

2.6 理想气体的熵

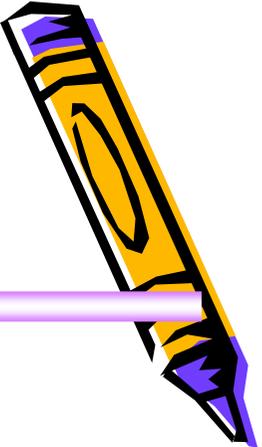
比较用经典统计方法和量子统计方法得到的理想气体的熵。

经典统计方法:将组成理想气体的单原子分子看作经典粒子。

$$Z_1 = \sum_l \frac{\Delta\omega_l}{h_0^3} e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_l \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h_0^3} e^{-\beta\varepsilon_l}$$

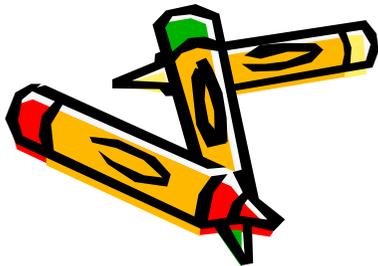
$$= \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = V \left(\frac{2m\pi}{\beta h_0^3} \right)^{3/2}$$

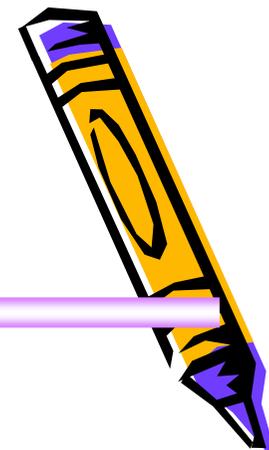




$$S_C = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1)$$

$$= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk [1 + \ln(\frac{2\pi mk}{h_0^2})]$$





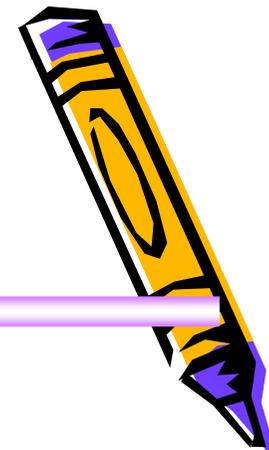
量子统计方法

将组成理想气体的单原子分子看作满足非简并条件的玻色（费米）系统。

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_l \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\beta \varepsilon_l}$$

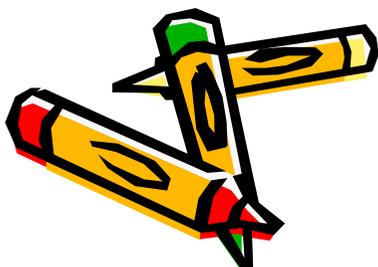
$$= \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = V \left(\frac{2m\pi}{\beta h^3} \right)^{3/2}$$



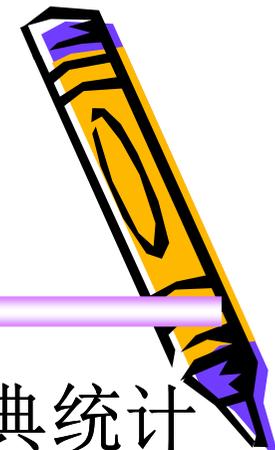


$$S_Q = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!$$

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



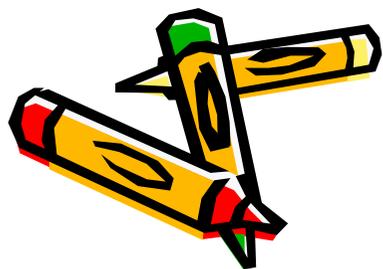
比较两个熵的表达式可以得到



一、量子统计得到的熵满足广延量的性质，但经典统计得到的熵不满足广延量的性质。

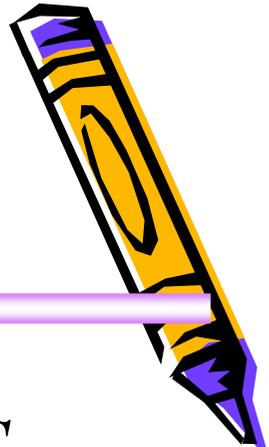
$$S_Q = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$$

