第七章

玻耳兹曼统计

第六章 回顾

一、粒子微观运动的描述

1、粒子经典运动状态

a. 代数描述 $(q_1,\cdots q_r;\ \ p_1,\cdots p_r)$

b. 几何描述 粒子相空间（$\mu-$空间） “代表点”

2、粒子量子运动状态

在量子力学中，微观粒子的运动状态为量子态。

量子态由一组量子数表征。

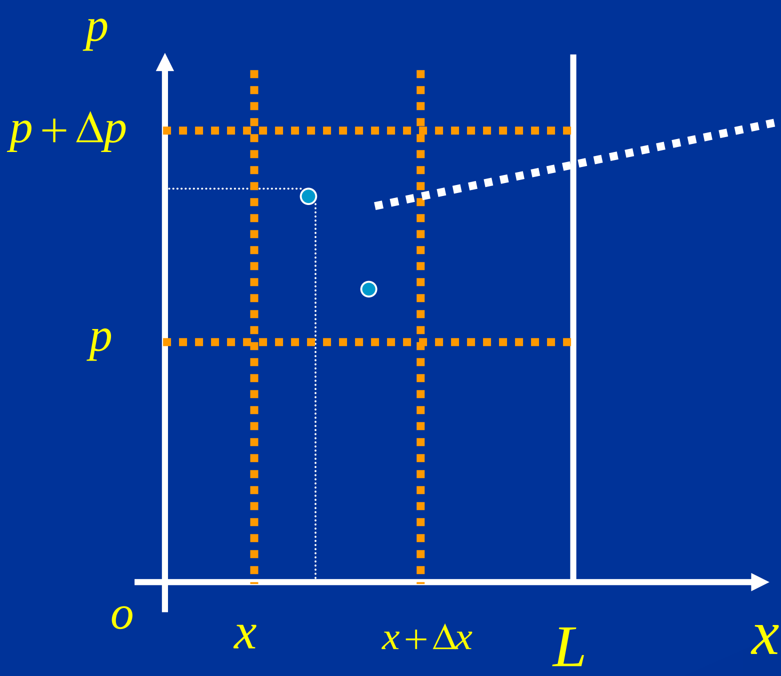
3、简并度ω

一个能级对应的不同的量子态的数目。

4、与经典描述之间的关系

对于宏观大小的容积，$\hbar$ 是很小的量，量子描述趋近于经典描述。

以一维自由粒子为例，其相空间的体积元为 $\Delta x \Delta p$ 。



由于不确定关系， $\Delta x \Delta p \approx h$ 。

即在体积元 ***h*** 内的各运动状态，它们的差别都在测量误差之内，即被认为是相同的！

一个量子态对应粒子相空间的一个 ***h*** 大小的体积元（相格）。

二、系统微观运动的描述

1、全同和近独立粒子的宏观系统

全同粒子　具有相同物理性质（质量、电荷，自旋等）的微观粒子

近独立粒子　粒子之间的相互作用可以忽略不计。

系统粒子数　N　　能量　$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$

2、 经典微观系统的运动状态

粒子可分辨。

系统的微观状态确定，每个粒子的微观状态确定。

Nr 个广义坐标和 Nr 个广义动量都确定。

几何表示： μ –空间 N 个代表点。

玻耳兹曼分布、玻耳兹曼粒子。

3、 量子系统的微观状态

粒子不可区分，只知道几个粒子在哪个量子态，不知道哪几个粒子在这个量子态。

泡利不相容原理： 自旋半整数的粒子，在一个量子态不可能有一个以上的粒子。

自旋整数的粒子，不受泡利原理限制－玻色分布、玻色粒子。

光子（自旋 1）、声子 （自旋 1）等

自旋半整数粒子－费米分布、费米粒子。

电子、质子、夸克等 （自旋 1/2 ）

4、分布的定义

E, N, V 确定的宏观态

能级	ε_1	ε_2	$\cdots$	ε_l	$\cdots$
简并度	ω_1	ω_2	$\cdots$	ω_l	$\cdots$
粒子数	a_1	a_2	$\cdots$	a_l	$\cdots$

$\{a_l\}$ 表示一个分布，满足

$$\sum_l a_l = N, \qquad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

分布对应的微观态数

A. 玻耳兹曼系统（玻耳兹曼分布）

$$\Omega_{M.B.}\{a_l\} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

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

B. 玻色分布

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

C. 费米分布

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

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

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

玻色分布和费米分布趋向于玻耳兹曼分布。

满足经典极限条件时，玻色（费米）系统中的近独立粒子在平衡态遵从玻尔兹曼分布。

定域粒子组成的系统，如晶体中的原子或离子定域在其平衡位置附近作微振动。从其量子本性来说不可分辨，但可以根据其平衡位置而加以区分。在这意义下可以将定域粒子看做可以分辨的粒子，因此由定域粒子组成的系统（定域系统）遵从玻尔兹曼分布。

玻耳兹曼系统（玻耳兹曼分布）

$$\Omega_{M.B.}\{a_l\} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l} \qquad \sum_l a_l = N, \qquad \sum_l a_l\varepsilon_l = E$$

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

§ 7.1 热力学量的统计表达式

一、玻耳兹曼分布

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

$$N = \sum_{l=0}^{\infty} a_l = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$$U = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \varepsilon_l = \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

