

Zhiyuan College

Physics (Zhiyuan Honor Program)

热力学与统计物理

2023 秋

Author: Qiheng Wang

Mail: wangqh@sjtu.edu.cn

Date: December 30, 2023

Contents

1	热力学的基本定律	1
1.1	热力学系统	1
1.2	描述系统	1
1.3	温度	2
1.4	物态方程	3
1.4.1	气体	4
1.4.2	简单固体和气体	5
1.4.3	顺磁性固体	5
1.5	准静态过程、热力学过程中的功	6
1.6	内能与热一定律	6
1.7	可逆过程与熵	8
1.7.1	熵	10
2	均匀物质的热力学性质	12
2.1	数学准备	12
2.2	麦克斯韦关系式	13

2.3	麦克斯韦关系的简单推广与应用	16
2.4	气体的节流过程	19
2.5	磁介质的热力学理论	21
2.6	热辐射的热力学理论	22
3	单元系的相变	24
3.1	开系的热力学基本方程	25
3.2	单元复相系的平衡条件	27
3.3	临界点和气液相变的特点	30
3.4	相变分类	32
3.4.1	一级相变	32
3.4.2	二级以及更高级相变	33
3.5	临界现象和临界指数	33
3.6	朗道临界相变理论	35
4	多元系的复相平衡和化学平衡	39
4.1	多元系的热力学函数和热力学方程	39
4.2	复相平衡条件	41

4.3	膜平衡	43
4.4	相图	45
4.5	化学反应系统	46
4.5.1	亨利定律	51
4.5.2	质量作用定律	52
4.6	热力学第三定律	53
5	概率论	54
5.1	概率论的基本概念	54
5.2	经典分布	58
5.3	多维分布	58
5.4	一维随机游走过程	59
5.5	和分布和中心极限定理	60
6	近独立粒子系统的最概然分布	61
6.1	粒子运动的经典描述	61
6.2	粒子运动的量子描述	62
6.2.1	态密度	63

6.3	玻尔兹曼、玻色、费米统计	63
6.4	等概率原理	65
6.5	分布和微观状态	66
6.6	玻尔兹曼分布	67
6.7	玻色分布和费米分布	68
7	玻尔兹曼统计	69
7.1	配分函数和热力学量的统计表达式	69
7.2	理想气体的配分函数及状态方程	72
7.3	理想气体的麦克斯韦速度分布律	73
7.4	能均分定理	74
7.5	理想气体的内能和热容	76
7.6	理想气体的熵的讨论	79
7.7	单原子理想气体的化学势	80
7.8	固体热容和爱因斯坦模型	81
7.9	顺磁性固体的量子统计理论	81
8	玻色统计和费米统计	83

8.1	热力学量的统计表达式	83
8.2	弱简并气体	85
8.2.1	分布方法	85
8.2.2	配分函数方法	87
8.2.3	强简并系统	88
8.3	玻色-爱因斯坦凝聚	88
8.4	光子气体	89
8.5	费米气体	90
9	系综理论	96
9.1	系综	96
9.2	刘维尔定理	97
9.3	微正则系综	98
9.3.1	经典理想气体	99
9.4	正则系综	101
9.5	巨正则系综	103
9.5.1	巨正则系综的简单应用	105

10 铁磁系统专题	106
10.1 Non-interacting Magnetic Moments	106
10.2 Ising Model	107
11 涨落理论	109

References

- [1] 志诚 汪. 热力学 · 统计物理. 6th ed. isbn: 978-7-04-052040-8.
- [2] H Gould and J Tobochnik. *Statistical and thermal physics With computer application*.
- [3] Kerson Huang. *Introduction to statistical physics*. 2001.
- [4] Mark E. Tuckerman. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*. en. OCLC: ocn551495372. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2010. isbn: 978-0-19-852526-4.
- [5] Mehran Kardar. *Statistical Physics of Particles*. en.
- [6] ComPADRE Digital Library. *Statistical and Thermal Physics Homepage*. English. Collection. Publisher: ComPADRE Digital Library. url: <https://www.compadre.org/stp/> (visited on 09/12/2023).

1 热力学的基本定律

1.1 热力学系统

分类:

- 孤立系: 与外界无能量交换也无物质交换
- 封闭系/闭系: 可以有能量交换, 对应**正则系综**
- 开放系/开系: 还可以有物质交换, 对应**巨正则系综**

在平衡状态下, 系统宏观量仍会发生涨落, 对于 N 粒子体系, 涨落近似为 \sqrt{N} 。对于宏观体系涨落很小, 所以热力学不考虑涨落。

系统自身的化学成分和物理状态的描述方式是:

- 元: 化学组元
- 相: 化学组元的物理状态

1.2 描述系统

对热力学平衡态的描述:

- 状态参量: 能独立变化且能描述系统状态的物理量
 - 几何参量
 - 力学参量: 力和压强

- 电磁参量: $E, \mathcal{P}, B, \mathcal{M}$
- 化学参量: 浓度和化学势
- 状态函数: 其自变量为多个状态参量或状态函数的独立变化函数

另外还有两个重要概念——广延量和强度量:

- 广延量: 体积, 薄膜面积, 总磁矩, U, S, F, H, C
- 强度量: 压强, 温度, c_m

Theorem 1.2.1: 热力学第零定律

两个系统 (物体) 由透热壁经过足够长时间的热接触后, 它们的状态都不再发生变化而达到一个共同的热平衡态, 则称两个系统 (物体) 达到了“热平衡”。
如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡, 它们彼此也处在热平衡, 此为“热平衡定律”。

1.3 温度

处于热平衡态的多个系统具有共同的热平衡态, 具有共同的状态参量或状态函数, 是温度。

Theorem 1.3.1: 温度

个系统热平衡时, 存在一个互相相等的热力学量。这个热力学量叫温度。

Proof.

$$\because A \Leftrightarrow B, \therefore f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \quad (1a)$$

$$\therefore p_A = F_{AB}(V_A, p_B, V_B) \quad (1b)$$

同理在 A 系统和 C 系统之间重复推导：

$$p_A = F_{AC}(V_A, p_C, V_C) \quad (2)$$

结合 BC 系统之间的平衡条件：

$$F_{AB}(V_A, p_B, V_B) = F_{AC}(V_A, p_C, V_C) \quad (3a)$$

$$f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0 \quad (3b)$$

因此我们可以消去 V_A 得到：

$$g_B(p_B, V_B) = g_C(p_C, V_C) \quad (4)$$



理想气体温标规定水的三相点温度为 $T = 273.16\text{K}$ 。

1.4 物态方程

简单系统（也就是不含电磁参量化学参量等高级参量）的物态方程：

$$f(p, V, T) = 0 \quad (5)$$

Theorem 1.4.1: 隐函数关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \quad (6)$$

Proof.

对于隐函数：

$$F(x, y, z) = 0 \quad (7)$$

其微分形式为：

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz = 0 \quad (8)$$

假设 y 不变，则 $dy = 0$ 。

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{y,x}}, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}} \quad (9)$$

两式比较则得到：

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad (10)$$

对另外两个变量做相似变化最终得到结论。 ■

定义三个系数：

- 体胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- 压强系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
- 等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

Theorem 1.4.2: 物理量关系

$$\alpha = \kappa_T \times \beta \times p \quad (11)$$

1.4.1 气体

理想气体：

$$pV = nRT \quad (12)$$

范德瓦尔斯气体：

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (13)$$

昂内斯方程:

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2C(T) + \dots \right] \quad (14)$$

1.4.2 简单固体和气体

体胀系数和等温压缩系数只是温度的函数，与外界压强近似无关。

定义物态方程为:

$$V = V(T, p) \quad (15)$$

则有:

$$\frac{1}{V} dV = \alpha dT - \kappa_T dp \quad (16a)$$

$$\ln V = \alpha T - \kappa_T p + C_0 \quad (16b)$$

假设 $T = T_0, p = 0, V = V_0(T_0, 0)$ 。带入则得到:

$$C_0 = \ln V_0 - \alpha T_0, \frac{V}{V_0(T_0, 0)} = e^{\alpha(T-T_0) - \kappa_T p} \quad (17)$$

对上式做泰勒展开得到:

$$\frac{V}{V_0(T_0, 0)} = 1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p \quad (18)$$

1.4.3 顺磁性固体

物质的磁性可以视作来自于基本粒子的磁矩。由于原子核的磁矩远小于电子磁矩，所以可以近似认为物质的磁矩完全由电子磁矩决定。对于顺磁性物质，其物态方程写为:

$$f(M, H, T) = 0 \quad (19)$$

其中 M 为磁化强度， H 为外磁场的磁场强度。实验测得的物态方程为居里定律。

Theorem 1.4.3: 居里定律

$$M = \frac{C}{T} H \quad (20)$$

1.5 准静态过程、热力学过程中的功

只有准静态过程具有固定的状态参量，可以绘制相图。

常见的做功：

- 体积功： $dW = p dV$
- 薄膜张力做功： $dW = 2F dx = 2\sigma l dx = \sigma dA$, dA 应当为各个面总面积变化。
- 电介质中激发电场和极化介质做功： $dW = V d\left(\frac{\epsilon_r E^2}{2}\right) + V E dP$
- 磁介质中激发磁场和使介质磁化做功： $dW = V d\left(\frac{\mu_0 E^2}{2}\right) + \mu_0 V H dM$

1.6 内能与热一定律

Theorem 1.6.1: 热力学第一定律

$$dU = dQ + dW \quad (21)$$

引入熵的概念，可以得到一个更常用的形式：

$$dU = T dS - p dV \quad (22)$$

Remark. 这个公式是如此的渺小，但实际上是如此常用，以至于我在此想单独讨论一下它¹。

¹此处来自我与若丞的探讨，赞美若丞！

首先,我想说明热力学中,只有给出的状态函数、状态参量存在全微分/微分,而功、热这些量称为“过程量”,是没有微分/全微分的,所以我们只能用 δW 或者 dW 来表示。从相图上看可以更好理解:由后面给出的吉布斯关系 4.1.2 我们将知道,描述一个单元单相闭系需要且只需要两个强度量作为参数,不妨将参数空间设置为 (S, V) 吧。相图如下:对于这么一个假想过程 $U(S_a, V_a) \rightarrow U + dU(S_b, V_b)$,过程量是依赖于路径的,所以

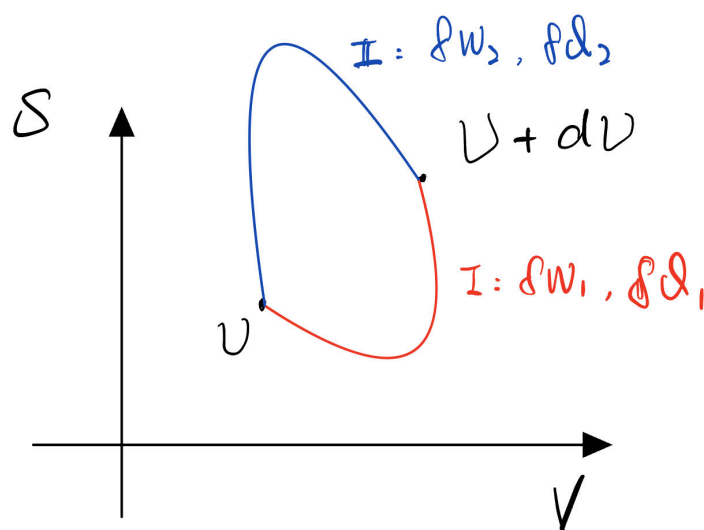


Figure 1: 某种可能的过程的相图

有 $\delta W_1 \neq \delta W_2, \delta Q_1 \neq \delta Q_2$ 。但是内能作为一个状态函数是全纯的,只依赖于参数空间中的位置,即热一满足了 $\delta Q_1 + \delta W_1 = \delta Q_2 + \delta W_2 = dU$ 。这也是为什么我们可以构建一个先等容再等熵的过程去给出 $dU = T dS - p dV$ 的等式。

热容的定义为:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (23)$$

这是一个广延量,显然摩尔热容是一个强度量。下面引入一个新热力学量:

Definition 1.6.1: 焓

$$H = U + pV \quad (24)$$

其与等压热容具有关系:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (25)$$

通过理想气体向真空的自由膨胀实验，焦耳得到了焦耳定律：

Theorem 1.6.2: 焦耳定律

理想气体的内能只与温度有关。

进一步我们可以解析地给出理想气体的内能：

$$U = \int C_V dT + U_0 \quad (26)$$

由理想气体的物态方程，我们也可以立即看出，焓也是可以用温度完全表示的：

$$H = U(T) + nRT \quad (27)$$

进一步分析理想气体的等温热容和等压热容可以得到迈耶公式：

Theorem 1.6.3: 迈耶公式

对于理想气体：

$$C_p - C_V = nR \quad (28)$$

Proof.

$$\because C_V = \frac{dU}{dT}, C_p = \frac{dH}{dT} \quad (29a)$$

$$H = U(T) + nRT, \therefore C_p - C_V = nR \quad (29b)$$



1.7 可逆过程与熵

这一部分将沿着可逆过程、卡诺热机、卡诺定理、克劳修斯不等式、熵与热力学第二定律、熵增加原理、等熵过程的路径讲述。

首先可逆过程即时间反演对称的热力学过程，无摩擦的准静态过程皆是可逆过程。为了更具体的研究可逆性，我们引入卡诺循环。

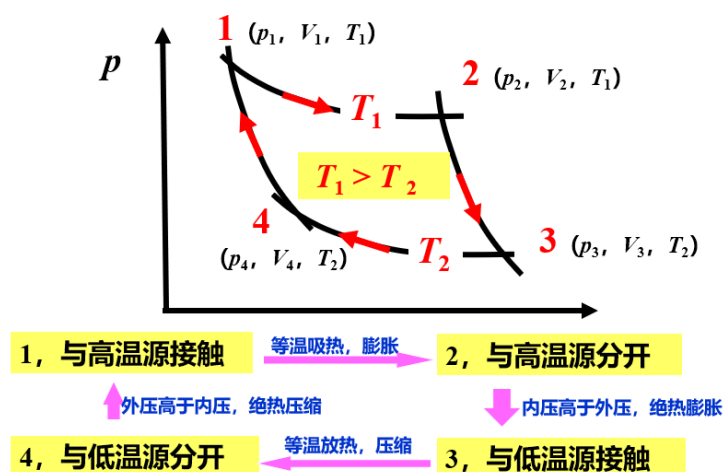


Figure 2: 卡诺循环

通过分析可以得到可逆卡诺热机的效率为：

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (30)$$

由其对温度的单一依赖可以得到卡诺定理：

Theorem 1.7.1: 卡诺定理

1. 在固定的两个热源间的可逆热机效率均为卡诺热机效率。
2. 在固定的两个热源间的热机效率不大于可逆热机效率。

由卡诺第二定理推论：

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (31)$$

紧接着就是两个著名的热二文字表述：

- 开尔文表述：热量不能完全转化为功而不产生其他影响/废热。
- 克劳修斯表述：热量不能自发/不产生影响的情况下传递给高温热源。

总结而言，就是体现出了热功和热传导的方向性。

通过热力学第二定律可以给出热力学温标的刻度：两个热源的吸放热数值可以作为热力学温度的测量依据。

1.7.1 熵

从 Eq.31 可以得到：

$$\frac{-Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad (32a)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (32b)$$

对于在任意多个热源间工作的任意循环热机，我们有自然推广：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (33)$$

等号于可逆过程中取到。闭合环路积分为 0 使我们自然地想到可以通过它定义一个不依赖于可逆过程细节而只与初末态有关的物理量，这个量就是熵。

Theorem 1.7.2: 熵

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (34)$$

^a

^a下标 R 仅代表可逆。

从 Eq.22，可以轻松构建理想气体熵的解析形式：

$$S - S_0 = C_V \ln T + nR \ln V = C_p \ln T - nR \ln p \quad (35)$$

现在引入热力学第二定律的数学表述：

Theorem 1.7.3: 热力学第二定律

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, dU \leq T dS + \delta W \quad (36)$$

同时有推论：

Lemma 1.7.1: 熵增加原理

经绝热过程熵永不减少。

Proof.

对绝热过程有 $\delta Q = 0$ 。所以有 $\Delta S \geq 0$ 。 ■

为了更细致地研究熵，我们引入两个概念：熵流和熵产。顾名思义，熵流是标志热量流动带来的熵，与热量耦合：

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T} \quad (37)$$

系统总熵变则写为：

$$dS = dS_e + dS_i \quad (38)$$

显然热二转化为了 $dS_i \geq 0$ 。即无熵产的过程是一个可逆过程。一个等熵过程必须是完全熵不变的。所以熵流变和熵产变都应该为 0。熵流变为 0 告诉我们这是一个绝热过程。因此我们得到一个有用的结论：

Theorem 1.7.4: 等熵过程

可逆绝热过程为等熵过程。

这也很好地解释了为什么真空自由膨胀不是一个可逆过程。

最后介绍吉布斯自由能：

Definition 1.7.1: 吉布斯函数

$$\Delta G = U - TS + pV \quad (39)$$

由热二可以轻松看出，等温等压过程中吉布斯自由能永不减少。

2 均匀物质的热力学性质

2.1 数学准备

数学基础为定理 1.4.1 和雅可比行列式：

Definition 2.1.1: 雅可比行列式

设两组完备的独立变量分别为： $\{u, v\}, \{x, y\}$ 。其中 $u = u(x, y), v = v(x, y)$ 。两个空间中面积微元的关系为：

$$\mathrm{d}u \mathrm{d}v = \left| \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right| \mathrm{d}x \mathrm{d}y \quad (40)$$

其中的雅可比行列式定义为：

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \det \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (41)$$

关于雅可比行列式有如下常用性质：

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}, \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} \quad (42a)$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = 1, \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \cdot \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)} \quad (42b)$$

Remark. 热力学给出了一种十分有别于数学上偏导的多元函数微分学，雅可比行列式架起了联系两者的桥梁。假设函数为 $F = F(A, B)$ ，我们有：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_B = \frac{\partial(F, B)}{\partial(A, B)} = \frac{\partial F}{\partial A} - \frac{\partial B}{\partial A} \frac{\partial F}{\partial B} \quad (43)$$

一般而言 $\frac{\partial F}{\partial B}$ 总是不等于 0 的。因此我们的结论就是当 A 和 B 是相互独立的时候，就有

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_B = \frac{\partial F}{\partial A} \quad (44)$$

2.2 麦克斯韦关系式

对于简单系统的可逆过程，状态函数和对应的状态参量选取可以有如下选择：

$$U = U(S, V), H = H(S, p), F = F(T, V), G = G(T, p) \quad (45)$$

分别对上面四个式子进行讨论。首先是内能。在无穷小可逆过程，且只有体积功的情况下，由热一：

$$dU = T dS - p dV \quad (46)$$

结合定理1.4.1推论：

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \therefore \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad (47a)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (47b)$$

接下来处理焓，从焓的定义式出发：

$$\therefore H = U + pV, dU = T dS - p dV \quad (48a)$$

$$\therefore dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp \quad (48b)$$

那么重复运用定理 1.4.1 得到：

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (49)$$

让我们借助热二拓展讨论一下焓。首先显然焓增是定压过程的吸热。其次从热二³⁶出发：

$$T dS \geq dU + p dV \Rightarrow T dS \geq dH \quad (50)$$

在等压等熵过程中我们就得到： $dH \leq 0$ 。因此焓最低是该过程中的热力学平衡态判据。

第三个是亥姆霍兹自由能，仍然从定义式出发：

$$\therefore F = U - TS \quad (51a)$$

$$\therefore dF = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV \quad (51b)$$

仿照 Eq.49 得到：

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (52)$$

我们自然地猜想自由能最低是等温等容过程平衡态的盘踞。证明与最大功原理相关：在等温过程中

$$\therefore -d(TS) \geq dU - \delta W \quad (53a)$$

$$\therefore -\delta W \leq -d(U - TS) = -dF \quad (53b)$$

文字说明是自由能是等温过程中系统可做最大功。如等容且系统简单仅含体积功，则有 $dF \leq 0$ 。由于 $F = U - TS, T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ ，所以在自由能极小的过程中，可以视作内能与熵的竞争。竞争的优势方与温度有关。这可以定性地说明为什么常见物质高温气态低温固态。

