

相当于  $N=3$ ;  $g_Z=1, g_A=1, g_B=2$ ;

$U=4$ ;  $\varepsilon_Z=0, \varepsilon_A=1, \varepsilon_B=2$

对于 Z0A2B1 
$$W_1 = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 3! \times \frac{1^0}{0!} \times \frac{1^2}{2!} \times \frac{2^1}{1!} = 6$$

对于 Z1A0B2 
$$W_2 = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 3! \times \frac{1^1}{1!} \times \frac{1^0}{0!} \times \frac{2^2}{2!} = 12$$

总微态数 
$$\Omega = W_1 + W_2 = 6 + 12 = 18$$

若三个小球同色，则其微态数计算如离域子体系

对于 Z0A2B1 
$$W_1 = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} = \frac{(0 + 1 - 1)!}{0! (1 - 1)!} \times \frac{(2 + 1 - 1)!}{2! 0!} \times \frac{(1 + 2 - 1)!}{1! 1!} = 2$$

对于 Z1A0B2 
$$W_1 = \frac{(1 + 1 - 1)!}{1! 0!} \times \frac{(0 + 1 - 1)!}{0! 0!} \times \frac{(2 + 2 - 1)!}{2! 1!} = \frac{3!}{2!} = 3$$

$$\Omega = W_1 + W_2 = 2 + 3 = 5$$

# 内容小结

## 1.统计系统分类

由运动情况分类:

离域子系统

定域子系统

由粒子间相互作用情况分:

独立子系统

相依子系统:

## 2.各运动形式的能级能量公式

### (1) 三维平动子

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3)$$

$$\text{在立方箱中 } \varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

## (2) 刚性转子的转动能级

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

$$J = 0, 1, 2$$

简并度  $g_r = 2J + 1$

## (3) 一维谐振子的振动能级

$$\varepsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

$$v = 0, 1, 2$$

## 3. 能级分布的微态数

### (1) 定域子系统能级分布微态数

$$W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

## (2) 离域子系统能级分布微态数

$$W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

## (3) 系统的总微态数

$$\Omega = \sum_D W_D$$

# § 9. 3最概然分布 与平衡分布

*the Most probable Distribution and the  
Equilibrium Distribution*



# 1. 概率

## *probability*

若某一事件发生有多种可能的情况，这种事件就称**复合事件**，各种可能出现的情况称**偶然事件**。

当复合事件重复 **$m$** 次，某偶然事件 **$A$** 出现 **$n$** 次，则 **$A$** 出现的概率为 **$P_A$** ，由概率的稳定性原理：

**数学概率**

$$P_A = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{n}{m}$$

$$P_{\text{总}} = \sum P_i = 1$$

**对应一定宏观状态（或分布）可能出现的微观状态总数**

$$\Omega = \sum W_D$$

# 2. 等概率定理

*the Principle of equal a prior probabilities*

各种微观状态出现的数学概率为：

$$P = \frac{1}{\Omega}$$

能级分布**D**出现的数学概率应当是**D**所拥有的 **$W_D$** 个微观状态出现的概率相加：

$$P_D = \frac{W_D}{\Omega}$$

- ❖ 由上式知：任一分布出现的数学概率 **$P_D$** 与其微态数仅差一常数 **$1/\Omega$** ，所以直接用各分布的微态数也可说明这种分布出现的可能性。
- ❖ **统计热力学定义：**  **$W_D$** 为分布**D**的**热力学概率**；  **$\Omega$** 为系统总的**热力学概率**。
- ❖ 例1所示系统，  **$\Omega=10$**   
其数学概率： $P_1 = \frac{W_1}{\Omega} = \frac{1}{10}$ ；  $P_2 = \frac{3}{10}$ ；  $P_3 = \frac{6}{10}$   
热力学概率： $W_1=1$ ；  $W_2=3$ ；  $W_3=6$

