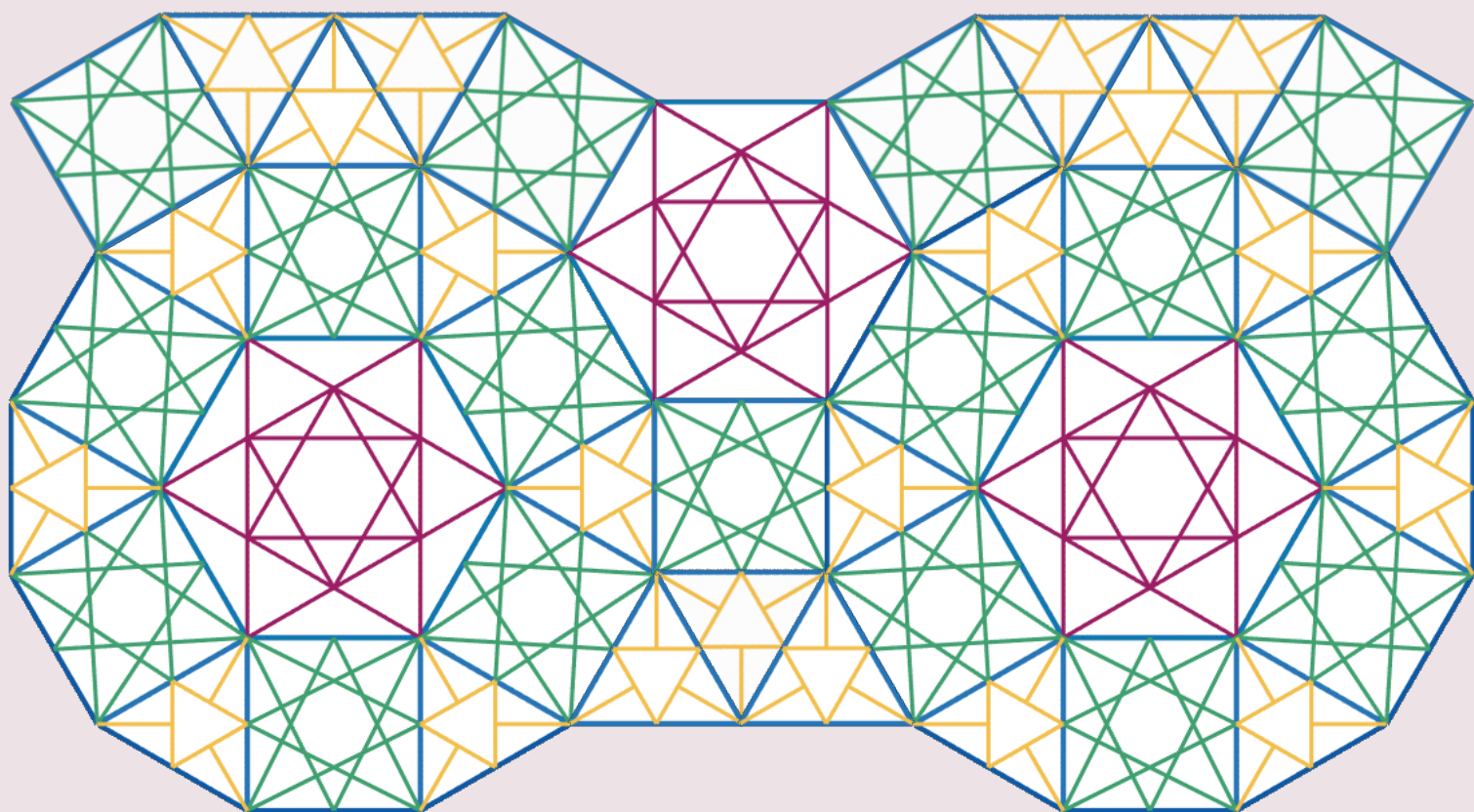


# 热力学·统计物理

Thermodynamics & Statistical Physics

## Bird-eating Cat



Copyright © 2025 Bird-eating Cat

PUBLISHED BY PUBLISHER

Licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 License (the “License”). You may not use this file except in compliance with the License. You may obtain a copy of the License at <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>. Unless required by applicable law or agreed to in writing, software distributed under the License is distributed on an “AS IS” BASIS, WITHOUT WARRANTIES OR CONDITIONS OF ANY KIND, either express or implied. See the License for the specific language governing permissions and limitations under the License.

*First edition, June 2025*



## 目录

### I

## 热力学

<b>1</b>	<b>热力学的基本规律</b>	<b>3</b>
<b>1.1</b>	<b>热力学系统</b>	<b>3</b>
1.1.1	描述系统的一些参量	3
1.1.2	热力学第一定律	5
1.1.3	热力学第二定律	7
<b>1.2</b>	<b>其他的一些热力学函数</b>	<b>11</b>
1.2.1	自由能(Helmholtz)	11
1.2.2	Gibbs函数(Gibbs自由能(焓))	11
<b>2</b>	<b>均匀物质的热力学性质</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Maxwell关系</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>一些实际问题</b>	<b>14</b>
2.2.1	节流过程	14
2.2.2	气体的绝热膨胀	15
2.2.3	热辐射	15
2.2.4	绝热去磁降温	15
2.2.5	可逆循环过程方法	16
<b>3</b>	<b>单元系的相变</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>热动平衡</b>	<b>17</b>
3.1.1	热动平衡的判据	17
3.1.2	热动平衡条件	18
3.1.3	平衡的稳定条件	19

3.2	单元系的复相平衡 .....	19
3.3	相变分类 .....	22
3.4	二级相变理论 .....	22
4	多元系的复相平衡和化学平衡 .....	25
4.1	多元系的热力学函数 .....	25
4.2	多元系的复相平衡 .....	26
4.3	多元系的化学平衡 .....	26
4.4	热力学第三定律 .....	27
5	近平衡态过程 .....	29
5.1	气体分子的碰撞及其概率分布 .....	29
5.1.1	平均自由程及碰撞频率 .....	29
5.1.2	分子碰撞的概率分布 .....	30
5.2	近平衡态中的输运 .....	30
5.2.1	输运过程中的流 .....	30
5.2.2	黏滞现象 .....	30
5.2.3	热传导现象 .....	31
5.2.4	扩散现象 .....	31
5.2.5	Brown运动 .....	32

## II

## 统计物理

6	近独立子的最概然分布 .....	35
6.1	粒子按能级分布 .....	36
6.1.1	微观状态数目 .....	36
6.1.2	三种分布 .....	37
7	Boltzmann统计 .....	39
7.1	定域子系热力学量的统计表达式 .....	39
7.2	Boltzmann分布的应用 .....	40
7.2.1	Maxwell速度分布 .....	40
7.2.2	能均分定理 .....	41
7.2.3	理想气体的性质 .....	41
7.2.4	顺磁性固体 .....	43
8	Bose统计和Fermi统计 .....	45
8.1	热力学量的统计表达式 .....	45

<b>8.2</b>	<b>Bose和Fermi统计的应用</b>	<b>47</b>
8.2.1	弱简并理想Fermi和Bose气体	47
8.2.2	Bose-Einstein凝聚	47
8.2.3	光子气体	48
8.2.4	金属中的自由电子气体	48
<b>9</b>	<b>系综理论</b>	<b>51</b>
<b>9.1</b>	<b>微正则系综</b>	<b>52</b>
9.1.1	等概率原理	52
9.1.2	微正则系综的热力学公式	52
<b>9.2</b>	<b>正则系综</b>	<b>53</b>
9.2.1	正则系综的热力学公式	53
9.2.2	正则系综的应用	54
<b>9.3</b>	<b>巨正则系综</b>	<b>56</b>
9.3.1	巨正则系综的热力学公式	57
9.3.2	用巨正则系综导出近独立子分布	58
9.3.3	巨正则系综的应用	59
<b>9.4</b>	<b>三种系综之间的等效性</b>	<b>59</b>
	<b>Appendices</b>	<b>61</b>
<b>A</b>	<b>一些积分公式</b>	<b>61</b>
<b>A.1</b>	<b>Gauss积分</b>	<b>61</b>
<b>A.2</b>	<b>一些包含Bose分布函数的积分</b>	<b>61</b>
<b>A.3</b>	<b>一些包含Fermi分布函数的积分</b>	<b>61</b>



# 热力学

<b>1</b>	<b>热力学的基本规律</b>	<b>3</b>
1.1	热力学系统	3
1.2	其他的一些热力学函数	11
<b>2</b>	<b>均匀物质的热力学性质</b>	<b>13</b>
2.1	Maxwell关系	13
2.2	一些实际问题	14
<b>3</b>	<b>单元系的相变</b>	<b>17</b>
3.1	热动平衡	17
3.2	单元系的复相平衡	19
3.3	相变分类	22
3.4	二级相变理论	22
<b>4</b>	<b>多元系的复相平衡和化学平衡</b>	<b>25</b>
4.1	多元系的热力学函数	25
4.2	多元系的复相平衡	26
4.3	多元系的化学平衡	26
4.4	热力学第三定律	27
<b>5</b>	<b>近平衡态过程</b>	<b>29</b>
5.1	气体分子的碰撞及其概率分布	29
5.2	近平衡态中的输运	30





# 1. 热力学的基本规律

## 1.1 热力学系统

热力学系统的分类：

根据热力学系统与外界的关系：开放系统、绝热系统、封闭系统、孤立系统

依据系统的物理和化学性质的均匀性：单相系统、复相系统

根据系统的组成成分：单元系、多元系（每一种化学成分称组元）

平衡态：在没有外界影响的条件下，物体各部分的性质长期内不发生任何变化的状态  
平衡态的判据：

1. 不与外界发生物质、热交换
2.  $V$ 、 $p$ 、 $T$ 不变
3. 内部无宏观的物质、热交换

非平衡态：在没有外界影响的条件下，系统各部分的宏观性质可以自发地发生变化的状态

稳定态：（外界影响下）系统的宏观性质长期保持不变

弛豫时间：系统由其初始的非平衡状态达到平衡状态所经历的时间

### 1.1.1 描述系统的一些参量

热力学系统的状态参量：几何、力学、电磁、化学、热学（参量）

状态方程：状态参量之间满足的一定的函数关系  
温度：表征物体的冷热程度，是组成系统的大量微观粒子的无规则运动剧烈程度的表现

**热平衡定律（热力学第零定律）** 在不受外界影响的条件下，如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡，则它们彼此之间也必定处于热平衡。

对于简单系统（只需要 $p$ 和 $V$ 便可确定其他参量），一切互为热平衡的物体存在一个状态参量（温度）相同。

$$f_{AC} = (p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \Rightarrow p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C)$$

$$f_{BC} = (p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \Rightarrow p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

$$f_{AB} = (p_A, V_A; p_B, V_B) = 0, F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C), \Rightarrow \exists g, g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)$$

温标：测温物质、测温属性（单值显著的）、标准点

经验温标：摄氏温标、华氏温标

摄氏温标：规定 $0^\circ\text{C}$ 和 $100^\circ\text{C}$ ，均分为100份。

华氏温标：规定 $32^\circ\text{F}$ 和 $212^\circ\text{F}$ ，均分为180份。

两种温标之间的关系： $t/^\circ\text{F} = \frac{9}{5}t/^\circ\text{C} + 32$

理想气体温标：定体温标、定压温标

$$\text{定体温标: } T = 273.16 \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}$$

$$\text{定压温标: } T = 273.16 \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}}$$

热力学温标：不依赖于任何物质的具体测温属性的温标（由热力学第二定律确定）

物态方程：温度与独立变量之间的函数关系

与物态方程有关的物理量

$$\text{等压膨胀系数: } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{等温压缩系数: } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\text{等体压强系数: } \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

三个系数之间存在关系： $\alpha = p\beta\kappa_T$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$dV = 0 \Rightarrow -\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \alpha = p\beta\kappa_T$$

那么就可以用上面这些系数改写物态方程

$$dV = V(\alpha dT - \kappa_T dp)$$

物态方程实例：

◇ 理想气体：温度不太低，密度足够稀薄

严格遵从Boyle定律、Joule定律、Avogadro定律

Avogadro定律：在相同温度与压强下，相等的体积所含各种气体的摩尔数相等 理想气体

状态方程：根据Boyle定律、定体温标、Avogadro定律得出

$$pV_0 = C(T), p_0V_0 = C(T_0), T = T_0 \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_0}$$

$$\Rightarrow \frac{C(T)}{C(T_0)} = \frac{T}{T_0}, p_0V_0 = \frac{T}{T_0}C(T_0), pV = nRT$$

于是得出一个常数 $R$

$$R = \frac{p_0V_m}{T_{tr}} = 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0.082\text{atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

◇ van der Waals方程

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

$a$ : 分子之间吸引所引起的修正;  $b$ : 分子之间排斥所引起的修正。

◇ Onnes方程

$$pV = nRT[1 + A_2p + A_3p^2 + \dots] \quad pV = nRT[1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2}]$$

可以由van der Waals方程Taylor展开

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a^2}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m} [1 + \frac{b}{V_m} + (\frac{b}{V_m})^2 + \dots] - \frac{a^2}{V_m^2}$$

◇ 流体与各项同性的固体

在不太大的温度与压强范围内,  $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 可以近似为常数

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp, \Rightarrow V = V_0 e^{\alpha(T-T_0) - \kappa_T(p-p_0)} \approx V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)]$$

◇ 顺磁固体

$$\text{Curie定律: } \mathcal{M} = \frac{C}{T} \mathcal{H}, \mathcal{M} = \frac{C}{T-\theta} \mathcal{H}$$

### 1.1.2 热力学第一定律

准静态过程: 一个过程在进行中的每一步系统都处于平衡态

如果摩擦阻力可以忽略, 在准静态过程中外界对系统的作用力, 可以用系统本身的状态参量表达

$$\text{做功: } dW = \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

▽ 流体体积变化:  $dW = -pdV$ , 功与过程有关

▽ 表面膜面积变化:  $dW = 2\sigma ldx = \sigma dS$

▽ 电场中电介质极化:

$$dW = V\vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{\mathcal{D}} = V\vec{\mathcal{E}} \cdot d(\epsilon_0\vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{P}}) = Vd(\frac{1}{2}\epsilon_0\mathcal{E}^2) + V\vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{\mathcal{P}}$$

第一项代表真空中电场的能量 (激发电场的功), 第二项是使电介质极化的功。

▽ 磁场中磁介质磁化:

$$dW = V\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{B}} = V\vec{\mathcal{H}} \cdot d(\mu_0\vec{\mathcal{H}} + \mu_0\vec{\mathcal{M}}) = Vd(\frac{1}{2}\mu_0\mathcal{H}^2) + V\mu_0\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{\mathcal{M}}$$

第一项代表真空中磁场的能量 (激发磁场的功), 第二项是使磁介质极化的功。

▽ 普遍表达:  $dW = \sum_{\alpha} Q_{\alpha} dq_{\alpha}$

▽ 特殊的非静态过程的功

等容过程:  $W = 0$

等压过程:  $W = -p \cdot \Delta V$

只要求外界的压强恒定且等于系统的初、终态的压强, 并不要求系统内部在整个等压过程中的压强也等于 $p$

**热力学第一定律（能量守恒定律）** 热力学系统的状态发生变化时，可以通过做功和传热等方式改变系统的内能，内能的增量等于外界对系统所做功与外界传递给系统的热量之和。

当系统由初态经过各种不同的绝热过程到终态时，外界对系统所做的绝热功都相等。可用绝热过程的功定义一个态函数内能，让内能之差等于 $W_a$ ，即 $U_2 - U_1 = W_a$ 。

