

# 玻尔兹曼统计

## 玻尔兹曼统计

热力学量的统计表达

配分函数

内能

广义力

系统的熵

非间并系统

经典系统

理想气体的物态方程

理想气体配分函数

经典极限条件

麦克斯韦速率分布律

应用：气体分子碰壁数

能量均分定理

定理描述

应用：内能、热容

双原子分子

理想气体的内能和热容量

平动系

转动系

证明

1. 能量均分定理

## 热力学量的统计表达

### 配分函数

$$\begin{aligned} a_l &= \omega_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \\ N &= e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} \end{aligned} \quad \rightarrow \quad Z = \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l}$$

### 内能

- 内能推导

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

- 最终我们得到的表达式为

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

## 广义力

- 广义功：

$$\begin{aligned}
 dU &= \sum_l da_l \cdot \varepsilon_l + \sum_l a_l \cdot d\varepsilon_l = \delta Q + \delta W \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} dQ &= \sum_l da_l \cdot \varepsilon_l \\ dW &= Y_i dy = \sum_l a_l \cdot d\varepsilon_l \end{aligned}
 \end{aligned}$$

其中第一项粒子分布不变时，由于外参量改变导致的能级改变引起的内能变化，第二项是粒子能级不变时由于粒子分布改变所引起的内能变化。与原来的基本热力学方程进行对比，我们不难得到，第一项代表外界对系统做的功，第二项代表过程中系统从外界吸收的热量。

- 热量是热现象中所持有的宏观量，与内能和广义力不同，热量没有对应的微观量。
- 广义力定义

$$Y_i = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_i}$$

- 广义功推导

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

- 广义力表达式：

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z \quad \rightarrow \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

- 有关热量的进一步讨论

我们有之前的热力学第二定律可以得到,  $\delta Q$  本身只是一个无穷小量, 通过积分因子  $1/T$ , 得到了完整的微分  $dS$ :

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

通过代入之前我们求出来的内能、广义力的表达式以及  $\ln Z(\beta, V)$  的全微分展开, 不难得到:

$$\beta \delta Q = Nd \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$$

对比之前的公式我们不难看出  $\beta$  和  $1/T$  都使得  $\delta Q$  变成了完全微分, 通过上面两个比较, 我们可以令:

$$\beta = \frac{1}{KT}$$

其中  $k$  就是玻尔兹曼常数

## 系统的熵

通过上面对热量进一步讨论, 我们不难得到  $dS$  的表达式,

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q = Nk \cdot \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$$

根据绝对熵我们可以得到, 熵的积分结果:

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

代入配分函数、玻尔兹曼分布关系, 我们可以推导得到:

$$S = k(N \ln N + \sum_l a_l \ln w_l - \sum_l a_l \ln a_l) = k \ln \Omega$$

该式成为玻尔兹曼关系, 其中的  $\Omega$  为玻尔兹曼统计。某个宏观状态的熵等于玻尔兹曼常量  $k$  乘以响应微观状态数的对数, 这里也对应了熵是混乱度的度量, 宏观状态对应微观状态数量越多, 它的混乱度越大, 熵也越大。

## 非间并系统

- 对于满足经典极限条件的玻色系统、费米系统, 我们的熵的表达式应该改为

$$S = k \ln \frac{\Omega_{M,B}}{N!}$$

- 自由能

根据  $F=U-TS$  可以得到如下结果

- 定域系统

$$F = -NkT \ln Z_1$$

◦ 玻色系统

$$F = -NkT \ln Z + kT \cdot \ln N!$$

## 经典系统

我们的粒子数应该写成

$$\Delta N = \frac{\Delta \Sigma}{h^r} e^{-\alpha - \beta \epsilon}$$

其中的 $\Delta \Sigma$ 为相空间，对应的我们的配分函数的积分形式应该写成：

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \epsilon} \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_r dp_1 dp_2 \dots dp_r}{h^r}$$

考虑不同 $h_0$ 产生的影响，我们的玻尔兹曼表达式应该写成

$$a_l = e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \frac{\Delta w_l}{h_0^r} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_l} \frac{\Delta w_l}{h_0^r}$$

我们会发现配分函数的表达式不含 $h_0$ ，所以内能和物态方程也不含 $h_0$ ，表达式不变，但是熵函数中会含有常数 $h_0$ ，选取数值不同的 $h_0$ ，熵的数值会差一个常数，这说明熵的概念是量子讨论的结果。

• 重要结论（必记）

$$Z = \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l}$$

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

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z$$

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

## 理想气体的物态方程

### 理想气体配分函数

考虑单元分子理想气体，在一定近似下，可以把单分子看做没有内部结构的质点，在宏观大小的容器内，动量和能量值是准连续的，根据 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 范围内分子微观状态数以及三维自由运动粒子在容器内的能量表达式，我们可以得到配分函数表达式：

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

通过积分我们可以得到

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2}$$

通过积分公式，我们不难推导得到最终的结果：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \rightarrow \quad Z = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

