a_i 都大于零，只是 q_1, q_2, \dots, q_r 的函数，但与 p_1, p_2, \dots, p_r 无关。

$\frac{1}{2} a_1 p_1^2$ 的平均值：（其中利用了 $e^{-\alpha} = N/Z$ ）

$$\begin{aligned} \overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} &= \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \end{aligned}$$

分部积分：

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

$a_1 > 0$ ，第一项等于0

$$\Rightarrow \frac{1}{2} a_1 p_1^2 = \frac{1}{2\beta} \cdot \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} = \frac{1}{2} kT$$

假如势能中有一部分可表示为平方项：

$$\varepsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \cdots, q_r)$$

其中， b_i 恒正，可以是 $q_{r'+1}, \cdots, q_r$ 的函数 ($r' < r$)，但不依赖于 $q_1, \cdots, q_{r'}$ 。 a_i 也只是 $q_{r'+1}, \cdots, q_r$ 的函数，与 $q_1, \cdots, q_{r'}$ 无关。

同样可以证明：

$$\frac{1}{2} b_1 q_1^2 = \frac{1}{2} kT$$

能量均分定理的应用 — 获得一些物质系统的内能和热容

1) **单原子分子：** 能量 $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ 三个平方项

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

$$\Rightarrow U = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} Nk$$

$$\text{由 } C_P - C_V = Nk \Rightarrow C_P = \frac{5}{2} Nk$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.667 \quad \text{与实验结果符合的很好}$$

2) **双原子分子：**

$$\text{能量: } \varepsilon = \underbrace{\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}_{\text{平动}} + \underbrace{\frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2)}_{\text{转动}} + \underbrace{\frac{1}{2m_\mu} p_r^2}_{\text{两原子的相对运动能}} + \underbrace{u(r)}_{\text{相互作用能}}$$

$$\text{转动惯量: } I = \mu r^2, \text{ 约化质量 } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\text{如果不考虑相对运动能, 有5个平方项: } \bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$$

$$\text{推出双原子分子气体的内能: } U = \frac{5}{2} NkT$$

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

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.40$$

在低温下，实验测得的 γ 值，除氢气外，都与理论符合的很好。

在历史上，能均分定理对于统计物理的早期发展，特别是气体分子运动论的建立起了十分重要的作用。麦克斯韦提出它的气体分子速率分布后，利用能均分定理研究了气体的热容量问题。玻耳兹曼也进行了许多工作。一方面，气体分子运动论显然可以解释相当多的气体(如单原子和双原子分子气体)的热容量；另一方面，对于多原子分子气体的热容量则明显地与实验吻合得不好。按照麦克斯韦的观点，一个多原子分子具有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度，另外还有很多振动自由度。它们的经典能量表达式都符合能均分定理的形式，所以，多原子分子组成的气体的摩尔热容量应当是很大。但是，实际上，实验测得的值比较接近 $5RT/3$ ，小于能均分定理的预测值。与实验不符的原因，完全是由于量子效应的影响，即：在讨论理想气体的热容量的某些方面时，经典极限已经不再是正确的处理方法，必须考虑量子效应。

3) 固体的热容：

固体中的原子可以在其平衡位置附近的微振动：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 \quad \text{假设各原子的振动为相对独立的简谐振动}$$

两个平方项，考虑每个原子有三个自由度：

$$\bar{\varepsilon} = 3 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}kT = 3kT$$

内能： $U = N\bar{\varepsilon} = 3NkT$

$$C_V = 3Nk$$

该结果与杜隆 (Dulong)、珀蒂 (Petit) 在 1818 年实验发现的结果相符合。

几点说明：

- 对于固体，一般实验测得 C_p ，由 $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$ 获得 C_v
- 大量实验说明，在比较高的温度时，这个定律是正确的；但在低温时，多数固体都违反这个定律。实验发现固体的热容随温度降低得很快，当 $T \rightarrow 0$ 时， $C_v \rightarrow 0$ ，经典理论不能解释。
- 金属中存在自由电子，如果计及自由电子的贡献的话，应与离子振动的热容相当的量级。但实验表明 3K 以上自由电子的热容与离子振动比可以忽略不计，这也是经典理论也不能解释的。爱因斯坦是考虑这个量子效应的第一人，后来德拜 (Debye) 完善了爱因斯坦的理论。由此可见，能均分定理是经典统计中十分重要的一个结论，它与实验的比较既促进了统计物理的完善和发展，同时又开启了通向量子理论的通道。

