第七章知识点梳理和典型例题

内部资料请勿外传，有任何问题和建议请联系

pb161462@mail.ustc.edu.cn，dinggj@ustc.edu.cn

一、基本概念和基本规律

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

适用范围：

① 满足经典极限条件的玻色或者费米系统，例如理想气体，这类系统粒子不可分辨。

②定域系统，例如核自旋系统，这类系统粒子可分辨。

本章节的两个应用也就是这两个情形。

（2）玻尔兹曼分布的单粒子配分函数

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l},\qquad \text{粒子数：}\quad N = e^{-\alpha} Z_1$$

在能级准连续（例如平动能级）的极限下

$$Z_1 = \int\cdots\int \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{h^r} dq_1\cdots dq_r dp_1\cdots dp_r$$

（3）热力学量的统计公式：

- 内能：$U = -N\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$
- 广义力：$Y = -\dfrac{N}{\beta}\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$，$\quad p = \dfrac{N}{\beta}\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$
- 熵：

定域系统（粒子可分辨）：$S = Nk\left[\ln Z_1 - \beta\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right]$

经典极限的玻色或费米系统（粒子不可分辨）：

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

- 自由能（特性函数）：

  定域系统（粒子可分辨）：$F = U - TS = -NkT\ln Z_1$

  经典极限的玻色或费米系统（粒子不可分辨）：

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

（4）玻尔兹曼关系：$S = k\ln\Omega,\quad \beta = \dfrac{1}{kT}$。可见系统的微观状态数越多，混乱度就越大，而熵就越大，表明熵是混乱度的量度，是系统无序的表现。

（5）利用玻尔兹曼分布解决问题的一般步骤：

① 确定粒子的能级和和能级的简并度；

② 求配分函数（核心问题是求解配分函数）；

③ 求基本热力学函数：内能，熵和物态方程等；

④ 确定系统的全部平衡性质。

重点：配分函数的意义与应用。

（6）单原子分子理想气体

气体分子在体积为V的 3 维空间中自由平动，其能量为

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

平动能级准连续，配分函数为：$Z_1 = V\left(\dfrac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}$。

- 物态方程：$p = \dfrac{N}{\beta}\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \dfrac{NkT}{V}$

- 内能：$U=-N\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}=\dfrac{3N}{2\beta}=\dfrac{3}{2}NkT$

- 熵：$S=Nk\left[\ln Z_1-\beta\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right]-k\ln N!=Nk\left[\ln\dfrac{V}{N}+\dfrac{3}{2}\ln\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)+\dfrac{5}{2}\right]$，满足广延性要求。

- 化学势：$\mu=-kT\alpha=kT\ln\dfrac{N}{Z_1}=kT\ln\left[\dfrac{N}{V}\left(\dfrac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right]$

（7）麦克斯韦速度分布律：单位体积内速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为 $f\left(v_x,v_y,v_z\right)dv_x dv_y dv_z=n\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}}dv_x dv_y dv_z$。

（8）麦克斯韦速率分布律：单位体积内，速率在 $v\sim v+dv$ 范围内的分子数为 $F(v)dv=4\pi n\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2dv$。

①最概然速率：$v_m=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$

② 平均速率：$\bar{v}=\sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$

③ 方均根速率：$v_{rms}\equiv\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$

④ 泻流速率（碰壁数）：单位时间内碰撞到单位面积器壁上的分子数，$\Gamma=\dfrac{1}{4}n\bar{v}=n\sqrt{\dfrac{kT}{2\pi m}}$。

（9）能量均分定理：对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每个平方项的平均值等于 $\dfrac{1}{2}kT$。

（10）双原子分子理想气体热容量：分子双原子理想气体分子的能量分成平动，转动和振动能量之和，

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

质心平动: $\varepsilon^t = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$, $m = m_1 + m_2$

振动能量：$\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu} p_r^2 + u(r)$, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, $u(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$

