

统计力学
Statistical Mechanics

Dait

目 录

第一部分 热力学	1
第一章 热力学基本定律	2
1.1 热力学第零定律：平衡态	2
1.2 热力学第一定律：能量守恒	4
1.3 热力学第二定律：熵	7
1.3.1 Carnot 循环	7
1.3.2 熵	9
1.4 热力学第三定律：绝对零度	12
1.4.1* 低温的获得	12
1.4.2 Nernst 定理	14
第二章 简单系统的热力学性质	15
2.1 形式关系	15
2.2 热力学其他表象	16
2.3 最值原理	20
2.4 稳定性	23
2.5 样例系统	23
2.5.1 理想气体	23
2.5.2* van der Waals 气体	24
2.5.3* 黑体辐射	24
2.5.4 电介质和磁介质	25
第三章 相与相变	26
3.1 化学势	26
3.2 相变	27
3.2.1 相图	27
3.2.2 气液相变	30
3.2.3* Landau 连续相变理论	32
3.3 多组分系统	35
3.3.1 稀溶液	36
3.3.2* 相分离	38

第二部分 统计物理	40
第四章 近独立粒子系统的统计分布	41
4.1 近独立粒子系统	42
4.2 宏观量的统计表达式	46
4.3 单粒子态的半经典描述	47
第五章 Boltzmann 统计	51
5.1 理想气体	51
5.1.1 平动	51
5.1.2 振动	53
5.1.3 转动	54
5.2 顺磁性物质	56
5.3 负绝对温度	57
第六章 Bose 统计和 Fermi 统计	59
6.1 弱简并理想 Bose 气体和 Fermi 气体	60
6.2 Bose 气体	62
6.2.1 Bose-Einstein 凝聚	62
6.2.2 光子气体	63
6.2.3 声子气体	66
6.3 Fermi 气体	67
第七章 系综	70
7.1 微正则系综	71
7.2 正则系综	71
7.2.1 实际气体的状态方程	74
7.2.2 Ising 模型	75
7.3 巨正则分布	77
第八章 非平衡态统计理论初步	80
8.1 气体分子的碰撞频率	80
8.2 Boltzmann 输运方程	81
8.3 Boltzmann H 定理	82

插图

图 1.1	Joule 的自由膨胀实验	5
图 1.2	理想气体的 $p - V$ 图	6
图 1.3	Carnot 循环	8
图 1.4	$p - V$ 图像中的过程	12
图 1.5	Joule-Thomson 节流膨胀实验	13
图 1.6	van der Waals 气体实现降温的条件	14
图 2.1	Legendre 变换	17
图 2.2	Good physicists Have Studied Under Very Fine Teachers.	19
图 2.3	T_{hi} 满足的条件	22
图 3.1	固液气相变	27
图 3.2	水的 $p - T - V$ 相图 (示意图)	28
图 3.3	水的 $p - T$ 相图 (示意图)	29
图 3.4	$p - V$ 相图 (示意图) 和等温线	29
图 3.5	$G - p - T$ 相图	30
图 3.6	不同 (T, p) 坐标下的 $G(\tilde{n})$ 取向	31
图 3.7	液体的过热	31
图 3.8	成核临界半径 R_C	32
图 3.9	Landau 自由能	34
图 3.10	混合气体的过程熵会增加	36
图 3.11	半透膜引起的渗透压	36
图 3.12	相分离	38
图 3.13	混合物的内能和熵	39
图 3.14	低温时的相分离	39
图 4.1	分布的概率密度随 N 的变化	42
图 4.2	三种分布的比较	45
图 5.1	氧气分子 O_2 的 Maxwell 速度分布	52
图 5.2	振动贡献热容 $C_{V,v} - T$ 随温度的变化	53
图 5.3	转动贡献热容 $C_{V,r} - T$ 随温度的变化	55
图 5.4	总热容 $C_V - T$ 随温度的变化	55

图 5.5	Brillouin 函数 $B_j(a)$	56
图 5.6	$T - N_+$ 图像	58
图 6.1	理想 Bose 气体热容 C_V 随温度的变化	63
图 6.2	黑体辐射能谱	64
图 6.3	声子气体热容 C_V 随温度的变化	67
图 6.4	强简并 Fermi 气粒子分布	68
图 6.5	Fermi 气体比热 C_V 随温度的变化	69
图 7.1	$\phi - r$ 图像	75

第一部分

热力学

第一章 热力学基本定律

热力学研究的对象是由大量微观粒子 (分子或其他粒子) 组成的宏观物质系统. 与系统发生相互作用的其它物体称为外界.

定义 1.0.1: 热力学系统的分类

根据系统与外界相互作用的情况, 可以将系统分为:

- 孤立系统 (isolated system): 与外界既没有物质交换也没有能量交换;
- 封闭系统 (closed system): 与外界没有物质交换, 但有能量交换;
- 开放系统 (open system): 与外界既有物质交换, 又有能量交换.

注. 由于物质的普遍联系和相互作用, 孤立系统的概念实际上只是一个理想的极限概念.

1.1 热力学第零定律: 平衡态

定义 1.1.1: 平衡态

经验指出, 一个孤立系统, 不论其初态如何复杂, 经过足够长的时间后, 系统的所有宏观性质在长时间内不发生变化. 称为平衡态 (equilibrium state).

注. 在平衡态之下, 系统的宏观性质虽然不随时间改变, 但组成系统的大量微观粒子仍处在不断的运动之中, 只是这些微观粒子运动的统计平均效果不变而已.

注. 平衡态的概念不限于孤立系统. 对于非孤立系统, 可以把系统与外界一起看作一个更大的孤立系统. 非孤立系统的平衡态就等价于这个更大的孤立系统的平衡态.

定义 1.1.2: 热平衡

在允许交换热量的情况下, 两个系统总体的平衡态为热平衡 (thermal equilibrium).

定理 1.1.1: 热力学第零定律: 热平衡定律

系统 A 和 B 热平衡且 A 和 C 热平衡 \implies B 和 C 热平衡.

推论. 互为热平衡的系统有一共同的物理性质, 称为温度 T , 单位为 K.

定义 1.1.3: 状态参量

为了描述一个热力学系统的平衡态, 我们需要确定一组独立的宏观物理量, 称为状态参量 (state parameter).

注. 平衡态下很多物理量都具有确定值, 但并不都是独立的, 即存在一定的函数关系.

定义 1.1.4: 状态方程

状态方程 (state equation) 是温度 T 与其它状态参量间的关系.

例 1.1.1: 理想气体状态方程

历史上关于气体的实验^I已经给出, 在温度不太低、压强不太高的条件下, 气体的状态方程近似地有非常简单的规律. 我们称满足这些规律的气体为理想气体 (ideal gas). 在国际单位制下, 理想气体的压强 p 、体积 V 、温度 T 和摩尔数 n 满足^{II}

$$pV = nRT. \quad (1.1)$$

其中 $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 是理想气体常数.

^IBoyle, Charles, Gay-Lussac, Clapeyron, Avogadro, Daltons, etc.

^{II}摩尔数即物质的量 (amount of substance), 与粒子数 N 成正比, 单位为 mol, 即 $n := N/N_A$, 其中 $N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 是 Avogadro 常数.

例 1.1.2: van der Waals 气体状态方程

van der Waals 气体考虑了分子间的相互作用和分子体积:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.2)$$

已经处于平衡态的热力学系统在外界影响下, 会过渡到新的平衡态, 在这个过程中的任一时刻, 系统的状态都不是平衡态. 但是如果这个过程中的变化速度足够慢, 每一瞬时都可以无限接近平衡态, 就可以用平衡态处理整个过程.

定义 1.1.5: 准静态过程

准静态过程 (quasi-static process) 指每一瞬时, 系统状态都无限接近平衡态的过程.

推论. 准静态过程中, 外界对系统所做的功为^I

$$\delta W = \sum_i Y_i dy_i, \quad (1.3)$$

其中 (Y_i, y_i) 分别是广义力和广义坐标, 如压强 - 体积 $(-p, V)$ 、表面张力 - 面积 (σ, A) 、磁场强度 - 磁化强度 $(\mu_0 H, M)$ 等. 一般只考虑 $\delta W = -p dV$.

^I功的微元 δW 依赖于过程, 一般不能写成一个功函数 W 的微分形式.

1.2 热力学第一定律：能量守恒

系统的能量包括内能 U 和整体运动能量。对于封闭系统，能量交换有功 W 和热量 Q 两种方式。

定理 1.2.1: 热力学第一定律 (能量守恒定律)

一个热力学系统的内能增量 dU 等于外界对它所做的功 δW 与外界向它传递的热量 δQ 的和：

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (1.4)$$

注. 如果系统是绝热 ($\delta Q \equiv 0$) 的，我们便可以用机械功 δW 测量内能的变化 ΔU ，通过指定基准态的内能 U_0 就可以得出任意状态的内能 U 。进而我们可以测量导热系统的传热 δQ 。

定义 1.2.1: 热容

定义热容 (heat capacity) 是物质在单位温度变化下所吸收或放出的热量：

$$C := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (1.5)$$

显然，热容与过程相关。等容过程中 $\delta W = 0$ ，故等容热容可以写成¹

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.5a)$$

等压过程中 $p = \text{const}$ ， $\delta Q = dU + p dV$ ，故等压热容可以写成

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.5b)$$

¹对于不同的过程，内能可能是不同状态参量的函数，比如 $U = U(p, T)$ 和 $U = U(V, T)$ ，尽管二者的偏导都写作 $\partial U / \partial T$ ，但却是不同的函数形式。因此有必要将不变的状态参数写在偏导的脚标上。

定义 1.2.2: 响应函数

响应函数反应一个物理量在另一个物理量变化时的响应，通常容易实验测量得到。除了热容 C ，典型的响应函数还有热膨胀系数 α 、压强系数 β 和等温压缩系数 κ_T ：

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.6a)$$

$$\beta := -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.6b)$$

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.6c)$$

推论. 由式 (1.8b) 可得

$$\alpha = p\beta\kappa_T. \quad (1.7)$$

定理 1.2.2: 偏导关系式

在推导不同的偏导数时，通常需要用到链式法则和隐函数定理：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z^{-1}; \quad (1.8a)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y} \iff \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1; \quad (1.8b)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z}{\left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z}; \quad (1.8c)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Y \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z. \quad (1.8d)$$

例 1.2.1: Joule 自由膨胀实验

Joule 在 1845 年用自由膨胀实验研究气体的内能。

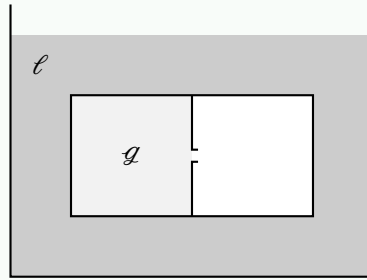


图 1.1: Joule 的自由膨胀实验

如图 1.1 所示，浸在水中的导热容器被活门隔开，一半填充压缩气体，另一半为真空。打开阀门让气体充满整个容器，然后测量过程前后水温的变化，实验测得水温没有发生变化。

由于气体是向真空膨胀不受外界阻力， $W = 0$ ；水温不变即 $Q = 0$ ，继而气体的内能不变，实验结果等价于 $(\partial T / \partial V)_U = 0$ ，利用式 (1.8b)，可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0.$$

说明气体的内能与体积无关，称为 Joule 定律。¹

¹ 由于水的比热容 \gg 气体的比热容，水的温度变化不易测量，Joule 的实验结果并不可靠。1852 年，Joule 和 Thomson 设计了一个节流膨胀实验来观察实际气体在膨胀时所发生的温度变化，表明实际气体的内能与体积有关。尽管如此，Joule 定律在低压极限下仍然适用。

例 1.2.2: 理想气体的内能和比热

理想气体遵循 Joule 定律, $U = U(T)$, 可以将等容热容写成导数:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow U = \int_{T_0}^T C_V dT + U_0. \quad (1.9)$$

在一定温度范围内, 理想气体的等容摩尔热容 $C_V/n = cR$ 为常数, 则

$$U = cnRT. \quad (1.10)$$

其中 c 与理想气体粒子的自由度有关.

利用 (1.8d), 等容热容和等压热容的差

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$= (0 + p) \cdot \frac{nR}{p} = nR. \quad (1.12)$$

定义热容比

$$\gamma := \frac{C_p}{C_V} = \frac{c+1}{c}. \quad (1.13)$$

例 1.2.3: 理想气体的四种过程

理想气体有等容 (isochoric, $dV \equiv 0$)、等压 (isobaric, $dp \equiv 0$)、等温 (isothermal, $dT \equiv 0$) 和绝热 (adiabatic, $\delta Q \equiv 0$) 等不同准静态过程. 不同过程在 $p - V$ 图中对应的路径如图 1.2 所示,

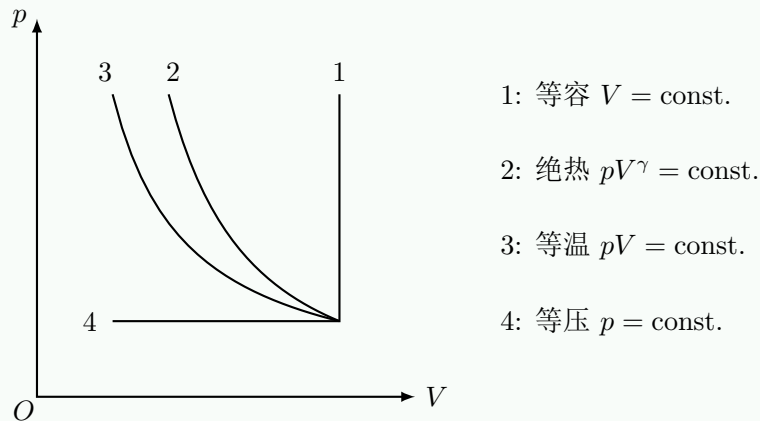


图 1.2: 理想气体的 $p - V$ 图

下面研究理想气体的绝热过程. 由于 $\delta Q = 0$, 可得

$$dU = 0 + \delta W = -p dV,$$

另一方面

$$dU = C_V dT$$

此外对理想气体状态方程 (1.1) 两边求全微分可得

$$p dV + V dp = nR dT = (C_p - C_V) dT.$$

结合以上三式, 消去 dT ,

$$\gamma p dV + V dp = 0 \implies pV^\gamma = \text{const.} \quad (1.14)$$

由于 $\gamma > 1$, 故 $p - V$ 图中的绝热线会比等温线下降得更快, 如图 1.2 所示.

1.3 热力学第二定律: 熵

热力学第一定律指出各种形式的能量在相互转化的过程中必须满足能量守恒定律, 并没有限制过程进行的方向. 但在现实中, 涉及热现象的过程都具有方向性.

给定一个初态未平衡的孤立系统, 经过一段时间的演化会达到平衡态, 这个过程未受环境影响, 称为自发过程. 自发过程都是具有方向性的, 或者说是不可逆的: 孤立系统不可能自发地回到非平衡的状态. 比如热量可以自发地从高温物体传导到低温物体, 但其逆过程却不可能自发发生: 热量无法自发地从低温物体传到高温物体.

定理 1.3.1: 热力学第二定律 (Clausius 表述)

不可能把热量从低温物体传到高温物体, 而不引起其它变化.

推论. 热量从低温物体传到高温物体, 必须伴随其它变化, 例如做功或热量的转移.

定义 1.3.1: 可逆过程

给定一个过程, 若其逆过程可以使系统和外界都回到原来的状态而无其他变化, 则称该过程为可逆过程 (reversible process).

推论. 无摩擦的准静态过程是可逆过程.

1.3.1 Carnot 循环

热机 (heat engine) 是实现热和功之间转换的一种系统. 1842 年, Carnot 通过对热机的总结归纳, 指出热机必须工作于两个热源之间. 工作物质从高温热源 T_{hi} 吸取热量, 在低温热源 T_{lo} 放出热量, 这样才能获得机械功.

例 1.3.1: 理想气体的 Carnot 循环

以理想气体为工作物质的 Carnot 热机, 工作过程为四个准静态过程的循环:^I

$$A(V_A, T_{hi}) \xrightarrow{dT} B(V_B, T_{hi}) \xrightarrow{\delta Q} C(V_C, T_{lo}) \xrightarrow{dT} D(V_D, T_{lo}) \xrightarrow{\delta Q} A(V_A, T_{hi}).$$

称为 Carnot 循环 (carnot cycle), 如图 1.3 所示.^{II}

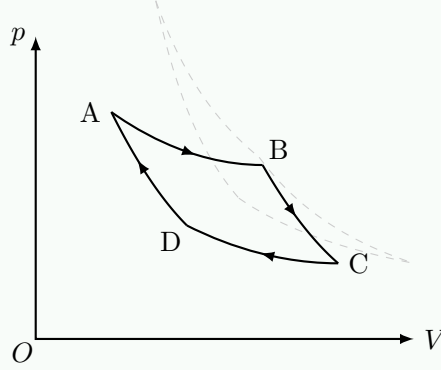


图 1.3: Carnot 循环

下面分析这个循环的过程

$$A \rightarrow B \text{ 等温膨胀 (吸热): } Q_{hi} = nRT_{hi} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right);$$

$$B \rightarrow C \text{ 绝热膨胀 (对外做功): } \frac{V_C}{V_B} = \left(\frac{T_{hi}}{T_{lo}}\right)^c;$$

$$C \rightarrow D \text{ 等温压缩 (放热): } Q_{lo} = nRT_{lo} \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right);$$

$$D \rightarrow A \text{ 绝热压缩 (外界对气体做功): } \frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_{hi}}{T_{lo}}\right)^c.$$

整个循环过程完成后, 气体回到原来状态, 对外所作的净功为

$$W = Q_{hi} - Q_{lo} = nR(T_{hi} - T_{lo}) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right). \quad (1.15)$$

热功转化的效率

$$\eta := \frac{W}{Q_{hi}} = 1 - \frac{T_{lo}}{T_{hi}} < 1 \quad (1.16)$$

这是因为热机只把它从高温热源 T_{hi} 所吸取的热量 Q_{hi} 的一部分转化为机械功 W , 其余的热量 Q_{lo} 在低温热源 T_{lo} 放出去了.

^I约定记号: 箭头上的量在过程中 $\equiv 0$.

^{II}实线只是示意图, 虚线才是正确的形状, 单靠坐标伸缩是不可能变成实线那么好看的.

推论. Carnot 循环是可逆过程.

定理 1.3.2: 热力学第二定律 (Kelvin 表述)

不可能从单一热源吸热, 使之完全变成有用功, 而不引起其它变化.

推论. 两种表述是等价的.

证明. 考虑 Carnot 循环, 热机从高温热源 T_{hi} 吸取热量 Q_{hi} 、向低温热源 T_{lo} 放出热量 Q_{lo} , 对外做功 $W = Q_{hi} - Q_{lo}$. 如果 Clausius 表述不成立, 则可以将热量 Q_{lo} 从 T_{lo} 传到 T_{hi} 而不引起其它变化. 这相当于热机从单一热源 T_{hi} 吸取热量 $Q_{hi} - Q_{lo}$, 并将其完全转化为有用功 W , 而不引起其它变化, 与 Kelvin 表述矛盾.

反之, 如果 Kelvin 表述不成立, 则可以从单一热源 T_{lo} 吸取热量 Q_{lo} , 并将其完全转化为有用功 $W = Q_{lo}$, 而不引起其它变化. 将此功完全转化为 T_{hi} 的热量, 就相当于热量从 T_{lo} 传到 T_{hi} 而没有引起其他变化, 这与 Clausius 表述矛盾. \square

定理 1.3.3: Carnot 定理

在相同高、低温热源之间工作的热机的效率

$$\eta = 1 - \frac{Q_{lo}}{Q_{hi}} \leq 1 - \frac{T_{lo}}{T_{hi}}. \quad (1.17)$$

取等号当且仅当热机是可逆的.

证明. 假设可逆热机 A 和热机 B 工作在各自的循环中, 二者均从高温热源 T_{hi} 吸收热量均为 Q_{hi} , 对外做功分别为 W, W' . 若 $\eta_1 < \eta_2$, 即 $W < W'$, 则可将 A 反向工作, 这样两个热机联合的循环相当于从低温热源 T_{lo} 吸收热量 $Q = W' - W$, 并将其完全转化为功, 而不引起其它变化, 这与 Kelvin 表述矛盾. 因此 $\eta_1 \geq \eta_2$. \square

推论. 可逆热机效率只与热源温度有关, 与工作物质无关.

定义 1.3.2: 热力学温标

借助 Carnot 热机, 可通过测量热源吸收/放出的热量的比值来确定温度

$$\frac{Q_{lo}}{Q_{hi}} = \frac{T_{lo}}{T_{hi}}.$$

钦定水¹的三相点温度 $T_0 = 273.16 \text{ K}$ 作为参考温度后, 便可完全确定其他物质的温度. 这种温标不依赖于具体的工作物质, 因此是绝对的, 称为热力学温标 (thermodynamic temperature scale), 也称 Kelvin 温标.

¹这里需要给出水的严格定义, 包括 H 和 O 的同位素比例.

1.3.2 熵

定理 1.3.4: Clausius 不等式

在循环过程中, 系统吸收的热量 δQ 及温度 T 满足

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.18)$$

当且仅当为可逆循环时取等号.

证明. 考虑一个热机循环, 热机从高温热源 T_{hi} 吸收热量 Q_{hi} , 向低温热源 T_{lo} 吸收热量 Q_{lo} (即放出热量 $-Q_{lo}$). 由 Carnot 定理可知

$$\eta = 1 - \frac{-Q_{lo}}{Q_{hi}} \leq 1 - \frac{T_{lo}}{T_{hi}} \implies \frac{Q_{hi}}{T_{hi}} + \frac{Q_{lo}}{T_{lo}} \leq 0.$$

当且仅当热机可逆时取等号. 考虑若干个热机循环叠加成的热力学循环, 从热源 T_1, \dots, T_k 吸收热量 Q_1, \dots, Q_k , 则

$$\sum_{i=1}^k \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

取等号当且仅当所有循环都是可逆的. 任意热力学循环都可作为这种叠加的极限情况, 对应地将求和改为积分即可. \square

推论. 考虑任意经过 $A \rightarrow B$ 的两个可逆过程 R, R' , 并记 R' 的逆过程为 $-R'$, 则 $R + (-R') \equiv R - R'$ 构成一个可逆循环, 由 Clausius 不等式:

$$\oint_{R-R'} \frac{\delta Q}{T} = \int_R \frac{\delta Q}{T} + \int_{-R'} \frac{\delta Q}{T} = 0 \implies \int_R \frac{\delta Q}{T} = \int_{R'} \frac{\delta Q}{T},$$

因此对于经过 $A \rightarrow B$ 的任意可逆过程, $\delta Q/T$ 的积分都是相同的, 与过程的具体路径无关, 由此可写成微分的形式.

定义 1.3.3: 熵

对于可逆过程, 可定义微分

$$dS := \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.19)$$

称 S 为熵 (entropy).

推论. 考虑 R 为不可逆过程, 由 Clausius 不等式可得, 不可逆过程 $dS > \delta Q/T$.

定理 1.3.5: 熵增加原理

在绝热条件下, 系统在可逆过程中 $\Delta S = 0$, 不可逆过程 $\Delta S > 0$, 熵不可能减少.

推论. 平衡态时熵取最大值, 继而熵函数 $S = S(U, V)$ 应该是严格上凸的.

定理 1.3.6: 热力学基本微分方程

在可逆过程中, 由热力学第一定律 (1.4) 和熵的定义 (1.19), 可将 dU 写成全微分形式:

$$dU = T dS - p dV. \quad (1.20)$$

推论. 根据全微分与偏导数的关系, 温度和压强可以写成偏导形式:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad (1.21a)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.21b)$$

在熵表象下, 考虑 S 的全微分, 可由 (1.20) 直接得出

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (1.22)$$

以及 S 的偏导数

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad (1.23a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}. \quad (1.23b)$$

推论. 由 S 上凸, $1/T = (\partial S/\partial U)_V$ 是 U 的减函数, 因此系统温度越高, 内能越大.