第五节 理想气体的内能和热容

能量均分定理没有得到合理解释的问题：

- 原子内的电子对气体的热容为什么没有贡献
- 双原子分子在常温范围内的振动为什么对热容没有贡献
- 低温下氢的热容所得结果与实验不符

这些都需要量子理论才能解释

本节以双原子分子为例介绍理想气体内能和热容的量子统计理论。

双原子分子的能量：平动能 ε^t 、振动能 ε^v 、转动能 ε^r 之和

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

↓ ↓ ↓

平动 振动 转动

不考虑电子

简并度分别为： ω^t ω^v ω^r

配分函数：

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

总配分函数：为平动、振动、转动配分函数的乘积：

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

双原子分子内能:

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

定容热容: $C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r$

讨论:

1) 平动对内能和热容量的贡献:

$$Z_1^t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \\ \Rightarrow U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^t = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT \\ C_V^t = \frac{3}{2} Nk \quad \text{与由经典统计的能量均分定理结果一致}$$

2) 振动能的贡献: 在一定的近似下, 双原子分子中两原子的相对振动可以看成线性谐振子, ω 表示其圆频率

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

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

利用公式: $1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \frac{1}{1-x} \quad (|x| < 1)$

$$Z_1^v = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\ \Rightarrow U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \text{零点能} \quad \text{振子的热激发能量}$$

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

引入振动特征温度 θ_v

$$k\theta_v = \hbar \omega \quad (\theta_v \text{ 取决于分子振动频率, 可由分子光谱的数据定出})$$

内能: $U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1}$

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

说明：分子振动的特征温度是 10^3 的量级，常温下 $T \ll \theta_v$ ，推出：

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

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

因此，在常温范围 $T \ll \theta_v$ ，振动自由度对热容的贡献 ($\sim e^{-\frac{\theta_v}{T}}$) 接近于零。

可以理解为：常温范围， $\hbar\omega \gg kT$ ，在 $T \ll \theta_v$ 的情形下，振子取得 $\hbar\omega$ 的热运动能量而被激发到高振动能级的几率几乎为零。也就是说，几乎全部的震动模式都冻结在基态，不参与能量均分，从而对气体分子的热容没有贡献。

与分子的振动不同，分子的转动所对应的特征能量一般是小于室温时的 $k_B T$

3) 双原子分子的转动对内能、热容的贡献：

— 异核的双原子分子，转动能级：

$$\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad l \text{ 为转动量子数}$$

能级简并度： $2l + 1$

每个 l ，其本征方向投影 $l_z = m\hbar$ ， m 有 $2l + 1$ 个可能值

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

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

θ_r 取决于转动惯量， $\theta_r \sim 1 - 10 \text{ K}$ 的量级，可由分子光谱数据定出

配分函数为：

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

常温范围 $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$ ，可利用经典统计来处理分子转动自由度，即：

l 改变时， $\frac{\theta_r}{T} l(l+1)$ 可近似看成准连续变量 \rightarrow 求和变积分

令：
$$x \equiv l(l+1) \frac{\theta_r}{T}$$

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

推出：

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

内能:

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

$$C_V^r = Nk$$

这与经典统计能量均分定理结果一致, 即: 双原子分子的两个转动自由度各贡献 $\frac{1}{2}kT$ 的能量, 或者说 $\frac{1}{2}k$ 的热容。比较能量均分定理在经典和量子统计的结果, 可以发现在玻耳兹曼分布适用的情形下, 如果任意两个相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon \ll kT$, 变量 $\frac{\varepsilon}{kT}$ 可以看作准连续的变量, 量子统计和由经典统计结果一致。例如, 在低温范围转动能级间距 $\Delta\varepsilon \ll kT$, 因此变量 $\frac{\varepsilon^r}{kT}$ 可以看成准连续的变量, 在这种情形下, 量子统计和经典统计得到的转动热容量相同。

— 对于同核的双原子分子:

如 H_2 、 O_2 等, 量子的全同性原理起作用, 微观粒子的全同性会影响到双原子分子的转动状态 (转动量子数的可能取值), 使得它与双原子分子的两个原子核的核自旋位形发生关联。