$$= n \left\{ \frac{3}{2} N_0 k \ln T + N_0 k \ln \frac{V_m}{N_0} + \frac{3}{2} N_0 k \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \right\}$$



$$= nS_{Qm}$$

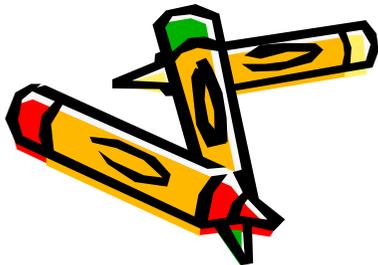


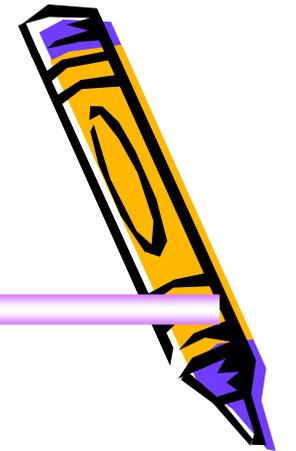


$$S_C = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) \right] \neq nS_{Cm}$$

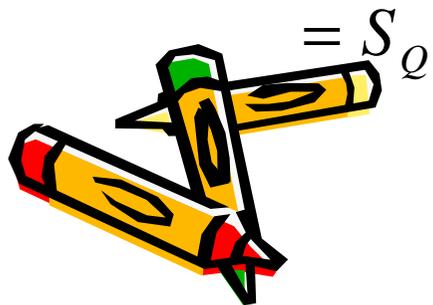
二、量子统计得到的熵为绝对熵，但经典统计得到的熵有不同的相加常数。

三、若在经典统计得到的结果中选择 $h_0 = h$ ，同时计及粒子全同性的影响 $-k \ln N! = -Nk \ln N + kN$ ，则经典统计的熵转化为绝对熵。





$$\begin{aligned} S_C &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) \right] \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] - k \ln N! \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] - Nk \ln N + kN \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \end{aligned}$$



单原子分子理想气体的化学势为负值

用量子统计方法计算单原子分子理想气体的化学势

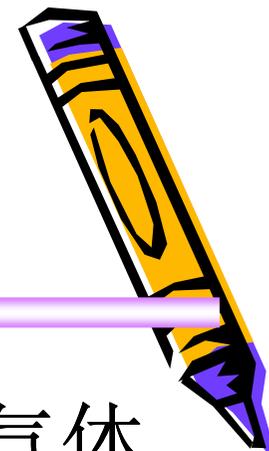
由热力学基本方程

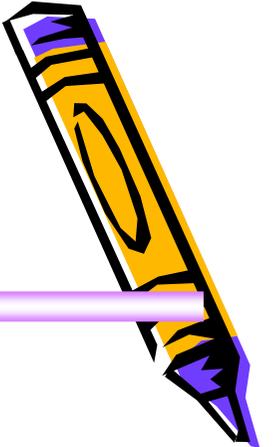
$$dF = -sdT - pdV + \mu dN$$

$$F = -NkT \ln z_1 + kT \ln N!$$

$$= -NkT \ln z_1 + kTN \ln N - NkT$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \frac{z_1}{N}$$





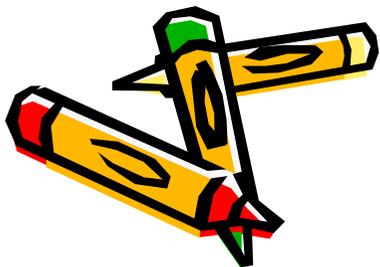
将 $Z_1 = V \left(\frac{2m\pi}{\beta h^3} \right)^{3/2}$