例 1.3.2: 温度 T 的热力学意义

封闭系统由导热壁 (V 恒定, U 可变) 隔开, 子系统的内能满足

$$U_1 + U_2 = \text{const} \implies dU_1 = -dU_2.$$

平衡时熵达到极值, 有

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 = 0 \implies T_1 = T_2.$$

故平衡时子系统温度相等; 若初始时温度 $T_1^0 < T_2^0$, 平衡温度 T . 由能量守恒, 应有

$$T_1^0 < T < T_2^0,$$

这说明热量总是从高温流向低温, 这符合现实中温度的特性.

例 1.3.3: 压强 p 的热力学意义

系统由导热活塞 (U, V 可变) 隔开, 平衡时

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 = 0 \implies T_1 = T_2, p_1 = p_2$$

平衡时压强相等. 同理, 可以进而推出压强大的一侧会推动活塞.

例 1.3.4: 理想气体的熵

考虑理想气体的微分

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV.$$

采用 $C_V = cnR$, 可得

$$dS = nR \left(c \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \implies S = nR \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] + S_0.$$

因此, 对于可逆绝热过程, $dS = 0$, 从而 $T^c V = \text{const}$.

用过程求熵 因为熵的变化只与始末态有关，我们可以用一个连接初态和末态的过程测量熵的变化，这样只需要知道此过程中的状态方程就可以求出熵变了。

例 1.3.5: 理想气体自由膨胀

理想气体从 V 自由 (绝热) 膨胀到 λV ，其熵增为

$$\Delta S = nR \ln \lambda.$$

显然 $\Delta S > 0$ ，然而实际上 $Q \equiv 0$ 。因此自由膨胀是非准静态的，更不可逆。

自由膨胀过程是 $A \rightarrow C$ 的等温过程 (但这一过程 $\delta W = \delta Q = 0$ ，并非准静态过程)，为了求其熵变，可以构造这样一个先 $A \rightarrow B$ 绝热，后 $B \rightarrow C$ 等容的过程

$$A(V, p_A) \xrightarrow{\delta Q} B(\lambda V, p_B) \xrightarrow{dV} C(\lambda V, p_C).$$

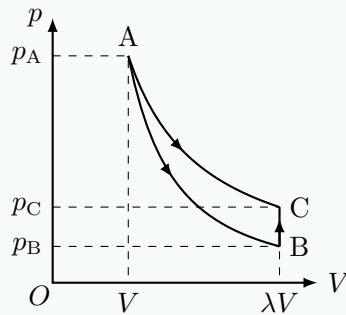


图 1.4: p - V 图像中的过程

$A \rightarrow B$ 绝热, $T^c V = \text{const.}$ 因此 $T_A^c = \lambda T_B^c$.

$B \rightarrow C$ 等容, $\delta Q = dU = cnR dT$, 故

$$\Delta S = \int_B^C \frac{\delta Q}{T} = cnR \int_B^A \frac{dT}{T} = nR \ln \lambda.$$

与 $A \rightarrow C$ 等温过程的熵变相同。

1.4 热力学第三定律：绝对零度

相较于前几个基本定律，热力学第三定律的出现得非常晚。本节适合在学习完第二章后阅读。

1.4.1* 低温的获得

为了探索更低能量尺度上的物理，人们需要越来越低的温度。最终人们发现气体是最容易降温的一种物质。所以早期获得低温的历史基本上是液化气体的历史。其他系统的降温只要与液化气体接触就可以实现。气体液化是十九世纪末二十世纪初的一项重要科学成就。在 1877、1883、1898 和 1908 年氧气、氮气、氢气和氦气分别被液化。

例 1.4.1: Joule-Thomson 节流膨胀实验

如图 1.5 所示, 在一个圆形绝热筒的中部, 置有一个刚性的多孔塞, 实验时, 将压力和温度恒定为 p_1 和 T_1 的某种气体, 连续地压过多孔塞, 使气体在多孔塞右边的压力恒定为 p_2 , 且 $p_1 > p_2$.¹

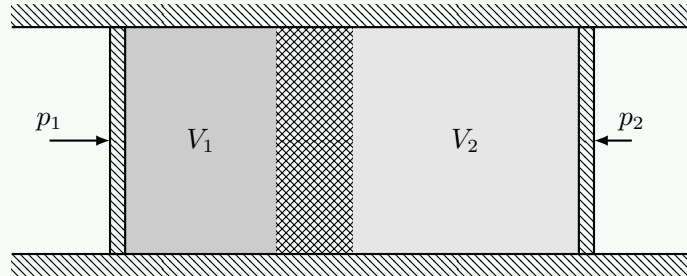


图 1.5: Joule-Thomson 节流膨胀实验

将 1 中所有的气体推到 2 后,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1 + 0,$$

即

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \implies H_1 = H_2.$$

因此节流膨胀过程焓变 $\Delta H = 0$.

¹由于多孔塞的孔很小, 气体只能缓慢地从左侧进入右侧, 并且可保持左室 p_1 部分和右室低压 p_2 的部分压力恒定不变. 这种维持一定压力差的绝热膨胀过程叫做节流膨胀.

注. 真实的节流过程不是等焓过程, 甚至都不是准静态过程. 但是之所以可以用等焓来讨论, 是因为初、末态的焓经过节流过程不变.

定理 1.4.1: Joule-Thomson 效应

由 (1.8c) 和 Maxwell 关系 (2.12d):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \right] = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p}. \quad (1.24)$$

当 $T\alpha > 1$ 时, 高压向低压的节流过程可以降低温度.

注. 理想气体 $T\alpha = 1$, 不能通过节流过程改变温度. 但实际气体在一定条件下会有相当大的 Joule-Thomson 效应, Onnes 就是利用这种效应首次将 He 液化.

例 1.4.2: 通过 van der Waals 气体实现降温

考虑 van der Waals 气体, 其热膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{Tv}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{Rv^2} \right]^{-1}$$

为了使 $\alpha T > 1$, 应有

$$T > \frac{2a}{bR} \left(\frac{v-b}{v} \right)^2,$$

转化为压强 p 和温度 T 的关系:

$$p < \frac{a}{b^2} \left(1 - \sqrt{\frac{RbT}{2a}} \right) \left(3\sqrt{\frac{RbT}{2a}} - 1 \right).$$

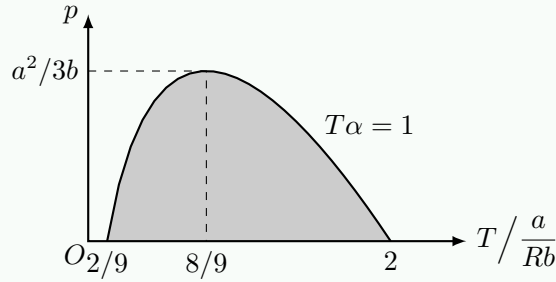


图 1.6: van der Waals 气体实现降温的条件

1.4.2 Nernst 定理

1906 年, Nernst 在研究各种化学反应在低温下的性质时, 由于

$$\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S$$

实验说明: 低温下 ΔH 相当接近 ΔG , 因此可以期待 $\Delta H, \Delta G$ 在 $T = 0$ 处具有相同的斜率.

定理 1.4.2: Nernst 定理

温度 $T \rightarrow 0$ 时, 等温过程的熵变 $(\Delta S)_T \rightarrow 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0. \quad (1.25)$$

推论. 温度 $T \rightarrow 0$ 时, 同一物质的一切平衡态都具有相同的熵, 通常直接取为 0, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, p) = S(0, p) := 0. \quad (1.26)$$

定理 1.4.3: 热力学第三定律

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度.

第二章 简单系统的热力学性质

2.1 形式关系

定义 2.1.1: 广延量和强度量

内能 U 、体积 V 、熵 S 和摩尔数 n 等物理量，系统的量等于子系统的量之和，称为广延量 (extensive parameter):

$$S(U, V, n) = \sum_{i=1}^k S_i(U_i, V_i, n_i). \quad (2.1)$$

而温度 T 、压强 p 等物理量与广延量的比值有关，平衡时各子系统的量相同，称为强度量 (intensive parameter).

定理 2.1.1: Euler 方程

若 r 元函数 f 满足 k 阶齐次条件，即 $\forall \lambda \geq 0$ 均有

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^k f(x_1, x_2, \dots, x_r), \quad (2.2)$$

则应有

$$f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^r x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}. \quad (2.3)$$

证明. 对 (2.2) 两边同时对 λ 求导

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial \lambda x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial \lambda x_2} + \dots + x_r \frac{\partial f}{\partial \lambda x_r} = k \lambda^{k-1} f(x_1, x_2, \dots, x_r).$$

取 $\lambda = 1$ 即得 (2.3). □

推论. 广延量 $U = U(S, V)$ 是一阶齐次的，故

$$U = TS - pV. \quad (2.4)$$

由此可定义单位摩尔的内能 $u := U/n$ 、熵 $s := S/n$ 和体积 $v := V/n$ ，以及热容 $c := C/n$.

定理 2.1.2: Gibbs-Duhem 关系

S 和 V 的约束关系为:

$$S dT - V dp = 0. \quad (2.5)$$

证明. 对 (2.4) 两边微分, 再结合 (1.20) 消去一些项即得

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp.$$

□

例 2.1.1: 用形式关系求基本方程

某热力学系统的内能和状态方程为

$$U = \frac{1}{2}pV, \quad T^2 = A \frac{U^{3/2}}{V n^{1/2}}.$$

其中常数 $A > 0$, 求系统的基本方程.

条件中出现的广延量为 U, V, n , 因此用熵表象, 考虑单位摩尔熵 $s = s(u, v)$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= A^{-1/2} u^{-3/4} v^{1/2}, \\ \frac{p}{T} &= 2A^{-1/2} u^{1/4} v^{-1/2}. \end{aligned}$$

凑微分:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv = A^{-1/2} (u^{-3/4} v^{1/2} du + 2u^{1/4} v^{-1/2} dv) = 4A^{-1/2} d(v^{1/4} u^{1/2}), \\ \implies s &= 4A^{-1/2} u^{1/4} v^{1/2} + s_0, \end{aligned}$$

即

$$S = 4A^{-1/2} U^{1/4} V^{1/2} n^{1/4} + n s_0.$$

2.2 热力学其他表象

在能量表象和熵表象中, 广延量是数学上的独立变量, 而强度量是被导出的物理量; 然而, 有时强度量更容易测量或控制, 最突出的是熵 S 和温度 T 这一对共轭变量: 并不存在可以测量和控制熵的仪器, 而温度计和恒温器在实验室中十分常见. 这种情况下更适合将强度量作为独立变量, 广延量作为导出量. 这就需要 Legendre 变换.

定理 2.2.1: Legendre 变换

考虑函数 $y = y(x)$, 其在 x 处的切线斜率为 p 、纵截距为 ψ , 则存在 $(x, y) \mapsto (p, \psi)$:

$$p = \frac{dy}{dx}, \quad (2.6a)$$

$$\psi = y - px, \quad (2.6b)$$

称为 Legendre 变换.

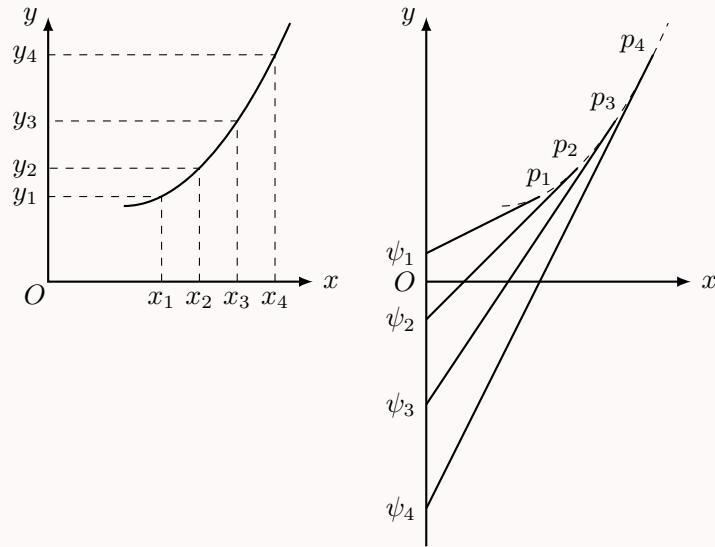


图 2.1: Legendre 变换

推论. 为了满足变换的可逆性, 要求 $p = y'$ 严格单调 (即 y 具有凹凸性), 从而

$$d\psi = dy - (p dx + x dp) = -x dp,$$

可得 Legendre 逆变换

$$x = -\frac{d\psi}{dp}, \quad (2.7a)$$

$$y = \psi + px. \quad (2.7b)$$

推论. 推广到多元函数 $y(x_1, x_2, \dots, x_r)$, 其 Legendre 变换为

$$\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial y}{\partial x_i} & x_i &= -\frac{\partial \psi}{\partial p_i} \\ \psi &= y - \sum_{i=1}^r p_i x_i. & y &= \psi + \sum_{i=1}^r p_i x_i. \end{aligned} \quad \Longleftrightarrow$$

例 2.2.1: 分析力学中的 Legendre 变换

Lagrange 量 $L(q, \dot{q}, t)$ 可以完整刻画一个力学系统, 其中 $q = (q_1, q_2, \dots, q_r)$ 为广义坐标, $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_r)$ 为广义速度. 广义动量定义为

$$p_i := \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}.$$

如果以动量代替速度作为独立变量, 则需要对 \dot{q}_i 做 Legendre 变换, 引入 Hamilton 量

$$H(q, p, t) := \sum_{i=1}^r p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t). \quad (2.8)$$

这样 $H(q, p, t)$ 关于广义动量 p_i 的导数便是广义速度

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i.$$

从已有的能量 $U = U(S, V)$ 出发, 进行一系列 Legendre 变换, 得到其它热力学表象.

定义 2.2.1: 焓

考虑等压过程, $V \rightarrow p = -\partial U / \partial V$, 可得焓 (enthalpy) $H = H(S, p)$

$$H = U + pV, \quad (2.9a)$$

$$dH = T dS + V dp. \quad (2.9b)$$

定义 2.2.2: Helmholtz 自由能

考虑等温过程, $S \rightarrow T = \partial U / \partial S$, 可得 Helmholtz 自由能 $F = F(T, V)$

$$F = U - TS, \quad (2.10a)$$

$$dF = -S dT - p dV. \quad (2.10b)$$

推论. 自发的等温等容过程中 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q - T\Delta S \leq 0$ 自由能减少.

定义 2.2.3: Gibbs 自由能

考虑等温等压过程, $(S, V) \rightarrow (T, p)$, 可得 Gibbs 自由能 $G = G(T, p)$

$$G = U - TS + pV, \quad (2.11a)$$

$$dG = -S dT + V dp. \quad (2.11b)$$

推论. 自发的等温等压过程中 $\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V = Q - T\Delta S \leq 0$ 自由能减少.

定义 2.2.4: 特性函数

适当选取自变量, 只需一个热力学量就可决定均匀系统的全部热力学性质, 这样的函数称为特性函数 (characterist funtion). 包括 $U(S, V), H(S, p), F(T, V), G(T, p)$ 等.

定理 2.2.2: Maxwell 关系

由特性函数 $U(S, V), F(T, V), H(S, p), G(T, p)$ 的二阶导可交换:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S; \quad (2.12a)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S; \quad (2.12b)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; \quad (2.12c)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \Rightarrow -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (2.12d)$$

称为 Maxwell 关系. 可以借助图形记忆, 如图 2.2 所示, 外围方形四边上的 U, F, H, G

是四个特性函数，每边的两个顶点分别是状态参量，如 $U(S, V)$ ，对角线连接状态参量和导出量，箭头方向表示正负号，如 $dU = T dS - p dV$ 。再由二阶导可交换便可得到 Maxwell 关系。至于图 2.2 中字母的顺序，则可以通过一句口诀中的首字母记忆。¹

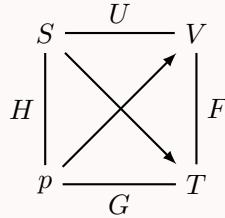


图 2.2: **Good** physicists **H**ave **S**tudied **U**nder **V**ery **F**ine **T**eachers.

¹其实还不如直接记住 $dU = T dS - p dV$ 和 $H = U + pV$ ，剩下的其实很自然得都出来了。

推论. 考虑 Gibbs 自由能 $G(T, p)$ 的二阶导：

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T}, \quad (2.13a)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V\alpha, \quad (2.13b)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\kappa_T. \quad (2.13c)$$

因此难以直接测量的响应函数 (热力学偏微分) 都可以用 C_p, α, κ_T 来表示。

例 2.2.2: 热弹效应

由 Maxwell 关系

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

说明弹性材料在伸长 (或缩短) 时会放热 (或吸热)，而且其熵变大小与形变量有关。

例 2.2.3: 热容差

由于液体一般很难压缩，等容热容 C_V 相比等压热容 C_p 更难测量，但是我们可以将二者的差用 α, κ_T 表示出来。继续例 1.2.2 的推导。利用 Maxwell 关系 (2.12c)，

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

代入响应函数可得

$$C_p - C_V = -pVT\alpha\beta = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (2.14)$$

类似地，可定义绝热压缩率

$$\kappa_S := - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \quad (2.15)$$

压缩率的差也存在类似的关系，自证不难

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{VT\alpha^2}{C_p}. \quad (2.16)$$

例 2.2.4

化简 $\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_G = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_G^{-1}$ ，由 $dU = T dS - p dV$ 可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_G = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_G,$$

利用 (1.8c) 和 $dG = -S dT + V dp$ 可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_G = -T \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p} + p \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_p} = -T \frac{-S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + V}{-S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p + 0} + p \frac{-S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V}{-S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + 0}.$$

由响应函数的定义、(1.8c) 和 Maxwell 关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= \frac{1}{V\alpha}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p &= \frac{T}{C_p}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{TV\alpha}{c_p}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V &= - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\kappa_T}{\alpha}. \end{aligned}$$

故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_G = \left(-TV\alpha + \frac{VC_p}{S} + PV\kappa_T - \frac{PV^2\alpha}{S}\right)^{-1}.$$

2.3 最值原理

物理系统有使熵变大的倾向，这一过程会释放能量。可以利用这一性质来做功。

定理 2.3.1: 最大功原理

当系统的初末态确定时，可逆过程做功最大。

证明. 用可逆功源接受功 dW_r ，用可逆热源吸热 dQ_r ，下标表示可逆过程。能量守恒要求

$$\delta Q + \delta W + dQ_r + dW_r = 0.$$

熵增原理要求

$$dS + \frac{dQ_r}{T_r} \geq 0.$$

因此

$$dW_r \leq T_r dS - \delta Q - \delta W = \left(1 - \frac{T_r}{T}\right)(-\delta Q) + (-\delta W).$$

当且仅当熵不变, 可逆功取到最大值. □

推论. 对于一个与热库接触的系统, 可逆过程所做的功等于 Helmholtz 自由能的减少量:

$$dW = -d(U + U_r) = -d(U - T_r S) = -dF.$$

自由能的名字正代表一定条件下可获得的功.

例 2.3.1

两个等容等摩尔的理想气体通过热机连接, 温度分别为 T_1, T_2 , 求热机所能输出最大功. 平衡态两系统温度相等 T , 则能量变化

$$\Delta U = cnR(2T - T_1 - T_2).$$

为使功最大, 应为可逆过程, 即

$$\Delta S = cnR \left(\ln \frac{T}{T_1} + \ln \frac{T}{T_2} \right) = cnR \ln \left(\frac{T^2}{T_1 T_2} \right) = 0 \implies T = \sqrt{T_1 T_2}.$$

最大功为

$$W = -\Delta U = cnR \left(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2} \right)^2.$$

例 2.3.2

三个等容等摩尔的理想气体通过热机连接, 温度分别为 T_1, T_2, T_3 , 求其中一个所能达到的最大温度.

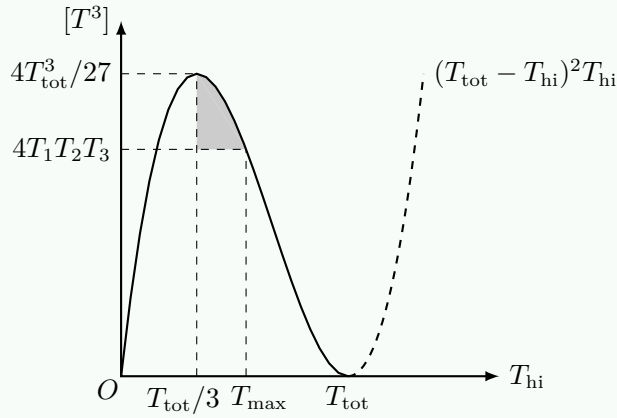
需要热机在两个温度间运行做最大功, 将能量传递给第三个系统. 最终最高温度系统的温度是 T_{hi} , 另两个系统的温度均为 T_{lo} . 由能量守恒,

$$T_{hi} + 2T_{lo} = T_1 + T_2 + T_3 =: T_{tot}.$$

总熵变

$$\Delta S = cnR \ln \left(\frac{T_{lo}^2 T_{hi}}{T_1 T_2 T_3} \right) \geq 0 \implies (T_{tot} - T_{hi})^2 T_{hi} \geq 4T_1 T_2 T_3.$$

阴影部分便对应满足条件的 T_{hi} 的范围 (显然, 阴影部分总是存在的), 进而可得到其最大值 T_{max} .

图 2.3: T_{hi} 满足的条件**定理 2.3.2: 能量最小原理**

在总的熵确定时，任何不受约束的内部参量在平衡时的取值都使得能量最小。

证明. 根据熵最大原理：在总的内部能量确定时，任何不受约束的内部参量在平衡时的取值都使得熵最大。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0.$$

其中 X 表示其他状态参量. 为方便，记能量的一阶导

$$L := \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U / \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0.$$

再证能量的二阶导为正

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial L}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial L}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial L}{\partial X}\right)_U = 0 - T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0. \quad \square$$

定理 2.3.3: Helmholtz 自由能最小原理

与恒温热库 T_r 接触的系统，移除内部约束后达到平衡态使得 Helmholtz 自由能最小。

证明. 热库是恒温 T_r 的，平衡时系统与热库总能量最小，一阶导

$$d(U + U_r) = dU + T_r dS_r = dU - T_r dS \equiv dF = 0.$$

二阶导

$$d^2(U + U_r) = d^2(U - T_r S_r) \equiv d^2F > 0. \quad \square$$

推论. 平衡态的限制条件为 $T = T_r$. 当这个系统被活塞隔开时

$$dF = \frac{\partial F}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial F}{\partial V_2} dV_2 = (-p_1 + p_2) dV_1 = 0.$$

因此平衡时 $p_1 = p_2$.