内能是广延量，在非平衡态时仍有意义；温度只在平衡态时才有意义。对于非绝热过程， $Q = (U_2 - U_1) - W$ ，而热力学第一定律的数学表达式为

$$dU = dW + dQ$$

当系统处于非平衡状态时，将系统分成许多宏观小微观大的小块，对每一小块有 $dU + dE_k = dW + dQ$

热容定义为 $C = \frac{dQ}{dT}$ 。常定义定容热容 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 和定压热容 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ ，不难验证它们这样计算的方式。

焓：在等压过程中物体从外界吸收的热量等于物体焓的增加值， $H \equiv U + pV$

$$dU = dQ - pdV, dV = 0 \Rightarrow dQ = dU, C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$dH = d(U + pV) = dQ + Vdp, dp = 0 \Rightarrow dQ = dH, C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

在磁介质情形也可以定义类似的量

$$C_M = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_M, dQ = dU - \mu_0 H dM \Rightarrow C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M$$

$$C_H = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_H, H \equiv U - \mu_0 H M, dQ = dH + \mu_0 M dH \Rightarrow C_M = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_H$$

理想气体的性质：忽略气体分子间作用力

Joule实验 气体在绝热容器中自由膨胀  $\Rightarrow$  内能不变  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 、 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$

理想气体的内能只是温度的函数，与体积无关。

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(pV)}{dT} = nR$$

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

$$U = \int C_V(T) dT + U_0, H = \int C_p(T) dT + H_0$$

对于准静态绝热过程

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = -pdV = C_V dT$$

$$pV = nRT \Rightarrow pdV + Vdp = nRdT$$

$$nR = (\gamma - 1)C_V \Rightarrow \gamma pdV + Vdp = 0 \Rightarrow pV^\gamma = C$$

根据理想气体状态方程也可以写出其他的表达形式。

$$pV^\gamma = C, \quad TV^{\gamma-1} = C, \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = C$$

气体声速的测定·绝热指数的测定

1. 空气的导热系数很小，使热量来不及传递，可以近似为绝热过程
2. 声波振荡的周期比起趋于平衡的弛豫时间长得多，可以看做是准静态过程

$$a^2 = \frac{dp}{d\rho}, \quad \rho = \frac{1}{v}, \quad a^2 = -v^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s$$

$$pv^\gamma = C \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = -\gamma \frac{p}{v} \Rightarrow a^2 = \gamma pv = \gamma \frac{p}{\rho}$$

### 1.1.3 热力学第二定律

循环过程：由某个状态出发，经过任意的一系列过程，最后回到原来的状态的过程

热机效率：工作物质从高温热源吸收的热量转化为机械功的百分比  $\eta = \frac{W'}{Q_1}$

制冷系数工作物质从低温热源待制冷区域吸收的热量与外界所作功的比  $\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$

Carnot循环：两个等温过程和两个绝热过程构成

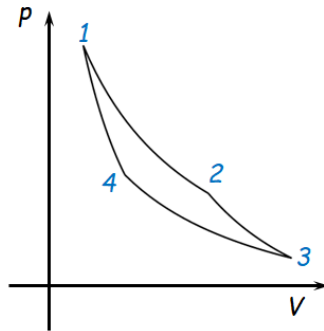


图 1.1: Carnot循环，1 → 2和3 → 4过程为等温过程；2 → 3和4 → 1为绝热过程。

根据图中的标记，并规定循环的方向：1 → 2 → 3 → 4 → 1，立即可以给出如下关系：

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad p_3 V_3 = p_4 V_4, \quad p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma, \quad p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$W_1 = - \int_1^2 p dV = - \int_1^2 \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad W_2 = - \int_3^4 p dV = - \int_3^4 \frac{nRT_2}{V} dV = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\frac{p_1}{p_2} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = \frac{p_4}{p_3} \left( \frac{V_4}{V_3} \right)^\gamma, \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{p_4}{p_3} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

于是根据定义，有：

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{-(W_1 + W_2)}{-W_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{-W_2}{W_1 + W_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

可逆过程：一个热力学系统由一个状态出发，经过一个过程可以达到另一个状态，如果存在另一个过程或某种方法，可以使系统和外界都恢复到原来的状态，则为可逆过程。

如果用任何方法都不可能使系统和外界都完全复原，则称不可逆过程。

### 热力学第二定律

**Kelvin表述** 不可能从单一热源吸热使之完全转变为有用的功而不产生其他影响。

**Clausius表述** 不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。

Kelvin表述说明了功-热转化关系：在不产生其他影响的情况下，功可以完全转化为热，而热却不能完全转化为功，即第二类永动机是不可能造成的。

Clausius表述则说明了热传导具有方向性。

可以证明两种表述的等价性，此时应当运用反证法。

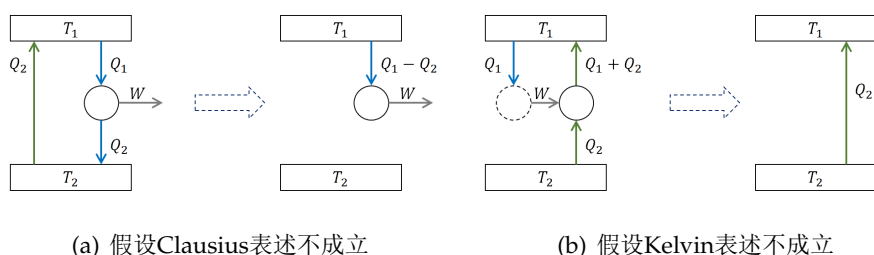


图 1.2: 反证法证明两种表述的等价性。

如图1.2(a)，假设Clausius表述不成立，有一热机工作于两个热源之间，那么设热量可以从低温热源( $T_2$ )传入高温热源( $T_1$ )。那么该过程将等效为热源 $T_1$ 传热 $Q_1 - Q_2$ 给热机，而其只做功，不向 $T_2$ 热源传热，这显然与Kelvin表述相违背。

反过来，如图1.2(b)，假设Kelvin表述不成立，有一违背Kelvin表述的热机受热源 $T_1$ 传热 $Q_1$ ，并将其完全转化为功 $W$ ，现在将这个功用于另一个热机，使之能从 $T_2$ 热源吸热并将热量传给 $T_1$ 。那么该过程将等效为热源 $T_2$ 直接传递热量 $Q_2$ 给热源 $T_1$ ，而按照设定， $T_2$ 热源的温度低于 $T_1$ ，故违背了Clausius表述。

由此便证明了两种表述的等价性。

热现象过程的不可逆性：

自然界一切热现象过程都是不可逆的；不可逆过程所产生的后果，无论用任何方法，都不可能完全恢复原状而不引起其他变化。

无摩擦的准静态过程是可逆过程，是一种理想化的极限情形。

不可逆过程不仅不能直接反向进行重演正向过程，而且，不可逆过程所产生的后果，无论用什么办法都不能完全恢复原状而不留下其他影响。

不可逆过程具有的根本性质：

1. 一切不可逆过程都是相互联系的
2. 不可逆过程的初态与终态一定存在某种特殊的关系，有可能找到一个态函数（熵），为判断不可逆过程的方向提供判断标准

研究可逆过程的意义：1.可逆过程可以作为某些实际过程的近似 2.可逆过程是研究平衡态性质的手段

**Carnot定理：**所有工作于两个恒温热源之间的热机，以可逆热机的效率为最大。



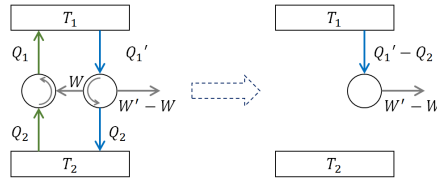


图 1.3: Carnot定理，左图左侧的热机可逆，左图右侧的热机不可逆。

假设不可逆热机的效率更大，将图1.3左侧的热机逆转，既然认为不可逆热机的效率更大，那么不妨将其输出的一部分能量用于驱动这个可逆热机的运行，这样整个体系等价为一个热机从热源 $T_1$ 吸收热量并且完全转化为功，这与Kelvin表述相矛盾，于是可逆热机的效率不小于不可逆热机的效率，即可逆热机的效率为最大。推论：所有工作于两个一定温度之间的可逆热机，其效率相等。

有了上述的证明，该推论的证明极为简单。既然可逆热机的效率为最大，那么必然有 $\eta_A \geq \eta_B$ 、 $\eta_B \geq \eta_A$ ，那便只能是 $\eta_A = \eta_B$ 。

热力学温标：

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \left[ 1 - \frac{T_2}{T_1} \right], \quad \frac{Q_2}{Q_1} = F(\Theta_1, \Theta_2)$$

设计一个过程（如图1.4所示）

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\Theta_1, \Theta_2), \quad \frac{Q_3}{Q_2} = F(\Theta_2, \Theta_3)$$

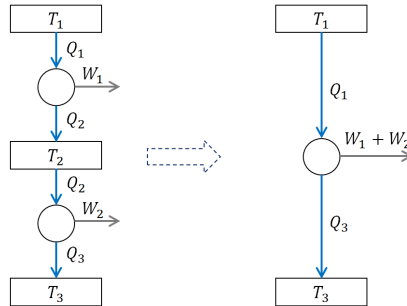


图 1.4: 设计的热力学过程，图中的热机为可逆热机。

而这两个Carnot热机可以化为一个

$$\frac{Q_3}{Q_1} = F(\Theta_1, \Theta_3)$$

$$F(\Theta_1, \Theta_2) = \frac{F(\Theta_1, \Theta_3)}{F(\Theta_2, \Theta_3)}$$

由于这已经与 $\Theta_3$ 无关，那么可以进一步地化为

$$F(\Theta_1, \Theta_2) = \frac{f(\Theta_2)}{f(\Theta_1)} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\Theta_2)}{f(\Theta_1)}$$

取 $f(T) \propto T$ ，并且取水的三相点273.16 K，便得到了热力学温标。

Clausius不等式

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

令 $Q$ 代表吸收的热量

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

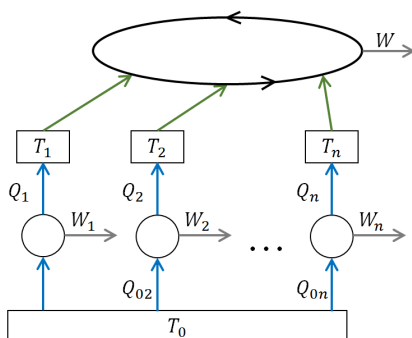


图 1.5: Clausius不等式。

假设有多个热机

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} - \frac{Q_i}{T_i} = 0 \Rightarrow Q_{0i} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}$$

$$Q_0 = \sum Q_{0i} = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

如果 $Q_0 > 0$ ，则违反了热力学第二定律的Kelvin表述，那么只能 $Q_0 \leq 0$ ，由于 $T_0 \geq 0$ 便有

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

化为积分，便有

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$$

熵(Clausius熵) 对于可逆过程，引入一个态函数——熵

$$S - S_0 = \int_{P_0}^P \frac{\mathrm{d}Q_R}{T}$$

对于一般的过程，则有

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{P_0}^P \frac{\mathrm{d}Q_I}{T} + \int_P^{P_0} \frac{\mathrm{d}Q_R}{T} < 0 \Rightarrow \Delta S \geq \int \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

对于非平衡态，将系统分成许多小块，在局域平衡近似下，系统的熵是各小块熵之和  
吸热与熵变化之间的关系： $\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T}$ ，即 $\mathrm{d}Q \geq T\mathrm{d}S$ 。



热力学基本微分方程:  $dU = TdS + \sum Q_\alpha dq_\alpha$

熵增加原理: 熵在绝热过程中永不减少; 孤立系统的熵永不减少。

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}, dQ = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$$

如果不加上绝热或孤立条件, 系统的熵完全可能通过向外界放热而减少。

最大功原理

初、终态给定:  $dW' \leq TdS - dU$

初态一定, 终态不定, 绝热系统, 两个性质相同温度不同的物体

- (1) 直接接触达到平衡温度, 不可逆传热过程
- (2) 使热机工作于两物体之间

$$Q_1 = C_V(T_1 - T_f), Q_2 = C_V(T_f - T_2), W' = Q_1 - Q_2 = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f)$$

$$\Delta S_1 = \int_1^f \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_f}{T_1}, \Delta S_2 = \int_2^f \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_f}{T_2}, \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_V \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 0$$

$$\Rightarrow T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}, W' \leq C_V(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

## 1.2 其他的一些热力学函数

### 1.2.1 自由能(Helmholtz)

等温过程引入

1. 自由能是态函数;
2. 自由能是广延量;
3. 等温系统对外所做的功;
4. 等温等容过程;
5. 对p-V-T系统

### 1.2.2 Gibbs函数(Gibbs自由能(焓))

等温等压过程引入

1. Gibbs函数是态函数;
2. Gibbs函数是广延量;
3. 等温等压过程, 非膨胀功;
4. 等温等压过程;
5. 对p-V-T系统



## 2. 均匀物质的热力学性质

### 2.1 Maxwell关系

$$\begin{array}{lll}
 dU = TdS - pdV & T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, & p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\
 dH = TdS + Vdp & T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, & V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\
 dF = -SdT - pdV & S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, & p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
 dG = -SdT + Vdp & S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, & V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T & \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p
 \end{array}$$

Maxwell关系不是独立的，从任何一个出发，可得其余三个

研究物质平衡的任务：建立一些普遍的关系，把未知的热力学量用可测量的量表示出来

可测量：状态参量、各种热容、与物态方程相联系的数量

Maxwell关系的应用

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

这里用到了  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

内能的测量： $dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV$

熵的测量： $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\partial p}{\partial T}_V dV$

基本热力学函数：物态方程、内能、熵

通过实验测量物态方程（测温学）、热容（量热学）得出三个基本热力学函数，均匀系的全部平衡性质就完全确定了。

1. 选用  $(T, V)$  为独立变量

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

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

$$dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

2. 选用 $(T, p)$ 为独立变量 (用 $H(T, p)$ 较为方便)

$$dH = T dS + V dp = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp$$

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

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

特性函数 (热力学势)

在独立变量适当选择之下, 只要一个热力学函数就可以确定均匀系的全部平衡性质  
 $U(S, V)$ 、 $H(S, p)$ 、 $F(T, V)$ 、 $G(T, p)$

$F(T, V)$ 和 $G(T, p)$ 常用, 因为它们相应的独立变量 $T$ 、 $V$ 、 $p$ 都是直接可测的。

Gibbs-Helmholtz方程

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)$$

## 2.2 一些实际问题

### 2.2.1 节流过程

节流过程: 一根管子中间有一多孔塞, 使气体不容易很快通过, 多孔塞的一边的压强维持在较高的值, 另一边维持在较低的值, 高压气体经过多孔塞流到低压一边的稳定流动过程称为节流过程。

该过程为绝热不可逆过程, 是等焓过程 (在过程的中间状态, 整个系统没有单一的压强, 焓是无意义的) 由于初、终态焓相等, 选择一个可逆的等焓过程作计算。

Joule-Thomson系数:  $\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ , 对于理想气体, 有 $\mu = 0$ 。

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1 \Rightarrow \mu = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

用van der Waals模型得出 $\mu$ 及转变温度

$$H = U + pV = C_{V,m}T - \frac{a}{V_m} + (RT + bp - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2})$$

$$dH = (C_{V,m} + R)dT + \frac{2a}{V_m^3}(V_m - b)dV_m + bdp$$

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \Rightarrow dp = \frac{R}{V_m - b}dT - \frac{RT}{(V_m - b)^2}dV_m + \frac{2a}{V_m^3}dV_m$$

令 $dH = 0$ ，将 $dV_m$ 代入，得

$$\mu = \frac{2aV_m(V_m - b)^2 - bRTV_m^3}{R^2TV_m^3 + C_{V,m}[RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2]}$$

