

▼ 热力学部分重点公式

- 勒让德变换

▼ 内能、亥姆霍兹自由能、焓、吉布斯自由能、巨热力学势

- 内能
- 亥姆霍兹自由能
- 焓
- 吉布斯自由能
- 巨热力学势

▼ 第6章 近独立粒子的最概然分布

▼ 两个关系

- 德布罗意关系
- 不确定关系

- 态密度 $D(\varepsilon)$ 表达式的推导

- 玻尔兹曼系统、玻色子、费米子和泡利不相容原理

- 等概率原理

▼ 分布

- 玻尔兹曼系统在分布 $\{a_l\}$ 下的系统的微观状态数
- 玻色系统在分布 $\{a_l\}$ 下的系统的微观状态数
- 费米系统在分布 $\{a_l\}$ 下的系统的微观状态数
- 玻尔兹曼分布
- 玻色分布
- 费米分布
- 斯特林公式
- 玻尔兹曼分布（玻尔兹曼系统粒子的最概然分布）的推导
- 玻色分布的推导
- 费米分布的推导

▼ 第6章习题选解

- 6.2
- 6.3
- 6.4
- 6.5

▼ 第7章 玻尔兹曼统计

▼ 7.1 热力学的统计表达式

- 粒子配分函数
- 用配分函数导出遵从玻尔兹曼分布气体的 N, U, Y, S, F
- 玻尔兹曼关系
- 玻尔兹曼经典统计的粒子配分函数

▼ 推导

- 粒子数 N
- 内能 U
- 广义力 Y
- 熵
- 熵 S 与微观状态数 Ω 的关系

- 7.2 理想气体的物态方程

▼ 7.3 麦克斯韦速度分布律

- 高斯积分

▼ 麦克斯韦速度分布律

- 麦克斯韦速率分布律

- 碰壁数

▼ 7.4 能量均分定理

- 能量均分定理

- 7.5 理想气体的内能和热容

- 7.6 理想气体的熵

- 7.7 固体热容的爱因斯坦理论

▼ 7.9 负温度状态

- 以二能级系统为例

- ▼ 第7章习题选解
 - 7.1
 - 7.2
 - 7.4
 - 7.5
 - 7.11
 - 7.13
 - 7.16
 - 7.20
 - 7.21
- ▼ 第8章 玻色统计和费米统计
 - 非简并条件
 - ▼ 8.1 热力学量的统计表达式
 - ▼ 玻色系统
 - 玻色系统的巨配分函数
 - 利用玻色系统的巨配分函数表达 \bar{N}, U, Y, S, J
 - 推导
 - ▼ 费米系统
 - 费米系统的巨配分函数
 - 利用费米系统的巨配分函数表达 \bar{N}, U, Y, S, J
 - 8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体
 - 8.3 玻色-爱因斯坦凝聚
 - 8.4 光子气体
 - ▼ 8.5 金属中的自由电子气体
 - $T = 0 \text{ K}$ 时, 金属中自由电子气体的化学势 $\mu(0)$, 内能 $U(0)$, 压强 $p(0)$
 - $T > 0 \text{ K}$ 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
- 第8章习题选
- ▼ 第9章 系综理论
 - 9.1 相空间 刘维尔定理
 - 9.2 微正则系综
 - 9.4 正则系综
 - 9.5 正则系综理论的热力学公式
 - 9.6 实际气体的物态方程
 - 9.7 固体的热容
 - ▼ 第9章习题选
 - 9.3
 - 9.5
 - 9.6
 - 9.9
 - 9.10

热力学部分重点公式

这一部分的所有公式可由勒让德变换导出。

勒让德变换

理论力学中, 我们把拉格朗日量 $L(q, \dot{q}, t)$ 关于广义速度 \dot{q} 的勒让德变换定义为哈密顿量 $H(q, p, t)$, 也即:

$$H(q, p, t) \equiv p\dot{q} - L,$$

其中, $p \equiv \partial L / \partial \dot{q}$ 称为广义速度的共轭动量, 或广义动量。

拉格朗日力学中的运动方程——欧拉-拉格朗日方程

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = 0$$

等价于哈密顿力学中的哈密顿正则运动方程：

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

一般地，设量 O 依赖于变量 x_1, x_2, x_3 ，即

$$O = O(x_1, x_2, x_3)$$

设 O 关于 x_1, x_2, x_3 的共轭动量分别为 y_1, y_2, y_3 ，即

$$y_1 \equiv \frac{\partial O}{\partial x_1}, \quad y_2 \equiv \frac{\partial O}{\partial x_2}, \quad y_3 \equiv \frac{\partial O}{\partial x_3}$$

则 O 关于变量 x_1 的勒让德变换 \tilde{O} 定义为：

$$\tilde{O}(y_1, x_2, x_3) = y_1 x_1 - O = \frac{\partial O}{\partial x_1} x_1 - O$$

热力学中，假设 O 是某个热力学量。

为了方便， O 关于变量 x_1 的勒让德变换 \tilde{O} 定义多一个负号：

$$\tilde{O}(y_1, x_2, x_3) \equiv O - \frac{\partial O}{\partial x_1} x_1$$

内能、亥姆霍兹自由能、焓、吉布斯自由能、巨热力学势

内能

我们知道，内能 U 满足的热力学基本微分方程为：

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

从上式可见，内能 U 是 S, V, N 的函数

$$U = U(S, V, N)$$

偏微分关系为：

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

亥姆霍兹自由能

把内能 $U(S, V, N)$ 关于 S 的勒让德变换定义为亥姆霍兹自由能 $F(T, V, N)$ ，即：

$$F(T, V, N) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S = U - TS$$

亥姆霍兹自由能 F 满足的热力学基本微分方程为：

$$dF = dU - TdS - SdT = (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

总结一下：

$$F = F(T, V, N), \quad F \equiv U - TS, \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

焓

把内能 $U(S, V, N)$ 关于 V 的勒让德变换定义为焓 $H(S, p, V)$, 即:

$$H(S, p, N) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} V = U + pV$$

焓 H 满足的热力学基本微分方程为:

$$dH = dU + pdV + Vdp = (TdS - pdV + \mu dN) + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN$$

总结一下:

$$H = H(S, p, N), \quad H \equiv U + pV, \quad dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

吉布斯自由能

把内能 $U(S, V, N)$ 关于 S, V 的勒让德变换定义为吉布斯自由能 $G(T, p, N)$, 即:

$$G(T, p, N) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} V = U - TS + pV$$

吉布斯自由能 G 满足的热力学基本微分方程为:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$$

总结一下:

$$G = G(T, p, N), \quad G \equiv U - TS + pV, \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

巨热力学势

把内能 $U(S, V, N)$ 关于 S, N 的勒让德变换定义为巨热力学势 $J(T, V, \mu)$, 即:

$$J(T, V, \mu) \equiv U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S - \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} N = U - TS - \mu N$$

巨热力学势 J 满足的热力学基本微分方程为:

$$dJ = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu$$

总结一下:

$$J = J(T, V, \mu), \quad J \equiv -SdT - pdV - Nd\mu, \quad dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$$

第6章 近独立粒子的最概然分布

两个关系

德布罗意关系

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

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:

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

态密度 $D(\varepsilon)$ 表达式的推导

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：

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

同理有：

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

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

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：

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

动量空间三维直角坐标体积元 $dp_x dp_y dp_z$ 可采用球坐标 p, θ, φ 表达：

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

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

$$p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi \bigg/ \left(\frac{h^3}{V} \right) = \frac{V}{h^3} p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi$$

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

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

由非相对论能量-动量关系 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \implies p = \sqrt{2m\varepsilon}, dp = \frac{\sqrt{2m}}{2} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon$

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

$$\frac{4\pi V}{h^3} \left(\sqrt{2m\varepsilon} \right)^2 \left(\frac{\sqrt{2m}}{2} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \right) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

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

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

ps：其实还有更简单的推法：

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

$p \sim p + dp$ 的动量大小范围，在动量空间中表现为一个薄球壳，其体积为 $4\pi p^2 dp$

于是体积 V 内， $p \sim p + dp$ 的动量大小范围内，包含的量子态数为：

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

后面推导照常。

玻尔兹曼系统、玻色子、费米子和泡利不相容原理

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

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

用 ω_l 表示第 l 能级的量子态数。

确定系统的微观状态不仅要确定每个能级上的粒子数，还需要确定处在每一个个体量子态上的粒子数。

对于具有确定 N, E, V 的系统，约束条件为：

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

玻尔兹曼系统在分布 $\{a_l\}$ 下的系统的微观状态数

先分堆

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

玻色系统在分布 $\{a_l\}$ 下的系统的微观状态数

玻色系统多个玻色子可占据同一个量子态。对于分布 $\{a_l\}$ ，有 a_l 个玻色子处于第 l 能级。而第 l 能级有 ω_l 个量子态。固定第 l 能级第一个量子态，剩下的 $\omega_l - 1$ 个量子态和 a_l 个粒子一起占 $\omega_l + a_l - 1$ 个位置。

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

费米系统在分布 $\{a_l\}$ 下的系统的微观状态数

费米系统一个量子态上最多有一个费米子。对于分布 $\{a_l\}$ ，有 a_l 个费米子处于第 l 能级。而第 l 能级有 ω_l 个量子态。 a_l 个费米子在 ω_l 个量子态中选择 a_l 个进行占据。

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

玻尔兹曼分布

量子表达式：

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

经典表达式：

$$a_l = \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

其中， $\Delta \omega_l$ 是 μ 空间的体积元。

玻色分布

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

处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均粒子数：

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} - 1}$$

费米分布

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

处在能量为 ε_s 的量子态 s 上的平均粒子数：

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} + 1}$$

斯特林公式

当 $N \gg 1$ 时，有：

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

玻尔兹曼分布（玻尔兹曼系统粒子的最概然分布）的推导

推导目标：

在约束条件：

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

下，求使得微观状态数 Ω 最大的分布 $\{a_l\}$ 。

推导：

对于玻尔兹曼分布，分布 $\{a_l\}$ 下的微观状态数为：

$$\Omega(a_1, a_2, \dots) = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

取对数：

$$\ln \Omega(a_1, a_2, \dots) = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