定理 2.3.4: 焓最小原理

与压强库接触的系统，保持熵不变，移除内部约束后达到平衡态使得焓最小。

定理 2.3.5: Gibbs 自由能最小原理

与恒温恒压库接触的系统，移除内部约束后达到平衡态使得 Gibbs 自由能最小。

2.4 稳定性

已经提到， $S = S(U, V)$ 应该是严格上凸的：

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} > \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 > 0. \quad (2.17)$$

2.5 样例系统

2.5.1 理想气体

前面已经给过，在一定温度范围内，理想气体内能和状态方程为

$$u = cRT, \quad (2.18a)$$

$$pv = RT. \quad (2.18b)$$

可以直接得到响应函数

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{u}{T} = cR, \quad (2.19a)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = (c+1)R, \quad (2.19b)$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}, \quad (2.19c)$$

$$\beta = -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -\frac{1}{T}, \quad (2.19d)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}. \quad (2.19e)$$

选定参考点 $s_0 = s(u_0, v_0)$ 后，摩尔熵 s 的表达式为

$$s = R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^c \frac{v}{v_0} \right] + s_0. \quad (2.20)$$

摩尔 Helmholtz 自由能 $f = u - Ts$ 是 T, v 的函数，写成更简洁的形式：

$$\frac{f}{T} = -R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \frac{v}{v_0} \right] + \frac{f_0}{T_0}. \quad (2.21)$$

Gibbs 自由能 $g = u - Ts + pv$ 是 T, p 的函数：

$$\frac{g}{T} = -R \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{c+1} \frac{p_0}{p} \right] + \frac{g_0}{T_0}. \quad (2.22)$$

2.5.2* van der Waals 气体

在低温、高压的条件下，理想气体就与实际气体相差较远了。van der Waals 气体是对理想气体的一个比较好的修正：考虑理想气体的摩尔熵 $s = R \ln(u^c v) + \text{const}$ ，将其中的摩尔内能 u 减去分子间平均吸引势能 $-a/v$ ，并将摩尔体积 v 减去分子的体积效应 b ，得到

$$s = R \ln \left[\left(u + \frac{a}{v} \right)^c (v - b) \right] + \text{const}. \quad (2.23)$$

由此可得到 van der Waals 气体的内能和状态方程：

$$u = cRT - \frac{a}{v}, \quad (2.24a)$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT. \quad (2.24b)$$

进而得到响应函数

$$c_V = cR, \quad (2.25a)$$

$$c_p = \left(c + \frac{RTv^3}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \right) R > (c+1)R, \quad (2.25b)$$

$$\alpha = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}, \quad (2.25c)$$

$$\kappa_T = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}. \quad (2.25d)$$

在低密度极限 $v \rightarrow \infty$ 下，形式变成 $pv = RT$ ， $\alpha = 1/T$ ， $\kappa_T = v/RT = 1/p$ ，变成理想气体情形。

2.5.3* 黑体辐射

在一个黑体辐射系统中，内能和状态方程为

$$U = \frac{4\sigma}{c} VT^4, \quad (2.26a)$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (2.26b)$$

其中 σ 是 Stefan-Boltzmann 常数， c 在这里是光速。

可得相应函数 (恒压过程同时也为恒温过程， C_p, α, κ_T 无意义)：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4 \frac{U}{T} = \frac{16\sigma}{c} VT^3, \quad (2.27a)$$

$$\beta = -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{4}{T}. \quad (2.27b)$$

熵的微分 $dS = (dU + p dV)/T$ ，积分可得熵

$$S = \frac{4}{3} \frac{U}{T} = \frac{16\sigma}{3c} VT^3. \quad (2.28)$$

因此绝热过程满足 $VT^3 = \text{const}$ ；Gibbs 自由能

$$G = U - TS + pV = 0. \quad (2.29)$$

2.5.4 电介质和磁介质

电介质 电偶极矩为 p_e 的电介质放入电场 E 中, Gibbs 自由能

$$dG = -S dT + V dp - p_e dE$$

Maxwell 关系

$$\frac{\partial^2 G}{\partial E \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial E} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_p = - \left(\frac{\partial p_e}{\partial p} \right)_E = -VE \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial p} \right)_E. \quad (2.30)$$

说明在电介质的极化方向上施加电场, 这些电介质也会发生变形, 这就是**压电效应**.

磁介质 磁偶极矩为 m 的磁介质放入磁场 B 中, 应有

$$dU = T dS - p dV + B dm.$$

磁介质的 Gibbs 自由能

$$dG = -S dT + V dp - m dB$$

Maxwell 关系

$$\frac{\partial^2 G}{\partial B \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial B} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = - \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B.$$

绝热条件下去磁升温

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = - \frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B = - \frac{TVB}{\mu_0 C_B} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_B.$$

这体现了在绝热条件下磁性与热的关系, 即**磁热效应**. 铁磁和顺磁材料的磁热效应特别大.

第三章 相与相变

定义 3.0.1: 相

物质的相 (phase) 是指其化学组份和物理性质在空间上均匀的形态。比如：

- 固相 (solid phase): 分子在晶格上有序排列, 具有长程有序性;
- 液相 (liquid phase): 分子在空间上无序排列, 具有短程有序性;
- 气相 (gas phase): 分子在空间上完全无序, 几乎没有相互作用。

注. 一个相可以是单组份, 例如水, 也可以由彼此不发生化学反应的多组份构成, 例如溶液。

3.1 化学势

我们在前文没有讨论开放系统中的平衡问题。与封闭系统不同, 开放系统的摩尔数 n 不是恒定不变的, 由此需要引入新的强度量。

定义 3.1.1: 化学势

在确定的温度 T 和压强 p 下, 系统的化学势是 Gibbs 自由能对摩尔数的偏导数:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,V}. \quad (3.1)$$

推论. 利用 Euler 公式可得 $G = n\mu$, 摩尔 Gibbs 自由能 $g = \mu$ 就是化学势。

推论. 内能的微分式、Euler 方程和 Gibbs-Duhem 关系分别为

$$dU = T dS - p dV + \mu dn, \quad (3.2a)$$

$$U = TS - pV + \mu n, \quad (3.2b)$$

$$S dT - V dp + n d\mu = 0. \quad (3.2c)$$

化学势的引入也带来了更多的 Maxwell 关系。

例 3.1.1: 理想气体的化学势

由 $\mu = G/n$ 可得

$$\mu = \mu_0 \frac{T}{T_0} - RT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{c+1} \frac{p_0}{p} \right]. \quad (3.3)$$

3.2 相变

考虑单组份的孤立系统中共存的两个相 (记为 I, II), 有

$$U_I + U_{II} = U_{\text{tot}},$$

$$V_I + V_{II} = V_{\text{tot}},$$

$$n_I + n_{II} = n_{\text{tot}}.$$

平衡条件要求

$$dS = dS_I + dS_{II} = \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) dU_I + \left(\frac{p_I}{T_I} - \frac{p_{II}}{T_{II}} \right) dV_I - \left(\frac{\mu_I}{T_I} - \frac{\mu_{II}}{T_{II}} \right) dn_I = 0.$$

可得

$$T_I = T_{II}, \quad (3.4a)$$

$$p_I = p_{II}, \quad (3.4b)$$

$$\mu_I = \mu_{II}. \quad (3.4c)$$

因此平衡时两相的温度、压强和化学势都是相同的, 这分别对应热平衡、力学平衡和相平衡. 当 $\mu_I \neq \mu_{II}$ 时, n_I, n_{II} 会对应增减直到达到新的平衡, 相当于一部分物质从一个相变到了另一个相, 称为相变 (phase transition). 也就是说, 化学势决定了相变.

考虑相变的方向, 物体最常见的三种相——固、液、气——之间的转变共有 6 种. 每种都有对应的名称, 如图 3.1 所示. 这些相变的过程在日常生活中也是常见的.

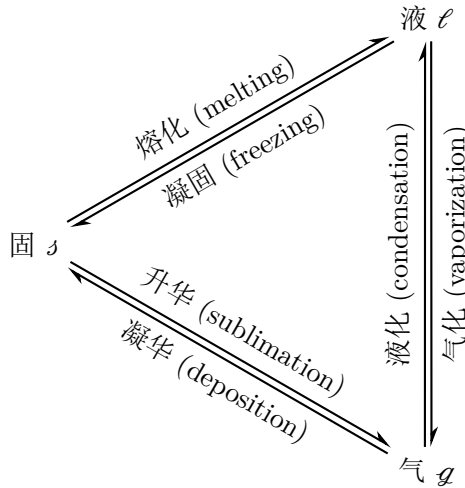
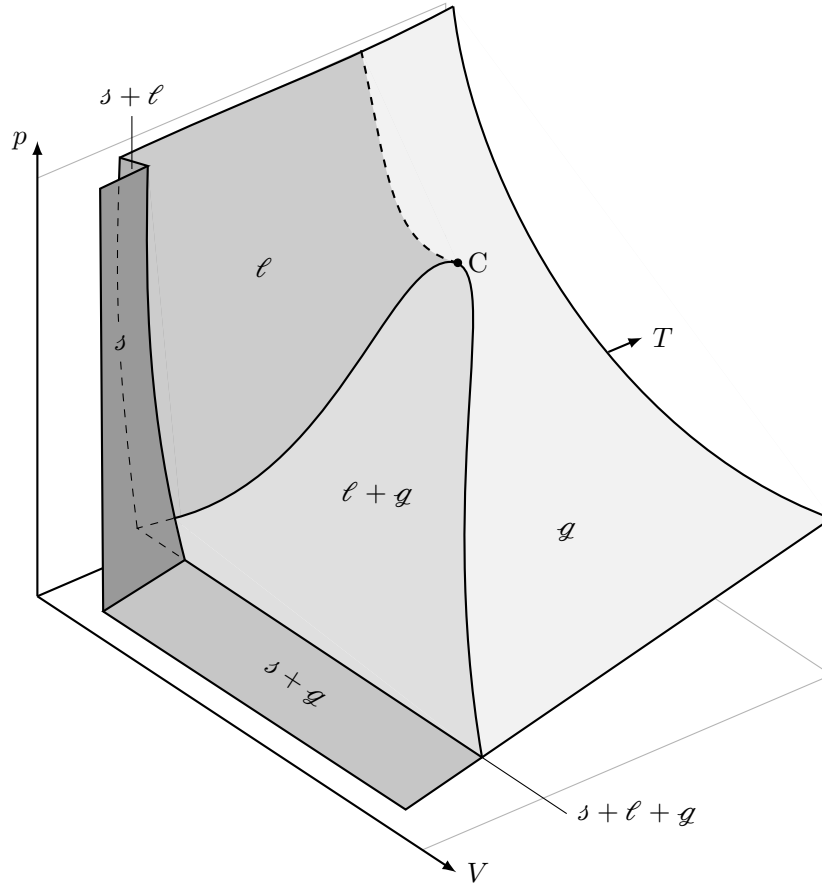


图 3.1: 固液气相变

3.2.1 相图

表示相平衡系统的组成与一些参数 (如 p, T, V, μ) 之间关系的图叫相图.

图 3.2: 水的 $p - T - V$ 相图 (示意图)

$p - T$ 相图 将图 3.2 投影到 $p - T$ 坐标上, 如图 3.3 所示, 固液气三相分别占据了不同的区域, 区域的边界线上两个相共存. 相共存线的斜率, 也就是熔点、沸点或升华点随压强的变化符合 Clapeyron 方程.

定理 3.2.1: Clapeyron 方程

相共存曲线下 $\mu_I = \mu_{II}$, 由 $d\mu = -s dT + v dp$ 可得

$$(s_I - s_{II}) dT = (v_I - v_{II}) dp \implies \frac{dT}{dp} = \frac{v_I - v_{II}}{s_I - s_{II}}.$$

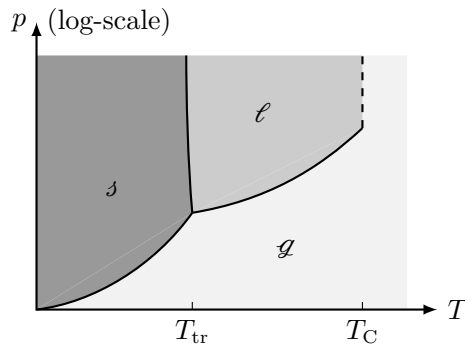
定义单位摩尔系统 $I \rightarrow II$ 吸收的相变潜热 (latent heat) 为 $\ell := T(s_I - s_{II})$, 则有

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_I - v_{II})}{\ell}. \quad (3.5)$$

推论. 一般的气 - 液相变 $v_g \gg v_l$, 若气相符合理想气体, 并且近似认为相变潜热与温度无关 (这个近似是十分粗糙的), 可得

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{T v_g}{\ell} = \frac{RT^2}{\ell p} \implies p = p_0 \exp \left[\frac{\ell}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

注. 水凝固存在反常膨胀, $v_l < v_s$, $dT/dp < 0$.

图 3.3: 水的 p - T 相图 (示意图)

特别地, 随着温度的升高, 气液共存线会存在一个终点, 称为临界点 (critical point). 当 $T > T_C$ 时, 气液两相将不可分辨, 或者说只有气相. 这将在第 3.2.2 节讨论. 水的临界点 $T_C = 647.1 \text{ K}$, $p_C = 22.064 \text{ MPa}$.

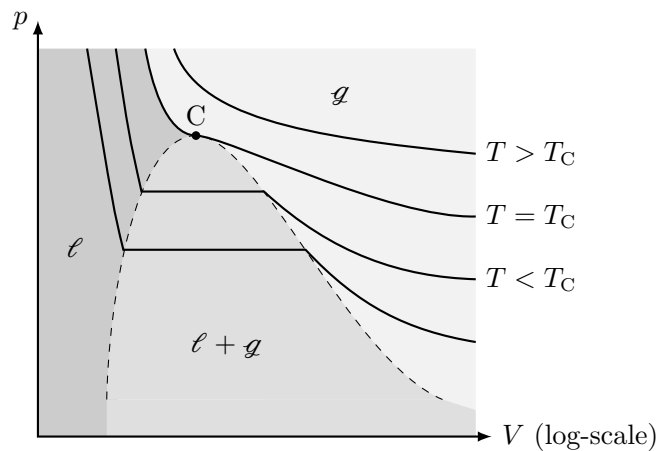
三个相所占区域的边界会, 该点代表固液气三相共存, 称为三相点 (triple point). 在 Kelvin 温标下, 水的三相点 $T_{\text{tr}} = 273.16 \text{ K}$, $p_{\text{tr}} = 611.73 \text{ Pa}$.

p - V 相图 投影到 p - V 图 3.4 上, 画出等温线. 当 $T > T_C$ 时, 全为气相区; 当 $T < T_C$ 时, 会存在气液共存区, 对应 p - T 图上的气液共存线, 因此 p, T 是一一对应的, 即等温线在气液共存区内是一条垂直于 p 轴的直线.

例 3.2.1: 杠杆原理

气液共存区中的等温线代表确定的 p, T 下可以有不同体积, 这与气液两相的摩尔比有关. 等温线在气液共存区的两端表示全为液相或气相, 对应的摩尔体积为 v_l, v_g ; 而在共存区内, 若液、气相所占的摩尔比分别为 x_l, x_g , 则其摩尔体积满足杠杆原理:

$$v = v_l x_l + v_g x_g \iff x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}.$$

图 3.4: p - V 相图 (示意图) 和等温线

当 $T = T_C$ 时, 作为 $T \rightarrow T_C$ 的极限, 等温线在临界点 C 处应有 $(\partial p / \partial V)_T = 0$, 此外,

平衡态的稳定性要求:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \leq 0, \implies \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \leq 0.$$

因此临界点 C 只能是等温线上的一个拐点, 即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0. \quad (3.6)$$

例 3.2.2: van der Waals 气体的约化变量

理想气体不存在液化, 考虑 van der Waals 气体. 代入临界点的拐点条件, 解得

$$v_C = 3b, \quad (3.7a)$$

$$T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}, \quad (3.7b)$$

$$p_C = \frac{RT_C}{v_C - b} - \frac{a}{v_C^2} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (3.7c)$$

可以定义约化变量 $\tilde{T} := T/T_C$ 等, 可得状态方程:

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}. \quad (3.8)$$

$T - V$ 相图 投影到 $T - V$ 图上与 $p - V$ 图类似.

3.2.2 气液相变

考虑 $G - p - T$ 相图, 每个相的 Gibbs 自由能都是 p, T 的连续函数, 只有 Gibbs 自由能最低的那个相可以稳定存在, 而相等的两相 Gibbs 自由能确定了相的边界. 在边界处, Gibbs 自由能仍然是连续的, 但其导数就不一定连续了. 形成的面就像一张有折痕的纸, 如图 3.5 所示.

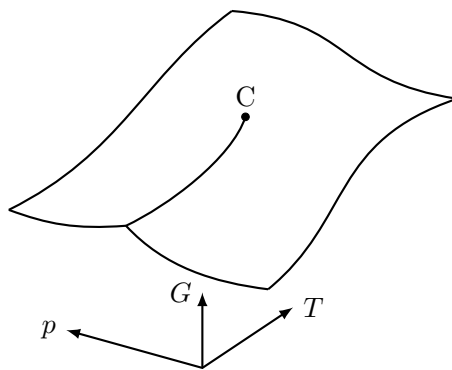


图 3.5: $G - p - T$ 相图

定义 3.2.1: 一级相变和连续相变

至少有一个 Gibbs 自由能的一阶导数不连续的相变称为一级相变, 否则称为连续相变.

推论. 连续相变的摩尔熵 $s = -(\partial g / \partial T)_p$ 是连续的, 因此没有潜热.

气液相变模型 同一物质的气相和液相在对称性上没有差别，可以统称为流体，其主要区别在于摩尔密度 $\tilde{n} := n/V$. 参考理想气体单位体积的 Gibbs 自由能

$$\frac{G}{V} = \tilde{n}T \left[\frac{\mu_0}{T_0} - cR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \ln \tilde{n}_0 \right] + RT\tilde{n} \ln \tilde{n}, \quad (3.9)$$

其关于 \tilde{n} 至多只有一个极小值点，对应只有一种相. 需要进行修正：实际流体需要考虑分子间的相互作用，流体中的一个分子的势能应具有如下形式

$$\phi(\tilde{n}) = -a\tilde{n} + b\tilde{n}^2 + \mathcal{O}(\tilde{n}^3), \quad a \gg b\tilde{n} > 0.$$

其基本性质： $\phi(0) = 0$ ，在低密度时表现为吸引 ($-a\tilde{n}$ 占主导)，高密度时表现为排斥 ($b\tilde{n}^2$ 占主导). 近似以为每一个分子都处于其他分子的平均势中，称为平均场近似. 由此

$$\frac{G}{V} = RT\tilde{n} \ln \tilde{n} - a\tilde{n}^2 + b\tilde{n}^3.$$

在适当的温度下， G/V 关于 \tilde{n} 可以有一大一小两个极小值点，小 \tilde{n} 对应气相，大 \tilde{n} 对应液相. 两个极小值的大小关系会随温度变化，由此形成了气液相变.

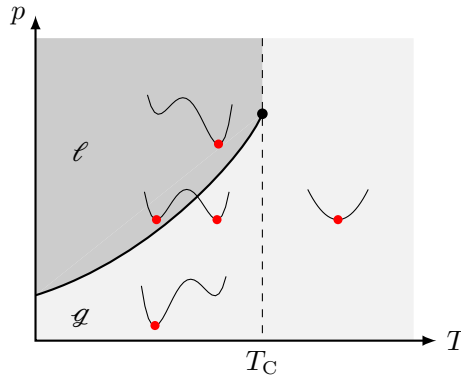


图 3.6: 不同 (T, p) 坐标下的 $G(\tilde{n})$ 取向

过热与成核 升高液体的温度，在相变温度 T_V 处，气态和液态的 Gibbs 势相同. 再升高温度，气相为稳态. 但是液相与气相之间有一个势垒 ΔG ，因此液相变为气相必须克服这个势垒. 否则即使 $T > T_V$ ，系统仍处于液相的亚稳态，称为过热 (overheating).

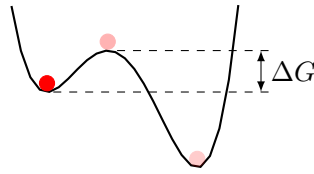


图 3.7: 液体的过热

过热现象往往出现在没有杂质和气泡的液体中. 由亚稳态变为稳态需要对系统加以扰动，如加入杂质或机械扰动. 由亚稳态跃迁到稳态的过程一般发生在系统中的一个小的子系统中. 小的系统涨落大，有更大的几率通过热涨落而发生跃迁，从而发生连锁反应，使整个系统发生跃迁. 类似的过程还会出现在诸如过冷蒸气、过冷液体等系统中. 例如，过冷蒸气通过涨落，会在原先均匀的相中出现微小的液滴. 液滴与气相间存在界面. 如果液滴足够大则界面能就会

被相变产生的自由能下降克服，从而继续长大。这种过程叫成核 (nucleation)。成核由热涨落造成。如果有杂质的存在，或其他扰动存在，则成核长大需要克服的势能会降低，因而更容易转变为稳态。

考虑液滴的 Gibbs 自由能

$$G = \sigma A - V\tilde{n}(\mu_g - \mu_l) = \sigma \cdot 4\pi R^2 - \frac{4}{3}\pi R^3 \tilde{n} \cdot \frac{\ell}{T_V} \Delta T. \quad (3.10)$$

其中 σ 为表面张力， A 为表面积， \tilde{n} 为液态摩尔密度。最大值点对应成核的临界半径

$$R_C = \frac{2\sigma T_V}{\tilde{n}\ell\Delta T}. \quad (3.11)$$

如果涨落产生了一个大于 R_C 的核，则该核将倾向于长大，最终过冷水蒸气全部液化。

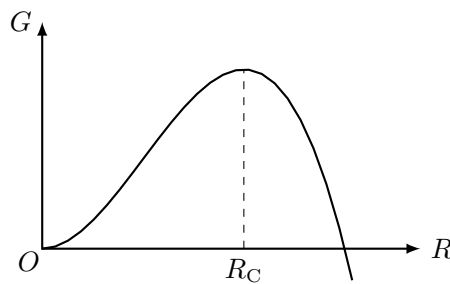


图 3.8: 成核临界半径 R_C

成核现象普遍存在于一级相变的系统中，如 Wilson 云室、人工降雨等。

3.2.3* Landau 连续相变理论

定义 3.2.2: 序参量

在超导、磁性等一大类相变中，有一个区别不同相的热力学量，称为序参量 (order parameter) η 。无序相 $\eta = 0$ ；有序相 $\eta \neq 0$ ，对应对称破缺。

注. η 可以是复数 (超导、超流)，可以是二维和三维的，可以与空间的维数不同。

例 3.2.3: 序参量

表 3.1: 不同系统的相变序参量

系统	相变	序参量	物理意义
液 - 气	气化/液化	$\tilde{n}_l - \tilde{n}_g$	密度差
磁性	铁磁/顺磁	M	磁化强度
	反铁磁/顺磁	M_s	子晶格磁化强度
量子液体	超导	ψ	超导电子对波函数
	超流		超流原子波函数

定义 3.2.3: 临界点与临界现象

临界点 (critical point) 是连续相变的相变点, 临界温度 T_C ; 临界现象 (critical phenomenon) 是物质在临界点邻域的统计热力学行为.

以磁性系统的铁磁相变为例, 比热 C_H 、磁化强度 M 、磁化率 χ 等物理量以及状态方程在临界点 T_C 附近常表现出幂律行为, 这种幂律行为的指数称为临界指数 (critical exponent).

$$C = \begin{cases} A(T/T_C - 1)^{-\alpha}, & T > T_C \\ A'(1 - T/T_C)^{-\alpha'}, & T < T_C \end{cases} \quad (3.12a)$$

$$M = \begin{cases} 0, & T > T_C \\ B(1 - T/T_C)^\beta, & T < T_C \end{cases} \quad (3.12b)$$

$$\chi = \begin{cases} C(T/T_C - 1)^{-\gamma}, & T > T_C \\ C'(1 - T/T_C)^{-\gamma'}, & T < T_C \end{cases} \quad (3.12c)$$

$$M = DH^{1/\delta}, \quad T = T_C \quad (3.12d)$$

其中 $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta$ 为临界指数, A, A', B, C, C', D 为临界幅度.