最后是吉布斯自由能 $G = U - TS + pV$ 。直接给出结论：

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, V = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (54)$$

同理我们可以得到第四个判据：等温等压过程中系统向吉布斯自由能最小方向移动。这体现的是熵焓竞争，也就是高中化学所讲的勒夏特列原理：

Corollary 2.2.1: 勒夏特列原理

熵变大于零，也就是混乱度增加，有利于化学反应发生，焓变小于零，也就是放热反应，有利于化学反应自发发生。

因此，一个反应如果既是放热反应，又是熵增反应，那么这个反应必然自发发生，它的逆过程也就是吸热反应和熵减反应，必然不自发发生。简单地说，熵焓异号(一大一小)，反应要么自发，要么不自发。

熵焓同号，必然是可逆反应，可以调节温度使平衡向特定方向移动，根据勒夏特列原理，升高温度有利于平衡向吸热反应方向移动，即熵焓均大于零，选较高温有利于反应的自发进行，同理熵焓均小于零，选择较低温有利于反应的自发进行。综上，熵焓一大一小，要么行，要么不行，两大选高温，两小选低温。这里说的高温或者低温，并不是温度的绝对高低，而是一个相对值，这个相对值对于每个反应来说，都是特定的。

让我们总结一下麦克斯韦关系，即 Eq.47b,49,52,54。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (55)$$

一种便于记忆的方式是借助图3, 各中点间不交叉的同向箭头连接了一个二阶关系左右的分子和分母，然后你可以箭头再向前一段则给出了守恒量（或者说分子的共偶，也就是对面的）。需要注意的是当你的分母是广义力时，需要额外一个负号²。并且还有，状态函数的全微分，也就是麦克斯韦一阶关系可以通过状态函数对应位置近邻的物理量为微分变量(强度量需要额外负号)，共偶为系数得到。比如说：以蓝线画出的箭头，可以表示： $dF = p d(-V) - S d(T)$ 。

此外，由 Eq.48a,48b我们还可以得到如下两个有用关系式：

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (56)$$

²证明待补

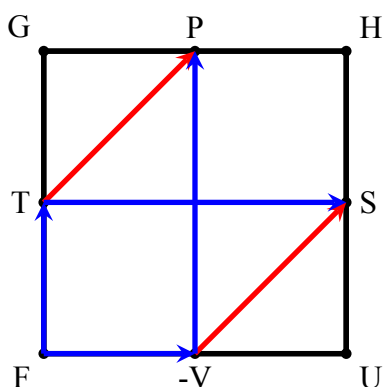


Figure 3: 图解法

2.3 麦克斯韦关系的简单推广与应用

由于实验可测的物理量是 C_V, C_p 与物态方程，所以我们的目标是借助麦克斯韦关系从这些可观测量求各状态函数。

首先我们取 T, V 为独立变量，研究内能与熵状态函数。联立两者的全微分形式：

$$\therefore dU = T dS - p dV, dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (57a)$$

$$\therefore dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \quad (57b)$$

与热容的定义式 Eq.23 相比，可以立即得到一个有用的等式：

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (58)$$

同时，利用麦克斯韦第三关系 Eq.52，我们处理第二项：

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (59a)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (59b)$$

$$\therefore pV = nRT(\text{理想气体}) \quad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (59c)$$

这正是焦耳定律的结论。同理，我们可以处理焓的情况：

$$\therefore dH = T dS + V dp, dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (60a)$$

$$\therefore dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \quad (60b)$$

与焓用温度与压强作为独立变量的全微分形式相比较，可以得到：

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (61)$$

重新回顾迈耶公式 1.6.3，我们可以得到对一般的系统

$$C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \quad (62a)$$

$$\therefore S(T, p) = S(T(T, p), V(T, p)), \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (62b)$$

$$\therefore C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{VT\alpha^2}{k_T} \quad (62c)$$

因此我们证明了迈耶公式的一般性。关于麦克斯韦关系与雅可比行列式的其他应用，可以参见例题。

Example

雅可比行列式的应用

$$1. \text{ 证明: } \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p}$$

Proof.

已知：

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (63)$$

回顾雅可比行列式的性质，可以得到：

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}}{\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)}} = \frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}{\frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}} \quad (64a)$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{C_V}{C_p} \quad (64b)$$



综合以上的推导，比较简单地给出任意简单系统的基本热力学函数的计算公式：

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (65a)$$

$$U = \int C_V dT + \int \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + U_0 \quad (65b)$$

$$S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (65c)$$

$$\because \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \text{ (Max03:Eq.52)} \therefore S = \int C_V \frac{dT}{T} + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + S_0 \quad (65d)$$

$$H = H(T, p) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (65e)$$

$$H = \int C_p dT + \int \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp + H_0 \quad (65f)$$

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + S_0 \quad (65g)$$

最后，对于复杂的参数空间，马休告诉我们可以寻找特性函数来化简：

Definition 2.3.1: 特性函数

适当选取自变量，由一个函数，就可得到其它所有函数（马休，1869）。

2.4 气体的节流过程

气体的节流过程可以用示意图来表示：实验上我们可以得到结论：

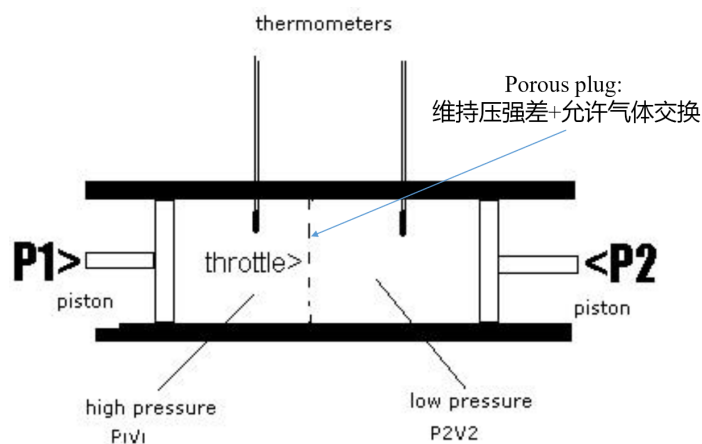


Figure 4: 节流过程

- 气体经节流过程温度降低，被称为焦汤效应。
- **实际**气体的内能不久与温度有关，还与其压强体积有关。
- 节流过程为一个等焓过程。

对于第三点，其基于一个前提：节流过程中气体经历绝热过程。利用隐函数关系1.4.1对焓函数进行分析：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1 \quad (66)$$

定义并化简焦汤系数：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} [T\alpha - 1] \quad (67)$$

对于理想气体，焦汤系数严格为 0。但是对于实际气体，焦汤系数的正负性是无法直接确定的。利用节流过程的等焓性质，实测得实际气体的等焓曲线如图所示：可以看到，

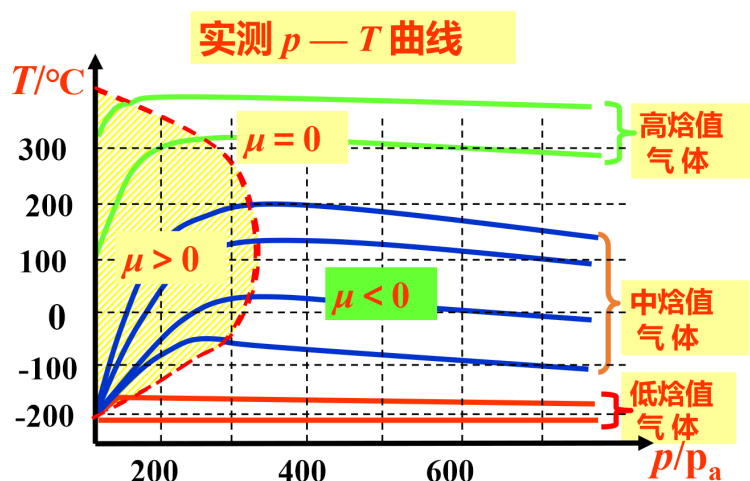


Figure 5: 实际气体的等焓曲线

实际气体的焦汤系数作为曲线的斜率，存在一个“反转”过程。反转曲线由 $\mu = 0$ 的点，也就是曲线极大值点确定。反转曲线与温度轴存在一个交点，称为最高转换温度。从分子的微观机制上，我们也许可以在一定程度上解释这个现象。我们都知道，理想气体在微观上的实质就是忽略了分子势能的气体分子集团。如我们将分子势能纳入考虑：由于

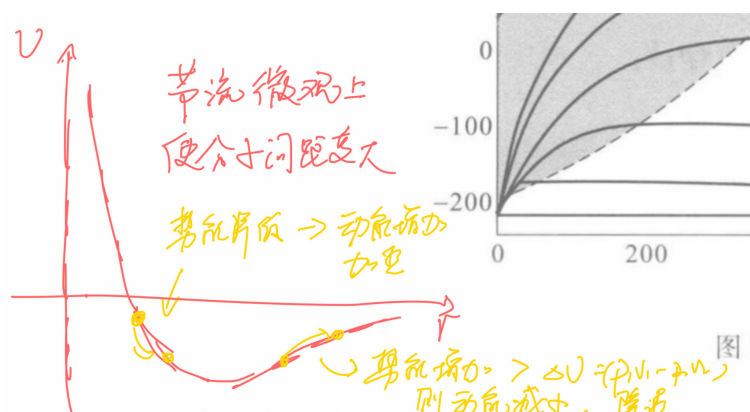


Figure 6: 分子势能的影响

分子势能的非单调性，势能在节流过程中的变化存在一个反转，其最终会影响到动能的增减，使作为反映分子平均动能的温度存在升温和降温两种变化。

2.5 磁介质的热力学理论

在 1.5 节中给出了磁介质在磁场中因激发磁场与介质磁化所做功。如我们所研究的系统并不包含磁场而只含有磁介质，我们可以将其简化为：

$$dW = \mu_0 V \mathcal{H} dM = \mu_0 \mathcal{H} dm, m = V \times M \quad (68)$$

我们已经假设了磁化是均匀的并且使用 \mathcal{H} 以与焓区分。如我们忽略磁介质的体积变化，那么其热力学的基本方程为：

$$dU = T dS + \mu_0 \mathcal{H} dm \quad (69)$$

重复本节的推导，我们可以得到：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}, C_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \quad (70a)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = -\frac{\mu_0 T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \quad (70b)$$

假设其遵守居里定律 1.4.3，我们得到如下关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_S = \frac{CV}{C_{\mathcal{H}} T} \mu_0 \mathcal{H} \quad (71)$$

这个结果是有意义的：它告诉我们绝热等熵过程³中降低磁场可以降温，如调控各参数，绝热去磁制冷是最有效的获得 1K 以下超低温的方法。

如我们考虑磁介质的体积变化，Eq.69 需要修改为：

$$dU = T dS - p dV + \mu_0 \mathcal{H} dm \quad (72a)$$

$$\Rightarrow dG = -S dT + V dp - \mu_0 m d\mathcal{H} \quad (72b)$$

所以我们得到：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial p} \right)_{T,\mathcal{H}} \quad (73)$$

³所以这里需要绝热可逆吗？

从物理意义上讲：左式给出磁致压缩的量化，右式描述了压磁效应，即磁矩随压强的变化。

2.6 热辐射的热力学理论

热辐射的基本知识就不多赘述。我们所研究的是平衡辐射：即辐射体对电磁波的吸收与发射达到了平衡，实质就是黑体辐射。

由一个思想实验⁴可以证明空腔内辐射场的内能密度仅是温度的函数。因此我们研究热力学函数 $U(T, V)$ 。隐含前提：

- 空腔内辐射为平衡辐射。
- 辐射场各向同性无偏振。
- 内能密度只是温度的函数且在空间上均匀。

由电磁理论⁵，我们知道辐射场的能量密度与热力学量的关系：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u(T), p = \frac{1}{3}u(T), \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} \quad (74)$$

结合之前推导的 Eq.59b，我们可以得到：

$$u(T) = T \times \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u(T) \quad (75a)$$

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad (75b)$$

$$\therefore u = aT^4, a \text{ is a constant} \quad (75c)$$

⁴证明待补

⁵证明待补

利用特性函数，我们可以得到其他热力学函数：

$$S = \frac{4}{3}aT^3V \quad (76a)$$

$$F = -\frac{1}{3}aT^4V \quad (76b)$$

$$G = U - TS + pV = 0 \quad (76c)$$

从吉布斯自由能的结果可以知道空腔内光子数不守恒⁶。仿效流体力学，我们可以定义辐射场的能流密度 J_μ 。

Definition 2.6.1: 能流密度

单位时间内通过单位面积向一侧辐射的总辐射能量。

由于辐射场各向同性，我们可以得到 $d\Omega$ 内的辐射能量密度为 $\frac{cu d\Omega}{4\pi} \cos \theta dA$ 。于是得到：

$$J_\mu dA = \frac{cu d\Omega}{4\pi} dA \int \cos \theta d\Omega \quad (77a)$$

$$= \frac{1}{4}cu dA \quad (77b)$$

$$\therefore J_\mu = \frac{1}{4}cu \quad (77c)$$

将 $u = aT^4$ 带入，则得到斯特潘定律。

Theorem 2.6.1: 斯特潘玻尔兹曼定律

一个黑体表面单位面积在单位时间内辐射出的总功率（称为物体的辐射度或能量通量密度） j^* 与黑体本身的热力学温度 T （又称绝对温度）的四次方成正比。

$$J_\mu = \sigma T^4, \sigma = \frac{ac}{4} \quad (78)$$

⁶原因是化学势为 0，即 $(\frac{\partial G}{\partial n})_{T,p} = \mu = 0$ ，所以粒子数增减无影响。

3 单元系的相变

研究相变，实质上也是研究平衡。热力学系统的平衡体现在参数空间中的平衡，各个状态函数的稳定性分析可以套用势能的稳定性分析。

什么是平衡？热力学平衡就是宏观强度量不再变化的时刻（无涨落）。由于热力学的方向是热二定义的，有第一节给出的判据，整理如下：

- 对于任何孤立系统，熵极大原理，即熵的虚变动恒为 0。
- 等温等容系统，自由能极小。
- 等温等压系统，吉布斯自由能极小。
- 等熵等压系统，焓极小。
- 等熵等容系统，内能极小。

对于熵判据，数学语言描述为：

$$\delta S = 0, \delta^2 S < 0 \quad (79)$$

假如我们用 (U, V) 作为变量，则有：

$$\delta^2 S = \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) (\delta U)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right) \delta U \delta V \right] \quad (80a)$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \delta V \right] \delta U + \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta U + \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V \right] \delta V \quad (80b)$$

$$\because T dS = U + p dV, \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \quad (80c)$$

因为这个系统有两自由度，所以我们假定自由度就在 (U, V) 上，因此这两者互相独立。 $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{\partial S}{\partial U}, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{\partial S}{\partial V}$ 。所以我们可以得到：

$$\delta^2 S = \delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left(\frac{p}{T} \right) \delta V \quad (81)$$

又由于：

$$\delta \left(\frac{1}{T} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_T \delta V = -\frac{1}{T^2} \delta T \quad (82a)$$

$$\delta \left(\frac{p}{T} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{p}{T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T} \right)_T \delta V = \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V \quad (82b)$$

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \delta V = C_V \delta T + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V \quad (82c)$$

代入即可得到：

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 \quad (83)$$

对于任意的虚变动，熵的二阶变动必须小于 0. 所以我们有：

$$C_V > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (84)$$

3.1 开系的热力学基本方程

我们首先考虑开系的热力学基本方程。由于开系存在摩尔数变化，其吉布斯函数变为：

$$dG = -S dT + V dp + \mu dn, \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m(T, p) \quad (85)$$

为了对化学势有一个直观的认识，我们不加证明地介绍一个定理：

Theorem 3.1.1: Benjamin-Widom insertion method

对于一个给定温度体积的系统，化学势为：

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{Z_{N+1}}{Z_N} \right) \quad (86)$$

Z_N 是 N 粒子系统的配分函数。配分函数包含了动量空间和位形空间中的积分，两者分别给出了理想的气体分布函数对于化学势的贡献和额外化学势。可以证明，在足够大的粒子数系统中：

$$\mu = \mu_{ideal} + \mu^*, \mu^* = -kT \ln \left\langle e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \right\rangle \quad (87)$$

ΔU 是在 N 粒子系统中加入一个粒子所做的功。由于势场并非均一，所以这个额外功并不一定为定值，需要对所有可能的情况平均。

对于单原子理想气体，在第七章 Eq.(255d)给出配分函数为：

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (88)$$

即可计算出其化学势为：

$$\mu = kT \ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \right) \quad (89)$$

由于普朗克常数是如此的小，我们可以得到 $\mu < 0$ ，也就是说单原子理想气体的化学势是负的。此外还有一些其他结论，比如费米气体的化学势在温度小于费米面对应温度时（意味这我们填入的粒子多于能级数），化学势为正，意味这增加粒子耗能。反之，如果温度大于费米面对应温度，化学势为负，意味着增加粒子做负功。对于玻色气体则在玻色-爱因斯坦凝聚温度之前，化学势 0 因为玻色子总可以无穷简并。但在凝聚开始后化学势为负，即粒子自发凝聚。

Remark. 关于化学势和吉布斯函数的讨论。

由于在后面 Eq.130a我们将知道 $G = \sum_i \mu_i n_i$ ，所以这里我们能得到一个推论：单原子平衡态理想气体的吉布斯自由能为负。之前在辐射场的讨论中，Eq.76c我们发现空腔的吉布斯函数为 0。这使我有一个疑惑：如果吉布斯自由能也是一种能量，那么为什么存在一种绝对的正负和零点？

从化学的角度，化学家们一开始是希望能找到一个针对反应进行方向的判据。根据热二，很显然应该是熵，但注意，是系统和环境所有涉及到部分的总熵。但环境的熵是难

以测量和研究的，化学家们也更关注系统。因此化学家需要重新找一个物理量。正如赫斯定律4.5.1所告诉我们的，一个反应总是要么放热要么吸热，而我们更关心等压过程，所以系统和环境交换热量，而这个热量正是焓变。而环境的熵变正是来自于这部分热量（假如这个环境中只有一个系统在作用着）。所以我们有：

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T} + \Delta S_{sys} \quad (90)$$

当然，这里我们还假设了等温，使得熵易于计算。不过化学关心的确实是等温等压过程。如此，总熵变就脱离了环境的参数。由于(热力学)温度总是正的，我们不妨定义一个新热力学函数：

$$\Delta G = -T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} \quad (91)$$

这就是吉布斯函数。在等温等压过程中，熵的极大化就转化为了吉布斯函数的极小化。

我们看到，这里我们仍然只定义出了吉布斯函数的差值。事实上，热力学里我们一般只能找到状态函数的差，理论上存在一个常数的自由度。但实际上，统计物理中所有状态函数都可以通过哈密顿量计算出。由于哈密顿量是一个绝对量，所以状态函数在哈密顿量确定后都将是一个绝对量。也因此我们会看到空腔中吉布斯函数为0、玻色、费米、理想气体粒子的化学势有绝对的正负。

在引入化学势后，开系的其他状态函数为：

$$F(T, V, n) = G - pV, \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (92a)$$

$$H(S, p, n) = G + TS, dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad (92b)$$

$$U(S, V, n) = G + TS - pV, dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (92c)$$

$$J(T, V, \mu) = F - \mu n, dJ = -SdT - pdV - n d\mu \quad (92d)$$

其中， J 是巨热力学势。

3.2 单元复相系的平衡条件

让我们从两相系开始，用 α 和 β 来表示相。我们对这个系统有以下设定：

- 不考虑表面相
- 系统禁锢在一个坚固容器里，容器的体积是固定的
- 系统与外界没有任何形式的能量交换和物质交换

因此数学化为：

$$\delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0, \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0, \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0 \quad (93)$$

回顾上一节的各个基本方程，我们发现用 Eq.92c 可以很好地描述这个系统，因为这个方程联系了熵变和上述三个变量。所以我们有：

$$\delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta = \delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) + \delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) = 0 \quad (94)$$

得到二相平衡条件：

- 热平衡条件： $T^\alpha = T^\beta$
- 力学平衡条件： $p^\alpha = p^\beta$
- 相变平衡条件： $\mu^\alpha = \mu^\beta$

