

# 第七章 玻尔兹曼统计

# § 7.1 热力学量的统计表达式

## 1. 配分函数

玻耳兹曼分布： $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

适用的系统：① 全同的、近独立的（可分辨）粒子组成的系统；  
② 定域粒子组成的系统。

系统粒子数守恒和能量守恒，即

$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad E = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

定义配分函数：

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

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



$$Z_1 \equiv e^{\alpha} N$$

或者

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

## 2. 内能 $U$ 的统计表达式及与 $Z_1$ 的关系

内能是系统中粒子无规运动的总能量。对于近独立系统，粒子间的相互作用被忽略，内能就是每个粒子的能量  $\varepsilon_l$  之和

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

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

$$= e^{-\alpha} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \frac{N}{Z_1} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z_1$$

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

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

——内能的统计表式。

### 3. 广义力Y的统计表达式

无穷小过程:  $dU = dW + dQ$

准静态过程:  $dW = \sum_i Y_i dy_i \equiv Y dy$

Y是广义力  
y相应的广义位移

宏观上: 系统外参量变化, 外界对系统做功, 系统的能量增加;

微观上: 粒子的能量 $\varepsilon_l$ 是外参量 y 的函数, 以三维准自由粒子为例, 粒子的能级为

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2}$$

如果外参量变化, 外界对系统做功, 粒子的能级发生变化, 即

$$d\varepsilon_l = Y dy$$



$$Y = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

外界施于粒子上的  
广义力

因此外界对系统的广义作用力为

$$\begin{aligned} Y &= \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \left[ \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l(y)} \right] \\ &= \frac{N}{Z_1} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) Z_1 = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \end{aligned}$$

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

——广义力的统计表达式

例：如果广义位移 $y$ 是粒子的运动空间 $V$ （系统体积），则

$$Y = -p = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \quad \longrightarrow \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$

## 4. 热量

在无穷小的准静态过程中，当外参量有 $dy$ 的改变时，外界对系统所作的功是：

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

对内能  $U = \sum_l \varepsilon_l a_l$  作全微分，得：

$$dU = d\left(\sum_l a_l \varepsilon_l\right) = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l = Ydy + \sum_l \varepsilon_l da_l$$

根据热力学第一定律

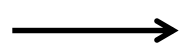
$$dU = dW + dQ = Ydy + dQ \quad \longrightarrow \quad dQ = \sum_l \varepsilon_l da_l$$

$$dW = \sum_l a_l d\varepsilon_l$$



**外界对系统做的功**，微观意义：粒子分布不变时由于能级改变而引起的内能的变化

$$dQ = \sum_l \varepsilon_l da_l$$



**系统从外界吸收的热量**，微观意义：粒子能级不变时由于粒子分布改变而引起的内能变化

## 5. $\beta$ 的确定

熵的定义:  $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}(dU - Ydy)$

$dQ$  只表示无穷小量, 不是全微分,  $\frac{1}{T}$  是  $dQ$  的积分因子

$$\because U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}, \quad Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$$

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


用  $\beta$  乘以上式, 可得:

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

配分函数  $Z_1$  是  $\beta, y$  的函数  $Z_1 = Z_1(\beta, y)$ , 求全微分得

$$d \ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

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



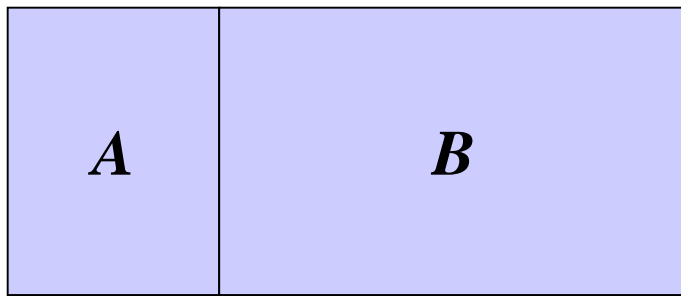
$$\beta(dU - Ydy) = Nd\left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

即 $\beta$ 也是  $dQ$  的积分因子。

积分因子的理论：任意的两个积分因子之比为 $S$ 的函数，所以有

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad k = k(S)$$






- 考虑一个大系统，是一个孤立系统，**总能量守恒**，它是由A和B两个子系统构成的，这两个子系统达到热平衡，则**这两个子系统必有一个共同的拉氏乘子**（见习题6.5）。
- 另外一方面，**从热力学角度看**，根据热平衡定律，两个处于热平衡的物体，有相同的温度，因此，上面的拉氏乘子 $\beta$ 只可能是和温度有关，不可能是熵 $S$ 的函数（注意 $S$ 是广延量，温度 $T$ 是强度量），因此： **$k$  是一个常数**。
- 上述分析是普遍的，与系统性质无关，因此  **$k$ 是一个普适常数**。
- 把该理论应用到理想气体中，得到：

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

## 6. 熵的统计表达式和玻尔兹曼关系

$$\beta dQ = Nd \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right]$$
$$\beta = \frac{1}{kT}$$
$$\frac{1}{T} dQ = dS$$
$$dS = Nkd \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right]$$

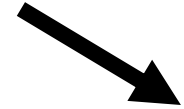

$$S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + S_0$$

取积分常数取为零  $S_0=0$ ，则有

$$S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \text{ —— 熵的统计表达式}$$

由熵函数的统计表式:

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



$$N = e^{-\alpha} Z_1 \Rightarrow \ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

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



$$S = k [N \ln N + \alpha N + \beta U]$$

$$= k \left[ N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \epsilon_l) a_l \right]$$

$$N = \sum_l a_l$$
$$U = \sum_l a_l \epsilon_l$$

而由玻耳兹曼分布公式:  $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \Rightarrow \alpha + \beta \epsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$

所以 S 可以表为:

$$S = k \left[ N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right]$$

$$S = k \left[ N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right]$$



$$S = k \ln \Omega$$

$$\Omega_{M-B} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

称为玻耳兹曼关系

- 可见系统的微观状态数越多,混乱度就越大,而熵就越大,表明熵是混乱度的量度,是系统无序的表现。
- 当可能微观状态数为 1 时,即状态确定,系统的混乱度应该为零,所以之前取积分常数  $S_0$  为零。
- 满足经典极限条件的不可分辨(玻色,费米)系统

$$\Omega_{B-E} = \Omega_{F-D} = \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

注意到上面的玻耳兹曼关系完全是由玻耳兹曼分布推导,而玻色分布和费米分布在经典极限下,均等同于玻耳兹曼分布。故在经典极限下,可直接应用上面的结果:

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}, \quad Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y},$$

$$S = Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + S_0$$

其中积分常数 $S_0$ 由统计性质给出。如果要求满足经典极限条件的玻色（费米系统）仍然满足玻耳兹曼关系，即：

$$\lim_{\text{经典}} S_{B-E} = k \ln \Omega_{B-E} = k \ln \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

$$\lim_{\text{经典}} S_{F-D} = k \ln \Omega_{F-D} = k \ln \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

则令前面积分常数  $S_0 = -k \ln N!$

$$\begin{aligned} \therefore S_{B-E} = S_{F-D} &= k \ln \Omega_{M-B} - k \ln N! \\ &= Nk \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k \ln N! \end{aligned}$$

以后可以看到，上述得到的熵的表达式才满足广延量的要求。

## 7. 自由能的统计表达式

由热力学知，自由能为： $F = U - TS$

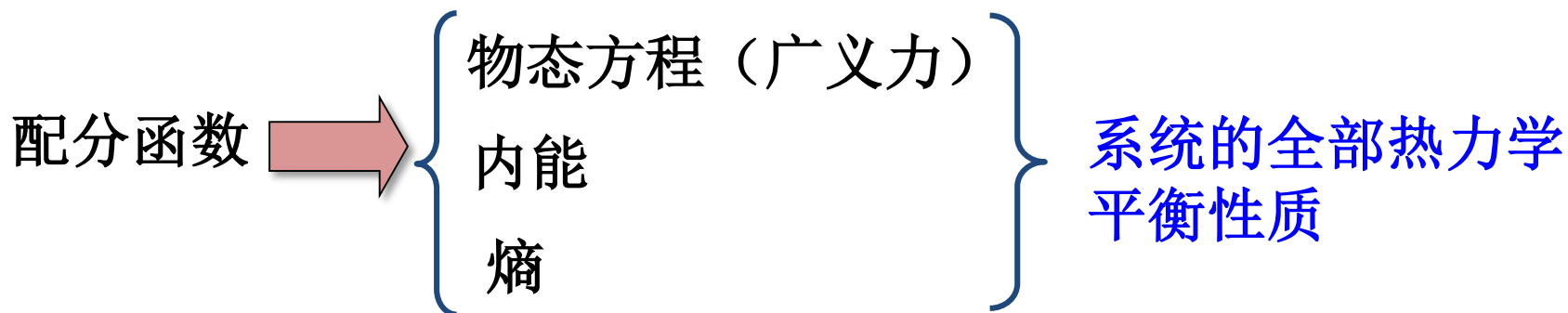
代入内能、熵的统计表达式可得

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

满足经典极限条件的玻色（费米）系统

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N!$$

如果求得系统的配分函数 $Z_1$ ，就可以求得系统的基本热力学函数物态方程、内能和熵，从而确定系统的全部平衡性质。因此配分函数是以温度 $T$ 和外参量 $y$ （对于简单系统即 $T, V$ ）为变量的特性函数。



综上所述，玻尔兹曼理论求热力学函数得一般步骤如下：

- ① 确定粒子的能级和能级的简并度
- ② 求配分函数（核心问题是求解配分函数）
- ③ 求基本热力学函数：内能，熵和物态方程等
- ④ 确定系统的全部平衡性质

**小结：**

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

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

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

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

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

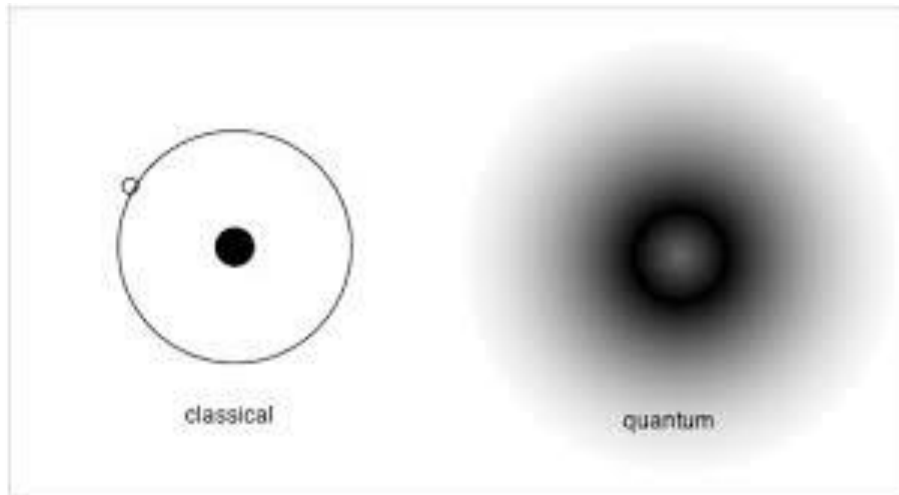
$$F = -NkT \ln Z_1$$

## 8. 经典统计中的热力学函数

### ● 经典与量子的区别

①在经典描述中，全同粒子是可以分辨的；而在量子描述中，全同粒子不可分辨。

②根据量子力学，量子状态由一组量子数表征。处在有限空间范围中的粒子，具有分立的能级和量子态。而根据经典力学，粒子的运动状态由广义坐标和广义动量描述，粒子的能量是连续变量。





