

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

第七章 玻尔兹曼统计

Ch.7 Boltzmann Statistics

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering
Qufu Normal University



April 10, 2023

相关概念及知识点

玻尔兹曼统计:

适用: 近独立可分辨, 一个量子态上的数目不受限制.

微观状态数表达式

$$\Omega_{M,B} = \frac{N!}{\prod_{\ell} a_{\ell}!} \prod_{\ell} \omega_{\ell}^{a_{\ell}} \quad (1)$$

玻尔兹曼分布: 微观状态数目最多的分布, 即最概然分布.

玻尔兹曼分布表达式

$$a_{\ell} = \omega_{\ell} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \quad (2)$$

N 粒子数, ε_{ℓ} 能级, ω_{ℓ} 简并度. α, β 为待定参数.

分布 $\{a_{\ell}\}$ 满足

$$\sum_{\ell} a_{\ell} = N \quad (3)$$

因粒子近独立, 故

$$\sum_{\ell} a_{\ell} \varepsilon_{\ell} = E \quad \text{因为近独立, 故 } E \text{ 就是内能 } U \quad (4)$$

本章目录

- 1 热力学量的统计表达式
- 2 理想气体的物态方程
- 3 麦克斯韦速度分布律
- 4 能量均分定理

- 5 理想气体的内能和热容
- 6 理想气体的熵
- 7 固体热容的爱因斯坦理论
- 8 顺磁性固体
- 9 负温度状态 *

谁还记得最基本的热力学函数...

谁还记得最基本的热力学函数...

物态方程

内能

熵

为什么是它们三个...

谁还记得最基本的热力学函数...

物态方程

内能

熵

为什么是它们三个...

实验上最直观可测..... 体积, 压强, 温度, 粒子数

热力学第一定律—能量守恒定理

热力学第二定律—热现象进行的方向

配分函数

已知

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_{\ell} a_{\ell} = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} \\
 &= e^{-\alpha} \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \\
 &= e^{-\alpha} Z_1
 \end{aligned} \tag{5}$$

其中 $Z_1 = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}$, 称之为配分函数 (Partition Function)¹——应该是取分配, 分隔之意.

窥之意: 一个量子态上的平均粒子数

$$f_s = \frac{a_{\ell}}{\omega_{\ell}} = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}}{\sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}} = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}}{Z_1}$$

Z_1 的计算后面在 7.2 节中讲.

¹ Z 来自德语, 有时也称 *sum-over-states*

内能的统计表达式

将内能表述为粒子数 N 和配分函数 Z_1 的关系: 内能是粒子数 N 和每个粒子能量 ε_ℓ 的函数, 内能为广延量, 粒子数 N 不可或缺, 而配分函数中含有 ε_ℓ , 故内能肯定可以表述为 N 和 Z_1 的函数.

$$\begin{aligned}
 U &= \sum_{\ell} a_{\ell} \varepsilon_{\ell} \\
 &= \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \varepsilon_{\ell} \\
 &= e^{-\alpha} \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \varepsilon_{\ell} \quad (\text{Remove } \varepsilon_{\ell} \text{ and } e^{-\alpha} \text{ by } Z_1) \\
 &= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \right) \\
 &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}
 \end{aligned} \tag{6}$$

广义力的统计表达式 → 物态方程

引入: 质点动能定理

$$dE_k = \text{Force} \cdot dx \leftrightarrow \text{Force} = \frac{dE_k}{dx}$$

不怕一万, 保险起见

$$\text{Force} = \frac{\partial E_k}{\partial x}$$

对于质点组, 但质点间无相互作用 (无内力), 故动能的改变只来自外力, 即有

$$\text{Force}_{\text{ex}} = \sum_i \frac{\partial E_k^i}{\partial x}$$

如果认同以上, 那么就必须同意可以将上述理论转移至近独立全同粒子.....

以上可见, 合外力是总粒子数 N —来自求和 \sum 和每个质点动能的偏导数, 因此热力学系统中的广义力可以表述为粒子数 N 和配分函数 Z_1 的函数.....

画瓢：广义力定义为 Y , 广义坐标定义为 y (NOTE: 只考虑准静态过程)

$$\begin{aligned}
 Y &= \sum_{\ell} \frac{\partial \varepsilon_{\ell}}{\partial y} \cdot a_{\ell} \\
 &= \sum_{\ell} \frac{\partial \varepsilon_{\ell}}{\partial y} \cdot \omega_{\ell} e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \\
 &= e^{-\alpha} \sum_{\ell} \omega_{\ell} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}}{\partial y} \\
 &= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial (\sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}})}{\partial y} \\
 &= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial Z_1}{\partial y} \\
 &= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}
 \end{aligned} \tag{7}$$

对于简单系统— p, V 决定的系统, 广义力为压强 $-p$ (NOTE: 读作负皮), 广义坐标为体积 V , 从而得物态方程为

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \quad (8)$$

热力学第一定律的微观分析

第一定律的数学表达通式

$$dU = dA + dQ = Ydy + dQ \quad (9)$$

根据广义力 $Y = \sum_{\ell} \frac{\partial \varepsilon_{\ell}}{\partial y} a_{\ell}$ 得

$$Ydy = \sum_{\ell} a_{\ell} d\varepsilon_{\ell} \quad (10)$$

又 $U = \sum_{\ell} a_{\ell} \varepsilon_{\ell}$ 得

$$dU = \sum_{\ell} (a_{\ell} d\varepsilon_{\ell} + \varepsilon_{\ell} da_{\ell}) \quad (11)$$

联立得

$$dQ = \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} da_{\ell} \quad (12)$$

$$dU = Ydy + \mathfrak{d}Q$$

$$Ydy = \sum_{\ell} a_{\ell} d\epsilon_{\ell}, \quad \mathfrak{d}Q = \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} da_{\ell}$$

说明: 准静态过程中, 外力做功引起粒子能级发生变化, 而吸收热量引起能级上粒子数分布发生变化.....

