

## 第七章 玻尔兹曼统计

### ※ 简介

- 1) 宏观状态是微观状态的集体表现，宏观量是相应微观量的统计平均。
- 2) 上一章主要内容是：四个系统 四种分布：满足经典极限条件时；分布相同，一般气体可视为满足此类条件，因而遵从玻尔兹曼分布规律。
- 3) 本章与下一章：主要介绍三种统计情况下，热力学的表达式；

考察的对象是：两种系统  $\Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{定域系统} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{玻尔兹曼系统} \\ \text{满足经典极限条件的玻色、费米系统} \end{array} \right.$

- 4) 讨论的方法：这两类系统都可采用玻尔兹曼分布规律来分析，因此用玻氏分布来讨论这两类系统的热力学性质。

### § 7.1 热力学的统计表达式

#### 一、系统的三个基本热力学函数

##### 1、粒子系统的性质

研究对象：N 个近独立粒子组成的经典系统。

运动状态：温度为 T 的平衡态。

系统特征：  $\Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{定域系统} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{玻尔兹曼系统} \\ \text{满足经典极限条件的玻色、费米系统} \end{array} \right.$

遵循规律：玻尔兹曼分布规律 --- 粒子分布函数。

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad f_s = e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_s)} = e^{-\beta(\varepsilon_s - \mu)}$$

$$\text{其中: } \left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1}{kT}, \alpha = \frac{-\mu}{kT} \\ \mu \text{ 化学势} \end{array} \right.$$

##### 2、粒子配分函数 $Z_1$

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}$$

注：

- 1) 系统热力学的计算都归结为计算粒子的配分函数（或称为状态和）；
- 2)  $\sum_l \omega_l$  是按粒子能级求和 l；  $\sum_s \omega_s$  是按粒子的量子态 s 求和。
- 3) 配分函数的不同求法。

☆ 当粒子的状态变化准连续时，引入粒子的态密度 配分函数按下式计算：

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{\beta \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \text{其中 } D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (P226, \text{---}6.2.17\text{式})$$

☆ 当温度很高且能级间隔  $\Delta\varepsilon_l$  很小时, ( $\frac{\Delta\varepsilon_l}{kT} \ll 1$ ) 用半经典近似, 粒子的配分函数可以表示为:

$$Z_1 = \frac{1}{h^r} \int \cdots \int e^{-\beta\varepsilon(\varepsilon, p)} dq_1 \cdots dq_r \cdot dp_1 \cdots dp_r$$

如: P255 7.22 ~ 7.2.3

☆ 求函数表达式步骤:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_l \\ \omega_l \end{array} \right\} \Rightarrow Z_1 \Rightarrow \text{求得 } U, V, S, \text{ 等物理量}$$

### 3、内能表达式

#### 1) 粒子数 N 的统计表达式:

$$N = e^{-\alpha} Z_1$$

#### 2) 内能表达式

U 是系统中粒子无规则运动总能量的统计平均

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

$$\therefore Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

$$\therefore N = \sum_l a_l = e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1$$

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

$$\therefore = \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

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

#### 3) 内能的微分式及其意义

在无穷小准静态过程中, 当外参量有 dy 的改变时, 外界对系统所做的功是:

$$Ydy = dy \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l$$

对内能求全微分得:

$$U = \sum_l \varepsilon_l \cdot a_l$$

$$dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l = \bar{d}W + \bar{d}Q$$

即: 内能的改变可以分为两项:

- 1) 粒子分布不变时, 由于能级改变而引起的内能变化。⇒  
 此为准静态过程中, 外界对系统所做的功。  
 2) 粒子能级不变, 由粒子分布改变而引起的内能变化 ⇒  
 从外界吸收的热

注意:

a) 即  $\bar{d}Q = \sum_i \varepsilon_i da_i$  表明在准静态过程中, 系统从外界吸收的热量, 等于粒子在

各能级重新分布所增加的内能;

b) 热量是在热现象中所特有的宏观量, 与内能和广义力不同, 没有与热量相应的微观量。

#### 4、物态方程

$$\because dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$$

其中:  $dU$  系统过程前后内能的变化;

$\bar{d}W$  系统过程中外界对系统所做的功;

$\bar{d}Q$  系统从外界吸收的热量。

$\therefore$  若过程是准静态的, 则:  $\bar{d}W = Ydy$   $\begin{cases} Y: & \text{--- 广义作用力} \\ y: & \text{--- 外参量} \end{cases}$

如:  $\bar{d}W = -pdV$

1) 广义力的统计表达式

外界施加于能级  $\varepsilon_i$  的一个粒子上的力为  $\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y}$