## 量子系统

$$\Delta q \cdot \Delta p \approx h$$

$$\Delta q_1 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \approx h^r$$

$\mu$ 空间中一个  $h^r$  相格

(代表粒子的一个量子态)

能级  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$

简并度  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots$

粒子数  $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

## 经典系统

$$\Delta q \cdot \Delta p \approx h_0$$

$$\Delta q_1 \cdots \Delta q_r \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \approx h_0^r$$

$\mu$ 空间中一个  $h_0^r$  相格

(代表粒子的一个运动状态)

体积元  $\Delta \omega_1, \Delta \omega_2, \dots, \Delta \omega_l, \dots$

能级  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$

简并度  $\frac{\Delta \omega_1}{h_0^r}, \frac{\Delta \omega_2}{h_0^r}, \dots, \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}, \dots$

粒子数  $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$

量子玻尔兹曼系统

$h$  

$h_0$

$\omega_l$  

$\frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$

经典系统

量子的玻尔兹曼统计  
(玻尔兹曼统计的量子表述)

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

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

经典的玻尔兹曼统计  
(玻尔兹曼统计的经典表述)

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

$$Z_1 = \sum_l \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} e^{-\beta \varepsilon_l}$$

当体积元  $\Delta \omega_l$  取得足够小时,

$$\Delta \omega_l \rightarrow d\omega = dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r$$

$$Z_1 = \sum_l \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} e^{-\beta \varepsilon_l} \longrightarrow Z_1 = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{h_0^r} dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r$$

①粒子可分辨时

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

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

$$S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right]$$

$$F = -NkT \ln Z_1$$

②粒子不可分辨时

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

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

$$S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] - k \ln N!$$

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N!$$

➤ 因为配分函数  $Z_1 \propto 1/h_0^r$ ，所以内能和广义力的结果与  $h_0$  的选择无关，但是选择不同的  $h_0$  值，熵函数和自由能可以差一个常数。

# § 7.2 理想气体的物态方程

## 1. 配分函数

考虑单原子分子理想气体：

- **单原子分子**：无内部结构的质点
- **理想气体**：分子之间没有相互作用（或者气体分子之间的相互作用势能被忽略）
- **考虑无外场**：因此分子运动看作是在容器内的自由运动

气体分子在体积为 $V$  的3维空间中自由平动，则其能量为

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

**一般情况下，气体满足经典极限条件，因而遵从玻耳兹曼分布。**由于气体在宏观大小的容器内，分子的平动能量等都可视为连续，因此用经典统计理论进行讨论。

微观状态由 $\mu$ 空间 $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ 的相格描述。

在相体元  $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  范围内，分子可能的微观状态数为：

$$\frac{d\omega}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

配分函数为：

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

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

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (a > 0)$$



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

## 2. 基本热力学函数

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

### ➤ 物态方程

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right] = \frac{N}{\beta V} = \frac{NkT}{V}$$

### ➤ 内能

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right] = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

### ➤ 熵

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] - k \ln N! = Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + \beta \frac{3}{2\beta} \right] - k \ln N! \\ &= nR \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2k\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] - k \ln N! \end{aligned}$$

与热力学得到的结果一致。

# 回顾

➤ 最可几分布  $\sum_l a_l = N, \sum_l a_l \varepsilon_l = E$

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

Boltzmann distribution

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

Bose distribution

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

Fermi distribution

当  $e^\alpha \gg 1$  时  $a_{M.B} \approx a_{B.E} \approx a_{F.D}$

即  $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$  —— 经典极限条件

➤ 玻尔兹曼分布  $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

➤ 玻尔兹曼统计的配分函数

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

➤ 热力学量的统计表达式

$$\left\{ \begin{array}{l} U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \\ Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \\ S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] \\ F = -NkT \ln Z_1 \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] - k \ln N! \\ F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \end{array} \right.$$

➤ 玻尔兹曼关系式  $S = k \ln \Omega$



## ➤ 经典玻尔兹曼统计

$$\omega_l \quad \longrightarrow \quad \frac{d\omega}{h_0^r}, \quad d\omega = dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r$$

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad \longrightarrow \quad a = \frac{d\omega}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta \varepsilon}$$

$$Z_1 = \sum \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \quad \longrightarrow \quad Z_1 = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{h_0^r} dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r$$

## ● 单原子分子玻尔兹曼统计的配分函数

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dx dz dp_x dp_y dp_z = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

## 2. 经典极限条件

经典极限条件为:  $e^\alpha \gg 1$

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

对于单原子分子理想气体则有

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

由此可见, 经典极限条件在下列三种情况下容易满足

- ①  $N/V$  愈小, 即气体愈稀薄
- ② 温度愈高
- ③ 分子质量  $m$  愈大

实验发现: 在  $1 p_n$  下, 处于沸点时, 除了  $He$  之外, 一般气体都能满足上面的经典极限条件。

## ● 经典极限条件的其它表述

分子热运动的平均能量约为:

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

$$\varepsilon \sim \pi kT \quad \longrightarrow \quad p = \sqrt{2m\varepsilon} = \sqrt{2\pi mkT}$$

所以分子热运动的德布罗意波长（简称为热波长）约为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

令分子数密度  $n \equiv N/V$ ，则经典极限条件表述为:

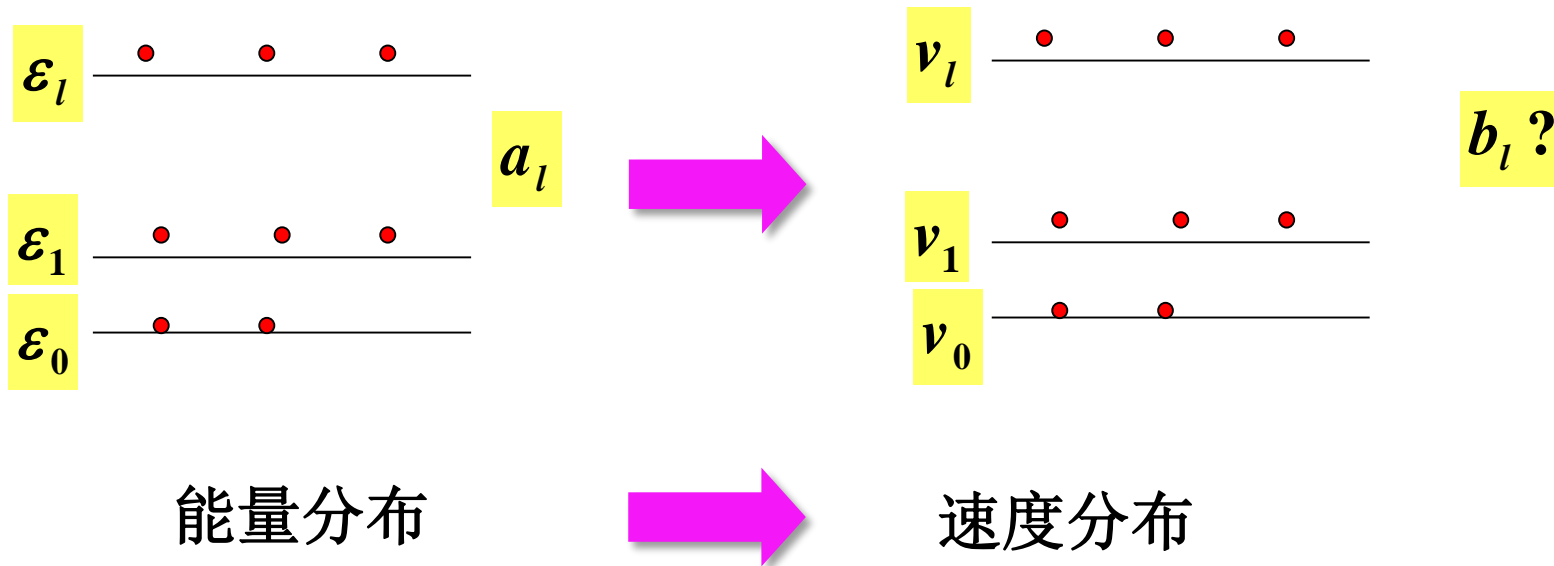
$$e^\alpha \gg 1 \Leftrightarrow n\lambda^3 \ll 1 \Leftrightarrow \lambda \ll \frac{1}{n^{1/3}} \equiv \text{分子之间的平均距离}$$

物理意义：满足经典极限条件的气体分子的平均距离远大于气体分子的热波长。此时，量子效应忽略，这正是“经典”的含义。

# § 7.3 麦克斯韦速度分布律

## 1. 基本思路

一般情形下，气体满足经典极限条件，遵从玻耳兹曼分布。



出发点:

$$a = \frac{\Delta\omega}{h^3} e^{-\alpha - \beta\varepsilon},$$

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

气体分子质心的平移运动

## 2. 麦克斯韦速度分布律和速率分布律

我们用经典理论讨论。设气体有 $N$ 个分子，体积为 $V$ 。

### (1) 分子按动量分布

$\mu$ 空间体积元 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 内，分子质心平动的状态数为：

$$\frac{d\omega}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

对空间积分可得：在体积 $V$ 内，动量在相体积 $dp_x dp_y dp_z$ 内，分子质心平动的状态数为：

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

由玻尔兹曼分布，能量为 $\varepsilon_s$ 的量子态 $s$ 上的平均粒子数 $f_s$ 为

$$f_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$$

所以在体积 $V$ 内，质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的分子数：

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

参数 $\alpha$ 由总分子数为 $N$ 的条件定出

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

积分后整理，得

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

所以在体积 $V$ 内，质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的分子数：

$$dn = N \left( \frac{1}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

## (2) 分子按速度分布

如果用速度做变量，以 $v_x, v_y, v_z$ 代表速度的三个分量

$$p_x = mv_x, p_y = mv_y, p_z = mv_z \Rightarrow dp_x = mdv_x, dp_y = mdv_y, dp_z = mdv_z$$

则速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为:

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

所以在**单位体积内**，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为:

$$n = \frac{N}{V}$$

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

此即为**麦克斯韦速度分布率**。

函数  $f(v_x, v_y, v_z)$  称为**速度分布函数**，它表示单位体积内，在速度的单位间隔内的粒子数

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

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

### (3) 分子按速率分布

在速度的球极坐标下，速度空间的体积元为

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

速率与方向无关，故需对速度分布律进行角度 $\theta$ 、 $\varphi$ 的积分，可得单位体积内，速率在 $v \sim v+dv$ 范围内的分子数为

$$4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \equiv f(v)dv \quad \text{——麦克斯韦速率分布律}$$

速率分布函数 $f(v)$ 满足条件

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

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = n$$



### 3. 特征速率

#### ① 最概然速率 $v_m$

速率分布函数有一个最大值，使速率分布函数取最大值的速率称为**最概然速率**。

由速率分布律：
$$f(v) = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2$$

最概然速率必须满足：
$$\left. \frac{df}{dv} \right|_{v=v_m} = 0$$

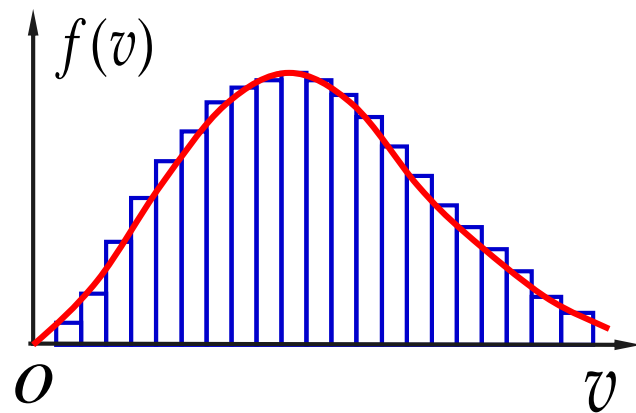
$$\therefore \left. \frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 \right) \right|_{v=v_m} = 0 \Rightarrow \left. \left( 2 - \frac{mv^2}{kT} \right) \right|_{v=v_m} = 0, \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$


