

玻耳茲曼分布律

E. A. 古根亥姆 著

高等教育出版社

53.3

001788

玻耳茲曼分布律

E. A. 古根亥姆 著

張 耀 西 譯

高等教育出版社

本書系根据荷蘭北荷出版公司(North-Holland Publishing Co.)出版的古根亥姆(E. A. Guggenheim)著“玻耳茲曼分布律”(Boltzmann's Distribution Law)一書 1955 版譯出的。書中扼要說明玻耳茲曼分布律在理想氣體、平衡、動能均分原理、簡單晶體等等方面應用，可供高等學校物理系和化學系的一年級學生課外閱讀。

玻耳茲曼分布律

E. A. 古根亥姆 著
張 耀 西 譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內法華寺 7 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 354 號)

人民教育印刷廠印裝 新華書店發行

統一書號 15010·753 開本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印張 415/16
字數 56,000 印數 0001—5,000 定價 (8) ¥0.22
1955 年 3 月第 1 版 1956 年 3 月北京第 1 次印刷

序

“天哪！我原来說了四十多年的散文，自己一点也不知道呢，您今天把这个告訴了我，我對您真是万分感激。”

莫里哀

“醉心貴族的小市民”

这本小冊子是大学里物理系和化学系学生在第一学期讀的課程，倘若他們普通課程考試及格，在純数学，应用数学，物理学和化学方面有較好的水平，即可閱讀此書。

这本小冊子的概念是在物理学会低溫組所召开的討論会上醞釀出来的，也發表在“自然”（期刊）第 159 卷的 626 頁上。八年来，我本来希望比我更有基本教学經驗的一些人，能把这个概念写出来，但是現在我已經失望了。假若一些学生，領会了这本小冊子之后，在正式的統計热力学課程上所引起的反应，如同醉心于貴族的小市民在他的散文課上所引起的反应一样，我就达到了目的。

我很感謝出版者，因為他們想尽了一切办法使書价不致过高。在我这方面，我尽力作到最大的簡潔，这种簡潔适合于我的希望，也是可以接受的。

E. A. G. 于 1955 年

目 录

第一章	量子論綱要	1
第二章	溫度和配分函数	8
第三章	可分的、未激發的及古典的自由度·簡諧振子	12
第四章	單原子的理想气体	15
第五章	自由能和总能	21
第六章	平衡	27
第七章	动能均分原理	32
第八章	簡單晶体	35
第九章	双原子理想气体	40
第十章	相平衡	44
第十一章	气体的介电常数	47
第十二章	化学平衡	51
第十三章	費米-狄拉克分布和玻色-爱因斯坦分布	55

第一章 量子論綱要

从这个世紀开始，我們就完全获得了現在关于原子結構和分子結構的詳細知識。这些知識的获得，是由于新的实验技术和新的力学原理即所謂量子理論相結合的結果。对于原子分子的行为的任何詳細描述，量子理論的一些知識都是必要的。本章是要来摘要叙述适合于本書目的的一点量子理論。不去叙述量子理論的發展历史，也不去叙述指导量子理論發展的实验。自然，量子理論正确性的証明就在于它所导出的結論与实验相符合。

作为一个量子理論的引論，我們將扼要地重述一些古典力学的綱要。然后，我們將叙述量子理論所引入的最重要的修正。古典力学是以牛頓的运动定律为基础的。这些定律的一个結果就是能量的存在。这能量可以分为动能和位能两种。在一个孤立系統中，例如一个摆动的摆中，其总能量保持不变。当位能减少时，則动能增加。当动能减少时，位能增加。所以动能与位能的和保持不变。例如一个簡諧振子的运动可以完全用下面一些方程来描述，方程中的 x 表示位置坐标， a 表示振幅， ν 表示頻率， t 表示時間。又 T 表示动能， V 表示位能， E 表示总能量。在 $x=0$ 处，位能 V 的值为最小，为方便起见，规定这时的 $V=0$ 。

$$x = a \sin 2\pi \nu t,$$

$$\dot{x} = 2\pi \nu a \cos 2\pi \nu t,$$

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = \frac{1}{2} m (2\pi\nu a)^2 \cos^2 2\pi\nu t,$$

$$V = \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 x^2 = \frac{1}{2} m (2\pi\nu a)^2 \sin^2 2\pi\nu t,$$

$$E = T + V = \frac{1}{2} m (2\pi\nu a)^2.$$

这样,总能量 E 与振幅 a 的平方成正比。

一个孤立的力学系统,如一个简谐振子,其总能量保持不变,然而其能量可以因与周围的物体发生相互作用而改变。当系统得到能量时,那么,其周围的物体必失去同样多的能量。我们就说周围物体对这个系统作了功。反之,当系统失去能量时,周围物体得到同样多的能量,我们就说这个系统对周围物体作了功。

