第九章知识点梳理和典型例题

内部资料请勿外传，有任何问题和建议请联系 pb161462@mail.ustc.edu.cn，dinggj@ustc.edu.cn

一、基本概念和基本规律

（1）系综：大量结构完全相同，而且处在相同的宏观条件下的系统的集合称为统计系综，简称系综。

（2）系统微观运动状态的经典描述

当粒子间相互作用不能忽略时，由于存在相互作用的势能，任何一个粒子的微观状态的变化都会影响其它粒子，此时**应把系统当作一个整体**来考虑。

- 自由度：一个粒子数为 N 的系统，如果每个粒子的空间自由度是 r，整个系统的自由度是 $f = Nr$。
- 相空间（Γ 空间）：以描述系统状态的 $f = Nr$ 个广义坐标 $q_1, q_2, \cdots, q_f$ 和 $f = Nr$ 个广义动量 $p_1, p_2, \cdots, p_f$ 为直角坐标轴构成一个 $2f$ 维空间，称为系统的相空间或 Γ 空间。
- 系统在某时刻 t 的状态可用相空间中的一个点表示，系统的运动状态的演变满足哈密顿正则方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \cdots f$$

- 微观量的系综平均值：

$$\bar{B} = \int B(q,p)\rho(q,p,t)d\Omega, \quad d\Omega = dq_1 dq_2 \cdots dq_f dp_1 dp_2 \cdots dp_f$$

$\rho(q,p,t)$：分布函数

（3）系统微观运动状态的量子描述

- 用系统的一组完全集合的力学量 $(E,M,S,\cdots)$ 的量子数 $(n,l,m,\cdots)$ 描述系统的各个微观状态。在确定量子态数时，需考虑微观粒子全同性原理。
- 微观量的系综平均值：$\bar{B}(t)=\sum_s \rho_s(t)B_s$
- 在能级准连续的极限下，在相体积元 $d\Omega = dq_1 dq_2\cdots dq_f dp_1 dp_2\cdots dp_f$ 内系统的量子态数

全同粒子：$\dfrac{d\Omega}{N!h^{Nr}}$　　多元粒子: $\dfrac{d\Omega}{\prod_i\left(N_i!h^{N_i r_i}\right)}$

（4）刘维尔定理: 代表点密度随时间的变化

$$\frac{d\rho}{dt}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right]=0$$

物理意义：如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动，其邻域的代表点密度是不随时间改变的常数。

（5）微正则系综：由具有相同的能量 E 、体积 V 和粒子数 N 的系统所组成的统计系综，也可说由孤立系组成的统计系综称为微正则系综。系综中的样本系统是孤立系统。

- 实际系统通过表面与外界发生微弱的相互作用，使得孤立系统的能量可以在的 $E\to E+\Delta E$ 范围内有微小变化，$|\Delta E|\ll E$。

（6）等概率原理： 对于处于平衡态的孤立系，系统一切可能的微观状态出现的概率相等，这一假设称为等概率原理，也称微正则分布。

- 等概率原理的表达式

量子：$\rho_s=\dfrac{1}{\Omega}$，Ω 表示能量在 E 到 $E+\Delta E$ 之间系统可能的微观状态数

经典：$\begin{cases}\rho(q,p)=\text{常数}, & E\le H(q,p)\le E+\Delta E\\ \rho(q,p)=0, & H(q,p)>E+\Delta E\text{或}H(q,p)<E\end{cases}$

在能级准连续的极限下

全同粒子：$\Omega=\dfrac{1}{N!h^{N\cdot r}}\displaystyle\int_{E\le H(q,p)\le E+\Delta E} d\Omega$

多元粒子: $\Omega=\dfrac{1}{\prod_i\left(N_i!h^{N_i\cdot r_i}\right)}\displaystyle\int_{E\le H(q,p)\le E+\Delta E} d\Omega$

（7）微正则分布的热力学公式

微正则系综中每个系统具有确定的粒子数N、体积V和能量E，由热力学理论可知熵是以N,V,E为变量的特性函数，满足基本方程$dS=\dfrac{dU}{T}+\dfrac{p}{T}dV-\dfrac{\mu}{T}dN$。

玻尔兹曼关系：$S=k\ln\Omega(N,E,V)$

$$\alpha=\left(\frac{\partial\ln\Omega(N,E,V)}{\partial N}\right)_{E,V}=-\frac{\mu}{kT},$$

$$\beta=\left(\frac{\partial\ln\Omega(N,E,V)}{\partial E}\right)_{N,V}=\frac{1}{kT},$$

$$\gamma=\left(\frac{\partial\ln\Omega(N,E,V)}{\partial V}\right)_{N,E}=\frac{p}{kT}$$

（8）正则系综：由具有确定的粒子数N，体积V和温度T的系统所组成的统计系综，也可说由封闭系组成的统计系综称为**正则系综**。

（9）正则分布：具有确定的粒子数N，体积V和温度T的系统的系综分布函数称为**正则分布**。

按量子态的分布：$\rho_s=\dfrac{1}{Z}e^{-\beta E_s}$， $Z=\displaystyle\sum_s e^{-\beta E_s}$