故: 外界对系统的广义作用力为  $Y$

$$\begin{aligned}
 Y &= \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} \cdot a_i = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} \cdot \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \\
 &= e^{-\alpha} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_i \omega_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{N}{Z_1} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) Z_1 \\
 &= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1
 \end{aligned}$$

$$\text{即: } Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$$

2) 物态方程

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

## 5、熵的统计表达式

### 1) 热力学第二定律

有积分因子  $\frac{1}{T}$ ,  $\bar{d}Q$  是无穷小量, 不是全微分  $\Rightarrow$

$$\frac{1}{T} \bar{d}Q = dS = \frac{1}{T} (dU - Ydy)$$

$$\text{又} \because \bar{d}Q = dU - Ydy = -Nd \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

用  $\beta$  乘上公式两侧得:

$$\beta(dU - Ydy) = -N\beta d \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

而:

$$\left. \begin{aligned} d \ln Z_1 &= \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \\ d \left( \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) &= \beta d \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta \end{aligned} \right\} \Rightarrow d \ln Z_1 = d \left( \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - \beta d \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$N \left[ d \ln Z_1 - d \left( \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \right] = -Nd \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$\begin{aligned} \therefore \beta(dU - Ydy) &= N \left[ d \ln Z_1 - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta - \beta d \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \right] \\ &= N \left[ d \ln Z_1 - d \left( \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \right] \\ &= Nd \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right] \end{aligned}$$

$\therefore \beta$  也是积分因子.

即  $\frac{1}{T}$  和  $\beta$  均是  $\bar{d}Q$  积分因子

### 2) 积分因子的关系

根据微分方程关于积分因子得理论可知, 当微分方程有一个积分因子时, 它就一定有无多个积分因子。

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

$$k = \frac{R}{N_A} \begin{cases} N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} - \text{阿氏常数} \\ R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - \text{气体常数} \\ k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - \text{玻尔兹曼常数} \end{cases}$$

### 3) 熵的表达式

$$\left. \begin{aligned} \beta(dU - Ydy) &= Nd \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right] \\ \because dS &= \frac{1}{T} (dU - Ydy) \\ \beta &= \frac{1}{kT} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$dS = Nkd \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right] \text{ 积分后得到 } \Longrightarrow$$

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

### 4) 熵的统计意义

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

而又  $\because N = e^{-\alpha} Z_1$  取对数得到:

$$\ln Z_1 = \ln N + \alpha \quad \text{代入熵的表达式得到:}$$

$$\begin{aligned} S &= k(N \ln N + \alpha N - N\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \\ &= k(N \ln N + \alpha N + \beta U) \\ &= k \left[ N \ln N + \sum_i (\alpha + \beta \epsilon_i) a_i \right] \end{aligned}$$

玻尔兹曼分布:

$$a_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \quad \Longrightarrow \quad \alpha + \beta \epsilon_i = \ln \frac{\omega_i}{a_i}$$

$$\therefore S = k \left[ N \ln N + \sum_i a_i \ln \omega_i - \sum_i a_i \ln a_i \right] \left. \vphantom{S} \right\} \Rightarrow$$

利用p239面, 6.6.4式:  $\ln \Omega = N \ln N + \dots$

$$S = k \ln \Omega$$

玻尔兹曼关系。

注:

- 1) 玻尔兹曼关系给出了熵函数以明确的统计意义。  
即：某个宏观状态的熵等于玻尔兹曼常量乘以相应微观状态数的对数。
- 2) 热力学只是告诉我们，熵是混乱度的量度，即此式反映了这一现象。某个宏观状态对应的微观状态数愈多，它的混乱度就愈大，熵也就愈大。（熵增加原理）
- 3) 因为公式是故熵的表达式：

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_l \alpha_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \quad \text{是} \quad \Omega_{M.B.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{故熵的表达式: } S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \\ \text{玻耳兹曼关系: } S = k \ln \Omega \end{array} \right\} \Rightarrow \text{适用于粒子可分辨系统 (定域系} \\ \text{统)}$$

对于满足经典极限条件的  $\left\{ \begin{array}{l} \text{玻色系统} \\ \text{费米系统} \end{array} \right\}$  可由下种方法得出U, Y, S的表达式

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

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

以上公式的形式不变。而熵函数的形式则变为：

熵: 
$$S = \left. \begin{array}{l} k \ln \Omega_{B.E.} \\ k \ln \Omega_{F.D.} \end{array} \right\} = k \ln \left( \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \right) \quad \longrightarrow$$

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!$$

玻耳兹曼关系: 
$$S = k \ln \left( \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \right)$$

注意：系统热力学量的求解方法和步骤总结如下

若求得配分函数  $Z_1$ ，就可以求得基本热力学函数：

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{内能: } U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ \text{物态方程: } Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1, \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 \Rightarrow \text{从而确定系统全部平衡性质。} \\ \text{熵函数: } S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \\ \text{玻耳兹曼关系: } S = k \ln \Omega \end{array} \right.$$

