

# Thermodynamics and Thermostatistics Notes

热力学与统计物理笔记

惠中懿

2021.3

# 热力学与统计物理笔记

惠中懿

2021 年 7 月 1 日

公开第一版

谨以此笔记献给我的朋友们，  
感谢他们在过去的十年里给我带来的欢乐。



# 前面的话

一门学科的发展就像建立一座宫殿，在建立的过程中不可避免要使用大量的脚手架。当宫殿建好后，有的人喜欢走楼梯，有的人喜欢走一半楼梯又走一半脚手架，还有的人喜欢走脚手架。

## 0.1 声明

由于我的学识浅薄、目光短浅，再加上时间紧张，本笔记中存在着大量的错误、偏见，请谨慎阅读。本笔记中大量摘抄引用其他书籍、个人的观点，原创性很低。请不要期望从本笔记中学习到知识，有无数更加优秀的书籍材料都是更好的选择。本笔记还没有写完，在我以后的学习生涯中会不断地将我的收获总结下来。本笔记最主要的价值就是我自己的思考与总结，对于读者的帮助可能非常有限。另外，有些内容是我在学习的早期写下的，可能目前我自己都不会再认同了。但是由于时间比较紧张，我也没有再重新阅读一遍将其删去。

如果发现错误或想与我交流，请联系我，我的邮箱为[huizhy@mail2.sysu.edu.cn](mailto:huizhy@mail2.sysu.edu.cn)。

另外，封面取自<https://www.latexstudio.net/index/details/index/mid/464.html>。

自己写自己的东西真的不容易，但是你真的懂了么。

## 0.2 参考教材

1. Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*.

我认为这是最好的「热力学与统计物理」书籍，它极大的改变了我对于热力学的认识。

在此之前，我只了解过用「热力学三定律」<sup>1</sup>构造的热力学体系，直到现在我都不喜欢。我是公理化的忠实粉丝，我认为任何一门物理理论，只有在公理化之后才能算发展完善。因此，我之前的热力学公理化方式是：直接用统计力学的公理化体系推导出热力学三定律，再推导出热力学的全部。

但是事实上，我们完全可以不借助，甚至不应该借助统计力学的知识，也能建立热力学的公理化体系。此时我才终于体会到热力学的魅力，原来能带给我们物理思想的并非只有统计力学，还有热力学！这就是这本书的无比优秀之处。

2. 李政道，统计力学

可惜，也许是由于时代的原因，李政道先生仍然使用了最概然方法而不是系综方法。

3. 沈惠川，统计力学

这本书我大略地看了一下，有许多可取之处，也有许多不可取之处。

---

<sup>1</sup>别看它叫「三定律」，实际上这根本不能算是公理化体系。

## 0.3 字体说明

- 粗体表示强调.
- 斜体表示引用.
- 红色表示重点.
- 银色表示希望被忽视的说明.
- 绿色表示疑问.

# 目录

前面的话	ii
0.1 声明	ii
0.2 参考教材	ii
0.3 字体说明	iii
第一部分 热力学	1
第一章 热力学基础	2
1.1 热力学的研究对象	2
1.1.1 宏观测量	2
1.1.2 热力学系统的组成成分	3
1.1.3 热力学量	4
1.1.4 热力学的基本研究对象：热力学状态	4
1.2 热力学基本问题	5
1.2.1 热力学基本问题	5
1.2.2 热力学过程与准静态过程	5
1.2.3 限制热力学状态的「壁」	5
1.3 热力学基本公设	6
1.3.1 基本公设：最大熵假设	6
1.3.2 基本公设：熵的性质	6
1.3.3 基本公设：热力学第三定律	7
1.3.4 题外话：物理学中的极值原理	7
第二章 热力学系统的平衡与稳定	8
2.1 函数的极值条件	8
2.1.1 一元函数的极值条件	8
2.1.2 二元函数的极值条件	8
2.2 熵表象下的平衡与稳定	9
2.2.1 熵表象下的强度量	9
2.2.2 熵表象下的平衡条件	9
2.2.3 熵表象下的稳定条件	10
2.3 能量表象下的平衡与稳定	10

2.3.1	能量表象下的强度量	10
2.3.2	能量表象下的平衡条件	11
2.3.3	能量表象下的稳定条件	11
2.4	Le Chatelier 原理	11
<b>第三章</b>	<b>典型的热力学系统与热力学过程</b>	<b>12</b>
3.1	热力学过程的几何表述	12
3.1.1	热力学构型空间	12
3.1.2	热力学过程与准静态过程	12
3.2	理想气体	13
3.2.1	理想气体方程	13
3.2.2	理想气体的热容	13
3.2.3	理想气体的修正：范德瓦尔斯方程	13
3.3	理想气体的卡诺循环	14
3.3.1	理想气体的绝热过程	14
3.3.2	理想气体的等温过程	14
3.3.3	卡诺循环	14
3.3.4	卡诺循环的做功与吸热	15
3.4	摩尔热容与其他导出量	16
3.4.1	基本微分量	16
3.5	过程量与偏导数	17
<b>第四章</b>	<b>可逆过程和卡诺定理</b>	<b>18</b>
4.1	可逆过程	18
4.1.1	可逆过程	18
4.1.2	热力学过程、准静态过程与可逆过程	18
4.2	几个典型的热力学过程的可逆性	18
4.2.1	绝热膨胀	19
4.2.2	不等温热传导	19
4.2.3	自由扩散	19
4.3	卡诺定理	19
4.4	克劳修斯等式和不等式	20
4.4.1	克劳修斯等式和不等式	20
4.4.2	误导性极强的克劳修斯熵	21
4.5	热力学第二定律	21
4.5.1	克劳修斯表述	21
4.5.2	开尔文表述	21
4.5.3	克劳修斯表述与开尔文表述的等价性	21
4.5.4	热力学第二定律与熵增原理等价	21

<b>第五章 形式关系</b>	<b>23</b>
5.1 热力学欧拉方程	23
5.2 Gibbs-Duhem 关系	23
5.3 形式关系总结	23
<b>第六章 不同表象下的热力学原理</b>	<b>25</b>
6.1 熵表象	25
6.1.1 熵表象下的基本公设	25
6.1.2 绝热膨胀过程	25
6.2 能量表象	25
6.2.1 能量表象下的基本原理	25
6.3 焓表象	26
6.3.1 焓	26
6.3.2 焓最小原理	26
6.3.3 节流过程	26
6.4 Helmholtz 自由能表象	27
6.4.1 Helmholtz 自由能	27
6.4.2 Helmholtz 自由能最小原理	27
6.5 Gibbs 自由能表象	27
6.5.1 Gibbs 自由能	27
6.5.2 Gibbs 自由能最小原理	27
6.5.3 摩尔吉布斯函数	27
6.6 其他势函数的稳定条件	27
6.6.1 自由能 $F$ 的稳定条件	28
6.6.2 焓 $H$ 的稳定条件	28
6.6.3 Gibbs 函数的稳定条件	28
6.7 Maxwell 关系	28
6.7.1 Maxwell 关系	28
6.7.2 用 Maxwell 关系化简	29
6.8 势函数的广延性	29
<b>第七章 热力学系统推广</b>	<b>30</b>
7.1 表面系统	30
7.1.1 表面系统的热力学量	30
7.1.2 表面系统的热力学基本微分方程	30
7.1.3 表面系统的自由能	30
7.2 黑体辐射系统	30
7.2.1 黑体辐射系统的热力学量	30
7.2.2 黑体辐射系统的基本方程	31
7.2.3 其他势函数	31
7.3 磁系统	31
7.3.1 磁系统的热力学量	31



7.3.2	磁系统的热力学基本微分方程	31
7.3.3	吉布斯函数与 Maxwell 关系	31
<b>第八章</b>	<b>相变理论</b>	<b>32</b>
8.1	单组份系统的相变	32
8.1.1	涨落	32
8.1.2	二级相变	33
8.1.3	熵的不连续——潜热	34
8.1.4	共存曲线的斜率: Clapeyron 方程	34
8.2	用等温线描述相变	34
8.2.1	Gibbs 函数与压强的关系	35
8.2.2	等面积法则	35
8.2.3	P-V 图象上的两相区分	36
8.3	BORING	36
8.3.1	相图	36
8.3.2	相变过程	36
8.3.3	两相共存	36
8.3.4	三相共存	36
8.3.5	相变曲线、相变点	36
8.4	气液相变	36
8.4.1	麦克斯韦等面积法则	36
8.4.2	三相平衡	36
<b>第九章</b>	<b>临界现象</b>	<b>37</b>
9.1	临界点附近的热力学	37
9.2	涨落的 Gibbs 曲线	37
9.3	临界区域的经典理论: Landau 理论	37
<b>第十章</b>	<b>Nernst 定律</b>	<b>38</b>
10.1	Nernst 定律	38
10.2	Thomsen-Berthelot 原理	38
10.3	绝对零度不可到达	39
<b>第十一章</b>	<b>不可逆热力学</b>	<b>40</b>
11.1	离散的不可逆系统	40
11.2	连续的不可逆系统	41
<b>第二部分</b>	<b>统计力学</b>	<b>42</b>
<b>第十二章</b>	<b>统计力学基础</b>	<b>43</b>
12.1	统计力学基本原理	43
12.1.1	微观领域的随机性	43

12.1.2 基本公设：等概率原理	43
12.1.3 基本公设：热力学量与期望	44
12.2 用系综理论表述基本原理	44
12.2.1 概率空间：系综	44
12.2.2 刘维尔定理	44
12.3 熵：不确定度	45
12.3.1 不确定性与其度量	45
12.3.2 平衡孤立系统的不确定度	45
12.3.3 两系统的不确定度	46
12.3.4 不确定度增加原理	46
12.3.5 不确定度与热力学熵的等价性	46
<b>第十三章 系综理论</b>	<b>48</b>
13.1 熵表象下的勒让德变换	48
13.1.1 微正则系综的特征函数	48
13.1.2 正则系综的特征函数	48
13.1.3 巨正则系综的特性函数	48
13.2 微正则系综	48
13.2.1 微正则系综的概率分布	48
13.2.2 微正则系综的配分函数	49
13.2.3 微正则系综的热力学量	49
13.3 正则系综	49
13.3.1 正则系综的概率分布	49
13.3.2 正则系综的配分函数	49
13.3.3 正则系综的热力学量	49
13.4 巨正则系综	50
13.4.1 巨正则系综的概率分布	50
13.4.2 巨正则系综的配分函数	50
13.4.3 巨正则系综的热力学量	50
13.5 三种系综的等价性	50
<b>第十四章 典型系统</b>	<b>51</b>
14.1 经典理想气体	51
14.1.1 概率分布	51
14.1.2 配分函数	51
14.1.3 态密度	52
14.1.4 热力学量	52
14.1.5 玻尔兹曼分布	52
14.1.6 压强	53
14.1.7 能均分定理	53
14.1.8 经典极限	53
14.2 量子气体	54

14.2.1 玻色子和费米子	54
14.2.2 概率分布	54
14.2.3 配分函数	54
14.2.4 玻色爱因斯坦凝聚	55
14.3 固体	55

# 第一部分

## 热力学

# 第一章 热力学基础

热力学对于我们是一门崭新的学科。我们来用理论物理的一般研究方式开始构建热力学理论体系。首先我们要确立热力学的研究对象并明确热力学的基本问题，然后我们要给出热力学的基本公设，最后我们要用基本公设解决各种情况下的基本问题，在这过程中，将会发展出许多的理论知识。我觉得，任何一门物理学科，都应当遵循这样的研究方式。