NOTE: 热量是热现象特有的宏观量, 与内能和广义力不同, 没有与之相对应的微观量.....

熵的统计表达式

热力学第一定律

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U - Y \mathrm{d}y \quad (13)$$

内能的统计表达式

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \quad (14)$$

广义力的统计表达式

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \quad (15)$$

联合得

$$\mathrm{d}Q = -\mathrm{d} \left(N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \mathrm{d}y \quad (16)$$

已知 ε_ℓ 是 y 的函数, 因此 Z_1 是 β 和 y 的函数. 故

$$\mathrm{d}(\ln Z_1) = \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \mathrm{d}\beta + \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \right) \mathrm{d}y \quad (17)$$

$$\mathrm{d}Q = -\mathrm{d}\left(N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \frac{N}{\beta} \left[\mathrm{d}(\ln Z_1) - \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) \mathrm{d}\beta\right] \quad (18)$$

两边同时乘以 β 得

$$\beta \mathrm{d}Q = -N \left[\beta \mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) \mathrm{d}\beta - \mathrm{d}(\ln Z_1) \right] \quad (19)$$

又

$$\mathrm{d}\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) = \beta \mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) \mathrm{d}\beta \quad (20)$$

故

$$\begin{aligned} \beta \mathrm{d}Q &= -N \left[\mathrm{d}\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - \mathrm{d}(\ln Z_1) \right] \\ &= -N \mathrm{d} \left[\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - (\ln Z_1) \right] \end{aligned} \quad (21)$$

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

根据熵的热力学定义

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ}{T} \\ &= -\frac{N}{T\beta} d \left[\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - (\ln Z_1) \right] \end{aligned} \quad (22)$$

由此可以定出 $T\beta$ 应该为一个常量, 因此可令

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (23)$$

其中 k_B 即玻尔兹曼常量, 有 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

故熵的统计表达式为

$$S = Nk_B \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \quad (24)$$

熵的统计意义

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

已知

$$N = e^{-\alpha} Z_1, \quad U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \sum_{\ell} a_{\ell} \epsilon_{\ell} \quad (25)$$

联立消掉 Z_1 和 α, β 得

$$S = k_B \left(N \ln N - \sum_{\ell} a_{\ell} \ln a_{\ell} + \sum_{\ell} a_{\ell} \ln \omega_{\ell} \right) \quad (26)$$

利用斯特林公式和 $N = \sum_{\ell} a_{\ell}$ 得

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(\ln N! - \sum_{\ell} \ln a_{\ell}! + \sum_{\ell} \ln \omega_{\ell}^{a_{\ell}} \right) \\ &= k_B \ln \left(\frac{N!}{\prod_{\ell} a_{\ell}!} \prod_{\ell} \omega_{\ell}^{a_{\ell}} \right) = k_B \ln \Omega_{M.B} \end{aligned} \quad (27)$$

$$S = k_B \ln \Omega_{M.B} \quad (28)$$

系统的熵等于玻尔兹曼常数与最概然分布的对数的乘积—玻尔兹曼关系 (最概然分布 ‘就是’ 系统可能的总的微观状态数).

熵是系统无序度/混乱度的量度—熵越大, 系统越混乱; 系统越混乱, 熵越大.

NOTE: 上式只适用于可分辨粒子系统.....

对于满足经典极限条件的玻色/费米系统,

$$S = Nk_B \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k_B \ln N! \quad (29)$$

玻尔兹曼关系为

$$S = k_B \ln \left(\frac{\Omega_{M.B}}{N!} \right) \quad (30)$$

此式满足熵的光延量要求.

玻尔兹曼系统的基本热力学函数的统计表达式

内能

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

物态方程

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \quad \text{简单系统: } p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$$

熵

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

若要计算基本热力学函数的具体表达式, 必须知道配分函数 $Z_1 = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}}$ ← 能级 ε_{ℓ} 和简并度 ω_{ℓ} 可以通过量子力学理论或者实验 (光谱) 获得.....

有了基本热力学函数, 就可以通过定义求得其他热力学函数, 譬如自由能 $F = U - TS$.

玻尔兹曼系统的自由能

$$\begin{aligned}
 F &= U - TS \\
 &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - TNk_B \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \\
 &= -Nk_B T \ln Z_1
 \end{aligned} \tag{31}$$

满足广延量性质修正为

$$F = -Nk_B T \ln Z_1 + kT \ln N! \tag{32}$$

理想气体系统配分函数

一般气体均满足经典极限条件/非简并性条件, 遵循玻尔兹曼分布. 简单说明如下:

近独立近似: 温度不太低的情况下, 气体分子间的相互作用强度小于平均动能;

经典极限近似: 体积够大时, 单位能量区间内的量子态多 ($D(\varepsilon) \propto V$), 则满足经典极限条件.

理想气体: 忽略气体分子之间的相互作用—近独立; 体积够大—稀薄. 故除碰撞的瞬间, 粒子的运动可以看作自由运动, 即**气体分子是自由粒子**.