代入, $\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N} = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \right]$

当满足非简并条件

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

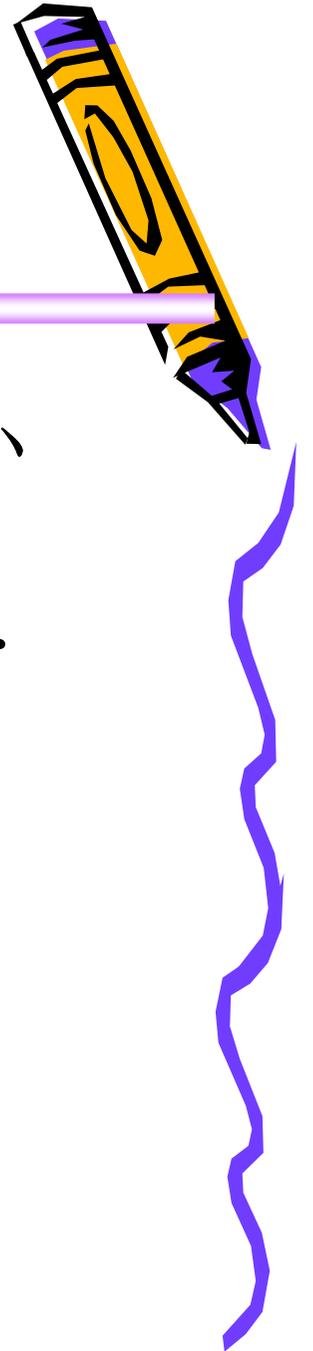
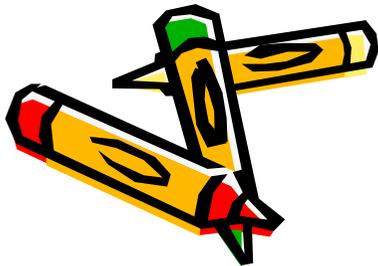
$\mu < 0$ 化学势为负值。



非简并条件

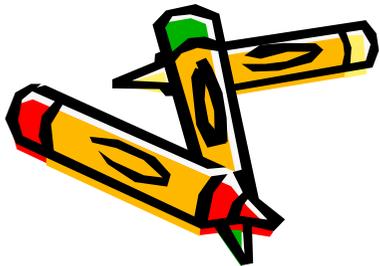
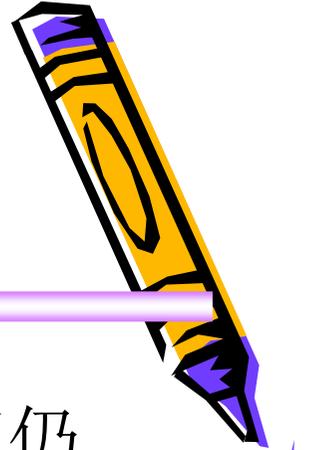
- 非简并性条件: 在所有的能级, 粒子数都远小于量子态数。当满足非简并性条件时, 可以把玻色分布和费米分布过渡到玻耳兹曼分布.

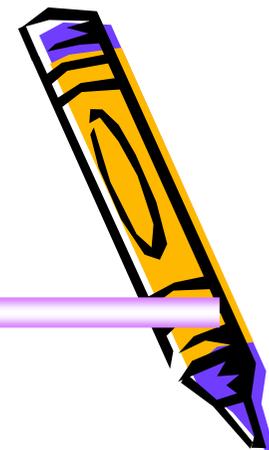
$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad e^\alpha \gg 1$$



经典近似条件

- 经典近似条件:经典统计理论在什么条件下仍然正确. 这个条件称为经典近似条件.
- 对于统计物理学而言,量子性质可以归结为二条:一是能量取值是不连续的,或者说是量子化的;另一个是粒子全同性原理.