注意： $\ln Z_1$  是以  $\beta, y$  (对简单系统即  $T, V$ ) 为变量的特性函数。

## 6、特性函数 F (自由能)

$$\left. \begin{array}{l} \text{利用热力学知识: } F=F(T, V)=U-TS \\ \text{利用: } S=Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \\ \text{或: } S=Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln Z! \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 - NkT(\ln Z_1 - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \\ \quad = -NkT \ln Z_1 = (-\frac{N}{\beta} \ln Z_1) \text{---(定域系统)} \\ \text{或 } F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \text{-----(经典玻色/费米系统)} \end{array} \right.$$

注：求配分函数  $Z_1$  的方法及步骤（得热力学函数）

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{量子力学的理论计算} \\ \text{分析有关实验数据(光谱)} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{求得粒子能级} \\ \text{及简并度 } (\varepsilon_1, \omega_1) \end{array} \right\} \Rightarrow \text{代入公式: } Z_1 = \sum \omega_1 e^{-\beta \varepsilon_1}$$

$\Rightarrow$  求和算出来即可  $\Rightarrow$  求得热力学函数

## 二、经典统计理论中的热力学函数表达式

$$\text{玻尔兹曼分布} \left\{ \begin{array}{l} \text{量子表述: } a_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \\ \text{经典表述: } a_i = \left( \frac{\Delta \omega_i}{h_0^r} \right) e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \end{array} \right. \Rightarrow$$

经典配分函数:

$$Z_1 = \sum_i \left( \frac{\Delta \omega_i}{h_0^r} \right) e^{-\beta \varepsilon_i}$$

当:  $\Delta \omega_i$  足够小的时候, 上公式求和可化为积分:

$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon_i} \frac{d\omega_i}{h_0^r} = \int \dots \int e^{-\beta \varepsilon(p,q)} \frac{dq_1 \dots dq_r \cdot dp_1 \dots dp_r}{h_0^r}$$

由此可求得系统得三个基本热力学函数。  
表达式保持不变, 即:

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{内能:} \quad U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ \text{物态方程:} \quad Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1, \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 \\ \text{熵函数:} \quad S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \quad \text{或} \quad -k \ln N! \\ \text{玻耳兹曼关系:} \quad S = k \ln \Omega \quad S = k \ln \frac{\ln \Omega_{M.B.}}{N!} \end{array} \right.$$

### 7、对经典统计结果的影响

1) 玻耳兹曼分布的经典表达式为:

$$\left. \begin{array}{l} a_l = \left( \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} \right) e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \\ e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \end{array} \right\} \Rightarrow a_l = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \epsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}, \quad Z_1 = \sum_l e^{-\beta \epsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

式中  $h_0^r$  的与  $Z_1$  中所含  $h_0^r$  相互消去。

$$2) \left\{ \begin{array}{l} \text{内能:} \quad U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ \text{物态方程:} \quad Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1, \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 \end{array} \right. \quad \text{中也不含常数 } h_0^r.$$

由  $Z_1 = \int e^{-\beta \epsilon_l} \frac{d\omega_l}{h_0^r} = \int \dots \int e^{-\beta \epsilon(p,q)} \frac{dq_1 \dots dq_r \cdot dp_1 \dots dp_r}{h_0^r}$  求出上面结果。

$$3) \text{但在公式} \left\{ \begin{array}{l} \text{熵函数:} \quad S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \quad \text{或} \quad -k \ln N! \\ \text{玻耳兹曼关系:} \quad S = k \ln \Omega \quad S = k \ln \frac{\ln \Omega_{M.B.}}{N!} \end{array} \right. \quad \text{中含有常数 } h_0^r$$

且当  $h_0^r$  不同时, 求得得 S 相差一个常数, 可见绝对熵是量子力学中的结果。

4) 当  $h_0 = h$  时, 且计及微粒得全同性影响, 则

$$\text{定域系统用公式:} \left\{ \begin{array}{l} \text{熵函数:} \quad S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \\ \text{玻耳兹曼关系:} \quad S = k \ln \Omega \end{array} \right.$$

$$\text{非定域系统用公式:} \left\{ \begin{array}{l} \text{熵函数:} \quad S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N! \\ \text{玻耳兹曼关系:} \quad S = k \ln \frac{\ln \Omega_{M.B.}}{N!} \end{array} \right.$$

5) 当能级密集, 任意两个相邻能级得能级差  $\Delta\varepsilon \ll kT$  的极限条件下:

量子统计  $\xrightarrow{\text{极限结果}}$  经典统计

即当  $e^\alpha \gg 1$  ( $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$ ) 时

$$\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \approx \Omega_{F.D.}$$

所以对于玻色(费米)系统的分布, 在经典极限条件下, 同玻耳兹曼分布规律相同, 相应的统计表达式, 可从玻耳兹曼的经典表达而得到, 即:

$$\text{经典极限条件下: } \left\{ \begin{array}{l} \Omega_{B.E.} \\ \Omega_{F.D.} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \quad \longrightarrow$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{(玻耳兹曼 } \Omega_{M.B.}) \\ \text{熵函数: } S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N! \\ \text{玻耳兹曼关系: } S = k \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \end{array} \right\}$$

## § 7.2 理想气体的物态方程

- { 1) 玻尔兹曼统计最简单的应用: 讨论理想气体物态方程;
- { 2) 一般气体满足经典极限分布条件, 遵从玻尔兹曼分布。

### 一、单原子分子理想气体

1、能量: 所得结果同样适用于多原子分子。

单原子分子理想气体中粒子可视为自由粒子:  $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

$$\text{其中: } \begin{cases} p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i & (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ i = x, y, z \end{cases}$$

2、微观状态数:  $n_x, n_y, n_z$  表征三维自由粒子运动状态的量子数, 在宏观大小容器

内, 粒子能量及动量值是准连续的, 故在  $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  范围内----体积元内, 分子可能的微观状态数目为:

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

### 3、配分函数

则得到配分函数为:  $Z_1 = \sum \omega_i e^{-\beta\varepsilon_i}$

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\
 &= \frac{1}{h^3} \int \int \int dx dy dz \int e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2} dp_x \int e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2} dp_y \int e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2} dp_z
 \end{aligned}$$

利用积分公式:  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$  有:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2} dp_x = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\right) e^{-\left(\sqrt{\frac{\beta}{2m}}p_x\right)^2} d\left(\sqrt{\frac{\beta}{2m}}p_x\right) = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \sqrt{\pi} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

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

#### 4、物态方程

$$\text{据: } p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1$$

$$\text{而: } Z_1 = V \left(\frac{2m\pi}{h^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \therefore \ln Z_1 = \ln V + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2m\pi}{h^2\beta}\right)$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{1}{V} \quad (p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1)$$

$$\therefore p = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = \frac{NkT}{V}$$

理想气体物态方程:  $p = \frac{NkT}{V}$

k 值即是将上式:  $k$  值即是将上式  $p = \frac{NkT}{V}$  } 相比较而求得的  $\Rightarrow$   
 与物态方程:  $pV = NkT$

$$\begin{aligned}
 &pV = nRT \\
 \text{即: } &pV = NkT = N \frac{R}{N_A} T = nRT \Rightarrow k = \frac{R}{N_A}
 \end{aligned}$$

#### 二、双原子或多原子分子理想气体

1、**能量**: 双原子分子的能量=平动能+转动能+振动能。

计及这些能量后的配分函数  $Z_1$  对  $V$  的关系不变, 故由  $p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1$  求得的

物态方程形式保持不变。  $p = \frac{NkT}{V}$

## 2、由经典统计理论求理想气体物态方程:

分子平动能:  $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

(量子) 配分函数:

$$Z_1 = \int e^{-\beta\varepsilon_i} \frac{d\omega}{h_0^3} = \frac{1}{h_0^3} \int \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

(经典) 此类似于准连续时的配分函数:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad \Longrightarrow$$

物态方程完全相同。

可见量子统计理论和由经典统计理论得到的结果相同。

## 三、简略估计实例

说明一般气体满足经典极限条件:  $e^\alpha \gg 1$

$$\left. \begin{aligned} N = e^{-\alpha} Z_1 \Rightarrow e^{-\alpha} = N / Z_1 \\ \text{又} \because Z_1 = V \left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow e^\alpha = \frac{V}{N} \left( \frac{2mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

故可将经典极限条件表述为: (之三)

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

经典极限条件的各种表述:

之一:  $e^\alpha \gg 1$

之二:  $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$

之三:  $e^\alpha = \frac{V}{N} \left( \frac{2mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$

之四:  $\left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg h \left( \frac{1}{2mkT} \right)^{1/2}$ ,  $n = \frac{N}{V}$  分子数密度,  $n\lambda^3 \ll 1$

注: (1)  $N/V$  愈小, 即气体愈稀薄;

(2) 温度愈高

(3) 分子的质量愈大

$\Longrightarrow$  经典极限条件愈容易满足。

比较: 分子的德布罗意波长为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}} \quad \varepsilon \text{ 理解为分子热运动的平均能量, 估计为 } \pi kT$$