配分函数的表达式

$$Z_1 = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \quad (33)$$

其中 ω_{ℓ} 表示能级 ε_{ℓ} 的简并度—**相当于对所有的态求和**.

离散下如何计算?

离散 → **连续**: 微观上看动量和能量是离散的, 但是宏观上看可以认为 (准) 连续的.

根据第 6 章内容, 自由粒子的能量²为 (气体分子为单原子分子, 故能量只有平动能)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (34)$$

态密度

$$D = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (35)$$

故配分函数可以表示为

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} = \int D e^{-\beta \varepsilon} \\ &= \int \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)} \end{aligned} \quad (36)$$

²如果将粒子放在势场, 如重力场中, 粒子的能量还要计及势能部分

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} = \int D e^{-\beta \varepsilon} \\
 &= \int \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)}
 \end{aligned}$$

动量空间和位置空间各自独立并不影响, 故

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2/(2m)} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_y^2/(2m)} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_z^2/(2m)} dp_z \quad (37)$$

积分可得

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (38)$$

此即单原子分子理想气体系统的配分函数.

根据压强的统计表达式求理想气体的物态方程

压强的统计表达式

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \quad (39)$$

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

$$p = \frac{Nk_B T}{V} = \frac{nRT}{V} \quad (40)$$

其中 $R = N_A k_B$.

对于双原子/多原子分子的理想气体, 物态方程不变. 为什么—因为压强公式来自配分函数对位置空间体积 V 的偏导数, 与能量的形式 (平动, 转动, 振动) 无关.

经典极限条件的多种表述

经典极限条件: 某能级上的粒子数远小于其简并态—每个量子态上的粒子数远远小于 1.

$$\frac{a_\ell}{\omega_\ell} \ll 1 \quad (41)$$

根据分布

$$e^{\alpha+\beta\varepsilon_\ell} \gg 1 \rightarrow e^\alpha \gg 1 \quad (42)$$

$$e^\alpha = \frac{Z_1}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (43)$$

可见

- 1 N 小, V 越大, 越容易满足, 越稀薄越容易满足—状态数够多.
- 2 温度 T 越高, 越容易满足—近独立.
- 3 气体分子质量越高, 越容易满足—氦气比氢气容易满足.

以上来看, 经典极限条件相当于让粒子之间的相互作用特别弱 (同一能级的不同量子态上的粒子数远远小于 1).

德布罗意波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}} \quad (44)$$

气体分子热运动的平均能量

$$\varepsilon = \frac{3}{2}k_B T \rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} e^\alpha &= \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{N} \frac{(2\pi)^{3/2}}{h^3} \frac{h^3}{3\sqrt{3}\lambda^3} \\ &= \frac{1}{n\lambda^3} \frac{(2\pi)^{3/2}}{3\sqrt{3}} \gg 1 \end{aligned} \quad (46)$$

等效为

$$n\lambda^3 \ll 1 \quad (47)$$

由玻尔兹曼分布推导麦克斯韦速度分布律

如前, 已推导出

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \quad (48)$$

推导过程: 将 ω_ℓ 换成态密度 $\frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}$, 求和符号换成整个 μ 空间积分.

根据

$$\sum_{\ell} a_{\ell} = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}} = N \quad (49)$$

得 (p_x, p_y, p_z) 附近 $dp_x dp_y dp_z$ 内的粒子数为

$$N \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mk_B T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \quad (50)$$

将动量表达式 $p_x = mv_x, p_y = mv_y, p_z = mv_z$ 代入上式可得

$$N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (51)$$

此即麦克斯韦速度分布律: 表示在 v_x, v_y, v_z 附近
 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 区间内的**粒子数**.

教材上的表达式

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (52)$$

其中 $f(v_x, v_y, v_z)$ 表示的是在 v_x, v_y, v_z 附近
 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 区间内的**粒子数密度**.

注意 $f(v_x, v_y, v_z)$ 并不是概率.....

麦克斯韦速率分布律

将速度空间用极坐标的形式表示, 即

$$d\tau = dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv \quad (53)$$

其中 v 表示速率, 即 $v = |\mathbf{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, 将它们代入速度分布律后可以得到速率分布律, 即

$$f(v) dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^2 dv \quad (54)$$

速率分布和速度分布均满足 ‘归一化’ 条件 (假的归一化, 我只是用了一个看似大家都能理解的说法), 即

$$\left. \begin{aligned} \int f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z &= n \\ \int f(v) dv &= n \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

速率分布中的三个特征速率

最概然速率/最可几速率: 描述分布形状

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (56)$$

平均速率: 描述碰壁数, 碰撞频率, 自由程...

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (57)$$

方均根速率: 描述能量

$$v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (58)$$

三者满足如下关系:(无论什么样的分布, 必然 $v_{rms} \geq \bar{v}$)

$$v_{rms} : \bar{v} : v_p = 1.225 : 1.128 : 1$$

碰壁数/泻流速度

碰壁数：单位时间碰撞到单位面积上的粒子数，用 Γ 表示.

粒子从小孔飞出称之为泻流.

推导我略你们不.

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} \quad (59)$$

热学能量均分定理 vs 热统能量均分定理

热学—能量均分定理 (能量按自由度均分定理): 平衡态下, 物质分子 (气液固) 的每一个自由度都具有相同的平均动能, 大小为 $\frac{1}{2}kT$.

热统—能量均分定理: 对于处于温度为 T 的平衡态的经典系统, 粒子能量中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$.

