

第1章 热力学的基本规律

相：一个均匀的部分称为一个相

均匀系/单相系：系统各部分的性质完全一样

外界：与系统发生作用的其他物体

开放系统/开系：与外界既有物质交换，也有能量交换

封闭系统/闭系：与外界没有物质交换，有能量交换

孤立系统/孤立系：与外界没有物质交换，也没有能量交换

热力学平衡态：一个**孤立系统**，无论其初态如何复杂，经过足够长的时间后，将会达到这样的状态——系统的各种宏观性质在长时间内不发生变化，这样的状态称为热力学平衡态

弛豫时间：系统由其初始状态达到平衡态所经历的时间称为弛豫时间

热力学平衡态与实现的路径无关

物态方程（感觉是易测量物理量之间的方程）

热力学系数

体胀系数 α ：

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

压强系数 β

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数 κ_T

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

三个系数之间的关系：

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

对于简单系统， $f(p, V, T) = 0$ ，则：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1$$

证明：雅可比行列式或隐函数定理

理想气体物态方程：

$$pV = nRT$$

范德瓦尔斯方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

昂内斯方程：

$$p = \left(\frac{nRT}{V} \right) \left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \cdots \right]$$

一些顺磁性固体：

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} \mathcal{H}$$

另一些顺磁性固体：

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T - \theta} \mathcal{H}$$

若样品均匀磁化：

$$m = \mathcal{M} V$$

无摩擦准静态无穷小过程外界对流体做的体积功（可以用流体自身的属性来表达）：

$$\mathrm{d}W = -p\mathrm{d}V$$

总体积功：

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

其他功的表达式

液体表面薄膜：

$$\mathrm{d}W = \sigma\mathrm{d}A$$

电介质：

$$\mathrm{d}W = U\mathrm{d}q$$

$$\mathrm{d}W = V E \mathrm{d}D$$

磁介质：

$$\mathrm{d}W = V \mathcal{H} \mathrm{d}B$$

内能

绝热过程

热量

其他功的表达式

$$\mathrm{d}W = U\mathrm{d}q$$

热力学第一定律（能量守恒定律）：

$$\Delta U = W + Q$$

$$\mathrm{d}W = V E \mathrm{d}D$$

$$\mathrm{d}W = V \mathrm{d}\left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}\right) + V E \mathrm{d}P$$

$$\mathrm{d}W = V \mathcal{H} \mathrm{d}B$$

$$\mathrm{d}W = V \mathrm{d}\left(\frac{\mu_0 \mathcal{H}^2}{2}\right) + \mu_0 V \mathcal{H} \mathrm{d}\mathcal{M}$$

无穷小过程：

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}W + \mathrm{d}Q$$

$$\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + \mathrm{d}Q$$

热容定义（广延量）：

$$C \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}$$

摩尔热容定义（强度量）：

$$C_m \equiv \frac{C}{n}$$

比热容：

$$c \equiv \frac{C}{m}$$

等容热容：

$$C_V \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

焓：

$$H \equiv U + pV$$

等压过程焓的变化量：

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

等压热容：

$$C_p \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U - W}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

焦耳定律：理想气体的内能只是温度的函数，与体积无关：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

实际气体的内能是温度和体积的函数

理想气体：严格遵从玻意耳定律、阿伏伽德罗定律和焦耳定律的气体

理想气体等体热容：

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

理想气体内能函数的积分表达式：

$$U = U_0 + \int C_V dT$$

理想气体的焓：

$$H \equiv U + pV = U + nRT$$

理想气体的焓也只是温度的函数

理想气体等压热容：

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

理想气体焓的积分表达式：

$$H = H_0 + \int C_p dT$$

对于理想气体：

$$\begin{cases} C_V = \frac{dU}{dT} \\ C_p = \frac{dH}{dT} \\ H \equiv U + pV = U + nRT \end{cases} \implies C_p - C_V = nR$$

定义：

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$$

C_V, C_p 可以改写为：

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$
$$C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}$$

弛豫时间：系统由初态到平衡态所经历的时间

准静态过程：

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

非准静态过程中的功：

等压过程：

等温过程：

绝热过程：

等容过程：

理想气体绝热过程

理想气体准静态绝热过程：

$$pV^\gamma = \text{const}$$

由声速确定 γ ：

$$a^2 = (\frac{\partial p}{\partial \rho})_s = -v^2 (\frac{\partial p}{\partial v})_s$$

其中， $v \equiv \frac{1}{\rho}$ 是介质的比体积，表示单位质量的体积

由理想气体准静态绝热过程，

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

得：

$$(\frac{\partial p}{\partial v})_s = -\gamma \frac{p}{v}$$

于是：

$$a^2 = \gamma p v = \gamma \frac{p}{\rho}$$

或者：

$$\gamma = \frac{a^2 \rho}{p}$$

理想气体卡诺循环：

\$\$

\$\$

等温膨胀过程： $p_1, V_1, T_1 \rightarrow p_2, V_2, T_1$

外界对气体做功：

$$W_1$$

气体吸热：

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

绝热压缩过程： $p_2, V_2, T_1 \rightarrow p_3, V_3, T_2$

气体吸热为零

等温压缩过程： $p_3, V_3, T_2 \rightarrow p_4, V_4, T_2$

气体放热：

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

绝热压缩过程： $p_4, V_4, T_2 \rightarrow p_1, V_1, T_1$

循环一边，气体对外所做净功：

$$W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

理想气体准静态绝热过程：

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned}$$

两式相除，消去 T_1, T_2 ，得：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

于是：

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

热功转化的效率，记为 η ，

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

热机效率：

$$\eta \equiv \frac{W_S}{Q_1} \stackrel{\text{可逆}}{=} 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

制冷机的工作系数：

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

热力学第二定律

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化

开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全转变成有用功而不引起其他变化/第二类永动机是不可能的（第二类永动机：能够从单一热源吸热，使之完全变成有用的功而不产生其他影响的机器）

不可逆过程：

无摩擦的准静态过程是可逆过程

卡诺定理：所有工作于两个确定温度之间的热机中，可逆热机的效率最高

克劳修斯等式和不等式：

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

对于可逆过程，有：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

热力学基本方程（无摩擦、准静态、可逆）：

$$dU = TdS - pdV$$

熵：

$$S_B - S_A \equiv \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

(可逆过程)

无穷小可逆过程：

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

理想气体的熵：

$$\begin{aligned} S - S_0 &= \int dS \\ &= \int \frac{dU + pdV}{T} \\ &= \int \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \int nR \frac{1}{V} dV \\ &= nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned}$$

于是理想气体的熵可表达为：

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0$$

温熵图：

热力学第二定律的数学表述：

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

熵增加原理：系统经可逆绝热过程后熵不变，经不可逆绝热过程后熵增加

孤立系统与外界没有物质或能量的交换，故其进行的过程必定是绝热过程，于是由熵增加原理知，孤立系统的熵永不减少，其中发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行的

亥姆霍兹函数/亥姆霍兹自由能：

$$F \equiv U - TS$$

等温过程，由热二定律知：

$$Q \leq T(S_B - S_A)$$

热一告诉我们，

$$U_B - U_A = W + Q$$

代入上面不等式，消去 Q 得：

$$-W \leqslant (U_A - TS_A) - (U_B - TS_B)$$

根据 F 的定义，有：

$$-W \leqslant F_A - F_B$$

系统在**等温过程**对外所做功不大于其自由能的减少

吉布斯函数/吉布斯自由能：

$$G = F + pV = U - TS + pV$$

在等温等压条件下，系统的吉布斯自由能函数永不增加

第2章 均匀物质的热力学性质

热力学基本方程：

$$dU = TdS - pdV$$

焓、自由能、吉布斯函数的定义：

$$H \equiv U + pV$$

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv U - TS + pV$$

于是：

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

麦克斯韦关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

推导思路：用 S, T, p, V 作为自变量表达 U, H, F, G

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

比较得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

求混合偏导得：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -(\frac{\partial p}{\partial S})_V$$

若二阶偏导连续，则混合偏导相等，于是：

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial p}{\partial S})_V$$

麦克斯韦关系的简单应用

不知道在干啥

几个结论：

$$C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V$$

$$C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$$

能态方程：

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$$

$$(\frac{\partial H}{\partial p})_T = V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

$$C_p - C_V = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_p = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}$$

证明：

选取 T, V 为状态参量，

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ &= T\left((\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV\right) - pdV \\ &= T(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + \left(T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p\right)dV \end{aligned}$$

而 $U = U(T, V)$,

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

比较得：

$$\begin{aligned} (\frac{\partial U}{\partial T})_V &= T(\frac{\partial S}{\partial T})_V \\ (\frac{\partial U}{\partial V})_T &= T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p \end{aligned}$$

由麦克斯韦关系， $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$

于是：

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p \quad (1)$$

T, p, V 三个物理量比较容易测量

验证焦耳定律

对于理想气体，

$$pV = nRT$$

在焦耳的实验中，绝热，且外界对气体没有做功， $T = \text{const}$ ，利用(1)，

$$\begin{aligned}(\frac{\partial U}{\partial V})_T &= T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p \\ &= TnR\frac{1}{V} - p \\ &= 0\end{aligned}$$

范德瓦尔斯气体

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$$

由(1)，

$$\begin{aligned}(\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T &= T(\frac{\partial p}{\partial T})_{V_m} - p \\ &= \frac{a}{V_m^2}\end{aligned}$$

雅可比行列式性质的运用

雅可比行列式的性质

$$\left|\frac{\partial(z_1,z_2,\cdots,z_n)}{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_n)}\right|=\left|\frac{\partial(z_1,z_2,\cdots,z_n)}{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_n)}\right|\cdot\left|\frac{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_n)}{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_n)}\right|$$

令上式中 $z_1 = x_1, z_2 = x_2, \cdots, z_n = x_n$ ，得到：

$$\begin{aligned}\left|\frac{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_n)}{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_n)}\right| &= 1 \bigg/ \left|\frac{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_n)}{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_n)}\right| \\ \left|\frac{\partial(y_2,y_1)}{\partial(x_1,x_2)}\right| &= -\left|\frac{\partial(y_1,y_2)}{\partial(x_1,x_2)}\right| \\ \left|\frac{\partial(y_1,y_2)}{\partial(x_2,x_1)}\right| &= -\left|\frac{\partial(y_1,y_2)}{\partial(x_1,x_2)}\right| \\ (\frac{\partial y}{\partial x})_z &= \left|\frac{\partial(y,z)}{\partial(x,z)}\right|(x,z \text{是相互独立的})\end{aligned}$$

小试牛刀

证明绝热压缩系数 κ_S 与等温压缩系数 κ_T 之比等于定容热容与定压热容之比

证明：

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_S, \kappa_T \equiv -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T$$

$$\begin{aligned}\frac{\kappa_S}{\kappa_T} &= \frac{-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_S}{-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T} \\ &= \frac{(\frac{\partial V}{\partial p})_S}{(\frac{\partial V}{\partial p})_T} \\ &= \frac{|\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}|}{|\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)}|} \\ &= \left|\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}\right| \cdot \left|\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)}\right| \\ &= \left|\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}\right| \left|\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,S)}\right| \cdot \left|\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)}\right| \left|\frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)}\right| \\ &= (\frac{\partial S}{\partial T})_V (\frac{\partial T}{\partial S})_p \left|\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,S)}\right| \left|\frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)}\right| \\ &= (\frac{\partial S}{\partial T})_V (\frac{\partial T}{\partial S})_p \\ &= \frac{(\frac{\partial S}{\partial T})_V}{(\frac{\partial S}{\partial T})_p} \\ &= \frac{T(\frac{\partial S}{\partial T})_V}{T(\frac{\partial S}{\partial T})_p} \\ &= \frac{C_V}{C_p}\end{aligned}$$