转动能量：$\varepsilon^r = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta} p_\varphi^2)$, $I = \mu r^2$

系统配分函数是为平动配分函数，振动配分函数和转动配分函数的乘积（配分函数的析因子性质）

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

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

振动配分函数： 能级：$\varepsilon^v = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$, $n=0,1,\cdots$ 简并度：$\omega^v = 1$

$$Z_1^v = \sum_v \omega^v e^{-\beta\varepsilon^v} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \equiv \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}, \quad \theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$$

转动配分函数：

能级：$\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$, $l = 0,1,2,\cdots$ 简并度：$\omega^r = 2l+1$

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}l(l+1)}, \quad \theta_r \equiv \frac{\hbar^2}{2kI}$$

在高温极限下$T \gg \theta_r$，能级准连续， $Z_1^r = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$

在低温极限下$T \to 0$，考虑前几项就够了，$Z_1^r \approx 1+3e^{-2\frac{\theta_r}{T}} + \cdots$

- 同核双原子分子：泡利不相容原理要求转动和自旋波函数在两个核交换时是反对称的。以氢分子为例，如果氢分子的核自旋$S = 1$，转动波函数须是反对称的，转动量子数只能取奇数$l = 1,3,\cdots$，配分

函数$Z_1^r=\sum_{l=1,3,\cdots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$。如果氢分子的核自旋$S=0$，转动波函数须是对称的，转动量子数只能取偶数$l=0,2,\cdots$，配分函数$Z_1^r=\sum_{l=0,2,4,\cdots}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$。

- 转动的特征温度$\theta_r\approx 1\sim 10K$，振动的特征温度$\theta_v\approx 10^3\sim 10^4 K$。在室温下$\theta_v\gg T$，振子几乎全部都冻结在基态，当温度升高时，它们几乎不吸收热量。故在常温下，振动自由度不参与能量均分，对热容量的贡献趋于零，和实验一致。
- 如果不考虑能级的精细结构，原子内电子激发态和基态能量之差是$1\sim 10\mathbf{eV}$，相应的特征温度为$10^4\sim 10^5 K$。一般温度下，热运动难以使得电子取得足够的能量跃迁到激发态，因此，电子被冻结在基态，对热容量不贡献。

（11）固体热容的爱因斯坦理论：固体中的原子在其平衡位置附近作微振动（在三个方向上都做简谐振动），并假设原子在三个方向上的振动是独立的，它的能量是

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}p_x^2+\frac{1}{2}m\omega^2x^2+\frac{1}{2m}p_y^2+\frac{1}{2}m\omega^2y^2+\frac{1}{2m}p_z^2+\frac{1}{2}m\omega^2z^2$$

- 经典能均分定理：$U=3NkT,\quad C_V=3Nk$
- 爱因斯坦理论：

  每个谐振子的能级：$\varepsilon_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2}),\quad n=0,1,2\cdots$

  简并度：$\omega_n=1$

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

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

定容热容量：$C_V=3Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{\left(e^{\hbar\omega/kT}-1\right)^2}$

（12）顺磁性固体：假定磁性离子的总角动量为 1/2

能级： $\varepsilon=-\vec{\mu}\cdot\vec{B}=\begin{cases}-\mu B, & \text{磁矩沿着外磁场方向}\\ \mu B, & \text{磁矩逆着外磁场方向}\end{cases}$

简并度：$\omega=1$

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

磁化强度：$M=\frac{n}{\beta}\frac{\partial\ln Z_1}{\partial B}=n\mu\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$，$n$表示单位体积中的磁性离子数

单位体积内能：$u=-n\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}=-n\mu B\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)=-MB$

单位体积的熵：

$$s=nk\left[\ln Z_1-\beta\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}\right]$$
$$=nk\left[\ln 2+\ln\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)-\frac{\mu B}{kT}\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)\right]$$

