



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

高等工程热力学 —— 统计物理学

主讲人：张颖 博士/教授

办公地点：能动学院(东三楼) - 甲223

Email: zhangying@mail.xjtu.edu.cn

Tel: 029-82663863



2019. 11 交大·创新港

- 宏观物质体系是由大量微观粒子(分子、原子或其他粒子)构成的。
- 微观粒子不停地进行着无规则的运动。人们把这些大量微观粒子的无规则运动称为热运动。
- 热运动有其自身固有的规律性。热运动的存在必然影响物质的宏观性质。

力学性质 热学性质 电磁性质 聚集状态 化学反应方向和限度等

- 热运动的存在也必然影响宏观物质系统的变化

热力学

统计物理学



1. 热力学与统计物理学的研究对象与任务

- **对象：** 由大量微观粒子组成的宏观物质系统
- **任务：** 研究热运动规律、与热运动有关的物性及宏观物质系统的变化规律



2. 热力学与统计物理学的区别

热力学 研究热运动的**宏观理论**。是把物质看成**连续的整体**，并用宏观物理量来描述其状态。以根据大量的观察和实验所总结出的**基本定律**为基础。通过演绎及严密的逻辑推理，结合严格的数学运算。得出描述物质性质的宏观物理量之间的普遍关系及宏观物理过程进行的方向和限度等其他一系列重要的理论推论。

第零定律：热平衡 温度

第一定律：能量守恒

第二定律：与热现象有关的各种过程实现的方向性及进行的限度和深度

第三定律：绝对零度不可达到



2. 热力学与统计物理学的区别

热力学

优点： 由于热力学定律是人们从大量的观测和实验中总结出来的基本规律，并为长期的生产实践所证实。因此，具有高度的可靠性。同时，热力学定律不涉及物质的微观结构，因此，适用于一切物质系统，具有高度的普遍性。

局限： 不涉及物质的微观结构。往往不能解释热现象的本质及其内在机理。如：把物质看成连续的整体，用连续函数表示物性，不能解释涨落现象。



2. 热力学与统计物理学的区别

统计物理学 研究热运动的**微观理论**。从宏观物质系统是由大量微观粒子构成这一事实出发，认为物质的宏观性质是大量微观粒子性质的集体表现，而宏观物理量是微观物理量的统计平均值。

基本假设：等概率原理

处于平衡态的孤立宏观系统的所有微观态出现的概率相等

大量微观粒子的统计结果 → 宏观物质的性质



2. 热力学与统计物理学的区别

统计物理学

优点： 由于涉及热运动的本质，能够将热力学中三个互相独立的基本定律归结于一个基本的统计原理，并可阐明这三个定律的统计意义。同时，可解释涨落现象。在对物质的微观结构作出某些合理假设的基础上，应用统计物理学理论可推导物质的具体性质，并可阐明其微观机理。

局限： 由于统计物理学对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设，所得到的理论结果也就往往只是近似的，在数量上与实际可能不完全符合。同时，数学处理远比宏观方法复杂得多。



物理学家爱因斯坦所指出：

热力学使用的是分析方法，而不是综合方法。形成它们的基础和出发点的元素，不是用假说构造出来的，而是在经验中发现的。它们是自然过程的普遍特征，即原理，这些原理给出了各个过程或者它们的理论表述所必须满足数学形式的判据。热力学就是力图用分析方法从永动机不可能这一普遍经验得到的事实出发，推导出一些为各个事件都满足的必要条件。

诺贝尔奖获得者华裔物理学家李政道认为：

统计物理是理论物理中最完美的科目之一，因为它的基本假设是简单的，但它的应用却十分广泛。物理学研究目的是探求自然界的基本原理，这种基本原理是简单的，其数学表达形式也不一定复杂，但其研究的领域一定很广泛，统计物理就具备这一特点。



什么是统计物理学

定 义

根据对物质微观结构及微观粒子相互作用的认识，用概率统计的方法，对由大量粒子组成的宏观物体的物理性质及宏观规律作出微观解释的理论物理学分支，又称统计力学。

大量——以1摩尔物质所含分子数为尺度，研究对象从少量个体变为由大量个体组成的群体，导致规律性质和研究方法的根本变化，大量粒子系统所遵循的统计规律是不能归结为力学规律的。



什么是统计物理学

意义

统计物理是由微观到宏观的桥梁，它为各种宏观理论提供依据，已经成为气体、液体、固体和等离子体理论的基础，并在化学和生物学的研究中发挥作用。

如：气体动理论(曾称气体分子运动论)是早期的统计理论

- 它揭示了气体压力、温度、内能等宏观量的微观本质，并给出了它们与相应的微观量平均值之间的关系。
- 平均自由程公式的推导，气体分子速率或速度分布律的建立，能量均分定理的给出以及有关数据的得出，使人们对平衡态下理想气体分子的热运动、碰撞、能量分配等有了清晰的物理图像和定量的了解，同时也显示了概率、统计分布等对统计理论的特殊重要性。



什么是统计物理学

组 成

平衡态统计理论 非平衡态统计理论 涨落理论

平衡态统计理论

- 统计物理学中发展最为完善的部分。其中统计系综理论是普遍适用的，可用于任何宏观物体系统。
- 始于上世纪30年代，平衡态理论的发展主要集中在如何处理相互作用不能忽略的系统，包括相变和临界现象。
- 类似问题的处理中，基本理论框架未变化，但在概念和方法上均有所发展。
如：元激发的概念和方法、临界现象的重正化群理论等。



什么是统计物理学

组 成

平衡态统计理论 非平衡态统计理论 涨落理论

非平衡态统计理论

- 研究物体处于非平衡态下的性质、各种输送过程，以及具有基本意义的关于非平衡过程的宏观不可逆性等。
- 由于必须考虑粒子之间的相互作用的机制，使其理论更加困难，其中对偏离平衡态不大的非平衡态，已有成熟的理论。对远离平衡态的非平衡态，理论尚未完善。



什么是统计物理学

组 成

平衡态统计理论 非平衡态统计理论 涨落理论

涨落理论

- 热力学中完全被忽略的现象。涨落现象有两类：1、围绕平均值的涨落；2、布朗运动。后者的研究进展较快，远远超出早期狭义的布朗运动的研究，其中关于各类噪声的研究有重要进展。



统计物理的若干主要进展

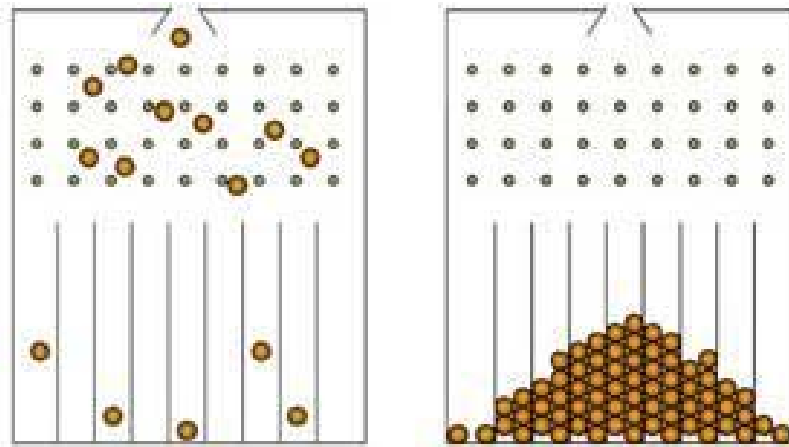
- 稠密气体和液体(经典与量子)
- 严格可解模型
- 元激发的概念和方法
- 负绝对温度
- 线性响应理论
- 相变和临界现象
- 各态历经问题
- 稀薄原子气体的玻色—爱因斯坦凝聚(BEC)



统计物理的若干主要进展

- 介观体系中的统计问题
- 天体物理和宇宙学中的统计问题
- 混沌，分形，渗流
- 凝聚态物理中的统计问题
- 软凝聚物质（高分子，液晶
- 非平衡相变（远离平衡态）
- 交叉学科中的统计问题（经济学，社会学...）
- 计算机模拟（Monte Carlo，分子动力学...）
- 临界现象和重整化群
-





伽尔顿板



参考书目

- * N. M. Laurendeau. Statistical thermodynamics fundamentals and applications. Cambridge University Press, 2005.
- * A. H. Carter. Classical and Statistical Thermodynamics. Prentice-Hall, 2001. 热力学与统计物理简明教程(影印本). 清华大学出版社, 2007.
- * 田长霖等. 统计热力学. 清华大学出版社, 1987.
- * 王竹溪. 热力学(第二版). 北京大学出版社, 2005.
- * 王竹溪. 统计物理导论. 高等教育出版社, 1965.
- * 林宗涵. 热力学与统计物理学. 北京大学出版社, 2007.
- * 高执棣等. 统计热力学导论. 北京大学出版社, 2010.



热力学一般关系式

作用:

1. 根据实验数据导出状态方程式
2. 根据易测量量(基本状态参数)导出其他

热力学参数



1. 数学基础

(1) 数学特征 积分与路径无关

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1$$



1. 数学基础

(2) 全微分条件

$$z = f(x, y), \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\begin{cases} M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \\ N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \end{cases} \quad \therefore \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$



1. 数学基础

(3) 循环关系

$$z = f(x, y), \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$



1. 数学基础

(4) 链式关系

设四个状态参数 x, y, z, w 中有两个是独立的

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = 1$$



1. 数学基础

(5) 倒数关系

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$$



2. 热力学普遍关系式

根据热力学第一、第二定律：

热力学普遍关系式

$$\delta q = du + \delta w \xrightarrow{\text{可逆}} Tds = du + pdv$$

$$\therefore du = Tds - pdv$$

$$h = u + pv \quad dh = du + d(pv) = du + pdv + vdp$$

$$\therefore dh = Tds + vdp$$

$$f = u - Ts \quad df = du - d(Ts) = du - Tds - sdT$$

$$\therefore df = -sdT - pdv$$

$$g = h - Ts \quad dg = dh - d(Ts) = dh - Tds - sdT$$

$$\therefore dg = -sdT + vdp$$



2. 热力学普遍关系式

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

- f : 自由能、亥姆霍兹能。 f 的变化 = 可逆等温过程的膨胀功，或者说， f 是可逆等温条件下内能中能转变为功的那部分。
- g : 自由焓、吉布斯焓。 g 的变化 = 可逆等温过程技术功，或者说， g 是可逆等温条件下焓中能转变为功的那部分。



3. 特征函数

在独立状态参数选定之后，能够导出其他热力学函数的热力学函数

例如：简单可压缩系，由热力学普遍关系式可得：

$$\begin{aligned} du &= Tds - pdv \\ dh &= Tds + vdp \\ df &= -sdT - pdv \\ dg &= -sdT + vdp \end{aligned} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} u &= u(s, v) \\ h &= h(s, p) \\ f &= f(T, v) \\ g &= g(T, p) \end{aligned} \right. \quad \text{特征函数}$$



3. 特征函数

Helmholtz方程

证明：以自由能函数为例 $f = f(T, v)$

$$df = -s dT - p dv$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv$$

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v \quad p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$$

$$u = f + Ts$$

$$h = u + pv$$

状态方程



3. 特征函数

意义： 找到了热力学函数中的关键所在

缺点： u 、 h 、 f 、 g 均未不可测量量



热力学概述

4. 麦克斯韦函数

$$\begin{cases} du = T ds - p dv \\ dh = T ds + v dp \\ df = -s dT - p dv \\ dg = -s dT + v dp \end{cases}$$

$$\begin{cases} u=u(s,v) & du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv \\ h=h(s,p) & dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s dp \\ f=f(T,v) & df = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T dv \\ g=g(T,p) & dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T dp \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v, p = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \\ T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p, v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s \\ s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v, p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \\ s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p, v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

八个偏导数



4. 麦克斯韦函数

Maxwell关系式

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s &= -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s &= -\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T & \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\end{aligned}$$

意义： 由可测量量求出不可测量量



5. 熵的一般表达式

取 $s = s(T, v)$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v} = \frac{c_v}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$



5. 熵的一般表达式

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad \text{第一 ds 表达式}$$

$$\text{取 } s = s(T, p) \quad ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad \text{第二 ds 表达式}$$

$$\text{取 } s = s(p, v) \quad ds = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv \quad \text{第三 ds 表达式}$$

可见：只要已知EOS和比热方程就可求导出热力性质



6. 热力学能的一般表达式

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

第一 du 表达式

$$du = \left[c_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

第二 du 表达式

$$du = \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p \right] dv$$

第三 du 表达式



7. 焓的一般表达式

$$dh = \left[c_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right] dv$$

第一 dh 表达式

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

第二 dh 表达式

$$dh = \left[v + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \right] dp + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv$$

第三 dh 表达式



热力学第一、第二定律可用下列式子分别表述：

热一律： $dU = \delta Q - \delta W$

热二律： $dS \geq \delta Q / T_{\text{环境}}$

对于一个具有K个组分和 π 个相的系统而言，如果每一个相都是均匀的，并且不考虑除压力以外的其它广义力，可以导出下列热力学基本方程：

热力学能：
$$dU = \sum_{a=1}^{\pi} (T^a dS^a - p^a dV^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

焓：
$$dH = \sum_{a=1}^{\pi} (T^a dS^a + V^a dp^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a \quad H = U + pV$$



对于一个具有**K个组分**和 **π 个相**的系统而言，如果每一个相都是均匀的，并且不考虑出压力以外的其它广义力，可以导出下列热力学基本方程：

$$\begin{aligned}\text{自由能: } f &= u - Ts \quad df = du - d(Ts) = du - Tds - sdT \\ \therefore df &= -sdT - pdv\end{aligned}$$

f ：自由能、亥姆霍兹能。 f 的变化=可逆等温过程的膨胀功，或者说， f 是可逆等温条件下内能中能转变为功的那部分。

$$\text{自由能: } dA = \sum_{a=1}^{\pi} \left(-S^a dT^a - p^a dV^a \right) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$



对于一个具有**K个组分**和 **π 个相**的系统而言，如果每一个相都是均匀的，并且不考虑出压力以外的其它广义力，可以导出下列热力学基本方程：

$$\begin{aligned}\text{自由焓: } g &= h - Ts & dg &= dh - d(Ts) = dh - Tds - sdT \\ \therefore dg &= -sdT + vdp\end{aligned}$$

g ：自由焓、吉布斯焓。 g 的变化 = 可逆等温过程技术功，或者说， g 是可逆等温条件下焓中能转变为功的那部分。

$$\text{自由焓: } dG = \sum_{a=1}^{\pi} \left(-S^a dT^a + V^a dp^a \right) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$



对于一个具有**K个组分**和 **π 个相**的系统而言，如果每一个相都是均匀的，并且不考虑出压力以外的其它广义力，可以导出下列热力学基本方程：

$$dU = \sum_{a=1}^{\pi} (T^a dS^a - p^a dV^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

$$dH = \sum_{a=1}^{\pi} (T^a dS^a + V^a dp^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

$$dA = \sum_{a=1}^{\pi} (-S^a dT^a - p^a dV^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

$$dG = \sum_{a=1}^{\pi} (-S^a dT^a + V^a dp^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

$$0 = \sum_{a=1}^{\pi} (-S^a dT^a + V^a dp^a) - \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K n_i^a d\mu_i^a$$



