

# 热力学与统计物理框架构建

HW Zhong Phys.1701.HUST

2020 年 5 月 15 日

# 目录

<b>1 热力学部分</b>	<b>3</b>
1.1 热力学"四"大定律	3
1.1.1 热力学第零定律	3
1.1.2 热力学第一定律	3
1.1.3 热力学第二定律	3
1.1.4 热力学第三定律	3
1.2 热力学函数	4
1.2.1 (微)正则系综	4
1.2.2 巨正则系综	4
1.3 联系具体计算的桥梁	5
1.3.1 偏微分关系	5
1.3.2 一阶微分关系	5
1.3.3 主动求偏微分关系	5
1.3.4 主动“拆”偏微分关系	6
1.3.5 麦克斯韦关系	6
1.3.6 热容关系	7
1.3.7 广义极化率	7
1.3.8 热力学熵	8
1.4 三种具体情形	8
1.4.1 弹性棒	8
1.4.2 气泡, 液膜	9
1.4.3 磁体	9
1.5 浅谈广延量的性质	9
<b>2 统计观点看问题</b>	<b>11</b>
2.1 两个基本假设	11
2.2 温度的统计定义	11
2.3 系综	12
2.3.1 引入系综的意义	12
2.3.2 三大系综	12

2.4 (巨) 配分函数 . . . . .	12
2.4.1 配分函数 . . . . .	12
2.4.2 巨配分函数 . . . . .	14
2.5 利用配分函数得出热力学系统的一切 . . . . .	14
2.6 能态密度——从求和到积分 . . . . .	15
2.7 能量均分定理 . . . . .	16
<b>3 两个角度的统一</b>	<b>18</b>
<b>4 番外：信息论与量子统计初步</b>	<b>19</b>

# Chapter 1

## 热力学部分

### 1.1 热力学"四"大定律

#### 1.1.1 热力学第零定律

分别与第三个物体达到热平衡的两个物体相接触一定也达到热平衡。

热力学第零定律保证了温度计的可存在性。

#### 1.1.2 热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒定律在热力学中的体现。

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS + pdV$$

#### 1.1.3 热力学第二定律

热力学第二定律保证了能量流动的方向性以及告诉我们热和功的不等价性。

**克劳修斯表述：**不能将热量从低温物体传到高温物体而不发生任何变化

**开尔文表述：**不能将热完全转化成功而不发生其他任何变化

通过设计热机，我们可以证明两种表述的等价性以及所有不可逆过程的等价性，并且我们可以得到克劳修斯不等式：

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

#### 1.1.4 热力学第三定律

物体达到绝对零度时其熵的绝对值也趋向于 0。

热力学第三定律揭示了熵的绝对值，同时体现出了热力学统计物理的量子意味。

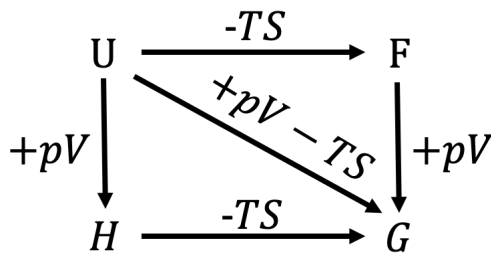


图 1.1: 热力学函数关系变换图

## 1.2 热力学函数

### 1.2.1 (微) 正则系综

$$U(S, V) \Rightarrow dU = TdS - pdV$$

$$F(T, V) \Rightarrow dF = -SdT - pdV$$

$$H(S, p) \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

$$G(T, p) \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

### 1.2.2 巨正则系综

在巨正则系综中由于粒子数的变化,我们需要将化学势纳入我们的考虑当中。首先修改内能的微分关系式:

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

于是就可以推导出其他热力学函数的形式:

$$F(T, V) \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$H(S, p) \Rightarrow dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$G(T, p) \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

