

# 热力学与统计物理

Ryelin

2025 年 1 月 1 日



# 前言

有时，在一长串包含多个等号的数学表达中，不是所有的等号都是从前一个表达式中运算演绎得到，而是由于其他的数学条件、物理考虑等因素而取等，并且我们准备从这种取等中获得一些新的结论。为了区分，在运算中直接从左到右可以得到的，我们用“=”来表示。如果是由于其他条件取等，并且我们准备从这一取等中得到其他结论时，我们用“ $\stackrel{!}{=}$ ”来表示。有些不等关系上面加了叹号！，是出于同样的考虑。这样的记号借鉴自 Jakob Schwichtenberg 的《Physics from Symmetry》

正文中的蓝色字体代表宕开一笔的内容，不在讲义叙述的逻辑主线之中。它们可能是在正文中所额外使用的数学，也可能是在主线的讨论中所衍生出的物理概念。一般来说，跳过蓝色字体的内容不会影响整体的阅读，只是有时需要直接接受里面讨论内容的结论。

在热力学的部分，笔者经常采用“热力学演化路径”等用于来替代“过程”等词汇，以突出热力学系统的（准静态）演化相当于各个状态函数在状态空间中划过一条轨迹。笔者力图阐释清楚每个物理量的含义，尤其是像做功  $W$ ，总是会着重强调本讲义中的  $W$  都是外界对系统做功。

在热力学部分，我们将理想气体的 Carnot 循环放到热力学第一定律的部分加以讨论，这是因为笔者认为对 Carnot 循环的初步定量讨论是直接和前面对经典热力学演化路径的直接应用。对于 Carnot 循环之于热力学第二定律的讨论，笔者另外将其在后一个 Sec 讨论，并且抛弃了 Carnot 热机是理想气体热机的特殊例子。

新引入的名词，或者在讨论中引入的一些近似假设都用黑体标记。

将原授课内容第三章的前两节单独拎出来作为一个章节，因为这两节所讨论的内容对后续热力学部分的讨论具有普适意义

本书第五章中，将混合理想气体的热力学性质放在多元系热力学函数介绍之后，这是因为混合理想气体性质的讨论是多元单相系且不涉及化学反应。尽管原始授课内容大概是想将所有原理都介绍完再着重介绍理想气体系统，我认为将这一部分内容拎到前面可以让这一章更有层次感，第五章可以分为多元单相（引入多元系热力学函数）—多元复相无化学反应—多元单相有化学反应这几个结构分明的部分，这样排列顺序我认为更好一些。

作业插入的原则是如果笔者认为这道作业题所用到的全部知识点已经在这个位置全部讲授完毕，会立刻在其中插入。这样的效果看上去不一定很好，因为有些作业题虽然是用到了某一些知识点但醉翁之意却不在于此，但笔者也不想把作业统一放到某一章的最后，而认为作为训练以及补充知识应当立刻插入正文。目前先这么摆，以后有机会再思考如何调整。



# 目录

<b>第一章 热力学基本规律</b>	<b>11</b>
1.1 系统、状态量与状态方程 . . . . .	11
1.1.1 几种不同的系统与状态量 . . . . .	11
1.1.2 对热的描述与温度 . . . . .	12
1.1.3 状态方程 . . . . .	13
1.2 热量与功、热力学第一定律 . . . . .	15
1.2.1 热量与功 . . . . .	15
1.2.2 状态的改变与热力学演化路径 . . . . .	20
1.2.3 热力学第一定律 . . . . .	20
1.2.4 几种典型的热力学演化路径 . . . . .	21
1.2.5 理想气体 Carnot 循环过程 . . . . .	29
1.3 Carnot 定理、热力学第二定律以及熵的引入 . . . . .	35
1.3.1 Carnot 定理 . . . . .	35
1.3.2 绝对温标 . . . . .	38
1.3.3 Clauclius 不等式与熵 . . . . .	39
1.3.4 几种典型过程的熵变 . . . . .	41
1.4 演化方向的判据与几种自由能的引入 . . . . .	49
1.4.1 绝热演化方向 . . . . .	49
1.4.2 等温演化方向与自由能 . . . . .	49
1.4.3 等温等压 . . . . .	50
<b>第二章 单元单相系统的热力学</b>	<b>65</b>
2.1 封闭气体系统热力学基本微分方程 . . . . .	65
2.1.1 从内能、焓、自由能、Gibbs 函数出发给出的微分关联 . . . . .	65
2.1.2 Maxwell 关系 . . . . .	68
2.1.3 封闭真实气体系统的热容 . . . . .	72
2.2 封闭气体系统的几种典型热力学演化 . . . . .	75
2.2.1 等能过程 <sup>1</sup> . . . . .	76

<sup>1</sup>这一节原始授课过程中讨论的是绝热自由膨胀，此时  $\delta Q = 0, \delta W = 0$ ，因此必然有  $dU = 0$ 。但是绝热自由膨胀不可逆，不能将内能写成  $dU = TdS - pdV$  的全微分形式。考虑到在下面的推导中只用到了  $U$  不变，所以我将约束放松到了内能不变，但是允许系统和外界有热量交换与做功

2.2.2 可逆绝热膨胀 . . . . .	77
2.2.3 Joule-Thomson 实验与节流过程 . . . . .	77
2.3 基本热力学函数的确定与特性函数 . . . . .	79
2.3.1 内能函数与熵函数的积分表达 . . . . .	80
2.3.2 理想气体系统的热力学函数 . . . . .	80
2.3.3 特性函数 . . . . .	82
2.3.4 表面系统的热力学函数 . . . . .	83
2.4 热辐射理论 . . . . .	84
2.4.1 辐射体的基本热力学函数 . . . . .	84
2.4.2 平衡辐射 . . . . .	87
2.5 磁介质的热力学 . . . . .	88
<b>第三章 热动平衡与开系的热力学性质</b>	<b>93</b>
3.1 热动平衡判据 . . . . .	93
3.1.1 熵判据 . . . . .	93
3.1.2 其他三种判据 . . . . .	94
3.1.3 热动平衡判据的应用 . . . . .	95
3.2 开系的热力学基本方程 . . . . .	98
<b>第四章 单元系的热力学性质与相变</b>	<b>101</b>
4.1 单元系的复相平衡 . . . . .	101
4.1.1 复相平衡条件 . . . . .	101
4.1.2 复相平衡性质 . . . . .	102
4.2 气液相变过程与临界点 二级相变 . . . . .	109
4.2.1 二氧化碳的气液相变与临界点 . . . . .	109
4.2.2 范德瓦尔斯理论下的气液相变 . . . . .	109
4.2.3 表面相的作用 . . . . .	114
4.2.4 一级相变与二级相变 . . . . .	117
4.3 Landau 连续相变理论 . . . . .	119
<b>第五章 多元系的热力学性质与化学平衡</b>	<b>123</b>
5.1 多元系的热力学函数与热力学方程 . . . . .	123
5.2 混合理想气体的热力学性质 . . . . .	126
5.3 多元复相系的复相平衡 . . . . .	130
5.3.1 多元复相平衡条件 . . . . .	130
5.3.2 吉布斯相律 . . . . .	133
5.4 化学平衡 . . . . .	134
5.4.1 化学反应的描述 . . . . .	134
5.4.2 单相反应的平衡条件 . . . . .	134
5.4.3 理想气体的化学平衡 . . . . .	135
5.5 热力学第三定律 . . . . .	138

5.5.1 Nernst 定理 . . . . .	138
5.5.2 热力学第三定律的几种表述及其推论 . . . . .	139
<b>第六章 不可逆过程热力学简介 *</b>	<b>141</b>
6.1 熵流密度与局域熵产生率 . . . . .	141
6.1.1 系统熵增加的结构 . . . . .	142
6.1.2 输运现象 . . . . .	142
6.2 线性输运唯象理论 . . . . .	143
6.3 最小熵产生定理 . . . . .	144
6.3.1 纯粹热输运下的最小熵产生定理 . . . . .	144
6.3.2 耦合不可逆过程的最小熵产生定理 . . . . .	145
<b>第七章 近独立粒子系统的最概然分布</b>	<b>147</b>
7.1 单体系统微观状态的描述 . . . . .	147
7.1.1 几种典型单体系统的经典态 . . . . .	147
7.1.2 几种典型单体系统的量子态 . . . . .	148
7.1.3 相空间中量子态的描述与态密度 . . . . .	150
7.2 近独立多体系统微观状态的描述 . . . . .	152
7.2.1 粒子的全同性 多体系统的经典态与量子态 . . . . .	152
7.2.2 Boltzmann 系统、Bose 系统与 Fermi 系统 . . . . .	152
7.3 多体系统的微观状态数 . . . . .	153
7.3.1 Boltzmann 系统的微观状态数 . . . . .	153
7.3.2 Bose 系统与 Fermi 系统的微观状态数 . . . . .	154
7.3.3 微观状态数的经典极限 . . . . .	154
7.4 近独立多体系统的最概然分布 . . . . .	155
7.4.1 等概率原理 . . . . .	155
7.4.2 Boltzmann 分布 . . . . .	155
7.4.3 Bose 系统和 Fermi 系统的最概然分布 . . . . .	157
<b>第八章 Boltzmann 统计</b>	<b>161</b>
8.1 宏观热力学量的统计表达 . . . . .	161
8.1.1 内能的统计表达 . . . . .	161
8.1.2 外界广义作用力的统计表达 . . . . .	162
8.1.3 熵的统计表达 . . . . .	163
8.1.4 其他热力学量 . . . . .	168
8.2 纯粹经典统计的预言：能量均分定理 . . . . .	169
8.2.1 能量均分定理的证明 . . . . .	169
8.2.2 能量均分定理的预言 I：比热 . . . . .	170
8.2.3 能量均分定理的预言 II：黑体辐射 . . . . .	171
8.3 用 Boltzmann 系统讨论理想气体 . . . . .	172
8.3.1 状态方程 . . . . .	172

8.3.2 Maxwell 速度分布律 . . . . .	173
8.3.3 理想气体的内能与比热 . . . . .	177
8.3.4 理想气体的平动熵 . . . . .	179
8.3.5 单原子理想气体的化学势 . . . . .	182
8.4 两种典型的定域系统 . . . . .	183
8.4.1 Einstein 固体比热模型 . . . . .	184
8.4.2 顺磁固体系统 . . . . .	184
<b>第九章 Bose/Fermi 统计</b>	<b>187</b>
9.1 热力学量的统计表达 . . . . .	187
9.1.1 巨配分函数、粒子数与内能 . . . . .	187
9.1.2 熵的统计表达 . . . . .	188
9.2 弱简并理想 Bose/Fermi 气体 . . . . .	190
9.2.1 弱简并 Bose 气体的热力学量表达式 . . . . .	191
9.2.2 弱简并理想 Fermi 气体的热力学量表达式 . . . . .	192
9.3 Bose-Einstein Condensation . . . . .	193
9.3.1 由 $g$ 函数的发散佯谬导出 BEC 现象 . . . . .	194
9.3.2 由化学势的恒正佯谬导出 BEC 现象 . . . . .	195
9.3.3 凝聚相的热力学性质 . . . . .	196
9.3.4 磁光陷阱中超冷稀薄 Bose 气体的 BEC 现象 . . . . .	199
9.4 光子气体 . . . . .	203
9.4.1 波的观点 . . . . .	203
9.4.2 粒子的观点 . . . . .	204
9.4.3 光子气体的热力学性质 . . . . .	205
9.5 金属自由电子气 . . . . .	206
9.5.1 自由电子气的简并性 . . . . .	206
9.5.2 零温电子气 . . . . .	207
9.5.3 有限温电子气 . . . . .	210
9.6 准粒子理想气体举例 . . . . .	216
9.6.1 Debye 固体热容与声子的引入 . . . . .	216
9.6.2 氦-4 超流的唯象理论与旋子 * . . . . .	219
<b>第十章 系综理论 有相互作用粒子系统</b>	<b>223</b>
10.1 统计系综 . . . . .	223
10.2 经典统计基本原理与微正则系综 . . . . .	224
10.2.1 等几率原理与微正则系综 . . . . .	224
10.2.2 刘维尔定理 . . . . .	225
10.2.3 各态历经假说 * . . . . .	226
10.2.4 微正则系综下的热力学量 . . . . .	227
10.3 正则系综 . . . . .	228

10.3.1 正则分布与配分函数 . . . . .	228
10.3.2 热力学量及其涨落的配分表达 . . . . .	229
10.3.3 利用正则分布再谈理想气体 . . . . .	231
10.3.4 利用正则分布导出实际气体的物态方程 . . . . .	233
10.4 流体的二粒子分布函数与关联函数 * . . . . .	236
10.4.1 约化分布函数与关联函数 . . . . .	236
10.4.2 用径向分布函数来表达内能 . . . . .	238
10.4.3 用径向分布函数表达压强 . . . . .	239
10.4.4 静态 BBGKY 级列 . . . . .	241
10.5 巨正则系综 . . . . .	243
10.5.1 巨正则分布函数与巨配分函数 . . . . .	243
10.5.2 巨正则系综中的粒子数与能量涨落 . . . . .	245
10.5.3 从巨正则分布给出 Bose/Fermi 分布 . . . . .	248
10.5.4 吸附现象 . . . . .	250
<b>第十一章 涨落理论 *</b>	<b>253</b>
11.1 Einstein 准热力学涨落理论 . . . . .	253
11.2 临界点附近序参量的涨落以及涨落的空间关联 . . . . .	257
11.2.1 铁磁系统: Ginzburg—Landau 模型 . . . . .	257
11.2.2 气液相变的密度涨落 . . . . .	263
11.3 布朗运动 . . . . .	265
11.3.1 朗之万方程 . . . . .	265
11.3.2 扩散行为 . . . . .	266
11.3.3 随机行走 . . . . .	268
<b>第十二章 格点自旋统计模型简介 *</b>	<b>269</b>
12.1 Mean Field Theory of Ising model . . . . .	269
<b>第十三章 相变理论与重整化群 *</b>	<b>271</b>
<b>第十四章 气体动理学 (非平衡态统计初步)*</b>	<b>273</b>
14.1 驰豫时间近似 . . . . .	273
14.1.1 具有短程相互作用的经典稀薄气体 . . . . .	273
14.1.2 漂移项的计算与驰豫时间近似 . . . . .	273
14.1.3 碰撞项的驰豫时间近似 . . . . .	275
14.2 金属的电导率 . . . . .	275
14.3 Boltzmann 积分微分方程 . . . . .	277
14.3.1 二体弹性碰撞 . . . . .	277
14.3.2 碰撞项与 Boltzmann 积分微分方程的导出 . . . . .	278
14.4 H 定理 . . . . .	280
14.4.1 H 定理的证明及其内涵 . . . . .	280



# 第一章 热力学基本规律

热力学是研究处于平衡态的宏观系统，是热现象的宏观理论，探讨温度、压强、能量、熵等宏观物理量之间的基本规律。请注意，在没有特殊声明的情况下，我们对于系统的描述只能建立在当系统达到了所谓的“热平衡”状态的情况下。

## 1.1 系统、状态量与状态方程

### 1.1.1 几种不同的系统与状态量

在热力学的研究之中，我们必须要区分我们所着眼研究的物质的集合，称之为所谓的系统。而我们并不期待详细考察行为，但它们的行为又对系统会有影响的部分，我们称之为所谓的外界，也就是所谓的环境，或者所谓的热库。与外界交互行为的强弱不同，也影响着我们对系统的描述。一般而言，我们至少有以下三类系统，值得我们在热力学中加以探讨

- 孤立系统：与外界完全隔绝，和外界没有相互作用的系统。当处在热平衡状态下，孤立系统一定有确定的能量、体积和粒子数 ( $E, V, n$ )。
- 闭合系统：在孤立系统的基础上，允许和外界进行能量交换，但仍然不允许进行物质交换。此时总能量  $E$  不再是一个守恒量，另外一个物理量温度  $T$  与体积  $V$  和粒子数  $n$  可以被用来描述处在热平衡态下的状态
- 开放系统：如果在上面的基础上也允许进行粒子交换，则称之为开放系统。此时能量  $E$  和粒子数  $n$  都不再是一个守恒量，我们用系统的温度  $T$  和化学势  $\mu$  来表征系统处在热平衡时的宏观状态

值得注意的是，我们在这里要求的能够用一些物理量来描述的，都是处在所谓的热平衡状态的物理量（严格对“热平衡”进行定义会在后面的课程中阐述），当系统仍然处于演化过程中，一般而言并没有处在平衡态，从而所有这些物理量都无法良好定义（在本课程后续必须要讨论系统的演化过程中，会强调这个演化是所谓的绝热演化/准静态演化/经历可逆过程，具体的定义我们同样会在后续探讨）。这些用来描述系统处在热平衡时的物理量，我们称之为**状态量**，例如温度、体积、粒子数、压强、熵、温度、化学势，都属于系统的状态量。状态量之间彼此并不是独立的，往往只需要用其中某些物理量就能完整给出热力学系统的平衡状态。当某一系统处在热平衡态时，状态量之间的方程被称为**状态方程**，

一般的状态方程的形式都很复杂，因此通常情况下，一个系统的状态方程我们不得不通过经验的手段来得到。因此，我们通常用多项式形式来近似拟合状态方程，其中的系数可以通过实验手

段来测定。

状态量有两种。第一种是广延量 (Extensive state quantity)，这一类状态量和系统本身所包含的物质的量有关系，会随着组成系统的物质的多少直接成正比，因此它们无法在体积足够小的空间点上被良好定义，必须被定义在声明了粒子数的系统上。一些典型的状态量的例子包括系统的能量、系统所占据的体积、构成系统的粒子数、系统的极化强度、磁化强度、系统的熵值等等。第二种是强度量 (Intensive state quantity)，强度量和系统所包含的物质的量无关，因此在系统中某一体积足够小的空间点上也可以被良好定义，也就是说可以被良好地定义成一种空间场量，例如系统的温度、系统的压强、电场强度和磁场强度，无一例外地都有对应的温度场、压强场、电场和磁场。大多数广延量和强度量在对系统的描述中都是成对出现的，例如体积  $V$  与压强  $p$ ，磁化强度  $M$  与磁场强度  $H$ ，并且这一对广延量和强度量的成绩总是具有能量量纲，因此这两个物理量被称为所谓的共轭变量。

### 1.1.2 对热的描述与温度

如何定量地描述热现象是一个问题，我们需要有一个共同的标准来刻画系统“有多热”，以及如何定量刻画系统“热”的变化。前者将给出“温度”这一状态量。后者将引出“热量”这一物理量。

我们假设我们有两个物体，感性上一个“热”一个“冷”。我们让两个物体相互接触，最终两个物体会具有相同的“冷热程度”，即最终达到了相同的“冷热程度”。而如果两个物体的“冷热程度”相同，二者相互接触，则“冷热程度”不会发生变化。这个现象反映了真实世界的一种特性，这提供了从宏观定义温度这一物理量的基础。

如果有物体 A,B,C，当物体 AB 接触时不改变“热度”，AC 接触也不改变“热度”，那么我们自然可以预想 BC 接触也不改变“热度”。我们称两个物体相互接触不改变“热度”，称为两个物体彼此互为热平衡，则与第三个物体分别互为热平衡的两个物体，彼此也互为热平衡。这是 1931 年 R.H.Fowler 提出的所谓的热力学第零定律。它的提出晚于热学三定律，但是比热学三定律更基础，它是热学测量的理论基础。

由此，我们可以定义系统的一个状态函数，称之为温度，来刻画所谓的“冷热程度”“热度”。我们定义如果两个物体处于热平衡，就称这两个物体具有相同的温度数值。

现在的问题是，我们如何定量地刻画各个物质系统的温度，从而给出一个合适的温标？我们可以任意选择一个物体 B 作为一个温度基准，其他物体如果与其处于热平衡，则该物体具有与 B 所对应的温度，由此可以给出温度计这一装置。唯一的问题是，如何选择测温物质 B，以及选定了测温物质 B 以后，温度数据的尺度如何规定，仍然无法被确定下来，我们希望对温度的测量本身，可以不用依赖于特定的物质 B。

为了这个目的，历史上 Gay-Lussac 尝试用气体作为测温物质。采用如图 1.1 所示的定容气体来测温，用压强的比值来定义不同温度的比值。发现，如果选用不同种类的定容气体，当温度从水的冰点  $T_i$  上升到水的沸点  $T_s$  时，在水的冰点下的各种定容气体的压强  $p_i$  与水的沸点下的各种定容气体的压强  $p_s$  的比值  $\frac{p_i}{p_s}$  粗略地一直保持不变。这里初始选取的  $p_i$  是可变的，当  $p_i$  减小时，这个比值将更加精细地趋向于一个相同的值，这就意味着在低压极限  $p_i \rightarrow 0$  下，不论气体的成分是什么，总是有一个相同的温度比值。因此，我们就可以按照如下的方法定义温标。以水的冰点作为

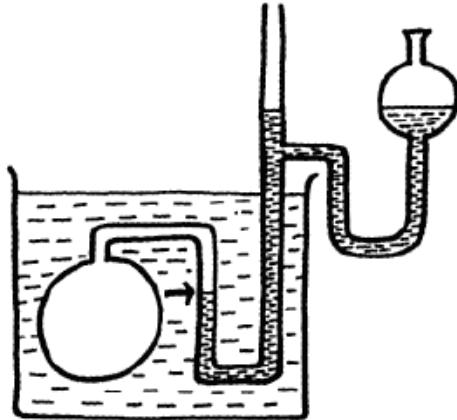


图 1.1: 定容气体温度计

$T_i$ , 水的沸点作为  $T_s$ , 则有

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i}$$

如果我们宣称  $T_s - T_i = 100$ , 就可以给出  $T_s = 373.16, T_i = 273.16$  左右。而任意温度  $T$ , 则有

$$\frac{T}{T_i} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_i}$$

我们更精确地选取水在三相点  $T_{tp} = 273.16$  作为参考点, 这就定义了所谓的绝对温标。后面我们会发现, 这里所定义的气体温标适合绝对温标相同的。绝对温标下的温度与作为温度计的测温物质是无关的。**在后面引入热力学绝对温标之前, 所有的温度  $T$  都是在理想气体温标下定义的, 从而这个温标可以使得我们前面给出的所有理想气体状态方程的形式保持不变。**

值得注意的是虽然我们是从热平衡系统引出温度的概念, 但是它也可以被推广到非平衡系统。这是因为温度是强度量, 可以作为空间场量。

### 1.1.3 状态方程

在完成了温度  $T$  的定义后, 我们就能够拥有最基本的描述系统热性质的状态量了。下面, 我们就来讨论状态量之间所满足的状态方程。

事实上, 在温度测量时, 我们已经引用了  $T, V, p$  等几种描述平衡系统状态的物理量。仔细地思考, 在进行对温度的测量时, 我们都没有在测量温度这一概念本身, 而是通过和其他物理量之间的关联来反映的。当一个热学系统处于热平衡态时, 不同的状态量之间并不是相互独立的, 而是满足一个所谓的状态方程

$$f(p, V, T) = 0$$

这里函数  $f$  的形式反映了物质本身的一种特性。如果我们微小地改变系统的外部条件, 使得系统的平衡态发生变化, 即发生所谓的热力学转变, 并达到了新的平衡态以后, 描述系统的状态量之间仍然满足上述状态方程。

通常情况下，一个体系的状态方程只能通过实验的方式，并用经验的手段得到。一般用多项式来表示状态方程，系数通过实验确定。例如，我们有 Onnes 经验方程

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \quad (1.1)$$

这是一种位力展开形式， $B(T), C(T)$  是位力系数。对于实际气体，也可以用密度做展开

$$pV = NkT + B'(T) \left( \frac{N}{V} \right) + C'(T) \left( \frac{N}{V} \right)^2 + \dots \quad (1.2)$$

作为一个例子，我们首先来考察一个气体系统的 pVT 状态方程。为了理论讨论的方便起见，我们首先假设研究对象是所谓的理想气体，这要求气体系统满足如下假定

- 气体分子是弹性小球
- 小球的体积相对于容器可以被忽略
- 分子之间除碰撞外，再无其他相互作用。我们既不考虑分子之间的吸引，也不考虑分子之间的排斥。

这三个理想气体假定，在高温低压极限下近似成立。此时气体的压强纯粹来自于热平衡状态下，气体分子碰撞容器的动量转移速率。我们设想理想气体从状态  $(p_0, V_0, T_0)$  热力学转变到另一个平衡态  $(p, V, T)$ 。我们首先保持温度不变，让压强改变到  $p$ ，即考察  $(p_0, V_0, T_0) \rightarrow (p, V'_0, T_0)$ ，那么我们就有  $pV'_0 = p_0V_0$ ，这个结果来自于低压气体的波义尔定律。接下来，我们让温度改变到  $T$ ，即考察  $(p, V'_0, T_0) \rightarrow (p, V, T)$ ，则有  $V = \frac{T}{T_0}V'_0$ ，因此我们就能得到

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{Const.}$$

由于  $\frac{pV}{T}$  是一个广延量，因此有  $\frac{pV}{T} \propto N$ ，从而我们引入一个参量  $k$ （称为 Boltzmann 常数），从而给出理想气体的状态方程

$$pV = NkT \quad (1.3)$$

如果我们令  $R = kN_A$ ，这里  $R$  是普适气体常数，在国际单位制下，其数值为  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

注意，这一状态方程的导出，要求气体系统是一个理想气体。但显然一般的实际气体都不是理想气体。只要偏离低压高温极限，气体都会凝结成固体和液体，分子体积显然不能被忽略。除此之外，分子之间一定存在相互作用。将这两点考虑进来，我们对理想气体做修正。首先，我们假设  $1 \text{ mol}$  分子的体积为  $b$ 。从而理想气体方程修正为

$$p(V - b) = RT$$

注意这里的  $V$  是摩尔体积。另外，如果考虑分子间的引力，假设体积  $V$  内有  $n \text{ mol}$  气体分子，则分子平均最近邻数正比于数密度  $\frac{n}{V}$ ，从而分子间引力将降低体系内势能，正比于  $\frac{n^2}{V}$ 。从而体积的变化  $dV$  将引起能量变化  $-\frac{n^2}{V^2}dV$ ，故有效压强为  $p_{eff} = -\frac{an^2}{V^2}$ 。从而理想气体的压强  $p_{ideal}$  和实际的压强  $p$  之间满足  $p_{id} = p + \frac{an^2}{V^2}$ 。于是可以将理想气体状态方程修正为

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.4)$$

或者改造成单摩尔形式

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

## 1.2 热量与功、热力学第一定律

### 1.2.1 热量与功

#### A. 热量与热容

我们已经解决了系统“有多热”的描述，接下来我们考虑如何刻画系统“热”变化了多少。实验上发现，温度在热交互作用中不一定是守恒的，质量相同的两个物体发生热相互作用时，温度的上升与下降并不净为零，这呼吁我们给出一种新的守恒物理量来描述热交互过程，我们称之为热量。例如，可以定义1g水从14.5°C升高到15.5°C所需要的热量为1cal。(这里声明温度区间是必须的)

我们定义，一定量某物质的热容量，温度升高1°C所需的热量称之为这一物质系统的热容 $C$ 。单位质量的热容量被称之为比热。热量就可以被归结为 $\delta Q = C dT$ 。注意这里热量的变化使用的变分微元，这是因为热量的变化是路径依赖的。

我们来仔细探讨这个所谓的路径依赖。如果我们使得物质系统升高相同的温度 $\Delta T$ ，但是通过分别恒容和恒压过程，此时吸收的热量 $Q_v, Q_p$ 是不同的。相应地，系统的热容也就可以有两种

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p$$

**Homework1** 某物质的比热按下列方程式随温度变化 $C = a - \frac{b}{T}$ ，这里 $C$ 代表物质的比热， $a, b$ 均为常数， $T$ 是物质的温度。设初始温度为 $T_i$ ，求物质的温度上升到 $2T_i$ 所需要的热量，设物质的质量为 $m^1$

解. 根据比热的微分定义式

$$C = \frac{\delta Q}{m dV} = a - \frac{b}{T}$$

我们可以得到

$$\delta Q = m \left(a - \frac{b}{T}\right) dT$$

对 $T_i \rightarrow 2T_i$ 的演化路径做积分，于是有

$$Q = \int_{T_i}^{2T_i} m \left(a - \frac{b}{T}\right) dV = m (aT_i - b \ln 2)$$

□

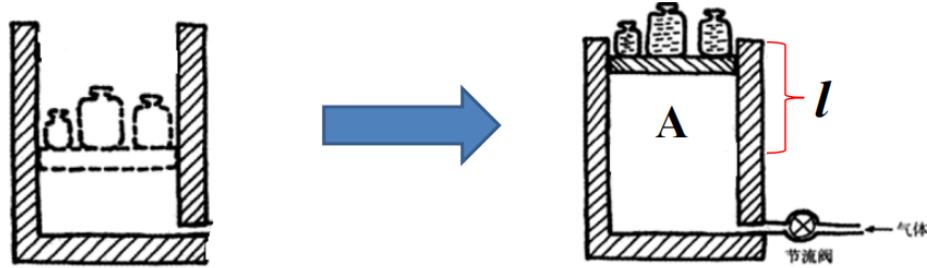


图 1.2: 一个圆筒气缸中设置活塞，活塞上设置砝码使其保持平衡态。通过节流阀，可使气体缓慢地进入气缸，活塞向上移动一段距离后，关闭阀门，活塞停止运动，到达另一个平衡态

## B. 体积功

下面我们来介绍“功”的概念。1873 年，Gibbs 定义功是系统与外界之间的某种相互作用：

我们研究一个气体膨胀的例子，如图 1.2 所示有一个圆筒气缸，处于恒压平衡态。通过节流阀，我们可以使气体缓慢地进入气缸，于是活塞向上移动，膨胀的气体使得重物向上移动。关闭阀门，系统再次处于热平衡状态。在这个状态中，外界对活塞所做的功  $W = \mathbf{F} \cdot \mathbf{l} = -p \cdot \Delta V$  ( $\mathbf{l}$  是活塞的位移)。

一般约定，如果  $\Delta V < 0$ ，意味着外界对系统做功，则  $W > 0$ 。若  $\Delta V > 0$ ，则系统对外界做功，从而  $W < 0$ 。因此，外界对系统做功为

$$\delta W = -pdV$$

从而，在一个热力学演化路径下，外界对系统做功为

$$W = - \int_L pdV$$

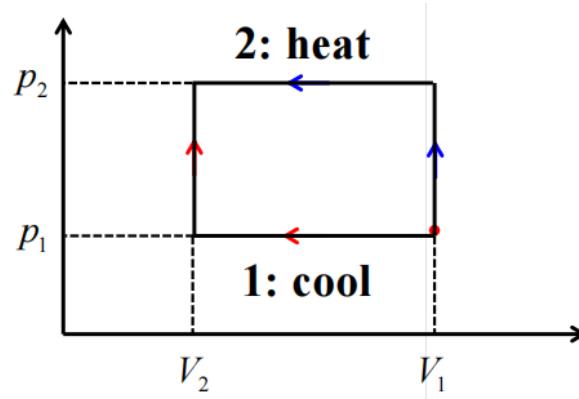


图 1.3: 恒温系统的两种典型演化路径。路径 1 先恒压变化，再恒容变化。路径 2 先恒容变化，再等体变化

<sup>1</sup>这个参数作业中没有给出

**Example** 我们考察恒温系统从  $(p_1, V_1)$  到  $(p_2, V_2)$  的可逆演化 (严格定义在后文讲述)。如图 1.3 所示, 第一种路径是先做恒压变化, 再做等容变化。恒压变化的做功为  $-\int_{\text{恒压}} pdV = p_1(V_1 - V_2)$ , 恒容过程由于  $dV = 0$ , 因此做功为 0, 从而第一种路径的做功为

$$W = p_1(V_2 - V_1)$$

第二种路径是先做恒容变化, 再做恒压变化。类似地恒容变化不做功, 而恒压过程的做功为  $-\int_{\text{恒压}} pdV = p_2(V_1 - V_2)$ , 从而第二种路径的做功为

$$W_2 = p_2(V_1 - V_2) \quad (1.5)$$

如果我们让系统从某种路径到达  $(p_2, V_2)$  后, 由从另一条路径回到  $(p_1, V_1)$ , 则有  $W = -\oint pdV$ 。当热力学演化是逆时针进行的时候, 相当于系统对外界做功。

**Homework2** 在  $300K$  下,  $5mol$  氧气占据体积为  $10m^3$ 。请计算

- (a) 在恒压下将体积减少到  $5m^3$  所需要的功
- (b) 在恒温下将体积减少到  $5m^3$  所需要的功
- (c) 过程 (a) 结束后的温度, 过程 (b) 结束后的压强
- (d) 在  $pV$  图上给出这两个过程的简图

**解.** 我们记初始状态下, 气体的压强、体积、温度分别为  $p_0, V_0, T_0$ , 并且认为满足理想气体条件, 从而有

$$p_0V_0 = nRT_0 \quad (1.6)$$

这里  $n$  是摩尔数。进一步, 我们假设经历了 (a) 的恒压过程后, 状态量变为  $(p_0, V, T_1)$ 。经历了 (b) 的恒温过程后, 状态量变为  $(p_2, V, T_0)$ 。则我们有

$$\begin{aligned} p_0V &= nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{p_0V}{nR} = \frac{V}{nR} \cdot \frac{nRT_0}{V_0} = \frac{T_0V}{V_0} = \frac{1}{2}T_0 = 150K \\ p_2V &= nRT_0 \Rightarrow p_2 = \frac{nRT_0}{V} = \frac{5 \times 8.314 \times 300}{5} = 2494.2Pa \end{aligned}$$

过程 (a) 的做功为

$$\begin{aligned} W_a &= -\int_{V_0}^V p\delta V = -p_0(V - V_0) = \frac{nRT_0}{V_0}(V_0 - V) = \frac{5 \times 8.314 \times 300}{10} \times (10 - 5) = 6235.5J \\ W_b &= -\int_{V_0}^V p\delta V = -\int_{V_0}^V \frac{nRT}{V}\delta V = -nRT \ln \frac{V}{V_0} = 5 \times 8.314 \times 300 \times \ln 2 = 8644.238J \end{aligned}$$

这两个过程在  $pV$  图上过程如图 1.17 所示 □

### C. 磁介质做功

另外, 功的形式是很广泛的。例如体系中引入微小电荷  $\delta q$  时外界对系统做功为  $\delta W = \phi\delta q$ 。设  $\sigma$  是单位长度的液体表面张力, 则薄膜正反两面的总面积改变  $dA = 2ldx$ , 对系统做功为  $\delta W = \sigma dA$ 。

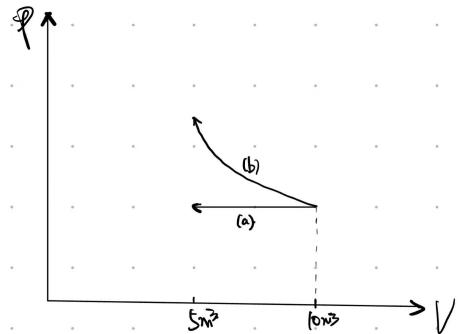


图 1.4: Homework2 解答图

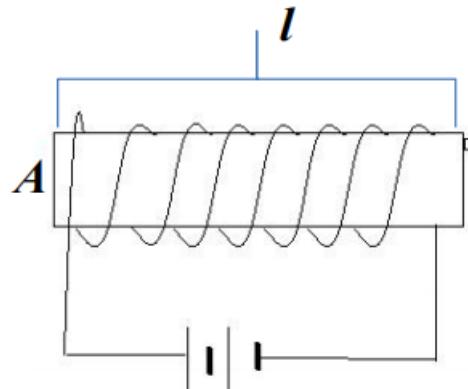


图 1.5: 磁介质做功的物理情景，改变线圈中的电流，会使得磁介质在线圈中产生感应电动势，于是作为外界的电源就会克服由磁介质系统产生的感应电动势做功

下面我们考察磁介质的做功。如图 1.5 所示，设长度为  $l$  截面积为  $A$  的磁介质上绕有  $N$  匝线圈。我们知道，当改变电路中电流的大小时，可以改变磁介质中的磁场，于是线圈中产生感应电动势，电源就会克服这个感应电动势做功。于是在  $dt$  时间内，磁介质向外界的做功

$$\delta W = UI dt \quad (1.7)$$

首先，根据电磁感应的基本原理，我们有

$$U = N \frac{d}{dt} (AB)$$

其次，根据在磁介质中的安培环路定理  $\oint_l \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \sum_L I$ ，我们取环路为磁介质的中轴线到无穷远，认为磁介质中的电场是匀强的，并且在磁介质以外的磁场可以近似为零，从而我们有

$$Hl = NI$$

将上面两式代入到(1.7)，我们得到

$$\delta W = \frac{Hl}{N} \cdot N d(AB) = AHldB = VHdB$$

另一方面，根据介质的基本关系  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ ，我们有

$$\delta W = VHdB = \frac{V\mu_0}{2}d(H^2) + \mu_0VH \cdot dM \quad (1.8)$$

虽然这一做功形式是我们从一个具体的情景，即用  $N$  匝线圈磁化一个长度为  $l$ ，截面积为  $A$  的柱形磁介质，但事实上这一公式并不依赖于磁化方式以及磁介质形状等物理情景。式中，第一项  $d(H^2)$  项是激发磁场所做的功，第二项  $dM$  是使介质磁化所做的功。

**Question** 为什么(1.8)的形式不依赖于我们所构建的物理情景？

**解.** 事实上是依赖于这个情景的。例如，在该情景中认为磁化  $\mathbf{M}$  在磁介质内的空间分布总是均匀的，所以才有  $Hl = NI$  这个脱去积分号的表达，并且可以将体积项直接分离出来。更为一般的想是，当以磁场和磁介质共同作为系统时，外界对这个系统的做功，应当是这个系统的磁场能量的增量，因此外界对单位体积磁体的磁化功  $A_m$  为

$$\delta A_m = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d(\mathbf{M} + \mathbf{H}) = \mu_0 d \left( \frac{H^2}{2} \right) + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$$

可以看出，第一项是外界激活磁场所做的功，而第二项是外界将磁体磁化所做的功。于是所有介质的结果，应当是上面  $\delta A_m$  的结果再对空间积分，即

$$\delta A = \frac{1}{2}\mu_0 d \left( \int H^2 d_r r \right) + \mu_0 \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} d_r r$$

这里  $d\mathbf{r}$  是指空间部分的微元，即  $d_r r$  是一个体积元，应当和热力学演化路径微元  $d$  分开。  $\square$

## D. 粒子涨落做功

最后，还有另外一种形式的功，如果是一个多体系统，引入新的粒子，改变了系统的状态，为了保持平衡，则外界对系统做功为  $\delta W = \mu dN$ 。这里  $\mu$  是系统的化学势。如果有多种粒子，每种粒子都有自己的化学势  $\mu_i$ ，则外界对系统做功为  $\delta W = \sum_i \mu_i dN_i$ 。关于化学势的概念会在后续内容中具体讲解。在本章中，如果我们声明讨论的系统是一个做功形式只有体积功的气体系统，那么就默认我们所研究的系统是一个封闭的系统，不存在系统粒子数与外界的交换。

总结我们上面的讨论，我们发现，如果进行一个微小的可逆演化，那么外界对系统所做的功总是具有如下的形式

$$\delta W = \sum_i Y_i dy_i$$

这里  $y_i$  是外参量，分别是上述例子中的系统体积、系统总电荷量、液体表面积、磁介质中的磁感应强度、系统中各种粒子的粒子数。而  $Y_i$  则是相应的广义力，分别是上述例子中的系统压强、电势、单位长度表面张力、磁介质体积以及各粒子化学势。从而外界所做的功，总是等于各个外参量的变化与相应广义力的乘积之和。

### 1.2.2 状态的改变与热力学演化路径

在这一部分，我们先讨论什么是能够用平衡态热力学所讨论的热力学演化路径。随后在下一节完成热力学第一定律的介绍后，我们再来举一些典型的热力学演化路径。

我们以一个典型的气体系统的等温膨胀过程来举例。如果我们认为这个演化过程进行地十分缓慢，以至于在任意一个路径微元上，气体系统都处于热力学平衡态。此时，我们才可以对气体系统整体来定义一个均一的状态参量（这样进行的热力学演化，可以在 pV 图上标注演化过程中每一点的位置）。但如果这个演化过程并不是十分缓慢，那么事实上在演化过程中，系统并不是时刻处在平衡态。而处在非平衡态上的气体系统，并不具有一个可以描述整个宏观系统状态参量（温度、压强均称为空间场量，无法对系统整体来定义）。从而我们只能在初末两点良好地定义状态参量。

在一个热力学演化过程中，系统的状态不断变化。从一个平衡态开始变化时，状态的变化显然会破坏平衡，而需要一定的弛豫时间才能达到新的平衡。因而，系统在演化的过程中，经历了一系列的非平衡态。在非平衡态上的物质系统，无法良好地定义状态参量。

在我们所研究的热力学中，只能认为热力学的演化是极其缓慢的，以至于热力学演化的时间尺度远远长于弛豫时间，从而使得系统在过程中经历的每一状态，都可以被近似认为是平衡态。

如果热力学演化极其缓慢，过程中系统所经历的都是平衡态，因此物质系统的演化总是可以双向进行的，也就是所谓的**可逆过程**。而如果在演化路径中，系统经历了非平衡态，那么系统的演化就具有了方向性，从而无法自发地进行逆向的演化，从而成为所谓的**不可逆过程**。系统经历了可逆过程回到初态时，外界不发生任何变化（例如可逆的等温膨胀），而如果是经历了不可逆过程的系统，如果要回到初态，那么外界一定会发生变化（例如气体系统自由膨胀，要恢复初态，外界必须对系统做功才能实现）。系统从某一状态演化到另一种状态，通过可逆过程的路径系统对外界的做功是最大的。

### 1.2.3 热力学第一定律

实验上发现，采用不同的绝热过程使物质系统升高一定温度，所需的功在实验误差范围内是相等的。这意味着外界对系统所做的功在这个绝热过程中，和经过的演化路径没有关系，而仅仅与物质系统的初末状态有关。这启发我们定义一个新的状态量  $U$ ，称之为系统的**内能**。物质系统从状态 A 绝热演化到状态 B 的过程中，外界对系统所做的功  $W$  为

$$W = U_B - U_A$$

即，在绝热演化中，外界对系统所做的功，转化为系统的内能。

前面我们要求物质系统的热力学演化路径是绝热的。如果系统经历的不是一个绝热过程，我们试图推广内能  $U$  的定义。作为一个状态量，我们假设经历了一个闭合路径  $\Gamma$ ，如图 1.6 所示，则一定会有下面的结论成立

$$\oint_{\Gamma} (\delta W + \delta Q) = 0$$

取路径上的两个状态点 1, 2，则这个路径积分可以被分解为两段，分别为路径  $A : 1 \rightarrow 2$ ;  $B : 2 \rightarrow 1$

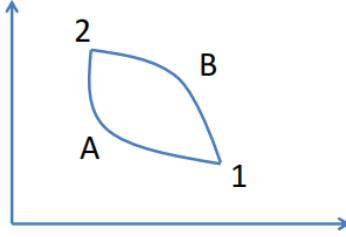


图 1.6: 一段闭合的热力学演化路径  $\Gamma$ , 我们假设物质系统从状态 1 出发经过路径 A 演化到状态 2, 在从状态 2 沿路径 B 返回状态 1

于是我们有

$$\int_{1 \rightarrow 2} (\delta W_A + \delta Q_A) + \int_{2 \rightarrow 1} (\delta W_B + \delta Q_B) = 0$$

从而我们有

$$\int_{1 \rightarrow 2} \delta W_A + \delta Q_A = - \int_{1 \rightarrow 2} \delta W_B + \delta Q_B$$

即从状态点 1 到状态点 2, 经历任意两段不同的路径 A, B 的积分效果是一致的。从而, 我们可以定义状态点 2 与状态点 1 的内能差为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta W + \delta Q$$

取状态点 2 无限接近于状态点 1, 于是就得到了微分表达式

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.9)$$

这是热力学第一定律的微分表达式。注意这里  $\delta W, \delta Q$  都是路径依赖的, 但是  $dU$  却是路径无关的,

热力学第一定律将能量的概念扩展到了热效应的领域。一个孤立系统任何机械能上的耗散, 都可以在内能的增加上找到答案。如果物质系统与外界完全隔离, 完全没有热与功的交互作用, 即  $\delta Q = 0, \delta W = 0$ , 从而一定有  $dU = 0$ , 内能不会发生改变, 这是一种能量守恒的体现。

#### 1.2.4 几种典型的热力学演化路径

在接下来的讨论中, 我们只考虑气体系统, 并认为气体系统与外界的做功交互只有体积功这一唯一形式。于是, 做功  $\delta W = -pdV$ , 从而 (1.9) 在这里的讨论中为

$$dU = \delta Q - pdV \quad (1.10)$$

##### A. 等容过程与等压过程

第一种典型的热力学演化路径是所谓的等容过程。在这一演化路径下, 始终限制有  $dV = 0$ , 于是此时有  $dU = \delta Q$ 。于是我们前面所定义的等容热容  $C_V$  则有

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.11)$$

一般等容热容  $C_V = C_V(T, V)$  是可以从实验上得到的，从而等容过程的吸放热量即有

$$\delta Q = dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T, V) dT$$

此时，内能可以视为是系统温度与系统体积的函数，即  $U = U(T, V)$ 。

如果我们考察的气体系统是**理想气体**，那么  $C_V$  仅仅与系统的温度有关。但如果我们考察的过程中系统温度的变化不大，可以再进一步近似认为等容热容  $C_V(T) = C_V$  是一个常数，从而在一个温度变化不大的等容过程中的吸放热为  $Q = C_V(T_2 - T_1)$ 。

第二种典型的热力学演化路径是所谓的等压过程。在这一演化路径下，要求气体系统的压强始终保持不变，即  $p = Const.$ 。于是等压过程下的吸放热为  $\delta Q = dU + pdV$ 。由于  $p$  是一个常数，因此可以将其放置在全微分算符的内部，从而有

$$\delta Q = d(U + pV)$$

我们发现，在等压过程中， $U + pV$  是一个路径无关的量（只要这个路径是满足等压的）。因此，我们可以定义一个新的状态量  $H = U + pV$ ，称之为物质系统的**焓**。从而我们有等压热容

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.12)$$

在等压过程中，有  $dH = \delta Q$ ，即等压过程中的焓变等于系统在等压过程中从外界吸收的热量。一般情况下  $C_p = C_p(T, V)$ ，如果物质系统是一个**理想气体系统**，那么等压热容将只与系统的温度有关，即  $C_p(T, V) = C_p(T)$ 。如果再进一步认为，整个过程中系统温度的变化不大，则可以再将等压热容近似为常数  $C_p(T) = C_p$ 。因此在这个温度变化不大的等压过程中的理想气体吸放热为  $Q = \Delta H = C_p(T_2 - T_1)$ 。

等温热容和等压热容在描述理想气体系统时，都有这两步近似。第一步近似认为两种热容都只与温度有关，这可以通过后文将要给出的焦耳实验给出。第二步近似都进一步要求温度的变化不大，从而两种热容都变成了常数，这一点没有实验定律和数学定理支撑，纯粹是一种计算上的近似。

**Homework3** 设 1mol 某非理想气体的状态方程为  $(p + b)V = RT$ ，而内能可以被表达为  $U = aT + bV + U_0$ ，这里  $a, b, U_0$  是常数。计算等容热容  $C_V$  和等压热容  $C_p$

解. 等容热容  $C_V$  满足

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = a$$

等压热容  $C_p$  满足

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.13)$$

注意到

$$U = aT + bV + U_0 = aT + b\frac{RT}{p+b} + U_0 \quad (1.14)$$

因此我们有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = a + \frac{bR}{p+b} \quad (1.15)$$

另一方面，根据状态方程可以得到

$$V = \frac{RT}{p+b}$$

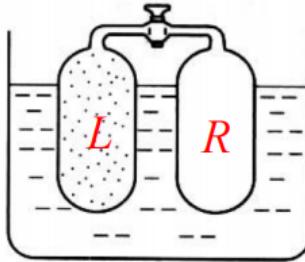
因此在等压条件下对温度微分，得到

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p+b} \quad (1.16)$$

将(1.41)(1.42)代入到(1.39)，我们得到

$$C_p = a + \frac{bR}{p+b} + \frac{pR}{p+b} = a + R$$

□



L: 气体  
R: 真空

图 1.7: 焦耳的自由气体膨胀实验。图中 L 是我们所研究的气体系统，R 是作为外界的真空。当我们打开 L 与 R 之间的节流阀时，L 中的气体会进行自由扩散。在 L 和 R 的外部盛有水，用于监测气体系统 L 是否存在吸放热。

当系统温度改变时显然会改变系统的内能。我们的问题是，当系统的体积发生变化时，内能会不会也发生变化？如果是对于理想气体，焦耳给出了气体的自由膨胀实验，实验装置如图 1.7 所示。打开连接气体与真空的阀门，气体自由膨胀，外界对气体系统没有力的作用，因此做功为零。同时实验上发现，膨胀前后液体的温度没有变化，这意味着也不存在吸放热。因此，气体系统的内能没有发生变化。这意味着，在气体系统体积变化时，气体系统的内能没有发生变化。因此，气体的内能只是温度的函数，而与气体的体积无关，即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

从而内能只是温度的函数。这一结论被称为所谓的**焦耳定律**，注意，这一定律只对理想气体成立。

对焦耳定律的讨论也可以这样进行，当我们选用气体系统 L 的温度  $T$  和体积  $V$  作为独立状态量时，内能可以写为这两者的函数，即有  $U = U(T, V)$ ，因此有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1 \quad (1.17)$$

从而立刻得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \quad (1.18)$$

这里我们用到了如下数学结论。如果  $n$  个自变量之间相互关联，则可以用一个隐函数  $f(x_1, \dots, x_n) = 0$  来表达。于是我们就有如下结论成立

$$\begin{aligned} & \bullet \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j}\right)_{x_k \neq i,j} = \left[\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_i}\right)_{x_k \neq i,j}\right]^{-1} \\ & \bullet \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_i \neq 1,2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{x_i \neq 2,3} \dots \left(\frac{\partial x_{n-1}}{\partial x_n}\right)_{x_k \neq n-1,n} \left(\frac{\partial x_n}{\partial x_1}\right)_{x_k \neq n,1} = (-1)^n \end{aligned}$$

这个结论的证明是很容易的，我们首先直接可以看出关于  $f$  函数的全微分表达为

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_i \neq 1} dx_1 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)_{x_k \neq n} dx_n$$

然后注意到，如果保持  $dx_{k \neq i,j} = 0$ ，就有

$$df|_{x_k \neq i,j} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_k \neq i} dx_i + \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)_{x_k \neq j} dx_j$$

从而

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j}\right)_{x_k \neq i,j} = - \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)_{x_n \neq j} / \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_k \neq i}$$

从而可以得到前面的两个结论(1.17)(1.18)。

图 1.7 的实验装置给出的实验结果说明，在内能不发生变化的自由膨胀过程中，气体系统 L 的温度不会在自由膨胀之后发生改变，即  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ 。而由于  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  是一个有限值，因此代入到(1.18)中，我们得到  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 。即气体的内能不会随着气体系统体积的膨胀而改变。值得注意的是，这个实验是粗糙的结果，因此只能近似对于理想气体成立。

在焦耳定律下，等容热容就可以改写全微分形式，即

$$C_V(T) = \frac{dU}{dT}$$

对于**理想气体系统**，气体的焓值  $H(V, T) = U(T) + pV = U(T) + nRT$  也只与温度有关，而与压强无关，从而等压热容有

$$C_p(T) = \frac{dH}{dT}$$

进一步有

$$C_p(T) = \frac{dH}{dV} = \frac{dU + nRT}{dT} = C_V(T) + nR$$

我们花一定的篇幅，宕开一笔讨论所谓的热方程。内能  $U$  作为状态函数，可以作为压强  $p$ 、体积  $V$ 、温度  $T$  之间任意二者的函数，从数学上即有

$$\begin{aligned} dU(p, V) &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV \\ dU(p, T) &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT \\ dU(V, T) &= \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned}$$

再根据  $dU = \delta W + \delta Q$ ，我们就可以将  $\delta Q$  用微分来表达

$$\begin{aligned} \delta Q(p, V) &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV \\ \delta Q(p, T) &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + pdV \\ \delta Q(V, T) &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned}$$

我们应当保证微分式中的微分变量只出现我们所选取的独立变量，因此我们需要将上面第二式中的  $dV$  用  $dp$  和  $dV$  来表示。如果将体积  $V$  也看成是压强  $p$  和温度  $T$  的函数，即有  $dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$ ，则上面第二个方程就可以被改写为

$$\delta Q(p, T) = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT$$

注意到  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p = C_p$ ， $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ ，从而我们得到三个热方程

$$\begin{aligned} \delta Q(p, V) &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV \\ \delta Q(p, T) &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp + C_p dT \\ \delta Q(V, T) &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + C_V dT \end{aligned}$$

从而很自然的发现，在等压过程  $dp = 0$  时，有  $\delta Q(p, T) = C_p dT$ ，在等容过程  $dV = 0$  时，有  $\delta Q(V, T) = C_V dT$

## B. 等温过程

下面我们考虑等温过程，此时我们限制  $T = Const.$ 。如果是针对理想气体系统，就意味着  $dU = 0$ 。于是  $\delta Q = -\delta W = pdV$ 。因此

$$Q = -W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = - \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### C. 绝热过程

最后我们考察所谓的绝热过程。在这一过程中，我们限制  $\delta Q = 0$ ，然后使气体被压缩或者进行膨胀。于是  $dU = -pdV = C_V dT$ ，从而理想气体在绝热过程中外界对其做所的功，完全取决于热容量和温度的变化。

对于理想气体来说，我们总是有  $C_V(T, V) = C_V(T)$ ，从而在绝热过程中，有微分关系

$$\delta Q = dU - \delta W = C_V(T)dT + pdV = 0$$

考虑到  $pV = nRT$  的状态方程仍然成立，于是我们可以得到

$$C_V(T) \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \quad (1.19)$$

对从  $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$  的绝热演化路径做积分，则有

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

如果我们定义绝热因子为  $\gamma(T, V) = \frac{C_p(T, V)}{C_V(T, V)} = 1 + \frac{nR}{C_V(T)} = \gamma(T)$ （注意第二个等号以后只对理想气体成立，因为用到了理想气体的  $C_p = C_V + nR$ ），则有

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{nR}{(\gamma - 1)} \frac{dT}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

从而有

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$$

我们记  $\ln F(T) = \int_0^T \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT'}{T'}$ ，于是我们就有

$$\ln \frac{F(T_2)}{F(T_1)} = -\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

从而我们得到

$$F(T_2)V_2 = F(T_1)V_1$$

如果我们进一步假设绝热过程中温度的变化不大，那么热容  $C_V$  就可以进一步认为和温度  $T$  也无关，成为一个常数。于是(1.19)对  $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$  的两边积分就可以直接将  $C_V$  挪到积分号外面，得到

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nR \ln \frac{V_1}{V_2}$$

从而我们有

$$T_1 V_1^{nR/C_V} = T_2 V_2^{nR/C_V}$$

再利用一步理想气体状态方程，就能得到

$$TV^{nR/C_V} = pV^{nR/C_V+1} = pV^\gamma = Const.$$

此为在绝热演化路径下额外满足的状态方程。

**Homework4** 1mol 理想气体，初始状态为  $(p_0, V_0, T_0)$ ，并经历以下热力学循环：(1) 等温下，密度减少一半；(2) 等容下，温度降低一半；(3) 等压下，体积减少一半；(4) 在 pV 平面上以直线路径回到初始状态。

(a) 在 pV 图，TV 图，TP 图上，各绘出此循环的曲线。

(b) 以  $R$  和  $T_0$  表示出每个步骤中的功。

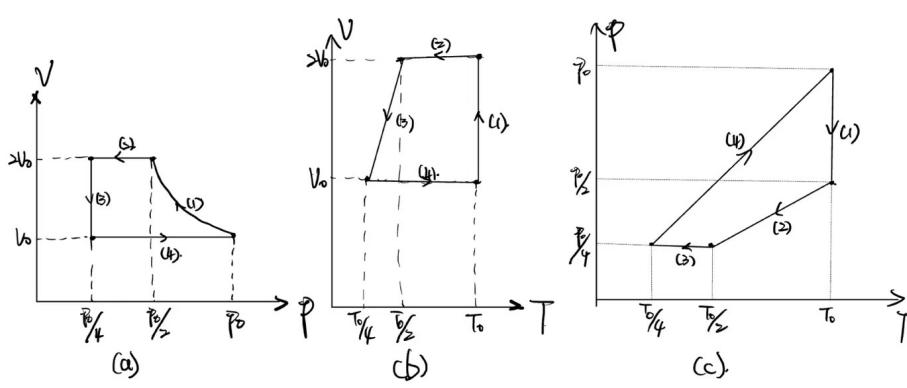


图 1.8: Homework4 解答图，其中 (a) 是四个过程的 pV 图，(b) 是四个过程的 TV 图，(c) 是四个过程的 Tp 图

解. 理想气体经过上述的热力学演化路径，关键节点如下

$$(p_0, V_0, T_0) \xrightarrow{(1)} \left(\frac{p_0}{2}, 2V_0, T_0\right) \xrightarrow{(2)} \left(\frac{p_0}{4}, 2V_0, \frac{T_0}{2}\right) \xrightarrow{(3)} \left(\frac{p_0}{4}, V_0, \frac{T_0}{4}\right) \xrightarrow{(4)} (p_0, V_0, T_0)$$

首先考虑 pV 图。(1) 过程是等温过程，在 pV 图上显示一条双曲线。(2)(3)(4) 都是相应的直线，因此作图效果如图 1.18-(a) 所示

再考虑 TV 图。(1)(2)(4) 分别是等温、等容和等容过程，在 TV 图上是相应的平行于坐标轴的曲线，(3) 是等压过程，由于  $V = \frac{nRT}{p}$ ，因此在 TV 图上显示一条直线，最终作图效果如图 1.18-(b) 所示

最后考虑 TP 图。(1) 是等温过程，(3) 是等压过程，在 TP 图上是相应的平行于坐标轴的曲线。(2)(4) 都是等容过程，由于  $p = \frac{nR}{V}T$ ，因此在 TP 图上显示一条直线，最终作图效果如图 1.18-(c) 所示。

在 (1) 中，外界对系统做功为

$$W_1 = - \int_{V_0}^{2V_0} pdV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{RT_0}{V} dV = -RT_0 \ln 2$$

(2) 是等容过程，显然  $W_2 = -pdV = 0$

(3) 中，外界对系统做功为

$$W_3 = - \int_{2V_0}^{V_0} pdV = \frac{p_0}{4} \int_{2V_0}^{V_0} dV = \frac{p_0 V_0}{4} = \frac{RT_0}{4}$$

(4) 是等容过程，显然  $W_4 = -pdV = 0$

□

**Homework5** 一位潜水员在深为  $H$  的水下工作，水的密度是  $\rho$ 。他呼出了体积为  $V$  的气体。设水温  $T$  与水深  $h$  的关系为  $T = T_0 - \frac{a}{H}h$ 。已知该气体到水面上的体积为  $V_0$ ，压强为  $p_0$ 。假设气体是理想气体，质量为  $m$ ，等体热容为  $C_V$ <sup>1</sup>。求气体在上升过程中所做的功以及吸收的热量

解. 我们假定气体上升过程是一个准静态过程，其热力学演化路径可以用连续参量  $h$  来刻画， $h$  是水深，在整个过程中， $h : H \rightarrow 0$ 。在任意一个状态下，总是有  $p(h)V(h) = nRT(h)$ ，这里  $n$  是气体总物质的量。由于是准静态过程，因此气体的压强始终与外压相等，故有

$$p(h) = p_0 + \rho gh$$

从而我们得到

$$V(h) = nR \frac{T(h)}{p(h)} = nR \frac{T_0 - ah/H}{p_0 + \rho gh}$$

因此，我们对体积  $V(h)$  做全微分，则有

$$\begin{aligned} dV &= \frac{nR}{(p_0 + \rho gh)^2} \left( -\frac{a}{H}(p_0 + \rho gh) - \rho g \left( T_0 - \frac{ah}{H} \right) \right) dh \\ &= \frac{nR}{(p_0 + \rho gh)^2} \left( -\frac{ap_0}{H} - \frac{a\rho gh}{H} - \rho gT_0 + \frac{\rho gah}{H} \right) \\ &= \frac{nR}{(p_0 + \rho gh)^2} \left( -\frac{ap_0}{H} - \rho gT_0 \right) \end{aligned}$$

因此，外界对气体做功为

$$\begin{aligned} W &= - \int_V^{V_0} p(h) dV(h) = - \int_H^0 \frac{nR}{p_0 + \rho gh} \left( -\frac{ap_0}{H} - \rho gT_0 \right) dh \\ &= nR \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \int_H^0 \frac{1}{p_0 + \rho gh} dh = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \frac{p_0}{p_0 + \rho gH} \end{aligned}$$

由此可知，气体在上升过程中对外界所做的功为

$$-W = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \frac{p_0 + \rho gH}{p_0} = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \left( 1 + \frac{\rho gH}{p_0} \right)$$

另一方面，对于理想气体来说，总是有  $C_V = \frac{dU}{dT}$  是一个常数，因此在整个过程中，内能变化为

$$\Delta U = C_V(T_0 - T) = C_V \left( T_0 - \left( T_0 - \frac{ah}{H} \Big|_{h=H} \right) \right) = aC_V$$

根据热力学第一定律，我们有

$$Q = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \left( 1 + \frac{\rho gH}{p_0} \right)$$

□

---

<sup>1</sup>这个条件作业题中没有给出

### 1.2.5 理想气体 Carnot 循环过程

#### A. 理想气体 Carnot 热机与热机效率

我们考虑热力学演化路径是闭合的的情况，一般可以称之为所谓的**循环过程**。一个进行循环过程的热力学系统，可以不断地对外做功，那么这个热力学系统就有了“热机”的功效。在后面的讨论中，我们将这种经历闭合热力学演化路径的系统，称之为**热机**。

于是在本节的最后，我们考虑这样的一个热力学演化路径，这里我们假设我们的物质系统是 1mol 理想气体，我们经历如图 1.9 所示的过程

- 首先在高温热源  $T_1$  下，进行等温膨胀过程，热机的状态从  $(p_1, V_1, T_1)$  来到  $(p_2, V_2, T_1)$
- 随后去掉热源，进行绝热膨胀，使热机状态从  $(p_2, V_2, T_1)$  来到  $(p_3, V_3, T_2)$
- 然后与低温热源  $T_2$  进行热交互，进行等温压缩，使热机状态从  $(p_3, V_3, T_2)$  来到  $(p_4, V_4, T_1)$
- 再去掉低温热源，进行绝热压缩，回到初态  $(p_1, V_1, T_1)$

经历以上四个步骤，就是所谓的卡诺循环过程，在这里我们要求过程中的每一步都是准静态的。**在实验装置的实现上，我们要求沿着活塞运动的力略大于阻力，此时只要推力稍微减小一点，或者阻力稍微增大，都可以逆转活塞的运动，从而使得整个过程可以视为是可逆的。**

可以看到如果整个过程是准静态的，那么整个循环的效果就相当于热机系统会在高温热源  $T_1$  处吸热，低温热源  $T_2$  处放热，热机系统对外做功。从 pV 图 1.10 上可以看出，这个演化路径是顺时针进行的。如果是系统从低温热源吸热，在高温热源放热的逆时针演化，则外界对系统做功，这个逆 Carnot 循环古城我们会在后面讲解。在 pV 图 1.10 上可以看出，当高低温热源的温差  $\Delta T = T_1 - T_2$  越大，热机系统对外做功越多。

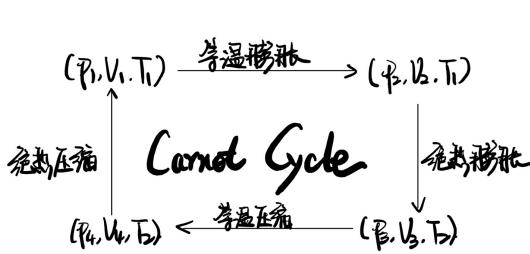


图 1.9: Carnot 正循环的主要节点与参数设置，这里  $T_1 > T_2$

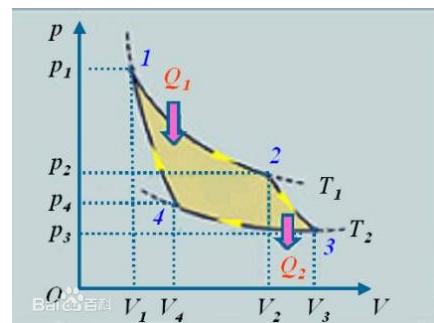


图 1.10: Carnot 循环过程的 pV 图

下面我们更为定量地考察卡诺循环过程，这里我们认为热机系统是一个物质的量为 1mol 的**理想气体系统**，并且高温热源和低温热源的温度差别不大。

- 第一步：等温膨胀过程

在这一段路径下，总是有  $T = T_1$ ，热机系统的体积从  $V_1$  演化到  $V_2$ ，从而有  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_1}{V_2}$ 。由于理想气体系统温度保持不变，因此内能不发生变化，因此热机吸收的热量  $Q_1$  全部用于对外

做功，从而有

$$Q = -W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

注意这里  $Q_1$  是系统吸取外界的热量， $W_1$  是外界对系统做功。

- 第二步：绝热膨胀

在这一段路径下，始终保持  $Q_2 = 0$ ，系统温度从  $T_1$  演化到  $T_2$ ，体积从  $V_2$  演化到  $V_3$ ，我们假设  $T_1 > T_2$ 。此时做功的能量来自于内能的减少。如果  $T_1$  与  $T_2$  相差不大，我们就可以利用理想气体绝热状态方程  $pV^\gamma = C$ ，得到有

$$W_2 = - \int_{V_2}^{V_3} p dV = -C \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right)$$

这里  $C = pV^\gamma$  是常数，从而有

$$W_2 = \frac{p_3 V_3^\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{1}{V_3^{\gamma-1}} - \frac{p_2 V_2^\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{p_3 V_3 - p_2 V_2}{\gamma-1} = \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma-1}$$

对于理想气体，绝热因子  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$ ，从而我们有

$$W_2 = \frac{R(T_2 - T_1)}{1 + R/C_V - 1} = C_V(T_2 - T_1)$$

注意到这里  $T_2 - T_1 < 0$ ，因此  $W_2 < 0$ ，这意味着在绝热膨胀下热机系统对外做功。最后，内能的变化为

$$\Delta U_2 = W_2 = C_V(T_2 - T_1) \quad (1.20)$$

注意上面的结论依赖于  $T_1$  与  $T_2$  相差不大的假定。

- 第三步：等温压缩

在这一段路径下，系统温度  $T = T_2 < T_1$ ，体积从  $V_3$  到  $V_4$ ，根据理想气体方程，我们有  $\frac{V_4}{V_3} = \frac{p_4}{p_3}$ 。另一方面，由于作为理想气体系统保持恒温过程，因此内能不发生变化，从而热机吸收的热量  $Q_3$  全部用于对外做功，从而有

$$Q_3 = -W_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

注意这里  $V_4 < V_3$ ，因此  $Q_3 < 0$ ，说明在这过程中系统对外界放热。而同时  $W_3 > 0$ ，这就意味着外界反过来对系统做功，这是我们竭力减小的耗散。

- 第四步：绝热压缩。

此时温度从  $T_2$  变回  $T_1$ ，系统的体积从  $p_4$  变回  $p_1$ ，并且我们有绝热过程状态方程  $p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma$ 。在这一过程中，外界对系统做功为

$$W_4 = - \int_{V_4}^{V_1} p dV = \frac{c}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_4^{\gamma-1}} \right) = C_V(T_1 - T_2)$$

$$\Delta U_4 = W_4 = C_V(T_1 - T_2)$$

我们发现，在完整整个循环过程以后， $\Delta U = \Delta U_2 + \Delta U_4 = 0$ ，这是作为状态量必要的。而过程中所做的功为

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_3 \\ &= -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_1 - Q_3 \end{aligned}$$

这里  $W_2 + W_4 = 0$  是必然的，因为只有这两个子过程中内能出现了改变，但对于完整的循环来说，内能的变化  $\Delta U = 0$ 。由于在绝热过程中，总是有

$$F(T_1)V_2 = F(T_2)V_3 \quad F(T_1)V_1 = F(T_2)V_4$$

这并不依赖于高温热源和低温热源的温差有多大。从而我们得到  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ ，于是对外做功为

$$W = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

我们定义所谓的热机效率为

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} \tag{1.21}$$

物理意义上， $\eta$  代表着这个热机系统有多大力，将从高温热源吸收的热量  $Q_1$ ，转化为了对外做功  $|W|$ 。因此我们有

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{|-Q_1 - Q_3|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_3}{Q_1} < 1$$

而对于理想气体的卡诺热机，我们有

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

又因为  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ ，因此对于理想的可逆卡诺热机，其效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.22}$$

从中我们发现，对于理想可逆卡诺热机来说，热机效率  $\eta$  只与高低温热源的温度有关，以及一定有  $\eta < 1$ ，这是因为热机总是会释放一定热量进入低温热源  $T_2$ ，因此即便是理想热机，效率也不能达到 1，除非有  $T_2 \rightarrow 0$  或者  $T_1 \rightarrow \infty$ 。后面的热力学第三定律也会指出不可能达到  $T_2 = 0$ ，因此完全提取热量全部用来做功是不可能实现的。

## B. 理想气体 Carnot 冷机与冷机效率

接下来，我们考察逆时针的热力学演化，即从低温热源吸热，从高温热源放热，我们不妨形象地将此时的气体系统称之为**冷机**。我们的参数设定仍然与 1.9 给出的相同，但是我们让热力学演化从  $(p_4, V_4, T_2)$  出发开始逆时针进行。

- 第一步：等温膨胀  $(p_4, V_4, T_2) \rightarrow (p_3, V_3, T_3)$

此时外界对系统做功  $W_3$  以及系统从外界吸热  $Q_3$  有

$$Q_3 = -W_3 = \int_{V_4}^{V_3} p dV = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} > 0$$

因此在这一步，系统从低温热源吸取了热量。

- 绝热压缩  $(p_3, V_3, T_2) \rightarrow (p_2, V_2, T_1)$

和前面的讨论类似，此时外界对系统做功为（假定热源温差不大）

$$W_2 = - \int_{V_3}^{V_2} p dV = \frac{p_2 V_2 - p_3 V_3}{\gamma - 1} = C_V (T_1 - T_2) > 0$$

在这一步，外界对系统做功。

- 等温压缩  $(p_2, V_2, T_1) \rightarrow (p_1, V_1, T_1)$

此时外界对系统做功  $W_1$  以及系统从外界吸热  $Q_1$  有

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_2}^{V_1} p dV = R \ln \frac{V_1}{V_2} < 0$$

在这一步，冷机向外界放出热量，而外界因此对冷机系统做功。

- 绝热膨胀  $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_4, V_4, T_2)$  仿照前面的讨论，此时外界对系统做功  $W_4$  为（假定热源温差不大）

$$W_4 = - \int_{V_1}^{V_4} p dV = \frac{p_4 V_4 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = C_V (T_2 - T_1) < 0$$

在这一步，冷机系统对外做功。

整理我们的上述讨论，我们可以得到整个循环过程进行一轮后，外界对热机系统做功为

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

气体在低温热源吸热为

$$Q_3 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_1}$$

在高温热源吸热为

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

作为冷机，它实际的功能是通过外界做功，将低温热源的热量移走。为了表征这个效果，我们将冷机的效率定义为  $\eta' = \frac{Q_3}{W}$ 。因此，对于可逆的理想冷机，它的效率为

$$\eta' = \frac{Q_3}{W} = \frac{RT_2 \ln(V_3/V_1)}{R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

值得注意的是，冷机的效率  $\eta'$  是被允许大于 1 的，这并不违背能量守恒。

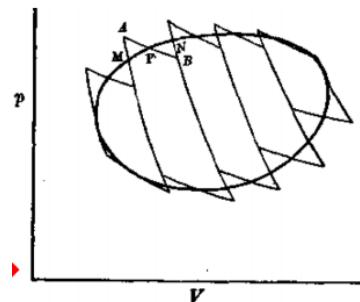


图 1.11: 任意一个可逆循环过程, 可以用无穷多个 Carnot 循环过程逼近。

**Homework6** 现在有卡诺热机和冷机各一部, 都以理想气体为工作物质。热机吸热于 900K, 放热于 300K, 并且在高温膨胀时气体体积加倍, 于低温压缩时体积减半。冷机则于 300K 吸热, 气体在膨胀时体积增为三倍, 压缩时减为初始体积的三分之一。热机的一个完整循环所产生的功足以推动冷机运行一个完整循环。

- (a) 在 pV 图上画出两个循环
- (b) 冷机释放热于多少温度?

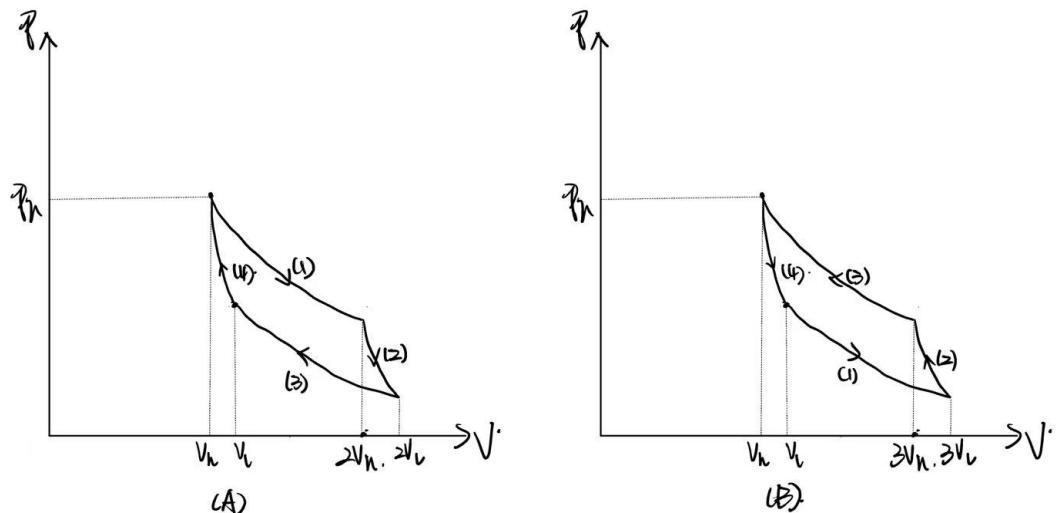


图 1.12: Homework6 给出的热机和冷机的循环。其中 (A) 是 Carnot 热机的演化路径, (B) 是 Carnot 冷机的演化路径

解. Carnot 热机和冷机的演化路径分别如图 1.19-(A),(B) 所示。下面我们分别考察这两个热机的做功情况。由于演化路径是闭合的, 因此完成一轮冲程后外界对热机做功  $W$  与热机系统吸热  $Q$  满足  $W = -Q$ 。

首先我们考察1.19-(A) 所示的热机，它在 (1)(3) 的等温膨胀和压缩过程有热量变化，即有

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_h}^{2V_h} p dV = RT_h \ln 2$$

$$Q_3 = -W_3 = -RT_l \ln 2$$

这里  $V_h$  是在初始状态下热机系统的体积。 $T_h, T_l$  分别是高温热源和低温热源的温度，在这里  $T_h = 900\text{K}$ ,  $T_l = 300\text{K}$ 。从而，外界对热机系统做功为

$$W = -(Q_1 + Q_2) = R(T_l - T_h) \ln 2 = -600R \ln 2$$

下面我们考察1.19-(B) 所示的冷机，它在 (1)(3) 的等温膨胀和等温压缩过程中有热量变化，即有

$$Q'_1 = RT_l \ln 3$$

$$Q'_3 = -RT'_h \ln 3$$

这里  $T'_h, T'_l$  是冷机所接触的高温热源和低温热源温度，并已知  $T'_l = 300\text{K}$ 。因此外界对冷机系统做功为

$$W' = -(Q'_1 + Q'_2) = R(T'_h - T'_l) \ln 3 = R(T'_h - 300) \ln 3$$

由于我们认为热机的一个完整循环产生的功完全推动冷机进行完整循环，因此有  $W + W' = 0$ ，从而

$$T'_h = \left( 300 + 600 \frac{\ln 2}{\ln 3} \right) \text{K}$$

□

Carnot 循环的四个过程，非常好地使得物质系统热力学演化的变温和吸放热得以分开讨论，在后面讨论“熵”的概念时，是一个很好的模型。事实上，对于任意一个涉及到变温和吸放热的可逆热力学演化，都可以视为是无穷多个半 Carnot 循环的组合，因此讨论任何的可逆热力学演化，只需要讨论 Carnot 热力学演化就可以了。

为了解释这一点，我们首先指出，前面给出的最基本的 Carnot 循环，是热力学系统从温度  $T_1$  经过一步等温过程一步绝热过程，演化到了温度  $T_2$  的某状态，只是为了构成循环，又进行了同样的过程使得温度从  $T_2$  回到了  $T_1$ 。现在，在任意的一个可逆热力学演化下，总会经历一系列不可列的温度点  $T_i$ 。如果两个温度点  $T$  和  $T + dT$  足够接近，我们也可以认为从温度  $T$  到  $T + dT$  是通过一步等温过程一步绝热过程实现的。演化到温度点  $T$  时的热量变化微元  $\delta Q$ ，就被定义成  $T \rightarrow T + dT$  的 Carnot 微元中等温过程的吸热。

进一步，我们考察任意一个闭合的可逆热力学演化，我们发现  $T \rightarrow T + dT$  的半循环过程，总是可以和另外一个  $T' \rightarrow T' + dT'$  半循环通过绝热过程所连接，从而构成一个完整的 Carnot 循环。而同时，两个相邻的 Carnot 循环又总是具有共同的，但方向相反的绝热演化路径，因此我们总是可以用一系列 Carnot 循环来逼近任意一个可逆循环，如图 1.11 所示。

## 1.3 Carnot 定理、热力学第二定律以及熵的引入

这一 Section 的目的是从热力学第二定律的表述出发，将它所描述的内容数学化。

热力学第二定律最基本的两种表述为

- Clausius 表述：不可能在不引起其他变化的前提下，使热从低温物体向高温物体转移
- Kelvin 表述：不存在任何热机，能够利用循环过程从一个物体中取出热，并将其转换成当量的功，而不引起其他任何变化

它的表述指出了热力学演化时各个热物理量变化的方向性问题。从图像上来讲，它意味着所有的能量形式在热力学过程中，总是在向着被耗散的部分转移。

热力学第二定律是大量实践经验的总结，因此我们不会尝试通过演绎的方法试图证明其正确，而总是以它作为第一性的公理，开始我们的演绎。

### 1.3.1 Carnot 定理

Carnot 定理的内容，为热力学第二定律的数学化提供了一个线索<sup>1</sup>

**Theory 1.3.1** (Carnot 定理). 所有工作于两个确定温度  $T_h > T_l$  之间的热机中，可逆热机的工作效率最高

在这里我们需要解释所谓的工作效率。我们设热机系统在达到高温  $T_h$  和达到低温  $T_l$  时，分别从外界吸热  $Q_h, Q_l$ ，在一个周期中，外界对热机系统做功为  $W$ (对于顺时针演化路径，应当有  $W < 0$ )，根据热力学第一定律，在一个热力学演化路径下，有  $W = -Q_l - Q_h$  那么热机的工作效率被定义为

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_l}{Q_h} = 1 + \frac{Q_l}{Q_h} \quad (1.23)$$

它的物理意义是在高温状态时吸收的热量，转化成了对外(取负号的原因)做功的一部分的占比。如果认为热机系统在高温状态和低温状态附近的演化是准静态的，那么在高温状态和低温状态的温度  $T_h, T_l$  也就是外界高温热源和低温热源的温度。另外，我们在这里直接给出了  $Q_h, Q_l$ ，这默认了在除了  $T_h, T_l$  这两个温度状态以外，热机系统不会发生吸放热。因此上面的讨论是针对于 Carnot 热机来说的，但是任何热力学演化都可以视为 Carnot 半循环的组合，因此这里的讨论可以推广到任何热力学演化进程。

最后必须指出的是，这个工作效率必须定义在  $W < 0, Q_h > 0$  的范围内。只有当热机系统经历的是可逆过程时，才可以定义在任何  $W, Q_h$  的范围。这是因为对于可逆热机，如果经历了一段热力学演化，使得外界对系统做功为  $W$ ，热机从外界吸热为  $Q$ ，那么这段热力学演化将可以完全可逆地进行，逆过程外界对系统做功为  $-W$ ，热机从外界吸热为  $-Q$ ，从而有  $\eta(W, Q_h) = \eta(-W, -Q_l)$ 。但是这个性质对于不可逆热机是不存在的。因此如果不限制工作效率的定义在  $W > 0, Q_h < 0$  上，工作效率  $\eta$  将会成为  $W, Q_h$  演化路径的函数，而不再能反映热机系统本身的性质，这是有违我们定义这个物理量的初衷的。这个讨论对我们讨论 Carnot 定理是有益的。

<sup>1</sup>从历史上，是 Carnot 在对热机的研究中先提出了这个定理，后来才被 Clauclius 等人归纳成了热力学第二定律

有了上面的讨论，我们就来正式地用热力学第二定律来证明 Carnot 定理。然而在此之前，我们先给出对理想气体热机的证明，再给出任意热机的证明<sup>1</sup>。

### 理想气体热机服从 Carnot 定理

**Proof.** 注意到对于做功形式只有体积功的理想气体热机，总是有  $\eta = 1 + \frac{Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$ ，第一个等号和第二个等号，分别来自于(1.23)与(1.22)，于是我们有

$$\frac{Q_l}{T_l} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

在一轮循环中，总是有  $W = Q_h + Q_l$ ，因此对于可逆理想 Carnot 热机，总是有

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{W - Q_h}{T_l} = 0 \quad (1.24)$$

首先，我们证明不存在某种超级热机，它的工作效率  $\eta''$  能大于工作在同样两热源温度  $T_h, T_l$  下的可逆理想气体 Carnot 热机的效率  $\eta = \frac{T_h - T_l}{T_h}$ 。假设存在这种超级热机是存在，即  $\eta'' = 1 + \frac{Q_l''}{Q_h''} > \eta = \frac{T_h - T_l}{T_h}$ ，那么意味着  $\eta'' > \frac{T_h - T_l}{T_h}$ ，于是就能得到

$$\frac{Q_h''}{T_h} + \frac{Q_l''}{T_l} > 0$$

从而有

$$\frac{Q_h''}{T_h} + \frac{W'' - Q_h''}{T_l} > 0 \quad (1.25)$$

现在，我们让这个超级热机输出的功  $W''$  使得卡诺热机进行逆向运转，于是外界对卡诺冷机所做的功  $W = -W''$ ，将其代入到(1.24)，于是高温热源减少的热量  $Q_h$  满足

$$\frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_h + W''}{T_l} = 0$$

将(1.24)(1.25)两个表达式加和，我们发现

$$(Q_h + Q_h'') \left( \frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_l} \right) > 0$$

这  $Q_h + Q_h'' < 0$ ，意味着超级热机和卡诺冷机吸收的热量小于零，也就是说，高温热源的热量凭空增加了。然而这里假设所有由超级热机输出的功都输入给了卡诺冷机，这相当于热量从低温热源转移到了高温热源，这是违背热力学第二定律的 Clauclius 表述的，因此超级热机是不存在的。

下面我们需要证明一个低效热机不可能是可逆的。我们假设低效热机的效率  $\eta' = 1 + \frac{Q_l'}{Q_h'} < \eta = \frac{T_h - T_l}{T_h}$ ，从而我们可以得到  $\frac{Q_h'}{T_h} + \frac{Q_l'}{T_l} < 0$ 。我们假设可逆热机输出的功，使得低效热机逆向运转，从而  $W' = -W$ ，于是有

$$\frac{Q_h'}{T_h} - \frac{Q_h' + W}{T_l} > 0 \quad (1.26)$$

---

<sup>1</sup>理想气体热机的证明来自授课内容，任意热机的证明来自教材

而另一方面，对于卡诺热机有(1.24)，将其与(1.26)加和，我们发现

$$(Q_h + Q'_h) \left( \frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_l} \right) > 0$$

这要求  $Q_h + Q'_h < 0$ ，也就是说高温热源输出给卡诺热机和低效热机的热量小于零，也就是说高温热源凭空得到了热量，这也是违背热力学第二定律的。因此低效热机是不可逆的。  $\square$

### 任意热机都服从 Carnot 定理

前面我们是针对理想气体热机来证明的，现在我们要将其推广到任意一种热机。

**Proof.** 我们证明的，在高温热源  $T_h$  和低温热源  $T_l$  之间，如果有一个可逆热机和另外一个一般热机，它们的工作效率分别为  $\eta, \eta'$ ，那么一定有  $\eta \geq \eta'$ 。为此，我们假设  $\eta' > \eta$ ，此时根据工作效率的定义(1.23)，我们有

$$\eta = -\frac{W}{Q_h} \quad \eta' = -\frac{W'}{Q'_h} \tag{1.27}$$

这里  $W, W'$  分别为外界在一轮循环中对可逆热机和一般热机所做的功， $Q_h, Q'_h$  是可逆热机和一般热机从高温热源中吸取的热量。

注意到， $\eta$  所描写的可逆热机，因此允许  $W < 0, Q_h > 0$ 。我们不妨令  $Q_h = -Q'_h = Q < 0$ ，这一步相当于让可逆热机逆转运行，并且向高温热源放出一般热机吸取的相等的热量。我们考察这一联合过程所做的总功，将(1.27)两式稍加变形，就得到

$$W + W' = -\eta Q_h - \eta' Q'_h = (\eta' - \eta)Q < 0$$

这意味着，系统实现了从低温热源提取热量，将其完全转化为了对外做功，这是违背了 Kelvin 表述的。

我们也可以令  $W = -W' > 0$ ，这一步相当于将一般热机对外所做的功，全部用来推动可逆热机的逆向运转。我们考虑这一联合过程中两个热机从高温热源吸收的总热量，于是有

$$Q_h + Q'_h = -\frac{W}{\eta} - \frac{W'}{\eta'} = W \left( \frac{1}{\eta'} - \frac{1}{\eta} \right) < 0$$

这意味着，联合热机实现了从低温热源抽取热量提供给高温热源，而这一过程却不需要热机系统对外做功。这是违背 Clauclius 表述的。因此无论从哪种角度来看，都必须要求  $\eta \geq \eta'$ ，一般热机的效率不允许高于可逆热机。  $\square$

额外地我们注意到，由于我们没有限制一般热机是否可逆，因此对于效率为  $\eta, \eta'$  的两个可逆热机，也有  $\eta \leq \eta'$  成立。但是反过来，我们也有  $\eta' \leq \eta$ ，因此对于任意的两个可逆热机，一定有  $\eta = \eta'$ 。这意味着如下推论的成立

**Cor 1.3.2.** 所有工作于两个确定温度之间的可逆热机的工作效率相等

### 1.3.2 绝对温标

根据上述推论，我们发现工作于两个确定温度下的可逆热机的效率只可能和这两个确定温度  $T_h, T_l$  有关，而和热机系统的物质属性都无关，这启发我们可以利用可逆热机来定义一种新的温标  $t$ 。

我们注意到，热机效率是输出的功与高温热源减少的热量的比值，即  $\eta = \frac{W}{Q_h}$ 。而根据热力学第一定律，热机系统对外做功为  $W = Q_h + Q_l$  ( $Q_h > 0, Q_l < 0$ )，从而有  $\eta = 1 - \frac{Q_l}{Q_h}$ 。根据 Carnot 定理，热机的效率仅仅是关于高温热源和低温热源的温度的函数，我们可以假设

$$\frac{Q_l}{Q_h} = F(t_h, t_l) \quad (1.28)$$

我们引入另外一个可逆卡诺热机，工作在  $t_l, t_0$  ( $t_h > t_l > t_0$ ) 两温度之间，从而有

$$\frac{Q_0}{Q_l} = F(t_l, t_0) \quad (1.29)$$

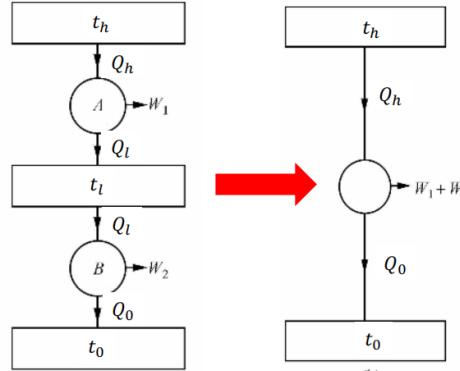


图 1.13: 在  $t_h, t_l$  温度间工作的热机 A，与在  $t_l, t_0$  温度间工作的热机 B 联合工作

我们以如图 1.13 所示的方法使得两个 Carnot 热机联合工作，等效地，就是有一个 Carnot 热机工作在  $t_h > t_0$  之间，因此也具有同样的形式

$$\frac{Q_h}{Q_0} = F(t_h, t_0)$$

从而我们定义的  $F$  函数有  $F(t_h, t_l) = \frac{F(t_h, t_0)}{F(t_l, t_0)}$ 。由此，我们可以定义一个新的温度函数  $f(t)$ ，使得  $F(t, t_0) = \frac{1}{f(t)}$ ，从而有

$$F(t_h, t_l) = \frac{f(t_l)}{f(t_h)}$$

注意，这里的  $f$  函数是一个普适函数，它与工作物质的性质以及  $Q$  的大小无关。因此，我们可以采用这种简单的方式来标定温度，即定义温度  $T^* = f(t)$ 。于是我们就有

$$\begin{aligned} \frac{Q_l}{Q_h} &= \frac{T_l^*}{T_h^*} \\ \eta &= 1 - \frac{T_l^*}{T_h^*} \end{aligned} \quad (1.30)$$