**热力学概率  $\neq$  数学概率**

### 3. 最概然分布（最可几分布）

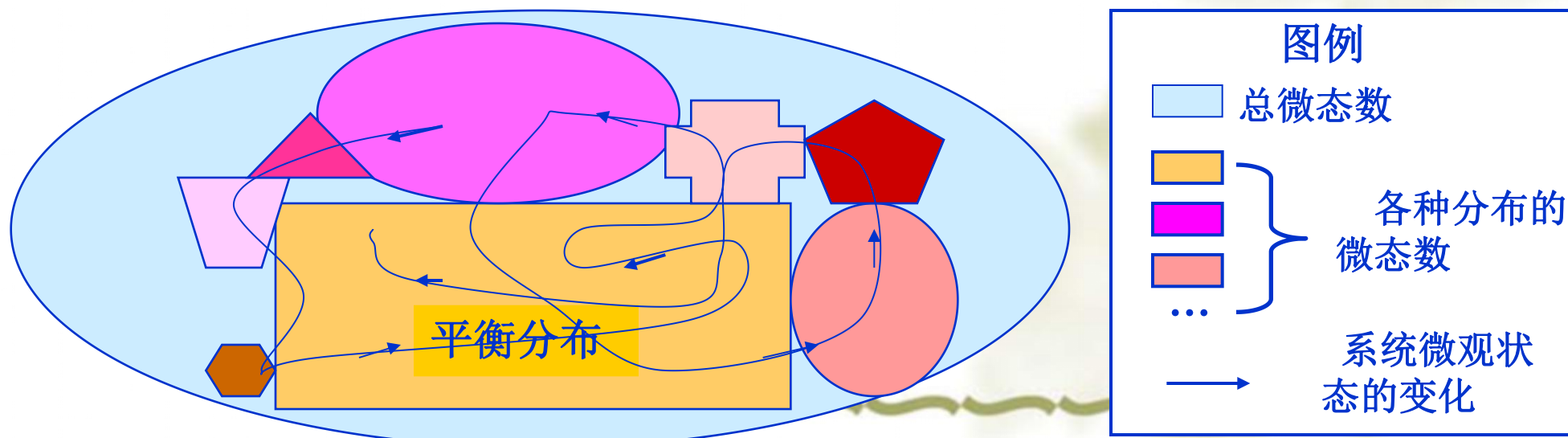
◆ 拥有微观状态数最多或热力学概率最大的分布

例1中，最概然分布为， $P_3=6/10$   $W_3=6$

掷球游戏中，最概然分布为 $Z(1)A(0)B(2)$ ， $P=12/18$   
 $W=12$

### 4. 最概然分布与平衡分布

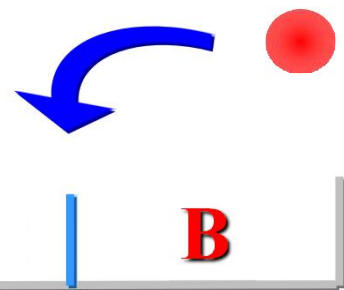
◆ 在含有大量粒子的系统中，最概然分布代表了一切可能的分布





**例：**  $N$ 个可辨的小球 ( $10^{24}$ )，分配在同一个盒子的A与B两个小格中，最概然分布的热力学概率  $W_B = ?$ ，总分布的热力学概率  $\Omega = ?$

$$N = 10^{24}$$



**分布：**  $A_0 B_N, A_1 B_{(N-1)}, \cdots, A_M B_{(N-M)}, \cdots, A_{(N-1)} B_1, A_N B_0$

$$W(M, N - M) = C_N^M = \frac{N!}{M!(N - M)!}$$

$$\Omega = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N - M)!}$$

据二项式公式： $(x + y)^N = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N - M)!} x^{N-M} y^M$