除此之外我们还引入了新的热力学函数,我们希望用  $\mu, V, T$  作为自然变量因此就定义出了

$$\Phi_G = U - TS - \mu N \Rightarrow d\Phi_G = -SdT - pdV - Nd\mu$$

其实巨势  $\Phi_G$  只是在 (微) 正则系综中的亥姆霍兹自由能的基础上考虑了粒子数变化而定义出来的热力学函数,而正因为如此它在巨正则系综中的地位是和亥姆霍兹自由能在正则系综中的地位相当的。

## 1.3 联系具体计算的桥梁

### 1.3.1 偏微分关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1} \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\end{aligned}$$

### 1.3.2 一阶微分关系

这是我们经常使用的关系，特别是针对正则系综，我们考虑自由能：

$$dF = -SdT - pdV$$

我们就可以给出：

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

或者针对顺磁体：

$$\begin{aligned}dF &= -SdT - m dB \\ S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B, m = \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T\end{aligned}$$

### 1.3.3 主动求偏微分关系

举个例子，我们考虑热力学基本微分关系：

$$dU = TdS - pdV$$

我们可以人为地在等式两边在等温条件下对体积  $V$  求偏微分：

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

那么我们就得到了这种不能够直接从麦克斯韦关系或者是一阶微分关系中得到的偏微分关系。我们还会遇到更加复杂的情况比如：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

我们甚至可以在等压情况下对上式求偏微分得到：

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

### 1.3.4 主动“拆”偏微分关系

我们有时候也可以反其道而行之，比如我们手头上碰到这样一个关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{(1-\gamma)T}{V}$$

我们可以大胆地将偏微分拆开！于是得到：

$$\frac{dT}{T} = (1-\gamma)\frac{dV}{V} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

我们可以把它看成“拆”，但是实际上这是有保证的，由于  $(T, S)(p, V)$  为两对共轭变量，我们可以选择  $V$  和  $S$  为自然变量就可以得到：

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

因此在  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$  基础上再直接乘上  $dV$  就生产出了  $dT$ ，看起来就像我们拆了偏微分关系一样，但是实际上是通过这套运算保证的。

### 1.3.5 麦克斯韦关系

法一：从热力学基本微分方程出发

$$dT \wedge dS = dp \wedge dV$$

我们可以任意选取自然变量，当然选择共轭变量作为自然变量是不好用的，因此选择的方式有  $2 \times 2 = 4$  种，自然对应着 4 个麦克斯韦关系。在这里直接给出：

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

需要注意的是如果碰到的是类似于磁化功的这种广义功，我们需要稍微换一种看的方式。比如：

$$dF = -SdT - m dB$$

我们就利用最原始的推导麦克斯韦关系的方式来看它一眼，也就是：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B, m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

再做一次微分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B\right]_T \quad \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T\right]_B$$

我们当然认为微分的顺序可以随意交换，那么自然就有：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B$$

## 法二：直接记忆法

$(p, V)$  和  $(S, T)$  是两对共轭变量，每一对共轭变量一定分别出现在上方或者下方，也就是对角线的位置，偏微分的不变量，或者说约束就是下方的两者进行互换。形象地说：

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_{y_1}$$

同时如果  $V, T$  在方程同一边就加一个负号，这其实是  $\wedge$  导致的结果。

### 1.3.6 热容关系

$$C_V := \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p := \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$C_B := \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B$$