按能级的分布：　$\rho_l = \frac{1}{Z}\Omega_l e^{-\beta E_l}$，　$Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$ ，

这里 Ω_l 表示系统能级 E_l 的简并度（微观状态数）。

在能级准连续的极限下

$$\rho(q,p)d\Omega = \frac{1}{Z}\frac{d\Omega}{N!h^{Nr}}e^{-\beta E(q,p)},\quad Z = \frac{1}{N!h^{Nr}}\int e^{-\beta E(q,p)}d\Omega$$

（10）正则分布的热力学公式

- 内能：$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$
- 广义力：　$Y = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial y}$，　$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$
- 熵：　$S = k\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) = k(\ln Z + \beta U)$
- 自由能：　$F = -kT\ln Z$

由热力学理论可知，以 N,V,T 为自变量的热力学特性函数是自由能 F 。

（11）利用正则分布计算热力学量的一般步骤：

①写出系统各量子态的能量 E_s，经典极限时：写出系统能量的经典表达式 $E(p,q)$。

②代入配分函数 Z 的表达式（量子描述时对系统各量子态 s 求和；经典描述时对所有 $\{q_i\}$ 和 $\{p_i\}$ 积分）。

③用热力学量的统计公式计算各热力学量。

重点：配分函数的意义与应用。

（12）正则分布的能量涨落

能量涨落：　$\overline{(E-\bar{E})^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 C_V$

能量相对涨落：$\dfrac{\overline{(E-\overline{E})^2}}{\overline{E}^2}=\dfrac{kT^2C_V}{\overline{E}^2}\propto\dfrac{1}{N}$

（13）正则分布的应用———实际气体的物态方程

系统的哈密顿量：$E=\sum_{i=1}^{3N}\dfrac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})$

配分函数：$Z=\dfrac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta E}dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}=\dfrac{1}{N!}\left(\dfrac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot Q$

位形积分：$Q\equiv\int e^{-\beta\sum\limits_{i<j}\phi(r_{ij})}d\tau_1\cdots d\tau_N$，　$d\tau_i\equiv dx_idy_idz_i$

- 梅逸函数：　$f_{ij}(r_{ij})\equiv e^{-\beta\phi(r_{ij})}-1$，$f_{ij}$ 仅在两个分子靠得很近的极小区域（几个分子直径）内不为零。

$$Q=\int\cdots\int(1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum_{i<j}\sum_{i'<j'}f_{ij}f_{i'j'}\cdots)d\tau_1d\tau_2\cdots d\tau_N\approx V^N\left[1+\frac{N^2}{2V}\int f_{12}d^3\vec{r}\right]$$

- 实际气体物态方程

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial V}=\frac{NkT}{V}\left[1-\frac{N}{2V}\int f_{12}d^3\vec{r}\right]$$

- 与昂尼斯方程 $pV=NkT\left(1+\dfrac{nB}{V}+\cdots\right)$ 比较可得第二维里系数

$$B=-\frac{N_A}{2}\int f_{12}d^3\vec{r}$$

（14）固体热容量的德拜理论

设固体有 N 个原子，原子之间相互耦合在其平衡位置附近做微振动，可等效成 $3N$ 个相互独立的简正坐标的简谐振动。系统的哈密顿量为

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega_i^2q_i^2+\phi_0$$

- 量子化能级：$E=\phi_0+\sum_{i=1}^{3N}(n_i+\dfrac{1}{2})\hbar\omega_i$，　$n_i=0,1,2,\cdots$

➢ 配分函数： $Z=\sum_s e^{-\beta E_s}=e^{-\beta\phi_0}\prod_{i=1}^{3N}\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_i}}$

➢ 内能：$U=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=U_0+\sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i}-1}$，$U_0=\phi_0+\sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{2}<0$

➢ 德拜频谱模型：德拜把固体看作连续弹性介质，圆频率在ω到$\omega+d\omega$范围内简正振动数为 $D(\omega)d\omega=B\omega^2d\omega,\ \ B\equiv\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)$，存在最大的圆频率$\omega_D$满足 $\int_0^{\omega_D}D(\omega)d\omega=\int_0^{\omega_D}B\omega^2d\omega=3N\Rightarrow\omega_D=\left(\frac{9N}{B}\right)^{1/3}$

➢ 德拜模型中固体的内能和热容

$$U=U_0+3NkT\cdot D(x),\quad D(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^{\theta_D/T}\frac{y^3}{e^y-1}dy,\quad \theta_D\equiv\frac{\hbar\omega_D}{k}$$

① 高温极限（$T>>\theta_D$）

$$U=U_0+3NkT,\ \ C_V=3Nk$$

② 低温极限（$T<<\theta_D$）

$$U=U_0+3Nk\frac{\pi^4}{5}\frac{T^4}{\theta_D^3},\quad C_V=\frac{12\pi^4}{5}Nk\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\propto T^3$$

（15）巨正则系综和巨正则分布：由具有确定体积V、温度T和化学势μ 的系统所组成的统计系综，也可说由开放系组成的统计系综称为巨正则系综。巨正则系综的分布函数称为巨正则分布。