公式中:  $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg h\left(\frac{1}{2mkT}\right)^{1/2}$

上式中  $\left\{ \begin{array}{l} \text{右方可以理解为德布罗意波德平均热波长;} \\ \text{左方是气体中分子的平均距离.} \end{array} \right.$

### § 7.3 麦克斯韦速度分布律

#### 1、本节内容

玻耳兹曼分布  $\longrightarrow$  气体分子质心的平移运动  $\longrightarrow$  气体分子的速度分布律。

#### 2、麦克斯韦分布律

1) 经典极限条件下的系统 (气体) 出发点, 经典统计理论

$N$  个分子, 体积为  $V$ , 一般情形下, 气体满足经典极限条件  $\left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \text{遵从玻耳兹曼分布} \longrightarrow \end{array} \right.$

宏观大小的容器中  
分子平动能看作  $\longrightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{量子统计} \\ \text{经典统计} \end{array} \right. \Rightarrow \text{给出相同结果}$   
准连续的变量

故利用经典统计理论进行讨论。

2) 玻尔兹曼经典表达 (分布)

$$a_l = \left(\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}\right) e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}$$

无外场时, 分子质心运动能量的经典表达式:

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

在体积  $V$  内在的动量范围内, 分子质量中心平动的状态数:

$$\frac{V}{h_0^r} dp_x dp_y dp_z$$

故在此范围内的分子数为:

$$\frac{V}{h_0^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h_0^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

其中参数满足总分子数为  $N$  的条件:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{V}{h_0^3} \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N \\ & \text{积分并整理后得:} \\ & \therefore \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \\ & \therefore \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2mkT} p_x^2} dx = \sqrt{2m\pi kT} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \frac{V}{h_0^3} e^{-\alpha} (2m\pi kT)^{\frac{3}{2}} = N \\ e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h_0^2}{2m\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \end{cases}$$

则得到质心动量在范围内的分子数:

$$N \left( \frac{1}{2m\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \quad (\text{注意与 } h_0 \text{ 数值无关})$$

若用速度做变量, 三个速度分量为:

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z$$

代入上式则可以得到在  $dv_x dv_y dv_z$  范围内的分子数:

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

以  $n = N/V$  表示单位体积内的分子数, 则:

在单位体积内的速度在  $dv_x dv_y dv_z$  内的分子数为:

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

则麦克斯韦速度分布律是:

$$f(v_x, v_y, v_z) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

函数  $f(v_x, v_y, v_z)$  满足的条件:

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

注意:

- 1) 上述公式是麦氏速度分布根据玻尔兹曼分布推出的, 一种规律, 系统是定域系统或满足经典极限条件下的玻色 (费米系统), 且没有考虑分子间的相互作用力的自由粒子。

2) 若考虑粒子间相互作用, 则应该从正则分布出发来推导, 也可导出麦氏分布, 可见实际气体的速度分布也遵从这一规律。

即:

玻耳兹曼分布  $\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \\ \Rightarrow \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{无作用力} \\ \text{有作用力} \end{array} \Rightarrow$  麦氏速度分布。

### 3、球极坐标下的速率分布律

引入速度空间中的球极坐标:  $v, \theta, \varphi$

体积元:  $dv_x dv_y dv_z \Rightarrow v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$

对  $\theta, \varphi$  积分可得, 在单位体积内, 速率在  $dV$  范围内的分子数为:

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

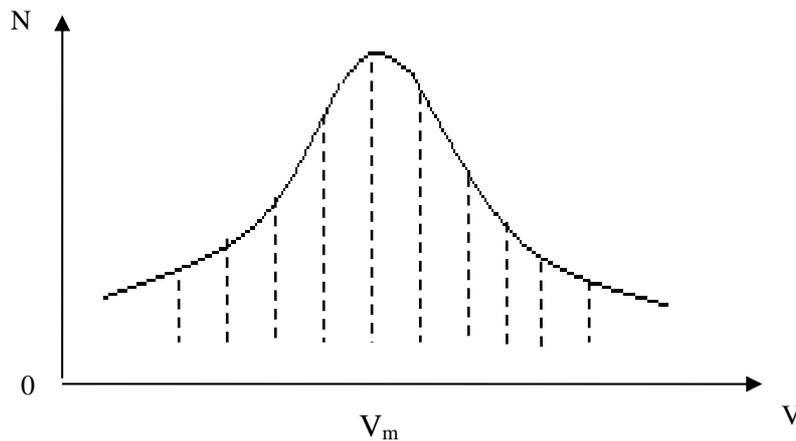
上式称为气体分子的速度分布  
且此函数满足:

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

### 4、三种速率: 最概然速率、平均速率、方均根速率

#### 1) 最概然速率

使速率分布函数取极大值的速率称为:  $v_m$



求解  $v_m$

$$\frac{d}{dv} f(v) = \frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 \right) = 0 \quad \Rightarrow$$

$$2v \frac{-m}{2kT} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 + 2ve^{-\frac{m}{2kT}v^2} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{-m}{2kT} v^2 = -1 \Rightarrow v^2 = \frac{2kT}{m} \Rightarrow$$

得到: 
$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

## 2) 分子的平均速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{\int v f(v) dv}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

利用公式:

$$\int_0^{\infty} v e^{-ax^2} x^n dx = I(n) = \frac{1}{2a^2} = \frac{1}{2\left(\frac{m}{2kT}\right)^2} = 2\left(\frac{kT}{m}\right)^2$$

所以得到: 
$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 2\left(\frac{kT}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

## 3) 方均根速率 $V_s$ (是 $V^2$ 的平均值的平方根) $\sqrt{\bar{V}^2}$

因为:

$$V_s^2 = \bar{V}^2 = \frac{\int f(v)v^2 dv}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{\sqrt[3]{\pi}}{8a^{5/2}} = \frac{3kT}{m}$$

所以得到: 
$$V_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

可见: 
$$V_s : \bar{v} : V_m = \sqrt{\frac{3kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}} : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : 1$$

$$= 1.225 : 1.128 : 1$$

即有关系:  $V_s > \bar{V} > V_m$

4) 方均根速率  $V_s$  的另一种表示:

因为摩尔质量:

$$m^+ : \Rightarrow m^+ = N_0 m \quad \Rightarrow k/m = R/m^+$$

$$\text{所以: } V_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m^+}}$$

5) 实例分析

例如 氮气在  $0^\circ C$  的  $V_s$  为  $493ms^{-1}$

麦克斯韦速度分布律有广泛的应用, 计算单位时间内碰撞到单位面积器壁上的分子数———碰壁数

器壁上的一个面积元———  $dA$

法线方向 ————  $x$  轴

单位时间  $dt$  内碰到  $dA$  面积上, 速度在  $dv_x dv_y dv_z$  内的分子数  $d\Gamma dAdt$  

位于以  $dA$  为底, 以  $V(V_x, V_y, V_z)$  为轴线, 以  $V_x dt$  为高的柱体内, 速度在  $dv_x dv_y dv_z$

内的分子数:

$$\text{即: } \left. \begin{aligned} d\Gamma dAdt &= f dV_x dV_y dV_z \cdot V_x dAdt \\ \text{对速度积分: } &\left\{ \begin{aligned} V_x: & 0 \sim \infty \\ V_y, V_z: & -\infty \sim \infty \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \text{ $$

单位时间内碰到单位面积的器壁上的分子数  $\Gamma$  为:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_{-\infty}^{\infty} dV_y \int_{-\infty}^{\infty} dV_z \int_{-\infty}^{\infty} V_x f dV_x \quad (\text{其中: } f = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dV_x dV_y dV_z) \\ &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} dV_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2} dV_z \int_{-\infty}^{\infty} V_x e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dV_x \\ &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 2 \left( \frac{kT}{m} \right) \\ &= n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \end{aligned}$$

$$\text{即: } \Gamma = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad \text{或} \quad \Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

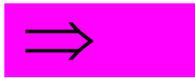
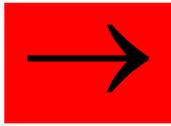
上推导利用了如下积分公式:

$$\begin{cases} I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \\ I = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = I(n) \frac{1}{2a} \end{cases}$$

所以:  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} dV_y = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\sqrt{\pi}$  ,  $\int_{-\infty}^{\infty} V_x e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dV_x = \frac{1}{2a} = \frac{2kT}{2m} = \frac{kT}{m}$

在  $1p_n$  和  $0^\circ C$  下氮气分子的每秒碰壁数为:  $3 \times 10^{23}$

即:  $\Gamma = \frac{N_0}{V_0} \sqrt{\frac{1.381 \times 10^{-23} \times 273K}{2 \times 3.14 \times \frac{M}{N_0}}} \approx 3 \times 10^{23}$  次



## § 7.4 能量均分定理

### ※ 内容:

- 1) 从经典的玻尔兹曼分布导出重要定理——能量均分定理;
- 2) 应用此定理讨论一些物质系统的热容量。

### 一、能量均分定理

#### 1、定理内容

对于处在温度为  $T$  的平衡态的经典系统, 粒子能量中的每一个平方项的平均值等于  $\frac{1}{2}kT$

证明: 因为粒子动能:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2 \quad (a_i > 0, \text{且可能是 } q_1, \dots, q_r \text{ 的函数但与 } p_1, \dots, p_r \text{ 无关})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 &= \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{N_1} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \end{aligned}$$