（13）负温度状态：系统存在负温状态的条件

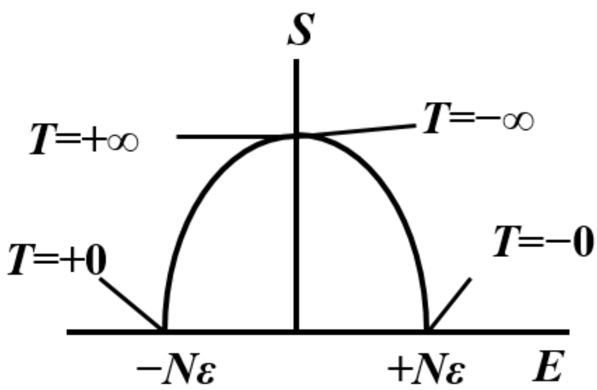
①粒子的能级必须有上限

②负温系统必须与正温系统隔绝

假设核自旋量子数为 1/2，则核自旋系统的熵:

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

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



二、典型例题

例题 1：体积为V的容器里有N个相互作用很弱的原子。外磁场为H时，单个原子的能量近似为$\sigma\mu H + \vec{p}^2/(2m)$，其中$\vec{p}$，$m$和$\mu$分别是原子的动量，质量和磁矩；$\sigma = \pm 1$是自旋量子数。试求

（1）温度为T时系统的熵。

（2）保持体积不变，求磁场绝热可逆地从H降为 0 后的系统温度T_f。

（3）求经过一次上述绝热去磁能够达到的最低温度。

解：

（1）系统的单粒子配分函数为

$$
\begin{aligned}
Z_1 &= \sum_\sigma \int e^{-\beta(\sigma\mu H + \vec{p}^2/(2m))} \frac{d^3xd^3p}{h^3} \\
&= \frac{1}{h^3} 2V\cosh(\beta\mu H) \sum_\sigma \int e^{-\frac{\beta}{2m}\vec{p}^2} d^3p \\
&= \frac{1}{h^3} 2V\cosh(\beta\mu H) \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \\
&= 2V\cosh(\beta\mu H) \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}
\end{aligned}
$$

内能是

$$
U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2}NkT - N\mu H \tanh\frac{\mu H}{kT}
$$

熵是

$$
\begin{aligned}
S &= Nk\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] = Nk\ln Z_1 + \frac{U}{T} \\
&= Nk\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right] + Nk\ln\left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk - \frac{N\mu H}{T}\tanh\frac{\mu H}{kT}
\end{aligned}
$$

（2）在绝热过程中，系统的熵保持不变

$$
S(T_f, 0) = S(T, H)
$$

可得

$$
\frac{3}{2}\ln\frac{T_f}{T} = \ln\left[\cosh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right] - \frac{\mu H}{kT}\tanh\frac{\mu H}{kT}
$$

（3）上式在$\frac{\mu H}{kT}\to\infty$时达到极小值,

$$
\frac{3}{2}\ln\frac{T_f}{T} = -\ln 2 \Rightarrow T_f = 2^{-2/3}T \approx 0.63T
$$

例题 2：某个系统由 N 个无相互作用的粒子组成，每个粒子可以可处的能级是 $\varepsilon_l = l\varepsilon$ 。其中 $\varepsilon > 0$ 是常数， $l = 0,1,2,\cdots$ 为角动量量子数。此外第 l 个能级的简并度为 $2l+1$。试求：

（1）求单粒子配分函数。

（2）求内能 U ，并写出低温和高温极限。

（3）求低温和高温极限下的熵。

解：

1. 解法一：

$$
\begin{aligned}
z &= \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_l (2l+1)e^{-l\beta\varepsilon} = 2\sum_l l e^{-l\beta\varepsilon} + \sum_l e^{-l\beta\varepsilon} \\
&= \Big[2x\partial_x(\sum_l x^l) + \sum_l x^l\Big]_{x=e^{-\beta\varepsilon}} = \Big[\frac{2x}{(1-x)^2} + \frac{1}{1-x}\Big]_{x=e^{-\beta\varepsilon}} \\
&= \frac{1+e^{-\beta\varepsilon}}{(1-e^{-\beta\varepsilon})^2}
\end{aligned}
$$