物理意义：把速率分为相等的间隔， $v_m$ 所在间隔分子数最多。

## ②平均速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{v_1 dN_1 + v_2 dN_2 + \cdots + v_i dN_i + \cdots + v_n dN_n}{N}$$

$$\therefore \bar{v} = \frac{\int_0^N v dN}{N} = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{n}$$



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

➤ 常用高斯积分公式

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

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2} \frac{1}{a^{n+1}}, \quad (a > 0)$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (a > 0)$$

③方均根速率  $v_{rms} \equiv \sqrt{\overline{v^2}}$

$$\begin{aligned} v_{rms}^2 = \overline{v^2} &= \frac{\int_0^\infty v^2 f(v) dv}{n} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{5/2} = \frac{3kT}{m} \end{aligned}$$



$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

➤三种速率的比较

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{kT}{m}}, \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

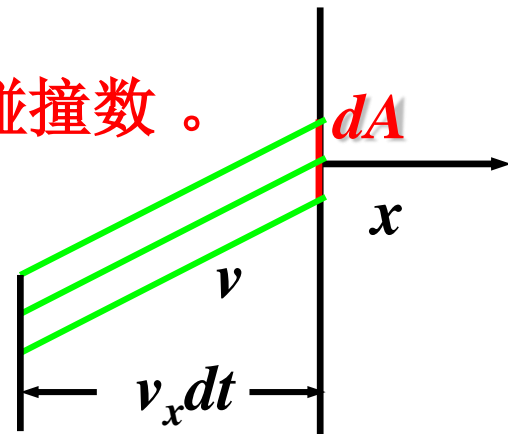
$$\therefore v_m < \bar{v} < v_{rms}$$

### 3. 麦克斯韦速度分布律的应用——碰撞数

在单位时间内碰撞到单位面积器壁上的分子数叫碰撞数。

由麦克斯韦速度分布律：单位体积内，速度在  $v_x \sim v_x + dv_x$ ,  $v_y \sim v_y + dv_y$ ,  $v_z \sim v_z + dv_z$  范围内的分子数：

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$



考虑器壁上某截面积为  $dA$  的面积元，以  $d\Gamma dA dt$  表示在  $dt$  时间内，碰到  $dA$  面积上，速度在  $v_x \sim v_x + dv_x$ ,  $v_y \sim v_y + dv_y$ ,  $v_z \sim v_z + dv_z$  范围内的分子数。这些分子位于以  $v(v_x, v_y, v_z)$  为轴线，以  $v_x dt$  为高的柱体内，同时速度在  $dv_x dv_y dv_z$  的范围内，这个柱体的体积为  $v_x dA dt$ ，因此：

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

所以单位时间碰撞到单位面积上的粒子数(碰壁数)是：

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_0^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) v_x dv_x$$

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

如果容器壁上有一个小孔，分子就会从小孔逸出，则单位时间内逸出的分子等于碰到小孔面积上的分子数。分子从小孔逸出的过程叫泻流。

**例题1:** 试根据麦克斯韦速度分布律证明, 速度的涨落为:

$$\overline{(v - \bar{v})^2} = \frac{kT}{m} \left( 3 - \frac{8}{\pi} \right)$$

**证明:**

$$\because \overline{(v - \bar{v})^2} = \overline{v^2 - 2v\bar{v} + \bar{v}^2} = \overline{v^2} - 2\bar{v} \bar{v} + \bar{v}^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2$$

由麦氏速率分布律已经求出

$$\overline{v^2} = v_{rms}^2 = \frac{3kT}{m}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

所以

$$\overline{(v - \bar{v})^2} = \frac{kT}{m} \left( 3 - \frac{8}{\pi} \right)$$

**例题2:** 表面活性物质的分子在液面上做二维自由运动，可以看做二维气体，试写出二维气体中分子的速度分布律和速率分布率，并求出平均速率，最概然速率和方均根速率。

**解:** 活性分子做二维自由运动，它的平动能量为

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

设气体有 $N$ 个分子，液面的表面积为 $S$ 。动量在相体积 $dp_x dp_y$ 内，分子质心平动的状态数为：

$$\frac{S}{h^2} dp_x dp_y$$

应用玻耳兹曼分布的经典表达式可知：质心平动动量在 $dp_x dp_y$ 范围内的分子数为：

$$\frac{S}{h^2} dp_x dp_y e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2)}$$

由于总分子数为 $N$ ，

$$\frac{S}{h^2} \iint dp_x dp_y e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2)} = N \quad \Rightarrow \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{S} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)$$

可求得动量在 $dp_x dp_y$ 范围内的分子数:

$$dn = \frac{N}{2\pi mkT} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2)} dp_x dp_y$$

$$\because p_x = mv_x, p_y = mv_y \Rightarrow dp_x = m dv_x, dp_y = m dv_y$$

所以单位面积内, 速度在 $dv_x dv_y$ 范围内的分子数为:

$$n = \frac{N}{S}$$

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

所以二维气体中分子的速度分布律为

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

在速度空间的极坐标系下, 速度面积元为

$$dv_x dv_y = v dv d\theta$$



对角度积分，可得单位表面积体积上，速率在 $dv$ 范围内的分子数

$$f(v)dv = n2\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv = n \frac{m}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv$$

此为二维气体中分子的速率分布律。

➤ 最可几速率  $\frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v \right) = 0 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

➤ 平均速率  $\bar{v} = \int_0^{+\infty} \frac{m}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$

➤ 方均根速率

$$\overline{v^2} = \int_0^{+\infty} \frac{m}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv = \frac{2kT}{m} \Rightarrow v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

## § 7.4 能量均分定理

**能量均分定理：**对于处在温度为  $T$  的平衡状态的经典系统，粒子能量 ( $\varepsilon$  的表达式) 中每一个平方项的平均值等于  $\frac{1}{2}kT$ 。

### 1. 证明过程

粒子的能量表示为粒子的动能和势能之和，即

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$$

设粒子的自由度为  $r$ ，则由经典力学可知粒子的动能可以表示为广义动量的平方项之和

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2, \quad a_i = a_i(q_1, q_2, \dots, q_r) > 0$$

经典玻耳兹曼分布为 
$$e^{-\alpha - \beta\varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r}$$

#### (1) 与动能有关部分

粒子沿某一个方向的动能的平均值为：

$$\overline{\frac{1}{2} a_i p_i^2} = \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\alpha - \beta\varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r}$$

$$\overline{Q} = \frac{\int Q dN}{\int dN}$$

$$\begin{aligned}
\overline{\frac{1}{2} a_i p_i^2} &= \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\
&= \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\
&= \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_r}{h_0^r} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i
\end{aligned}$$

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

由于

$$\begin{aligned}
\int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i &= - \int \frac{1}{2\beta} p_i de^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \\
&= - \frac{p_i}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i = \frac{1}{2\beta} \int e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i
\end{aligned}$$

所以有

$$\overline{\frac{1}{2} a_i p_i^2} = \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_r}{h_0^r} \int \frac{1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i$$

$$\begin{aligned}
\overline{\frac{1}{2} a_i p_i^2} &= \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon + \frac{\beta}{2} a_i p_i^2} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_r}{h_0^r} \int \frac{1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2} dp_i \\
&= \frac{1}{2\beta} \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\
&= \frac{1}{2\beta} \frac{1}{Z_1} Z_1 = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT
\end{aligned}$$

## (2) 与势能有关部分

假设势能中一部分可以表示为平方项：

$$\varepsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \cdots, q_r), \quad b_i = b_i(q_{r'+1}, \cdots, q_r) > 0$$

则可同样证明

$$\overline{\frac{1}{2} b_i q_i^2} = \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} b_i q_i^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} = \frac{1}{2} kT$$

$$a_i \rightarrow b_i$$

$$q_i \rightarrow p_i$$

这就证明了：能量  $\varepsilon$  中每一个平方项的平均值等于  $\frac{1}{2} kT$

## 2. 物理应用

### ①单原子分子理想气体

单原子分子只有平动，粒子能量为

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

根据能量均分定理，在温度为 $T$ 时，单原子分子的平均能量为：

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

单原子分子理想气体的内能为： $U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}NkT$

$$\text{定容热容量： } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}Nk$$

$$\text{定压热容量： } C_p = C_V + nR = \frac{5}{2}Nk, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$

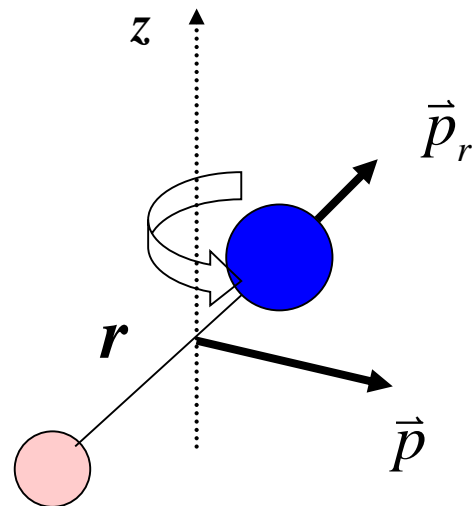
➤实验表明：理论结果与实验结果符合的很好。但是，在上面的讨论中将原子看作一个质点，完全没有考虑原子内电子的运动。原子内的电子对热容量没有贡献是经典理论所不能解释的，要用量子理论才能解释。

## ②双原子分子理想气体

双原子分子的运动有平动、转动和振动，分子的能量表达式为

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

$$m = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad I = \mu r^2$$



如果不考虑原子间的相对运动(分子是完全刚性的)，分子能量表达式中有五个平方项，则分子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) = \frac{5}{2} kT$$

则双原子分子理想气体的内能和热容量为

$$U = \frac{5}{2} NkT, \quad C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} Nk$$

$$C_p = C_v + nR = \frac{7}{2}Nk, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1.40$$

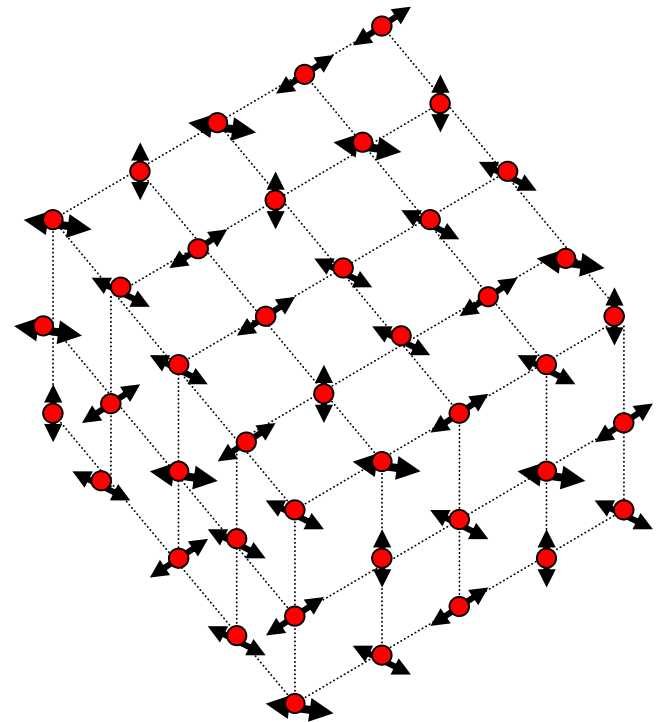
➤实验表明：除低温下的氢气，实验结果与理论都符合。氢气在低温下的性质经典理论不能解释。