## 1.1 热力学的研究对象

热力学的研究对象是由大量微观粒子组成的宏观物质系统，我们称其为「热力学系统」。公理化的第一步应当是将研究对象用数学语言表示出来。即找到热力学系统中值得我们关注的物理量，我们称这物理量为「热力学量」。

由于热力学系统是由大量微观粒子所组成的，因此我们只要知道全体微观粒子的坐标，我们就知道了一切。可是宏观物体起码有  $10^{23}$  个原子的坐标信息，这意味着想要直接获得所有微观粒子的坐标信息几乎是不可能的。

但是事实上，这些坐标（及其线性组合）大部分都不是我们所关心的，甚至我们都不配关心——因为我们根本观测不到。我们只能关心我们能观测到的热力学量。因此我们需要来讨论一下我们的观测手段以及能够观测到的量有哪些。

### 1.1.1 宏观测量

与微观世界相对应，我们「所处」的世界称为「宏观世界」，我们进行的测量称为「宏观测量」，我们能观测到的量称为「宏观量」。由于我们只能观测到宏观量，因此我们所关注的热力学量就是宏观量。简单来说，**宏观测量的时间尺度与原子时间尺度相比极其缓慢，宏观测量的空间尺度与原子空间尺度相比极其粗糙**。这也决定了我们能观测到的宏观量。下面我们来详细说明。

#### 宏观测量的时间特性

在进行宏观测量时，系统内部的原子其实正在迅速而复杂地运动着。也就是说，全体微观粒子的坐标在以**原子周期时间尺度**疯狂变化。但宏观测量不可能探测到变化如此之快的微观量。事实上，人类一般的观测时间尺度只是在  $10^{-2}s$  的量级，最精密的尺度也只在  $10^{-7}s$  的量级上，而哪怕如此，还是远大于原子的时间尺度  $10^{-15}s$ 。因此，我们可以认为，**宏观量是几乎不随时间变化的量**。

显然，在  $10^{23}$  量级个原子坐标当中以及它们的线性组合当中，只有一小部分是与时间无关的。力学中的守恒量是最明显的与时间无关的热力学量，比如系统的能量，动量，角动量……。由于我们考虑的热力学系统一般来说都是静止的，因此这些守恒量中，只有**能量**是有意义的。

因此，「**能量**」 $U$  是热力学量。

不过,为了证明能量具有实际意义,我们还要证明能量是可以测量的与可控制的. 对于两个状态  $A, B$ , 只需要将系统通过绝热壁包围, 并通过做机械功从使系统从  $A$  到  $B$ . 由于机械功是可以测量的, 因此可以测出  $A, B$  的能量差了. 而且从  $A$  到  $B$  这个过程总是可以实现的, 只要粒子数  $N$  不变. 后面我们会看到,  $A, B$  之间的区别在于能量  $U$  和体积  $V$ , 做功可以改变  $U$ , 自由扩散可以只改变体积  $V$ . 总之, 利用绝热壁和机械功可以测量热力学系统任意状态相对于基准态的能量. 因此系统的能量是可控且可测的.

### 宏观测量的空间特性

不过, 除了力学中的守恒量, 还存在着一些其他与时间无关的热力学量. 这些与时间无关的热力学量与宏观测量的空间性质有很大关系, 因此我们来考察宏观测量的空间性质.

宏观测量不仅与原子时间尺度相比极其缓慢, 而且在原子空间尺度上十分粗糙. 用来观测宏观物质的工具总是「模糊」的. 例如光学仪器能够分辨的最小体积大约有  $10^8$  个原子. 因此宏观测量只能测量到一团原子坐标的粗略平均值. 以及这一团原子的体积或长度. 坐标的平均值即质心, 根据空间平移对称性, 质心在什么位置都一样. 因此质心不必是热力学量.

因此, 「体积」 $V$  是热力学量.

### 隐藏在宏观下的能量

根据上述分析, 宏观测量暗含的时间、空间上的两种平均, 大大减少了能观测到变量的数目: 从开始的  $10^{23}$  个原子坐标减少为少数几个热力学量. 只有极少具有高度对称性的原子坐标组合才能在宏观测量的统计平均中生存下来, 它们就是宏观热力学量. 一些量是力学的: 系统的体积、形状参量 (如弹性应变) 等等, 还有的来自电磁学: 系统的电或磁的偶极矩、多极矩等等. 它们属于是力学和电磁学的研究对象. 在热力学中, 我们的热力学量有「能量」、「体积」.

可是, 尽管热力学量是宏观上可观测的, 这却并不代表着热力学量与微观无关, 相反它们可能和微观有着密切的联系. 比如能量, 热力学系统中其实是在「隐藏在宏观下的」原子的运动中储存着能量的. 能量不光储存在「隐藏」的原子运动中, 还可以通过隐藏的模式来传递能量! 这种传递的能量称为「热」. 因此, 能量的传递分成宏观模式的机械功和电磁功, 以及微观模式的热传递. 热力学系统通过微观原子储存能量, 然后通过力学模式和电磁学模式传递能量. 在热力学过程中, 经常会发生能量的变化, 因此热是一个很重要的概念. 我们将微观模式的热传递定义为热, 根据能量守恒, 总能量的变化等于热与做功之和, 即

#### 定义 1.1.1: 热量

系统在某一 (摩尔数不变) 过程中外界流入系统的热量, 定义为系统末态与初态的能量差减去外界对系统做的功.

另外, 我们还要约定, 一开始我们只考虑力学、电磁学性质最平凡的系统, 从而可以专注于热力学的本质内容, 再之后结合各种理论处理复杂系统. 因此, 我们暂时只考虑如下的简单系统: 宏观均匀、各向同性、不带电、无极矩、体积足够大以至于可以忽略边界效应, 无外场 (如电场磁场重力场) 作用.

### 1.1.2 热力学系统的组成成分

我们已经有了「能量」、「体积」作为热力学系统. 此外, 简单系统还需要一组参量描述其化学组成成分. 当系统由多种物质组成时, 可以用各组分的原子数作为描述化学成分的参量. 为了让原子数参量的数值不那么大, 我们采用摩尔数参量, 其定义为原子数除以阿伏伽德罗常数  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ . 摩尔数

由原子数定义，这超出了纯粹的宏观物理学范围。避免这一情况的等效定义是用摩尔质量来计算摩尔数。首先我们通过微观物理得到物质的摩尔质量，这里虽然必须用到微观领域，但是并不代表我们的宏观理论是不完备的。因为如何给出摩尔质量是热力学理论框架之外的事情。然后通过质量就可以计算出摩尔数了。

总之，摩尔数  $N_1, \dots, N_r$  是热力学量。

### 1.1.3 热力学量

在本节中，我们选取了内能  $U$ ，体积  $V$  与各组分子摩尔数  $N_1, \dots, N_r$  作为热力学量。这些热力学量是如此重要，我不得不再谈一谈我的理解。

回顾一下「理论力学」，我们要研究粒子的运动，即粒子的坐标变化，为此我们要先选取广义坐标。仔细想想，热力学也是如此！我们要研究热力学系统的状态变化，因此我们要先选取热力学量。一组广义坐标必须要完全确定粒子的位置，同样地，（在我们的理论框架下）一组热力学量也必须完全确定系统的状态。如果我们选的热力学量不能完全确定系统的状态，那么只能说明我们的热力学量选少了。而选少了并非什么大不了的事，只要加上一个就好了。

### 1.1.4 热力学的基本研究对象：热力学状态

在上一节中，我们选取了内能  $U$ ，体积  $V$  与各组分子摩尔数  $N_1, \dots, N_r$  作为热力学量，并且我们简单讨论了，一组好的热力学量应当可以完全确定系统的状态。那么这样一组热力学量应当包含哪些热力学量呢？这个问题无法通过纯粹的演绎推导得到，必须经过实验来给出一个基本的假设。

#### 公设 1.1.1: 热力学状态

假设任意的简单系统，都存在宏观上由内能  $U$ ，体积  $V$  与各组分子摩尔数  $N_1, \dots, N_r$  完全确定的宏观状态，并且我们定义这个宏观状态为热力学状态。热力学中，我们只考虑热力学状态。

另外，「温度」 $T$  和「压强」 $P$  当然也是宏观能观测到的热力学量，但是它们不是确定热力学状态所必需的。这一点的原因并不显然，但从实验和后面的理论当中都能验证其正确性。

值得一提的是，这个假设蕴含着：宏观系统的状态与历史无关，因为热力学状态由  $U, V, N_1, \dots, N_r$  完全确定，而  $U, V, N_1, \dots, N_r$  中没有「历史」的信息。这也是与事实相符的，比如一杯搅拌过的茶，虽然还会旋转一会，但是旋转最终总会停止，系统倾向于演化到与过程无关的简单状态。

当然，许多系统的演化显然与历史有关，比如两块相同的钢材经过不同的加工过程而得到的最终性质可以十分不同。尽管它们的  $U, V, N_1, \dots, N_r$  相同，但是它们的状态却不同。这是因为热力学量选少了，还应再加上与历史有关的热力学量。从这个角度，公设1.1.1的含义是：我们只考虑能够由  $U, V, N_1, \dots, N_r$  完全确定的系统，而不考虑与历史有关的系统或过程。系统与不平衡的演化历史有关，因此基于热力学状态的热力学理论强行分析非热力学状态的系统就会出错。量子统计力学对其做出了解释：「处于热力学状态的系统需要满足遍历假设，但是非热力学状态的系统原子移动性更强，原子的随机碰撞不满足遍历假设的限制。」

另外，公设1.1.1还意味着，热力学状态一定是静态的，即  $U, V, N_1, \dots, N_r$  是保持不变的。

### 平衡态

在我所看过的热力学教材中，没有区分过「热力学状态」与「平衡态」的，但是我仍然要区分这两个概念。在后面会看到区分的必要性。



**定义 1.1.2: 平衡态**

满足热力学平衡条件2.2.1的热力学状态称为平衡态。

简单来说，并非所有热力学状态都是平衡的。详细的讨论在后面会看到。

## 1.2 热力学基本问题

### 1.2.1 热力学基本问题

我们终于选完了热力学变量，宏观变量与杂乱的微观变量之间的区别可以用功和热的区别。热力学变量可以为热力学基本问题的解决提供框架。下面我们就来介绍热力学的基本问题。

在热力学当中，有一个中心问题定义了热力学理论的核心，所有热力学的结果都可以从该问题的答案演化产生。在移动一个封闭的复合系统的内部限制后，确定系统最终演化到的平衡态。这个问题就是热力学中唯一也是全部的问题。

我们用更一般的方式重述基本问题，给定两个或多个简单系统，它们整体可以视为一个复合系统。封闭的复合系统被限制总能量、总体积、总摩尔数的壁包围，而封闭复合系统的简单子系统是无需封闭的。复合系统的内部限制组织了各简单系统之间的能量、体积或物质的重新分布。一个封闭的复合系统在某一内部限制下达到平衡态，若将该内部限制去掉，则之前禁止的某些状态现在可能达到。这一过程使系统达到新的平衡态。热力学的基本问题就是预言这一新的平衡态。

### 1.2.2 热力学过程与准静态过程

从上一小节可以看出，热力学基本问题就是讨论平衡态之间的变化。为了更严格地讨论平衡态之间的变化，我们需要引入热力学过程与准静态过程。

**定义 1.2.1: 热力学过程**

热力学过程在每一时刻都可视为处于热力学状态。

「热力学状态」和「热力学过程」都是我杜撰的，其他教材基本都将热力学状态与平衡态混淆、热力学过程与准静态过程混淆，但是我认为这是不对的。

**定义 1.2.2: 准静态过程 (quasi-static processes)**

准静态过程在每一时刻都可视为处于平衡态。

区分热力学过程和准静态过程的必要性在后面也会看到。

### 1.2.3 限制热力学状态的「壁」

我们的基本问题是：在去除系统的限制后，找到平衡态。那么下面我们就需要来考察一下热力学系统内部的限制。既然热力学量为  $U, V, N$ ，那么我们能限制的也就只有  $U, V, N$ ，因此壁有以下几种类型。