转换曲线是指 $\mu = 0$ 的线，即 $2aV_m(V_m - b)^2 = bRTV_m^3$ ，便有 $\frac{b}{V_m} = 1 \pm \sqrt{\frac{bRT}{2a}}$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{a}{b^2}(3\sqrt{\frac{bRT}{2a}} - 1)(1 - \sqrt{\frac{bRT}{2a}})$$

当 $p = 0$ 时，便可得到 $T = \frac{2a}{bR}$ 或 $\frac{2a}{9bR}$

## 2.2.2 气体的绝热膨胀

气体的绝热膨胀

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{TV\alpha}{C_p} > 0$$

## 2.2.3 热辐射

热辐射：热辐射是一种特殊的 $p - V - T$ 系统

平衡辐射：如果辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，热辐射的性质将只取决于温度，与辐射体的其他特性无关。

辐射压强与热辐射内能密度的关系 $p = \frac{1}{3}u$

$$dU = TdS - pdV, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

设 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u$ ,

$$\Rightarrow u = T\frac{1}{3}\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u \Rightarrow 4\frac{dT}{T} = \frac{du}{u} \Rightarrow u = aT^4, U = aT^4V, p = \frac{1}{3}aT^4$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = d\left(\frac{4}{3}aT^3V\right) \Rightarrow S = \frac{4}{3}aT^3V, G = U - TS + pV = 0$$

Gibbs函数为0表明化学势为0，粒子数不守恒。

Stefan-Boltzmann定律： $E = \sigma T^4$

## 2.2.4 绝热去磁降温

取单位体积，则有 $dG = -SdT - \mu_0\mathcal{M}d\mathcal{H}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mathcal{H}}, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mathcal{H} = \frac{C_\mathcal{H}}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \mu_0\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_\mathcal{H}, \mathcal{M} = \frac{C}{T}\mathcal{H}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = \frac{\mu_0 C}{C_{\mathcal{H}} T} \mathcal{H}$$

磁致伸缩

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}, \quad dG = -SdT + Vdp - \mu_0 \mathcal{M} d\mathcal{H}$$

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

综上，可以看出，获得低温的办法有：节流过程、绝热膨胀、绝热去磁。

### 2.2.5 可逆循环过程方法

可逆循环过程方法：设计一个可逆过程，能把待求的热力学量通过循环过程的 $\oint dU = 0$ 和 $\oint dS = 0$ 体现出来，在具体实施时，常选用可逆Carnot循环。

例如用可逆循环过程方法得出热辐射内能密度

$$-\oint dW = dp \cdot dV, \quad dU = dW + dQ \Rightarrow dQ_1 + dQ_2 = dpdV$$

$$\oint dS = 0 \Rightarrow \frac{dQ_1}{T + dT} + \frac{dQ_2}{T} = 0 \Rightarrow \frac{dQ_1}{T + dT} = \frac{dQ_1 - (-dQ_2)}{T + dT - T} = \frac{dpdV}{dT} \approx \frac{dQ_1}{T}$$

$$dQ_1 = u(T + dT)dV + p(T + dT)dV = \frac{4}{3}u(T)dV \Rightarrow 4\frac{dT}{T} = \frac{du}{u} \Rightarrow u = aT^4$$



### 3. 单元系的相变

相：在没有外界影响下，被一定边界包围的，具有确定并且均匀的物理化学性质的一个系统（或系统的一部分）所处的状态称为物质的一个相 组元：按物质组成

相变：在压强、温度等外界条件不变的情况下，物质从一个相转变为另一个相的现象 对于粒子数可变的系统，热力学函数将有包含与粒子相关的项，现在来看Gibbs函数

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

不难看出，对于单元系，化学势 $\mu$ 就是1 mol时的Gibbs函数。据此得到Gibbs-Duhem关系：

$$dG = d(\mu n) = -SdT + Vdp + \mu dn \Rightarrow d\mu = -sdT + vdp$$

还可以定义一个量（巨势） $J = F - \mu n$ ，则它也可以写作 $J = F - G = -pV$ ，其全微分 $dJ = -SdT - pdV - nd\mu$ ，即发现它选用 $T$ 、 $V$ 、 $\mu$ 为独立变量。

## 3.1 热动平衡

### 3.1.1 热动平衡的判据

- a. 熵判据：一物体系在内能、体积和总粒子数不变的情况下，对于各种可能的变动来说，平衡态的熵为极大

$$dS \geq \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dn) \Rightarrow \begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \\ \delta U = 0, \delta V = 0, \delta n = 0 \end{cases}$$

- b. 自由能判据：一物体系在温度、体积和总粒子数不变的情况下，对于各种可能的变动来说，平衡态的自由能为极小

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu dn \Rightarrow \begin{cases} \delta F = 0 \\ \delta^2 F > 0 \\ \delta T = 0, \delta V = 0, \delta n = 0 \end{cases}$$

- c. Gibbs函数判据：一物体系在温度、压强和总粒子数不变的情况下，对于各种可能的变动来说，平衡态的Gibbs函数为极小

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dn \Rightarrow \begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0, \delta p = 0, \delta n = 0 \end{cases}$$

- d. 内能判据：一物体系在体积、熵和总粒子数不变的情况下，对于各种可能的变动来说，平衡态的内能为极小

$$dU \leq TdS - pdV + \mu dn \Rightarrow \begin{cases} \delta U = 0 \\ \delta^2 U > 0 \\ \delta S = 0, \delta V = 0, \delta n = 0 \end{cases}$$

平衡的稳定性：如果将熵作为态函数，在孤立系的约束下，对各种可能的变动有若干个极大，那么其中最大的极大值对应稳定平衡，其他较小的极大值对应亚稳平衡。

### 3.1.2 热动平衡条件

1. 用熵判据推导平衡条件， $U = U_1 + U_2$ 、 $V = V_1 + V_2$ 、 $n = n_1 + n_2$ 、则 $\delta U = 0$ ， $\delta V = 0$ ， $\delta n = 0$ 。

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{1}{T_1}(\delta U + p_1\delta V_1 - \mu_1\delta n_1) + \frac{1}{T_2}(\delta U_2 + p_2\delta V_2 - \mu_2\delta n_2)$$

$$\delta U_2 = -\delta U_1, \delta V_2 = -\delta V_1, \delta n_2 = -\delta n_1 \Rightarrow \delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\delta n_1$$

由于 $\delta S = 0$ 对任意的 $U_1$ 、 $V_1$ 、 $n_1$ 成立，于是得到

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0, \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0$$

这样就得到了平衡条件

$$\begin{cases} T_1 = T_2 \\ p_1 = p_2 \\ \mu_1 = \mu_2 \end{cases}$$

这三个平衡条件分别表示：

$T_1 = T_2$ ：热平衡条件，两个子系统温度相等

$p_1 = p_2$ ：力学平衡条件，两个子系统达到力学平衡时，其压强相等

$\mu_1 = \mu_2$ ：相变平衡条件，一个单元系的物体系统的两相达到平衡时，两相的化学势相等

2. 用自由能判据推导平衡条件， $\delta T = 0$ ， $\delta V = 0$ ， $\delta n = 0$ 。

$$\delta F = \delta F_1 + \delta F_2 = -p_1\delta V_1 - p_2\delta V_2 + \mu_1\delta n_1 + \mu_2\delta n_2 \quad (\delta T = 0)$$

$$= -(p_1 - p_2)\delta V_1 + (\mu_1 - \mu_2)\delta n_1 \Rightarrow \begin{cases} p_1 = p_2 \\ \mu_1 = \mu_2 \end{cases}$$

由于自由能判据的附加条件 $\delta T = 0$ ，不能用自由能判据得出热平衡条件。



3. 粒子数不守恒的系统,  $\delta n_1$  和  $\delta n_2$  可以独立的改变, 即  $\delta n_2 \neq \delta n_1$ 。由于  $\delta n \neq 0$ , 那么

$$\delta F = -(p_1 - p_2)\delta V_1 + \mu_1\delta n_1 + \mu_2\delta n_2$$

于是便得出粒子数不守恒的系统化学势为0。

$$\mu_1 = 0; \mu_2 = 0; p_1 = p_2.$$

### 3.1.3 平衡的稳定条件

1. 用熵判据推导稳定条件

$$\delta S = \frac{1}{T}\delta U + \frac{p}{T}\delta V \quad \delta^2 S = \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta U + \delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta V$$

$$\delta^2 S = \left(-\frac{1}{T^2}\right)\delta T \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \delta V \right] + \left[ \left(-\frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) \delta T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V \right] \delta V$$

$$dU = C_V dT + \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \Rightarrow \delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2$$

由于  $\delta^2 S < 0$ , 而  $(\delta T)^2 > 0$ 、 $(\delta V)^2 > 0$ 、 $T > 0$ , 那么便需要

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

也即  $C_V > 0$ 、 $\kappa_T > 0$ 。这两个稳定条件表示:

$C_V > 0$ : 设想系统内部某局部区域的温度由于某种原因而略高于周围温度, 那么热量将从该区域流出, 导致该区域的内能减少。由于  $C_V > 0$ , 内能减少表示温度将降低, 从而使该区域的温度恢复到与周围温度相同, 即恢复到均匀温度, 即稳定平衡态。

$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ : 设想系统内部某局部区域的体积由于某种原因而稍微增大, 如果  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ , 则其压强将减小, 使该区域受到来自周围的压缩而恢复到压强均匀的平衡态

2. 可以选用其他的独立变量进行推导, 得出的稳定条件形式不一致, 但等效。

## 3.2 单元系的复相平衡

相图常用  $T-p$  平面表示

I 单相区域: 在一定的温度和压强下, 系统的平衡态是吉布斯函数最小的状态。各相的化学势是其温度和压强的确定的函数。如果在某一温度和压强范围内,  $\alpha$  相的化学势较其它相的化学势为低, 系统将以  $\alpha$  相单独存在。这个温度和压强范围就是  $\alpha$  相的单相区域, 在这个区域内温度和压强是独立的状态参量。

II 单元系两相平衡共存时满足平衡条件 
$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta \\ p^\alpha = p^\beta \\ \mu^\alpha(T^\alpha, p^\alpha) = \mu^\beta(T^\beta, p^\beta) \end{cases} \quad (\text{若不满足, 朝熵增的方向进行})$$

$T$  和  $p$  不是彼此独立的, 两相的物质数量仍可以改变。分开气液两相的曲线叫做汽化线, 分开液固两相的叫做凝固线或熔解线, 分开气固两相的叫做升华线。

III 单元系三相共存时, 三相的 $T$ 、 $p$ 、相等, 完全确定了三相共存时的 $T$ 和 $p$ , 称三相点。

□ 气相与液相的平衡终点 $C$ : 温度高于 $C$ 点, 液相不存在(超临界流体, 气液不分)

气相 $\leftrightarrow$ 液相: 气液两相的定义, 更多地是为了日常生活时使用的方便。气液两相的区别, 主要是力学性质的区别。这个区别在温度低于临界温度时是不连续的, 所以会发生不连续的相变, 也叫一级相变。随着温度升高, 气液两相的区别越来越小, 直到临界温度时区别完全消失。因此临界点处是发生的改变是连续的, 被称为连续相变, 也叫二级相变。

Clapeyron方程: 适用于有相变潜热和体积变化

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p), \mu^\alpha(T + dT, p + dp) = \mu^\beta(T + dT, p + dp) \Rightarrow d\mu^\alpha = d\mu^\beta, d\mu = -s dT + v dp$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

定义 $\lambda_{\alpha\beta} = T(s^\beta - s^\alpha)$ , 称之为相变潜热( $\alpha$ 相转变为 $\beta$ 相吸热)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{T(v^\beta - v^\alpha)}$$

蒸气压方程: 与凝聚相达到平衡的蒸气称为饱和蒸气

近似方法: 1. 凝聚相的摩尔体积远小于蒸气的摩尔体积 2. 将蒸气当做理想气体

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{Tv}, pv = RT \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT$$

如果相变潜热与温度无关, 便得到 $\ln p = -\frac{B}{T} + C$

如果为线性关系(热容与温度无关), 便得到 $\ln p = A \ln T - \frac{B}{T} + C$

气-液相变

实验结果: 当 $T > T_C$ 时, 对应于气相的等温线其形状类似于Boyle定律的双曲线; 当 $T < T_C$ 时, 等温线由三段组成: 液相是左边的那一段, 几乎与 $p$ 轴平行。气相是最右边的那一段。中间对应于气液两相共存, 是一条水平线。 $v = xv_l + (1-x)v_g$ ; 对于 $T < T_C$ 的那些等温线, 当 $T \rightarrow T_C$ 时, 气相与液相的比容之差越来越小。在温度为 $T_C$ 的等温线上,  $p < p_C$ 处于气相,  $p > p_C$ 处于液相, 临界等温线在临界点的切线水平。

van der Waals气体等温线

对于 $T > T_C$ 与 $T = T_C$ 两种情形, 尽管定量不同, 但定性上可以解释实验。 $T < T_C$ 时, 与实验不符, 等温线是连续曲线。但实验曲线是水平的用化学势分析稳定性:  $\mu = \int v dp$ , 在温度不变时计算

Maxwell等面积法则

$$p^*(v_Q - v_P) = \int_{v_P}^{v_Q} p dv$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) > 0$ 段, 不满足平衡的稳定条件, 是不稳定的, 不可能观测到。 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) < 0$ 段, 满足稳定条件, 是亚稳态(过热液体和过饱和蒸气), 对于微小的扰动是稳定的, 对较大的扰动不稳定。

$$\text{临界点} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = 0$$

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = \frac{2RT}{(v - b)^2} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$\Rightarrow v_C = 3b, p_C = \frac{a}{27b^2}, RT_C = \frac{8a}{27b}$$

现在进行一次变量代换  $T = \tilde{T}T_C$ 、 $p = \tilde{p}p_C$ 、 $v = \tilde{v}v_C$ ，于是得到

$$(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2})(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T}$$

对应态定律：对比温度和对比压强相等时，对比体积也相等。

正常-超导相变  $dG = -s dT - \mathcal{B} d\mathcal{H}$ ，体积变化很小，取单位体积，并且有满足的关系  $\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$

N-S两相的平衡条件： $G_S(T, \mathcal{H}) - G_N(T, \mathcal{H}) = \frac{\mu_0}{2} [\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c^2(T)]$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = -\mathcal{B}, G(T, \mathcal{H}) - G(T, 0) = - \int \mathcal{B} d\mathcal{H}$$

注意对于正常相(N)， $\mathcal{B} \approx \mu_0 \mathcal{H}$ ；对于超导相(S)， $\mathcal{B} = 0$ 。

$$\Rightarrow G_N(T, \mathcal{H}) - G_N(T, 0) = -\frac{1}{2} \mu_0 \mathcal{H}^2, G_S(T, \mathcal{H}) - G_S(T, 0) = 0$$

当两相平衡时， $\mu_S(T, \mathcal{H}_c) = \mu_N(T, \mathcal{H}_c)$ ，即  $G_S(T, \mathcal{H}_c) = G_N(T, \mathcal{H}_c)$ 。而  $G_S(T, \mathcal{H}_c) - G_S(T, 0) = 0$ 、 $G_N(T, \mathcal{H}_c) - G_N(T, 0) = -\frac{\mu_0}{2} \mathcal{H}_c^2$

$$\begin{aligned} G_S(T, \mathcal{H}) - G_N(T, \mathcal{H}) &= [G_S(T, \mathcal{H}) - G_S(T, 0)] - [G_N(T, \mathcal{H}) - G_N(T, 0)] - [G_S(T, \mathcal{H}_c) - G_S(T, 0)] + \dots \\ &\quad [G_N(T, \mathcal{H}_c) - G_N(T, 0)] + G_S(T, \mathcal{H}_c) - G_N(T, \mathcal{H}_c) \\ &= \frac{\mu_0}{2} [\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c^2(T)] \end{aligned}$$