所有阶乘都用斯特林公式近似：

$$\begin{aligned} \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) &\approx N \ln N - N - \sum_l (a_l \ln a_l - a_l) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l - N + \sum_l a_l \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \end{aligned}$$

设 a_l 发生小变化 δa_l , $\{a_l\} \rightarrow \{a_l + \delta a_l\}$, 多元函数泰勒公式给出：

$$\ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots) = \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) + \sum_l \frac{\partial \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m + \text{高阶项}$$

在 a_l 发生小改变 δa_l 下, $\ln \Omega(a_1, a_2, \dots)$ 相应发生的改变记为 $\delta \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)$, 即：

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) &\equiv \ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots) - \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) \\ &= \sum_l \frac{\partial \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m \end{aligned}$$

将 $\ln \Omega(a_1, a_2, \dots)$ 的近似表达式 $\ln \Omega(a_1, a_2, \dots) = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$ 代入计算：

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) &= \sum_l \frac{\partial \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m \\ &= \sum_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l + \frac{1}{2} \sum_m \sum_l \left[\frac{\partial}{\partial a_m} \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \right] \delta a_l \delta a_m \\ &= \sum_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l + \frac{1}{2} \sum_m \sum_l \left[\frac{a_l}{\omega_l} \cdot \left(\frac{-\omega_l}{a_l^2} \right) \cdot \frac{\partial a_l}{\partial a_m} \right] \delta a_l \delta a_m \\ &= \sum_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l + \frac{1}{2} \sum_m \sum_l \left[\frac{-1}{a_l} \delta_{lm} \right] \delta a_l \delta a_m \\ &= \sum_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l - \frac{1}{2} \sum_l \frac{1}{a_l} (\delta a_l)^2 \end{aligned}$$

注意到约束条件：

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

故在 δa_l 的改变下, N 对应的改变量 δN 和 E 对应的改变量 δE ：

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

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

$$\sum_l \delta a_l = 0, \quad \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$\delta \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)$ 可化简为：

$$\begin{aligned}\delta \ln \Omega(a_1, a_2, \cdots) &= \sum_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l - \frac{1}{2} \sum_l \frac{1}{a_l} (\delta a_l)^2 \\ &= \sum_l \ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} \right) \delta a_l - \frac{1}{2} \sum_l \frac{1}{a_l} (\delta a_l)^2\end{aligned}$$

Ω 取最大等价于 $\ln \Omega$ 取最大, 而 $\ln \Omega$ 取最大首先要求取极值 (此时还无法确定是极大值还是极小值) :

$$\sum_l \ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} \right) \delta a_l = 0 \tag{1}$$

结合约束条件

$$\sum_l \delta a_l = 0, \quad \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

引入参量任意 α, β , 在约束条件下, (1) 等价于:

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

即:

$$\sum_l \left[\ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l = 0 \tag{2}$$

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 $\delta a_3, \delta a_4, \cdots$ 表达。

之前 α, β 的值随便取, 特别地, 令 α, β 的取值满足:

$$\ln \left(\frac{\omega_1}{a_1} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_1 = 0 \tag{3}$$

$$\ln \left(\frac{\omega_2}{a_2} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_2 = 0 \tag{4}$$

此时 α, β 被确定下来, 而 (2) 则化为

$$\sum_{l=3,4,\cdots} \left[\ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l = 0$$

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

$$\ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0, \quad l = 3, 4, \cdots \tag{5}$$

综合 (3)(4)(5), 得:

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

其中, α, β 由(3)(4) 确定。

$\ln \Omega$ 取极大值, 还要满足:

\$\$

$$\begin{aligned}&\cdot \frac{1}{2} \sum_l \frac{1}{a_l} (\delta a_l)^2 \\ &< 0 \\ &$$\end{aligned}$$

由于 $a_l > 0$, 因此上面不等式自动得到满足。

综上, 玻尔兹曼系统的最概然分布为:

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

玻色分布的推导

对于玻色系统，在分布 $\{a_l\}$ 下其微观状态数为：

$$\Omega(a_1, a_2, \dots) = \prod_l \frac{(a_l + \omega_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$$

取对数：

$$\ln \Omega(a_1, a_2, \dots) = \sum_l \left[\ln(a_l + \omega_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)! \right]$$

假设 a_l, ω_l 都很大， $\ln \Omega(a_1, a_2, \dots)$ 近似为：

$$\ln \Omega(a_1, a_2, \dots) = \sum_l \left[\ln(a_l + \omega_l)! - \ln a_l! - \ln \omega_l! \right]$$

利用斯特林公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ 近似，得：

$$\ln \Omega(a_1, a_2, \dots) = \sum_l \left[(a_l + \omega_l) \ln(a_l + \omega_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l \right]$$

设 a_l 有一个小变化 δa_l ， $\{a_l\} \rightarrow \{a_l + \delta a_l\}$ ，对 $\ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots)$ 在 (a_1, a_2, \dots) 处展开：

$$\ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots) = \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) + \sum_l \frac{\partial \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m + \text{高阶项}$$

一阶项：

$$\sum_l \frac{\partial \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_l} \delta a_l = \sum_l \ln \left(1 + \frac{\omega_l}{a_l} \right) \delta a_l$$

二阶项：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m &= \frac{1}{2} \sum_m \sum_l \frac{\partial}{\partial a_m} \left[\ln \left(1 + \frac{\omega_l}{a_l} \right) \right] \delta a_l \delta a_m \\ &= \frac{1}{2} \sum_m \sum_l \frac{-\omega_l}{a_l^2 + \omega_l a_l} \delta_{lm} \delta a_l \delta a_m \\ &= -\frac{1}{2} \sum_l \frac{\omega_l}{a_l^2 + \omega_l a_l} (\delta a_l)^2 \end{aligned}$$

$\ln \Omega$ 取最大，首先要求一阶项为零，即：

$$\sum_l \ln \left(1 + \frac{\omega_l}{a_l} \right) \delta a_l = 0 \quad (1)$$

约束条件：

$$\begin{aligned} \sum_l a_l &= N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E \\ \sum_l \delta a_l &= \delta N = 0, \quad \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = \delta E = 0 \end{aligned}$$

引入任意的 α, β ，(1) 等价于：

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

即：

$$\sum_l \left[\ln \left(1 + \frac{\omega_l}{a_l} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l = 0$$

接下来的过程不再赘述，最终由

$$\ln \left(1 + \frac{\omega_l}{a_l} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

得到：

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

$\ln \Omega$ 取最大还要保证二阶项小于零，即：

$$\frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m = -\frac{1}{2} \sum_l \frac{\omega_l}{a_l^2 + \omega_l a_l} (\delta a_l)^2 < 0$$

由于 $a_l, \omega_l > 0$ ，因此上面不等式自动得到满足，于是二阶项小于零。

综上，玻色系统的最概然分布为：

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

费米分布的推导

对于费米系统，在分布 $\{a_l\}$ 下其微观状态数为：

$$\Omega(a_1, a_2, \dots) = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}$$

取对数：

$$\ln \Omega(a_1, a_2, \dots) = \sum_l \left[\ln \omega_l! - \ln a_l! - \ln (\omega_l - a_l)! \right]$$

利用斯特林公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ 近似，得：

$$\ln \Omega(a_1, a_2, \dots) = \sum_l \left[\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln (\omega_l - a_l) \right]$$

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

设 a_l 有一个小变化 δa_l ， $\{a_l\} \rightarrow \{a_l + \delta a_l\}$ ，对 $\ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots)$ 在 (a_1, a_2, \dots) 处展开：

$$\ln \Omega(a_1 + \delta a_1, a_2 + \delta a_2, \dots) = \ln \Omega(a_1, a_2, \dots) + \sum_l \frac{\partial \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_l} \delta a_l + \frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m + \text{高阶项}$$

一阶项：

$$\sum_l \frac{\partial \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_l} \delta a_l = \sum_l \ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l$$

二阶项：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} \sum_m \sum_l \frac{\partial^2 \ln \Omega(a_1, a_2, \dots)}{\partial a_m \partial a_l} \delta a_l \delta a_m &= \frac{1}{2} \sum_m \sum_l \frac{\partial}{\partial a_m} \left[\ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \right] \delta a_l \delta a_m \\ &= \frac{1}{2} \sum_m \sum_l \frac{-\omega_l}{\omega_l a_l - a_l^2} \delta_{lm} \delta a_l \delta a_m \\ &= -\frac{1}{2} \sum_l \frac{\omega_l}{\omega_l a_l - a_l^2} (\delta a_l)^2 \end{aligned}$$

$\ln \Omega$ 取最大，首先要求一阶项为零，即：

$$\sum_l \ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l = 0 \quad (1)$$

约束条件：

$$\begin{aligned}\sum_l a_l &= N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E \\ \sum_l \delta a_l &= \delta N = 0, \quad \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = \delta E = 0\end{aligned}$$

引入任意的 α, β , (1) 等价于：

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

即：

$$\sum_l \delta a_l \left[\ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] = 0$$

接下来的过程不再赘述，最终由

$$\ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0$$

得到：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}, \quad l = 1, 2, \dots$$

$\ln \Omega$ 取最大还要保证二阶项小于零，即：

$$-\frac{1}{2} \sum_l \frac{\omega_l}{\omega_l a_l - a_l^2} (\delta a_l)^2 < 0$$

由于费米子满足泡利不相容原理，一个量子态上最多有一个费米子因此 $\omega_l > a_l$ ，因此上面不等式自动得到满足。

综上，费米系统的最概然分布为：

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

第6章习题选解

6.2

试证明，对于一维粒子，在长度 L 内，在 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，量子态数为：

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2L}{h} \left(\frac{m}{2\varepsilon} \right)^{1/2} d\varepsilon$$

周期性边界条件要求：

$$\begin{aligned}L &= |n|\lambda \\ &= |n| \frac{h}{|p|}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned}|p| &= |n| \frac{h}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p &= n \frac{h}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\end{aligned}$$

其中， p 是一维粒子的动量， p 是一个一维矢量

相邻的两个 p 可能取值的距离为：

$$\Delta p = \frac{h}{L}$$

因此，在一维 p 空间中，平均每 $\Delta p = \frac{h}{L}$ 长度区间内包含一个量子态。

在长度 L 内， $|p| \sim |p| + d|p|$ 的**动量大小**区间内，包含的量子态数为：

$$\begin{aligned} 2 \cdot d|p| / \Delta p &= 2 \cdot d|p| / \frac{h}{L} \\ &= \frac{2L}{h} d|p| \end{aligned}$$

$$\varepsilon = \frac{|p|^2}{2m} \implies |p| = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad d|p| = \frac{1}{2}(2m\varepsilon)^{-1/2}(2m)d\varepsilon$$