古典力学的一个主要特点,是认为 E 的可能值是连续的,而且 E 连续地改变。量子理论的一个主要特点,是认为 E 仅能有某些分离的值, E 仅能从这些分离值中的一个变到另外一个。因此,在古典力学与量子理论之间,在原理上显然存在着一个完全的矛盾。但是在事实上,对于行星,炮弹,甚至最小的灰塵粒来说, E 的两个顺序值之间的间隔是很小的,是完全可以忽略的。然而,对于原子和分子来说,这种间隔就不一定能够忽略;对于电子来说,那就决不可忽略了。因此,古典力学是量子理论的一个近似,这个近似对于行星,炮弹,灰塵是适用的,但是对于分子和原子有时不适用,对于电子就完全会使人陷入迷途了。

能量 E 仅取分离值这种限制称为“量子化”。量子理论主要是从少数普遍原理导出量子化规则。这里我们不去考虑

这些推导,但对于几类最簡單和最重要的系統引用一下这些推导的規則。

量子化規則中包含一个普适常数,叫作“普朗克常数”,用 h 来表示。它的量綱与距离乘綫性动量的积的量綱相同,即与角动量的量綱相同。 h 的数值是 6.625×10^{-27} [克][厘米]²[秒]⁻¹,或 6.625×10^{-24} [千克][米]²[秒]⁻¹。現在我們將引用几个量子化規則,並加以討論。

(a) 作为第一个和最簡單的例子,我們考虑一个質量为 m 的粒子。它在相距为 L 的两个平行牆的中間,自由地垂直于牆面而來的运动。量子化規則用动量 $p \equiv m\dot{x}$ 来表示最为簡單。其中 x 是距一个牆面的距离, $\dot{x} \equiv dx/dt$ 表示速度。关于这个系統的量子化規則是

$$|p| 2L = nh,$$

式中 $|p|$ 表示动量的恒定数值。 n 是一个整数,叫“量子数”。按照粒子的运动方向,动量是取 $+|p|$ 或 $-|p|$ 。因子 2 的發生,是因为粒子在一个完全的循环中(从一点起始再回到这点)走过了 $2L$ 的路程。这样,我們可以用語言表示量子化規則:“一个循环中的路程長度乘动量的大小所得的积等于普朗克常数的整数倍。在这种情况下,能量 E 是純动能,它的容許值可以立刻由 $|p|$ 的容許值推导出来。

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = \frac{p^2}{2m} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}.$$

我們現在可以証明,对在兩平行牆間自由运动的粒子來說,一般可以忽略其能量或动量的順序值之間間隔。我們来考虑在室溫下的氦气的原子或分子。在某个給定方向上的

运动的平均动能大约为 2×10^{-14} [克][厘米]²[秒]⁻²。氮原子的质量约为 7×10^{-24} 克。设两墙相距 1 毫米, 根据量子化规则, E 的容许值为

$$\frac{n^2 \times 6.6 \times 10^{-27} \times 6.6 \times 10^{-27}}{8 \times 7 \times 10^{-24} \times 0.1 \times 0.1} \text{ [克][厘米]}^2 \text{ [秒]}^{-2} = \\ = n^2 \times 7 \times 10^{-29} \text{ [克][厘米]}^2 \text{ [秒]}^{-2}.$$

这样, n^2 的平均值约为

$$\frac{2 \times 10^{-14}}{7 \times 10^{-29}} \simeq 3 \times 10^{14},$$

n 的平均值约为 1.7×10^7 。因此, 当由 n 变到 $n+1$ 时, 能量只增加了原来能量的 $2/n \simeq 1 \times 10^{-7}$ 。这个数值是非常小的, 所以在这个例子中, 我们可以忽略了能量的不连续性, 即忽略了量子化。如果所选择的粒子比氮原子重, 或者两墙间的距离更大些, 就更可以忽略量子化的效应了。在低温下, 分子的平均能量是小的。甚至在 10°K 的低温下, 分子的平移运动的量子化也是不重要的。我们很容易证明, 对于最轻的可见粒子的运动来说, 其量子化效应是十分微小的; 炮弹和行星更不必说了。