以氢为例: 微观粒子全同性原理证明 (量子力学), 氢分子的转动状态与两个氢核的自旋状态有关。

位形 1: 两个氢核自旋平行 \rightarrow 转动量子数 l 只能取奇数 — 正氢

位形 1: 两个氢核自旋反平行 \rightarrow 转动量子数 l 只能取偶数 — 仲氢

通常情况下, 正氢与仲氢相互转变的概率很小. 自然界的氢气中:

正氢占 $\frac{3}{4}$ orthohydrogen

仲氢占 $\frac{1}{4}$ parahydrogen

可认为氢气是 $\frac{3}{4}$ 正氢和 $\frac{1}{4}$ 仲氢的混合物, 其转动部分的配分函数需要分别来求

配分函数:

$$\begin{aligned} \text{正氢: } Z_{1o}^r &= \sum_{l=1,3,\dots} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} \\ \text{仲氢: } Z_{1p}^r &= \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} \end{aligned}$$

氢的转动内能:

$$U^r = -\frac{3}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{10}^r - \frac{1}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{1P}^r$$

$$C_V^r = \left(\frac{\partial U^r}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{4}C_{V0}^r + \frac{1}{4}C_{VP}^r$$

(i) 高温时 $T \gg \theta_r$ ，（实验测定的氢分子的转动特征温度 $\theta_r = 85.4 K$ ），通常室温，仍然有 $\theta_r \ll T$ ，可以利用经典近似：

上面的求和可以近似为

$$\sum_{i=1,3,\dots}^{\infty} \dots = \sum_{i=0,2,\dots}^{\infty} \dots \approx \frac{1}{2} \sum_{i=0,1,2,\dots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$

并用积分代替求和，得 $C_V^r = Nk$ ，与能量均分定理结果一致。也就是说，在经典近似下，正氢和仲氢的区别消失，得到经典统计的结果，即双原子分子转动自由度对于气体摩尔热容量的贡献为 Nk 。

(ii) 低温时，当温度降到 100K 附近或以下时，与氢分子的转动特征温度可比（氢气分子的转动惯量小，转动特征温度最高），正氢和仲氢的区别也变得显著，能均分定理不再适用。此时，要精确计算氢的热容量中转动自由度的贡献，必须用分立的求和而不能用积分；同时，正氢和仲氢也要分开处理。其配分函数需要用级数求出，然后→内能→ C_V^r 。这样得到的理论预言与实验很好地吻合。

4) 电子对气体热容的贡献：

— 一般来说，气体分子内部的电子的运动是不会对气体的热容量有可观的贡献的。原因就在于内部电子的能级间隔很大，一般在 eV 的数量级（ $\sim 10^4 K$ ）。在通常温度下的热运动难以使这些内部自由度被激发，电子被冻结在基态，难以跃迁到激发态，因此电子对气体的热容量没有贡献。当温度达到 $10^4 K$ 时，气体分子往往会分解成原子。因此，对于分子构成的气体而言，其分子内部的电子运动对于热容量的贡献总是可以忽略的。

— 分子的量子力学的能级中：

- i) 分子内部电子不同能级之间的能级差数量级是 $1 \sim 10 eV$ ，特征温度 $10^4 K$
- ii) 分子的振动能级的能级差大约是 $10^{-1} eV$ ，特征温度 $10^2 \sim 10^3 K$
- iii) 分子的转动能级的能级差大约是 $10^{-4} \sim 10^{-3} eV$ ，特征温度 $10 \sim 10^2 K$

当温度远大于某一种运动的特征温度时，对于那种运动模式就可以运用经典统计的能均分定理；反之，如果温度接近特征温度，只能用量子统计；如果温度远低于某种运动模式的特征温度，那么该运动模式就很难被激发，系统基本上被冻结在该模式的基态上，因此，这个模式就不会对热容量有贡献。总之，在区分好量子与经典统计的适用范围后，统计物理理论都得到了与实验高度吻合的结果。

