

第3章 统计力学基础*

3.1 引言

热力学：以大量分子的集合为研究对象，以实验归纳出的热力学定律为基础，讨论平衡系统的宏观性质，不能给出微观性质与宏观性质之间的联系。

统计力学：根据组成物质的微观粒子来阐明并尽可能预测物质的宏观性质，认为物质的宏观性质是大量微观粒子行为的集体表现、宏观物理量是相应微观物理量的统计平均。

分子运动论中需要探讨详细的碰撞过程；而统计力学中采用统计方法，可以避免详细的碰撞过程。统计物理不追求个别粒子的运动细节，而是研究集体行为表现的规律——统计规律。统计力学比分子运动论的研究更深入。

热力学与统计力学之间的联系/桥梁： $S=k\ln\Omega$ 。其中 S 为宏观热力学定义的熵； k 为玻尔兹曼常数； Ω 为对微观状态的统计学考虑，是组成所考察的系统的粒子集合的随机度或紊乱度的量度。

3.2 粒子运动状态的描述

粒子是指组成宏观物质系统的基本单元，例如气体的分子、金属的离子或电子、辐射场的光子等。

经典描述：粒子遵从经典力学的运动规律($F=m\cdot a, a=dV/dt$)。

量子描述：粒子遵从量子力学的运动规律(波函数、薛定谔方程)。

严格讲，微观粒子是遵从量子力学的运动规律，但在一定极限条件下经典理论仍然具有意义。实际上统计力学是在量子理论之前被建立起来的。

近独立粒子：粒子相互之间的作用非常微弱，相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，因而可以忽略粒子之间的相互作用，将整个系统的能量表达为单个粒子的能量之和：

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

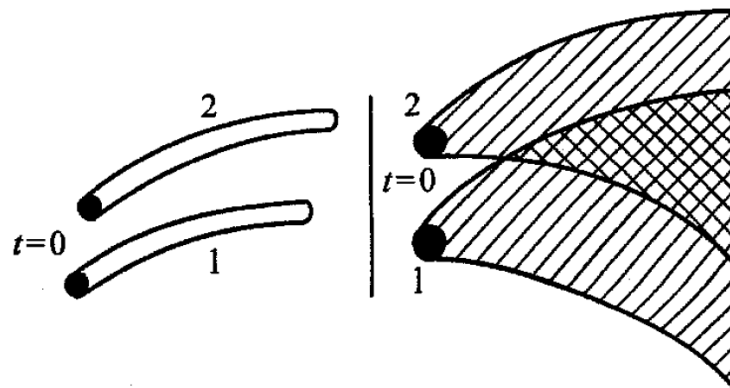
其中 E 为系统总能量， ε_i 为第 i 个粒子的能量， N 为系统的粒子总数。

* 参考书：

1. 汪志诚，《热力学统计物理》，第四版，高等教育出版社，2008。
2. Vinceti, W.G. and Jr. Kruger, C.H., Introduction to Physical Gas Dynamics, John Wiley, 1965.
3. Anderson, J.D., Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics, McGraw-Hill, 1989.

经典力学中，设粒子的自由度为 r ，则粒子在任一时刻的力学运动状态由粒子的 r 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_r 和与之共轭的 r 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_r 确定。粒子是可以被分辨的，因为经典粒子的运动是轨道运动，原则上可以跟踪经典粒子的运动而加以辨认(若确定每个粒子的初始位置，则可求出每个粒子在任意时刻的位置)。

在量子描述中，粒子是不可分辨的。粒子具有波粒二象性，它的运动不是轨道运动，原则上不可能跟踪量子粒子的运动(波函数、薛定谔方程、概率分布)。



(a) 经典力学的情形 (b) 量子力学的情形

图来自：《热力学与统计物理》第四版(汪志诚)

微观粒子分为两类：

费米子：自旋量子数为半整数(电子、质子、中子等)

玻色子：自旋量子数为整数(光子、 π 介子、由偶数个费米子组成的复合粒子)

由费米子组成的系统被称为费米系统，遵从泡利不相容原理，即一个个体量子态最多能容纳一个费米子。

由玻色子组成的系统被称为玻色系统，不受泡利不相容原理的约束。

玻尔兹曼系统：由可分辨的全同近独立粒子组成，并且处于一个个体量子态上的粒子数不受限制(19 世纪末，玻尔兹曼开创统计力学是在量子力学建立之前)。

例题：考虑两个粒子，粒子的个体量子态有三个，对不同系统有那些可能的微观态？

对玻尔兹曼系统共有 9 个不同的微观态：

量子态 1	量子态 2	量子态 1
A B		
	A B	
		A B
A	B	
B	A	
	A	B
	B	A
B		A
A		B

对玻色系统共有 6 个不同的微观态：

量子态 1	量子态 2	量子态 1
A A		
	A A	
		A A
A	A	
	A	A
A		A

对费米系统共有 3 个不同的微观态：

量子态 1	量子态 2	量子态 1
A	A	
	A	A
A		A

3.3 等概率原理

统计物理学认为，宏观物质系统的特性是大量微观粒子运动的集体表现，宏观物理量是相应微观物理量的统计平均。为了研究系统的宏观特性，没有必要、实际上也没有可能追随微观状态的复杂变化。只要知道各个微观状态出现的概率，就可以用统计方法求微观量的统计平均值。因此确定各微观状态出现的概率是统计物理的根本问题。