若  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c$ ，则N-S两相平衡；若  $\mathcal{H} > \mathcal{H}_c$ ，N相稳定；若  $\mathcal{H} < \mathcal{H}_c$ ，S相稳定。平衡曲线的Clapeyron方程： $dG = -s dT - \mathcal{B} d\mathcal{H}$

$$dG_N = dG_S \Rightarrow -s_N dT - \mathcal{B}_N d\mathcal{H} = -s_S dT - \mathcal{B}_S d\mathcal{H}$$

$$\Rightarrow \frac{d\mathcal{H}_c}{dT} = \frac{s_S - s_N}{\mathcal{B}_S - \mathcal{B}_N}$$

而  $\mathcal{B}_N \approx \mu_0 \mathcal{H}_c$ 、 $\mathcal{B}_S = 0$ ，于是得到

$$s_S - s_N = \mu_0 \mathcal{H}_c \frac{d\mathcal{H}_c}{dT}$$

$$L_{SN} = T(s_S - s_N) = \mu_0 \mathcal{H}_c \frac{d\mathcal{H}_c}{dT} < 0$$

说明超导相的熵小于正常相的熵，从正常相转变到超导相放热  $C_{\mathcal{H}} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}$  比热在  $T_C$  点有一个有限大小的跃变：

$$C_{\mathcal{H}_S} - C_{\mathcal{H}_N} = T \left( \frac{\partial(s_S - s_N)}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = \mu_0 T \left[ \left( \frac{d\mathcal{H}_c}{dT} \right)^2 + \mathcal{H}_c \left( \frac{d^2 \mathcal{H}_c}{dT^2} \right) \right]$$

$$T = T_C, \mathcal{H}_c = 0, \Delta C_{\mathcal{H}} = \mu_0 T_C \left( \frac{d\mathcal{H}_c}{dT} \right)^2 > 0$$

### 3.3 相变分类

相变分类：既有相变潜热又有体积变化，可能出现亚稳态；无相变潜热和体积变化

Ehrenfest分类

一级相变：在相变点，两相的化学势相等，但化学势的一级偏微商不等

二级相变：在相变点，两相的化学势和化学势的一级偏微商全部相等，但化学势的二级偏微商不相等

$n$ 级相变：在相变点， $\mu$ 和 $\mu$ 的直到 $(n-1)$ 级偏微商都连续，但 $n$ 级偏微商不连续

更普遍的方案： $\mu$ 和 $\mu$ 的一级偏微商连续，二级偏微商或者不连续，或者发散。

二级相变没有两相共存，也没有亚稳态，为连续相变

Ehrenfest方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\gamma}{v^\beta - v^\gamma} = \frac{\left(\frac{\partial s^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s^\gamma}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\gamma}{\partial T}\right)_p} = \frac{\frac{1}{T}(c_p^\beta - c_p^\gamma)}{v(\alpha^\beta - \alpha^\gamma)} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\gamma}{v^\beta - v^\gamma} = \frac{\left(\frac{\partial s^\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s^\gamma}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v^\gamma}{\partial p}\right)_T} = \frac{-\left[\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\gamma}{\partial T}\right)_p\right]}{-v(\kappa_T^\beta - \kappa_T^\gamma)} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T}$$

### 3.4 二级相变理论

在临界点的邻域，热力学函数和关联函数表现出的独特行为称为临界现象，由一组幂指数描写，称为临界指数

$$f(t) = At^\lambda(1 + Bt^x + \dots), t = (T - T_C)/T_C$$

临界指数 $\lambda$ 表达的只是 $t$ 足够小领头相的行为

序参量：描述连续相变时物质有序程度及与之相伴的物质对称性的变量。

序参量应该这样来选取：在对称性高的相，序参量为零；而在对称性低的相，序参量不为零。当从有序相趋于临界点时，序参量的值连续地变到零。

相变	序参量
气—液	$\rho_l - \rho_g$
铁磁	磁化强度

表 3.1: 几种二级相变的序参量

对称性破缺：对有序相，宏观序参量失去了空间各向同性的对称性

临界指数

$$\begin{array}{ll} \beta & \text{序参量随温度的变化} \\ \gamma & \chi^0 \text{或} \kappa_T \text{随温度的变化} \end{array} \quad \begin{array}{ll} \delta & \text{临界等温线的“平坦度”} \\ \alpha & \text{热容随温度的变化} \end{array}$$

临界指数	顺磁—铁磁相变	气—液相变
$\beta$	$\mathcal{M} \sim (T_C - T)^\beta \ (T \rightarrow T_C^-, \mathcal{H} = 0)$	$(\rho_l - \rho_g) \sim (T_c - T)^\beta \ (T \rightarrow T_c^-, p = p_c)$
$\delta$	$ \mathcal{H}  \sim  \mathcal{M} ^\delta \ (T = T_C, \mathcal{H} \rightarrow 0)$	$ p - p_c  \sim  \rho - \rho_c ^\delta \ (T = T_c, p \rightarrow p_c)$
$\gamma$	$\chi^0 \sim  T - T_C ^{-\gamma} \ (T \rightarrow T_C, \mathcal{H} = 0)$	$\kappa_T \sim  T - T_c ^{-\gamma} \ (T \rightarrow T_c, p = p_c)$
$\alpha$	$C_H^0 \sim  T - T_C ^{-\alpha} \ (T \rightarrow T_C, \mathcal{H} = 0)$	$C_v \sim  T - T_c ^{-\alpha} \ (T \rightarrow T_c, p = p_c)$

表 3.2: 与热力学量相联系的临界指数定义

现在考虑单轴各向异性铁磁体, 将自由能在临界点附近展开

$$F(T, \mathcal{M}) = a_0(T) + a_1(T)\mathcal{M} + a_2(T)\mathcal{M}^2 + a_3(T)\mathcal{M}^3 + a_4(T)\mathcal{M}^4 + \dots$$

由于对称性  $F(T, \mathcal{M}) = F(T, -\mathcal{M})$ , 于是所有的奇数项都为0, 取合适的零点使得  $F_0 = a_0(T)$ , 略去  $\mathcal{M}^4$  以上的项:

$$F = a_2(T)\mathcal{M}^2 + a_4(T)\mathcal{M}^4$$

取  $a_2(T) = a_{20}(T - T_C)$ , 即线性关系, 并假设  $a_{20} > 0$ ,  $a_4(T) = a_4$  是为常数, 考虑极小值条件:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{M}^2} \right)_T > 0$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = 2a_2(T)\mathcal{M} + 4a_4\mathcal{M}^3$$

可以得到解:

$$\begin{cases} \mathcal{M} = 0 \\ \mathcal{M} = \pm \sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4}} \end{cases}$$

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{M}^2} \right)_T = 2a_2(T) + 12a_4\mathcal{M}^2$$

当  $T > T_C$  时,

$$a_2(T) > 0, \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{M}^2} \right)_{\mathcal{M}=0} > 0$$

当  $T < T_C$  时,

$$a_2(T) < 0, \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{M}^2} \right)_{\mathcal{M}=\pm\sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4}}} > 0$$

于是

$$\mathcal{M} = \begin{cases} 0 & T > T_C \\ \pm \sqrt{-\frac{a_{20}(T-T_C)}{2a_4}} & T < T_C \end{cases}$$

从这里便可看出  $\beta = \frac{1}{2}$ 。

$$\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}} = \mu_0 \mathcal{H} \Rightarrow 2a_2(T)\mathcal{M} + 4a_4\mathcal{M}^3 = \mu_0 \mathcal{H} \rightarrow 4a_4\mathcal{M}^3 \approx \mu_0 \mathcal{H} \Rightarrow \delta = 3$$

$$\chi = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \frac{\mu_0}{2a_2(T) + 12a_4\mathcal{M}^2} \quad \chi^0 = \begin{cases} \frac{\mu_0}{2a_2(T)} = \frac{\mu_0}{2a_{20}(T-T_C)} & T > T_C \\ \frac{\mu_0}{-4a_2(T)} = \frac{\mu_0}{-4a_{20}(T-T_C)} & T < T_C \end{cases} \Rightarrow \gamma = 1$$

$$C_{\mathcal{M}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{M}}, \quad C_{\mathcal{H}} - C_{\mathcal{M}} = -\mu_0 T \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}$$

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} = \frac{2a_{20}}{\mu_0} \mathcal{M}, \quad \left[ \mathcal{M} \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \right]_{\mathcal{H} \rightarrow 0} = \begin{cases} 0 & T > T_C \\ -\frac{a_{20}}{4a_4} & T < T_C \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_{\mathcal{H}} = \begin{cases} C_{\mathcal{M}}^0 & T \rightarrow T_C^+ \\ C_{\mathcal{M}}^0 + \frac{a_{20}^2}{2a_4} & T \rightarrow T_C^- \end{cases} \Rightarrow \alpha^+ = \alpha^- = 0$$

这样就求出了各个临界指数： $\beta = \frac{1}{2}$ 、 $\delta = 3$ 、 $\gamma = 1$ 、 $\alpha = 0$ 。

具有相同临界指数的那些相变称为是属于一个普适类。

临界指数与物质系统的空间维数  $d$  有关，而朗道理论的临界指数与空间维数无关，普适性显得过高了。作为热力学理论，朗道理论将序参量看作是整个系统中均匀而没有涨落的平均场理论。实际上在连续相变临界点的邻域，序参量往往有强烈的涨落。

## 4. 多元系的复相平衡和化学平衡

### 4.1 多元系的热力学函数

热力学广延量是其广延变量的一次齐次函数，强度量是其广延变量的零次齐次函数。由此定义：

偏摩尔内能： $u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,j}$  偏摩尔体积： $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,j}$  偏摩尔熵： $s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,j}$

$$U = \sum n_i u_i, \quad V = \sum n_i v_i, \quad S = \sum n_i s_i$$

这些量的意义是，在保持温度、压强和其他组元物质的量不变的条件下，增加1 mol的*i*组元物质时，系统的内能（体积、熵）的增量。

$$G = \sum n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,j}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,j}$$

这样就定义了组元*i*的化学势 $\mu_i$ ，这是由于任何广延量都是各组元物质的量的一次齐次函数。一般而言，组元*i*的偏摩尔量不等于纯*i*组元的摩尔量，这是由于分子之间相互作用的结果。

多元单相系的热力学基本微分方程：

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \\ dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \\ dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \\ dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \end{cases}$$

由于 $dG = d(\sum n_i \mu_i)$ ，于是立即可以得到Gibbs-Duhem关系：

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

多元复相系的热力学函数：各相是一个均匀系，对于整个复相系*V*、*S*、*U*等可加性无需任何条件： $V = \sum V^\alpha$ 、 $U = \sum U^\alpha$ 、 $S = \sum S^\alpha$ ；对于*H*，当各相压强相等时可加；对于*F*，各相温度相等时可加；对于*G*，各相温度与压强相等可加。

## 4.2 多元系的复相平衡

复相平衡条件:

满足热学与力学平衡 ( $T^\alpha = T^\beta$ 、 $p^\alpha = p^\beta$ ) 条件下,

$$\delta G = \sum \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha + \mu_i^\beta \delta n_i^\beta = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha$$

于是立即可得平衡条件:  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ 。

若不满足复相平衡条件, 从化学势高的相向化学势低的相转变, 这是由于  $\delta G \leq -S\delta T + V\delta p + \sum \mu_i \delta n_i$ , 于是  $\delta G < 0$ , 从而有  $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha < 0$ 。分析这个式子, 不难看出: 如果  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ , 那么  $\delta n_i^\alpha < 0$ , 即  $\alpha$  相的物质的量减少; 如果  $\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$ , 那么  $\delta n_i^\alpha > 0$ , 即  $\alpha$  相的物质的量增多。

**Gibbs相率:** 一个复相系在平衡时的自由度等于独立组元数+2减去平衡共存相数  
热力学系统的自由度是系统能独立改变的强度变量的个数, 设每一相有  $k$  个组元, 整个系统有  $\sigma$  个相。

单相独立变量数:  $(k-1)+2$ , 平衡共存条件:  $(k+2)(\sigma-1)$

$$\Rightarrow f = (k+1)\sigma - (k+2)(\sigma-1) = k - \sigma + 2$$

如果某一相的独立组元数少了一个, 那么平衡条件也必定同时减少一个。

“2”来源于  $T$  和  $p$  这两个强度变量; 在固体中, 不一定为2, 压强为6个强度变量。

## 4.3 多元系的化学平衡

设一个化学反应的方程式可以写作  $0 = \sum \nu_i A_i$  (即将所有物质移到生成物一方), 设反应进度  $\xi$  满足  $dn_i = \nu_i d\xi$ , 那么类似上面的过程, 在  $\delta T = 0$ 、 $\delta p = 0$  的平衡条件下:

$$\delta G = \sum \mu_i \delta n_i = \sum \nu_i \mu_i \delta \xi$$

则立即可得平衡条件:  $\sum \nu_i \mu_i = 0$ 。

如果不满足平衡条件, 化学反应向生成物或反应物整体的化学势较低的方向进行。根据之前的判断, 需要  $\delta G < 0$ , 即  $\sum \nu_i \mu_i \delta \xi < 0$ 。如果  $\nu_i \mu_i > 0$ , 即生成物整体的化学势更大, 则  $\delta \xi < 0$ , 即反应逆向进行; 如果  $\nu_i \mu_i < 0$ , 即反应物整体的化学势更大, 则  $\delta \xi > 0$ , 即反应正向进行。

混合理想气体: 由实验定律 (Dalton分压定律和理想气体状态方程) 得  $pV = \sum n_i RT$ 。

Dalton分压定律:

$$p = \sum p_i, \quad p_i = \frac{n_i RT}{V}, \quad p = \sum p_i = \frac{\sum n_i RT}{V} \Rightarrow pV = \sum n_i RT, \quad p_i = x_i p$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{\sum n_i R}{p} dp \Rightarrow S = \sum n_i \left[ \int \frac{C_p}{T} dT - R \ln(px_i) + s_{i0} \right]$$

$$S = \sum n_i \left[ \int \frac{C_p}{T} dT - R \ln p + s_{i0} \right] - R \sum n_i \ln x_i$$



由于  $x_i < 1$  于是  $-R \sum n_i \ln x_i > 0$ 。

**Gibbs佯谬：**如果两气体是同种气体，根据熵的广延性，混合后的熵应等于混合前两气体的熵之和。因此，由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体，熵增由  $nR \ln 2$  突变为零。

解决方法：根据量子统计理论，基于全同粒子的不可分辨性。

理想气体的化学平衡

$$\mu_i = RT[\ln p_i + \varphi_i(T)]$$

$$dG = dG^\ominus + \sum \nu_i RT \ln x_i d\xi$$

定义反应商  $Q$ :  $\ln Q = \sum \nu_i \ln x_i$ :

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$$

当  $\Delta G = 0$  时，即达到反应平衡，记此时的  $Q$  为平衡常数  $K$ ，于是便得到：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K, \quad \Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

因此，反应商是判断可逆反应进程的一个重要的量，当  $Q > K$  时， $\Delta G > 0$ ，反应逆向进行；当  $Q < K$  时，反应正向进行；当  $Q = K$  时，达到化学平衡。

虽然这是在理想气体的情况下讨论的，但这里定义的平衡常数也可以类比套用在溶液中，相应地还能定义压强平衡常数等，它们本质上的区别不大。

## 4.4 热力学第三定律

**Nernst定理：**系统的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于0  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ 。

**Thomsen-Berthelot规则：**在等温条件下，低温化学反应向着放热方向进行(事实证明是错误的)。

相切假设： $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 在 $T=0$ 处的值一致，并且此时的斜率一致  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_0$ 。