（16）巨正则分布：系统具有粒子数N，处在微观态s的概率为

$$\rho_{Ns}=\frac{1}{\Xi}e^{-\alpha N-\beta E_s},\quad \Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}=\sum_N e^{-\alpha N}Z_N$$

这里Z_N代表N粒子正则系综配分函数。在能级准连续的极限下

$$\rho_N(q,p)d\Omega=\frac{1}{\Xi}\cdot\frac{d\Omega}{N!h^{N\cdot r}}\cdot e^{-\alpha N-\beta E(q,p)},\quad \Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{e^{-\alpha N}}{N!h^{N\cdot r}}\cdot\int e^{-\beta E(q,p)}d\Omega$$

（17）巨正则分布的热力学公式

- 平均粒子数： $\overline{N}=-\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}$

- 内能： $U=-\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$

- 广义力： $Y=-\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial y}$， $p=\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial V}$

- 熵： $S=k\left(\ln\Xi-\alpha\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)=k\left(\ln\Xi+\alpha\overline{N}+\beta U\right)$

- 巨热力学势： $J=U-TS-\mu\overline{N}=-kT\ln\Xi$

由热力学理论可知，以V,T,μ为自变量的热力学特性函数是巨热力学势J。

（18）巨正则分布中的粒子数涨落

粒子数涨落： $\overline{(N-\overline{N})^2}=\overline{N^2}-(\overline{N})^2=-\dfrac{\partial\overline{N}}{\partial\alpha}=kT\left(\dfrac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}$

粒子数的相对涨落： $\dfrac{\overline{\left(N-\overline{N}\right)^2}}{\left(\overline{N}\right)^2}=\dfrac{kT}{\left(\overline{N}\right)^2}\left(\dfrac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V}\propto\dfrac{1}{\overline{N}}$

（19）巨正则分布的应用———吸附现象

将气体看做热源和粒子源，被吸附的分子作为系统

- 巨配分函数：

$$\Xi=\sum_{N=0}^{N_0}e^{-\alpha N}Z_N(T,A)=\sum_{N=0}^{N_0}e^{(-\alpha+\beta\varepsilon_0)N}\frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}=\left[1+e^{-\alpha+\beta\varepsilon_0}\right]^{N_0}$$

- 平均吸附粒子数: $\overline{N}=-\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}=\dfrac{N_0}{1+e^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}}$

- 吸附率： $\theta=\dfrac{\overline{N}}{N_0}=\dfrac{1}{1+e^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}}$

（20）三种系综对比表：

系综	微正则	正则	巨正则
特征	孤立，确定 N,V,E	封闭，确定 N,V,T	开放，确定 μ,V,T
概率 ρ	常数 Ω^{-1}	$Z^{-1}e^{-\beta E_s}$	$\Xi^{-1}e^{-\alpha N-\beta E_s}$
配分函数	$\ln\Omega$	$Z=\sum_s e^{-\beta E_s}$	$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}$ $=\sum_N e^{-\alpha N}Z_N$
特性函数	$S(N,V,E)$ $dS=\frac{1}{T}dE+\frac{p}{T}dV$ $+\frac{\mu}{T}dN$	$F(N,V,T)$ $dF=-pdV-SdT$ $+\mu dN$	$J(\mu,V,T)$ $dJ=-pdV-SdT$ $-Nd\mu$
热力学关系	$S=k\ln\Omega$	$F=-kT\ln Z$	$J=-kT\ln\Xi$
涨落		$\mathrm{var}(\overline{E})=kT^2C_V$	$\mathrm{var}(\overline{N})=\frac{kT}{V}k_T$
三个系综的关系	正则取 E 为常数	巨正则取 N 为常数	
应用	理想气体	实际气体 固体热容	吸附现象

二、典型例题

例题 1：晶格中有N个独立离子，每个离子的自旋为$\frac{1}{2}$，磁矩为μ_0，系统处于均匀外磁场B中，温度为T，试计算：

（1）正则配分函数Z；

（2）熵S；

（3）平均能量E；

（4）平均磁矩$\overline{m}$和磁矩的涨落$\Delta m=\sqrt{\left(m-\overline{m}\right)^2}$；

（5）晶体的初始温度和初始磁场分别为$T_i=1K$，$B_i=1.0\times10^5G$，然后绝热去磁至磁场$B_f=1.0\times10^2G$，会发生什么现象？

解：（1）晶格中N个离子是独立的，而且可分辨。利用配分函数的析因子性可得系统的配分函数为

$$Z=Z_1^N=\left(e^{\beta\mu_0 B}+e^{-\beta\mu_0 B}\right)^N$$

（2）利用正则分布熵的统计公式可得系统的熵为

$$\begin{aligned}S&=k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)\\&=Nk\ln\left(e^{\beta\mu_0 B}+e^{-\beta\mu_0 B}\right)-\beta Nk\mu_0 B\frac{e^{\beta\mu_0 B}-e^{-\beta\mu_0 B}}{e^{\beta\mu_0 B}+e^{-\beta\mu_0 B}}\\&=Nk\left[\ln\left(e^{\beta\mu_0 B}+e^{-\beta\mu_0 B}\right)-\beta\mu_0 B\tanh(\beta\mu_0 B)\right]\end{aligned}$$

