

Salute to 李楠

# 目录

热力学	5
概述(按历史顺序)	5
与统计物理的关系	6
第一章	6
一.基本概念	6
1.(热力学)系统	6
2.外界	6
3.边界(壁)	7
4.系统按边界分类	7
5.系统按元/相命名	7
6.平衡态	7
二.状态	8
1.描写平衡态的物理量是态函数	8
2.状态参量	8
3.第零定律导出温度的存在	9
4.系统的状态方程	10
5.p-V-T 系统的 $\alpha, \beta, \kappa T$	11
6.用 $\alpha, \beta, \kappa T$ 表示状态方程	12
7.理想气体的 $\alpha, \beta, \kappa T$	12
三.过程	12
1.过程	13
2.准静态过程	13
3.状态空间	14
四.功	15
1.W	15
2.对于 p-V-T 系统而言: $dW = -pdV$ 、 $W = -\int p dV$	15
3.功的种类	16
4.等容过程: $W=0$	17
5.准静态过程	17
五.内能	17
1.焦耳做了这样一个实验	17
2.为此, 为平衡态引入一个态函数/状态参量: 内能 $U$	17
3.注	18
六.热力学第一定律	19
1.热一	19
2.注	19
七.热容	20
1.在一个热力学过程中, 系统吸热 $dQ$ , 升温 $dT$	20
2.对于一个 p-V-T 系统	20
3.注	20
八.焓 enthalpy	21
1.定义 $H := U + pV$ , 它能使得两个东西得到简化	21
2.注	21

九.以理想气体为例	22
1.理气的内能 $U$	22
2.理气的焓 $H$	23
3.理气的热容	23
4.理气的过程	23
(1).如以 $p$ - $V$ 图表示	23
(2).另一个特殊的过程: 循环	25
5.理气热机	25
(1).卡诺正循环(顺时针)	25
(2).曲线所围面积	26
(3).热机效率	26
(4). $Q_1, Q_2$ 怎么算呢?	27
(5).注:	27
(6).吸热 $Q_1$ 浪费 $ Q_2 $ 做功 $W'$	27
6.理气致冷机	27
(1).卡诺逆循环(逆时针)	28
(2).曲线所围面积	28
(3).致冷系数	28
(4). $Q_1, Q_2$ 怎么算呢?	29
(5).吸热 $Q_2$ 补充 $W$ 放热 $ Q_1 $	29
十.热力学第二定律	29
1.极其深刻的意义	30
2.卡诺 Carnot 定理	32
3.Clausius 等式与不等式	33
(1).最简单的“克劳修斯等式=与不等式 < ”	33
(2).C(不)等式的一般表述	33
(3).C 的普遍/积分形式	34
十一.熵	35
1.可逆过程中的熵(增)	35
2.注	35
3.不可逆过程中的熵(增)	36
4.总的	36
5.注	36
6.推论 1: 熵增原理	37
(1).自由膨胀中的熵增	38
(2).两种气体绝热混合中的熵增	38
7.推论 2: 最大功原理	38
例 1	39
例 2	40
十二.Helmholtz 自由能	40
十三.Gibbs 自由能	41
<b>第二章</b>	<b>44</b>
一.均匀系(单元单相系)	44
1.Maxwell 关系	44
2.利用 $M$ 关系算 2 个量	45
(1). $(\partial U / \partial V)_T$	45
(2). $C_p - C_V$	45
3.基本热力学函数的确定	50
(1).基本热力学函数	50

(2).Massieu 定理	51
4.理想气体的热力学函数	53
5.热辐射的热力学理论	54
(1).什么是热辐射?	55
(2).将腔内的热辐射看做一个主角是光子的 $p$ - $V$ - $T$ 系统:	56
<b>第三章</b>	<b>57</b>
二.单元复相系	57
1.开系的热力学基本方程	58
2.热动平衡判据	59
3.热动平衡条件	61
(1).热动平衡条件	61
(2).热动平衡条件的证明	61
4.相变	63
(1).相图: $\mu\alpha(T, p) = \mu\beta(T, p) = \text{const.}$	64
(2). $p$ - $v$ 图	65
(3).相变的分类	68
5.landau 连续相变理论	69
(1).将 $F(T, M)$ 用 $M$ 在 $M=0$ 处展开	70
(2). $F$ 达极小值的条件	70
(3).总结	72
(4).TC 两侧的熵 $S(T)$	72
(5).TC 两侧的 $F(T)$	73
(6). $\mathcal{H} \neq 0$ , 弱外磁场 $\mathcal{H}$ 【等温等压过程?】	73
<b>统计物理</b>	<b>74</b>
内容	74
单体系统	74
多体系统	76
一.讲量子多体之前, 需引入: 量子态密度	79
二.近独立粒子的最概然分布	80
1.基本粒子	80
2.近独立: 系统总能量能被写成 $E = \sum \epsilon_i n_i$	81
3.等概率原理	81
(1).简并度 degeneracy	81
(2).三个系统的 $\Omega_{FD}, \Omega_{BE}, \Omega_{MB}$	82
(3). $\Omega$ 的极值条件	85
三.最重要的函数	88
1.总粒子数 $N$ 用 $Z$ 来表示	88
2.所有与 $I$ 有关的物理量 $O_I$ , 在属性 $O$ 上的平均值 $\bar{O}$	89
3.内能 $U(Z)$	89
4.功热 $\rightarrow$ 广义力 $Y_\lambda(Z)$	90
5.熵 $S(Z)$	90
6.自由能 $F(Z)$	92
7.吉布斯自由能 $G(Z)$	92
8.巨势	92
9.熵	92
四.两个例子	92
1.双能级系统	93
(1).内能	93

(2).热容	93
(3).熵	94
(4).什么样的系统是这样的双能级系统呢	95
2.理想气体	96
(1).理气的 $Z$	96
(2).经典极限条件的三种表述: $d \gg \lambda$ 、 $gl \gg al$ 、 $ea \gg 1$	97
(3).大名鼎鼎的 Maxwell 速度分布	97
(4).能量均分定理	100
四' $\alpha$ 的得来	104
五.量子统计	105
1.只讲 Bose 系统	106
2.内能 $U(Z)$	107
3.广义力 $Y_\lambda(Z)$	107
4.熵 $S(Z)$	107
5.自由能 $F(Z)$	109
6.吉布斯自由能 $G(Z)$	109
7.巨势 $\Psi(Z)$	109
8.熵 $S(Z)$	109
9.费米系统的各量	110
六.量子气体的一般性质	110
(一).理想玻色气体	110
1.平均粒子数 $N(Z)$	111
2.压强 $p(Z)$	113
3.内能 $U(Z)$	113
4.各量偏离非简并的程度	114
5.熵 $S(Z)$	115
(二).理想费米气体	116
七.玻色-爱因斯坦凝聚	116
1.相变的临界/转变温度 $T_C$	117
2. $N_0(T \rightarrow 0) \neq 0$	118
3. BE 凝聚体的热性质	119
八.光子气体	121
1.极限	122
2. $\rho, \lambda, T$	122
3.极值点	122
4.总能量密度(谱)	123
5.通量密度 $J$	123
6.沿用相对论性的玻色气体的结论	123
7.瑞利-金斯公式的经典推导, 以及当时 planck 的量子化修正	124
九.理想费米气体——自由电子气体	127
(一). $T=0$ 时, 自由电子气体的性质	129
1.总粒子数 $N_0$	130
2.总能量 $U_0$	130
(二). $T>0$ 时, 自由电子气体的性质	131
1.总粒子数 $N(Z)$	133
2.化学势 $\mu T$	133
3.总能量 $U$	134
十.统计物理的普遍理论——系综(仍先讨论经典系综)	134
1.系统的代表点, 在相空间的概率密度 $\rho$	135

2.物理量的系综平均 $\bar{O}$	137
3.微正则系综	137
(1).求平衡态时的 $\rho$	137
(2).热动平衡条件及 $\alpha, \beta, \gamma$ 值	139
4.正则系综	140
5.正则系综的热力学公式	143
6.实际气体的状态方程 (正则系综的一个应用)	145

# 热力学

## 概述(按历史顺序)

**第一定律：**是能量守恒定律在热学中的应用；热(多粒子)是能(多 or 少粒子)的特殊情况。【既然能量守恒对少数粒子(如二粒子碰撞)成立，则对多粒子体系也成立】

**第二定律：**方向。【前两个是 19 世纪，18 $\times$  $\times$ 年提出的了，大概 170 年的历史】

**第零定律：**若 A,B 间热平衡，B,C 间热平衡，则 A,C 间热平衡。【由一、二导不出来，是独立的】

**第三定律：**绝对零度(0K)达不到。【后两个是 20 世纪的产物，距今大约 100 年了；低温(日常生活中用不上)+有争议 controversial=不讲】

**范围：**1.大量粒子( $N \sim 10^{23}$ ，至少 1mol)；2.无规则(体系要乱)。

**对象：**

1.平衡态热力学(我们的研究对象；研究得很完备了) $\approx$ 静力学；

2.非平衡态热力学 $\approx$ 动力学(理论力学主要研究的对象)；

3.非平衡态热力学=近平衡态热力学(数物中的输运过程)+远平衡态热力学(化学振荡；B-Z 反应；还有可研究空间)。

**方法：**背景 $\rightarrow$ 小扰动(线性) $\rightarrow$ 非线性扰动(计算机模拟)。

## 与统计物理的关系

热(相当于开普勒定律): 宏观(考虑连续介质); 统(相当于牛顿万有引力定律): 微观(更基本)。

①.麦克斯韦速率分布: 函数图像大约长  $f=v^2e^{-v^2}$  这样, 统计物理才能推出它。  
【它在  $0\sim+\infty$  上的积分值为  $\frac{\sqrt{\pi}}{4}$ 】

②.熵:  $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ , 统计物理才能告诉你, 熵是啥:  $S=k_B \ln \Omega$ , 它被刻在了玻尔兹曼的坟上。

## 第一章

### 一.基本概念

#### 1.(热力学)系统

即研究的对象。需满足  $N \sim 10^{23}$  且基本没有约束方程(乱)→二者导致超高自由度。  
【刚体就不是一个热力学系统, 因其自由度太少。】

#### 2.外界

研究对象(系统)以外的(系统)。【划分方式允许不同, 但对问题的运算结果理应相同】

### 3.边界(壁)

系统与外界的分界面。分为：

{	绝热壁：不传热(可做功)
	导热壁：可传热可做功
	刚性壁：不可做功(可传热)
	绝热刚性壁：不可做功不可传热

由于  $V \sim L^3$ ,  $A \sim L^2$ , 则  $\frac{A}{V} \sim \frac{1}{L}$ 。这意味着, 一般系统尺度越大,  $A$  对系统造成的影响越小。【但有时候  $A$  是关键的影响因素, 比如畴壁】

### 4.系统按边界分类

{	孤立系：无物质能量(热、功)交换——绝热刚性壁
	闭系：无物质交换, 有热功交换——导热壁
	开系：可有物质能量交换

### 5.系统按元/相命名

元：物质的种类(如冰水混合物：单元)；相：物质的状态(如气相、液相)。【元朝的宰相= =】

	单元	多元
单相	第二章	第四章
复相	第三章	第四章

冰水混合物：单元复相系统；酒精：二元二相系统。

### 6.平衡态

在<sup>[1]</sup>没有外界影响的情况下, 系统各部分<sup>[2]</sup>长时间不发生任何变化的状态。

[1]. “没有”：

①.比如恒定直流电压  $U$  施加在一段电阻上，产生了恒定电流。——这个体系的所处状态叫**稳恒态**，属于**非平衡态**中的**非平衡定态**。它不是**平衡态**。

②.只要求宏观上没有，微观上可以有(动态平衡)。【比如一杯没盖上的水】

③.没有被影响不一定是孤立系统，即平衡态不一定只用于描述孤立系统的状态。  
【比如②的例子；但孤立系统一定没有被施加任何影响】

[2]. “**长时间**”：得说明跟谁比很长——**弛豫时间** relaxation time：从非平衡态→平衡态所需的时间，即施加干扰后看其在风吹草动后花多少时间恢复平衡。

## 二.状态

平衡态是状态的一种，怎么描绘它呢？

### 1.描写平衡态的物理量是态函数

其值与过程、历史无关，因而时间  $t$  不会作为态函数的一个因变量。

【一杯水：无论是从高温冷却下来的，还是从低温升上来的，其现有状态与其历史无关；正如胡老师所说，thermodynamics 不该被译为热力学，而是热学——不要看着 dynamics 就觉得有运动方程参与：由于态函数并不含时，所以谈不上 dynamics。】

### 2.状态参量

**几何参量**： $V, A, L$ ；**力学参量**： $p$ ；**电学参量**： $E, B$ ；**化学参量**： $n$ 。

**广延量**： $V$ 、 $E$ (能量)、 $S$ (熵)、 $n$ ；**强度量**： $p$ 、 $E$ 。

【一般而言，一个广延量匹配一个强度量，如  $p$ - $V$  共轭；许多广延量除以广延量中的  $m$  或  $n$  或  $V$  就成为强度量】

【其中，广延量以及  $p$ ，是针对体系而言的；当体系是液体/固体时，如果系统不大，则可谈整个液体的压强，即系统四周的壁上的压强。】



### 3.第零定律导出温度的存在

**平衡**：是指 1 个系统经历一定时间达到一个平衡态；

**热平衡**：是指 2 个及以上系统(可相互作用，即能相互传递热/功/物质)，经历一定时间后，各系统达到同一个平衡态。

“同一个平衡态”意味着这些系统的某一个状态参量，具有相同的值。两个系统是否达到热平衡，需要用这样的一个状态参量(的值的大小比较)来表征(若值不等，则未达热平衡)，该状态参量起名为温度。

如果图像不够具体的话，可以间接地这么表达：对于一个 p-V-T 系统而言，若 C 与 A 达到了热平衡，且 C 的  $p_C, V_C$ 、A 的  $p_A$  的三个值均确定，则 A 的  $V_A$  也将确定下来【这种“确定”并非指 A 达到平衡态后状态参数  $V_A$  不变化，而是如果 C 与 B 达到同样的热平衡，则 B 的  $V_B$  也将  $=V_A$ 】。即若 A 与 C 达到了热平衡，则  $f_{AC}(p_C, V_C, p_A, V_A)=0$ 。于是根据**第零定律(热平衡定律)**：

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{AC}(p_C, V_C, p_A, V_A) = 0 \rightarrow p_C = F_{AC}(V_C, p_A, V_A) \\ f_{BC}(p_C, V_C, p_B, V_B) = 0 \rightarrow p_C = F_{BC}(V_C, p_B, V_B) \end{array} \right\} \rightarrow F_{AC}(V_C, p_A, V_A) = F_{BC}(V_C, p_B, V_B) \rightarrow f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0$$

→上式要想得到下式，等号两边需约去  $V_C$ ，因此约去后的上式应为  $g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)$ 。得到  $T=g(p, V)$ 。于是我们便利用**热平衡定律**证明了：温度 T 也是处于平衡态的系统的状态参数之一。【T 是强度量】

**温标**：温度标准，即定义温度的数值的数学表达式。对于**定容气体温标**， $T_V = \frac{p}{p_t} \times 273.16K$ ，其中规定 273.16K 为纯水的三相点的温度，而  $p_t$  为三相点下温度计中的气体(气体种类并不唯一，若考虑范德瓦尔斯方程，则不同气体，在其它条件相同时，其  $p_t$  是不同的)压强；**理想气体温标**： $T_V = \lim_{p_t \rightarrow 0} \frac{p}{p_t} \times 273.16K$ (在低压强、较高温( $T=273.16K$ )下，各类气体都接近理想气体，满足理想气体状态方程， $p_t$  不再与种类有关，度量出的  $T_V$  因  $p_t$  的趋于相同(0)而相同)。

常见的有：**摄氏温标**、**华氏温标**、**热力学温标**(不依赖任何具体物质的特性)。

【**摄氏温度 t** 与**热力学温度 T** 之间的转换： $\frac{t}{^\circ C} = \frac{T}{K} - 273.15$ ，其中 273.15K 为冰水混合物的温度，即  $0^\circ C$ ；三相点的温度比这稍高一点( $0.01^\circ C$ )】

## 4.系统的状态方程

既然我们引入了温度，则之前相互独立的各状态参数，现在变得相关了：

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0, \text{ 或 } T = T(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

对于理想气体，其状态方程属于 p-V-T 系统，即状态参数满足  $f(p, V, T) = 0$ 。更具体地，理想气体满足  $pV = nRT$ ，与气体种类无关。【与 p-V-T 系统类似的，还有磁介质系统】

实际气体的状态方程，满足 Van der Waals 方程： $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$ ，其中 a, b 与气体种类有关。

Van der Waals 方程也可展成级数形式： $pV = (1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots)nRT$ 。

$(p + \frac{n^2 a}{V^2}) = \frac{1}{V - nb} nRT$ ， $(pV + \frac{n^2 a}{V}) = \frac{V}{V - nb} nRT$ ， $pV = (\frac{V}{V - nb} - \frac{na}{VRT})nRT$ ，其中  $\frac{V}{V - nb} = \frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} = 1 + \frac{nb}{V} + (\frac{nb}{V})^2 + \dots$ ，于是  $pV = (1 + \frac{n(b - \frac{a}{RT})}{V} + (\frac{nb}{V})^2 + \dots)nRT$ 。各阶位力系数中，只有  $B_2(T) = n(b - \frac{a}{RT})$  是含 T 的，之后的诸如第三位力系数  $B_3(T) = (nb)^2$  等，都与温度 T 无关。

**第二种展开方式：** $pV = (1 + A_2 p + A_3 p^2 + \dots)nRT$ 。它不是展开得到的，而是通过确定系数们得到的：将  $p = (\frac{1}{V} + \frac{B_2}{V^2} + \frac{B_3}{V^3} + \dots)nRT$  代入  $pV = (1 + A_2 p + A_3 p^2 + \dots)nRT$  的等式右边，得到  $pV = [1 + A_2 nRT(\frac{1}{V} + \frac{B_2}{V^2} + \frac{B_3}{V^3} + \dots) + A_3 (nRT)^2 (\frac{1}{V} + \frac{B_2}{V^2} + \frac{B_3}{V^3} + \dots)^2 + \dots]nRT$ 。为了与原始的 V 式级数比较，合并右侧的同类项：

其中， $\frac{1}{V}$  的来源只有一个，它的系数应该与 V 式级数的  $\frac{1}{V}$  的系数  $B_2$  相同，因此 ①.  $B_2 = A_2 nRT$ ；同理， $\frac{1}{V^2}$  的来源有 2 个： $(\frac{1}{V})^1$  和  $(\frac{1}{V})^2$ ，其  $\frac{1}{V^2}$  的系数应该与 V 式级数的  $\frac{1}{V^2}$  的系数相同，对应 ②.  $B_3 = A_2 nRT B_2 + A_3 (nRT)^2$ ；由于  $3 = 3 \times 1 = 1 + 2 = 1 \times 3$ ，则  $\frac{1}{V^3}$  的来源有 3 个： $(\frac{1}{V})^1$ 、 $(\frac{1}{V} + \frac{1}{V})^2$ 、 $(\frac{1}{V})^3$ ，对应 ③.  $B_4 = A_2 nRT B_3 + A_3 (nRT)^2 2B_2 + A_4 (nRT)^3$ ；更多地， $4 = 4 \times 1 = [1 + 3 = 2 + 2] = 1 + 1 + 2 = 1 \times 4$ ， $5 = 5 \times 1 = [1 + 4 = 2 + 3] = [1 + 1 + 3 = 1 + 2 + 2] = [1 + 1 + 1 + 2] = 1 \times 5$ ，这个算法本身归结于我曾在旧书中给出过的一个排列问题/小球放 45° 斜筒的组合总数问题，比较复杂，为此我用 C 语言写了一个小程序，帮忙计算(该问题的结果数本身无法用公式预测)。

将 ①. 代入 ②. 得到  $B_3 = (A_2^2 + A_3)(nRT)^2$ ，将该值和 ①. 代入 ③.，得到  $B_4 = A_2(A_2^2 + A_3)(nRT)^3 + 2A_3 A_2 (nRT)^3 + A_4 (nRT)^3 = (A_2^3 + 3A_3 A_2 + A_4)(nRT)^3$ 。

同样，似乎也可将 P 式级数的该形式  $V = (\frac{1}{p} + A_2 + A_3 p + \dots) nRT$  代入 V 式级数，然后将其各项系数对比原 P 式级数，以得到纯粹用各  $B_n$  表示的  $A_n$  们。但这样做的话，会因级数在分母的缘故而难以施展。我们直接采用：“由第一个方程得到  $A_2$ ；再将  $A_2$  代入第二个方程，得到  $A_3$ ；再  $A_2, A_3$  代入三个方程，得到  $A_4$ ”的方法，通过

$$\begin{cases} B_2 = A_2 nRT \\ B_3 = A_2 nRT B_2 + A_3 (nRT)^2 \\ B_4 = A_2 nRT B_3 + A_3 (nRT)^2 2B_2 + A_4 (nRT)^3 \end{cases}, \text{来反解出} \begin{cases} A_2 = \frac{B_2}{nRT} \\ A_3 = \frac{B_3 - B_2^2}{(nRT)^2} \\ A_4 = \frac{B_4 - 3B_2 B_3 + 2B_2^3}{(nRT)^3} \end{cases}.$$

固,液的状态方程：自学。

## 5.p-V-T 系统的 $\alpha, \beta, \kappa_T$

三个量，前两个 T 在分母，后一个 T 在角标；1,3 分子为 V，分母-角标互换；膨胀：V(T)；压强 p(T)；压缩 V(p)。

①.膨胀系数  $\alpha := \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_p$ ，它可  $<0$ ，且水的  $\alpha|_{4^\circ\text{C}}=0$ ，此时 V 对 T 是个极大值点。

【压强不变，改变  $\Delta T$  所导致的  $\Delta V$ ，占 V 的比例；或者说，等压下，温度改变  $1^\circ\text{C}$ ，体积膨胀的百分比】

②.压强系数  $\beta := \frac{1}{p} (\frac{\partial p}{\partial T})_V$ ，它可  $<0$ 。

③.(等温)压缩系数  $\kappa_T := -\frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial p})_T$ ，可证明它一定  $>0$ 。【平衡稳定性要求加压后体积一定减小，对应  $\kappa_T > 0$ 】

三者并不独立， $\alpha = \beta \kappa_T p$ 。【 $\alpha, \kappa_T$  易测量，但  $\beta$  难测： $\frac{\partial p}{\partial T}$  要求 T 改变，而 T 变了很难做到 V 不变，但  $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$  又要求 V 不变。因此常通过该方程间接计算得到  $\beta$ 。】

证明：平衡态下， $f(p, V, T) = 0$ ；将其中的 p 视为  $p(V, T)$ ，将  $f(p(V, T), V, T) = 0$  两边对 V 求偏导，以期创造出  $\kappa_T$  中的  $\frac{\partial V}{\partial p}$ ，于是  $\frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial V} + \frac{\partial f}{\partial V} \cdot 1 + \frac{\partial f}{\partial T} \cdot 0 = 0$ ，即  $(\frac{\partial V}{\partial p})_T = (\frac{\partial p}{\partial V})^{-1} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial p}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$ ；

同理，两边对 T 求偏导， $\frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial V} \cdot 0 + \frac{\partial f}{\partial T} \cdot 1 = 0$ ，得到  $\beta$  中的  $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial p}}$ 。

【该结果也可通过  $f(p, V, T(p, V)) = 0$ ，像  $\kappa_T$  那段一样反向得到： $\frac{\partial f}{\partial p} \cdot 1 + \frac{\partial f}{\partial V} \cdot 0 + \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = 0$ ， $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = (\frac{\partial T}{\partial p})^{-1} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial p}}$ ；同理之前的  $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$  也可由  $f(p, V(p, T), T) = 0$  正向得到】

同理,  $\alpha$ 中的 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 可由 $f(p, V(p, T), T)=0$  正向得到, 或由 $f(p, V, T(p, V))=0$  反向得到:  $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$ .

于是,  $(\frac{\partial V}{\partial p})_T \cdot (\frac{\partial p}{\partial T})_V \cdot (\frac{\partial V}{\partial T})_p^{-1} = (\frac{\partial V}{\partial p})_T \cdot (\frac{\partial p}{\partial T})_V \cdot (\frac{\partial T}{\partial V})_p = (-1)^3 = -1$ , 该结果是个数学结果, 具有更普遍的意义。得到 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = -(\frac{\partial V}{\partial p})_T \cdot (\frac{\partial p}{\partial T})_V$ , 于是 $\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T \cdot (\frac{\partial p}{\partial T})_V$ , 得到 $\alpha = \kappa_T(p\beta)$ , 即 $\alpha = \beta\kappa_T p$ 。

④.绝热压缩系数 $\kappa_S$ :  $S$ 代表熵。【 $\kappa_S$ 与 $\kappa_T$ 谁大?】

## 6.用 $\alpha, \beta, \kappa_T$ 表示状态方程

由于三个系数 $\alpha, \beta, \kappa_T$ 定义的不平等/对称性的破缺:  $\alpha := \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 、 $\kappa_T := -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ 两个含相同的因子 $\frac{1}{V}$ , 因此将 $V$ 视为 $V(p, T)$ , 于是 $dV = \frac{\partial V}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial V}{\partial p} \cdot dp = V(\alpha \cdot dT - \kappa_T \cdot dp)$ , 得到 $\frac{dV}{V} = \alpha \cdot dT - \kappa_T \cdot dp$ , 两边积分得 $\ln V = \int \alpha \cdot dT - \kappa_T \cdot dp$ 。【该状态方程没有 $\beta$ , 这也是创造它的另一原因:  $\beta$ 难测量】

关于状态方程的微分形式 $dV = V(\alpha \cdot dT - \kappa_T \cdot dp)$ 的物理意义: 若给出某温度下的Cu的 $\alpha$ 和 $\kappa_T$ , 且设这两系数在临近的温度范围内, 不随温度变化。则问温度升高 $dT=1K$ , 压强需要改变 $dp$ 多少, 才能够保持铜的体积不变, 即 $dV=0$ 。——可以推得,  $dp = \frac{\alpha}{\kappa_T} dT$ 。

## 7.理想气体的 $\alpha, \beta, \kappa_T$ :

$$\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} (\frac{nRT}{p}) = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}。$$

$$\beta = \frac{1}{p}(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{1}{p} \frac{\partial}{\partial T} (\frac{nRT}{V}) = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}。$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p} (\frac{nRT}{p}) = \frac{1}{V} \frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}。$$

可见它也满足 $\alpha = \beta\kappa_T p$ 。

且可用7.来具体化理想气体的状态方程:  $\ln V = \int \frac{1}{T} \cdot dT - \frac{1}{p} \cdot dp = \ln \frac{T}{p} + C$ , 于是 $\ln \frac{Vp}{T} = C$ , 得到 $\frac{Vp}{T} = C$ , 即 $pV = CT$ 。

## 三.过程

上节谈到的是状态, 这节谈过程。

## 1.过程

即各种平衡态之间的转换。

## 2.准静态过程

缓慢平和，以至于过程中，每一瞬间(每步)都近似平衡态。【这就要求：很长、够慢，过程所进行的时间>>系统的弛豫时间】

①.准静态过程，是最简单、最重要、最特殊的过程 (有点像微积分? - -)。

②.其在热力学中的地位上 $\approx$ 力学中的匀速直线运动。【该过程似乎一定有反作用力参与(可能有摩擦力+外界压力; 或者纯粹外界压力), 以使得体系(or 活塞)的加速度为 0? ! ——由于准静态过程每一步都是平衡态, 且设体系在热学上平衡是其在力学上平衡的充分条件, 而力学中的平衡意味着, 对体系进行任何一种划分, 每个部分的合加速度均为 0。——则这么说体系的各个部分在每一个瞬间的加速度都 $\approx 0$ 。而由于  $T, V$  所导致的  $p$  一般与外界不同, 则壁必须有抵抗体系因  $p$  差所产生的加速度的潜质, 比如壁边与器壁的摩擦力, 但这样一来  $p_{\text{内}} = p_{\text{外}} + f$ , 使得  $p_{\text{外}}$  无法用系统参量  $p_{\text{内}}$  表示; 只有当每一步的  $f=0$  时, 才可有  $p_{\text{外}} = p_{\text{内}}$ , 这意味着外界的压强将随着  $p_{\text{内}}$  的改变而改变。否则若  $p_{\text{外}}$  不变, 又想每一步都是准静态, 则  $f$  要随着  $p_{\text{内}}$  的改变而改变】

③.常见的过程：等容过程、等压过程、等温过程、绝热过程。【这 4 个过程不只针对理想气体, 但主要与理想气体搭配, 因为  $pV=nRT$  的函数关系和图像, 较为简单的缘故】

④.可逆过程：能够朝两个相反方向进行, 且不造成其他影响的过程。(如配有无摩擦的活塞的系统; 造成“其他”影响, 是指, 系统本身复原, 则一定对应着外界(这个系统)不复原; 或者外界复原对应着系统无法复原; 如果这样二元对立、不可得兼的局面出现, 则称系统这样的复原, 造成了其他影响, 简称造成了影响; 不可逆过程系统也可复原, 只是若让系统复原了, 则外界改变了)。

⑤.可逆过程 $\subset$ 准静态过程 $\subset$ 过程。【左边的属于右边, 右边的包含左边; 准静态过程中也可参有不可逆过程, 比如纯实线的循环, 也不一定是可逆循环, 只能说是准静态循环而已。不过由于不可逆的准静态过程, 外界的作用力无法用系统参量表示, 所以以后凡是提到准静态过程, 都是指没有摩擦力的准静态过程, 即可逆过程; 非准

静态过程一定是不可逆的，这可用集合观点 or 充分不必要关系 or 逆否命题等，来得得到。】

⑥.循环：特殊的过程，系统经历这样一个过程后，(各)状态(参量)复原。【系统状态复原，但外界(这个系统)的状态(参量)不一定复原，所以循环也分可逆和不可逆、准静态和非准静态。】

### 3.状态空间

以状态参数为坐标轴构造的空间(如二维的  $p$ - $V$  坐标系：表示结果/受影响对象的  $V$  为横坐标，表示施加影响的/作为(动力)原因的  $p$  为纵坐标)。

【之后我们会遇到类似  $p$ - $V$  图的  $T$ - $S$  图，即温熵图：它也是  $T$  这个主动对象(因)放在  $y$  轴， $S$  这个被动对象(果)作为  $x$  轴。】

①.一个点：一个系统的某个平衡态。

②.两个点之间的一条曲线：一个准静态过程。

③.实线：准静态(不一定可逆)；虚线：非准静态(一定不可逆)；箭头：过程进行方向。【但从“外界的作用力最好可用系统参量表示”的角度，一般非特殊说明，即认为实线就代表可逆过程，因为我们用  $p$ - $V$  图就是拿来算东西的，算不了我们还画它干嘛= =。】

④.等容、等压、等温、绝热过程：对于理想气体而言，这些过程在  $p$ - $V$  图中分别以竖线段( $V=\text{const.}$ )、横线段( $P=\text{const.}$ )、反比例/双曲线( $T=\text{const.}$ 、 $pV=\text{const.}$ )、待续表示。

⑤.循环的示图：尾止于首，终点回到了起点的，实线-虚线的组合。

⑥.爆炸/自由膨胀的示图：非准静态过程，画不出其中任何两状态间的过程。只有针对该剧烈过程还没有发生，或者结束一段时间后，这首尾两段足够平缓的准静态过程，才能够画得出来。

## 四.功

### 1.W

过程中，外界对系统做的功。【过程可以是非准静态】

### 2.对于 p-V-T 系统而言： $\bar{d}W = -pdV$ 、 $W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$

①.功不是态函数，是过程函数，与过程有关，并不由系统初末态完全决定，因而不能微分。【其中运用了：“若它能微分，则它将由初末态完全决定”的逆否命题】

更详细的推导：W 的值(在 p-V 图上的积分 $W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$ )与路径有关。在高数中，“积分与路径无关”等价于“被积表达式(即  $pdV$ ，就像是一维的  $Pdx+Qdy$ )可看做某个函数的全微分”，那么其(逆)否命题即“ $pdV$  的积分与路径有关”等价于“被积表达式不能被看做某个函数的全微分”。

【之所以可以说其是逆否命题，是因为“等价于”意味着，可以交换“若”和“则”后的两个成分，且命题成立：一个“等价于”=一下子说了两个命题！；既然是逆否命题，则由于原命题正确，它也就正确了】

既然功 W 不像态函数 p, V, T 那样可微分，我们就不能用  $dW$  这个记号。而是使用  $\bar{d}W$ ：d 身杆上加上一杠(不是头上，我因暂时打不出来而采用了这种折中的记号)。但它并不是意味着  $\bar{d}$  作用到 W 这个物理量上，而是作为一个整体符号  $\bar{d}W$ ，表示微功。

【一个杠划去了 d：即“不是”微分的意思】

②.之前说过，状态参量中的广延量 & p，都是对系统而言的， $\therefore V$  是对系统而言的，且 p 是因， $dV$  是果。【但 p 也是对系统而言的，系统的一个属性，怎么会回来作用于系统本身呢？负反馈调节？——不不不，走远了，请看③.】

③.压缩时， $dV < 0$ ，但外界对系统作正功，因而需在方程任意哪边加个负号。

④. $pdV$  来源于  $F \cdot dL = pS \cdot dL = pdV$ 。但准确地说： $\bar{d}W = F_{\text{外界对系统}} \cdot dL = -F_{\text{系统对外界}} \cdot dL = -p_{\text{系统对外界}} S \cdot dL = -pdV$ 。而且更好的描述方式是： $F_{\text{外界对系统}} \cdot dL = p_{\text{外界对系统}} S \cdot dL = p_{\text{外界对系统}} dV = -p_{\text{系统对外界}} dV = -pdV$ 。



因为,  $p_{\text{外界对系统}} = -p_{\text{系统对外界}}$  比  $F_{\text{外界对系统}} = -F_{\text{系统对外界}}$  更能反映体系每个局部的平衡, 以至于更佳地反映出体系在每一个 moment 的准静态的全貌。

⑤. 因此, 根据每一个时刻的准静态所要求的  $p_{\text{外界对系统}} = -p_{\text{系统对外界}}$ , 我们有  $\bar{d}W = -\bar{d}W'$ , 积分后即有  $W = -W'$  (只要全过程均准静态, 则该结论均成立), 其中的  $W'$  即: 过程中, 系统对外界做的功。

【两个  $p$  和两个  $dV$ , 都是参照同一个参考系(系统而不是外界)的同一个方向(系统的外法线方向)为正向, 因而没有矛盾:

设两个过程恒有  $p_{\text{系统对外界}} > 0, p_{\text{外界对系统}} < 0$ : 如果  $p_{\text{外界对系统}} + p_f = -p_{\text{系统对外界}}$ , 这对应于有摩擦的膨胀过程,  $dV > 0$ ,  $\bar{d}W, p_f < 0$ , 则  $-\bar{d}W = -p_{\text{外界对系统}} dV < - (p_{\text{外界对系统}} + p_f) \cdot dV = p_{\text{系统对外界}} dV = \bar{d}W'$ ; 如果  $p_{\text{外界对系统}} = - (p_{\text{系统对外界}} + p_f)$ , 这对应于有摩擦的压缩过程,  $dV < 0$ ,  $\bar{d}W, p_f > 0$ , 则  $\bar{d}W = p_{\text{外界对系统}} dV > (p_{\text{外界对系统}} + p_f) \cdot dV = -p_{\text{系统对外界}} dV = -\bar{d}W'$ 。综上, 无论如何都有  $\bar{d}W' > -\bar{d}W$ , 其中  $\bar{d}W, \bar{d}W'$  均不包含摩擦力  $p_f$  做功在内; 膨胀时  $\bar{d}W' > |\bar{d}W|$ , 压缩时  $|\bar{d}W'| < \bar{d}W$ 】

### 3.功的种类

机械功:  $\bar{d}W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{L}$ 、 $\bar{d}W = \sigma \cdot dA$  ( $\sigma$  为表面张力); 电磁功:  $\bar{d}W = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p}$ 、 $\bar{d}W = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{m}$ , 其中  $\mathbf{p} = V \cdot \mathbf{P}$ 、 $\mathbf{m} = V \cdot \mathbf{M}$ 。

【你可以从量纲上分析之——电动力学中, 从  $dw = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$  中可见,  $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$  为能量密度的量纲。方程两边同时乘以  $V$ , 即有  $\bar{d}W \sim V \cdot dw \sim \mu_0 \mathbf{H} \cdot d(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \cdot V$ , 其中  $(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \cdot V \sim \mathbf{m}$ 】

更一般地:  $\bar{d}W = Y \cdot dy$ ,  $y$  为广义坐标  $\mathbf{L}$ 、 $A$ 、 $V$ 、 $\mathbf{p}$ 、 $\mathbf{m}$ , 是广延量; 对应的  $Y$  即  $\mathbf{F}$ 、 $\sigma$ 、 $-p$ 、 $\mathbf{E}$ 、 $\mu_0 \mathbf{H}$ , 是强度量。二者共轭, 即成对出现, 广义力的属性和量纲由广义坐标决定。

外界对体系的各种功之和, 总功  $\bar{d}W = \sum_l Y_l dy_l$ , 其中的  $l$  为体系的自由度。



## 4.等容过程: $W=0$

**等压过程:**  $W=p \cdot \Delta V$  (比如活塞上方放一块砝码); **绝热过程:** 只有机械功与电磁功的过程。【因此以后将机械功与电磁功统称为绝热功, 他们都是有规则的力所做的功】

放宽一点, 我们将过程时间  $\ll$  弛豫时间的过程, 也看做绝热过程。此时过程进行得够快, 系统与外界来不及交换热量。【声音在空气中的传播, 就是个绝热过程。牛顿曾觉得这是个等温过程, 之后拉普拉斯纠正了他。】

## 5.准静态过程

$W$  可用系统的状态参量表达; **非准静态过程:**  $W$  不可用系统状态参量表达, 这来源于强度量们内外不等。(此时每个瞬间都是非平衡态, 局部区域边界上的分别来自系统和外界的  $\mathbf{F}$ , 就不是等大反向的, 这样  $\bar{d}W = p_{\text{外界对系统}} dV \neq -pdV = -\bar{d}W'$ ,  $W$  也就无法用系统的  $p$  来表示, 但  $W'$  却是可以的)。

# 五.内能

## 1.焦耳做了这样一个实验

系统从(同)一个平衡态, 经历不同的绝热过程(准静态), 到另一个(给定的)平衡态, 外界对系统所做的绝热功, 都相同。

【即使对于不同的绝热过程, 其在  $p$ - $V$  图中的曲线下方所围面积可能不同, 即外界对系统做的机械功不同, 但电磁功总会弥补之间的差异。】

## 2.为此, 为平衡态引入一个态函数/状态参量: 内能 $U$

结论:  $\Delta U = U_2 - U_1 \xrightarrow{\text{绝热过程}} W$ 。



## 六.热力学第一定律

### 1.热一

对于某一个在两个平衡态之间的过程,  $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$ 。【常写作  $Q + W$ , 但老师这么写我就这么做了, 以后的推导也有顺序上的差别——老师这么做的原因其实也很简单, 因为我们从焦耳那里自然先有  $\Delta U = W$ , 然后才是拓展: 在右边加一个  $Q$ 】

这不像是个定律, 而更像是定义: 人们并没有说  $Q$  是啥。——所以其实它在这里更该被表述为 or 视为  $Q$  的定义:  $Q := \Delta U - W$ 。【即非绝热情况下的  $\Delta U$  减去  $W$ ; 绝热情况下它俩之差=0】

当  $Q > 0$  时, 我们说“体系吸热  $Q$ ”; 当  $Q < 0$  时, 我们说“体系放热  $|Q| = -Q$ ”, 或者说“体系吸热  $Q$ ”。【可见  $W$  和  $Q$  的定义, 都是为了体系着想, 即都是为  $\Delta U$  服务的】

### 2.注

①.要求初末态是平衡态(因为  $U$  是态函数, 这是  $U$  的要求), 但中间过程  $\forall$ 。

②. $dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$ 。【内能是个态函数, 但功与热都是过程量, 为什么左边能等于右边呢, 明明属性不同呀? ——其实, 恰恰两个都是不可微的, 它们之和才可能是可微的(否则可微+不可微=不可微); 正如两个无理数相加可=有理数一样(如  $(1 - \sqrt{2}) + (1 + \sqrt{2}) = 2$ )】

③.对外界输出功  $W' = -W = Q - \Delta U$ 。

这说明, 第一类永动机不可能实现。——系统循环一周回复到初始状态( $\Delta U = 0$ ), 不吸热( $Q \leq 0$ )而向外放热( $Q < 0$ )或做功( $W' > 0$ ), 叫“第一类永动机”。可见这是自相矛盾的:  $W' = Q$  这个方程, 想要在右边  $\leq 0$  的条件下, 使得左边  $> 0$ , 可能么?

【与第二类永动机接轨, 第一类也可以表述为“ $\eta > 1$ ”】

④.热一与能量守恒定律的关系: 热一  $\subset$  能守。

热一相当于“大量+无规则粒子的”能守。【能守有更深刻的含义: 物理规律的时间平移不变性】

⑤.能量守恒:  $\Delta U + \Delta E = W + Q$ 。

其中 $\Delta E$  为系统的整体平动动能(比如那帮研究大气环流的人)。

⑥.空间上的局域平衡近似【“ $U_{\text{非}} := \sum_k U_k$ ”  $\sim$  “ $dU = \sum_k dU_k$ ”】+or 时间/过程上  
 $U$ 的微分  $dU$ 、微热 $\bar{d}Q$ 、微功 $\bar{d}W$ 【 $dU_k = \bar{d}W_k + \bar{d}Q_k$ 】:  $dU = \sum_k dU_k = \sum_k (\bar{d}W_k + \bar{d}Q_k) = \bar{d}W + \bar{d}Q$ 。

## 七.热容

### 1.在一个热力学过程中, 系统吸热 $\bar{d}Q_y$ , 升温 $dT$

于是定义 $C_y := \frac{\bar{d}Q_k}{dT}$ 。【其中  $C$  means Capacity; 而  $y$  也意味着在这个过程中保持不变的量: 谈热容时必须谈过程: 定容热容、定压热容, 等等。】

### 2.对于一个 $p$ - $V$ - $T$ 系统

①.定容热容 $C_V := \frac{\bar{d}Q_V}{dT}$ , 由于定容使得外界无法对其做机械功,  $dW$ 、 $W=0$ , 则  
 $dU = \bar{d}W + \bar{d}Q_V = \bar{d}Q_V$ , 于是 $C_V = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 。【其中,  $U=U(T,V)$ ; 自变量可以从  $p$ - $V$ - $T$  这三个变量中随意选取任意两个独立变量。——自从我们相继发现了  $T$ 、 $U$  后, 似乎  $p$ - $V$ - $T$ - $U$  空间的自由度为 2: 其中任意两个, 都能表示其余所有。】

②.定压热容 $C_p := \frac{\bar{d}Q_p}{dT} = \frac{dU - \bar{d}W}{dT} = \frac{dU + p dV}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。【其中,  $U=U(T,p)$ 】

### 3.注

①.热容是态函数, 它也因初末态的给定而定。

虽然它是在过程中引入的(依附于具体的过程种类), 但过程是指明了的某一(种)具体过程。因此它在种类上, 要么是定容热容、要么是定压热容, 没有定温热容( $=\infty$ ), 也没有定热热容( $=0$ )。

因此, 它的表达式要么为 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ , 要么为 $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。又因这两者的右侧都是态函数的偏导数, 因此热容本身也是态函数。

②.  $C_p \geq C_V$ 。【什么时候等于呢? ——4°C时的水: 此时  $\alpha = (\frac{\partial V}{\partial T})_p = 0$ ,  $C_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_p = \frac{\partial U}{\partial T} = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = C_V$ 】

③. 气体的  $C_p > C_V$ ; 凝聚体(固、液体)的  $C_p > \approx C_V$ , 即稍大但非常接近。因此对于后者,  $C_p, C_V$  直接统称为热容。

④. 仍因升温  $T$  时, 难保持体积不变, 因此  $C_p$  更易测量。  $C_V$  可由  $C_p - C_V = p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ , 通过测量  $C_p$  和  $p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ , 间接得出  $C_V = C_p - p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 。【而  $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$  的测量即  $\alpha$  的测量】

⑤. 也有  $C_E$ 、 $C_D$ 、 $C_M \dots$ 。

⑥.  $C$  是广延量, 因为其分子中的  $U$  是广延量。其他热容, 如摩尔热容  $c$ : 单位物质的量的  $\frac{\bar{d}Q_k}{dT}$ 、比热(容): 单位质量的  $\frac{\bar{d}Q_k}{dT}$ , 是强度量。

⑦.  $C$  是可测量的, 但在热力学中却也只能测量。【统计物理里可以算热容; 量子力学里一大部分也是由统计物理中怎么算热容的问题发展起来的】

⑧. 热容可否  $< 0$ ? 即是否存在吸热, 但温度下降的物体? 【这并非单位制(温标)或零度的选取在捣怪】——有, 黑洞。

## 八.焓 enthalpy

### 1.定义 $H := U + pV$ , 它能使得两个东西得到简化

一是等压过程中  $dH = dU + pdV = dU - \bar{d}W = (\bar{d}Q_p)_p$ ; 二是  $C_p = \frac{\bar{d}Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$ , 且它直接对应了  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$ 。

### 2.注

①. 等容过程:  $\bar{d}Q_V = dU$ 、 $C_p = \frac{dU}{dT}$ ; 等压过程:  $\bar{d}Q_p = dH$ 、 $C_p = \frac{dH}{dT}$ 。【引入热一前还有个绝热过程:  $\bar{d}W = dU$ 】

②. 焓是态函数。其他过程也能谈焓, 并不局限于等压过程。

③.  $U$  并非更基本, 实质上  $H, U$  是平等的。与它俩平等的还有两个(自由能  $F$ 、吉布斯自由能  $G$ ), 一共 4 个。

④.流体力学、黑洞热力学中，**焓**最有用，最能体现它的价值和意义。

## 九.以理想气体为例

### 1.理气的内能 U

【本质上在热力学中，只能实验测得气体的内能  $U$ ，它甚至不能(具体地)用  $PVT$  表示，或者通过统计物理来计算。】

焦耳做了一个“**自由膨胀实验**”：一个**刚性**、**绝热**容器，里面的一个小隔间里装有一定气体，突然去**抽**掉挡板，气体自由膨胀至充满整个容器。

①.**刚性绝热壁**：**无传热**、**无做功**；**壁的内部**为孤立系。【这里的“**双无**”是指去掉挡板之前，或之后，**壁内的整个系统均与壁外的外界不交换功与热**】

②.“**突然去掉**”：**无传热**：在抽掉过程中，外界不与系统进行任何热量交换(**时间很短，来不及交换**)；**无做功**：气体不推动挡板做功( $W'=0$ )，挡板也不对气体做功( $W=0$ )。

【这里的“**无做功**”并不是指壁外外界不对系统做功，因为这一点已经在上一点中提及了；另外，如果挡板不抽掉的话，不论活塞与容器壁是否有摩擦，气体均会对活塞做功，这样焦耳或许就会测出来气体温度下降】

③.**推导**：由于  $W=0$ 、 $Q=0$ ， $\therefore$ 整个过程中气体(即系统)的  $\Delta U=W+Q=0$ 。之前说过， $U$  可表为  $TVp$  中任意两个的函数，比如  $U(T,V)$ ，那么  $\Delta U=0$  便可表示为  $U_2 - U_1=0$ 、 $U_2=U_1$ ，即  $U(T_1,V_1)=U(T_2,V_2)$ 。

又因测出气体温度保持不变，即  $T_1=T_2$ ，因此  $U(T,V_1)=U(T,V_2)$ 。那么  $U$  便不再是  $V$  的函数了：无论  $V$  怎么改变  $U$  保持不变，即  $U$  与  $V$  无关。

④.**结论**：对于理想气体， $U=U(T)$ ，即理气的内能是**温度的单值函数**。【现在我们可以用  $pV=nRT$ ，或  $U=U(T)$  来表示理想气体了】

这个结论是容易理解的，连同  $U$  与  $V$  无关的物理解释：由于理想气体分子间的相互作用非常弱，即每个粒子在其余所有粒子的场中的势能，在它距离它们的  $r$  大到一定程度时，基本上就小得可怜，以至于与  $r$  无关了：正如引力势能这一反比例函数曲线，在  $r \rightarrow \infty$  时，其斜率非常非常小、曲线基本与  $x$  轴持平而函数值不再变化了。

理想气体的分子间间距，相对于分子直径来说，已经是无穷大了；再在宏观上将间距拉大 2 倍，在微观上仍然是 $\infty \times 2 = \infty$ ，横坐标\*2，对应的纵坐标，即相互作用势能值，仍然小得可怜，且基本没有往下浮动太多。所以其 U 与 V 无关。

## 2.理气的焓 H

$H=U + pV=U(T) + nRT=H(T)$ ，也是温度的单值函数。

## 3.理气的热容

①.  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU(T)}{dT} = C_V(T)$ ，同理  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH(T)}{dT} = C_p(T)$ ；【其实不必引入中间过程 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 和 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 】

$$\textcircled{2} \cdot \begin{cases} C_p - C_V = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(nRT)}{dT} = nR = \text{const.} \\ \frac{C_p}{C_V} := \gamma(T) \geq 1 \end{cases} \quad \text{它俩的差与 } T \text{ 无关；比值 } \gamma \text{ 却与 } T \text{ 有}$$

关，叫**热容比**，气体的 $\gamma > 1$ 。【统计物理中能得出，对于单原子、双原子理想气体： $C_V = \frac{3}{2} Nk, \frac{5}{2} Nk$ ； $C_p = \frac{5}{2} Nk, \frac{7}{2} Nk$ ；现在我们只能肯定地知道两种热容的差对于理想气体都是 $Nk$ ；对比之前的，还能得出 $p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR$ 】

③. 将二式代入一式，得到 $(\gamma - 1)C_V = nR$ ，即 $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ ，代入二式，即有 $C_p = \frac{\gamma \cdot nR}{\gamma - 1}$ 。

## 4.理气的过程

### (1).如以 p-V 图表示

**等容**( $V=\text{const.}$ )、**等压**( $P=\text{const.}$ )、**等温**( $pV=\text{const.}$ )、**自由膨胀**(俩点 or 俩段)、**绝热**( $pV^\gamma=\text{const.}$ )。

对于**自由**和**绝热**，我们得多说几句：

#### 1).绝热过程方程的由来：

一方面，**绝热过程中**(实际发生) $dU = \bar{d}W + \bar{d}Q = \bar{d}W = -pdV$ ；另一方面，根据**定容热容的定义**(相应定容过程并没有实际发生；但结果普适于理想气体参与的任何过程)

$$dU = C_V \cdot dT = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot d\left(\frac{pV}{nR}\right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot \frac{pdV + Vdp}{nR} = \frac{pdV + Vdp}{\gamma - 1}。$$



联立即有 $-pdV = \frac{pdV + Vdp}{\gamma - 1}$ , 得到 $-\gamma \cdot pdV + pdV = pdV + Vdp$ , 即 $\frac{p}{dp} + \gamma \frac{V}{dV} = 0$ 。在之前我们得到 $\gamma = \gamma(T) = \gamma(p, V)$ , 因此这个微分方程实质上是很复杂的: $\frac{p}{dp} + \gamma(p, V) \frac{V}{dV} = 0$ 。

但我们假定 $\gamma = \text{const.}$ (对于理想气体而言, 差本身是常数, 则此时也 $C_p, C_V$ 将解出来是 $\text{const.}$ ), 积分得 $\ln p + \gamma \ln V = C$ , 即 $pV^\gamma = C$ 。【 $\gamma$ 的引入, 或许正是为了像这样简化过程方程(注意过程方程和状态方程的区别: 过程方程对应一类过程的曲线, 而状态方程是任何过程曲线上的点, 的参数 $p, V, T$ 所满足的方程。所以前者旨在描绘点与点之间的参数的过渡方式, 而后者旨在描绘每个点的各参数之间的约束——过程方程可通过状态方程进行转变, 比如 $pV^\gamma = C \rightarrow TV^{\gamma-1} = C'$ , 从 $p-V$ 图上转变到了 $T-V$ 图上, 状态方程像是个连接不同宇宙的“虫洞”; 而且二者联立会使得 $pVT$ 的自由度从2降为1, 已知1个就能推出其他2个)。从这里看之前的定义的话, 也不是没有理由。】

## 2). 绝热过程方程的图像:

①. 设等温过程方程为 $pV = C_2$ , 将绝热过程的图像与之比较。

由于 $\gamma > 1$ , 则存在 $V > V_0$ , 使得 $\frac{V^{\gamma-1}}{\gamma} > \frac{C_1}{C_2}$ , 即导致图像 $p = \frac{C_1}{V^\gamma}$ 的斜率 $-\gamma \frac{C_1}{V^{\gamma+1}} > -\frac{C_2}{V^2}$ (图像 $pV = C_2$ 的斜率)。——但我们要的不是这个, 而是: 存在 $0 < V < V_0$ , 使得 $\frac{V^{\gamma-1}}{\gamma} < \frac{C_1}{C_2}$ , 即 $-\frac{C_1}{V^{\gamma+1}} < -\frac{C_2}{V^2} < 0$ , 即 $|\frac{C_1}{V^{\gamma+1}}| > |\frac{C_2}{V^2}|$ , 即函数 $p = \frac{C_1}{V^\gamma}$ 在第一象限的某一横坐标 $V_0$ 之前的衰减程度, 比 $pV = C_2$ 函数更陡峭、更快、下降得更多。

②. 这种对比, 还可以物理地理解它——对于等温过程为什么比绝热过程高:

对于等温过程, 气体对外做功( $W' > 0$ ,  $W < 0$ ), 但又维持 $T$ 不变即内能 $U(T)$ 不变( $\Delta U = 0$ ), 则必须要向内输入 $Q$ (吸热 $Q > 0$ ), 而 $U$ 得到了 $Q$ 的补充, 使得 $p$ 下降得不那么快了。而绝热过程中只有纯粹的内能转化为对外做功, 它吃不消, 下降得很快,  $p$ 下降得很快。

3). 自由(孤立系)与绝热的区别:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{绝热: 无热有功, 内能变} \\ \text{自由: 无热无功, 内能不变} \\ \text{等温: 有热有功, 内能不变} \\ \text{加热: 有热无功, 内能变} \end{array} \right.$



## (2).另一个特殊的过程：循环

它在 P-V 图中，以及其他图中，均以同样的一个点为曲线的起点和终点(该公共点不一定要是闭合曲线的最左端抑或是最上端)，系统经历该过程后回到初始状态，T 不变，内能不变。曲线由此是闭合的二维曲线，并且可以交叉。

——在 P-V 图中，如果该曲线的箭头是：

### 1).顺时针：

$$W'_{\text{上}} > W'_{\text{下}} > 0, W' = W'_{\text{上}} + W'_{\text{下}} = W'_{\text{上}} - W'_{\text{下}} > 0, \text{热机。}$$

能做功，叫机械；能对外界做功，叫热机。热机又分为可逆热机和不可逆热机。当一圈过程中无摩擦，则称为可逆热机。【这正如我们之前所说：实线的循环只代表准静态过程，并不代表是可逆过程】

### 2).逆时针：

$W_{\text{上}} > W'_{\text{下}} > 0, W = W_{\text{上}} + W_{\text{下}} = W_{\text{上}} - W'_{\text{下}} > 0$ ，致(制)冷机。致(制)冷机也分为可逆致冷机和不可逆致冷机。【制：汪志诚；致：林宗涵；“致”比“制”好，因为“制”有点凭空制造“热量”的意味，而不像“转化”那样更能体现能量守恒定律】

例：refrigerator/fridge。二者有一'd'之差。

## 5.理气热机

又叫卡诺 Carnot 热机，一个法国人；reservoir=热源;水库。

### (1).卡诺正循环(顺时针)

$$(T_1, V_1) \xrightarrow{\text{等温}} (T_1, V_2) \xrightarrow{\text{绝热}} (T_2, V_3) \xrightarrow{\text{等温}} (T_2, V_4) \xrightarrow{\text{绝热}} (T_1, V_1)。$$

第一个等温过程：气体对外做功( $W'_1 > 0, W_1 < 0$ )，但  $T = T_1$  保持不变，即内能  $U = U_1$  不变( $\Delta U = 0$ )，则从高温热源吸热  $Q_1 > 0$ 。【以使得  $\Delta U = Q_1 + W_1 = Q_1 - W'_1 = 0$ 】

【当然，也可以反过来说，从成因/内燃机的工作过程上讲，应该是 T 不变，内能不变为前提条件，吸热，然后做功。这其实才是正向的。而不是从图中的  $pdV > 0$  做功来反推吸热。】

第一个绝热过程：|斜率|更大地下降。【 $\Delta U^{(1)} = Q + W^{(1)} = W^{(1)} < 0$ 】

第二个等温过程：外界对气体做功( $W_2 > 0$ ,  $W'_2 < 0$ )，但  $T = T_2$  保持不变，即内能  $U = U_2$  不变( $\Delta U = 0$ )，则向低温热源放热 $-Q_2$ ，或者说吸热 $Q_2 < 0$ 。【 $\Delta U = Q_2 + W_2 = 0$ 】

第二个绝热过程：|斜率|更大地回升。【 $\Delta U^{(2)} = Q + W^{(2)} = W^{(2)} > 0$ 】

【两个绝热过程有个非常有趣的关联，由于 $\Delta U^{(1)} = U_2 - U_1$ 、 $\Delta U^{(2)} = U_1 - U_2$ ，于是 $\Delta U^{(1)} = -\Delta U^{(2)}$ ，即 $W^{(1)} = -W^{(2)}$ ，即 $W'^{(1)} = -W'^{(2)}$ ，也就是说，两段绝热过程的曲线下方面积相同！！所以，进一步还可考你一点：由于第一段绝热过程比第二段“更矮”，因此为了确保两段面积相等，因此第一段的 $V_3 - V_2 > V_4 - V_1$ ，即两段曲线朝 x 轴的投影，第一段绝热过程的投影更长！！】

【我们甚至可以从数学上证明该结论：根据 $pV^\gamma = C$ ，我们有 $TV^{\gamma-1} = C'$ ，于是对于第一个绝热过程，有 $T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}$ ；而对于第二个绝热过程，有 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ ，第一个方程的左边，除以第二个方程的右边，以约去 $T_2$ ，得到 $\frac{V_3^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}$ ，即 $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ 。——由于 $V_4 > V_1$ ，可得 $\frac{V_2 - V_1}{V_1} > \frac{V_2 - V_1}{V_4}$ ，即 $\frac{V_2}{V_1} - \frac{V_2}{V_4} > 1 - \frac{V_1}{V_4}$ ，代入 $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ ，得到 $\frac{V_3}{V_4} - \frac{V_2}{V_4} > 1 - \frac{V_1}{V_4}$ ，两边乘以 $V_4$ ，即可得到 $V_3 - V_2 > V_4 - V_1$ 】

总的来说：从高温热源 $T_1$ 处吸热 $Q_1 > 0$ ，分流后，一部分用于做功  $W' = W'_1 + W'_2 + (W'^{(1)} + W'^{(2)}) > 0$ ，另一部分从低温热源 $T_2$ 处吸热 $Q_2 < 0$ ，即对低温热源 $T_2$ 放热 $|Q_2| > 0$ 。

## (2).曲线所围面积

即热机所能对外做的功  $W'$ 。但我们一般不用  $p dV$  积分的方式计算  $W'$ ，而是使用整个循环过程的 $\Delta U = W + Q = -W' + (Q_1 + Q_2) = 0$ ，则  $W' = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ 。

【它还可以用上一节的结论得出： $W' = \oint p dV = W'_1 + W'^{(1)} + W'_2 + W'^{(2)} = W'_1 + W'_2 = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ ，这也进一步验证了我们的结论： $W^{(1)} = -W^{(2)}$ 、 $W'^{(1)} = -W'^{(2)}$ 】

## (3).热机效率

$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1$ 。【其实，如果用  $W' = \oint p dV = W'_1 + W'_2$ ，而不是  $W' = Q_1 + Q_2$ ，我们不会这么用  $Q$  来定义 $\eta$ ，而是直接用功  $W'$  来定义它。】

#### (4). $Q_1, Q_2$ 怎么算呢?

利用等温过程中  $pV=nRT$  中  $T=T_1$  是常数,  $Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ ;  $Q_2 = -W_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nRT_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$ 。

于是,  $\eta = 1 - \frac{nRT_2 |\ln \frac{V_4}{V_3}|}{nRT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}$ 。而根据之前得到的  $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ , 可知  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。这意味着热机的工作效率完全由高低两个热源温度决定。

#### (5).注:

①.  $\eta < 1$ : 系统吸收的热量  $Q_1$ , 不可能完全用于做功  $W'$ 。【正如牛顿第三定律: 要达到目的, 总得留下点什么——《星际穿越》; 这涉及热力学第二定律的开尔文表述, 这个伟大的理论距离现今已经有 170 年的历史了。】

②.  $\eta$  与  $n$ 、热机大小、循环大小(封闭曲线面积), 均无关。

③. 理想气体热机: 与工作介质(气体种类)无关。

④. 与 “ $\gamma$  是否与  $T$  有关” 无关。【 $\gamma = \text{const.}$  的对应绝热过程方程的微分方程的解为  $pV^\gamma = C$ ; 这意味着即使  $\gamma = \gamma(T)$ , 解出来的微分方程, 其形式也将最终保证  $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ , 即使其解不是  $pV^\gamma = C$  的模样。(我猜也是比值的形式?)】

#### (6). 吸热 $Q_1$ $\xrightarrow{\text{浪费 } |Q_2|}$ 做功 $W'$

其中, 从前者达到后者(这一目的), “浪费  $|Q_2|$ ” 是必经之路(否则  $\eta = 1$ , 以至于  $T_2 = 0$ , 但根据热力学第三定律,  $T_2$  不可能达到绝对零度  $0K$ , 因此  $\eta < 1$ 、 $|Q_2| > 0$ )。(热力学第二定律的开尔文表述)

### 6.理气致冷机

仍: 上  $T_1, U_1$ , 下  $T_2, U_2$ 。

### (1).卡诺逆循环(逆时针)

$$(T_2, V_1) \xrightarrow{\text{等温}} (T_2, V_2) \xrightarrow{\text{绝热}} (T_1, V_3) \xrightarrow{\text{等温}} (T_1, V_4) \xrightarrow{\text{绝热}} (T_2, V_1)。$$

第一个等温过程：气体对外做功( $W'_2 > 0$ ,  $W_2 < 0$ )，但  $T=T_2$  保持不变，即内能  $U=U_2$  不变( $\Delta U=0$ )，则从低温热源吸热  $Q_2 > 0$ 。【 $\Delta U=Q_2+W_2=Q_2-W'_2=0$ 】

第一个绝热过程：往左上方上升。【 $U_1 - U_2 = \Delta U^{(1)} = Q + W^{(1)} = W^{(1)} > 0$ 】

第二个等温过程：外界对气体做功( $W_1 > 0$ ,  $W'_1 < 0$ )，但  $T=T_1$  保持不变，即内能  $U=U_1$  不变( $\Delta U=0$ )，则向高温热源放热  $-Q_1$ ，或者说吸热  $Q_1 < 0$ 。【 $\Delta U=Q_1+W_1=0$ 】

第二个绝热过程：往右下方下降。【 $U_2 - U_1 = \Delta U^{(2)} = Q + W^{(2)} = W^{(2)} < 0$ 】

总的来说：从低温热源  $T_2$  处吸热  $Q_2 > 0$ ，再加上外界对系统做的功  $W=W_1+W_2 > 0$ ，合流后，从高温热源  $T_1$  处吸热  $Q_1 < 0$ ，即对高温热源  $T_1$  放热  $|Q_1| > 0$ 。