对于这个问题，玻尔兹曼在 19 世纪 70 年代提出等概率原理：对于处于平衡态的孤立系统，系统各个可能出现的微观状态的出现概率是相等的。

3.4 分布和微观状态

对孤立系统可用粒子数 N 、总能量 E 和体积 V 来表征系统的平衡态。每个可能微观状态应该满足：

$$N = \sum_i N_i, \quad E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

ε_i 为第 i 个能级对应的能量

g_i 为第 i 个能级的简并度(量子态的个数)

N_i 为位于第 i 个能级的粒子数

$\{N_i\}$ 表示粒子分布，即所有能级上的粒子数。

总的微观状态数为：
$$\Omega = \sum_{\substack{\text{满足 } N = \sum N_i \\ \text{和 } E = \sum N_i \varepsilon_i \text{ 的} \\ \text{所有组合}}} 1$$

注：分布 \neq 微观状态！给定分布 $\{N_i\}$ ，只确定了每个能级 ε_i 上的粒子数为 N_i 。为了确定微观状态，还必须对每一个能级确定 N_i 个粒子占据其 g_i 个量子态的方式。因此，一个给定分布 $\{N_i\}$ 对应的微观状态数是很多的。

对于玻尔兹曼系统：

粒子可分辨(即可以对每个粒子编号)， N_i 个编了号的粒子占据能级 ε_i 上 g_i 个量子态共有 $g_i^{N_i}$ 种方式。

将 N 个不同粒子，分配到不同能级 ε_i 上，使得每个能级上的粒子数为 N_i 个，这共有 $N! / \prod_i N_i!$ 种方式。

因此给定分布 $\{N_i\}$ 对应的微观状态数为：

$$W_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} \quad \text{要求：} \quad N = \sum_i N_i, \quad E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

对于玻色系统：

粒子不可辨， N_i 个相同的粒子(用 O 表示)占据能级 ε_i 上 g_i 个量子态(第一个到 g_i 个量子态从左到右依序排列，用 | 表示相邻量子态的分割板，共有 $g_i - 1$ 个分割板)：

$$\text{OOOO|OO|O||OOOOO|O}$$

即用 $g_i - 1$ 个相同的分割板将个 N_i 个相同的粒子分隔开，允许粒子数为零的量子态存在(即分

割板可以相邻), 共有 $(N_i + g_i - 1)!/[N_i!(g_i - 1)!]$ 种方式。

将 N 个相同粒子, 分配到不同能级 ε_i 上, 使得每个能级上的粒子数为 N_i 个, 这共有 1 种方式。

因此给定分布 $\{N_i\}$ 对应的微观状态数为:

$$W_{\text{B.E.}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \quad \text{要求: } N = \sum_i N_i, \quad E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

对于费米系统:

粒子不可辨, 且每一个个体量子态最多只能容纳一个粒子。 $g_i \geq N_i$ 。 N_i 个相同的粒子占据能级 ε_i 上 g_i 个量子态, 相当于从 g_i 个量子态中挑出 N_i 个位置来放粒子, 共有 $g_i!/[N_i!(g_i - N_i)!]$ 种方式。

将 N 个相同粒子, 分配到不同能级 ε_i 上, 使得每个能级上的粒子数为 N_i 个, 这共有 1 种方式。

因此给定分布 $\{N_i\}$ 对应的微观状态数为:

$$W_{\text{F.D.}} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad \text{要求: } N = \sum_i N_i, \quad E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

经典极限条件:

如果在玻色系统或费米系统中, 任一能级 ε_i 上的粒子数 N_i 远小于该能级上的量子态的数目 g_i , 即 $N_i \ll g_i$ 。 则:

$$W_{\text{B.E.}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)(N_i + g_i - 2) \cdots g_i}{N_i!} \approx \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{W_{\text{M.B.}}}{N!}$$

$$W_{\text{F.D.}} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} = \prod_i \frac{g_i(g_i - 1) \cdots (g_i - N_i + 1)}{N_i!} \approx \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{W_{\text{M.B.}}}{N!}$$

$N_i \ll g_i$ 为经典极限条件, 这表明平均而言, 处在每一个量子态上的粒子数远小于 1。 此时, 对玻色系统或费米系统, 每个能级 ε_i 上粒子间的关联可以忽略, 粒子不可分辨的性质表现在因子 $N!$ 上。

3.5 玻尔兹曼分布

给定分布 $\{N_i\}$ 对应的微观状态数为:

$$W_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} \quad \text{要求: } N = \sum_i N_i, \quad E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

因此总的微观状态数为:

$$\Omega = \sum_{\substack{\text{满足 } N=\sum N_i \\ \text{和 } E=\sum N_i \varepsilon_i \text{ 的} \\ \text{分布 } \{N_i\}}} W_{\text{M.B.}} = \sum_{\substack{\text{满足 } N=\sum N_i \\ \text{和 } E=\sum N_i \varepsilon_i \text{ 的} \\ \text{分布 } \{N_i\}}} \left(\frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} \right)$$