（3）系统的平均能量为

$$U=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=-N\mu_0 B\frac{e^{\beta\mu_0 B}-e^{-\beta\mu_0 B}}{e^{\beta\mu_0 B}+e^{-\beta\mu_0 B}}=-N\mu_0 B\tanh(\beta\mu_0 B)$$

（4）系统的平均磁矩为

$$\overline{m}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial B}=N\mu_0\tanh(\beta\mu_0 B)$$

磁矩的涨落

$$\overline{\left(m-\overline{m}\right)^2}=\overline{m^2}-\overline{m}^2$$

进一步，磁矩平方的平均值满足

$$\overline{m^2}=\frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial B^2}=\frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial Z}{\partial B}\right)=\frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial B}\left(\beta Z\overline{m}\right)$$
$$=\frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\left[\frac{\partial Z}{\partial B}\overline{m}+Z\frac{\partial \overline{m}}{\partial B}\right]$$
$$=\overline{m}^2+\frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{m}}{\partial B}$$

所以磁矩的涨落是

$$\overline{\left(m-\overline{m}\right)^2}=\overline{m^2}-\overline{m}^2$$
$$=\overline{m}^2+\frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{m}}{\partial B}-\overline{m}^2$$
$$=\frac{1}{\beta}\frac{\partial \overline{m}}{\partial B}=N\mu_0^2\frac{\left(e^{\beta\mu_0 B}+e^{-\beta\mu_0 B}\right)^2-\left(e^{\beta\mu_0 B}-e^{-\beta\mu_0 B}\right)^2}{\left(e^{\beta\mu_0 B}+e^{-\beta\mu_0 B}\right)^2}$$
$$=\frac{N\mu_0^2}{\cosh^2(\beta\mu_0 B)}$$

$$\Delta m=\sqrt{\overline{\left(m-\overline{m}\right)^2}}=\sqrt{N}\frac{\mu_0}{\cosh(\beta\mu_0 B)}$$

磁矩的相对涨落

$$\frac{\overline{\left(m-\overline{m}\right)^2}}{\overline{m}^2}=\frac{1}{N\sinh^2(\beta\mu_0 B)}$$

$\overline{m^2}=\frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial B^2}$ 的详细推导导过程

$$
\begin{aligned}
&E_s = -mB, \\
&\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, \ \ Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_m e^{\beta m B} \\
&\bar{m} = \sum_s \rho_s m = \frac{1}{Z}\sum_m m e^{\beta m B} = \frac{1}{Z}\sum_m \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial B} e^{\beta m B} \\
&\quad = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\sum_m e^{\beta m B} = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial B} \\
&\quad = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \\
&\overline{m^2} = \sum_s \rho_s m^2 = \frac{1}{Z}\sum_m m^2 e^{\beta m B} = \frac{1}{Z}\sum_m \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial B^2} e^{\beta m B} \\
&\quad = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial B^2}\sum_m e^{\beta m B} = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial B^2} \\
&\quad = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial B}\left(\frac{\partial Z}{\partial B}\right) = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial B}(\beta Z \bar{m}) \\
&\quad = \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\left[\frac{\partial Z}{\partial B}\bar{m} + Z\frac{\partial \bar{m}}{\partial B}\right] \\
&\quad = \bar{m}^2 + \frac{1}{\beta}\frac{\partial \bar{m}}{\partial B} \\
&\quad = N^2\left[\mu_0 \tanh(\beta\mu_0 B)\right]^2 + N\mu_0^2\left[\operatorname{sech}(\beta\mu_0 B)\right]^2
\end{aligned}
$$

解法二：

（1）晶格中 N 个离子是独立的，而且可分辨。利用配分函数的析因子性可得系统的配分函数为

$$
Z = Z_1^N = \left(e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}\right)^N, \quad Z_1 = e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}
$$

（4）利用玻尔兹曼分布的磁矩的统计公式可得

$$
\bar{m} = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = N\mu_0 \tanh(\beta\mu_0 B)
$$

这里每个离子的平均磁矩为

$$
\overline{m_i} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = \mu_0 \tanh(\beta\mu_0 B), \ \ i = 1, 2, 3, \cdots, N 。
$$

由于晶格中 N 个离子是独立的，而且可分辨。整个系统的磁矩是每个磁性粒子磁矩之和

$$\overline{m^2}=\overline{\sum_i m_i \sum_j m_j}=\overline{\sum_i m_i^2}+\overline{\sum_i \sum_{j\neq i} m_i m_j}=N\overline{m_1^2}+N(N-1)\overline{m_1}^2$$

因为每个磁性粒子的磁矩为 μ_0 或者 $-\mu_0$，所以

$$\overline{m_1^2}=\mu_0^2$$

$$\overline{m^2}=N\overline{m_1^2}+N(N-1)\overline{m_1}^2=N\mu_0^2+N(N-1)[\mu_0\tanh(\beta\mu_0 B)]^2$$
$$=N^2\left[\mu_0\tanh(\beta\mu_0 B)\right]^2+N\mu_0^2\left[\mathrm{sech}(\beta\mu_0 B)\right]^2$$