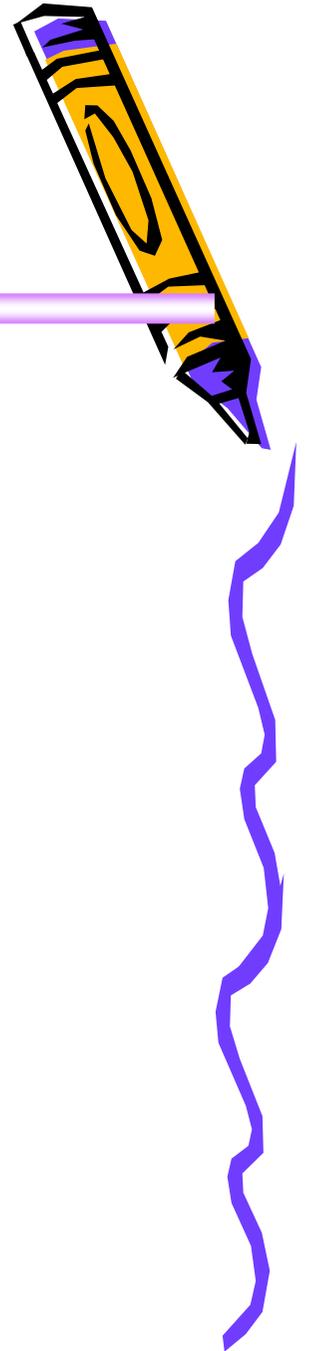
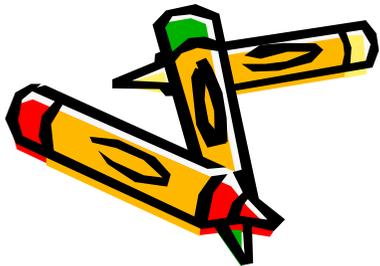


-
- 经典近似条件
 - (1) 在玻耳兹曼分布适用的情形下,
 - (2) 任意两个相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon \ll kT$,
 - 粒子的能量看作准连续的变量, 量子统计和经典统计得到的内能和热容量是相同的。



-
- 定域系的经典近似条件

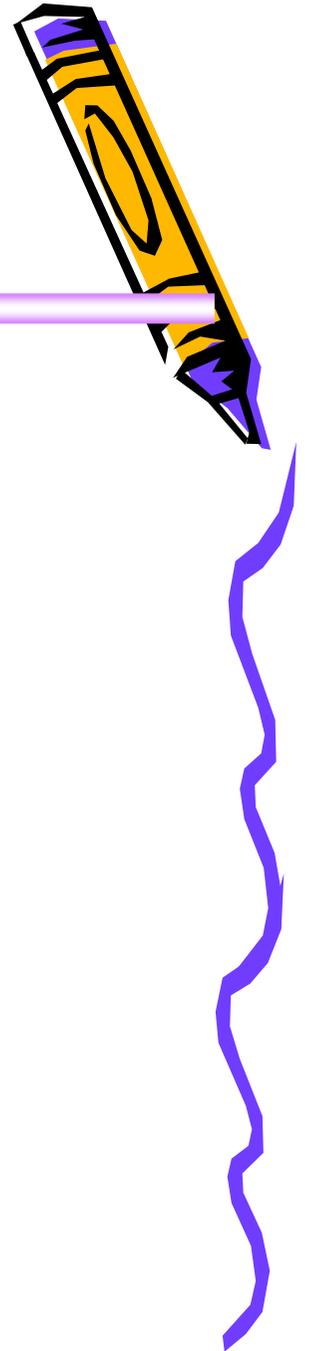
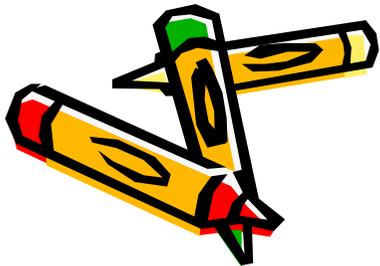
$$\frac{\Delta \varepsilon_n}{kT} \ll 1$$