于是，在长度 L 内， $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，包含的量子态数为：

$$\begin{aligned} D(\varepsilon)d\varepsilon &= \frac{2L}{h} \cdot \frac{1}{2}(2m\varepsilon)^{-1/2}(2m)d\varepsilon \\ &= \frac{2L}{h} \left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{1/2} d\varepsilon \end{aligned}$$

另外注意，一维情况下 $D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-1/2}$ 。

6.3

试证明，对于二维自由粒子，在面积 L^2 内，在 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，量子态数为：

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

周期性边界条件要求：

$$\begin{aligned} L &= |n_x| \lambda_x \\ &= |n_x| \frac{h}{|p_x|}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned} |p_x| &= |n_x| \frac{h}{L}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p_x &= n_x \frac{h}{L}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

同理，

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

在二维动量空间中，平均每

$$\begin{aligned} \Delta p_x \Delta p_y &\equiv \frac{h}{L} \cdot \frac{h}{L} \\ &= \frac{h^2}{L^2} \end{aligned}$$

面积内包含一个量子态。

采用极坐标 p, φ 描述二维动量空间中的矢量。

在面积 L^2 内， $p \sim p + dp$ 的**动量大小**范围内，包含的量子态数为：

$$\begin{aligned} 2\pi p dp / (\Delta p_x \Delta p_y) &= 2\pi p dp / \left(\frac{h^2}{L^2}\right) \\ &= \frac{2\pi L^2}{h^2} p dp \end{aligned}$$

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \implies p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad dp = \frac{1}{2}(2m\varepsilon)^{-1/2} 2m d\varepsilon \quad (\text{注意，这里 } p \text{ 是动量大小})$$

于是, 在面积 L^2 内, $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内, 包含的量子态数为:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon)d\varepsilon &= \frac{2\pi L^2}{h^2}(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2}(2m\varepsilon)^{-\frac{1}{2}} 2md\varepsilon \\ &= \frac{2\pi L^2}{h^2} m d\varepsilon \end{aligned}$$

另外注意, 二维情况下 $D(\varepsilon) = \text{const}$, 即态密度是个常数。

6.4

在极端相对论情形下, 粒子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$ 。试求在体积 V 内, 在 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内, 三维粒子的量子态数。

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{V}$$

在体积 V 内, $p \sim p + dp$ 的动量大小范围内, 量子态数为:

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

极端相对论情况下 $\varepsilon = cp \implies p = \frac{\varepsilon}{c}, dp = \frac{1}{c} d\varepsilon$

于是在体积 V 内, $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的动量大小范围内, 量子态数为:

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$$

6.5

设系统含有两种粒子, 其粒子数分别为 N 和 N' 。粒子间的相互作用很弱, 可以看作是近独立。假设粒子可以分辨, 处在一个个体量子态的粒子数不受限制, 试证明在平衡状态下, 两种粒子的最概然分布分别为:

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad a'_l = \omega'_l e^{-\alpha' - \beta \varepsilon'_l}$$

其中, ε_l 和 ε'_l 是两种粒子的能级, ω_l 和 ω'_l 是能级的简并度

约束条件为:

$$\begin{aligned} \sum_l a_l &= N, \quad \sum_m a'_m = N' \\ \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_m \varepsilon'_m a'_m &= E \\ \Omega &= \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}, \quad \Omega' = \frac{N'!}{\prod_m a'_m!} \prod_m \omega'_m^{a'_m} \\ \Omega_0 &= \Omega \cdot \Omega' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_0 &= \ln \Omega + \ln \Omega' \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l + N' \ln N' - \sum_m a'_m \ln a'_m + \sum_m a'_m \ln \omega'_m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\ln \Omega_0(a_1 + \delta a_1, \dots, a'_1 + \delta a'_1, \dots) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} + \sum_m \delta a'_m \frac{\partial}{\partial a'_m} \right)^n \ln \Omega_0(a_1, \dots, a'_1, \dots) \\ &= \ln \Omega_0(a_1, \dots, a'_1, \dots) + \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} + \sum_m \delta a'_m \frac{\partial}{\partial a'_m} \right) \ln \Omega_0(a_1, \dots, a'_1, \dots) + \left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} + \sum_m \delta a'_m \frac{\partial}{\partial a'_m} \right)^2 \ln \Omega_0(a_1, \dots, a'_1, \dots) \end{aligned}$$

一阶项:

$$\left(\sum_l \delta a_l \frac{\partial}{\partial a_l} + \sum_m \delta a'_m \frac{\partial}{\partial a'_m} \right) \ln \Omega_0(a_1, \dots, a'_1, \dots) = \sum_l \delta a_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) + \sum_m \delta a'_m \left(\ln \frac{\omega'_m}{a'_m} - 1 \right)$$

$\ln \Omega_0$ 取最大值首先要求一阶项为零，即：

$$\sum_l \delta a_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) + \sum_m \delta a'_m \left(\ln \frac{\omega'_m}{a'_m} - 1 \right) = 0 \quad (1)$$

约束条件：

$$\begin{aligned} \sum_l a_l &= N, \quad \sum_m a'_m = N' \\ \sum_l \varepsilon_l a_l + \sum_m \varepsilon'_m a'_m &= E \\ \sum_l \delta a_l &= \delta N = 0, \quad \sum_m \delta a'_m = \delta N' = 0 \\ \sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_m \varepsilon'_m \delta a'_m &= \delta E = 0 \end{aligned}$$

利用约束条件，(1) 可简化为：

$$\sum_l \delta a_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} + \sum_m \delta a'_m \ln \frac{\omega'_m}{a'_m} = 0 \quad (2)$$

引入任意实数 α, α', β ，(2) 等价于：

$$\sum_l \delta a_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} + \sum_m \delta a'_m \ln \frac{\omega'_m}{a'_m} - \alpha \sum_l \delta a_l - \alpha' \sum_m \delta a'_m - \beta \left(\sum_l \varepsilon_l \delta a_l + \sum_m \varepsilon'_m \delta a'_m \right) = 0$$

即：

$$\sum_l \delta a_l \left(\ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right) + \sum_m \delta a'_m \left(\ln \frac{\omega'_m}{a'_m} - \alpha' - \beta \varepsilon'_m \right) = 0$$

接下来的分析就跳过了，最后：

$$\ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0, \quad \ln \frac{\omega'_m}{a'_m} - \alpha' - \beta \varepsilon'_m = 0$$

即：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad a'_m = \omega'_m e^{-\alpha' - \beta \varepsilon'_m}$$

$\ln \Omega_0$ 取最大还要满足二阶项小于零，这是可以验证的。

第7章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

定域系统和满足经典极限条件的玻色/费米系统都遵从玻尔兹曼分布。

粒子配分函数

量子表达式：

$$Z_1 \equiv \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

经典表达式：

$$Z_1 \equiv \sum_l \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} e^{-\beta \varepsilon_l}$$

其中， $\Delta \omega_l$ 是 μ 空间中的体积元， ε_l 是处于 $\Delta \omega_l$ 体积元中的粒子的能量

配分函数取决于气体的能级结构和温度。

用配分函数导出遵从玻尔兹曼分布气体的 N, U, Y, S, F

总粒子数：

$$N = e^{-\alpha} Z_1$$

内能：

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

广义力：

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$$

物态方程作为特例：

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$

对于粒子之间可分辨的遵从玻尔兹曼分布的系统的熵：

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$$

自由能：

$$F = -NkT \ln Z_1$$

玻尔兹曼关系

对于遵从玻尔兹曼分布的系统，其熵与微观状态数的关系为（玻尔兹曼系统、玻色系统、费米系统都适用）：

$$S = k \ln \Omega$$

满足经典极限条件的玻色/费米系统的熵：

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

定域系统的自由能的统计表达式：

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - TNk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \\ &= -NkT \ln Z_1 \end{aligned}$$

满足经典极限条件的玻色/费米系统的自由能：

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N!$$

玻尔兹曼经典统计的粒子配分函数

设系统的总自由度为 r

$$Z_1 = \int \cdots \int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r}$$

推导

粒子数 N

粒子数 N 可以用粒子配分函数表达为：

$$\begin{aligned} N &= \sum_l a_l \\ (\text{遵从玻尔兹曼分布}) &= \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} Z_1 \end{aligned}$$

内能 U

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

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粒子配分函数表达为：

$$\begin{aligned} U &= \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z_1} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= -\frac{N}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\mathrm{d} \ln Z_1}{\mathrm{d} Z_1} \cdot \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \end{aligned}$$

广义力 Y

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：

$$\begin{aligned} Y &= \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \\ (\text{遵从玻尔兹曼分布}) &= \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \\ &= e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \\ &= e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_1}{\partial y} \right) \\ &= -\frac{N}{\beta} \frac{\mathrm{d} \ln Z_1}{\mathrm{d} Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial y} \\ &= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \end{aligned}$$

熵

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + Y\mathrm{d}y \\ U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \\ Y\mathrm{d}y = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y \end{cases} \implies \beta\mathrm{d}S = \frac{N}{T}\left[-\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y\right]$$

注意到, $\ln Z_1 = \ln Z_1(\beta, y)$, $u\mathrm{d}v = \mathrm{d}(uv) - v\mathrm{d}u$, 于是:

$$\begin{aligned} \beta\mathrm{d}S &= \frac{N}{T}\left[-\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y\right] \\ &= \frac{N}{T}\left[-\mathrm{d}\left(\beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\mathrm{d}\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}\mathrm{d}y\right] \\ &= \frac{N}{T}\left[-\mathrm{d}\left(\beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + \mathrm{d}(\ln Z_1)\right] \\ &= \frac{N}{T}\mathrm{d}\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) \end{aligned}$$

观察两边的微分, 发现:

$$\beta \propto \frac{1}{T}$$

不妨令

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

其中 k 称为玻尔兹曼常数。则:

$$\mathrm{d}S = Nk\mathrm{d}\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