两种算法得到的结果是一样的。

（5）对于可逆绝热过程，系统的熵不变，熵是 $\alpha\equiv\beta\mu_0 B$ 的函数，绝热去磁过程中，初末态的 α 数值相等。由 $\alpha_i=\alpha_f$ 可得到末态温度

$$T_f=T_i\frac{B_f}{B_i}=10^{-3}K$$

所以绝热去磁使自旋系统的温度降低。

方法二：在可逆绝热去磁过程中，系统的熵不变，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_B\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B}=-\frac{\beta\mu_0}{-k\beta^2\mu_0 B}=\frac{T}{B}$$

可得在此过程中，

$$\frac{dT}{T}=\frac{dB}{B}\quad (S=const)$$

积分可得

$$\frac{T_f}{T_i}=\frac{B_f}{B_i}\Rightarrow T_f=T_i\frac{B_f}{B_i}=10^{-3}K$$

例题 2： 一经典气体系统由 N 个粒子组成，体积为 V，温度为 T，

粒子之间两两相互作用势为$\phi(r_{ij})$，为简单起见，$\phi(r_{ij})$为钢球势

$$\phi(r_{ij})=\begin{cases}+\infty, & r_{ij}<a\\ 0, & r_{ij}>a\end{cases}$$

（1）求定容热容量C_V；

（2）物态方程的位力展开为

$$\frac{pV}{NkT}=1+\frac{B(T)}{V}+\frac{C(T)}{V^2}+\cdots$$

求第二位力系数$B(T)$。

解：（1）该气体系统的能量是

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})$$

正则分布的配分函数是

$$\begin{aligned}Z&=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta E}dp_1\cdots dp_{3N}dq_1\cdots dq_{3N}\\&=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta\left(\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})\right)}dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}\\&=\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}Q\end{aligned}$$

其中位形积分

$$Q\equiv\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})}dq_1dq_2\cdots dq_{3N}$$

引入梅逸函数$f_{ij}(r_{ij})=e^{-\beta\phi(r_{ij})}-1$。当$r_{ij}>a$时，$f_{ij}(r_{ij})=0$，当$r_{ij}<a$时，$f_{ij}(r_{ij})=-1$，则

$$\begin{aligned}Q&\equiv\int\cdots\int\prod_{i<j}(1+f_{ij})dq_1dq_2\cdots dq_{3N}\\&=\int\cdots\int(1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum_{i<j}\sum_{i'<j'}f_{ij}f_{i'j'}\cdots)dq_1dq_2\cdots dq_{3N}\\&\approx\int\cdots\int(1+\sum_{i<j}f_{ij})dq_1dq_2\cdots dq_{3N}\end{aligned}$$

完成积分得

$$Q \approx V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int f_{12}(r) d^3 \vec{r} = V^N \left[1 - \frac{N^2}{2V} \frac{4}{3} \pi a^3 \right] = V^N \left[1 - \frac{2\pi N^2}{3} \frac{a^3}{V} \right]$$

对上式取对数可得

$$\ln Q = N \ln V + \ln \left(1 - \frac{2\pi N^2}{3} \frac{a^3}{V} \right) \approx N \ln V - \frac{2\pi N^2}{3} \frac{a^3}{V}$$

系统的内能是

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

定容热容量是

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

（2）利用压强的统计公式可得

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{N}{V} + \frac{2\pi N^2}{3} \frac{a^3}{V^2} \right) = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{2\pi N}{3} \frac{a^3}{V} \right)$$

与昂尼斯方程比较，可得第二位力系数

$$B(T) = \frac{2\pi N a^3}{3}$$

例题 3：考虑一温度为T，体积为V的经典系统，它由N个质量为m的粒子组成。令U为体系的总能量，p为压强，质点之间的粒子相互作用势为

$$\phi(\vec{r}_{ij}) = \frac{A}{|\vec{r}_{ij}|^n},\ A > 0,\ n > 0,\ |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

注意$\phi(\gamma r) = \gamma^{-n} \phi(r)$对任意非零$\gamma$均成立，试证明

$$U = apV + bNkT$$

其中k为玻尔兹曼常数，a和b是与n有关的常数，求出a和b的表达式。

解：系统的正则配分函数是

$$
\begin{aligned}
Z(T,V) &= \frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta E}dp_1\cdots dp_{3N}dq_1\cdots dq_{3N} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta\left(\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}\phi(r_{ij})\right)}dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N} \\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})}dq_1dq_2\cdots dq_{3N}
\end{aligned}
$$

令$T\to\lambda T$，则有

$$
\begin{aligned}
Z(\lambda T,V) &= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m\lambda kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\int\cdots\int_V e^{-\frac{\beta}{\lambda}\sum_{i<j}\phi(r_{ij})}dq_1dq_2\cdots dq_{3N} \\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m\lambda kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\int\cdots\int_V e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(\lambda^{1/n}r_{ij})}dq_1dq_2\cdots dq_{3N} \\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m\lambda kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\int\cdots\int_{\lambda^{3/n}V}\lambda^{-3N/n}e^{-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})}dq_1dq_2\cdots dq_{3N} \\
&= \lambda^{3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)}Z(T,\lambda^{3/n}V)
\end{aligned}
$$