#### • 讨论1

- 将上面的公式代入p公式的表达式，我们不难得到：

$$p = \frac{NkT}{V}$$

将上面的公式与PV=nRT比较，可以得到k的表达式（玻尔兹曼常量）：

$$Nk = nR \quad \rightarrow \quad k = \frac{1}{N_A} R$$

#### • 讨论2

- 将上面的公式代入S的表达式，我们可以得到：

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

对比公式S=CvlnT+nRlnV+S0，我们可以得到

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad nR = NK \quad S_0 = \frac{3}{2} Nk \left[ 1 + \ln \frac{2\pi mk}{h^2} \right]$$

根据量子系统中全同粒子不可分辨，我们需要修正得到：

$$\Omega = \Omega_{M,B}/N \quad \rightarrow \quad S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{2\pi}{h^2} \right) \right]$$

## 经典极限条件

理想气体的“经典极限条件”为：

$$e^\alpha = \frac{Z}{N} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

- N/V 越小，气体越稀薄
- 温度越高，气体越稀薄
- 分子质量越大

另一种极限条件，将能量理解为分子热运动的平均能量，上式可以的条件可以等价于分子德布罗意波的平均热波长远小于分子的平均间距：

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

## 麦克斯韦速率分布律

根据一般情形气体满足经典极限条件，我们根据上面推导得到的配分函数代入N的限制条件中，可以得到：

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2}$$

通过上式，我们可以得到 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的分子数为：

$$dN' = N \left( \frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2m k T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

该结果与h无关，我们可以将该公式转换到 $dV_x dV_y dV_z$ 空间内,推导得到单位体积内的速度空间内分子数：

$$\begin{aligned} dN &= N \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ \rightarrow dn &= \frac{dN}{V} = n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

由此我们可以引入麦克斯韦速度分布律函数：

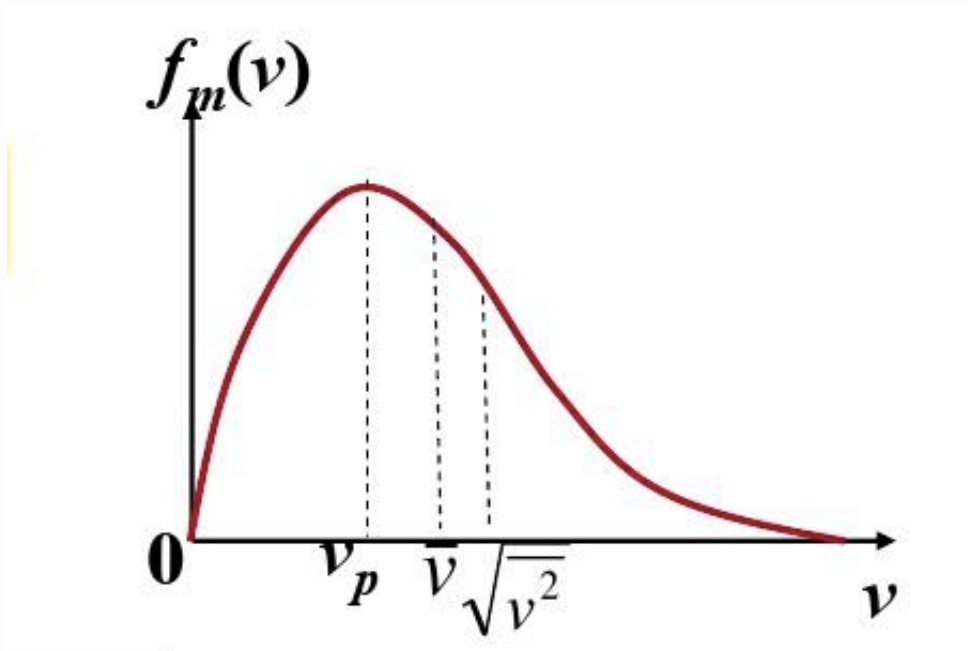
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n$$

我们将直角坐标转成球极坐标，可以得到在 $v-v+dv, \theta-d\theta, \phi-\phi+d\phi$ ，我们可以得到：

$$dn' = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 dv$$

由此我们可以得到：麦克斯韦速率分布函数：

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



- 最概然速率

$$\frac{d}{dv} f(v) = 0 \quad \rightarrow \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