化学势：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s,v,n\langle i \rangle} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{s,p,n\langle i \rangle} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,v,n\langle i \rangle} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n\langle i \rangle}$$

n_i —— i 物质的量

$n\langle i \rangle$ —— 除 i 之外，其它物质的量均保持不变

其中下标为 T 、 p 、 $n[i]$ 的称为偏摩尔量，它与总体量 B 之间的关系为：

$$B = \sum_{i=1}^K n_i \left(\frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{T,p,n\langle i \rangle} \quad B \text{ 为任一种容量性质}$$



$$dU = \sum_{a=1}^{\pi} (T^a dS^a - p^a dV^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

$$dH = \sum_{a=1}^{\pi} (T^a dS^a + V^a dp^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

$$dA = \sum_{a=1}^{\pi} (-S^a dT^a - p^a dV^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

$$dG = \sum_{a=1}^{\pi} (-S^a dT^a + V^a dp^a) + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a$$

从以上式子出发，还可以导出平衡准则：

$$\sum_{a=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \mu_i^a dn_i^a \leq 0$$

“<”表示偏离相平衡状态；

“=”表示达到相平衡和化学平衡。



热二律: $dS \geq \delta Q / T_{\text{环境}}$

$$dS \geq \frac{dU + dW}{T_{\text{sur}}} \Rightarrow dS \geq \frac{dU + dW}{T}$$

如规定系统变化的约束条件为 $T = \text{常数}$, 系统与外界热源随时保持

$$d(U - TS) \leq -dW \Rightarrow dA_T \leq -dW \quad \text{热平衡}$$

$$dA_{T,V} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j(j \neq i)} dn_i \leq 0$$

定温定容系统可用自由能判别过程进行的方向性

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} dn_i \leq 0$$

定温定压系统可用自由能判别过程进行的方向性



对于一个均相系统，如果知道 pVT 关系式或状态方程，可以按以下式子求得各种有用的热力学函数：

$$U = \sum_{i=1}^K n_i U_{m,i}^0 + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,n} - p \right] dV$$

$$U_{m,i}^0 \quad S_{m,i}^0$$

标准状态下摩尔内能和摩尔熵

$$H = \sum_{i=1}^K n_i U_{m,i}^0 + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,n} - p \right] dV + pV$$

$$S = \sum_{i=1}^K n_i S_{m,i}^0 + \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,n} - \frac{nR}{V} \right] dV + \sum_{i=1}^K n_i R \ln \frac{V}{RT}$$

$$A = \dots\dots\dots$$

$$G = \dots\dots\dots$$

$$\mu_i = \dots\dots\dots$$

$$RT \ln \hat{f}_i = \dots\dots\dots$$



1、平均值求取

设某离散型一维随机变量 x 可以取值 x_1, x_2, \dots, x_M , 它服从几率密度函数为 $P(x)$ 的几率分布, 这时 x 取值为 x_i 的几率为 $P(x_i)$:

几率密度函数必须满足归一化条件:

$$\sum_{i=1}^M P(x_i) = 1$$

任一函数 $f(x)$ 的平均值为:

$$\langle f(x) \rangle = \sum_{i=1}^M f(x_i) P(x_i)$$



1、平均值求取

若 x 是在区间 a 与 b 之间的连续型一维随机变量，它服从几率密度函数为 $P(x)$ 的几率分布，这时 x 取值为 x —— $x+dx$ 的几率为 $P(x)dx$

归一化条件：
$$\int_a^b P(x) dx = 1$$

任一函数 $f(x)$ 的平均值为：

$$\langle f(x) \rangle = \int_a^b f(x) P(x) dx$$



2、Lagrange未定乘数法

在求取函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ 的极值时，如果同时还要求变量 x_1, x_2, \dots, x_r 满足一些其他条件：

$$g_1(x_1, \dots, x_r) = 0, g_2(x_1, \dots, x_r) = 0, \dots$$

这种极值称为**条件极值**



2、Lagrange未定乘数法

如果不受这些条件限制，极值可以简单的由下式计算：

$$\delta f = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot \delta x_i = 0$$

由于 r 个 δx_i 均可独立的变化，因此，为使 $\delta f=0$ ，所有的 r 个 $(\partial f / \partial x_i)$ 都必须等于零，这就给出了 r 个独立的方程，可解出极值。



2、Lagrange未定乘数法

现在，处于极值时的 x_1, x_2, \dots, x_r 还必须受到一些其它条件限制，例如：

$$g_1(x_1, \dots, x_r) = 0, g_2(x_1, \dots, x_r) = 0, \dots$$

$$\delta g = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \cdot \delta x_i = 0$$

这个方程使 r 个 x_i 的变化受到限制，换言之，只有 $r-1$ 个 δx_i 是独立的。



2、Lagrange未定乘数法

Lagrange未定乘数法的基本内容：

$$\sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \cdot \delta x_i = 0$$

现指定 x_j 为从属变量， $x_1, x_2 \cdots x_{j-1}, x_{j+1}, x_r$ 可以独立变化，另外，由于 λ 是任意的，令：

$$\lambda = \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) / \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right)$$



3、撷取最大项法

在统计力学中，经常遇到很大数量的项的求和问题，在一定条件下，这种求和的对数往往可以用最大项的对数来代替：

$$S = \sum_{i=1}^N T_i$$

当所有 T_i 均为正值，并且最大项为 T_{\max} 时，可以写出：

$$T_{\max} \leq S \leq NT_{\max}$$

$$\ln T_{\max} \leq \ln S \leq \ln T_{\max} + \ln N$$



3、撷取最大项法

在统计力学中， T_{\max} 常常是 e^N 的函数，取对数后即成为 N 的函数。由于 N 是一个大数，例如： 10^{23} ，而 $\ln N$ 仅为 2.303×23 ，显然， $N \gg \ln N$ ，

$$\ln S = \ln T_{\max}$$



统计热力学概述

51/225

统计物理：关于热现象的微观理论

研究对象：大量微观粒子组成的宏观物质系统

(微观粒子：如分子、原子、自由电子、光子等)

统计物理认为：宏观性质是大量微观粒子运动的集体表现

(宏观物理量是相应微观物理量的统计平均值)

- **经典统计：**粒子满足经典力学规律 (运动状态的经典描述)
- **量子统计：**粒子满足量子力学规律 (运动状态的量子描述)

在一定条件下，经典统计是一个极好的近似



粒子运动状态的经典描述

52/225

遵守经典力学运动规律的粒子，称为经典粒子

1. 具有“**颗粒性**”：有一定的质量、电荷等性质
2. **轨道运动**：满足牛顿定律。给定初时刻的 \vec{r} 、 \vec{p} ，可确定其运动轨迹（确定性描述）。经典粒子可以被“跟踪”
3. **可以分辨**：经典全同粒子可以分辨
4. 具有完全相同属性（质量、电荷、自旋等）的同类粒子称为**全同粒子**
5. **能量是连续的**：按照经典力学的观点，在允许的能量范围内，粒子的能量可取任何值



粒子运动状态的经典描述

53/225

一、 μ 空间(相空间) 粒子位置和动量构成的空间

经典力学: 确定一个粒子的运动状态用 \vec{r} 和 \vec{p} 。

自由度 $r=1$ (曲线上运动): x 和 p_x 描述其状态;

$r=3$ (3D空间中运动): x, y, z 和 p_x, p_y, p_z 描述状态。

若粒子有内部运动, 则 r 更大。如双原子分子 $\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi$

一般地, 设粒子的自由度为 r , 其力学运动状态由粒子的 r 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_r 和相应的 r 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_r 共 $2r$ 个量的值确定。粒子能量 ε :

$$\varepsilon = \varepsilon (q_1, q_2, \dots, q_r, p_1, p_2, \dots, p_r)$$

微观粒子运动状态的经典描述是采用粒子的坐标和动量共同描述的方法



粒子运动状态的经典描述

54/225

一、 μ 空间(相空间)

用单粒子的广义坐标和广义动量 $q_1, q_2, \dots, q_r, p_1, p_2, \dots, p_r$ 为直角坐标构成 $2r$ 维空间, 称为粒子相空间 (即 μ 空间)

例如: 单原子分子 $r=3$, μ 空间是6维

刚性双原子分子 $r=5$, μ 空间是10维的

粒子在某时刻的力学运动状态(q_1, \dots, p_r)可用 μ 空间中的一个点表示, 称为粒子运动状态的代表点



一、 μ 空间(相空间)

μ 空间中的代表点与粒子的运动状态一一对应。 这样：

1. μ 空间中的一个代表点表示粒子的一个状态
2. 当粒子运动状态随时间改变时，相应地代表点在 μ 空间中移动，描绘出一条轨迹称为**相轨道**
3. N 粒子系统，需 N 个代表点描述系统的一个微观状态
4. μ 空间中的体积元：各轴上截取 $dq_1, dq_2, \dots, dq_r, dp_1, dp_2, \dots, dp_r$ ，则围成 μ 空间中的体积元：

$$d\omega = dq_1 dq_2 \dots dq_r \cdot dp_1 dp_2 \dots dp_r$$



粒子运动状态的经典描述

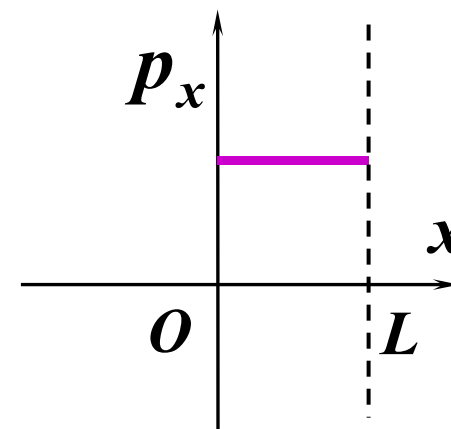
56/225

二、经典描述方法示例

1 自由粒子

不受外力作用的粒子(如理想气体分子、金属自由电子等), 其能量:

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



1. 1D自由粒子: 限制在长 L 范围内;互相正交的 x 、 p_x 轴构成2D的 μ 空间。相轨道“——”等能面是一条直线。
2. 3D自由粒子: $r=3$, 设粒子处于体积 V 中。状态由 x 、 y 、 z 、 p_x 、 p_y 、 p_z 确定, μ 空间是6维的

粒子能量: $\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$

动量子空间的半径: $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} = \sqrt{2m\varepsilon}$



二、经典描述方法示例

1 自由粒子

相空间的体积(动量小于 p 时)

$$\Omega = \iiint dx dy dz \iiint dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon)^{3/2}$$

等能面(在动量子空间中)是半径为 $\sqrt{2m\varepsilon}$ 的球面



粒子运动状态的经典描述

58/225

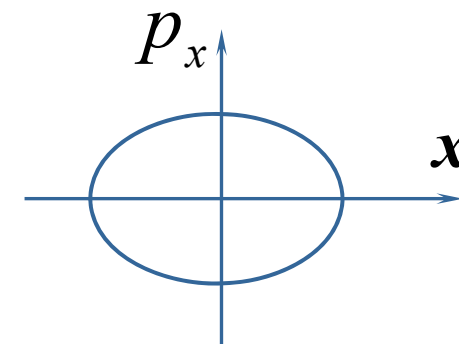
二、经典描述方法示例

2 线性谐振子

质量为 m 的粒子在力 $f = -Ax$ 作用下的一维简谐振动(如双原子分子; 晶体中格点上的原子、离子等)

自由度为 1, 某时刻粒子状态为 (x, p_x) 。 μ 空间为二维。若给定振子的能量 ε , 运动轨迹由如下方程确定:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \Rightarrow 1 = \frac{p_x^2}{2m\varepsilon} + \frac{m\omega^2}{2\varepsilon} x^2 = \frac{p_x^2}{a^2} + \frac{x^2}{b^2}$$



两个半轴长度

$$a = \sqrt{2m\varepsilon}$$

$$b = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}$$

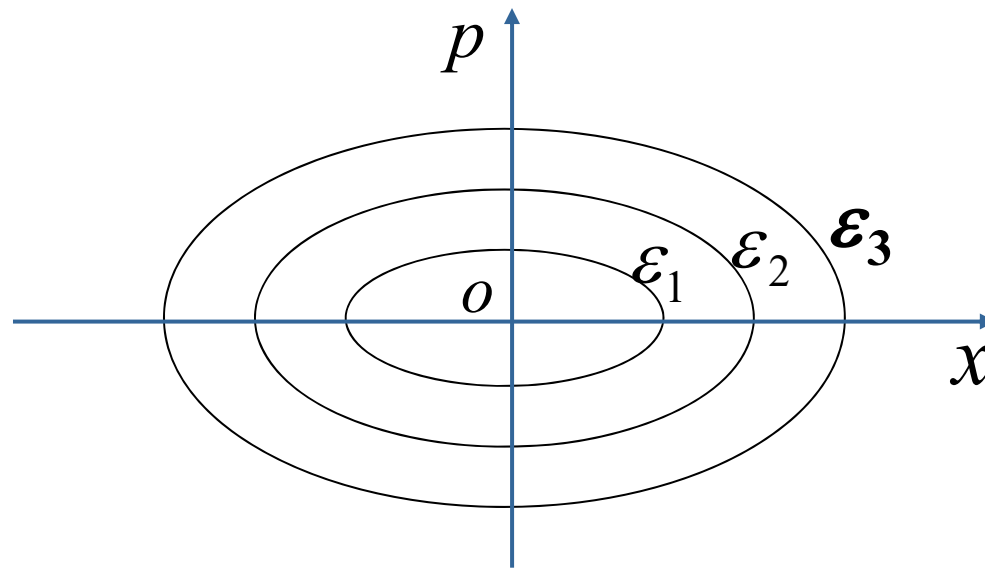


二、经典描述方法示例

2 线性谐振子

即相空间中的**等能面**为椭圆。其面积为

$$S = \pi ab = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$$



粒子运动状态的经典描述

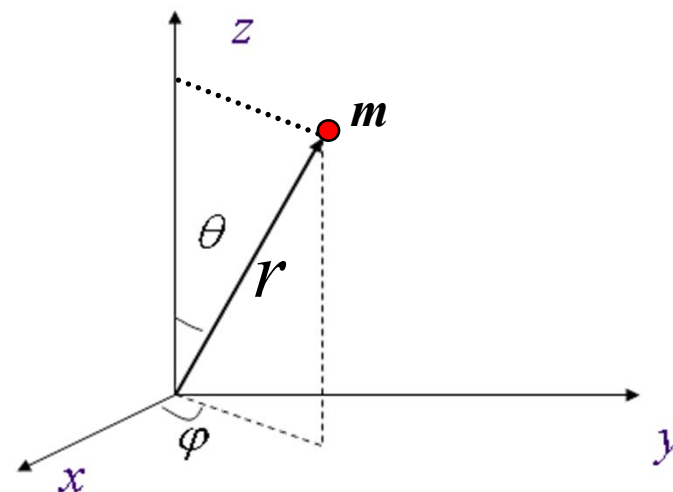
60/225

二、经典描述方法示例

3 转子 质量为 m 的质点绕 O 点转动 (设半径不变)

