

汪志诚 热力学与统计物理

46页

热力学·统计物理 (汪志诚)

第一章 数学基础

§0.1 微积分知识

全微分: $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy \quad (Z(x,y))$

$Z = Z(x,y)$ 也可用隐函数形式 $F(x,y,z) = 0$

则 $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz = 0$

令 $dy = 0$, 得 $\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}}$ $\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}}$

得 $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}$

且同理分别令 $dx=0, dz=0$, 得 $\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_y \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = -1$

2. 复合函数 $Z = Z[x(t), y(t)]$

则 $\frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{\partial Z}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dt}$

复合函数 $Z = Z(x,y)$ 而 $x = x(u,v), y = y(u,v)$

则 $\begin{cases} \frac{\partial Z}{\partial u} = \frac{\partial Z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial Z}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial Z}{\partial v} = \frac{\partial Z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial Z}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial v} \end{cases}$

3. 偏导数的计算

设 $u = u(x,y), v = v(x,y)$

$$\text{定义 } \frac{\partial(uv)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x}$$

性质:

$$(1) \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)}$$

$$(2) \frac{\partial(uv)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}$$

$$(3) \frac{\partial(uv)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(v,s)}{\partial(x,y)}$$

$$(4) \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}}$$

4. 全微分条件和积分因子.

设 $dZ = X(x,y) dx + Y(x,y) dy$, 若 $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$, 则微分式是某函数 $Z = Z(x,y)$ 的全微分.

此条件称为全微分条件.

对于全微分 dZ 有

$$① \int_A^B dZ = \int_A^B X(x,y) dx + Y(x,y) dy = Z(B) - Z(A) \text{ 与路径无关}$$

$$\Leftrightarrow \phi dZ = \phi X dx + \phi Y dy = 0$$

若微分式 $dZ = X(x,y) dx + Y(x,y) dy$ 不满足全微分条件
但存在函数 $\lambda(x,y)$, 使 $\lambda dZ = \lambda X dx + \lambda Y dy$ 满足全微分条件

$$\text{即 } \frac{\partial}{\partial y} (\lambda X) = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda Y)$$

则称 λdZ 是一个全微分, $\lambda(x,y)$ 称作微分式 dZ 的积分因子.
若 λ 是 dZ 的积分因子, 使 $\lambda dZ = ds$, 则 $\lambda(s)$ 必是 dZ 的积分因子.

其中 $\lambda(s)$ 是 s 的任意函数.

因为 $\lambda \lambda(s) dZ = \lambda(s) ds = d\phi$, 其中 $\phi = \int \lambda(s) ds$

即当微分式有一个积分因子时, 它就有无穷多个积分因子, 且任意两个积分因子之比是 s 的函数.

§0.2 概率论基础

1. 互斥事件概率加法定理.

如果两个随机事件在一次观测中不可能同时发生, 则称互斥事件.

$$P_{A+B+C+\dots} = P_A + P_B + P_C + \dots$$

$$\sum_i P_i = 1$$

2. 独立事件概率乘法定理.

如果两个随机事件彼此没有任何关联, 一个事件发生与否与另一事件毫不相关, 则称独立事件.

$$P_{AB} = P_A \cdot P_B$$

3. 统计平均值及涨落.

离散型随机变量 X , 可能取值为 x_1, x_2, \dots, x_n . 设得上述取值的概率分别为 P_1, P_2, \dots, P_n .

$$\text{则 } \bar{X} = \sum_i x_i P_i \quad \text{对于连续型变量 } \bar{X} = \int x p(x) dx$$

$$\text{因 } \overline{\Delta X} = \overline{x_i - \bar{X}} = \sum_i (x_i - \bar{X}) P_i = \sum_i x_i P_i - \bar{X} \sum_i P_i = 0 \text{ 不能描述 } X \text{ 的涨落.}$$

用 $\overline{(X)^2}$ 表示 X 的涨落 (方差):

$$\overline{(X)^2} = \overline{(x_i - \bar{X})^2} = \sum_i (x_i^2 - 2\bar{X}x_i + \bar{X}^2) P_i = \sum_i x_i^2 P_i - 2\bar{X} \sum_i x_i P_i + \bar{X}^2 \sum_i P_i = \bar{X}^2 - \bar{X}^2$$

4. 多个随机变量的联合分布和相关性.

随机变量 X 和 Y , 以 $dP(x,y)$ 表示在 $x \sim x+dx, y \sim y+dy$ 之间的概率.

$$dP(x,y) = p(x,y) dx dy, p(x,y) \text{ 称为联合概率密度}$$

满足 $p(x,y) \geq 0$, $\iint p(x,y) dx dy = 1$

若不同 y 的取值, X 取值在 $x \sim x+dx$ 的概率为 $p(x) dx = dx / p(x,y) dy$

若 X 和 Y 统计独立, 有 $P(X,Y) = P(X) \cdot P(Y)$

$$\overline{XY} = \int x p(x) dx \int y p(y) dy = \overline{X} \cdot \overline{Y} \text{ 即两独立随机变量乘积的平均值等于其平均值的乘积}$$

$(X+Y)$ 的偏差为:

$$(X+Y) - \overline{(X+Y)} = (X - \overline{X}) + (Y - \overline{Y}) = \Delta X + \Delta Y$$

$$\text{均方偏差: } \overline{[\Delta(X+Y)]^2} = \overline{(\Delta X + \Delta Y)^2} = \overline{(\Delta X)^2} + 2 \overline{\Delta X \cdot \Delta Y} + \overline{(\Delta Y)^2}$$

若 X 和 Y 是统计独立的, 有

$$\overline{\Delta X \cdot \Delta Y} = \overline{\Delta X} \cdot \overline{\Delta Y} = 0$$

因此 $\overline{(\Delta X + \Delta Y)^2} = \overline{(\Delta X)^2} + \overline{(\Delta Y)^2}$ 即两独立随机变量之和的均方偏差等于各自均方偏差之和

若 X 和 Y 不是统计独立的.

定义: 相关系数 $\overline{(X-\bar{X})(Y-\bar{Y})} = \overline{XY} - \overline{X} \cdot \overline{Y}$ 描述其关联程度

§0.3 分布

1. 二项分布: $P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$

含义: N 次独立试验, 每次事件发生概率为 p (互斥事件发生概率为 q : $p+q=1$)

有 n 次发生的概率为 $P_N(n)$

性质:

(1) 归一化条件: $\sum_{n=0}^N P_N(n) = (p+q)^N = 1$

(2) $\bar{n} = \sum_{n=0}^N n \cdot P_N(n) = p \cdot \frac{2}{N} \sum_{n=0}^N n P_N(n) = p \cdot \frac{2}{N} p (p+q)^{N-1} = pN$

(3) $\bar{n}^2 = \sum_{n=0}^N n^2 P_N(n) = p \cdot \frac{2}{N} p \cdot \frac{2}{N} \sum_{n=0}^N n P_N(n) = p \cdot \frac{2}{N} p \cdot \frac{2}{N} p (p+q)^{N-1} = p \cdot \frac{2}{N} [N p (p+q)^{N-1}]$

$$= N^2 p^2 + N p q = \bar{n}^2 + N p q$$

相对涨落: $\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{(\bar{n})^2} = \frac{N p q}{N^2 p^2} = \frac{q}{N p}$

2. 泊松分布: $P(n) = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}}$

含义: $N \gg 1$ 且 $p \ll 1$ (或 $q \ll 1$) 下二项分布近似表达式

性质: $\overline{(\Delta n)^2} = N p q \approx N p = \bar{n}$

3. 高斯分布: $P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} (\bar{n})^2} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2(\bar{n})^2}}$

含义: $N \gg 1$ 且 p 和 q 相差不大下二项分布近似表达式

§0.4 积分表 (便于查找)

1. $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

2. $\Gamma(n) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx$

n 为正整数时, 有

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

$$\Gamma(n+\frac{1}{2}) = (n-\frac{1}{2})(n-\frac{3}{2}) \cdots \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi}$$

3. $I(n) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$

有 $I(n) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I(n-2)$

$$I(2) = \frac{\sqrt{\pi}}{4 \alpha^{3/2}}$$

$$I(3) = \frac{1}{2 \alpha^2}$$

$$I(4) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8 \alpha^{5/2}}$$

$$I(5) = \frac{1}{\alpha^3}$$

4. $I(n) = \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} dx$

$$I(2) = \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645$$

$$I(3) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^3} = 2 \times 1.202$$

$$I(4) = 6 \times \frac{\pi^4}{90} = 6 \times 1.082$$

$$I(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612$$

$$I(\frac{5}{2}) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \times 1.341$$

5. $I = \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi}{12}$

第一章 热力学的基本规律

§1.1 物态方程

物态方程 $f(V, P, T) = 0$

体胀系数: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

压强不变, 温度升高引起物体体积相对变化

压强系数: $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

体积不变, 温度升高引起物体压强相对变化

等温压缩系数: $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 温度不变, 增加单位压强所引起物体体积的相对变化

由 $f(V, P, T) = 0$ 得 $dF = \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial P} dP + \frac{\partial F}{\partial T} dT = 0$

令 V 保持不变, 即 $dV=0$. 得 $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{V,T}}{\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{V,T}}$; $\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,T}}{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,P}}$

得 $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{V,T}}$

若令 $dP=0$ 或 $dT=0$, 得 $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,T}}$; $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,T}}{\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,P}}$

三式相乘, 得 $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$

$$\Rightarrow P\beta \cdot \frac{1}{V\alpha} \cdot (-Vk_T) = -1$$

$$\text{得 } \alpha = k_T \beta P$$

理想气体状态方程: $PV = nRT$

范德瓦耳斯方程: $(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$

简单固体和液体: $V(T, P) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - k_T P]$

§1.2 功

过程在过程中, 外界对系统做功 $dW = \sum_i y_i dy_i$; 其中 y_i 称为外变量, y_i 是相应广义

§1.3 热力学第一定律

$dU = dQ + dW$ W, Q 都是态函数.

§1.4 热容与焓

热容: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$

等体热容: $C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

等压热容: $C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

标准状态函数焓: $H = U + PV$

则等压过程中 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

§1.5 理想气体的内能

由内能态函数 $U = U(T, V)$ 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T = -1$$

$$\text{或 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$ 称为焦耳系数, 由焦耳实验得 $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0$.

则 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$. 即理想气体内能只是温度的函数, 与体积无关. 称为焦耳定律.

对于理想气体, $C_V = \frac{dU}{dT}$

$$\text{则 } U = \int C_V dT + U_0.$$

由理想气体状态方程, 得

$$H = U + PV = U + nRT \text{ 也是温度的函数.}$$

$$\text{则 } C_P = \frac{dH}{dT}$$

$$\text{得 } H = \int C_P dT + H_0.$$

$$\text{三式相联, 得 } C_P - C_V = nR$$

$$\text{引入 } \delta = \frac{C_P}{C_V}, \text{ 得 } C_V = \frac{nR}{\delta - 1}, \quad C_P = \frac{\delta nR}{\delta - 1}$$

§1.6 理想气体的绝热过程

热一定律 $dU = dW + dQ$

代入 $dU = C_V dT$ 且绝热过程 $dQ=0$

得 $C_V dT + PdV = 0$

代入物态方程微分式: $PdV + Vdp = nRdT = C_V(\gamma-1)dT$

得 $Vdp + \gamma PdV = 0$

得 $PV^{\gamma} = \text{const.}$

问由速 a 确定.

由声速公式 $a = \sqrt{\frac{dp}{dp}}$

$\Rightarrow a^2 = \left(\frac{dp}{dp}\right)_S = -V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ 其中 $V = \frac{1}{\gamma}$ 为物质比体积

代入理想气体绝热方程, 得 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V}$

则 $a^2 = \gamma PV = \gamma T^{\frac{1}{\gamma}}$ 为确定 T 的公式 ($a^2 = \gamma RT$)

§1.7 理想气体卡诺公式

等温过程做功 $W = - \int_{V_A}^{V_B} PdV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$

吸热 $Q = -W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$

绝热过程做功 $W = U_B - U_A = C_V(T_B - T_A) = \frac{nR(T_B - T_A)}{\gamma - 1} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$

理想气体的卡诺循环

等温膨胀 $\alpha_1 = R T_1 / \ln \frac{V_2}{V_1}$

绝热膨胀 $Q = 0$

等温压缩 $\alpha_2 = R T_2 / \ln \frac{V_3}{V_4}$

绝热压缩 $Q = 0$

整个过程做功: $W = Q_1 - Q_2 = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

由绝热过程, 得 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$

则 $|W| = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$

则 $|\eta| = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 同过逆卡诺过程制冷机 $\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

§1.8 热力学第二定律

克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而引起其他变化

开尔文表述: 不可能从单一热源吸热使之完全变为有用功而引起其他变化.

§1.9 卡诺定理

卡诺定理: 所有工作于两个固定温度之间的热机, 可逆热机的效率最高.

§1.10 克劳修斯等式和不等式

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$. 称为克劳修斯等式和不等式

对更简便的循环过程有 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$.

§1.11 熵和热力学基本方程

引进克劳修斯熵: $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$ 其中积分沿 A 过 B. 任意可逆过程进行.

在无穷小可逆过程中, $ds = \frac{dQ}{T}$

由热一定律, 得热力学基本方程: $dU = Tds - PdV$

给出了相邻两个平衡态, 状态变量 U, S, V 之间的关系

§1.12 理想气体的熵

对于理想气体, $dU = C_V dT$, $PV = nRT$.

得 $ds = \frac{C_V}{T} dT + nR \frac{dV}{V}$

积分得 $S = \int \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V + S_0$

当 C_V 为常数时 $S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0^{(2)}$

对 $PV = nRT$ 取对数微分, 得 $\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

得 $ds = \frac{C_p}{T} dT - nR \frac{dp}{p}$

积分得 $S = \int \frac{C_p}{T} dT - nR \ln p + S_0$

当 C_p 为常数时 $S = C_p \ln T - nR \ln p + S_0^{(2)}$

§1.13 热二定律数学表述

$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T}$ 其中积分系沿原未经历的过程进行

对于无穷小过程 $ds \geq \frac{dQ}{T}$

在绝热系统中 $ds \geq 0$. 系统的熵永不减小.

§1.14 自由能和吉布斯函数

引入状态函数 $F = U - TS$ 称为亥姆霍兹自由能或自由能

在等温过程中 $dF = dU - TdS = dQ - pdV - TdS \leq dW$ 或 $F_A - F_B \geq -W$

即等温过程中外界所做功不大于自由能的减小.

引进状态函数 $G = F + PV = U - TS + PV$

在等温等压过程中 $dG = dU - TdS + pdV = dQ - TdS \leq 0$ 或 $G_B - G_A \leq 0$

即等温等压条件下, 系统的吉布斯函数永不增加.

第二章 均匀物质的热力学性质

§2.1 U, H, F, G函数的全微分

对于内能U, 有 $dU = TdS - PdV$ 看作是 $U = U(S, V)$ 的全微分

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

$$\text{得 } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

由于全微分条件, 有 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

对于焓H, 有 $dH = dU + PdV + Vdp = TdS + Vdp$ 看作是 $H = H(S, P)$ 的全微分

$$\text{则 } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\text{有 } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

对于自由能F, 有 $dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$ 看作是 $F = F(T, V)$ 的全微分

$$\text{则 } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -S$$

$$\text{有 } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

对于吉布斯函数G, 有 $dG = dU - TdS - SdT + PdV + Vdp = Vdp - SdT$ 看作是 $G = G(P, T)$ 的全微分

$$\text{则 } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\text{有 } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

函数 $U(S, V), H(S, P), F(T, V), G(T, P)$ 为特性函数, 其自变量称为各特性函数的自然变量.

§2.2 麦克斯韦关系的简单应用

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ 称为麦克斯韦关系.}$$

记法: $T \mid P$ 若选同侧为一组, 则不需要变号
 $S \mid V$ 若选对角成为一组, 则需要变号

选取顺序为左左右右 (右左右左)

例: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ 记为 $\begin{array}{c} T \\ \times \\ S \end{array} \begin{array}{c} P \\ \downarrow \\ V \end{array}$ 因选对角线, 则加负号.

若选 T, V 为状态参数, $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

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

$$\text{得 } G = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

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

将麦克斯韦关系代入, 有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

同理, 选 T, P 为状态参数

$$\text{有 } dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + [T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V] dP$$

$$\text{得 } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

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

将麦克斯韦关系代入, 有 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$$\text{而 } C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]$$

$$= T \left[\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] = T \left[\frac{\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)}} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] = T \cdot \left[\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]$$

$$= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right] = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

$$\text{或 } C_p - C_v = -T \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = T \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{V T \alpha^2}{k_T} \geq 0.$$

$$\text{也可由 } S(T, P) = S[T, V(T, P)]$$

$$\text{得 } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ 得出.}$$

§2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

可逆绝热过程中熵保持不变, 用下标s表示.

绝热自由膨胀过程中内能保持不变, 用下标i表示.

对于节流过程, 由于过程绝热,

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$\text{即 } U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \text{ 或 } H_1 = H_2 \text{ 即节流前后焓相等}$$

定义: $\mu_2 = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ 表示: 焓不变条件下气体温度随压强的变化率, 称为焦耳-汤姆孙系数. 简称焦汤系数

取 T, P 为状态参数, $H = H(T, P)$

$$\text{则 } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T = -1 \text{ 或 } \mu_2 = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T} = \frac{V}{C_p} (T \alpha - 1)$$

对于理想气体, $\alpha = \frac{1}{T}$, 得 $\mu_2 = 0$ 即理想气体节流前后温度不变.

节流过程中气态状态并非沿等焓线变化, 节流过程是不可逆过程, 仅将节流过程前后达到定常态的气态的初态和末态近似看成平衡态, 利用其焓相等条件, 即 $H(T_1, P_1) = H(T_2, P_2)$

§2.4 基本热力学函数的确定

三个基本热力学函数：物态方程、内能、熵

其它热力学函数均可由三个基本函数导出。

若设 T, V 为状态参量，物态方程为 $P = P(T, V)$

内能为 $dU = C_V dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] dV$ 得 $U = U_0 + \int \{C_V dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] dV\}$

熵为 $dS = \frac{C_V}{T} dT + (\frac{\partial P}{\partial T})_V dV$ 得 $S = S_0 + \int [\frac{C_V}{T} dT + (\frac{\partial P}{\partial T})_V dV]$

若测得 C_V 和物态方程，即可求 U, S

若知某体积下 C_V ，则任意体积 C_V 可由物态方程求出，因此只需知道 C_V 与物态方程。

若设 T, P 为状态参量 物态方程 $V = V(T, P)$

焓 $dH = C_P dT + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P] dP$ 得 $H = H_0 + \int \{C_P dT + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P] dP\}$

熵 $dS = \frac{C_P}{T} dT - (\frac{\partial V}{\partial T})_P dP$ 得 $S = S_0 + \int [\frac{C_P}{T} dT - (\frac{\partial V}{\partial T})_P dP]$

同理只需知道某压强下 C_P 和物态方程即可求得 H, S

§2.5 特性函数

如果适当选择独立变量（称为自然变量），只要知道一个热力学函数，就可以通过偏导数求得均匀系统的所有热力学函数。这已知的热力学函数称为特性函数，用以表征均匀系统特性。

由自由能函数 $dF = -SdT - PdV$

因此 $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$

若已知 $F(T, V)$ ，则求偏导可分别求出 $S(T, V)$ 与物态方程 $P(T, V)$

由 $U = F + TS$ 给出内能，称为吉布斯—亥姆霍兹方程

由吉布斯函数 $dG = -SdT + VdP$

因此 $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ $V = \frac{\partial G}{\partial P}$

若已知 $G(P, T)$ ，则求偏导可分别求出 $S(T, P)$ 与物态方程 $V(T, P)$

$U = G + TS - PV$ 给出内能

$H = G - TS$ 给出焓，为吉布斯—亥姆霍兹方程的另一形式。

§2.6 热辐射的热力学理论

热辐射：受热的固体会辐射电磁波，热辐射强度、强度按频率分布与辐射体温度、性质都有关。

平衡辐射：辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡。

特性：(1) 空室内平衡辐射是空间均匀和各向同性的。

(2) 内能密度、内能密度按频率分布只取决于温度，与其他特性无关。

简单证明：设想两个空室温度相同、形状、体积、材料不同，开一小窗将其连通

起来，放上滤光片，其只允许频率在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 的电磁波通过。

若 $\omega \sim \omega + d\omega$ 内能密度在两室不等，能量将通过小窗从内能密度较高的空管辐射到内能密度较低的空管，使前者温度降低，后者温度升高，将自发生温差，可利用该温差获得有用功，违背热力学第二定律，因此内能密度和其按频率分布 P 可能是温差的函数。

1. 辐射压强 P 与辐射能量密度的关系：

$$P = \frac{1}{3} u \quad (\text{于第8章证明})$$

2. 内能密度 u 与温度 T 的关系：

由于辐射是均匀的， $U(T, V) = u(T)V$

$$\text{由于 } (\frac{\partial u}{\partial V})_T = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P$$

$$\text{得 } U(T) = T \cdot \frac{1}{3} \frac{du}{dT} - \frac{1}{3} u$$

$$\text{即 } u(T) = T \cdot \frac{1}{3} \frac{du}{dT} - \frac{1}{3} u$$

$$\text{得 } T \frac{du}{dT} = 4u$$

$$\text{积分得 } u = \alpha T^4$$

3. 空室辐射的熵 S ：

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$\text{有 } dS = \frac{1}{T} d(\alpha T^4 V) + \frac{1}{T} \alpha T^3 dV = 4\alpha T^3 V dT + \frac{4}{3} \alpha T^3 dV = d(\frac{4}{3} \alpha V T^3)$$

$$\text{积分得 } S = \frac{4}{3} \alpha V T^3$$

在可逆绝热辐射中有熵不变，得 $VT^3 = \text{const}$

4. 空室辐射的吉布斯函数 G ：

$$G = U - TS + PV = \alpha T^4 V - T \cdot \frac{4}{3} \alpha V T^3 + \frac{1}{3} \alpha V T^4 = 0$$

这是平衡辐射光子数不守恒的结果。

5. 辐射通量密度 J_ν 与辐射内能密度 u 的关系：

平衡辐射一条平行的平面电磁波照射在 dA 的小面上，内能为 $C_U \cos \theta dA$ ，再各向同性传播出去，于是 $d\Omega$ 立体角的内能为 $C_U \cos \theta dA \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$

对所有传播方向积分：

$$J_\nu dA = \frac{C_U dA}{4\pi} \int \cos \theta d\Omega = \frac{C_U dA}{4\pi} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\phi \int_0^{2\pi} d\psi = \frac{1}{4} C_U dA$$

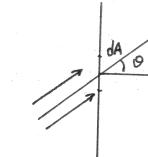
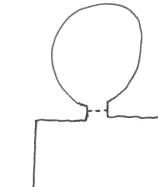
$$\text{则 } J_\nu = \frac{1}{4} C_U = \frac{1}{4} \alpha V T^4 = \sigma T^4 \text{ 斯特藩—玻耳兹曼定律}$$

6. 吸收因数 α_w 、面辐射强度 e_w 。

单位面积，物体吸收 $d\omega$ 范围内的能量为 $\frac{1}{4} u \alpha_w d\omega$ ，单位面积，物体发射 $d\omega$ 范围内的能量为 $e_w d\omega$ ，由于平衡辐射，有 $e_w d\omega = \frac{1}{4} \alpha_w u(C_w, T) d\omega$ 或 $\frac{e_w}{\alpha_w} = \frac{1}{4} u(C_w, T)$ 称为基尔霍夫定律。

对于黑体， $\alpha_w = 1$ ，有 $e_w = \frac{1}{4} u(C_w, T)$ 与平衡辐射通量相同，因此平衡辐射也称黑体辐射。

所有小孔的空室接近于绝对黑体。



§2.7 磁介质的热力学

磁介质中磁场强度和磁化强度改变时外界所做功：

$$\begin{aligned} dW &= Vd\left(\frac{B^2}{2\mu}\right) = \frac{VB}{\mu} dB = VH dB = M d[\mu_0(H+M)] = \mu_0 H dM + \mu_0 M dH \\ &= V d\left(\frac{1}{2} \mu_0 H^2\right) + \mu_0 V H dM. \end{aligned}$$

第一项是激发磁场所做的功，第二项是使介质磁化所做的功。

当系统只包括介质不包括磁场时 $dW = \mu_0 H dm$

若忽略体积变化，磁介质的热力学基本方程：

$$dU = TdS + \mu_0 H dm$$

可代换 $P \rightarrow -\mu_0 H$, $V \rightarrow m$ 转换成气体的热力学基本方程。

因此可类似定义磁介质的焓、自由能、吉布斯函数。

$$\text{其中 } G = U - TS - \mu_0 H m$$

$$\text{则 } dG = -SdT - \mu_0 mdH.$$

得麦克斯韦关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$

$$\text{由于 } S = S(T, H). \text{ 则 } \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = -1$$

定义磁介质的热容 $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$

$$\text{则 } \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = -\frac{\mu_0 T}{C_H} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

假设磁介质遵从居里定律 $m = \frac{CV}{T} H$

得 $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CV}{C_H T} \mu_0 H > 0$. 说明绝热减小磁场，磁介质的温度将降低，称为绝热去磁制冷效应。

若考虑体积变化， $dU = TdS - PdV + \mu_0 H dm$.