三维空间 (即 6 维 μ 空间) 的自由粒子动能 $\varepsilon_k = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 a_i p_i^2$

转子的动能为 $\varepsilon_r = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2(\theta)} p_\phi^2 \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 a_i p_i^2$

因此, 对于 r 维空间的粒子能量 (动能 + 势能)

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r (a_i p_i^2) + \varepsilon_p \quad (60)$$

显然, r 是粒子的自由度. 系数 a_i 均为正数, 可能为 q_i 的函数.

平方项平均值

求 $\frac{1}{2}a_1p_1^2$ 的平均值:

粒子数 $N = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\ell}}$, 离散 \rightarrow 连续, 则在 μ 空间的体积元 $dq_i dp_i$ 内的粒子数为

$$dN = \frac{dq_1 dq_2 \cdots dp_1 dp_2 \cdots}{h^r} e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \quad (61)$$

则 $\frac{1}{2}a_1p_1^2$ 的平均值可以表示为

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2}a_1p_1^2 \right\rangle &= \left\{ \int \frac{1}{2}a_1p_1^2 dN \right\} / N \\ &= \frac{e^{-\alpha}}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}a_1p_1^2 e^{-\beta \frac{a_1p_1^2}{2}} dp_1 \\ &\quad \cdot \int e^{-\beta (\sum_{i=2} \frac{1}{2}a_i p_i^2 + \varepsilon_p)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots d\cancel{p}_1 dp_2 \cdots}{h^r} \end{aligned} \quad (62)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \right\rangle = \frac{e^{-\alpha}}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \frac{a_1 p_1^2}{2}} dp_1 \cdot \int e^{-\beta (\sum_{i=2}^r \frac{1}{2} a_i p_i^2 + \epsilon_p)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dp_2 \cdots}{h^r}$$

将红色分部积分

$$\begin{aligned} & \frac{e^{-\alpha}}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \frac{a_1 p_1^2}{2}} dp_1 \\ &= \frac{1}{Z_1} \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{p_1}{2\beta} d \left(e^{-\beta \frac{a_1 p_1^2}{2}} \right) \\ &= -\frac{1}{Z_1} \frac{p_1}{2\beta} e^{-\beta \frac{a_1 p_1^2}{2}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2Z_1\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{a_1 p_1^2}{2}} dp_1 \end{aligned} \quad (63)$$

(指数衰减更快) 第一项等于 0. 所以式(63)积分结果为

$$\frac{1}{2\beta} \frac{1}{Z_1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{a_1 p_1^2}{2}} dp_1 \quad (64)$$

联合(62)和(64)有

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \right\rangle &= \frac{1}{2\beta} \frac{1}{Z_1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{a_1 p_1^2}{2}} dp_1 \\
 &\cdot \int e^{-\beta (\sum_{i=2} \frac{1}{2} a_i p_i^2 + \varepsilon_p)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dp_2 \cdots}{h^r} \\
 &= \frac{1}{2\beta} \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta (\sum_{i=1} \frac{1}{2} a_i p_i^2 + \varepsilon_p)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dp_1 dp_2 \cdots}{h^r}
 \end{aligned} \tag{65}$$

红色部分的积分结果就是配分函数 Z_1 . 故有

$$\left\langle \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \right\rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT \tag{66}$$

故故故能量中的动能平方项的平均值为 $\frac{1}{2} kT$.

根据 p 和 q 的对称性, 若存在平方项 $\frac{1}{2} b_i q_i^2$, 则其平均值也是 $\frac{1}{2} kT$.

势能的形式

分子之间的势能可以看作一个弹簧振子, 因此其势能形式为

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2}\lambda x^2 \quad (67)$$

其中 λ 描述弹簧性质, 即劲度系数, 或者恢复力系数.

根据对称性, ε_p 的平均值也是 $\frac{1}{2}kT$, 即

$$\left\langle \frac{1}{2}\lambda x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}kT \quad (68)$$

由此证明: 能量 ε 中的任何一个平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$, 此为能量均分定理.
(好像比热学中的能均分定理更讲道理.....)

能均分定理的成功与失败

1. 单原子分子

单原子分子只有平动, 其能量表达 (指一个气体分子)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (69)$$

根据能量均分定理, 有三个平方项 (自由度), 因此能量的平均值为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT \quad (70)$$

单原子分子理想气体的内能只包含 (只考虑) 平动动能 (分子内部之间没有势能³, 分子与分子之间没有相互作用), 从而

$$U = \frac{3}{2}kT \cdot N = \frac{3}{2}\nu RT \quad (71)$$

定容热容为

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}\nu R \quad (72)$$

³这句话极其不严谨性, 电子与原子核之前必然存在势能, 这正是能均分定理的局限性. 原因: 第8章再聊

根据理想气体的迈耶公式 $C_p - C_V = \nu R$, 得

$$C_p = \frac{5}{2} \nu R \quad (73)$$

热容比或者绝热比

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.667 \quad (74)$$

以上结果与实验符合的很好...

以上理论没有考虑电子的作用, 为什么可以不用考虑电子作用?

能均分定理的成功与失败

2. 双原子分子的内能和热容

其分子能量 (不止动能)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) + \frac{1}{2m_\mu} p_r^2 + u(r) \quad (75)$$

红色: 平动动能; 蓝色: 转动动能; 橙色: 振动动能—即相对运动.