最概然分布: 微观状态数目最多(即 $W_{\text{M.B.}}$, 简记为 W 取最大值)的分布 $\{N_i\}$ 。

$$\Omega = \sum W \approx W_{\text{max}}$$

Stirling 公式: 当 $m \gg 1$ 时, $m! \approx m^m e^{-m} \sqrt{2\pi m} \rightarrow \ln m! \approx m \ln m - m + \frac{1}{2} \ln(2\pi m)$

又有当 $m \gg 1$ 时 $\frac{1}{2} \ln(2\pi m) \ll m$

因此有 $\ln m! \approx m \ln m - m$

求 W 的最大值 \leftrightarrow 求 $\ln W$ 的最大值

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \sum_i \ln N_i! + \sum_i N_i \ln g_i \\ &\approx N \ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) + \sum_i N_i \ln g_i \\ &= N \ln N - \sum_i [N_i \ln(N_i / g_i)] \end{aligned}$$

为求 $\ln W$ 的最大值, 令各个 N_i 有 δN_i 的变化, 对应应有 $\delta \ln W = -\sum_i \ln(N_i / g_i) \delta N_i$ (利用到 $N = \sum_i N_i \rightarrow \sum_i \delta N_i = 0$)。

注: δN_i 不完全独立, 要求: $\sum_i \delta N_i = 0, \quad \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$ 。

求附带条件的极值, 采用拉格朗日乘法, 引入乘子 α 和 β :

$$\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum_i [\ln(N_i / g_i) + \alpha + \beta \varepsilon_i] \delta N_i$$

取极值时要求: 对任意 i 有 $\ln(N_i / g_i) + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$, 即:

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

其中 α 和 β 由条件 $N = \sum_i N_i$ 和 $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ 来确定。

$$\ln W_{\max} = N \ln N + \sum_i [N_i (\alpha + \beta \varepsilon_i)] = N \ln N + \alpha N + \beta E$$

最概然分布下处在能级 ε_i 上的粒子数为: $N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$

能级 ε_i 具有 g_i 个量子态 \rightarrow 处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均粒子数为 $e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$ 。

说明:

(1), 取极大值的条件: 一阶微分为零 $\delta \ln W = -\sum_i \ln \frac{N_i}{g_i} \delta N_i = 0$

$$\text{二阶微分为零 } \delta^2 \ln W = -\sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i} < 0$$

(2), 玻尔兹曼分布出现的概率最大: 其它分布的微观状态数 \ll 最概然分布的微观状态数, 即其它分布的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比几乎为零。为了说明这一点, 我们将玻尔兹曼分布的状态数 W 和对玻尔兹曼分布有偏离 δN_i 的一个分布的微观状态数 $W + \delta W$ 加以比较, 采用泰勒展开得

$$\ln(W + \delta W) \approx \ln W + \delta \ln W + \frac{1}{2} \delta^2 \ln W = \ln W - \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i}$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{W + \Delta W}{W}\right) \approx -\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\Delta N_i)^2}{N_i}$$

$$\rightarrow \frac{W + \Delta W}{W} \approx \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\Delta N_i)^2}{N_i}\right]$$

假设对玻尔兹曼分布的相对偏离为 $\Delta N_i/N_i = 10^{-5}$, 则有:

$$-\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\Delta N_i)^2}{N_i} = -\frac{10^{-10}}{2} \sum_i N_i = -\frac{10^{-10} N}{2}$$

现考虑一个大气压下零摄氏度下一立方厘米的气体, 其中所含分子数为 $N \approx 2 \cdot 10^{19}$, 因此有

$$\frac{W + \Delta W}{W} \approx \exp(-10^9) \approx 0, \text{ 即 } W + \Delta W \ll W$$

这说明即使对最概然分布仅有极小的偏离, 该分布的微观状态数远远小于最概然分布的微观状态数。因此, 总的微观状态数近似等于最概然分布对应的微观状态数, 即

$$\Omega = \sum W \approx W_{\max}。$$

(3), Stirling 公式 $\ln m! \approx m \ln m - m$ 成立的条件为 $m \gg 1$, 即要求 $N_i \gg 1$ 。这一条件实际上往往可能不满足。

(4), 上述讨论中假设系统只含有一种粒子, 即系统是单元系。可以把理论推广到多组元的情形。

思考题: 假设系统中含有无相互作用、独立的两种粒子。粒子数分别为 N 与 N' ; 能量能级为 ε_i 与 ε'_i ; 简并度为 g_i 与 g'_i 。求其最概然分布。

3.6 玻色分布和费米分布

本节将导出玻色系统和费米系统中粒子的最概然分布。

给定分布 $\{N_i\}$, 应该满足条件: $N = \sum_i N_i$, $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$

$$\text{玻色系统: } W = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

$$\text{费米系统: } W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

对于玻色系统:

$$\ln W = \sum_i [\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!]$$

假设 $N_i \gg 1$, $g_i \gg 1$, 则有 $N_i + g_i - 1 \approx N_i + g_i$, $g_i - 1 \approx g_i$ 。利用 Stirling 公式 $\ln m! \approx m \ln m - m$ 则有:

$$\ln W = \sum_i [(N_i + g_i) \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i]$$

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln(1 + \frac{N_i}{g_i}) + N_i \ln(\frac{g_i}{N_i} + 1)]$$