转动能量 $\varepsilon = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$

描述质点的位置 (r, θ, φ)



$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2)$$



粒子运动状态的经典描述

61/225

二、经典描述方法示例

3 转子

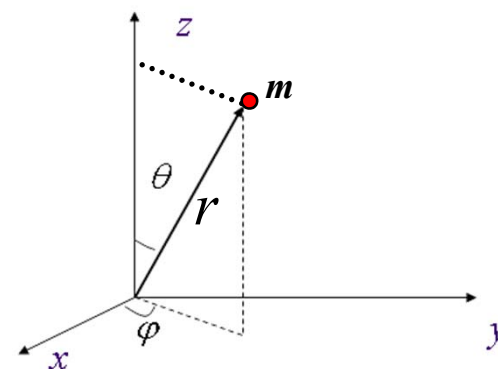
$$r \text{ 不变: } \varepsilon = \frac{1}{2} m (r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

与 θ, ϕ 共轭的动量

$$p_{\theta} = m v_{\theta} r = m \cdot r \dot{\theta} \cdot r = m r^2 \dot{\theta}$$

$$p_{\phi} = m v_{\phi} \cdot r \sin \theta = m r^2 \sin^2 \theta \cdot \dot{\phi}$$

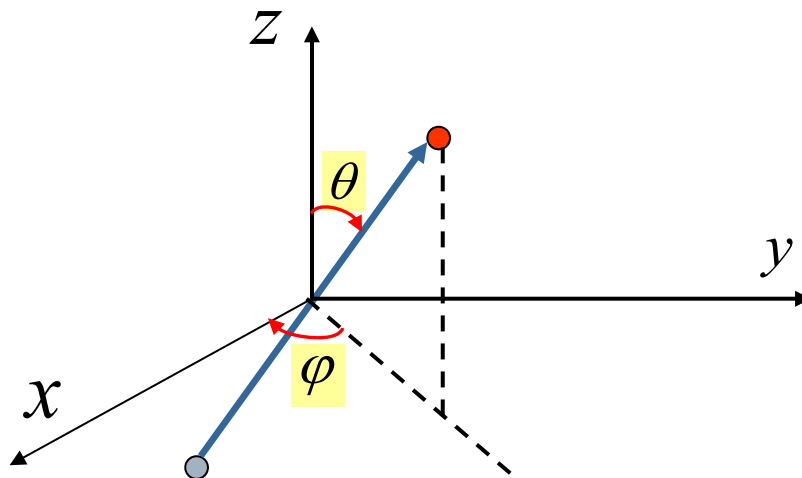
$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\phi}^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad \text{其中转动惯量 } I = m r^2$$



二、经典描述方法示例

3 转子

两体或多体绕质心的转动也可看成一个转子



$$I = mr^2$$

m 转换为约化质量:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

多体能量为 $\varepsilon^r = \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2)$

平面转子 $\theta = \pi/2, p_\theta = 0, p = p_\phi, \varepsilon^r = \frac{p^2}{2I}$



一、粒子微观运动状态的量子描述

- **波粒二象性(Wave-particle Duality)**: 所有粒子(量子)不仅可以部分地以粒子的术语来描述,也可以部分地用波的术语来描述。
- 爱因斯坦: “好像有时我们必须用一套理论,有时候又必须用另一套理论来描述这些粒子的行为,有时候又必须两者都用。我们遇到了一类新的困难,这种困难迫使我们借助两种互相矛盾的观点来描述现实,两种观点单独是无法完全解释光的现象的,但是合在一起便可以。”
- 波粒二象性是微观粒子的基本属性之一。
- 1905年,爱因斯坦提出了光电效应的光量子解释(光和原子、电子一样也具有粒子性,把光具有这种粒子属性叫作光量子),人们开始意识到光波同时具有波和粒子的双重性质。
- 1924年,德布罗意提出“物质波”假说,认为和光一样,一切物质都具有波粒二象性。根据这一假说,电子也会具有干涉和衍射等波动现象,这被后来的电子衍射试验所证实。(1927年, C. J. Davisson & L. H. Germer)



粒子运动状态的量子描述

64/225

一、粒子微观运动状态的量子描述

1 波粒二象性

德布罗意于1924年提出，一切微观粒子都具有波粒二象性(中子衍射)。能量 ε 、动量 p 与圆频率 ω 、波矢量 k 存在德布罗意关系：

$$\varepsilon = \hbar \omega \quad \vec{p} = \hbar \vec{k} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

h —普朗克常数，它的量纲是

$$[\text{时间}] \cdot [\text{能量}] = [\text{长度}] \cdot [\text{动量}] = [\text{角动量}]$$

常称为作用量子——经典描述或量子描述的判据



粒子运动状态的量子描述

65/225

一、粒子微观运动状态的量子描述

2 不确定关系(测不准原理)

微观粒子的坐标和动量不可能同时具有确定的值。

用： Δq 表示粒子坐标的不确定值

Δp 表示动量不确定值

$$\text{则 } \Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{或} \quad \Delta q \cdot \Delta p \approx h$$



粒子运动状态的量子描述

66/225

一、粒子微观运动状态的量子描述

3 波函数描写态

微观粒子的 \vec{r} 和 \vec{p} 不能同时具有确定值——不是轨道运动。

用波函数描述状态: $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ 表示 t 时刻 \vec{r} 处粒子出现的概率密度。



粒子运动状态的量子描述

67/225

一、粒子微观运动状态的量子描述

4 状态的分立性

量子力学中，微观粒子的运动状态称为**量子态**。它由一组**量子数**来表征，其数目等于粒子的**自由度数**

状态所对应的力学量(如能量 ε 等)不连续——状态量子化

电子轨道——电子出现概率最大的地方

5 全同性原理

全同粒子**不可分辨**，任意交换一对粒子不改变系统状态



粒子运动状态的量子描述

68/225

二、量子描述示例

1 自由粒子(一维自由粒子)

自由运动的粒子被限制在边长为 L 的一维容器中。波函数要满足一定的边界条件，采用周期性条件，即：

$$L = |n_x| \lambda \quad |n_x| = 0, 1, 2, \dots$$

由 $k_x = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{L} n_x$

量子数 $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 正号表示正向传播
负号表示反向传播

所以 $p_x = \hbar k_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x$ 即动量只能取分立值



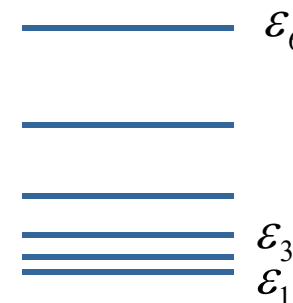
粒子运动状态的量子描述

69/225

二、量子描述示例

1 自由粒子(一维自由粒子)

能量 $\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n_x^2$ 能量也是分立的



- 表明：① 用一个量子数就可以确定粒子的动量、能量
② 粒子状态是分立的——**能级**
③ 各能级的简并性： $n_x = \pm 1$ 是不同状态——简并
④ 能级间隔大小与 L 、 m 成反比：

$$\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} (2n+1)$$

显然, 若 $L \rightarrow \infty$ 时, $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$, 即能量此时是连续的。故粒子在宏观尺度上量子效应不显著, 可用经典方法描述。



二、量子描述示例

1 自由粒子(三维自由粒子)

设自由粒子在边长为 L 的方盒子中运动。粒子的运动满足薛定谔方程。由周期性边界条件得

$$p_x = \hbar k_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z$$
$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



二、量子描述示例

1 自由粒子(三维自由粒子)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

量子态即由三个量子数来确定。状态是量子化的。对于一定的能量 ε ，可包含多个量子态——能级简并

简并性讨论：

$$\left. \begin{array}{l} n_x = n_y = 0 \quad n_z = \pm 1 \\ n_x = n_z = 0 \quad n_y = \pm 1 \\ n_y = n_z = 0 \quad n_x = \pm 1 \end{array} \right\} \text{六状态能量同为} \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2}$$



经典粒子的动量和能量是连续的, 而在量子描述中, 动量和能量是分立的, 这是局限在有限空间范围粒子的特性。



粒子运动状态的量子描述

73/225

三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

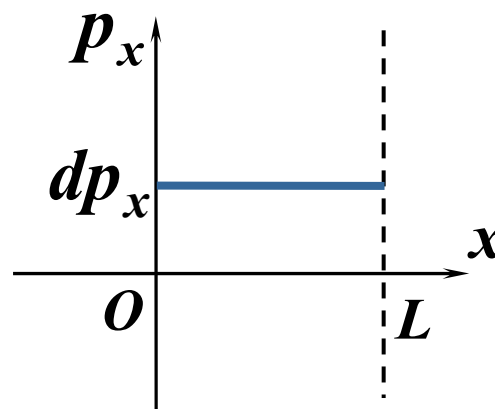
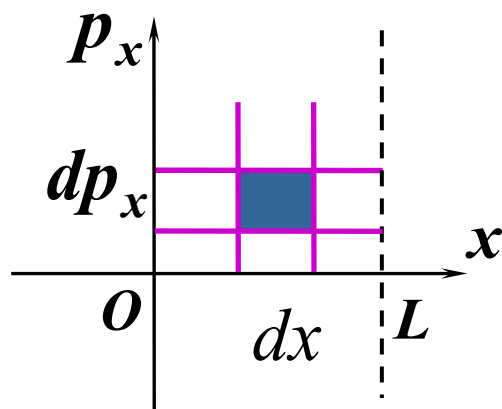
μ 空间中的体积元为: $d\omega = dq_1 \cdot dq_2 \dots dq_r \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dp_r$

如: 1D: 相体积 $dx dp_x$

若对坐标不加限制, 则成为 $L dp_x$

3D: 相体积 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$

若对坐标不加限制, 则成为 $V dp_x dp_y dp_z$




粒子运动状态的量子描述

74/225

三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

在宏观大小的容器内，粒子的动量、能量已变得准连续。但原则上仍有量子数的概念。这时如何考虑自由粒子的量子态数？


$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z$$
$$dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x \quad dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y \quad dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z$$

故在 V 中，粒子的动量在间隔

$$p_x \rightarrow p_x + dp_x \quad p_y \rightarrow p_y + dp_y \quad p_z \rightarrow p_z + dp_z$$

范围内的量子态数为

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$



粒子运动状态的量子描述

75/225

三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

利用不确定关系解释 $dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$

$$\Delta q_i \cdot \Delta p_i \approx h \quad \Delta q_1 \Delta q_2 \cdots \Delta q_r \cdot \Delta p_1 \Delta p_2 \cdots \Delta p_r \approx h^r$$

叫做**相格**：表示粒子的一个状态在 μ 空间中占有的体积。

则上式可理解为：相体积 $V dp_x dp_y dp_z$ 内具有的量子态数为**相体积** $V dp_x dp_y dp_z$ 比上**相格**。

在 μ 空间体积元 $d\omega$ 内粒子可能的状态数为

$$\frac{d\omega}{h^r} = \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r \cdot dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h^r}$$



粒子运动状态的量子描述

76/225

三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

例1 一维自由粒子

μ 空间是二维的, ε 一定时, 相轨道是一条线段。

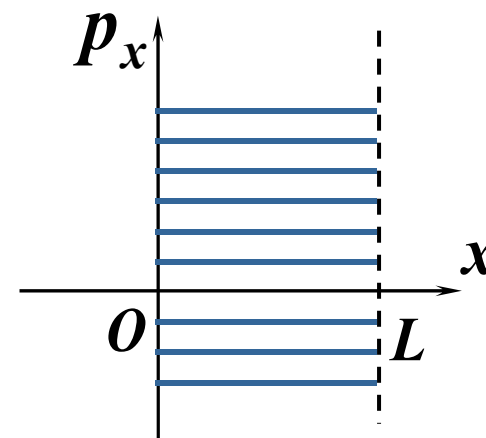
由 $p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x$, 量子化轨道把 μ

空间分成许多体积元,

其体积为

$$(p_{n_x+1} - p_{n_x})L = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x + 1 - n_x)L = h$$

验证了上面结论。



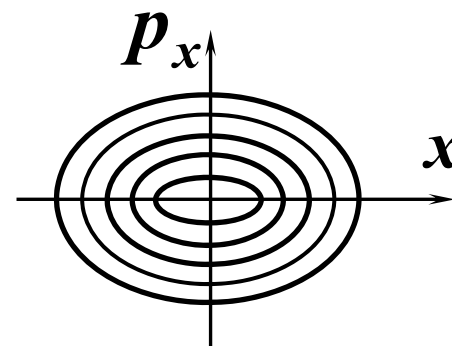
粒子运动状态的量子描述

77/225

三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

例2 线性谐振子

μ 空间的等能面是椭圆，面积为 $\frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$



能级为: $\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots$

相邻两个状态之间所夹的面积为

$$\frac{2\pi}{\omega}(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n) = \frac{2\pi}{\omega} \left(\left(n + 1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \right) = h$$

推广之: 粒子的一个状态在 μ 空间中占有的体积为相格



粒子运动状态的量子描述

78/225

三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

1 D: 相体积 $dx dp_x$,

若对坐标不限制, 相体积 $L dp_x$, 其中状态数: $L dp_x / h$

3 D: μ 空间为6维, 相格大小为 h^3 , 下面分几种情况讨论

1 直角坐标

$$x \rightarrow x + dx \quad y \rightarrow y + dy \quad z \rightarrow z + dz$$

$$p_x \rightarrow p_x + dp_x \quad p_y \rightarrow p_y + dp_y \quad p_z \rightarrow p_z + dp_z$$

组成的体积元 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 内, 粒子的状态数为

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z / h^3$$



三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

2 若对坐标不加限制

在 V 中, 动量范围

$$p_x - p_x + dp_x, \quad p_y - p_y + dp_y, \quad p_z - p_z + dp_z$$

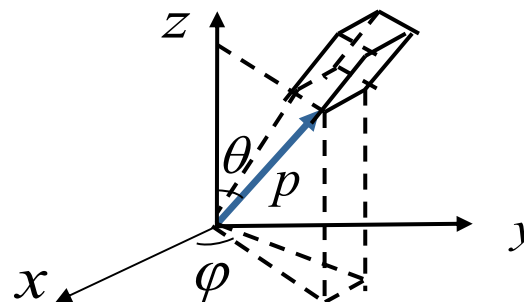
状态数为 $\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$



三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

3 若动量空间中采用球坐标 (p, θ, φ) 描述质点的动量

$$\begin{cases} p_x = p \sin \theta \cos \varphi \\ p_y = p \sin \theta \sin \varphi \\ p_z = p \cos \theta \end{cases}$$