简单讨论以下第三条：显然如此平衡条件未达到，则物质将自发向化学势低的相转移。这也是为什么称为相变。对于平衡相变，二相在相变曲线上可以以任意比例共存。由于相变曲线上二相的化学势相等，转化过程中物质总量守恒，所以在**状态转换过程中吉布斯函数变化为 0**。相图示例7：临界点为原点的第一象限为超临界流体/超临界态，因为其具有极大的密度涨落，气液分界消失，不透明度增加。已经不是热力学研究的范畴。

在相变曲线上的连续两点 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ ，我们可以得到：

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) \quad (95a)$$

$$\mu^\alpha(T + dT, p + dp) = \mu^\beta(T + dT, p + dp) \quad (95b)$$

$$\therefore d\mu^\alpha = d\mu^\beta \quad (95c)$$

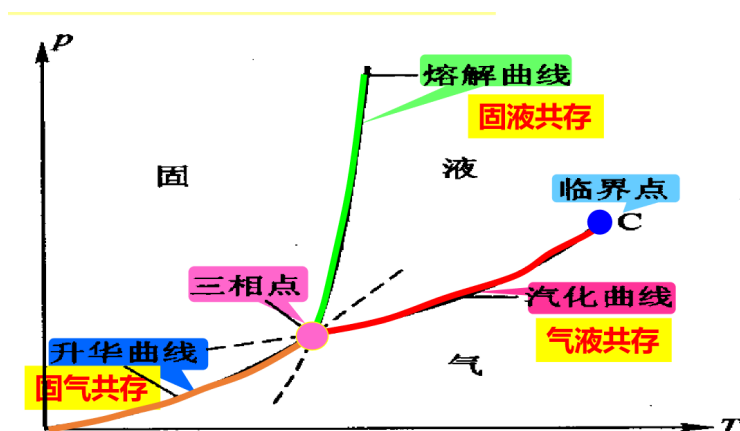


Figure 7: 相图示例

从 Eq.85 我们可以得到一个有用等式:

$$\because G = \mu n, dG = -S dT + V dp + \mu dn \quad (96a)$$

$$\therefore d\mu = -S_m dT + V_m dp, S_m = \frac{S}{n}, V_m = \frac{V}{n} \quad (96b)$$

所以我们可以得到:

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \quad (97a)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)} \quad (97b)$$

上式中定义了相变潜热: $L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$ 。而 Eq.97b 就是著名的克拉珀龙方程。由于通常情况下温度增大的时候体积增大/熵增大, 所以大多数的相变曲线都是斜率为正的。但是也有例外, 比如冰和 He-3 的溶解曲线中, 由于体积缩小斜率为负。

平衡相变系统有几个值得单独分析的特例。首先是蒸汽压方程; 描述与凝聚态 (固液) 达到平衡的蒸汽系统。如我们用 α 表示凝聚相, β 表示蒸汽相, 那么我们一般有 $V_m^\alpha \ll V_m^\beta$, 且蒸汽相可以近似满足理想气体方程。所以我们有:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T} \frac{p}{RT} \quad (98a)$$

$$\therefore \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{L}{RT} + C \quad (98b)$$

这就是蒸汽压方程。

3.3 临界点和气液相变的特点

可以证明，在一定温度范围内，服从范德瓦尔斯方程的气体等温线形状如图：范德瓦

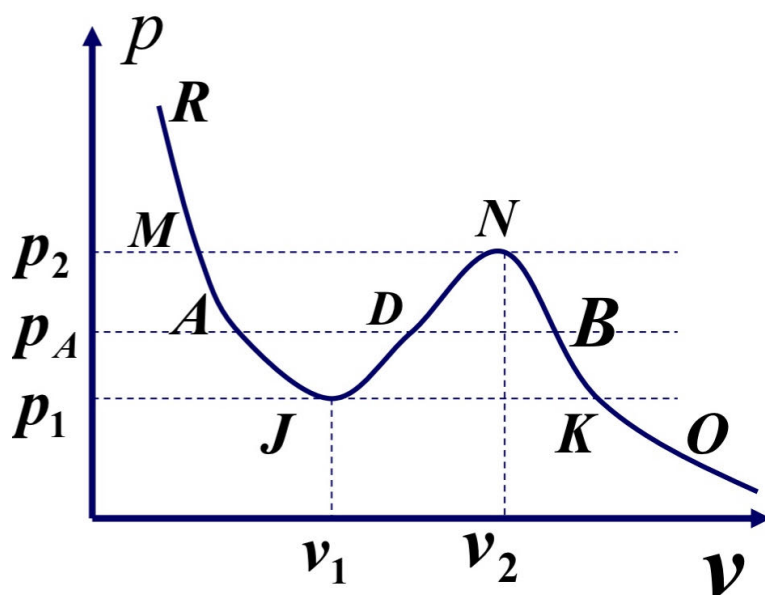


Figure 8: 范德瓦尔斯气体的等温线

尔方程统一地描述了气液两态⁷，我们可以将等温线视作气液相变曲线。由平衡条件 Eq.84，我们可以立即发现 JN 是不稳定的，接下来我们将说明 AJ 和 NB 段也是亚稳定的。

我们讨论的判据是吉布斯函数最小。从等式 Eq.96b 我们可以看到：等温线上压强为 p 和 p_0 之间的化学势之差为：

$$\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p v \, dp \quad (99)$$

即曲线与纵轴所围面积，当然曲线行进向上面积变化为正，向下为负。我们可以试画出化学势的等温曲线：这张图显现出 A 和 B 点的特殊性：在 $p - V$ 相图上，它们是等面积差点；在 $\mu - p$ 图上，它们是等化学势点。因此它们标志了稳态和亚稳态的分界。实

⁷待说明

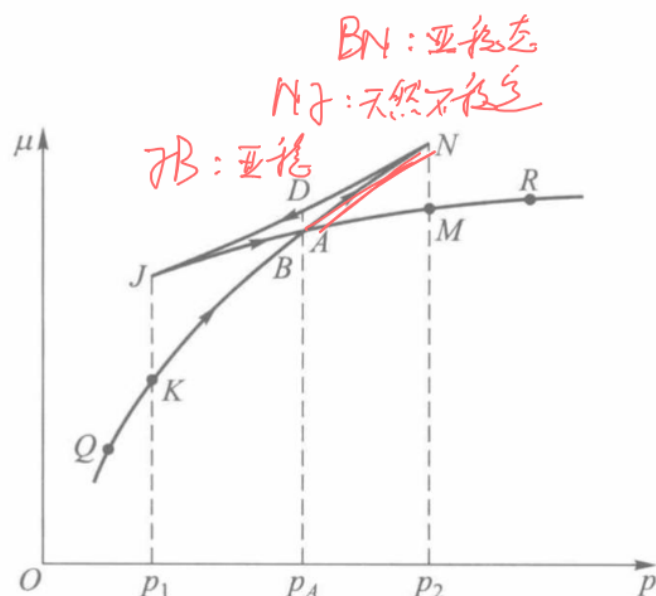


Figure 9: 化学势曲线

实际上， B 点全气态， A 点全液态。如我们将 AB 间曲线更换为连接两点的直线，那么我们就获得了几乎完全符合的实测等温线。

随温度升高，范氏等温线上的 N ， J 两点会不断接近至相同。此时形成拐点。数学语言为：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (100)$$

如将范氏物态方程代入，可以得到：

$$T_C = \frac{8a}{27Rb}, p_C = \frac{a}{27b^2}, V_C = 3b, \frac{RT_C}{p_C V_C} = \frac{8}{3} \quad (101)$$

最后的比值称为临界系数。实际测量结果存在一定偏差。比如 He 是 3.28， H_2O 是 4.37.

利用临界参数，可以写出对比方程：

$$t^* = \frac{T}{T_C}, p^* = \frac{p}{p_C}, v^* = \frac{V}{V_C} \quad (102a)$$

$$\left(p^* + \frac{3}{v^*}\right) \left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} t^* \quad (102b)$$

这个方程揭示了对应态定律：

Theorem 3.3.1: 对应态定律

采用对比变量，各种气液的物态方程是完全相同的

3.4 相变分类

3.4.1 一级相变

一级相变也称不连续相变。在一级相变中，化学势连续，而一阶导数不连续。由 Eq.96b 我们可以看到：

$$s = \frac{\partial \mu}{\partial T}, v = \frac{\partial \mu}{\partial p} \quad (103)$$

因此一级相变中，由于相变潜热，摩尔熵会突变，摩尔体积也会突变。一般的固液气三相之间的相变、固相的不同晶格结构之间的同素异晶相变都属此类。比如在上一节中，图9中的 A 和 B 点（它们在 $p - V$ 图上中间有一条直线，标志从纯液态到纯气态）就是一级相变，其一阶偏导不连续。一级相变的特点就是：

- 可能出现亚稳态
- 存在相变潜热和体积突变

3.4.2 二级以及更高级相变

二级及以上相变也称连续相变。在二级相变中，化学势和一阶导数连续，而二阶导数不连续。结合之前的麦克斯韦关系，我们可以得到：

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \quad (104a)$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \quad (104b)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \quad (104c)$$

即热容、等温压缩系数、热膨胀系数都会在二级相变点发生突变。气液在临界点附近的相变，铁磁物质的顺磁、抗磁性质的逆转，以及液氮的超流相变、金属的超导相变都属于二级相变。二级相变的特点是：

- 无相变潜热，无体积突变
- 热容、等温压缩系数、热膨胀系数等二阶导数往往趋于无穷。

如相变点化学势及其一级、二级…… $n-1$ 级偏导连续，而 n 级偏导不连续，则称为 n 级相变。相比于一级相变，连续相变是我们研究的重点。

3.5 临界现象和临界指数

临界点是连续相变的相变点。研究临界点的意义在于：许多物质在临界点附近表现出特殊的物理行为，如非解析、非线性、混沌等。用幂函数描述热力学量时，定义幂指数为**临界指数**。实验发现，不同的物质系统在相变点体现出相似的行为，表现为临界指数大致相等。这是临界现象的普适性。

比较著名的临界系统有：Ising 模型、沙堆模型等。我们解析地研究几类。首先是液气流体系统的临界现象。我们的研究对象如图所示：为了方便讨论我们定义归一归零化温度

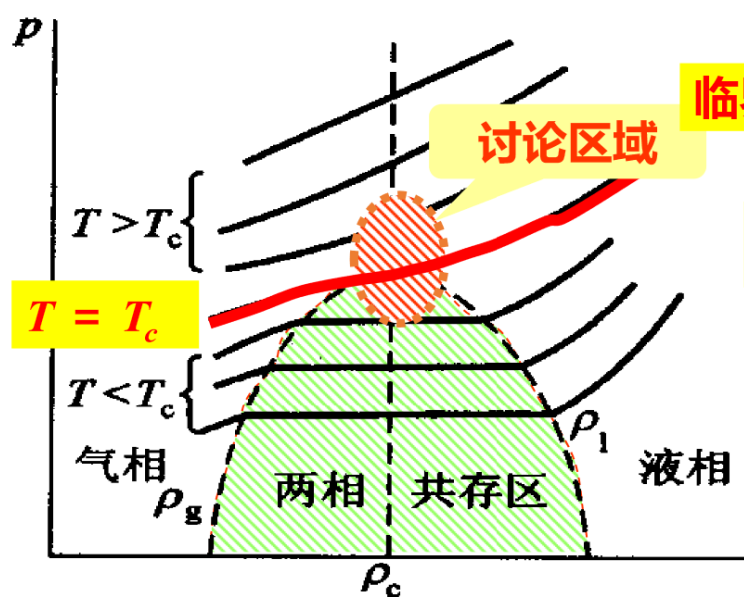


Figure 10: 液气流体系统

t :

$$t = \frac{T - T_C}{T_C} \quad (105)$$

通过实验测量我们可以得到，在 $T \rightarrow T_C^-$ 时:

$$\rho_l - \rho_g \propto |t|^\beta \quad (106a)$$

$$\kappa_T \rightarrow \infty \quad (106b)$$

$$C_V \rightarrow \infty \quad (106c)$$

$$|p - p_C| \propto |\rho - \rho_C|^\delta \quad (106d)$$

对于铁磁系统，我们同样在临界附近发现了临界现象:

$$M \propto |t|^\beta \quad (107a)$$

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \propto |t|^{-\gamma} \quad (107b)$$

$$C_H \propto |t|^{-\alpha} \quad (107c)$$

且上述两系统的临界指数 β 分别是 0.32 0.35 与 0.30 0.36，都是相当接近的。由此发展了普适类猜想，即临界现象的普适性，临界现象只依赖于系统的维数和对称性/序参量

的数目，而不依赖于具体的微观机制。

3.6 朗道临界相变理论

为了描述临界现象，朗道提出了一种临界相变理论试图统一描述各种物质的临界现象。朗道理论的基本假设是：

- 临界点附近的物理量可以用幂函数表示
- 临界点附近的物理量可以用临界指数表示

引入一个序参量 η ，它在临界温度以下的相，对称性较低，有序程度较高， $\eta \neq 0$ ；在临界温度以上的相，对称性较高，有序程度较低， $\eta = 0$ 。

Remark. 对称性越高，意味着状态数多，所以无序；在丢失一些状态数的时候，会减少状态数，所以更有序。这称为对称性破缺，是对称性破缺带来了有序。因此尽管在直观上越对称看上去似乎越有序，在实际上却是越无序的。⁸

我们可以将自由能幂函数展开：

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4 + \frac{C}{6}\eta^6 + \cdots - h\eta \quad (108)$$

可以注意到，基于自由能在序参量附近具有对称性，我们可以将奇数次项全部消去。

首先以一个简单的经典力学体系为例。如图所示：其自由能即系统势能，可以写为：

$$E = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2 = \frac{1}{2}k \left(\sqrt{d^2 + x^2} - l_0^2 \right)^2 \quad (109a)$$

$$= \frac{1}{2}k(d - l_0)^2 + \frac{1}{2}k \cdot 2(d - l_0) \left(\frac{x^2}{2d} \right) + \frac{1}{2}k \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{x^2}{2d} \right)^2 + \cdots \quad (109b)$$

⁸需要更进一步说明

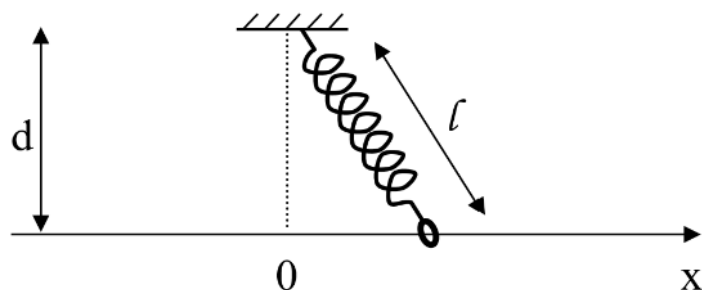


Figure 11: 弹簧模型

类比朗道理论，可以得到：

$$A(d) = \frac{k}{d}(d - d_c), B > 0, d_c = l_0 \quad (110)$$

如我们希望自由能最小化，则应当使 $x^2 = l_0^2 - d^2$ 。这就是平衡位置。当 $d > d_c$ 时，平衡位置为 0，此时系统对称性较高，有序程度较低；当 $d < d_c$ 时，平衡位置不为 0，此时系统对称性较低，有序程度较高。如图所示：如我们使用朗道自由能 Eq.109b，则发

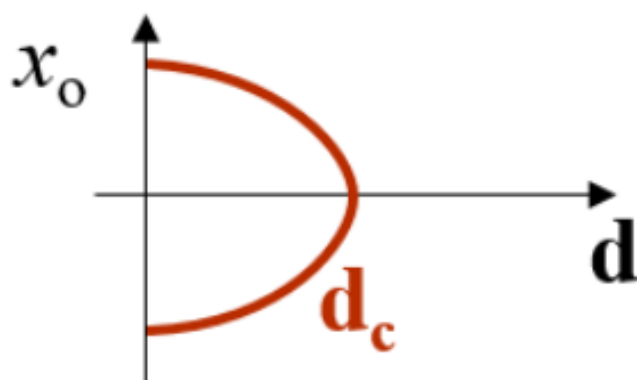


Figure 12: 对称性破缺过程

现 A 的正负使得第二项可能和第三项产生竞争，从而可以解释我们上面的对称性破缺过程。

接下来研究单轴各向异性铁磁系统。单轴铁磁体具有一个容易磁化的晶轴。原子磁矩的取向只能平行或反平行于这个晶轴。取平均磁化强度 \mathcal{M} 为序参量，其也只能沿这个轴。

实验发现，序参量随着温度有对称性的自发破缺过程：使用朗道自由能研究这个系统在

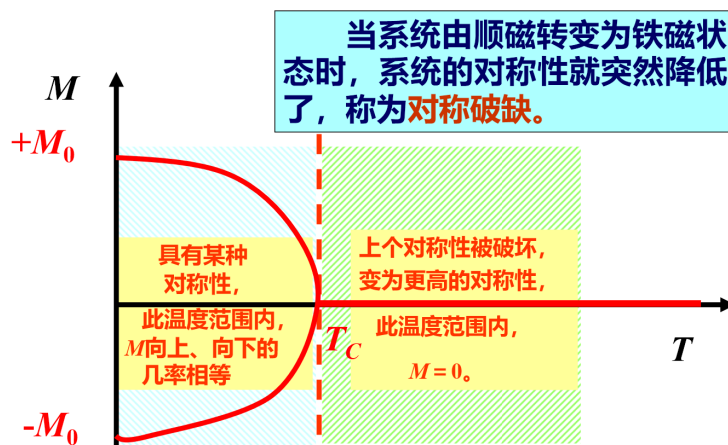


Figure 13: 铁磁系统的对称性破缺过程

临界点附近的行为。我们可以得到：

$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots \quad (111)$$

如我们想获得一个稳定平衡，需满足：

$$\frac{\partial F}{\partial M} = M(a(T) + b(T)M^2) = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a(T) + 3b(T)M^2 > 0 \quad (112)$$

第一个方程是平衡条件，第二个方程是稳定判据。由平衡条件可以得到：

$$M = 0, M = \pm \sqrt{-\frac{a(T)}{b(T)}} \quad (113)$$

第一个解对应无序态，此时温度高于临界温度；第二个解对应有序态，此时温度低于临界温度。在临界点邻域假设：

$$a(T) = a_0 t, b(T) = b_0, a_0 > 0 \quad (114)$$

这个假设可以类比弹簧体系得到： a 应当在临界前后变号， b 应当不变号。基于这个假

设我们得到：

$$\begin{cases} M = 0, t > 0 \\ M = \pm \sqrt{\frac{a_0}{b_0}} \sqrt{-t}, t < 0 \end{cases} \quad (115)$$

也就是说临界指数为 $\beta = 1/2$ 。实验上测得为 0.30 0.36，可比。如我们先接收我们的这个理论的序参量解析解，则可以计算出自由能、熵与比热：

$$F(T, M) = \begin{cases} F_0(T) & T > T_C \\ F_0(T) - \frac{a_0^2}{4b} \frac{1}{T_C^2} (T - T_C)^2 & T < T_C \end{cases} \quad (116a)$$

$$S(T, M) = -\frac{\partial F}{\partial T} = \begin{cases} S_0(T) & T > T_C \\ S_0(T) + \frac{a_0^2}{2b} \frac{1}{T_C^2} (T - T_C) & T < T_C \end{cases} \quad (116b)$$

$$C_V(T, M) = T \frac{\partial S}{\partial T} = \begin{cases} C_{V0}(T) & T > T_C \\ C_{V0}(T) + \frac{a_0^2}{2b} \frac{T}{T_C^2} & T < T_C \end{cases} \quad (116c)$$

由比热（零场比热）的解析表达式可以看出有序相的比热容大于无序相的比热容，这是因为有序相的状态数少，所以比热容大。且突变是有限的，因此在这个理论中临界指数 $\alpha = 0$ 。实验上测得为 0.00 0.2，可比。最后研究磁化率 χ ，其推导为：

$$dF = -S dT + \mu_0 H dM \quad (117a)$$

$$\mu_0 H = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T = aM + bM^3 + \dots \quad (117b)$$

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0}{(a + 3bM^2)} \quad (117c)$$