取微分求极大值:

$$\delta \ln W = \sum_i [\ln(1 + g_i / N_i)] \delta N_i$$

为求 $\ln W$ 的最大值, 令各个 N_i 有 δN_i 的变化, 对应应有 $\delta \ln W = \sum_i [\ln(1 + g_i / N_i)] \delta N_i$ (利用到 $N = \sum_i N_i \rightarrow \sum_i \delta N_i = 0$)。

注: δN_i 不完全独立, 要求: $\sum_i \delta N_i = 0$, $\sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$ 。

求附带条件的极值, 采用拉格朗日乘法, 引入乘子 α 和 β :

$$\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = \sum_i [\ln(1 + g_i / N_i) - \alpha - \beta \varepsilon_i] \delta N_i$$

取极值时要求：对任意 i 有 $\ln(1 + g_i / N_i) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$ ，即：

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) - 1}$$

其中 α 和 β 由条件 $N = \sum_i N_i$ 和 $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ 来确定。

类似地，对于费米系统： $W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$

$$\ln W = \sum_i [\ln g_i! - \ln N_i! - \ln(g_i - N_i)!]$$

假设 $g_i \gg N_i \gg 1$ ，利用 Stirling 公式 $\ln m! \approx m \ln m - m$ 则有：

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i)]$$

$$\ln W = \sum_i [-g_i \ln(1 - \frac{N_i}{g_i}) + N_i \ln(\frac{g_i}{N_i} - 1)]$$

取微分求极大值：

$$\delta \ln W = \sum_i [\ln(g_i / N_i - 1)] \delta N_i$$

为求 $\ln W$ 的最大值，令各个 N_i 有 δN_i 的变化，对应 $\delta \ln W = \sum_i [\ln(g_i / N_i - 1)] \delta N_i$ (利用到 $N = \sum_i N_i \rightarrow \sum_i \delta N_i = 0$)。

注： δN_i 不完全独立，要求： $\sum_i \delta N_i = 0$ ， $\sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$ 。

求附带条件的极值，采用拉格朗日乘子法，引入乘子 α 和 β ：

$$\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E = \sum_i [\ln(g_i / N_i - 1) - \alpha - \beta \varepsilon_i] \delta N_i$$

取极值时要求：对任意 i 有 $\ln(g_i / N_i - 1) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$ ，即：

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + 1}$$

其中 α 和 β 由条件 $N = \sum_i N_i$ 和 $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ 来确定。

总结三种分布:

$$\text{玻尔兹曼分布: } N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}, \quad W_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i}$$

$$\text{玻色分布: } N_i = g_i / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1), \quad W_{\text{B.E.}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

$$\text{费米分布: } N_i = g_i / (e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1), \quad W_{\text{F.D.}} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

α 和 β 由条件 $N = \sum_i N_i$ 和 $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ 来确定。

如果 $e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \gg 1$ (这就要求 $e^\alpha \gg 1$, 因为能量 ε_i 可接近于零), 则三种分布一致。此时有 $N_i \ll g_i$, 即为经典极限条件 ($N_i \ll g_i$ 或 $e^\alpha \gg 1$)。根据 3.4 小节中的内容, 此时有

$$W_{\text{B.E.}} \approx W_{\text{M.B.}} / N! \approx W_{\text{F.D.}}$$

由于 N 为给定常数, 在求 W 的极大值而导出最概然分布时, 因子 $N!$ 对结果无影响。

$N_i \ll g_i$ 时, 能态上如此稀疏地分布着粒子, 以致绝大部分的能态都空着 (其中不含粒子)。实际情况是这样的。一个能态包含一个以上的粒子可能性被允许, 在实际上也是几乎不存在的。因此 $W_{\text{B.E.}} \approx W_{\text{F.D.}}$ 。

3.7 玻尔兹曼关系式

熵与体系中粒子的混乱度即微观状态数有关, $S = \phi(\Omega)$

考虑两个体系, 其粒子数分别为 N_1 和 N_2 , 熵分别为 S_1 和 S_2 , 微观状态数分别为 Ω_1 和 Ω_2 。

两者的联合体 (不混合): 粒子数为 $N_{12} = N_1 + N_2$, 熵为 $S_{12} = S_1 + S_2$, 微观状态数为 $\Omega_{12} = \Omega_1 \Omega_2$ 。

因此有: $\phi(\Omega_1 \Omega_2) = \phi(\Omega_1) + \phi(\Omega_2)$

对 Ω_1 求微分: $\Omega_2 \phi'(\Omega_1 \Omega_2) = \phi'(\Omega_1)$

对 Ω_2 求微分: $\phi'(\Omega_1 \Omega_2) + \Omega_1 \Omega_2 \phi''(\Omega_1 \Omega_2) = 0$

其一般解为: $\phi(\Omega) = A(N) \ln \Omega + B(N)$

$\phi(\Omega_1 \Omega_2) = \phi(\Omega_1) + \phi(\Omega_2)$

$$\rightarrow A(N_1 + N_2) \ln(\Omega_1 \Omega_2) + B(N_1 + N_2) = A(N_1) \ln(\Omega_1) + A(N_2) \ln(\Omega_2) + B(N_1) + B(N_2)$$

$$\rightarrow A(N_1 + N_2) = A(N_1) = A(N_2), \quad B(N_1 + N_2) = B(N_1) + B(N_2)$$

$$\rightarrow A \text{ 为常数 } A(N) \equiv k, \quad B \text{ 具有线性形式 } B = bN$$

$$\rightarrow \phi(\Omega) = k \ln \Omega + bN$$

给定体系, $bN = S_0$ 为常数, 取 $S_0 = 0$, 因此有 $\phi(\Omega) = k \ln \Omega$

3.8 热力学状态量

$S = k \ln \Omega$ —— 联系热力学(熵 S)与统计力学(微观状态数 Ω)