### (2).曲线所围面积

即致冷机所需被外界补充的功  $W$ 。一方面， $\Delta U=W+Q=W+(Q_2+Q_1)=0$ ，则  $W=-(Q_2+Q_1)=|Q_1|-Q_2$ ；另一方面，由于  $W^{(1)}=-W^{(2)}$ 、 $W'^{(1)}=-W'^{(2)}$ ，我们有  $W=-\oint p dV=W_2+W^{(1)}+W_1+W^{(2)}=W_2+W_1=-(Q_2+Q_1)=|Q_1|-Q_2$ 。

【对于第一个绝热过程，有  $T_1 V_3^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ ；而对于第二个绝热过程，有  $T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$ ，第一个方程的左边，除以第二个方程的右边，以约去  $T_1$ ，得到  $\frac{V_3^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}$ ，即  $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ 】

### (3).致冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{1}{\frac{|Q_1|}{Q_2} - 1} > = < 1。——可见 \frac{1}{\varepsilon + 1} = \frac{1}{\frac{|Q_1|}{Q_2}} = \frac{\frac{|Q_1|}{Q_2} - 1}{\frac{|Q_1|}{Q_2}} = 1 - \frac{Q_2}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \eta；$$

因此也有  $\varepsilon = \frac{1}{\eta} - 1$ 。【注：正逆循环的  $Q_1, Q_2$  对应异号】

(4). $Q_1, Q_2$ 怎么算呢?

$$Q_2 = -W_2 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0;$$

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_1 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nRT_1 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} < 0.$$

于是,  $\varepsilon = \frac{1}{\frac{|Q_1|}{Q_2} - 1} = \frac{1}{\frac{nRT_1 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}}{nRT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} - 1}$ 。而根据之前得到的  $\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$ , 可知  $\varepsilon = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$ 。这意味着致冷

机的工作效率完全由高低两个热源温度决定。

(5).吸热 $Q_2$   $\xrightarrow{\text{补充}W}$  放热 $|Q_1|$ 

其中, 从前者达到后者(这一目的), “需要被做功补偿 $W$ ” 是必经之路(否则 $\varepsilon = \infty$ , 以至于 $T_1 = T_2$ )。(热力学第二定律的克劳修斯表述)

## 十.热力学第二定律

克劳修斯 Clausius: 不可能把热量 $Q_2 > 0$  从低温热源 $T_2$ , 传到高温热源 $T_1$ , 而不产生其他影响(过程中体系需被做功补偿 $W = |Q_1| - Q_2 > 0$ , 这是第一个“产生了其他影响”; 这样系统状态还原了, 但包含了两个热源的外环境, 对体系输出了功 $W$ , 又得到了体系的对外环境的输出热量 $|Q_1| - Q_2$ , 总的来说体系能量虽然没变, 但外环境做的功反馈回来时, 变成了热量, 这便在第二个意义上“产生了其他影响”)。

开尔文 Kelvin: 不可能从单一热源 $T_1$ 吸热 $Q_1 > 0$ , 全部转化为功 $W' = Q_1 - |Q_2| > 0$ , 而不产生其他影响(其中一部分会向低温热源 $T_2$ 放热 $|Q_2| > 0$ ; 另一方面, 包含了两个热源的外环境给热机的热 $Q_1$ 没有完全转换为功, 当系统还原后, 系统对外环境的 feedback 虽然在值上等于 $Q_1$ , 但里包含了 $|Q_2|$ , 而不是纯粹是 $W'$ , 即外环境给的热量反馈回来时, 没有全部转换为功)。

【外传: 开尔文之前叫汤姆孙, 封了他爵位后, 才改名为开尔文。因此他时常被称为 Lord Kelvin(男爵)。牛顿的官阶比他高, 牛顿叫 Sir Newton(爵士)】

“ $C \Rightarrow K$ ” 用的是反证法 “ $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$ ”; 同理, “ $K \Rightarrow C$ ” 的证明用到的也是 “ $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$ ”。

## 1.极其深刻的意义

### (1). $C \Leftrightarrow K$ , 反映的是热二的不同侧面

**C**: 致冷机式表述, 更多涉及的是热。【吸来的 $Q_2$ , 可以全放热 $|Q_1|$ 给高温热源 $T_1$ , 但必需被做功补偿 $W>0$ 】

**K**: 热机式表述, 更多涉及的是功。【吸来的 $Q_1$ 不能全做功 $W'$ , 且必然浪费放热 $|Q_2|>0$ 给低温热源 $T_2$ 】

### (2).热一热二的不同侧重

**热一**: 热功转化数量等价性。【等价性:  $\Delta U=W+Q$ , 就像热功当量一样, 达到同样的效果( $\Delta U$ ), 传热也行, 做功也行】

**热二**: 热功转化方向不等价性。【不等价性: 功可以完全转化为热(致冷机中做功补偿 $W$ 作为 $|Q_1|$ 中的一部分, 像 $Q_2$ 一样全给了 $T_1$ ), 但热不可完全转化为功(热机中从 $T_1$ 吸来的 $Q_1$ , 无法全拿去做功 $W'$ )】

### (3).热不可 100%转化为功

$\eta < 1$ : 第二类永动机( $\eta=100\%$ )不可能实现。

### (4).前提: 不产生其他影响!

现在, 让我们将眼光聚焦于“系统之外的系统”:

如果不把高温热源、低温热源、以及向系统做功/被系统做功的外环境像之前那样统一看做“外环境”, 则在这样划分为三权分立的外环境的各个系统下(如果包含了系统, 则是四足鼎立): 。

热量 $Q_2$ 从低温物体 $\rightarrow$ 高温物体, 是可行的, 但是过程中总会伴随着做功补偿 $W$ 。即总会伴随着 $\int p dV$ 随 $V$ 的增大而增大, 然后 $\int p dV$ 随 $V$ 的减小而减小更多, 以致于外界对系统做的功 $W=W_1+W_2>0$ 。即总伴随着外界对系统做功后, 外界那个做功的系统, 自身的能量降低(将“外界那个做功的”看做另一个/第四个系统)。

热量 $Q_1$ 转换为 $W'$ , 是可行的, 但是过程中总会伴随着放热 $|Q_2|$ 给低温热源。即总伴随着低温热源的能量升高(将“低温热源”看做另一个系统——即除了系统、高温热源、外界, 三权分立之外的, 第四个系统)。

### (5).方向性

表层含义：热 $\xleftrightarrow{\quad}$ 功；深层含义：无序 $\xleftrightarrow{\quad}$ 有序。【双箭头：能全部转化；单箭头：只能部分转化】

这意味着——功：有序；热：无序、无规则。

(6).一切过程不可逆过程所产生的信息，都是不可磨灭的印记

可逆：无方向性可言。

不可逆：有明确的方向性：有序 $\rightarrow$ 无序，并且该过程所产生的后果(即对外界造成的影响，正如可逆热机和致冷机要么使得低温热源升高，要么使得外界能量降低(迫使外界对其做功)一样，为系统达成了目的之余，却对外界施加了其他的影响；——但这是可逆循环所施加的额外影响，而这里说的是不可逆循环，它更会对外界施加类似的额外影响了)是不可磨灭的(比如有摩擦的活塞)。

宇宙到处都有“摩擦 friction”，大自然的各种后果，若不施加影响，是消除不了的。【然而可悲的是，你消除影响的过程，本身也属于影响，也是一种“friction”，也会造成影响，以至于你需要永无止境地弥补“每一个上一个过错”】

(7).一切不可逆过程互相联系

每有一个不可逆过程，就能找到一个对应的热二的说法。【有点奇怪，到现在为止我还以为热二是描述可逆循环的效率的，但似乎它更侧重描述的是不可逆过程。】

(8).热二原则上有无穷多种表述，且互相等价

那么热二应该是对的。并且，这样的定律，在自然界应该是独一无二的。

(9).违反热二是概率性的不可能

在统计物理中，可以说该命题的成立几率为 99.999999...%。

物理上所言的不可能，有两种： $0 = \begin{cases} 0, \text{如跃迁禁界} \\ 0.00000 \dots 1, \text{如超导体屏蔽磁场(磁悬浮)} \end{cases}$ ，其

实超导体内部，靠近表面的薄层中，也有磁力线穿过，而且超导体内部也有，只是更稀少一些罢了。

再比如，有两个格子，将两个粒子置于其中，两个粒子均处于第一个格子中的概率，为 $\frac{1}{2^2}$ ；而若将 1mol 粒子置于其中，则这些粒子全处于第一个格子中的概率，约 $\sim \frac{1}{2^{23}}$ 。

(10).总的来说



①.意义深刻; ②.应用广泛; ③.否定式表述方式; ④.无穷多表述方式。

第 2 个宇宙的热 II 也应该是这样, 即使其中的  $F=ma$  和其他定律可以是另一种形式。——这意味着热二不仅统治着我们所处的宇宙, 它还将普适于除此之外的所有平行宇宙。

## 2.卡诺 Carnot 定理

在同样两个高低温热源 $T_1, T_2$ 间工作的不同热机,  $\eta_{\text{可}} > \eta_{\text{不}}$ , 且 $\forall \eta_{\text{可}}$ 相等。

即: 1.所有的可逆热机, 比所有的不可逆热机, 效率高。2.所有可逆热机的效率相同。【首先 $\eta_{\text{不}} \neq \eta_{\text{可}}$ , 其次 $\eta_{\text{不}}$ 不可能 $> \eta_{\text{可}}$ , 因为热二保证了 $\eta < 1$ , 若 $\eta_{\text{不}} > \eta_{\text{可}}$ , 且 $\eta_{\text{可}} < 1$ 但非常接近 1, 则 $\eta_{\text{不}}$ 可能 $> 1$ ; 则只有 $\eta_{\text{不}} > \eta_{\text{可}}$ 】

【可用“不可逆循环对外界的影响是无法被消除的”搭配一定构造的物理场景, 来证明 $\eta_{\text{不}} \neq \eta_{\text{可}}$ : 反证法——假设不可逆热机与可逆热机效率相等, 则两个热机(一个热机一个致冷机)同时工作一个循环, 它俩在高温(or 低温)热源交换的热量相互抵消, 外界没有变化, 两个热机的工作物质(系统)也恢复原状。——这样, 不可逆热机的工作物质, 在其不可逆过程(可能只有一部分过程不可逆)中产生的后果, 就被可逆热机的逆过程消除了。但热二禁止不可逆过程造成的影响被消除(否则就和可逆没区别)】

它引入了热力学温标 $\theta$ (thermo:th):  $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 只与温度有关, 则 $\frac{|Q_2|}{Q_1}$ 也只是两个温度的函数, 设 $\frac{|Q_2|}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$ , 其中 $\theta_1, \theta_2$ 为某种温标计量下的高低热源的温标。对于不同的温标,  $\theta_1, \theta_2$ 值不同, 但普适函数 $f$ 也随着不同, 以使得 $f(\theta_1, \theta_2)$ 的值保持为 $\frac{|Q_2|}{Q_1}$ 不变。【注: 之前的 $T$ , 是理想气体温标下的温度值, 即用 $pV=nRT$ 测出的 $T = \frac{pV}{nR}$ ; 可以说 $T = T(\text{real 温度})$ ,  $\text{real 温度} = H(T)$ 、 $T = h(\theta)$ 等】

对于在三个高( $\theta_1$ )、中( $\theta_2$ )、低温( $\theta_3$ )热源间工作的两个可逆热机, 有 $\frac{|Q_2|}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$ 以及 $\frac{|Q_3|}{Q_2} = f(\theta_2, \theta_3)$ , 后式乘以前式, 得到 $\frac{|Q_3|}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \cdot f(\theta_2, \theta_3)$ 。另一方面, 若将两个热机连同中温( $\theta_2$ )热源看做一个整体, 一个大的热机, 则 $\frac{|Q_3|}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_3)$ 。

那么 $f(\theta_1, \theta_2) \cdot f(\theta_2, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_3)$ , 得到 $f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)} = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)}$ , 这意味着 $\frac{|Q_2|}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)}$ 。若我们选择一种温标, 在该温标下计量的温度读数为 $\theta$ , 此时 $f$ 表达式随之改变[以保证 $f(\theta_1, \theta_2)$ 等的函数值不变],  $F$ 形式也随着改变, 以至于最终调整来使得 $F(\theta) \propto \theta$ , 则 $\frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$ , 以至于 $\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1}$ , 则这样的温标称作热力学温标, 两个温度的比值由这两个温度间工作的可逆热机, 与热源交换的热量的比值, 来定义。【有



点奇怪： $\theta$ 为某温标下的温度，而热力学温标下的温度  $F(\theta)$ 又正比于该温标下的示数  $\theta$ ...，到头来不也回到了“某温标”这一未知标度？】

$\frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$ 只确定了两个温度的比值。为了完全确定温标以及温度，设定水的三相点的温度 273.16K。当低温热源温度 $\theta_2$ 很低时，可逆热机传给它的热量 $|Q_2|$ 就很少，当 $|Q_2| \rightarrow 0$ 时，此时的极限温度即绝对零度 0K。

由于 $\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ 、 $\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$ ，且都规定水的三相点的温度的数值为 273.16，因此理想气体温标与热力学温标/绝对温标一致，并且我们以后选用 T 来表示。

### 3.Clausius 等式与不等式

#### (1).最简单的“克劳修斯等式=与不等式<”

根据卡诺定理 $\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}}$ 的另一种表述 $\eta \leq \eta_{\text{可逆}}$ ，我们有 $1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ，于是 $\frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$ ， $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \leq 0$ ， $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ 。

#### (2).C(不)等式的一般表述

更一般地， $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ ，即此即 C(不)等式，它描述的是一个系统/热机 $M_0$ (可逆或不可逆)，在  $n$  个热源之间的循环过程，它从每个热源 $T_i$ 吸热 $Q_i$ (可正可负)，正循环一周回到初始状态后，对外做功 $W'_0$ (可正可负)；或逆循环一周，吸收外界对它做的功 $W_0$ (可负可正)。

**证明：**再构造/添加  $n$  个辅助可逆热机 $M_i$ ，以及一个大热源 $T_0$ ，使得第  $i$  个辅助热机 $M_i$ 从热源 $T_i$ 处吸热 $-Q_i$ (可负可正)，从大热源 $T_0$ 处吸热 $Q_{0i}$ (可正可负)，然后对外做功 $W'_i$ (可正可负)或吸收外界对它做的功 $W_i$ (可负可正)。

将 $M_0$ 与其余  $n$  个 $M_i$ 共  $n+1$  个系统/热机，看做一个总的系统/热机，它们各自工作一个循环， $M_0$ 与其余 $M_i$ 均回到各自的初始状态，则总的热机也工作一个循环，回到初始状态(是前者的必要不充分条件)。此时，总内能改变量 $\Delta U = \sum_{i=1}^n \Delta U_i = 0$ 。

1).根据热力学第一定律 $\Delta U = W + Q = 0$ ，我们有 $W' = -W = Q$ 。其中， $Q = \sum_{i=1}^n [Q_i + (-Q_i) + Q_{0i}] = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = Q_0$ 、 $W' = W'_0 + \sum_{i=1}^n W'_i$ 。因此 $W' = Q_0$ 。

2).根据热力学第二定律的开尔文 Kelvin 表述：不可能从单一(大)热源 $T_0$ 吸热 $Q_0$ (其实这里是指对所有热源 $T_0 \sim T_i$ 吸热，只不过从 $T_1 \sim T_i$ 吸收的热量总和为0) $>0$ ，全部转化为功 $W'=Q_0 - |Q_2|=Q_0$ (此处没有低温热源 $T_2$ 存在，因此 $Q_2=0$ ) $>0$ ，而不产生其他影响(这还真没有产生任何其他影响： $M_0 \sim M_n$ 均完成了循环、 $T_1 \sim T_n$ 均吸放热相等)( $Q_0$ 中一部分向低温热源 $T_2$ 放热 $|Q_2|=0$ ；但只要 $Q_0>0$ ，就得应用开尔文表述，则就会出现 $W'=Q_0$ ，即 $Q_0$ 全部转化为功，且不产生任何其他影响，的情况)。

也就是说，要想开尔文表述成立，则该违背开尔文表述的例子不应用开尔文表述来解释(否则开尔文表述错误；然而它是对的)——因此大前提只能是 $Q_0 \leq 0$ ，即并不是从单一热源吸热，而是对该热源放热，或者不吸热不放热；即刚开始的大条件判断，得进入克劳修斯( $Q_0 < 0$ )而不是开尔文表述( $Q_0 > 0$ )，或者进入它们之间/它们的交集，即 $Q_0 = 0$ 。【可以看出， $W'=Q_0 < 0$  其实对应的是 $W > 0$ 的克劳修斯表述，所以接下来我们换种说法证明 $Q_0 < 0$ 。】

2').根据热力学第二定律的克劳修斯 Clausius 表述：不可能把热量 $Q_2=0$ 从低温热源 $T_2$ ，传到高温热源 $T_0$ ，而不产生其他影响(过程中需被做功补偿 $W=|Q_0| - Q_2 = -Q_0 > 0$ ，即 $Q_0 < 0$ )。【之所以不是 $\leq$ ，是因为该解释确实不尽善尽美，取等的情况只有用开尔文取补集，才能得到。所以该证明的结论，只是上一个的补集。】

3).对于那些辅助可逆热机 $M_i$ 而言，应用2个热源间的可逆热机，所对应的克劳修斯等式： $\frac{-Q_i}{T_i} + \frac{Q_{0i}}{T_0} = 0$ ，得到 $Q_{0i} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}$ 。

4).根据(2).中的 $Q_0 \leq 0$ ，有 $Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ ，然而 $T_0 > 0$ ，因此 $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ 。

### (3).C 的普遍/积分形式

$\frac{Q_i}{T_i} \rightarrow \frac{\bar{d}Q}{T}$ ， $\sum_{i=1}^n \rightarrow \oint$ ，即从无穷多个热源吸微热： $\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0$ 。

1).那么问题来了，(2).和(3).中的 $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ 和 $\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0$ ，小于号对应着哪个环节不是可逆的呢？——并不是指引入的可逆辅助热机 $M_i$ 们不可逆，而是系统 $M_0$ 与 $n$ 个热源 $T_i$ 间的不可逆，即热机 $M_0$ 的不可逆。

#### 2).系统/热机的温度

若可逆：则热源的温度( $T_1, T_2, \dots, T_n; T(t)$ )=系统的温度。

若不可逆：则热源的温度不一定是系统的温度，此时系统甚至无温度可言(无统一温度，各区域不一致，比如非准静态；而准静态中的不可逆，可能热源温度仍=系统温度)。

## 十一.熵

我们在第零定律处引入了温度  $T$ ；在第一定律前引入了内能  $U$ ，第一定律中引入了热量  $Q$ ；下面我们将在第二定律中引入熵  $S$ 。

用  $C$  不等式表述热二：我们先用  $C$  等式引入熵，再用熵来指明不可逆过程的方向。

### 1.可逆过程中的熵(增)

对于可逆循环而言， $\oint \frac{\bar{d}Q_r}{T} = 0$  (r:reversible)，根据“保守力沿闭合路径做功=0→可引入势函数”，意味着可以引入一种态函数  $S$ ，叫做系统的熵(热温比;entropy)。

设初始平衡态为  $P_0$ ，末了平衡态为  $P$ ，则对于可逆过程而言， $S(P) - S(P_0) := \int_{P_0}^P \frac{\bar{d}Q_r}{T}$ ；无穷小可逆过程： $dS = \frac{\bar{d}Q_r}{T}$ ， $\bar{d}Q_r = T \cdot dS$ 。

### 2.注

①.既是熵的定义(热力学中也只能这么定义了)，也是热二的数学表述(可逆时)。

②.熵是态函数，是广延量。

③.仅定义熵差， $S(P)$ 可以叠加任意常数。一般把绝对零度时的熵定义为 0。

④.熵的物理意义，统计物理中才能给出， $S = k_B \ln \Omega$ ， $\Omega$ 为微观状态数。

⑤. $S$ 是态函数， $dS$ 是微分； $Q_r$ 是过程函数， $\bar{d}Q_r$ 不是微分。

⑥. $\frac{1}{T}$ 是 $\bar{d}Q_r$ 的积分因子，能把一个不是微分的量，变成一个可微量。【正如，一个不可凑成全微分的微分方程  $f(x,y)dx + g(x,y)dy = 0 \rightarrow u(x,y) \cdot f(x,y)dx + u(x,y) \cdot g(x,y)dy = 0$  变得可以凑成某个函数的全微分了；这一点是 Ceratheodory 卡喇氏提出的，他公理化了热学体系】

### 3.不可逆过程中的熵(增)

但初末态还是平衡的。

同样设初平衡态为  $P_0$ ，末平衡态为  $P$ ，则  $S(P) - S(P_0) > \int_{P_0}^P \frac{\bar{d}Q_i}{T}$ 。即不可逆过程的热温比的线积分 < 初末态的实际熵增。

**证明：**考虑  $P_0 \rightarrow P$  为一不可逆过程的同时，补充一条可逆过程  $P \rightarrow P_0$  回到  $P_0$ ，构造一个不可逆循环(只要循环中有不可逆过程存在，则该循环不可逆)。

则  $0 > \oint \frac{\bar{d}Q}{T} = \int_{P_0}^P \frac{\bar{d}Q_i}{T} + \int_P^{P_0} \frac{\bar{d}Q_r}{T} = \int_{P_0}^P \frac{\bar{d}Q_i}{T} - [S(P) - S(P_0)]$ ，于是  $S(P) - S(P_0) > \int_{P_0}^P \frac{\bar{d}Q_i}{T}$ ，它也可写作  $S(P) - S(P_0) \geq \int_{P_0}^P \frac{\bar{d}Q}{T}$ 。微分形式为  $\bar{d}Q_i < T \cdot dS$ ，或者写为  $\bar{d}Q \leq T \cdot dS$ 。

### 4.总的

$S(P) - S(P_0) \geq \int_{P_0}^P \frac{\bar{d}Q}{T}$ 。可逆过程时，才能取等；【它是热二的另一种表述】

若初末态是非平衡态，则局 a 域平衡的情况下，每块区域的方程两边左右两边对应量加起来，也满足以上不等式。

### 5.注

①.  $\Delta S \geq \int \frac{\bar{d}Q}{T}$  中， $T$  指的是热源温度，只有在可逆过程中时，才同时也指系统温度。  
【因为  $\oint \frac{\bar{d}Q_r}{T} \leq$  来源于  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ 】

②.可逆过程中， $\bar{d}Q_r = T \cdot dS$ 、 $Q_r = \int T \cdot dS$ ，说明吸热  $Q$  可以用系统参量来表达。而且这一对很像  $\bar{d}W = -pdV$ 、 $W = -\int pdV$ ，这意味着正如“可用以  $P$  为纵轴的  $P$ - $V$  图的曲线下方面积表示  $W$ ”，也可用以  $T$  为纵轴的  $T$ - $S$  温熵图的曲线下方面积表示可逆过程中的  $Q_r$ 。

③.可逆的绝热过程( $\bar{d}Q_r = T \cdot dS = 0$ )，即等熵过程( $dS = 0$ )。【二者等价】

④.Carnot 循环，若不以  $p$ - $V$  图呈现，而以  $T$ - $S$  图呈现，则四段过程构成一个长&宽分别平行于  $T$  与  $S$  坐标轴的长方形：且  $Q_1 = T_1 \cdot \Delta S$ 、 $Q_2 = T_2 \cdot \Delta S$ 。

于是,  $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_1 \cdot \Delta S}{T_2 \cdot \Delta S} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ 。【如果熵  $S$  是温度  $T$  的单值函数, 则  $\Delta S$  因相等而可以约掉?】

⑤. **热 I 热 II 的总结**:  $dU \leq TdS - pdV$ ,  $dH \leq TdS + Vdp$ 。【**热二的表述有无穷多种, 这也叫热二**】

其中可逆时取等是因为  $dU = \bar{d}W + \bar{d}Q = TdS - pdV$ ; 而不可逆取小于的原因:  $\Delta S \geq \int \frac{\bar{d}Q}{T}$  的微分形式  $\bar{d}Q \leq T \cdot dS$ , 不过应注意此时  $dS$  两端应是平衡态, 所以其实微分形式有点奇怪: 不连续的、离散点的平衡态? 这样的散点构成的虚线(不是指纯粹的不可逆过程; 而是介于可逆与不可逆之间)存在于真实世界嘛...。不过我们之后的最大功原理, 就会应用到它, 所以它也许客观存在着。

另外,  $dH = dU + pdV + Vdp \leq TdS + Vdp$ 。这两个取等时即为 2 个**热力学基本方程**。同样的道理, 在之后也有诸如  $dF = dU - TdS - SdT \leq -pdV - SdT$ ,  $dG = dF + pdV + Vdp \leq Vdp - SdT$ , 这两取等也是另外 2 个热基方程。

这意味着, 在不可逆过程中, 若保持  $S$ 、 $V$  不变( $\Delta S = \Delta V = 0$ ), 则体系的内能  $U$  会一直减小( $dU < 0$ ), 直到达到极小值, 此时体系为平衡态。同理, 其余 3 个量( $H, F, G$ )也将达到极小值。当然, 剩下的  $S, V; S, p; V, T; p, T$ (将它们单独保留到不等式某侧, 看其与另一侧的大小关系即可), 比如  $S, V$  也会因其诸如  $U, V$ 、 $U, S$  不变, 而分别在平衡态时取极大值 or 极小值。

## 6.推论 1: 熵增原理

说是原理, 其实并不那么深刻, 只是逻辑的自然过渡、一个必要条件而已。正如开普勒定律也不是定律, 也是由万有引力定律推出的一样。

根据  $\Delta S \geq \int \frac{\bar{d}Q}{T}$ , 再加上**绝热过程中** $\bar{d}Q = 0$ , 就有  $\Delta S \geq 0$ 。这说明**孤立系统(绝热无功)的熵永不减少**。【之前我们得到过**可逆绝热过程 = 等熵过程**, 现在即**不可逆绝热过程 = 熵增过程**; **孤立系统: 无物质能量(热、功)交换**】

**注**: ①.前提: 绝热。

②.熵增的计算, 可逆即积分, 不可逆则画辅助线计算。【该辅助线不一定是不可逆过程的近似, 即不需要像理论力学的主函数那样】

## (1).自由膨胀中的熵增

由于膨胀前  $p$  大  $V$  小, 而膨胀后  $p$  小  $V$  大, 而且自由膨胀的体系内能  $U$ 、温度  $T$  不变, 因此我们可用等温膨胀曲线将初末两平衡态所对应的点连起来(似乎总能连起来?). 由于  $0 = dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$ , 则  $\bar{d}Q = -\bar{d}W = pdV$ 。

于是  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\bar{d}Q}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_1^2 \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ 。【也可先等容后等压, 即  $\downarrow \rightarrow$ , 等容的  $\bar{d}Q$  即  $dU$  用  $C_V \cdot dT$  来算; 等压的  $\bar{d}Q$  即  $dH$  用  $C_p \cdot dT$  来算, 结果一样, 会用到理想气体的  $C_p - C_V = nR$ , 这个似乎是万能的: 这条折线想去哪个方向的终点就能去:  $\int_1^2 \frac{C_V \cdot dT}{T} + \int_2^1 \frac{C_p \cdot dT}{T} = \int_2^1 \frac{(C_p - C_V)}{T} dT$ , 一般而言  $C_p - C_V$  是温度的函数, 对于理想气体直接就有  $nR \ln \frac{T_1}{T_2} = nR \ln \frac{p_1 V_1 / nR}{p_2 V_1 / nR} = nR \ln \frac{p_2 V_2 / nR}{p_2 V_1 / nR}$ , 可见结果是一样的】

## (2).两种气体绝热混合中的熵增

一盒温度为  $T_1$  的气体, 与另一盒温度为  $T_2$ , 绝热混合(比如无缝衔接后, 抽掉中间的挡板)后温度为  $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ , 求整个过程中的  $\Delta S$ 。【混合后的温度  $T_f$  也不是凭空捏造的, 是现实规律允许的; 但真实情况下的  $T_f$  也不一定是  $\frac{T_1 + T_2}{2}$ 】

既然  $S$  是态函数, 则两盒气体可不经混合, 各自升温降温到  $T_f$ , 所产生的  $\Delta S$  之和即为所求,  $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_1}$ ;  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_f}{T_2} + C_p \ln \frac{T_f}{T_1} = C_p \ln \frac{T_f^2}{T_2 T_1} > 0$ 。其中,  $\frac{T_f^2}{T_2 T_1} > 1$  是因为  $(\frac{T_1 + T_2}{2})^2 > T_2 T_1$ 。【这里采用的是等压过程, 而不是 1). 中的等温过程了: 因为温度在变化, 怎么还能等温? 而且等压过程很自然、普遍、常见】

“冷热无法再分开”意味着不可逆, 则该结论印证了 “不可逆 + 绝热” = “ $\Delta S > 0$ ”。

## 7.推论 2: 最大功原理

汪没写; 林谈了。

同样, “原理”二字是因人们(那些关心热机效率的人)在早先并不知道热二的情况下, 却先发现了它(即历史顺序)。但逻辑上它是由热二推出来的:

$\bar{d}W' = -\bar{d}W = \bar{d}Q - dU$ , 而其中  $\bar{d}Q \leq T \cdot dS$ , 因此  $\bar{d}W' \leq T \cdot dS - dU$ 。做更细的区分, 可写作  $\bar{d}W'_i < \bar{d}W'_f = T \cdot dS - dU = \bar{d}W_{\max}$ 。【之后会发现,  $T \cdot dS - dU$  就是等温下的  $-dF$ ; 而且这与之前的  $dU \leq TdS - pdV$  等也没多大区别】



## 例 1

高温热源 $T_1$ 与低温热源 $T_2$ 因存在温度差,而有了做功的潜力。不过现在它俩并非像以前那样是恒温的,即热机从高温热源吸热 $T_1$ 后, $T_1$ 会降温;同样,热机对低温热源 $T_2$ 放热后, $T_2$ 会升温。——这样一来, $T_1$ 与 $T_2$ 不断接近,差值不断缩小,热机效率越来越低,做功潜能趋近消耗殆尽。

假设最终它们达到了共同的温度 $T_f$ (并不一定是 $\frac{T_1+T_2}{2}$ ),问这个过程中,(热机)消耗两大热源的内能/热量,对外所能做的功,最大是多少?

假设考虑两个热源等压放热(很常见),且 $C_p$ 是常数,则以 $T_1, T_2$ 为系统,其他为外界,则 $T_1 \rightarrow T_f$ 降温放热,吸热 $Q_1 = C_p(T_f - T_1) < 0$ ;  $T_2 \rightarrow T_f$ 升温吸热 $Q_2 = C_p(T_f - T_2) > 0$ 。而若以热机为系统,两个热源为外界,则系统从两个热源处吸收的热量为 $Q = (-Q_1) + (-Q_2) = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f)$ ,那么热机工作一个循环后, $0 = \Delta U = W + Q$ ,得到 $W' = -W = Q = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f)$ (假设吸收的这两部分热量差值全拿去做功;当然实际上这是不可能的。不过这里求的是做功上限)。

【这里为什么没有用最大功原理来算呢?把高低温热源和热机看做一个孤立系统,则 $\bar{d}W_{\max} = T \cdot dS - dU$ ,或者难道直接就是 $\bar{d}W' = \bar{d}Q - dU = -dU = -[C_V(T_f - T_2) + C_V(T_f - T_1) + 0] = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f)$ ,为什么会是 $C_V$ 而不是 $C_p$ 呢? ...难道是孤立系统无法对外做功,要想对第四个系统做功,则 $\bar{d}Q \neq 0$ ?即做功总伴随着放热给更低温的热源即大环境?——可见 $T_1, T_2$ 相当于原来的 $T_1$ ,给热机供热量差值(相当于原来的 $Q_1$ ),然后热机往外做功,必然存在第三个比 $T_2$ 更低的热源,热机同时给它放热。所以三者构成的系统 $\bar{d}Q \neq 0$ ,所以甚至就不是孤立系统了?——其实如果是孤立系统的话,根本就无法传热和做功,所以既然它们不能做功,那还谈什么最大功?所以不能是个孤立系统。所以 $\bar{d}Q \neq 0$ 。但下一段又用到了孤立系统的熵增,这是极限情况?

所以我觉得要么在孤立系统 $\bar{d}Q = 0$ 下用 $\bar{d}W' = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f)$ ,并在之后毫无顾忌地用 $\Delta S \geq 0$ ,得出 $\Delta S = C_V \ln \frac{T_f^2}{T_2 T_1} \geq 0$ ;否则 $\bar{d}Q \neq 0$ 且之后不能用 $\Delta S \geq 0$ 。可能 $\bar{d}Q \neq 0$ 就对应着 $\Delta S = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f)$ ,那么它在之后不该用 $\Delta S \geq 0$ 的。——虽然最终结果 $T_f \geq \sqrt{T_2 T_1}$ 是一致的;我觉得其实三者组成的系统不是个孤立系统,老师口误了,应该只是个绝热系统,功还是可以做的。而且仍然有 $\Delta S \geq 0$ ,这样一来两种方法都可用了。而且这个绝热系统只是个绝热近似!因为热量不能全部转化为功,要想对外做功,必然有热量泄露。】

可以看到,若简单地有 $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ ,则 $W' = 0$ 。因此 $T_f$ 要越小,能做的功 $W'$ 才越多。

现以两个热源+那个热机三者为系统，三者组成孤立系统(老师口误了，应该只是个近似的绝热系统)，因此根据熵增原理，总熵变 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S' = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$ ，其中 $\Delta S' = 0$ 是指热机完成了循环，熵变=0(状态复原，各态函数值也复原)。而根据 6.

②.2)., 有 $\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_f}{T_1} < 0$ ,  $\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_f}{T_2} > 0$ , 代入即有 $\Delta S = C_p \ln \frac{T_f^2}{T_2 T_1} \geq 0$ .

得到 $T_f \geq \sqrt{T_2 T_1}$ ，也就是说，熵增原理使得共同温度 $T_f$ 有个下限 $\sqrt{T_2 T_1}$ 。而 $T_f$ 又得越小越好，因此当 $T_f = \sqrt{T_2 T_1}$ 时，即过程可逆时，热机能向外界输出最大功 $W'_{\max} = C_p(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_2 T_1})$ 。或者总的来说， $W' \leq C_p(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_2 T_1})$ ，它想要取等，需要整个过程为可逆过程，因“可逆绝热过程=等熵过程”即 $\Delta S = 0$ ，而导致此时 $T_f = \sqrt{T_2 T_1}$ 。

## 例 2

100°C与 1°C的热源混合后， $T_f$ 最低能达多少？

并非是 $\sqrt{T_2 T_1} = \sqrt{100} = 10$ ；因为 T 用的是热力学/绝对/理想气体温标。因此若以°C来表示 $T_f$ 的最小可能值，则 $\sqrt{(100 + 273)(1 + 273)} - 273 \approx 47^\circ\text{C}$ 。

如果，两热源直接混合，则 $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = 50.5^\circ\text{C}$ (这是因为绝热过程，高温热源放出的热量全给了低温热源(就不给热机了)，，即 $m_1 c_p (T_1 - T_f) = m_2 c_p (T_f - T_2)$ ，其中 $c_p$ 为共同的定压比热容，得到 $T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ )；这意味着最终只有 3.5°C所对应的能量是可以利用的，以转化为功。只有 $T_f$ 介于 $\frac{T_1 + T_2}{2}$ 与 $\sqrt{T_2 T_1}$ 之间时，热才能对外界做功。

同样的道理，两热源混合后的温度也可高于 50.5°C，因为外界也可对热源做功(如电磁功)【或者 $m_1$ 更大?】。

## 十二.Helmholtz 自由能

不知为什么，国内经常省略“亥姆霍兹”，直接就说自由能。但许多科技文献都引用的是全称。【亥姆霍兹是个德国人，还当过校长，那时候的校长还是知识分子】

等温过程：1).对系统只要求：初末态为热源温度即可，即 $T_1 = T_2 = T$ ；2).对外界(大热源)则要求：温度始终为 T，保持不变。【挺宽松的，很多化学反应都满足这个，即使过程中有吸放热，但初末态为热源温度。且大环境温度(室温)不因之而波动】



在这样的等温过程中, 依据热二, 有  $\Delta S \geq \int \frac{\bar{d}Q}{T} \xrightarrow{\text{等温过程}} \frac{1}{T} \int \bar{d}Q = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U - W}{T}$ , 于是  $\Delta U - W \leq T\Delta S$ , 即  $\Delta U - T\Delta S \leq W$ 。展开即有  $(U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) \leq W$ , 即  $(U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1) \leq W$ 。定义  $F := U - TS$ , 于是  $F_2 - F_1 \leq W$ , 即  $\Delta F \leq W$ 。

这样我们便可以用 Helmholtz 自由能  $F$ , 来表示熵增原理(准确地说是热二): 等温过程中,  $\Delta F \leq W$ ; 也可用之表述最大功原理:  $W' \leq W'_{\max} = -\Delta F$ 。

注: ①.  $F$  是态函数、是广延量、可叠加任意常数。

②.  $F = \sum_i F_i = \sum_i (U_i - T_i S_i) = \sum_i U_i - T \sum_i S_i = U - TS$ 。【各部分温度  $T_i = T$  还能是非平衡态么...】

③. 虽然  $F$  是等温过程中引入的, 但  $F$  并不依赖于等温过程(它是态函数), 其他过程可以谈, 只是没法用而已...。【要用  $F$  需要有大前提: 等温过程】

④. 而若是等温等容过程(更特殊一些), 则  $\Delta F \leq 0$ 。它可作为等温等容过程中, 不可逆方向的判据: 过程总是朝着体系  $F$  减小的方向进行, 直到体系的末态/平衡态达到极小值, 对应  $\delta F = 0$  且  $\delta^2 F > 0$ ; 而且可以看到, 之后“等温等容”将被  $\delta F = 0$  给推出来, 作为平衡条件! 【这才像熵增原理嘛: 等温等容之于等温, 正如熵增原理之于热二一样; 该结论也可由之前的  $dF \leq -pdV - SdT$  令  $dV = dT = 0$  导出】

⑤. 热力学基本微分方程之三:  $dF = dU - d(TS) = (TdS - pdV) - (TdS + SdT) = -pdV - SdT$ 。【它也是普适的, 不一定需要等温。】

⑥. 在相变和统计物理中,  $F$  这个量的使用频率甚至比  $U$  还高。

## 十三.Gibbs 自由能

也不知为什么, 教材上说的经常是“吉布斯函数”。

等温等压过程: 1). 对系统只要求:  $T_1 = T_2 = T$ 、 $P_1 = P_2 = P$ ; 2). 对外界(大热源)则要求:  $T, P$  保持不变。【也挺宽松的, 对于很多化学反应。实验室环境易实现  $T, P$  不变】

在这样的等温等压过程中, 依据  $\Delta F \leq W$ , 有  $F_2 - F_1 \leq W \xrightarrow{\text{(等温)等压过程}} -p(V_2 - V_1) + W_1$ , 其中  $W_1$  为外界对系统做的非膨胀功(如电磁功)。于是  $(F_2 + p_2 V_2) - (F_1 + p_1 V_1) \leq W_1$ , 定义  $G := F + pV = U - TS + pV$ , 于是  $G_2 - G_1 \leq W_1$ , 即  $\Delta G \leq W_1$ 。【这也是热二的推论;  $G$  还可写作  $H - TS = F + H - U$ ; 模样很相似:  $\Delta F \leq W$ 】



加上普通的 2 个  $p, V$ , 一共 8 个量, 平分为两类:  $\begin{cases} 4 \text{ 个态函数 } U, H, F, G \\ 4 \text{ 个状态参量 } p, V, T, S \end{cases}$

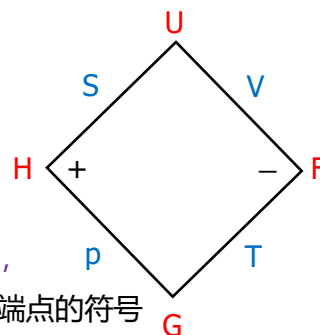
①.4 个状态参量中,  $p, V$  共轭、 $T, S$  共轭——如  $SdT$ 、 $TdS$ (若有  $dV$ , 则前面所乘的一定是  $p$ ; 若有  $V$ , 则后面一定是  $dp$ )。这也是为什么我们把  $p, V, T, S$  中间的那个逗号改成为了分号;

②.如果不改的话, 他们 4 者一共有 6 种可能的组合, 即除了两种共轭组合( $p, V$ )、( $T, S$ )之外, 还有( $p, T$ )、( $p, S$ )、( $V, T$ )、( $V, S$ ), 这剩下的 4 种组合分别对应:  $G, H, F, U$ 。

(这来源于:  $\begin{cases} dU = -pdV + TdS \\ dH = TdS + Vdp \\ dF = -pdV - SdT \\ dG = -SdT + Vdp \end{cases}$  中, 左侧红色微分量, 对应右侧两个蓝色微分量)

③.现在我们拥有所有 raw materials 了: 开始拼图, 并以此合成公式! ——让我们创建一个“量产公式的公式”——超级公式编辑器:

如右图所示, 以求  $F$  的全微分  $dF$  为例: a.选定角  $F$  的两条邻边  $V, T$ , 作为微分算符  $d$  内的对象, 即有  $dF = \_\_dV + \_\_dT$ 。b.剩下填空的字母部分, 由两组状态参量的共轭关系确定, 即有  $dF = \_\_pdV + \_\_SdT$ 。【当然, 两组共轭, 也即两组“对边”】c.剩下填空的符号, 即相应邻边内/外端点的符号  $dF = -pdV - SdT$ 。



【正如化学实验仪器的安装步骤, 从上到下, 从左至右。这里也一样, 令“从上到下”的优先级 > “从左至右”, 因此  $U$  最先引入、 $G$  最后引入, 而  $H, F$  置于中间。而“从左至右”又规定了  $H$  比  $F$  先引入, 因此从上到下+从左到右= $U, H, F, G$  引入的历史(先后)顺序】

【汉字书写顺序: 从左到右的 SUV 汽车。用以确定  $U$  的两条邻边对应  $S, V$ , 且  $S$  在左、 $V$  在右; 对边共轭: 与  $S$  共轭的  $T$  放在其对边; 与  $V$  共轭的  $p$  放在其对边】

## 第二章

### 一.均匀系(单元单相系)

#### 1.Maxwell 关系

$$(1). p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

$dU(V, S) = -pdV + TdS$ ; 而另一方面, 从数学的角度上,  $dU(V, S) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$ . 因此  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p < 0$ ,  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0$ .

——这是符合物理现实的: 比如对于  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ , 若体积增大  $\Delta V > 0$ , 则对外做功  $W' = p \Delta V$ , 则  $W < 0$ , 而等熵过程即绝热过程, 在绝热过程中  $\Delta Q = 0$ , 则  $\Delta U = W < 0$ , 即  $\Delta V$  与  $\Delta U$  异号,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S < 0$ ; 而对于  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ , 根据  $dQ_r = T \cdot dS$ , 若熵增  $dS > 0$ , 则吸热  $dQ_r > 0$ , 而等容过程的  $W = 0$ , 因此  $dU = dQ_r > 0$ , 即  $dS$  与  $dU$  同号,  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V > 0$ .

也可将其表示为  $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ ,  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ , 这样的形式意在说明, 这可作为自然变量的定义。

$$(2). -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

同样根据数学上的结果, 二阶导存在的二元函数的二阶混合偏导数相等, 即  $\frac{\partial}{\partial S} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_S$ , 代入 1). 中的结果, 即有  $\frac{\partial}{\partial S} (-p)_V = \frac{\partial}{\partial V} (T)_S$ , 即  $-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ .

同样的道理, 4 个热基方程, 总共产生 8 个一阶偏导关系(即(1).中的), 4 个二阶偏导关系(即(2).中的)。

注: ①.Maxwell 关系是以自然变量(出现在热基方程右边的两个蓝色微分量)表达的。

【比如其实也可用链式法则导出的  $U(T, p)$  中的  $T, p$  为自然变量, 但一般不用】

②.Maxwell 关系有很多, 比如可将  $dU = -pdV + TdS$  写作  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ , 于是便有  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ . 【这与之前的  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$  只差个倒数关系, 但不知道为什么朗道对温度的定义用了这个式子, 估计是出于后者暗含了热力学第三定律  $T \neq 0$  的缘故(他可真是个小机灵鬼); 在黑洞热力学中, 黑洞的温度就是这样定义的。】

③.M 关系有各种表达, 至于具体怎么用, 用哪个, 得靠经验。

## 2.利用 M 关系算 2 个量

### (1). $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$

对现实的东西而言, 内能与体积有关。(不像自由膨胀实验所言, 体积膨胀前后, 气体温度不变)因此我们来看看 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ , 将其算到用可观测量们来表示为止:  $V, T$ ;

$C_V, C_p$ ;  $\alpha, \kappa_T$ 。

$dU = -pdV + TdS$ , 我们需要将 $S$ 变为 $T, V$ 的函数, 这样 $U(V, S) = U(V, S(T, V))$ 才能是 $T, V$ 的函数。因此, 将 $dS(T, V) = (\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV$ 代入, 得到 $dU = -pdV + T[(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV]$ , 合并同类项 $dV$ , 得 $dU = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + [T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p]dV$ , 则 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p$ 。

利用 $dF = -pdV - SdT$ 中 $F$ 的二阶混合偏导相等, 有 $\frac{\partial}{\partial T}(-p)_V = \frac{\partial}{\partial V}(-S)_T$ , 即 $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$ 。代入上一段, 即有 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$ 。

对于理想气体而言  $p = \frac{nRT}{V}$ ,  $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{nR}{V}$ ,  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T \frac{nR}{V} - p = p - p = 0$ 。这对应了之前的结论: 理想气体的内能 $U$ 与 $V$ 无关, 只是 $T$ 的函数。

因此现在来看,  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$  与  $pV = nRT$ , 这两个对理想气体的定义, 是等价的。【可以证明, 状态方程为  $p = f(V)T$  的  $p, V, T$  系统, 它的 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ 】

### (2). $C_p - C_V$

其中,  $C_V = \frac{\bar{d}Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT} = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V$ ,  $C_p = \frac{\bar{d}Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} = (\frac{\partial H}{\partial T})_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$ 。前者来源于上一段, 而后者来源于类似的过程:  $H(S, p) \rightarrow H(T, p)$ , 即 $dH = T[(\frac{\partial S}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial S}{\partial p})_T dp] + Vdp$ , 只关注 $dT$ 前面的系数, 因此 $(\frac{\partial H}{\partial T})_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$ 。【注: 也可通过 $U(V, S(T, V))$ 、 $H(p, S(T, p))$ 认识下的 $(\frac{\partial U}{\partial T})_V = (\frac{\partial U}{\partial S})_V (\frac{\partial S}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V$ 、 $(\frac{\partial H}{\partial T})_p = (\frac{\partial H}{\partial S})_p (\frac{\partial S}{\partial T})_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$ 来得到它俩】

于是,  $C_p - C_V = T[(\frac{\partial S}{\partial T})_p - (\frac{\partial S}{\partial T})_V]$ 。然而这还不够: 一是因为 $S$ 不是可观测量, 二是因既有 $S(T, p)$ 又有 $S(T, V)$ , 不太统一。

假如我们将后者视为 $S(T, V) = S(T, V(T, p))$ , 对其应用偏导的链式法则,  $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = (\frac{\partial S}{\partial T})_V + (\frac{\partial S}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_p$ , 代入即有 $C_p - C_V = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 。

同样利用(1).中F的混偏相等所得的 $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$ , 代入即有 $C_p - C_V = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ . 根据 $\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 、 $\beta = \frac{1}{p}(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ , 我们将其改写为 $C_p - C_V = T(p\beta)(V\alpha) = pVT\alpha\beta$ , 但其中 $\beta$ 不好测, 因此利用 $\alpha = \beta\kappa_T p$ , 最终有 $C_p - C_V = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}$ . 【对于理想气体而言,  $\alpha = \frac{1}{T}$ .  $\beta = \frac{1}{T}$ .  $\kappa_T = \frac{1}{p}$ , 它的值就是  $nR$ 】

我们在 $\alpha, \beta, \kappa_T$ 的定义处说过,  $\alpha > 0$ , 且水的 $\alpha|_{4^\circ\text{C}} = 0$ ; 且 $\kappa_T$ 一定 $> 0$ . 代入上式, 可知 $C_p - C_V \geq 0$ , 这与之前热容处所得的 $C_p \geq C_V$ 不谋而合。

【附: M 关系的构造经验——解是唯一的? 类型三.的①.是唯一的, 但正因如此, 类型二.和类型四.中所有包含类型三.①.、类型二.等的部分, 不是唯一的; 所以不能说这是“解”, 只能说是种“关系”, 一种“等式”: 很多时候是已知等式两边的东西后要求证明它, 而不是仅仅知道等式左边, 以推右边。但我这人就像愿意花点时间想想怎么反解一些有趣的问题如弹弹堂的反解一样, :

类型一.偏导分子为U, H, F, G, 且偏导分母或角标为U, H, F, G中的某个(剩下的一个为p, V; T, S中的某个; 不可能三红):

这个理应不存在, 即使有, 可能也就只剩下H, F, G的定义们, 如 $G := F + pV$ 所对应的 $dG = dF + d(pV)$ 等了。但其实这是不行的, 因为展开后三个变量并不独立。同理 $dF = dU - d(TS)$ 等。

类型二.偏导分子为U, H, F, G, 且偏导分母、角标均为p, V; T, S中的某两个:

如 $(\frac{\partial U}{\partial p})_V$ , 将标准的热基方程 $dU$ 所对应的 $U(V, S)$ 与它所暗示的 $U(p, V)$ 对比, 什么量被替换了就将那个量改造为 $(p, V)$ 的函数, 比如这里S被替代了, 于是 $S = S(p, V)$ , 将 $dS$ 的全微分代入热基的 $dU$ , 然后对照系数即可; 如果V, S两个量都被替换了, 理应也如此。【只要是对位的, 就肯定是一个被替换, 另一个保留; 而如果是邻位, 则被替换数为 0 或 1 或 2】

类型三.偏导分子为p, V; T, S, 且偏导分母、角标均为p, V; T, S中的另某两个:

分两种情况, 第一种情况——为或可取倒数为分子、角标共轭型(分子分母一直相邻型/一直不共轭型): 【共轭比相邻好判断; 对位和相邻是二元对立的】

①.如 $(\frac{\partial S}{\partial p})_V$ , 对于此特例, 请查询以(分子,角标)=(S, V)为独立变量的 4 个热基微分方程(利用拼图公式) $dU = -pdV + TdS$ , 并利用其二阶混偏相等, p-S、T-V 交叉配对为“分子-分母”, 或者说 p-V、T-S 共轭量配对为“分子-角标”(注意前-前、后-后对应关系), 有 $(\frac{\partial p}{\partial S})_V = (\frac{\partial T}{\partial V})_S$ . 然后取倒数即可。至于普遍结论, 请看以下推导:



这是因为，要想求它，首先至少需要 $\frac{\partial S}{\partial p}$ 或 $\frac{\partial p}{\partial S}$ ，这意味着分子S或p需要出现在热基方程的两个蓝色微分量中的某一个前面，那么这就意味着其分别的共轭量 T 或 V 需要出现在蓝色微分量里面，那么只能用两条 T,V 边相连的三个端点，即U,F,G之中的某一个，而不能用H。

比如如果你想求 $\frac{\partial p}{\partial S}$ 而用了p，则对应的 V 就要求只能选U,F中某一个；进一步地，如果要利用二阶偏导关系，则因 p-S 交叉配对关系，p在蓝色微分量外面，S需出现在蓝色微分量里面(或者直接因为 $\frac{\partial p}{\partial S}$ 中S在分母；如此一来我们便得到了两个位置上的蓝色微分量，一个与 p 共轭，一个与 p 交叉配对)，因此需选用(S,V)的U。——由于还要取倒数，因此这是间接求 $(\frac{\partial S}{\partial p})_V$ 的方法。【即分子的共轭，和分母】

我们也可尝试着直接求 $(\frac{\partial S}{\partial p})_V$ ：利用S的共轭量 T，与分母p为独立变量(一般这两个不会是对位，总是邻位的。因而总有热基方程符合)，找寻对应的热基方程  $G=(T,p)$ ， $dG = -SdT + Vdp$ ，但这样我们求出来的是 $(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 。然而我们要求的是 $(\frac{\partial S}{\partial p})_V$ 。——这说明我们不能直接求它，因为 $(\cdot)_V$ 要求两个独立变量中必须包含 V，而 $\frac{\partial S}{\partial p}$ 又要求必须包含 p...——然而 p,V 是一对共轭量，无法作为热基方程的基底(独立变量)，或者说S的共轭量 T 而不是 V。【所以不能直接求，得看看取倒数是否可行】

因此结论便是：对于 $(\frac{\partial V}{\partial T})_S$ 这种分子、分母、角标，均是清一色蓝色的状态参量的偏导，首先考虑是否是利用二阶混偏关系求之：看它 $(\frac{\partial V}{\partial T})_S$ 和它的倒数 $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ ，哪个的分母、角标，是四组基底中的一组，哪个是，就先求它——比如这里的 $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ 就是；另一个通过二元对立+否定/排除的方式来寻找的办法：由于 V,S 是基底中的一组，意味着它俩在拼图公式中是一对邻边，而 $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ 中所涉及的三个量 T,V,S 互不相同，这意味着三者中一定存在一组对边、两组邻边，而 T,V(分子分母)这一邻边为基底的情况不会出现(因为角标只能是 S)，因此只存在一组对边、一组邻边，作为可能的基底。——这样就出现了二元对立的局面：要么 $(\frac{\partial V}{\partial T})_S$ 这样基底 T,S 是一组共轭量(对边量)，要么 $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ 的 V,S 直接就是需要的邻边量。

于是，我们还需要加一个条件：如果分子、分母是邻边量，即它们不是对边量(不共轭)，则我们一旦看见要求诸如 $(\frac{\partial V}{\partial T})_S$ 这样分母、角标呈共轭关系，则先求它的倒数就会正确；若分母、角标不呈共轭关系如 $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ ，则直接求它。——即只要分子、分母不共轭+分母、角标不共轭，则直接开求，否则取倒数后、即满足双不共轭后求。——也就是说，只要分子、角标共轭(因 T,V,S 互不相同，则必然满足分母分别与分子、角标是邻边了)，则直接用分母-角标+拼图公式得到热基方程，然后交叉配对。

②.除此之外，理论上只剩下另一种情况，即总是分子、角标相邻(一直不对位)(分子分母一直对位型)：



比如 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ , 这是个很奇怪的种类: 之前的  $T, V, S$  中的  $S$ , 是拼图公式中,  $T, V, S$  并排来看的(弧形)边缘量, 因而当  $S$  作为角标时, 分子-角标既可以  $T-S$  配对为共轭, 又可以  $V-S$  配对为相邻(分子分母一直相邻)。——包含  $S$  的  $T, p, S$ , 其中的  $S$  也属于边缘量(只不过是另一侧的边缘), 若仍以这个边缘量  $S$  为角标, 则情况仍属于①.中所介绍的情况。

但包含  $S$  的相连的三者(总是相连的), 还剩一种, 即  $S$  在中间的情况:  $p, S, V$ 。连同诸如以  $T$  为角标的  $p, T, V$ , 所创造的 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ : 它们的分子-角标无论如何都是相邻的(分子分母无论如何都是对位的, 以保证 1 对位 2 相邻)、因此两组均可作为独立变量。

但接下来会发现有点问题: 比如当 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ 中的  $p-T$  作为独立变量时, 用 $dG = -SdT + Vdp$ , 得到的却是 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = -(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ ; 同样的道理, 取倒数后用 $(\frac{\partial p}{\partial V})_T$ 中的  $V-T$  作为独立变量的话, 得到的却是 $dF = -pdV - SdT$ 生成的 $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$ 。

二者根本就不是我们想要的 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ , 为什么, 怎么办? ——其实, 与这个问题类似的情况我们遇见过: 利用 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T \cdot (\frac{\partial p}{\partial T})_V \cdot (\frac{\partial T}{\partial V})_p = -1$ , 我们可以间接地利用 $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ 和 $(\frac{\partial T}{\partial V})_p$ 来得到 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ 。——上一段中我们已经得到了 $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$ , 再加上的 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = -(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ 倒数 $(\frac{\partial T}{\partial V})_p = -(\frac{\partial p}{\partial S})_T$ , 代入便有 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T \cdot (\frac{\partial S}{\partial V})_T \cdot -(\frac{\partial p}{\partial S})_T = -1$ 。但遗憾的是这看上去是废话: 他们三之积当然 $=-1$ , 相当于我们只是又证明了一下这个结论。

但其实我觉得, 这似乎也可以作为 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T$ 的求法:  $(\frac{\partial V}{\partial p})_T = \frac{1}{(\frac{\partial S}{\partial V})_T \cdot (\frac{\partial p}{\partial S})_T} \dots$ 。其实我们也可以试一试 $V = \frac{nRT}{p}$ 的 $(\frac{\partial V}{\partial p})_T \dots$ 。所以相对而言, 这种偏导没有上一种那么重要和常见(它的出现次数如果是 4 的话, 上一种就是 8 了), 只是数学上的补集而已, 为的是凑成全集以示我们考虑周全了, 一般应该不会要求我们求的。

不过我找到了一种关系:  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V$ , 其中的 $(\frac{\partial S}{\partial T})_V = \frac{1}{T}(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ 即属于此类分子-分母对位型——看来要得到它, 必须跳出三个蓝色量这个圈子: 比如对于 $(\frac{\partial S}{\partial T})_V$ , 先写出 $S(V, T)$ , 然后将 $dS = (\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV$ 代入含有  $dS$  的 $dH$ 或者 $dU$ , 最好代入含 $dV$ 的 $dU$ , 否则 $dH = T[(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV] + Vdp$ 中的 $dp$ 也需要表示为 $(V, T)$ 的函数。然后将含有 $(\frac{\partial S}{\partial T})_V$ 的部分, 用对应的 $\frac{\partial H}{\partial V}$ 、 $\frac{\partial U}{\partial V}$ 给表示出来。

类型四.偏导分子为 $p, V; T, S$ , 且偏导分母或角标为 $U, H, F, G$ 中的某个(剩下的一个为 $p, V; T, S$ 中的某个; 不可能双红, 类型一已说明):

①.如 $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ , 中的 $\frac{1}{T} = (\frac{\partial S}{\partial U})_V$ 。这个一般不采用二阶混偏建立关系, 因为分子是分式, 看上去很麻烦。因此一般止于一阶偏导。即使这样,  $U, H, F, G$ 也可既出现在

分母中, 又出现于角标里: 如  $\frac{1}{T} = (\frac{\partial S}{\partial U})_V$ 、 $\frac{p}{T} = (\frac{\partial S}{\partial V})_U$ 。若其出现在分母中, 则与类型二.的倒数无异了, 可以通过那里的操作后取倒数来求。

一阶偏导适用范围: 类似于类型二.的一个红色量作为分子, 搭配四个蓝色量任选; 这里也类似, 分子为一个蓝色量的同时, 分母和角标分别为任意一个红色量、任意一个蓝色量均可。——因为我们总能通过类型二.找到  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U$ 、 $(\frac{\partial T}{\partial p})_H$ 、 $(\frac{\partial T}{\partial S})_H$  等对应的  $U(T,V)$ 、 $H(T,p)$ 、 $H(T,S)$  的微分方程, 然后将想求的偏导对象(分子中的蓝色量), 移到方程左边去, 红色量移到右边来, 对照系数即可。

比如对于  $U(T,V)$ , 有  $dU = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + [T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p]dV$ , 然后  $dT = \frac{1}{T}(\frac{\partial T}{\partial S})_V dU + [\frac{p}{T}(\frac{\partial T}{\partial S})_V - (\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial T}{\partial S})_V]dV$ , 而  $(\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial T}{\partial S})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_S = -1$ ,  $(\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial T}{\partial S})_V = -(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ , 于是  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U = \frac{p}{T}(\frac{\partial T}{\partial S})_V + (\frac{\partial T}{\partial V})_S$ , 当然你也可以将其中的  $\frac{1}{T}(\frac{\partial T}{\partial S})_V$  换为  $(\frac{\partial T}{\partial U})_V$ ; 并将  $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$  利用二阶混偏换为  $-(\frac{\partial p}{\partial S})_V$ , 然后利用  $dU = T(\frac{\partial S}{\partial p})_V dp + [T(\frac{\partial S}{\partial V})_p - p]dV$  中的  $(\frac{\partial U}{\partial p})_V = T(\frac{\partial S}{\partial p})_V$ , 有  $(\frac{\partial p}{\partial U})_V = \frac{1}{T}(\frac{\partial p}{\partial S})_V = -\frac{1}{T}(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ , 于是  $(\frac{\partial T}{\partial S})_S = -T(\frac{\partial p}{\partial U})_V$ , 代入即有  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U = p(\frac{\partial T}{\partial U})_V - T(\frac{\partial p}{\partial U})_V$ 。

②.类似以上  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U$ 、 $(\frac{\partial T}{\partial p})_H$  的, 分子分母一直相邻型, 可以由更简便的方法得到——二阶混偏:  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$  中,  $T,S$  对位, 而  $S,V$  相邻, 因此  $T,V$  相邻, 对应二阶混偏  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U = (\frac{\partial p}{\partial U})_V$  就会出现需要的  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U$ 。此类情况中, 角标  $U$  一定以分母  $V$  和分子的共轭量  $S$ , 为独立变量。当然, 对于  $dV = -\frac{1}{p}dU + \frac{T}{p}dS$ , 意味着也可据此求  $(\frac{\partial p}{\partial S})_U$ , 同样, 角标  $U$  一定以分母  $S$  和分子的共轭量  $V$ , 为独立变量。——也就是说, 在拼图公式中, 有  $1/4$ (或者  $4/6 \times 1/2 = 1/3$ ?)的情况, 即分子-分母相邻中的  $1/2$  的情况, 我们可以这么做: 角标(红色量)作为边缘量的三个相邻量, 如  $U-V-T$ 、 $U-S-p$ ;  $H-V-S$ 、 $H-T-p$  等, 并且最好分母属于角标的热基方程中的一个独立变量。——当然我们也可以此求这些量的倒数, 但它们的倒数不好看, 因此  $(\frac{\partial S}{\partial p})_U$  这种分母不属于角标的独立变量的, 虽然可以这么求, 但效果不好。

方法总结如下:

	分子&分母	角标	处理方法
类型一	两红及以上		不存在
类型二	一红一蓝	蓝	查看红色量作为特性函数的, 两个独立变量(设为绿色量), 对比两个蓝色量, 将其中所有非蓝色量(绿色集合中的非交成分)写为两个蓝色量的函数, 将其微分代入红色量的热基方程, 对应的一阶偏导系数, 或其倒数, 即为所求。

			如: $(\frac{\partial U}{\partial T})_S$ 即 $U(V,S)$ 中的 $V(T,S)$ , 看一阶。
类型三	两蓝	蓝	<p>①.分子&amp;分母中两个蓝色量相邻: 找分子&amp;分母中与角标相邻的那个量所对应的热基方程, 对应的二阶混偏(交叉配对), 或其倒数, 即为所求。</p> <p>如: <math>(\frac{\partial V}{\partial T})_S</math> 中与 <math>S</math> 相邻的是 <math>V</math>, 看所夹的 <math>U</math>, 看二阶。</p> <p>②.分子&amp;分母中两个蓝色量对位: 将分子(分母,角标)的全微分, 代入以分子这个蓝色量为邻边的两个红色量的热基方程之一。【最好代入分子与角标所夹的红色量】然后找两个一阶偏导中, 哪个含有待求偏导。</p> <p>如: <math>(\frac{\partial V}{\partial p})_S</math> 即 <math>V(p,S)</math> 的全微分代入 <math>V,S</math> 夹的 <math>U</math>, 一阶。</p>
类型四	两蓝	红	<p>①.普适做法: 找到角标(分子,分母)对应的微分方程, 然后将想求的偏导对象(分子中的蓝色量), 移到方程左边去, 角标这一红色量移到右边来, 除以系数, 并对照一阶偏导系数。【可能后续需要结合类型二、三和诸如 <math>(\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial T}{\partial S})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_S = -1</math> 等做变换】</p> <p>如: <math>(\frac{\partial V}{\partial T})_U</math> 即 <math>U(V,T)</math> 的全微分中的 <math>dV</math> 移左, 一阶。</p> <p>②.分母-分子分别为角标的邻边-次邻边: 将角标的全微分中, 分子的共轭(对位)量(或者非分母的量的微分, 移到左边, 其他移到右边, 除以系数, 查看二阶混偏。【也可求其倒数】</p> <p>如: <math>(\frac{\partial T}{\partial V})_U</math> 即 <math>U(V,S)</math> 的 <math>dS</math> 移左, 二阶。</p>

