

## 第二章麦克斯威—玻尔兹曼统计

(Maxwell—Boltzmann Statistics)

统计物理不追求个别粒子的运动细节，而是研究集体行为表现的规律——统计规律。

主要内容是在给定条件下，某时刻系统处于某一状态的概率（或概率分布）。

状态概率描述了大量系统的随机性。此时某个粒子的初始状态和以后运动轨迹为不重要的细节，动力学规律退为次要地位，而状态概率决定系统的主要性质。

经典的系统:

所有粒子遵从力学规律, 粒子是可分辨的 (定域子)。若求出大量子数系统的几率分布 (几率密度), 则可通过求平均值来求其他的物理量。

某事件出现在某范围的次数  $dw = \rho d\tau$   $dw \propto \rho$

据归一化要求有:  $\int dw = \int \rho d\tau = 1 \Rightarrow \int \rho \frac{d\tau}{h^r} = 1, \bar{x} = \int x \rho \frac{d\tau}{h^r}$

由于归一化条件, 几率分布加上一个常数不改变状态空间的分布情况。

如果已知一个粒子在相空间中的分布函数  $\rho$ ，则对全部相空间积分后显然有  $\int \rho d\tau = 1$ 。对几率分布或概率分布来说，重要的是相对概率分布。

比如在量子力学中，在空间点  $\vec{r}_1$  与点  $\vec{r}_2$  的相对概率，波函数为  $C\Psi(\vec{r})$  情况下是  $\frac{|C\Psi(\vec{r}_1)|^2}{|C\Psi(\vec{r}_2)|^2} = \frac{|\Psi(\vec{r}_1)|^2}{|\Psi(\vec{r}_2)|^2}$  与波函数为  $\Psi(\vec{r})$  情况下的相对概率完全相同，即  $C\Psi(\vec{r})$  与  $\Psi(\vec{r})$  所描述的概率波是完全一样的。所以波函数有一个常数因子的不定性，在这一点上波函数与经典波（声波、水波、弹性波等）有本质上的差别，经典波的波幅若增加一倍，则相应的波动的能量将为原来的4倍，因此代表了完全不同的波动状态，这一点是概率波与经典波的原则性区别。

概率波归一化概念，而经典波则根本谈不上什么“归一化”。

本章的任务是：求  $\rho$  ，求平均。

对象：孤立，近独立的经典粒子系统

近独立系统：若系统粒子密度较低，相互作用力的作用距离短，以致力程远小于粒子的平均自由程，则粒子在行进过程中大部分时间处于自由态，任何时刻系统中只有极小部分粒子处于力程以内，故相互作用仅占次要地位。

近独立系统粒子的能量仅与粒子的本身状态有关，与其它粒子的运动状态无关。即不考虑相互作用能，系统的能量为各个粒子的能量总和。

即：  $N = \sum_l a_l$  ，  $U = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$  ，  $a_l$  是指一个能级上的粒子数。

因为是孤立系统，具有确定的粒子数  $N$ 、体积  $V$ 、总能量  $U$ 。

则有 
$$\left. \begin{array}{l} \delta N = 0 \\ \delta U = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \sum_l \delta a_l = 0 \\ \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0 \end{array} \right. \quad \text{约束条件。}$$

## § 2.1 等几原理与M—B分布

(Principle of Equal Probability and Maxwell-Boltzmann Distribution)

### 一、等几原理：

自然界没有绝对孤立的系统，体系的能量只能在某个固定的值 $U$ 附近的一个小领域内，即从 $U$ 到 $U + \Delta U$ 之间，其中 $\Delta U \ll U$ 。当这些条件给定时，系统所能取的微观状态数是十分巨大的。这些系统的可能微观状态数以什么样的几率出现，这是统计物理的根本问题，1870年玻尔兹曼给出了回答：即等几原理。

等几原理：对于处于平衡态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的几率相等。

这是统计物理的一个基本假设，不可能从经典力学或量子力学中推导出来的，它的正确性是由它引出的推论与实际情况的比较来证实的。实验证明，由这一原理推出的一系列平衡态统计物理理论与实际情况符合得很好。有理由相信这一原理的正确性。

它也是以后推导M—B分布的基础。

## 二、推导M—B分布

概念：宏观态、分布、微观态、定域子、非定域子

举例：宏观、分布、微观态

宏观态：N=4，E=3单位（宏观）

分布：对孤立系统如果用  $\varepsilon_l (1,2,\dots)$

表示单粒子的能级， $w_l$  表示

相应能级的简并度，用  $a_l$  来标

记能级  $\varepsilon_l$  上的粒子数，这样一

组称为一个粒子在不同能级上

的分布，简称分布。可用  $\{a_l\}$

表示系统的一个分布，它要满

足两个约束条件： $\sum_l a_l = N$  ，  $\sum_l a_l \varepsilon_l = U$

	I	II	III
3	■		
2		■	
1		■	■ ■ ■
0	■ ■ ■	■ ■	■
能量	$C_4^1$	$C_4^1 \cdot C_3^1$	$C_4^1$
	=4	=12	=4

则本系统可能的分布有：I、II、III种

**微观态：** 每一个具体的分布则称为微观态。

$$\text{微观态} \begin{cases} \text{可分辨粒子} & (\text{定域子}) \\ \text{不可分辨粒子} & (\text{非定域子}) \end{cases}$$

## 2. M-B分布： $\rho = ?$

(1) 一种分布对应的微观状态数  $\Omega$

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_0 \quad \varepsilon_1 \quad \varepsilon_2 \quad \cdots \quad \varepsilon_l \cdots \\ \Delta\tau_0 \quad \Delta\tau_1 \quad \Delta\tau_2 \quad \cdots \quad \Delta\tau_l \cdots \\ w_0 \quad w_1 \quad w_2 \quad \cdots \quad w_l \quad \cdots \\ a_0 \quad a_1 \quad a_2 \quad \cdots \quad a_l \quad \cdots \end{array} \right\} \{a_l\} \text{一种分布}$$

分布  $\{a_l\}$  共  $N$  个粒子，零能级下的相体积为  $\Delta\tau_0$ ，简并度

$$w_0 = \frac{\Delta\tau_0}{h^r} \quad (\text{表示同一能级下的量子态数})， \quad \text{粒子数为 } a_0。$$

分析一个能级  $\varepsilon_0$ ，其具有  $w_0$  个简并量子态，可能具有的粒子分布形式。

·	·	·	...	..
---	---	---	-----	----

 ( $a_0$  个粒子，放入  $w_0$  个盒子中的可能组合)

注意：一个粒子设为“无体积”的“质点”，一个“盒子”有粒子占据时，不排斥其它粒子进入（M-B与B-E都是不排斥，但F-D则不行，是要排斥的）

考虑粒子是相互独立的，则有：

第一个粒子放入  $\varepsilon_0$  能级有多少种放法： $w_0$   
第二个粒子放入  $\varepsilon_0$  能级有多少种放法： $w_0$   
... ..  
第  $a_0$  个粒子放入  $\varepsilon_0$  能级有多少种放法： $w_0$

}  $w_0^{a_0}$

任一能级的微观状态数为： $w_l^{a_l}$ ，则总共有： $\prod_l w_l^{a_l}$ ，但由于粒子是可分辨的，这个值还不是我们所想求的一种分布所对应的总微观状态数  $\Omega$ 。因为粒子可分辨，交换两个粒子就给出系统不同的量子态。因而总的  $\Omega$  应为：

$$\begin{aligned}
 \Omega &= C_N^{a_0} C_{N-a_0}^{a_1} C_{N-a_0-a_1}^{a_2} \cdots C_{N-a_0-a_1-\cdots-a_{l-1}}^{a_l} \prod_l w_l^{a_l} \\
 &= \frac{N!}{a_0!(N-a_0)!} \cdot \frac{(N-a_0)!}{a_1!(N-a_0-a_1)!} \cdots \frac{(N-a_0-a_1-\cdots-a_{l-1})!}{a_l!(N-a_0-a_1-\cdots-a_{l-1}-a_l)!} \prod_l w_l^{a_l} \\
 &= \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l w_l^{a_l} = N! \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!}
 \end{aligned}$$