解法二：

$$
\begin{aligned}
z &= \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_l (2l+1)e^{-l\beta\varepsilon} \\
&\simeq \begin{cases} 1+3e^{-\beta\varepsilon} & \text{低温极限} \\ \\ \int_0^\infty (2x+1)e^{-x\beta\varepsilon}dx = \frac{2}{(\beta\varepsilon)^2} + \frac{1}{\beta\varepsilon} & \text{高温极限} \end{cases}
\end{aligned}
$$

2.

$$U=-N\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}=N\varepsilon\frac{e^{-\beta\varepsilon}(3+e^{-\beta\varepsilon})}{1-e^{-2\beta\varepsilon}}$$

低温极限 $e^{-\beta\varepsilon}\ll 1$

$$U=3N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}$$

高温极限 $\beta\varepsilon\ll 1\to e^{-\beta\varepsilon}\simeq 1-\beta\varepsilon$

$$U=2Nk_BT$$

（3）系统的熵为

$$\begin{aligned}S&=Nk\left[\ln z-\beta\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right]=k\left[N\ln z+\beta U\right]\\&=Nk\ln\frac{1+e^{-\beta\varepsilon}}{(1-e^{-\beta\varepsilon})^2}+Nk\beta\varepsilon\frac{e^{-\beta\varepsilon}(3+e^{-\beta\varepsilon})}{1-e^{-2\beta\varepsilon}}\end{aligned}$$

在低温极限下$T\to 0,\ \beta\varepsilon\gg 1,\ e^{-\beta\varepsilon}\ll 1$，熵为

$$\begin{aligned}S&\approx Nk\left[\ln\left(1+e^{-\beta\varepsilon}\right)-2\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right)\right]+3Nk\beta\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}\\&\approx Nk\left[e^{-\beta\varepsilon}+2e^{-\beta\varepsilon}\right]+3Nk\beta\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}\\&\approx 3Nk\beta\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}\to 0\end{aligned}$$

在高温极限下$\beta\varepsilon\ll 1,\ e^{-\beta\varepsilon}\approx 1-\beta\varepsilon$，熵为

$$\begin{aligned}S&\approx Nk\left[\ln\left(1+e^{-\beta\varepsilon}\right)-2\ln\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right)\right]+Nk\beta\varepsilon\frac{(1-\beta\varepsilon)(3+1-\beta\varepsilon)}{1-(1-2\beta\varepsilon)}\\&\approx Nk\left[\ln\left(1+1-\beta\varepsilon\right)-2\ln\left(1-1+\beta\varepsilon\right)\right]+2Nk\\&\approx Nk\left[2+\ln 2-2\ln\left(\beta\varepsilon\right)\right]\end{aligned}$$

例题 3：一分子晶体由N个同核双原子分子A_2组成，每个分子可以在它所在的格点上自由转动，转动惯量为I，每个分子的两个核做相对振动，振动的角频率为ω，设A原子核的自旋为 1/2，

分子 A_2 的自旋为 0。试求晶体的定容热容量 C_V 与晶体温度 T 之间的关系。

解：分子晶体是局域系，分子振动和转动能量为

$$\varepsilon = \varepsilon_v + \varepsilon_r = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

由于 A_2 分子是同核双原子分子，总自旋为 0，所以转动波函数是对称的，轨道角动量量子数 $l = 0, 2, 4, \cdots$。分子转动和振动的配分函数分别为

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad Z_r = \sum_{l=0,2,\cdots} (2l+1) e^{-\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}}$$