】

### 3.基本热力学函数的确定

#### (1).基本热力学函数

零, 温度  $T=T(p,V)$ 、 $p=p(T,V)$ 、 $V=V(T,p)$  又称状态方程。一, 内能  $U$ 。二, 熵  $S$ 。

例：求  $T, V$  为变量的基本热力学函数。

a. 状态方程：  $p=p(T, V)$  等，只能靠测。

b. 内能：  $dU = -pdV + TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p]dV = C_V dT + p[T\beta - 1]dV = \dots$ 。于是  $U = \int [C_V dT + p(T\beta - 1)dV] + U(T_0, V_0)$ 。

c. 熵：  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{p}{T}dV$ 。于是  $S = \int [\frac{C_V}{T}dT + \frac{p}{T}dV] + S(T_0, V_0)$ 。

【从另一个层面，根据  $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ 、 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ ，也可导出  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$ ，很奇怪，难道  $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ？】

以上  $T-V$  图中，同样两点间的线积分，与路径无关，因三个热力学函数，是态函数。

## (2). Massieu 定理

以热力学基本微分方程中的自然变量为独立变量时，相应的函数就是特性函数，如  $U(V, S)$ 、 $H(S, p)$ 、 $F(V, T)$ 、 $G(T, p)$  等。可由特性函数(热力学势)导出基本热力学函数：

例 1：  $U(V, S)$  已知，求以  $(V, T)$  为独立变量熵、内、熵。

a. 利用  $dU$  导出的  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(V, S)$ ，反解出  $S = S(V, T)$ 。

b. 之前我们仍用  $dU$  得到了  $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p(V, S) = p(V, S(V, T))$ 。

c. 代入  $p(V, S)$  即可有  $p(V, T)$ ；代入  $U(V, S)$  即可有  $U(V, T)$ 。

【①. 同样，假设要以  $(T, p)$  为独立变量表出状态方程[这里指的是  $V(T, p)$ ]、 $U$ 、 $S$ ；而若已知的是  $H(S, p)$ ，则  $(S, p)$  中已经含有  $p$ ；则为了得到第一个含有  $(T, p)$  的量，还需引入  $T$ ，则首先得立足于  $dH = TdS + Vdp$ ，其中微分  $d$  前面的  $T, V$  中含有  $T, p$  中的  $T$ ，于是先以  $H$  的一阶偏导得出  $T = T(S, p)$ ，便可得到  $S(T, p)$ ，这样就引入了  $T$ ；然后，分别代入一阶偏导的  $V(S, p)$  和  $U(S, p) = H(S, p) - pV(S, p)$  即可。

②. 总结一下，似乎过程是这样的：给你个某特性函数如  $F(V, T)$ ，让你求以  $(T, p)$  为独立变量的熵、 $U$ 、 $S$ ；首先找含有  $(T, p)$  中  $(V, T)$  所不含有的  $p$ ，对  $(T, p)$  中的另一个  $T$ 、以及熵、 $U$ 、 $S$  中的  $S$ ，即  $(T, S)$  的函数，以用  $p(T, S)$  其得来金钥匙  $S(T, p)$ 。——但对于此，刚开始利用  $F(V, T)$  只能得到  $p(V, T)$ ！不过没关系，这就相当于先得到了状态方程了；然后再将  $p(V, T)$  换成  $V(p, T)$  代入  $S(V, T)$  即可得到  $S(T, p)$ ；然后再用  $U - TS$ 。

③.那如果给的是要以 $(T, p)$ 为独立变量, 但却给的是 $U(V, S)$ 呢? 俩独立变量完全不重叠。我觉得过程是这样的:  $T(V, S) \rightarrow S(V, T) \rightarrow$ 代入 $p(V, S)$ 得 $p(V, T)$ ; 代入 $U(V, S)$ 得 $U(V, T) \rightarrow p(V, T)$ 转变为 $V(T, p) \rightarrow$ 代入 $S(V, T)$ 得 $S(T, p)$ ; 代入 $U(V, T)$ 得 $U(T, p)$ 。

④.而如果直接给的是 $G(T, p)$ , 而求的也是以 $(T, p)$ 为独立变量的三者, 则 $S$ 、 $V$ 可直接由 $dG$ 的一阶偏导得到; 而 $U$ 也是用 $G=U-TS+pV$ 得到。

**综上**: 先看给的, 如果是 $U(V, S)$ 、 $H(S, p)$ , 则先 $T(V, S)$ 和 $T(p, S)$ 以得到 $S(T, V)$ 和 $S(T, p)$ ; 然后再代入 $p(V, S)$ 和 $V(S, p)$ 以得 $S$ 和状态方程分别关于 $(T, V)$ 和 $(T, p)$ 的状态方程——或者因底层变量要求的变动, 反之: 先 $p(V, S)$ 和 $V(S, p)$ 以得到 $S(p, V)$ 和 $S(V, p)$ ; 然后再代入 $T(V, S)$ 和 $T(S, p)$ 以得 $(p, V)$ 和 $(V, p)$ 的状态方程。——对 $U(V, S)$ , 这种方法只适用于以 $(T, V)$ 或 $(p, V)$ 作为底层变量, 而对 $H(S, p)$ , 只适用于 $(T, p)$ 或 $(V, p)$ 的状态方程, 即必须含有其所含有才行。(这属于“先 $S$ 后状态方程”型)

而对于 $F(V, T)$ 、 $G(T, p)$ , 则先就不能以 $S(V, T)$ 和 $S(V, p)$ , 而是直接以 $p(V, T)$ 和 $T(V, p)$ , 先得到状态方程(以任何两个 $p, V, T$ 为独立变量为要求均可), 再收拾 $S$ 。(这属于“先状态方程后 $S$ ”型)

而如果给的是 $U(V, S)$ +而以 $(T, p)$ 为独立变量, 或给的是 $H(S, p)$ +而以 $(T, V)$ 为独立变量, 则按着③.先操作一次达到如 $S(V, T)$ 和 $p(V, T)$ , 再利用状态方程反解得到所需 $V(T, p)$ , 然后代入 $S(V, T)$ 和 $U(V, T)$ 。

方法总结如下:

	$(p, V)$	$(T, p)$		$(T, V)$
$U(V, S)$	$p(V, S) \rightarrow S(p, V)$ $\rightarrow$ 代入 $T(V, S)$ 和 $U(V, S)$	$T(V, S) \rightarrow S(V, T) \rightarrow$ 代入 $p(V, S)$ 和 $U(V, S)$ 得 $p(V, T)$ 和 $U(V, T)$ ; $p(V, T)$ 转 变为 $V(T, p) \rightarrow$ 代入 $S(V, T)$ 和 $U(V, T)$		$T(V, S) \rightarrow S(T, V)$ $\rightarrow$ 代入 $p(V, S)$ 和 $U(V, S)$
$H(S, p)$	$V(S, p) \rightarrow S(V, p)$ $\rightarrow$ 代入 $T(S, p)$ 和 $H(S, p)$	$T(p, S) \rightarrow S(T, p)$ $\rightarrow$ 代入 $V(S, p)$ 和 $H(S, p)$	$T(p, S) \rightarrow S(T, p) \rightarrow$ 代入 $V(S, p)$ 和 $H(S, p)$ 得 $V(T, p)$ 和 $H(T, p)$ ; $V(T, p)$ 转 变为 $p(V, T) \rightarrow$ 代入 $S(T, p)$ 和 $H(T, p)$	
$F(V, T)$	$p(V, T) \rightarrow T(p, V)$ $\rightarrow$ 代入 $S(V, T)$ 和 $F(V, T)$	$p(V, T) \rightarrow V(T, p)$ $\rightarrow$ 代入 $S(V, T)$ 和 $F(V, T)$	$p(V, T), S(V, T)$	
$G(T, p)$	$V(T, p) \rightarrow T(p, V)$ $\rightarrow$ 代入 $S(T, p)$ 和	$V(T, p), S(T, p)$		$V(T, p) \rightarrow p(T, V)$ $\rightarrow$ 代入 $S(T, p)$ 和

	$G(T, p)$		$G(T, p)$
--	-----------	--	-----------

我最后省略了用  $H=U+pV$ ;  $F=U-TS$ ;  $G=F+pV$  来组合出所需的  $U$  这一步; 这个其实也比较好记: 对于  $U(H$  也类似), 所求的  $(T, V)$  中与  $U(V, S)$  的非共同因子  $T$  为  $T(V, S)$ , 然后反解出  $S$ , 然后代入  $T(V, S)$  和原  $U$ 。无共同因子的比较麻烦, 先经历 2 个过程中任一个, 再变状态方程, 再代入  $S$  和  $U$ ; 而  $F(G$  也类似), 三者都以  $F(V, T)$  的排斥项  $p$  为首要解决对象, 变换状态方程, 代入  $S$  和  $F$ 。

求解过程很奇怪, 要么  $S \rightarrow \text{状} \rightarrow U$ , 要么  $\text{状} \rightarrow S \rightarrow U$ , 或者二者综合; 而我们的热 0 热 1 热 2, 历史进程是  $\text{状} \rightarrow U \rightarrow S$ 】

例 1 延续:  $U = C \cdot \frac{S^{\frac{4}{3}}}{V^{\frac{1}{3}}} = U(V, S)$ , 求  $p(V, T)$ 、 $S(V, T)$ 。

$$a. T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{4}{3} C \cdot \frac{S^{\frac{1}{3}}}{V^{\frac{1}{3}}}, \text{反解得 } S = S(V, T) = \left( \frac{3T}{4C} \right)^3 V.$$

$$b. p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{C}{3} \frac{S^{\frac{4}{3}}}{V^{\frac{4}{3}}} = \frac{C}{3} \left( \frac{3T}{4C} \right)^4 = \frac{27}{256 C^3} T^4. \text{这个系统就是黑体。}$$

例 2: 已知  $F(V, T)$ , 求  $U(V, T)$ 。【之后常用配分函数  $Z \rightarrow F \rightarrow S$ 】

$$a. dF = -pdV - SdT, \text{得 } p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = p(V, T), S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S(V, T).$$

b.  $F = U - TS$ , 则  $U = F + TS = F(V, T) + TS(V, T) = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V$ 。这叫做 Gibbs-Helmholtz 方程。

## 4.理想气体的热力学函数

$U(T) = \int_{T_0}^T C_V(T') dT' + U(T_0)$ 。【注: 理气的  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ , 因此没有  $dV$  项, 否则对于一般的实际气体, 可能它该像  $S$  一样是二元函数, 也得用诸如利用已知特性函数 or 状态方程来求其他用  $p, V, T$  中的两者来表示的热力学函数  $U$  (它自身) 了; 且  $U_0$ 、积分上下限, 只是  $T$  的函数;  $T'$  代表积分变量, 以示区分积分限】

$$H(T) = \int_{T_0}^T C_p(T') dT' + H(T_0). \text{【注: 可视为来源于 } C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \text{】}$$

$$S(T, V) = \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV \right] + S(T_0, V_0) = \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \right] + S(T_0, V_0). \text{【注: 对于非理想气体而言, } \frac{p}{T} \neq \frac{nR}{V} \text{】}$$

【很奇怪, 我们在“自由膨胀中的熵增”中给出过  $\Delta S$  似乎只是  $p$  或  $V$  的单值函数? 按理说确实所有热力学函数都应是  $p, V, T$  中两个变量的函数, 为什么那里  $S$  却只



是单个独立变量的函数? ——那是因为自由膨胀中  $U$  与  $T$  不变, 相当于值已知(它所贡献的熵放在  $S_0$  里了), 则  $p, V, T$  所满足的约束关系除了状态方程外又多了一个  $T = \text{const.}$ , 以至于只需要知道  $p, V$  中的一个就可得出另一个; 同样的道理, 紧接着之后等压过程中的  $\Delta S$  也只是  $T$  (或  $V$ ) 的单值函数。

综上, 等容、等压、等温中的熵和熵增, 都是  $p, V, T$  中某个量的单值函数, 等啥就不会是啥的单值函数, 只能是另两个变量中的某个的单值函数; 另外, 之前我们说的“万能的”求熵增的公式, 看上去是温度的单值函数, 实际上它最终也取决于首尾的体积或(和)压强等而不是温度的单值函数, 而且只说了理想气体的热容, 才仅与温度有关。所以一般而言它算出来的  $\Delta S$  也是个二元函数】

【这里的  $S(T, V)$  与已知  $U(S, V)$ , 用  $(T, V)$  来表示三个基本热力学函数中的  $S$  不同, 这里的  $S$  本来是  $S(U, V)$  的, 只是  $dU$  通过热容换算成了  $dT$ , 以至得到  $S(T, V)$ ; 同理接下来的  $S(T, p)$  也是用  $dH$  换算成的  $dT$ 。所以我觉得一般没有  $S(p, V)$ ? 所以也一般没有  $F(p, V)$ 、 $G(p, V)$ ? 不过  $F, G$  的得到倒是像马修定理那样】

$S(T, p) = \int \left[ \frac{C_p}{T} dT + \frac{V}{T} dp \right] + S(T_0, p_0) = \int \left[ \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp \right] + S(T_0, p_0)$ 。【注: 来源于  $dH = TdS + Vdp$ ,  $dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp$ ; 化学反应常用  $T, p$  为变量: 反应槽中加多少砝码】

$F(T, V) = U - TS(T, V) = \int C_V dT - T \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \right] + F(T_0, V_0)$ , 其中  $\int \frac{C_V}{T} dT = \int \frac{1}{T} (d \int C_V dT) = \frac{1}{T} \int C_V dT - \int \int C_V dT d\frac{1}{T} = \frac{1}{T} \int C_V dT + \int \frac{1}{T^2} dT \int C_V dT$ 。于是  $F(T, V) = -T \int \frac{1}{T^2} dT \int C_V dT - nRT \ln V + F(T_0, V_0)$ 。【 $F(T_0, V_0) = U(T_0) - T_0 S(T_0, V_0)$ 】

$G(T, p) = F + pV = H - TS = \int C_p dT - T \int \left[ \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp \right] + G(T_0, p_0) = -T \int \frac{1}{T^2} dT \int C_p dT + nRT \ln p + G(T_0, p_0)$ 。【为找寻含  $(T, p)$  的, 我们选择了  $G = H - TS$ , 以期利用其中的  $S(T, p)$ 】

摩尔量  $u, h, f, \mu, s, c_V, c_p$ , 分别=对应量/ $n$ , 比如化学势  $\mu = \frac{G}{n}$ 。那么  $\mu(T, p) = -T \int \frac{1}{T^2} dT \int c_p dT + RT \ln p + \mu(T_0, p_0) = RT \left[ -\frac{1}{R} \int \frac{1}{T^2} dT \int c_p dT + \frac{1}{RT} \mu(T_0, p_0) + \ln p \right] = RT[\varphi(T) + \ln p]$ , 在统计物理中, 可知  $\varphi(T)$  的详细表达式(比如  $c_p$  在热力学中只能测出), 并可知  $\varphi(T)$  恒  $< 0$ 。

## 5.热辐射的热力学理论

**热辐射**: 相当于光子气体。分子气体有质量, 光子气体没有质量; 理想气体间有相互作用, 光子气体间没有。——因为光子是电磁场的量子, 传递电磁能量, 与带电



物体才相互作用。但两个光子间可以间接地作用，一个高能光子产生正负电子对，另一个光子与其产生的负/正电子反应，生成...

## (1).什么是热辐射？

a.要想知道什么是**热辐射**，首先得知道啥是**辐射**：

b.与**辐射 radiation** 相对立的是**实物 matter**。要谈辐射，就要谈实物。

c.谈到**实物**，就有**质量**  $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ 。当实物的动质量  $m \gg$  其静质量  $m_0$  时，即  $v \approx c$

时，实物就近似于辐射了。而当实物的动质量  $m \approx m_0$  时，即  $v \ll c$  时，实物仍然沦为实物，没法超脱。

以电子为例，**电子静质量**  $m_e = 9.110 \times 10^{-31} \text{kg} = \frac{0.511 \text{MeV}}{c^2}$ ，其静能量在 MeV 数量级。此时电子是不是很“实物”？因为一个电子，在 1V 电场中加速，所获得的额外能量不过是 1eV——它的电荷属性所能给它的速度、质量、能量等属性带来的加成，收效甚微，这很“粒子”：擅长相对稳定地保持自我特性(以区别于其他**实物 or 辐射**)，比如惯性。

当温度  $T \sim 1\text{K}$  时，电子热运动的平均平动动能  $\sim kT = k \cdot 1\text{K} \sim 10^{-4} \text{eV}$ ，尚不及 MeV 的数量级；但当  $T \sim 10^{10} \text{K}$  时，电子热运动的平均平动动能  $\sim kT = k \cdot 10^{10} \text{K} \sim \text{MeV}$  的水平，此时与静能量同数量级，电子便可视作辐射。【**1eV(能量)换算成温度**:  $\frac{1\text{eV}}{k} \approx 10^4 \text{K}$ 】

d.那什么是**热辐射**呢？——**热**，意味着**杂乱**。

①.TV 发射的信号，不算热辐射，只能算辐射，因为它被调制得太有序了。

②.一维排列的三颗小球，三个的动能/能量数值分别是 1,10,100，则它们三个无论怎么碰撞，由于两两碰撞的结果总是能量、动量相互交换，因而最终结果仍然是 1,10,100，只是谁是 1、谁是 100 可能发生了变化。

二维排列的三颗小球，三个的动能/能量数值分别是 1,10,100，由于动量三角形的存在、弹射方向的不确定，最终结果便可能不再是 1,10,100 了，可乱。

③.三维的空腔，若腔内壁涂的是银镜，则每个光子打在上面反射后能量动量仍然是其原有的。这也不乱。  
我以后就要造一个这样的房间，要知道该房间内不是一个热辐射系统。

但若腔壁能够与光子相互作用，即腔壁不断地向空腔内发射和吸收电磁波，腔内的辐射场与腔壁，在达到平衡后，二者均具有共同的温度。

此时辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，热辐射的特性只取决于温度，称为平衡辐射，也即热辐射。

## (2).将腔内的热辐射看做一个主角是光子的 p-V-T 系统:

我们将关心它的  $p, U, S, H, F, G$  这几个量，以及额外的  $C_V, C_p, \alpha, \beta, \kappa_T$ 。

①.能量密度  $\rho := \frac{dU}{dV} = \frac{U}{V}$  (热平衡后，各部分的  $T$  是相同的；而对于像理想气体的光子气体， $U$  是  $T$  的单值函数，因此各部分的相同体积内的  $U$  也相同)，因此  $\rho = \rho(T)$ 。

在统计物理中， $\rho(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu$ ，其中  $u(\nu, T)$  即温度为  $T$  的  $\nu \sim \nu + d\nu$  的辐射所占比例，其数学表达式叫 plank 公式，大致长  $\frac{x^3}{e^x - 1}$  这样，其形状像麦克斯韦速率分布  $v^2 e^{-v^2}$  一样，有个波峰，且  $T$  增大时，极值点右移，对应频率  $\nu$  集中在高频的光子变多；极值点上移，意味着曲线面积增大， $\rho(T) \nearrow$ 。

统计物理可得，辐射压强  $p = \frac{\rho}{3}$  (适用于理想气体，而热辐射-光子气体也属于理想气体)，分母中的 3 代表三维空间。你可能会问，压强和能量密度的单位是一致的么？——是， $\frac{N}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^3}$ 。【 $p = p(T)$ 】

②.为了通过  $\rho$  的微分方程来积分得到该热力学系统的状态方程，我们利用  $\rho$  的定义，去找  $\rho = \frac{dU}{dV} = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  的 **M 关系**。利用**类型二**， $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$ ；再利用**类型三**的①，有  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ ，于是  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$ 。这是我们之前得到过的结论。又因为  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \rho$ ， $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{dp}{dT} = \frac{1}{3} \frac{d\rho}{dT}$ ， $p = \frac{\rho}{3}$ ，代入即有  $\rho = T \frac{1}{3} \frac{d\rho}{dT} - \frac{\rho}{3}$ ，于是  $4\rho = T \frac{d\rho}{dT}$ ，即  $\frac{d\rho}{\rho} = 4 \frac{dT}{T}$ ，积分得到  $\rho = aT^4$ 。在热力学中，只知道  $a$  是个积分常数，在统计物理中， $a = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3}$ 。

③.进一步有  $p = \frac{1}{3} aT^4$ ；可以发现，这个 p-V-T 系统中， $p, T$  居然不独立！！(当然了，这不是  $p, V, T$  系统，而是  $p, T$  系统，加上这个 p-T 状态方程后，自由度为 1——至于为什么，是因为  $p = \frac{\rho}{3}$  它联系了  $p$  与  $U/V$ ，而  $U$  又是  $T$  的单值函数，所以  $p = \frac{\rho}{3}$  相当于联系了  $p$  与  $T/V$ ，所以它是个除了状态方程  $\rho = aT^4$  之外的额外约束，于是  $p, V, T$  系统遭到了降秩打击变成了  $p, V$  系统)  $p(, V), T, \rho$  我们都知道了，于是开始算**第二个量**：

$U = pV = aT^4 V$ ；现在我们来算**第三个量 S**： $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} d(aT^4 V) + \frac{a}{3} T^3 dV = \frac{1}{T} (4aT^3 V dT + aT^4 dV) + \frac{a}{3} T^3 dV = 4aT^2 V dT + \frac{4}{3} aT^3 dV = d(\frac{4}{3} aT^3 V)$ ，于是  $S = \frac{4}{3} aT^3 V + C$ 。【 $U$  是  $T$  的单值函数并不能提前暗示光子气体是降秩的系统，因为理想气体也满足  $U$  是  $T$  的单值函数，而理想气体仍然是  $p, V, T$  系统；这里的  $S$  的求法不全是之前理想气体那里的  $S(T, V)$  的求法，但很像；可能理想气体那里如果  $U$  出来了，也就不需要  $C_V dT$  了。不过这里  $U$  的算法和那里就风马牛不相及了；光子气体的  $U, S$  都含  $V$ ，说明仍然都是广延量】

$T=0$  时,  $S=0$ ,  $\therefore C=0$ ,  $\therefore S=\frac{4}{3}aT^3V$ 。我们已经求得了 **Massieu 定理** 所关心的 3 个基本热力学函数,  $p, U, S$ , 现在仿照那里的例 2 的方法, 用这三个基本热力学函数, 导出剩下的 3 个热力学函数  $H, F, G$ :

④.  $H=U+pV=aT^4V+\frac{1}{3}aT^4V=\frac{4}{3}aT^4V$ 、 $F=U-TS=aT^4V-\frac{4}{3}aT^4V=-\frac{1}{3}aT^4V$ 、 $G=F+pV=-\frac{1}{3}aT^4V+\frac{1}{3}aT^4V=0$ , 这就很神奇: 光子的化学势  $\mu=\frac{G}{n}$  为 0。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{理想气体 } \mu < 0 \\ \text{光子(玻色子)} \mu = 0, \text{ 意味着光子数不守恒(这可从另一个方面推得: 用 } p=aT^4 \text{ 所} \\ \text{电子 } \mu > 0 \end{array} \right.$$

导致的  $E=aT^4V$ , 除以  $kT$  可见粒子个数  $N$  正比于  $T^3$ : 光子数的变化不改变系统总的  $G$ 。光子可自发的产生或消失, 而不影响系统  $G$  恒处于极小值。

⑤.  $C_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=T(\frac{\partial S}{\partial T})_V=4aT^3V=3S$ (其实可以用  $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$  直接算的), 热容的单位怎么和熵的单位一样呢? —— $\frac{\bar{d}Q}{dT}$  与  $\frac{\bar{d}Q}{T}$ , 单位当然一致了  $=$ ;  $C_p=T(\frac{\partial S}{\partial T})_p=\infty$ , 因为根据  $p=\frac{1}{3}aT^4$ , 定压  $p$  时,  $T$  也定了, 分母为 0; 于是  $\frac{C_p}{C_V}$ 、 $C_p - C_V$  均  $=\infty$ 。

同理,  $\alpha, \kappa_T=\infty$ , 因为  $\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 、 $-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T$  二者的分母、角标因  $p=\frac{1}{3}aT^4$  而相关联; 不过  $\beta := \frac{1}{p}(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{4}{T}$ 。

⑥. 光子气体的绝热过程方程:  $T^3V=C$ ; 这是因为绝热过程是等熵过程..., 于是  $S=\frac{4}{3}aT^3V=\text{const.}$ 。而不能用  $pV^\gamma=C$  来推导它, 因为  $\gamma=\infty$ 。

——但我们稍微看一下, 代入  $p=\frac{1}{3}aT^4$ , 得到  $T^4V^\gamma=C$ , 这就很神奇...难道  $\gamma=\frac{4}{3}$ ? (注: 从  $pV$  到  $TV$  的过程方程, 不能用理想气体状态方程  $pV=nRT$  简单代换)。可能  $pV^\gamma=C$  不适用的原因是, 此时的  $\gamma$  根本就不是常数, 因而解微分方程时得不到它(正则奇点邻域上的? 数学物理方法? )。

## 第三章

### 二.单元复相系

也可说是单元系的相变, 因为相变意味着复相&开系。而之前我们均处于闭系。

## 1.开系的热力学基本方程

①. $du, dh, df, d\mu$ 的表达式:

正如封系下的  $dU$  能导出  $dG$  一样,  $du = Tds - pdv = [d(Ts) - sdT] - [d(pv) - vdp]$  也能导出  $d\mu = d(u - Ts + pv) = -sdT + vdp$ 。同理, 四个中任何一个, 也均能导出其余三个。那么只要其中一个成立, 其余的均将成立。于是, 只要比如  $dU = TdS - pdV$  能推出  $du = Tds - pdv$ , 则  $dG = -SdT + Vdp$  也能推出  $d\mu = -sdT + vdp$ 。

但哪个热力学函数的摩尔量热基方程是最开始的第一个由闭系的非摩尔量方程得来的呢? 我觉得, 最好是  $d\mu = -sdT + vdp$  首先由  $dG = -SdT + Vdp$  得来。因为 4 个蓝色量中,  $V, S$  能除以  $n$  变成摩尔量, 而  $p, T$  不行; 而且我觉得只有当  $V, S$  均不在微分算符  $d$  内时, 才能“放心”地等式两边同时除以  $n$ , 否则比如若用  $dU = TdS - pdV$  两边除以  $n$  以导出  $du = Tds - pdv$ , 会发现你其实导出的是  $\frac{1}{n}dU = T\frac{1}{n}dS - p\frac{1}{n}dV$ , 而不是  $d(\frac{U}{n}) = Td(\frac{S}{n}) - pd(\frac{V}{n})$ , 因为可能  $dn \neq 0$ , 同理  $dH$ 、 $dF$  这两个不伦不类的家伙(其  $V, S$  一个在  $d$  内一个在  $d$  外)。当然,  $d\mu$  左侧也面临  $\frac{1}{n}dG \neq d\frac{G}{n} = d\mu$  的危险, 所以这一段只是谈谈感想而已。

②.开系下  $dU, dH, dF, dG$  的表达式:

$dU = d(nu) = ndu + udn = n(Tds - pdv) + udn = T(nds) - p(ndv) + udn = T(dS - sdn) - p(dV - vdn) + udn = TdS - pdV + (u - Ts + pv)dn = TdS - pdV + \mu dn$ 。

根据  $H = U + pV$ ;  $F = U - TS$ ;  $G = F + pV$ , 右边微分时只微分  $pV$  和  $TS$ ,  $\mu dn$  不动; 因此开系的  $dH, dF, dG$ , 也均分别等于闭系/粒子数不变的系下的对应表达式, 加上  $\mu dn$ 。其中,  $\mu$  是强度量,  $n$  是广延量, 二者也共轭、成对。

③.  $dF = -SdT - pdV + \mu dn = -SdT - pdV + [d(n\mu) - nd\mu]$ , 移项, 得  $d(F - G) = -SdT - pdV - nd\mu$ 。令  $\Psi = F - G$ , 由  $d\Psi$  的表达式中含  $dT, dV, d\mu$  可见,  $\Psi = \Psi(T, V, \mu)$ ; 它叫做巨势(巨配分函数), 用于描述巨正则系综。

对  $p$ - $V$ - $T$  系统而言,  $\Psi = F - G = (U - TS) - (U - TS + pV) = -pV$ 。于是  $d\Psi$  还可写作  $d\Psi = -pdV - Vdp$ 。【因  $G$  的有两种表述方式, 如第二种  $n\mu$ , 于是  $\Psi$  也有两种表示方式  $=(U - TS) - (n\mu)$ ; 正如  $d\Psi$  有两种一样】

如果  $d\Psi = 0$ , 意味着  $-SdT - pdV - nd\mu = 0$ , 且  $-pdV = Vdp$ , 即  $nd\mu = -SdT + Vdp$ , 就将回到  $d\mu = -sdT + vdp$ 。

④.粒子数可变系统的热基方程，也有对应的 M 关系：只不过由于是热力学函数变成了三元函数，则一阶偏导和二阶混偏，下角标得限制其余两个独立变量不变；而每个热基微分方程，其二阶混偏像一阶偏导一样，也有  $C_3^2=3$  个；总共有  $3*4+3*4=24$  个“正常的” M 关系。

而对于不正常的关系，如比如想求  $U(T, V, n)$ ，这种非热基中的  $U(S, V, n)$  的 M 关系，一切都仿照“M 关系构造经验”即可。

⑤.巨势  $\Psi(T, V, \mu)$  也是特性函数：利用  $d\Psi = -SdT - pdV - nd\mu$ ，可分别表示出系统的状态方程、内能  $U$ 、熵  $S$ 。比如简单来说，要表达出以  $(T, V, \mu)$  为独立变量的  $U$ ，则  $S = (\frac{\partial \Psi}{\partial T})_{V, \mu} = S(T, V, \mu)$ 、 $G = n\mu = (\frac{\partial \Psi}{\partial \mu})_{T, V} = G(T, V, \mu)$ ， $\Psi = F - G = U - TS - G$ ，得到  $U = \Psi + TS + G = U(T, V, \mu)$ 。

【状态方程为  $p = -(\frac{\partial \Psi}{\partial V})_{T, \mu} = -(\frac{\partial U}{\partial V})_{S, n} = p(T, V, \mu)$ ， $S$  直接就是  $S(T, V, \mu)$ ；说实话  $\Psi$  和  $F$  很像，不管从构成上，还是从求解过程上，直接参照“M 关系构造经验”最后那个表格里的横排  $F$  和竖排  $(T, V)$  的相交的格子】

## 2.热动平衡判据

热二导出了熵增原理，指出孤立系统的熵永不减少。孤立系统趋向平衡态的过程，必然朝着熵增加的方向进行。因而“平衡态”这个词，总是与“熵的极大值点”联系起来，极大值点的横坐标们( $S$  的自变量们在此处的值)，便是系统此时的各项属性、各状态参量、态函数的值。

设  $S = S(x_1, \dots, x_n) = S(x)$ ，仿照三元函数的泰勒展开  $f(x) = f(x_0) + [(x - x_0) \cdot \nabla]f(x_0) + \frac{1}{2!}[(x - x_0) \cdot \nabla]^2 f(x_0) + \dots$ ，有多元函数的泰勒展开公式  $f(x_0 + \delta x) = f(x_0) + [\delta x \cdot \nabla_n]f(x_0) + \frac{1}{2!}[\delta x \cdot \nabla_n]^2 f(x_0) + \dots$ ，于是  $\tilde{\Delta}S(x_0) = S(x_0 + \delta x) - S(x_0) = [\delta x \cdot \nabla_n]S(x_0) + \frac{1}{2!}[\delta x \cdot \nabla_n]^2 S(x_0) + \dots = \delta S(x_0) + \frac{1}{2!}\delta^2 S(x_0) + \frac{1}{3!}\delta^3 S(x_0) + \dots$ 。其中  $\delta = \delta x \cdot \nabla_n$ ，并且每个  $S$  后都省略了个  $(x)$ ，代入具体的  $x_0$ ，表示  $S$  在哪点展开，或者说  $\tilde{\Delta}S$  的起点是哪点。【我的  $x$  老是自动从加粗变为平凡，不知道为什么。我不想改了，大家注意该是矢量的就是矢量】

【 $\Delta$  与  $d$  对应，分别表示“对因变量/总量的微分”和“对自变量的微分”，二者均是实际的改变；而  $\tilde{\Delta}$  与  $\delta$  对应，表示系统在  $x_0$  这一状态附近，发生的满足约束条件的各种可能的虚变动。】

①.当孤立系作为约束条件时, (对于 $S=S(U, V, n)$ ), 约束方程为 $\delta U=\delta V=\delta n=0$ (似乎孤立的光子气体除外, 它的 $\delta n$ 不受限), 相当于孤立系与其他物体无热、功交换, 内能 $U$ 不变; 无物质交换, 摩尔数 $n$ 不变; 无膨胀功 $-pdV$ , 体积 $V$ 不变。此时 $S$ 是它们的函数:  $S(x)=S(x_1, \dots, x_n)=S(U, V, n, \dots, t)=\dots$ , 我们需要结合以上约束方程与原函数 $S(U, V, n, \dots, t)$ , 用拉格朗日乘子法, 求这样的约束下的 $S$ 的条件极值。

②.下面我们来推导一下 $S$ 取极大值 $S(x_0)$ 的判据:

如果围绕某一状态, 发生的各种可能的虚变动, 引起的熵变 $\tilde{\Delta}S(x_0)<0$ , 则该状态 $S(x_0)$ 即具有极大值。而极值点首先应满足一阶微分 $\delta S=0$ 。【这同时也是平衡条件, 因为在此状态附近,  $S$ 变化不大, 且系统朝着各个方向的演化的梯度、及其所驱动的(与其成正比的)概率, 都差不多; 因此反过来它像是个平台、山顶、盆地, 可从不同的方向到达这里。与其他状态不一样, 所以是平衡态, 而不是个“过程” or “非平衡态”。——一个漫无目的、没有方向的国度, 迷茫的国度; 哪里都可以去, 但去哪里都一样, 都与此地一样, 且一样容易(体现在方向导数都为 0), 所以选择不去, 而是待在这里。】

然后, 由于我们需要 $\tilde{\Delta}S(x_0)<0$ , 代入 $\tilde{\Delta}S=\delta S+\frac{1}{2!}\delta^2 S<0$ , 并代入 $\delta S=0$ 可得 $\delta^2 S<0$ , 该条件将使得 $S(x_0)$ 从极值点变为极大值点。【这同时也是稳定性条件, 因为与势能、能量相反, 体系的重力势能总喜欢处在最低处, 待在盆地底端, 不愿朝左右上行; 而体系的熵却总喜欢达到最高点, 爬到山峰顶部, 不愿朝四方( $S$ 的参量可能有很多, 对应的不一定是个二维山峰)下降。朝四方走任何一小段距离, 就会受到无形的阻力, 再多走一小段距离, 受阻更大, 不如回到原点。像弹簧振子的平衡点附近。这就是稳定性。】

此时, 判据“ $\tilde{\Delta}S(x_0)<0$ ”与“ $\delta S=0$ 且 $\delta^2 S<0$ ”等价, 对应“稳定的平衡态”。如果 $\delta S, \delta^2 S$ 均 $=0$ , 则需要考察 $S$ 的高阶微分, 以判断平衡态是否稳定(比如 $\delta^3 S=0$ ,  $\delta^4 S<0$ ; ——为什么跳过了 $\delta^3 S<0$ 这个简单的条件呢? 因为 $\delta^3 S$ 的正负与 $\delta x$ 的取向/方向有关)。

③.总的判据就是, 孤立系 $\delta U=\delta V=\delta n=0$ 的约束下,  $\delta S=0$ 且 $\delta^2 S<0$ 的 $S$ 的极大值点(的函数值和自变量值), 即为稳定的平衡态(的各热力学函数的具体数值)。

如果求出的极大值点不止一个, 其中最大的极大即稳定平衡, 其他较小的极大全都叫亚稳平衡态, 它对于无穷小的变动是稳定的, 但对于一定程度以上的有限大的变动, 则是不稳定的(其实这对于稳定平衡态也是一样, 它的自变量从其极大值点 $x_0$ 处, 变动 $|\delta x|$ 大了, 也会被亚稳态引力井/升力井捕获, 最终落到亚稳态的山峰上去)。



### 3.热动平衡条件

之前我们谈到了，热动平衡的判据： $\delta S = 0$ ，**必要条件**，其中 $S$ 不一定是 $S$ ，因而 $\delta^2 S$ 不一定是 $<0$ 。

#### (1).热动平衡条件

{ 热平衡:  $T_1 = T_2$  (两个相的温度相同, 不发生热交换)  
 力平衡:  $P_1 = P_2$  (两个相的压强相同, 不互相做功) 。之后还将知道, 对于全  
 相平衡:  $\mu_1 = \mu_2$  (两个相的化学势相同, 粒子不迁移)

移到左边的化学方程式 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , 还将有**化学平衡条件**:  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 。单元复相系的相变, 也可被看做化学反应(便于理解)。【接下来只用热动平衡判据中的第一条来推导条件, 因而条件是判据的必要条件, 判据是条件的充分条件; 三个条件很好记: 通过 $\mu = \mu(T, p)$ 联系在一起】

#### (2).热动平衡条件的证明

①.只考虑 $\delta$ , 利用孤立系统熵判据中的 $\delta S = 0$  和条件 $\delta U = \delta V = \delta n = 0$ , 推导平衡的条件: 根据 $dU = TdS - pdV + \mu dn$ , 有 $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$ , 意味着 $S = S(U, V, n)$ , 则 $\delta S = \frac{1}{T}\delta U + \frac{p}{T}\delta V - \frac{\mu}{T}\delta n$ ; 又根据 $\delta S = \delta S_1 + \delta S_2$ , 有 $\delta S = (\frac{1}{T_1}\delta U_1 + \frac{p_1}{T_1}\delta V_1 - \frac{\mu_1}{T_1}\delta n_1) + (\frac{1}{T_2}\delta U_2 + \frac{p_2}{T_2}\delta V_2 - \frac{\mu_2}{T_2}\delta n_2)$ ; 而 $\delta U = \delta V = \delta n = 0$ , 有 $\delta U_2 = -\delta U_1$ 等, 于是合并同类项 $\delta S = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})\delta U_1 + (\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2})\delta V_1 - (\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2})\delta n_1$ 。

其中, 不像 $\delta U = \delta V = \delta n = 0$ ,  $\delta U_1, \delta V_1, \delta n_1$ 都是独立变量( $\delta U_2, \delta V_2, \delta n_2$ 的存在能保证孤立系条件的满足), 因此要想系统达到平衡状态, 即 $\delta S = 0$ , 需要 3 个系数均分别 $=0$ , 那么对于 $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$ , 有 $T_1 = T_2$ ; 将其代入 $\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0$ , 有 $p_1 = p_2$ ; 而代入 $\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0$  即有 $\mu_1 = \mu_2$ 。

**注:** 若未达平衡, 则系统应朝 $\delta S > 0$  的方向演化: 【相当于从山顶上掉了下来, 想爬上山顶。】

a.比如若 $T_1 > T_2$  (且后 2 个系数 $=0$ ): 则因 $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0$ , 需要 $\delta U_1 < 0$ , 整个系统的 $\delta S$ 才能 $>0$ 。



b.若  $p_1 > p_2$  (且  $T_1 = T_2$ 、 $\mu_1 = \mu_2$ ): 体系会朝着  $\delta V_1 > 0$ 、 $\delta V_2 < 0$  的方向演化。

c.若  $\mu_1 > \mu_2$  (且  $T_1 = T_2$ 、 $p_1 = p_2$ ), 则体系会朝着  $\delta n_1 < 0$ 、 $\delta n_2 > 0$  的方向演化。

这就是说, 冰的化学势高的话, 一部分冰就会变为水, 粒子数从冰转移到水。可见, 相变的方向=粒子数转移的方向=从 $\mu$ 高 $\rightarrow$  $\mu$ 低。【而大多数化学反应也确实是在大环境恒温恒压 $T_1 = T_2 = T$ 、 $p_1 = p_2 = p$  这个用  $G$  的条件下进行的】

d.对于粒子数不守恒的特殊系统, 比如热辐射系统, 之前的约束 $\delta n = \delta n_1 + \delta n_2 = 0$  不再适用, 它等于多少不一定; 此时 $\delta n_1, \delta n_2$ 均独立, 那么 $\delta S = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})\delta U_1 + (\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2})\delta V_1 - \frac{\mu_1}{T_1}\delta n_1 - \frac{\mu_2}{T_2}\delta n_2 = 0$ , 于是 $\mu_1 = \mu_2 = 0$ 。反过来, 系统化学势 $= 0 \Leftrightarrow$ 系统粒子数不守恒。

光子的  $G=0$ , 但是否因可叠加任意常数而可 $\neq 0$ 了呢? ——在热力学中,  $U, S$  是可以叠加任意常数的,  $H=U+pV$  因  $U$  而也可以叠加任意常数, 但  $F$  和  $G$  就不能, 因为:  $F=U-TS$ 、 $G=U-TS+pV$  中的  $U$ 、 $S$  的常数会抵消掉。所以光子的  $G, \mu$  很明确地就是 0。

②.现再附加考虑 $\delta^2$ , 利用内能判据中的 $\delta^2 U > 0$ , 推导稳定平衡的条件:

我们可以不用 “ $\delta U = \delta V = \delta n = 0$  条件下的 $\delta S = 0$  且 $\delta^2 S < 0$ ” , 而是用 “ $\delta S = \delta V = \delta n = 0$  条件下的 $\delta U = 0$  且 $\delta^2 U > 0$ ” 这个 “ $U$ 判据” 来给出①., 也可以用它来推导这里的②.:

于是 $\delta U = \sum_{\alpha=1,2} (T_\alpha \delta S_\alpha - p_\alpha \delta V_\alpha + \mu_\alpha \delta n_\alpha)$ , 得到 $\delta^2 U = \sum_{\alpha} (T_\alpha \delta^2 S_\alpha - p_\alpha \delta^2 V_\alpha + \mu_\alpha \delta^2 n_\alpha) + \sum_{\alpha=1,2} (\delta T_\alpha \delta S_\alpha - \delta p_\alpha \delta V_\alpha + \delta \mu_\alpha \delta n_\alpha)$ , 它的第一个求和项 $= 0$ , 因为:

a.根据稳定平衡也属于平衡, 因此有①.中的 a.  $T_1 = T_2$ , 于是  $\sum_{\alpha=1,2} T_\alpha \delta^2 S_\alpha = T \sum_{\alpha=1,2} \delta^2 S_\alpha$ ; 而根据 $\delta S = 0$ , 有 $\delta^2 S = 0$ , 即 $\delta^2 \sum_{\alpha=1,2} S_\alpha = \delta^2 S_1 + \delta^2 S_2 = 0$ , 于是 $\sum_{\alpha=1,2} T_\alpha \delta^2 S_\alpha = 0$ 。

【注: 这里并不是①.中的 $\delta S = 0$  且 $\delta^2 S < 0$ ; 我们用的是 $U$ 判据, 此时 $S$ 被当做条件, 因而在时间长河中恒有 $\delta S = 0$ ;  $T_1 = T_2$ 也可看做是 $U$ 判据推得的, 且 “ $U$ 判据” 推得的①.中的三个结果也应是两相的  $T$ 、 $p$ 、 $\mu$ 相等, 毕竟 $\delta S$ 的全微分也是由 $\delta U$ 的全微分移项来的, 逃不过那些底层变量不变的命运】

同样的道理,  $\sum_{\alpha} -p_\alpha \delta^2 V_\alpha = \sum_{\alpha} \mu_\alpha \delta^2 n_\alpha = 0$  (利用到了①.中或者纯 $\delta U$ +三条件, 所导出的两相的  $p$ 、 $\mu$ 相等; 以及三条件中的俩), 于是只剩下 $\delta^2 U = \sum_{\alpha=1,2} (\delta T_\alpha \delta S_\alpha - \delta p_\alpha \delta V_\alpha + \delta \mu_\alpha \delta n_\alpha)$ 。

b.代入 $\delta S_\alpha = \delta(n_\alpha s_\alpha) = n_\alpha \delta s_\alpha + s_\alpha \delta n_\alpha$ 、 $\delta V_\alpha = \delta(n_\alpha v_\alpha) = n_\alpha \delta v_\alpha + v_\alpha \delta n_\alpha$ , 将引入了的两项, 加上自带的, 一共三 $\delta n_\alpha$ 项合并, 剩下的两 $n_\alpha$ 项合并, 有

$\delta^2 U = n_\alpha \sum_{\alpha=1,2} (\delta T_\alpha \delta s_\alpha - \delta p_\alpha \delta v_\alpha) + \delta n_\alpha \sum_{\alpha=1,2} (\delta T_\alpha s_\alpha - \delta p_\alpha v_\alpha + \delta \mu_\alpha)$ , 而因  $dG = -SdT + Vdp$  所推出的  $d\mu = -sdT + vdp$ , 有  $\delta\mu = -s\delta T + v\delta p$ , 于是  $\delta T_\alpha s_\alpha - \delta p_\alpha v_\alpha + \delta \mu_\alpha = 0$ , 所以后和式=0, 得到  $\delta^2 U = n_\alpha \sum_{\alpha=1,2} (\delta T_\alpha \delta s_\alpha - \delta p_\alpha \delta v_\alpha)$ 。

c. 由于稳定平衡后,  $\delta^2 U > 0$ , 而 2 个  $n_\alpha$  均  $> 0$ , 那么两个  $\delta T_\alpha \delta s_\alpha - \delta p_\alpha \delta v_\alpha$  均得  $> 0$ , 否则  $< 0$  的那个所对应的  $n_\alpha$  可以取得很大, 以使得  $\delta^2 U < 0$ 。那么  $\delta T_\alpha \delta s_\alpha - \delta p_\alpha \delta v_\alpha > 0$  对  $\alpha=1,2$  均成立。

d. 虽然在变分算符  $\delta$  内的四个量均可视为独立变量, 但取 2 个独立变量时, 只取其中的非共轭的两个, 一共有  $6-2=4$  种选择, 我们选  $T, v$  (对应  $F$ ?) 试试:

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \delta v, \quad \delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \delta v.$$

代入得到  $\delta T \left[ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \delta v \right] - \left[ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \delta v \right] \delta v > 0$ , 其中交叉项  $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \delta v \delta T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \delta T \delta v = 0$ , 因为  $M$  关系中的  $dF = -SdT - pdv + \mu dn$  的二阶混偏, 可导出  $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ 。【这点可根据  $df$  的二阶混偏直接得到】

那么只剩下  $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \delta^2 T - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \delta^2 v > 0$ , 由于平方因子均  $> 0$ , 因此系数  $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{v,n}$  是正定的,  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = n \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$  是负定的。而又因  $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$ ,  $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ , 所以当系统处于稳定的平衡态时,  $C_V > 0$ ,  $\kappa_T > 0$ 。【当然可直接  $c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v > 0$ 】

也就是说, 自然界允许  $C_V \leq 0$ ,  $\kappa_T \leq 0$ , 但这样的系统是不稳定的。只有当  $C_V > 0$ ,  $\kappa_T > 0$  时, 系统才是稳定的。【允许存在的例子: 比如如果将宇宙学常数认为是种物质的话, 则该系统的  $\kappa_T = 0$ ; 而动力学暗能量模型 phantom, 所引入的创造斥力的物质, 其  $\kappa_T < 0$ 】

e. 如果以其中的  $s, p$  为独立变量, 将得到  $C_p > 0$ ,  $\kappa_S > 0$ 。【可以证明

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S} \xrightarrow{\text{对角相乘}=-1} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p}{T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \geq 1$$

## 4.相变

足足可讲上一年, 18 年去世的郝柏林院士的《相变与临界现象》写得特别好, 虽然是 50 年前的热点, 但别忘了, 我们学的东西更是有 100 多年的历史了。所以相对而言它也是很年轻的。

**(1).相图:  $\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) = \text{const.}$** 

根据  $\delta\mu = -s\delta T + v\delta p$ , 有  $\mu = \mu(T, p)$ , 所以画出来的是  $p$ - $T$  图( $p$  为纵坐标); 而根据热动平衡条件之一, 两相共存状态对应着  $T_1 = T_2$ 、 $p_1 = p_2$ 、 $\mu_1 = \mu_2$ 。因此我们能在  $p$ - $T$  图中画出  $\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) = \text{const.}$  的曲线, 比如固区( $\alpha$ )和气区( $\beta$ )的分界线, 即升华曲线(固 $\rightarrow$ 气)、固( $\alpha$ )液( $\gamma$ )之间是溶解曲线(固 $\rightarrow$ 液)、液( $\gamma$ )气( $\beta$ )之间是汽化曲线(液 $\rightarrow$ 气)。【根据  $y$ - $x$ 、 $x$ - $t$  图, 前者是因变量, 后者是自变量, 与(自变量, 因变量)相反】

【按理说固液气应该分别对应  $\alpha, \beta, \gamma$  才对, 但为什么这么设置呢? ——我估计是因为从左到右的缘故:  $p$ - $T$  图中一般是固气液三权分立, 固液在上, 气在固液胯下...所以...从左到右不就是了...】

两个状态参量( $T, p$ )二维平面, 三个状态(固液气)三片区域, 所以有的是 3 相点, 而且可以有多个 3 相点(水的固态, 即冰, 在低温高压的时候至少有 10 多种, 对应 10 多块独立的区域)。而不会有 4 相点。

①.一般相图: 一个三相点、三曲线的斜率均为正。

②.水的相图: 固液气的三相点( $T_3, p_3$ )=(0.01°C, 0.006atm)、熔化曲线与液化曲线末端存在 critical point 临界点: a.在液化曲线末端, 此外的液体可不经沸腾变成气体; 而在液化曲线两侧, 液体要想变为气体, 必须经历升温这个过程(曲线斜率  $k > 0$  指向右上方, 则  $-\frac{1}{k}$  指向右下方)。b.水的溶解曲线斜率为负(意味着保持温度不变, 你压冰, 冰会变成水; 而一般的物质会液 $\rightarrow$ 固), 在溶解曲线末端, 有许多分支曲线, 划分出的每个区域是新的一种结构的冰。【sir 还安利了一下《加压后的元素周期表》】

③. $^4\text{He}$ 的低温相图: 它的高温相图中, 气相区域面积胜过一切。因而只研究其横坐标  $T$  接近 0K 的相图。低温相图中, 一共有 4 个相, 从右下 $\searrow$ 到左上 $\swarrow$ , 分别是气、液、固, 其中液相分为超导相 I 和正常相 II, 4 个区域相交出 2 个三相点。

④.相变曲线满足:  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_\alpha - v_\beta)}$ , 其中  $L$  即 Latent 潜热, 准确的说是  $\beta \rightarrow \alpha$  的摩尔相变潜热( $\beta, \alpha$  可指代三相中任意一相)。它的得来: 相变曲线上每一( $T, p$ )点都有  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ , 于是相变曲线上邻近两点满足  $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ , 于是  $-s_\alpha dT + v_\alpha dp = -s_\beta dT + v_\beta dp$ , 得到  $\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha}$ , 而根据  $dQ = T \cdot ds$ , 有  $L = T(s_\beta - s_\alpha)$ , 代入即有  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)}$ 。【但我们无法积分积出来( $T, p$ )曲线, 因为  $v_\alpha, v_\beta, L$  需要实验测得; 统计物理能算出曲线; 由于  $\mu = h - Ts$ , 因  $\mu_\alpha = \mu_\beta$  有  $h_\alpha - Ts_\alpha = h_\beta - Ts_\beta$ , 所以  $L = T(s_\beta - s_\alpha) = h_\beta - h_\alpha$ 】

应用: a.水的饱和蒸气压: 利用  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_\alpha - v_\beta)}$ , 得  $\frac{dT}{dp} \sim 30^\circ\text{C/atm}$ , 其中  $v_\alpha$  用理想气体近似:  $p v = RT$ 。这意味着随着海拔高度的升高,  $dp < 0$ ,  $dT < 0$ , 水的沸点下降, 珠穆

朗玛峰顶只有 0.几个大气压，因  $dp \sim 1\text{atm}$ ，导致水的沸点  $\approx 60 \sim 70^\circ\text{C}$ ；b.水的熔点： $\frac{dT}{dp} \sim -0.0075^\circ\text{C/atm}$ ，这是由于水的反常膨胀，这对人类是有好处的。

## (2).p-v 图

研究气液相变时，喜欢关注 p-v 图(p 为纵坐标)(气—气液共存—液三条曲线首尾相连)，而非 p-T 图(更不是状态空间/准静态过程)：

①.实验表明，对于实际气体，存在临界温度  $T_c$ (C:Critical)，当  $T \gg T_c$  时，p 再怎么大也维持气相，并且高度符合玻意耳定律，即像极了理想气体  $pV = RT$ ——高温时，p-v 曲线为一距离原点很远的双曲线；而当  $T < T_c$  时，要是保持 T 不变时，加压，则会发生相变，对应一条曲线：着随着 v 的减小，曲线先双曲线般地凹升(气相)，再 p 保持不变沿直线平移(液化：气液共存)，再双曲线般地凹升(液相)。

当  $T < T_c$  时，随着温度 T 的升高，三段曲线均上升，从右到左：直到  $T = T_c$  时，气相曲线上升所划过的空间属于纯气体区域；液化直线段上升所划过的空间属于气液共存区域，随着直线段的上升，它的左右两端均往中间收缩，最终当  $T = T_c$  时，缩为一点，划过的区域为一个上凸的小山包(其曲线方程可由以表示 p 的 VdW 对 p 求  $(\frac{\partial p}{\partial v})_T = 0$  来得到，不过得反代回 VdW，以使得 p 出现在其中)；液相曲线上升所划过的空间属于液相区域，直到  $T = T_c$  时，液相曲线变为气液不分曲线。

当  $T > T_c$  时但并非  $T \gg T_c$  时，保持这样有一个拐点(斜率突变)的状态，但随着 T 的升高，逐渐往远区的  $pV = RT$  的双曲线过渡，此时双曲线代表单元单相的不液化状态。

②.但当  $T < T_c$  时， $pV = RT$  这样的双曲线无法描绘实际气体的任何一段曲线。我们需要 Van der Waals(VdW)方程，它比理想气体多一级修正：根据  $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$ ，有  $pV = (\frac{V}{V - nb} - \frac{na}{VRT})nRT$ ，两端除以 n，且分子分母均除以 n：  $pV = (\frac{V}{V - b} - \frac{a}{vRT})RT$ ，于是  $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$ 。它在 p-v 图中的图像，其气相曲线与液相曲线两部分与实际差不多，但中间的气液共存部分，并不是直线，而是有一个极小值、一个极大值的 S 型曲线。

I.作直线  $p = p^*$  交 VdW 于 P、O、Q 三点，极小值 M 在 PO 下方，极大值 N 在 OQ 上方。你会发现这种拐弯，相对于直线的一些不合理的地方：a.N→M 这段，越压 p 越小，这意味着  $(\frac{\partial p}{\partial v})_T > 0$ ，那么  $\kappa_T = -\frac{1}{v}(\frac{\partial v}{\partial p})_T < 0$ ，这是不稳定的；b.Q→N 这段，加压却没有液化，体系现在处于过饱和蒸汽状态；P→M 这段，降压却没有汽化，称作过热液体。这两段所处状态为亚稳态。

II.从 f-v 图和  $\mu$ -p 图看，也可发现 S 形曲线的不稳定：

a.我们还可对比 PQ 段的 p-v 图和 f-v 图：根据  $df = -pdv - sdT$ ，而 PQ 段是液化过程，气液共存，温度不变，于是  $df = -pdv$ 。当然，不这样也从原始  $df$  直接得到： $p = -(\frac{\partial f}{\partial v})_T$ ，那么我们在 f-v 图中以为 v 自变量和横轴，与 p-v 图一致；并且 p-v 曲线的函数值 p 的相反数，就是 f-v 曲线的斜率。

由于 p-v 图中，Q→P 的 S 形曲线先↑到 N，后↓到 M，再↑到 P。对应 f-v 图中，Q→P 的曲线先凹形上升，到 N 的横坐标时斜率达到最大值，然后凸形上升到 O 点达到斜率  $= -p^*$ ，然后凸形上升到 M 点，再继续凹形上升到 P 点；而对于现实状况，是 p-v 图中，Q→P 的  $p = p^*$  直线，对应 f-v 图中 Q→P 以一条直线以固定斜率上升。

那么整段过程中，f-v 图中的凹凸凹曲线均要比实际直线高，这对于系统而言是不稳定的，因其摩尔自由能在任何一横坐标 v 处，都更倾向于取更小的值，也就是沿着斜的直线走，走这下面一段。

b.对比 PQ 段的 v-p 图和  $\mu$ -p 图，同样根据(相变是)等温过程  $d\mu = vdp - sdT = vdp$ ，于是  $\mu = \int vdp$ ，因此我们  $\mu$ -p 图以为 p 自变量，同时也将 p-v 图的横纵坐标轴互换，成为 v-p 图，这样两图的横坐标一致，并且 p-v 曲线的积分，即为  $\mu$ -p 图的函数值。

当 v-p 图曲线从 Q→P 时，横坐标 p 先增大，后减小，再增大，对应的纵坐标  $\mu = \int vdp$  也先增大，后减小，再增大。那么(p,  $\mu$ )在各段的斜率都是正的，且因 v-p 图中 NM 段减少的面积不敌 QN 段增加的面积，于是  $\mu$ -p 图中下降段终点比第一次上升段的对应横坐标点要高；而 v-p 图中 MP 段面积增加速度比 QN 段小，故  $\mu$ -p 图中第二次上升段(MP)斜率比第一次上升段(QN)斜率要小，二者的交点横坐标为 Q, O, P 点(可用③.证明)的横坐标。

于是，陡↗+缓↘+缓↗，这样就将围成一个三角形，该三角形的位置在交点 Q, O, P 的上方；而对于现实状况，v-p 图中，Q→P 的  $p = p^*$  直线，对应  $\mu$ -p 图中 Q→O→P 三点重合，驻足一段时间，这段时间的  $\Delta\mu = \int vdp = 0$ 。

$\mu$ -p 图中三角形的曲线上各点的  $\mu$  也比折线上对应横坐标 p 处点的  $\mu$  高，不稳定。

【汽化液化都是等温过程，而等温过程最好用自由能，因  $f = - \int pdv$ 、 $\mu = \int vdp$ ；有点好奇积分为啥不选 f，这样坐标轴不用调换，是因为求导选了 f 么 = 。

③.有趣的是，大自然竟然会将 p-v 图中近似真实的拐弯曲线，与真实情况的两直线围成的，这两部分 QNO、OMP 面积平分，不论 PQ 段是否是像 VdW 一样拐弯——这是 Maxwell 提出的，用以通过拐弯曲线来找  $p^*$ 。VdW 于 1873 年提出，而 Maxwell 1879 年去世。这意味着这个工作是 Maxwell 在临终前做的，发表在《Nature》上。



之前我们证明了热动平衡的条件之一： $\mu_1=\mu_2$ ，它对于 PQ 直线段每一点均成立。如果其中 $\mu_1$ 成分在整个过程中均保持不变，则(首尾的)单元复相系总 $\mu$ 不变： $\mu_P=\mu_Q$ 。于是由于 $\mu=f+pv$ ，有 $f_P+p^*v_P=f_Q+p^*v_Q$ ， $f_P-f_Q=p^*(v_Q-v_P)=$ 矩形面积；另一方面， $df=-pdv-sdT=-pdv$ ，于是 $f=-\int pdv$ ，单方面得到 $f_P-f_Q=-\int_{v_Q}^{v_P} pdv=\int_{v_P}^{v_Q} pdv=S$  形曲线下面积。

【或许 $\mu_P=\mu_Q$ 来源于“判据”而不是“条件： $\delta n=0$  下 $\delta G=0$  且 $\delta^2 G>0$  这个“G判据”，而总粒子数  $n$  不变 $\delta n=0$ ，因此 $\delta\mu=0(\because \delta G=0)$ ？；当然， $\delta n=0$  下 $\delta G=0$  且 $\delta^2 G>0$ ，适用的大前提为等温等压过程，即 $\delta T=\delta p=0$ ，该大前提可直接推出热动平衡条件 $T_1=T_2$ 、 $P_1=P_2$ ；而之所以有这样一个大前提，是因为：等温等压+无非膨胀功过程中，不可逆过程的方向为 $\Delta G<0$ ，意味着  $G$  一直减小，直到终末的平衡态时， $G$  达到极小值，于是才能推得极小值的判据 $\delta G=0$  且 $\delta^2 G>0$ 】

这样就证明了“矩形面积=S 形曲线下面积”，不管曲线是否满足 VdW，即与表达式无关。不过即使曲线是 VdW， $p^*$ 也一般不能用  $a, b, T$  表示，因为只能靠解析解法(面积相等)解出 $p^*$ ——除非在临界点附近。

④.之前提到，当  $T=T_C$  时，液化直线段缩为一点，即上凸的小山包的顶点。记这时候的  $p, V, T=p_C, v_C, T_C$ ，由于没有缩为一点时，M 点处 $(\frac{\partial p}{\partial v})_T=0$ 、 $(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2})_T>0$ 、N 点处 $(\frac{\partial p}{\partial v})_T=0$ 、 $(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2})_T<0$ ，那么当 M, N 重合时，此处的 $(\frac{\partial p}{\partial v})_T=0$ 、 $(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2})_T=0$ 。——这种思路不接受？那好叭：想象一下 $x^3$ 在原点处的二阶导=0 也不是个极值点，这里的 $T=T_C$ 时的函数图像跟 $-(x-A)^3+B$ 有点像。

这样一来，临界点的 $p_C, v_C, T_C$ 满足

$$\begin{cases} (\frac{\partial p}{\partial v})_T = 0 \\ (\frac{\partial^2 p}{\partial v^2})_T = 0 \end{cases}, \text{ 三个方程解出 3 个量, 得到 } \begin{cases} p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \\ p_C = \frac{a}{27b^2} \\ v_C = 3b, \text{ 2 个参量 } a, b \text{ 表达 3 个 } p, v, T, \text{ 说明其中只有 2 个是独立的, 因而它们满足一个这样的关系式: } p_C v_C = \frac{3}{8} RT_C, \text{ 它和 } pV=nRT \text{ 或者 } pv=RT \text{ 有点像? 嗯, 而且 } \frac{RT_C}{p_C v_C} = \frac{8}{3} \text{ 是个纯数, 与具体的气体性质}(a, b)\text{ 无关, 具有普适性 universality.} \end{cases}$$

但不幸的是，实验测出来的该值，与气体有关，大多在 3~4 之间。所以，VdW 的好处是定性，坏处是不定量。它比理想气体的 $\frac{RT_C}{p_C v_C}=1$  有了本质性的改善。

如果我们用相对量/对比量 $\tilde{p}=\frac{p}{p_C}$ 、 $\tilde{v}=\frac{v}{v_C}$ 、 $\tilde{T}=\frac{T}{T_C}$ 来表示 VdW，则含有 $(a, b)$ 的它，将变成与  $a, b$  无关的 $(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2})(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T}$ ，它叫做对应态方程，又是一种普适性方程。