我们可以对这个关系进行一个证明，不妨考虑广义力的不同形式导致的内能的微分表达式为：

$$dU = TdS + YdX$$

那我们就可以得到：

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

$$C_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X$$

不过对于  $C_p$  而言是另一种情况，需要另外证明：

$$dQ = dU + pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

$C_p$  和  $C_V$  作为重中之重需要牢记。

$$dH = TdS - pdV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$$

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

### 1.3.7 广义极化率

- 等压膨胀率

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- 绝热膨胀率

$$\beta_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$$



- 等温收缩率

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

- 绝热收缩率

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

### 1.3.8 热力学熵

我们最开始定义熵是在热机循环的地方，通过一个微分关系定义了熵：

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

这里我们写成  $dQ$  而不是  $dQ$  是因为可逆过程中，热量就是一个有好的定义的量。

## 1.4 三种具体情形

在具体分析之前我们给出一个表格：

	X	x	dW
流体	$-p$	$V$	$-dpV$
弹性棒	$f$	$L$	$f dL$
液膜	$\gamma$	$A$	$\gamma dA$
电偶极子	$\mathbf{E}$	$\mathbf{p}_E$	$-\mathbf{p}_E \cdot d\mathbf{E}$
弹性棒	$\mathbf{B}$	$\mathbf{m}$	$-\mathbf{m} \cdot d\mathbf{B}$

### 1.4.1 弹性棒

为了研究弹性棒，我们需要再定义几个参量：

1. 应力

$$\sigma = \frac{df}{A}$$

2. 应变

$$\epsilon = \frac{dL}{L}$$

3. 杨氏模量

$$E_T = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial f}{\partial L} \right)_T$$

4. 线性伸长率

$$\alpha_f = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_f$$

通过热力学基本微分方程的定义我们就可以进行研究：

$$dU = TdS + fdL$$

### 1.4.2 气泡，液膜

像弹性棒一样，我们定义表面能

$$dW = \gamma dA$$

其中  $\gamma$  被称为表面张力。

### 1.4.3 磁体

这是最有意思的一个体系，我们考虑顺磁体

$$dU = TdS - mdB$$

根据磁化率的定义我们可以得知：

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B}$$

而

$$dF = -SdT - mdB \Rightarrow m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

因此有：

$$\chi \approx -\frac{\mu_0}{VB} \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T$$

## 1.5 浅谈广延量的性质

从热统一开始学习，我们就接触到了广延量和强度量的概念，其中广延量是跟系统的物质的量或者说尺寸相关的量，而强度量则是与之无关的量，更像系统的一种内秉属性，而我们通常在研究问题时的前提——热力学极限也正是定义在广延量趋向于无穷大，强度量不变的这样一个极限下的。下面根据热力学中的广延量的特殊性质以及一个数学工具做一些分析。我们知道热力学中的广延量有以下性质：

$$f(T, p; \lambda N_1, \lambda N_2, \dots) = \lambda f(T, p; N_1, N_2, \dots)$$

我们在理论力学中学习过对于一个  $m$  次齐次函数

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

满足

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

而热力学函数显然是一次齐次函数，因此满足的性质为：

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

做一个简单的应用：

$$\begin{cases} U = \sum_i N_i u_i & u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \\ V = \sum_i N_i v_i & v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \\ S = \sum_i N_i s_i & s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \\ G = \sum_i N_i \mu_i & \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}} \end{cases}$$

后面的小写字母是我们定义的偏摩尔量，对于  $G$  而言，它的偏摩尔量比较特殊正是化学势。

Hao-wen Zhong Phys. 1701 HUST

## Chapter 2

# 统计观点看问题

### 2.1 两个基本假设

- 等概率假设我们认为孤立系统达到平衡态的时候系统的每个微观态出现的概率均相同。
- 各态历经假设我们假设系统在一段时间后会遍历所有可能出现的微观状态。

### 2.2 温度的统计定义

我们考虑两个系统，两者的能量分别为  $E_1$  和  $E_2$ ，达到热平衡（呈现出最有可能呈现的宏观态）时将这两个系统合起来看为一个孤立系统，孤立系统的微观态数应该取极大值。由于只有  $E_1, E_2$  两个参数，且两者相互制约，不如就取  $E_1$  为变量，可以得到：

$$d\Omega = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E_1}\right) dE_1 = \Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\right) dE_1 + \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_1}\right) dE_1$$
$$\Rightarrow d\Omega = \Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\right) dE_1 + \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}\right) \left(\frac{dE_2}{dE_1}\right) dE_1 = \Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\right) dE_1 - \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}\right) dE_1 = 0$$