$$G = U - TS + PV - \mu_0 H m.$$

$$dG = -SdT + VdP - \mu_0 mdH$$

得麦克斯韦关系 $\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{TP} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial P}\right)_{T,H}$

左边偏导数描述磁致伸缩效应，右边偏导数描述压磁效应，此式给出两效应的关系：

磁化功还有另一种表达式 $dW = -\mu_0 m dH$. 其还包括样品在外磁场中势能的改变，相应其它热力学

函数需要有相应变化。

第三章 单元系的相变

§3.1 热力学平衡判据

孤立系：与外界既没有能量交换，也没有物质交换的系统。

闭系：与外界无物质交换，但有能量交换的系统。

开系：与外界既有物质交换，又有能量交换的系统。

由于孤立系统熵永不减少，孤立系统中发生趋向平衡过程必朝大熵增方向进行。

若孤立系统已经达到了熵为极大的状态，就不可能再发生任何热力学意义上的变化，这称为熵判据。

判断系统是否平衡，设想任意虚变动，引起大熵变 $\Delta S < 0$ 。

则该状态熵具有极大值，是稳定平衡状态。

若 $\Delta S = 0$ ，则该状态是中性平衡状态。

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S$$

因此，一级微分 $\delta S = 0$ ，熵具有极值；二级微分 $\delta^2 S < 0$ 时，熵具有极大值。

$\delta S = 0$ 得到平衡条件， $\delta^2 S < 0$ 得到平衡的稳定性条件。

若极大值不止一个，其中最大的极大值相于稳定平衡，其余相于亚稳定平衡。

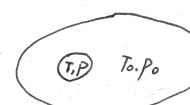
类似地，在等温条件下，系统自由能永不增加，因此等温条件下，自由能判据 $\Delta F > 0 \Leftrightarrow \delta F = 0, \delta^2 F > 0$ 。

在等温等压条件下，吉布斯函数永不增加，因此等温等压系统，吉布斯函数判据 $\Delta G > 0 \Leftrightarrow \delta G = 0, \delta^2 G > 0$ 。

在等温等容条件下，系统内能永不增加，因此绝热等容系，内能判据 $\Delta U > 0 \Leftrightarrow \delta U = 0, \delta^2 U > 0$ 。

均匀系统热力学平衡条件及平衡的稳定性条件。

设孤立系，考虑任意一个小部分，称为子系统，用带下标 0 的量表示，子系统的热力学量。



设子系统发生虚变动，其内能、体积变化分别为 $\delta U, \delta V$

$$\begin{cases} \delta U + \delta U_0 = 0 \\ \delta V + \delta V_0 = 0 \end{cases}$$

熵是广延量，系统大熵变 $\Delta S = \Delta S + \Delta S_0$

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S, \quad \Delta S_0 = \delta S_0 + \frac{1}{2} \delta^2 S_0$$

$$\text{极值要求 } \delta S = \delta S + \delta S_0 = \frac{\delta U + P_0 \delta V}{T} + \frac{\delta U_0 + P_0 \delta V_0}{T_0} = \delta U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \delta V \left(\frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \right) = 0$$

$$\text{得 } T = T_0, \quad P = P_0.$$

稳定性要求 $\delta^2 S = \delta^2 S + \delta^2 S_0 < 0$

由于 S, U, V 为广延量， $\frac{\partial S}{\partial U}, \frac{\partial S}{\partial V}$ 为强度量， $\delta^2 S$ 与物质的量成反比。

由于 $n > n_0$ ， $\frac{1}{n} |\delta S| \gg |\delta^2 S_0|$ 可忽略 $|\delta^2 S_0|$ ，即 $\delta^2 S < 0$

$$TdS = dU + PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T}$$

$$\delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right] \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \right] \delta V = \left[\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right]_{\delta U} \delta U + \left[\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right]_{\delta V} \delta V$$

$$= S \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{\delta U} \delta U + S \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{\delta V} \delta V$$

选取 T, V 为自变量，有

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V = C_V \delta T + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \delta V$$

$$\delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_T \delta V = -\frac{1}{T^2} \delta T$$

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

$$\text{代入得 } S^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 < 0.$$

有 $C_V > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ 为稳定性条件。

§3.2 开系的热力学基本方程

若一个系统不均匀，但可分为若干均匀的部分，该系统为复相系。

由于吉布斯函数为广延量，对于开系：

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn, \quad \text{其中 } \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} \text{ 称为化学势，在单元系中，其等于摩尔吉布斯函数 } G_m(T, p).$$

$$\text{则 } \delta S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}$$

由 $G = H - TS - PV$ ，得 $dU = TdS - PdV + \mu dn$ 是以 S, V, n 为独立变量的特性函数

$$\text{同理，得 } dH = TdS + Vdp + \mu dn$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

是以 S, P, n 为独立变量的特性函数

是以 T, V, n 为独立变量的特性函数

定义：巨热力势 $J = F - \mu n = F - G = -PV$

$$\text{则 } dJ = -SdT - PdV - n d\mu \text{ 是以 } T, V, \mu \text{ 为独立变量的特性函数。}$$

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad n = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

§3.3 单元系的复相平衡条件

考虑一个单元两相系，构成孤立系统，用 α, β 表示两相。

$$\begin{cases} U^\alpha + U^\beta = \text{const} \\ V^\alpha + V^\beta = \text{const} \\ n^\alpha + n^\beta = \text{const} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} SU^\alpha + \delta U^\beta = 0 \\ SV^\alpha + \delta V^\beta = 0 \\ SN^\alpha + \delta N^\beta = 0 \end{cases}$$

$$\delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha}{T^\alpha} + \frac{P^\alpha}{T^\alpha} \delta V^\alpha - \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} \delta n^\alpha, \quad \delta S^\beta = \frac{\delta U^\beta}{T^\beta} + \frac{P^\beta}{T^\beta} \delta V^\beta - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \delta n^\beta$$

$$\text{则 } \delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta = \delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) - \delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) = 0$$

$$\text{则有 } \begin{cases} T^\alpha = T^\beta & (\text{热平衡条件}) \\ P^\alpha = P^\beta & (\text{力学平衡条件}) \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & (\text{相变平衡条件}) \end{cases}$$

若未达平衡，系统向熵增方向进行。

若热平衡条件未满足，变化判别 $SU^\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^B} \right) > 0$ 进行。若 $T < T^B$ ，则 $SU^\alpha < 0$ 即能促使高温传向低温。

若力学平衡条件未满足，变化判别 $SV^\alpha \left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^B}{T^B} \right) > 0$ 进行。若 $P^\alpha > P^B$ ，则 $SV^\alpha > 0$ 即压强大的相将膨胀。

若相变平衡条件未满足，变化判别 $SN^\alpha \left(\frac{M^\alpha}{T^\alpha} - \frac{M^B}{T^B} \right) < 0$ 进行。若 $M^\alpha > M^B$ ，则 $SN^\alpha < 0$ 即物种由化学势高的相向化学势低的相转移。

3.3.4 单元系相图的平衡性质

如图，临界点温度和压强分别为临界温度和临界压强。

单元系两相共存时，满足

$$\begin{cases} T^\alpha = T^B = T \\ P^\alpha = P^B = P \\ M^\alpha(T, P) = M^B(T, P) \end{cases}$$

单元系三相共存时，满足

$$\begin{cases} T^\alpha = T^B = T^L = T \\ P^\alpha = P^B = P^L = P \\ M^\alpha(T, P) = M^B(T, P) = M^L(T, P) \end{cases}$$

如果已知化学势表达式，即可确定两相平衡曲线。

$$M^\alpha(T, P) = M^B(T, P)$$

$$\mu^\alpha(T + dT, P + dP) - \mu^B(T + dT, P + dP)$$

两式相减得 $d\mu^\alpha = d\mu^B$ 即 μ^α 沿着平衡曲线由 (T, P) 变到 $(T + dT, P + dP)$ 时，两相化学势的变化相等。

而 $d\mu = -S_m dT + V_m dP$ ，其中 S_m 为摩尔熵， V_m 为摩尔体积。

$$\text{代入得 } -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^B dT + V_m^B dP$$

$$\text{或 } \frac{dP}{dT} = \frac{S_m^B - S_m^\alpha}{V_m^B - V_m^\alpha}$$

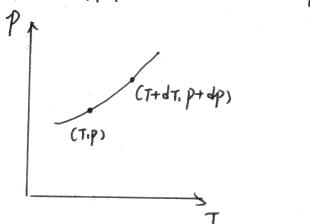
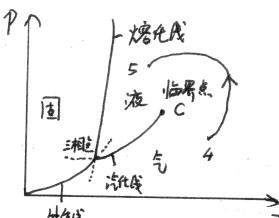
以 L 表示 1mol 物质由 α 相转至 B 相时所吸收的相变潜热。

因相变时温度不变，有 $L = T(S_m^B - S_m^\alpha)$

$$\text{得 } \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_m^B - V_m^\alpha)}$$
 称为克拉珀龙方程，给出两相平衡曲线斜率。

若 α 相为凝聚相， B 相为气相，有 $V_m^B > V_m^\alpha$ ，并把 β 相看作准平衡。

$$\text{有 } \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$



3.3.5 临界点和气液两相的转变

如图，为 CO_2 在高温下的等温线。

等温线包括三段：左边一段几乎与 P 轴平行（等温压偏系数很小），代表液相；右边一段代表气相。

中间一段是与 V 轴平行的直线，由于两相共存时，在一定温度下压强是一定的，因此这一段代表液、气共存的状态。

对于单位质量物质，左端横坐标为液相比体积 V_L ，右端横坐标为气相比体积 V_g ，直线中七体积为 V 的一点，液相比例为 x ，气相比例为 $(1-x)$ 。

$$\text{有 } V = xV_L + (1-x)V_g \Rightarrow \begin{cases} V - V_L = (1-x)(V_g - V_L) = a \\ V_g - V = x(V_g - V_L) = b \end{cases}$$

得 $x a = (1-x) b$ 称为杠杆定则

等温线中水平段随温度升高而缩短，说明液气两相比体积随温度升高而接近。

当温度达到某一极限温度时，水平段左右端重合，此时两相比体积相等，两相其它差别也不再存在，物质处在液气不分的状态，这一极限温度即临界温度 T_c 。

在温度为 T_c 的等温线上，压强小于 P_c 时物质处于气相，压强等于或大于 P_c 时物质处于液气不分状态，温度高于 T_c 时无论多大压强物质处于气态。

由于有临界点，可以像 4-5 线那样绕过临界点，使气相连续转变为液相而不必经过气、液共存阶段。

临界等温线在临界点切线水平，即 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = 0$

对于 1mol 物质，范德瓦尔斯方程为 $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

如右图，但在温度低于 T_c 时，对应于一个 P 值有三个可能的 V 值。

在 $V_{1,m} < V < V_{2,m}$ 范围内， $(\frac{\partial P}{\partial V})_T > 0$ 不满足平衡稳定条件，不可能为均匀系实现。现讨论在 $P_1 < P < P_2$ 范围内，在给定 T, P 的稳定平衡状态。

由 $d\mu = -S_m dT + V_m dP$ 得在等温线上 $\mu - \mu_0 = \int_{P_0}^P V_m dP$

积分等于曲线与 P 轴之间由 P_0 到 P 的面积。

积分数值由 Q 点出发先增加，到 N 点后减少，到 J 点后再次增加。

因此温度恒定时 $\mu - P$ 图如图所示。

根据吉布斯判据，稳定平衡态的吉布斯函数最小。

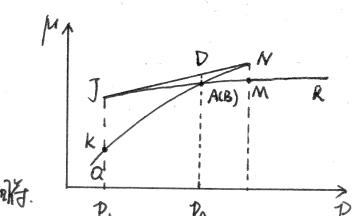
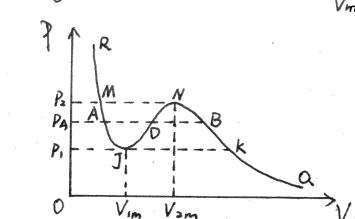
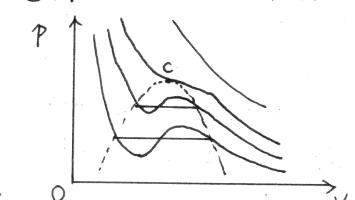
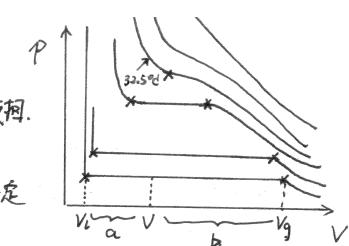
因此 QKBAQM 上各点代表系统的稳定平衡状态。

在 B 点物质全部处于气态，在 A 点物质全部处于液态。

B 点和 A 点的 μ 值相等，这是相变平衡条件 $M_A = M_B$ 。

$$\text{得 } \int_{BNDJA} V_m dP = 0 \text{ 或 } S_{BND} = S_{DJA} \text{ 即 } A, B \text{ 点位置由此确定。}$$

称为麦克斯韦等面积定则，再将 BNDJA 曲线换为直线 BA 即与实验相符。



曲线 JDN 上状态不满足平衡稳定性要求。

曲线 BN 和 AJ 上状态满足平衡稳定性要求，但由于化学势高于两相平衡化学势，因此作为亚稳态单独存在，分别对应于过饱和蒸气和过热液体。

等温线上极大点 N，有 $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0$ ， $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T < 0$ 。极小点 J，有 $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0$ ， $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T > 0$ 。

随着温度升高，极大点与极小点逐渐靠近，达到临界温度 T_c 时，两点重合，并形成拐点。

因此 T_c, P_c 满足：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

代入范德瓦尔斯方程，得 $T_c = \frac{8a}{27b^2}$, $P_c = \frac{a}{27b^2}$, $V_{mc} = 3b$.

有 $\frac{RT_c}{P_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667$ 称为临界系数。

引入 $t^* = \frac{T}{T_c}$, $P^* = \frac{P}{P_c}$, $V^* = \frac{V_m}{V_{mc}}$ ，将范德瓦尔斯方程化为 $(P^* + \frac{3}{V^{*2}})(V^* - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}t^{*2}$

称为范德瓦尔斯对比方程，其不含与具体物理性质有关的量，因而具有普遍的称为对应态定律。

临界温度 T_c 的临界态的平衡稳定条件：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V_m^3}\right)_T < 0$$

证明：由于接近临界点，等温线上两相摩尔体积相近，以 V_m 和 $V_m + \Delta V_m$ 分别表示，

则两相平衡时压强、温度相同，有 $P(V_m, T) = P(V_m + \Delta V_m, T)$

泰勒展开至二级有 $P(V_m + \Delta V_m, T) = P(V_m, T) + \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T \cdot \Delta V_m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T \cdot (\Delta V_m)^2$

$$\text{得 } \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{\Delta V_m}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T$$

令 $\Delta V_m \rightarrow 0$ ，则 $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0$ 。

下面分析稳定性，将熵变展开，得 $\Delta S_m = \delta S_m + \frac{1}{2} \delta^2 S_m + \frac{1}{3!} \delta^3 S_m + \frac{1}{4!} \delta^4 S_m + \dots$

$$\text{而 } \delta^2 S_m = -\frac{C_{Vm}}{T^2} (ST)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T (\delta V_m)^2 = 0$$

$$\delta^3 S_m = \left(\frac{\partial}{\partial T} \delta^2 S_m\right) \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V_m} \delta^2 S_m\right) \delta V_m$$

$$\text{保持 } T_c \text{ 情形下 } \delta^3 S_m = \frac{\partial}{\partial V_m} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T \right] \delta V_m = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T \delta V_m$$

若 $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T \neq 0$ ，平衡的稳定性将取决于 δV_m 正负，不合理，因此 $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$ 。

$$\text{继续考察 } \delta^4 S_m = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T (\delta V_m)^4 < 0$$

$$\text{则 } \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V_m^3}\right)_T < 0$$

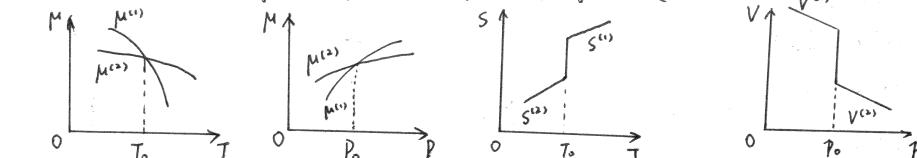
3.3.6 相变的分类

一级相变：在相变点，两相化学势连续，但化学势的一阶偏导数存在突变，即

$$\begin{cases} \mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) \\ \frac{\partial M^{(1)}}{\partial T} \neq \frac{\partial M^{(2)}}{\partial T}, \frac{\partial M^{(1)}}{\partial P} \neq \frac{\partial M^{(2)}}{\partial P} \end{cases}$$

存在相变潜热， $L = T(S^{(2)} - S^{(1)})$ 和体积突变 $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$ 并可能出现亚稳态。

代表：固、液、气相之间的转变；固相不同晶格结构之间的转变。



二级相变：在相变点，两相的化学势和化学势的一阶偏导数连续，但化学势的二阶偏导数存在突变。

$$\begin{cases} \mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} = \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial P} = \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial P} \\ \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial T^2}, \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial T \partial P}, \frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial P^2} = \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial P^2} \end{cases}$$

$$\text{由于 } \begin{cases} C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \\ \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} \\ k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \end{cases}$$

因此二级相变没有相变（潜热和比体积突变），但定压比热、定压膨胀系数和等温压缩系数存在突变。

由熵 S 和比体积 V 变化相等 $dS^{(1)} = dS^{(2)}$, $dV^{(1)} = dV^{(2)}$

$$\text{得 } \begin{cases} \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{k_T^{(2)} - k_T^{(1)}} \\ \frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{TV(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})} \end{cases}$$

三级相变：相变点，化学势及化学势的一阶、二阶…直到 $n-1$ 阶偏导数连续，但化学势的 n 阶偏导数存在突变。

连续相变：非一级相变统称连续相变，两相化学势及其一阶偏导数连续。

因此在相变点，M, S, V 相等，U, H, F 也相等，因此热力学状态完全相同，不存在两相共存现象。

但与化学势二阶偏导数相应的热容、压缩系数等出现跃变或无穷尖峰。

3.3.7 朗道连续相变理论

朗道认为连续相变是物质有序程度的改变及与之相伴的物质对称性质的变化，提出序参量的概念。

以单轴各向异性铁磁体为例：

其具有一个容易磁化的晶轴，原子磁矩指向该轴，能平行或反平行这个晶轴，因此序参量 M(T) 也只能沿这个轴。M 取正值对应磁矩向上，M 取负值对应磁矩向下。

对于自发磁化强度为零的顺磁状态，上下两方向等价。

对于自发磁化强度不为零的铁磁状态，自发磁化强度只能选择其中一个方向，系统对称性降低

发生对称性破缺。

单轴铁磁体 M(T) 随温度 T 变化如图。

朗道认为，在临界点 T_c 附近， M 为小量。将自由能 $F(T, M)$ 在 T_c 附近按 M 展开，称为朗道自由能：

$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots$$

其中 $F_0(T)$ 是 $M=0$ 时的自由能，由于系统对于 $M=-M$ 对称，因此展开式不含奇次幂。

注：序参量 M 不是自变量，而是 T 的函数。
在一定平衡条件下 F 具有极小值，有

$$\frac{\partial F}{\partial M} = M \cdot (a + bM^2) = 0 \quad \text{解得: } M=0, M=\pm\sqrt{-\frac{a}{b}}.$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0$$

$M=0$ 代表无序态，相应于 $T>T_c$ ，此时 $a>0$ 。

$M=\pm\sqrt{-\frac{a}{b}}$ 代表有序态，相应于 $T<T_c$ ，此时 $a<0$ 。

序参量 M 在 T_c 处连续由零转变到非零，因此在 $T=T_c$ 处有 $a=0$ 。

在临界点邻域可假设 $a=a_0 \frac{T-T_c}{T_c} = a_0 t$, $a_0>0$. $b(t)=b$ (常量)

由于 $M=\pm(-\frac{a}{b})^{\frac{1}{2}}$ 为实数，则 $b>0$ 。

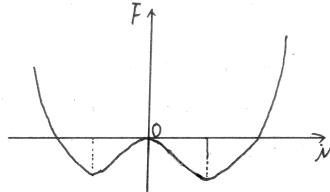
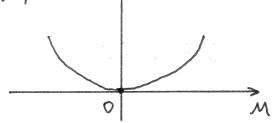
因此，在临界点邻域 $\begin{cases} M=0, t>0 \\ M=\pm(\frac{a_0}{b})^{\frac{1}{2}}(-t)^{\frac{1}{2}}, t<0 \end{cases}$

因此在 T_c 两侧热力学函数各存在一个分支

$T>T_c$ ($a>0, b>0$) 朗道自由能极小值在 $M=0$ 处，即 $F=F_0$ 。

$T<T_c$ ($a<0, b>0$) 朗道自由能极小值在 $M=\pm(-\frac{a}{b})^{\frac{1}{2}}$ 处，即 $F=F_0 - \frac{a^2}{4b}$

图形如下：



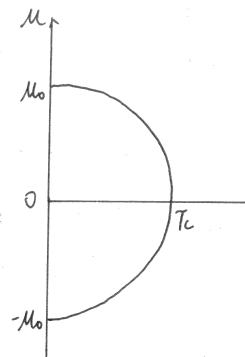
零场比热容 $C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ 得 $C(t \rightarrow 0) - C(t \rightarrow +\infty) = \frac{a_0^2}{2bT_c}$ 即无序相比热容大于有序相比热容且突变有限。

存在外场时， $dF = -SdT + M_0 dH$

则 $M_0 H = (\frac{\partial F}{\partial M})_T = aM + bM^3$ 得磁化率 $\chi = (\frac{\partial M}{\partial H})_T = \frac{M_0}{a+3bM^2} = \begin{cases} \frac{M_0}{a_0 t}, & t>0 \\ \frac{M_0}{a_0} (-t)^{-1}, & t<0 \end{cases}$

局限性：朗道理论将序参量看作是在整个系统上均匀而没有涨落的。

实际上在连续相变临界点的邻域，序参量往往有强烈的涨落。



第四章 多元系复相平衡 化学平衡 热力学第三定律

§4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

多元系：含有两种或两种以上化学组分的系统。

选取 T, p, n₁, n₂, ..., n_k 作为状态参量，系统的三个基本热力学函数体积、内能、熵：

$$\begin{cases} V = V(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ U = U(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ S = S(T, p, n_1, \dots, n_k) \end{cases}$$

由于 V, U, S 为广延量，即为物质的量的一次齐次函数。

由齐次函数欧拉定理：

$$\begin{cases} V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i v_i \\ U = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i u_i \quad \text{其中 } v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\ S = \sum_i n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i s_i \quad \text{称为偏摩尔体积、偏摩尔内能、偏摩尔熵} \end{cases}$$

同理，对吉布斯函数 G = $\sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i \mu_i$ 其中 μ_i 称为 i 组元化学势

对于多元系热力学方程：

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

$$\text{由于 } \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = V$$

$$\text{则 } dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{由 } U = G + TS - PV$$

$$\text{得 } dU = Tds - Pdv + \sum_i \mu_i dn_i$$

类似可求得 F, H 的全微分表达式

$$\text{化学势也可表达为 } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$$

$$\text{由于 } dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

得 $SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$ 称为吉布斯关系，其指出在 k+2 个强度量变量中，有 k+1 个是独立的 (T, P, μ_i)

对于多元复相系，每一个相各有其热力学函数和热力学基本方程

$$\text{例如：}\alpha\text{相的基本方程为 } dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

其中 T^α, P^α, U^α, S^α, V^α 和 n^α, μ_i^α 分别是 α 相的温度、压强、内能、熵、体积和 α 相中 i 组元的物质的量

和化学势。 α 相的焓 $H^\alpha = U^\alpha + P^\alpha V^\alpha$ ，自由能 $F^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha$ ，吉布斯函数 $G^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha + P^\alpha V^\alpha$

根据基本热力学量广延性质，整个复相系 $V = \sum_i V^\alpha$; $U = \sum_i U^\alpha$; $S = \sum_i S^\alpha$; $n = \sum_i n^\alpha$

一般情况下，整个复相系不存在总焓、自由能、吉布斯的函数。

仅当各相压强相同时，总焓有定义且 $H = \sum_i H^\alpha$

各相温底相同时，总自由能有定义且 $F = \sum_i F^\alpha$

各相温底、压强相同时，总吉布斯函数有定义且 $G = \sum_i G^\alpha$

§4.2 多元系的复相平衡条件

设 k 元两相系，热平衡条件和力学平衡条件已经得到满足。

假设系统发生量变，组分的量发生改变。以 sn_i^α 和 sn_i^β ($i=1, \dots, k$) 分别表示 α 相和 β 相 i 组元物质的量的改变。

不发生化学变化下，有 $sn_i^\alpha + sn_i^\beta = 0$ ($i=1, \dots, k$)

温度和压强保持不变下，有

$$\begin{cases} SG^\alpha = \sum_i M_i^\alpha sn_i^\alpha \\ SG^\beta = \sum_i M_i^\beta sn_i^\beta \end{cases}$$

总吉布斯函数变化为 $SG = SG^\alpha + SG^\beta$

$$\text{得 } SG = \sum_i (M_i^\alpha - M_i^\beta) sn_i^\alpha$$

平衡态的吉布斯函数最小，有 $SG = 0$ 。由于 $sn_i^\alpha \neq 0$ ，有

$$M_i^\alpha = M_i^\beta \quad (i=1, \dots, k)$$

若平衡条件不满足，i 组元物质由该组元化学势较高的相转变到化学势较低的相。

若系统中有半透膜，只让 i 组元通过而不让其他组元通过时，两边温度必须相等，i 组元在两相中的化学势必须相等： $M_i^\alpha = M_i^\beta$

半透膜可承受两边压强差，因此平衡时压强不必相等，其他组元不能通过半透膜，平衡时它们的化学势也不必相等，这种平衡称为膜平衡。

§4.3 吉布斯定律

下面根据多元系复相平衡条件讨论多元复相系达到平衡时的独立参量数。

设多元系有 k 个相，每相有 k 个组元

由于系统是否达热动平衡是由强度量决定，即若把一相的总质量加以改变而不改变其温度、压强或每一相中各组元的相对比例，系统的平衡不受破坏。因此用描述各组元相对比值的强度量变量 x_i^α 代替广延量 n_i^α 作为状态参量。

$$\text{定义 } x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} \quad \text{其中 } n^\alpha = \sum_i n_i^\alpha$$

有 $\sum_i x_i^\alpha = 1$ 因此， k 个 x_i^α 中有 $k-1$ 个独立，加上 T, P, 描述 α 相相关需 $k+1$ 个强度量变量。

若要确定 α 相的广延量数值，还需增加例如该相总物质的量，共 $k+2$ 个变量。

整个系统有 k 个相，因此共有 $(k+1)$ 个强度量变量。

这些变量满足。

热平衡条件: $T = T^2 = \dots = T^{\varphi}$ (φ -1个等式)

化学平衡条件: $P = P^2 = \dots = P^{\varphi}$ (φ -1个等式)

相变平衡条件: $M_i^1 = M_i^2 = \dots = M_i^{\varphi}$ ($i=1, 2, \dots, k$) ($k \cdot (\varphi-1)$ 个等式)

则立 φ 个平衡条件, $(k+2)(\varphi-1)$ 个方程。

则独立变量数 $f = (k+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1) = k+2-\varphi$ 称为吉布斯自由度

其中 φ 称为各元复相系的自由度, 是多元复相系独立改变的强度量变量的数目。

若某一相的组元少一个, 系统强度量变量将减少一个, 但平衡方程式必然减少一个。

因此总自由度不变, 即 $f = k_{\text{max}} - \varphi + 2$.