定理 3.2.2: 缩放关系

6 个临界指数中只有 2 个是独立的, 满足 4 个缩放关系 (scaling relations):

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (3.13a)$$

$$\alpha + \beta(1 + \delta) = 2, \quad (3.13b)$$

$$\gamma(1 + \delta) = (2 - \alpha)(\delta - 1), \quad (3.13c)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (3.13d)$$

唯象的, Landau 自由能在临界点

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)\eta^2 + \frac{1}{4}b(T)\eta^4 + \cdots, \quad (3.14)$$

由于系统对 $\pm\eta$ 是对称的, 展开中不含 η 的奇次幂. η 应使 F 取极小值:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta(a + b\eta^2) = 0 \implies \eta = 0, \pm\sqrt{-\frac{a}{b}}.$$

有三个解, $\eta = 0$ 对应无序态 ($T > T_C$); η_{\pm} 对应有序态 ($T < T_C$). 当 $T \rightarrow T_C^-$ 时, $\eta_{\pm} \rightarrow 0$, 因此 $a(T_C) = 0$. 由 η_{\pm} 是极小值点:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = a + 3b\eta_{\pm}^2 = -2a > 0 \implies a < 0, \quad (T < T_C).$$

将 a, b 在 T_C 附近 Taylor 展开至一阶:

$$a(T) = a_0\left(\frac{T}{T_C} - 1\right), \quad b(T) = b_0.$$

可得临界指数 $\beta = 1/2$:

$$\eta = \begin{cases} 0, & T \geq T_C \\ \pm \sqrt{\frac{a_0}{b_0} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)}, & T < T_C \end{cases} \quad (3.15)$$

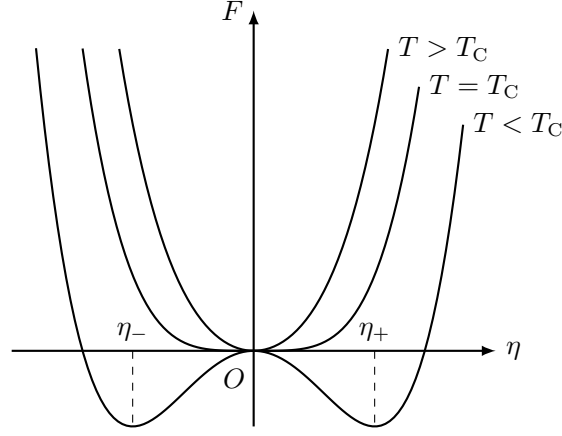


图 3.9: Landau 自由能

熵是连续的:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_0 - \frac{a_0}{2T_C} \eta^2 = \begin{cases} S_0, & T \geq T_C \\ S_0 + \frac{a_0^2}{2b_0 T_C} \left(\frac{T}{T_C} - 1\right), & T < T_C \end{cases} \quad (3.16)$$

比热却不连续了:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \begin{cases} C_0, & T \geq T_C \\ C_0 + \frac{a_0^2}{2b_0 T_C^2} T, & T < T_C \end{cases} \quad (3.17)$$

因此是二级相变. 有序相的比热 $>$ 无序相, 且 $T = T_C$ 处比热的突变是有限的, $\alpha = \alpha' = 0$.

外加场 B 在外加弱磁场 B 下, 序参量为磁化强度 M , 自由能

$$G(M, B) = F_0 + \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 - BM.$$

平衡时

$$\frac{\partial G}{\partial M} = a\eta + bM^3 - B = 0.$$

$T = T_C$ 时, $a = 0$, $B = bM^3$ 故 $\delta = 3$. 磁化率

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \frac{\mu_0}{a + 3bM^3} = \begin{cases} \frac{\mu_0}{a_0} \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)^{-1}, & T \geq T_C \\ \frac{\mu_0}{2a_0} \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)^{-1}, & T < T_C \end{cases}$$

$\gamma' = \gamma = 1$. Landau 模型得到的临界指数与实验结果有差异, 原因是没考虑涨落.

3.3 多组分系统

我们在前文只考虑了单组分系统的情况，而许多系统都是由多个组分组成的。当系统由 r 个组分组成时，各组分摩尔数分别为 n_1, \dots, n_r ，选取状态参量 T, p, n_1, \dots, n_r ，则由 Euler 方程

$$U = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{\neq i}} n_i =: \sum_{i=1}^r n_i u_i. \quad (3.18)$$

其中下标 $n_{\neq i}$ 表示不包括组分 i 的其他组分的摩尔数， u_i 表示在温度 T 、压强 p 和其他组分摩尔数 $n_{\neq i}$ 不变时，组分 i 的偏摩尔内能。同理可以定义偏摩尔体积 v_i 、偏摩尔熵 s_i 和偏摩尔 Gibbs 自由能 g_i ，即组分 i 的化学势：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{\neq i}}. \quad (3.19)$$

内能的微分式、Euler 方程和 Gibbs-Duhem 关系分别为

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i, \quad (3.20a)$$

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i, \quad (3.20b)$$

$$S dT - V dp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0. \quad (3.20c)$$

定理 3.3.1: Gibbs 相律

有 r 个组分的系统在 t 个相共存时，系统有 $T, p, \mu_1, \dots, \mu_r$ 共 $(r+2)$ 个强度量，每个相有一个 Gibbs-Duhem 关系，因此自由度

$$f = r + 2 - t. \quad (3.21)$$

推论. 对于单一组分， $r = 1$ ，两相共存时 $f = 1$ ，在 $p - T$ 相图上是一条线；三相共存时 $f = 0$ ，在 $p - T$ 相图上是一个点。

例 3.3.1: 多组分理想气体

考虑 r 种理想气体组成的系统，各组分温度相同，将熵以 T, V, n 表示更好

$$s = R \ln(T^c v) + \varsigma \implies S = nR \ln\left(\frac{T^c V}{n}\right) + n\varsigma.$$

根据 **Gibbs 定理**：多组分理想气体的熵是各组分气体熵之和

$$S = \sum_{i=1}^r n_i R \ln\left(\frac{T^c V}{n_i}\right) + n_i \varsigma_i.$$

当气体混合时，所有气体的体积均为 V ，这相比混合前（保持 T, p 不变）的体积 V_i 增大了，由此导致了熵的增加，称为混合熵

$$S^* = -nR \sum_{i=1}^r x_i \ln x_i. \quad (3.22)$$

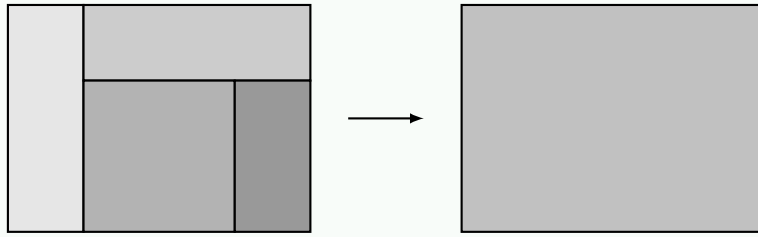


图 3.10: 混合气体的过程熵会增加

3.3.1 稀溶液

考虑溶剂 (solvent) 中只有一种溶质 (solute) B 的稀溶液 (solution), 溶剂和溶质 B 的摩尔数分别为 $N, n (n \ll N)$, 溶质 B 的摩尔分数 $x := n/(N+n) \ll 1$, 溶质 B 溶于溶液的混合熵

$$S^* = -(N+n)R \left[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \right] = -nR(1 + \ln x) + \mathcal{O}(x^2). \quad (3.23)$$

将 G 展开到 n 的一阶

$$G(T, p, N, n) = N\mu_0(T, p) + n\psi(T, p) - TS^*.$$

μ_0 是纯溶剂的化学势, ψ 体现溶质与溶剂的相互作用. 溶剂与溶质 B 的化学势

$$\mu \equiv \frac{\partial G}{\partial N} = \mu_0 - xRT. \quad (3.24a)$$

$$\mu_B \equiv \frac{\partial G}{\partial n} = \psi + RT \ln x. \quad (3.24b)$$

对于稀溶液, 溶质与溶剂的相互作用造成的化学势的变化 $\psi \ll$ 混合带来的熵变.

定理 3.3.2: 渗透压与 van't Hoff 关系

溶液的压强 $p_{\text{aq}} \neq$ 纯溶剂的压强 p_l , 将二者用只允许溶剂通过的半透膜隔开时, 会在半透膜上产生压强, 称为渗透压 (osmotic pressure) π , 满足

$$\pi v = xRT. \quad (3.25)$$

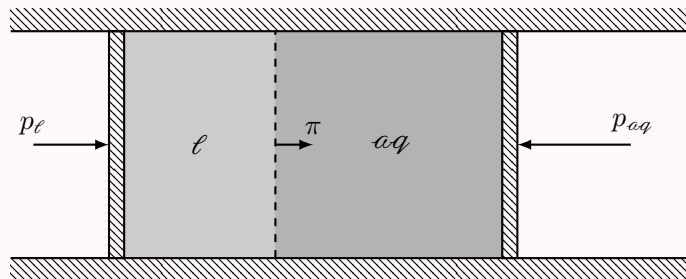


图 3.11: 半透膜引起的渗透压

证明. 平衡时两端水的化学势相同 $\mu_0(T, p_l) = \mu(T, p_{\text{aq}})$, 代入 (3.24a) 并对 p 展开:

$$\mu(T, p_{\text{aq}}) = \mu_0(T, p_{\text{aq}}) - xRT = \mu_0(T, p_l) + \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \pi - xRT,$$

由 Maxwell 关系 $\partial\mu_0/\partial p = v$, 即证. □

例 3.3.2: 溶液相变点随溶质的变化

没有溶质时气液共存 $\mu_{l,0} = \mu_g$; 加入溶质后, 溶剂的化学势变为

$$\mu_l = \mu_{l,0} - xRT < \mu_g.$$

如果溶质为不易挥发的物质 (如盐), 则气态的化学势形式不变, 液相的化学势会低于气相, 为了达到新的平衡需要改变温度. 由 $s_l < s_g$, 且

$$\frac{\partial\mu}{\partial T} = -s,$$

故气相化学势 μ_g 的下降要快于液相, 故沸点会升高, 再次平衡时

$$\mu_{l,0}(T + \Delta T, p) - xR(T + \Delta T) = \mu_g(T + \Delta T, p).$$

对 ΔT 展开

$$\mu_{l,0}(T, p) - s_l\Delta T - xRT - xR\Delta T = \mu_g(T, p) - s_g\Delta T.$$

由于 $xR \ll s_g - s_l$

$$\Delta T = \frac{xRT}{s_g - s_l - xR} \doteq \frac{xRT^2}{\ell}. \quad (3.26)$$

从液相到固相的情况正相反 (因为只有液相才有溶质), 熔点会降低.

例 3.3.3: 电化学电池

离子的化学势也与电势 ϕ 有关

$$\mu = \mu_i + zeN_A\phi.$$

μ_i 是离子的本征化学势, ze 是每个离子所带电荷. 电流的驱动力是化学势的梯度. 平衡时, 电极上离子化学势 $\mu_{i,el}$ 与溶液中离子化学势相等

$$\mu_{i,el} = \mu_{i,aq} + RT \ln x + zeN_A\phi,$$

因此电势 ϕ 与溶液浓度的关系为

$$\phi = -\frac{RT}{zeN_A} \ln x + \text{const}(\Delta\mu).$$

例 3.3.4: 化学反应

考虑化学反应

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^r \nu_i A_i.$$

在恒温恒压的条件下，平衡时 Gibbs 自由能最小

$$dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \implies \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i = 0.$$

考虑一个由理想气体参与的化学反应，在多组分理想气体系统中，组分 i 的化学势为

$$\mu_i = RT \ln[A_i] + \text{const}(T).$$

其中 $[A_i] := n_i/V$ 表示摩尔浓度，因此

$$\prod_{i=1}^r [A_i]^{\nu_i} =: K(T). \quad (3.27)$$

只与 T 有关， K 称为化学平衡常数。

3.3.2* 相分离

A 和 B 两种组份混合后可能出现相分离，分成 α 和 β 两相。每一相都有 A 和 B 两组份，但比例不同。设 B 的摩尔比 $x := n_B/n$ 。假设如果没有相分离，即两组份互溶，单位摩尔的 Gibbs 自由能为 $g(x)$ 。在一定温度下， α 和 β 两相中 B 的摩尔比分别为 x_α 和 x_β ，故两相的摩尔数 n_α 和 n_β

$$\begin{cases} n_\alpha + n_\beta = n \\ x_\alpha n_\alpha + x_\beta n_\beta = xn \end{cases} \implies \begin{cases} n_\alpha = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_\alpha} n \\ n_\beta = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} n \end{cases}$$

两相的自由能 $g_\alpha = g(x_\alpha)$, $g_\beta = g(x_\beta)$ 。若有相分离，其自由能是一条直线

$$g^*(x) = x_\alpha g_\alpha + x_\beta g_\beta = \frac{g_\beta - g_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} (x - x_\alpha) + g_\alpha.$$

若 $x_\alpha < x < x_\beta$ 时有 $g^* < g$ ，便会出现相分离。

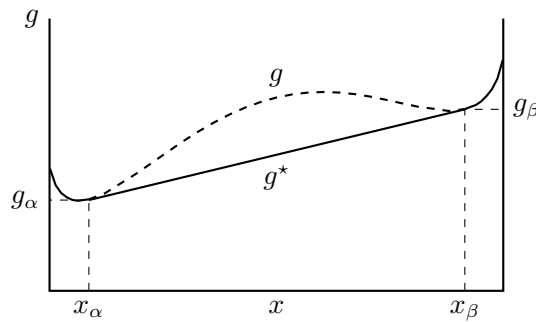


图 3.12: 相分离

例 3.3.5

下面来看怎样才能产生图 3.12 所示的自由能.

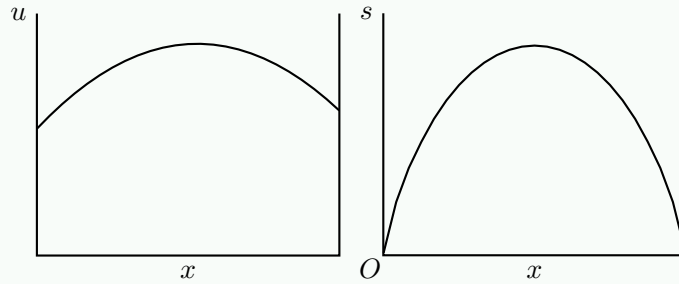


图 3.13: 混合物的内能和熵

混合物的 Gibbs 自由能

$$g = u - Ts$$

如图 3.13 所示, 混合后能量会升高, 并且有混合熵

$$s^* = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)].$$

因此, 在低温时, 能量占优, 可能会出现相分离

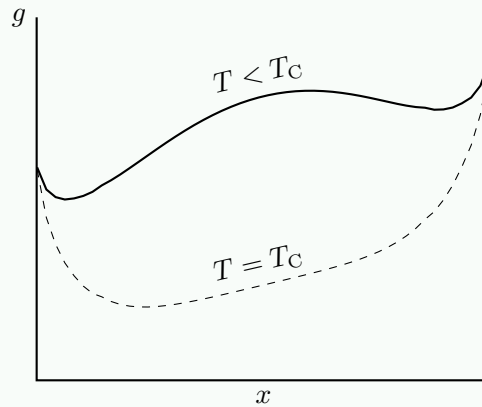


图 3.14: 低温时的相分离

第二部分

统计物理

第四章 近独立粒子系统的统计分布

统计物理是将宏观性质看作是对应微观量的统计平均的微观理论。单粒子的力学规律是决定论的，如量子力学的 Schrödinger 方程、经典力学中的正则方程或 Newton II；而宏观系统的统计规律是非决定论的，用宏观量指定的宏观状态对应大量不同的微观状态。

定理 4.0.1: Schrödinger 方程

微观粒子遵从量子力学规律。对于单粒子状态，可以通过 Schrödinger 方程描述：

$$\hat{H} |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle, \quad (4.1)$$

解得能量本征值 ε_n 和对应的 ω_n 个本征量子态 $|n\rangle_1, \dots, |n\rangle_{\omega_n}$ 。

一个本征值对应多个量子态的情况称为简并 (degeneracy), ω_n 称为简并度。

定义 4.0.1: 微观状态和宏观状态

对于多粒子系统，其微观状态 (microstate) 是粒子按量子态 $|i\rangle_j$ 的一个分配方式。而宏观状态 (macrostate) 是粒子按能量 ε_i 的一个分布 (distribution)。

记分布 $\{a_i\}$ 表示有 a_i 个粒子处于能级 ε_i ，其对应的微观状态数为 Ω 。

推论. 由于简并，一个能级 ε_i 可能有多个量子态 $|i\rangle_j$ ，因此一个宏观状态可以对应大量不同的微观状态。

对于粒子总数 N 、内能 U 和体积 V 确定的平衡态孤立粒子系统，做出两点假设。

假设 1: 等概率假设

系统的各个微观状态出现的概率相等，即所有分布的总微观状态数 $\sum_k \Omega_k$ 的倒数。

注. 尽管我们无法直接证明这个假设，但也无从相信某种微观状态更独特，也就是说，我们选取了最简单的均匀分布作为微观状态的先验分布。

假设 2: 最概然分布

将概率最大的分布作为平衡态分布，称为最概然分布 (most probable distribution)。

推论. 基于等概率假设，微观状态数 Ω 最大的分布即为最概然分布。

例 4.0.1

考虑两个盒子，每个小球有 $1/2 - 1/2$ 的概率在左边或右边的盒子中。我们统计左边盒子中的小球数量 X 作为宏观状态分布。给定 N 个小球，则 $X = k$ 的分布对应的微观状态数为

$$\Omega(X = k) = \binom{N}{k} := \frac{N!}{k!(N-k)!}.$$

根据等概率假设， X 服从二项分布，每种分布的概率为

$$\Pr(X = k) = \frac{\Omega(X = k)}{\sum_{k=0}^N \Omega(X = k)} = \frac{1}{2^N} \binom{N}{k}.$$

随着 N 的增大，左边盒子中小球数量占比 $x := X/N$ 的概率密度 $f(x)$ 越来越接近其最概然分布 $1/2$ ，可以证明半高宽 $\propto 1/\sqrt{N}$ 。对于宏观系统，粒子数 N 通常在 $N_A \sim 10^{23}$ 量级，在这一量级下，实际分布几乎一定是最概然分布。

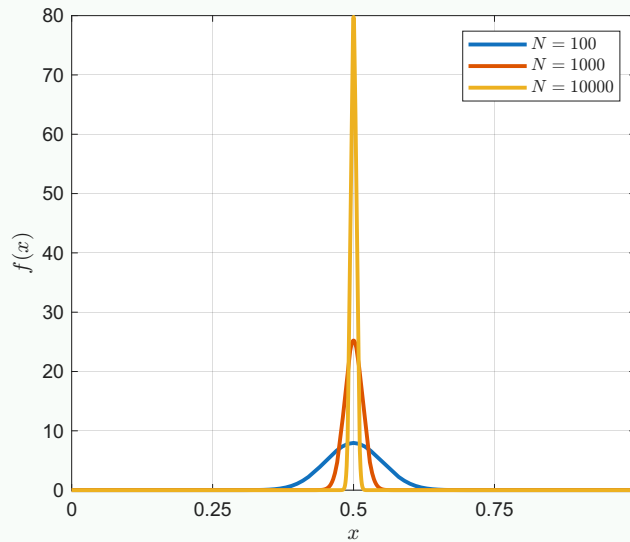


图 4.1: 分布的概率密度随 N 的变化

4.1 近独立粒子系统

定义 4.1.1: 近独立粒子

在平均意义下，若

$$0 < \text{粒子间作用能} \ll \text{单个粒子能量}$$

则称粒子是近独立的 (nearly independent).

推论. 对于近独立粒子，整个系统的能量可看成单个粒子能量之和，即 (4.4b).

注. 近独立粒子间仍有相互作用，否则无法达到热力学平衡状态。

经典分布 下面首先介绍基于经典力学的经典统计力学中的分布——经典 Boltzmann 分布. 粒子是可以分辨的, 比如一些定域分子 (如固体晶格).

定义 4.1.2: 经典 Boltzmann 系统

性质: 粒子可以分辨, 量子态容纳粒子数不受限制.

微观状态数: N 个粒子全排, 除去各能级内 a_i 全排, 且能级内可占据 ω_i 中任一态

$$\Omega_M = N! \prod_i \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!}. \quad (4.2a)$$

其最概然分布称为 (经典) Maxwell-Boltzmann 分布, 满足

$$a_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (4.2b)$$

证明. 假设 $a_i, \omega_i \gg 1$, 由 Stirling 公式, 当 $x \gg 1$ 时,

$$\ln x! = x \ln x - x + \mathcal{O}(\ln x). \quad (4.3)$$

可得

$$\ln \Omega_M \simeq N \ln N + \sum_i a_i \ln \left(\frac{\omega_i}{a_i} \right).$$

结合粒子数和内能的条件:

$$N = \sum_i a_i, \quad (4.4a)$$

$$U = \sum_i a_i \varepsilon_i. \quad (4.4b)$$

利用 Lagrange 乘数法, 定义

$$L := \ln \Omega_M + \alpha \left(N - \sum_i a_i \right) + \beta \left(U - \sum_i a_i \varepsilon_i \right).$$

由最概然分布假设, 要求

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = \ln \left(\frac{\omega_i}{a_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \implies a_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}.$$

验证 $\partial^2 L / \partial a_i^2 = -1/a_i < 0$ 确为极大值点. □

量子分布 量子粒子与经典粒子是显著不同的, 有全同性和自旋两个特点.

定理 4.1.1: 量子粒子全同性原理

量子粒子是全同的、不可分辨的, 任意交换两个粒子的位置不会改变系统的微观状态.

定义 4.1.3: Bose 子和 Fermi 子

自旋量子数为整数的粒子称为 Bose 子 (Boson), 半整数的称为 Fermi 子 (Fermion).

定理 4.1.2: Pauli 不相容原理

两个 Fermi 子不可能处于同一量子态.

定义 4.1.4: Bose 系统

性质: 粒子不可分辨, 量子态容纳粒子数不受限制.

微观状态数: 相当于在 $a_i + \omega_i$ 个粒子 + 空位的间隔中插 a_i 个隔板

$$\Omega_B = \prod_i \binom{a_i + \omega_i - 1}{a_i} = \prod_i \frac{(a_i + \omega_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!}. \quad (4.5a)$$

最概然分布称为 Bose-Einstein 分布, 满足

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}. \quad (4.5b)$$

证明. 假设 $a_i, \omega_i \gg 1$, 可得

$$\ln \Omega_B \simeq \sum_i \left[a_i \ln \left(1 + \frac{\omega_i}{a_i} \right) + \omega_i \ln \left(1 + \frac{a_i}{\omega_i} \right) \right].$$

在最概然分布下,

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = \ln \left(1 + \frac{\omega_i}{a_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \implies a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}.$$

验证 $\partial^2 L / \partial a_i^2 = -\omega_i / a_i(a_i + \omega_i) < 0$ 确为极大值点. □

定义 4.1.5: Fermi 系统

特点: 粒子不可分辨, 量子态容纳最多一个粒子.

微观状态数: 从每个量子态的 ω_i 个空位中挑出 a_i 个粒子

$$\Omega_F = \prod_i \binom{\omega_i}{a_i} = \prod_i \frac{\omega_i!}{a_i! (\omega_i - a_i)!}. \quad (4.6a)$$

最概然分布称为 Fermi-Dirac 分布, 满足

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}. \quad (4.6b)$$

证明. 假设 $\omega_i \gg a_i \gg 1$, 可得

$$\ln \Omega_F \simeq \sum_i \left[a_i \ln \left(\frac{\omega_i}{a_i} - 1 \right) - \omega_i \ln \left(1 - \frac{a_i}{\omega_i} \right) \right].$$

在最概然分布下,

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = \ln \left(\frac{\omega_i}{a_i} - 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \implies a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}.$$

验证 $\partial^2 L / \partial a_i^2 = -\omega_i / a_i(\omega_i - a_i) < 0$ 确为极大值点. □

定义 4.1.6: 半经典 Boltzmann 分布

当 $e^\alpha \gg 1$ 时, Bose 分布和 Fermi 分布变为半经典的 (semi-classical) Boltzmann 分布

$$\Omega_S = \prod_i \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!}, \quad (4.7a)$$

$$a_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (4.7b)$$

极限条件 $e^\alpha \gg 1$ 称为经典极限条件 (classical limit condition), 其等价条件为 $a_i \ll \omega_i$, 因此也可以称为非简并条件 (non-degenerate condition).