➤不考虑两原子的相对运动也缺乏依据。如果考虑分子内原子间的振动，分子的能量中将有7个平方项，能均分定理给出的结果将与实验不符，这一点也是经典理论不能解释的。

### ③固体中的原子

固体中的原子可以在其平衡位置附近作振动，假设各原子的振动是相互独立的简谐振动，它的能量是

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 y^2 \\ & + \frac{1}{2m} p_z^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 z^2 \end{aligned}$$



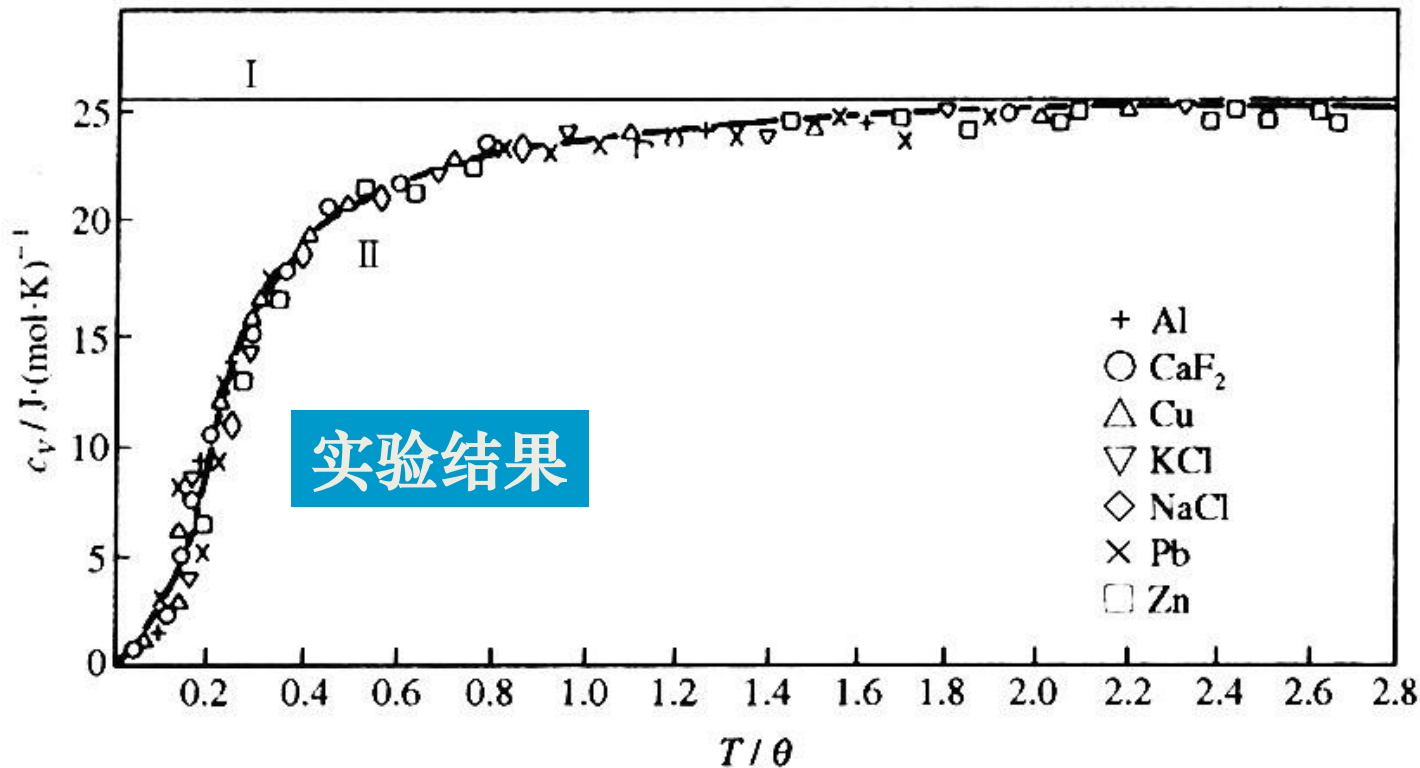
由能均分定理可知，一个原子的平均能量为：

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

则固体的内能和热容量为

$$U = 3NkT, \quad C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk$$

所有理想固体有相同的热容量！





➤  $C_V=3Nk$ 与杜隆、珀蒂在1818年由实验发现的结果比较(测出定压热容量算出定容热容量)，在室温和高温符合的很好。但在低温范围内，实验发现固体的热容量随温度降低的很快，当温度趋近绝对零度时，热容量也趋近于零。这个事实经典理论不能解释。

➤ 金属中存在自由电子，如果将能量均分定理应用于自由电子，自由电子的热容量与离子振动的热容量有相同的数量级。实验结果是，在3K以上自由电子的热容量与离子振动的热容量相比，可以忽略不计。这个事实经典理论也不能解释。

## 回顾

### ➤ 玻尔兹曼速度分布律

单位体积内，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为：

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

### ➤ 玻尔兹曼速率分布律

单位体积内，速率在 $v \sim v + dv$ 范围内的分子数为

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

### ➤ 能均分定理

**能量均分定理：**对于处在温度为 $T$ 的平衡状态的经典系统，粒子能量（ $\varepsilon$ 的表达式）中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

## ➤ 能均分定理的应用

①单原子分子理想气体（忽略电子的贡献）：

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

②双原子分子理想气体（不考虑两原子的相对运动）：

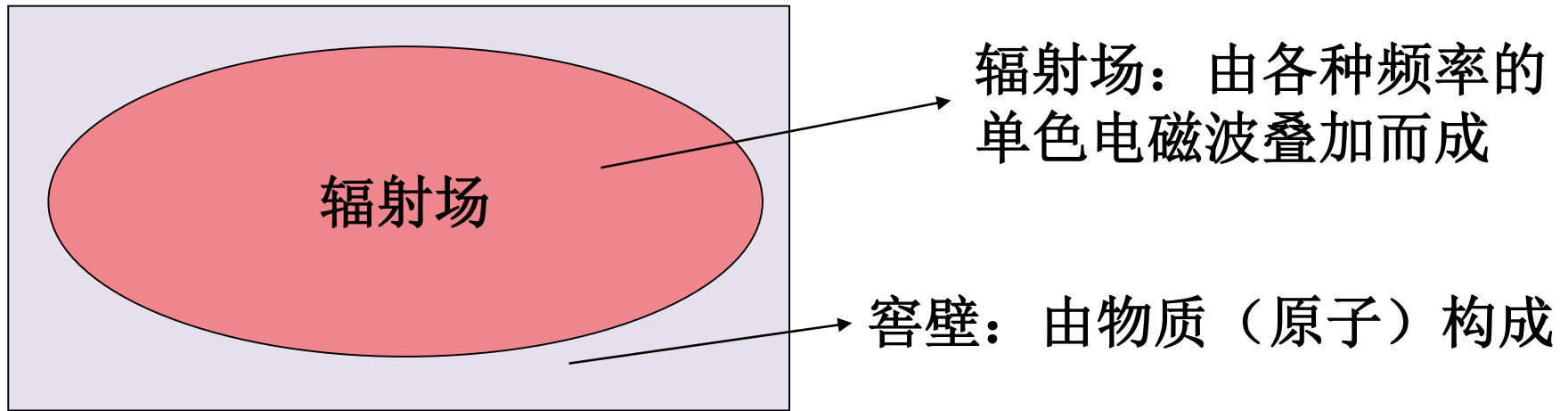
$$C_V = \frac{5}{2} Nk$$

③固体中的原子：

$$C_V = 3Nk$$

杜隆-珀蒂定律

### 3. 平衡辐射和紫外灾难



#### (1) 空腔辐射的电磁场

由电磁波的线性叠加原理和数学的傅里叶分解，空腔内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波叠加：

$$\text{单色平面波： } \vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

辐射平衡时，满足空腔内的周期性边界条件，所以波矢（相当于动量）的三个分量可能值是

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = \frac{2\pi n_x}{L_x}, & n_x = 0, \pm 1, \pm 2L \\ k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} = \frac{2\pi n_y}{L_y}, & n_y = 0, \pm 1, \pm 2L \\ k_z = \frac{2\pi}{\lambda_z} = \frac{2\pi n_z}{L_z}, & n_z = 0, \pm 1, \pm 2L \end{cases}$$

由电动力学可知，每一个单色平面波对应的电场分量有**两个**偏振方向，这两个偏振相互**垂直**，方向都和波矢**垂直**；磁场分量也有相应的表达式。电场分量的波动方程为：

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = 0$$

可得真空中的色散关系

$$\omega = c \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = ck$$

## (2) 空密辐射的自由度数

在经典力学看来，具有一定波矢  $\vec{k}$  和一定偏振的单色平面波可以看成辐射场的一个自由度，它以圆频率  $\omega$  随着时间作简谐振动，故对应于一个振动自由度（粒子化）。

所以在体积  $V$  内，波矢量在  $k_x \sim k_x + dk_x, k_y \sim k_y + dk_y, k_z \sim k_z + dk_z$  范围内，辐射场的振动自由度数

$$2 \cdot dn_x dn_y dn_z = 2 \cdot \left( \frac{dk_x}{2\pi} L_x \right) \cdot \left( \frac{dk_y}{2\pi} L_y \right) \left( \frac{dk_z}{2\pi} L_z \right)$$

**2——偏振因子**

$$= \frac{V}{4\pi^3} dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z$$

进一步，波数在  $k \sim k + dk$  范围内的自由度数，则需对波矢的立体角积分

$$\iint_{\Omega} \frac{V}{4\pi^3} dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z = \frac{V}{4\pi^3} k^2 dk \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

又  $\because \omega = ck$

$\because$  在体积  $V$  内，圆频率在  $\omega \sim \omega + d\omega$  的范围内，辐射场的振动自由度数为

$$\frac{V}{\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 d \left( \frac{\omega}{c} \right) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \equiv D(\omega) d\omega$$

### (3) 辐射场的内能

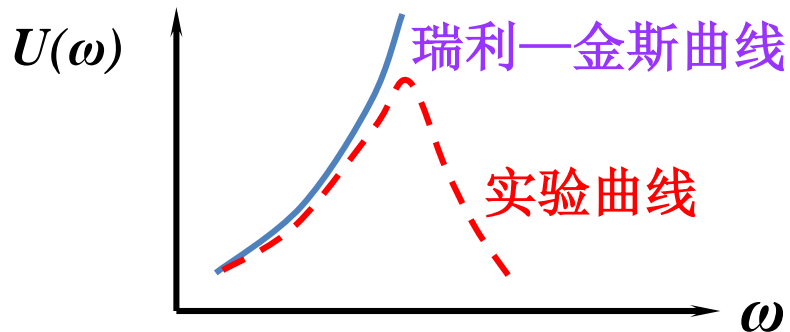
根据能量均分定理，温度为  $T$  时，每个振动自由度的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = kT$$

所以，在体积  $V$  内，圆频率大小在  $\omega \sim \omega + d\omega$  的范围内，辐射场的内能为

$$kTD(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega \equiv U(\omega) d\omega \text{ —— 瑞利—金斯公式}$$