(b) 作为第二个例子我们来考虑简谐振子。因为动量的数值不是常定的, 所以其量子化规则就不能像自由粒子那样的简单。把上面的例子自然地推广, 我们可以推想到

$$\int p dx = v h,$$

积分范围是一个完全的循环 (从一点起始再回到这点), v 是整数。我们可以把这方程的左边变换成下面的形式:

$$\int p dx = \int p \dot{x} dt = \int 2 T dt = \frac{2 \bar{T}}{\nu},$$

式中 $\bar{T}$ 表示 T 在一完全周期 $\frac{1}{\nu}$ 中的平均值。但对于簡諧振子，

$$\bar{T} = \bar{V},$$

式中 $\bar{V}$ 表示位能 V 的平均值；在确定位能时，規定其平衡位置的位能为零。因此

$$2\bar{T} = \bar{T} + \bar{V} = E,$$

因而，我們可把推广的关系式写成

$$\frac{E}{\nu} = \nu h \text{ 或 } E = \nu h \nu.$$

由于“聰明的推想”，我們現在得到了这个关系式。我們沒有証明它是正确的。根据量子理論，上式給出了正确的能級間的間隔。当把平衡位置的靜止态的能量規定为零时，能量的絕對值是

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu',$$

式中 ν 是整数。能量的最低容許值，比在平衡位置的靜止态的能量要高 $\frac{1}{2} h \nu'$ 。

(c) 作为第三个例子，我們考虑在容器中自由运动的一个粒子。我們需用 3 个坐标去描述粒子的位置。可以采用直角坐标，或者采用球坐标。但無論如何选取，所需要的坐标的数目都是三个。为描述这个情况，我們就說粒子有三个“自由度”。按照量子理論，确定每个量子态所需的量子数的个数就是自由度的个数。为了簡單，我們假定容器是个立方盒子，盒子的三边为 a, b, c 。采用直角坐标系，讓 x, y, z 三个坐标軸分別平行于盒子的三边。这样作是很方便的。由于这样选定了坐标系，在量子理論中与在古典理論中一样，这个问题就

可以分解成三組独立的关系式,这三組关系式分別属于 x, y, z 三个方向上的运动。用数学術語來說,就是当选用这样的坐标系时,粒子的运动是“可分的”。这时的量子化規則

$$|p_x| \times 2a = n_x h$$

$$|p_y| \times 2b = n_y h$$

$$|p_z| \times 2c = n_z h,$$

式中 n_x, n_y, n_z 是三个量子数,为互相独立的整数。这里有三个量子数是因为粒子有三个自由度。每个方程都是一維运动中已用过的那种形式。其能量就是純粹的动量,由下式給出

$$E = T = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right).$$

若盒子是正方体的,边長为 L

$$a = b = c = L,$$

能量公式就变成

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8mL^2}.$$

如果 n_x, n_y, n_z 使 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 有相同的数值,那么,这些 n_x, n_y, n_z 所确定的所有的态都有相同的能量。例如,所有的下面的态,其能量都是 $E = 66h^2/8mL^2$ 。

$$n_x: \quad 8 \quad 1 \quad 1 \quad 7 \quad 1 \quad 4 \quad 7 \quad 4 \quad 1$$

$$n_y: \quad 1 \quad 8 \quad 1 \quad 4 \quad 7 \quad 1 \quad 1 \quad 7 \quad 4$$

$$n_z: \quad 1 \quad 1 \quad 8 \quad 1 \quad 4 \quad 7 \quad 4 \quad 1 \quad 7$$

在这个情况下,有 9 个不同的量子态具有相同的能量,我們就說这个能級是“9 重簡并的”。

像前面所說过的,我們常常可以忽略了量子态的分离性,而認為它們構成了連續譜,但决不能总是如此。仅当能級間

的間隔与所考虑的能量差別（或能量变化）相比較可忽略时，才允許这样作。当这个条件满足时，我們称系統的运动是古典的。当仅对一个特殊的自由度满足这个条件时，我們称这个自由度的运动是古典的。