求证：

$$C_p-C_V=-T\frac{(\frac{\partial p}{\partial T})_V^2}{(\frac{\partial p}{\partial V})_T}$$

证明：

\$\$

\$\$

节流过程前后，气体的焓相等

焦耳-汤姆逊系数：

$$\begin{aligned}\mu &\equiv (\frac{\partial T}{\partial p})_H \\ \mu &= \frac{V}{C_p}(T\alpha-1)\end{aligned}$$

电磁学理论关于辐射压强 p 和辐射能量密度 u 之间的关系：

$$p=\frac{1}{3}u$$

空窖辐射的内能 $U(T,V)$ 可以表示为：

$$\begin{aligned}U(T,V) &= u(T)V \\ u &= aT^4 \\ S &= \frac{4}{3}aT^3V\end{aligned}$$

平衡辐射的吉布斯函数为零

$$J_u=\frac{1}{4}cu$$

磁介质中，

$$\mathrm{d}W = V\mathrm{d}(\frac{1}{2}\mu_0\mathcal{H}^2) + \mu_0V\mathcal{H}\mathrm{d}\mathcal{M}$$

当热力学系统不包括磁场，

$$\mathrm{d}W$$

磁介质的一个麦克斯韦关系：

$$(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}})_T = \mu_0(\frac{\partial m}{\partial T})_{\mathcal{H}}$$

$$(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}})_S = \frac{CV}{C_{\mathcal{H}}T}\mu_0\mathcal{H}$$

另一个麦克斯韦关系：

$$(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}})_{T,p} = -\mu_0(\frac{\partial m}{\partial p})_{T,\mathcal{H}}$$

第3章 单元系的相变

孤立系统处在稳定平衡状态的充分必要条件为：

$$\Delta S < 0$$

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S$$

当 $\delta S = 0$ ，熵函数有极值；

当 $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$ ，熵函数有极大值

若熵函数的极大值不只一个，则最大的极大值相应于稳定平衡，其他较小的极大值相应于亚稳平衡

等温等体系统处在稳定平衡状态的充分必要条件为：

$$\Delta F$$

$$0$$

$$\Delta F$$

$$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F$$

等温等压系统处在稳定平衡条件的充分必要条件为：

$$\Delta G$$

$$0$$

$$\Delta G$$

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G$$

达到平衡时子系统整个系统的温度和压强是均匀的

孤立均匀系统的热动平衡条件的推导

孤立均匀系统：

$$\begin{cases} \delta U + \delta U_0 = 0 \\ \delta V + \delta V_0 = 0 \end{cases}$$

泰勒展开：

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S \\
\Delta S_0 &= \delta S_0 + \frac{1}{2}\delta^2 S_0 \\
\Delta \tilde{S} &= \delta \tilde{S} + \frac{1}{2}\delta^2 \tilde{S}
\end{aligned} \tag{1}$$

热力学基本方程：

$$\begin{aligned}
\delta S &= \frac{\delta U + p\delta V}{T} \\
\delta S_0 &= \frac{\delta U_0 + p_0\delta V_0}{T_0}
\end{aligned}$$

熵是广延量：

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{S} &= \Delta S + \Delta S_0 \\
&= \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + \delta S_0 + \frac{1}{2}\delta^2 S_0 \\
&= \delta S + \delta S_0 + \frac{1}{2}(\delta^2 S + \delta^2 S_0) \\
&= \delta U\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \delta V\left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right) + \frac{1}{2}(\delta^2 S + \delta^2 S_0)
\end{aligned}$$

结合(1)，得：

$$\delta \tilde{S} = \delta U\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \delta V\left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right)$$

热动平衡要求 \tilde{S} 取极值，于是 $\delta \tilde{S} = 0$ ，于是要求：

$$\delta U\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \delta V\left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right) = 0$$

由于虚变动 δU 和 δV 可以自由变动，故上式要求：

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = 0, \frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} = 0$$

于是热动平衡条件为：

$$\begin{cases} T = T_0 \\ p = p_0 \end{cases}$$

对于热动平衡，

平衡的稳定性条件：

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

孤立均匀系统平衡的稳定性条件的推导（TBC）

单元系：化学上纯的物质系统，只含一种化学组分

复相系：不均匀，但可以分为若干个均匀的部分

对于开系，

$$\begin{aligned}
dG &= -SdT + Vdp + \mu dn \\
\mu &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}
\end{aligned}$$

μ 称为化学势

对于单元系，

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p)$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m(T,p)$$

巨热力势：

$$J \equiv F - \mu n$$

$$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu$$

单元复相系平衡条件：

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta \\ p^\alpha = p^\beta \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \end{cases}$$

证明：

孤立系条件要求：

$$\begin{cases} \delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0 \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0 \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0 \end{cases}$$

由 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$ 知：

$$\begin{aligned} \delta S^\alpha &= \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha} \\ \delta S^\beta &= \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta} \end{aligned}$$

熵的广延性：

$$\delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta = \delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}\right) + \delta V^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta}\right) + \delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta}\right)$$

系统达到平衡，熵取极大值，于是 $\delta S = 0$ ，而 $\delta U^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\alpha$ 相互独立，于是有：

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta \\ p^\alpha = p^\beta \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \end{cases}$$

汽化线有一终点 C ，温度高于 C 点的温度时，液相即不存在，因而汽化线也不存在. C 点称为临界点，相应的温度和压强称为临界温度和临界压强

汽化线、熔化线和升华线交于一点，称为**三相点**

克拉珀龙方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

其中， L 是 1mol 物质从 α 相转变到 β 相时吸收的相变潜热

第4章 多元系的复相平衡 热力学第三定律

多元系是含有两种或两种以上化学组分的系统

先考虑均匀系，即整个系统是单相的或者是复相系中的一个相：

设均匀系有 k 个组元，选 $T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k$ 为基变量，则：

$$V = V(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

$$U = U(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

$$S = S(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

由于 V, U, S 都是广延量，若所有组元的物质的量同时增为原来的 λ 倍，则 V, U, S 也应增为原来的 λ 倍：

$$\begin{aligned}V(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots, \lambda n_k) &= \lambda V(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \\U(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots, \lambda n_k) &= \lambda U(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \\S(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots, \lambda n_k) &= \lambda S(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)\end{aligned}$$

若函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_k)$ 满足：

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, x_2, \cdots, x_k)$$

则称 这个函数为 x_1, x_2, \cdots, x_k 的 m 次齐函数

上面等式对 λ 求导，再令 $\lambda = 1$ 得：

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f$$

这就是欧拉定理

$$\begin{aligned}V &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\U &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\S &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}\end{aligned}$$

定义偏摩尔体积、偏摩尔内能、偏摩尔熵：

$$\begin{aligned}v_i &\equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\u_i &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\s_i &\equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}\end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned}V &= \sum_i n_i v_i \\U &= \sum_i n_i u_i \\S &= \sum_i n_i s_i\end{aligned}$$

任何广延量都是各组元物质的一次齐函数，吉布斯函数 G 也如此，

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

定义 i 组元的化学势为：

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

则：

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

多元系的热力学基本方程

$G = G(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$ ，于是：

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \mathrm{d}n_i$$

由麦克斯韦关系知：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V$$

结合 i 组元化学势的定义，有：

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

由于 $G = U - TS + pV$

于是：

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

这就是**多元系的热力学基本方程**

从上式可知：

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

由 $G = \sum_i n_i \mu_i$ 知：

$$\mathrm{d}G = \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

又知道：

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

比较可得：

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0$$

这就是**吉布斯关系**，它指出，在 $k+2$ 个强度量变量 $T, p, \mu_i (i=1, 2, \dots, k)$ 中，只有 $k+1$ 个是独立的

多元系的相平衡条件：

$$\begin{aligned}\mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta \\ n^\alpha &= \sum_i n_i^\alpha\end{aligned}$$

α 相中 i 组元的摩尔分数：

$$x_i^\alpha \equiv \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$$

其满足：

$$\sum_i x_i^\alpha = 1$$

吉布斯相律：

多元复相系的自由度：

$$f = k + 2 - \varphi$$

能斯特定理：

凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零，即：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

绝对零度不能达到原理：

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度

能斯特定理和**绝对零度不能达到原理**是热力学第三定律的两种表述

用 T, γ 作为描述 S 的基变量, $S = S(T, \gamma)$ 能斯特定理可表示为：

$$S(0, \gamma_A) = S(0, \gamma_B)$$

能斯特定理的推论：

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_\gamma = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

麦克斯韦关系给出：

\$\$

\$\$

于是：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$$

$$S(T, \gamma) = S(0, \gamma) + \int_0^T \frac{C_\gamma(T)}{T} dT$$

令 $S(0, \gamma) = 0$ ，得到绝对熵的表达式：

$$S(T, \gamma) = \int_0^T \frac{C_\gamma(T)}{T} dT$$

第5章 不可逆过程热力学简介

第6章 近独立粒子的最概然分布

μ 空间：

设系统的自由度为 r ，则系统在某一时刻的运动状态可由 r 个广义坐标和 r 个广义动量来描述。以系统的 r 个广义坐标 q_1, \dots, q_r 和 r 个广义动量 p_1, \dots, p_r 共 $2r$ 个变量为直角坐标，构成的一个 $2r$ 维空间称为 **μ 空间**

“某一时刻的运动状态”包括组成系统的各个质点在这一时刻的位矢和这一时刻的速度

理论上来说，若知道第 i 个质点的位矢对时间的依赖关系 $\vec{r}_i = \vec{r}_i(t)$ ，则两边同时对时间 t 求导就可知道第 i 个质点在 t 时刻的速度。然而，若我们只知道**某一时刻**的信息，是无法得知 \vec{r}_i 对时间的依赖关系的。于是要想确定系统在某一时刻的速度就必须引入广义动量。

系统在某一时刻的力学状态 $(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$ 可以用 μ 空间中的一点表示，称为**系统力学状态的代表点**

自由粒子

选取三维直角坐标 x, y, z 为广义坐标

对于自由粒子，其势能 $V = 0$ ，故其拉格朗日量：

$$L = T - V = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

其广义动量为：

$$\begin{cases} p_x \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \\ p_y \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} \\ p_z \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = m\dot{z} \end{cases}$$

用广义坐标和广义动量（而非广义速度）表示能量为：

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

线性谐振子

质量为 m 的粒子在弹性力 $F = -Ax$ 作用在，将沿 x 轴在 origin 附近做简谐振动，称为**线性谐振子**

振动圆频率：

$$\omega = \sqrt{\frac{A}{m}}$$

对于自由度为 1 的线性谐振子，

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2}x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