1. 不限制能量  $U$  交换，不限制体积  $V$  交换，不限制物质  $N$  交换：开放系统。
2. 限制物质  $N$  交换，不限制能量  $U$  交换，不限制体积  $V$  交换：闭系统。
3. 限制能量  $U$  交换，限制体积  $V$  交换，限制物质  $N$  交换：孤立系统。



## 1.3 热力学基本公设

### 1.3.1 基本公设：最大熵假设

预言新平衡态的原理应当是什么？在物理学中，基本原理普遍都是用极值原理来表述的，比如最小作用量原理。热力学也是一样，在热力学中，我们把这个极值量称为「熵」

#### 公设 1.3.1: 最大熵假设

任意系统的所有热力学状态都存在一个热力学量的函数，称为熵， $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ ，熵满足下面的规则。

在系统的广延量没有内部限制时，系统所处的热力学状态是：所有热力学状态当中，熵取最大值的平衡态。

必须强调，上面的假设只定义了熵在系统处于热力学状态时的性质，丝毫未涉及非热力学状态。熵是热力学状态的函数，而热力学状态又是  $U, V, N_1, \dots, N_r$  的函数，因此熵是  $U, V, N_1, \dots, N_r$  的函数。

这里的「内部限制」就好像是理论力学中的「约束」一样。如果一个力学系统的约束完全固定了轨迹，那么它的轨迹只能是被约束的轨迹。如果一个力学系统的约束不完全固定轨迹，那么它会选择作用量最小的轨迹。

这个熵最大原理太好了，可以证明热平衡定理。热平衡定律说：两个透热物体解出，最终达到热平衡，为啥呢？就是熵最大原理！

表 1.1: 热力学与理论力学的联系

热力学	理论力学
平衡态	运动方程
广延量的空间	时空观
最大熵原理	最小作用量原理

热力学的所有问题都可以从基本问题导出。若系统的熵源于广延量的函数关系已知，那么基本问题就可以迎刃而解。因为根据熵增原理，熵关于广延量的函数关系式称为**热力学基本关系 (fundamental relation)**，也称**热力学基本方程**。因此若系统的热力学基本方程已知，则该系统的所有热力学信息都可以从中得出。

显然，热力学系统的一切问题与答案都取决于熵的具体形式。但是仅仅依靠热力学是无法给出熵的具体形式的，熵的具体形式只能通过统计力学给出。这并不会影响热力学理论体系的完备性，正如经典力学并不需要给出作用量的具体形式一样！

一个复合体系的基本方程可以由包括了全部子系统的广延量的构型空间中的一张曲面表示。比如  $\{U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}\}$  或  $\{U, V, N, U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}\}$ 。

### 1.3.2 基本公设：熵的性质

#### 公设 1.3.2: 熵的性质

熵是广延量，最大熵原理与最小能量原理自洽。

$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha}, \quad S^{\alpha} = S^{\alpha}(U^{\alpha}, V^{\alpha}, N_1^{\alpha}, \dots, N_r^{\alpha}). \quad (1.1)$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (1.2)$$

「熵关于内能单调递增」, 即

$$\frac{\partial S}{\partial U} > 0. \quad (1.3)$$

这意味着: 能量的极小值点对应着熵的极大值点, 即最小作用量原理对应着最大熵原理.

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (1.4)$$

### 1.3.3 基本公设: 热力学第三定律

#### 公设 1.3.3: 热力学第三定律

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S)_T = 0. \quad (1.5)$$

我们会在统计力学中探讨热力学第三定律.

接下来首先要从简单的假设出发, 导出经典热力学的丰富结论.

### 1.3.4 题外话: 物理学中的极值原理

物理学中的理论构建都需要一个最基本的原理, 而这个最基本的原理一般都由「作用量」取极值给出. 比如理论力学的最小作用量原理, 比如热力学的最大熵原理. 具体来说就是, 一个固定了起点和终点的小球, 它的运动轨迹由最小作用量原理给出.

而人生又何尝不是这样呢? 人生的起点与终点: 「生与死」已经固定, 我们的人生轨迹又该由什么给出呢? 我们该如何度过这一生呢?

像那粒子一样, 要找到人生的路径, 我们也需要有一个最基本的原则. 如果人生的原则也是某一个量取极值, 那我相信这个原则应当是让「人生意义」取最大值.

与那粒子不同的是, 我们可以自由地选择我们的「作用量」, 我们能够自由地选择自己的人生轨迹! 哪怕也存在着某些「约束」也不要紧. 我相信, 当你找到属于你自己的「作用量」后, 你就会知道自己为什么活着, 该怎样活着, 也就能够从容地活着.

如果你想听, 我还能继续类比下去. 对于某一条人生轨迹, 我们还可以取二阶变分, 看看它是不是稳定的, 也就是看看你多大程度上能抵抗外界的考验... 我知道单纯的类比是没有意义的, 但我的确从中收获了启发.

## 第二章 热力学系统的平衡与稳定

### 2.1 函数的极值条件

用数学方法处理数学问题，用物理方法处理物理问题。

现在我们要应用熵最大原理。当然就是要应用到极大值上面。

#### 2.1.1 一元函数的极值条件

**定理 2.1.1: 一元函数取极值的必要条件**

$f(x)$  在  $x = x_0$  处取极值的必要条件是  $f'(x_0) = 0$ 。

**定理 2.1.2: 一元函数取极值的充分条件**

$f(x)$  在  $x = x_0$  取极大值的充分条件是  $f''(x_0) < 0$ ，取极小值的充分条件是  $f''(x_0) > 0$ 。

大概学物理的人喜欢将必要条件称为平衡，将充分条件称为稳定。这种说法也可以，我们也都知道必要条件就是平，充分条件就是顶。

#### 2.1.2 二元函数的极值条件

**定理 2.1.3: 二维函数的极值必要条件**

$f(x, y)$  在  $(x_0, y_0)$  处取极值的必要条件是  $f_x(x_0, y_0) = f_y(x_0, y_0) = 0$

**定理 2.1.4: 二维函数的极值充分条件**

$f(x, y)$  在  $(x_0, y_0)$  处取极值的充分条件是

$$f_{xx}(x_0, y_0)f_{yy}(x_0, y_0) - f_{xy}^2(x_0, y_0) > 0. \quad (2.1)$$

若  $f_{xx}(x_0, y_0), f_{yy}(x_0, y_0) < 0$ ，则极大值。若  $f_{xx}(x_0, y_0), f_{yy}(x_0, y_0) > 0$ ，则极小值。

用数学方法处理数学问题，用物理方法处理物理问题。

## 2.2 熵表象下的平衡与稳定

### 2.2.1 熵表象下的强度量

另外,  $U, V, N_1, \dots, N_r$  都是广延量.

#### 定义 2.2.1: 广延量

若系统的某个物理量等于每个子系统的该物理量之和, 则这个物理量称为广延量.

基本方程

$$U = U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (2.2)$$

$$S = S(U, X_1, \dots, X_t) = S(X_0, \dots, X_t). \quad (2.3)$$

前者是能量表象, 后者是熵表象.

热力学的标准理论在两种表象下都可以建立, 但特定问题在某一表象下可能大大简化. 因此我们平行发展两套表象理论, 而且在一种表象下详细讨论之后, 转到另一套表象是比较容易的.

$$dU = TdS - PdV \quad (2.4)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV. \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}. \quad (2.6)$$

### 2.2.2 熵表象下的平衡条件

以熵表象为例, 回顾我们仅有的最大熵原理. 现在我们将它应用到一个「孤立」系统. (不考虑体积变化的话) 只有能量、体积恒定才能使用最大熵原理, 因此我们只能将最大熵原理应用在孤立系统当中. 同理, 最小能量原理也要应用在总熵、体积恒定的体积.

考虑一般的系统, 内部  $U, V$  均不设限制, 理论上来说可以将其任意划分, 我们取划分成两部分  $(U_1, V_1), (U_2, V_2)$ .<sup>1</sup> 现在既然已经处于「平衡态」<sup>2</sup> 即  $S_{total}(u, v) = S(U_1 + u, V_1, v) + S(U_2 - u, V_2 - v)$  在  $(u, v) = (0, 0)$  处取极大值. 根据必要条件, 我们得到了

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \quad (2.7)$$

即

#### 定理 2.2.1: 平衡条件

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2. \quad (2.8)$$

第一个式子是所谓的热平衡, 第二个式子是所谓的力学平衡.

如果加上维度  $N$ , 那么还有第三个条件  $\mu_1 = \mu_2$ , 即化学平衡 (相变平衡) 条件.

<sup>1</sup> 也许也可以直接取  $U_1 = U_2$ .

<sup>2</sup> 这里的平衡态和上面的平衡条件还不是一码事, 平衡态应该既满足平衡条件也满足稳定条件.

### 2.2.3 熵表象下的稳定条件

根据稳定条件  $f_{xx}(x_0, y_0), f_{yy}(x_0, y_0) < 0$  我们得到了

$$\frac{\partial^2 S_{total}(0,0)}{\partial u^2} = \frac{\partial^2 S(U_1, V_1)}{\partial U^2} + \frac{\partial^2 S(U_2, V_2)}{\partial U^2} = -\frac{1}{T_1^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V - \frac{1}{T_2^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\left( \frac{1}{T_1^2} + \frac{1}{T_2^2} \right) \frac{1}{c_V} < 0. \quad (2.9)$$

即  $c_V < 0$ . 对于准静态过程, 由于平衡态内外压强相同, 有

$$dW_M = -PdV \quad (2.10)$$

$$dQ = dU - dW_M = dU + PdV. \quad (2.11)$$

$$dU = dQ + dW_M \quad (2.12)$$

其中  $d$  表示不完整微分, 即  $dQ$  和  $dW_M$  的积分与过程有关, 而他们的和  $\Delta U$  与过程无关, 只与初末状态有关.

## 2.3 能量表象下的平衡与稳定

### 2.3.1 能量表象下的强度量

基于我们对过程中广延量的相应变化的兴趣, 我们希望能对基本方程的微分形式进行研究, 基本方程为

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.13)$$

微分形式为

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j \quad (2.14)$$

#### 定义 2.3.1: 温度

定义温度为能量对熵的偏导.

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T \quad (2.15)$$

不要困惑, 不要感觉不直观: 我又没定义过温度, 那你定义的温度是啥呢? 又有什么好困惑的呢?

#### 定义 2.3.2: 压强

$$-\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv P \quad (2.16)$$

压强就更不要困惑了, 因为这就等价于宏观的压强定义.