- 平均速率

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

- 方均根速率

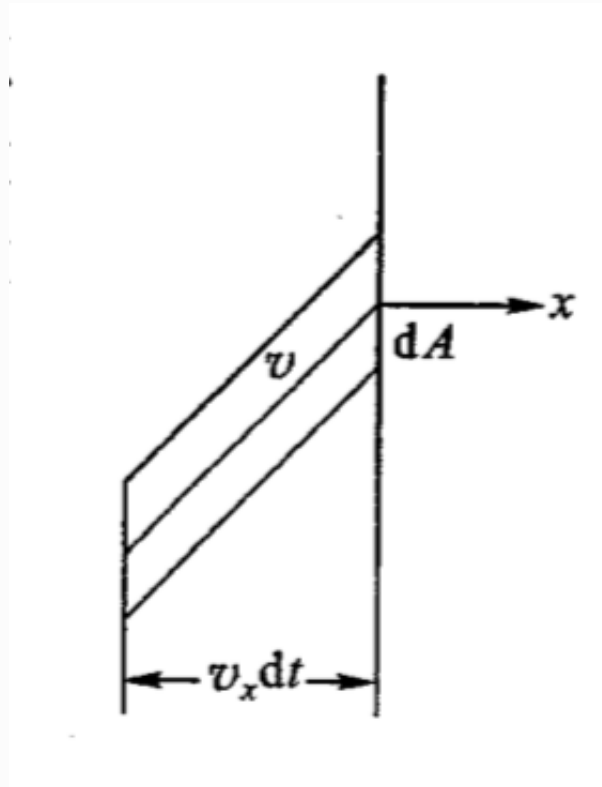
$$\overline{v^2} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^2 e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 dv = \frac{3kT}{m}$$

- 验证试验

- 热电子发射试验
- 分子射线实验
- 光谱谱线的多普勒增宽

## 应用：气体分子碰壁数

- 碰壁数：单位时间内单位面积器壁上的分子数



我们考虑器壁上的分子运动，我们dA为器壁面积元，其法线方向朝x轴，所以我们需要计算的是以dA为底， $v_x dt$ 为高的柱体内的分子数，柱体的体积是 $v_x dA dt$ ，所以我们得到斜柱体内的所有分子数目为：

$$d\Gamma dA dt = f v_x dv_x dv_y dv_z dA dt$$

我们对速度进行积分 $v_x=0$ 到 $\infty$ ， $v_y$ 、 $v_z$ 全积分，由此可以得到：

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v_x e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2} dv_x \\ &= n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \end{aligned}$$

假设器壁有小孔，对足够小的小孔，我们可以得到单位时间逸出的分子数就等于小孔面积上的分子数，这个分子逸出的过程称为泻流。

## 能量均分定理



## 定理描述

- 能量均分定理：对于处于温度为T的平衡态的经典系统，笛卡尔坐标系下，粒子能量分量（动能和势能）中每一个平均值为 $1/2 kT$

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_p + \varepsilon_q \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{r'} b_j q_j^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \dots, q_r)\end{aligned}$$

其中每一项，我们通过积分得到：

$$\frac{1}{2} a_i p_i^2 = \frac{1}{2} kT \quad \frac{1}{2} b_i q_i^2 = \frac{1}{2} kT$$

证明见章末

## 应用：内能、热容

- 能量描述

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

由此可以得到

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

- 内能

$$U = N\bar{\varepsilon} = N \times \frac{3}{2} kT$$

- 定容热容

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = N \times \frac{3}{2} k$$

根据热力学定压热容与定容热容的关系，我们可以得到：

- 定压热容

$$C_p = \frac{5}{2} Nk$$

- 热容比 $\gamma$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.667$$

## 双原子分子

- 能量公式

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

其中第一项是质心的平动能量， $m=m_1+m_2$ ，第二项是转动能量，其中 $I$ 的表达式中 $M$ 为约化质量，第三项是两原子的相对运动能量，若不考虑相对运动，则能量只有5个平方项，

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$$

- 内能、定容定压热容、泊松比

$$U = N \times \frac{5}{2}kT \quad C_v = N \times \frac{5}{2}k \quad C_p = N \times \frac{7}{2}k$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1.40$$

## 理想气体的内能和热容量

- 背景知识

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

## 平动系

以双原子分子气体为例，不考虑原子内电子的运动分子的能量：

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r$$

系统平动、振动、转动能级的简并度：

$$w = w_t w_v w_r$$

系统的配分函数：

$$Z = \sum_{t,v,r} \omega_t \cdot \omega_v \cdot \omega_r \cdot e^{-\beta(\varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r)} = Z_t \cdot Z_v \cdot Z_r$$

- 平动内能、热容

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = U_t + U_v + U_r$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_{V_t} + C_{V_v} + C_{V_r}$$

# 转动系

- 转动配分函数

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)$$

积分得到结果

$$Z_v = \iiint e^{-\beta \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)} \frac{d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi}{h^2} = \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta}$$

- 转动内能

$$U_v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_v = \frac{N}{\beta} = NkT$$

- 转动热容

$$C_{V_v} = \left( \frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_V = Nk$$

## 证明

### 1.能量均分定理

根据经典力学，我们将动能表达成如下形式：

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2$$

其中 $a_i$ 为正数，可能与 $q_1$ 、 $q_2$ 、...， $q_r$ 有关的函数，但与 $p_1$ 、 $p_2$ 、...无关，由此我们对第一项的平均值进行推导：

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

由分部积分法，可以得到：

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

不难得到第一项为0，所以

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\overline{a_1p_1^2}&= \frac{1}{2\beta}\cdot\frac{1}{Z_1}\int\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\frac{\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_r\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_r}{h_0^r}\\&= \frac{1}{2}kT\end{aligned}$$