通过配分函数求热力学量是经典玻耳兹曼统计的一般程序。

举例：双原子分子理想气体的热容（异核）：

能量的经典表达式：

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

经典配分函数：

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int \cdots \int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\ Z_1 &= Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r \\ Z_1^t &= \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h_0^3} = V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} \\ Z_1^v &= \int e^{-\frac{\beta}{2m_\mu^2}(p_r^2 + m_\mu^2 \omega^2 r^2)} \frac{dp_r dr}{h_0} = \left(\frac{2\pi m_\mu}{h_0 \beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m_\mu}{h_0 \beta m_\mu^2 \omega^2} \right)^{1/2} = \frac{2\pi}{h_0 \beta \omega} \\ Z_1^r &= \int e^{-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2\right)} \frac{dp_\theta dp_\phi d\theta d\phi}{h_0^2} \\ &= \frac{1}{h_0^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2p_\theta^2}} dp_\theta \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2I \sin^2 \theta} p_\phi^2} dp_\phi \\ &= \frac{1}{h_0^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \left(\frac{2\pi I}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi I \sin^2 \theta}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{h_0^2} \frac{2\pi I}{\beta} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \\ &= \frac{1}{h_0^2} \frac{2\pi I}{\beta} \cdot 2\pi \cdot 2 = \frac{8\pi^2 I}{h_0^2 \beta} \end{aligned}$$

热容： $C_V^t = \frac{3}{2} Nk$

$$C_V^p = Nk$$

$$C_V^r = Nk$$

与能量均分定理所得结果一致。

第七节 固体热容的爱因斯坦理论

理想气体是非定域系统，满足经典极限条件，可用玻耳兹曼分布。固体是定域系统，我们之前应用能均分定理讨论了固体的热容，发现高温的结果与实验符合，但在低温范围，能均分定理的结果与实验发现的热容随温度下降不符合。爱因斯坦首先用量子理论分析了固体的热容，成功解释了低温下固体热容随温度下降的实验现象。

固体热容：能量均分定理的问题—低温范围 C_V 与实验不符

爱因斯坦用量子理论对固体热容进行分析：

- 固体中的原子看成 $3N$ 个振子的振动
- 假设 $3N$ 个振子频率相同

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

- 振子定域在其平衡位置附近，可分辨，遵从玻耳兹曼分布

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

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

↓

零点能

↓

热激发能量

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

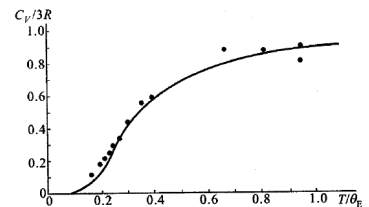
引入爱因斯坦特征温度 θ_E :

$$k\theta_E = \hbar\omega$$

θ_E 是拟合实验结果

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

C_V 随温度降低而减少



讨论：

(i) 高温时: $T \gg \theta_E$, $e^{\theta_E/T} - 1 \approx \theta_E/T$

$$C_V = 3Nk \quad \text{与能量均分定理一致}$$

(ii)低温时: $T \ll \theta_E, \quad e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\theta_E}{T}}$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad T \rightarrow 0 \text{ 时, } C_V \rightarrow 0, \text{ 与实验定性符合}$$

这是因为低温时, $\hbar\omega \gg kT$. 振子几乎全部冻结在基态, 对 C_V 没有贡献。

问题: 理论预测 C_V 在低温趋于零的速度快于实验结果。我们后面会看到, 这是因为爱因斯坦模型, 简化假设 $3N$ 个振子 ω 一样导致的。

第八节 顺磁性固体

作为麦克斯韦-玻耳兹曼统计的一个直接的应用, 我们来讨论一下具有广泛代表性的二能级系统。我们这里所指的二能级系统是指一个近独立子系, 它的每个子系统的能量都只能取两个分立能级中的一个。这是一类具有广泛应用的系统, 任何一个量子系统, 只要我们所关心的能量尺度仅仅涉及两个能级之差(其他的能级或者根本不存在、或者与这两个能级相距很远), 都可以利用这个二能级系统来近似地描述。具体的例子如: 磁场中无相互作用的自旋 $1/2$ 的粒子组成的系统; 高分子系统等等。

- 假设每个子系只能处在两个量子态: α 和 β
- 其相应的能量:

$$E_\alpha = +\Delta$$

$$E_\beta = -\Delta$$

- 同时假定系统遵从经典麦克斯韦-玻耳兹曼统计

子系配分函数: $z = e^{-\beta\Delta} + e^{\beta\Delta} = 2\cosh(\beta\Delta) \quad \text{对量子态求和}$

系统的平均内能: $U = -N\Delta \tanh(\beta\Delta)$

系统的熵: $S = Nk_B [\ln(2\cosh(\beta\Delta)) - \beta\Delta \tanh(\beta\Delta)]$

这个系统还具有一个十分有趣的现象, 即: 可以出现所谓的“负温度”的现象:

$T = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_\Delta$ 可以小于零。当然, 要在实验上实现它是困难的, 目前只有在核自旋系统中实现过。在一般的电子系统中, 由于电子还有平动自由度以及自旋-轨道耦合, 所以负温度状态是难于实现的。

下面我们简要讨论一下物质的顺磁性问题。

顺磁性只是物质磁性中的最为简单一种。显示顺磁性的物质的例子有：离子晶体（如过渡元素的盐）、磁性分子气体（具有不饱和的电子轨道的原子组成的分子）等。下面我们应用近独立子系的经典统计理论来**分析一下顺磁物质的磁性质，特别是它的磁导率随温度的变化关系**。磁性从本质上讲是一种**量子力学**效应，我们所研究的顺磁物质可以看成是近独立的磁矩所组成的体系。

磁性离子：定域在特定格点上，密度比较低，彼此相距远，相互作用可忽略

模型：顺磁固体可看成由定域近独立磁性粒子组成的系统，遵从玻耳兹曼分布
我们只讨论简单情形

假定

(i) 磁性离子总角动量量子数为 $\frac{1}{2}$ ，**二能级系统**

(ii) **磁矩 μ** 在外磁场中能量的可能值：

$+\mu B$ 磁矩沿外场方向

$-\mu B$ 磁矩逆外场方向

配分函数： $Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$ **按照量子态求和**

磁化强度：M 单位体积内的磁矩

$$M = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 \quad n \text{ 表示单位体积中的磁性离子数}$$

$$dW = -Ydy = -\mu_0 m dH = -m dB \quad \text{其中, } m = MV \text{ 总磁矩}$$

包含两部分：当外场改变时为使样品磁矩发生改变所做的功；和样品在外磁场中势能的改变

$$\Rightarrow -Y = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1 \quad (\text{广义力 } Y = -m = -MV; \text{ 广义位移 } y = B)$$

$$MV = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1$$

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

讨论：

(i) 在弱场或高温极限下： $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$

$$\tanh \frac{\mu B}{kT} \approx \frac{\mu B}{kT}$$

代入 Z_1 :

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

$$\Rightarrow M = \frac{n\mu^2}{kT} B = \chi H$$

$$\Rightarrow \text{磁化率: } \chi \equiv n\mu^2\mu_0/kT \quad \text{我们熟悉的居里定律}$$

(ii) 在强场或低温极限下: $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$

$$e^{\mu B/kT} \gg e^{-\mu B/kT}$$

$$\Rightarrow M = n\mu$$

意味着所有自旋磁矩都沿外磁场方向, 磁化饱和

单位体积内的内能:

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

这是顺磁体在外场中的势能

单位体积的熵: $S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$ 玻尔兹曼统计熵

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

(i) 弱场或高温极限下: $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$

$$\Rightarrow \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right) \approx \frac{\mu B}{kT}$$

$$\ln [\cosh \left(\frac{\mu B}{kT} \right)] \approx \ln \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu B}{kT} \right)^2 \right] \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\mu B}{kT} \right)^2$$

$$\Rightarrow s = nk \ln 2 = k \ln 2^n$$

即系统单位体积的微观状态数为 2^n , 在弱场或高温极限下, 磁矩沿磁场方向或逆磁场方向的概率几乎相等。每个磁矩各有2个可能状态, 系统单位体积的状态数为 2^n .

(ii) 强场或低温极限下: $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$

$$\cosh \left(\frac{\mu B}{kT} \right) \approx \frac{1}{2} e^{\frac{\mu B}{kT}}, \quad \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right) \approx 1$$

$$\Rightarrow s \approx 0$$

系统微观状态数为1， 所有磁矩沿外磁场方向.

上述理论可以推广到总角动量量子数 J 为任意整数或半整数情况:

对核自旋系统: 原子磁矩: $e\hbar/2m_e$ $m_e \rightarrow$ 电子质量;

核磁矩: $e\hbar/2m_u$ $m_u \rightarrow$ 核子质量.