注. 由于粒子不可分辨, 半经典与经典 Boltzmann 分布的微观状态数相差 $N!$ 倍, 但二者的最概然分布是一样的.

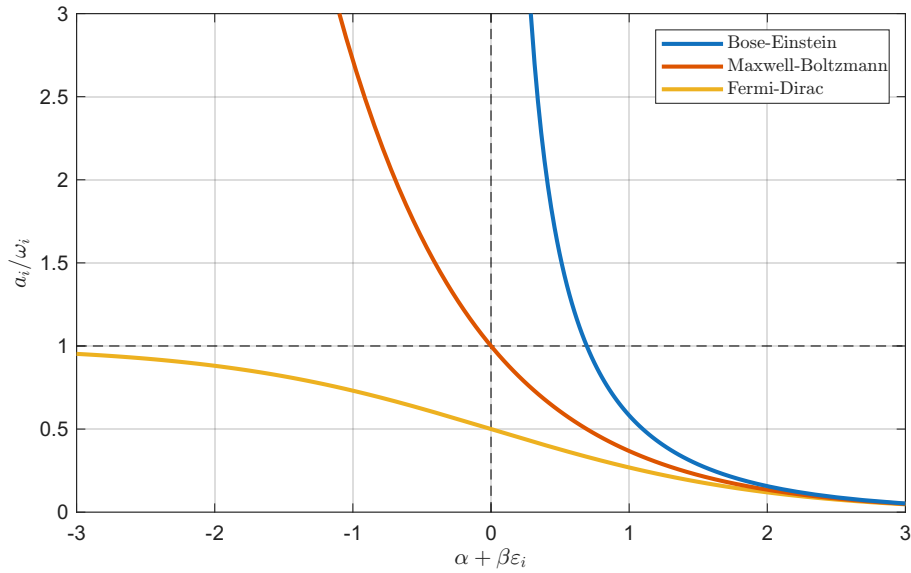


图 4.2: 三种分布的比较

最概然方法误差估计 在最概然分布 $\{a_{i,m}\}$ 附近 $a_i = a_{i,m} + \delta a_i$ 对 $\ln \Omega$ 展开, 得

$$\begin{aligned} \ln \Omega\{a_i\} &= \ln \Omega\{a_{i,m}\} + \sum_i \frac{\partial}{\partial a_i} \ln \Omega\{a_{i,m}\} \delta a_i + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial a_i^2} \ln \Omega\{a_{i,m}\} \delta a_i^2 + \mathcal{O}(\delta a_i^3) \\ &\simeq \ln \Omega\{a_{i,m}\} + 0 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\delta a_i^2}{a_{i,m}} + \mathcal{O}(\delta a_i^3). \end{aligned}$$

对于宏观系统, $N = \sum_i a_i \sim 10^{23}$, 因此即使分布的相对偏差 $\delta a_i / a_{i,m} \sim 10^{-4}$ 很小, 微观状态数的相对偏差也会大得离谱:

$$\frac{\Omega\{a_i\}}{\Omega\{a_{i,m}\}} \simeq \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i a_{i,m} \cdot \frac{\delta a_i^2}{a_{i,m}^2}\right) \sim e^{-10^{23-8}} \lll 1.$$

4.2 宏观量的统计表达式

定义 4.2.1: 配分函数

对于 (半) 经典 Boltzmann 分布, 定义配分函数 (partition function)

$$Z := \sum_i \omega_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (4.8)$$

推论. 配分函数给出了 (半) 经典 Boltzmann 分布的所有信息:

$$N = e^{-\alpha} Z, \quad (4.9a)$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (4.9b)$$

$$Y_k = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_k}. \quad (4.9c)$$

证明. 粒子数

$$N = \sum_i a_i = \sum_i \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} Z \implies e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}.$$

内能

$$U = \sum_i a_i \varepsilon_i = e^{-\alpha} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

内能的微分

$$dU = \sum_i a_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i da_i$$

前者是粒子分布不变时能级改变导致的内能变化, 对应功 δW ; 后者是能级不变时粒子分布改变导致的内能变化, 对应热量 δQ . 故

$$\sum_k Y_k dy_k = \delta W = \sum_i a_i d\varepsilon_i = \sum_i a_i \sum_k \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y_k} dy_k.$$

可得

$$Y_k = \sum_i a_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y_k} = \sum_i \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y_k} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_k}. \quad \square$$

定理 4.2.1: Boltzmann 关系

熵与微观态数的关系为

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (4.10)$$

其中 $k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 为 Boltzmann 常数.

证明. 考虑

$$\begin{aligned} N d \ln Z &= N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_k \frac{\partial \ln Z}{\partial y_k} dy_k \right) = -U d\beta - \beta \sum_k Y_k dy_k \\ &= -U d\beta - \beta (dU - T dS) = -d(\beta U) + \beta T dS. \end{aligned}$$

可得 $dS = d(N \ln Z + \beta U)/\beta T$, 两边均为全微分, 要求系数 $1/\beta T = k_B$ 为常数, 可得

$$\begin{aligned} S &= S_0 + k_B(N \ln N + \alpha N + \beta U) = S_0 + k_B \left(N \ln N + \sum_i a_i (\alpha + \beta \varepsilon_i) \right) \\ &= S_0 + k_B \left(N \ln N + \sum_i a_i \ln \left(\frac{\omega_i}{a_i} \right) \right) = S_0 + k_B \ln \Omega_M. \end{aligned} \quad \square$$

注. 对于经典 Boltzmann 分布, 可方便地取 $S_0 = 0$; 而对于半经典 Boltzmann 分布, 如果要使 Boltzmann 关系仍成立, 应有 $S_0 = -k_B \ln N!$, 或者说

$$S = k_B \ln \Omega_S = k_B \ln \left(\frac{\Omega_M}{N!} \right) = k_B \left(N + \sum_i a_i \ln \left(\frac{\omega_i}{a_i} \right) \right).$$

4.3 单粒子态的半经典描述

由理论力学内容, 系统的 Hamilton 量 $H \equiv \varepsilon$, 广义坐标 q_i 与广义动量 p_i 有关系

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

定义 4.3.1: μ 空间

μ 空间是粒子的广义坐标 q_1, \dots, q_γ 与广义动量 p_1, \dots, p_γ 张成的空间. 相体积元

$$d\omega = \prod_{i=1}^{\gamma} dq_i dp_i. \quad (4.11)$$

其中 γ 为粒子自由度.

注. 在经典力学中, 粒子状态对应 μ 空间中一个确定的点 (q, p) ; 而在 (半经典) 量子力学中, 由 Heisenberg 不确定性关系 $\Delta q \Delta p \sim h$, 粒子状态 (量子态) 对应 μ 空间中的一块相体积.

定理 4.3.1: 极限定理

在大粒子数极限下, 一个量子态在 μ 空间中对应 h^γ 的相体积.

推论. 由于 (q, p) 是连续的, 将配分函数写成 μ 空间中相体积元 $d\omega$ 的积分形式, 由极限定理, 相体积元 $d\omega$ 中所含量子态的数量为 $d\omega/h^\gamma$, 即

$$Z = \sum_i \omega_i e^{-\beta \varepsilon_i} \rightarrow \int_{\mu} \frac{d\omega}{h^\gamma} e^{-\beta \varepsilon}.$$

进一步地, 一般情况下系统的能量分布是易求的, 我们希望将上式写成能量的积分形式. 考虑在 $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ 的能量范围内, 量子态的数密度 (简称态密度) 为 $g(\varepsilon) d\varepsilon \equiv d\omega/h^\gamma$, 即

$$g(\varepsilon) = h^{-\gamma} \frac{d\omega}{d\varepsilon}, \quad (4.12)$$

由此可得配分函数 Z 、粒子数 N 和内能 U 的积分表达式

$$Z = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon, \quad (4.13a)$$

$$N = e^{-\alpha} Z = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\alpha-\beta\varepsilon} d\varepsilon, \quad (4.13b)$$

$$U = -e^{-\alpha} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \varepsilon e^{-\alpha-\beta\varepsilon} d\varepsilon. \quad (4.13c)$$

验证极限定理

例 4.3.1: 谐振子

一维谐振子的 Hamilton 量为

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

考虑能量 $\leq \varepsilon$ 的相空间体积 $\Omega(\varepsilon)$, 由椭圆面积公式:

$$\Omega(\varepsilon) = \int_{\leq \varepsilon} d\omega = \pi \sqrt{2m\varepsilon} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega} \implies g(\varepsilon) = \frac{1}{h} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{2\pi}{h\omega}. \quad (4.14)$$

另一方面, 量子力学给出谐振子的能量本征值和简并度为

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

$\varepsilon_{n-1} \rightarrow \varepsilon_n$ 只有一个状态, 相体积为 h

$$\Delta\Omega(\varepsilon_n) = \frac{2\pi}{\omega} \hbar\omega = h.$$

二维谐振子的 Hamilton 量为

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2).$$

由 4 维单位球体积公式

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{\pi^2}{2} \cdot 2m\varepsilon \cdot \frac{2\varepsilon}{m\omega^2} = \frac{2\pi^2\varepsilon^2}{\omega^2} \implies g(\varepsilon) = \frac{1}{h^2} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{4\pi^2\varepsilon}{h^2\omega^2}. \quad (4.15)$$

另一方面

$$\varepsilon_n = (n+1)\hbar\omega, \quad \omega_n = n+1.$$

即 $\varepsilon_{n-1} \rightarrow \varepsilon_n$ 有 $(n+1)$ 个状态, 每个状态的相体积为

$$\frac{\Delta\Omega(\varepsilon_n)}{n+1} = \frac{2\pi^2\hbar^2(2n+1)}{n+1} \rightarrow h^2.$$

例 4.3.2: 转子

转子的 Hamilton 量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right).$$

其中 I 为转动惯量, 因此

$$\begin{aligned} \Omega(\varepsilon) &= \int d\theta d\phi \int dp_\theta dp_\phi = 2\pi \int_0^\pi \pi \sqrt{2I\varepsilon} \sqrt{2I\varepsilon \sin^2 \theta} d\theta = 8\pi^2 I \varepsilon; \\ \Rightarrow g(\varepsilon) &= \frac{1}{h^2} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{8\pi^2 I}{h^2}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

另一方面

$$\varepsilon_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad \omega_\ell = 2\ell+1.$$

$\varepsilon_{\ell-1} \rightarrow \varepsilon_\ell$ 有 $(2\ell+1)$ 个状态, 每个状态的相体积为

$$\frac{\Delta\Omega(\varepsilon_\ell)}{2\ell+1} = \frac{8\pi^2 \hbar^2 \ell}{2\ell+1} \rightarrow h^2.$$

例 4.3.3: 单原子分子

在非相对论情形下, 单原子分子的 Hamilton 量为

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

在体积为 V 的容器中,

$$\begin{aligned} \Omega(\varepsilon) &= V \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon}} 4\pi p^2 dp = \frac{4\pi V}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}; \\ \Rightarrow g(\varepsilon) &= \frac{1}{h^3} \frac{d\Omega}{d\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

若考虑自旋, 还应乘自旋因子 $g_s = 2s+1$.

另一方面

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

简并度 ω_{n_x, n_y, n_z} 近似为第一卦限球体积:

$$\omega_{n_x, n_y, n_z} \simeq \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mL^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{4\pi}{3} (2\pi\varepsilon)^{3/2} V h^{-3}.$$

因此每个状态的相体积

$$\frac{\Omega(\varepsilon)}{\omega_{n_x, n_y, n_z}} \simeq h^3.$$

极端相对论情形下

$$\varepsilon = cp = c\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}.$$

故

$$\Omega(\varepsilon) = V \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\varepsilon}{c} \right)^3 \implies g(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2. \quad (4.18)$$

推论. 由例 4.3.3 可知, 非相对论情形下

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) V^{-2/3} \implies \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{V}.$$

由 (4.9c), 可得压强

$$p = - \sum_i a_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} = \frac{2}{3} \sum_i a_i \frac{\varepsilon_i}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \quad (4.19)$$

而极端相对论情形下

$$\varepsilon = c \cdot \frac{h}{2V^{1/3}} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \implies \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = -\frac{1}{3} \frac{\varepsilon}{V}.$$

相似的

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}. \quad (4.20)$$

第五章 Boltzmann 统计

5.1 理想气体

理想气体满足非简并条件 ($e^\alpha \gg 1$), 符合半经典 Boltzmann 分布. 粒子的运动可分为质心的平动 (translation)、粒子内部的振动 (vibration) 和粒子整体的转动 (rotation) 三个相互独立的运动.

5.1.1 平动

由例 4.3.3, 单个粒子的平动能量和态密度为

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$

在能量准连续条件下, 配分函数

$$Z_t = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}. \quad (5.1)$$

考虑只有平动的情况, 如单原子分子,^I

$$e^\alpha = \frac{Z_t}{N} = \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2},$$

说明在稀薄、高温、大质量的情况下, $e^\alpha \gg 1$, 满足非简并条件. 另外, 非简并条件也可以写成 $e^{-\alpha} = n\lambda_T^3 \ll 1$ 的形式, 其中 λ_T 是能量为 $\pi k_B T$ 时的 de Broglie 波长

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (5.2)$$

基于配分函数, 可得平动所贡献的内能、比热、压强和熵:^{II}

$$U_t = -N \frac{\partial \ln Z_t}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (5.3a)$$

$$C_{V,t} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B, \quad (5.3b)$$

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_t}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}, \quad (5.3c)$$

$$S_t = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (5.3d)$$

将状态方程 $pV = N k_B T$ 与实验得到的理想气体状态方程 (1.1) 对比, 可得理想气体常数 $R = k_B N_A$. 由于国际单位制直接指定了 k_B 和 N_A 的值, 因此 R 的数值也是精确的.

^I统计力学部分, $n := V/N$ 表示粒子数密度, 而不再表示摩尔数.

^{II}经典统计采用经典 Boltzmann 分布推导出来的熵甚至不是广延量, 应修正为半经典 Boltzmann 分布.

定理 5.1.1: Maxwell 速度分布律

速率在 $(v, v + dv)$ 范围内的粒子数密度为

$$f(v) dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv. \quad (5.4)$$

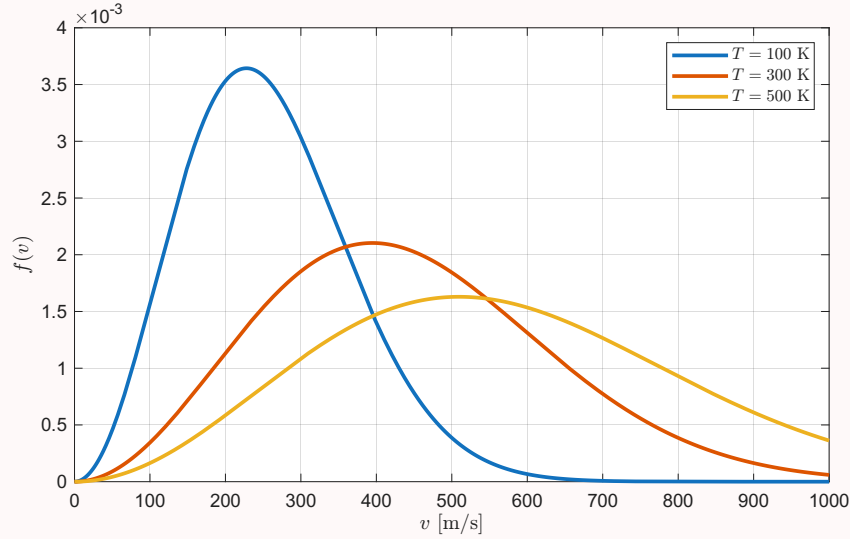


图 5.1: 氧气分子 O_2 的 Maxwell 速度分布

证明. 动量在 $dp = dp_x dp_y dp_z$ 范围内的粒子数密度为

$$e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{dp}{h^3} = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m} dp_x dp_y dp_z,$$

由 $p_i = mv_i$, 可得

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T} dv_x dv_y dv_z. \quad (5.5)$$

易证, $f(v_x, v_y, v_z)$ 是归一化的:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n.$$

将坐标 (v_x, v_y, v_z) 换为球坐标 (v, θ, ϕ) , 并对 θ, ϕ 直接积分, 便得到速率的分布. \square

推论. 最概然速率 v_m 、平均速率 \bar{v} 和方均根速率 v_s 为

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}, \quad (5.6a)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (5.6b)$$

$$v_s = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (5.6c)$$

单位时间碰撞单位面积器壁上的粒子数

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) v_x dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{4} n \bar{v}. \quad (5.7)$$

5.1.2 振动

考虑一维振动，有

$$\varepsilon_v = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_v = 1.$$

能量间距 $\Delta\varepsilon_v = h\nu \sim 0.1 \text{ eV} > 0.025 \text{ eV}$ 常温，因此必须考虑能级的分立性。定义振动的特征温度

$$\theta_v := \frac{\Delta\varepsilon_v}{k_B} = \frac{h\nu}{k_B} \sim 10^3 \text{ K}.$$

则配分函数

$$Z_v = \sum_n \omega_v e^{-\beta\varepsilon_v} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta h\nu} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}. \quad (5.8)$$

内能和比热

$$U_v = -N \frac{\partial \ln Z_v}{\partial \beta} = Nh\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \right), \quad (5.9a)$$

$$C_{V,v} = \left(\frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_v = Nk_B E \left(\frac{\theta_v}{T} \right). \quad (5.9b)$$

其中 Einstein 函数

$$E(x) := \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \begin{cases} 1 - \frac{x^2}{12} + \mathcal{O}(x^4), & x \ll 1, \\ x^2 e^{-x} + \mathcal{O}(x^2 e^{-2x}), & x \gg 1. \end{cases}$$

分别对应高温和低温极限。高温极限下，能量准连续， $U_v = Nk_B T$ ，比热 $C_{V,v} = Nk_B$ ；而在低温极限下，比热

$$C_{V,v} \simeq Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\theta_v/T}, \quad T \ll \theta_v. \quad (5.10)$$

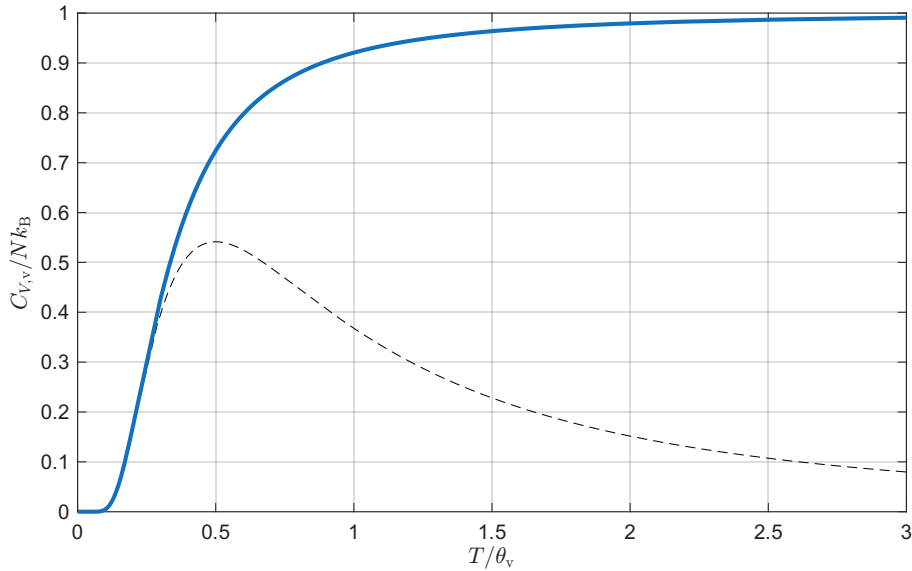


图 5.2: 振动贡献热容 $C_{V,v} - T$ 随温度的变化

例 5.1.1: Einstein 固体热容模型

讨论固体晶格振动对 C_V 的贡献. 晶格间强耦合, 当 T 不太高时, 振幅小, 晶格振动可约化为 $3N$ 个独立、可区别的简谐振动. Einstein 假设振动频率 $\nu_i = \nu$ 是一样的,

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

和前面理想气体的振动类似, 可得热容

$$C_V = 3Nk_B \text{E} \left(\frac{\theta_E}{T} \right),$$

其中 Einstein 温度 $\theta_E = h\nu/k_B \sim 100 - 300 \text{ K}$. 在低温下 $C_V \propto T^{-2} e^{-\theta_E/T}$ 与实验定性相符, 定量不符. 因为有低频模式在低温时仍能被激发, 从而对 C_V 有贡献. (见 Debye 模型)

比较有三个自由度 p_x, p_y, p_z 的平动能量 $U_t = 3Nk_B T/2$ 和有两个自由度的振动能量 $U_v = Nk_B T$, 可以总结这样一个规律:

定理 5.1.2: 能量均分定理

高温下, 能量准连续, 能量的每个自由度对能量贡献为 $Nk_B T/2$.

注. 原子内部结构 (电子、原子核等) 的自由度对宏观量 (特别是 C_V) 无贡献. 因为在稳定性、结合能、能级间距上, 从分子、原子到原子核越来越稳定, 特征温度越来越高, 越来越难以被激发. 即, 结合的紧密的自由能被冻结了, 通常不激发.

5.1.3 转动

以异核双原子分子^{III}为例,

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad \omega_r = 2\ell + 1.$$

转动特征温度

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \sim 10 \text{ K}.$$

高温下, 能量准连续, 可得内能 $U_r = Nk_B T$, 比热 $C_{V,r} = Nk_B$ 符合能量均分定理; 低温下, 配分函数并没有显式表达式,

$$Z_r = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\ell(\ell+1)\theta_r/T} = 1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + \mathcal{O}(e^{-12\theta_r/T}).$$

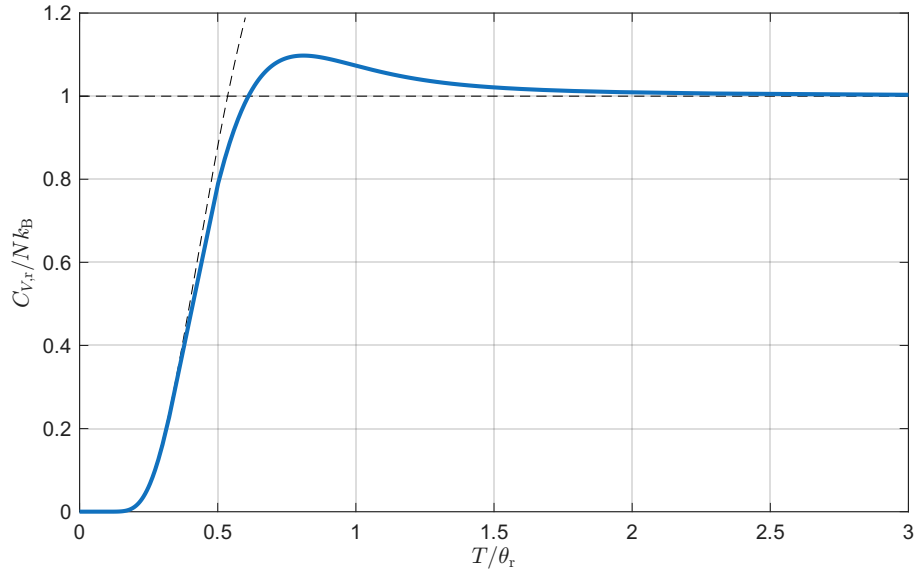
只考虑 $\ell = 0, 1$ 两项, 可得

$$U_r \simeq 6Nk_B \theta_r e^{-2\theta_r/T}, \quad (5.11a)$$

$$C_{V,r} \simeq 12Nk_B \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\theta_r/T}. \quad (5.11b)$$

如图图 5.3 所示, $C_{V,r}$ 并不是单调的, 而是会有一个 bump.