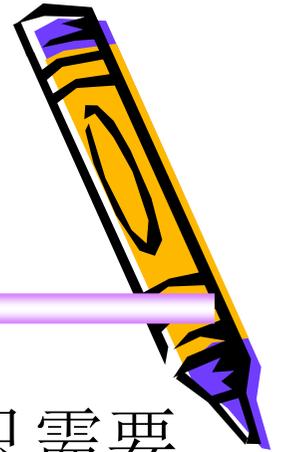
-
- 非定域系的经典近似条件

$$e^{\alpha} \gg 1$$

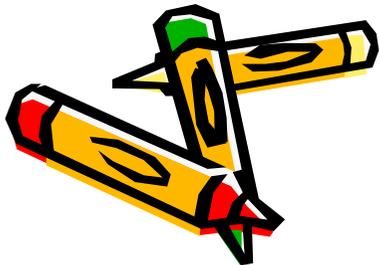
$$\frac{\Delta \epsilon_n}{kT} \ll 1$$



总结

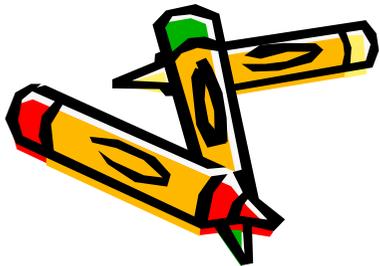


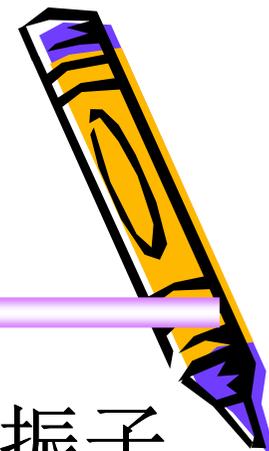
- 对非简并理想气体, 由于已满足 $e^{\alpha} \gg 1$, 只需要考察能级间隔与 kT 之比, 就可以确定是否满足经典近似条件. 由于分子的平动、转动、振动和束缚电子运动的能级间隔不同, 需要分别对待.
- 一般而言, 平动自由度都满足经典近似条件. 对大多数分子, 转动自由度都满足经典近似条件. 振动由于能级间隔大, 必须用量子公式处理, 束缚电子运动在绝大多数情况被冻结.



2.7 固体热容量的爱因斯坦理论

- 研究对象：固体 \longrightarrow 定域系统。
- 用量子讨论的原因：低温范围经典统计能量均分定理的结果与实验不符。



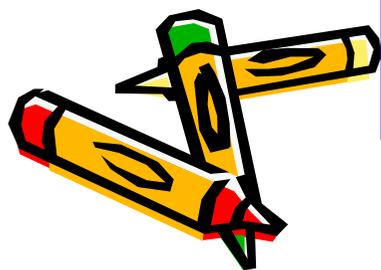


固体中原子热运动 \longrightarrow $3N$ 个频率相同的振子

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

遵从玻耳兹曼分布

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

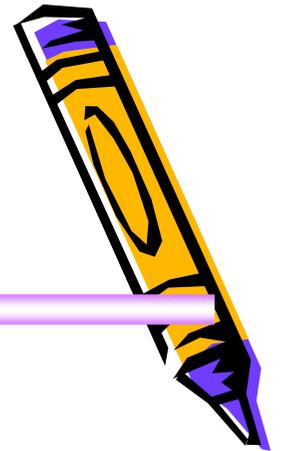


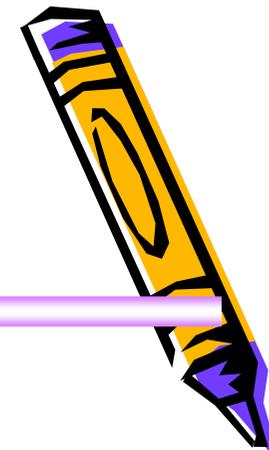
$$1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \frac{1}{1-x}, (|x| < 1)$$