以 x, p 为直角坐标，可构成二维的 μ 空间

当振子的运动状态随时间而改变，运动状态的代表点在 μ 空间中描出一条轨道，若 ε 给定，代表点的轨道是椭圆

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = 1$$

转子

考虑质量为 m 的质点 P 被具有一定长度的轻杆系于 origin O 时所做的运动

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

选用球坐标 r, θ, φ 为广义坐标，两套坐标的转化关系为：

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

于是：

$$\begin{cases} \dot{x} = \dot{r} \sin \theta \cos \varphi + r\dot{\theta} \cos \theta \cos \varphi - r\dot{\varphi} \sin \theta \sin \varphi \\ \dot{y} = \dot{r} \sin \theta \sin \varphi + r\dot{\theta} \cos \theta \sin \varphi + r\dot{\varphi} \sin \theta \cos \varphi \\ \dot{z} = \dot{r} \cos \theta - r\dot{\theta} \sin \theta \end{cases}$$

于是质点的能量可以表示为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta)$$

势能 $V = 0$ ，其拉格朗日量为：

$$L = \varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta)$$

于是可以根据广义动量的定义计算出广义动量：

$$\begin{aligned}p_r &\equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \\p_{\theta} &\equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta} \\p_{\varphi} &\equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi} \sin^2 \theta\end{aligned}$$

消去 ε 表达式中的广义速度，得：

$$\varepsilon = \frac{1}{2I}(r^2p_r^2 + p_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta}p_{\varphi}^2)$$

其中， $I = mr^2$ 是质点相对原点 O 的转动惯量

注意到杆长为定值，于是 $\dot{r} = 0, p_r = 0$

于是 ε 可以简化为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2I}(p_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta}p_{\varphi}^2)$$

在没有外力作用的情况下， $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 是守恒量，且 \vec{r} 永远垂直于 \vec{L} 。若选取 z 的方向与 \vec{L} 平行，则 $\theta = \frac{\pi}{2}$ ，于是：

$$\varepsilon = \frac{p_{\varphi}^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

粒子运动状态的量子描述

德布罗意关系：

$$\begin{cases} \varepsilon = \hbar\omega \\ \vec{p} = \hbar\vec{k} \end{cases}$$

其中，

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

不确定关系：

用 $\Delta q, \Delta p$ 分别表示粒子坐标 q 和动量 p 的不确定值，则在量子力学所容许的最精确的描述中， $\Delta q, \Delta p$ 满足：

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

在量子力学中，微观粒子的运动状态称为量子态。量子态由一组量子数表征，这组量子数的数目等于粒子的自由度。

线性谐振子

圆频率为 ω 的线性谐振子，其能量的可能值为：

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

线性谐振子的自由度为 1， n 是表征振子运动状态和能量的量子数

分立的能量称为能级

转子

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2I}$$

量子理论中， L^2 只能取分立值：

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

对于一定的 l ，角动量在其本征方向（取为 z 轴）的投影 L_z 只能取分立值：

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

在量子理论中，自由度为 2 的转子的运动状态由 l, m_l 两个量子数表征

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

能级为 ε_l 的量子态有 $2l+1$ 个

自旋角动量

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2$$

s 称为自旋量子数

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s = s, s-1, \dots, -s$$

$$\frac{\mu}{S} = -\frac{e}{m}$$

自由粒子

考虑处于长度为 L_x 的一维容器中的粒子，周期性边界条件要求粒子的德布罗意波波长 λ_x 等于容器长度 L_x 的整数倍，即：

$$L_x = |n_x| \lambda_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

这是对 λ_x 的约束，由于 $\lambda_x = \frac{h}{|p_x|}$ ，于是可以转化为对 $|p_x|$ 的约束：

$$|p_x| = \frac{h}{L_x} |n_x|, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

对去掉绝对值，得到对 p_x 的约束：

$$p_x = \frac{h}{L} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

同理有：

$$p_y = \frac{h}{L} n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

$$p_z = \frac{h}{L} n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

相邻的两个 p_x 可能的取值之间的距离记为 Δp_x ，其大小为：

$$\Delta p_x = \frac{h}{L_x} \Delta n_x = \frac{h}{L_x} \cdot 1 = \frac{h}{L_x}$$

同理有：

$$\Delta p_y = \frac{h}{L_y}$$

$$\Delta p_z = \frac{h}{L_z}$$

在由粒子的动量 p_x, p_y, p_z 组成的三维直角动量空间中，平均 $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{L_x L_y L_z} = \frac{h^3}{V}$ （动量空间中的）“体积”包含一个粒子可能的量子态，其中 $V = L_x L_y L_z$ 是容器的体积

于是在体积 V 内， $p_x \sim p_x + dp_x, p_y \sim p_y + dp_y, p_z \sim p_z + dp_z$ ，的动量范围内，含有的量子态数为：

$$dp_x dp_y dp_z \bigg/ \left(\frac{h^3}{V} \right) = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

在动量空间中采用球坐标 p, θ, φ 描述，三维直角坐标中的体积元和球坐标的体积元的关系为：

$$dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi$$

于是在体积 V 内, $p \sim p + \mathrm{d}p, \theta \sim \theta + \mathrm{d}\theta, \varphi \sim \varphi + \mathrm{d}\varphi$ 的范围内, 含有的量子态数为:

$$\frac{V}{h^3} p^2 \sin \theta \mathrm{d}p \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

对 θ 和 φ 积分, 得到在体积 V 内, $p \sim p + \mathrm{d}p$ 的动量大小范围内, 含有的量子态数为:

$$\begin{aligned} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \frac{V}{h^3} p^2 \sin \theta \mathrm{d}p \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi &= \frac{V}{h^3} \mathrm{d}p \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sin \theta \mathrm{d}\theta \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} p^2 \mathrm{d}p \end{aligned}$$

由 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \implies p = \sqrt{2m\varepsilon}, \mathrm{d}p = \frac{\sqrt{2m}}{2} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \mathrm{d}\varepsilon$

于是在体积 V 内, $\varepsilon \sim \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内含有的量子态数为:

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}\varepsilon$$

态密度, 记为 $D(\varepsilon)$, 表示单位能量间隔内的量子态数, 则:

$$D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}\varepsilon$$

系统微观运动状态的描述

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

玻尔兹曼系统: 由可分辨的全同近独立粒子组成, 且处在一个个体量子态上的粒子数不受限制

费米子: 自旋量子数是半整数, 遵从泡利不相容原理, 一个量子态上最多能容纳一个费米子

泡利不相容原理: 在含有多个全同近独立的费米子系统中, 一个个体量子态最多能容纳一个费米子

玻色子: 自旋量子数为整数, 一个量子态上可容纳多个玻色子

等概率原理: 对处在平衡状态的孤立系统, 系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的

分布和微观状态

设有一个系统, 由大量全同近独立粒子组成, 具有确定的粒子数 N , 能量 E 和体积 V

用 ε_l ($l = 1, 2, \dots$) 来表示粒子的第 l 个能级, ω_l 表示能级 ε_l 的简并度 (即能级 ε_l 的量子态数), a_l 表示分布在能级 ε_l 上的粒子数

分布: 用 $\{a_l\}$ 表示数列: $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$, 称为一个分布。要确定一个分布, 就是要确定分布在各个能级上的粒子数

对于具有确定 N, E, V 的系统,

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

玻尔兹曼系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数为:

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

玻色系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数为:

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$$

费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数为:

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}$$

若：

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$$

则玻色系统的微观状态数可近似为：

$$\begin{aligned}\Omega_{B.E.} &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} \\ &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2) \cdots (\omega_l)}{a_l!} \\ &\approx \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}\end{aligned}$$

费米系统的微观状态数可近似为：

$$\begin{aligned}\Omega_{F.D} &= \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} \\ &= \prod_l \frac{(\omega_l)(\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1) \cdot (\omega_l - a_l)!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} \\ &= \prod_l \frac{(\omega_l)(\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1)}{a_l!} \\ &\approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}\end{aligned}$$

经典统计中与分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数：

$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}\right)^{a_l}$$

玻尔兹曼分布

当 $m \gg 1$ ，有：

$$\ln m! \approx m \ln m - m$$

本节中 $\Omega_{M.B.}$ 记为 Ω

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

取对数：

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

设 a_l 都很大，自然 $N = \sum_l a_l$ 也很大，则可利用近似公式化简：

$$\begin{aligned}\ln \Omega &\approx N \ln N - N - \sum_l (a_l \ln a_l - a_l) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l - N + \sum_l a_l \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l\end{aligned}$$

$$\ln \Omega = \ln \Omega(a_1, a_2, \cdots)$$

设 $\{a_l\}$ 发生小变化 $\{\delta a_l\}$ ，则 $\ln \Omega$ 相应地发生一个改变 $\delta \ln \Omega$ ，多元函数泰勒公式给出：

$$\begin{aligned}
\ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^n \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) \\
&= \ln(a_1, a_2, \dots) + \sum_l \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega + o(\{\delta a_l\}^2)
\end{aligned}$$

在 $\{a_l\}$ 发生小改变 $\{\delta a_l\}$ 下， $\ln \Omega$ 相应发生的改变记为 $\delta \ln \Omega \equiv \ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots) - \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)$ ，将 $\ln \Omega$ 的近似表达式代入计算，得：

$$\begin{aligned}
\delta \ln \Omega &= \sum_l \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega + o(\{\delta a_l\}^2) \\
&= \sum_l (\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1) \delta a_l + \frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega + o(\{\delta a_l\}^2)
\end{aligned}$$

注意到约束条件：

$$\begin{aligned}
\sum_l a_l &= N \\
\sum_l a_l \varepsilon_l &= E
\end{aligned}$$

故在 $\{\delta a_l\}$ 的改变下， N 对应的改变量 δN 和 E 对应的改变量 δE ：

$$\begin{aligned}
\sum_l \delta a_l &= \delta N \\
\sum_l \varepsilon_l \delta a_l &= \delta E
\end{aligned}$$

而 N 和 E 都是常数，这意味着 $\delta N = 0$ ， $\delta E = 0$ ，于是：

$$\begin{aligned}
\sum_l \delta a_l &= 0 \\
\sum_l \varepsilon_l \delta a_l &= 0
\end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned}
\delta \ln \Omega &= \sum_l (\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1) \delta a_l + \frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega + o(\{\delta a_l\}^2) \\
&= \sum_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} \delta a_l - \sum_l \delta a_l + \frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega + o(\{\delta a_l\}^2) \\
&= \sum_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega + o(\{\delta a_l\}^2)
\end{aligned}$$

$\ln \Omega$ 取极大值，首先要求：

$$\sum_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} \delta a_l = 0$$

结合约束条件：

$$\begin{aligned}
\sum_l \delta a_l &= 0 \\
\sum_l \varepsilon_l \delta a_l &= 0
\end{aligned}$$

引入参量任意 α, β ，有：

$$\sum_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} \delta a_l - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

即：

$$\sum_l (\ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l) \delta a_l = 0 \quad (1)$$

由于有两条约束方程约束着 $\{\delta a_l\}$ ，于是 $\{\delta a_l\}$ 中有两个不能独立取值，不妨设 δa_1 和 δa_2 不能独立取值，也就是说 δa_1 和 δa_2 可以被相互独立的 $\delta a_3, \delta a_4, \dots$ 表达。

令 α, β 的取值满足：

$$\ln \frac{\omega_1}{a_1} - \alpha - \beta \varepsilon_1 = 0 \quad (2)$$

$$\ln \frac{\omega_2}{a_2} - \alpha - \beta \varepsilon_2 = 0 \quad (3)$$

此时 α, β 被确定下来，而(1)则化为

$$\sum_{l=3,4,\dots} (\ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l) \delta a_l = 0$$