当低温热源被定义为  $T_l^* = 0$  时，从高温热源吸收的热量就能被全部用来做功，因此绝对零度的定义，就不再依赖于人为标准。这样的温标被称为**绝对温标**。温标的间隔仍然是任意的，因此我们仍然采用摄氏温标的间隔，从而绝对温度  $T$  和摄氏温度  $t$  之间的数值近似关系是  $T = f(t) = t + 273$

在理想气体温标下，当我们假设热机是理想气体系统时，并且高温热源和低温热源相差不大时，工作效率为(1.22)。当放弃等压热容是常数的假定以后，热机的工作效率的(1.22)就不再依赖于温差的条件了。于是我们从(1.22)与(1.30)的一致性，就可以确定：理想气体温标和绝对温标是完全一致的。

我们在前文中提到，在引入绝对温标之间，温度  $T$  在理想气体温标下定义。从现在开始，后文的全部温度，都将是在绝对温标下定义。

### 1.3.3 Claucius 不等式与熵

通过上面一系列的论证，我们发现从特定高温和低温之间的闭合 Carnot 热力学演化路径，一定有

$$\eta = 1 + \frac{Q_l}{Q_h} \leq 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

等式右边是这一演化路径是可逆的情形才能满足，因此对于一个 Carnot 循环，总是有

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l} \leq 0$$

从而我们将其推广到任意可逆路径，就总是有

$$\oint_L \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

这是所谓的 Claucius 不等式，其中当且仅当在闭合演化路径可逆时取等，即  $\oint_{L_{rev}} \frac{\delta Q}{T} = 0$ ，它的证明依赖于热力学第二定律的 Claucius 表述。

值得注意的是，由于这一性质对任意可逆闭合路径  $L_{rev}$  都成立，就意味着  $\frac{Q}{T}$  是一个路径无关的物理量，从而成为一个状态量，因此我们将任意一个路径中的  $\Delta S = \int_{L_{rev}} \frac{\delta Q}{T}$  称之为 **Claucius 熵变**，而诱导出的系统中对应的状态量  $S$  即为 **Claucius 熵**。在热力学的部分，我们直接称之为**熵**。它的微分表达为

$$dS = \frac{\delta_{rev} Q}{T} \quad (1.31)$$

另一方面，如果我们假设闭合演化路径  $L$  不一定可逆，那么就有  $\oint_L \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ 。我们考虑系统的两个状态  $A, B$ ，取一个任意路径  $L : A \rightarrow B$ ，然后再考虑从  $\Gamma : B \rightarrow A$ ，但是  $\Gamma$  是可逆的。于是我们就有

$$\oint_{L+\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = \int_L \frac{\delta Q}{T} + \int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

从而就有

$$\oint_L \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{-\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A = \Delta S$$

这里  $-\Gamma : A \rightarrow B$ 。现在我们令 AB 两个状态无穷逼近，从而上面的积分表达就给出了微分表达

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.32)$$

与(1.31)不同的是，这里的微分演化是沿着任意路径，而不限制路径是可逆的。这个表达式我们可以认为是热力学第二定律的数学表达。当系统经历了不可逆的闭合演化，就有

$$\Delta S = 0 \geq \oint_L \frac{\delta Q}{T}$$

从而在系统中，出现了其他的熵量  $N \geq 0$ ，使得

$$\oint_L \frac{\delta Q}{T} + N = 0$$

这一熵量不来自于系统与外界的交互，而是来自于热量的无效转移。

我们设想系统从状态 A 沿着路径 L 演化到状态 B，假设沿着路径 L 既可以可逆地进行，也可以不可逆地进行，于是我们有

$$S_B - S_A = \int_{L_{rev}:A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{L:A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T}$$

但是实际进行路径积分时，如果  $L_{rev}$  和 L 只有可逆与否的差别，那么应当有  $\int_{L_{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \int_L \frac{\delta Q}{T}$  才对，所以我们可以认为，连接固定的两个热力学状态，同一条演化路径不可以既允许可逆地进行，也允许不可逆地进行。按照这样的理解，在所有连接热力学状态 A,B 的热力学演化路径之中，可逆的路径  $\{L_{rev}\}$  总是能够使得积分  $\int_L \frac{\delta Q}{T}$  在熵变中的占比最大（熵变完全由此积分提供），这个视角来自于我们已经确定了系统的最终状态。

如果我们假设系统是绝热的，从而任意演化路径下总是有  $\delta Q = 0$ ，我们就有

$$(dS)_Q \geq 0 \quad (1.33)$$

即系统在经历绝热过程后，熵不会减少，当且仅当演化路径可逆时取等。(1.33)就是所谓的熵增加原理。并且由于此时  $\frac{\delta Q}{T} = 0$ ，因此增加的熵纯粹来自于热的无效转移。

熵所量度的是能量耗散的程度，描述做功的能力。对于一个孤立系统，根据热力学第一定律，能量的总量是保持不变的。但是根据熵增原理，就意味着能量的“可用度”将会随着熵值的增加而变得越来越小。根据熵增加原理，我们就可以对系统做热力学演化时“可逆性”的程度给出一个度量。首先我们可以证明的是，对于给定的从状态 A 到状态 B 的所有演化路径中，可逆路径下外界对系统做功最大

**Proof.** 我们假设从 A 到 B 有一条可逆路径  $L_{inv} : A \rightarrow B$  以及一条任意的路径  $L : A \rightarrow B$ 。现在我们考察环路  $L_{inv} - L$ ，由于回到了初态，所以经历了这条环路以后， $\Delta U = 0$ ，于是根据热力学第一定律，我们有

$$\begin{aligned} 0 = \Delta U &= \int_{L_{inv}:A \rightarrow B} (\delta Q + \delta W) + \int_{-L:B \rightarrow A} (\delta Q + \delta W) \\ &= \left( \int_{L_{inv}:A \rightarrow B} \delta Q + \int_{-L:B \rightarrow A} \delta Q \right) + \Delta_{L_{inv}} W - \Delta_L W \end{aligned}$$

我们注意到，根据(1.32)，有  $\int_{-L:B \rightarrow A} \delta Q \leq \int_{-L:B \rightarrow A} TdS$ ，因此

$$\left( \int_{L_{inv}:A \rightarrow B} \delta Q + \int_{-L:B \rightarrow A} \delta Q \right) \leq \int_{L_{inv}:A \rightarrow B} TdS + \int_{L:B \rightarrow A} TdS = 0$$

这意味着  $\Delta_{L_{inv}} W \geq \Delta_L W$ ，因此经历可逆路径后，做功在能量转化中的占比达到最大  $\square$

这带给我们图像上的启发是，当系统的“可逆”程度越大，就意味着在演化过程中能量转化形式更倾向于通过做功来进行，而热量的转移则纯粹是一种耗散。因此我们也可以定义所谓的完全不可逆过程，当系统经历这种路径到达下一个平衡态时，能量的转化完全以吸放热的形式进行。最典型的例子就是气体系统的自由膨胀过程，在这一过程中完全没有做功形式的能量转化，而它自然是一种最典型的不可逆过程。另外一个典型的例子是两个不等温有热交互系统的热量转移过程，在这一过程中彼此都不对外做功，而只进行热量上的转移，在下一节中我们将定量计算这一过程的熵变。

### 1.3.4 几种典型过程的熵变

#### A. 绝热自由膨胀过程

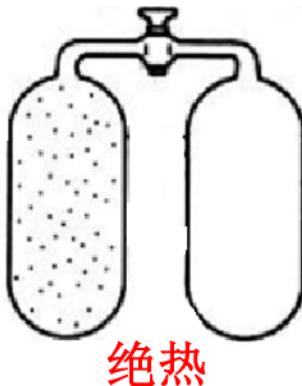


图 1.14: 气体系统的绝热自由膨胀装置，其中左瓶装有气体，右瓶是真空，我们研究的系统是左边的气体系统。

如图 1.14 所示，当我们打开阀门时，这就会形成一个自发的膨胀过程，系统从非平衡态逐渐走向平衡态，直到达到平衡态以后，演化过程结束。此时，系统的熵随着气体系统的体积膨胀逐渐增大，直到达到平衡态以后， $dS = 0$ 。因此，熵增加原理也可以作为绝热过程是否可逆的判据。

#### B. 传热过程中的熵变

我们假设现在有两个热源  $T_h > T_l$ ，它们之间以某种方式进行传热，我们要考察在这个传热过程中的熵变。为此，**我们以两个热源作为研究系统**，于是总的熵变为两个热源的熵变之和。但是这个过程是一个不可逆的过程，因此我们需要构建一个可逆过程，使得两个热源的变化和原来不可逆过程引起的变化是相同的，从而我们可以通过可逆过程来求解原先不可逆过程前后两个热源的熵变。

如果是在温度相同的物体之间进行传热，那么这个过程是可逆的。设想高温热源向一个温度也为  $T_h$  的物体传热为  $Q$ ，即热源系统吸收  $-Q$  的热量，于是高温热源在这一过程中的熵变为

$$\Delta S_h = \frac{-Q}{T_h}$$

注意，由于是等温过程，因此可以直接将积分表达式变成差分表达。然后，我们假设有另外一个热源  $T_l$ ，低温热源吸收这一热源  $Q$  的热量，于是低温热源在这一过程中的熵变为

$$\Delta S_l = \frac{Q}{T_l}$$

于是，这两个过程的总和，两个热源的熵变为

$$\Delta S = Q \left( \frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_h} \right) \geq 0$$

因此传热过程是一个熵增的过程。

值得注意的是，上面给出的熵变结果，仅仅要求系统初末所处的热力学状态，而不要求从初态到末态系统进行热力学演化的路径。从我们所讨论的情景来看，它所得出的结果，要求热量最终只能从高温热源系统传输到低温热源系统，而没有任何的耗散，因此这个结果适用于高温热源和低温热源构成了一个绝热系统。但是在我们推导出这个结果的时候，却是将这个系统视为开放的，因为它们都和外界有热交换，只是热交换最终的效果是热量只在系统内部转移了。因此，推导过程中所给出的过程都是可逆的，但是最终系统的熵却增加了，这是不违背熵增原理(1.33)的取等条件的，因此此时在演化路径的各个微元上，热源系统都不满足绝热的要求。而从最终结果来看，热源系统在效果上成为了绝热系统，这一过程称为熵增，更是一个合理的结果。这一段的描述，在于解释我们引入两个可逆过程求解系统熵增的自洽性。

另外值得一提的是，仅仅当将系统选取为两个热源时，这两种热力学演化路径才是满足固定端点条件的。如果我们将系统选取为两个热源再加上全部外界热库，从而构成一个孤立系统，那么这两条热力学演化路径的结果不同。

### C. 理想气体系统的熵与可逆过程熵变

我们考察  $n$  mol 理想气体，我们这里只考虑可逆的热力学演化，于是热力学第一定律就能给出

$$dU = TdS - pdV$$

对于理想气体，总是有  $dU = C_VdT$ ，并有状态方程  $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$ ，我们就能得到

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

注意这里第二个等号能成立也依赖于理想气体条件，因为它要求  $dU$  只有  $C_VdT$  这一项。对任意演化路径积分，就可以得到

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

这里  $S_0$  是演化路径起点的绝对熵。首先我们以温度  $T$  和体积  $V$  作为自变量，设系统的演化为  $(T_0 \rightarrow V_0) \rightarrow (T, V)$ ，于是我们又

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad (1.34)$$

下面我们改用  $T, p$  作为自变量。注意到对于理想气体，我们有  $C_p = C_V + nR$ ，因此可以得到

$$S(T, p) - S(T_0, p_0) = (C_p - nR) \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p}{p_0} = C_p \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.35)$$

注意，改换自变量不意味着对演化路径做出限制。用  $T, V$  作为自变量的(1.34)并不要求热力学演化是等压的，用  $T, p$  为自变量的(1.35)并不要求热力学演化是等容的。

例如，我们考察理想气体经过一段等温过程，体积变化为  $V_A \rightarrow V_B (V_B > V_A)$ ，从而有

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

因此，等温可逆膨胀过程中，系统的熵是增加的。注意，等温过程不是绝热过程，允许演化可逆的同时熵值出现变化。

**Homework1** 1mol 的理想气体，在 pV 图上经历一个顺时针的 Carnot 循环，且高温热源的温度是低温热源的 3 倍。给出在 pV 图和 TS 图上这一循环的简图，并指出这两幅图曲线的线下面积的物理含义，以及利用 TS 图计算效率的方法

解. 设 Carnot 循环四个关键节点各个状态参量为

$$(p_1, V_1, S_1, 3T) \rightarrow (p_2, V_2, S_2, 3T) \rightarrow (p_3, V_3, S_3, T) \rightarrow (p_4, V_4, S_4, T) \rightarrow (p_1, V_1, S_1, 3T)$$

首先在两个绝热过程中，由于进行的是可逆演化并且  $\delta Q = 0$ ，因此在这两个过程上  $\Delta S = 0$ ，即  $S_2 = S_3, S_1 = S_4$ ，在 TS 图上将会是平行于 T 轴的直线。

在等温膨胀和等温压缩过程中，在 TS 图上首先是平行于 S 轴的直线，而同时我们有

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \frac{Q_1}{3T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ S_4 - S_3 &= \frac{Q_3}{T} = R \ln \frac{V_4}{V_3} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

我们注意到  $p dV = -\delta W, \delta Q = T dS$ ，因此 pV 图曲线的线下面积为 Carnot 热机系统对外做功，而 TS 图线下面积为 Carnot 热机系统从外界吸热。pV 图和 TS 图分别图 1.20-(A),(B)。

可逆热机的效率为  $\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_l + Q_h}{Q_h}$ 。其中  $Q_l$  是低温热源温度  $T_l = T$  等温线线下面积的负值，而  $Q_h$  是高温热源  $T_h = 3T$  等温线线下面积，因此效率的计算即为这一循环过程在 TS 图上围出的面积与  $T_l$  等温线线下面积的比值。

□

**Homework2** 设有 1mol 理想气体，最开始限制在体积为  $V$  的容器内，温度为  $T$ ，容器的另一部分是真空。随后，气体膨胀到总体积为  $\alpha V$ ，这里  $\alpha$  是常数。我们给出两种气体膨胀的过程：(a) 可逆等温膨胀 (b) 直接移走隔板，气体自由膨胀，两个过程如图 1.21 所示。给出这两种过程中气体熵的变化

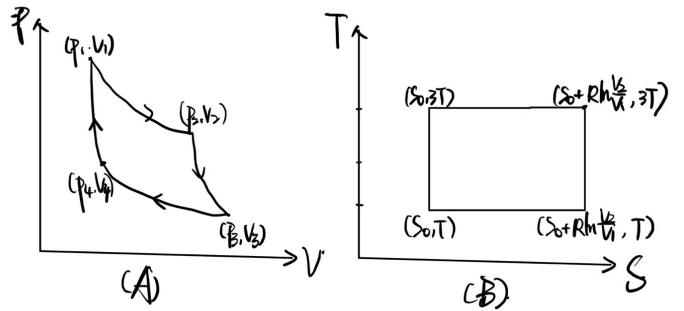


图 1.15: (A) 为 Homework1 的 pV 图, (B) 为 Homework1 的 TS 图

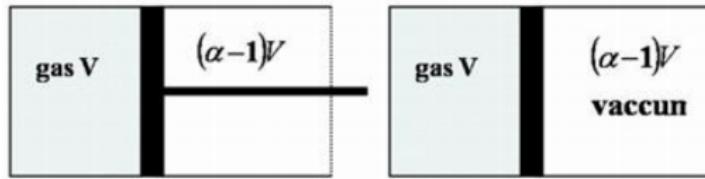


图 1.16: Homework2 题图, 左图是气体 (a) 过程所使用的的装置, 右图是气体 (b) 过程所使用的装置

**解.** 在两个过程中, 系统的初末状态均为  $(V, T) \rightarrow (\alpha V, T)$ , 因此气体熵的变化  $\Delta S$  一定是保持一致的。我们从满足可逆的 (a) 过程讨论熵变。

由于系统经历的是等温过程, 因此可逆熵变有

$$\Delta S = \int_{(a)} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$$

这里  $Q$  是在整个 (a) 过程中气体系统从外界吸收的热量, 显然有

$$Q = -W = \int_V^{\alpha V} pdV = RT \int_V^{\alpha V} \frac{dV}{V} = RT \ln \alpha$$

因此两个状态之间的熵变为

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{RT \ln \alpha}{T} = R \ln \alpha$$

这个熵变值对两个过程都成立。 □

**Homework3** 假设有一个孤立系统包含 AB 两个子系统<sup>1</sup>, 设两个子系统 AB 的初始温度分别是  $T_A, T_B$ , 热容分别为  $C_V^A, C_V^B$ , 并且与系统的温度无关。设系统达到热平衡后, 最终温度为  $T_f$ , 并且我们考虑如下的两个演化过程的极限

- (a) 在演化过程中, 外界对系统做功始终有  $\delta W = 0$ , 我们称之为完全不可逆过程
- (b) 在演化过程中, 外界对系统做功总是尽可能地大, 我们称之为完全可逆过程

试问这两种极限过程中, 子系统 A,B 各自的熵变, 以及总系统的熵变

<sup>1</sup>原作业中没有要求系统是孤立

**解.** 系统 A,B 的演化初末状态分别为  $T_A \rightarrow T_f, T_B \rightarrow T_f$ , 但是都仍然有一个状态参量没有确定, 这使得我们被允许选择一些特殊的演化路径来计算熵变。我们记在演化过程中系统 A,B 从相对于各自的外界吸热分别为  $Q_A, Q_B$ , 相对于各自的外界对系统 A,B 做功分别为  $W_A, W_B$ 。这里 A 系统的外界是 B 系统以及环境热库, B 系统的外界是 A 系统以及环境热库。从而根据热力学第一定律, 我们始终有

$$dU_A = \delta Q_A + \delta W_A \quad dU_B = \delta Q_B + \delta W_B$$

为了简单起见, 我们假设这两个系统都是气体系统, 外界的做功形式只有体积功。

首先我们考察完全不可逆过程, 由于系统是孤立系统, 因此系统对外界不应当存在任何形式的能量交换, 即有  $dU_A + dU_B = 0$ 。

此时总是有  $\delta W = \delta W_A + \delta W_B = 0$ 。我们不妨令 A,B 系统经历的演化路径总是有  $\delta W_A = \delta W_B = 0$ , 于是

$$\delta Q_A = dU_A = C_V^A dT \quad \delta Q_B = C_V^B dT$$

从而 A,B 系统的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= \int_{T_A}^{T_f} \frac{\delta Q_A}{T} = C_V^A \int_{T_A}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} \\ \Delta S_B &= \int_{T_B}^{T_f} \frac{\delta Q_B}{T} = C_V^B \int_{T_B}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} \end{aligned}$$

由于熵是广延量, 因此我们有完整系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B}$$

最后, 由于我们认为 AB 系统合起来是一个孤立系统, 因此总是要求  $Q_A + Q_B = 0$ , 从而有

$$C_V^A (T_f - T_A) + C_V^B (T_f - T_B) = 0$$

解此方程, 我们可以得到

$$T_f = \frac{C_V^A T_A + C_V^B T_B}{C_V^A + C_V^B}$$

因此

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= C_V^A \ln \left( \frac{C_V^A + C_V^B T_B / T_A}{C_V^B + C_V^A} \right) \quad \Delta S_B = C_V^B \ln \left( \frac{C_V^B + C_V^A T_A / T_B}{C_V^A + C_V^B} \right) \\ \Delta S &= C_V^A \ln \left( \frac{C_V^A + C_V^B T_B / T_A}{C_V^B + C_V^A} \right) + C_V^B \ln \left( \frac{C_V^B + C_V^A T_A / T_B}{C_V^A + C_V^B} \right) \end{aligned}$$

**Question** 为什么我们可以要求  $\delta W_A = \delta W_B = 0$ , 如果没有约束而仅仅要求  $\delta W_A + \delta W_B = 0$ , 演化的最终状态和前面所讨论的是一样的吗?

**Question** AB 两系统在这里的讨论都是可逆过程, 两个过程合起来却构成了完整 A+B 系统的不可逆过程。那么 A+B 系统中的不可逆性体现在什么地方?

接下来我们考察完全可逆过程。我们仍然认为  $\Delta S_A$  和  $\Delta S_B$  具有形式

$$\Delta S_A = C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} \quad \Delta S_B = C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} \quad (1.36)$$

但作为完全可逆过程，又由于 AB 总系统是孤立的，因此我们可以要求  $\Delta S_A + \Delta S_B = 0$ (注意这里题干使用做功的多少来定义的可逆程度，这和正文中的可逆的定义是等价的，我们已经在正文中有所讨论)，于是我们有

$$C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} = 0$$

即有

$$\left( \frac{T_f}{T_A} \right)^{C_V^A} \cdot \left( \frac{T_f}{T_B} \right)^{C_V^B} = 1$$

从而我们得到

$$T_f = \left( T_A^{C_V^A} \cdot T_B^{C_V^B} \right)^{1/(C_V^A+C_V^B)} = T_A^{C_V^A/(C_V^A+C_V^B)} \cdot T_B^{C_V^B/(C_V^A+C_V^B)}$$

**Question (1.43)的形式是要求  $\delta W_A = \delta W_B = 0$  的限制下才能给出的，为什么此时改换了热力学演化路径，我们仍然可以认为这个形式是成立的？**

□

**Homework4** 设物质的初温  $T_1$  高于热源温度  $T_2$ 。假设有一热机在此物体与热源之间工作，直到将物体的温度降低到  $T_2$  为止。若热机从物体吸取的热量为  $Q$ ，根据熵增加原理求证：此热机所能输出的最大功为

$$W_{max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

这里  $S_1 - S_2$  是物体的熵变。

**Proof Method I.** 我们首先以热机作为系统。热机在整个循环过程中，热力学状态的演化经历下的关键节点

$$T_1 = T_1^{(0)} \rightarrow T_2 \rightarrow T_1^{(1)} \rightarrow T_2 \rightarrow \cdots \rightarrow T_2 \rightarrow T_1^{(N)} = T_2$$

其中  $T_1^{(i)}$  是在完成第  $i$  轮冲程后在物体处的温度，如果我们假设演化路径到高温端附近处于准静态时， $T_1^{(i)}$  即是物体在热机完成  $i$  轮冲程后的温度。根据 Carnot 定理，总是有

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} + \frac{Q_2^{(i)}}{T_2} \right) \leq 0$$

这里  $Q_1^{(i)}$  是在  $T_2 \rightarrow T_1^{(i)}$  阶段，从高温物体  $T_1$  吸收的热量，而  $Q_2^{(i)}$  是在  $T_1^{(i-1)} \rightarrow T_2$  阶段从低温热库吸收的热量，我们记  $\sum_{i=1}^N Q_2^{(i)} = Q_2$  是整个演化路径上从低温热库吸收的总热量，于是我们就有

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} \leq -\frac{Q_2}{T_2} \quad (1.37)$$

下面我们改以高温物体作为系统，由于假设了热机在高温端附近处于准静态，因此当热机处于  $T_1^{(i)}$  节点时，物体也处在  $T_1^{(i)}$  节点。我们认为物体在整个演化路径的各个微元上放出的热量，都被热机完全吸收，于是我们发现

$$\sum_{i=1}^N \frac{-Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} = \Delta S = S_2 - S_1$$

这里  $S_2, S_1$  是物体在整个演化过程的终点和起点处的绝对熵。于是(1.44)就可以被改写为

$$S_1 - S_2 \leq -\frac{Q_2}{T_2}$$

从而有

$$Q_2 \leq -T_2(S_1 - S_2)$$

由于热机在整个过程中从物体吸取了  $Q$  的热量，因此热机对外输出的功  $W$ ，满足

$$W = Q + Q_2 \leq Q - T_2(S_1 - S_2)$$

因此，热机所能输出的最大功为  $W_{max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$

□

**Proof Method II.** 我们也可以这样考虑这个问题。当我们把高温物体、热源和热机共同视为一个孤立系统时，我们将要求总的熵变  $\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c \geq 0$ ，这里  $\Delta S_a, \Delta S_b, \Delta S_c$  分别代表高温物体、热机和低温热源在整个过程中的熵变。

由于低温热源是无穷大热库，因此我们可以认为热机的每个冲程都从低温热源的温度  $T_2$  出发，在完成一轮 Carnot 循环以后又回到  $T_2$ ，从而构成完整的循环。由于初末状态相同，因此热机的熵变  $\Delta S_b = 0$ 。而由于低温热源是无穷大热库，因此在整个演化过程中满足等温条件，从而以低温热源为系统，我们有

$$\Delta S_c = \frac{-Q_c}{T_2}$$

这里  $Q_c$  是以热机为系统时，热机从低温热源吸收的热量。注意到，以热机为系统时，我们有热力学第一定律

$$\Delta U = Q + Q_c + W = 0$$

这里  $W$  是相对于热机系统的外界对热机做功，因此我们有  $Q_c = -Q - W$ ，于是  $\Delta S_c = \frac{Q + W}{T_2}$ 。因此由熵增原理，我们得到

$$\Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c = (S_2 - S_1) + \frac{Q + W}{T_2} \geq 0$$

得到

$$W \geq -T_2(S_2 - S_1) - Q$$

因此，热机系统所能输出给外界的最大功为

$$W_{max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

□

**Homework5** 设有两个温度相同的物体，等压热容  $C_p$  均为常量。现令一制冷机在两个物体之间工作，使其中一个物体降温到  $T_2$ ，假设两个物体都维持在定压下，并且不发生相变。根据熵增原理求证：此过程所需要的最小功为

$$W_{min} = C_p \left( \frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right)$$

**Proof.** 仍然将这两个物体与热机共同视为一个孤立系统，于是  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_0 \geq 0$ ，这里  $\Delta S_1, \Delta S_2$  分别是升温物体和降温物体的熵变， $\Delta S_0$  是制冷机系统的熵变。如果我们认为制冷机仍然严格地在进行循环过程，那么有  $\Delta S_0 = 0$

**Question** 制冷机此时真的能严格地做循环，回到初始状态吗？这里不像上一道题一样有恒定不变的热源。

**解.** 可以。热机从  $T_i$  出发，经历  $T_i \rightarrow T_l^{(1)} \rightarrow T_h^{(1)} \rightarrow T_l^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow T_l^{(n)} = T_2 \rightarrow T_i$  以后恢复初始状态  $\square$

我们假设升温物体温度升高到  $T_1$ ，从而两物体的熵变分别为

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_{T_i}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_1} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1}{T_i} \\ \Delta S_2 &= \int_{T_i}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_i}\end{aligned}$$

因此我们有

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 0$$

从而有

$$T_1 \geq \frac{T_i^2}{T_2}$$

我们也可以这样考虑。以热机为系统，在若干次循环下，设两个物体的温度在第  $i$  轮循环时为  $T_h^{(i)}, T_l^{(i)}$ ，并且不妨假设热机和高温热源与低温热源的交互时间足够短，以至于在每一轮循环的交互过程中物体的温度都近似不变，于是我们有如下不等式成立

$$\sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_h^{(i)}}{T_h^{(i)}} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{Q_l^{(i)}}{T_l^{(i)}} \leq 0$$

由于每一轮冲程足够短，我们可以将求和改为积分，从而有

$$\int_{T_i} \frac{\delta Q}{T_2} + \int_{T_i}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{T_i}^{T_1} \frac{C_p dT}{T} - \int_{T_i}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

从而我们得到

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_i} + C_p \ln \frac{T_1}{T_i} \geq 0$$

这也能得到  $T_1 \geq \frac{T_i^2}{T_2}$  的结果。

在整个过程中  $\Delta U = 0$ , 那么就有

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0$$

这里  $Q_1, Q_2$  是制冷机从两个物体吸收的热量。分别以两个物体作为系统，作为等压过程，有

$$-Q_1 = C_p(T_1 - T_i) \quad -Q_2 = C_p(T_2 - T_i)$$

因此我们得到

$$W = -Q_1 - Q_2 = C_p(T_1 + T_2 - 2T_i) \geq C_p\left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i\right)$$

□

## 1.4 演化方向的判据与几种自由能的引入

### 1.4.1 绝热演化方向

在前面我们已经指出，对于所有的绝热路径，总是有  $dS \geq 0$ ，当且仅当路径可逆时取等。这意味着，除非  $\Delta S = S_B - S_A \geq 0$ ，否则不存在任何一条绝热路径，能够实现  $A \rightarrow B$  的过程，换句话说当  $\Delta S \geq 0$  时，绝热系统被允许**自发地**实现演化。这里所谓的**自发**是指不需要与外界相互作用。一个最简单的例子是前面所提到的气体自由膨胀的例子，如果气体系统是绝热的，那么总是会自发地向着熵值更大的状态进行演化，也就是体积增大的状态。并且这个演化路径是不可逆地，气体系统不能相反地自发压缩。

### 1.4.2 等温演化方向与自由能

熵是状态函数，在可逆过程中，由于  $dS = \frac{\delta_{rev}Q}{T}$ ，因此对于有限的一段可逆热力学演化路径，系统从外界的吸热  $Q$  有

$$Q = \int_{rev} T dS$$

我们考察一段任意的等温过程  $\Gamma$ ，于是我们有

$$\Delta S \geq \int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$$

从而有

$$T \Delta_{\Gamma} S \geq Q$$

而根据热力学第一定律，在演化路径  $\Gamma$  上也总是有  $Q = \Delta_{\Gamma} U - W$ ，从而有

$$\Delta_{\Gamma} U - T \Delta_{\Gamma} S = \Delta_{\Gamma}(U - TS) \leq W$$

我们引入一个新的状态函数  $F \equiv U - TS$ ，称之为**自由能**，我们就得到

$$W \geq \Delta_{\Gamma} F = F_2 - F_1$$

这意味着，外界对系统所做的功，不小于自由能的增量。或者说系统在等温过程中对外做功不大于自由能的减小。

进一步，假设我们所考虑的系统是某种气体系统，外界对系统的做功形式只有体积功。同时，我们限制演化路径  $\Gamma$  在等温的基础上又是等容的，那么系统的自由能变将有  $\Delta F \leq W = 0$ 。这意味着，只有体积功的气体系统的自由能永远不会在等温等容路径下增加，而不可逆过程在这个路径约束下总是朝着自由能减小的方向进行。

### 1.4.3 等温等压

下面考虑等温等压路径  $\Gamma'$ ，在这里我们放弃外界对系统的做功形式只有体积功的假设，即此时  $W = -p(V_2 - V_1) + W_1$ ，这里  $W_1$  是外界对系统所做的非膨胀功。由于在等温条件下，有  $\Delta_{\Gamma'} F \leq W = -p\Delta V + W_1$ ，因此总是有

$$\Delta_{\Gamma'}(F + pV) \leq W_1$$

从而我们可以引入新的状态函数  $G \equiv F + pV = U - TS + pV$  为所谓的 **Gibbs 函数**，于是我们得到

$$\Delta_{\Gamma'} G \leq W_1$$

这意味着，满足等温等压约束的所有演化路径，都要求演化结束后的 Gibbs 自由能变不大于外界所做非体积功。如果我们重新引入**气体系统假设**，即认为  $W_1 = 0$ ，则在等温等压过程中，有  $\Delta_{\Gamma'} G \leq 0$  系统的 Gibbs 自由能永不增加，而不可逆的等温等压演化总是朝着 Gibbs 自由能减小的方向进行。

我们对本 Section 的内容做一点评述。对于绝热系统，系统向着熵增的方向自发演化。对于等温系统，总是要求自由能变不大于外界对系统做功。从而如果是等温等容系统，则系统向着自由能减小的方向自发演化；如果是等温等压系统，则系统向着 Gibbs 自由能减小的方向自发演化。**值得注意的是。事实上，如果我们的系统是一个单元单相的简单系统，那么平衡态应当只有两个状态参量，不应当发生自发演化。所以本节所讨论的自发演化，探讨的都是多元系或者复相系等复杂系统，他们的平衡态用两个状态参量还不足以确定。**

最后，关于热力学的三大基本定律，在本章中我们覆盖了讨论了能量守恒的热力学第一定律，以及讨论了能量形式转移方向的热力学第二定律。热力学第三定律讨论的是绝对零度不能到达以及熵的零点，由于是在化学反应中研究的这一定律，我们将在讨论多元复相系的时候再着重阐述。

到目前为止，我们已经给出了在热力学中常见的一些状态量。对于气体系统，我们有基本热力学量：温度  $T$ ，压强  $p$ ，体积  $V$ ，粒子数  $n$ 。同时，我们给出了几个能量量纲的状态量：内能  $U$ ，焓  $H$ ，熵  $S$ ，自由能  $F$ ，Gibbs 自由能  $G$ 。在第二章中，我们将讨论所谓的简单系统，也就是构成系统的物质只有一种，并且只有一种凝聚状态（即所谓的“相”）的热力学系统，它们所满足的热力学性质。在那里，我们默认系统的粒子数是保持不变的，即系统不会和外界交换粒子。而到了第三章讨论单元复相系，以及第四章讨论多元复相系时，我们会将这些系统视为很多种简单系统的组合，并且这些简单系统之间允许交换粒子和能量。因此，在第三章我们会将第二章介绍的热力学性质推广到开系，然后会讨论这些复杂系统的热力学自发演化行为以及平衡性质。

**Homework1** 在  $300K$  下,  $5mol$  氧气占据体积为  $10m^3$ 。请计算

- 在恒压下将体积减少到  $5m^3$  所需要的功
- 在恒温下将体积减少到  $5m^3$  所需要的功
- 过程 (a) 结束后的温度, 过程 (b) 结束后的压强
- 在  $pV$  图上给出这两个过程的简图

解. 我们记初始状态下, 气体的压强、体积、温度分别为  $p_0, V_0, T_0$ , 并且认为满足理想气体条件, 从而有

$$p_0 V_0 = n R T_0 \quad (1.38)$$

这里  $n$  是摩尔数。进一步, 我们假设经历了 (a) 的恒压过程后, 状态量变为  $(p_0, V, T_1)$ 。经历了 (b) 的恒温过程后, 状态量变为  $(p_2, V, T_0)$ 。则我们有

$$\begin{aligned} p_0 V &= n R T_1 \Rightarrow T_1 = \frac{p_0 V}{n R} = \frac{V}{n R} \cdot \frac{n R T_0}{V_0} = \frac{T_0 V}{V_0} = \frac{1}{2} T_0 = 150K \\ p_2 V &= n R T_0 \Rightarrow p_2 = \frac{n R T_0}{V} = \frac{5 \times 8.314 \times 300}{5} = 2494.2Pa \end{aligned}$$

过程 (a) 的做功为

$$\begin{aligned} W_a &= - \int_{V_0}^V p \delta V = -p_0(V - V_0) = \frac{n R T_0}{V_0}(V_0 - V) = \frac{5 \times 8.314 \times 300}{10} \times (10 - 5) = 6235.5J \\ W_b &= - \int_{V_0}^V p \delta V = - \int_{V_0}^V \frac{n R T}{V} \delta V = -n R T \ln \frac{V}{V_0} = 5 \times 8.314 \times 300 \times \ln 2 = 8644.238J \end{aligned}$$

这两个过程在  $pV$  图上过程如图 1.17 所示 □

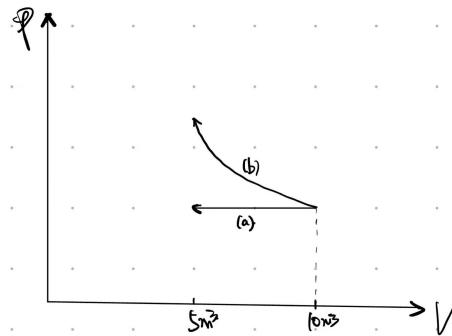


图 1.17: Homework1 解答图

**Homework2** 一位潜水员在深为  $H$  的水下工作, 水的密度是  $\rho$ 。他呼出了体积为  $V$  的气体。设水温  $T$  与水深  $h$  的关系为  $T = T_0 - \frac{a}{H}h$ 。已知该气体到水面上的体积为  $V_0$ , 压强为  $p_0$ 。假设气体是理想气体, 质量为  $m$ , 等体热容为  $C_V^1$ 。求气体在上升过程中所做的功以及吸收的热量

<sup>1</sup>这个条件作业题中没有给出

解. 我们假定气体上升过程是一个准静态过程, 其热力学演化路径可以用连续参量  $h$  来刻画,  $h$  是水深, 在整个过程中,  $h : H \rightarrow 0$ 。在任意一个状态下, 总是有  $p(h)V(h) = nRT(h)$ , 这里  $n$  是气体总物质的量。由于是准静态过程, 因此气体的压强始终与外压相等, 故有

$$p(h) = p_0 + \rho gh$$

从而我们得到

$$V(h) = nR \frac{T(h)}{p(h)} = nR \frac{T_0 - ah/H}{p_0 + \rho gh}$$

因此, 我们对体积  $V(h)$  做全微分, 则有

$$\begin{aligned} dV &= \frac{nR}{(p_0 + \rho gh)^2} \left( -\frac{a}{H}(p_0 + \rho gh) - \rho g \left( T_0 - \frac{ah}{H} \right) \right) dh \\ &= \frac{nR}{(p_0 + \rho gh)^2} \left( -\frac{ap_0}{H} - \frac{a\rho gh}{H} - \rho gT_0 + \frac{\rho gah}{H} \right) \\ &= \frac{nR}{(p_0 + \rho gh)^2} \left( -\frac{ap_0}{H} - \rho gT_0 \right) \end{aligned}$$

因此, 外界对气体做功为

$$\begin{aligned} W &= - \int_V^{V_0} p(h) dV(h) = - \int_H^0 \frac{nR}{p_0 + \rho gh} \left( -\frac{ap_0}{H} - \rho gT_0 \right) dh \\ &= nR \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \int_H^0 \frac{1}{p_0 + \rho gh} dh = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \frac{p_0}{p_0 + \rho gH} \end{aligned}$$

由此可知, 气体在上升过程中对外界所做的功为

$$-W = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \frac{p_0 + \rho gH}{p_0} = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \left( 1 + \frac{\rho gH}{p_0} \right)$$

另一方面, 对于理想气体来说, 总是有  $C_V = \frac{dU}{dT}$  是一个常数, 因此在整个过程中, 内能变化为

$$\Delta U = C_V(T_0 - T) = C_V \left( T_0 - \left( T_0 - \frac{ah}{H} \Big|_{h=H} \right) \right) = aC_V$$

根据热力学第一定律, 我们有

$$Q = \frac{T_0}{p_0 V_0} \left( \frac{ap_0}{H} + \rho gT_0 \right) \ln \left( 1 + \frac{\rho gH}{p_0} \right)$$

□

**Homework3** 某物质的比热按下列方程式随温度变化  $C = a - \frac{b}{T}$ , 这里  $C$  代表物质的比热,  $a, b$  均为常数,  $T$  是物质的温度。设初始温度为  $T_i$ , 求物质的温度上升到  $2T_i$  所需要的热量, 设物质的质量为  $m$ <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>这个参数作业中没有给出

解. 根据比热的微分定义式

$$C = \frac{\delta Q}{m dV} = a - \frac{b}{T}$$

我们可以得到

$$\delta Q = m \left( a - \frac{b}{T} \right) dT$$

对  $T_i \rightarrow 2T_i$  的演化路径做积分, 于是有

$$Q = \int_{T_i}^{2T_i} m \left( a - \frac{b}{T} \right) dV = m (aT_i - b \ln 2)$$

□

**Homework4** 设 1mol 某非理想气体的状态方程为  $(p + b)V = RT$ , 而内能可以被表达为  $U = aT + bV + U_0$ , 这里  $a, b, U_0$  是常数。计算等容热容  $C_V$  和等压热容  $C_p$

解. 等容热容  $C_V$  满足

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = a$$

等压热容  $C_p$  满足

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.39)$$

注意到

$$U = aT + bV + U_0 = aT + b \frac{RT}{p+b} + U_0 \quad (1.40)$$

因此我们有

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = a + \frac{bR}{p+b} \quad (1.41)$$

另一方面, 根据状态方程可以得到

$$V = \frac{RT}{p+b}$$

因此在等压条件下对温度微分, 得到

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p+b} \quad (1.42)$$

将(1.41)(1.42)代入到(1.39), 我们得到

$$C_p = a + \frac{bR}{p+b} + \frac{pR}{p+b} = a + R$$

□

**Homework5** 1mol 理想气体，初始状态为  $(p_0, V_0, T_0)$ ，并经历以下热力学循环：(1) 等温下，密度减少一半；(2) 等容下，温度降低一半；(3) 等压下，体积减少一半；(4) 在 pV 平面上以直线路径回到初始状态。

(a) 在 pV 图，TV 图，TP 图上，各绘出此循环的曲线。

(b) 以  $R$  和  $T_0$  表示出每个步骤中的功。

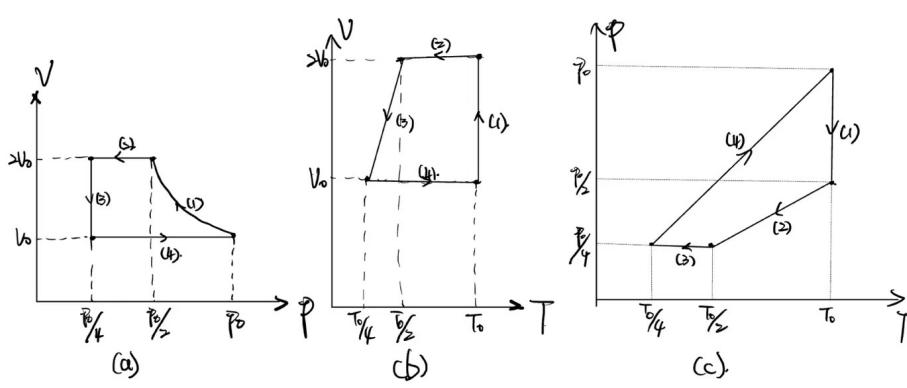


图 1.18: Homework5 解答图，其中 (a) 是四个过程的 pV 图，(b) 是四个过程的 TV 图，(c) 是四个过程的 Tp 图

解. 理想气体经过上述的热力学演化路径，关键节点如下

$$(p_0, V_0, T_0) \xrightarrow{(1)} \left(\frac{p_0}{2}, 2V_0, T_0\right) \xrightarrow{(2)} \left(\frac{p_0}{4}, 2V_0, \frac{T_0}{2}\right) \xrightarrow{(3)} \left(\frac{p_0}{4}, V_0, \frac{T_0}{4}\right) \xrightarrow{(4)} (p_0, V_0, T_0)$$

首先考虑 pV 图。(1) 过程是等温过程，在 pV 图上显示一条双曲线。(2)(3)(4) 都是相应的直线，因此作图效果如图 1.18-(a) 所示

再考虑 TV 图。(1)(2)(4) 分别是等温、等容和等容过程，在 TV 图上是相应的平行于坐标轴的曲线，(3) 是等压过程，由于  $V = \frac{nRT}{p}$ ，因此在 TV 图上显示一条直线，最终作图效果如图 1.18-(b) 所示

最后考虑 TP 图。(1) 是等温过程，(3) 是等压过程，在 TP 图上是相应的平行于坐标轴的曲线。(2)(4) 都是等容过程，由于  $p = \frac{nR}{V}T$ ，因此在 TP 图上显示一条直线，最终作图效果如图 1.18-(c) 所示。

在 (1) 中，外界对系统做功为

$$W_1 = - \int_{V_0}^{2V_0} pdV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{RT_0}{V} dV = -RT_0 \ln 2$$

(2) 是等容过程，显然  $W_2 = -pdV = 0$

(3) 中，外界对系统做功为

$$W_3 = - \int_{2V_0}^{V_0} pdV = \frac{p_0}{4} \int_{2V_0}^{2V_0} = \frac{p_0 V_0}{4} = \frac{RT_0}{4}$$

(4) 是等容过程，显然  $W_4 = -pdV = 0$

□

**Homework6** 现在有卡诺热机和冷机各一部，都以理想气体为工作物质。热机吸热于 900K，放热于 300K，并且在高温膨胀时气体体积加倍，于低温压缩时体积减半。冷机则于 300K 吸热，气体在膨胀时体积增为三倍，压缩时减为初始体积的三分之一。热机的一个完整循环所产生的功足以推动冷机运行一个完整循环。

- (a) 在 pV 图上画出两个循环
- (b) 冷机释放热于多少温度？

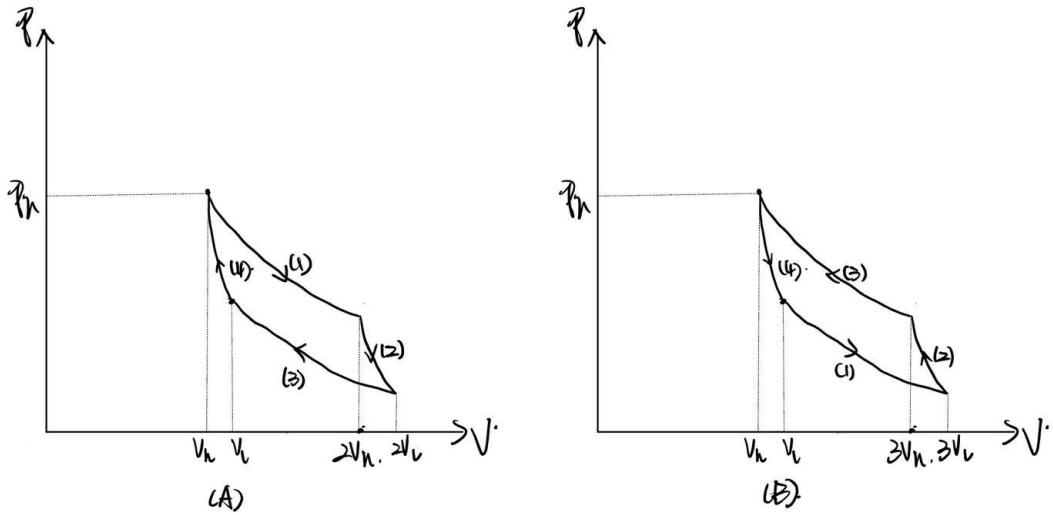


图 1.19: Homework6 给出的热机和冷机的循环。其中 (A) 是 Carnot 热机的演化路径，(B) 是 Carnot 冷机的演化路径

**解.** Carnot 热机和冷机的演化路径分别如图 1.19-(A),(B) 所示。下面我们分别考察这两个热机的做功情况。由于演化路径是闭合的，因此完成一轮冲程后外界对热机做功  $W$  与热机系统吸热  $Q$  满足  $W = -Q$ 。

首先我们考察 1.19-(A) 所示的热机，它在 (1)(3) 的等温膨胀和压缩过程中有热量变化，即有

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_h}^{2V_h} pdV = RT_h \ln 2$$

$$Q_3 = -W_3 = -RT_l \ln 2$$

这里  $V_h$  是在初始状态下热机系统的体积。 $T_h, T_l$  分别是高温热源和低温热源的温度，在这里  $T_h = 900\text{K}$ ,  $T_l = 300\text{K}$ 。从而，外界对热机系统做功为

$$W = -(Q_1 + Q_2) = R(T_l - T_h) \ln 2 = -600R \ln 2$$

下面我们考察 1.19-(B) 所示的冷机，它在 (1)(3) 的等温膨胀和等温压缩过程中有热量变化，即有

$$Q'_1 = RT_l \ln 3$$

$$Q'_3 = -RT'_h \ln 3$$

这里  $T'_h, T'_l$  是冷机所接触的高温热源和低温热源温度，并已知  $T'_l = 300\text{K}$ 。因此外界对冷机系统做功为

$$W' = -(Q'_1 + Q'_2) = R(T'_h - T'_l) \ln 3 = R(T'_h - 300) \ln 3$$

由于我们认为热机的一个完整循环产生的功完全推动冷机进行完整循环，因此有  $W + W' = 0$ ，从而

$$T'_h = \left( 300 + 600 \frac{\ln 2}{\ln 3} \right) \text{K}$$

□

**Homework7** 1mol 的理想气体，在 pV 图上经历一个顺时针的 Carnot 循环，且高温热源的温度是低温热源的 3 倍。给出在 pV 图和 TS 图上这一循环的简图，并指出这两幅图曲线的线下面积的物理含义

解. 设 Carnot 循环四个关键节点各个状态参量为

$$(p_1, V_1, S_1, 3T) \rightarrow (p_2, V_2, S_2, 3T) \rightarrow (p_3, V_3, S_3, T) \rightarrow (p_4, V_4, S_4, T) \rightarrow (p_1, V_1, S_1, 3T)$$

首先在两个绝热过程上，由于进行的是可逆演化并且  $\delta Q = 0$ ，因此在这两个过程上  $\Delta S = 0$ ，即  $S_2 = S_3, S_1 = S_4$ ，在 TS 图上将会是平行于 T 轴的直线。

在等温膨胀和等温压缩过程中，在 TS 图上首先是平行于 S 轴的直线，而同时我们有

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \frac{Q_1}{3T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ S_4 - S_3 &= \frac{Q_3}{T} = R \ln \frac{V_4}{V_3} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

我们注意到  $p dV = -\delta W, \delta Q = T dS$ ，因此 pV 图曲线的线下面积为 Carnot 热机系统对外做功，而 TS 图线下面积为 Carnot 热机系统从外界吸热。pV 图和 TS 图分别图 1.20-(A),(B)

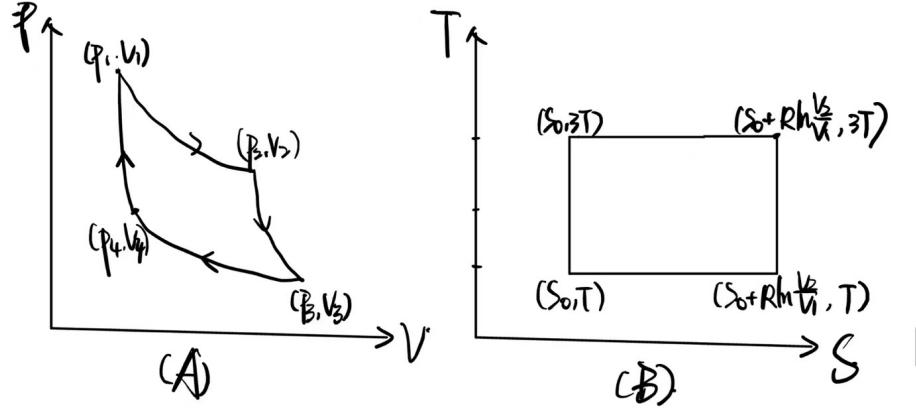


图 1.20: (A) 为 Homework7 的 pV 图, (B) 为 Homework7 的 TS 图

□

**Homework8** 设有 1mol 理想气体，最开始限制在体积为  $V$  的容器内，温度为  $T$ ，容器的另一部分是真空。随后，气体膨胀到总体积为  $\alpha V$ ，这里  $\alpha$  是常数。我们给出两种气体膨胀的过程：(a) 可逆等温膨胀 (b) 直接移走隔板，气体自由膨胀，两个过程如图 1.21 所示。给出这两种过程中气体熵的变化

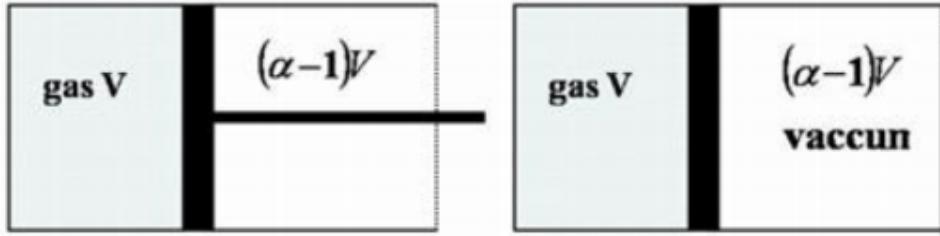


图 1.21: Homework8 题图，左图是气体 (a) 过程所使用的装置，右图是气体 (b) 过程所使用的装置

解. 在两个过程中，系统的初末状态均为  $(V, T) \rightarrow (\alpha V, T)$ ，因此气体熵的变化  $\Delta S$  一定是保持一致的。我们从满足可逆的 (a) 过程讨论熵变。

由于系统经历的是等温过程，因此可逆熵变有

$$\Delta S = \int_{(a)} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$$

这里  $Q$  是在整个 (a) 过程中气体系统从外界吸收的热量，显然有

$$Q = -W = \int_V^{\alpha V} p dV = RT \int_V^{\alpha V} \frac{dV}{V} = RT \ln \alpha$$

因此两个状态之间的熵变为

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{RT \ln \alpha}{T} = R \ln \alpha$$

这个熵变值对两个过程都成立。  $\square$

**Homework9** 理想气体自由膨胀实验中，我们知道这一过程中内能  $U$  保持不变，并且外界对系统做功为零。但是，我们注意到气体系统的熵是增加的，并且这一自由膨胀过程是不可逆的。这些说法和热力学第一定律给出的  $dU = TdS - pdV$  是否相容？

解. 看上去，在这一过程中  $dU = 0, pdV = 0$ ，那么  $dS \neq 0$  是和上面给出的微分表达是矛盾的，但我们注意到一点，热力学第一定律的原始表达为

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

只有当我们认为外界对系统做功形式只有体积功，并且经历的热力学演化路径可逆时，才能将  $\delta W$  写成  $-pdV$ ，也才能将  $\delta Q$  写成  $TdS$ 。也只有绝热过程是可逆时，系统熵才保持不变。但显然，气体的自由膨胀不是一个可逆过程，因此  $dU = TdS - pdV$  显然是不适用的。因此这些说法本身是和热力学第一定律相容的，只是上面的微分表达式只适用于可逆的热力学演化路径。  $\square$

**Homework10** 假设有一个孤立系统包含 AB 两个子系统<sup>1</sup>，设两个子系统 AB 的初始温度分别是  $T_A, T_B$ ，热容分别为  $C_V^A, C_V^B$ ，并且与系统的温度无关。设系统达到热平衡后，最终温度为  $T_f$ ，并且我们考虑如下的两个演化过程的极限

(a) 在演化过程中，外界对系统做功始终有  $\delta W = 0$ ，我们称之为完全不可逆过程

(b) 在演化过程中，外界对系统做功总是尽可能地大，我们称之为完全可逆过程

试问这两种极限过程中，子系统 A,B 各自的熵变，以及总系统的熵变

解. 系统 A,B 的演化初末状态分别为  $T_A \rightarrow T_f, T_B \rightarrow T_f$ ，但是都仍然有一个状态参量没有确定，这使得我们被允许选择一些特殊的演化路径来计算熵变。我们记在演化过程中系统 A,B 从相对于各自的外界吸热分别为  $Q_A, Q_B$ ，相对于各自的外界对系统 A,B 做功分别为  $W_A, W_B$ 。这里 A 系统的外界是 B 系统以及环境热库，B 系统的外界是 A 系统以及环境热库。从而根据热力学第一定律，我们始终有

$$dU_A = \delta Q_A + \delta W_A \quad dU_B = \delta Q_B + \delta W_B$$

为了简单起见，我们假设这两个系统都是气体系统，外界的做功形式只有体积功。

首先我们考察完全不可逆过程，此时总是有  $\delta W = \delta W_A + \delta W_B = 0$ 。我们不妨令 A,B 系统经历的演化路径总是有  $\delta W_A = \delta W_B = 0$ ，于是

$$\delta Q_A = dU_A = C_V^A dT \quad \delta Q_B = C_V^B dT$$

从而 A,B 系统的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= \int_{T_A}^{T_f} \frac{\delta Q_A}{T} = C_V^A \int_{T_A}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} \\ \Delta S_B &= \int_{T_B}^{T_f} \frac{\delta Q_B}{T} = C_V^B \int_{T_B}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} \end{aligned}$$

由于熵是广延量，因此我们有完整系统的熵变为

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B}$$

最后，由于我们认为 AB 系统合起来是一个孤立系统，因此总是要求  $Q_A + Q_B = 0$ ，从而有

$$C_V^A(T_f - T_A) + C_V^B(T_f - T_B) = 0$$

解此方程，我们可以得到

$$T_f = \frac{C_V^A T_A + C_V^B T_B}{C_V^A + C_V^B}$$

因此

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= C_V^A \ln \left( \frac{C_V^A + C_V^B T_B / T_A}{C_V^B + C_V^A} \right) \quad \Delta S_B = C_V^B \ln \left( \frac{C_V^B + C_V^A T_A / T_B}{C_V^A + C_V^B} \right) \\ \Delta S &= C_V^A \ln \left( \frac{C_V^A + C_V^B T_B / T_A}{C_V^B + C_V^A} \right) + C_V^B \ln \left( \frac{C_V^B + C_V^A T_A / T_B}{C_V^A + C_V^B} \right) \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>原作业中没有要求系统是孤立

**Question** 为什么我们可以要求  $\delta W_A = \delta W_B = 0$ , 如果没有约束而仅仅要求  $\delta W_A + \delta W_B = 0$ , 演化的最终状态和前面所讨论的是一样的吗?

**Question** AB 两系统在这里的讨论都是可逆过程, 两个过程合起来却构成了完整 A+B 系统的不可逆过程。那么 A+B 系统中的不可逆性体现在什么地方?

接下来我们考察完全可逆过程。我们仍然认为  $\Delta S_A$  和  $\Delta S_B$  具有形式

$$\Delta S_A = C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} \quad \Delta S_B = C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} \quad (1.43)$$

但作为完全可逆过程, 又由于 AB 总系统是孤立的, 因此我们可以要求  $\Delta S_A + \Delta S_B = 0$ (注意这里题干使用做功的多少来定义的可逆程度, 这和正文中的可逆的定义是等价的, 我们已经在正文中有所讨论), 于是我们有

$$C_V^A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_V^B \ln \frac{T_f}{T_B} = 0$$

即有

$$\left( \frac{T_f}{T_A} \right)^{C_V^A} \cdot \left( \frac{T_f}{T_B} \right)^{C_V^B} = 1$$

从而我们得到

$$T_f = \left( T_A^{C_V^A} \cdot T_B^{C_V^B} \right)^{1/(C_V^A+C_V^B)} = T_A^{C_V^A/(C_V^A+C_V^B)} \cdot T_B^{C_V^B/(C_V^A+C_V^B)}$$

**Question (1.43)的形式是要求  $\delta W_A = \delta W_B = 0$  的限制下才能给出的, 为什么此时改换了热力学演化路径, 我们仍然可以认为这个形式是成立的?**  $\square$

**Homework11** 假设有一种物质, 固态时的摩尔热容为  $C_S$ , 液态时的摩尔热容为  $C_L$ , 并且认为  $C_S, C_L$  均为常量。在某一压强下, 该物质的熔点为  $T_0$ , 相变潜热为  $Q_0$ 。求在低于熔点的温度  $T_1 < T_0$  时, 该物质的过冷液体与同温度下的固体的摩尔熵差。

**解.** 我们考虑这样的一个过程, 该物质经历一个热力学演化, 关键节点为

$$T \rightarrow T_0 \rightarrow T_1$$

首先我们考虑过冷液体在这一演化路径下的熵值变化。由于在整个演化历程中, 过冷液体始终处于液态, 并且热容始终保持  $C_L$  不变, 因此我们有

$$S_L(T_1) - S(T) = \int_T^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = C_L \int_T^{T_1} \frac{dT}{T} = C_L \ln \frac{T_1}{T}$$

接下来考虑同样的演化过程, 但是发生了相变的情况。注意到在  $T \rightarrow T_0$  阶段和  $T_0 \rightarrow T_1$  阶段物质的热容从  $C_L$  跃变成了  $C_S$ , 并且在  $T_0$  附近出现一段恒温演化历程, 这一历程中物质从外界吸热为  $-Q_0$ (注意定义相变潜热时总要求  $Q_0 > 0$ ), 因此我们有

$$S_S(T_1) - S(T) = \int_T^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_T^{T_0} \frac{C_L dT}{T} - \frac{Q_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_S dT}{T} = C_L \ln \frac{T_0}{T} - \frac{Q_0}{T_0} + C_S \ln \frac{T_1}{T_0}$$

因此我们得到两种物质相的熵差为

$$\begin{aligned} S_S(T_1) - S_L(T_1) &= C_L \ln \frac{T_0}{T} - \frac{Q_0}{T_0} + C_S \ln \frac{T_1}{T_0} - C_L \ln \frac{T_1}{T} \\ &= C_L \frac{T_0}{T_1} - \frac{Q_0}{T_0} + C_S \ln \frac{T_1}{T_0} \\ &= (C_L - C_S) \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{Q_0}{T_0} \end{aligned}$$

□

**Homework12** 设物质的初温  $T_1$  高于热源温度  $T_2$ 。假设有一热机在此物体与热源之间工作，直到将物体的温度降低到  $T_2$  为止。若热机从物体吸取的热量为  $Q$ ，根据熵增加原理求证：此热机所能输出的最大功为

$$W_{max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

这里  $S_1 - S_2$  是物体的熵变。

**Proof Method I.** 我们首先以热机作为系统。热机在整个循环过程中，热力学状态的演化经历下的关键节点

$$T_1 = T_1^{(0)} \rightarrow T_2 \rightarrow T_1^{(1)} \rightarrow T_2 \rightarrow \cdots \rightarrow T_2 \rightarrow T_1^{(N)} = T_2$$

其中  $T_1^{(i)}$  是在完成第  $i$  轮冲程后在物体处的温度，如果我们假设演化路径到高温端附近处于准静态时， $T_1^{(i)}$  即是物体在热机完成  $i$  轮冲程后的温度。根据 Carnot 定理，总是有

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} + \frac{Q_2^{(i)}}{T_2} \right) \leq 0$$

这里  $Q_1^{(i)}$  是在  $T_2 \rightarrow T_1^{(i)}$  阶段，从高温物体  $T_1$  吸收的热量，而  $Q_2^{(i)}$  是在  $T_1^{(i-1)} \rightarrow T_2$  阶段从低温热库吸收的热量，我们记  $\sum_{i=1}^N Q_2^{(i)} = Q_2$  是整个演化路径上从低温热库吸收的总热量，于是我们就有

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} \leq -\frac{Q_2}{T_2} \quad (1.44)$$

下面我们改以高温物体作为系统，由于假设了热机在高温端附近处于准静态，因此当热机处于  $T_1^{(i)}$  节点时，物体也处在  $T_1^{(i)}$  节点。我们认为物体在整个演化路径的各个微元上放出的热量，都被热机完全吸收，于是我们发现

$$\sum_{i=1}^N \frac{-Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} = \Delta S = S_2 - S_1$$

这里  $S_2, S_1$  是物体在整个演化过程的终点和起点处的绝对熵。于是(1.44)就可以被改写为

$$S_1 - S_2 \leq -\frac{Q_2}{T_2}$$

从而有

$$Q_2 \leq -T_2(S_1 - S_2)$$

由于热机在整个过程中从物体吸取了  $Q$  的热量，因此热机对外输出的功  $W$ ，满足

$$W = Q + Q_2 \leq Q - T_2(S_1 - S_2)$$

因此，热机所能输出的最大功为  $W_{max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$

□

**Proof Method II.** 我们也可以这样考虑这个问题。当我们把高温物体、热源和热机共同视为一个孤立系统时，我们将要求总的熵变  $\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c \geq 0$ ，这里  $\Delta S_a, \Delta S_b, \Delta S_c$  分别代表高温物体、热机和低温热源在整个过程中的熵变。

由于低温热源是无穷大热库，因此我们可以认为热机的每个冲程都从低温热源的温度  $T_2$  出发，在完成一轮 Carnot 循环以后又回到  $T_2$ ，从而构成完整的循环。由于初末状态相同，因此热机的熵变  $\Delta S_b = 0$ 。而由于低温热库是无穷大热库，因此在整个演化过程中满足等温条件，从而以低温热源为系统，我们有

$$\Delta S_c = \frac{-Q_c}{T_2}$$

这里  $Q_c$  是以热机为系统时，热机从低温热源吸收的热量。注意到，以热机为系统时，我们有热力学第一定律

$$\Delta U = Q + Q_c + W = 0$$

这里  $W$  是相对于热机系统的外界对热机做功，因此我们有  $Q_c = -Q - W$ ，于是  $\Delta S_c = \frac{Q + W}{T_2}$ 。因此由熵增原理，我们得到

$$\Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c = (S_2 - S_1) + \frac{Q + W}{T_2} \geq 0$$

得到

$$W \geq -T_2(S_2 - S_1) - Q$$

因此，热机系统所能输出给外界的最大功为

$$W_{max} = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

□

**Homework13** 设有两个温度相同的物体，等压热容  $C_p$  均为常量。现令一制冷机在两个物体之间工作，使其中一个物体降温到  $T_2$ ，假设两个物体都维持在定压下，并且不发生相变。根据熵增原理求证：此过程所需要的最小功为

$$W_{min} = C_p \left( \frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right)$$

**Proof.** 仍然将这两个物体与热机共同视为一个孤立系统，于是  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_0 \geq 0$ ，这里  $\Delta S_1, \Delta S_2$  分别是升温物体和降温物体的熵变， $\Delta S_0$  是制冷机系统的熵变。如果我们认为制冷机仍然严格地在进行循环过程，那么有  $\Delta S_0 = 0$

**Question** 制冷机此时真的能严格地做循环，回到初始状态吗？这里不像上一道题一样有恒定不变的热源。

我们假设升温物体温度升高到  $T_1$ ，从而两物体的熵变分别为

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_{T_i}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_1} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1}{T_i} \\ \Delta S_2 &= \int_{T_i}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_i}\end{aligned}$$

因此我们有

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_1 T_2}{T_i^2} \geq 0$$

从而有

$$T_1 \geq \frac{T_i^2}{T_2}$$

于是，如果我们认为制冷机做完整循环，那么就有

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = 0$$

这里  $Q_1, Q_2$  是制冷机从两个物体吸收的热量。分别以两个物体作为系统，作为等压过程，有

$$-Q_1 = C_p(T_1 - T_i) \quad -Q_2 = C_p(T_2 - T_i)$$

因此我们得到

$$W = -Q_1 - Q_2 = C_p(T_1 + T_2 - 2T_i) \geq C_p \left( \frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right)$$

□

**Homework14** 简单系统有两个独立参量，如果以  $T, S$  作为独立参量，可以用纵坐标表示温度  $T$ ，横坐标表示熵值  $S$ ，构成 TS 图来描述准静态演化。给出可逆 Carnot 循环过程的曲线，并阐述利用 TS 图计算效率的方法。

**解.** Carnot 循环的 TS 图已经在前文给出，它的基本模式如图 1.22 所示 可逆热机的效率为  $\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_l + Q_h}{Q_h}$ 。其中  $Q_l$  是  $T_2$  等温线线下面积的负值，而  $Q_h$  是  $T_1$  等温线线下面积，因此效率的计算即为这一循环过程在 TS 图上围出的面积与  $T_1$  等温线线下面积的比值。

□

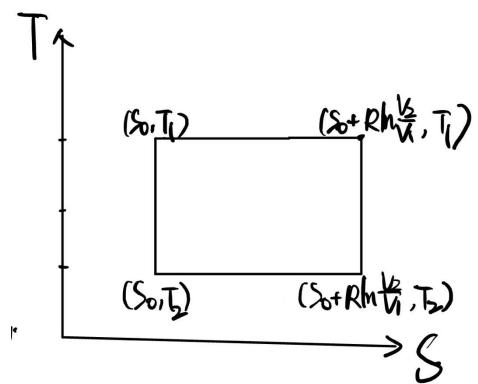


图 1.22: Carnot 循环的 TS 图基本模式, 它的等温过程由两条水平线给出, 绝热过程由两条竖直  
线给出, 线下面积为热机吸热量



## 第二章 单元单相系统的热力学

在本章中，我们将讨论最基本的简单系统的热力学性质。在不加声明时，我们一般认为讨论的热力学演化行为都是可逆的。对于只有一种组元和一个相的简单系统，各种热力学函数在热平衡时的取值往往只需要用两个状态参量就能够被完全确定，这是我们讨论简单系统热力学性质的基础。另外，没有特殊说明的情况下，我们所讨论的系统总是气体系统，并且外界对系统的做功形式只有体积功。

### 2.1 封闭气体系统热力学基本微分方程

最重要的几个描述系统平衡态性质的状态函数为内能  $U$ ，焓  $H$ ，自由能  $F$  和 Gibbs 自由能  $G$ 。而最重要的几个描述系统所处平衡态的状态参量为气体系统的压强  $p$ ，温度  $T$ ，体积  $V$  和熵  $S$ 。其中由于所有系统演化都默认是准静态的，因此气体系统的压强  $p$  一般都等于外压。现在我们要讨论这些状态函数和状态参量之间的一些微分关联。

#### 2.1.1 从内能、焓、自由能、Gibbs 函数出发给出的微分关联

##### A. 内能

我们已经有了可逆过程中内能  $U$  的微分表达式

$$dU = TdS - pdV \quad (2.1)$$

因此，这里我们认为  $U = U(S, V)$ ，从而我们显然有全微分形式

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (2.2)$$

对比(2.1)(2.2)两式，我们就能得到

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (2.3)$$

两边再次对各自的不变量求偏导，发现

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

我们就能得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (2.4)$$

## B. 焓

焓  $H = U + pV$  是状态函数，我们对它的定义做全微分

$$dH = dU - pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (2.5)$$

这里我们用到了内能的全微分形式(2.1)。由此我们可以认为  $H = H(S, p)$ ，于是可以类似地给出全微分表达

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (2.6)$$

对比(2.5)(2.6)，我们就给出

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (2.7)$$

同样地，(2.7)分别对不变量微分，得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (2.8)$$

## C. 自由能

自由能  $F = U - TS$  是状态函数，从而有全微分形式

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (2.9)$$

因此  $F = F(T, V)$ ，从而具有标准全微分形式

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.10)$$

对比(2.9)(2.10)形式，我们就能得到

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (2.11)$$

进一步两边对各自的不变量微分，我们就能得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.12)$$

## D.Gibbs 自由能

Gibbs 自由能被定义为  $G = U - TS + pV$ ，两边做全微分，可以得到

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= -SdT + Vdp \end{aligned} \quad (2.13)$$

这意味着我们有  $G = G(T, p)$ , 从而有标准全微分形式

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.14)$$

对比(2.13)(2.14), 我们就能得到

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.15)$$

两边再对不变量微分, 就可以得到

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.16)$$

### E.\* 几种状态函数的微分关系与 Legendre 变换

在微分学中, 有一类常用的全微分关系  $d(xy) = xdy + ydx$ , 我们称在这个全微分关系下的两个变量  $x, y$  为所谓的共轭变量。从这个全微分关系中, 我们发现

$$xdy = d(xy) - ydx$$

这个关系式被称为所谓的 **Legendre 变换**, 它是从复合函数微分关系得到的非常 Trivial 的结果, 但是在物理学的各种领域都在被潜移默化地使用。一种最常见的使用是在矢量分析中, 由全微分项  $d(xy)$  总是能给出边界条件的信息。

现在我们重新考察热力学第一定律  $dU = TdS - Vdp$ , 我们发现事实上  $T, S$  和  $p, V$  就是两对共轭变量, 它们在一起给出能量量纲。因此从这个式子出发, 我们可以给出若干种 Legendre 变换。首先, 我们将  $T, S$  调换, 于是得到

$$dU = d(TS) - SdT - pdV$$

由此, 我们得到

$$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV$$

此即为自由能的热力学微分关系。我们也可以将  $p, V$  调换, 于是我们得到

$$d(U + pV) = dH = TdS + Vdp$$

那么自然地我们也可以将二者同时调换, 从而得到

$$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp$$

因此, 事实上对于  $H, F, G$  的热力学基本微分关系都仅仅是热力学第一定律的 Legendre 变换, 它们彼此之间是等价的。这些 Legendre 变换的结果, 将微观关系中的基本状态参量做了改变。而前面所得到的 Maxwell 关系, 实际上是全微分必要条件  $\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i}$  的结果。关于全微分必要条件, 我们会在 8.1.3 中详细讲解。

### 2.1.2 Maxwell 关系

我们来汇总我们目前为止得到的结果

$$\begin{array}{ll}
 U = U(S, V) \quad dU = TdS - pdV & \left\{ \begin{array}{l} T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \\ p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{array} \right. \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\
 H = U + pV \quad dH = TdS + Vdp & \left\{ \begin{array}{l} T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \\ V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \end{array} \right. \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\
 F = U - TS \quad dF = -SdT - pdV & \left\{ \begin{array}{l} S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{array} \right. \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\
 G = F + pV \quad dG = -SdT + Vdp & \left\{ \begin{array}{l} S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \\ V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \end{array} \right. \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p
 \end{array} \tag{2.17}$$

第一列是四个状态函数  $U, H, F, G$  的定义，第二列是这四个状态函数所满足的微分方程。第三列是从状态函数的微分得到的状态参量所满足的方程。第四列是导出的状态参量之间所满足的微分方程，它们的关系被称之为所谓的 Maxwell 关系。在实验上，压强  $p$ ，体积  $V$ ，温度  $T$  总是容易测量的状态参量，而熵不是。因此这四个 Maxwell 关系将很容易测量的偏微分和不能测量的偏微分建立了联系。

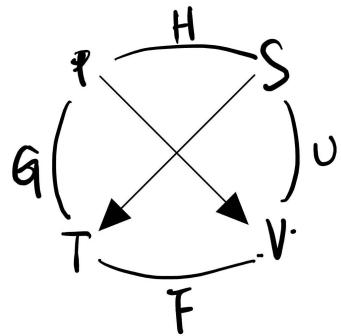


图 2.1: Maxwell 关系的图示。构建方法是把  $p, V$  和  $T, S$  这两对分别放在对角线上，对角线从  $p$  指向  $V$  以及从  $S$  指向  $T$ 。

为了方便记忆 Maxwell 关系，我们可以建立如图所示的关系网络。在网络上，四个顶点是四个状态参量，而连线上是在基本微分关系中以顶点的状态参量的状态函数。则在同一条边上，某状态参量对另外一个状态参量的偏微分，即是对边上对应的状态参量对另一个对应状态参量的偏微分，而偏微分中的不变量，是作为分子的状态参量的对角线指向的状态参量。同时，如果是逆着箭头指向时，偏微分要同时加一个负号。

**Homework1** 设想封闭气体<sup>1</sup>的自由能具有如下形式

$$F = -\frac{n^2 a}{V} - nRT \ln(V - nb) + J(T)$$

这里  $J$  只是温度  $T$  的函数,  $V, n$  分别是气体的体积和摩尔数,  $a, b$  是常数, 请给出气体压强的表达式

解. 注意到, 对于自由能  $F$  来说有基本微分关系

$$dF = -pdV - SdT$$

我们选用  $T, V$  作为状态参量, 于是系统的压强  $p$  有

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{n^2 a}{V^2} - \frac{nRT}{V - nb}\right) = \frac{nRT}{\ln(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

□

**Homework2** 设某封闭<sup>2</sup>气体的 Gibbs 函数为

$$G = nRT \ln p + A + Bp + \frac{Cp^2}{2} + \frac{Dp^3}{2}$$

这里  $A, B, C, D$  是常数,  $T, p$  分别是气体的温度和压强, 请给出气体的状态方程  $f(p, V, T) = 0$

解. 我们已经了解  $dG = Vdp - SdT$ 。因此我们可以对该气体的 Gibbs 函数表达式  $G(T, p)$  做全微分, 于是有

$$dG = nR \ln p dT + \left( \frac{nRT}{p} + B + Cp + \frac{3}{2}Dp^2 \right) dp$$

对比  $dp$  的系数, 我们得到

$$V = \frac{nRT}{p} + B + Cp + \frac{3}{2}Dp^2$$

由于这个表达式只涉及到系统的三个基本状态参量  $p, V, T$ , 因此可以作为该气体的状态方程。 □

**Homework3** 范德瓦尔斯气体经历等温膨胀, 体积从  $V_1$  变到  $V_2$

(a) 给出该过程中气体的自由能变

解. 气体系统自由能的微分表达为

$$dF = -pdV - SdT$$

考虑到演化路径满足等温条件, 于是我们有

$$d_T F = -pd_TV$$

---

<sup>1</sup>系统封闭的条件在原题中没有给出, 加上这个条件应该更为严谨

<sup>2</sup>原题没有认定气体系统是封闭的, 更为严谨应该补充这一点

这里  $d_T$  是满足等温约束的热力学演化路径微元。另一方面，范德瓦尔斯气体的状态方程为

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

这里  $n$  是气体系统的摩尔数，从而我们得到

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (2.18)$$

于是系统的自由能变为

$$\Delta F = \int_{V_1}^{V_2} d_T F = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{d_T V}{V - nb} + an^2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{d_T V}{V^2} = -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

□

(b) 用  $V_1, V_2$  表示系统的内能变化

解. 自由能的表达式为  $F = U - TS$ ，因此我们有  $U = F + TS$ ，从而

$$d_T U = d_T F + T d_T S + S d_T T = d_T F + T d_T S \quad (2.19)$$

我们以  $T, V$  作为状态变量，从而有

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

最后一个等号用到了 Maxwell 关系。而根据范德瓦尔斯气体状态方程(2.18)，我们有

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

代回到(2.19)，我们就有

$$d_T U = d_T F + \frac{nRT}{V - nb} d_T V$$

于是我们对  $V_1$  到  $V_2$  的等温路径做积分，得到

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta F + nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{d_T V}{V - nb} = -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \\ &= an^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \end{aligned}$$

□

**Homework4** 设 1mol 气体的 Gibbs 函数为

$$G = RT \ln \frac{p}{p_0} - A(T)p$$

这里  $A$  是温度  $T$  的函数， $p$  是气体的压强

(a) 请给出气体的状态方程

解. Gibbs 函数的基本微分形式

$$dG = Vdp - SdT \quad (2.20)$$

由于作为状态方程, 要求只和三种基本状态参量  $p, V, T$  有关, 因此我们可以给出

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p} - A(T) \quad (2.21)$$

此即为该气体的状态方程  $\square$

(b) 请给出气体的熵的表达式

解. 同样从(2.20)中可以得出

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = p \frac{dA}{dT} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

$\square$

(c) 请给出气体的自由能

解. 注意到  $F = U - TS = (U + pV - TS) - pV = G - pV$ , 因此我们有

$$F = RT \ln \frac{p}{p_0} - Ap - pV$$

一般而言, 自由能用  $T, V$  作为状态参量更加自然。于是根据状态方程(2.21), 我们得到

$$p = \frac{RT}{V + A}$$

从而有

$$F = RT \ln \frac{RT}{p_0(V + A)} - \frac{ART}{V + A} - \frac{VRT}{V + A} = RT \left( \ln \frac{RT}{p_0(V_A)} - 1 \right)$$

$\square$

**Homework5** 范德瓦尔斯气体和理想气体在初始状态有着相同的摩尔数<sup>1</sup>、温度和体积。现在假设两种气体分别经历了可逆等温压缩过程, 试问哪种气体的熵变更大

**Proof.** 我们假设两种气体分别经历了  $(V_1, T) \rightarrow (V_2, T)$  的演化路径, 作为压缩过程, 我们要求  $V_2 < V_1$ 。在等温约束下, 熵变为

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

这里第二个等号用到了 Maxwell 关系。对于理想气体来说, 我们有

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{V} = \frac{R}{V}$$

因此理想气体系统的熵变为

$$\Delta S_1 = \int_{V_1}^{V_2} d_T S = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{d_T V}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

$\square$

<sup>1</sup>原始作业里头要求的是压强不变, 但这个时候两种气体的摩尔数不同, 这相当难做, 所以改成了摩尔数相同

而对于范德瓦尔斯气体，有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

因此范德瓦尔斯气体的熵变为

$$\Delta S_2 = \int_{V_1}^{V_2} d_T S = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{d_T V}{V-b} = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}$$

我们注意到

$$\frac{V_2-b}{V_1-b} - \frac{V_2}{V_1} = \frac{b(V_2-V_1)}{V_1(V_1-b)}$$

由于  $b$  作为体积修正，总是应当有  $V_1-b > 0$ ，并且我们假定了  $V_2 < V_1$ ，因此我们有  $\frac{V_2-b}{V_1-b} < \frac{V_2}{V_1}$ ，从而  $\Delta S_2 = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} < R \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta S_1 < 0$ 。因此，范德瓦尔斯气体的熵变更大。

### 2.1.3 封闭真实气体系统的热容

有了前面我们得到的一系列封闭系统的热力学微分方程以及 Maxwell 关系，我们重新考察气体两种热容的表达

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

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

这里我们用到了  $(dU)_V = (TdS + pdV)_V = (TdS)_V$  以及  $(dH)_p = (TdS + Vdp)_p = (TdS)_p$

在前面我们通过焦耳定律得到了理想气体的内能  $U$  与体积  $V$  的关系，下面我们重新考察这一点。我们选取  $T, V$  为状态变量，于是内能和体积可以被写成全微分形式

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.22)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.23)$$

将(2.23)代入  $dU = TdS - pdV$ ，我们就能得到

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - pdV \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right) dV \\ &= C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV \end{aligned}$$

对比(2.22)，我们得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.24)$$

第二个等号用到了 Maxwell 关系(2.12)，从而我们有

$$dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

我们考虑理想气体，此时我们有  $pV = nRT$ ，于是我们得到

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \left( \frac{\partial nRT/V}{\partial T} \right)_V - p = \frac{TnR}{V} - p = p - p = 0 \quad (2.25)$$

这意味着内能  $U$  是和体积  $V$  无关的。这一点对于非理想气体，例如范德瓦尔斯气体，是不成立的。范德瓦尔斯气体的状态方程(1.4)为  $\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$ ，即有  $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$ ，于是

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \cdot \frac{R}{V - b} - p = \left( p + \frac{a}{V^2} \right) - p = \frac{a}{V^2} > 0$$

这意味着在真实气体系统中，内能  $U$  会随着气体体积  $V$  的增大而增大。这是可以理解的，因为真实气体系统要考虑分子间作用力，当体积增大时，分子间势能增大，从而导致内能增大。

下面我们考察焓值  $H$  与压强  $p$  的关系，这里我们以  $T, p$  为状态参量，从而有全微分表达

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.26)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.27)$$

将(2.27)代入焓值的微分方程  $dH = TdS + Vdp$

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] + Vdp \\ &= C_p dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \\ &= C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \end{aligned} \quad (2.28)$$

这里用到了 Maxwell 关系(2.16)，改换成了和状态方程有关的全微分的形式。对比(2.26)，我们得到

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

对于理想气体来说， $pV = nRT$ ，因此我们有

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial nRT/p}{\partial T} \right)_p = V - \frac{nRT}{p} = 0$$

这一点对于范德瓦尔斯气体不再成立，范德瓦尔斯气体给出的结果比较复杂，这里不再赘述（笔者没算）

我们已经给出  $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ ,  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ , 于是我们就可以有

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

我们希望能将其改造成与可测量的物理量相关的表达式。由于  $S = S(T, p) = S(T, V(T, p))$ , 因此我们有

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

从而我们得到

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.29)$$

这两个偏微分都是状态方程, 从而可以与可测量的物理量衔接。

我们定义  $\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha$  为所谓的等压膨胀系数, 注意这里等压膨胀系数依赖于两个状态参量。选用温度  $T$  和压强  $p$  作为状态参量, 于是  $V = V(T, p)$ , 从而有全微分  $dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$ 。当保持体积不变时, 我们就能得到两个状态参量之间所满足的偏微分

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

我们定义  $-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \kappa$  为所谓的等温压缩系数, 注意这里等温压缩系数依赖于两个状态参量, 于是我们得到

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa}$$

将上式与等压膨胀系数的表达式代入到(2.29), 我们最终得到

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$$

这是对于任意气体系统都成立的, 注意到这时不再是一个简单的气体常数, 并且热容之差还是一个温度的函数, 我们会发现在接近零温时, 两种热容接近一致, 这暗含了热力学第三定律的思想, 我们会在 5.5.2 讨论热力学第三定律时给出更详细的说明。

#### Homework6 证明

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

并由此给出

$$C_V = C_V^0 + T \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad C_p = C_p^0 - T \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp$$

据此证明: 理想气体的定容热容和定压热容都只是温度的函数

**Proof.**

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (2.30)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[ T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \right]_T = T \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \right]_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right]_p = -T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

因此沿着等温路径积分，就有

$$C_V = C_V^0 + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV \quad C_p = C_p^0 - T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dV$$

对于理想气体，满足状态方程  $pV = nRT$ ，因此有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

从而有

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$$

因此理想气体的两种热容都只是温度的函数。  $\square$

**Homework7** 证明范德瓦尔斯气体的定容热容只是温度的函数，与体积无关。

**Proof.** 范德瓦尔斯气体满足状态方程

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

从而有

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

由此，我们有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

根据(2.30)，我们有

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

因此范德瓦尔斯气体的热容与体积无关。  $\square$

## 2.2 封闭气体系统的几种典型热力学演化

在本节中，我们将要讨论封闭气体系统的三种典型热力学演化路径分别是等内能膨胀、可逆绝热膨胀以及节流过程。这三种热力学演化路径分别约束内能  $U$ 、熵函数  $S$  以及焓值  $H$  保持不变。

### 2.2.1 等能过程<sup>1</sup>

下面我们考察一个具体的热力学演化路径，即气体的绝热自由膨胀过程。由于系统绝热，并且要求气体自由膨胀，因此我们有  $\delta W = 0, \delta Q = 0$ ，从而要求  $dU = 0$ ，即这是一个等内能过程。我们要讨论温度  $T$  与体积  $V$  在这个过程中的变化。为此，我们以温度  $T$  和体积  $V$  为状态参量，从而  $U = U(T, V)$ ，因此我们要求

$$dU = C_V(T)dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \stackrel{!}{=} 0$$

于是我们就得到

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{C_V(T)} \left( T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right)$$

如果我们考察理想气体，此时  $pV = RT$ ，于是我们得到

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0$$

因此在这个过程中， $dT = 0$ 。这是符合理想气体的结论的，因为我们知道对于理想气体来说，内能只与温度有关，因此内能不变，系统温度一定也不会变化。但是系统的熵一定是增大的，因为这是一个绝热的不可逆过程。

下面我们考察范德瓦尔斯气体。此时状态方程为

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

于是我们可以得到

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V - b} - p = \frac{a}{V^2} > 0$$

从而

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{C_V(T)} \frac{a}{V^2} < 0$$

这意味着，由范德瓦尔斯描述实际气体，经历绝热自由膨胀以后，气体系统的温度是下降的。降温的大小为

$$\Delta T = - \int_T^{T_0} \frac{1}{C_V(T)} \frac{a}{V^2} dT \approx \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) < 0$$

这个式子约等号的成立要求  $T_0$  与  $T$  足够接近，以至于  $C_V$  可以在这个很小的温度区间内近似为常数。这个现象也是可以被理解的，因为实际气体的分子之间是有相互作用的，表现为吸引力。因此气体膨胀时，分子间距离增大，导致势能增大。而由于我们已经要求内能在此过程中保持不变，因此分子平均动能就会减小，从而在宏观上表现为温度降低。

<sup>1</sup>这一节原始授课过程中讨论的是绝热自由膨胀，此时  $\delta Q = 0, \delta W = 0$ ，因此必然有  $dU = 0$ 。但是绝热自由膨胀不可逆，不能将内能写成  $dU = TdS - pdV$  的全微分形式。考虑到在下面的推导中只用到了  $U$  不变，所以我将约束放松到了内能不变，但是允许系统和外界有热量交换与做功

### 2.2.2 可逆绝热膨胀

前面我们讨论的是气体的自由膨胀，在那时我们要求内能始终保持不变。现在，我们要求气体做可逆的绝热膨胀，此时我们要求  $dS = 0$ 。于是我们有

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

从而我们得到

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = - \frac{-\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p/T} = \frac{T}{C_p} V \alpha > 0$$