则动量空间的体积元:

$$p \sin \theta d\varphi \times p d\theta \times dp = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi$$

在体积 V 内, 动量大小在 p

到 $p + dp$, 动量方向在 θ 到 $\theta + d\theta$,

φ 到 $\varphi + d\varphi$ 内, 自由粒子可能的

状态数为:

$$\frac{V p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi}{h^3}$$



三、粒子的状态与 μ 空间体积元的对应关系

4 若对动量的方向不加限制

在体积 V 内，动量绝对值在 p 到 $p+dp$ 的范围内，自由粒子可能的状态数为：

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \frac{V p^2 \sin \theta}{h^3} dp d\theta = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$



四、三维自由粒子的态密度

5 以能量形式表示 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2m\varepsilon} \Rightarrow dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

定义: $D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$

表示: 在 V 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的范围内自由粒子可能的状态数

$D(\varepsilon)$ 表示 ε 附近单位能量间隔内的状态数, 称为**态密度**

以上的计算没有考虑粒子的自旋, 如果粒子的自旋不等于零, 还要考虑自旋的贡献



一、基本概念

全同粒子系统 就是由具有完全相同属性 (相同的质量、自旋、电荷等) 的同类粒子所组成的系统。如自由电子气体。

近独立粒子系统：粒子之间的相互作用很弱，相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，因而可以忽略粒子之间的相互作用。将整个系统的能量表达为单个粒子的能量之和。(如理想气体：近独立的粒子组成的系统)

$$E = \sum_i \varepsilon_i$$



二、系统微观运动状态的经典描述

全同粒子是可以分辨的。在全同粒子系统中，将两个粒子的运动状态加以交换，则系统的力学运动状态是不同的。



任一粒子的状态发生变化，则整个系统的微观状态发生变化

经典描述单粒子的状态要 r 个广义坐标和 r 个广义动量， N 个粒子系统的微观运动状态需要 $q_{i1}, q_{i2}, \dots, q_{ir}; p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{ir}$

($i = 1, 2, \dots, N$) 共 $2Nr$ 个变量来确定。在 μ 空间中要用 N 个点表示系统某时刻的一个微观运动状态。



三、系统微观运动状态的量子描述

A. 全同粒子是不可分辨的。交换任何一对粒子不改变整个系统的微观状态。

但定域系粒子可辨(定域系——粒子位置被限定)

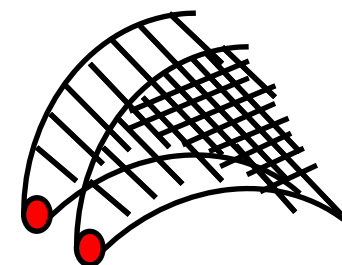
B. 粒子状态是分立的。

粒子所处的状态叫量子态(单粒子态)。

量子态用一组量子数表征(如自由粒子 n_x, n_y, n_z),

不同量子态的量子数取值不同。

量子描述单粒子的状态是确定单粒子的量子态, 对于N个粒子的系统, 就是确定各个量子态上的粒子数。



三、系统微观运动状态的量子描述

1 玻耳兹曼系统

粒子可以分辨, 每个个体量子态上的粒子数不受限制

如定域系 由定域粒子组成的系统。

定域粒子: 全同而又可辨的粒子。如晶体原子/离子定域在其平衡位置附近作微振动、就量子本性而言是不可分辨的(全同), 但可以根据粒子的位置对其加以分辨。

- 确定系统的微观状态要求确定每个粒子所处的个体量子态
- 确定了每个粒子所处的量子态就确定了系统的一个微观状态



系统微观运动状态的描述

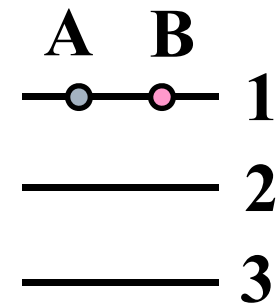
87/225

三、系统微观运动状态的量子描述

1 玻耳兹曼系统

例：设系统由A、B两个粒子组成(定域子)。粒子的个体量子态有3个，讨论系统有那些可能的微观状态？

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ |
|------|----|----|----|---|---|---|---|---|---|
| 量子态1 | AB | | | A | B | A | B | | |
| 量子态2 | | AB | | B | A | | | A | B |
| 量子态3 | | | AB | | | B | A | B | A |



因此，对于定域系统可有9种不同的微观状态，即 3^2



三、系统微观运动状态的量子描述

2 不可分辨的全同粒子系统

对于不可分辨的全同粒子，必须考虑全同性原理。

- 确定由全同近独立粒子组成的系统的微观状态归结为确定每一个体量子态上的粒子数
- 确定了每个量子态上的粒子数就确定了系统的微观状态



三、系统微观运动状态的量子描述

(1) 玻色系统：即自旋（粒子内禀角动量，与生俱来带有的一种角动量，并且其量值是量子化的）量子数为整数的粒子组成的系统。

如光子自旋为1、 π 介子自旋为0。由玻色子构成的复合粒子是玻色子，由偶数个费米子构成的复合粒子也是玻色子

**粒子不可分辨，每个量子态上的粒子数不限
(即不受泡利原理限制)**



三、系统微观运动状态的量子描述

上例变为 ($A=B$)

两个玻色子占据

3个量子态有6种

方式

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ |
|------|----|----|----|---|---|---|
| 量子态1 | AA | | | A | A | |
| 量子态2 | | AA | | A | | A |
| 量子态3 | | | AA | | A | A |

(2)费米系统：即自旋量子数为半整数的粒子组成的系统

如电子、质子、中子等都是自旋为 $1/2$ 的费米子。由奇数个费米子构成的复合粒子也是费米子。

粒子不可分辨，每个个体量子态上最多能容纳一个粒子

(费米子遵从泡利原理)



系统微观运动状态的描述

91/225

三、系统微观运动状态的量子描述

仍为
 $A=B$

| | ④ | ⑤ | ⑥ |
|------|---|---|---|
| 量子态1 | A | A | |
| 量子态2 | A | | A |
| 量子态3 | | A | A |

两个费米子占据3个量子态有3种占据方式

对于不同统计性质的系统，即使它们有相同的粒子数、相同的量子态，系统包含的微观状态数也是不同的。

上例仅为两个粒子组成的系统、三个量子态。对于大量微观粒子组成的实际系统，其微观状态数目是大量的。



宏观态：系统的热力学状态。

用少数几个宏观参量即可确定系统的宏观态。

微观态：系统的力学状态。

确定方法： ① 可分辨的全同粒子系统(玻耳兹曼系统);
② 不可分辨的全同粒子系统(玻色、费米系)

宏观性质是大量微观粒子运动的集体表现;

宏观物理量是相应微观物理量的统计平均值。

确定各微观状态出现的概率就能用统计的方法求出微观量的统计平均值，从而求出相应宏观物理量，因此**确定各微观状态出现的概率是统计物理学的基本问题**



等概率原理：对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的！

对于孤立系统，会出现大量的微观状态。这些微观状态都满足具有确定的 N 、 E 、 V 的宏观条件。从能量上讲这些微观状态应是平权的。

等概率原理是统计物理学中的一个基本假设，是平衡态统计物理学理论的基础。不能直接从实验上验证。它的正确性在于从它推出的各种结论上的正确性。

例：

- ① 静止容器中平衡态气体 —— 平动动能为零
- ② 重力场中平衡态气体 —— 压强按高度分布



分布和微观状态

94/225

系统具有确定的 N, E, V (孤立系)。这时系统有大量微观态

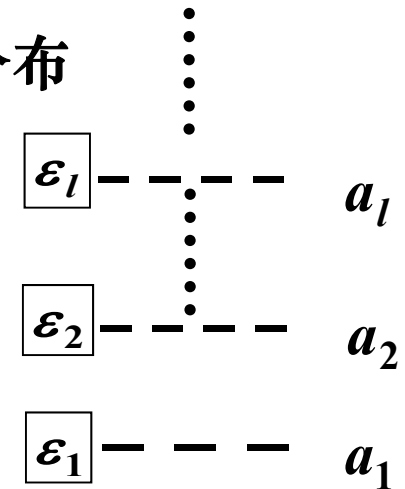
一、分布

若确定了各能级上的粒子数，则确定了系统的一个分布

N 粒子系统的 能 级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$

简并度 $\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_l, \cdots$

粒子数 $a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$



即：能级 ε_1 上有 a_1 个粒子，

能级 ε_2 上有 a_2 个粒子，.....。

这就给出一个分布，即数列 $\{a_l\}$

满足约束条件

$$\sum_l a_l = N, \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$



分布和微观状态

95/225

系统具有确定的 N, E, V (孤立系)。这时系统有大量微观态

一、分布

若确定了各能级上的粒子数，则确定了系统的一个分布

| | | | | | |
|-----------|-----|---|-------------------------|-------|-------|
| N 粒子系统的 | 能级 | $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$ | $\boxed{\varepsilon_l}$ | — — — | a_l |
| | 简并度 | $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_l, \dots$ | $\boxed{\varepsilon_2}$ | — — — | a_2 |
| | 粒子数 | $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ | $\boxed{\varepsilon_1}$ | — — — | a_1 |

分布只表示每一个能级上有多少个粒子。一种分布包含大量的微观状态。

每一种不同的占据方式都是不同的微观运动状态。

对一个确定的分布，它相应的微观状态数是确定的。



二、分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数(量子描述)

1 玻耳兹曼系统 (定域系统):

粒子可以分辨(可编号), 每个量子态上的粒子数不限。

1. a_l 个粒子占据 ε_l 上的 ω_l 个量子态的占据方式数: $\omega_l^{a_l}$
2. 各个能级都考虑在内, 系统总的占据方式数: $\prod_l \omega_l^{a_l}$
3. 由于粒子可分辨, 能级之间粒子的交换是新的占据方式, 能级之间粒子的交换有 $N! / \prod_l a_l!$ 种不同的交换方式。
(未改变分布)

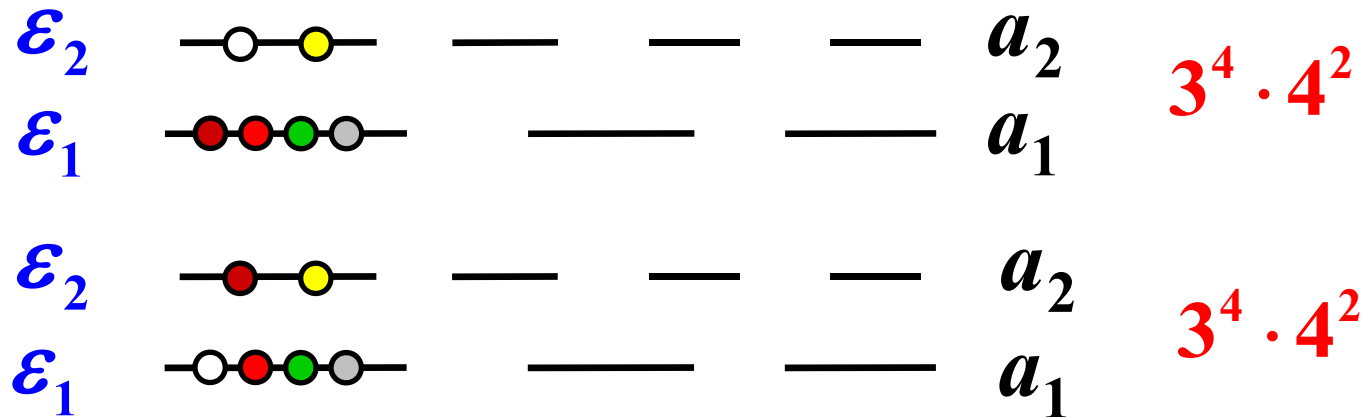


二、分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数(量子描述)

1 玻耳兹曼系统 (定域系统):

例：系统有6个可分辨粒子，共两个能级， $\omega_1=3$ ， $\omega_2=4$

给定分布： $a_1=4$ ， $a_2=2$



能级之间粒子交换的方式数目为
$$\frac{N!}{\prod_l a_l!}$$



二、分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数(量子描述)

1 玻耳兹曼系统 (定域系统):

(4) 系统分布 $\{a_l\}$ 包含的总微观状态数为

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \cdot \prod_l \omega_l^{a_l} = N! \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}$$

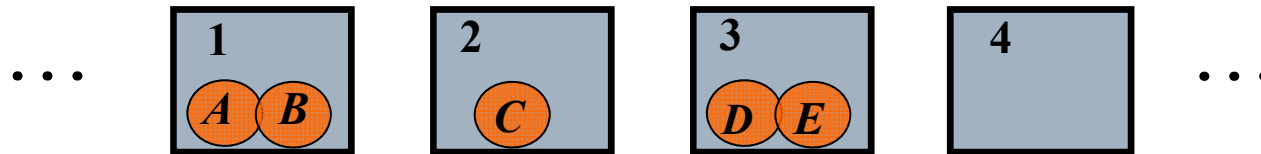


二、分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数(量子描述)

2 玻色系统分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数

粒子不可分辨，交换任意一对粒子不改变系统的微观态。

每个量子态上的粒子数不受限制。



(1) a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态的占据方式数:

用  表示量子态,  表示粒子。

规定: 粒子占据左边的量子态。例如:



这样就确定了每个量子态上的粒子数，即确定了一种占据方式（一个微观态）。

改变排列，可得到新的占据方式。

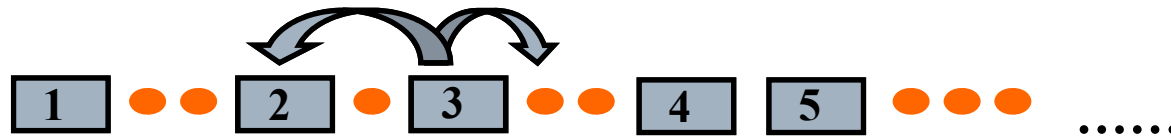


二、分布 $\{a_i\}$ 包含的微观状态数(量子描述)

2 玻色系统分布 $\{a_i\}$ 包含的微观状态数

量子态、粒子各种交换(排列)总数 $(\omega_i + a_i - 1)!$

其中粒子与粒子的交换、量子态与量子态的交换不产生新的微观态。只有量子态与粒子交换导致不同微观态。



▲ 显然，粒子和粒子之间的交换 不会产生新的占据方式。

▲ 粒子和量子态之间的交换 会产生新的占据方式：



▲ 量子态和量子态之间的交换 不会产生新的占据方式：



二、分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数(量子描述)

2 玻色系统分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数

量子态交换数 $(\omega_l - 1)!$ 粒子交换数 $a_l!$

各种交换共有 $\frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$ 种可能的方式。

(2) 将各种能级的结果相乘, 就得到玻色系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为:

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$$



二、分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数(量子描述)