该式可以改写成

$$
Z(\lambda T,\lambda^{-3/n}V) = \lambda^{3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)}Z(T,V)
$$

自由能是

$$
\begin{aligned}
F(\lambda T,\lambda^{-3/n}V) &= -k\lambda T\ln Z(\lambda T,\lambda^{-3/n}V) \\
&= -3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)kT\lambda\ln\lambda - kT\lambda\ln Z(T,V) \\
&= -3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)kT\lambda\ln\lambda + \lambda F(T,V)
\end{aligned}
$$

上式两边对λ求导，并令$\lambda=1$，可得

$$
T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{3}{n}V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -3N\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)kT + F(T,V)
$$

此外由 $U=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$， $p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 可得

$$
U = 3\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)NkT + \frac{3}{n}pV = apV + bNkT
$$

于是有

$$a=\frac{3}{n},\ b=3\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{n}\right)$$

例题 4：一系统由两个全同粒子组成，每个粒子可占据能级 $\varepsilon_n=n\varepsilon\,(n=0,1,2)$ 中的任何一个，最低能级 $\varepsilon_0=0$ 是双重简并的，其他能级非简并。系统与温度为 T 的大热源接触，就下列情况写出系统的配分函数和内能

（1）粒子服从玻尔兹曼统计；

（2）粒子服从玻色-爱因斯坦统计；

（3）粒子服从费米-狄拉克统计；

解：对于正则分布，系统的配分函数为

$$Z=\sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$$

对于不同的统计，能级 E_l 和能级简并度 Ω_l 也不相同.

（1）如果粒子可分辨，服从玻尔兹曼统计，则 E_l 和 Ω_l 可以是

E_l	0	ε	2ε	3ε	4ε
Ω_l	4	4	5	2	1

所以系统的配分函数和内能是

$$Z=4+4e^{-\beta\varepsilon}+5e^{-2\beta\varepsilon}+2e^{-3\beta\varepsilon}+e^{-4\beta\varepsilon}=(2+e^{-\beta\varepsilon}+e^{-2\beta\varepsilon})^2$$

$$U=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=\frac{2\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}\left(1+2e^{-\beta\varepsilon}\right)}{2+e^{-\beta\varepsilon}+e^{-2\beta\varepsilon}}$$

（2）如果粒子服从玻色-爱因斯坦统计， E_l 和 Ω_l 的取值是

E_l	0	ε	2ε	3ε	4ε
Ω_l	3	2	3	1	1

系统的配分函数和内能是

$$Z = 3 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}\left(2 + 6e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon} + 4e^{-3\beta\varepsilon}\right)}{3 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}}$$

（3）如果粒子服从费米-狄拉克统计，E_l 和 Ω_l 的取值是

E_l	0	ε	2ε	3ε	4ε
Ω_l	1	2	2	1	0

系统的配分函数和内能是

$$Z = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}\left(2 + 4e^{-\beta\varepsilon} + 3e^{-2\beta\varepsilon}\right)}{1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}}$$

例题 5：分子束外延生长中需要把样品置于高温炉中，生长过程可以当成是炉中气体原子在样品表面的吸附过程。温度为 T 的高温炉里有 A，B 两种气体原子，其原子质量分别是 m_A 和 m_B。假设样品表面有 N 个吸附位置，每个位置最多吸附一个原子。当一个位置吸附 A 或者 B 原子时能量分别为 $-\varepsilon_A$ 和 $-\varepsilon_B$，没有吸附原子时能量为零。

1. 假设高温炉中 A，B 两种气体的化学势分别是 μ_A 和 μ_B，求样品表面的巨正则配分函数。

2.求表面吸附的 A 和 B 原子的个数。

3.假设炉中的气体可以当成无相互作用的经典粒子，请确 A、B 气体分压 p_A、p_B 和化学势 μ_A、μ_B 之间的关系。

4.如果要在表面形成稳定的化合物 AB_2，不考虑化合物的形成能，这两种气体分压要满足什么条件？

解：

1. 当系统有 n_A 个 A 原子，n_B 个 B 原子占据时，系统能量为 $-n_A\varepsilon_A - n_B\varepsilon_B$，简并度为 $C_N^{n_A}C_{N-n_A}^{n_B}$，

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{n_A,n_B} \Omega(n_A,n_B)e^{-\beta(-n_A\varepsilon_A-n_B\varepsilon_B-n_A\mu_A-n_B\mu_B)} \\
&= \sum_{n_An_B} C_N^{n_A}C_{N-n_A}^{n_B}1^{N-n_A-n_B}e^{n_A\beta(\varepsilon_A+\mu_A)}e^{n_B\beta(\varepsilon_B+\mu_B)} \\
&= \left[1+e^{\beta(\varepsilon_A+\mu_A)}+e^{\beta(\varepsilon_B+\mu_B)}\right]^N = \xi^N
\end{aligned}
$$