#### 定义 2.3.3: 化学势

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V, \dots, N_k, \dots} \equiv \mu \quad (2.17)$$

因此热力学基本方程的微分形式为

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (2.18)$$

准静态功

$$dW = -PdV \quad (2.19)$$

准静态热流

$$dQ = TdS. \quad (2.20)$$

准静态化学功

$$dU = dQ + dW_M + dW_C. \quad (2.21)$$

### 2.3.2 能量表象下的平衡条件

能量表象需要假设总熵，总体积不变。根据必要条件，可以得到平衡条件仍然是温度压强相等。其他势函数的平衡条件也是如此，不再赘述。

### 2.3.3 能量表象下的稳定条件

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} > 0. \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} > 0. \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (2.24)$$

## 2.4 Le Chatelier 原理

### 定理 2.4.1: Le Chatelier 原理

系统中发生的会产生不均一性的事件都会诱发一个趋向于抵消该事件的过程。

## 第三章 典型的热力学系统与热力学过程

熵表象下的热力学基本理论已经构建完成，下面我们来将其应用到几个典型的热力学系统中。

### 3.1 热力学过程的几何表述

#### 3.1.1 热力学构型空间

回顾经典力学，我们要研究物体的运动，也就是物体位置的变化。为此我们引入了位形空间 (configuration space)。理论物理的研究都是如此，为了使理论在数学上被严格地表述，我们要将所研究的量所能取的值构成一个「空间」。热力学也是一样，为了描述热力学状态及热力学过程，有必要引入**热力学构型空间 (thermodynamics configuration space)**。一个简单系统的热力学构型空间是由熵和诸广延量  $U, V, N_1, \dots, N_r$  坐标轴张成的抽象空间。

根据定义，构型空间中的每一个点代表一个热力学状态，而非热力学状态需要一个维度大得多的空间中的点来表示。

系统的基本方程  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$  在热力学构型空间中定义了一个**曲面**。

#### 3.1.2 热力学过程与准静态过程

##### 定义 3.1.1: 热力学过程

超曲面上任意一条从初态到末态的曲线，这样的曲线被称为**热力学过程**。热力学过程要满足，过程中的每一点都可以称为热力学状态。

##### 定义 3.1.2: 准静态过程

每一点都平衡的热力学过程称为**准静态过程**。

对于单一系统的热力学过程，我们可以使得这个系统时时刻刻保持平衡，因此，单一系统的任意热力学过程都可以是准静态的。对于单一系统，我们以后也只研究准静态的热力学过程。

但是对于含有子系统的系统的热力学过程，由于两个子系统之间可能进行相互作用，平衡态需要通过平衡条件来判断，而平衡条件（第二章）并不总是能够达到的。比如温度不同的热传导，它可以是热力学过程，但是无论如何也不能看成是时刻平衡的，因此它不能是准静态的。自由扩散也是一样，不能是准静态的。两个子系统压强不同的膨胀过程也显然不是准静态的，研究起来更加复杂，必须要考虑隔板的质量，因此我们几乎不研究它。但这并不能说明我们的理论有任何不自洽的地方。

## 3.2 理想气体

### 3.2.1 理想气体方程

根据热力学基本公设的讨论, 我们只要知道热力学基本方程  $S = S(U, V, N)$  的具体形式, 这个热力学系统的一切问题都迎刃而解了. 但在实际上, 出于种种原因, 不一定直接给出热力学基本方程  $S = S(U, V, N)$ , 可能会给出  $P(U, V), T(U, V)$  的具体形式. 根据第 5 章中的讨论, 只要给出了  $P(U, V), T(U, V)$  的具体形式, 即可根据  $U = TS - PV$  得到热力学基本方程.

而实际上又并不一定直接给出  $P(U, V), T(U, V)$  的具体形式, 可能会给出  $P(U, V), T(U, V)$  的二元一次方程组, 显然这也是可以得到热力学基本方程的, 也即完全描述了这个系统. 单组分简单理想气体就是这样描述的.

#### 定义 3.2.1: 理想气体方程

$$PV = nRT \quad (3.1)$$

$$U = cnRT \quad (3.2)$$

其中  $n$  表示摩尔数,  $R$  是理想气体常数. 对于单原子气体,  $c = \frac{3}{2}$ . 对于一般的双原子气体  $c = \frac{5}{2}$ . 对于高温的双原子气体  $c = \frac{7}{2}$ .

这个公式要等到统计物理部分才能推导, 但这并不影响我们的理论构建.

### 3.2.2 理想气体的热容

$$H = U + PV = U + nRT = H(T). \quad (3.3)$$

根据热容的定义

$$c_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT} = cnR. \quad (3.4)$$

$$c_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P = \frac{dU + PdV}{dT} = \frac{dH}{dT} = cnR + nR = (1 + c)nR. \quad (3.5)$$

设等压热容与等体热容之比为

$$\frac{c_P}{c_V} = \gamma. \quad (3.6)$$

这样我们可以计算出

$$c = \frac{1}{\gamma - 1}. \quad (3.7)$$

### 3.2.3 理想气体的修正: 范德瓦尔斯方程

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT. \quad (3.8)$$

$$p = \frac{nRT}{V} \left( 1 + \frac{nb}{V} + \frac{n^2b^2}{V^2} + \cdots \right) \quad (3.9)$$



### 3.3 理想气体的卡诺循环

#### 3.3.1 理想气体的绝热过程

根据理想气体方程  $U = c_V T$ , 可得  $dU = c_V dT$ , 在绝热过程中有

$$dU_{\text{绝热}} = -PdV = c_V dT. \quad (3.10)$$

根据理想气体状态方程  $PV = nRT$

$$PdV + VdP = nRdT. \quad (3.11)$$

二式相除可得

$$\gamma PdV + VdP = 0 \quad (3.12)$$

因此

$$\ln V^\gamma + \ln P = 0 \quad (3.13)$$

即

$$PV^{\frac{\gamma+1}{\gamma}} = PV^\gamma = \text{const}. \quad (3.14)$$

做功与吸热有

$$W_{\text{绝热}} = \Delta U = c_V \Delta T, \quad Q_{\text{绝热}} = 0. \quad (3.15)$$

#### 3.3.2 理想气体的等温过程

由于理想气体的内能至于温度有关, 因此等温过程的做功与吸热相同.

$$W = - \int_1^2 PdV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (3.16)$$

#### 3.3.3 卡诺循环

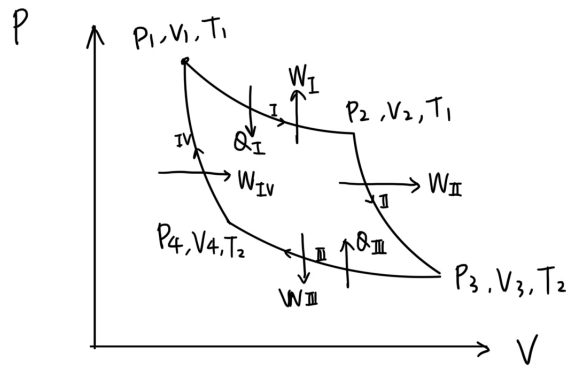


图 3.1: 不同温度下的 Gibbs 函数与体积的图像

过程中的不变量

$$P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma, \quad P_3 V_3 = P_4 V_4, \quad P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad (3.17)$$

1,3 相乘, 2,4 相乘得到

$$P_1 P_3 V_1 V_3 = P_2 P_4 V_2 V_4 \quad (3.18)$$

$$P_1 P_3 (V_1 V_3)^\gamma = P_2 P_4 (V_2 V_4)^\gamma \quad (3.19)$$

相除得到

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}. \quad (3.20)$$

### 3.3.4 卡诺循环的做功与吸热

$Q$  表示从外界吸热,  $W$  表示对外界做功, 注意对外做功  $dW = PdV \neq -PdV$ .

过程 I

$$Q_I = nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3.21)$$

$$W_I = nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3.22)$$

过程 II

$$Q_{II} = 0 \quad (3.23)$$

$$W_{II} = c_V(T_1 - T_2) \quad (3.24)$$

过程 III

$$Q_{III} = nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) \quad (3.25)$$

$$W_{III} = nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right) \quad (3.26)$$

过程 IV

$$Q_{IV} = 0 \quad (3.27)$$

$$W_{IV} = c_V(T_2 - T_1) \quad (3.28)$$

总过程

$$\text{吸热: } Q_I = nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\text{放热: } Q_{III} = nRT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$\text{净对外做功: } W_{\text{总}} = W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) (T_1 - T_2)$$

吸收的热变成了对外的做功和放热. 定义效率为

$$\eta = \frac{W_{\text{总}}}{Q_I} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.29)$$

### 3.4 摩尔热容与其他导出量

我们已经看到，基本方程中的一阶导数具有重要的物理意义。而不少二阶微分描述的物质性质，在物理上更易于引起关注。因此本节将考察一些特别的二阶微分量并阐述其作用。之后的第6.7章将以一种更规整的结构来讲述这些二阶微分量，在哪里你会看到只有一小部分二阶微分量是独立的。这些独立的的就是这三个量

#### 3.4.1 基本微分量

感觉也没什么太普遍的规律。

热膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.30)$$

压强系数

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (3.31)$$

等温压缩系数

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (3.32)$$

等熵压缩系数

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S. \quad (3.33)$$

定压热容系数

$$c_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (3.34)$$

定体热容系数

$$c_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (3.35)$$

### 3.5 过程量与偏导数

#### 定容与偏导

当  $V$  不变的时候, 内能随温度的变化率, 就是偏导数的定义. 虽然第一句看起来像是在说「过程量」, 其实这就是偏导数的定义.

$$\begin{aligned} (dU)_V &= (dQ)_V + (dW)_V \\ &= c_V dT + 0 \\ &= c_V dT. \end{aligned} \tag{3.36}$$

因此

$$(dU)_V = c_V dT. \tag{3.37}$$

但是  $dU \neq (dU)_V$ . 除非  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$

$$\begin{aligned} (dU)_P &= (dQ)_P + (dW)_P \\ &= c_P dT - P dV \end{aligned} \tag{3.38}$$

$$dQ \neq (dQ)_V = c_V dT \neq (dQ)_P = c_P dT. \tag{3.39}$$

因此

$$dU = dQ + dW = dQ - P dV \neq c_V dT - P dV. \tag{3.40}$$

## 第四章 可逆过程和卡诺定理

### 4.1 可逆过程

#### 4.1.1 可逆过程

定义 4.1.1: 可逆过程 (reversible process)

熵增为零的准静态过程称为可逆过程。这类过程末态的熵与初态相等，其可以在两个方向上移动。

考虑一个封闭系统，这个系统能在移除一些内部约束后从  $A$  到  $B$ 。封闭系统能达到  $B$  态当且仅当  $B$  态在所有可达到的态中有最大的熵值。因此熵总会增大，如果  $A, B$  的熵不相同，那么就只能从  $A$  到  $B$ ，而无法从  $B$  到  $A$ ，这就是不可逆。

定理 4.1.1: 熵增原理

熵增原理是说：孤立系统的熵不可能减少。

证明。不可逆过程的逆过程是不可能的。根据熵最大原理证明，如果末状态的熵要更小，那就不变过去了，直接停留在熵更大的状态上。□

#### 4.1.2 热力学过程、准静态过程与可逆过程

##### 准静态过程与可逆过程

准静态过程是时刻可以看成平衡态的过程，而根据第二章的平衡条件  $dS = 0$ ，可以得到  $\Delta S \equiv 0$ ，因此准静态过程就是可逆过程。

##### 热力学过程与可逆过程

并非所有热力学过程都是可逆的。但是可逆过程一定是热力学过程。

### 4.2 几个典型的热力学过程的可逆性

根据可逆过程的定义，只需计算熵变，即可判断过程是否可逆，以下是几个例子。

### 4.2.1 绝热膨胀

考虑带有活塞的圆柱中的单原子理想气体。圆柱的壁和活塞都是绝热的。系统初始处于平衡态，但外界的压强在缓慢减小。气体的能量由体积膨胀  $dV$  造成的改变为  $dU = -PdV$ ，利用理想气体的基本方程

$$S = nS_0 + nR \ln \quad (4.1)$$

因此绝热膨胀是可逆的。由于时刻平衡，当然也是准静态的。

显然是可逆的，因为满足平衡条件， $dS = 0$ 。

### 4.2.2 不等温热传导

回顾等温热传导。根据平衡条件：等温，等温热传导满足  $dS = 0$ 。绝热等熵过程是可逆的，因此等温热传导可逆。相对的，不等温热传导不可逆。关于不可逆过程我们以后还要讨论。<sup>1</sup>