对等温等压过程， $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ，自然在 $T=0$ 处， $\Delta H = \Delta G$ 。而化学反应向放热的方向进行  $\Delta Q < 0$ ，于是有  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} < 0$ 。

定理不能适用于“冻结的非平衡态”，适用于亚稳平衡态的等温过程（不一定是凝聚系）

定理推论：

$$(\Delta S)_T \approx \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0$$

$$(\Delta S)_T \approx \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Delta p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Delta p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0$$

还可以得出各种物质的热容  $C_y$  随绝对温度趋于0。

$$C_y = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y, \quad S(T, y) = S(T_0, y) + \int_{T_0}^T \frac{C_y}{T} dT$$

$$(\Delta S)_T = S'_0 - S_0 + \int_{T_0}^T (C'_y - C_y) \frac{dT}{T} = 0$$

当  $T \rightarrow 0$  时熵的数值与状态参量  $y$  的数值无关，是一个绝对常数。可以选择这个绝对常数为零，据此确定的熵称为绝对熵。系统的绝对熵随绝对温度趋于 0  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ 。

绝对零度不能达到原理：不可能通过有限步骤使物体冷却到绝对零度。

热力学第三定律是量子效应的宏观体现，必须用量子统计理论才能解释。热力学第三定律的表述有这三种：

1. Nernst 定理
2. 绝对熵随绝对温度趋于 0
3. 绝对零度不能达到原理

## 5. 近平衡态过程

### 5.1 气体分子的碰撞及其概率分布

#### 5.1.1 平均自由程及碰撞频率

设入射到一粒子的瞄准距离为 $b$ ，那么随着瞄准距离 $b$ 的增大，运动方向的偏折角（散射角）由大变小，对于性质相同的粒子，恰好使偏折角等于0的瞄准距离 $b_0 = d$ 称为粒子的有效直径，以 $d$ 为半径垂直于粒子入射方向的圆截面称为散射截面。由此，同类粒子间的碰撞截面 $\sigma\pi d^2$ ，而不同粒子间碰撞截面为 $\sigma = \frac{\pi}{4}(d_1 + d_2)^2$ 。

分子在相继的两次碰撞之间的匀速直线运动中走过的路程，称之为分子运动的自由程 $\lambda$ ，利用统计平均的方法确定分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 。分子在单位时间内与其他分子碰撞次数的平均值为分子的平均碰撞频率 $\bar{Z}$ ，分子的平均速率为 $\bar{v}$ ，平均自由飞行时间 $\tau = \frac{1}{\bar{Z}}$ 。显然有简单的关系：

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}}$$

假定其它分子不动，一分子以平均相对速度 $\bar{u}$ 运动，设单位体积内分子的数密度为 $n$ ，则分子的平均碰撞频率为：

$$\bar{Z} = n\sigma\bar{u}$$

现在考虑两个分子的Maxwell速度分布：

$$\begin{cases} (m_1 + m_2)\vec{V} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 \\ \vec{u} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{v}_1 = \vec{V} + \frac{\mu}{m_1}\vec{u} \\ \vec{v}_2 = \vec{V} - \frac{\mu}{m_2}\vec{u} \end{cases}$$

这样可以将其进行变量代换：

$$f(\vec{v}_1)d\vec{v}_1 \cdot f(\vec{v}_2)d\vec{v}_2 = f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2)d\vec{v}_1d\vec{v}_2 = f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) \begin{vmatrix} 1 & \frac{\mu}{m_1} \\ 1 & -\frac{\mu}{m_2} \end{vmatrix} d\vec{V}d\vec{u} = f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2)d\vec{V}d\vec{u}$$

而注意到

$$\begin{cases} m_1 m_2 = M\mu \\ m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = MV^2 + \mu u^2 \end{cases}$$

这样就立即可以得到:

$$f(\vec{v}_1) d\vec{v}_1 \cdot f(\vec{v}_2) d\vec{v}_2 = f(\vec{V}) d\vec{V} \cdot f(\vec{u}) d\vec{u}$$

对于同类粒子,  $m_1 = m_2 = m = 2\mu$ , 于是有  $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$ , 那么分子的平均碰撞频率  $\bar{Z} = \sqrt{2}n\sigma\bar{v}$ , 平均自由程  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ 。

### 5.1.2 分子碰撞的概率分布

取分子某一段自由运动的方向为  $x$  轴, 设  $t$  时刻在一截面附近的分子数目为  $N$ , 仅考虑线性响应, 那么  $|dN| \propto Ndx$ 。

$$-dN = KNdx \Rightarrow N = N_0 e^{-Kx}$$

$-dN/N_0$  就是分子的自由程处于  $(x, x+dx)$  区间的概率  $P(x)dx$ , 求平均自由程:

$$\bar{\lambda} = \int x \left( -\frac{dN}{N_0} \right) = -\frac{1}{K}$$

这样就求得了参数  $K = \frac{1}{\lambda}$ , 分子按自由程分布的概率密度:

$$P(\lambda) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}}$$

## 5.2 近平衡态中的输运

### 5.2.1 输运过程中的流

由于粒子的各项同性, 可以认为泻流出的粒子数密度近似为  $n_{\text{泻}} = \frac{1}{6}n$ , 那么在  $\Delta t$  时间内, 经过  $\Delta S$  面积由  $A$  到  $B$  部分的粒子数:  $N_{\text{泻}} = \frac{1}{6}n(\Delta S)\bar{v}\Delta t$ 。如果每个粒子携带的物理量为  $q$ , 那么相应的流为:

$$J_{A \rightarrow B} = \frac{\bar{v}}{6} [(nq)_A - (nq)_B] \Delta S$$

如果分子所携带的物理量在  $(z_0 - \bar{\lambda}, z_0 + \bar{\lambda})$  内变化缓慢, 那么输运过程中的流可以近似为:

$$J_{A \rightarrow B} = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d(nq)}{dz} \right]_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S$$

### 5.2.2 黏滞现象

流体作层流时, 通过任意一平行于流速方向的截面, 相邻两部分流体之间存在相互拖拽, 最终形成稳定的分层流动, 实验表明, 稳恒层流中, 任一面积为  $dS$  的截面所受的黏滞力正比于流速梯度和流层面积, 即

$$f = -\eta \frac{du}{dz} dS$$

$\eta$ 称之为黏性系数，负号表示黏滞力方向与流速方向相反。黏滞现象总是沿着由大到小的方向传递速度，从而阻滞相对滑动。通过这些可以给出动量流密度：

$$\vec{J}_P = -\eta \frac{d\vec{u}}{dz}$$

黏滞现象中，传递的是粒子的动量，于是每个粒子携带的动量  $p = mu$ ，那么

$$f_V = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d(nq)}{dz} \right]_{z=z_0} \bar{v}\bar{\lambda}\Delta S = -\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \left( \frac{du}{dz} \right) \Delta S$$

对比立即可以得到

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$$

### 5.2.3 热传导现象

由于物体各层温度不均匀而使能量从高温区传向低温区的现象称为热传导，实验表明，热传导中的热通量  $\Phi$  正比于温度梯度和传导面积：

$$\Phi = -\kappa \frac{dT}{dz} \Delta S$$

$\kappa$ 称为热导率，负号表示热流总是沿着由温度高的层向温度低的层传递的。在单位面积上流过的热量为热流密度  $\phi$ ，它满足Fourier热传导定律：

$$\phi = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

热传导中，传递的是能量，每个粒子携带的能量平均为  $\varepsilon = mc_V T$ ，于是对比可得

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V$$

### 5.2.4 扩散现象

当系统中粒子密度不均匀时，由于热运动使粒子从浓度高的地方迁移到浓度低的地方的现象称为扩散现象。对于相互扩散速度接近的扩散，称之为自扩散。对于自扩散，有Fick扩散定律：

$$J_n = -D \frac{dn}{dz}$$

$D$ 称为扩散系数，负号表示粒子总是向粒子密度减小的方向扩散。为了与上面对应，可以写作

$$J = -D \frac{d\rho}{dz} \Delta S$$

在扩散过程中，传递的物理量是质量，那么对比可得

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$$

### 5.2.5 Brown运动

根据Stokes黏滞定律，再考虑无规则的策动力 $\vec{F}(t)$ ，根据Newton第二定律，写出其运动方程

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -6\pi a \eta \frac{d\vec{r}}{dt} + \vec{F}(t)$$

为了简便起见，设一个维度的坐标为 $s$ ，将方程两边同时乘 $s$ ：

$$\begin{aligned} ms \frac{d^2 s}{dt^2} &= -6\pi a \eta s \frac{ds}{dt} + s F_s(t) \\ \Rightarrow \frac{1}{2} m \left( \frac{d^2 s^2}{dt^2} \right) - m \left( \frac{ds}{dt} \right)^2 &= -3\pi a \eta \frac{ds^2}{dt} + s F_s(t) \end{aligned}$$

对其取平均，由于 $s$ 和 $F_s$ 都无规则，取平均为0，于是

$$\Rightarrow \frac{1}{2} m \left( \frac{d^2 \overline{s^2}}{dt^2} \right) - k_B T = -3\pi a \eta \frac{d\overline{s^2}}{dt}$$

求解微分方程可得

$$\overline{s^2} = \frac{k_B T}{3\pi a \eta} t + \frac{mk_B T}{18\pi^2 a^2 \eta^2} (e^{-\frac{6\pi a \eta}{m} t} - 1)$$

记Einstein扩散系数

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}$$

那么随着时间的推移，第二项的作用越来越小，于是 $\overline{s^2} = 2Dt$ 。这样，虽然Brown粒子的运动是无规则的，但是其相对于初始位置的位移的平方的平均值却是有规律的。

# 统计物理

<b>6</b>	<b>近独立子的最概然分布</b>	<b>35</b>
6.1	粒子按能级分布	36
<b>7</b>	<b>Boltzmann统计</b>	<b>39</b>
7.1	定域子系热力学量的统计表达式	39
7.2	Boltzmann分布的应用	40
<b>8</b>	<b>Bose统计和Fermi统计</b>	<b>45</b>
8.1	热力学量的统计表达式	45
8.2	Bose和Fermi统计的应用	47
<b>9</b>	<b>系综理论</b>	<b>51</b>
9.1	微正则系综	52
9.2	正则系综	53
9.3	巨正则系综	56
9.4	三种系综之间的等效性	59





## 6. 近独立子的最概然分布

$\mu$ 空间（子相空间）描写子系运动状态的坐标和动量构成一个 $2r$ 维的空间

$\Gamma$ 空间（相空间）整个系统自由度 $s = Nr$ ，用 $2s$ 个坐标和动量作为直角坐标构成的空间

自由粒子的经典/量子描述

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad \vec{r} = (x, y, z)$$

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

线性谐振子的经典/量子描述

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

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

如果是两个都在运动的质点，设它们的约化质量 $\mu$ ，那么

$$\varepsilon = \frac{1}{2\mu}(p_r^2 + \mu^2\omega^2 r^2)$$

转子的经典/量子描述

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

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad \varepsilon = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

相格：一个状态对应于 $\mu$ 空间中的一个体积 $\sim h^r$ ，量子态数 =  $\mu$ 空间的体积/相格大小

态密度：单位能量间隔内可能的状态数 $D(\varepsilon)$

全同粒子系统：具有完全相同的内禀属性的同类粒子组成的系统

近独立子系组成的系统：粒子之间的相互作用很弱，相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，可以忽略不计，系统的总能量 $E$ 等于各个粒子能量 $\varepsilon_i$ 之和

若粒子之间完全没有相互作用，粒子之间不能交换能量，系统就不能达到平衡并保持

子系：在目前的讨论中，子系就是粒子

定域子系：各个粒子的波函数分别局域在空间的不同范围内，彼此没有重叠，遵从Boltzmann分布，适用于经典描述

非定域子系：粒子的波函数不定域，粒子的波函数彼此会发生重叠

全同性原理：全同粒子是不可分辨的，在含有多个全同粒子的系统中，将任何两个全同粒子加以对换，不改变整个系统的微观运动状态

假如全同粒子可以分辨，确定由全同近独立子系组成的系统的微观运动状态归结为确定每一个粒子的个体量子态。对于不可分辨的全同粒子，确定由全同近独立子系组成的系统的微观状态归结为确定每一个个体量子态上的量子数

boson：自旋为 $\hbar$ 整数倍的粒子，波函数是交换对称的。

fermion：自旋为 $\hbar$ 的半奇数倍的粒子，波函数是交换反对称的(Slater行列式)。

复合粒子：由boson或偶数个fermion组成 或 由奇数个fermion组成

Fermi系统：由fermion组成，遵从Pauli不相容原理

Bose系统：由boson组成，不受Pauli不相容原理的约束

Boltzmann系统：由可分辨的全同近独立子系组成，且处在一个个体量子态上的粒子数不受限制的系统

统计物理学的基本观点：宏观物质系统的特性是大量微观粒子运动的集体表现，宏观量是相应微观量的统计平均值

等概率原理（基本假设）：对于处于平衡态下的孤立系，系统各个可能的微观状态出现的几率相等

## 6.1 粒子按能级分布

### 6.1.1 微观状态数目

能级能量 $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_l$ ，相应的简并度 $g_1, g_2 \dots g_l$ ， $a_1, a_2 \dots a_l$ 代表能级上占据的粒子数。

自然有 $\sum_l a_l = N$ 、 $\sum_l a_l \varepsilon_l = E$ 。下面来计算按能级分布的微观状态数目

Boltzmann系统：

$$\Omega_{M,B} = \frac{N!}{\prod a_l!} \prod g_l^{a_l}$$

Bose系统：

$$\Omega_{B,E} = \prod \frac{(g_l + a_l - 1)!}{a_l! (g_l - 1)!}$$

Fermi系统：

$$\Omega_{F,D} = \prod \frac{g_l!}{a_l! (g_l - a_l)!}$$

经典系统：(划分小间隔  $h_0 = \delta q_i \delta p_i$ ,  $h_0$  足够小)

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

统计规律：在一定宏观状态下，某一时刻系统以一定的几率处于某一微观运动状态

力学规律：在一定初始条件下，某一时刻系统必然处于一确定的运动状态

最概然分布：一定宏观状态下所有可能出现的微观分布中，出现概率最大的分布  
组成系统的粒子数很大时，若最概然分布出现的几率，远大于其他分布的几率， $\rightarrow$  等于平均分布

### 6.1.2 三种分布

运用Stirling公式得出三种分布的分布( $m! = m^m e^{-m} \sqrt{2\pi m}$ ,  $m \gg 1$ )

Boltzmann分布：

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum \ln a_l! - \sum a_l \ln g_l = N \ln N + \sum a_l \ln \frac{g_l}{a_l}$$

$$\delta \ln \Omega = \sum \ln \left( \frac{g_l}{a_l} \right) \delta a_l - \sum \delta a_l = 0, \quad \delta N = 0, \quad \delta E = 0$$

$$\Rightarrow \delta \ln \Omega = \alpha \delta N + \beta \delta E \quad \Rightarrow \quad \tilde{a}_l = g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$$

可以计算二阶微分来验证是极大值。

$$\delta^2 \ln \Omega = - \sum \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} < 0$$

Bose分布：

$$\ln \Omega = \sum \ln(g_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(g_l - 1)!$$

设  $a_l \gg 1$ 、 $g_l \gg 1$ ，则可以简化为

$$= \sum (g_l + a_l) \ln(g_l + a_l) - a_l \ln a_l - g_l \ln g_l$$

$$\delta \ln \Omega = \sum \ln \left( \frac{g_l}{a_l} + 1 \right) \delta a_l = 0, \quad \delta N = 0, \quad \delta E = 0$$

$$\Rightarrow \delta \ln \Omega = \alpha \delta N + \beta \delta E \quad \Rightarrow \quad \tilde{a}_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1}$$