若某些自由度的运动是古典的，我們可以用，而且一般都用古典的方法来处理它，即好像它們的态構成了連續譜一样。即使如此，有时也須要知道在一連續譜元中包含有多少个量子态。一个平移自由度是用坐标 x 和动量 $p = m\dot{x}$ 来描述的，在这样最簡單的情况下，在 x 和 $x+dx$ 間与 p_x 和 p_x+dp_x 間的量子态的数目是 $dx dp_x/h$ 。我們若以横坐标代表 x ，縱坐标代表 p_x 来作圖，这个圖就叫作“相平面”。那么，我們就可以說在相平面中，每面元 h 中有一个量子态。

我們可以把这个作法推广到三維情况。如果我們把 x, y, z, p_x, p_y, p_z 想象成一个六維坐标系，这个坐标系就叫作粒子的相空間。那么，在六維空間的体积元 h^3 中，有一个量子态。

进一步可以將这个作法推广到 f 自由度的系統。这个系統由坐标 $q_1, q_2 \cdots q_f$ ，及动量 $p_1, p_2 \cdots p_f$ 来描述。那么，在 $2f$ 維的相空間中， q 和 p 为坐标，每 $2f$ 維体积元 h^f 中有一个量子态。自然，这就要求所有的这 f 个自由度都是古典的。如果它們不是古典的，这样的結論平均說来仍然是正确的。但对于相空間中任意选取的一个体积元來說，这个結論可以是不正确的。

第二章 溫度和配分函数

在这里我們並不准备給溫度下一个邏輯的定义,而是去敘述一下它的最重要的性質。

当把两个宏觀系統放置在一起,並使它們相互接触,以致彼此能够互相交換能量,这时,除了一个系統可以对另一个系統作任意量的功以外,能量將总是从高溫系統傳到低溫系統。这个能量的交換叫作热的流动。在特殊情況下,若两个系統的溫度相同时,就沒有了热的流动,这时,我們說,这两个系統是热平衡的。此外,当热量流入一个系統时,系統的溫度或升高或保持不变。当热量从一个系統流出时,系統的溫度或降低或保持不变(溫度保持不变的情况与“潛热”的含义相連系,但这点延到后面去討論)。其他东西相同时(为了簡單,現在我們謹慎地应用这个模糊的詞彙)溫度的增加意味着系統的能量的增加,溫度的降低意味着系統的能量的減少。因此,至少作为一个不确切的方法时,在一个确定的系統中,溫度是能量的一个度量。

像体积一样,能量也是广延量。意思就是說,全系統的能量(或体积)等于系統各部分的能量(或体积)的总合。另一方面,像压强一样,溫度是强度量。意思就是說,在一个均匀的系統中,任何一部分的溫度(或压强)都与整个系統的溫度(或压强)相同。因为全系統的能量是广延量(如剛才提到的),而系統中每个分子的平均能量是个强度量,所以我們

就有理由希望溫度与每个分子的平均能量連系起来。我們將要看到,事实上溫度不仅仅确定了每个分子的平均能量,而且进一步确定了分子在所有可能的量子态上的分布。

溫标的选取方法有無數种,不管采用那一种,前面关于溫度所說的每件事情都是正确的。然而有一种特殊的溫标,采用这种溫标时,在量子态上的分布律的形式特別簡單。采用这种溫标的溫度叫作“絕對溫度”並用符号 T 来表示它。量子态 $1, 2, 3, \dots$, 每个态都被量子数所确定,量子数的个数与分子自由度的个数相同;可將分子在这些量子态上的分布律表示如下: 讓 $N_1, N_2, N_3 \dots$ 表示在量子态 $1, 2, 3, \dots$ 上的分子数, $E_1, E_2, E_3 \dots$ 表示量子态 $1, 2, 3, \dots$ 的能量,則

$$N_1 : N_2 : N_3 : \dots = e^{-E_1/kT} : e^{-E_2/kT} : e^{-E_3/kT} : \dots$$

式中 k 是一个常数,叫作玻耳茲曼常数。这个常数是确定分度大小的定标因子。当把水的三相点的溫度定为 273.16 度时,这个溫标叫作凱尔文溫标,並把水的三相点的溫度写为 $T = 273.16^\circ \text{K}$ 。采用了这个溫标,玻耳茲曼常数是

$$k = 1.38 \times 10^{-16} [\text{尔格}][\text{度}]^{-1}.$$

上面的叙述叫作玻耳茲曼分布律,它很好地描述了絕對溫度的最重要的性質,並且它是所有涉及到溫度的問題的出發点。玻耳茲曼分布律沒有告訴我們在實驗上如何測量絕對溫度。這個問題必須延迟到后面的一章里去討論,那时我們會發現這個問題是很容易解决的。