带入我们的线性理论：

$$\chi = \begin{cases} \frac{\mu_0}{a_0} t^{-1} & T > T_C \\ \frac{\mu_0}{2a_0} (-t)^{-1} & T < T_C \end{cases} \quad (118)$$

得到临界指数 $\gamma = 1$ 。实验上测得为 1.2 1.4。此外我们还可以得到 $H \propto M^3$ ，即临界指数 $\delta = 3$ 。实验上测得为 4.2 4.8。

朗道理论的缺陷在于没有考虑到涨落。涨落会使得临界点附近的物理量发生变化。而临

界点附近涨落非常大，平均场理论失效。

4 多元系的复相平衡和化学平衡

当多元系中没有化学反应时，平衡态称为复相平衡。当多元系中有化学反应时，平衡态称为化学平衡。本章主要讨论复相平衡，化学平衡将在第五章讨论。

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

我们首先应该进入均匀系讨论，也就是说先只看多元复相系的一个相。其基本热力学函数在多元系中应写成：

$$V = V(T, p, \mathbf{n}) \quad (119a)$$

$$U = U(T, p, \mathbf{n}) \quad (119b)$$

$$S = S(T, p, \mathbf{n}) \quad (119c)$$

其中 $\mathbf{n} = \{n_1, \dots, n_k\}$ 为 k 种化学组元的总摩尔数。

对于 m 次齐次函数，我们有欧拉定理。

Theorem 4.1.1: 欧拉定理

对于 m 次齐次函数 $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)$ ，有

$$\sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f \quad (120)$$

由于对于多元复相系，各化学组元的量都增加 λ 倍时，广延量热力学函数的变化为：

$$F(T, p, \lambda \mathbf{n}) = \lambda F(T, p, \mathbf{n}) \quad (121)$$

所以多元复相系的广延量都为一次齐次函数，因此有欧拉定理：

$$F = \sum_i n_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \sum_i n_i \mu_i \quad (122)$$

F 取不同的热力学函数， mu_i 分别为偏摩尔体积、内能、熵、焓、自由能和吉布斯自由能，依次记为： $v_i, u_i, s_i, h_i, f_i, g_i$ 。接下来我们重点研究吉布斯函数以引入化学势这一概念。

有 G 的全微分形式：

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (123)$$

我们知道在所有组元物质的量不变的情况下， $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$ ， $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ 。我们定义化学势 μ_i 为：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (124)$$

重写 G 的全微分：

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (125)$$

化学势的定义可以很方便地推广到其他的热力学函数上，比如对于内能 U ，我们有：

$$\because U = G + TS - pV, \therefore dU = dG + T dS + S dT - p dV - V dp \quad (126a)$$

$$\therefore dU = \sum_i \mu_i dn_i + T dS - p dV \quad (126b)$$

对于焓 H 与自由能 F ，我们有：

$$dH = \sum_i \mu_i dn_i + T dS + V dp, \quad dF = \sum_i \mu_i dn_i - S dT - p dV \quad (127)$$

显然我们可以总结：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} \quad (128)$$

介绍一个吉布斯关系：

Theorem 4.1.2: Gibbs-Duhem relation

$$-S dT + V dp = \sum_i n_i d\mu_i \quad (129)$$

Proof.

$$\because G = \sum_i \mu_i n_i, \therefore dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (130a)$$

$$\therefore dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i, \therefore \sum_i n_i d\mu_i = -S dT + V dp \quad (130b)$$



由这个关系我们可以推论：对于一个复相系，如果有 k 种化学组元，那么只需要 $k - 1$ 个化学势就可以确定系统的平衡态。或者说，连同 T, p 一共 $k + 1$ 个独立变量可以确定系统的平衡态。这个结论对于化学平衡也是成立的。

对于复相系，我们将以上结果对各相求和。

4.2 复相平衡条件

我们讨论的复相系条件是：

- 我们讨论是二相系统，用 α, β 下标表示两相。
- 两相的温度、压强相等，即 $T_\alpha = T_\beta = T, p_\alpha = p_\beta = p$ ，即热平衡和力学平衡条件以达到。
- 两相各有 k 个化学组元。
- 各化学组元之间不发生化学反应。

我们将证明复相平衡的条件是化学势相等。由于不发生化学反应，所以各相的化学组元总量不变，即：

$$\delta n_{\alpha i} + \delta n_{\beta i} = 0 \quad (131)$$

由吉布斯判据：

$$\delta G = \sum_i \mu_{\alpha i} \delta n_{\alpha i} + \sum_i \mu_{\beta i} \delta n_{\beta i} = 0 \quad (132a)$$

$$\because \delta n_{\alpha i} + \delta n_{\beta i} = 0, \therefore \sum_i \mu_{\alpha i} \delta n_{\alpha i} = - \sum_i \mu_{\beta i} \delta n_{\beta i} \quad (132b)$$

$$\therefore \sum_i (\mu_{\alpha i} - \mu_{\beta i}) \delta n_{\alpha i} = 0 \quad (132c)$$

这个判据可以很轻松地推广到多元复相系，即：

Theorem 4.2.1: 多元系的相变平衡条件

多元系的相变平衡条件为 (α, β 为任意两相)：

$$\begin{cases} T_{\alpha} = T_{\beta} = T \\ p_{\alpha} = p_{\beta} = p \\ \mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i}, \quad i = 1, \dots, k \end{cases} \quad (133)$$

结合之前给出的 Gibbs-Duhem 关系4.1.2，我们可以得到著名的吉布斯相律。假设我们总共有 ϕ 个相，每个相均含有 k 个组元。由吉布斯关系我们知道描述整个系统需要 $(k+1)\phi$ 个强度量。但他们也并不是完全独立的，因为我们有复相平衡条件4.2.1：

- 热学平衡： $T^1 = T^2 = \dots = T^{\phi} = T$ ，给出 $\phi - 1$ 个独立条件。
- 力学平衡： $p^1 = p^2 = \dots = p^{\phi} = p$ ，给出 $\phi - 1$ 个独立条件。
- 化学平衡： $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\phi}$ ，给出 $k(\phi - 1)$ 个独立条件。

所以总共有 $(k+2)(\phi-1)$ 个独立条件，因此我们只需要 $(k+1)\phi - (k+2)(\phi-1) = \phi + k - 2$ 个独立强度量就可以确定系统的平衡态。

上面的讨论假设了各相的组元数相同，但实际上我们可以放松这个条件。这是因为如果某一相少了一种组元，强度量数量和约束方程数量都会同时减少一个，所以关系式不会受到影响。这就是吉布斯相律：

Theorem 4.2.2: 吉布斯相律

复相系平衡时，可以独立改变的强度量个数为：

$$f = -\phi + k + 2 \quad (134)$$

吉布斯相律具有很多实际应用，下面具体阐释一例：

Example

Application of Gibbs Phase Law

对于单元系， $k = 1$ ，所以 $f = 3 - \phi$ 。对于单元系，我们可以独立改变的强度量个数为：

- 单相： $f = 2$ ，即 T, p 。
- 两相： $f = 1$ ，即 T 或 p 。为两相平衡曲线。
- 三相： $f = 0$ ，即 T, p 同时确定。这就是为什么能用水的三相点定标温度。

4.3 膜平衡

膜平衡是指两相之间的化学势和温度相等，但是压强不相等。这种平衡在生物体内很常见。我们用统计物理的方法研究这个系统。首先研究溶质溶剂系统，可以证明系统吉布斯函数可以写为：

$$G_{tot} = N_{H_2O} \mu_{H_2O}^0 + N_s \varepsilon_s - T S_{mix} \quad (135)$$

这个系统显然没有考虑相互作用。其中混合熵写为：

$$S_{mix} = k_B \ln \frac{(N_{H_2O} + N_s)!}{N_{H_2O}! N_s!} \quad (136)$$

使用斯特林公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ ，我们有：

$$S_{mix} = -k_B \left[N_{H_2O} \ln \frac{N_{H_2O}}{N_{H_2O} + N_s} + N_s \ln \frac{N_s}{N_{H_2O} + N_s} \right] \quad (137)$$

认为溶质相对溶剂量非常小，进一步化简混合熵：

$$S_{mix} = -k_B \left[N_{H_2O} \ln \frac{N_{H_2O}}{N_{H_2O} + N_s} + N_s \ln \frac{N_s}{N_{H_2O} + N_s} \right] \approx -k_B \left(N_s \ln \frac{N_s}{N_{H_2O}} - N_s \right) \quad (138)$$

回到吉布斯函数，可以得到这个系统中溶质真正的化学势为：

$$\mu_s = \left(\frac{\partial G_{tot}}{\partial N_s} \right)_{T,p,N_{H_2O}} = \varepsilon_s + k_B T \ln \frac{N_s}{N_{H_2O}} = \mu_{i0} + k_B T \ln \frac{c_i}{c_{i0}} \quad (139)$$

c_i 和 c_{i0} 相当于溶质和溶剂的质量分数，一般将参考点定为 $c_{i0} = 1$ 。这个结果可以推广到多组元的情况。接下来回到膜平衡的模型中，假设只有水可以穿过膜。如果在一侧加入一些溶质，比如说糖。那么水的化学势也会发生变化：

$$\mu_{H_2O} = \left(\frac{\partial G_{tot}}{\partial N_{H_2O}} \right)_{T,p,N_s} = \mu_{H_2O}^0 - k_B T \frac{c_s}{c_{H_2O}} \quad (140)$$

膜两侧化学势存在差，导致无糖水的水分子被提升到有糖水。这个过程会持续到两侧化学势相等。在平衡压强附近展开化学势到压强的一阶项：

$$\mu_{H_2O}(T, p_0) = \mu_{H_2O}^0(T, p) - k_B T \frac{c_s}{c_{H_2O}} + k_B T \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^0}{\partial p} \right) (p - p_0) \quad (141)$$

由麦克斯韦关系我们知道 $\left(\frac{\partial \mu_{H_2O}^0}{\partial p} \right) = V_{H_2O}$ ，所以有：

$$\mu_{H_2O}(T, p) = \mu_{H_2O}^0(T, p_0) \Rightarrow \Delta p = \frac{N_s}{V} k_B T \quad (142)$$

得到了一个很类似理想气体物态方程的结果。

4.4 相图

由于缺乏对化学势的理论认知，相图是实验测定的。对于二元系，我们需要三个参数。一般选取固定压强或温度下，另一个参数与浓度（摩尔分数/质量百分比） x 作为坐标。下面举无限固溶体相图为例。无限固溶体是指两种组元在固态下可以以任意比例互溶。金和银是一例。其相图为：从上方的相图中可以总结：

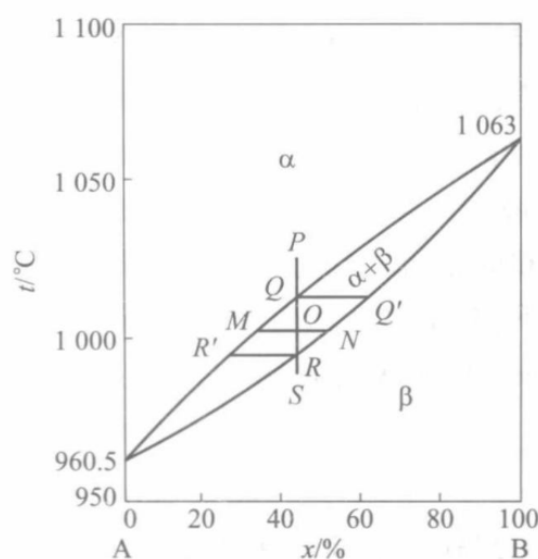


Figure 14: 固定压强下，以温度和浓度为坐标的金银相图。

- α 表示液相， β 表示固相。此区域由相律知自由度为 3.
- α 区边界为液相线，温度下降时，液相成分沿此线连续改变。 β 区边界为固相线，温度下降时，固相成分沿此线连续改变。
- $\alpha + \beta$ 是两相共存区，此区域由相律知自由度为 2. 所以给定 (T, p) ，液相固相中的成分是固定的。

在两相共存的时候，可以通过杠杆定则确定各相的质量。对于金银相图，我们有：

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{\overline{ON}}{\overline{OM}} \quad (143)$$

下面让我们用统计物理来研究一下相图。用之前膜平衡类似的方法表示出混合后自由能：

$$G = (1-x)G_A^0 + xG_B^0 + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (144)$$

如果无混合，显然只有前两项。画图示意如图15。由于 $-S = \frac{\partial G}{\partial T}$ ，而气体的熵总是比液

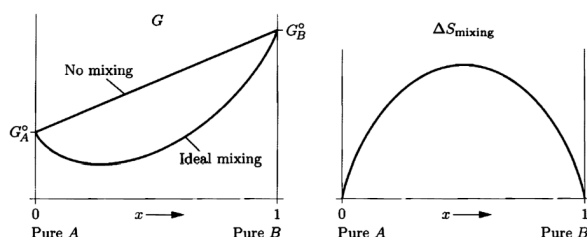


Figure 15: 混合自由能。

相的熵大。所以温度下降时，气相吉布斯自由能的上升总是快于液相。由于高温时气相吉布斯自由能总是较小，因而我们会看到温度下降时液相吉布斯自由能将会低于气相。图示为图16。又由于 $\frac{\partial G}{\partial x} = \mu, x \sim n$ 。所以右侧体现出，如果我们可以找到两相的公切线，切两相曲线与不同点。这两点化学势相等，切点中间部分的物态无论气态或是液态吉布斯函数都高于公切线，所以会根据杠杆原理相分离。

上述考虑的是无相互作用的多元系，如考虑相互作用，比如考虑排斥作用。定性分析，当两元平均存在时，相互作用势能最强，则会导致吉布斯函数产生一个“鼓包”，且由于这个机制对温度依赖小或者无依赖，所以温度较低时，排斥势贡献相对越大。图示为图17。在某一个参数附近，也会产生两个局域极小，从而发生自发的相分离。

4.5 化学反应系统

这里讨论的是一种 toy model——受体 (Receptor) 和配体 (Ligand) 的结合反应。这种反应在生物体内很常见。示意图为：这张图需要如下解释：

- 我们假设系统中仅有一个被固定的受体，配体数量为 L 。配体弥散在周期性晶格的空间中，晶格总数为 Ω 。

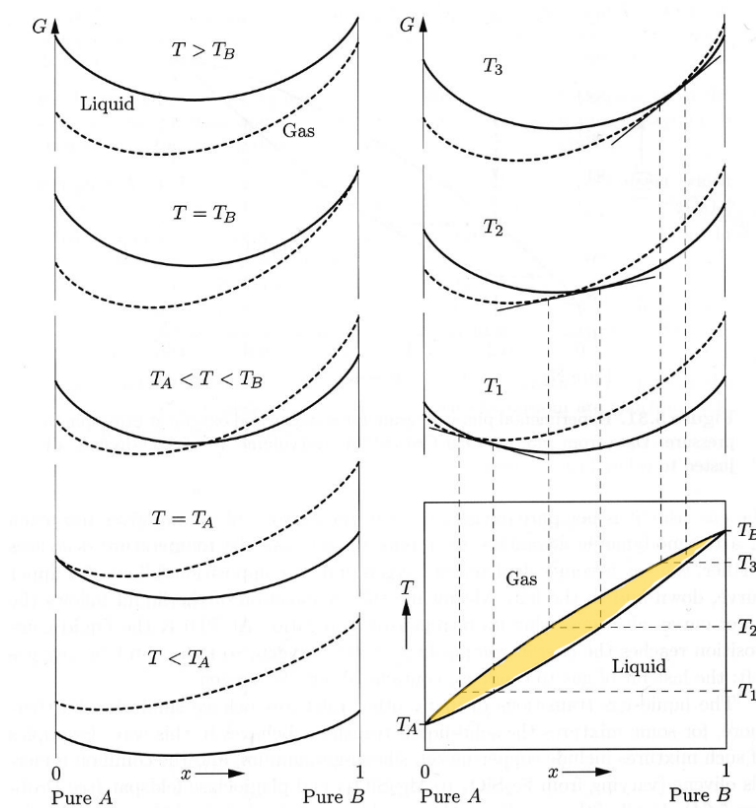


Figure 16: 温度下降时，液相吉布斯自由能低于气相。

- 假设每一个配体携带了能量 ϵ_{sol} ，并且受体和配体结合后，能量会减少一份。但同时增加一个结合能 ϵ_{bind} 。由此可以写出第二列的能量分析。
- 结合时，系统会发生熵减。系统的熵由配体的分布系统决定。在第二列的计算中我们假设了 $L \ll \Omega$ ，从而得到了第三列的熵分析。熵减导致自由能的增加。但是结合使系统内能降低，形成竞争。
- 由于前后系统能量不同，所以权重（玻尔兹曼分布中的温度）不同。

最终得到配体结合的概率为：

$$P_{bind} = \frac{\frac{\Omega^{L-1}}{(L-1)!} e^{-\beta[(L-1)\epsilon_{sol} + \epsilon_b]}}{\frac{\Omega^{L-1}}{(L-1)!} e^{-\beta[(L-1)\epsilon_{sol} + \epsilon_b]} + \frac{\Omega^L}{(L-1)!} e^{-\beta L \epsilon_{sol}}} \quad (145)$$

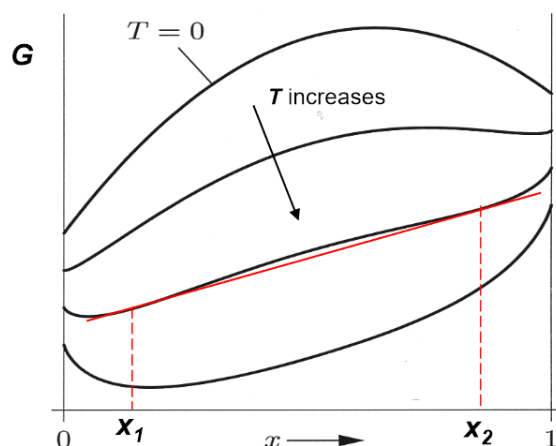


Figure 17: 考虑相互作用时，吉布斯函数的形状。

	STATE	ENERGY	MULTIPLICITY	WEIGHT
(A)	Ligand	$L\epsilon_{sol}$	$\frac{\Omega!}{L!(\Omega-L)!} \approx \frac{\Omega^L}{L!}$	$\frac{\Omega^L}{L!} e^{-\beta L\epsilon_{sol}}$
(B)	Receptor	$(L-1)\epsilon_{sol} + \epsilon_b$	$\frac{\Omega!}{(L-1)!(\Omega-L+1)!} \approx \frac{\Omega^{L-1}}{(L-1)!}$	$\frac{\Omega^{L-1}}{(L-1)!} e^{-\beta[(L-1)\epsilon_{sol} + \epsilon_b]}$

Figure 18: 受体和配体的结合反应。

经过约化，我们有：

$$p_{bind} = \frac{\frac{L}{\Omega} e^{-\beta \Delta \epsilon}}{1 + \frac{L}{\Omega} e^{-\beta \Delta \epsilon}}, \Delta \epsilon = \epsilon_{bind} - \epsilon_{sol} \quad (146a)$$

$$= \frac{\frac{c}{c_0} e^{-\beta \Delta \epsilon}}{1 + \frac{c}{c_0} e^{-\beta \Delta \epsilon}}, c = \frac{L}{V_{tot}}, c_0 = \frac{\Omega}{V_{tot}} \quad (146b)$$

可以看到 $p_{bind} < 1$ ，意味可逆反应永远不会完全进行，即使从能量/自由能的分析上这个反应十分利于进行。这是来自于混合熵，即即使没有任何反应，只要两种组元混合，系统的熵就会显著增加，从而使得自由能降低。我们将在后面细致分析。

接下来研究一般的单相化学反应系统。其普遍描述式为：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (147)$$

其中 ν_i 为化学反应系数， A_i 为化学组元。发生 n 量级的反应时，有：

$$\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}n \quad (148)$$

n_i 为第 i 种组元的摩尔数。接下来我们限制化学反应在等压下进行，因此系统反应中的吸热为前后焓的变化：

$$\Delta H = \Delta n \sum_i \nu_i h_i = \Delta U + p\Delta V = \Delta Q_p \quad (149)$$

关于焓，我们有赫斯定律：

Theorem 4.5.1: 赫斯定律

- 初末态确定后焓变为定值。
- 焓变与反应路径无关：在同样的初末态间的两个化学反应反应热相等。

进一步限制为等温等压条件，由于等温等压条件下吉布斯自由能永不减少。由吉布斯判据，我们有化学平衡条件：

$$\sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \sim 0 \Rightarrow \sum_i \mu_i \nu_i \sim 0 \quad (150)$$

由于化学势 μ_i 非常难求，我们进入理想气体的讨论。理想气体的化学势为：

$$\mu_i = G_m = RT [\ln p + \phi(T)], \phi(T) = \frac{H_{m0}}{RT} - \int \frac{\mathrm{d}T}{RT^2} \int C_{p,m} \mathrm{d}T - \frac{S_{m0}}{R} \quad (151)$$

Proof.