Fermi分布：

$$\ln \Omega = \sum \ln g_l! - \ln a_l! - \ln(g_l - a_l)! = \sum g_l \ln g_l - a_l \ln a_l - (g_l - a_l) \ln(g_l - a_l)$$

$$\delta \ln \Omega = \sum \ln \left( \frac{g_l}{a_l} - 1 \right) \delta a_l = 0, \quad \delta N = 0, \quad \delta E = 0$$

$$\Rightarrow \delta \ln \Omega = \alpha \delta N + \beta \delta E \quad \Rightarrow \quad \tilde{a}_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} + 1}$$

仔细观察三种分布，发现它们之间的联系。

非简并条件： $\frac{a_l}{g_l} \ll 1$

$$\Omega_{B,E} \approx \prod \frac{g_l^{a_l}}{a_l!}, \quad \Omega_{F,D} \approx \prod \frac{g_l^{a_l}}{a_l!}$$

$$\Rightarrow \Omega_{B,E} = \Omega_{F,D} = \frac{1}{N!} \Omega_{M,B}$$

非简并条件还可以表述为： $e^{-\alpha} \ll 1$

$$\tilde{a}_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} \pm 1} \approx g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$$

## 7. Boltzmann统计

### 7.1 定域子系热力学量的统计表达式

定义子系配分函数：

$$Z = \sum g_l e^{-\beta \epsilon_l}$$

下面将用该配分函数来表示各个热力学量，注意到  $\sum a_l = \sum g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$ ，于是有  $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$ 。

内能：

$$U = \sum a_l \epsilon_l = \sum \epsilon_l g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

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

外界作用力：

$$\mathrm{d}W = \sum Q_\alpha \mathrm{d}q_\alpha, \quad Q_\alpha = \sum \frac{\partial \epsilon_l}{\partial q_\alpha} a_l = -\frac{N}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} Z$$

$$Q_\alpha = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln Z$$

热量：

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W, \quad \mathrm{d}W = \sum Q_\alpha \mathrm{d}q_\alpha = \sum a_l \mathrm{d}\epsilon_l$$

$$\mathrm{d}Q = \sum \epsilon_l \mathrm{d}a_l$$

没有微观对应量。



熵:

$$dS = \frac{1}{T}(dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha)$$

设积分因子为 $\beta$ , 则 $\beta(dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha)$ 为全微分。

$$\begin{aligned}\beta(dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha) &= -N\beta d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) + N \sum \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln Z dq_\alpha \\ &= -N\beta d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) + Nd(\ln Z) - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z d\beta = Nd(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}\end{aligned}$$

$$dS = Nk_B T d(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$$

$$\text{取 } S = Nk_B T (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$$

$$S = k_B [N \cdot (\ln N + \alpha) + \beta U] = k_B [N \ln N + \sum (\alpha + \beta \epsilon_l) a_l] = k_B [N \ln N + \sum a_l \ln \frac{g_l}{a_l}] = k_B \ln \Omega$$

这便是Boltzmann关系

$$S = k_B \ln \Omega$$

熵代表系统的混乱程度, 微观状态数越多, 系统熵越大

对满足经典极限条件的Bose和Fermi系统:

$$S = k_B \ln \frac{\Omega_{M,B}}{N!}$$

经典统计中的热力学函数:

$$Z = \sum e^{-\beta \epsilon_l} \cdot \frac{\Delta g_l}{h_0^r}$$

$$Z = \int e^{-\beta \epsilon_l} \frac{d\Omega}{h_0^r} = \int \dots \int e^{-\beta \epsilon_l} \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_r dp_1 dp_2 \dots dp_r}{h_0^r}$$

## 7.2 Boltzmann分布的应用

### 7.2.1 Maxwell速度分布

由于速度各方向独立, 并且有速度的各向同性, 于是不妨有一个试探分布函数:  $f = Be^{-C(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$ , 考虑归一化等条件, 来求解参数 $B$ 和 $C$ :

$$\iiint Be^{-C(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \int_0^\infty Be^{-Cv^2} \cdot 4\pi v^2 dv = 1 \Rightarrow B \left( \sqrt{\frac{\pi}{C}} \right)^3 = 1$$

$$\iiint \frac{1}{2} m v^2 Be^{-C(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 Be^{-Cv^2} \cdot 4\pi v^2 dv = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow C = \frac{m}{2k_B T}, B = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

于是得出 $f(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$ , 当然也可以给出速度分布律:

$$F(v) = \iint f v^2 \cos \varphi d\varphi d\theta = 4\pi v^2 f(v)$$

还可以从Boltzmann统计的理论出发来推导:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad N = \frac{V}{h^3} \iiint e^{-\alpha - \beta \varepsilon} dp_x dp_y dp_z \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$$

现在将分布函数归一化, 那么就有

$$f(v_x, v_y, v_z) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

下面介绍几个常用的速率:

1. 最概然速率 $v_p$ :

$$\frac{dF}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

2. 平均速率 $\bar{v}$ :

$$\bar{v} = \int v F(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

3. 方均根速率 $v_{rms}$ :

$$\overline{v^2} = \int v^2 F(v) dv, \quad v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

引入泻流数率:

$$d\Gamma dS dt = f \cdot dv_x dv_y dv_z \cdot v_x dt dS \Rightarrow d\Gamma = f \cdot v_x d^3v$$

$$\Gamma = n \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \int_0^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

上面的都是三维的速度分布, 也可以很容易地给出一维、二维的速度分布。由于多维的速度分布中各个方向的速度相互独立, 所以也可以将其拆解为多个单方向的分布函数。

## 7.2.2 能均分定理

能量均分定理: 系统微观能量表达式中每一个独立的平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}k_B T$   
(对经典系统) 单原子分子理想气体 $\varepsilon = \frac{3}{2}k_B T$ ,  $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ ,  $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$ , 双原子分子理想气体 (不考虑相对运动)  $C_V = \frac{5}{2}Nk_B$ 。

## 7.2.3 理想气体的性质

利用上面的统计理论来得出理想气体的状态方程:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad Z = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \iiint e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$$

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \Rightarrow p = Nk_B T \frac{1}{V} \quad pV = Nk_B T = nRT, \quad k_B = \frac{R}{N_A}$$

粒子满足经典极限条件:

$$e^{-\alpha} \ll 1 \Rightarrow \frac{N}{Z} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$$



$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{2m\varepsilon} \sim \frac{h}{2\pi mk_B T}$$

$$\Rightarrow n\lambda^3 \ll 1 \Rightarrow \lambda \ll \delta\bar{r}$$

也就是说, 平均热波长远小于粒子之间的平均距离, 粒子作为波包彼此之间的重叠可忽略 (即可分辨)

现在来看看理想气体的热容, 暂时不考虑原子内电子的运动, 现在考虑异核的双原子分子:

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v \Rightarrow Z = Z^t Z^r Z^v, C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^v$$

$$Z^t = V \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}, U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^t = \frac{3}{2} N k_B T, C_V^t = \left( \frac{\partial U^t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

$$Z^v = \sum e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$C_V^v = \left( \frac{\partial U^v}{\partial T} \right)_V = N k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2}$$

令  $\hbar\omega = k_B \theta_v$ ,  $\theta_v \sim 10^3 \text{K}$ , 常温下  $T \ll \theta_v$ , 于是  $C_V^v \rightarrow N k_B \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \rightarrow 0$ . 也就是说, 在常温范围, 双原子分子的振动能级间距远大于  $k_B T$ , 在常温下振动自由度不参与能均分。

$$Z^r = \sum (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}\beta}$$

令  $k_B \theta_r = \frac{\hbar^2}{2I}$ , 并采用积分代替求和, 于是有

$$Z^r = \sum (2l+1) e^{-l(l+1)\frac{\theta_r}{T}} = \int e^{-\frac{\theta_r}{T}x} dx$$

$$Z^r = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta \hbar^2}, U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^r = N k_B T, C_V^r = \left( \frac{\partial U^r}{\partial T} \right)_V = N k_B$$

同核双原子分子 (氢), 必须考虑全同性的影响。若两个氢核自旋平行, 则  $l$  取奇数; 若两个氢核自旋反平行,  $l$  取偶数。(概率  $3/4$ 、 $1/4$ ) 对于异核双原子分子, 现在采用经典统计的观点, 即设相格  $h_0$  足够小:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I}(p_\varphi^2 + \frac{1}{\cos^2 \varphi} p_\theta^2) + \frac{1}{2\mu}(p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2), Z = Z^t Z^v Z^r$$

$$Z^t = \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h_0^3} = V \left( \frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{3/2} C_V^t = \frac{3}{2} N k_B$$

$$Z^v = \int e^{-\frac{\beta}{2\mu}(p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2)} \frac{dr dp_r}{h_0} = \frac{2\pi}{h_0 \beta \omega} C_V^v = N k_B$$

$$Z^r = \int e^{-\frac{\beta}{2I}(p_\varphi^2 + \frac{1}{\cos^2 \varphi} p_\theta^2)} \frac{d\varphi d\theta dp_\varphi dp_\theta}{h_0^2} = \frac{8\pi^2 I}{h_0^2 \beta} C_V^r = N k_B$$

下面来讨论理想气体的熵, 理想气体按其构成粒子的量子本性应遵从 Bose 或 Fermi 分布, 由于满足经典极限条件, 粒子间的量子统计关联可以忽略。

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

$$S = \frac{3}{2}Nk_B \ln T + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk_B \left[ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{2\pi mk_B}{h^2} \right) \right]$$

理想气体的化学势:  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$

$$F = U - TS = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z - T \cdot Nk_B (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + Nk_B T \ln N - k_B T N$$

$$= -Nk_B T \ln Z + k_B T (N \ln N - N)$$

$$\mu = -k_B T \ln \frac{Z}{N} = -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

### 7.2.4 顺磁性固体

顺磁性固体: 磁性离子定域在晶体的特定格点上, 密度比较低, 彼此相距足够远, 其相互作用可以忽略。设 $n$ 为单位体积中磁性离子数。

$$Z = e^{\beta\mu\mathcal{B}} + e^{-\beta\mu\mathcal{B}}, \quad \mathcal{M} = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \ln Z = n\mu \tanh \left( \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} \right)$$

$$S = Nk_B (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) = Nk_B [\ln 2 + \ln \cosh \left( \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} \right) - \left( \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} \right) \tanh \left( \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} \right)]$$

在弱场或高温条件下

$$\mathcal{M} \approx n\mu \cdot \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} = \chi \mathcal{H}$$

$$S \approx nk_B \ln 2$$

这正好对应了每个磁矩各有两个可能的状态。

在强场或低温条件下

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

$$S \approx 0 = k_B \ln 1$$

也就是说, 所有的磁矩沿外磁场方向。



## 8. Bose统计和Fermi统计

满足经典极限条件（非简并条件）的气体称为非简并气体，不论是由boson还是Fermion构成，都可以用Boltzmann分布处理；不满足非简并条件的气体称为简并气体，需要分别用Bose分布或Fermi分布处理。微观粒子全同性原理带来的量子统计关联对简并气体的宏观性质产生决定性的影响，使Bose气体和Fermi气体的性质迥然不同。

采用平均分布的观点，把 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $q_\alpha$ 看作由实验确定的已知参量， $N$ 和 $E$ 是 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $q_\alpha$ 的函数。平均分布与最概然分布虽然概念不同，但分布的表达式完全相同。在实际应用中，平均分布与最概然分布的区别仅在于将 $\alpha$ ,  $\beta$ 还是 $N$ 和 $E$ 求出看作已知量。

最概然分布必然是具有非常陡的极大值的分布，微观量的最概然值与平均值是相等的。

### 8.1 热力学的统计表达式

定义巨配分函数：

$$\begin{aligned}\text{Bose统计: } \ln \Xi &= -\sum g_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) \\ \text{Fermi统计: } \ln \Xi &= +\sum g_l \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})\end{aligned}$$

下面将用配分函数来表示各个热力学量

系统平均总粒子数：

$$a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} \pm 1}, \quad \ln \Xi = \pm \sum g_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$$

$$\bar{N} = \sum a_l = \sum \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} \pm 1} = \sum \frac{g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}{1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}$$

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

内能:

$$U = \sum a_l \varepsilon_l = \sum \frac{g_l \varepsilon_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$$

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

外界作用力:

$$Q_\alpha = \sum \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial q_\alpha} a_l$$

$$Q_\alpha = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln \Xi$$

熵:

$$dS = \frac{1}{T} (dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha - \mu dN)$$

取积分因子 $\beta$ , 使 $\beta(dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N})$ 为恰当微分

$$\begin{aligned} \beta(dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}) &= -\beta d(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) + \sum \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln \Xi dq_\alpha - \alpha d(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) \\ &= d(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) \end{aligned}$$

故 $\beta \propto \frac{1}{T}$ ,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) = k_B (\ln \Xi + \beta U + \alpha \bar{N}) \\ &= \sum \pm g_l \ln g_l \mp g_l \ln (g_l \mp a_l) + a_l \ln \left( \frac{g_l \mp a_l}{a_l} \right) \end{aligned}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

巨热力势:

$$\begin{aligned} J &= F - \mu N = U - TS - \mu N \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - k_B T (\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) - \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \end{aligned}$$

$$J = -k_B T \ln \Xi$$

## 8.2 Bose和Fermi统计的应用

### 8.2.1 弱简并理想Fermi和Bose气体

设 $g$ 是由粒子自旋引起的可能的简并度，那么

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

$$N = g \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1}, \quad U = g \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} \pm 1}$$

令 $x = \beta\varepsilon$ ，于是

$$N = g \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{\alpha+x} \pm 1}, \quad U = g \cdot \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \cdot k_B T \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{\alpha+x} \pm 1}$$

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

第一项近似为Boltzmann分布，弱简并下保留两项

$$N = g \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} V e^{-\alpha} (1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-\alpha}), \quad U = \frac{3}{2} g \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} V k_B T e^{-\alpha} (1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{-\alpha})$$

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

$e^{-\alpha}$ 可以用Boltzmann分布结果 $e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{g}$ 。

### 8.2.2 Bose-Einstein凝聚

考虑 $N$ 个全同近独立boson组成的系统，设粒子自旋为0。

设最低能量 $\varepsilon_0 = 0$ ，则 $\mu < 0$ 。当粒子数密度 $n$ 给定时，能级间距远小于 $k_B T$ 时，或者高温极限下，可以采用准连续近似将求和变为积分

$$\sum \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{k_B T}} - 1} = n \rightarrow \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1} = n$$

当 $T \rightarrow T_c$ 时， $\mu \rightarrow -0$ ，可得 $T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk_B} n^{2/3}$

当 $T < T_c$ 时， $\mu \rightarrow -0$ ，处在能级 $\varepsilon = 0$ 的粒子数不可忽略，用积分代替求和产生了很大的误差，于是有修正：

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

这样得出：

$$n_{\varepsilon>0} = n \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \Rightarrow n_0 = n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

温度在 $T < T_c$ 时玻色粒子将在能级 $\varepsilon = 0$ 凝聚，其粒子数密度 $n_0$ 与总粒子数 $n$ 具有相同的量级，即宏观量级的粒子凝聚在能量基态。这个现象称为Bose-Einstein凝聚，称 $T_c$ 为凝聚温度。

$$U = 0.770 N k_B T \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad C_V = 1.925 N k_B \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

凝聚体的能量、动量、熵为0, 对压强没有贡献,  $C_V$ 对 $T$ 的偏导数存在突变。

出现凝聚体的条件:  $n\lambda^3 \geq 2.612$ 。

### 8.2.3 光子气体

由之前的分析已知, 平衡辐射中粒子数不守恒, 所以 $\mu = 0$ , 即 $\alpha = 0$ 。现在来得出辐射场的内能:

$$p = \hbar k, E = \hbar\omega \Rightarrow E = cp, p = \frac{\hbar\omega}{c}$$

将辐射场看做由光子组成的光子气体, 则其态密度:

$$D(\omega)d\omega = 2 \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dp = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