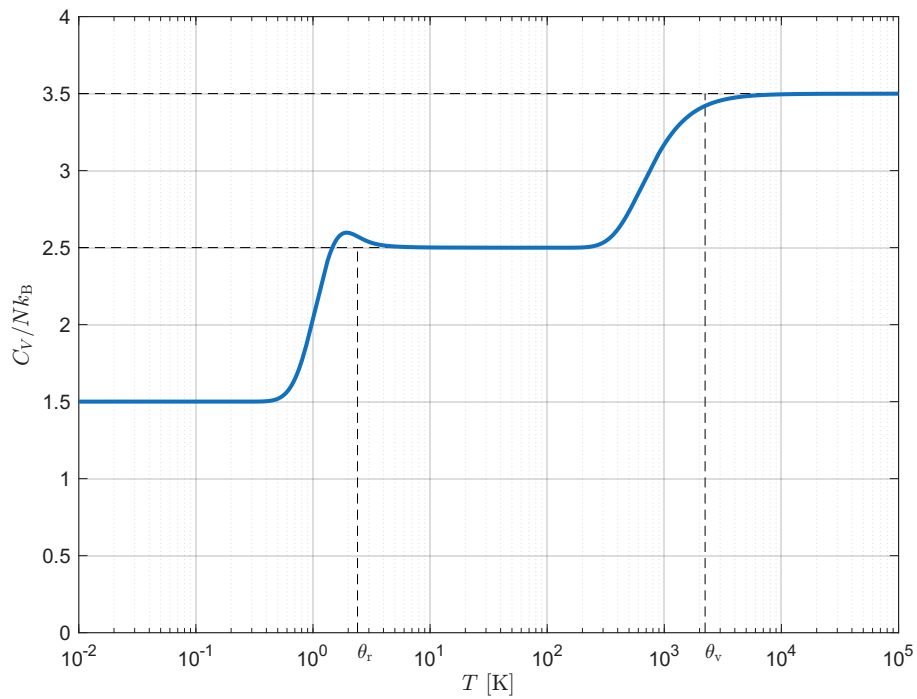
^{III}同核需考虑全同性原理. 比如正氢 (两个氢核自旋平行) ℓ 为奇数; 仲氢 (两个氢核自旋反平行) ℓ 为偶数.

图 5.3: 转动贡献热容 $C_{V,r}$ - T 随温度的变化

总的内能和热容就是三种独立运动的和:

$$C_V = C_{V,t} + C_{V,r} + C_{V,v}.$$

代入氧气 O_2 的数据: $\theta_r = 2.40\text{ K}$, $\theta_v = 2230\text{ K}$, 可得理想气体模型下 O_2 的总比热 C_V 随温度的变化如图 5.4 所示. 可见比热在相当长的一段温度范围内都是常数, 当温度达到特征温度的量级后, 对应部分的比热会开始出现, 并在高温下符合能量均分定理.

图 5.4: 总热容 C_V - T 随温度的变化

5.2 顺磁性物质

由量子力学, 顺磁物质的粒子磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 与总角动量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ 成正比:

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_B \mathbf{J},$$

其中 $\mu_B := e\hbar/2m_e$ 为 Bohr 磁子, g 为 Landé 因子.

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)}.$$

在外磁场 $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ 下, 单个粒子的能量为

$$\varepsilon_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 \mu_B g \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 \mu_B g H m,$$

其中 $m = -j, -j+1, \dots, j$ 是 \mathbf{J} 在 \mathbf{H} 方向上的投影. 配分函数

$$Z = \sum_{m=-j}^j e^{-\beta \varepsilon_m} = \frac{e^{aj} - e^{-a(j+1)}}{1 - e^{-a}} = \sinh \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) a \right] / \sinh \frac{a}{2}. \quad (5.12)$$

其中 $a := \beta \mu_0 \mu_B g H$. 磁化强度、内能

$$M = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu_0 H} = N \mu_B g j B_j(a), \quad (5.13a)$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\mu_0 H M = -N \mu_0 \mu_B g j H B_j(a), \quad (5.13b)$$

其中 Brillouin 函数

$$B_j(a) := \frac{1}{j} \left\{ \left(j + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) a \right] - \frac{1}{2} \coth \frac{a}{2} \right\}.$$

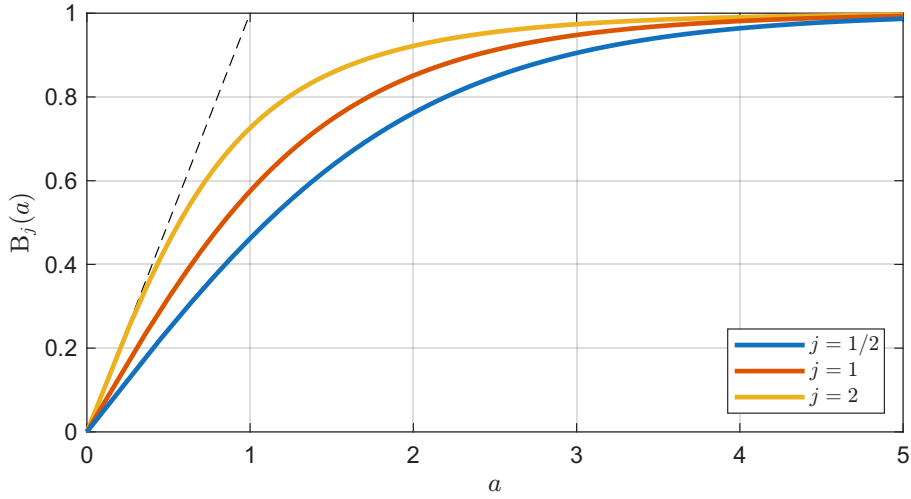


图 5.5: Brillouin 函数 $B_j(a)$

高温弱场极限下, $a \ll 1$, 由 \coth 展开式可得

$$B_j(a) = \frac{j+1}{3} a - \frac{(j+1)(2j^2+2j+1)}{90} a^3 + \mathcal{O}(a^5).$$

仅保留一阶项, 可得

$$M \simeq \frac{N \mu_0 \mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3k_B T} H,$$

定理 5.2.1: Curie 定律

顺磁物体的磁化强度 $M = \chi H$ 与外场强度 H 成正比, 且磁化率 χ 与温度成反比:

$$\chi = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3k_B T} \propto \frac{1}{T}. \quad (5.14)$$

低温强场极限下, $a \gg 1$, $B_j(a) \simeq 1$

$$M \simeq N\mu_B g j.$$

代表所有磁矩都与外场平行, 达到饱和.

绝热退磁 考虑 Helmholtz 自由能和熵

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln Z =: \frac{1}{\beta} \phi(\beta H),$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B [-\phi(\beta H) + \beta H \phi'(\beta H)].$$

绝热情况下, S 不变, 因此 $\beta H = \text{const.}$ 即当外场 H 下降时, 温度 T 也会下降, 并且满足

$$T_f = T_i \frac{H_f}{H_i}.$$

为实现这一效果, 可选取 $S(H=0)$ 随温度变化小的物质, 比如 $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$.

5.3 负绝对温度

1956 年, Ramsey 提出了有关负绝对温度的热力学与统计理论. 根据

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

一般情况下, 内能越高, 可能的微观状态数越多, 熵越大, 温度为正. 但也有例外, 这使负绝对温度的实现成为可能.

核自旋系统 在外磁场 B 下, 核自旋可以有两种取向, 能量分别为 $\pm\varepsilon$, 记两种取向的核磁矩数为 N_{\pm} , 由系统的粒子数和能量关系:

$$\begin{cases} N = N_+ + N_- \\ U = (N_+ - N_-)\varepsilon \end{cases} \implies N_{\pm} = \frac{N}{2} \left(1 \pm \frac{U}{N\varepsilon} \right).$$

微观状态数 $\Omega = N!/N_+!N_-!$, 熵

$$S = k_B \ln \left(\frac{N!}{N_+!N_-!} \right) \simeq k_B (N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-).$$

$$= Nk_B \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{U}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{N\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right) \right]$$

故温度的倒数

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon - U}{N\varepsilon + U} \right) = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \left(\frac{N_-}{N_+} \right) \begin{cases} > 0, & N_- > N_+ \\ < 0, & N_- < N_+ \end{cases} \quad (5.15)$$

当能量 U 从负转正的过程中，绝对温度的变化为

$$+T_0 \longrightarrow +\infty \longrightarrow -\infty \longrightarrow -T_0$$

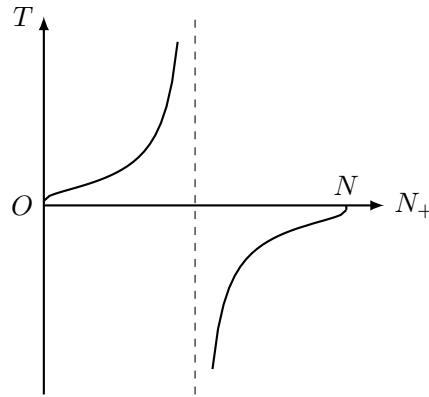


图 5.6: $T - N_+$ 图像

注. 实现负绝对温度的条件相当苛刻:

1. 系统的能量 U 有上界;
2. 系统内部实现平衡 (系统能与环境隔绝一段时间). 即

系统本身达到平衡的弛予时间 \ll 系统与环境达到平衡的弛予时间

对于 LiF 晶体, 前者为 10^{-5} s, 后者为 5 min. 1951 年, Pursell 和 Pound 在很纯的 LiF 晶体的核自旋系统中实现了负绝对温度的状态.

只有满足以上条件, 划分才有意义.

第六章 Bose 统计和 Fermi 统计

不同于理想气体，实际气体不满足非简并条件， $e^\alpha \gg 1$ ，服从 Bose 分布和 Fermi 分布：

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \pm 1}, \quad (6.1)$$

约定 \pm 号的 (+) 对应 Fermi 分布，(-) 对应 Bose 分布。 \mp 号反之。

定义 6.0.1: 巨配分函数

定义巨配分函数 (grand partition function) 的对数

$$\ln \Xi := \pm \sum_i \omega_i \ln(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}), \quad (6.2)$$

推论. 根据巨配分函数可导出粒子数、内能、状态方程和熵等宏观量：

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}, \quad (6.3a)$$

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}, \quad (6.3b)$$

$$Y_k = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_k}, \quad (6.3c)$$

$$S = k_B(\ln \Xi + \alpha N + \beta U), \quad (6.3d)$$

$$\mu = -\alpha k_B T. \quad (6.3e)$$

证明. 粒子数

$$N = \sum_i a_i = \sum_i \frac{\omega_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \pm 1} = \mp \sum_i \omega_i \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}) = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha},$$

内能

$$U = \sum_i a_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{\omega_i \varepsilon_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \pm 1} = \mp \sum_i \omega_i \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}) = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta},$$

状态方程

$$Y_k = -\sum_i a_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y_k} = \mp \sum_i \omega_i \frac{\partial}{\partial y_k} \ln(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_k},$$

考虑

$$\begin{aligned} d \ln \Xi &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \sum_k \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y_k} dy_k = -N d\alpha - U d\beta - \beta \sum_k Y_k dy_k \\ &= -N d\alpha - U d\beta - \beta(dU - T dS - \mu dN) = -d(\alpha N + \beta U) + \beta T dS + (\beta \mu + \alpha) dN. \end{aligned}$$

对于封闭系统, $dN \equiv 0$, 再对应经典极限下的半经典分布可得 $1/\beta T = k_B$, 且有 $S_0 = 0$:

$$\begin{aligned} S &= S_0 + k_B(\ln \Xi + \alpha N + \beta U) = S_0 + k_B \sum_i \left[\pm \omega_i \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}) + a_i(\alpha + \beta \varepsilon_i) \right] \\ &= S_0 + k_B \sum_i \left[\mp \omega_i \ln \left(1 \mp \frac{a_i}{\omega_i} \right) + a_i \ln \left(\frac{\omega_i}{a_i} \mp 1 \right) \right] = S_0 + k_B \ln \Omega_{F/B}. \end{aligned}$$

由于封闭系统与开放系统的熵形式相同, 故 dN 前系数为 0, 即 $\mu = -\alpha/\beta$. \square

推论. $\ln \Xi$ 、粒子数 N 和内能 U 也可以写成态密度 $g(\varepsilon)$ 的积分:

$$\ln \Xi = \pm \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon, \quad (6.4a)$$

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \pm \int_0^{+\infty} \frac{g(\varepsilon)}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} d\varepsilon, \quad (6.4b)$$

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \pm \int_0^{+\infty} \frac{g(\varepsilon)\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} d\varepsilon. \quad (6.4c)$$

6.1 弱简并理想 Bose 气体和 Fermi 气体

弱简并条件 Bose/Fermi 气体尽管不满足非简并条件, $e^{-\alpha} \not\ll 1$, 但若仍满足 $e^{-\alpha} < 1$, 称为弱简并条件 (weak degeneracy condition), 宏观量可对 $e^{-\alpha}$ 展开. 例 4.3.3 已给出单原子气体平动的态密度:

$$g(\varepsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon},$$

上式考虑了自旋因子 g_s , 因此巨配分函数的对数为

$$\ln \Xi = \pm 2\pi g_s V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon.$$

由于 $e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \leq e^{-\alpha} < 1$, 积分中的 \ln 项可写成级数形式:

$$\ln(1 \pm x) = -\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\mp x)^k}{k}.$$

交换积分和级数求和, 可得

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \mp 2\pi g_s V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\mp e^{-\alpha})^k}{k} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-k\beta \varepsilon} d\varepsilon \\ &= \mp 2\pi g_s V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\mp e^{-\alpha})^k}{k} \frac{\sqrt{\pi}}{2(k\beta)^{3/2}} = \mp g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha}). \end{aligned}$$

这里引入了多重对数函数 (polylogarithm)

$$\text{Li}_n(z) := \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n}. \quad (6.5)$$

由 $d \text{Li}_n(e^{-x})/dx = -\text{Li}_{n-1}(e^{-x})$, 可得粒子数

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \mp g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha}).$$

即

$$\ln \Xi = N \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})}.$$

内能、压强和熵等宏观量为

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{\ln \Xi}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})}, \quad (6.6a)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{5}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})} - \frac{3}{2} \frac{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{1/2}(\mp e^{-\alpha})} \right], \quad (6.6b)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{N k_B T}{V} \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})}, \quad (6.6c)$$

$$S = k_B (\ln \Xi + \alpha N + \beta U) = \alpha N k_B + \frac{5}{3} \frac{U}{T} = N k_B \left[\alpha + \frac{5}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})} \right]. \quad (6.6d)$$

其中比热

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})} \right) = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})} + T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})} \right].$$

而

$$T = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{g_s \text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})} \right)^{2/3} \Rightarrow T \frac{\partial}{\partial T} = T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} \frac{\text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})}{\text{Li}_{1/2}(\mp e^{-\alpha})} \frac{\partial}{\partial \alpha}.$$

注意系数 3/2 来自指数 -2/3 而不是 $\text{Li}_{3/2}$ 的底数. 再直接对 α 求导即得 C_V 表达式.

对 $e^{-\alpha}$ 或 ξ 展开 定义 $\xi := n \lambda_T^3 / g_s = \mp \text{Li}_{3/2}(\mp e^{-\alpha})$, 利用

$$\text{Li}_n^{-1}(x) = x - 2^{-n} x^2 + (2^{1-2n} - 3^{-n}) x^3 + \mathcal{O}(x^4),$$

可得 $e^{-\alpha} = \mp \text{Li}_{3/2}^{-1}(\mp \xi)$, 进而 $\ln \Xi = \mp N \text{Li}_{5/2}(\mp \text{Li}_{3/2}^{-1}(\mp \xi)) / \xi$, 由

$$\text{Li}_n(\text{Li}_{n-1}^{-1}(x)) = x - 2^{-n} x^2 - (2 \cdot 3^{-n} - 4^{1-n}) x^3 + \mathcal{O}(x^4),$$

将 $\ln \Xi$ 和宏观量写成 $e^{-\alpha}$ 或 ξ 的级数形式:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T (1 \pm 2^{-5/2} e^{-\alpha} + \dots) = \frac{3}{2} N k_B T (1 \pm 2^{-5/2} \xi + \dots), \quad (6.7a)$$

$$C_V = \frac{2}{3} N k_B T (1 \mp 2^{-7/2} e^{-\alpha} + \dots) = \frac{3}{2} N k_B (1 \mp 2^{-7/2} \xi + \dots), \quad (6.7b)$$

$$p = \frac{N k_B T}{V} (1 \pm 2^{-5/2} e^{-\alpha} + \dots) = \frac{N k_B T}{V} (1 \pm 2^{-5/2} \xi + \dots), \quad (6.7c)$$

$$S = N k_B \left(\alpha + \frac{5}{2} \pm 5 \cdot 2^{-7/2} e^{-\alpha} + \dots \right) = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln \xi \pm 5 \cdot 2^{-7/2} \xi + \dots \right). \quad (6.7d)$$

推论. 弱简并条件下, U, p, S 的大小关系为: Fermi > 半经典 > Bose; C_V 反之.

注. 强简并条件下, Bose 气体和 Fermi 气体性质完全不同. 这是因为: Bose 子有可能大量占据低能态, 形成 Bose-Einstein 凝聚; 而 Fermi 子由于 Pauli 原理, 低能态被填满后只能占据高能态, 导致零点能和简并压等现象. 从参数上来说, Bose 气体的 $\alpha > 0$, 而 Fermi 气体的 α 可正可负, 这也与 $\text{Li}_n(z)$ 的定义域有关. 尽管 $\text{Li}_n(z)$ 的级数定义在 $z < -1$ 时不收敛, 但 $\text{Li}_n(z)$ 在 $-1 < z < 1$ 上显然是无穷可导的, 可以通过解析延拓定义 $z < -1$ 时的 $\text{Li}_n(z)$.

6.2 Bose 气体

6.2.1 Bose-Einstein 凝聚

由 $\mu = -\alpha/\beta$, Bose 气体的化学势满足

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} = \frac{\omega_i}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} - 1} \geq 0 \implies \mu \leq \varepsilon_i,$$

取基态 $\varepsilon_0 = 0$, 则 $\mu \leq \min_i \varepsilon_i = \varepsilon_0 = 0$; 又由粒子数守恒

$$N = \sum_i \frac{\omega_i}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} - 1}.$$

因此随着温度降低, 化学势会增加. 直到 $T = T_C$, $\mu = 0$, 此时

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta_C \varepsilon} - 1} = g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta_C} \right)^{3/2} \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

其中 $\zeta(3/2) \approx 2.612$, 可得相变点

$$T_C = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{\zeta(3/2) g_s} \right)^{2/3}. \quad (6.8)$$

低温下的 Bose-Einstein 凝聚 考虑 $T < T_C$ 的情形. 由粒子数守恒, 温度越低, 化学势应越高, 但这与 $\mu \leq 0$ 矛盾 (或者说将导致 $a_i < 0$), 这是因为: 计算 N 时使用了能量准连续的近似, 态密度 $g(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ 忽略了基态 $\varepsilon = 0$ 的贡献; 因此, 将 N 分为基态 N_0 和激发态 N_+ 两部分, 后者与之前的结果相同, 可得基态粒子数

$$\frac{N_+}{N} = \left(\frac{\beta_C}{\beta} \right)^{3/2} = \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \implies N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.9)$$

当 $T < T_C$ 降低时, 基态粒子数 N_0 不断增多; $T \rightarrow 0$ 时 $N_0 \rightarrow N$, 越来越多的粒子处于基态, 称为 **Bose-Einstein 凝聚** (Bose-Einstein condensation, BEC). 基态粒子不但能量、动量为 0, 熵也为 0. 巨配分函数由激发态粒子贡献:

$$\ln \Xi = - \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}. \quad (6.10)$$

进而可得 $T < T_C$ 时的内能、比热、压强和熵等物理量:

$$U = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{\ln \Xi}{\beta} = \frac{3\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} N k_B T \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}, \quad (6.11a)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = \frac{15\zeta(5/2)}{4\zeta(3/2)} N k_B \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}, \quad (6.11b)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{N k_B T}{V} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}, \quad (6.11c)$$

$$S = k_B (\ln \Xi + 0 + \beta U) = \frac{5}{3} \frac{U}{T} = \frac{5\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)} N k_B \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2}, \quad (6.11d)$$

$$F = U - TS = -\frac{2}{3} U, \quad (6.11e)$$

$$G = F + pV = 0 \implies \mu = 0. \quad (6.11f)$$

相变点的比热 $T < T_C$ 时, 比热 $C_V \propto T^{3/2}$; $T > T_C$ 时, 由上一节的讨论

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{5}{2} \frac{\text{Li}_{5/2}(e^{-\alpha})}{\text{Li}_{3/2}(e^{-\alpha})} - \frac{3}{2} \frac{\text{Li}_{3/2}(e^{-\alpha})}{\text{Li}_{1/2}(e^{-\alpha})} \right],$$

$T \rightarrow T_C^+$ 时, $\alpha = -\beta\mu \rightarrow 0^-$, 而 $\text{Li}_n(1) = \zeta(n)$, 且 $1/2$ 是 $\zeta(s)$ 的奇点, 故

$$\lim_{T \rightarrow T_C^+} C_V = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} - 0 = \lim_{T \rightarrow T_C^-} C_V.$$

说明 C_V 在 T_C 处是连续的, 但其在 $T > T_C$ 递减, 说明导数不连续. 高温极限下, $e^{-\alpha} \rightarrow 0$,

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} C_V = \left(\frac{15}{4} - \frac{9}{4} \right) N k_B = \frac{3}{2} N k_B.$$

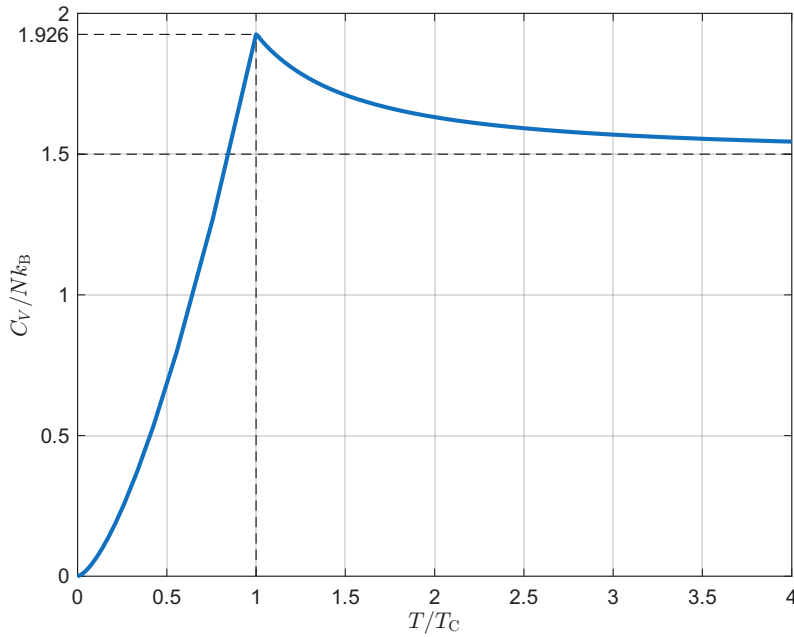


图 6.1: 理想 Bose 气体热容 C_V 随温度的变化

注. 实现 Bose-Einstein 凝聚极其困难, 原则上要使气体冷却至 $n\lambda_T/g_s \geq \zeta(3/2) \approx 2.612$, 但大多数情况下, 在远高于 BEC 的 T_C 到达以前, 已发生液化甚至固化的相变. 为了实现原子气体的 BEC, 必须用极稀薄的气体, 且要求

二体弹性碰撞的弛豫时间 \ll 形成分子集团的非弹性碰撞的弛豫时间

对于碱金属原子气体, 前者 $\sim 10 \text{ ms}$, 而后者有几秒至几分钟.