另一种考虑方式为：如果将N个粒子进行任意的交换，相当于对它们进行全排列，有N! 种排列方式，但必须扣除在同一能级上各个粒子之间的交换数目即： $\prod_l a_l!$ ，所以对定域系统一个给定的分布  $\{a_l\}$ ，系统所具有的微观态数目

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

一种分布  $\{a_l\}$  对应的微观态数  $\Omega$  ~ 称为热力学几率。

(与几率有关，但不满足  $\sum_i \Omega_i = 1$ ， $\Omega$  本身是一个很大的数。)

## (2) 最可几分布:

根据玻尔兹曼的等几原理, 所有微观态的出现几率是相等的。  
从能级的分布  $\{a_l\}$  来说, 能够使微观态数目取最大值的那一组

分布出现的几率也最大, 因为它对应于最多的微观代表态。

当然, 这个极值是在一定约束条件下的极值。具体的说, 当体系具有固定的粒子数、能量, 即当  $\{a_l\}$  满足

$\sum_l a_l = N$  ,  $\sum_l a_l \varepsilon_l = U$  时, 使得系统微观态数目取极大值的分布

$\{a_l\}$  称为系统的最可几分布。

(即这个分布出现的几率最大)

下面具体求一下最可几分布：

因为取极大值，所以  $\delta\Omega = 0$ ，这在数学上等同

$\delta \ln \Omega = 0$ （注：考虑到  $\Omega$  中有阶乘，所以采用  $\ln \Omega$  简化）

$$\ln \Omega = \ln \left[ N! \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} \right] = \ln N! + \sum_l a_l \ln w_l - \sum_l \ln a_l!$$

应用**stirling**公式： $\ln x! = x \ln x - x$   $x \geq 10$ 时就很准确。

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\approx N \ln N - N + \sum_l a_l \ln w_l - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \\ &= N \ln N + \sum_l a_l \ln w_l - \sum_l a_l \ln a_l = N \ln N - \sum_l a_l \ln \frac{a_l}{w_l} \end{aligned}$$

$$\delta \ln \Omega = - \sum_l \ln \frac{a_l}{w_l} \delta a_l - \sum_l a_l \frac{w_l}{a_l} \frac{1}{w_l} \delta a_l = - \sum_l \ln \frac{a_l}{w_l} \delta a_l = 0$$

上式是个多项式，未考虑约束，是非完全独立的。

考虑拉格朗日不定乘子法：

由于系统微观态数目取极大值， $a_l$  满足  $\alpha \sum \delta a_l = 0$  ,  $\beta \sum \varepsilon_l \delta a_l = 0$

$$-\sum_l \left( \ln \frac{a_l}{w_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l = 0 \quad , \quad \text{则：}$$

$$\ln \frac{a_l}{w_l} = -\alpha - \beta \varepsilon_l$$

$a_l = w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$  此即M—B分布， $\alpha, \beta$  为待定系数，不定乘子。

意义：最可几分布时在能量为  $\varepsilon_l$  能级上的粒子数。

(此能级的简并度为  $w_l$ )

$$f = \frac{a_l}{w_l} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \sim \varepsilon_l \text{ 能级一个量子态上的平均粒子数。}$$

$$\rho = \frac{f}{N} = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \sim \varepsilon_l \text{ 能级一个量子态上粒子出现的几率。}$$

若是在连续问题中则为分布函数。

### (3) 配分函数 (Partition Function) $Z$

$$N = \sum a_l = e^{-\alpha} \sum_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l}} \equiv \frac{N}{Z}$$

$$Z = \sum_l w_l e^{-\beta \varepsilon_l} \sim \text{配分函数 (Partition Function)}$$

$$\text{从分立} \rightarrow \text{连续}, \quad Z = \int e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{d\tau}{h^r} \quad (w_l \rightarrow \frac{d\tau}{h^r})$$

$$\rho = \frac{f}{N} = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_l}$$

$$\text{若从} \sum_s f = N = e^{-\alpha} \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}} \equiv \frac{N}{Z}, \quad Z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}, \quad \text{两种写法一样, 但求和范围不同。}$$

配分函数 $Z$ 是统计物理中最重要的量之一。

### 三、几点说明:

1.  $\delta \ln \Omega = 0$  仅是极大值的必要条件, 还需要证明  $\delta^2 \ln \Omega < 0$

$$\delta \ln \Omega = -\sum_l \ln \frac{a_l}{w_l} \delta a_l = 0 \quad (\text{注意: 变量是 } a_l \text{ 不是 } \delta a_l)$$

$$\delta^2 \ln \Omega = \delta \left[ -\sum_l \ln \frac{a_l}{w_l} \delta a_l \right] = -\sum_l \frac{w_l}{a_l} \frac{1}{w_l} (\delta a_l)^2 = -\sum_l a_l \left( \frac{\delta a_l}{a_l} \right)^2 < 0$$

2. 最可几分布 == 平衡时的分布?

当  $N=4$ ,  $E=3$  单位来说:

分布有三种类型:

$$\text{I: } C_4^1 = 4$$

$$\text{II: } C_4^1 \cdot C_3^1 = 12$$

$$\text{III: } C_4^1 = 4$$

$\Omega_p = 12$ ,  $\Omega = 4$ , 4以  $\Omega_p$  代替全部所有可能的分布, 显然不准确。

但当  $N \sim 10^{23}$  时,  $\Omega_p$  与  $\Omega$  相差极大, 可用  $\Omega_p$  代替全部分布。

例： $\Omega_p$  代表最可几分布对应的微观态数。

$\Omega$  代表与最可几分布有些微偏离分布的微观态数。

$$\Omega = \Omega_p + \Delta\Omega$$

$$\ln \Omega = \ln \Omega_p + \delta \ln \Omega |_{\Omega_p} + \frac{1}{2} \delta^2 \ln \Omega |_{\Omega_p} + \dots = \ln \Omega_p - \frac{1}{2} \sum_l a_l \left( \frac{\delta a_l}{a_l} \right)^2$$

设  $\frac{\delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$  仅偏离十万分之一

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_p} = -\frac{1}{2} N \cdot 10^{-10} \sim -10^{13} \quad (N \sim 10^{23})$$

$$\Omega = \Omega_p e^{-\frac{1}{2} \times 10^{13}} \rightarrow 0, \quad \frac{\delta a_l}{a_l} \text{ 越大, 则 } \Omega \text{ 越小。}$$

这说明最可几分布的微观状态数非常接近于全部可能的微观状态数。根据等几原理，处在平衡态下的孤立系统，每一个可能的微观状态出现的概率相同。如果忽略其他分布而认为在平衡态下粒子实质上处于最可几分布，由其所引起的误差应当可以忽略。

3. Stirling公式有一定近似范围（要求  $a_l \gg 1$ ），这个条件实际上往往并不满足，这是推导过程中的一个严重缺点，但它的结果是正确的，与以后用别法的结果相同。

四、举例：已知  $\rho$ ，求解实际问题。

参考P475页几个常用积分：

$$(1) \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$(2) \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n+1} dx = \frac{1}{2} \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$(3) \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$$

$$(4) \Gamma(n) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx, \quad \Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

例：粒子在三维体积V内自由运动，求温度为T时粒子的平均能量  $\bar{\varepsilon}$  （ $\bar{\varepsilon}$  是宏观量与T有关）

$$\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon \rho \frac{d\tau}{h^r}$$

$$\bar{x} = \int x \rho \frac{d\tau}{h^r} \quad \text{或} \quad \bar{x} = \int x \rho d\tau$$