式中的2是考虑了光子的自旋 $\pm 1$ , 于是内能:

$$Ud\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

$$U = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} VT^4$$

$$\Gamma = \frac{1}{4}cu \Rightarrow J_u = \frac{\pi^2 k_B T^4}{60c^2 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4$$

下面来用巨配分函数来推导

$$\ln(\Xi) = -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega = \frac{\pi^2 V}{45c^3} \frac{1}{(\beta\hbar)^3}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} VT^4$$

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

### 8.2.4 金属中的自由电子气体

Fermi分布函数  $f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$ 。

首先考虑 $T = 0K$ 的情形, 设此时的化学势为 $\mu_0$ , 那么不难发现:

$$f = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu_0 \\ 0 & \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$

于是对态密度的积分上限便可以取作 $\mu_0$ :

$$2 \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = N, \Rightarrow \mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

相应地可以定义Fermi动量、Fermi温度等:  $\mu_0 = \frac{p_F^2}{2m}$ 、 $k_B T_F = \mu_0$ 。

$$U_0 = 2 \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{2/3} d\varepsilon = \frac{3N}{5\mu_0}, p = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2}{5} n\mu_0$$



当 $T > 0K$ 时, 不容易计算, 先作定性的分析:

$$f \begin{cases} > \frac{1}{2} & \varepsilon < \mu_0 \\ = \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu_0 \\ < \frac{1}{2} & \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$

在 $0K$ 时电子占据了从 $0$ 到 $\mu(0)$ 的每一个量子态, 温度升高时, 电子有可能跃迁到能量较高的未被占据的状态去。但处在低能态的电子要跃迁到未被占据的状态, 必须吸取很大的能量(能级间距较大), 可能性极小。所以绝大多数状态的占据情况实际上并不改变, 只在 $\mu$ 附近数量级为 $k_B T$ 的能量范围内占据情况发生改变。

只有在 $\varepsilon = \mu$ 附近, 量级为 $k_B T$ 的能量范围内的电子对热容有贡献, 由此来估算电子气体对热容的贡献:

$$N_{eff} = N \frac{k_B T}{\mu}, \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B \frac{k_B T}{\mu}$$

如果作定量的计算:

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

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

定义常数 $C = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$ , 并利用如下的式子将两积分变形近似( $\eta(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$ 或 $\varepsilon^{3/2}$ 、 $\varepsilon - \mu = k_B T x$ ):

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} &= k_B T \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^\infty \frac{\eta(\mu + k_B T x)}{e^x + 1} dx = k_B T \int_0^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{\eta(\mu - k_B T x)}{e^{-x} + 1} dx + k_B T \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + k_B T x)}{e^x + 1} dx \\ &= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + k_B T \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + k_B T x) - \eta(\mu - k_B T x)}{e^x + 1} dx \\ &\int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + k_B T \cdot 2k_B T \eta'(\mu) \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx + \dots \approx \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^1 \eta'(\mu) \end{aligned}$$

上述两个积分变为:

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

当 $T \rightarrow 0$ 时, 将这些量进行Taylor展开并取一阶近似:

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{-2/3} = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$

$$U = \frac{3}{5}N\mu_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$$
$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = N \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2}{\mu_0} T = \gamma_0 T$$

## 9. 系综理论

经过相空间任何一点的轨道只能有一条。轨道的运动方向完全由 $\dot{p}$ ,  $\dot{q}$ 确定。Hamilton量和它的微商是单值函数。

系统从某一初态出发,代表点在相空间的轨道或者是一条封闭曲线,或者是一条自身永不相交的曲线。

系统从不同的初态出发,代表点沿相空间中不同的轨道运动时,不同的轨道也不相交。

代表点密度 ( $\tilde{\rho}$ ):  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\Omega = \mathcal{N}$

Liouville定理: 一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动, 其邻域的代表点密度是时间无关的常数

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H]$$

而代表点的增加数:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} dt d\Omega$ ; 代表点的流出数:  $\sum \left( \frac{\partial(\rho \dot{q}_\alpha)}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_\alpha)}{\partial p_\alpha} \right) dt d\Omega$   
于是由代表点数目的守恒立即可以得出

$$\frac{d\rho}{dt} = - \sum \left( \frac{\partial(\rho \dot{q}_\alpha)}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_\alpha)}{\partial p_\alpha} \right) = -[\rho, H]$$

即 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ 。对于该方程, 它对于变换 $t \rightarrow -t$ 保持不变, 说明Liouville定理是可逆的, 这表明Liouville定理是纯力学规律的结果。

**统计系综:** 设想有大量结构完全相同的系统, 在相同的宏观条件下, 彼此独立处在不同的微观状态, 即假想相空间中每一个微观状态的代表点上都有一个系统。

在统计系综所包含的大量系统中, 在时刻 $t$ 运动状态处在 $d\Omega$ 的代表点数目, 即系统数将与概率 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\Omega$ 成正比。力学量对微观状态的平均可以理解为微观量 $B$ 在统计系综上的平均值, 称为系综平均值。

- ♣ 微正则系综是系统为孤立系统, 相当于 $(E, V, N)$ 一定;
- ♣ 正则系综与大热源接触并达到平衡, 相当于 $(T, V, N)$ 一定;
- ♣ 巨正则系综与大热源、大粒子源都接触并都达到平衡, 相当于 $(T, V, \mu)$ 一定。

经典理论中, 系统可能的微观运动状态在相空间构成一个连续分布。在时刻 $t$ 系统的微观状态处在 $d\Omega$ 内的概率可以表为 $\rho(q, p; t)d\Omega$ ,  $\rho$ 为分布函数(概率密度函数), 满足归一化条件:  $\int \rho(q, p; t)d\Omega = 1$ 。当微观状态处在 $d\Omega$ 范围内, 微观量 $B$ 的数值为 $B(q, p)$ 。微观量 $B$ 在一切可能的微观状态上的平均值(与微观量相应的宏观量)为 $\overline{B(t)} = \int B(q, p)\rho(q, p; t)d\Omega$ 。

量子理论中, 对于给定的宏观条件下, 系统有大量的可能的微观状态。以指标 $s = 1, 2, \dots$ 表示可能的微观态。用 $\rho_s(t)$ 表示 $t$ 时刻系统处在 $s$ 态的概率。称 $\rho_s(t)$ 为分布函数, 则归一化条件 $\sum \rho_s(t) = 1$ , 微观量 $B$ 在一切可能微观态上的平均值 $\overline{B(t)} = \sum B_s \rho_s(t)$ 。对于处在平衡状态的孤立系统:

1. 系统处在平衡状态, 宏观性质不随时间改变, 必不含时间量。
2. 根据Liouville定理,  $\rho$ 仅是能量的函数, 即 $\rho$ 不随时间变化。

系统从任一初态出发, 沿正则方程确定的轨道运动, 概率密度 $\rho$ 是不随时间改变的常数, 受外界作用发生跃迁后系统沿 $E \rightarrow E + \Delta E$ 内的另一轨道运动, 也是不随时间改变的常数。但不同轨道的 $\rho$ 是否相同, Liouville定理不能回答。

## 9.1 微正则系综

对于孤立系统, 具有确定的 $N$ 、 $V$ 和 $E$ , 由这样的系统构成系综, 在 $E \rightarrow E + \Delta E$ 能量范围, 系统的所有可能的微观状态的概率密度都相等。

### 9.1.1 等概率原理

等概率原理(微正则分布):  $E \rightarrow E + \Delta E$ 内一切轨道的 $\rho$ 都相等, 则在 $E \rightarrow E + \Delta E$ 能量范围的所有可能的微观状态上概率密度就都相等, 是不随时间改变的常数。(基本假设)

$$\text{经典表达式} \quad \rho(q, p) = \begin{cases} C \quad (C \neq 0) & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ 0 & (H(q, p) < E) \cup (H(q, p) > E + \Delta E) \end{cases}$$

$$\text{量子表达式} \quad \rho_s = \frac{1}{\Omega}, \quad \Omega = \frac{1}{\prod N_i! h_0^{N_i r_i}} \int_E^{E+\Delta E} d\Omega$$

### 9.1.2 微正则系综的热力学公式

考虑一个孤立系统 $A^{(0)}$ , 它由微弱相互作用的两个系统 $A_1$ 与 $A_2$ 构成。

$$\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2), \quad E_1 + E_2 = E^{(0)}$$

$\Omega^{(0)}$ 的极大值非常陡, 其它能量分配出现的概率远小于最概然能量分配出现的几率。

$$\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_1} = 0$$

由于 $dE_1 + dE_2 = 0$ , 所以可以分离变量:

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = - \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1} (\ln \Omega_1(E_1))_{N,V} &= \frac{\partial}{\partial E_2} (\ln \Omega_2(E_2))_{N,V} \\ dU &= TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN) \\ \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} &= \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Omega)_{N,V} = \frac{1}{k_B T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Omega)_{N,V} = \frac{1}{k_B T} \\ \alpha &= \frac{\partial}{\partial N} (\ln \Omega)_{E,V} = -\frac{\mu}{k_B T} \\ \gamma &= \frac{\partial}{\partial V} (\ln \Omega)_{N,E} = \frac{p}{k_B T} \end{aligned}$$

那么自然而然，当平衡时，有 $\alpha_1 = \alpha_2$ 、 $\beta_1 = \beta_2$ 、 $\gamma_1 = \gamma_2$ ，即 $T_1 = T_2$ 、 $p_1 = p_2$ 、 $\mu_1 = \mu_2$ 。

## 9.2 正则系综

■ 与大热源接触而达到平衡的系统，具有确定的 $N$ 、 $V$ 、 $T$ 。

系统与热源构成的复合系统是孤立系，具有确定的能量，设系统和热源的作用很弱，热源很大，有 $\begin{cases} E + E_r = E^{(0)} \\ E \ll E^{(0)} \end{cases}$ ，系统处于状态 $s$ 的概率 $\rho_s = \frac{\Omega_r(E^{(0)} - E_s)}{\Omega(E^{(0)})}$ 。取 $\ln \Omega_r$ ，展开两项，有

$$\ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) + \left( \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E^{(0)}} \cdot (-E_s) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s$$

$$\rho_s = \frac{\Omega_r(E^{(0)} - E_s)}{\Omega(E^{(0)})} = \frac{\Omega_r(E^{(0)})}{\Omega(E^{(0)})} e^{-\beta E_s} \Rightarrow \rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, Z = \sum e^{-\beta E_s}$$

如果 $g_l$ 为能级 $E_l$ 的简并度，那么该式将改写为

$$\rho_l = \frac{1}{Z} g_l e^{-\beta E_l}, Z = \sum g_l e^{-\beta E_l}$$

对于经典的情形，则有表达式

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

### 9.2.1 正则系综的热力学公式

$$U = \sum \rho_s E_s = \sum \frac{E_s}{Z} e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$Q_\alpha = \sum \rho_s \frac{\partial E_s}{\partial q_\alpha} = \sum \frac{\partial E_s}{\partial q_\alpha} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln Z$$

$$\beta(dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha) = -\beta d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) + \sum \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln Z dq_\alpha = d(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$$

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

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z$$

这些与之前的Boltzmann分布所得出的式子极为相似。下面来考察能量的涨落 ( $\overline{(E - \bar{E})^2}$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\sum E_s e^{-\beta E_s}}{\sum e^{-\beta E_s}} \right) = - \frac{\sum E_s^2 e^{-\beta E_s}}{\sum e^{-\beta E_s}} + \left( \frac{\sum E_s e^{-\beta E_s}}{\sum e^{-\beta E_s}} \right)^2 = -(\bar{E}^2 - \bar{E}^2) \\ \overline{(E - \bar{E})^2} &= - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B T^2 C_V \end{aligned}$$

能量的相对涨落:

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{\bar{E}^2} \sim \frac{N}{N^2} \sim \frac{1}{N}$$

热力学第三定律绝对熵:  $Z = \sum g_l e^{-\beta E_l} = g_0 e^{-\beta E_0} + g_1 e^{-\beta E_1} + \dots$ ,  $S_0 = k_B \ln g_0$ 。

当温度  $T \rightarrow 0$  时, 系统除基态外, 激发态的贡献可以忽略。基态非简并:  $g_0 = 1$ ,  $S_0 = k_B \ln 1 = 0$ 。基态简并:  $g_0 < N$ ,  $N \gg 1 \Rightarrow \ln N \ll N$ ,  $\frac{S_0}{N} \sim \frac{O(\ln N)}{N} = 0$ 。

热力学极限: 在保持  $N/V = n$  一定下取  $N \rightarrow \infty$ 、 $V \rightarrow \infty$  的极限, 热力学极限下, 能量的相对涨落  $\rightarrow 0$

系统具有能量  $E$  的概率  $\rho(E)$  与  $g(E)e^{-\beta E}$  成正比。 $e^{-\beta E}$  随  $E$  增加而迅速减少, 但  $g(E)$  随  $E$  的增加而迅速增加, 两者的乘积使  $\rho(E)$  在某一能量平均值  $\bar{E}$  处具有尖锐的极大值。

这说明正则系综与微正则系综是等价的。用正则分布和微正则分布求得的热力学量实际上相同。用这两个分布求热力学量实质上相当于选取不同的特性函数, 即微正则系综的特性函数是选取自变量为  $N$ ,  $S$ ,  $V$  的内能  $U$ , 而正则系综的特性函数是自变量为  $N$ ,  $V$ ,  $T$  的自由能  $F$  为特性函数。鉴于正则系综计算比微正则系综简便, 采用正则系综做计算。

## 9.2.2 正则系综的应用

### 9.2.2.1 实际气体的理想物态方程

气体在低密度下可以忽略分子间的相互作用, 看作理想气体; 在高密度下要计及分子间的相互作用, 看作实际气体, 用系综理论处理。下讨论单原子分子的经典气体。其能量  $E = \frac{p_i^2}{2m} + \phi(r_{ij})$ 。

假设总的相互作用能量可表为各分子对的相互作用能量之和。式中  $\phi(r_{ij})$  表示第  $i$  个分子与第  $j$  个分子的互作用能量, 只与这两个分子的距离  $r_{ij}$  有关。

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta E} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \dots \int e^{-\beta \sum \phi(r_{ij})} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot Q, \quad Q = \int \dots \int e^{-\beta \sum \phi(r_{ij})} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

定义函数  $f_{ij} = e^{-\beta \phi(r_{ij})} - 1$ , 当  $r_{ij}$  大于分子的互作用力程时, 分子之间的相互作用势能  $\phi(r_{ij}) = 0$ , 这时函数  $f_{ij} = 0$ , 位形积分  $Q$  化为

$$\int \dots \int \prod (1 + f_{ij}) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = \int \dots \int (1 + \sum f_{ij} + \sum \sum f_{ij} f_{i'j'} + \dots) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

如果在上式中只保留第一项, 相当于理想气体近似:  $Z = \frac{1}{N} \left[ V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right]^N$

保留头两项而略去以后各项 (两个分子出现在力程范围的概率更大), 设  $\vec{r}$  为两分子相对坐标

$$\int \cdots \int f_{12} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_n \cdot \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2} \cdot V^{N-2} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int f_{12} d\vec{r}$$