例如: 以盐的水溶液为例

对于二元系, $k=2$.

若盐的水溶液单独存在时, $\varphi=1$, $f=3$. 液液的温度 T , 压强 P , 和盐浓度 x 可独立改变。

当溶液与水蒸气平衡时, $\varphi=2$, $f=2$. 水饱和蒸气压和温度不随浓度而变, 液液温度 T , 压强 P 可独立改变。

当冰开始从溶液中结晶析出时, $\varphi=3$, $f=1$. 液液冰点 T 和饱和蒸气压都取决于浓度 x . 因此只有浓度可独立改变。

若盐开始从溶液中析出, $\varphi=4$, $f=0$. 四相平衡具有确定的浓度 x , 温度 T 和饱和蒸气压 P , 称为四相点。

§4.4 化学平衡条件

赫斯定律: 初态和末态给定后, 系统焓变 ΔH 具有确定值, 与过程无关。

设单相反应在等温等压下进行, 设热为一虚变动

$\Delta n_i = v_i \Delta n$, 其中 v_i 为 i 组元在该式中的系数 (反应物为负系数, 生成物为正系数)

则 $\Delta G = \sum_i M_i \Delta n_i = \sum_i v_i M_i$

在等温等压条件下, 平衡态吉布斯函数最小, 有 $\Delta G=0$. 得 $\sum_i v_i M_i = 0$

若平衡条件未能满足, 反应进行的方向使吉布斯函数减小。

即 $\sum_i v_i M_i < 0$.

若初态物质的量为 n_1^0, \dots, n_k^0 , 终态物质的量将为 $n_1 = n_1^0 + v_1 \Delta n$

其中 Δn 取值范围为保证 $n_i \geq 0$. 即 $\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$. (Δn_b 为逆向反应最大限值, Δn_a 为正向反应最大限值)

定义反应度 $\xi = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b}$ 正向进行最大限度 $\xi = 1$, 逆向进行最大限度 $\xi = 0$

§4.5 混合理想气体的性质

道尔顿分压定律: $P = \sum_i P_i$. 其中 P_i 为 i 气体分压, 该式只对理想气体有效。

混合理想气体物态方程: $P_i = n_i \frac{RT}{V}$, $PV = (n_1 + \dots + n_k) RT$

分压与总压关系: $\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_1 + \dots + n_k} = x_i$

对于混合理想气体的熵与内能, 假设半透膜一边是混合理想气体, 一边是纯 i 组元气体。

由于 i 组元可以通过半透膜, 则达到平衡时, 两边温度相同, i 组元在两边的化学势相等。

i 组元分压相等, 即

有 $M_i = M'(T, P_i)$ 其中 M_i 为 i 组元在混合理想气体的化学势, M' 是纯 i 组元理想气体的化学势

由 2.4 中 $G_m = RT(\varphi + lnp)$ 其中 $\varphi(T) = \frac{H_m}{RT} - \int \frac{dT}{RT} \int C_p dT - \frac{S_m}{R}$ 为理想气体化学势

得 $M_i = RT(\varphi_i + lnx_i P_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i P_i)]$

若理想气体 C_p 为常量, 则 $\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{C_p}{R} \ln T + \frac{C_p - S_{i0}}{R}$

则 $G = \sum_i n_i M_i = \sum_i n_i RT[\varphi_i + \ln(x_i P_i)]$

由 $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ 得 $V = \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\sum_i n_i R}{P}$

由 $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ 得 $S = \sum_i n_i [\int C_p \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P_i) + S_{i0}]$

表明, 混合理想气体的熵等于各组元分熵之和, i 组元的分熵是物质的量为 n_i 的 i 组元单独存在且与混合理想气体有相同温度和体积时的熵。

由 $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$ 得 $H = \sum_i n_i [\int C_p dT + h_{i0}]$ 表明, 混合理想气体的焓是各组元分焓之和, 由于理想气体焓只是温度的函数, 因此各组元焓值相同。

由于理想气体混合前后焓值相同, 所以在等温等压混合过程中无热量交换, 是绝热过程。

由 $U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P}$ 得 $U = \sum_i n_i [\int C_v dT + U_{i0}]$ 表明, 混合理想气体的内能等于各组元内能之和。

微观本质是理理想气体分子之间没有相互作用, 因此压强(内能、焓)等于分子(分内能、分焓)之和。

改写熵式: $S = \sum_i n_i [\int C_p \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P_i) + S_{i0}] + C$. 其中 $C = -R \sum_i n_i / \ln x_i$

由于 $x_i < 1$ 因此 $C > 0$. 第一项是各组元气体单独存在且与混合理想气体有相同温度和压强时的熵。

第二项, C 是各组元气体等温等压混合后的熵增。

因此, 理想气体等温等压混合是一个不可逆过程。

假设有两种气体, 物质的量都为 n , 等温等压下混合, 熵增为 $C = 2nR \ln 2$, 与体积无关。

而两种气体混合, 由熵的定义性, 熵增 $C = 0$.

因此, 由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体, 热力学由 $2nR \ln 2$ 变为零, 称为吉布斯佯谬。

吉布斯佯谬在量子统计物理中解释。本质上是微观粒子的全局性和不可分割性对熵的数值有决定性影响。

§4.6 理想气体的化学平衡

气体化学反应平衡条件: $\sum_i V_i \mu_i = 0$

代入理想气体化学势, 得 $R T \sum_i V_i [\varphi_i(T) + \ln p_i] = 0$

定义: 化学反应的总压平衡常量, 简称平衡常量 K_p

$\ln K_p = - \sum_i V_i \varphi_i(T)$ 是温度的函数.

平衡条件为 $K_p(T) = \prod_i p_i^{V_i}$ 给出反应达到平衡时各组元分压的关系, 称为质量作用律.

将 $p_i = x_i p$ 代入, 有 $K(T, p) = \prod_i x_i^{V_i}$, 其中 $K(T, p) = p^{-\nu} K_p$. $\nu = \sum_i V_i$

$K(T, p)$ 是温度与压强的函数, 也称平衡常量.

若平衡未满足, 反应正向进行条件是 $\sum_i V_i \mu_i < 0$ 即 $\prod_i p_i^{V_i} < K_p$.

用 K_p 定义式可求得 $\ln K_p = - \frac{\sum_i V_i h_{oi}}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i V_i \int_{T_1}^T \frac{dp_i}{p_i} dT + \frac{\sum_i V_i S_{oi}}{R}$

若温度变化不大, C_p 为常量, 则

$$\ln K_p = - \frac{A}{T} + C \ln T + B, \text{ 其中 } A = \frac{\sum_i V_i h_{oi}}{R}, B = \sum_i \frac{V_i (S_{oi} - C_p)}{R}, C = \frac{\sum_i V_i C_p}{R}$$

§4.7 热力学第三定律

能斯特定理: 满足聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零. (热三①)

即 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$

绝对零度不能达到定理: 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. (热三②)

绝对零度时物理的性质:

1. $S(0, y_B) = S(0, y_A)$ 即 $T \rightarrow 0$ 时熵的数值与状态参数 y 的数值无关. y 不但包括压强 p , 体积 V .

还可以是不同的相或反应物,生成物等.

2. $\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$ 由于 $C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y$ 而 $T \rightarrow 0$ 时 $\ln T \rightarrow -\infty$, S 有限, 则 $T \rightarrow 0$ 时热容趋于零.

3. $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] = 0$

$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$

即体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 和压强系数 $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ 趋于零.

4. $\sum S_{\text{晶构}}(0) = \sum S_{\text{生成物}}(0)$

5. 一级相变相平衡曲线条件 $\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = 0$

在 $T \rightarrow 0$ 时同一物质一切形态具有相同的熵, 将此绝对常量取作零. 即

$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$ (热三③)

由于熵函数积分初值未定, 将积分上限取作绝对零度.

$S(T, y) = S(0, y) + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$ 称为绝对熵.

例如: $S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$

很低的温度下, 有的物质处于冻结的非平衡态, 其熵不满足能斯特定理

第五章 不可逆过程热力学简介

§5.1 局部平衡与局部熵产生率

对于非平衡系统，将系统分成若干小部分，使每一小部分仍含大量粒子，各小部分的弛豫时间比整个系统时间短得多，近似认为局部处于平衡状态，并略去基本方程中 PdV 项。

将基本方程除以局部体积，得局部熵密度 s 、内能密度 u 和粒子数密度 n 的方程

$$Td\dot{s} = du - \frac{\partial u}{\partial n} dn$$

对于内能、熵、粒子数等广延量，整个系统的量可表示为 $U = \int u dz$, $S = \int s dz$, $N = \int n dz$, dz 为体积元

对于强度量，系统不再有统一的数值。

$$\text{局部熵密度增加率可写为: } \frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_s + \Theta$$

其中 \vec{J}_s 为单位时间内流过单位截面的熵，称为熵流密度， Θ 是单位时间内单位体积中产生的熵，称为局部熵产生率。

$$\text{积分形式: } \frac{ds}{dt} = \frac{d}{dt} \int s dz = \int \frac{\partial s}{\partial t} dz = \int (-\nabla \cdot \vec{J}_s + \Theta) dz = -\phi \vec{J}_s \cdot d\vec{e} + \int \Theta dz = \frac{d\Theta}{dt} + \frac{ds}{dz}$$

由于宏观区域熵的产生都是正定的，有 $\Theta > 0$

例1: 热传导过程。

$$\text{有 } \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u \text{ 为能量守恒定律。}$$

$$\text{基本方程: } Td\dot{s} = du$$

$$\text{得 } \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{J}_u$$

$$\text{而 } \frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{J}_u = \nabla \cdot \frac{\vec{J}_u}{T} - \vec{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} \text{ 得 } \frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{\vec{J}_u}{T} + \vec{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

右边第一部分是由于热量流入引起局部熵密度的增加率，第二部分是温度梯度导致的热传导过程引起局部熵密度的产生率。

$$\text{有 } \vec{J}_u = \frac{\vec{J}_q}{T}, \quad \Theta = \vec{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

$$\text{定义: } \vec{X}_q = \nabla \frac{1}{T} \text{ 称为热流动力，则 } \Theta = \vec{J}_q \cdot \vec{X}_q$$

假设传导过程遵从傅里叶定律: $\vec{J}_q = -k \nabla T$

$$\text{则 } \Theta = \vec{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = k \left(\frac{\partial T}{T^2} \right) \geq 0 \text{ 即 } \Theta \text{ 正定。}$$

例2: 物质输运

$$\text{有 } \frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_n \text{ 为物质守恒定律。}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_u \text{ 为能量守恒定律。}$$

由于粒子数密度增加 dn 时，内能密度增加 μdn ，因此内能流密度 $\vec{J}_u = \vec{J}_q + \mu \vec{J}_n$

$$\text{得 } \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_q - \nabla \cdot (\mu \vec{J}_n)$$

$$\text{则 } \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{T} \frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_q}{T} \right) + \vec{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{\vec{J}_n}{T} \cdot \nabla M.$$

右边第一项是由于热量流入引起的局部熵密度增加率。

第二项是温度梯度导致的局部熵密度增加率。

第三项是化学势梯度导致的物质输运过程所引起的局部熵密度增加率。

$$\text{比较可知 } \vec{J}_s = \frac{\vec{J}_q}{T}, \quad \Theta = \vec{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{\vec{J}_n}{T} \cdot \nabla M$$

$$\text{定义: } \vec{X}_n = -\frac{1}{T} \nabla M \text{ 称为粒子流动力, 则 } \Theta = \vec{J}_q \cdot \vec{X}_q + \vec{J}_n \cdot \vec{X}_n$$

一般地局部熵密度可表示为不可逆过程流与力的双线性函数: $\Theta = \sum_k L_k X_k$

且 $\Theta \geq 0$ ，等号适用于流量与动力均为零情形。

§5.2 线性与非线性过程 昂萨格倒易关系

当物体中不均匀性较小时，即偏离平衡不远，这些往返规律都是线性的。

例如 热传导的傅里叶定律: $\vec{J}_q = -k \nabla T$

扩散过程的菲克定律: $\vec{J}_n = -D \nabla n$

导电过程的欧姆定律: $\vec{J}_e = -\sigma \nabla V$

牛顿黏性定律: $P_{xy} = \eta \frac{dy}{dx}$

一般地，把单位时间通过单位截面所输送的物理量（分子数、电荷量、动量、能量）统称为热力学流 \vec{J} ，把引起该物理量输送的物理场中某种性质的梯度（浓度梯度、电势梯度、速度梯度、温度梯度等）统称热力学力 \vec{X} ，各向同性物体中，往返规律表述为 $\vec{J} = L \vec{X}$ ，但若几种力与流同时存在，将引起耦合效应。

例如：当温度梯度和浓度梯度都存在时，它们都会形成热流，也都会形成粒子流，因此，推广式为 $\vec{J}_k = \sum_l L_{kl} X_l$ ，称为线性唯象律，系数 L_{kl} 称为动程系数，一般是强度量的函数。

适当选择流与动力，有 $\Theta = \sum_k J_k X_k$ ，则动程系数满足关系 $L_{kl} = L_{lk}$ ，称为昂萨格倒易关系。

它描述了第 k 种力对第 k 种流与第 k 种力对第 k 种流所产生线性效应的对称性。

为微观可逆性的宏观表现，无法根据热力学理论推导。

代入有 $\Theta = \sum_{kl} L_{kl} X_k X_l \geq 0$ 即 Θ 为正定二次型。

以两个耦合为例，上式成立充要条件: $L_{11} > 0, \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} > 0$ 。

且仅当 $X_1 = X_2 = 0$ 时 $\Theta = 0$ 。

若偏移较大，不再为线性关系，将 $J_k(\{X_i\})$ 在 $\{X_i\}$ 零点展开，有

$$J_k(\{X_i\}) = J_k(0) + \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0 X_l + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_m} \right)_0 X_l X_m + \dots$$

由于动力为零时，流量为零，得 $J_k(0) = 0$

定义: $L_{kl} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0, \quad L_{klmn} = \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_m} \right)_0, \dots$ 分别为动程系数、阶动程系数……则 $J_k = \sum_l L_{kl} X_l + \frac{1}{2} \sum_{lm} L_{klmn} X_l X_m + \dots$

注：若任一能级上的粒子数远小于该能级的量子态数，即 $\frac{a_l}{w_l} \ll 1$ 称为经典极限条件（非简并性条件）
则玻色系微观状态数 $\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(w_l+a_l-1)!}{a_l!(w_l-1)!} = \prod_l \frac{(w_l+a_l-1)(w_l+a_l-2)\dots w_l}{a_l!} \approx \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$

费米系统微观状态数 $\Omega_{FD} = \prod_l \frac{w_l!}{a_l!(w_l-a_l)!} = \prod_l \frac{w_l(w_l-1)\dots(w_l-a_l+1)}{a_l!} \approx \prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$

可以看出，在玻色和费米系统中， a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 w_l 个量子态本是互不关联的，但在满足经典极限条件的情形下，由于每个量子态上的平均粒子数远小于 1，粒子间的关系可以忽略。这时 Ω_{BE} 和 Ω_{FD} 都等于 $\Omega_{MB}/N!$ ，全局性原理的影响只表现在因子 $1/N!$ 上。

(四) 经典统计中的分布和微观状态数

将 M 空间划分为许多体积元 ΔW_l ($l=1, 2, \dots$)，以 ε_l 表示运动状态处在 ΔW_l 内的粒子所具有的能量。
由于粒子的微观运动状态由大小为 h^3 的相格确定， ΔW_l 内粒子的运动状态数为 $\frac{w_l}{h^3}$ (类比密度)

则 N 个粒子处在各 ΔW_l 的分布可以描述如下：

体积元为 $\Delta W_1, \Delta W_2, \dots, \Delta W_L$ ，

简并度为 $\frac{\Delta W_1}{h^3}, \frac{\Delta W_2}{h^3}, \dots, \frac{\Delta W_L}{h^3}, \dots$

能量为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_L, \dots$

粒子数 $a_1, a_2, \dots, a_L, \dots$

经典粒子可以分离，处在一个相格内的经典粒子数没有限制

因此与分布 f_{CL} 对应的微观状态数 Ω_{CL} 参考 Ω_{MB} 写出：

$$\Omega_{CL} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta W_l}{h^3} \right)^{a_l}$$

§6.5 玻耳兹曼分布、玻色分布、费米分布

下面推导最概然分布即微观状态数最多的分布。

(一) 玻尔兹曼分布

近似等式： $\ln m! = m(\ln m - 1)$ ， $m \gg 1$

$$\text{由 } \Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \text{ 得 } \ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln w_l$$

假设 $a_l \gg 1$ 使用近似，得 $\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln w_l$

$$\Rightarrow \ln \Omega = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln w_l$$

为求使 $\ln \Omega$ 为极大值的分布，令各 a_l 有 δa_l 的变化，因而 $\ln \Omega$ 将有 $\delta \ln \Omega$ 的变化

$\ln \Omega$ 为极大值的分布 $\{\delta a_l\}$ 必使 $\delta \ln \Omega = 0$ ，即 $\delta \ln \Omega = -\sum_l \ln \left(\frac{a_l}{w_l} \right) \delta a_l = 0$

但这些 δa_l 不完全独立，必须满足条件： $\sum_l \delta a_l = 0$ ， $\sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$ (I)

则 $\delta \ln \Omega - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = -\sum_l [\ln \left(\frac{a_l}{w_l} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0$ 对任意 α, β 成立。

由于存在条件式(I)，各 δa_l 不独立，使其两个 δa_l (假设是 $\delta a_1, \delta a_2$) 不能取任意值。

令 $\ln \frac{a_1}{w_1} + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0$ ， $\ln \frac{a_2}{w_2} + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0$ 确定参数 α, β 。

则上式化为 $\sum_{l=3,4,\dots} (\ln \frac{a_l}{w_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l) \delta a_l = 0$

此时各 δa_l 可以独立取值，则各系数等于零，

$$\text{即 } \ln \frac{a_l}{w_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0, l=3,4,\dots$$

$$\text{即 } \ln \frac{a_l}{w_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0, l=1,2,3,4,\dots$$

$$\Leftrightarrow a_l = w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad \text{其中 } \alpha, \beta \text{ 由 } N = \sum_l w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, E = \sum_l w_l \varepsilon_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \text{ 确定}$$

上面的引法为拉格朗日未定乘子法，参数 α, β 为拉格朗日乘子。

上式给出，最概然分布下处在能级 ε_l 的粒子数 a_l 能级有 w_l 个量子态，在其中任何一个量子态的平均粒子数应相同。因此处在能量为 ε_l 的量子态 S 上的平均粒子数 f_S 为 $f_S = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

$$\alpha, \beta \text{ 也可由 } N = \sum_S e^{-\alpha - \beta \varepsilon_S}, E = \sum_S \varepsilon_S e^{-\alpha - \beta \varepsilon_S} \text{ 确定。}$$

说明：1. 若证明 $\ln \Omega$ 为极大量，还需计算 $\ln \Omega$ 的二阶微分。

$$\delta^2 \ln \Omega = -S \sum_l \ln \left(\frac{a_l}{w_l} \right) \delta a_l = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l} \quad \text{由于 } a_l > 0, \text{ 则 } \delta^2 \ln \Omega < 0 \text{ 证明其为最大值。}$$

2. 对于宏观系统，分布曲线中与最概然分布对应的 Ω 的极大值附近非常陡，即其他分布的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比几近于零。

设有偏离 Δa_l ($l=1,2,\dots$) 微观状态数为 $\Omega + \Delta \Omega$ 。

$$\ln(\Omega + \Delta \Omega) = \ln \Omega + \delta \ln \Omega + \frac{1}{2} \sum_l \frac{(\Delta a_l)^2}{a_l}$$

若设相对偏离为 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ ，则 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \approx \exp(-\frac{1}{2} \times 10^{-5})$ 即即使对最概然分布有较小的偏离，其微观状态数与最概然分布相比也几乎为零。也就是最概然分布微观状态数非常接近于全部可能的微观状态数。即可以认为在平衡状态下粒子实质上处在玻耳兹曼分布，所引起的误差可忽略。

3. 上面推导要求 $a_l \gg 1$ ，实际情况往往并不满足。

4. 讨论局限于一种粒子，即系统是单元素，可进行理论推广。

$$5. \text{ 经典统计中玻耳兹曼分布表达式： } a_l = \frac{\Delta W_l}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad \text{其中 } \alpha, \beta \text{ 满足 } N = \sum_l \frac{\Delta W_l}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, E = \sum_l \varepsilon_l \frac{\Delta W_l}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

(二) 玻色分布

$$\Omega = \prod_l \frac{(w_l+a_l-1)!}{a_l!(w_l-1)!} \Leftrightarrow \ln \Omega = \sum_l [\ln(w_l+a_l-1)! - \ln a_l! - \ln(w_l-1)!] \quad (\Omega = \prod_l C_{w_l+a_l-1}^{a_l})$$

由于 $a_l \gg 1, w_l \gg 1, \text{ 则 } w_l+a_l-1 \approx w_l+a_l, w_l-1 \approx w_l$

$$\text{利用近似式，有 } \ln \Omega \approx \sum_l [\ln(w_l+a_l) \ln(w_l+a_l) - a_l \ln a_l - w_l \ln w_l] \\ \delta \ln \Omega \approx \sum_l [\ln(w_l+a_l) - \ln a_l] \delta a_l = 0 \text{ 必须满足 } \sum_l \delta a_l = 0, \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

利用拉格朗日乘子法，得 $\sum_l [\ln(w_l+a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0$

$$\Rightarrow \ln(w_l+a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0.$$

$$\text{得 } a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} \text{ 称为玻色—爱因斯坦分布。} \alpha, \beta \text{ 由 } \sum_l \frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} = N, \sum_l \frac{\varepsilon_l w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} = E \text{ 确定。}$$

(三) 费米分布

$$\Omega = \prod_i \frac{w_i!}{a_i!(w_i-a_i)!} \Leftrightarrow \ln \Omega = \sum_i [\ln w_i! - \ln a_i! - \ln (w_i-a_i)!] \quad (\Omega = \prod_i C_{w_i}^{a_i})$$

利用近似式 $\ln \Omega = \sum_i [w_i \ln w_i - a_i \ln a_i - (w_i - a_i) \ln (w_i - a_i)]$ 和上面推导相同.

得费米系统最概然分布 $a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$ 称为费米—狄拉克分布 α, β 由 $\sum_i \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} = N, \sum_i \frac{\epsilon_i w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} = E$ 确定

同理, 波色系统和费米系统处在能量为 ϵ_s 的量子态 S 上的平均粒子数为 $f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}$

$$\alpha, \beta \text{ 也可表示为 } N = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}, \quad E = \sum_s \frac{\epsilon_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s} + 1}$$

注 所有推导均利用 $a_i \gg 1, w_i \gg 1$ 等条件, 为巨大缺陷, 第九章中用巨正则系重推导.

(四) 三种分布关系

由波色分布和费米分布可以得出, 若 $e^\alpha \gg 1$ 则分子中 \pm 可忽略, 波色分布和费米分布过渡到玻耳兹曼分布.