对于 1mol 理想气体，我们有：

$$pV_m = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}, V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (152)$$

由 Eq.65f 我们得到理想气体的摩尔焓：

$$H_m = \int C_{p,m} dT + H_{m0} \Rightarrow H_m = C_{p,m}T + H_{m0}, \text{ if } C_{p,m} = \text{const.} \quad (153)$$

由于 $dH = T dS + \dots$, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$, $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 所以有：

$$S = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m0} \quad (154)$$

则可以写出吉布斯函数：

$$G_m = H_m - TS_m \quad (155a)$$

$$= C_{p,m}T + H_{m0} - T \left[\int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m0} \right] \quad (155b)$$

$$= RT [\ln p + \phi(T)] \quad (155c)$$

$$\phi(T) = \frac{H_{m0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int C_{p,m} dT - \frac{S_{m0}}{R} \quad (155d)$$



对于一个反应体系，也就是混合状态中某一组分气体的化学势，我们使用一个思想实验来计算：假设半透膜将反应体系分为两部分，一部分为纯气体，另一部分为混合气体（真正的反应体系）。而半透膜仅对于我们研究的组分是全通的，由之前提到的平衡条件，我们有两边该组分的分压、化学势均相同，纯气体的化学势已由上式给出。所以我们可以计算出混合气体的吉布斯函数：

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i G_m = RT \sum_i n_i [\ln(x_i p) + \phi(T)] \quad (156)$$

这里使用了道尔顿分压定律。由于：

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (157)$$

我们可以得到其他状态函数：

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \quad (158a)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \sum_i n_i \left(- \frac{d\mu_i}{dT} \right)_{p, n_i} = \sum_i n_i S_{mi} \quad (158b)$$

$$S_{mi} = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln(x_i p) + S_{mi0} \quad (158c)$$

即混合理想气体的熵为各组分分熵之和。类比还可以得到焓和内能的叠加定理。这个结果引入了著名的吉布斯佯谬：考虑等温等压下不同气体的混合，但是混合前后每一个组分的气体焓不变，即控制初始纯气体压强与温度恰好为混合后的分压和温度。由赫斯定律4.5.1 混合中无吸放热。但我们可以计算出前后熵产生了变化。原因是混合前后气体的压强会变化为分压：

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i > 0 \quad (159)$$

上式最有意思的特征是熵差不依赖于任何气体本身的性质。而我们显然知道同种气体的均匀等温等压混合是无熵增的，这意味着混合熵在经典物理的视角下存在一个突变。这个问题在量子力学的视角下得到了解决，因为量子力学中引入了简并与全同粒子的概念。

4.5.1 亨利定律

混合理想气体的分析可以推导出亨利定律：稀溶液中某溶质蒸汽的分压与该溶质在溶液中的摩尔分数成正比，如图19所示。得到复相平衡时，不同相中的相同组元化学势是相等的。

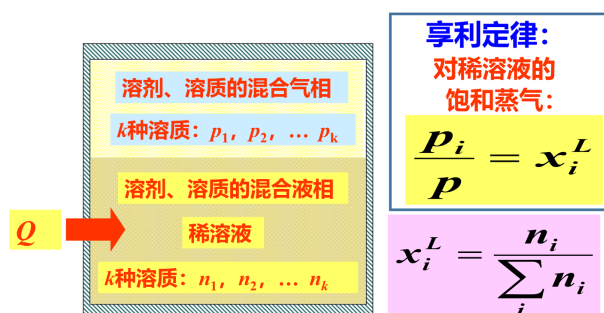


Figure 19: 亨利定律的示意图。

4.5.2 质量作用定律

我们已经知道，化学反应和化学平衡可以写为：

$$\sum_i v_i A_i = 0, \sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (160)$$

将理想气体的化学势 Eq.151 代入得到：

$$\sum_{v_i} \ln p_i = - \sum_i v_i \phi_i(T) = \ln K_p(T) \quad (161)$$

$K_p(T)$ 是定压平衡常量。 $K_p(T) = \prod_i p_i^{v_i}$ 。上式即质量作用定律，给出了反应平衡时各元分压关系。进一步使用道尔顿分压定律，还可以得到：

$$\prod_i x_i^{v_i} = K(T, p) = p^{-v} K_p(T) \quad (162)$$

借由平衡常数，我们也可以预测反应进行的方向。将 $\phi(T)$ 的解析形式带入，展开平衡常数：

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B \quad (163a)$$

$$A = \sum_i v_i \frac{H_{m0,i}}{R}, B = \sum_i v_i \frac{S_{m0,i} - C_{p,m,i}}{R}, C = \sum_i v_i \frac{C_{p,m,i}}{R} \quad (163b)$$

质量作用定律一个重要应用是电离度的计算。高温下原子电离式为：

$$A^+ + e^- - A = 0 \quad (164)$$

用 ε 表示电离度，设初态有 n_0 mol 原子。则质量作用定律得到：

$$\frac{x_{A^+}x_e}{x_A} = \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} = p^{-1}K_p(T) \quad (165)$$

如果将电子原子离子都视为单原子理想气体分子，具有 $\frac{5}{2}R$ 的等压摩尔热容，可以得到：

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + B, \Delta H_0 = \sum_i v_i H_{mi0} \quad (166)$$

则电离度可以解出：

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + bpT^{-5/2}e^{\frac{\Delta H_0}{RT}}}} \quad (167)$$

这就是著名的萨哈公式。

4.6 热力学第三定律

在低温实验中，能斯特总结出能斯特定理。

Theorem 4.6.1: 能斯特定理

凝聚系统熵在等温过程中的改变随着温度趋于 0 而趋于 0。

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (168)$$

由于这种改变是任意的，所以热力学零度时熵不依赖于任何其他状态函数。不妨设定此时熵为 0. 重新定义熵为：

$$S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y(T')}{T'} dT' \quad (169)$$

这称为绝对熵。这可以给出热力学第三定律。

Theorem 4.6.2: 热力学第三定律

- 系统熵随温度趋于 0 而趋于 0.
- 不可能通过有限步骤使系统温度降到绝对零度。

从微观上，这是因为系统的基态是唯一确定的，而熵的定义是基态的对数数目。所以熵在绝对零度时为 0。更严谨的讲：

$$\frac{S}{N} = k_B \frac{\ln(g_N)}{N} \rightarrow 0 \quad (170)$$

简并度不能达到 $O(N)$ 。这个世界本质上是量子的。

5 概率论

5.1 概率论的基本概念

我们所研究的是连续的随机变量。首先介绍中心极限定理：

Theorem 5.1.1: 中心极限定理

对于 PDF 为 $f(x)$ 的连续随机变量 x ，其均值与方差的定义是：

$$\langle x \rangle = \int x f(x) dx, \quad \langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx, \quad \sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (171)$$

定义和变量 y_N 为：

$$y_N = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N x_i \quad (172)$$

其概率分布 $p(y)$ 将满足高斯函数，当以下条件满足：

- x 的方差收敛
- N 足够大

这个定理不依赖于 x 的分布，只要求其均值和方差存在。且 N 变大， y 的方差会减小。

接下来我们定义何谓随机变量。

接下来定义几个重要的概率函数。首先是累积分布函数 CPF(Cumulative Probability Function):

$$P(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx = \text{prob}(E \subset [-\infty, x]) \quad (173)$$

其满足以下性质:

- $P(x)$ 是单调不减的函数
- $P(x)$ 是右连续的
- $P(x)$ 的值域是 $[0, 1]$

另一个重要的概率函数是概率密度函数 PDF(Probability Density Function):

$$f(x) = \frac{dP(x)}{dx} \quad (174)$$

考虑随机变量的函数 $F(x)$ 。其本身也是一个连续随机变量。由于我们并不知道这个函数是否是一一对应的，所以其概率函数:

$$p_F(f) df = \sum_i p(x_i) dx_i \Rightarrow p_F(f) = \sum_i p(x_i) \left| \frac{dx}{df} \right|_{x=x_i} \quad (175)$$

这里的 $\left| \frac{dx}{df} \right|$ 是在 $x = x_i$ 处的导数的绝对值，是联系 x 和 F 变化的雅可比行列式。⁹

接下来定义变量的 n 阶矩:

$$\langle x^n \rangle = \int x^n f(x) dx \quad (176)$$

⁹存在相变

同时还有特征函数，即傅里叶变换：

$$\tilde{p}(k) = \langle e^{-ikx} \rangle = \int dx p(x) e^{-ikx} \quad (177)$$

这两个函数具有关系：

$$\tilde{p}(k) = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} x^n \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \quad (178)$$

这说明特征函数是矩的母函数。

仿照矩的产生，可以定义累积产生函数 (Cumulant Generating Function) 是特征函数的对数：

$$\ln \tilde{p}(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \quad (179)$$

这个函数的 n 阶导数在 $k = 0$ 处的值就是 n 阶 Cumulant：

$$\left. \frac{d^n}{dk^n} \ln \tilde{p}(k) \right|_{k=0} = \langle x^n \rangle_c \quad (180)$$

Cumulant 和矩的关系可以通过对数函数的泰勒展开得到：

$$\therefore \ln(1 + \epsilon) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\epsilon^n}{n} \quad (181a)$$

$$\therefore \langle x \rangle_c = \langle x \rangle, \quad \langle x^2 \rangle_c = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (181b)$$

$$\langle x^3 \rangle_c = \langle x^3 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2 \langle x \rangle^3 \quad (181c)$$

$$\langle x^4 \rangle_c = \langle x^4 \rangle - 4 \langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3 \langle x^2 \rangle^2 + 12 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6 \langle x \rangle^4 \quad \text{etc.} \quad (181d)$$

这前四阶分别是均值、方差、偏度和峰度¹⁰。

更一般的，我们有公式：

$$\langle x^m \rangle = \sum' \prod_n \frac{m!}{p_n! (n!)^{p_n}} \langle x^n \rangle_c^{p_n} \quad (182)$$

¹⁰反表示的记忆方法

Proof.

$$\because \tilde{p}(k) = \exp \ln \tilde{p}(k) \quad (183a)$$

$$\therefore \sum_{m=0}^{\infty} \langle x^m \rangle \frac{(-ik)^m}{m!} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} (\ln \tilde{p}(k))^j \quad (183b)$$

$$= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \right)^j \quad (183c)$$

为了能比较系数，我们需要将右式整理为 ik 的幂级数。将 j 次幂展开为 j 项相乘，每一项选择其中 x^{n_i} 项，使得满足 $\sum_{i=1}^j n_i = j$ 。同时改写 j 为 m 。则有：

$$\sum_{m=0}^{\infty} \langle x^m \rangle \frac{(-ik)^m}{m!} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum' \prod_{i=1}^m \frac{\langle x^{n_i} \rangle}{n_i!} (-ik)^{n_i} \quad (184a)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\sum' \prod_{i=1}^m \frac{\langle x^{n_i} \rangle}{n_i!} \right) (-ik)^m \quad (184b)$$

其中 \sum' 表示对所有满足 $\sum_{i=1}^m n_i = m$ 的方法数求和。进一步整理，合并 $\{n_i\}$ 中相同的项，假设对于某一个 n ，有 p_n 个 $n_i = n$ ，即 $\sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} n p_n = m$ 。现在系数已经对齐，得到：

$$\langle x^m \rangle = \sum' \prod_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} \frac{\langle x^n \rangle^{p_n}}{(n!)^{p_n}} \quad (185a)$$

$$= \sum' \frac{m!}{\prod_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} p_n!} \prod_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} \frac{\langle x^n \rangle^{p_n}}{(n!)^{p_n}} \quad (185b)$$

$$= m! \sum' \prod_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} \frac{\langle x^n \rangle_c^{p_n}}{p_n! (n!)^{p_n}} \quad (185c)$$

在第二个等式中，使用了 \sum' 的定义，即对于一个确定的分布 $\{n\}$ ，其内部的顺序是无关紧要的，因此总排列数为 $\frac{m!}{\prod_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} p_n!}$ 。此时 \sum' 退化为对计算不同的分布 $\{n\}$ 数量，与此前的定义略有不同。 ■

5.2 经典分布

高斯分布的 PDF 为:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (186)$$

其特征函数为:

$$\tilde{p}(k) = e^{ik\mu - \frac{1}{2}k^2\sigma^2} \quad (187)$$

其 Cumulant 为:

$$\langle x^n \rangle_c = \begin{cases} \mu & n = 1 \\ \sigma^2 & n = 2 \\ 0 & n \geq 3 \end{cases} \quad (188)$$

这说明高斯分布的前两阶累积量完全决定了其分布。各阶矩也可以通过累积量得到。

第二个经典分布是二项分布。其 PDF 为:

$$p(x) = \binom{N}{x} p^x (1-p)^{N-x} \quad (189)$$

其特征函数为:

$$\tilde{p}(k) = (1-p + pe^{ik})^N \quad (190)$$

其 Cumulant 为:

$$\langle x^n \rangle_c = \begin{cases} Np & n = 1 \\ Np(1-p) & n = 2 \\ 0 & n \geq 3 \end{cases} \quad (191)$$

5.3 多维分布

多维分布的概率密度函数定义为:

$$p_{\vec{x}}(\vec{x}) = \lim_{\Delta\vec{x} \rightarrow 0} \frac{P(\vec{x} \leq \vec{x} \leq \vec{x} + \Delta\vec{x})}{\Delta\vec{x}} \quad \int d^N \vec{x} p_{\vec{x}}(\vec{x}) = 1 \quad (192)$$

如果有两两相互独立，则：

$$p(\vec{x}) = \prod_{i=1}^N p(x_i) \quad (193)$$

$$(194)$$

其特征函数为：

$$\tilde{p}(\mathbf{k}) = \left\langle \exp \left(-i \sum_{j=1}^N k_j x_j \right) \right\rangle \quad (195)$$

利用生成函数的性质，将矩和累积量扩展到高维：

$$\langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \cdots x_N^{n_N} \rangle = \prod_{j=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial(-ik_j)} \right]^{n_j} \tilde{p}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=0} \quad (196a)$$

$$\langle x_1^{n_1} x_2^{n_2} \cdots x_N^{n_N} \rangle_c = \prod_{j=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial(-ik_j)} \right]^{n_j} \ln \tilde{p}(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=0} \quad (196b)$$

这些统计量的性质和一维的类似。比如：

$$\langle x_\alpha x_\beta \rangle = \langle x_\alpha \rangle_c \langle x_\beta \rangle_c + \langle x_\alpha x_\beta \rangle_c \quad (197a)$$

$$\langle x_\alpha^2 x_\beta \rangle = \langle x_\alpha^2 \rangle_c \langle x_\beta \rangle_c + 2 \langle x_\alpha x_\beta \rangle_c \langle x_\alpha \rangle_c + \langle x_\alpha^2 x_\beta \rangle_c \quad (197b)$$

需要注意的是，如果两个变量独立，则有 $\langle x_\alpha x_\beta \rangle_c = 0$ 。

5.4 一维随机游走过程

一维随机游走的数学描述为：

$$x_j = x_{j-1} + k_j L \quad k_j = \pm 1 \quad (198)$$

k_j 就是一个二项分布的随机变量。研究二阶矩：

$$\langle x_j^2 \rangle = \langle x_{j-1}^2 \rangle + 2L \langle x_{j-1} k_j \rangle + L^2 \quad (199)$$

考虑到 x_{j-1} 和 k_j 是独立的, 所以 $\langle x_{j-1}k_j \rangle = 0$, 所以:

$$\langle x_j^2 \rangle = \langle x_{j-1}^2 \rangle + L^2 \Rightarrow \langle x_j^2 \rangle = jL^2 \quad (200)$$

直观来看, 这意味着如果我们希望能获得一个长度为 L 的位移, 那么我们需要 $N = L^2$ 次随机游走。

5.5 和分布和中心极限定理

考虑高维随机变量的和:

$$X = \sum_{i=1}^N x_i \quad x_i \sim p(\mathbf{x}) \quad (201)$$

则这个和的 PDF 为:

$$p_X(x) = \int d^N \mathbf{x} \delta(x - \sum_{i=1}^N x_i) p(\mathbf{x}) = \int \prod_{i=1}^{N-1} dx_i p(x_1, x_2, \dots, x_{N-1}, x - x_1 - x_2 - \dots - x_{N-1}) \quad (202)$$

这个积分是一个卷积, 所以其特征函数为:

$$\tilde{p}_X(k) = \prod_{i=1}^N \tilde{p}(k) \quad (203)$$

累积量为:

$$\langle X \rangle_c = \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle_c, \quad \langle X^2 \rangle_c = \sum_{i,j} \langle x_i x_j \rangle_c \quad \text{etc.} \quad (204)$$

由前可知, 如果 x_i 是独立的, 那么关联项会消失, 拓展至任意阶可以得到:

$$\langle X^n \rangle_c = \sum_{i=1}^N \langle x_i^n \rangle_c = N \langle x^n \rangle_c \quad (205)$$

第二个等号在 x_i 是独立同分布的时候取到。构建一个统计量:

$$y = \frac{X_N - \langle x \rangle_c}{\sqrt{N}} \quad (206)$$

其各阶累积量的最高阶为：

$$\langle y^n \rangle_c = \frac{\langle X^n \rangle_c}{N^{n/2}} = \frac{\langle x^n \rangle_c}{N^{n/2-1}} \propto N^{1-n/2} \quad (207)$$

可以看到，在 $N \rightarrow \infty$ 的时候， y 高于二阶的累积量迅速衰减，所以 y 的分布趋近于高斯分布。

$$\lim_{N \rightarrow \infty} p(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle_c}} e^{-\frac{y^2}{2\langle x^2 \rangle_c}} \quad (208)$$

6 近独立粒子系统的最概然分布

6.1 粒子运动的经典描述

由经典力学我们知道系统从微观上由各个粒子的全部广义坐标和广义动量确定，广义动量在勒让德变换中与坐标共轭。独立的广义坐标和广义动量组成了相空间，是对粒子的完备描述。举几例：

Example

1. 一维线性谐振子。弹性系数为 k ，质量为 m 。以平衡位置为原点，当木块位于 x 处时，其能量为：

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2 \quad (209)$$

从而有：

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = 1 \quad (210)$$

这说明一维线性谐振子的 μ 空间是一个二维空间，其形状为椭圆。

2. 三维转子。在球坐标系中，其能量为：

$$\varepsilon = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta} \quad (211)$$

定义转动惯量 $I = mr^2$, 假设转子固定在杆端, 无径向运动。则有:

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \quad (212)$$

说明三维转子的 μ 空间是一个四维空间, 基底为 $\{p_\theta, p_\varphi, \theta, \varphi\}$ 。

6.2 粒子运动的量子描述

粒子运动的量子描述基于两个基本假设:

- 波粒二象性: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$
- 不确定性关系: $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$, 在统计物理中妥协为相空间有最小体积元 $\Delta q \Delta p \approx h$

以之前提到的三维转子量子化为例, 其能量为:

$$E_l = \frac{L^2}{2I}, L = \hbar^2 l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots \quad (213)$$

对于更一般的, 三维空间中的自由粒子, 相当于求一个无穷深立方势阱的束缚态。用波粒二象性的思想: 假设边长为 L , 量子数为 n_x, n_y, n_z , 则有 $k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$, 从而有:

$$p_x = \frac{2\pi \hbar n_x}{L}, p_y = \frac{2\pi \hbar n_y}{L}, p_z = \frac{2\pi \hbar n_z}{L} \quad (214)$$

这里假设了无边界效应, 对于宏观系统而言这个假设是合理的。能量的量子化为:

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \frac{n^2}{L^2} \quad (215)$$

6.2.1 态密度

由 Eq.214 可以近似得到：

$$dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x, dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_y, dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_z \quad (216)$$

从而有：

$$dn = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z \quad (217)$$

这个关系可以这样理解：与量子论妥协的统计物理假设了一个系统/量子态不能用一个确定的点表示，而是一个体积元表示。在 r 维相空间中，体积元为 h^r 。则相空间与状态数空间的转换关系为：

$$dn = \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h^r} \quad (218)$$

如在动量空间中使用球坐标，并用能量代替动量绝对值，假设动量具有球对称性。则有：

$$dn = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (219)$$

Remark. 注意，在这里换元时，之前的积分上下限是负无穷到正无穷，而换元后则为 0 到正无穷，因子 2 有方位角积分补偿。在其他维度态密度计算时则要小心因子 2 是否需要手动增加。

态密度在这里即为：

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (220)$$

如果考虑自旋，则还需乘以一个自旋空间简并度 $g_i = 2$ 。

6.3 玻尔兹曼、玻色、费米统计

首先是两个概念：

- 全同粒子：粒子的质量、电荷、自旋等性质完全相同。
- 近独立粒子：粒子间相互作用很弱，可以忽略。

对于经典粒子、玻色子、费米子（乃至任意子）统计，其均建立在全同粒子和近独立粒子的假设上。区别在于：

- 经典粒子：全同粒子可编号，可根据轨迹识别。即 $\Psi(r_1, r_2) \neq \Psi(r_2, r_1)$
- 量子粒子：全同粒子不可区分，用波函数描述，非局域。
 - 玻色子：交换满足： $\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1)$
 - 费米子：交换满足： $\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1)$

这导致了什么结果呢？对于经典粒子，我们总是能做区分，比如二粒子二能级体系，其可能的微观态为：对于玻色子，由于交换后的波函数不变，所以这些交换微观态都是等

Single Particle State	1	2
	AB	
		AB
	A	B
	B	A

Figure 20: 二经典粒子二能级体系的微观态

价的，即同一能级内交换只有一种微观态。同样为二粒子二能级体系，其可能的微观态为：对于费米子，由于交换后的波函数相差一个负号，如果两粒子处于同一能级，交换

Single Particle State	1	2
	AA	
		AA
	A	A

Figure 21: 二玻色子二能级体系的微观态

后显然还有 $\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1)$ 。联立发现 $\Psi(r_1, r_2) = 0$ 。所以同一能级上不能有两个量子态。同样为二粒子二能级体系，其可能的微观态为：

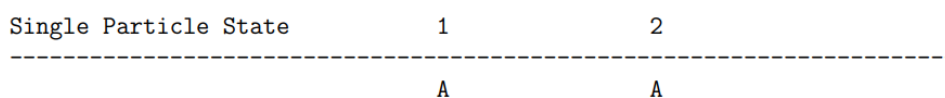


Figure 22: 二费米子二能级体系的微观态

6.4 等概率原理

宏观状态是由宏观参量描述的系统的宏观态。微观状态在经典描述中是相空间的点的集合，并且有编号。在量子描述中，如果是局域/封闭系统，其微观态是每一个粒子的量子态集合。如果是非局域/开放系统，则是每一个量子态上粒子数量的集合。

Theorem 6.4.1: 等概率原理

对于处于平衡态的孤立系统，其微观态的概率分布是均匀的。

更本质上，等概率原理的本质是信息熵最大，标志我们对系统的信息最少。引入信息熵的定义：

Definition 6.4.1: Shannon's Entropy

对于 N 粒子 M 能级体系，遵从玻尔兹曼统计，只排除同能级上全同性带来的影响。总的微观态数为：

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^M N_i!} \quad (221)$$

香农熵定义为：

$$I = K \ln \Omega \quad (222)$$

使用斯特林公式近似可以得到：

$$\frac{I}{N} = -K \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{N} \ln \frac{N_i}{N} = K \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i \quad (223)$$

我们有自然的约束 $p_i \geq 0$, $\sum_{i=1}^M p_i = 1$ 。这个约束条件下， I 取最大值的条件通过拉格朗日乘子法研究。定义：

$$\tilde{I} = I - \lambda \left(\sum_{i=1}^M p_i - 1 \right) \quad (224)$$

对这个函数进行极值分析：

$$\frac{\partial \tilde{I}}{\partial p_i} = K \ln p_i + K + \lambda = 0 \quad (225a)$$

$$\frac{\partial \tilde{I}}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^M p_i - 1 = 0 \quad (225b)$$

可以看出， \tilde{I} 在 $p_i = \frac{1}{M}$ 时取极值，且此时 $\left. \frac{\partial^2 \tilde{I}}{\partial p_j \partial p_k} \right|_{p_j = \frac{1}{M}} = -KM\delta_{jk}$ 。说明确为极大值。我们由信息最少，信息熵最大重新得到了等概率原理。

6.5 分布和微观状态

分布和微观状态是不同的概念。分布只考虑粒子在能级上的排布，微观状态还与该能级上的简并度有关。但对于一个确定的分布，其对应的微观状态数是确定的。

在玻尔兹曼系统中，一个分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数为：

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \quad (226)$$

这里 N 是总粒子数， ω_l 是能级 l 的简并度。以上公式应当如此理解：首先是玻尔兹曼系统交换不相关性/可分辨性导致的能级间交换导致的状态可能数，第二部分则为能级内的状态可能数。

在玻色系统中，问题转化为在 l 能级的 ω_l 的量子态中放入 a_l 个粒子问题。由于每一个态内部的交换都没有意义，只有态的粒子数不同标志了微观状态的不同。问题转化为在 a_l 个粒子间插入 $\omega_l - 1$ 个挡板的问题。这个问题的解为：

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(a_l + \omega_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} \quad (227)$$

由于费米系统中每个量子态只能有一个粒子，所以问题转化为在 l 能级的 ω_l 的量子态

中找出 a_l 个有粒子能级问题。最终结果为：

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \quad (228)$$

虽然三种统计的微观状态数各不相同，但当我们取经典极限条件：

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (229)$$

玻色统计和费米统计退化为：

$$\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}, \Omega_{F.D.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \quad (230)$$

6.6 玻尔兹曼分布

Definition 6.6.1: 最可几分布

最可几分布又称最概然分布。由等概率原理，我们知道处于平衡态的孤立系统，其微观态的概率分布是均匀的。因此，微观态数目最多的分布即为最概然分布。

玻尔兹曼分布即玻尔兹曼系统的最可几分布，即使得之前推得的 $\Omega_{M.B.}$ 最大的分布。使用斯特林公式 (这一步假设了 $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$) 可以得到：

$$\ln \Omega \approx N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \quad (231)$$

对分布求 Ω 泛函变分：

$$\delta \ln \Omega = - \sum_l \ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) \delta a_l = 0 \quad (232)$$

且满足粒子数守恒和能量守恒的约束条件：

$$\sum_l \delta a_l = 0, \sum_l \delta a_l \varepsilon_l = 0, \sum_l a_l = N, \sum_l a_l \varepsilon_l = E \quad (233)$$

使用拉格朗日乘子法得到：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad (234)$$

α 和 β 可以通过约束条件求得：

$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, E = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad (235)$$

在之后我们会看到其物理意义分别为：

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}, \beta = \frac{1}{kT} \quad (236)$$

另一种表示方法是某能级上的量子态平均粒子数：

$$f_s = \frac{a_l}{\omega_l} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad (237)$$

同时，如果我们对分布 $\{a_l\}$ 做一个围绕，可以证明：

$$\ln \left(\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \right) \approx -\frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{\Delta a_l}{a_l} \right)^2 a_l \quad (238)$$

当 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$, $N \sim 10^{23}$ 时, $\frac{\Omega + \Delta\Omega}{\Omega} \sim 10^{-\frac{1}{2} \times 10^{13}} \rightarrow 0$ 。这意味着最概然分布处微观状态数目为非常尖锐的极大值。所以，系统平衡的时候系统极有可能会落于该分布中。最概然分布可以代表系统的平衡态。

但以上推导有一个问题，即我们假设了 $a_l \gg 1$ 。这个假设在经典极限下是很难成立的。但可以用系综理论佐证该理论的结果是正确的。

6.7 玻色分布和费米分布

对玻色统计和费米统计的分布对应微观数目重复以上操作。玻色分布：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad (239)$$

费米分布：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \quad (240)$$

之前提到的经典极限条件在这里体现为：

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \Leftrightarrow e^{\alpha} \gg 1 \quad (241)$$

此时玻色分布和费米分布过渡到玻尔兹曼分布。这个条件也称为非简并性条件。

7 玻尔兹曼统计

7.1 配分函数和热力学量的统计表达式

由量子分布的公式：

$$f_s = \frac{a_l}{\omega_l} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \quad (242)$$

我们知道在能级 ε_l 存在粒子的概率正比于 $\omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$ 。粒子总存在于某一个能级上，所以出现在所有能级上的概率应当归一，即：

$$p_s = \frac{f_s}{Z}, Z = \sum_s \omega_s e^{-\beta \varepsilon_s} \quad (243)$$

因此我们定义出配分函数为：

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \quad (244)$$

系统的粒子数和内能可以表示为：

$$N = e^{-\alpha} Z_1, U = e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \quad (245)$$

借由配分函数，我们联系了系统的微观状态和宏观参数。在进入对系统热力学函数的微观表述的讨论之前，需要先研究系统的广义力和压强。

广义力在微观上的作用为改变能级的势能值，表述为某一个能级上一个粒子所受外力对广义力的贡献，定义为：

$$Y_l = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \quad (246)$$

系统所受总广义力的统计表达式为：

$$Y = \sum_l a_l Y_l = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1 \quad (247)$$

因为压强和体积是一对共轭的广义坐标和广义力，所以压强的统计表达式为：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 \quad (248)$$

热力学第一定律的统计表述为：

$$\bar{d}Q = dU - \bar{d}W \quad (249a)$$

$$= -N d \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1 dy \quad (249b)$$

$$= \frac{1}{\beta} \left[-\beta N d \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - N \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1 dy \right] \quad (249c)$$

$$= \frac{1}{\beta} N d \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \quad (249d)$$

这里已经使用了 $d(\ln Z_1) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 d\beta + \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1 dy$ 。可以看到这验证了 $\bar{d}Q = T dS$ 且熵为一个状态函数。从而我们也有熵的统计表达式：

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \quad (250)$$

对这个表达式进行更进一步的分析：

$$\because N = e^{-\alpha} Z_1 \quad \therefore \ln Z_1 = \ln N + \alpha \quad (251a)$$

$$\therefore S = k (N \ln N + \alpha N + \beta U) \quad (251b)$$

$$= k \left(N \ln N + \beta \sum_l a_l \varepsilon_l + \alpha \sum_l a_l \right) \quad (251c)$$

$$= k \left[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right] \quad (251d)$$

由于 $\alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$ ，由 Eq.(231) 可以看出：

$$S = k \ln \Omega_{M.B.} \quad (252)$$

从玻尔兹曼熵公式出发，也可以轻松得到非简并全同系统/经典极限量子系统的熵公式：

$$S = k \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N! \quad (253)$$

以上表述都是通过量子分布的公式得到的，因此也称为玻尔兹曼量子统计/玻尔兹曼统计量子表述。在经典框架下，没有量子态概念，只有妥协于量子力学的相空间最小体积元 h^r 。因此玻尔兹曼统计的经典表述为：

$$Z_1 = \sum_l \frac{\omega_l}{h^r} e^{-\beta \varepsilon_l} \quad \omega_l = \prod_{r,s} \Delta q_r \Delta p_s \quad (254)$$

差分推广至微分，求和随之推广到积分。

7.2 理想气体的配分函数及状态方程

对于单原子理想气体，粒子能量即动能，自由度为 3. 配分函数可以在经典表述中给出：

$$Z_1 = \prod_q^r \int dq \prod_p^r \int dp \frac{e^{-\beta \varepsilon_l}}{h^r} \quad (255a)$$

$$= \prod_q^r \int dq \prod_p^r \int dp \frac{e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}}{h^3} \quad (255b)$$

$$= \frac{1}{h^3} V \prod \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_i^2} dp_i \right) \quad (255c)$$

$$= V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (255d)$$

成功给出了(88)的证明。进一步，我们可以得到理想气体的状态方程：

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} \quad (256a)$$

$$\therefore pV = NkT \quad (256b)$$

与理想气体状态方程比较，得到 $k = \frac{R}{N_A}$ 为玻尔兹曼常量。对于理想气体，其经典极限条件为：

$$e^\alpha = \frac{Z_1}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1 \quad (257)$$

对常见气体在沸点的参数代入，可以得到：

Table 1: 常见气体在沸点的经典极限条件

气体	e^α	$e^\alpha \gg 1$
氢气	140	是
氩气	470000	是
氮气	4.2	否

一般在常温常压下，大多数气体满足经典极限条件，可以用玻尔兹曼经典统计描述。

7.3 理想气体的麦克斯韦速度分布律

在上一节的基础上，我们使用玻尔兹曼经典统计描述理想气体。由之前的(257)可知空间体积 V 中动量分布在 $(dp_x, dp_y, dp_z) |_{p_x, p_y, p_z}$ 中的粒子个数为：

$$dN = \frac{V}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon} dp_x dp_y dp_z = N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \quad (258)$$

可以看出，这与 h 无关，意味着经典描述和量子描述统一。我们可以得到速度分布律：

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (259)$$

对位形空间再求密度，得到麦克斯韦速度分布函数：

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (260)$$

将正交的速度空间转化为球坐标空间，只保留模长信息，可以得到麦克斯韦速率分布函数：

$$dn = f(v) dv = n4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv \quad (261)$$

并可以定义最概然速率、平均速率、均方根速率：

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (262a)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (262b)$$

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (262c)$$

麦克斯韦速度分布律还可以提供关于粒子与器壁碰撞的信息：

$$d\Gamma dA dt = f dv_x dv_y dv_z dA dt \quad (263a)$$

$$\Gamma = \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z f \quad (263b)$$

$$= n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (263c)$$

7.4 能均分定理

能均分定理是基于玻尔兹曼统计给出的一个推论：

Theorem 7.4.1: 能均分定理

在温度为 T 的热平衡宏观系统中，其微观粒子能量中每一个独立的平方项的统计均值为 $\frac{1}{2}kT$ 。对于理想气体，其平均能量的每个自由度的贡献为 $\frac{1}{2}kT$ 。

Proof.

这是基于一个数学性质：

$$\overline{\frac{1}{2}ap^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}ap^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} dp \quad (264a)$$

$$= \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}ap^2 e^{-\beta \frac{1}{2}ap^2} dp \quad (264b)$$

$$= \frac{1}{Z} \left[\left(-\frac{p}{2\beta} e^{-\frac{1}{2}\beta ap^2} \right)_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{1}{2\beta} e^{-\frac{1}{2}\beta ap^2} \right) dp \right] \quad (264c)$$

$$= \frac{1}{2\beta Z} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta ap^2} dp \quad (264d)$$

$$= \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha - \frac{1}{2}\beta ap^2} dp \quad (264e)$$

$$= \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT \quad (264f)$$

对于具有形如 $\frac{1}{2}bq^2$ 形式的势能项，显然也有相同结论。■ 对于理想气体，其分子平均能量可以用能均分定理给出：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{3}{2}kT \quad (265)$$

因此系统的内能为 $U = \frac{3}{2}NkT$ 。由此可以得到理想气体的热容：

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk \quad (266)$$

同时可以算出理想气体的泊松比为 $\gamma = \frac{5}{3}$ 。这个结果与实验结果相符。

对于双原子分子，我们还需要考虑转动和振动的能量。其能量为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + V(r) \quad (267)$$

如采取理想气体和刚性连接假设，则自由度为 5。仿照之前的推导，可以得到：

$$U = \frac{5}{2} NkT \quad C_v = \frac{5}{2} Nk \quad \gamma = \frac{7}{5} \quad (268)$$

这个结果与实验结果相符就不太好了。主要是因为忽略了相互作用和相对运动。

对于固体晶格体系，假设模型为原子在其平衡位置附近做三维简谐振动。其能量为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} m\omega^2 (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2) \quad (269)$$

由能均分定理，可以得到：

$$U = 3NkT \quad C_v = 3Nk \quad (270)$$

实验上发现，温度趋于 0 时，热容趋于 0，这与理论不符。这是因为我们忽略了自由电子气的贡献。

最后是著名的紫外灾难——热辐射的经典统计理论。在辐射场中，具有频率为 ω 和波矢量 k 的一列电磁波即为一个量子态，考虑光子的两个极化取向，因此其具有两个能量自由度。由于我们研究平衡辐射，因此需要驻波解。对于线度为 L^3 的空间，其驻波解为：

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x & n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y & n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z & n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases} \quad (271)$$

因此，在动量空间体积元 $\mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z$ 中的量子态数为：

$$2 \mathrm{d}n_x \mathrm{d}n_y \mathrm{d}n_z = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \mathrm{d}k_x \right) \left(\frac{L}{2\pi} \mathrm{d}k_y \right) \left(\frac{L}{2\pi} \mathrm{d}k_z \right) \quad (272a)$$

$$= \frac{L^3}{4\pi^3} \mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y \mathrm{d}k_z \quad (272b)$$

假设有各向同性，转化为波数主导：

$$2 \mathrm{d}n = \frac{V}{\pi^2} k^2 \mathrm{d}k \quad (273)$$

由于波数与频率之间的关系为 $k = \frac{\omega}{c}$ ，因此：

$$D(\omega) \mathrm{d}\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \mathrm{d}\omega \quad (274)$$

对于每一个 ω 频率的波列，其作为一个谐振子包含两个能量自由度，因此其能量均值为 kT 。带入则可以得到著名的瑞利金斯公式：

$$U_T(\omega) \mathrm{d}\omega = D(\omega) kT \mathrm{d}\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT \mathrm{d}\omega \quad (275)$$

根据这个公式，辐射场的总能量发散，与实验规律严重矛盾。究其原因，是因为经典电动力学预言了无限振动自由度，而能均分定理假设了自由度等能。可见，经典物理存在原则性困难。

7.5 理想气体的内能和热容

在上一节中我们已经知道，双原子理想气体不能用能均分定理代表的经典统计很好描述。我们改使用量子配分函数求内能和热容。

不考虑电子的运动，将分子运动分解为质心平动、绕质心转动和振动三个部分。分子能

量为 $\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r$, 各个运动对应能级的简并度设为 $\omega_t, \omega_v, \omega_r$ 。则总配分函数为:

$$Z_1 = \sum \omega e^{-\beta \varepsilon} \quad (276a)$$

$$= \sum_{t,v,r} \omega_t e^{-\beta \varepsilon_t} \omega_v e^{-\beta \varepsilon_v} \omega_r e^{-\beta \varepsilon_r} \quad (276b)$$

$$= Z_{1t} Z_{1v} Z_{1r} \quad (276c)$$

由前(245)知 $C_V = C_{Vt} + C_{Vv} + C_{Vr}$ 。分别分析, 对于分子质心平动, 其配分函数由(255d)给出, 则得到:

$$U^t = -N \frac{\partial \ln Z_1^t}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k T \quad (277)$$

与能均分定理的推论相同。

而对于分子振动, 其能量可以用谐振子模型描述:

$$\varepsilon_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (278)$$

且其能级非简并 (一维情况)。其配分函数为:

$$Z_{1v} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \quad (279a)$$

$$= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \quad (279b)$$

$$= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (279c)$$

则对应与振动的内能与热容为:

$$U_v = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (280a)$$

$$C_{Vv} = N k \left(\frac{\hbar \omega}{k T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1 \right)^2} \quad (280b)$$

内能的第一项是无温度依赖的, 对应于零点振动能。而第二项对应于激发态振动能。定

义振动特征温度 $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$, 则有:

$$C_{V\nu} = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_v}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_v}{T}} - 1 \right)^2} \quad (281a)$$

$$\lim_{\theta_v \gg T} C_{V\nu} = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} = 0 \quad (281b)$$

由于从实验上可以得到 $\theta_v \sim 10^3 K$, 因此在常温下, 可以认为振动对热容的贡献可以忽略。在物理上, 这意味着室温下高能自由度被冻结, 振子视为完全处于基态。这是一个量子效应。

Remark. 在固体中, 分子的平动被禁锢, 而转动的热容贡献在后文将给出, 在零温极限下是一个不定量。因此固体的零温热容几乎完全为振动热容且为 0。

而在高温极限中 $T \gg \theta_v$, 则有:

$$U^\nu \approx \frac{N}{2} k \theta_v + NkT \quad (282a)$$

$$C_{V\nu} \approx Nk \quad (282b)$$

θ_v 与 T 解耦, 能级近似连续。而且热容符合能均分定理的预言。

在讨论转动时, 我们需要考虑双原子分子中原子是否同核¹¹。对于异核原子, 仍然直接采用量子力学对于转动的描述, 转动能级为:

$$\varepsilon_r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad (283)$$

l 能级的简并度为 $2l+1$ 。则转动配分函数为:

$$Z_{1r} = \sum_l (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}} \quad (284a)$$

$$= \sum_l (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} \quad (284b)$$

¹¹同核会发生什么?