### 4.2.3 自由扩散

自由扩散是一个非常复杂的例子，需要好好讨论。单原子理想气体由  $V$  自由膨胀至  $V + dV$ 。证明

$$dS = \frac{NR}{V} dV. \quad (4.2)$$

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0. \quad (4.3)$$

1. 自由膨胀不可逆，即自由膨胀的  $\Delta S > 0$ 。
2. 自由膨胀满足  $dQ = 0, dW = 0, dU = 0$ 。
3. 自由膨胀满足  $dU = TdS - PdV$ 。  $dU = dQ + dW$ 。
4. 自由膨胀不满足  $dQ = TdS, dW = -PdV$ 。
5. 什么样的过程不满足  $dQ = TdS, dW = -PdV$  呢？由于  $dQ$  是通过  $dW$  定义的，因此不满足  $dW = -PdV$  均可视为不满足  $dQ = TdS, dW = -PdV$ 。而自由膨胀虽然膨胀却不做功，因此不满足  $dW = -PdV$ 。
6. 自由膨胀的定义就是「膨胀但不对外做功」，几乎没有其他过程即膨胀又不对外做功了，因此一般的热力学过程都满足  $dQ = TdS, dW = -PdV$ 。
7. 自由膨胀不满足  $dQ = TdS$ ，并不代表不能计算熵变了，只是不能通过  $dS = \frac{dQ}{T}$  来计算，还是通过其他方式来计算的。

## 4.3 卡诺定理

可以利用物理系统倾向于熵增大的性质来做功，这样的过程都会遵循最大功定理。

<sup>1</sup>好的理论是要能够发展下去的。

**定理 4.3.1: 卡诺定理 (最大功定理)**

考虑一个初态和末态确定的系统 (主系统), 与两个附加系统. 一个可以与主系统交换功, 一个可以与主系统交换热.

对于主系统从初态变成末态的所有可能过程而言, (主系统) 在可逆过程中做功最大 (放热最小). 而对于每一个可逆过程, 主系统做功都是相等的.

**证明.** 考虑两个过程, 每个过程都使主系统产生相同的内能变化  $\Delta U$  和熵变化  $\Delta S$ , 即两个过程的初末状态相同. 最大功定理必然涉及做功, 必然涉及多个系统, 因此我们最简化模型, 考虑一个主系统 A、功源 B、热源 C.

两个过程的不同之处仅仅在于主系统的内能差  $\Delta U$  在功源  $W$  与热源  $Q$  之间的分配,  $\Delta U + W + Q = 0$ .

根据能量守恒定律

$$dU_A + dQ_C + dW_B = 0 \quad (4.4)$$

根据熵增原理

$$dS_A + dS_C = dS_A + \frac{dQ_C}{T_C} \geq 0. \quad (4.5)$$

因此

$$dW \leq T_C dS_A - dU \quad (4.6)$$

右边的  $T_C, dS_A, dU$  都是定值. 当且仅当整个过程可逆, 才能取到等号,  $dW$  最大. (此时  $T_C = T_A$ ) 因此可逆过程的做功最大, 不可逆过程的做功都小于可逆过程.  $\square$

## 4.4 克劳修斯等式和不等式

### 4.4.1 克劳修斯等式和不等式

**定理 4.4.1: 克劳修斯等式和不等式**

设  $T$  为热源温度,  $Q$  为主系统吸收的热量. 克劳修斯等式和不等式为

$$\oint \frac{dQ}{T_{\text{热源}}} \leq 0. \quad (4.7)$$

**证明.** 总熵变为

$$\oint \frac{dQ}{T_{\text{主}}} + \oint \frac{-dQ}{T_{\text{热源}}} \geq 0. \quad (4.8)$$

在一次循环结束后, 主系统完全复原, 由于熵是状态量

$$\oint \frac{dQ}{T_{\text{主}}} = 0. \quad (4.9)$$

因此

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (4.10)$$

$\square$

### 4.4.2 误导性极强的克劳修斯熵

## 4.5 热力学第二定律

热力学第二定律是熵增原理的等价说法。熵增原理是说「一切熵增过程都不可逆」。而热力学第二定律则具体举例了熵增过程前后的状态，然后说这个过程是不可逆的。

### 4.5.1 克劳修斯表述

#### 定理 4.5.1: 热力学第二定律的克劳修斯表述

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

根据上面的分析，克劳修斯其实是在说：「使得  $(U_1 + \Delta U, V_1), (U_2 - \Delta U, V_2)$  变成  $(U_1, V_1), (U_2, V_2)$  ( $T_1 > T_2$ )」这种热力学过程是熵增的！

### 4.5.2 开尔文表述

#### 定理 4.5.2: 热力学第二定律的开尔文表述

不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

同样地，开尔文其实是在说：「使得  $(U_1 - \Delta U, V_1)$  变成  $(U_1, V_1)$ 」这种热力学过程是熵增的。

### 4.5.3 克劳修斯表述与开尔文表述的等价性

克劳修斯表述和开尔文表述的两种「初末状态」是可以通过可逆（熵增为零）过程转换的。因此只要说明其中一个「初末状态」是熵增的，另一个显然也是熵增的，即二者的熵增性因「等熵过程」而等价。

### 4.5.4 热力学第二定律与熵增原理等价

如图4.1所示，我们可以将克劳修斯表述看成每对红色点之间的过程，将开尔文表述看成是每对蓝色点之间的过程（当然，过程可以任取）。克劳修斯表述实际上只说了每对红色点之间是熵增的。可是熵增原理说的是从  $S_2 \rightarrow S_1$  之间的每对点都是熵增的。一对熵增难道和每对熵增等价吗？是的，我们可以看到， $S_2 \rightarrow S_1$  之间有一对是熵增的，那么这对可以通过熵不变的过程达到任意一对初末状态，因此开尔文和克劳修斯表述分别于熵增原理等价。



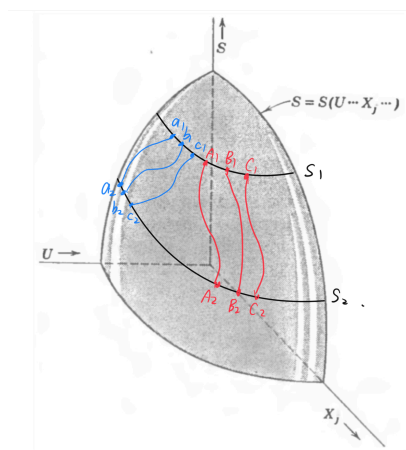


图 4.1: 热力学第二定律

## 第五章 形式关系

### 5.1 热力学欧拉方程

根据熵的广延性

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (5.1)$$

两边同时对  $\lambda$  求导, 得到

$$\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} V = U(S, V, N). \quad (5.2)$$

根据强度量的定义, 我们就得到了热力学欧拉方程.

**定理 5.1.1: 热力学欧拉方程**

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (5.3)$$

在熵表象下为

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu_1}{T}N_1 - \cdots - \frac{\mu_t}{T}N_t. \quad (5.4)$$

注意, 这并不是「热力学基本方程」, 因为它不仅仅是广延量之间的方程, 还有温度. 它只是等价于熵是广延量而已. 换句话说, 它并不能得到已知条件以外的结论. **但是, 它却让我们获得了下面的能力: 只要知道  $T(U, V), P(U, V)$ , 我们就能知道热力学基本方程了!**<sup>1</sup>. 而  $T(U, V), P(U, V)$  恰恰可以等价于物态方程和内能方程!

除此之外, 欧拉方程还能让我们在其他表象下进行很强大的化简, 我们在以后会说.

### 5.2 Gibbs-Duhem 关系

$T, P, \mu$  和

### 5.3 形式关系总结

基本方程

$$U = U(S, V, N). \quad (5.5)$$

包含了该系统的全部热力学信息.

<sup>1</sup> 对于开系, 要知道  $T(U, V, N), P(U, V, N), \mu(U, V, N)$

状态方程

$$T = T(s, v), P = P(s, v), \mu = \mu(s, v). \quad (5.6)$$

三个状态方程整体等价于基本方程。二者都蕴含了系统的全部热力学信息。

如果已知两个状态方程，带入 Gibbs-Duhem 关系可以得到第三个方程，只是差个不定常数。

## 第六章 不同表象下的热力学原理

理论力学有多种等价的形式：牛顿形式、拉格朗日形式、哈密顿形式。对于某些大多数问题，选择一个合适的形式可以达到事半功倍地效果。与理论力学相比，热力学的不同形式（表象）导致的难易不同更为显著。热力学计算的艺术经常体现在选取对于给定的问题最实用的表象。正因如此，等价表象之间的一般变换理论是热统计理论的基础之一。

### 6.1 熵表象

其实我们之前构造的理论就是熵表象的，现在我们来明确一下，然后再学习其他表象。

#### 6.1.1 熵表象下的基本公设

##### 公设 6.1.1: 熵最大原理

在总的内部能量确定时，任何不受约束的内部参量在平衡时的取值都使得熵最大。即任何不受约束的平衡态都满足熵取极大值。

注：条件只有总能量确定，不需要固定体积。如果不固定体积的话，体积也可以朝向熵增的方向变化。但是仍然有许多人喜欢固定体积，我觉得也挺好的，因为  $S = (U, V)$ ，固定的量恰恰就是熵的自变量。<sup>1</sup>

#### 6.1.2 绝热膨胀过程

绝热膨胀熵不变。

### 6.2 能量表象

#### 6.2.1 能量表象下的基本原理

##### 定理 6.2.1: 能量最小原理

在总的熵确定时，任何不受约束的内部参量在平衡时的取值都使得能量最小。

**证明.** 注意，这是一个需要被证明的定理，它并非是公设。

通过偏导数之间的关系可以证明能量最小原理。□

<sup>1</sup>Anyway, 问题不大。

## 6.3 焓表象

### 6.3.1 焓

**定义 6.3.1:** 焓 (enthalpy)

焓  $S$  是  $U$  经过用  $P$  替代  $V$  成为独立变量的 Legendre 变换得到的. 即

$$H(S, P, N) = U + PV. \quad (6.1)$$

$$dH = TdS + PdV + \mu dN. \quad (6.2)$$

根据欧拉方程

$$H = TS + \mu N. \quad (6.3)$$

### 6.3.2 焓最小原理

**定理 6.3.1:** 焓最小原理

平衡态下, 系统与常压库进行力学接触时, 系统的各个无约束的内部参量取值满足在压强等于库的压强的条件下, 最小化焓.

**证明.** 焓最小原理可以由勒让德变换从能量最小原理进行一般的推广. □

### 6.3.3 节流过程

如果在某一过程中, 某个势函数是守恒的, 那么这个势函数在该过程中一定很有用. 焓在「节流过程」中就扮演了这样一个角色.

**定义 6.3.2:** 节流过程

设有两个部分  $P_1, V_1$ , 气体从  $(P_1, V_1)$  缓慢变成  $(P_2, V_2)$  的过程称为节流过程.

根据能量守恒定律

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2. \quad (6.4)$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2. \quad (6.5)$$

**定理 6.3.2:** 节流过程是等焓的

节流过程是等焓的.

这样的话, 在这个过程中的  $\frac{\partial T}{\partial P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ . 我们称其为焦耳汤姆孙系数, 这个系数反映了随着压强的增大, 温度的变化.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{c_P}(T\alpha - 1). \quad (6.6)$$

当  $\mu < 0$ , 气体压强增大温度降低,  $\mu > 0$  压强增大温度增大.  $\mu = 0$  称为反转曲线.