即 $e^\alpha \gg 1$ 与 $\frac{a_i}{w_i} \ll 1$ 等价, 称为经典极限条件或非向异性条件.

当其满足时, $\Omega_{B,E} = \frac{\Omega_{MB}}{N!} = \Omega_{F,D}$. 由于 N 为常量, 求极大概率时, 因子 $1/N!$ 对结果没有影响.

因此, 在满足经典极限条件时, 玻色(费米)系统中的独立粒子在平衡态遵从玻耳兹曼分布.

定域系统(例如晶体中原子)由于可根据位置区分, 遵从玻耳兹曼分布.

注: 定域系统和经典极限条件下的玻色(费米)系统虽然分布相同, 但微观状态数不同.

因此, 对于由分布函数导出的热力学量(例如内能, 物态方程), 两者统计表达式相同,

对于与微观状态数有关的热力学量(例如熵, 自由能), 两者统计表达式有差异.

第七章 玻耳兹曼统计

§7.1 热力学量的统计表达式

由于定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统都遵从玻耳兹曼分布.

下面根据玻耳兹曼分布讨论这两类系统的热力学性质.

先推导热力学量表达式:

内能: 粒子无规运动总能量的平均值.

$$U = \sum_i a_i \varepsilon_i = \sum_i \varepsilon_i w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$\text{引入配分函数 } Z_1 = \sum_i w_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\text{则 } N = e^{-\alpha} \sum_i w_i e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} Z_1 \quad (\text{为 } \alpha, N, Z_1 \text{ 的关系, 可利用其消 } \alpha)$$

$$\text{而 } U = \sum_i \varepsilon_i w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) \sum_i w_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

2. 广义作用力: 当外参数改变时, 外界对处于能级 ε_i 上的粒子的力为 $\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y}$.

$$\text{则外界对系统的广义作用力为 } Y = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} a_i = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \sum_i w_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) Z_1$$

$$\text{即 } Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \ln Z_1$$

$$\text{一个例子: } P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1$$

在无穷小准静态过程中, 当外参数有微小改变时, 外界对系统做功

$$Y dy = dy \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} a_i = \sum_i a_i d\varepsilon_i$$

$$\text{内能的改变 } dU = d(\sum_i a_i \varepsilon_i) = \sum_i \varepsilon_i da_i + \sum_i a_i d\varepsilon_i = dQ + dW$$

第一项为系统从外界吸收的热量. 在无穷小准静态过程中, 其等于粒子各能级重新分布所增加的能

热量为宏观量, 无相应微观量.

第二项为外界对系统做功. 等于粒子分布不变时, 由于外参数改变导致能级改变而引起内能变化.

$$3. 熵: dQ = dU - Y dy = -N d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1\right) + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$\Rightarrow \beta dQ = -N \beta d\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1\right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

由于 Z_1 为 $\beta, \varepsilon_i(y)$ 的函数, 也就是 β, y 的函数.

$$\text{得全微分 } d\ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$\text{得 } \beta dQ = N d(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1), \text{ 即 } \beta \text{ 为积分因子}$$

$$\text{而 } dQ \text{ 有积分因子 } \frac{1}{\beta}, \text{ 得全微分 } dS = \frac{dQ}{T}, \text{ 则 } \beta \text{ 和 } \frac{1}{\beta} \text{ 都是 } dQ \text{ 的积分因子.}$$

$$\text{可以令 } \beta = \frac{1}{kT}$$

当微方式只有积分因子 $\frac{1}{\beta}$, 使 $\frac{\partial}{\partial \beta}$ 或为全微分为 dS 时, 它有无穷多个积分因子, 且任意两个积分因子之比为 S 的函数.

而考虑两组为热平衡的系统, 这两个系统必有一个共同的乘子 β . β 对这两个系统相同, 与处在热平衡物体的温度相等一致. 因此 β 与温度有关, 不可能是 S 的函数.

因此, 引入的 K 只能是一个常数.

实际上得 $K = \frac{R}{NA} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 称为玻耳兹曼常量.

$$\text{则 } dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \times \frac{N}{\beta} d(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) = \frac{1}{T} \times NKT d(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) = NK d(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1)$$

积分得 $S = NK(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1)$ 为熵的统计表达式

熵函数统计意义:

$$\text{由 } N = e^{-\alpha} Z_1 \text{ 得 } \ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

$$\text{代入上式有 } S = NK(\ln N + \alpha + \beta \frac{d}{d\beta} \ln N) = K(N \ln N + \alpha N + \beta U) = K[N \ln N + \sum_i (\alpha + \beta \varepsilon_i) a_i]$$

$$\text{由玻耳兹曼分布 } a_i = w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$\text{得 } \alpha + \beta \varepsilon_i = \ln \frac{w_i}{a_i}$$

$$\Rightarrow S = K(N \ln N + \sum_i a_i \ln w_i - \sum_i a_i \ln a_i) = K \ln \Omega, \text{ 称为玻耳兹曼关系.}$$

意义: 某个宏观状态的熵等于玻耳兹曼常量 k 乘以相应微观状态数的对数.

注: 上式适用于粒子可分离系(定域系统). 对于满足经典极限条件的玻色(费米)系统, 由玻耳兹曼分布直接导出的内能和广义力的统计表达式仍适用.

由于这些系统微观状态数为 $\Omega_{MB}/N!$, 若要求玻耳兹曼关系成立, 则熵表达式应改为

$$S = NK(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - K \ln N!$$

$$\text{和 } S = K \ln \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

4. 自由能 $F = U - TS$

$$\text{代入, 得 } F = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 - NK T (\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) = -NK T \ln Z_1 \quad (\text{定域系统})$$

$$\text{或 } F = -NK T \ln Z_1 + kT \ln N! \quad (\text{玻色(费米)系统})$$

5. 经典统计理论

$$\text{在经典统计中 } Z_1 = \sum_i \frac{\Delta w_i}{h^3} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

由于经典理论中 $p, q, \varepsilon, E(p, q)$ 连续, 末和换为积分, 有:

$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon_i} \frac{d\omega_i}{h^3} = \int \dots \int e^{-\beta \varepsilon_i(p, q)} \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_r dp_1 dp_2 \dots dp_r}{h^3}$$

内能、物态方程、熵统计表达式不变, 内能、物态方程不含常量 h_0 . 但熵含有常量 h_0 . 说明绝对熵是量子论的结果.

奇粒子全局性可忽略(定域或满足经典极限条件)和能量量子化可忽略(能级离散, 微能级之差远小于 kT)下,

经典统计理论适用. 若设 $h_0 = h$, 非定域 $Z = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$, 则结果与量子统计相同.

§7.2 理想气体物态方程

$$能量密度 \Sigma = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

$$\text{得配分函数 } Z = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dx dy dz dP_x dP_y dP_z$$

$$= \frac{1}{h^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} P_x^2} dP_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} P_y^2} dP_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} P_z^2} dP_z.$$

$$= V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ 其中 } V = \iiint_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \text{ 是体积.}$$

$$\text{由定义式 } P = \frac{N}{V} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{NkT}{V} \text{ 即为理想气体物态方程.}$$

双原子或多原子能量还有转动、振动能量，但其不改变配分函数Z对V的依赖，因此物态方程不变。

$$\text{经典极限条件: } e^\alpha = \frac{V}{N} >> 1.$$

$$\Rightarrow \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} >> 1$$

即 (1) $\frac{N}{V}$ 越小，即温度越低 (2) 温度越高 (3) 分子质量 m 越大，经典极限条件越容易满足。

$$\text{由于德布罗意波长 } \lambda = \frac{h}{P} = h \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ 以 } n = \frac{N}{V} \text{ 表示分子数密度.}$$

则上式改写为 $n \lambda^3 \ll 1$ 即分子德布罗意波的平均热波长远小于分子平均间距。

或在体积 V 内平均粒子数远小于 1.

§7.2 麦克斯韦速度分布律

$$\text{概率密度分布为 } c_r = w_r e^{-\alpha - \beta E_r}$$

$$\text{质心运动能量 } \Sigma = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

在体积 V 内，在 $dP_x dP_y dP_z$ 动量范围内，分子质心平动微观状态数为 $\frac{V}{h^3} dP_x dP_y dP_z$.

$$\text{则分子数为 } \frac{V}{h^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2m k T} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z.$$

$$\text{参数 } \alpha \text{ 由总分子数 } N \text{ 给出, } \frac{V}{h^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha - \frac{1}{2m k T} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z = N$$

$$\text{积分得 } e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^3}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{得质心动量在 } dP_x dP_y dP_z \text{ 分子数为 } N \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2m k T} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z$$

$$\text{或写为 } f(v_x, v_y, v_z) dV_x dV_y dV_z = n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dV_x dV_y dV_z. \text{ 其中 } n = \frac{N}{V} \text{ 表示单位体积内的分子数}$$

$$\text{函数 } f(v_x, v_y, v_z) \text{ 满足 } \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dV_x dV_y dV_z = n$$

利用球坐标，有 $f(v) dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2k T} v^2} \cdot v^2 dv$. 称为气体分子速率分布。

$$\text{满足 } 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m}{2k T} v^2} v^2 dv = n.$$

$$\text{可求得 } v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

设单位时间内碰撞单位面积，容器上的分子数为 T

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} dV_y \int_{-\infty}^{+\infty} dV_z \int_0^{+\infty} v_x f(v) dv$$

$$\text{代入, 得 } T = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}.$$

§7.4 能量均分定理

能量均分定理：对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个独立的平动项的平均值等于 $\frac{1}{2} kT$.

证明：粒子的能量是动能 E 与势能 E_p 之和。

$$\text{动能可以表示为能量的平动项之和: } E_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \alpha_i p_i^2$$

其中系数 α_i 都是正数，有可能是 q_1, q_2, \dots, q_r 的函数，但与 p_1, p_2, \dots, p_r 无关。 $\frac{1}{2} \alpha_i p_i^2$ 的平均值为

$$\frac{1}{2} \alpha_i p_i^2 = \frac{1}{h_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \alpha_i p_i^2 e^{-\beta E} \frac{dp_1 \cdots dp_r}{h_0^3} = \frac{1}{h_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \alpha_i p_i^2 e^{-\beta E} \frac{dp_1 \cdots dp_r}{h_0^3} \frac{dp_1 \cdots dp_r}{h_0^3}$$

$$\text{而 } \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \alpha_i p_i^2 e^{-\beta \frac{1}{2} \alpha_i p_i^2} dp_i = \left(-\frac{p_i}{2\beta} e^{-\frac{1}{2} \alpha_i p_i^2} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \alpha_i p_i^2} dp_i,$$

$$\text{由于 } \alpha_i > 0, \text{ 第一项为零, 得 } \frac{1}{2} \alpha_i p_i^2 = \frac{1}{2\beta \alpha_i} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E} \frac{dp_1 \cdots dp_r}{h_0^3} = \frac{1}{2\beta \alpha_i} \times \bar{z}_i = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT.$$

$$\text{势能存部分也可表示为平动项: } E_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r b_i q_i^2 + E_q(q_{r+1}, \dots, q_r)$$

其中系数 b_i 都是正数，有可能是 q_{r+1}, \dots, q_r 的函数 ($r < r$) 且系数 a_i 也是 q_{r+1}, \dots, q_r 的函数，与 q_1, \dots, q_r 无关。

$$\text{同样证明, } \frac{1}{2} b_i q_i^2 = \frac{1}{2} kT.$$

这样证明了能量中每一个平动项的平均值等于 $\frac{1}{2} kT$.

$$\text{例: 单原子分子平均能量 } \bar{E} = \frac{3}{2} kT.$$

$$\text{内能 } U = \frac{3}{2} N kT.$$

$$\text{定义热容 } C_V = \frac{3}{2} N k.$$

$$\text{由 } C_p - C_V = N k, \text{ 得 } C_p = \frac{5}{2} N k.$$

$$\text{则 } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

经典理论不能解释原子内的电子对热容没有贡献，需要量子理论。

$$(2) \text{ 双原子分子能量 } \Sigma = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2I} (P_\theta^2 + \frac{1}{sin^2 \theta} P_\phi^2) + \frac{1}{2m_r} P_r^2 + U(r)$$

$$\text{其中 } m = m_1 + m_2, I = m_1 m_2 / (m_1 + m_2), m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, U(r) \text{ 为相互作用能.}$$

$$\text{若考虑相对运动, 有 } \bar{E} = \frac{5}{2} kT. \text{ 而 } U = \frac{5}{2} N kT, C_V = \frac{5}{2} N k, C_p = \frac{7}{2} N k, \gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.4$$

但两原子应保持一定平均距离作相对简谐振动，应有 7 个平动项，与事实不符，经典理论无法解释。

$$(3) \text{ 固体热容. } \Sigma = \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{1}{2m} P_i^2 + \frac{1}{2} m w_i^2 \epsilon_i^2 \right)$$

$$\text{则有 } \bar{E} = 3kT, U = 3NkT, C_V = 3Nk, \text{ 与实验相符}$$

但在低温范围，固体热容随温度降低很快，当温度趋近于绝对零度时，热容也趋近于零。

且若将能均分定理应用于电子，自由电子热容将与离子有相同量级，而事实却是自由电子热容可忽略不计。

这两事实，经典理论无法解释。

(4) 平衡辐射问题

空室内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加.

$$\text{采用周期性边条件 } E = E_0 e^{i(kr - \omega t)}$$

其中 $\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$ 有 $\omega = ck$, 且有两个偏振方向

则在体积 V 内, 在 $dk_x dk_y dk_z$ 波矢范围内, 振动自由度数为 $\frac{V}{4\pi^3} dk_x dk_y dk_z$.

$$\Rightarrow W \sim \omega d\omega \text{ 范围内, 振动自由度数为 } D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 k T d\omega$$

由能均分定理, 每一振动自由度平均能量 $\bar{\epsilon} = kT$.

$$\text{因此内能 } U_{\text{vib}} d\omega = D(\omega) k T d\omega = \frac{V}{\pi^3 c^3} \omega^2 k T d\omega \text{ 称为瑞利-金斯公式.}$$

其在低频, 符合很好, 但在高频, 严重不符. 高频部分 $U = \alpha T^4 V$ 但由上式 $U \rightarrow \infty$

导致此问题是根本原因是, 根据经典电动力学, 辐射场有无穷多个自由度. 根据经典能均分定理, 每一个自由度在温度为 T 时平均能量为 kT . 因此, 经典物理存在根本性原则困难.

§7.5 双原子气体的内能和热容

本节以双原子分子为例讲述经典统计内能和热容的量子统计理论.

暂不考虑原子内电子运动, 双原子分子的能量可以表示为平动能 ϵ^t , 振动能 ϵ^v 与转动能 ϵ^r 之和:

$$\epsilon = \epsilon^t + \epsilon^v + \epsilon^r$$

$\epsilon^t, \epsilon^v, \epsilon^r$ 分别表示平动、振动、转动能处的简并度. 则配分函数 Z 可表示为

$$Z_i = \sum_l W_i e^{-\beta \epsilon_i^l} = \sum_{\epsilon^t, \epsilon^v, \epsilon^r} W^t e^{-\beta (\epsilon^t + \epsilon^v + \epsilon^r)} = \sum_l W^t e^{-\beta \epsilon^t} \cdot \sum_v W^v e^{-\beta \epsilon^v} \cdot \sum_r W^r e^{-\beta \epsilon^r} = Z_i^t \cdot Z_i^v \cdot Z_i^r$$

即总配分函数 Z , 可以写为平动能配分函数 Z^t , 振动能配分函数 Z^v , 转动能配分函数 Z^r 之积.

双原子分子理想气体内能为 $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_i^t + \ln Z_i^v + \ln Z_i^r) = U^t + U^v + U^r$

$$\text{定容热容为 } C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r$$

即内能、热容可以表示为平动、转动与振动三项之和

先考虑平动的贡献. $Z_i^t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}$ 已给出.

$$\text{因此 } \begin{cases} U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i^t = \frac{3N}{2} \beta = \frac{3}{2} N k T \\ C_V^t = \frac{3}{2} N k \end{cases}$$

再考虑振动的贡献, 双原子相对振动可近似看成线性谐振子.

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

$$Z_i^v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}$$

$$\text{利用公式 } 1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \frac{1}{1-x}, |x| < 1$$

$$\text{得 } Z_i^v = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$\text{则振动对内能贡献 } U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i = \frac{1}{2} N k T + \frac{N \hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1}$$

第一项是 N 个分子的零点能量, 与温度无关; 第二项是温度为 T 时 N 个分子的热激发能量.

$$\text{振动对热容的贡献为 } C_V^v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k \left(\frac{\hbar \omega}{k T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)^2}$$

$$\text{引入振动特征温度 } k \Theta_V = \hbar \omega$$

$$\text{得 } U^v = \frac{1}{2} N k \Theta_V + \frac{N k \Theta_V}{e^{\frac{\Theta_V}{T}} - 1}, C_V^v = N k \left(\frac{\Theta_V}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_V}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_V}{T}} - 1)^2}$$

$$\text{在高温范围 } T \gg \Theta_V, \text{ 则 } U^v = \frac{1}{2} N k \Theta_V + N k \Theta_V e^{-\frac{\Theta_V}{T}}, C_V^v = N k \left(\frac{\Theta_V}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_V}{T}}$$

即振动自由度对热容的贡献几乎为零.

原因: 双原子的振动能级间距太远大于 kT , 能级分离, 分子重获能量才有可能跃迁到激发态.

$T \ll \Theta_V$ 时, 平均而言, 几乎全部分子都冻结在基态. 当气温升高时, 也几乎没有吸收能量.

讨论双原子分子转动有两种情况:

(1) 异核 (HCl)

$$\text{能级 } \epsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, l = 0, 1, 2, \dots \text{ 简并度为 } 2l+1.$$

$$\text{则 } Z_i^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$$

$$\text{引入特征温度 } \Theta_r, \text{ 满足 } \frac{\hbar^2}{2I} = k \Theta_r, \text{ 则 } Z_i^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\Theta_r l(l+1)}{T}}$$

在常温范围 $\frac{\Theta_r}{T} \ll 1$, 当 l 改变时, $\frac{\Theta_r l(l+1)}{T}$ 近似准连续的变量, 用积分代替求和.

$$\text{令 } x = l(l+1) \frac{\Theta_r}{T}, \text{ 则 } dx = (2l+1) \frac{\Theta_r}{T} (dl+1)$$

$$\text{即有 } Z_i^r = \frac{1}{\Theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{2I}{\hbar^2}$$

$$\text{得 } \begin{cases} U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i^r = N k T \\ C_V^r = N k \end{cases}$$

与经典统计能均分定理结果相同.

原因: 在常温范围, 转动能区间距远小于 kT , 因此度量 $\frac{\Theta_r}{T}$ 可以看成准连续度量. 在这种情形下, 量子统计和经典统计结果相同.

(2) 同核 (H_2)

需考虑粒子全同性对分子转动状态的影响.

以氢为例, 若自旋平行, 即 $11xx$ 态, 转动量子数 l 只能取奇数, 称为正氢.

若自旋反平行, 即 1000 态, 转动量子数 l 只能取偶数, 称为仲氢.

可认为氢气由 $\frac{1}{2}$ 正氢和 $\frac{1}{2}$ 仲氢构成.

$$Z_{10}^r = \sum_{l=1,3,\dots} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\Theta_r}{T}}$$

$$Z_{11}^r = \sum_{l=2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\Theta_r}{T}}$$

$$\text{则氢的转动内能 } U^r = -\frac{3}{4} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{10}^r - \frac{1}{4} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{11}^r$$

由于氢分子转动惯量小, $\Omega_r = 854 \text{ k}$

因此高温 $T \gg \Omega_r$ 时, 氢分子处在大的转动状态.

$$\sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} \approx \frac{1}{2} \sum_{l=0,1,2,\dots}^{\infty}$$

用积分代替求和, 同样得 $C_v = NK$ 与能均分结果一致.

在低温下, 能均分对氢不再适用.

2. 电子对气体热容的贡献

对于单原子分子, 基态自旋角动量或轨道角动量为零, 基态不存在精细结构, 特征温度为 $10^4 \text{ K} \sim 10^5 \text{ K}$, 一般热运动难以跃迁, 因此电子被冻结在基态, 对热容无贡献.

若自旋角动量和轨道角动量都不为零, 而这一轨道耦合作用将导致基态存在精细结构, 在与特征温度可以比拟的范围内, 电子运动对热容有贡献.

结论: 在玻耳兹曼分布适用下, 仅近相邻能级能量差 ΔE 远小于热运动能量 kT 时, 变量 $\frac{e^{-\beta E}}{E}$ 看作连续变量, 由量子统计和经典统计得到内能和热容相同.

以双核双原子分子为例, 通过配分函数求热力学量一般程序:

$$\text{经典表达式: } \Sigma = \frac{1}{2\pi m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2\pi} (P_\theta^2 + \frac{1}{2m\omega_0} P_\phi^2) + \frac{1}{2m_p} (P_r^2 + m_p^2 \omega^2 r^2)$$

$$\text{代入 } Z = \int \cdots \int e^{-\beta E(P,Q)} \frac{dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\phi dp_r}{h^6} \text{ 得 } Z = Z^t \cdot Z^v \cdot Z^r$$

$$\text{其中} \left\{ \begin{array}{l} Z^t = \int e^{-\frac{\beta}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \\ Z^v = \int e^{-\frac{\beta}{2m_p} (P_r^2 + m_p^2 \omega^2 r^2)} \frac{dp_r dr}{h^3} = \frac{2\pi}{h \beta \omega} \\ Z^r = \int e^{-\frac{\beta}{2} (P_\theta^2 + \frac{1}{2m\omega_0} P_\phi^2)} \frac{dp_\theta dp_\phi d\phi}{h^3} = \frac{8\pi^2}{h^2 \beta} \end{array} \right.$$

$$\text{求得 } C_v^t = \frac{3}{2} NK, \quad C_v^v = NK, \quad C_v^r = NK.$$

§7.6 理想气体的熵、化学势

1. 单原子理想气体的熵

$$\text{根据经典统计理论 } S = NK(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \text{ 代入 } Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}, \text{ 得}$$

$$S = \frac{3}{2} NK \ln T + NK \ln V + \frac{3}{2} NK \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) \right]$$

因为相等于 h_0 的不同选择, 熵有不同附加常量, 因此此熵不是绝对熵, 且此式不符合广延量要求.

$$\text{由于理想气体应遵从玻耳兹曼分布, } \Delta E_F = \Omega_F D = \frac{8\pi m k}{N!}, \text{ 则 } S = k \ln \frac{8\pi m k}{N!}.$$

$$\text{因此采用修改式 } S = NK(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!, \text{ 并利用近似式 } \ln N! = N(\ln N - 1), \text{ 取 } h_0 = h$$

$$\text{得绝对熵 } S = \frac{3}{2} NK \ln T + NK \ln V + \frac{3}{2} NK \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right) \right]$$

与量子统计结果相同, 因为单原子只有平动能量, 而其准连续.

2. 单原子理想气体化学势

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$\text{代入 } F = -NK \ln Z_1 + KT \ln N!$$

$$\text{有 } \mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

$$\text{代入配分函数, 有 } \mu = kT \ln \left[V \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

由于 $e^\alpha = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1$, 有 $\mu < 0$, 即理想气体化学势负.

§7.7 固体热容的爱因斯坦理论

固体中质子的热运动可以看成 $3N$ 个振子的振动, 假设其频率相同.

$$\text{以 } \omega \text{ 表示, 振子的固频率, 能级为 } E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}), n = 0, 1, 2, \dots$$

由于振子为定域系统, 遵从玻耳兹曼分布.

$$\text{配分函数为 } Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$\text{则 } U = -3N \frac{3}{2} \beta \ln Z_1 = 3N \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

第一项是 $3N$ 个质子的零点能, 第二项是温度为 T 时 $3N$ 个质子的热激发能量.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 3NK \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{kT}}}{(e^{\frac{\beta \hbar \omega}{kT}} - 1)^2}$$

引入爱因斯坦特征温度 Ω_E , 满足 $k \Omega_E = \hbar \omega$

$$\text{则 } C_V = 3NK \left(\frac{\Omega_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Omega_E}{T}}}{(e^{\frac{\Omega_E}{T}} - 1)^2}$$

当高温 $T \gg \Omega_E$ 时, $C_V = 3NK$, 当低温 $T \ll \Omega_E$ 时, $C_V = 3NK \left(\frac{\Omega_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Omega_E}{T}}$ 与实验定性符合.

但定量上符合不好, 因假设过于简化, $3N$ 个质子频率不一定相同.

§7.8 顺磁性固体

将其看作定域系统, 遵从玻耳兹曼分布.

假定 $J = \frac{1}{2}$, 则能量可能值为 $-MB$ 和 MB .

$$\text{则配分函数 } Z_1 = e^{BM} + e^{-BM}$$

$$\text{由磁化强度 } M = \frac{n}{\beta} \frac{3}{2} \beta \ln Z_1, \text{ 得 } M = nM \tanh \frac{MB}{kT}$$

$$\text{在弱场或高温时 } \left(\frac{MB}{kT} \ll 1 \right) \tanh \frac{MB}{kT} \approx \frac{MB}{kT}, M = \frac{nM^2}{kT} B = \chi H \text{ 为居里定律, 磁化率 } \chi = \frac{nM^2 \mu_0}{kT}$$

在强场或低温时 $\left(\frac{MB}{kT} \gg 1 \right) e^{\frac{MB}{kT}} \gg e^{-\frac{MB}{kT}}, M = nM$. 即几乎所有自旋磁矩沿外磁场方向, 磁化达到饱和.