这里引入了转动的特征温度 $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ 。这个求和是困难的¹²，由实验可以知道 $\theta_r \sim 10\text{K}$ ，因此在常温下，相当于高温极限。求和连续化为积分：

$$Z_{1r} = \int_0^\infty (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} dl = \frac{T}{\theta_r} \quad (285)$$

对应的内能和热容为：

$$U_r = NkT \quad (286a)$$

$$C_{Vr} = Nk \quad (286b)$$

这与能均分定理的预言相符。而在低温极限下， $T \ll \theta_r$ ，指数项降低很快，因此可以近似认为前两项为主要贡献，即：

$$Z_{1r} \approx 1 + 3e^{-\frac{2\theta_r}{T}} \quad (287)$$

得到不一样的热容和内能为：

$$C_{Vr} \approx 12Nk \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-\frac{2\theta_r}{T}} \quad U_r \approx 6Nk\theta_r e^{-\frac{2\theta_r}{T}} \quad (288)$$

7.6 理想气体的熵的讨论

熵最重要的性质：广延性（回想一下吉布斯佯谬），这里就要看看在上面定义的熵是否具有广延性了。

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) = \frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2}Nk[\ln(\frac{2\pi mk}{h_0^2}) + 1] \quad (289)$$

这个熵的定义和热力学中理想气体对熵的定义是一一对应的。

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (290)$$

但在热力学中我们就知道了，这种类型的熵的定义有两个问题，分别是

¹²有没有可能解析给出？

- 不具备广延性的;
- 同类理想气体混合存在熵增现象, 即吉布斯佯谬给出的结果。

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N! \quad (291)$$

$$= \frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \quad (292)$$

可以看到此时定义出来的熵是具有广延性的。

7.7 单原子理想气体的化学势

单原子理想气体的化学势可以定义为

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (293)$$

事实上我绝对对于化学势的定义方式有很多, 可以用 G,H,U 等来定义, 其中最方便的肯定是 U, 但为什么这里用亥姆霍兹自由能。我觉得, 我们这里定义的所有的量来源于配分函数, 配分函数又只和 T,V,N 有关, 我们如果用 U 来定义化学式, 那在求微商的时候要保证 S 不变, 这里会变得很复杂, 可能要做一个变量代换, 能做但不好做。

对于量子统计满足

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \quad (294)$$

可以计算得到化学势为

$$\mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N} \quad (295)$$

我们现在只能计算出来的也就只有单原子理想气体的配分函数，带入

$$\mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \right] < 0 \quad (296)$$

单原子理想气体的化学势为负数，源于非简并条件 $e^{-\alpha} \ll 1$

7.8 固体热容和爱因斯坦模型

爱因斯坦计算固体热容是把原子的热运动看成 $3N$ 个简谐振动，每个振子的频率为 ω 。计算过程和双原子分子中计算振动自由度对应的能均分是一样的，配分函数一样，只需要把粒子数从 N 改成 $3N$ 即可。所以直接给出结论。

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (297)$$

其中 $\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k}$

- 高温极限下， $C_V \rightarrow 3Nk$
- 低温极限下， $C_V \rightarrow 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}$

7.9 顺磁性固体的量子统计理论

我们假设的模型是磁性离子固定在格点上，离子密度较低，因此视作近独立定域系统。假设离子的固有磁矩为 μ ，外加磁场为 B 。总角动量的量子数为 $l = \frac{1}{2}$ 。顺磁假设为：磁矩与外磁场平行。则能级为 $-\mu B$ 和 μB ，能级无简并。则配分函数为：

$$Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh \beta\mu B \quad (298)$$

总磁矩，也就是对应磁场的广义位移为：

$$m = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1 = -N\mu \tanh \beta\mu B \quad (299)$$

对这个结果在高温极限和低温极限下分析。高温或者弱磁极限下：

$$\mathcal{M} = \frac{m}{V} = n\mu \tanh \beta\mu B \quad (300a)$$

$$\approx n\mu\beta\mu B = n\mu^2\beta B \quad (300b)$$

$$= \frac{n\mu^2\mu_0}{kT} \times \frac{B}{\mu_0} \quad (300c)$$

此即居里定理。而低温或者强磁极限下，配分函数中的首项远大于第二项，因此 $\mathcal{M} \approx n\mu$ 。意味着磁化达到饱和。

我们立即可以得到系统的熵：

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \quad (301a)$$

$$= Nk [\ln (2 \cosh \beta\mu B) - \beta\mu B \tanh \beta\mu B] \quad (301b)$$

同样的，我们研究低温极限和高温极限的情况。对于高温极限，同时也是弱磁极限，可以通过线性化指数项得到：

$$S \approx Nk [\ln 2 - (\beta\mu B)^2] \approx k \ln 2^N = k \ln \Omega \quad (302)$$

这意味着离子的磁矩取向正向和反向的几率几乎相等，所以微观状态数目就是 2^n 。

而在低温或强磁环境下：

$$S \approx Nk \left[\ln \left(e^{\frac{\mu B}{kT}} \right) - \frac{\mu B}{kT} \right] \approx 0 \quad (303)$$

物理上，意味着磁矩几乎全部取向于外磁场方向，系统的熵几乎为 0。

8 玻色统计和费米统计

一般而言，非定域系统（比如气体）从高温到零温，将依次经历非简并、弱简并、简并和强简并四个阶段。在非简并阶段，系统的量子性质不明显，可以用经典统计处理；在弱简并阶段，需要在经典基础上加入量子修正；在简并阶段以后，量子效应将变得非常明显，需要用量子统计处理。

Remark. 零温完全简并，意味着系统必定在基态。同时在第四章中我们知道，零温由热力学第三定律保证熵为 0，这进一步告诉我们基态可数。

8.1 热力学量的统计表达式

对于玻色系统，我们首先看一下系统的平均总粒子数：

$$\bar{N} = \sum_l a_l \quad (304a)$$

$$= \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad (304b)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[-\sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \right] \quad (304c)$$

可以形式上引入巨配分函数：

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l} \quad (305)$$

则有：

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \quad (306)$$

采取上述定义的原因可以通过计算内能和广义力来看出：

$$U = \sum_l \omega_l \varepsilon_l \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad (307a)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \quad (307b)$$

$$Y = \sum_l \omega_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad (307c)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \quad (307d)$$

对比玻尔兹曼统计的表达式(245)和(247)，可以发现均少一个 N 项，定性地讲，玻尔兹曼配分函数是单粒子的配分函数，而玻色统计配分函数/巨配分函数是全系统的。

参数 α 和 β 的物理意义是什么呢？在以上的结论基础上，我们可以计算：

$$\beta \left(dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = -\beta d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - \alpha d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \quad (308a)$$

$$\because d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy \quad (308b)$$

$$\therefore \beta \left(dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = -\beta d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) - \alpha d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) + d \ln \Xi - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta \quad (308c)$$

$$= -d \left(\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) - d \left(\alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) + d \ln \Xi \quad (308d)$$

$$= d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \quad (308e)$$

注意到结果与开系热力学第一定律的同构：

$$dS = \frac{1}{T} (dU - Y dy - \mu d\bar{N}) \quad (309)$$

因此¹³我们可以得到：

$$\beta = kT \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad S = k (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \quad (310)$$

¹³这个证明非常离谱

最后介绍巨热力学势，其定义动机是巨正则配分函数的对数：

$$J = F - \mu n = -kT \ln \Xi \quad (311)$$

对于费米系统，可以简单的仿照玻色系统给出巨配分函数：

$$\Xi = \prod_l [1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}]^{\omega_l}, \ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln [1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}] \quad (312)$$

在此基础上，其他热力学函数的统计表达式与玻色系统均相同。

8.2 弱简并气体

弱简并定义是 $e^{-\alpha}$ 或者说 $n\lambda^3$ 虽小但不完全忽略，更进一步是指：

$$\frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} \approx e^{-\alpha - \beta \varepsilon} (1 \mp e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) \quad (313)$$

8.2.1 分布方法

以单原子气体系统为例。首先从分布的角度研究，我们有粒子数的能谱表达式：

$$N = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{a_l}{\omega_l} = \int d\varepsilon g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} \quad (314)$$

这里约定了 \pm 上下分别为费米系统和玻色系统。第一个等式基于微观状态密度 \times 该能级每一个态上平均粒子数 = 总粒子数。第二个等式使用了态密度表达式(220)。引入变

量 $x = \beta\varepsilon$, 则有:

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{\alpha+x} \pm 1} dx \quad (315a)$$

$$\approx g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\alpha} (1 \mp e^{-x}) x^{\frac{1}{2}} dx \quad (315b)$$

$$= g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \left[e^{-\alpha} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mp e^{-2\alpha} 2^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right] \quad (315c)$$

$$= g \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha} \right) \quad (315d)$$

这里使用了伽马函数的性质:

Definition 8.2.1: Gamma Function

积分定义:

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x} x^{n-1} dx \quad (316)$$

具有如下性质:

1. $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$
2. $\Gamma(1) = 1, \Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$

可以看到, 如果采取 $e^{-\alpha} \ll 1$ 的近似, 我们可以得到(255d)的完全非简并结果。因此近似操作导致的第二项就是我们需要的量子修正。仿照粒子数的推导可以计算得到内能的表达式:

$$U = \frac{3}{2} g \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V k T e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} e^{-\alpha} \right) \quad (317)$$

如改使用之前计算得到的 N 来表示 U , 我们可以得到:

$$U \approx \frac{3}{2} N k T \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} e^{-\alpha} \right) \quad (318)$$

用玻尔兹曼统计得到的 $e^{-\alpha}$ 代入 (相当于零级近似), 得到:

$$U = \frac{3}{2} N k T \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n \lambda^3 \right) \quad (319)$$

只要是非相对论粒子组成的体系，均有：

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (320)$$

Proof.

对于非相对论的近独立粒子体系，均有此结论。出发点为：

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \quad (321)$$

待补充 ■

则弱简并体系压强统计表达式为：

$$p = nkT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n \lambda^3 \right) \quad (322)$$

物理上，简并会给系统带来一个附加的简并压，而费米子体系压强为正，互相排斥。玻色体系压强为负，互相吸引。

8.2.2 配分函数方法

配分函数方法的出发点仍然是态密度表达式(220)，但是我们直接带入巨配分函数表达式：

$$\ln \Xi = \pm g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon}) dx \quad (323)$$

利用分部积分，遵从相同的近似规则，同时利用伽马函数的性质，我们可以得到：

$$\ln \Xi = gV \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} e^{-2\alpha} \right) \quad (324)$$

利用各热力学量和巨配分函数的关系，我们可以重复出之前的结果(315d)、(317)和(322)。

8.2.3 强简并系统

待补。

8.3 玻色-爱因斯坦凝聚

理想玻色气体存在一个临界温度 T_c ，在此温度以下，系统将出现玻色-爱因斯坦凝聚。玻色粒子自发地聚集在基态，形成一个宏观的量子态。这个现象在实验上已经被观测到。

在 Sec.8.1 中我们已经知道，玻色系统的分布为：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} \quad (325)$$

为了不出现负的占据数，我们要求 $\varepsilon_l > \mu$ 。而由于系统是存在零能基态的，因此要求化学势为负。假设我们研究的是一个宏观粒子数守恒的系统，则有：

$$n = \frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} \quad (326)$$

该物理量应当守恒。因此当温度降低时， μ 会上升，使得 $\varepsilon - \mu$ 减小。实际上， $\mu \sim -T \ln T$ 。可预见的是，当温度降低到一定程度时， μ 将会接近于 0。此时定义为玻色爱因斯坦凝聚的临界温度 T_c 。此时，所有玻色粒子均处于非零能级。

$$n = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT_c}} - 1} d\varepsilon \Rightarrow T_c \approx \frac{2\pi}{(2.612)^{\frac{2}{3}}} \frac{\hbar^2}{mk} n^{\frac{2}{3}} \quad (327)$$

临界温度下，系统的特征尺度是：

$$n\lambda^3 \approx 2.612 \quad (328)$$

而在临界温度以下，可以发现此前的数密度积分将小于总粒子数。注意到态密度表达式(220)中，如果 $\varepsilon = 0$ ，则有态密度为 0 的奇怪现象。这是因为我们在计算态密度时，假设了粒子的能量是连续的，而在这里，我们的假设不再成立。因此我们需要单独处理

零能粒子，因为玻色粒子在临界温度以下自发凝聚到基态上。

$$n = n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} d\varepsilon \quad (329a)$$

$$= n_0(T) + n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (329b)$$

8.4 光子气体

在 Sec.7.4 中，我们已经知道经典统计无法正确描述平衡辐射场。在这里，我们将用玻色统计重新计算一遍。在(76c)中，我们已经知道一个平衡辐射场的吉布斯函数恒为 0。这个可以直接导出光子气体/辐射场化学势为 0。因此我们可以得到分布：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}} - 1} \quad (330)$$

由(274)的讨论，我们可以知道：

$$dn(\omega, T) = \frac{D(\omega) d\omega}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (331)$$

利用光量子的能量公式 $\varepsilon = \hbar\omega$ ，我们可以得到：

$$U(\omega, T) d\omega = \varepsilon \times dn(\omega, T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \times \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \quad (332)$$

在低频极限 $\hbar\omega \ll kT$ 下，我们可以得到：

$$\therefore e^{\hbar\omega/kT} \approx 1 + \hbar\omega/kT \quad (333a)$$

$$\therefore U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \approx \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega \quad (333b)$$

即退化回瑞利金斯公式。而在高温极限 $\hbar\omega \gg kT$ 下，我们可以得到：

$$\therefore e^{\hbar\omega/kT} - 1 \approx e^{\hbar\omega/kT} \quad (334a)$$

$$\therefore U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \approx \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/kT} d\omega \quad (334b)$$

即得到了维恩公式。

另一种等效的推导方法是从光子气体的巨配分函数出发。

8.5 费米气体

原子结合成金属后，价电子脱离原子可以在整个金属内运动，形成公有电子，失去价电子后的原子成为离子，在空间形成规则的点阵。

在初步的近似中人们把公有电子看作在金属内部作自由运动的近独立粒子。金属的高导电率和高热导率说明金属中自由电子的存在。

首先讨论零温极限是一个比较合适的出发点。在零温极限下，费米分布退化为：

$$a_l = \begin{cases} 1 & \varepsilon_l < \mu \\ 0 & \varepsilon_l > \mu \end{cases} \quad (335)$$

这里 μ 是费米能级。在零温极限下，我们可以得到：

$$D(\epsilon) = 2 \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (336a)$$

$$N = \int_0^\infty f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (336b)$$

$$= 2 \int_0^{E_F} \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \quad (336c)$$

$$= 2 \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (336d)$$

$$\therefore k_F = \frac{p_F}{\hbar} \quad (336e)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_F} \quad (336f)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m \left(\frac{3h^3 n}{8\pi (2m)^{\frac{3}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}}} \quad (336g)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \left(\frac{3h^3 n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (336h)$$

$$= (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (336i)$$

一个有趣的现象是零温情况下有费米压，且可以由(320)给出。对于电子体系，我们有态密度：

$$D(\epsilon) = 2 \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (337)$$

我们可以借此计算出内能：

$$U = \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} d\epsilon \quad (338a)$$

$$\approx \int_0^{E_F} D(\epsilon) \epsilon d\epsilon \quad (338b)$$

$$= 2 \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon \quad (338c)$$

$$= \frac{8\pi V}{5 h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{5}{2}} \quad (338d)$$

又由于：

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (339)$$

代入上式，我们可以得到：

$$U \sim V^{-\frac{2}{3}} \quad (340)$$

假设 $U = \alpha V^{-\frac{2}{3}}$ ，则有：

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \alpha V^{-\frac{5}{3}} \Rightarrow pV = \frac{2}{3} U \quad (341)$$

带入金属铜的参数，我们可以发现其具有一个巨大的费米压，这个费米压由电子和离子之间的库伦引力补偿。

在有限温度下，费米海中的电子仍然近似保持着零温极限的分布，几乎不会激发。而费米面附近， $\mu - kT$ 到 $\mu + kT$ 范围的费米子则会出现特别的行为。接下来定量计算自由电子气体在有限温度下的热容量。

自由电子气的总粒子数和总内能的统计形式分别为：

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon \quad (342a)$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon \quad (342b)$$

它们具有一个相同的数学结构：

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon \quad (343)$$

其中：

$$\eta(\varepsilon) = \begin{cases} C\varepsilon^{1/2} \\ C\varepsilon^{3/2} \end{cases} \quad C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \quad (344)$$

令 $\varepsilon - \mu = kTx$, 则有:

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon = \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx \quad (345a)$$

$$= \int_{-\frac{\mu}{kT}}^0 \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx + \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx \quad (345b)$$

$$= kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \frac{\eta(\mu - kTx)}{e^{-x} + 1} dx + \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx \quad (345c)$$

$$= kT \int_0^{\frac{\mu}{kT}} \eta(\mu - kTx) dx - kT \int_0^{\frac{\mu}{kT} \gg 1} \frac{\eta(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx + \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx \quad (345d)$$

$$= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon - kT \int_0^\infty \frac{\eta(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx + \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx)}{e^x + 1} kT dx \quad (345e)$$

$$= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx) - \eta(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx \quad (345f)$$

利用费米面附近很窄能带中的近似方法, 展开 $\eta(\mu \pm kTx)$:

$$I = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^\infty \frac{\eta(\mu + kTx) - \eta(\mu - kTx)}{e^x + 1} dx \quad (346a)$$

$$= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + 2(kT)^2 \eta'(\mu) \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx + \dots \quad (346b)$$

$$= \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots \quad (346c)$$

最终得到:

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \eta'(\mu) + \dots \quad (347)$$

因此我们得到了对内能和粒子数的费米面附近近似形式:

$$N = I|_{\eta(\varepsilon)=C\varepsilon^{1/2}} = \frac{2}{3} C \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \quad (348a)$$

$$U = I|_{\eta(\varepsilon)=C\varepsilon^{3/2}} = \frac{2}{5} C \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right] \quad (348b)$$

由总粒子数统计表达式可以得到化学式：

$$\mu = \left(\frac{3N}{2C}\right)^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]^{-2/3} \quad (349)$$

在零温附近，定义 $\mu(0) = \left(\frac{3N}{2C}\right)^{2/3}$ ，则有：

$$\mu \approx \mu(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left[\frac{kT}{\mu(0)}\right]^2\right]^{2/3} \approx \mu(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{kT}{\mu(0)}\right]^2\right] \quad (350)$$

将化学式带入内能表达式，我们可以得到：

$$U = \frac{2}{5} C \mu(0)^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right]^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right] \quad (351a)$$

$$= \frac{3}{5} N \mu(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2\right] \quad (351b)$$

则我们可以解得自由电子气热容量：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk \frac{\pi^2 kT}{2\mu(0)} = \gamma_0 T \quad (352)$$

实际上，低温范围内金属固体的热容量还来源于晶格振动，由Einstein理论给出为 $C_V = \beta T^3$ 。因此，金属固体的总热容量为：

$$C_V = \gamma_0 T + \beta T^3 \quad (353)$$

Example

由 N 个自旋极化的粒子组成的理想费米气体处在径向频率为 ω ，轴向频率为 $\lambda\omega$ 的磁光陷阱内，粒子的能量（哈密顿量）为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2 + \lambda^2 z^2).$$