积分得:

$$S - S_0 = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

令积分常量 $S_0 = 0$, 得到遵从玻尔兹曼分布的定域系统的熵的统计表达式:

$$S = Nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

熵 S 与微观状态数 Ω 的关系

用配分函数表达粒子数:

$$Ne^\alpha = Z_1$$

玻尔兹曼分布:

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

两边取自然对数, 得:

$$\ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

$$\alpha + \beta \varepsilon_l = \ln\left(\frac{\omega_l}{a_l}\right)$$

内能可由配分函数表达:

$$U = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

于是:

$$\begin{aligned}
S &= Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \\
&= Nk \left[\ln N + \alpha + \frac{\beta}{N} \left(-N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \right] \\
&= k(N \ln N + \alpha N + \beta U) \\
&= k \left(N \ln N + \alpha \sum_l a_l + \beta \sum_l \varepsilon_l a_l \right) \\
&= k \left[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right] \\
&= k \left[N \ln N + \sum_l a_l \ln \left(\frac{\omega_l}{a_l} \right) \right] \\
&= k \left(N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right) \\
&= k \ln \Omega
\end{aligned}$$

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

$$S = k \ln \Omega$$

7.2 理想气体的物态方程

分立能级系统配分函数的定义：

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

在 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz, p_x \sim p_x + dp_x, p_y \sim p_y + dp_y, p_z \sim p_z + dp_z$ 的范围内，量子态数为：

$$\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

在宏观大小的容器内，动量和能量是准连续的。因此配分函数中对能级的求和可用相空间中对相空间体积元的积分近似。

利用积分公式

$$\int_{x=-\infty}^{x=+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \alpha > 0$$

可得服从玻尔兹曼分布的单原子理想气体的配分函数：

$$\begin{aligned}
Z_1 &= \int \cdots \int \frac{1}{h^3} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\
&= \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z \\
&= V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

压强：

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = NkT \frac{1}{V}$$

服从玻尔兹曼分布的单原子理想气体物态方程为：

$$\boxed{pV = NkT}$$

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：

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

于是：

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

计算积分：

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

麦克斯韦速度分布律

对于遵从玻尔兹曼分布的系统，其量子化分布为：

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

对于满足经典极限条件的单原子理想气体，其也遵从玻尔兹曼分布，只不过其能级是连续的。

以 x, y, z, p_x, p_y, p_z 为坐标轴构成一个 6 维直角坐标。在这个 6 维空间（相空间）中的“体积元”为： $d\Omega \equiv dx dy dz dp_x dp_y dp_z$

在 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz, p_x \sim p_x + dp_x, p_y \sim p_y + dp_y, p_z \sim p_z + dp_z$ 的范围内，理想气体单原子的能量为：

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

“简并度”，也就是微观状态数（对应量子化的量子态数，即简并度 ω_l ）为：

$$\frac{d\Omega}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

由量子化玻尔兹曼分布 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ ，得到在 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz, p_x \sim p_x + dp_x, p_y \sim p_y + dp_y, p_z \sim p_z + dp_z$ 的范围内，粒子数为：

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon} &= \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\alpha - \beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} \\ &= \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\alpha - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \end{aligned}$$

对坐标积分，得到体积 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，粒子数为：

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

α 要满足：

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

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， $p_x \sim p_x + dp_x \sim p_y \sim p_y + dp_y, p_z \sim p_z + dp_z$ 的动量范围内，粒子数为：

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

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，粒子数为：

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

麦克斯韦速度分布函数，记为 $f(\vec{v})$ ，定义为：

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

$Nf(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$ 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 $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$

引入球坐标, 用 v, θ, φ 描述速度空间中的矢量 \vec{v} , 其中, v 是速率, 也就是**速度大小**。

直角坐标 v_x, v_y, v_z 下的体积元 $dv_x dv_y dv_z$ 在球坐标 v, θ, φ 下可表达为:

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

麦克斯韦**速度**分布律给出:

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, 粒子数为:

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

于是:

体积 V 内, $v \sim v + dv, \theta \sim \theta + d\theta, \varphi \sim \varphi + d\varphi$ 的范围内, 粒子数为:

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

于是, 体积 V 内, $v \sim v + dv$ 的**速率**范围内, 粒子数为:

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

速率分布函数, 记为 $f(v)$, 定义为:

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

则体积 V 内, $v \sim v + dv$ 的**速率**范围内, 粒子数为:

$$Nf(v)dv$$

$f(v)$ 应满足:

$$\int_0^{+\infty} Nf(v)dv = N$$

即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} :

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v \cdot N f(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{m}{2kT} v^2} dv \\ \bar{v} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\end{aligned}$$

分子的方均根速率 v_s ：

$$\begin{aligned}v_s^2 &\equiv \bar{v^2} \\ &= \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v^2 \cdot N f(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{m}{2kT} v^2} dv \\ v_s &= \sqrt{\frac{3kT}{m}}\end{aligned}$$

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

三维气体速度分布为：

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

在体积 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：

$$N f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

单位体积中, 速度在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 范围内的粒子数为：

$$\frac{N}{V} f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = n f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

设 z 轴垂直于器壁, 在 Δt 时间内, 只有 $v_z > 0$ 的分子才可能击中器壁。

对于 $v_z > 0$ 的分子, 速度范围在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 内的分子均匀分布在体积为 V 的容器中, 而只有与器壁距离在 $v_z \Delta t$ 以内的分子可以击中器壁, 这部分气体的体积为 $Av_z \Delta t$, 于是 Δt 时间内, 速度范围在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 内的分子中, 可以击中器壁的分子数为：

$$Av_z \Delta t \cdot n f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = Av_z \Delta t \cdot n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

积分得到 Δt 时间内, 击中器壁的分子数为：

$$\int_{v_x=-\infty}^{v_x=+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{v_y=+\infty} \int_{v_z=0}^{v_z=+\infty} Av_z \Delta t \cdot n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z = A \Delta t \cdot n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

于是单位时间内, 击中单位面积器壁的分子数 Γ 为：

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

7.4 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 $\frac{1}{2}kT$.

推导：

$$\begin{aligned}
 \overline{\frac{1}{2}a_1p_1^2} &= \frac{1}{N} \int \frac{1}{2}a_1p_1^2 e^{-\alpha-\beta\epsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\
 &= \frac{e^{-\alpha}}{N h_0^r} \int \frac{1}{2}a_1p_1^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}a_1p_1^2 + \cdots)} dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r \\
 &= \frac{e^{-\alpha}}{N h_0^r} \int dq_r \cdots dq_1 \int e^{-\beta(\frac{1}{2}a_r p_r^2)} dp_r \cdots \int e^{-\beta(\frac{1}{2}a_2 p_2^2)} dp_2 \int \frac{1}{2}a_1 p_1^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}a_1 p_1^2)} dp_1
 \end{aligned}$$

注意到：

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}a_1 p_1^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 &= -\frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} p_1 d\left(e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2}\right) \\
 &= -\frac{1}{2\beta} \left[p_1 e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} \Big|_{p_1=-\infty}^{p_1=+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 \right] \\
 &= \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1
 \end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned}
 \overline{\frac{1}{2}a_1p_1^2} &= \frac{e^{-\alpha}}{N h_0^r} \int dq_r \cdots dq_1 \int e^{-\beta(\frac{1}{2}a_r p_r^2)} dp_r \cdots \int e^{-\beta(\frac{1}{2}a_2 p_2^2)} dp_2 \int \frac{1}{2}a_1 p_1^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}a_1 p_1^2)} dp_1 \\
 &= \frac{e^{-\alpha}}{N h_0^r} \int dq_r \cdots dq_1 \int e^{-\beta(\frac{1}{2}a_r p_r^2)} dp_r \cdots \int e^{-\beta(\frac{1}{2}a_2 p_2^2)} dp_2 \cdot \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2}a_1 p_1^2} dp_1 \\
 &= \frac{e^{-\alpha}}{N h_0^r} \frac{1}{2\beta} \int e^{-\beta\epsilon} dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r \\
 &= \frac{1}{2\beta} \cdot \frac{1}{N} \int e^{-\alpha-\beta\epsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} \\
 &= \frac{1}{2\beta} \frac{1}{N} \cdot N \\
 &= \frac{1}{2\beta} \\
 &= \frac{1}{2} kT
 \end{aligned}$$

7.5 理想气体的内能和热容

$$U^t = -N \frac{\partial \ln Z^t}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_V^t = \frac{3}{2} Nk$$

$$U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$

$$C_V^v = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$

7.6 理想气体的熵

量子统计：

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

单原子理想气体的熵：

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

单原子理想气体的化学势

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

7.7 固体热容的爱因斯坦理论

推导思路：先明确能级结构（谐振子，每个能级已知，简并度为1），求出配分函数，再用配分函数表达热力学函数。

爱因斯坦理论认为，固体中 N 个原子的热运动可以看成 $3N$ 个频率相同的独立谐振子的振动。

振子的能级为：

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

每个振子都定域在其平衡位置附近振动，振子可以分辨，遵从玻尔兹曼统计。

能级简并度为 1（每个能级上只有 1 个量子态）。

配分函数为：

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)} \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \end{aligned}$$

很明显，配分函数只与系统的能级结构有关

固体的内能为：

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

定容热容为：

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

引入爱因斯坦特征温度 θ_E ，满足：

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k}$$

可将热容表示为：

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

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：

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

7.9 负温度状态

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 。

以二能级系统为例

我们知道热力学基本方程：

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

则熵的微分满足：

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

因此温度 T 可由下式定义：

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$$

上式说明，物理上只要保持系统体积 V 和粒子数 N 不变，让内能 U 变化，看熵 S 如何随 U 的变化而变化就能得到温度。

考虑 N 个可区分的粒子组成的系统，系统只有 $0, \varepsilon$ 两个能级，即一个粒子的能量要么是 0 ，要么是 ε 。

假设平衡态时基态（能量为 $\varepsilon_0 = 0$ ）粒子数为 n_0 ，激发态（能量为 ε_1 ）粒子数为 n_1 ，则内能为：

$$U = n_1 \varepsilon_1$$

由于是可区分的粒子组成的系统，因此系统的微观状态数：

$$\Omega = \frac{N!}{n_0!n_1!} = \frac{N!}{(N - n_1)!n_1!}$$

系统的熵为：

$$S = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{(N - n_1)!n_1!} = k [\ln N! - \ln(N - n_1)! - \ln n_1!]$$

利用斯特林公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ 可得：

$$\begin{aligned} S &= k [N \ln N - N - (N - n_1) \ln(N - n_1) + (N - n_1) - n_1 \ln n_1 + n_1] \\ &= k [N \ln N - (N - n_1) \ln(N - n_1) - n_1 \ln n_1] \end{aligned}$$

温度：

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &\equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \\
&= \frac{1}{\varepsilon_1} \frac{\partial S}{\partial n_1} \\
&= \frac{k}{\varepsilon_1} [\ln(N - n_1) - \ln n_1] \\
&= \frac{k}{\varepsilon_1} \ln \left(\frac{N - n_1}{n_1} \right)
\end{aligned}$$

但要注意，由于用斯特林公式作了近似，因此上式仅在 n_0, n_1 都很大时才成立。

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\varepsilon_1} \ln \left(\frac{N - n_1}{n_1} \right), \quad n_1 \sim \frac{N}{2}$$

当 $n_1 < N/2$, 有 $T > 0$;

当 $n_1 \rightarrow (N/2)^-$, 有 $T \rightarrow +\infty$;

当 $n_1 \rightarrow (N/2)^+$, 有 $T \rightarrow -\infty$;

当 $n_1 > N/2$, 有 $T < 0$.