### (3).相变的分类

**一级相变：**表象：熵  $s$ 、体积变化 ( $\Delta v$ 、 $\Delta s \neq 0$ ) + 有潜热  $L = T \Delta s (\neq 0)$ ；内在：两相的  $\mu$  相同 ( $\Delta \mu = 0$ ；这个是当然的啦，热动平衡条件)，但  $\mu$  的一阶偏导数不同/不连续 ( $\Delta v$ 、 $\Delta s \neq 0$ )。【顺序是这样的：偏导不连续  $\rightarrow s, v$  变化  $\rightarrow L \neq 0$ 】

比如  $\mu$  在  $\mu$ - $T$  图、 $\mu$ - $p$  图中连续；但  $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_p$ 、 $(\frac{\partial \mu}{\partial p})_T$  在  $\mu$ - $T$  图、 $\mu$ - $p$  图中相变点处不连续；后者也可说为  $d\mu = v dp - s dT$  中的  $s = -(\frac{\partial \mu}{\partial T})_p$ 、 $v = (\frac{\partial \mu}{\partial p})_T$  在  $s$ - $T$  图、 $v$ - $p$  图中相变点处不连续 (左极限、右极限不等， $\Delta s \neq 0$ )。

数学上，称 Continuous 中的  $C^0$  为连续、 $C^1$  为一阶导连续、 $C^\infty$  为光滑。学生作报告连  $C^0$  也达不到，我...连  $-C^0$  也达不到。

**二级相变：**表象：熵  $s$ 、体积不变 ( $\Delta v$ 、 $\Delta s = 0$ ) + 无潜热  $L = T \Delta s (= 0)$ ；内在：两相的  $\mu$  及  $\mu$  的一阶偏导数连续 ( $\Delta \mu = 0$ ， $\Delta v$ 、 $\Delta s = 0$ )，但二阶偏导数不连续 ( $\Delta c_p$ 、 $\Delta \alpha \neq 0$ )。

【如：导  $\longleftrightarrow$  超导、流  $\longleftrightarrow$  超流、顺磁  $\longleftrightarrow$  铁磁】

据  $d\mu = v dp - s dT$ ， $\mu$  的二阶偏导数有三， $(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2})_p$ 、 $(\frac{\partial}{\partial T} (\frac{\partial \mu}{\partial p})_T)_p$ 、 $(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2})_T$ ，它们在相变点左右不连续，其  $\Delta \neq 0$ 。而其中  $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_p = -s$ ，则  $\Delta (\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2})_p = \Delta - (\frac{\partial s}{\partial T})_p \neq 0$ ，因此  $\Delta (\frac{\partial s}{\partial T})_p \neq 0$ ，所以  $\Delta c_p = \Delta T (\frac{\partial s}{\partial T})_p \neq 0$ ；而其中  $(\frac{\partial \mu}{\partial p})_T = v$ ，则  $(\frac{\partial}{\partial T} (\frac{\partial \mu}{\partial p})_T)_p = (\frac{\partial v}{\partial T})_p \neq 0$ ，所以  $\Delta \alpha = \Delta \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_p = \Delta \frac{1}{V} (\frac{\partial v}{\partial T})_p \neq 0$ ，且  $(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2})_T = (\frac{\partial v}{\partial p})_T \neq 0$ ，所以  $\Delta \kappa_T = \Delta - \frac{1}{V} (\frac{\partial v}{\partial p})_T \neq 0$ 。【我们没用  $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_p = -s$  所导致的另一个  $(\frac{\partial}{\partial p} (\frac{\partial \mu}{\partial T})_p)_T = -(\frac{\partial s}{\partial p})_T \neq 0$ 】

因此对于二级相变， $\mu$ - $T$  图中函数和导数均连续，看上去很“光滑”，没有异样；但对应的  $s$ - $T$  图虽函数连续，但其导数在相变点处不再连续；而在  $c_p$ - $T$  图中，函数在相变点处，就已经不再连续了。

以上所说的函数的不再连续，均是指第一类间断点；但后来人们发现，大量的二级相变的  $c_p$ - $T$  图，相变点都是第二类间断点，左右极限都是无穷大。【《游褒禅山记》：世之奇伟瑰怪，常在于险远。稀有的二、三级相变，就是其一个例子】

二级相变因  $\Delta v$ 、 $L$  宏观连续，而称为连续相变。它反映的是物质内部结构排列、对称性的变化。——比如  $T > T_c$ ，对应  $M=0$ 、顺磁性、无序相、高对称性；而  $T < T_c$ ，对应  $M \neq 0$ 、铁磁性、有序相、低对称性。其中  $M$  叫做(有)序参量，无外场  $H$  下，铁磁性物质自发磁化出  $M_s$  并趋于易轴排列，序参量  $M \neq 0$ ，即开始有值，对称性自发地变低——即 SSB 自发对称性破缺 (spontaneous symmetry breaking)。



**三级相变**：定义可类推。目前只发现一个：玻色-爱因斯坦凝聚。【**四级相变定义**也可类推，但目前尚未发现】

**例**.证明两相共存系统的 $C_p, \alpha, \kappa_T$ 均为 $\infty$ ：这个有点意思

在热动平衡处，我们导出了热动平衡的条件：两相的 $T, p, \mu$ 相等。系统及两相的 $p$ 相等且不变，符合 $c_p$ 的下角标 $p$ 保持不变。根据定义 $\frac{\bar{d}Q_p}{dT}$ ，现在让系统恒压吸热 $\bar{d}Q_p$ ，但系统的温度 $T$ 竟然保持不变，很容易得到 $c_p = \infty$ 。——但我想知道的是，这些 $\bar{d}Q_p$ 都拿去干嘛了？这就有的说了：

从**体系总熵 $S$** 的角度，不可逆&可逆过程满足 $0 < \bar{d}Q_p \leq T \cdot dS$ ，体系吸热后熵增加了 $\Delta S > 0$ ，而这应该是通过摩尔熵更低的那一相的 $dn < 0$ ，这部分 $n$ 转移到摩尔熵更高的那一相中去，使得其 $dn > 0$ 来实现的体系总体的熵增；而从**体系总内能 $U$** 的角度，根据热一，有 $dU = \bar{d}Q_p + p \cdot dV$ ，后面两项都 $> 0$ ，因而 $dU > 0$ ，微观上，它也是通过摩尔内能低的那一相的 $n$ 转移到摩尔内能高的那一相去，所造成的吧。——这样就能解释：一级相变如气液相变时，体系吸热却能保持温度不变，是通过液体分子转变为气体分子而消耗掉这些 input 的能量的。而 $dV$ 中 $> 0$ 或许就是气体分子的扩张在搞事，有点循环论证的味道。

两段话里有点奇怪的是，第一段话的热动平衡条件出自 $\delta S = 0$ 或 $\delta U = 0$ ，然而第二段却因 $\bar{d}Q_p > 0$ 而给出了 $dS > 0$ 、 $dU > 0$ 。二者有什么矛盾没？——我想是没有矛盾的，可以这么解释：单纯的 $\delta S = 0$ 或 $\delta U = 0$ 所导致的热动平衡指的是**宏观上的静态平衡、微观上的动态平衡**，而 $dS > 0$ 、 $dU > 0$ 加上 $\delta S = 0$ 或 $\delta U = 0$ 所导致的热动平衡，是**宏观上的准静态平衡**：它在每一个时刻都满足 $\delta S = 0$ 或 $\delta U = 0$ ，因而还是属于热动平衡的；只不过体系有了实际上的缓慢变化：吸热 $dU$ 、熵增 $dS$ ，有一级相变的潜热等。

二级相变就没有潜热，这意味着 $c_p = \frac{\bar{d}Q_p}{dT}$ 的分子分母都为0，这种0/0型的 $c_p$ 是否 $\rightarrow \infty$ 还需进一步考虑。不过我们知道，对于二级相变，虽然在相变点前后，两相的 $c_p$ 不连续/不同，但它们有时候是第一类间断点，有时候是第二类间断点。那么第一类间断点时，还是非 $\infty$ 而有值的，但值是什么呢？ $\frac{c_{p\alpha} + c_{p\beta}}{2}$ ？

## 5.landau 连续相变理论

1).是个**唯象理论**。【浅层；像胡克定律 $F = -kx$ 中的 $k$ 是个实验参数，需要实验测得，而不能纯理论导出一样；开普勒三定律也没给出椭圆怎么来的；距离现实可能有50%~100%的误差吧】

2).**基本思想**: 将  $F, G$  在临界点附近以序参量展开。【**序参量**: 相变后就出现】

3).**理论基础**: 平均场理论(并不考虑每个微观状态并求和)【**重整化群理论**】

4).**重要概念**: 序参量、(自发)对称性破缺(如 2013 的 Higgs、Nambu 南部·杨一郎)、普适性。

**优点**: 模型简单, 应用广泛, 一行表达式, 可解决很多问题; 而我们这些其他人的模型是一写就一个黑板, 但只能解决一个问题。

**缺点**: 定性, 定量有差距。

5).**自发磁化**: 外磁场  $\mathcal{H}$  (花体, 以区别于焓  $H$ ; 当然, 我这里多了一个维度: 颜色, 因而不需要用形状加以区别)=0, 只考虑 1 维的  $M$  (只有正负, 没有方向, 是个标量而非矢量),  $M$  在  $< T_c$  时出现, 到  $T=0$  达到最大。

### (1).将 $F(T, M)$ 用 $M$ 在 $M=0$ 处展开

在临界点  $(T, M)=(T_c, 0)$  附近, 将 Helmholtz 自由能  $F(T, M)$  用序参量  $M$ , 在  $M=0$  附近展开(毕竟  $T_c$  时  $M$  才正式开始从无到有)。【并不同时对  $T$  在  $T_c$  附近展开, 即这里相对固定了  $T$ , 并不是二元函数的泰勒级数。但在我们展开了  $M$  后, 展开系数就是  $T$  的函数, 所以级数也是个二元函数】

【而为什么要用  $F$ , 这就是朗道的特点: 他认为理所当然的事情不需要做更进一步说明, 直接横亘在眼前。可能是这么个理所当然: 相变是个等温过程, 而等温过程最好就用  $F$ 。之后我们也会看到, 磁化率也是角标  $T$  不变时的偏导数。】

$F$  对  $M$  是偶函数, 只有偶数项系数存在(磁化方向朝左朝右的  $F$  值相同), 并且我们不多不少只取到 4 次方项就恰好足以解释后面的许多问题。于是,  $F(T, M)=a_0(T)+a_2(T)M^2+a_4(T)M^4$ , 对于任何一个  $T$ ,  $M$  的取值均应使得此时的  $F$  取得最小值。而最小值只能在极小值中取到, 即有极小值条件:  $(\frac{\partial F}{\partial M})_T=0$ 、 $(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2})_T>0$ 。

### (2). $F$ 达极小值的条件

对于  $(\frac{\partial F}{\partial M})_T=0$ , 有  $2a_2(T)M+4a_4(T)M^3=0$ , 即  $M[a_2(T)+2a_4(T)M^2]=0$ , 得到  $M=0$  或  $M=\pm\sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4(T)}}$ , 看上去有三个解, 实际上只有两个。因为第二个解的正负, 其物理意义在于一维的磁化方向是朝着参考方向还是相反方向,  $M$  的值的大小仍是一样的。所以我们把后者看做整体的一个解。

那么对于任何温度 $T$ ，最小值一定在这两者中取到，为了继续辨别对应温度区间取哪个，我们继续查看二阶导： $(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2})_T = 2a_2(T) + 12a_4(T)M^2 = 2a_2(T) + 12a_4(T)M^2$ ，将两个极值点的横坐标 $M=0$ 、 $M=\pm\sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4(T)}}$ 代入，分别得到两个极值点的二阶偏导值 $(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2})_T|_{M=0}=2a_2(T)$ 、 $(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2})_T|_{M=\pm\sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4(T)}}}=-4a_4(T)$ 。

这可真是个好消息——对于任何温度 $T$ ，两个(种)极值点的二阶偏导总是异号的：这意味着对于任何温度 $T$ ，两个极值点，如果一个是极小值点，则另一个必是极大值点，因而不需再去比较原函数在两个极值点的大小了(如果两个极值点存在都是极小值的可能性，那还得代入原函数判断谁更小；估计朗道想到这就不由得暗自发笑了，大自然的鬼斧神工最终肯定会引导我写一篇旷世佳作，跟着走下去就完事了)。

因实验规律： $T>T_C$ 时， $M=0$ 。这也就意味着 $T>T_C$ 时，最小值点落在 $M=0$ 所对应的那个极值点上，即它是极小值点，那么此时的 $(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2})_T|_{M=0}$ 一定 $>0$ ，于是 $a_2(T)>0$ 。我们将其写作 $a_2(T - T_C > 0)>0$ ；同样由于实验发现 $T<T_C$ 时， $M\neq 0$ ，于是此时的最小值点不是 $M=0$ 所对应的，而是 $M=\pm\sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4(T)}}$ 所对应的那个极值点，那么它是极小值，对应 $(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2})_T|_{M=\pm\sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4(T)}}}>0$ ，即有 $a_2(T)<0$ ，同样写作 $a_2(T - T_C < 0)<0$ 。

对此，推测 $a_2(T)$ 很可能是这样的形式： $a_2(T)=a_{20}\cdot(T - T_C)$ (当然它也可以正比于 $T - T_C$ 的奇数次方等)，其中系数 $a_{20}>0$ 。【以后我们将其写作 $a_{20}(T - T_C)$ ，不要被它外表迷惑了，它不是“ $a_{20}$ 是 $T - T_C$ 的函数”的意思】

因 $M=\pm\sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4(T)}}=\pm\sqrt{-\frac{a_{20}(T-T_C)}{2a_4(T)}}$ 只在 $T<T_C$ 时，才被关注，在这种情况下，应有根号下的 $-\frac{a_{20}(T-T_C)}{2a_4(T)}>0$ 。于是，当时 $T<T_C$ 时， $a_4(T)>0$ 。【实际上，如果想要 $T>T_C$ 时有一个极值点以上，则当时 $T>T_C$ 时， $a_4(T)<0$ ，否则此时 $(\frac{\partial F}{\partial M})_T=0$ 只有一个极值点 $M=0$ 。事实上也是——我们设定 $a_4(T)$ 对于任何 $T$ ，都 $>0$ ，于是当 $T>T_C$ 时， $F(M)$ 只有一个极值点，也就是那个极小值点。】

但因 $M^4$ 太小，我们认为 $a_4(T)$ 是个常数 $a_4>0$ ，它随温度变化没有什么意义，所有高阶项系数不必与 $T$ 有关。并且我们设 $F_0(T)=F(T,0)=a_0(T)$ 。——于是，我们把 $a_0(T)=a_0(T)$ ， $a_2(T)=a_{20}(T - T_C)$ ， $a_4(T)=a_4$ 带进去， $F(T,M)=F_0(T)+a_{20}(T - T_C)M^2+a_4M^4$ 。

### (3).总结

当  $T > T_c$  时,  $F$  的极值点就是最小值点, 在  $M=0$  处; 当  $T < T_c$  时,  $F$  的最小值点落于极值点之一的  $M = \pm \sqrt{\frac{a_{20}(T_c - T)}{2a_4(T)}}$  处。有意思的是, 这  $T < T_c$  的  $M$ - $T$  关系曲线, 就是实验所得的往左凹的  $M$ - $T$  图。分段函数非常贴合现实。

除了分段函数  $M(T)$ , 我们也来画一下  $F(T, M)$  图: 一般来说它是个曲面图, 但我们固定不同的  $T$  值, 来画  $F(M)$  图。  $T$  从  $>T_c \rightarrow =T_c \rightarrow <T_c$  的过程, 就伴随着曲线从非常地二次抛物线  $\rightarrow$  四次抛物线  $\rightarrow$  墨西哥草帽式线, 前两个都只有一个极值点, 而第三者从两旁分出来了另两个极小值点, 原来的极小值点变为了极大值点。

第二者到第三者的过程, 即  $M$  从  $=0$  到  $\neq 0$ , 序参量出现了(表征有序程度的量开始来表征出现的有序了), 同时, (自发)对称性破缺了。——从  $F(T, M)$  看, 无论  $T > = < T_c$ , 其永远对  $-M, M$  对称, 即理论 or 函数是对称的; 但当  $T$  取不同的  $> = < T_c$  时, 基态是不对称的: 即现实从  $T=0$  的极小值点  $\rightarrow T < T_c$  多出来的新的两个极小值点, 却只能选择其中的一个, 朝着该方向下滑。

【朗道爱说话, 其在监狱里所受的处罚, 就是每天站 7 个小时不动; 据说朗道的车祸现场, 汽车上的鸡蛋都没碎, 却把朗道撞得失去了工作能力。可能是上帝嫉妒这家伙的贤才, 轻轻拨动手指, 给他安排了一小下, 不能让这家伙带领人类过早地发现上帝铺设好的所有彩蛋。这样这个游戏就没有意思了——保持游戏的复杂度和新鲜感, 要让解释不通的东西继续蒙蔽和激发人类的好奇心。亦或者不能让以朗道为首的人类过早认识到, 终点是个死胡同。我的脑袋似乎有自发磁化...对称性破缺导致神经元自动排列整齐至同一个方向——或许这样有主动探索意识的灵魂都会因威胁到上帝的游戏规则而被惩罚。】

### (4). $T_c$ 两侧的熵 $S(T)$

$dF = -SdT - pdV$ , 中的  $p \rightarrow -\mu_0 \mathcal{H}$ ,  $V \rightarrow m$ , 但这里我们方程两边的  $F, S, M$  都取单位体积(不小写, 小写指的是单位摩尔), 则  $dF = -SdT + \mu_0 \mathcal{H}dM$ 。于是  $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_M$ , 又由于  $F = F(T, M)$ , 而  $M = M(T)$ , 所以  $F = F(T, M(T)) = F(T)$ , 于是  $S(T) = -(\frac{\partial F}{\partial T})_M (= -\frac{dF(T)}{dT}) = -\frac{dF_0(T)}{dT} - a_{20}M^2 = S_0(T) - a_{20}M^2$ , 其中  $S_0(T)$  为与小磁矩变化无关的熵。

当  $T > T_c$  时,  $M=0$ , 此时  $S = S_0(T)$ ; 当  $T < T_c$  时,  $M = \pm \sqrt{\frac{a_{20}(T_c - T)}{2a_4(T)}}$ , 此时  $S(T) = S_0(T) - \frac{a_{20}^2(T_c - T)}{2a_4(T)} < S_0(T)$ , 比同样  $T$  的  $M=0$  更有序(所以我们才选这样的  $M$ )。——我

我们来绘一下图：画  $S$ - $T$  图，看得出来它是连续的，因为  $S_0(T)$  和  $\frac{a_{20}^2(T_C - T)}{2a_4(T)}$  都是连续的，且  $\frac{a_{20}^2(T_C - T)}{2a_4(T)}$  在  $T_C$  处  $= 0$ ，因此  $S(T)$  在  $T_C$  处和其他地方都是连续的。

但对其求导，首先  $S_0'(T)$ 、 $-\frac{a_{20}^2}{2a_4(T)}$  是连续的，那么  $S(T)$  的导数至少在  $T_C$  两端区间是连续的。但在  $T_C$  处，其左右导数相差一个数  $-\frac{a_{20}^2}{2a_4(T_C)} \neq 0$ 。因此  $S(T)$  的一阶导数是不连续的。

### (5). $T_C$ 两侧的 $F(T)$

根据  $F(T) = F_0(T) + a_{20}(T - T_C)M^2 + a_4M^4$ ，当  $T > T_C$  时， $M = 0$ ，此时  $F = F_0(T)$ ；当  $T < T_C$  时， $M = \pm \sqrt{\frac{a_{20}(T_C - T)}{2a_4(T)}}$ ，此时  $F(T) = F_0(T) - \frac{a_{20}^2(T_C - T)^2}{2a_4(T)} < F_0(T)$ 。画  $S$ - $T$  图，看得出来它不仅是连续的，其一阶导(对  $T$ )也是连续的(所以看上去很光滑)：理由在上上一段亲，其一阶导就是  $S(T)$ 。同理其二阶导是不连续的。

### (6). $\mathcal{H} \neq 0$ ，弱外磁场 $\mathcal{H}$ 【等温等压过程？】

这次我们采用  $dG = -SdT + Vdp = -SdT - \mu_0 M d\mathcal{H}$ 。由于  $G = F + pV = F - \mu_0 M \mathcal{H}$ ，代入  $F(T)$ ， $G(T) = F_0(T) + a_{20}(T - T_C)M^2 + a_4M^4 - \mu_0 M \mathcal{H}$ ，再求其最值点： $(\frac{\partial G}{\partial M})_{T, \mathcal{H}} = (\frac{\partial F}{\partial M})_T - \mu_0 \mathcal{H} = 0$ ，得到  $2a_2(T)M + 4a_4(T)M^3 - \mu_0 \mathcal{H} = 0$ ，解得  $M = M(\mathcal{H}, T)$ 。将  $M$  在  $T \rightarrow T_C$  展开，知  $M \propto \mathcal{H}^{1/3}$ 。60、70 年代，对于  $M \propto \mathcal{H}^{1/\delta}$  中临界指数  $\delta$  的计算，极大地推动了重整化群理论的发展。

磁化率  $\chi := (\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}})_T = 1/(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M})_T = \frac{\mu_0}{2a_2(T) + 12a_4(T)M^2} = \frac{\mu_0}{2a_{20}(T - T_C) + 12a_4M^2}$ 。在  $T_C$  附近弱场、零场的磁化率  $\chi^0 := \chi|_{\mathcal{H} \rightarrow 0}$ 。并且有理由认为  $\mathcal{H} \rightarrow 0$  时  $M$  就是原值，即

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

于是， $\chi^0 = \begin{cases} \frac{\mu_0}{2a_{20}} \frac{1}{T - T_C}, T > T_C \\ -\frac{\mu_0}{4a_{20}} \frac{1}{T - T_C}, T < T_C \end{cases}$ 。  $\chi^0 - T$  曲线在  $T_C$  附近反比例发散， $> T_C$  时顺磁性，

$C = \frac{\mu_0}{2a_{20}}$  为居里常数。居里(居里夫人的老公)这个人长得非常得道高僧(估计是因为平头吧... = )，是李楠最钦佩的物理学家。

# 统计物理

**对象：**宏观(大量粒子)、多体系统。

**方法：**统计。关心**分布**(某种状态的粒子有多少个/或者占多少百分比)。

**基础：**a. **粒子服从的运动规律**(经典 $\xrightarrow{\text{经典极限}}$ 量子，它最好被写为量子 $\xrightarrow{\text{经典极限}}$ 经典，之后才能看出端倪；取决于所描述的物理量是否分立 discrete)；b. 统计物理所独立于其他学科的原理：**等概率原理**(假设成立；高级可证)。

## 内容

	经典	量子
<b>单 体 系 统</b>	<p>一. <b>p, q 们能同时测准：</b></p> <p>①. 单个粒子的力学运动状态由其 <math>s</math> 个广义坐标和共轭的 <math>s</math> 个广义动量 <math>(\dots, q_i, \dots; \dots, p_i, \dots)</math> 决定。</p> <p>②. <math>(\dots, q_i, \dots)</math>：位形空间； <math>(\dots, p_i, \dots)</math>：动量空间。</p> <p>③. <math>(\dots, q_i, \dots; \dots, p_i, \dots)</math>：(<math>\mu</math>)相空间(<math>2s</math> 维)，<math>2s</math> 个哈密顿方程在其中绘出曲线。</p> <p>二. <b>自由粒子：</b></p> <p>①. <b>一维自由粒子在 <math>\mu</math> 空间中：</b></p> <p><math>p</math>-<math>q</math> 图中一条 <math>p = \text{const.}</math> 的直线。</p> <p><b>三维自由粒子在 <math>\mu</math> 空间中：</b></p>	<p>一. <b>p, q 不能同时测准：</b></p> <p>①. 德布罗意关系：<math>\varepsilon = \hbar\omega</math>；<math>p = \hbar k</math>。【<b>这样写比 <math>h\nu</math> 和 <math>h/\lambda</math> 形式更对称：全是相乘</b>】</p> <p>②. <math>\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}</math>。</p> <p>③. <b>量子里的概率</b>，就拿一个也是概率。因而有 2 层含义：统计和单个均是概率。而<b>经典里的概率</b>，只有 1 层含义：统计意义上的宏观概率。</p> <p>二. <b>三维自由粒子：</b></p> <p><math>-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi</math>，其中没有势 <math>V</math> 项，其解为平面波：<math>\Psi(t, x) = Ae^{i(Et - p \cdot x)}</math>。</p> <p>当 <math>\Psi</math> 中的 <math>E, p</math> 取连续值时，<math>\Psi</math> 称为散射态。自由粒子的 <math>V</math> 没有限制，它即散射态。</p>



<p>3 个二维<math>p_i</math>-<math>q_i</math>图中的三条直线。</p> <p>【各<math>p_i</math>间、各<math>q_i</math>间相互独立；而<math>p_i</math>-<math>q_i</math>服从哈密顿方程，因而一个 2s 维含时轨迹可用 s 个 2 维图表示？不过既然<math>p_i</math>-<math>q_i</math>间也应相互独立，任意不重复的 s 对坐标轴均可？】</p> <p>三.一维谐振子：</p> $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = H = \varepsilon$ <p>(1).它在<math>\mu</math>空间中的图，是个椭圆：<math>\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{q^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = 1</math>。</p> <p>(2).<math>S = \pi ab = \pi \sqrt{2m\varepsilon} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}</math>。</p> <p>可见面积 S 正比于能量<math>\varepsilon</math>，经典情况下<math>\varepsilon</math>连续，S 连续放大缩小。</p> <p>四.转子(轻杆+质点+绕 O 点)：</p> $\varepsilon = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\phi}^2) = \frac{p_{\dot{\theta}}^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_{\dot{\phi}}^2}{2I}$ <p>其中<math>p_{\dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}</math>、  <math>p_{\dot{\phi}} = m(r\sin\theta)^2\dot{\phi}</math>、<math>I = mr^2</math>。</p> <p>取<math>\theta = \frac{\pi}{2}</math>，则<math>\dot{\theta} = 0</math>，则<math>p_{\dot{\theta}} = 0</math>，那么  <math>\varepsilon = \frac{p_{\dot{\phi}}^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}</math>。【该结果很像<math>\frac{p^2}{2m}</math>】</p>	<p>当<math>\Psi</math>中的<math>E, p</math>取分立值时，<math>\Psi</math>称为束缚态。</p> <p>三.一维谐振子：</p> $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$ <p>(1).能量：<math>\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega</math>。</p> <p>(2).量子情况下<math>\varepsilon</math>不连续，<math>S = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}</math>离散地放大缩小。并且相邻<math>S_n</math>的面积差恒定  <math>= \frac{2\pi}{\omega} \hbar\omega = 2\pi\hbar</math>。</p> <p>【虽然，<math>2\pi\hbar</math>就是 <math>h</math>，但人们仍然习惯写作它：因为<math>\hbar</math>很多时候会被写为 1。】</p> <p>四.转子：</p> $\varepsilon_l = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$ 。【量子力学会知道，算符 $L^2$ 对于其本征函数球函数，的对应本征值，就是 $\hbar^2 l(l+1)$ 】 <p>轨道旋磁比：<math>\frac{\mu_l}{p_l} = \frac{q}{2m}</math>；</p> <p>自旋旋磁比：<math>\frac{\mu_s}{p_s} = \frac{q}{m}</math>。</p> <p>对原子而言，常写作<math>\mu_L</math>、<math>p_L</math>、<math>L</math>、<math>\mu_S</math>、<math>p_S</math></p> <p>(对于电子而言，式中的<math>q = -e &lt; 0</math>；因而分子分母矢量的方向相反)</p> <p>五.箱中的自由粒子：</p> $\Psi(t, x) = A e^{\frac{i}{\hbar}(Et - p \cdot x)} = A e^{i(\omega t - k \cdot x)}$ ，加上周期性边界条件/箱归一化条件 $\Psi(0, y, z) = \Psi(L, y, z)$ 所导致的 $e^{i(k \cdot L)} = 1$ ，得 $k_x L = 2\pi n_x$ 、 $k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$ 。【注：即使在箱中，粒子的势能 $V$ 也=0，仍是自由的，因而其解仍然是平面波，跟电动力学中的谐振腔一样】
--	--



		<p>同时它也可由驻波条件(这其实不叫驻波,驻波是 <math>2L=n\lambda</math>)箱长宽高 <math>L=n_i\lambda_i</math> 得到: 据德布罗意关系, <math>k_i=\frac{2\pi}{\lambda_i}=\frac{2\pi}{L}n_i</math>。即有:</p> <p><math>k_x=\frac{2\pi}{L}n_x</math>、<math>k_y=\frac{2\pi}{L}n_y</math>、<math>k_z=\frac{2\pi}{L}n_z</math>。其中 <math>n_{x,y,z}=0,\pm 1,\pm 2\dots</math>。【这样的周期性边界条件, 所导致的 <math>\lambda</math> 和 <math>k</math> 等取分立值, 不叫量子化, 因为经典的驻波也可这样。这只是二者稳定存在的必要条件; 波长还能有分量? 把它像 <math>k</math> 一样看做矢量的话, 倒也可以】</p> <p>于是, 接下来所导致的能量动量的分立, 才能称作量子化: <math>p_x=\hbar k=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x</math>、<math>p_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y</math>、<math>p_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n_z</math>。【其实从 <math>p_zL=2\pi\hbar\cdot n_z</math> 中可看出它也可从相空间过渡来】</p> <p>可见, 3 维的 <math>k</math>-space 和 <math>p</math>-space 中, 最小体积元大小分别为 <math>(\frac{2\pi}{L})^3</math>、<math>(\frac{2\pi\hbar}{L})^3</math>; 二维和一维分别将指数改为 2 和 1 即可。</p> <p><math>\epsilon_{n_x,n_y,n_z}=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}=\frac{1}{2m}(\frac{2\pi\hbar}{L})^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2)</math>。</p>
多 体 系 统	<p>一.经典力学描绘多体系统:</p> <p>①.每个粒子都有自己的 <math>2s</math> 个独立坐标 <math>(\dots, q_i, \dots; \dots, p_i, \dots)</math>, 因而 <math>N</math> 个粒子作为一个系统的某一状态, 在一个 <math>2s</math> 维的单粒子相空间中, 由 <math>N</math> 个点来描绘。</p> <p>②.同时, <math>N</math> 粒子系统的某一状态, 也可由一个 <math>2Ns</math> 维的多粒子相空间中的 1 个点来描绘。</p> <p>③.当 <math>N</math> 粒子系统中某两个点位置交换(两标号的所有坐标对应交换)后, 其在 <math>2s</math> 维的单粒子相空间中的对应两点的各坐标的角标</p>	<p>一.量子力学描绘多体系统:</p> <p>①.我们研究特殊的多体系统: 全同粒子。全同意味着各粒子间的 <math>m,s,p,q</math> 等内禀属性完全一致。</p> <p>②.对于单个粒子的波函数 <math>\Psi(t, x)=\Psi(t, \dots, q_i, \dots)</math>; 而 <math>N</math> 个粒子的波函数 <math>\Psi(t; \dots, q_{1i}, \dots; \dots; \dots, q_{ji}, \dots; \dots)</math>, 或写成 <math>\Psi(t; q_{11}, \dots, q_{1s}; \dots; q_{N1}, \dots, q_{Ns})</math>。我们将其简写作 <math>\Psi(t; \dots; q_\alpha; \dots; q_\beta; \dots)</math>。</p> <p>③.量子里的全同, 意味着不可分辨。即交换粒子, 系统状态不变——即交换前后, 各粒</p>

	<p>只是相互对换，但其在 <math>2Ns</math> 维的多粒子相空间中的那一代表系统状态的点，已然变成另一点了。</p>	<p>子处于各相应/自己的<math>q_j</math>处单位体积内，这一整体事件的概率相等：</p> $ \Psi(\dots; q_\alpha; \dots; q_\beta; \dots) ^2 =  \Psi(\dots; q_\beta; \dots; q_\alpha; \dots) ^2$ <p>——这意味着，2 状态的<math>\Psi</math>相等、或差个负号、或者乘以个相位因子<math>e^{i\theta}</math>。以上三种情况分别对应三种粒子系统：玻色子系统、费米子系统、任意子系统 (anyon——近来人们取名字越来越“任意 any”了，失去了早些时候以希腊文命名的传统)。</p> <p>【泡利：对于费米子系统，交换粒子前后的两个体系的(总)量子态不能处于相同状态，即两个体系的总波函数不能相同。否则若<math>\Psi(\dots; q_\alpha; \dots; q_\beta; \dots) = \Psi(\dots; q_\beta; \dots; q_\alpha; \dots)</math>，又费米子系统的全同性：</p> $\Psi(\dots; q_\alpha; \dots; q_\beta; \dots) = -\Psi(\dots; q_\beta; \dots; q_\alpha; \dots)$ <p>联立就将解得两种状态的<math>\Psi=0</math>。</p> <p>1940 年，Pauli 提出了自旋统计理论：S 整即玻色子，S 半整即费米子】</p> <p>④.始终呆在各自的位置上，则意味着可分辨，即可用不随时间变化的固定空间坐标，为对应小磁针贴上标签“谁谁谁”，其名字乃空间坐标。——但这种可分辨不是本质性的可分辨，只是外在的、空间上的互异：每个小磁针除了空间位置，其本质是相同的。</p> <p>将这样的铁磁性物质里的小磁矩的固定排列，用量子世界的语言来描绘，即：每个小磁矩的波函数只集中分布在自己附近，与邻近的其他小磁矩的波函数之间没有交叠。因而不会形成双 or 多粒子系统。也就没有全同粒子之间的位置交换。【但磁学里说，直</p>
--	---	---

		<p>接交换作用，是有全同粒子交换的，并有交换积分和交换能，以创造铁磁性...?】</p> <p>这样的系统叫定域(local)系统，属于经典情况。系统中的粒子像晶格似的，被离子键共价键束缚得呆在原地。</p>
--	--	---

**一个矛盾：**我们在量子单体“五.箱中的自由粒子”是通过引入“箱归一化(L)”得到 $k_x L = 2n_x \pi$ 、 $k_x = \frac{2n_x \pi}{L}$ 的，若箱(L)很大，则 $k_x$ 仍近似连续，这就对应了自由粒子的动量( $\hbar k_x$ )可连续改变的事实；可见，箱中的自由粒子的 $k, p$ 不连续性，来源于周期性边界条件 $\Psi(0, y, z) = \Psi(L, y, z)$ 。

然而在量子力学中，1维/3维无限深势阱，它的边界条件是由波函数的连续性决定的，即 $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ ，这比起周期性边界条件就仅仅多了个值上的要求 $=0$ ，但结果却大相径庭：此时，解 $\Psi$ 的形式就不能设为指数函数 $e^{ik \cdot x}$ 了，因其在边界上的模 $=1 \neq 0$ 。于是只能设为三角函数 $\sin + \cos$ 的形式，再利用两处 $=0$ ，得到 $\Psi(x) \sim \sin(k_x x)$ ，以及 $\sin(k_x L) = 0$ ，这样得到的结果却是 $k_x L = n_x \pi$ 、 $k_x = \frac{n_x \pi}{L}$ ；而且为了使得波函数不为0，且负号可归并入A，则 $n_x = 1, 2, 3, \dots$ 。

这就很神奇， $k$ 中的2没了；这意味着同样是自由粒子，一个在箱中，一个在无限深阱中，两个体系外的波函数都是0，两个体系内的粒子都是自由的( $V=0$ )。按理说其 $k$ 空间中的量子态分布情况也应相同，但无限深势阱中的量子态在 $k$ 空间的 $k_x$ 轴上的密集程度是箱中的2倍。

虽然无限深势阱的 $k_x$ 只取正数因而少了一半，以至于能量、动量空间的量子态数目看上去一样；但若落实到能量 $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，二者在能量空间中的量子态密度仍然差了4倍。所以这两者肯定有区别，但是在哪里呢？

对比箱式模型与三维无限深势阱，其边界上的波函数、概率密度均可 $\neq 0$ ，但其箱外的波函数、概率密度却仍 $=0$ ，这不满足连续性条件啊！wait a moment，周期性边界条件，其实已经意味着对于箱归一化而言，其箱外6个面贴着的仍然是箱！！！外界任何空间都属于循环往复的内部，就像三体中的第647号宇宙。所以就像 $[a, b)U[a+b-a, b+b-a)U\dots$ 这样，对于每个三维的箱体，实际上只有三个面是实的，另三个面是空的，是借用的“别人”的，比如 $\Psi(L, y, z)$ 原来是没有定义的，给人家安排了个 $\Psi(L, y, z) := \Psi(0, y, z)$ 、以至于拓展至对于区间 $x \in [L, 2L)$ 的 $\Psi(x, y, z) := \Psi(x - L, y, z)$ 等，这就很像三维密铺、原胞与晶胞、化学中的原子共用次数了。

所以可能是因为箱式的单(3)侧边界条件、而无限深势阱的双(6)侧边界条件所导致的 2 倍差异吧。

张永德写的(初等)《量子力学》里, 就敢于直面惨淡的现实地, 谈到了这个问题, 里面也提及了朗道也考察过这个问题, 而且二者给出的解释还不一样。张永德有个硕士比较有名, 叫潘建伟。

## 一.讲量子多体之前, 需引入: 量子态密度

密度意味着单位\_\_\_的\_\_\_? 这里是单位能量的量子态个数。

比如 $\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{1}{2m} (\frac{2\pi\hbar}{L})^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ , 因而对于 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 8$  的 $\varepsilon$ , 一共有  $3 \times 4$  个状态的 $(n_x, n_y, n_z)$ 处于该能级:  $(\pm 2, \pm 2, 0)$ 、 $(\pm 2, 0, \pm 2)$ 、 $(0, \pm 2, \pm 2)$ , 即该能级是 12 重简并的。而对于 $\varepsilon=3$ , 只有一种状态 $(n_x, n_y, n_z)$ 处于该能量下。

①.在相空间中, 相邻椭圆的面积差 $2\pi\hbar$ (**不确定度  $xp$  之积的单位也是  $h$** ), 对应/跨过一个量子态。那么同样在  $p$ - $q$  二维相空间中,  $dq \cdot dp$  小面积里有 $\frac{dq \cdot dp}{2\pi\hbar}$ 个量子态。而一般的 **2s 维相空间中**,  $dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s$ 中应有 $\frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s}$ 个量子态(相当于分解为  $s$  个二维的  $p$ - $q$  图? )。【有意思, 相空间中的量子态密度与动量空间中的量子态密度, 相差了坐标空间中的 $L^3$ 】

$$\Delta p_x \Delta x = \hbar/2 = \pi \hbar_b$$

$$\Delta V_{p\_min} = (\pi \hbar_b)^3 / \Delta V_{max}$$

而在三维的动量空间中: 据 $p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x$ ,  $dp_x = \frac{2\pi\hbar}{L} dn_x$ ,  $dn_x dn_y dn_z = (\frac{L}{2\pi\hbar})^3 dp_x dp_y dp_z$ , 其中 $(\frac{L}{2\pi\hbar})^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}$ 代表量子态数在三维的  $p$  空间(以 $p_x, p_y, p_z$ 为三个坐标轴)中的密度(毕竟乘上它即从动量空间体积→过渡到了量子态个数)。或者说, 因 $dp_x dp_y dp_z = (\frac{2\pi\hbar}{L})^3 dn_x dn_y dn_z$ , 而  $p$  空间内一个( $dn_x dn_y dn_z = 1$  所对应的)量子态体积为 $(dp_x dp_y dp_z) = (\frac{2\pi\hbar}{L})^3$ 。那么半径为  $p$ 、厚度为  $dp$  的薄球层内的量子态数目为 $\frac{4\pi p^2 dp}{(\frac{2\pi\hbar}{L})^3} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp$ 。【对于一维箱中的自由粒子, 要想 $dn_x=1$ , 相格宽 $dp_x = \frac{2\pi\hbar}{L}$ ; 对于三维箱中的自由粒子, 对应 $dn_x = dn_y = dn_z = 1$  地, 相格体积 $(\frac{2\pi\hbar}{L})^3$ 】

现在将动量转换为能量:  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ,  $d\varepsilon = \frac{p dp}{m}$ 。代入其中, 即有 $\frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$ , 我们将其记为 $D(\varepsilon) d\varepsilon$ , 其中 $D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 称作量子态密度, 意味着能量空间中,  $\varepsilon \sim d\varepsilon$  内的量子态数目。

②.当然, 也可使用更普遍的一种做法推导出之: 既然 $p^2 (= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = 2m\varepsilon$ , 则当 $\varepsilon$ 给定时, 能量比 $\varepsilon$ 低的 3 维的  $p$  空间中动量球的体积为 $\frac{4\pi p^3}{3} = \frac{4\pi (\sqrt{2m\varepsilon})^3}{3}$ , 于是其中

( $|p| < |p_0| = \sqrt{2m\varepsilon_0}$ ) 的量子态个数  $N(\varepsilon) = \frac{4\pi(\sqrt{2m\varepsilon})^3}{(\frac{2\pi\hbar}{L})^3}$ 。然后再  $D(\varepsilon)d\varepsilon = N(\varepsilon + d\varepsilon) - N(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon$ , 因此  $D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 。

③.也可用  $|p| < \sqrt{2m\varepsilon_0}$  所对应的二维圆面和一维的两条线段, 求这些空间中的  $D(\varepsilon)$ ; 对于相对论性自由粒子, 或一般的自由粒子, 动量-能量关系分别为  $\varepsilon = pc$ 、 $\varepsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$  (按理说爱因斯坦导出这个公式后, 就该联想到德布罗意的波粒二象性了), 将  $p$  表达出来, 各动量空间维度的  $D(\varepsilon)$  会相应的有所改变。比如另一个比较常用的, 相对论性自由粒子的量子态密度:  $D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \frac{4\pi(\varepsilon/c)^3}{(\frac{2\pi\hbar}{L})^3} = \frac{d}{d\varepsilon} \frac{4\pi\varepsilon^3}{3c^3} V = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^2$ 。

## 二.近独立粒子的最概然分布

### 1.基本粒子

费米子是这个世界的组成元素、《我的世界》里的砖块, 如夸克、轻子(电子、中微子等)、重子(质子、中子等); 玻色子是各种相互作用的参与者, 是相互作用的传递者, 如光子、介子、引力子、胶子、希格斯粒子:

两个电子之间的作用: 光子传递, 电作用。

两个物体之间: 引力子传递, 引力作用。

两个夸克之间的作用: 胶子, 强相互作用。

抛 2 个硬币	↑↑	↑↓	↓↓	理由
经典的硬币	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	两硬币可分辨
波色子硬币	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	两币不可分辨
费米子硬币	0	1	0	两币上下/自旋状态不能相同

## 2.近独立：系统总能量能被写成 $E = \sum_i \epsilon_i$

其中， $\epsilon_i = \epsilon_{\text{动}i} + \epsilon_{\text{外势}i}$ ，而 $\epsilon_{\text{外势}i}$ 中不包含相互作用(势)能 $\epsilon_{ij}$ ，因而每个粒子的能量 $\epsilon_i$ 互不相关。【题外话：做最简单的工作，先不考虑 $\epsilon_{ij}$ ，低级近似，才能得到诺贝尔奖。把什么势能都考虑进去，只能得到一个博士学位】

理想气体够稀薄，粒子波函数跟着粒子走，大概率也在粒子附近，相互之间不交叠。所以理想气体并不那么量子，还是很经典的；但金属里的电子(气)，波函数严重的交叠在一起。无法看成近独立。——这又涉及到经典极限： $d \gg \lambda$ 是其的一种表述，写法很多，该写法比较低级罢了= =。【系综理论就考虑一般情况，算出来的考虑相互势后麦克斯韦速率分布也一样，所以这么粗暴地近似处理也是很安全的】

统计基础：平均——经典视角，对应时间平均： $\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \cdot \int_0^T f(\{q(t)\}, \{p(t)\}) \cdot dt$ ，也就是即刻测一下桌子高度，隔几个小时又测一次，像对体系连续拍照一样。但根据量子视角，你不可能同时知道每个  $t$  时刻的体系的 $\{q(t)\}$ 、 $\{p(t)\}$ 。

因此吉布斯就了不得了：他为此提出了系综平均：同时拿 100 个同厂家生产的同型号的桌子来测高度。这种同时测量多个同类系统的状态的“取平均方法”，对经典和量子均具有意义。

## 3.等概率原理

处于平衡态的系统中，所有微观状态出现的概率都相等。

抛 2 枚经典硬币，宏观状态数有 3，微观状态数有 4。

### (1).简并度 degeneracy

一个能级上有多少个量子态( $\Psi_n$ )。以氢原子为例， $n=1$  时， $l=0$ ， $m_l=0$ ，只有 1 个量子态 $\Psi_{nlm} = \Psi_{100}$ ；而  $n=2$  时， $l=0;1$ ， $m_l=0;0,\pm 1$ ， $\Psi_{nlm} = \Psi_{200}, \Psi_{210}, \Psi_{2,1,-1}, \Psi_{211}$ 。不考虑自旋，氢原子系统的微观状态数为 $n^2$ ；考虑后为 $2n^2$ 。【圣经第一章：创世纪 genesis；degeneracy：去掉创造/产生，即去掉人所独立于其他人的特点、去标签化。谁都是亚当，也同时是夏娃，名字这个标签的意义已经当然无存了，也就简并了。】



能级:  $\varepsilon_1 \sim \varepsilon_l \sim \dots$ , 第 $l$ 层“楼层”的高度(能量); 简并度:  $g_1 \sim g_l \sim \dots$ , “楼层 $l$ ”上的(不同)“房间”数, 即量子态数; 粒子数:  $a_1 \sim a_l \sim \dots$ , 住进“楼层 $l$ ”(中各房间)的“人”数。【人数 $a_l \propto$ 房间数 $g_l \propto$ 高层房间少 $e^{-B\varepsilon_l}$ , 于是 $a_l = Ae^{-B\varepsilon_l}$ ?】【书上在引入 $g_l$ 时, 即使写 $\omega_l$ , 也应写为 $\varpi_l$ , 这家伙( $\varpi$ )念 pai, 是 $\pi$ 的大写】

关于“分布”与“微观状态数”的区别: 给定的数列 $\{a_l\}$ 称为一个分布, 分布只要求确定每层的总人数 $a_l$ 。而微观状态数: 除了需确定 $\{a_l\}$ 外, 还需确定每个房间的人数, 即 $a_l$ 个人是怎么填入 $g_l$ 个房间的, 即每个 $a_l$ 在层内的分布(得细化到二次分布!)。可见,  $a_l$ 与 $g_l$ 没有什么联系, 除了通过 $f_s$ 相互联系外, 但 $f_s$ 其实是通过它俩来的 $=$ , 只具有平均意义。

【在经典时, 是可以研究每一个的(此时 $f_s$ 就不再仅仅是平均意义上的了, 而可以是对每个量子态 $s$ 都不同, 不仅能数出 $f_s$ 的值出来, 还能知道某/每个粒子具体在哪个格子中, 或者格子中的某个粒子是标号为几的粒子), 但是是不必要的。而在量子时, 由于不可区分, 干脆就是不可以的(此时虽然 $f_s$ 也可以不是平均意义上的, 但只能说 $f_s$ 是可数的, 而谈论量子态 $s$ 中小球们的具体标号, 就没有意义了)。——换句话说: 对于经典的, 知道了分布就够了。但对于量子而言, 你只能知道分布, 不可能知道的更多。】

能级上的粒子数有起伏, 层与层之间有粒子数交换, 也是动态平衡, 因而本质上的 $a_l$ 指的是 $\bar{a}_l$ , 即比如 100 个这样的系统, 其 $\varepsilon_l$ 上的粒子数的平均值。但我们是不是真的去这么求平均值呢? 恰恰不是求平均值, 而是最概然(可几)值, 来作为 $a_l$ : 以后可以证明, 平均分布 $\{\bar{a}_l\}$ =最概然分布 $\{a_l\}$ 。【习题中可以看到,  $a_l = g_l e^{-B\varepsilon_l}$ 这种最概然分布, 其作为总体景观 $\{a_l\}$ 出现的概率, 相较于其他分布, 在概率上具有压倒性优势】

现实的系统一般具有确定的总粒子数  $N$ 、总能量  $E$ , 那么系统的量子数应该只数到有限层 $l$ (像氢原子那样), 并且有以下限制条件:  $N = \sum_l a_l$ 、 $E = \sum_l a_l \varepsilon_l$ 。

## (2).三个系统的 $\Omega_{FD}, \Omega_{BE}, \Omega_{MB}$

1).经典/玻尔兹曼系统: 将 $l$ 层的 $a_l$ 个球放入 $g_l$ 个框里, 每个球有 $g_l$ 种放法,  $a_l$ 个球都得放进去, 任何一个的放法不同, 整个都会不同,  $\therefore$ 一共 $g_l^{a_l}$ 种放法, 这对应 $\varepsilon_l$ 能级的粒子数的(二次/细化)分布情况。而还需乘以层与层之间的(一次)分布数 $\frac{N!}{\prod_l a_l!}$ (层与层之间交换一对对粒子便增加情况), 才得到总的微观状态数 $\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l g_l^{a_l}$ , 下角标 MB 以示纪念 Maxwell 和玻尔兹曼。



2).玻色子系统：首先一次分布需要改，因粒子不可分辨而不再含有 $\frac{N!}{\prod_l a_l!}$ 这项层间占据方式数；同样因粒子不可分辨，层内分布数(二次分布数) $\prod_l g_l^{a_l}$ 也需要修正：此时是每层的球不可分辨、但格子仍然不同标号，对于拥有相同数目的球的格子，仍然是不同的两个格子/量子态；但从能量的角度，它们又是简并而相同的，因而它们也像球一样，集合内部的元素不可分辨(说得这么矛盾，大家等下就会看到矛盾在哪)。玻色这个人想到了一个当时只有爱因斯坦看懂了的方法(其实其他人或许也看懂了，只是出于玻色的在学术地位上是个无名小辈，因而没多少功夫和念头去细看。同样可悲的印度人，还有个钱德拉塞卡。钱先生在经历了白矮星的苦闷和闪耀后，他的经历让他在做主任和编辑时，不屈才地发表了另一个投文无路的年轻人的论文在天文物理杂志上，这人名叫啥来着我忘了。但现在似乎没多少印度人来拯救我们这些中国人了。):

最左端先排好一个格子，接着按顺序往后随机放格子或球，如果球先全用出去了 $a_l$ 个，则继续往后挨个放格子；否则如果格子先全用出去了 $g_l$ 个，则继续无脑往后放球，直到这层的格子总数 $g_l$ 和球总数 $a_l$ 全都用尽。此时，紧邻每个格子的右端的连续排列的球的个数，即视作放入该格子/处于该量子态的粒子数，如果某格子的右边还是格子，即它与下一个格子之间没有球，则该处于该格子中的粒子数为 0。

首先这可以描绘层内所有的分布情况；其次，它非常简明且形象；再者，它便于导出数学表达式：除开第一个格子□不看(为了使得第一个总是格子，而不是球/粒子；使得在这样的规则下，所有球都会放入这些格子中，而不会有剩余没放入的)，我们让后面 $g_l + a_l - 1$ 个球○和格子□，平权地疯狂交换位置，但不能同类内部交换(纯□内部或纯○内部的交换，对于微观状态数没有贡献，不会导致其+1，所以是无效操作)，只能球○的集合与格子□的集合之间异类成对交换。那么就将导出层内总分布状态数 $= \frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!}$ ，于是 $\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!}$ ，下角标 BE 以示纪念玻色和爱因斯坦。

【在这里我补充一点，玻色这个算法有个值得商讨之处，不知道各位雪亮的眼睛看出来了点端倪没有：既然说了格子是相同的两个格子，为何 $\boxed{4} \circ \circ \circ \boxed{5} \circ \circ \circ \circ \circ \boxed{6}$ 此图中的 5 号格子与 6 号格子往左数第 4 个小球交换位置后，层内分布数会+1 呢？这就很奇怪，4 号格子中 3 颗球、5 号格子中 6 颗球，二者交换一下球数，这总的来说算是不同的另一种情况么？——如果是，那么格子之间仍然因位置的不同(像之前的定域系统)而被标号，因而不是不可分辨；但如果这样的话，分子中因其不可分辨、可交换而引入的 $(g_l - 1)!$ 便不能再存在。(注：如果 $\boxed{4} \circ \circ \circ \boxed{5} \circ \circ \circ \boxed{6}$ 这样，4,5 号格子间的球数一样的话，则不会出现球数交换，进而不会引入这样的矛盾。因为规则禁止了 4,5 号格子交换位置，而除此之外，5 号格子没法再以任何与右侧小球互换位置的方式，与 4 号交换球数)

我想了想, 这个矛盾或许能这么解释: 格子不同于球, 它们在自己集合内部, 既是不可分辨的, 又是可分辨的——可分辨在于, 各自的位置不同, 像用坐标标好了号: 因而拥有不同球数的两个不同位置的格子间, 球数交换, 会引起层内分布状态数+1; 不可分辨 lies in 它们的相对位置无法被挪动 or 改变, 即 5 号就只能呆在 4 号之后、6 号之前, 不能插队到其他两个数字之间: 所以分母的 $(g_l - 1)!$ 会阻止格子集合内部的(位置)相互交换。

这里我介绍介绍玻色的 $\Omega_{BE}$ , 与我 book02 里的多项式定理的组合数系数的区别, 仅仅在于: 对于拥有不同球数的两个格子之间的球数的交换, 在我的那里, 体系的状态不变; 而在这里, (层内)体系的状态改变, 状态数+1。——比如如果输入(球数, 简宽) $= (m, n) = (5, 3)$ , 则输出结果为 5 个: 按列从左到右数为: 221、311、320、410、500, 哈哈, 看我怎么用它们导出 $\Omega_{BE}$ :  $\frac{3!}{2!} + \frac{3!}{2!} + 3! + 3! + \frac{3!}{2!} = 21$ 。而因 $(m, n) = (a_l, g_l) = (5, 3)$ , 代入 $\Omega_{BE} = \frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!} = \frac{(3 + 5 - 1)!}{(3 - 1)! 5!} = \frac{7!}{2! 5!} = 21$ 。——比如你也可以试一试 $(a_l, g_l) = (5, 4)$ : 根据 2111、2210、3110、3200、4100、5000, 有 $\frac{4!}{3!} + \frac{4!}{2!} + \frac{4!}{2!} + \frac{4!}{2!} + \frac{4!}{2!} + \frac{4!}{3!} = 56 = \frac{8!}{3! 5!} = \frac{(4 + 5 - 1)!}{(4 - 1)! 5!} = \frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!} = \Omega_{BE}$ 。哈哈, 这下你信了吧? 本质上, 多项式定理的组合数系数, 简并度比玻色的还要高, 且更为基本: 对此, 根本没有解析解(闭式表达式)。我还以为玻尔兹曼能聪明到能够解析表示出我冥思苦想了一段时间的东西呢 = =。

上课的时候, 有些同学乍一看, 觉得这个思想很像高中时期的“隔板法”: 是这样的, 它形式上虽然像, 但并不是, 但本质上是, 需要你好好解释一通。——我来用另一种方法来推导 $\Omega_{BE}$ , 要是玻尔兹曼用这种方法来解释他的想法, 我想当时就不会有很多人抱怨看不懂了: 将 $a_l$ 个小球放入 $g_l$ 个框, 等效于将 $a_l$ 这个数写作个 $g_l$ 数字之和, 一共有 $g_l$ 个空。隔板法要求在 $a_l$ 个小球的 $a_l - 1$ 个空隙中(不能将板子插在两端, 以示每个隔板左右的框都平权地至少拥有一个球; 否则端位的板子的外侧框中只包含有 0 个球; 而且不能存在两个或以上板子之间没有球, 并且都背靠背地挤在一个“两个球之间的空隙”中这种情况), 插入 $g_l - 1$ 个隔板(以分出 $g_l$ 个空间/框), 这样每个框中至少有一个球, 而且每个框都是平权的: 拥有相同球数的概率相等。——关键就来了:

$C_{M-1}^{n-1}$ =[把 M 写作 n 个数字  $x_i (1 \leq i \leq n, 1 \leq x_i \leq M - (n - 1))$  的和时, 所有不重复的排列  $\sum_{i=1}^n x_i$  的个数]=[把 M-n 写作 n 个数字  $x_i (1 \leq i \leq n, 0 \leq x_i \leq (M - n) - 0 \cdot (n - 1))$  的和时, 所有不重复的排列  $\sum_{i=1}^n x_i$  的个数]。于是令  $M - n = m$ , 有  $M = m + n$ , 则此时上述表述变成了  $C_{m+n-1}^{n-1}$ =[把 m 写作 n 个数字  $x_i (1 \leq i \leq n, 0 \leq x_i \leq m)$  的和时, 所有不重复的排列  $\sum_{i=1}^n x_i$  的个数], 若将 $(m, n)$ 替换为 $(a_l, g_l)$ , 则 $C_{a_l+g_l-1}^{g_l-1}$ , 这就是 $\Omega_{BE}$ 中某层的 $\frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!}$ 。

该结论还可以推广到诸如把  $M - 2n$  写作 n 个数字  $x_i (1 \leq i \leq n, -1 \leq x_i \leq (M - 2n) - (-1) \cdot (n - 1))$  的和等。而我的程序、多项式定理的组合数, 更像是在处理 “[把 m 写作 n 个数字

$x_i (1 \leq i \leq n, 0 \leq x_i \leq m)$  的和时，所有不重复的“组合  $\sum_{i=1}^n x_i$  的个数”这样的问题，是组合而非排列，即框框、要填入数字的空，不再因位置的互异而互异了，也变得平权了】

3).费米子系统：一个框里最多放一个，意味着不能同时有两个粒子处于相同的量子态(否则交换位置，总的波函数不变，而总的波函数又将反号， $\therefore$ 会导致波函数为0；或者说交换前后的总的波函数必须反号，而不能不变)，即小写的波函数符号 $\psi$ 。

这样的话，不像以前两种情况可以 $g_l < a_l$ ，现在我们最好希望 $g_l > a_l$ ，否则 $g_l$ 个单人间装不下 $a_l$ 个人。那么，根据格子的位置不同，而有每层的微观状态数 $= C_{g_l}^{a_l} = \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!}$ ，于是 $\Omega_{FD} = \prod_l \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!}$ ，下角FD以示纪念费米和狄拉克。【000011101101有多少种组合方式，就是 $\Omega_{FD}$ 】

4).若有非简并性条件/经典极限条件 $g_l \gg a_l (f_s < 1)$ ，则 $\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!} = \prod_l \frac{(g_l + a_l - 1) \cdots g_l}{a_l!} \approx \prod_l \frac{g_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$ ；而 $\Omega_{FD} = \prod_l \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!} = \prod_l \frac{g_l \cdots (g_l - a_l + 1)}{a_l!} = \prod_l \frac{g_l \cdots [g_l - (a_l - 1)]}{a_l!} \approx \prod_l \frac{g_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$ 。这意味着，量子态多，但粒子少，即系统足够稀薄，量子便可退化到经典。这也是经典极限( $d \gg \lambda$ )的另一种表述。

但退化后的 $\Omega_{BE}$ 和 $\Omega_{FD}$ 距离 $\Omega_{MB}$ 毕竟还差了个 $N!$ 啊？——它是不会影响分布的，正如波函数的归一化系数A在不考虑归一化的时候取值随意；但它确实会影响点啥： $N!$ 因子能正确地解释多元系部分(我们课时不够没学，想学也没有时间)的Gibbs佯谬：两块装有同种气体的腔室，由隔板隔开，现在抽掉隔板，问抽掉后的总系统的熵，与原来的两个子系统的熵之和，是不是一样的？——即同种气体的混合，算不算可逆呢？

【注： $\Omega_{FD}$ 也将和 $\Omega_{BE}$ 一同退化到 $\Omega_{MB}$ ，可以参见经典极限条件的第三种表述 $e^{\alpha} \gg 1$ ，所导致的BE,FD的 $a_l$ 均 $\rightarrow MB$ 。因而 $\Omega_{FD}, \Omega_{BE}$ 也 $\rightarrow \Omega_{MB}$ 。——额不不不， $\{a_l\}$ 是三个 $\Omega$ 取极值后得到的，这样 $\Omega$ 里面的常数无所谓，所以并不能证明 $\Omega_{FD}$ 中的常数也是 $1/N!$ 】

这在热力学里是个很伤神的问题： $S$ 理应不变，但算出来是熵增！后来吉布斯在配分函数里引入了一个 $1/N!$ 的因子，才最终消除了佯谬。但经典思维的他仍然不理解为什么要引入这个因子，直到量子统计理论将粒子看做不可分辨的， $N$ 个粒子任意两两交换位置并不产生任何新的微观状态数，所以要除以经典理论所引入的那么多。

### (3). $\Omega$ 的极值条件

1).3个 $\Omega$ 中的变量是：各层上的粒子数： $a_1 \sim a_l$ 。(2).只需对 $\ln \Omega$ 求极值。(3).求的是条件极值：有2个约束： $N = \sum_l a_l$ 、 $E = \sum_l a_l \varepsilon_l$ 均固定。(4).将拉格朗日乘子法应用到 $\ln \Omega$ 上，并使用 $n$ 很大时的Stirling公式(它还有高阶项：当 $n$ 不大时，它的高阶项便不能忽略了；巨正则系综理论甚至不需要近似，导出的结果与做了近似后的一致) $\ln(n!) \approx$

$n \cdot \ln(n) - n$ : 【有意思的是,  $\sum_l a_l = N$  和  $\sum_l a_l \varepsilon_l = E$ , 竟然与  $\ln \Omega_{MB}$  同地位, 而不是与  $\Omega_{MB}$  等地位; 可能系数  $\alpha$ 、 $\beta$  里面带有单位吧】

【关于拉格朗日乘子法: 若想求二元函数  $f(x,y)$  满足约束曲线  $g(x,y)=0$  的极值, 一种办法是通过约束反解出  $y=G(x)$ , 并将其代入  $f(x,G(x))$ , 求一元函数的极值; 但多数时候反解不出来, 于是转换成求无约束的三元函数  $A=f(x,y)+\lambda \cdot g(x,y)$  的极值:

$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial A}{\partial \lambda} = 0$ , 其中对  $\lambda$  取极值时  $\frac{\partial A}{\partial \lambda} = g(x,y) = 0$ , 得到的恰恰就是约束】

①.  $\frac{\partial}{\partial a_k} [\ln \Omega_{MB} - \alpha (\sum_l a_l - N) - \beta (\sum_l a_l \varepsilon_l - E)] = 0$ , 其中  $\ln \Omega_{MB} = \ln \left( \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l g_l^{a_l} \right) = \ln N! + \sum_l a_l \ln(g_l) - \sum_l \ln(a_l!) = N \ln N - N + \sum_l a_l \ln(g_l) - \sum_l a_l \ln(a_l) + \sum_l a_l$ , 对其中的  $a_k$  求偏导时, 不看  $N \ln N - N$ 、 $\alpha N$ 、 $\beta E$  项, 于是剩下  $\ln(g_k)$ 、 $-\ln(a_k) - 1$ 、 $1$  项, 以及  $-\alpha$ 、 $-\beta \varepsilon_k$  项。将它们加起来即有  $\ln\left(\frac{g_k}{a_k}\right) - \alpha - \beta \varepsilon_k = 0$ , 得到  $a_k = g_k e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k}$ 。【这里有个问题,  $-N$  与  $\sum_l a_l$  在过程中就约掉了, 这样将剩下  $\ln(g_k)$ 、 $-\ln(a_k) - 1$  项, 最终结果中的  $\alpha$  会变成  $\alpha + 1$ ? ——而且既然  $N = \sum_l a_l$ , 那么里面所有的  $N$  也都不能看做常数了: 它也是各  $a_l$  的函数, 只不过各  $a_l$  之和是常数。——但如果这么想的话, 引入的拉格朗日乘子就没有意义了, 因为  $\sum_l a_l - N = 0$ 。所以这里的  $N$  理应就是个常数, 即使该常数是由可变量  $a_l$  们相加  $\sum_l a_l$  得来的。】