总的微观状态数为: $\Omega = \sum_{\substack{\text{满足 } N = \sum_i N_i \\ \text{和 } E = \sum_i N_i \varepsilon_i \text{ 的} \\ \text{所有组合}}} 1$

总的微观状态数近似等于最概然分布对应的微观状态数, 即 $\Omega = \sum W \approx W_{\max}$ 。这是因为

$$\frac{W_{\max} + \Delta W}{W_{\max}} \approx \exp(-10^9) \approx 0, \quad \text{即 } W_{\max} + \Delta W \ll W_{\max}$$

在经典极限条件($N_i \ll g_i$ 或 $e^{\alpha} \gg 1$)下, 最概然分布 $\{N_i\}$ 为 $N_i = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$, 其中 α 和 β 由条件

$$N = \sum_i N_i \text{ 和 } E = \sum_i N_i \varepsilon_i \text{ 来确定:}$$

$$N = \sum_i g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \rightarrow e^{-\alpha} = N / \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \rightarrow \text{最概然分布为:}$$

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}, \text{ 其中 } \beta \text{ 由条件 } E = \sum_i N_i \varepsilon_i \text{ 来确定。}$$

$$\text{引入配分函数 } Q = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \rightarrow N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{Q} \rightarrow \frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}$$

根据上节中的推导有最概然分布对应的微观状态数为:

$$\ln W_{\max} = \sum_i \left[\pm g_i \ln \left(1 \pm \frac{N_i}{g_i} \right) + N_i \ln \left(\frac{g_i}{N_i} \pm 1 \right) \right], \text{ 其中正号+代表玻色分布, 负号-代表费米分布。}$$

利用经典极限条件($N_i \ll g_i$)以及 $\Omega = \sum W \approx W_{\max}$, $\ln(1 \pm \varepsilon) \approx \pm \varepsilon$, 则得:

$$\ln \Omega = \sum_i \left(N_i + N_i \ln \frac{g_i}{N_i} \right)$$

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{Q} \rightarrow \frac{g_i}{N_i} = \frac{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{N e^{-\beta \varepsilon_i}} \rightarrow N_i \ln \frac{g_i}{N_i} = N_i (\ln \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} - \ln N + \beta \varepsilon_i)$$

$$\rightarrow \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} = N \ln \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} - N \ln N + \beta E$$

$$\rightarrow \ln \Omega = N + N \ln \frac{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{N} + \beta E$$

$$\rightarrow \ln \Omega = N + N \ln \frac{Q}{N} + \beta E$$

$$S = k \ln(\Omega), \quad \ln \Omega = N + N \ln \frac{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{N} + \beta E$$

因此有： $S = k(N + N \ln \frac{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{N} + \beta E)$ ，其中 β 为未知待定常数。

$$\text{热力学关系式： } dS = \frac{1}{T}(dE + PdV - \mu dN)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

$$\text{由熵的表达式 } \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = k \left\{ \beta + \frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \ln \frac{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{N} + \beta E \right] \frac{\partial \beta}{\partial E} \right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \ln \frac{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{N} + \beta E \right] = N \frac{-\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} + E = -\sum_i N_i \varepsilon_i + E = 0$$

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

$$\text{因此有： } S = Nk \left(1 + \ln \frac{Q}{N} \right) + \frac{E}{T}, \quad Q = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

引入亥姆霍兹(Helmholtz)自由能： $F \equiv E - TS = -NkT \left(1 + \ln \frac{Q}{N} \right)$

$$\text{取微分得： } dF = dE - TdS - SdT$$

$$\text{利用 } dS = \frac{1}{T}(dE + PdV - \mu dN) \text{ 得 } dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$\rightarrow E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = -T^2\left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_{N,V}$$

将 $F = -NkT(1 + \ln \frac{Q}{N})$ 代入上述表达式中:

$$F = -NkT(1 + \ln \frac{Q}{N})$$

$$S = Nk[\ln \frac{Q}{N} + 1 + T \frac{\partial \ln Q}{\partial T}]$$

$$E = NkT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

$$P = NkT \frac{\partial \ln Q}{\partial V}$$

$$\mu = -kT \ln \frac{Q}{N}$$

因此, 如果求得配分函数 $Q=Q(T,V)$, 根据上述关系式就可以求得热力学状态量。

3.9 经典统计理论

经典力学中, 粒子在某一时刻的运动状态由粒子的 r 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_r 和与广义动量 p_1, p_2, \dots, p_r 确定, 相应于 μ 空间中的一个代表点。系统在某一时刻的运动状态由 N 个粒子的坐标和动量确定, 相应于 μ 空间中的 N 个代表点。由于 p_i 和 q_i 是连续变量, 粒子和系统的微观运动状态是不可数的。

