§7.5 理想气体的内能和热容量

根据经典统计的能量均分定理得出的理想气体的内能和热容量与实验结果相比较，大体相符，无法合理解释的问题：

1. 原子内的电子对气体的热容量为什么没有贡献；

2. 双原子分子的振动在常温范围为什么对热容量无贡献；

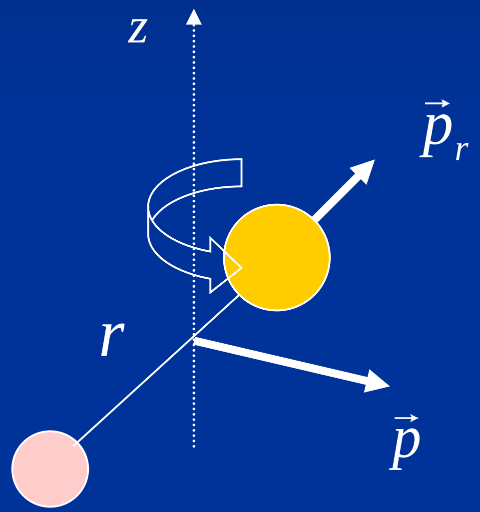
3. 低温下氢的热容量所得结果与实验不符。

量子理论给出解释，讨论双原子分子理想气体内能和热容量的量子统计理论。

双原子分子理想气体

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

$$+\frac{1}{2\mu}p_r^2 + u(r)$$



分子的能量：质心平动(***t***)，振动(***v***)和转动(***r***)。

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

相应的简并度为 ω^t，ω^v，ω^r

总的简并度有 $\omega = \omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r$

配分函数

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

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

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

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

内能

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

$$=-N\left[\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^t+\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^v+\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^r\right]$$

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

热容量

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

二、质心平动

质心平动动能表达式与单原子分子理想气体分子动能相同

$$Z_1^t = V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}$$ 式7.2.4

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

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

三、振动能量

两个原子的相对运动可以看作圆频率 ω 线性振动，能量的量子表达式

$$\varepsilon_n^v = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n = 0,1,2,\cdots$$ 简并度 $\omega^v = 1$

振动配分函数

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

$$1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$$

$$|x| < 1 \qquad \lim_{n\to\infty} \frac{1-x^{n+1}}{1-x} = \frac{1}{1-x} \qquad x = e^{-\beta\hbar\omega} < 1$$

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

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

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

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

$$= \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

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N个振子的热激发能量

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

“零点能”就是物质在绝对温度为零度下在真空中产生的能量。

为什么在真空中会存在“零点能”呢？著名物理学家海森伯提出了“测不准原理”，认为“不可能同时知道同一粒子的位置和动量”。科学家们认为，即使在粒子不再有任何热运动的时候，它们仍会继续抖动，能量的情形也是如此。这就意味着即使是在真空中，能量会继续存在，而且由于能量和质量是等效的，真空能量导致粒子一会儿存在、一会儿消失，能量也就在这种被科学家称为“起伏”的状态中诞生。从理论上讲，任何体积的真空都可能包含着无数的“起伏”，因而也就含有无数的能量。早在1948年，荷兰物理学家亨德里克·卡什米尔就曾设计出探测“零点能”的方法。1998年，美国洛斯阿拉莫斯国家实验室和奥斯汀高能物理研究所的科学家们，用原子显微镜测出了“零点能”。

高温极限和低温极限

振动特征温度 θ_v $\qquad \dfrac{\hbar\omega}{k\theta_v}=1$ 或 $\theta_v=\dfrac{\hbar\omega}{k}$

高温极限 $T >> \theta_v$ $\qquad \theta_v \approx (2\sim 6)\times 10^3 K$

$$\frac{\hbar\omega}{kT}\to 0 \qquad e^{\hbar\omega/kT}\to 1,\quad e^{\hbar\omega/kT}-1\to\frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$C_V^v = Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2} \qquad C_V^v\to Nk$$

低温极限 $T << \theta_v$

$$\frac{\hbar\omega}{kT}>>1 \qquad e^{\hbar\omega/kT}-1\to e^{\hbar\omega/kT}$$

$$C_V^v\to Nk\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}}\to 0$$

室温，振动无贡献
—刚性分子

转动配分函数（异核情况CO，NO）

转动能级 $\varepsilon^r = \dfrac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ 简并度 $\omega^r = 2l+1$

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

转动特征温度 $\theta_r = \dfrac{\hbar^2}{2Ik}$ 表7.5.2 $\theta_r < 100K$

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

$$x = \frac{l(l+1)\theta_r}{T} \qquad dx = (2l+1)\frac{\theta_r}{T}$$

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

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

$$C_V^r = Nk$$

转动配分函数（同核情况）氢

据微观粒子全同性原理，氢分子转动状态：两氢核的自旋平行，转动量子数 l 只能取奇数——正氢；两氢核的自旋反平行，转动量子数 l 只能取偶数——仲氢。

通常实验条件下，正氢占四分之三，仲氢占四分之一，氢气是正氢和仲氢的非平衡混合物。

$$Z_{1o}^{r}=\sum_{l=1,3,\cdots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} \qquad Z_{1P}^{r}=\sum_{l=0,2,4,\cdots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$$

$$\ln Z_1^r=\frac{3}{4}\ln Z_{1o}^r+\frac{1}{4}\ln Z_{1P}^r \qquad \theta_r=\frac{\hbar^2}{2Ik}<100K$$