单径体积内能 $U = -n \frac{3}{2} \beta \ln Z_1 = -nMB \tanh \frac{MB}{kT} = -MB$ 即P为顺磁体在外场的势能.

$$\text{单径体积大 } S = nk \left[\ln 2 + \ln \cosh \left(\frac{MB}{kT} \right) - \left(\frac{MB}{kT} \right) \tanh \left(\frac{MB}{kT} \right) \right]$$

在弱场或高温条件下 $\left(\frac{MB}{kT} \ll 1 \right)$ 有 $\ln \cosh \left(\frac{MB}{kT} \right) \approx \ln 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{MB}{kT} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{MB}{kT} \right)^2$. 即 $S = nk \ln 2 = k \ln 2^n$.

即系综微观状态数为 2^n , 即P所有磁矩沿外磁场方向.

在强场或低温条件下 $\left(\frac{MB}{kT} \gg 1 \right)$ 有 $\cosh \left(\frac{MB}{kT} \right) \approx \frac{1}{2} e^{\frac{MB}{kT}}, \tanh \left(\frac{MB}{kT} \right) \approx 1$. 得 $S = 0$.

第八章 玻色统计和费米统计

§8.1 热力学量的统计表达式

非简并条件 $e^\alpha = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1$ 或 $n\lambda^3 = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1$

满足条件的气体称为非简并气体，本章考虑简并气体。

注：第六章是以孤立条件下作为最概然分布导出玻耳兹曼分布。

第九章将以与源接触可以交换粒子和能量的开系统作为粒子在其能级上的平均分布导出玻耳兹曼分布。

前者将 N, U 作为已知量，后者将 $T, M(\alpha, \beta)$ 作为已知量。

本节采用平均分布的观点，即把 α, β 和 y （粒子能量 ε 含外参数 y ）看作已知参数，而将热力学量表达为 α, β, y 的函数。

一、玻色系统

$$\text{平均总粒子数 } \bar{N} = \sum_i a_i = \sum_i \frac{w_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}$$

$$\text{引入巨配分函数 } \Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})^{-w_i}$$

$$\text{取对数得 } \ln \Xi = - \sum_i w_i \ln (1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})$$

$$\text{则系统总粒子数 } \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

$$2. \text{ 内能是系统中粒子运动总能量的统计平均 } U = \sum_i \varepsilon_i a_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i w_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1}$$

$$\text{类似地, } U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$3. \text{ 外界对系统的广义作用力 } Y \text{ 是 } \frac{\partial \Xi}{\partial y} \text{ 的统计平均值. } Y = \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} a_i = \sum_i \frac{w_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y}$$

$$\text{可表示为 } Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

$$\text{例: } P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$$

4. 熵: 由于 $\ln \Xi$ 是 α, β, y 的函数，其全微分为

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy$$

$$\text{有 } \beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}) = -\beta d\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - \alpha d\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) \\ = d(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi)$$

即 β 是 $(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N})$ 的积分因子。对于开系， $(dU - Ydy - \mu d\bar{N})$ 有积分因子 $\frac{1}{T}$ 。

$$\text{使 } dS = \frac{1}{T} (dU - Ydy - \mu d\bar{N})$$

$$\text{比较, 得 } \beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

$$\text{则 } dS = k d(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) \text{ 积分得 } S = k(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$$

得 $S = k \ln \Omega$ ，为玻耳兹曼关系。

$$5. \text{ 巨热力势 } J = U - TS - NM:$$

由于 $\ln \Xi$ 是以 α, β, y (即 T, V, M) 为自然变量的特征函数。

而巨热力势 J 也以 T, V, M 为自然变量。

进行比较, 得 $J = -kT \ln \Xi$.

二、费米系统

$$\text{巨配分函数改为 } \Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})^{w_i}$$

$$\text{其对数为 } \ln \Xi = \sum_i w_i \ln (1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i})$$

前面得到的统计表达式完全相同。

§8.2 玻色—爱因斯坦凝聚

考虑由 N 个完全、近独立的玻色子组成的系统，温度为 T ，体积为 V 。假设粒子的自旋为零。

$$\text{根据玻色分布, 处在能级 } \varepsilon_i \text{ 的粒子数为 } a_i = \frac{w_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1}$$

显然 $a_i > 0$ ，因此对所有能级 ε_i ，有 $e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} > 1$ 。

以后表示最低能级，即要求 $\varepsilon_0 > M$ ，也就是玻色气体的化学势必须低于粒子最低能量。

若取最低能量 ε_0 为零势能点，即 $\varepsilon_0 = 0$ ，则 $M < 0$ 。

而化学势由粒子数公式确定。

$$\frac{1}{V} \sum_i \frac{w_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1} = \frac{N}{V} = n$$

当温度 T 越小， M 越大 ($|M|$ 越小)

$$\text{当能级间距远小于 } kT \text{ 时, 求和改为积分. 即 } \int_0^{\infty} \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = n$$

当温度降至某一临界温度 T_c 时， M 将趋于 -0 。

$$T_c \text{ 由下式确定: } \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT_c}} - 1} = n. \text{ 得 } T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{\frac{3}{2}}} \frac{k^2}{mk} (n)^{\frac{2}{3}}$$

在 $T < T_c$ 时，由于积分式分子含有因子 $\sqrt{\varepsilon}$ ， $\varepsilon = 0$ 的粒子数密度被弃掉。

由求和式可以看出 $T < T_c$ 时处在 $\varepsilon = 0$ 的粒子数很小，而 $T > T_c$ 时处在 $\varepsilon = 0$ 的粒子数将是很大量值。

则在 $T < T_c$ 时，将积分式改写为

$$n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = n \quad (\mu \text{ 仍趋于 } -0)$$

$$\text{得 } n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{3}} \right], \text{ 可知在 } T_c \text{ 以下, } n_0 \text{ 与 } n \text{ 具有相同量级}$$

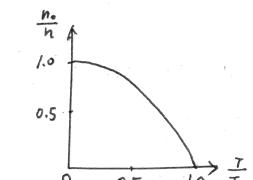
n_0 随 T 变化如图。

原因：在绝对零度下，粒子将尽可能占据能量最低状态。对于玻色子，一个量子态所能容纳的粒子数目不受限制。

因此在绝对零度下，玻色粒子将全部处在 $\varepsilon = 0$ 的最低能级。

在 $T < T_c$ 时，就有宏观量级的粒子在 $\varepsilon = 0$ 凝聚，称为玻色—爱因斯坦凝聚。 T_c 称为凝聚温度。

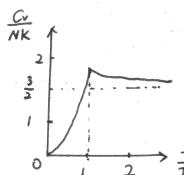
凝聚在 $\varepsilon = 0$ 的粒子集合体称为玻色凝聚体，凝聚体能量为零，动量为零，熵为零，压强无贡献。



因此在 $T < T_c$ 时，理热能是处于 $\epsilon > 0$ 的粒子能量的统计平均值。

$$U = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} = 0.770 N k T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = 1.925 N k \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ 如图。}$$



凝聚温度 T_c 可由 $n \lambda^3 \geq 2.612$ 确定。此式是玻色子出现凝聚的条件。

因此可通过降低温度和增加气体粒子的密度才能实现玻色凝聚。

注：二维自由粒子理想玻色气体不会发生玻色凝聚，处于谐振势中的二维原子可以发生玻色凝聚。

§8.3 光子气体

光子是玻色子，达到平衡后遵从玻色分布，光子气体中光子数 N 不守恒，因此只有 E 是常量的条件。

应只引进一个拉格朗日乘子 β 。

$$\text{则光子气体统计分布 } a_\nu = \frac{w_\nu}{e^{\beta \epsilon_\nu} - 1} \text{ 因为 } \alpha = -\frac{M}{kT} \text{ 所以 } \alpha = 0 \text{ 意味着光子气体 } \mu = 0.$$

光子自旋量子数为 1，故可取两个可能值，可知在体积为 V 的空间内，在 $PdV PdP$ 的动量范围内。

$$\text{光子的量子态数为 } \frac{8\pi V}{h^3} P^2 dP$$

$$\text{由 } \begin{cases} \vec{P} = \hbar \vec{k} \\ \epsilon = \hbar \omega \\ \epsilon = cP \end{cases} \text{ 知上式化为 } \frac{V}{\pi^2 c^3} W^2 dW$$

$$\text{转动光子数为 } \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{W^2 dW}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

$$\text{辐射场内能为 } U(W, T) dW = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} dW \text{ 称为普朗克公式。}$$

低频极限 ($\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1$)， $e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{kT}$ 则上式近似为 $U(W, T) dW = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^2 k T dW$ 即玻尔兹曼-金斯公式。

高频极限 ($\frac{\hbar \omega}{kT} \gg 1$) $e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} \gg 1$ 则上式近似为 $U(W, T) dW = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^3 e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} dW$ 即维恩公式。

上式积分得平衡辐射的内能 $U = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} dW = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4$
由普朗克公式，辐射场内能密度随 ω 分布存在极大值，求导，得 $\omega = \frac{\hbar \omega_m}{kT} \approx 2.822$ 称为维恩位移定律。
下面求光子气体的热力学参数。

$$h\bar{\omega} = - \sum_i w_i \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_i}) = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 / n(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3}$$

$$\text{则光子气体内能: } U = -\frac{2}{3} \beta h\bar{\omega} = \frac{\pi^2 k^4 V}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \text{ 与前面推导一致。}$$

$$\text{压强 } P = \frac{1}{3} \frac{\partial U}{\partial V} h\bar{\omega} = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

$$\text{比较两式, 有 } P = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

$$\text{熵 } S = k(C_{\text{m}} \bar{\omega} + \beta U) = \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k^4}{c^3 \hbar^3} T^3 V$$

$$\text{由 } 32.6 \text{ 中平行辐射通量密度 } J_u = \frac{c}{4} \frac{U}{V} \text{ 得 } J_u = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4$$

§8.4 金属中的自由电子气体

金属中的自由电子为强简并费米气体。

$$\text{温度为 } T \text{ 时, 处在能量 } \epsilon \text{ 的一个量子态上的平均电子数为 } f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

由于自旋投影有两个可能值，在体积 V 内，在 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ 范围内，电子的量子态数

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

$$\text{则在体积 } V \text{ 内, 平均电子数为: } \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

在给定电子数 N 、温度 T 、体积 V 时，化学势 μ 由下式确定。

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

现讨论 $T=0$ 时电子的分布，以 $\mu(0)$ 表示 $0K$ 时电子气体的化学势。

$$\text{由 } f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1} \text{ 可知:}$$

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

即在 $0K$ 时，在 $\epsilon < \mu(0)$ 的每一个量子态的平均量子数为 1，在 $\epsilon > \mu(0)$ 的每一个量子态的平均量子数为 0。

即在 $0K$ 时，电子将尽可能占据能量最低状态，但泡利不相容原理限制每一个量子态最多只能容纳一个量子。

因此电子从 $\epsilon = 0$ 的状态起依次填充满至 $\mu(0)$ 为止。 $\mu(0)$ 是 $0K$ 电子最大能量，由下式确定：

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon = N \text{ 得 } \mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{\frac{2}{3}} \text{ 称为费米能级}$$

$$\text{全 } \mu(0) = \frac{P_F^2}{2m} \text{ 得 } P_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \text{ 为 } 0K \text{ 时电子最大动量, 称为费米动量。} V_F = \frac{P_F}{m} \text{ 为费米速率。}$$

$$\text{定义费米温度 } T_F, \text{ 满足 } K_T F = \mu(0) \quad (T_F \approx 8.1 \times 10^4 K \text{ 是很大的数值})$$

$$0K \text{ 时电子内能 } U(0) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon = \frac{3}{5} N \mu(0)$$

$$0K \text{ 时电子压强 } P(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{3} N \mu(0) \text{ 称为电子气体的简并压, 被电子与离子静电力所补偿。}$$

因此与玻色子不同，费米子在 $0K$ 时具有很高的平均能量、动量，并产生很大压强。

但两种气体微观状态虽然不同，但完全确定。则由 $S = k \ln \Omega$ ，两种气体熵都为零，符合热三定律。

$T > 0K$ 时，有 $\begin{cases} f > \frac{1}{2}, & \epsilon < \mu \\ f = \frac{1}{2}, & \epsilon = \mu \\ f < \frac{1}{2}, & \epsilon > \mu \end{cases}$

由于函数 $e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}}$ 指数随 ϵ 变化，实际上只在附近近似为 kT 的范围内，电子的分布与 $T=0$ 时分布相同。

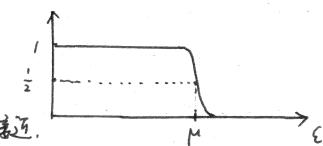
如图，可这样理解，温度升高时，附近近似为 kT 的量子态吸收较小的能量跃过

到未被占据状态，而处于低能态量子需要吸收很大的热运动能量，这样可能性

较小，因此只有附近近似为 kT 的能量范围内占据情况改变。

由于 $kT \ll \mu(0)$ 即 $T \ll T_F$ 条件下，电子气体分布与 $0K$ 时分布差异不大。 $\mu(T)$ 与 $\mu(0)$ 接近。

因此费米气体简并条件 $e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \ll 1$ 往往表达为 $T \ll T_F$



下面求自由电子气体热容.

$$\text{电子数满足 } N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{kT}{\mu} + 1}} = \frac{2}{3} CM^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{M} \right)^2 \right] \quad \text{其中 } C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{电子气体内能 } U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{5}{2}} d\epsilon}{e^{\frac{kT}{\mu} + 1}} = \frac{2}{5} CM^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{M} \right)^2 \right]$$

$$\text{则 } M = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{M} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$$

$T \rightarrow 0$ 时 $\mu(0) = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{\frac{1}{3}}$ 代入 C , 与前面分析结论相同.

$$\text{则 } M = M_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{M_0} \right)^2 \right]^{-\frac{2}{3}} \approx M_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left[\frac{kT}{M_0} \right]^2 \right\}^{-\frac{2}{3}} \approx M(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{kT}{M_0} \right]^2 \right\}$$

$$\text{得 } U = \frac{3}{5} NM(0) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{kT}{M_0} \right]^2 \right\}$$

$$\text{则 } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = NK \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{M_0} = kT$$

因此, 在常温范围, 电子热容远小于离子热容, 在低温范围, 离子热容按 T^3 随温度减小.(§9.7)

电子热容与 T^3 正比, 减小较为缓慢, 因此在足够低温下, 电子热容将大于离子热容成为主要贡献.

第九章 系综理论

9.1 相空间 刘维尔定理

最概然方法只能处理由近独立粒子组成的系统，若必须计及粒子之间的相互作用，系统的能量表达式包含粒子间相互作用势能，就不能用最概然分布方法处理。

应用系综理论可以研究至阿末子组成的系统。

首先描述系统的微观力学状态：

当粒子间的相互作用不能忽略时，应把系统当作整体考虑，讨论经典描述。

以 f 表示整个系统的自由度。

假设系统由 N 个同种粒子组成，粒子自由度为 f ，则 $f = Nf$

若系统包含多种粒子，第 i 种粒子的自由度为 f_i ，则 $f = \sum N_i f_i$

系统在任一时刻的微观运动状态由 f 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_f 及与其共轭的 f 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_f

在该时刻的数值确定，以 $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ 共 $2f$ 个变量为直角坐标，构成一个 $2f$ 维空间，称为相空间或广空间。

系统在某一时刻的运动状态 $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ 可用相空间中的一点表示，称为系统运动状态的代表点。

系统运动状态随时间而变，遵从哈密顿正则方程：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i=1, 2, \dots, f \quad \text{其中，对于保守系统，} H \text{ 是系统能量，是 } q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$$

的函数。当存在外场时还是外场参数的函数，但不是时间的显函数。

注：由于轨道完全由 q 和 p 确定，而哈密顿量及其导数又是单值函数，因此经过相空间任何一点的轨迹只能有一条。系统从某一初态出发，代表点在相空间的轨迹或者是一条封闭曲线，或者是一条自身永不相交的曲线。当系统从不同初态出发，不同轨迹互不相交。

由于孤立系能量 H 不随时间改变，系统的广义坐标和动量必满足条件：

$$H(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) = E \quad \text{确定一个曲面，称为能量曲面。}$$

保守系统运动状态的代表点一定位于能量曲面上。

设想大量结构完全相同的系统，各自从其初态出发，独立地沿着正则方程所规定的轨迹运动，这些系统

的运动状态的代表点将在相空间中形成一个分布。

以 $d\Omega = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f$ 表示相空间中的一个体积元。

以 $P(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) d\Omega$ 表示在时刻 t ，运动状态在 $d\Omega$ 内的代表点数。

对整个相空间积分，得 $\int P(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) d\Omega = N$ 其中 N 不随时间改变。

现在考虑代表点密度 P 随时间 t 的变化。当时间 t 变到 $t+dt$ 时，在 (q_i, p_i) 处的代表点将运动到 $(q_i + \dot{q}_i dt, p_i + \dot{p}_i dt)$

处，在后一处的密度为 $P(q_i + \dot{q}_i dt, \dots, q_f + \dot{q}_f dt, t+dt) = P + \frac{dP}{dt} dt$

其中 $\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial P}{\partial p_i} \dot{p}_i$

在时刻 t ，在 $d\Omega$ 内的代表点数为 $P d\Omega$ 。经过时间 dt 之后，有些代表点走出了这个体积元，有些代表点走进了这个体积元。使这个固定的体积元中的代表点数变为 $(P + \frac{dP}{dt} dt) d\Omega$ ，则 $d\Omega$ 内代表点的增加数

为 $\frac{dP}{dt} dt d\Omega$ 。

由于相空间有 $2f$ 个轴，每个轴有一个与其垂直的边界平面，因此 $d\Omega$ 仅有 $2f$ 个边界平面。

代表点需要通过这对边界平面才能进入或走出体积元 $d\Omega$ 。

现计算从 q_i 平面上的平面进入 $d\Omega$ 的代表点数。

$d\Omega$ 在平面 q_i 上的边界面积， $dA = dq_1 \dots dq_{i-1} dq_{i+1} \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$

在 dt 时间内通过 dA 进入 $d\Omega$ 的代表点数以 dA 为底，以 $q_i dt$ 为高的柱体内。

柱体内代表点数 $P q_i dt dA$

同样，在 dt 时间内通过平面 $q_i + dq_i$ 走出 $d\Omega$ 的代表点数为

$$(P q_i)_{q_i + dq_i} dt dA = \left[(P q_i)_{q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i} (P q_i) dq_i \right] dt dA$$

两者相减，得到通过一对平面 q_i 及 $q_i + dq_i$ 净进入 $d\Omega$ 的代表点数为

$$-\frac{\partial}{\partial q_i} (P q_i) dq_i dt dA = -\frac{\partial}{\partial q_i} (P q_i) d\Omega$$

同理，通过一对平面 p_i 和 $p_i + dp_i$ 净进入 $d\Omega$ 的代表点数为 $-\frac{\partial}{\partial p_i} (P p_i) dt d\Omega$

求和，得 $\frac{\partial}{\partial t} dt d\Omega = -\frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial (P q_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial (P p_i)}{\partial p_i} \right) dt d\Omega$

消元，移项，得 $\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_i} \left[\frac{\partial (P q_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial (P p_i)}{\partial p_i} \right] = 0$

由正则方程，有 $\frac{\partial q_i}{\partial p_i} + \frac{\partial p_i}{\partial q_i} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, f)$

因此，得 $\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial q_i}{\partial p_i} + \frac{\partial p_i}{\partial q_i} \right) = 0$

得 $\frac{dP}{dt} = 0$ 称为刘维尔定理。

物理意义：随着一个代表点，沿着正则方程所确定的轨迹在相空间中运动，其邻域的代表点密度是不随时间改变的常量。

将正则方程代入，得 $\frac{dP}{dt} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial q_i}{\partial p_i} - \frac{\partial p_i}{\partial q_i} \right)$ 为刘维尔定理的另一数学表达式。

注：刘维尔定理对于变换 $t \leftrightarrow -t$ 保持不变，是可逆的。

2. 刘维尔定理完全是力学规律的结果，其中并未引入任何统计的概念。

9.2 微正则系综

统计物理学研究系统在给定宏观条件下的宏观性质。若研究子孤立系统，给定宏观条件就是具有确定的粒子数 N 、体积 V 和能量 E 。

统计物理学研究的是物质系统在一定宏观条件下多次观测的平均结果。这个平均结果就应该是给定宏观条件下，相应微观量在系统一切可能的微观状态上的平均值。

在经典理论中，可能的微观运动状态在相空间中构成一个连续分布。以 $d\Omega = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$ 表示相空间体积元，在时刻 t ，系统的微观状态处于 $d\Omega$ 内的概率可以表示为 $P(p, q, t) d\Omega$

微观状态处在相空间各区域的概率总和为 1，有 $\int P(p, q, t) d\Omega = 1$

当微观状态处于 $d\Omega$ 范围时，微观量 B 的数值为 $B(p, q, t)$ ，微观量 B 在一切可能的微观状态上的平均值为

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

是与微观量 B 相应的宏观物理量。

同样设想有大量结构完全相同的系统，处于相同的宏观条件下，我们把这些大量系统的集合称为统计系统。

在时刻t，从统计系统中任意选取一个系统，这个系统的状态处在*E*范围的概率为 $P(E, P, t) dE$ 。

这样 $\bar{P}(t)$ 可理解为微观量 P 在统计系统上的平均值，称为系统平均值。

在量子理论中，以指标 $S=1, 2, \dots$ 表示系统各个可能的微观状态，用 $p_S(t)$ 表示在时刻t系统处在状态 S 的概率。

$p_S(t)$ 称为分布函数。

满足归一化条件： $\sum p_S(t) = 1$

以 B_S 表示，微观量 B 在量子态 S 上的数值，微观量 B 在一切可能的微观状态上的平均值为

$\bar{B}(t) = \sum p_S(t) B_S$ 。 $\bar{B}(t)$ 是与微观量 B 相应的宏观物理量。

因此，若求宏观量，必须知道系统分布函数 P ，确定分布函数 P 是统计理论的根本问题。

讨论处在平衡状态的孤立系统的系统分布函数。

平衡状态下，系统的宏观量不随时间改变，有 P 必不包含时间，即 $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$

根据列维维尼定理，有 $\sum \left(\frac{\partial P}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial P}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$ (I)

若分布函数 $P = P[\alpha(q, p)]$ 其中 $\alpha(q, p)$ 为某一轨道的运动积分。

$$\text{即 } \frac{d\alpha}{dt} = \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

$$\text{则有 } \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \sum \frac{d\alpha}{dt} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \text{ 成立}$$

且对于孤立系统，外界随机作用使系统由一条轨道跃迁到另一条轨道，若 $\alpha(p, q)$ 在两条轨道上不等

跃迁前后 P 的数值将不相同，不满足平衡状态 P 不随时间变化的要求。

因此只能通过在 E 到 $E + \Delta E$ 范围内所有轨道都具有相等数值的运动积分作为 α ， P 的函数，能量满足这一要求

即 $P = P[H, \alpha, p]$

则对于能量在 E 到 $E + \Delta E$ 之间的孤立系统

系统分布函数为 $\begin{cases} P(E, P) = \text{常量}, & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ P(E, P) = 0, & H(q, p) < E, E + \Delta E < H(q, p). \end{cases}$

物理学定义：系统微观状态出现在 E 到 $E + \Delta E$ 之间相等体积的频率相等，称为等概率原理，也称为微正则分布。

上式为微正则分布经典表达式。

微正则分布量子表达式为 $P_S = \frac{1}{\Omega}$ 其中 Ω 为从 E 到 $E + \Delta E$ 的能量范围内系统可能的微观状态数。

若把经典统计理解为量子统计的经典极限，对于含有 N 个自由度为 f 的同种粒子的系统，在能量 $E \sim E + \Delta E$

范围内系统的微观状态数为 $\Omega = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int_{E \leq E' \leq E + \Delta E} d\Omega$ 其中项为相空间能壳体积，除以 $N!$ 是由交换性。

若含有多种粒子，第 i 种粒子自由度为 f_i ，粒子数为 N_i ；

$$\text{上式推广为 } \Omega = \frac{1}{N_1! N_2! \dots N_f!} \int_{E \leq E' \leq E + \Delta E} d\Omega$$

注：等概率原理是平衡态统计物理基本假设，最概然分布和系统理论以其为基础，不过前者认为宏观量是微观量在最概然分布下的数值，后者认为是微观量在给定宏观条件下一切可能微观状态的平均值。

现在普遍认为，孤立系统并不是理想的保守系统，它不可避免地与外界发生随机的相互作用，相互作用尽管微弱，对

系统微观运动产生很大影响，使系统不断地由一条轨道跃迁到另一条轨道，在足够长的时间内系统将遍历 $E \sim E + \Delta E$

范围内的这一切状态。

2. 微正则系综理论热力学公式

考虑孤立系统 $A^{(0)}$ ，由微弱相互作用的两个系统 A_1 和 A_2 构成，以及 (N_1, E_1, V_1) 和 (N_2, E_2, V_2) 分别表示 A_1, A_2 各自的微观状态数。

通常复合系统 $A^{(0)}$ 的微观状态数 $\Omega^{(0)}(E, E_1)$ 为 $\Omega^{(0)} = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$

令 A_1 和 A_2 进行接触，二者可交换能量，但不能交换粒子或改变体积。

即 E 和 E_1 可以改变，但 N_1, V_1 和 N_2, V_2 不改变。

由于 $A^{(0)}$ 孤立， E_1 和 E_2 之和 $E^{(0)}$ 是常量： $E^{(0)} = E_1 + E_2$

则 $\Omega^{(0)}(E_1, E^{(0)} - E_1) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E^{(0)} - E_1)$

即 $\Omega^{(0)}$ 取决于能量 $E^{(0)}$ 在 A_1 和 A_2 之间的分配而已。

由等概率原理，假设 $E_1 = \bar{E}_1, E_2 = \bar{E}_2$ 时， $\Omega^{(0)}$ 具有极大值，即这时是最概然的能量分配，可以认为 \bar{E}_1 和 \bar{E}_2 就是 A_1 和 A_2 在达到热平衡时分别具有的内能。

则 $\Omega^{(0)}$ 极大值满足： $\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = 0$

$$\Rightarrow \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \cdot \Omega_2(\bar{E}_2) + \Omega_1(\bar{E}_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial \bar{E}_1}{\partial E_1} = 0$$

$$\text{由于 } \frac{\partial \bar{E}_1}{\partial E_1} = 1 \text{，得 } \left[\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{N_1, V_1} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{N_2, V_2}$$

即 A_1 和 A_2 达到热平衡时，两系统 $\left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right]_{N, V}$ 值相同。

以 β 表示此量，即 $\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right]_{N, V}$ 则热平衡条件为 $\beta_1 = \beta_2$

热力学中有 $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2}$ 为两系统达热平衡条件而 $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \frac{1}{T}$

则 β 与 $\frac{1}{T}$ 成正比，令比例为 k ，即有 $\beta = \frac{1}{kT}$

得 $S = k \ln \Omega$ 。

注：(1) 第七、八节的结论只能用于近独立粒子系统，现在可以包括粒子存在相互作用情形。

(2) 由于处于非平衡状态的系统，若将系统分为若干存在微弱作用且处于局部平衡的部分，整个系统的熵将等于各部分熵之和，即 $S = \sum S_i$ ，而整个系统微观状态数等于各部分微观状态数之积，即 $\Omega = \prod \Omega_i$ ；因此玻耳兹曼关系对于处在非平衡状态的系统也是成立的。

若 A_1 和 A_2 之间也可交换粒子并改变体积，由类似的讨论，平衡条件为

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, E_2} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, E_1}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}$$

$$\text{定义： } \gamma_1 = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial V} \right]_{N, E}, \alpha_1 = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial N} \right]_{E, V}$$

平衡条件表示为： $\beta_1 = \beta_2, \gamma_1 = \gamma_2, \alpha_1 = \alpha_2$ (II)

$$\ln \Omega \text{ 的微分为 } d \ln \Omega = \beta dE + \beta dV + \alpha dN$$

$$并系热力学基本方程为 dS = \frac{\partial U}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{M}{T} dN$$

$$比较得 \quad \gamma = \frac{P}{kT}, \quad \alpha = -\frac{M}{kT}$$

因此, (II) 式与热力学平衡条件 $T_1 = T_2, P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2$ 相同.