6.2.2 光子气体

光子是一种特殊的 Bose 子, 严格来说, 光子没有 Bose-Einstein 凝聚^I. 讨论黑体辐射, T, V 给定, 满足相对论关系

$$\varepsilon = h\nu = cp. \quad (6.12)$$

光子间无相互作用, 符合理想气体. 光子质量为 0, 因此 $\lambda_T \rightarrow \infty$, 且光子数不守恒, 没有 α

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1}.$$

^I广义上来说, 赋予光子以质量是可以发生 BEC 的.

定理 6.2.1: Planck 黑体辐射定律

能完全吸收电磁波的物体，称为黑体。黑体辐射的能量谱为

$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu, \quad (6.13a)$$

$$u(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} d\lambda. \quad (6.13b)$$

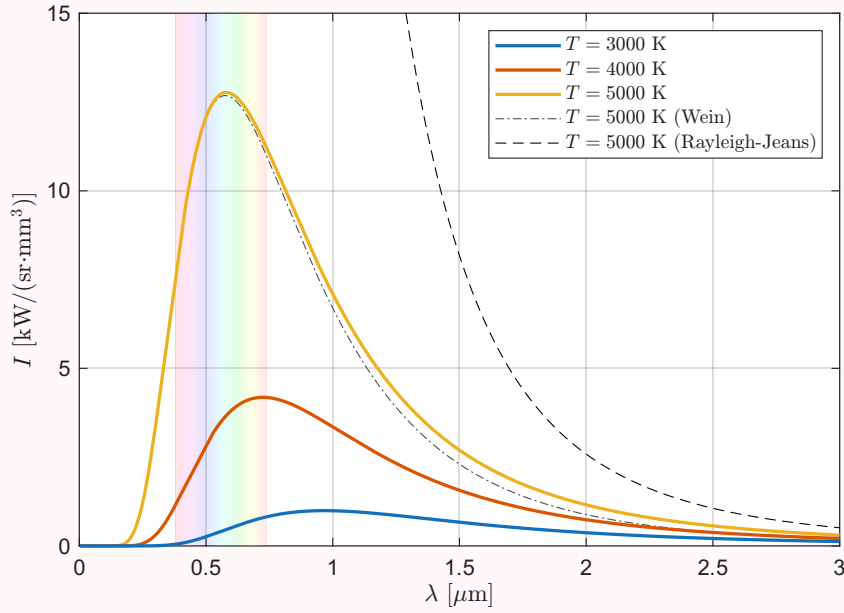


图 6.2: 黑体辐射能谱

证明. 假设 V 很大, 能量准连续, $(\nu, \nu + d\nu)$ 内的微观状态数

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{g_s V}{h^3} \frac{4\pi}{c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \implies g(\nu) d\nu = g(h\nu) h d\nu = \frac{4\pi g_s V}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

其中光子的自旋因子 $g_s = 2$, 光子数

$$N(\nu) d\nu = \frac{g(\nu) d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

可得能量谱

$$u(\nu) d\nu = \frac{N(\nu)}{V} h\nu d\nu = \frac{h\nu}{V} \frac{g(\nu) d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu.$$

改为波长

$$u_\lambda(\lambda) d\lambda = u_\nu \left(\frac{c}{\lambda} \right) \frac{c}{\lambda^2} d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} d\lambda. \quad \square$$

推论. 在低频高温和高频低温极限下, 可分别得到经典的 Rayleigh-Jeans 规律和 Wein 规律

$$u(\nu) d\nu \simeq \begin{cases} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T d\nu, & h\nu \ll k_B T \\ \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\beta h\nu} d\nu, & h\nu \gg k_B T \end{cases}$$

定理 6.2.2: Stefan-Boltzmann 定律

辐射通量密度 (单位面积的辐射功率, 单位 W/m^2)

$$J = \sigma T^4, \quad (6.14)$$

其中 $\sigma = 5.67037 \times 10^{-8} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ 称为 Stefan-Boltzmann 常数.

证明. 辐射场的总内能密度

$$u = \int_0^{+\infty} u(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3 h^3 \beta^4} \cdot \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{8\pi^5}{15 h^3 c^3 \beta^4}.$$

辐射通量密度

$$J = cu \cdot \frac{1}{4\pi} \int_{2\pi} \cos \theta d\Omega = \frac{1}{4} cu =: \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^3}. \quad \square$$

注. 在国际单位制下, c, h, k_B 都是精确的, 因此 σ 也是精确的.

定理 6.2.3: Wein 位移定律

能谱的最大值点 λ_m 和 ν_m 满足

$$\frac{\nu_m}{T} = \frac{2.82 k_B}{h} = 58.79 \text{ GHz} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (6.15a)$$

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.96 k_B} = 2.89777 \text{ mm} \cdot \text{K}. \quad (6.15b)$$

证明. 直接求导 $du/d\nu = 0$ 并令 $x := \beta h \nu$ 可得

$$x = 3(1 - e^{-x}) \implies x = 3 + W(-3e^{-3}) \approx 2.821439372,$$

其中 Lambert W 函数是 $x e^x$ 的反函数. 类似地, $du/d\lambda = 0$ 并令 $x := \beta hc/\lambda$ 可得

$$x = 5(1 - e^{-x}) \implies x = 5 + W(-5e^{-5}) \approx 4.965114231. \quad \square$$

热力学函数 巨配分函数

$$\ln \Xi = - \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon}) d\varepsilon = \frac{8\pi^5 V}{45 h^3 c^3 \beta^3}. \quad (6.16)$$

内能、比热、压强和熵

$$U = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = 3 \frac{\ln \Xi}{\beta} = \frac{8\pi^5 V}{15 h^3 c^3 \beta^4} = 4\sigma V T^4, \quad (6.17a)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4 \frac{U}{T} = 16\sigma V T^3, \quad (6.17b)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{4}{3} \sigma T^4, \quad (6.17c)$$

$$S = k_B (\ln \Xi + 0 + \beta U) = \frac{4}{3} \frac{U}{T} = \frac{16}{3} \sigma V T^3, \quad (6.17d)$$

$$F = U - TS = -\frac{1}{3} U, \quad (6.17e)$$

$$G = F + pV = 0 \implies \mu = 0. \quad (6.17f)$$

$C_V \propto T^3$ 随温度上升而增加, $\mu = 0$, 与光子数不守恒对应.

6.2.3 声子气体

在 Einstein 模型中, 我们将固体晶格振动简谐近似为独立的简谐振子, 频率 ν , 量子数为 n 的振子激发态相当于产生了 n 个能量为 $h\nu$ 的粒子, 称为声子 (phonon). 声子气体不可分, 符合 Bose 分布, 且声子数不守恒

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\beta h \nu_i} - 1}.$$

声波分为横波 (transverse) 和纵波 (longitudinal), 速度分别为 v_t 和 v_l ; 横波有两种振动方式, 纵波只有一种. 纵波声子状态数

$$g_l(\omega) d\omega = \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p_l^2 dp_l = \frac{V}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2 d\omega.$$

横波同理, 故总状态数

$$g(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} (2v_t^{-3} + v_l^{-3}) \omega^2 d\omega =: B\omega^2 d\omega.$$

其中 B 为与 ω 无关的比例系数, Einstein 模型定量不符, 因为忽略了低频振动, 而低温下的热激发主要在低频 (长波) 部分, 当波长 \gg 原子间距时, 可看做 $0 - \omega_D$ 的连续谱, 其中 ω_D 称为 Debye 频率, 对应的特征温度称为 Debye 温度:

$$\theta_D := \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \sim 200 \text{ K}.$$

故

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{B}{3} \omega_D^3 \implies B = \frac{9N}{\omega_D^3}.$$

可得

$$g(\omega) = \begin{cases} 9N\omega^2/\omega_D^3, & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}$$

可得内能和比热

$$U = U_0 + 3Nk_B T D(y), \quad (6.18a)$$

$$C_V = 3Nk_B \left(4D(y) - \frac{3y}{e^y - 1} \right). \quad (6.18b)$$

其中 $y := \theta_D/T = \beta \hbar \omega_D$, $D(y)$ 为 Debye 函数

$$D(y) := \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

高温极限 $y \ll 1$,

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y x^3 \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} + \mathcal{O}(x^3) \right) dx = 1 - \frac{3}{8}y + \frac{y^2}{20} + \mathcal{O}(y^4).$$

可得

$$U = 3Nk_B T + U_0 - \frac{9}{8}Nk_B \theta_D + \frac{3Nk_B \theta_D^2}{20T} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^3}\right), \quad (6.19a)$$

$$C_V = 3Nk_B - \frac{3}{20}Nk_B \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^4}\right). \quad (6.19b)$$

低温极限 $y \gg 1$, 可认为

$$D(y) \simeq \frac{3}{y^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{5y^3},$$

可得

$$U \simeq U_0 + \frac{3\pi^4}{5} N k_B \frac{T^4}{\theta_D^3}, \quad (6.20a)$$

$$C_V \simeq \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (6.20b)$$

$C_V \propto T^3$, 与实验符合.

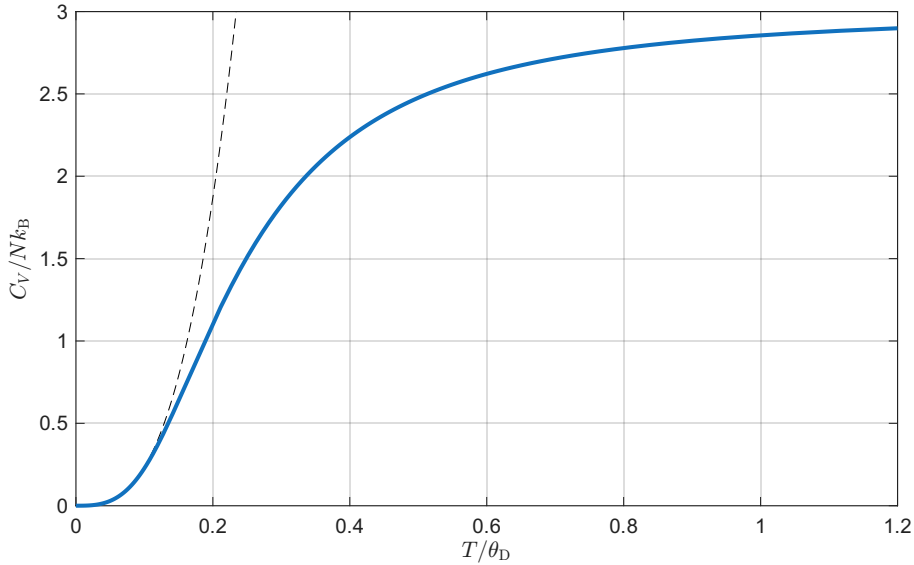


图 6.3: 声子气体热容 C_V 随温度的变化

注.

1. 固体中原子作用强, 不能直接用近独立粒子统计. T 较低时, 简谐近似成立——原子集体振动的简正模式. 相互独立: 近独立的理想声子气体.
2. 声子是准粒子, 与振动激发态等效的粒子, 有能量、动量等, 只存在于固体中, ε 与 p 的关系 (色散关系) 可不同于普通粒子.
3. 实际固体比热: 金属、自由电子气贡献.

化合物的分子间振动为声频, 适用 Debye 模型; 分子内振动为光频, 适用 Einstein 模型.

6.3 Fermi 气体

讨论简并费米气体的低温性质, 单个能级 ε_i 的量子态上的平均粒子数为

$$f_i := \frac{a_i}{\omega_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}.$$

完全 Fermi 气 定义 $T = 0$ 时的化学势 $\mu(0) =: \varepsilon_F$ 称为 Fermi 能量, 则

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_i = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1} = \begin{cases} 1, & \varepsilon_i < \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon_i > \varepsilon_F \end{cases}$$

由 Pauli 原理, 粒子不能都处于 $\varepsilon = 0$ 态, 但尽可能低, 当 $\varepsilon < \varepsilon_F$ 时, 各量子态各有一个粒子; 而 $\varepsilon > \varepsilon_F$ 时, 态无粒子. Fermi 能量可根据粒子数确定:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \implies \varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi g_s} \right)^{2/3}. \quad (6.21)$$

进而可得 $T = 0$ 时的零点内能、压强和熵

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F, \quad (6.22a)$$

$$p_0 = -\frac{\partial U_0}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F, \quad (6.22b)$$

$$S_0 = k_B \ln \Omega_F = 0. \quad (6.22c)$$

例 6.3.1: 金属中的电子气

电子 $m_e \sim 10^{-30}$ kg, 数密度 $n \sim 10^{28}$ m⁻³, 自旋 $g_s = 2$, 故 $\varepsilon_F \sim 1$ eV,

$$v_F \sim \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} \sim 10^6 \text{ m/s}$$

压强 $p_0 \sim 10^4$ atm, 这是纯粹的量子效应.

强简并 Fermi 气 Fermi 温度

$$T_F := \frac{\varepsilon_F}{k_B}.$$

对于金属电子气, $T_F \sim 10^4$ K. 低温情形 $T \ll T_F$, 热运动能量小, 粒子分布基本不变, 只有 $\varepsilon_F \pm k_B T$ 附近的粒子可能是跳到高能级态上, 如图 6.4 所示.

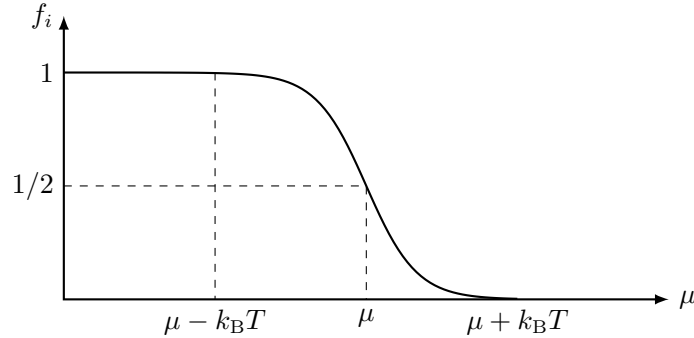


图 6.4: 强简并 Fermi 气粒子分布

定性估计比热 C_V : 相对 $T = 0$ 时, 内能

$$U \simeq U_0 + N \frac{T}{T_F} \Delta \varepsilon,$$

其中 $\Delta \varepsilon \simeq k_B T$, 因此比热

$$C_V \simeq 2k_B N \frac{T}{T_F}. \quad (\text{approx.})$$

下面我们给出更定量的结果: 由第 6.1 节的讨论

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \left[\frac{5 \text{Li}_{5/2}(-e^{-\alpha})}{2 \text{Li}_{3/2}(-e^{-\alpha})} - \frac{3 \text{Li}_{3/2}(-e^{-\alpha})}{2 \text{Li}_{1/2}(-e^{-\alpha})} \right].$$

注意不同于 Bose 气体, Fermi 气体的 α 可正可负. 低温极限 $T \ll T_F$, $\alpha \rightarrow -\infty$, 对 T/T_F 展开,

$$\xi = \frac{n\lambda_T^3}{g_s} = \frac{n}{g_s} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_F}{T} \right)^{3/2} = -\text{Li}_{3/2}(-e^{-\alpha}),$$

可得

$$U = U_0 + \frac{\pi^2}{4} N k_B T \frac{T}{T_F} + \mathcal{O}(T^3), \quad (6.23a)$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \cdot \frac{T}{T_F} + \mathcal{O}(T^3). \quad (6.23b)$$

电子气对金属热容量的贡献首先由 Sommerfeld 解决.

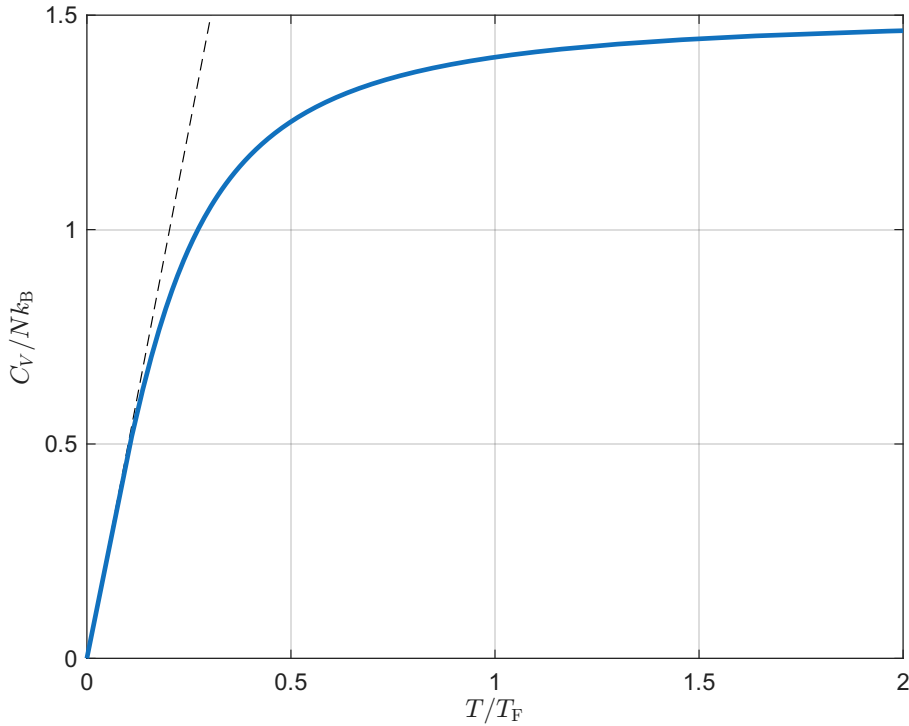


图 6.5: Fermi 气体比热 C_V 随温度的变化

因此低温下金属比热的实验值是电子气 (Fermi 气体) 和晶格振动 (Debye 模型) 共同贡献

$$C_V \simeq \underset{\text{Fermi}}{c_e T} + \underset{\text{Debye}}{c_v T^3}.$$

与实验符合得很好.

例 6.3.2: 电子比热 vs. 晶格比热

低温下, 式 (6.20b) 给出晶格比热和式 (6.23b) 给出电子气比热分别为

$$C_{V,v} = N k_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad C_{V,e} = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}.$$

对铜, $\theta_D \sim 300 \text{ K}$, $T_F \sim 8 \times 10^4 \text{ K}$, 二者比值

$$\frac{C_{V,e}}{C_{V,v}} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{T}{T_F} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \sim \frac{8}{T^2}.$$

第七章 系综

前面讨论的是近独立粒子系统，忽略粒子间作用，用单粒子态分布描述系统状态；如果粒子间作用不能忽略，单粒子态无确切含义，就要以系统为整体研究，这就是系综。

系统微观状态的经典描述 经典理论中，粒子状态由 μ 空间中的广义坐标 q 与广义动量 p 描述。而系统的微观状态由 Γ 空间描述。

定义 7.0.1: Γ 空间

Γ 空间是系统中所有粒子的广义坐标 q_1, \dots, q_f 与广义动量 p_1, \dots, p_f 张成的空间。相体积元

$$d\Omega = \prod_{i=1}^f dq_i dp_i. \quad (7.1)$$

其中 $f = N\gamma$ 为整个系统的自由度。

定理 7.0.1: Hamilton 方程

系统的运动状态 (q, p) 随时间的演化遵从 Hamilton 正则方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (7.2)$$

其中 H 是系统的 Hamilton 量。

注. 对于保守系统，Hamilton 量就是系统的能量，包括粒子的动能、粒子相互作用的势能和粒子在保守外场中的势能。

推论. 经过相空间任何一点的轨道唯一、连续且不相交。

定义 7.0.2: 分布函数

系统的运动状态 (q, p) 在时刻 t 处于相体积元 $d\Omega$ 中的几率记为 $\rho(q, p, t)$ ，称为分布函数 (distribution function)，满足归一化条件

$$\int_{\Gamma} \rho(q, p, t) d\Omega = 1.$$

宏观量 $\bar{B}(t)$ 就是各微观态对应量 $B(q, p)$ 的统计平均值

$$\bar{B}(t) = \int_{\Gamma} B(q, p) \rho(q, p, t) d\Omega. \quad (7.3)$$

定理 7.0.2: Liouville 定理

孤立系统在 Γ 空间中运动时, 其分布函数 $\rho(q, p, t)$ 满足 Liouville 方程

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0. \quad (7.4)$$

定义 7.0.3: 系综

系综 (ensemble) 是大量微观结构、宏观条件相同的系统的集合.

- 微正则系综 (microcanonical ensemble): 孤立系统, N, V, U 恒定;
- 正则系综 (canonical ensemble): 封闭系统, N, V, T 恒定;
- 巨正则系综 (grand canonical ensemble): 开放系统, μ, V, T 恒定.

7.1 微正则系综

微正则系综的分布函数 考虑处于平衡态的孤立系统的分布函数 ρ ,

平衡的孤立系统服从的分布叫微正则分布. 满足 Boltzmann 等几率假设: 处平衡态的孤立系统, 各可能微观状态出现的几率相等.

微正则系综的特性函数就是熵

$$\rho_s = \frac{1}{\Omega}, \quad S = - \sum_s \rho_s \ln \rho_s.$$

7.2 正则系综

考虑系统 A 与热源 A_r 间的平衡, 注意到 $A + A_r$ 构成孤立系统, 当二者相互作用可忽略时, 总能量 $E^{(0)} = E_s + E_r$, 且对很大的热源 $E_r \gg E_s$. 记当 A 处于系统 E_s 某一量子态, A_r 处于系统 E_r 任一量子态, 微观态数目为 $\Omega_r(E_r)$

$$\ln \Omega_r(E_r) = \ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \simeq \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s$$

故分布概率

$$\rho_s \propto e^{-\beta E_s} \xrightarrow{\text{normalize}} \rho_s = Z^{-1} e^{-\beta E_s}.$$

配分函数

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

由定义, β 只与热源有关, 不同系统达到平衡时温度相同, 故 $\beta = \beta(T)$.

若能级有简并度 Γ_s , 则

$$Z = \sum_s \Gamma_s e^{-\beta E_s}. \quad (7.5)$$

正则分布的热力学公式 内能

$$E = \sum_s \rho_s E_s = Z^{-1} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (7.6)$$

状态方程

$$Y_i = \sum_s \rho_s \frac{\partial E_s}{\partial y_i} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y_i}. \quad (7.7)$$

熵

$$\begin{aligned} T dS &= dE - \sum_i Y_i dy_i = -d \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{\beta} \sum_i \frac{\partial \ln Z}{\partial y_i} dy_i \\ &= -d \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{\beta} \left[d(\ln Z) - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta \right] \\ &= \frac{1}{\beta} d \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right). \end{aligned}$$

两边全微分要求 $k_B T = \beta$, 且

$$S - S' = k_B \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k_B (\ln Z + \beta E). \quad (7.8)$$

另一方面, 由 Boltzmann 关系

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega\{M_s\} = k_B \left(\ln M! - \sum_s \ln M_s! \right) \\ &\simeq k_B \left[M(\ln M - 1) - \sum_s M_s(\ln M_s - 1) \right] \end{aligned}$$

而

$$\ln M_s = \ln M - \ln Z - \beta E_s$$

故 $S' = 0$.

从微观角度说,

$$S = -k_B \sum_s \rho_s \ln \rho_s. \quad (7.9)$$

自由能

$$F = E - TS = -k_B T \ln Z. \quad (7.10)$$

能量涨落 由

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \sum_s \rho_s E_s^2 = Z^{-1} \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} \\ &= Z^{-1} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= k_B T^2 C_V + \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

能量的绝对涨落

$$\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V. \quad (7.11)$$

例 7.2.1: 单原子分子理想气体的相对涨落

能量 $E = \frac{3}{2} N k_B T$, 比热 $C_V = \frac{3}{2} N k_B$, 故相对涨落

$$\delta E = \frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \sim 10^{-11}$$

涨落对宏观系统量很小的.