以  $x = y = 1$  代入得： $\Omega = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N - M)!} = 2^N$

$$\Omega = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N-M)!} = 2^N$$

式中数值最大的那项就是最概然分布的热力学概率（微态数）已知中 $M=N/2$ 时那一项最大。

为了具体说明问题，取  $N = 10$  及  $N = 20$  两种情况进行对比。

表 9.3.1  $N=10$  时独立定域子系统在同一能级 $A$ 、 $B$  两个量子态上分布的微态数及数学概率（总微态数 $\Omega=1024$ ）

|       |                      |                      |     |       |        |       |     |                      |                      |
|-------|----------------------|----------------------|-----|-------|--------|-------|-----|----------------------|----------------------|
| $M$   | 0                    | 1                    | ... | 4     | 5      | 6     | ... | 9                    | 10                   |
| $N$   | 10                   | 9                    | ... | 6     | 5      | 4     | ... | 1                    | 0                    |
| $W_D$ | 1                    | 10                   | ... | 210   | 252    | 210   | ... | 10                   | 1                    |
| $P_D$ | $9.8 \times 10^{-4}$ | $9.8 \times 10^{-3}$ | ... | 0.205 | 0.2461 | 0.205 | ... | $9.8 \times 10^{-3}$ | $9.8 \times 10^{-4}$ |

表 9.3.2  $N=20$  时独立定域子系统在同一能级  $A$ 、 $B$  两个量子态上分布的微态数及数学概率（总微态数  $\Omega = 1048576$ ）

|       |                      |     |        |        |        |        |        |     |                      |
|-------|----------------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|-----|----------------------|
| $M$   | 0                    | ... | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     | ... | 20                   |
| $N$   | 20                   | ... | 12     | 11     | 10     | 9      | 8      | ... | 0                    |
| $W_D$ | 1                    | ... | 125970 | 167960 | 184756 | 167960 | 125970 | ... | 1                    |
| $P_D$ | $9.5 \times 10^{-7}$ | ... | 0.1201 | 0.1602 | 0.1762 | 0.1602 | 0.1201 | ... | $9.5 \times 10^{-7}$ |

由表可看到，当  $N$  由10增加一倍到20时，最概然分布的数学概率由  $N=10$  的最概然分布  $P_B = 0.246$  下降到  $N=20$  的  $P_B = 0.1762$ 。