当不考虑相对运动时 (**刚性分子**), 能量中只含有 5 个平方项 ($u(r)$ 来自相对运动), 故双原子分子的内能和热容分别为

$$\begin{aligned} U &= \frac{5}{2} NkT \\ C_V &= \frac{5}{2} Nk; \quad C_p = \frac{7}{2} Nk \end{aligned} \quad (76)$$

理论结果与实验结果在室温附近符合较好.

其他温度范围内不符合 (高温和低温); 不考虑相对运动缺乏理论依据...

不同分子的定容热容

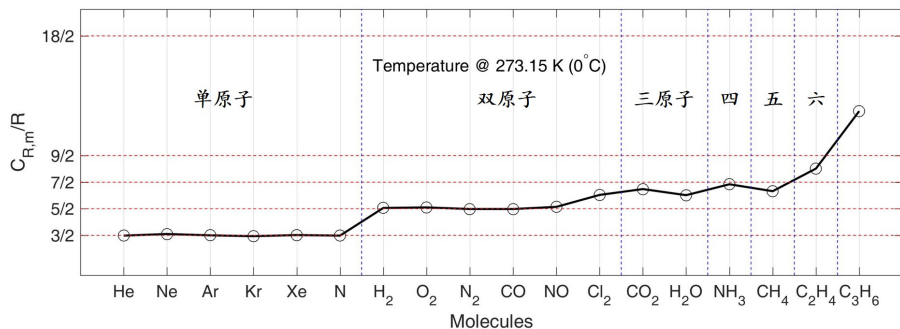


图 1: 0°C 下不同分子的定容热容实验结果 (来自秦允豪 < 热学 > p86), plotted by MATLAB

双原子分子的定容热容随温度的变化关系

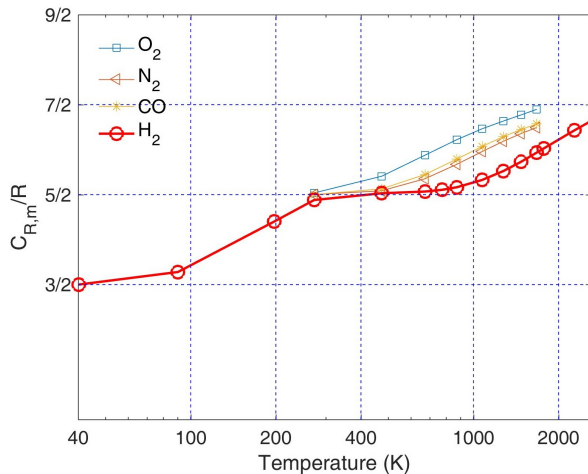


图 2: 不同温度下不同气体的定容热容实验数据 (来自赵凯华 < 热学 > p84), plotted by MATLAB, x 轴为对数坐标.

能均分定理的成功与失败

3. 固体系统的内能与热容

已知, 固体原子的主要热运动形式为热振动, 且可以看作简谐运动. 根据简谐运动的特点可知, 固体原子的能量形式可以写作

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 \quad (77)$$

每个原子可以有三个独立的振动方向, 故能量中含有 6 个平方项, 因此固体系统的内能和热容分别为

$$\begin{aligned} U &= 3NkT \\ C_V &= 3Nk \end{aligned} \quad (78)$$

此理论结果与实验结果在室温和高温范围内符合的较好.

在低温时, 实验发现固体热容趋于 0, 且能均分定理中没有考虑电子造成的影响.

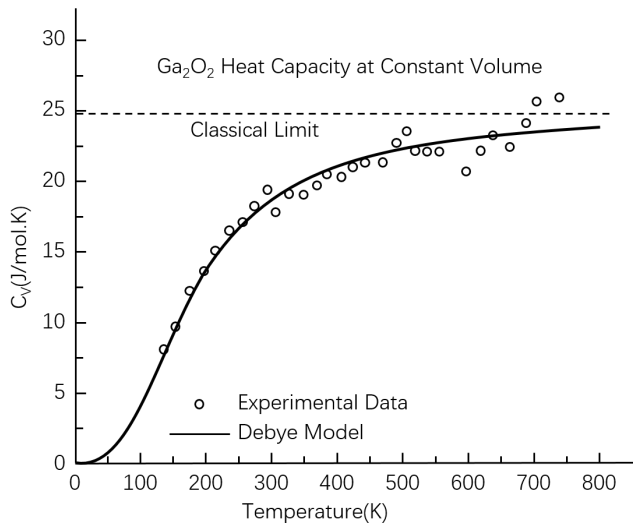


图 3: Reproduced using Powerpoint

能均分定理的成功与失败

4. 黑体辐射—紫外灾难

空腔内的辐射场可以看作无穷多个单色平面波的叠加, 平面电磁波的表达形式

$$E = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (79)$$

其中 E 为电场, \mathbf{k} 为波矢, ω 为圆频率.

上式满足波动方程

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (80)$$

联立以上两式可得

$$\omega = ck \quad (81)$$

\mathbf{E} 有两个偏振方向 (这两个方向垂直), 分别垂直于波的传播方向即 \mathbf{k} 的方向.

根据周期性条件, 有

$$\begin{aligned}k_x &= \frac{2\pi}{L}n_x, & n_x &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdot \\k_y &= \frac{2\pi}{L}n_y, & n_y &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdot \\k_z &= \frac{2\pi}{L}n_z, & n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdot\end{aligned}\tag{82}$$

具有一定波矢 \mathbf{k} 和一定偏振方向的单色平面波可以看作辐射场的一个自由度, 即一个振动自由度.