## 6.4 Helmholtz 自由能表象

### 6.4.1 Helmholtz 自由能

**定义 6.4.1: Helmholtz 自由能**

Helmholtz 自由能  $F$  是  $U$  经过用  $T$  代替  $S$  成为独立变量的 Legendre 变换得到的. 即

$$F(T, V, N) = U - TS. \quad (6.7)$$

根据欧拉方程

$$F = -PV + \mu N. \quad (6.8)$$

### 6.4.2 Helmholtz 自由能最小原理

可以看出, 熵是最大原理, 势能函数都是最小原理.

## 6.5 Gibbs 自由能表象

### 6.5.1 Gibbs 自由能

**定义 6.5.1: Gibbs 自由能**

Gibbs 自由能  $G$  是  $U$  经过用  $T, P$  代替  $S, V$  称为独立变量的 Legendre 变换得到的. 即

$$G(T, P, N) = U - TS + PV. \quad (6.9)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (6.10)$$

根据欧拉方程

$$G = \mu N. \quad (6.11)$$

因此

$$G_{mol} = \mu. \quad (6.12)$$

对(6.11)两边取微分, 得到

$$dG = Nd\mu + \mu dN \quad (6.13)$$

因此

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP \quad (6.14)$$

### 6.5.2 Gibbs 自由能最小原理

### 6.5.3 摩尔吉布斯函数

## 6.6 其他势函数的稳定条件

我相信 Callen 是正确的

- 总能量固定, 熵  $(U, V)$  最大.
- 总熵固定, 能量  $(S, V)$  最小.
- 温度恒定, 自由能  $(T, V)$  最小.
- 压强恒定, 焓  $(S, P)$  最小.
- 温度、压强恒定, 吉布斯函数  $(T, P)$  最小.

但是我也理解其他教材的固定体积条件. 至少是没有问题的. 我也更喜欢这些, 因为只要固定就行了. 那就这样吧, 反正体积也是一个额外.

- 总能量  $U$ 、总体积  $V$  固定, 熵  $S(U, V)$  最大.
- 总熵  $S$ 、总体积  $V$  固定, 能量  $U(S, V)$  最小.
- 温度  $T$ 、总体积  $V$  恒定, 自由能  $F(T, V)$  最小.
- 温度  $T$ 、压强  $P$  恒定, 吉布斯函数  $G(T, P)$  最小.

注意,  $T, P$  固定并不意味着永远不能变, 否则系统就不会发生任何变化了, 它意味着初始状态和末状态的  $T, P$  相同.

### 6.6.1 自由能 $F$ 的稳定条件

由于自由能  $F$  的变量并非全是广延量, 我们利用 Legendre 变换得到其稳定条件.  $F = U - TS, T = \frac{\partial U}{\partial S}$  考虑  $F$  表象, 当然需要假设恒温恒总容.

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} > 0. \quad (6.15)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{c_V}{T} < 0 \quad (6.16)$$

因此稳定条件为

$$c_V > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (6.17)$$

### 6.6.2 焓 $H$ 的稳定条件

### 6.6.3 Gibbs 函数的稳定条件

## 6.7 Maxwell 关系

### 6.7.1 Maxwell 关系

在章节3.4中, 我们构造了一些物理量, 具有  $\frac{\partial X}{\partial Y}$  的形式, 但是众多的导数量之间存在羁绊, 其中只有一小部分是独立的. 导数量之间的关系称为 Maxwell 关系.

导数之间的 Maxwell 关系源自基本方程的高阶偏导数不依赖于求导顺序.

内能函数定义	全微分	麦氏关系
	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$G = U + pV - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

图 6.1: Maxwell 关系

### 6.7.2 用 Maxwell 关系化简

#### 势函数变换

例 1. 证明:

$$dU = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right) dV. \quad (6.18)$$

证明. 首先判断自变量, 显然自变量为  $(V, T)$ , 因此要把  $U$  用  $F$  表示出来. □

#### 热容的定义

$S$  出现在分子上也比较好办.

## 6.8 势函数的广延性

在某些条件下, 势函数都是广延量. 以吉布斯函数为例.

设有两个系统, 根据吉布斯函数的定义, 有

$$G_1 = U_1 + T_1 S_1 - P_1 V_1, \quad G_2 = U_2 + T_2 S_2 - P_2 V_2. \quad (6.19)$$

根据定义, 总系统的吉布斯函数为

$$G = U + TS - PV = (U_1 + U_2) + T(S_1 + S_2) - P(V_1 + V_2) \quad (6.20)$$

即, 若

$$T = T_1 = T_2, \quad P = P_1 = P_2 \quad (6.21)$$

则吉布斯函数为广延量, 而这个条件是自然的.



## 第七章 热力学系统推广

我们在第一章中，对于一般的热力学系统选取了热力学量，接着发展出了整套热力学理论。但是并非所有热力学系统的热力学量都是那些。对于特殊热力学量的热力学系统，之前的热力学理论也应当修改。这便是我们这一章所要做的。当然，研究方法是一脉相承的。

回顾我们之前的研究方法：首先选取热力学量，然后根据热力学基本关系解决热力学基本过程。重要的是给出热力学基本关系，而由于能量的基本关系要比熵的基本关系更容易得到，因此我们选用能量的表象。同样地，非一般的热力学系统也是一样，基本方法是：拿到一个非一般的热力学系统，首先要找到热力学量，然后写出内能的基本微分方程，再通过勒让德变换得到其他能量函数。

### 7.1 表面系统

#### 7.1.1 表面系统的热力学量

1. 表面张力系数  $\sigma$ ,  $\sigma = \sigma(T)$ .
2. 表面积  $A$

#### 7.1.2 表面系统的热力学基本微分方程

$$dU = TdS + \sigma dA. \quad (7.1)$$

#### 7.1.3 表面系统的自由能

根据(??)，有

$$F = \sigma A. \quad (7.2)$$

因此

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT} \quad (7.3)$$

$$U = F + TS = A \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right). \quad (7.4)$$

### 7.2 黑体辐射系统

#### 7.2.1 黑体辐射系统的热力学量

- 辐射压强  $P$ .

- 辐射能量  $U$ .

似乎这两个量可以等价于普通的能量与压强.

### 7.2.2 黑体辐射系统的基本方程

$$U = aVT^4. \quad (7.5)$$

$$P = \frac{U}{3V}. \quad (7.6)$$

若系统的热力学基本方程已知, 则该系统的所有热力学信息都可以从此得出. 可是上面的 Stefan-Boltzmann 定律并非所谓的热力学基本方程. 但是根据热力学欧拉方程, 我们知道, 只要我们知道了  $T(U, V), P(U, V)$  就能知道基本微分方程了. 因此上边的两个式子等价于热力学基本方程.

所以<sup>对于一切热力学系统, 要想给出热力学基本方程, 只需要给出  $T(U, V), P(U, V)$  就够了, 理想气体是这样, 黑体辐射也是这样.</sup>

$$S = \frac{4}{3}aT^3V. \quad (7.7)$$

### 7.2.3 其他势函数

$$F = U - TS = aT^4V - \frac{4}{3}aT^4V = -\frac{1}{3}aT^4V. \quad (7.8)$$

## 7.3 磁系统

### 7.3.1 磁系统的热力学量

- 磁化强度  $m$
- 磁场强度  $H$

### 7.3.2 磁系统的热力学基本微分方程

$$dU = TdS - PdV + \mu_0 H dm. \quad (7.9)$$

其中  $\mu_0 H$  表示磁场强度,  $m$  表示磁矩. 如果忽略磁介质的体积变化, 则可把标准的热力学系统  $P \rightarrow -\mu_0 H, V \rightarrow m$ .

### 7.3.3 吉布斯函数与 Maxwell 关系

## 第八章 相变理论

### 8.1 单组份系统的相变

#### 8.1.1 涨落

考虑一个热力学系统，包含着压强恒定，温度恒定的水蒸气。我们把注意力集中到一个小的子系统——一个半径（可变）是任意时刻都包含有一毫克水的球形区域。由于我们控制的热力学量为  $T, P$ ，因此我们以 Gibbs 函数  $G(T, P, N)$  考虑这个系统。

现在我们必须介绍一下之前从没有考虑过的涨落。简单来说即便是上述  $T, P$  恒定的系统中的子系统，它的热力学量也会自发而连续地产生变化，比如在给定  $(T, P)$  下，虽然  $V$  应当是固定的，但是  $V$  也会发生涨落。在某一给定  $(T_0, P_0)$  下，假设体积本应为  $V_0$ ，由于涨落导致 Gibbs 函数的变化图象如图8.1所示。

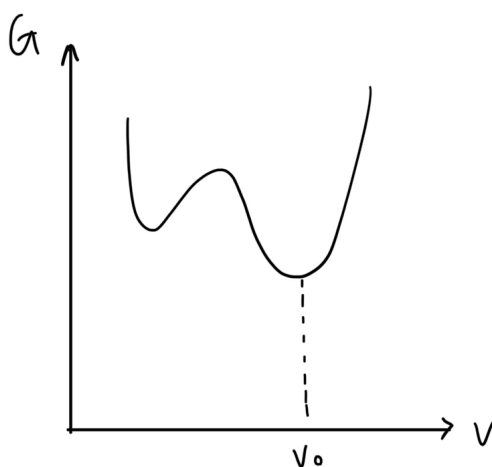


图 8.1: 某一温度压强下，由于涨落导致的吉布斯函数变化

下面我们来解释一下这个图象。假如  $(T_0, P_0)$  下的水是气相，那么这个图象就是正确的。 $V_0$  应当是中心点，没有涨落的地方。此时 Gibbs 取最小值，因此气相最稳定，因此系统处于气相。<sup>1</sup>此外左边还有一个次极小值，它便是液相。体积会出现自发而连续的涨落行为。偶尔较大的涨落会使得系统越过极大值，达到左边的次极小值的区域（液态），不过只待一小会。因为体积仍然会发生涨落——更小的涨落（因此也更常见）就足够了，使得系统回到了最小值的区域，达到了稳定态（气态）。因此很小的液滴幼儿会在气体中形成，存在一小会之后消失。

---

<sup>1</sup>我认为  $V_0$  总应处于最小值。

$G(T, P, N)$  随  $V$  变化的曲线如图8.2所示.

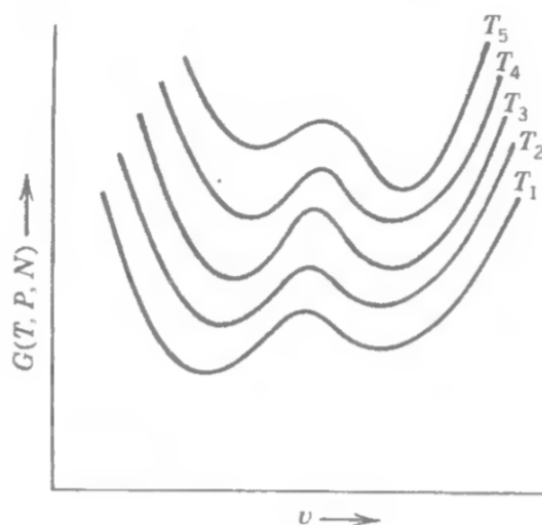


图 8.2: 不同温度下的 Gibbs 函数与体积的图像

假设我们降低温度, 在温度  $T_4$  的时候, 两个极小值回想等, 因此在这个温度下, 液相也会变成绝对稳定的, 因此  $T_4$  就是相变的温度!