其中， $\{\delta a_l, l = 3, 4, \dots\}$ 相互独立，则上式等于0，当且仅当：

$$\ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0, \quad l = 3, 4, \dots \quad (4)$$

综合(2)(3)(4)，得：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad l = 1, 2, 3, 4, \dots$$

其中， α, β 由(2)(3)确定

$\ln \Omega$ 取极大值，还要满足：

$$\frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega < 0$$

将 $\ln \Omega$ 的近似表达式代入上式：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} \right)^2 \ln \Omega &= \frac{1}{2!} \sum_l (\delta a_l)^2 \frac{\partial^2 \ln \Omega}{(\partial a_l)^2} + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \delta a_i \delta a_j \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial a_i \partial a_j} \\ &= \frac{1}{2!} \sum_l (\delta a_l)^2 \left(-\frac{1}{a_l} \right) \\ &< 0 \end{aligned}$$

这就证明了当 $\{a_l\}$ 取值为：

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

时， $\ln \Omega$ 取极大值

纯拉格朗日乘子法推法：

定义：

$$A(a_1, a_2, \dots) \equiv - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

Ω 取极值，等价于 $\ln \Omega$ 取极值，等价于 A 取极值

约束条件为：

$$-N + \sum_l a_l = 0$$

$$-E + \sum_l a_l \varepsilon_l = 0$$

其中， N, E 为常数

构造拉格朗日函数：

$$L(a_1,a_2,\cdots;\alpha',\beta')\equiv A-\alpha'(-N+\sum_la_l)-\beta'(-E+\sum_la_l\varepsilon_l)$$

计算偏导：

$$\frac{\partial L}{\partial a_i}=-\ln a_i-1+\ln \omega_i-\alpha'-\beta\varepsilon_i$$

$$\frac{\partial L}{\partial \alpha'}=N-\sum_la_l$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta'}=E-\sum_la_l\varepsilon_l$$

拉格朗日乘子法要求上面的偏导都等于零，得到：

$$a_i=\omega_ie^{-\alpha'-1-\beta'\varepsilon_i}$$

令： $\alpha=\alpha'+1,\beta=\beta'$ ，得：

$$a_l=\omega_le^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

α,β 要满足：

$$N=\sum_l\omega_le^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$$E=\sum_l\omega_l\varepsilon_le^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

处在能量为 ε_l 的量子态 s 上的平均粒子数为：

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

设 $\ln \Omega = \ln \Omega(a_1, a_2, \dots; N, E)$, 各变量之间的约束条件为:

$$\begin{aligned} & -N + \sum_1 a_1 \\ & = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -E + \sum_1 a_1 \varepsilon_1 \\ & = 0 \end{aligned}$$

利用拉格朗日乘法, 定义:

$$\begin{aligned} & L(a_1, a_2, \dots; N, E; \alpha', \beta) \\ & \equiv \ln \Omega + \alpha' (-N + \sum_1 a_1) + \beta (-E + \sum_1 a_1 \varepsilon_1) \end{aligned}$$

于是 $\ln \Omega$ 取极值等价于 L 取极值

计算偏导:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial L(a_1, a_2, \dots; N, E; \alpha', \beta)}{\partial a_i} \\ & = -(\ln a_{i+1}) + \ln \omega_i + \alpha' + \beta \varepsilon_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial L(a_1, a_2, \dots; N, E; \alpha', \beta)}{\partial N} \\ & = \ln N + 1 - \alpha' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial L(a_1, a_2, \dots; N, E; \alpha', \beta)}{\partial E} \\ & = -\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial L(a_1, a_2, \dots; N, E; \alpha', \beta)}{\partial \alpha'} \\ & = -N + \sum_1 a_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial L(a_1, a_2, \dots; N, E; \alpha', \beta)}{\partial \beta} \\ & = -E + \sum_1 a_1 \varepsilon_1 \end{aligned}$$

L 取极值要求上面的偏导都为零, 即:

$$\begin{cases} -(\ln a_{i+1}) + \ln \omega_i + \alpha' + \beta \varepsilon_i = 0 \\ \ln N + 1 - \alpha' = 0 \\ -\beta = 0 \\ -N + \sum_1 a_1 = 0 \\ -E + \sum_1 a_1 \varepsilon_1 = 0 \end{cases}$$

\$\$

\$\$

\$\$

得到：

\$\$

$a_{\{1\}}$

=

\$\$

极限情况下的玻色分布

玻色系统的 Ω 为：

$$\Omega = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

取对数：

$$\ln \Omega = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!]$$

假设 $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$ ，则 $\omega_l + a_l - 1 \approx \omega_l + a_l, (\omega_l - 1) \approx \omega_l$ ，利用斯特林公式近似得：

$$\ln \Omega \approx \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l]$$

接下来的过程和玻尔兹曼分布的情况一样，对 $\ln \Omega$ 进行多元函数的泰勒展开， $\ln \Omega$ 取极大值要求一阶微分为零，二阶微分小于零，玻色分布只是 $\ln \Omega$ 的表达式与玻尔兹曼分布不同

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

其中， α, β 可由下面两式确定：

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = E$$

极限情况下的费米分布

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

其中， α, β 可由下面两式确定：

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} = E$$

对于玻色分布和费米分布，能级 ε_s 的每个量子态上平均分布的粒子数为：

$$f_s = \frac{a_l}{\omega_l} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \omega_s} \pm 1}$$

三种分布的关系

玻尔兹曼分布：

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

玻色分布：

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

费米分布：

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

其中， α, β 可由下面两式确定：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

对于玻色分布和费米分布，若 $e^\alpha \gg 1$ （经典极限条件或非简并性条件），则玻色分布和费米分布都过渡到玻尔兹曼分布

第7章 玻尔兹曼统计

定域系统和满足经典极限条件的玻色或费米系统都遵从玻尔兹曼分布， $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

配分函数

定义粒子配分函数：

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

以配分函数为变量描述遵从玻尔兹曼分布的系统

内能是系统中粒子无规运动总能量的统计平均值：

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l$$

$$(\text{遵从玻尔兹曼分布}) = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

定域系统、满足经典极限条件的玻色/费米系统的内能可以用配分函数表达为：

$$\begin{aligned} U &= \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{d \ln Z}{d \beta} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

粒子数 N 可以用配分函数表达为：

$$N = \sum_l a_l$$

$$\begin{aligned} (\text{遵从玻尔兹曼分布}) &= \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} Z \end{aligned}$$

对于遵从玻尔兹曼分布的系统：

$$\begin{cases} U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ N = e^{-\alpha} Z \end{cases}$$

无穷小准静态过程，

$$dW = Y dy$$

其中， dy 是外参量的改变量， Y 是与外参量 y 相应的外界对系统的广义作用力

外参量改变时，外界施加于能级 ε_l 上的一个粒子的力为 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ ，于是外界对系统的广义作用力为：

$$\begin{aligned} Y &= \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \\ (\text{遵从玻尔兹曼分布}) &= \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \\ &= e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial y} \right) \\ &= -\frac{N}{\beta} \frac{d \ln Z}{dZ} \frac{\partial Z}{\partial y} \\ &= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \end{aligned}$$

于是对于遵从玻尔兹曼分布的系统，无穷小准静态过程外界对系统做的功为：

$$\begin{aligned} dW &= Y dy \\ &= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \end{aligned}$$

在无穷小的准静态过程中，当外参量有 dy 的改变时，外界对系统所做的功为：

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

考虑在无穷小的准静态过程中内能的改变，将内能 $U = \sum_l \varepsilon_l a_l$ 求全微分，得：

$$dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l$$

第一项是粒子分布不变时，由于外参量改变导致的能级改变而引起的内能变化；第二项是粒子能级不变时，由于粒子分布改变所引起的内能变化

在无穷小的准静态过程中，系统从外界吸收的热量等于粒子在各能级重新分布所增加的内能

之前学过，对于无穷小准静态过程，有：

$$dU = TdS + Ydy$$

于是：

$$TdS = dU - Ydy \quad (1)$$

上面推导过，对于遵从玻尔兹曼分布的系统，有：

$$\begin{aligned} dU &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ Ydy &= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \end{aligned}$$

代入 (1) 得：

-- -- -- -- --

$$T dS = -N d \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \quad (2)$$

$Z = Z(\beta, y)$, 对 $\ln Z$ 取全微分得:

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

于是:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy = d \ln Z - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \quad (3)$$

令:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{kT} \\ T &= \frac{1}{k\beta} \end{aligned} \quad (4)$$

(3)(4) 代入 (2) 得:

$$dS = Nk d \ln Z - Nk \left(\beta d \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \right)$$

注意到:

$$u dv + v du = d(uv)$$

于是:

$$\begin{aligned} dS &= Nk d(\ln Z) - Nk d\left(\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) \\ &= Nk d\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) \end{aligned}$$

积分得:

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

令 $S_0 = 0$ 最终得到熵的统计表达式:

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

导出熵的统计意义:

熵的统计表达式:

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\ &= Nk \left(\ln Z - \beta \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= Nk \left(\ln Z - \frac{\beta}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} \right) \\ &= Nk \left(\ln Z + \frac{\beta}{Z} \sum_l \omega_l \epsilon_l e^{-\beta \epsilon_l} \right) \end{aligned}$$

$$N = e^{-\alpha} Z$$

取对数得:

$$\ln Z = \ln N + \alpha$$

代入熵的统计表达式, 消去 $Z, \ln Z$:

$$\begin{aligned}
S &= Nk(\ln Z + \frac{\beta}{Z} \sum_l \omega_l \varepsilon_l e^{-\beta \varepsilon_l}) \\
&= Nk(\ln N + \alpha + \frac{\beta e^{-\alpha}}{N} \sum_l \omega_l \varepsilon_l e^{-\beta \varepsilon_l}) \\
&= Nk(\ln N + \alpha + \frac{\beta}{N} \sum_l \omega_l \varepsilon_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \\
&= k(N \ln N + \alpha N + \beta \sum_l \omega_l \varepsilon_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \\
&= k(N \ln N + \alpha \sum_l a_l + \beta \sum_l \varepsilon_l a_l) \\
&= k[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l]
\end{aligned}$$

玻尔兹曼分布：

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

取对数得：

$$\alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$

继续：

$$\begin{aligned}
S &= k[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l] \\
&= k[N \ln N + \sum_l a_l \ln \frac{\omega_l}{a_l}] \\
&= k[N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l]
\end{aligned}$$

第六章给出，玻尔兹曼系统（粒子可分辨）的微观状态数为：

$$\Omega = N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l$$

对比可得，服从玻尔兹曼分布（即 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ ）的系统的熵为：

$$S = k \ln \Omega$$

满足经典极限条件的玻色/费米系统的熵：

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

定域系统的自由能的统计表达式：

$$\begin{aligned}
F &= U - TS \\
&= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - TNk(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}) \\
&= -NkT \ln Z
\end{aligned}$$

满足经典极限条件的玻色/费米系统的自由能：

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

7.2 理想气体的物态方程

单原子理想气体的配分函数：

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

理想气体的压强为：

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

7.3 麦克斯韦速度分布律

高斯积分

计算积分：

$$\int_{x=-\infty}^{x=+\infty} e^{-\alpha x^2} dx$$

其中， $\alpha > 0$

令：

$$I = \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} e^{-\alpha x^2} dx$$