在体积 V 内, $dk_x dk_y dk_z$ 内的振动自由度数 $2dn_x dn_y dn_z$ (WHY 2 倍?), 以 D 表示振动自由度密度, 因此

$$D(k_x, k_y, k_z) dk_x dk_y dk_z = 2dn_x dn_y dn_z = \frac{L^3}{4\pi^3} dk_x dk_y dk_z\tag{83}$$

将上式的直接坐标换成球坐标形式有

$$D(k) dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk\tag{84}$$

$$D(k) dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

利用 $\omega = ck$ 得

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (85)$$

此即振动自由度密度.

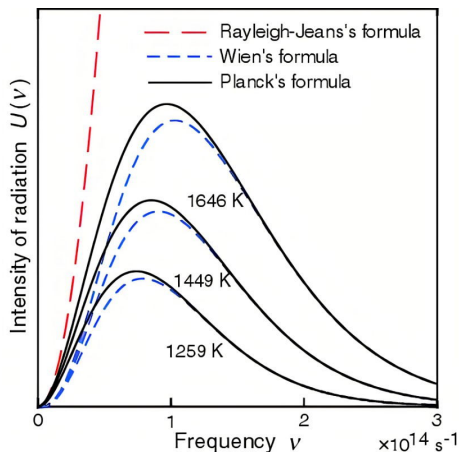
根据能均分定理, 一个振动自由度对应的能量平均值 $\bar{\varepsilon} = kT$ (WHY?)

故体积 V 内, $d\omega$ 单位内的平衡辐射的内能为

$$U_\omega d\omega = D(\omega) kT d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega \quad (86)$$

此即瑞利-金斯公式. (U_ω 是什么?)

当 ω 增大时, U_ω 随之呈平方增长, 然实验发现: U_ω 随 ω 增大迅速减小直至降到 0.



根据能均分定理 (每个振动自由度对应的平均能量为 kT) 和电动力学 (认为辐射场有无穷多的振动自由度), 平衡辐射的能量发散 (对所有的频率积分时, 能量趋于无穷大). 辐射场达到平衡, 说明其能量必为有限值, 即 $U = \sigma T^4 V$

能均分定理的缺陷

不能否认经典物理 (能均分定理) 的成功, 例如单原子分子理想气体的内能及热容, 特定温度下的双原子分子内能与热容, 但是其缺陷也是显然的.

- 1 为什么原子内的电子对气体热容没有影响 (单原子, 双原子);
- 2 常温时, 双原子分子的振动为什么对热容没有贡献;
- 3 低温时, 双原子分子 (氢) 理想气体的热容与理论结果不符.
- 4 对于固体, 低温时实验和理论不符, 且理论没有考虑电子的贡献.
- 5 能量均分定理导致黑体辐射能量发散.

双原子分子理想气体的内能和热容的量子统计理论

总配分函数

易知, 双原子分子理想气体的能量可以表示为

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r \quad (87)$$

其中 t, v, r 分别表示平动, 振动, 转动.

上式成立条件: 1) 不考虑电子贡献; 2) 分子之间无相互作用 (即近独立/理想气体)

以 $\omega^t, \omega^v, \omega^r$ 表示平动, 振动, 转动能级的简并度, 故总能量 ε 对应的简并度为 $\omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r$, 根据配分函数 $Z_1 = \sum_{\ell} \omega_{\ell} \exp(-\beta \varepsilon_{\ell})$ 知

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{\ell} (\omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r) \exp(-\beta \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r) \\ &= Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r \end{aligned} \quad (88)$$

总的配分函数等于平动配分函数, 振动配分函数和转动配分函数的乘积.

双原子分子理想气体的内能和热容的量子统计理论

内能与热容

根据内能的统计表达式

$$\begin{aligned} U &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1^t + Z_1^v + Z_1^r) \\ &= U^t + U^v + U^r \end{aligned} \quad (89)$$

因此定容热容为

$$C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r \quad (90)$$

平动对内能和热容的贡献

已知, 平动配分函数

$$Z_1^t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (91)$$

于是利用内能的统计表达式

$$U^t = \frac{3}{2} N k T \quad (92)$$

$$C_V^t = \frac{3}{2} N k \quad (93)$$

与经典能均分定理获得的结果一样.

振动对内能和热容的影响

将双原子分子之间的相对运动看作简谐运动, 以 ω 表示圆频率 (注意 ω 有点多, 须谨慎), 则振子的能级为

$$\varepsilon_n^v = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (94)$$

其简并度为 1. 则振动配分函数为

$$Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \exp(-\beta \hbar \omega / 2) \sum_{n=0}^{\infty} [\exp(-\beta \hbar \omega)]^n \quad (95)$$

利用公式

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots \quad (|x| < 1) \quad (96)$$

经过计算可以得到

$$Z_1^v = \frac{\exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \quad (97)$$

于是振动能 (利用内能的统计表达式)

$$U^v = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (98)$$

第一项为零点能 (基态), 与温度无关 (也就对热容没有贡献); 第二项为热激发能 (激发态), 与温度有关.