②. 书上给出了一个更有意思的做法, 这种方式似乎更有物理意义, 虽然相较起来它似乎并不太数学: 它约去了  $-N$  与  $\sum_l a_l$  两项, 剩下:  $\ln \Omega_{MB} = N \ln N - \sum_l a_l \ln\left(\frac{a_l}{g_l}\right)$ , 现在我们令各个  $a_l$ , 在满足  $\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$ 、 $\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$  的条件下, 微小变动  $\delta a_l$  (这个  $\delta a_l$  只有  $l-2$  个独立), 那么  $\ln \Omega_{MB}$  的表达式中,  $N$  是不变的, 并且  $\ln\left(\frac{a_l}{g_l}\right) \approx \ln\left(\frac{a_l + \delta a_l}{g_l}\right)$ , 或者说  $a_l \cdot \delta \ln\left(\frac{a_l}{g_l}\right)$  相比于  $\ln\left(\frac{a_l}{g_l}\right) \delta a_l$  太小, 于是  $\delta(\ln \Omega_{MB}) = -\sum_l \ln\left(\frac{a_l}{g_l}\right) \delta a_l$ 。【额, 其实这可以更严格地证明:  $-\delta \sum_l a_l \ln a_l - \delta \sum_l a_l \ln g_l = -\sum_l \delta a_l - \sum_l \delta a_l \cdot \ln a_l - \sum_l \ln g_l \cdot \delta a_l$ , 其中  $\sum_l \delta a_l = \delta \sum_l a_l = \delta N = 0$ 】

而要使得  $\ln \Omega_{MB}$  取极值, 即  $\delta \ln \Omega_{MB} = 0$ 。由于  $\delta N = \delta E = 0$ , 所以  $\ln \Omega_{MB}$  取极值, 就等价于  $\ln \Omega_{MB} - \alpha N - \beta E$  取极值 (注意:  $\pm \alpha$ 、 $\pm \beta$  等都无所谓), 即  $\delta \ln \Omega_{MB} - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$ 。将  $\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$ 、 $\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$  代入, 就能导出  $-\sum_l [\ln\left(\frac{a_l}{g_l}\right) - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0$ 。但并非所有  $\delta a_l$  都相互独立, 因而不能立马说每个  $\delta a_l$  前面的系数都  $= 0$ 。书上给的是以其中两个  $\ln\left(\frac{a_k}{g_k}\right) - \alpha - \beta \varepsilon_k = 0$  为条件, 代入其中得到剩下的  $l-2$  个独立的  $\delta a_l$  的对应项的求和, 此时剩下的  $l-2$  个  $\ln\left(\frac{a_k}{g_k}\right) - \alpha - \beta \varepsilon_k = 0$ 。【有点奇怪, 既然是既成事实, 为啥要假设两个条件; 可能是为了强制解释这个事实, 最大程度 make it reasonable, 委曲求全。不过似乎又找不到更好的版本了。】

③.(Additionally)还需证明这个极值为极大值, 即玻尔兹曼分布 $a_k = g_k e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k}$ 将使得 $\delta^2 \ln \Omega_{MB} < 0$ :  $\delta^2 \ln \Omega_{MB} = -\delta \sum_l \ln \left( \frac{g_l}{a_l} \right) \delta a_l = -\sum_l \frac{\left( \frac{\delta a_l}{g_l} \right)}{\left( \frac{a_l}{g_l} \right)} \delta a_l = -\sum_l \frac{\delta a_l}{a_l} \delta a_l = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} < 0$ 。

【其中 $-\sum_l \ln \left( \frac{a_l}{g_l} \right) \delta^2 a_l$ 部分=0, 可能是出于 $a_l$ 向各方向虚变动的大小 $\delta a_l$ 和概率都没理由不相等。这比较有意思: 这跟我们之前的 $\ln \left( \frac{a_l}{g_l} \right)$ 不变, 而尾巴 $a_l$ 变为 $\delta a_l$ , 有点唱反调: 现在是它变了, 而尾巴 $\delta a_l$ 没变。】

④.(Additionally)按理说, 所有满足约束 $N = \sum_l a_l$ 、 $E = \sum_l a_l \varepsilon_l$ 的分布 $\{a_l\}$ 都是合理的, 我们来看一下当每层能级的粒子数相对于玻尔兹曼分布预言的 $a_l$ (最好写成 $\bar{a}_l$ )偏离 $\Delta a_l$ (最好写成 $\delta a_l$ )时, 只相对偏离 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ 所导致的 $\Delta \ln \Omega$ 会有多大:  $\ln \Omega = \ln(\Omega_{MB} + \Delta \Omega) = \ln \Omega_{MB} + \delta \ln \Omega_{MB} + \frac{1}{2} \delta^2 \ln \Omega_{MB} + \dots$ , 代入 $\delta \ln \Omega_{MB} = 0$ 、 $\delta^2 \ln \Omega_{MB} = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}$ , 得 $\ln \Omega = \ln \Omega_{MB} - \frac{1}{2} \sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}$ , 于是 $\Delta \ln \Omega = \ln(\Omega_{MB} + \Delta \Omega) - \ln(\Omega_{MB}) = -\frac{1}{2} \sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}$ , 这跟量子力学中普适的谐振子模型很像。【 $\Delta \Omega$ 也最好写成 $\delta \Omega$ 】

代入 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ 、 $N, a_l \sim 10^{23}$ , 得到 $\Delta \ln \Omega = -\frac{1}{2} \sum_l \left( \frac{\Delta a_l}{a_l} \right)^2 a_l \sim 10^{-10} \cdot 10^{23} = -10^{13}$ , 可见在 $a_l \sim 10^{23}$ 不变的情况下,  $\Delta a_l$ 越大,  $|\Delta \ln \Omega|$ 越大, 即偏离 $\ln \Omega_{MB}$ 越多、比 $\ln \Omega_{MB}$ 小得更多(因为之前证明了它是极大值)。即使是 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ 这种细微程度的偏离, 也是几乎绝对禁止的: 因为等概率原理, 概率将正比于微观状态数, 现在连 $\ln \Omega$ 都减小了 $10^{13}$ , 那 $\Omega$ 偏离 $\Omega_{MB}$ 的程度将更大:  $\frac{\Omega_{MB} + \Delta \Omega}{\Omega_{MB}} = e^{-10^{13}} = 0.0 \dots 01$ ,  $\frac{\Delta \Omega}{\Omega_{MB}} = -0.9 \dots 9$ 。也即概率比

$\frac{P_{\Omega}}{P_{\Omega_{MB}}} = \frac{\Omega_{MB} + \Delta \Omega}{\Omega_{MB}} = 0.0 \dots 01$ 。【当然, 从 $\ln \Omega = \ln \Omega_{MB} - \frac{1}{2} \sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}$ , 得到 $\Omega = \Omega_{MB} e^{-\frac{1}{2} \sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}}$ ,

于是 $P_N(\delta a_l) = C \cdot \Omega_{MB} e^{-\frac{1}{2} \sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}} = C \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}}$ 。若进一步假设每层能级上粒子的波动百分比相同, 即 $x = \frac{\Delta a_l}{a_l}$ , 则 $P_N(x) = C \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_l \frac{x^2 a_l}{a_l}} = C \cdot e^{-\frac{N x^2}{2}}$ ,  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx$ 归一化后

$P_N(x) = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \cdot e^{-\frac{N x^2}{2}}$ 。进一步可算得 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \approx 1$ 】

2).BE 和 FD 的推导过程类似: 孤立系最概然分布

$$\begin{cases} \text{MB: } a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}} \\ \text{BE: } a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l - 1}}, \text{ 并且 FD: } \\ \text{FD: } a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l + 1}} \end{cases}$$

$a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l + 1}} < g_l$ , 是满足泡利不相容原理的。经典极限条件的第三种表述:  $e^{\alpha} > 1$ , 此时MB, BE, FD的 $a_l$ 均 $\rightarrow$ MB的 $\frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}}$ 。



## 三.最重要的函数

(单粒子)配分函数  $Z(Z_1)$ 。

### 1.总粒子数 N 用 Z 来表示

$N = \sum_l a_l = \sum_l g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l g_l e^{-\beta \epsilon_l}$ , 令其中  $\sum_l g_l e^{-\beta \epsilon_l} = \sum_l \sum_{i=1}^{g_l} e^{-\beta \epsilon_l} = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} = Z$ , 于是  $N = e^{-\alpha} Z$ 。【注:  $s \in [1, \sum_l g_l]$ 、 $\sum_s = \sum_l \sum_{i=1}^{g_l}$ , 表示对所有量子态(所对应的物理量  $e^{-\beta \epsilon_l}$ )求和, 而不是先求层内有多少( $g_l$ )个量子态(所对应的物理量  $e^{-\beta \epsilon_l}$ ), 再将每一层的量子态数(所对应的物理量  $e^{-\beta \epsilon_l}$ )加起来; N 中各项提出一个公因子便成为了 Z】

其中的“所对应的物理量/系数  $e^{-\beta \epsilon_l}$ ”, 就是给单纯的量子态(数), 所分配的系数, 称作玻尔兹曼因子。因而称 Z 为配分函数(partition function), 看起来它应该写成 P 而不是 Z? ——除了 P 已经是压强外, Z 来源于奥地利人玻尔兹曼讲德语:

Zustandssumme [tsustantszumə], ——其中 Zustand 表示状态, summe 表示求和。

【同样地, 量子力学中的“本征” = “eigen”也 ∈ 德文; 整数集 Z 也来源于 Zahl, 而不是 Zheng】

粒子处于量子态 s 的概率: 由于  $a_l = g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$  只显示了  $a_l$  与层数 l 有关, 即只与  $\epsilon_l$  和  $g_l$  有关, 与处于本层的哪个量子态无关(这说明微观状态数取极大值的时候, 对应每层的每间房人数一样多, 只是每层的总人口随着层数高度指数减少而已)。于是  $f_s = \frac{a_l}{g_l} = e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$  即 l 层每间(s th)房应呆的人数, 于是该房的人数/总人数即粒子处于量子态 s 的概率  $P_s = \frac{f_s}{N} = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$ , 根据  $\frac{1}{Z} = \frac{e^{-\alpha}}{N}$ , 将  $P_s$  表示为  $P_s = \frac{e^{-\beta \epsilon_l}}{Z}$ 。

【其中的  $\frac{a_l}{g_l} = e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$  就像未归一化的小波函数的系数的平方一样, 占总的平方和的份额, 相当于“相对概率”; 而只有有了  $\frac{1}{N}$  因子后, 才能归一化了, 才是概率了; 同样如  $e^{-\beta \epsilon_l}$  和  $\frac{e^{-\beta \epsilon_l}}{Z}$  的关系】

【正如  $Z = \sum_l g_l e^{-\beta \epsilon_l} = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s}$ , 有  $N = \sum_l a_l = \sum_s f_s$ ,  $P_s = \frac{f_s}{N}$  因此才归一化。不过要注意一点区别: “ $e^{-\beta \epsilon_s}$  对同层 l 的每个量子态都一样”是毋庸置疑的, 但  $f_s$  本质上只是个平均值, 它对每个量子态都一样, 是因为  $\frac{a_l}{g_l}$  这种人为设定的平均效应, 实际并不一定同一层的每个量子态上都有  $f_s$  个粒子, 但在玻尔兹曼分布  $a_l = g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$  下确实是这样? 不不不, 还记得玻尔兹曼分布是通过微观状态数 MB 对  $a_k$  求偏导得出来的, 因此要使得  $\Omega_{MB}$  达到最大值, 只需要对  $a_l$  有要求即可, 对每个层内量子态上的粒子数没有要求。但

是单独看 $\Omega_{MB}$ 本身, 它又考虑了每个量子态上具体的粒子数和粒子标号, 不过正是因为考虑了这些,  $=g_l e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}$ 的 $a_l$ 个粒子, 才能在层内各种分布, 以使得 $\Omega_{MB}$ 达到极值。

所以玻尔兹曼分布本身也没规定每个量子态上有多少个, 只是 $g_l$ 个量子态由于能量相同而理应粒子数/概率等? (粒子数不一定, 因为可能 $\frac{a_l}{g_l}$ 不是整数, 甚至 $a_l$ 都可能不是整数...)不不不, 这里的概率等若是指 $P_s$ 都 $=\frac{f_s}{a_l}=\frac{1}{g_l}$ 就没有意义了, 这是必然的; 而我们关心的是同一层内 $\{f_s\}$ 中每个 $f_s$ 都 $=\frac{a_l}{g_l}$ 的概率是否 1——显然它不仅不等于 1, 还趋近于 0: 既然概率正比于(层内/而非总的)微观状态数, 那么, 每个 $f_s=\frac{a_l}{g_l}$ 的层内分布 $\{f_s\}$ 只是众多分布之一, 是该层内的众多微观状态之一, 而正是因为同一层内 $\{f_s\}$ 分布可不同, 以导致的 $a_l=g_l e^{-\alpha-\beta\epsilon_l}$ 下的 $\Omega_{MB}$ 达到极值。】

## 2.所有与*l*有关的物理量*O<sub>l</sub>*, 在属性*O*上的平均值*Ō*

【类比  $E=\sum_l a_l \epsilon_l$ 】

$\bar{O}=\sum_l (P_s g_l) O_l=\sum_l (\frac{a_l}{N}) O_l=\frac{1}{N} \sum_l a_l O_l=\frac{1}{N} \sum_l g_l e^{-\alpha-\beta\epsilon_l} O_l=\frac{e^{-\alpha}}{N} \sum_l g_l O_l e^{-\beta\epsilon_l}=\frac{1}{Z} \sum_s O_s e^{-\beta\epsilon_s}$ 。分子分母其实是很像的, 包括得来过程: 分母  $Z=\sum_s e^{-\beta\epsilon_s}$ , 分子为 $\sum_s O_s e^{-\beta\epsilon_s}$ , 相比只是加权、配分了。

定义 $e^{-\alpha}=\frac{N}{Z}:=z$ , 称为**逸度**。注意, 这里小写的 $z$ 并不像之前的摩尔量, 因而不要将其记混为 $\frac{Z}{N}$ 。于是 $\alpha=\ln \frac{Z}{N}=-\ln z$ 。

现在我们来推出热力学中所有宏观量的统计表示(系统总内能、总广义力、总熵, 这三个我们关心的基本热力学函数; 用单个粒子的配分函数  $Z$  来表示系统的总物理量,  $\therefore$ 结果中都有因子  $N$ ), 一个 $Z$ 将导出 everything:

## 3.内能 $U(Z)$

$U=\sum_l a_l \epsilon_l=e^{-\alpha} \sum_l g_l \epsilon_l e^{-\beta\epsilon_l}=\frac{N}{Z} [-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l g_l e^{-\beta\epsilon_l}]=\frac{N}{Z} [-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l g_l e^{-\beta\epsilon_l}]=\frac{N}{Z} \cdot -\frac{\partial}{\partial \beta} Z=-N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ 。这就很高级、很漂亮了, 再也不模模糊糊了。【也可直接沿用 2.中的结论, 写成  $U=N \cdot \bar{U}=N \cdot \frac{1}{Z} \sum_s \epsilon_s e^{-\beta\epsilon_s}=\frac{N}{Z} \cdot -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s e^{-\beta\epsilon_s}=\frac{N}{Z} \cdot -\frac{\partial}{\partial \beta} Z\dots$ ; 有时候  $U$  也可写成  $U=\sum_{i=1}^N \epsilon_{i_l}$ , 其中 $i$ 有  $N$  个, 一般大于量子态数, 即  $s$  的取值上限(对应 $a_l>g_l$ )】



4.功热→广义力 $Y_\lambda(Z)$ 

一方面  $dU = \bar{d}Q + \bar{d}W = T \cdot dS + \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda$ , 其中 $Y_\lambda$ 为广义力、 $y_\lambda$ 为广义坐标; 另一方面, 利用 3.中对  $U$  的定义,  $dU = d(\sum_l a_l \varepsilon_l) = \sum_l \varepsilon_l da_l + \sum_l a_l d\varepsilon_l$ 。对照一下, 理应有 2 种可能的对应关系, 但根据接下来的认识,  $\bar{d}Q = T \cdot dS = \sum_l \varepsilon_l da_l$ , 即 $\bar{d}Q$ 是由粒子数分布变化引起的, 能级不变;  $\bar{d}W = \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda = \sum_l a_l d\varepsilon_l$ , 而 $\bar{d}W$ 是由能级变化引起的, 分布不变:

比如箱中的自由粒子的能级  $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \propto \frac{1}{V^{2/3}}$ 。那么对于  $dV < 0$ , 对系统做功  $\bar{d}W = -pdV > 0$ ; 而因  $dV < 0$  所导致的  $V \searrow$ , 于是  $\frac{1}{V^{2/3}} \nearrow$ , 那么  $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} \nearrow$ , 所以  $d\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} > 0$ 。所以,  $\bar{d}W$  与  $d\varepsilon_{n_x, n_y, n_z}$  总是同号的: 当体积被压缩时, 能级被拉伸(拉升/升高); 而当体积被拉伸时, 能级被压缩。因此很容易看出 $W$ 是 $\varepsilon_l$ 的函数, 即应有对应关系  $\bar{d}W = \sum_l a_l d\varepsilon_l$ 。【那么剩下的便是  $\bar{d}Q = \sum_l \varepsilon_l da_l$ , 意味着吸热后粒子在能级间重新分布, 总体来说 $\varepsilon_l$ 高的能级上 $da_l > 0$ ,  $a_l$ 变多, 但能级(每层高度)不变。而等熵/绝热过程中 $\bar{d}Q = 0$ , 层与层之间的分布不变, 每层上的粒子数不变(或许是可变的, 只要“收支平衡”就行)。】

于是  $\sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda = \sum_l a_l d\varepsilon_l = \sum_l a_l \sum_\lambda \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_\lambda} dy_\lambda = \sum_\lambda \left( \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_\lambda} \right) dy_\lambda$ , 有广义力的微观表示  $Y_\lambda = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_\lambda} = \left( \sum_l a_l Y_{\lambda l} = N \cdot \bar{Y}_\lambda \right) = \frac{N}{Z} \sum_s \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial y_\lambda} e^{-\beta \varepsilon_s} = \frac{N}{Z} \cdot -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_\lambda} \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_\lambda} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_\lambda} \ln Z$ 。【注:  $\varepsilon_l$ 是一个个广义坐标 $y_\lambda$ 的函数——因为 $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z}$ 是 $n_x, n_y, n_z$ 的函数, 而广义坐标中含有 $n_x, n_y, n_z$ ; 其中的 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_\lambda}$ 就相当于 $O_l = Y_{\lambda l}$ ; 所以 $Y_\lambda$ 的属性很像 $U$ 。】

pVT 系统的广义力 $Y_\lambda$ 与广义坐标 $y_\lambda$ 分别为:  $-p, V$ , 代入即有  $p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$ , 这样已知配分函数 $Z$ , 就能求出压强  $p$  或者说状态方程了。

5.熵  $S(Z)$ 

据  $dU = T \cdot dS + \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda$ , 有  $dS = \frac{1}{T} (dU - \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda)$ , 对比一下熵的定义:  $dS = \frac{\bar{d}Q_r}{T}$ , 有  $\bar{d}Q = dU - \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda$ , 当然这也可通过  $dU = \bar{d}Q + \bar{d}W$  直接得到它。——我们这样迂回地给出了 $\bar{d}Q$ , 是为了暗示: 为了求 $S$ , 要对 $dS$ 积分, 即对 $\frac{\bar{d}Q}{T}$ 积分。但 $\bar{d}Q$ 本身是不可积的, 在热力学中, 是由于引入了一个积分因子 $\frac{1}{T}$ , 将其凑成了某个量( $S$ )的全微分 $dS$ , 它才变得可积了。

现在我们用统计物理的方法, 看看是否存在这样一个积分因子 $\beta$ (假设它就是那个 $\beta$ ), 使得 $\beta \bar{d}Q$ 成为某个量的全微分( $\bar{d}Q$ 的微观表达式是没法凑成全微分的), 如果存在,

那凑出来的这个表达式，就是要找S的了。(然后再将 $\beta$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系带进去，就得到了S的微观表达式?)

将  $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$  代入  $\bar{d}Q = dU - \sum_{\lambda} Y_{\lambda} dy_{\lambda}$  并  $\times \beta$ ，有  $\beta \bar{d}Q = -\beta [Nd(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + \sum_{\lambda} Y_{\lambda} dy_{\lambda}]$ ，再将  $Y_{\lambda} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_{\lambda}} \ln Z$  代入，于是  $\beta \bar{d}Q = -\beta Nd(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + \sum_{\lambda} N \frac{\partial}{\partial y_{\lambda}} \ln Z dy_{\lambda}$   
 $= N(-\beta d(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + \sum_{\lambda} \frac{\partial}{\partial y_{\lambda}} \ln Z dy_{\lambda}) = N\{-[d(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \cdot d\beta] + \sum_{\lambda} \frac{\partial}{\partial y_{\lambda}} \ln Z dy_{\lambda}\}$   
 $= N\{-d(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + [\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \cdot d\beta + \sum_{\lambda} \frac{\partial}{\partial y_{\lambda}} \ln Z dy_{\lambda}]\}$ ，由于  $Z = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s}$  中含有  $\beta$  和  $\epsilon_s$ ，而之前我们说了  $\epsilon_s$  是广义坐标  $y_{\lambda}$  们的函数，所以  $Z$  是  $\beta$  和  $y_{\lambda}$  的函数，因此  $d \ln Z =$   
 $\sum_{\lambda} \frac{\partial}{\partial y_{\lambda}} \ln Z dy_{\lambda} + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \cdot d\beta$ ，代入其中便有  $\beta \bar{d}Q = N\{-d(\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + d \ln Z\} = N \cdot d(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$ 。

这就证明了存在积分因子  $\beta$ ，使得  $\beta \bar{d}Q$  是某个函数 S 的全微分  $dS$ ；并且  $S = N(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + C$ ；而且，对比热力学中已有的积分因子  $\frac{1}{T}$ ，两个积分因子都能使得  $\bar{d}Q$  可微，那么它俩之间最可能差一个常数  $k$ ： $\frac{\bar{d}Q}{T} = k \cdot \beta \bar{d}Q$ ，得到  $\beta = \frac{1}{kT}$ 。其中  $k = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 。【以后求诸如热容时，会用到： $\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{k\beta^2} \frac{\partial}{\partial T}$ ，于是移项得  $\frac{\partial}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}$ ；或者代入  $T^2 = \frac{1}{k^2\beta^2}$  得  $\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$ ；或者只代一个  $T = \frac{1}{k\beta}$ ，得  $\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T}$ 】

【当然，也可能两个积分因子之间相去甚远(书上说这些无穷多个积分因子间的比值，可以是被凑的目标函数 S，的函数。尚不知道是不是其他量的函数)，也均可使得  $\bar{d}Q$  可凑成全微分。不过这是数学家的事情了。可以证明，k 只能是个常数(两个热平衡系统因总能量守恒，而有个共同的  $\beta$ ， $\therefore$  所有的  $\beta$  只是 T 的函数， $\therefore \beta$  里的 k 也将只是 T 的函数，而不会是 S 的函数，所以对某 T 而言，k 只能是常量。又因以上讨论普适于温度为任意 T 的两个热平衡系统，所以  $k(T) = \text{定值}$ (看不出来与 T 有任何函数关系?)，k 为常数)】

于是  $dS = \frac{\bar{d}Q}{T} = k \cdot \beta \bar{d}Q = kN \cdot d(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$ ，得到  $S = Nk \cdot (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) + C$ ，选择  $C=0$ ，是因为赋予后面 S 的统计意义所导致的，于是  $S = Nk \cdot (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$ ，由于有  $\partial \beta$ ，它不好写成  $kT$  的样子。不过我们可这么处理  $\partial \beta$  项，将其转换为 U： $S = k(N \cdot \ln Z + \beta \cdot U) = kN \cdot \ln Z + \frac{1}{T} \cdot U$ 。【额外地， $U = TS - kTN \cdot \ln Z$ 。这和  $F = U - TS$  有点像，对比可得  $F = -kTN \cdot \ln Z$ ，当然之后我们也会得到它】

由于 p, U, S 这三个特性函数都已经知道了，则剩下的 F、G 就是举手之劳了(H 相对来说没啥用)：

## 6.自由能 F(Z)

$$F=U-TS=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z-T\cdot Nk\cdot(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z)=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z-N\frac{1}{\beta}(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z)=-\frac{N}{\beta}\ln Z=-NkT\ln Z。$$

## 7.吉布斯自由能 G(Z)

$$G=F+pV=-\frac{N}{\beta}\ln Z+\frac{N}{\beta}V\frac{\partial}{\partial V}\ln Z=\frac{N}{\beta}(V\frac{\partial}{\partial V}\ln Z-\ln Z)。$$

## 8.巨势

$$\Psi=F-G=-pV=-\frac{NV}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z。$$

## 9.熵

根据  $S=k(N\cdot\ln Z+\beta\cdot U)$ , 将  $N=e^{-\alpha}Z$  两边取对数得  $\ln N=-\alpha+\ln Z$ , 代  $\ln Z=\ln N+\alpha$  入  $S$ , 得到  $S=k[N\cdot(\ln N+\alpha)+\beta\cdot U]=k[N\ln N+\alpha N+\beta U]$ , 代入  $N=\sum_l a_l$ 、 $U=\sum_l a_l \varepsilon_l$ , 其中  $\alpha N+\beta U=\sum_l (\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l$ , 而对  $a_l=g_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$  两边取对数, 有  $-\ln(\frac{a_l}{g_l})=\alpha+\beta\varepsilon_l$ , 于是  $\alpha N+\beta U=-\sum_l a_l \ln(\frac{a_l}{g_l})$ , 代入即有  $S=k[N\ln N-\sum_l a_l \ln(\frac{a_l}{g_l})]=k\cdot\ln\Omega_{MB}$ 。

到了这里, 才能看出: 熵是系统无序度的度量。(热力学中的  $S$  像电势一样, 是积分积出来的)。当  $\Omega_{MB}=1$  时, 系统只有一个确定的状态, 完全有序,  $S$  应=0, 到这里也才确定了那时引入的积分常数  $C=0$ 。

## 四.两个例子

实际中, 更常用的是  $Z=\sum_l g_l e^{-\beta\varepsilon_l}=\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}$  的积分形式: 由于  $\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}$  是对每个量子态的玻尔兹曼因子  $e^{-\beta\varepsilon_s}$  的求和——那么根据以前求量子态个数的积分做法, 再在被积函数中配上这个权重因子  $e^{-\beta\varepsilon}(\varepsilon_s\rightarrow\varepsilon, \text{也变得连续了})$ , 就以积分形式表达出  $Z$  了:

一方面, 能量空间中,  $\varepsilon \sim d\varepsilon$  内的量子态数目为  $D(\varepsilon)d\varepsilon$ , 在非相对论情形下,  $D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ ; 另一方面, 相空间中, 体积元  $dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s$  内有  $\frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s}$  个量子态。于是,  $Z = \int D(\varepsilon) d\varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon}$ ; 或者  $Z = \int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s} \cdot e^{-\beta\varepsilon} = \int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s} \cdot e^{-\beta \frac{p_1^2 + \cdots + p_s^2}{2m}}$  (用的是非相对论情形的  $\varepsilon$  的表达式)。

【有人会问, 经典统计  $a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l}}$ 、 $N = e^{-\alpha} Z$  中, 怎么会出现  $\hbar$  这个量子的东西呢? 其实即使是其他同量纲的量也无所谓: 这样的话  $Z$  只差一个常数因子, 于是  $\ln Z$  只差一个常数, 而到了对  $Z$  求  $\frac{\partial}{\partial\beta}$ 、 $\frac{\partial}{\partial y_\lambda}$ 、 $\frac{\partial}{\partial V}$  后, 所得的物理量  $U$ 、 $Y_\lambda$ 、 $G$  就没区别了】

## 1. 双能级系统

假设一个最简单的情形: 在两个  $g_1 = g_2 = 1$  的能级  $\varepsilon_1 = -\varepsilon$ 、 $\varepsilon_2 = \varepsilon$  上放置  $N$  个粒子, 体系温度为  $T$ 。标准化的一系列操作:

$Z = \sum_{l=1}^2 g_l e^{-\beta\varepsilon_l} = e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}$ , 于是  $a_1 = g_1 e^{-\alpha - \beta\varepsilon_1} = e^{-\alpha} e^{-\beta\varepsilon_1} = \frac{N}{Z} e^{\beta\varepsilon} = \frac{N e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}$ ,  $a_2 = \frac{N e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}$ 。而从  $\frac{a_2}{a_1} = e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$  中, 可见当  $\Delta\varepsilon \nearrow$  时,  $\frac{a_2}{a_1} \searrow$ ;  $T \nearrow$  时,  $\frac{a_2}{a_1} \nearrow$  且  $\rightarrow 1$ , 但恒  $< 1$  ( $\because \Delta\varepsilon > 0$ )。

### (1). 内能

可  $U = a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varepsilon_2$ , 但用配分函数  $U = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon})$   
 $= -N \varepsilon \frac{e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} = -N \varepsilon \cdot \tanh(\beta\varepsilon) = -N \varepsilon \cdot \tanh(\frac{\varepsilon}{kT}) < 0$ , 这是因为  $\varepsilon > 0$ , 于是  $\frac{\varepsilon}{kT} > 0$ , 而在  $(0, +\infty)$  区间上  $\tanh(\frac{\varepsilon}{kT}) > 0$ , 所以恒有  $U < 0$ 。

因  $(\tanh(x))|_{x \rightarrow -\infty} = -1$  用不上)、 $\tanh(0) = 0$ 、 $\tanh(x)|_{x \rightarrow \infty} = 1$ , 所以低温  $T \rightarrow 0$  时,  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $U \rightarrow -N\varepsilon$ ; 高温  $T \rightarrow \infty$  时,  $\beta \rightarrow 0$ ,  $U \rightarrow 0$ 。于是可画出  $U$ - $T$  图, 是个第四象限的凸升曲线。

### (2). 热容

这样的系统不涉及定压 or 定容, 直接  $C = \frac{\partial U}{\partial T} = N \varepsilon \frac{\varepsilon}{kT^2} \cdot \operatorname{sech}^2(\frac{\varepsilon}{kT}) = Nk (\frac{\varepsilon}{kT})^2 \frac{1}{\cosh^2(\frac{\varepsilon}{kT})}$ 。低温  $T \rightarrow 0$  时,  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $\cosh(\frac{\varepsilon}{kT}) \rightarrow e^{\frac{\varepsilon}{kT}}/2$ ,  $C \rightarrow Nk (\frac{\varepsilon}{kT})^2 \frac{4}{e^{\frac{2\varepsilon}{kT}}}$ , 此时  $T^2 e^{\frac{2\varepsilon}{kT}} = \frac{e^{2\beta\varepsilon}}{\beta^2} \rightarrow \infty$ ,  $\therefore C \rightarrow 0$ , 此即热三定律: 接近 0K 时, 无论抽多少热量出体系, 其温度也降不了多少!

高温  $T \rightarrow \infty$  时,  $\beta \rightarrow 0$ ,  $\cosh(\frac{\epsilon}{kT}) \rightarrow (1+1)/2$ ,  $C \rightarrow Nk(\frac{\epsilon}{kT})^2$ , 此时  $C \rightarrow 0$ 。

此  $C(T)$  在高低温下均  $\rightarrow 0$ , 这样的  $C-T$  图叫做 Schottky 图, 这  $C-T$  图非常像麦克斯韦速率分布  $f-v$ , 中间某处有个小山包。看样子  $f=v^2 e^{-v^2}$  和  $C=Nk(\frac{\epsilon}{kT})^2 \frac{1}{\cosh^2(\frac{\epsilon}{kT})} = Nk(\beta\epsilon)^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta\epsilon)}$  是如出一辙的一家人。【你可以看看  $\text{sech}^2(\beta\epsilon)$  的图像和  $e^{-v^2}$  的有多像】

a. 任何能级有上限的系统, 其  $C$  在  $T \rightarrow \infty$  时  $\rightarrow 0$ 。(这是因为高温时, 因  $\frac{a_2}{a_1} < 1$  的限制, 低能级  $\epsilon_1$  上的粒子再怎么上也上不到  $\epsilon_2$  上去; 又因  $dQ$  是由粒子数分布变化引起的, 能级不变; 所以当粒子数没法再变化时, 就没法吸热了, 此时无论温度如何升高, 均有  $\frac{dQ}{dT} = 0$ ) 【有能级无上限的系统: 谐振子】

玻尔兹曼  $\{a_i\}$  分布是稳定的、达平衡后的经典系统的平均分布, 如果系统没有处于平衡态, 则  $\{a_i\}$ 、 $\frac{a_2}{a_1} < 1$  可不被满足, 激光原理将允许粒子数反转。

b. 能级无论是否有上限, 其  $C$  在  $T \rightarrow 0$  时均  $\rightarrow 0$ 。这是因为: 任何稳定的系统, 其能级必有下限。(于是低温时, 高能级  $\epsilon_2$  上的粒子已经全降到最低能级  $\epsilon_1$  上来了, 再没有更多的粒子能下来, 或进一步向更低的能级走了; 此时粒子数没法再变化了, 就没法放热了, 此时无论温度如何降低, 均有  $\frac{dQ}{dT} = 0$ )

必有下限=存在最低能级: (不然会一直落下去, 这可真就是掉入“无限深势阱”了, 这样的系统不稳定) 【每个例子都是能级有下限的证明: 量子力学中的各种基态能级  $|0\rangle$ 】

### (3).熵

$S = Nk \cdot (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$ , 或者直接根据  $S = k(N \cdot \ln Z + \beta \cdot U) = k[N \cdot \ln(e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}) + \beta \cdot -N\epsilon \cdot \tanh(\frac{\epsilon}{kT})] = kN\{\ln 2 + \ln[\cosh(\beta\epsilon)] - \beta\epsilon \cdot \tanh(\beta\epsilon)\}$ 。低温时,  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $\cosh(\beta\epsilon) \rightarrow e^{\beta\epsilon}/2$ ,  $\ln[\cosh(\beta\epsilon)] \rightarrow \beta\epsilon - \ln 2$ , 而  $\tanh(\beta\epsilon) \rightarrow 1$ , 代入得  $S \rightarrow 0$ 。高温时,  $\beta \rightarrow 0$ ,  $\cosh(\beta\epsilon) \rightarrow 1$ ,  $\tanh(\beta\epsilon) \rightarrow \beta\epsilon$ , 代入得  $S \rightarrow kN \cdot \ln 2 = k \cdot \ln 2^N$ 。

又因  $S = k \cdot \ln \Omega_{MB}$ , 这意味着高温时  $\Omega_{MB} = 2^N$ 。书上说, 这是因为每个粒子有 2 个 choice, either 去  $\epsilon_1$  or 爬上  $\epsilon_2$ ——这当然不能这么解释...毕竟这直接违背了  $\frac{a_2}{a_1} < 1$ , 照这么说的话,  $2^N$  个情况中有一半的情况违背了  $\frac{a_2}{a_1} < 1$ 。

正确的做法，沿用老规矩  $\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l g_l^{a_l} = \frac{N!}{a_1! a_2!} = C_N^{a_1}$ ，在**高温**下， $\frac{a_2}{a_1} \rightarrow 1$ ，于是  $\Omega_{MB} \rightarrow \frac{N!}{2^N}$ ，而当 **N 很大** 时， $N! \approx e^{N \ln(N) - N} = \frac{N^N}{e^N}$ ，于是  $\frac{N!}{2^N} \approx \frac{e^N}{(2)^N} = 2^N$ 。【这虽然贴合并解释了计算，但仍然让人感到奇怪：之前的**数学计算**  $2^N$  只需**高温**为条件，而这里**物理解释**需要两层限制，即还需要 **N 很大**，才有  $2^N$ 】

#### (4). 什么样的系统是这样的双能级系统呢

仅因自旋产生磁矩的**顺磁性固体**(**3d 族轨道角动量冻结?**)。  $\mu_s = \frac{q}{m} \mathbf{p}_s = -\frac{e}{m} \mathbf{p}_s$ ，而  $\mathbf{p}_s$  在外场方向的投影  $p_{sz}$  只有两个值  $p_{sz} = m_s \hbar$  (磁学中有；在量子力学中是算符  $\hat{S}_z$  的本征值)，则磁矩在外场方向的投影，也只具有两个值： $\mu_{sz} = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} p_{sz} = 2 m_s \mu_B = \pm \mu_B$  (以  $\widehat{\mu_{sz}}$ 、 $-\widehat{\mathbf{p}_{sz}}$  为基矢的读数)。于是磁矩在外场的势能  $\varepsilon = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_{sz} B = \mp \mu_B B$ ，也只具有两个值  $\mp \mu_B B$ 。

这就是我们假设得恰到好处的  $\varepsilon_1 = -\varepsilon = -\mu_B B$ 、 $\varepsilon_2 = \varepsilon = \mu_B B$ ，其中低能级  $\varepsilon_1$  对应  $\mu_{sz} = \mu_B$ ，即磁矩方向同向于外场方向(只能说**夹角为正?**)、自旋方向反向于外场方向。

于是  $Z = e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon} = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B}$ 。而就像  $p, V$  分别是  $pVT$  系统的广义力  $Y_\lambda$  与广义坐标  $y_\lambda$  一样，在磁化系统里，我们以前的认识下， $Y_\lambda$  与  $y_\lambda$  分别为  $\mu_0 H, m$ ，或  $B, \mu$ ；但如果包含了**磁矩在磁场中的势能的负值**  $-\mu_0 m_z H$  + **磁化功**  $\mu_0 H dm$ ，则微功  $\bar{d}W = -\mu_0 m dH$ ，此时  $Y_\lambda$  与  $y_\lambda$  分别为  $-m, \mu_0 H$  (或者  $m, -\mu_0 H$  更合理?)。【这样的认识，来源于对微功  $-\mu_0 m dH$  的积分表达式，进行分部积分；而  $-\mu_0 m dH$  来源于我电动力学 P79 的磁矩在外磁场中受力  $\mathbf{F} = (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{B}_e(0)$ ，对应的一维情况  $\mathbf{F} = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{H} = \mu_0 m(x) \frac{dH}{dx}$ ，点乘  $dx$  后，并取负，以表示外界克服此力做的微功大小】

【我对此还有点疑惑： $-\mu_0 m dH$  (的积分) 只比  $\mu_0 H dm$  (的积分) 多了磁矩的势能，如果势能是定值那还好说，但就怕...；然而在**顺磁性固体**中，小磁矩们相互之间远离并构成定域系统，哪里有移动磁矩一说...；而且广义力还  $tm$  是个柔弱的小磁矩  $-m$  而不是强大的外场  $H$ ，这相当于你给我说一个跳蚤或屎壳郎竖一竖中指就能翘起整个地球，或许这就是 anything can be “广义力” 的最佳体现吧；可能这是在圆滑地解释一波为啥  $\bar{d}W = -\mu_0 m dH$ 、以及  $Y_\lambda$  与  $y_\lambda$  分别为  $-m, \mu_0 H$ ...】

代入  $Y_\lambda = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_\lambda} \ln Z$  即有  $m = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z$ ，于是**总磁矩**  $m = N \mu_B \tanh(\beta \mu_B B)$ ， $M = \frac{m}{V} = \frac{N \mu_B}{V} \tanh(\frac{\mu_B B}{kT})$ 。**高温弱场**下， $\tanh x \sim x$ ， $M \rightarrow \frac{N \mu_B}{V} \cdot \frac{\mu_B B}{kT}$ ，顺磁性物体感生出的



$M \ll H$ , 于是  $B = \mu_0(M + H) \approx \mu_0 H$ , 代入即有  $M = \mu_0 \frac{N \mu_B^2}{V k} \cdot \frac{H}{T}$ , 于是  $\chi = \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k} \cdot \frac{1}{T} = \frac{C}{T}$ , 其中  $\frac{N}{V}$  为数密度、 $\frac{N \mu_0 \mu_B^2}{V k}$  为居里常数  $C$ 。

【这与磁学中的  $\chi = \frac{C}{T} = \frac{N \mu_J^2}{3 \mu_0 k} \cdot \frac{1}{T}$  有点差异, 其中  $C = \frac{N \mu_J^2}{3 \mu_0 k}$  的分母多了个 3, 其他没什么变化(我估计是因为, 磁学里的物理模型更接近现实: 那里是  $2J+1$  个能级, 而这里只考虑了 2 个能级)。那里的  $N$  是数密度,  $\mu_J$  是原子(多核外电子)总磁矩, 其中包含了  $\mu_0$ 。我们这里  $\mu_B$  是单电子的自旋磁矩, 甚至算不上单电子的总磁矩, 连  $\mu_J$  都没包含在内。若考虑的是总磁矩, 则总磁矩与外场的夹角不再只有 2 种取值了; 之前相变处,  $T_C$  附近弱场的磁化率  $\chi^0 = \frac{\mu_0}{2 a_{20}} \frac{1}{T - T_C}$ ,  $T > T_C$ , 描绘的是铁磁物质的顺磁性。其中  $C = \frac{\mu_0}{2 a_{20}}$ 。】

低温强场下,  $\tanh(\frac{\mu_B B}{kT}) \rightarrow 1$ ,  $M = \frac{N \mu_B}{V}$ 。

## 2.理想气体

### (1).理气的 Z

由于理想气体的能级无上限, 你要求和的话,  $\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$  无从下手; 因而我们采取  $Z = \int D(\epsilon) d\epsilon \cdot e^{-\beta \epsilon}$  或者  $Z = \int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s} \cdot e^{-\beta \epsilon}$  的积分做法, 积分限: 能量空间中的  $\epsilon$  从  $0 \sim \infty$ ; 相空间中各  $p_i$  取  $-\infty \sim +\infty$ 。

在三维非相对论情形下+只考虑每个粒子的平动,  $D(\epsilon) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$ , 代入  $Z = \int_0^{+\infty} D(\epsilon) d\epsilon \cdot e^{-\beta \epsilon} = \int_0^{+\infty} \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \cdot d\epsilon \cdot e^{-\beta \epsilon} = \int_0^{+\infty} \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (\frac{2m}{\beta})^{\frac{3}{2}} x^{\frac{1}{2}} \cdot dx \cdot e^{-x} = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (\frac{2m}{\beta})^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} x^{\frac{3}{2}-1} e^{-x} dx = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (\frac{2m}{\beta})^{\frac{3}{2}} \Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (\frac{2m}{\beta})^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{V(2m\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}$ , 其中利用到了  $\Gamma$  函数: 哥德巴赫想, 是否有这样一个函数曲线, 它光滑地穿过每一个阶乘点( $n, n!$ )。欧拉给出了回答:  $\Gamma(t) := \int_0^{+\infty} x^{t-1} e^{-x} dx$ , 它其实写作  $\Gamma(u) := \int_0^{+\infty} \frac{x^{u-1}}{e^x} dx$  更好, 方便与之后的  $\int_0^{+\infty} \frac{x^{u-1}}{e^x \pm 1} dx$  比较。

另一种做法, 仍在三维非相对论情形+只考虑每个粒子的平动时,  $\epsilon = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}$ , 代入  $Z = \int \frac{dq_1 dq_2 dq_3 \cdot dp_1 dp_2 dp_3}{(2\pi\hbar)^s} \cdot e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)} = \int \frac{dx dy dz}{(2\pi\hbar)^s} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p_y^2}{2m}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p_z^2}{2m}} dp_z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^s} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\sqrt{\frac{\beta}{2m}} p_x\right)^2} d\left(\sqrt{\frac{\beta}{2m}} p_x\right) \right]^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^s} \left( \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^3 = \frac{V(2m\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}$ 。其中用到了正态分布的高斯型积分。

于是(广义力是 $-p$ )压强  $p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} (\ln V + \dots) = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$ , 此即状态方程。多原子分子系统的 $Z$ 不同, 因为 $\epsilon = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}$ 中还要加上转动动能。但是, 虽然其 $Z$ 变了, 但状态方程是相同的。因为求 $p$ 时求的是 $\frac{\partial}{\partial V}$ , 而 $V$ 是从 $\int \frac{dx dy dz}{(2\pi\hbar)^3} = \int \frac{dV}{(2\pi\hbar)^3}$ 这部分引入的, 与之前 $D(\epsilon)$ 中引入的 $V$ 均代表整个系统的体积。

## (2).经典极限条件的三种表述: $d \gg \lambda$ 、 $g_l \gg a_l$ 、 $e^\alpha \gg 1$

我们来看看第三种如何与第一种之间相互转化:

$$e^\alpha = \frac{Z}{N} = \frac{\frac{V(2m\pi kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}}{N} = \frac{V/N}{(\frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\pi kT}})^3} = \frac{d^3}{\lambda_T^3} > 1$$
。其中 $\lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\pi kT}}$ 叫**热波长**; 可将其与**德布罗意波长**进行对比:  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\epsilon}}$ , 如果我们取其中的 $\epsilon = \pi kT$ , 则二者一致, **热波长**即相当于**热运动的德布罗意波长**。因此其实也可将 $Z$ 表作 $Z = Ne^\alpha = N \frac{d^3}{\lambda_T^3} = \frac{V}{\lambda_T^3} = g \frac{V}{\lambda_T^3}$ , 之后量子统计向经典的过渡就经常用到它。【不过若仅对于单原子理气的平动而言, 之后将知道 $\epsilon = \frac{3}{2}kT$ , 与 $\pi kT$ 在一个数量级上, 但好像和 $\pi$ 没啥关系...; 你也可以用 $e^\alpha = \frac{Z}{N} = \frac{d^3}{\lambda_T^3}$ 来帮助你记忆单原子理想气体的配分函数 $Z$ 】

## (3).大名鼎鼎的 Maxwell 速度分布

①.**动量分布**【一般来说分布都带尾巴 $d$ (这才是粒子数 $a$ ), 但这里动量分布带了, 速度分布却没; 或者更准确地说, 分布都带了, 但分布函数都没带】

相空间中, 在体积元 $dq_1 \dots dq_s \cdot dp_1 \dots dp_s$ 内有 $\frac{dq_1 \dots dq_s \cdot dp_1 \dots dp_s}{(2\pi\hbar)^s}$ 个量子态。于是, 受到 $a_l = g_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$ 的启发,  $g_l$ 是同一个能级 $\epsilon_l$ 上简并的量子态数, 而那么我们若将表达式中的这对 $g_l \sim \epsilon_l$ , 换成另一对——对应的 $\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \sim \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ , 则

$$a(dV; p_x, p_y, p_z; dp_x dp_y dp_z) = \frac{dV dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \cdot e^{-\alpha - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}.$$

【其实能量 $\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ 只与动量空间的 $dp_x dp_y dp_z$ 相对应, 动量空间是相空间的一个子集, 坐标空间与之独立, 其中 $dV = dx dy dz$ 再怎么取也无所谓, 不妨取全空间 $V = \int dx dy dz$ , 这对应着我们研究整个系统, 或者说只关心速度/动量分布。——所以说另一种更好的说法:  $g_l, \epsilon_l$ 都对应 $l$ ; 而 $\frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3}, \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ 都对应 $(p_x, p_y, p_z)$ 和动量范围 $dp_x dp_y dp_z$ , 而同时前者还对应 $V$ (求量子态数需相空间而不得不含有坐标空间 $V$ ), 因此二者连起来看则对应:  $V$ 内、 $(p_x, p_y, p_z)$ 处、 $dp_x dp_y dp_z$ 内的粒子数

$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \cdot dp_x dp_y dp_z$ ; 不在 $dp_x dp_y dp_z$ 之间点逗号的原因: 这会导致它像 $p_x, p_y, p_z$ 一样是一个矢量的终点, 体对角线端点, 而不是个立方体空间, 以作为可取范围】

将逸度 $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} = \frac{N}{\frac{V(2m\pi kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}}$ 代入, 即有: 体积为 $V$ 的系统在 $(p_x, p_y, p_z)$ 处,  $dp_x dp_y dp_z$ 内有粒子数 $a(V; p_x, p_y, p_z; dp_x dp_y dp_z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{N}{\frac{V(2m\pi kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \cdot dp_x dp_y dp_z$   
 $= \frac{N}{(2m\pi kT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \cdot dp_x dp_y dp_z$ 。【无论是研究对象是 $dV$ 还是 $V$ , 其 $a$ 仅在 $N$ 上有所不同, 因为 $dV$ 所对应的 $e^{-\alpha}$ 的分母, 即 $Z$ 中的 $V$ 也会换成 $dV$ , 会与 $\frac{dV}{(2\pi\hbar)^3}$ 约掉; 但 $e^{-\alpha}$ 的分子 $N$ 将变为 $dN$ , 以致于最终结果 $a(dV; p_x, p_y, p_z; dp_x dp_y dp_z)$ 分子的 $N \rightarrow dN$ 】

整个过程简单地说, 就是用 $\frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3}$ 、 $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} = \frac{N}{\frac{V(2m\pi kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}}$ 、 $\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ 三者, 分别替换掉 $a_i = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$ 中的三个 $g_i$ 、 $e^{-\alpha}$ 、 $\epsilon_i$ 即可。

## ②.M 速度分布

a. 据 $p_i = mv_i$ ,  $a(V; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z$ , 那么  
**M 速度分布函数** $f(v_x, v_y, v_z) = \frac{a(V; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z)}{N \cdot dv_x dv_y dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2kT}}$ , 它是个**概率密度**, 在全速度空间中的积分 $\iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$ 。

b. **速率分布**: 不像 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 这个立方体速度空间 $dp_x dp_y dp_z$ 取值范围, 现在关心 $v \sim v + dv$ 中的粒子数, 它在一维速度轴上确实是条线段, 但在速度空间中以薄球壳 $4\pi v^2 dv$ 的形式存在。那么, 仿照  
 $a(V; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z)$ , 有 $a(V; v; dv) = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m \frac{v^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 dv$ 。于是, **M 速率分布函数** $f(v) = \frac{a(V; v; dv)}{N \cdot dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ 。不过不像速度分量 $v_i$ 们均从 $-\infty$ 积到 $+\infty$ , 这里 $v$ 只从 $0$ 积到 $+\infty$ : **概率密度**能归一化 $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$ 。

**最概然速率**:  $\frac{d}{dv} f(v) = 0$ , 得到 $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ ; **平均速率** $\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ,  $\pi$ 比 $4$ 小,  $\frac{8}{\pi} > 2$ ,  $\bar{v} > v_m$ ; **方均根**(从里到外读)/**根均方**(从外到里读)**速率** $\sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ ,  $3\pi > 8$ ,  $3 > \frac{8}{\pi}$ ,  $\sqrt{v^2} > \bar{v}$ 。【后两个积分是 $\int_0^{\infty} x^n e^{-x^2} dx$ 形积分, 解决办法是令 $x^2 = u$ , 变成 $\Gamma$ 函数; 而且也都出现了 $\pi$ 了, 则也该朝这方面想】

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \text{ 的重要性在于: } \bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT.$$

## ③.碰壁数

一个 $(v_x, v_y, v_z)$ 的粒子在  $dt$  时间内, 要想撞到壁上面元  $dA$  上, 不能离壁太远。假设  $dA$  贴于  $y$ - $O$ - $z$  面, 则需粒子的  $|x| \leq |v_x| \cdot dt$ , 考虑  $v_x > 0$ , 粒子从  $x$  轴负半轴飞来撞  $dA$ , 则斜柱高  $|x| \leq v_x \cdot dt$ 。【而  $y$ 、 $z$  方向不会受限: 为什么? ——因为  $dA$  的形状可以是无限长细片状, 这样如果它// $z$  轴地躺在  $y$ - $O$ - $z$  面, 则  $z \pm v_z \cdot dt$  无论如何都落在 $(-\infty, +\infty)$ 的  $z$  方向上】

那么只有在  $dV = v_x \cdot dt \cdot dA$  这个斜柱内的粒子, 才可能撞到指定的  $dA$  上去。由于均匀分布, 各处密度相同, 则:

$dt$  时间内(能)碰到  $dA$  的, 速度处于 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 内的粒子数  $a(dV; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z) = \frac{dV}{V} \times a(V; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z) = \frac{v_x \cdot dt \cdot dA}{V} \times Nf(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ 。

于是  $dt$  时间内(能)碰到  $dA$  的粒子数  $a(dV) = \iiint a(dV; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z)$ , 积分限:  $v_y, v_z$  从  $-\infty \sim +\infty$ ,  $v_x$  从  $0 \sim +\infty$ , 因为  $v_x < 0$  而远离  $dA$  跑的粒子撞不到  $dA$  上去; 而粒子流密度  $\Gamma = \frac{a(dV)}{dt \cdot dA} = \iiint \frac{v_x}{V} \times Nf(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v}$ 。【虽然结果的符号用  $\Gamma$  表示, 但这个积分不是  $\Gamma$  函数, 只是两个高斯型+一个单纯的凑微分;  $\Gamma$  像电动力学中的电流密度  $\mathbf{J}$ 】

## ④.压强

一个具有速度 $(v_x, v_y, v_z)$ 的粒子, 撞  $dA$  前后的动量改变量  $\Delta p$  是负的:  $-2mv_x$ ; 小斜柱内所有同速度的粒子的  $\Delta p$  之和:  $-2mv_x \cdot a(dV; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z)$ ; 小斜柱内所有粒子(各种速度)的  $\Delta p$  之和  $\neq -2mv_x \cdot a(dV)$  【因之后并不是  $p = 2mv_x \cdot \frac{a(dV)}{dt \cdot dA} = 2mv_x \cdot \Gamma$ 】, 而是  $\iiint -2mv_x \cdot a(dV; v_x, v_y, v_z; dv_x dv_y dv_z)$ , 即需将  $v_x$  包括在内, 再进行积分; 它  $\div dt = dA$  给这些粒子的压力; 取负=粒子给  $dA$  的压力; 再  $\div dA$ =压强。

于是  $p = \iiint 2mv_x \cdot \frac{v_x}{V} \times Nf(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \frac{N}{V} f(v_x, v_y, v_z) v_x^2 dv_x dv_y dv_z = \frac{N}{V} kT$ 。这便是普通物理级别的, 理想气体状态方程的得来。正统的, 我们已由  $p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$  算出过了。【朗道说, 好的科学家: 用不同的方法去解决同一个问题; 话说的容易: 当你知道结果时, 这当然是容易的; 但在探索的路上, 事情不会这么简单, 连一条最初的路都可能走不出来, 通不向它; 不过这或许这是个验证的办法: 如果沿第一条路得到了什么, 那再走第二条路试试, 看看能不能通往与第一条路相同的结果, 以对比查证其对不对】

## (4).能量均分定理

$p$  已知后, 可用  $Z$  继续算  $U$ 、 $C$  等等。但我们有能量均分定理: 用以简单地求它们, 而不需  $Z$ ; 但它的特点在于: 有很多情况下不适用。

**能量均分定理:** 处在平衡态的经典系统, 每个粒子能量中, 每个平方项的平均值是  $\frac{1}{2}kT$ ; 这里的每个平方项, 应该是指每个粒子的, 独立的广义坐标、广义动量项  $dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s$ , 平方项的数量为粒子的总自由度。比如  $\frac{1}{2}mv_1^2$ 、 $\frac{p_1^2}{2m}$ 、 $\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 。

**证明:** 设  $\varepsilon = \sum_i \frac{1}{2} a_i p_i^2$ , 其中  $p_i$  随便是个什么东西, 而  $a_i$  只是将  $\frac{1}{2} a_i p_i^2$  的单位凑成  $J$ :

求任意量的平均值, 易想到  $\bar{O} = \frac{1}{Z} \sum_s O_s e^{-\beta \varepsilon_s} = \frac{1}{Z} \sum_l g_l O_l e^{-\beta \varepsilon_l}$  (想用后者是因为量子态数  $g_l$  有  $\frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s}$  对应), 以  $\frac{1}{2} a_1 p_1^2$  为例, 于是  $\overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} = \frac{1}{Z} \int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s} \cdot \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \cdot e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \cdot e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} dp_1 \int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_2 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s}$ , 利用分部积分, 其中  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \cdot e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} dp_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} a_1 p_1^2 \left( -\frac{1}{\beta a_1 p_1} \right) \cdot d(e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2}) = -\frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} p_1 \cdot d(e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2}) = -\frac{1}{2\beta} p_1 e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2} kT \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} \cdot dp_1$ , 其中第一项因幂函数比不过指数函数 ( $\frac{p_1}{e^{p_1^2}}$ ) 而  $=0$ , 将剩下的第二项代入, 得到  $\frac{1}{Z} \frac{1}{2} kT \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} \cdot dp_1 \int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_2 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s}$ , 将  $dp_1$  挪回后面, 整理得  $\frac{1}{Z} kT \int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s} e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2}$ , 而  $\int \frac{dq_1 \cdots dq_s \cdot dp_1 \cdots dp_s}{(2\pi\hbar)^s} e^{-\beta \frac{1}{2} a_1 p_1^2} = \sum_l g_l e^{-\beta \varepsilon_l} = Z$ , 于是  $\overline{\frac{1}{2} a_1 p_1^2} = \frac{1}{2} kT$ 。

这个过程很有意思, 积分积着积着就把积分符号下的  $O = \frac{1}{2} a_1 p_1^2$  积掉了, 然后转化为了积分符号前面的系数  $\frac{1}{2} kT$ 。

### 1). 单原子理想气体

**单原子的能量**即其平动动能:  $\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{3}{2} kT$ ; 总内能  $U = N\varepsilon = \frac{3}{2} NkT$ ; **状态方程** 我们之前求过了:  $p = \frac{N}{V} kT$ 、 $pV = NkT$ ; **焓**  $H = U + pV = \frac{5}{2} NkT$ 。——这也证实了我们在热力学中谈到的: 理想气体的这三个热力学函数只是温度的函数。

$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} Nk$ ;  $C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2} Nk$ ;  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$ , 它们三也都是常数, 并且与实验符合得很好。【热力学只给出了  $C_p - C_V = Nk$ 】

### 2). 双原子理想气体(异核)

①. C-O 较为简单, 而 O-O 还涉及电子的交换作用和对称、反对称态等而很复杂:

一个分子的能量  $\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2M} + \frac{p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta}}{2I} + \left[ \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r) \right] = \frac{7}{2} kT$ , 其中, 从左到右的各项含义分别为: 质心平动动能  $\varepsilon_t$  (t: translation)、绕通过质心的转轴的转动动能  $\varepsilon_r$  (r: rotation)、两

个原子对质心的**振动动能**( $r \in (-\infty, +\infty)$ )、**振动势能**(不一定是平方项, 但小振动( $r$  取值范围不大)可视为平方项, 参见格里菲斯的量子力学谐振子部分);  $M=m_1+m_2$  为一个分子即两个原子的总质量,  $\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$  为约化/折合 reduced 质量。如果双原子是刚性的, 则没有后两项因相对运动而引入的**振动能** $\varepsilon_v$ ( $v$ : vibration)。【角动量 $p_\theta, p_\phi$ 分别是角度 $\theta, \phi$ 的广义动量】

按理说: **内能**  $U=\frac{7}{2}NkT$ ; **焓**  $H=U+pV=\frac{9}{2}NkT$ (之前说过, 双原子状态方程不变);  $C_V=\frac{7}{2}Nk$ ;  $C_P=\frac{9}{2}Nk$ ;  $\gamma=\frac{C_P}{C_V}=\frac{9}{7}$ , 但通常状况(室温、一个大气压)下, 实验表明所有双原子分子的 $\gamma$ 均接近 $\frac{7}{5}$ 。看样子扔两个自由度就可以了, 这样 $C_V=\frac{5}{2}Nk$ ;  $C_P=\frac{7}{2}Nk$ ;  $\gamma=\frac{C_P}{C_V}=\frac{7}{5}$ , 但是扔掉哪两个呢? ——振动自由度, 在通常状况下(主要是温度太低), (将)被冻结!

②.现在我们用标准的做法, 即用双原子分子的  $Z$  来算这些东西:

$$Z = \int \frac{dx dy dz d\theta d\phi dr \dots dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\phi dp_r}{(2\pi\hbar)^6} e^{-\beta(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v)} =$$
  

$$\int \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta\varepsilon_t} \int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{(2\pi\hbar)^2} e^{-\beta\varepsilon_r} \int \frac{dr dp_r}{2\pi\hbar} e^{-\beta\varepsilon_v} = Z_t Z_r Z_v,$$
 其中 $dx dy dz$ 为质心的,  $d\theta d\phi dr$ 为对质心的;  $\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v$ 为之前介绍过的(但在这里你不能能量均分定理, 也就不能代入 $\frac{7}{2}kT$ ; 相反, 你需要通过  $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$  来证明它)。

利用之前单原子的结论,  $Z_t = \int \frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2M}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi M}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}};$   
 $Z_v = \int \frac{dr dp_r}{2\pi\hbar} e^{-\beta(\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}M\omega^2 r^2)} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty e^{-\beta \frac{1}{2}M\omega^2 r^2} dr \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_r^2}{2\mu}} dp_r = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty e^{-\beta \frac{1}{2}M\omega^2 r^2} dr \sqrt{\frac{2\pi\mu}{\beta}}$   
 $= \frac{1}{\hbar\omega\beta};$   
 $Z_r = \int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{(2\pi\hbar)^2} e^{-\beta \frac{p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}}{2I}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_\theta^2}{2I}} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta}} dp_\phi =$   
 $\frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I \sin^2\theta}{\beta}} = \frac{2\pi I}{\hbar^2 \beta}.$  【分子分母乘以 $\omega$ 便可看出 $\frac{2I\omega}{\hbar} \cdot \frac{1}{\hbar\omega\beta}$ 没有单位】

于是 $Z = Z_t Z_r Z_v = A \cdot \frac{V}{\beta^{\frac{7}{2}}}$ , 我们并不需要关心其系数  $A$ , 因为最终我们求  $p$  和  $U$  时, 分别求的是 $\frac{\partial}{\partial V}$ 和 $\frac{\partial}{\partial \beta}$ , 系数  $A$  会在取对数  $\ln$  后变为加法关系的常数, 偏导后消失。因此我们只关心 $\frac{V}{\beta^{\frac{7}{2}}}$ 这个比例:  $p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{NkT}{V}$ ;  $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\frac{V}{\beta^{\frac{7}{2}}}\right) = \frac{7}{2} NkT$ 。我们都“算”出来了这个与能量均分定理相符的结果了, 为啥它还是被实验给否定了?