方法一、从微观上看： $\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$

因为是M-B分布， $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon}$ ， $Z = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\tau}{h^r}$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{Zh^r} \int \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon} d\tau = \frac{1}{Zh^3} \int \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \cdot e^{-\frac{\beta}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dx dy dz dP_x dP_y dP_z$$

$$= \frac{V}{2mZh^3} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} P_x^2 e^{-\frac{\beta}{2m}P_x^2} dP_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}P_y^2} dP_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}P_z^2} dP_z + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}P_x^2} dP_x \int_{-\infty}^{+\infty} P_y^2 e^{-\frac{\beta}{2m}P_y^2} dP_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}P_z^2} dP_z \right.$$

$$\left. + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}P_x^2} dP_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}P_y^2} dP_y \int_{-\infty}^{+\infty} P_z^2 e^{-\frac{\beta}{2m}P_z^2} dP_z \right]$$

$$Z = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\tau}{h^r} = \frac{V}{h^3} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} P_x^2} dP_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} P_y^2} dP_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} P_z^2} dP_z \right]$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2m} \cdot 3 \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} P_x^2 e^{-\frac{\beta}{2m} P_x^2} dP_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} P_x^2} dP_x} = \frac{3}{2m} \frac{2 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{2m}{\beta} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}}{2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} kT$$

↑  
能量均分定理

方法二、

取：  $\varepsilon = \frac{P^2}{2m}$  仅考虑动量  $P$  的大小

$$d\tau = 4\pi P^2 dP \cdot dx dy dz$$

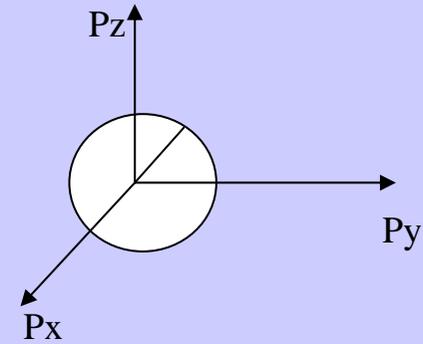
$$\bar{\varepsilon} = \frac{V}{Zh^3} \int_0^\infty \frac{P^2}{2m} e^{-\frac{\beta P^2}{2m}} 4\pi P^2 dP = \frac{4\pi V}{2mZh^3} \int_0^\infty P^4 e^{-\frac{\beta P^2}{2m}} dP$$

根据：  $\int_0^\infty e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{4\pi V}{2mZh^3} \frac{3}{8} \sqrt{\pi \left(\frac{2m}{\beta}\right)^5} = \frac{4\pi V}{2mZh^3} \frac{3}{8} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

$$Z = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\tau}{h^3} = \frac{V}{Zh^3} \int_0^\infty e^{-\frac{\beta P^2}{2m}} 4\pi P^2 dP = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\pi \left(\frac{2m}{\beta}\right)^3} = \frac{4\pi V}{h^3} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{2m}{\beta} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{4\pi V}{2mh^3} \frac{3}{8} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \Big/ \frac{4\pi V}{h^3} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\pi \left(\frac{2m}{\beta}\right)^3} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} kT$$



方法三、  $\varepsilon = \frac{P^2}{2m}$      $P^2 = 2m\varepsilon$      $dP = \frac{m d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{Zh^3} \int \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\tau = \frac{V}{Zh^3} \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon} 4\pi P^2 dP$$

$$= \frac{4\pi V}{Zh^3} \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} 2m\varepsilon \frac{m d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}} \quad \text{令 } \beta\varepsilon = x \text{ 则}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2\pi V}{Zh^3} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{5}{2}} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx$$

$$Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\varepsilon} d\tau = \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta\varepsilon} 4\pi \cdot 2m\varepsilon \frac{m d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\beta} \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2})} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} kT$$

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx, \quad \Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

从以上三种计算方法中可以看出，在计算中  $\varepsilon$  表达式的取法是很重要的，计算的时候要细心些。

## § 2.2 热力学量的统计表示

(Statistical Expression of Thermodynamic Quantities)

热力学量指：U、Y（广义力）、S

一、U的统计表式

$$U = N\bar{\varepsilon} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{1}{Z} \int \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\tau}{h^r} \quad Z = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\tau}{h^r}$$

一般来说，粒子的能量是外参量的函数，如：（参考P224页）

三维的自由粒子，设粒子处在边长为L的立方容器内，粒子三个动量分量  $P_x$ 、 $P_y$ 、 $P_z$  的可能值为

$$P_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \quad , \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$P_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \quad , \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$P_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z \quad , \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$n_x$ ， $n_y$ ， $n_z$  表征三维自由粒子运动状态的量子数，三维自由粒子能量的可能值为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2} = \frac{h^2}{2mV^{\frac{2}{3}}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$Z = Z(\beta, y)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_y = -\int \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \frac{d\tau}{h^r} = -Z\bar{\varepsilon}$$

$$\therefore \bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_y$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \text{即：求出 } Z \Rightarrow U$$

## 二、态方程、广义力的统计表式

在热力学中有  $dU = \bar{d}Q + \bar{d}W$  如果过程是准静态的  $\bar{d}W = Ydy$  ,  
**Y**为广义力, **dy**为广义位移, 外参量(与外界有关)的改变量, **Y**是与外参量**y**相应的外界对系统的广义作用力。如:  
 对**P**、**V**、**T**系统,  $Y = -P$ ,  $dW = -PdV$ , 当系统在准静态过程中有体积变化**dV**时外界对系统所作的功为  $-PdV$

因为粒子的能量是外参量的函数，由于外参量的改变，粒子的能量也就会产生相应的变量，外界施于处于能级  $\varepsilon_l$  的一个粒子的力为  $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ ，因此，外界对系统的广义作用力为：

$$Y = N \cdot \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}}, \quad \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}} = \frac{1}{Z} \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} e^{-\beta \varepsilon} \frac{d\tau}{h^r}$$

$$Z = Z(\beta, y) = \int e^{-\beta \varepsilon(y)} \frac{d\tau}{h^r}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \int e^{-\beta \varepsilon(y)} \frac{d\tau}{h^r} = -\beta \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} e^{-\beta \varepsilon} \frac{d\tau}{h^r} = -\beta Z \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}}$$

$$\overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \quad \therefore \quad Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \quad \rightarrow \quad P = -Y = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

三、热力学基本方程和熵、自由能的统计表式：  
Q是一个宏观量，但很难找到一个对应的微观量  
从热力学知  $\bar{d}Q = dU - \bar{d}W = dU - Ydy$  ,  $\bar{d}Q$

与过程有关，虽然是个无穷小量，但不是全微分。  
数学上的全微分要求是

设有微分式  $dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$

如果其中的X、Y满足条件：

$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$  则称  $dz = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$  是某一函数

$z = z(x, y)$  的全微分。

满足  $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$  的微分式称为完整微分

$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$  称为完整微分条件。

对于完整微分，有以下结论：

(1) 积分

$$\int_A^B dz = \int_A^B X(x, y)dx + \int_A^B Y(x, y)dy = z(B) - z(A)$$

即积分只取决于积分的两个端点，与连结A、B两点的积分路径无关。

(2) 沿封闭路径的线积分为0：

$$\oint dz = \oint X(x, y)dx + Y(x, y)dy = 0$$

如果  $dz = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$  不满足完整微分条件，但存在函数  $\lambda(x, y)$ ，使得  $\lambda dz = \lambda X(x, y)dx + \lambda Y(x, y)dy$  满足完整微分条件，即  $\frac{\partial}{\partial y} \lambda X = \frac{\partial}{\partial x} \lambda Y$ ，则

$\lambda dz$  是一个完整微分， $\lambda(x, y)$  称作微分式  $dz$  的积分因子。

数学上可以证明，如果只有两个独立变数，微分式必有积分因子，但有三个或三个以上的独立变数时，微分式不一定有积分因子。

如果  $\lambda$  是微分式  $dz$  的积分因子，使  $\lambda dz = ds$ ，则

$\lambda \psi(s)$  也必是  $dz$  的积分因子，其中  $\psi(s)$  是  $s$  的任意函数

因为  $\lambda \psi(s) dz = \psi(s) ds = d\phi$ ，其中  $\phi = \int \psi(s) ds$ 。

即当微分式有一个积分因子时，它就有无穷多个积分因子。任意两个积分因子之比是  $s$  的函数（ $ds$  是用积分因子乘微分式后所得的完整积分）。

在热力学中已知  $\frac{1}{T}dQ = \frac{1}{T}(dU - Ydy) = dS$  是个全微分。现从统计的  $dU - Ydy$  出发，寻找一个积分因子。