在低频范围，瑞利—金斯公式的结果与实验符合得较好，在高频范围二者有尖锐歧异，这就是**紫外灾难**。



$$U(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

有限温度  $T$  下平衡辐射总能量:

$$\int_0^{\infty} U(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} kT \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega \rightarrow \infty \quad \text{总能量发散}$$

➔  $C_V = \frac{V}{\pi^2 c^3} k \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega \rightarrow \infty \quad \text{热容量发散}$

➤ 热力学中，内能和温度的四次方成正比（见第二章）

$$U = aT^4 V = \text{有限值}$$

➤  $C_V \rightarrow \infty$  的后果就是：在吸收有限热量的情况下，不能升温，辐射场和器壁不能达到热平衡，实际这是不可能的。



- **问题原因：**经典电动力学给出辐射场有无限多个振动自由度，经典统计的能量均分定理指出每个振动自由度的平均能量为 $kT$ 。可见，经典物理存在原则性困难。
- 综上所述，经典统计的能量均分定理既给出了一些正确的结论，也有一些结果与实验不符。这些问题在**量子理论**中都会得到解决。历史上普朗克首先用量子概念得到了平衡辐射的正确结论。

**例题3:** 已知粒子遵从经典玻尔兹曼分布, 其能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + ax^2 + bx, \quad a > 0$$

求平均能量  $\bar{\varepsilon}$

**解:** 设把势能项配平方,

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + a \left( x + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a}$$

根据能均分定理, 可得

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

## § 7.5 理想气体的内能和热容量

经典统计的能量均分定理不能解释的几个问题

- 原子内的电子对热容量为什么无贡献？
- 双原子分子的振动在常温下为什么对热容量无贡献？
- 低温下氢的热容量所得结果与实际不符，为什么？

这些都需要量子理论来解释，本节以双原子分子理想气体为例来说明！

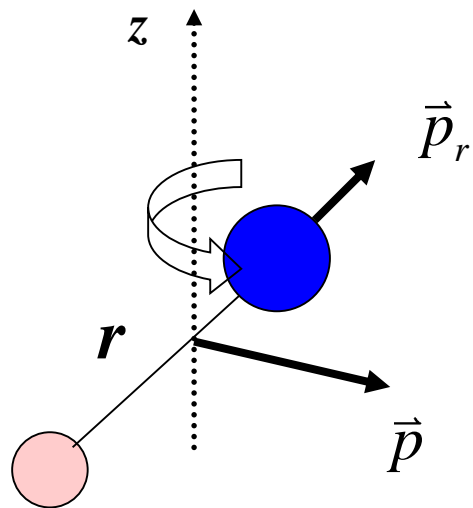
### 1. 双原子分子的能量

暂时不考虑电子的运动，双原子理想气体分子的能量分成三个部分：

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r$$

质心平动能：
$$\varepsilon^t = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

$$m = m_1 + m_2$$



振动能量:  $\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu} p_r^2 + u(r), \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

转动能量:  $\varepsilon^r = \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2), \quad I = \mu r^2$

平动、振动、转动能级的简并度分别用 $\omega^t, \omega^v, \omega^r$ 表示, 则总的简并度为:

$$\omega_l = \omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r$$

配分函数 $Z_1$ 可表为

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

$$Z_1^t \equiv \sum_t \omega^t e^{-\beta \varepsilon^t}, \quad Z_1^v \equiv \sum_v \omega^v e^{-\beta \varepsilon^v}, \quad Z_1^r \equiv \sum_r \omega^r e^{-\beta \varepsilon^r}$$

所以双原子分子的内能为：

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1^t + \ln Z_1^v + \ln Z_1^r) = U^t + U^v + U^r$$

$$U^t \equiv -N \frac{\partial \ln Z_1^t}{\partial \beta}, \quad U^v \equiv -N \frac{\partial \ln Z_1^v}{\partial \beta}, \quad U^r \equiv -N \frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial \beta}$$

定容热容量为：

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U^t}{\partial T} + \frac{\partial U^v}{\partial T} + \frac{\partial U^r}{\partial T} = C_V^t + C_V^v + C_V^r$$

$$C_V^t \equiv \frac{\partial U^t}{\partial T}, \quad C_V^v \equiv \frac{\partial U^v}{\partial T}, \quad C_V^r \equiv \frac{\partial U^r}{\partial T}$$

**配分函数的析因子性质：**当粒子的各种运动状态（平动，转动，振动）是准独立的情况下，粒子的能量可以近似表示为各种运动形态的能量之和，则粒子的配分函数是各种运动状态相应的配分函数的乘积：

$$Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$$

## 2. 分子质心平动对内能和热容量的贡献

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

量子:  $Z_1^t = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta\varepsilon^t}}{h^3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} \iiint e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$

经典:  $Z_1^t = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta\varepsilon^t}}{h_0^3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h_0^3} \iiint e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$

$$\therefore Z_1^t = V \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \xrightarrow{h_0 \rightarrow h} Z_1^t = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

## 质心平动对内能贡献

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

和能量均分定理得到的结果一样

### 3. 振动对内能和热容量的贡献

双原子分子中两原子的相对振动可以看成是线性谐振子。

经典:  $\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu} (p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2)$

在量子描述下:  $\varepsilon^v = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1$$

振动的配分函数为

$$Z_1^v = \sum_v \omega^v e^{-\beta \varepsilon^v} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)} = e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$


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

第一项意义:  $N$  个振子的零点能量之和, 与温度无关

第二项意义: 温度为  $T$  时的热激发能量

热容量:  $C_V^v = \frac{\partial U^v}{\partial T} = Nk \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$

引入**振动特征温度**： $k\theta_v \equiv \hbar\omega$


$$\begin{cases} U^v = \frac{N}{2} k\theta_v + \frac{Nk\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} \\ C_V^v = Nk \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \end{cases}$$

$\theta_v$  取决于分子的振动频率，可以用分子光谱数据定出，对一般气体  $\theta_v \approx 10^3 K$

分子	$\theta_v / (10^3 K)$	分子	$\theta_v / (10^3 K)$
H <sub>2</sub>	6.10	CO	3.07
N <sub>2</sub>	3.34	NO	2.69
O <sub>2</sub>	2.23	HCL	4.14

**特征温度表征了能级的分立特性是否显著。**

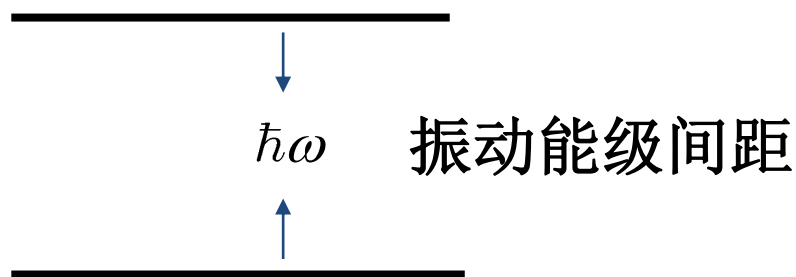


➤ 低温极限（在常温下）  $T \ll \theta_v$

$$U^v = \frac{N}{2} k\theta_v + \frac{Nk\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} \xrightarrow{T \ll \theta_v} \frac{N}{2} k\theta_v + Nk\theta_v e^{-\theta_v/T} \approx \frac{N}{2} k\theta_v$$

$$C_V^v = Nk \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \xrightarrow{T \ll \theta_v} Nk \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\theta_v/T} \approx 0$$

**物理意义：**在室温下  $\hbar\omega \gg kT$ ，振子几乎全部都冻结在基态，当温度  $T$  升高时，它们几乎不吸收热量，故在常温下，振动自由度不参与能量均分！对热容量的贡献趋于零，和实验一致。



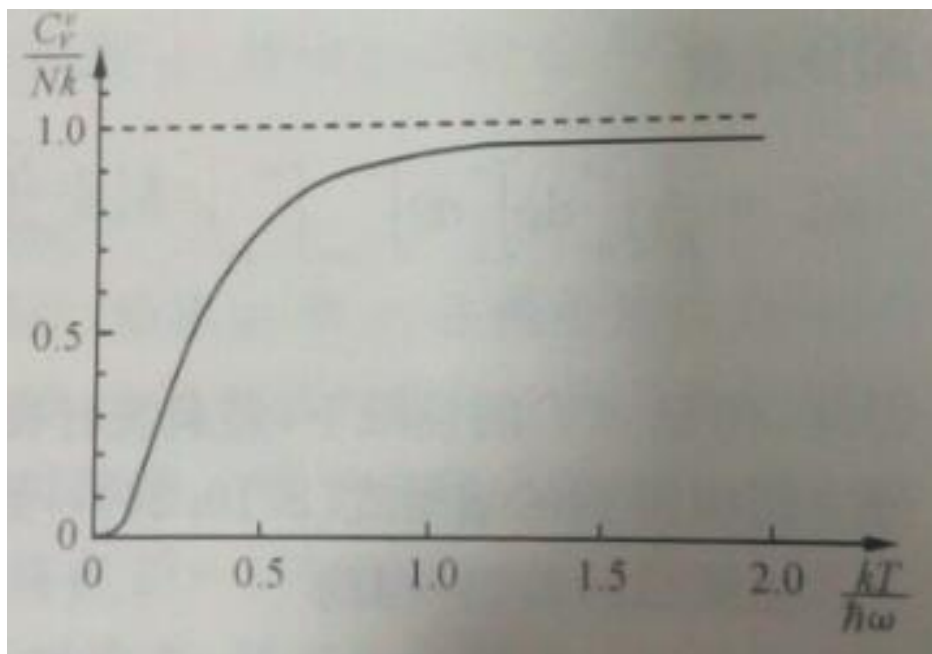
一般性评论：“高能自由度被冻结”的现象只有在量子理论基础之上才能理解。

➤ 高温极限  $T \gg \theta_v$

$$U^v = \frac{N}{2} k\theta_v + \frac{Nk\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} \xrightarrow{T \gg \theta_v} \frac{N}{2} k\theta_v + NkT$$

$$C_V^v = Nk \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \xrightarrow{T \gg \theta_v} Nk$$

与能量均分定理一致。能级近似连续，趋于经典极限。



## 4. 转动对内能和热容量的贡献

异核双原子分子：CO, NO, HCl

同核双原子分子：H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

根据量子理论，分子转动状态用角量子数 $l$ 和磁量子数 $m$ 描述。

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$L_z = m\hbar, \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l$$

异核双原子分子的转动能级为

$$\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

能级的简并度为  $\omega^r = 2l+1$

因此转动配分函数为

$$Z_1^r = \sum_r \omega^r e^{-\beta\varepsilon^r} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$$

为表示结果和讨论方便，引入转动特征温度  $\theta_r$

$$\frac{\hbar^2}{2I} = k\theta_r \quad \longrightarrow \quad Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}l(l+1)}$$

$\theta_r$  决定于分子的转动惯量，由分子的光谱实验数据定出

分子	$\theta_r / K$	分子	$\theta_r / K$
H <sub>2</sub>	85.4	CO	2.77
N <sub>2</sub>	2.86	NO	2.42
O <sub>2</sub>	2.70	HCL	15.1

在常温范围除氢气外，有  $\theta_r \ll T$ ，在这种情况下当  $l$  改变时，可以看成准连续变量，所以配分函数中的求和可以用积分代替，

$$x = l(l+1)\theta_r / T \Rightarrow dx = (2l+1)\theta_r / T, dl = 1$$

$$\longrightarrow Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}l(l+1)} = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

$$\therefore Z_1^r = \frac{2I}{\beta \hbar^2}$$

$$\therefore U^r = -N \frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial \beta} = NkT, \quad C_V^r = Nk$$