把玻耳茲曼分布律写成另外一种形式,有时是很方便的:

$$N_i = \lambda e^{-E_i/kT},$$

式中 λ 对于每个量子态都有相同的数值(注意,我們並不把 λ

称为常数,因为如果这样作时,会使人誤認 λ 与溫度是无关的)。系数 λ 叫作“活动度”,或叫作“绝对活动度”。

有时,我們对于在單个量子态 i 上的分子数並不很感兴趣,而对某一組量子态上的分子数頗感兴趣。特别是我們对于分子在不同的能級上的分布很感兴趣,所有这些能級或其中一部分能級可以是簡併的。若用 p_r 表示能級 E_r 的簡併度(即独立的量子态的数目),用 N_r 表示在溫度 T 时这个能級上的分子数目,我們有

$$\frac{N_r}{p_r e^{-E_r/kT}} = \frac{N_s}{p_s e^{-E_s/kT}} = \frac{N_t}{p_t e^{-E_t/kT}} = \dots$$

或

$$N_r = \lambda p_r e^{-E_r/kT},$$

对所有的能級,上式中活动度 λ 的数值是相同的。

某量子态 i ,按照分子有若干个自由度就用若干个量子数来标示。若用 f_i 表示在这个量子态 i 上的分子数所佔的比例,則有

$$f_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

式中分母中的求和号表示对所有量子态求和。在确定分子的平衡性質时,这个和起了重要的作用。有时这个和叫作分子的“态的和”,(德文是 Zustandsumme);但在英文中更普遍地叫作分子的“配分函数”,用符号 Q 来表示它。

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT},$$

式中 $\sum_j$ 表示对态求和。或者

$$Q = \sum_r p_r e^{-E_r/kT}$$

式中 $\sum_r$ 表示对能級求和。

配分函数的一个重要的性质是, 每当对于几个自由度, 能量是可分的时候, 配分函数就可以分解成因子。例如, 若每个能量 E_i 可以表示为下面的和

$$E_i = E_i' + E_m'' + E_n''',$$

式中一撇二撇三撇是关于不同的自由度的, 或是关于不同的自由度组的。每个都由适当的量子数所确定, 那么我们就有

$$Q = Q' Q'' Q'''$$

其中

$$Q' = \sum e^{-E_i'/kT}$$

$$Q'' = \sum_m e^{-E_m''/kT}$$

$$Q''' = \sum_n e^{-E_n'''/kT}$$

我们称 Q', Q'', Q''' 为各个自由度或自由度组的配分函数。

第三章 可分的、未激發的及古典的自由度・簡諧振子

我們記得,若有几个自由度时,能量能够表示成独立的几項的和,而这几項是与这几个自由度相連系的,我們就說这几个自由度是可分的。对于这几个自由度,配分函数可以分解成因子。一个最重要的可分的情况是原子核的运动和电子相对于原子核的运动之間的可分性。这个可分性是由于原子核的質量比电子的質量大得多的緣故。由于可分的緣故,在处理單原子的分子的运动时,我們可以把分子(原子)看成質点来处理,把分子(原子)中的电子的运动作为独立的問題。

最低态叫作基态,为了方便起見,習慣上我們把基态的能量規定为零;有时可以發生下面的情况:对于某些可分的自由度,最低态的能量和次一态的能量 E_1 之差比 kT 大很多,以致与 1 相比較, $\exp(-E_1/kT)$ 完全可以忽略。因此,对于所有更高的态,与 1 相比較, $\exp(-E/kT)$ 更可以忽略了。为了一切实用的目的,关于这些自由度的配分函数就簡併成 1 了。並且为了許多目的,可以把它忽略掉。这样的自由度叫作“未激發的”。

有时又可以發生下面的情况:一組自由度与其他所有的自由度是可分的,但它們自己之間不需要是可分的。最低能級(最低能級叫作基态,为方便起見,我們把基态的能量規定为零)和次能級 E_1 間的能量差比 kT 大很多。因此,实际上