3 费米系统分布 $\{a_l\}$ 包含的微观状态数

粒子不可分辨，每一个量子态最多能容纳一个粒子。 a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态，占据方式数为：从 ω_l 个量子态中选取 a_l 个量子态让 a_l 个粒子占据，即

$$C_{\omega_l}^{a_l} = \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

将各能级的结果相乘，得到费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为：

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$



三、经典极限条件下三种分布微观状态数的关系

若满足 $\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$, 称为经典极限条件(或非简并性条件)

此时有 $\Omega_{B.E} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$ $\Omega_{MB} = N! \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}$

$$\Omega_{B.E} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2) \cdots \omega_l (\omega_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

$$\begin{aligned} \Omega_{FD} &= \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} \\ &= \prod_l \frac{\omega_l (\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1) (\omega_l - a_l)!}{a_l! (\omega_l - a_l)!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{MB}}{N!} \end{aligned}$$

即在经典极限条件下

$$\Omega_{BE} = \Omega_{FD} = \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$



四、经典系统中的分布和微观状态数

经典粒子状态由 $q_1 \dots q_r$, $p_1 \dots p_r$ 的值确定。 N 粒子系统对应 μ 空间中的 N 个点。

坐标和动量取值连续，微观状态不可数。处理如下

第一步：

μ 空间各轴上取间隔 $dq_1 \dots dq_r$, $dp_1 \dots dp_r$ 围成体积元

$$d\omega = dq_1 dq_2 \dots dq_r dp_1 dp_2 \dots dp_r \approx h_0^r$$

若体积元很小, 其内各点的状态都看作相同 h_0^r —— 相格。

即：处于同一相格内的各代表点状态都相同。不同相格内代表点的状态不同。每个相格就是一个状态。

在一定的相体积内包含多少相格，则此体积中就有多少个力学运动状态（微观态）。

经典力学中 h_0 可以任意小；量子力学中 h_0 最小为 h 。



分布和微观状态

105/225

第二步:

再把 μ 空间按能量大小划分成许多能量层, 每层体积分别为 $\Delta\omega_1$ 、 $\Delta\omega_2$ 、 \dots 、 $\Delta\omega_l$ 、 \dots , 每层内包含许多相格。

同一能层内各状态 (代表点) 的能量相同. (能层很薄)

不同能层中各点的能量则不同。 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$

某能量层的体积为 $\Delta\omega_l$, 则此层内包含的相格数为 $\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$

这些相格的状态不同, 但具有相同的能量, 故相当于量子描述中的简并度。于是有分布

| | | | | | |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|----------|---------------------------------|---------|
| 能 级 | $\varepsilon_1,$ | $\varepsilon_2,$ | $\dots,$ | $\varepsilon_l,$ | \dots |
| “简并度” | $\frac{\Delta\omega_1}{h_0^r},$ | $\frac{\Delta\omega_2}{h_0^r},$ | $\dots,$ | $\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r},$ | \dots |
| 粒子数 | $a_1,$ | $a_2,$ | $\dots,$ | $a_l,$ | \dots |

给定了一种分布 $\{a_l\}$



所以经典系统分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数为可参照

玻耳兹曼系统

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \cdot \prod_l \omega_l^{a_l}$$

得到

$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} \right)^{a_l}$$



玻尔兹曼分布

107/225

微观状态数是分布 $\{a_l\}$ 的函数，可能存在这样一个分布，它使系统的微观状态数最多。

根据**等概率原理**，对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的，那么微观状态数最多的分布，出现的概率最大，称为**最可几分布(最概然分布)**

玻耳兹曼系统粒子的最概然分布——**玻耳兹曼分布**



一、玻尔兹曼分布的推导 (M.B.系统)

1 写出分布及对应的微观状态数

$$\varepsilon_1, \quad \varepsilon_2, \quad \cdots, \quad \varepsilon_l, \quad \cdots$$

$$\omega_1, \quad \omega_2, \quad \cdots, \quad \omega_l, \quad \cdots$$

$$a_1, \quad a_2, \quad \cdots, \quad a_l, \quad \cdots$$

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$



一、玻尔兹曼分布的推导 (M.B.系统)

2 取对数, 由斯特令公式化简

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \Rightarrow \ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

斯特令近似公式 $\ln m! = m \ln m - m$ 要求 $m \gg 1$

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l \quad \text{要求 } a_l \gg 1 \\ &= N \ln N - N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \\ &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \end{aligned}$$



一、玻尔兹曼分布的推导 (M.B.系统)

3 拉格朗日未定乘子法(拉氏乘子法)求极值

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

对上式做一次微分, 对于极值, 一次微分为零

$$\delta(\ln \Omega) = - \sum_l (\ln a_l \cdot \delta a_l + \delta a_l) + \sum_l \ln \omega_l \cdot \delta a_l = \sum_l \delta a_l \cdot \ln \frac{\omega_l}{a_l} = 0$$

由于系统确定, 则还要满足约束条件: $N = \sum_l a_l$ $E = \sum_l \varepsilon_l a_l$

对上两式子做一次微分得到: $\delta N = \sum_l \delta a_l = 0$ $\delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$



一、玻尔兹曼分布的推导 (M.B.系统)

3 拉格朗日未定乘子法(拉氏乘子法)求极值

上两式子乘以未定乘子得到: $\alpha\delta N = \sum_l \alpha\delta a_l = 0$ $\beta\delta E = \sum_l \beta\varepsilon_l\delta a_l = 0$

$$\delta(\ln \Omega - \alpha N - \beta E) = \delta \ln \Omega - \alpha\delta N - \beta\delta E = 0$$

$$\Rightarrow -\sum_l \left[\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta\varepsilon_l \right] \delta a_l = 0$$

δa_l 任意, 所以 $\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta\varepsilon_l = 0$

即

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}$$

称为 麦克斯韦—玻耳兹曼分布(玻耳兹曼系统粒子的最概然分布)。



一、玻尔兹曼分布的推导 (M.B.系统)

3 拉格朗日未定乘子法(拉氏乘子法)求极值

拉氏乘子 α 、 β 由约束条件决定:

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$E = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$



二、粒子按量子态的分布

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

1 按量子态的分布函数

某量子态 s 上的平均粒子数 $f_s = \frac{a_l}{\omega_l} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$

约束条件为 $N = \sum_s f_s = \sum_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$ $E = \sum_s f_s \varepsilon_s = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$

2 粒子处于第 l 能级上的概率为

$$P_l = \frac{a_l}{N} = \frac{\omega_l}{N} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

3 粒子处于某量子态 s 上的概率为

$$P_s = \frac{f_s}{N} = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$$



玻色分布和费米分布

114/225

一、玻色分布

包含微观状态数目最大的分布出现的概率最大，是系统的最概然分布。

$$\Omega_{B.E} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} \quad \begin{array}{l} \omega_l + a_l - 1 \gg 1; \omega_l - 1 \gg 1 \\ \omega_l + a_l - 1 \approx \omega_l + a_l; \omega_l - 1 \approx \omega_l \end{array}$$

$$\ln \Omega_{B.E} = \sum_l (\omega_l + a_l - 1) \ln(\omega_l + a_l - 1) - \sum_l (\omega_l - 1) \ln(\omega_l - 1) - \sum_l a_l \ln a_l$$

$$\delta \ln \Omega_{B.E} = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l] \delta a_l$$

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$$\delta [\ln \Omega_{B.E} - \alpha N - \beta E] = \sum_l \delta a_l \left[\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] = 0$$



玻色分布和费米分布

115/225

一、玻色分布

$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0 \quad \frac{\omega_l + a_l}{a_l} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}$$

$$\omega_l + a_l = a_l e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \quad \omega_l = a_l (e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1)$$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

此式给出了玻色系统粒子的最概然分布，称为 **玻色分布**

二、费米分布

费米分布的推导：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$



三种分布的关系

116/225

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1}$$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1} \xrightarrow{e^{\alpha} \gg 1} a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

这时玻色分布和费米分布都过渡到玻耳兹曼分布

由 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ 知

$$e^{\alpha} \gg 1$$

与

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$$

是一致的，都称为 **非简并性条件**，或 **经典极限条件**

满足经典极限条件时，玻色系统和费米系统都过渡到玻耳兹曼分布。

通常条件下的理想气体(非定域系)即属于这种情况。



三种分布的关系

117/225

总之：

- 玻耳兹曼系统遵从玻耳兹曼分布。(如顺磁固体等定域系统)。
- 玻色系统遵守玻色分布；费米系统遵守费米分布。
- 满足经典极限条件时，玻色系统和费米系统都满足玻耳兹曼分布。

定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统虽然遵从同样的分布，但它们的微观状态数是不同的。

$$\Omega_{BE} = \Omega_{FD} \approx \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$



三种分布的关系

118/225

假如系统可以应用 $M-B$ 分布, 而且粒子的能级非常密集,
则粒子的能量可看作是连续的, 问题可用经典方法处理,
这时的 $M-B$ 分布称为**经典分布**



一、粒子微观运动的描述

1、粒子经典运动状态

a. 代数描述 $(q_1, \cdots q_r, p_1, \cdots p_r)$

b. 几何描述 粒子相空间 (μ 空间) “代表点”

2、粒子量子运动状态

在量子力学中，微观粒子的运动状态为量子态

量子态由一组量子数表征

3、简并度 ω

一个能级对应的不同的量子态的数目

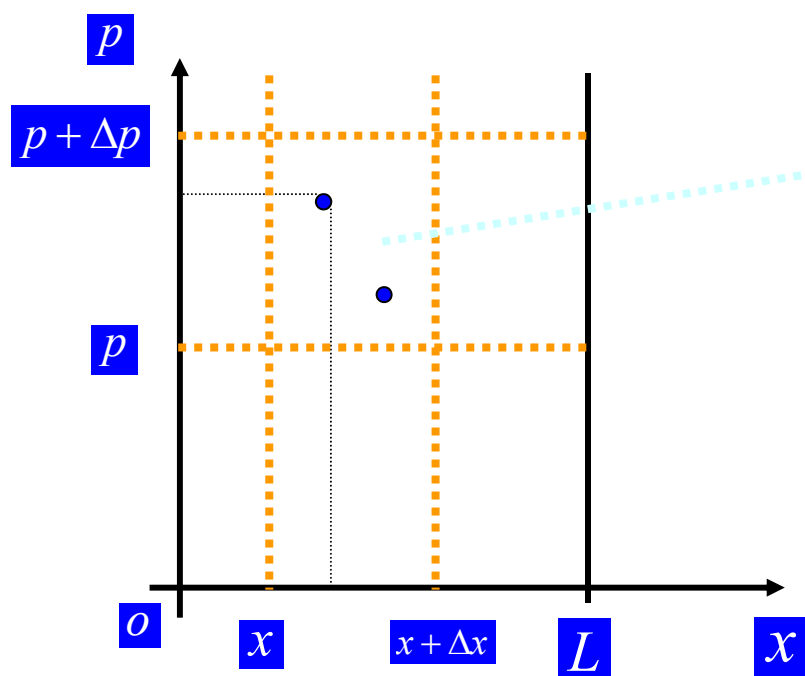


一、粒子微观运动的描述

4、与经典描述之间的关系

对于宏观大小的容积， \hbar 是很小的量，量子描述趋近于经典描述。

以一维自由粒子为例，其相空间的体积元为 $\Delta x \Delta p$



由于**不确定关系**， $\Delta x \Delta p \approx h$
即在体积元 h 内的各运动状态，
它们的差别都在测量误差之内，
即被认为是**相同的**！

一个量子态对应粒子相空间的一个 h
大小的体积元（相格）。



二、系统微观运动的描述

1、全同和近独立粒子的宏观系统

全同粒子 具有相同物理性质(质量、电荷, 自旋等)的微观粒子

近独立粒子 粒子之间的相互作用可以忽略不计。

系统粒子数 N **能量** $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$

2、经典微观系统的运动状态 粒子可分辨

系统的微观状态**确定**, 每个粒子的微观状态确定

N_r 个广义坐标和 N_r 个广义动量都确定。

几何表示: μ 空间 N 个**代表点**。

玻耳兹曼分布、玻耳兹曼粒子



二、系统微观运动的描述

3、量子系统的微观状态 粒子不可区分，只知道几个粒子在哪个量子态，不知道哪几个粒子在这个量子态

泡利不相容原理： 自旋半整数的粒子，在一个量子态不可能有一个以上的粒子。

自旋整数的粒子，不受泡利原理限制—玻色分布、玻色粒子。

光子(自旋 1)、声子(自旋 1)、等

自旋整半数粒子—费米分布、费米粒子。

电子、质子、夸克等（自旋 $1/2$ ）



二、系统微观运动的描述

4、分布的定义 E, N, V 确定的宏观态

| | | | | | | |
|-----|-----------------|-----------------|----------|-----------------|----------|---|
| 能级 | ε_1 | ε_2 | \cdots | ε_3 | \cdots | $\{a_l\}$ 表示一个分布, 满足 |
| 简并度 | ω_1 | ω_2 | \cdots | ω_3 | \cdots | $\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E;$ |
| 粒子数 | a_1 | a_2 | \cdots | a_3 | \cdots | |

分布对应的微观态数

A. 玻耳兹曼系统 $\Omega_{M.B} \{a_l\} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$ $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$

B. 玻色分布 $\Omega_{B.E} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$ $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1}$

C. 费米分布 $\Omega_{F.D} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}$



二、系统微观运动的描述

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1} \xrightarrow{e^{\alpha} \gg 1} a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

玻色分布和费米分布 趋向于玻耳兹曼分布

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

定域粒子组成的系统，如晶体中的原子或离子定域在其平衡位置附近作微振动。从其量子本性来说不可分辨，但可以根据其平衡位置而加以区分。在这意义下可以将定域粒子看做可以分辨的粒子，因此由定域粒子组成的系统(定域系统)遵从玻耳兹曼分布。



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

125/225

一、玻耳兹曼分布

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$N = \sum_{l=0}^{\infty} a_l = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$U = \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l a_l = \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

令 $Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$ 称为配分函数

则 $N = Z_1 e^{-\alpha} \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式 126/225

二、热力学量

1. 内能

$$\begin{aligned} U &= \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right) \\ &= \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \right) = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \quad \text{统计表达式} \end{aligned}$$