于是我们就得到了：

$$\Omega_2 \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\right) = \Omega_1 \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}\right)$$

也就是说：

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

因此我们可以利用这个式子给出温度的统计定义：

$$\frac{1}{k_B T} := \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}$$

## 2.3 系综

### 2.3.1 引入系综的意义

物理学是一门实验的学科，我们必须要对自然界，对我们研究的系统进行测量，而事实上在考虑到大量的粒子组成的微观系统的时候，我们所谓的宏观小，宏观短的空间和时间尺度实际上是微观大，微观长的。这个不可避免的事实就注定了我们的测量是一种时间平均的测量，而不是真正意义上的“一测一数据”。在我们引入系综的概念之前，在脑海中想象出在系统达到平衡后所有允许的微观状态，并且将这所有的微观状态的“照片”放进“相簿”里。我们每次的测量实际上就是从这个假想的“相簿”中抽取照片，来唤醒我们对过去的回忆——来提取系统“希望告诉我们的信息”。那么很直观的，如果系统的某一宏观态可以允许的微观状态数足够多，我们从“相簿”中抽取照片的时候就有更大的概率抽到它，而这实际上就是概率的体现，而等概率假设的存在又直接保证了**时间平均等于系综平均**。

### 2.3.2 三大系综

- 微正则系综 (E,V,T) 这是我们为了研究孤立系统而引入的系综，系综里的每一个假想系统都拥有相同的能量，温度和体积。
- 正则系综 (N,V,T) 这是我们最常用的系综，由于我们的世界在比较短的时标内通常是恒温的，也就是同一个大热库相连，因此有确定的温度。注意了，有确定的温度意味着作为系统能量平均值的内能有确定值，但是系统的能量是有涨落的。
- 巨正则系综 ( $\mu, V, T$ ) 这是我们在考虑有粒子数交换的系统时引入的系综，毕竟在化学中我们处理的总是一些导致粒子数变换的化学反应。

## 2.4 (巨) 配分函数

### 2.4.1 配分函数

我们首先考虑正则系综。想象一个小的系统和一个无穷大的热库相连，系统的参数为 ( $\epsilon, T, N$ )，热库的参数为 ( $E - \epsilon, T, N$ )。根据我们对正则系综的定义我们可以知道两者之间只能交换能量，而两者达到平衡的时候一定是系统和热库联合起来的这个孤立系统的微观状态数达到最大值。当然，我们不关系热库怎么变，我们只关心系统怎么变。我们考虑系统出现能量为  $\epsilon$  这个宏观态的概率不如说就是考虑热库出现能量为  $E - \epsilon$  这个宏观态的概率，而这就与热库在这个能量下允许的微观状态数成正比。用数学语言描述就是：

$$P(\epsilon) \propto \Omega(E - \epsilon)$$

我们要最大化  $\Omega(E - \epsilon)$  就相当于最大化  $\ln \Omega(E - \epsilon)$ ，其实这么处理的原因是我们如果直接泰勒展开微观状态数，会遇到麻烦，我们不能保证一个无穷大量和一个无穷小量的乘积仍然是无穷小量。那么我们对  $\ln \Omega(E - \epsilon)$  泰勒展开：

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} \epsilon + \dots$$

根据温度的统计定义我们就得到了：

$$\ln \Omega(E - \epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{1}{k_B T} \epsilon + \dots$$

$$\Omega(E - \epsilon) = \Omega(E)e^{-\beta\epsilon}$$

我们可以将  $\Omega(E)$  看成是一个能量为  $E$  的孤立系统允许存在的微观状态数，它是只和  $T$  有关的常数，俺么正则系综有确定的  $T$ ，这个  $\Omega(E) = f(T) = \text{const}$ ，于是我们就得到：

$$P(\epsilon) \propto e^{-\beta\epsilon}$$

考虑到概率的归一性质我们必然可以得到：

$$\sum_{\epsilon_i} P(\epsilon_i) = 1$$

于是就有了非常自然的关系：

$$P(\epsilon_i) = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Z}$$

其中  $Z$  就是正则系综的配分函数：

$$Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

当然我们也可以利用一种时髦的方法，即利用熵最大原理，满足一定条件的系统，总是希望达到熵的最大值。于是借用吉布斯熵的表达式：

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

由于是正则系综，我们知道有两个约束条件：

$$\begin{cases} \sum P_i = 1 \\ \langle E \rangle = \sum_i P_i \epsilon_i = U \end{cases}$$