这里第二个等号用到了 Maxwell 关系。上式意味着当我们增大体积时，气体的压强会随之减小，则根据上式，此过程中系统的温度也会降低。这是自然的结果，因为在可逆绝热过程中，气体膨胀对外做功，内能减小，则温度降低。

### 2.2.3 Joule-Thomson 实验与节流过程

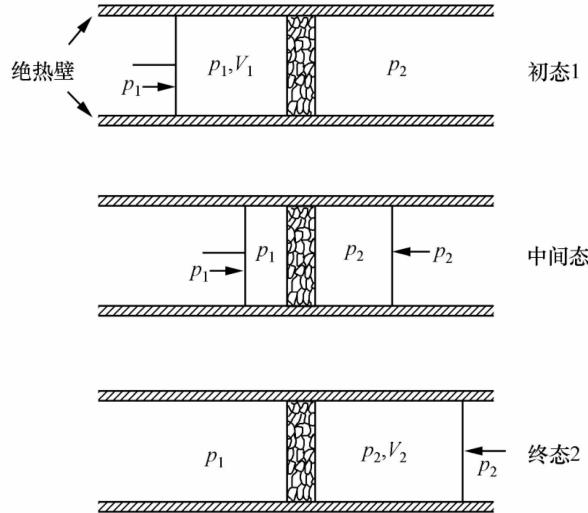


图 2.2: Joule-Thomson 实验中气体系统所经历的过程

如图 2.2 所示，我们假设整个系统是对外绝热的，多孔塞两边保持一定的压强  $p_1 > p_2$ ，气体从高压一端不断缓慢地压入低压一端，这个过程称之为所谓的节流过程，我们要考察当气体系统完全从多孔塞左侧压入右侧以后，气体系统温度发生的变化。

由于整个气体系统是绝热的，因此  $\delta Q = 0, \Delta U = W$ 。外界对系统所做的功为  $W = p_1 V_1 - p_2 V_2$ ，从而有  $U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$ ，我们发现这意味着气体系统始终有  $H_2 = H_1$ 。

如果我们令  $p_2 \rightarrow p_1, V_2 \rightarrow V_1$ ，那么气体系统从左侧来到右侧的过程就可以视为一段满足等焓约束的热力学路径微元。进而如果我们重复无穷多次节流过程，我们就可以实现气体系统的等焓演化，所以下面我们就要研究在经历了一段等焓过程以后，气体系统的温度  $T$  发生的变化。

我们  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  定义为所谓的**焦汤系数**  $\mu$ , 即

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

它的物理意义是在一段等焓过程中, 系统温度  $T$  随系统压强  $p$  的改变程度。我们希望得到焦汤系数  $\alpha$  在不同的  $p, T$  平衡态下的取值, 为此我们以  $T, p$  为状态参量, 从而有

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \stackrel{!}{=} 0$$

从而我们得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

而根据前文, 我们已经得到  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , 从而我们得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$

根据等压膨胀系数  $\alpha$  的定义, 我们有  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V$ , 从而我们得到

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

一个最简单的例子是理想气体情形, 此时根据等压膨胀系数的定义, 我们有  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}$ , 因此我们有  $\mu = 0$ , 即理想气体完成节流过程, 不会有温度变化。

接下来我们考虑用范德瓦尔斯方程描述的实际气体, 将体积项  $(V - b)$  中的体积用其他部分表示, 则

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{pV} + b + \frac{ab}{pV^2}$$

等号右边的非体积项的体积  $V$  用零级近似 (理想气体近似)  $\frac{RT}{p}$  来代替, 我们近似得到

$$V \approx \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2 T^2}$$

从而得到  $V$  的解析表达式, 从而我们得到

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2 T^2}$$

于是我们就能得到

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left( \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2 T^2} \right) = \mu(T, p) \quad (2.27)$$

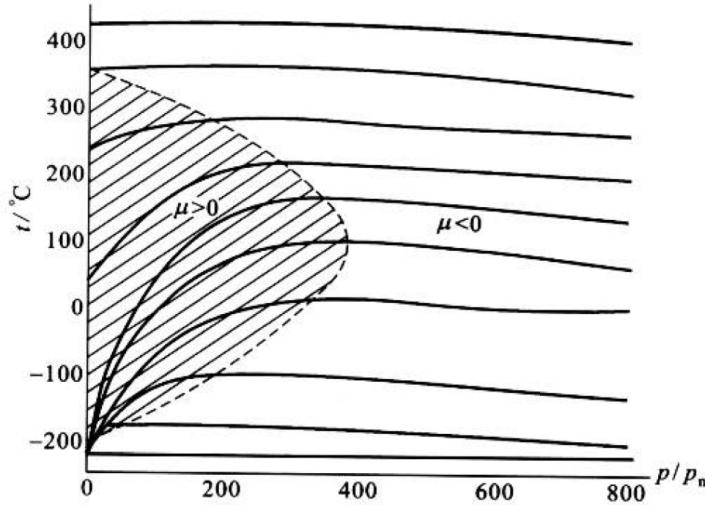


图 2.3:  $p,T$  相图, 阴影区域为  $\mu > 0$  的致冷区, 其他区域是  $\mu < 0$  的致热区, 图中各个曲线是等焓线。可以发现在致冷区, 随着压强的减小, 温度总是在降低。

从而焦汤系数  $\mu$  会随着气体的压强  $p$  和温度  $T$  的变化而变化。这里  $\mu$  有可能大于零, 也有可能小于零。

我们以  $T,p$  为坐标轴构建相图, 如图 2.3 所示。图中各个曲线是等焓线, 描述等焓过程。在不同的初始压强和初始温度下, 我们会得到不同的结果, 气体温度可能上升也可能下降。我们考察满足  $\mu = 0$  的各个平衡态  $(T_{inver}, p_{inver})$ , 从(2.27)可以得到, 对于范德瓦尔斯气体来说,

$$T_{inver}^2 - \frac{2a}{Rb} T_{inver} + \frac{2ap_{inver}}{R^2} = 0 \quad (2.28)$$

从而得到一条  $T_{inver}(p_{inver})$  反转曲线。这条曲线区分了等焓过程的致冷区和致热区, 可以发现在致冷区以内, 沿着等焓线压强降低时 (注意: 实验上实现节流过程默认气体压强逐渐减小), 温度下降。在这条曲线上的  $T$  即为反转温度  $T_{inver}$ 。致冷区范围的最大压强  $p_0$  被称为临界压强, 每个低于临界压强的压强  $p$  都对应着两个反转温度。

节流过程的重要意义是可以实现低温环境的构建和气体液化的液化。当气体系统处在致冷区时, 我们就可以通过节流过程不断地使气体降温。

## 2.3 基本热力学函数的确定与特性函数

对于一个简单系统来说, 从热平衡定律和热力学第一第二定律, 分别引入了物态方程、内能函数、熵函数这三个状态函数。这三个状态函数构成了系统的最基本热力学函数, 也就是说对于一个热力学系统, 如果我们给出了它的物态方程、内能函数和熵函数的表达形式, 那么其他的平衡态热力学量都可以从这三个函数中给出。

### 2.3.1 内能函数与熵函数的积分表达

我们假定以温度  $T$ , 体积  $V$  为状态参量, 并给出状态方程  $p = p(T, V)$ , 通过状态方程和等容热容, 我们可以给出

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + \left( T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV \\ dS &= \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned} \quad (2.29)$$

这里(2.29)来自于

$$dS(V, T) = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{1}{T} \cdot T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dV$$

从而的系统的内能函数和熵函数为

$$U(T, V) = U_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \left( C_V dT' + \left[ T' \left( \frac{\partial p'}{\partial T'} \right)_{V'} - p \right] \right) dV' \quad (2.30)$$

$$S(T, V) = S_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \left( \frac{C_V}{T'} dT' + \left( \frac{\partial p'}{\partial T'} \right)_{V'} dV' \right) \quad (2.31)$$

因此只要知道了状态方程和热容  $C_V$ , 就能给出系统的内能函数和熵函数, 于是其他的热力学函数都可以利用热力学微分关系, 从内能和熵中导出。

如果以温度  $T$  和压强  $p$  为状态参量, 状态方程  $V = V(T, p)$  已经给出, 于是我们就能得到

$$\begin{aligned} dH &= C_p dT + \left( V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dp \\ dS &= \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \end{aligned}$$

从而得到

$$H(T, p) = H_0 + \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} \left( C_p dT' + \left[ V' - \left( \frac{\partial V'}{\partial T'} \right)_{p'} \right] dp' \right) \quad (2.32)$$

$$S(T, p) = S_0 + \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} \left[ \frac{C_p}{T'} dT' - \left( \frac{\partial V'}{\partial T'} \right)_{p'} dp' \right] \quad (2.33)$$

因此。一旦我们知道状态方程和系统的等压热容函数  $C_p$ , 我们也能求出系统的内能函数和熵函数, 从而得到系统的所有热力学函数。

### 2.3.2 理想气体系统的热力学函数

下面我们考察理想气体, 但是在这里我们先不认定理想气体的热容是常数。我们很容易给出其状态方程  $pV = RT$ , 从而根据(2.25), 我们有  $dU = C_V dT$ , 从而

$$U = \int_{T_0}^T C_V(T') dT' + U_0 \quad (2.34)$$

对于熵函数，则有

$$dS = \frac{1}{T}dU + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

从而有

$$S(T, V) = S_0 + \int_{T_0}^T C_V(T') \frac{dT'}{T'} + \int_{V_0}^V \frac{nR}{V'} dV' = S_0 + \int_{T_0}^T C_V \frac{dT'}{T'} + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad (2.35)$$

当然，我们也可以从(2.33)出发，得到以  $T, p$  为状态参量的熵函数表达式

$$S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT'}{T'} - \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p'} dp' = C_p \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} - nR \int_{p_0}^p \frac{dp'}{p'} = S_0 + \int_{T_0}^T C_p \frac{dT'}{T'} - nR \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.36)$$

理想气体的焓值为

$$H = H_0 + \int_{T_0}^T C_p(T') dT' \quad (2.37)$$

理想气体的自由能为

$$\begin{aligned} F &= U - TS = \int_{T_0}^T C_V(T') dT' - T \left( \int_{T_0}^T C_V \frac{dT'}{T'} - nR \ln \frac{V}{V_0} \right) + U_0 - TS_0 \\ &= T \left( \frac{1}{T} \int_{T_0}^T C_V dT' - \int_{T_0}^T C_V \frac{dT'}{T'} \right) - nRT \ln \frac{V}{V_0} + U_0 - TS_0 \\ &= -T \int_{T_0}^T \frac{dT'}{(T')^2} \int_{T_0}^{T'} C_V(T'') dT'' - nRT \ln \frac{V}{V_0} + U_0 - TS_0 \end{aligned} \quad (2.38)$$

这里第三行的等号用到了分部积分方法，即  $\Delta(xy) = \int x dy + \int y dx$ 。如果我们取  $x(T) = \frac{1}{T}, y(T) = \int_{T_0}^T C_V(T') dT'$ ，那么就有

$$d(xy) = \frac{1}{T}d \left( \int_{T_0}^T C_V(T') dT' \right) + \int_{T_0}^T C_V T' dT' d \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{C_V(T)dT}{T} + -\frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T C_V(T') dT'$$

因此我们有

$$x(T)y(T) - x(T_0)y(T_0) = \frac{1}{T} \int_{T_0}^T C_V(T') dT' = \int_{T_0}^T C_V(T') \frac{dT'}{T'} - \int_{T_0}^T \frac{dT'}{(T')^2} \int_{T_0}^{T'} C_V(T'') dT''$$

因此我们得到

$$\frac{1}{T} \int_{T_0}^T C_V dT' - \int_{T_0}^T C_V \frac{dT'}{T'} = - \int_{T_0}^T \frac{dT'}{(T')^2} \int_{T_0}^{T'} C_V dT''$$

Gibbs 函数为

$$\begin{aligned} G &= H + pV = \int_{T_0}^T C_p dT' - T \int_{T_0}^{T'} C_p \frac{dT'}{T'} + nRT \ln \frac{p}{p_0} + H_0 - TS_0 \\ &= -T \int_{T_0}^T \frac{dT'}{(T')^2} \int_{T_0}^{T'} C_p dT'' + nRT \ln \frac{p}{p_0} + H_0 - TS_0 \end{aligned} \quad (2.39)$$

特别地，对于单位摩尔数系统的 Gibbs 函数，即为所谓的**化学势**。下面我们假设温度变化不大，从而理想气体系统的两种热容可以视为常数，于是内能函数、熵函数、焓值、自由能和 Gibbs 函数的积分形式又可以被进一步化简。对于内能函数，将(2.34)积出来，我们有

$$U = C_V T + (U_0 - C_V T_0)$$

将(2.35)(2.36)积出来，熵函数则有

$$\begin{aligned} S &= C_p \ln T - nR \ln p + (S_0 - C_p \ln T_0 + nR \ln p_0) \\ &= C_V \ln T + nR \ln V + (S_0 - C_V \ln T_0 - nR \ln V_0) \end{aligned}$$

将(2.37)积出来，我们得到焓值为

$$H = C_p T + (H_0 - C_p T_0)$$

将(2.38)积出来，我们得到自由能为

$$\begin{aligned} F &= -TC_V \int_{T_0}^T \left( \frac{dT'}{T'} - T_0 \frac{dT'}{(T')^2} \right) - nRT \ln \frac{V}{V_0} + U_0 - TS_0 \\ &= -TC_V \ln T + TC_V - nRT \ln \frac{V}{V_0} + U_0 - TS_0 + TC_V \ln T_0 - T_0 C_V \\ &= -TC_V \ln T + TC_V - nRT \ln V + (U_0 - TS_0 + TC_V \ln T_0 - T_0 C_V + nRT \ln V_0) \end{aligned}$$

将(2.39)积出来，我们得到理想气体 Gibbs 函数为

$$G = -TC_p \ln T + TC_p + nRT \ln p + (U_0 - TS_0 + TC_p \ln T_0 - T_0 C_p - nRT \ln p_0)$$

如果我们考虑 1mol 气体，则化学势为

$$\mu = RT(\varphi + \ln p) \quad (2.40)$$

这里我们有

$$\varphi = -\frac{C_p}{R} \ln T + \frac{C_p - S_0}{R} + \frac{H_0 - T_0 C_p - RT \ln p_0}{RT}$$

### 2.3.3 特性函数

对于一个简单系统，我们发现如果适当选择独立的状态参量，那么只需要一个状态函数就可以确定简单系统的全部热力学函数，得到所有的平衡性质，这个函数被称为**特性函数**。事实上，(2.17)的第二列就给出了各个特性函数以及它们所以来的状态参量，分别为  $U = U(S, V)$ ,  $H = H(S, p)$ ,  $F = F(T, V)$ ,  $G = G(T, p)$ 。

**Proof.** 首先我们证明  $U = U(S, V)$  是特性函数。我们只需要给出状态方程，内能以及熵的表达式，就可以得到系统的全部热力学性质。我们注意到

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

从而我们可以得到  $T = T(S, V)$ , 以及  $p = p(S, V)$ , 于是我们得到  $S = S(T, V), p = p(T, V)$ , 从而确定了熵函数以及状态方程。另外, 由于  $S = S(T, V), U = U(S, V)$ , 于是我们可以得到  $U = U(T, V)$ , 从而得到内能函数。由此我们可以证明  $U = U(S, V)$  是特性函数。

**Question** 这个反解过程一定是单值的吗?

同样地,  $H = H(S, p)$  也是特性函数。由  $dH = TdS + Vdp$ , 我们得到

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T(S, p) \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V(p, S)$$

从而可以反解得到  $S = S(T, p), V = V(p, T)$ , 前者是熵函数, 后者是状态方程, 而内能函数则有

$$U = H(S(T, p)) - pV(T, p)$$

于是内能函数、熵函数和状态方程都已给出, 因此  $H = H(S, p)$  是特性函数。

同样地,  $F = F(T, V)$  也是特性函数。由  $dF = -SdT = pdV$ , 得到

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

分别给出了熵函数以及状态方程。最后根据自由能的定义, 很容易得到

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = U(T, V) \quad (2.41)$$

从而得到了内能函数。因此  $F = F(T, V)$  是特性函数。

同样地,  $G = G(T, p)$  是特性函数。我们有基本微分方程  $dG = -SdT + Vdp$ , 从而得到

$$S = S(T, p) \quad V = V(T, p)$$

而内能为  $U = G + TS - pV$ , 于是得到

$$U = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = U(T, p) \quad (2.42)$$

□

(2.41)(2.42)两式被称为 **Gibbs-Helmholtz 方程**

因此, 研究简单系统热力学性质就有两种方法。一种是研究系统的状态方程、内能函数和熵值函数, 另外一种就是去研究系统的特性函数。

### 2.3.4 表面系统的热力学函数

表面系统的状态量为表面张力系数  $\sigma$  和表面积  $A$ , 热力学函数可以认为是这两个状态参量的函数。状态方程为  $f(\sigma, A, T) = 0$ , 并且我们知道  $\sigma$  与  $A$  是无关的, 因此我们有  $\sigma = \sigma(T)$ 。

我们选取热力学参量为  $T, A$ , 由于表面张力做功为  $\delta W = \sigma dA$ , 因此自由能微分关系可以利用  $p \rightarrow -\sigma, V \rightarrow A$  改写为

$$dF = -SdT + \sigma dA$$

可能会有的疑问来自自由能最初的微分关系是依赖于体积功的做功形式，这样直接的替换是否合理。这是合理的，因为自由能在定义上  $F = U - TS$  并不依赖于做功形式，而内能微分关系为  $dU = TdS + \delta W$ ，做功形式不一定是体积功。如果我们代入表面功  $\delta W = \sigma dA$ ，就有  $dU = TdS + \sigma dA$ ，从而  $dF = dU - TdS - SdT = \sigma dA - SdT$ ，也能给出这样的微分形式。因此特性函数为  $F = F(\sigma, A)$ ，并且有

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A \quad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T$$

由于  $\sigma$  与  $A$  无关，因此我们得到

$$F = \sigma A$$

于是得到熵值函数为

$$S = -\left(\frac{\partial \sigma A}{\partial T}\right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT} = S(T, A)$$

从而内能函数为

$$U = F + TS = A \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) = U(T, A)$$

于是，一旦我们了解  $\sigma(T)$  关系，就可以得到表面系统的全部热力学。

## 2.4 热辐射理论

### 2.4.1 辐射体的基本热力学函数

任何有限温的物体都会向外发射电磁波，这些电磁波包含各种频率  $\omega$ ，并且每种频率的电磁波的振幅和相位都是无规的，从而在空间上分布均匀，各向同性，这种向外发射电磁波的现象被称为**热辐射现象**，是物体之间传热的另一种形式。我们宣称有如下定理成立

**Theory 2.4.1.** 辐射体既会向外发射电磁波，也会吸收来自外界的电磁波。如果辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，那么辐射体的内能密度  $u = U/V$  只是辐射体的温度  $T$  的函数，与辐射体的其他性质无关，即平衡辐射的内能密度  $u$  是温度  $T$  的普适函数

**Proof.** 我们假设有如图 2.4 所示 A,B 两个空窖，窖内具有相同的温度，并且窖内存在热辐射。我们在 AB 连接处引入一个滤波片，使得只允许  $\omega$  附近的  $d\omega$  范围内的电磁波可以在 AB 之间转移。AB 空窖的内能密度，可以被写为

$$u_A = \int_0^\infty u_A(\omega) d\omega \quad u_B = \int_0^\infty u_B(\omega) d\omega$$

如果我们假设  $u_A(\omega) \neq u_B(\omega)$ ，那么能量就会从能量高的空窖向能量低的空窖辐射，使得前者的温度降低，后者的温度升高。但我们认为两个空窖温度相同，这会使得自发产生温度差，违背了热力学第二定律。因此空窖辐射的内能密度分布  $u_A(\omega)$  只是温度的函数。  $\square$

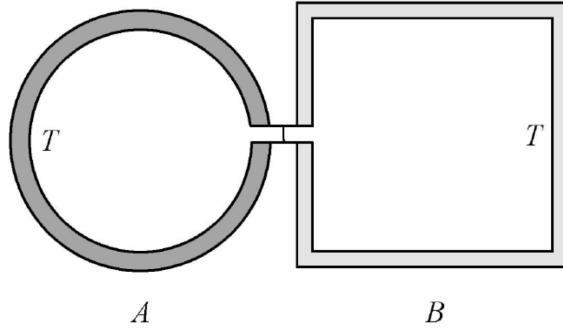


图 2.4: 两个空窖 AB 由一个小孔连通。小孔上有一个滤波片，只允许在  $\omega$  附近  $d\omega$  区间频率波段的电磁波通过

从而，空窖辐射作为热力学系统，当以  $T, V$  为状态参量，空窖的内能具有  $U(T, V) = u(T)V$  的形式。我们现在需要确定空窖的内能函数、熵函数以及状态方程。

首先我们确定空窖的内能。根据(2.24)，由于  $u(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ，如果我们得到状态方程  $p(T, V)$  就能得到  $u(T)$ 。

详细的对于状态方程  $p(T, V)$  的推导我们将在统计物理篇的 Sec 9.4 给出，在这里我们通过历史上的实验先给出一个已知的唯象结论。1901 年，Lebedev 通过实验证明，辐射体的压强  $p$  和内能密度  $u$  满足

$$p = \frac{u(T)}{3}$$

于是我们可以得到

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial u} \frac{du}{dT} = \frac{1}{3} \frac{du}{dT}$$

另一方面，由于  $u(T) = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ，联立此式与上式，我们得到

$$u(T) = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \cdot \left(\frac{1}{3} \frac{du}{dT}\right) - p = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u(T)}{3}$$

从而得到关于  $u$  的微分方程

$$T \frac{du}{dT} = 4u$$

分离变量后，我们有  $\frac{dT}{T} = \frac{1}{4} \frac{du}{u}$ ，两边积分，得到  $\ln T = \frac{1}{4} \ln u + \ln a$ ，从而有  $u = aT^4$ 。这里  $a$  是一个积分参数。于是我们得到

$$p = \frac{1}{3} a T^4$$

这给出了辐射体的状态方程。于是我们可以给出空窖系统的熵函数

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} (aT^4 V) + \frac{1}{3} a T^3 dV = \frac{4}{3} a d(T^3 V)$$

这个微分关系从  $dU = TdS - pdV$  中得到。从而我们有

$$S = \frac{4}{3}aT^3V$$

由于在可逆绝热过程中，熵值不变，因此热辐射的可逆绝热方程即为  $T^3V = Const.$ 。到此我们已经给出辐射体的状态方程、内能函数和熵函数。

于是我们可以给出其他的热力学函数。

$$\begin{aligned} F &= U - TS = aT^4V - T \cdot \frac{4}{3}aT^3V = -\frac{1}{3}aT^4V \\ H &= U + pV = aT^4V + \frac{1}{3}aT^4V = \frac{4}{3}aT^4V \\ G &= F + pV = -\frac{1}{3}aT^4V + \frac{1}{3}aT^4V = 0 \end{aligned}$$

值得注意的是，辐射体的 Gibbs 函数为零。

**Homework1** 讨论以平衡辐射为工质的 Carnot 热机的 Carnot 循环，并计算其效率。

解. 我们假设此热机工作在  $T_h > T_l$  两温度之间，在完整循环过程中，经历如下关键节点

$$(p_1, V_1, T_h) \xrightarrow{I} (p_2, V_2, T_h) \xrightarrow{II} (p_3, V_3, T_l) \xrightarrow{III} (p_4, V_4, T_l) \xrightarrow{IV} (p_1, V_1, T_h)$$

其中  $I, II, III, IV$  分别为等温膨胀，绝热膨胀，等温压缩，绝热压缩。四个过程中的热机吸热分别为  $Q_i, i = 1, 2, 3, 4$ ，外界对热机做功分别为  $W_i, i = 1, 2, 3, 4$ 。

在 I 中，我们有

$$\begin{aligned} W_1 &= \int_{V_1}^{V_2} pdV = \frac{1}{3}aT_h^4(V_2 - V_1) \\ U_2 - U_1 &= aT_h^4(V_2 - V_1) \stackrel{!}{=} W_1 + Q_1 \end{aligned}$$

从而

$$Q_1 = \frac{2}{3}aT_h^4(V_2 - V_1)$$

在 II 中，由于是绝热过程，我们有

$$W_2 = U_3 - U_2 = aT_l^4V_3 - aT_h^4V_2$$

并有绝热演化的状态方程

$$T_l^3V_3 = T_h^3V_2 \quad (2.43)$$

在 III 中，我们有

$$W_3 = \frac{1}{3}aT_l^4(V_4 - V_3)$$

在 IV 中，我们有

$$W_4 = U_4 - U_1 = aT_h^4V_1 - aT_l^4V_4$$

并有绝热演化的状态方程

$$T_l^3 V_4 = T_h^3 V_1 \quad (2.44)$$

从而我们得到，整个循环冲程中，外界对热机做功为

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= \frac{1}{3}aT_h^4(V_2 - V_1) + aT_l^4V_3 - aT_h^4V_2 + \frac{1}{3}aT_l^4(V_4 - V_3) + aT_h^4V_1 - aT_l^4V_4 \\ &= \frac{2}{3}a[T_h^4(V_1 - V_2) + T_l^4(V_3 - V_4)] \end{aligned}$$

代入(2.43)(2.44)，我们得到

$$W = \frac{2}{3}aT_h^3(T_l - T_h)(V_2 - V_1)$$

因此热机的效率为

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{\frac{2}{3}aT_h^3(T_l - T_h)(V_2 - V_1)}{\frac{2}{3}aT_h^4(V_2 - V_1)} = \frac{T_l - T_h}{T_h} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

效率和理想气体工质是一样的。 □

## 2.4.2 平衡辐射

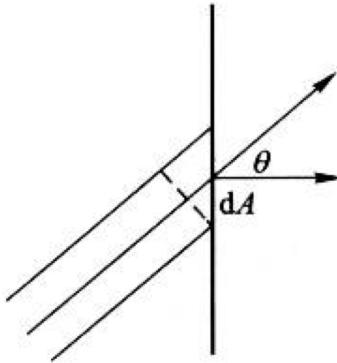


图 2.5: 从空窖上小孔向外辐射的模式示意图

假设我们在空窖上打开一个足够小的孔，以至于不会破坏辐射体的平衡状态，于是电磁波将从小孔中向外辐射。我们定义**辐射通量密度**为单位时间通过单位面积向一侧辐射的辐射能。如图 2.5 所示，设小孔的面积为  $dA$ 。如果假设辐射体内电磁波是平面波，那么单位时间向外辐射的能量为  $uccos\theta dA$ ，这里  $c$  是电磁波的传播速度，也就是光速。

但现在由于辐射场是各向同性的，因此我们考虑以  $dA$  为原点的立体角  $d\Omega$  内辐射能量所给出的辐射通量密度。在立体角  $d\Omega$  内，辐射能量密度为  $\frac{ud\Omega}{4\pi} = \frac{u}{4\pi} \sin\theta d\phi d\theta$ ，这相当于整体的辐

射能量密度对立体角平均。因此，在单位时间内，传播方向在立体角  $d\Omega$  内，通过  $dA$  一侧的辐射能量为

$$\frac{ud\Omega}{4\pi}c \cos \theta dA = \frac{cu}{4\pi} \cos \theta \sin \theta d\phi d\theta dA$$

对所有角度进行积分，得到

$$J_u = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \frac{cu}{4\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{4} cu = \frac{1}{4} caT^4 \equiv \sigma T^4$$

注意这里  $\theta$  只能取  $[0, \frac{\pi}{2}]$ ，这是因为辐射体只存在于  $dA$  的一侧。这个结果被称为 Stefan-Boltzmann 定律，即辐射体的辐射通量密度和辐射体温度的四次方成正比。

现在，我们将一个物体放置在辐射场中，则单位时间内投射到单位面积上，频率在  $d\omega$  范围内的辐射能量为

$$\frac{1}{4} \alpha_\omega cu(\omega) d\omega \quad (2.45)$$

这里  $\alpha_\omega$  表示被物体吸收的百分比。之所以和此物体向外辐射能量的辐射通量密度具有相同形式，是因为我们可以认为该物体所占空间以外的外界是一个大辐射体，物体作为辐射窗口的  $dA$  此刻也可以作为外界大辐射体的辐射窗口。

另外，我们用  $e_\omega d\omega$  表示单位时间内从单位表面积发射的  $d\omega$  范围内的辐射能量，这是物体的固有属性。一般放置在辐射场中物体的吸收与发射达到平衡，我们就有

$$e_\omega d\omega = \frac{1}{4} c \alpha_\omega u(\omega, T) d\omega$$

从而我们得到所谓的 Kirchhoff 定律

$$\frac{e_\omega}{\alpha_\omega} = \frac{1}{4} cu(\omega, T)$$

它意味着物体的对电磁波的吸收能力越强，那么它发射电磁波的能力也就越强，因为发射吸收比仅仅和物体的温度有关。

现在，我们令  $\alpha_\omega = 1$ ，这意味着所有频率的电磁波都被物体完全吸收，这意味着物体变成了所谓的**绝对黑体**。于是绝对黑体的向外辐射的辐射强度为

$$e_\omega = \frac{1}{4} cu(\omega, T)$$

我们发现，这就是平衡辐射下的辐射通量密度。因此要想使物体成为绝对黑体，首先需要这个物体与外界达到辐射平衡。

## 2.5 磁介质的热力学

磁介质系统的做功形式不仅仅包括体积功，还有磁化功。在本 Section 的讨论中，我们忽略磁致伸缩效应，即认为  $dV = 0$ ，从而在磁介质系统的基本微分方程为

$$dU = T dS + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{m}$$

这里  $\mathbf{m}$  是磁介质的总磁矩。因此，我们只需要将(2.17)中的  $p \rightarrow -\mu_0 \mathbf{H}, V \rightarrow \mathbf{m}$ , 就可以的达到相应的磁介质中的基本微分方程，于是我们得到

$$\begin{aligned} dH &= TdS - \mu_0 \mathbf{m} d\mathbf{H} \\ dF &= -SdT + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{m} \\ dG &= -SdT - \mu_0 \mathbf{m} d\mathbf{H} \end{aligned}$$

相应地，我们可以得到对应的 Maxwell 关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{m}}\right)_S &= \mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial S}\right)_m & \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{m}}\right)_T &= -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_m \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{H}}\right)_S &= -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial S}\right)_H & \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{H}}\right)_T &= \mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T}\right)_H \end{aligned}$$

下面我们考察磁介质的一段绝热过程。我们知道对于一个只有体积功的气体系统来说，在做可逆绝热膨胀时，熵保持不变，因而在气体系统中我们有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} V^\alpha$$

当替换到只有磁化功的磁介质中，绝热膨胀就变成了等熵过程中磁矩的增大过程，这里我们有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{H}}\right)_T d\mathbf{H} = 0 \quad (2.46)$$

从而得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{H}}\right)_S = -\frac{\mu_0 T}{C_H} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

这里定义了磁介质的恒场热容  $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ 。如果磁介质遵循 Curie 定律  $\mathbf{m} = \frac{CV}{T} \mathbf{H}$ (这即是顺磁体的状态方程)，于是就有

$$\left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T}\right)_H = -\frac{CV}{T^2} \mathbf{H}$$

从而得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{H}}\right)_S = \frac{C\mu_0}{C_H T} H > 0$$

这意味着如果是在绝热条件下，可逆地减小外场，磁介质的温度就会降低。这个效应被称为所谓的绝热去磁致冷，是实现低温条件的有效手段。

如图 2.6 所示是磁介质的  $S(T)$  曲线。首先我们进行等温磁化 ( $a \rightarrow b$ )，随着磁场增大，磁介质的熵值降低。接下来，进行绝热去磁过程 ( $b \rightarrow c$ )，于是温度降低，来到低温顺磁态。注意，这里的去磁应当是非常缓慢的准静态过程，从而使得磁矩一直受到磁场的外力。否则如果是突然退场，那么磁介质会自发地回到  $a$  态，不会发生降温。另外，等温磁化和绝热去磁的过程可以不断进行，从而逐步实现致冷。但是致冷的效率是随着循环的轮数不断放缓的，每一轮循环降低的温度逐步收敛，因此不能在有限轮循环后达到零温。

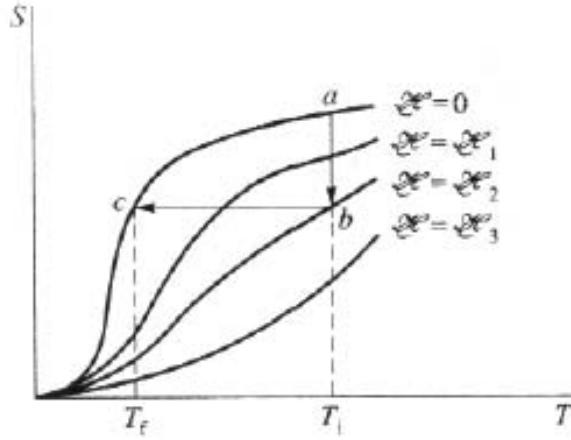


图 2.6: 不同外场下的  $S(T)$  曲线

如果将体积功重新引入, 那么各个状态函数的微分为

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{m} \\ dH &= TdS + Vdp - \mu_0 m d\mathbf{H} \\ dF &= -SdT - pdV + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{m} \\ dG &= -SdT + Vdp - \mu_0 m d\mathbf{H} \end{aligned}$$

**Homework1** 考虑如图所示的绝热去磁致冷过程, 横纵坐标分别为温度  $T$  和顺磁体的熵  $S$ 。假设  $\mathbf{H}_1 = 0$ ,  $\mathbf{H}_2 = \mathbf{H}$ , 并且有  $C_M = kT^3$ , 这里  $k$  是常数。

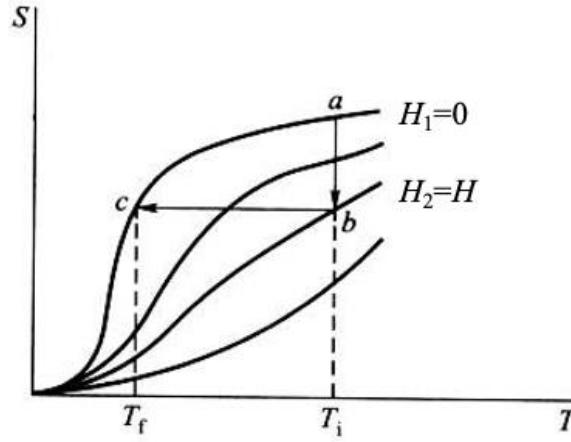


图 2.7: Homework1 题图

(1) 给出在等温磁化过程  $a \rightarrow b$  中, 系统所吸收的热量

解. 我们选取  $T, \mathbf{H}$  作为状态参量, 作为顺磁体, 我们有 Curie 定律作为状态方程

$$\mathbf{m} = \frac{CV}{T} \mathbf{H}$$

这里  $C$  是 Curie 常数,  $V$  是顺磁介质体积。于是沿着等温路径, 我们有等温微分关系

$$d_T S = \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{H}} \right)_T d_T \mathbf{H} = \mu_0 \left( \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T} \right)_{\mathbf{H}} d_T \mathbf{H} = -\mu_0 \frac{CV}{T^2} \mathbf{H} \cdot d_T \mathbf{H}$$

于是等温磁化中磁介质的吸热为

$$Q = T_i \int_{\mathbf{H}=0}^{\mathbf{H}} d_T S = -\mu_0 \frac{CV}{T_i} \int_0^{\mathbf{H}} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} = -\frac{\mu_0 CV}{2T_i} \mathbf{H}^2$$

□

(2) 计算在绝热去磁  $b \rightarrow c$  结束后温度  $T_f$  的表达式 (用  $T_i$  与  $\mathbf{H}$  表示)

解. 从  $a \rightarrow c$  过程引一条  $d\mathbf{m} = 0$  的可逆演化路径, 于是我们有

$$S_c - S_a = \int_{c \rightarrow a} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathbf{m}} d_{\mathbf{m}} T = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} C_{\mathbf{m}} d_{\mathbf{m}} T = \int_{T_i}^{T_f} kT^2 dT = \frac{k}{3} (T_f^3 - T_i^3)$$

另一方面,  $a \rightarrow b$  的熵变为

$$S_b - S_a = \int_{a \rightarrow b} dS = \frac{Q}{T_i} = -\frac{\mu_0 CV}{2T_i^2} \mathbf{H}^2$$

这里  $Q$  是上一问给出的  $a \rightarrow b$  等温磁化过程的吸热。因此我们得到  $b \rightarrow c$  过程的熵变为

$$S_c - S_b = S_c - S_a - (S_b - S_a) = \frac{k}{3} (T_f^3 - T_i^3) + \frac{\mu_0 CV}{2T_i^2} \mathbf{H}^2$$

由于去磁过程是绝热的, 因此我们要求  $S_c - S_b = 0$ , 因此我们有

$$\frac{k}{3} (T_f^3 - T_i^3) + \frac{\mu_0 CV}{2T_i^2} \mathbf{H}^2 = 0$$

从而解得

$$T_f = \sqrt[3]{T_i^3 - \frac{3\mu_0 CV \mathbf{H}^2}{2kT_i^2}}$$

□

**Homework2** 已知超导体的磁感应强度有  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0$ , 求证

(a)  $C_M$  与  $\mathbf{M}$  无关, 只是  $T$  的函数。这里  $C_M$  是固定磁化时的热容

**Proof.** 超导磁介质的热力学第一定律为

$$dU = T dS + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{M}$$

固定磁化时的热容可以被表达为

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

因此将热容对  $\mathbf{M}$  求偏导，我们有

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial \mathbf{M}}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial \mathbf{M}} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{M}}\right)_T = -\mu_0 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_M$$

在超导体中，有状态方程  $\mathbf{H} = -\mathbf{M}$ ，于是我们有

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial \mathbf{M}}\right)_T = \mu_0 T \left(\frac{\partial^2 \mathbf{M}}{\partial T^2}\right)_M = 0$$

因此  $C_M$  与  $\mathbf{M}$  无关。  $\square$

$$(b) U = \int C_M dT - \frac{\mu_0 \mathbf{M}^2}{2} + U_0$$

**Proof.** 我们以  $T, \mathbf{M}$  为状态参量，于是熵函数具有如下的微分关系

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{M}}\right)_T d\mathbf{M}$$

注意到，对于超导体来说，我们有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{M}}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T}\right)_M = \mu_0 \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial T}\right)_M = 0$$

因此熵函数的微分为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT = \frac{1}{T} C_M dT \quad (2.47)$$

从而

$$dU = T dS + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{M} = C_M dT - \mu_0 \mathbf{M} d\mathbf{M} = C_M dT - \frac{1}{2} d\left(\frac{\mu_0 \mathbf{M}^2}{2}\right)$$

两边做不定积分，则有

$$U = \int C_M dT - \frac{\mu_0 \mathbf{M}^2}{2} + U_0$$

$\square$

$$(c) S = \int \frac{C_M}{T} dT + S_0$$

**Proof.** 我们已经在(2.47)中给出熵函数的微分表达式。两边做不定积分，则有

$$S = \int C_M dT + S_0$$

$\square$

# 第三章 热动平衡与开系的热力学性质

从本章开始，我们所要研究的热力学系统，要么将包含同一种组元的不同的凝聚相，要么将包含不同组元。为了研究这种复系统，一种简单的理解是认为复系统是由多个单元单相的简单开系的组合，因此研究开系的热力学性质十分重要。另外，我们要研究的是这种复杂系统的稳定态，这意味着我们需要各个简单子系统都达到各自的稳定平衡态，因此研究所谓的热动平衡也是必要的。

## 3.1 热动平衡判据

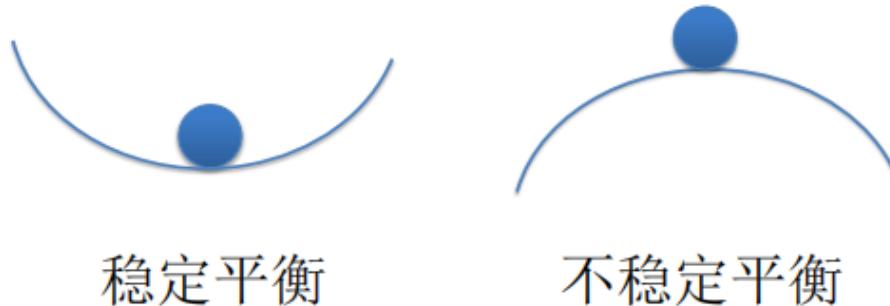


图 3.1: 两种平衡

如图 3.1 所示，在力学中，平衡态分为所谓的稳定态和非稳定态，二者都是稳定态，不同的是非稳定态在施加微扰以后会立刻破坏平衡。一般来说，热力学系统在自然演化下，总是会演化到稳定平衡态，我们本节的目标就是给出系统达到了稳定平衡态的各种判据。

### 3.1.1 熵判据

对于一个孤立系统，如果发生了一个趋向平衡的过程，那么一定是朝着熵增的方向进行的。当孤立系统的熵值达到极大，系统不再变化，说明孤立系统达到了平衡态。因此，我们可以用熵值来判断孤立系统是否处于平衡态。即孤立系统处于平衡态的充分必要条件是系统的熵值取到了极大值。

如果微扰孤立系统某一状态的各种微扰所引起的  $\delta S < 0$ ，那么此时  $S$  是极大值。从而孤立系统处于稳定平衡态的充分必要条件是  $\delta S < 0$ 。如果设  $S = S(x_1 \cdots x_k) = S(\mathbf{x})$ ，则对于任意虚变动  $\delta \mathbf{x} = (\delta x_1 \cdots \delta x_k)$ ，熵的变化

$$\Delta S = S(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}) - S(\mathbf{x}) \stackrel{!}{<} 0$$

由于我们有

$$S(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = S(\mathbf{x}) + \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \delta\mathbf{x} + \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j + \dots$$

我们记  $\delta S = \frac{\partial S}{\partial x_i} \delta x_i$ ,  $\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \delta x_i \delta x_j$ , 于是我们就要求

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S \stackrel{!}{<} 0$$

因此如果要求系统达到平衡态, 这意味着熵函数达到极值, 这意味着

$$\delta S = 0$$

如果要求系统达到稳定态, 则要求熵有极大值, 这要求

$$\delta^2 S < 0$$

注意这里只适用于孤立系统, 即要求  $\delta U = 0, \delta V = 0, \delta n = 0$ 。由此我们得到了所谓的**熵判据**

$$\begin{aligned}\delta S &= 0 & \delta^2 S &< 0 \\ \delta U &= 0, \delta V = 0, \delta n = 0\end{aligned}$$

原则上, 如果把参与变化的全部物体都包括在系统内, 就可以对热动平衡问题都用熵判据来给出判断。

**如果  $\delta^2 S = 0$ , 那么需要引入更高的近似阶数。**

### 3.1.2 其他三种判据

我们在前面已经给出, 在等温等容条件下, 系统的自由能永不增加, 即  $\Delta F > 0$ , 因此对于各种可能的变动, 稳定平衡态的自由能要取到极小值, 于是我们得到**自由能判据**

$$\begin{cases} \delta F = 0 & \delta^2 F > 0 \\ \delta T = 0, \delta V = 0, \delta n = 0 \end{cases}$$

类似地, 如果约束在等温等压条件, 系统的 Gibbs 自由能永不增加  $\Delta G > 0$ , 即对于各种可能的变动, 稳定平衡态的 Gibbs 函数要取到极小值, 于是我们得到 Gibbs 判据

$$\begin{cases} \delta G = 0 & \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0, \delta p = 0, \delta n = 0 \end{cases}$$

系统在体积、熵和总粒子数不变的条件下, 稳定平衡态的内能取到极小值。于是我们得到内能判据

$$\begin{cases} \delta U = 0 & \delta^2 U > 0 \\ \delta S = 0, \delta V = 0, \delta n = 0 \end{cases}$$

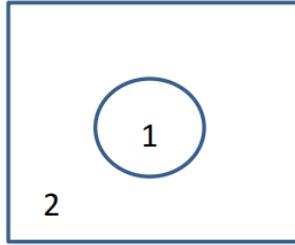


图 3.2: 均匀系统的子系统划分示意图

### 3.1.3 热动平衡判据的应用

如图所示,设想一个均匀系统由两个子系统组成,彼此之间允许发生能量与物质的交换,各自的体积可以变化,但是总体积保持不变,两个子系统的状态分别可以表示为  $(T_1, p_1, V_1, U_1, S_1), (T_2, p_2, V_2, U_2, S_2)$ , 于是总系统的状态量为  $U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, S = S_1 + S_2$ 。

现在考虑给两个系统一个虚变动  $\delta U_{1,2}, \delta V_{1,2}$ , 但由于系统孤立的, 因此有变动约束

$$\begin{cases} \delta U_1 + \delta U_2 = 0 \\ \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \end{cases}$$

两个子系统的熵变动为

$$\begin{aligned} \delta S_1 &= \frac{\delta U_1 + p_1 \delta V_1}{T_1} \\ \delta S_2 &= \frac{\delta U_2 + p_2 \delta V_2}{T_2} \end{aligned}$$

如果系统达到了平衡, 那么就要求

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta U_1 + \delta U_2 = 0 \\ \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \end{cases}$$

用  $\delta U_1, \delta V_1$  来表示熵变, 我们就推得

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{V_1} - \frac{p_2}{V_2} \right) \delta V_1 \stackrel{!}{=} 0$$

于是就要求

$$T_1 = T_2 \quad p_1 = p_2$$

显然对于均匀系统的细分是可以无穷细分的, 因此一个孤立系统达到平衡时, 各个体积微元都应当具有相同的温度和压强。这符合我们对于热力学平衡态的要求, 我们前面讲述热力学平衡态可以良好地定义强度量, 是因为强度量在此时的系统中各个位置都是一致的。

下面考察稳定性, 它要求  $\delta^2 S = \delta^2 S_1 + \delta^2 S_2 = 0$ , 最终我们得到

$$\delta^2 S_1 = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T_1^2) + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V_1)^2$$

**Proof.** 我们在这里先不加下角标。根据 Taylor 展开，我们有

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \delta^2 U + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta U \delta V + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \delta^2 V$$

根据内能微分关系，我们有

$$TdS = dU + pdV$$

于是我们得到

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

于是我们重新考察  $\delta^2 S$  的展开，注意到

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \delta V \right] \delta V \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V \\ &= \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \end{aligned}$$

接下来，我们改以  $T, V$  作为状态参量，于是我们有

$$\begin{aligned} \delta \left( \frac{1}{T} \right) &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) dV + \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \right) dT = -\frac{1}{T^2} dT \\ \delta U &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V = C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V \\ \delta \left( \frac{p}{T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) \delta T + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \\ &= \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta T + \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_T \right] \delta V \\ &= \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V \end{aligned}$$

将这些结果代回到  $\delta^2 S$  的表达式中，我们得到

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \left( -\frac{1}{T^2} dT \right) \cdot \left( C_V \delta T + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V \right) + \left( \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V \right) \delta V \\ &= -\frac{C_V}{T^2} \delta^2 T + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta^2 V \end{aligned}$$

将这个结果重新带上角标，就是我们要证明的结论。  $\square$

现在我们假设  $V_1 \ll V_2$ ，这意味着  $|\delta^2 S_1| \gg |\delta^2 S_2|$ ，这是因为体积越小，涨落越大，即  $S \propto n \Rightarrow \delta^2 S \propto \frac{1}{n}$

**Proof.**

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{C_V T^2}$$

由于  $C_V$  是广延量，因此  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \propto \frac{1}{n}$ 。

类似地，我们有

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T^2} \frac{\alpha_T}{C_V}$$

由于  $C_V \propto n$ ，因此  $\delta^2 S \propto \frac{1}{n}$ ，因此熵值的二阶微分总是反比于粒子数。  $\square$

在上面的近似下，有  $\delta^2 S \approx \delta^2 S_1 < 0$ ，从而我们需要

$$C_V > 0 \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (3.1)$$

这意味着在等温的条件下，压强的变化应当与体积负相关，这是和实际情况相关的。例如对于范德瓦尔斯气体，当体积增大时，保持恒温就意味着气体压强一定会减小。

**Homework1** 证明在以内能  $U$  和体积  $V$  为自变量时，熵的二级微分为

$$\delta^2 S = -\frac{1}{C_V T^2} (\delta U)^2 + \frac{2p}{C_V T} \left( \beta - \frac{1}{T} \right) \delta U \delta V + \left( \frac{2p^2 \beta}{C_V T} - \frac{p^2}{C_V T^2} - \frac{p^2}{C_V} \beta^2 - \frac{1}{TV k_T} \right) \delta V^2$$

这里  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  是压强系数。

**Proof.** 我们重新考察  $\delta^2 S$  的展开，注意到

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \delta V \right] \delta V \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \delta V \right] \delta U + \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) \delta V \right] \delta V \end{aligned} \quad (3.2)$$

下面我们具体考察这四个偏微分所给出的结果。首先根据内能的微分关系

$$dU = C_V dT + \left( T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV = C_V dT + p(T\beta - 1)dV \quad (3.3)$$

我们得到

$$\left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{C_V} \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{p(1 - T\beta)}{C_V} \quad (3.4)$$

于是得到

$$\frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{C_V T^2} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{p(1 - T\beta)}{C_V T^2} \quad (3.6)$$

接下来，从(3.3)出发，改以  $p, V$  为状态参量，我们得到

$$dU = C_V \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \right] + p(T\beta - 1)dV = \frac{C_V}{p\beta} dp + C_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + p(T\beta - 1)dV$$

注意到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \cdot (-k_T V) \cdot (p\beta) \stackrel{!}{=} -1$$

因此有  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{k_T V p \beta}$ , 从而

$$dU = \frac{C_V}{p\beta} dp + \left[ \frac{C_V}{k_T V p \beta} + p(T\beta - 1) \right] dV$$

我们得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V = \frac{p\beta}{C_V} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = -\frac{p\beta}{C_V} \left[ \frac{C_V}{k_T V p \beta} + p(T\beta - 1) \right] = -\frac{1}{k_T V} - \frac{p^2 \beta^2 T}{C_V} + \frac{p^2 \beta}{C_V}$$

于是

$$\frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right) = \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial U} \right)_V - p \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \right] = \frac{p\beta}{C_V T} - \frac{p}{C_V T^2} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{p}{T} \right) &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_U - \frac{p}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \\ &= \frac{1}{T} \left[ -\frac{1}{k_T V} - \frac{p^2 \beta^2 T}{C_V} + \frac{p^2 \beta}{C_V} \right] - \frac{p}{T^2} \frac{p(1-T\beta)}{C_V} \\ &= -\frac{1}{k_T TV} - \frac{p^2 \beta^2}{C_V} + \frac{p^2 \beta}{C_V T} - \frac{p^2(1-T\beta)}{C_V T^2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

将(3.5)(3.6)(3.7)(3.8)均代入到(3.2)中, 我们得到

$$\begin{aligned} \delta^2 S &= (\delta U)^2 \left[ -\frac{1}{C_V T^2} \right] + \delta U \delta V \left[ -\frac{p(1-T\beta)}{C_V T^2} + \frac{p\beta}{C_V T} - \frac{p}{C_V T^2} \right] + (\delta V)^2 \left[ -\frac{1}{k_T TV} - \frac{p^2 \beta^2}{C_V} + \frac{p^2 \beta}{C_V T} - \frac{p^2(1-T\beta)}{C_V T^2} \right] \\ &= -\frac{1}{C_V T^2} + \frac{2p}{C_V T^2} \left( \beta - \frac{1}{T} \right) \delta U \delta V + \left( \frac{2p^2 \beta}{C_V T} - \frac{p^2}{C_V T^2} - \frac{p^2 \beta^2}{C_V T} - \frac{1}{TV k_T} \right) (\delta V)^2 \end{aligned}$$

□

## 3.2 开系的热力学基本方程

所谓的开系是可以与外界同时进行能量交换和粒子数交换的系统, 我们来推导开系的热力学微分方程。

开系下由于存在物质的量, 因此下面我们将所有的热力学广延量都改为摩尔形式  $u, v, s$ , 从而单位摩尔的热力学第一定律为

$$du = Tds - pdv$$

对于任意摩尔数的系统, 由于有

$$dU = n du + u dn$$

$$dS = n ds + s dn$$

$$dV = n dv + v dn$$

于是热力学第一定律被改写为

$$dU = TdS - pdV + (u - Ts + pv)dn$$

我们定义化学势为  $\mu = u - Ts + pv = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$ , 就得到了开系的热力学基本方程

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

这相当于在封闭系统下增加了一个功的形式, 于是我们根据各个热力学函数定义, 可以得到它们在开系中的微分形式

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dn \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dn \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dn \end{aligned}$$

对于开系, 我们定义一个新的热力学函数  $J = F - \mu n = F - G = -pV$  为所谓的巨热力学势。巨热力学势的微分形式为

$$dJ = -SdT - pdV + nd\mu$$

从而我们有

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

在开系中,  $J = J(T, V, \mu)$  成为特性函数。

**Homework1** 证明

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

**Proof.** 注意到开系自由能具有微分形式

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

因此有

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

于是我们得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n \partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial n}\right)_V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$$

注意到开系的 Gibbs 函数具有形式

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

因此我们有

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

于是我们得到

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}$$

□

# 第四章 单元系的热力学性质与相变

## 4.1 单元系的复相平衡

### 4.1.1 复相平衡条件

我们首先假设孤立系统中只有两相  $\alpha, \beta$ , 它们的状态参量分别为  $(U^\alpha, V^\alpha, n^\alpha), (U^\beta, V^\beta, n^\beta)$ 。假设给系统一个虚变动, 那么虚变动约束为

$$\begin{cases} \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0 \\ \delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0 \\ \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0 \end{cases}$$

两个系统各自的虚熵变为

$$\begin{aligned} \delta S^\alpha &= \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha} \\ \delta S^\beta &= \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta} \end{aligned}$$

于是两个系统的熵变为

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

由于虚变动是任意的, 并且当系统达到平衡时, 我们要求  $\delta S = 0$ , 于是我们要求

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} &= 0 \\ \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} &= 0 \\ \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} &= 0 \end{aligned}$$

这三项分别给出了热平衡条件  $T^\alpha = T^\beta$ 、力学平衡条件  $p^\alpha = p^\beta$  和相变平衡条件  $n^\alpha = n^\beta$ 。如果这三个平衡条件任意之一不背满足, 系统都没有达到平衡态, 将会朝着熵增加的方向进行演化。若  $T^\alpha \neq T^\beta$ , 我们有

$$\delta U \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) > 0$$

因此若  $T^\alpha > T^\beta$ , 则  $\delta U^\alpha < 0$ , 即高温的  $\alpha$  相内能减小, 能量从高温相转移到低温相。如果  $p^\alpha \neq p^\beta$ (这里假设两相温度一致), 系统朝着熵增加的方向进行, 使得

$$\delta V^\alpha \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) > 0$$

如果  $p^\alpha > p^\beta$ , 那么  $\delta V^\alpha > 0$ , 即压强大的相体积增大, 压强小的凝聚相体积减小。如果  $\mu^\alpha \neq \mu^\beta$ , 那么系统将会向着熵增的方向演化

$$-\delta n^\alpha \left( \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) > 0$$

若  $\mu^\alpha > \mu^\beta$ , 则  $\delta n^\alpha < 0$ , 即物质会从高化学势的相转移到低化学势的相。

#### 4.1.2 复相平衡性质

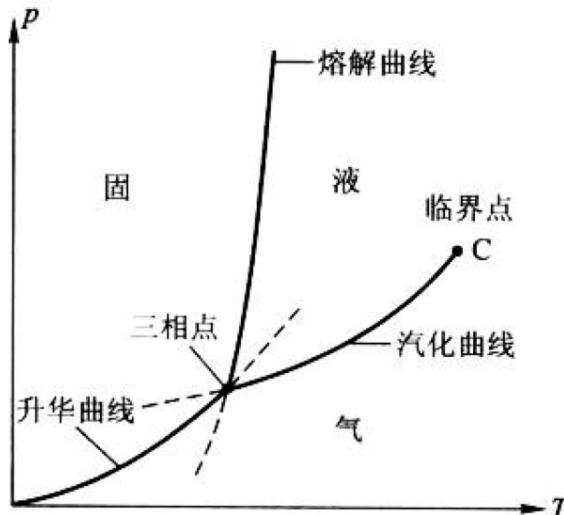


图 4.1: 一个典型的单元系相图

如图 4.1 所示是一个单元系相图, 图中的三条曲线将相图分成了三个区域, 代表固液气三种物质相。三条曲线分别是升华、熔化和汽化曲线, 在曲线上的状态点两相共存, 三条曲线相交的位置是三相点, 三相点所处的状态下三相共存。点 C 是临界点, 当温度高于临界温度时, 液相将不再存在。

下面我们研究相变过程, 我们以气液转变为例。如图所示的  $1 \rightarrow 2$  过程, 在恒温条件下增大压强, 系统的体积被压缩。当演化到状态 2 时, 气体系统开始凝结, 形成液体。由于这一过程分子间距离减小, 会放出一定的热量, 被称之为相变潜热, 在这一状态下两相共存。系统放出的热量不断被外界吸收, 物质从气相逐渐转变为液相。

从相变的过程中我们发现, 如果某一物质相单独存在, 那么压强  $p$  和温度  $T$  之间没有依赖关系。但如果我们要求两相平衡, 那么就必须满足三个平衡条件, 即有  $T^\alpha = T^\beta \equiv T, p^\alpha = p^\beta \equiv p, \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$ , 从而在共存线上, 两个状态参量  $T, p$  彼此之间有依赖关系, 这一依赖关系

即为所谓的**共存线方程**  $p = p(T)$ 。而如果处在三相共存的状态，那么温度和压强就被完全定死，因此在相图上只有一个点。显然，共存的相越多，自由度越小。

下面我们考察共存线方程。考察沿着共存线上的一段路径微元  $(T, p) \rightarrow (T + dT, p + dp)$ ，于是我们就有

$$\begin{aligned}\mu^\alpha(T, p) &= \mu^\beta(T, p) \\ \mu^\alpha(T + dT, p + dp) &= \mu^\beta(T + dT, p + dp)\end{aligned}$$

因此我们要求

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

即沿着共存线，两相化学势的微分相等。为此，我们需要得到  $d\mu$  的表达式。注意到由于自由能和化学势之间由摩尔数连接，即  $G = n\mu$ ，因此自由能的微分关系满足如下条件

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \stackrel{!}{=} nd\mu + \mu dn$$

我们得到

$$nd\mu = -SdT + Vdp$$

于是我们得到

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

这被称为 **Gibbs-Duhem 关系**。因此在共存线

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = d\mu^\alpha \stackrel{!}{=} d\mu^\beta = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

从而我们得到

$$(S_m^\beta - S_m^\alpha) dT = (V_m^\beta - V_m^\alpha) dp$$

进一步有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

我们定义  $L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$  为所谓的**相变潜热**，于是我们得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)} \tag{4.1}$$

这一微分关系被称为所谓的**克拉伯龙方程**，这一关系适用于有潜热和体积变化的相变。在后面我们将介绍这种相变为所谓的一级相变。一般默认在定义上使得  $L > 0$ ，因此一般要求对  $\alpha, \beta$  的定义总是使得  $\beta$  相对称性更高，或者  $\beta$  相比  $\alpha$  相更无序。在此定义下，一般来说  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)} > 0$ ，因为物质在发生溶解、蒸发、升华时，由于体积增大，共存线斜率为正。一个特殊情况是冰变成水的过程，这一过程的体积是反常减小的，因此共存线斜率为负。

我们称与凝聚相达到平衡时的蒸汽为饱和蒸汽，当气相与凝聚相共存时，我们考察饱和蒸汽的状态方程。我们记  $l$  是凝聚相， $g$  是气相，此时  $V_m^l \ll V_m^g$ ，于是将这一体积关系代入到克拉伯龙方程(4.1)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^g - V_m^l)} = \frac{L}{TV_m^g}$$

我们假设饱和蒸汽是理想气体，即有  $V_m^g = \frac{RT}{p}$ ，在相平衡条件下，这里的  $p$  即为克拉伯龙方程中的  $p$ 。于是

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pL}{RT^2}$$

如果我们进一步假设相变潜热  $L$  与温度无关时，我们就可以将上式直接细分出来

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (4.2)$$

实际上  $L$  是温度依赖的，我们注意到在共存线的两边有  $dp = 0, dV = 0$ ，因此我们有

$$U_m^g - U_m^l = H_m^g - H_m^l = T(S_m^g - S_m^l) = L$$

我们以  $T, p(T)$  为状态参量，并选用特性函数  $H(T, p(T))$ 。沿着平衡曲线，我们有

$$\frac{dL}{dT} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial H_m^g}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_m^l}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H_m^g}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial H_m^l}{\partial p}\right)_T\right] \frac{dp}{dT} \quad (4.3)$$

注意到

$$\left(\frac{\partial H_m^g}{\partial T}\right)_p = c_p^g \quad \left(\frac{\partial H_m^l}{\partial T}\right)_p = c_p^l$$

将上式以及焓值  $H(T, V)$  的微分表达(2.28)代入到(4.3)，我们得到

$$= c_p^g - c_p^l + (V_m^g - V_m^l) \frac{dp}{dT} - \left[ T \left(\frac{\partial V_m^g}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial V_m^l}{\partial T}\right)_p \right] \frac{dT}{dp}$$

代入克拉伯龙方程以及  $V_m^g \gg V_m^l$  近似，就得到

$$\frac{dL}{dT} \approx c_p^g - c_p^l + \frac{L}{T} - \left(\frac{\partial V_m^g}{\partial T}\right)_p \frac{L}{V_m^g}$$

下面，我们将饱和蒸汽视为理想气体，此时  $\frac{L}{T} - \left(\frac{\partial V_m^g}{\partial T}\right)_p \frac{L}{V_m^g} = \frac{L}{T} - \frac{R}{p} \frac{L}{V_m^g} = \frac{L}{T} - \frac{L}{T} = 0$ ，于是

$$\frac{dL}{dT} = c_p^g - c_p^l$$

积分后得到

$$L(T) = \int_{T_0}^T (c_p^g - c_p^l) dT + L_0$$

从而

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{RT^2} \left[ \int_{T_0}^T (c_p^g - c_p^l) dT + L_0 \right]$$

两边积分得到

$$\ln p = -\frac{L_0}{RT} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_{T_0}^T (c_p^g - c_p^l) dT + A_0$$

如果温度变化范围不大，可以将比热近似为常数，从而得到

$$\begin{aligned} \ln p &= -\frac{L_0}{RT} + (c_p^g - c_p^l) \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} (T - T_0) + A_0 = \\ &= -\left( \frac{L_0}{R} + \frac{c_p^g - c_p^l}{R} T_0 \right) \frac{1}{T} + \frac{c_p^g - c_p^l}{R} \ln T + \left( A_0 - \frac{c_p^g - c_p^l}{R} \ln T_0 - \frac{c_p^g - c_p^l}{R} \right) \end{aligned}$$

它具有  $\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T$  的依赖形式。这比直接将相变潜热视为常数的形式(4.2)多出一个  $\ln T$  依赖项。

**Homework1** 设想 1mol 某种液体处在气液两相平衡共存状态，温度和压强分别为  $T_1, p_1$ ，现令其经历如下循环

- A. 在  $T_1, p_1$  下完全蒸发
  - B. 蒸汽做等温膨胀，压强由  $p_1$  下降到  $p_2$
  - C. 蒸汽等压冷却掉饱和状态  $T_2, p_2$
  - D. 蒸汽在  $T_2, p_2$  下完全凝结成液体
  - E. 液体由  $p_2, T_2$  经过加热回复到初始状态  $T_1, p_1$
- (1) 计算循环中每一步的焓变  $\Delta h_i$  与熵变  $\Delta s_i$

解. 在经历相变的过程中，熵变即为潜热数值，因此  $\Delta h_A = L^{\beta\alpha}$ ,  $\Delta s_A = \frac{L^{\beta\alpha}}{T_1}$   
B 过程，气体做等温膨胀，因此熵变为

$$\Delta s_B = \int \left( \frac{\partial s_B}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{(T_1, p_1)}^{(T_2, p_2)} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp$$

焓变为

$$\Delta h_B = \int_{(T_1, p_1)}^{(T_2, p_2)} T ds_B + V_m dp = T \int_{(T_1, p_1)}^{(T_2, p_2)} \left[ \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p + V_m \right] dp$$

C 过程在等压条件下进行，因此熵变为

$$\Delta s_C = \int \left( \frac{\partial s_C}{\partial T} \right)_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^\beta(T, p_2)}{T} dT$$

焓变为

$$\Delta h_C = \int T dS = \int_{T_1}^{T_2} c_p^\beta(T, p_2) dT$$

D 过程发生相变, 此时从有序相变到无序相, 因此焓变为  $\Delta h_D = -L^{\beta\alpha}$ , 熵变为  $\Delta s_D = -\frac{L^{\beta\alpha}}{T_2}$  熵值和焓值是状态量, 因此经历完整循环后, 应当有

$$\Delta h_E = -(\Delta h_A + \Delta h_B + \Delta h_C + \Delta h_D)$$

$$\Delta s_E = -(\Delta s_A + \Delta s_B + \Delta s_C + \Delta s_D)$$

□

(2) 利用整个循环过程的焓变和熵变, 推导克拉伯龙方程  $\frac{dp}{dT} = \frac{L^{\beta\alpha}}{T(V^\beta - V^\alpha)}$ , 这里  $\alpha, \beta$  分别表示液相和气相,  $L^{\beta\alpha}$  为相变潜热。

**Proof.** 我们考察路径  $(T_1, p_1) \xrightarrow{\alpha} (T_2, p_2)$  和  $(T_1, p_1) \xrightarrow{\beta} (T_2, p_2)$ , 分别对应着  $ABCD$  路径和  $-E$  路径, 并且我们认为  $(T_1, p_1)$  和  $(T_2, p_2)$  两状态无限接近, 以至于可以认为  $L(T_1) = L(T_2), dT = T_2 - T_1, dp = p_2 - p_1$ 。于是, 熵变为

$$\begin{aligned}\Delta s^\alpha &= \left( \frac{\partial s^\alpha}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s^\alpha}{\partial p} \right)_T dp = \frac{c_p^\alpha}{T} dT - \left( \frac{\partial V^\alpha}{\partial T} \right)_p dp \\ &\stackrel{!}{=} \frac{L}{T_1} - \left( \frac{\partial V^\beta}{\partial T} \right)_p dp + \frac{c_p^\beta}{T} dT - \frac{L}{T_2} = \frac{c_p^\beta}{T} dT + \frac{L}{T^2} dT - \left( \frac{\partial V^\beta}{\partial T} \right)_p dp\end{aligned}$$

焓变为

$$\begin{aligned}\Delta h^\alpha &= T \left( \frac{\partial s^\alpha}{\partial T} \right)_p dT + \left[ T \left( \frac{\partial s^\alpha}{\partial p} \right)_T + V^\alpha \right] dp = c_p^\alpha dT + \left[ V^\alpha - T \left( \frac{\partial V^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] dp \\ &\stackrel{!}{=} L + \left[ V^\beta - T \left( \frac{\partial V^\beta}{\partial T} \right)_p \right] dp + c_p^\beta dp - L = \left[ V^\beta - T \left( \frac{\partial V^\beta}{\partial p} \right)_T \right] dp + c_p^\beta dT\end{aligned}$$

将上面得到的两个关系两边除以  $dT$ , 我们得到

$$\frac{c_p^\alpha}{T} - \left( \frac{\partial V^\alpha}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} = \frac{c_p^\beta}{T} + \frac{L}{T^2} - \left( \frac{\partial V^\beta}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} \quad (4.4)$$

$$c_p^\alpha + \left[ V^\alpha - T \left( \frac{\partial V^\alpha}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT} = \left[ V^\beta - T \left( \frac{\partial V^\beta}{\partial p} \right)_T \right] \frac{dp}{dT} + T c_p^\beta \quad (4.5)$$

(4.5)  $- T \times$  (4.4), 我们得到

$$V^\alpha \frac{dp}{dT} = V^\beta \frac{dp}{dT} - \frac{L}{T}$$

从而我们得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V^\beta - V^\alpha)}$$

□

**Homework2** 现有一温度为  $T$  的长圆柱形物质处于重力场中。圆柱分为两部分，上部为液体，下部为固体。当温度降低  $\Delta T$  时，发现固液分界面上升了  $l$ 。忽略固体的热膨胀，并且假设  $\Delta T \ll T$ ，请给出液体密度  $\rho_l$ （用固体密度  $\rho_s$ ，固液质量相变潜热  $L^1$ ，重力加速度  $g$ ，绝对温度  $T$  以及  $\Delta T, l$  来表示）

解. 由于变化前后始终处于两相共存区域，因此根据克拉伯龙方程，针对固液相分界面，我们有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\rho_l gl}{\Delta T} = \frac{L}{T \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} = \frac{L \rho_l \rho_s}{T (\rho_s - \rho_l)}$$

这里  $\Delta p = \rho_l gl$  是相界面处压强的减小，显然这个减小值来源于到液面顶端高度的减小。于是我们得到

$$\frac{gl}{\Delta T} = \frac{L \rho_s}{T (\rho_s - \rho_l)} \quad (4.6)$$

从而得到

$$\rho_s - \rho_l = \frac{L \rho_s \Delta T}{glT}$$

于是我们得到

$$\rho_l = \rho_s - \frac{L \rho_s \Delta T}{glT} = \rho_s \left( 1 - \frac{L \Delta T}{glT} \right)$$

□

**Homework3** 说明在等温等压下两相共存时，两相系统的定压热熔  $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ ，体胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  与等温压缩系数  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  均发散

解. 在平衡压强下，两相系统吸收热量，温度仍然维持在平衡温度，只是物质在两相之间发生转移，因此定压热容发散到无穷大。在此过程中，体积发生也会发生变化，因此体胀系数也发散到无穷大。如果是维持在平衡温度，以比平衡压高出无穷小的压强施加于两相系统，同样只发生相变，体积出现变化但压强变化无穷小，因此等温压缩系数也发散

**Question** 有没有更严格的数学能证明这件事？

□

**Homework4** 以  $C_\alpha^\beta$  表示维持  $\alpha, \beta$  两相平衡条件下单位摩尔  $\beta$  相物质升高  $1K$  所吸收的热量，称为  $\beta$  相的两相平衡摩尔热容。求证

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p$$

假设  $\beta$  相是气相，可以视为理想气体， $\alpha$  相是凝聚相，求证上式可以被化简为

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - \frac{L}{T}$$

并说明为什么饱和蒸汽的热容可能为负？

<sup>1</sup>如果相变潜热是课上所给出的形式，那么题目缺少物质的摩尔质量。因此这里认为相变潜热是单位质量物质发生相变时的潜热

**Proof.** 以  $T, p$  为状态参量, 在两相平衡时, 状态参量之间具有依赖关系  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$ , 于是平衡摩尔热容有

$$C_\alpha^\beta = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS_m^\beta}{dT} = T \left[ \left( \frac{\partial S_m^\beta}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial S_m^\beta}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \right] = C_p^\beta - \left( \frac{\partial V_m^\beta}{\partial T} \right)_p \frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

如果  $\beta$  相是可以被视为理想气体的气相, 那么有  $V_m^\beta - V_m^\alpha = V_m^\beta, pV_m^\beta = RT$ , 从而

$$C_\alpha^\beta = C_p^\beta - \frac{Rp}{LV_m^\beta} = C_p^\beta - \frac{L}{T}$$

我们注意到如果  $C_\alpha^\beta < 0$ , 就意味着  $C_p^\beta < \frac{L}{T} = S_m^\beta - S_m^\alpha$ , 即

$$\left( \frac{\partial S_m^\beta}{\partial T} \right)_p < \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{T}$$

这意味着发生微小热扰动时气相熵的变化, 小于该温度下两相的熵差, 这是允许发生的。  $\square$

**Homework5** 假设有一种物质, 固态时的摩尔热容为  $C_S$ , 液态时的摩尔热容为  $C_L$ , 并且认为  $C_S, C_L$  均为常量。在某一压强下, 该物质的熔点为  $T_0$ , 相变潜热为  $Q_0$ 。求在低于熔点的温度  $T_1 < T_0$  时, 该物质的过冷液体与同温度下的固体的摩尔熵差。

解. 我们考虑这样的一个过程, 该物质经历一个热力学演化, 关键节点为

$$T \rightarrow T_0 \rightarrow T_1$$

首先我们考虑过冷液体在这一演化路径下的熵值变化。由于在整个演化历程中, 过冷液体始终处于液态, 并且热容始终保持  $C_L$  不变, 因此我们有

$$S_L(T_1) - S(T) = \int_T^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = C_L \int_T^{T_1} \frac{dT}{T} = C_L \ln \frac{T_1}{T}$$

接下来考虑同样的演化过程, 但是发生了相变的情况。注意到在  $T \rightarrow T_0$  阶段和  $T_0 \rightarrow T_1$  阶段物质的热容从  $C_L$  跃变成了  $C_S$ , 并且在  $T_0$  附近出现一段恒温演化历程, 这一历程中物质从外界吸热为  $-Q_0$ (注意定义相变潜热时总要求  $Q_0 > 0$ ), 因此我们有

$$S_S(T_1) - S(T) = \int_T^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_T^{T_0} \frac{C_L dT}{T} - \frac{Q_0}{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_S dT}{T} = C_L \ln \frac{T_0}{T} - \frac{Q_0}{T_0} + C_S \ln \frac{T_1}{T_0}$$

因此我们得到两种物质相的熵差为

$$\begin{aligned} S_S(T_1) - S_L(T_1) &= C_L \ln \frac{T_0}{T} - \frac{Q_0}{T_0} + C_S \ln \frac{T_1}{T_0} - C_L \ln \frac{T_1}{T} \\ &= C_L \frac{T_0}{T_1} - \frac{Q_0}{T_0} + C_S \ln \frac{T_1}{T_0} \\ &= (C_L - C_S) \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{Q_0}{T_0} \end{aligned}$$

$\square$

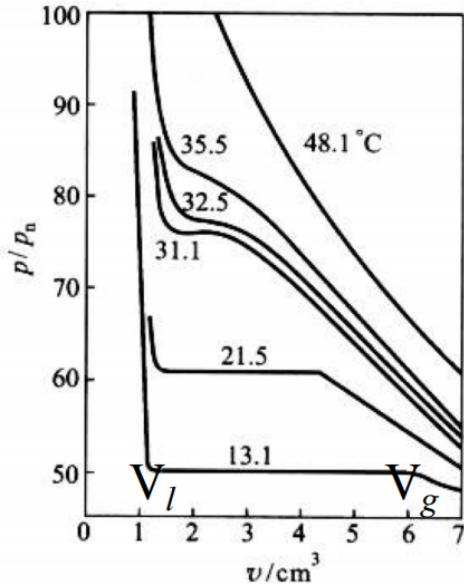


图 4.2: 二氧化碳的等温线, 由 Thomas Andrews 在 1869 年测得

## 4.2 气液相变过程与临界点 二级相变

### 4.2.1 二氧化碳的气液相变与临界点

如图 4.2 所示是二氧化碳的等温线模式图。这里  $V_l, V_g$  分别称之为气相和液相的比体积, 它们分别是两相共存的最小体积和最大体积。我们发现存在一个临界温度  $T_c$ , 温度在  $T_c$  两侧等温线的行为不同。在  $T > T_c$  时, 曲线形状全域都和波义尔双曲线类似。在  $T < T_c$  时, 等温线有三段。 $V < V_l$  的一段几乎平行于  $p$  轴, 说明处在液相, 几乎不可压缩。 $V > V_g$  的一段呈现波义尔等温双曲线的模式, 说明处于气相。中间的一段则平行于  $V$  轴, 说明处在两相平衡区。当  $T \rightarrow T_c$  时, 共存线越来越短,  $|V_l - V_g|$  越来越小, 直到  $T = T_c$  时, 有  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ , 此时物质处于气液不分的状态。在临界温度  $T_c$  以上, 单纯加压不足以使得气体液化。因此我们完全可以让系统从任意一个气态经过一系列中间状态到达任意一个液态, 而在整个过程中, 系统始终可以被视为是均匀系。这一发现意味着, 我们完全可以让物质系统从任意一个气态经过一系列的中间状态到达任意一个液态, 但在这个过程中, 系统始终处于均匀的状态。

二氧化碳在临界点附近会出现所谓的临界乳光现象, 原来透明的气液相在临界点呈现一片不透明乳白色, 原因来自于临界点附近的密度涨落很大, 在临界点附近不同空间点的涨落存在长程关联, 从而导致物质系统对光的散射增强, 从而呈现乳白色。

### 4.2.2 范德瓦尔斯理论下的气液相变

范德瓦尔斯气体的状态方程(1.4)可以粗略地统一描述气液两相。在  $T > T_c$  时, 范德瓦尔斯预言的等温线形状  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  和波义尔双曲线近似。而在  $T < T_c$  时, 等温线上存在极大值和极小值, 这是和实验不相符的, 并且在这个区域内一个压强值可能对应三个体积。我们记极小值点

和极大值点的摩尔体积分别为  $V_1, V_2$ , 于是在  $V_1 < V < V_2$  时, 有  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ , 这并不符合均匀系统的稳定性条件(3.1), 因此这一段状态属于非稳定状态, 在均匀系统中不可能存在。

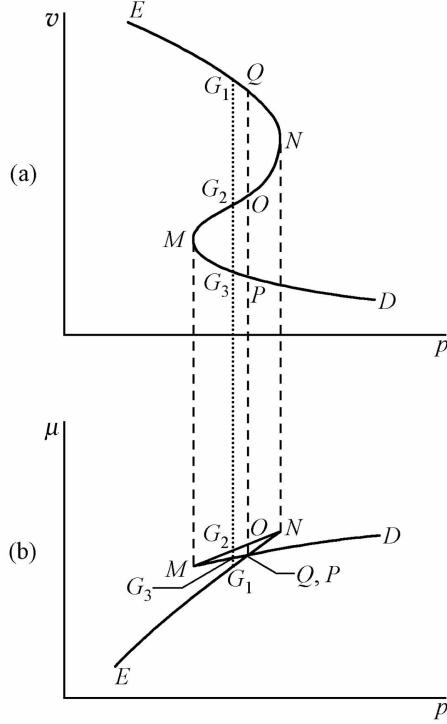


图 4.3: 经过气液共存区域时的 Gibbs 自由能变化曲线。上图是范德瓦尔斯气体的  $V(p)$  图, 下图是对应各点位置的  $\mu(p)$  图

我们利用 Gibbs 函数来讨论这些状态的稳定性。在等温曲线上, 我们有

$$d\mu = V_m dp$$

如图 4.3 所示, 我们考察从 E 点到 D 点的等温演化, 积分  $\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp$  沿着等温线正压强方向进行时的积分即为曲线的线下面积, 沿着等温线负压强方向进行时即为曲线线下面积的负值。从 E 到 N 的过程中, 化学势增大; 从 N 到 M 的过程, 化学势减小; 从 M 到 D 的过程, 化学势增大。由于折返的  $V_m(p)$  斜率不同, 因此  $\mu(p)$  曲线折返时不重合。由于稳定平衡态的 Gibbs 函数最小, 因此图 4.3 下图  $\mu(p)$  曲线  $EGQ(P)D$  段上各点代表不同  $(p, V)$  下的稳定平衡状态, 这意味着  $\mu_P = \mu_Q = 0$ , 从而  $\int_{QNOMP} V_m dp = 0$ 。于是在  $V_m(p)$  图上, 就要求  $S_{QNO} = S_{OMP}$ , 这被称为 Maxwell 面积法则。

我们也可以利用自由能来讨论这件事。如图 4.4-(a) 所示, 在等温线上, 假设  $PQ$  段为两相平衡段, 我们有

$$f_Q - f_P = - \int_P^Q p dV \stackrel{!}{=} -p^*(v_Q - v_P) \quad (4.7)$$

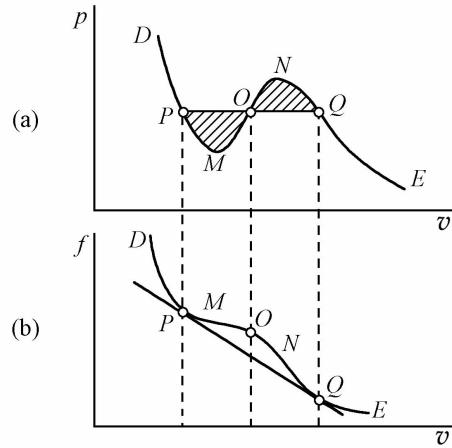


图 4.4: 图 (a) 是范德瓦尔斯气体的  $p(V_m)$  关系, 图 (b) 是  $p(V_m)$  关系中等温线上自由能的变化

这里  $p^*$  是两点的压强, 最后一个等号来自于自由能是状态函数的要求, 即这两点要求

$$f_P + p^*V_P = \mu_P \stackrel{!}{=} \mu_Q = f_Q + p^*V_Q$$

从而有

$$f_Q - f_P = -p^*(V_Q - V_P)$$

(4.7) 要求在  $p(v)$  图上, 有  $S_{PMO} = S_{ONQ}$ , 同样给出了 Maxwell 等面积法则。

**Question** 只通过范德瓦尔斯气体这一理论状态方程, 如何能确定  $P, Q$  两点的位置?

**解.**  $PQ$  两点是在气液相变过程中, 气相端和液相端化学势相等的两个点, 由  $\mu^\alpha = \mu^\beta$  确定。□

下面我们考察等温线上的自由能。由于  $p = -\left(\frac{\partial F_m}{\partial V_m}\right)_T$ , 从而得到

$$F_m = - \int p dV_m$$

对于范德瓦尔斯气体, 我们有  $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$ , 两边做不定积分, 我们得到

$$F_m = -RT \ln(V_m - b) - \frac{a}{V_m} + F_0(T)$$

这是一个单调下降的函数, 如图 4.4-(b) 所示。由于在共存线上要求

$$\left(\frac{\partial F_m^{(\text{共存})}}{\partial V_m}\right)_T = -p^* = \frac{F_m(T, V_m^{(Q)}) - F_m(T, V_m^{(P)})}{V_m^{(P)} - V_m^{(Q)}}$$

因此在气液相变过程中,  $PQ$  两点的  $F_m(V_m)$  斜率相同。最终我们得到如图 4.4 所示的 MON 区域有  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ , 这是不稳定区域。但是  $PM$  和  $NQ$  两点是满足稳定条件的, 但是此时化学势  $\mu > \mu_{liq}$ , 因此这两段区域是亚稳态。 $PM$  所对应的状态即为过热液体,  $NQ$  对应的状态即为过冷气体 (过饱和蒸汽)。

M 点和 N 点分别是  $p(V)$  曲线的极大值点和极小值点，因此当达到某一温度  $T_c$  时，MN 两点重合。此时，对于  $T_c$  我们将要求其满足

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \stackrel{!}{=} 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} \stackrel{!}{=} 0 \end{cases}$$

第二式是因为对于极大值点总是有  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} \leq 0$ ，而对于极小值点总是有  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} \geq 0$ ，此时极大值点和极小值点重合，两个不等关系都要满足，因此就必须取等为零。从而我们就能得到临界点的参数

$$RT_c = \frac{8a}{27b} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_m^{(c)} = 3b$$

消掉参数  $a, b$ ，我们可以得到

$$\frac{RT_c}{p_c V_m^{(c)}} = \frac{8}{3}$$

这一数值被称为临界系数。我们注意到如果气体是理想气体，那么这一数值为 1。我们用临界点参数来标度各个状态参量  $t^* = \frac{T}{T_c}$ ,  $p^* = \frac{p}{p_c}$ ,  $v^* = \frac{V_m}{V_m^{(c)}}$ ，从而得到范德瓦尔斯对比方程

$$\left(p^* + \frac{3}{(v^*)^2}\right) \left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} t^*$$

理论上所有气体都应当满足这一对比方程，这被称为**对应态定律**。

下面我们考虑气液两相系统在临界点处的平衡稳定性。在这里我们将熵函数展开到三阶

$$\begin{aligned} \Delta S &= \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S \\ \delta^2 S &= -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\delta V)^2 \\ \delta^3 S &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \delta^2 S\right) \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \delta^2 S\right) \delta V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (\delta V)^3 \\ \delta^4 S &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\delta V)^4 \end{aligned}$$

如果  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \neq 0$ ，那么系统的平衡稳定性将取决于虚变动的体积变化，这是不物理的，因此我们必须要求  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ 。此时，我们可以要求  $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0$ ，此即为临界点处系统的平衡稳定性条件。

**Question** 如果  $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \neq 0$ ，系统的平衡稳定性就不会取决于虚变动的体积变化吗？

**解.** 更严格地说，如果  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \neq 0$ ，那么系统的平衡稳定性就依赖于  $\delta V$  的正负，即依赖于虚变动下气体是膨胀还是压缩。如果气体膨胀就处于非稳定态，如果气体收缩就处于稳定态，这是不物理的。但如果  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \neq 0$ ，系统要么纯粹是稳定态，要么纯粹是非稳定态，但并不依赖于  $\delta V$  的正负，这是允许的。□

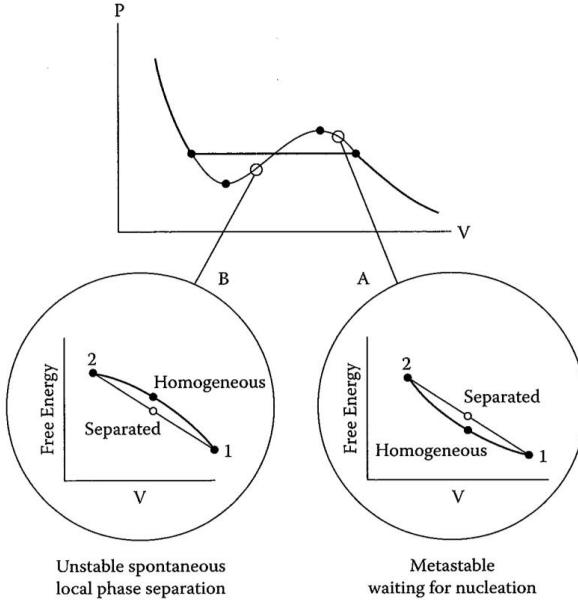


图 4.5: 气液平衡区域不同位置分离态和均匀态的自由能差异。

范德瓦尔斯等温线没有预言出两相平衡区域的恒压水平线，这是因为它假设系统一直属于均匀系统，但在两相共存区域，完整的两相系统不再是一个均匀系统。因此在  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$  的区域，系统会发生自发分解 (Spinodal decomposition)，由均匀系统自发地分成两相。而在  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$  的两段，系统处在亚稳态，它将通过形核来触发新相的形成。

如图 4.5 所示，A 点所在的区域自由能斜率为负，分离态的自由能低于均匀态，因此系统会自发出发相分离，这一过程被称为旋节线分解，这一过程由 Cahn-Hilliard 方程描述。B 点所在的区域自由能斜率为正，因此均匀态自由能更低，但形核会导致一个自由能更低的新相形成，从而出现相变，来到自由能更低的相。

**Homework1** 如图所示，将范德瓦尔斯气体在不同温度下等温线的极大值点和极小值点连起来，可以得到曲线 NCJ，证明这条曲线的方程为

$$pV_m^3 = a(V_m - 2b)$$

这里  $V_m$  是气体的摩尔体积，并给出三条曲线划分出的三个区域 I, II, III 的含义。

**Proof.** 范德瓦尔斯气体的状态方程为

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

从而得到

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

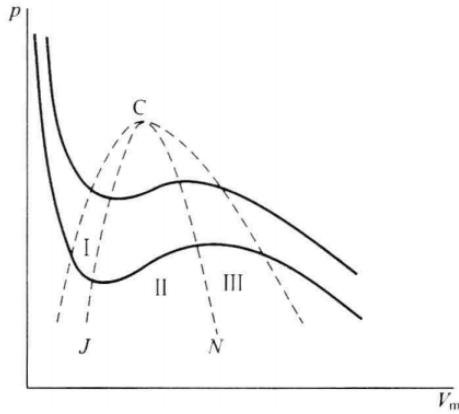


图 4.6: Homework1 题图

在极值点上,  $(p, V_m)$  应当满足

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = -\frac{\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)}{V_m - b} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

因此我们得到

$$pV_m^3 = aV_m - 2ab = a(V_m - 2b)$$

曲线的 I 区和 III 区分别为过热液体和过冷气体, II 区为两相共存区域。  $\square$

### 4.2.3 表面相的作用

为什么热力学稳定态有时不能形成, 而是会形成亚稳态? 为此, 我们需要将表面相的作用考虑进来。

首先我们要考虑气相、液相和表面相的平衡条件, 这里假设液相  $l$  是球形的, 曲率半径为  $r > 0$ , 于是三相的热力学基本方程为

$$\begin{aligned} dU^g &= T^g dS^g - p^g dV^g + \mu^g dn^g \\ dU^l &= T^l dS^l - p^l dV^l + \mu^l dn^l \\ dU^f &= T^f dS^f + \sigma dA \end{aligned}$$