为了计算微观状态数, 我们将 p_i 和 q_i 分为大小相等的小间隔, 使得 $\delta p_i \delta q_i = h_0$, h_0 是一个小量。对于有 r 个自由度的粒子, $\delta p_1 \cdots \delta p_r \delta q_1 \cdots \delta q_r = h_0^r$ 相当于 μ 空间中的一个相格。假使 h_0 足够小, 就可以由粒子运动状态代表点所在的相格确定粒子的运动状态。处在同一相格的代表点, 代表相同的运动状态。显然, h_0 越小描述就越精确。量子力学限制 h_0 的最小值为普朗克常数 h 。

将 μ 空间划分为许多体积元 $\Delta\omega_i (i=1,2, \dots)$, 其“简并度”为 $\Delta\omega_i/h_0^r$ 。因此, 经典统计中的玻尔兹曼分布为:

$$N_i = \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i}, \quad W_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i \left(\frac{\Delta\omega_i}{h_0^r}\right)^{N_i}$$

α 和 β 由条件 $N = \sum_i N_i$ 和 $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ 来确定。

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} \rightarrow e^{-\alpha} = N / \sum_i \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\beta\varepsilon_i} \rightarrow \text{最概然分布为:}$$

$$N_i = N \frac{\frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\beta\varepsilon_i}}, \text{ 其中 } \beta \text{ 由条件 } E = \sum_i N_i \varepsilon_i \text{ 来确定} \rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\text{配分函数 } Q = \sum_i \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\beta\varepsilon_i}, \quad e^{-\alpha} = N / \sum_i \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\beta\varepsilon_i} = N / Q$$

3.10 理想气体的状态方程

作为玻尔兹曼统计最简单的应用，本节讨论理想气体的状态方程。

为了方便，考虑单原子分子理想气体。将单原子分子看作没有内部结构的质点，忽略理想气体分子间的相互作用力。因此没有外力场时，可以把单原子分子理想气体中分子的运动看作粒子在容器内的自由运动，其能量为

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

在 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 范围内，分子可能的微观状态数(“简并度”)为 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z / h^3$

$$\text{配分函数: } Q = \sum_i \frac{\Delta\omega_i}{h^r} e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_i \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}$$

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

$$P = NkT \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \rightarrow P = \frac{NkT}{V} \rightarrow PV = nR^0T \quad (N \text{ 为分子个数, } n \text{ 为摩尔数})$$

对于双原子或多原子分子，分子的能量除了平动能量外，还包括转动、振动等能量。由于计及转动、振动能量后不改变配分函数 Q 对 V 的依赖关系，因此状态方程不随分子所含原子的数目多少而改变。

经典极限条件要求： $N_i \ll \Delta\omega_i / h_0^r$ ，能态上如此稀疏地分布着粒子，以致绝大部分的能态都空着(其中不含粒子)。实际情况是这样的。一个能态包含一个以上的粒子可能性被允许，在实际上也是几乎不存在的。因此 $W_{B.E.} \approx W_{F.D.}$ 。

$$N_i \ll \Delta\omega_i/h_0^r \rightarrow N_i = \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} \ll \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} \rightarrow e^{-\alpha} \ll 1 \rightarrow e^{-\alpha} = N/Q \ll 1$$

$\rightarrow \frac{Q}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \gg 1$ 因此在气体稀薄(V/N 越大)、温度越高、分子质量越大是, 经典极限条件越容易得到满足。一般情形下, 气体满足经典极限条件。

3.11 麦克斯韦速度分布律

一般情形下, 气体满足经典极限条件遵从玻尔兹曼分布。本节根据玻尔兹曼分布研究气体分子质心的平移运动, 推导出气体分子的速度分布律。

玻尔兹曼分布为: $N_i = \frac{\Delta\omega_i}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i}$, α 和 β 由条件 $N = \sum_i N_i$ 和 $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ 来确定。

分子质心运动的能量为: $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

在体积 V 内, $dp_x dp_y dp_z$ 的动量范围内, 分子质心平动的微观状态数(“简并度”)为 $\Delta\omega_i/h_0^r = V dp_x dp_y dp_z / h^3$

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

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

参数 α 由总分子数为 N 的条件定出: $\frac{V}{h^3} \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N$

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

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

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

注意到上述结果与 h 的取值无关。

在体积 V 内, 质心平动速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为:

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

引入 $n=N/V$ 。在单位内, 质心平动速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为:

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

麦克斯韦速度分布律为:

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

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z), \quad f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

$$\rightarrow (v_x)_{av} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = 0$$

$$\rightarrow (v_x^2)_{av} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{kT}{m}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} m (v_x^2)_{av} = \frac{kT}{2} \rightarrow \varepsilon_{av} = \frac{1}{2} m [(v_x^2)_{av} + (v_y^2)_{av} + (v_z^2)_{av}] = \frac{3kT}{2}$$

引入速度空间中的球坐标系 v 、 θ 、 φ ，以及球坐标系的体积元 $v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$ 代替直角坐标系的体积元 $dv_x dv_y dv_z$ ，对 θ 和 φ 积分后可得，在单位体积内，速率在 dv 范围内的分子数为:

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

$$\text{麦克斯韦速率分布律为: } g(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2$$

最概然速率——使速率分布取最大值的速率:

$$dg/dv = 0 \rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

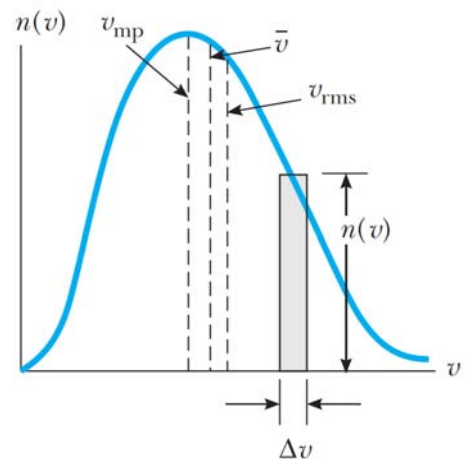
平均速率:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v g(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

方均根(root of mean square)速率:

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 g(v) dv} = \sqrt{\int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^4 dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\text{平均动能为 } \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \bar{v^2} = \frac{3kT}{2}$$



3.12 能量均分原理 (Principle of Equipartition of Energy)

上一节中, 单原子分子的平均动能为 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3kT}{2}$

→ 每个独立平动模态(共三个, 对应 x, y, z 三个方向)对分子平均能量的贡献为 $kT/2$

推广: 双原子分子(共六个自由度)具有 3 个独立的平动模态, 2 个独立的转动模态和 1 个振动模态, 其能量为:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I\omega_\theta^2 + \frac{1}{2}I\omega_\phi^2 + \frac{1}{2}\mu v_r^2 + \frac{1}{2}\xi r^2$$

其中 I 为转动惯量, μ 为两个原子的折合质量, v_r 为两个原子间的相对运动速度。振动能包括动能和势能($\xi r^2/2$, 类似于谐振子)两部分。

平均能量为: $\varepsilon_{av} = \frac{7kT}{2}$

能量均分原理: 对处于温度为 T 的平衡状态的经典系统, 粒子能量中每一个平方项对粒子平均能量的贡献为 $kT/2$ 。

Principle of equipartition of energy: at equilibrium, the average energy for molecule of each independent, quadratic mode is $kT/2$.

经典力学中, 粒子能量为动能和势能之和: $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$ 。在某一时刻的运动状态由粒子的 r 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_r 和与广义动量 p_1, p_2, \dots, p_r 确定。

粒子动能可以写成: $\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2$, 其中 $a_i > 0$ (通常 $a_i = 1/m$)

平均值: $\overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} = \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r}{h_0^r}$

其中 $e^{-\alpha} = N/Q$, $Q = \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r}{h_0^r}$

$$\rightarrow \overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} = \frac{\int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r}{h_0^r}}{\int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r}{h_0^r}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1}$$

其中 $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1 = -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_1}{2\beta} d(e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2}) = -\frac{p_1}{2\beta} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} \Big|_{p_1=-\infty}^{p_1=\infty} + \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2} a_1 p_1^2} dp_1$

$$\rightarrow \overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2}$$

类似地，势能中任一平方项 $\varepsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \dots, q_r)$ ，其中 $b_i > 0$

可以证明： $\overline{\frac{1}{2} b_i q_i^2} = \frac{kT}{2}$

能量均分原理的应用：求内能和比热容

单原子分子：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3kT}{2}$$

$$\text{定容比热容： } C_V = N \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = \frac{3Nk}{2} = \frac{3R^0}{2}$$

$$\text{定压比热容： } C_P = C_V + R^0 = \frac{5R^0}{2}$$

$$\text{比热比： } \gamma = C_P / C_V = 5/3$$

双原子分子：

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mv_x^2 + \frac{1}{2} mv_y^2 + \frac{1}{2} mv_z^2 + \frac{1}{2} I \omega_\theta^2 + \frac{1}{2} I \omega_\phi^2 + \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{1}{2} \xi r^2 \rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{7kT}{2}$$

$$C_V = N \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = \frac{7Nk}{2} = \frac{7R^0}{2}, \quad C_P = C_V + R^0 = \frac{9R^0}{2}, \quad \gamma = C_P / C_V = 9/7$$

如果忽略原子间的振动， $C_V = \frac{5R^0}{2}$ ， $C_P = C_V + R^0 = \frac{7R^0}{2}$ ， $\gamma = C_P / C_V = 7/5 = 1.4$

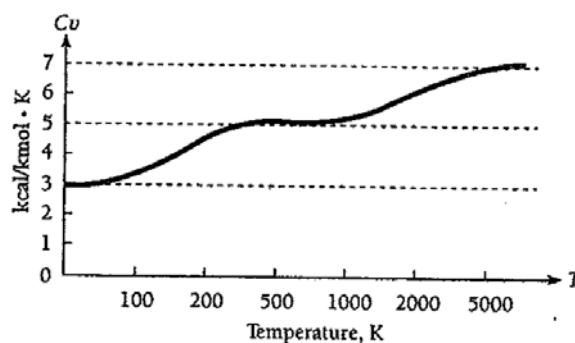
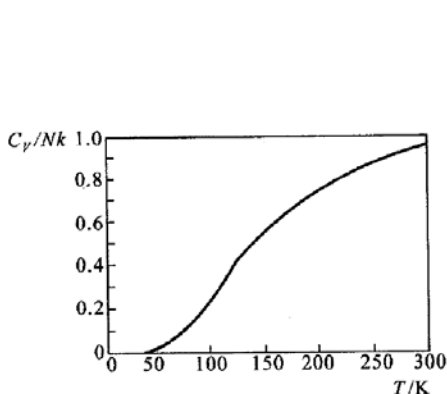


Figure 8.26 Molar specific heat of hydrogen at constant volume.