根据拉格朗日乘子法我们就可以定义拉格朗日函数：

$$\mathcal{L} = -\sum_i P_i \ln P_i + \lambda \left[ \sum_i P_i - 1 \right] - \beta \left[ \sum_i \epsilon_i P_i - U \right]$$

根据极值条件我们对  $P_j$  求导：

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_j} = -\ln P_j - 1 + \lambda - \beta \epsilon_j = 0$$

于是我们就得到了：

$$P_j = e^{\lambda-1} e^{-\beta\epsilon_j}$$

这次我们直接利用条件：

$$\sum_i P_i = 1 \Rightarrow e^{\lambda-1} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = 1$$

就得到了：

$$e^{\lambda-1} = \frac{1}{\sum e^{-\beta\epsilon_i}} \equiv \frac{1}{Z}$$

### 2.4.2 巨配分函数

下面我们考虑巨正则系综，同样利用两种方式进行巨配分函数的推导。第一种是分析的方法，我们考虑一个系统和一个巨大的粒子库以及一个巨大的热库相连，我们不妨就把这两个库同一，并且称为环境，于是系统的参数就可以描述为  $(\epsilon, N)$ ，而环境的参数相应的就为  $(E - \epsilon, \mathcal{N} - N)$ 。我们要求系统处于  $(\epsilon, N)$  这个宏观态的概率就等价于求环境处于  $(E - \epsilon, \mathcal{N} - N)$  这个宏观态的概率，而环境处于相应宏观态的概率又与这个宏观态所能映射到的微观态的数目成正比。我们继续故技重施，考虑环境的微观态数目  $\Omega(E - \epsilon, \mathcal{N} - N)$ ，同样进行泰勒展开，当然，由于相同的原因我们不直接展开这个式子，而是对它的对数式进行泰勒展开：

$$\ln \Omega(E - \epsilon, \mathcal{N} - N) \approx \ln \Omega(E, \mathcal{N}) - \frac{\partial \Omega(E, \mathcal{N})}{\partial E} \epsilon - \frac{\partial \Omega(E, \mathcal{N})}{\partial N} N$$

其中第一项微分项同之前是一样的，而第二项未知，不过我们可以先令之为  $\alpha$ ，因此得到了：

$$P(N, \epsilon) \propto e^{-\beta\epsilon - \alpha N}$$

于是就可以得出巨配分函数：

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i - \alpha N_i}$$

但是我们仍然不知道  $\alpha$  的物理意义是什么。我们在这里可以先给出来，我们考虑重要的一个想法，那就是连接热力学与统计力学的桥梁——**热力学熵与统计熵等价**。我们首先写出两者的微分表达式：

$$S_{\text{热}} = \frac{U}{T} - \frac{\Phi_G}{T} - \frac{\mu}{T} N$$

$$S_{\text{统}} = k_B \sum P_i \ln P_i = k_B \beta U + k_B \alpha \langle N \rangle + k_B \ln \mathcal{Z}$$

于是我们就得到了：

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i + \mu N_i)}$$

同样我们继续采用拉格朗日乘子法来给出这个结果：

$$\mathcal{L} = - \sum_i P_i \ln P_i + \lambda \left[ \sum_i P_i - 1 \right] - \beta \left[ \sum_i \epsilon_i P_i - U \right] + \alpha \left[ \sum_i N_i P_i - N \right]$$

