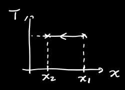
- 第三定律

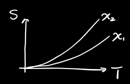


能斯特：

$$\Delta S(T)=\int_{x_1}^{x_2}\frac{dQ}{T}=S(x_2,T)-S(x_1,T)$$

$$\lim_{T\to 0}\Delta S(T)=0.$$

更“激进”的版本： $\lim_{T\to 0}S(x,T)=0$. 对于 $\forall x$.



一些后果：

(1) $S(x,T)-S(x,0)=\int\frac{dQ}{T'}=\int_0^T\frac{C_x(T')}{T'}dT'$.

左边：有限　　　　　　　右边：可能发散

$\Rightarrow$ $\lim_{T\to 0}C_x(T)=0$. 为了保证不发散.

更进一步：$\underline{C_x(T)\sim T^n,\ n\geq 1}$, 当 $T\to 0$ 时.

这代表了某种量子性质.

例：固体热容, Dulong-Petit 定律. $C_V=3Nk_B$. 在 $T\to 0$ 时失效.

(2) S的导数 $\to 0$ 带来的性质.

膨胀系数：

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\to 0,\ \text{当}\ T\to 0\ \text{时}.$$

$$\left[dG=-SdT+Vdp\ \Rightarrow\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]$$

热容之差：

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\underline{\underline{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)}}_p\to 0.\ \text{当}\ T\to 0\ \text{时}.$$

故有

$$\lim_{T\to 0}C_p=\lim_{T\to 0}C_V.$$

一般而言, 有 $S(T=0)=k_B\ln g$
↳ 基态简并度

这个0是热力学极限意义下的0.

$g\sim O(1)$ ✓

$g\sim \mathrm{poly}(N)$ ✓ (热力学极限, $\frac{S}{N}\to 0$, 不需让S随N是“广延的”即可)

(这已经是奇异的了)

$g\sim e^N$ ✗ 不可容忍!

↳ 在多体系统中十分罕见!

热力学 完

Ⅱ 系综理论

统计物理是研究宏观系统态的一种概率方法.

宏观状态 $\Longleftarrow$ 微观状态 μ

(E, V, N)

↳内能

研究：态的出现概率 $\{P_\mu\}$.

系综：对于相同宏观状态的系统，全部可能微观状态的集合.

一组参数，例如 (E, V, N)

宏观参量的不同选取，对应不同的统计系综.

例：

(E, V, N) 孤立体系 $\Rightarrow$ 微正则系综 Micro-

(T, V, N) 允许能量交换 $\Rightarrow$ 正则系综 Canonical

(T, V, μ) 允许能量、粒子数交换 $\Rightarrow$ 巨正则系综. Grand-

所有的统计系综在热力学极限下是等价的!!

- 微观状态的描述

(1) N个粒子的经典系统.

$\{(\vec{p}_i, \vec{q}_i)\}$, $i = 1, 2, \cdots, N$. 张成 $6N$ 维的相空间.

相空间中的代表点 代表 体系的微观状态.

(2) 量子系统：$|\psi\rangle$, N个粒子的波函数.

(3) 离散变量描述的经典系统

例 伊辛（单轴）磁体

用 $\sigma = \pm 1$ 标记.（磁矩方向）

微观状态：$\{\sigma_i\}_{i=1}^{N}$, 2^N 种可能性.

接下来考虑经典问题 — 但量子力学的影响仍会存在!