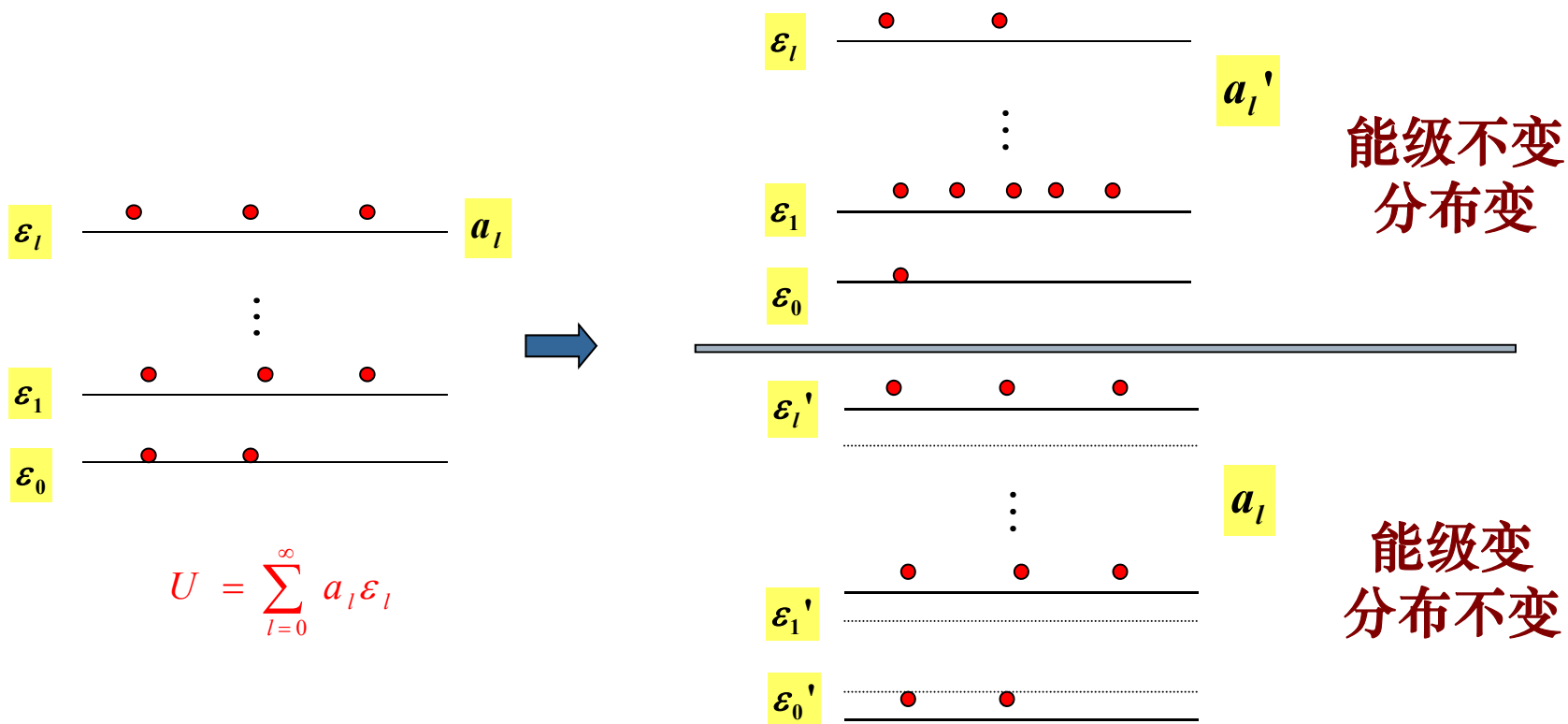


玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

127/225

二、热力学量

2. 功 $dU = dW + dQ$



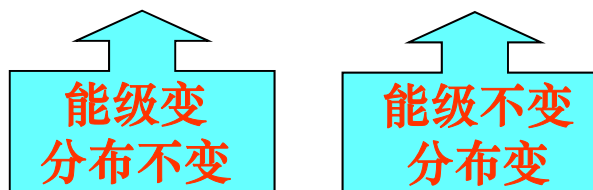
玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式 128/225

二、热力学量

2. 功 $dU = dW + dQ$

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$U = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \varepsilon_l \quad dU = \sum_{l=0}^{\infty} a_l d\varepsilon_l + \sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l da_l$$



能级 ε_l 的值，是力学方程在指定的边界条件下的解。

力学系统不变，方程不变；能级变，只有边界条件变。

改变边界，即做功。 每个粒子受力： $f_l = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

129/225

二、热力学量

2. 功 $dU = dW + dQ$

外界对系统的力

$$\begin{aligned} Y &= \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right) \\ &= -\frac{N}{Z_1} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} Z_1 = -N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \end{aligned}$$

广义力统计表达式

功

$$Ydy = dy \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l$$

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

180/225

二、热力学量

3. 熵

$$\text{由 } \frac{dQ}{T} = \frac{dU - Ydy}{T} = dS$$

$$\text{得 } dQ = dU - Ydy = -Nd\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$\text{等式两边同乘 } \beta: \quad \beta(dU - Ydy) = -N\beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

$$\left. \begin{aligned} Z_1 &= \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \\ f_l &= \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \end{aligned} \right\} \Rightarrow Z_1 = Z_1(\beta, y)$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

181/225

二、热力学量

3. 熵

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

$$\begin{aligned}\beta(dU - Ydy) &= -N\beta d\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) + N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy \\ &= -Nd\left(\beta \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1\right) + N\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \cdot d\beta + N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \cdot dy \\ &= Nd\left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)\end{aligned}$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

182/225

二、热力学量

3. 熵

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU - Ydy}{T} = dS$$

$$\beta(dU - Ydy) = Nd(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}) \quad \text{其中令} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$dS = \frac{N}{\beta T} d(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}) = Nk d(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta})$$

得到

$$\text{熵} \quad S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta})$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

183/225

三、熵的统计意义

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta})$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

$$= Nk \ln Z_1 + k\beta U$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \quad \ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

$$= Nk \ln N + Nk\alpha + k\beta U = k[N \ln N + N\alpha + \beta U]$$

$$= k[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l] \quad N = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \quad U = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \varepsilon_l$$

$$= k[N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l] \quad a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$\rightarrow \quad S = k \ln \Omega \quad \text{玻耳兹曼关系} \quad \alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

184/225

三、熵的统计意义

$$S = k \ln \Omega$$

说明：1、统计意义，熵——混乱度——微观状态数

2、满足经典极限条件的不可分辨(玻色，费米)系统

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \quad Y = -N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$

对于玻色、费米分布 $\Omega_{B.E.} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} = \Omega_{F.D.}$

$$S = k \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \quad S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) - k \ln N!$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

185/225

四、自由能

对于定域系统 $F = U - TS$

$$\begin{aligned} &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - TNk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}) \\ &= -NkT \ln Z_1 \end{aligned}$$

满足经典极限条件的玻色、费米系统

$$\begin{aligned} &F = U - TS \\ &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} - TNk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}) + kT \ln N! \\ &= -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \end{aligned}$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式


186/225

五、经典统计表达式

所有热力学量都可以通过配分函数表示。

经典表达式 $\omega_l \Rightarrow \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \Rightarrow \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} e^{-\beta \varepsilon_l}$$


$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{d\omega}{h_0^r} = \int \cdots \int e^{-\beta \varepsilon[q,p]} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r}$$



玻耳兹曼统计的热力学量的统计表达式

187/225

五、经典统计表达式

h_0 对经典统计结果的影响

对经典分布 $a_l = \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta\epsilon_l}$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \Rightarrow a_l = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta\epsilon_l} \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$$

$$U = \sum_l a_l \epsilon_l = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

与 h_0 无关

$$Y = \sum_l \frac{\partial \epsilon_l}{\partial y} a_l = -N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y}$$

与 h_0 无关

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}) - k \ln N! \quad \text{与 } h_0 \text{ 有关}$$



玻耳兹曼系统的理想气体物态方程

138/225

一、理想气体

气体分子之间的相互作用势能被忽略 $r = 3$

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

二、配分函数

$$Z_1 = \int \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

$$= \frac{1}{h^3} \int \int \int dx dy dz \int e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x \int e^{-\frac{\beta p_y^2}{2m}} dp_y \int e^{-\frac{\beta p_z^2}{2m}} dp_z$$

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$



玻耳兹曼系统的理想气体物态方程

139/225

三、物态方程

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right] \Rightarrow p = \frac{NkT}{V}$$

四、内能

$$U = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right] = \frac{3}{2} NkT$$

经典极限条件 $e^{\alpha} \gg 1$ $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

经典条件下：

- 1、 N/V 愈小，即气体愈稀薄
- 2、温度愈高
- 3、分子的质量愈大



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 140/225

一、从非简并到简并

玻耳兹曼系统（玻耳兹曼分布）

孤立系统

定域粒子组成的系统，满足经典极限条件(非简并条件)的近独立粒子系统

经典极限条件
(非简并条件)

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \mp 1} \xrightarrow{e^{\alpha} \gg 1} a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

玻色分布和费米分布 趋向于玻耳兹曼分布

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{a_l}{e^{-\alpha}} \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \quad Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} = n \lambda^3 \ll 1$$



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 141/225

一、从非简并到简并

不满足非简并条件

开放系统，与源达到动态平衡，粒子数在能级上的平均分布
采用玻色分布或费米分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$$

+ 对应费米统计

- 对应玻色统计



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 142/225

二、巨配分函数

系统平均总粒子数 $\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$

巨配分函数 $\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\pm \omega_l}$

$$\ln \Xi = \pm \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

对比玻耳兹曼分布 $Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 143/225

三、用巨配分函数表示热力学量

1 平均粒子数 \bar{N}

$$\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1}$$

$$\ln \Xi = \pm \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$-\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \mp \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$= \mp \sum_l \omega_l \frac{\pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} (-1)}{1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}$$

$$= \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} = \bar{N} \quad \Rightarrow \quad \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

对比玻耳兹曼分布 $N = Z_1 e^{-\alpha}$



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 144/225

三、用巨配分函数表示热力学量

2 内能

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} \quad \ln \Xi = \pm \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \mp \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$= \mp \sum_l \omega_l \frac{\pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} (-\varepsilon_l)}{1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}$$

$$= \sum_l \frac{\omega_l \varepsilon_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} = U \quad \Rightarrow \quad U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 145/225

三、用巨配分函数表示热力学量

3 广义力

$$Y = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \quad \ln \Xi = \pm \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi = \mp \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

$$= \mp \sum_l \omega_l \frac{\pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} (-1)}{1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \pm 1} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = Y$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

对比玻耳兹曼分布

压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$$

$$Y = -N \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V}$$



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 146/225

三、用巨配分函数表示热力学量

4 其它热力学函数

由开系的热力学公式 $dU - Ydy - \mu dN = TdS$

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



玻色系统和费米系统的热力学量的统计表达 147/225

三、用巨配分函数表示热力学量 $dU - Ydy - \mu dN = TdS$

4 其它热力学函数

$$\beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}) = d(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi) = \beta T dS$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{kT} \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

熵 $dS = k d(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi)$

$$S = k(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi)$$

$$S = k(\ln \Xi + \beta U + \alpha \bar{N})$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$



前面所讨论的最概然分布只能处理近独立粒子系统，当微观粒子间存在相互作用时，粒子除了具有动能外还有相互作用势能，使得系统中任何一个微观粒子状态的变化都会影响到其他粒子的运动状态。在这种情况下， μ 空间不再适用了，我们必须把系统作为一个整体来考虑



20世纪初，美国物理学家吉布斯（J.W.Gibbs）发展了玻耳兹曼在研究各态历经假说时提出的系综(Ensemble)概念，创立了统计系综方法，并于1902年完成了他的科学巨著《统计力学的基本原理》。



吉布斯的系综理论不仅能处理近独立粒子系统，而且能处理粒子间存在相互作用的系统。并且，只要将系统微观运动状态由相空间描述改为量子态描述，系综理论就可以过渡到量子统计。

因此，可以认为吉布斯的统计系综理论是适用于任何宏观物体的、完整的统计理论。



一、系统微观运动状态的经典描述

1. 力学描述:

系统由 N 个微观粒子所组成, 粒子的自由度为 r , 则系统的自由度为 $f=Nr$, **哈密顿量**(系统总能量的算符, 动能+势能)为:

$$H = H(q_1, q_2, \cdots, q_f, p_1, p_2, \cdots, p_f)$$

当粒子间的相互作用不能忽略时, 应将系统作为一个整体来考虑

上式意味着系统在某时刻的运动状态由 f 个广义坐标 q_1, q_2, \cdots, q_f 和 f 个广义动量 p_1, p_2, \cdots, p_f 在该时刻的数值确定。



相空间 刘维尔定理

152/225

如果知道了系统的哈密顿量

$$H(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$$

则由哈密顿正则方程

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

确定其运动规律

对于孤立系统，系统的总能量在运动中保持不变，哈密顿函数可表示为：

$$H(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) = E(\text{常数})$$



相空间 刘维尔定理

153/225

2. 几何描述:

用 μ 空间 (描述粒子微观态的相空间) 描述系统的微观态时, 必须要求组成系统的每个粒子有相同的力学性质 (即: 相同的广义坐标与相同的广义动量), 所以研究一般系统运动状态的几何描述时, 首先必须抛弃 μ 空间, 建立新的抽象空间。

Γ 空间: 由体系的全部广义坐标和广义动量为基而构成的相空间



相空间 刘维尔定理

154/225

- Γ 空间是人为想象的一个 $2f$ 维超越空间，系统在某时刻的力学运动状态可用 Γ 空间中的一个点（称为代表点）来表示；
- 系统运动状态随时间的变化则由 Γ 空间中的一条轨线(也称为相轨道)来表示。
- Γ 空间中的广义体积称为相体积。将 Γ 空间的 f 个广义坐标和 f 个广义动量简记为 q 和 p ；把 Γ 空间中的体积元记为：

$$d\Omega = dqdp = dq_1 dq_2 \dots dq_f \cdot dp_1 dp_2 \dots dp_f$$



相空间 刘维尔定理

155/225

- Γ 空间是为了方便而引入的一个思想空间，和前面介绍过的 μ 空间比较， Γ 空间的表示具有普遍性，即不管组成系统的微观粒子之间是否存在相互作用，我们都可用 Γ 空间表示该系统的微观运动状态



相空间 刘维尔定理

156/225

□ 在 Γ 空间中，式

$$H(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) = E$$

表示一个 $(2f-1)$ 维的曲面，称为能量曲面

对于孤立系统

$$H(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f) = E = \text{Const}$$

这说明，孤立系统的代表点只能在满足上式约束的 Γ 空间中的 $2f-1$ 维的能量曲面上运动。



相空间 刘维尔定理

157/225

如果系统的哈密顿函数处于 E 到 $E+\Delta E$ 范围内，即：

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$$

则 Γ 空间中代表点的轨迹将被限制在上式确定的能量壳层内。



相空间 刘维尔定理

158/225

在一般物理问题中， H 以及 $\partial H/\partial q_i, \partial H/\partial p_i$ 均为单值函数，故根据式

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

- 经过相空间任何一点轨道只能有一条。
- 系统从某一初态出发，代表点在相空间的轨道或者是一条封闭曲线，或者是一条自身永不相交的曲线。
- 当系统从不同的初态出发，代表点沿相空间中不同的轨道运动时，不同的轨道也互不相交。



二、刘维尔定理

设想大量结构完全相同的系统，各自从其初态独立的沿着正则方程所规定的轨道运动，这些系统运动状态的代表点在相空间中形成一个分布。

相空间中一个体积元

$$d\Omega = dq \cdot dp = dq_1 dq_2 \dots dq_f \cdot dp_1 dp_2 \dots dp_f$$



二、刘维尔定理

$$\tilde{\rho}(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f; t) d\Omega$$