试一下：

$$\beta[dU - Ydy] = ? \rightarrow d[ \quad ]$$

然后再与热力学的相关式子比较。

$$\beta[d(-N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}) + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \cdot dy] \quad \because d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta$$

$$= -\beta Nd(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}) + N[d \ln Z - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta] = Nd \ln Z - Nd[\beta(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})]$$

$$= N \cdot d[\ln Z - \beta(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})]$$

$$\beta[ \quad ] = d[N \ln Z - N\beta(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})] \quad \text{与} \quad \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dU - Ydy) = dS$$

比较后说明  $\beta$  也是  $\bar{d}Q$  的积分因子, 令

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad k \text{ 为玻尔兹曼常数}$$

则有:

$$S = Nk(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}) + S_0$$

$S_0$  为一常数, 可取为0, 则

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

对自由能则有:

$$F = U - TS = -NkT \ln Z$$

(热力学基本方程:  $H = U + PV$ ;  $F = U - TS$ ;  $G = F + PV = U - TS + PV$  )

$$\therefore \text{已知 } Z \text{ 则可求: } \begin{cases} U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \quad \rightarrow \quad P = -Y = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\ S = Nk \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\ F = U - TS = -NkT \ln Z \end{cases}$$

在计算中可以先算出  $Z$  ( $\beta, y$  的函数), 再求出  $F$  (是以  $T$ 、 $V$  为自变量的特征函数), 则通过

$dF = -SdT - PdV$  后有  $S$ :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad U = F + TS$$

#### 四、玻尔兹曼关系式

$$\text{从 } S = Nk(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}) = Nk \ln Z + \beta kU$$

$$\Omega_{M \cdot B} = N! \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} \quad \text{有:}$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\approx N \ln N - N + \sum_l a_l \ln w_l - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \\ &= N \ln N + \sum_l a_l \ln w_l - a_l \sum_l \ln a_l = N \ln N - \sum_l a_l \ln \frac{a_l}{w_l} \end{aligned}$$

$$\text{因为 } \frac{a_l}{w_l} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_l}$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \ln N - \sum_l a_l (\ln N - \ln Z - \beta \varepsilon_l) = N \ln N - \sum_l a_l \ln N + \sum_l a_l \ln Z + \sum_l a_l \beta \varepsilon_l \\ &= N \ln N - N \ln N + N \ln Z + \beta U = N \ln Z + \beta U \end{aligned}$$

与  $S = Nk \ln Z + \beta kU$  比较后有

$$S = k \ln \Omega \quad , \quad \text{此即玻尔兹曼公式}$$

$\Omega \sim$  热力学几率, ( $\gg 1$ )  $\sim$  微观态数(平衡分布时)

$S = k \ln \Omega$  公式的意义:

(1) 微观到宏观的桥梁。  $S$  是以  $U$ 、 $V$ 、 $N$  为自变量的特性函数，是混乱度的量度。

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} - \frac{\mu dN}{T} \quad (dU = TdS - PdV + \mu dN)$$

(2) 给普朗克绝对熵以有力的支持。

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad S(0, y_1) = S(0, y_2) = S_0 \approx 0 \quad \text{Planck 取为 } 0$$

$S = k \ln \Omega$  , 当  $T \rightarrow 0$  时, 粒子往低能级排列若

$$\Omega = 1, \quad S = 0$$

若简并度不为1, 则为有限数。 (  $S = k \ln \Omega$  ,

$$\because k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K} \quad \text{不是天文数字} \quad S_0 \rightarrow 0 )$$

## § 2.3 理想气体的热力学函数

### Thermodynamic Function of Ideal Gas

常用的两种办法:

(1) 从  $Z \rightarrow U, P, S$

(2) 从  $Z \rightarrow F \rightarrow$  其他宏观量

#### 一、单原子分子理想气体的热力学函数

在统计物理中是很关注考察系统的微观结构的, 在热力学中则不涉及单原子、双原子等微观结构。

对三维空间有

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + U(r) = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

不考虑相互作用势

$$Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\varepsilon} d\tau = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{\beta}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dx dy dz dP_x dP_y dP_z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

关键在于  $\varepsilon$ 、 $d\tau$ 、积分上下限

$$F = -NkT \ln Z = -NkT \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right]$$

根据  $dF = -SdT - PdV$  有

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = NkT = nRT \quad k = \frac{R}{N_A}, \quad k \text{ 为玻尔兹曼常数,}$$

$N_A$  为阿伏伽德罗常数, R为摩尔气体常量。

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right] + NkT \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T}$$

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

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT \quad C_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$H = U + PV = \frac{5}{2} NkT \quad C_P = \frac{5}{2} Nk$$

还可以进一步求得G、 $\mu = \frac{G}{n}$  等

小结：特点从  $\varepsilon \rightarrow Z \rightarrow$  其他热力学函数

杨振宁称：统计物理的三部曲

## 二、求刚性双原子分子理想气体的热力学函数

根据三部曲有：

$$\varepsilon = \frac{1}{2M}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{P_\theta^2}{2I} + \frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad \left( + \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2} r^2 \right)$$

M为分子质量， $I = \mu r^2$ ， $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ， $r \sim$  原子间距。

( $P_\theta$  为角动量，参考6.1.7 P219)

双原子分子理想气体自由度为  $r = 5$

$$d\tau = dx dy dz dP_x dP_y dP_z d\theta d\varphi dP_\theta dP_\varphi$$

$$Z = \frac{1}{h^5} \int e^{-\beta\varepsilon} d\tau = \frac{1}{h^5} \int e^{-\frac{\beta}{2M}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dx dy dz dP_x dP_y dP_z \cdot \int e^{-\beta \frac{P_\theta^2}{2I}} d\theta dP_\theta \cdot \int e^{-\beta \frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}} d\varphi dP_\varphi$$

$$Z = \frac{V}{h^5} (2\pi M k T)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \int e^{-\beta \frac{P_\theta^2}{2I}} dP_\theta \cdot \int_0^\pi d\theta \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}} dP_\varphi \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} \int e^{-\beta \frac{P_\theta^2}{2I}} dP_\theta = 2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{2\pi I k T}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{P_{\phi}^2}{2I \sin^2 \theta}} dP_{\phi} = 2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{2\pi I k T \sin^2 \theta} = \sin \theta \sqrt{2\pi I k T}$$

$$\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = -\cos \theta \Big|_0^{\pi} = 2 \quad \text{参考积分公式为: } \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\text{所以 } Z = \frac{4\pi V}{h^5} (2\pi M k T)^{\frac{3}{2}} (2\pi I k T) = \frac{8\pi^2 V I k T}{h^5} (2\pi M k T)^{\frac{3}{2}}$$

$$F = -NkT \ln Z = -NkT \left[ \ln \left( \frac{8\pi^2 I k}{h^2} \right) + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi M k}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \ln T \right]$$

根据  $dF = -SdT - PdV$  有

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V} \quad \text{与单原子分子相同。}$$

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = NK \left[ \ln \left( \frac{8\pi I k}{h^2} \right) + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi M k}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \ln T \right] + NkT \frac{5}{2T} \\ &= NK \left[ \ln \left( \frac{8\pi I k}{h^2} \right) + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi M k}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

$$U = F + TS = \frac{5}{2} NkT \quad C_V = \frac{5}{2} Nk \quad C_P = \frac{7}{2} Nk$$

同理还可以求出其他的宏观量。

### 三、吉布斯佯谬

在上一节的单原子分子理想气体的例子中求出三个基本热力学函数为  $U = \frac{3}{2}NkT$  ,  $P = \frac{NkT}{V}$  ,  $S = Nk[\ln V + \frac{3}{2}\ln(\frac{2\pi mkT}{h^2}) + \frac{3}{2}]$  , 由于熵是系统

无序度的量度, 而混合会导致无序度的增加, 因而可以期望当物质混合时, 熵会增加。

我们看下面的例子:

T、V、N	T、V、N
-------	-------

中间有隔板打开后  $N \rightarrow 2N$ ,  $V \rightarrow 2V$ ,  $T$  则不变。

由于熵是广延量, 则打开前有

$$S_{\text{前}} = 2Nk[\ln V + \frac{3}{2}\ln(\frac{2\pi mkT}{h^2}) + \frac{3}{2}] \quad S_{\text{后}} = 2Nk[\ln 2V + \frac{3}{2}\ln(\frac{2\pi mkT}{h^2}) + \frac{3}{2}]$$

$$\Delta S = S_{\text{后}} - S_{\text{前}} = 2Nk \ln 2 > 0$$

当两个隔间的气体为不同种时,  $\Delta S$  增加可以理解, 但当它们为同种气体时, 混合的意义已不明显, 但此时  $\Delta S$  仍然增加就存在点问题。这个问题首先被吉布斯注意到, 就称为吉布斯佯谬。

先看一个解决方案：

$$F = -NkT \ln Z_1 = -kT \ln Z_1^N = -kT \ln Z_{\text{系}}$$

$$Z_{\text{系}} = \frac{1}{h^{Nr}} \int e^{-\beta U} d\Gamma = \frac{1}{h^{Nr}} \int e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i} d\tau_1 \cdots d\tau_N = \left[ \frac{1}{h^r} \int e^{-\beta \varepsilon_i} d\tau_i \right]^N$$

N个粒子的独立系统为 $Z_{\text{系}}$ ，一个粒子的独立系统为 $Z_1 = \frac{1}{h^r} \int e^{-\beta \varepsilon_i} d\tau_i$

将 $F = -kT \ln Z_{\text{系}} = F_0$ ，令 $F = -kT \ln \frac{Z_{\text{系}}}{N!} = F_0 + kT \ln N! = F_0 + NkT \ln N - NkT$

（自由能修正）因此：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_0 - Nk \ln N + Nk$$

$$\text{修正后的 } S = Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

应用到上面的同种气体混合，则有 $\Delta S = 0$ ，即详谬消除。

这一修正对U、P并无影响。

修正应保证错的改为正确，正确的不应有所改变。

接下来看一下它的物理意义：

对系统的  $Z_{\text{系}}$  除以  $N!$ ， $N!$  是  $N$  个粒子的全排列数。

扣除  $N$  个粒子的全排列的微观态数，即是作了粒子不可分辨的修正（或者说是全同性修正）

注意到：全同粒子和可分辨粒子服从不同的“统计”，必须对它们使用不同的方法计数。

那么何时需修正，何时不需修正，一般来说

对气体 ~ 非定域子需要修正

对固体 ~ 每个原子有固定的位置，为定域子，不需要修正。

实际上可以根据所研究的系统，根据研究内容作相应修正选择，比如牛顿力学与相对论力学。

#### 四、经典近似条件

以上先考虑粒子的可分辨性，现再作修正。

$a_l$  代表分布在能级  $\varepsilon_l$  上的粒子数， $w_l$  是能级  $\varepsilon_l$  的简并度，当  $w_l \gg a_l$  时，比如

$w_l = 100$ ， $a_l = 2$  时，粒子处于同一态的几率与粒子处于不同态的几率相比就可以略去不计。此时，粒子即使是不可分辨的（全同的），也因处在不同的能级上而区分开来。因而我们把

$\frac{a_l}{w_l} \ll 1$  作为经典近似的条件。

$$\frac{a_l}{w_l} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_l} \ll 1$$

对任意的能量值都适用的话就要求

$$\frac{N}{Z} \ll 1 \quad \text{或} \quad e^{-\alpha} \ll 1$$

以单原子分子的Z代入后有

$$\frac{N h^3}{V (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \ll 1 \quad \left\{ \begin{array}{ll} n = \frac{N}{V} & \text{小} \\ m & \text{大} \\ T & \text{高} \end{array} \right.$$

一般来说通常条件下，气体都可用M-B分布。  
修正的是微观状态数，经典近似条件下满足统一的分布。

## § 2.4 麦克斯威速度分布律

### Maxwell's Law of Velocity Distribution

此节讲统计物理另一类应用：从一种分布求另一种分布。  
求平均值则需知道相应量的分布函数。

比如：已知M-B分布的  $\varepsilon_l$  能级中一个量子态上出现粒子的  
几率为： $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon}$ ， $dw = \rho \cdot d\tau$  表示相空间  $d\tau$

范围内粒子出现的几率，与粒子有关的任何物理量都可以由它求平均。比如：

$\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon \rho \frac{d\tau}{h^r}$ 。我们说某种分布函数，比如能量分布函数，

则是指粒子在  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$  范围内出现的几率，即

$$dw = \rho_\varepsilon \cdot d\varepsilon$$

主要是将  $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon}$  的形式进行适当变化。

# 一、动量P的分布函数

粒子（先设为单原子分子）处于动量在

$$\left. \begin{aligned} P_x &\rightarrow P_x + dP_x \\ P_y &\rightarrow P_y + dP_y \\ P_z &\rightarrow P_z + dP_z \end{aligned} \right\}$$

范围内的几率=?

$\frac{\Delta N_{\bar{P}}}{N} = ?$  注意：此时是不管位置x、y、z在何处的。

$$\Delta N_{\bar{P}} = N \cdot \int_V \rho \frac{d\tau}{h^3} = \frac{N}{Zh^3} e^{-\beta \frac{P^2}{2m}} dP_x dP_y dP_z \int dx dy dz = \frac{N \cdot V}{Zh^3} e^{-\beta \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m}} dP_x dP_y dP_z$$

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

代入上式后有

$$\frac{\Delta N_{\bar{P}}}{N} = \left( \frac{1}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2mkT} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z$$

若粒子为双原子分子，则

$$\varepsilon = \frac{1}{2M}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{P_\theta^2}{2I} + \frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad (\text{无振动})$$

$$\Delta N_{\bar{P}} = N \cdot \int_V \rho \frac{d\tau}{h^3} = \frac{N}{h^3} \frac{e^{-\beta \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m}} dP_x dP_y dP_z \int dx dy dz \int e^{-\beta \frac{P_\theta^2}{2I}} dP_\theta \int e^{-\beta \frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}} dP_\varphi \int d\theta \int d\varphi}{\int e^{-\beta \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m}} dP_x dP_y dP_z \int \dots \dots}$$

$$\frac{\Delta N_{\bar{P}}}{N} = \left( \frac{1}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2m k T}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z$$

所以不管是单原子、双原子分子或多原子分子，动量分布都是一样的。由此去求某些相关量会比较简便些。

## 二、速度和速率分布函数

由  $\vec{P} = m\vec{v}$  很容易从动量分布  $\rightarrow$  速度分布。

$$dP_x = m dv_x$$

$$\frac{\Delta N_{\vec{P}}}{N} = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2mkT}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z$$

$$\frac{\Delta N_{\vec{v}}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

速率分布：即只管

$$v \rightarrow v + dv \quad dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$$

$$f \cdot dv = \frac{\Delta N_v}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

### 三、三种速率 $\bar{v}$ , $\overline{v^2}$ , $v_P$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f \cdot dv = \frac{\Delta N_v}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n+1} dx = \frac{1}{2} \frac{n!}{a^{n+1}}$$

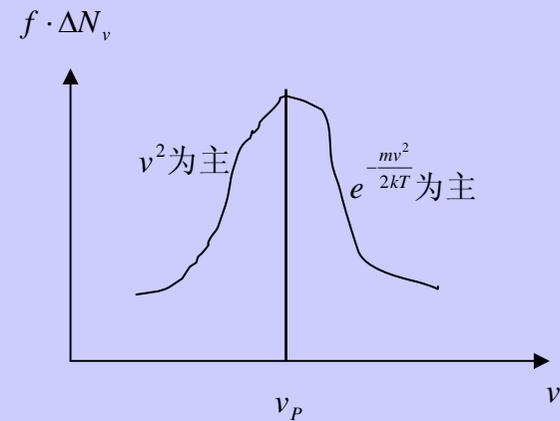
$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f \cdot dv = \frac{\Delta N_v}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{5}{2}}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$$