根据定容热容与内能之间的关系, 得

$$C_V^v = Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \quad (99)$$

特征温度

$$\begin{aligned}
 U^v &= \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\
 C_V^v &= Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}
 \end{aligned}
 \tag{100}$$

引入振动特征温度 $k\theta_v = \hbar\omega$ (显然 θ_v 与分子的振动频率有关, 可由分子光谱数据确定, 一般数值量级为 10^3 K), 故

$$\begin{aligned}
 U^v &= \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} \\
 C_V^v &= Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}
 \end{aligned}
 \tag{101}$$

对于常温 (10^2 K), 有 $\theta_v \gg T$, 从而

$$\begin{aligned}
 U^v &= \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v \exp\left(-\frac{\theta_v}{T}\right) \\
 C_V^v &= Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\theta_v}{T}\right)
 \end{aligned}
 \tag{102}$$

因此对于 $\theta_v \gg T$, $C_V^v \sim 0$.

量子物理解释: 能量分立, 能量间隔为 $\hbar\omega$, 当振子获得的能量至少大于 $\hbar\omega$ 才能发生跃迁. 故在常温下, 所有的振子都冻结在基态.

转动对内能和热容的影响

异核双原子分子

转动能级

$$\epsilon^r = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (103)$$

配分函数

$$Z_1^r = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \exp\left(-\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2IkT}\right) \quad (104)$$

引入转动特征温度

$$k\theta_r = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (105)$$

可见, 特征温度取决于转动惯量 I , 其值一般在 $1 \sim 100$ K 量级.

$$Z_1^r = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \exp\left(-\frac{\ell(\ell+1)\theta_r}{T}\right) \quad (106)$$

在温度不太低时 (常温), $\theta_r/T \ll 1$, 离散求和变换成连续积分

$$Z_1^r = \int_0^\infty \frac{T}{\theta_r} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta \hbar^2} \quad (107)$$

由此得

$$\begin{aligned} U^r &= NkT \\ C_V^r &= Nk \end{aligned} \quad (108)$$

转动能级间距在常温下远小于 kT , 故可看作连续, 量子理论过渡到经典理论.

对于同核双原子分子, 需要考虑自旋得影响, 参看教材以了解.

电子对气体热容的影响

一般而言, 原子分子中的电子间的能级间距为 eV 量级, 如果同样引入特征温度, eV 对应的特征温度在 10000 K 量级, 因此一般温度下, 电子都对热容没有影响. (当温度给予的热量小于 eV 时, 电子不吸收).

量子理论到经典理论的过渡

当能级间距远远小于热运动能的量级 kT 时, 量子过渡为经典.

书上的推导自己认真看一遍.

要点: 简并度

$$\omega_{\ell} \rightarrow \frac{dqdp}{h^r}$$

求和

$$\sum_{\ell} \rightarrow \int$$

用经典 (连续) 计算双原子分子的转动和振动配分函数, 并与量子 (离散) 计算得到的相应配分函数进行比较. — 经典统计可以看作量子统计的极限近似.

玻尔兹曼统计/系统的熵

玻尔兹曼系统: 可分辨近独立粒子. 微观状态数表示为

$$\Omega_{M,B} = \frac{N!}{\prod_{\ell} a_{\ell}!} \prod_{\ell} \omega_{\ell}^{a_{\ell}}$$

玻尔兹曼分布: 玻尔兹曼系统的微观状态数最多的 (宏观) 分布, 其表达式为

$$a_{\ell} = \omega_{\ell} e^{-\alpha - \beta \epsilon_{\ell}}$$

注意: 玻尔兹曼系统对应的一定是玻尔兹曼分布, 对应的微观状态数一定是 $\Omega_{M,B}$; 而玻尔兹曼分布不一定对应玻尔兹曼系统和 $\Omega_{M,B}$. 因为满足经典极限条件的玻色/费米系统的分布与玻尔兹曼分布一样.

由玻尔兹曼分布推得的熵的统计表达式为

$$S = Nk_B \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \quad (109)$$

此式不满足熵的广延量性质.

单原子理想气体的配分函数与熵

单原子理想气体的配分函数

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (110)$$

注意：单原子理想气体的配分函数只涉及到平动或者只涉及到平动能级的量子态，其量子表达式和经典表达式形式是一致的。

联立之后可得单原子理想气体的熵

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \\ &= \frac{3}{2} \nu R \ln T + \nu R \ln V + \frac{3}{2} \nu R \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (111)$$

$$S = \frac{3}{2} \nu R \ln T + \nu R \ln V + \frac{3}{2} \nu R \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \quad (112)$$

此熵不满足广延量的要求? 为何?

与热力学中理想气体熵的表达式 (满足广延量, 为什么会满足) 比较

$$S = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_0 \quad (113)$$

可以通过改变物质的量 ν 来查看, 熵 S 是否一致发生变化.

$$S = \frac{3}{2} \nu R \ln T + \nu R \ln V + \frac{3}{2} \nu R \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) \right] \quad (112)$$

此熵不满足广延量的要求? 为何?

与热力学中理想气体熵的表达式 (满足广延量, 为什么会满足) 比较

$$S = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_0 \quad (113)$$

可以通过改变物质的量 ν 来查看, 熵 S 是否一致发生变化.

表达式中的体积 V 也是广延量, 会随着物质的量的改变而改变; 而热力学的熵的表达式之所以满足, 是因为在 S_0 中含有与物质的量有关的一个对数项.

为解决理想气体玻尔兹曼统计熵 (或者经典统计熵) 不满足广延量性质的问题, 须将熵的统计表达式修改为

$$S = Nk_B \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k_B \ln N! \quad (114)$$

将单原子理想气体的配分函数代入之后得

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \quad (115)$$

此式满足广延量要求, 且是绝对熵 (不含不确定常数项).