氢气分子的转动热容量随温度的变化。

对双原子分子，经典统计力学不能解释 C_V 随温度的变化。这需要采用量子力学的知识。

3.13 负温度状态*

在§3.8 中有: $(\frac{\partial S}{\partial E})_{N,V} = \frac{1}{T}$

在一般系统中, 内能越高则系统可能的微观状态数越多, 即 S 是随 E 单调地增加。由上式可知, 这样的状态其温度总是正的。

例外: 核自旋, 系统的内能增加但熵反而是减小的, 系统处于负温度状态。

现在考虑核自旋系统, 其中粒子数为 N , 能量为 E , 外磁场 B 。

在外磁场 B 下, 由于磁矩可与外磁场逆向或同向, 其能量只有两个可能值 $\pm Beh/(4m\pi)$, 简记为 $\pm\varepsilon$ 。 N 为系统所含有的总核磁矩数, N_+ 和 N_- 分别表示能量为 $+\varepsilon$ 和 $-\varepsilon$ 的核磁矩数:

$$N = N_+ + N_-, \quad E = (N_+ - N_-)\varepsilon$$

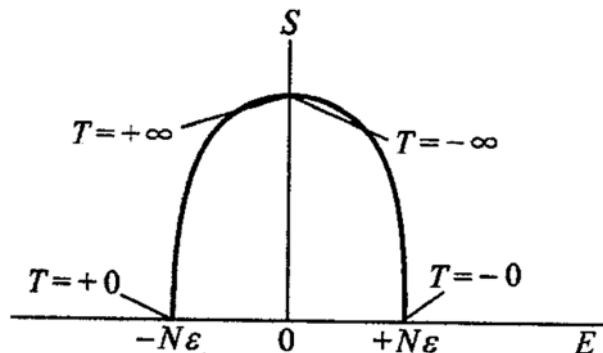
$$\text{则有: } N_+ = \frac{N}{2}\left(1 + \frac{E}{N\varepsilon}\right), \quad N_- = \frac{N}{2}\left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right)$$

$$\text{系统的熵为: } S = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

利用 Stirling 公式 $\ln m! \approx m \ln m - m$, 以及 N_+ 和 N_- 的表达式可得:

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

$$\text{则 } \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}$$



因此, $E < 0$ 时(曲线左半部分), 系统处于正温度状态; $E > 0$ 时(曲线右半部分), 系统处于负温度状态。

正温范围的图像是易于理解的。在 $T = +0$ 时, N 个磁矩都沿磁场方向, 每一磁矩的能量均为 $-\varepsilon$, 系统的能量为 $-N\varepsilon$ 。由于系统的微观状态是完全确定的, 这状态的熵为零。随着温度的升高, 磁矩方向(其能量变为 $+\varepsilon$)的数目逐渐增加, 因而系统的内能和熵都逐渐增加。到 $T = +\infty$

时，磁矩沿磁场方向和逆磁场方向的概率相等，数目均为 $N/2$ ，熵也增加到最大值。

当逆磁场方向的磁矩数大于 $N/2$ 时，系统的能量取正值，相应于图中曲线的右半部分。但在能量增加时，系统可能的微观状态数却反而减少，因而熵也减小，当能量增加到 $N\varepsilon$ 时， N 个磁矩都逆磁场方向，熵减少到零。由于在曲线的右半部分熵随着内能单调减小，故右半部分处于负温状态。

以上的讨论说明，处在负温度状态下系统的能量高于正温度状态的能量。当一个处在负温度状态的系统与一个处在正温度状态的系统进行热接触时，热量将从负温度系统传到正温度系统中去。这就是说，负温度较正温“热”。从“冷”到“热”的温度顺序为： $+0, \dots, +300, \dots, \pm\infty, \dots, -300, \dots, -0$ K。如果令两个结构完全相同，分别处于 ± 300 K 的系统进行热接触，达到平衡后的共同温度不是 0 K 而是 $\pm\infty$ K。 $\pm\infty$ K 是相同的温度。

系统处在负温度状态的条件：粒子的能级必须是有上限的。一般的系统不满足该条件，例如，具有平动、转动或振动自由度时，粒子的能级就不存在上限。如果能级没有上限，系统可能微观状态数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： $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} > 0$ 。

3.14 大作业 (4月11日课上交)

满足经典极限条件的气体以恒定速度 v_0 沿 z 方向做整体运动。 $P_0 = mv_0$ 。试证明：

1. 在平衡态下分子动量的最概然分布为：
$$\exp\left\{-\alpha - \frac{\beta}{2m}[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]\right\} \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$
2. 分子的平均平动能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2} + \frac{mv_0^2}{2}$

提示：在求最概然分布时，除了要满足粒子总数和总能量守恒外，还需要满足 z 方向的动量为恒定值，因此需要引入三个拉格朗日乘子。

请写出详细推导过程！