也就是说，正温度时粒子倾向于占据基态；负温度时粒子倾向于占据激发态。

最“正”的温度是 0^+ ，此时几乎所有粒子都在基态；

最“负”的温度是 0^- ，此时几乎所有粒子都在激发态。

第7章习题选解

7.1

试根据公式 $p = - \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$ 证明，对于非相对论粒子：

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

有：

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

上述结论对于玻尔兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立。

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\
&= \frac{1}{2m} (2\pi\hbar)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) V^{-\frac{2}{3}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} &= \frac{1}{2m} (2\pi\hbar)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \left(-\frac{2}{3} \right) V^{-\frac{5}{3}} \\
&= \frac{1}{2m} (2\pi\hbar)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) V^{-\frac{2}{3}} \cdot \left(-\frac{2}{3} V^{-1} \right) \\
&= \varepsilon_l \cdot \left(-\frac{2}{3} V^{-1} \right)
\end{aligned}$$

于是：

$$\begin{aligned}
p &= - \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \\
&= - \sum_l a_l \varepsilon_l \left(-\frac{2}{3} V^{-1} \right) \\
&= \frac{2}{3V} \sum_l a_l \varepsilon_l \\
&= \frac{2}{3} \frac{U}{V}
\end{aligned}$$

上面推导不涉及 $\{a_l\}$ 的具体表达式，故对三种分布都适用

7.2

试根据公式 $p = - \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$ 证明，对于极端相对论粒子：

$$\varepsilon = cp = c \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}, \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

有：

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

上述结论对于玻尔兹曼分布、玻色分布和费米分布都成立。

与 7.1 类似

7.4

试证明，对于遵从玻尔兹曼分布的定域系统，熵函数可以表示为：

$$S = -Nk \sum_s P_s \ln P_s$$

其中， P_s 是粒子处在量子态 s 的概率， $P_s = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{Z_1}$ ， \sum_s 表示对所有量子态求和。

对于满足经典极限条件的非定域系统，熵的表达式有何不同？

$$\sum_s P_s = 1, \quad \ln P_s = -(\beta \varepsilon_s + \ln Z_1)$$

定域系统：

$$\begin{aligned}
S &= Nk \left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] \\
&= Nk \left[\ln Z_1 + \frac{\beta}{N} \left(-N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) \right] \\
&= Nk \left[\ln Z_1 + \beta \frac{U}{N} \right] \\
&= Nk \left[(\ln Z_1) \cdot 1 + \beta \bar{\varepsilon} \right] \\
&= Nk \left[(\ln Z_1) \cdot \sum_s P_s + \beta \sum_s P_s \varepsilon_s \right] \\
&= Nk \left[\sum_s P_s (\ln Z_1 + \beta \varepsilon_s) \right] \\
&= -Nk \sum_s P_s \ln P_s
\end{aligned}$$

满足经典极限条件的非定域系统：

$$P_s = \frac{f_s}{N}, \quad \sum_s f_s = N$$

$$\begin{aligned} S' &= -Nk \sum_s P_s \ln P_s - k \ln N! \\ &= -Nk \sum_s P_s \ln P_s - kN \ln N + kN \\ &= -Nk \sum_s \frac{f_s}{N} \ln \frac{f_s}{N} - kN \ln N + kN \\ &= -k \sum_s f_s \ln f_s + Nk \end{aligned}$$

7.5

固体含有 A, B 两种原子。试证明，由于原子在晶格格点上的随机分布引起的混合熵为：

$$S = k \ln \frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!} = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

其中， N 是总原子数， x 是 A 原子的百分比， $(1-x)$ 是 B 原子的百分比。注意 $x < 1$ 。上式给出的熵为正值。

思路：利用玻尔兹曼关系 $S = k \ln \Omega$

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= k \ln \frac{N!}{(Nx)!(N-Nx)!} \\ &= k \ln \frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!} \\ (\text{斯特林公式}) &= -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \end{aligned}$$

7.11

试写出二维气体中分子的速度分布和速率分布，并求平均速率 \bar{v} ，最概然速率 v_p 和方均根速率 v_s 。

思路：二维气体分子的速度分布，就是面积 L^2 内， $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y$ 的速度范围内的分子数占总分子数的比例

速度分布为：

$$f(\vec{v}) = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2)} dv_x dv_y$$

速率分布为：

$$f(v) = \frac{m}{kT} v e^{-\frac{m}{2kT} v^2} dv$$

平均速率：

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{+\infty} v \cdot \frac{m}{kT} v e^{-\frac{m}{2kT} v^2} dv \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} \end{aligned}$$

方均根速率：

$$\begin{aligned} v_s &= \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 \cdot \frac{m}{kT} v e^{-\frac{m}{2kT} v^2} dv} \\ &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned}$$

最概然速率：

\$\$

7.13

试证明，单位时间内碰到单位面积器壁上，速率在 $v \sim v + dv$ 范围内的分子数为：

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

三维气体速度分布为：

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

在体积 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：

$$N f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

$v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 的速度范围内，单位体积的分子数为：

$$\frac{N}{V} f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = n f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

设 z 轴垂直于器壁，在 Δt 时间内，只有 $v_z > 0$ 的分子才可能击中器壁。

对于 $v_z > 0$ 的分子，速度范围在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 内的分子均匀分布在体积为 V 的容器中，而只有与器壁距离在 $v_z \Delta t$ 以内的分子可以击中器壁，这部分气体的体积为 $A v_z \Delta t$ ，于是 Δt 时间内，速度范围在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 内的分子中，可以击中器壁的分子数为：

$$A v_z \Delta t \cdot n f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = A v_z \Delta t \cdot n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

转化为球坐标， Δt 时间内，在 $\theta < \frac{\pi}{2}$ 的前提下（这对应于 $v_z > 0$ ），速度范围在 $v \sim v + dv, \theta \sim \theta + d\theta, \varphi \sim \varphi + d\varphi$ 内的分子中，可以击中器壁的分子数为：

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

于是 Δt 时间内， $v \sim v + dv$ 的速率范围内，可以击中器壁的分子数为：

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

于是单位时间内，击中单位面积器壁，速率在 $v \sim v + dv$ 的分子数为：

$$\begin{aligned} d\Gamma(v) &= \pi A \Delta t \cdot n v^3 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv \bigg/ (A \Delta t) \\ &= \pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv \end{aligned}$$

7.16

已知粒子遵从经典玻尔兹曼分布，其能量表示式为：

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

其中， a, b 是常量，求粒子的平均能量。

配方：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + a \left(x + \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a}$$

由能量均分定理，得：

$$\bar{\varepsilon} = 4 \cdot \frac{1}{2} kT - \frac{b^2}{4a} = 2kT - \frac{b^2}{4a}$$

7.20

试求爱因斯坦固体的熵。

思路：注意， N 个固体原子看成 $3N$ 个独立同频率谐振子

谐振子的配分函数：

$$\begin{aligned} Z_1 &\equiv \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \end{aligned}$$

爱因斯坦固体的熵：

$$\begin{aligned} S &= (3N)k \left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] \\ &= 3Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] \\ &= 3Nk \left[\frac{\hbar \omega}{kT(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1)} - \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}) \right] \end{aligned}$$

7.21

定域系统含有 N 个近独立粒子。每个粒子有两个非简并能级 ε_1 和 ε_2 ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$)。求在温度 T 的热平衡状态下系统的内能和熵，在高温和低温极限下将结果化简，并加以解释。

配分函数：

$$\begin{aligned} Z_1 &\equiv \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ &= e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} \end{aligned}$$

内能：

$$\begin{aligned} U &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \\ &= -N \left[\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \right] \\ &= N \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta \varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon_2}}{e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2}} \\ &= N \varepsilon_1 + \frac{N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} + 1} \end{aligned}$$

当 $T \rightarrow 0^+$ 时， $\beta = 1/(kT) \rightarrow +\infty$ ，此时 $U \rightarrow N\varepsilon_1$ ，也就是说几乎所有粒子都在基态（能量为 ε_1 的态）；

当 $T \rightarrow +\infty$ 时， $\beta = 1/(kT) \rightarrow 0^+$ ，此时 $U \rightarrow \frac{N}{2}\varepsilon_1 + \frac{N}{2}\varepsilon_2$ ，也就是说两个能级上的粒子数几乎相等。

熵：

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right] \\ &= Nk \left[\ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right] + \frac{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{1 + e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}} \right] \end{aligned}$$

当 $T \rightarrow 0^+$ 时， $\beta = 1/(kT) \rightarrow +\infty$ ，此时 $S \rightarrow 0$ ，这与热力学第三定律一致。

当 $T \rightarrow +\infty$ 时， $\beta = 1/(kT) \rightarrow 0^+$ ，此时 $S \rightarrow Nk \ln 2$ 。