这里上角标  $g, l, f$  分别代表气相、液相和表面相, 并且这里认为表面相是纯粹的几何相, 其中不含有物质。在热平衡条件下, 我们要求  $T^g = T^l = T^f \equiv T$ , 我们考虑自由能判据。设想在温度、总休积保持不变的条件下, 系统出现一个虚变动, 于是要求

$$\delta n^g + \delta n^l = 0$$

$$\delta V^g + \delta V^l = 0$$

于是系统的自由能变化为

$$\begin{aligned}\delta F^g &= -p^g dV^g + \mu^g dn^g \\ \delta F^l &= -p^l dV^l + \mu^l dn^l \\ \delta F^\gamma &= \sigma \delta A\end{aligned}$$

从而整个系统的自由能虚变动为

$$\delta F = (p^g - p^l) \delta V^l + \sigma \delta A + (\mu^l - \mu^g) \delta n^l$$

我们注意到  $\delta V = 4\pi r^2 \delta r$ ,  $\delta A = 2\pi r \delta r$ , 因此  $\sigma \delta A = \sigma \cdot \frac{4\pi r^2 \delta r}{2r} = \frac{\sigma}{2r} \delta V$ , 于是自由能虚变动就只和体积虚变动以及摩尔数虚变动有关

$$\delta F = \left( p^g - p^l + \frac{\sigma}{2r} \right) \delta V^l + (\mu^l - \mu^g) \delta n^l$$

因此我们发现, 含有表面相时的相变平衡条件仍然为  $\mu^g = \mu^l$ , 但是力学平衡条件变为

$$p^l = p^g + \frac{\sigma}{2r} \quad (4.8)$$

这是针对液相是球体的情况下适用的结果。如果气相是一个半径为  $r$  的球体, 那么相当于液相是一个曲率半径为  $-r$  的球体, 从而平衡条件只需要改为  $p^l = p^g - \frac{\sigma}{2r}$  即可。

**Homework2** 求证: 半径为  $r$  的肥皂泡的内压与外压之差为  $\frac{4\sigma}{r}$

**Proof.** 肥皂泡可以认为是一个由外界气相  $g_1$ , 液相  $l$ , 内部气相  $g_2$  所组成的同心球结构。并且两个气相的半径均为  $r$ , 半径之差无穷小, 设三相的压强分别为  $p_1, p, p_2$

对于  $g_1$  和  $l$  两相, 液相的曲率半径为  $r$ , 因此有  $p - p_1 = \frac{2\sigma}{r}$ 。对于  $g_2$  和  $l$  两相, 液相的曲率半径为  $-r$ , 则有  $p - p_2 = -\frac{2\sigma}{r}$ 。由此我们可以得到

$$p_2 - p_1 = \frac{4\sigma}{r}$$

因此肥皂泡的内外压之差为  $\frac{4\sigma}{r}$  □

假设气液两相在不存在表面相, 即  $r \rightarrow \infty$  时的饱和蒸汽压的  $p_0$ , 我们要考察存在表面相时, 两相平衡时气体压强  $p^g$  如何发生变化。假设液体压强出现变化  $p^l \rightarrow p^l + dp^l$ , 则气体的压强也要相应地增加, 使得

$$V_m^l dp^l = V_m^g dp^g$$

不妨假设气体是理想气体, 于是

$$V_m^l dp^l = \frac{RT}{p^g} dp^g$$

分离变量并两边积分, 可以得到

$$p^g = p_0 \exp \left( \frac{V_m^l \Delta p^l}{RT} \right)$$

对于气相中的一个液滴，由于表面张力的作用，根据(4.8)可知两相平衡时的压强相比于无表面相时，多出了  $\Delta p^l = \frac{2\sigma}{r}$ ，这里  $\sigma, r$  分别为表面张力系数和液滴的半径。代入上式，则两相平衡时的气体压强变为

$$p^g = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m^l}{RT r}\right) > p_0$$

这意味着表面相的存在，使得气体的饱和蒸气压上升。在不考虑表面相的时候，气体温度低于沸点时会发生液化。但由于形成液滴时生成了表面相，使得气体和液滴三相系统对应的饱和蒸气压上升，这导致当温度低于沸点时，尽管液滴倾向于形核，但较高的蒸气压会使得液体蒸发，水蒸气有时并不凝结，从而形成过冷气体（过饱和蒸汽）。只有当  $r$  足够大，才能使得  $p^g$  与  $p_0$  足够接近，从而发生气液转变。

相反，对于液体中的气泡，所施加给液体的额外压强变为

$$\Delta p^l = -\frac{2\sigma}{r}$$

于是气体的压强变为

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{2\sigma V_m^l}{RT r}\right)$$

使得饱和蒸气压低于不存在表面相的情形。当液体沸腾时，液体内部形成的气泡将倾向于破裂（即重新液化），这就导致液体能够被过热，只有当  $r$  足够大，才能使得  $p^g$  与  $p_0$  足够接近，从而发生气液转变。

我们给出上面讨论的另一种说明。在不存在表面相时，相变平衡条件会给出

$$\mu^g(p_0, T) = \mu^l(p_0, T)$$

而存在表面相时，同一温度  $T$  下的饱和蒸气压变为  $p^g$ ，相变平衡条件则变为

$$\mu^g(p^g, T) = \mu^l\left(p^g + \frac{\sigma}{2r}, T\right) = \mu^l(p_0, T) + \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial p}\right)_{p=p_0} \frac{\sigma}{2r} = \mu^l(p_0, T) + V_m^l(p_0, T) \frac{2\sigma}{r}$$

另一方面我们可以将气相视为理想气体，它的化学势的形式为

$$\mu^g(p^g, T) = RT(\varphi + \ln p^g) = RT\left(\varphi + \ln p_0 + \ln \frac{p^g}{p_0}\right) = \mu^g(p_0, T) + RT \ln \frac{p^g}{p_0}$$

和上式联立，得到

$$RT \ln \frac{p^g}{p_0} = \frac{2\sigma V_m^l(p_0, T)}{r}$$

从而得到

$$p^g = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m^l}{RT r}\right)$$

我们接下来考察究竟  $r$  要多大才能支持气液转变的发生。为此，我们考察液滴的 Gibbs 自由能，此时

$$dG = \mu^l dN^l + \mu^g dN^g + \sigma dA$$

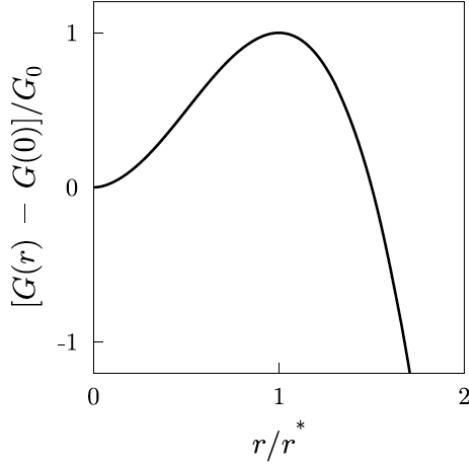


图 4.7: 系统 Gibbs 函数随着液相曲率半径的变化，我们发现 Gibbs 函数存在一个极大值点。

由于粒子数守恒，因此我们要求  $dN^g = -dN^l$ ，并且有  $N^l = \frac{4\pi r^3 \rho^l}{3m}$ 。液滴的面积为  $A = 4\pi r^2$ ，从而  $dA = 8\pi r dr$ ，最终给出

$$dG = \left( 8\pi\sigma r - \frac{4\pi r^2(\mu^l - \mu^g)\rho^l}{m} \right) dr$$

即有

$$\frac{dG}{dr} = 8\pi\sigma r - \frac{4\pi r^2(\mu^l - \mu^g)\rho^l}{m}$$

因此液滴半径的变化直接影响 Gibbs 函数。对此式做不定积分，我们得到

$$G = G(0) + 4\pi\sigma r^2 - \frac{4\pi(\mu^l - \mu^g)\rho^l}{m} r^3$$

它的曲线形式如图 4.7 所示。平衡时要求  $\frac{dG}{dr} \stackrel{!}{=} 0$ ，因此我们可以得到

$$r^* = \frac{2\pi\sigma m}{\rho^l(\mu^l - \mu^g)} \quad G_0 = \frac{16\pi\sigma^3 m^2}{3[\rho^l(\mu^l - \mu^g)]^2}$$

当  $r < r^*$  时，液滴蒸发 ( $r$  减小) 时，Gibbs 函数会减小，因此在  $r < r^*$  时不会发生从气相到液相的转变，从而形成过冷气体。而当  $r > r^*$  时，液滴形核长大 ( $r$  增大) 时 Gibbs 函数会减小，因此当超过临界尺寸  $r^*$  后，气液转变就可以发生。

#### 4.2.4 一级相变与二级相变

在讨论气液相变时，我们接触到了相变过程的潜热、体积突变，并指出相变过程中存在亚稳态和两相共存区域。这样的相变被称为所谓的一级相变，物质三相转变和固相的结构相变都属于这种相变。相对地，还有另外一种相变，在相变过程中没有潜热和体积突变，也不存在亚稳态和两相共存，这一类相变被称为二级相变。典型的二级相变包括铁磁顺磁转变，液氦 I-II 转变，超导态正常态转变，以及气液过临界点相变。

Ehrenfest 指出在一级相变中满足

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

但是有

$$\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial p}\right)_T$$

即分别对应  $S_m^\alpha \neq S_m^\beta, V_m^\alpha \neq V_m^\beta$ , 即存在潜热和体积突变。

对于二级相变, 则有化学势直到一阶偏导都是连续的, 而二阶偏导不连续。这意味着

$$\begin{aligned} \mu^\alpha(T, p) &= \mu^\beta(T, p) \\ \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

但是有

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial T^2}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S_m^\alpha}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p^\alpha}{T} \neq \frac{c_p^\beta}{T} = \left(\frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial T^2}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial p^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial p}\right)_T = -V_m \kappa^\alpha \neq -V_m \kappa^\beta = \left(\frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial p^2}\right)_T \\ \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p = V_m \alpha^\alpha \neq V_m \alpha^\beta = \frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial p \partial T} \end{cases}$$

即二级相变中的定压比热  $c_p$ , 等温压缩系数  $\kappa_T$  和等压膨胀系数  $\alpha$  存在突变。由于二级相变中宏观状态不发生突变, 因此也被称为连续相变。

对于 N 级相变, 相变点附近两相化学势直到  $N - 1$  阶偏导都连续, 而到  $N$  阶偏导存在突变。

我们着重考察二级相变。考察临近的两个相变点  $(T, p), (T + dT, p + dp)$ , 从而有

$$dS_m^\alpha = dS_m^\beta \quad dV_m^\alpha = dV_m^\beta$$

即两相的摩尔熵和摩尔体积的变化相等。我们令  $V_m = V_m(T, p)$ , 从而有

$$dV_m = \alpha V_m dT - \kappa_T V_m dp$$

在相变点, 由  $V_m^\alpha = V_m^\beta$ , 我们得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^\beta - \alpha^\alpha}{\kappa_T^\beta - \kappa_T^\alpha} \tag{4.9}$$

同理如果我们熵函数, 我们有

$$dS_m = \frac{c_p}{T} dT - \alpha V_m dp$$

根据  $dS_m^\alpha = dS_m^\beta$ , 可以得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_p^\beta - c_p^\alpha}{TV_m(\alpha^\beta - \alpha^\alpha)} \tag{4.10}$$

(4.9)(4.10)两式被称为 Ehrenfest 方程。

### 4.3 Landau 连续相变理论

Landau 认为，发生连续相变时，物质的有序度会发生变化，与之相伴的是物质对称性会发生变化。他认为在相变点附近有序度可以用某些能作为序参量  $A$  的物理量来描述。在相变点附近，序参量是一个小量，自由能  $F(T, A)$  可以在  $T_c$  附近按照  $A$  的幂次展开。根据自由能极小的条件，我们能得到相变点附近序参量的解。在本节中，我们将利用这种观点，来重新考察铁磁体的铁磁—顺磁转变。

零场下的铁磁顺磁转变是一个二级相变，在  $T > T_c$  时，系统处于顺磁态，磁化强度  $M = 0$ 。而在  $T < T_c$  时，系统处在铁磁相，磁化强度  $M \neq 0$ 。此时由于是零场，所以铁磁体的磁化并非由外场引起的，而是由磁矩之间的相互作用引起的，这称之为**自发磁化**。微观上，铁磁体由大量自旋磁矩构成，他们彼此之间的相互作用会倾向于同向排列。当  $T > T_c$ ，热运动占据主导，会使得自旋趋向混乱，自旋磁矩的空间指向无规，因此在多体平均以后空间总磁矩为零。而在  $T < T_c$ ，自旋之间的相互作用占据主导，倾向于同向排列，因而总磁矩非零。从  $T_c$  以上的温度连续降温以后，系统从顺磁态转变为铁磁态，自发磁化强度  $M$  从零连续地变为非零，并破缺磁矩的空间连续旋转对称性，这一过程被称为**对称性自发破缺**。二级相变总是可以引入所谓的序参量来定量描述相变过程。在高对称性的无序相，序参量为零，而在低对称性的有序相非零，从有序相趋于临界点时，序参量的值连续地变为零，是一个小量。例如气液相变的序参量可以选为两相密度差  $\rho_l - \rho_s$ ，铁磁顺磁转变就可以选为磁化强度。

Landau 假设自由能可以在临界点附近展为序参量的幂级数，我们写为

$$F(T, \mathbf{M}) = \sum_n a_n(T) \mathbf{M}^n \quad (4.11)$$

在零场下， $\mathbf{M}$  的符号没有影响，因此对于铁磁顺磁转变， $F(T, \mathbf{M})$  是关于  $\mathbf{M}$  的偶函数，从而所有  $\mathbf{M}$  的奇次幂项均为零，从而自由能的展开为

$$F(T, \mathbf{M}) = a_0(T) + a_2(T) \mathbf{M}^2 + a_4(T) \mathbf{M}^4 \dots$$

在顺磁相  $\mathbf{M} = 0$ ，因此  $a_0(T) = F(T, 0)$  即为在顺磁相的自由能，被称为晶格自由能，这一项与磁矩无关。而在  $T < T_c$  时，自由能还包含高阶项，由于稳定平衡态的自由能极小，我们可以得到  $M(T)$  关系

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}} \right)_T = \mathbf{M}(2a_2 + 4a_4 \mathbf{M}^2) \stackrel{!}{=} 0 \\ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{M}^2} \right)_T = 2(a_2 + 6a_4 \mathbf{M}^2) \stackrel{!}{>} 0 \end{cases} \quad (4.12)$$

这里我们略去  $o(\mathbf{M}^4)$  的项。从平衡条件，我们可以得到三个可能的解，分别为  $M = 0, M = \pm \sqrt{-\frac{a_2}{2a_4}}$ 。其中前一个解即为顺磁相，而后面一个解代表某个自由能极小的态，取正取负是简并的。将平衡解代入到稳定条件中，我们得到

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{M}^2} \right)_{\mathbf{M}=0} = 2a_2 \stackrel{!}{>} 0 \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{M}^2} \right)_{\mathbf{M}=\pm\sqrt{-a_2/2a_4}} = -4a_2 \stackrel{!}{>} 0$$

因此在  $T > T_c$  时， $M = 0$  成为稳定态，要求  $a_2 > 0$ ，而在  $T < T_c$  时要求  $a_2 < 0$ ，因此要求在相变点  $T = T_c$  时，要求  $a_2 = 0$ 。我们不妨假设  $a_2(T) = a_2^{(0)} \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)$ ，并且  $a_2^{(0)} > 0$ ，这就能满

足我们对于  $a_2(T)$  的要求。除此以外，我们近似  $a_4(T) = a_4$  是一个常数，并且要求  $a_4 > 0$ ，于是我们得到磁化强度随着温度的关系为

$$M(T) = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{a_2^{(0)}(T_c - T)}{2a_4 T_c}} & T < T_c \end{cases}$$

从而自由能就满足

$$F(T, M) - F_0(T) = a_2^{(0)} \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) M^2 + a_4 M^4$$

自由能和磁化强度的曲线如图 4.8, 4.9 所示。我们发现，由此在相变点附近，我们得到了序参量的临界指数  $\beta = \frac{1}{2}$ ，使得

$$M(T) = B(-t)^{\beta} \quad (4.13)$$

这里  $t = \frac{T - T_c}{T_c}$  是相对温度。

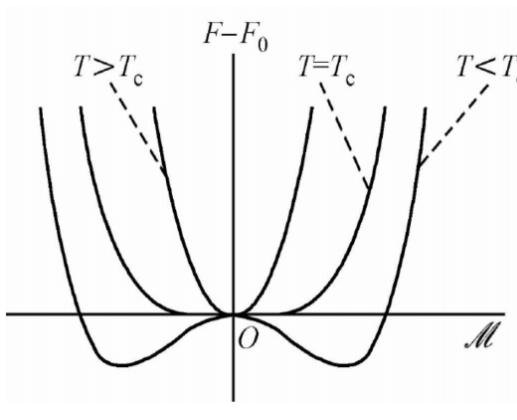


图 4.8: 铁磁体在不同温度下的  $F(M)$  曲线

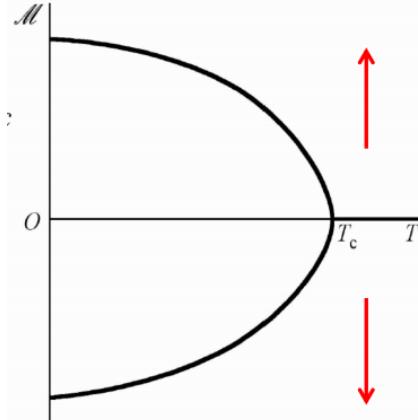


图 4.9: 铁磁体的  $M(T)$  曲线

我们已经得到了自由能  $F(T, M)$  的函数行为，由于  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M$ ，于是我们可以得到顺磁相的熵函数为

$$S_0(T) = -\frac{\partial F_0}{\partial T} \quad T > T_c$$

这一部分与序参量无关。而铁磁相的熵函数为

$$S = S_0(T) - \frac{(a_2^{(0)})^2}{2a_4 T_c} \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)$$

显然在  $T = T_c$  时，熵函数是连续变化的，它不会突变。同时，有序相的熵总是小于无序相的熵。

另外，我们考察零场比热  $C_M = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_M$ ，由于比热会存在突变，我们考察两个方向上在临界点附近的比热，我们得到

$$C_{T \rightarrow T_c^+} = -T_c \frac{\partial^2}{\partial F_0^2} T$$

$$C_{T \rightarrow T_c^-} = -T_c \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} + \frac{(a_2^{(0)})^2}{2a_4}$$

从而我们得到了比热跃变为

$$C_{T \rightarrow T_c^-} - C_{T \rightarrow T_c^+} = \frac{(a_2^{(0)})^2}{2a_4}$$

因此有序相的比热要大于无序相的比热，并且比热的突变是有限的。

**Homework1** 铁磁体的一个简单热力学理论是将自由能写成磁化强度的函数

$$F = -\mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} + F_0 + A(T - T_c) \mathbf{M}^2 + B \mathbf{M}^4$$

其中  $\mathbf{H}$  是磁场， $F_0, A, B$  为正常数。 $T$  为温度， $T_c$  为临界温度。对  $T > T_c$ ，求  $\mathbf{M}$  的平衡值，并对恒定的小磁场  $\mathbf{H}$ ，画出  $M(T)$  变化图。并给出  $T \rightarrow T_c$  时  $\mathbf{M}$  随  $T$  变化的物理意义。

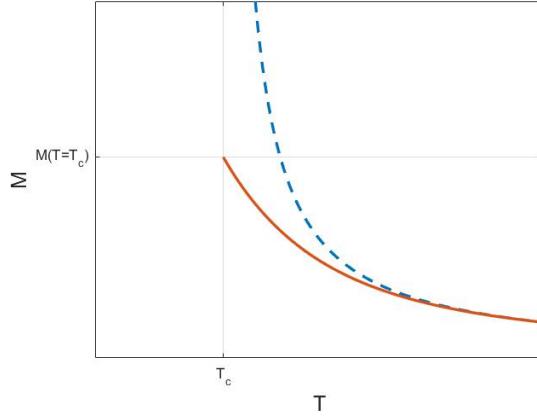


图 4.10: Homework1 解答图，描述铁磁体在顺磁态下  $M(T)$  行为

解. 在平衡时，我们要求  $\left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}} \right)_{T, \mathbf{H}} = -\mu_0 \mathbf{H} + A \mathbf{M}(T - T_c) + 4B \mathbf{M}^3 = 0$ ，其解  $\mathbf{M}(T)$  即为平衡的磁化强度值。

在  $T \rightarrow T_c$  时， $\mathbf{M}$  满足的方程退化为  $-\mu_0 \mathbf{H} + 4B \mathbf{M}^3 = 0$ ，于是我们得到在临界点上，有  $\mathbf{M}|_{T=T_c} = \left( \frac{\mu_0 \mathbf{H}}{4B} \right)^{1/3}$ 。另外一方面，在高温端考虑到  $\mathbf{M}$  是小量，我们略去  $B \mathbf{M}^3$  项，从而平衡磁化强度满足的方程退化为  $-\mu_0 \mathbf{H} + A \mathbf{M}(T - T_c) = 0$ ，从而得到磁化强度在高温时的渐近行为为

$$\mathbf{M} = \frac{\mu_0 \mathbf{H}}{2A(T - T_c)}$$

这是双曲线的行为，因此在  $T > T_c$  时铁磁体的行为如图 4.10 所示

当  $T \rightarrow T_c$  时，磁化强度逐渐从趋于零的行为逐渐变到一个有限值，说明在接近临界点附近磁矩排列的有序度逐渐上升，直到到达铁磁相的磁化强度。这一过程  $M(T)$  的行为是连续的，这是二级相变的特征  $\square$

最后，值得说明的是，用于描述二级相变的 Landau 唯象理论，从现代统计物理的眼光下是一种平均场理论。因为值得注意的是，当我们宣称对铁磁系统的不同相可以用一个序参量  $\mathbf{M}$  来描述时，就已经是对这一整块铁磁系统赋予了这个参量。但从磁化强度  $\mathbf{M}$  本身的物理含义出发，这一序参量本身是存在微观起源的，这也就意味着，对于同一区域  $V$  来说，不同的子区域  $V_1, V_2 \dots V_i$  完全可以存在各自的磁化强度  $\mathbf{M}_1 \dots \mathbf{M}_i$ 。Landau 理论只用一个序参量来描述，相当于将所有空间点的局域取值做了平均处理。因此，Landau 理论是忽略了序参量空间涨落的平均场理论。由于涨落在某些问题，特别是在相变问题中相当重要，因此忽略空间涨落，势必会对某些问题的结果做出不准确的预言。例如对许多三维体系相变温度以及一维系统相变有无的判断，单纯用 Landau 理论都不能给出准确的结论。

# 第五章 多元系的热力学性质与化学平衡

前面一章中，我们研究了单元系复相系的热力学性质，并讨论了只有一种组元的情形下，不同相之间发生转变的过程。在本章中，我们要进一步将其推广到系统不仅仅只由一种组元构成的多元系。在多元系下，每一种组元都有各自的化学势与摩尔数，而同时每一种组元又都有各自的相。本章讨论的系统大概从两条主线考虑，第一条主线是假设各个组元之间不会出现化学变化，组元物质只会在各自的不同相之间发生转移，我们将研究这种情形下的复相平衡。另一条主线我们要假设系统中只有一种相，但是组元之间会发生化学变化，导致各组元物质会出现变化，我们将研究这种情形下的化学平衡。

## 5.1 多元系的热力学函数与热力学方程

所谓的多元系是指含有两种及以上化学组分的系统，因此独立的状态参量可以选取为  $T, p, n_i$ ，其他热力学函数可以被描写为

$$V = V(T, p, n_i) \quad U = U(T, p, n_i) \quad S = S(T, p, n_i)$$

由于  $V, U, S$  均为广延量，因此它们是各组元物质的量的一次齐次函数，即

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

所谓的  $m$  次齐次函数是指满足下面性质的的函数  $f$

$$f(\lambda x_1 \cdots \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \cdots, x_k) \tag{5.1}$$

它满足所谓的 Euler 定理

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

它的证明只需要对(5.1)两边对  $\lambda$  求导，然后再取  $\lambda = 1$  根据 Euler 定理，我们可以得到

$$V = \sum_i n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \quad U = \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \quad S = \sum_i n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$

我们定义组元  $i$  的偏摩尔体积、内能和熵函数为

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \quad u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \quad s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$

它们相当于是保持温度、压强和其他组元摩尔数不变时，增加单位摩尔该组元物质，系统的体积、内能和熵值的增量。于是

$$V = \sum_i n_i v_i \quad U = \sum_i u_i n_i \quad S = \sum_i n_i s_i$$

另外由于 Gibbs 函数被定义为  $G = U - TS + pV$ ，因此  $G$  也是  $n_i$  的一次齐次函数，从而也有

$$G = \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} = \sum_i n_i \mu_i$$

这里我们将  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq i}$  定义为组元  $i$  的化学势。由于各组元摩尔数都可以改变，因此我们多元系的 Gibbs 函数的微分就需要被推广为

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

根据过往 Gibbs 函数的微分表达(2.13)，仍然可以得到熵函数  $S$  和体积  $V$

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

最终得到

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \tag{5.2}$$

由于内能和 Gibbs 函数的关系为  $U = G + TS - pV$ ，因此从 Gibbs 函数的微分关系(5.2)，我们可以得到

$$dU = dG + TdS + SdT - pdV - Vdp = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

另外，对  $G = \sum n_i \mu_i$  做全微分，我们得到

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \mu_i dn_i$$

对比 Gibbs 函数的微分关系(5.2)，我们得到

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

我们发现这里是对所有的强度量做微分的结果。描述  $k$  元系总共有  $k+2$  个强度量，但只有  $k+1$  个强度量是彼此独立的，即强度量之间彼此存在关联。

**Homework1** 二元理想溶液具有如下形式的化学势<sup>1</sup>

$$\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln x_1$$

$$\mu_2 = g_2(T, p) + RT \ln x_2$$

---

<sup>1</sup>这一形式应该来自于理想气体系统的化学势  $\mu_i = RT(\varphi_i + \ln x_i p)$ ，此时  $g_i = RT(\varphi_i + \ln p)$ ，从而有

$$\mu_i = g + RT \ln p + RT \ln x_i p = g + RT \ln x_i$$

这里  $g_i(T, p)$  是组元 i 的化学势,  $x_i$  是系统中 i 组元的摩尔分数。现在考虑物质的量为  $n_1, n_2$  的两种纯液体在等温等压下合成理想溶液

(1) 证明混合前后 Gibbs 函数的变化为  $\Delta G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$

**Proof.** 混合前, 两液体系统的 Gibbs 函数即为两纯液体 Gibbs 函数之和, 即

$$G = g_1 + g_2$$

这里值得注意的是混合前, 两纯液体均有  $x_i = 1$ , 从而  $G_i = g_i$ 。在等温等压条件下混合后, Gibbs 函数变为

$$G' = g_1 + n_1 R \ln x_1 + g_2 + n_2 R \ln x_2$$

这里  $x_1$  和  $x_2$  不再等于 1。因此混合前后的 Gibbs 函数改变量为

$$\Delta G = G' - G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (5.3)$$

□

(2) 证明混合前后体积不变

**Proof.** Gibbs 函数微分关系为

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (5.4)$$

因此从(5.3)出发, 得到体积改变量为

$$\Delta V = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = 0$$

即混合前后体积不发生改变。注意这并非是一个平庸的结果, 一般来说液体混合前后体积发生改变是更为常见的。

□

(3) 证明混合前后熵值改变为  $\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$

**Proof.** 仍然从(5.4)出发, 我们可以得到

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

□

(4) 证明混合前后焓值不改变, 从而说明没有混合热

**Proof.** 焓值与 Gibbs 函数的关系为  $G = H - TS$ , 在等温条件下, 即有

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) - TR(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = 0$$

在等压条件下, 焓值的变化即为系统的吸热。此时混合前后焓值不发生改变, 意味着在这一混合过程中没有混合热。这也并非是平庸的结果, 例如浓硫酸和水混合就能大量放热, 显然不符合此题的热力学描述。

□

(5) 求内能的改变量

**解.** 内能和焓值满足  $U = H - pV$ , 在等压条件下, 有  $\Delta U = \Delta H - p \Delta V$ 。由于  $\Delta H = 0, \Delta V = 0$ , 因此  $\Delta U = 0$

## 5.2 混合理想气体的热力学性质

在这里我们假设一个理想气体系统中包含  $k$  个组元，并且组元之间不会发生化学反应。要确定混合理想气体的性质，我们有两种手段。第一种是确定气体系统的状态方程和热容，第二种是确定系统的 Gibbs 函数。这两种手段下，都可以给出气体系统的内能函数  $U$  和熵函数  $S$ 。

假设  $k$  个组元的物质的量分别为  $n_1, \dots, n_k$ 。在实验上给出了 Dalton 分压定律

$$p = \sum_i p_i$$

于是根据各组元的状态方程  $p_i = n_i \frac{RT}{V}$ ，我们得到混合理想气体的状态方程为

$$pV = (n_1 + \dots + n_k)RT \quad (5.5)$$

另外一种方法，我们需要确定 Gibbs 函数。选取  $T, p, n_1, \dots, n_k$  为状态参量  $G = G(T, p, n_i)$ ，并且 Gibbs 函数和各组元化学势有如下关系

$$G(T, p, n_i) = \sum_i n_i \mu_i$$

因此如果得到  $\mu_i$ ，就可以得到混合理想气体系统的  $G$ 。下面我们通过一个半透膜实验来确定各组元的化学势

### 半透膜实验

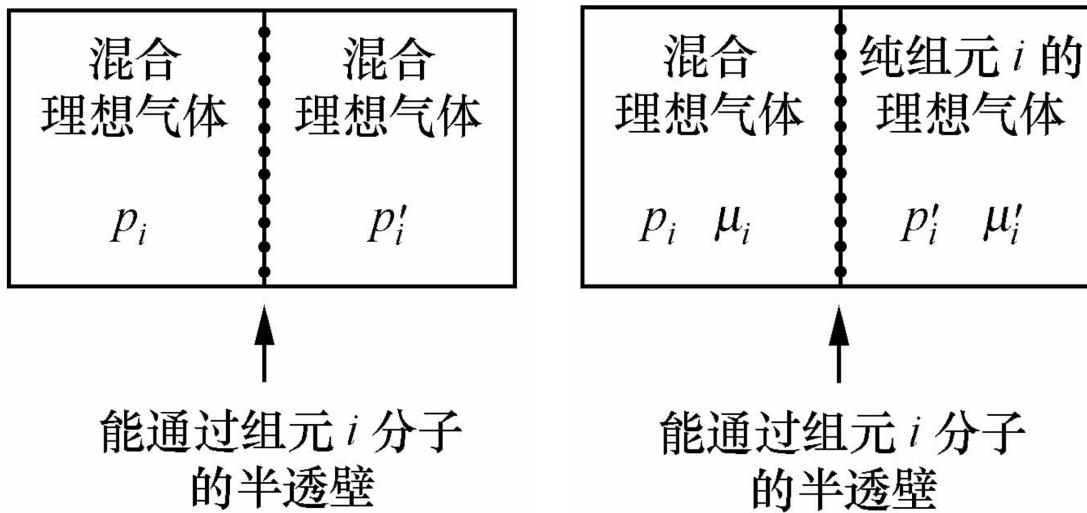


图 5.1: 一个用于确定理想气体分压的半透膜

图 5.2: 一个用于确定理想气体化学势的半透膜

所谓的半透膜是一种允许某一组元分子通过，但不让其他组元分子的装置。我们借助如图 5.2 所示的半透膜来确定混合理想气体的分压，两边都包括组元  $i$ 。实验结果上，一个能通过半透膜的组元，在半透膜两边的分压在平衡时是相等的，即  $p_i = p'_i$ 。

下面我们考察混合理想气体的化学势。我们采用如图 5.2 所示的半透膜，左侧是混合理想气体，右侧是只有组元  $i$  的单相系。被半透膜分开的两部分气体可以视为两相，则在达到平衡时，应当有  $\mu_i = \mu'_i, p_i = p'_i$ ，从而可以得到混合理想气体化学势和纯组元之间的化学势。

气体系统的 Gibbs 函数为

$$G = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_p dT + nRT \ln p + H_0 - TS_0$$

从而理想气体的化学势为

$$\begin{cases} \mu = RT(\varphi + \ln p) \\ \varphi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int C_p dT' - \frac{s_0}{R} \end{cases}$$

而纯组元  $i$  的化学势为  $\mu'_i = RT(\varphi + \ln(x_i p))$ ，从而混合理想气体的 Gibbs 函数为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT(\varphi_i + \ln(x_i p))$$

根据 Gibbs 函数的微分关系  $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$ ，我们得到

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{\sum_i n_i RT}{p}$$

这和 Dalton 分压定律给出的结果(5.5)一致。同时，混合理想气体的熵函数为

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = - \frac{\partial}{\partial T} \sum_i n_i RT \left( \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT'}{RT'^2} \int c_p dT'' - \frac{s_{i0}}{R} + \ln(x_i p) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \sum_i n_i \left( -h_{i0} + T \int \frac{dT'}{T'^2} \int c_p dT'' + s_{i0}T - RT \ln(x_i p) \right) \\ &= \sum_i n_i \left( \int \frac{dT'}{T'^2} \int c_p dT'' + \frac{1}{T} \int c_p dT' - s_{i0} + R \ln(x_i p) \right) \end{aligned}$$

根据我们在(2.39)中的讨论，我们注意到

$$\int \frac{dT'}{T'^2} \int c_p dT'' = - \int \left( \int c_p dT'' \right) d\left(\frac{1}{T'}\right)$$

下面进行分部积分，从而得到

$$\int \frac{dT'}{T'^2} \int c_p dT'' = - \left( \frac{1}{T} \int c_p dT' - \int \frac{1}{T'} d\left(\int c_p dT''\right) \right) = - \frac{1}{T} \int c_p dT' + \int \frac{c_p}{T'} dT'$$

因此我们最终得到混合理想气体的熵函数为

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \sum_i n_i \left( \int \frac{c_{pi}}{T'} dT' - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right)$$

对比(2.36)，我们发现混合理想气体的熵函数，即为各组元在具有和整体相同的温度与体积时的分熵之和，即  $S = \sum_i S_i$

内能与焓值都可以进行类似的讨论<sup>1</sup>，最终我们可以发现，混合理想气体的内能即为各组元在相同温度和压强下的分内能之和，混合理想气体的焓值即为各组元在相同温度和压强下的分焓之和。这种简单线性组合是可以被理解的，从微观机制上，这正是忽略了理想气体分子之间相互作用的结果。

如果混合前，各个组元具有混合理想气体的温度和压强，那么混合后相当于在等温等压条件下发生了扩散。由于理想气体的焓值只是温度的函数  $H = \sum_i n_i \left[ \int c_{p,i} dT + h_{i,0} \right]$ ，并且各组元在混合前后都具有混合气体的温度，因此在混合前后焓值相等，从而混合过程中不存在与外界的热量交换，我们可以将混合过程视为一个绝热过程，因此我们期待混合后气体系统的熵值增大。我们注意到

$$\begin{aligned} S &= \sum_i n_i \left[ \int c_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i,0} \right] \\ &= \sum_i n_i \left[ \int c_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln(p) + s_{i,0} \right] - R \sum_i n_i \ln x_i \end{aligned}$$

我们发现上式第一项中求和中的每一项，都是各组元理想气体在以相同的温度  $T$  压强  $p$  单独存在时的熵值。而第二项  $C = -R \sum_i n_i \ln x_i$  即为混合之后的熵增。注意到  $0 \leq x_i \leq 1$ ，从而应当有  $\ln x_i \leq 0$ ，由此  $C > 0$ ，即在混合以后熵值增加，这符合我们对于绝热过程的预期。因此，等温等压混合是一个不可逆过程。

我们考虑两种气体  $i = 1, 2$  的混合，初态 A 下具有相同的温度与压强  $T, p$ ，从而

$$S_A = \sum_{i=1,2} n_i \left( \int c_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i,0} \right)$$

从而混合后，熵值为

$$S_B = \sum_{i=1,2} n_i \left( \int c_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i,0} \right) - R \ln n_i \ln x_i$$

如果假设  $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}n$ ，那么  $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$ ，从而混合后的熵增为

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i = nR \ln 2 > 0$$

这是符合热力学第二定律的。

**Gibbs 佯谬** 如果我们假设混合前两种气体是同种气体，那么按照上面的讨论，混合后熵值会上升。但是另一方面我们注意到熵值是广延量，因此在混合前后作为同种气体，应当是  $\Delta S = 0$  的，这似乎给出了矛盾的结果。这个矛盾被称为所谓的 Gibbs 佯谬，这是在经典热力学范围内无法解决的问题。

**Homework1** 绝热容器中有隔板将两边隔开，两边分别装有物质的量为  $n_1, n_2$  的理想气体，温度均为  $T$ ，压强分别为  $p_1, p_2$ 。现在抽去隔板

(1) 试求气体混合后的压强

---

<sup>1</sup> 我没算，感兴趣的读者可以尝试计算一下，方法和熵值的讨论类似

解. 设混合前两气体的体积为  $V_1, V_2$ , 则混合后气体的体积为  $V = V_1 + V_2$ , 从而

$$p = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V} = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V_1 + V_2} = \frac{(n_1 + n_2)RT}{\frac{n_1 RT}{p_1} + \frac{n_2 RT}{p_2}} = \frac{n_1 + n_2}{n_1/p_1 + n_2/p_2}$$

□

(2) 若两种气体不同, 求混合后的熵增

解. 固定组分的理想气体摩尔熵值为

$$S_m = \int \frac{c_p}{T} dT - R \ln p + s_0$$

混合前, 两气体的熵值分别为

$$\begin{aligned} S_1 &= n_1 \int \frac{c_{p,1}}{T} dT - R \ln p_1 + s_{1,0} \\ S_2 &= n_2 \int \frac{c_{p,2}}{T} dT - R \ln p_2 + s_{2,0} \end{aligned}$$

因此混合前的熵值为

$$S = S_1 + S_2 = \left( n_1 \int \frac{c_{p,1}}{T} dT + n_2 \int \frac{c_{p,2}}{T} dT \right) - R(n_1 \ln p_1 + n_2 \ln p_2) + (n_1 s_{1,0} + n_2 s_{2,0})$$

混合后的熵增是各个气体在相同体积下的分熵之和, 因此混合后的熵值为

$$S' = \left( n_1 \int \frac{c_{p,1}}{T} dT + n_2 \int \frac{c_{p,2}}{T} dT \right) - R \left( n_1 \ln \frac{n_1 p}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2 p}{n_1 + n_2} \right) + (n_1 s_{1,0} + n_2 s_{2,0})$$

因此混合后的熵增为

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \left( n_1 \ln \frac{(n_1 + n_2)p_1}{n_1 p} + n_2 \ln \frac{(n_1 + n_2)p}{n_2 p} \right) \\ &= R \left( n_1 \ln \frac{(n_1 + n_2)p_1}{n_1} \cdot \frac{n_1/p_1 + n_2/p_2}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{(n_1 + n_2)p_2}{n_2} \cdot \frac{n_1/p_1 + n_2/p_2}{n_1 + n_2} \right) \\ &= R \left( n_1 \ln \left( 1 + \frac{n_2 p_1}{n_1 p_2} \right) + n_2 \ln \left( 1 + \frac{n_1 p_2}{n_2 p_1} \right) \right) \end{aligned}$$

如果用混合前两气体占据的体积  $V_1, V_2$  来描述, 则混合后的熵增为

$$\Delta S = R \left( n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

□

(3) 若两种气体相同, 求混合后的熵增

**Proof.** 此时混合前的熵值为

$$S = (n_1 + n_2) \int \frac{c_p}{T} dT - R(n_1 \ln p_2 + n_2 \ln p_2) + (n_1 + n_2)s_0$$

混合后，相当于是某种气体在温度  $T$  下具有  $p$  的压强，因此此时的熵值为

$$S' = (n_1 + n_2) \int \frac{c_p}{T} dT - (n_1 + n_2)R \ln p + (n_1 + n_2)s_0$$

从而熵增为

$$\Delta S = R(n_1 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - (n_1 + n_2) \ln p) = R \left( n_1 \ln p_1 + n_2 \ln p_2 + (n_1 + n_2) \ln \frac{(n_1 + n_2)}{n_1/p_1 + n_2/p_2} \right)$$

□

### 5.3 多元复相系的复相平衡

前面我们讨论的是一个多元单相系的例子。在本节中我们将讨论含有多种热力学相的多元系在达成相平衡时的热力学性质。对于整个多元复相系，首先用不同的热力学相进行划分，各相都具有各自的热力学函数和热力学方程，用上角标来标记，而每一个热力学相都构成一个多元系。从而有

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

如果各相的压强相同，则  $H = \sum_\alpha H^\alpha$ 。如果各相的温度相同，则  $F = \sum_\alpha F^\alpha$ 。如果各相的温度和压强同时相同，那么  $G = \sum_\alpha G^\alpha$

#### 5.3.1 多元复相平衡条件

简单起见，我们先假设不同组元之间不发生化学反应，因此物质只会在相同下角标  $i$  的不同上角标  $\alpha$  上发生转移。假设多元系有  $\alpha, \beta$  两相，并且满足热平衡和力学平衡  $T^\alpha = T^\beta, p^\alpha = p^\beta$ （不考虑表面相）。此时设想系统发生虚变动，则各组元摩尔数的变化将满足约束

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0$$

此时满足 Gibbs 判据的约束条件。在虚变动下  $\delta G^\alpha = \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha, \delta G^\beta = \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta$ ，因此 Gibbs 虚变动为

$$\delta G = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha$$

在平衡时，我们要求  $\delta G = 0$ ，因此复相平衡要求  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ，否则将向着  $\delta G < 0$  的方向发生相变，即若  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ ，则  $\delta n_i^\alpha < 0$ ，于是各个组元  $i$  都会从各自的高化学势相向低化学势相转移。

**Homework1** 理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i$$

(1) 假设溶质是非挥发性的，求证：当溶液与溶剂蒸汽达到平衡时，相平衡条件为

$$g'_1 = g_1 + RT \ln(1 - x)$$

**Proof.** 在溶液中，溶剂化学势  $\mu_1 = g_1 + RT \ln x_1$ 。在气相中，由于溶质是非挥发性的，因此溶剂的摩尔分数为  $x_1 = 1$ ，从而溶剂在气相中的化学势为  $\mu'_1 = g'_1$ ，根据复相平衡条件  $\mu_1 = \mu'_1$ ，我们得到相平衡条件为

$$g'_1 = g_1 + RT \ln x_1 = g_1 + RT \ln(1 - x)$$

□

(2) 进一步假设溶剂蒸汽是理想气体，求证：在一定温度下，溶剂的饱和蒸气压随溶质浓度的变化率为

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

据此得到  $p(x) = p_0(1 - x)$

**Proof.** 注意到  $dg = -S_m dT + V_m dp$ ，从而我们对 (1) 中的相平衡条件两边做等温全微分，得到

$$\left(\frac{\partial g'_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp + \frac{RT}{1-x} dx$$

因此我们得到

$$V'_m dp = V_m dp + \frac{RT}{1-x} dx$$

于是我们得到

$$\frac{dp}{dx} = \frac{RT}{(V'_m - V_m)(1-x)}$$

我们可以假定气相中溶剂的摩尔体积远远大于液相，即  $V'_m \gg V_m$ ，于是我们得到

$$\frac{dp}{dx} = \frac{RT}{V'_m(1-x)}$$

由于我们可以将蒸汽视为理想气体，于是我们有  $pV'_m = RT$ ，即

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p}{1-x}$$

分离变量并两边积分，就可以得到  $p(x) = p_0(1 - x)$ ，这里  $p_0$  是纯溶剂  $x = 0$  时的饱和蒸气压。我们发现，对于化学势符合题干要求的理想溶液，溶剂饱和蒸气压的降低将正比于溶质的摩尔分数，这被称为 Raoult 定律，是稀溶液依数性的体现。□

**Homework2** 如图 5.3 所示，开口玻璃管底端有半透膜将管中糖的水溶液与容器内的水隔开。半透膜只允许水通过。实验发现，糖水溶液的页面比容器内水的页面上升一个高度  $h$ ，表明糖水溶液的压强  $p$  与水的压强  $p_0$  相差  $p - p_0 = \rho gh$ ，这一压强差被称为所谓的渗透压。试证明，糖水与水达到平衡时，有

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0)$$

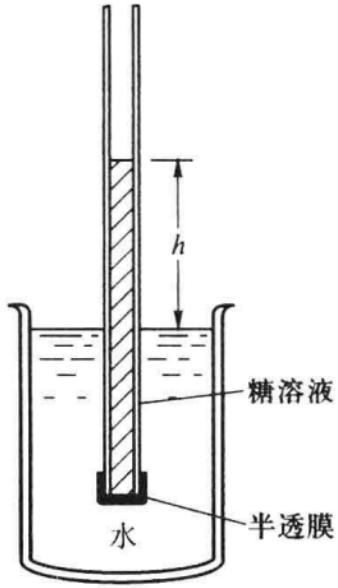


图 5.3: Homework2 题图

这里  $g_1(T, p)$  是纯水的摩尔 Gibbs 函数,  $x$  是糖水中糖的摩尔分数, 有  $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$ , 这里  $n_1, n_2$  分别是糖水中水和糖的物质的量。根据上式, 证明

$$p - p_0 = \frac{n_2 RT}{V}$$

这里  $V$  是糖水溶液的体积。

**Proof.** 我们认为糖水溶液是理想溶液, 因此其化学势遵循  $\mu_1 = g_1(T, p) + RT \ln(1 - x)$ 。根据相平衡条件, 在糖水溶液和纯水中的化学势应当相等, 即应当满足  $\mu_1(T, p, x) = \mu_1(T, p_0, x = 0)$ , 因此有

$$g_1(T, p) + RT \ln(1 - x) = g_1(T, p_0)$$

因此我们有

$$g_1(T, p) - g_1(T, p_0) = RT \ln(1 - x)$$

我们不妨假设  $p$  与  $p_0$  足够接近, 从而

$$g_1(T, p_0) - g_1(T, p) = \left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T (p_0 - p) = V_m(p_0 - p) \stackrel{!}{=} -RT \ln(1 - x)$$

从而我们得到

$$p - p_0 = \frac{RT \ln(1 - x)}{V_m}$$

注意到由于我们作为理想溶液，我们假设糖水的浓度足够低，使得  $x = \frac{n_2}{n_1} \ll 1$ ，因此我们有  $\ln(1 - x) \approx -x$ ，从而有

$$p - p_0 = \frac{RTx}{V_m} = \frac{RTn_2}{n_1 V_m} = \frac{n_2 RT}{V}$$

□

### 5.3.2 吉布斯相律

在上一章中讨论单元系的复相平衡时，我们发现平衡态下单纯相系的温度和压强在一定范围内可以独立改变，而当两相平衡时， $T, p$  只有一个可以独立改变，这说明热力学系统的自由度降低了。可以看出，随着平衡共存相的增加，独立增加的强度量个数在减少，这是由于平衡条件数目的增加所导致的。我们定义热力学自由度为系统能独立改变的强度量的个数，Gibbs 证明，一个复相系在平衡时的自由度，等于独立组元数与平衡共存相数目之差加二，即  $f = k + 2 - \phi$ ，这个结果被称为 Gibbs 相律。

**Proof.** 假设多元系有  $\phi$  个相，每个相有  $k$  个组元，用  $T^\alpha, p^\alpha, n_1^\alpha \cdots n_k^\alpha$  来描述  $\alpha$  相的平衡状态，此时  $\alpha$  相的强度量包括  $T, p, x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$ 。

显然我们首先要求  $\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1$ ，因此  $\alpha$  相需要  $k + 1$  个强度量。同时如果要确定  $\alpha$  相的各广延量，还需要给出  $n^\alpha$ ，因此我们需要  $k + 2$  个独立变量来确定  $\alpha$  相的全部平衡信息。如果每个相都有  $k$  个组元，即  $k + 1$  个强度量，则  $\phi$  个相下我们需要  $(k + 1)\phi$  个强度量。在这里我们还没有讨论强度量之间额外的依赖关系。

由于这些变量需要满足三个平衡条件，即

$$T^1 = \cdots = T^\phi \quad p^1 = \cdots = p^\phi \quad \mu_i^1 = \cdots = \mu_i^\phi$$

因此在这里共有  $(k + 2)(\phi - 1)$  个约束方程，因此总数为  $(k + 1)\phi$  个强度量中，可以独立改变的强度量数目，即热力学系统的自由度为

$$f = (k + 1)\phi - (k + 2)(\phi - 1) = k + 2 - \phi$$

在上面的证明中总是假设每个相中有  $k$  个组元。如果某一相中的组元少一个，那么系统的强度量也减少一个，而同时相变平衡条件也同时减少一个，从而总的自由度仍然不变。□

**Example** 我们考察盐的水溶液，这是一个二元系，即  $k = 2$ ，从而自由度为  $f = 4 - \phi$ 。当盐的水溶液单独存在时， $\phi = 1, f = 3$ ，因此  $T, p, x$  在一定范围内都可以独立改变。如果我们考虑溶液和水蒸气平衡共存的状态，此时  $\phi = 2, f = 2$ ，即维持共存状态时，饱和蒸气压  $p$  会随着  $T, x$  发生改变。如果和水蒸气共存的基础上，假设溶液完全结冰，此时溶液、冰、水蒸气三相共存，于是溶液的冰点  $T$ 、饱和蒸气压  $p$  都会取决于  $x$ 。如果同时发生盐析出的过程，则盐、溶液、冰、水蒸气四相共存， $\phi = 4, f = 0$ ，因此能够达成四相共存的状态只有一个状态点。

## 5.4 化学平衡

在前面的讨论中，我们总是假设多元系的不同组元之间不会发生相互转变，即在多元系所发生的任意热力学演化下，总是保持  $\sum_{\alpha=1}^{\phi} dn_i^{\alpha} = 0$ 。从本节开始，我们准备将不同组元之间的变化引入，即考虑在多元系中存在化学反应时的热力学平衡性质。

### 5.4.1 化学反应的描述

简单起见，本章中我们只讨论单相系中的化学反应，不涉及不同相之间的物质转移。我们将第  $i$  个组元标记为  $A_i$ ，则单相系中化学反应方程可以被标记为

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

这里  $\nu_i$  是反应中的系数，当  $\nu_i > 0$  时，对应的  $A_i$  是生成物。当  $\nu_i < 0$  时，对应的  $A_i$  是反应物。

当发生化学反应时，各组元物质的量的变化一定和各组元在反应方程中的系数成正比。我们记  $dn$  是共同比例因子，当  $dn > 0$  对应反应正向进行， $dn < 0$  对应反应逆向进行，那么各组元物质的量的变化即为

$$dn_i = \nu_i dn$$

一般的化学反应都是在等温等压的条件下进行的，因此我们在这里只考虑在等温等压条件下进行的化学反应，此时系统焓值的变化为

$$\Delta H = Q_p = \sum_i \nu_i h_i$$

这里  $h_i$  是组元  $i$  的偏摩尔焓。从而等压条件下的焓值即为恒压反应热。由于焓是态函数，因此一个反应可以通过不同的两组中间过程达到时，两组过程总的恒压反应热应当相等，在物理化学上这被称之为 **Hess 定律**

### 5.4.2 单相反应的平衡条件

我们在  $\delta T = 0, \delta p = 0$  的条件下试图进行化学反应。设想多元系发生一个虚变动，使得组元  $i$  物质的量发生变化  $\delta n_i = \nu_i \delta n$ ，从而 Gibbs 函数出现变化

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i$$

在平衡时，应当满足  $\delta G = 0$ ，则我们得到了化学平衡条件

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

或者我们可以按照反应物和生成物，将其写成

$$\sum_{A_i \in \{\text{反应物}\}} \nu_i \mu_i = \sum_{A_j \in \{\text{生成物}\}} \nu_i \mu_i$$

若此条件不被满足，则平衡朝着  $\delta G < 0$  的方向进行。因此若  $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ , 即生成物的化学势比反应物的低，则  $\delta n > 0$ , 平衡正向进行。若  $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$ , 即生成物的化学势比反应物化学势高，则  $\delta n < 0$ , 平衡逆向进行。

设想初态各组元摩尔数为  $n_1^0 \cdots n_k^0$ , 完成化学反应到达平衡状态以后,  $n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n$ 。如果确定了  $\Delta n$ , 就可以确定平衡状态各组元摩尔数。显然  $\Delta n$  的数值是受约束的, 我们至少应当要求  $n_i \geq 0$ 。我们记  $\Delta n_a, \Delta n_b$  为正向进行和逆向进行两方向反应的最大限度, 则  $\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$ 。进一步我们定义**反应度**为  $\varepsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b}$ , 则正向反应达到最大限度时  $\varepsilon = 1$ , 逆向反应达到最大限度时  $\varepsilon = 0$ 。如果化学反应达到平衡时的  $\Delta n$  满足  $\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$ , 则意味着系统达到了化学平衡。但如果化学反应达到平衡所需要的  $\Delta n$  出现  $\Delta n > \Delta n_a$  或者  $\Delta n < \Delta n_b$ , 则在达到化学平衡前, 化学反应就会因为某种组元物质耗尽而终止, 此时虽然不再进行反应, 但仍然没有达到化学平衡, 如果补充组元物质, 反应会继续进行。

### 5.4.3 理想气体的化学平衡

下面我们具体来研究理想气体多元系统中的化学平衡。对于化学反应  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , 化学平衡条件为  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 。从而代入理想气体的化学势形式(2.40), 我们有

$$RT \sum_i \nu_i (\varphi_i(T) + \ln p_i) \stackrel{!}{=} 0$$

我们得到理想多元气体系统的化学平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \ln p_i = \ln \prod_i p_i^{\nu_i} \stackrel{!}{=} - \sum_i \nu_i \varphi_i(T)$$

我们定义  $\ln K_p(T) = - \sum_i \nu_i \varphi_i(T)$  为所谓的化学反应定压平衡常数, 从而反应达到平衡时, 各组元分压之间满足

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \quad (5.6)$$

这一条件是质量作用定律,  $K_p$  可以查表得到。在反应达到平衡时, 有

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i (x_i p)^{\nu_i} = p^{\sum_i \nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i} = p^\nu \prod_i x_i^{\nu_i} \stackrel{!}{=} K_p(T)$$

这里  $\nu = \sum_i \nu_i$  为化学反应的系数和, 从而我们得到

$$\prod_i x_i^{\nu_i} \stackrel{!}{=} p^{-\nu} K_p(T) \equiv K(T, p)$$

这里我们定义  $K(T, p) = p^{-\nu} K_p(T)$  为化学反应平衡常数。当  $\nu = 0$  时有  $K(p, T) = K_p(T)$ , 上式给出了在平衡时各组元摩尔分数之间的关系。

如果  $\prod_i x_i^{\nu_i} \neq K_p(T)$ , 化学反应就会进行。如果要求反应正向进行, 则  $\delta G = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0$  中要求  $\delta n > 0$ , 从而就要求  $\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\varphi_i + \ln p_i) < 0$ , 这要求  $\prod_i p_i^{\nu_i} < K_p(T)$ , 因此如果已知化学反应的平衡常数, 给定初态物质的量, 就可以求出反应达到平衡时的物质的量。

我们进一步讨论这里所给出的平衡常量  $K$ 。我们已经给出  $\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i(T)$ , 代入  $\varphi_i = -\int \frac{dT}{T^2} \int c_p dT + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R}$ , 从而

$$\ln K_p = -\frac{\sum_i \nu_i h_{i,0}}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \int \frac{dT}{T} \int c_{p,i} dT + \frac{\sum_i \nu_i s_{i,0}}{R}$$

如果温度变化不大, 可以将  $c_{p,i}$  视为常数, 从而我们得到

$$\ln K_p = -\frac{\sum_i \nu_i h_{i,0}}{RT} + \frac{\sum_i \nu_i c_{p,i}}{R} \ln T + \frac{\sum_i \nu_i (c_{p,i} - s_{i,0})}{R} \equiv -\frac{A}{T} + C \ln T + B$$

我们来讨论如下分解反应  $2A_1 - A_2 = 0$ , 从而  $\nu_1 = 2, \nu_2 = -1$ , 从而平衡条件为  $\frac{p_1^2}{p_2} = K_p(T)$ , 则

$$\frac{x_1^2}{x_2} = \frac{1}{p} K_p(T)$$

设初始有  $N_0$  的 A 物质, 平衡后分解了  $N_0 \varepsilon$ , 则剩余的 A 有  $N_0(1 - \varepsilon)$ , 这里  $\varepsilon$  是所谓的反应度。于是平衡后总的物质的量为  $N = N_0(1 - \varepsilon) + 2N_0\varepsilon = N_0(1 + \varepsilon)$ . 我们得到摩尔分数为  $x_1 = \frac{2\varepsilon}{1 + \varepsilon}, x_2 = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}$ , 于是我们可以得到

$$K_p(T) = \frac{4\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} p$$

从而一旦我们得到  $K_p(T)$ , 就能得到  $\varepsilon(T, p)$  的关系。

### Example 高温下原子的电离

我们用  $\varepsilon$  表示原子的电离度, 假设最开始有摩尔数  $N_0$  的原子, 则在平衡后, 原子的量为  $N_0(1 - \varepsilon)$ , 离子摩尔数为  $N_0\varepsilon$ , 电子为  $N_0\varepsilon$ , 从而总的物质的量为  $N = N_0(1 + \varepsilon)$ , 得到物质的量为

$$x_A = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad x_{a^+} = \frac{2\varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad x_e = \frac{2\varepsilon}{1 + \varepsilon}$$

代入  $\prod_i x_i^{\nu_i} = p^{-\nu} K_p(T)$ , 我们得到  $\frac{x_{a^+} x_e}{x_A} = \frac{K_p(T)}{p}$ , 从而得到

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + p K_p^{-1}(T)} \tag{5.7}$$

如果我们将混合系统视为理想气体系统, 则

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{T} + \frac{5}{2} \ln T + C$$

这里  $\Delta H_0$  是摩尔电离能,  $\frac{5}{2}$  是理想气体的定压比热, 将其代入到(5.7), 我们得到

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + bpT^{-5/2} \exp\left(\frac{\Delta H_0}{RT}\right)}} \quad (5.8)$$

从而我们可以得到电离能  $\varepsilon$  与摩尔电离能  $\Delta H_0$  与温度压强  $T, p$  的伴随关系。显然当温度升高, 压强减小时, 原子气体的电离度会升高。(5.8)被称为所谓的萨哈公式。

**Homework1** 试证明氨气的分解反应  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 - NH_3 = 0$  的平衡常量可以被表示为

$$K_p = \frac{\sqrt{27}}{4} \cdot \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon} p$$

这里  $\varepsilon$  表示分解度。如果将反应方程改为  $N_2 + 3H_2 - 2NH_3 = 0$ , 又应当如何书写平衡常量?

**解.** 设想最开始我们有物质的量为 1mol 的氨气, 则在反应后有氨气  $1 - \varepsilon$ , 氮气和氢气分别为  $\frac{\varepsilon}{2}, \frac{3\varepsilon}{2}$ , 从而我们得到三种物质的摩尔分数为  $x_1 = \frac{\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)}$ ,  $x_2 = \frac{3\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)}$ ,  $x_3 = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}$ , 从而平衡常数为

$$K_p = p^{1/2+3/2-1} \left( \frac{\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{3\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)} \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right)^{-1} = p \cdot \frac{\sqrt{27}}{4} \cdot \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2}$$

如果将反应系数扩大一倍, 则平衡常数将变为

$$K_p = p^{1+3-2} \left( \frac{\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)} \right) \cdot \left( \frac{3\varepsilon}{2(1 + \varepsilon)} \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right)^{-2} = p^2 \frac{27}{16} \cdot \frac{\varepsilon^4}{(1 - \varepsilon)^2}$$

可见平衡常数是与反应方程的系数有关系的, 当化学计量数整体扩大一个倍数的时候, 平衡常数会相应地放大一个幂次。  $\square$

**Homework2** 物质的量为  $n_0\nu_1$  的气体  $A_1$  与物质的量为  $n_0\nu_2$  的气体  $A_2$  混合物在某一温度和压强下所占体积为  $V_0$ , 当发生化学变化  $\nu_3A_3 + \nu_4A_4 - \nu_1A_1 - \nu_2A_2 = 0$ , 在相同的温度下达到平衡, 其体积为  $\tilde{V}$ 。试证明反应度  $\varepsilon$  为

$$\varepsilon = \frac{\tilde{V} - V_0}{V_0} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}$$

**Proof.** 反应前, 总物质的量为  $N_0 = \varepsilon n_0(\nu_1 + \nu_2)$ , 反应后, 各个物质的物质的量分别为  $n_1 = (1 - \varepsilon)n_0\nu_1, n_2 = (1 - \varepsilon)n_0\nu_2, n_3 = \varepsilon n_0\nu_3, n_4 = \varepsilon n_0\nu_4$ , 从而反应后物质的量为

$$N = n_0[\varepsilon(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2) + \nu_1 + \nu_2]$$

根据范德瓦尔斯定律, 我们有

$$\frac{\tilde{V}}{V_0} = \frac{N}{N_0} = \frac{\varepsilon(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2) + \nu_1 + \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = 1 + \varepsilon \frac{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

从而我们得到

$$\varepsilon = \frac{\tilde{V} - V_0}{\tilde{V}} \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}$$

$\square$

## 5.5 热力学第三定律

在第一章中我们定义了克劳修斯熵的概念。我们可以很容易地通过热容的测量，得到在某一热力学路径下熵值的变化  $\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$ 。问题是如何得到  $S(T_0)$  的绝对值？本节我们将最终给出这个问题的答案。

### 5.5.1 Nernst 定理

在相当长的一段时间里，人们通过所谓的 **Thomson-Berthelot 经验规则** 来确定化学反应的方向，即在等温等压条件下，低温化学反应总是向着放热的方向进行，即化学反应总倾向于使得  $\Delta H < 0$ 。而根据热力学第二定律，化学反应总是使得  $\Delta G < 0$ 。为什么热力学第二定律的结果  $\Delta G < 0$  和 TB 规则  $\Delta H < 0$  能够在多数情况下兼容？

我们约束一段化学反应路径的温度和压强保持不变，此时  $\Delta G < 0$ 。根据 Gibbs 函数和焓值的定义，我们有  $H = G - TS$ ，从而对一段等温等压过程，我们有

$$\Delta_T H = \Delta_T G - T \Delta_T S$$

当趋向于零温  $T \rightarrow 0$  的环境下进行一段等温等压路径演化，由于  $\Delta_T H, \Delta_T G$  均是有限的，并且  $\Delta_T S$  有界，因此在零温时，我们有

$$\Delta H = \Delta G$$

另一方面，注意到

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

当  $T \rightarrow 0$  时，等式左侧成为一个 0/0 不定型，根据洛必达法则，我们将有

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

而由于 TB 规则往往在零温以上的部分温度区间成立，因此 Nernst 引入所谓的**相切假设**，即有  $\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0$ ，这意味着在零温以上的一段范围内，仍然可以使得  $\Delta G = \Delta H$ 。如果这一相切假设是成立的，那么我们将必须要求  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ 。这即是 Nernst 定理的主要结果

**Theory 5.5.1** (Nernst 定理). 在一段等温演化路径下熵值的改变量，随着绝对温度趋于零温而归零，即  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta_T S = 0$

除此以外，我们意识到  $\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$ ，因此我们同时要求

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

即  $G, H$  曲线不但相切，而且在接近零温时与温度轴平行。Nernst 给出的相切假设在经过多年的理论和实验研究后被证实是正确的。

我们以  $T, y$  为状态参量，根据 Nernst 定理，在零温附近物质系统熵值与状态参量  $y$  不再相关，即  $S(0, y_B) = S(0, y_A)$ ，这里  $y$  既可以用来标记同一物质的不同相，也可以用来标记一段化学反应的反应物和生成物。例如如果用  $y$  表示物质的不同相，那么在零温附近时，两相熵值相等。对于一级相变，由于体积  $V$  存在突变，因此  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dp}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = 0$ 。因此相平衡曲线在零温附近斜率为零。

根据上面的讨论，在零温下，同一物质处于热平衡的一切形态都具有相同的熵值，因此我们可以将绝对熵取为 0，即  $\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$ ，即系统的熵值随着绝对温度趋于零，这是热力学第三定律的另一种表述。因此，熵函数的积分下限就可以取为绝对零度，即

$$S(T, y) = S(o, y) + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$$

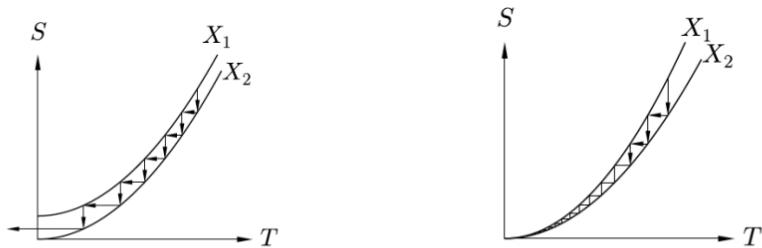
绝对熵的概念适用于稳定的平衡态，亚稳态，但不能用于处在冻结的非平衡态。例如玻璃态由于存在构型的无序，所以在趋于零温时，玻璃态的熵值不为零。

### 5.5.2 热力学第三定律的几种表述及其推论

到目前为止，热力学定律已经有了两种表述

- Nernst 定理  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$
- 系统的熵值在趋于零温时趋于零

由此，我们可以给出第三种表述：不可能通过有限步骤使得物体冷却到零温，这被称为绝对零度不能达到原理。如图 5.4 所示，我们发现如果绝对熵在零温时不为零，才有可能在有限的步骤中达到零温，但由于现在物质的任何形态在零温下都具有绝对熵，因此在有限的步骤中无法达到零温。



If  $S$  does not go to 0 as  $T \rightarrow 0$ , it is possible to cool to absolute zero in a finite number of steps.

If the third law is obeyed, it is impossible to cool to absolute zero in a finite number of steps.

图 5.4: 绝对温度不可达到原理的说明

从热力学第三定律，我们考察零温附近的热容性质。注意到

$$C_y = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y$$

在温度趋于零时， $\ln T \rightarrow -\infty$ ，但熵值有限，因此我们有  $\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$ ，即在零温下，任何热容都趋向于零。

另外，在零温下系统的熵值与体积和压强均无关，这是因为如果我们假设进行等温演化微元，体积发生微小改变，则熵值的改变为

$$\Delta_T S = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V$$

在零温下，由于 Nernst 定理，我们有  $\Delta_T S = 0$ ，则

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

类似地我们可以给出

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$$

上面的讨论中，我们可以同时给出  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0, \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$  在零温下成立，同时

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

即在零温下  $\lim_{T \rightarrow 0} C_p = \lim_{T \rightarrow 0} C_V$ ，这与我们前面得到的结果一致，而这已经被实验证实，因此热力学第三定律是自洽的。

**Homework1** 设在压强  $p$  下，某物质的熔点为  $T_0$ ，相变潜热为  $L$ ，固相和液相的定压热容分别为  $C_p, C'_p$ ，求液相的绝对熵表达式。

**解.** 我们假想将物质从零温与压强  $p$  下，经历一段等温演化过程来到温度为  $T$  的液相。由于  $d_p S = C_p d_p T$ ，因此我们有

$$\Delta S = \int_0^{T_0} C_p(T) dT + \frac{L}{T_0} \int_{T_0}^T C'_p(T') dT' = C_p T_0 + C'_p(T - T_0) + \frac{L}{T_0}$$

根据热力学第三定律，我们有  $S(0) = 0$ ，因此

$$S(T) = C_p T_0 + \frac{L}{T_0} + C'_p(T - T_0)$$

□

# 第六章 不可逆过程热力学简介 \*

在前面五章中，我们都假定无论是何种热力学系统，它们在演化过程中的任意时刻，系统都处在热平衡态，从而使得整个演化过程是一个可逆过程。在本章中，我们将弱化这一假定，讨论一些不可逆过程的热力学。对于不可逆过程，一个重要的问题在于路径上某些状态点，系统的诸多广延量不再能被良好定义，强度量也不再是均一的，而形成了空间场量。为此，我们将系统分成无穷多个体积元，这些体积元仍然具有可以被认为是具有大量粒子的宏观系统，但细分成体积元后，可以认为这些微元子系统的弛豫时间远远小于整个系统的弛豫时间，从而各个子系统在演化过程中能达成所谓的**局域平衡**，进而利用我们对于平衡态的热力学来描述不可逆的热力学。

一种典型的不可逆热力学过程是各个微元子系统的物理量的产生与湮灭具有在宏观上定向的特质，从而形成了整个系统宏观上的**输运行为**，在本章中，输运现象也会有所涉及。

## 6.1 熵流密度与局域熵产生率

在进入不可逆热力学的讨论之前，我们重新考察在前面讨论的热力学演化路径中的熵增  $\Delta S$ ，如果我们选取一段路径微元，则根据热力学第二定律，总是有  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ，其中当演化路径微元可逆时取等。下面我们认为将熵增微分  $dS$  写为两部分  $dS = d_e S + d_i S$ ，其中  $d_e S$  表示由于系统与外界发生能量与物质的交换所引发的熵变，而  $d_i S$  表示系统内部自发引起的熵变，显然应当有  $d_i S \geq 0$ 。因此对于一个闭合系统，无论是否为可逆过程，总可以认为  $d_e S = \frac{\delta Q}{T}$ ，而可逆与否就取决于  $d_i S \geq 0$  是否取等。

下面我们正式进入不可逆热力学的讨论范畴。如本章序言所说，在一段不可逆过程中的任何一个状态点，系统可能并没有达到热力学平衡态，即在每个空间场点都有不同的广延量密度以及强度量。我们假设整个系统的空间范围是  $V$ ，并假设在场点  $\mathbf{r}$  处，可以定义各个热力学广延量的密度  $w(\mathbf{r})$ ，从而整个系统的广延量就成为  $W = \int_V w(\mathbf{r}) dV$ 。虽然对于整个系统  $V$  来说我们无法直接用平衡态的热力学来描述，但由于在体积微元  $dV$  上可以良好定义各个热力学量，因此我们可以先在  $dV$  上进行热力学的描述。在这里，我们给出不可逆热力学的三个假设，这三个假设成为我们后续讨论的前提

- 各个体积微元  $dV$  满足宏观极小微观极大条件，即尽管  $dV$  相对于系统  $V$  来说是微元，但其中仍然包含宏观量级的微观粒子数，可以被视为宏观系统。
- 各个微元子系统  $dV$  从非平衡态自发演化到平衡态所需时间（即所谓的**弛豫时间**）要远远小于整个系统  $V$ ，从而可以认为热力学演化过程中每一个微元子系统都处在各自的局域平衡态。

- 对于每个微元子系统，各自如下形式的平衡态热力学基本方程仍然成立<sup>1</sup>

$$du = Tds + \mu_i dn_i \quad (6.1)$$

这里  $u, s, v, n_i$  分别为微元子系统的内能、熵值、体积和粒子数，相对于整个系统  $V$  来说，它们就成为整个系统在  $dV$  所在空间点的内能密度、熵密度、体积密度和粒子数密度。

### 6.1.1 系统熵增加的结构

仿照  $dS = d_e S + d_i S$  的结构，我们将微元子系统的局域熵密度增加率写为如下的形式

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \Theta \quad (6.2)$$

这里  $\mathbf{J}_s$  是单位时间内通过单位截面的熵值，被称为**熵流密度**，它是流密度的一种，因此我们发现上式和各种物理量的守恒律类似。与一般的守恒量不同，熵值在抛开外界输入输出以后，不一定是保持不变的，而可能会由于系统内部的作用自发增加，这一部分我们定义为局域熵增加率  $\Theta$ ，描述单位时间单位体积内产生的熵值。因此，整个系统的熵增速率率为

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial s}{\partial t} dV = \int (-\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \Theta) dV = -\oint_{\partial V} \mathbf{J}_s \cdot d\sigma + \int_V \Theta dV$$

上式中，第一项表示从外界流入系统的熵，第二项则代表单位时间内整个系统内部产生的熵。显然，第一项对应  $\frac{d_e S}{dt}$ ，第二项对应于  $\frac{d_i S}{dt}$ 。由于我们要求任何宏观区域内  $d_i S \geq 0$ ，因此局域熵增加率  $\Theta$  也是正定的。

### 6.1.2 输运现象

我们首先讨论热输运过程，这是一个典型的不可逆过程。我们先假定系统中物质的分布是均匀的，即不存在物质的输运。因此，微元子系统的热力学基本方程为

$$Tds = du$$

我们引入一个热流密度矢量  $\mathbf{J}_q$ ，使得在各个场点处，都有

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q$$

于是我们就有

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_q = -\nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$$

因此对照(6.2)，我们得到

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T} \quad \Theta = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \quad (6.3)$$

---

<sup>1</sup> 我们在这里不考虑流体力学问题，因此认为  $dv = 0$ ，从而不存在体积功项

熵流密度给出了一个很有意思的结果，因为它的结构和用热温商定义出的克劳修斯熵变形式  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  完全同构，这是一个自然的结果。而局域熵增加率  $\Theta$  则来自于温度分布的不均匀性。我们可以验证它的正定性，由于 Fourier 定理  $\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla \frac{1}{T}$  是成立的，因此

$$\Theta = -\kappa \nabla T \cdot \nabla \frac{1}{T} = \kappa \frac{(\nabla T)^2}{T^2} \geq 0$$

接下来，我们将粒子输运也同时考虑进来，我们首先有粒子数的守恒方程

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_n$$

当系统中存在粒子流时，内能流密度  $\mathbf{J}_u$  就应当被表示为

$$\mathbf{J}_u = \mathbf{J}_q + \mu \mathbf{J}_n$$

这一形式是与(6.1)自洽的。于是我们注意到

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}_q + \mu \mathbf{J}_n) \stackrel{!}{=} T \frac{\partial s}{\partial t} + \mu \frac{\partial n}{\partial t}$$

从而我们得到熵密度增加率为

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \frac{1}{T} \nabla \cdot \mu \mathbf{J}_n + \frac{\mu}{T} \mathbf{J}_n = -\nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{\mathbf{J}_n}{T} \cdot \nabla n$$

因此，此时的熵流密度仍然为  $\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T}$ ，而局域熵产生率则变为

$$\Theta = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{\mathbf{J}_n}{T} \nabla n$$

我们发现，局域熵产生率  $\Theta$  的两项，分别对应着两个输运行为，可以分别提取出各自对应的流密度矢量  $\mathbf{J}_q, \mathbf{J}_n$ 。我们可以定义热流动力为  $\mathbf{X}_q = \nabla \frac{1}{T}$ ，粒子流动力为  $\mathbf{X}_n = -\frac{1}{T} \nabla n$ ，于是局域熵产生率就总是可以写为两种输运行为的流密度与流动力的内积，即

$$\Theta = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{X}_n$$

更为一般的，如果有多个不可逆过程存在时，局域熵密度就可以表示为各个不可逆过程的流与力的双线性函数

$$\Theta = \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k$$

并且总是能满足  $\Theta \geq 0$

## 6.2 线性输运唯象理论

我们发现，在输运过程中，总是伴随着流动力  $\mathbf{X}$  和流密度  $\mathbf{J}$ ，其中流动力往往来自于物理量非零的梯度，而流动力将会催生流密度的产生。我们可以将流密度写成诸多流动力的函数，并将其 Taylor 展开

$$J_k(X_1 \cdots X_l) = J_k(0) + \left( \frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0 X_l + \left( \frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_n} \right)_0 X_l X_n + \cdots$$

如果系统中不存在流动力，那么也不应当存在流密度，因此展开的第一项归零，于是有

$$J_k(X_1 \cdots X_l) = J_k(0) + \left( \frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0 X_l + \left( \frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_n} \right)_0 X_l X_n + \cdots \equiv L_{kl} X_l + L_{kln} X_l X_n$$

这里  $L_{kl}, L_{kln}, \dots$  分别为一阶动理系数、二阶动理系数等等。如果假设物体中各物理量的不均匀性比较小，我们就可以只保留到线性项，从而得到

$$J_k = L_{kl} X_l$$

例如，对于热输运过程，我们有  $\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T$ ，于是  $\nabla T$  就成为了流动力， $-\kappa$  则成为了动理系数。对于粒子输运，我们有  $\mathbf{J}_n = -D \nabla n$ ，于是  $\nabla n$  就成为了粒子流动力，扩散系数  $-D$  就成为了动理系数。总之，对于一般某种纯粹输运过程，流量和动力总是成正比。

当然，上述经验规律描述的都是某种单一的输运过程。实际上往往有几种流动力和流密度共同存在，彼此之间存在交叉效应。我们上面给出的  $J_k = L_{kl} X_l$  中， $L_{kl}$  的非对角项就体现了这种交叉效应。值得注意的是，这种交叉既包括不同种类的输运过程之间的交叉，也包括同种输运过程在不同方向上的交叉，因而统一用动理系数的非对角项表征。

当适当选取描述系统输运过程的流密度和流动力以后，如果我们可以使得局域熵产生率表达为

$$\Theta = J_k X_k = L_{kl} X_k X_l$$

那么相应的动理系数就成为一个对称矩阵，即有  $L_{kl} = L_{lk}$ ，这被称为 **Onsager 倒易关系**。在宏观热力学唯象理论下，这一关系不能被演绎推导。

由于局域熵产生率非负，这意味着  $L_{kl} X_k X_l$  就成为了一个正定二次型，也就要求  $L_{kl}$  的顺序主子式全部大于零。

## 6.3 最小熵产生定理

我们来考察非平衡系统的一类名为定态的特殊状态，从某种意义上，定态成为非平衡系统中的“热力学平衡态”。在非平衡定态上，虽然系统中的物理量在不同场点分布不均，但是它们都保持定常状态，不随时间改变。这也因此诱导出各个物理量流密度也不随着时间发生变化。我们将证明，这种非平衡定态下，局域熵产生率处在极小值。

### 6.3.1 纯粹热输运下的最小熵产生定理

根据在(6.3)中的讨论，我们知道在纯粹热输运下的局域熵产生率为  $\Theta = -\mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T}$ ，在线性输运下，我们有  $\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla \frac{1}{T}$ ，从而有

$$\Theta = L_{qq} \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^2$$

记整个系统的熵增加率为  $P = \int_V \Theta dV$ , 从而我们有

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dt} &= \int_V L_{qq} \frac{\partial}{\partial t} \left( \nabla \frac{1}{T} \right)^2 dV = 2 \int_V L_{qq} \nabla \frac{1}{T} \cdot \nabla \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) = 2 \int_V \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) dV \\ &= 2 \oint_{\partial V} \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_q \cdot d\sigma - 2 \int_V \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_q dV\end{aligned}$$

我们不给这个系统施加扰动, 则在边界  $\partial V$  上温度不随着时间改变, 因此第一项的边界面积分为零, 从而我们有

$$\frac{dP}{dt} = -2 \int_V \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_q dV$$

注意到  $-\nabla \cdot \mathbf{J}_q = T \frac{\partial s}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t}$ , 于是我们有

$$\frac{dP}{dt} = 2 \int_V \left( \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right) \left( c_V \frac{\partial T}{\partial t} \right) dV = -2 \int_V \frac{c_V}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 \leq 0$$

因此我们发现在外界无扰动的情况下, 总是有  $\frac{dP}{dt} \leq 0$ , 即系统熵产生率总是在下降。直到  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$  时, 系统熵产生率的变化归零, 此时系统熵产生率达到最小。

### 6.3.2 耦合不可逆过程的最小熵产生定理

下面我们来考察多个不可逆过程的耦合情况, 此时的局域熵增加率为  $\Theta = L_{kl} X_k X_l$ 。首先我们考察对流动力  $X_i$  不做约束的情形, 此时最小熵条件为

$$\frac{\partial \Theta}{\partial X_i} = \frac{\partial}{\partial X_i} L_{kl} X_k X_l = 2L_{il} X_l = 2J_i \equiv 0$$

因此当达成最小熵时, 会很自然地给出所有不可逆过程的流密度均归零。而同时  $\Theta \geq 0$  又要求  $\det(L_{il}) = 0$ , 因此  $X_i \equiv 0$  是最小熵条件的唯一流动力解, 并且这是一个平庸解, 代表此时系统中不存在流动力。显然这确实是一种定态。

如果约束某些不可逆过程存在定常流动, 即不失一般性地认为  $X_l$  是一个常数, 则最小熵条件方程组变为

$$\begin{pmatrix} L_{11} & \cdots & L_{1,l-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{k1} & \cdots & L_{k,l-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_{l-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -L_{11}X_1 & \vdots & -L_{1,l-1}X_{l-1} \end{pmatrix}$$

而由于  $\begin{vmatrix} L_{11} & \cdots & L_{1,l-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{k1} & \cdots & L_{k,l-1} \end{vmatrix}$  是  $\det(L_{kl})$  的顺序主子式之一, 因此此方程仍然有唯一解, 这意味着  $X_i$  都是定常的。



# 第七章 近独立粒子系统的最概然分布

在前面六章中，我们通过描述系统的宏观角度，研究了描述系统热现象的各个宏观物理量之间的关联，但我们仍然没有讨论这些宏观量如何从各个微观粒子的运动上导出。一个显然的事实是，所谓的系统的热现象，是由于组成系统的粒子的集体运动所给出的宏观结果，这些粒子的集体运动如何给出宏观物理量，是我们下一个要讨论的话题。

## 7.1 单体系统微观状态的描述

### 7.1.1 几种典型单体系统的经典态

服从经典物理的粒子系统的状态（后文常常称之为经典态<sup>1</sup>），可以完全由各个粒子的坐标和动量来完全描述。我们假设系统的自由度为  $r$ ，则可以用  $r$  个广义坐标  $q_i$  和  $r$  个广义动量  $p_i$  来完全描述该粒子系统的一个经典态，该经典态下系统的能量  $\varepsilon = \varepsilon(q_i; p_i)$ 。粒子系统的所有经典态可以用一个  $2r$  维的相空间来描述，空间中的任意一点都对应一个特定的经典态，该状态下具有确定的广义坐标和广义动量。

#### A. 自由粒子

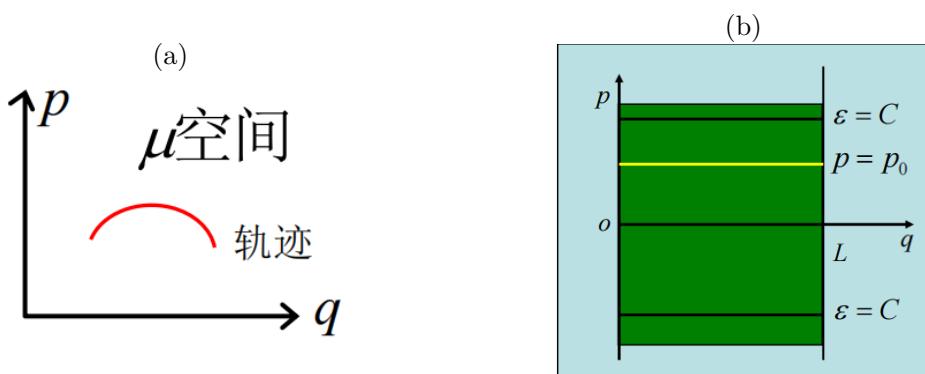


图 7.1: (a) 一维自由粒子的相空间。(b) 限制空间区域以后的一维粒子相空间

对于一个一维的自由粒子，用它的坐标  $q$  和动量  $p$  可以完全描述其经典态，从而它的相空间是二维的。粒子运动会在空间中形成一个轨迹，如图 7.1-(a) 所示。我们将自由粒子约束在长度为  $L$  的容器内，则  $q \in [0, L], p \in \mathbb{R}$ ，从而粒子所有可能的运动状态就分布在如图 7.1-(b) 所示的空间

<sup>1</sup>这个名词是笔者自己造的，没有文献使用这一名词，只是为了和量子物理里的量子态有更好的类比关系

中，由于动量  $p$  没有受到限制，因此允许的状态分布在带状的范围内。由于对于自由粒子，能量  $\varepsilon$  只和动量  $p$  有关，因此具有相同  $p$  的所有经典态都是简并的。

对于一个三维自由粒子，其相空间是六维的，用  $q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3$  可以完全描述该粒子的运动状态。在粒子的一段运动过程中，会在相空间中划过一条轨迹。如果没有特殊限制，三维自由粒子的所有经典态将充满整个六维相空间，各个状态点的能量为  $\varepsilon = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}$

## B. 一维谐振子与转子

对于一个一维线性谐振子，相当于是一个处在一维二次势场下的一维粒子，其相空间仍然是二维的，各个经典态下的能量为

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

因此，处在曲线  $\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{q^2}{2\varepsilon/m\omega^2} = 1$  的椭圆曲线上的所有经典态的能量均简并。

对于一个质量为  $m$  连接长度为  $r$  的轻杆上的转子，在极坐标下其能量为  $\varepsilon = \frac{1}{2}m(r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$ ，引入其对应的广义动量  $p_\theta = mr^2\dot{\theta}^2, p_\phi = mr^2 \sin \theta \dot{\phi}^2$ ，从而有

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

这里  $I = mr^2$  是转子的转动惯量。因此具有相同的  $p_\theta, p_\phi$  的经典态之间彼此都是简并的，广义坐标  $\theta, \phi$  并不影响经典态的能量。

### 7.1.2 几种典型单体系统的量子态

#### A. 自由粒子

一个一维自由粒子被约束在长度为  $L$  的容器中，在周期性边界条件下，要求粒子的 deBrogile 波长  $\lambda$  对容器的长度  $L$  可公度，即  $L = |n_x|\lambda, n_x = 0, \pm 1, \dots$ 。当确定了其波长  $\lambda$  以后，我们就可以给出其波矢  $k_x = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{L}n_x$ ，这也就是各个量子态下的 deBrogile 波长取值。于是各个量子态下的动量取值为  $p_{n_x} = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x$ ，各个量子态的能量为  $\varepsilon_{n_x} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{2\pi\hbar^2}{mL^2}n_x^2$ 。值得注意的是，除了  $n_x = 0$ ，每个能级  $\varepsilon_{n_x}$  上都有两种不同的量子态  $n_x, -n_x$ ，即出现能级简并，这是合理的，对应于向着相反方向运动的两个粒子具有相同的能量。

很自然地我们也可以扩展到三维自由粒子。此时三个方向的动量为  $p_i = \frac{2\pi\hbar}{L}n_i$ ，分立的能级则为

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_i = 0, \pm 1, \dots$$

每个量子态需要用三个量子数  $n_x, n_y, n_z$  来描述。引入主量子数  $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$  来决定了能级

$$\varepsilon_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \frac{n^2}{L^2}$$

此时的能级简并情况更加复杂，因为对于同一个能量  $n$  来可以以更多样的方案来安排三个自由度上的量子数。对于基态  $n = 0$  是非简并的，只有  $n_x = n_y = n_z = 1$  这一种结果。而对于第一激发态  $n = 1$ ，则就有  $(n_x, n_y, n_z) = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$  六种可能，为六度简并。

## B. 线性谐振子与转子

一维谐振子能级为

$$\varepsilon = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

它的特点是能级差总是恒定的，并且各个能级之间不存在简并，即每个能级上只有一个量子态。

在经典力学中，转子的能量也可以被写成  $\varepsilon = \frac{M^2}{2I}$ 。这里  $M$  是转子的角动量。在量子理论中， $M^2$  只能取到分立的值

$$M^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

同时在确定的角量子数  $l$  下角动量  $M$  在其本征方向的投影  $M_z$  只能取到分立值  $M_z = m\hbar, m = -1, -1+1 \dots, l-1, l$ 。于是在量子理论中，转子的运动状态由  $l, m$  两个量子数表征，能量则只取决于  $l$ ，即

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

并且任意能级的简并度为  $2l+1$

## C. 粒子的自旋

在量子理论下，微观粒子还存在内部自由度，这一自由度没有经典对应。这一自由度给出一个内禀的自旋角动量  $S$ ，其模长也是分立取值

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2$$

而沿其本征方向的投影为

$$S_z = m_s\hbar \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

因此自旋运动的量子态由  $|s, m_s\rangle$  来描述。

下面我们考察各个自旋量子态下的能量。根据量子物理，自旋磁矩  $\mu$  可以从自旋角动量  $S$  给出，并由

$$\frac{\mu}{S} = -\frac{e}{m}$$

当添加外场时，自旋角动量的本征方向指向外场方向，自旋磁矩的投影值为  $\mu_z = \mp \frac{em_s\hbar}{2m}$ 。从而在具有外场  $\mathbf{B}$  时，各个自旋量子态  $|s, m_s\rangle$  的能量为  $E = -\mu \cdot \mathbf{B} = \pm \frac{e\hbar m_s}{2m} B$ 。而如果没有外场，不同的  $|m_s\rangle$  的能量仍然简并。