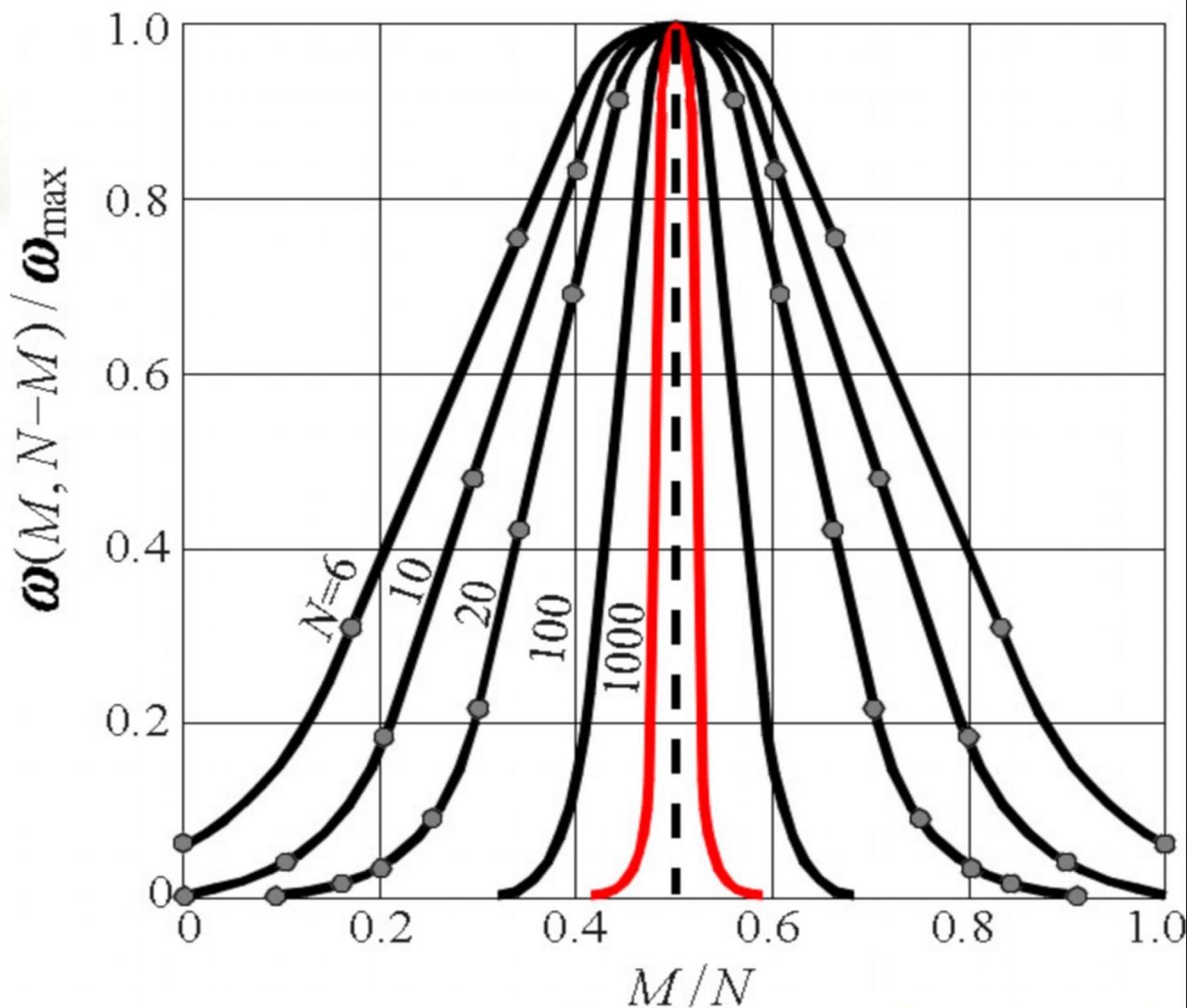
$N=10$ 时， $M=4$ 、5、6三种分布数学几率之和为0.656；

$N=20$ 时， $M=8$ 、9、10、11、12 五种分布数学概率之和为0.737。

由此可知：

- （1）随 $N$ 增加， $P_D$ 减少；
- （2）偏离最概然分布同样范围内各种分布的几率之和随 $N$ 的增加而增加。

若选用最概然分布时 $P_D/P_B=1$ 的纵坐标，由图9.3.1可见， $P_D/P_B$ 曲线随 $N$ 增大而变狭窄，可以想象，当 $N$ 变得足够大时，曲线就变为在最概然分布（ $M/N=0.5$ ）处的一条线。