$v_P$  由  $\frac{df}{dv} = 0$  去求, 称为最概然速率

$$\frac{d\left(e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2\right)}{dv} = 2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2 \cdot \frac{2mv}{2kT} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0$$

$$\therefore v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$



#### 四、运动分解定理（由一种分布求另一种分布的好方法）

叙述：如果某个复合系统的几率分布可以分解成几个因子的乘积，每个因子又只与表征复合系统的一部分物理量有关，则这些部分是统计独立的，且每个因子的几率分布正比于相应部分的状态几率。

理解：
$$\rho(\vec{v}) = \frac{\Delta N_{\vec{v}}}{N \cdot \Delta \vec{v}} \propto e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2}$$

则

$$\begin{cases} \rho(v_x) \propto e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} \\ \rho(v_y) \propto e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} \\ \rho(v_z) \propto e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2} \end{cases}$$

三个因子相乘，每个因子只与表征复合系统的一部分物理量有关，这些部分是统计独立的。

$\rho(v_x) = ce^{-\frac{m}{2kT}v_x^2}$  , c为比例系统, 由归一化求得。

$$c = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dv_x} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\rho(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2}$$

$$\overline{v_x} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x \rho(v_x) dv_x = 0 \quad (\text{奇函数})$$

$\rho(v_y)$  ,  $\rho(v_z)$  可同理求得。

例：重力场中的粒子， $\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + mgz$ ，求  $\overline{mgz}$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} \cdot e^{-\beta mgz} dx dy dz dP_x dP_y dP_z$$

由于统计独立，所以：

$$\rho(z) \propto e^{-\beta mgz}, \quad \rho(z) = ce^{-\beta mgz}$$

$$\int \rho(z) dz = 1 \Rightarrow c \int_0^H e^{-\beta mgz} dz = 1$$

$$c = \frac{1}{\int_0^H e^{-\beta mgz} dz} = \frac{1}{\frac{kT}{mg} (1 - e^{-\frac{mgH}{kT}})}$$

$$\overline{mgz} = \int_0^H mgz \rho(z) dz = \frac{mg \int_0^H ze^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\frac{kT}{mg} (1 - e^{-\frac{mgH}{kT}})} = kT - \frac{mgHe^{-\frac{mgH}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}})}$$

因而相关计算可以得到简化，做题时要根据所研究的系统，选择运用恰当的定理。

对运动分解定理要特别注意：

从一个复合系统的几率（几个因子的乘积）去推求某一分量的相关几率分布时不要写错或漏写。

比如从：

$\frac{\Delta N_{\vec{v}}}{N} \propto e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$  去求  $\frac{dNv}{N}$  时，系统的复合几率为

$e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$  而不只是  $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$  。

## 五、泻流（射流）问题：

麦氏速度分布经实验证实其正确性，有许多应用，其中之一就是泻流（也称射流）。

泻流问题：容器壁上挖一小孔，研究射出流体或气体中分子速度、速率等问题。看一下与容器内的分子是不是相同的。

### 1. 分子的碰壁数。

以  $d\Gamma$  表示单位时间内与单位器壁碰撞的分子中速度处于

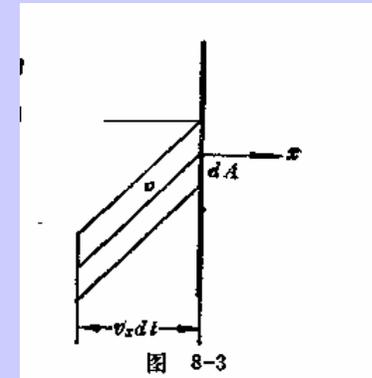
$$\begin{cases} v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z \end{cases} \text{ 范围内的分子数。}$$

$$d\Gamma dt dA = v \cos \theta \cdot dt dA \cdot n \cdot \rho(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z$$

$$v \cos \theta \cdot dt dA \rightarrow \text{斜柱体体积}$$

$$n \cdot \rho(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z \rightarrow \text{单位体积中 } \vec{v} \text{ 处于 } \begin{cases} v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z \end{cases} \text{ 范围内的分子数。}$$

$$n \rightarrow \text{单位体积的粒子数}$$



$$d\Gamma dt dA = v_x \cdot dt dA \cdot n \cdot \rho(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z$$

$$= v \cos \theta \cdot dt dA \cdot n \cdot \rho(\vec{v}) \cdot v^2 \sin \theta d\theta dv d\varphi \quad (\text{使用球坐标表示})$$

$$\Gamma = n \int_0^{\infty} \rho(\vec{v}) \cdot v^3 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

(因为当  $\theta > \frac{\pi}{2}$  时, 分子是离开器壁而运动, 不会碰到器壁上

$$v_x : 0 \rightarrow \infty ; v_y, v_z : -\infty \rightarrow +\infty )$$

$$\text{因为 } \rho(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$\Gamma = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^3 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = \frac{1}{2} = 2\pi$$

$$= \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n+1} dx = \frac{1}{2} \frac{n!}{a^{n+1}}$$

## 2. 泻流中的 $\bar{v}$

单位时间，碰到单位面积器壁上的速率介于  $v \rightarrow v + dv$  间的分子数为：

$$d\Gamma = n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv$$

对  $v$  求积分，得到单位时间内，从单位面积小孔中所射出的分子总数为：

$$\begin{aligned}\Gamma &= \int_0^{\infty} d\Gamma = \int_0^{\infty} n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \\ &= n\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = \frac{1}{2} n \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}\end{aligned}$$

在射出的分子束中，分子的平均速率是

$$\rho'(v)dv = \frac{d\Gamma}{\Gamma}, \quad \bar{v} = \int v\rho'(v)dv$$

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{\Gamma} \int_0^{\infty} v d\Gamma = \frac{1}{\Gamma} n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv & \frac{d\Gamma}{\Gamma} &= \rho'(v)dv \\ &= \frac{1}{\Gamma} n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{5}{2}}\right] \\ &= \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{1}{\Gamma} \int_0^{\infty} v^2 d\Gamma = \frac{1}{\Gamma} n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^5 dv \\ &= \frac{1}{\Gamma} n\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^3 \\ &= \frac{4kT}{m}\end{aligned}$$

$$v_s = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}$$

从器壁上的一个小孔泻流出来的分子的平均能量为

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \frac{4kT}{m} = 2kT, \text{ 而容器内的分子的平均动能为 } \frac{3}{2} kT$$

## § 2.5 能量均分定理及其应用

Theorem of Equipartition of Energy and its Application

### 一、能量均分定理 (P261)

对于一个处于在温度为 $T$ 的热平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值等于  $\frac{1}{2}kT$ 。

注意：每一个平方项应该是独立的。

比如：

$\varepsilon = a_1 P_1^2 + \varepsilon'$ ，“独立”意味着  $\varepsilon'$  中不会含有  $P_1$ ，

$a_1$  与  $P_1$  无关，且  $a_1 > 0$ ，则

$P_1^2$  为一个独立的平方项。

首先讨论动能的情形，粒子的动能  $\varepsilon_k$  的表达式为  $\varepsilon_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i P_i^2$

其中系数  $a_i$  只是  $(q_1, q_2 \cdots q_r)$  广义位移的函数，且恒大于零，与所有广义动量无关。那么粒子动能表达式中任意一个平方项的统计平均为

$$\overline{\frac{1}{2} a_1 P_1^2} = \frac{1}{Z h^r} \int \frac{1}{2} a_1 P_1^2 e^{-\beta \varepsilon} dq_1 dq_2 \cdots dq_r dP_1 dP_2 \cdots dP_r$$

对于  $P_1$  的积分运用分部积分

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{2} a_1 P_1^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 P_1^2} dP_1 &= \int \frac{P_1}{2\beta} \cdot a_1 \beta P_1 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 P_1^2} dP_1 = \left[ -\frac{P_1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 P_1^2} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_1 P_1^2} dP_1 \\ &= \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_1 P_1^2} dP_1 \end{aligned}$$

$$\text{因为: } \int UV' = UV - \int VU' \quad U = \frac{P_1}{2\beta} \quad \int V' = \int e^{-\frac{\beta}{2} a_1 P_1^2} d\left(\frac{\beta}{2} a_1 P_1^2\right)$$