以经典理想气体为例:

对于理想气体, 分子位置互不相关, 一个分子出现在空间某一位置的概率与其他分子位置无关.

$$\text{则 } \Omega(N, E, V) = V^N$$

$$\text{则 } \gamma = \frac{P}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{N}{V}$$

与 $PV = NkT$ 比较, 得 $k = \frac{Nk}{V} = \frac{R}{N_A}$, 为玻耳兹曼常量.

一般程序: 先求微观状态数 $\Omega(N, E, V)$

$$\text{由此求得熵 } S(N, E, V) = k \ln \Omega(N, E, V)$$

$$\text{求得 } E = E(S, N, V)$$

由于 E 作为 S, N, V 的函数是特性函数.

$$\text{由 } T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}, \quad P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,T} \text{ 求得 } S(T, V, N), P(T, V, N)$$

$$\text{再代入 } E, \text{ 得 } E = E(T, V, N)$$

这样便得 物态方程、内能、熵都表达为 T, V, N 的函数, 从而确定系统全部平衡性质.

6.9.3 正则系综

本节讨论具有确定的 N, V, T 值的系统的分布函数, 这个分布称为正则分布.

1. 具有确定的 N, V, T 值的系统可设想为与大热源接触而达到平衡的系统.

由于系统与热源间有直接接触, 二者可交换能量, 但由于热源很大, 交换能量不改变热源温度.

在两者建立平衡以后, 系统将与热源具有相同的温度.

系统与热源构成孤立复合系统, 有 $E + E_r = E^{(0)}$, 其中, 热源能量为 E_r , 有 $E \ll E^{(0)}$.

当系统处于能量为 E_s 的状态 S 时, 热源可处在能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任何一个微观状态.

以 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ 表示能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的热源的微观状态数, 则当系统处在状态 S 时,

复合系统的可能微观状态数为 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$.

复合系统是一个孤立系统, 在平衡状态下, 它的每个可能的微观状态出现的概率相等.

所以系统处在状态 S 的概率 p_s 与 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ 成正比, 即 $p_s \propto \Omega_r(E^{(0)} - E_s)$.

由于 Ω_r 极大, 因此讨论变化较缓的 $\ln \Omega_r$ 较方便. 由于 $S_r = k \ln \Omega_r$, 也相当于讨论热源的熵函数.

由于 $E_s \ll E^{(0)}$, 可将 $\ln \Omega_r$ 展开为 E_s 的幂级数.

$$\text{得 } \ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r}\right)_{E_r=E^{(0)}} (-E_s) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \frac{1}{kT} E_s.$$

式中 T 为热源温度. 由于热源与系统达到热平衡, 即为系统温度.

由于右方第一项为常量, 则 $p_s \propto e^{-\beta E_s}$

$$\text{归一化, 有 } p_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$$

其给出了具有确定的 N, T, V 的系统处在微观状态 S 的概率. Z 称为配分函数, $Z = \sum_S e^{-\beta E_S}$.

其中 S 表示对粒子数为 N 和体积为 V 的系统的所有微观状态求和.

注: 系统处在微观状态 S 的概率只与状态 S 的能量 E_S 有关.

若以 E_l ($l=1, 2, \dots$) 表示系统的各个能级, 以及表示能级 E_l 的概率.

则系统处在能级 E_l 的概率为 $p_l = \frac{1}{Z} \Omega_l e^{-\beta E_l}$, 其中 $Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$. 其中 Ω_l 表示对粒子数为 N , 体积为 V 的所有能级求和.

$$\text{正则分布的经典表达式: } p(q, p) d\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \frac{e^{-\beta E(q, p)}}{Z} d\Omega$$

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

2. 正则系综理论的热力学公式

$$\text{内能是系统能量在一切可能的微观状态的平均值: } U = \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_S E_S e^{-\beta E_S} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\text{广义力 } Y \text{ 是系统的统计平均值: } Y = \frac{1}{Z} \sum_S \frac{\partial Y}{\partial q_l} e^{-\beta E_S} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial Y} \ln Z$$

$$\text{一个重要例子: } P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

$$\text{由 } \beta(dU - Y dy) = -\beta d\left(\frac{1}{\beta} \ln Z\right) + \frac{\partial}{\partial y} \ln Z dy = d(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial y} \ln Z)$$

$$\text{与 } dS = \frac{1}{T}(dU - Y dy) \text{ 比较, 有 } \beta = \frac{1}{kT}, \quad S = k(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$$

自由能 $F = U - TS = -kT \ln Z$ 作为 N, V, T 的函数是特性函数, 上接明. 正则系综是通过求特性函数 (N, V, T) 来求其他热力学函数的.

当系统处在状态 S 时, 其能量为 E_s , E_s 与 \bar{E} 偏差为 $(E_s - \bar{E})$, 将偏差平方的平均值称为能量涨落:

$$\text{即 } \overline{(E - \bar{E})^2} = \frac{1}{Z} p_s (E_s - \bar{E})^2 = \bar{E}^2 - \bar{E}^2.$$

对于正则分布, 有

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_S E_S e^{-\beta E_S}}{\sum_S e^{-\beta E_S}} = -\frac{\sum_S E_S^2 e^{-\beta E_S}}{\sum_S e^{-\beta E_S}} + \frac{\left(\sum_S E_S e^{-\beta E_S}\right)^2}{\left(\sum_S e^{-\beta E_S}\right)^2} = -[\bar{E}^2 - (\bar{E})^2]$$

$$\text{则 } \overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V \text{ 将能量涨落与内能随温度变化联系起来.}$$

由于左方恒正, 则 $C_V > 0$, 此即为平衡稳定性条件.

$$\text{能量相对张落为 } \frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{kT^2 C_V}{(\bar{E})^2} \text{ 在热力学极限下趋于零.}$$

因此其能量 E 与 \bar{E} 的偏差极小, 用微正则系综和正则系综是等价的.

用这两个分布求热力学量实质上相当于选取不同的特性函数, 即选取自变量为 N, V, S 的内能 U 或自变量为 N, V, T 的自由能 F 为特性函数.

§9.4 实际气体的物态方程

从微观上看，低密度可以忽略分子间的相互作用，高密度应计入分子间相互作用。

这是实际气体与理想气体区别所在，用系综、理论可以处理由相互作用粒子组成的系统。

简单起见，讨论单原子分子经典气体。

设气体含有 N 个分子，气体的能量为 $E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} f(r_{ij})$

由正则分布求物态方程，需要求配分函数：

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta E} d\tau_1 \cdots d\tau_N dP_1 \cdots dP_N.$$

$$\text{对动量积分可化为 } \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2m}} dp_i = \left(\frac{2\pi m}{B}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\text{则 } Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{B h^3}\right)^{\frac{3N}{2}} Q \quad \text{其中 } Q = \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i < j} f(r_{ij})} d\tau_1 \cdots d\tau_N \text{ 称为位形积分。}$$

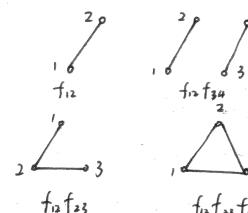
$$\text{定函数 } f_{ij} = e^{\beta \phi(r_{ij})} - 1$$

当 r_{ij} 大于分子相互作用力程时， $\phi(r_{ij})=0$ ，这时 f_{ij} 等于零。分子相互作用力是短程力，力程约为分子直径的三至四倍，因此 f_{ij} 仅在极小的空间范围内不等于零。

利用函数 f_{ij} 可将位形积分表示为

$$Q = \int \cdots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\tau_1 \cdots d\tau_N.$$

$$= \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{i,j,k} f_{ij} f_{jk} f_{ki} + \cdots \right) d\tau_1 \cdots d\tau_N.$$



若上式只保留第一项，即得 $Q \approx V^N$ ，相当于理想气体近似。

第二项中的 f_{12} 项，仅当1,2两个分子在力程内积分才不为零。

第三项中的 $f_{12} f_{34}$ 项，仅当1,2两个分子和3,4两个分子都在力程内积分才不为零。

第四项中的 $f_{12} f_{34} f_{13}$ 项，仅当1,2,3三个分子同时在力程内积分才不为零。

等等，如图。

下面限于计算二阶位系数。

$$Q = \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij} \right) d\tau_1 \cdots d\tau_N$$

第二项中由不同的*i*和*j*构成的 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 个积分，每项都等于 $\int \cdots \int f_{12} d\tau_1 \cdots d\tau_N = V^{N-2} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2$ 。

因 f_{12} 仅当两分子处在力程范围内才不为零，因此积分元可改为两分子相对坐标。

$$\text{即 } \int f_{12} d\tau_1 d\tau_2 = V \int f_{12} d\vec{r} \quad \text{其中，} \vec{r} \text{为两分子相对坐标。}$$

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

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

$$\text{由于 } P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q$$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \left(1 - \frac{N}{2V} \int f_{12} d\vec{r} \right)$$

得 $PV = NK T \left(1 + \frac{nB}{V} \right)$ 其中 $B = -\frac{N}{2} \int f_{12} d\vec{r}$ ，为实际气体物态方程近似表达式， B 为第二位系数。

若相互作用式取

$$\begin{cases} \phi(r) = +\infty & , r < 0 \\ \end{cases}$$

$$\begin{cases} \phi(r) = -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & , r > 0. \\ \end{cases}$$

$$\text{得 } B = -2\pi N_A \int_{r_0}^{\infty} [e^{-\frac{r^3}{kT}} - 1] r^2 dr$$

$$\Rightarrow B = 2\pi N_A \left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{\phi_0 r_0^3}{3kT} \right) = b - \frac{a}{NAkT}$$

$$\text{其中 } \begin{cases} a = \frac{2\pi}{3} N_A \phi_0 r_0^3 \\ b = \frac{2\pi}{3} N_A r_0^3 \end{cases}$$

$$\text{为 } 1 \text{ mol 气体中分子体积的四倍。}$$

$$\text{得 } PV = NK T \left(1 + \frac{nb}{V} \right) - \frac{n^2 a}{V}$$

$$\text{由于 } nb \ll V. \text{ 取近似 } 1 + \frac{nb}{V} = \frac{1}{1 - \frac{nb}{V}}$$

$$\text{得 } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = NK T. \text{ 即范德瓦耳斯方程。}$$

§9.5 固体的热容

固体中相邻原子的距离很小，原子间存在很强的相互作用，各原子在其平衡位置作微振动。

微振动能量可写为 $E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} q_i q_j + \phi$ 。其中 ϕ 是所有的 q_i 都等于零即所有原子都位于其平衡位置时原子间的相互作用能。

通过线性变换，将2次型转化为3次型。

$$\Rightarrow E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + w_i^2 q_i^2) + \phi. \text{ 其中 } q_i \text{ 称为简正坐标，这 } 3N \text{ 个简正坐标的运动是相互独立的简谐振动，}$$

称为简正振动能，其特征频率为 w_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$)。这样就将强耦合的 N 个原子的微振动变换为 $3N$ 个互独立的简谐振动。

根据量子理论， $3N$ 个简正振动能量是量子化的： $E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar w_i (n_i + \frac{1}{2})$ ， $n_i = 0, 1, 2, \dots$

$$\text{系统的配分函数为 } Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} e^{-\beta E} = e^{-\beta \phi_0} \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} e^{-\beta \hbar w_1 (n_1 + \frac{1}{2})} = e^{-\beta \phi_0} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \hbar w_i (n_i + \frac{1}{2})}$$

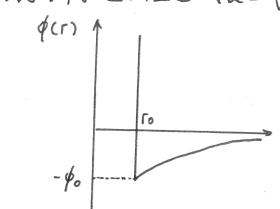
$$= e^{-\beta \phi_0} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \hbar w_i (n_i + \frac{1}{2})} = e^{-\beta \phi_0} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\beta \hbar w_i}}{1 - e^{-\beta \hbar w_i}}$$

$$\text{则系统内能为 } U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar w_i}{e^{\beta \hbar w_i} - 1} \quad \text{其中 } U_0 = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar w_i \text{ 为固体结合能。}$$

$$\text{由于 } \phi_0 < 0 \text{ 且 } |\phi_0| > \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar w_i \text{ 且 } U_0 < 0$$

要具体求出上式，需知简正振动的频率分布。

爱因斯坦理论模型是假设 $3N$ 个简正振动频率相同。



德拜-朗之万推导空塞辐射频谱方法，得在 $\omega \sim \omega_0 + \Delta\omega$ 范围内

简正振动数为 $D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{C_L^2} + \frac{2}{C_T^2} \right) \omega^2 d\omega$ 其中 C_L, C_T 分别为纵波和横波传播速度。

$$\text{全 } B = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{C_L^2} + \frac{2}{C_T^2} \right) \text{ 且 } D(\omega) d\omega = B \omega^2 d\omega$$

假设存在最大固频率 ω_0 ，令 $\int_0^{\omega_0} B \omega^2 d\omega = 3N$ ，得 $\omega_0 = \frac{9N}{B}$ 称为德拜频率

$$\text{则 } U = U_0 + 3NkT D(x) \text{ 其中 } D(x) = \frac{1}{x^3} \int_0^x \frac{y^2 dy}{e^y - 1}$$

在高温下， $x \ll 1$ ， $D(x) \approx \frac{1}{x^3} \int_0^x y^2 dy = 1$ 。

$$\begin{cases} U = U_0 + 3NkT \\ C_V = 3Nk \end{cases} \quad \text{为经典理论结果。}$$

$$\text{在低温下，} x \gg 1, D(x) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^{\infty} \frac{y^2 dy}{e^y - 1} = \frac{\pi^4}{5x^3}$$

$$\begin{cases} U = U_0 + 3Nk \frac{\pi^4}{5} \frac{T^4}{\theta_B^3} \\ C_V = 3Nk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_B} \right)^3 \end{cases} \quad \text{称为德拜 T}^3 \text{ 定律。} \quad \theta_B = \frac{k\omega_0}{K}$$

3.9.6 巨正则系综

本节讨论具有确定的体积 V 、温度 T 、化学势 M 的系统的分布函数。

1. 有些问题中系统的粒子数 N 不再有确定值，例如与热源和粒子源接触而达到平衡的系统，系统不仅可以交换能量，而且可以交换粒子，由于源很大，交换能量和粒子不会改变源的温度和化学势。达到平衡后，系统将与源具有相同的温度和化学势。

系统和源合起来构成一个复合系统，该系统是孤立系统，具有确定的粒子数 $N^{(0)}$ 和能量 $E^{(0)}$ 。

以 E 和 E_s 表示系统和源的能量， N 和 N_s 表示系统和源的粒子数。

假设系统和源互作用很弱，有

$$\begin{cases} E + E_s = E^{(0)} \\ N + N_s = N^{(0)} \end{cases} \quad \text{有 } E \ll E^{(0)}, N \ll N^{(0)}$$

分析同正则系综，分析方法，有系统具有粒子数 N 处在微观状态 S 的概率 P_{NS} 与 $\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E)$ 成正比

$$\text{即 } P_{NS} \propto \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$$

将 Ω_r 取对数，取前两项，有

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

$$= \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s$$

$$\text{其中 } \alpha = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r} \right)_{N_r=N^{(0)}} = -\frac{M}{kT}, \quad \beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} = \frac{1}{kT}$$

T 和 M 是源的温度和化学势，也就是系统的温度和化学势。右侧第一项为常量。

$$\text{则 } P_{NS} \propto e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

将分布函数归一化，有 $P_{NS} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}$ 为巨正则分布量子表达式。

其中 Ξ 为巨配分函数，其定义为： $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_S e^{-\alpha N - \beta E_S}$

巨正则分布经典表达式为

$$P_N d\Omega dP = \frac{1}{N! h^{Nv}} \frac{e^{-\alpha N - \beta E(S, P)}}{\Xi} d\Omega$$

$$\text{其中巨配分函数 } \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nv}} \int e^{-\alpha N - \beta E(S, P)} d\Omega$$

2. 巨正则系综理论的热力学公式

系统的平均粒子数 \bar{N} 是粒子数 N 在给定 V, T, M 条件下一切可能微观状态的平均值。

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_N N e^{-\alpha N - \beta E_S} = \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \sum_N e^{-\alpha N - \beta E_S} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

$$\text{内能 } U \text{ 是能量 } E \text{ 的统计平均值： } U = \bar{E} = \frac{1}{\Xi} \sum_N E_S e^{-\alpha N - \beta E_S} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$\text{广义力 } T \text{ 是 } E \text{ 的统计平均值： } T = \frac{1}{\Xi} \sum_N \frac{\partial E_S}{\partial \beta} e^{-\alpha N - \beta E_S} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

一个重要的例子： $P = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$

$$\text{由 } \beta(dU - TdY + \frac{\mu}{\beta} d\bar{N}) = d(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta})$$

与开系： $\frac{1}{T}(dU - TdY - M d\bar{N}) \cdot dS$ 比较。

$$\text{得 } \beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = -\frac{M}{kT}, \quad S = k(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta})$$

粒子数涨落为 $(\bar{N} - \bar{N})^2 = \bar{N}^2 - (\bar{N})^2$

$$\text{由 } \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = \frac{2}{\partial \alpha} \frac{\sum_N N e^{-\alpha N - \beta E_S}}{\sum_N e^{-\alpha N - \beta E_S}} = -\frac{\sum_N N^2 e^{-\alpha N - \beta E_S}}{\sum_N e^{-\alpha N - \beta E_S}} + \frac{(\sum_N N e^{-\alpha N - \beta E_S})^2}{(\sum_N e^{-\alpha N - \beta E_S})^2} = -[\bar{N}^2 - (\bar{N})^2]$$

$$\text{则 } (\bar{N} - \bar{N})^2 = -\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{T, V} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial M} \right)_{T, V}$$

$$\text{相对涨落 } \frac{(\bar{N} - \bar{N})^2}{(\bar{N})^2} = \frac{kT}{\bar{N}} \cdot \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial M} \right)_{T, V}$$

$$\text{由 } dG = -SdT + VdP + \mu d\bar{N}$$

$$\Rightarrow d(\bar{N}\mu) = -(\bar{N}s)dT + (\bar{N}v)dP + \mu d\bar{N} \quad \text{其中 } \mu, v, s \text{ 分别为一个粒子的化学势、体积、熵。}$$

$$\text{则 } d\mu = vdP - sdT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$$

$$\text{由 } v = \frac{V}{\bar{N}}, \text{ 且 } \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}} \right)_{T, V} \cdot \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial v} \right)_{T, V} = -\frac{\bar{N}}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}} \right)_{T, V} = v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$$

$$\text{则相对涨落 } \frac{(\bar{N} - \bar{N})^2}{(\bar{N})^2} = -\frac{kT}{V} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{kT}{V} k_T$$

在一级相变的两相共存区和液气临界点 $k_T \rightarrow \infty$ ，粒子数相对涨落非常大。

在粒子数相对涨落很小时，巨正则分布与正则分布等价。

而在粒子数相对涨落较大时，它们仍给出相同信息，因为只是选取不同的特性函数，即巨正则分布选取以自变量 μ, v, T 的巨热力学量，而正则分布选取以自变量 N, V, T 的自由能 F ，但对粒子数涨落较大时，使用巨正则分布方便。

3. 简单应用

(1) 吸附现象

设吸附表面有 N 个吸附中心，每个吸附中心可吸附一个气体分子。被吸附的气体分子能量为 $-\epsilon_0$ 。求达到平衡时吸附率 $\theta = \frac{N}{N_0}$ 与气体温度和压强的关系。

将气体看作热源和粒子源。被吸附的分子看作可与气体(源)交换粒子和能量的系统，遵从巨正则分布。当有 N 个分子被吸附时，系统能量为 $-N\epsilon_0$ 。

考虑 N 个分子在 N_0 个吸附中心上有 $\frac{N!}{(N-N_0)!}$ 种不同排列。

$$\text{系统巨正则分布为 } (\alpha = -\beta P) \quad \Xi = \sum_{N=0}^{N_0} e^{\beta(\mu + \epsilon_0)N} \frac{N_0!}{N!(N-N_0)!} = [1 + e^{\beta(\mu + \epsilon_0)}]^{N_0}$$

$$\text{则被吸附分子平均数 } \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = \frac{N_0}{1 + e^{-\beta(\mu + \epsilon_0)}}$$

$$\text{由 } 3.6 \text{ 知, } M = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \Rightarrow e^{\frac{M}{kT}} = \frac{P}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{则 } \theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{kT}{P} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{M}{kT}}}$$

(2) 由巨正则系统理论导出近独立粒子平均分布。

$$\text{巨正则分布 } p_{N,S} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_S} \quad \text{其中巨正则函数 } \Xi = \sum_N \sum_S e^{-\alpha N - \beta E_S}$$

假设系统只含一种近独立粒子，能级为 ϵ_l ($l=1, 2, \dots$)

所有能级非简并时当粒子在各能级分布为 $\{a_l\}$

$$\text{整个系统的粒子数和能量有 } N = \sum_l a_l, \quad E = \sum_l \epsilon_l a_l$$

由于巨正则分布中，各个可能的微观状态上系统的总粒子数和总能量未加以限制，因此各 a_l 可以独立地

取各种可能值，则对所有可能粒子数 N 和量子态 S 求和，相当于对一切可能的分布 $\{a_l\}$ 求和。

$$\text{则 } \Xi = \sum_{\{a_l\}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \sum_{\{a_l\}} \prod_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \prod_l \sum_{a_l} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l}$$

$$\text{令 } \Xi_l = \sum_{a_l} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l}, \text{ 则 } \Xi = \prod_l \Xi_l$$

能级 ϵ_l 上的平均粒子数 \bar{a}_l 为：

$$\bar{a}_l = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_S a_l e^{-\alpha N - \beta E_S} = \frac{1}{\Xi} \left[\sum_{a_l} a_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} \right] \prod_{m \neq l} \left[\sum_{a_m} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_m) a_m} \right]$$

$$= \frac{1}{\Xi_l} \sum_{a_l} a_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l$$

对于粒子，能级 ϵ_l 上的粒子数没有限制， a_l 可以取由 0 到 ∞ 任何值。

$$\text{有 } \Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}$$

$$\text{则 } \ln \Xi_l = -\ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$$

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

对于费米子，能级 ϵ_l 上的粒子数只能是 0 或 1。

$$\text{有 } \Xi_l = \sum_{a_l=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = 1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l)}, \quad \ln \Xi_l = \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})$$