### 7.1.3 相空间中量子态的描述与态密度

微观粒子的经典态可以同时确定坐标  $q$  和动量  $p$ , 因此在相空间中可以用某一个几个点来描述特定的经典态, 这也意味着经典态在相空间中的分布是稠密的, 在限定区域内总是有不可列的经典态。但是在量子描述下, 由于坐标  $q$  和动量  $p$  不能被同时确定, 总是存在不确定关系  $\Delta q \Delta p \sim h$ , 因此一个量子态总是占据了相空间的一个区域, 它对应了相空间的一个体积, 称之为**相格**, 相格的大小由不确定度刻画。

我们来考察相格的大小, 为此, 我们首先考察一维自由粒子。对于一维自由粒子, 允许的动量取值为  $p_n = \frac{2\pi\hbar}{L}n$ , 从而在  $L \rightarrow \infty$  时, 我们有  $\Delta p = \frac{2\pi\hbar}{L} \rightarrow 0$  于是分立谱可以变为连续谱, 我们有  $\frac{2\pi\hbar}{L} \rightarrow dp$ , 从而

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \Delta p_n = \frac{2\pi\hbar}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dp$$

因此对于所有量子态的求和, 就可以变成对所有允许动量的积分

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp$$

左侧相当于对 1 求和, 从而得到所有量子态的数目。而右侧  $L \cdot \int dp$  是所有量子态在相空间中所占的体积, 因此  $h$  即为每一个量子态所占的体积, 从而对于一维自由粒子来说, 相格的大小为  $h$ 。这一点也可以从不确定关系中看出, 如果我们将坐标的不确定度放到  $L$  的量级, 则不同量子态下的动量间隔为  $\frac{2\pi\hbar}{L}$ 。因此, 在相空间中所占据的体积为  $\Delta q \Delta p = L \cdot \frac{2\pi\hbar}{L} = h$ 。这一点也可以被推广到多自由度系统, 此时每个自由度共轭的广义坐标和广义动量都会给出  $\Delta q_i \Delta p_i = h$ , 故此时每一个量子态的相格为  $h^r$ 。因此, 若一个粒子的自由度为  $r$ , 则其中的体积元  $\Delta\omega$  中包含的量子态数为  $\frac{\Delta\omega}{h^r} = \frac{1}{h^r} \Delta p_1 \cdots \Delta p_r \Delta q_1 \cdots \Delta q_r$ 。

下面我们考察一个三维自由粒子, 相空间的体积元<sup>1</sup>  $d\mathbf{p}d\mathbf{q}$  中的量子态数为  $\frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{h^3}$ 。若量子态在实空间中的分布是均匀的<sup>2</sup>, 则在全空间中体积为  $V$  内, 动量在  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + d\mathbf{p}$  范围内的量子态数为

$$\frac{d\mathbf{p}}{h^3} \iiint_0^L d\mathbf{q} = \frac{V}{h^3} d\mathbf{p}$$

我们可以采用球坐标, 则动量在  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + d\mathbf{p}$  范围内的量子态数为  $\frac{V}{h^3} p^2 \sin\theta dp d\theta d\phi$ , 因此动量的大小在  $p \rightarrow p + dp$  范围内自由粒子的量子态数为

$$dN = \frac{V}{h^3} p^2 dp \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \equiv D(p) dp \quad (7.1)$$

从而得到了态密度为  $D(p) = \frac{4\pi V}{h^3} p^2$ 。另外由于  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , 于是在能量  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$  中自由粒子的量子态数为

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

<sup>1</sup> 在以后, 我们都用  $d^r \mathbf{p}$  来表示  $dp_1 \cdots dp_r$ ,  $d^r \mathbf{q}$  同理。有时在不值得强调自由度数目的情况下, 也会略去自由度上标  $r$

<sup>2</sup> 这一点在本讲义所讨论的无外场下的近独立粒子情况大多能满足, 应该

对于电子，由于同一个前面所讨论的量子态还包括了两个自旋自由度，因此状态数还应当再乘以2，改写为

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

**Homework1** 试证明对于约束在长度  $L$  范围内的一维 Spinless 自由粒子，能量在  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$  的量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2L}{h} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$$

**Proof.** 对于一维粒子，动量在  $p \rightarrow p + dp$  范围内占据相空间体积为  $L \cdot 2dp$ ，从而我们有

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2Ldp}{h}$$

根据自由粒子色散关系  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ，得到  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ ,  $dp = \frac{m}{p}d\varepsilon = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon$ ，从而得到

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = 2L \cdot \frac{md\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}} \cdot \frac{1}{h} = \frac{2L}{h} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$$

□

**Homework2** 试证明约束在面积  $L^2$  范围内的二维自由粒子，在  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$  能量范围内的量子态数为

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} md\varepsilon$$

**Proof.** 对于二维粒子，动量模长在  $p \rightarrow p + dp$  内占据相空间体积为  $L^2 \cdot 2\pi pdp$ ，从而我们有

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi L^2 pdp}{h^2}$$

根据自由粒子色散关系  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ，我们有  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ ,  $dp = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}d\varepsilon$ ，从而

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} \sqrt{2m\varepsilon} \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{2\pi L^2}{h^2} md\varepsilon$$

□

**Homework3** 在极端相对论情况下，粒子的色散关系为  $\varepsilon = pc$ 。试求在体积  $V$  内，在  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$  能量范围内的三维量子态数

**解.** 根据(7.1)，我们有

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

在相对论下，色散关系给出  $p = \frac{\varepsilon}{c}$ ,  $dp = \frac{d\varepsilon}{c}$ ，从而我们有

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon d\varepsilon$$

□

## 7.2 近独立多体系统微观状态的描述

前面我们给出了利用相空间来描述单体系统微观状态的方法，下面我们要将其推广到多体系统。在这里为了方便起见，我们只考虑所谓的近独立多体系统。此时粒子之间的相互作用非常弱，相互作用平均能量远远小于单粒子的平均能量，于是多体系统的总能量可以表示为单粒子能量之和  $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon^{(i)}$ ，而多体系统的量子态应当被表述为各个粒子占据单体态的直积态。

### 7.2.1 粒子的全同性 多体系统的经典态与量子态

内禀性质完全相同的若干粒子被称为全同粒子。对于全同粒子所构成的多体系统，全同粒子的交换操作并不会使得系统改变到另一个新的量子态，即全同粒子是不可分辨的，这被称为**全同性原理**。

我们假设粒子的自由度为  $r$ ，则第  $i$  个粒子的经典态可以由  $r$  个广义坐标  $q_\alpha^{(i)}$  和  $r$  个广义动量  $p_\alpha^{(i)}$  来确定。当组成系统的  $N$  个粒子的单粒子经典态被确定以后，整个系统的经典态也就得以确定。因此确定系统的经典态需要  $2Nr$  个变量。在经典物理框架下，由于各个粒子在每一时刻都有确定的位置与动量，我们可以通过不同粒子所处的确定的单粒子经典态  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  来分辨两个全同粒子。即在经典框架下尽管两个全同粒子的内禀性质相同，但是不可能处在完全相同的单粒子经典态，因此我们仍然可以将其分辨开来。此时，两个粒子一旦交换，整个系统所处的系统经典态也随之发生变化，从而直接影响系统后续的时间演化。

但如果我们采用量子框架来描述，我们认为不同的全同粒子可以处在完全相同的单体量子态。如果交换两个全同粒子，即交换两个粒子的单体量子态，那么整个系统的量子态不会改变，从而不同的全同粒子彻底不可分辨。

### 7.2.2 Boltzmann 系统、Bose 系统与 Fermi 系统

在多体系统中，多个粒子是否被允许占据同一个单粒子量子态是根据该全同粒子的统计属性所决定的。自然界中存在两种粒子，分别为 Boson 和 Fermion，它们分别允许或不允许不同的粒子占据相同的单体量子态。自旋量子数为整数的基本粒子与准粒子可以组成 Bose 系统，例如声子、光子、氢原子、氦原子。而自旋量子数为半整数的基本粒子，例如电子、质子等都构成 Fermi 系统。

一般来说，由 Boson 构成的复合粒子仍然为 Boson，而偶数个和奇数个 Fermion 构成的复合粒子分别是 Boson 和 Fermion。

在统计力学发展早期，Boltzmann 将多体系统中的粒子视为可以被分辨的，并发展出了相应的统计。在可分辨的意义下，也被称之为经典系统，然而这不意味着粒子完全退化为经典粒子，它们仍然用量子力学来描述。

总结来讲，Boltzmann 系统由可分辨的全同近独立粒子组成，并且占据同一个单体态的粒子数不受限制。而 Bose 系统和 Fermi 系统则是由不可分辨的全同粒子组成，对于 Bose 系统不限制每个单体态上的粒子数，而 Fermi 系统则要求两个粒子不允许占据相同的单体态。我们可以通过考察在给定了粒子数和单体量子态数以后整个系统的量子态数目，即微观状态数，来看出这几种系统的特点。我们考察有两个粒子，三个单体态的系统，以下字母  $A, B$  表示两种粒子，括号内的

三个位置表示三个不同的单体态，用下面的括号代表粒子对单体态的占据情况

- Boltzmann 统计的所有量子态包括  $\begin{pmatrix} (AB, 0, 0) & (0, AB, 0) & (0, 0, AB) \\ (A, B, 0) & (A, 0, B) & (0, A, B) \\ (B, A, 0) & (B, 0, A) & (0, B, A) \end{pmatrix}$ ，共有 9 种
- Bose 统计的所有量子态包括  $\begin{pmatrix} (AA, 0, 0) & (0, AA, 0) & (0, 0, AA) \\ (A, A, 0) & (A, 0, A) & (0, A, A) \end{pmatrix}$  共 6 种
- Fermi 统计的所有量子态包括  $((A, A, 0), (A, 0, A), (0, A, A))$  三种。

### 7.3 多体系统的微观状态数

对于由全同近独立粒子构成的孤立系统，有确定的粒子数  $N$ ，体积  $V$  和能量  $E$ ，并假设每个粒子具有能级  $\varepsilon_l$ ，并且每个能级上的简并度为  $\omega_l$ 。我们用各个能级  $\varepsilon_l$  上的粒子数  $a_l$  所构成的数列  $\{a_l\}$  来描述一个**多体系统的分布**。显然，任意一种分布  $\{a_l\}$  都应当满足如下两条约束

$$\sum_l a_l = N \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

每一种分布  $\{a_l\}$  只能确定每个能级  $\varepsilon_l$  上的粒子数，但不能确定各个粒子正处在各个能级上的哪一个单体态。因此，确定系统在给定分布下的量子态数，我们就需要确定每个能级上  $a_l$  个粒子占据  $\omega_l$  个单体态的方式。

#### 7.3.1 Boltzmann 系统的微观状态数

我们将证明，给定一个分布  $\{a_l\}$ ，Boltzmann 系统在该分布下的微观状态数为

$$\Omega_{MB}\{a_l\} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

**Proof Method I.** 对于 Boltzmann 系统，我们需要首先确定哪  $a_l$  个粒子占据了  $\varepsilon_l$  能级，再确定这  $a_l$  个粒子占据  $\omega_l$  个单体态的方式。

特定的  $a_l$  个可分辨粒子占据  $\omega_l$  个单体态的可能方式为  $\omega_l^{a_l}$ ，因此各个能级  $\varepsilon_l$  由特定的  $a_1 \cdots a_l \cdots$  粒子占据的方式总数为  $\prod_l a_l!$ 。

接下来，由于不同能级之间的粒子交换会改变系统状态，因此我们需要考虑粒子交换。 $N$  个粒子的交换数为  $N!$ ，在这其中，各个能级内部粒子的交换已经被考虑，因此由于粒子交换所给出的不同状态改变数目为  $\frac{N!}{\prod_l a_l!}$ 。从而我们得到

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

□

**Proof Method II.** 从  $N$  个粒子挑选出  $a_l$  个粒子，共有  $\frac{N!}{a_l!(N-a_l)!}$  种方法。于是将这  $a_1$  个粒子装入  $\omega_1$  个量子态中，共有  $\omega_l^{a_l}$  种方法，因此从  $N$  个粒子中挑选  $a_l$  个粒子放入  $\omega_1$  个单体态中共有  $\frac{N!}{a_1!(N-a_1)!}\omega_1^{a_1}$  种方式。

接下来再考虑从  $N - a_1$  个粒子中挑选出  $a_2$  个粒子放入  $\omega_2$  个单体态中的方式，以此类推，最终可以得到

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{a_1!(N-a_1)!}\omega_1^{a_1} \cdot \frac{(N-a_1)!}{a_2!(N-a_1-a_2)!}\omega_2^{a_2} \cdots = \frac{N!}{a_1!a_2!\cdots} \cdot \omega_1^{a_1}\omega_2^{a_2}\cdots = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

□

### 7.3.2 Bose 系统与 Fermi 系统的微观状态数

我们将证明，对于 Bose 系统，任意一种分布  $\{a_l\}$  所对应的量子态数为

$$\Omega_{BE}\{a_l\} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

这里由于粒子不可分辨，因此一个单体态容纳的粒子数不受限制，允许出现  $a_l > \omega_l$ 。

**Proof.** 系统的量子态数，归结为将  $a_l$  个粒子占据  $l$  能级上  $\omega_l$  个单体态的方式。我们可以这样考虑这个问题：我们将若干全同粒子和若干个单体态一起进行排列，由于每个单体态上的粒子数是不受限制的，因此我们可以用一个由粒子和单体态构成的序列中，每个单体态到下一个单体态之间的粒子数，来表示这个单体态上占据的粒子数。这个排列唯一的要求是序列的打头一定是一个单体态，而系统所有可能的微观状态来自后面所有粒子和单体态共  $(a_l + \omega_l - 1)$  个元素的全排列，再 Kernel 掉粒子自身的排列以及单体态自身的排列，需要执行后者是因为粒子之间的交换是等价的，而单体态对于微观状态数的计算是无需交换的。

所有粒子和单体态总共  $(a_l + \omega_l - 1)$  个元素的全排列共有  $(a_l + \omega_l - 1)!$  种，而粒子自身有  $a_l!$  种排列，单体态的排列则有  $(\omega_l - 1)!$  种。因此最终量子态数为

$$\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} \tag{7.2}$$

□

对于 Fermi 系统，每个单体态最多只能占据一个粒子，因此  $a_l \leq \omega_l$ 。将  $a_l$  个粒子放入  $\omega_l$  个单体态中，等价于在  $\omega_l$  个单体态中选择  $a_l$  个让粒子占据，因此我们有

$$\Omega_{FD} = \prod_l \binom{\omega_l}{a_l} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \tag{7.3}$$

### 7.3.3 微观状态数的经典极限

下面我们考虑经典极限条件，即  $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$ ，这也称之为非简并性条件，意味着同一能级上的粒子数很少，从而说明粒子分布在了尽可能多的能级上。此时，Bose 系统的量子态数为

$$\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1) \cdots (\omega_l + 1 - 1)(\omega_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} = \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

因此在经典极限下，Bose 系统的量子态数和 Boltzmann 系统只相差所有粒子的交换数  $N!$ 。类似地，对于 Fermi 系统，我们有

$$\Omega_{FD} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l(\omega_l - a_l)!} = \prod_l \frac{\omega_l \cdot (\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1)}{a_l!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

同样只相差一个粒子的交换数。这意味着，当满足经典极限条件下，粒子全同性原理只表现在因子  $\frac{1}{N!}$  上，其他量子属性所导致的量子态数的变化都基本消失。尽管如此，全同性原理仍然发挥作用，不因为取到经典极限而消失，不会使得粒子完全退化为经典粒子。

## 7.4 近独立多体系统的最概然分布

在上一节中我们给出了某一个分布  $\{a_l\}$  的量子态数。在本节中我们将要探讨，在何种分布下的量子态数最多，这意味着该分布的出现几率最大。某一类型的系统所拥有的微观数状态最多的特定分布，称之为该系统的**最概然分布**。我们将证明，整个系统的统计性质，几乎只由当系统处在最概然分布这一种情况所决定。

### 7.4.1 等概率原理

统计物理学认为宏观物质系统的特性是大量粒子运动的集体表现，宏观物理量是微观物理量的统计平均。只要知道各个微观态的出现概率，就可以用统计方法给出微观量的统计平均。因此，我们必须要确定各个量子态的出现几率。为此，Boltzmann 提出等概率原理

**Theory 7.4.1** (等概率原理). 对于处在平衡态的孤立系统，系统所有可能的微观态出现的几率相等。

上述表述是统计物理的最基本假设，所谓的微观态即为我们在前文所给出的系统量子态。在概率论的语言里，它相当于在宣称“观测到系统处在某一个特定量子态”均为等可能基本事件。这是一个合理的假定，因为既然所有的量子态都满足确定 NVE 的宏观条件，就没有理由认为哪一个量子态出现的几率会更大。

### 7.4.2 Boltzmann 分布

Boltzmann 系统某一分布  $\{a_l\}$  下的量子态数为

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

我们需要确定使得  $\Omega_{MB}$  最大的分布  $\{a_l\}$ 。方便起见，我们来讨论  $\ln \Omega_{MB}$  的极大分布，于是我们得到

$$\ln \Omega_{MB} = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

注意我们讨论的是多体系统，因此总是有  $N \gg 1, a_l \gg 1$ （注意： $a_l \gg 1$  的假设是不自然的，特别是对于高能态来说。我们会在系综理论中放弃这一假定），从而

$$\begin{aligned}\ln \Omega_{MB} &= N(\ln N - 1) - \sum_l a_l (\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N \ln N - N - \sum_l a_l \ln a_l + N + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l\end{aligned}\tag{7.4}$$

这里引用了 Stirling 公式，即当  $N$  充分大时，下式成立

$$\ln N! = N(\ln N - 1)$$

作为极大的必要条件，我们要求  $\delta \ln \Omega_{MB} = 0$ ，我们令分布出现一个变动  $\delta a_l$ ，于是

$$\delta \ln \Omega_{BE} = \ln N \delta N + \delta N - \sum_l (\ln a_l \delta a_l - \delta a_l) + \sum_l \ln \omega_l \delta a_l = - \sum_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \delta a_l \stackrel{!}{=} 0$$

注意虚变动具有如下约束

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

为此，我们引入 Lagrange 乘子  $\alpha, \beta$ ，后续我们会发现  $\alpha, \beta$  分别和系统的粒子数与温度关联起来。于是我们得到

$$\delta \ln \Omega_{BE} - \alpha \delta N - \beta \delta E = - \sum_l \left( \ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l \stackrel{!}{=} 0$$

于是我们得到，Boltzmann 系统的最概然分布为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \tag{7.5}$$

并且有

$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad E = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

我们称(7.5)为 Boltzmann 分布。

另外，每一个单体态  $s$  上的平均粒子数为  $f_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$ ，从而系统总粒子数和总能量可以改造为对所有的单体态求和

$$N = \sum_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} \quad E = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$$

上面我们证明了在  $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$  上存在极值，下面我们证明该分布下量子态数有极大值。注意到

$$\delta^2 \ln \Omega_{MB} = -\delta \left( \sum_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \delta a_l \right) = \sum_l \left( \frac{\omega_l}{a_l} (\delta a_l)^2 + \ln \frac{a_l}{\omega_l} \delta^2 a_l \right) = - \sum_l \frac{1}{a_l} (\delta a_l)^2 < 0 \tag{7.6}$$

因此, Boltzmann 分布  $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$  是使得  $\ln \Omega_{\omega_l}$  最大的分布, 即对于 Boltzmann 系统中, 其最概然分布的出现几率是最大的。

下面我们考察其他分布相对 Boltzmann 分布涨落的影响。设想另外一个分布相对 Boltzmann 分布有一个  $\{\delta a_l\}$  的偏离, 则其量子态数  $\Omega\{a_l + \delta a_l\}$  可以在 Boltzmann 分布位置展开, 保留到二阶我们有

$$\ln \Omega\{a_l + \delta a_l\} = \ln \Omega\{a_l\} + \frac{1}{2} \delta^2 \ln \Omega \Big|_{\{a_l\}} = \ln \Omega_{max} - \frac{1}{2} \sum_l \frac{1}{a_l} (\delta a_l)^2$$

这里第二个等号的二阶项引用(7.6)的结果。作为量级估计, 我们不妨假设  $\frac{\delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ , 从而

$$\ln \Omega\{a_l + \delta a_l\} - \ln \Omega_{max} = -\frac{1}{2} \sum_l \left( \frac{\Delta a_l}{a_l} \right)^2 a_l \sim -\frac{1}{2} \times 10^{-5} \sum_l a_l = -\frac{1}{2} \times 10^{-5} N$$

由于系统总的粒子数的量级为  $N \sim 10^{23}$ , 因此我们有

$$\ln \frac{\Omega\{a_l + \delta a_l\}}{\Omega_{max}} = -\frac{1}{2} \times 10^{13}$$

因此即使对最概然分布有极小的偏离, 这个偏离以后的分布的量子态数也在量级上远远小于最概然分布, 即最概然分布几乎拥有整个系统所有可能的量子态, 从而我们可以认为一个 Boltzmann 系统几乎确定处在 Boltzmann 分布上。

回到经典统计上, 每一个能级  $l$  上的单体态数用  $\Delta\omega_l/h_0^r$  来替代, 从而在经典统计中我们有  $a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$

#### 7.4.3 Bose 系统和 Fermi 系统的最概然分布

我们仍然考察处在平衡态的孤立 NVE 系统, 分布必须满足  $\sum_l a_l = N$ ,  $\sum_l \varepsilon_l a_l = E$ , 根据等概率原理, 所有量子态出现概率相等, 因此使得  $\Omega$  极大的分布是最概然分布。注意到

$$\ln \Omega_{BE} = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!] \approx \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l]$$

值得注意的是, 上面不加说明地假定了  $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$ , 这个假定是不自然的, 我们会在系综理论中放弃这一假定。假设分布出现变动  $\delta a_l$ , 从而

$$\delta \ln \Omega = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l] \delta a_l$$

同样由于有约束  $N = \sum_l a_l, E = \sum_l \varepsilon_l a_l$ , 因此引入 Lagrange 乘子  $\alpha, \beta$ , 使得  $\delta \ln \Omega_{BE} - \alpha \delta N - \beta \delta E \stackrel{!}{=} 0$ , 我们得到

$$\delta \ln \Omega_{BE} - \alpha \delta N - \beta \delta E = \sum_l \left( \ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l \stackrel{!}{=} 0$$

因此我们要求

$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} = \alpha + \beta \varepsilon_l$$

从而我们得到 Bose 系统的最概然分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}$$

这一分布被称为 **Bose-Einstein 分布**, 其中  $\alpha, \beta$  由约束条件  $N = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1}, E = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}$  来确定。

对于 Fermi 系统, 注意到

$$\ln \Omega_{FD} = \sum_l (\ln \omega_l! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - a_l)!) = \sum_l (\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln(\omega_l - a_l))$$

从而再引入 Lagrange 乘子, 我们得到极值条件为

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega_{FD} - \alpha \delta N - \beta \delta E &= \sum_l (-\ln a_l \delta a_l - \delta a_l + \ln(\omega_l - a_l) \delta a_l + \delta a_l - \alpha \delta a_l - \beta \varepsilon_l \delta a_l) \\ &= \sum_l \left( \ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l \end{aligned}$$

因此我们得到最概然分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + 1}$$

这一分布被称为 **Fermi-Dirac 分布**。我们发现 FD 分布有  $a_l < \omega_l$ , 这符合 Fermi 系统 Pauli 不相容的条件。同样值得注意的是, 这里我们不加说明地引用了假定  $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$ , 这一假定是不自然的, 我们会在系综理论中放弃这一假定。

我们注意到, 如果  $e^\alpha \gg 1$ , 对于 BE 分布和 FD 分布就有如下近似

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} \approx \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}} = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = a_l^{MB}$$

即 BE 分布和 FD 分布都会退化为 Boltzmann 分布。这一退化说明  $e^\alpha \gg 1$  的极限和我们前面所给出的  $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$  的非简并条件是等效的, 因此  $e^\alpha \gg 1$  是另一种经典极限。

**Homework1** 设系统内有两种粒子, 粒子数分别为  $N, N'$ , 粒子之间的相互作用很弱, 可以视为近独立粒子。假定粒子可以分辨, 且处在某一单体量子态的粒子数不受限制, 试证明在平衡状态下, 两种粒子的最概然分布分别为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \quad a'_l = \omega'_l e^{-\alpha'-\beta\varepsilon'_l}$$

这里  $\varepsilon, \varepsilon'$  是两种粒子的能级,  $\omega_l, \omega'_l$  是两种粒子能级的简并度。

**Proof.** 两种粒子所处的多体量子态数分别为

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \quad \Omega' = \frac{N'!}{\prod_l a'_l!} \prod_l \omega'_l^{a_l}$$

于是两种系统共同的多体量子态数满足

$$\begin{aligned}\ln \Omega\Omega' &= \ln N! + \ln N'! - \sum_l \ln a_l! - \sum_l \ln a'_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l + \sum_l a'_l \ln \omega'_l \\ &= N \ln N + N' \ln N' - \sum_l a_l \ln a_l - \sum_l a'_l \ln a'_l + \sum_l a_l \ln \omega_l + \sum_l a'_l \ln \omega'_l\end{aligned}$$

其微分为

$$\delta \ln \Omega\Omega' = \ln N \delta N + \ln N' \delta N' - \sum_l \ln a_l \delta a_l - \sum_l \ln a'_l \delta a'_l + \sum_l \ln \omega_l \delta a_l + \sum_l \ln \omega'_l \delta a'_l$$

由于虚变动限制  $\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \delta N' = \sum_l \delta a'_l = 0, \delta E = \sum_l (\varepsilon_l \delta a_l + \varepsilon'_l \delta a'_l) = 0$ , 因此我们引入 Lagrange 乘子  $\alpha, \alpha', \beta$ , 得到

$$\begin{aligned}\delta \ln \Omega\Omega' - \alpha \delta N - \alpha' \delta N' - \beta \delta E &= (\ln N - \alpha) \delta N + (\ln N' - \alpha') \delta N' \\ &\quad + \sum_l \left( \ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l + \sum_l \left( \ln \frac{\omega'_l}{a'_l} - \alpha' - \beta \varepsilon'_l \right) \stackrel{!}{=} 0\end{aligned}$$

因此我们从  $\left( \ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right) \stackrel{!}{=} 0$  与  $\ln \frac{\omega'_l}{a'_l} - \alpha' - \beta \varepsilon'_l \stackrel{!}{=} 0$  中可以得到

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad a'_l = \omega'_l e^{-\alpha' - \beta \varepsilon'_l}$$

从中我们也可以发现, 如果将一种粒子视为一个子系统, 则两个子系统达到热平衡时, 应当具有相同的  $\beta$ , 而  $\beta$  直接和温度关联, 因此子系统热平衡时应当具有相同的温度。  $\square$



# 第八章 Boltzmann 统计

全同多粒子系统在某些特殊情况下，全同性原理不起作用，即如果各个粒子的波函数是定域的，彼此之间没有交叠，我们就可以通过粒子的不同位置来分辨不同粒子。这种系统被称为所谓的**定域系统**。一种典型的定域系统是晶体中原子在其平衡位置附近的振动，如 Einstein 固体振动模型。此时，交换两个粒子的单体态，会得到不同的系统量子态。

由定域系统所组成的定域系统，将遵从 Boltzmann 统计。否则如果各个粒子的单体态有交叠，那么就成为非定域的 Bose 系统或者 Fermi 系统。满足经典极限的 Bose 系统和 Fermi 系统也遵从 Boltzmann 分布。

Boltzmann 统计可以分为纯粹经典的和半经典的。在纯粹经典框架下，每个粒子的单体态也被认为是可以连续取值，并且可以同时确定坐标和动量的一个  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  态。而半经典的则意味着我们考虑每个粒子的单体态时引用量子力学的结果，但是当对多体系统进行统计时，仍然假定它们像是经典粒子一样特有地不具有全同性。我们将在本章的第三节给出在纯粹经典框架下的一个主要预言—能量均分定理，而在其他部分则大多讨论半经典的 Boltzmann 统计。

## 8.1 宏观热力学量的统计表达

### 8.1.1 内能的统计表达

宏观热力学中系统的内能，应当为系统中粒子无规运动能量的平均，即

$$U = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

引入所谓的**单体配分函数**<sup>1</sup>

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \quad (8.1)$$

上式的  $\sum_l$  是对所有的能级求和，由于每个能级同时考虑了各自的简并度  $\omega_l$ ，因此配分函数的表达也相当于对所有量子态进行求和，并且每个量子态提供  $e^{-\beta \varepsilon_l}$  的配分贡献。于是系统的粒子数可以利用配分函数书写为

$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1$$

<sup>1</sup>这里配分函数带有一个下角标 1，意味着这个配分函数描述的是组成多体系统的某一个粒子单独的配分函数。描述整个系统的配分函数  $Z$  应当被写为  $Z = \prod_i Z_i$ 。在本章中，单体配分函数和系统配分函数没有做区分，需要读者加以辨别，后续修订版本也许会做更详细的区分

从而可以消去  $\alpha$ , 得到

$$U = e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \frac{N}{Z_1} \sum_l \omega_l \varepsilon_l e^{-\beta \varepsilon_l} = -\frac{N}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = -\frac{N}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

此式即为内能的统计表达, 而微观的信息都在配分函数之中。

如果改用总体配分函数  $Z = \left( \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right)^N$  来书写, 那么系统的内能即为

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

### 8.1.2 外界广义作用力的统计表达

我们已经了解, 可逆过程的功可以被表达为  $\delta W = Y \delta y$ , 这里  $y, Y$  分别为广义坐标和广义作用力。考虑正处在能级  $\varepsilon_l$  上的一个粒子, 当外参量  $y$  改变时, 外界施加于该粒子上的广义力即为  $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 。系统的广义力  $Y$  是将所有粒子的这一效果统计平均, 即有

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$$

或者用系统配分函数写为

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y}$$

注意到, 外界对系统做功为  $Y dy = dy \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l$ , 而内能的全微分为

$$dU = \sum_l d(a_l \varepsilon_l) = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l$$

因此内能全微分的第一项即对应做功的影响, 在微观上, 相当于外参量的变化使得能级出现了移动。根据热力学第一定律, 我们就可以发现

$$\delta Q = \sum_l \varepsilon_l da_l$$

因此在可逆过程中, 系统从外界吸收的热量不会改变单体态能级, 但是会使得粒子在各个单体态上的分布出现改变。如果各个单体态上粒子数的分布并不发生变化, 即粒子的平均分布不发生变化, 则意味着  $\delta Q = 0$ , 这是绝热过程的微观解释, 即外参量的变化只导致粒子能级的变化, 而不改变粒子的平均分布。

**Homework1** 根据  $p = - \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$  证明, 对于满足  $\varepsilon = cp = c \frac{2\pi\hbar}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ ,  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$  的极端相对论粒子, 有

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

并且此结论不依赖于多体系统的统计。

**Proof.** 注意到此时的量子化条件默认了箱归一化，即认为  $V = L^3$ ，于是我们有  $\frac{\partial L}{\partial V} = \frac{1}{3}V^{-2/3} = \frac{1}{3L^2}$ 。于是对于某一个能级，我们有

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = \frac{\partial L}{\partial V} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial L} = \frac{1}{3L^2} \cdot (-1) \frac{2\pi\hbar}{L^2} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = -\frac{1}{3L^3} \cdot \frac{2\pi\hbar c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = -\frac{\varepsilon_l}{3V}$$

因此我们得到

$$p = - \sum_l a_l \left( -\frac{\varepsilon_l}{3V} \right) = \frac{1}{3V} \sum_l a_l \varepsilon_l = \frac{U}{3V}$$

以上没有用到系统具体的统计性质（状态数表达，最概然分布等等），因此上述结论是不依赖于统计的。  $\square$

### 8.1.3 熵的统计表达

为了得到熵的统计表达，我们需要首先介绍积分因子的概念。我们首先注意到，如果一个多元函数  $f(x_1 \cdots x_n)$  进行全微分，它将具有这样的形式

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n \equiv X_1 dx_1 + \cdots + X_n dx_n$$

我们注意到这样一个性质

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i}$$

那么很自然地，如果一个微分表达式  $\sum X_i dx_i$  是某个函数  $f(x_i)$  的全微分，必要地应当满足

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \quad \forall i, j$$

如果这一条件不被满足，说明微分表达式  $\sum_i X_i dx_i$  并不是某个函数的全微分。但如果存在函数  $\lambda(x_1 \cdots x_n)$ ，使得  $\sum_i \lambda(x_1 \cdots x_n) X_i dx_i$  满足该表达式的全微分条件

$$\frac{\partial(\lambda(x_1 \cdots x_n) X_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial(\lambda(x_1 \cdots x_n) X_j)}{\partial x_i}$$

那么  $\lambda(x_1 \cdots x_n)$  就被称为  $\sum_i X_i dx_i$  的积分因子。另外，如果  $\lambda(x_1 \cdots x_n)$  使得  $\sum_i \lambda(x_1 \cdots x_n) X_i dx_i = dS$ ，那么  $\lambda \Psi(S)$  也一定是  $\sum_i X_i dx_i$  的积分因子，这里  $\Psi$  是任意函数。

根据热力学第二定律，在可逆过程中  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  是全微分，从而我们有

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} (dU - Y dy) = dS$$

这就是说  $\frac{1}{T}$  是微分表达  $dU - Y dy$  的一个积分因子。

为了得到熵值的统计表达式，我们期望能将  $\frac{\delta Q}{T}$  化成某个量的全微分形式，从而得到熵值的统计表达。注意到

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

于是我们得到

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

我们认为  $Z_1 = Z_1(\beta, y)$ ，即有  $d \ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$ ，从而  $\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy = d \ln Z_1 - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta$ ，那么上式可以化为

$$\beta \delta Q = -N \beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N d \ln Z_1 - N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta$$

此时我们发现，第一项和第三项可以写成一个全微分形式  $-N d\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$ ，于是我们得到

$$\beta \delta Q = \beta(dU - Y dy) = -N d\left(\beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N d \ln Z_1 = N d\left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

因此我们发现  $\beta$  是  $dU - Y dy$  的积分因子。由于  $\beta$  和  $\frac{1}{T}$  都是  $\delta Q$  的积分因子，从而我们可以令  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ，因此我们可以得到

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = N k_B d\left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)$$

前面我们给出  $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$ ，从而我们得到  $\ln Z_1 = \ln N + \alpha$ 。从  $U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$  中，我们可以得到  $\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -\frac{U}{N}$ ，将其代入到上式中，我们得到

$$\begin{aligned} S &= N k_B \left( \ln N + \alpha + \beta \frac{U}{N} \right) = k(N \ln N + N\alpha + \beta U) \\ &= k \left( N \ln N + \alpha \sum_l a_l + \beta \sum_l a_l \varepsilon_l \right) = k \left( N \ln N - \sum_l a_l (-\alpha - \beta \varepsilon_l) \right) \end{aligned}$$

注意到， $\frac{a_l}{\omega_l} = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ ，从而  $-\alpha - \beta \varepsilon_l = \ln \frac{a_l}{\omega_l}$ 。对比(7.4)，我们可以得到

$$S = k_B \left( N \ln N - \sum_l a_l \ln \frac{a_l}{\omega_l} \right) = k_B \ln \Omega_{MB} \quad (8.2)$$

上式将宏观熵值和微观状态数（量子态数）联系了起来，因此熵值直接和微观状态数关联，量子态数越大，熵值也就越大。(8.2)被称为所谓的 **Boltzmann 关系**，注意到由于我们引用了  $a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ ，因此上式只适用于定域 Boltzmann 系统。但由于满足经典极限条件下的 Bose 和 Fermi 系统的粒

子数分布同样回归到 Boltzmann 分布，因此对于 Bose 系统和 Fermi 系统的经典极限，(8.2)也成立，但是系统的微观状态数应当做替换  $\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{N!}$ ，即

$$S = k \ln \frac{\Omega_{MB}}{N!} = Nk_B \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - \ln N!$$

不过经典极限下的 Bose 系统与 Fermi 系统的内能与广义力的统计表达仍然不变。

我们发现，如果能确定系统的配分函数  $Z_1$ ，那么就可以得到宏观热力学量  $U, Y, S$ ，分别对应三种基本热力学函数，从而确定系统的全部热力学性质。因此， $\ln Z_1$  是以  $\beta, y$  为变量的特性函数。

**Homework2** 试证明，遵从 Boltzmann 分布的定域系统，熵函数可以被表示为

$$S = -Nk \sum_s P_s \ln P_s$$

这里  $P_s = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{Z_1}$  是粒子处在单体态  $s$  的几率， $\sum_s$  对所有的单体态进行求和。指出如果是满足经典极限条件的非定域系统，熵函数表达式的不同。

**Proof.** 对于 Boltzmann 系统，熵函数的表达式为

$$S = Nk_B \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$$

配分函数为  $Z_1 = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}$ ，从而我们有

$$\begin{aligned} S &= -Nk_B \left( \ln Z_1 - \frac{\beta}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} \right) = -Nk_B \left( \ln Z_1 + \sum_s \beta \varepsilon_s P_s \right) \\ &= -Nk_B \sum_s P_s (\ln Z_1 - \ln e^{-\beta \varepsilon_s}) = -Nk_B \sum_s P_s \ln P_s \end{aligned}$$

若为非定域系统的经典极限，我们有

$$S = -Nk_B \sum_s P_s \ln P_s - k_B \ln N! = -Nk_B \sum_s P_s \ln P_s - k_B N (\ln N - 1)$$

如果定义  $f_s = NP_s$ ，则有

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_s f_s \ln P_s - k_B N \ln N + k_B N = -k_B \sum_s f_s \ln P_s - k_B \sum_s f_s \ln N + k_B N \\ &= -k_B \sum_s f_s \ln f_s + k_B N \end{aligned} \tag{8.3}$$

□

**Homework3** 定域系统中含有  $N$  个近独立粒子，且每个粒子都有两个非简并能级  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ 。求在温度  $T$  的热平衡状态下系统的内能、比热与熵，并考察其高温与低温极限。

解. 粒子系统的配分函数为

$$Z_1 = e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} \quad (8.4)$$

从而在温度为  $T$  时, 系统的内能为

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = N \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} = N \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}$$

在高温极限  $\beta \rightarrow 0$  时, 我们有  $e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)} \rightarrow 1$ , 从而

$$U(T \rightarrow \infty) = \frac{N(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{2}$$

这意味着粒子几乎平均地被激发到两个能级上。在低温极限  $\beta \rightarrow \infty$  时, 由于  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ , 因此我们有  $e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)} \rightarrow 0$ , 从而

$$U(T \rightarrow 0) = N\varepsilon_1$$

这意味着粒子几乎都被锁死在低能态上。

接下来我们考虑比热, 我们有

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= -k_B \beta^2 \frac{(\varepsilon_2 - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}) (1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}) + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)})}{[1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}]^2} \\ &= -k_B \beta^2 \frac{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}{[1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}]^2} \\ &= k_B \beta^2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}{[1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}]^2} \end{aligned}$$

在高温极限  $\beta \rightarrow 0$  时, 我们有

$$C_V(T \rightarrow \infty) = k_B (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{\beta^2}{[1 + e^{\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}][1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}]} = 0$$

而在低温极限下  $\beta \rightarrow \infty$  时, 我们有

$$C_V(T \rightarrow 0) = k_B (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\beta^2 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}{[1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}]^2} = k_B (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\beta^2}{e^{\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}} = 0$$

因此我们发现二能级非简并系统的比热在高温极限和低温极限下都归零。

接下来我们考虑熵函数。在微正则系综下, 熵函数的统计表达将和配分函数关联, 即有  $S = Nk_B \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$ , 将二能级系统配分函数(8.4)代入其中, 我们得到

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left( \ln(e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}) + \beta \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} \right) \\ &= Nk_B \left( \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}) - \beta\varepsilon_1 + \beta \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}} \right) \\ &= Nk_B \left( \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}) + \beta \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)} - \varepsilon_1 - \varepsilon_1 e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}} \right) \\ &= Nk_B \left( \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}) + \beta \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{e^{\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)} + 1} \right) \end{aligned}$$

因此在高温极限  $\beta \rightarrow 0$  时，系统的熵值为

$$S(T \rightarrow \infty) = Nk_B \left( \ln 2 + \beta \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} \right) = Nk_B \ln 2$$

这是二能级系统熵函数的饱和值。注意到， $S = k_B \ln 2^N$ ，这和 Boltzmann 关系是对应的，因为每一个粒子在高温上都可以任意选取占据的单体态，那么  $N$  个粒子整体所有的微观状态数确乎是有  $2^N$  种。另一方面，我们可以考察低温极限  $\beta \rightarrow \infty$

$$S(T \rightarrow 0) = Nk_B \left( \ln 1 + \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\beta}{e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}} \right) = Nk_B \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}} = 0$$

倒数第二个等号用到了洛必达法则。低温下熵值归零的结果意味着极低的热涨落无法将任何一个粒子从自己的低能单体态激发到高能单体态上，所有粒子都被锁死在  $\varepsilon_1$  单体态上，因此整个系统的微观状态数只有一种，从而熵值归零。  $\square$

**Homework4** 假设固体中有 A,B 两种原子，试证明，由于原子在晶格格点上的随机分布所引起的混合熵为

$$S = k_B \ln \frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!} = -Nk_B[x \ln x - (1-x) \ln(1-x)]$$

**Proof.** 为了得到混合熵，我们需要考察其微观状态数。显然此时，A,B 两种原子对于  $N$  个格点的不同占据方式，给出了不同的量子态。 $N$  个原子具有  $N!$  种不同的排列，其中  $Nx$  个 A 原子的  $(Nx)!$  种内部排列与  $N(1-x)$  个原子的  $[N(1-x)]!$  种内部排列不会给出新的微观状态，因此总的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!}$$

从而其 Boltzmann 熵为

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{(Nx)![N(1-x)]!} \\ &= k_B [N \ln N - N - (Nx \ln Nx - Nx) - (N(1-x) \ln N(1-x) - N(1-x))] \\ &= k_B [N \ln N - Nx \ln Nx - N(1-x) \ln N(1-x)] \\ &= Nk_B [\ln N - x \ln Nx - (1-x) \ln N(1-x)] \\ &= -Nk_B[x \ln x - (1-x) \ln(1-x)] \end{aligned}$$

$\square$

**Homework5** 设晶体中含有  $N$  个原子，原子在晶体中的正常位置如图中的“○”所示，而当原子离开正常位置而占据图中“×”位置时，晶体中就出现空位和间隙原子，这种缺陷被称为 Frenkel 缺陷。

(1) 假设正常位置和间隙数都是  $N$ ，试证明由于在晶体中形成  $n$  个空位和间隙原子而具有的熵为

$$S = 2k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

**Proof.** 先考察所有的正常位置。占据和空位两种状态的排列构成了不同的量子态，同时占据和空位的内部排列不会给出新的微观状态，因此所有正常位置会给出微观状态数

$$\Omega_1 = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

再考察所有的间隙位置，它和正常位置给出不同微观状态的原理相同，因此有  $\Omega_2 = \Omega_1$ 。从而整个系统的微观状态数为

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 = \left( \frac{N!}{n!(N-n)!} \right)^2$$

因此我们能给出，由于形成空位和间隙原子的熵值为

$$S = k_B \ln \Omega = 2k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

□

(2) 设原子在间隙位置和正常位置的能量差为  $u$ ，试由自由能  $F = nu - TS$  极小的条件证明温度为  $T$  时，空位和间隙原子数为

$$n = N e^{-u/2k_B T}$$

**Proof.** 我们将 Boltzmann 熵的形式代入到自由能  $F$  的表达中，得到

$$\begin{aligned} F &= nu - 2k_B T \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} = nu - 2k_B T (N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln(N-n) + N - n) \\ &= nu - 2k_B T (N \ln N - n \ln n - N \ln(N-n) + n \ln(N-n)) \end{aligned}$$

保持温度为  $T$  时，要使得自由能  $F = F(T, n)$  达到极小，我们需要有

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = u - 2k_B T \left( -\ln n - 1 - N \frac{1}{N-n} + \ln(N-n) + n \frac{1}{N-n} \right) = u - 2k_B T \ln \frac{N-n}{n} \stackrel{!}{=} 0$$

注意到一般而言  $N \gg n$ ，因此我们只要求

$$u - 2k_B T \ln \frac{N}{n} \stackrel{!}{=} 0$$

从而我们得到

$$n = N e^{-u/2k_B T}$$

□

#### 8.1.4 其他热力学量

以  $T, V$  为状态参量时系统的自由能，即

$$F = U - TS = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - N k_B T \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) = -N k_B T \ln Z_1$$

如果是非定域经典极限，则

$$F = -N k_B \ln Z_1 - k_B T \ln N!$$

## 8.2 纯粹经典统计的预言：能量均分定理

### 8.2.1 能量均分定理的证明

对于可以纯粹使用经典统计来描述所处单体态的系统，即如果它的能谱也是稠密的，那么下面的定理一般是成立的。

**Theory 8.2.1** (能量均分定理). 对于处于温度为  $T$  的平衡态的纯粹经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值等于  $\frac{1}{2\beta}$ 。

**Proof.** 在经典力学中，单体经典能级可以被写为

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$$

其中动能部分  $\varepsilon_p$  总是有

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_i a_i p_i^2$$

这里  $a_i$  是正实数，可能是广义坐标  $q_\alpha$  的函数，但不可能是  $p_\alpha$  的函数。动能各平方项对粒子做平均，我们有

$$\left\langle \frac{1}{2} a_i p_i^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{d^r \mathbf{q} d^r \mathbf{p}}{h_0^r} = \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{d^r \mathbf{q} d^r \mathbf{p}}{h_0^r}$$

这里用到了  $e^{-\alpha} = N/Z_1$  的结论。显然我们可以将这一积分分成对  $dp_i$  的积分部分和其他部分，从而我们得到

$$\left\langle \frac{1}{2} a_i p_i^2 \right\rangle = \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) dp_i \left( \iint \exp\left(\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) e^{-\beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots \boxed{dp_i} \cdots dp_r d^r \mathbf{q}}{h_0^r} \right)$$

这里  $\boxed{dp_i}$  表示这个连乘积中没有  $dp_i$  这一项。对于  $p_i$  的积分可以引入分部积分，得到

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{2} a_i p_i^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) dp_i &= - \int \frac{p_i}{2\beta} \cdot (-1)\beta a_i p_i \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) dp_i = - \int \frac{p_i}{2\beta} d\left(\exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right)\right) \\ &= - \left( \frac{p_i}{2\beta} \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) dp_i \\ &= \frac{1}{2\beta} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) dp_i \end{aligned}$$

从而我们得到

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} a_i p_i^2 \right\rangle &= \frac{1}{Z_1} \cdot \frac{1}{2\beta} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) dp_i \cdot \iint \exp\left(\frac{\beta}{2} a_i p_i^2\right) e^{-\beta \varepsilon} \frac{dp_1 \cdots \boxed{dp_i} \cdots dp_r d^r \mathbf{q}}{h_0^r} \\ &= \frac{1}{2\beta} \cdot \frac{1}{Z_1} \iint e^{-\beta \varepsilon} \frac{d^r \mathbf{p} d^r \mathbf{q}}{h_0^r} = \frac{1}{2\beta} \end{aligned}$$

最后一个等号能够成立，是因为等号前的式子的二重积分恰好就是配分函数  $Z_1$  的表达式。

而对于势能部分  $\varepsilon_q$ , 可以写为

$$\varepsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \dots)$$

以完全类似的思路, 先将对  $q_i$  的积分单独拎出来, 借用分部积分可以得到  $\frac{1}{2\beta} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} b_i q_i^2\right) dq_i$  的结果。这一积分重新和其余的积分构成配分函数的定义, 从而最终也可以得到

$$\left\langle \frac{1}{2} b_i q_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2\beta}$$

更为详细的步骤我们这里略去, 读者可以自行证明<sup>1</sup>

□

**Homework1** 已知粒子遵循经典 Boltzmann 分布, 并且其色散关系为

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

这里  $a, b$  均为常量。求粒子的平均能量

解. 注意到,

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2m}p_y^2 + \frac{1}{2m}p_z^2 + a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{b^2}{4a}$$

因此, 在经典统计下做平均的结果为

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \left\langle \frac{1}{2m}p_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2m}p_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2m}p_z^2 \right\rangle + \left\langle a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2 \right\rangle - \frac{b^2}{4a} \\ &= \frac{1}{2\beta} + \frac{1}{2\beta} + \frac{1}{2\beta} + \frac{1}{2\beta} - \frac{b^2}{4a^2} = 2k_B T - \frac{b^2}{4a} \end{aligned}$$

倒数第二个等号用到了能量均分定理的结果。

□

### 8.2.2 能量均分定理的预言 I: 比热

#### A. 非简并理想气体分子质心平动动能

平动动能有  $\varepsilon^t = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ , 因此应当有  $\langle \varepsilon^t \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ , 从而有内能  $U = \frac{3}{2}Nk_B T$  以及等压热容  $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$

#### B. 双原子分子能量

对于双原子分子, 每个分子的色散关系除了包括平动动能以外, 内部还包括转动、振动等自由度, 其色散关系为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) + \frac{p_r^2}{2m_u} + U(r)$$

---

<sup>1</sup>我懒得再敲一遍了

我们先不考虑分子的相对运动，即忽略上面的第三项，则色散关系中有五个平方项，于是我们得到

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{5}{2} k_B T$$

从而内能为  $U = \frac{5}{2} N k_B T$ ，对应的等容热容  $C_V = \frac{5}{2} N k_B$ ，并得到绝热因子为  $\gamma = \frac{7}{5}$ 。

上面是在忽略振动自由度下，用能均分定理对双原子分子的绝热因子  $\gamma$  的预言。与实验数据相比，在高温端实验数据测得的绝热因子更接近  $\gamma = 1.4$  的结果，但是在温度减小时，绝热因子往往增大。值得一提的是，我们在用能量均分定理预言绝热因子  $\gamma$  时，是忽略了振动自由度，却得到了和实验比较吻合的结果。因此可以预期如果把振动自由度加入，能均分定理的预言将会明显偏离实验结果。在能均分定理的框架下，似乎这意味着在高温端，振动自由度不再贡献比热。

### C. 固体中原子的振动

固体中每个原子的色散关系为

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)$$

根据能量均分定理，我们预期  $\langle \varepsilon \rangle = 3kT$ ，从而可以预期在固体的比热为  $C_V = 3Nk$ ，这一预言被称为 Dulong-Petit 定律，它在高温端是吻合的，但是在低温的预言是不对的。

#### 8.2.3 能量均分定理的预言 II: 黑体辐射

我们将辐射场视为无穷多个单色平面波的叠加，如果我们假设空腔的体积是  $V$ （不妨假设空腔是立方体），那么就要求波矢量子化取值  $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$ 。因此限域在体积  $V$  内的辐射场的允许模式数为

$$dN = 2 \times \frac{V d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \frac{V}{4\pi^3} d\mathbf{k}$$

这里乘了因子 2，是考虑到平面波总是有两个偏振方向。在球坐标下，在单位波矢模长范围内的允许模式数为

$$D(k) dk = \frac{V}{4\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

从而在单位频率范围内的允许模式数为

$$D(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (8.5)$$

这意味着在这个频率区间内，有  $D(\omega)$  个振子在振动，完备地描述需要用到  $D(\omega)$  个对应的动量和坐标。根据能量均分定理，每一个允许模式都将给出  $k_B T$  的平均能量，因此在体积范围  $V$  内，单位频率内平衡辐射的内能为

$$U_\omega d\omega = k_B T \cdot D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T d\omega$$

这一表达式被称为瑞利金斯公式。

在低频范围内，内能  $U(\omega)$  的分布和实验上符合的很好，但是在高频区域，瑞利金斯公式预言的内能分布将会  $\omega^2$  发散，然而在热力学中已经给出  $U = \sigma T^4 V$  的讨论，在一定温度下内能  $U = \int_0^\infty U(\omega) d\omega$  一定是有限值，这和瑞利金斯公式的预言明显是违背的。实验上给出  $U(\omega)$  曲线存在单调性变化的，如图 8.1 所示。

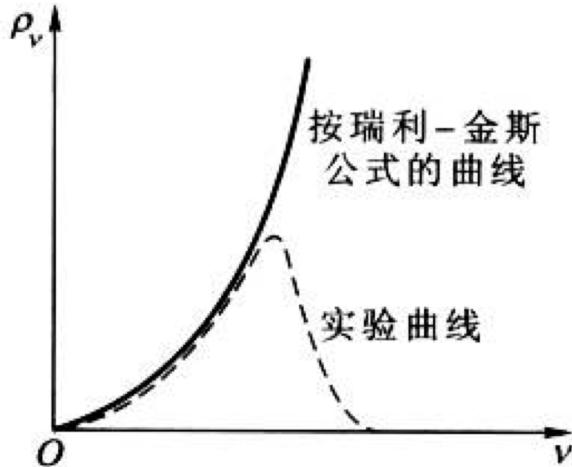


图 8.1: 内能密度随频率的分布曲线。实线为瑞利金斯公式的预言结果，虚线是实际实验给出的结果

**能量均分定理无法解释的现象** 能均分定理是从经典统计给出的推论，它无法解释以下若干现象

- 低温范围内固体的热容随着温度的下降迅速降低
- 按能量均分定理，电子贡献的比热应当和晶格振动具有相同量级，但实际上发现在 3K 温度以上，电子贡献的比热可以被忽略
- 对于双原子分子，只有忽略了振动自由度时，能均分定理的预言才能和实验吻合。

### 8.3 用 Boltzmann 系统讨论理想气体

从本节开始，我们将要用 Boltzmann 系统讨论若干种多体系统的热力学性质。在本节中，我们将要讨论热力学中经典的 Toy Model，也就是所谓的理想气体。显然，作为理想气体，由于忽略了分子与分子之间的相互作用，它一定是满足我们在本书所述的统计物理的最大前提——粒子之间彼此近独立。原则上来讲，理想气体分子之间一般是不可分辨的，但如果所考察的温度区间并不太低，就满足前面所讨论的经典极限条件，从而可以用 Boltzmann 气体来讨论其行为。除此以外，我们对理想气体的讨论从一开始就要从量子化的图像考虑其单体态能级，由此我们将解释前一节能均分定理对理想气体比热预言的失败。

#### 8.3.1 状态方程

##### A. 理想气体状态方程的导出

为了简单起见，我们先只考虑单原子分子理想气体，由于它们只有平动自由度，因此单原子近独立分子的色散关系可以被表示为

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

在  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$  范围内，单体态数为  $\frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3}$ ，因此代入到配分函数中，并用积分代替求和，可以得到

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \iint \exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2\right) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \frac{V}{h^3} \left(\int \exp\left(-\frac{\beta p_x^2}{2m}\right) dp_x\right)^3 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (8.6)$$

因此，理想气体的压强  $p$  即为

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln V = \frac{Nk_B T}{V}$$

这即为理想气体的状态方程的表达式（值得注意的是与  $V$  所对应的广义力应为  $-p$ ，因此上式中没有负号）。上面的推导只适用于只有平动自由度的单原子分子，对于双原子或多原子分子，由于能量又包括转动和振动，因此会更复杂。但是当考虑到转动和振动自由度时，并不会改变配分函数  $Z_1$  对  $V$  的依赖关系，因此得到的状态方程仍然是相同的。我们在后续讨论比热时，会给出同时考虑平动、转动和振动自由度时，应当如何书写配分函数。

## B. 经典极限的讨论

注意到

$$e^\alpha = \frac{Z_1}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \stackrel{!}{\gg} 1 \quad (8.7)$$

此即为理想气体系统下的经典极限条件。显然当气体越稀薄 ( $N/V$  减小)，温度  $T$  越高 ( $\beta$  越小)，气体分子质量  $m$  越大，越接近经典极限。我们令  $\frac{\pi}{\beta} \sim \varepsilon$ ，这里是因为  $\frac{1}{\beta}$  是粒子热运动的典型能量，从而

$$e^\alpha \sim \frac{V}{N} \left(\frac{2m\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{1}{n} \left(\frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}\right)^{-3} = \frac{1}{n\lambda^3} \quad (8.8)$$

这里  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m/\beta}}$  是理想气体系统的热波长，于是经典极限就意味着

$$e^\alpha \sim \frac{1}{n\lambda^3} \gg 1$$

也就是说  $\lambda \ll \sqrt[3]{\frac{1}{n}}$  成为理想气体系统的经典极限条件。 $\sqrt[3]{\frac{1}{n}} \sim \delta r$  代表粒子之间的平均距离，因此经典极限意味着理想气体系统的平均热波长要远远小于分子间距，即分子之间的德布罗意波彼此不交叠。显然，分子密度越小，温度越高，越容易满足这一条件。

### 8.3.2 Maxwell 速度分布律

下面我们研究气体分子的速度分布。由于各个气体分子质心运动是与其内部自由度独立的，因此质心的速度分布可以预期与内部运动无关，因此为了方便起见，我们在这里仍然只考虑单原子分子，但实际上对任何气体分子只要满足经典极限都有这一分布律。此时，气体分子的色散关系为

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

将气体系统限域在体积  $V$  内时，动量在  $d\mathbf{p}$  范围内的分子质心平动量子态数为  $\frac{V d\mathbf{p}}{h^3}$ ，从而动量在  $d\mathbf{p}$  内的分子数为  $\frac{V}{h^3} \exp\left(-\alpha - \beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) d\mathbf{p}$ ，并且我们有

$$\frac{V}{h^3} \int \exp\left(-\alpha - \beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) d\mathbf{p} = e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \left( \int \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p^2\right) dp \right)^3 = e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \stackrel{!}{=} N$$

得到  $e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2}$ 。于是，限域在体积  $V$  内，且质心平动动量在  $d\mathbf{p}$  范围内的分子数为

$$dN = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2\right) d\mathbf{p} = N \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2\right) d\mathbf{p}$$

改用速度作为变量，则速度在  $d\mathbf{v}$  范围内的分子数为

$$f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = N \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\beta}{2} \mathbf{v}^2\right) d\mathbf{v}$$

下面引入球坐标，于是我们有  $d\mathbf{v} = v^2 d\mathbf{v} d\theta d\phi$ ，因此单位体积内，速率在  $dv$  范围内的分子数为

$$f(v) dv = \int d\Omega \cdot f(\mathbf{v}) v^2 dv = 4\pi n \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) v^2 dv$$

并且速率分布函数满足

$$\int f(v) dv = 4\pi n \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) v^2 dv = n$$

这里  $n = \frac{N}{V}$  是气体分子的数密度。显然速率分布函数  $f(v) = n \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) v^2$  存在一个极大值，此时对应的速率为最概然速率  $v_m$ ，可以得到

$$\frac{d}{dv} \exp\left(-\frac{\beta}{2} mv^2\right) v^2 = (2v - \beta mv^3) \exp\left(-\frac{\beta}{2} mv^2\right) \stackrel{!}{=} 0$$

导出  $v_m = \sqrt{\frac{2}{m\beta}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ 。另外，分子的平均速率为

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \frac{\int f(v) v dv}{\int f(v) dv} = 4\pi \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{\beta}{2} mv^2\right) dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2}{\beta m} \right)^{4/2} \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{8}{m\beta}} \\ &= \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\beta m}} \cdot \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{8}{\pi m\beta}} \end{aligned}$$

方均根速率为

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{2}{\beta m} \right)^{5/2} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\beta m} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \frac{3}{\beta m} \equiv v_s^2$$

从而  $v_s = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{m\beta}}$

**Homework1** 气体以恒定的速度沿  $z$  方向整体运动。试证明在平衡状态下，分子动量的最概然分布具有形式

$$\exp\left(-\alpha - \frac{\beta}{2m}[p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2]\right) \frac{V d\mathbf{p}}{h^3}$$

**Proof.** 我们可以假定这是一个理想气体系统，并且满足非简并性条件。从而我们可以用考虑了全同性的 Boltzmann 系统来刻画这一系统，它的微观状态数即为

$$\Omega = \frac{\prod_l \omega_l^{a_l}}{\prod_l a_l!}$$

因此我们有

$$\ln \Omega = \sum_l (a_l \ln \omega_l - \ln(a_l!)) = \sum_l (a_l \ln \omega_l - a_l(\ln a_l - 1))$$

它对分布  $\{a_l\}$  做一阶变分将有

$$\delta \Omega = \sum_l (\delta a_l \ln \omega_l - \delta a_l \ln a_l) = \sum_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} \delta a_l$$

这一结果在导出 Boltzmann 分布时已经用到。和那时不同的地方在于，此时我们除了要求粒子数保持不变  $\delta N = 0$  以及系统的总能量保持不变  $\delta E = 0$  以外，我们还同时要求系统沿着  $z$  方向的总动量保持不变  $\delta P_z = 0$ 。这意味着我们必须同时引入三个乘子  $\alpha, \beta, \gamma$ ，使得最概然分布  $\{a_l\}$  能够满足

$$\delta \ln \Omega_l - \alpha \delta N - \beta \delta E - \gamma \delta P_z = \sum_l \left( \ln \frac{\omega_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l - \gamma p_{l,z} \right) \delta a_l \stackrel{!}{=} 0$$

所以，在要求气体以恒定的速度沿  $z$  方向整体运动以后，气体系统的最概然分布变为

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l - \gamma p_{l,z}}$$

在这样的情况下，动量在  $\mathbf{p}$  到  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$  范围内的总粒子数就有（假设气体系统的体积恒定为  $V$ ）

$$dN = \frac{V d\mathbf{p}}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l - \gamma p_{l,z}} = \frac{V d\mathbf{p}}{h^3} \exp\left(-\alpha - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \gamma p_z\right)$$

将上式的  $e$  指数中配方，就可以得到如下的动量分布函数形式

$$dN = \frac{V}{h^3} \exp\left(-\alpha' - \frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + (p_z - p_0)^2)\right) d\mathbf{p}$$

这里进行配方，引入了  $p_0 = \frac{m\gamma}{\beta}$ ，以及  $\alpha' = \alpha - \frac{m^2\gamma^2}{\beta^2}$

□

**Homework2** 表面活性物质的分子在液面上作二维自由运动，可以视为二维气体。请给出在二维气体中分子的速度分布和速率分布，并求其平均速率  $\langle v \rangle$ ，最概然速率  $v_p$  以及方均根速率  $\langle v^2 \rangle$

解. 仍我们假定在这一表面上表面分子粒子数和能量都是守恒的, 并且这一液面大小保持恒定, 采用 Boltzmann 统计时, 其动量在  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + d\mathbf{p}$  范围内的粒子数为

$$dN = \frac{Sd\mathbf{p}}{h^2} \exp\left(-\alpha - \frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2\right)$$

改写为速度, 则有

$$dN = \frac{Sm d\mathbf{v}}{h^2} \exp\left(-\alpha - \frac{\beta}{2}mv^2\right)$$

假定系统中的粒子数为  $N$ , 则应当存在约束

$$N \stackrel{!}{=} \frac{Sm}{h^2} e^{-\alpha} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2}mv^2\right) d\mathbf{v} = \frac{Sm e^{-\alpha}}{h^2} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta}{2}mv_x^2\right) dv_x \right)^2 = \frac{Sm e^{-\alpha}}{h^2} \cdot \frac{2}{\beta m} \pi = \frac{2\pi S}{\beta h^2} e^{-\alpha}$$

从而我们得到

$$e^{-\alpha} = \frac{n\beta h^2}{2\pi}$$

于是速度分布函数即为

$$f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{n\beta h^2}{2\pi} \frac{Sm}{h^2} \exp\left(-\frac{\beta}{2}mv^2\right) = \frac{n\beta Sm}{2\pi} \exp\left(-\frac{\beta}{2}mv^2\right)$$

将体积元在二维极坐标下展开, 并积掉角度部分, 可以得到速率分布为

$$f(v) dv = f(\mathbf{v}) v dv \cdot \int d\theta = n\beta Sm v \exp\left(-\frac{\beta}{2}mv^2\right) dv$$

对  $f(v)$  分布函数求导, 可以得到

$$\frac{df(v)}{dv} = n\beta Sm (1 - \beta mv^2) \exp\left(-\frac{\beta}{2}mv^2\right) \stackrel{!}{=} 0$$

因此可以得到最概然速率为

$$v_p = \sqrt{\frac{1}{\beta m}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

平均速率为

$$\langle v \rangle = \beta m \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{\beta m}{2}v^2\right) dv = \beta m \left(\frac{2}{\beta m}\right)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx$$

注意到

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \int_0^\infty e^{-x^2} dx = - \int_0^\infty x \cdot (-2x)e^{-x^2} dx = 2 \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx$$

因此我们有

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\beta m}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \sqrt{\frac{\pi}{2\beta m}} = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m}}$$

而方均根速率则有

$$\langle v^2 \rangle = \beta m \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{\beta m}{2}v^2\right) dv = \beta m \cdot \left(\frac{2}{\beta m}\right)^2 \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx$$

右边的积分有

$$\int_0^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty x e^{-x} dx = \frac{1}{2} \Gamma(2) = \frac{1}{2}$$

因此我们得到方均根速率为

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{\beta m} = \frac{2k_B T}{m}$$

总结我们得到的结果，对于二维系统，三种速率分别为

$$v_p = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m}} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m}$$

□

### 8.3.3 理想气体的内能与比热

下面我们要讨论理想气体的内能与比热。与讨论其状态方程不同的是，此时除了气体分子的平动自由度外，分子的振动和转动这两个内部自由度也会对气体分子的内能给出贡献，因此为了一般起见，在本节中我们将讨论同时存在三种自由度的双原子分子理想气体系统，但仍然不考虑原子内电子的运动。此时，双原子分子的能量可以表示为平动  $\varepsilon^t$ ，振动  $\varepsilon^v$  和转动  $\varepsilon^r$  的总和，用  $\omega^{t,v,r}$  表示各自的简并度，于是配分函数可以被表达为

$$Z_1 = \sum_l \omega^t \omega^v \omega^r e^{-\beta(\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r)} = Z_1^t Z_1^v Z_1^r$$

从而双原子理想气体的内能为

$$U = -N \frac{d}{d\beta} \ln Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1^t + \ln Z_1^v + \ln Z_1^r) \equiv U^t + U^v + U^r$$

比热也可以被记为三个部分的热容贡献之和。

#### A. 平动对内能和热容的贡献

我们在上一节中已经讨论过单原子理想气体分子的配分函数(8.6)，事实上这一配分函数即为任意理想气体分子平动自由度对配分函数的贡献，即有  $Z_1^t = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$ ，从而可以得到

$$U^t = -N \frac{\partial \ln Z_1^t}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{3}{2} \ln \beta \right) = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

从而可以得到  $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ ，这一结果和能均分定理的预言一致。这是可以理解的，因为近独立粒子的平动项具有平移对称性，从而每一个动量本征态都是一个能量单体本征态，这导致平动子空间是准连续的，它和纯粹经典的单体态分布几乎一致。

## B. 振动对内能和比热的贡献

双原子分子中两个原子的相对振动可以被表达为谐振子，该自由度的能级为  $\varepsilon_n^v = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ ，从而振动部分的配分函数  $Z_1^v$  可以具体展写为

$$Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

因此振动内能为

$$U^v = -N \frac{\partial \ln Z_1^v}{\partial \beta} = \frac{N}{2} \hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

这里第一项是  $N$  个振子的零点能，这是与温度  $\beta$  无关的。第二项则为温度为  $\beta$  时的振动能量。于是振动比热为

$$C_V^v = Nk_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

我们注意到，这里  $C_V$  是温度依赖的，这已经超越了能均分定理的预言。如果是用纯粹经典的能均分定理，配分函数从一开始就会被写为在相空间的积分形式，这种书写认定了相对振动自由度的能级也是连续的，这才导致了纯粹经典的预言下  $C_V$  是常量。

我们引入振动特征温度  $\theta_v$ ，使得温度的热激发和能级间距在一个量级，即  $\theta_v = \hbar\omega/k$ ，从而

$$U^v = \frac{N}{2} k\theta_v + \frac{Nk\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} \quad C_V = Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}$$

一般来讲， $\theta_v \sim 10^3$ K，因此室温下总是有

$$U^v \approx \frac{N}{2} k_B\theta_v + Nk_B\theta_v e^{-\theta_v/T} \quad C_V = Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\theta_v/T}$$

故在常温下，振动自由度对比热的贡献趋近于零。这是一个自然的结果，因为室温温度几乎不能将双原子分子的振动自由度激发到高能态上，导致几乎全部振动自由度都被冻结在基态上。

## C. 转动对比热的贡献

**I. 异核情况** 此时的转动能级为  $\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ ，简并度为  $2l+1$ ，于是转动配分函数为

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\beta \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}\right)$$

引入转动特征温度  $\theta_r = \frac{1}{k_B} \cdot \frac{\hbar^2}{2I}$ ，转动惯量越大这一特征温度就越低，从而转动配分函数为

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)\right)$$

在常温下总是有  $\theta_r \ll T$ ，因此  $\frac{\theta_r}{T} l(l+1)$  可以视为准连续的，从而将配分函数改为积分形式

$$Z_1^r = \int_0^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)\right) dl = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\theta_r}{T} x\right) dx = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

于是我们可以得到

$$U^r = -N \frac{d \ln Z_1^r}{d\beta} = Nk_B T \quad C_V = Nk_B$$

这是与能量均分定理的预言一致的。这是因为在常温下，转动能级间距远远小于  $k_B T$ ，因此  $\frac{\varepsilon^t}{k_B T}$  可以视为准连续的。

**II. 同核情况** 这时我们考虑交换对称性，在这里我们考虑氢核，它是费米子，因此氢分子的波函数必须是反对称的。氢分子的转动状态和两个氢核的自旋状态有关。当两个氢核自旋平行时，转动量子数  $l$  只取奇数，而自旋反平行时，转动量子数  $l$  只取偶数。分别称之为正氢和仲氢。自旋单态和三态在概率为  $1/4, 3/4$ ，因此在自然界中，正氢的含量为  $1/4$ ，仲氢的含量为  $3/4$ 。可以认为一般的氢气是正氢和仲氢的非平衡混合物，即有

$$\ln Z_1^r = \frac{3}{4} Z_{1o}^r + \frac{1}{4} \ln Z_{1p}^r$$

当  $T \gg \theta_r$  时，氢分子可以处在  $l$  较大的状态时，求和可以被近似为  $\sum_{l=0,2,4}^{\infty} = \sum_{l=1,3,5}^{\infty} \approx \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty}$ ，此时可以用积分代替求和，得到  $C_V^r = Nk_B$ ，于是和能均分定理结果一致。

但  $T \sim \theta_r$ ，氢分子可以处在的量子态是有限的，能均分定理不再适用。

## D. 电子对气体热容的贡献

最后我们来说明为什么在讨论气体比热时可以不考虑电子的贡献。如果原子基态的自旋角动量或者轨道角动量为零，电子能谱不存在精细结构，则电子的基态和第一激发态的能隙很大，室温下几乎不可能将电子激发到高能态，从而不会贡献比热。除非电子的自旋或轨道角动量不为零并存在自旋轨道耦合，使得出现精细结构，才有可能在特征温度比拟的温度范围内对比热产生贡献。

特别值得说明的是，以上讨论只适用于气体系统。气体系统的特点是其中的电子是被高度局域的，电子能级仍然可以用原子能级来描述。在原子能级下，能级间距所对应的温度尺度才是相当高的，从而只有在极高的温度，以至于电子甚至可以被打出气体原子时，才需要考虑到电子的比热。这一点和金属尤为不同，在金属中由于电子的高度离域和巡游特性，它们的能级几乎是准连续的，这使得电子的比热甚至在低温下是占据主导的，这和理想气体系统相当不同，需要格外注意。

### 8.3.4 理想气体的平动熵

在经典统计下，熵值的统计表达被写为

$$S = Nk_B \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)$$

代入理想气体的平动配分函数(8.6)，我们得到

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left( \ln V - 3 \ln h_0 + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} + \frac{3}{2} \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta \right) \\ &= Nk_B \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h_0^2} + \frac{3}{2} \ln k_B + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \right) \\ &= \frac{3}{2} Nk_B \ln T + Nk_B \ln V + \frac{3}{2} Nk_B \left( 1 + \ln \frac{2\pi m k_B}{h_0^2} \right) \end{aligned} \quad (8.9)$$

我们注意到，在经典统计得到熵函数有两个严重的问题。首先，它并不是一个绝对熵，而依赖于相格  $h_0$  的选取。其次，当  $N \rightarrow 2N$  以后，并没有办法使得  $S \rightarrow 2S$ ，它不符合广延量的要求。Gibbs 意识到了这个问题，他建议应当在熵的表达式中加入  $-k_B \ln N!$  一项，使得

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln V + \frac{3}{2} N k_B \left( 1 + \ln \frac{2\pi m k_B}{h_0^2} \right) - k_B \ln N! \\ &= \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln V + \frac{3}{2} N k_B \left( 1 + \ln \frac{2\pi m k_B}{h_0^2} \right) - k_B N \ln N + k_B N \\ &= \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \left( \frac{5}{3} + \ln \frac{2\pi m k_B}{h_0^2} \right) \\ &= N k \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (8.10)$$

(8.10) 被称为所谓的 **Sackur-Tetrode 公式**，最后一个等号用到了平动内能  $U = \frac{3N}{2\beta}$ 。对于理想气体，低温下会体现出系统的量子效应，意味着它将遵从 Bose 或 Fermi 统计。只有在高温下，粒子之间的量子统计关联可以被忽略，最概然分布可以视为 Boltzmann 分布，但是气体分子仍然是不可分辨的，因此量子态数为  $\Omega = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$ ，分母上的因子  $N!$  记录了粒子的不可分辨。此时，气体的熵值应当被改写为  $S = k_B \ln \frac{\Omega_{MB}}{N!}$ ，从而在熵函数中会引入  $-k_B \ln N!$  一项。这一表达式符合广延量的要求，并且我们发现这个表达式不会引发 Gibbs 佯谬。此外，此公式只能在非低温条件下引用，否则当温度足够低时，非简并条件不再满足，必须改用 Fermi 分布或者 Bose 分布。也正是因为这个原因，我们可以理解此式在趋于零温时不趋于零。

### A. Gibbs 佯谬回眸

设有两组气体，混合前的熵值为

$$S^0 = S(T, V_A, N_A) + S(T, V_B, N_B)$$

混合后的熵值，对于  $A, B$  两种气体是相同的还是不同的气体，可以分别写为

$$S^1 = S(T, V_A + V_B, N_A) + S(T, V_A + V_B, N_B) \quad S^{1'} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B)$$

在经典统计(8.9)下，如果两种气体是不同气体，我们会得到

$$\Delta S = N_A k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} > 0 \quad (8.11)$$

如果两种气体是相同的气体，我们会得到

$$\Delta S' = k_B [(N_A + N_B) \ln(V_A + V_B) - N_A \ln V_A - N_B \ln V_B] = k_B \left( N_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

我们发现相同气体混合后熵值的变化仍然是不同气体的结果，即使得  $\Delta S > 0$ ，这和熵的广延性质相矛盾，也是第五章中 Gibbs 佯谬的主要来源。

但如果考虑到了粒子全同性，就需要引用(8.10)，对于不同气体仍然可以得到(8.11)。但对于相同气体，我们最终会得到

$$\Delta S = (N_A + N_B) k_B \ln \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} - N_A k_B \ln \frac{V_A}{N_A} - N_B k_B \ln \frac{V_B}{N_B}$$

由于混合过程是等温等压的，因此有  $\frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B}$ ，从而有  $\Delta S = 0$ ，这是符合熵值的广延性质的。由此我们可以看出，考虑粒子全同性而在熵值表达式添加的  $-k_B \ln N!$  这一项起到了相当关键的作用。这是由于这考虑了交换关联的一项，将 Gibbs 佯谬消除。

### B. 量子统计下的相平衡曲线 $p(T)$

我们已知与凝聚相达到平衡的饱和蒸汽可以视为理想气体，因此我们可以将这个熵值表达用到气液两相平衡时对气相描述的物理情景中。利用物态方程  $p = \frac{Nk_B T}{V}$  以及考虑全同性的熵值函数(8.10)，将体积  $V$  改用压强  $p$  来展写，可以得到

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] \\ &= Nk \left[ \ln \left( \frac{k_B T}{p} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] \\ &= Nk_B \left( \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} - \ln p + \frac{5}{2} \ln k_B + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} \right) \end{aligned}$$

从而可以得到压强  $p$  被表达为

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[ k^{5/2} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{S_{vap}}{Nk_B}$$

这里我们改用  $S_{vap}$  来标记熵值，这是因为我们准备将这个表达式用在和液相达到两相平衡的气相系统。我们用  $L$  表示相变潜热，于是凝聚相和气相的熵差为  $S_{vap} - S_{con} = \frac{L}{T}$ 。在极低温时，凝聚相的熵  $S_{con} \ll \frac{L}{T}$ ，于是可以认为  $S_{vap} \approx \frac{L}{T}$ ，因此我们用潜热  $L$  和温度  $T$  来代替气相的熵值

$$\ln p = -\frac{L}{k_B T} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[ k_B^{5/2} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

它和我们在热力学中给出的模型  $\ln p = -\frac{B}{T} + C \ln T + A$  一致，这里利用统计物理我们给出了各个系数的具体取值

$$B = \frac{L}{R} \quad C = \frac{5}{2} \quad A = \frac{5}{2} + \ln \left[ k_B^{5/2} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

这是从量子统计给出的熵值函数(8.10)对相平衡曲线  $p(T)$  做出的预言，通过理论预言的结果和实验结果进行拟合对比，我们就可以验证量子统计下的理论熵值公式做出验证。

### Homework3 求双原子理想气体的振动熵

**解.** 要求振动熵，我们就首先需要书写振动配分函数。对于双原子理想气体分子，可以认为它的振动模式是单模的，假设其振动角频率为  $\omega$ ，于是其振动配分函数即为

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

从而有

$$\ln Z^v = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

因此代入熵值的统计表达中，值得注意的是振动自由度是分子的内部自由度，因此讨论振动熵时不需要考虑分子之间的交换关联（**Question 这句话对吗？**）

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left( \ln Z^v - \beta \frac{\partial \ln Z^v}{\partial \beta} \right) = Nk_B \left[ -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) - \beta \left( -\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right) \right] \\ &= Nk_B \left( \frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right) \end{aligned}$$

当然，我们可以定义能级间距所对应的典型温度为  $\theta = \hbar\omega/k_B$ ，从而熵值可以被表达为

$$S = Nk_B \left( \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right)$$

有意思的一点是，我们可以看到由振动自由度贡献的内能部分为

$$U \propto \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

这相当于是某一模式的能量为  $\hbar\omega$  的服从  $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\beta\epsilon_l} - 1}$  的 Boson 在该模式下的能量平均。事实上，这暗示着由振动激发出了一种能量为  $\hbar\omega$  的准粒子，它满足 Boson 的统计分布。□

### 8.3.5 单原子理想气体的化学势

要得到单原子理想气体（或者说理想气体平动自由度）的化学势  $\mu$ ，我们首先给出理想气体的自由能  $F$ 。我们有

$$F = -Nk_B T \ln Z_1 + k_B T \ln N! = -Nk_B T \ln Z_1 + k_B T(N \ln N - 1)$$

从而我们得到单原子系统的化学势为

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,v} = -k_B T \ln Z_1 + k_B T \ln N = k_B T \ln \frac{N}{Z_1} = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \right] \quad (8.12)$$

在经典极限条件下，我们有  $e^\alpha = \frac{Z_1}{N} \gg 1$ ，从而  $\mu = k_B T \ln \frac{N}{Z_1} < 0$ ，即单原子理想气体的化学势是负值。

最后，对于单原子理想气体，Lagrange 乘子  $\alpha$  可以被显式表达。由于

$$\mu = -k_B T \ln \frac{Z_1}{N} = -k_B T \ln e^\alpha$$

因此我们有  $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$ ，即  $\alpha$  和化学势直接相关。我们在以后可以直接用  $-\beta\mu$  来代替  $\alpha$  乘子。

**Homework4** 单原子分子经典理想气体系统的粒子数为  $N$ ，体积为  $V$ ，温度为  $T$ ，并且每个原子自身还具有两个能级  $\epsilon_0 = 0$  和  $\epsilon = \Delta$ 。求该系统的化学势  $\mu$ ，自由能  $F$ ，熵  $S$ ，压强  $p$  以及定压比热  $C_p$

解. 此系统的单体配分函数包括两部分, 分别是其平动部分以及各个原子的内部部分。因此总的单体配分函数应当被描写为

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \cdot (e^{-\beta \cdot 0} + e^{-\beta \Delta}) = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \cdot (1 + e^{-\beta \Delta})$$

于是其对数为

$$\ln Z_1 = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \ln(1 + e^{-\beta \Delta}) + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2}$$

因此, 我们可以得到其内能为

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N \left( -\frac{3}{2\beta} + \frac{-\Delta}{1 + e^{-\beta \Delta}} \right) = \frac{3N}{2\beta} + \frac{N\Delta}{1 + e^{-\beta \Delta}}$$

从而可以得到其定容比热为

$$C_V = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \left( -\frac{3N}{2\beta^2} - N\Delta \frac{\Delta e^{\beta \Delta}}{(e^{\beta \Delta} + 1)^2} \right) = \frac{3Nk_B}{2} + \frac{N\Delta^2 e^{\Delta/k_B T}}{(e^{\Delta/k_B T} + 1)^2}$$

作为理想气体, 我们就能得到

$$C_p = C_V + Nk_B = \frac{5Nk_B}{2} + \frac{N\Delta^2 e^{\Delta/k_B T}}{(e^{\Delta/k_B T} + 1)^2}$$

我们也可以得到其熵值为

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \ln Z_1 + Nk_B \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - k_B \ln N! = Nk_B \ln Z_1 - k_B \beta U - k_B \ln N! \\ &= Nk_B \left( \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \ln(1 + e^{-\beta \Delta}) + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} \right) - \frac{3Nk_B}{2} - \frac{Nk_B \beta \Delta}{1 + e^{-\beta \Delta}} - k_B T \ln N! \end{aligned}$$

自由能为

$$\begin{aligned} F &= U - TS = U - \frac{S}{k_B \beta} = -Nk_B T \ln Z_1 + k_B T \ln N! \\ &= -Nk_B T \left( \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \ln(1 + e^{-\beta \Delta}) + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} \right) + k_B \ln N! \end{aligned}$$

其 Gibbs 自由能即为

$$G = F + pV = F + \frac{N}{\beta} = -Nk_B T \ln Z_1 + k_B T \ln N! + \frac{N}{\beta} = -Nk_B T \ln Z_1 + k_B TN \ln N$$

从而化学势即为单原子 Gibbs 自由能, 于是

$$\mu = -k_B T \ln Z_1 + k_B T \ln N = k_B T \left( \ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} \ln \beta - \ln(1 + e^{-\beta \Delta}) - \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} \right)$$

□

## 8.4 两种典型的定域系统

前面我们讨论的是满足经典极限的非定域系统。在本节中, 我们将介绍固体物理中的两类问题, 它们都是典型的定域系统, 各个自由度可以通过所处晶格格点位置来明确地区分。

### 8.4.1 Einstein 固体比热模型

在能均分定理的预言中，固体比热<sup>1</sup>在温度全域上都应当是一个常数。但在低温下，实验上发现比热将会趋于零，这在纯粹的经典理论下无法说明。

Einstein 认定，固体中原子的热运动可以视为  $3N$  个简谐振子的振动，并且直接假设每个振子的频率都是  $\omega$ 。每个振子的允许能量为  $\varepsilon_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ 。由于所有的原子都是在平衡位置附近振动，因此振子彼此之间是可以分辨的，遵从 Boltzmann 分布。则固体振子系统的配分函数为

$$Z_1 = \sum_n^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

从而我们可以给出固体的内能为

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

第一项与温度无关，是各个振子的零点能之和，第二项则为热激发给出的能量。于是固体的比热为

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \cdot 3N\hbar\omega(-1) \frac{\hbar\omega}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

引入 Einstein 特征温度  $\theta_E = \hbar\omega/k_B$ ，从而

$$C_V = 3Nk(\theta_E/T)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

显然当  $T \gg \theta_E$  时，总是有  $C_V = 3Nk(\theta_E/T)^2 \frac{1}{(1 + \theta_E/T - 1)^2} = 3Nk$ ，这与能量均分定理的结果一致。此时能级间距  $\hbar\omega \ll k_B T$ ，因此量子效应可以被忽略。但在温度很低时， $\theta_E \ll k_B T$ ，此时  $C_V = 3Nk_B(\theta_E/T)^2 e^{-\theta_E/T}$ 。此时几乎所有的振子都被冻结在基态上，不贡献比热。随着温度趋于零温，固体的比热也趋于零。

Einstein 模型成功地定性说明了为什么比热会在零温下归零，但是定量拟合上下降过快。这是因为 Einstein 模型没有考虑各个模式振子频率潜在的分布。

### Homework1 试求爱因斯坦固体的熵

解. 根据爱因斯坦固体的配分函数  $Z = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$ ，我们代入熵值的统计表达，可以得到

$$S = Nk_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = Nk_B \left( \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right)$$

□

### 8.4.2 顺磁固体系统

我们将磁性离子限制在晶体的格点上，并且假定密度较低，相互作用可以被忽略。因此可以视为定域近独立系统，遵从所谓的 Boltzmann 分布。我们假定磁性离子的角量子数为  $1/2$ ，因此在外场中磁矩的能量允许取值为  $-\mu_B B, \mu_B B$ ，从而其配分函数为

$$Z_1 = e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B} = 2 \cosh(\beta\mu_B B)$$

<sup>1</sup>为了和固体物理的用语保持一致，在讨论固体热容时，所有的等容热容又可以称之为比热

于是顺磁性固体的磁化强度，即单位体积内的磁矩为

$$M = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 = \frac{n}{\beta} \frac{\mu_B \beta \sinh(\beta \mu_B B)}{\cosh(\beta \mu_B B)} = n \mu_B \tanh(\beta \mu_B B)$$

在高温弱场极限  $\beta \mu_B B \ll 1$  时，我们有  $\tanh(\beta \mu_B B) = \beta \mu_B B$ ，从而

$$M = \frac{n \mu^2}{k_B T} B = \chi H$$

这里  $\chi = \frac{n \mu_B^2 \mu_0}{k_B T}$  为顺磁磁化率。而在强场低温  $\beta \mu_B B \gg 1$ ，则有  $e^{\beta \mu_B B} \gg e^{-\beta \mu_B B}$ ，从而有  $M = n \mu_B$ ，此时所有自旋磁矩指向外场方向，达到饱和磁化。

另外，单位体积内的内能为

$$u = -n \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(2 \cosh \mu_B B) = -n \mu_B B \tanh \beta \mu_B B = -MB$$

单位体积内的熵值为

$$S = nk_B \left( \ln(2 \cosh \beta \mu_B B) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(2 \cosh \beta \mu_B B) \right) = nk_B [\ln 2 + \ln \cosh \beta \mu_B B - \beta \mu_B B \tanh \beta \mu_B B]$$

在高温弱场极限  $\beta \mu_B B \ll 1$  时，我们有  $\ln[\cosh(\beta \mu_B B)] = \frac{1}{2}(\beta \mu_B B)^2$ ，从而

$$S \stackrel{\beta \mu_B B \ll 1}{=} nk_B \left( \ln 2 - \frac{1}{2}(\beta \mu_B B)^2 \right) = k \ln 2^n = nk$$

这里  $2^n$  显然是系统单位体积内的量子态数。而在低温强场极限下，我们有  $\cosh(\beta \mu_B B) \approx \frac{1}{2}e^{\beta \mu_B B}$  以及  $\tanh(\beta \mu_B B) \approx 1$ ，于是  $S \approx 0$ 。这是因为在强场低温下只有一个量子态，因此系统的熵值归零。另外，熵值可以归零也可以反映出顺磁固体和前面所提到的理想气体的不同。理想气体系统仅仅是在高温时行为接近 Boltzmann 粒子系统，但一旦温度降低，当粒子之间的量子属性变得明显以后，Boltzmann 系统的讨论就会失效，这使得从 Boltzmann 系统导出的理想气体熵值无法归零。但是顺磁固体系统在零温下却遵从热力学第三定律熵值归零，这也意味着 Boltzmann 统计对顺磁固体在任何温度下都是一个良好的描述。这是可以理解的，因为各个磁矩被锁定在各自的格点位置，量子属性总是无法生效。在后面的系综理论中，允许粒子数变化的巨正则系综无法用来描述顺磁固体系统，而只能用限定粒子数的正则系综，和这一特点亦有关系。