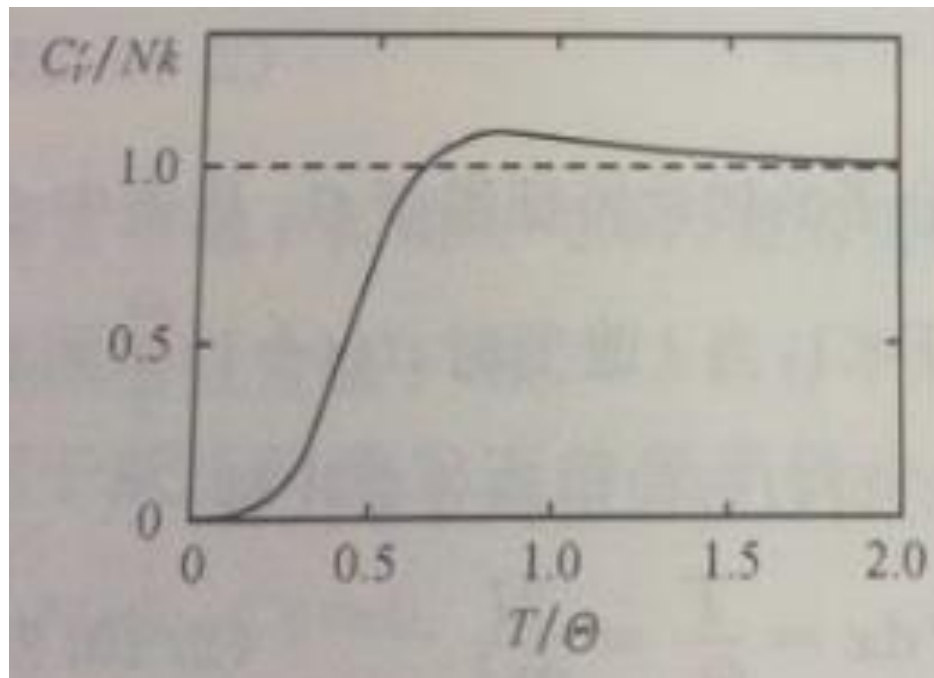
这正是经典统计的**能量均分定理**的结果，与实验结果一致。在常温范围内转动能级间距远小于 $kT$ ，因此可以看成准连续的变量，量子统计和经典统计得到的转动热容量是相同的。

在低温极限下 $T \rightarrow 0$ ，配分函数的各项随着  $l$  的增加而迅速减小，对  $l$  的求和只需要考虑第一、二项就够了

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)} \approx 1 + 3e^{-2\frac{\theta_r}{T}}$$

转动对气体的内能和热容量的贡献为

$$U^r = -N \frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial \beta} = N \frac{6k\theta_r e^{-2\frac{\theta_r}{T}}}{1+3e^{-2\frac{\theta_r}{T}}} \approx 6Nk\theta_r e^{-2\frac{\theta_r}{T}}, \quad C_V^r \approx 12Nk \left( \frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\frac{\theta_r}{T}}$$



- 同核双原子分子的转动对内能和热容量的贡献

据微观粒子全同性原理，氢分子核的波函数应该是反对称的。氢分子转动状态：两氢核的自旋平行 ( $S=1$ 三重态)，转动量子数  $l$  只能取**奇数**——正氢；两氢核的自旋反平行 ( $S=0$ 单态)，转动量子数  $l$  只能取**偶数**——仲氢。正氢与仲氢相互转化的概率很小，在通常实验条件下，正氢占  $3/4$ ，仲氢占  $1/4$ 。

正氢的转动配分函数  $Z_{10}^r = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$


仲氢的转动配分函数  $Z_{1P}^r = \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$

氢气的转动内能为  $U^r = -\frac{3}{4}N \frac{\partial \ln Z_{10}^r}{\partial \beta} - \frac{1}{4}N \frac{\partial \ln Z_{1P}^r}{\partial \beta}$

在高温极限下  $\theta_r \ll T$ ,

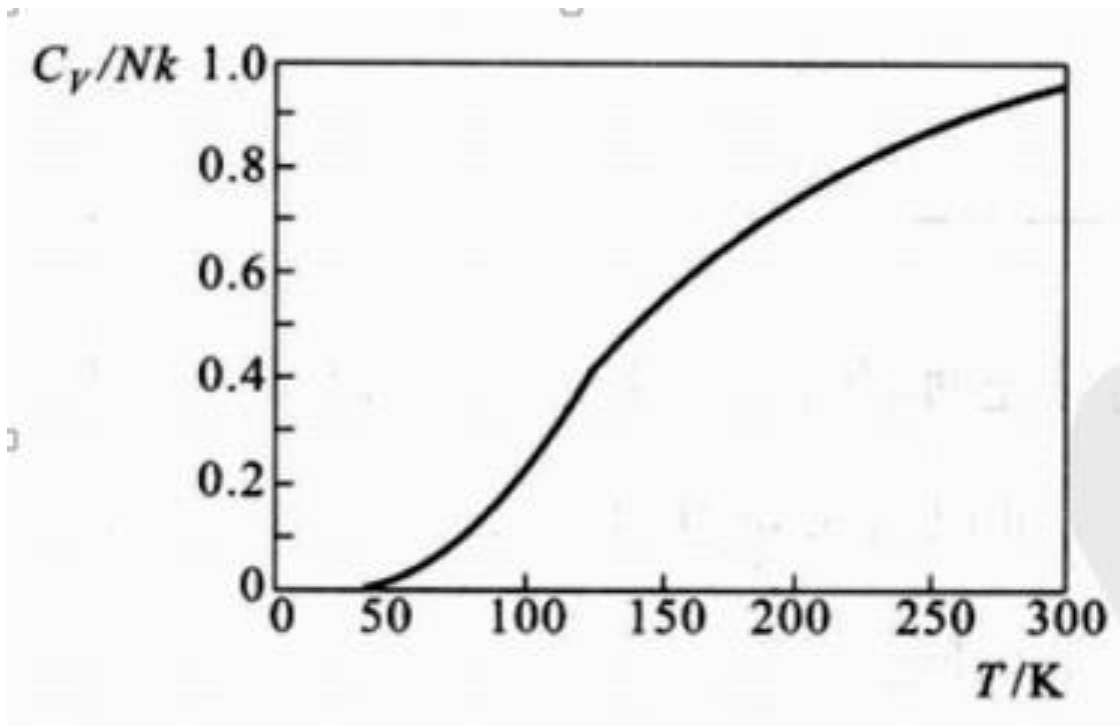
$$x = l(l+1)\theta_r / T, \quad dx = 2(2l+1)\theta_r / T, \quad dl = 2$$

$$\therefore Z_{10}^r = Z_{1P}^r = \frac{T}{2\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{2\theta_r} = \frac{I}{\beta \hbar^2}$$

  $U_l^r = N \frac{3}{4} \frac{1}{\beta} + N \frac{1}{4} \frac{1}{\beta} = NkT, \quad C_V^r = Nk$

与能量均分定理的结果是一致的。

在低温 ( $T < 90K$ ) 下, 能量均分定理不适用, 需要将配分函数中的级数求和算出。得到的结果与实验结果符合得很好。





## 5. 电子对气体热容的贡献

如果不考虑能级的精细结构，原子内电子激发态和基态能量之差是1-10eV，即：

$$10^{-19} \text{—} 10^{-18} \text{ J}$$

相应的特征温度为  $10^4 \text{—} 10^5 \text{ K}$

一般温度下，热运动难以使得电子取得足够的能量跃迁到激发态，因此，电子被冻结在基态，对热容量不贡献。但是在与特征温度可以比拟的温度范围内，电子运动对热容是有贡献的。

结论：在玻尔兹曼分布适用的条件下，如果任意两个相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon$ 远小于热运动能量 $kT$ ，粒子的能量就可以看作准连续的变量，由量子统计和由经典统计得到的内能和热容量是相同的。

## 6. 双原子分子的经典统计理论

### 双原子分子能量的经典表达式

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2) + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + u(r)\end{aligned}$$

$$m = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad I = \mu r^2$$

分子配分函数为

$$Z_1 = \int \cdots \int e^{-\beta \varepsilon(p, q)} \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h_0^r} \equiv Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$$

➤ 质心平动配分函数

$$\begin{aligned}Z_1^t &= \int e^{-\beta \varepsilon^t} \frac{dx dy dz dp_x dp_y \cdots dp_z}{h_0^3} \\ &= \int e^{-\beta \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y \cdots dp_z}{h_0^3} = V \left( \frac{2m\pi}{\beta h_0^2} \right)^{3/2}\end{aligned}$$

## ➤ 振动配分函数

$$\begin{aligned} Z_1^v &= \iint e^{-\beta \varepsilon^v} \frac{dp_r dr}{h_0} = \iint e^{-\frac{\beta}{2\mu}(p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2)} \frac{dp_r dr}{h_0} \\ &= \frac{1}{h_0} \left( \frac{2\mu\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi}{\beta\mu\omega^2} \right)^{1/2} = \frac{2\pi}{h_0\omega\beta} \end{aligned}$$

## ➤ 转动配分函数

$$\begin{aligned} Z_1^r &= \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \varepsilon^r}}{h_0^2} dp_\theta dp_\phi d\theta d\phi = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)}}{h_0^2} d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \\ &= \frac{1}{h_0^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \left( \frac{2\pi I}{\beta} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi I \sin^2 \theta}{\beta} \right)^{1/2} = \frac{8\pi^2 I}{h_0^2 \beta} \end{aligned}$$



$$\begin{cases} U^t = \frac{3}{2} NkT, & U^v = NkT, & U^r = NkT \\ C_V^t = \frac{3}{2} Nk, & C_V^v = Nk, & C_V^r = Nk \end{cases}$$

与经典能均分定理所得结果一致。

# Review:

(定域系统, 理想气体)

## 玻尔兹曼统计

量子统计:

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

经典统计:

$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r}{h^r}$$

经典近似  
 $kT \gg \Delta \varepsilon$

双原子理想气体运动形式	平动	转动	振动	电子运动
特征温度数量级K	$10^{-14}$	$10^0$	$10^3$	$10^4$
常温下能否采用经典近似	可	可	不可	不可

## § 7.6 理想气体的熵

为简单起见，我们讨论单原子理想气体的熵

### 1. 经典统计理论

$$Z_1 = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}}}{h_0^3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h_0^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

代入熵的统计表达式

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] = Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right) + \beta \frac{3}{2\beta} \right] \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[ 1 + \ln \left( \frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) \right] \end{aligned}$$

$h_0$ 可取任意小数值， $S$ 的值与 $h_0$ 的取值有关，不是绝对熵。

与热力学中理想气体的熵形式上相似

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0, \quad S_0 = n(S_{m0} - R \ln n)$$