如果系统从相变温度  $T_4$  慢慢冷却, 那么气相就变成了亚稳态. 迟早系统的某个涨落会「发现」真正的稳态, 形成液体凝结核. 这个核会迅速变大, 然后整个系统就会突然经历相变. 实际上, 系统通过一个「试探」涨落发现更稳定的态所需的时间是非常短的 (或者说这个涨落很小就够了, 还是总过程时间短), 这个时间在整个相变的时间下短到难以观测到. 不过在液体到冰的持续时间就很容易观察到, 被冷却到低于凝固点的温度的液体被称为是「过冷的」. 轻轻敲一下容器, 产生的纵波就会导致多个「密集」和「稀疏」的区域 (体积变化). 而这些外部诱导的涨落会代替自发地涨落引起剧烈的相变.

#### 定义 8.1.1: 一级相变

上述例子中, 温度从  $T_5$  变到  $T_4$  再变到  $T_3$  的过程中, 系统吉布斯函数的最小值从左边的极值点 (液相) 变到右边的极值点 (气相), 即平衡态从一个局域极小移动到另一个局域极小. 在这过程中, 系统中自发的涨落会使系统从原来的最小值 (气相) 变成了后来的最小值 (液相), 这个过程就称为一级相变.

在一级相变中, 两个相的吉布斯函数是相等的, 但是体积、熵、内能等热力学量在相变前后则是不连续的. 也可以说: 一级相变联系的两个态是有区别的, 它们出现在热力学构型空间中独立的区域. 除了吉布斯函数以外的任何性质的相等都只是巧合, 这种不连续性就是定义一级相变的性质.

#### 8.1.2 二级相变

对一级相变的分析启发我们可以画出相图来更方便地讨论. 注意到相图的两个维度是  $T, P$ , 而吉布斯函数的那个图象是  $G, V$  的. 我觉得应该是  $T, P$  都像8.2中的  $T$  一样. Anyway.

相图将平面分成了几个区域, 每个区域代表一个相, 比如曲线上面是气相, 下面是液相. 这个曲线称为共存曲线, 共存曲线应当是两个极小值相等的曲线. 共存曲线的终点被称为「临界点」. 在其附近「气

相」和「液相」是无法分辨的，原因是：两个极小值点变成了一个极小值点。此时一级相变会退化成二级相变。临界点的存在阻碍了我们明确区分气体和液体的可能性，气体和液体共同组成了流体相。

另外，气液共存曲线的另一个终点则是三条共存曲线的交点，它也是唯一一个气液固相共存的点。这种点被称为三相点。

### 8.1.3 熵的不连续——潜热

在一级相变中，由于两个态的熵函数不连续，因此想要发生相变就必须达到这个熵变，这需要一定的热量：融化潜热。

### 8.1.4 共存曲线的斜率：Clapeyron 方程

共存曲线的吉布斯函数两个极小值相等<sup>2</sup>。

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (8.1)$$

## 8.2 用等温线描述相变

一般情况下，等温的  $P-V$  曲线是更常用的描述系统的方式，因此我们从等温曲线来描述相变过程。

回顾我们的稳定条件：吉布斯函数取极值，还可以导出  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$ 。在  $P-V$  等温曲线中，这个条件就特别好用。我们以 van der Waals 状态方程为例。其等温线如图8.3所示。

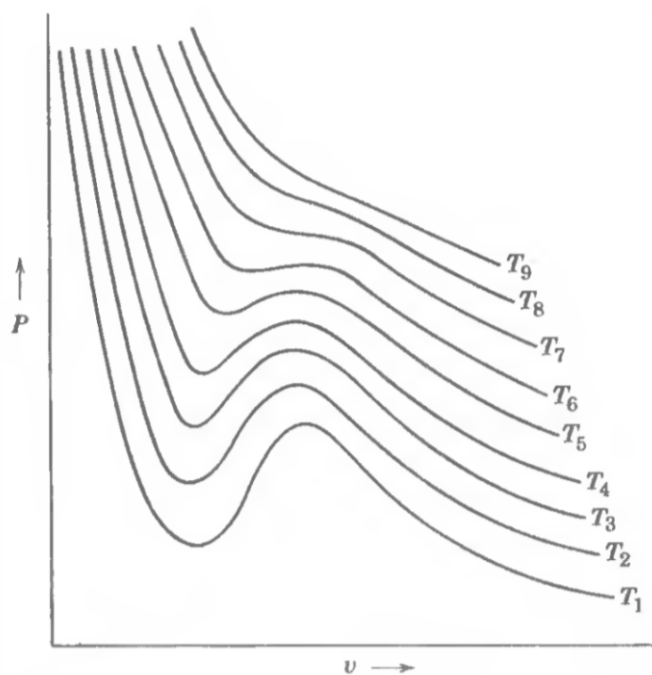


图 8.3: van der Waals 状态方程

首先最基本的，我们可以看出  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$  存在大于零的地方。这说明了这些部分不是极值点，即不是稳定的相。当然小于零的很多地方也未必是极值。

<sup>2</sup>一说气相和液相平衡，因此化学势相等。我还是更喜欢吉布斯函数相等。

要想在等温曲线对于相变进行分析，唯一的方法还是从 **Gibbs 函数** 入手。因为只有 Gibbs 函数才能真正反映出相变。根据

$$d\mu = -S_{mol}dT + V_{mol}dP = V_{mol}dP. \quad (8.2)$$

因此

$$\mu = \int V_{mol}(P)dP + \phi(T). \quad (8.3)$$

其中  $\phi(T)$  为积分常数。

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B V_{mol}(P)dP. \quad (8.4)$$

因此我们可以得到  $\mu - P$  图象，即  $G - P$  图象。如图8.4所示 现在来分析一下这个图象。一个压强可能

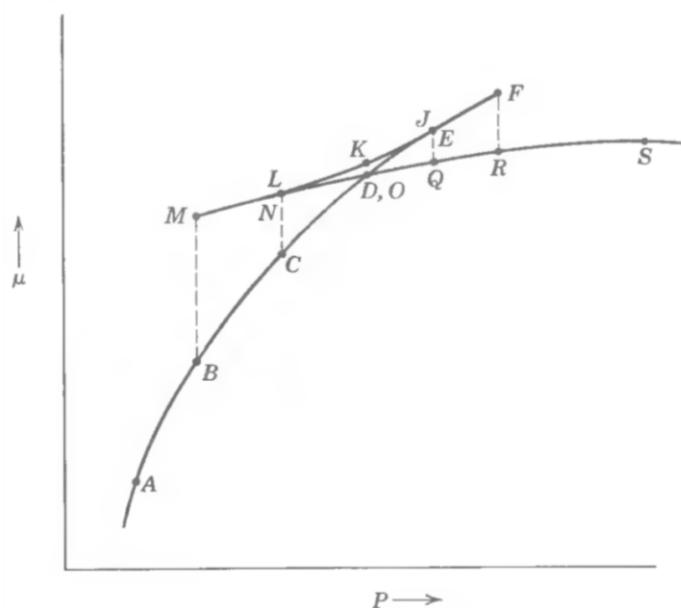


图 8.4: 摩尔 Gibbs 势对压强的等温依赖

会有多个状态。

### 8.2.1 Gibbs 函数与压强的关系

### 8.2.2 等面积法则

等面积法则找到

### 8.2.3 P-V 图象上的两相区分

## 8.3 BORING

### 8.3.1 相图

### 8.3.2 相变过程

### 8.3.3 两相共存

### 8.3.4 三相共存

### 8.3.5 相变曲线、相变点

## 8.4 气液相变

### 8.4.1 麦克斯韦等面积法则

### 8.4.2 三相平衡

## 第九章 临界现象

### 9.1 临界点附近的热力学

#### 定理 9.1.1: 临界乳光现象

水在临界点附近密度有巨大涨落<sup>a</sup>，由此造成的光散射将水变成「乳白色」且不透明。把该状态的水加热或冷却零点几  $K$ ，就能让它回到普通透明的状态。<sup>b</sup>

<sup>a</sup>总之就是密度不均匀吧！

<sup>b</sup>爱因斯坦解释了临界乳光，yyds

密度的涨落是由于体积的涨落造成的，体积之所以会涨落是因为体积的最小值不在一点处取得。这种在临界点会发生发散<sup>1</sup>的量称为序参量。

#### 定义 9.1.1: 临界点

共存曲线的端点被称为临界点。

从共存曲线接近临界点，会发生两个极小值变成一个极小值。这也解释了为什么临界点无法分辨出两个相。

临界点的吉布斯函数会变平坦，平坦意味着涨落发散。临界点延伸到外边的吉布斯函数存在一个极小值点。Gibbs 曲线由 Landau 给出，

### 9.2 涨落的 Gibbs 曲线

### 9.3 临界区域的经典理论：Landau 理论

<sup>1</sup>即吉布斯函数取得最小值的体积不收敛到一点。



## 第十章 Nernst 定律

Nernst 假说即热力学第三定律并不是热力学理论整体结构的一部分——在我们几乎已经建立完备热力学理论之后，我们可以额外附加一个 Nernst 假说，而不改变原来的热力学理论体系。

它的主要意义在于证明 Thomsen-Berthelot 原理以及证明绝对零度的不可到达。<sup>1</sup>同样地，热力学第三定律需要在统计力学中得以诠释。

### 10.1 Nernst 定律

我们先给出 Nernst 定律。

#### 公设 10.1.1: Nernst 定律

Nernst 表述：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (10.1)$$

Planck 表述：

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0 \quad (10.2)$$

关于 Nernst 和 Planck 两种表述的解释：

- Nernst, Planck 表述的区别在于：Planck 表述比 Nernst 表述增加了对于熵绝对值的要求。
- 在热力学中，熵的绝对值没有先验的意义。因此 Planck 表述是没有必要的。
- 之所以在热力学中选择用 Planck 表述，是因为它更简洁。
- 在统计力学中，Planck 表述是有意义的，这当然也是我们选用 Planck 表述的理由。

### 10.2 Thomsen-Berthelot 原理

Nernst 定律的一个重要意义是，证明化学中的重要原理：Thomsen-Berthelot 原理。我们首先给出 Thomsen-Berthelot 原理。

#### 定理 10.2.1: Thomsen-Berthelot 原理

当温度趋于零的时候，在恒温恒压的系统中，自发化学反应的方向会趋向于放出热量最多的方向进行。

<sup>1</sup>也许是全部意义。

**证明.** 根据不同表象下的热力学原理, 恒温恒压系统吉布斯函数取极小值. 根据势函数的定义,  $G = H - TS$ . 根据 Nernst 定律的 Planck 表述, 有

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S)_T = 0. \quad (10.3)$$

因此

$$\lim_{T \rightarrow 0} (G - H)_T = 0. \quad (10.4)$$

如果用 Nernst 表述, 只需要将 0 换成常数即可, 而热力学中是不关心具体的常数而只关心变化量的, 因此哪种表述都没问题.

总之, 当  $T \rightarrow 0$  时, 我们可以认为  $G = H$ . 而  $G$  取极小值意味着  $H$  取极小值, 而

$$H = U + PV, \quad dH = -PdV + dQ + PdV + VdP = dQ + VdP. \quad (10.5)$$

恒压过程中有  $dP = 0$ , 因此

$$dH = dQ. \quad (10.6)$$

取极小值意味着下降最多,  $dH$  应最大, 因此放热  $dQ$  最大.  $\square$

## 10.3 绝对零度不可到达

### 定理 10.3.1: 绝对零度不可到达

没有一个始于非零度的可逆绝热过程能够将系统变成零度.