验证—萨库尔-铁特罗特公式

为验证熵的修正式的正确性, 将利用其推导得到的单原子理想气体的熵应用到凝聚相平衡饱和蒸气 (为什么用凝聚相, 且一般都是固相?)

将 $pV = NkT$ 代入单原子理想气体的熵表达式 (修正后的) 得

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{5/2} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{S_{vap}}{Nk} \quad (116)$$

利用相变前后的相变公式

$$S_{vap} - S_{con} = \frac{L}{T} \rightarrow S_{vap} = \frac{L}{T} \quad (117)$$

一般气相的熵远远大于凝聚相的熵, 气相更混乱, 凝聚相更有秩序. 故有

$$\ln p = -\frac{L_m}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{5/2} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (118)$$

此式为萨库尔-铁特罗特公式, 与实验符合很好. 书中有错误, 前后不一致.

单原子理想气体的化学势

自由能的统计表达式 (修正后, 7.1 节)

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \quad (119)$$

自由能作为特性函数时的全微分为

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (120)$$

注意这里的化学势 μ 表示一个分子的而非 1 mol 分子的. 故有

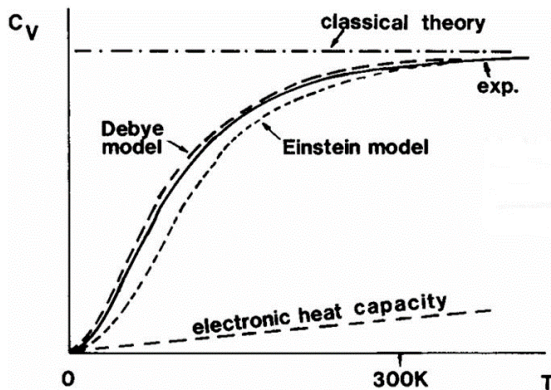
$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (121)$$

联立斯特林近似式, 单原子理想气体配分函数表达式以及以上三式有

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N} = -kT \ln e^\alpha < 0 \quad (122)$$

请看 α 的表达式 $\rightarrow \alpha = -\mu/kT$ (特殊到一般, 慎重!)

经典理论与实验数据的对比



能均分定理得出的固体热容为

$$C_{V,m} = 3R \quad (123)$$

固体热容的爱因斯坦理论

基本认识：固体原子的热运动主要为热振动，每个原子有三个振动自由度。爱因斯坦认为：所有原子的振动自由度的频率都相同，设为 ω 。根据量子理论，振子的能级为

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (124)$$

固体中，做振动的原子可以看作定域粒子，故遵循玻尔兹曼分布：

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \frac{\exp \left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \end{aligned} \quad (125)$$

因每个振子完全相同，故总的配分函数为 $(Z_1)^3$ 。

固体的热容

根据内能的统计表达式

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1)^3 \quad (126)$$

得

$$U = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (127)$$

根据热动与内能之间的关系 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ 得

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^2} \\ &= 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1 \right]^2} \end{aligned} \quad (128)$$

θ_E 为爱因斯坦 (特征) 温度, 与固体种类有关.

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

高温极限: $\theta_E \ll T$,

$$C_V \simeq 3Nk \quad \text{经典理论的结果} \quad (129)$$

低温极限: $\theta_E \gg T$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right) \rightarrow 0 \quad (130)$$

高温的物理解释: 温度很高时, 能级间距 $\hbar\omega$ 与 kT 相比可以看作无穷小, 因此能级连续, 过渡为连续理论.

低温结果的物理解释: 温度很低时, 能级间距 $\hbar\omega$ 大于 kT , 故振子跃迁几率很小, 可认为总是处于基态.

爱因斯坦理论仍有缺陷: 所有振子的频率相同是一个很简单的简化模型 (德拜对爱因斯坦理论进行了修正), 但不可否认其揭示了固体热容的内在本质.

本节从略

同上节

本章总结

本章主要针对玻尔兹曼兹曼系统—玻尔兹曼分布—玻尔兹曼统计

本章理论之重: 7.1 节—热力学量的统计表达式!

However, 并不是单纯的完全记住 7.1 的内容, 而是理解 7.1 的物理—配分函数, 会求配分函数/态求和 (求得了配分函数, 你就知道了一切, 也可能就拥有了一切), 因此本章得重点知识—如何求配分函数.

$$\text{量子: } Z_1 = \sum_{\ell} \omega_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \rightarrow \text{经典: } \int \frac{dq dp}{h^r} e^{-\beta \varepsilon} \quad (131)$$

Z_1 周边: 1) ε_{ℓ} or ε 包含所有的能量; 2) 若能量只含有平动, 则量子 Z_1 和经典 Z_1 相同, 如单原子理想气体; 3) 内心应当明白: 经典理论只是量子理论的极限, 如果非要分对错, 量子对经典错.

7.2 理想气体的物态方程, 7.2 麦氏速度分布, 7.4 能均分定理, 7.5 理想气体的内能与热容, 7.6 理想气体的熵

这些内容无非是给咱们一个更内在的合理的解释, 多了一点高级感, 让我们看到了黑匣子内的东西, 眼花了, 心慌了, 其实真正使用的时候, 还是原来的好, 所以这些知识贵在内化, 使之成自然, 不是新授知识, 但是难——原因在我: 无法剥离, 使之泾渭更分明. (有一个方法可以帮助理解这些知识的脉络: 物理逻辑加上数学推导——这其实就是物理)

周边: 1) 固体热容, 黑体辐射属于新授知识, 但对这些知识好像不用费心力, 只需了解物理定性..... 2) 没有找到 2)