表示在时刻 t ，运动状态在 $d\Omega$ 内的代表点数， ρ 称为代表点密度——也叫分布函数。

将上式对整个相空间积分，得：

$$\int \tilde{\rho}(q_1 \dots q_f; p_1 \dots p_f; t) \cdot d\Omega = N$$

N 是所设想的系统的总数，是不随时间改变的常量



相空间 刘维尔定理

161/225

现在考虑代表点密度 $\rho(q, p, t)$ 随时间 t 的变化，它遵守刘维尔定理：

如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动，其相邻的代表点密度是不随时间改变的常数，即：

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

此称为刘维尔定理，它是力学的结果，而非统计的结果。定理的证明从略。



一、求统计平均值的一般公式

统计物理学认为，物质的宏观性质是其微观粒子运动的平均性质，物质的宏观量是相应的微观量对系统各种可能微观状态的统计平均值。

现在来讨论如何用统计方法由微观量求得宏观量。在宏观条件给定的情况下，系统的微观状态是大量的。因此，我们不可能确定系统在某一时刻一定处在或者一定不处在某个微观状态，而只能确定系统在某一时刻处在各个微观状态的概率。下面利用相空间来表示这个概率。



在经典理论中，系统可能的微观态在 Γ 空间构成一个连续的区域

$$d\Omega = dq \cdot dp = dq_1 dq_2 \dots dq_f \cdot dp_1 dp_2 \dots dp_f$$

表示 Γ 空间中的一个体积元，在时刻 t ，系统微观运动状态的代表点出现在该体积元的概率为：

$$\rho(q, p, t) d\Omega$$

上式中 $\rho(q, p, t)$ 称为分布函数或概率密度，它是单位相体积内代表点出现的概率。 $\rho(q, p, t)$ 满足归一化条件

$$\int \rho(q, p, t) d\Omega = 1$$

上式表示系统运动状态代表点在 Γ 空间各区域的概率总和为1



设代表点处在相体积元 $d\Omega$ 范围时，微观量 A 的数值为 $A(q, p)$ ，它在所有可能的微观状态上的平均值为：

$$\bar{A}(t) = \int A(q, p) \cdot \rho(q, p, t) d\Omega$$

上式是计算统计平均值的一般公式。其中 $\bar{A}(t)$ 便是系统的与微观量 A 相应的宏观量。



在量子理论中，系统的微观状态称为量子态。在给定条件下，系统的可能微观状态是大量的。用指标 $s = 1, 2, \dots$ 标志系统的各个可能微观态，用 $\rho_s(t)$ 表示在 t 时刻系统处在状态 s 的概率 $\rho_s(t)$ 。满足归一化条件：

$$\sum_s \rho_s(t) = 1$$

以 A_s 表示微观量 A 在量子态 s 上的数值，则微观量 A 在一切可能的微观状态上的平均值为：

$$\bar{A}(t) = \sum_s A_s \rho_s(t)$$

其中 \bar{A} 就是与微观量 A_s 对应的宏观物理量。



$$\bar{A}(t) = \int A(q, p) \cdot \rho(q, p, t) d\Omega$$

$$\bar{A}(t) = \sum_s A_s \rho_s(t)$$

要计算系统微观量的统计平均值，首先必须确定分布函数 ρ 或概率 ρ_s 。显然，**确定分布函数是统计物理的根本问题**。下面，我们应用吉布斯的统计系综方法来讨论分布函数。



二、统计系综

$$\overline{A}(t) = \sum_s A_s \rho_s(t)$$

为了表达上式中的统计平均值，吉布斯引入了统计系综概念。考虑处在某宏观条件下的热力学系统，其微观态的数目是大量的。而每一微观态在 Γ 空间对应于一个代表点，因系统在给定宏观条件下具有大量的微观态，因此在 Γ 空间应有大量代表点与之对应。



二、统计系综

上述问题也可作如下考虑：设想有大量性质完全相同的系统，它们处在同一宏观条件之下，但具有各自的微观运动状态。我们把这种大量性质完全相同的系统的集合称为统计系综，简称系综



二、统计系综

- 定义中所说的“性质完全相同的系统”，是指处在某一微观态的系统的“标本系统”，系统有多少可能的微观态就有多少“标本系统”与之对应，而统计系综就是这些大量“标本系统”的集合
- 系综的每一个系统都可用 Γ 空间中的一点代表，整个系综则由大量的具有统计独立的代表点表示

这些代表点在 Γ 空间中的分布便对应于系统微观运动状态的分布，系统按微观状态的分布函数也就是系综的分布函数。而微观量对系统的一切可能微观状态的平均值也就是微观量对系综的平均值。



二、统计系综

□ 根据分布函数的不同，可将系综分为三种：

微正则系综

正则系综

巨正则系综



三、微正则系综的分布函数

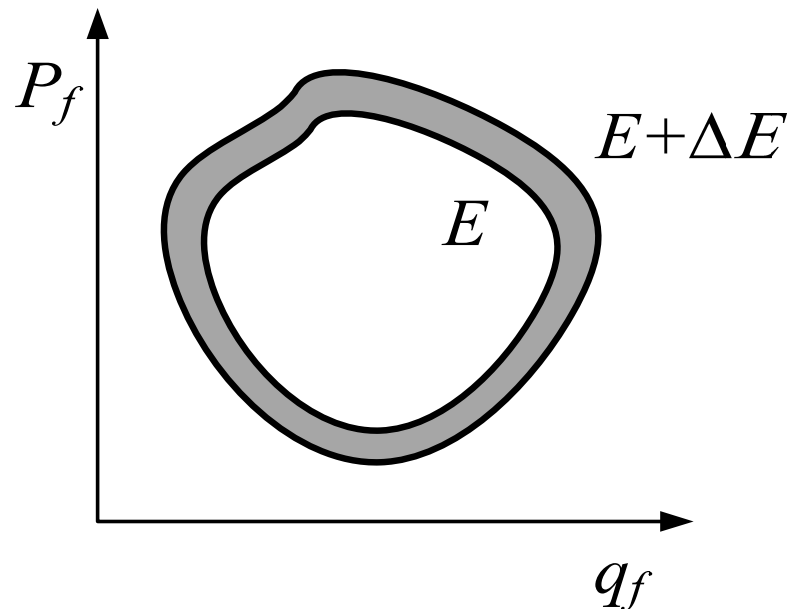
微正则系综描述孤立系统的平衡性质。由于孤立系统的总能量保持不变，所以微正则系综中各个系统的能量应该相同，其代表点分布在同一个能量曲面上。

严格地说，实际系统不可能是完全孤立的，其能量可在某一间隔 E 到 $E+\Delta E$ 内改变，只有当 ΔE 趋于零时才过渡到孤立系统。



三、微正则系综的分布函数

微正则系综中各个系统的能量也应在间隔 E 到 $E + \Delta E$ 内变化，其代表点分布在两个能量曲面 E 和 $E + \Delta E$ 之间。在这两个能量曲面之间，系统可能的微观状态是大量的。



微正则分布

173/225

现在的问题是，这些大量微观态中的各个微观态出现的概率是否相等呢？

由于这些微观态都满足给定的宏观条件，一个自然的合理假设是：一切可能的微观态出现的概率都相等。这称为**等概率原理**，也称为**微正则分布**。

等概率原理是平衡态统计的基本假设，其正确性已由以它为基础建立的理论 with 实验相符而得到肯定。



微正则系综分布函数的经典表达式为：

$$\rho(q, p) = \text{常数} , \text{ 当 } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$$

$$\rho(q, p) = 0 , \text{ 当 } H(q, p) < E \text{ 及 } H(q, p) > E + \Delta E$$



量子表达式为：

$$\rho_s = 1 / \Omega$$

其中， Ω 表示 E 到 $E + \Delta E$ 能量范围内系统可能的微观状态数。上式表示每个微观态出现的概率为 $1/\Omega$ ，这是等概率原理的数学表达



四、系统微观状态数的半经典表达式

采用半经典表达方法，系统的一个微观态对应于相空间中大小为 h^{N_r} 的相格，所以，相空间中能壳 $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$ 的体积中所包含的相格数就是该能量范围中的微观状态数。

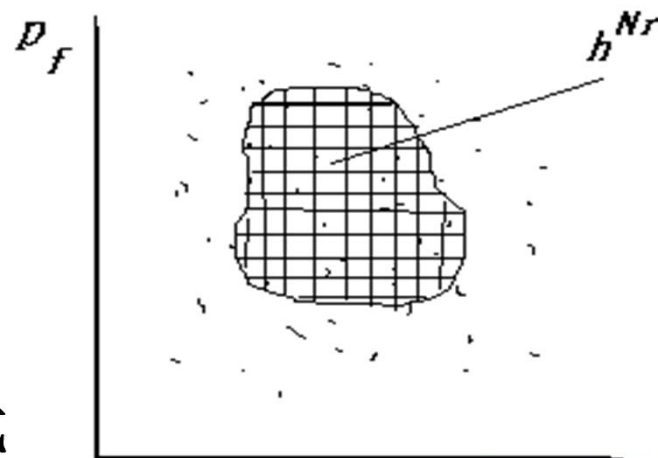


四、系统微观状态数的半经典表达式

对于含有 N 个全同粒子的系统，由于任意两个全同粒子的交换不产生新的微观状态，所以 N 个粒子交换所产生的 $N!$ 个相格实际上是系统的同一状态。这样，系统在能量 E 到 $E + \Delta E$ 范围内的微观状态数为：

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} dq dp$$

上式是计算系统微观状态数的常用公式



微正则分布的热力学表达式

178/225

上节我们引进了给定 N 、 E 、 V 条件下系统可能的微观状态数

$\Omega(N, E, V)$ 本节我们来讨论 $\Omega(N, E, V)$ 与热力学量的关系和微正则分布的热力学公式。



微正则分布的热力学表达式

179/225

考虑一孤立系 $A^{(0)}$ ，它由两个系统 A_1 和 A_2 组成，二者相互作用微弱，可不予考虑。两个系统的微观状态数分别为：

$$\Omega_1(N_1, E_1, V_1) \text{ 和 } \Omega_2(N_2, E_2, V_2)$$

则复合系统 $A^{(0)}$ 的微观状态数为：

$$\Omega^{(0)}(N, E, V) = \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \cdot \Omega_2(N_2, E_2, V_2)$$



微正则分布的热力学表达式

180/225

一. 考虑两子系统间有热接触，但没有粒子数和体积的变化，
此时孤立系的总能量为：

$$E^{(0)} = E_1 + E_2$$

式 $\Omega^{(0)}(N, E, V) = \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \cdot \Omega_2(N_2, E_2, V_2)$ 可写为：

$$\Omega^{(0)} = \Omega^{(0)}(E_1, E^{(0)} - E_1) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E^{(0)} - E_1)$$

可以看出， $E^{(0)}$ 一定时， $\Omega^{(0)}$ 取决于能量 $E^{(0)}$ 在 A_1 和 A_2 之间的分配。



微正则分布的热力学表达式

181/225

热平衡条件与熵的玻耳兹曼关系

分析：设当 $E_1 = \bar{E}_1$ 时， Ω^0 具有最大值，则由等概率原理可知，这种能量分配是一种最概然能量分配。对于宏观系统，以后的分析表明 Ω_{\max}^0 非常陡，即其它能量分配形式出现的概率非常小，所以可以认为 \bar{E}_1, \bar{E}_2 就是 A_1, A_2 达热平衡时具有的内能。所以确定 \bar{E}_1, \bar{E}_2 的条件即为热平衡条件。

现讨论 \bar{E}_1 和 \bar{E}_2 确定的条件，当 Ω^0 具有极大值时，应满足：

$$\frac{\partial \Omega^0}{\partial E_1} = 0$$



微正则分布的热力学表达式

182/225

复合系统 $A^{(0)}$ 的微观状态数 $\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$

$\Omega^{(0)}$ 具有极大值时, 应满足: $\partial \Omega^{(0)} / \partial E_1 = 0$

$$\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \cdot \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \cdot \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0$$

$$\because E^0 = E_1 + E_2 = \text{常数} \quad \therefore \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$$

$$\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \cdot \Omega_2(E_2) - \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0$$



微正则分布的热力学表达式

183/225

$$\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \cdot \Omega_2(E_2) - \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0$$

两边同除以 $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ 得:

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$$

由上式可解得:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$



微正则分布的热力学表达式

184/225

$$\left(\frac{\partial \ln_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

A_1 和 A_2 达到热平衡时，两系统的 $(\partial \Omega(E, N, V) / \partial E)_{N, V}$ 值必相等

以 β 表示这个量

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

则热平衡条件可表达为 $\beta_1 = \beta_2$



微正则分布的热力学表达式

185/225

热平衡条件可表达为

$$\beta_1 = \beta_2$$

$$du = T ds - p dv$$

$$u = u(s, v) \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv$$

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad p = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

热力学中的热平衡条件为：
$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2}$$

而

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



微正则分布的热力学表达式

186/225

比较可知: $\beta \propto \frac{1}{T}$ 令: $\beta = \frac{1}{kT}$

$$\text{则: } \frac{\partial S}{\partial \ln \Omega} = \frac{\partial S}{\partial U} \cdot \frac{\partial U}{\partial \ln \Omega} = \frac{\partial S}{\partial U} \cdot \frac{\partial E}{\partial \ln \Omega} = \frac{1}{T} \frac{1}{\beta} = k$$

所以: $S = k \ln \Omega$

- 上式给出熵与微观状态数的关系，即玻耳兹曼关系，包括粒子存在相互作用的情形。适用于任何系统，无论系统内粒子间有无相互作用。
- 上述讨论未涉及系统的具体性质，因此上式的关系是普适的，后面将把理论用到理想气体，从而知道 k 就是玻耳兹曼常数



微正则分布的热力学表达式

187/225

二. 若考虑 A_1 和 A_2 既可交换能量, 也可交换粒子和改变体积, 由类似的讨论, 可得:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}$$



微正则分布的热力学表达式

188/225

定义:

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

平衡条件可表为:

$$\beta_1 = \beta_2, \gamma_1 = \gamma_2, \alpha_1 = \alpha_2$$



微正则分布的热力学表达式

189/225

为了确定参量 α 和 γ 的物理意义，将 $\ln\Omega$ 的全微分

$$d \ln \Omega = \beta dE + \gamma dV + \alpha dN$$

与开口系的热力学基本方程

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$
$$S = k \ln \Omega$$

加以比较，并考虑到 β 和 S 两式，即得：

$$\gamma = \frac{p}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$



微正则分布的热力学表达式

190/225

所以，式

$$\beta_1 = \beta_2, \gamma_1 = \gamma_2, \alpha_1 = \alpha_2$$

与热力学得到的热动平衡条件

$$T_1 = T_2 \quad p_1 = p_2 \quad \mu_1 = \mu_2 \quad \text{相当}$$



微正则分布的热力学表达式

191/225

将理论用于经典理想气体而确定常数 k 的数值，对于经典理想气体， $\Omega(N, E, V)$ 与 V 的关系为：

$$\Omega(N, E, V) \propto V^N$$

解释： 在经典理想气体(分子能量是连续分布)中，分子的位置是互不相关的。一个分子出现在空间某一位置的概率与其它分子的位置无关。一个分子处在体积为 V 的容器中，可能的微观状态数与 V 成正比， N 个分子处在体积为 V 的容器中，可能的微观状态数与 V^N 成正比。