低温下的氢，即不满足条件 $\frac{\theta_r}{T}<<1$ 不能得到

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

$$C_V^r=Nk$$

低温下，氢的热容与实验结果不符

电子：原子内电子的激发态与基态能量差1~10eV，相应的特征温度10^4~10^5K远大于 θ_r ，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，由量子统计和由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（单原子气体）

经典统计理论 $$S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

$$Z_1 = \int e^{-\beta\varepsilon}\frac{d\omega}{h_0^r} = \int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon[q,p]}\frac{dq_1\cdots dq_r dp_1\cdots dp_r}{h_0^r}$$

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

$$\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -\frac{3}{2\beta} \qquad S = \frac{3}{2}Nk\ln T + Nk\ln V + \frac{3}{2}Nk\left[1 + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h_0^2}\right)\right]$$

h_0可取任意小数值，S的值与h_0的取值有关，不是绝对熵。

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

$$S=nC_{V,m}\ln T+nR\ln V+S_0 \qquad S_0=n(S_{m0}-R\ln n)$$

上两式形式上相似，对于同种理想气体混合，存在熵增，即有吉布斯佯谬。

量子统计理论

$$S=Nk\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}\right)-k\ln N! \qquad Z_1=V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}$$

$$\ln N!=N\left(\ln N-1\right)$$

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

不含任意常数，是绝对熵。

实验验证：对于气体

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

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

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

蒸气态　凝聚态

其中 $\underbrace{S_{vap}}_{\text{蒸气态}}-\underbrace{S_{con}}_{\text{凝聚态}}=\frac{L}{T}$

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

在低温下

$$S_{vap}-S_{con}=\frac{L}{T}\gg 1 \qquad S_{vap}\approx\frac{L}{T}$$

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

——萨库尔-铁特罗特公式

实验测量低温下的气体蒸汽压结果与上式计算结果完全吻合！

讨论单原子理想气体的化学势，以μ表示一个分子的化学势

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

根据公式7.1.16’