则：

$$\begin{aligned}
I^2 &= \left(\int_{x=-\infty}^{x=+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right) \cdot \left(\int_{y=-\infty}^{y=+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \right) \\
&= \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \left(\int_{y=-\infty}^{y=+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \right) e^{-\alpha x^2} dx \\
&= \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \left(\int_{y=-\infty}^{y=+\infty} e^{-\alpha x^2} \cdot e^{-\alpha y^2} dy \right) dx \\
&= \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \left(\int_{y=-\infty}^{y=+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dy \right) dx \\
&= \iint_{\mathbb{R}^2} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy \\
&\quad (\text{转化为极坐标}) = \iint_{\mathbb{R}^2} e^{-\alpha r^2} r dr d\theta \\
&= \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} d\theta \int_{r=0}^{r=+\infty} e^{-\alpha r^2} r dr \\
&= \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \frac{1}{-2\alpha} d\theta \int_{r=0}^{r=+\infty} e^{-\alpha r^2} d(-\alpha r^2) \\
&= \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \frac{1}{-2\alpha} d\theta \cdot e^{-\alpha r^2} \Big|_{r=0}^{r=+\infty} \\
&= \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \frac{1}{2\alpha} d\theta \\
&= \frac{\pi}{\alpha}
\end{aligned}$$

于是：

$$I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

计算积分：

$$\begin{aligned}
& \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx \\
\int_{x=-\infty}^{x=+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx &= -\frac{d}{d\alpha} \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \\
&= -\frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\
&= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

麦克斯韦速度分布律

对于遵从玻尔兹曼分布的系统：

体积 V 内, $p_x \sim p_x + dp_x$, $p_y \sim p_y + dp_y$, $p_z \sim p_z + dp_z$ 的动量范围内, 分子质心平动的微观状态数为：

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

体积 V 内, $p_x \sim p_x + dp_x$, $p_y \sim p_y + dp_y$, $p_z \sim p_z + dp_z$ 的动量范围内, 分子数为：

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

α 要满足：

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

注意到：

$$\begin{aligned}
\iiint_{\mathbb{R}^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z &= e^{-\alpha} \int_{p_z=-\infty}^{p_z=+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}p_z^2} dp_z \int_{p_y=-\infty}^{p_y=+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}p_y^2} dp_y \int_{p_x=-\infty}^{p_x=+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}p_x^2} dp_x \\
&(\text{利用高斯积分公式}) = e^{-\alpha} \cdot (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

代回 (1) 得：

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

于是体积 V 内, $p_x \sim p_x + dp_x$, $p_y \sim p_y + dp_y$, $p_z \sim p_z + dp_z$ 的动量范围内, 分子数为：

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

若以速度作为变量, 由 $\begin{cases} p_x = mv_x \\ p_y = mv_y \\ p_z = mv_z \end{cases}$ 得：

体积 V 内, $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, $v_z \sim v_z + dv_z$ 的速度范围内, 分子数为：

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

体积 V 内, $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, $v_z \sim v_z + dv_z$ 的速度范围内, 分子数为：

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

麦克斯韦速度分布函数, 记为 $f(\vec{v})$, 定义为：

$$f(\vec{v}) \equiv \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

$N f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$ 表示：体积 V 内, $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, $v_z \sim v_z + dv_z$ 的速度范围内的粒子数

麦克斯韦速度分布函数要满足归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = 1$$

麦克斯韦速率分布律

之前用直角坐标描述速度空间中的矢量 $\vec{v} = v_x \vec{e}_{v_x} + v_y \vec{e}_{v_y} + v_z \vec{e}_{v_z}$

引入球坐标，用 v, θ, φ 描述速度空间中的矢量 \vec{v}

直角坐标 v_x, v_y, v_z 下的体积元与球坐标 v, θ, φ 下的体积元的关系为：

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

麦克斯韦速度分布律给出：

$v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 的**速度**范围内，单位体积气体包含的分子数为：

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

于是：

$v \sim v + dv, \theta \sim \theta + d\theta, \varphi \sim \varphi + d\varphi$ 的范围内，单位体积气体包含的分子数为：

$$n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} \cdot v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

于是：

$v \sim v + dv$ 的**速率**范围内，单位体积气体包含的分子数为：

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} \cdot v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} \cdot v^2 dv$$

速率分布函数，记为 $f(v)$ ，定义为：

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

速率分布函数要满足归一化条件：

$$\int_0^{+\infty} f(v) dv = 1$$

使速率分布函数取极大值的速率称为最概然速率，记为 v_p ， v_p 应满足：

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

解得：

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

分子的平均速率：

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

分子的方均根速率：

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

碰壁数

在单位时间内碰到单位面积器壁上的分子数称为碰壁数

设器壁的面积为 A

x 方向速度为 v_x 的粒子均匀分布在容器内，在时间 Δt 内，只有与器壁距离在 $v_x \Delta t$ 内的粒子才能打到面积为 A 的器壁上

于是在时间 Δt ，在 x 方向速度在 v_x 到 $v_x + \mathrm{d}v_x$ 的粒子中，能打到器壁上的粒子数为：

$$\int_{v_z=-\infty}^{v_z=+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{v_y=+\infty} A \Delta t f(\vec{v}) \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

于是于是在时间 Δt ，能打到面积为 A 的器壁上的粒子数为：

$$\int_{v_x=0}^{v_x=+\infty} \int_{v_z=-\infty}^{v_z=+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{v_y=+\infty} A \Delta t f(\vec{v}) \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

于是在单位时间内，打到单位面积器壁上的分子数为：

把 $f(\vec{v})$ 的表达式代入得：

$$\int_{v_x=0}^{v_x=+\infty} \int_{v_z=-\infty}^{v_z=+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{v_y=+\infty} f(\vec{v}) \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$$

把 $f(\vec{v})$ 的表达式代入得：

$$\Gamma = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

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，粒子能量中每一个独立的平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$

分析力学给出，粒子的能量（或粒子的哈密顿量）可以表达为广义坐标和广义动量的函数：

$$\begin{aligned} \varepsilon_p &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2 \\ \overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} &= \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{\mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_r \mathrm{d}p_q \cdots \mathrm{d}p_r}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{Z} \int \frac{1}{2} a_1 p_1^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{\mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_r \mathrm{d}p_q \cdots \mathrm{d}p_r}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

若势能中有一部分可以表示为平方项：

$$\begin{aligned} \varepsilon_q &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \cdots, q_r) \\ \overline{\frac{1}{2} b_1 q_1^2} &= \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

单原子分子

单原子分子：

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \implies \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

单原子分子理想气体的内能：

$$U = N \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} N k T$$

定容热容：

$$C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{3}{2} N k$$

热力学公式 $C_p - C_V = Nk$ 给出：

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$

双原子分子

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

若不考虑相对运动，则能量表达式中有 5 个平方项

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$$

$$U = \frac{5}{2}NkT$$

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

$$C_p = \frac{7}{2}Nk$$

固体中的原子

$$\varepsilon = 3kT$$

$$U = 3NkT$$

$$C_V = 3Nk$$

平衡辐射问题

空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加：

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

其中， $\vec{E}_0 = \vec{E}_0(\vec{r})$

采用周期性边界条件，得到：

$$\left\{\begin{array}{l} k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \\ k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \\ k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \end{array}\right.$$

\vec{E}_0 垂直于波矢 \vec{k} ， \vec{E}_0 位于垂直于 \vec{k} 的平面内，其有两个振动自由度

理想气体的内能和热容

双原子分子：

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

$$Z = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = \sum_{t,v,r} \omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r e^{-\alpha - \beta(\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r)} = Z^t \cdot Z^v \cdot Z^r$$

总的配分函数可以表达为平动配分函数、振动配分函数和转动配分函数之积

双原子分子理想气体的内能为：

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

总内能可以表示为平动、转动和振动内能之和

定容热容为：

$$C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r$$

总热容可以表示为平动、转动和振动热容之和

下面的推导思路：配分函数 \implies 内能 \implies 热容

$$\boxed{Z = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}} \implies \boxed{U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \implies \boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \implies \boxed{C_p = C_V + Nk}$$

考虑平动对内能和热容的贡献：

$$\begin{aligned} Z^t &= V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \\ U^t &= -N \frac{\partial \ln Z^t}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT \\ C_V^t &= \frac{3}{2} Nk \end{aligned}$$

考虑振动：

在一定的近似下，双原子分子中两原子的相对振动可以看成线性谐振子。以 ω 表示振子的圆频率，振子的能级为：

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

配分函数为（各个能级的简并度都是 1）：

$$\begin{aligned} Z^v &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\ U^v &= -N \frac{\partial \ln Z^v}{\partial \beta} = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ C_V^v &= Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1)^2} \end{aligned}$$

引入振动特征温度 θ_v ，满足：

$$k\theta_v = \hbar \omega$$

其中， θ_v 是具有温度量纲的常量，取决于分子的振动频率

改写为：

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

双原子分子的振动特征温度 θ_v 是 10^3 K 的量级，在常温范围， $T \ll \theta_v$ ， U^v 和 C_V^v 可近似为：

$$\begin{aligned} U^v &= \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v e^{-\frac{\theta_v}{T}} \\ C_V^v &= Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \end{aligned}$$

在常温范围，振动自由度对热容的贡献接近零

在常温范围，双原子分子的振动能级间距 $\hbar \omega = k\theta_v \gg kT$ 。由于能级分立，振子必须获得能量 $\hbar \omega$ 的整数倍才可能跃迁到激发态。在 $T \ll \theta_v$ 时，振子获得 $\hbar \omega$ 的热运动能量而跃迁到激发态的概率是极小的

转动：

异核：

同核：

理想气体的熵

单原子分子的熵

经典统计：

量子统计：

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

单原子理想气体的熵：

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

饱和蒸汽压检验

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

单原子理想气体的化学势

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

固体热容的爱因斯坦理论

固体中原子的热运动可以看成 3*N* 个振子的振动，每个振子的能级为：

$$\begin{aligned}\varepsilon_n &= \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots \\ Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\end{aligned}$$

固体的内能为：

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

定容热容为：

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

引入爱因斯坦特征温度 θ_E ，满足：

$$k\theta_E = \hbar\omega$$

可将热容表示为：

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

当 $T \gg \theta_E$ 取近似：

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

定容热容可近似为：

$$C_V \approx 3Nk$$

解释：当 $T \gg \theta_E$ 时， $kT \gg k\theta_E = \hbar\omega$ ，即能级间距远小于 kT ，能量量子化效应可以忽略

当 $t \ll \theta_E$ ，取近似：

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

定容热容可近似为：

$$C_V \approx 3Nk(\frac{\theta_E}{T})^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

顺磁性固体

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。这种情况下，顺磁性固体可以看作由定域近独立磁性离子组成的系统，遵从玻尔兹曼分布