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

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

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

设  $B = -\frac{N_A}{2} \int f_{12} d\vec{r}$ , 于是立即可以得到:

$$pV = Nk_B T \left( 1 + \frac{nB}{V} \right)$$

考虑 Sutherland 势  $\begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\phi_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 & r \geq r_0 \end{cases}$

$$B = -\frac{N_A}{2} \int_0^\infty (e^{-\phi/k_B T} - 1) \cdot 4\pi r^2 dr = 2\pi N_A \left[ \int_0^{r_0} r^2 dr - \int_{r_0}^\infty \frac{\phi_0 r_0^6}{k_B T r^6} \cdot r^2 dr \right] = 2\pi N_A \left( \frac{r_0^3}{3} - \frac{\phi_0 r_0^3}{3k_B T} \right)$$

$$\text{设 } b = \frac{2\pi N_A r_0^3}{3}, \quad a = \frac{2\pi N_A^2 \phi_0 r_0^3}{3},$$

$$pV = Nk_B T \left( 1 + \frac{nb}{V} \right) - \frac{an^2}{V}$$

$$1 + \frac{nb}{V} \approx \frac{1}{1 - \frac{nb}{V}}, \Rightarrow p = \frac{Nk_B T}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V} \Rightarrow \left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = Nk_B T$$

这正是熟知的 van der Waals 方程

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

### 9.2.2.2 固体的热容

将固体中相邻两原子之间的作用看做简谐振子, 根据量子理论, 体系的能量可以写作  $E = \phi_0 + \sum_{3N} \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$ , 于是可以写出配分函数  $Z$ :

$$Z = \sum e^{-\beta E_s} = e^{-\beta \phi_0} \prod \frac{e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = (\phi_0 + \sum \frac{\hbar \omega_i}{2}) + \sum \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$$

Einstein 假设: 振子都有相同的频率, 当  $\hbar \omega \gg k_B T$  时, 振子同时被冻结

Debye 模型: 把固体看作连续弹性媒质,  $3N$  个简正振动是弹性媒质的基本波动。把简正振动的激发量子看成一种“元激发”或“准粒子”——声子。

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



$$\int_0^{\omega_D} B\omega^2 d\omega = 3N, \Rightarrow \omega_D^3 = \frac{9N}{B}, \quad \frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \beta\hbar\omega$$

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} B\omega^2 \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega$$

高温下,  $\beta\hbar\omega_D \ll 1$ ,

$$e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega \Rightarrow U = U_0 + 3Nk_B T$$

低温下,  $\beta\hbar\omega_D \gg 1$ , 将积分上限取为 $\infty$ ,

$$U = U_0 + 3Nk_B \frac{\pi^4}{5} \frac{T^4}{\theta_D^3}$$

于是高温下, 晶体的热容为常数 $C_V = 3Nk_B$ ; 而低温下, 晶体的热容 $C_V = 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ , 这就是所谓的Debye  $T^3$ 定律。

对于这里的态密度, 作一些注释: 这里用到的态密度是对于三维的晶格而言的。计算态密度, 需要考虑到将相空间划分为相格大小为 $h$ 的诸多小块:

$$\begin{aligned} \text{一维: } D(\omega)d\omega &= \frac{L}{h} 2dp = \frac{L}{\pi} \left(\frac{1}{\frac{d\omega}{dk}}\right) d\omega = \frac{L}{\pi v} d\omega & \int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega &= N \\ \text{二维: } D(\omega)d\omega &= \frac{S}{h^2} 2\pi p dp = \frac{S}{2\pi} k \left(\frac{1}{\frac{d\omega}{dk}}\right) d\omega = \frac{S\omega}{2\pi v^2} d\omega & \int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega &= 2N \\ \text{三维: } D(\omega)d\omega &= \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \left(\frac{1}{\frac{d\omega}{dk}}\right) d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega & \int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega &= 3N \end{aligned}$$

对于二维的情形,  $v$ 是由 $\frac{2}{v^2} = \frac{1}{v_t^2} + \frac{1}{v_l^2}$ 确定的; 对于三维的情形,  $v$ 是由 $\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}$ 确定的。

### 9.3 巨正则系综

与热源和粒子源接触而达到平衡的系统, 具有确定的 $V$ 、 $T$ 、 $\mu$ 。

系统与源构成的复合系统是孤立系, 具有确定的粒子数和能量, 设系统和源的作用很弱, 源很大, 有  $\begin{cases} E + E_r = E^{(0)} \\ E \ll E^{(0)} \end{cases}$ ,  $\begin{cases} N + N_r = N^{(0)} \\ N \ll N^{(0)} \end{cases}$ , 系统处于状态 $s$ 的概率 $\rho_{N,s} = \frac{\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)}{\Omega(N^{(0)}, E^{(0)})}$ 。取 $\ln \Omega_r$ , 展开两项, 有

$$\ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) = \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r}\right)_{N^{(0)}, E^{(0)}} \cdot (-N) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{N^{(0)}, E^{(0)}} \cdot (-E_s)$$

$$\rho_{N,s} = \frac{\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)}{\Omega(N^{(0)}, E^{(0)})} = \frac{\Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)})}{\Omega(N^{(0)}, E^{(0)})} e^{-\alpha N - \beta E_s} \Rightarrow \rho_{N,s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}, \quad \Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

如果 $g_l$ 为能级 $E_l$ 的简并度, 那么该式将改写为

$$\rho_{N,l} = \frac{1}{\Xi} g_l e^{-\alpha N - \beta E_l}, \quad \Xi = \sum_N \sum_l g_l e^{-\alpha N - \beta E_l}$$

对于经典的情形, 则有表达式

$$\Xi = \sum_N \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E} d\Omega$$

## 9.3.1 巨正则系综的热力学公式

$$\bar{N} = \sum_N \sum_s N \rho_{N,s} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

$$U = \sum_N \sum_s E_s \rho_{N,s} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s E_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$Q_\alpha = \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial q_\alpha} \rho_{N,s} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial q_\alpha} e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln \Xi$$

$$\beta(dU - \sum Q_\alpha dq_\alpha + \frac{\alpha}{\beta} dN) = -\beta d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\right) + \sum \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \ln \Xi dq_\alpha - \alpha d\left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi\right) = d(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi)$$

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

这些与之前的Bose或Fermi分布所得出的式子极为相似。下面来考察粒子数和能量的涨落：

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, q_\alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}}\right)_{\beta, q_\alpha} = -\frac{\sum_N \sum_s N^2 e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}} + \left(\frac{\sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}}\right)^2 = -(\overline{N^2} - \bar{N}^2)$$

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = -\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, q_\alpha} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T, V}$$

粒子数的相对涨落：

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{\bar{N}^2} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{k_B T}{\bar{N}^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{-v^2}{V}} = \frac{k_B T}{V} \cdot \frac{-1}{v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T \sim \frac{1}{N}$$

式中用到了关系： $d\mu = v dp - s dT$ ， $v = \frac{V}{N}$ ， $\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ 。

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{\mu, q_\alpha} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\sum_N \sum_s E_s e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}}\right)_{\mu, q_\alpha} = -\frac{\sum_N \sum_s E_s^2 e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}} + \left(\frac{\sum_N \sum_s E_s e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}}\right)^2 = -(\overline{E^2} - \bar{E}^2)$$

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{\mu, q_\alpha} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{\alpha, q_\alpha}$$

能量的相对涨落：

$$\begin{aligned} \frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} &= \frac{1}{\bar{E}^2} [k_B T^2 C_V + k_B T \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T, V} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu}\right)_{T, V}] = \frac{1}{\bar{E}^2} [k_B T^2 C_V + k_B T \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T, V}^2 \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T, V}] \\ &= \frac{1}{\bar{E}^2} [k_B T^2 C_V + \overline{(N - \bar{N})^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T, V}^2] \sim \frac{1}{N} \end{aligned}$$

式中用到了关系： $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{\alpha, V} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{\bar{N}, V} + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T, V} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial T}\right)_{\mu, V} = C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}}\right)_{T, V} \cdot \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu}\right)_{T, V}$ ， $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V}$ 。

### 9.3.2 用巨正则系综导出近独立子分布

$$\rho_{N,s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}, \quad \Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{\{a_l\}} \sum_l e^{(-\alpha - \beta \epsilon_l) a_l} = \sum_{a_l} \prod_l e^{(-\alpha - \beta \epsilon_l) a_l}$$

定义  $\Xi_l = \sum_{a_l} e^{(-\alpha - \beta \epsilon_l) a_l}$ ,

$$\bar{a}_l = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s a_l e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \prod_{l' \neq l} \sum_{a_{l'}} e^{-\alpha - \beta \epsilon_{l'}} a_{l'} \cdot \sum_{a_l} a_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} a_l = \frac{1}{\Xi_l} \cdot \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \Xi_l \right) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l$$

对于boson:

$$\Xi_l = \sum_0^\infty e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} a_l = \frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} - 1}$$

对于fermion:

$$\Xi_l = \sum_0^1 e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} a_l = 1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} + 1}$$

当然, 如果  $\epsilon_l$  上有  $g_l$  个量子态, 相应地分布便为

$$\bar{a}_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} \pm 1}$$

对于可分辨粒子的Boltzmann系统: 对于boson:

$$\Xi_l = \sum_0^\infty \frac{g_l^{a_l}}{a_l!} e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} a_l = \exp(g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$$

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$$

考虑粒子数的涨落

$$\overline{(a_l - \bar{a}_l)^2} = -\frac{\partial \bar{a}_l}{\partial \alpha}$$

对于Fermi气体, 涨落为  $\bar{a}_l(1 - \frac{\bar{a}_l}{g_l})$ 。  $\epsilon < \mu$  的能级  $\frac{\bar{a}_l}{g_l} \approx 1$ ,  $\epsilon > \mu$  的能级  $\frac{\bar{a}_l}{g_l} \approx 0$ , 所以其涨落较小。

对于Bose气体, 涨落为  $\bar{a}_l(1 + \frac{\bar{a}_l}{g_l})$ 。  $\frac{\bar{a}_l}{g_l}$  无限制, 涨落较大。特殊的光子气体, 其  $\alpha = 0$ , 那么此时  $\overline{(a_l - \bar{a}_l)^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{a}_l}{\partial \epsilon_l}$ , 仍可以求出其涨落  $\bar{a}_l(1 + \bar{a}_l)$ 。

对于Boltzmann系统的, 涨落为  $\bar{a}_l$ 。

最后来看一下在两个不同的能级  $\epsilon_m$  和  $\epsilon_n$  上, Bose和Fermi分布涨落的关联。

$$\begin{aligned} \overline{a_m \cdot a_n} &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s a_m a_n e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi_m} \frac{1}{\Xi_n} \sum a_m e^{-\alpha - \beta \epsilon_m} a_m \cdot \sum a_n e^{-\alpha - \beta \epsilon_n} a_n = \bar{a}_m \cdot \bar{a}_n \\ \Rightarrow \overline{(a_m - \bar{a}_m) \cdot (a_n - \bar{a}_n)} &= 0 \end{aligned}$$

这说明在不同能级上Bose和Fermi分布的涨落是不相关的。

### 9.3.3 巨正则系综的应用

#### 9.3.3.1 吸附现象

吸附现象：设吸附表面有 $N_0$ 个吸附中心，每个吸附中心可吸附一个气体分子。被吸附的气体分子能量为 $-\varepsilon_0$ 。求达到平衡时吸附率 $\theta = N/N_0$ 与气体温度和压强的关系。

$$\Xi = \sum_0^{N_0} e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)N} \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} = \left[1 + e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)}\right]^{N_0}$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{N_0}{1 + e^{-\beta(\mu + \varepsilon_0)}}$$

$$\text{而 } \mu = k_B T \ln \left[ \frac{N_0}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right]$$

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{k_B T}{p} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}}$$

## 9.4 三种系综之间的等效性

微正则系综是平衡态统计理论的唯一基本假设，从微正则系综可以导出正则系综和巨正则系综三种系综的等效条件热力学极限

#### (1) 三种系综的平均值相等

对单原子分子理想气体的例子可以验证。

#### (2) 涨落

微正则系综的宏观条件是处于平衡态的孤立系，其能量是固定的（准确到一个小的不确定范围）；正则系综的宏观条件是系统与大热源接触达到平衡，系统的温度由大热源决定，但是能量可变，正则系综能量的相对涨落为 $\frac{\sqrt{(E-\bar{E})^2}}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ ，可见在热力学极限下，能量的相对涨落趋于0，表明正则系综与微正则系综等效；巨正则系综的宏观条件是系统与大热源及大粒子源接触达到平衡，其能量与粒子数均可变化，总粒子数及总能量的相对涨落为 $\frac{\sqrt{(N-\bar{N})^2}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ 、 $\frac{\sqrt{(E-\bar{E})^2}}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ ，在热力学极限下总粒子数及总能量的涨落均趋于0，表明巨正则系综与正则系综及微正则系综等效。


#### (3) 几率分布

正则系综的几率分布为 $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$ ，将其对 $E \leq E_s \leq E + \Delta E$ 的一切量子态求和，即正则系综按能量的几率分布 $P(E)\Delta E = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \Omega(E)$ ，式中的 $\Omega(E)$ 代表能量在 $E$ 与 $E + \Delta E$ 之间的量子数，而 $\Omega(E) \sim E^M$ ， $(M \sim O(N))$ ，即 $P(E)$ 由两个因子相乘决定： $E^M$ 随 $E$ 上升很快增大， $e^{-\beta E}$ 随 $E$ 上升很快减小，结果 $P(E)$ 呈现出一个极大，并且该极大非常尖锐，且其宽度与涨落同量级，在此宽度范围内， $P(E)$ 曲线下的面积非常接近1。使 $P(E)$ 取极大的能量就等于正则系综的平均能量 $\bar{E}$ 。

同理，巨正则系综按粒子数的几率分布为 $P(N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N} Z_N$ ，对粒子数非常大的宏观系统， $P(N)$ 也呈现极尖锐的极大，使 $P(N)$ 取极大的粒子数就等于巨正则系综的平均粒子数 $\bar{N}$ 。

最后的几点说明：

1. 由于不同的平衡态系综彼此是等效的，当处理具体问题时，原则上可以选择任何一种系综取计算，选择不同的系综相当于选择不同的宏观状态变量。对于由定域子系所组成的系统，巨正则系综不适用，必须用正则系综。
2. 不同的平衡态系综的等价性要求满足热力学极限。对于宏观系统，其粒子数在 $N_A$ 量级左右，虽然不是数学上的无限大，但是已经足以满足热力学极限。
3. 如果把统计系综理论外推应用到小的系统，就需谨慎，不同的系综计算的结果可以差别很大。



## A. 一些积分公式

### A.1 Gauss积分

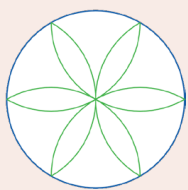
$$\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} & \int_0^\infty x e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{2\lambda} \\ \int_0^\infty x^2 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} & \int_0^\infty x^3 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{2\lambda^2} \\ \int_0^\infty x^4 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}} & \int_0^\infty x^5 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{\lambda^3} \\ \dots & & \dots & \\ \int_0^\infty x^{2n} e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^{2n+1}}} & \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{n!}{2\lambda^{n+1}}\end{aligned}$$

### A.2 一些包含Bose分布函数的积分

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} &\approx 2.316 & \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1} &= \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645 \\ \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} &\approx 1.783 & \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} &\approx 2.404 \\ \int_0^\infty \frac{x^{5/2} dx}{e^x - 1} &\approx 3.745 & \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} &= \frac{\pi^4}{15} \approx 6.494\end{aligned}$$

### A.3 一些包含Fermi分布函数的积分

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x + 1} &\approx 0.678 & \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} &= \frac{\pi^2}{12} \approx 0.823 \\ \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x + 1} &\approx 1.152 & \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} &\approx 1.803 \\ \int_0^\infty \frac{x^{5/2} dx}{e^x + 1} &\approx 3.082 & \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1} &= \frac{7\pi^4}{120} \approx 5.682\end{aligned}$$



*Bird-eating Cat*