注意到：所有与  $P_1$  无关的部分的积分只是贡献一个与配分函数

中相同的因子，所以会消掉。我们得到  $\overline{\frac{1}{2} a_1 P_1^2} = \frac{1}{2} kT$

这就证明了粒子动能项中的每个平方项的统计平均都等于  $\frac{1}{2}kT$ 。

对于粒子势能项  $\varepsilon_P$ ，如果其中的一部分含有如下的平方项

$$\varepsilon_P = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s b_i q_i^2 + \varepsilon'(q_{s+1}, \dots, q_r)$$

其中  $b_i$  可以是  $(q_{s+1}, \dots, q_r)$  的函数且恒

大于零，但  $b_i$  不依赖于  $(q_1, \dots, q_s)$ ，同时动能项的系数  $a_i$

也不依赖于  $(q_1, \dots, q_s)$ ，同时  $(q_1, \dots, q_s)$  的积分区域都是（

$-\infty, +\infty$ ），在此情况下，类似地可以证明：

$$\overline{\frac{1}{2} b_1 q_1^2} = \frac{1}{2} kT$$

在统计物理的配分函数积分中，广义坐标和广义动量是完全对等的。所以如果我们用  $(\zeta_1, \zeta_2 \cdots \zeta_{2r})$  来标记广义坐标和广义动量，同时它们的编号使得粒子的能量可以写成如下形式：

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M c_i \zeta_i^2 + \varepsilon'(\zeta_{M+1}, \cdots, \zeta_{2r})$$

其中  $1 \leq M \leq 2r$ ，系数  $c_i$  均大于零，且只是  $\zeta_j (j > M)$  的函数。那么，粒子能量中每个平方项的统计平均值为

$$\frac{1}{2} kT \quad \text{。}$$

例：P290， 7.16

已知粒子遵从经典玻耳兹曼分布，其能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + ax^2 + bx \quad , \quad \text{求 } \bar{\varepsilon}$$

解：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + ax^2 + bx = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{b^2}{4a}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT \times 4 - \frac{b^2}{4a} = 2kT - \frac{b^2}{4a}$$

## 二、应用

### 1. 单原子分子理想气体

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \quad \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT \times 3 = \frac{3}{2}kT \quad U = \frac{3}{2}NkT \quad C_V = \frac{3}{2}Nk \quad C_P = \frac{5}{2}Nk$$

$$r = \frac{5}{3} = 1.667$$

### 双原子分子理想气体

$$\varepsilon = \frac{1}{2M}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{P_\theta^2}{2I} + \frac{P_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad \text{无振动, 刚性}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT \quad r = \frac{7}{5} = 1.4$$

有振动时:

$$\varepsilon = \frac{1}{2M} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{P_\theta^2}{2I} + \frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} + \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2} r^2$$

M为分子质量,  $I = \mu r^2$ ,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ,  $r \sim$  原子间距

$\frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}$  中的  $I = \mu r^2$  与  $\frac{\mu\omega^2}{2} r^2$  中的  $r$  是有联系的, 严格上说是不独立的。

由于  $r$  的变化很小, 在  $I$  中近似可以看作不变, 因而两着又可以看作是独立的。

$$\bar{\varepsilon} = \frac{7}{2} kT, \quad r = \frac{9}{7} = 1.3$$

2. 固体：由于相互作用很强—>考虑采用的模型为：3N个独立的线性谐振子。

$$\varepsilon = \frac{P^2}{2m} + \frac{mw^2}{2}q^2 \quad \rightarrow \quad \bar{\varepsilon} = 3kT \quad \bar{U} = 3NkT \quad C_v = 3Nk = 3nR$$

则固体的摩尔热容量为  $C_v = 3R$

这就是所谓的杜隆—珀蒂（Dulong - Petit）定律，于1818年首先确立的。（随后的大量实验说明，在比较高的温度时，这个定律是正确的。但是在低温时，多数固体都违反这个定律。原因在于量子效应）

## 与实验结果的比较：

气体：P263 表7.2 单原子分子理论值与实验值符合得很好。  $r=1.667$

P265 表7.3 双原子分子，（不考虑振动），基本符合，但与单原子分子的符合度相比相差较大，而且 $r$ 与 $T$ 有关，这个经典理论是无法解释的。

固体： 杜隆—珀蒂定律在温度较高时符合得很好。

一般金属常温下可满足这一定律。

金刚石高温  $\sim 1$ 千多度时才适合。

当低温时多数固体都违反这个定律。

在实验上当  $T \rightarrow 0$  时,  $C_v \rightarrow 0$  ， 这个事实经典理论也不能解释。

可见：一个理论都有一定的适用范围，超过此范围，问题就来了，理论需要得到修正，需要建立新的更大范围内适用的理论。

## § 2.6 爱因斯坦的固体比热理论

### Einstein's Theory of Specific Heat of Solid

#### 一、爱因斯坦的固体模型

3N个独立的线性谐振子且具有相同的振动频率  $\omega$ ，此时  $\varepsilon$  不再用经典的

的连续表示，而应用了Plank的能量量子化， $\varepsilon = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$   $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

，此时不能用能量均分定理。

#### 二、三部曲由 $\varepsilon \rightarrow Z \rightarrow$ 其它量

$$Z = \sum_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} [1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + \dots] = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

这是一个线性谐振子的配分函数， $(\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots,$

$x^2 < 1)$

$$\ln Z = -\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

$$U = -3N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3N \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] = \frac{3N}{2} \hbar\omega + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right) \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right) = +\frac{1}{kT^2} \frac{3N\hbar\omega \cdot \hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = \frac{3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

### 三、讨论

1.  $C_v$  与  $T$  有关。

2. 高温时  $kT \gg \hbar\omega$ ,  $\beta\hbar\omega \ll 1$ ,  $e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$

$$C_v = \frac{3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = \frac{3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 (1 + \beta\hbar\omega)}{\left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2} \approx 3Nk = 3nR$$

这与经典统计的结论一致。“一个正确的理论一定要把在特定范围内证明是正确的理论包含在内”。

### 3. 低温:

$$kT \ll \hbar\omega, \quad \beta\hbar\omega \gg 1, \quad e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$$

$$C_v = \frac{3Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = \frac{3Nk(\beta\hbar\omega)^2}{e^{\beta\hbar\omega}}, \text{ 当 } \beta \rightarrow \infty \text{ 时, } T \rightarrow 0, \text{ 根据洛必达法则有: } C_v \rightarrow 0$$

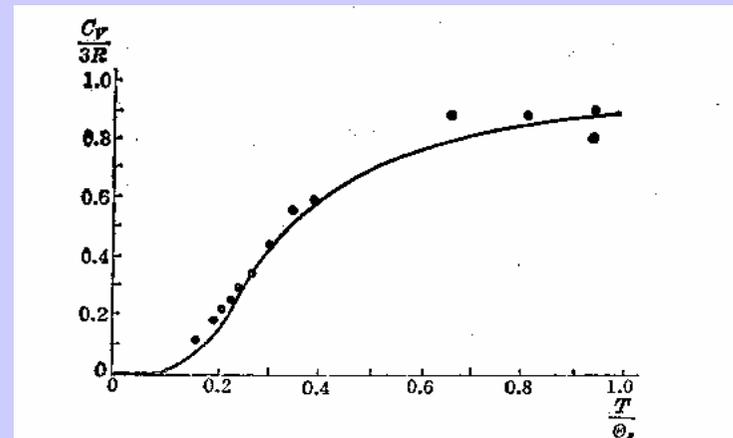
4. 定义爱因斯坦特征温度:  $\theta_K = \frac{\hbar\omega}{k}$  (温度量纲)

即  $\frac{\theta_K}{T} \ll 1$  才可算高温,  $\theta_K$  可求,  $\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$   $f \sim$  弹性系数,  $F = -fx$

金刚石, 较硬  $f$  大, 但  $m$  小, 因而  $\theta_K$  大, 可算出  $\theta_K \sim 1320\text{K}$

热容量可表示为:

$$C_v = 3Nk\left(\frac{\theta_K}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_K}{T}}}{(e^{\frac{\theta_K}{T}} - 1)^2}$$