假定磁性离子的总角动量量子数为 $\frac{1}{2}$

离子磁矩 μ 在外磁场中能量的可能值为 $-\mu B$ （磁矩沿外磁场方向）和 μB （磁矩逆外磁场方向）

配分函数为：

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

顺磁性固体的磁化强度 \mathcal{M} （单位体积内的磁矩）：

$$\mathcal{M} = \frac{n}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

n 表示单位体积中的磁性离子数

$$\mathcal{M} = n\mu \tanh \frac{\mu B}{kT}$$

在弱场或高温极限下 ($\frac{\mu B}{kT} \ll 1$)， $\tanh \frac{\mu B}{kT} \approx \frac{\mu B}{kT}$ ，

$$\mathcal{M} \approx \frac{n\mu^2}{kT} B = \chi \mathcal{H}$$

其中，磁化率 $\chi = \frac{n\mu^2\mu_0}{kT}$

在强场或低温极限下， ($\frac{\mu B}{kT} \gg 1$)

$$\mathcal{M} \approx n\mu$$

几乎所有的自旋磁矩都沿外磁场方向，磁化达到饱和

顺磁性固体单位体积的内能为：

$$u = -n \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -n\mu B \tanh \frac{\mu B}{kT} = -\mathcal{M} B$$

比热：

顺磁性固体单位体积的熵：

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

在弱场或高温极限下 ($\frac{\mu B}{kT} \ll 1$)，

$$\begin{aligned} \tanh \frac{\mu B}{kT} &\approx \frac{\mu B}{kT} \\ \ln[\cosh(\frac{\mu B}{kT})] &\approx \ln[1 + \frac{1}{2}(\frac{\mu B}{kT})^2] \approx \frac{1}{2}(\frac{\mu B}{kT})^2 \\ s &= nk \ln 2 = k \ln 2^n \end{aligned}$$

在弱场或高温极限，磁矩沿磁场方向或逆磁场方向的概率近乎相等

在强场或低温极限下($\frac{\mu B}{kT} \gg 1$),

$$\begin{aligned}\cosh(\frac{\mu B}{kT}) &\approx \frac{1}{2} e^{\frac{\mu B}{kT}} \\ \tanh(\frac{\mu B}{kT}) &\approx 1 \\ s &\approx 0\end{aligned}$$

负温度状态

$$\begin{aligned}TdS &= dU + pdV \\ T &= 1/(\frac{\partial S}{\partial U})_V \\ N_+ + N_- &= N \\ (N_+ - N_-)\varepsilon &= E\end{aligned}$$

系统处在负温度的条件：

- (1) 粒子的能级必须有上限
- (2) 负温度系统必须与任何正温度系统隔绝，或系统本身达到平衡的弛豫时间 t_1 远远小于系统与任何正温度系统达到平衡的弛豫时间 t_2

第8章 玻色统计和费米统计

非简并条件：

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

或：

$$n\lambda^3 = \frac{N}{V}(\frac{h^2}{2\pi mkT})^{\frac{3}{2}} \ll 1$$

满足非简并条件的气体称为非简并气体

热力学的统计表达式

玻色系统

玻色系统的巨配分函数

玻色系统的巨配分函数，记为 Ξ ，定义为：

$$\begin{aligned}\Xi &\equiv \prod_l \Xi_l \equiv \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l} \\ \ln \Xi &= - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})\end{aligned}$$

利用玻色系统的巨配分函数表达 \bar{N}, U, Y, S, F

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \\ \bar{N} &= \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \\ \boxed{\bar{N} = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}}\end{aligned}$$

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l$$

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}$$

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

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}$$

热力学知识给出：

$$\begin{aligned} \frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y - \mu\mathrm{d}\bar{N}) &= \mathrm{d}S \\ -\mathrm{d}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \mathrm{d}y + \mu \mathrm{d}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} &= T\mathrm{d}S \\ -\mathrm{d}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta} \mathrm{d}\ln \Xi + \mu \mathrm{d}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} &= T\mathrm{d}S \end{aligned}$$

令 $\beta = \frac{1}{kT}, \alpha = -\frac{\mu}{kT} \implies T = \frac{1}{k\beta}, \mu = -\frac{\alpha}{\beta}$ ，得：

$$S = k(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta})$$

$$S = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$$

玻尔兹曼关系：

$$S = k \ln \Omega$$

$$J \equiv U - TS - \bar{N}\mu$$

$$J = -kT \ln \Xi$$

费米系统

$$\begin{aligned} \Xi &\equiv \prod_l \Xi_l \\ &= \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l} \end{aligned}$$

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

以下推导中出现的 \pm ， $+$ 适用于费米气体， $-$ 适用于玻色气体

理想气体，分子间不存在相互作用，粒子的能量为：

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

在体积 V 内，在 ε 到 $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内，量子态数为：

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \mathrm{d}\varepsilon$$

其中， g 是因粒子的自旋而引入的简并度

每个量子态上的粒子数为：

$$f = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1}$$

系统的总分子数满足：

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{+\infty} f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon \end{aligned}$$

系统的内能为：

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{+\infty} \varepsilon \cdot f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1} d\varepsilon \end{aligned}$$

引入变量 $x = \beta\varepsilon = \frac{1}{kT}\varepsilon, \varepsilon = kTx, d\varepsilon = kTdx$ ，上两式可改写为：

$$\begin{aligned} N &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx \\ U &= g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} kT \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx \end{aligned}$$

被积函数的分母可以表示为：

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} = \frac{1}{e^{\alpha+x} (1 \pm e^{-\alpha-x})}$$

在我们讨论的是弱简并理想玻色/费米气体， e^{α} 虽然没有 $\gg 1$ ，但也还是比较大的，于是 $e^{-\alpha}$ 比较小。当 x 比较小时，函数 $\frac{1}{1-x}$ 在 $x = 0$ 点展开，只取前两项精度就足够了：

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 \pm e^{-\alpha-x}} &= \frac{1}{1 - (\mp e^{-\alpha-x})} \\ &\approx 1 + (\mp e^{-\alpha-x}) \\ &= 1 \mp e^{-\alpha-x} \end{aligned}$$

于是：

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} \approx e^{-\alpha-x} (1 \mp e^{-\alpha-x})$$

将此结果代到积分中，再查阅积分表，得：

$$\begin{aligned} N &= g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha} \right) \\ U &= \frac{3}{2} g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V kT e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} e^{-\alpha} \right) \end{aligned}$$

两式相除，得：

$$U = \frac{3}{2} N kT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} e^{-\alpha} \right)$$

$e^{-\alpha}$ 用 0 级近似：

$$\begin{aligned} e^{-\alpha} &= \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{g} \\ U &= \frac{3}{2} N kT \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{1}{g} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \end{aligned}$$

或：

$$U = \frac{3}{2} N kT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}n\lambda^3} \right)$$

第一项是玻尔兹曼分布得到的内能，第二项是由微观粒子全同性原理引起的量子统计关联所导致的附加内能。

玻色-爱因斯坦凝聚

当理想玻色气体的 $n\lambda^3 \gg 2.612$ 时，会出现玻色-爱因斯坦凝聚现象

玻色子：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1}$$

用 ε_0 表示粒子的最低能级的能量，

$$a_l > 0 \implies \mu < \varepsilon_0$$

理想玻色气体的化学势必须低于粒子的最低能级的能量

取 $\varepsilon_0 = 0$ ，要求：

$$\begin{aligned} \mu &< 0 \\ \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} &= N \end{aligned}$$

确定了 μ

当能级间距远小于 kT ，求和可用积分近似

在体积 V 内， $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，玻色子的量子态数为：

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$$

对于能量为 ε 的所有量子态，平均每个量子态上的玻色子数为：

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}$$

于是：

$$\int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=+\infty} f \cdot D(\varepsilon)d\varepsilon = N$$

即：

$$\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = N$$

上式等号左边是对 ε 的积分，积分结果与 μ, T 有关

化学势 μ 随温度的降低而升高

当温度降到某一临界值 T_c ， $\mu \rightarrow 0^-$ ，临界温度由下式确定：

$$\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_c}} - 1} = n$$

令 $x = \frac{\varepsilon}{kT_c}$

$$\frac{2\pi}{h^3}(2mkT_c)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^x - 1} = n \tag{1}$$

临界温度为：

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{\frac{2}{3}}} \frac{\hbar^2}{mk} n^{\frac{2}{3}}$$

当温度低于 T_c ， μ 仍趋于 0^- ，处在 $\varepsilon = 0$ 的粒子数很大，积分应改写为：

$$n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = n$$

其中， $n_0(T)$ 是温度 T 时处在能级 $\varepsilon = 0$ 的粒子数密度，第二项是处在激发能级 $\varepsilon > 0$ 的粒子数密度

先计算第二项，令 $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ ，

$$\begin{aligned} n_{\varepsilon>0} &= \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\ &= \frac{2\pi}{h^3}(2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} \\ &= n\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

$$n_{\varepsilon>0} = n\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$n_0(T) = n\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

在温度为绝对零度时，玻色粒子将全部处在 $\varepsilon = 0$ 的最低能级，在 $T < T_c$ 时，有宏观量级的粒子在能级 $\varepsilon = 0$ 凝聚，这一现象称为**玻色-爱因斯坦凝聚**

凝聚体能量、动量、熵都为零

当 $T < T_c$ ，内能时处在能级 $\varepsilon > 0$ 的粒子能量的统计平均：

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{+\infty} \varepsilon \cdot f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\ &= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^x - 1} \end{aligned}$$

其中， $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ ，将积分求出，并将临界温度的表达式代入，得：

$$U = 0.770NkT\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

定容热容：

$$C_V = 1.925Nk\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

光子气体

粒子观点

德布罗意关系：

$$\begin{cases} \vec{p} = \hbar \vec{k} \\ \varepsilon = \hbar \omega \end{cases}$$

光子的能量动量关系：

$$\varepsilon = cp$$

于是：

$$cp = \hbar \omega \tag{1}$$

光子是玻色子

平衡状态下光子气体化学势为零

光子的统计分布为：

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

平衡状态下光子化学势为零

光子的自旋量子数为 1，自旋在动量方向的投影可取 $\pm \hbar$ 两个可能值，于是：

体积为 V 的空窖内， $p \sim p + dp$ 的动量大小范围内，光子的量子态数为：

$$2 \cdot 4\pi p^2 dp \bigg/ \frac{h^3}{V} = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp$$

将 (1) 代入，体积为 V 的空窖内， $\omega \sim \omega + d\omega$ 的圆频率范围内，光子的量子态数为：

$$\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

体积为 V 的空窖内， $\omega \sim \omega + d\omega$ 的圆频率范围内，平均光子数为：

$$\frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

体积为 V 的空窖内， $\omega \sim \omega + d\omega$ 的圆频率范围内，辐射场内能为：

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (2)$$

波动观点

具有一定波矢和偏振的单色平面波可以看作辐射场的一个振动自由度

一个振动自由度的能量可能值为：

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

当辐射场某一平面波处在量子数为 n 的量子态时，对于光子这个 $\alpha = 0$ 的玻色子来说，能量为 ε 的一个量子态上的平均光子数为：

$$\frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

当 $\hbar\omega \ll kT$ 时，

将 (2) 积分：

$$U = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega$$

令 $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ ，上式可化为：

$$U = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

将积分求出，得：

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4$$

根据普朗克公式，辐射场的内能密度随 ω 的分布有一个极大值，用 ω_m 表示，由下式定出：

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) = 0$$

可得：

$$x = \frac{\hbar\omega_m}{kT} \approx 2.822$$

上面式子说明， ω_m 与温度 T 成正比，这就是维恩位移定理

光子气体的热力学函数

光子是玻色子，巨配分函数的自然对数为：

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega$$

令 $x = \frac{\hbar \omega}{kT}$ ，上式可表示为：

$$\ln \Xi = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^{+\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx$$