令 $$Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$ 叫配分函数

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

二、热力学量

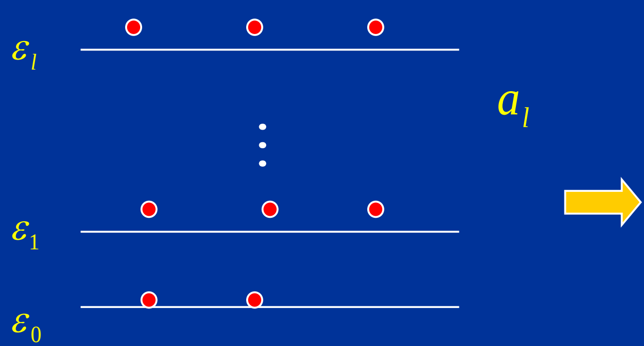
1. 内能

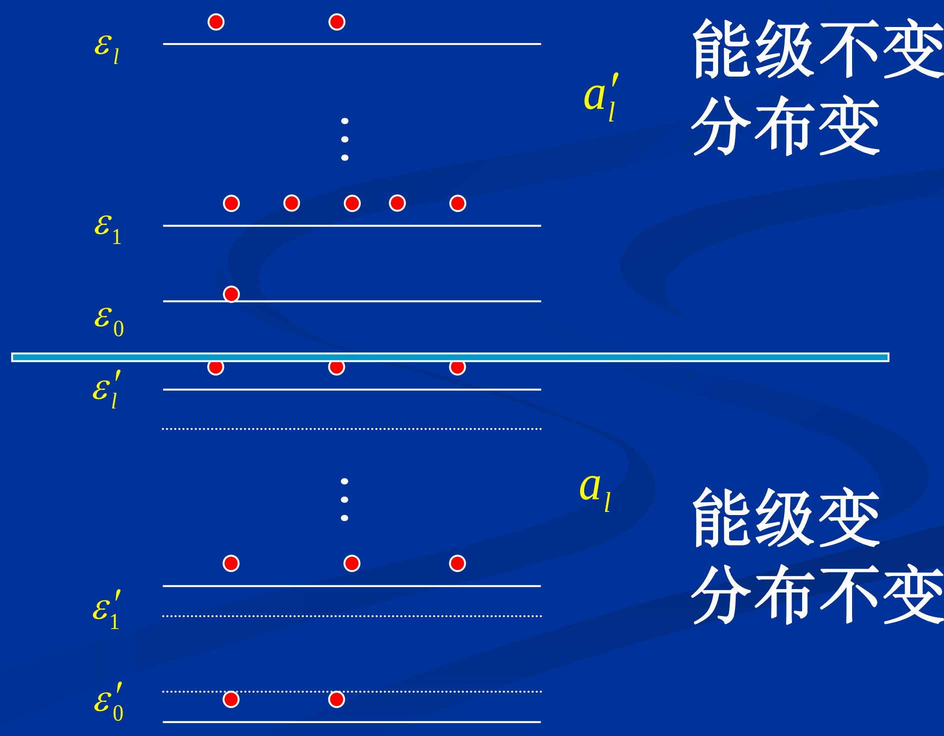
$$U=\sum_{l=0}^{\infty}\varepsilon_l\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}=e^{-\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{l=0}^{\infty}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}\right)$$

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

统计表达式

2. 功 $dU=\bar{d}W+\bar{d}Q$





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

$$dU=\sum_{l=0}^{\infty}a_l d\varepsilon_l+\sum_{l=0}^{\infty}\varepsilon_l da_l$$

能级变
分布不变

能级不变
分布变

能级 ε_l 的值，是力学方程在指定的边界条件下的解。

力学系统不变，方程不变，能级变，只有边界条件变。

改变边界，即做功。

每个粒子受力： $f_l=\dfrac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}$

外界对系统的力

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

$$=-\frac{N}{Z_1}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}Z_1=-N\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z_1}{\partial y}$$

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

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

广义力统计表达式

$$=\sum_l a_l d\varepsilon_l$$

3. 熵

由 $$\frac{đQ}{T}=\frac{dU-Ydy}{T}=dS$$

得 $$đQ=dU-Ydy$$

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

等式两边同乘 $\boldsymbol{\beta}$:

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

而 $$Z_1=\sum_{l=0}^{\infty}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$ 且 $$f_l=\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

所以 $$\boxed{Z_1=Z_1(\beta,y)}$$

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

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

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

由 $$\frac{\text{đ}Q}{T}=\frac{dU-Ydy}{T}=dS$$

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

其中令 $$\beta=\frac{1}{kT}$$

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

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

三、熵的统计意义

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\Rightarrow$ $$S = k\ln\Omega$$ 玻尔兹曼关系

$$S = k\ln\Omega$$

说明： 1、统计意义，熵——混乱度——微观状态数

2、满足经典极限条件的不可分辨（玻色，费米）系统

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \qquad Y = -N\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \qquad p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$

对于玻色、费米分布

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

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

自由能

对于定域系统 $F=U-TS$

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

$$=-NkT\ln Z_1$$

满足经典极限条件的玻色、费米系统

$$F=U-TS$$

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

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

四、经典统计表达式

所有热力学量都可以通过配分函数表示。

经典表达式 $\omega_l \Rightarrow \dfrac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \Rightarrow \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} e^{-\beta\varepsilon_l}$$

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

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

h_0对经典统计结果的影响

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

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

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

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

与h_0无关

与h_0有关

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = -N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$$