上面的理论完全可以推广到磁性离子具有任意角量子数  $j$  的情形（只是此时改变了 Hilbert Space 的维数），也适用于核自旋。



# 第九章 Bose/Fermi 统计

在上一章中，我们已经讨论了定域系统和满足非简并条件  $e^\alpha = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \gg 1$  的近独立粒子系统的平衡性质。在本章中，我们将对 Bose 系统和 Fermi 系统这两种经典的量子多体系统的热力学性质进行讨论，此时，非简并条件可以被我们放弃。除此以外，我们注意到许多多体系统集体的集体运动，可以被视为激发出了某种若干全同准粒子，也可以被认为是一些准粒子气体，我们也将对这种系统的一些例子加以讨论。

## 9.1 热力学量的统计表达

在 Boltzmann 系统的讨论中，我们假定了系统是一个孤立系统，它们的粒子数  $N$  和总能量  $E$  是恒定的。原则上讲，对于 Bose 系统和 Fermi 系统也同样可以从这种系统出发进行讨论。但考虑到由于实际的 Bose 系统和 Fermi 系统中，我们往往允许其中的粒子或者准粒子（特别是准粒子）出现涨落，因此在本章中我们不再假定系统是一个孤立系统，而是一个允许粒子数和能量均发生涨落的开系。在描述开系时，原先的配分函数  $Z = Z_1^N$  是不够用的，我们需要引入另一种配分函数，也就是所谓的巨配分函数。同样地，配分函数为什么这么被定义，我们将在下一章系综理论中给出。

### 9.1.1 巨配分函数、粒子数与内能

对于一个给定的 Bose/Fermi 系统，系统中所包含的粒子数为

$$N = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1}$$

我们引入所谓的巨配分函数  $\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l [1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}]^{\mp\omega_l}$ ，并对其取对数，可以得到

$$\ln \Xi = \mp \sum_l \omega_l \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})$$

用巨配分函数，就可以得到系统的粒子数为

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} = \sum_l \omega_l \frac{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}{1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}} = \pm \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_l \omega_l \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \quad (9.1)$$

系统中粒子无规则运动总能量的统计平均即为

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} = \sum_l \frac{\omega_l \varepsilon_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}{1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}} = \pm \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l \omega_l \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \quad (9.2)$$

外界对系统的广义作用力即为  $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$  的统计平均，从而我们有

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \frac{1}{\beta} \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \frac{\beta \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}{1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}} = \pm \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_l \omega_l \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

### 9.1.2 熵的统计表达

由于我们现在考虑的是开系，因此热力学基本微分关系将给出

$$dU = TdS + Ydy + \mu dN$$

从而我们就能得到

$$\frac{1}{T}(dU - Ydy) = dS + \frac{\mu}{T}dN$$

如果能够得到全微分，就能够得到熵的统计表达。我们将  $U, Y$  的统计表达(9.1)(9.2)代入，就可以得到

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

在前面已经发现， $N, U, Y$  分别来自  $\ln \Xi$  对  $\alpha, \beta, y$  的偏微分，因此  $\ln \Xi$  是  $\alpha, \beta, y$  的函数，可以不失一般性地给出全微分表达

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

因此  $\frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}$  可以被替换。注意到

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

后两项和  $\ln \Xi$  的全微分相比还差一个  $d\alpha$  项，为此通过加减项，我们可以得到

$$\beta(dU - Ydy) = -d\left(\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) + d \ln \Xi - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha$$

另一方面，注意到  $-\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha = -d\left(\alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) + \alpha d\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) = -d\left(\alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}\right) - \alpha dN$ ，从而我们得到

$$\beta(dU - Ydy) = -d\left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right) - \alpha dN$$

和  $\frac{1}{T}(dU - Y dy) = dS + \frac{\mu}{T}dN$  对比，如果粒子数  $N$  保持不变，那么  $\beta$  与  $\frac{1}{T}$  均为积分因子，同样可以令  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ 。而如果粒子数有涨落，我们就可以对比得到

$$S = k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) = k_B (\ln \Xi + \alpha N - \beta U)$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$$

顺便我们就可以得到自由能的统计表达为

$$F = U - TS - \mu N = U - \frac{1}{\beta} (\ln \Xi + \alpha N + \beta U) = -k_B T \ln \Xi + \mu N \quad (9.3)$$

以及巨热力学势的统计表达

$$J = F - \mu N = -k_B T \ln \Xi \quad (9.4)$$

我们将  $N = \sum_l a_l, U = \sum_l a_l \varepsilon_l, \ln \Xi = \mp \sum_l \omega_l \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})$  代入熵值的表达式中。可以得到

$$S = k_B \sum_l (\mp \omega_l \ln(1 \mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) + \alpha a_l + \beta \varepsilon_l a_l) \quad (9.5)$$

再根据(7.2)，我们得到对于 Bose 系统有

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{BE} &= \ln \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} = \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l] \\ &= \sum_l \left( \omega_l \ln \left( 1 + \frac{a_l}{\omega_l} \right) + a_l \left( 1 + \frac{\omega_l}{a_l} \right) \right) \\ &= \sum_l \left( \omega_l \ln \left( 1 + \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1} \right) + a_l \ln \left( 1 + e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1 \right) \right) \\ &= \sum_l \left( \omega_l \ln \frac{1}{1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}} + a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) \right) \\ &= \sum_l (-\omega_l \ln(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) + a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l)) \end{aligned}$$

因此对于 Bose 系统，我们发现 Boltzmann 关系仍然成立，即有  $S = k_B \ln \Omega_{BE}$ 。类似地，我们根据(7.3)，得到

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{FD} &= \ln \prod_l \frac{\omega_l}{a_l! (\omega_l - a_l)!} = \omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln(\omega_l - a_l) \\ &= \omega_l \ln \frac{\omega_l}{\omega_l - a_l} + a_l \ln \frac{\omega_l - a_l}{a_l} \end{aligned}$$

注意到  $\omega_l - a_l = \omega_l \left( 1 - \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}} \right) = \frac{\omega_l}{1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}}$ ，因此我们有

$$\ln \Omega_{FD} = \omega_l \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) + a_l \ln \left( \frac{\omega_l}{a_l} - 1 \right) = \omega_l \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) + a_l (\alpha + \beta \varepsilon_l)$$

因此对于 Fermi 系统，Boltzmann 关系仍然成立，即有  $S = k_B \ln \Omega_{FD}$ 。

**Homework1** 试证明, 理想 Bose/Fermi 系统的熵值可以分别表示为

$$S_{BE} = -k_B \sum_s [f_s \ln f_s - (1 + f_s) \ln(1 + f_s)]$$

$$S_{FD} = -k_B \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln(1 - f_s)]$$

其中  $f_s$  表示单体态  $s$  上的粒子数,  $\sum_s$  代表对粒子的所有单体态求和。并证明, 在  $f_s \ll 1$  时, 有

$$S_{BE} \approx S_{FD} \approx S_{MB} = -k_B \sum_s (f_s \ln f_s - f_s)$$

**Proof.** 按照  $f_s$  的定义以及 BE 分布, 我们可以指出  $f_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} - 1}$ , 从而我们得到  $e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} = \frac{f_s + 1}{f_s}$ , 因此将这一结果代入到

$$S = \sum_l [-\omega_l \ln(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) + a_l(\alpha + \beta\varepsilon_l)] = \sum_s [\ln(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}) + f_s(\alpha + \beta\varepsilon_s)]$$

我们就能得到

$$S_{BE} = k_B \sum_s \left[ -\ln \left( 1 - \frac{f_s}{f_s + 1} \right) + f_s \ln \frac{f_s + 1}{f_s} \right] = k_B \sum_s [\ln(f_s + 1) + f_s \ln(f_s + 1) - f_s \ln f_s]$$

$$= k_B \sum_s [(f_s + 1) \ln(f_s + 1) - f_s \ln f_s]$$

按照  $f_s$  的定义以及 FD 分布, 我们可以指出  $f_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} + 1}$ , 进而我们得到  $e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} = \frac{1}{f_s} - 1 = \frac{1 - f_s}{f_s}$ 。将这一结果代入到

$$S = \sum_l [\omega_l \ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}) + a_l(\alpha + \beta\varepsilon_l)] = \sum_s [\ln(1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}) + f_s(\alpha + \beta\varepsilon_s)]$$

我们就能得到

$$S_{FD} = \sum_s \left[ \ln \left( 1 + \frac{f_s}{1 - f_s} \right) + f_s \ln \frac{1 - f_s}{f_s} \right] = \sum_s \left[ \ln \frac{1}{1 - f_s} + f_s \ln \frac{1 - f_s}{f_s} \right]$$

$$= \sum_s [(f_s - 1) \ln(1 - f_s) - f_s \ln f_s] = - \sum_s [f_s \ln f_s + (1 - f_s) \ln(1 - f_s)]$$

当  $f_s \ll 1$  时, 显然有  $(1 \pm f_s) \ln(1 \pm f_s) = \pm(1 \pm f_s)f_s = \pm f_s$ , 从而我们得到

$$S_{BE} \approx S_{FD} \approx -k_B \sum_s (f_s \ln f_s - f_s) = -k_B \sum_s f_s \ln f_s + k_B N$$

而这一近似结果, 恰好是 Boltzmann 分布给出的熵值结果(8.3) □

## 9.2 弱简并理想 Bose/Fermi 气体

我们期待能够放弃  $e^\alpha \gg 1$ , 此时系统不再满足非简并条件, 因此不能采用 Boltzmann 统计, 但是我们可以采用 Bose 或者 Fermi 统计来进行。在本节中, 虽然我们准备放弃非简并条件, 但

我们假定简并性不强，使得  $e^\alpha > 1$  仍然是成立。在这样的简化下，我们来初步考察 Bose 系统和 Fermi 系统的热力学量和 Boltzmann 系统有什么不同。我们会发现，由于全同性原理的存在，使得 Bose 和 Fermi 系统多出了一个由交换作用导致的等效吸引与排斥势。为了简单起见，本章对理想气体的讨论不加说明的地方都只考虑平动自由能。

### 9.2.1 弱简并 Bose 气体的热力学量表达式

对于理想 Bose 气体，其巨配分函数为

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

由于质点的平动能级间隔  $\Delta \varepsilon \ll k_B T$ ，因此求和可以用积分代替为

$$\ln \Xi = - \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon$$

另外，态密度具有如下关系

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = g_s \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

这里  $g_s$  是自旋所引入的简并度，值得注意的是事实上态密度在基态  $\varepsilon = 0$  附近归零，因此基态附近的量子态无论如何都不可能有  $\Delta \varepsilon \ll k_B T$ ，因此理论上在基态上求和化积分的操作并不合法。我们暂时按下这个问题，在下一节我们会发现这个问题会引出相当重要的物理现象。从而我们可以得到

$$\ln \Xi = -g_s \frac{2\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 - e^{\alpha - x}) x^{1/2} dx$$

在弱简并条件下有  $e^\alpha > 1$ ，从而有  $e^{-\alpha - x} < 1$ 。考虑到  $\ln(1 - x) = -\sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{x^\lambda}{\lambda}$  在  $x < 1$  时收敛，于是上式中的  $\ln(1 - e^{-\alpha - x})$  可以做展开

$$\ln(1 - e^{-\alpha - x}) = - \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda} e^{-\lambda(\alpha+x)}$$

由此，巨配分函数可以改写为

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -g_s \frac{2\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda} e^{-\lambda\alpha} \int_0^\infty e^{\lambda x} x^{1/2} dx \\ &= -g_s \frac{2\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{5/2}} e^{-\lambda\alpha} \int_0^\infty e^x x^{1/2} dx \\ &= g_s \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^{5/2}} \end{aligned}$$

最后一个等号用到了积分结果  $\int_0^\infty e^x x^{1/2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ，读者可以尝试自行计算或直接查阅积分表。下面我们定义级数函数  $g_m(u) = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{u^\lambda}{\lambda^m}$ ，从而可以记巨配分函数为

$$\ln \Xi = g_s \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} g_{5/2}(e^{-\alpha})$$

$e^{-\alpha}$  有时也被称之为逸度因子。我们到此已经化简了巨配分函数，从而可以给出各个热力学量。它的内能为

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -g_s \frac{V}{h^3} \cdot (2\pi m)^{3/2} \cdot \left(-\frac{3}{2}\right) \beta^{-5/2} g_{5/2}(e^{-\alpha}) = \frac{3g_s V}{2\beta} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} g_{5/2}(e^{-\alpha}) \quad (9.6)$$

从而我们发现内能不仅仅与温度有关，也会与气体的体积有关，进而将会与气体系统的粒子数密度有关，这是统计关联的结果。接下来我们考察粒子数的表达式，注意到

$$\begin{aligned} N &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = -g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right) \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{e^{-\lambda \alpha}}{\lambda^{5/2}} \\ &= g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{-\lambda e^{-\lambda \alpha}}{\lambda^{5/2}} = g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{-\lambda e^{-\lambda \alpha}}{\lambda^{3/2}} = g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} g_{3/2}(e^{-\alpha}) \end{aligned} \quad (9.7)$$

从而我们得到粒子数密度为

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = g_s \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} g_{3/2}(e^{-\alpha})$$

在内能表达式(9.6)中提取出一个粒子数密度项，将此式代入，可以得到

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \cdot \frac{g_s}{n} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} g_{5/2}(e^{-\alpha}) = \frac{3}{2} N k_B T \frac{g_{5/2}(e^{-\alpha})}{g_{3/2}(e^{-\alpha})} \approx \frac{3}{2} N k_B T \frac{1 + \frac{e^{-\alpha}}{4\sqrt{2}}}{1 + \frac{e^{-\alpha}}{2\sqrt{2}}} \approx \frac{3}{2} N k_B T \left(1 - \frac{e^{-\alpha}}{4\sqrt{2}}\right)$$

上式倒数第二个等号分子分母求和都保留到第二项，最后一个等号来自对  $\frac{e^{-\alpha}}{2\sqrt{2}}$  做一阶展开化简得到，这里不再给出详细步骤。在弱简并条件下，可以再一次近似用 Boltzmann 系统给出的逸度因子(8.7)来表达  $e^{-\alpha}$ ，即  $e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{g_s}$ ，可以得到

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left(1 - \frac{1}{4\sqrt{2}g_s} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m}\right)^{3/2}\right) \quad (9.8)$$

可以看出，第一项来自经典统计的结果，而第二项则由于微观粒子全同性原理所导致的量子统计关联而出现的附加内能。这一项是负值，意味着量子统计关联使得 Bose 粒子之间出现了等效吸引相互作用。随着 Bose 气体密度的增加，这种有效的吸引作用会被加强。

### 9.2.2 弱简并理想 Fermi 气体的热力学量表达式

接下来，我们考察弱简并理想 Fermi 气体。假设自旋  $1/2$  且不存在外场，则其巨配分函数可以被写为

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) d\varepsilon = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{e^{\lambda(-\alpha - \beta \varepsilon_l)}}{\lambda} d\varepsilon = 2g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{e^{-\lambda \alpha}}{\lambda} \int_0^\infty e^{-\lambda \beta \varepsilon} d\varepsilon \\ &= g_s V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(-1)^\lambda e^{-\lambda \alpha}}{\lambda^{5/2}} \end{aligned}$$

定义一个级数函数  $f_m(u) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\lambda-1} u^\lambda}{\lambda^m}$ , 就能得到

$$\ln \Xi = g_s V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} f_{5/2}(e^{-\alpha})$$

仿照我们在 Bose 气体系统中的讨论, 我们首先可以得到

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = g_s V \cdot \frac{3}{2\beta} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} f_{5/2}(e^{-\alpha}) = \frac{3}{2} N k_B T \cdot \frac{g_s}{n} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} f_{5/2}(e^{-\alpha})$$

以及粒子数密度

$$n = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = g_s \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} f_{3/2}(e^{-\alpha})$$

将粒子数密度代入到内能的表达式, 就可以得到

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(e^{-\alpha})}{f_{3/2}(e^{-\alpha})} \approx \frac{3}{2} N k_B T \cdot \frac{1 - \frac{e^{-\alpha}}{4\sqrt{2}}}{1 - \frac{e^{-\alpha}}{2\sqrt{2}}} \approx \frac{3}{2} N k_B T \left( 1 + \frac{e^{-\alpha}}{4\sqrt{2}} \right)$$

后面两个约等于号的近似方法和 Bose 系统的讨论一致。最后再将 Boltzmann 系统下的逸度因子(8.7)代入, 可以得到

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left[ 1 + \frac{1}{4\sqrt{2} g_s} \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \right] \quad (9.9)$$

注意到, 第二项的形式和 Bose 气体相同, 只是第二项的符号变成加号。这意味着量子统计关联会使得 Fermion 彼此之间出现等效的排斥作用。

显然, 弱简并理想 Fermi/Bose 气体都偏离了经典理想气体的结果, 但是二者偏离的方向正好相反。Fermi 气体的内能等效增大, 而 Bose 气体的内能等效减小。这种等效相互作用所引起的分子之间的关联被称为统计关联, 这起源于粒子的全同性, 是纯粹量子的。当粒子的波长  $\lambda$  远远小于粒子之间的平均距离  $\delta r$  时, 可以完全忽略波包之间的交叠, 因此可以忽略这种统计关联。但当  $n\lambda^3$  的值虽然很小, 但却不可被忽略时, 粒子之间的波包就开始交叠, 统计关联开始起作用。因此, 尽管理想气体粒子之间的相互作用可以被忽略, 但由于波函数的对称与反称要求, 就会出现等效的吸引与排斥作用, 这种等效的排斥作用并不来自于实空间中的相互作用, 而是来自纯粹量子属性的交换关联。

### 9.3 Bose-Einstein Condensation

前面一节中, 我们从弱简并理想 Bose/Fermi 气体中, 已经窥见由全同性带来的量子统计关联对于系统宏观性质的影响。那么如果我们进一步加强简并性呢? Einstein 预言, 当通过降低温度使得 Bose 理想气体系统简并性更强, 超过  $n\lambda^3 > 2.612$  的临界值, 使得弱简并近似失效以后, 理想 Bose 气体会出现所谓的 BEC 现象, 即会有大量的粒子同时处在单体基态上。

### 9.3.1 由 $g$ 函数的发散佯谬导出 BEC 现象

在前面，我们给出弱简并 Bose 气体的粒子数被表达为(9.7)，可以导出，其中的  $g$  函数为

$$g_{3/2}(e^{-\alpha}) = \frac{n}{g_s} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \sim n \lambda^3$$

这里最后一个近似等号来自于理想气体系统热波长的表达(8.8)。由于  $g$  函数的形式  $g_{3/2}(u) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{u^m}{m^{3/2}}$  在  $0 \leq u \leq 1$  时才能收敛，并且随着  $u$  的增大而单调连续增大，从而在  $u = 1$  时，有

$$g_{3/2}(1) = \zeta \left( \frac{3}{2} \right) \approx 2.612 \quad (9.10)$$

而如果  $g_{3/2}(u) \sim n \lambda^3 > 2.612$ ，那么  $g$  函数就会发散。

对于一个固定粒子数和体积的系统，从  $g$  函数的表达式中可以看出，当温度不断下降时， $g$  函数的取值就会上升。而如果保证  $g$  函数收敛，就意味着存在一个临界温度  $T_c$ ，使得

$$N = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta_c} \right)^{3/2} g_{3/2}(1)$$

现在，如果继续降温，那么要使得  $g$  函数无法在自己的收敛域得到由(9.10)给出的数值。我们应该如何重整上面  $g$  函数发散的问题？

我们重新回顾在弱简并情况下的推导过程。事实上，在计算巨配分函数时，我们做了用积分替代求和的近似

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \approx - \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon$$

注意到当  $\varepsilon = 0$  时，我们会简单地将态密度  $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$  的贡献视为  $D(0) = 0$ ，导致我们忽略了  $\varepsilon = 0$  的单体态。事实上，求和化积分的近似得以成立，是依赖于单体态准连续的条件的，这意味着只有当态密度并不很小时，才能做这样的近似。现在， $D(\varepsilon = 0) = 0$ ，意味着在基态附近能级高度离散化，准连续近似早已失效，因此在基态附近用积分替代求和是不合适的。然而若是在  $T \geq T_c$  时，由于大部分粒子都可能被激发到了激发态上，所以这种忽略对结果不会有影响。 $T > T_c$  同时意味着前一节的弱简并条件  $e^{-\alpha} < 1$  可以被满足，因此前一节中将  $\ln(1 - e^{-\alpha - x})$  进行级数展开也是一个合法的操作。

但是在低温  $T < T_c$  时，仍然将基态和激发态之间的能级分布视为准连续，从而将基态的配分贡献完全忽略的影响是巨大的，这也同时意味着弱简并条件  $e^{-\alpha} < 1$  可能不再生效，级数展开的操作不再合法，那么  $g$  函数在这一区间内发散也是一件可以理解的事情。为此，我们将基态  $\varepsilon_0 = 0$  的配分贡献项单独提出来，并且假设基态是非简并的  $\omega_0 = 0$ 。而同时，我们认为从第一激发态以后，能级仍然可以认为是准连续的，从而我们有

$$\ln \Xi = - \ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_{\varepsilon_1}^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

由于根据态密度  $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$ ，因此对能量的积分可以仍然从零开始，从而有

$$\ln \Xi = - \ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha}) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (9.11)$$

和最开始直接求和化积分相比，我们在配分函数中多出了一个基态的配分贡献。从巨配分函数出发，可以得到粒子数为

$$N = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{1}{e^\alpha - 1} + \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon} - 1} \equiv N_0 + N_{exc} \quad (9.12)$$

这两项分别代表处于基态上的粒子数和激发态上的粒子数。在  $T \geq T_c$  时，绝大多数的粒子都占据激发态，从而  $N \approx N_{exc}$ ，并且所有激发态上占据粒子的最大值即为<sup>1</sup>

$$N_{exc}^{max} = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta_c} \right)^{3/2} g_{3/2}(1) \quad (9.13)$$

而当温度  $T < T_c$  时，显然应当有  $N_{exc} < N_{exc}^{max}$ ，并且当温度趋于零温时，几乎不再有粒子占据在激发态上，而几乎所有的粒子都将占据基态。占据激发态上的粒子数和总粒子数的比值与温度的关系为

$$\frac{N_{exc}}{N} = \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

因此在绝对零度下，所有粒子都将尽可能占据能量最低的状态。而由于 Bose 系统对于每个单体态占据的粒子数不受限制，因此绝对零度下，所有玻色子都将占据基态。这就被称为所谓的 BEC 现象。

### 9.3.2 由化学势的恒正佯谬导出 BEC 现象

下面我们从另一个角度讨论这个问题。我们已经知道  $\alpha = -\beta\mu$ ，因此有 Bose 分布  $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)} - 1}$ 。如果我们要求在某个能级  $l$  上存在粒子占据  $a_l \geq 0$ ，那么我们就要求  $e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)} > 1$ ，这就要求对应能级上有  $\varepsilon_l > \mu$ 。如果基态的能量为  $\varepsilon_0 = 0$ ，那么这就意味着化学势必须满足  $\mu < 0$ ，这是从各个能级上粒子数非负条件所自然给出的结果。粒子数密度  $n = \frac{N}{V}$  随着温度的演化关系为

$$n = \frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)} - 1}$$

如果保持粒子数密度不变，那么当温度下降时，就要求  $\mu$  上升，也就是要求  $|\mu|$  下降。如果我们这一表达式直接求和化积分，就会得到

$$n = \frac{1}{V} \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon = 2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

当  $T \rightarrow T_c$  时，应当有化学势  $\mu \rightarrow 0$ ，从而有

$$n \stackrel{!}{=} 2\pi \left( \frac{2m}{h^2 \beta_c} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = 2\pi \left( \frac{2m}{h^2 \beta_c} \right)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta \left( \frac{3}{2} \right) = \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta_c} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \quad (9.14)$$

因此温度存在一个保持  $\mu < 0$  约束的下限

$$\beta_c = \frac{2\pi m}{h^2} \left( \frac{\zeta(3/2)}{n} \right)^{2/3}$$

---

<sup>1</sup>这个最大值的限制是从  $g$  函数的收敛要求上来的，但我认为这种讨论并不自然，因为  $g$  函数与实际可调节的物理量的依赖关系并不会自然地保证收敛性。

或者

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3}$$

这时，一旦我们继续降温，同样将会导致粒子数保持不变和  $a_l > 0$  的矛盾。因此在求和化积分的步骤，必须要将基态考虑回来，从而应当有

$$n \stackrel{!}{=} n_0(T) + 2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

在  $T < T_c$  时，由于温度越低  $\mu$  越大，但是始终必须保证  $\mu \leq 0$ ，因此上式可以变为

$$n \stackrel{!}{=} n_0(T) + 2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = n_0(T) + 2\pi \left( \frac{2m}{h^2\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx$$

对照(9.14)我们可以得到，占据激发态的粒子数密度为

$$n_{\varepsilon>0} = 2\pi \left( \frac{2m}{h^2\beta_c} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = n \cdot \left( \frac{\beta_c}{\beta} \right)^{3/2} = n \cdot \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

爱因斯坦认为这种凝聚现象是一种新型相变。如果将凝聚到基态的粒子视为凝聚相，其他激发态上的粒子看成与凝聚相达成平衡的气相，那么发生 BEC 现象的系统和气液相变非常类似。不过与传统的气液相变不同的是，气液相变的两个相在实空间中是分开的，但 BEC 中，粒子从激发态转变到基态是在动量空间上的凝聚，在实空间的视角下占据基态和激发态的“两相”粒子仍然占据实空间中相同的区域。此外，通常的气液相变一定要求存在分子间相互作用，但在 BEC 中理想气体的分子间经典相互作用仍然可以被忽略，只是因为 Boson 之间量子起源的有效吸引使得这种相变成为可能。在高温端时，各个粒子的波动属性可以被完全忽略，而逐渐降温时，粒子之间开始存在 deBroglie 波的交叠，随着温度进一步降低，物质波的重叠越来越强，直到达到零温时，所有的粒子都凝聚到基态上，所有粒子都只表现基态所对应的波动属性，相当于所有粒子的物质波接近完全重叠。

### 9.3.3 凝聚相的热力学性质

接下来，我们考察在凝聚前后热力学性质的变化。为此，我们首先确定逸度因子  $u = e^{-\alpha}$  如何随着温度  $T$  和体积  $V$  发生变化。从粒子数的表达(9.12)以及激发态上粒子数表达(9.13)，我们可以得到

$$N = \frac{1}{e^\alpha - 1} + V \left( \frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{3/2} g_{3/2}(e^{-\alpha}) = \frac{u}{1-u} + V \left( \frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{3/2} g_{3/2}(u)$$

零温极限  $\beta \rightarrow \infty$  时，我们有

$$N = \frac{u}{1-u}$$

从而可以得到

$$u(T \rightarrow 0) = \frac{N}{N+1} = 1 - \frac{1}{N} = 1 - O\left(\frac{1}{N}\right)$$

因此如果  $N \gg 1$ , 那么在零温下, 就会有  $u \rightarrow 1$ 。而非零温下, 数值解指出在  $T < T_c$  时, 如果系统取到热力学极限  $N \rightarrow \infty, N/V = Const.$ , 那么在  $T < T_c$  的区域总是有  $u = e^{-\alpha} = 1$ , 如图 9.1 所示。这意味着, 在讨论 BEC 凝聚相的热力学性质时, 我们可以直接取逸度因子  $u = e^{-\alpha} = 1$  进行计算, 这同时也意味着在凝聚相下  $\mu = 0$ , 从逸度因子的表达  $u = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu}$  中也可以看出这一点。

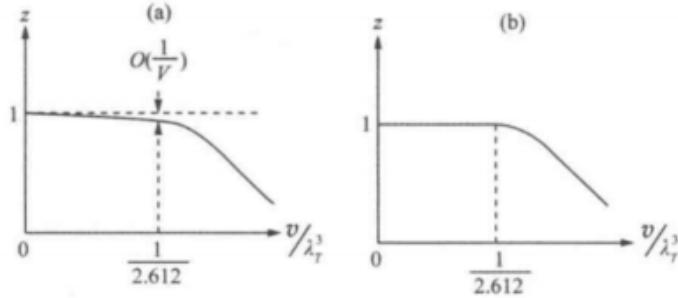


图 9.1: 逸度因子随温度的变化。两图中横坐标为  $\frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$ , 纵轴为  $u = e^{-\alpha}$ , 横坐标取到  $1/2.612$  是 BEC 相和正常相的转变点。(a) 是有限体积  $V$  的结果, (b) 是热力学极限的结果

在  $T < T_c$  时, 代入考虑了基态的配分函数(9.11), 并且注意到基态项和  $\alpha, \beta, V$  均无关, 这意味着占据基态的粒子对压强与内能均无贡献。用  $u = 1$  的结果代替  $g$  函数, 我们得到

$$U(\beta > \beta_c) = \frac{3g_s V}{2\beta} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} g_{5/2}(1)$$

并得到比热为

$$C_V = \frac{15}{4} g_s V k_B^{5/2} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2}$$

于是当  $T \rightarrow 0$  时, 内能和比热分别以  $T^{5/2}, T^{3/2}$  的幂律趋于零, 它们服从这一严格的幂律形式。数学上是因为凝聚相下  $g$  函数不再依赖于依赖温度的  $e^{-\alpha}$ 。联合  $T > T_c$  时弱简并气体的结果(9.8), 可以得到  $C_V$  全域随温度的依赖图像如图 9.3 所示。在高温时, 理想 Bose 气体满足经典极限, 从而回归经典统计的  $C_V = \frac{3}{2} N k_B T$  的结果。温度逐渐降低时, 由于 Bose 的等效吸引使得比热逐渐增大。而当温度继续降低, 越过  $T_c$  时, 粒子从激发态逐渐凝聚到不贡献比热的基态上, 使得比热又出现下降。

一般而言, 具有排斥势为主的相互作用理想玻色体系能够发生 BEC, 而如果是具有吸引相互作用的 Boson 体系, 吸引势会使得粒子的空间分布涨落不能达到坐标空间的无穷远处, 因此动量一定会存在非零的涨落, 这使得并不能保证所有粒子都被锁死在动量空间的原点处, 而是在动量空间原点处具有一个展宽。

除此以外, BEC 的发生也高度依赖于材料的维数。对于自由理想 Bose 气体, 在二维体系下 BEC 不能发生。我们有以下的几种角度来说明这件事。

**Proof Method I:**  $g$  函数佯谬未如期发生。从巨配分函数  $\ln \Xi$  出发, 我们将其改写在能量空间中。首先, 我们需要给出二维空间下的态密度。根据自由气体的色散关系  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , 可以得到  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$

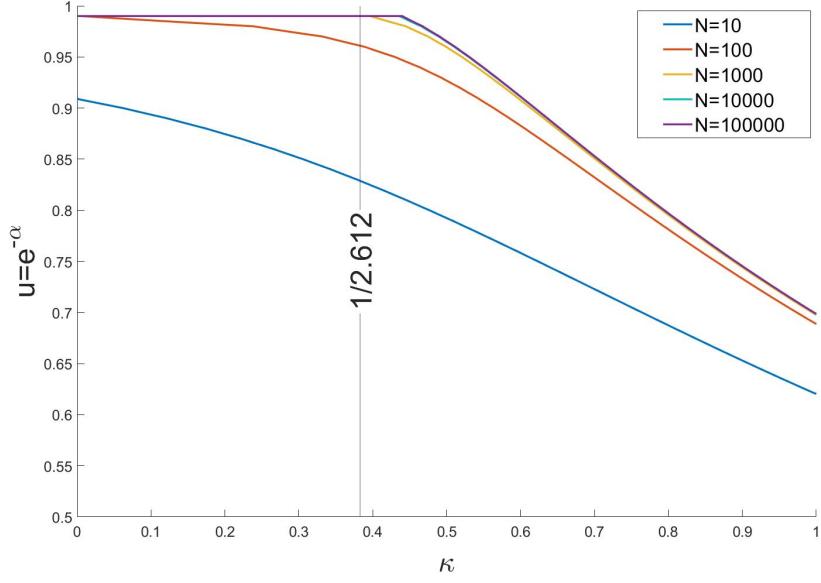


图 9.2: 逸度因子对温度的依赖随系统尺寸的关系。图中横坐标  $\kappa = \frac{1}{n} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$ , 纵坐标为逸度因子  $u = e^{-\alpha}$ 。定性地可以确定, 在趋向热力学极限的过程中, BEC 相的逸度因子几乎成为一个常数 (目前数值解还有一些问题, 首先是图中给出的转变点和  $\frac{1}{\zeta(3/2)}$  还有差别, 同时零温逸度因子的结果还有出入)

以及  $dp = \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\varepsilon}}$ , 从而我们得到

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{S}{h^2} \cdot 2\pi p dp = \frac{2\pi S}{h^2} \sqrt{2m\varepsilon} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon = \pi S \cdot \frac{2\pi m}{h^2} d\varepsilon$$

因此我们可以得到在弱简并条件下

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -\pi S \cdot \frac{2\pi m}{h^2} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon = -\pi S \cdot \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - x}) dx \\ &= \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \int_0^\infty \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda(\alpha+x)}}{\lambda} dx = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda} \int_0^\infty e^{-\lambda x} dx = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^2} \end{aligned}$$

从而得到系统的粒子数为

$$N = -\frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^2} = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda}$$

以逸度因子  $u = e^{-\alpha}$  作为自变量, 级数函数  $g_1(u) = \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{u^\lambda}{\lambda}$  单调增加, 在收敛域  $0 < u < 1$  的范围内, 它能够取到  $+\infty$  的数值。因此在保持  $N$  不变的条件下, 临界温度  $\beta_c$  满足

$$\beta_c = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 N} g_1(1) \rightarrow \infty$$

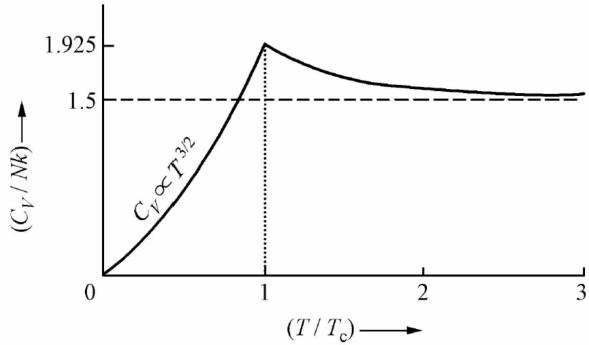


图 9.3: 理想 Bose 气体的比热曲线。在  $T < T_c$  时, 降温时以  $T^{3/2}$  幂律衰减至零。在  $T > T_c$  时逐渐回归经典极限。

从而在温度全域范围内都不会出现如同三维情形下的佯谬, 这意味着二维自由 Bose 气体没有发生 BEC 现象。  $\square$

**Proof Method II:**  $\mu$  佯谬未能如期发生. Bose 系统的粒子数密度直接求和化积分, 可以被表达为

$$n = \int_0^\varepsilon \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} = \frac{2\pi^2 m S}{h^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

由于  $a_l \geq 0$ , 这赋予了  $\mu \leq 0$  的限制, 因此这种表达下粒子数密度的最大取值为

$$\begin{aligned} n_{max} &= \frac{2\pi^2 m S}{h^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \int_0^\infty \frac{dx}{e^x - 1} = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx \\ &= \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \int_0^\infty e^{-x} \sum_{\lambda=0}^\infty e^{-\lambda x} = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \sum_{\lambda=1}^\infty \int_0^\infty e^{-\lambda x} dx = \frac{2\pi^2 m S}{h^2 \beta} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{1}{\lambda} \end{aligned}$$

这是一个调和级数, 它是一个典型的不能再典型的发散级数, 因此这意味着粒子数密度不会出现在三维情况下的佯谬, 这也就意味着二维 Bose 气体不会出现 BEC 现象。  $\square$

事实上, 二维气体不发生 BEC 从态密度上也可以发现端倪。我们前面已经讲述, 三维系统出现 BEC 是因为  $D(\varepsilon)$  出现零点, 这导致在  $D(\varepsilon) = 0$  的能量附近能级的准连续近似已经失效, 被孤立的基态提供额外的配分贡献。但二维  $D(\varepsilon)$  是一个和  $\varepsilon$  无关的量, 因此全域准连续近似都有效, 从而基态不会给出特别的配分贡献。

### 9.3.4 磁光陷阱中超冷稀薄 Bose 气体的 BEC 现象

磁光陷阱的引入来自于起初实现 BEC 的困难。弱相互作用 Bose 气体要实现凝聚所需要的临界条件, 必须使得气体能够被冷却到足够低的温度  $T_c$ , 才能使得  $n\lambda^3 > 2.612$  能够被满足。这个温度实在太低了, 以至于在一般的降温手段下还未来得及观测到凝聚现象, 气体就已经出现了相变。因此要实现 BEC, 一方面要找到更加有效的降温方法, 另一方面还要保证气体不发生通常的液化或者固化相变。激光冷却、磁光陷阱和蒸发冷却等技术手段在实现 BEC 上起到了很大的作用, 一般可以从室温下的气体开始, 首先应用磁光陷阱捕获并约束原子, 再使用激光多普勒方法初步冷却, 进一步用蒸发冷却, 得到超冷原子稀薄气体, 在这样的体系下将可能观测到 BEC 现象。我们在这里无意介绍这些实验手段的具体原理, 而仅仅做如下简化假设, 来进行唯象的计算

- 超冷稀薄气体原子可以视为无内部结构的全同 Boson
- 由于气体原子十分稀薄，因此可以将其视为理想气体
- 假设气体处于平衡态
- 尽管气体稀薄，但仍然可以认为  $N \gg 1$ ，从而在  $T < T_c$  时计算占据激发态的粒子数  $N_{exc}$  时，可以认为  $\mu = 0$ 。
- 磁光陷阱相当于给原子一个谐振子束缚势场

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}m(\omega_x^2x^2 + \omega_y^2y^2 + \omega_z^2z^2)$$

并且磁阱的振荡频率尺度在  $10^2\text{Hz}$  左右，它所对应的温度尺度为  $T = \frac{\hbar\omega}{k_B} \sim \frac{10^{-34} \times 10^2}{10^{-23}} = 10^{-9}$ ，而磁阱在最后应用蒸发冷却后温度的量级在  $10^{-7}\text{K}$  左右。作为初步的近似，我们可以认为谐振子的能级是准连续的。

首先，我们将要证明在某一个临界温度  $T_c$  以下，将会有宏观量级的原子占据基态  $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar(\omega_x + \omega_y + \omega_z)$ ，这一临界温度  $T_c$  满足

$$N = 1.202 \left( \frac{k_B T_c}{\hbar \bar{\omega}} \right)^3$$

这里  $\bar{\omega} = \sqrt[3]{\omega_x \omega_y \omega_z}$ 。从而  $T_c = \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B} \left( \frac{N}{1.202} \right)^{1/3}$ 。另外，凝聚在基态的原子数  $N_0$  与总原子数  $N$  的比值为

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^3$$

**Proof.** 超冷 Bose 气体的巨配分函数可以被写作

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

这里  $\varepsilon_l$  可以被写作

$$\varepsilon_l = \left( n_x + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_x + \left( n_y + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_y + \left( n_z + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_z \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2 \dots$$

不妨记  $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$  以及  $\varepsilon_l = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z}$  来表示三个自由度所提供的能量，用这个能量代入到配分函数中进行求和是十分困难的，因此我们考虑用积分替代求和。为此，我们需要首先给出态密度  $D(\varepsilon)$ 。此时的色散关系并非是各向同性的，方便起见，我们先求出能量小于  $\varepsilon$  的单体态数目  $G(\varepsilon)$ ，再通过  $D(\varepsilon) = \frac{dG}{d\varepsilon}$  得到态密度。

在三个方向上的量子态数，分别是三个方向上能量尺度除以每个能级的能量展宽，从而

$$\begin{aligned} G(\varepsilon) &= \int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon}{\hbar^3 \omega_x \omega_y \omega_z} = \frac{1}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} \int_0^\varepsilon d\varepsilon_x \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_x} d\varepsilon_y \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_x - \varepsilon_y} d\varepsilon_z \\ &= \frac{1}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} \int_0^\varepsilon d\varepsilon_x \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_x} (\varepsilon - \varepsilon_x - \varepsilon_y) d\varepsilon_y = \frac{1}{\hbar^3 \bar{\omega}^3} \int_0^\varepsilon d\varepsilon_x \left[ (\varepsilon - \varepsilon_x)^2 - \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon_x)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2\hbar^3 \bar{\omega}^3} \int_0^\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_x)^2 d\varepsilon_x = \frac{\varepsilon^3}{6\hbar^3 \bar{\omega}^3} \end{aligned}$$

因此可以得到

$$D(\varepsilon) = \frac{dG}{d\varepsilon} = \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^3\bar{\omega}^3}$$

由此我们发现在零能位置上态密度归零，说明基态附近准连续近似失效，因此配分函数的求和化积分应当将单独拎出来，从而有

$$\ln \Xi = -\ln(1 - e^{-\alpha - \beta\hbar(\omega_x + \omega_y + \omega_z)/2}) - \frac{1}{2\hbar^3\bar{\omega}^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon$$

我们计算第二项的积分。首先我们有

$$\int_0^\infty \varepsilon^2 \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon = \frac{1}{\beta^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-\alpha - x}) dx$$

我们从弱简并条件  $e^{-\alpha} < 1$  出发，从而可以将  $\ln(1 - e^{-\alpha - x})$  展开，得到

$$\int_0^\infty \varepsilon^2 \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon = -\frac{1}{\beta^3} \int_0^\infty x^2 \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda(\alpha+x)}}{\lambda} = -\frac{1}{\beta^3} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda} \int_0^\infty x^2 e^{-\lambda x} dx = -\frac{2}{\beta^3} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^4}$$

于是系统的配分函数可最终表达为

$$\ln \Xi = -\ln(1 - e^{-\alpha - \beta\hbar(\omega_x + \omega_y + \omega_z)/2}) + \frac{1}{\beta^3\hbar^3\bar{\omega}^3} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^4}$$

从而系统的粒子数即为

$$N = -\frac{\partial}{\partial\alpha} \ln \Xi = \frac{1}{1 - e^{-\alpha + \beta\hbar(\omega_x + \omega_y + \omega_z)/2}} + \frac{1}{\beta^3\hbar^3\bar{\omega}^3} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^3}$$

现在逐渐放弃弱简并条件，因此在激发态项的级数中逸度因子取到  $e^{-\alpha} = 1$ ，从而激发态上最大的粒子数为

$$N_{exc}^{max} = \frac{1}{\beta^3\hbar^3\bar{\omega}^3} \sum_{\lambda=1}^\infty \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{\beta\hbar^3\bar{\omega}^3} \zeta(3)$$

在不发生 BEC 现象时，在这些激发态上占据了所有粒子，因此转变温度  $\beta_c$  发生在  $N = N_{exc}$  时，从而我们就有

$$\beta_c = \frac{1}{\hbar\bar{\omega}} \sqrt[3]{\frac{\zeta(3)}{N}} = \frac{1}{k_B T_c}$$

从而转变温度为

$$k_B T_c = \hbar\bar{\omega} \sqrt[3]{\frac{N}{\zeta(3)}}$$

查表给出  $\zeta(3) = 1.202$ ，将这一数值代入到上面诸式中即可得到结果。而在任意温度  $T < T_c$  下，激发态占据的原子数应当为

$$N_{exc} = \frac{\zeta(3)}{\beta^3\hbar^3\bar{\omega}^3} = \frac{\beta_c^3}{\beta^3} \frac{\zeta(3)}{\beta_c^3\hbar^3\bar{\omega}^3} = N \frac{\beta_c^3}{\beta^3} = N \frac{T^3}{T_c^3}$$

因此基态原子数  $N_0$  与总原子数的比值为

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{N_{exc}}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^3$$

□

**Homework1** 同样考虑在磁光陷阱中的超冷 Bose 理想气体。但是我们假设  $\omega_z \gg \omega_x, \omega_y$ , 以至于热涨落  $k_B T \ll \hbar \omega_z$ , 这会使得原子在 z 方向的振动被冻结在基态, 形成二维原子气体。试证明在  $T \leq T_c$  时, 原子的二维运动中仍然会有宏观量级的原子凝聚在  $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar(\omega_x + \omega_y)$  的基态。并在在热力学极限下, 临界温度  $T_c$  满足

$$N = 1.645 \left( \frac{k_B T_c}{\hbar \bar{\omega}} \right)^2$$

此时  $\bar{\omega} = \sqrt{\omega_x \omega_y}$ 。并且在温度为  $T$  时, 凝聚在基态的总原子数  $N_0$  与总原子数  $N$  的比值为

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2$$

**Proof.** 和三维的情况类似, 但此时能量在  $\varepsilon$  以内的总量子态数为

$$G(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon}{\hbar^2 \omega_x \omega_y} = \frac{1}{\hbar^2 \bar{\omega}^2} \int_0^\varepsilon d\varepsilon_x \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_x} d\varepsilon_y = \frac{1}{\hbar^2 \bar{\omega}^2} \int_0^\varepsilon d\varepsilon_x \cdot (\varepsilon - \varepsilon_x) = \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2 \bar{\omega}^2}$$

从而我们得到态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{dG}{d\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\hbar^2 \bar{\omega}^2}$$

可以看出在基态附近的态密度仍然归零, 因此在基态附近能级准连续近似失效, 极有可能出现 BEC 现象。我们考察激发态配分函数

$$\ln \Xi_{exc} = - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) D(\varepsilon) d\varepsilon = - \frac{1}{\hbar^2 \bar{\omega}^2} \int \varepsilon \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon$$

仍然从弱简并条件出发, 得到

$$\ln \Xi_{exc} = \frac{1}{\beta \hbar^2 \bar{\omega}^2} \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda} \int_0^\infty x e^{-\lambda x} dx = \frac{1}{\beta^2 \hbar^2 \bar{\omega}^2} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^3}$$

从而可以给出激发态的粒子数为

$$N_{exc} = \frac{1}{\beta^2 \hbar^2 \bar{\omega}^2} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{e^{-\lambda\alpha}}{\lambda^2}$$

显然在某一温度下, 激发态所能装载的最大粒子数是在逸度因子  $e^{-\alpha} = 1$  时得到, 从而有

$$N_{exc}^{max} = \frac{\zeta(2)}{\beta \hbar^2 \bar{\omega}^2}$$

当温度降低到  $T_c$  时, 激发态所能装载的粒子数和系统的总粒子数  $N$  相等, 从而得到

$$N = \frac{\zeta(2)}{\beta_c^2 \hbar^2 \bar{\omega}^2} = \frac{\zeta(2) k_B^2 T_c^2}{\hbar^2 \bar{\omega}^2}$$

数值计算的结果显示  $\zeta(2) = 1.645$ 。显然, 凝聚在基态的总原子数为

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{N_{exc}}{N} = 1 - \frac{\beta_c^2}{\beta^2} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2$$

□

## 9.4 光子气体

从本节开始，我们将对一些典型的 Bose/Fermi 系统的例子加以描述。在本节中，我们讨论一种典型的 Bose 气体，在下一节我们则讨论一种典型的 Fermi 气体。

在第二章中，我们已经讨论了所谓的平衡辐射。在第七章中，我们也曾尝试从纯粹经典的角度讨论内能密度的谱分布，但是仍然有几个问题没有解决。第一，为什么平衡辐射体具有唯象结论  $p = u/3$ 。第二，从纯粹经典统计上无法给出实验上测出的非单调且积分收敛的谱分布  $u(\omega)$ 。在本节中，我们将对上面两个遗留的问题给出解答。

首先值得注意的是，平衡辐射显然是一种光子数不守恒的系统。在辐射过程中，光子在不断地产生湮灭。因此两相平衡的子系统构成的系统的自由能虚变动为

$$\begin{aligned}\delta F &= \delta F_1 + \delta F_2 = -p_1 \delta V_1 + \mu_1 \delta N_1 - p_2 \delta V_2 + \mu_2 \delta N_2 \\ &= -(p_1 - p_2) \delta V + \mu_1 \delta N_1 + \mu_2 \delta N_2\end{aligned}$$

这里假设已经达成温度平衡条件。在平衡态一旦要求  $\delta F = 0$ ，由于粒子数守恒的条件已被放弃，因此此时平衡条件将更改为

$$p_1 = p_2 \quad \mu_1 = \mu_2 = 0$$

也就是说，对于处于平衡态的开系，其化学势  $\mu$  为零，这是和热力学中我们得到的  $G = 0$  的结论是契合的。

统计物理中对平衡辐射场可以从两种视角进行分析。一种视角是将辐射场分解成一系列的简正模式，而不同模式之间彼此独立，每个模式都相当于一个简谐振子，从而辐射场就相当于无穷多个谐振子所构成的系统，这种视角是从波的观点进行的。另一种视角是将辐射场当做由全同光子所构成的无相互作用光子气体，因而空窖中的平衡辐射就成为了由光子组成的开放理想 Bose 气体，这是从粒子的观点进行的。我们将从两种视角出发，得到平衡辐射的谱分布。

### 9.4.1 波的观点

在波的观点下，应当将辐射场分解为一系列简正模式，不同模式之间彼此独立。在纯粹经典统计中给出瑞利金斯公式时，已经给出了辐射场的振动自由度为(8.5)

$$D(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

但此时，我们应当采用谐振子的量子单体态，从而每个模式的配分函数为

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon(\omega)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

这里略去了零点能<sup>1</sup>。从而在 Boltzmann 统计下，我们就可以给出

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

<sup>1</sup>由于历史因素，当年 Planck 推导此公式时还没有建立现代量子力学，没有认识到谐振子具有零点能。原则上我们应当将零点能加上，但是给出平均能量时，零点能没有贡献，所以在这里我们按照历史上的写法

因此我们可以得到

$$u(\omega, T) = \langle \varepsilon(\omega) \rangle D(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

这就是所谓的 **Planck 公式**。我们在前面讨论双原子分子振动熵时就已经注意到，这种  $\langle \varepsilon \rangle$  很类似于能量为  $\hbar \omega$  的 Boson 系统的平均能量。这正是我们在下面准备介绍的，如何从光子的统计上给出这样的结果。事实上我们发现，能够视为谐振子的系统的能级跃迁，总是对应着一种 Boson 准粒子的激发。

#### 9.4.2 粒子的观点

由于平衡辐射是由理想光子系统构成的开系，因此它的粒子数不守恒，从而有  $\mu = 0$ 。并且值得注意的是，光子的自旋为 1，在动量方向上具有两个投影。

利用 BE 分布，我们就能得到在  $\omega \rightarrow \omega + d\omega$  范围内的能量为

$$U(\omega, T) d\omega = \sum_{d\omega} a_l \varepsilon_l = D(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

注意到，动量模长在  $p \rightarrow p + dp$  范围内光子的量子态数为

$$D(p) dp = 2 \times \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp$$

代入到光子的色散关系  $\omega = ck = \frac{cp}{\hbar}$ ，于是有  $p = \frac{\hbar \omega}{c}$ ，以及  $dp = \frac{\hbar d\omega}{c}$ ，于是可以得到

$$D(\omega) d\omega = \frac{8\pi V}{h^3} \cdot \frac{\hbar^2 \omega^2}{c^2} \cdot \frac{\hbar d\omega}{c} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

最后一个等号要注意  $\hbar$  与  $h$  的区别。可以发现，事实上光子的能量态密度，和从波的观点来看的辐射场振动自由度数(8.5)是一致的。因此频率在  $\omega \rightarrow \omega + d\omega$  范围内的辐射场内能为

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

于是就可以得到内能密度分布为

$$u(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (9.15)$$

这被称为 **Planck 辐射公式**。对所有频率积分，我们就可以得到辐射体的内能密度为

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega = \frac{1}{\beta^4 \hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 \equiv a T^4$$

倒数第二个等号用到了积分  $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$  的结论，这一结论可以直接查表得到，感兴趣的读者也可以尝试积分。我们得到的内能密度函数的结果和在第二章中热力学的分析是一致的。

### Question 光子气体会不会出现 BEC 现象?

从 Planck 辐射公式(9.15)中可以发现, 内能密度的谱分布一定是非单调的。令  $\beta\hbar\omega = x$ , 那么该辐射公式的函数模型的极大值  $x_0$  满足

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{x^3}{e^x - 1} \right) \stackrel{!}{=} 0$$

这一位置可以被数值解为  $x_0 = \frac{\hbar\omega_m}{k_B T} = 2.822$ , 并且随着温度的增大, 谱分布的极大值频率也会随之增大, 这被称之为所谓的维恩位移定律。除此之外, 我们注意到若  $\beta\hbar\omega \ll 1$  时, 就有

$$\lim_{\beta\hbar\omega \ll 1} u(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{\beta\hbar\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2$$

可以看出, 在高温极限下, Planck 辐射公式渐进于由纯粹经典的能量均分定理所给出的瑞利金斯公式的结果。此时, 热激发  $k_B T$  远远高于能量间隔  $\hbar\omega$ , 使得能级几乎是纯粹经典特有的准连续分布, 这才使得经典统计的预言得以生效。但如果考虑  $\beta\hbar\omega \gg 1$ , 即低温极限下, 我们就有

$$\lim_{\beta\hbar\omega \gg 1} u(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}$$

这是维恩辐射公式的唯象结果, 此时对应低温无法激发高频光子, 使得高频自由度几乎都被冻结在了基态, 无法有效激发出光子。

### 9.4.3 光子气体的热力学性质

我们可以给出光子气体的巨配分函数为

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}) = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega = - \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^3} \cdot [-2\zeta(4)] = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta\hbar)^3} \end{aligned}$$

这里由于对  $\int_0^\infty x^m \ln(1 - e^{-\alpha-x}) dx$  型的积分已经在前两节时多次进行, 不再详细介绍积分手段。从巨配分函数的结果, 我们可以得到

$$U = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = - \frac{\pi^2 V}{45 c^3 \hbar^3} \cdot [-3\beta^{-4}] = \frac{\pi^2 V}{15 c^3 \hbar^3} \cdot \frac{1}{\beta^4} = \frac{\pi^2 k_B^4 V T^4}{15 c^3 \hbar^3}$$

同时我们就可以得到其状态方程为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\pi^2}{45 c^3 \beta^3 \hbar^3} = \frac{U}{3V}$$

这一状态方程, 恰好是我们在第二章中直接引用的唯象结论。除此以外, 我们还可以给出熵值  $S$  以及巨热力学势  $J$ , 直接代入统计表达式(9.5)(9.4)计算即可, 这里不再详细计算, 最后的结果为

$$S = \frac{4}{45} \frac{\pi^2 V k_B^4}{c^3 \hbar^3} T^4 \quad J = - \frac{\pi^2 V k_B^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

最后, 我们可以给出平均激发光子数为

$$N = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \omega^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{2V k_B^3 \zeta(3)}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3$$

即，激发的光子数和辐射体的温度是依赖的，温度越高，系统激发出的光子数越多。值得注意的是这里巨配分函数  $\ln \Xi$  中不再显含  $\alpha$ ，因此对于光子数的计算来自于 BE 分布。另外，最后一个等号的积分运算这里略去，可以查阅积分表，读者也可以尝试自行运行，思路是分母提出  $e^x$  以后将分母用等比级数的形式展开书写。

**Homework1** 宇宙中存在着  $T = 3\text{K}$  的黑体辐射光子，可以视为是大爆炸的痕迹，近似计算宇宙中  $T = 3\text{K}$  的黑体辐射光子数密度。

解. 在前文已经指出，一个光子气体系平均激发光子数为

$$N = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{2V k_B^3 \zeta(3)}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3$$

于是光子数密度为

$$n = \frac{2k_B^3 \zeta(3)}{\pi^2 c^3 \hbar^3} T^3$$

代入数值计算可以得到

$$n = 5.54 \times 10^8 \text{m}^{-3}$$

□

## 9.5 金属自由电子气

前面我们花了大量的篇幅讨论了若干典型的 Bose 系统。在本节中，我们将讨论一种典型的 Fermi 系统，即金属中的自由电子气，并且我们要认为强简并条件  $e^\alpha \gg 1$  是成立的。作为 Fermi 系统，其最大的差别是 Pauli 不相容原理在此生效，一个单体态上能占据的粒子此时变成了有限个，这一点不同在分布函数上仅仅是分母上的一个正负号的差异，但是它为 Fermion 带来了和 Boson 完全不同的物理。

最常见的 Fermion 系统出现在金属中。在这里，价电子将脱离格点上的离子在整个金属内运动，形成共有电子。共有电子可以被视为是在金属内部自由运动的近独立粒子系统。研究者在实验中发现，除非在极低温度下，否则电子的热容和离子的热容相比总是可以被忽略的，这又是一个和纯粹经典统计不吻合的结果。本节中我们将要从 Fermi 分布中讨论这一问题。

### 9.5.1 自由电子气的简并性

首先值得提及的是，金属电子气的  $n\lambda^3 = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2}$  在常温下往往是远大于 1 的，因此强简并条件是讨论自由电子气时一个必要的条件，我们不能再视其为弱简并系统，从而用 Sec 9.2.2 的结论来讨论。我们举一个例子，铜原子的原子量为  $M = 63$ ，而一般铜单质的密度为  $\rho = 8.9 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，而电子的质量为  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ 。因此我们可以得知

$$n\lambda^3 = \frac{\rho N_A}{M} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} = \frac{3.54 \times 10^7}{T^{3/2}}$$

在室温  $T = 300\text{K}$  下，我们可以计算得到  $n\lambda^3 \approx 3400 \gg 1$ ，因此金属中自由电子气是高度简并的费米气体

**Homework1** 室温下某金属中的自由电子气体的数密度为  $n = 6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , 而某半导体中自由电子的数密度为  $n = 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , 试问这两种气体是否为简并气体?

解. 室温下气体系统的热波长为

$$\lambda^3 = \left( \frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2} = 7.9877 \times 10^{-26} \text{ m}^3$$

因此对于该种金属, 我们有

$$n\lambda^3 = 4.7926 \times 10^3 \gg 1$$

从而金属中的自由电子气体是简并气体。而半导体中

$$n\lambda^3 = 7.9877 \times 10^{-6} \ll 1$$

因此半导体中自由电子气体是几乎非简并的, 这也可以理解, 半导体中大部分电子都仍然被束缚, 只有少量激发。  $\square$

### 9.5.2 零温电子气

首先我们考察金属电子气在零温下的一些性质。对 Fermi 系统的讨论自然要从我们的 FD 分布  $f = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$  出发。考虑到电子有两个自旋取值, 因此电子单体态的能量分布为

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

我们用  $\mu(0)$  代表零温时电子气的化学势。此时我们注意到

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

也就是说在零温下, 低于化学势上的每一个单体态都要占据一个电子。而高于化学势的每一个单体态能级上都是空占据。因此电子会从  $\varepsilon = 0$  的基态上逐渐向高能级占据, 直到填充到  $\varepsilon = \mu(0)$  的全部占据。因此  $\mu(0)$  成为零温下电子的最高能量, 称之为电子的 **费米能**, 对应被占据的单体态能级成为费米能级, 我们以后统计将  $\mu(0)$  记为  $\varepsilon_F$ 。这是和 Bose 气体所不同的, Bose 气体不限制每个单体态上占据的粒子数, 因此会出现在基态上的凝聚。但 Fermi 气体由于有 Pauli 不相容原理, 会单占所有费米能以下的能级。因此在零温下, 电子总数为

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} = \frac{8\pi V}{3} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.16)$$

从而我们可以给出零温下的化学势, 以及电子气体的费米能为

$$\mu(0) = \varepsilon_F = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (2\pi n)^{2/3}$$

这些物理量都和电子气的粒子数密度  $n$  相关。当然, 我们也可以通过自由电子色散关系给出所谓的 **Fermi 动量** 为  $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F} = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar$ , 以及通过能标转换得到 Fermi 温度  $T_F = \varepsilon_F/k_B = \frac{\hbar}{2mk_B}$ , 量级在  $10^4 \sim 10^5 \text{ K}$ 。这意味着将电子激发到高能态需要极高的温度。

现在我们转移到动量空间考察电子占据的诸单体态，显然在零温下，动量空间中的粒子占据是以  $p_F$  为半径的 Fermi 球，球内的所有单体态都被占据，而球外的单体态均为空占据，这一球面被称为 Fermi 面。在零温下，电子气的内能即为

$$U(0) = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) \varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

最后一个等号只要提出(9.16)就可以得到。从而可以给出各个电子的平均能量为  $\bar{u} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$ 。作为自由电子气，各个电子的平均能量几乎都是其动能，我们由此可以给出电子的平均漂移速率为  $v_0 = \sqrt{\frac{2\bar{u}}{m}} \sim 10^6 \text{ m/s}$ 。最后，我们可以给出自由电子气体的零温压强为

$$p(T=0) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{5} n \varepsilon_F$$

更为仔细的推导如下。不妨记  $\varepsilon_F = Cn^{2/3}$ ，因此有  $U = \frac{3}{5} NCn^{2/3} = \frac{3}{5} N^{5/3} CV^{-2/3}$ ，从而

$$p(T=0) = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \frac{3}{5} N^{5/3} C \cdot \left( -\frac{2}{3} V^{-5/3} \right) = \frac{2}{5} N^{5/3} V^{-5/3} C = \frac{2}{5} n \cdot n^{2/3} C = \frac{2}{5} n \varepsilon_F$$

这个压强的量级在  $10^4 \sim 10^5 \text{ atm}$ ，这个压强被称为简并压，它的起源来自于 Pauli 不相容原理和电子气的高密度。

**Homework2** 试求在极端相对论条件下零温自由电子气的费米能级、内能与简并压

解. 在极端相对论下电子的色散关系为  $\varepsilon = pc$ ，因此可以轻易地得到

$$p = \frac{\varepsilon}{c} \quad dp = \frac{d\varepsilon}{c}$$

于是我们可以得到电子的态密度为

$$D(\varepsilon) = 2 \times \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$$

不妨记态密度为  $D(\varepsilon) = C \varepsilon^2 d\varepsilon$ 。零温下电子气的分布函数是以  $\varepsilon_F$  为分界的阶跃函数，从而设电子气中含有  $N$  个电子，于是费米能满足

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^2 d\varepsilon = C \cdot \frac{1}{3} \varepsilon_F^3$$

因此我们可以得到费米能为

$$\varepsilon_F = \left( \frac{3N}{C} \right)^{1/3} = hc \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} = hc \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}$$

从而可以得到零温下的内能为

$$U(0) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = C \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^3 d\varepsilon = \frac{C}{4} \varepsilon_F^4 = \frac{\varepsilon_F^4}{4} \cdot \frac{3N}{\varepsilon_F^3} = \frac{3}{4} N \varepsilon_F$$

而简并压为

$$\begin{aligned} p(0) &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{3}{4} N h c \left( \frac{3N}{8\pi} \right)^{1/3} V^{-1/3} \right) \\ &= - \frac{3}{4} N h c \left( \frac{3N}{8\pi} \right)^{1/3} \cdot \left( -\frac{1}{3} V^{-4/3} \right) = \frac{1}{4} h c \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} n^{4/3} = \frac{1}{4} n \varepsilon_F \end{aligned}$$

□

值得注意的是，简并压的结果满足

$$p(0) = \frac{U(0)}{3V}$$

这是和 Sec 8.1.2 中 Homework1 的结论一致的。

**Homework3** 由  $N$  个自旋极化的粒子组成的费米气体处在径向频率为  $\omega_r$ , 轴向频率为  $\lambda\omega_r$  的磁光陷阱内, 粒子的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}\omega_r^2(x^2 + y^2 + \lambda^2 z^2)$$

求零温时的气体的化学势和粒子的平均能量, 并给出  $N = 10^5, \omega_r = 3800\text{s}^{-1}, \lambda^2 = 8$  时的数值结果

解. 在量子框架下, 粒子能量的本征值为

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \left( n_x + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \left( n_y + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \left( n_z + \frac{1}{2} \right) \lambda\hbar\omega$$

和上一节讨论 BEC 时一样, 我们假定  $k_B T \gg \hbar\omega_r$  以及  $\lambda \sim 1$ , 从而可以将能级视为准连续的, 于是能量在  $\varepsilon$  以内的量子态数共有

$$\begin{aligned} G(\varepsilon) &= \int_{\hbar\omega_r/2}^{\varepsilon-(1+\lambda)\hbar\omega_r/2} \frac{d\varepsilon_x}{\hbar\omega_r} \int_{\hbar\omega_r/2}^{\varepsilon-\varepsilon_x-\lambda\hbar\omega_r/2} \frac{d\varepsilon_y}{\hbar\omega_r} \int_{\lambda\hbar\omega_r/2}^{\varepsilon-\varepsilon_x-\varepsilon_y} \frac{d\varepsilon_z}{\lambda\hbar\omega_r} \\ &= \frac{1}{\lambda\hbar^3\omega_r^3} \int_{\hbar\omega_r/2}^{\varepsilon-(1+\lambda)\hbar\omega_r} d\varepsilon_x \int_{\hbar\omega_r/2}^{\varepsilon-\varepsilon_x-\lambda\hbar\omega_r} d\varepsilon_y \int_{\hbar\omega_r/2}^{\varepsilon-\varepsilon_x-\varepsilon_y} d\varepsilon_z = \frac{(\varepsilon - \hbar\omega_r(2 + \lambda)/2)^3}{6\lambda\hbar^3\omega_r^3} \end{aligned}$$

这里由于自旋极化, 因此不考虑由自旋带来的简并, 从而考虑  $G(\varepsilon)$  没有额外的自旋因子 2。另外这里考虑了零点能, 因此要注意积分上限的选取。在这里也回答了在 BEC 习题里略去零点能在数学上的可行性。最后一个等号可以通过 MMA 计算, 在这里不展开解析运算。于是我们可以得到态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2\lambda\hbar^3\omega_r^3}$$

在零温时, 电子的分布函数是以化学势为分界阶跃的, 因此我们有

$$N \stackrel{!}{=} \int_{\varepsilon_0}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\lambda\hbar^3\omega_r^3} \int_{\varepsilon_0}^{\mu} (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 d\varepsilon = \frac{1}{6\lambda\hbar^3\omega_r^3} [\mu - \varepsilon_0]^3$$

注意这里我们考虑了零点能，因此积分下限不是 0。从而我们得到

$$\mu = \hbar\omega_r(6\lambda N)^{1/3} + \varepsilon_0$$

而粒子的平均能量为

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{1}{N} \int_{\varepsilon_0}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\lambda N \hbar^3 \omega_r^3} \int_{\varepsilon_0}^{\mu} \varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 d\varepsilon = \frac{1}{2\lambda N \hbar^3 \omega_r^3} \left( \int_{\varepsilon_0}^{\mu} (\varepsilon - \varepsilon_0)^3 d\varepsilon + \varepsilon_0 \int_{\varepsilon_0}^{\mu} (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 d\varepsilon \right) \\ &= \frac{(\mu - \varepsilon)^4}{8\lambda N \hbar^3 \omega_r^3} + \varepsilon_0 \cdot \frac{(\mu - \varepsilon_0)^3}{6\lambda N \hbar^3 \omega_r^3} = \frac{6\lambda N \hbar^4 \omega_r^4 (6\lambda N)^{1/3}}{8\lambda N \hbar^3 \omega_r^3} + \varepsilon_0 \cdot \frac{6\lambda N \hbar^3 \omega_r^3}{6\lambda N \hbar^3 \omega_r^3} = \frac{3}{4} \hbar\omega_r (6\lambda N)^{1/3} + \varepsilon_0 \\ &= \frac{3}{4}\mu + \frac{7}{4}\varepsilon_0\end{aligned}$$

代入题给数据，可以得到化学势为  $\mu = 4.8282 \times 10^{-29} \text{ J} = 3.53 k_B \cdot \mu\text{K}$ 。于是可以得到粒子平均能量为  $E = \frac{3}{4}\mu + \frac{7}{4}\left(1 + \frac{\lambda}{2}\right)\hbar\omega_r = 2.7196 k_B \cdot \mu\text{K}$   $\square$

### 9.5.3 有限温电子气

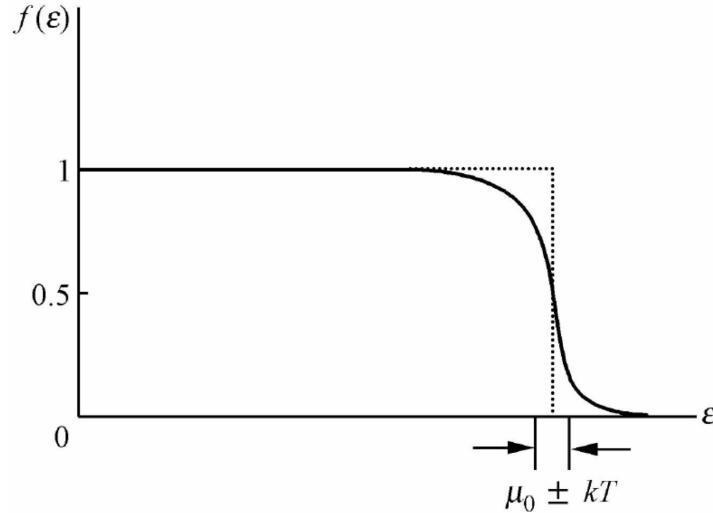


图 9.4: 有限温的 FD 分布函数。可以认为只有在  $\varepsilon_F$  附近  $k_B T$  的温度尺度内和零温分布有显著偏离

在完成零温的讨论后，我们开始讨论有限温的情况。从电子的分布上来看，电子的分布在  $\varepsilon$  偏离  $\varepsilon_f$  的小部分也同样具有分布，如图 9.4 所示，这意味着有限温度下有一部分电子被激发到费米能级以上。可以预期，探讨有限温下的热力学性质，将大量地使用如下有用的积分

$$I[\eta(\varepsilon)] = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

显然这一积分不再有标准的模式可以实现解析积分。但我们已经关注到 FD 分布只在 Fermi 面附近和零温有差异，因此值得我们在 Fermi 面附近展开近似研究。于是我们不妨令  $y = \beta(\varepsilon - \mu)$ ，从

而有

$$\begin{aligned} I &= k_B T \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{\eta(\mu + k_B T y)}{e^y + 1} dy = k_B T \left( \int_{-\beta\mu}^0 + \int_0^{\infty} \right) \frac{\eta(\mu + k_B T y)}{e^y + 1} dy \\ &= k_B T \int_0^{\beta\mu} \frac{\eta(\mu - k_B T y)}{e^{-y} + 1} dy + k_B T \int_0^{\infty} \frac{\eta(\mu + k_B T y)}{e^y + 1} dy \end{aligned}$$

注意到  $\frac{1}{e^{-y} + 1} = 1 - \frac{1}{e^y + 1}$ , 从而可以将  $I$  写为三项

$$I = \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon - k_B T \int_0^{\beta\mu} \frac{\eta(\mu - k_B T y)}{e^{-y} + 1} dy + k_B T \int_0^{\infty} \frac{\eta(\mu + k_B T y)}{e^y + 1} dy$$

随着  $y \rightarrow \infty$ ,  $e^y$  高速发散, 从而积分核迅速衰减, 因此积分上限  $\beta\mu$  可以直接改写为  $+\infty$ , 于是我们得到

$$I = \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + k_B T \int_0^{\infty} \frac{\eta(\mu + k_B T y) - \eta(\mu - k_B T y)}{e^y + 1} dy$$

在  $y = \mu$  附近对  $\eta(y)$  函数展至一阶, 从而得到

$$\eta(\mu + k_B T y) - \eta(\mu - k_B T y) \approx 2\eta'(\mu)k_B T y \quad (9.17)$$

从而可以得到

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + 2k_B^2 T^2 \eta'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{y dy}{e^y + 1} = \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + 2k_B^2 T^2 \eta'(\mu) \cdot \frac{\pi^2}{12} \\ &= \int_0^{\mu} \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \eta'(\mu) \end{aligned} \quad (9.18)$$

在得到这一积分模式以后, 我们就可以对若干热力学量进行分析。这里我们主要考察电子气系统的化学势  $\mu$ , 内能  $U$  以及比热  $C_V$ 。电子气中总电子数为

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

这里我们定义了  $C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$ 。从而取  $\eta(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$ , 则  $\eta'(\varepsilon) = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}$ , 于是

$$N = C \left[ \int_0^{\mu} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon + k_B^2 T^2 \cdot \frac{1}{2\sqrt{\mu}} \frac{\pi^2}{6} \right] = C \left[ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} k_B^2 T^2 \mu^{-1/2} \right] = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

从而可以得到关于化学势  $\mu$  的自治方程为

$$\mu = \left( \frac{3N}{2C} \right)^{2/3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

另一方面, 由于在零温极限下, 化学势即为费米能  $\varepsilon_F$ , 因此有

$$\varepsilon_F = \mu(T = 0) = \left( \frac{3N}{2C} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (9.19)$$

因此有限温下的化学势  $\mu(T)$  的零级近似可以用  $\varepsilon_F$  近似代替，从而得到

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-2/3}$$

进一步地，由于一般情况下  $\mu \gg k_B T$ ，因此上式可以进一步展开，得到

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (9.20)$$

接下来我们考察在有限温时电子气的内能。电子气的内能可以被写为

$$U = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon) \varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon = C \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

如果我们令  $\eta = \varepsilon^{3/2}$ ，那么代入到有用的积分，就可以得到

$$U = C \left[ \int_0^\mu \varepsilon^{3/2} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 \cdot \frac{3}{2} \mu^{1/2} \right] = C \left[ \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} k_B^2 T^2 \mu^{1/2} \right] = \frac{2}{5} C \mu^{5/2} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right)$$

而内能的这一表达式可以将作为单独因子的  $\mu^{5/2}$  用  $\mu$  的表达式进行替换，而将修正项分母中的  $\mu$  直接用  $\varepsilon_F$  替换近似，于是我们得到

$$\begin{aligned} U &= \frac{2}{5} C \varepsilon_F^{5/2} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{2}{5} C \varepsilon_F^{5/2} \left[ 1 - \frac{5\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

最后一个等号首先利用(9.19)将  $C$  用  $\varepsilon_F$  表达为  $C = \frac{3N}{2\varepsilon_F^{3/2}}$ ，再展开后面两个括号，保留到  $\left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2$  而忽略高阶项。从而电子的热容为

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \cdot \frac{5\pi^2}{12} \frac{k_B^2}{\varepsilon_F^2} \cdot 2T = \frac{N\pi^2 k_B^2}{2\varepsilon_F} T = \gamma_0 T$$

即电子的热容是随着温度的升高而线性增大的，而线性系数  $\gamma_0$  是一个非常小的系数，因此电子的热容是一个很小的量，在同时具有晶格热容的情况下往往是被忽略的。室温下总是有  $k_B T \ll \varepsilon_F$ ，因此一般只有在费米面附近  $k_B T$  范围内的电子才会被热激发并贡献热容。贡献热容的电子只有  $N_{ex} = N \frac{k_B T}{\varepsilon_F}$ 。这一部分电子的能均分定理是适用的，而每个被激发的电子可以贡献  $\frac{3}{2} k_B T$ ，于是导致  $C_V \propto N_{ex} \frac{3}{2} k_B = N k_B \frac{3k_B T}{2\varepsilon_F}$ ，从而使得电子热容正比于温度。

值得注意的是，之所以电子比热的幂律阶数会比晶格声子要低（声子的比热会在下一节计算），是因为电子的态密度零点  $D(\varepsilon) = 0$  的位置与其费米能  $\mu$  不重合，这使得我们在做内能积分时， $\eta(\varepsilon) = \varepsilon \cdot D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{3/2}$  的一阶导有  $\eta'(\mu) \neq 0$ ，从而费米系统特有的(9.17)近似可以在一阶生效。事实上，可以认为(9.17)并非只有一阶展开量，也有更高阶的展开，只是它们相比于一阶可以忽略。但

一旦一阶展开量归零，即出现  $\eta'(\mu) = 0$ ，那么下一阶展开量就会变成重要，从而使得出现更高阶的幂律。在下一节我们就会发现，对于晶格声子  $\mu = 0$ ，因此  $D(\mu) = 0$ 。于是尽管声子的计算和电子比热的计算极其相似，但是声子比热的幂律阶数要高于电子。同时，也并非所有费米系统都如同金属电子气一样呈现一次幂律，如果某一种材料的费米面恰好位于零能位置，那么它的比热计算也要考虑更高阶的近似。最典型的例子是在石墨烯中的 Dirac 费米子，它的色散关系为  $|E| = \hbar c k$ ，而它的 Fermi 面  $\varepsilon_F = 0$ ，记它的基态能量为  $E_g < 0$ ，则它的内能为

$$U = \int_{-E_g}^{\infty} \frac{\varepsilon D(\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon} + 1}$$

我们记  $\eta(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon)$ ，从而我们仿照  $I[\eta(\varepsilon)]$  有用的积分计算方法，得到

$$U = \int_{E_g}^0 \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{\eta(\xi/\beta) - \eta(-\xi/\beta)}{e^{\xi} + 1} d\xi$$

这里已经取低温极限  $\beta \rightarrow \infty$ 。对于 Dirac 费米子的色散关系，可以得到态密度表达为

$$D(\varepsilon) = \frac{S}{2\pi c^2} |\varepsilon|$$

从而有  $\eta(\varepsilon) = \frac{S}{2\pi c^2} \varepsilon |\varepsilon|$ 。我们可以直接将此式代入到积分中，得到

$$U = \frac{S}{2\pi c^2} \left[ - \int_{E_g}^0 \varepsilon^2 d\varepsilon + \frac{2}{\beta^3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{e^\xi + 1} \right] = \frac{S}{2\pi c^2} \left[ \frac{1}{3} E_g^3 + \frac{2}{\beta^3} \frac{3}{2} \zeta(3) \right]$$

因此我们得到石墨烯中的电子比热为

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{9S\zeta(3)}{2\pi c^2} k_B^3 T^2$$

因此石墨烯中的比热是  $T^2$  幂律的，而并不是金属中自由电子气的幂律。

最后我们给出强简并理想电子气的熵值。我们首先可以求出系统的自由能

$$\begin{aligned} F = G - pV &= N\mu - \frac{2}{3}U = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] - \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

(**Question** 为什么  $pV = \frac{2}{3}U$ ?) 从而可以得到

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{N\pi^2 k_B^2 T}{2\varepsilon_F}$$

可以发现，只要满足  $k_B T \ll \varepsilon_F$ ，那么电子气的熵值就和其比热相等。同时在趋向于零温时，可以发现熵值也归零，这符合热力学第三定律。根据 Boltzmann 熵的形式，说明强简并理想费米气体的基态高度有序。

**Homework4** 试根据热力学公式  $S = \int \frac{C_V}{T} dT$  给出低温下金属自由电子气的熵

解. 考察从零温出发的升温过程, 根据电子热容  $C_V = \frac{N\pi^2 k_B^2}{2\varepsilon_F} T$ , 可以得到

$$S = \int_0^F \frac{C_V}{T'} dT' = \frac{N\pi^2 k_B^2 T}{2\varepsilon_F}$$

□

最后, 本节始终将金属中的巡回电子视为约束在体积  $V$  内的相互作用可忽略的理想费米气体。但事实上金属中的电子受到很多其他相互作用, 包括离子实对电子的吸引以及电子与电子之间的库伦排斥作用, 为什么我们仍然可以将其视为近独立粒子呢? 这是因为金属中的正离子实可以视为均匀正电荷背景, 电子周围出现等效的正电荷时, 就对电子产生了屏蔽作用, 使电子间的长程库仑力变成了短程屏蔽作用力。因此我们可以将电子气视为遵从 FD 分布的近独立粒子。此时我们所研究的严格来说不是电子, 而是某种准电子。什么条件下, 电子与电子之间的相互作用可以忽略呢? 只要电子的平均动能远远大于电子之间的平均相互作用就可以了。在金属中, 电子平均相互作用量级为

$$\bar{\varepsilon}_{ee} \sim \frac{e^2}{\delta r} \sim e^2 n^{1/3}$$

而电子的平均动能的量级为

$$\bar{\varepsilon}_k \sim \frac{3}{5} \varepsilon_F \sim \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

因此动能和相互作用随着数密度的幂律依赖不同, 在数密度逐渐增大时, 平均动能要比相互作用增长得更快。因此, 如果我们期望能够忽略相互作用, 就需要  $\bar{\varepsilon}_k \gg \bar{\varepsilon}_{ee}$ , 即要求

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \gg e^2 n^{1/3}$$

从而就要求

$$n \gg \frac{1}{9\pi^4} \left( \frac{2me^2}{\hbar^2} \right)^3$$

因此, 对于电子气系统, 反而是密度越大越接近理想气体。相反, 密度越小, 电子与电子之间的相互作用就越来越重要。Wigner 曾在理论上预言, 在低密度极限下, 电子就会被束缚在特定的位置上, 电子气体就会转变为规则排列的电子晶格, 被称为所谓的 Wigner 晶格。

**Homework5** 设想一个由  $N$  个无相互作用电子组成的系统, 每个电子可以占据  $\varepsilon = -E_d$  的一个束缚态, 或者按照  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$  的色散关系成为自由电子

(1) 计算在能量连续谱处电子的态密度

解. 从连续谱的电子色散关系, 我们可以得到  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$  以及  $dp = \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon$ 。由此我们可以得到

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \times \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} \cdot 2m\varepsilon \cdot \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\varepsilon}} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

□

(2) 求低温近似下的化学势以及在低温极限下的自由电子数

**解.** 由于每个电子都可以占据一个束缚态，因此相当于整个系统中存在  $N$  个简并的单体束缚态，从而根据 FD 分布，应当有

$$N = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \frac{N}{e^{-\beta(E_d+\mu)} + 1} + \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = \frac{N}{e^{-\beta(E_d+\mu)} + 1} + C \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

这里我们记常数  $C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$ 。根据  $I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \eta'(\mu)$  的结果，我们得到

$$N \stackrel{!}{=} \frac{N}{e^{-\beta(E_d+\mu)} + 1} + C \cdot \frac{2}{3} \mu^{3/2} + C \cdot \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot \frac{1}{2} \mu^{-1/2}$$

在低温近似  $\beta \gg 1$  下，可以得到

$$N \stackrel{!}{=} N + \frac{2C}{3} \mu^{3/2}$$

这意味着在近零温下，应当有

$$\mu = 0$$

从而自由电子数为

$$N_{free} = \frac{2C}{3} \mu^{3/2} = 0$$

即在零温下，所有电子都处在各自的束缚态上。由于没有热激发，因此它们都不会激发到连续谱上从而在系统中巡游。  $\square$

**Homework6** 金属固体中的电子可以视为三维自由电子气。若自由电子气处于边长为  $L$  的立方体容器中

(1) 指出波矢  $\mathbf{k}$  在三个方向的允许取值

**解.** 由于实空间电子气被限域，因此倒空间中波矢要被量子化取值为  $k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L} n_{x,y,z}, n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$   $\square$

(2) 对于  $N$  个电子构成的系统，求零温时  $k$  的最大值，并得到费米能的表达式

**解.** 所谓零温时波矢的最大值即为  $k_F$ ，从自由电子的色散关系  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$  可以确定电子允许模式在倒空间中的分布是各向同性的，因此应当满足

$$N \stackrel{!}{=} 2 \times \frac{L^3}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{L^3}{3\pi^2} k_F^3$$

从而可以得到

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{L^3} \right)^{1/3} = \frac{(3\pi^2 N)^{1/3}}{L}$$

由此可以得到

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{(3\pi^2 N)^{2/3}}{L^2}$$

$\square$

### (3) 证明电子对比热的贡献与温度 $T$ 成正比

解. 为此我们需要在 FD 分布下计算  $\langle \varepsilon \rangle$ , 我们有

$$U = \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

从色散关系出发, 可以得到电子的态密度为

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

于是我们得到

$$U = C \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

根据积分模型  $I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta} \eta'(\mu)$  的结果, 我们可以得到

$$U = C \int_0^\mu \varepsilon^{3/2} d\varepsilon + C \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot \frac{3}{2} \mu^{1/2} = C \left( \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} k_B^2 T^2 \mu^{1/2} \right)$$

因此电子比热为

$$C_V = \frac{\pi^2}{4} k_B^2 \mu^{1/2} CT$$

即电子比热与温度成正比 □

## 9.6 准粒子理想气体举例

到目前为止, 我们所讨论的都是粒子之间相互作用可以忽略的, 即前面三章所讨论的内容, 都是在“近独立粒子系统”这一系统特征下所进行的。这种近独立系统的特征是只要了解一个粒子的信息, 就可以几乎给出整个系统的信息。正因如此, 我们在 Boltzmann 统计中所引入的配分函数  $Z_1$  被称之为单体配分函数 (当然配分函数到底怎么引入还是要到下一章)。但一般而言, 一旦粒子之间的相互作用需要被考虑, 那么前面所发展出的理论方法统统失效。然而, 如果我们只关心系统在足够低的温度下的平衡性质, 即只有离系统基态相当近的激发态才会影响宏观性质。此时我们发现, 相互作用系统往往可以视为由一些具有能量量子和动量的准粒子所构成的近独立粒子系统。而这些准粒子可以仍然采用我们目前的手段进行研究。一些典型的准粒子包括晶格点阵集体振动激发出的声子, 铁磁体格点交换作用激发出的磁波子, 超流体系激发出的旋子, 朗道费米液体理论中由所有相互作用电子激发出的准电子等等。在本节我们先讨论如何从固体晶格的集体振动如何激发出声子, 从而说明准粒子如何被引入到低能相互作用体系, 然后我们将讨论在氦 4 超流体系中的旋子元激发以及它所带来的超流体热力学性质。

### 9.6.1 Debye 固体热容与声子的引入

在固体中各个原子的振动显然是受到彼此之间相互作用制约的。作为微振动, 我们可以给出其经典能量表达为

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{\xi_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \xi_i \xi_j + \phi_0$$

这是一个二次型，经过对角化后，可以得到用无纠缠的简正坐标所表达的

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

可以看出，这相当于 3N 个近独立的简谐振动。在量子理论下，能量变为

$$E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$$

从而其配分函数为

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta \phi_0} \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_i (n_i + 1/2)}$$

因此可以得到内能为

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$$

第一项为负的零点能，而第二项为热激发能量。

我们仔细观察上面这个式子。除却零点能以外，多出来的热激发能量的求和  $\sum_{i=1}^{3N}$  恰好是在对能量量子  $\varepsilon_i = \hbar \omega_i$  的各个能级进行求和，而求和内部又恰好是一个  $\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon)} - 1}$  的零化学势下的 BE 分布。如果我们假设有这样一种粒子，它可能占据若干个能级，各个能级的能量为  $\varepsilon_i = \hbar \omega_i$ 。一旦这种粒子是 Boson，那么由它组成的开系在平衡状态下，这个系统的平均能量。而由于简正振动的能量为  $\varepsilon = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ ，因此可以将简正振动的能量量子视为一种能量为  $\hbar \omega$  的准粒子，并且每一个  $\omega$  模式下的准粒子激发数  $n$  并没有额外的约束，因此这种被激发出的准粒子可以被视为一种 Boson，我们称之为声子。由于声子数不守恒，因此声子气体的化学势为  $\mu = 0$  也是合理的。因此，固体系统激发出的平均声子数为

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

因此在温度  $T$  时的内能为

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$$

在 Debye 模型下，它将固体视为一种连续弹性介质，而 3N 个简正振动是弹性介质的基本波。从而固体中的任意弹性波都可以分解为 3N 个简正振动的叠加，其中有 N 支纵波，2N 支横波。我们用  $c_l, c_t$  分别代表纵波和横波的传播速度，从而这两种波的色散关系为  $\omega = c_l k$  和  $\omega = c_t k$ 。从而其态密度为

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega$$

令  $B = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$ ，于是得到态密度模式为

$$D(\omega) d\omega = B \omega^2 d\omega$$

由于总共有  $3N$  个简正模式，因此应当存在一个最大频率  $\omega_D$ ，使得

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{B\omega_D^3}{3} = 3N$$

于是得到

$$\omega_D^3 = \frac{9N}{B}$$

$\omega_D$  被称为 Debye 频率，这是物理系统的一个特征参量。

换成声子的语言，Debye 模型认为晶格的集体振动模式会激发出两种声子，分别包括  $N$  支纵波声子和  $2N$  支横波声子，它们的色散关系我分别为  $\omega = c_l k$  以及  $\omega = c_t k$ ，并且所有声子中，应当存在一个最大能量的声子，其能量为  $\hbar\omega_D$ ，关于  $\omega_D$  的表达即为上式。

在得到态密度以及声子最大频率  $\omega_D$  以后，我们就可以将内能在能量空间中写出

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = U_0 + B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = U_0 + \frac{3N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega$$

令  $y = \beta\hbar\omega, x = \beta\hbar\omega_D = \frac{\theta_D}{T}$ ，于是得到

$$U = U_0 + 3Nk_B T \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

引入 Debye 函数  $f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$ ，从而  $U = U_0 + 3Nk_B T \cdot f_D(x)$ 。现在考虑高温极限  $T \gg \theta_D$ ，从而有  $x \ll 1, e^y \approx 1 + y$ ，于是得到

$$U(T \gg \theta_D) = U_0 + 3Nk_B T$$

另一方面，低温极限  $T \ll \theta_D$  时，有  $x \gg 1$ ，从而

$$f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^\infty \frac{y^3}{e^y - 1} dy = \frac{\pi^4}{5x^3}$$