将积分求出，得：

$$\ln \Xi = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3}$$

光子气体的内能为：

$$U = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

这与之前的推导一致

光子气体的压强为：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

比较上面两式，得：

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

光子气体的熵为：

$$S = k(\ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}) = \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k^4}{c^3 \hbar^3} T^3 V$$

根据 $J_u = \frac{c}{4} \frac{U}{V}$ ，光子气体的辐射通量密度：

$$J_u = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4$$

8.5 金属中的自由电子气体

本节讨论强简并 $e^\alpha \ll 1$ 或 $n\lambda^3 \gg 1$ 的情形下**费米气体**的特性

$T = 0$ K 时，金属中自由 电子气体的化学势 $\mu(0)$ ，内能 $U(0)$ ，压强 $p(0)$

根据费米分布，温度为 T 时，处在能量为 ϵ 的一个量子态上的平均电子数为：

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

特别地，当 $T = 0$ K，此时化学势记为 $\mu(0)$ ，则 f 是能量 ϵ 的分段函数：

$$f = \begin{cases} 1 & , \epsilon < \mu(0) \\ 0 & , \epsilon > \mu(0) \end{cases}$$

上式说明， $T = 0$ K 时，在 $\epsilon < \mu(0)$ 的每个量子态上平均电子数为 1，在 $\epsilon > \mu(0)$ 的每一量子态上平均电子数为 0

考虑电子自旋，在体积 V 内，在 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ 的能量范围内，电子的量子态数为：

$$D(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon$$

当 $T = 0$ K，在体积 V 内，在 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ 的能量范围内，电子数为：

$$f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon = \begin{cases} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon & , \varepsilon < \mu(0) \\ 0 & , \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

$T = 0 \text{ K}$ 时的化学势 $\mu(0)$ 由下式确定：

$$\int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=+\infty} f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon = N$$

即：

$$\int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\mu(0)} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = N$$

解得：

$$\begin{aligned} \mu(0) &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{1}{8m} \frac{h^2}{(2\pi)^2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} [(2\pi)^3]^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

$\mu(0)$ 称为费米能级

$$\text{令 } \mu(0) = \frac{p_F^2}{2m}$$

$$p_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \hbar$$

p_F 是 $T = 0 \text{ K}$ 时电子的最大动量，称为费米动量，相应的速率 $v_F = \frac{p_F}{m}$ 称为费米速度

定义费米温度 T_F ，满足：

$$kT_F = \mu(0)$$

铜的费米温度远高于常温

0 K 时电子气体的内能为：

$$\begin{aligned} U(0) &= \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=+\infty} \varepsilon \cdot f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon \\ &= \frac{3N}{5} \mu(0) \end{aligned}$$

0 K 时电子气体的压强为：

$$p(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} n \mu(0)$$

$p(0)$ 称为电子气体的简并压

$T > 0 \text{ K}$ 时金属中理想自由电子气体的化学势 $\mu(0)$ ，内能 $U(0)$ ，压强 $p(0)$ ，定容热容 C_V

用 $N_{\text{有效}}$ 表示能量在 μ 附近 kT 范围内对热容有贡献的有效电子数，

$$N_{\text{有效}} \approx \frac{kT}{\mu} N$$

能均分定理

$$C_V = \frac{3}{2} k \cdot \frac{kT}{\mu} N = \frac{3}{2} N k \cdot \frac{kT}{\mu} = \frac{3}{2} N k \frac{T}{T_F}$$

室温范围内，电子的热容可忽略不计

定量计算：

电子数 N 满足：

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}$$

电子气体的内能为：

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}$$

上面两个积分都可以写成以下形式：

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon$$

令 $x = \frac{\varepsilon-\mu}{kT}$,

$$I = kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{\eta(\mu - kTx)}{e^{-x} + 1} dx + kT \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} dx$$

$$I = \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^{+\infty} \frac{\eta(\mu + kTx) - \eta(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx$$

$\frac{\mu}{kT} \gg 1$, 可把积分上限取作 $+\infty$

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

$$U = \frac{2}{5} C \mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]$$

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$$

第9章 系综理论

相空间 刘维尔定理

系统在任一时刻的运动状态由 f 个广义坐标 q_1, \cdots, q_f 和 f 个广义动量 p_1, \cdots, p_f 描述

系统运动状态随时间的演化遵从哈密顿正则方程：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

孤立系统：

$$H = E$$

确定了相空间的一个曲面，称为能量曲面

$$\int \rho(q_1, \cdots, q_f; p_1, \cdots, p_f; t) d\Omega = N$$

$$\rho = \rho(q_1, \cdots, q_f; p_1, \cdots, p_f; t)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

若一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动，其邻域的代表点的密度不随时间改变

微正则系综

经典理论中，可能的微观运动状态在相空间中构成一个连续分布

在时刻 t ，系统的微观状态处于相空间体积元 $d\Omega$ 内的概率为：

$$\rho(q,p,t)d\Omega$$

$\rho(q,p,t)$ 满足归一化条件：

$$\int \rho(q,p,t)d\Omega = 1$$

微量 B 在一切可能的微观状态上的平均值为：

$$\overline{B(t)} = \int B(q,p)\rho(q,p,t)d\Omega$$

设想大量结构完全相同的系统，处在相同的宏观条件下，把这些大量系统的集合称为**统计系综**。

量子理论：

$$\sum_s \rho_s(t) = 1$$
$$\overline{B(t)} = \sum_s \rho_s(t) B_s$$

平衡状态下，系统的宏观量不随时间改变，由：

$$\overline{B(t)} = \int B(q,p)\rho(q,p,t)d\Omega$$

知：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

结合刘维尔定理 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ ，有：

$$\sum_i (\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i) = 0$$

结合哈密顿正则方程，得：

$$\sum_i (\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i}) = 0$$

$\alpha(q,p)$ 表示系统沿某一轨道的运动积分，

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 \implies \sum_i (\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i}) = 0$$

对于能量在 $E \sim E + \Delta E$ 之间的孤立系统，其平衡状态的系综分布函数具有以下形式：

$$\begin{cases} \rho(q,p) = \text{const}, & E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E \\ \rho(q,p) = 0, & H(q,p) > E, \quad H(q,p) > E + \Delta E \end{cases}$$

系统的微观状态出现在 $E \sim E + \Delta E$ 之间相等体积的概率相等，称为等概率原理（经典表达式），也称为微正则分布

等概率原理的量子表达式：

$$\rho_s = \frac{1}{\omega}$$

Ω 为 $E \sim E + \Delta E$ 的能量范围内系统可能的微观状态数

对于含有 N 个自由度为 r 的全同粒子的系统，在 $E \sim E + \Delta E$ 的能量范围的微观状态数为：

$$\Omega = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} d\Omega$$

若系统含有多种不同的粒子，

微正则系综理论的热力学公式

一个孤立系统 A_0 ，它由微弱相互作用的两个系统 A_1, A_2 构成

令 A_1, A_2 交换能量，但不交换粒子数或改变体积

$$E_1 + E_2 = E_0$$

$$\Omega_0 = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2(E_1))$$

设当 $E_1 = \overline{E_1}$ 时 Ω_0 取极大值

$$\left.\frac{d\Omega_0}{dE_1}\right|_{E_1=\overline{E_1}} = 0$$

$$\Omega_0 = \Omega_0(\Omega_1(E_1), \Omega_2(E_2(E_1)))$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega_0(\Omega_1(E_1), \Omega_2(E_2(E_1)))}{dE_1} &= \frac{\partial\Omega_0(\Omega_1, \Omega_2)}{\partial\Omega_1} \frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} + \frac{\partial\Omega_0(\Omega_1, \Omega_2)}{\partial\Omega_2} \frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2(E_1)}{dE_1} \\ &= \Omega_2 \frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} + \Omega_1 \frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2} (-1) \end{aligned}$$

于是：

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2}$$

即：

$$\frac{d \ln \Omega_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2(E_2)}{dE_2}$$

定义：

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right]_{N, V}$$

热平衡条件可表示为：

$$\beta_1 = \beta_2$$

玻尔兹曼关系对于处在非平衡状态的系统也成立

若 A_1, A_2 可交换能量且可改变体积且可交换粒子，平衡条件为：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} &= \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \\ \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} &= \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2} \\ \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} &= \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} \end{aligned}$$

定义：

$$\begin{aligned} \gamma &\equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial V} \right]_{N, E} \\ \beta &\equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial N} \right]_{E, V} \end{aligned}$$

平衡条件可表示为：

$$\beta_1=\beta_2$$

$$\gamma_1=\gamma_2$$

$$\alpha_1=\alpha_2$$

$$\mathrm{d}\ln\Omega=\beta\mathrm{d}E+\gamma\mathrm{d}V+\alpha\mathrm{d}N$$

$$\beta=\frac{1}{kT}=(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E})_{V,N}$$

$$\gamma=\frac{p}{kT}=(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V})_{E,N}$$

$$\alpha=-\frac{\mu}{kT}=(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial N})_{E,V}$$

经典理想气体

$$\Omega(N,E,V)\propto V^N$$

$$\frac{p}{kT}=\frac{N}{V}$$

用微正则系综理论推导单原子理想气体的热力学函数

正则系综

具有确定的 N,V,T 的系统

与大热源接触而达到平衡的系统

系统与大热源构成一个复合系统，这个复合系统是个孤立系统

$$E+E_r=E_0,\;E\ll E_0$$

$$\rho_s\propto\Omega_r(E_0-E_s)$$

$$\rho_s\propto e^{-\beta E_s}$$

$$\rho_s=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}$$

概率归一化，

$$Z=\sum_s e^{-\beta E_s}$$

$$\rho_l=\frac{1}{Z}\Omega_l e^{-\beta E_s}$$

正则分布的经典表达式：

$$\rho(q,p)\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{N!h^{Nr}}\frac{e^{-\beta E(q,p)}}{Z}\mathrm{d}\Omega$$

正则系综理论的热力学公式

$$\begin{aligned}U &= \bar{E} \\&\equiv \sum_s E_s \rho_s \\&= \sum_s E_s \cdot \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \\&= \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} \\&= \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} \\&= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\end{aligned}$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y}$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$S = k(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta})$$

$$F = U - TS = -kT \ln Z$$

能量涨落：

$$\begin{aligned}\overline{(E - \bar{E})^2} &= \sum_s \rho_s (E_s - \bar{E})^2 \\&= \sum_s \rho_s (E_s^2 - 2\bar{E}E_s + \bar{E}^2) \\&= \sum_s \rho_s E_s^2 - 2\bar{E} \sum_s \rho_s E_s + \bar{E}^2 \sum_s \rho_s \\&= \bar{E}^2 - 2\bar{E} \cdot \bar{E} + \bar{E}^2 \\&= \bar{E}^2 - \bar{E}^2\end{aligned}$$

对于正则分布：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s \rho_s E_s \\&= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} \\&= -[\bar{E}^2 - \bar{E}^2]\end{aligned}$$