求导一样可以得到：

$$P_j = e^{\lambda-1} e^{-\beta\epsilon_j + \alpha N_j}$$

利用我们刚才已经得到的桥梁就可以再次得出巨配分函数的表达式。不再给出

## 2.5 利用配分函数得出热力学系统的一切

为什么说有了配分函数就相当于知道了系统的一切性质呢？这其实先要从马修定理说起，马修定理告诉我们每一个热力学系统都可以由一个特性函数来完全描述，像微正则系综（孤立系统）就是熵，正则系综就是亥姆霍兹自由能而巨正则系综就是巨势。而这些热力学函数恰恰又可以通过配分函数来计算得到，因此我们说有了配分函数我们就知道了系统的一切性质，首先从内能这个我们最先打交道老朋友说起，内能和配分函数有两个常见的关系：

$$U = \langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z}$$

而亥姆霍兹自由能也有很漂亮的形式：

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

就像之前说到的一样，巨势的地位和亥姆霍兹自由能的地位是相当的，它的形式也和  $F$  十分相似：

$$\Phi_G = -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

一旦我们有了内能和自由能的表达式，原则上我们就可以通过推导计算出其他的热力学函数了，我们仍然考虑正则系综，以熵为例：

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

那么只要对自由能的表达式进行求导运算就可以计算出熵的表达式，或者我们也可以利用

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

直接用配分函数和概率去硬算表达式，但是这个就很麻烦了。

## 2.6 能态密度——从求和到积分

我们已经知道了拿到了一个配分函数我们就有了我们所要研究的系统的全部密码，于是我们满心欢喜地想要处理一个经典统计的问题，有一个物体它的能量为

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

好，我们开始算配分函数

$$Z = \sum_i e^{p_i^2/2m}$$

我们一下子傻眼了，这怎么可能求和的出来呢？因为动量的取值是从  $-\infty \rightarrow +\infty$  可以连续取值的，这么做自然是自讨苦吃。因此我们需要转换思路，微积分的工作就是将“离散”的求和转化为积分进行运算，那我们自然可以秉持同样的思路将这里的无穷求和转化为积分，但是为了简化积分，我们就需要引入  $K$  空间的概念，注意了  $K$  空间和  $\Gamma$  空间是两个不同的空间，我们首先考虑一个一维情况，并且采用箱归一化条件，就可以得到每个允许的  $|k\rangle$  占据  $\frac{2\pi}{L}$  的体积。推广到我们最常用的 3 维情况就是  $V = (\frac{2\pi}{L})^3$ ，下面我们考虑这样的问题：

$$\sum_k f(k) = \frac{1}{\Delta k} \int dk f(k)$$

在三维情况下就有：

$$\sum_k f(k) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k f(k)$$

但是仅仅是这样，我们去硬算积分还是吃力不讨好，为什么这么说呢？因为这毕竟是一个三重积分，我们要做的是：

$$\int_0^k k^2 dk \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi f(k)$$

这太麻烦了，如果能够转化为一个一重积分那就对计算大大简化，这也是我们引入能态密度的原因。由于  $\epsilon$  有个非常好的性质就是与  $|\vec{k}|$  有关而与方向无关，而配分函数是个只与  $\epsilon$  有关的常数，因此我们有可能将对  $k$  的积分直接转化为对  $\epsilon$  的积分。

$$\sum_k f(\epsilon_k) = \int d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon)$$



这里的  $g(\epsilon)$  非常类似于微积分中的雅可比行列式，是我们进行换元必须要承受的代价，我们就称其为能态密度。下面给出两种求能态密度的方式：

**方式一：**

$$N = \sum_k 1 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dk^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^k k^2 dk \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \times 4\pi \int k^2 dk$$