2.

$$
\begin{aligned}
n_A &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta\mu_A} = \frac{Ne^{\beta(\varepsilon_A+\mu_A)}}{\xi} \\
n_B &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta\mu_B} = \frac{Ne^{\beta(\varepsilon_B+\mu_B)}}{\xi}
\end{aligned}
$$

3.

$$
\begin{aligned}
z_A &= \int e^{-\beta p_A^2/(2m_A)}\frac{d^3x_Ad^3p_A}{h^3} = V\left(\frac{2\pi m_Ak_BT}{h^2}\right)^{3/2} \\
e^{\beta\mu_A} &= \frac{N_A}{z_A} = n_A\left(\frac{h^2}{2\pi m_Ak_BT}\right)^{3/2} \\
&= \frac{p_A}{k_BT}\left(\frac{h^2}{2\pi m_Ak_BT}\right)^{3/2} \\
e^{\beta\mu_B} &= \frac{p_B}{k_BT}\left(\frac{h^2}{2\pi m_Bk_BT}\right)^{3/2}
\end{aligned}
$$

4. 形成 AB_2 要求 $n_B/n_A=2$，

$$\begin{aligned}2=\frac{n_B}{n_A}&=\frac{e^{\beta\varepsilon_B+\beta\mu_B}}{e^{\beta\varepsilon_A+\beta\mu_A}}\\&=\frac{e^{\beta\varepsilon_B}p_B/m_B^{3/2}}{e^{\beta\varepsilon_A}p_A/m_A^{3/2}}\\\frac{p_B}{p_A}&=2\left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{3/2}e^{\beta(\varepsilon_A-\varepsilon_B)}\end{aligned}$$

例题 6：考虑如下“一维冰”问题：在一个圆上等间隔地摆放 N 个氧原子。这些氧原子把圆分割成 N 个区间，每个区间里有两个氢原子。一个区间里的两个氢原子可以和该区间两端的任一氧原子结合。它们可以和同一个氧原子结合，这样形成的一个“水分子”能量为 ε_1。它们也可以和不同的氧原子结合，这样形成的一个“水分子”能量为 $\varepsilon_2>\varepsilon_1$。每个氧原子必须且只能和两个氢原子结合；氢原子之间可以分辨，并且它们只会和所在区间两端的氧原子结合，不会和其它氧原子结合。

1. 不考虑其它相互作用，请写出系统可能的能量以及简并度。

2. 求温度为 T 时系统的正则配分函数。

3. 在热力学极限下，即 $N\to\infty$，求每个“水分子”的平均能量和温度的关系。

4. 改变温度时，这个体系能否会发生相变？如果会的话，请定出相变温度和潜热。

解：

1.考虑第 1 和第 2 两个氧原子之间的两个氢原子，如果它们都和第 1 个氧原子结合的话，那么第 2 个氧原子只能和 2、3 两个氧原子之间

的两个氢原子结合，其它依次类推。此时系统的能量为$N\varepsilon_1$。同理如果第 1 和第 2 两个氧原子之间的两个氢原子都和第 2 个氧原子结合的话，系统能量也为$N\varepsilon_1$。系统简并度为 2。

如果 1、2 两氧原子之间的两个氢原子分别和 1、2 两氧原子结合的话，其他区间的两个氢原子也只能类似的结合。此时系统的能量为$N\varepsilon_2$。两个氢原子和两个氧原子的结合方式有两种，因此此时系统的简并度为2^N。

因此系统可能能量为$N\varepsilon_1$，简并度为 2；或者$N\varepsilon_2$，简并度为2^N。

2.

$$Z_c = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} = 2e^{-N\beta\varepsilon_1} + 2^N e^{-N\beta\varepsilon_2}$$

$$\begin{matrix} N \to \infty \\ = \end{matrix} \begin{cases} 2e^{-N\beta\varepsilon_1} & \text{if } \; e^{-\beta\varepsilon_1} > 2e^{-\beta\varepsilon_2} \\ 2^N e^{-N\beta\varepsilon_2} & \text{if } \; e^{-\beta\varepsilon_1} < 2e^{-\beta\varepsilon_2} \end{cases}$$

3.

$$F = -k_B T \ln Z_c = \begin{cases} N\varepsilon_1 & \text{if } \; \varepsilon_1 < -k_B T \ln 2 + \varepsilon_2 \\ N\varepsilon_2 - N k_B T \ln 2 & \text{if } \; \varepsilon_1 > -k_B T \ln 2 + \varepsilon_2 \end{cases}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = \begin{cases} N\varepsilon_1 & \text{if } \; \varepsilon_1 < -k_B T \ln 2 + \varepsilon_2 \\ N\varepsilon_2 & \text{if } \; \varepsilon_1 > -k_B T \ln 2 + \varepsilon_2 \end{cases}$$

4. 内能在 $T_c = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(k_B \ln 2)$ 处突变，因此在 $T = T_c$ 时发生相变。

$$\begin{aligned} S &= (U - F)/T = \begin{cases} 0 & \text{if } \; T < T_c \\ N k_B \ln 2 & \text{if } \; T > T_c \end{cases} \\ L &= T_c \Delta S = N k_B T_c \ln 2 = N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \end{aligned}$$