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 C_V$$

能量的相对涨落：

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{kT^2 C_V}{(\bar{E})^2}$$

9.6 实际气体的物态方程

单原子分子的经典气体

能量：

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij})$$

配分函数：

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta E} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_i^2} dp_i \right) \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij})} dq_1 \cdots dq_{3N} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\prod_{i=1}^{3N} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right) \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij})} d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&= \frac{1}{N!(h^2)^{\frac{3N}{2}}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} Q \\
&= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q
\end{aligned}$$

定义函数：

$$f_{ij} \equiv e^{-\beta \phi(r_{ij})} - 1$$

f_{ij} 仅在极小的空间范围内不为零

$$\begin{aligned}
Q &\equiv \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij})} d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&= \int \cdots \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&= \int \cdots \int (1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{i'<j'} f_{ij} f_{i'j'} + \cdots) d\tau_1 \cdots d\tau_N
\end{aligned}$$

若只保留第一项，得 $Q = V^N$ ，这是相当于理想气体近似

保留到第二项， Q 简化为：

$$Q = \int \cdots \int (1 + \sum_{i<j} f_{ij}) d\tau_1 \cdots d\tau_N$$

积分中每个 $1 + f_{ij}$ 的结果都一样，

注意到：

$$\int \cdots \int f_{12} d\tau_1 \cdots d\tau_N = V^{N-2} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2$$

忽略边界效应，考虑相对坐标：

$$\begin{aligned}
\int \cdots \int f_{12} d\tau_1 \cdots d\tau_N &= V^{N-2} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= V^{N-1} \int f_{12} d^3 \vec{r}_{12}
\end{aligned}$$

$$Q \approx V^N (1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d^3 \vec{r})$$

$$\ln Q = N \ln V + \ln(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d^3 \vec{r})$$

泰勒展开：

$$\ln Q \approx N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d^3 \vec{r}$$

气体压强为：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} (1 - \frac{N}{2V} \int f_{12} d^3 \vec{r})$$

$$pV = NkT(1 + \frac{nB}{V})$$

$$B \equiv -\frac{N_A}{2} \int f_{12} \mathrm{d}^3 \vec{r}$$

B 为第二位力系数

固体的热容

势能可以展开为 ξ_i 的幂级数，保留到二阶：

$$\phi = \phi_0 + \sum_i (\frac{\partial \phi}{\partial \xi_i})_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_j})_0 \xi_i \xi_j$$

平衡位置，一阶导为零，微振动的能量可以表示为：

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{\xi_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \xi_i \xi_j + \phi_0$$

可将 ξ_i 线性组合为 q_i ，使得：

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) + \phi_0$$

q_i 称为简正坐标

根据力量理论， $3N$ 个简正振动的能量是量子化的：

$$E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})$$

配分函数（注意， s 代表一种特定的微观状态， \sum_s 代表对所有可能的微观状态求和）：

$$\begin{aligned} Z &\equiv \sum_s e^{-\beta E_s} \\ &= e^{-\beta \phi_0} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta \phi_0} \sum_{\{n_i\}} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta \phi_0} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta \phi_0} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_1 (n_1 + \frac{1}{2})} \cdot e^{-\beta \hbar \omega_2 (n_2 + \frac{1}{2})} \dots e^{-\beta \hbar \omega_{3N} (n_{3N} + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta \phi_0} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_1 (n_1 + \frac{1}{2})} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_2 (n_2 + \frac{1}{2})} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{3N} (n_{3N} + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta \phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta \phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \end{aligned}$$

德拜将固体看作连续弹性介质，固体上任意的弹性波都可分解为 $3N$ 个简正振动的叠加

固体上传播的弹性波有纵波和横波两种，以 c_l, c_t 分别表示纵波和横波的传播速度， k_l 和 k_t 分别表示纵波和横波的波数

$$\omega_l = c_l k_l, \quad \omega_t = c_t k_t$$

从周期性边界条件出发，可以推得，在体积 V 内， $p_l \sim p_l + dp_l$ 的纵波动量大小范围内，包含的简正振动模式数为：

$$4\pi p_l^2 dp_l \bigg/ \frac{h^3} = \frac{4\pi V}{h^3} p_l^2 dp_l$$

由德布罗意关系 $p_l = \hbar k_l = \hbar \frac{\omega_l}{c_l}$ ，且纵波没有偏振，于是在体积 V 内， $\omega_l \sim \omega_l + d\omega_l$ 的纵波圆频率范围内，包含的简正振动模式数为：

$$\frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c_l^3} \omega_l^2 d\omega_l$$

类似地，对于横波，考虑到其偏振，于是在体积 V 内， $\omega_t \sim \omega_t + d\omega_t$ 的横波圆频率范围内，包含的简正振动模式数为：

$$\frac{V}{2\pi^2} \frac{2}{c_t^3} \omega_t^2 d\omega_t$$

纵波或横波的圆频率记为 ω ，则在体积 V 内， $\omega \sim \omega + d\omega$ 的纵波或横波的圆频率范围内，包含的简正振动模式数为：

$$\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega$$

将其记为：

$$D(\omega) d\omega \equiv \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega$$

令 $B \equiv \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$ ，则：

$$D(\omega) d\omega = B \omega^2 d\omega$$

固体只有 $3N$ 个简正振动，则必定存在一个最大圆频率 ω_D ，其满足：

$$\int_0^{\omega_D} B \omega^2 d\omega = 3N$$

解得：

$$\omega_D^3 = \frac{9N}{B}$$

ω_D 称为德拜频率

内能可表示为：

$$U = U_0 + 3NkT \cdot \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

引入德拜函数 $\mathcal{D}(x)$ ：

$$\mathcal{D}(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

内能可以表示为：

$$U = U_0 + 3NkT \mathcal{D}(x)$$

高温： $T \gg \theta_D$ ， $y \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$ 是个小量， $e^y - 1 \approx y$ ，德拜函数可近似为：

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(x) &= \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy \\ &\approx \frac{3}{x^3} \int_0^x y^2 dy \\ &= 1 \end{aligned}$$

于是高温下固体的内能和热容可近似为：

$$U \approx U_0 + 3NkT$$

$$C_V \approx 3Nk$$

低温： $T \ll \theta_D$ ， $x = \frac{\theta_D}{T}$ 是个大量，可把积分上限取为 $+\infty$ ，即德拜函数可近似为（参考积分表）：

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(x) &= \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy \\ &\approx \frac{3}{x^3} \int_0^{+\infty} \frac{y^3}{e^y - 1} dy \\ &= \frac{\pi^4}{5x^3} \end{aligned}$$

于是低温下固体的内能和热容可以近似为：

$$U \approx U_0 + 3Nk \frac{\pi^4}{5} \frac{T^4}{\theta_D^3}$$

$$C_V \approx 3Nk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

巨正则系综

热源与粒子源接触而达到平衡的状态，系统与热源可以交换能量，也可以交换粒子。因此，在系统的各个可能的微观状态中，粒子数和能量可能不同。

考虑很大的热源，因此交换能量和粒子不改变热源的温度 T 和化学势 μ

巨正则分布就是具有确定的体积 V 、温度 T 和化学势 μ 的系统的分布函数。

系统和热源构成一个复合系统，这个复合系统是孤立系统，具有确定的粒子数 N_0 和确定的能量 E_0

用 E_s 和 E_r 表示系统和热源的能， N 和 N_r 表示系统和热源的粒子数。假设系统和热源的相互作用很弱，则有：

$$E_s + E_r = E_0, \quad N + N_r = N_0$$

由于热源很大，因此：

$$\frac{E_s}{E_0} \ll 1, \quad \frac{N}{N_0} \ll 1$$

当系统处于粒子为 N ，能量为 E_s 的微观状态 s 时，热源可处在粒子数为 $N_0 - N$ ，能量为 $E_0 - E_s$ 的任何一个微观状态。

用函数 $\Omega_r(N_r, E_r)$ 表示粒子数为 N_r ，能量为 E_r 的热源的微观状态数。

用 $\Omega_0(N_0, E_0)$ 表示粒子数为 N_0 ，能量为 E_0 的复合系统的微观状态数。

系统具有粒子数 N ，处在微观状态 s 的概率 $\rho_{N,s}$ 为：

$$\rho_{N,s} = \frac{\Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s)}{\Omega_0(N_0, E_0)} \propto \Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s) = e^{\ln \Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s)}$$

注意到 $\ln \Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s) = \ln \Omega_r \left[N_0 \left(1 - \frac{N}{N_0} \right), E_0 \left(1 - \frac{E_s}{E_0} \right) \right]$ ，把这个复合函数看作 $N/N_0, E_s/E_0$ 的二元函数，由于自变量的取值满足 $N/N_0 \ll 1, E_s/E_0 \ll 1$ ，因此将函数在 $(N/N_0, E_s/E_0) = (0, 0)$ 处进行泰勒展开保留到一阶也有很好的精度：

$$\begin{aligned}
\ln \Omega_r \left[N_0 \left(1 - \frac{N}{N_0} \right), E_0 \left(1 - \frac{E_s}{E_0} \right) \right] &= \ln \Omega_r (N_0, E_0) + \frac{\partial \ln \Omega_r \left[N_0 \left(1 - \frac{N}{N_0} \right), E_0 \left(1 - \frac{E_s}{E_0} \right) \right]}{\partial (N/N_0)} \bigg|_{N/N_0=E_s/E_0=0} \left(\frac{N}{N_0} \right) + \frac{\partial \ln \Omega_r \left[N_0 \left(1 - \frac{N}{N_0} \right), E_0 \left(1 - \frac{E_s}{E_0} \right) \right]}{\partial (E_s/E_0)} \bigg|_{N/N_0=E_s/E_0=0} \left(\frac{E_s}{E_0} \right) \\
&= \ln \Omega_r (N_0, E_0) + \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0 - N, E_0 - E_s)}{\partial N} \bigg|_{N=E_s=0} N + \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0 - N, E_0 - E_s)}{\partial E_s} \bigg|_{N=E_s=0} E_s \\
&= \ln \Omega_r (N_0, E_0) + \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0 - N, E_0)}{\partial N} \bigg|_{N=0} N + \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0, E_0 - E_s)}{\partial E_s} \bigg|_{E_s=0} E_s \\
&= \ln \Omega_r (N_0, E_0) - \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0 - N, E_0)}{\partial (N_0 - N)} \bigg|_{N_0-N=N_0} N - \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0, E_0 - E_s)}{\partial (E_0 - E_s)} \bigg|_{E_0-E_s=E_0} E_s \\
&= \ln \Omega_r (N_0, E_0) - \frac{\partial \ln \Omega_r (N_r, E_0)}{\partial N_r} \bigg|_{N_r=N_0} N - \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0, E_r)}{\partial E_r} \bigg|_{E_r=E_0} E_s \\
&= \ln \Omega_r (N_0, E_0) - \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0, E_0)}{\partial N_0} \cdot N - \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0, E_0)}{\partial E_0} \cdot E_s \\
&= \ln \Omega_r (N_0, E_0) - \alpha N - \beta E
\end{aligned}$$

其中，定义了：

$$\begin{aligned}
\alpha &\equiv \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0, E_0)}{\partial N_0} \\
\beta &\equiv \frac{\partial \ln \Omega_r (N_0, E_0)}{\partial E_0}
\end{aligned}$$

考虑系统的宏观热力学量，它们满足热力学方程：

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

或写为：

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

从中可得：

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

再考虑到：

$$S = k \ln \Omega$$

第10章 涨落理论

第11章 非平衡态统计物理初步