这是因为我们“理所应当”地把 $Z = \sum_l g_l e^{-\beta \varepsilon_l}$ 从**求和** $\Sigma$  写成了**积分** $\int$ : 平动能量是连续分布的, 对应量子力学中的散射态,  $\Sigma$  可写成 $\int$ ; 而转动、振动是束缚态, 能级是分立的,  $\Sigma$  不可写成 $\int$ 。因此这里的标准算法, 和能均分定理, 一个通过积分来求 $Z$ , 另一个通过积分来求能量平均值, 所以都错了。



但由于如果  $T$  是室温 300K 上下, 则转动能级很密, 间隔很小,  $\ll kT$ , 仍然可以近似地看做连续分布的; 而振动能级间隔  $> kT$ , 它就不能再看做是连续分布的了。这就是为什么去掉了 2 个自由度而不是 4 个, 而且去掉的是振动, 而侥幸留下了转动。如果我们生活在 10K, 转动也将被冻结, 则将测得  $U = \frac{3}{2} NkT$ 、 $\gamma = \frac{5}{3}$ ; 如果我们是生活在 10000K 的生物, 则振动也将变得连续, 实验将测得  $U = \frac{7}{2} NkT$ 、 $\gamma = \frac{9}{7}$ 。

③.上一节求得了  $Z_r = \frac{2I}{\hbar^2 \beta}$ , 它自身就对应一个能量  $U_r$ , 仍然是先求  $\ln$ , 出来  $\ln \beta$ , 再  $\frac{\partial}{\partial \beta}$  得到  $\frac{1}{\beta} = kT$ , 所以其  $U_r = kT$ 。但我们已经说明, 通过积分  $\int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{(2\pi\hbar)^2} e^{-\beta \frac{p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta}}{2I}}$  算出来的  $Z_r$  欠妥, 所以这样的  $U_r$  也是种近似。

真正的  $Z_r = \sum_r g_r e^{-\beta \epsilon_r}$ , 其中转动能级  $\epsilon_r = \frac{L^2}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ , 而  $g_r$  为转动能级的简并度, 即同一  $l$  下的能级简并度, 即  $m_l$  的个数:  $2l+1$ 。【同样的道理我们可以猜之前的  $g_l$  可能是同一  $n$  下的能级的简并度  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ , 而  $\epsilon_l$  或许就是  $\epsilon_n$  (正如这里的  $\epsilon_r$  其实是 “ $\epsilon_l$ ” 一样 = ), 而且  $\sum_r$  该被改为  $\sum_l$ 、 $\sum_l$  该被改为  $\sum_n$  ... = =】

于是  $Z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$ , 我们学着做物理学家爱干的事: 看见有一堆不想看到的物理量把它们写成一个量纲合适的物理量, 如  $e$  的指数部分应该没有单位, 于是  $\frac{\hbar^2}{2Ik}$  的量纲应该是分母中剩下的  $T$  的单位, 称之为转动的特征温度, 记作  $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$  (thermo)。这也很好理解,  $L$  的基本单位是  $\hbar$ , 能转动量的基本单位  $\frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I}$ , 除以  $k$  就是转动温度的基本单位  $\theta_r$ , 于是  $Z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}}$ 。可以估算,  $\frac{\hbar^2}{2Ik} \sim \frac{\hbar^2}{2m \cdot L^2 \cdot k} \sim \frac{(10^{-34})^2}{10^{-26} (10^{-10})^2 \cdot 10^{-23}} \sim (10K \sim 100K)$ , 其中  $L$  为原子/分子尺寸、 $m$  为分子/原子质量。

$Z_r$  不好算, 只能做两个极端近似: 低温  $T \ll \theta_r$ ,  $Z_r$  衰减得很快, 只取前两项  $Z_r \approx 1 + 3e^{-\frac{\theta_r}{T}} = 1 + 3e^{-2\beta k \theta_r}$ 。于是  $U_r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_r = \frac{6NK\theta_r}{e^{\frac{\theta_r}{T}} + 3}$ 。那么  $C_V^r = (\frac{\partial U_r}{\partial T})_V = (-k\beta^2 \frac{\partial U_r}{\partial \beta})_V = 12NK \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_r}{T}}}{(e^{\frac{\theta_r}{T}} + 3)^3} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 12NK \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_r}{T}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ 。常见的  $\frac{1}{x^2 e^{1/x}} \xrightarrow{x \rightarrow 0} 0$  可换算成  $\beta$  来看。能量均分定理是积分积出来的, 因此它和  $Z$  积分后再算  $U_r$  一样, 结果的  $C_V^r$  均为  $= NK$ , 且都被这里的 0 给打脸了。

高温/室温  $T \gg \theta_r$ ,  $x = \frac{l(l+1)\theta_r}{T}$  随着  $l$  的增加几乎连续增加,  $dx = (2l+1) \frac{\theta_r}{T} dl = (2l+1) \frac{\theta_r}{T}$ , 其中  $dl=1$ 。于是  $2l+1 = \frac{T}{\theta_r} dx$ , 将其代入  $Z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} = \frac{T}{\theta_r} \sum_{l=0}^{\infty} dx \cdot e^{-x} = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{+\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{T}{\frac{\hbar^2}{2Ik}} = \frac{2I}{\hbar^2 \beta}$ 。此时  $U_r = NKT$ ,  $C_V^r = NK$ , 这在之前也已得到过。

如果我们生活在 300K 的话, 他家就只有 290K, 于是最近弄了个地热, 弄得心力憔悴, 时间就花在这些地方了, 对我们怨声载道地诉了诉苦。人类对转动  $\theta_r \sim 10K \sim$

100K 而言，生活在高温区 300K，转动的自由度被激发了。平动的  $C_V^t = \frac{3}{2}NK$  在任何温度下(除了极其接近 0K，热三定律会使它也=0)都保持不变，我们再来看看振动的  $C_V^v$ ：

④.  $Z_v = \sum_v g_v e^{-\beta \varepsilon_v}$ ，其中  $g_v = 1$ ，因为谐振子的每个能级都不简并，或者说  $g_v = g_n = 1$ ，即  $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  直接由  $n$  决定了，下面没有简并的支壳层，即各  $l$  们。于是， $Z_v = \sum_n e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$ ，同样设振动的特征温度  $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k} \sim \frac{10^{-34} \cdot 10^{14}}{10^{-23}} \sim (10^2 K \sim 10^4 K)$ ，其中  $\omega \sim f = \frac{c}{\lambda} = \frac{10^8}{10^{-6}} = 10^{14}$ ，相当于一个原子/分子向外发光的频率，波长大概为几百 nm 级别。于是  $Z_v = \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_v}{T}}}$ 。  $U_v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_v = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1}$ 。  
 $C_V^v = (\frac{\partial U_v}{\partial T})_v = (-k\beta^2 \frac{\partial U_v}{\partial \beta})_v = Nk(\frac{\theta_v}{T})^2 \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2}$ 。

低温/室温  $T \ll \theta_v$  时， $U_v = \frac{N\hbar\omega}{2}$ 、 $C_V^v = Nk(\frac{\theta_v}{T})^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} = 0$ ，其中  $U_v$  中的  $N \cdot \frac{\hbar\omega}{2}$  即  $N$  个谐振子打死也“不冻结”的表现；高温  $T \gg \theta_v$  时，可将分母中的  $e^{\frac{\theta_v}{T}}$  泰勒展开，减去 1 后与  $(\frac{\theta_v}{T})^2$  约掉，于是  $C_V^v = Nk$ 。

由于  $\theta_v \gg$  室温  $T$ ，我们的室温的热运动无法提供足够的能量  $kT \ll k\theta_v = \hbar\omega \sim \Delta\varepsilon$ ，使得能级  $\Delta\varepsilon$  的跳跃体现其连续性：要上升许多份  $kT$ ， $\Delta\varepsilon$  才缓慢改变一份。

⑤. 总的来说，对于双原子分子气体，纵坐标  $C_V^v$  以  $NK$  为单位：

从高温开始，随着  $T$  的降低， $C_V^v$  从一马平川的  $\frac{7}{2}$ ，在  $T$  到达  $\theta_v$  之前，开始下降，到了  $\theta_v$  之后降到  $\frac{5}{2}$ ；再一马平川地经过室温；在到达  $\theta_r$  之前又开始下降，到了  $\theta_r$  之后降到  $\frac{3}{2}$ ；到 0K 左右陡降到 0(热三保证了平动动能也将冻结)。

为什么能量均分定理只砍到分子上就截止了，而不考虑电子、夸克、原子核的振动平方项(它们也是在平衡位置附近做小振动，定域，也是平方项)——仍然对比  $kT$ ：原子中的电子的能量/能级  $\sim eV$ ，而  $\frac{1eV}{k} \sim 10^4 K \gg 300K$ ；原子核的能量 MeV 更冻结了。一般而言都是高能光子来使得电子跃迁，如果要想仅仅纯粹地靠热运动来达到相同的效果，需要很多很多倍  $k \cdot 300K$ ，才能使得电子能级 +1，更不用说能级更宽的原子核了，所以它们的能级在室温下更不连续，不仅不连续，而且吃都不吃外界给的小份能量。

可能在太阳内核环境下，这些东西的能级就近似连续了。

⑥. 单原子理想气体的熵

在热力学的“4.理想气体的热力学函数”处，我们给出过“ $S(T, V) = \int [\frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV] + S(T_0, V_0) = \int [\frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV] + S(T_0, V_0)$ ”，对于单原子理想气体， $S = \int [\frac{3}{2} \frac{NK}{T} dT +$

$\frac{Nk}{V}dV] + S_0 = NK[\frac{3}{2}\ln T + \ln V] + S_0 = NK[\frac{3}{2}\ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0}]$ , 其中  $N, V, V_0$  都是广延量, 这与  $S$  是广延量不相矛盾。

在经典统计物理中,  $S = Nk(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) = k(N \ln Z + \beta U)$ , 对于单原子理想气体,  $Z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (\frac{2m\pi}{\beta})^{\frac{3}{2}}$ ,  $U = \frac{3}{2}kT$ , 代入得  $S = Nk(\ln Z + \frac{3}{2}) = Nk(\frac{3}{2}\ln T + \ln V + \frac{3}{2}[1 + \ln \frac{2m\pi k}{(2\pi\hbar)^2}])$ , 其中的常数项提出后相当于  $S_0$ 。但其中的  $\ln V$  处有问题: 由于  $S, N$  都是广延量, 那么小括号里的所有项都得是强度量,  $T$  不随  $N$  的变化而变化, 是强度量没问题; 但  $V$  就不行了: 它是广延量。并且  $\frac{3}{2}[1 + \ln \frac{2m\pi k}{(2\pi\hbar)^2}]$  虽然可以看做分出  $\frac{3}{2}\ln \frac{1}{T_0}$  而凑成  $\frac{3}{2}\ln \frac{T}{T_0}$ , 但仍然无法作为  $\ln \frac{1}{V_0}$  放入  $\ln \frac{V}{V_0}$ , 因为它是个强度量, 根本不随  $N$  改变。

因此这里  $\ln V$  确实有点问题。为此, 吉布斯 Gibbs 建议补充一项  $-k \ln N!$  到  $S$  里去, 当  $N$  很大时,  $-k \ln N! = kN(-\ln N + 1)$ , 于是  $S = Nk(\frac{3}{2}\ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln \frac{2m\pi k}{(2\pi\hbar)^2})$ , 这样破坏广延性的问题就解决了:  $\frac{V}{N}$  成了个强度量。进一步将  $S$  写得好看些:  $S = Nk(\ln \frac{Z}{N} + \frac{5}{2}) = Nk(\ln \frac{d^3}{\lambda_T^3} + \frac{5}{2})$ , 其中利用了“经典极限三种说法中,  $e^\alpha \gg 1$  与  $d \gg \lambda$  的转换”中的关系式  $e^\alpha = \frac{Z}{N} = \frac{d^3}{\lambda_T^3}$ 。这叫萨库尔-铁特罗德(Sakur-Tetrode)公式。

这就牵扯到之前多元系的 Gibbs 佯谬了, 佯谬: 似乎有问题, 其实没问题的问题。虽然现实世界不是玻色的就是费米的(经典的表现只是玻色或费米在经典极限条件下的近似; 所以之后我们将要援引的玻色系统的例子, 就是现实生活的东西了), 但当简并效应不明显时, 量子效应体现不出来, 越过非简并条件、经典极限条件后, 就都退化到了  $\frac{\Omega_{MB}}{N!}$ , 而  $S = k \ln \Omega_{MB}$ , 这就是  $-k \ln N!$  的由来。

## 四'. $\alpha$ 的得来

之前我们通过考察  $S$  得到过  $\beta$ , 但之后就压根没提  $\alpha$  到底是什么, 避而不谈, 敬而远之。现在来看看它是个什么东西:

在热力学中, 我们的化学势定义得很“宏观”, 即 1mol 分子的化学势:  $\mu = \frac{G}{n}$ , 而在统计物理中, 我们研究单个粒子的化学势:  $\mu := \frac{G}{N}$ 。那么  $\mu dn \rightarrow \mu dN$ , 于是  $F$  的开系的热基方程变为  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ , 用它是为了之后用  $Z$  求出  $F$  后, 利用其一阶偏导中的  $\mu = (\frac{\partial F}{\partial N})_{T,V}$ 。

但又为什么用  $F$  呢? 因为用  $Z$  来求  $F$  最简单, 不用求偏导:  $F = -NkT \ln Z$ 。但在量子统计+经典极限条件下, 所有与  $S$  有关的物理量全都得因  $S = Nk(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) - k \ln N!$  引入了一个修正项  $-k \ln N!$ , 而得做出改变。比如  $F = U - TS$  中就含有  $S$ , 于是

$$F = U - TS_{\text{真}} = U - T(S_{\text{原}} + S_{\text{修}}) = F_{\text{原}} - TS_{\text{修}} = -NkT \ln Z + T \ln N! \xrightarrow{N \text{ 很大}} -NkT \ln Z + NkT \ln N - NkT = NkT \left( \ln \frac{N}{Z} - 1 \right).$$

于是利用热基方程  $dF$ , 有  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln Z + kT \ln N = kT \ln \frac{N}{Z} = kT \ln e^{-\alpha} = -kT\alpha$ , 于是  $\alpha = -\frac{\mu}{kT} = -\beta\mu$ .

在经典极限条件  $e^{\alpha} \gg 1$  下,  $\alpha > 0$ ,  $-\beta\mu > 0$ , 其中  $\beta > 0$ , 于是  $\mu < 0$ ; 理想气体就满足经典极限  $d \gg \lambda$ , 于是理想气体的  $\mu < 0$ 。【这里的  $\mu < 0$  是绝对的,  $\mu, G$  是绝对的, 因  $G = U - TS + pV$  而不能叠加任意常数:  $U, S$  中会同时引入常数, 并相互抵消】

$$150 \text{ 年前, 人们就已得到了 } a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l}} = \frac{g_l}{e^{-\beta \mu + \beta \epsilon_l}} = \frac{g_l}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)}} = \frac{g_l}{e^{\frac{\epsilon_l - \mu}{kT}}} \text{ 这个公式.}$$

## 五.量子统计

在之前的经典统计中, 根据“孤立系、平衡态(下各微观状态)、等概率”原理, 利用  $\Omega_{MB}$  导出了最概然分布  $a_l$ 。但它只适用于定域系统: 因定域而其中的粒子可分辨, 波函数不叠加。接着, 我们又对其进行了修正: 不论经典还是量子, 粒子都是全同的。因此经典的熵  $S$ , 会因  $\Omega_{MB}$  修正为了  $\frac{\Omega_{MB}}{N!}$  而多加引入一项  $-k \ln N!$ 。在非简并条件(经典极限)  $d \gg \lambda$ 、 $g_l \gg a_l$ 、 $e^{\alpha} \gg 1$  下, 量子系统也会退化到 behave like 以上经典统计。【之所以说简并=量子、非简并=经典, 就是; 粒子波函数不重叠  $\approx$  没有很多粒子处于同一量子态  $\approx$  量子态很多, 粒子很少, 一个量子态上基本就一个粒子, 也就非简并了, 也就经典了】

现在研究非定域、不可分辨、简并的、气体(意味着粒子间无相互作用); 而简并条件从  $e^{\alpha} > 1$  ( $\mu < 0$ ; 但大不了太多; 否则就是  $e^{\alpha} \gg 1$  的非简并条件了)说起, 逐渐过渡到  $e^{\alpha} = 1$  ( $\mu = 0$ ; 如光子气体  $\alpha = -\frac{\mu}{kT} = 0$ )、 $e^{\alpha} < 1$  ( $\mu > 0$ ; 费米气体: 如电子气体, 固体物理中会重点讲)。

经典统计中常见的是  $\frac{\partial}{\partial \beta}$ , 没有  $\frac{\partial}{\partial \alpha}$ 。而量子统计中会出现  $\frac{\partial}{\partial \alpha}$ , 这意味着量子统计伴随着系统的  $T$ 、 $\mu$  都可变, 即量子系统是个开系——不像经典的系统总处在最概然分布那样, 基本不变, 是个孤立系统。

量子的系统接触的外界是个大热源( $T$  基本不变)、大粒子源(粒子数多且  $\mu$  基本不变), 因而它与外界交换粒子和热量后,  $N$ 、 $E$  均可变; 但据热动平衡条件  $T_1 = T_2$ 、 $p_1 = p_2$ 、 $\mu_1 = \mu_2$ , 其中 2 号系统看做外界, 则系统与外界热动平衡时, 有共同的  $T$  和  $\mu$ , 则系统的  $\alpha, \beta$  均由外界决定, 是已知参量。此时  $a_l$  不再是最概然分布了, 而是平均

分布 $\bar{a}_l$ 了。并且 $\alpha, \beta$ 也不再视为拉格朗日乘子这个用以导出 $\bar{a}_l$ 的工具了，而是由外源决定的量。【之后用巨正则系综理论，推导平均分布时，是将 $\alpha, \beta$ 看做已知量，而将 $N, U$ 看做未知量；而之前我们用孤立系条件下，推导最概然分布时，是将 $\alpha, \beta$ 看做未知量，而将 $N, U$ 看做已知量】

于是 $\bar{a}_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$ ，上+对应 Fermi 系统；下-对应 Bose 系统。而 $\bar{N} = \sum_l \bar{a}_l = \sum_l \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$ 、 $U = \bar{E} = \sum_l \bar{a}_l \varepsilon_l = \sum_l \frac{g_l \varepsilon_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$ 。

## 1.只讲 Bose 系统

之前我们的配分函数 $Z$ 是从 $N = \sum_l a_l = \sum_l g_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l g_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z$ 中引出来的，来得很自然。但这里的巨配分函数要是从 $\bar{N} = \sum_l \bar{a}_l = \sum_l \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$ 中引出，那就坏了：提不出来公因子 $e^{-\alpha}$ ，因为分母中的1很难处理。

所以这里却先直接(很突然地)给出巨配分函数，然后再反过来类似“ $N = e^{-\alpha} Z$ ”地来用 $Z$ 表达出 $N$ ：定义巨配分函数 $\Xi := \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-g_l}$ ，它和经典的、形式上是连加的配分函数 $Z \propto e^N$ 完全不同，由于它是连乘，且 $\propto e^N$ ，所以称它为巨配分函数，对应巨正则系综(之后也有正则系综、微正则系综)；等学到系综理论时，你就会发现，所有热力学宏观量在用巨配分函数表示时，都没有 $N$ 了， $N$ 跑到了各种巨配分函数里面去；这里也是，所以这里的 $\Xi$ 是提前借用的巨正则系综理论里面的 $\Xi$ ；并且由于沿用了 $\Xi$ ，因此这里的系统也都属于开系了， $N, U$ 都得表示为 $\bar{N}, \bar{E}$ 了，热基方程得加上化学势那项了；其实之前在推导经典的修正后的 $S$ 和 $F$ 时，已经用上了开系的热基方程了，从那时开始，就越来越现实了。【 $\Xi$ 是 $\xi(x_i)$ 的大写，二者都是希腊字母，希腊字母有24对，欧洲人若不会希腊字母很丢人，正如中国人不会古文或繁体字一样；有些书用花体的大写 $Z$ 表示巨配分函数。】

由于之前的 $U$ 等量(除了 $N$ ，其余都有)中常常含有 $\ln Z$ ，则这里也一般用 $\Xi$ 的对数： $\ln \Xi = -\sum_l g_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$ ，变成连和后，就稍微像点之前的 $Z$ 了。【之前只是在公式中出现了 $\ln Z$ ，没有具体地给出过 $\ln Z$ 表达式，因为当时是对求和取对数，不是个什么东西；而且那里的 $\ln Z$ 实际上来源于 $\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z$ ，写成 $\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ 只是为了好看。】

现在看看总粒子数 $N(\bar{N})$ 如何用 $Z(\Xi)$ 表示： $\bar{N} = \sum_l \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = \sum_l g_l \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_l g_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$ 。

【这个形式和 $N = e^{-\alpha} Z$ 的差别也有点大，但至少我们实现了“用 $\Xi$ 来表示一切”的第一步：把 $\bar{N}$ 给表示出来。但之前的 $N$ 在 $Z$ 被定义的同时就出来了，现在因 $\Xi$ 的定义，为了得到它，还挺费劲；这里可看出 $\Xi \propto e^{\bar{N}}$ ，或者说因 $\alpha \bar{N} = \int \bar{N} d\alpha = \int (-\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) d\alpha =$



$\frac{d}{d\alpha} \int (-\ln \Xi) d\alpha = -\ln \Xi$ , 而  $\Xi \propto e^{-\alpha \bar{N}}$ ? ; N 之前正比于 Z, 现在变得逐渐同化于 U 等量的表达式了; 对于指数型的  $\Xi$ , 取了对数又对  $\alpha$  求偏导, 所以  $\bar{N}$  才能回到  $\sum_l \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l - 1}}$  的模样: 当 Z 变成指数型  $\Xi$  时, 公因子  $e^{-\alpha}$  需变成偏导  $-\frac{\partial}{\partial \alpha}$ 。】

## 2.内能 U(Z)

$U = \bar{E} = \sum_l \bar{a}_l \varepsilon_l = \sum_l \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l - 1}} \varepsilon_l = \sum_l g_l \frac{\varepsilon_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l - 1}} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l g_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$ 。——对比之前  $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ , 可见少了个 N。【N 和 U 真对称啊】

【说实话, 从这里就能看出,  $\Xi$  的定义就来源于: 为了使得  $U = \sum_l g_l \frac{\varepsilon_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l - 1}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$  的形式保持相对不变。所以这就是上层、之前的科学家们在捣怪: 它来源于此却不作说明, 开篇直接给出, 整得人一脸懵逼, 不过这样到最后细细回味时, 也才像柯南破案一样觉得更有深意。——这就像化学元素周期表中定义 C12 的质量为 12 个相对原子质量一样, 其他大部分元素的相对原子质量都“恰好”能表达为整数。而这种“恰好”本身也有人为因素掺和在其中, 当然也多亏了那些人动用其聪明的头脑简化了体系。——之后的其他物理量也都长得和原来差不多, 且也都没有 N, 说明此 U 就是个 C12。】

## 3.广义力 $Y_\lambda(Z)$

$Y_\lambda = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_\lambda} \ln \Xi$ , 也少个 N 即可。【不细推了】

对于 pVT 系统, 广义力 -p, 广义坐标 V, 代入即有  $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$ 。

## 4.熵 S(Z)

在经典中,  $\bar{d}Q = dU - \bar{d}W = dU - \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda$ ,  $dS = \frac{\bar{d}Q_r}{T}$  中  $\frac{1}{T}$  与  $\beta$  都是积分因子, 之间差个常数。我们是通过将  $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ ,  $Y_\lambda = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_\lambda} \ln Z$  代入  $\bar{d}Q = dU - \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda$ , 证明了  $\beta \bar{d}Q = N \cdot d(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$  是全微分, 来得到该结论的。

现在, 因  $dU = \bar{d}Q + \bar{d}W + \mu d\bar{N}$ , 有  $\bar{d}Q = dU - \bar{d}W - \mu d\bar{N}$ , 现在即需证明  $\beta \bar{d}Q = \beta(dU - \sum_\lambda Y_\lambda dy_\lambda - \mu d\bar{N}) = \beta[-d(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) + \sum_\lambda (\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_\lambda} \ln \Xi) dy_\lambda + \frac{\alpha}{\beta} d(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi)] = -\beta d(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) + \sum_\lambda (\frac{\partial}{\partial y_\lambda} \ln \Xi) dy_\lambda - \alpha d(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) = d(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi)$ 。【其中代入了  $U = \bar{E} =$



$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$ 、 $\bar{d}W = \sum_{\lambda} Y_{\lambda} dy_{\lambda}$ 、 $Y_{\lambda} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_{\lambda}} \ln \Xi$ 、 $\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$ ；用到了  $\alpha = -\beta \mu$ 、 $\ln \Xi$  的全微分（它是关于  $\alpha, \beta, y_{\lambda}$  的函数）】

$dS = \frac{\bar{d}Q_r}{T} = k(\beta \bar{d}Q_r) = k \cdot d(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi)$ ，于是  $S = k(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$ 。而经典的  $S = Nk \cdot (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) = k(N \ln Z + \beta U)$ ，可见  $(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi)$  相对于  $(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$  多了一项  $-\alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$ ，即多了  $\alpha \bar{N}$ 。——但如果你要说经典的  $S$  需加上  $-k \ln N! = kN(-\ln N + 1)$  的话，则  $Nk \cdot (\ln \frac{Z}{N} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + 1)$  就不怎么像了。

【之后的量因含  $S$  而也会多此项；将  $\ln N = -\alpha + \ln Z$  代入经典的  $S$  后的  $S = k[N \ln N + \alpha N + \beta U]$  或许和这里的  $S$  更像】

4'. 将下一节所得的量子单原子理想(玻色)气体的  $\ln \Xi = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$ 、 $\bar{N} = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$ 、 $U = \frac{3}{2} kT \cdot g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$  代入  $S = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$ ，可得  $S = k(g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) + \alpha g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z) + \frac{3}{2} \cdot g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)) = k(\frac{5}{2} g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) + \alpha g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z))$ ，其中要算出  $\alpha$  就得算出  $\mu = \frac{G}{N}$ ，即得算出  $G$ ，但要算出  $G$ ，又需要先得到  $\alpha$ ——似乎理想气体的  $\mu$ 、 $G$ 、 $\alpha$  均是无法得到的，怪不得下一节量子理气到  $U$  后就停止往下算了。但其实通过  $z := e^{-\alpha}$ ，我们可以不需要知道  $\mu$ ，直接用  $z$  来表示出  $\alpha = -\ln z$ 。

这样的话，量子理想气体的  $\mu = -kT\alpha = kT \ln z$ ； $G = \mu \bar{N} = kT \ln z \cdot g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$ 。以及  $S = k(\frac{5}{2} g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \ln z \cdot g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z)) = Nk(\frac{5}{2} \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} - \ln z)$ 。【但似乎  $\mu$ 、 $G$ 、 $\alpha$  仍然是不可算的，因为量子的  $z = e^{-\alpha}$  无法用  $\Xi$  或  $\ln \Xi$  表示】

它在经典极限条件  $z \ll 1$  下确实也  $\rightarrow S = Nk[\frac{5}{2} + \ln(g \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3})] = Nk(\ln \frac{d^3}{\lambda_T^3} + \frac{5}{2})$  (无  $g$  无自旋)，说明它是没错的；那么我们还可以算在弱简并条件  $z < 1$  下的理想玻色气体的  $S = Nk[\frac{5}{2}(1 - \frac{1}{\frac{5}{2}g} \frac{N}{V} \lambda_T^3) + \ln(g \frac{d^3}{\lambda_T^3})] = Nk(\ln(g \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3}) + \frac{5}{2} - \frac{5}{2g} \frac{N}{V} \lambda_T^3)$ 。也就是说，考虑了微弱的量子效应后，理想气体的  $S$  会引入一项  $-\frac{5}{2g} \frac{N}{V} \lambda_T^3$ 。但该结果是错误的。

【但其实弱简并条件  $z < 1$  下，就不能用  $z^{-1} = e^{\alpha} = \frac{Z}{N} = \frac{d^3}{\lambda_T^3}$  了，因为都接近量子了，哪还能用  $Z$  呢，得用  $\Xi$ ，但后者又似乎无法表示  $z$  或  $\alpha$ 。——我有个想法，从纯粹的数学角度，可能  $z^{-1} = e^{\alpha} = \frac{Z}{N} = \frac{d^3}{\lambda_T^3} = \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3} = g \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3} \rightarrow g \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{1}{N} \cdot \ln \Xi$ ，这便从经典拓展成了量子，也就是说， $Z$  与  $\ln \Xi$  之间，或许只差了一个  $g_{\frac{5}{2}}(z)$ ？——之后我们会发现  $z$  的得来却恰恰与  $g_{\frac{3}{2}}(z)$  有关】

根据之后的认识(95 页), 其中的 $\ln z$ 还需引入附加/修正项 $=\ln(1 - \frac{1}{2^2}y) \approx -\frac{y}{2^2} = -\frac{1}{2^2} \frac{\bar{N}}{2^2 g} \lambda_T^3$ , 于是  $S = Nk[\ln(g \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3}) + \frac{5}{2} + (\frac{1}{2^2 g} - \frac{5}{2^2 g}) \frac{N}{V} \lambda_T^3] = Nk[\ln(g \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3}) + \frac{5}{2} - \frac{1}{7} \frac{N}{2^2 g} \lambda_T^3]$ , 这才是弱简并条件下的量子玻色(and 费米? : 11.各公式适用)气体的熵的最终形态。

## 5.自由能 F(Z)

$F = U - TS = U - kT(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) = -\frac{1}{\beta}(\ln \Xi + \alpha \bar{N})$ , 一方面 $= -\frac{1}{\beta} \ln \Xi + \mu \bar{N} = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi + G$ , 另一方面 $= -kT(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi)$ , 它相较于 $-NkT \ln Z$ , 括号内也多了个 $\alpha \bar{N}$ 、括号外少了 N。

## 6.吉布斯自由能 G(Z)

$G = F + pV = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi + G + \frac{1}{\beta} V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$ , 这意味着理应有 $-\ln \Xi + V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = 0$ , 即  $\ln \Xi = V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$ , 这对 pVT 系统是成立的。因为之前 $\Xi \propto e^{\bar{N}} \propto e^V$ , 所以 $\ln \Xi \propto \bar{N} \propto V$ , 于是  $\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \propto 1$ , 等式成立(或者根据 $\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$ , 我们两边求 $-\frac{\partial}{\partial \alpha}$ , 过渡到 $\bar{N} = V \frac{\partial}{\partial V} \bar{N}$ , 这就好解释了:  $\bar{N} \propto V$ ); 当然更好地, 之后我们会积分得到理想气体的 $\ln \Xi = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$ , 这样就直接解释了 $\ln \Xi \propto V$ 。  $G = \mu \bar{N} = -\frac{\alpha}{\beta} (-\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$ 。

【之前的  $G = \frac{N}{\beta} (V \frac{\partial}{\partial V} \ln Z - \ln Z)$ , 在这里 $=0$ , 约掉了。所以其实剩下的也就是多出来的 $-\frac{1}{\beta} (-\alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi)$ 】

## 7.巨势 Ψ(Z)

所以巨势 $\Psi = F - G = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi$  或  $\frac{1}{\beta} V \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$ 。

## 8.熵 S(Z)

根据  $S = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$ , 代入 $\ln \Xi = -\sum_l g_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$ 等量, 可得到  $S = k \cdot \ln \Omega_{BE}$ 。其中 $\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!}$ 。可反过来验证之。

## 9.费米系统的各量

对于 Fermi 系统,  $\Xi := \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})^{g_l}$  (注意括号内的减号&指数部分的负号均变正了)、 $\ln \Xi = \sum_l g_l \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$  (括号内的减号&和号前面的负号均变正了)。接下来的所有物理量公式都沿用玻色的(在定义巨配分函数之初, 就是为了此)。

$$\text{并且 } S = k \cdot \ln \Omega_{FD}, \quad \Omega_{FD} = \prod_l \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!}.$$

## 六.量子气体的一般性质

李楠调侃了下汪志诚的这一节: 有且能严格解还求近似, 是种懦弱的表现 = =。  
“弱简并”一词即  $e^\alpha = \frac{d^3}{\lambda_T^3} > 1$  但大不了多少、 $z = e^{-\alpha} = \frac{\lambda_T^3}{d^3} = \frac{\lambda_T^3}{V/N} = \frac{N}{V} \lambda_T^3 = n \lambda_T^3 < 1$  但不可忽略, 它与经典极限条件/非简并条件的区别, 即后者  $e^\alpha \gg 1$ 、 $e^{-\alpha} = n \lambda_T^3 \rightarrow 0$  可忽略。可能李楠看到了汪说“非简并时, 级数保留一项; 弱简并时, 保留两项”觉得很不是个滋味。我们到了最后一步才做了近似, 而汪先生之前就在近似, 虽然二者结果一致。

### (一).理想玻色气体

能量空间中, 对所有量子态的某物理量求和  $\rightarrow$  积分:  $\sum_l g_l = \sum_s \rightarrow \int D(\epsilon) d\epsilon$  (这似乎需要满足  $\Delta \epsilon_l < kT$  的条件; 所以似乎低温时候不能这样转换为积分? 不不不, 理想玻色气体是现实生活中的单原子分子, 其平动能级是连续的,  $\Delta \epsilon_l = 0$ , 所以在仅考虑其平动时, 恒适用): 因此 Bose 系统下的  $\ln \Xi = -\sum_l g_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$  的积分形式即  $\ln \Xi = -\int_0^\infty g \cdot D(\epsilon) \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon}) d\epsilon$ , 其中多出来的  $g = 2s + 1$  (同一  $s$  下,  $m_s$  的取值个数; 就像同一  $l$  下,  $m_l$  的取值个数), 表示一个量子态上, 因自旋状态互异而可以多放点电子, 即考虑自旋后, 可有两个自旋状态相反的电子拥有同一个量子态。以上写法中  $g$  在  $D(\epsilon)$  之外, 但  $g$  本身归于量子态密度  $D(\epsilon)$  之中。电子的  $s = \frac{1}{2}$ ,  $g = 2$ ; 光子的  $s = 1$ , 但仍然  $g = 2$ , 这是因为光子没有质量, 少了一个自由度。

将非相对论情形、只考虑了单原子的动能的  $D(\epsilon) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$  代入, 即有  $\ln \Xi = -g \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty (\beta\epsilon)^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon}) d(\beta\epsilon) = -g \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-\alpha - x}) dx$ 。现在即只需要关心这个积分的数学问题了。

经典  $e^\alpha \gg 1$ , 玻色  $e^\alpha > 1$ , 于是  $e^{-\alpha} < 1$ ; 而  $x = \beta\epsilon > 0$ , 则  $e^{-x} < 1$ ; 因此  $e^{-\alpha - x} < 1$ 。这意味着  $\ln(1 - e^{-\alpha - x})$  可以作泰勒展开:  $\because e^{-\alpha - x} < 1$  在收敛圆域内—— $\ln(1 - x) =$

$-\int \frac{1}{1-x} dx = -\int \sum_{n=0}^{\infty} x^n dx = -\sum_{n=0}^{\infty} \int x^n dx = -\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{n+1}}{n+1} = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}$ , 其间用到了对收敛级数的积分可化为逐项积分、并且不改变收敛性和收敛半径。【所以 $e^{-\alpha-x}$ 不需要那么小, 只需要小于 1 即可】

$$\begin{aligned} \text{于是} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-\alpha-x}) dx &= -\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(e^{-\alpha-x})^n}{n} dx = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-nx} dx \\ &= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \int_0^{\infty} (nx)^{\frac{1}{2}} e^{-nx} d(nx) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \int_0^{\infty} t^{\frac{3}{2}-1} e^{-t} dt = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \\ &= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi} e^{-n\alpha}}{2n^{\frac{5}{2}}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{于是} \ln \Xi &= g \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi} e^{-n\alpha}}{2n^{\frac{5}{2}}} = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \\ &= g \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}}, \text{ 定义 } z := e^{-\alpha}, \text{ 称为速度(绝对活性度)。接着定义 Bose-Einstein 函数} \\ g_v(z) &:= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^v}, \text{ 于是 } \ln \Xi = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z). \text{ 【之后会用到 } g_v(z) \text{ 的递推关系:} \\ z \frac{d}{dz} g_v(z) &= g_{v-1}(z) \text{】} \end{aligned}$$

【一个有点意思的想法: 经典时,  $e^{\alpha} = \frac{Z}{N} = \frac{d^3}{\lambda_T^3}$ , 于是,  $\frac{V}{\lambda_T^3} = \frac{d^3 \cdot N}{\lambda_T^3} = N e^{\alpha} = N \frac{Z}{N} = Z$ , 只不过这里的 $\Xi$ 不再是以前的 $Z$ 了,  $e^{\alpha}$ 与 $\Xi$ 的关系也不像之前那样了。我曾有短暂的幻觉以为 $\frac{V}{\lambda_T^3}$ 能进一步简化为某/另一个漂亮的因子。现在看来其中的、以及之后的 $g \frac{V}{\lambda_T^3}$ , 均可简写做经典的 $Z$ , 但除此之外没什么大用, 还容易被别人说混淆了量子与经典】

$g_v(z)$ 这个函数很有意思, 它不仅像这样因出自物理问题而亟待研究, 在纯粹的数学上也有其风光的地方:  $g_v(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^v} = 1 + \frac{1}{2^v} + \frac{1}{3^v} + \dots = \zeta(v)$ , 叫做黎曼 Riemann  $\zeta$ 函数。虽然若 $v$ 是实数且 $v > 0$ , 则 $\zeta(v) > 0$ , 但若 $v$ 是个复数, 则 $\zeta(v)$ 可 $= 0$ , 即 $\zeta(v) = 0$ 在复数域有零点。黎曼猜想: 它所有的零点都是 $v = \frac{1}{2} + yi$ 的形式, 即其所有零点的实数部分永远是 $\frac{1}{2}$ 。

## 1. 平均粒子数 $\bar{N}(Z)$

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = -\frac{\partial z}{\partial \alpha} \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = z \frac{\partial}{\partial z} \left[ g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \right] = g \frac{V}{\lambda_T^3} z \frac{g_{\frac{5}{2}-1}(z)}{z} = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z). \text{ 【只有 } z \text{ 中含有 } \alpha, \lambda_T^3 \text{ 中不含 } \alpha \text{】}$$

【这个式子除此之外大有用处, 写到 100 页我才回过头来看看他, 老师也没提, 只在作业里略微带过, 幸好我当时耀武扬威地错得闪闪烁烁, 被李楠给纠正了 = =, 不然我还发现不了这个好东西:  $g_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{1}{g} \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3 = \frac{1}{g} \frac{\lambda_T^3}{d^3}$ , 这家伙不就是当初经典时候用 $Z$ 表示的 $z = e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$ 么!!】

【注：如果经典的 $\alpha$ =量子的 $\alpha$ (其实，它俩的不等，应该就是的 $\mu$ 不等，即 $\mu$ 与温度有关)，则 $e^{-\alpha}=\frac{N}{Z}$ 无论在经典统计( $e^{-\alpha}$ 被认为是经典的 $e^{-\alpha}$ )还是在量子统计里( $e^{-\alpha}$ 被认为是量子的 $e^{-\alpha}$ )，均是正确的，这是由经典配分函数 $Z$ 的定义

$N=\sum_l a_l=\sum_l g_l e^{-\alpha-\beta \epsilon_l}=e^{-\alpha} \sum_l g_l e^{-\beta \epsilon_l}=Z$  决定的；这正如并非只有等温过程才可谈  $F$  一样， $N, Z$ 是可以在量子统计里用的，只需注意  $N, Z$ 在定义上只能是/总是经典的  $N, Z$ 即可；但是量子的 $\frac{1}{g} \frac{\lambda^3}{d^3}$ 是否可直接写作量子的 $e^{-\alpha}$ ？——这取决于经典的  $N$  是否是量子的  $\bar{N}$ ，如果是，则我觉得在我的逻辑下，这是可行的：因为 $\bar{N}=g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z)=Z g_{\frac{3}{2}}(z)$ ，得到 $g_{\frac{3}{2}}(z)=\frac{\bar{N}}{Z}$ ，而又有经典的 $e^{-\alpha}=\frac{N}{Z}$ ，于是如果(经典的) $N$ =(量子的) $\bar{N}$ ，则 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ =经典的 $e^{-\alpha}$ =量子的 $e^{-\alpha}$ ；但是从另一个角度，由于逸度 $z:=e^{-\alpha}$ 在量子 and 经典处都这么定义，那么根据“经典的 $\alpha$ =量子的 $\alpha$ ”，一方面有经典的 $z$ =经典的 $e^{-\alpha}$ =量子的 $e^{-\alpha}$ =量子的 $z$ ；另一方面有： $g_{\frac{3}{2}}(z)$ =量子的 $e^{-\alpha}$ =量子的 $z$ ，但由于 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ 中的 $z$ 是量子的 $z$ ，因此这个方程 $g_{\frac{3}{2}}(z)=z$ 是有解的！且解为 $z=0$ ，这就不合理。按理说 $z$ 只应是 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ 的一阶近似；因此这里的 $z$ 是经典的 $z$ ，即 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ =经典的 $z$ =经典的 $e^{-\alpha}$ ，且决不能说经典的 $\alpha$ =量子的 $\alpha$ ，否则就会因“(经典的) $N$ =(量子的) $\bar{N}$ ”的假设，而遇上 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ =(量子的) $z$ 的矛盾；而且因此 $\frac{N}{Z}$ 只能=经典的 $e^{-\alpha}$ 。所以归根到底，是因经典的 $\mu \neq$ 量子的 $\mu \rightarrow$ 经典的 $\alpha \neq$ 量子的 $\alpha \rightarrow$ 经典的 $z \neq$ 量子的 $z$ 】

【于是设 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ 为 $y$ ，则有 $y=g_{\frac{3}{2}}(z)=\sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{\frac{3}{2}}}$ ，而一般地对于 $y=\sum_{n=1}^{\infty} a_n z^n$ ，另设 $z$ 也可由 $y$ 级数展开 $z=\sum_{n=1}^{\infty} b_n y^n$ ，则将其代入 $y=\sum_{n=1}^{\infty} a_n z^n=\sum_{n=1}^{\infty} a_n (\sum_{i=1}^{\infty} b_i y^i)^n$ ，比较两边的 $y$ 的各次项系数，或者将左边的 $y$ 移到右边来，令右侧的 $y$ 的各次幂系数 $=0$ ，可得 $b_1=\frac{1}{a_1}$ 、 $b_2=-\frac{a_2}{a_1^2}$ 、 $b_3=-\frac{2a_2^2-a_1a_3}{a_1^5}$ ，也就是说，由于我们已知了 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ ，也就知道了 $y$ 的各展开系数 $a_n$ 们，那么 $z=g_{\frac{3}{2}}^{-1}(y)$ 的展开系数 $b_n$ 们，也知道了；同样的道理若先知道 $b_n$ ，反解各 $a_n=a_n(b_1, \dots, b_i, \dots)$ 的表达式也是一样的(不信你可从两个方面试一试)。】

【数学上这可真是将解析转化为级数、并反解后再级数求和为解析形式的良方啊！——再也不需为形如 $y=y(x) \rightarrow x=x(y)$ 的反解问题发愁了：即使 $y=f(y, x)$ ，如果可分离成 $y=f(x)$ 的形式，也可强制做出 $x=f^{-1}(y)$ 的级数解来，即使可能该级数没法表示成初等函数 $f^{-1}(\cdot)$ 。而且转念一想，这件事情其实早就发生在我身上了、我早就在非理论即实践领域遇到过该问题及其解决方案了——可能我的弹弹堂辅助的 VBA 反解语句，所调用的 EXCEL 单变量求解功能，就是采用了此方法！！！一定是这样！！！而且这功能还仅限于单变量，这进一步证实了一定是这样。写 EXCEL 的这个程序的家伙真聪明！！他肯定不是用迭代的笨办法做的！—— $M$ 可写成 $x$ 的级数形式，且因超越方程左侧即关于 $x$ 的函数的具体形式已经给出， $M$ 展成的 $x$ 的级数的系数也已经确

定, 那么  $x$  展成  $M$  的级数, 其系数也已经确定, 给出不同的  $M$  的值, 就可确定  $x$  值! 李楠真是给我架起了理论和实践的桥梁啊...】

【物理上它也再有用不过了:  $z = \sum_{n=1}^{\infty} b_n y^n = y - \frac{1}{2^2} y^2 + (\frac{1}{4} - \frac{1}{3^2}) y^3 + \dots$ , 于是我们现在就至少有途径来表示  $z$  了! 之后我为了找  $z$  和  $\alpha$ 、 $\mu$  的表达式, 可是费了千辛万苦也没给整出来。而现在,  $z = g_{\frac{3}{2}}^{-1}(y)$  便可以用  $y$ 、 $g_{\frac{3}{2}}(z)$ 、经典的  $e^{-\alpha}$ 、 $\frac{N}{Z}$ 、 $\frac{1}{g} \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3$ 、 $\frac{1}{g} \frac{\lambda_T^3}{d^3}$  的级数形式来表示, 那么最好的表达方式是啥呢? 首先肯定不应该是  $g_{\frac{3}{2}}(z)$ , 哪有用  $z$  去表  $z$  的? 最好的当属  $\frac{1}{g} \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3$ ! 因为它既不牵涉同样未知的  $\alpha$  (何况该  $\alpha$  还是经典的), 又不牵涉与经典相关的  $\frac{N}{Z}$ 、也不像  $\frac{1}{g} \frac{\lambda_T^3}{d^3}$  那么“微观”。——更一般地,  $\bar{N}$  的表达式本身就是  $z$  的反解公式, 这建立在  $\bar{N}$  已知的条件下; 以至于接下来的每一个式子, 比如如果知道了  $p$  或者  $U$  (或者体系的  $p$ 、 $U$  不变), 则它们也都可反解出  $z$  来; 所以可见  $g_{\frac{3}{2}}(z)$  也能用作反解的级数, 跟之前的预言搭上了边。另外, 理想费米气体的  $\bar{N}, p, U$  也同时都是那里的  $z$  的反解工具, 不过这也只针对这里的量子气体而言】

【下面我们就举个弹弹堂的例子: 对于  $1 - e^{k \cdot t} + k \cdot t = M$ , 将中间的  $e$  指数展开到  $k \cdot t$  的三次方项, 即  $e^{k \cdot t} = 1 + k \cdot t + \frac{(k \cdot t)^2}{2} + \frac{(k \cdot t)^3}{6}$ , 代入即  $-k \cdot t - \frac{(k \cdot t)^2}{2} - \frac{(k \cdot t)^3}{6} + k \cdot t = M$ , 得到  $-\frac{(k \cdot t)^2}{2} - \frac{(k \cdot t)^3}{6} = M$ , 这相当于  $a_1 = 0$ ,  $a_2 = -\frac{1}{2}$ ,  $a_3 = -\frac{1}{6}$ , 于是  $b_1 = \frac{1}{a_1} = \infty$ 、 $b_2 = -\frac{a_2}{a_1} = \infty$ 、 $b_3 = -\frac{2a_2^2 - a_1 a_3}{a_1^3} = \infty$ ? 其实两个互相转换的级数  $y, z$ , 没有零次项, 就已经很可疑了 = =. 要么都没有零次项, 要么都有零次项且相等, 不然这种方法没法做: 本来就是靠同次幂对应相等得出来的。所以同理, 这里由于左边没有 1 次项, 而没法做下去了。二者必须至少都有 1 次项, 即它们都得不是 0, 才能用这种方法做。——此时由于  $M$  很小  $\ll 1$  (则左边展开的高次项对解影响不大, 或者说解并不趋向于  $\ln(-M)$ ), 且我们只求  $t > 0$  所对应的正解  $k \cdot t > 0$ , 所以应用三次 or 四次方程的公式来近似求解就行了】

## 2. 压强 $p(Z)$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[ g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \right] = g \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z).$$

## 3. 内能 $\bar{U}(Z)$

$\bar{U} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} g_{\frac{5}{2}}(z) \right] = \frac{3}{2} kT \cdot g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{3}{2} kT \cdot \ln \Xi$ . 【用到了  $\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$ ; 只有  $\lambda_T^3$  中含有  $T$ ,  $z$  中不含  $T$ ; 但按理说  $z$  中有  $\alpha$ ,  $\alpha$  中有  $\beta, \mu$ , 而二者均是温度的函数, 所以...先不要管...】



## 4.各量偏离非简并的程度

①.1.2.相比较, 得状态方程:  $\frac{pV}{NkT} = \frac{g \frac{kT}{\lambda_T^3} g_5(z) \cdot V}{g \frac{kT}{\lambda_T^3} g_3(z) \cdot kT} = \frac{g \frac{V}{\lambda_T^3} g_5(z)}{g \frac{V}{\lambda_T^3} g_3(z)} = \frac{g_5(z)}{g_3(z)} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^2}} < 1$ , 理想气体

的它=1。【这里的N该写作 $\bar{N}$ ?】

②.1.3.相比较, 即将U与经典情况下的单原子的内能比较, 同样有

$\frac{U}{\frac{3}{2}NkT} = \frac{\frac{3}{2}kT \cdot g \frac{V}{\lambda_T^3} g_5(z)}{\frac{3}{2}NkT} = \frac{g \frac{V}{\lambda_T^3} g_5(z)}{N} = \frac{g_5(z)}{g_3(z)} < 1$ 。【D(ε)连同用它推出来的U, 也均是单原子的量子气体的】

在弱简并条件下, 即 $e^\alpha > 1$  但大不了多少, 而 $z < 1$  也小不了多少, 此时 $\frac{g_5(z)}{g_3(z)} \approx$

$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^2}} \approx 1 - \frac{1}{2^2} g_3(z) = 1 - \frac{1}{2^2} \frac{N}{V} \lambda_T^3 = 1 - \frac{1}{2^2} \frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}$ 。这意味着, T 越低, 越偏小, 越

量子, (但T不能太小, 否则 $e^\alpha = e^{-\frac{\mu}{kT}} > 1$  又成为经典气体了? 不,  $\mu = \mu(T)$  应会保证 $\frac{\mu}{kT} \rightarrow -0.000$  几)这是因为 Bose 气体每个量子态可多放几个量子, ∴粒子多倾向于往低能态走, 即使都挤在同一间房里。这样的挤在一起如同某种吸引作用导致的, 对应的势能为负值, 这就解释了附加内能是个负值。

【很奇怪, 级数的 $z$ 需 $< 1$  很多, 即 $z \rightarrow 0$  时, 才能将 $\frac{g_5(z)}{g_3(z)}$ 的分母分子中的后些项略去并均只保留2项(或许分母可只留下1; 或许李楠只是出于对称而分子分母都展两项, 但在做的时候, 分母只需 $\approx 1$  即可, 不然展开过程会麻烦很多了); 再将略去后的多项式对 $z$ 做泰勒展开, 此时即使 $z < 1$  小不到哪里去, 泰勒展开到无限项的值也是精确的, 但又只取了前两项...】

③.2.3.相比较, 即有 $\frac{U}{p} = \frac{3}{2}V$ , 得到 $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ 。之后的费米气体也满足此关系(因为只是替换工作)。所以不管是经典(经典属于玻色)还是玻色还是费米, 只要是非相对论性的, 都满足 $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ 。

④.对于相对论性的玻色气体,  $D(\epsilon) = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \epsilon^2$ ,  $\ln \Xi = -g \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \int_0^\infty (\beta\epsilon)^2 \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\epsilon}) d(\beta\epsilon) = -g \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-\alpha - x}) dx = g \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^4} = g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} g_4(z)$ 。【虽然此时 $e^\alpha = 1$ , 但仍有 $e^{-\alpha - x} < 1$ 。这意味着 $\ln(1 - e^{-\alpha - x})$ 仍可作泰勒展开】

$$\begin{aligned} \text{其中} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-\alpha-x}) dx &= - \int_0^\infty x^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{(e^{-\alpha-x})^n}{n} dx = - \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n} \int_0^\infty x^2 e^{-nx} dx \\ &= - \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^4} \int_0^\infty (nx)^2 e^{-nx} d(nx) = - \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^4} \int_0^\infty t^3 e^{-t} dt = - \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^4} \Gamma(3) = \\ &= - \sum_{n=1}^\infty \frac{2e^{-n\alpha}}{n^4}. \end{aligned}$$

于是, 其  $\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} g_3(z)$ ,  $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = g \frac{kT}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} g_4(z)$ ,  $U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} [g \frac{VT^3}{\pi^2 (\hbar c/k)^3} g_4(z)] = 3kT \cdot g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} g_4(z)$ 。三者中两两相除即有类似的东西, 比如其中之一  $\frac{U}{p} = 3V$ , 得到  $p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} \rho$ , 这就圆了我们之前的遗梦。

当然, 相对论粒子系统所处温度很高 ( $kT > m_0 c^2$ ), 而高温又提供了足够能量, 使得大量的粒子与反粒子对产生, 所以将像光子系统一样, 粒子数不守恒, 并因此体系的  $\mu = 0$ 。这样的话,  $z = 1$ , 则以上的诸如  $g_3(z), g_4(z)$  等都变为了  $\zeta(3), \zeta(4)$ 。  $\zeta(2n)$  均有闭式表达式, 且因此都是无理数; 但  $\zeta(2n+1)$  们没有特殊值。

⑤. 对于相对论性的费米气体,  $\ln \Xi = g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} f_4(z)$ ,  $\bar{N} = g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} f_3(z)$ ,  $p = g \frac{kT}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} f_4(z)$ ,  $U = 3kT \cdot g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} f_4(z)$ , 而数学上很容易证明  $f_v(1) = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{1}{n^v} = [1 - \frac{1}{2^v}] \zeta(v) - \frac{1}{2^v} \zeta(v) = [1 - \frac{1}{2^{v-1}}] \zeta(v)$ 。所以以上的诸如  $f_v(z)$  们都变为了  $[1 - \frac{1}{2^{v-1}}] \zeta(v)$ ; 而利用  $f_v(1)$  和  $g_v(1)$ , 我们可以得到一个有趣的东西:  $\sum_{n=2,4,6,\dots}^\infty \frac{1}{n^v} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^\infty [1 - (-1)^{n-1}] \frac{1}{n^v} = \frac{g_v(1) - f_v(1)}{2} (= \frac{1 - [1 - \frac{1}{2^{v-1}}]}{2} \zeta(v) = \frac{1}{2^v} \zeta(v))$ , 以及  $\sum_{n=1,3,5,\dots}^\infty \frac{1}{n^v} = \zeta(v) - \sum_{n=2,4,6,\dots}^\infty \frac{1}{n^v} = g_v(1) - \frac{g_v(1) - f_v(1)}{2} = \frac{g_v(1) + f_v(1)}{2} (= [1 - \frac{1}{2^v}] \zeta(v))$ , 看偶数公式的首尾其实是显而易见的, 其实  $f_v(1)$  就是通过该过程来的。【相对论性费米的  $e^\alpha = 1$ ,  $e^{-\beta \epsilon} < 1$  保证了  $e^{-\alpha-x} < 1$ ,  $\ln(1 + e^{-\alpha-x})$  可泰勒展开】

## 5. 熵 S(z)

$$\begin{aligned} S &= k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) = Nk(\frac{\ln \Xi}{N} + \alpha + \beta \frac{U}{N}) = Nk(\frac{g_5(z)}{g_3(z)} - \ln z + \beta \frac{3}{2} kT \frac{g_5(z)}{g_3(z)}) = \\ &= Nk(\frac{g_5(z)}{g_3(z)} - \ln z), \text{ 在弱简并条件 } e^\alpha > 1, z < 1 \text{ 下, } \frac{g_5(z)}{g_3(z)} \text{ 可进一步化简为 } 1 - \\ &= \frac{1}{2^2} \frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^2}, \ln z = \ln y - \frac{y}{2^2} = \ln[\frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^2}] - \frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(4\pi mkT)^2}; \text{ 在经典条件下, } \\ z^{-1} = e^\alpha = \frac{z}{N} = \frac{d^3}{\lambda_T^3} > 1, z < 1, \frac{g_5(z)}{g_3(z)} = 1, S &= Nk[\frac{5}{2} + \ln(g \frac{V}{N \cdot \lambda_T^3})] = Nk(\ln \frac{d^3}{\lambda_T^3} + \frac{5}{2}). \end{aligned}$$

## (二).理想费米气体

$\ln \Xi = \sum_l g_l \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}) = \int_0^\infty g \cdot D(\epsilon) \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon}) d\epsilon$   
 $= g \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty (\beta \epsilon)^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon}) d(\beta \epsilon) = g \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) dx$   
 $= g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} = g \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^{\frac{5}{2}}} = g \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z)$ , 其中 Fermi-Dirac 函数  $f_v(z) := \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^v}$ , 其递推关系与 B-E 函数  $g_v(z)$  一致。那么其  $\bar{N}, p, U$  也都仅仅是将  $g_v(z)$  替换为  $f_v(z)$  即可。

【其中  $\ln(1+x) = \int \frac{1}{1+x} dx = \int \sum_{n=0}^\infty (-1)^n x^n dx = \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \int x^n dx = \sum_{n=0}^\infty (-1)^n \frac{x^{n+1}}{n+1}$   
 $= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n}$ , 于是  $\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) dx = \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{(e^{-\alpha - x})^n}{n} dx =$   
 $\sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} e^{-nx} dx = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \int_0^\infty (nx)^{\frac{1}{2}} e^{-nx} d(nx) =$   
 $\sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \int_0^\infty t^{\frac{3}{2}-1} e^{-t} dt = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \Gamma(\frac{3}{2}) = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{\sqrt{\pi} e^{-n\alpha}}{2n^{\frac{5}{2}}}$ , 其实就相当于每一步去掉一个负号、乘上一个  $(-1)^{n-1}$ 。其他没有任何变化; 但费米的  $e^\alpha < 1$ , 于是  $e^{-\alpha} > 1$ , 难道  $\epsilon$  足够大、 $e^{-\beta \epsilon} < 1$  足够小以保证了  $e^{-\alpha - x} = e^{\frac{\mu - \epsilon_l}{kT}} < 1$ ? 或者说解析延拓后仍是该展开式? (只能是幻想)。即是否有  $\mu < \epsilon$ ? 如果不满足的话, 或许就不能这么先算  $\ln \Xi$ 、再算  $\bar{N}, p, U$  了, 而得用定义来积  $\bar{N}, U$ 】

同样  $\frac{pV}{NkT} = \frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}$ 、 $\frac{U}{\frac{3}{2}NkT} = \frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}$ , 在弱简并条件  $\frac{a_l}{g_l} < 1$  下, 它们  $= 1 + \frac{1}{\frac{5}{2}g} \frac{N}{V} \lambda_T^3 = 1 + \frac{1}{\frac{5}{2}g} \frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}$ 。这意味着, 费米子系统的压强较经典的更大, 但并不是粒子间的相互作用导致的压强  $p$  大, 因为对象是理想气体。这种增大, 纯属量子效应: 泡利不相容原理导致的有效的排斥作用——低能态已经填有粒子了, 不能再往低能态走了。等效斥力导致的附加内能是正的, 也与  $+$  对应。

## 七.玻色-爱因斯坦凝聚

BEC, Condensation, 凝聚, 意味着量子相变。

$e^\alpha > 1$ 、 $\lambda_T < d$ , 弱简并条件。从弱简并过渡到  $e^\alpha \rightarrow 1$ 、 $\lambda_T \rightarrow d$ , 则开始发生相变。即当  $T < T_C$  时, 基态  $\epsilon=0$  上开始出现宏观数量  $N_0$  的粒子凝聚。不过此时  $N_0(T_C)$  仍  $= 0$  (这种说法不准确, 只能说是  $N_0 < N$ ); 只是  $T < T_C$  之后,  $N$  才开始大量地落到  $\epsilon=0$  上, 此时  $N_0(T)$  才开始显著增加(随着  $T$  的继续降低)。【这里的  $N$  似乎是个定值, 对应的实验时的物质与环境不同, 是个闭系, 不像之前的  $\bar{N}$ , 是个统计平均值】

【基态能量 $\varepsilon=0$  是人为设定的，但从 $\mu<\varepsilon_0=0$  的角度上，牵扯到 $\mu$ 的物理量又该是绝对的，因此“不得不”设 $\varepsilon=0$ ，以符合玻色系统的 $\mu<0$ 】

每个能级(包括基态上的粒子数 $\bar{a}_0$ )都应有 $\bar{a}_l = \frac{g_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l-1}} = \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu}{kT}-1}} > 0$ ，意味着 $e^{\frac{\varepsilon_l-\mu}{kT}} > 1$ ，即 $\varepsilon_l > \mu$ 。那么只需满足对基态 $\varepsilon_0=0$  来说， $\varepsilon_0 > \mu$ ，即 $\mu < 0$ ，即可满足 $\mu < \varepsilon_l$ ；而之所以各 $\varepsilon_l \geq 0$ ，因为气体颗粒 $\in$  散射态，而散射态的能量 $E > 0$ 、束缚态的 $E < 0$ ？【当然，玻色系统的 $\mu < 0$  是在 $\alpha$ 得出时就给出了的】

根据 $N = \sum_l \bar{a}_l = \sum_l \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu}{kT}-1}}$ ， $T \nearrow$ 时， $N$  要不变， $e^{\frac{\varepsilon_l-\mu}{kT}}$  的分子 $\varepsilon_l - \mu$ 也 $\nearrow$ (大部分能级?)，则 $\mu \searrow$ ，所以 $\mu = \mu(T)$ 。可解得 $\mu$ 在高温时呈经典走势： $\mu(T) \sim -\frac{3}{2}T \ln T$ 。当 $T$ 较大时它为负，当 $T \rightarrow 0$  时它并非为正无穷，可用洛必达法则验证其 $-\frac{3}{2} \frac{\ln T}{1/T} \rightarrow 0^+$ ；这意味着经典的 $\mu(T)$ 在 $(0,1)$ 间有个 $>0$  的极大值，但我们不用理会它，因为它后面还会+一些项，使得图形有所变化；而且这是经典的情况，低温时不适用，只需考虑其高温走势。但当温度足够高时，动能超过了静能量，实物粒子变成辐射后， $\mu$ 会逐渐 $\rightarrow 0$ 。因此 $\mu$ 在后一段区间上也有一个低谷点，并在之后回升至 $0$ 。

【是通过 $z := e^{-\alpha} = e^{\frac{\mu}{kT}}$ ，得到 $\mu = kT \ln z$ ？不过这个方法或许只适用于经典情况，因为那里的 $z$ 、 $e^{-\alpha}$ 很容易用 $Z$ 表示出来： $z = e^{-\alpha} = \frac{N}{Z} = \frac{N}{\frac{V(2m\pi kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}}$ ； $\mu = kT \ln z =$

$kT \ln \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(2m\pi kT)^{3/2}}$ ；——但根据之前的 $z = y - \frac{1}{2^2}y^2 + (\frac{1}{4} - \frac{1}{3^2})y^3 + \dots$ ，我们现在就可用 $y = \frac{1}{g} \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3$ 来表示 $z$ ，进而表示 $\alpha$ 、 $\mu$ 了： $\mu = kT \ln[y(1 - \frac{1}{2^2}y)] = kT \ln y + kT \ln(1 - \frac{1}{2^2}y) \approx kT \ln y - kT \frac{y}{\frac{3}{2^2}} = kT \ln \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(2m\pi kT)^{3/2}} - kT \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(4m\pi kT)^{3/2}}$ ，相当于在弱简并(非经典非量子)的时候，会多一点修正】

## 1.相变的临界/转变温度 $T_C$

相变整个过程( $T \leq T_C$ )的 $\mu$ 均 $\rightarrow 0$ ， $\therefore$ 相变刚开始，即 $T = T_C$ 时，也有 $\mu \rightarrow 0$ ，于是 $N(T_C) = \sum_l \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu}{kT_C}-1}} = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2mkT_C)^{3/2} \int_0^\infty (\beta\varepsilon)^{1/2} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_C}-1}} d(\beta\varepsilon) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2mkT_C)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x-1} dx$ ，这意味着要计算诸如 $\int_0^\infty \frac{x^n}{e^x-1} dx$ 的积分；其中 $\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_C}-1}} = \frac{a_l}{g_l} = f_s$ 是有物理含义的。【李楠通常喜欢拿 $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos x}{1+x^2} dx = \frac{\pi}{e}$ 来测试一个学生的数学水平；其实可以直接沿用已推出的结论 $\bar{N} = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$ 来算 $N$ 的，因为 $z = e^{-\alpha} = e^{\frac{\mu}{kT}}$ ，而相变刚开始时的 $\mu = 0$ ， $T = T_C \neq 0$ ，所以 $z = e^{\frac{\mu}{kT_C}} = 1$ 。再加上不考虑自旋 $g = 1$ ，则 $\bar{N} = \frac{V}{\lambda_{T_C}^3} g_{3/2}(1) = \frac{V}{\lambda_{T_C}^3} \zeta(\frac{3}{2})$ ，这就是下一段的结论】