第8章 玻色统计和费米统计

非简并条件

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

或：

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

满足非简并条件的气体称为非简并气体。

8.1 热力学量的统计表达式

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：

$$\Xi \equiv \prod_l \Xi_l \equiv \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})^{-\omega_l}$$
$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$$

利用玻色系统的巨配分函数表达 \bar{N}, U, Y, S, J

$$\bar{N} = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

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

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

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

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

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

推导

\bar{N}, U 直接从 $\ln \Xi$ 出发推就行

熵：

$$\ln \Xi = \ln \Xi(\alpha, \beta, y)$$

$$\begin{cases} dU = TdS + Ydy + \mu d\bar{N} \\ U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \\ \bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \\ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \end{cases} \Rightarrow$$

费米系统

费米系统的巨配分函数

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

利用费米系统的巨配分函数表达 \bar{N}, U, Y, S, J

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

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

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

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

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

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

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 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内, 量子态数为:

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

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。

8.3 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:

$$\mu < 0$$

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

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 $x = \frac{\varepsilon}{kT_c}$

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

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 $x = \frac{\varepsilon}{kT}$,

$$\begin{aligned}n_{\varepsilon>0} &= \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\&= \frac{2\pi}{h^3}(2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} \\&= n\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \\n_{\varepsilon>0} &= n\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \\n_0(T) &= n\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\end{aligned}$$

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:

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

8.4 光子气体

平衡辐射的内能密度的频率分布只与温度有关。

内能密度与温度的四次方成正比。

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:

$$cp = \hbar \omega$$

光子是玻色子。

平衡状态下光子气体化学势为零。（粒子数不守恒，少一个约束条件，应用拉格朗日乘法的时候相当于 $\alpha = 0 \implies \mu = 0$ ）（ps：这是中科大理论物理预面试考题哦！）

光子的统计分布为：

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

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：

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

将光子色散关系 $cp = \hbar\omega$ 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：

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

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：

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

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：

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

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：

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

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：

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

上式说明， $T = 0$ K 时，在 $\varepsilon < \mu(0)$ 的每个量子态上平均电子数为 1，在 $\varepsilon > \mu(0)$ 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 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，电子的量子态数为：

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

当 $T = 0\text{ K}$ ，在体积 V 内，在 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 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。

0 K 时电子气体的平均速率为：

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^{+\infty} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} f D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\mu(0)} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} f D(\varepsilon) d\varepsilon\end{aligned}$$

$T > 0 \text{ K}$ 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

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

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：

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

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 $x = \frac{\varepsilon-\mu}{kT}$ ，

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

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

$$\begin{aligned}N &= \frac{2}{3} C \mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \\ U &= \frac{2}{5} C \mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \\ \mu &= \left(\frac{3N}{2C} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}\end{aligned}$$

第8章习题选

8.4 试证明，二维理想玻色气体不会发生玻色凝聚

思路：先求态密度 $D(\varepsilon)$ ，再求能量 ε 的能级上每个量子态上的平均粒子数 f ，于是 n 满足积分关系。对于玻色-爱因斯坦凝聚，假设最低能级的能量为 0，则化学势必定小于 0。化学势 μ 随 T 的降低而增加，当 T 降到临界温度时， $\mu \rightarrow 0^-$ ，此时关于 N 的积分给出临界温度 T_c 。当温度继续下降， μ 仍然 $\rightarrow 0^-$ ，但由于有宏观数量的粒子处在 ε 的基态，而积分项不包括这部分粒子，于是 n 所要满足的积分等式要改写。

二维理想玻色气体态密度 $D(\varepsilon)$ 和能级 ε 上平均每个量子态上的粒子数 f ：

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} m d\varepsilon, \quad f = \frac{a_l}{\omega_l} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}$$

粒子数 N 要满足积分关系：

$$\int_0^{+\infty} f \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon = N$$

即：

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

即：

$$\frac{2\pi m}{h^2} \int_0^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} = n$$

当温度为下降到临界温度 T_c ，此时的化学势 $\mu \rightarrow 0^-$ ， T_c 由下面的积分式子确定：

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

令 $x = \frac{\varepsilon}{kT_c}$ ，

$$\frac{2\pi m k T_c}{h^2} \int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} = n$$

注意到：

$$\int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} = \int_0^{+\infty} \frac{dx}{e^x(1 - e^{-x})}$$

$$=$$

发散

于是二维理想玻色气体不会发生玻色凝聚。

8.5 约束在磁光陷阱中的理想原子气体，在三维谐振势场 $V = \frac{1}{2}m(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)$ 中运动。如果原子是玻色子，试证明， $T \leq T_c$ 时，将有宏观量级的原子凝聚在能量为 $\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y + \omega_z)$ 的基态。在 $N \rightarrow \infty$ ， $\bar{\omega} \rightarrow 0$ ， $N\bar{\omega}$ 保持有限的热力学极限下，临界温度 T_c 由下式确定：

$$N = 1.202 \left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}} \right)^3$$

其中， $\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{\frac{1}{3}}$ 。温度为 T 时，凝聚在基态的原子数 N_0 与总原子数 N 之比为：

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3$$

解：

基态能量：

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y + \omega_z)$$

$$\mu < \varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_x + \omega_y + \omega_z)$$

处在量子态 n_x, n_y, n_z 上的粒子数为：

$$a_{n_x, n_y, n_z} = \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}[\hbar\omega_x(n_x + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y(n_y + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_z(n_z + \frac{1}{2}) - \mu]} - 1}$$

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} a_{n_x, n_y, n_z} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\frac{1}{kT}[\hbar\omega_x(n_x + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_y(n_y + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_z(n_z + \frac{1}{2}) - \mu]} - 1}$$

化学势随温度降低而升高。当温度降到某临界值 T_c 时， $\mu \rightarrow \varepsilon_0^-$ ，临界温度由下式确定：

$$N = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{e^{\frac{1}{kT_c} [\hbar\omega_x n_x + \hbar\omega_y n_y + \hbar\omega_z n_z]} - 1}$$

$$\text{令 } \tilde{n}_i = \frac{\hbar\omega_i}{kT_c} n_i, \Delta n_i = 1, \Delta \tilde{n}_i = \frac{\hbar\omega_i}{kT_c}, \quad i = x, y, z$$

$$N = \sum_{\tilde{n}_x, \tilde{n}_y, \tilde{n}_z} \frac{1}{e^{\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z} - 1}$$

$$\Delta \tilde{n}_x \Delta \tilde{n}_y \Delta \tilde{n}_z = \left(\frac{\hbar}{kT_c}\right)^3 \omega_x \omega_y \omega_z$$

将求和用积分近似,

$\tilde{n}_x \sim \tilde{n}_x + d\tilde{n}_x, \tilde{n}_y \sim \tilde{n}_y + d\tilde{n}_y, \tilde{n}_z \sim \tilde{n}_z + d\tilde{n}_z$, 的量子态范围内的量子态数为:

$$\begin{aligned} d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z / \Delta \tilde{n}_x \Delta \tilde{n}_y \Delta \tilde{n}_z &= \left(\frac{kT_c}{\hbar}\right)^3 \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{\omega_x \omega_y \omega_z} \\ &= \left(\frac{kT_c}{\hbar}\right)^3 \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{\bar{\omega}^3} \end{aligned}$$

$$N = \left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3 \int \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{e^{\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z} - 1}$$

注意到积分:

$$\begin{aligned} \int \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{e^{\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z} - 1} &= \int \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{e^{\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z} (1 - e^{-(\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z)})} \\ &= \int \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{e^{\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z}} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-l(\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z)} \\ &= \int d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z \sum_{l=1}^{\infty} e^{-l(\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z)} \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \int_0^{+\infty} e^{-l\tilde{n}_x} d\tilde{n}_x \int_0^{+\infty} e^{-l\tilde{n}_y} d\tilde{n}_y \int_0^{+\infty} e^{-l\tilde{n}_z} d\tilde{n}_z \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^3} \\ &= 1.202 \end{aligned}$$

于是:

$$N = 1.202 \left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3$$

$$\begin{cases} N = \left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3 \int \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{e^{\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z} - 1} \\ N - N_0 = \left(\frac{kT}{\hbar\bar{\omega}}\right)^3 \int \frac{d\tilde{n}_x d\tilde{n}_y d\tilde{n}_z}{e^{\tilde{n}_x + \tilde{n}_z + \tilde{n}_z} - 1} \end{cases} \Rightarrow \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^3$$

8.6 承 8.5 题, 若 $\omega_z \gg \omega_x, \omega_y$, 则在 $kT \ll \hbar\omega_z$ 的情形下, 原子在 z 方向的运动将冻结在基态做零点振动, 于是形成二维原子气体。试证明, $T \leq T_c$ 时, 原子的二维运动中将有宏观量级的原子凝聚在能量为 $\varepsilon_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_y + \omega_z)$ 的基态。在 $N \rightarrow \infty, \bar{\omega} \rightarrow 0, N\bar{\omega}^2$ 保持有限的热力学极限下, 临界温度 T_c 由下式确定:

$$N = 1.645 \left(\frac{kT_c}{\hbar\bar{\omega}}\right)^2$$

其中, $\bar{\omega} = (\omega_x \omega_y)^{\frac{1}{2}}$ 。温度为 T 时, 凝聚在基态的原子数 N_0 与总原子数 N 之比为:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2$$

8.7 计算温度为 T 时, 在体积 V 内光子气体的平均总光子数, 并据此估算: (a) 温度为 1000 K 的平衡辐射 (b) 温度为 3 K 的宇宙背景辐射中光子的数密度

解:

在体积 V 内, 在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 的圆频率范围内, 光子的量子态数为:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

$$\begin{aligned}\bar{N}(T) &= \int_0^{+\infty} f \cdot D(\omega) d\omega \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\end{aligned}$$

$$\text{令 } x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$\begin{aligned}\bar{N}(T) &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \\ &= 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} VT^3\end{aligned}$$

$$\bar{n}(T) = 2.404 \frac{k^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3$$

$$T = 1000 \text{ K}, n \approx 2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$$

$$T = 3 \text{ K}, n \approx 5.5 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$$

8.9 按波长分布, 太阳辐射能的极大值在 $\lambda \approx 480 \text{ nm}$ 处。假设太阳是黑体, 求太阳表面温度。

8.13 银的导电电子数密度为 $5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, 试求 0 K 时电子气体的费米能级、费米速率和简并压