$$W_B = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$$

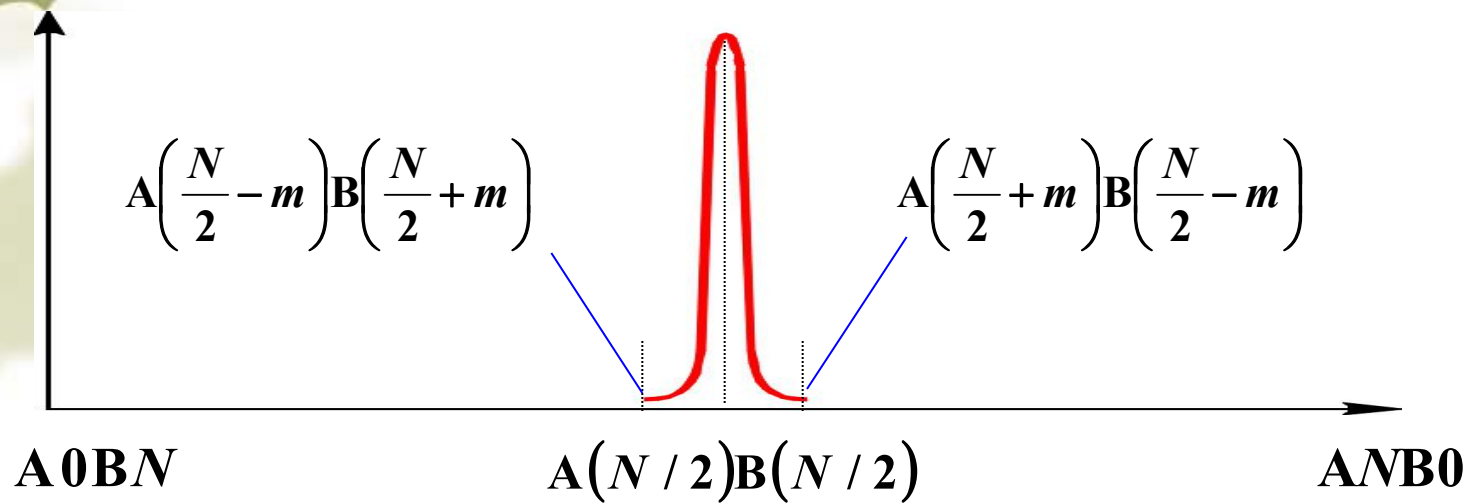
斯特林公式  $N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N (2\pi N)^{1/2}$

$$W_B = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot 2^N$$

$$P_B = \frac{W_B}{\Omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} = \sqrt{\frac{2}{\pi \times 10^{24}}} \approx 8 \times 10^{-13}$$

这意味着对一个平衡系统进行观察约39637年，其中大约只有1秒钟时间，体系是以最概然分布存在的。

**为什么说最概然分布代表着一切可能的分布呢？**



$$P_B = \frac{W_B}{\Omega} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+m\right)!\left(\frac{N}{2}-m\right)!} \cdot \frac{1}{2^N}$$

当  $m = 2\sqrt{N}$  时

$$P = \sum_{m=-2\sqrt{N}}^{2\sqrt{N}} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+m\right)!\left(\frac{N}{2}-m\right)!} \cdot \frac{1}{2^N} = 0.99993$$

此值表明若对一个平衡体系观察10万秒，约只有7秒不是在此范围内分布

$$m = \pm 2\sqrt{N}$$

当N并不很大时:

$$N = 10^4, \quad m = 2 \times 10^2, \quad \varepsilon = \frac{m}{N} \times 100\% = \pm 2\%$$

这种波动

$$N = 10^{24}, \quad m = 2 \times 10^{12}, \quad \varepsilon = \pm 2 \times 10^{-10}\%$$

虽然 $m=10^{12}$ 仍是一个十分大的数字，但与N相比却是一个完全可以忽略的小数。

$$4.999999999999 \quad 8 \times 10^{23} \longrightarrow 5.000000000000 \quad 2 \times 10^{23}$$

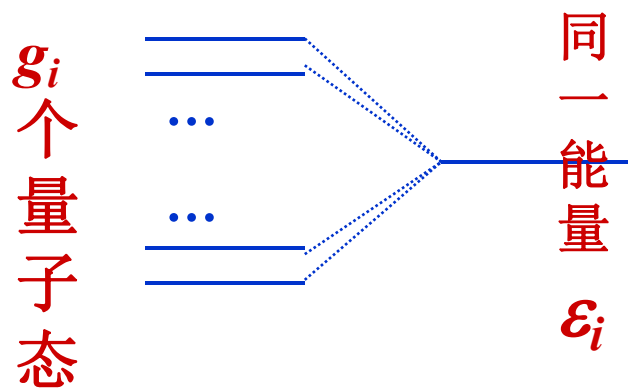
尽管系统在N、U、V确定的情况下。粒子的分布方式仍然千变万化，但几乎没有超出紧靠最概然分布的一个极小范围。即最概然分布代表着一切可能的分布，这种分布又称为平衡分布。