因而, E 可看作是孤立系统的能量, 用正则分布研究孤立系统.

正则分布的连续形式 Γ 空间中, 若能量准连续

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^f} \int e^{-\beta E} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i \quad (7.12)$$

能量曲面 $H(p, q, y) = E$ 包围的相体积

$$\Omega(E) = \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i. \quad (7.13)$$

故按能量分布

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^f} \int_0^{+\infty} \Omega'(E) e^{-\beta E} dE. \quad (7.14)$$

例 7.2.2: 用正则分布求单原子理想气体状态方程

N 个单原子分子气体的 Hamilton 量

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

则

$$\Omega(E) = \int dq \int_{H \leq E} dp = V^N \cdot \frac{\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2})!} (2mE)^{3N/2}.$$

故

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_0^{+\infty} \Omega'(E) e^{-\beta E} dE \\ &= \frac{V^N}{N! (\frac{3N}{2})!} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3N/2} \cdot \frac{3N}{2} \int_0^{+\infty} E^{3N/2-1} e^{-\beta E} dE \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} = \frac{Z_t^N}{N!}. \end{aligned}$$

内能

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (7.15)$$

状态方程

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta V} = \frac{N k_B T}{V}. \quad (7.16)$$

7.2.1 实际气体的状态方程

N 个全同粒子, 体积 V ,

$$E = E_t + \Phi + E_i.$$

其中 $E_t(p)$ 与质心平动有关, $\Phi(q)$ 是分子间势能, E_i 是分子内部运动. 故

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta E_t} dp \int e^{-\beta \Phi} dq \cdot Z_i.$$

考虑分子间势能项

$$Q := \int e^{-\beta \Phi} dq$$

只考虑分子间两两相互作用, 其作用势 $\phi_{ij} \equiv \phi(r_{ij})$ 只与分子间距离有关,

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi_{ij}$$

引入

$$f_{ij} = e^{-\beta \phi_{ij}} - 1 = \begin{cases} 0, & r_{ij} \rightarrow \infty \\ -1, & r_{ij} \rightarrow 0 \end{cases}$$

分子作用力是短程的, 故一般 $|f_{ij}| < 1$, 可展开

$$Q = \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) dq = \int \left[1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \sum_{k < \ell}^{(i,j) \neq (k,\ell)} f_{ij} f_{k\ell} + \cdots \right] dq.$$

第三项后仅当多个分子都很接近时才显著, 故只保留前两项

$$Q \simeq V^N + \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int f(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

引入质心坐标 $\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$ 和相对位置 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, 易证 $\det J = 1$

$$\int f(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int f(r) d\mathbf{r} d\mathbf{R} = -2V a_2(T).$$

第二级 Virial 系数

$$a_2(T) = -\frac{1}{2} \int f(r) d\mathbf{r} = -2\pi \int_0^{+\infty} (e^{-\beta \phi(r)} - 1) r^2 dr \quad (7.17)$$

故

$$Q \simeq V^N - N(N-1) V^{N-1} a_2(T) \simeq V^N \left[1 - \frac{N^2}{V} a_2(T) \right].$$

取对数¹

$$\ln Q = N \ln V + \ln \left[1 - \frac{N^2}{V} a_2(T) \right] \simeq N \ln V - \frac{N^2}{V} a_2(T). \quad (7.18)$$

¹过程中一系列近似相当于

$$\ln e^{-x} = \ln \left(1 - x + \frac{1}{2} x^2 + \cdots \right) \simeq \ln(1 - x) \simeq -x$$

即结果并不会不严格.

状态方程

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \left[\frac{N}{V} + \frac{N^2}{V^2} a_2(T) \right].$$

故

$$\frac{pv}{k_B T} = 1 + \frac{a_2(T)}{v}. \quad (7.19)$$

例 7.2.3: Van der Waals 力

1930 年 London 证明瞬时电偶极矩之间力

$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \simeq \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6, & r > r_0 \end{cases} \quad (7.20)$$

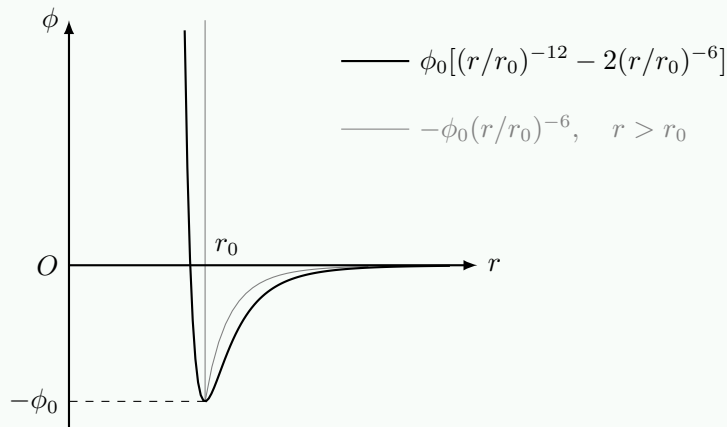


图 7.1: $\phi - r$ 图像

故

$$\begin{aligned} a_2(T) &= -2\pi \int_0^{r_0} -r^2 dr - 2\pi \int_{r_0}^{+\infty} [e^{-\beta\phi(r)} - 1] r^2 dr \\ &\simeq \frac{2\pi}{3} r_0^3 + 2\pi \int_{r_0}^{+\infty} \beta\phi(r) r^2 dr \quad (k_B T \gg \phi_0) \\ &= \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{2\pi}{3} \frac{\phi_0 r_0^3}{k_B T} =: b - \frac{a}{k_B T}. \end{aligned}$$

又 $b = 4v_0 \ll v$

$$\frac{pv}{k_B T} = 1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{vk_B T} \simeq \frac{1}{1 - b/v} - \frac{a}{vk_B T}.$$

故 Van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T. \quad (7.21)$$

7.2.2 Ising 模型

对于 Fe, Ni, Co 等铁磁性物质, 存在 Curie 温度 T_C , 当 $T < T_C$ 时会有自发磁化现象, 而 $T > T_C$ 时消磁. 1920 年 Lenz 为解释铁磁-顺磁相变提出一个模型, 并由其学生 Ising 求

解出一维的情形 (一维模型无相变).

Ising 模型 N 个取值为 ± 1 ($\uparrow\downarrow$) 的格点 S_i , 系统的能量包括邻对的相互作用和外磁场能

$$E\{S_i\} = - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} S_i S_j - \mu_0 \mu H \sum_i S_i \quad (7.22)$$

对于各向同性的物质 $\varepsilon_{ij} = \varepsilon$

$$E\{S_i\} = -\varepsilon \sum_{ij} S_i S_j - \mu_0 \mu H \sum_i S_i.$$

配分函数

$$Z = \prod_{i=1}^N \sum_{S_i=\pm 1} e^{-\beta E\{S_i\}}.$$

平均场近似 作用于 S_i 的力为

$$-\frac{\partial E}{\partial S_i} = \sum_j \varepsilon_{ij} S_j + \mu_0 \mu H.$$

可视为等效外场

$$H_i = H + \frac{1}{\mu_0 \mu} \sum_j \varepsilon_{ij} S_j.$$

其平均值

$$\bar{H} = H + \frac{1}{\mu_0 \mu} z \varepsilon \bar{S},$$

其中 z 为任一给定格点的最近邻格点数, 对于二维方阵, $z = 4$.

用平均场 \bar{H} 代替外场 H 并忽略其涨落, 这样相互作用自旋系统便化为近独立的自旋系统, 配分函数

$$Z = \prod_{i=1}^N \sum_{S_i=\pm 1} e^{\beta \mu_0 \mu \bar{H} S_i} = \left(e^{\beta \mu_0 \mu \bar{H}} + e^{-\beta \mu_0 \mu \bar{H}} \right)^N.$$

磁矩

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu_0 H} = N \mu \tanh \beta \mu_0 \mu \bar{H}. \quad (7.23)$$

不加外场时 $H = 0$, 有

$$M = N \mu \bar{S} = N \mu \tanh \beta z \varepsilon \bar{S}. \implies \bar{S} = \tanh \beta z \varepsilon \bar{S}. \quad (7.24)$$

由 $y = \tanh x$ 图像的性质, 当 $\beta z \varepsilon \leq 1$ 时, 只有 $\bar{S} = 0$ 的解, 自发磁化为 0, 顺磁态; 而当 $\beta z \varepsilon > 1$ 时, 有非零的自发磁化, 铁磁态. 相变的临界温度

$$T_C = \frac{z \varepsilon}{k_B}. \quad (7.25)$$

Ising 模型在平均场近似下的临界指数与 Landau 模型相同, 详见作业.

7.3 巨正则分布

与正则分布相似, 系统与热源构成孤立系统, 总能量和总粒子数恒定. 系统处于处粒子数为 N , 能量为 E_s 的某一量子态的几率

$$\rho_{Ns} \propto \Omega_r(N_r, E_r) = \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s).$$

$N^{(0)} \gg N, E^{(0)} \gg E_s$, 故可在 $(N^{(0)}, E^{(0)})$ 处展开

$$\ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \simeq \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s.$$

其中 $\alpha = \alpha(T, \mu)$, $\beta = \beta(T)$ 只与热源有关, 故

$$\rho_{Ns} = \Xi^{-1} e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (7.26)$$

其中巨配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}. \quad (7.27)$$

连续形式 对不同粒子数 N , 需定义不同维数的 Γ 空间, 设粒子自由度为 r , 则系统自由度为 $f = Nr$:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int e^{-\beta E(q, p, y)} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i. \quad (7.28)$$

巨配分函数与配分函数的关系 有时, 如量子统计情形, Ξ 比 Z 计算方便

$$\Xi(\alpha, \beta, y) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_N q^N Z_N(\beta, y).$$

其中易逸度 (fugacity) $q = e^{-\alpha}$

巨正则分布的热力学公式 宏观量等于对应微观量的统计平均值

$$\bar{N} = \sum_N \sum_s N \rho_{Ns} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}. \quad (7.29)$$

内能

$$U = \bar{E} = \sum_N \sum_s E_s \rho_{Ns} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}. \quad (7.30)$$

状态方程

$$\bar{Y} = \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} \rho_{Ns} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}. \quad (7.31)$$

熵, 首先由

$$d(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}) = \alpha d\bar{N} + \beta d\bar{E} - \beta \bar{Y} dy = \beta \left(d\bar{E} - \bar{Y} dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right).$$

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

$$S = k_B (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}) + S'. \quad (7.32)$$

由 Boltzmann 关系, $S' = 0$

$$S = -k_B \sum_N \sum_s \rho_{Ns} \ln \rho_{Ns}. \quad (7.33)$$

巨正则势 由熵的表达式知,

$$\ln \Xi = \frac{ST + \mu \bar{N} - \bar{E}}{k_B T} = \frac{pV}{k_B T}.$$

可定义巨正则势

$$J(T, V, \mu) := -pV = -k_B T \ln \Xi. \quad (7.34)$$

有

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu.$$

涨落 粒子数涨落

$$\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (7.35)$$

能量涨落

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V, T}^2 \Delta N^2. \quad (7.36)$$

由巨正则分布导出近独立粒子系统的平衡分布 系统处粒子数 N , 能量 E_s 的几率

$$\rho_{Na} = \Xi^{-1} \Omega_s e^{-\alpha N - \beta E_s}.$$

其中 Ω_s 为 E_s 的简并度.

对于近独立粒子系统, 单粒子能级 ε_i , 简并度 ω_i , 对应分布 $\{a_i\}$ 时, 系统粒子数 $N_{\{a_i\}}$, 能量 $E_{\{a_i\}}$

$$N_{\{a_i\}} = \sum_i a_i, \quad E_{\{a_i\}} = \sum_i a_i \varepsilon_i.$$

微观态数

$$\Omega_{\{a_i\}} = \prod_i \Omega_{a_i}.$$

其中 Ω_{a_i} 为 a_i 个粒子在 ε_i 能级上微观方式数.

系统具有分布 $\{a_i\}$ 的几率:

$$\rho_{\{a_i\}} = \Xi^{-1} \Omega_{\{a_i\}} e^{-\alpha N_{\{a_i\}} - \beta E_{\{a_i\}}} = \Xi^{-1} \prod_i \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i}.$$

总巨配分函数

$$\Xi = \sum_{\{a_i\}} \prod_i \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = \prod_i \Xi_i.$$

其中

$$\Xi_i = \sum_{a_i} \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i}.$$

则

$$\bar{a}_i = \sum_{\{a_i\}} a_i \rho_{\{a_i\}} = \Xi_i^{-1} \sum_{a_i} a_i \Omega_{a_i} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha}.$$

Bose 分布

$$\Omega_{a_i} = \binom{a_i + \omega_i - 1}{a_i} = \frac{(a_i + \omega_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!}. \quad (7.37)$$

则由 $(1+x)^{-n}$ 的 Taylor 展开

$$\Xi_i = \sum_{a_i=0}^{\infty} \frac{(a_i + \omega_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})^{-\omega_i}; \quad (7.38)$$

$$a_i = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}. \quad (7.39)$$

Fermi 分布

$$\Omega_{a_i} = \binom{\omega_i}{a_i} = \frac{\omega_i!}{a_i! (\omega_i - a_i)!}. \quad (7.40)$$

由 $(1+x)^n$ 的二项式展开

$$\Xi_i = \sum_{a_i=0}^{\omega_i} \frac{\omega_i!}{a_i! (\omega_i - a_i)!} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i})^{-\omega_i}; \quad (7.41)$$

$$a_i = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \frac{\omega_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}. \quad (7.42)$$

这也正是巨配分函数的由来.

半经典分布 $\omega_i \gg a_i$

$$\Omega_{a_i} = \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!}. \quad (7.43)$$

由 e^x 的 Taylor 展开

$$\Xi_i = \sum_{a_i=0}^{\infty} \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!} e^{-\alpha a_i - \beta a_i \varepsilon_i} = e^{\omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}}; \quad (7.44)$$

$$a_i = -\frac{\partial \ln \Xi_i}{\partial \alpha} = \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}. \quad (7.45)$$

第八章 非平衡态统计理论初步

平衡态性质及其统计方法存在大量非平衡态和不可逆过程。本章主要讨论稀薄气体的非平衡性质分子运动论方法。

8.1 气体分子的碰撞频率

气体分子通过碰撞使气体达致平衡。单位时间内碰到单位面积器壁上的粒子数 Γ ，定义分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ，则

$$\Gamma(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) v_x d\mathbf{v}.$$

若为平衡态，则满足 Maxwell 分布 $\Gamma = n\bar{v}/4$ 。

采用弹性刚球模型 (无摩擦，无形变，弹性碰撞)。对于稀薄气体，只考虑两体碰撞，对于两类不同分子间碰撞：单位时间内，平均一个分子 1 与分子 2 的碰撞次数 θ_{12} ，称碰撞频率。

指定速度的分子 1 的碰撞：单位时间内，一个速度 \mathbf{v}_1 的分子 1 与任意速度的分子 2 碰撞次数 $\theta_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$ 。碰撞只与相对速度 $\mathbf{g}_{21} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ 有关。发生碰撞的有效截面积 $\pi\sigma_{12}^2$ ，其中 $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ 为两分子直径平均值。易知，这个条件是各向同性的。

$$\theta_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) = \pi\sigma_{12}^2 \Gamma = \pi\sigma_{12}^2 \int f_2(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t) g_{12} d\mathbf{v}_2, \quad (8.1)$$

以上采用了分子混沌假设，即分子速度分布是独立的：

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) \simeq f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t).$$

故单位时间内，平均一个分子 1 与分子 2 碰撞次数

$$\theta_{12}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n_1(\mathbf{r}_1, t)} \int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \theta_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1. \quad (8.2)$$

两体碰撞运动学 弹性碰撞满足动量守恒和能量守恒

$$m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = m_1 \mathbf{v}'_1 + m_2 \mathbf{v}'_2 \quad (8.3)$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 v'^2_2. \quad (8.4)$$

4 方程，6 未知数，需指定碰撞方向 \mathbf{n} (或散射角 θ, ϕ) 才能完全决定末态速度。

设速度改变方向 \mathbf{n} ，即

$$\begin{aligned} (m_1, \mathbf{v}_1) + (m_2, \mathbf{v}_2) &\xrightarrow{\mathbf{n}} (m_1, \mathbf{v}'_1) + (m_2, \mathbf{v}'_2). \\ \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1 &= \lambda_1 \mathbf{n}, \quad \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2 = \lambda_2 \mathbf{n}. \end{aligned}$$

带入守恒方程

$$\begin{cases} m_1 \lambda_1 + m_2 \lambda_2 = 0, \\ m_1 \lambda_1 (\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n} + m_2 \lambda_2 (\mathbf{v}_2 + \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n} = 0. \end{cases}$$

解出 λ_1, λ_2 ,

$$\begin{cases} \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \\ \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \end{cases} \quad (8.5)$$

对称性:

1. 碰撞前后相对速度不变

$$\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 - 2[(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}] \mathbf{n} \implies g'_{21} = g_{21}.$$

2. 碰撞前后相对速度沿碰撞方向变号, 垂直方向不变

$$\begin{aligned} (\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \cdot \mathbf{n} &= -(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}, \\ (\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) \times \mathbf{n} &= (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \times \mathbf{n}. \end{aligned}$$

3. 原碰撞与逆碰撞等价. 所谓逆碰撞:

$$(m_1, \mathbf{v}'_1) + (m_2, \mathbf{v}'_2) \xrightarrow{-\mathbf{n}} (m_1, \mathbf{v}_1) + (m_2, \mathbf{v}_2).$$

8.2 Boltzmann 输运方程

讨论分布函数如何随时间变化, 记 t 时刻, (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 处体积元在 μ 空间 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 中的粒子数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}$.

将分子作为经典粒子处理, 故只适用于高温情形

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}.$$

稀薄气体近似: 分子除碰撞短间隔处是自由的. (高温低密度)

因此 $\partial f / \partial t$ 可看成两部分贡献: 漂移项 (drift) 和碰撞项 (collision)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c. \quad (8.6)$$

漂移项代表运动使 \mathbf{r} 变化, 外场使 \mathbf{v} 变化; 碰撞项代表碰撞使 \mathbf{v} 变化.

漂移项 首先考虑位置变化: dt 内, 由 x 处垂直 x 轴的平面进入, 和由 $x + dx$ 处垂直 x 轴的平面离开体积元的粒子数所产生的净增加粒子数

$$[f(x, y, \dots) - f(x + dx, y, \dots)] dy dz d\mathbf{v} \cdot v_x dt = -v_x \frac{\partial f}{\partial x} d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt.$$

计所有分量

$$-\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt.$$

类似的, x 方向速度变化所产生的净增加粒子数

$$-\frac{\partial}{\partial v_x}(a_x f) d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt \implies -\nabla_v(\mathbf{a}f) d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt.$$

假设作用力与速度 \mathbf{v} 无关, 则 \mathbf{a} 项可提出来, 继而

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d = -\mathbf{v} \cdot \nabla_r f - \mathbf{a} \cdot \nabla_v f. \quad (8.7)$$

碰撞项 $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 中分子与别的分子碰撞后离开体积元, 称原碰撞, 别的分子碰后进入该体积元, 称逆碰撞.

原碰撞: dt 内, $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ 中分子与速度 $\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$ 分子碰撞使粒子数减少

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v} \cdot f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) d\mathbf{v}_1 \sigma^2 d\Omega \cdot g dt \cos \theta = ff_1 \Lambda dt d\Omega d\mathbf{r}d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1.$$

其中 $\Lambda := |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma^2 \cos \theta$, 相应的逆碰撞

$$f'f'_1 \Lambda dt d\Omega d\mathbf{r}d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1.$$

积分之

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \iint (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1. \quad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]. \quad (8.8)$$

得到 Boltzmann 输运方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_r + \mathbf{a} \cdot \nabla_v) f = \iint (f'f'_1 - ff_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1. \quad (8.9)$$

方程左边的项即 df/dt , 这是一个非线性积分-微分方程, 一般难求解.

分子混沌假设对稀薄气体是精确的, 但使得 Boltzmann 方程不封闭, 为了求单粒子分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, 需先求出两粒子关联函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t)$. 为求 $N-1$ 粒子关联函数, 要先求出 N 粒子关联函数¹, 如何截断该方程见 Huang §3.5.

8.3 Boltzmann H 定理

讨论系统趋向平衡态时, 分布函数的性质. 定义: H 函数为分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ 的泛函

$$H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}. \quad (8.10)$$

定理 8.3.1: Boltzmann H 定理

若 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ 满足 Boltzmann 输运方程, 则

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (8.11)$$

当且仅当 $ff_1 = f'f'_1$ 时取等号.

¹BBGKY: Hierarchy, Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon.

证明.

$$\frac{dH}{dt} = \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

漂移项贡献为 0

$$\begin{aligned} & - \int (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= - \int \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} (f \ln f) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\mathbf{a} f \ln f) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (\text{Gauss}) \\ &= - \int \oint \mathbf{v} f \ln f \cdot d\mathbf{S} d\mathbf{v} - \int \oint \mathbf{a} f \ln f \cdot d\mathbf{S}_{\mathbf{v}} d\mathbf{r} = 0. \end{aligned}$$

碰撞项贡献

$$\int (1 + \ln f) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

交换 \mathbf{v}, \mathbf{v}_1 , 得到的新式与原式相加除 2

$$= \frac{1}{2} \int (2 + \ln f f_1) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

又原逆碰撞对称, 交换 \mathbf{v}, \mathbf{v}' 和 $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}'_1$, 得到

$$= \frac{1}{2} \int (2 + \ln f' f'_1) (f f_1 - f' f'_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

二者相加除 2, 得到

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int (\ln f' f'_1 - \ln f f_1) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v} \leq 0. \quad (8.12)$$

当且仅当 $f f_1 = f' f'_1$ 时取等号. \square

讨论

1. 碰撞使 f 改变, 从而使 H 不断减小, 当 H 达到极小值时, 达到平衡态. 从统计理论上说明了趋向平衡的不可逆性 (H 单调减).
2. 可以证明, 熵与 H 函数的关系为

$$S = -k_B H + \text{const}. \quad (8.13)$$

因此, H 趋于极小与 S 趋于极大一致, H 定理与 S 增原理相当, 但有不同之处:

- 对任意态可定义 H , 但热力学中 S 仅对平衡态有定义^{II};
 - 熵增原理适用于任意孤立系, H 定理前提: f 满足 Boltzmann 输运方程, 即分子混沌假设成立;
 - H 定理给出了系统趋向平衡态的速度, 熵增原理不能.
3. H 定理具有统计特征, 对统计性的 f 再取了一次平均:

$$\frac{dH}{dt} = N \overline{\ln f}.$$

H 随时间改变也是统计性的, 且不连续, 因碰撞而迅速改变. 因此 dH/dt 实际上是 $\Delta H/\Delta t$.

^{II}可通过 Boltzmann 关系推广 S 定义.

4. 微观可逆性与宏观不可逆性：当 Hamilton 量是动量偶函数时，微观运动中是可逆的。但 H 函数由微观分布决定，却是时间的单调函数。^{III}

5. 微观运动可复原性问题

Poincare 定理：有限能量，有限范围的系统，经过足够长时间后，总能回到与初始状态无限接近的状态，称 Poincare 循环。

Boltzmann 提出：Poincare 周期很长，远超出实际观测的时间，因此，在观测时间里，回到原状的几率很小。不同的理解：如 Huang §4.1, §4.4, §4.5.

^{III}Boltzmann 指出： H 定理是统计性的，即平均来说， H 减少的几率最大，但不排除增大的可能性，只是几率非常小而已，即宏观不可逆性是统计性的， H 定理不是力学规律，而是统计性的。