单分子配分函数是振动和转动配分函数的乘积,

$$Z_1 = Z_v Z_r$$

系统的内能为

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N\frac{\partial \ln Z_v}{\partial \beta} - N\frac{\partial \ln Z_r}{\partial \beta} = U_v + U_r$$

$$U_v = -N\frac{\partial \ln Z_v}{\partial \beta} = N\left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right), \quad U_r = -N\frac{\partial \ln Z_r}{\partial \beta}$$

系统的定压热容量分别为

$$C_V = C_V^v + C_V^r, \quad C_V^v = \left(\frac{\partial U_v}{\partial T}\right)_V = Nk(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2},$$

$$C_V^r = \left(\frac{\partial U_r}{\partial T}\right)_V = Nk\beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z_r}{\partial \beta^2}$$

（1）在高温极限下 $kT \gg \hbar\omega$, $kT \gg \dfrac{\hbar^2}{2I}$

$$e^{\beta\hbar\omega} \approx 1+\beta\hbar\omega,\ \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \approx \frac{1}{(\beta\hbar\omega)^2},\ C_V^v = Nk(\beta\hbar\omega)^2\frac{1}{(\beta\hbar\omega)^2} = Nk$$

令 $x = \frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}$，$dx = \frac{\beta(2l+1)\hbar^2}{2I}dl = \frac{\beta(2l+1)\hbar^2}{I}$，$dl = 2$，所以

$$Z_r = \sum_{l=0,2,\cdots}(2l+1)e^{-\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}} = \frac{I}{\beta\hbar^2}\int_0^{+\infty}e^{-x}dx = \frac{I}{\beta\hbar^2}$$

$$U_r = -N\frac{\partial \ln Z_r}{\partial\beta} = \frac{N}{\beta} = NkT,\quad C_V^r = \left(\frac{\partial U_r}{\partial T}\right)_V = Nk$$

$$C_V = C_V^v + C_V^r = Nk + Nk = 2Nk$$

（2）在低温极限下 $kT \ll \hbar\omega,\ kT \ll \frac{\hbar^2}{2I}$

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1,\quad \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \approx e^{-\beta\hbar\omega} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

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

$$Z_r = \sum_{l=0,2,\cdots}(2l+1)e^{-\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}} \approx 1+5e^{-\frac{3\beta\hbar^2}{I}},\quad \ln Z_r \approx \ln\left(1+5e^{-\frac{3\beta\hbar^2}{I}}\right) \approx 5e^{-\frac{3\beta\hbar^2}{I}}$$

$$U_r = -N\frac{\partial \ln Z_r}{\partial\beta} \approx \frac{15N\hbar^2}{I}e^{-\frac{3\beta\hbar^2}{I}},\quad C_V^r = \left(\frac{\partial U_r}{\partial T}\right)_V = -k\beta^2\left(\frac{\partial U_r}{\partial\beta}\right)_V = 45Nk\left(\frac{\hbar^2}{IkT}\right)^2 e^{-\frac{3\beta\hbar^2}{I}}$$

所以定容热容量为

$$C_V = C_V^v + C_V^r = Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} + 45Nk\left(\frac{\hbar^2}{IkT}\right)^2 e^{-\frac{3\beta\hbar^2}{I}}\text{。}$$

例题 4：由 N 个可分辨的近独立的三维谐振子组成的系统，其中单粒子量子态用量子数 (n_x, n_y, n_z) 标记，态 (n_x, n_y, n_z) 的能量为

$$\varepsilon(n)=(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2})\hbar\omega$$

其中 $\hbar$ 为普朗克常数， ω 为谐振子的振动频率， 量子数 $n_x,n_y,n_z=0,1,2,\cdots$， $n=n_x+n_y+n_z$，写出谐振子单粒子能级的简并度的表达式；设达到平衡态时系统的温度为 T，求系统的内能、熵和自由能。