当  $T \gg \theta_K$  时（高温）， $e^{\frac{\theta_K}{T}} - 1 \approx \frac{\theta_K}{T}$ ， $C_v = 3Nk = 3nR$

此结果与能量均分定理的结果是一致的。

这个结果的解释是：

当  $T \gg \theta_K$  时，能级间距  $\hbar\omega$  远小于  $kT$ ，能量量子化的效应可以忽略，因此经典统计是适用的。

当  $T \ll \theta_K$  时，（低温）， $e^{\frac{\theta_K}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\theta_K}{T}}$

$$C_v = 3Nk \left(\frac{\theta_K}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_K}{T}}$$

当  $T \rightarrow 0$ ， $C_v \rightarrow 0$  这个结论与实验结果定性符合。

热容量随温度趋于零的解释是：

当  $T \rightarrow 0$  时，振子能级的间距  $\hbar\omega$  远大于  $kT$ 。振子取得能量  $\hbar\omega$  而跃迁到激发态的概率是相当小的。因此平均而言几乎全部振子都冻结在基态。当温度升高时，它们都几乎不吸取能量，因此对热容量没贡献。

此理论成功之处是抓住了主要矛盾即能量量子化，是对普朗克的极大支持。

## § 2.7 负温度

### Negative Temperature

负温不是冷而是更热。

一、产生负温的条件

首先谈一下什么是正温和负温。根据热力学基本方程有下式

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_y$$

在一般系统中，内能愈高时系统可能微观状态数愈多，即熵是随内能单调地增加的。

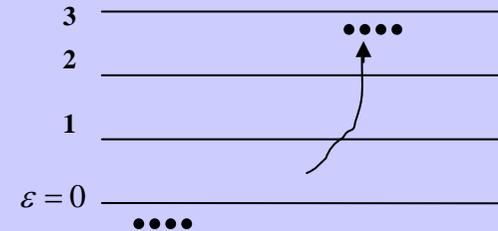
当  $U \uparrow, S \uparrow$ , 称为正温度状态

当  $U \uparrow, S \downarrow$ , 称为负温度状态，比如核自旋系统

那么什么时候会出现当  $U \uparrow, S \downarrow$ ，要注意  $S$  是无序度的量度。  
 当能级无上限时，不可能出现负温。当能级有上限时，则可能出现负温。

以右图为例：

处于  $\varepsilon = 0$  上的四个粒子，



$T \uparrow, kT \uparrow, U \uparrow$ ，系统逐渐趋向

混乱分布，则  $S \uparrow$ 。

当  $T$  继续  $\uparrow, kT \uparrow, U \uparrow, S = 0$  (只排在一个态上)  $\Delta S \downarrow$  (能级有上限, 粒子数反转)

从M-B分布看  $\frac{N_1}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_1}$ ,  $\frac{N_2}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_2}$ ,  $\frac{N_1}{N_2} = e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = e^{-\beta \Delta}$

当  $\Delta = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 > 0$ ,  $\beta > 0$ ,  $N_1 < N_2$ , 高能级粒子数少, 正常排列

若  $\Delta > 0$ ,  $\beta < 0$ ,  $N_1 > N_2$ , 高能级粒子数多, 即粒子数反转,  $\beta < 0$ , 即负温态

考虑核自旋系统：以粒子数 $N$ ，能量 $U$ 和外磁场 $B$ 为参量。  
设自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ ，在 $B$ 下，由于磁矩可与外磁场同向或逆向，

其能量可能值为 $\pm \frac{Beh}{2m}$ ，简记为 $\pm \varepsilon$

(因能量零点的选取，能量值可为负值。)

$N$  ~ 总核磁矩数,  $N_+, N_-$  ~ 能量为 $+\varepsilon$ 和 $-\varepsilon$ 的核磁矩数

显然有： $N_+ + N_- = N$

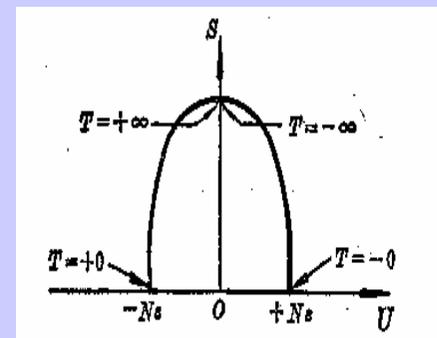
系统能量为 $U = (N_+ - N_-)\varepsilon$

由上面两式可解出：

$$N_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{U}{N\varepsilon}\right), \quad N_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{U}{N\varepsilon}\right)$$

系统的熵为

$$S = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$$



利用stirling公式  $\ln x! = x \ln x - x$  后有:

$$\begin{aligned} S &= k[N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-] \\ &= Nk[\ln 2 - \frac{1}{2}(1 + \frac{U}{N\varepsilon}) \ln(1 + \frac{U}{N\varepsilon}) - \frac{1}{2}(1 - \frac{U}{N\varepsilon}) \ln(1 - \frac{U}{N\varepsilon})] \end{aligned}$$

$$\text{求得: } \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_B = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - U}{N\varepsilon + U}$$

由上式  $U < 0$  ,  $\ln \frac{N\varepsilon - U}{N\varepsilon + U} > 0$  ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_B$

为正, T为正, 系统处于正温态。

$U > 0$  , (曲线的右半部分)  $\ln \frac{N\varepsilon - U}{N\varepsilon + U} < 0$  ,

$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_B$  为负, T为负, 系统处于负温态。

整个物理图像的理解：

$T = +0$  时， $N$ 个磁矩都沿磁场方向，每一个磁矩为  $-\varepsilon$ （表示 $N$ 个粒子都处于低能级  $-\varepsilon$ ），系统的内能为  $-N\varepsilon$ ，由于系统的微观状态完全确定，则  $S=0$ ； $T$  上升，磁矩反向，处于高能级  $+\varepsilon$  的粒子数目增多， $U \uparrow, S \uparrow$ ；当  $T = +\infty$  时，磁矩沿磁场方向和逆磁场方向的概率相等（即处于高能级与低能级的几率相等），数目均为  $N/2$ ， $S = k \ln 2^N = Nk \ln 2$ ，当逆磁场方向的磁矩数目大于  $N/2$  时，系统的能量取正值，但  $U \uparrow, \Omega \downarrow, S \downarrow$ ，当  $U = N\varepsilon$  时， $N$ 个磁矩都逆磁场方向， $S=0$ 。

由于在曲线的右半部分，熵随内能增加单调地减少，故右半部分相应于负温状态，由式  $\frac{1}{T} = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - U}{N\varepsilon + U}$  知，当能量由零增加到  $N\varepsilon$  时，温度由  $-\infty$  变到  $-0$ ，以上说明处于负温状态下系统能量高于正温状态的能量。一个负温状态的系统与一个处于正温状态系统接触时，热量将从负温系统传到正温系统上去，这就是说负温较正温为“热”。

三、温序：

从“冷”到“热”的温序是

$$+0K \rightarrow 300K \rightarrow \dots \rightarrow \pm\infty K \rightarrow \dots \rightarrow -300K \rightarrow -0K$$

$\pm\infty K$  是相同的温度。

令  $T' = -\frac{1}{T}$  重排

$$-\infty \rightarrow -\frac{1}{300} \rightarrow 0 \rightarrow 300 \rightarrow +\infty$$

但这样会造成我们生活环境温度分布于负温区，使用上不方便。

系统处于负温状态的条件：

1. 粒子的能量必须有上限。（一般系统是不满足的）
2. 负温系统必须与任何正温系统隔绝，或者系统本身达到平衡的驰豫时间 $t_1$ ，远小于系统与任何正温系统达到平衡的驰豫时间 $t_2$ 。

比如：将晶体置于强磁场下，令磁场迅速反向，如果磁场反向的速度足够快，使核自旋不能跟随磁场反向，则 $t_1$ 时间后，核自旋系统就达到内部平衡而处于负温状态，这时晶格处于正温状态。