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

$$\text{若简并度为 } w_l, \text{ 则 } \bar{a}_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \epsilon_l} \pm 1}$$

(3) 玻色分布和费米分布的涨落

$$\text{将处在能级 } \epsilon_l \text{ 上的粒子看作开系, 有 } \overline{(a_l - \bar{a}_l)^2} = -\frac{\partial \bar{a}_l}{\partial \alpha}$$

$$\text{将玻色(费米)分布代入得 } \overline{(a_l - \bar{a}_l)^2} = \bar{a}_l (1 \pm \frac{\bar{a}_l}{w_l}) \quad (+\text{为玻色系统; } -\text{为费米系统})$$

玻色气体中， ϵ_l 的能级 $\frac{\bar{a}_l}{w_l} \approx 1$ ， ϵ_l 的能级 $\frac{\bar{a}_l}{w_l} \approx 0$ ，因此涨落很小，这是泡利不相容原理的结果。

玻色气体中， \bar{a}_l 没有限制，因此玻色气体涨落较大。

在不同能级 ϵ_l 和 ϵ_m 上，玻色分布和费米分布涨落的关系：

$$\begin{aligned} \overline{a_l \cdot a_m} &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_S a_l a_m e^{-\alpha N - \beta E_S} \\ &= \frac{1}{\Xi_l} \frac{1}{\Xi_m} \left[\sum_{a_l} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} \right] \cdot \left[\sum_{a_m} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_m) a_m} \right] \\ &= \bar{a}_l \cdot \bar{a}_m \end{aligned}$$

则 $\overline{(a_l - \bar{a}_l) \cdot (a_m - \bar{a}_m)} = 0$ 说明在不同能级上，玻色(费米)分布的涨落互不相关。

第十章 涨落理论

6.10.1 涨落的准热力学理论

统计物理学认为，宏观量是相应微观量在满足给定宏观条件的系统中的所有可能的微观状态上的平均值，即 $\bar{B} = \sum_i p_i B_i$ 其中 p_i 是系统处在微观状态 i 的概率， B_i 是微观量 B 在微观状态 i 上的取值。 B_i 与平均值偏差为 $B_i - \bar{B}$ 。

对 B 涨落为 $(B_i - \bar{B})^2 = \sum_i p_i (B_i - \bar{B})^2 = \bar{B}^2 - (\bar{B})^2$ 若已知 p_i ，则可计算出宏观量的涨落。

注：对于粒子数、内能、体积等具有相应微观量的热力学量，涨落的意义是清楚的。

对于温度、熵等不具有相应微观量的热力学量，应如下理解：

设 $S(\bar{E}, \bar{V})$ 表示熵与系统的平均能量 \bar{E} 和平均体积 \bar{V} 的关系，熵的偏差是指当能量和体积取涨落值 E, V 时，熵的涨落值 $S(E, V)$ 与 $S(\bar{E}, \bar{V})$ 之差。

1. 对于正则系统的涨落：

由于系统和热源接触达到平衡，二者合起来构成一个复合的孤立系统，具有确定的能量和体积。

若系统的能量和体积有变化 ΔE 和 ΔV ，源的能量和体积也必有 ΔE_r 和 ΔV_r ，使

$$\Delta E + \Delta E_r = 0, \quad \Delta V + \Delta V_r = 0$$

有玻尔兹曼关系， $S^{(0)} = k \ln \Omega^{(0)}$ ， $S^{(0)} = k \ln \Omega^{(0)}$

其中 $\Omega^{(0)}$ 表示系统能量为 \bar{E} 、体积为 \bar{V} 时复合系统微观状态数。 $\Omega^{(0)}$ 和 $S^{(0)}$ 为系统的能量和体积对最概然值有偏离 ΔE 和 ΔV 时的熵和微观状态数。

由于复合系统是孤立系统，在平衡状态下，它的每一个可能的微观状态出现的概率是相等的。

则系统能量为 \bar{E} 、体积为 \bar{V} 的概率 $W \propto \Omega^{(0)}$ ；系统能量为 E 、体积为 V 的概率 $W \propto \Omega^{(0)}$

$$\Rightarrow \frac{W}{W'} \propto \frac{\Omega^{(0)}}{\Omega^{(0)}} = e^{\frac{S^{(0)} - S^{(0)}}{k}} = e^{\frac{\Delta S^{(0)}}{k}}$$

由于 W' 为最概然值，与 W 相比极大，则有 $W \propto e^{\frac{\Delta S^{(0)}}{k}}$

由熵的广延量可知 $\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$ 其中 ΔS 和 ΔS_r 分别是系统和源的熵的偏差。

由热力学基本方程， $\Delta S_r, \Delta E_r$ 和 ΔV_r 间有关系：

$$\Delta S_r = \frac{\Delta E_r + P \Delta V_r}{T} = -\frac{\Delta E + P \Delta V}{T}$$

代入得 $W \propto e^{-\frac{\Delta E + \Delta S + P \Delta V}{T}}$

将 E 看作 S 和 V 的函数，在其平均值附近作泰勒展开，准确到二级，有

$$E = \bar{E} + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2 \right]$$

式中偏导数的下标 0 表示取其在 $S=\bar{S}, V=\bar{V}$ 时的值。

$$\text{而 } \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 = -P$$

$$\text{则 } \Delta E + P \Delta V - T \Delta S = \frac{1}{2} \Delta S \left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V \right] + \frac{1}{2} \Delta V \left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V \right] \\ = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P) \\ - \frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V}{2kT}$$

得 $W \propto e^{-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V}{2kT}}$

利用此式可计算热力学量的张落和涨落的关系。此式中四个偏差量中，只有两个是自变量。若以 $\Delta T, \Delta V$ 为自变量：

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

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

得 $W \propto e^{-\frac{C_V}{2kT} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (\Delta V)^2}$ 给出了温度具有偏差 ΔT 、体积具有偏差 ΔV 的概率。此概率可分解为两个独立的高斯分布的乘积。

$$\text{则 } \overline{\Delta T \Delta V} = \overline{\Delta T} \cdot \overline{\Delta V} = 0, \quad (\Delta T)^2 = \frac{kT^2}{C_V}, \quad (\Delta V)^2 = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

由于 $(\Delta T)^2, (\Delta V)^2$ 恒正，则 $C_V > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V < 0$ ，正是平衡过程稳定性条件。

对于磁介质，可类似证明 $W \propto e^{-\frac{C_m}{2kT} (\Delta T)^2 - \frac{M_0}{2kT} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V (\Delta m)^2}$

$$\text{得 } \overline{\Delta T \Delta m} = 0, \quad (\Delta T)^2 = \frac{kT^2}{C_m}, \quad (\Delta m)^2 = \frac{kT}{\mu_0} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V$$

2. 对于正则系统的涨落：

考虑系统与热源、粒子源构成一个孤立的复合系统。

$$\text{分析类似，得 } W \propto e^{-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta M \Delta N}{2kT}}$$

以 T, V, N 为自变量，当 V 不变时

$$\text{有 } \Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N = \frac{C_V}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta N$$

$$\Delta M = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial M}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N$$

$$\text{代入得 } W \propto e^{-\frac{C_V}{2kT} (\Delta T)^2 - \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial M}{\partial N}\right)_{V,T} (\Delta N)^2}$$

$$\text{因此有 } \overline{\Delta N \Delta T} = 0, \quad (\Delta T)^2 = \frac{kT^2}{C_V}, \quad (\Delta N)^2 = kT \left(\frac{\partial M}{\partial N}\right)_{V,T}$$

当温度具有偏差 ΔT 、粒子数具有偏差 ΔN 时

$$\text{能量的偏差 } \Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} \Delta N$$

正则系统能量张落为

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} (\Delta T)^2 + 2 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \overline{\Delta N \Delta T} + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} (\Delta N)^2 \\ &= kT^2 C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T}^2 \overline{(\Delta N)^2} \end{aligned}$$

第一项为正则系统能的量张落，它是由系统和源交换引起的。

第二项是由系统与源交换粒子数引起的。在粒子数张落较大时，第二项较大。

§10.2 布朗运动理论

布朗颗粒是非常小的宏观颗粒，由于分子运动的无规则性，施加在颗粒上的净作用力涨落不定，力的强度和大小都不断发生变化，颗粒不停进行无规则运动。

考虑颗粒运动在一个水平方向的投影的朗之万理论。

设颗粒质量为 m ，在时刻 t 颗粒坐标为 $x(t)$ ，介质对颗粒的净作用力为 $f(t)$ 。

用 $\bar{F}(t)$ 表示此外可能存在的其他外力（如电磁力、重力等）。

由牛顿定律： $m \frac{d^2x}{dt^2} = f(t) + \bar{F}(t)$

$f(t)$ 一部分为黏性阻力 $-\alpha v$ ，由斯托克斯公式，有 $v = 6\pi a \eta$ ，其中 a 为小球半径， η 为流体黏度。

另一部分为涨落力 $F(t)$ ，相当于分子对静止的布朗颗粒的碰撞净作用力，有 $\bar{F}(t) = 0$ 。

则： $m \frac{d^2x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t) + \bar{F}(t)$ 称为朗之万方程。

当没有其它外力时：

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t)$$

$$\text{由于 } x \ddot{x} = \frac{d}{dt}(x \dot{x}) - \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - \dot{x}^2$$

$$\text{得 } m x \ddot{x} = -\alpha x \dot{x} + x F(t)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (m x^2) - m \dot{x}^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{d}{dt} x^2 + x F(t)$$

$$\text{由于求平均与对时间求导可交换顺序，即 } \overline{\frac{d}{dt} x^2} = \frac{d}{dt} \overline{x^2}, \quad \overline{\frac{d}{dt} m x^2} = \frac{d}{dt} \overline{m x^2}$$

$$\text{涨落力 } F(t) \text{ 与位置 } x \text{ 无关，即 } \overline{x F(t)} = \overline{x} \cdot \overline{F(t)} = 0$$

颗粒与介质达到热平衡时，根据能均分定理，有 $\frac{1}{2} \overline{m \dot{x}^2} = \frac{1}{2} kT$ 。

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dt^2} \overline{x^2} + \frac{\alpha}{m} \frac{d}{dt} \overline{x^2} - \frac{2kT}{m} = 0 \quad \text{为 } \overline{x^2} \text{ 的二阶常系数线性非齐次微分方程。}$$

$$\text{其通解为 } \overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t + C_1 e^{-\frac{\alpha t}{m}} + C_2$$

由于 $\frac{\alpha}{m} \approx 10^7 \text{ s}^{-1} \gg 1 \text{ s}^{-1}$ 则当 $t > 10^6 \text{ s}$ 时第2项可忽略。

若 $t=0$ 时 $x=0$ ，则 $\overline{x^2} = \frac{2kT}{\alpha} t$ 给出了经过时间后颗粒位移平方的平均值。

物理意义： $\overline{x^2}$ 与 t 成正比是随机过程的典型结果，在时间间隔 t 内，颗粒作无规则往复运动。

2. 当存在大量布朗颗粒且其密度分布不均匀时，观察到布朗颗粒的扩散。

再从扩散的观点研究颗粒的布朗运动，仍然讨论一维问题。

以 $n(x,t)$ 表示布朗颗粒的密度，以 $J(x,t)$ 表示布朗颗粒的流量（单位时间内通过单位截面的颗粒数）

菲克定律给出 $J = -D \partial n$ 其中 D 是扩散系数。

连续方程为 $\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0$

$$\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad \text{为扩散方程。}$$

$$\text{设 } t=0 \text{ 时 } n(x,0) = N \delta(x)$$

解为 $n(x,t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ 是与 t 有关的高斯分布。

$$\text{随 } t \text{ 增加，颗粒逐渐向两边扩散。}$$

$$\text{则 } \overline{x^2} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x,t) dx = 2Dt$$

与朗之万理论结论式一致，比较可得 $D = \frac{kT}{2}$ ，称为爱因斯坦关系。

§10.3 布朗颗粒动量的扩散和时间关联

由 $m \frac{d^2x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t)$ 改写为 $\frac{dP}{dt} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t) = -\beta P + F(t)$ 其中 $\beta = \frac{\alpha}{m}$ 。

以 $F_i(t)$ 和 $F_i(t+2)$ 分别表示在时刻 t 和 $t+2$ 作用于第 i 个布朗颗粒的涨落力。

以 $\langle F(t) F(t+2) \rangle$ 表示乘积 $F_i(t) F_i(t+2)$ 的系统平均值，即 $F_i(t) F_i(t+2)$ 对大量布朗颗粒的平均，称为涨落力 $F(t)$ 的时间关联函数： $\overline{F(t) F(t+2)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F_i(t) F_i(t+2)$

若 t 足够长， $F_i(t)$ 与 $F_i(t+2)$ 取值互不关联，即 $\overline{F_i(t) F_i(t+2)} = 0$

若 t 足够短， $F_i(t)$ 与 $F_i(t+2)$ 取值有某种关联，即 $\overline{F_i(t) F_i(t+2)} \neq 0$

引入特征时间 τ_c 称为涨落力 $F(t)$ 的关联时间，是非零短的微观尺度时间。

$$\text{有 } \overline{F(t) F(t+2)} = 2D_p \delta(\tau_c)$$

意义：不同时刻的涨落力不存在关联，在 $t=0$ 时右侧为 $\overline{F(t)^2}$ ，因此 $2D_p$ 为涨落力大小的量度。

以 $\langle F(t) F(t+2) \rangle$ 表示涨落力乘积的长时间平均值：

$$\langle F(t) F(t+2) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(t) F(t+2) dt$$

在长时间 T 内，颗粒将经历各种可能的涨落力作用，因而长时间平均值与系统平均值将相等。

$$\text{即 } \langle F(t) F(t+2) \rangle = \overline{F(t) F(t+2)}$$

$$\text{由 } \frac{dP}{dt} = -\beta P + F(t) \text{ 两边乘 } e^{\beta t}$$

$$\text{有 } e^{\beta t} \frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} (P e^{\beta t}) - P \cdot e^{\beta t} \cdot \beta = -\beta P e^{\beta t} + F(t) e^{\beta t}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} (P e^{\beta t}) = e^{\beta t} F(t)$$

$$\text{将上式积分，得 } P(t) e^{\beta t} - P(0) = \int_0^t e^{\beta \xi} F(\xi) d\xi$$

$$\text{得 } P(t) = P(0) e^{-\beta t} + e^{-\beta t} \int_0^t F(\xi) e^{\beta \xi} d\xi$$

取平均，且有 $\overline{F(\xi)} = 0$ ，得 $\overline{P(t)} = P(0) e^{-\beta t}$ 其中 $P(0)$ 为粒子动量初值。

说明：由于黏性阻力作用，颗粒的平均动量在介质中按指数衰减。 $\frac{1}{\beta}$ 是布朗运动一特征时间

$\frac{1}{\beta} \gg \tau_c$ ，因为经过多次碰撞，颗粒的平均动量才会有显著改变。

$$\text{定义 动量的散差 } (\Delta p)^2 = \overline{[p(t) - \bar{p}(t)]^2}$$

$$\text{由上可知, } p(t) - \bar{p}(t) = e^{-it} \int_0^t F(\xi) e^{i\xi} d\xi = \int_0^t F(\xi) e^{-i(t-\xi)} d\xi$$

$$\text{则 } (\Delta p)^2 = \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' F(\xi) F(\xi') e^{-i(t-\xi)} e^{-i(t-\xi')}$$

$$\text{将 } \overline{F(t) F(t+z)} = 2D_p S(z) \text{ 代入,}$$

$$\text{得 } (\Delta p)^2 = 2D_p \int_0^t d\xi e^{-2i(t-\xi)} = \frac{D_p}{i} (1 - e^{-2it})$$

在 $t \ll \frac{1}{\alpha}$ 时, 可以作近似 $e^{-2it} \approx 1 - 2it$

$$\text{上式近似为 } (\Delta p)^2 = 2D_p t, \quad t \ll t \ll \frac{1}{\alpha}$$

说明: 在 $t_c \ll t \ll \frac{1}{\alpha}$ 时, 动量的散差与 t 成正比, 这是随机过程的典型结果. D_p 为动量扩散系数.

在 $t \gg \frac{1}{\alpha}$ 后, 由 $\bar{p}(t) = p(0)e^{-it}$ 知 $\bar{p}(t) = 0$, 则动量初值影响不再存在, 颗粒与介质达到热平衡

$$(\Delta p)^2 = \bar{p}^2$$

$$\text{由 } (\Delta p)^2 = \frac{D_p}{i} (1 - e^{-2it}) \text{ 得 } \bar{p}^2 = \frac{D_p}{i}$$

根据能均分定理有 $\frac{\bar{p}^2}{2m} = \frac{1}{2} kT$. 因此 $D_p = m k T = \alpha k T$ 给出介电常数和动量扩散系数的关系.

意义: 粘性阻力导致颗粒平均动量衰减, 张落力导致动量扩散. 这是张落一耗散定理在布朗运动特例中的表达式.

讨论 $t > \frac{1}{\alpha}$ 后动量的时间关联函数 $\overline{p(t)p(t')}$

$$\text{由 } p(t) = p(0)e^{-it} + e^{-it} \int_0^t F(\xi) e^{i\xi} d\xi$$

$t > \frac{1}{\alpha}$ 后第一项可忽略.

$$\Rightarrow \overline{p(t)p(t')} = \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' F(\xi) F(\xi') e^{i(\xi+\xi')}$$

$$= 2D_p \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' S(\xi - \xi') e^{-i(t-\xi)} e^{-i(t-\xi')}$$

$$\text{若 } t > t', \text{ 先对 } \xi \text{ 积分, 得 } \overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{i} [e^{-i(t-t')} - e^{-i(t+t')}]$$

$$\text{若 } t < t', \text{ 先对 } \xi' \text{ 积分, 得 } \overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{i} [e^{-i(t-t)} - e^{-i(t+t)}]$$

$$\text{合并为 } \overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{i} [e^{-i(t-t)} - e^{-i(t+t)}]$$

$$\text{在 } t, t' > \frac{1}{\alpha} \text{ 时, 第2项忽略, 有 } \overline{p(t)p(t')} = \frac{D_p}{i} e^{-i(t-t)} = m k T e^{-i(t-t)}$$

表明, 不同时刻布朗颗粒的动量存在关联, 关联时间为 $\frac{1}{\alpha}$, 取决于介质对颗粒的阻尼系数.

关联强度为 $\frac{D_p}{i}$, 与张落力强度和阻尼系数都有关.

虽然张落力在不同时刻不存在关联, 但由于阻力和张落力共同作用, 动量存在相关性且动量关联函数是积分效应.

讨论布朗运动位移.

$$x(t) = \frac{1}{m} \int_0^t p(\xi) d\xi$$

$$\overline{x(t)} = \frac{1}{m^2} \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' p(\xi) p(\xi') = \frac{kT}{m} \int_0^t d\xi \int_0^t d\xi' e^{-i(t-\xi)}$$

$$\text{积分得 } \overline{x(t)} = \frac{2kT}{m\alpha} t = \frac{2kT}{\alpha} t \text{ 与前面相同.}$$

§10.4 布朗运动简例

1. 热噪声

热噪声由电子在导体内的无规热运动引起的.

设电路电感为 L , 外加电动势为 V , 电流为 i .

导体内离子振动对电子的辐射产生一个等效电压, 其可分解为振荡部分 $-Ri$ ($R > 0$) 和张落电压 $V(t)$.

$$\text{胡克方程为 } L \frac{di}{dt} = V - Ri + V(t)$$

$$\text{将布朗运动胡克方程改写为 } m \frac{dv}{dt} = \mathcal{F} - \alpha v + F(t)$$

在代换 $L \leftrightarrow m$, $i \leftrightarrow v$, $V \leftrightarrow \mathcal{F}$, $R \leftrightarrow \alpha$, $v \leftrightarrow F$ 完全等价.

$V(t)$ 的关联时间 $t_c \approx 10^{-14} \text{ s} \ll$ 无线电波周期 10^{-10} s 可以用 S 函数表达

$$\text{则 } \overline{V(t)V(t+z)} = 2RkTS(z)$$

$$\text{由傅立叶变换得 } V(w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} V(t) e^{-iwt} dt$$

$$\text{得 } \overline{V(w)V^*(w')} = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint dt dt' \overline{V(t)V(t')} e^{-iwt} e^{iwt'}$$

$$\text{积分得 } \overline{V(w)V^*(w')} = \frac{kTR}{\pi} S(w-w') \text{ 称为奈奎斯特定理.}$$

2. 光学黏胶与多普勒制冷

在激光光场中, 平均辐射作用力 F_r 表现为粘性阻力, 即 $F_r = -\alpha V_x$, 另一方面原子通过自发辐射, 会受到方向不定的反对作用力.

$$\text{见原子运动方程 } m \frac{dv_i}{dt} = -\alpha v_i + F_i, \quad i=x, y, z \text{ 与布朗运动胡克方程相同.}$$

由于多普勒效应, 激光光场对原子运动形成由光子构成的一种耗散介质, 称为光学黏胶. 原子在光学黏胶中作布朗运动.

$$\text{原子的平衡温度为 } kT = \frac{P_p}{\alpha} \text{ 则最低温度 } T_0 \text{ (称为多普勒极限) 约为 } kT_0 = \frac{h\nu}{2}.$$

3. 磁光陷阱

$$\text{原子在磁光陷阱中遵从的郎之万方程为: } m \frac{dv_i}{dt} = -k_i - \alpha v_i + F_i(t), \quad i=x, y, z.$$

$$\text{则原子 } x \text{ 方向速度平均值为 } \overline{Kx} = kT = \frac{P_p}{\alpha}$$

磁光陷阱中存在比多普勒制冷更为有效的冷却机制, 称为偏振梯度机制.

第十一章 非平衡态统计理论初步

§11.1 玻耳兹曼方程的推导(时间近似)

满足 $\frac{h}{2\pi kT} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \ll 1$ 时, 可将分子看作经典粒子, 可用坐标和动量描述它的微观运动状态.

用 $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}$ 表示在时刻 t 位于体积元 $d\vec{r} = dx dy dz$ 和速度间隔 $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ 内的分子数.

所选取 $d\vec{r} d\vec{v}$ 从微观上看足够大, 使其中含有大量分子, 但从宏观上看又足够小, 使之可看作宏观的点.

则上式给出的分子数是 $d\vec{r} d\vec{v}$ 内分子数的统计平均值.

经过时间 dt 之后, 在时刻 $t+dt$ 位于同一体积元 $d\vec{r}$ 和速度间隔 $d\vec{v}$ 内的分子数变为:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t+dt) d\vec{r} d\vec{v}$$

泰勒展开, 取前两项, 得 $[f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \frac{\partial f}{\partial t} dt] d\vec{r} d\vec{v}$

则 dt 时间内 $d\vec{r} d\vec{v}$ 内分子数增量为 $\frac{\partial f}{\partial t} dt d\vec{r} d\vec{v}$, 其中 $\frac{\partial f}{\partial t}$ 表示分布函数随时间的变化率.

分布函数随时间变化有两个原因:(1)分子运动, 分子具有的速度使其位置随时间改变. 当存在外场时,

分子具有的加速度使分子速度随时间改变, 两者引起 $d\vec{r} d\vec{v}$ 内分子数改变.

(2)分子相互碰撞引起分子速度的改变, 使 $d\vec{r} d\vec{v}$ 内分子数发生改变.

先计算由运动引起 $d\vec{r} d\vec{v}$ 内分子数的改变.

以 x, y, z, v_x, v_y, v_z 为直角坐标, 构成一个六维空间. 这个六维空间 $d\vec{r} d\vec{v}$ 是以 $(x, x+dx), (y, y+dy), \dots, (v_x, v_x+dv_x)$

六对平面为边界, 需要计算在 dt 时间内有多少分子通过这六对平面.

先考虑在 dt 时间内有多少分子通过 x 平面上“面积” $dA = dy dz dv_y dv_z$ 进入 $d\vec{r} d\vec{v}$ 内的分子数.

其必位于 dA 为底, x 为高的柱体内, 其分子数为 $(f(\vec{x}))_x dt dA$.

同样, 通过 x 平面走出, $d\vec{r} d\vec{v}$ 的分子数是 $(f(\vec{x}))_{x+dx} dt dA = [(f(\vec{x})_x + \frac{\partial}{\partial x}(f(\vec{x}))_x) dx] dt dA$

得通过一对平面 x 和 $x+dx$ 进入 $d\vec{r} d\vec{v}$ 的净分子数为 $-\frac{\partial}{\partial x}(f(\vec{x}))_x dt dA = -\frac{\partial}{\partial x}(f(\vec{x}))_x dt d\vec{r} d\vec{v}$

类似, 得通过六对平面进入 $d\vec{r} d\vec{v}$ 的分子数为

$$-\left[\frac{\partial}{\partial x}(f(\vec{v}))_x + \frac{\partial}{\partial y}(f(\vec{v}))_y + \frac{\partial}{\partial z}(f(\vec{v}))_z + \frac{\partial}{\partial v_x}(f(\vec{v}))_x + \frac{\partial}{\partial v_y}(f(\vec{v}))_y + \frac{\partial}{\partial v_z}(f(\vec{v}))_z\right] dt d\vec{r} d\vec{v}$$

由于坐标 \vec{r} 与速度 \vec{v} 相互独立, 因而 $\frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{\partial v_y}{\partial y} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$

设作用于分子的外力为 $m\vec{F} = (m\vec{x}, m\vec{y}, m\vec{z})$, 其中 m 是分子的质量.