解：谐振子的单粒子能级为

$$\varepsilon(n)=(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2})\hbar\omega=(n+\frac{3}{2})\hbar\omega,\qquad n=n_x+n_y+n_z$$

能级 $\varepsilon(n)$ 的简并度即是满足约束条件 $n=n_x+n_y+n_z$ 的量子数组 (n_x,n_y,n_z) 的个数。

$n_x=n,\ (n_y,n_z)=(0,0)$

$n_x=n-1,\ (n_y,n_z)=(0,1),(1,0)$

……

$n_x=1,\ (n_y,n_z)=(0,n-1),(1,n-2),(2,n-3),\cdots,(n-1,0)$

$n_x=0,\ (n_y,n_z)=(0,n),(1,n-1),(2,n-2),\cdots,(n,0)$

所以能级 $\varepsilon(n)$ 的简并度为

$$1+2+\cdots+n+(n+1)=\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$$

配分函数为

$$Z_1=\sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty}e^{-(n_x+n_y+n_z+3/2)\beta\hbar\omega}$$

$$=e^{-3\beta\hbar\omega/2}\sum_{n_x=0}^{\infty}e^{-n_x\beta\hbar\omega}\sum_{n_y=0}^{\infty}e^{-n_y\beta\hbar\omega}\sum_{n_z=0}^{\infty}e^{-n_z\beta\hbar\omega}$$

$$=e^{-3\beta\hbar\omega/2}\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)^3$$

$$=\frac{e^{-3\beta\hbar\omega/2}}{\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)^3}$$

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

熵是

$$S=Nk\left[\ln Z_1-\beta\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}\right]=k\left[N\ln Z_1+\beta U\right]$$

$$=k\left[-\frac{3}{2}N\beta\hbar\omega-3N\ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)+\frac{3}{2}N\beta\hbar\omega+\frac{3N\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right]$$

$$=3Nk\left[\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}-\ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right]$$

利用自由能的统计公式，可得

$$F=-NkT\ln Z_1=-NkT\left[-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega-3\ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right]=\frac{3}{2}N\hbar\omega+3NkT\ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

例题 5 :试求在极端相对论情形下, 分子的能量和动量的关系为 $\varepsilon=cp$ 的玻尔兹曼理想气体的内能、熵、定容热容量、自由能和压强。

解：系统的单粒子配分函数是

$$
\begin{aligned}
Z_1 &= \int\cdots\int \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{h^3}\, dxdydzdp_x dp_y dp_z \\
&= \frac{V}{h^3}\int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon} dp_x dp_y dp_z \\
&= \frac{V}{h^3}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} e^{-\beta pc} p^2 dp \\
&= \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^{\infty} e^{-\beta pc} p^2 dp \\
&= \frac{4\pi V}{(\beta hc)^3}\int_0^{\infty} e^{-x} x^2 dx \\
&= \frac{4\pi V}{(\beta hc)^3}\Gamma(3) \\
&= \frac{8\pi V}{(\beta hc)^3}
\end{aligned}
$$

系统的内能是$U = -N\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \dfrac{3N}{\beta} = 3NkT$

利用熵公式可得

$$
\begin{aligned}
S &= N\,k\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right] - k\ln N! \\
&= Nk\left[\ln(8\pi V) - 3\ln(\beta hc) + 3\right] - Nk(\ln N - 1) \\
&= Nk\left[4 + \ln\frac{8\pi V}{N} - 3\ln(\beta hc)\right]
\end{aligned}
$$

定容热容量是$C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk$

自由能

$$
\begin{aligned}
F &= -NkT\ln Z_1 + kT\ln N! \\
&= -NkT\left[\ln(8\pi V) - 3\ln(\beta hc)\right] + NkT(\ln N - 1) \\
&= -NkT\left[1 + \ln\frac{8\pi V}{N} - 3\ln(\beta hc)\right]
\end{aligned}
$$

压强是

$$p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{\beta}\frac{1}{V} = \frac{NkT}{V}$$