费米能级:

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = 5.6 \text{ eV}$$

费米速率:

$$v_F = \sqrt{\frac{2\mu(0)}{m}} = 1.4 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

简并压:

$$p(0) = \frac{2}{5} n \mu(0) = 2.1 \times 10^{10} \text{ Pa}$$

8.14 试求绝对零度下金属自由电子气体中电子的平均速率 \bar{v}

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

电子气体 (有自旋自由度):

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \implies D(p)dp = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp$$

电子的最大动量是费米动量:

$$\begin{aligned}\bar{p} &= \int_0^{p_F} p \cdot 1 \cdot D(p) dp / N \\ &= \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^3 dp / \int_0^{p_F} 1 \cdot D(p) dp \\ &= \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^3 dp / \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp \\ &= \frac{3}{4} p_F\end{aligned}$$

平均速率:

$$\bar{v} = \frac{\bar{p}}{m} = \frac{3}{4} v_F$$

8.16 已知声速 $a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$, 试证明, 在 0 K 理想费米气体中, $a = \frac{v_F}{\sqrt{3}}$

8.18 试求在极端相对论情况下, 自由电子气体在 0 K 时的费米能级、内能和简并压。

解:

$$\mu(0) = \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} ch$$

$$U(0) = \frac{3}{4} N \mu(0)$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{4} n \mu(0)$$

8.19 假设自由电子在二维平面上运动, 面密度为 n , 试求 0 K 时的费米能级、内能和简并压。

解:

$$\mu(0) = \frac{h^2}{4\pi m} n$$

$$U(0) = \frac{1}{2} N \mu^2(0)$$

$$p_F = \frac{1}{2} n \mu(0)$$

第9章 系综理论

9.1 相空间 刘维尔定理

所有广义坐标和广义动量作为坐标轴组成了相空间。

系统在任一时刻的运动状态由**相空间**中 f 个广义坐标 q_1, \dots, q_f 和 f 个广义动量 p_1, \dots, 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:

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

对于孤立系统, $H = E$ 确定了相空间的一个曲面, 称为**能量曲面**。

假设初始时刻相空间中有大量不同的点, 每一个点都代表了一个系统, 这些点称为**代表点**。这些系统具有相同哈密顿量但运动状态不同。每一个代表点都在相同哈密顿 H 的支配下随时间演化。

用 $d\Omega \equiv dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$ 代表具有 $f = Nr$ 自由度系统相空间的体积元。

用 $\rho(q, p, t)$ 表示 t 时刻相空间 q, p 处的代表点密度, 即 $\rho(q, p, t)d\Omega$ 代表 t 时刻相空间 q, p 处体积元 $d\Omega$ 内的代表点的数量。

若共有 N 个代表点, 则 ρ 的归一化为:

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

ρ 形式上可写为:

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

其对时间全微分为:

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

刘维尔定理即:

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

或者说，刘维尔定理说：一个代表点在哈密顿量的支配下沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动，其邻域的代表点密度不随时间改变。

9.2 微正则系综

经典理论中，用**分布函数** $\rho(q, p, t)$ 表示 t 时刻系统处在相空间 q, p 处的概率密度，即 $\rho(q, p, t)d\Omega$ 代表 t 时刻系统处于相空间 q, p 处体积元 $d\Omega$ 内的概率。

分布函数 $\rho(q, p, t)$ 满足概率归一化条件：

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

微观量 B 在一切可能的微观状态上的平均值（宏观物理量）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**。这些大量系统按分布函数 $\rho(q, p, t)$ 在相空间中分布。也就是说，相空间中 ρ 大的地方，附近的代表点也就多一些。

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，由宏观物理量定义

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

以及平衡态下宏观量不随时间改变，知 ρ 不显含时间，也即：

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

结合刘维尔定理 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ ，有：

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

结合哈密顿正则方程 $\dot{q} = \partial H / \partial p_i, \dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i$ ，得：

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

Somehow 可以证明，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：

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

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：

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

其中, 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:

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

各态遍历假说: 保守系统从任一初态出发, 只要时间够长, 将遍历能量曲面上的一切微观状态 (但这与理论力学矛盾)。

准各态遍历假说: 保守系统从任一初态出发, 只要时间够长, 它的代表点可以无限接近能量曲面上的任何点。

9.4 正则系综

具有确定的 N, V, T 的系统的分布函数称为**正则分布**。

我们知道, 对内能 $U(S, V, N)$ 关于 S 作勒让德变换得到亥姆霍兹自由能 $F(T, V, N)$, $F = U - TS$. 显然, 对于具有确定的 N, V, T 的系统, 选择亥姆霍兹自由能 F 作为特性函数作为方便 (F 的三个变量都是守恒量)。

物理上, 具有确定的 N, V, T 的系统可设想为与大热源接触 (交换能量但不交换粒子) 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。系统的能量记为 E , 热源的能量记为 E_r :

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

用 s 表示系统的某一微观状态, E_s 表示系统处于微观状态 s 时的能量。用 $\Omega_r(E_r)$ 表示当热源能量为 E_r 时的微观状态数, Ω_r 是一个函数。用 ρ_s 表示系统处在微观状态 s 的概率, 由等概率原理, 有:

$$\rho_s \propto \Omega_r(E_r) = \Omega_r(E_0 - E_s) = e^{\ln \Omega_r(E_0 - E_s)}$$

E_s 比较小, 将 $\ln \Omega_r(E_0 - E_s)$ 看作 E_s 的函数, 在 $E_s = 0$ 处展开, 保留至一阶项:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_r(E_0 - E_s) &= \ln \Omega_r(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(E_0 - E_s)}{\partial E_s} \right)_{E_s=0} \cdot E_s \\ &= \ln \Omega_r(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(E_r)}{\partial E_r} \frac{dE_r}{dE_s} \right)_{E_r=E_0-E_s, E_s=0} \cdot E_s \\ &= \ln \Omega_r(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(E_r)}{\partial E_r} \right)_{E_r=E_0} (-E_s) \\ (\text{与前面微正则系综比较}) &= \ln \Omega_r(E_0) - \beta E_s \end{aligned}$$

于是:

$$\rho_s \propto e^{\ln \Omega_r(E_0 - E_s)} \propto e^{-\beta E_s}$$

令:

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

其中 Z 称为配分函数, 要满足概率归一化条件:

$$\begin{cases} \sum_s \rho_s = 1 \\ \sum_s \rho_s = \sum_s \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \end{cases}$$

可得配分函数的表达式:

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

这里的求和是对系统所有的微观状态求和。

用 E_l 表示**系统的能级** (注意与玻尔兹曼分布中粒子的能级 ε_l 区分), 用 Ω_l 表示**系统能级的简并度**, 也就是能量为 E_l 的系统对应的微观状态数, 用 ρ_l 表示系统处于能量为 E_l 的宏观状态的概率, 则:

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

配分函数可表达为：

$$Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$$

这里的求和是对系统所有的能级求和。

正则分布的经典表达式：

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

由概率归一化可求配分函数 Z 的表达式为：

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

其中， $d\Omega$ 是系统相空间的体积元

$$d\Omega = dq_1 \cdots dq_{Nr} dp_1 \cdots dp_{Nr}$$

其中， q_1, \cdots, q_r 是描述第一个自由度为 r 的粒子的坐标， q_{r+1}, \cdots, q_{2r} 是描述第二个自由度为 r 的粒子的坐标，依此类推。

9.5 正则系综理论的热力学公式

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

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

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

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

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

推导：

内能：

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

广义力是 $\frac{\partial E}{\partial y}$ 的统计平均值:

$$\begin{aligned}
 Y &= \overline{\frac{\partial E}{\partial y}} \\
 &= \sum_s \rho_s \frac{\partial E_s}{\partial y} \\
 &= \sum_s \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \frac{\partial E_s}{\partial y} \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} \\
 &= \frac{-1}{Z\beta} \sum_s \frac{\partial e^{-\beta E_s}}{\partial y} \\
 &= \frac{-1}{Z\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_s e^{-\beta E_s} \\
 &= \frac{-1}{Z\beta} \frac{\partial Z}{\partial y} \\
 &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y}
 \end{aligned}$$

熵:

$$\begin{cases} dU = TdS + Ydy \\ U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ Ydy = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \end{cases} \implies \beta dS = \frac{1}{T} \left[-\beta d \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \right]$$

注意到, $\ln Z_1 = \ln Z_1(\beta, y)$, $u dv = d(uv) - v du$, 于是:

$$\begin{aligned}
 \beta dS &= \frac{1}{T} \left[-\beta d \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \right] \\
 &= \frac{1}{T} \left[-d \left(\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \right] \\
 &= \frac{1}{T} \left[-d \left(\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + d(\ln Z) \right] \\
 &= \frac{1}{T} d \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)
 \end{aligned}$$

观察两边的微分, 发现:

$$\beta \propto \frac{1}{T}$$

不妨令

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

则:

$$dS = k d \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$$

积分得:

$$S - S_0 = k \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$$

令积分常量 $S_0 = 0$, 得到正则系综熵的表达式:

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

能量涨落：

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

对于正则分布：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s \rho_s E_s \\
 &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} \\
 &= -\left[\overline{E^2} - \bar{E}^2\right] \\
 \overline{(E - \bar{E})^2} &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 C_V
 \end{aligned}$$

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：

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

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

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

B 为第二位力系数

9.7 固体的热容

势能可以展开为 ξ_i 的幂级数，保留到二阶：

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

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。

根据量子力学理论， $3N$ 个简正振动的能量是量子化的：

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

系统配分函数：

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

由系统配分函数可计算内能：

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{-\beta \phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\beta \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2} - \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right) \right) \\ &= U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \\ &= \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i e^{-\beta \hbar \omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right) \\ &= \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2} \right) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \\ &\equiv U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}, \quad U_0 \equiv \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2} \right) \end{aligned}$$

固体内能表达式：

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$$

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：

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

由德布罗意关系 $p_l = \hbar k_l = \hbar \frac{\omega_l}{c_l}$, $dp_l = \hbar d\omega_l / c_l$ ，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：

$$\frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{\hbar \omega_l}{c_l} \right)^2 (\hbar d\omega_l c_l) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c_l^3} \omega_l^2 d\omega_l$$