例题 7：用如下简化模型考虑 DNA。一条 DNA 由N对碱基组成，它只能从一头打开，即只有前面的$p-1$个碱基对相继打开后，第p个才能打当。碱基对只能以一种方式结合在一起，结合状态能量为零；

打开一个碱基对要消耗能量$\varepsilon > 0$，打开后每个碱基可能处于$G > 1$个不同的状态。试求：

1.求打开 p 个碱基对时需要的能量E_p和简并度Ω_p。

2.求温度为T时，DNA 的正则配分函数。

3.求打开的碱基对的平均个数 p 和涨落。

4.在热力学极限下，即$N \to \infty$，体系能否发生相变？如果可以发生相变，求发生相变的温度T_c和相变潜热。

解：

1. 因为打开一个碱基对要消耗能量ε，所以打开 p 个碱基对需要的能量是

$$E_p = p\varepsilon$$

由于每个碱基可能处于G个不同的状态，所以打开 p 个碱基对后，这 $2p$ 个碱基可能处于G^{2p}个不同的状态，即简并度是

$$\Omega_p = G^{2p}$$

2. 当温度为T时，DNA 的正则配分函数时

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_{p=0}^{N} \Omega_p e^{-\beta E_p} = \sum_{p=0}^{N} G^{2p} e^{-\beta p\varepsilon}$$

$$= \sum_{p=0}^{N} \lambda^p = \frac{1-\lambda^{N+1}}{1-\lambda}, \qquad \lambda = G^2 e^{-\beta\varepsilon}$$

3. 打开的碱基对的平均个数 p 的平均值是

$$\overline{p}=\frac{1}{Z}\sum_{p=0}^{N}p\lambda^{p}=\frac{1}{Z}\sum_{p=0}^{N}\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\lambda^{p}$$
$$=\frac{1}{Z}\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\sum_{p=0}^{N}\lambda^{p}=\frac{1}{Z}\lambda\frac{\partial Z}{\partial\lambda}=\lambda\frac{\partial\ln Z}{\partial\lambda}$$
$$=\frac{-(N+1)\lambda^{N+1}}{1-\lambda^{N+1}}+\frac{\lambda}{1-\lambda}$$

$$\overline{p^{2}}=\frac{1}{Z}\sum_{p=0}^{N}p^{2}\lambda^{p}=\frac{1}{Z}\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\sum_{p=0}^{N}\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\lambda^{p}$$
$$=\frac{1}{Z}\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\sum_{p=0}^{N}\lambda^{p}\right)=\frac{1}{Z}\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\lambda\frac{\partial Z}{\partial\lambda}\right)$$
$$=\frac{1}{Z}\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(Z\ \overline{p}\right)$$
$$=\frac{1}{Z}\lambda\frac{\partial Z}{\partial\lambda}\overline{p}+\lambda\frac{\partial\overline{p}}{\partial\lambda}$$
$$=\overline{p}^{2}+\lambda\frac{\partial\overline{p}}{\partial\lambda}$$

所以打开的碱基对的涨落是

$$\overline{(p-\overline{p})^{2}}=\overline{p^{2}}-(\overline{p})^{2}=\lambda\frac{\partial\overline{p}}{\partial\lambda}=\frac{(N+1)^{2}\lambda^{N+1}}{\left(\lambda^{N+1}-1\right)^{2}}+\frac{\lambda}{\left(\lambda-1\right)^{2}}$$

4. 由以上 $\overline{p}$ 的表达式可知，

$$\overline{p}=\begin{cases}N+\dfrac{1}{1-\lambda}, & \lambda>1\\[2ex] \dfrac{\lambda}{1-\lambda}, & \lambda<1\end{cases}$$

因此相变温度在 $1=\lambda_{c}=G^{2}e^{-\varepsilon/(kT_{c})}$，可得

$$T_{c}=\frac{\varepsilon}{2k\ln G}$$

系统的熵为

$$
\begin{aligned}
S &= k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)\\
&= k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\lambda}{\partial\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial\lambda}\right)\\
&= k\left(\ln Z+\beta\varepsilon\lambda\frac{\partial\ln Z}{\partial\lambda}\right)\\
&= k\ln\left(\frac{1-\lambda^{N+1}}{1-\lambda}\right)+\beta k\varepsilon\left[\frac{-(N+1)\lambda^{N+1}}{1-\lambda^{N+1}}+\frac{\lambda}{1-\lambda}\right]\\
&= \begin{cases} k\ln\left(\dfrac{\lambda^{N+1}}{\lambda-1}\right)+\beta k\varepsilon\left[N+\dfrac{1}{1-\lambda}\right], & \lambda>1\\ -k\ln(1-\lambda)+\beta k\varepsilon\dfrac{\lambda}{1-\lambda}, & \lambda<1\end{cases}
\end{aligned}
$$

相变潜热是

$$L=T_c\Delta S\approx NkT_c\left(\ln\lambda+\beta\varepsilon\right)=2NkT_c\ln G=N\varepsilon$$