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

可得

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

代入公式7.2.4

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

可得

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

根据7.2.6式，对于理想气体

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

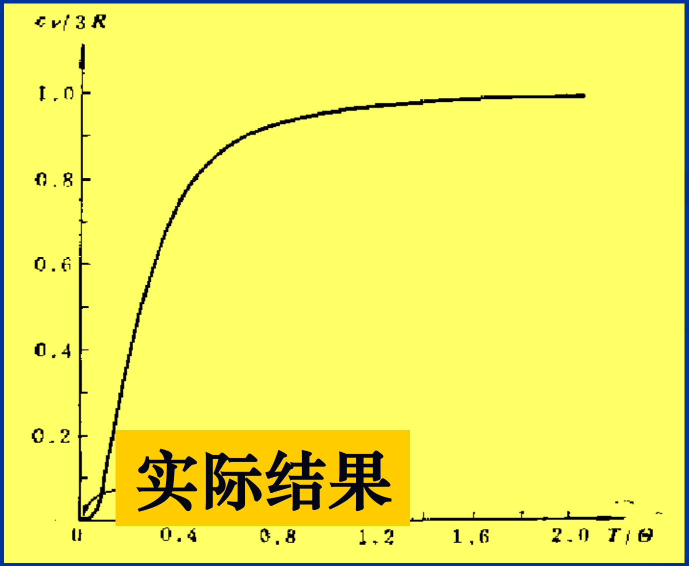
所以理想气体的化学势是负的！

§ 7.7 固体热容量的爱因斯坦理论

固体—三维线性振子的集合。

经典描述—能量均分定理 $C_V = 3Nk$

经典理论不能解释



量子理论如何解释？

爱因斯坦：固体是量子线性振子的集合。每个振子三个独立的线性振动，固体中原子的热运动可以看成3*N*个振子的振动。
假设 所有振子频率相同。

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

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

第一项：与温度无关，3*N*个振子的零点能量

第二项：温度为*T* 时3*N*个振子的热激发能量

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

讨论高温极限和低温极限

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

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

高温极限 $T >> \theta_E$

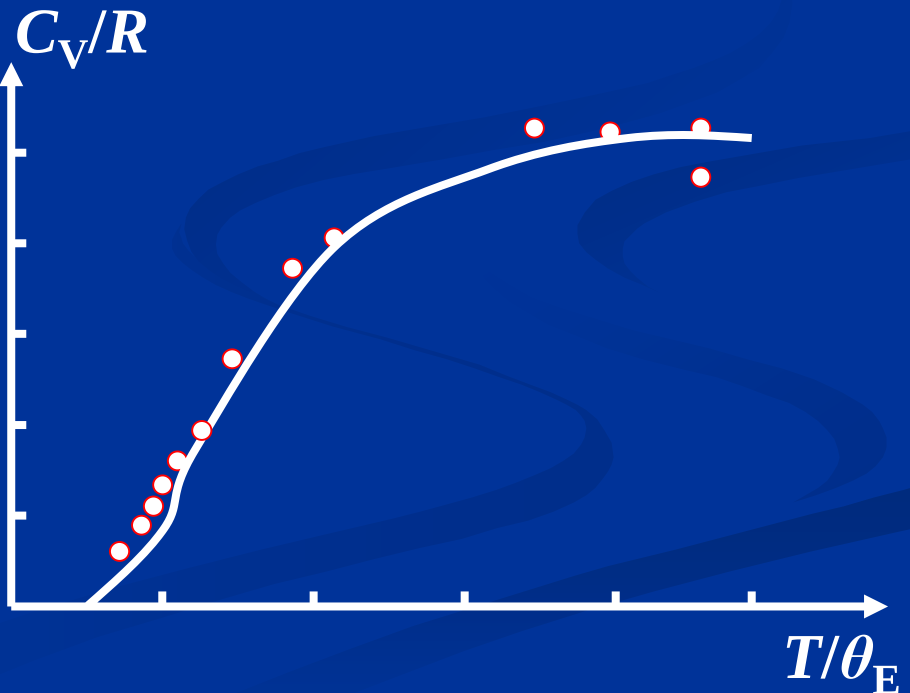
$$e^{\theta_E/T} \to 1, \qquad e^{\theta_E/T}-1 \to \frac{\theta_E}{T}$$

$$C_V = 3Nk$$

低温极限 $T << \theta_E$

$$e^{\theta_E/T}-1 \to e^{\theta_E/T}$$

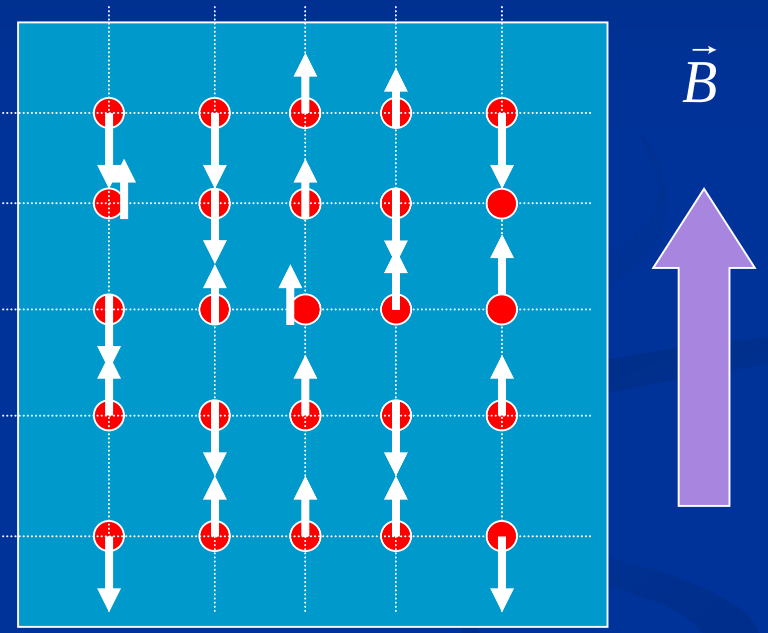
$$C_V = 3Nk\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \to 0$$



§7.8 顺磁性固体

考虑晶格上近独立的磁性粒子构成的定域系统，粒子服从玻耳兹曼分布，粒子在外磁场**B**下被磁化

磁矩 $\mu=-\frac{e\hbar}{2M}$



在外磁场系统磁化能量

$$\varepsilon=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$$

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

简并度 $\omega=1$

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

外场变化时，对磁矩做的功为：

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

磁化强度**m**（广义力），磁场强度**B**（广义位移）

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

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

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

讨论：

$$M = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

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

$$M \approx n\frac{\mu^2 B}{kT}$$

物理含义：磁矩部分被磁化

居里定理，磁化率：

$$\chi = \frac{n\mu^2\mu_0}{kT} \qquad M = \chi H$$

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

$$M \approx n\mu$$

物理含义：自旋磁矩都沿外磁场方向，完全顺磁！

内能

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

单位体积的内能 $= -mB$

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

内能表示：顺磁体在外场中的势能！

单位体积的熵 $s = nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$

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

高温弱场情况

$$\frac{\mu B}{kT} << 1 \qquad \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx \frac{\mu B}{kT}$$

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

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

单位体积微观状态数 $\boxed{2^n}$

沿磁场方向或逆磁场两个方向等概率

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

低温强场情况

$$\frac{\mu B}{kT} >> 1 \qquad \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx 1$$

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

$$s \approx nk\ln 1 = 0$$

物理含义：一个指向，微观状态数：1个，即所有的磁矩都沿外磁场方向。

作　　业

7.1；7.2；7.13；7.16