由分步积分得到:

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

$\therefore a_1 > 0$  上式第一项为零, 故得到:

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

附录: 分步积分公式:

$$\text{令 } \left. \begin{aligned} u &= e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} \\ v &= \frac{p_1}{2\beta} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} du = -\beta a_1 p_1 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1 \\ dv = \frac{1}{2\beta} dp_1 \end{cases} \Rightarrow$$

$\therefore$  据:  $\int d(uv) = \int u dv + \int v du$

$$-\frac{p_1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} = -\int \frac{1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1 + \int \frac{a_1}{2} p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1$$

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

对于势能  $\varepsilon_q$  假设有一项可以表示为平方项, 则:

$$\varepsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r+1}, \cdots, q_r)$$

同样可证明:

$$\frac{1}{2} \overline{b_i q_i^2} = \frac{1}{2} kT$$

这样就证明了每一个平方项的平均值等于:

## 二、物质系统的内能和热容量

实例 能均分定理的应用

### 1、单原子分子

只有平动能量:  $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ , 有三个平方项。

当温度为 T 时，单原子分子的平均能量为：

$$\begin{cases} \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT \text{----- 单原子分子能量;} \\ U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}NkT \text{---- 单原子分子理想气体的内能。} \end{cases}$$

定容热容量  $C_v$ ：

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}Nk$$

定压热容量  $C_p$ ：

$$\because C_p - C_v = Nk \quad (n \cdot N_A \cdot k = n \cdot R) \quad \longrightarrow$$

$$\therefore C_v = \frac{5}{2}Nk$$

定压与定容热容量之比  $\gamma$  为：

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

附带解释 P263 面的表 7.2

## 2、双原子分子的能量为

可表述为如下形式：

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

↓

↓

质心的平动  
能量： $m=m_1+m_2$

↓

分子绕质心的转动  
能量： $I=\mu r^2$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \text{约化质量,}$$

是原子的距离,两原子相对运动能量,是两原子的相互作用能量 $\mu(r)$

若不考虑相对运动，则有五个平方项：

据能量均分定理，在温度为 T 时，

双原子分子的

平均能量为： $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$

内能： $U = \frac{5}{2}NkT$

热容量: 
$$C_V = \frac{5}{2}Nk, C_P = \frac{7}{2}Nk$$

比值: 
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1.40$$

注:

- 1) 比较实验数据发现, 在低温下, 只有氢气的结果与理论不符合, 无法用经典的理论来解释;
- 2) 不考虑两原子间的相对运动缺乏依据, 但考虑相对运动就有 7 个平方项, 这又使得能量均分定理给出的结果与实验结果不符合。

### 3、固体原子的能量

因原子可在其平衡位置附近做微小振动, 现假设各原子的振动是相对独立的简谐振动。原子在一个自由度上的能量为:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2$$

则一个原子有三个自由度, 故一个原子的平均能量为:

$$\bar{\varepsilon} = \left(\frac{1}{2}kT\right) \times 2 \times 3 = 3kT$$

固体的内能为:  $U = 3NkT$

热容量为:  $C_V = 3Nk$

此结果与杜隆—珀蒂发现的结果符合。

但实验测得的定压热容量为  $C_P$ , 实际上是  $C_V$ , 两者是有区别的。

比较  $C_P$   $C_V$  有:

$$C_P - C_V = \frac{TVa^2}{k_T} \Rightarrow C_V = C_P - \frac{TVa^2}{k_T} \Rightarrow \text{测出 } C_P$$

求得  $C_V$ , 与此中的  $C_V$  相比较:

$$\left. \begin{array}{l} C_{V\text{实}} = C_P - \frac{TVa^2}{k_T} \\ C_{V\text{理}} = 3Nk \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{两者在室温和高温范围符合得} \\ \text{较好, 但在低温范围内有差异.} \end{array} \right.$$

注:

- 1) 实验发现固体的热容量随温度降低得很快。当  $T \rightarrow 0$ , 热容量  $\rightarrow 0$ , 此与经典理论不能解释。
- 2) 在 3K 以上, 自由电子得热容量与离子振子的热容量相比, 可以忽略不计, 这个事实经典理论也不能解释。