微正则分布的热力学表达式

192/225

综合上述分析

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

得：

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega = \frac{\partial}{\partial V} \ln V^N = \frac{N}{V}$$

与理想气体的状态方程比较，可以得到：

$$k = \frac{R}{N_0} \quad (\text{玻耳兹曼常数})$$



微正则分布的热力学表达式

193/225

微正则分布求热力学函数的程序

首先确定微观状态数 $\Omega(N, E, V)$

由此得到系统的熵: $S(N, E, V) = k \ln \Omega(N, E, V)$

通过该式原则上可以解出: $E = E(N, S, V)$



微正则分布的热力学表达式

194/225

微正则分布求热力学函数的程序

热力学能 U 作为 S, V 的函数式特征函数，热力学能 U (将热力学能记作 E ，注意 N 为常数) 的全微分为：

$$dE = TdS - pdV$$

由上式可知：

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$$



微正则分布的热力学表达式

195/225

微正则分布求热力学函数的程序

$$E = E(N, S, V) \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$$

如果已知 $E(N, S, V)$ ，由上述式子可得 $S(T, V, N)$ 和 $p(T, V, N)$ ，再代入 $E(N, S, V)$ 即得 $E(T, V, N)$ 。
由此可将状态方程、热力学能和熵都表达为 T 、 V 、 N 的函数，从而确定了系统的全部平衡性质。



微正则分布的热力学表达式

196/225

例：单原子经典理想气体

设气体含有 N 个单原子分子，每个分子的三维自由粒子
其哈密顿量为：

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

微观状态数计算式：

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} dq dp$$

得：

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$$



微正则分布的热力学表达式

197/225

为了求 $\Omega(E)$ ，首先计算能量 \leq 某一数值 E 的微观状态数 $\Sigma(E)$

$$\begin{aligned}\Sigma(E) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H(q,p) \leq E} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{H(q,p) \leq E} dp_1 \dots dp_{3N}\end{aligned}$$



微正则分布的热力学表达式

198/225

作变数变换 $p_i = \sqrt{2mEx_i}$, 可得:

$$\Sigma(E) = K \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

$$K = \int \dots \int_{\sum_i x_i^2 \leq 1} dx_1 \dots dx_{3N}$$

K 是与 E 和 V 无关的常数, 等于 $3N$ 维空间中半径为1的球体积。

$$K = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$



微正则分布的热力学表达式

199/225

$$\Sigma(E) = K \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad K = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

因此：
$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

E 到 $E+\Delta E$ 之间的微观状态数 $\Omega(E)$ 则为：

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta E = \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \Sigma(E)$$



微正则分布的热力学表达式

200/225

理想气体的熵为：

$$S = k \ln \Omega = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk + k \left[\ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right]$$

其中用了近似公式 $\ln m! = m \ln m - m$ 。注意 $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} = 0$

在热力学极限下可以忽略最后一项而得到理想气体的熵为：

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$



微正则分布的热力学表达式

201/225

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

熵是一个广延量，且能壳的宽度 ΔE 对熵的数值实际上并无影响。但如果令 ΔE 趋于零，将得到熵趋于 $-\infty$ 的不合理结论。如前所述，具有确定能量的严格的孤立系在物理上是不合乎实际的。



微正则分布的热力学表达式

202/225

理想气体的熵为：

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

由上式可解得：

$$E(N, S, V) = \frac{3h^2 N^{5/3}}{4\pi m V^{2/3}} \cdot e^{\left(\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{3} \right)}$$

进而得到：

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{Nk} \Rightarrow E = \frac{3}{2} \cdot NkT \\ p &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow pV = NkT$$



微正则分布的热力学表达式

203/225

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad E = \frac{3}{2} \cdot NkT$$

解得：

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$



在实际问题中往往需要研究具有确定粒子数 N 、体积 V 和温度 T 的系统，这样的系统可被设想为与大热源接触而达到平衡的系统。由于系统与热源交换能量不会改变热源的温度，所以在二者达成平衡后，系统将具有与热源相同的温度。本节我们就来讨论具有确定的 N 、 V 、 T 值的系统的分布函数，这个分布称为**正则分布**



正则分布函数的推求:

问题: 确定某一时刻, N 、 V 、 T 不变的系统处于能量为 E_s 的确定状态 s 的概率 $\rho_0 = ?$

方法: 将系统 A 与大热源 A' 组成一联合系, 联合系为孤立系, 孤立系服从微正则分布, 所以可以从微正则分布出发导出正则分布。

考虑将系统与热源合起来构成一孤立复合系统, 具有确定的能量 $E^{(0)}$



正则分布

206/225

假设系统和热源的相互作用很弱，可忽略不计，复合系统的总能量 $E^{(0)}$ 就可以表示为系统的能量 E 和热源的能量 E_r 之和，即：

$$E^{(0)} = E + E_r$$

既然热源很大，必有： $E \ll E^{(0)}$

显然，当系统处在能量为 E_s 的状态 s 时，热源可处在能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任何一个微观状态。 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ 表示能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的热源的微观状态数

则当系统处在状态 s 时，复合系统的可能微观状态数为：

$$\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$$



由于复合系统是一个孤立系统，根据等概率原理，在平衡状态下，它的每一个可能的微观状态出现的概率是相等的。所以系统处在状态 s 的概率 ρ_s 与 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ 成正比，即：

$$\rho_s \propto \Omega_r(E^{(0)} - E_s)$$

如前所述， Ω_r 是极大的数，它随 E 的增大而增大得极为迅速



在数学处理上，讨论变化较为缓慢的 $\ln\Omega_r$ 是方便的。由于 $S_r = k \ln \Omega_r$ ，这相当于讨论热源的熵函数。既然 $E_s/E^{(0)} \ll 1$ ，可将 $\ln\Omega_r$ 展开为 E_s 的幂级数，且只取前两项，得：

$$\begin{aligned}\ln\Omega_r(E^{(0)} - E_s) &= \ln\Omega_r(E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln\Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} (-E_s) \\ &= \ln\Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s\end{aligned}$$



通过和热力学结果相比较可知：

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r = E^{(0)}} = \frac{1}{kT}$$

其中， T 是热源的温度， k 是玻耳兹曼常数。如前所述，当系统与热源达到热平衡时， T 也就是系统的温度



$$\ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} (-E_s) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s$$

由上式可得：

$$\Omega_r(E^0 - E_s) = \Omega_r(E^0) e^{-\beta E_s}$$

$$\rho(E_s) \propto \Omega_r(E^0 - E_s) \Rightarrow \rho(E_s) \propto \Omega_r(E^0) e^{-\beta E_s}$$

写为等式时： $\rho_s = c e^{-\beta E_s}$ c 为归一化常数

$$\because \sum_s \rho_s = \sum_s c e^{-\beta E_s} = 1 \therefore c = \frac{1}{\sum_s e^{-\beta E_s}}$$



$$\text{令: } Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad \text{则: } \rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$$

上式给出了具有确定粒子数、体积和温度的系统处在微观状态 s 的概率，式中的 Z 称为正则配分函数，其表达式为：

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

\sum_s 表示对系统的所有微观状态求和



正则分布

212/225

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$$

上式给出的是按量子态的分布函数，它只与微观态 s 的能量 E_s 有关。如果以 $E_l (l = 1, 2, \dots)$ 表示系统第 l 能级的能量， Ω_l 表示能级 E_l 的简并度，则系统处在能级 E_l 的概率可表为：

$$\rho_l = \frac{1}{Z} \Omega_l e^{-\beta E_l}$$

相应的正则配分函数 Z 表示为：
$$Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$$

上式中的 \sum_l 表示对系统的所有能级求和



正则分布

213/225

正则分布的经典表达式为：

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

其中，正则配分函数为：

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



正则分布

214/225

例：利用式 $Z = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega$ 求单原子理想气体的正则配分函数。

设气体含有 N 个分子，每个分子均可视为三维自由粒子，其能量为：

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

其中， m 为分子质量。由于理想气体可视为近独立粒子系统，所以气体的总能量是所有分子的动能之和，即：

$$E = \sum_i \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$



正则分布

215/225

利用正则配分函数的经典表达式，有：

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^{3N} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^{3N} \end{aligned}$$



正则分布

216/225

由积分公式 $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

有 $Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^{3N} = Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$

上式也可写为: $Z = \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{Z_l^N}{N!}$

其中 $Z_l = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$ 为理想气体分子的正则配分函数。



对于近独立粒子系统来说，系统的正则配分函数与粒子的配分函数具有下列简单关系：

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}$$



正则分布的热力学公式

218/225

一、热力学量的统计表达式

在本节中，我们从正则系综来推导热力学的基本方程和热力学函数的计算公式。

1. 内能

系统的内能所对应的微观量是系统微观运动的总能量。于是，内能的统计表达式为：

$$U = \bar{E} = \sum_s E_s \rho_s = \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{Z} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

能级简并时： $U = \sum_l \rho_l E_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l \Omega_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$



正则分布的热力学公式

219/225

2. 广义力:

由于广义力 Y 是 $\frac{\partial E_s}{\partial y}$ 的统计平均值:

$$\begin{aligned} Y &= \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} \rho_s = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial y} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y} \end{aligned}$$

它的一个重要特例是压强:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$



正则分布的热力学公式

220/225

3. 熵:

由于熵没有对应的微观量, 所以, 我们不能通过求统计平均值的方法得到熵的表达式, 但可以通过和热力学的比较得到它。

$$\because \beta(dU - Ydy) = -\beta d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \quad Z = \sum_s e^{-\beta E_s(y)} \Rightarrow Z = Z(\beta, y)$$

$$\therefore d \ln z = \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln z}{\partial y} dy$$

$$d(\ln z - \beta \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}) = \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln z}{\partial y} dy - \beta d\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right) - \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} d\beta = -\beta d\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right) + \frac{\partial \ln z}{\partial y} dy$$

$$\text{即: } \beta(dU - Ydy) = d(\ln z - \beta \frac{\partial \ln z}{\partial \beta})$$



正则分布的热力学公式

221/225

由热力学第一定律有：

$$\delta Q = dU - Ydy \quad \delta Q = TdS$$

即：
$$\frac{1}{T}(dU - Ydy) = dS$$

与 $\beta(dU - Ydy) = d(\ln z - \beta \frac{\partial \ln z}{\partial \beta})$ 进行比较

并考虑到
$$\beta = \frac{1}{kT}$$

有
$$S = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$$
 一熵的统计表达式。



正则分布的热力学公式

222/225

4. 自由能:

由热力学知，自由能 $F=U-TS$ 。将上面的热力学公式代入，得：

$$F = -kT \ln Z$$

综上所述，只要我们根据具体系统的能量表达式计算出该系统的正则配分函数，就可以通过上述公式求得系统的内能、物态方程、熵和自由能等热力学量，从而确定该系统的所有热力学性质。



实际气体的物态方程

223/225

作为正则分布的一个重要应用实例，本节利用正则分布来讨论分子间有相互作用的实际气体的物态方程。

一、配分函数

1. 系统的能量函数：

为简单起见，设实际气体含有 N 个单原子分子，气体的能量为：

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij})$$

式中第一项为系统的动能，是系统中所有分子动能之和；第二项是各分子对之间相互作用势能的总和。

其中 $\varphi_{ij}(r_{ij})$ 表示第 i 个分子和第 j 个分子的相互作用能，它只与两分子间的距离 r_{ij} 有关。为了避免重复计算，在求和中应保持 $i < j$ 。



实际气体的物态方程

224/225

2. 配分函数:

将式 $E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \varphi(r_{ij})$ 代入配分函数表达式 $Z = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega$

并注意, 将式中的相体积元标记为

$$d\Omega = dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N = d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$$

$$\text{得: } Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i<j} \varphi(r_{ij})} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$$

$$= \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} dp_i Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Q$$

其中 $Q = \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i<j} \varphi(r_{ij})} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$ 称为**位形积分**



实际气体的物态方程

225/225

位形积分虽然也可表为 $N^2 / 2$ 项的乘积，但由于每一项都包含两分子的坐标，所以该积分相当复杂，要采用近似处理方法。

定义函数 $f_{ij} = e^{-\beta\phi(r_{ij})} - 1$

由于分子间的作用力是短程力，因此上式只在很小的空间范围内不为零。如果分子间的距离超过分子的作用力程，则：

$$\phi_{ij} = 0 \quad f_{ij} = 0$$

利用函数 f_{ij} 可将位形积分表为：

$$\begin{aligned} Q &= \int \cdots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \\ &= \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{i' < j'} f_{ij} f_{i'j'} + \cdots \right) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \end{aligned}$$



实际气体的物态方程

226/225

考虑到三个及三个以上分子同时碰撞的可能性很小，所以我们只保留前两项。这样，位形积分 Q 可简化为

$$Q = \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$$

考虑到每一对分子间的相互作用函数形式相同，所以都用 f_{12} 表示。由于 N 个分子两两配对的方式数为：

$$\frac{N!}{2 \cdot (N-2)!} = \frac{N}{2} (N-1) \approx \frac{N^2}{2}$$

$$\begin{aligned} \text{故上式可写为: } Q &= \int \cdots \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N + \frac{N^2}{2} \int \cdots \int f_{12} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \\ &= V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \iint f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$



实际气体的物态方程

227/225

假定分子2离器壁较远，不受器壁分子的作用。由分子作用力的对称性知，积分中的 f_{12} 与分子2的位置无关而只与两分子间的距离有关，上式可进一步简化为

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int f_{12} d\vec{r}_1$$

代入式 $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot Q$ 后，配分函数为：

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\vec{r}_1 \right)$$



实际气体的物态方程

228/225

二、物态方程

将 $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\vec{r}_1 \right)$ 代入正则分布的热力学公式，有：

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} + \ln V^N + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\vec{r}_1 \right) \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \left[\frac{N}{V} + \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\vec{r}_1 \right) \right] \end{aligned}$$

假定上式对数中的第二项很小，利用级数公式

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$



实际气体的物态方程

229/225

且只取第一项，有：

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \left[\frac{N}{V} + \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\vec{r}_1 \right) \right] = \frac{1}{\beta} \left[\frac{N}{V} + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{N^2}{2V} \int f_{12} d\vec{r}_1 \right) \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \left[\frac{N}{V} - \left(\frac{N^2}{2V^2} \int f_{12} d\vec{r}_1 \right) \right] \end{aligned}$$

令 $B = -\frac{N}{2} \int f_{12} d\vec{r}_1$ 并利用 $\beta = \frac{1}{kT}$

得 $pV = NkT \left(1 + \frac{B}{V} \right)$ 此即实际气体的物态方程。