固体内能

$$\begin{aligned}U &= -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\&= -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] \\&= 3N \hbar \omega / 2 + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\&= 3N \hbar \omega / 2 + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}\end{aligned}$$

则固体的内能为：右式中第一项为3N个振子的零点能，与温度无关。第二项为3N个振子的热激发能量。





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

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

$$U = 3Nk\theta_E/2 + \frac{3Nk\theta_E}{e^{\theta_E/T} - 1}$$

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



高温近似

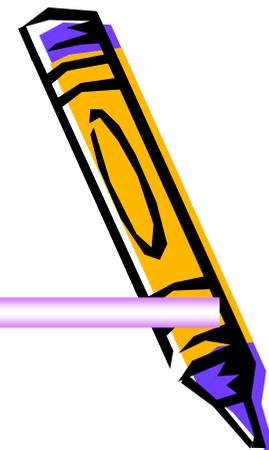
$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

当 $T \gg \theta_E$ 时称为高温近似。利用 $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$

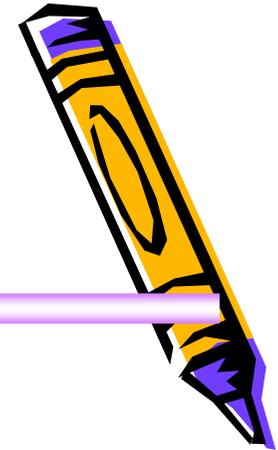
近似 $e^{\theta_E/T} - 1 \approx \theta_E/T$ $e^{\theta_E/T} \approx 1$

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

结果与能均分定理结果一致，原因是当 $kT \gg k\theta_E = \hbar\omega$ 能级趋于连续，经典统计适用。



低温近似



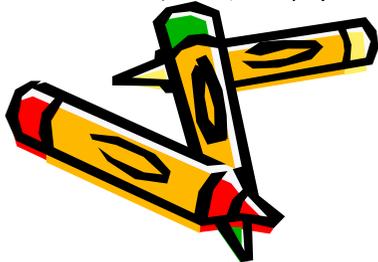
当 $T \ll \theta_E$ 时称为低温近似。利用

$$e^{\theta_E/T} - 1 \approx e^{\theta_E/T}$$

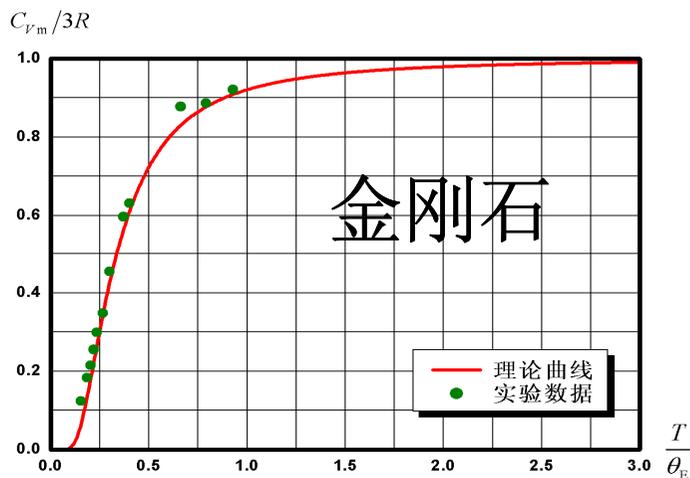
$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