## § 9.4 玻尔兹曼分布

### *The Boltzmann Distribution Law*

在系统的N个粒子中，某一量子态  $j$  上粒子数  $n_j$  正比于玻尔兹曼因子  $e^{-\varepsilon_j / kT}$

$$n_j = \lambda e^{-\varepsilon_j / kT}$$



$N$ 个粒子中，某一能  $i$  上粒子数  $n_i$  正比于该能级上的简并度与玻尔兹曼因子的单位乘积

$$n_i = n_j g_i = \lambda g_i e^{-\varepsilon_j / kT}$$

$g_i$  越大,  $n_i$  越大;

玻尔兹曼因子  $e^{-\varepsilon_i / kT}$  :  $\varepsilon_i$  越大,  $e^{-\varepsilon_i / kT}$  越小,  $n_i$  越小.



$$N = \sum_j n_j = \sum_j \lambda e^{-\varepsilon_j / kT}$$

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \lambda g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

$$\lambda = \frac{N}{\sum_j e^{-\varepsilon_j / kT}} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}$$

定义粒子的配分函数

$$q = \sum_j e^{-\varepsilon_j / (kT)}$$

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / (kT)}$$

$$n_j = \lambda e^{-\varepsilon_j / kT} = \frac{N}{\sum_j e^{-\varepsilon_j / kT}} e^{-\varepsilon_j / kT} = \frac{N}{q} e^{-\varepsilon_j / kT}$$

$$n_i = \lambda g_i e^{-\varepsilon_i / kT} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}} g_i e^{-\varepsilon_i / kT} = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

任一能级上分布的粒子数  $n_i$   
与系统总粒子数  $N$  之比



$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / (kT)}}{q}$$

$n_i / N$  粒子处于  $i$  能级的概率

$g_i$  越大,  $n_i / N$  越大

$\varepsilon_i$  越大,  $n_i / N$  越小

配分函数代表了分子在各能级上分配的总特性

## § 9.5 粒子配分函数的计算

### *The Calculation of Particle Partition Function*

#### 1. 配分函数的析因子性质

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

$$g = g_t \cdot g_r \cdot g_v \cdot g_e \cdot g_n$$

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / (kT)}$$

$$= \sum_i g_{t,i} g_{r,i} g_{v,i} g_{e,i} g_{n,i} e^{-(\varepsilon_{t,i} + \varepsilon_{r,i} + \varepsilon_{v,i} + \varepsilon_{e,i} + \varepsilon_{n,i}) / (kT)}$$

$$= \sum_i g_{t,i} e^{-\varepsilon_{t,i} / (kT)} \sum_i g_{r,i} e^{-\varepsilon_{r,i} / (kT)} \sum_i g_{v,i} e^{-\varepsilon_{v,i} / (kT)} \\ \sum_i g_{e,i} e^{-\varepsilon_{e,i} / (kT)} \sum_i g_{n,i} e^{-\varepsilon_{n,i} / (kT)}$$

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

## 2. 能量零点选择对配分函数的影响

若某独立运动形式，基态能量为 $\varepsilon_0$ ，某能级 $i$ 的能量为 $\varepsilon_i$ ，则以基态为能量零点时，能量 $\varepsilon_i^0$ 应为：

$$\varepsilon_i^0 = \varepsilon_i - \varepsilon_0 \quad (9.5.5)$$

若规定基态能量为0时的配分函数为 $q^0$ ，可得：

$$\begin{aligned} q &= \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \sum_i g_i e^{-\frac{(\varepsilon_i^0 + \varepsilon_0)}{kT}} \\ &= e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i^0}{kT}} \end{aligned}$$