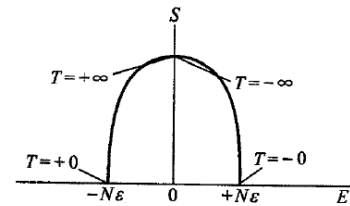
$m_e/m_u \approx 1/2000$, 外磁场相同下, 如果要使得两个系统磁矩有相等的取向比例 (熵一样) 时, 核自旋系统的温度应该低至前者的 $1/2000$ 。

第九节 负温度

热力学基本方程: $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} dW = \frac{dU}{T} +$

$$\frac{1}{T} \sum_i Y_i dy_i$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_y = \frac{1}{T}$$



一般的系统, 内能愈高时系统可能的微观状态数越多, 即熵是随内能单调的增加。由上式可知, 温度是恒正的。但也存在一些系统, 其熵函数不随内能单调增加。当系统的内能增加但熵反而减小时, 系统就处在负温度状态。核自旋系统就是一个例子。

核自旋系统作为孤立系统, 以粒子数 N 、能量 E 、和外磁场 B 为参量

考虑核自旋系统:

- 核自旋量子数为 $1/2$. $+\varepsilon$ $-\varepsilon$
- 磁矩可与外磁场相互作用能 $+\frac{Be\hbar}{2m_u}$ (逆向) 和 $-\frac{Be\hbar}{2m_u}$ (正向)。

总核磁矩数: $N = N_+ + N_-$

系统的能量: $E = (N_+ - N_-)\varepsilon$

$$\Rightarrow N_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right), \quad N_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right)$$

系统的熵: $S = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$

$$\Rightarrow S = k [N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-]$$

$$= Nk \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \right]$$

物理图像：处在负温状态下的系统的能量高于正温下的能量；负温下核自旋系统的磁化强度与外磁场反向。

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

$$E < 0 \text{ 时, } \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_B > 0, \text{ 正温状态}$$

$$E > 0 \text{ 时, } \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_B < 0, \text{ 负温状态}$$

实验实现的条件：

(i) 粒子的能级必须有上限。一般系统不满足这一条件。如有平动、振动或转动自由度时，能级无上限，微观状态数随能量增加而增加， $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$ ，温度恒正。

(ii) 负温系统必须与外界系统隔绝；或系统的弛豫时间 t_1 远小于系统与任何正温系统达到平衡的弛豫时间 t_2 。

如：LiF 晶体置于磁场中，磁场迅速反向，核自旋来不及随外磁场变化而改变，经 t_1 系统平衡而处于负温状态。 t_1 约 10^{-5} s ， t_2 约 5 min，因此核自旋系统处在负温状态可持续数分钟。

这是内容比较庞杂的一章，主要的原因是玻耳兹曼统计的应用范围实在是太广泛了。当然，在实际的授课过程中，由于与普通物理热学课程的某些内容的重合，关于理想气体的内容都被略去了(除了热容量的内容以外)。二能级系统与物质顺磁性也是比较“经典”的内容，它的应用范围也十分广泛。Franz Mohling 的书 [11] 中对于二能级系统也有不错的讨论。

一般来讲，每个微粒的磁矩与其角动量成正比：

$$\mu^{(i)} = g\mu_B J^{(i)}$$

其中 $\mu^{(i)}$ 是第 i 个粒子的磁矩， μ_B 是玻尔磁子， $J^{(i)}$ 是该粒子的角动量， g 称为回转因子。

在顺磁物质中，我们可以忽略这些磁性粒子之间的相互作用。当存在一个外加磁场时，每一个磁矩都分别与外磁场发生磁相互作用。这样就构成了一个近独立子系。如果我们取外磁场的方向为 z 方向，那么：

第 i 个磁矩与外磁场的相互作用的 Zeemann 能量为：

$$\varepsilon_i = -\mu^{(i)} \cdot H = -g\mu_B H J_z^{(i)}$$

也就是说，每一个子系的能量正比于它的角动量沿外磁场方向的投影 $J_z^{(i)}$ 。

现在我们首先讨论最为简单的情形，即：每个磁矩的总角动量为 $1/2$

$$J = 1/2$$

这就构成了一个典型的二能级系统：

$$\Delta = g\mu_B H / 2$$

每一个自旋处于能量为 $+\Delta$ 和 $-\Delta$ 的几率分别为：

$$P_+ = \frac{e^{-\beta\Delta}}{e^{-\beta\Delta} + e^{\beta\Delta}}$$

$$P_- = \frac{e^{\beta\Delta}}{e^{-\beta\Delta} + e^{\beta\Delta}}$$

由于只有两个能级，显然有： $P_+ + P_- = 1$ 。

一个自旋处在 $+\Delta$ 态时它对于磁矩的贡献为： $-g\mu_B H / 2$

处在 $-\Delta$ 态时它对于磁矩的贡献为： $+g\mu_B H / 2$ 。

因此，一个自旋的平均磁矩就是上面两个值的加权平均：

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{2} (g\mu_B P_+ - g\mu_B P_-) = \frac{g\mu_B}{2} \tanh(\beta\Delta)。$$