#### 4、平衡辐射

略述

#### 5、总结

- 1) 经典统计的能量均分定理，既得到一些与实验相符合的结果，又有许多结论与实验不符合，这些问题将在量子理论中得到解释。
- 2) 量子概念首先由普朗克提出。

### § 7.5 理想气体的内能和热容量

#### 1、经典统计得困难

有几个问题没有得到合理的解释：

- 1) 原子内的电子对气体的热容量为何没有贡献？
- 2) 双原子分子的振动在常温下为何没有贡献？
- 3) 低温下氢气的热容量所得的结果与实验不符。

这些内容需要用量子理论才能解释。

本节讨论：双原子分子理想气体得内能和热容量得量子统计理论。

#### 2、双原子分子情形

##### 1): $V$ 与 $C_v$ :

不考虑原子内的运动，双原子的能量可表示为：

$$\text{能量: } \quad \varepsilon = \varepsilon^t (\text{平动}) + \varepsilon^v (\text{振动}) + \varepsilon^r (\text{转动})$$

$$\text{简并度: } \quad \text{平动} \text{---} \omega^t \quad \text{振动} \text{---} \omega^v \quad \text{转动} \text{---} \omega^r$$

$$\begin{aligned} \text{配分函数: } Z_1 &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{t,v,r} \omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r e^{-\beta(\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r)} \\ &= \sum_t \omega^t e^{-\beta \varepsilon^t} \cdot \sum_v \omega^v e^{-\beta \varepsilon^v} \cdot \sum_r \omega^r e^{-\beta \varepsilon^r} \\ &= Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r \end{aligned}$$

(总的配分函数  三个配分函数之积)

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

$$\text{热容量: } C_v = C_v^t + C_v^v + C_v^r$$

$$\text{其中: } C_v^t = \frac{3}{2} Nk; C_v^v = Nk; C_v^r = Nk$$

2) 平动对内能及热容量之贡献:

$$Z_1^t = \sum_t \omega^t \cdot e^{-\beta \varepsilon^t} = \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

平动配分函数:

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

$$\therefore U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^t = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_v^t = \frac{3}{2} Nk \quad (\text{与由经典统计的能均分定理得到的结果相一致})$$

3) 振动对内能及热容量之贡献

在一定近似条件下, 双原子分子中两原子的相对振动可以看成是线性谐振子:

振子的圆频率:  $\omega$

振子的能级为:  $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$

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

利用公式:  $1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \frac{1}{1-x} \quad (|x| < 1)$

$$\therefore Z_1^v = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega v} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

内能为:

$$U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v = \frac{N}{2} \hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

零点能与 温度为  $T$  时  $N$  个  
温度无关 振子的热激发能

$$\therefore C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

引入振动的特征温度  $\theta_v$  有:  $k\theta_v = \hbar\omega$

$$\text{则: } U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1}$$

$$C_v^v = Nk \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2}$$

## 7.6 理想气体的熵

※ 仅讨论单原子理想气体的熵

### 一、经典统计理论

单原子分子理想气体的熵为

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

$$Z_1 = \int e^{-\beta \epsilon_1} \frac{d\omega}{h_0^r} = \int \dots \int e^{-\beta \epsilon(p,q)} \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h_0^r}$$

∴ 系统粒子数  $N$  体积  $V$ ,  $r=3$

$$\begin{aligned} \therefore Z_1 &= \iiint dxdydz \iiint e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \\ &= V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

$$\text{而: } \ln Z_1 = \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{2mkT}{h^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = \left( \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2 \beta} = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \right)$$

$$\therefore S = Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{2mkT}{h_0^2} + \frac{3}{2} \right]$$

$$= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[ 1 + \ln \frac{2mkT}{h_0^2} \right]$$

注: ① 上式不是绝对熵, 存在一个随  $T$  变化的相加常数

② 上式熵不满足广延量性质

③ 吉布斯建议减去  $k \ln N!$

### 二. 量子统计理论熵

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!$$

$$\left. \begin{aligned} Z_1 &= V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ 代入} \\ \ln N! &= N(\ln N - 1) \end{aligned} \right\} \longrightarrow \text{得到单原子理想气体的熵为:}$$

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{2m\pi k}{h_0^2} \right) \right]$$

注：上式满足熵的广延量性质，且不含任意常数，且可从实验进行实验证实。  
证实：利用凝聚相达到平衡的饱和蒸气看作理想气体来证明，算得的蒸气压与实测的蒸气压完全符合。这证明了上式熵的表达式是正确的。

### 三. 理想气体的化学势 $\mu$

$\mu$  表示一个分子的化学势

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \\ \text{而 } F &= NkT \ln Z_1 + \ln N! \end{aligned} \right\} \longrightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} \mu &= -kT \ln \frac{Z_1}{N} \\ \text{而 } Z_1 &= V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \mu = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

据  $e^\alpha = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1$  可知 [ ] 中的项  $\ll 1$ ，因此理想气体化学势

$\mu$  是负的。

### 四、作业布置：

练习：P286-289 7.1 7.4 7.9 7.13

§ 7.7 固体热容量的爱因斯坦理论

§ 7.8 顺磁性固体

§ 7.9 负温度状态