牛二定律给出, $v_x = \dot{x}$, $v_y = \dot{y}$, $v_z = \dot{z}$ 假设 $\vec{F} = (x, y, z)$ 满足 $\frac{\partial x}{\partial v_x} + \frac{\partial y}{\partial v_y} + \frac{\partial z}{\partial v_z} = 0$

则上式化为 $-(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + x \frac{\partial f}{\partial v_x} + y \frac{\partial f}{\partial v_y} + z \frac{\partial f}{\partial v_z}) dt d\vec{r} d\vec{v}$.

即由运动引起的分布函数变化率为 $-(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + x \frac{\partial f}{\partial v_x} + y \frac{\partial f}{\partial v_y} + z \frac{\partial f}{\partial v_z})$.

下面对分布函数的碰撞变化率进行现象级分析.

若平衡状态下分子遵从麦克斯韦-玻耳兹曼分布, 则局部平衡碰撞达到平衡的分布函数仍可表示为

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v - v_0)^2}$$

当分布函数 f 与局部平衡分布函数 $f^{(0)}$ 存在偏差 $f - f^{(0)}$ 时, 分子碰撞使其迅速减小.

假设, 因分子碰撞引起偏差的碰撞变化率与偏差成正比.

即 $\left[\frac{\partial}{\partial t} (f - f^{(0)}) \right]_c = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$ 其中下角标 c 代表碰撞, 比例系数 $\frac{1}{\tau_0}$ 是常量.

积分, 得 $f^{(0)} - f^{(0)} = [f^{(0)} - f^{(0)}] e^{-\frac{t}{\tau_0}}$. 表明碰撞使分布函数对局部平衡分布函数的偏差经时间 t 后减少为初始偏差的 $\frac{1}{e}$. τ_0 称为局部平衡的碰撞时间, 一般为 V 的函数.

$$\text{由上式, 得 } \frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + x \frac{\partial f}{\partial v_x} + y \frac{\partial f}{\partial v_y} + z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

对于定常状态, 有 $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$

$$\text{得 } v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + x \frac{\partial f}{\partial v_x} + y \frac{\partial f}{\partial v_y} + z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0} \quad (I)$$

§11.2 应用

1. 气体粘性现象

单位时间内通过单位面积, 由负方向正向, 速度在 $d\vec{v}$ 范围内的分子数为 $dT = v_x dv$.

则由负方向正向的动量为 $\int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv_x dv_y dv_z$

同理, 由正方向负向的动量为 $-\int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv_x dv_y dv_z$.

相减, 得单位时间内通过单位面积, 由正向输送到负向的净动量为 $P_{xy} = -\int_{-\infty}^{+\infty} m v_x v_y f dv$

若不存在速度梯度时, 气体处于平衡状态, 分布函数为麦克斯韦分布.

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \text{ 其中 } V_0 \text{ 是常量}$$

由于被积函数是关于 v_x 奇函数, 积分得 $P_{xy} = 0$. 表明无梯度时, 无切向应力, 与实验相符.

若气体存在梯度, $f^{(0)}$ 表达式不变, 但 $V_0 = V_0(x)$.

$$\text{由(I)式, 得 } v_x \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

若 $\frac{\partial V_0}{\partial x}$ 很小, 则 $\frac{\partial f}{\partial x}$ 也很小, 这时对 $f^{(0)}$ 偏离很小.

$$\text{令 } f = f^{(0)} + f^{(1)} \text{ 其中 } f^{(1)} \ll f^{(0)} \text{ 得 } v_x \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} = -\frac{f^{(1)}}{\tau_0}$$

$$\Rightarrow f^{(1)} = -\tau_0 v_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \tau_0 V_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} \cdot \frac{dv_0}{dx}$$

$$\Rightarrow f = f^{(0)} + \frac{dV_0}{dx} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} V_x \tau_0$$

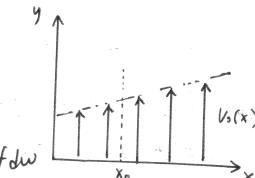
$$\text{代入 } P_{xy} \text{ 式, 有 } P_{xy} = -\int_{-\infty}^{+\infty} m v_x^2 v_y \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} \cdot \frac{dv_0}{dx} dv$$

$$\text{由于 } P_{xy} = \eta \frac{dv_0}{dx} \text{ 且 } \eta = -m \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 v_y \tau_0 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_y} dv \stackrel{\text{积分得}}{=} n m \bar{v}_x \bar{v}_y$$

其中 \bar{v}_x 是 v_x 的某种平均值, \bar{v}_x^2 是在局部平衡分布 $f^{(0)}$ 下 v_x^2 的平均值.

由 $\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} kT$, 得 $\eta = nkT \bar{v}_x = nkT \frac{\bar{v}}{V} \propto \sqrt{T}$.

假设 v_0 很小, 令 $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$, $\bar{v}^2 = \bar{v}^2$, $\bar{v} \bar{v}_0 = \bar{v}$ 得 $\eta = \frac{1}{3} nm \bar{v}^2$.



2. 金属电导率

以 σ 表示单位体积内动量为 p 的一个量子态上的平均电子数，则单位体积内速度间隔 dv 内的平均电子数为

$f \frac{2m^3}{h^3} dv$ 其中 m 为电子质量， h 为普朗克常量，因子 2 是考虑到电子自旋的两个可能方向而引入的。电流密度 J_z 等于在单位时间内通过单位截面的电子数乘以电子所携带的电荷 $-e$

$$\text{即 } J_z = -e \int f v_z \frac{2m^3 dv}{h^3}$$

$$\text{若不存在外场, } f \text{ 为费米分布, } f^{(0)} = \frac{1}{e^{(\frac{E_z}{kT} - \mu)} + 1}$$

代入积分, 由于被积函数为 v_z 的奇函数, 积分得 $J_z = 0$. 表明当不存在外电场时, 金属内部无宏观电流。

$$\text{当存在外场时 } -\frac{eE_z}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f - f^{(0)}}{T_0}$$

假设外电场很弱, 有 $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ 其中 $f^{(1)} \ll f^{(0)}$

$$\text{代入得 } \frac{eE_z}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} = \frac{f^{(1)}}{T_0}$$

$$\Rightarrow f = f^{(0)} + \frac{eE_z}{m T_0} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial v_z}$$

$$\text{代入电流密度式, 有 } J_z = -\frac{e^2 E_z}{m} \int T_0 v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \cdot \frac{2m^3 dv}{h^3}$$

对于费米分布, 有 $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \begin{cases} = 0 & \Sigma \neq M \\ \neq 0 & \Sigma \approx M \end{cases}$ 因此上式中令 T_0 等于 $\Sigma \approx M$ 处的值, 以下表示

$$\Rightarrow J_z = -\frac{e^2 E_z}{m} T_F \int v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \cdot \frac{2m^3 dv}{h^3}$$

$$\Rightarrow J_z = \frac{e^2 E_z T_F}{m} \int f^{(0)} \cdot \frac{2m^3 dv}{h^3} = \frac{n e^2 T_F}{m} E_z$$

得 $\sigma = \frac{n e^2 T_F}{m}$ 其中 n 为单位体积内的自由电子数

定性讨论:

$$\text{高温下, } \frac{kT}{kT} \ll 1. \text{ 声子密度 } n_{\text{声子}} \sim \frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} - 1} \sim \frac{kT}{kT}$$

$$\text{而电子自由程 } L_F \propto \frac{1}{n_{\text{声子}}} \text{ 则 } L_F \propto \frac{1}{T}$$

$$\text{由 } L_F = T_F \cdot v_F \propto T_F \text{ 得 } T_F \propto \frac{1}{T}$$

代入上式, 得电导率 $\sigma \propto \frac{1}{T}$ 与实验符合。

§ 11.3 被耳兹曼积分微分方程

本节研究碰撞对分布函数的影响。

先确定碰撞机制, 为弹性刚球模型, 即假设分子是弹性刚球, 球的大小和形状在碰撞时不发生变化。碰撞时两球的相互作用力在两球球心的连线上, 其只考虑动能在分子之间的交换, 不考虑动能与转动动能或振动能的交换, 因而适用于单原子分子或假想碰撞中分子内部状态不发生改变。

假定气体稀薄, 因而只考虑两个分子的碰撞, 先讨论碰撞力学问题:

设两个分子的质量分别为 m_1 和 m_2 , 直径分别为 d_1 和 d_2 , 碰前速度为 \vec{v}_1 (v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}) 和 \vec{v}_2 (v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})

碰撞速度 \vec{v}'_1 ($v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z}$) 和 \vec{v}'_2 ($v'_{2x}, v'_{2y}, v'_{2z}$)

弹性碰撞, 有 $\begin{cases} m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = m_1 \vec{v}'_1 + m_2 \vec{v}'_2 & \text{共 3 个方程} \\ \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v'_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v'_2^2 & \text{共 1 个方程} \end{cases} \Rightarrow \text{共 4 个方程, 6 个未知数.}$

即有 2 个任意量为碰撞运动的任意性。

令 \vec{n} 表示两分子相碰时由第一个分子中心到第二个分子中心的方向, 以标志碰撞方向。

$$\text{有 } \vec{v}_1 - \vec{v}_2 = \lambda_1 \vec{n}, \quad \vec{v}'_1 - \vec{v}'_2 = \lambda_2 \vec{n}$$

$$\Rightarrow \lambda_1 = \frac{2m_2}{m_1 + m_2} (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}$$

$$\lambda_2 = -\frac{2m_1}{m_1 + m_2} (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}$$

$$\text{得 } \begin{cases} \vec{v}'_1 = \vec{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}] \vec{n} \\ \vec{v}'_2 = \vec{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}] \vec{n} \end{cases}$$

性质: (1) 相对速率不变碰撞不变: $(\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1)^2 = (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)^2$

(2) 相对速度在碰撞前后的投影在碰撞后改变方向: $(\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1) \cdot \vec{n} = -(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}$

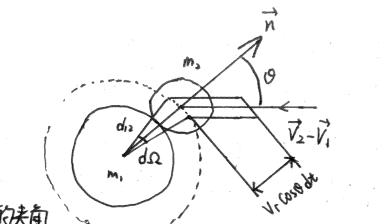
$$(3) \text{ 可逆碰撞: } \begin{cases} \vec{v}_1 = \vec{v}'_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot (-\vec{n})] (-\vec{n}) \\ \vec{v}_2 = \vec{v}'_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot (-\vec{n})] (-\vec{n}) \end{cases}$$

再考虑碰撞统计问题:

讨论分子的碰撞数, 以第一个分子 m_1 的中心为球心, $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$ 为半径做一球, 叫作虚球 (以虚线表示)。发生碰撞时, 第二个分子 m_2 的中心必须位于虚球上。

第一个分子对第一个分子的相对速度为 $(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)$, 以 \vec{n} 表示 $(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)$ 与碰撞方向 \vec{n} 的夹角。

$(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)$ 与 \vec{n} 夹角为 $\pi - \theta$, 令 $\vec{n} \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) = v_r \cos \theta$, 其中 $v_r = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$ 是相对速率。虽然只有 $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ 时, 两分子才可能在 t 相撞。在此时间内, 第二个分子要在以 \vec{n} 为轴线的立体角 $d\Omega$ 内碰到第一个分子上, 必位于 $|1 - d_{12}| d\Omega$ 为底, $v_r \cos \theta dt$ 为高的柱体内, 体积为 $d_{12}^2 v_r \cos \theta d\Omega dt$



设分布函数为 $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$, 即在时刻 t 位于体积元 $d\tau$ 和速度间隔 dw 内的分子数为 $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau dw$

则一个速度为 \vec{v} 的分子在此时间内, 与速度间隔在 dw_2 内的分子在以 \vec{r} 为轴线的立体角 $d\Omega$ 内相碰的次数为

$$f_2 dW_2 d\Omega^2 V_r \cos \theta d\Omega dt$$

其中 f_2 是 $f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)$ 的简写. 引入符号 Λ , 令 $\Lambda = d\Omega^2 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{n} = d\Omega^2 V_r \cos \theta$

则上式改写为 $f_2 \Lambda dW_2 d\Omega dt$

把一个分子碰撞数乘以 $d\tau dw$ 中的分子数 $f_1 d\tau dw$, 即得在此时间内, 在体积元 $d\tau$ 内, 速度间隔在 dw_1 的分子与速度间隔在 dw_2 的分子在以 \vec{r} 为轴线的立体角 $d\Omega$ 内碰撞次数为 $f_1 f_2 dW_1 dW_2 \Lambda d\Omega dt$

将其称为元碰撞数, 其逆碰撞数为 $f'_1 f'_2 dW_1 dW_2 \Lambda' d\Omega dt$ 称为元反碰撞数. 其中 f'_1 和 f'_2 是 $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$ 和 $f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t)$ 的简写, $\Lambda' = d\Omega^2 (\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2) \cdot \vec{n}' = -\vec{n}$

由于碰撞, $d\tau$ 时间内, 在体积元 $d\tau$ 内, 速度间隔 dw_1 内分子数的增加量为 $(\frac{\partial f}{\partial t})_c d\tau dW_1 dW_2$

必须把一切有关元碰撞数与元反碰撞数计算进去, 即要对两式的 dW_1 和 dW_2 积分.

根据重积分变换公式, 有 $dW_1' dW_2' = |J| dW_1 dW_2$

$$\text{其中 } J = \frac{\partial (V_{1x}, V_{1y}, V_{1z}, V_{2x}, V_{2y}, V_{2z})}{\partial (V_{1x}, V_{1y}, V_{1z}, V_{2x}, V_{2y}, V_{2z})}$$

$$\text{由于可逆碰撞, } J' = \frac{\partial (V_{1x}, V_{1y}, V_{1z}, V_{2x}, V_{2y}, V_{2z})}{\partial (V_{1x}', V_{1y}', V_{1z}', V_{2x}', V_{2y}', V_{2z}') = J}$$

$\Rightarrow J J' = 1$ 得 $J^2 = 1$, 因此 $|J| = 1$.

$$\text{又因 } \Lambda' = d\Omega^2 (\vec{v}_1 - \vec{v}'_2) \cdot \vec{n}' = d\Omega^2 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{n} = \Lambda$$

则元反碰撞数可表示为 $f'_1 f'_2 dW_1 dW_2 \Lambda d\Omega dt$

元碰撞使 dW_1 内分子数减少, 元反碰撞使 dW_1 内分子数增加.

对 dW_1 和 dW_2 积分相减, 则有因碰撞而增加的分子数为 $(\frac{\partial f}{\partial t})_c d\tau dW_1 = d\tau d\tau dW_1 / \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) dW_1 \Lambda d\Omega$

消去 $d\tau d\tau dW_1$, 将 V_1 换为 V_2 , 将 V_2 换为 V_1 , 得

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_c = \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) dW_1 \Lambda d\Omega \text{ 为分布函数碰撞变化率.}$$

与 §11.1 中运动变化率相加, 得分布函数的变化率

$$\text{得 } \frac{\partial f}{\partial t} + V_x \frac{\partial f}{\partial x} + V_y \frac{\partial f}{\partial y} + V_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial V_x} + Y \frac{\partial f}{\partial V_y} + Z \frac{\partial f}{\partial V_z} = \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) dW_1 \Lambda d\Omega \text{ 为玻耳兹曼积分微分方程.}$$

其中积分限是 $|dW_1| = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dV_{1x} dV_{1y} dV_{1z}$; $|dS| = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta$

说明: 前面的推导作了一个假设, 即为分子混沌性假设.

在某一时刻 t , 两分子各处在 $d\tau, dW_1$ 和 $d\tau, dW_2$ 内的概率由双粒子概率分布给出, 为 $\frac{1}{N} f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_2, t) d\tau dW_1 d\tau dW_2$

如果两个分子的概率分布相互独立, 不存在关联, 上式可分解为单粒子概率分布的乘积:

$$\frac{f(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) d\tau dW_1}{N} \cdot \frac{f(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) d\tau dW_2}{N}$$

假如两个分子相距足够远, 上式成立. 由于碰撞过程两分子虽然在力学之内, 上述分解只能看作近似性假设.

§11.4 H 定理

本节根据玻耳兹曼方程研究趋向平衡问题.

$$\text{玻耳兹曼引入泛函: } H = \iint f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau dw = \iint f \ln f d\tau dw$$

$$\text{则 } \frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \iint f \ln f d\tau dw = \iint (H \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\tau dw$$

$$\text{代入玻耳兹曼方程 } \frac{\partial f}{\partial t} + V_x \frac{\partial f}{\partial x} + V_y \frac{\partial f}{\partial y} + V_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial V_x} + Y \frac{\partial f}{\partial V_y} + Z \frac{\partial f}{\partial V_z} = \iint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = - \iint (H \ln f) (V_x \frac{\partial f}{\partial x} + V_y \frac{\partial f}{\partial y} + V_z \frac{\partial f}{\partial z}) d\tau dw$$

$$- \iint (H \ln f) (X \frac{\partial f}{\partial V_x} + Y \frac{\partial f}{\partial V_y} + Z \frac{\partial f}{\partial V_z}) d\tau dw$$

$$- \iint (H \ln f) (f'_1 - f_1 f'_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\text{右边第一行积分可化为 } - \int (H \ln f) (\vec{v} \cdot \nabla f) d\vec{v} = - \int D \cdot (\vec{v} \ln f) d\vec{v} = - \oint d\vec{S} \cdot \vec{v} f \ln f$$

其中 $d\vec{S}$ 代表沿封闭容器的面积分. 由于分子不能穿出容器, 在边界上为零, 则上式为零.

$$\text{右边第二行积分也可化为 } - \int (H \ln f) [\frac{\partial}{\partial V_x} (X f) + \frac{\partial}{\partial V_y} (Y f) + \frac{\partial}{\partial V_z} (Z f)] d\tau dw = - \int [\frac{\partial}{\partial V_x} (X f \ln f) + \frac{\partial}{\partial V_y} (Y f \ln f) + \frac{\partial}{\partial V_z} (Z f \ln f)] d\tau dw$$

$$\text{其中用到关于外力条件 } \frac{\partial X}{\partial V_x} + \frac{\partial Y}{\partial V_y} + \frac{\partial Z}{\partial V_z} = 0$$

上式每一项都为零, 因此上式为零.

因此, 对于孤立系统, 分子运动引起的分布函数变化不会导致函数 H 的改变.

$$\text{由上式得 } \frac{dH}{dt} = - \iint (H \ln f) (f'_1 - f_1 f'_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\text{若令 } \vec{v} = \vec{v}' \text{, 积分不变, 得 } \frac{dH}{dt} = - \iint (H \ln f) (f'_1 - f_1 f'_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\text{相加除以 } 2, \text{ 得 } \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \iint [2 + \ln(f'_1)] (f'_1 - f_1 f'_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\text{由于可逆碰撞, 令 } \vec{v} = \vec{v}' \text{, } \vec{v}' = \vec{v} \text{, 积分不变, 得 } \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \iint [2 + \ln(f'_1)] (f'_1 - f_1 f'_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\text{由于 } dW_1' dW_2' = dW_1 dW_2, \Lambda' = \Lambda$$

$$\text{则上式可化为 } \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \iint [2 + \ln(f'_1)] (f'_1 - f_1 f'_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\text{相加除以 } 2, \text{ 得 } \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{4} \iint [\ln(f'_1) - \ln(f_1 f'_2)] (f'_1 - f_1 f'_2) d\tau dw \Lambda d\Omega$$

$$\text{上式被积函数为 } F(x, y) = (x - y) e^{x-y} \text{ 其中 } x = \ln(f'_1), y = \ln(f_1 f'_2)$$

当 $x > y$ 时, 有 $e^x > e^y$, 则 $F > 0$. 当 $x < y$ 时, 有 $e^x < e^y$, 则 $F > 0$.

$$\Rightarrow F \geq 0 \text{ 当且仅当 } x = y \text{ 时 } "=\text{成立.}$$

因此, 有 $\frac{dH}{dt} \leq 0$ 当且仅当 $f_1 = f'_1$ 时 " $=$ 成立. 这个定理称为 H 定理.

物理意义: H 定理指出, 分布函数因分子碰撞而发生改变时, H 函数总是减小的.

当 H 减少到它的极小值而不再改变时, 系统达到平衡.

H 定理与熵增原理相当, H 定理不是普遍规律, 只适用于稀薄的单原子经典气体.

注: 洛伦兹提出, 如果某一时刻将所有分子速度都反转方向, 系统由于可逆性将沿原来轨迹运行而导致 H 函数增加.

与 H 函数减少矛盾. 玻耳兹曼认为 H 定理是一个统计规律, H 是对系统的统计平均值: $H = \bar{H}$ 即 H 是双重统计平均的结果, 且 H 随时间的改变也是统计性的. H 定理指出, 系统的统计平均行为是具有方向性和不可逆的.

即遵从可逆的力学规律的微观粒子, 从统计的角度考虑会得到不可逆的宏观规律.

§11.5 细致平衡原理与平衡态的分布函数

H定理证明：达到平衡状态时，分布函数一定满足 $f_1 f_2 = f_1' f_2'$

此时元碰撞数与元反碰撞数相等（简称“称为细致平衡”）。

由H定理得总的平衡必须由细致平衡来保证，称为细致平衡原理。

细致平衡原理在许多场合适用，但不是对一切相互作用机制适用，因此不是自然界的普遍法则。

当系统达到平衡状态时，系统性质不随时间变化，有 $\frac{df}{dt} = 0$

得 $V_x \frac{\partial f}{\partial x} + V_y \frac{\partial f}{\partial y} + V_z \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial V_x} + Y \frac{\partial f}{\partial V_y} + Z \frac{\partial f}{\partial V_z} = 0$ 表明达到平衡时，由碰撞和运动引起的分布函数的改变

应该各自别抵消。

由细致平衡原理取对数，有 $\ln f_1 + \ln f_2 = \ln f'_1 + \ln f'_2$ 即 $\ln f$ 是碰撞前后的守恒量。

由于碰撞时能量、动量、粒子数守恒，上式有5个特解： $\ln f = 1, mV_x, mV_y, mV_z, \frac{1}{2}mV^2$ 。为全部特解。

因此普朗克为特解的线性组合，即 $\ln f = \alpha_0 + \alpha_1 mV_x + \alpha_2 mV_y + \alpha_3 mV_z + \alpha_4 \cdot \frac{1}{2}m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)$

将上式5个常量换为另外5个常量： $n, T, V_{ox}, V_{oy}, V_{oz}$ 其中 n 为分子密度， T 为温度， V_i 为分速度3个向平均值，即 $V_i = \bar{V}_i$

则 $f = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} [(V_x - V_{ox})^2 + (V_y - V_{oy})^2 + (V_z - V_{oz})^2]}$

代入上式平衡方程，用 ∇ 除，得 $\nabla \cdot \nabla [\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT} - \frac{m}{2kT} (\bar{V} - \bar{V}_0)^2] - \frac{m}{kT} \bar{F} \cdot (\bar{V} - \bar{V}_0) = 0$

其中 $\bar{F} = (X, Y, Z)$

上式对任何 \bar{V} 值都成立，因而 ∇ 各零次的系数都应等于零。

令式中 \bar{V} 的三次系数等于零，得 $\nabla T = 0$ 即 $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$ 表明处于平衡态系统温度均匀。

令式中 \bar{V} 的二次系数等于零，得 $\bar{V} \cdot \nabla (\bar{V} \cdot \bar{V}_0) = 0$ 即 $\int \frac{\partial V_{ox}}{\partial x} = \frac{\partial V_{oy}}{\partial y} = \frac{\partial V_{oz}}{\partial z} = 0$

$$\begin{cases} \frac{\partial V_{oy}}{\partial z} + \frac{\partial V_{oz}}{\partial y} = \frac{\partial V_{oz}}{\partial x} + \frac{\partial V_{ox}}{\partial z} = \frac{\partial V_{ox}}{\partial y} + \frac{\partial V_{oy}}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

解得 $\bar{V}_0 = \bar{a} + \bar{w} \times \bar{r}$ 也就是说，处于平衡态的气体，其整体运动只能是恒定速度平动和恒定角速度的转动。

令式中 \bar{V} 的一次系数等于零，得 $\nabla \left(\ln n - \frac{m}{2kT} V^2 \right) - \frac{m}{kT} \bar{F} = 0$

若外力可以写为势函数的梯度，即 $\bar{F} = -\nabla \varphi$

上式积分可得 $n = n_0 e^{\frac{m}{2kT}(V^2 - \frac{m}{kT}\varphi)}$ 其中 n_0 为积分常量，确定了在平衡状态下，分子密度 n 随地点的变化。

令式中 \bar{V} 的零次系数等于零，得 $\bar{V}_0 \cdot \bar{F} = 0$ 即 整体运动必与外力垂直。

例如重力场下，绕 Z 轴以角速度 ω 旋转。 $\bar{a} = \bar{0}$, $\bar{w} = (0, 0, \omega)$

即 $V_{ox} = -\omega y, V_{oy} = \omega x, V_{oz} = 0, \varphi = gZ$

则 $n = n_0 e^{\frac{mw^2}{2kT}(x^2 + y^2) - \frac{mgz}{kT}}$ 其中 $-\frac{1}{2}mw^2(x^2 + y^2)$ 可理解为在旋转系中离心力所产生的势能。