现在我们将一个粒子的平均磁矩乘以单位体积中的粒子数 n ，就得到外磁场下，顺磁物质中单位体积中的平均磁矩，也就是顺磁物质的磁极化矢量 \mathbf{M} 沿外磁场方向的分量 M_z ：

$$M_z = n \langle \mu_z \rangle = \frac{ng\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)$$

在磁场很弱时，我们可以将上式的右边展开，得到：

$$M_z = \frac{ng^2\mu_B^2 H}{4k_B T}$$

因此，我们看到，顺磁物质中的磁极化矢量正比于所加的外磁场，它们之间的比例系数就是磁化率 χ ：

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{ng^2\mu_B^2}{4k_B T} \quad \text{这个称为居里定律}$$

顺磁物质的磁化率与温度成反比，与实验的符合相当好。即使是具有铁磁性的物质，当温度远高于它的居里温度时，也呈现顺磁性。其磁化率也可以用居里定律来描述。

对于一般的 J ，按照量子力学， $J^{(i)}$ 只能取 $2J+1$ 个分立的值，即：

$$J^{(i)} = -J, -J+1, \dots, J-1, J. \quad \text{其中 } J \text{ 是粒子的总角动量}$$

这时的磁化率的公式为：

$$\chi = \frac{J(J+1)ng^2\mu_B^2}{3k_B T}$$

最后，我们顺便说一下，以上的讨论完全可以应用于电偶极矩与外电场相互作用的情形。类似的，我们可以求出物质的电极化率，它也与温度成反比。

一般说来，物质的磁性是一个十分复杂而广泛的课题。

4) 能均分定理讨论平衡辐射问题

第二章讨论过这一问题。考虑一封闭空窖，窖壁原子不断地向空窖发射并从空窖吸收电磁波，经过一定时间达到平衡，称为平衡辐射，此时二者温度相同。

热力学模型体系：空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加

电场分量： $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \mathbf{e}^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$

ω 为圆频率, k 为波矢

E_0 有两个偏振方向

单色平面波的磁场分量也有相应的表达式

周期性边界条件:
$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x & n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y & n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z & n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$$

代人波动方程:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = 0$$

$$\Rightarrow \omega = ck \quad c \text{ 是光速}$$

在体积 V 内, 在 $\vec{k} \sim d\vec{k}$

的波矢范围内, 辐射场的振动自由度数:

$$dn_x \, dn_y \, dn_z \times 2 = \frac{V \, dk_x \, dk_y \, dk_z}{4\pi^3} \quad \text{两个偏振方向}$$

在体积 V 内, 在 $k \sim dk$ 的波矢范围内, 辐射场的振动自由度数:

$$\frac{V \, 4\pi k^2 \, dk}{4\pi^3}$$

将 $k = \omega/c$ 代入上式, 得到:

体积 V 内, $\omega \sim \omega + d\omega$ 范围的振动自由度数:

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

根据能量均分定理: 在温度 T 时, 每一个振动自由度的平均能量 $\bar{\varepsilon} = kT/2$

因此, 在体积 V 内, $d\omega$ 范围内平衡辐射的内能:

$$U_\omega d\omega = D(\omega) kT/2 \, d\omega$$

$$\Rightarrow U_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT/2 \, d\omega$$

瑞利-金斯公式 (1905 年)

平衡辐射的总能:

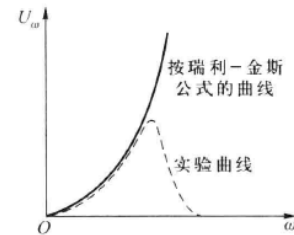
$$U = \int_0^\infty U_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 kT/2 d\omega \rightarrow \infty \quad \text{发散}$$

实验结果: $U = \sigma T^4 V$ 并不发散

对实验对比: 低频范围与实验符合, 但高频偏离实验

与实验结果不符的根本原因在于, 根据经典电动力学辐射场的自由度是无穷多

个, 而根据经典统计的能量均分定理, 每个自由度在 T 时的平均能量 $\sim kT$.



由此可以看出，经典物理存在根本性的原则问题。这些问题在量子理论中得到解决。普朗克的量子概念就是在解决平衡辐射的紫外困难时首先提出的。