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

容易证明上式随温度趋于零而趋于零，与实验结果定性相符。但在定量上与实验结果符合得不好。



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



• 高温: $T \gg \theta_E$

$$e^{\theta_E/T} - 1 \approx \theta_E/T$$

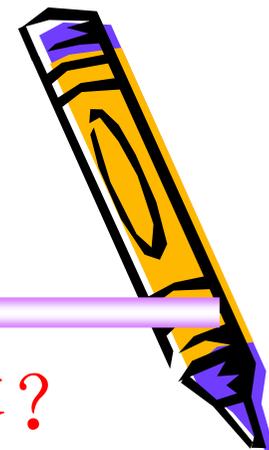
$$C_V = 3Nk$$

• $\Delta\varepsilon \ll kT$

• 低温: $T \ll \theta_E$

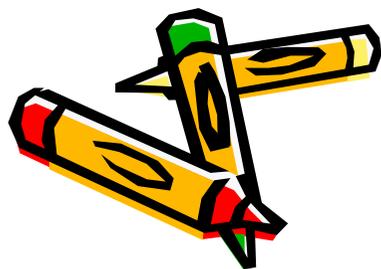
$$e^{\theta_E/T} - 1 \approx e^{\theta_E/T}$$

$$C_V = 3Nk \left[\frac{\theta_E}{T} \right]^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$



• 为什么固体热容量随温度降低而趋于零？

1. $T \rightarrow 0$, $\Delta \varepsilon = \hbar \omega \gg kT$
2. 振子跃迁到激发态的概率极小
3. 平均而言，都冻结在基态，升温也不吸热。
4. 对热容量没有贡献。
5. 解释了固体热容量随温度降低而减少的事实。



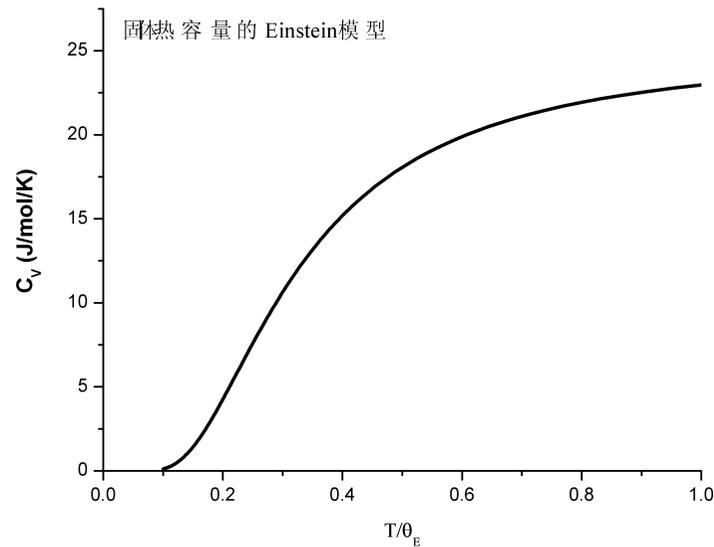


- 根据Einstein的理论，固体的热容量随着温度降低而减小。而且 C_V 作为 θ_E/T 的函数是一个普适函数。
- 当温度 $T \gg \theta_E$ 时，热容量近似等于 $3Nk$ ，与能量均分定理给出的结果相同。此时能级准连续。
- 当温度 $T \ll \theta_E$ 时，公式给出

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

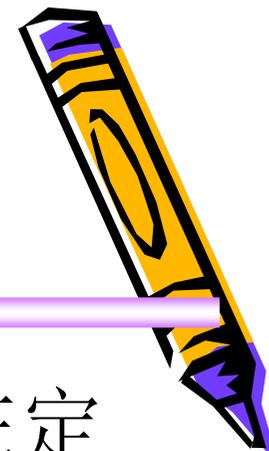
当温度趋于零时， C_V 趋于零。





Einstein的固体热容量理论在低温时预言，固体的热容量随着温度降低趋于零。这与实验结果定性相同。这是因为，在低温时振子被冻结在基态，对热容量无贡献。但是，实验测量的结果表明，固体的热容量随着温度的降低比Einstein模型缓慢。这是因为该模型过分简化。同时也说明统计物理学的困难。





- **问题：** 爱因斯坦固体比热理论在定量上与实验符合得不好。
- 实验测得的 C_V 趋于零更慢。

- **原因：** 假设！ $3N$ 个振子频率相同， $\hbar \omega \gg kT$ 则 $3N$ 个振子同时被冻结。

- 第三章将继续学习。