$\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = \Gamma(\frac{3}{2})\zeta(\frac{3}{2})$ , 于是  $N(T_C) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2m\pi k T_C)^{\frac{3}{2}} \zeta(\frac{3}{2}) = \frac{V}{\lambda_{T_C}^3} \zeta(\frac{3}{2})$ 。也就可以算得  $\frac{N}{V} \lambda_{T_C}^3 = \frac{\lambda_{T_C}^3}{d^3} = \zeta(\frac{3}{2}) = 2.612...$ , 即  $\frac{\lambda_{T_C}}{d} = 1.616$ , 这就回到/印证了之前  $\lambda_{T_C} \rightarrow 1 \cdot d$  的预言; 也可以解出此时的  $T_C = [\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta(\frac{3}{2})}]^{\frac{2}{3}} \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m\pi k} = [\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta(\frac{3}{2})}]^{\frac{2}{3}} \frac{2\pi\hbar^2}{mk} = \frac{2\pi}{[\zeta(\frac{3}{2})]^{\frac{2}{3}}} \frac{\hbar^2}{mk} [\frac{N}{V}]^{\frac{2}{3}}$ 。【 $\zeta(\frac{3}{2})$ 没有解析解, 但  $\zeta(x)$ 确实有特殊值: 如  $\zeta(2) = 1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \dots = \frac{\pi^2}{6}$ 】

## 2. $N_0(T \rightarrow 0) \neq 0$

$T < T_C$ 后, 基态开始凝聚大量的粒子  $N_0(T)$ , 但因  $D(\epsilon)$  从动量空间推来的, 以至于动量空间和能量空间在坐标原点的非相对论情形的量子态密度  $D(\epsilon) = \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} = 0$ , 这不符合实际: 特别是在低温的时候, 既然大家都往下层跑,  $N_0(T \rightarrow 0)$  不可能仍然  $= 0$ 。

这种错误来源于对  $\sum_l g_l$  转变为积分形式时, 没有给被叠加的物理量  $O_l$  加上一个  $\epsilon=0$  即  $l=0$  所对应的常数  $g_0 O_0$ , 或者最好说成漏掉了  $\sum_l g_l O_l$  中  $l=0$  的情形, 对于  $O=N$  而言,  $g_0 N_0 = \frac{g_0}{e^{\alpha}-1} = \frac{1}{e^{\alpha}-1} = \frac{e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}} = \frac{z}{1-z}$ , 基态简并度  $g_0$  为 1, 似乎是个什么定律保证的来着, 计算物理学老师孟祥颖说过, 好像是在介绍晶体场、能级分裂的时候。也就是说,  $\sum_l g_l = \sum_s \rightarrow \int D(\epsilon) d\epsilon$  应该被写为  $\sum_l g_l \rightarrow \int D(\epsilon) d\epsilon + O_{\epsilon=0}$ , 其中的/即之前的  $\int D(\epsilon) d\epsilon$  仅仅是  $\sum_l g_l$  中  $l$  从 1 取到  $\infty$  或上限值, 即它只是  $\sum_l g_l O_l$  该物理量的激发态的部分(的和), 没有包含其基态部分  $g_0 O_0$ 。

因此之前的  $N(T_C) = \sum_l \frac{g_l}{e^{\frac{\epsilon_l}{kT_C}} - 1} = \int D(\epsilon) \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT_C}} - 1} d\epsilon = \frac{V}{\lambda_{T_C}^3} \zeta(\frac{3}{2})$  左端需修正为  $N_{\epsilon>0}(T_C) = \frac{V}{\lambda_{T_C}^3} \zeta(\frac{3}{2})$ , 或者将右侧修正为  $N(T_C) = \sum_l \frac{g_l}{e^{\frac{\epsilon_l}{kT_C}} - 1} = N_{\epsilon>0}(T_C) + N_{\epsilon=0}(T_C) = \frac{V}{\lambda_{T_C}^3} \zeta(\frac{3}{2}) + N_0(T_C)$ ; 由于在任何  $T$  下均满足  $N(T) = N_{\epsilon>0}(T) + N_{\epsilon=0}(T)$ , 则当  $T \geq T_C$  时, 由于温度过高没有发生 BEC, 基态粒子数  $N_0(T) \rightarrow 0$ , 则  $N_{\epsilon>0}(T) \approx N(T)$ , 所以之前的  $N_{\epsilon>0}(T_C)$  也  $\approx N(T_C)$ ; 而一般认为即使是开系, 也有  $N(T) \approx N(T_C)$ 。

所以  $T = T_C$  时量子(玻色)气体的  $N(T_C) = \frac{V}{\lambda_{T_C}^3} \zeta(\frac{3}{2})$  无需修正, 之前  $T > T_C$  的量子  $N(T > T_C) = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$  也无需修正, 但实际上他们都表示激发态的粒子数们。

由于  $\mu_{T < T_C} = 0$ , 因此  $T < T_C$  时的  $N_{\epsilon>0}(T)$  与  $T = T_C$  时的积分结果完全一致, 只不过其中的  $T_C$  得换成  $T$ , 即有  $N(T < T_C) = \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta(\frac{3}{2}) + N_0(T) = \frac{N(T_C)}{\frac{V}{\lambda_{T_C}^3} \zeta(\frac{3}{2})} \cdot \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta(\frac{3}{2}) + N_0(T) = N(T_C) \frac{\lambda_{T_C}^3}{\lambda_T^3} + N_0(T) = N(T_C) (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}} + N_0(T)$ 。于是,  $N_0(T) = N[1 - (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}}]$ , 其中认为  $N(T < T_C) \approx N(T_C)$ , 即使这是个开系, 以至于  $N(T)$  不恒定。

【其中的  $N$  是个常数，我能理解，这样一来  $T_C$  对应的  $V$  也是个常数； $T > T_C$  的  $\bar{N} = g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$  中的  $V$  也是个常数， $\frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{\lambda_T^3} = \text{const.}$  以使得  $\bar{N}$  是个定值；如果  $N = \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta(\frac{3}{2}) + N_0(T)$  中的  $V$  也是个常数，则  $\lambda_T^3$  与  $N_0(T)$  协变，以使得  $N$  是个定值；所以三者中的  $N$ 、 $V$  都是同一个量和值】

$T=0$  时， $N_0=N$ ； $T < T_C$  时，基态上凝聚了  $N_0(T) = N[1 - (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}}]$  个粒子； $T \geq T_C$  时， $N_0(T) < N$ 、 $\frac{N_0(T)}{N} \sim 0$ 。——这样我们就能画出  $\frac{N_0(T)}{N} - T$  图。它的形状与之前的朗道相变理论中的 5). 自发磁化(3). 得出的  $M-T$  图非常像，几乎就跟低于居里温度的铁磁相变一个样， $T$  降到  $T_C$  后，继续降温，曲线仍往左凹(=往右凸)。

【这里的相变，并不是凝固一样，挤到一起。不是 3 维的坐标空间的相变，而是动量、能量空间的相变。——因为这里研究的是量子理想气体，粒子间无相互作用，只是全都到了同一个量子态、同一最低能级上。

而经典理想气体因无相互作用而不会凝固( $pV=NkT$  中保持  $V, N$  不变， $T \searrow$  则  $p \searrow$ )，以至于它不仅不会发生 BEC，连气液相变也不会发生。而量子气体虽也不会发生气液相变，但会发生 BEC】

将  $N$  中的  $N_0(T)$  部分称作 BE 凝聚体，在  $0 \leq T < T_C$  内是大量粒子的集合。由于  $T_C = \frac{2\pi}{[\zeta(\frac{3}{2})]^{\frac{2}{3}}} \frac{\hbar^2}{mk} [\frac{N}{V}]^{\frac{2}{3}} \propto n^{\frac{2}{3}}$ ，则看上去我们似乎可以通过提高数密度  $n$  的方式来提高  $T_C$ ，但当数密度  $n$  变大了，(量子)气体就非常容易在  $T_C$  之前就液化和固化，而不再是(量子)气体了，因而也就没有气体的  $T_C$  可言了，遵循的不再是气体的规律了。——但如果  $n$  变小了，气体变稀薄了，则  $T_C$  又很低，又对降温技术要求极高。

### 3.BE 凝聚体的热性质

现在我们来求内能  $U(T)$ ，由于基态粒子的  $\epsilon=0$  不贡献内能，因此求内能就相当于求激发态的能级能量之和，因而公式可直接沿用之前的  $U = \frac{3}{2} [1 - \frac{N_0(T)}{N}] kT \cdot g \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$   
 $= \frac{3}{2} [N - N_0(T)] kT \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} = \frac{3}{2} NkT \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}}$ 。

$T=T_C$  时， $z=1$ 、 $N_0 \approx 0$ ， $U_C = \frac{3}{2} NkT_C \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} = \frac{3}{2} NkT_C \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})}$ ； $T < T_C$  时，  
 $U = \frac{3}{2} NkT \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}}$ ； $T > T_C$  时， $U = \frac{3}{2} NkT \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} \approx \frac{3}{2} NkT [1 - \frac{1}{5} \frac{N}{2^{\frac{5}{2}} g} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}]$ ； $T \gg T_C$  时，  
 $U = \frac{3}{2} NkT$ 。——于是可以画出  $U-T$  曲线： $T \leq T_C$  的  $U \propto T^{\frac{5}{2}}$ ，因而稍微上凹/下凸些；



$T > T_C$  的  $U = \frac{3}{2} NkT [1 - \frac{1}{5} \frac{N}{2^{\frac{5}{2}} g} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}]$  仍是弯的, 但在缓缓回升, 并逐渐贴合于  $T \gg T_C$  的经典情况下的过原点的直线  $U = \frac{3}{2} NkT$ 。【该  $U-T$  图也可等价地表示为  $p-T$  图, 因为曾给出过这样的结果: 相对论性粒子的  $p = \frac{U}{3V}$ , 非相对论粒子的  $p = \frac{2U}{3V}$ , 这与经典、玻色、费米系统无关】

$T < T_C$  时的热容  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} Nk (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}} = 1.925 Nk (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}}$ , 与经典时的  $\frac{3}{2} Nk$  完全不同: 系数不同, 而且与  $T$  有关;  $T > T_C$  时,  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = Nk [\frac{15}{4} \frac{g_5(z)}{g_3(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_3(z)}{g_1(z)}]$ 。

当  $T$  从右侧  $\rightarrow T_C$  时,  $z = e^{-\alpha} = e^{\frac{\mu}{kT}}$  从  $< 1$  的方向  $\rightarrow 1$ , 于是  $g_{\frac{1}{2}}(z) \rightarrow g_{\frac{1}{2}}(1^-)$ , 而  $g_{\frac{1}{2}}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\frac{1}{2}}}$  是发散的(因为  $g_{\frac{1}{2}}(1) > g_1(1)$ , 而  $g_1(1)$  是发散的),  $\rightarrow \infty$ , 所以在  $T_C$  点处  $C_V(T_C^+) = Nk \frac{15}{4} \frac{g_5(1)}{g_3(1)} = \frac{3}{2} Nk \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} = C_V(T_C^-)$  是连续的——于是可以画出  $\frac{C_V}{Nk} - T$  曲线:  $T \leq T_C$  的  $\frac{C_V}{Nk} \propto T^{\frac{3}{2}}$ , 上凹到  $\frac{15}{4} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} = 1.925 > \frac{3}{2}$ ;  $T > T_C$  后依照  $\frac{15}{4} \frac{g_5(z)}{g_3(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_3(z)}{g_1(z)}$  开始缓慢下降, 并逐渐贴合于  $T \gg T_C$  的经典情况下的水平直线  $\frac{C_V}{Nk} = \frac{3}{2}$ 。【 $C_V(T_C^+)$  也可写作  $C_V^+$ , 因为没有任何其他特殊的横坐标了, 只有个  $T_C$  值得关注, 因此+只能指的是从正方向趋近  $T_C$ 】

从中也可见任何系统的  $C_V$ , 在  $T \rightarrow 0$  时, 总  $\rightarrow 0$ 。

我们在上上一段中隐含地提到  $T_C$  是个极值点, 但只有当连续函数在极值点处的导数存在时, 其导数才  $= 0$ ; 说不定这里并不是个光滑的小山包, 而是个 cusp 尖点。即以上我们只证明了  $C_V$  在  $T_C$  处的连续性, 于是  $\mu$ 、 $\frac{\partial \mu}{\partial T} = s$ 、 $\frac{\partial s}{\partial T} = c$  三者均连续了。还需看  $\frac{\partial c}{\partial T}$  的连续性, 以判断 BEC 是否是三级相变。

$T < T_C$  时,  $(\frac{\partial C_V}{\partial T})_V = \frac{45}{8T} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} Nk (\frac{T}{T_C})^{\frac{3}{2}}$ ;  $T > T_C$  时,  $(\frac{\partial C_V}{\partial T})_V = Nk \{ \frac{45}{8T} \frac{g_5(z)}{g_3(z)} - \frac{9}{4T} \frac{g_3(z)}{g_1(z)} - \frac{27}{8T} \frac{[g_3(z)]^{\frac{3}{2}} g_1(z)}{[g_1(z)]^3} \}$ 。李楠说, 当学生时, 要把这些书上所有回避的地方都补上; 至少这辈子得来一遍。——这话说得简直不要太好, 一辈子确实就这么一次机会能探个究竟, 看看这些东西到底长什么样子, 之后你有每一个理由没法看这些东西。所以我很珍视这些被大多数人白白浪费的生命片段们。

可以算出,  $(\frac{\partial C_V}{\partial T})_V^- - (\frac{\partial C_V}{\partial T})_V^+ = \frac{27 Nk}{16\pi T_C} [\zeta(\frac{3}{2})]^2 = 3.665 \frac{Nk}{T_C}$ 。朗道直接给出了这个结果。相变对应对称性被打破, 那 BEC 打破的是什么对称性呢? —— $U(1)$  对称性,  $U = \text{Unitary}$  么正/酉。

气液相变，变之前和之后，系统都是均匀各向同性的，它似乎没有打破对称性，以至于算不上相变？固液相变就算相变，因为晶体是有序的。(即使固相属于非晶体，短程有序也叫有序？即使长程无周期性，只要相对气体有序即可吧，正如液之于气？)

## 八.光子气体

**热辐射**与光子气体是同义词。杂乱无章的辐射和井然有序的辐射都不难分析，但李楠却说热力学系统是高于电磁学系统的；看样子电动力学还是要放在大二而不是大三教学呀。

这些特征将光子系统简化了：1.每个粒子的  $m=0$ 、 $v=c$ ，是个相对论系统。2.数不守恒 3.光是玻色子， $s=1$ ， $g=2s+1=2$ 。4.光只与带电粒子相互作用，光子间无相互作用，这样就可看做理想气体(是真的绝对理想，不像理想气体那样近似忽略了相互作用)。——总而言之，光子系统是个：**相对论性的理想 Bose 气体**。

对光子而言，我们不太喜欢用  $\int d\varepsilon$ ，而是  $\int d\omega$ 。虽然二者是等效的：通过  $\varepsilon=\hbar\omega$ ，以及  $d\varepsilon=\hbar \cdot d\omega$ 。——对于相对论性的玻色气体， $D(\varepsilon)=\frac{g4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3} \varepsilon^2 \xrightarrow{\varepsilon=\hbar\omega} \frac{g4\pi V}{\hbar(2\pi c)^3} \omega^2$ ，而若要在  $d\varepsilon=\hbar \cdot d\omega$  的条件下，使得  $\omega \sim \omega+d\omega$  内的量子态数对应上  $\varepsilon \sim \varepsilon+d\varepsilon$  内的量子态数，即  $D(\varepsilon)d\varepsilon=D(\omega)d\omega$ ，则可知此时  $D(\omega)=\hbar D(\varepsilon)=\frac{g4\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2$ 。这就得到了  $V$  内、 $\omega \sim \omega+d\omega$  的量子态数(量子态在  $\omega$  轴上的分布)  $\frac{8\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\omega$ ，即  $a_l=\frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}}-1}$  中的  $g_l=D(\varepsilon)d\varepsilon=D(\omega)d\omega$

$$=\frac{8\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\omega。$$

然后就得到  $V$  内、 $\omega \sim \omega+d\omega$  的光子数(光子数分布)  $a(\omega)=f_s g_l=$

$$\frac{D(\omega)d\omega}{\frac{\varepsilon_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}}-1}}=\frac{8\pi V}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} d\omega，$$

以及**能量分布**( $V$  内、 $\omega \sim \omega+d\omega$  的光子的总能量)  $a(\omega, V)\varepsilon$

$$=\frac{8\pi V\hbar}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1} d\omega。$$

于是**能量密度谱**(单位体积、单位  $d\omega$  内的能量)出炉：

$\rho(\omega, T)=\frac{a(\omega, V)\varepsilon}{V \cdot d\omega}=\frac{8\pi\hbar}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$  (它也应满足  $\frac{D(\omega)}{\frac{\varepsilon_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}}-1}} \frac{\varepsilon}{V}=D(\omega) \frac{\frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1}}{V}=\rho(\omega, T)$ ，待会我们会将其与经典做法对比)。它就是大名鼎鼎的**普朗克 Planck 公式**，在现在的统计物理学里很自然地就推出来了，但是他当时推了好一阵子，还是连蒙带猜。【这就是为啥带  $d\omega$  的才能叫分布：因为  $a_l$  叫分布，而中  $a_l$  有  $g_l$ 、 $g_l=D(\varepsilon)d\varepsilon=D(\omega)d\omega$  中有  $d\omega$ ；所以  $a(\omega)$  中有  $d\omega$ ；不带  $d\omega$  的叫密度或密度谱；从单位上也能看出】

用  $\rho - \omega$  图来表示，则对于给定的  $T$ ， $\rho(\omega)$  的图像如同麦克斯韦速率分布，有个小山包；当  $T$  增大时， $\rho(\omega)$  图像的山顶往  $\nearrow$  移动。

## 1.极限

(1).**高温、低频**:  $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ , 则  $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$  可展开,  $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \approx \frac{\hbar\omega}{kT}$ , 于是  $\rho(\omega, T) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \omega^2 kT$ , 此即**瑞利-金斯公式**(R-J), 它可由经典方法推得。

【瑞利, 最大的贡献在于提出了群速度  $u$  的概念(光学、电动力学中都有涉及), 电动力学中谐振腔/波导中的相速度  $v$  可超光速; 除此之外, 光学中的分辨极限/瑞利判据, 也是他提出来的】

(2).**低温、高频**:  $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ , 则  $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \approx e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$ , 于是  $\rho(\omega, T) = \frac{8\pi\hbar}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}$ , 此即**维恩 Wien 公式**, Wien 即德语里的 Vienna 的意思。

## 2. $\rho(\lambda, T)$

利用  $\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi c}{\lambda}$  (或者直接  $\omega = kc$ )、 $d\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda$ , 得  $\rho(\omega, T) \cdot d\omega = \frac{8\pi\hbar}{(2\pi c)^3} \frac{(\frac{2\pi c}{\lambda})^3}{e^{\frac{\hbar}{kT} \frac{2\pi c}{\lambda}} - 1} \cdot -\frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda = \rho(\lambda, T) \cdot (-d\lambda)$ , 于是  $\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi\hbar}{(2\pi c)^3} \frac{(\frac{2\pi c}{\lambda})^3}{e^{\frac{\hbar}{kT} \frac{2\pi c}{\lambda}} - 1} \cdot \frac{2\pi c}{\lambda^2} = \frac{8\pi\hbar}{\lambda^5} \frac{2\pi c}{e^{\frac{\hbar}{kT} \frac{2\pi c}{\lambda}} - 1} = \frac{16\pi^2\hbar c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{2\pi\hbar c}{\lambda kT}} - 1}$ . 它长得再怎么干净。虽然  $\rho(\lambda)$  的图像也是中间高、两边  $\rightarrow 0$ , 但  $T$  升高时,  $\rho(\omega)$  的山顶往  $\searrow$  走。

## 3.极值点

$\frac{d}{d\omega} \rho(\omega, T) = 0$ , 得到一个超越方程, 其数值解为  $\omega_m = 2.821 \frac{kT}{\hbar}$ ;  $\frac{d}{d\lambda} \rho(\lambda, T) = 0$  的数值解为  $\lambda_m = \frac{2\pi\hbar c}{4.965kT}$ , 于是  $\lambda_m T = 2.898 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{K}$ , 此即**维恩位移定律**。

很奇怪,  $\lambda_m \omega_m = \frac{2\pi\hbar c}{4.965kT} \cdot 2.821 \frac{kT}{\hbar} = \frac{2.821}{4.965} 2\pi c \neq 2\pi c$ , 这在数学上是很好理解的: 它应该是因  $d\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda$  而引入的  $\frac{2\pi c}{\lambda^2}$  所造成的差别, 因而甚至 1.2. 这两个分布都不是同一个分布。但是, 物理上这怎么解释呢? 或许仍旧是因为  $d\lambda$ 、 $d\omega$  都变成了单位长度, 而不像之前的  $d\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda$  那样因产生了关联: 若一个是单位长度, 则另一个不是单位长度, 的缘故。——统计粒子数的区间长度发生了些许改变, 所以二者之间有了  $\frac{2.821}{4.965}$  这么点小的偏差。

它的应用: 比如我们测出了太阳的  $\lambda_m = 0.5 \mu\text{m}$ , 则可推知太阳的表面温度  $T \sim 6000\text{K}$ , 看着温度高, 其实其对应的能量  $kT < 1\text{eV}$ , 勉强能把 H 原子上的电子上下

激发弹跳。但要注意 6000K 并不是因此而得到的，即不是从电子上下跃迁得来的。它来自太阳深处、原子深处，这两种大小的球形空间中心区域的静默的狂欢。

#### 4.总能量密度(谱)

$$\rho(T) = \int_0^\infty \rho(\omega, T) d\omega = \int_0^\infty \frac{8\pi\hbar}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega = \frac{8\pi\hbar}{(2\pi c)^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx =$$
  

$$\frac{8\pi\hbar}{(2\pi c)^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{8\pi k^4}{(2\pi c\hbar)^3} T^4 \cdot 6 \cdot \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^2 k^4}{15\hbar^3 c^3} T^4 = \frac{4\sigma}{c} T^4$$
，这么写仅是为了其他地方简单些。 $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2}$  叫做 Stefan-Boltzmann 常数。【注：该结果  $\rho(T)$  也可由下 6. 的  $\bar{U}$  得到】

在热力学框架下的热辐射处，我们只给出了  $\rho(T) = aT^4$ 。

#### 5 通量密度 J

利用碰壁数  $\Gamma = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v}$ ，则单位时间、单位横截面积的能量： $J = \Gamma \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{\varepsilon} \bar{v} = \frac{1}{4} \frac{U}{V} \bar{v} = \frac{1}{4} \rho c = \sigma T^4$ 。 $\sigma$  为简化此式而定义，所以严格地说， $J = \sigma T^4$  才是 Stefan-Boltzmann law。

#### 6.沿用相对论性的玻色气体的结论

$\ln \Xi = g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} g_4(1) = \frac{2V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^2 V}{45 (\hbar c \beta)^3}$ ， $\bar{N} = g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} g_3(1) = \frac{2\zeta(3)k^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} T^3 V$  (与  $T$  有关不守恒)， $p = g \frac{kT}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} g_4(1) = \frac{\pi^2 k^4}{45 \hbar^3 c^3} T^4$ ， $U = 3kT \cdot g \frac{V}{\pi^2 (\hbar c \beta)^3} g_4(1) = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 V$ 。光子气体当然也满足相对论玻色气体的  $p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} \rho$ 。

光子的平均能量  $\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} = \frac{\frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 V}{\frac{2\zeta(3)k^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} T^3 V} = \frac{\pi^4}{30\zeta(3)} kT = 2.701kT$ ，比  $\frac{3}{2}kT$  多了 1 倍少点。事实上所有相对论性玻色气体  $\mu = 0$ 、 $z = 1$  都有此结论。或许我们还可求出  $\bar{\omega} = \frac{\bar{\varepsilon}}{\hbar}$ 。

熵  $S = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) = k(\ln \Xi + \beta U) = U \left( k \cdot \frac{\ln \Xi}{U} + \frac{1}{T} \right) = U \left( k \cdot \frac{\frac{\pi^2 V}{45 (\hbar c \beta)^3}}{\frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 V} + \frac{1}{T} \right) = U \left( k \cdot \frac{1}{3kT} + \frac{1}{T} \right) = \frac{4U}{3T}$ 。

热容  $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{4}{3T} \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 V \right)_V = \frac{4U}{T}$  (或者直接  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ )、 $C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \infty$  (因为  $p(T) = \frac{1}{3} aT^4$ )。

## 7.瑞利-金斯公式的经典推导, 以及当时 planck 的量子化修正

①.理论力学里喜欢把要研究的东西, 转到傅里叶空间, 让它们全都变成谐振子。现把热辐射(电磁波)也分解为, 无穷多个(这个无穷多个, 其实数量上与光子数相同, 光子数  $N \rightarrow \infty$ , 因而它  $\rightarrow \infty$ ? 这个可能得斟酌斟酌)简谐振动(即写成像函数的傅里叶积分), 每一个称为一个简正模(mode)。

用标、矢势  $\varphi, \mathbf{A}$  来描绘  $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ :  $\begin{cases} \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \end{cases}$ , 通过麦克斯韦方程组中的两个方程, 得到达朗贝尔方程  $\begin{cases} \nabla^2 \varphi + \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{A} = -\frac{\rho_f}{\epsilon_0} \\ \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t}) = -\mu_0 \mathbf{J}_f \end{cases}$ 。选洛伦兹规范  $\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$ , 则方程变为  $\begin{cases} \nabla^2 \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -\frac{\rho_f}{\epsilon_0} \\ \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\mu_0 \mathbf{J}_f \end{cases}$ , 加上真空无源条件  $\begin{cases} \rho_f = 0 \\ \mathbf{J}_f = \mathbf{0} \end{cases}$ , 则  $\begin{cases} \nabla^2 \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \\ \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mathbf{0} \end{cases}$

对于  $\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mathbf{0}$ , 将方程的解  $\mathbf{A}(t, \mathbf{x})$  展开为三维形式的傅里叶积分(参见数学物理方法里的多重傅里叶积分): 根据数物, 有  $f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{w}) e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{w}$ , 而在物理上,  $\mathbf{w}$  在含义上是波矢  $\mathbf{k}$ , 于是  $\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{F}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{k}$ , 其中  $\mathbf{F}(\mathbf{k}) = \mathcal{F}[\mathbf{A}(\mathbf{x})]$ , 是  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  的像函数; 而  $d\mathbf{k} = dk_1 dk_2 dk_3$ , 即  $\mathbf{k}$  空间的一个体积元。

那么  $\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{F}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{k}$ , 其中  $\mathbf{F}(t, \mathbf{k}) = \mathcal{F}[\mathbf{A}(t, \mathbf{x})]$ 。现将其代入方程  $\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mathbf{0}$ , 得到  $-c^2 \nabla^2 [\mathbf{F}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}] + \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\mathbf{F}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}] = -c^2 (i\mathbf{k})^2 [\mathbf{F}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}] + \ddot{\mathbf{F}}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = 0$ , 即有  $\ddot{\mathbf{F}}(t, \mathbf{k}) + c^2 k^2 \mathbf{F}(t, \mathbf{k}) = 0$ , 设  $\omega = ck$ , 这就回到了谐振子的方程  $\ddot{x} + \omega^2 x = 0$ 。于是解得  $\mathbf{F}(t, \mathbf{k}) = \mathbf{C}(\mathbf{k}) e^{-i\omega t}$ 。【注: 其间  $\nabla^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$  用到了电动力学中推导过的  $\nabla e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \hat{\mathbf{R}}$ ,  $\nabla e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} = i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ 】

将其带回  $\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{F}(t, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{C}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k}$ , 利用周期性边界条件  $\mathbf{A}(x, y, z) = \mathbf{A}(x + L, y, z) = \mathbf{A}(x, y + L, z) = \mathbf{A}(x, y, z + L)$ , 得到  $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$ 。可见, 虽然电磁波  $\mathbf{A}(t, \mathbf{x})$  在位形空间中是连续分布的, 但由于光子体系容器  $V$  的限制, 其在  $\mathbf{k}$ -space 中是不连续分布的。

并且由于  $\mathbf{F}(t, \mathbf{k}) = \mathbf{C}(\mathbf{k}) e^{-i\omega t}$ 、 $\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{C}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k}$  都共用同一个  $\mathbf{k}$ , (按理说  $\mathbf{F}(t, \mathbf{k})$  中  $\mathbf{k}$  是不是波矢也不好说( $\mathbf{E}, \mathbf{B}$  里的  $\mathbf{k}$  才等价于光子的波矢, 但从光子  $\rightarrow \mathbf{E}, \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{F}$ ,  $\mathbf{k}$  到底是不是一脉相承的?), 即使是, 它也可能只是  $\mathbf{F}(t, \mathbf{k})$  的波矢, 而  $\mathbf{k}$  在  $\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{C}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k}$  中只是个被积变量而已, 与  $\mathbf{A}$  根本没关系, 何况  $\mathbf{A}$

只是 $(t, \mathbf{x})$ 的函数; 可能因为 $\mathbf{A}$ 是 $\mathbf{B}$ 的环路积分, 而 $\mathbf{A}$ 也是 $\mathbf{F}$ 的三维积分, 而先升格后降格, 以至于 $\mathbf{F}$ 与 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ 地位平等而共享一个 $\mathbf{k}$ 了?) 则每个简正模 $\mathbf{F}(t, \mathbf{k})$ 在  $k$ -space 中也是不连续分布的, 而且其在  $k$ -space、 $p$ -space 中的量子态密度、以及量子态数目, 都与光子(即 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ )的量子态密度、数目相同(量子态密度相同很好理解, 只是因为 $\mathbf{F}$ 沿用了 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ 的 $\mathbf{k}$ 而已; 但为什么说数目也相同呢? ——计算物理学引入的简正坐标、线性代数对此均给出了解释, 简振模 $\mathbf{F}(t, \mathbf{k})$ 仅仅是人们把交叉项  $ddd$  变成平方项的工具, 体系自由度没有多也没有少, 只是通过它, 将矩阵对角化了而已、化二次型为标准型了而已; 何况我们已经说明了这里的 $\mathbf{F}$ 与 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ 平权)。

同样的道理,  $\mathbf{F}(t, \mathbf{k})$ 、 $\mathbf{A}(t, \mathbf{x})$ 、 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$  共用一个 $\omega$ (这个不像  $k$ , 它是绝对通用的; 从三者之间的函数关系就可看出,  $e^{-i\omega t}$ 部分是独立的; 或许对于光子体系而言, 这三者的 $\omega$ 不仅通用,  $k$ 也必然通用: 因为对于光子,  $\omega$ 通用则能量 $\hbar\omega$ 通用, 除以  $c$  后动量  $p$  也通用, 再除以 $\hbar$ 后则波矢  $k$  通用?), 于是, 现在我们可以沿用之前的, 光子的量子态密度, 来描述简正模的量子态密度。

而我们之前推导过  $V$  内、 $\omega \sim \omega + d\omega$  的光子的量子态数(量子态分布)为  $D(\omega)d\omega = \frac{8\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\omega$  ( $g(\omega) = D(\omega)d\omega \neq 1$ , 即各个能级上的简正模的简并度与光子相同), 则由于 $\omega$ 的相等, 简正模的量子态密度/分布也应如此——而且即使 $\omega$ 不对应, 但只要简正模/谐振子仍然可看做相对论性玻色子, 则它的量子态密度仍然如此, 只是此 $\omega$ 非彼 $\omega$ 而已(是谐振子的 $\omega$ 而不与光子的 $\omega$ ——对应)。【额, 由于之后认为各个简正模/谐振子的频率 $\omega$ 固定的, 只是因  $n$  不同而能量不同, 修正一下: 这里的 $\omega$ 在含义上非光子的 $\omega$ , 并且式子仍成立(因为谐振子仍看做光子的同类——相对论性玻色子)】

则简正模的分布 $a(\omega) = g(\omega) \cdot f_s = \frac{8\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\omega \cdot 1$  (与其量子态分布同。如果之后要用经典统计的话, 为什么设 $f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega}}$ 为 1? )。那么能量分布即 $= \frac{8\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 \bar{\epsilon} d\omega$  (这个假设来得有点奇葩, 之前都是 $D(\omega)\epsilon(\omega)$ , 为什么这里乘以 $\bar{\epsilon}$ 呢? 可能是因为谐振子不像光子, 其 $\omega$ 全同? 但再怎么也不该乘以 $\bar{\epsilon}$ 而是 $\hbar\omega$ 呀。可能如果只乘以了 $\hbar\omega$ , 则能量密度便不是温度的函数了。反正从 $f_s$ 开始, 就是为了凑), 能量密度谱(单位体积、单位 $d\omega$ 内的简正模的能量) $\rho(\omega, T) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \omega^2 \bar{\epsilon}$ , 这就是瑞利-金斯公式。【它还可写为  $\rho(\omega, T) = D(\omega)\bar{\epsilon} = D(\omega) \frac{U}{V}$ , 对比之前所得的 $\rho(\omega, T) = D(\omega) \frac{\frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}}{V}$ , 可得到 $U = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}$ ? 不能。要知道这里简振模的 $\omega$ 与那里的光子的 $\omega$ 不同, 那里的 $\epsilon$ 是不同频率 $\omega$ 的光子的 $\omega$ 的函数】

根据能量均分定理, 谐振子有动能项、势能项, 于是 $\bar{\epsilon} = kT$ 。(1).温度方面有问题: 那么瑞利-金斯公式 $\rho(\omega, T) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \omega^2 kT \propto T$ , 这不符合实验 $\propto T^4$ ; (2).频率方面有



问题: 于是总能量密度谱  $\rho(T) = \int_0^\infty \rho(\omega, T) d\omega = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} kT \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty$ , 或者说  $\rho(\omega, T)$  在高频  $\rightarrow \infty$ , 此即紫外灾难 Catastrophe.

②. 这时候, 摆在世人面前的路有两条, 第一条, 修正  $\omega^2$ , 单方面避免紫外灾难; 第二条, 修正  $\bar{\epsilon}$ , 单方面符合实验  $\propto T^4$ .

Planck 说, 修正能量项  $\bar{\epsilon}$ , 这样能同时修正好  $\omega$  和  $T$  的问题。他指出,  $\bar{\epsilon} \neq kT$ , 而是先假设每个谐振子、简正模的能量是量子化的:  $\epsilon_n = n\hbar\omega$  (这句话的含义是,  $n$  相当于  $l$ , 每个能级上有 1 个量子态, 每个量子态上有  $e^{-\beta\epsilon_l}$  个简振模/谐振子, 因各个能级上的/每个谐振子/简振模的振动频率  $\omega$  相同, 能级的劈裂仅仅因  $n$  的不同而不同; ——而光子就不一样, 振动频率  $\omega$  有不同, 且光子的每个能级/每个光子的能量都以  $\hbar\omega$  中的  $\omega$  来区分, 虽然同一能量的能级的简并度与之相同), 于是利用经典统计 (MB 分布) 的配分函数  $Z = \sum_s e^{-\beta\epsilon_s}$ , 得到  $Z = \sum_{n=0}^\infty e^{-\beta\epsilon_n} = \sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta\hbar\omega} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$ , 于是  $\bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = \frac{-N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}{N} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) = \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ , 代入便有  $\rho(\omega, T) = D(\omega) \bar{\epsilon} = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ 。从经典统计出发, 算出了错误的  $\bar{\epsilon}$  (对简正模可能是对的, 但对光子来说  $\bar{\epsilon} = \frac{\pi^4}{30\zeta(3)} kT$ , 是不同  $\omega$ 、不同  $\hbar\omega$  的光子的  $\hbar\omega$ , 而不是统一以单色  $\omega$  振动的谐振子的各种激发态  $\epsilon_n$  的能量的平均值  $\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ ! 或者更准确地说, 是处于所有态的谐振子的能量平均值), 却得到了玻色统计的结果 (指的是  $\rho(\omega, T)$ ), 你说普朗克是不是蒙的 = =!

【为何连经典都不经典: 按理说, 之后的做法很经典。以至于  $Z = \sum_s e^{-\beta\epsilon_s} = \sum_l g_l e^{-\beta\epsilon_l} = \sum_n e^{-\beta\epsilon_n}$ , 中  $s=l$  完全就是在暗示  $g_l=1$  而  $f_s \neq 1$ , 为此谐振子/简正模应按能量满足经典统计的分布  $a_l = \frac{g_l}{Z} = e^{-\alpha - \beta\epsilon_l} = e^{-\beta\epsilon_l}$  (这里的  $l$  就是  $n$ , 表能级序号)。但我们之前  $a(\omega) = g(\omega) \cdot f_s$  中的  $f_s$  却设为了 1, 而  $g \neq 1$ , 这不完全就是前后矛盾么! 前半截半经典后半截又全经典。可能前半截是瑞利-金斯给出的, 而后半截是 planck 瞎想的, 二者当然对不上头。我写到这里真的是越写越气, 那个时代的学生的逻辑怎么是这个样子, 一塌糊涂!

这里不用纠结简正模的化学势, 是否和光子一样  $=0$  (但我们之前认为了简正模是相对论性玻色子, 所以此框架下它的化学势确实  $=0$ )。只需用到  $\bar{U} = \frac{1}{Z} \sum_s \epsilon_s e^{-\beta\epsilon_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$  就行, 且  $Z$  不通过  $N$  和  $e^{-\alpha}$  得到。为何玻色: 虽然  $\bar{\epsilon}$  中有类似  $a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha + \beta\epsilon_l} - 1} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$  的出现 (但多了个  $n$ ), 但说它是玻色的结果, 还是因之前处理光子的过程和结果是  $\rho(\omega, T)$  的正统来源】

我们的《量子力学》的作者, 格里菲斯说, a succession of brilliant insights and heroic triumphs unmarred by foolish mistakes, confusion, and frustration! It was quite so easy.——讲课是按照逻辑讲的, 但科学的发展不是按照逻辑。看来历史进程/

时间先后与逻辑先后不是一致的，要是一致的话，这就是上帝手中的程序性游戏了，这会让上帝觉得没有意思的，我们可不能辜负了这位万物缔造者卢克老爷爷。

## 九.理想费米气体——自由电子气体

金属里的电子 e 会参与 2 种相互作用，对象之一是其同类  $e(-)$  们，另一种对象是原子实  $(+)$  们。因此，为此建立的模型有以下三种：

e.晶格 X、e.eX	自由电子	Sommerfeld	未得诺奖，但其许多学生得了诺奖
e.晶格 $\sqrt{\cdot}$ 、e.eX	单电子在周期场中	Bloch	能带理论，单电子
e.晶格 $\sqrt{\cdot}$ 、e.e $\sqrt{\cdot}$	多体问题		

量子力学、计算物理学中涉猎了第二种；现我们讨论第一种模型：

将电子的质量  $m_e$ 、摩尔体积  $v$  (金属给定则  $v$  定) 代入，可知在室温  $T \sim 300K$  下，自由电子气体满足  $\frac{\lambda_T}{d} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\pi kT}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\pi kT}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\pi kT}} = \frac{10^7}{\sqrt{T}} \gg 1$ ，因此，自由电子气体是强简并系统，将贴上  $d \ll \lambda$ 、 $g_l \approx a_l$ 、 $e^\alpha \ll 1 (\mu > 0)$  的标签。若将  $\lambda \gg d$  中的  $d$  认为是两波相邻波峰间的最小间距， $\lambda$  是同一波的两波谷间的最小间距：则电子与电子间波函数重叠部分面积很大，重叠得非常严重，非常地非定域，像河流支流汇流后无法再分开一样，足可见量子效应多么显著。

一般来说，经典的自由的多粒子系统，只考虑平动的话，都至少有  $3N$  个自由度；但现在量子的自由的多粒子系统——自由电子气体，这些粒子的总自由度却因量子效应在室温下很显著，而被冻结了相当大的部分，只留下很小的自由度，以至于就像个自由度为 3 的刚体 (不考虑转动自由度)，即其行为像个集体的行为 (粒子们一致行动)。只有当  $T = \text{几万 K}$  的特征温度  $T_F \gg \text{室温}$  时， $\lambda \gg d$  才不成立 (???)、 $kT \sim \text{eV}$ ，且  $< \text{MeV}$  而不至于成为辐射/相对论性气体，仍保留粒子特性。

而以上基于  $\frac{\lambda_T}{d} = \frac{10^7}{\sqrt{T}}$  的计算，代入的是金属的  $v$ ，但金属在电子的  $T_F$  时早已熔化了，所以每当提及金属，其相对于  $T_F$  都处在低温。

遐想/瞎想.a. 对于理想费米气体，我们之前介绍了先求  $\ln \Xi = g \frac{V}{\lambda_1^3} f_{\frac{5}{2}}(z)$ ， $f_v(z) := \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^v}$ ，再用它通过偏导求  $\bar{N}, p, U$  的方法。是否能在这里将其应用于自由

电子气体呢？因我们已忽略 e.晶格 X、e.eX 的作用，此时自由电子气体属于理想费米气体，而对于后者我们总有理由这么做。

【虽然这么做会遇上  $\ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$  中 “因电子气体的  $\mu > 0$  而导致的  $e^{\frac{\mu - \varepsilon_l}{kT}}$  可能  $> 1$ ，以致于使得  $e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$  超出了  $\ln$  的泰勒展开收敛域” 的矛盾，但结果应该是一样的。】

b.如果能，则  $N = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = g \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z)$  又是否需要修正呢？——也就是说，强简并一词给与我们强烈暗示：既然玻色气体在弱简并过渡到强简并的过程中，会发生 BEC，那么费米气体会不会发生相变呢？

像 BEC 一样，对于实际物体，总需要考虑其基态粒子数  $N_0$  不总是  $\ll N$ ，却被积分  $N(T) = \sum_l \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT_C} + 1}} = \int D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_C} + 1}} d\varepsilon = g \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z)$  所忽略的事实，所以按理说对于理想费米气体，也应是  $N_{\varepsilon > 0}(T_C) = g \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z)$ ，以及修正  $N(T)$  为  $N_{\varepsilon > 0}(T) + N_{\varepsilon = 0}(T) = g \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z) + N_0(T)$ 。

b'.但是很遗憾，自由电子气体在 0 温时，其  $\mu(0) \neq 0$ ，仍  $> 0$ ，以致于其中的  $f_{\frac{3}{2}}(z)$  无法写作  $f_{\frac{3}{2}}(1) = [1 - \frac{1}{2^{v-1}}] \zeta(v) = [1 - \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}}] \zeta(\frac{3}{2})$ 。只有当其变成相对论性的费米气体后，由于高能量所导致的粒子数不守恒，才有  $f_{\frac{3}{2}}(1)$  化为它。不像玻色那里相变开始时  $\mu \rightarrow 0$ ，以至于直接就有  $g_{\frac{3}{2}}(1) = \zeta(\frac{3}{2})$ 。

而且，费米气体应该没有相变一说，基态开始大量出现粒子的转变温度  $T_C$  根本不存在——因为费米气体的基态上的每个能级最多就只能容纳  $2 \cdot g_0$  那么多个电子，哪能容纳宏观粒子全都凝聚到基态上面去的情况发生呀，如果真那样了，那简并压都堪比宇宙大爆炸了...

因此，即使严格地说，是该  $N = N_{\varepsilon > 0}(T) + N_0(T)$ ，但  $N_0(T)$  不论  $T$  大或小，都有  $N_0 \ll N$ ，这样我们就不考虑它了，直接默认  $N = N_{\varepsilon > 0}(T) = \int D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_C} + 1}} d\varepsilon$ 。

a'.但至于其结果是否能写作  $g \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z)$ 。我认为至少零温下不能：它的得来过程包含一步积分  $\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) dx$ ，之前将  $\ln(1 + e^{-\alpha - x})$  展开成级数时，已经遇上了  $\mu > \varepsilon_l$  所导致的  $e^{-\alpha - x} > 1$  的超出收敛域的情况；而在零温时，如果  $\mu > \varepsilon_l$ ，则  $-\alpha - x = \frac{\mu - \varepsilon_l}{kT} \rightarrow +\infty$ ，以至于  $\ln(1 + e^{-\alpha - x}) \rightarrow \ln(e^{-\alpha - x}) \rightarrow -\alpha - x \rightarrow +\infty$ ，根本不可积了；因此零温时，积分下限必须修改，修改成  $\int_{\beta \mu(0)}^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + e^{-\alpha - x}) dx$ ，但若  $\mu < \varepsilon_l$ ， $-\alpha - x = -\infty$ ，这样  $e^{-\alpha - x} = 0$ ，于是变成了  $\int_{\beta \mu(0)}^\infty x^{\frac{1}{2}} \cdot \ln(1) dx = 0$ ，两难啊两难。

而对于非零温, 我们来看看是否有使被积变量 $\varepsilon$ 恒 $>\mu$ 的必要: 答案是没有。因为当 $\varepsilon<\mu$ 时,  $\int_0^{\beta\mu(T)} x^{\frac{1}{2}} \ln(1+e^{-\alpha-x}) dx$ 这个区间上的积分, 虽然其无法展开成级数, 但它是收敛的。因为对于恒定的  $T \neq 0$ , 这个积分区间上的 $-\alpha-x$ 是个有限值。所以不能扔掉它, 但又还不知道怎么积。而 $\int_{\beta\mu(T)}^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1+e^{-\alpha-x}) dx$ 确实可以展开为级数, 但它的积分结果无法用 $\Gamma(\frac{3}{2})$ 表示( $\Gamma$ 需要从 $\int_0^{\infty}$ ), 总结果也就无法写作 $f_{\frac{3}{2}}(z)$ , 而只能写作 $\int_0^{\beta\mu(T)} x^{\frac{1}{2}} \ln(1+e^{-\alpha-x}) dx + f_{\frac{5}{2}}(z) - \int_0^{\beta\mu(T)} x^{\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{(e^{-\alpha-x})^n}{n} dx$ , 至于它是否可写作 $f_{\frac{5}{2}}(z)$ , 就得看前一个积分与后一个积分即 $\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{\frac{5}{2}}} \int_0^{\beta\mu(T)} t^{\frac{3}{2}-1} e^{-t} dt$ 的差别了。——哦不, 即使消掉了, 留下的 $f_{\frac{5}{2}}(z)$ 中的 $z>1$ , 导致 $f_{\frac{5}{2}}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{z^n}{n^{\frac{5}{2}}}$ 不是绝对收敛的! 可能甚至是不收敛的(需要进一步判别)。但不收敛的 $f_{\frac{5}{2}}(z)$ 与同样不收敛的后一个积分(因求和不收敛而积分不收敛), 之差却是收敛的。

但既然 $\mu(T)$ 总是个有限值(低温有限值、高温 $\rightarrow 0$ ), 则  $0 \sim \mu(T)$  这段区间也是有限的, 则第一个区间上的积分也是有限的; 所以两段都是可积的, 相加也不是发散的, 则总有个结果。——但结果是啥呢? 至少现在我们半肯定不能用 $f_{\frac{5}{2}}(z)$ 了, 要是 $z>1$ , 我们会肯定不能用 $g_{\frac{5}{2}}(z)$ , 但至于 $f_{\frac{5}{2}}(z)$ 只能说半肯定=; 但心里已经对它打上了一个大大的问号。

或许我们只能像 BEC 的开头老实实在地单独地用定义, 来积  $N = \dots \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-1}} dx = \dots \Gamma(\frac{3}{2}) \zeta(\frac{3}{2})$ 、以及  $U$  等量了。看来终究没有避免配分函数沦为辅助工具的命运, 就像磁场强度  $H$  一样。

**开始.**之前 BEC 处, 理想玻色气体倒是因 $\mu \leq 0$  而可以沿用之前的 $\ln \Xi$ , 及其所导出的那些结论们; 现在理想费米气体却因 $\mu > 0$  而可能存在 $\mu > \varepsilon$ 的情况, 而无法先对 $\ln \Xi$ 动手再导出相关结论了。

## (一).T=0 时, 自由电子气体的性质

零温时,  $l$ 能级上处于某个量子态上的粒子平均数 $f_s = \frac{a_l}{g_l} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu(T)}{kT}} + 1} = \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu(0)}{k \cdot 0}} + 1} =$

$$\begin{cases} 1, \varepsilon < \mu(0), \text{ 所有量子态全部被占据满} \\ 0, \varepsilon > \mu(0), \text{ 所有量子态一律空缺} \end{cases}; \text{ 说“平均值”好像“仍可能不是 0”一样,}$$

实际上你可以用 $a_l$ 直接看出这是严格的二元对立事件: 零温时, 最下层、次下层...全都占满了, 零温这条铁的无穷大的梯度势/力, 迫使每个粒子都尽量往下靠, 虽不相容,

即使退而求其次也要往下靠! 以使得能量高于 $\mu(0)$ 的任何能级 $\varepsilon_l$ 上一定的粒子数 $a_l$ 严格地=0; 而低于标杆 $\mu(0)$ 的每层楼 $g_l$ 的每间房 $f_s$ 都住满了!

零温时, 自由电子的化学势 $\mu(0)$ , 叫费米能级 $\varepsilon_F$ 。 $\varepsilon_F$ 所对应的 p 空间/k 空间中的横跨 8 象限的球面, 叫费米 Fermi 面。——球面内所有量子态都被冻结了(或者说, 所有粒子都被冻结/囚禁在了费米面里面的一个个对应量子态、一个个囚笼中?), 球(面)内的所有量子态们, 构成了费米海。

一些关于费米面的物理量:  $\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ ;  $\varepsilon_F = k T_F$ , 其中  $T_F \sim 10^4 \sim 10^5 \text{K}$  (下一段我们会通过算出 $\varepsilon_F$ 来得到它)。

## 1.总粒子数 $N_0$

零温时对  $N, U$  的积分会很省事, 因为此时的 $f_s(\varepsilon)$ 阶梯函数  $1(x)$ 。

$$N_0 = \sum_l g \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu(0)}{k \cdot 0}} + 1} = \int_0^\infty D(\varepsilon) f_s(\varepsilon) d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} f_s(\varepsilon) d\varepsilon =$$
  

$$\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{3} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}},$$
 解得 $\mu(0) = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N_0}{V})^{\frac{2}{3}}$ , 这和我们之前补充的: 用  $N$  的表达式反解 $\mu$ 的过程很像啊, 而且也 and BEC 开篇所探讨的 $\mu = \mu(T)$ 差不多, 也都是由  $N$  来的。

可见数密度  $n$  越大时,  $\varepsilon_F$  越高。带入铜的  $n$ , 可得铜的 $\varepsilon_F \sim 7\text{eV}$ , 于是其  $T_F \sim 10^5 \text{K}$ ; 另外, 对比 $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ , 可得 $k_F = (3\pi^2 \frac{1}{d^3})^{\frac{1}{3}} = \frac{\sqrt[3]{3\pi^2}}{d}$ 。

## 2.总能量 $U_0$

玻色系统在零温时, 发生相变, 所有粒子全待在基态,  $U_0 = 0$ 。但费米的没法全待在基态, 因此 $U_0 > 0$ 。

$$U_0 = \sum_l g \frac{g_l \varepsilon_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu(0)}{k \cdot 0}} + 1} = g \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} f_s(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon =$$
  

$$\frac{2}{5} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} = \frac{1}{5} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} N_0 \varepsilon_F.$$
 于是, 每个粒子的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$ 。且在量子气体的一般性质处, 非相对论气体的  $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F = \frac{2}{5} n \varepsilon_F \sim 10^5 \text{atm}$ , 注意这里单位是大气压, 不是 pa, 所以数值是相当大的。

【这里也有个值的商讨的地方, 我们在当时之所以说非相对论费米气体也满足  $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ , 是因为从玻色过渡到费米时, 对各物理量只进行了  $g \rightarrow f$  的替换; 但  $f$  与  $g$  一样, 均要求从 0 积分到 $\infty$ , 但这里似乎只积到了 $\varepsilon_F$ ? 不其实也积分积到了 $\infty$ , 只不过



$f_s(\varepsilon) = \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu(0)}{k \cdot 0}} + 1}$  在该区间上=0 而已; 看上去又没啥问题。但其实积出  $f$  的过程中,  $\ln$  里含有  $e^{\frac{\mu(0) - \varepsilon}{k \cdot 0}}$  而会在  $\varepsilon \in 0 \sim \varepsilon_F$  时使展开式、积分都发散; 所以其实理想费米气体的  $N = g \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z)$  在这里仍然无法使用, 比如你代入  $z = e^{\frac{\mu(0)}{k \cdot 0}} = \infty$  进去; 不过对  $\frac{U}{V}$  的分子分母单纯的积分有可能得到同样的结果  $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ , 但就目前而言, 似乎只能得到  $\frac{U}{V} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$ 。——这里又出现了个未解之谜。

其实, 这个问题可以这样解决: 根据热基方程  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ , 有

$$p_0 = -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left[\frac{\partial(\frac{3}{5} N_0 \varepsilon_F)}{\partial V}\right]_{S,N} = -\frac{3}{5} N_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{3}{5} N_0 \left[\frac{\partial(\frac{h^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N_0}{V})^{\frac{2}{3}})}{\partial V}\right]_{S,N} = \frac{2}{5} N_0 \frac{\varepsilon_F}{V} = \frac{2}{5} \frac{U_0}{V} \quad \text{】}$$

应用: 白矮星内部就是通过电子简并压, 来抗衡引力的。Chandrasekhar 引入了狭义相对论, 预言了当恒星核聚变进程终止后, 能仅靠电子简并压抗衡自身引力的恒星, 其质量上限为  $1.44 M_\odot$ 。也就是说, 白矮星存在质量上限。

当天体质量  $M$  在  $1.44 \sim 3 M_\odot$  之间时, 星体内的电子简并压仍无法抗衡引力, 电子将被压到原子核内, 与质子结合变为中子, 成为 Oppenheimer 预言的中子星。

在这第二个极限之后, 再也没有第三个极限来禁止黑洞的出现了: 再也没有任何力量能够抗衡星体自身的引力这个微观上微弱得不行、宏观上却想有多大有多大的力了。似乎这个世界就像是 **创生于虚空**  $\xrightarrow{\text{分久必合}}$  **远离**  $\xrightarrow{\text{合久必分}}$  **重聚**  $\xrightarrow{\text{分久必合}}$  **塌缩**  $\xrightarrow{\text{合久必分}}$  **归于虚空** 的命运协奏曲。

## (二). $T>0$ 时, 自由电子气体的性质

现在我们不得不面对  $f_s = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu(T)}{kT}} + 1}$  这个麻烦的小鬼了:

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_l g \frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu(T)}{kT}} + 1} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{1}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu(T)}{kT}} + 1} d\varepsilon, \text{ 现在需求诸如 } I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \mu(T)}{kT}} + 1} d\varepsilon \text{ 的积分, 等下求 } U \text{ 时也只需面对 } \eta(\varepsilon) = \varepsilon^{\frac{3}{2}} \text{ 的它。现假设其中 } x = \frac{\varepsilon - \mu(T)}{kT}, \text{ 于是 } \varepsilon = kTx + \mu(T), \\
 I &= kT \int_{-\frac{\mu(T)}{kT}}^\infty \frac{\eta[kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx = kT \left[ \int_{-\frac{\mu(T)}{kT}}^0 \frac{\eta[kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx + \int_0^\infty \frac{\eta[kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx \right], \text{ 其中前面一个积分中 } x \rightarrow -x, \text{ 于是 } \int_{-\frac{\mu(T)}{kT}}^0 \frac{\eta[kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} d(-x) = \int_0^{\frac{\mu(T)}{kT}} \frac{\eta[-kTx + \mu(T)]}{e^{-x} + 1} dx, \text{ 而 } \frac{1}{e^{-x} + 1} = 1 - \frac{1}{e^x + 1}, \text{ 带回便能在之后与后一项合并: } kT \left[ \int_0^{\frac{\mu(T)}{kT}} \eta[-kTx + \mu(T)] dx - \int_0^{\frac{\mu(T)}{kT}} \frac{\eta[-kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx + \int_0^\infty \frac{\eta[kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx \right]
 \end{aligned}$$



插入 a.b. 两小部分, 用以解释  $\int_0^{\frac{\mu(T)}{kT}} \frac{\eta[-kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx$ , 一方面它可因  $x = -\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}$  写为  $= \int_{\mu(T)}^0 \frac{\eta[\epsilon]}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}} + 1} d(-\frac{1}{kT} \epsilon) = \frac{1}{kT} \int_0^{\mu(T)} \frac{\eta[\epsilon]}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}} + 1} d\epsilon$ , 但为了解释, 最好用  $x = \frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}$  而写作  $\int_{\mu(T)}^{2\mu(T)} \frac{\eta[2\mu(T) - \epsilon]}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}} + 1} d\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT} = \frac{1}{kT} \int_{\mu(T)}^{2\mu(T)} \frac{\eta[2\mu(T) - \epsilon]}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}} + 1} d\epsilon$ : 当  $x > \frac{\mu(T)}{kT}$  后, 即  $\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT} > \frac{\mu(T)}{kT}$  后, 即  $\epsilon > 2\mu(T)$  后,  $f_s(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}} + 1} \rightarrow 0$ , 所以  $\int_{\mu(T)}^{2\mu(T)} d\epsilon \approx \int_{\mu(T)}^{\infty} d\epsilon$ , 因此  $\int_0^{\frac{\mu(T)}{kT}} dx \approx \int_0^{\infty} dx$ :

【这么看来  $x = -\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}$  也可解释,  $x > \frac{\mu(T)}{kT}$  即  $-\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT} > \frac{\mu(T)}{kT}$ 、即  $\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT} > \frac{\mu(T)}{kT}$ 、即  $\epsilon > 2\mu(T)$ ; 反正就是  $e$  指数部分  $> \frac{\mu(T)}{kT}$  即可 prove.】

a. 电子气体的  $\mu$  虽  $> 0$ , 但它应该是随着  $T$  的升高而单调递减的, 因为在通往相对论性气体的路上, 它的  $\mu$  会  $\rightarrow 0$ , 因此  $\mu(0)$  应该是  $\mu$  的最大值, 此后一直比它小; 之后我们会导出, 它确实是这样, 而且从之后的表达式可看出, 当  $T \ll T_F$  时,  $\mu(T) \approx \mu(0)$ 。而即使当  $T$  升高到  $T_F$ ,  $\mu(T)$  也不会下降到  $0.1 \cdot \mu(0)$  以下。【这说明  $T \neq 0$  时, 电子跃迁到费米能级以上还需要克服一定阻力, 即给它做功或热激发、光激发上去? 不不不, 这得看每个电子个体的  $\epsilon$  而不是其共同的  $\mu(T)$ : 即查看此时的分布  $f_s$ 】

对此, 强简并条件  $e^\alpha = e^{-\frac{\mu(T)}{kT}} \ll 1$  也可写作  $T \ll T_F$ ; 随着  $T$  的升高, 指数部分的分子  $\searrow$ , 分母  $\nearrow$ ,  $T \rightarrow T_F$  时,  $e^\alpha$  就已经  $\rightarrow 1$  而不怎么变了。

b. 现在回过头来查看一下  $f_s = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}} + 1}$ ,  $f_s(\epsilon_l < \mu(T)) = \frac{1}{<1+1} > \frac{1}{2}$ , 且随着  $T$  的减小而逼近  $\frac{1}{0+1} = 1$ ; 而  $f_s(\epsilon_l > \mu(T)) = \frac{1}{>1+1} < \frac{1}{2}$ , 且随着  $T$  的增大逼近  $\frac{1}{+\infty+1} = 0$ ; 并且由于在  $\mu(T)$  附近,  $f_s(\epsilon)$  随着  $\epsilon$  偏离  $\mu(T)$  的微小波动, 偏离  $\frac{1}{2}$  的幅度很大(斜率很陡); 这个图就很像  $T=0$  时刻的阶跃函数  $f_s(\epsilon)$  了, 只不过阶跃点从  $\mu(0) \rightarrow \mu(T)$ 。然而当  $T \ll T_F$  时,  $\mu(T)$  又很接近  $\mu(0)$ , 于是 300K 的我们的每个量子态上的平均粒子数分布  $f_s(\epsilon)$  仍然很接近 0K 时候的阶跃函数, 不管从什么角度。

不过我们现在只利用其中的  $\epsilon > \mu(T)$  后急剧下降即可, 无需利用  $\mu(T) \approx \mu(0)$  信息。

再令  $\epsilon = -kTx + \mu(T)$ , 于是  $= kT [\int_{\mu(T)}^0 \eta[\epsilon] d(-\frac{1}{kT} \epsilon) - \int_0^{\frac{\mu(T)}{kT}} \frac{\eta[-kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx + \int_0^{\infty} \frac{\eta[kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx] \approx \int_0^{\mu(T)} \eta[\epsilon] d\epsilon + kT \int_0^{\infty} \frac{\eta[kTx + \mu(T)] - \eta[-kTx + \mu(T)]}{e^x + 1} dx$ , 其中的“ $\approx$ 过程”, 李老师说的是  $x$  很小时,  $e^x + 1$  才不至于很大, 以使得积分结果为 0; 我们在上面两根分割线中, 将  $x$  转化为了  $\epsilon$ , 来予以了证明: 这个积分相当于  $\epsilon$  从  $\mu(T)$  到  $2\mu(T)$  的积分, 然而  $f_s(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu(T)}{kT}} + 1}$  从  $\mu(T)$  就开始急剧下降(至 0)了,  $\epsilon = 2\mu(T)$  时  $f_s(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\mu(T)}{kT}} + 1}$  已经  $\rightarrow 0$ , 因此该积分  $= \epsilon$  从  $\mu(T)$  到  $\infty$  的积分, 即也就对应  $x$  从 0 到  $\infty$  的积分。

现对于  $\eta[\mu(T) + kTx] - \eta[\mu(T) - kTx]$ , 由于  $x$  很小(但其实  $x$  会积到  $\frac{\mu(T)}{kT}$  以至  $+\infty$ , 好像又没那么小, 但那时候  $e^x + 1$  已经很大, 分子误差再大也无所谓了), 因此对其在  $kTx=0$  附近泰勒展开, 即对其在自变量  $\epsilon = \mu(T)$  附近展开,  $\eta[\mu(T)]$  消掉, 取一次项, 剩下  $\eta'[\mu(T)]kTx - \eta'[\mu(T)](kTx) = 2\eta'[\mu(T)]kTx$ , 于是  $I = \int_0^{\mu(T)} \eta[\epsilon] d\epsilon + kT \int_0^{\infty} \frac{2\eta'[\mu(T)]kTx}{e^x + 1} dx = \int_0^{\mu(T)} \eta[\epsilon] d\epsilon + 2\eta'[\mu(T)]k^2T^2 \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx$ , 而  $\int_0^{\infty} \frac{x^{v-1}}{e^x + 1} dx = \Gamma(v)f_v(1) = \Gamma(v)[1 - \frac{1}{2^{v-1}}]\zeta(v)$ , 于是  $\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \Gamma(2)\frac{1}{2}\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{2} = \frac{\pi^2}{12}$ .

得到  $I = \int_0^{\mu(T)} \eta[\epsilon] d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} \eta'[\mu(T)]k^2T^2$ , 它叫索末菲展开, 有高阶项但这里没要。

## 1.总粒子数 $N(Z)$

$$N = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left[ \int_0^{\mu(T)} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon^{\frac{1}{2}}} \Big|_{\epsilon=\mu(T)} k^2T^2 \right] = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{2}{3} \mu(T)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{\mu(T)^{\frac{1}{2}}} k^2T^2 \right] = \frac{2}{3} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu(T)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 \right].$$

## 2.化学势 $\mu(T)$

之前通过  $N = \frac{2}{3} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_F^{\frac{3}{2}}$ , 解得  $\mu(0) = \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{\frac{2}{3}}$ , 现在  $N = \frac{2}{3} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu(T)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 \right]$ , 可解得  $\mu(T) = \mu(0) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$ , 当  $T$  不大时,  $kT$  很小,  $\mu(T)$  却较大,  $\frac{kT}{\mu(T)}$  很小, 于是  $\mu(T) \approx \mu(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 \right]$ . 而  $T < T_F$  时,  $\mu(T)$  又很接近  $\mu(0)$ , 因此也可写作  $\mu(T) \approx \mu(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$ .