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

➤ 问题一：不满足广延性要求

$$T, V, N$$

$$T, 2V, 2N$$

$$S_1 = Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

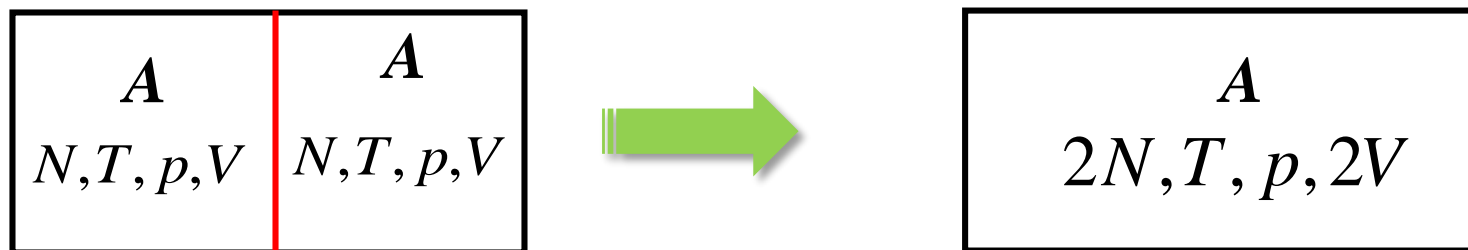
$$S_2 = 2Nk \left[ \ln 2V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

$$S_2 \neq 2S_1$$

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

➤ 问题二：对于同种理想气体混合，存在熵增，即有**吉布斯佯谬**

将各有 $N$ 个原子的同种气体在**等温等压**下混合



$$\left. \begin{aligned}
 S_1 &= 2Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \\
 S_2 &= 2Nk \left[ \ln(2V) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right) + \frac{3}{2} \right]
 \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\quad} \Delta S = S_2 - S_1 = 2Nk \ln 2$$

## 2. 量子统计理论

经典统计方法和满足经典极限条件的玻色（费米）统计方法的分布是相同的，因此两种方法导出的内能和物态方程是相同的，但是熵和自由能的表达式不一样。

$$\text{经典极限下: } \Omega_{B-E} \approx \Omega_{F-D} \approx \frac{\Omega_{M-B}}{N!}, \quad S = k \ln \frac{\Omega_{M-B}}{N!}$$

$$S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right] \longrightarrow S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right] - k \ln N!$$

$$\because Z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \ln N! = N(\ln N - 1)$$

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

量子统计给出的熵符合广延性要求，吉布斯佯谬消失，而且是绝对熵，其中不含任意常数。



## ● 理想气体的熵

$$S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right] - k \ln N!$$

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

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

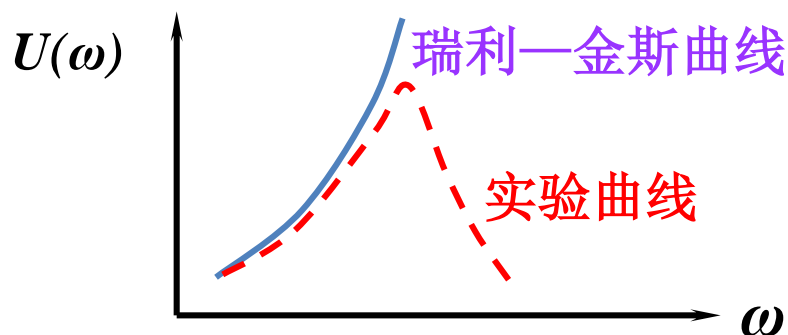
# 回顾

## ➤ 能均分定理

**能量均分定理：**对于处在温度为 $T$ 的平衡状态的经典系统，粒子能量（ $\varepsilon$  的表达式）中每一个平方项的平均值等于  $\frac{1}{2}kT$ 。

## ➤ 能均分定理的应用

### ④平衡辐射和紫外灾难



$$U(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

➤ **配分函数的析因子性质：**当粒子的各种运动状态（平动，转动，振动）是准独立的情况下，粒子的能量可以近似表示为各种运动形态的能量之和，则粒子的配分函数是各种运动状态相应的配分函数的乘积：

$$Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$$

(定域系统, 理想气体)

## 玻尔兹曼统计

量子统计:

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

经典统计:

$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r}{h^r}$$

经典近似  $kT \gg \Delta \varepsilon$

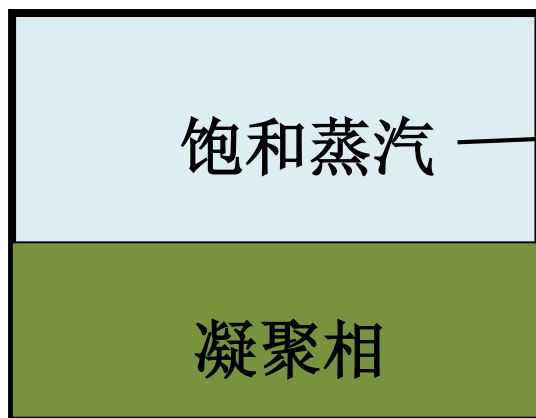
双原子理想气体运动形式	平动	转动	振动	电子运动
特征温度数量级K	$10^{-14}$	$10^0$	$10^3$	$10^4$
常温下能否采用经典近似	可	可	不可	不可

➤ 理想气体的熵:

$$S = Nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] - k \ln N! = Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

# ● 对量子统计熵结论的实验验证

## ① 凝聚相达到平衡的饱和蒸气



理想气体

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

物态方程:  $p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow \ln p = -\ln \frac{V}{N} + \ln k + \ln T$

将饱和蒸气的熵记为  $S_{\text{vap}}$ , 凝聚相的熵记为  $S_{\text{con}}$

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


将熵式除以  $Nk$  与物态方程相加, 整理可得

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

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

相变潜热与熵变关系为： $S_{\text{vap}} - S_{\text{con}} = \frac{nL}{T}$

在足够低温度下， $S_{\text{con}} \ll \frac{nL}{T}$ ， $S_{\text{vap}} \approx \frac{nL}{T}$



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

——萨库尔-铁特罗特公式

实验测量低温下的气体蒸汽压结果与上式计算结果完全吻合！

热力学：在相变潜热 $L$ 与温度无关的近似下

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A$$


## ②单原子理想气体的化学势

$$Z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \ln N! = N(\ln N - 1)$$

以 $\mu$ 表示一个分子的化学势,

热力学:  $dF = -SdT - pdV + \mu dN \Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$

统计物理:  $F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! = -NkT \ln Z_1 + NkT \ln N - NkT$

  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \ln \frac{N}{Z_1} = kT \ln e^{-\alpha} = -kT\alpha$

或者

$$\mu = -kT\alpha$$

$$\mu = kT \ln \frac{N}{Z_1} = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

理想气体满足经典极限条件, 有  $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1$

所以理想气体的化学势是负的。

**例题4:** 计算常温下双原子分子理想气体的转动熵。

**解:** 在常温下, 能级间距 $\Delta\varepsilon \ll kT$ , 能级看成准连续, 采用玻耳兹曼经典统计方法, 取  $h_0 = h$

分子的转动能量为  $\varepsilon^r = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right)$

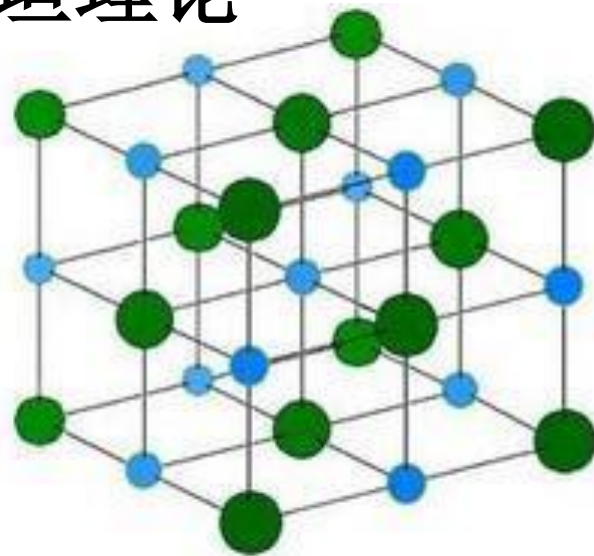
分子的转动配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1^r &= \frac{1}{h^2} \iiint\limits_{\theta, \phi, p_\theta, p_\phi} e^{-\beta\varepsilon^r} d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \\ &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2I} p_\theta^2} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2I \sin^2 \theta} p_\phi^2} dp_\phi \\ &= \frac{2\pi}{h^2} \int_0^\pi \left( \frac{2\pi I}{\beta} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi I \sin^2 \theta}{\beta} \right)^{1/2} d\theta = \frac{2\pi}{h^2} \left( \frac{2\pi I}{\beta} \right) \cdot 2 = \frac{2I}{\beta \hbar^2} \end{aligned}$$

转动熵为

$$S^r = Nk \left[ \ln Z_1^r - \beta \frac{\partial \ln Z_1^r}{\partial \beta} \right] = Nk \left[ \ln \left( \frac{2I}{\beta \hbar^2} \right) + 1 \right]$$

# § 7.7 固体热容量的爱因斯坦理论



## 1. 固体热容量的经典模型

认为固体中的原子可以在其平衡位置附近作微振动（在三个方向上都做简谐振动），并假设原子在三个方向上的振动是独立的，它的能量是

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 y^2 + \frac{1}{2m} p_z^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 z^2$$

应用经典统计的能量均分定理： $U = 3NkT$ ,  $C_V = 3Nk$

✓ 实验结果是：固体的热容量是温度的函数，随温度降低很快减小的。

✓ 经典统计理论结果在高温和室温阶段与实验符合，但在低温是与实验定性的不符合。



## 2. 固体热容量和爱因斯坦理论

爱因斯坦是第一个利用量子分析方法解释固体热容量随温度而降低的人。爱因斯坦认为：固体中的原子的热运动，可以看成是 $3N$ 个独立的简谐振子，**并且假设所有振子的频率 $\omega$ 都相同。**

每一个谐振子的能级为  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots$

因为这些振子都定域在其平衡位置附近作振动，它们是可分辨的，所以遵从玻尔兹曼分布。配分函数为

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

零点能+热激发能量

$$U = -3N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

引入爱因斯坦特征温度  $\theta_E$ :  $k\theta_E = \hbar\omega$

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

定容热容量表为

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

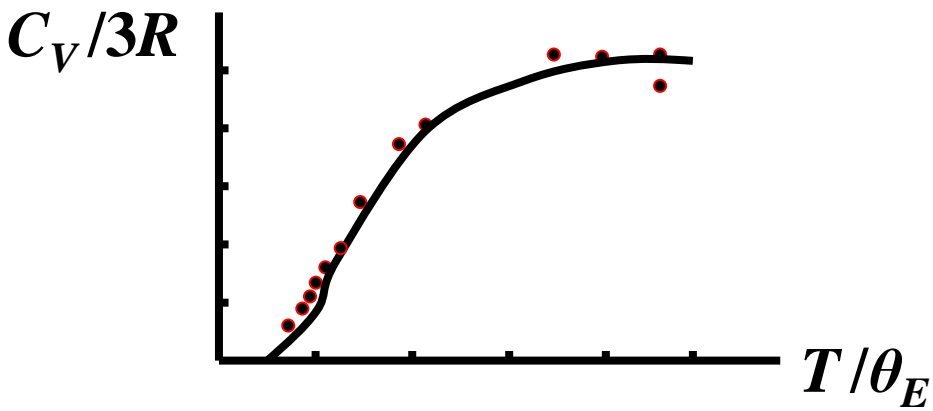
与固体热容量的经典模型的结论相一致

➤ 高温极限  $T \gg \theta_E$

$e^{\theta_E/T} \rightarrow 1, e^{\theta_E/T} - 1 \rightarrow \frac{\theta_E}{T}$   $\longrightarrow$   $C_V = 3Nk$

➤ 低温极限  $T \ll \theta_E$

$e^{\theta_E/T} - 1 \rightarrow e^{\theta_E/T}$   $\longrightarrow$   $C_V = 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \rightarrow 0$