同时注意到

$$N = \int d\epsilon g(\epsilon) \quad \epsilon = \frac{k^2}{2m}$$

两者结合就可以得到：

$$g(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$$

但是这样的推导实在是不够美，让人喜欢不起来，因此我选择记忆和固体物理中的推导相同的推导方式。

**方式二：**

去计算等能面附近的能态数

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi k^2 dk$$

再利用  $d\epsilon$  和  $dk$  之间的关系就可以得到  $g(\epsilon)$ 。但是要注意了我们这里采用的是周期性边界条件，因此得到的状态密度是  $\frac{V}{(2\pi)^3}$  但是如果采取驻波边界条件的话，状态密度就是  $\frac{V}{\pi^3}$ ，不过积分的体积则是八分之一球而不再是整个的球，不过这两者本质上是等价的计算结果也是相同的。还需要注意的一点是课本上给出的是  $g(k)$  而不是  $g(\epsilon)$ ，我们千万不能认为  $g(\epsilon) = g(\frac{\hbar^2 k^2}{2m})$ ，这两者不相等的原因在于前者的含义是能量为  $\epsilon$  附近单位能量间隔内的能态数，而后的定义是波矢为  $k$  附近单位波矢间隔内的能态数，能量间隔显然和波矢间隔是不同的，相同的是：

$$g(\epsilon)d\epsilon = g(k)dk$$

## 2.7 能量均分定理

下面讨论一下十分重要的能量均分定理。首先考虑一个简单的例子：1 个 1 维自由运动的粒子与热库接触求其能量平均值。我们这次在相空间中考虑问题：

$$\begin{aligned} \epsilon = \frac{p^2}{2m} &\Rightarrow Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = \frac{1}{h} \int e^{-\beta\epsilon} dp dq = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp dq \\ \langle \epsilon \rangle &= \sum_i \epsilon_i P_i = \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{Z} = \frac{\frac{1}{h} \int \epsilon e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp dq}{\frac{1}{h} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp dq} \\ &\Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha p^2 e^{-\beta \alpha p^2} dp}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \alpha p^2} dp} \end{aligned}$$

利用高斯积分公式我们就可以得到一个重要的结果：

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

下面我们再考虑一个  $n$  维的自由运动的粒子的情形：

$$\langle \epsilon_x \rangle = \frac{\frac{1}{h^3} \int \epsilon_x e^{-\beta \epsilon} d^3 p d^3 q}{\frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \epsilon} d^3 p d^3 q} = \frac{\int \epsilon_x e^{-\beta \epsilon_x} dp_x \int \dots \int \dots}{\int e^{-\beta \epsilon_x} dp_x \int \dots \int \dots} = \frac{\int \epsilon_x e^{-\beta \epsilon_x} dp_x}{\int e^{-\beta \epsilon_x} dp_x} = \frac{1}{2} k_B T = \langle \epsilon_y \rangle = \langle \epsilon_z \rangle$$

那么很自然地推广到  $N$  个粒子的三维情况就是

$$\epsilon_{i\mu} = \frac{1}{2} k_B T \quad i = 0, 1, \dots, N; \mu = x, y, z$$

最后再提一下能量均分定理成立的前提条件：

- 能量可以写为平方之和 这个前提条件通常都是成立的。我们考虑粒子处于一个势场中的平衡位置，我们总可以对势能函数进行泰勒展开：

$$V(x) = V(x_0) + \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x - x_0)^2 + \dots \approx V(x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x - x_0)^2$$

也就是说所有的势阱底部都可以近似看成一个二次函数，当然这里我们不考虑那些确实存在的例外，课本上的边角处有对这个问题的注释。

- 温度不可以太高也不可以太低如果温度太低，系统的量子特性会十分显著，这个时候定理不再成立，齐次温度也不能太高，如果温度太高，简谐近似会被破坏，因为这个时候之前被我们忽略掉的高阶项很有可能会起很重要的作用。

## Chapter 3

### 两个角度的统一

Hao-wen Zhong Phys. 1701 HUST

## Chapter 4

### 番外：信息论与量子统计初步

Hao-wen Zhong Phys. 1701 HUST