可见当  $T$  增大时,  $\mu(T)$  从费米能级  $\epsilon_F$  开始单调下滑, 这印证了玻色费米的  $\mu$  都往 0 处去、变得相对性的事实。但是当  $T \nearrow$  时,  $\frac{kT}{\mu(T)}$  分子  $\nearrow$ , 分母  $\searrow$ , 总的会增大得更快, 以至于会发生  $\mu(T) \approx \mu(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right] < 0$ ? 不, 这时你得看  $\mu(T) = \mu(0) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$  而不是近似公式了, 因为此时  $\frac{kT}{\mu(0)}$  不是小量了, 展开不能只看第一项, 何况因  $\frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 > 1$  也不能展开。——另外, 由于相对论性的体系的  $D(\epsilon)$  需要修正, 因而整个结果连同过程需要一并修正, 即使非相对性的  $\mu(T)$  也在高温  $\rightarrow 0$ , 也不是真实的  $\mu - T$  曲线。当然最好的是, 用普适的  $\epsilon^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$  来连同中间的过程一同修正。

## 3.总能量 U

$$U = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left[ \int_0^{\mu(T)} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \frac{3}{2} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \Big|_{\varepsilon=\mu(T)} k^2 T^2 \right] = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{2}{5} \mu(T)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{4} \mu(T)^{\frac{1}{2}} k^2 T^2 \right] = \frac{2}{5} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu(T)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 \right].$$

于是,  $U = \frac{3}{5} N \mu(T) \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(T)} \right)^2}$ , 或者采用近似, 将  $\mu(T) \approx \mu(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$  代入

$$U = \frac{2}{5} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu(T)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right], \text{ 并认为 } N = \frac{2}{3} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu(0)^{\frac{3}{2}}, \text{ 即有}$$

$$U = \frac{2}{5} \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \mu(0)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{5} N \mu(0) \left[ 1 + \left( \frac{5\pi^2}{8} - \frac{5\pi^2}{24} \right) \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]$$

$$= \frac{3}{5} N \mu(0) \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right].$$

于是,  $C_V = \frac{3}{5} N \mu(0) \left[ \frac{5\pi^2}{6} \frac{k}{\mu(0)} \left( \frac{kT}{\mu(0)} \right) \right] = Nk \left[ \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu(0)} \right] = Nk \left[ \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \right] = \gamma T$ , 其中  $\gamma = Nk \left[ \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{T_F} \right]$ .

索末菲的学生算出了: 离子/晶格的振动热容  $C_V^{\text{晶}} = AT^3$ , 则低温下金属的定容热容为:

$C_V = C_V^{\text{晶}} + C_V^{\text{电}} = AT^3 + \gamma T$ , 若写作  $\frac{C_V}{T} = AT^2 + \gamma$ , 则实验所得的  $\frac{C_V}{T} - T^2$  曲线, 确实是一条直线。但直线与 y 轴的截距与算出的  $\gamma = Nk \left[ \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{T_F} \right]$  略有不同。

## 十.统计物理的普遍理论——系综(仍先讨论经典系综)

之前我们研究的经典、量子系统, 都属于近独立系统, 其特征在于  $E = \sum_i \varepsilon_i$  能被写成每个粒子单独的能量之和。其中,  $\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\text{动}} + \varepsilon_i^{\text{外势}}$ , 不包含  $\varepsilon_{ij}$ 。但如果现实真的没有  $\varepsilon_{ij}$ , 那粒子间又是如何建立热平衡的呢? 因此真实情况下必有  $\varepsilon_{ij}$ , 这就相当于因相互作用引入了约束, 系统的总自由度会从近独立的  $f = Ns = 3N$  or more, 骤减到一定程度。【小 s 本来只表示量子态序数词的, 这里却成为了拿来表征单个粒子自由度的基数词了! = =】

a. 因此无论是从描述整个系统的微观(力学)运动状态的角度, 还是从系统因粒子间的相互作用使得总自由度减少了的角度, 都因将系统看做一个整体, 并用系统的广义坐标  $\{q\} = q_1, \dots, q_f$ 、广义动量  $\{p\} = p_1, \dots, p_f$  来经典地描述系统的运动状态。其中  $f \leq Ns$  代表系统的自由度, s 代表单独一个粒子的自由度, 粒子所处的相空间维度为  $2s$  维, 因此系统所处的相(Γ)空间维度为  $2f$  维。系统在某一时刻的运动状态, 由相空间中的一点  $(\{q\}; \{p\})$  表示, 称为系统运动状态的代表点, 连点成线, 各参数随 t 的演化即代表了系统状态随时间的演化。

b. 哈氏量  $H=H(\{q\},\{p\},t)$ , 平衡态时各物理量包括  $H$  均不含  $t$ , 于是  $H=E$ (否则  $H$  不一定  $=E$ )。Hamilton 正则方程组  $\frac{\partial H}{\partial q_i}=-\dot{p}_i, \frac{\partial H}{\partial p_i}=\dot{q}_i(i=1,2\dots s)$ , 其中  $H=T+V$  包含了每个粒子的动能、势能、外势能。

Hamilton 正则方程组是相空间轨道方程, 也同时是轨道的切线方程,  $\Delta t$  时刻之后的  $(q_i, p_i)|_{t+\Delta t}$  完全由当前的  $(q_i, p_i)|_t$  以及  $(q_i, p_i) \cdot \Delta t = (\frac{\partial H}{\partial p_i}, -\frac{\partial H}{\partial q_i})|_t \cdot \Delta t$  决定, 即  $(q_i, p_i)|_{t+\Delta t} = (q_i, p_i)|_t + (\frac{\partial H}{\partial p_i}, -\frac{\partial H}{\partial q_i})|_t \cdot \Delta t$ 。由于同一点处的切线只有一条, 因此代表点在相空间中是一条与自身永不相交的曲线。

c. 能量守恒方程  $H(\{q\},\{p\})=E$  同时也是相空间中的  $2f-1$  维超曲面(说它是曲面, 是相对于已经“称  $2f$  维为体积”而言; 同样的道理,  $2f+1$  维的超曲面面积=它在  $2f$  维空间中的体积), 叫能量曲面。若一个系统从同一个初态出发, 其代表点就在该曲面上或像贪吃蛇一样, 自己含自己尾巴; 或永不相交地转下去。若一个系统从不同的初态出发, 不论轨道是相同还是不同, 各轨道各点的方向也均只有一个(因为哈密顿量及其微商都是单值的), 因而各轨道之间也不相交, 但都在同一能量曲面上。【保守系统的代表点都位于某能量曲面上】

## 1.系统的代表点, 在相空间的概率密度 $\rho$

设想大量宏观参量相同的系统(它们的  $H(\{q\},\{p\})$  的值和函数关系, 也均完全相同), 从不同的初态出发(这等效于从不同的初始时刻出发, 即初始的  $\{q\},\{p\}$  不同), 独立地沿着不同的轨道运动, 这些系统的代表点在相空间中形成一个分布:

$a(\{q\},\{p\},t)=\rho(\{q\},\{p\},t)N \cdot d\Omega$ 。对此, 我将其看做是考察固定点  $(\{q\},\{p\})$  处,  $d\Omega$  内的代表点数随着  $t$  的变化。但刘维尔不是这么想的, 在他看来  $(\{q(t)\},\{p(t)\})$  是代表点的, 跟着代表点在动, 它是指每时每刻代表点邻域空间  $d\Omega$  内的粒子数; 我们对此做个区分: 将  $(\{q\},\{p\},t)$  视作  $\{q\},\{p\}$  与  $t$  无关; 而将  $\{q(t)\},\{p(t)\}$  视作  $\{q\},\{p\}$  与  $t$  有关, 且是代表点的运动。

【比如你在双体系统-地月系统中, 将月球相对地球的  $(\mathbf{r},\mathbf{v})$  修改为  $(\mathbf{r}',\mathbf{v}')=(\mathbf{r}+\delta\mathbf{r},\mathbf{v}+\delta\mathbf{v})$ , 但保证  $|\mathbf{r}'|=|\mathbf{r}|, |\mathbf{v}'|=|\mathbf{v}|$ , 此时月球的  $H(\{q\},\{p\})=T(\{p\})+V(\{q\})$  的函数关系和值都没有改变, 但因初始条件改变了, 月球在坐标空间、动量空间、相空间中的轨道均变得完全不同了。你甚至可以将演化了一段时间后的  $(\mathbf{r},\mathbf{v})|_{0+\Delta t}$  作为新的初始条件, 或者再在此基础上进行  $(\mathbf{r},\mathbf{v})|_{\Delta t} \rightarrow (\mathbf{r}',\mathbf{v}')|_{\Delta t}$  变换, 并以  $|\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}|_{\Delta t}=|\mathbf{r}|_{\Delta t}, |(\mathbf{v}+\delta\mathbf{v})|_{\Delta t}=|\mathbf{v}|_{\Delta t}$  的  $(\mathbf{r}',\mathbf{v}')|_{\Delta t}$  作为月球的新的初始(重生)条件】

系统的代表点, 在相空间的概率密度由 $\rho=\rho(\{q\},\{p\},t)$ 刻画:  $\rho \cdot d\Omega=\rho(\{q\},\{p\},t) \cdot dq_1 \dots dq_f \cdot dp_1 \dots dp_f$ 代表  $t$  时刻、在 $\{q\},\{p\}$ 处的相格 $d\Omega$ 里找到一个粒子的概率; 但若将 $\{q\},\{p\}$ 写成 $\{q(t)\},\{p(t)\}$ , 则所考察的相格 $d\Omega$ 是随着时间改变的, 此时 $\rho$ 是某一时刻的某代表点周围的代表点密度。它满足对整个相空间的积分 $\int \rho \cdot d\Omega=1$ (这个用 $\rho$ 中固定的 $(\{q\},\{p\})$ 来理解倒是很好理解, 但对跟着某代表点 $(\{q(t)\},\{p(t)\})$ 流动的 $d\Omega$ 内的所有代表点求和, 是什么鬼? 是不是任何一个代表点最终会 meet 到所有其余代表点, 且与它们只相遇一次? 或者说一根轨道会遍历相空间中的整个能量曲面? )。【 $\rho$ 有点像波函数的模的平方】

**Liouville 定理**: 分布 $a(\{q(t)\},\{p(t)\},t)$ 、密度 $\rho(\{q(t)\},\{p(t)\},t)$ 不随时间变化, 即 $\frac{d\rho}{dt}=0$ 。如果将 $\rho$ 中的 $(\{q\},\{p\})$ 看做是固定的, 则这意味着进出任意固定相格的粒子数总是相等的; 但可惜, 这是指每个代表点, 每时每刻, 其邻域的粒子数不随时间改变, 即 $\frac{d\rho(\{q(t)\},\{p(t)\},t)}{dt}=0$ 。【这有点像群速度、波包呀! 前进的各处振幅不一(振幅随相位变化)的一列波, 若停留在其包络线的某固定点处随包络线以同一速度前进, 则看到的景象是, 拥有相速度的子振幅们在你的怀里(DNA 双螺旋骨架里)以恒定的速度差朝你前方驶去, 一成不变地; 就像创战纪最后骑车看夕阳、匀速散步看月亮与建筑物的相对位移(速度)、dnf/ddt 的大地图分层背景设计等等】

那么既然刘维尔定理只给出了 $\frac{d\rho(\{q(t)\},\{p(t)\},t)}{dt}=0$ , 也就不一定有 $\frac{d\rho(\{q\},\{p\},t)}{dt}=0$ 了, 所以对于固定点 $(\{q\},\{p\})$ 处的 $\rho(\{q\},\{p\},t)$ , 它的值与  $t$  有关而不能省略  $t$  地写成 $\rho(\{q\},\{p\})$ , 因为 $\frac{d\rho(\{q\},\{p\},t)}{dt} \neq 0$ 。并且因此我们之后并不常用刘维尔定理, 它仅仅是力学规律的结果, 就跟各处密度一致的人群, 行色匆匆但速度大小方向相同地从你身边划过的密度, 在以任何速度大小及方向的你看来, 没有变化一样。

【刘维尔最大的贡献, 是从 20 岁应邀决斗的 Galois 的遗书中整理出来了群论, 群论是纯代数, 中学生大学生研究生都可以学。阿贝尔证明了 5 次方程无解, 群论证明了 5 次以上无解。刘维尔还提出了“超越数”如 $\sum_n 0.1^{n!}=0.110001\dots$ , 这些数虽然属于无理数, 但不满足任何代数方程如 $x^2=2$ ;  $\sqrt{2}$ 是个无理数, 但它是个代数数; 代数数与超越数构成一个全集, 正如有理数与无理数构成全集一样; 有理数都是代数数, 无理数中只有少部分是代数数。从数量上讲, 无理数>>有理数, 无理数中的超越数(如 $e,\pi$ )>>代数数】

## 2.物理量的系综平均

经典中, 物理量对时间的平均:  $\overline{O(t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \cdot \int_0^T O(\{q(t)\}, \{p(t)\}) \cdot dt$ , 因  $p, q$  所遵循的不确定原理, 在量子中不适用。【而且这很刘维尔; 我们要的是吉布斯(系综开创者)而不是刘维尔】

系综: 在相同的宏观条件(如宏观量  $T, V, E$  相同)下, 假想的、大量的、彼此独立的、与所研究的系统的结构完全相同(如都是闭系, 都有相同且确定的  $N, T, p$  等)的, 系统的集合, 称为系综 ensemble。

我们统计的是  $\overline{O(t)} = \int O(\{q\}, \{p\}, t) \cdot \rho(\{q\}, \{p\}, t) d\Omega$ , 这与之之前给出的  $\overline{O} = \frac{1}{N} \sum_l a_l O_l$  有着异曲同工之妙: 求和中的  $\frac{a_l}{N}$  就相当于积分里的  $\rho(\{q\}, \{p\}, t) \cdot d\Omega$ , 因为我们曾经给出过  $a(\{q\}, \{p\}, t) = \rho(\{q\}, \{p\}, t) N \cdot d\Omega$ ; 这也像量子力学中的  $\langle f \rangle = \sum_f f \cdot p(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) p(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) f(x, t) \Psi(x, t) dx$ 。

可见系综平均是同一个时刻, 物理量  $O$  在全相空间的平均  $\overline{O(t)}$  (我们刻意让上横线不包括  $t$ , 也就意味着这是空间上的平均, 跟量子力学的取平均  $\langle \rangle$  算符非常像); 它与时间有关( $\rho$  和  $p$  均与  $t$  都有关)。而经典情况下,  $O$  的时间平均  $\overline{O(t)}$  与时间无关。

但由于量子世界中  $\rho(\{q\}, \{p\}, t)$  失去意义, 我们转而将  $\rho(\{q\}, \{p\}, t) d\Omega$  写作  $P_s(t)$ , 于是  $\int \rho(\{q\}, \{p\}, t) d\Omega = \sum_s P_s(t) = 1$ , 并且  $\overline{O(t)} = \sum_s O_s(t) P_s(t)$ 。——通过  $P_s = \frac{f_s}{N} = \frac{1}{N} \frac{a_l}{g_l}$ , 我们甚至能够回到  $\overline{O} = \frac{1}{N} \sum_l a_l O_l$ , 或者继续深入一步  $P_s = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} = \frac{e^{-\beta \epsilon_l}}{Z}$ , 用它直接得到经典时候的  $\overline{O} = \frac{1}{Z} \sum_s O_s e^{-\beta \epsilon_s}$ 。

## 3.微正则系综

相同  $N, V, E$  的系统们的综合。所有系统的  $N$  都=一个固定值(与  $t$  无关), 意味着系统无物质交换;  $V$ : 无做功;  $E$ : 无能量交换。根据  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ ,  $dN = dV = dU = 0$ , 可知  $dQ = TdS = 0$ , 即也无热量传输。

### (1).求平衡态时的 $\rho$

a. 由于平衡态时各物理量  $O$  及其空间平均值  $\overline{O}$  均不含  $t$ , 因此平衡态时  $\overline{O(t)} = \int O(\{q\}, \{p\}, t) \cdot \rho(\{q\}, \{p\}, t) d\Omega$  应写作  $\overline{O} = \int O(\{q\}, \{p\}) \cdot \rho(\{q\}, \{p\}, t) d\Omega$ , 因此  $\rho(\{q\}, \{p\}, t)$  也不显含  $t$ , 即  $\rho = \rho(\{q\}, \{p\})$  或  $\frac{d\rho}{dt} = 0$ ;



【“不显含”这词似乎在物理意义上大有深意：它意味着宏观量不随时间变化，但微观量可随时间变化(但必须2个及以上能随时间变化)，并且正是由于2个及以上的微观量可随时间变化，他们加权后加起来，即它们的线性组合，才可能导致宏观量不随时间变化。这在数学上就对应全微分的定义/表达式： $\sum$ 宏观量对微观量*i*的偏导 $\cdot d$  微观量*i*；而 $\frac{\partial \text{宏观量}}{\partial t}$ =链式法则，纯系数之和，没有*d* 微观量*i*的加权，则不一定=0(这里得将*d* 微观量看做系数，而不是偏导数)；这也很群速度、波包】

b.平衡态时，有能量守恒  $H(\{q\},\{p\})=E$ ，即所有代表点都分布在能量曲面上——但我们一方面从数学上不希望  $\int \rho \cdot d\Omega=1$  在积一个 $\delta$ 面，而是有一定厚度的薄层(注)；从物理上，由于宏观系统的表面分子不可避免地要与外界发生作用，但表面分子数相对于总分子数又太小，外界总会使得孤立系统的能量在一定的小范围  $E \sim E + \Delta E$  内波动，对应的能量曲面也不止一个曲面，也在其附近波动成相空间的一个薄层  $E < H(\{q\},\{p\}) < E + \Delta E$ 。

【也是为什么微正则系综不现实的原因，体系在相空间中竟然是个  $2f-1$  维的低维超曲面，体系无论怎么  $U = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l (f_s g_l) \varepsilon_l = \sum_l f_s (g_l \varepsilon_l) = \sum_s f_s \varepsilon_s \xrightarrow{\text{写成}} \sum_s a_s \varepsilon_s$  凑，也很难凑出能量恰好= $E$  的总能量  $U = \sum_s a_s \varepsilon_s$ ，因为给出的/指定的  $E$  的精度(比如 23223.52)甚至高于了每个  $\varepsilon_s$  (比如  $(\varepsilon_s)_{\min}=5$ ) 的精度。因此如果真是个 $\delta$ 面，那精确的  $E$  所对应的体系的量子态应该=0(体系没有任何微观状态能凑出该  $E$ )，即使该面穿过了无穷个相格，但每个相格对应的都是个  $2f$  维的体积  $d\Omega = dq_1 \dots dq_f \cdot dp_1 \dots dp_f$ ，而一个  $2f-1$  维度的面怎么能容纳哪怕一个小小的  $2f$  维的体积元？不过，如果  $E$  波动了那么一小点，则薄层可容纳的  $d\Omega$  就将  $\rightarrow +\infty$ ，因为可将  $d\Omega$  设得很小。不过对应的量子态数量与所选取的  $d\Omega$  的大小无关：它直接=薄层体积 $\cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^f}$ ，不过这仍  $\rightarrow \infty$ 】

c.对于平衡态的孤立系统，利用刘维尔定理(的另一数学表达式)，可证明  $\rho = \rho(H(\{q\},\{p\}))$ 。因此对于不同的轨道，能量曲面上不同的地点， $\rho$  都是同一个值  $\rho(t)$ 。而且由于  $E < H < E + \Delta E$ ，范围太窄，我们也认为  $\rho(H(\{q\},\{p\}))$  在整个薄层里任何地点的值都相同= $\rho(t)$ 。

结合以上三点，特别是 a.c. 两点，可得  $\rho$  不是时间、空间、动量( $\{q\},\{p\},t$ ) 三者的函数，因此也就是个常数  $C$ ，这就是孤立系的等概率原理的一种证明。它的值根据归一化  $\int \rho \cdot d\Omega = 1$ ，应该等于相空间薄层体积  $\int_{E < H(\{q\},\{p\}) < E + \Delta E} d\Omega = v$  的倒数 $\frac{1}{v}$ (大写  $V$  已被作为粒子们在实空间中占据的体积， $v$  是摩尔体积，就暂且用了  $v$ )。即  $\rho = \frac{1}{v}$ 。要注意与  $P_s = \frac{1}{\Omega}$  的区别：其中  $\Omega = \sum_s 1$  为微观状态数，而  $\rho \cdot d\Omega$  中的  $d\Omega$  代表相空间中的一个格子。微观状态数与相格体积的一一对应关系如下：【之后我们会深入二者之间的联系；而且之前我们也已经谈过，二者之间的转换通过相空间的量子态密度  $\frac{1}{(2\pi\hbar)^s}$ 、 $\frac{1}{(2\pi\hbar)^f}$  实现

(二者分别是粒子、体系的自由度下的相空间中的量子态密度。他们乘以相应的相格大小，即得量子态数)】

于是可求出全同粒子体系的微观状态数 $\Omega = \frac{1}{N!} \frac{v}{(2\pi\hbar)^f}$ ；如果有多(k)种粒子，将它们的微观状态数相乘即可： $\Omega = \prod_i \frac{v_i}{N_i! (2\pi\hbar)^{f_i}} = \frac{v^k}{\prod_i [N_i! (2\pi\hbar)^{f_i}]}$ ，但结果却是 $\frac{v}{\prod_i [N_i! (2\pi\hbar)^{f_i}]}$ ，这也很好理解， $f = \sum_i f_i$ ，因而 $(2\pi\hbar)^f = \prod_i (2\pi\hbar)^{f_i}$ 、 $\frac{1}{N!} \rightarrow \frac{1}{\prod_i N_i!}$ 仍因为同种粒子间交换，微观状态数不变，异种间交换则状态数+1。但对比两个结果，为什么体积没有相乘？。在相空间甚至一般空间中，占据体积元有交叠的两个体系的微观状态数不能简单相乘？

哦，该规则仍然成立，只不过在解释上，应该是 $\Omega = \prod_i \frac{v_i}{N_i! (2\pi\hbar)^{f_i}} = \frac{v}{\prod_i [N_i! (2\pi\hbar)^{f_i}]}$ ，其中 $\prod_i v_i = v$ ，各 $v_i$ 的维度比 $v = \int_{E < H(\{q\}, \{p\}) < E + \Delta E} d\Omega$ 的维度 $2f$ 要低，并没有简单的 $v_i = v$ ；即 $v_i$ 所对应的 $\int_{E < H(\{q\}, \{p\}) < E + \Delta E} d\Omega$ 中的 $H(\{q\}, \{p\})$ 中的 $\{q\}, \{p\}$ 维度较低，在 $2f$ 维的相空间中，是个低维的超曲面，各低维超球面面积 $v_i$ 之积=高维超球面面积或者说(高-1)维体积 $v$ ，就相当于3维空间的3个一维线段之积、一个二维面积 $\times$ 一个一维长度：长 $\times$ 宽 $\times$ 高=底面积 $\times$ 高=体积。

但是注意，这个微观状态数 $\Omega|_{E \sim E + \Delta E}$ 的物理意义应该是：使得系统能量 $\leq E + \Delta E$ 的微观状态们，所对应的微观状态数，与使得系统能量 $\leq E$ 的微观状态们的数量，之差；它并不是使得系统能量 $= \Delta E$ 所对应的 $\Omega$ ，也不是使得系统能量 $= E + \Delta E$ 与使得系统能量 $= E$ 的两个给定能量所对应的/组合出的微观状态数之差。目前来看它实在太没用了，但之后我们会知道它有啥用。

## (2).热动平衡条件及 $\alpha, \beta, \gamma$ 值

从微正则系综的定义，或者说上一段给出的结果 $\Omega$ ，可知 $\Omega = \Omega(N, V, E)$ ；朗道一上来就这么写：设一个孤立系统由两个只有表面相接触的系统构成(一个假想的隔板将孤立系统一分为二)，二者只通过表面相互作用，很弱。则 $\Omega(N, V, E) = \Omega_1(N_1, V_1, E_1) \times \Omega_2(N_2, V_2, E_2)$ 。

其中孤立系条件下 $E_1 + E_2 = E$ ，但单独的 $E_1, E_2$ 是可改变的。为单独考察 $E_1$ 对 $\Omega$ 取极大值的影响，将 $N_1, V_1$ 等设为常数， $\Omega(E) = \Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E_2)$ 。为找出使平衡态时的 $\Omega$ 达到最大的 $E_1$ ， $\frac{\partial \Omega}{\partial E_1} = \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_1} = 0$ ，而应用链式法则则有 $\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_1} = \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = -\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$ ，得 $\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) - \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0$ ，移项并除以 $\Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$ 即有 $\frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$ ，于是 $\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_1(E_1) = \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2(E_2) = \text{一个常数} \beta$ 。

代入  $S = k \cdot \ln \Omega$ , 得到  $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = k\beta$ 。而根据  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ , 有  $(\frac{\partial U}{\partial S})_{V,N} = T$ ,  $(\frac{\partial S}{\partial U})_{V,N} = \frac{1}{T}$ , 因此  $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = k\beta$ , 得到  $T_1 = T_2 = T$ ,  $\beta = \frac{1}{kT}$ 。

同样的道理, 若单独考察  $N_1$  以使  $\Omega$  达到极大, 则有  $\frac{\partial}{\partial V_1} \ln \Omega_1(V_1) = \frac{\partial}{\partial V_2} \ln \Omega_2(V_2) = \gamma$ , 因  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ , 得到  $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$ ,  $\frac{p}{T} = k\gamma$ , 即  $p_1 = p_2$ ,  $\gamma = \frac{p}{kT}$ 。

若单独考察  $N_1$  以使  $\Omega$  达到极大, 则有  $\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \Omega_1(N_1) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \Omega_2(N_2) = \alpha$ , 因  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ , 得到  $\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$ ,  $-\frac{\mu}{T} = k\alpha$ , 即  $\mu_1 = \mu_2$ ,  $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$ 。

## 4.正则系综

相同  $N, V, T$  的系统们的综合, 很常见。N: 闭系; V: 无做功; T: 可传热( $dS$  可  $\neq 0$ )。T 是外界大热源的温度, 考虑系统与热源达热平衡, 因而很现实。

此时系统不是孤立系, 不能再对系统用等概率原理, 即不会有  $P_s \propto \Omega_S(E_S = E_s)$  (S: Self/Single, 表系统,  $E_s$  即之前的系统的总能量  $E$ ; s: sth 第  $s$  个量子态,  $E_s$  为量子态  $s$  所对应的系统的能量; 这有点像磁学中的  $M_s$  与  $M_S$  的区别——s: self; S: Saturated, 但 self 的大小写与之相反; 这里的  $\Omega_S$  像之前的  $\Omega_1, \Omega_2$ ,  $E_s$  也像  $E_1, E_2$ )。但是可以将系统+大热源一同看做孤立系, 此时  $E + E^{(r)} = E^{(0)}$  是个常量(r: reseroir)。

【微正则系综处的  $E = U = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_s a_s \varepsilon_s$  是个常量, 即使可小范围波动, 但仍然设为已知条件; 而这里的  $E = \sum_s a_s \varepsilon_s$  是可波动的。——要注意这里的系统的  $E_s$  与单个粒子的  $\varepsilon_s$  的区别: 单个粒子在其  $2s=6$  维的相空间中, 有所对应的量子态  $s$  们, 其个数  $= \sum_l g_l$ , 即每个能级上的量子态的简并数之和, 此时每个量子态  $s$  对应一个粒子的某个状态, 及一个粒子的波函数  $\Psi(t, x) = \Psi(t, \dots, q_{1i}, \dots)$ ,  $\varepsilon_s$  是其本征能量; ——而  $N$  个无相互作用的粒子作为系统在其  $2f=2Ns=6N$  维相空间中, 有着对应的巨量的量子态  $s$  们, 后者的序数  $s$  的取值上限  $= \sum_l G_l$ , 其中  $G_l =$  使得系统的总能量  $E = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_s a_s \varepsilon_s = E_l$  的分布  $\{a_l\}$  的各种可能的种数旗下的微观状态数总数  $\gg g_l$ 。此时每个量子态  $s$  对应一个系统/ $N$  个粒子的某个状态, 对应的是  $N$  个粒子的总波函数

$\Psi_n(t; \dots, q_{1i}, \dots; \dots; \dots, q_{ji}, \dots; \dots)$ ,  $E_s = E_n$  是其本征能量; 这里可以用量子力学中的“叠加态”来理解系综理论, 系统的总波函数、总能量的平均值, 均是由各个量子态的对应波函数及其本征能量加权求和而成的, 详情见那里的 19 页。但量子理论比系综理论晚了几十年, 这足见 Gibbs 的先见之明和伟大之处。爱因斯坦最佩服的两人中, 除了麦克斯韦, 就是 Gibbs。】

【因此就像原来的系统中的每层能级上的粒子数分布 $a_l = \frac{g_l}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}}$ 一样，在这里理应有 $A_l = \frac{G_l}{e^{\alpha+\beta E_l}}$ ，但是怎么会有“ $A_l > 1$ ”这么多个系统呢？这确实有问题。——但同时，这就很系综、很平行世界、多元宇宙了！所以只不过我们只需将其归一化即可：就像 $f_s = \frac{a_l}{g_l} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}}$ 一样，假设也有 $F_s = \frac{A_l}{G_l} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta E_l}} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta(\sum_s a_s \epsilon_s)}}$ ，其中 $\sum_s a_s \epsilon_s = E_l$ 。前者 $f_s$ 是单独拎出一个粒子，它处在粒子的 $l$ 能级上的某个量子态上的概率；而这里 $F_s$ 是单独拎出一个系统(也就是我们要研究的系统)，它处在系统的 $l$ 能级上某个量子态上的概率。——这同时也体现了体系能量不唯一的现实！这似乎便是除了 BEC 之外宏观上能观察到量子现象的证据！处于叠加态的宏观体系，一观测其能量，就以概率塌缩到某个具体的值 $E_s$ 上去！我们大物实验所多次测量测的一个物体的各项数据，该物体也不仅仅是一个物体！它是多重宇宙中的每个它自己！每个系统都是个系综！就像每个粒子都不像个粒子，像一堆波的集合——波包一样！！！！！！系综中的其他系统，是在不同的分支岔口，朝着不同方向演化的系统本身的镜像 replica！！！！仅仅在分支口处与原系统完全一致，且每个子系统都可成为原系统，就像子波与母波的关系...?】

a. 从若热源的 $g_l^{(r)}$ 、 $a_l$ 均很大 or 仅 $a_l$ 大，因此其 $\Omega_{BE}$ 大的角度

由于热源很大，即 $E \ll E^{(r)}$ ，设对于系统的每个/单个能级 $l$ ，热源对应的同一能级的量子态数目 $g_l^{(r)} \gg g_l$ 非常多，以至于其 $E_l^{(r)} = a_l^{(r)} \epsilon_l^{(r)} = [f_l^{(r)} g_l^{(r)}] \epsilon_l \gg (f_l \cdot g_l) \epsilon_l = a_l \epsilon_l = E_l$ ，其间假设了热源和系统的每个能级能量相等，即 $\epsilon_l^{(r)} = \epsilon_l$ 、每个能级上的平均粒子数 $f_l^{(r)} = f_l$ 。此即解释了 $E^{(r)} = \sum_l E_l^{(r)} \gg \sum_l E_l = E$ 。所以，有可能是 $g_l^{(r)} \gg g_l$ 、 $f_l^{(r)} = f_l$ 、 $a_l^{(r)} \gg a_l$ 所导致的 $E^{(r)} \gg E$ ；也可能是 $g_l^{(r)} = g_l$ 、 $f_l^{(r)} \gg f_l$ 、 $a_l^{(r)} \gg a_l$ 导致的 $E^{(r)} \gg E$ 。因 $\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(g_l + a_l - 1)!}{(g_l - 1)! a_l!}$ ，则 $g_l$ 与 $a_l$ 同比例放大所对应的 $\Omega_{BE}$ 大，或者 $a_l$ 单独放大的 $\Omega_{BE}$ 也更大。因此对于某固定的 $E_i < E_i^{(r)}$ ，则有 $\Omega_r(E_i^{(r)}) \gg \Omega_s(E_i)$ 。

【而对于 $\Omega_{FD} = \prod_l \frac{g_l!}{(g_l - a_l)! a_l!}$ ，单独的大得接近 $g_l$ 的 $a_l$ 会导致热源的 $\Omega_r(E^{(r)})$ 与 $a_l \rightarrow 0$ 的系统的 $\Omega_s(E)$ 相差无几；而如果是 $g_l$ 与 $a_l$ 同比例放大的情况，则仍有 $\Omega_r(E^{(r)}) \gg \Omega_s(E)$ 】

b. 从粒子数分布 $\{a_l\}$ 的种数多，因此其 $\Omega_{BE}$ 大的角度

设使得 $E = \sum_l E_l = \sum_l a_l \epsilon_l = E_i$ (下角标 $i$ 表示“某一特定的能量值”)的分布 $\{a_l\}$ 有 $k_i$ 种，对应的微观状态数有 $\Omega_s(E) = N_i$ 个；而此时使得热源的 $E^{(r)} = \sum_l E_l^{(r)} = \sum_l a_l^{(r)} \epsilon_l^{(r)} = E_i^{(r)} = E^{(0)} - E_i$ 的分布 $\{a_l\} = k_i^{(r)}$ 则 $\gg k_i$ 种，对应的微观状态数 $\Omega_r(E^{(r)}) = N_i^{(r)}$ 也 $\gg N_i$ 个。那么对于选定的能量 $E_i$ ， $\Omega_r(E_i^{(r)}) = N_i^{(r)} \gg N_i = \Omega_s(E_i)$ 。

c. 当然，我似乎还忽略了一个不该忽略的东西：对于指定的 $E_i < E_i^{(r)}$ ，其实对 $\Omega_r(E_i^{(r)}) \gg \Omega_s(E_i)$ 贡献最大的，也可能是 $E^{(r)} = \sum_l E_l^{(r)}$ 中能级 $E_l^{(r)}$ 的个数，即 $l$ 的最大值，要比 $\Omega_s(E_i)$ 中 $E = \sum_l E_l$ 中能级 $E_l$ 的级数、 $l$ 的最大值要多；用 b. 的观点，盖的楼房

更高，里面的客人的微观状态数就很多啦。或者用 a. 的观点，此时  $\Omega_{FD}$  里连乘的项也多了很多，因此值更大。

$$d. \text{ 因此 } P_i = \frac{\Omega_S(E_i) \cdot \Omega_r(E_i^{(r)})}{\sum_i \Omega_S(E_i) \cdot \Omega_r(E_i^{(r)})} \approx \frac{\Omega_r(E_i^{(r)})}{\sum_i \Omega_r(E_i^{(r)})} = \frac{\Omega_r(E_i^{(r)})}{\Omega_r(E^{(r)})} \propto \Omega_r(E_i^{(r)}).$$

由于  $E < E^{(0)}$ ，取完对数后泰勒展开： $\ln \Omega_r(E^{(r)}) = \ln \Omega_r(E^{(0)} - E) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E^{(r)}}|_{E^{(0)}} E = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \frac{1}{k} \frac{\partial S^{(r)}}{\partial E^{(r)}}|_{E^{(0)}} E = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \frac{1}{kT} E$ ，然后再取指数，得到  $\Omega_r(E^{(r)}) = \Omega_r(E^{(0)}) e^{-\beta E}$ 。或写成  $\Omega_r(E_i^{(r)}) = \Omega_r(E^{(0)}) e^{-\beta E_i}$ 。

于是  $P_s \propto e^{-\beta E_s}$ 、 $P_l \propto e^{-\beta E_l}$ ，定义正则系综的配分函数  $Z := \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_l G_l e^{-\beta E_l}$ ，于是归一化后的  $P_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$ 、 $P_l = G_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z}$ 。【这和我们经典且非系综时候的“ $P_s = \frac{f_s}{N} = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta E_s}$ ，据  $\frac{1}{Z} = \frac{e^{-\alpha}}{N}$ ，有  $P_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$ ”简直异曲同工；也与之前我们的猜测  $F_s = \frac{A_l}{G_l} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_l}}$  也不相矛盾： $P_s = \frac{F_s}{\sum_l A_l} = \frac{e^{-\alpha}}{N_{\text{imagine}}} e^{-\beta E_l} \propto e^{-\beta E_l} = e^{-\beta E_s}$ ，它归一化后的结果与真值无异。或许同样也有  $\frac{1}{Z} = \frac{e^{-\alpha}}{N_{\text{imagine}}}$ ？只不过这里的  $\alpha$  包含  $\mu$  这个与  $\varepsilon$  同类的量，而也要大写了，但  $Z$  的定义不变，毕竟结果是之前的结果，而且分子分母二者的大写相抵。】

d. (作业里的一些灵感) 正则系综延续微正则系综的  $P_s = \frac{1}{\Omega}$  (等概率原理)，于是有  $\frac{e^{-\beta E_s}}{Z} \Omega = 1$ ，这也就是  $\frac{e^{-\beta E_s}}{Z} \sum_s 1 = \sum_s \frac{e^{-\beta E_s}}{Z} \cdot 1 = 1$ ；它也可以由  $\sum_s P_s = 1$  得来。

若将其写成积分形式，这就很像与相空间中  $\int \rho \cdot d\Omega = \frac{1}{v} \cdot v = 1$  所对应的能量空间中的  $\int \rho(E) \cdot \Omega(E) = 1$ ，其中  $\rho(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$  是一群  $E_s$  相同且  $= E_l$  的量子态  $s$  们的共同的  $\frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$ ，也相当于同一能级  $E_l$  上的各个简并的量子态的  $\frac{e^{-\beta E_l}}{Z}$ ；而  $\Omega(E)$  实际上应理解为  $\Omega|_{E=E_l}$ ，相当于该能级  $E_l$  上的量子态数  $G_l = G_l$  个 1 之和，但换成积分后，它应表示  $E \sim E + \Delta E$  内的量子态数，即  $\Omega|_{E \sim E + \Delta E}$ ，这其实就是之前的  $\frac{1}{N!} \frac{v}{(2\pi\hbar)^f}$ ，其中  $v = \int_{E < H(\{q\}, \{p\}) < E + \Delta E} d\Omega$ 。

【说白了它比  $\sum_s P_s = 1$  简并度要高那么点，分类之后再求和，而且是按一个个小的能量区间所对应的相空间中的量子态们来分类；该段的思路也可整理为  $\sum_s \frac{e^{-\beta E_s}}{Z} \cdot 1 \rightarrow \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \cdot G_l \rightarrow \int \rho(E) \cdot \Omega(E) = 1$ ，其中  $\rho(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$ 、 $\Omega(E) = \Omega|_{E \sim E + \Delta E} = \frac{1}{N!} \frac{v}{(2\pi\hbar)^f}$ ，它就相当于以前的  $g_l$  或  $D(\varepsilon)d\varepsilon$ 】

由于  $v(E) = \int_{E < H(\{q\}, \{p\}) < E + \Delta E} d\Omega = \int_{H(\{q\}, \{p\}) < E + \Delta E} d\Omega - \int_{H(\{q\}, \{p\}) < E} d\Omega = s(E + \Delta E) - s(E) = s'(E)dE$ ，(S 已被认为是总熵， $s$  是摩尔熵，这里就暂且用斜体的  $s$  表示 2f-1 维超球面；当然它其实也已经曾被表示为“某量子态”了) 这样一来， $\Omega(E) = \frac{1}{N!} \frac{s'(E)}{(2\pi\hbar)^f} dE$ ： $= \Sigma'(E)dE$ 。于是记  $P(E)dE := P|_{E \sim E + \Delta E} = \rho(E) \cdot \Omega(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z} \Sigma(E)dE$ ，得到  $P(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z} \Sigma'(E)$ 。【或许根据  $\Omega(E) = D(E)dE$ ，加上  $\Omega(E) = \Sigma'(E)dE$ ，还可得到  $\Sigma'(E) = D(E)$ ；



要注意这里的 $\rho(E)$ 与之前 $\int \rho \cdot d\Omega = 1$ 中的 $\rho$ 有本质的不同：前者的分母是微观状态数，从这个角度来说，它更像 $P_s$ ；而后者的分母是相空间中的体积，二者之间的差距其实就是 $P_s$ 与 $\rho$ 的差距；同理，前者的 $\Omega(E)$ 表示微观状态数，后者的 $d\Omega$ 表示相空间的体积】

【其实这里的符号我也觉得很别扭：按理说 $P(E)$ 应该 $\rho(E)$ 像一样，也是一种概率密度的，只不过后者是 $E \sim E+dE$ 所对应的微观状态们占总微观状态的比例 $\frac{P|E \sim E+\Delta E}{\Omega(E)}$ ，而前者应 $=\frac{P|E \sim E+\Delta E}{dE}$ ，只是分母有差别，因而也该写作某种能量密度 $\rho(E)$ 的；而且这里的 $\Omega(E)$ 不写作 $d\Omega(E)$ ，也很奇怪，可能这里的 $P(E)$ 就像 $\Omega(E)$ 一样，虽然看上去是主体(概率)，但其实是主体的微分(密度) $dP(E)/(dE)$ 一样；不过从 $d\Omega$ 与 $\Omega$ 量纲相同的角度，写 $\Omega$ 也是可行的。何况 $\Omega(E)$ 比 $d\Omega(E)$ 更有深意：这就像现在的 $e^{-\beta E_s}$ 头上不再是 $\varepsilon_s$ 了一样：似乎“系统总能量某指定能量 $E_i$ 的概率 $P_i$ ” = “使得系统总能量 $=E_i$ 的这些可能的微观状态 $\Omega$ 占总微观状态数的比值” = 单一粒子处于能量 $\varepsilon_s$ 与 $\frac{E_i}{N}=\varepsilon_i$ 相等的量子态 $s$ (是指粒子的量子态；区别于体系的量子态 $s$ 及其所对应的 $E_s$ )们上的概率 = 系统有多少百分比的粒子处在本征能量为 $\frac{E_i}{N}$ 的量子态上 = 若同时考察 $N_{\text{imagine}} = \sum_l A_l$ 个结构相同的系统，有多少系统会被探测出能量 $E=E_i$ 】

正如考察什么样的分布 $\{a_l\}$ ，能使 $\ln \Omega$ 取极大值一样(当时 $P \propto \Omega$ )；现考察系统拥有什么样的 $E$ ，能使系统的 $P(E)$ 取极大值， $\frac{d}{dE} P(E) = 0$ ，即 $\frac{d}{dE} [\frac{e^{-\beta E}}{Z} \Sigma'(E)] = \frac{e^{-\beta E}}{Z} [-\beta \Sigma'(E) + \Sigma''(E)] = 0$ ，得到 $\Sigma''(E) = \beta \Sigma'(E)$ 。

该结论可用于处理单原子分子理想气体：它的 $\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{H(\{q\},\{p\}) \leq E} d\Omega$ ，其中积分 $I = \int_{T \leq E} d\Omega = \int_{\sum_i T_i \leq E} d\Omega = V^N \int_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} d^3 p_1 \dots d^3 p_N = V^N \int_{\sum_i (\frac{p_i}{\sqrt{2mE}})^2 \leq 1} d^3 p_1 \dots d^3 p_N$   
 $= V^N (\sqrt{2mE})^{3N} \int_{\sum_{i=1}^N (\frac{p_{ix}}{\sqrt{2mE}})^2 + (\frac{p_{iy}}{\sqrt{2mE}})^2 + (\frac{p_{iz}}{\sqrt{2mE}})^2 \leq 1} d(\frac{p_{ix}}{\sqrt{2mE}}) d(\frac{p_{iy}}{\sqrt{2mE}}) d(\frac{p_{iz}}{\sqrt{2mE}}) \dots =$   
 $V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}} \int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} dx_1 \dots dx_{3N} = V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} = V^N \frac{(2m\pi E)^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2} \frac{3N}{2}!}$ ，其中用到了 $n$ 维单位球体积 $V_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2} \Gamma(\frac{n}{2})}$ 。

于是 $\Sigma(E) = \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \frac{(2m\pi E)^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2} \frac{3N}{2}!} = C E^{\frac{3N}{2}}$ 。于是 $\Sigma'(E) = \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E}$ 、 $\Sigma''(E) \approx \left(\frac{3N}{2}\right)^2 \frac{\Sigma(E)}{E^2}$ 。系统处于平衡态时， $E$ 使得 $P(E)$ 取极大值，于是 $\beta = \frac{\Sigma''(E)}{\Sigma'(E)} = \frac{3N}{2E}$ ，得到 $E = \frac{3}{2} NkT$ 。

## 5.正则系综的热力学公式

近独立+经典情况下的 $Z$ 本应用 $Z_1$ 表示，以区别于正则系综的 $Z$ 。不过当时嫌麻烦，而且与这里的各公式都长得差不多。【我们从开始到现在到未来，只谈经典系综



(即使包含了全同粒子 $\frac{1}{N!}$ 而有点玻色? 不不不, 仍然是经典的), 不谈量子系综, 虽然之前谈过量子统计; 毕竟量子系综需要巨正则系综, 而巨正则又太难。微正则又太简单, 所以 focus on 正则的、经典的系综】

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_l G_l e^{-\beta E_l} = \int \frac{1}{N!} \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^f} e^{-\beta E} = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{N_s}} \int e^{-\beta E(\{q\}, \{p\})} dq_1 \dots dq_f \cdot$$

$dp_1 \dots dp_f$ 。【我得到了系综这里,  $Z$  便永远无法通过求和的方式得出, 只能积分得出。因为系统的 $E_s$ 、 $E_l$ 太多了, 相比起单个粒子的能级 $\varepsilon_s$ 、 $\varepsilon_l$ 而言, 它们实在太多了】

$$(1). U = \bar{E} = \sum_s P_s E_s = \sum_s \frac{e^{-\beta E_s}}{Z} E_s = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(-\beta)} \sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

$$(2). \text{广义力 } Y_\lambda = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_\lambda} \ln Z, \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z.$$

$$(3). \text{熵 } S = k(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z).$$

$$(4). \text{Helmholtz 自由能 } F = U - TS = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -kT \ln Z.$$

根据  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ , 则正则系综( $N, V, T$  不变)的特性函数, 就是  $F(N, V, T)$ 。【以上 4 点较近独立的经典的量, 都少了一个  $N$ , 这是因为系综的  $Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$  中的  $E_s = \sum_s a_s \varepsilon_s = \sum_s a_s \bar{\varepsilon}_s = N \bar{\varepsilon}_s$ , 比近独立的  $Z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}$  中的  $\varepsilon_s$  要多个  $N$ ; 这样在指数部分多了个  $N$ , 则取个对数就到外面来作为因子  $N$  了】

(5). 能量的涨落  $\Delta E := E_s - \bar{E}$ , 方差 variance 即  $\text{var}(E) := \overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E_s - \bar{E})^2} = \overline{E_s^2} - \bar{E}^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \bar{E}$ , 根据  $\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$ , 有即  $\text{var}(E) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \bar{E} = kT^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  ( $V$  定是正则系综的要求)  $= kT^2 C_V \geq 0$ , 得到  $C_V \geq 0$ , 此即之前系统达到稳定平衡的条件。

这是怎么得来的呢, 单看是看不出来的, 或许只能反向证明之:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \bar{E} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s P_s E_s = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = \frac{\sum_s e^{-\beta E_s} \sum_s -E_s^2 e^{-\beta E_s} + (\sum_s E_s e^{-\beta E_s})^2}{(\sum_s e^{-\beta E_s})^2} = -\frac{\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} + \left( \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} \right)^2 \\ &= -\sum_s P_s E_s^2 + (\sum_s P_s E_s)^2 = -(\overline{E_s^2} - \bar{E}^2). \end{aligned}$$

标准差  $\sigma = \sqrt{\text{var}(E)} = \sqrt{kT^2 C_V}$ , 相对涨落  $\frac{\sigma}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\bar{E}}$ , 由于  $\bar{E} = N \bar{\varepsilon} \propto N$ , 因此  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \propto N$ ,  $\text{var}(E) \propto N$ , 以及  $\frac{\sigma}{\bar{E}} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ 。这个结果很重要: 它揭示了相对涨落的数量级非常非常小, 说明每个  $E_s$  偏离  $\bar{E}$  波动大的概率小得可怜。

## 6.实际气体的状态方程 (正则系综的一个应用)

$Z$  的积分形式中的  $E(\{q\}, \{p\}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j=1}^N \phi_{ij}$ , 没有后一项的话, 就是理想气体了。从这里也可看出, 为什么系综理论能够处理含有相互作用的系统: 因为其  $Z$  是“巨  $Z$ ” (这里并不是指近独立的巨配分函数; 论高级程度的话,  $Z_1 < E_1 < Z < E$ ), 其指数部分的  $E$  不是单个粒子的能量, 而是整个系统的总能量, 这里面的相互作用也以总量/求和的形式出现。【似乎即使加了相互作用, 自由度仍不减, 因为没有该约束方程并不像刚性面/轨道平面一样减少体系自由度, 这相互作用还是挺温柔的, 没有限制  $3N$  个  $p$ 、 $q$  的取值】

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\beta(\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j=1}^N \phi_{ij})} dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N}, \text{ 积分(integration)}$$

$$I = \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} dp_1 \dots dp_{3N} \int e^{-\beta \sum_{i,j=1}^N \phi_{ij}} dq_1 \dots dq_{3N}, \text{ 而第一个积分}$$

$$I_1 = \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\right)^{3N} \int e^{-\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i}{\sqrt{2m/\beta}}\right)^2} d\left(\frac{p_1}{\sqrt{2m/\beta}}\right) \dots d\left(\frac{p_{3N}}{\sqrt{2m/\beta}}\right) = \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\right)^{3N} \left[\int e^{-\left(\frac{p_i}{\sqrt{2m/\beta}}\right)^2} d\left(\frac{p_i}{\sqrt{2m/\beta}}\right)\right]^{3N},$$

而高斯积分  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ , 于是  $I_1 = \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^{3N}$ 。

剩下的  $I_2 = \int e^{-\beta \sum_{i,j=1}^N \phi_{ij}} dq_1 \dots dq_{3N}$  叫做位形配分函数  $Q$ , 现引入  $f_{ij} := e^{-\beta \phi_{ij}} - 1$ , 理想气体的  $\phi_{ij} = 0$ , 其  $f_{ij} = 0$ 。此时  $e^{-\beta \sum_{i,j=1}^N \phi_{ij}} = \prod_{i,j=1}^N e^{-\beta \phi_{ij}} = \prod_{i,j=1}^N (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i,j=1}^N f_{ij} + \sum_{i,j=1}^N \sum_{i' \neq j', i' \cap i, j \neq j', i'}$   $f_{ij} f_{i'j'} + \dots \approx 1 + \sum_{i,j=1}^N f_{ij}$ , 其中, 对于第二项中各  $f_{ij}$ , 只有当 2 个  $i, j$  号分子在作用力有效范围内时, 才  $\neq 0$ , 意味着其中一个需要在以另一个为圆心, 以  $r_0$  为半径的圆内, 才将其放入第二项求和里, 或不将其除去; 而只有当  $i, j, i', j'$  这两对粒子, 每个粒子 ( $\times 4$ ) 都在对方的范围内时 ( $i.in.j, j.in.i, i'.in.j', j'.in.i'$ , 其中有效的只有两个),  $f_{ij} f_{i'j'}$  才算在求和里。它包括  $i, j$  中某个与  $i', j'$  中某个一样 (两个线段共用一个端点), 或四者均不同 (两个线段不共点), 这两种情况; 而对于之后的项中的具体项如  $f_{12} f_{13} f_{14}, f_{12} f_{23} f_{31}$  等, 一个星形连接 (234 号圆的圆心都需落在 1 号的圆内), 一个角形连接 (每号粒子的圆内都需容有其余两个粒子), 就像三相电路一样。——这叫集团 cluster 展开图示, 空间中的粒子们, 一共包含有多少个这样的图, 求和时就有多少项。

对  $e^{-\beta \sum_{i,j=1}^N \phi_{ij}}$  的该展开叫 Mayer-Ursell 展开, 他们已经彻底展开了它, 并完全解决了实际气体的状态方程。Mayer 是杨振宁时代教他统计物理的人。格里菲斯的量子力学最后的散射一章中的 Born 近似, 也用了图→要是它再往前走一步, 就会得到 Feynman 图。

在我们讲自由电子气体时，朗道传出来了：2018 年是索末菲诞辰 150 年，朗道诞辰 110 年，费恩曼诞辰 100 年。他们的生卒年份的尾巴几乎都带个 8.....最近还有些事情，诸如国际计量大会重新定义了两个物理量，其中一个是在下段将见到的  $N_A$ ，另一个是 kg。

那么  $Q = \int e^{-\beta \sum_{i<j}^N \phi_{ij}} dq_1 \dots dq_{3N} = \int (1 + \sum_{i<j} f_{ij}) dq_1 \dots dq_{3N} = \int dq_1 \dots dq_{3N} + \int \sum_{i<j} f_{ij} dq_1 \dots dq_{3N} = V^N + \sum_{i<j} \int f_{ij} dq_1 \dots dq_{3N} = V^N + C_N^2 \int f_{12} dq_1 \dots dq_{3N} \approx (\text{since 已近似一次}) V^N + V^{N-2} \frac{N^2}{2} \int f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2$ ，代换  $\begin{cases} \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \end{cases}$ ，得到  $I_3 = \int f(|\mathbf{r}|) \cdot$

$|J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})| d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}$  其中  $|J| = \left| \frac{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})} \right| = \left| \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{r}_1}{\partial \mathbf{r}_1} & \frac{\partial \mathbf{r}_1}{\partial \mathbf{r}} \\ \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}_1} & \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}} \end{vmatrix} \right| = \left| \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \right| = 2$ ? 额，不对，应该是

$\left| \frac{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})} \right| = \left| \frac{\partial(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)}{\partial(x_1, y_1, z_1, x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)} \right| = \left| \frac{\partial(x_2, y_2, z_2)}{\partial(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)} \right| = \left| \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \right| = 1$ ，其

中用到了  $\frac{\partial x_2}{\partial(x_1 - x_2)} = \left[ \frac{\partial(x_1 - x_2)}{\partial x_2} \right]^{-1}$ 、 $d^3 \mathbf{r}_2 = \left| \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}} \right| d^3 \mathbf{r}$  对比  $d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 = \left| \frac{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})} \right| d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}$  所得的

$\left| \frac{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})} \right| = \left| \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}} \right|$ 。于是  $I_3 = \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r} = \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r} = V \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}$ 。

于是  $Q = V^N + V^{N-2} \frac{N^2}{2} I_3 = V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r} = V^N \left[ 1 + \frac{1}{V} \frac{N^2}{2} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r} \right]$ 。于是

$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2m\pi kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2m\pi kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left[ 1 + \frac{N^2}{2V} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r} \right]$ ，得到  $\ln Z = \ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{2m\pi kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] + \ln Q \approx$

(第三次近似)  $\ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \frac{2m\pi kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] + N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}$ ，我们只关心  $\ln Q$  衍生出来的、含有  $V$  的两项  $N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}$ ：因要求的是  $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} [N \ln V +$

$\frac{N^2}{2V} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}] = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r} \right] = \frac{N}{\beta} \left[ 1 - \frac{N}{2V} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r} \right] = \frac{NkT}{V} \left[ 1 - \frac{\frac{N}{A} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}}{V} \right]$   
 $= \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \frac{nB_2}{V} \right]$ ，其中  $B_2 = -\frac{N_A}{2} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}$  叫**第二位力系数**(不要音译成维里系数，现在

连搜狗拼音都把这个冒牌货加入词库了...维里像个人似的，而“位力”既是个人

Virial，又有物理含义： $\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$ =位矢·力，单位与  $d\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$  功的单位相同)。

既然已得到  $p = \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \frac{nB_2}{V} \right]$ ，接下来只要求  $B_2 = -\frac{N_A}{2} \int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}$  中的  $\int f(|\mathbf{r}|) d^3 \mathbf{r}$  即可。而  $f(|\mathbf{r}|)$  的函数形式 link to  $f_{ij} := e^{-\beta \phi_{ij}} - 1$  中  $\phi_{ij}$  的具体形式。实验/经验表明，有 Lennard-Jones 势(生活大爆炸里的 Lennard? 但这两个单词是一个人，而且只是他的姓!)、6-12 势： $\phi(r) = \phi_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$ ，它在  $r \rightarrow 0$  时，急剧上升到  $+\infty$ ，对应的力是强斥力； $r$  增大到一定值后， $\phi(r) < 0$ ；距离其不远的  $r_0$  处有个最小值，对应吸引力最大；之后上浮并  $\rightarrow 0$ 。

然而为了计算方便, 我们使用的是它的近似: 刚球势  $\phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r > r_0 \end{cases}$ , 其中  $r_0$  认为是刚球的直径, 相当于一颗球球心在坐标原点处, 另一颗球球心在  $(r_0, 0)$  处, 二者无法再靠近了; 该函数图像很像 6-12 势。于是  $f(r) = e^{-\beta\phi(r)} - 1 \approx [1 - \beta\phi(r)] - 1 = -\beta\phi(r) = -\frac{\phi_0(r_0^6)}{kT r^6}$ ? 在  $r < r_0$  时还不能这么做, 只有当  $r > r_0$  后, 指数为负的小量才能这么做。将其代入  $B_2 = -\frac{N_A}{2} \int f(|\mathbf{r}|) d^3\mathbf{r} = -\frac{N_A}{2} \int_0^{+\infty} [e^{-\beta\phi(r)} - 1] 4\pi r^2 dr$   
 $= -2\pi N_A \left\{ \int_0^{r_0} [e^{-\beta\phi(r)} - 1] r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} [e^{-\beta\phi(r)} - 1] r^2 dr \right\} = -2\pi N_A \left\{ \int_0^{r_0} -r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} \left[ -\frac{\phi_0(r_0^6)}{kT r^6} \right] r^2 dr \right\}$   
 $= 2\pi N_A \left\{ \frac{1}{3} r_0^3 - \int_{r_0}^{\infty} \frac{\phi_0 r_0^6}{kT r^4} dr \right\} = 2\pi N_A \left\{ \frac{1}{3} r_0^3 + \frac{\phi_0 r_0^6}{3kT} \left( 0 - \frac{1}{r_0^3} \right) \right\} = 2\pi N_A \left\{ \frac{1}{3} r_0^3 - \frac{\phi_0 r_0^3}{3kT} \right\}$   
 $= \frac{2\pi}{3} N_A r_0^3 \left\{ 1 - \frac{\phi_0}{kT} \right\} = b - \frac{a}{N_A kT}$ , 其中  $b = \frac{2\pi}{3} N_A r_0^3 = 4 \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 N_A = 4v$ 、  
 $a = \frac{2\pi}{3} N_A^2 \phi_0 r_0^3 = 4v \cdot N_A \phi_0$ , 其中  $v = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 N_A$  并非是简单的摩尔体积  $v$ , 而是一摩尔原子/分子本身所占的空间大小, 不包含原子与原子之间的中空的空间的体积。连紧凑地放在一起所形成的固体体积也比它大, 因为空间占用率最高的最密堆积都还未到 100%。

于是  $p = \frac{NkT}{V} \left[ 1 + \frac{nB_2}{V} \right] = NkT \left[ \frac{1}{V} + \frac{n^2 B_2}{V^2} \frac{N_A}{N} \right]$ , 得  $p = NkT \left[ \frac{1}{V} + \frac{n^2}{V^2} \left( b - \frac{a}{N_A kT} \right) \frac{N_A}{N} \right] = NkT \left[ \frac{1}{V} + \frac{nb}{V^2} - \frac{n^2 a}{V^2 NkT} \right]$ , 于是  $p + \frac{n^2 a}{V^2} = NkT \left[ \frac{1}{V} + \frac{nb}{V^2} \right]$ ,  $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = NkT \left[ \frac{V^2 - n^2 b^2}{V^2} \right]$ , 由于  $1 - \frac{n^2 b^2}{V^2}$  中  $\frac{nb}{V} = 4 \frac{v}{V} = 4 \frac{v}{V} < 1$ , 因而  $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) \approx NkT$ 。分母中的  $v$  才是摩尔体积  $v$ 。

转念一想, 连钢球状理想气体都能动用超级计算机模拟, 一方面说明系综理论是多么强大以至于至少能够、有思路去处理巨形系统的方方面面的性质, 细致入微地兼顾每个细节; 另一方面, 我们处理多体系统是多么无力: 宇宙这个超级计算机, 物理定律竟然泰然自若地以时间上的最小分辨时间, 空间上的最高分辨率, 长时间稳定运行了那么久, 还没有一点 unwanted thing/situation, 演化出来的东西, 都是上帝想演化出来的, 没有残次品(残次品的存在对上帝而言也属于对称性破缺这种美, 因而不算残次品; 何况概率分布是确定的, 相对涨落也是确定的, 没有什么是不能预言的, 因而正是由于残次品的存在, 印证了全能之本身), 或者无敌破坏王里面的 bug 糖心女孩。简直比 solar 02 这款游戏的上帝还要上帝, 才能设计得出这样的同时运行多种极端物理规律的模拟器的超级电脑啊。有什么样的物理定律, 是定律的本身的同时, 又是个“定律执行者”——超级计算机呢?

当计算机意识不到自己在计算的时候、人类意识不到自己拥有意识的时候, 它、人类, 就便已经开始思考了? 当主体成为客体, 一个客体变为两个客体, 规律便以驱动规律的驱动存在了。

或者, 另一个版本:

正如《星际穿越》中拨动那根琴弦的幽灵到头来却是自己一样，上一个上帝，他之所以创造了这个世界，只是因为缝合了始末、填上了最后一块拼图、搭建了一根横跨最后两岸的桥梁、完成了《前目的地》的剧情循环撰写执笔的最后一个字、数学上找到了最后一块元素聚集地，延拓出最后一个最大的封闭的集合、找到了最后一个使得 set 完备的正交基、凑出了上上一个上帝的大统一理论，从而自然而然地点燃了那个惊醒了上上一个上帝的恸哭大爆炸——那个更老的老头等到游戏无穷无尽的时间终了，之前终于看到了有人理解了他的游戏世界、或者 step 了更深的一步，便赐予他整个 ex-宇宙的能量，在体内初始化初始重生点的自爆进程序列，并依照玩家的意愿，重建一个更为自治的宇宙，并超光速膨胀地覆盖着当前的宇宙，吞噬和消化掉它的能量，弥补之前爆炸所消耗的净的负能量。于是我们就在这个无法逃离的襁褓中诞生了，或知情地或不知情地，启动了进化的第  $k$  级阶梯：mission\_0k: finish what he started. And start a brand new game.../

一切都来得自然而然，如果我们找到了游戏的最后一个彩蛋，理解了整个剧情背后的最后一丝用意，整个天堂之门将为我们展开，automatically。到时候我们便可终于以观察者的身份坐下来喝着茶，慢慢观看与自己何曾相似、但又更加崎岖的历史进程：第  $k+1$  号宇宙的演化纪录；为他们提心吊胆，为他们加油呐喊，为他们痛苦流涕，并重新思考自己和他们过往的一切，以及第一个源初观察者的用意何在。

结果你发现，曾经千百般逃离现实的你，在成为观察者之后，突然又想重零开始地体验现实了。于是你重生为你手中的宇宙里的沧海一粟，清空了记忆，随着命运体验一生，然后返回重生点门口，上一次的经历 carved in your hands 使你久久地犹豫着要不要进入下一场你自行设计的惊爆游戏。毕竟一个好的游戏，连其开发者都“忍俊不禁”。你的同伴都 enter 了，你呢？

【呵呵，学了马原后，我发现写下上一段文字的我，属于客观唯心主义者 = =。不过管他呢，分类是他们的事情，存在即合理，而且要是没有了例子，他们的体系就不成体系了，谁知道之后的我会不会成为我应该所属的集合呢？】