爱因斯坦固体热容量理论与实验定性符合，但是在定量上与实验符合的不好。

## § 7.8 顺磁性固体:二能级系统

从微观角度看,可以假设**磁性离子**定域在晶体的特定格点上,密度比较低,彼此相距足够远,其相互作用可以忽略,这样,顺磁性固体可以看作是由**定域近独立的磁性离子组成的系统**,遵守玻耳兹曼分布。

假定磁性离子的总角动量量子数为  $1/2$ , 粒子在外磁场  $B$  下被磁化, 其磁矩大小为:

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m}$$

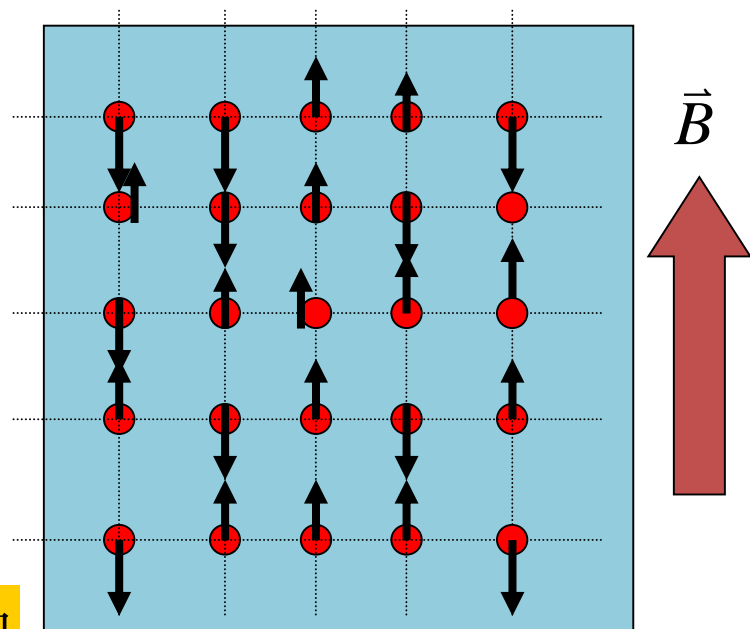
系统磁化能量为

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \begin{cases} -\mu B, & \text{磁矩沿着外磁场方向} \\ \mu B, & \text{磁矩逆着外磁场方向} \end{cases}$$

简并度:  $\omega = 1$

配分函数为:

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{\beta \varepsilon_l} = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}$$



介质磁化功为:  $dW = -\mu_0 m d\mathcal{H} = -m dB$ ,  $B = \mu_0 \mathcal{H}$

$$-m \leftrightarrow Y, \quad B \leftrightarrow y, \quad Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$$

系统总磁矩:

$$Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$$

$$m = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = N\mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

$$\text{磁化强度: } M = \frac{m}{V} = \frac{N}{V\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = \frac{n}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

$n$ 表示单位体积中的磁性离子数

► 高温弱场情况  $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$

$$\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx \frac{\mu B}{kT} \quad \longrightarrow \quad M \approx n \frac{\mu^2 B}{kT}$$

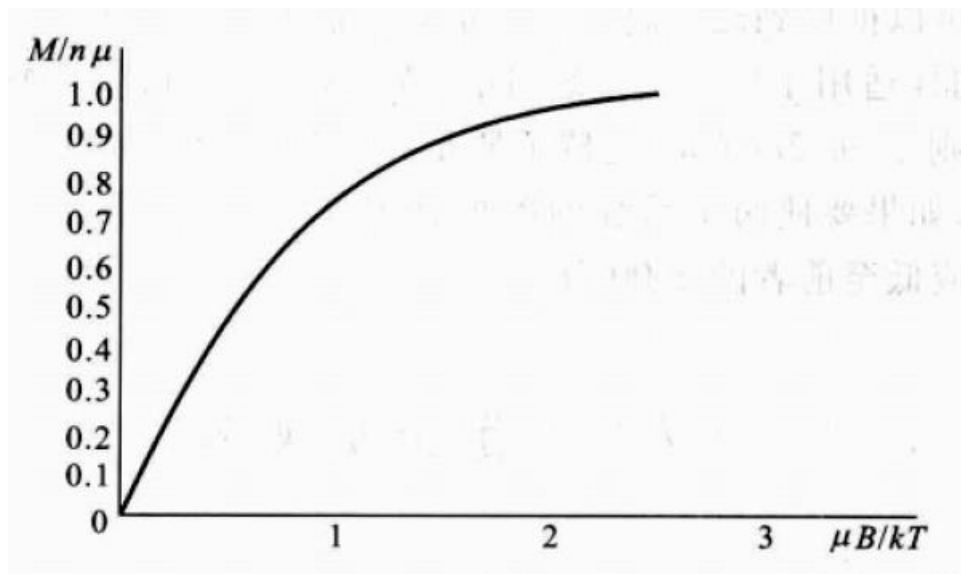
居里定理和磁化率:  $M = \chi \mathcal{H}$ ,  $\chi = \frac{n\mu^2 \mu_0}{kT}$

➤低温强场情况  $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$

$$\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx 1 \quad \longrightarrow \quad M \approx n\mu$$

$$M = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

物理意义：自旋磁矩都沿外磁场方向，完全顺磁，磁化达到饱和！



$$Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$$

$$M = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

内能：
$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

单位体积的内能：
$$u = \frac{U}{V} = -n\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) = -MB$$

这是顺磁体在外磁场中的势能。

● 单位体积的熵:

$$Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

$$s = nk \left[ \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right]$$
$$= nk \left[ \ln 2 + \ln \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) - \frac{\mu B}{kT} \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \right]$$

➤ 高温弱场情况  $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$

$$\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx \frac{\mu B}{kT}, \quad \ln \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \approx \ln \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2 \right] \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2$$



$$s \approx nk \ln 2 = k \ln 2^n$$

$$\Omega = 2^n$$

物理含义: 在弱场或高温极限下, 磁矩沿磁场和逆磁场方向的概率相等, 故每个磁矩都有两种可能的状态, 系统单位体积内的总状态数为 $2^n$ 。

$$s = nk \left[ \ln 2 + \ln \cosh \left( \frac{\mu B}{kT} \right) - \frac{\mu B}{kT} \tanh \left( \frac{\mu B}{kT} \right) \right]$$

► 低温强场情况  $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$

$$\tanh \left( \frac{\mu B}{kT} \right) \approx 1, \quad \ln \cosh \left( \frac{\mu B}{kT} \right) \approx \ln \left( \frac{1}{2} e^{\frac{\mu B}{kT}} \right) = -\ln 2 + \frac{\mu B}{kT}$$



$$s \approx nk \ln 1 = 0$$

$$\Omega = 1$$

物理含义：所有的磁矩都沿着外磁场方向，系统的微观状态数为1。

✓ 上述理论可以推广到磁性离子的角动量为任意整数或者半整数的情形。

## § 7.9 负温度状态

### 1. 负温度概念

由热力学基本方程

$$dU = TdS + Ydy \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_y$$

一般系统，熵随内能单调增加，温度恒正；

一些特殊系统，熵函数随内能不单调增加，当系统的内能增加熵反而减小时系统处于**负温度状态**。

### 2. 核自旋系统


考虑在外场 $B$ 下核自旋量子数为 $1/2$ 的系统，在外磁场下磁矩有两个方向，顺磁场和逆磁场方向（顺磁和抗磁的结果），能量有两个能级

$$\pm \varepsilon = \pm \mu B = \pm \frac{Beh}{2m}$$



系统粒子总数： $N = N_+ + N_-$       + 、 - 号表示能量分别为  $\pm \varepsilon$

系统总能量： $E = (N_+ - N_-)\varepsilon$


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

系统微观状态数： $\Omega = C_N^{N_+} = \frac{N!}{N_+!N_-!}$

∴ 核自旋系统的熵为

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

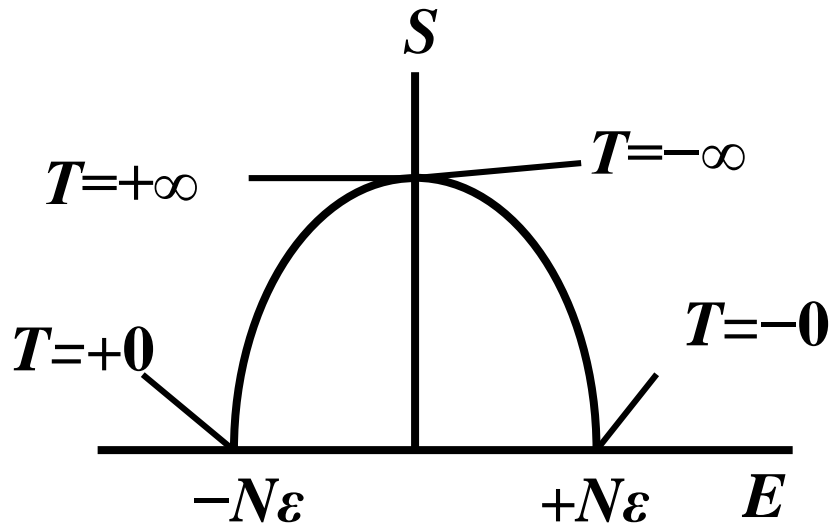
$$\ln m! = m(\ln m - 1), \quad m \gg 1$$

$$= k[N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-]$$

$$= Nk \left[ \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left( 1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left( 1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \right]$$

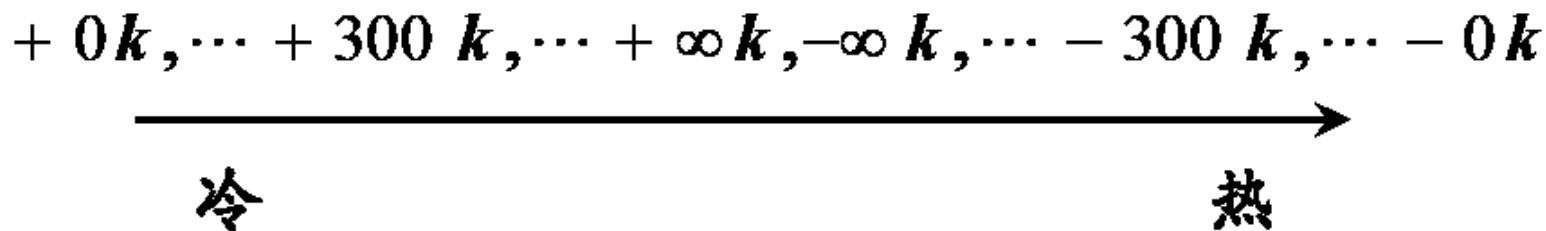
系统的温度为： $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_y = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_B = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}$

## “温度”，内能和熵的关系图



- $S$ 是 $E$ 的偶函数，曲线的左半部分和右半部分是对称的。当 $E < 0$ 时（曲线的左半部分）， $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_B > 0$ ，系统处在**正温**状态；当 $E > 0$ 时（曲线的右半部分）， $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_B < 0$ ，系统处在**负温**状态。
- 对整个孤立系统而言，“能量最低”不是最基本的原则。
- 因为熵直接与系统的状态的出现概率相联系，所以这里自发的状态仍沿着熵增大的方向进行。

- 当一个负温状态的系统与一个正温状态的系统进行热接触时，因为负温状态的内能要高于正温状态，所以热量在系统内部的转移是从**负温部分传到正温部分**



- **系统存在负温状态的条件**

①粒子的能级必须有上限

如果能级没有上限，系统可能的微观状态将随着能量的增加而增加，即熵是随能量单调增加的函数，这样的系统，其温度是恒正的。

②负温系统必须与正温系统隔绝