得到

$$U = U_0 + 3Nk_B T \cdot \frac{\pi^4}{5} \frac{T^4}{\theta_D^3}$$

因此低温下固体比热以  $T^3$  幂律衰减。

Debye 模型在讨论比热时直接将固体视为弹性连续介质，而忽略固体的空间点阵结构，却仍然得到很好的低温下的结果，是因为在低温下起主要贡献的是低频简正模，波长远远大于晶格常数，点阵结构不再重要。从声子的角度来看，如果温度很低，由晶格点阵的集体振动所激发出的声子就可以被视为理想声子气体，从而可以用理想 Boson 气体的讨论给出内能和比热的表达。

另外 Debye 模型和在前面一章所给出的 Einstein 模型的差别也值得一提。从声子的语言来看，Debye 模型考虑了声子可能具有不同频率，因此 Debye 模型下的声子气体是考虑了声子不同能级的求和。但 Einstein 模型中认定固体原子的热运动的每个等效振子频率都相同，这相当于认定在声子气体中所有声子都只有一种频率模式  $\omega_0$ 。显然 Debye 模型在描述固体时更加精细，但它也只适用于低温情形。在固体物理中已经看到，低温下的声子色散关系可以看做线性的，但高温上非线性会越来越明显，在声子气体的角度这意味着声子之间的相互作用越来越强，声子的寿命也越来越短。

## 9.6.2 氦-4 超流的唯象理论与旋子 \*

### A. 超流现象与超流相的唯象能谱

在本节中，我们介绍另一种元激发—旋子。旋子的提出最开始来自 Landau 对于氦 4 超流热力学性质的解释。氦 4 是氦原子的一种同位素，它的相图如图 9.5-(a) 所示，在正常大气压下直到零温都是种保持液态，但是在低温下存在两种液相，称之为氦 I 和氦 II，在一个大气压下，这两种液相的转变温度  $T_\lambda \approx 2.2\text{K}$ 。之所以能够区分这两相，是因为人们发现在低温下的氦 II 相出现了一些匪夷所思的流体力学性质，称之为超流性。1938 年 Kapitza 发现当流速在某一临界值  $v_c$  以下时，氦 II 在通过尺度  $0.1\mu\text{m}$  的毛细管时几乎不出现任何黏性。但如果让一个圆盘在氦 II 中扭转转动，感受到的黏度却比毛细管中高六个数量级，并且这种感受到的黏度高度依赖于系统的温度。

为了解释这一现象，Tisza 提出了所谓的二流体模型。其中出现在毛细管中，不表现任何黏性的部分被称为超流体，其密度记为  $\rho_s$ ，而在圆盘扭转中表现黏性的部分是正常流体，其密度记为  $\rho_n$ ，他们认为在低温下氦 II 是正常流体和超流体的混合物，从而氦 II 的密度为  $\rho = \rho_n + \rho_s$ 。同时，在趋于零温时，氦 II 几乎全部是超流成分，即  $\rho = \rho_s$ 。而温度升到  $T_\lambda$  以后，发生转变，从而全部流体都是正常流体， $\rho = \rho_n$ ，密度变化如图 9.5-(b) 所示。

关于前文所述有关超流体的超流属性以及其他非平庸的物理性质不会在本节中讲述，在本节我们主要讨论超流相的比热性质，进而给出元激发的物理图像。在实验上发现，氦 II 的比热在  $T \ll T_\lambda$  时基本满足声子的  $T^3$  幂律，但在温度  $T < T_\lambda$  时多出了一个  $e^{-\beta\Delta}$  行为，这里  $\Delta$  是某一个常数。Landau 据此假定在氦 II 中存在两种元激发。一种是声子，其色散关系可以被写为

$$\varepsilon(p) = c_1 p \quad (9.21)$$

这里  $c_1$  是在氦 II 中的声速，从而使得比热出现声子气体特有的  $T^3$  幂律。而另一种元激发被称为旋子，唯象地猜测其色散关系为

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m} \quad (9.22)$$

这里  $\Delta, p_0, m$  均为参量。它们的色散关系如图 9.6-(a) 所示，并且这一色散关系后来被如图 9.6-(b) 所示的实验数据所证实。

### B. 超流相中的声子比热

在  $T \ll T_\lambda$  时，由于准粒子激发的密度很低，因此可以忽略准粒子之间的相互作用，从而可以将氦 II 视声子和旋子组成的混合理想 Bose 气体，并且由于两种元激发的数目都不固定，因此在 Bose 分布中它们的化学势都为零。声子的内能可以仿照 Debye 晶格模型类似地给出，即有

$$U_{ph} = \int_0^{\varepsilon_{max}} \frac{D_{ph}(\varepsilon) \cdot \varepsilon d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

这里下角标  $ph$  代表声子部分。从声子色散关系(9.21)可以得到态密度为  $D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3 c_1^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$ ，因此可以得到

$$U_{ph} = \frac{4\pi V}{h^3 c_1^3} \int_0^{\varepsilon_{max}} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{4\pi V}{h^3 c_1^3} \int_0^{\varepsilon_{max}} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{4\pi V}{h^3 c_1^3 \beta^4} \int_0^{\beta\varepsilon_{max}} \frac{x^3 dx}{e^x + 1}$$

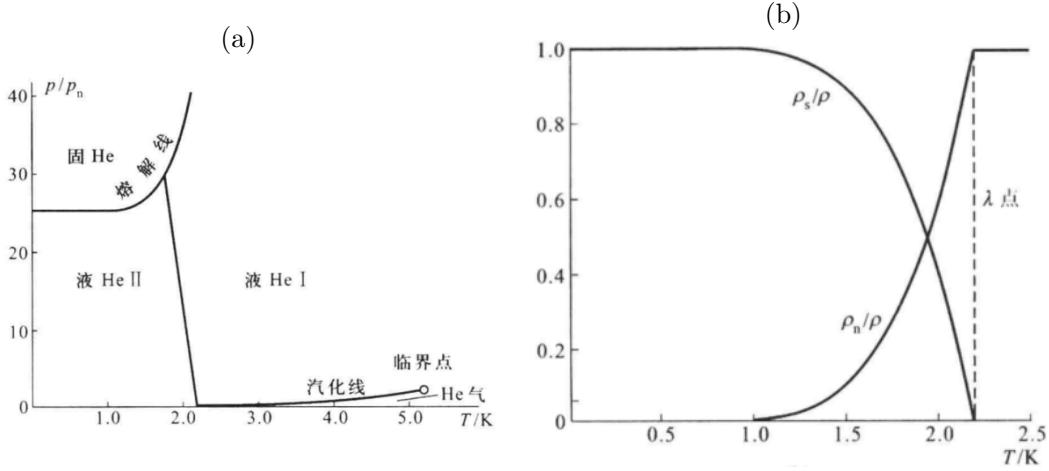


图 9.5: (a) 氦 4 的相图, 在一个标准大气压下直到零温都始终保持液态, 并且存在两种液相。(b) 二流体模型下正常流体和超流体的密度转变。

在低温极限下, 应当有

$$U_{ph} = \frac{4\pi V}{h^3 c_1^3 \beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1} = \frac{16\pi V \zeta(4)}{h^3 c_1^3 \beta^4} = \frac{16\pi V \zeta(4)}{h^3 c_1^3} \cdot k_B^4 T^4$$

因此可以得到声子提供的比热为

$$C_{ph} = \frac{16\pi V \zeta(4)}{h^3 c_1^3} \cdot 4k_B^4 T^3 = 64\pi V \zeta(4) k_B \left( \frac{k_B T}{hc_1} \right)^3$$

可以看出  $C_{ph}$  以  $T^3$  幂律趋于零, 这是和实验结果吻合的。我们还可以考察激发出的声子数, 以类似的方式计算可以给出在低温极限下

$$N_{ph} = \frac{4\pi V}{h^3 c_1^3 \beta^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi V \zeta(3)}{h^3 c_1^3 \beta^3}$$

从而声子的激发也随着温度的降低而逐渐趋于零。在零温下,  $N_{ph} = 0$ , 即在零温下不存在声子, 系统处在基态。

### C. 超流相中的旋子比热

接下来我们考察旋子对比热的贡献。值得注意的一点是根据实验所给出的热容数据, Landau 在(9.22)中加入了  $\Delta$  一项。这一项使得旋子的能量总是远远大于超流相所处的温度量级, 从而低温近似同样成立, 从而可以直接用 Boltzmann 统计来处理旋子热容。这种方式可以由读者完成(参阅汪志诚《热力学与统计物理》9.8 节), 我们在这种则从 Bose 分布的巨配分函数出发进行讨论。注意到, 旋子的色散关系(9.22)在倒空间中也是各向同性的, 因此旋子的巨配分函数可以化为在倒空间径向上的积分, 即有

$$\ln \Xi_r = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \ln \left( 1 - \exp \left( -\beta \left[ \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m} \right] \right) \right) p^2 dp$$

由于要考虑低温极限, 从而  $\ln$  函数中的  $e$  指数是一个小量, 我们可以将其展至一阶, 从而得到

$$\ln \Xi_r = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \exp \left( -\beta \left[ \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2m} \right] \right) p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} e^{-\beta\Delta} \int_0^\infty \exp \left( -\frac{\beta}{2m}(p - p_0)^2 \right) p^2 dp$$

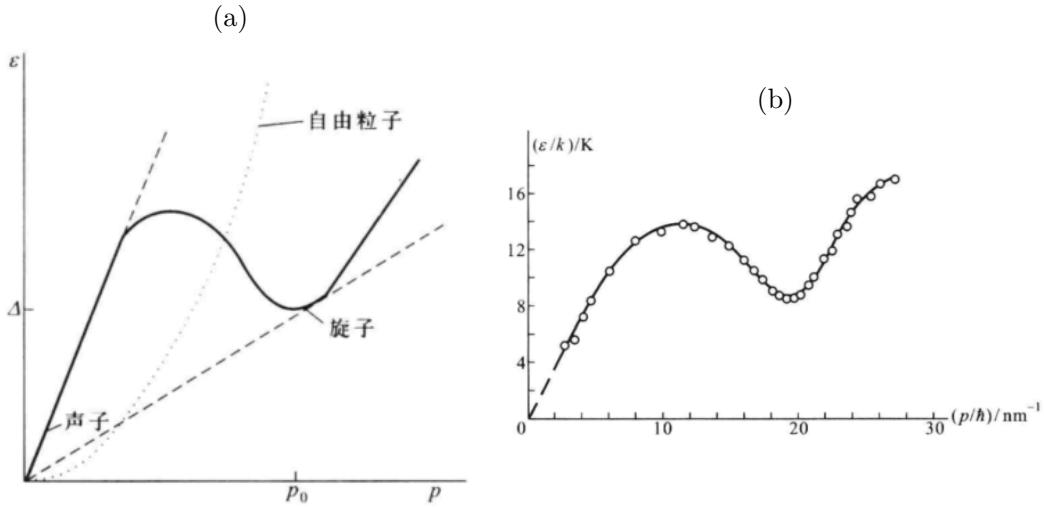


图 9.6: (a)Landau 提出关于氦 II 超流相的元激发色散关系, 其中零模附近为声子区域,  $p_0$  附近区域为旋子区域。(b) 由非弹性中子散射实验给出的氦 II 超流相的色散关系

剩下的部分是一个类高斯积分的形式, 我们做积分变换, 令  $P = \sqrt{\frac{\beta}{2m}}(p - p_0)$ , 从而得到  $p = p_0 + \sqrt{\frac{2m}{\beta}}P$ , 于是我们得到

$$\ln \Xi_r = \frac{4\pi V}{h^3} e^{-\beta \Delta} \cdot \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_{P_0}^{\infty} \left( p_0 + \sqrt{\frac{2m}{\beta}} P \right)^2 e^{-P^2} dP$$

这里积分下限  $P_0 = -\sqrt{\frac{\beta}{2m}}p_0$ 。低温极限下, 可以认定  $P_0 \rightarrow -\infty$ , 从而积分可以被改写为

$$\ln \Xi_r = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{\beta}} e^{-\beta \Delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( p_0 + \sqrt{\frac{2m}{\beta}} P \right)^2 e^{-P^2} dP$$

再近似一次, 可以认定  $p_0 + \sqrt{\frac{2m}{\beta}}P \rightarrow p_0$ , 从而有

$$\ln \Xi_r = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{\beta}} e^{-\beta \Delta} p_0^2 \sqrt{\pi} = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} p_0^2 e^{-\beta \Delta}$$

从而可以得到旋子内能为

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi_r}{\partial \beta} = -\frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2\pi m} p_0^2 \frac{\partial \beta^{-1/2} e^{-\beta \Delta}}{\partial \beta} = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2\pi m} p_0^2 e^{-\beta \Delta} \left( \frac{1}{2} \beta^{-3/2} + \beta^{-1/2} \right) = \ln \Xi_r \cdot \left( \Delta + \frac{1}{2\beta} \right)$$

方便起见, 令  $A = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2\pi m} p_0^2$ , 于是  $\ln \Xi_r = A \beta^{-1/2} e^{-\beta \Delta}$ , 从而我们可以计算旋子比热为

$$C_V = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left( A \beta^{-1/2} e^{-\beta \Delta} \left( \Delta + \frac{1}{2\beta} \right) \right)$$

直接往下运算，可以得到

$$\begin{aligned} C_V &= -k_B A \beta^2 e^{-\beta\Delta} \left[ -\Delta^2 \beta^{-1/2} - \beta^{-3/2} \Delta - \frac{3}{4} \beta^{-5/2} \right] \\ &= k_B A \beta^{-1/2} e^{-\beta\Delta} \left[ \frac{4}{3} + \beta\Delta + \Delta^2 \right] \end{aligned}$$

很容易发现在比热中包含一个  $e^{-\beta\Delta}$  的行为。

另外，在低温下的旋子激发数为

$$N_r = \int_0^\infty \frac{1}{\exp\left(\beta\left[\Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m}\right]\right) + 1} D(p) dp \approx \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \exp\left(-\beta\left[\Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m}\right]\right) p^2 dp = \ln \Xi_r$$

可以注意到在低温下旋子也几乎没有激发 (?)

# 第十章 系综理论 有相互作用粒子系统

从第七章开始讨论统计物理以来，我们一直都将我们的讨论建立在这样的基础上：假定我们所研究的系统是**近独立平衡系统**。在这样的假定下，我们对于系统的统计，完全可以通过对各个粒子的行为进行。我们总是先给出各个粒子占据某一单体态  $s$  的几率分布  $a_s$ ，然后再通过这一分布函数得到我们所需的热力学量。在本章中，我们将彻底放弃粒子之间相互作用可以忽略的近独立假定，从而给出最一般的统计物理理论。

## 10.1 统计系综

当粒子间的相互作用不能忽略时，如何描述微观系统的运动状态？我们可以这样考虑，将系统视为一个有  $f$  个自由度的整体，于是系统在任意时刻的微观状态可以由  $f$  个广义坐标和广义动量  $q_1 \cdots q_f; p_1 \cdots p_f$  来描述。这  $2f$  个变量作为直角坐标的  $2f$  维空间构成系统的相空间，相空间中的每一个点  $(q_i, p_i)$  对应系统所处的一个状态，称之为系统运动状态的代表点。在这样的语言下，系统的时间演化，就可以认定为是系统的相点在相空间中的移动。在哈密顿力学下，时间演化满足哈密顿正则方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (10.1)$$

这里  $H = H(q_i; p_i)$  是系统的哈密顿量。从宏观上看， $H = H(V, E, B, \dots)$ ，即依赖于系统的外参量。于是哈密顿正则方程就给出了描述系统的相点在相空间中的轨迹，被称为**相轨道**。由于  $H$  与  $H$  的微分都是  $q_i, p_i$  的单值函数，因此经过相空间中任意一个相点的轨道只有一条，且相空间中由不同初态出发给出的相轨道彼此之间不能相交。在这样的语言下，相互作用的信息事实上被隐藏在了系统代表点在相空间的演化轨道中。

由大量粒子组成的系统，它的宏观状态和微观状态将通过统计规律连接。在给定的某种宏观状态下，我们无法确定某一时刻某一微观态是否出现，但我们可以确定某一微观态出现的几率。我们记  $\tilde{\rho}(q_i; p_i; t) d^f \mathbf{q} d^f \mathbf{p} = \tilde{\rho}(\Omega; t) d^f \Omega$  代表  $t$  时刻下系统的微观状态处在  $d\Omega$  相区域内的几率。显然它应当具有归一条件

$$\int \tilde{\rho}(\Omega; t) d\Omega = 1$$

于是力学量的宏观测量值，就对应着相应的微观量对所有微观状态的统计平均，即有

$$\langle O(t) \rangle = \int O(\Omega) \tilde{\rho}(\Omega; t) d\Omega$$

因此我们的问题是如何确定  $\tilde{\rho}$ 。设想在一定的宏观状态下，系统所有可能的微观状态数为  $N$ (注意这里不再是粒子数)，令  $\rho d\Omega$  代表微观状态处在相区域  $d\Omega$  内的微观态数目

$$\int \rho d\Omega = N$$

因此  $\langle O(t) \rangle$  就可以被改写为

$$\langle O \rangle = \frac{\int O(\Omega) \rho(\Omega; t) d\Omega}{\int \rho(\Omega; t) d\Omega}$$

它可以被这么理解，相当于我们将系统的所有微观状态都假想成另外一个处在该微观状态下的系统，这些系统之间彼此独立，由这些系统确定地处在各自所属的微观状态，构成了一个系统的集合，从而构成了一个统计系综。即：**系综是假想的、和所研究的系统宏观性质完全相同、彼此独立且各自处于各自微观状态的大量系统的集合**。在系综中的所有系统，都对应了相空间中的一个相点，代表着原始系统一种可能的微观状态。

与前面所讲述对粒子分布所不同，由于前面讨论的系统中的粒子彼此之间是近独立的，因此我们可以直接针对一个特定的系统，对粒子在单体态上的分布  $a_l$  进行物理量的平均，相当于取各个粒子的运动状态作为样本，系统是这些样本按照分布  $a_l$  所构成的总体，系统的宏观物性是这个总体的平均。而此时，由于将特定的系统中的粒子作为样本时，样本彼此之间不再独立，因此我们更换视角，考虑这个系统本身可能所处的若干微观状态，以这些微观状态所对应的系统作为样本，而将这些样本按照相空间中的分布函数  $\rho$  构成名为系综的总体，宏观物理量的测量值即为在这个总体中的平均。

## 10.2 经典统计基本原理与微正则系综

### 10.2.1 等几率原理与微正则系综

我们期待能够用系综的观点来连接系统的宏观量和微观量之间的联系，根据前面的讲述，我们最需要的，是给出满足某些宏观热力学限制的系统所构成的系综中，各个系统的分布函数  $\rho(\Omega, t)$ 。在概率论中我们知道，如果期望给出概率分布列或者概率分布，那么至少我们要找出最基本的独立事件。在第七章曾经给出的等概率原理 Theory 7.4.1 给予了我们启发，在那里指出，对于一个宏观性质已经确定的孤立系统的所有微观状态的出现几率相同。我们可以轻易地将其翻译成如下系综语言：

一个确定了能量  $E$ ，粒子数  $N$  以及体积  $V$  的系统所有微观状态所构成的统计系综，所有系统的分布几率都相等。

这里所构建的统计系综即为所谓的**微正则系综**。从整个相空间来看，确定了  $E$  的状态相当于一个相空间中的壳层  $\Gamma = \{\Omega | H(\Omega) = E\}$  内才具有非零的几率，在  $\Gamma$  内的任意一个相点  $\Omega$  上，都有  $\rho(\Omega, t) = Const.$ 。因此，微正则系综的几率分布为

$$\rho(\Omega, t) = \frac{\delta(E - H(\Omega))}{\Omega(E)}$$

这里  $\Omega(E)$  为能量壳层  $\Gamma$  上的微观状态数。

值得注意的是，乍一看等几率原理是一个很强的假设，因为这同时意味着几率分布在系统达到热平衡以后不再依赖于时间，也就是在任意时刻下，我们都要约束等几率原理是成立的。但当某一时刻下确定微观状态的系统，在下一时刻所处的位置，是完全由这一时刻的位置所决定的，因此要完全令人信服地给出等几率原理，我们还需要另外一些几率密度含时演化的性质。

### 10.2.2 刘维尔定理

为此，我们不妨考察在最一般的情形下，代表点密度  $\rho$  是否是时间依赖的，即  $\dot{\rho}$  是否非零。我们考虑一个固定的相空间区域  $\Gamma$ ，其边界为  $\partial\Gamma$ 。假设随着时间演化，在  $\Gamma$  中不断有代表点通过边界流入，由于代表点本身不应当产生与湮灭，因此在这片区域中单位时间内的代表点净流入，就应当等于这片区域内代表点数目的增量，用方程表达为

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Gamma} \rho d\Omega = - \iint_{\partial\Gamma} \rho [\dot{\mathbf{q}} \oplus \dot{\mathbf{p}}] \cdot d(\partial V) = - \int_{\Gamma} (\nabla_{phase} \rho(\dot{\mathbf{q}} \oplus \dot{\mathbf{p}})) d\Omega$$

第一个等号的两侧都是单位时间内的取值，同时乘以  $dt$  两边则都为数目量纲。左侧的积分号代表正片区域的代表点数目。右侧积分号中， $[\dot{\mathbf{q}} \oplus \dot{\mathbf{p}} \cdot d(\partial V)]$  单位时间内从边界面元  $d(\partial V)$  离开区域  $\Gamma$  的立方体体积，之所以是离开是因为  $\partial V$  的曲面定向是向外为正，另外这里的  $\oplus$  并非是矢量空间中的直和记号，而是表示将广义坐标矢量  $\dot{\mathbf{q}}$  和  $\dot{\mathbf{p}}$  拼起来，拼成相空间<sup>1</sup>中的一个速度矢量。于是积分核  $\rho(\dot{\mathbf{q}} \oplus \dot{\mathbf{p}}) \cdot d(\partial V)$  为在单位时间内从  $d(\partial V)$  面元离开  $\Gamma$  内代表点数目，对整个边界积分，就可以得到单位时间内离开  $\Gamma$  的总代表点数目。第二个等号来自 Gauss 定理，但这里是在相空间中，此时的  $\nabla_{phase}$  应当被定义为

$$\nabla_{phase} = \mathbf{e}_{q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} + \mathbf{e}_{p_i} \frac{\partial}{\partial p_i}$$

我们再取  $\Gamma$  无穷小极限，就可以直接从中值定理中得到

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{phase}(\rho(\dot{\mathbf{q}} \oplus \dot{\mathbf{p}})) = 0$$

此即为相空间中代表点所满足的流守恒，这意味着在代表点发生“流动”时，它们应当被视为不可压缩流体。接下来的一个问题是，这个所谓的流动是按照什么规律流动的？显然是按照(10.1)的哈密顿正则方程进行流动的，于是上式流守恒方程可以进一步地展开为

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \dot{\rho} + \rho \sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)$$

最后一个等号是因为等号前的前两项构成  $\rho$  的全微分表达。而剩下的一项，将(10.1)代入，可以得到

$$0 \stackrel{!}{=} \dot{\rho} + \rho \sum_i \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = \dot{\rho}$$

<sup>1</sup>严格来说似乎是叫相空间的切丛空间，微分几何的某个术语。就像坐标空间中的矢量都是位移矢量，那么物理上的速度矢量是属于哪个空间呢？尽管在三维空间中  $\mathbf{q}$  和  $\dot{\mathbf{q}}$  可能都属于  $\mathbb{R}^3$ ，但坐标  $\mathbf{q}$  属于位形空间，而速度矢量  $\dot{\mathbf{q}}$  就应当属于位形空间的切丛空间

于是我们最终得到刘维尔定理

$$\dot{\rho} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

或者按照泊松括号的记号改写为

$$\dot{\rho} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0$$

有了刘维尔定理，我们就可以更放心地使用等几率原理了。假定在微正则系综中的各个系统在初始时刻是等几率的，那么由这些系统按照各自的哈密顿正则方程所形成的若干相轨道会构成这一系综  $MC$  的划分  $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots\}$ ，使得  $\Gamma_i \cap \Gamma_j = 0$  以及  $\bigcup_i \Gamma_i = MC$ 。由于刘维尔定理的成立，使得  $\Gamma_i$  中的每一个系统在各自的相轨道空间中都是等几率的，而不同相轨道各自相等的几率，由在初始时刻被假定是相等的，因此在微正则系综中，总是可以认为所有系统始终是等几率的。

于是到此为止，我们就能够得到微正则系综的几率分布为

$$\rho_s = \frac{\delta(E_s - E)}{\Omega(E)}$$

这里  $E_s$  是某个  $s$  的能量， $E$  是微正则系综所限定的守恒能量。 $\Omega(E)$  是系综的微观状态数。

### 10.2.3 各态历经假说 \*

现在，我们的问题是假定我们可以确定系统处在一个确定的相点上。假设完全不存在外界的扰动以及混沌因素在，该系统的演化会在相空间中给出一个确定的相轨空间。随着时间演化，系统代表点在相空间的演化被称之为**遍历流**。历史上，Boltzmann 为了将统计物理完全建立在经典力学上，曾假定

对于孤立保守系统，只要时间足够长，那么从任意初态出发，系统的相轨能包括微正则系综能量曲面上的一切状态。

如果这条假说能成立的话，那么事实上系综  $MC$  的划分就只有一条相轨  $\Gamma_1$ ，即  $\Gamma_1 = MC$ 。同时，刘维尔定理保证了相轨空间中各点的几率密度  $\rho(\Omega), \Omega \in \Gamma_1$  总是相等，因此这个假设的成立会使得等几率原理不再是基本原理，而是一个可以从这一假设自然得出的结果。同时，力学量在相轨上运动的长时平均，也将等于该力学量的微正则系综平均，即有

$$\bar{O} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T O(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t), t) dt \stackrel{!}{=} \langle O \rangle_{MC}$$

同时，由于系统在相轨上的移动纯粹由于哈密顿正则方程支配，因为在相轨上的移动是具有时间反演的，这会导出孤立系统随着时间的演化一定是一个可逆的过程。

显然从热力学上我们就已经知道上述情况是不可能的，实际上系统的演化一定不仅仅是遍历流的演化，而一定会包含具有内禀随机性的**混合流**。这种混合流使得系统随时间的演化从某一条相轨  $\Gamma_i$  来到另一条相轨  $\Gamma_j$ ，并且由于随机性，这种相轨之间的切换是不可逆的。由于混合流的存在，我们就允许在微观尺度最够长的时间内，使得系统能够遍历所有相轨，再在不同的相轨上借助哈密顿正则方程遍历所有的系统。因此在这个意义上，我们仍然有理由认为各态历经是成立的。

当各态历经成立时，我们就可以认为系统经过相当长的时间，一定能够走过所有可能的微观状态，即遍历系综内的所有系统。从而当各态历经成立时，意味着对于任意物理量  $O$  来说，以下两点也会成立

- 物理量的长时平均  $\bar{O} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T O(t) dt$  总是存在。注意这里的积分路径不再局限于单一相轨上。
- 物理量的长时平均将等于其系综平均，即有  $\bar{O} = \langle O \rangle$

#### 10.2.4 微正则系综下的热力学量

既然已经得到了系统的概率分布函数，那么我们就可以从微正则系综出发给出宏观量的热力学公式。设想有一个孤立系统  $A^0$ ，并且假设它有两个子系统  $A^1, A^2$ ，二者之间存在微弱的相互作用，可以进行微弱的能量交换和粒子数交换，各自的微观状态数为  $\Omega_i(N_i, V_i, E_i)$ 。因此  $A^0$  的微观状态数为

$$\Omega^0(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

对于孤立系统，存在约束  $E_1 + E_2 = E$ ，因此我们有

$$\Omega^0(E_1, E - E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$$

因此， $\Omega^0$  依赖于能量  $E$  在这两个子系统中的分配。在最概然分布下，应当有

$$\frac{\partial \Omega^0}{\partial E_1} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\Omega_2 + \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_1}\Omega_1 = \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\Omega_2 - \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}\Omega_1 = 0$$

从而有

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}$$

因此，我们定义  $\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V}$ ，就有  $\beta_1 = \beta_2$ 。按照完全一致的思路，将上面推导中的所有  $E$  换成  $V, N$ ，我们还可以得到其他的平衡条件

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1}\right)_{E,N} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right)_{E,N} \quad \left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1}\right)_{E,V} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2}\right)_{E,V}$$

因此我们定义  $\gamma = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}$ ,  $\alpha = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}$ ，这两个量对于两个子系统也是相等的。因此我们得到

$$d\ln \Omega = \beta dE + \gamma dV + \alpha dN$$

或者写成更贴近热力学的形式

$$dE = \frac{1}{\beta} d\ln \Omega - \frac{\gamma}{\beta} dV - \frac{\alpha}{\beta} dN$$

和热力学中的  $dU = TdS - pdV + \alpha dN$  比较，得到

$$S = k_B \ln \Omega \quad \gamma = \beta p \quad \alpha = -\beta \mu$$

这和热力学中的三种平衡条件的结果是一致的。

下面我们将这一理论应用到理想气体中。由于理想气体的分子间无相互作用，因此一个分子出现在空间中某一位置的几率是与分子的位置无关的。因此，粒子出现在空间中任何一点都可以作为该系综中的一个系统，这些系统彼此等权。从而如果只有一个粒子，那么系综中的系统状态数将正比于系统的体积  $V$ ，从而对于  $N$  个分子，我们有

$$\Omega \propto V^N$$

而利用  $\gamma = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \propto \frac{p}{k_B T}$ ，我们就能够得到

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V}$$

## 10.3 正则系综

### 10.3.1 正则分布与配分函数

前面我们讨论了所谓的**微正则系综**，它的分布函数直接来源于等几率假设和各态历经假说。但是微正则系综是由确定了能量和粒子数的孤立系统所建构出的系综，而在实际系统中所考虑的系统并不一定是孤立系统。此时强行用微正则系综讨论，就必须要将热库加入，这并不方便。为此，我们需要介绍一些可以放宽能量与粒子数约束的系综。在本节中，我们将讨论由与温度  $T$  达到热平衡的封闭系统所构成的统计系综，而在下一节中我们将讨论由开系所构成的统计系综。

我们称，具有确定的粒子数、体积与温度  $N, V, T$  的系统构成**正则系综**，在正则系综中各系统的分布函数被称为**正则分布**。显然构成正则系综的系统是需要是封闭的，而平衡态统计则要求和外界达到热平衡，这使得系综中的所有系统都要具有相同的温度  $T$ 。要使得系统维持一定的温度，我们需要引入一个无穷大热库，从而使得系统与热库构成的复合系统成为一个孤立系统，它将具有明确的能量  $E_0 = E + E_r$ ，这里  $E_r$  是热库的能量。我们记系综处于能量为  $E$  的某一系统  $s$  的几率为  $\rho_s^s(E)$ ，能量为  $E_0$  的复合系统总微观状态数为  $\Omega(E_0)$ 。从而系统处在  $s$  态时，热源可以处在大量可能的微观态，状态数为  $\Omega_r^s(E_0 - E)$ ，从而复合系统可能的微观状态数即为热库的微观状态数

$$\Omega^s(E_0) = \Omega_r^s(E_0 - E)$$

由于复合系统是孤立的，因此复合系统每个可能的微观状态出现几率相等，从而

$$\rho_s \propto \Omega^s(E_0) = \Omega_r^s(E_0 - E)$$

注意到  $E^s \ll E_r \sim E_0$ ，因此可以对  $\Omega_r^s(E_0 - E)$  做展开。但一个问题是  $\Omega(E)$  关于  $E$  具有  $N$  量级的幂次行为，因此直接对  $\Omega$  函数展开时不能保证只保留有限阶数是一个合理的近似。为此，我们可以考虑将  $\ln \Omega$  进行展开，并保留一阶项 (**Question 为什么一定是取对数形式再展开？为什么不能是其他的高速衰减函数？**)

$$\ln \Omega_r^s(E_0 - E^s) = \ln \Omega_r^s(E_0) + \frac{\partial \ln \Omega_r^s}{\partial E_0} \equiv \ln \Omega_r^s(E_0) - \beta E$$

这里引入了  $\beta = \frac{\partial \ln \Omega_r^s}{\partial E_r} \Big|_{E_r=E_0} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial k_B \ln \Omega^s}{\partial E_r} \Big|_{E_r=E_0} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_r^s(E_r)}{\partial E_r} \Big|_{E_r=E_0} = \frac{1}{k_B T}$ 。这里  $S_r^s$  是热库在系统处在量子态  $s$  时的熵值，从而  $T$  即为外界热库的温度，在平衡态统计下也就同时是系统的温度，因此我们有

$$\rho^s \propto \Omega_r^s(E_0 - E) = e^{\ln \Omega_r^s(E_0 - E)} = e^{\ln \Omega_r^s(E_0) - \beta E_s} \propto e^{-\beta E_s}$$

最后，我们将其归一化，得到

$$\rho_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$$

这里就得到了配分函数  $Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$ 。这里的求和是对所有系综系统进行的，我们也可以改写为对能级求和的形式

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

这里  $\Omega_l$  是各个能级  $l$  上系综的系统数。从而在经典系统下，可以有求和化积分

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

这里  $Z = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q, p)} d\Omega$ ，注意这里应当考虑全同性原理，除掉一个粒子交换数  $N!$ 。

**Question** 为什么这里配分函数要定义成  $Z = \frac{1}{N! \cdot h^{Nr}} \int e^{-\beta E(\Omega)} d\Omega$ ，而不是直接定义成  $Z = \int e^{-\beta H(\Omega)} d\Omega$  以使得  $\rho = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$ ？

### 10.3.2 热力学量及其涨落的配分表达

得到了配分函数以后，各个热力学量即为对应的微观量的系综平均。这里举几个例子，首先系统的内能为

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

系统所受广义力  $Y$  为

$$Y = \left\langle \frac{\partial E}{\partial y} \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y}$$

熵值的表达稍微复杂一点，但我们可以猜出正则系综下的表达应当和 Boltzmann 统计几乎一致。首先我们注意到

$$\begin{aligned} \beta(dU - Y dy) &= \beta \left( -d \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \right) = -\beta d \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \\ &= -d \left( \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} = d \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \end{aligned}$$

而另一方面由于  $\beta(\mathrm{d}u - Y \mathrm{d}y) = \beta T \mathrm{d}S = \frac{1}{k_B} \mathrm{d}S$ , 因此我们得到

$$S = k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

**Homework1** 试证明, 在正则系综理论下, 熵可以被表达为

$$S = -k_B \sum_s \rho_s \ln \rho_s$$

这里  $\rho_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$  是系统处在量子态  $s$  的几率。

**Proof.** 从  $\rho_s$  的定义出发, 我们可以得到

$$e^{-\beta E_s} = \rho_s Z \quad E_s = -\frac{1}{\beta} \ln(\rho_s Z)$$

于是从熵值的统计表达中, 我们可以得到

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_s e^{-\beta E_s} \right) \\ &= k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\sum_s -E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} \right) = k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\sum_s \frac{1}{\beta} \ln(\rho_s Z) \cdot \rho_s Z}{\sum_s \rho_s Z} \right) = k_B \left( \ln Z - \sum_s \rho_s \ln \rho_s - \sum_s \rho_s \ln Z \right) \\ &= -k_B \sum_s \rho_s \ln \rho_s \end{aligned}$$

从而得证。这个结果已经在讨论 Boltzmann 系统时有所证明, 同时以类似的思路, 在微正则系综和巨正则系综下我们也能给出类似的表达式, 只是需要更改  $\rho_s$  的定义为对应系综下的几率密度函数。在信息论中, 熵就直接被定义在具有一定分布  $P(X)$  的随机变量  $X$  上, 并定义其熵值为

$$S = - \sum_i P(x_i) \ln P(x_i)$$

由此可以看出, 熵值是对某一个函数  $I(X) = -\ln P(X)$  的均值, 这个函数  $I(X)$  即为随机变量  $X$  所承载的信息量。  $\square$

下面我们考察系统的涨落。设系统处在  $s$  态时的能量为  $E_s$ , 则系统的能量涨落为偏差值  $(E_s - \langle E \rangle)^2$  的系综平均, 即有

$$\Delta E = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

在正则分布下，我们会发现

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} - \frac{\left(\sum_s E_s e^{-\beta E_s}\right)^2}{\left(\sum_s e^{-\beta E_s}\right)^2} = \frac{1}{\left(\sum_s e^{-\beta E_s}\right)^2} \left[ \left(\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s}\right) \left(\sum_s e^{-\beta E_s}\right) - \left(\sum_s E_s e^{-\beta E_s}\right)^2 \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V\end{aligned}\quad (10.2)$$

从而能量的涨落量与耗散量  $C_V$  联系在了一起，这个效果是所谓的涨落耗散定理的体现。并且可以发现  $C_V > 0$  是必然的结果，这和在热力学中提到  $C_V > 0$  是系统稳定的条件的结论不谋而合。另外，相对涨落

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle^2} = k_B T^2 \frac{C_V}{\langle E \rangle^2} \propto \frac{1}{N}$$

因此在热力学极限  $N \rightarrow \infty$  相对涨落总是可以被忽略的。

### 10.3.3 利用正则分布再谈理想气体

我们利用正则系综来重新考察理想气体的性质。假定理想气体具有确定的温度  $T$ ，体积  $V$  以及粒子数  $N$ ，并默认已经达到平衡态。我们记  $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i$  是第  $i$  个粒子的坐标矢量和动量矢量，显然有  $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i \in \mathbb{R}^3$ 。而我们记  $\mathbf{q} = \bigoplus_{i=1}^N \mathbf{q}_i \in \mathbb{R}^{3N}, \mathbf{p} = \bigoplus_{i=1}^N \mathbf{p}_i \in \mathbb{R}^3$ 。在经典极限下，我们有求和化积分

$$Z = \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} \iint d^{3N} \mathbf{q} d^{3N} \mathbf{p} \cdot e^{-\beta \varepsilon}$$

而理想气体系统各个量子态的能量为

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

因此我们将其代入到配分函数中，就有

$$\begin{aligned}Z &= \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} \iint \prod_{i=1}^N d\mathbf{q}_i \cdot \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i \cdot \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2\right) \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{1}{h^3} \iint d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i \cdot \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2\right)\end{aligned}$$

最后一个等号之所以能成立，是因为各个粒子的配分贡献彼此没有纠缠。由于各个粒子的积分形式全同，因此我们就有

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{1}{h^3} \iint d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i \cdot \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2\right) \right)^N$$

对比(8.6)，可以发现此时括号中的每一项都是在 Boltzmann 统计中所引入的单体配分函数，从而立刻得到

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2}$$

而我们的典型热力学量，即内能、广义力、熵值，则分别有

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \\ p &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} \\ S &= k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k_B N \left( \ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k_B \ln N! \end{aligned}$$

这些热力学量都和 Boltzmann 近独立粒子统计的结果给出的良好的对应。我们可以给出具体的结果

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

状态方程为

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{N}{\beta V}$$

于是得到  $pV = Nk_B T$ 。熵值为

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln Z + \beta E) = k_B \left[ \ln \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} + \frac{3}{2} N \right] \\ &= k_B \left[ N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) - N \ln N + N + \frac{3}{2} N \right] \\ &= N k_B \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) - \ln N + \frac{5}{2} \right] \\ &= N k_B \left[ \ln \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

最后，Gibbs 自由能为

$$G = E - TS + pV = \frac{3}{2} N k_B T - N k_B T \left[ \ln \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right] + N k_B T = -N k_B T \left[ \ln \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right]$$

从而得到

$$\mu = k_B T \ln \frac{V}{N} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)$$

**Homework2** 体积为  $V$  的容器内有 A,B 两种组元的单原子分子理想气体，物质的量分别为  $n_A, n_B$ ，温度为  $T$ 。试用正则系综给出混合理想气体的状态方程、内能与熵。

解. 我们默认对粒子的求和中, 指标  $a$  用于对 A 粒子求和, 指标  $b$  用于对 B 粒子求和, 则系统的能量为

$$E = \sum_{a=1}^{N_A} \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_A} + \sum_{b=1}^{N_B} \frac{\mathbf{p}_b^2}{2m_B}$$

每一个相点占据相空间体积为  $h^{3N_A+3N_B}$ , 因此系统的配分函数为对所有相点进行积分, 准连续近似下可以写成如下的求和形式

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N_A! N_B! h^{3N_A+3N_B}} \iint d\mathbf{q}_a dp_a d\mathbf{q}_a d\mathbf{q}_b e^{-\beta E} \\ &= \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \iint d\mathbf{q}_a dp_a \cdot \exp \left( -\sum_{a=1}^{N_A} \frac{\beta}{2m_A} \mathbf{p}_a^2 \right) \cdot \frac{1}{N_B! h^{3N_B}} \iint d\mathbf{q}_b dp_b \cdot \exp \left( -\frac{\beta}{2m_B} \mathbf{p}_b^2 \right) \end{aligned}$$

上式中的两项分别是假定两种组分单独占据体积为  $V$  的容器时所给出的配分函数  $Z_A, Z_B$ , 从而我们可以得到

$$Z_A = \frac{V^{N_A}}{N_A!} \left( \frac{2\pi m_A}{h^2 \beta} \right)^{3N_A/2} \quad Z_B = \frac{V^{N_B}}{N_B!} \left( \frac{2\pi m_B}{h^2 \beta} \right)^{3N_B/2} \quad Z = Z_A Z_B$$

从而我们可以轻易地给出混合理想气体系统的压强为

$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z_A}{\partial V} + \frac{\partial \ln Z_B}{\partial V} \right) = \frac{N_A + N_B}{\beta V}$$

此即为道尔顿分压定律所给出的结果, 我们因此有状态方程为

$$pV = (N_A + N_B)k_B T = (n_A + n_B)RT$$

另一方面, 我们可以给出内能

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln Z_2}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N_A k_B T + \frac{3}{2} N_B k_B T = \frac{3}{2} (n_A + n_B)RT$$

最后, 可以给出熵值为

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k_B \left( \ln Z_A - \beta \frac{\partial \ln Z_A}{\partial \beta} \right) + k_B \left( \ln Z_B - \beta \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} \right) \\ &= n_A R \left[ \ln \frac{V_m}{n_A} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} - \frac{5}{2} \right] + n_B R \left[ \ln \frac{V_m}{n_B} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} - \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

这里  $V_m$  是摩尔体积。

□

#### 10.3.4 利用正则分布导出实际气体的物态方程

系综理论的提出使得我们可以用于研究粒子之间存在相互作用的体系, 例如实际气体系统。在本节中, 我们考察由单原子分子组成的气体系统, 并且气体满足经典极限条件, 从而只需要考虑粒子间相互作用而无需考虑简并性引起的量子统计关联。另外, 我们假设气体分子之间只存在二体

相互作用势而没有多体相互作用，并且分子是电中性且球对称的，从而二体势只与  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  有关。最后，我们还要假设这种相互作用是短程的。

基于如上假设，粒子系统的总能量由各粒子的单体动能和所有二体势的总和，即

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (10.3)$$

求和指标的  $i < j$  是因为要求每一对原子的二体势只被加和一次。因此在正则系综下，我们可以给出配分函数

$$Z = \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} \iint e^{-\beta E} d^{3N} \mathbf{q} d^{3N} \mathbf{p}$$

显然积分可以被分解成动量子空间和坐标子空间两部分，且动量子空间中各自由度无纠缠，可以分解成  $3N$  个相同的积分，从而有

$$Z = \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} \left( \exp \left( -\frac{\beta p_i^2}{2m} \right) d\mathbf{p}_i \right)^{3N} \int \exp \left( -\beta \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \right) d^{3N} \mathbf{r} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \cdot Q$$

这里  $Q = \int \exp \left( -\beta \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \right)$  是坐标空间的积分，称之为**位形积分**，由于涉及到具体的相互作用形式，因此很复杂。我们采用一些近似方法来考察这一积分。首先，我们定义  $f_{ij} = e^{-\beta \phi(r_{ij})} - 1$ 。可以看出当  $i, j$  两原子距离足够近  $r_{ij} \rightarrow 0$ ，二体势  $r_{ij} \rightarrow \infty$ ，从而  $f_{ij} \rightarrow -1$ 。当  $i, j$  两原子距离超过某一特征尺寸  $r_{ij}^*$  时，相互作用  $\phi(r_{ij})$  可以被忽略，从而  $f$  函数趋于零。因此  $f$  函数的定义可以将函数取值重整到有限范围内。于是位形积分中由二体势给出的配分贡献就可以用  $f$  函数改写为

$$\exp \left( -\beta \sum_{ij} \phi(r_{ij}) \right) = \prod_{i < j} e^{-\beta \phi(r_{ij})} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j, i' < j'} f_{ij} f_{i'j'} + \dots$$

即可以将位形配分贡献写成一系列  $f$  函数的求和。显然在没有相互作用时即为只考虑第一项的近似，从而  $Q = \int d^{3N} \mathbf{q} = V^N$ ，于是得到无相互作用下的配分函数为

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

这就会回到理想气体的结果。如果我们要考虑相互作用，由于  $f_{ij}$  是短程函数，因此使得积分为非零值的积分范围很小，相当于只有  $i, j$  两个粒子的距离在相互作用力程范围内才会给出非零的积分值。而如果有  $f_{ij} f_{i'j'}$  嵌套，相当于对于  $i, j$  粒子对和  $i', j'$  粒子对都要满足距离小于力程才会给出非零积分值。严格地对上式展开需要用到集团展开方法，在这里作为最低阶的近似，我们只保留前两项，从而

$$Q = \int \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right) d^{3N} \mathbf{q} = V^N + \sum_{i < j} \int f_{ij} d^{3N} \mathbf{q}$$

显然对于不同的  $f_{ij}$  的积分，由于  $f_{ij}$  的形式一致，因此可以预期积分结果是一致的。不失一般性，我们就可以得到

$$Q = V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int f_{ij} d^{3N} \mathbf{q} = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$

最后一个等号来自于  $f_{ij}$  属于  $i, j$  号粒子坐标张成的坐标子空间中，其他粒子的积分只会给出体积，同时  $N \gg 1$  的热力学极限使得  $N(N - 1) = N^2$ 。另一方面，由于  $f$  函数只依赖于两粒子的相对位置，从而有

$$\iint f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \iint f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \int d\mathbf{r}_i \int f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}_j$$

尽管上面积分  $\int f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}_j$  需要遍及整个体积，看上去是依赖于中心  $\mathbf{r}_i$ ，但由于函数  $f$  的短程性质，因此积分区域可以视为只在以  $\mathbf{r}_i$  为中心， $r^*$  为半径的区域内非零，这样以来  $f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  将关于  $\mathbf{r}_i$  可以视平移不变，从而

$$\int d\mathbf{r}_i \int f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}_j = V \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

因此最终我们有

$$Q = V^N + \frac{1}{2} N^2 V^{N-1} \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = V^N \left( 1 + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right)$$

从而得到

$$\ln Q = N \ln V + \ln \left( 1 + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \approx N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

这里第二个等号用到了  $\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots$  的展开。从而我们可以得到

$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{N}{V} - \frac{N^2}{V^2} \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \left[ 1 - \frac{N}{2V} \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right]$$

可以发现，这一形式即为(1.2)位力展开展至一阶的形式，即第二位力系数有

$$B_2 = -\frac{N}{2} \int f(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

接下来我们引入二体势的具体形式。我们近似认为当原子间距小于特征尺寸  $r_0$  时，势场无穷高，即有

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -\phi_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 & r \geq r_0 \end{cases}$$

于是第二位力系数即为

$$B_2 = -\frac{N}{2} \cdot 4\pi \int_0^\infty (\mathrm{e}^{-\beta\phi(r)} - 1) r^2 dr = -2\pi N \left[ - \int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^\infty (\mathrm{e}^{-\beta\phi} - 1) r^2 dr \right]$$

为了计算第二个积分，再做一步近似，考虑  $\beta\phi(r) \ll 1$  的情形，从而有

$$B_2 = -2\pi N \left[ -\frac{r_0^3}{3} - \int_{r_0}^\infty \beta\phi_0 \cdot \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 r^2 dr \right] = 2\pi N \left[ \frac{r_0^3}{3} + \beta\phi_0 r_0^6 \cdot \frac{r_0^3}{-3} \right] = 2\pi N \left[ \frac{r_0^3}{3} - \frac{\phi_0 r_0^3}{3k_B T} \right]$$

显然第二位力系数具有  $B = Nb - \frac{Na}{k_B T}$  的模式，并且

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \quad a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 \phi_0$$

其中的参量  $\phi_0, r_0$  可以通过实验确定。根据前面我们给出的状态方程模型  $pV = Nk_B T \left( 1 + \frac{B_2}{V} \right)$ , 将  $B_2$  模型代入, 可以得到

$$pV = Nk_B T \left( 1 + \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}$$

考虑到  $\frac{Nb}{V} \ll 1$ , 因此一般有  $1 + \frac{Nb}{V} \approx \frac{1}{1 - Nb/V}$ , 从而可以将状态方程整理为

$$\left( p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

此即为 Vanderwales State Equation.

## 10.4 流体的二粒子分布函数与关联函数 \*

在上一节中, 我们讨论了如何利用正则系综导出非理想气体的状态方程。我们的手段是从配分函数出发来做集团展开, 并且只保留到了最低阶的近似, 即只考虑两个粒子之间构成集团的情形。处理有相互作用体系还有其他的近似手段, 例如本节将要介绍的约化分布函数方法。

### 10.4.1 约化分布函数与关联函数

在展开我们的讨论之前, 仍然有必要对我们所处理的体系做一些说明。和上一节所进行假设类似, 我们仍然考虑无内部自由度的单原子理想气体系统, 并且假定气体分子之间只存在二体相互作用, 并且二体相互作用势是球对称的以及极短程的, 于是系统的能量仍然如(10.3)所示。构建起的正则系综内, 不同的系统用各个粒子的坐标  $\mathbf{r}_i$  与动量  $\mathbf{p}_i$  所标记, 于是各个系统的几率密度为

$$\rho(\mathbf{q}_i; \mathbf{p}_i) = \frac{e^{-\beta E}}{N! \cdot h^{3N} \cdot Z} = \frac{\exp \left( -\beta \left[ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \right] \right)}{\left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \cdot Q}$$

由于我们只关心粒子之间相互作用的影响, 而只有坐标空间才会感受到这种相互作用, 因此我们将几率分布的动量空间部分积掉, 得到在各个粒子坐标处简并的子系综的几率分布为

$$\rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) = \frac{\exp \left( -\beta \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \right) \int \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N}{\left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \cdot Q} = \frac{e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)}}{Q}$$

这里我们记  $\Phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij})$ 。显然, 我们有归一条件  $\int \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = 1$ 。

下面我们考察这一分布函数的若干边际分布。我们记在某一分布  $\{\mathbf{r}_i\}$  下, 占据  $\mathbf{r}$  空间点的粒子数为  $N(\mathbf{r}; \{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , 这个定义是合理的, 因为我们很容易确认  $\int N(\mathbf{r}) d\mathbf{r} =$

$\sum_{i=1}^N \int \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N 1 = N$ 。于是，**单点分布函数**  $\rho(\mathbf{r})$  就被定义为占据  $\mathbf{r}$  的平均粒子数，即

$$F_1(\mathbf{r}) = \langle N(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{Q} \int N(\mathbf{r}) e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^N \int e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)} \Big|_{\mathbf{r}_i=\mathbf{r}} d\mathbf{r}_1 \cdots \boxed{d\mathbf{r}_i} \cdots d\mathbf{r}_N$$

这里  $\boxed{d\mathbf{r}_i}$  代表从  $d\mathbf{r}_1$  到  $d\mathbf{r}_N$  中,  $d\mathbf{r}_i$  并不在其中。由于在  $\Phi(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{i < j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  中,  $\mathbf{r}_i$  与  $\mathbf{r}_j$  是置换对称的, 因此上式的求和项中积分的结果总是相同的。不失一般性, 我们可以写为

$$F_1(\mathbf{r}) = \frac{N}{Q} \int e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)} \Big|_{\mathbf{r}_i=\mathbf{r}} d\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N = N \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N$$

可以看出单点分布函数满足

$$\int F_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int F_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{N}{Q} \int e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = N \int \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = N \quad (10.4)$$

按照类似的方法, 我们理应可以定义所谓的 **n 点分布函数**

$$F_n(\mathbf{r}^{(1)} \cdots \mathbf{r}^{(n)}) = \left\langle \sum_{r_{ij}=1}^N \prod_{j=1}^n \delta(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{r}_{i_1}) \right\rangle = \frac{1}{Q} \sum_{i_j=1}^N \prod_{j=1}^n \int \delta(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{r}_i) e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

这里  $\prod_{j=1}^n$  用来限制粒子同时占据我们考察的场点集  $\mathbf{r}^{(1)} \cdots \mathbf{r}^{(j)}$ 。 $\sum_{i_j=1}^N$  包含  $j = 1 \cdots N$  的  $N$  重求和, 用来在各个场点  $\mathbf{r}^{(j)}$  上遍历各个粒子位置。显然一个粒子不能同时占据两个场点, 因此求和项中可能存在的  $\mathbf{r}_{i_j} = \mathbf{r}_{i_{j'}}$  项全部消失, 从而非平庸的求和一共有  $\frac{N!}{(N-n)!}$  项 (求和项数请读者自己思考)。和单点分布函数情形一样, 这  $\frac{N!}{(N-n)!}$  项每一项的结果都是相同的 (读者可以自己尝试展开证明), 因此我们有

$$\begin{aligned} F_n(\mathbf{r}^{(1)} \cdots \mathbf{r}^{(n)}) &= \frac{1}{Q} \cdot \frac{N!}{(N-n)!} \int e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)} \Big|_{\mathbf{r}_j=\mathbf{r}^{(j)}, j=1 \cdots n} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \int \rho(\mathbf{r}^{(1)} \cdots \mathbf{r}^{(n)}, \mathbf{r}_{n+1} \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \end{aligned}$$

在  $n$  点分布函数中, 两点分布函数尤为重要, 我们将其写在下面

$$F_2(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}) = N(N-1) \int \rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \mathbf{r}_3 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N$$

并且可以确定两点函数的归一条件为

$$\iint F_2(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}) d\mathbf{r}^{(1)} d\mathbf{r}^{(2)} = N(N-1) \iint \rho(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \mathbf{r}_3 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}^{(1)} d\mathbf{r}^{(2)} d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N = N(N-1) \quad (10.5)$$

最后一个等号左侧只要把积分变量从  $\mathbf{r}^{(1)}$  替换为  $\mathbf{r}_1$  就会回到坐标子系综分布函数的归一条件。

如果我们同时假设系统是均匀系，那么单点分布函数和两点分布函数都有较好的性质。首先，如果系统是均匀的，那么在热力学极限下可以认为  $\int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$  与  $\mathbf{r}$  无关，从而有

$$\int F_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = F_1 \cdot V$$

此时再联合(10.4)，我们就有

$$\int F_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \stackrel{!}{=} F_1 \cdot V$$

我们可以得到

$$F_1(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} = n$$

从而对于均匀系，单点分布函数总是一个常数，并且这一常数就是系统的粒子数密度。

对于两点关联函数，如果系统同时是均匀系，那么系统具有平移不变性，于是  $F_2(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}) = F_2(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)})$ 。在此基础上，我们定义所谓的径向分布函数  $g(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)}) = \frac{F_2(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)})}{n^2}$ ，根据(10.5)，我们就有

$$N(N-1) \stackrel{!}{=} \iint F(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)}) d\mathbf{r}^{(1)} d\mathbf{r}^{(2)} = n^2 \int g(\mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)}) d\mathbf{r}^{(2)} = n^2 V \int g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

这里  $\mathbf{r} = \mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)}$ ，在热力学极限下上式可以成立。从而我们得到径向分布函数将满足

$$\int g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N(N-1)}{n^2 V} = \frac{N(N-1)}{N^2/V} = V \left(1 - \frac{1}{N}\right) = V$$

进一步地，如果系统的势场会变为  $\Phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \rightarrow 0$ ，即假设粒子之间不存在相互作用，那么子系综的分布函数将退化为

$$\rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) = \frac{e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)}}{\int e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_i)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N} = \frac{1}{\int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N} = \frac{1}{V^N}$$

从而两点分布函数与径向分布函数将分别退化为

$$F_2(\mathbf{r}) = N(N-1) \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N = N(N-1) \frac{1}{V^N} V^{N-2} = \frac{N(N-1)}{V^2} = n^2$$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{F_2(\mathbf{r})}{n^2} = 1$$

### 10.4.2 用径向分布函数来表达内能

有相互作用的多粒子系统的内能为

$$E = H + V = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

这里势函数的表达已经利用了二体势是有心势的假设。从而作为系综平均，就应当有

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \sum_{i < j} \langle \phi(r_{ij}) \rangle$$

这里  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 。动能能做如此断言，是因为当只考虑动能时，多粒子系统的这一能量表达即默认了此为单原子理想气体系统，而我们知道单原子理想气体系统可以服从能量均分定理，并且具有三个自由度。所以我们着重要考察势能部分的贡献。首先可以做出的断言，是势能项诸多二体相互作用的求和应当是相同的，因此我们立刻有

$$\begin{aligned}\langle U \rangle &= \frac{1}{2} N(N-1) \int \cdots \int \phi(r_{12}) \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{2} \iint \phi(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdot N(N-1) \int \cdots \int \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{2} \iint \phi(r_{12}) F_2(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{N^2}{2V^2} \iint \phi(r_{12}) g(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\end{aligned}$$

由于相互作用是短程的，因此可以直接做积分变量替换  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}$ ，而另一个积分变量得到一个体积项，于是给出

$$\langle U \rangle = \frac{N^2}{2V} \iint \phi(r) F_2(r) dr = \frac{N}{2} \int_0^\infty \phi(r) n g(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

在这个式子中， $n g(r) \cdot 4\pi r^2 dr$  代表假定原点  $\mathbf{r}_1$  处有一个粒子，那么距离这个粒子  $|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| = r$  到  $r + dr$  的球壳半径内的粒子数，从而它给出了粒子的径向分布。这一径向分布对所有的二体相互作用进行求和，就得到了关于这一个粒子的全部相互作用能。将这一粒子的相互作用扩展到所有粒子，并且考虑到每个粒子在计算相互作用时都被计算了两次，我们就能得到全部粒子的相互作用。于是这一多粒子系统的内能可以利用径向分布函数改写为

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N}{2} \int_0^\infty \phi(r) n g(r) 4\pi r^2 dr$$

#### 10.4.3 用径向分布函数表达压强

下面我们尝试用  $g(r)$  来表达多粒子系统的压强。为此，我们首先要引入多体系统的位力定理，即

$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle = -3Nk_B T$$

这里  $\sum_i$  是对所有粒子进行求和， $\mathbf{F}_i$  是  $i$  号粒子所受到的力，显然应当有  $\mathbf{F}_i = \dot{\mathbf{p}}_i$ 。

**Proof.** 如果系统正处于平衡态，那么任何物理量的系综平均都不应该随时间演化。我们关注这样一个物理量  $\sum_{i=1}^{3N} p_i q_i$ ，可以得到

$$\frac{d}{dt} \left\langle \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i \right\rangle = \sum_{i=1}^{3N} (\langle \dot{q}_i p_i \rangle + \langle q_i \dot{p}_i \rangle)$$

我们关注其中的  $\langle p_i \dot{q}_i \rangle$ ，根据哈密顿正则方程，我们有

$$\langle p_i \dot{q}_i \rangle = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot e^{-\beta H} d\Omega = -\frac{1}{Z\beta} \int p_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_i} d\Omega$$

这一积分可以拆成对  $p_i$  的积分以及对其他部分的积分。在对  $p_i$  进行积分时，我们可以做分部积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_i} dp_i = e^{-\beta H} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int e^{-\beta H} dp_i = - \int e^{-\beta H} dp_i$$

而第一项显然在无穷大的动能的高能部分的配分贡献应当趋向于无穷小。因此我们可以得到

$$\langle p_i \dot{q}_i \rangle = -\frac{1}{\beta Z} \cdot - \int e^{-\beta H} d\Omega = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

因此可以得到

$$\sum_{i=1}^{3N} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{q}_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle = -3Nk_B T \quad (10.6)$$

□

每一个粒子  $i$  所受的外力  $\mathbf{F}_i$  都应当包含两部分，一部分是由于体积限域  $V$ ，容器作用在气体分子上的力  $\mathbf{F}_i^{(exc)}$ ，一部分是其他  $N-1$  个粒子对这一粒子的相互作用力，记为  $\mathbf{F}_i^{(int)}$ ，从而我们有  $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{(exc)} + \mathbf{F}_i^{(int)}$ 。首先我们考虑容器的位力贡献，如果只考虑一个粒子，当撞击器壁的面积微元  $d\mathbf{A}$  时，器壁赋予这一粒子的力可以写为

$$\mathbf{F}_i^{(exc)} = -pd\mathbf{A}$$

这里  $\mathbf{A}$  的方向是法向向外的。因此在系综平均的意义下，该粒子所受到的平均作用力为

$$\mathbf{F}_i^{(exc)} = - \oint_{\partial V} pd\mathbf{A}$$

$N$  个粒子的位力平均给出了压强  $p$ ，从而可以得到

$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle = - \oint_{\partial V} pr \cdot d\mathbf{A} = - \iiint_V \nabla \cdot (pr) dV$$

显然在平衡态下压强  $p$  不是一个场量，因此我们有

$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle = -p \iint \nabla \cdot r dV = -3pV$$

接下来我们考察各个粒子所受的内力。我们记第  $j$  个粒子施加给第  $i$  的粒子的作用力为  $\mathbf{F}_{ij}$ ，显然应当有  $\mathbf{F}_{ij} = \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i}$ ，于是我们得到  $\mathbf{F}_i^{(int)} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}$ ，从而有

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{(int)} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_{ji}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned}$$

因此我们对上式做系综平均，就有

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{(int)} \right\rangle &= -\frac{1}{2}N(N-1) \left\langle (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}N(N-1) \int \cdots \int (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= -\frac{n^2}{2} \iint (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -\frac{N^2}{2V} \int (\mathbf{r} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r})) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\end{aligned}$$

由于已经假设二体势是球对称的，因此我们有

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{(int)} \right\rangle = -\frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left( r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right) g(r) 4\pi r^2 dr$$

**Question** 上式是如何将  $\mathbf{r} \cdot \nabla \phi(\mathbf{r})$  改造成  $r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r}$  的？

将外力和内力的结果都代入到(10.6)中，我们就能得到

$$-3Nk_B T = -3pV - \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left( r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right) g(r) 4\pi r^2 dr$$

因此我们就能将气体压强  $p$  用  $g(r)$  表达为

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left( 1 - \frac{n}{6k_B T} \int_0^\infty r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} g(r) 4\pi r^2 dr \right)$$

到此，我们已经将内能  $\langle E \rangle$  以及压强  $p$  都成功地用径向分布函数  $g(r)$  加以表达，这意味着如果我们能够得到粒子系统的分布函数  $F_1, F_2 \dots$ ，同样也能得到对应的热力学量，因此我们唯一需要处理的，是如何才能够给出  $n$  体分布函数。

#### 10.4.4 静态 BBGKY 级列

不失一般性地，我们将  $n$  点分布函数对 1 号粒子求空间梯度，于是我们可以得到

$$\begin{aligned}\nabla_1 F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) &= \frac{N!}{(N-n)!Q} \int \cdots \int \nabla_1 e^{-\beta \Phi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{N!}{(N-n)!Q} \int \cdots \int (\nabla_1 \Phi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)) e^{-\beta \Phi} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int \left( \nabla_1 \sum_{i < j} \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right) \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \cdots d\mathbf{r}_N\end{aligned}$$

只有当  $\sum_{i < j}$  中存在  $\mathbf{r}_1$  时才会给出非零的导数值，因此上式可以化简为

$$\nabla_1 F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) = -\frac{1}{\beta} \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{j=2}^N \int \cdots \int \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N$$

当  $j = 1 \cdots n$  时, 二体势  $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  中的每一项都和积分变量无关, 因此可以将这一部分求和单独拿出来, 得到

$$\begin{aligned}\nabla_1 F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) &= -\frac{1}{\beta} \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{j=2}^n \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) \int \cdots \int \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_n \cdots d\mathbf{r}_N \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{j=n+1}^N \int \cdots \int (\nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)) \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= -\frac{1}{\beta} F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \sum_{j=2}^n \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{j=n+1}^N \int \cdots \int (\nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)) \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N\end{aligned}$$

而当  $j = n+1 \cdots N$  时, 每一个求和项都会给出一致的结果, 同时求和共有  $N-n$  项, 因此我们有

$$\begin{aligned}\nabla_1 F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) &= -\frac{1}{\beta} F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \sum_{j=2}^n \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \frac{N!}{(N-n-1)!} \int \cdots \int (\nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n+1})) \rho(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= -\frac{1}{\beta} F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \sum_{j=2}^n \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) - \frac{1}{\beta} \int (\nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n+1})) F_{n+1}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_{n+1}) d\mathbf{r}_{n+1}\end{aligned}$$

从而我们得到如下关于  $F_n, F_{n+1}$  的关系

$$-k_B T \nabla_1 F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) = F_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) \sum_{j=2}^N \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) + \int (\nabla \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n+1})) F_{n+1}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_{n+1}) d\mathbf{r}_{n+1}$$

对应的  $n$  体径向分布函数  $g_n$  被定义为  $g_n = F_n/n^k$  (注意区分作为指标的  $n$  以及作为数密度的  $n$ ), 因此我们可以得到

$$-k_B T \nabla_1 g_n = g_n \sum_{j=2}^n \nabla_1 \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j) + n \int g_{n+1} \nabla \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{n+1}) d\mathbf{r}_{n+1}$$

这是一个从  $g_n$  到  $g_{n+1}$  的积分微分级联关系, 称之为**静态 BBGKY 级联关系**。显然这一级联关系是无法严格解析求解的, 一般常用的做法是略去高阶关联, 将某一阶的  $g_n$  用低阶的关联函数表达, 从而得到闭合的积分微分方程组。最著名的截断近似是 Kirkwood 叠加近似, 这种近似将三阶关联函数写为

$$g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) g_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1)$$

我们可以得到关于  $g_2$  的方程为

$$-k_B T \nabla g(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r}) + n \int g(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}') g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

这一方程被称为**BGY 方程**。(BGY 方程的导出留给读者补完)

## 10.5 巨正则系综

### 10.5.1 巨正则分布函数与巨配分函数

我们前面所讨论的系综，约束了所有系统具有相同的体积、粒子数和温度，相当于考察的是封闭系统所构成的系综，只允许与外界热库交换能量。现在我们放弃封闭系统的假定，外界同时作为热源和粒子源，系统与外界同时交换能量与粒子，这时在平衡态下，所有的系统具有相同的体积、温度和化学势。我们需要首先导出巨正则系综的概率分布函数。

和讨论正则系综的手段一样，我们将系统和外界构成一个复合的孤立系统，从而具有总的粒子数  $N_0$  以及能量  $E_0$ 。假设系综处在粒子数为  $N$ ，能量为  $E_s$  的系统  $s$  下，那么外界就处在粒子数为  $N - N_0$ ，能量为  $E - E_s$  的任意某个系统，对应的系统数目为  $\Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s)$ ，从而在系综处在确定的粒子数  $N$  和系统  $s$  下，复合系统的状态数为  $\Omega_{N,s} = \Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s)$ 。因此我们有

$$\rho_{Ns} \propto \Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s)$$

我们将  $\ln \Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s)$  展开为

$$\ln \Omega_r(N_0 - N, E_0 - E_s) = \ln \Omega_r(N_0, E_0) - \alpha N - \beta E_s$$

这里  $\beta = \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \Big|_{E_r=E_r} = \frac{1}{k_B T}$ ,  $\alpha = \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial N_r} \Big|_{N_r=N_0} = -\beta \mu$  因此我们得到

$$\rho_{Ns} \propto e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

引入所谓的**巨配分函数**  $\Xi = \sum_{N_0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$  进行归一化，从而我们得到巨正则系综下的概率分布函数为

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

这一几率分布函数即为在给定温度  $T$ ，体积  $V$  和化学势  $\mu$  的系统，处在粒子数为  $N$ ，能量为  $E_s$  的几率。而经典的表达即为

$$\rho_N d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \frac{1}{N! h^{Nr}} \frac{e^{-\alpha N - \beta E(\mathbf{q}, \mathbf{p})}}{\Xi} d\Omega$$

而巨配分函数则为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\Omega$$

于是得到巨配分函数后，我们就能得到确定温度、体积和化学势的系统的粒子数、内能、广义力以及熵的热力学表达式。首先我们给出平均粒子数，我们有

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi} \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha}$$

我们也可以给出系统的内能

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s E_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}$$

以及广义力的表达式

$$Y = \frac{1}{\Xi} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}$$

由于上述表达式都和我们在 Bose/Fermi 系统中所给出的表达一致，因此我们当然也可以很自然地得到熵值的表达为

$$S = k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)$$

**Homework1** 试用巨正则系综给出单原子理想气体系统的状态方程、内能、熵值以及化学势

解. 为此，我们首先给出单原子理想气体系统的巨配分函数。对所有确定粒子数  $N$  的能态进行求和，相当于是在给定粒子数的相空间中进行积分，并且每个相格的体积为  $h^{3N}$ ，于是我们可以得到

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} \cdot \exp \left( -\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2 \right) \right)^N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \cdot \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2}$$

值得注意的是，求和号内是一个  $e$  指数的模式，因此我们可以得到

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \right)^N = \exp \left( V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \right)$$

因此我们得到

$$\ln \Xi = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha}$$

一般而言，我们能够确定系统的粒子数为  $N$ ，由此，我们可以得到

$$N \stackrel{!}{=} -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha}$$

从而我们得到

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \stackrel{!}{=} e^{\beta \mu}$$

于是化学势为

$$\mu = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \right]$$

与此同时，我们可以给出气体系统的压强为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} = \frac{N k_B T}{V}$$

从而也可以得到理想气体的状态方程为

$$pV = Mk_B T$$

接下来，理想气体的内能为

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = -V \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot -\frac{3}{2} \beta^{-5/2} \cdot e^{-\alpha} \\ &= V \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{2} \beta^{-5/2} \cdot \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} = \frac{3}{2} N \beta^{-1} = \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned}$$

这也和在正则系综下所给出的结果相同。最后，熵值的表达为

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \\ &= k_B \left( V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} + \alpha V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} + \frac{3}{2} V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \right) \\ &= k_B \cdot \left( 1 + \alpha + \frac{3}{2} \right) V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \\ &= N k_B \left( \frac{5}{2} - \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \right] \right) \\ &= N k_B \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right] \right) \end{aligned}$$

这个结果同样和在正则系综中所给出的一致。  $\square$

### 10.5.2 巨正则系综中的粒子数与能量涨落

接下来我们考察巨正则系综下的涨落行为。我们首先关注里粒子数的涨落，我们有

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= \frac{\sum N^2 e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum e^{-\alpha N - \beta E_s}} - \frac{\left( \sum N e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2}{\left( \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2} = \frac{\sum N^2 e^{-\alpha N - \beta E_s} \cdot \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} - \left( \sum N e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2}{\left( \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2} \\ &= - \frac{\left( \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum N e^{-\alpha N - \beta E_s} \right) - \left( \sum N e^{-\alpha N - \beta E_s} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)}{\left( \sum s e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2} \\ &= - \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\sum N e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum e^{-\alpha N - \beta E_s}} = - \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \end{aligned}$$

考虑到  $\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$ ，我们得到

$$\Delta N = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \quad (10.7)$$

于是相对涨落为

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle^2} = \frac{k_B T}{\langle N \rangle^2} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

我们记单粒子化学、体积和熵值为  $\mu, v, s$ , 那么根据 Gibbs 函数的微分关系  $dG = -SdT + Vdp + \mu d\langle N \rangle$ , 我们就有

$$d(\langle N \rangle \mu) = \langle N \rangle d\mu + \mu d\langle N \rangle \stackrel{!}{=} -\langle N \rangle sdT + \langle N \rangle vdp + \mu d\langle N \rangle$$

从而我们立刻得到

$$d\mu = -sdT + vdp$$

进而有

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v = \frac{\partial \mu}{\partial v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

于是我们得到

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

这里  $v = \frac{V}{\langle N \rangle}$ , 在巨正则系综下所有系统都保持  $V$  不变, 但是  $\langle N \rangle$  可能改变, 此时

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial \mu}{\partial (V/\langle N \rangle)} = -\frac{\langle N \rangle^2}{V} \left( \frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{V,T} \stackrel{!}{=} v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{1}{\kappa_T}$$

这里  $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$  为单粒子等温压缩系数, 从上式中我们可以给出

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T$$

于是巨正则系综的相对涨落可以进一步被改写为

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle^2} = \frac{k_B T}{\langle N \rangle^2} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T \propto \frac{1}{\langle N \rangle}$$

因此在  $\kappa_T$  有限时, 在热力学极限下巨正则系综的粒子数相对涨落也为零。而如果是在一级相变的两相共存区以及气液相变临界点,  $\kappa_T$  无穷大, 粒子数的相对涨落也就会非常大。在气液相变临界点, 这种涨落也会同时存在长程关联, 形成大小、形状和结构都不断变化的分子团簇, 这也是在给定体积内粒子数的相对涨落相当大的原因。

现在我们考虑巨正则系综下的能量涨落。由于能量在分布函数中的位置和粒子数等同, 因此

能量涨落和粒子数涨落所给出的形式应当是类似的。我们可以得到

$$\begin{aligned}
\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 &= \frac{\sum E^2 e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum e^{-\alpha N - \beta E_s}} - \frac{\left( \sum E e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2}{\left( \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2} = \frac{\sum E^2 e^{-\alpha N - \beta E_s} \cdot \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} - \left( \sum E e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2}{\left( \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2} \\
&= - \frac{\left( \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \sum E e^{-\alpha N - \beta E_s} \right) - \left( \sum E e^{-\alpha E - \beta E_s} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)}{\left( \sum e^{-\alpha N - \beta E_s} \right)^2} \\
&= - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum E e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\sum e^{-\alpha N - \beta E_s}} = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_\alpha
\end{aligned}$$

注意，此时由于并未固定粒子数，因此不能直接从  $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$  中得到比热  $C_V$  的形式，还需要进一步的变形。我们有

$$\Delta E = - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_\alpha = - \left( \frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{\langle N \rangle} - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_\beta \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} \right)_\alpha = k_B T^2 C_V - \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_\beta \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} \right)_\alpha \quad (10.8)$$

第一项给出正则系综的结果，因此可以直接代入。而第二项显然是由于巨正则系综下粒子数涨落给出的额外一项。我们试图将粒子数涨落  $\Delta N$  的部分从第二项中挖出来。为此，我们首先考察因

予  $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta}\right)_\alpha$ , 注意到

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta}\right)_\alpha &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_{N,E} N e^{-\alpha N - \beta E}}{\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}} \\
&= \frac{\left(\sum_{N,E} -N E e^{-\alpha N - \beta E}\right) \left(\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}\right) - \left(\sum_{N,E} -E e^{-\alpha N - \beta E}\right) \left(\sum_{N,E} N e^{-\alpha N - \beta E}\right)}{\left(\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}\right)^2} \\
&= \frac{\sum_{N,E} (-N E) e^{-\alpha N - \beta E}}{\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}} + \frac{\left(\sum_{N,E} E e^{-\alpha N - \beta E}\right) \left(\sum_{N,E} N e^{-\alpha N - \beta E}\right)}{\left(\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}\right)^2} \\
&= \frac{\left(\sum_{N,E} E e^{-\alpha N - \beta E} \cdot (-N)\right) \sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E} - \left(\sum_{N,E} (-N) e^{-\alpha N - \beta E}\right) \left(\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}\right)}{\left(\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}\right)^2} \\
&= \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\sum_{N,E} E e^{-\alpha N - \beta E}}{\sum_{N,E} e^{-\alpha N - \beta E}} \\
&= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \alpha}
\end{aligned}$$

倒数第三个等号凑出了“分子导乘分母，减分母导乘分子”的分数求导顺序。进一步，我们就有

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta}\right)_\alpha = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \alpha} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \Delta N$$

倒数第一个等号用到了前面(10.7)的结果，代入到(10.8)，我们最终得到

$$\Delta E = k_B T^2 C_V + \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle}\right)^2 \Delta N \quad (10.9)$$

### 10.5.3 从巨正则分布给出 Bose/Fermi 分布

在巨正则系综下，我们有

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

并且有

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_E \sum_{\{s|E_s=E\}} e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

这里和最开始引入巨配分函数时有所不同的是，我们将对系统  $s$  的求和分成了两部分，首先先对确定能量  $E$  的所有可能系统求和  $\sum_{\{s|E_s=E\}}$ ，然后再对所有的能量  $E$  求和  $\sum_E$ 。值得注意的是，每一个  $s$  都对应着一个系统，而每一个系统都有自己的粒子在各个能态  $\varepsilon_l$  上的分布  $\{a_l\}$ 。因此对所有确定能量和粒子数的系统进行求和，就相当于对满足粒子数约束  $\sum a_l = N$  和能量约束  $\sum_l \varepsilon_l = E$  的所有分布求和，从而我们可以按照能级分布  $\{a_l\}$  来表达巨配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_E \sum_{\{a_l\} \in \{\sum a_l = N, \sum a_l \varepsilon_l = E\}} \Omega_{N,E}[\{a_l\}] e^{-\alpha \sum_l a_l - \beta \sum_l a_l \varepsilon_l} = \sum_{\{a_l\}} \Omega[\{a_l\}] e^{-\sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}$$

这里  $\Omega[\{a_l\}]$  满足分布  $\{a_l\}$  的量子态数，亦即满足  $\{a_l\}$  的系综中系统总数。定义  $\Omega_l$  为每个能级上所提供的量子态数，从而对于给定分布  $\{a_l\}$ ，量子态数为  $\Omega = \prod_l \Omega_l$ ，于是在巨配分函数中对分布的求和  $\sum_{\{a_l\}}$  就可以改为对每个能级分别进行的求和，即

$$\Xi = \sum_{\{a_l\}} \prod_l \Omega_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = \prod_l \sum_{a_l} \Omega_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = \prod_l \Xi_l$$

并且有  $\Xi_l = \sum_{a_l} \Omega_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}$ 。从而我们将巨配分函数写成了各个能级上的巨配分函数乘积的形式。接下来，我们可以代入  $\Omega_l$  的具体形式，例如对于费米分布，我们有  $\Omega_l = \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$ ，根据 Pauli 原理  $a_l \leq \omega_l$ ，我们有

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\omega_l} \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = [1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{\omega_l}$$

这里最后一个等号用到了二项式展开  $(1+x)^m = \sum_{n=0}^m \frac{m!}{n!(m-n)!} x^n$ 。同理，对于 Bose 分布，我们有

$$\Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty} \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = [1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{\omega_l}$$

于是我们就得到

$$a_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$$

据此，我们得到了 Bose/Fermi 的近独立表达式。在这里的推导没有假设  $a_l \gg 1$  的条件，并且解释了前面近独立粒子的巨配分函数的形式。

## Homework2 利用巨正则系综给出 Boltzmann 分布

解. 如前所述，巨配分函数可以被写为

$$\Xi = \sum_{\{a_l\}} \Omega e^{-\sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}$$

对于 Boltzmann 系统，微观状态数为  $\Omega = \frac{N!}{\prod a_l!} \prod_{\omega_l^{a_l}}$ ，因此我们有

$$\Xi = N! \prod_l \sum_{a_l} \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} = N! \prod_l \sum_{a_l} \frac{(\omega_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l})}{a_l!} = N! \prod_l \exp(\omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

因此我们得到

$$a_l = -\frac{\partial}{\partial a_l} \ln \exp(\omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) = -\frac{\partial}{\partial a_l} (\omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

此即为 Boltzmann 分布  $\square$

如果将能级  $\varepsilon_l$  上的粒子视为一个开系，那么我们可以讨论分布上的涨落。在能级  $l$  上的粒子涨落为

$$\langle (a_l - \langle a_l \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle a_l \rangle}{\partial \alpha} = \langle a_l \rangle \left( 1 \pm \frac{\langle a_l \rangle}{\omega_l} \right)$$

对于 Fermi 系统，我们有  $\frac{\langle a_l \rangle}{\omega_l} \approx \Theta(\varepsilon - \mu)$ ，因此 Fermi 系统的涨落总是很小。而对于 Bose 气体由于没有这种限制，因此 Bose 分布的能级涨落相对更大。

下面我们考虑两个不同能级上的关联。注意到

$$\langle a_l \cdot a_m \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s a_l a_m e^{-\alpha N - \beta E_s} = \frac{1}{\Xi_l \Xi_m} \left[ \sum_{a_l} a_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \right] \left[ a_m e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_m} \right] = \langle a_l \rangle \cdot \langle a_m \rangle$$

从而可以得到

$$\langle (a_l - \langle a_l \rangle)(a_m - \langle a_m \rangle) \rangle = 0$$

这意味着 Bose 分布与 Fermi 分布的不同能级的涨落之间彼此无关。

#### 10.5.4 吸附现象

最后，我们用巨正则系综来讨论气体在表面的吸附。我们视表面为系统，表面以外的气体是热源和粒子源，表面与其交换粒子和能量，则表面所处的状态将遵从巨正则分布。假定表面有  $N_0$  个吸附位，每个吸附位可以吸附一个气体分子，并且被吸附的气体分子的能量为  $-\varepsilon_0$ ，我们要考察的是达到平衡时吸附率  $\frac{N}{N_0}$  和气体的温度  $T$ ，压强  $p$  等热力学量的关系。

当有  $N$  个粒子被吸附时，对应的微观状态共有  $\frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!}$  中组合，因此巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)N} = \sum_{N=0}^{N_0} \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)N}$$

最后一个等号以前  $\sum_s$  是对特定的微观状态进行求和，而由于固定粒子数  $N$  时的能量一致，因此可以脱去  $\sum_s$ ，而用微观状态数代替之。利用二项式展开，我们就可以将巨配分函数改写为

$$\Xi = [1 + e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)}]^{N_0}$$

从而平均吸附粒子数为

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{N_0}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)}}$$

因此我们得到吸附率  $\theta$  为

$$\theta = \frac{N}{N_0} = \frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon_0 + \mu)}}$$

在平衡时，气相环境  $g$  和表面相  $s$  的化学势与温度都应当相等，而根据(8.12)，单原子理想气体的化学势为  $\mu = k_B T \ln \left( \frac{N}{V} \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \right)$ ，并且有  $\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$ ，因此我们得到

$$e^{-\beta \mu} = \frac{p}{k_B T} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$$

从而得到

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{k_B T}{p} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta \varepsilon_0}}$$

$\varepsilon_0$  是吸附能，这是由表面的性质，即表面的材料以及表面的取向有关。

**Homework3** 设单原子分子理想气体与固体吸附面接触达到平衡，被吸附的分子可以在吸附面上做二维运动，其能量为  $\frac{p^2}{2m} - \varepsilon_0$ ，这里束缚能  $\varepsilon_0$  是大于零的常量。试用巨正则系综理论求吸附面上被吸附分子的面密度与气体温度和压强的关系

**解.** 在巨配分函数中，对量子态的求和可以改造成对相空间的积分，并且认为每个相点占据相空间的体积为  $h^{2N}$ ，于是巨配分函数为

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} \cdot \exp \left( -\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2 \right) e^{-\beta \varepsilon_0} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)N} \frac{S^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m S}{h^2 \beta} e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)} \right)^N = \exp \left( \frac{2\pi m S}{h^2 \beta} e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)} \right) \end{aligned} \quad (10.10)$$

于是我们得到

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = k_B T \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \frac{2\pi m S}{h^2 \beta} e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)} \right) = \frac{2\pi m S}{h^2} \beta e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}$$

因此被吸附分子的数密度为

$$n = \frac{\langle N \rangle}{S} = \frac{2\pi m \beta}{h^2} e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}$$

由于单原子理想气体的化学势为

$$\mu = k_B T \ln \left( \frac{N}{V} \cdot \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)$$

从而我们可以得到

$$e^{-\beta\mu} = \frac{p}{k_B T} \frac{h^2 \beta}{2\pi m} = \frac{h^2 p \beta^2}{2\pi m}$$

因此我们得到

$$n = \frac{2\pi m \beta}{h^2} \cdot \frac{h^2 p \beta^2}{2\pi m} e^{\beta\varepsilon_0} = p \beta^3 e^{\beta\varepsilon_0}$$

□

# 第十一章 涨落理论 \*

在前面各章节中，我们将大量的笔墨放在了各个系统热力学量的均值上，而只将涨落视为在热力学极限下无关紧要的被抹掉的性质。在本章中我们将指出，在某些情况下，这些围绕热力学平均值附近的涨落会出现可观测的物理效应，同时我们会详细地考察热力学量涨落的空间关联，引入关联函数的概念。除了这种涨落以外，在历史上发现了布朗运动，代表了另一种涨落现象—Markov 过程。我们会同步介绍关于布朗运动的相关理论，并以此为例，指出系统涨落和系统的耗散之间的涨落耗散关系。

## 11.1 Einstein 准热力学涨落理论

我们事实上已经在系综理论的框架下尝试过对物理量的涨落进行描述。在正则系综和巨正则系综中，我们给出了能量的涨落和粒子数的涨落，但总能量和粒子数都是有直接的微观量对应的。但对于熵值，温度，以及其他强度量，它们都无法良好地用分布函数来定义。我们可以这样唯象地理解它们的涨落：对于一个特定的热力学系统，它可以被分为无穷多个宏观小微观大的区域，在这些区域内各个物理量具有不同的数值，使得整个系统偏离系综的平衡态。这些系统的不同空间部分上的不同，可以视为这些物理量的涨落。在 Einstein 准热力学理论下，我们放弃在系综理论下找到各个系统在系综中出现几率的思路，而直接试图寻找表达热力学量的涨落量的几率分布。

为此，我们首先考虑一个孤立系统，它的能量被限定为  $E$ 。我们记系统的微观状态数为  $\Omega(E)$ ，则系统此时的熵值为

$$S = k_B \ln \Omega(E)$$

一个系统所处的状态，可以由若干热力学量  $A_i$  所标记，从而系统的微观状态数会同时和热力学量  $A_i$  有关，即  $\Omega = \Omega(E; A_i)$ ，于是在某一能量  $E$  和特定的宏观热力学量取值  $A_i$  下，系统的熵值为

$$S(E; A_i) = k_B \ln \Omega(E; A_i)$$

我们记系统处在平衡态时，所有热力学量的取值为  $A_i^0$ ，则系统处在完全平衡状态下的熵值为

$$S_0 = S(E; A_i^0) = k_B \ln \Omega(E; A_i^0)$$

则在偏离平衡态时，相应的热力学量都会出现一个涨落  $\alpha_i = A_i - A_i^0$ 。于是在各个物理量的涨落为  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  下的涨落态的几率为

$$P(\alpha_i) = \frac{\Omega(E; A_i)}{\Omega(E)} = \frac{1}{\Omega(E)} \exp \left( \frac{S(E; A_i) - S_0}{k_B} \right) \quad (11.1)$$

上面的表达式给出的是孤立系统所组成的微正则系综，下面我们需要推广到非孤立系的情况。为此，我们首先注意到孤立系统处于完全平衡态的几率可以写为

$$P(\mathbf{0}) = \frac{1}{\Omega(E)} \exp\left(-\frac{S(E; A_i^0)}{k_B}\right)$$

于是孤立系统涨落态的系综几率可以改写为熵值偏离的形式

$$P(\alpha_i) = P(\mathbf{0}) e^{\delta S/k_B}$$

我们将从这个式子出发进行推导。现在，假定系统是非孤立的，但是可以和外界热库接触平衡，合起来构成一个孤立系统。于是我们假定系统和大热源的能量、体积、粒子数和熵值分别为  $(E, V, N, S)$  以及  $(E_r, V_r, N_r, S_r)$ ，从而我们应当有

$$E + E_r = E_0 \quad V + V_r = V_0 \quad N + N_r = N_0$$

并且要求  $E_0, V_0, N_0$  是固定的，即复合系统应当具有固定的能量、体积和粒子数。因此涨落所带来的能量、体积和粒子数偏差，必须要服从约束

$$\delta E + \delta E_r = 0 \quad \delta V + \delta V_r = 0 \quad \delta N + \delta N_r = 0$$

我们现在假定热库足够大，以至于热源的相对涨落总是足够小，从而其温度  $T$ 、压强  $p$  以及化学势  $\mu$  可以视为无涨落，于是它们也就可以同时视为这个复合孤立系统的温度、压强以及化学势。同时，热库涨落所引起的能量、熵值、体积和粒子数的偏差  $\delta E_r, \delta S_r, \delta V_r, \delta N_r$  可以被视为是无穷小量，作为微元，可以利用热力学基本微分方程写为

$$\delta S_r = \frac{\delta E_r + p\delta V_r - \mu\delta N_r}{T} = -\frac{\delta E + p\delta V - \mu\delta N}{T}$$

