第七章：玻尔兹曼统计

§7.1 热力学量的统计表达式

讨论对象：半经典半量子系统

1、系统的(量子)配分函数

由玻耳兹曼量子分布：$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$

及系统的总粒子数：$N = \sum_l a_l$

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

$$= e^{-\alpha} \underbrace{\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}}_{Z}$$

系统的(量子)配分函数为：$Z=\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$

从而有：$N=e^{-\alpha}Z$　　可得到：$\boxed{e^{-\alpha}=\dfrac{N}{Z}}$

2、系统的内能

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

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

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

内能变化分析

$$U=\sum_l a_l\varepsilon_l \qquad \mathrm{d}U=\underline{\sum_l \mathrm{d}a_l\cdot\varepsilon_l}+\underline{\sum_l a_l\cdot\mathrm{d}\varepsilon_l}$$

$$\mathrm{d}U=\underline{\mathrm{dW}}+\mathrm{dQ}=\underline{Y_i\cdot\mathrm{d}y_i}+\underline{\mathrm{dQ}}$$

吸收热量： $\mathrm{dQ}=\sum_l \mathrm{d}a_l\cdot\varepsilon_l$

从外界吸热，使能级上粒子数变化

广义力的功： $\mathrm{d}W=Y_i\mathrm{d}y=\sum_l a_l\cdot\mathrm{d}\varepsilon_l$

外界做功，使粒子能级变化

$$=\sum_l a_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y_i}\cdot\mathrm{d}y_i$$

广义力：

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

3、系统的广义力及压强

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

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

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

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

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

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

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

由 $đW = Y\,dy = -p\,dV$

可知对应关系： $Y \to -p$， $y \to V$

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

∴ 系统的压强为：

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

由热力学可知：$đQ$ 是过程量，不是完整微分

分析一：热力学分析

由第一定律：$dU = đQ + đW$

可得：$\frac{1}{T}đQ = \frac{1}{T}(dU - đW) = dS$

其中，dS 是完整微分，

即：因子 $\frac{1}{T}$ 使 $đQ$ 变成了"完整微分"

分析二：统计物理分析

由： $$U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \qquad Y=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z$$

可得：$đQ=dU-đW=dU-Ydy$

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

两边同时乘上 β，则有：

$$\beta đQ=-N\beta d\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)+N\frac{\partial}{\partial y}\ln Z\,dy$$

$$d\left(\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)=\beta d\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)+\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\,d\beta$$

由： $Z=Z(\beta,\ y)$

得： $$d(\ln Z)=\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z d\beta+\frac{\partial}{\partial y}\ln Z\,dy$$

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

即：因子β也使 $đQ$ 变成了“完整微分”

又：因子 $\dfrac{1}{T}$ 使 $đQ$ 变成了“完整微分”

比较“分析一”和“分析二”，可以令：

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

根据本章后面的分析可知，

k 正是玻耳兹曼常数，

$k = 1.381 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$

4、系统的熵　　熵的统计意义（玻耳兹曼关系）

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

再由 $\beta = \dfrac{1}{kT}$　　$dS = \dfrac{1}{T}đQ$

得到： $$dS = Nkd\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$$

由于绝对熵$(S(T)=S(0)=0)$的存在，上述积分常数取“零”。

∴　系统的熵为： $$\boxed{S = Nk\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)}$$

熵的统计意义　玻耳兹曼关系

由：$N = e^{-\alpha} Z$　得：$\ln Z = \ln N + \alpha$

再由：$U = -N \dfrac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_l a_l \varepsilon_l$

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

可得：$S = k\left(N \ln N + \alpha N + \beta \sum_l a_l \varepsilon_l\right)$

$N = \sum_l a_l$

见下面分析

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

由玻耳兹曼量子分布：$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

可得：$\alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \dfrac{\omega_l}{a_l}$

$$\therefore \quad S = k\left(N \ln N + \sum_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} \right) a_l \right)$$

$$= k\left(N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right)$$

$$S = k \ln \Omega_{M.B}$$

—— 玻耳兹曼关系

（一个普遍关系式）

绝对熵

$T=0$K时，可认为所有粒子处于同一能级，

$$\therefore\ \Omega=1$$

$$\therefore\ S(T)=S(0)=0$$

即：在量子统计中，存在“绝对熵”。

“非简并系统”与“定域系统”的熵

$$\boxed{\text{对非简并系统，}\ \Omega=\Omega_{M.B}/N!}$$

∴ 简并系统的熵为：

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

$$= k\ln\frac{\Omega_{M.B}}{N!} = k\ln\Omega$$

对定域系统，$\Omega = \Omega_{M.B}$

∴ 定域系统的熵为：

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

$$= k\ln\Omega_{M.B} = k\ln\Omega$$

非简并系统和定域系统的自由能

由 $F = U - TS$ 可知：

对“非简并系统”，

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

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

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

对“定域系统”，

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

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

$\therefore$ $$F=-NkT\ln Z_1$$

系统的(量子)配分函数为:

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

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

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

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

玻耳兹曼经典统计中

讨论对象：(纯)经典系统

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \longleftarrow \begin{cases} a_l \Rightarrow \Delta N \\ \omega_l \Rightarrow \dfrac{\Delta\Sigma}{h^r} \end{cases}$$

dN为几何空间($\Delta q_1\Delta q_2....\Delta q_r$)和动量空间($\Delta p_1\Delta p_2.....\Delta p_r$)

构成的相空间$\Delta\Sigma$之中，相应能量ε：$\varepsilon+\Delta\varepsilon$上的粒子数。

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

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

将玻耳兹曼量子统计中的配分函数Z，推广至经典情况：

$$\Delta\Sigma=\Delta q_1\Delta q_2\ldots\ldots\Delta q_r\Delta p_1\Delta p_2\ldots\ldots\Delta p_r$$

如果$\Delta\Sigma$取得足够小，就有：

$$Z=\int_{-\infty}^{+\infty}\ldots\ldots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\varepsilon}\frac{dq_1dq_2\ldots\ldots dq_rdp_1dp_2\ldots\ldots dp_r}{h^r}$$

为“经典配分函数的积分形式”