试求 0 K 时费米气体的化学势（以费米温度表示）和粒子的平均能量。假设 $N=$

$10^5, \omega_r = 3\,800\,s^{-1}, \lambda^2 = 8$, 求出数值结果。

显然，这是一个类三维谐振子。在每一个维度上，相空间中每一个能级由一个椭圆描述：

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 = E \quad (354)$$

由椭圆面积公式，我们得到在这个一维模型中，能级 E 的相空间体积（面积）为：

$$S = \pi ab = \pi \sqrt{2mE} \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2E}{m}} = \frac{2\pi E}{\omega} \quad (355)$$

则能级 E 附近的相空间体积元为：

$$d\Omega = \frac{dS}{dE} dE = \frac{2\pi}{\omega} dE \quad (356)$$

对于原问题，由于各维度独立，则总相空间体积元为：

$$d\Omega = \frac{2\pi}{\omega} dE_x \cdot \frac{2\pi}{\omega} dE_y \cdot \frac{2\pi}{\lambda\omega} dE_z \quad (357a)$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{\lambda\omega^3} dE_x dE_y dE_z \quad (357b)$$

定义总能 $E = E_x + E_y + E_z$ ，显然有雅可比矩阵行列式为 1，则形式上变为：

$$d\Omega = \frac{(2\pi)^3}{\lambda\omega^3} dE dE_x dE_y \quad (358)$$

如果我们只关心态密度的能谱，则可以积分 E_x 和 E_y 。不难看出：

$$dE \int dE_x \int dE_y = \frac{1}{2} E^2 dE \quad (359)$$

沿用经典表述中最小相空间体积元 h^3 的假设，我们得到：

$$D(E) = \frac{1}{h^3} \frac{(2\pi)^3}{\lambda\omega^3} \frac{E^2}{2} = \frac{1}{2\lambda(\hbar\omega)^3} E^2 \quad (360)$$

9 系综理论

之前的各种统计，均建立在最概然分布上，可统称为最概然统计法。这种统计讨论的是独立或近独立粒子，而实际上，粒子间的相互作用是不可忽略的。在这种情况下，描述单粒子能量或配分函数没有意义。吉布斯提出了系综理论来解决这个问题。系综理论是一种平均统计法，它不讨论单个粒子，而是讨论大量粒子组成的系综。

什么样的系统可以使用系综平均是值得探讨的。目前公认的结论是：

- 动力学保证相空间不塌缩。
- 系统信息不会丢失。

9.1 系综

在之前的章节中我们定义了单粒子的状态空间 μ 空间。而在系综理论中，我们定义了一个新的空间，称为相空间 Γ 空间。

Definition 9.1.1: Γ 空间

对自由度为 f 的系统以描述系统状态的 $2f$ 个变量 $q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f$ 为直角坐标轴构成一个 $2f$ 维空间，称为系统的相空间或 Γ 空间。

Γ 空间中的每一个点都代表系统的一个状态，称为一个相点。相点的运动轨迹称为相轨道。相轨道的形状由系统的运动方程决定。相轨道上的点代表系统在不同时间的状态。系统的运动演化满足哈密顿正则方程：

$$\begin{aligned}\frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}\end{aligned}\tag{361}$$

为了求得系统处在某一个态，也就是一个相点上的概率，一种方法是观察其演化然后积

分, 另一种方法也可以设想研究大量处在相同的宏观条件下, 结构完全相同的系统, 求出它们中处在某一微观状态 s 的系统的数目与系统的总数相比, 就可以得到单个系统处于微观状态 s 的几率分布。

Definition 9.1.2: 系综

大量处于相同宏观条件下, 结构完全相同的系统的集合称为系综。

系综显然基于各态历经假说。

9.2 刘维尔定理

Theorem 9.2.1: 刘维尔定理

对于一个孤立系统, 系综的几率密度在运动中不变。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2f} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) = 0 \quad (362)$$

Proof.

设定系综密度函数为 $\rho(q_i, p_i, t)$, 则参考点处系综的增量为:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2f} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) \quad (363)$$

另一方面, 可以研究系综密度流的变化来研究某点系综的变化:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_i \left[\frac{\partial (\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial (\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right] \quad (364)$$

由哈密顿正则方程我们知道:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0 \quad (365)$$

因此有：

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2f} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) = 0 \quad (366)$$

■

9.3 微正则系综

之前处理的都是理想孤立系统，实际系统往往与外界有相互作用，通过相互作用进行能量交换甚至物质交换。因此一个实际系统的能量在 E 到 $E + \Delta E$ 之间。

微正则分布的假设是等概率原理，即认为系统在 E 到 $E + \Delta E$ 之间的所有微观状态概率密度相等。假设有一个内部存在微弱相互作用的孤立系统 $A^{(0)}$ ，假设 $A^{(0)}$ 由相互作用的两个子系统 $A^{(1)}$ 和 $A^{(2)}$ 组成。复合系统 $A^{(0)}$ 的微观状态数为：

$$\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega^{(1)}(E_1) \Omega^{(2)}(E_2) \quad (367)$$

因为 $E_1 + E_2 = E^{(0)} = \text{常数}$ ，所以：

$$\Omega^{(0)}(E_1, E^{(0)} - E_1) = \Omega^{(1)}(E_1) \Omega^{(2)}(E^{(0)} - E_1) \quad (368)$$

最概然分布的要求即为：

$$\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad (369)$$

化简可得：

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \quad (370)$$

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

$$\beta_1 = \beta_2 \quad (371)$$

即为统计热平衡条件。由于 $S = k \ln \Omega$ ，所以上面的结论可以改写为熵的等式：

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2} \quad (372)$$

由于对于 $A^{(0)}$ 系统，有热力学基本方程： $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$ ，所以发现 β 与 $\frac{1}{T}$ 成正比，即 $\beta = \frac{1}{kT}$ 。

利用微正则分布求热力学函数的基本步骤是：

- 求出系统的微观状态数 $\Omega(N, E, V)$ 。
- 求出熵 $S(N, E, V) = k \ln \Omega$ 。
- 由开系热力学公式 $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ ，求出温度 T 、压强 p 和化学势 μ 。

$$\frac{1}{kT} = \beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}, \quad \frac{p}{kT} = \gamma = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial V} \right)_{N, E}, \quad (373a)$$

$$-\frac{\mu}{kT} = \alpha = \left(\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (373b)$$

- 变量代换 $(N, E, V) \rightarrow (T, V, N)$ ，刻画系统全部平衡性质。

9.3.1 经典理想气体

满足微正则系综的单原子理想气体，亦即与外界有微弱相互作用使得能量处于 $E \rightarrow E + \Delta E$ 之间的单原子理想气体系统。其微观状态数为：

$$\Omega(N, E, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Omega \quad (374)$$

由变量代换 $p_i = \sqrt{2mE}x_i$, 可得:

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{H(q,p) \leq E} dp_i \quad (375a)$$

$$= \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \int_{\sum x_i^2 \leq 1} dx_i \quad (375b)$$

$$= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (375c)$$

最后一步使用了高维球体积公式。则:

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E \quad (376a)$$

$$= \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \Sigma(E) \quad (376b)$$

由于 $S = k \ln \Omega$, 所以:

$$S = k \ln \left[\frac{V}{h^3} \cdot (2\pi mE)^{3/2} \right]^N + k \left[\ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right] - k \ln N! - k \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \quad (377)$$

利用斯特林公式:

$$S \approx Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk + k \left[\ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right] \quad (378)$$

在热力学极限下, $\frac{\ln N}{N}$ 趋于零, 所以:

$$S \approx Nk \ln \left[\frac{V}{h^3 N} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (379)$$

上式表明:

- 熵是一个广延量。
- 能壳宽度不影响熵的计算。

利用特性函数知识：

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{Nk} \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT \quad (380a)$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \Rightarrow pV = NkT \quad (380b)$$

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (380c)$$

变量代换后的熵统计表达式与最概然分布方法得到的相同。

9.4 正则系综

Definition 9.4.1: 正则系综

与一个大热源接触，能量可以交换，但是粒子数不变，具有确定的粒子数 N ，体积 V 和温度 T 系统的系综称为正则系综。

系统与热源的大系统即一个孤立系统，当系统处于某一微观状态时，其微观状态数为：

$$\Omega^{(0)} = \Omega_s \Omega_r = \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \quad (381)$$

由巨大热源假设，可以在 $E^{(0)}$ 附近对 Ω_r 进行泰勒展开：

$$\ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(E^{(0)})}{\partial E^{(0)}} \right)_{N^{(0)}} E_s = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s \quad (382)$$

我们已经知道 $\beta = \frac{1}{kT}$ ，对分布重做归一化：

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad Z = \sum_{s=0}^{E^{(0)}} e^{-\beta E_s} \quad (383)$$

此即正则配分函数。

正则系综的内能为：

$$U = \overline{E} = \sum_s \rho_s E_s = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} \quad (384a)$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (384b)$$

$$(384c)$$

由系统能量统计表达式得到的内能是平均能量。定义系统处于某一微观状态时，能量偏差的平方的平均值为涨落。对于正则分布：

$$\overline{E^2} = \sum_s \rho_s E_s^2 = \frac{1}{Z} \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (385a)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (-Z \overline{E}) = \overline{E^2} - \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \quad (385b)$$

$$\rightarrow \overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = kT^2 C_V \quad (385c)$$

在微正则系综中，联系热力学与统计物理的公式是玻尔兹曼熵公式：

$$S = k \ln \Omega \quad (386)$$

而在正则系综中，由于我们固定的热力学参数是 (T, V, N) ，因此这个公式是亥姆霍兹自由能的统计表达式：

$$F = -kT \ln Z \quad (387)$$

其他的热力学函数可以通过特性函数从自由能出发构造得到。对比之前配分函数的方

法，我们观察熵的计算：

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (388a)$$

$$= k \ln Z + kT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (388b)$$

$$= k \left(\ln Z + T \frac{d\beta}{dT} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \quad (388c)$$

$$= k \left(\ln Z + T(-k\beta^2) \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \quad (388d)$$

$$= k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \quad (388e)$$

9.5 巨正则系综

巨正则系综是具有确定温度、体积和化学势的系统的系综。巨正则系综可以视为系统与一个巨大的源相互作用，相互作用包括能量交换和粒子交换。当系统与源达到平衡时，系统的温度和化学势与源相等。

由于系统和源组成一个孤立的复合系统，满足：

$$\begin{cases} E_s + E_r = E^{(0)}, E_s \ll E^{(0)} \\ N_s + N_r = N^{(0)}, N \ll N^{(0)} \end{cases} \quad (389)$$

当系统处于粒子数为 N ，能量为 E_s 的某一个微观状态时，源处于粒子数为 $N^{(0)} - N$ ，能量为 $E^{(0)} - E$ 的微观状态。此时复合系统的微观状态数为：

$$\Omega(N, E) = \Omega_s(N, E) \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) = \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \quad (390)$$

根据等概率原理，各个微观状态的概率密度相等，即：

$$\rho_{N_s} \propto \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \quad (391)$$

由之前的巨大源假设，可以在 $N^{(0)}, E^{(0)}$ 的附近对 Ω_r 进行泰勒展开：

$$\ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) = \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) \quad (392a)$$

$$- \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)})}{\partial N^{(0)}} \right)_{E^{(0)}} N - \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)})}{\partial E^{(0)}} \right)_{N^{(0)}} E_s \quad (392b)$$

$$= \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s \quad (392c)$$

回忆微正则分布中的热力学公式：

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (393)$$

$\ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)})$ 是常数，对分布概率密度做归一化，得到：

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad \Xi = \sum_{N=0}^{N^{(0)}} \sum_{E_s=0}^{E^{(0)}} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad (394)$$

另给出经典表述：

$$\rho_N(q, p) d\Omega = \frac{1}{\Xi} \cdot \frac{d\Omega}{N! h^{N \cdot r}} \cdot e^{-\alpha N - \beta E(q, p)}, \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{N \cdot r}} \cdot \int e^{-\beta E(q, p)} d\Omega \quad (395)$$

另一种更常见的表述是：

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} \quad \Xi = \sum_s e^{-\beta(E_s - \mu N_s)} \quad (396)$$

其中， ρ_{Ns} 一般被称为吉布斯分布，而 Ξ 为巨配分函数。

在巨正则系综中 (T, V, μ) ，联系热力学与统计物理的热力学函数是之前提到的巨热力学势（也有人称朗道势）：

$$J = F - \mu N \quad dJ = -S dT - P dV - N d\mu \quad (397)$$

仿效之前的定义，有公式：

$$J = kT \ln \Xi \quad (398)$$

我们所关心的热力学函数也可以由巨热力学势的微分表达式得到，比如熵：

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (399a)$$

$$= k \left(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \quad (399b)$$

$$= k \left[\ln \tilde{\Xi} - \beta \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \tilde{\Xi} + \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \tilde{\Xi} \right) \right] \quad (399c)$$

$$= k \left[\ln \tilde{\Xi} - \beta \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \tilde{\Xi} - \mu \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \tilde{\Xi} \right) \right] \quad (399d)$$

$$= k \left(\ln \tilde{\Xi} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \tilde{\Xi} - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \tilde{\Xi} \right) \quad (399e)$$

这里仿效了正则系综的计算。其中第三步使用了以下变量替换：

$$\ln \Xi(\mu, \beta, V) \Rightarrow \ln \tilde{\Xi}(\alpha(\mu, \beta), \beta, V) \quad (400)$$

9.5.1 巨正则系综的简单应用

问题：设吸附表面有 N_0 个吸附中心，每个吸附中心可吸附一个气体分子。被吸附的气体分子能量为 $-\epsilon_0$ ，求达到平衡时吸附率 $\theta = N/N_0$ 与气体温度和压强的关系。

分析：将气体看作热源和粒子源。被吸附的分子系统可看作与气体 (源) 交换粒子和能量的系统，遵从巨正则分布。求 θ 的关键是求出 N 。

当有 N 个分子被吸附时，系统的能量为 $-N\epsilon_0$ ，系统的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{N_0} e^{\beta \mu N} Z_N(T, A)$$

式中 $Z_N(T, A)$ 是吸附面上有 N 个分子的正则分布的配分函数

$$Z_N(T, A) = \sum e^{\beta \varepsilon_0 N} = e^{\beta \varepsilon_0 N} \sum 1$$

考虑到 N 个分子在 N_0 个吸附中心上的排列数，即系统具有的微观状态数，则有

10 铁磁系统专题

10.1 Non-interacting Magnetic Moments

这个系统满足：

- 自旋磁矩间没有相互作用。
- 假设自旋仅两种方向。

则在横场 B 中，哈密顿和能量可以简单给出：

$$E = -\mu \mathbf{B} = -\mu B \sum_{i=1}^N s_i \quad (401)$$

相应的配分函数为：

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta \mu B \sum_{i=1}^N s_i} \quad (402a)$$

$$= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta \mu B s_1} e^{\beta \mu B s_2} \dots e^{\beta \mu B s_N} \quad (402b)$$

$$= \sum_{s_1=\pm 1} e^{\beta \mu B s_1} \sum_{s_2=\pm 1} e^{\beta \mu B s_2} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta \mu B s_N} \quad (402c)$$

$$= \left[\sum e^{\beta \mu B s_1} \right]^N = Z_1^N. \quad (402d)$$

$$Z_1 = \sum_{s=\pm 1} e^{\beta \mu B s} = e^{\beta \mu B (-1)} + e^{\beta \mu B (+1)} = 2 \cosh \beta \mu B \quad (402e)$$

自由能、平均粒子能量和总磁化率分别为：

$$F = -kT \ln Z_N = -NkT \ln (2 \cosh \beta \mu B) \quad (403a)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = -N\mu B \tanh \beta \mu B \quad (403b)$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\mu \tanh \beta \mu B \quad (403c)$$

在高温极限或弱场情况，近似为居里定律。

10.2 Ising Model

首先从一维的 Ising chain 开始，其 N 粒子配分函数形式上应该为：

$$Z_N = \sum_{s_i} e^{\beta J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}} \quad (404)$$

可以通过递归关系解析求解：

$$Z_N = \sum_{s_N=\pm 1} Z_{N-1} e^{\beta J s_{N-1} s_N} \quad (405a)$$

$$= Z_{N-1} (e^{\beta J s_{N-1}} + e^{-\beta J s_{N-1}}) \quad (405b)$$

$$= 2 \cosh \beta J s_{N-1} Z_{N-1} \quad (405c)$$

$$= 2 \cosh \beta J Z_{N-1} \quad (405d)$$

最后一步使用了 \cosh 的偶函数性质。由于二粒子体系中，微观态共有四种，对应的配分函数为：

$$Z_2 = 4 \cosh \beta J \quad (406)$$

易见：

$$Z_N = 2 (2 \cosh \beta J)^{N-1} \quad (407)$$

易见，Ising 系统是一个正则系综，则热力学的探讨起点是：

$$F = -kT \ln Z_N = -kT (\ln 2 + (N-1) \ln (2 \cosh \beta J)) \approx -kT (N-1) \ln (2 \cosh \beta J) \quad (408)$$

接下来计算熵：

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (409a)$$

$$= k(N-1) \ln (2 \cosh \beta J) + kT(N-1) \tanh (\beta J) J \frac{d\beta}{dT} \quad (409b)$$

因为 $\beta = \frac{1}{kT}$ ，所以有：

$$\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} = -k\beta^2 \quad (410a)$$

$$\therefore kT \frac{d\beta}{dT} = -k\beta \quad (410b)$$

回代得到：

$$S = k(N-1) \left(\ln(e^{\beta J} + e^{-\beta J}) - \beta J \frac{e^{\beta J} - e^{-\beta J}}{e^{\beta J} + e^{-\beta J}} \right) \quad (411a)$$

$$= k(N-1) \left(-\beta J + \ln(e^{2\beta J} + 1) - \beta J \left(-1 + \frac{2}{e^{-2\beta J} + 1} \right) \right) \quad (411b)$$

$$= k(N-1) \left(\ln(e^{2\beta J} + 1) - \frac{2\beta J}{e^{-2\beta J} + 1} \right) \quad (411c)$$

Remark. 可以看到，热力学零温时，熵为 0。但实际上，零温下基态有全上和全下两种简并， $S(0) = k \ln 2$ 。而这正是在(408)中被抛弃的一项。

另一个重要的统计量是两点关联函数，不加证明的给出：

$$G(r) = (\tanh \beta J)^r \quad (412)$$

11 涨落理论

研究的模型是正则系综（当然也可以具体的说是一个粒子数不变，与热域形成热平衡的系统）。当系统处于平衡态，系统的能量、体积和熵的统计平均值为 $\bar{E}, \bar{V}, \bar{S}$ 。根据玻尔兹曼熵公式，此时复合系统的微观态满足关系：

$$\bar{S}^{(0)} = k \ln \bar{\Omega}^{(0)} \quad (413)$$

而经由涨落偏离至 S 和 V 时，由等概率原理，偏离态出现的概率为：

$$W \propto \frac{\Omega^{(0)}}{\bar{\Omega}^{(0)}} = e^{\frac{\Delta S^{(0)}}{k}} \quad \Delta S^{(0)} = S^{(0)} - \bar{S}^{(0)} \quad (414)$$

可以证明， $\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$ 。同时， $\Delta S = -\frac{\Delta E - p\Delta V}{kT}$ 。将能量/内能作为 S, V 的函数展开，可以得到：

$$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V + \frac{1}{2}(\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V) \quad (415)$$

这里暗含了麦克斯韦关系在涨落中近似不改变。代入得到：

$$W(\Delta T, \Delta S, \Delta p, \Delta V) \propto e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{kT}} \quad (416)$$

考虑到系统只有两个独立变量，选取 T, V 。其他的微分通过一阶泰勒展开近似得到：

$$W(\Delta T, \Delta V) \propto \exp \left[-\frac{C_V}{2kT} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \quad (417)$$

为一个高斯分布。可以立即得到：

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V} \quad \overline{(\Delta V)^2} = kTV\kappa_T \quad (418)$$

可以看到，在相变处由于比热发散，我们会得到温度涨落为 0，这是不对的。原因在于相变处空间关联长度达到全系统，这一套理论失败。