于是整个复合系统的涨落态几率即为

$$P(\boldsymbol{\alpha}) = P(\mathbf{0}) \exp\left(-\frac{\delta E + p\delta V - \mu\delta N}{k_B T}\right) \quad (11.2)$$

这同时也成为我们所研究的非孤立系的涨落态几率。

有趣的是，当我们考虑涨落很小的情形，即可以将偏差量如下展至二阶时

$$\begin{aligned} \delta E &= E(S + \delta S, V + \delta V, N + \delta N) - E(S, V, N) \\ &= \left( \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_0 \quad \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_0 \quad \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_0 \right) \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \\ \delta N \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta S & \delta V & \delta N \end{pmatrix} \mathbf{H}(\mathbf{0}) \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \\ \delta N \end{pmatrix} \end{aligned}$$

这里  $H(\mathbf{0})$  是  $E$  关于  $\delta S, \delta V, \delta N$  的 Hess 矩阵。如此展开以后再经历一通化简，我们会得到

$$P(\boldsymbol{\alpha}) \propto \exp\left(-\frac{\delta T \delta S - \delta p \delta V + \delta \mu \delta N}{2k_B T}\right)$$

我们会在下面直接利用在微正则系综下的  $P(\boldsymbol{\alpha})$  表达式(11.1)在小涨落极限下得到相同的结论，但是(11.2)是关于非孤立系涨落态几率的最一般表达，并且它对于高度涨落情形同样成立。

在 Einstein 的理论中，假设涨落很小，从而可以将  $S(E; A_i)$  在  $A_i^0$  处展至二阶，得到

$$P(\alpha_i) = \frac{1}{\Omega(E)} \exp \left( \frac{1}{k_B} \left[ S(E; A_i^0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j} \Big|_{A_i^0, A_j^0} \alpha_i \alpha_j \right] \right)$$

不妨定义  $g_{ij} = -\frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j} \Big|_{A_i^0, A_j^0} > 0$ ，这里  $g_{ij} > 0$  是因为系统在平衡态下熵值最大，因此一切对  $A_i^0$  的偏离都应当为负，从而  $g_{ij}$  就变为正的。于是我们发现  $P(\alpha_i) \propto e^{-g_{ij} \alpha_i \alpha_j / 2k_B}$ ，这是一个 Gauss 分布，我们可以将其归一化为

$$P(\alpha_i) = \sqrt{\frac{|\mathbf{g}|}{(2\pi k_B)^n}} \exp \left( -\frac{1}{2k_B} g_{ij} \alpha_i \alpha_j \right)$$

当然，注意到

$$g_{ij} \alpha_i \alpha_j = -\delta A_i \frac{\partial S}{\partial A_i A_j} \Big|_{A_i^0, A_j^0} \delta A_j = -\delta A_i \delta \left( \frac{\partial S}{\partial A_i} \right)$$

我们也可以用涨落的形式给出

$$P(\delta A_i) = \sqrt{\frac{|\mathbf{g}|}{(2\pi k_B)^n}} \exp \left( \frac{1}{2k_B} \sum_{i=1}^n \delta A_i \delta \left[ \frac{\partial S}{\partial A_i} \right] \right)$$

这一式子给出了体系中任意一个宏观量  $A_i$  出现涨落的几率，我们可以从它出发得到在巨正则系综中的结果(10.9)(10.7)。我们可以先选取  $E, V, N$  作为状态参量，并考虑到  $dE = TdS - pdV + \mu dN$ ，我们得到

$$\begin{aligned} P(\delta E, \delta V, \delta N) &\propto \exp \left( -\frac{1}{2k_B} \left[ \delta E \delta \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} + \delta V \delta \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} + \delta N \delta \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} \right] \right) \\ &= \exp \left( \frac{1}{2k_B} \left[ \delta E \delta \left( \frac{1}{T} \right) + \delta V \delta \left( \frac{p}{T} \right) - \delta N \delta \left( \frac{\mu}{T} \right) \right] \right) \\ &= \exp \left( \frac{1}{2k_B} \left[ -\frac{1}{T^2} \delta T \delta E + \delta V \left( -\frac{p}{T^2} \delta T + \frac{1}{T} \delta p \right) - \delta N \left( -\frac{\mu}{T^2} \delta T + \frac{1}{T} \delta \mu \right) \right] \right) \\ &= \exp \left( \frac{1}{2k_B T^2} [-\delta T (\delta E + p \delta V - \mu dN) + T \delta V \delta p - T \delta N \delta \mu] \right) \\ &= \exp \left( \frac{1}{2k_B T^2} [-\delta T T \delta S + T \delta V \delta p - T \delta N \delta \mu] \right) \\ &= \exp \left( -\frac{1}{2k_B T} [\delta S \delta T - \delta V \delta p + \delta \mu \delta N] \right) \end{aligned}$$

在这种形式下，我们就可以将熵值按照  $(T, V, N)$  状态参量展开为

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \delta V + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{C_V}{T} \delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \delta V - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \delta N$$

而另一方面，我们也有

$$\begin{aligned} \delta p &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \delta V + \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} \delta N \\ \delta \mu &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \delta T + \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \delta V + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \end{aligned}$$

于是我们可以得到

$$\begin{aligned}
P(\delta T, \delta V, \delta N) &\propto \exp \left( -\frac{1}{2k_B T} \delta T \left[ \frac{C_V}{T} \delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \delta V - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \delta N \right] \right. \\
&\quad + \frac{1}{2k_B T} \delta V \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \delta V + \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} \delta N \right] \\
&\quad \left. - \frac{1}{2k_B T} \delta N \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \delta T + \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \delta V + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \delta N \right] \right) \\
&= \exp \left( -\frac{1}{2k_B T} (\delta T \ \delta V \ \delta N) \begin{pmatrix} \frac{C_V}{T} & \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} & -\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \\ -\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} & -\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} & -\left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} \\ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} & \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} & \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta V \\ \delta N \end{pmatrix} \right)
\end{aligned}$$

在  $e$  指数上的关于  $\delta T, \delta V, \delta N$  的二次型矩阵中，可以很容易看出非对角元是反对称的（注意由于全微分关系  $dE = TdS - pdV + \mu dN$  是成立的，因此非对角元的第二行第三列有  $\left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}$ ），因此不难验证在展开式中不存在交叉项（读者请自行验证，验证方法是把二次型暴力展开，或者直接从上面表达式的第一个等号出发进行），因此我们可以得到

$$P(\delta T, \delta V, \delta N) \propto \exp \left( -\frac{1}{2k_B T} \left[ \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} (\delta V)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\delta N)^2 \right] \right)$$

值得注意的是，我们有  $(\delta T)^2 = (T - \langle T \rangle)^2$ ，对  $V, N$  同理，因此  $(\delta T)^2$  的均值即为系统温度  $T$  的涨落，体积  $V$  与粒子数  $N$  同理。从上式中我们可以看出，系统的涨落态是依赖于  $(\delta T)^2, (\delta V)^2, (\delta N)^2$  的三个独立的 Gauss 分布，因此我们可以得到

$$\begin{aligned}
\Delta T = \langle (\delta T)^2 \rangle &= \frac{\int (\delta T)^2 \exp \left( -\frac{1}{2k_B T} \left[ \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} (\delta V)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\delta N)^2 \right] \right) d(\delta T) d(\delta V) d(\delta N)}{\int \exp \left( -\frac{1}{2k_B T} \left[ \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} (\delta V)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\delta N)^2 \right] \right) d(\delta T) d(\delta V) d(\delta N)} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\delta T)^2 \exp \left( -\frac{C_V}{2k_B T^2} (\delta T)^2 \right) d(\delta T)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( -\frac{C_V}{2k_B T^2} (\delta T)^2 \right) d(\delta T)} \\
&= \frac{\left( \frac{2k_B T^2}{C_V} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx}{\left( \frac{2k_B T^2}{C_V} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx} \\
&= \frac{2k_B T^2}{C_V} \frac{\frac{1}{4} \sqrt{\pi}}{\frac{1}{2} \sqrt{\pi}} \\
&= \frac{k_B T^2}{C_V}
\end{aligned}$$

上式中倒数第二个等号可以通过查阅积分表得到，不展开计算。当然由于  $C_V$  的量级为  $C_V \sim N k_B$ ，因此事实上相对涨落为  $\frac{\sqrt{\Delta N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ ，所以在热力学极限下，系统温度的涨落是微不足道的。以类似的手法，我们也可以得到系统的体积涨落和粒子数涨落分别为

$$\Delta V = k_B T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \Delta N = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

粒子数涨落的结果是和巨正则系综中的结果(10.7)一致的。最后，能量涨落可以写为

$$\Delta E = \langle (\delta E)^2 \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} \delta T & \delta V & \delta N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)^2 & \frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial V} & \frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial N} \\ \frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial E}{\partial T} & \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)^2 & \frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial E}{\partial N} \\ \frac{\partial E}{\partial N} \frac{\partial E}{\partial T} & \frac{\partial E}{\partial N} \frac{\partial E}{\partial V} & \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta T & \delta V & \delta N \end{pmatrix} \right\rangle$$

由于关于  $\delta T, \delta V, \delta N$  三个分布是相互独立的，因此所有交叉项都会出现形如  $\langle \delta T \delta V \rangle$  的均值，它们严格为零，这是因为

$$\langle \delta T \delta V \rangle = \langle \delta T \rangle \langle \delta V \rangle \propto \int_{-\infty}^{+\infty} (\delta T) \exp \left( -\frac{C_V}{2k_B T^2} (\delta T)^2 \right) d(\delta T) \int_{-\infty}^{+\infty} (\delta V) \exp \left( -\frac{1}{2k_B} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} (\delta V)^2 \right) d(\delta V)$$

它们的积分核都是奇函数，即它们的分布总是关于  $\delta T = 0, \delta V = 0$  的平均值对称的，因此一次均值一定严格为零。所以能量涨落中同样只有对角项的贡献，我们得到

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)^2 \Delta T + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)^2 \Delta V + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)^2 \Delta N \\ &= k_B T^2 C_V + k_B T p^2 \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} + k_B T \mu^2 \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{aligned}$$

当我们同时约束系统的体积和粒子数保持不变时，那么  $\Delta E$  只剩第一项，此即为在正则系综下的能量涨落(10.2)。而第二项和第三项则分别是由于系统体积涨落和粒子数涨落所带来的能量变动。如果假定系统体积总是保持不变，那么第一项和第三项就正好给出了巨正则系综的能量涨落(10.9)

## 11.2 临界点附近序参量的涨落以及涨落的空间关联

在本节中，我们将对两种经典二级相变体系，即铁磁系统和气液相变系统，在临界点附近序参量的涨落表达进行推导，同时我们考察在临界点附近涨落行为的空间关联情况。

### 11.2.1 铁磁系统：Ginzburg—Landau 模型

在 Sec: 4.3 一节中，我们提到只用单一整体序参量来描述系统相的 Landau 理论是一种平均场理论，这种理论是忽略了空间涨落的。为了分析空间涨落对铁磁系统所带来的影响，我们考虑 Ginzburg-Landau 唯象模型，从中得到关于临界点附近邻域的涨落特征。

为了描述铁磁体序参量的空间涨落，我们需要引入局域序参量—自旋磁矩密度  $M(\mathbf{r})$ 。可以预期，在场点  $\mathbf{r}$  附近的，最一般形式的铁磁体的能量应当包括三项，分别是自旋磁矩自带的能量密度，

自旋磁矩之间的相互作用，以及自旋磁矩和外场的耦合。其中，自旋磁矩自带的能量密度可以用 Landau 相变理论中自由能的序参量展开(4.11)的前几项的局域形式  $a_0 + a_2 M^2(\mathbf{r}) + a_4 M^4(\mathbf{r})$  来表达。自旋磁矩之间的相互作用正比于  $M(\mathbf{r}_i) \cdot M(\mathbf{r})_j = \frac{1}{2}(M(\mathbf{r}_i) - M(\mathbf{r}_j))^2 - \frac{1}{2}M^2(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2}M^2(\mathbf{r}_j)$ ，其中后面两项可以归并到自旋磁矩自带的能量密度中，而第一项可以写成正比于  $(\nabla M(\mathbf{r}))^2$  的形式。而与外场的耦合项可以写为  $h(\mathbf{r}) \cdot M(\mathbf{r})$ ，这里  $h(\mathbf{r})$  是以  $k_B T$  为单位的磁场强度。于是综合来看，整个铁磁体的哈密顿量就可以写为（以  $k_B T$  为单位时）

$$\beta H[M(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \cdot [a_0 + a_2 M^2(\mathbf{r}) + a_4 M^4(\mathbf{r}) + c(\nabla M)^2 + \mu_0 h(\mathbf{r}) \cdot M(\mathbf{r})]$$

本节一般考察无外场的情形，因此哈密顿量可以写为

$$\beta H[M(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \cdot [a_0 + a_2 M^2(\mathbf{r}) + a_4 M^4(\mathbf{r}) + c(\nabla M)^2] \quad (11.3)$$

由所有可能的系统状态构成一个正则系综，正则系综中的每一个系统，由各个空间点  $\mathbf{r}$  上的局域自旋密度  $M(\mathbf{r})$  来标记。因此哈密顿量成为  $M(\mathbf{r})$  的泛函  $H[M(\mathbf{r})]$ ，而配分函数成为对  $M(\mathbf{r})$  的泛函积分

$$Z = \int e^{-\beta H[M(\mathbf{r})]} \mathcal{D}[M(\mathbf{r})]$$

当然，我们可以考察一个平均场的特殊情况。假定无外场并且自旋磁矩密度是空间均匀的，那么哈密顿量就变为

$$\beta H[M] = V[a_0 + a_2 M^2 + a_4 M^4]$$

此时哈密顿量即为在 Landau 相变理论下的自由能形式。而最概然的序参量取值就会回到令此哈密顿量取到极小值的情形，即(4.12)所描述的条件。

接下来回到最一般的情况。由于对无穷多个实空间场点上的自旋磁矩密度做无穷维积分相当困难，我们考虑倒空间的情形。我们假定三维铁磁系统在三个方向上都限域在长度  $L$  的范围内，那么我们可以对自旋磁矩密度展开为傅里叶级数

$$M(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

并且这里有  $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i, n_i = 0, \pm 1 \dots$ 。这里傅里叶展开系数  $M_{\mathbf{k}} \in \mathbb{C}$ 。由于要求  $M(\mathbf{k}) \in \mathbb{R}$ ，因此我们可以将上式两边同时取复共轭，得到

$$M(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}} M_{-\mathbf{k}} e^{i(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}$$

第二个等号仅仅将求和变量从  $\mathbf{k}$  换成了  $-\mathbf{k}$ ，于是我们立刻得到

$$M_{\mathbf{k}}^* = M_{-\mathbf{k}}$$

现在我们需要将上式代入到(11.3)中，我们首先注意到

$$\begin{aligned} \int M^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \frac{1}{L^3} \int \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} M_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} M_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}'} \int e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} M_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}} M_{-\mathbf{k}} \end{aligned}$$

按照相同的原理，我们也将有

$$\int M^4(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{L^6} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} M_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}_1} M_{\mathbf{k}_2} M_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2}$$

最后，让我们来关注下面的式子

$$\begin{aligned} \int (\nabla M)^2 d\mathbf{r} &= \int \left( \nabla \sum_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) \left( \nabla \sum_{\mathbf{k}'} M_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \right) = \int \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (i\mathbf{k}) M_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (i\mathbf{k}') M_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \\ &= - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' M_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 M_{\mathbf{k}} M_{-\mathbf{k}} \end{aligned}$$

将上面的结果代回到(11.3)中，我们就得到

$$\beta H[M(\mathbf{r})] = \beta H[M_{\mathbf{k}}] = a_0 L^3 + \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}}|^2 (a_2 + c\mathbf{k}^2) + a_4 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} M_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}_1} M_{\mathbf{k}_2} M_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2}$$

配分函数从无穷重积分，将变为有限重积分，即

$$Z = \int e^{-\beta H[M_{\mathbf{k}}]} \prod_{\mathbf{k}} d(\operatorname{Re} M_{\mathbf{k}}) d(\operatorname{Im} M_{\mathbf{k}})$$

值得注意的是，我们前面已经声明  $M_{-\mathbf{k}} = M_{\mathbf{k}}^*$ ，这也就意味着  $\operatorname{Re} M_{-\mathbf{k}} = \operatorname{Re} M_{\mathbf{k}}$ ,  $\operatorname{Im} M_{-\mathbf{k}} = -\operatorname{Im} M_{\mathbf{k}}$ ，即  $\mathbf{k}$  与  $-\mathbf{k}$  所对应的积分变量之间存在约束关系，因此实际的积分区域应当比所有  $\mathbf{k}$  可能取值要小一半。我们可以只保留  $k_z \geq 0$  的部分作为积分变量，从而配分函数积分变为

$$Z = \int e^{-\beta H[M_{\mathbf{k}}]} \prod_{\mathbf{k}: k_z \geq 0} dM'_{\mathbf{k}} d\operatorname{Im} M''_{\mathbf{k}}$$

为了方便起见，这里以及本节剩余部分都用  $M'_{\mathbf{k}} = \operatorname{Re} M_{\mathbf{k}}$ ,  $M''_{\mathbf{k}} = \operatorname{Im} M_{\mathbf{k}}$ ，读者需要注意加撇的位置是在  $M$  上还是在下角标的  $\mathbf{k}$  上。

现在，我们考察序参量的傅里叶分量的涨落行为，从而来导出序参量自身在临界点附近的涨落行为。在本节中，我们采用所谓的高斯近似，忽略掉哈密顿量中的序参量四阶项，这意味着忽略不同序参量模式之间的相互作用。在高斯近似下，我们有

$$\beta H = a_0 L^3 + \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}}|^2 (a_2 + c\mathbf{k}^2)$$

于是序参量的某一分量的均值为

$$\begin{aligned} \langle M_{\mathbf{k}} \rangle &= \frac{1}{Z} \int M_{\mathbf{k}} e^{-a_0 L^3} \exp \left( \sum_{\mathbf{k}'} |M_{\mathbf{k}'}|^2 (a_2 + c\mathbf{k}^2) \right) \prod_{k_z \geq 0} dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}} \\ &= \frac{\int M_{\mathbf{k}} e^{-|M_{\mathbf{k}}|^2(a_2+c\mathbf{k}^2)} e^{-|M_{-\mathbf{k}}|^2(a_2+c(-\mathbf{k})^2)} dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}, k'_z \geq 0} \int e^{-|M_{\mathbf{k}'}|^2(a_2+c\mathbf{k}'^2)} e^{-|M_{-\mathbf{k}'}|^2(a_2+c(-\mathbf{k}')^2)} dM'_{\mathbf{k}'} dM''_{\mathbf{k}'}}{\int e^{-|M_{\mathbf{k}}|^2(a_2+c\mathbf{k}^2)} e^{-|M_{-\mathbf{k}}|^2(a_2+c(-\mathbf{k})^2)} dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}, k'_z \geq 0} \int e^{-|M_{\mathbf{k}'}|^2(a_2+c\mathbf{k}'^2)} e^{-|M_{-\mathbf{k}'}|^2(a_2+c(-\mathbf{k}')^2)} dM'_{\mathbf{k}'} dM''_{\mathbf{k}'}} \\ &= \frac{\int (M'_{\mathbf{k}} + iM''_{\mathbf{k}}) \exp(-2(a_2 + c\mathbf{k}^2)(M'^2_{\mathbf{k}} + M''^2_{\mathbf{k}})) dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}}}{\int \exp(-2(a_2 + c\mathbf{k}^2)(M'^2_{\mathbf{k}} + M''^2_{\mathbf{k}})) dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}}} \end{aligned}$$

无论是实部还是虚部，分子的积分核都是一个奇函数，因此最终积分结果一定归零。因此我们就有  $\langle M_{\mathbf{k}} \rangle = 0$ ，从而序参量傅里叶分量的涨落为  $\Delta M_{\mathbf{k}} = \langle M_{\mathbf{k}}^2 \rangle$ 。以和上面几乎完全一致的步骤，我们可以得到

$$\begin{aligned}
\langle |M_{\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{\int (M_{\mathbf{k}}'^2 + M_{\mathbf{k}}''^2) \exp(-2(a_2 + c\mathbf{k}^2)(M_{\mathbf{k}}'^2 + M_{\mathbf{k}}''^2)) dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}}}{\int \exp(-2(a_2 + c\mathbf{k}^2)(M_{\mathbf{k}}'^2 + M_{\mathbf{k}}''^2)) dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}}} \\
&= \frac{\int M_{\mathbf{k}}'^2 \exp(-2[a_2 + c\mathbf{k}^2]M_{\mathbf{k}}'^2) dM'_{\mathbf{k}}}{\int \exp(-2[a_2 + c\mathbf{k}^2]M'_{\mathbf{k}}) dM'_{\mathbf{k}}} + \frac{\int M_{\mathbf{k}}''^2 \exp(-2[a_2 + c\mathbf{k}^2]M_{\mathbf{k}}''^2) dM''_{\mathbf{k}}}{\int \exp(-2[a_2 + c\mathbf{k}^2]M''_{\mathbf{k}}) dM''_{\mathbf{k}}} \\
&= \frac{-\sqrt{\pi} \frac{d}{d[2(a_2 + c\mathbf{k}^2)]} [2(a_2 + c\mathbf{k}^2)]^{-1/2}}{\sqrt{\pi}[2(a_2 + c\mathbf{k}^2)]^{-1/2}\sqrt{\pi}} + \frac{-\sqrt{\pi} \frac{d}{d[2(a_2 + c\mathbf{k}^2)]} [2(a_2 + c\mathbf{k}^2)]^{-1/2}}{\sqrt{\pi}[2(a_2 + c\mathbf{k}^2)]^{-1/2}\sqrt{\pi}} \\
&= \frac{1}{2}(a_2 + c\mathbf{k}^2)^{-1}
\end{aligned} \tag{11.4}$$

在 Landau 理论中，我们知道  $a_2$  被假定为一个与  $(T - T_c)$  线性相关的系数，因此我们记  $a_2 = a'_2(T - T_c)$ ，得到

$$\Delta M_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} [a'_2(T - T_c) + c\mathbf{k}^2]^{-1}$$

我们立刻发现在临界温度附近，自旋磁矩密度的长波分量高度涨落。

接下来我们考察热容行为，为此我们首先写出配分函数的显式表达。

$$\begin{aligned}
Z &= \prod_{k_z \geq 0} \int e^{-a_0 L^3 - 2(a_2 + c\mathbf{k}^2)(M_{\mathbf{k}}'^2 + M_{\mathbf{k}}''^2)} dM'_{\mathbf{k}} dM''_{\mathbf{k}} = e^{-a_0 L^3} \prod_{k_z \geq 0} \int e^{-2(a_2 + c\mathbf{k}^2)M_{\mathbf{k}}'^2} dM'_{\mathbf{k}} \int e^{-2(a_2 + c\mathbf{k}^2)M_{\mathbf{k}}''^2} dM''_{\mathbf{k}} \\
&= \prod_{k_z \geq 0} \frac{\pi}{2(a_2 + c\mathbf{k}^2)}
\end{aligned}$$

我们将  $a_2$  中对  $t = T - T_c$  的线性依赖显式表达出来，得到

$$Z = e^{-a_0 L^3} \prod_{k_z \geq 0} \frac{\pi}{2(a_2 t + c\mathbf{k}^2)}$$

我们可以立刻得到体系的自由能为

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T a_0 L^3 - \frac{1}{2} k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{\pi}{2(a_2 t + c\mathbf{k}^2)}$$

注意这里我们将求和从  $k_z \geq 0$  的倒空间上半空间变成了倒空间全域所有允许模式。从热力学中我们知道

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

于是将自由能表达式代入，我们得到

$$\begin{aligned}
C_V &= -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( k_B T a_0 L^3 - \frac{1}{2} k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{\pi}{2(a_2 t + c \mathbf{k}^2)} \right) \\
&= -T \frac{\partial}{\partial T} \left[ k_B a_0 L^3 - \frac{1}{2} k_B \left( \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{\pi}{2(a_2 t + c \mathbf{k}^2)} - T \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_2}{a_2 t + c \mathbf{k}^2} \right) \right] \\
&= \frac{1}{2} k_B T \left( -2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_2}{a_2 t + c \mathbf{k}^2} + T \sum_{\mathbf{k}} \frac{a_2^2}{(a_2 t + c \mathbf{k}^2)^2} \right) \\
&= \frac{1}{2} k_B T^2 a_2^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(a_2 t + \mathbf{k}^2)^2} - k_B T a_2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{a_2 t + c \mathbf{k}^2}
\end{aligned} \tag{11.5}$$

现在我们假定铁磁体系的尺寸足够大，使得允许模式  $\mathbf{k}$  分布相当集中，以至于求和可以化为在倒空间中的积分。在三维空间中，我们就有

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{1}{2} k_B T^2 a_2^2 \cdot \frac{L^3}{(2\pi^3)} \int \frac{4\pi k^2 dk}{(a_2 t + c k^2)^2} - k_B T a_2 \cdot \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int \frac{4\pi k^2 dk}{a_2 t + c k^2} \\
&= \frac{L^3}{4\pi^2} k_B T^2 a_2^2 \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(a_2 t + c k^2)^2} - \frac{L^3}{2\pi^2} k_B T a_2 \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{a_2 t + c k^2}
\end{aligned}$$

可以看出，各个模式的涨落行为共同决定了铁磁体系的比热。而在长波频段接近转变温度  $T_c$  时的涨落异常发散，将会直接导致铁磁体在临界点邻域的涨落发散。我们可以做一个变量替换  $k = \frac{k'}{\xi}$ ，

这里  $\xi = \sqrt{\frac{c}{a_2 t}} = \sqrt{\frac{c}{a_2(T - T_c)}}$ ，亦有  $a_2 t = \frac{c}{\xi^2}$ ，于是我们得到

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{L^3}{4\pi^2} k_B T^2 a_2^2 \int_0^\infty \frac{k'^2 dk'}{\xi^3(c/\xi^2 + c k'^2/\xi^2)^2} - \frac{L^3}{2\pi^2} k_B T a_2 \int_0^\infty \frac{k'^2 dk'}{\xi^3(c/\xi^2 + c k'^2/\xi^2)} \\
&= \frac{L^3}{4\pi^2} \left( \frac{a_2 T}{c} \right)^2 k_B \int_0^\infty \frac{k'^2 dk'}{(1 + k'^2)^2} \cdot \xi - \frac{L}{2\pi^2} k_B \left( \frac{a_2 T}{c} \right) \int_0^\infty \frac{k'^2 dk'}{1 + k'^2} \cdot \frac{1}{\xi}
\end{aligned}$$

由此，导致比热奇异行为的第一项，可以写成一个常数  $C_0$  和一个物理量  $\xi = \sqrt{\frac{c}{a_2(T - T_c)}}$  的乘积的形式。比热在临界点附近的发散行为，就来源于这一新引入的物理量  $\xi$  在临界点附近的发散。

当然，从(11.5)导出上式，我们是假定了空间是三维的。如果是对任意一个空间维度  $d$  来说，我们将有

$$\begin{aligned}
C_V &\propto \frac{L^d}{2(2\pi^d)} k_B T^2 a_2^2 \int_0^\infty \frac{k^{d-1} dk}{(a_2 t + k^2)^2} - \frac{L^d}{(2\pi)^d} k_B T a_2 \int_0^\infty \frac{k^{d-1} dk}{(a_2 t + c k^2)} \\
&= \frac{L^d}{2(2\pi)^d} \left( \frac{a_2 T}{c} \right)^2 k_B \int_0^\infty \frac{k' dk'}{(1 + k'^2)^2} \cdot \xi^{4-d} - \frac{L^d}{(2\pi)^d} \left( \frac{a_2 T}{c} \right) k_B \int_0^\infty \frac{k'^{d-1} dk'}{1 + k'^2} \cdot \xi^{2-d}
\end{aligned}$$

从这个意义上，我们发现只有当  $d \geq 4$  时，比热行为才不会是发散的。也就意味着在我们可理解的范围内，比热发散是一个必然的结果，并且维度越低，发散的越剧烈。

**Question** 根据汪志诚《热力学与统计物理》的说法，上面的推导是基于顺磁相  $T > T_c$  进行的。那么在上面的推导中，哪里依赖于顺磁相的物理环境？如果是在  $T < T_c$  环境进行推导，会有什么不同？

铁磁体系以局域磁矩密度  $M(\mathbf{r})$  作为序参量，于是我们定义序参量的涨落关联函数为

$$C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \delta M(\mathbf{r}_1) \cdot \delta M(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle [M(\mathbf{r}_1) - \langle M(\mathbf{r}_1) \rangle] \cdot [M(\mathbf{r}_2) - \langle M(\mathbf{r}_2) \rangle] \rangle$$

从直观上，我们是用两个不同空间点序参量偏离系综平均程度的乘积，再取系综平均来定义的。如果两个空间点的序参量偏差是完全统计独立的，那么系综平均以后的结果就会退化为

$$C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \delta M(\mathbf{r}_1) \rangle \cdot \langle \delta M(\mathbf{r}_2) \rangle = 0$$

在这里我们一般只考察结构均匀且各向同性的系统，即系统应当具有平移对称性和旋转对称性，从而关联函数对两空间点的依赖应当退化为  $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ 。本小节我们将试图得到铁磁体系的关联函数。

首先，我们将  $M(\mathbf{r}) - \langle M(\mathbf{r}) \rangle$  转换到倒空间中，展成傅里叶级数，我们有

$$M(\mathbf{r}) - \langle M(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

相应地，就有

$$M_{\mathbf{k}} = \frac{1}{L^{3/2}} \int [M(\mathbf{r}) - \langle M(\mathbf{r}) \rangle] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

由于序参量是实数，因此仍然有  $M_{-\mathbf{k}} = M_{\mathbf{k}}^*$ ，因此我们就有

$$|M_{\mathbf{k}}|^2 = M_{\mathbf{k}} M_{-\mathbf{k}} = \frac{1}{L^3} \iint [M(\mathbf{r}_1) - \langle M(\mathbf{r}_1) \rangle][M(\mathbf{r}_2) - \langle M(\mathbf{r}_2) \rangle] e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

两边取系综平均，得到

$$\begin{aligned} \langle |M_{\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{1}{L^3} \iint \langle [M(\mathbf{r}_1) - \langle M(\mathbf{r}_1) \rangle][M(\mathbf{r}_2) - \langle M(\mathbf{r}_2) \rangle] \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{L^3} \iint C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \iint C(|\mathbf{r}|) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= L^{3/2} C_{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

于是我们就可以逆变换得到

$$C(|\mathbf{r}|) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \langle |M_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

现在，我们需要将  $\langle |M_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$  的形式(11.4)代入其中，并求和化积分，得到

$$\begin{aligned} C(|\mathbf{r}|) &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{2(a_2 + ck^2)} \approx \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{2c} \int \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\zeta^2 + k^2} d\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{2c} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{k^2 e^{ikr \cos \theta}}{\zeta^2 + k^2} \sin \theta dk d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2c} \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{k^2 e^{ikrx}}{\zeta^2 + k^2} dk dx = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2c} \int_0^\infty \frac{k^2}{\zeta^2 + k^2} \cdot \frac{2i \sin kr}{ikr} dk = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cr} \int_0^\infty \frac{k \sin kr}{\zeta^2 + k^2} dk \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cr} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \sin kr}{\zeta^2 + k^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cr} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{ikr}}{(k + i\zeta)(k - i\zeta)} \end{aligned}$$

上面的运算中，我们记  $\zeta = \sqrt{\frac{a_2}{c}}$ 。下面我们引用留数定理，并补充绕上半平面无穷远的环路积分，从而

$$\begin{aligned} C(r) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cr} \operatorname{Im} \oint_C \frac{k e^{ikr}}{(k + i\zeta)(k - i\zeta)} dk = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cr} \cdot \operatorname{Im} 2\pi i \operatorname{Res} \left. \frac{k e^{ikr}}{(k + i\zeta)(k - i\zeta)} \right|_{k=i\zeta} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cr} \operatorname{Im} 2\pi i \frac{i\zeta e^{-\zeta r}}{2i\zeta} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cr} \operatorname{Im} \pi i e^{-\zeta r} = \frac{1}{8\pi c} \frac{e^{-\zeta r}}{r} \end{aligned}$$

我们发现  $\zeta^{-1}$  即为前面我们所定义的  $\xi$ , 我们称  $\xi$  即为所谓的**关联长度**。从关联函数的形式可以看出, 当  $r < \xi$  时, 铁磁体系相距为  $r$  的两场点之间的自旋涨落关联是显著的。而在  $r > \xi$  时, 自旋涨落近乎独立。而当温度逼近临界点  $T \rightarrow T_c$  时, 关联长度  $\xi$  逼近无穷大, 这意味着整个铁磁体系出现了长程关联。而同时, 我们可以立刻发现

$$\xi \sim (T - T_c)^{-1/2}$$

应当指出的是, 尽管 GL 模型部分地将空间涨落找回, 但由于没有考虑到不同模式之间的相互作用, 因此只能给出定性上发散的结果, 但是对奇异行为的描述和实验仍然并不匹配。

### 11.2.2 气液相变的密度涨落

我们利用准热力学理论讨论均匀流体在相变点附近的序参量涨落, 描述气液流体系统的序参量是密度, 即我们需要考察临界点附近粒子数密度  $n(\mathbf{r})$  的涨落。本小节将采用准热力学理论的方式推导。

为简单起见, 我们先假定温度  $T$  是常数, 而系统的总体积  $V$  保持不变, 于是我们发现自由能偏差就有  $\delta F = -S\delta T + \mu\delta N$ , 于是代入到(11.2)中, 我们得到涨落态的几率分布泛函为

$$P[\delta n(\mathbf{r})] = P(\mathbf{0})e^{-\beta\delta F} = P(\mathbf{0})\exp\left(\int [f(\mathbf{r}) - \langle f(\mathbf{r}) \rangle] d\mathbf{r}\right)$$

由于我们已经假定温度  $T$  是常数, 因此自由能偏差  $\delta f(\mathbf{r})$  就可以按照粒子数密度分布  $n(\mathbf{r})$  展开。考虑到数密度分布会随着空间位置的不同而变动, 因此在展开中还应当有关于  $\nabla n$  的项。但同时由于我们认为系统是各向同性的, 因此只允许出现梯度项的偶次幂。因此, 保留展开的最低阶, 我们可以唯象地将自由能变表达为

$$\delta f = \frac{a}{2}[n - \langle n \rangle]^2 - \frac{b}{2}(\nabla n)^2$$

注意由于我们只对数密度进行展开, 因此展开系数  $a, b$  允许依赖于温度, 但不再依赖于数密度  $n$ , 并且要求  $a, b > 0$ , 这是因为稳定态自由能应当极小。同时, 这里的  $\langle n \rangle$  相当于  $\mathbf{r}$  场点处粒子数密度的系综平均。另外, 这里不包含数密度偏差的线性项, 这是因为  $\int [n - \langle n \rangle] d\mathbf{r} = N - N = 0$ 。接下来, 注意到

$$a = \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} = \frac{\partial \mu}{\partial n}$$

从自由能微分关系中可以得到  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ , 得到 Maxwell 关系  $\frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial N}$ , 而又由于  $\mu, p$  均为广延量, 从而  $\mu = \mu(n, T), p = p(n, T)$ , 因此就有

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial V} &= \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial V} = \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial}{\partial V} \frac{N}{V} = \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{-N}{V^2} \\ \frac{\partial p}{\partial N} &= \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial N} = \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial}{\partial N} \frac{N}{V} = \frac{\partial p}{\partial n} \frac{1}{V} \end{aligned}$$

我们可以得到  $\frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{1}{n} \frac{\partial p}{\partial n}$ , 于是我们就有

$$a = \frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{1}{n} \frac{\partial p}{\partial n}$$

由于在相变点处有  $\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T = 0$ , 因此在临界点  $T_c$  处, 系数  $a$  归零。Landau 唯象地将系数  $a$  对温度的依赖写为  $a(T) = a_0(T - T_c)$  的线性依赖形式。

接下来, 仿照铁磁系统的处理方式, 对数密度偏差做傅里叶变换, 即令  $n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ , 于是立刻可以得到

$$\delta F = \int \delta f d\mathbf{r} = \frac{a}{2} \int [n - \langle n \rangle]^2 d\mathbf{r} - \frac{b}{2} \int (\nabla n)^2 d\mathbf{r} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} (a + bq^2) |n_{\mathbf{q}}|^2$$

从而我们就能得到, 涨落态的几率分布为

$$P[\delta n(\mathbf{r})] = P(\mathbf{0}) \exp \left( -\frac{\beta}{2V} \sum_{\mathbf{q}} (a + bq^2) |n_{\mathbf{q}}|^2 \right) = P(\mathbf{0}) \prod_{\mathbf{q}} \exp \left( -\frac{\beta}{2V} (a + bq^2) |n_{\mathbf{q}}|^2 \right)$$

$P(\mathbf{0})$  可以由归一化条件来确定。于是我们就能给出

$$\begin{aligned} \langle |n_{\mathbf{q}}|^2 \rangle &= \frac{\prod_{\mathbf{q}'} \int |n_{\mathbf{q}'}|^2 \exp \left( -\frac{\beta}{2V} (a + bq^2) |n_{\mathbf{q}'}|^2 \right) d\mathbf{n}_{\mathbf{q}'} }{\prod_{\mathbf{q}} \int \exp \left( -\frac{\beta}{2V} (a + bq^2) |n_{\mathbf{q}}|^2 \right) d\mathbf{n}_{\mathbf{q}}} = \frac{\int |n_{\mathbf{q}}|^2 \exp \left( -\frac{\beta}{2V} (a + bq^2) |n_{\mathbf{q}}|^2 \right) d\mathbf{n}_{\mathbf{q}}}{\int \exp \left( -\frac{\beta}{2V} (a + bq^2) |n_{\mathbf{q}}|^2 \right) d\mathbf{n}_{\mathbf{q}}} \\ &= \frac{V k_B T}{a + bq^2} \end{aligned}$$

(最后一个等号的计算请读者自行完成)

和铁磁系统一样, 我们定义气液流体系统的序参量涨落关联函数

$$C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \delta n(\mathbf{r}_1) \cdot \delta n(\mathbf{r}_2) \rangle$$

同样, 由于我们考虑的是均匀各向同性流体, 就可以预期  $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ 。

接下来, 我们将序参量偏差展成傅里叶级数

$$n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

于是我们就有

$$n_{\mathbf{q}} = \int [n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

并且由于  $n(\mathbf{r})$  是实序参量, 因此傅里叶分量就应当满足  $n_{\mathbf{q}}^* = n_{-\mathbf{q}}$ 。于是我们立刻就能得到

$$\langle |n_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \iint \langle [n(\mathbf{r}_1) - \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle][n(\mathbf{r}_2) - \langle n(\mathbf{r}_2) \rangle] \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = V \int C(|\mathbf{r}|) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

因此我们可以得到

$$C(r) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \langle |n_{\mathbf{q}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \frac{k_B T}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{a + bq^2} = \frac{k_B T}{Vb} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{\zeta^2 + k^2} = \frac{k_B T}{(2\pi)^3 b} \int \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{\zeta^2 + k^2} d\mathbf{q}$$

这一积分模式和在铁磁体中的完全一致, 最终可以得到

$$C(r) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3 b} \cdot \frac{2\pi^2}{r} e^{-\zeta r} = \frac{k_B T}{4\pi b} \frac{e^{-\zeta r}}{r}$$

这里关联长度  $\zeta^{-1} = \xi = \sqrt{b/a} = \sqrt{\frac{b}{a_0(T - T_c)}}$ 。我们发现气液流体系统和铁磁系统一样，关联函数都以 e 指数的形式衰减，同时关联长度都会在临界点  $T_c$  时出现发散。同样地，具体的奇异行为和实验上有定量上的差异。我们后续会发现 Landau 理论所预言的奇异行为幂律总是和平均场的预言一致，这会再次印证 Landau 理论是一种平均场近似的结果。

## 11.3 布朗运动

在液体系统中的宏观微小粒子会不停地做疑似无规则的运动。后来，爱因斯坦、郎之万等人证明这一系统内微小粒子的运动确实是无规则的。在本节中我们将会从三个角度出发对布朗颗粒的随机运动做出描述，并研究布朗颗粒的扩散行为。

### 11.3.1 朗之万方程

一个布朗颗粒在水面上，水平方向上的动力学方程可以写为

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + X(t)$$

第一项是来自流体本身的凝滞阻力，作为阻力应当是和布朗颗粒的速度线性依赖的。而第二项是一个涨落力，可能来源于布朗颗粒与周围分子的直接碰撞，以及其他可能的外界因素。但无论来源于何，它都具有随机性质，即涨落力的时间依赖不具有显式的解析形式。

为了考察其扩散行为，我们在方程两边同时乘以  $x$ ，于是我们有

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} m \frac{d^2x^2}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \stackrel{!}{=} -\alpha x \frac{dx}{dt} + xX(t) = -\frac{1}{2} \alpha \frac{dx^2}{dt} + xX(t)$$

即有

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2x^2}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{1}{2} \alpha \frac{dx^2}{dt} + xX(t)$$

此即为一个布朗颗粒所满足的随机微分方程。现在我们假设有大量相同的布朗颗粒，并且这些布朗颗粒彼此之间近独立，从而我们可以对每个布朗颗粒所满足的随机微分方程两侧对粒子做平均，得到

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} - \langle m \dot{x}^2 \rangle = -\frac{1}{2} \alpha \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} + \langle x X(t) \rangle$$

由于涨落力和粒子的位置一定是无关的，因此一定有  $\langle x X(t) \rangle = \langle x \rangle \langle X(t) \rangle$ 。而涨落力我们当然预期  $\langle X(t) \rangle = 0$ ，因此随机微分方程对粒子平均以后，涨落项被平均掉了。另外，我们可以认为所有布朗颗粒构成满足纯粹经典统计的 Boltzmann 系统，因此有

$$\langle m \dot{x}^2 \rangle = 2 \langle T \rangle = k_B T$$

因此最终我们有

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} + \frac{\alpha}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = k_B T$$

或者改为更标准的形式

$$\frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2k_B T}{m}$$

这里我们令  $\tau = \frac{m}{\alpha}$ 。我们选取初始条件  $\langle x^2(t=0) \rangle = 0, \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} \Big|_{t=0} = 0$ , 就能解得<sup>1</sup>

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{2k_B T \tau^2}{m} \left[ \frac{t}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau}) \right]$$

从这个解形式中也可以看出我们所定义的  $\tau$  本身即具有弛豫时间的意味。当观测时刻  $t$  远远小于弛豫时间时，我们将有

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{2k_B T t^2}{m} = \langle \dot{x}^2 \rangle t^2$$

说明在短时极限下是符合非随机性力学运动的结果的，但一般这个时间远远小于正常的观测尺度。而在  $t \gg \tau$  时，将有

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{2k_B T \tau}{m} t \equiv 2Dt \quad (11.6)$$

最后值得说明的是，在原始实验中并没有大量的布朗颗粒，而是等时间间距地观测了不同时刻同一布朗颗粒所在的位置。利用长时平均等于系综平均的统计假设，对一个布朗颗粒的多次观测结果就构成了统计系综。这里我们定义了所谓的扩散系数  $D = \frac{k_B T \tau}{m}$ 。

### 11.3.2 扩散行为

本节从第二个角度对布朗运动进行描述，我们将说明布朗颗粒的运动行为是一种扩散现象。为此我们要引入两个物理量，首先是  $t_0$  时刻下布朗颗粒的密度分布  $n(x, t_0)$ (方便起见，这里仍然假设布朗颗粒只有一个自由度)，另一个是布朗颗粒的转移几率  $f(x, t_0)$ ，它代表一个初始时刻处于原点的布朗颗粒，在经过  $t_0$  时刻后来到  $x$  位置的几率。由此，我们可以立刻给出

$$n(x, t_0 + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - x', \tau) n(x', t_0) dx' = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \tau) n(x - \xi, t_0) d\xi \quad (11.7)$$

即粒子在  $t_0 + \tau$  时刻在  $x$  处的密度，相当于在这一时刻以前  $\tau$  时间点上，所有位置上的粒子转移到这一点上的可能性之和。显然我们可以预期如下两件事情：其一，转移几率应当是归一的，即有

$$\int f(x, t) dx = 1$$

另一方面，布朗颗粒的转移应当是左右对称的，从而应当有

$$f(x, t) = f(-x, t)$$

我们考虑  $\tau$  很小，从而左侧可以对时间进程  $\tau$  展开

$$n(x, t_0 + \tau) = n(x, t_0) + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \dots$$

---

<sup>1</sup> 我不会解，就直接抄答案了)

(11.7)的积分中, 由于时间进程  $\tau$  很小, 我们认为只有靠近  $x$  的位置对积分起到主要贡献, 因此我们将积分中的密度分布函数  $n(x - \xi, t)$  关于空间偏移量  $\xi$  展开, 得到

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \tau) n(x - \xi, t_0) d\xi &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \tau) \left[ n(x, t_0) - x' \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2} x'^2 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right] \\ &= n(x, t_0) \int_{-\infty}^{+\infty} f(x', \tau) dx' - \frac{\partial n}{\partial x} \int \xi f(\xi, \tau) d\xi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 f(\xi, \tau) d\xi \\ &= n(x, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \xi^2 + \dots \end{aligned}$$

最后一条等号用到了作为转移几率函数的  $f(x, t)$  的两个性质。因此, 将(11.7)左侧和右侧的展开结果联立, 我们立刻可以得到

$$\tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \dots \stackrel{!}{=} \frac{\bar{\xi}^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \dots$$

对时间的展开保留到一阶, 对空间的展开保留到二阶, 我们就会得到一个扩散偏微分方程

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\bar{\xi}^2}{2\tau} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0$$

从而扩散系数  $D(t) = \frac{\bar{\xi}^2}{2\tau} = \frac{\bar{\xi}^2}{2(t - t_0)}$ , 一般而言可以取  $t_0 = 0$ , 从而有  $D(t) = \frac{\bar{\xi}^2}{2t}$ . 这也就意味着  $\bar{\xi}^2 = 2Dt$ , 得到了和上一节(11.6)相同的结果。值得注意的是这种观点不能给出  $D$  的决定式子, 并且虽然这里记为  $D(t)$ , 但事实上应当是和时间无关的, 这一点我们已经在上一节中有所说明, 并以此指出  $\bar{\xi}^2$  随时间线性增加。

接下来, 我们将  $n(x, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - x', \tau) n(x', 0) dx'$  代入到上式中, 从而得到

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - x', \tau) n(x', 0) dx' - D(t) \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - x', \tau) n(x', 0) dx'$$

值得注意的是, 在积分核中  $n(x', 0)$  均不是微分变量, 从而我们将有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\partial f}{\partial t} - D(t) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right] n(x', 0) dx' \stackrel{!}{=} 0$$

这意味着转移几率同样将满足

$$\frac{\partial f}{\partial t} - D(t) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0$$

这一偏微分方程具有一个普遍解

$$f(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x', 0) e^{-(x-x')^2/4Dt} dx'$$

在初始时刻, 粒子仍然处在原点, 因此在初始时刻下的转移几率就应当是一个关于当前粒子位置的 delta 函数形式, 即  $f(\xi, 0) = \delta(\xi)$ 。在这样的物理考虑下, 我们可以得到

$$f(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

### 11.3.3 随机行走

最后，我们试图从随机行走的角度来理解这一现象。我们只考虑一维情形，并且假定每一步随机行走的步长为  $\lambda$ 。在随机行走中，向左迈步和向右迈步的几率相同。记在  $N$  步随机行走中，有  $N_1$  步向右， $N_2$  步向左，于是在行走  $N$  步后粒子的位置为  $x = (N_1 - N_2)\lambda \equiv m\lambda$ ，这里记  $m = N_1 - N_2$ 。

如果我们已经声明有多少步向右，有多少步向左，但哪一步向右哪一步向左没有规定，那么在每一步向右和向左的选择所构成的决策序列就有  $\frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$  种可能。如果我们仅仅确定随机行走的步数，那么这种决策序列将有  $2^N$  种可能（每一步都有两种可能），从而在  $N$  步随机行走中，向右行走了  $N_1$  次的几率为

$$P_N(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \cdot \frac{1}{2^N}$$

或者我们用  $m$  来表达为

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+m)\right]! \left[\frac{1}{2}(N-m)\right]!}$$

# 第十二章 格点自旋统计模型简介 \*

## 12.1 Mean Field Theory of Ising model

我们来研究单轴各向异性铁磁体的 Ising model，这一模型的整体哈密顿量可以被如下表示

$$H\{\sigma_i\} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \sigma_i$$

这里第一个求和号对所有的最近邻格点  $i, j$  进行，每个格点的自旋变量  $\sigma_i = \pm 1$ ，从而系统的总能量取决于这  $N$  个自旋的取向。于是在正则系综下，Ising model 的配分函数为

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta E\{\sigma_i\}} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left( \beta J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta \mu \sum_i \sigma_i \right)$$

由于对  $\sigma_i$  的求和是独立进行的，因此系综的配分函数总共有  $2^N$  个可能的位形，因此我们直接利用这一配分函数来求解是相当困难的。

为此我们引入平均场方法。首先我们注意到能量的形式可以被改写为

$$E = -\mu B \sum_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

那么可以认为，作用在自旋  $i$  的某种力为

$$-\frac{\partial E}{\partial \sigma_i} = \mu B + \sum_j J_{ij} \sigma_j$$

第一项相当于是外场，第二项来自近邻自旋对自旋  $i$  的作用。从而作用于  $i$  的一个等效场为

$$B_i = B + \frac{1}{\mu} \sum_j J_{ij} \sigma_j$$

由于作用在格点  $i$  上的等效场存在系综涨落，于是我们可以将这一涨落抹去，直接用它的系综平均来代替，即

$$\langle B_i \rangle = B + \frac{1}{\mu} \sum_j J_{ij} \langle \sigma_j \rangle = B + \frac{Jz}{\mu} \langle \sigma_i \rangle$$

这里最后一个等号是考虑到了各个格点上自旋系综平均的空间平移对称，因此事实上这一系综平均是一个和格点指标无关的量，从而我们就有

$$\langle B \rangle = B + \frac{Jz}{\mu} \langle \sigma \rangle$$

在这样的平均场近似下，整个自旋系统的能量为

$$E = -\mu_B B \sum_i \sigma_i$$

从而配分函数就可以被改写为用平均场近似代替的形式

$$Z = \prod_i \sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta \mu_B \langle B \rangle \sigma_i} \equiv Z_1^N$$

这里  $Z_1 = \sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta \mu_B \langle B \rangle \sigma_i} = e^{\beta \mu_B \langle B \rangle} + e^{-\beta \mu_B \langle B \rangle} = 2 \cosh(\beta \mu_B \langle B \rangle)$ 。于是我们就可以给出

$$m = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial B} = N \mu_B \tanh(\beta \mu_B \langle B \rangle)$$

另一方面，由于  $m = N \mu_B \langle \sigma \rangle$ ，从而我们就得到

$$\langle \sigma \rangle \stackrel{!}{=} \tanh(\beta \mu_B \langle B \rangle)$$

在无外场时带入平均场，我们得到一个超越方程

$$\langle \sigma \rangle \stackrel{!}{=} \tanh(\beta J z \langle \sigma \rangle)$$

显然，当  $\beta J z < 1$  时，该方程只有  $\langle \sigma \rangle = 0$  一个解，这一个解对应  $m = N \mu_B \langle \sigma \rangle = 0$  的无序相。而在  $\beta J z > 1$  时，存在三个解，其中有两个位置的非零解，将会给出非零的  $m$  数值，意味着系统来到有序相。从而可以确定  $T_c = \frac{J z}{k_B}$  成为它在平均场下的转变温度。

## 第十三章 相变理论与重整化群 \*



# 第十四章 气体动理论 (非平衡态统计初步)\*

从统计物理一开始，我们便将目光着眼于所谓的平衡态以上。我们所探讨的从一开始，就是在系统达到平衡态以后所给出的统计性质。无论在给定系统下对粒子所处单体态所做的近独立粒子统计，还是在确定宏观条件下对系统所处的量子态所做的系综统计，都建立在这一基础上。然而仅仅只有平衡态统计，还有一些常见的物理现象无法得到很好的解释。其中最典型的就是输运过程，显然输运是一种多粒子行为，有效的描述需要依赖于多粒子统计。然而描述它的动力学行为，显然不能假定系统在每一个时间截面上都处在平衡态，否则系统不会出现定向的演化。

在本章中，我们将要从稀薄气体系统中，介绍非平衡态统计的初步理论。我们将要说明如何在 Boltzmann 的描述框架下来描述输运过程，以及如何从统计物理的角度来理解热现象的不可逆性。

## 14.1 弛豫时间近似

### 14.1.1 具有短程相互作用的经典稀薄气体

首先我们要明确的是，在本章中我们对非平衡态统计的讨论限于气体动理论的范畴，描述的对象只适用于只有短程相互作用的经典稀薄气体。

作为经典气体，这意味着我们在前面所引用的经典极限条件(8.7)仍然成立，于是气体的所有单体量子态都可以用在相空间中的相点  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  来描述，分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  即为在  $t$  时刻相点  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  被占据的粒子数。

其次，由于我们考虑的气体是稀薄气体，并且已经假定相互作用是短程的，因此从统计上讲，分子之间的平均距离  $\bar{r}$  总是要远远大于相互作用的力程  $d$ 。因此，气体分子在大部分时间仍然可以视为在自由运动。另外一方面，由于气体分子非常稀薄，因此出现多体碰撞的机会也就远远小于二体碰撞。本身气体分子大部分时间都视为自由运动，二体碰撞的几率已经相当低了，而多体碰撞相比二体碰撞几率更低，因此我们完全可以将多体碰撞过程完全忽略。

但值得指出的是，尽管大部分时间气体分子是在自由运动，但研究非平衡性质时，考虑气体分子之间相互作用的具体机制仍然是必要的。这是因为非平衡态的刻画是与时空相关的，而这种随时空的相关性就和粒子之间的具体碰撞机制有关。

### 14.1.2 漂移项的计算与弛豫时间近似

在经典极限条件被满足的条件下，粒子的状态分布可以用以单粒坐标  $\mathbf{r}$ ，单粒子速度  $\mathbf{v}$  以及时间  $t$  作为自变量的分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ，可以用来描述在时间  $t$  时占据单体态  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  相点的粒子数密度。在非平衡态下，这一分布仍然会随着时间发生变动，因此我们感兴趣的是某一个确定单体

态  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  下分布函数的时间演化  $\frac{\partial f}{\partial t}$  行为。为此，我们首先需要讨论有哪些因素可能会使得  $f(t)$  出现变化。

如果我们想象各个粒子占据的相点成为某种流体，那么分布函数  $f$  显然就构成了这一相空间中的流体密度场。而使得分布（密度）出现变化有两种因素，分别是从我们考察的相空间区域边界流入的部分，以及从相空间内部凭空产生的部分。在连续介质力学中，如果流体是不可压缩的，那就没有凭空产生的“源”部分。而如果是可压缩的，那么一般的连续介质方程可以被书写为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = f_0$$

这里  $\nabla \cdot \rho \mathbf{v}$  即为从区域边界流入的部分，而  $f_0$  即为区域内凭空产生的部分。

在相空间的语言中，这一从边界流入的部分，即为粒子感受到外场时，粒子具有的加速度使得粒子的坐标和速度发生改变，从而从相空间的某一区域来到我们考察的相点  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  附近。而凭空出现在  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  的粒子，则应当来自于和其他粒子之间出现的碰撞所导致的。由于外场贡献的  $\frac{\partial f}{\partial t}$  我们称之为漂移项，由于碰撞而贡献的  $\frac{\partial f}{\partial t}$  我们称之为碰撞项。

在本小节我们先讨论漂移项的贡献。在相空间中坐标应当为  $\mathbf{r} \oplus \mathbf{v}$ ，因此它们所对应的切丛坐标应当为  $\mathbf{v} \otimes \dot{\mathbf{v}}$ 。而与此同时，相空间中的梯度  $\nabla$  应当被修改为  $\nabla_{phase} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_{v_i} \frac{\partial}{\partial v_i}$ ，因此由漂移项贡献的  $\frac{\partial f}{\partial t}$  即为

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_d = -\nabla_{phase} \cdot (f \mathbf{v} \oplus \dot{\mathbf{v}})$$

到目前为止的处理方式和我们在导出刘维尔定理时一致，于是我们可以将其展开书写在相空间中的坐标子空间和速度子空间中，可以得到

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_d = -(\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (f \mathbf{v} + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (f \dot{\mathbf{v}}))) = -(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + f \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + f \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v})$$

首先，比较巧妙的一点是坐标子空间的切丛空间本身即为相空间的速度子空间，这两个子空间彼此之间是直和关系，并无关联，因此我们应当有

$$\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \dot{\mathbf{v}} = 0$$

另一方面，我们定义单位质量受力为  $\mathbf{F} = \dot{\mathbf{v}}$ ，然后我们考察  $\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F}$ 。在一般的问题中，往往施加给系统的外力是重力和电磁力。粒子所受的重力显然是和粒子的速度  $\mathbf{v}$  无关的，而电磁力应当有

$$\mathbf{F} = \frac{q}{m} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

简单地计算也会发现电磁力也和粒子的速度  $\mathbf{v}$  无关。因此，如果系统感受到的外力是和受力物体的速度无关的，那么总是应当有

$$\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F} = 0$$

因此，最终漂移项被简化为

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_d = -(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f)$$

### 14.1.3 碰撞项的弛豫时间近似

在讨论不可逆热力学时，我们已经介绍了局域平衡的概念。粒子之间的碰撞是使得系统能够达到平衡的机制（这一点我们将在后面 H 定理中讨论），因此如果宏观系统达到平衡的弛豫时间远远小于各个空间点小区域达到局域平衡的弛豫时间，我们就可以认定局域平衡近似成立。例如对于非简并的 Boltzmann 气体，在局域平衡近似下，粒子的分布函数为

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m\beta(\mathbf{r}, t)}{2\pi} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\beta(\mathbf{r}, t)}{2} [\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)]^2 \right)$$

在局域平衡下，宏观强度量  $n, T$  以及速度常量  $\mathbf{v}_0$  都变成了时变场量，但在形式上仍然服从 Maxwell 分布。于是当分布函数  $f$  偏离局域平衡分布形式  $f_0$  时，粒子之间的碰撞就会使得这种偏离迅速减小。由此，我们可以假设

$$\left( \frac{\partial f - f_0}{\partial t} \right)_c = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

这里  $\tau_0$  即为局域平衡的弛豫时间，而  $f_0$  一般是初始时刻的局域平衡分布函数。由此我们最终得到 Boltzmann 方程的弛豫时间近似形式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = -\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{\tau}$$

## 14.2 金属的电导率

我们借用弛豫时间近似，来举一个重要的输运示例，即在金属中的电输运过程。我们只考虑一种简单的情况，即温度和密度分布均是均匀的自由电子气，在外加匀强弱静电场  $\mathbf{E}$  作用下电流的稳恒分布，即此时的温度和密度都不是空间场量，而外界电场也是恒定的。因此，电子的局域平衡分布应当服从标准 FD 分布，在相空间上应当写为

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu)} + 1}$$

这里根据自由电子模型，有  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ 。在弛豫时间近似下，我们有  $\mathbf{F} = -\frac{e}{m}\mathbf{E}$ ，而在均匀稳恒状态下，我们又应当同时要求分布函数  $f$  和空间位置无关，因此我们就有

$$-\frac{e}{m}\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = -e\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (14.1)$$

由于我们已经假定外电场相当弱，因此在等式左边可以用  $f_0$  来代替  $f$ ，从而得到

$$-e\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_0 = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

方便起见，我们可以将其改成在能量空间的微分形式，即有

$$-e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -e\mathbf{E} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

从而我们得到

$$f = f_0 + \tau \cdot \left( e\mathbf{E} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) = f_0 + \frac{\tau e}{m} \mathbf{E} \cdot \mathbf{p} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (14.2)$$

这个分布函数解相当于视(14.1)为一个关于  $f$  的自治方程，并求了一级近似解，到这级近似，也相当于选取了关于  $\mathcal{E}$  的线性响应部分。

有了分布函数，我们就能给出响应外电场的电流密度。此时，电子在相空间中的分布函数由(14.2)给出，因此我们可以给出单位体积内的电流密度为

$$\mathbf{j} = -e \cdot \int \frac{\mathbf{v} \cdot 2f}{h^3} d^3\mathbf{p}$$

上式相当于遍历相空间中的每一个单体态  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ，占据每一个单体态的上的两个电子，都会提供  $-e\mathbf{v}$  的电流密度，因此总的电流密度应当遍历所有的电子并将其加和，而相格上是否占据电子将按照  $f$  的分布函数来决定。我们将  $f$  函数的具体形式代入，可以得到

$$\mathbf{j} = -\frac{2e}{h^3} \int \mathbf{v} \left( f_0 + \frac{\tau e}{m} \mathcal{E} \cdot \mathbf{p} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d^3\mathbf{p} = -\frac{2e}{h^3} \left( \int \mathbf{v} f_0(\mathbf{p}) d^3\mathbf{p} + \frac{1}{3} e \mathcal{E} \int \tau(\mathbf{p}) v^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3\mathbf{p} \right)$$

这里我们用到了  $\mathbf{v} \cdot (\mathcal{E} \cdot \mathbf{v}) = \frac{1}{3} \mathcal{E} v^2$ ，这一公式的成立需要假定金属是各向同性的。值得注意的另一点是，第一项为

$$\int \mathbf{v} \cdot \frac{1}{\exp\left(-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2\right) + 1} d^3\mathbf{p} = 0$$

由于  $f_0(\mathbf{p})$  是偶函数，因此在没有外场激发下，自由电子气不会激发出电流。从而我们有

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{2e^2 \mathcal{E}}{3h^3} \int \tau(\mathbf{p}) v^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3\mathbf{p} = -\frac{e^2 \mathcal{E}}{3} \int \tau(\varepsilon) v^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{e^2 \mathcal{E}}{3m} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \frac{2\varepsilon}{m} D(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \\ &= -\frac{2e^2 \mathcal{E}}{3m} \int_0^\infty \varepsilon \tau(\varepsilon) D(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \end{aligned}$$

这里用到了  $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ ，并且在  $D(\varepsilon)$  计入自旋贡献，因此从第二个等号开始收进一个因子  $\frac{2}{h^3}$ 。在零温下， $f_0(\varepsilon)$  会成为一个阶跃函数  $\Theta(\mu - \varepsilon)$ ，因此零温极限下我们有

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \mu)$$

从而我们将得到

$$\mathbf{j} = \frac{2e^2 \mathcal{E}}{3m} \mu \tau(\mu) D(\mu)$$

如果我们考虑的是三维电子气，那么我们就有

$$D(\varepsilon) = 2 \times \frac{V}{8\pi^3} \cdot 4\pi \left( \frac{2m\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} = \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

并且有

$$n = \int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \mu^{3/2} = \frac{2}{3} D(\mu) \mu$$

因此我们得到

$$\mathbf{j} = \frac{2e^2}{3m} \cdot \frac{3n}{2} \tau(\mu) \mathcal{E}$$

根据电导率的定义，我们就可以得到

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_f}{m}$$

在这里，由于我们将碰撞项的具体信息都抹去了，因此我们引入了一个模糊的名为弛豫时间的概念。目前为止，弛豫时间如何计算仍然是一个黑箱子，如何处理这一项仍然需要更精细地考察碰撞项。

## 14.3 Boltzmann 积分微分方程

前面我们对碰撞项采用弛豫时间近似，可以对金属电导率给出一个近似结果。在本节中，我们将直面碰撞项的黑箱子，从而给出 Boltzmann 输运方程的原始形式。为此，我们首先需要直观地了解一下分子的经典碰撞进行了怎样的过程，在本节中，我们假定“碰撞”即为字面意义的刚性碰撞，即假定气体分子是刚性小球，它们所赋予外界的势场都是以自身半径  $d$  为边界的无限高球势垒。

### 14.3.1 二体弹性碰撞

我们首先一般性的考察两个刚性分子的碰撞。设有两个球形粒子，它们的质量分别为  $m_1, m_2$ ，碰撞前的速度分别为  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ 。确定它们的相对方向是有益的，我们用从  $m_1$  指向  $m_2$  粒子方向上的一个单位矢量  $\mathbf{n}$  来标记这一方向。现在，我们需要考察在碰撞以后，两个分子的速度  $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$ ，根据力学守恒律，显然应当有动量守恒和能量守恒

$$\begin{aligned} m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 &= m_1 \mathbf{v}'_1 + m_2 \mathbf{v}'_2 \\ \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 &= \frac{1}{2} m_1 v'_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v'_2^2 \end{aligned}$$

简单起见，我们不妨假设碰撞是对心的，从而  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{v}'$  都和  $\mathbf{n}$  方向平行或反平行，因此以下方程也应当是成立的

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_1 &= \mathbf{v}_1 + \lambda_1 \mathbf{n} \\ \mathbf{v}'_2 &= \mathbf{v}_2 + \lambda_2 \mathbf{n} \end{aligned}$$

我们将上述  $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$  的表达代回到能动量守恒方程，就可以得到

$$\begin{aligned} m_1 \lambda_1 &= -m_2 \lambda_2 \\ m_1 [(\lambda_1 \mathbf{n} + 2\mathbf{v}_1) \lambda_1 \mathbf{n}] &= -m_2 [(\lambda_2 \mathbf{n} + 2\mathbf{v}_2) \lambda_2 \mathbf{n}] \end{aligned}$$

上式我们以  $m_1, m_2$  为公因子进行了重新整理，于是我们可以用下式和上式做比，从而得到另一个关系式

$$\lambda_1 \mathbf{n} + 2\mathbf{v}_1 = \lambda_2 \mathbf{n} + 2\mathbf{v}_2$$

从而我们得到

$$\lambda_1 - \lambda_2 = 2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}$$

将其与  $m_1\lambda_1 + m_2\lambda_2 = 0$  联立，可以轻易解得

$$\begin{cases} \lambda_1 = \frac{2m_2}{m_1 + m_2}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \\ \lambda_2 = -\frac{2m_1}{m_1 + m_2}(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \end{cases}$$

于是我们就能得到

$$\begin{cases} \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \cdot \mathbf{n} \\ \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \cdot \mathbf{n} \end{cases}$$

这给出了以  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$  为初始速度，由  $m_1$  撞向  $m_2$ （碰撞方向为  $\mathbf{n}$ ）时，碰撞以后两粒子的速度矢量。我们从中可以得到一些结论。首先，我们注意到碰后相对速度为

$$\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 - 2[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] \cdot \mathbf{n} \quad (14.3)$$

因此相对速度的大小为

$$(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1)^2 = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2 + 4[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}]^2 - 4[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}][(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}] = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2$$

即碰撞前后，粒子相对速度的大小始终保持不变。而与此同时，如果我们对(14.3)两边在  $\mathbf{n}$  方向上投影，就会得到

$$(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n} = -(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n} \quad (14.4)$$

即在碰撞前后，两个粒子的相对速度方向会反向。由此我们也可以得到另一个结论，即

$$\begin{cases} \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}'_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})] \cdot (-\mathbf{n}) \\ \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot (-\mathbf{n})] \cdot (-\mathbf{n}) \end{cases}$$

此式意味着初始速度为  $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$  时，以  $m_2$  撞向  $m_1$  时，碰撞以后的速度恰好是  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ 。这一碰撞过程  $(\mathbf{v}', \mathbf{v}, -\mathbf{n})$  是碰撞  $(\mathbf{v}, \mathbf{v}', \mathbf{n})$  的反碰撞过程。而进一步化简可以发现，反碰撞过程的速度以来关系和正碰撞完全一致，即

$$\begin{cases} \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}'_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n}] \cdot \mathbf{n} \\ \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}[(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n}] \cdot \mathbf{n} \end{cases} \quad (14.5)$$

### 14.3.2 碰撞项与 Boltzmann 积分微分方程的导出

我们现在考虑这样的一种情形。我们在空间场点  $\mathbf{r}$  处锁定一个粒子  $m_1$ ，它的速度为  $\mathbf{v}_1$ 。以它的质心为参考系，我们考察在  $dt$  时间内会有多少个粒子与它碰撞，使得它的速度从  $\mathbf{v}_1$  突变到另一个速度  $\mathbf{v}'_1$ 。这将会使得该粒子从相空间区域  $d\Omega$  中突然消失，也就对应我们在第一节所给出的“源”项。

为了方便讨论，我们假定这个半径  $r_1$ ，质量  $m_1$  的粒子在自己的质心系下是一个被定死的背景，而另外一种半径为  $r_2$ ，质量  $m_2$  的粒子在实空间中分布，而在相空间中它的分布函数为  $f_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$ 。我们考察  $d\Omega$  立体角方向，这个径向被我们记为  $\mathbf{n}(\Omega)$ 。在这个区域和  $m_1$  发生碰撞，就限制  $m_2$  粒子的位置必须在  $(r_1 + r_2)^2 d\Omega$  的球壳微元上。在  $dt$  时间内，速度为  $\mathbf{v}_2$  能够与  $m_1$  粒子在  $\Omega$  方向上发生碰撞的  $m_2$  粒子数为

$$dN(\mathbf{v}_2, \Omega) = f_2 d\mathbf{v}_2 \cdot (\mathbf{v}_{21} \cdot \mathbf{n}(\Omega)) (r_1 + r_2)^2 d\Omega dt$$

这里  $(\mathbf{v}_{21} \cdot \mathbf{n}(\Omega))(r_1 + r_2)^2 d\Omega dt$  给出了可以与  $m_1$  碰撞的  $m_2$  粒子在坐标空间中的区域，也就是相空间中的坐标子空间所对应的区域。由于这里采用了  $m_1$  的质心系，因此实际上采用了  $\mathbf{v}_{21} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$  的相对速度。因此所有能够与  $m_1$  碰撞的  $m_2$  粒子总数即为对  $m_2$  粒子速度  $\mathbf{v}_2$  以及所有碰撞方向  $\Omega$  进行遍历，从而得到在单位时间内所有和这一特定  $m_1$  发生碰撞的  $m_2$  粒子总数为

$$dN_0 = \iint f_2 \cdot [\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}(\Omega)] (r_1 + r_2)^2 d\mathbf{v}_2 d\Omega$$

现在，我们已经得到一个  $m_1$  粒子所经历的碰撞数。于是在  $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$  的相区域内，所有的  $m_1$  粒子都将遭受这样的碰撞，因此在这一区域所发生的总碰撞数为

$$\Delta f^{(-)} = d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1 \iint f_1 f_2 \cdot [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}(\Omega)] (r_1 + r_2)^2 d\Omega d\mathbf{v}_2 \quad (14.6)$$

显然，每有一次这种碰撞，就意味着有一个  $m_1$  分子从相区域  $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$  中被碰出，因此  $\Delta f^{(-)}$  也就意味着单位时间内通过碰撞使得分子在相区域  $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$  “湮灭”的综述。值得注意的是，这里未加声明地采用了所谓的分子混沌性假设，即假定了  $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2; t) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2, t)$ ，这意味着默认了在碰撞过程中两分子在相空间的分布是独立的。方便起见，我们简记  $[(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}(\Omega)] (r_1 + r_2)^2 = \Lambda_{21}$ ，从而有

$$\Delta f^{(-)} = d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1 \iint f_1 f_2 \Lambda_{21} d\Omega d\mathbf{v}_2$$

接下来，我们要考察  $m_1$  分子在  $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$  相区域内的产生，即通过与其他粒子的碰撞，碰进这一相区域的总粒子数。我们已经证明，存在一个碰撞  $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{n}) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ ，就一定相伴随一个反碰撞  $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, \mathbf{n}' = -\mathbf{n}) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ ，而每一个反碰撞都会使得在相区域  $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$  中产生一个  $m_1$  粒子。因此将(14.6)中的所有  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{n}$  分别改换为  $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, \mathbf{n}'$ ，我们就能得到在  $m_1$  分子在相区域  $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_1$  产生，即通过碰撞碰进该相区域的粒子数为

$$\Delta f^{(+)} = d\mathbf{r} d\mathbf{v}'_1 \iint f'_1 f'_2 \Lambda'_{21} d\Omega d\mathbf{v}'_2$$

这里  $\Lambda'_{21} = [(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1) \cdot \mathbf{n}'(\Omega)] (r_1 + r_2)^2 = [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}(\Omega)] (r_1 + r_2)^2$ ，这来自于正碰撞和反碰撞的相对速度关系(14.4)。另外，根据微元的变换关系，我们可以给出

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = |J'| d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 \quad d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = |J| d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

这里  $J, J'$  分别为 Jacobi 行列式，满足  $J J' = 1$ 。但从对(14.5)中我们得知正碰撞和反碰撞的速度依赖关系完全一致，因此就应当有  $J = J'$ 。这样一来，我们就立刻得到

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2$$

因此我们得到

$$\Delta f^{(+)} = d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1 \iint f'_1 f'_2 \Lambda_{21} d\Omega d\mathbf{v}_2$$

从而我们就得到，在相区域  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$  中，所有由于碰撞所导致的相区域内  $m_1$  粒子在单位时间内的产生湮灭总数为

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1 = \Delta f^{(+)} - \Delta f^{(-)} = d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1 \iint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \Lambda_{21} d\Omega d\mathbf{v}_2$$

在前面我们强行将碰撞主体  $m_2$  和碰撞受体  $m_1$  区分开，但实际上这两种粒子完全不需要是两种粒子，而完全可以是同一种粒子。事实上在  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}_1$  相区域中互相碰撞的两个粒子也可以被归纳到这个话语体系下。因此我们更改指标，直接可以得到：在相空间的单位区域内，单位时间内由于碰撞导致粒子的产生湮灭速率为

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1 \quad (14.7)$$

此即为碰撞项的贡献。

我们将漂移项和碰撞项的贡献加在一起，就可以得到如下的粒子数守恒方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{v}_1$$

此即为描述近平衡输运过程的 Boltzmann 积分微分方程。将粒子源项各项物理含义展开，为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \iint [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] [(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{n}(\Omega)] d\Omega d\mathbf{v}_1$$

## 14.4 H 定理

### 14.4.1 H 定理的证明及其内涵

在历史上，Boltzmann 曾定义了一个关于粒子分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  的泛函  $H$

$$H = \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

我们很容易意识到， $H$  泛函积分核中的  $f \ln f$  部分酷似信息论中的熵值定义，事实上积分核内部即为在  $\mathbf{r}$  位置的熵流密度的负值，因此  $H$  泛函事实上即为系统的熵值的负值。我们在本节中即要证明， $H$  泛函随时间的变化率总是有

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

这也就同步意味着系统熵值的变化总是有  $\frac{dS}{dt} \geq 0$ ，即为热力学中的熵增加原理。它将从数学层面上指出系统统计性质演化的不可逆性。

**Proof.** 我们直接对  $H$  两边对时间求微分，得到

$$\frac{dH}{dt} = \iint \frac{\partial}{\partial t} (f \ln f d\mathbf{r}) d\mathbf{v} = \iint (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r}d\mathbf{v}$$

根据 Boltzmann 积分微分方程，我们可以得到

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \iint (1 + \ln f) \left( -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \iint (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= - \iint (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f) d\mathbf{r} d\mathbf{v} + \iiint (1 + \ln f) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}\end{aligned}$$

值得注意的是，由于我们总是有  $\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r} = 0$  以及  $\nabla_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{F} = 0$ ，因此积分核中的漂移项总是可以化作一个边界上的结果，即

$$\begin{aligned}\iint (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f) d\mathbf{r} d\mathbf{v} &= \iint (\nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{v} f \ln f) + \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\mathbf{F} f \ln f)) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= \int d\mathbf{v} \oint f \ln f \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}_{\mathbf{r}} + \int d\mathbf{r} \oint f \ln f \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S}_{\mathbf{v}}\end{aligned}$$

这里  $d\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$  和  $d\mathbf{S}_{\mathbf{v}}$  分别是坐标子空间和动量子空间的边界。坐标子空间的边界上，由于气体分子不允许离开容器，因此在坐标边界上的粒子分布必须归零。另外，由于粒子数密度  $n = \iint f d\mathbf{r} d\mathbf{v} / \int d\mathbf{r}$  是恒定的，因此不应当有速度无穷大的粒子，从而有

$$\iint (1 + \ln f) (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = 0$$

因此  $H$  泛函时间微分中，漂移项不会给出相应的贡献，而只有碰撞项会造成  $H$  泛函的变化，我们得到

$$\frac{dH}{dt} = \iiint (1 + \ln f) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

我们采用一些非常规的技巧。注意到， $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  粒子和  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)$  粒子地位是等价的，因此同时应当有

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \iiint (1 + \ln f_1) (f'_1 f' - f_1 f) \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= \frac{1}{2} \iiint [(1 + \ln f) (f' f'_1 - f f_1) + (1 + \ln f') (f'_1 f' - f_1 f)] \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= \iiint \left( 1 + \frac{1}{2} \ln f f_1 \right) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}\end{aligned}$$

再注意到碰撞和反碰撞过程应当是等价的，因此有

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \iiint \left( 1 + \frac{1}{2} \ln f' f'_1 \right) (f f_1 - f' f'_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\ &= \frac{1}{4} \iiint (\ln f f_1 - \ln f' f'_1) (f' f'_1 - f f_1) \Lambda d\Omega d\mathbf{r}_1 d\mathbf{v}_1 d\mathbf{r} d\mathbf{v}\end{aligned}$$

值得注意的是，积分核中  $(\ln f f_1 - \ln f' f'_1)(f' f'_1 - f f_1) \leq 0$ ，这是因为如果我们令  $x = f f_1, y = f' f'_1$ ，积分核即为  $(x - y)(\ln y - \ln x)$ ，两个括号一定一正一负，因此我们得到

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

当且仅当  $f f_1 = f' f'_1$  时取等。因此我们可以看出，如果系统的初态是非平衡态，那么系统的演化一定沿着  $H$  泛函减小的方向，直到满足  $f f_1 = f' f'_1$ ，达到平衡。  $\square$

#### 14.4.2 细致平衡与理想气体分布函数

如前所述，当系统达到平衡时，那么对于任何的两个相点  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)$  以及  $(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2)$ ，都应当有

$$f_1 f_2 = f'_1 f'_2$$

或者将其展开写为

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1) f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2) = f(\mathbf{r}'_1, \mathbf{v}'_1) f(\mathbf{r}'_2, \mathbf{v}'_2)$$

从(14.7)可以看出，这一条件意味着在相空间的任意区域内，粒子不会存在由于碰撞所导致的产生湮灭，即不会存在由于碰撞所导致的速度突变。这一条件被称之为所谓的**细致平衡条件**。

由于满足细致平衡是系统达到平衡态的充要条件，因此理论上从细致平衡条件出发，它所给出的  $f$  函数应当能够回到平衡态统计的结果。例如，我们可以尝试借助细致平衡条件来导出 Maxwell 的速度分布。从细致平衡条件出发，我们可以给出

$$\ln f(\mathbf{v}_1) + \ln f(\mathbf{v}_2) = \ln f(\mathbf{v}'_1) + \ln f(\mathbf{v}'_2)$$

这对应着一个二体碰撞过程，它意味着在这一过程中， $\ln f(\mathbf{v}_1) + \ln f(\mathbf{v}_2)$  是一个守恒量。而我们知道在体系中的守恒量完全集为  $1, m\mathbf{v}, \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ ，因此我们可以将  $\ln f$  函数一般性地展开为

$$\ln f(\mathbf{v}) = \alpha_0 + \boldsymbol{\alpha} \cdot m\mathbf{v} + \frac{\alpha_4}{2}m\mathbf{v}^2$$

从而我们可以得到

$$f(\mathbf{v}) = e^{\alpha_0} e^{\boldsymbol{\alpha} \cdot m\mathbf{v} + \alpha_4 m\mathbf{v}^2 / 2}$$

适当地更改参数形式，我们就可以得到

$$f(\mathbf{v}) = c_0 \exp\left(-\frac{c_4}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{c})^2\right)$$

这已经出现了 Maxwell 分布律中的高斯形式。从中可以窥见，之所以气体分子具有高斯分布的形式，主要是因为能量守恒的要求。在实验中，我们可以确定的是气体系统的粒子数密度  $n$ ，平均速度  $\mathbf{v}_0$  以及平均动能为  $\frac{3}{2}k_B T$ 。粒子数密度应当有

$$n = \frac{1}{V} \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \int f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = c_0 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{c_4}{2}mv_x^2\right) dv_x \right) = c_0 \cdot \left( \frac{2\pi}{mc_4} \right)^{3/2}$$

从而我们得到

$$c_0 = n \left( \frac{mc_4}{2\pi} \right)^{3/2}$$

平均速度应当为

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{n} \int \mathbf{v} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{c_0}{n} \int \mathbf{v} \exp\left(-\frac{c_4}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{c})^2\right) d\mathbf{v} = \frac{c_0}{n} \int \mathbf{v} \exp\left(-\frac{c_4}{2}m\mathbf{v}^2\right) d\mathbf{v} + \frac{c_0}{n} \mathbf{v}_0 \int \exp\left(-\frac{c_4}{2}m\mathbf{v}^2\right) d\mathbf{v}$$

第一项由于关于  $v_x, v_y, v_z$  均为奇函数，因此积分归零。在第二项中由于  $n = c_0 \int \exp\left(-\frac{c_4}{2}m\mathbf{v}^2\right) d\mathbf{v}$ ，因此我们得到

$$\mathbf{c} = \mathbf{v}$$

最后，根据平均动能，我们有

$$\frac{3}{2}k_B T \stackrel{!}{=} \frac{c_0}{n} \int \frac{1}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \exp\left(-\frac{c_4}{2}m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2\right) d\mathbf{v}$$

最终可以得到  $c_4 = \frac{1}{k_B T}$ ，从而我们可以得到

$$f(\mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2\right)$$

这是 Maxwell 速度分布的结果，并且此时气体系统具有  $\mathbf{v}_0$  的整体宏观流动。

值得注意的是，在系统达到平衡态以后，我们同时有  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$  以及  $ff_1 = f'f'_1$ ，这意味着分布函数的漂移项也同时归零，即要求

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f \stackrel{!}{=} 0$$

在  $f$  函数中， $T, \mathbf{v}_0, n$  均为空间场量，即有  $T = T(\mathbf{r}), \mathbf{v}_0 = \mathbf{v}_0(\mathbf{r}), n = n(\mathbf{r})$ 。基于此，我们将 Maxwell 速度分布代入上式，可以得到

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \left( -\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)}{k_B T} \right) f = -\frac{m}{2k_B T}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{F} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f \stackrel{!}{=} 0$$

两边同时除以  $f$  以后，可以得到

$$-\frac{m}{k_B T} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) + \mathbf{v} \cdot \frac{1}{f} \nabla_{\mathbf{r}} f = -\frac{m}{k_B T} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \ln f \stackrel{!}{=} 0$$

因此我们得到

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \ln f = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \left( \ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2k_B T} - \frac{m}{2k_B T}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right) \stackrel{!}{=} \frac{m}{k_B T} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$$

进一步，将第二个等号左侧和  $\nabla_{\mathbf{r}}$  无关的部分移到外面，可以得到

$$\begin{aligned} \frac{m}{k_B T} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) &\stackrel{!}{=} \mathbf{v} \cdot \left( \nabla_{\mathbf{r}} \ln n - \frac{3}{2} \nabla_{\mathbf{r}} \ln T - \frac{m}{2k_B} \nabla_{\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}{T} \right) \\ &= \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \ln n - \frac{3}{2} \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \ln T - \frac{m}{2k_B} \mathbf{v} \cdot \left( \mathbf{v}^2 \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{T} - 2 \nabla_{\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0)}{T} + \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\mathbf{v}_0^2}{T} \right) \end{aligned} \quad (14.8)$$

接下来由于两边恒等，因此可以通过对比  $\mathbf{v}$  的幂次来给出一系列恒等式。

首先值得关注的是  $\mathbf{v}^3$  项，我们有

$$-\frac{m}{2k_B} \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{T} \stackrel{!}{=} 0$$

由此我们立刻得到

$$\nabla_{\mathbf{r}} T = 0$$

这意味着在平衡状态下系统，温度场一定是一个平庸场，即温度必须是均匀的。

接下来我们考察(14.8)的  $\mathbf{v}^2$  项，我们可以得到

$$-\frac{m}{2k_B}\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0)}{T} \stackrel{!}{=} 0$$

由于我们已经得到温度分布均匀的结论，因此上式告诉我们

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0) \stackrel{!}{=} 0$$

我们将其展开为分量形式，得到

$$v^i(\partial_i v_0^j)v^j \stackrel{!}{=} 0$$

在线性代数中可以证明，如果一个矩阵  $A$  在任意矢量  $\mathbf{v}$  的二次型作用下有  $\mathbf{v}^T A \mathbf{v} \stackrel{!}{=} 0$ ，那么这个矩阵一定是反对称的，这可以通过两边取转置得到证明。因此我们得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_0^x}{\partial x} &= \frac{\partial v_0^y}{\partial y} = \frac{\partial v_0^z}{\partial z} \stackrel{!}{=} 0 \\ \frac{\partial v_0^x}{\partial y} + \frac{\partial v_0^y}{\partial x} &= \frac{\partial v_0^y}{\partial z} + \frac{\partial v_0^z}{\partial y} = \frac{\partial v_0^z}{\partial x} + \frac{\partial v_0^x}{\partial z} \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

考虑一个一般的线性矢量场  $\mathbf{v}_0 = \mathbf{a} + \mathbf{B}\mathbf{r}$ ，这里  $\mathbf{a}$  是一个和空间无关的常矢量， $\mathbf{B}$  是一个和空间无关的常矩阵。而由于  $\frac{\partial v_0^i}{\partial x_j}$  的反对称性，这要求  $\mathbf{B}$  应当是一个反称的矩阵，因此我们可以得到

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_0 &= \mathbf{a} + \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix} \mathbf{r} = \mathbf{a} + (\omega_y z - \omega_z y)\mathbf{e}_x + (\omega_z x - \omega_x z)\mathbf{e}_y + (\omega_x y - \omega_y x)\mathbf{e}_z \\ &= \mathbf{a} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \end{aligned}$$

这意味着平衡态气体系统的宏观速度只会是一个平庸的平动速度，或者使用一个具有恒定角度度的转动。只有平动速度  $\mathbf{a}$  和转动角速度  $\boldsymbol{\omega}$  是恒定的，才能说明系统正处在平衡状态。

接下来考察(14.8)的  $\mathbf{r}^1$  项，对比系数可以得到

$$\nabla_{\mathbf{r}} \ln n - \frac{3}{2} \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{T} - \frac{m}{2k_B} \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\mathbf{v}_0^2}{T} \stackrel{!}{=} \frac{m}{k_B T} \mathbf{F}$$

由于  $\nabla_{\mathbf{r}} T = 0$ ，因此上式可以继续化简为

$$\nabla_{\mathbf{r}} \left( \ln n - \frac{m}{2k_B T} \mathbf{v}_0^2 \right) = \frac{m}{k_B T} \mathbf{F}$$

如果我们假定气体系统处在保守势场内，那么  $\mathbf{F}$  总是可以写成一个势函数  $\phi(\mathbf{r})$  的负梯度，即令  $\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r})$ ，于是我们就得到

$$\ln n - \frac{m}{2k_B T} \mathbf{v}_0^2 + \frac{m}{k_B T} \phi(\mathbf{r})$$

从而得到

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp \left( \frac{m}{2k_B T} \mathbf{v}_0^2 - \frac{m}{k_B T} \phi(\mathbf{r}) \right)$$

最后，我们考察 (14.8) 的常数项，我们有

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_0 \stackrel{!}{=} 0$$

即

$$\mathbf{v}_0 \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} 0$$

我们在这里假设**外场只有重力场**，于是就有  $\phi(\mathbf{r}) = mgz$ ，从而  $\mathbf{v}_0$  一定有  $v_0^z = 0$ 。因此我们可以得到在重力场下，粒子数密度应当满足

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp \left( -\frac{m}{2k_B T} (v_{0x}^2 + v_{0y}^2) - \frac{mgz}{k_B T} \right)$$

我们可以考虑一个特例，即当气体系统具有一个绕着 z 轴的恒角速度  $\omega_0$  转动，此时就有  $v_{0x} = -\omega y, v_{0y} = \omega x$ ，于是我们就得到

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp \left( -\frac{m\omega^2}{2k_B T} (x^2 + y^2) - \frac{mgz}{k_B T} \right)$$

这种气体系统的宏观转动，相当于选取了一个转动参考系。而在这一转动参考系下，气体系统多出了一个大小为  $-\frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$  的转动离心势能。