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。

于是内能 $U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$ 可以用积分近似为：

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \cdot D(\omega) d\omega = U_0 + B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega$$

令：

$$y = \frac{\hbar \omega}{kT}, \quad x = \frac{\hbar \omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$

θ_D 称为德拜特征温度。

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：

$$U \approx U_0 + 3NkT, \quad T \gg \theta_D$$

$$C_V \approx 3Nk, \quad T \gg \theta_D$$

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：

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

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

第9章习题选

9.3

试用正则分布求单原子理想气体的物态方程、内能、熵和化学势。

思路：先由“单原子理想气体”求出系统的总能量 E ，再求正则系综配分函数 Z 的经典表达式 $Z = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega$ ，最后由配分函数求各个热力学函数。

ps：配分函数的经典表达式可以这样子记：量子情况： $\rho_s \propto e^{-\beta E_s} \Rightarrow \rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \Rightarrow \sum_s \rho_s = \sum_s \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \Rightarrow Z$ 的量子表达式： $Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$ ，其中， s 表示系统的一种可能的微观状态。 $\Rightarrow Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$ ，其中， E_l 表达系统的第 l 个能级， Ω_l 代表系统 E_l 能级的微观状态数。 \Rightarrow 转化为经典表达式： $Z = \int \frac{d\Omega}{N!h^{Nr}} e^{-\beta E(q,p)}$ ，其中， $d\Omega = dq_1 \cdots dq_{Nr} dp_1 \cdots dp_{Nr}$ 是 $2Nr$ 维相空间的体积元

每个粒子的自由度为 $r = 3$ ，设有 N 个粒子，每个粒子的质量为 m 。用 q_1, q_2, q_3 分别表示第 1 个粒子的 x, y, z 坐标， p_1, p_2, p_3 分别表示第 1 个粒子的 x, y, z 方向的动量，依此类推。

对于单原子理想气体，系统的总能量为：

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

配分函数的经典表达式为：

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} d\Omega \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} dp_1 \cdots dp_{3N} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_1^2} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_2^2} dp_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{3N}^2} dp_{3N} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N} \\
&= \frac{V^N}{N!(h^2)^{\frac{3N}{2}}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \\
&= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}}
\end{aligned}$$

计算热力学函数：

$$\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \ln V - \ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right] \\
&= -\frac{3N}{2} \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \frac{2\pi m}{h^2} \left(-\frac{1}{\beta^2} \right) \\
&= \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} \\
&= \frac{3}{2} NkT
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S &= k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\
&= k(\ln Z + \beta U) \\
&= k \left(N \ln V - \ln N! + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right) \\
&\approx k \left(N \ln V - N \ln N + N + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} T \right) \right) \\
&= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \left(\frac{V}{N} \right) + Nk \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]
\end{aligned}$$

$$F \equiv U - TS = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \frac{1}{k\beta} \cdot k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -kT \ln Z = \dots$$

$$\begin{aligned}
\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \\
&= -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \\
&= kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]
\end{aligned}$$

物态方程：

$$\begin{aligned}
p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\
&= kT \cdot \frac{N}{V}
\end{aligned}$$

即：

$$pV = NkT$$

9.5

体积为 V 的容器内盛有 A, B 两种组元的单原子分子混合理想气体，其物质的量分别为 n_A, n_B ，温度为 T 。试用正则系综理论求混合理想气体的物态方程、内能和熵。

思路：先由“两种组元的单原子分子混合理想气体”求出系统的总能量 E ，再求正则系综配分函数 Z 的经典表达式 $Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega$ ，最后由配分函数求各个热力学函数。注意， A, B 粒子之间可辨，所有 A 粒子相互不可辨。

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^{3N_A} \frac{p_{Ai}^2}{2m_A} + \sum_{j=1}^{3N_B} \frac{p_{Bj}^2}{2m_B} \\ Z &= \frac{1}{N_A!N_B!h^{3(N_A+N_B)}} \int e^{-\beta E} d\Omega \\ &= \frac{V^{N_A} V^{N_B}}{N_A!N_B!h^{3(N_A+N_B)}} \int e^{-\frac{\beta}{2m_A} p_{A1}^2} dp_{A1} \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m_A} p_{A3N_A}^2} dp_{A3N_A} \cdot \int e^{-\frac{\beta}{2m_B} p_{B1}^2} dp_{B1} \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m_B} p_{B3N_B}^2} dp_{B3N_B} \cdots \\ &= \frac{V^{N_A+N_B}}{N_A!N_B!h^{3(N_A+N_B)}} \left(\frac{2\pi m_A}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N_A} \left(\frac{2\pi m_B}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N_B} \\ &= \frac{V^{N_A}}{N_A!} \left(\frac{2\pi m_A}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}N_A} \cdot \frac{V^{N_B}}{N_B!} \left(\frac{2\pi m_B}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}N_B} \\ p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\ &= kT \frac{(N_A + N_B)}{V} \end{aligned}$$

物态方程：

$$pV = (N_A + N_B)kT = (n_A + n_B)RT$$

内能：

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2}(N_A + N_B)kT = \frac{3}{2}(n_A + n_B)RT$$

熵：

$$\begin{aligned} S &= k \left[\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] \\ &= k[\ln Z + \beta U] \\ &= N_A k \ln \left[\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} N_A k + N_B k \ln \left[\frac{V}{N_B} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} N_B k \end{aligned}$$

9.6

气体含 N 个极端相对论粒子，粒子之间的相互作用可以忽略。假设经典极限条件得到满足，试用正则系综理论求气体的物态方程、内能、熵和化学势。

极端相对论粒子能量-动量关系：

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

其中， p_i 是第 i 个粒子的动量大小

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E} d\Omega \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N e^{-\beta c p_i} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \cdots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int e^{-\beta c p_i} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int e^{-\beta c \sqrt{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \\
(\text{球坐标}) &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int e^{-\beta c p_i} p_i^2 \sin \theta dp_i d\theta d\varphi \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} d\varphi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \sin \theta d\theta \int_{p_i=0}^{p_i=+\infty} e^{-\beta c p_i} p_i^2 dp_i \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \frac{8\pi}{(\beta c)^3} \\
&= \frac{1}{N!} \left[8\pi V \left(\frac{1}{hc\beta} \right)^3 \right]^N
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\
&= \frac{NkT}{V}
\end{aligned}$$

物态方程：

$$pV = NkT$$

内能：

$$\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\
&= 3NkT
\end{aligned}$$

熵：

$$\begin{aligned}
S &= k \left[\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] \\
&= k[\ln Z + \beta U] \\
&= Nk \ln \left[\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right] + 4Nk
\end{aligned}$$

自由能：

$$\begin{aligned}
F &= U - TS \\
&= -kT \ln Z \\
&= -kT \left[N \ln \left(8\pi V \left(\frac{1}{hc\beta} \right)^3 \right) - N \ln N + N \right]
\end{aligned}$$

化学势：

$$\begin{aligned}
\mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \\
&= -kT \ln \left[\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right]
\end{aligned}$$

9.9

仿照三维固体的德拜理论，计算长度为 L 的线形原子链（一维晶体）在高温和低温下的内能以及热容。

对于**没有偏振的纵波** l ，由周期性边界条件和德布罗意关系可以知道，在长度 L 内，在 $\omega_l \sim \omega_l + d\omega_l$ 的纵波圆频率范围内的简正振动模式数为：

$$\frac{L}{\pi} \cdot \frac{1}{c_l} d\omega_l$$

对于**有偏振的横波** t ，由周期性边界条件和德布罗意关系可以知道，在长度 L 内，在 $\omega_t \sim \omega_t + d\omega_t$ 的横波圆频率范围内的简正振动模式数为：

$$\frac{L}{\pi} \cdot \frac{2}{c_t} d\omega_t$$

于是，在长度 L 内，在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 的纵波**或**横波圆频率范围的简正振动模式数为：

$$D(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \left(\frac{1}{c_l} + \frac{2}{c_t} \right) d\omega \equiv B d\omega$$

存在一个最大圆频率 ω_D ，满足：

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

解得：

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

于是固体内能：

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$$

可以用积分近似：

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} D(\omega) d\omega \\ &= U_0 + B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega \end{aligned}$$

在高温极限下， $e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \approx \frac{\hbar \omega}{kT}$ ，内能近似为：

$$\begin{aligned} U &= U_0 + B \int_0^{\omega_D} kT d\omega \\ &= U_0 + 3NkT \end{aligned}$$

热容为：

$$C_V = 3Nk$$

在低温极限下，积分上限可取为 $+\infty$ ，内能近似为：

$$\begin{aligned} U &= U_0 + B \int_0^{+\infty} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega \\ &= U_0 + \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{\theta_D} T^2 \end{aligned}$$

热容为：

$$C_V = \pi^2 Nk \frac{T}{\theta_D}$$

9.10

仿照三维固体的德拜理论，计算面积为 L^2 的原子层（二维晶体）在高温和低温下的内能以及热容。

$$D(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{L^2}{2\pi} \left(\frac{1}{c_l^2} + \frac{2}{c_t^2} \right) \omega \mathrm{d}\omega \equiv B\omega \mathrm{d}\omega$$

\$\$

\$\$

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N \Longrightarrow \omega_D^2 = \frac{6N}{B}$$

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$$

可用积分近似：

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} D(\omega)\mathrm{d}\omega \\ &= U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} B\omega \mathrm{d}\omega \end{aligned}$$

高温极限， $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \approx \frac{\hbar\omega}{kT}$ ，内能近似为：

$$U = U_0 + 3NkT$$

热容为：

$$C_V = 3Nk$$

低温极限，积分上限可取作 $+\infty$ ，内能近似为：

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \int_0^{+\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} B\omega \mathrm{d}\omega \\ &= U_0 + 6Nk \frac{T^3}{\theta_D^2} \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} \mathrm{d}x \\ &= U_0 + 6Nk \frac{T^3}{\theta_D^2} \cdot 2.404 \\ &= U_0 + 3Nk \cdot 4.808 \frac{T^3}{\theta_D^2} \end{aligned}$$

其中， $\theta_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k}$

热容为：

$$C_V = 3Nk \cdot 14.424 \frac{T^2}{\theta_D^2}$$