**证明.** 根据 Nernst 定律,  $T = 0$  时  $S = 0$ .<sup>2</sup> 根据绝热膨胀过程熵不变, 且两个等熵曲线不可能相交, 可得  $T = 0$  即  $S = 0$  的曲线不可能与任何一个其他的绝热过程曲线相交. 即任何温度非零的绝热过程不可能使温度变为零.  $\square$

鉴于任何热力学过程都可以用绝热过程 + 等温过程代替. 也许我们有理由将上述定理推广为: 任何物理过程都无法从非绝对零度到达绝对零度. 也许这并不意味着绝对零度本身不存在.

<sup>2</sup>默认温度连续, 这样  $\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0$  可以得到  $S_{T=0} = 0$ .

# 第十一章 不可逆热力学

不可逆热力学有很多理论，比如 Onsager 倒易定理以及统计力学中的耗散定理、Kuobo 关系、线性相应理论。再次我们仅关注基于 Onsager 倒易关系的热力学理论。

## 11.1 离散的不可逆系统

事实上，在之前我们已经接触过了很多不可逆过程。除了特殊的「自由扩散」之外，比较普遍的是不等温热传导。由于不满足平衡条件  $dS = 0$ ，它会导致绝热的熵增过程，造成不可逆性。我们再来回顾一下。

考虑一般的系统，总  $U, V$  固定，理论上来说可以将其任意划分，我们取划分成两部分  $(U_1, V_1), (U_2, V_2)$ 。首先只考虑它们之间进行热交换（即只有能量交换，不改变体积）。由于我们要考虑过程的不可逆性，因此我们要计算它的熵变。即求  $S_{total}(u) = S(U_1 + u) + S(U_2 - u)$  的微分。

$$dS_{total} = \frac{\partial S(U_1)}{\partial U_1} du - \frac{\partial S(U_2)}{\partial U_2} du = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) du. \quad (11.1)$$

当  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$ ，过程可逆；当  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \neq 0$ ，过程不可逆。因此我们将  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$  定义为「亲和势」。

### 定义 11.1.1: 亲和势

在封闭系统中，子系统之间的  $X_k$  的交换会导致熵变

$$dS_{total} = \left( \frac{\partial S_1}{\partial X_k} - \frac{\partial S_2}{\partial X_k} \right) dx_k. \quad (11.2)$$

我们定义  $\frac{\partial S_1}{\partial X_k} - \frac{\partial S_2}{\partial X_k}$  为亲和势  $\mathcal{F}_k$ 。对于不同的广延量，有

- $\mathcal{F}_T = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$
- $\mathcal{F}_V = \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}$
- $\mathcal{F}_N = -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2}$

在不可逆过程中，我们需要考虑交换的速度，因此我们定义流

### 定义 11.1.2: 流

广延量  $X_k$  改变的速率定义为流  $J_k$ 。

$$J_k = \frac{dX_k}{dt}. \quad (11.3)$$

熵的速度有如下的关系，下面的定理是很容易证明的。

**定理 11.1.1: 熵变速率**

$$\dot{S} = \sum_k \mathcal{F}_k J_k. \quad (11.4)$$

注意，这个熵是总熵。

**11.2 连续的不可逆系统**

普遍的热力学系统应当不只分为两个（平衡）子系统，可能是每一点都不与其他点平衡的。因此我们要增加子系统的个数趋于无穷，子系统的大小趋于零。对于每个小子系统，根据热力学欧拉方程，有

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N. \quad (11.5)$$

等式两边同时除以该子系统的体积，得

$$s = \frac{1}{T}u + \frac{P}{T} - \frac{\mu}{T}n. \quad (11.6)$$

$$\dot{s} = \sum_k \nabla F_k \cdot J_k. \quad (11.7)$$

$$\mathcal{F}_k = -\nabla F_k. \quad (11.8)$$

## 第二部分

## 统计力学

## 第十二章 统计力学基础

正如我们在热力学中所讨论的一样，统计物理的重要任务是解释热力学的几条基本公设。此外，即使不从「解释热力学基本公设」的角度出发，我们也希望能够构建大量微观粒子的规律。这更是我们（想）学习统计力学的原因。

我仍然希望以公理化的方式构建统计力学的理论，因此我不会拘泥于解释基本公设或是拘泥于其他，我会把统计力学当成一门独立的学问来构建。

### 12.1 统计力学基本原理

这一节中有很多东西都是我杜撰的，但至少都是我想说的。说是杜撰，也当然可以说是原创，因此这至少是新鲜的。

#### 12.1.1 微观领域的随机性

统计力学与热力学最主要的区别就在于：统计力学深入到了微观领域。而微观领域最重要的区别就在于：量子力学中一切的量都是「随机的」。比如粒子的位置、能量、角动量等等，它们都是遵循着一定的概率分布的。

要想将这种随机性纳入我们的理论当中，就必须考虑两件事情：

- 系统是以什么概率随机分布的？
- 随机分布的热力学量指的是什么？

这两件事情就是统计力学的两个基本公设。

#### 12.1.2 基本公设：等概率原理

##### 公设 12.1.1: 等概率原理

对于处于平衡态的孤立系统，所有可达到的微观态，出现的概率相同。

等概率原理在统计力学中完完全全就是一个基本的公设。它的正确性也许是因为所谓的大数定理、正态分布、就是信息太多了，丢失的信息反映在了等概率分布上??? <sup>1</sup>

<sup>1</sup> 没错，我就是在瞎说。

### 12.1.3 基本公设：热力学量与期望

正如之前所说，在某些情况下<sup>2</sup>，<sup>3</sup>子系统的并非处于一种宏观状态，它可能是在多种宏观状态下快速变化。在这种情况下，我们谈论的热力学量究竟是指什么呢？是这一时刻的热力学量还是下一时刻的热力学量？其实，不论是哪个时刻的热力学量，都不能代表这个系统的热力学量。如果我们假设热力学量的分布为  $\{p_i\}$ <sup>4</sup>，那么唯一能代表这个系统的热力学量应当是其「期望」。

#### 公设 12.1.2: 热力学量

一个系统的热力学量指的是这个热力学量的期望值。<sup>a</sup>

<sup>a</sup>量子力学中的可观测量与期望？

## 12.2 用系综理论表述基本原理

我一直在说：「用数学方法解决数学问题，用物理方法解决物理问题」，「数学是物理的语言」，「当一种理论能被数学表述的时候，它才找到了它的本质」

那么，统计力学的基本原理对应的数学是什么呢？显然，是概率论。因此，我们要用概率论的语言，重新严密而优美地表述统计力学的基本原理。

### 12.2.1 概率空间：系综

概率论的理论体系是建立在概率空间之上的。概率空间包含三要素  $(\Omega, F, P)$ 。

#### 定义 12.2.1: 系综

系综的定义就是热力学系统的概率空间。

根据不同的热力学系统，我们可以将系综进行如下分类。

- 微正则系综：封闭系统的概率空间。
- 正则系综：温度恒定系统的概率空间。
- 巨正则系综：温度、压强恒定系统的概率空间。

样本空间就是指系统能够处于的所有微观态的集合。一般来说，我们在热力学系统研究的事件都是基本事件：微观态。不同的系综当中，概率是不同的，需要我们具体计算。热力学量自然是指期望值。

### 12.2.2 刘维尔定理

对于经典系统，发展理论的表述形式的最合适的框架是「相空间」。因此我们首先简单介绍一下相空间。

相空间中的每一个点  $(q, p)$  都代表着一个微观态，即概率空间中的一个基本事件。我们设其概率为  $\rho(q, p)$ ，则热力学量  $f$  的值为

$$\langle f \rangle = \int f(q, p) \rho(q, p) dq dp. \quad (12.1)$$

<sup>2</sup>比如一个系统有两个子系统。

<sup>3</sup>根据量子力学？

<sup>4</sup>量子力学中的分布？感觉和量子力学有好多相似之处，记得回来看看。

**定理 12.2.1: 刘维尔定理**

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (12.2)$$

刘维尔定理保证了概率密度不随时间变化，因此我们只需要在初始时刻做出等概率假设。

我对刘维尔定理的理解可能存在问题，但是无论如何我都不认可他们的，他们说的太不严谨了。

## 12.3 熵：不确定度

与热力学相同，我们要研究的是热力学系统的演化，而演化一般可以由某个量取极值来给出，在统计力学中，这个量是不确定度：熵。

### 12.3.1 不确定性与其度量

度量不确定性所需的条件体现在如下几点：

- 不确定度  $S$  应该完全用概率分布  $\{P_i\}$  描述，且不确定性应关于  $\{P_i\}$  连续。
- 不确定度  $S$  最小的概率分布应当是某个  $P_i = 0$ （因而其余的全为零），这样我们完全确定系统处于哪个状态，即没有不确定性。
- 不确定度  $S$  最大的状态对应于所有的  $P_i = \frac{1}{\Omega}$ ，这样我们是最不确定系统处于哪个状态的，且此时的不确定度应当是  $\Omega$  的增函数，因为状态数  $\Omega$  越多我们就越不确定系统处于哪个状态。
- 复合系统的不确定度应为各个子系统的不确定度的加权和，即  $S = P_1 S_1 + P_2 S_2$ 。这一点是重要的，因为热力学量就是系综平均。

**定义 12.3.1: 不确定度**

满足上述条件的表达式只有一种<sup>a</sup>，

$$S = -k \sum_j P_j \ln P_j. \quad (12.3)$$

其中  $k$  是任意正的常数。在热力学中，我们取  $k = k_B$  为玻尔兹曼常数。

<sup>a</sup>证明见 mathematical foundations of information theory.

### 12.3.2 平衡孤立系统的不确定度

对于处于平衡态的孤立系统，其概率分布为

$$P_j = \frac{1}{\Omega}. \quad (12.4)$$

因此该热力学系统的不确定度为

$$S = k \ln \Omega. \quad (12.5)$$



### 12.3.3 两系统的不确定度

首先将两个系统  $X, Y$  看成一个总系统  $X + Y$ ，则总不确定度有

$$S_{X+Y} = - \sum_{i,j} P(X_i, Y_j) \ln P(X_i, Y_j). \quad (12.6)$$

可以证明

$$S_{X+Y} \leq S_X + S_Y. \quad (12.7)$$

等号当且仅当  $X, Y$  两事件<sup>5</sup>独立取得，这也是可以理解的。

两个系统的不确定度相加公式应当是， $X$  的不确定度加上已知  $X$  后  $Y$  的不确定度，即

$$S_{X+Y} = S_X + S_{Y|X} \quad (12.8)$$

其中

$$\begin{aligned} S_{Y|X} &= - \sum_i P(X_i) S_{Y|X_i} \\ &= - \sum_i P(X_i) \sum_j P(Y_j|X_i) \ln P(Y_j|X_i) \\ &= - \sum_{i,j} P(X_i, Y_j) \ln P(Y_j|X_i). \end{aligned} \quad (12.9)$$

这是合理的。

### 12.3.4 不确定度增加原理

熵的定义

$$S_{X+Y} = - \sum_{i,j} P(X_i, Y_j) \ln P(X_i, Y_j) \quad (12.10)$$

其实有另一种理解方式，即每个态  $(X_i, Y_j)$  以概率  $P(X_i, Y_j)$  贡献了不确定度  $1 \times \ln P(X_i, Y_j)$ 。

因此，当  $P(X_i, Y_j)$  最大时，系统就越可能处在态  $(X_i, Y_j)$ 。如果我们认为，系统总会处在概率大的态上，那么相应的， $\ln P(X_i, Y_j)$  总会变大。<sup>6</sup>这就是不确定度增加原理。

我对熵增原理有些疑问，这个原理真的还有意义吗，统计力学中的熵并不是以态为单位，而是以系统为单位的。当然，除非是增多了态，比如把盖子打开，可以取得的态更多了，但是这没问题，我上面说的也能解释。

### 12.3.5 不确定度与热力学熵的等价性

我们在热力学中定义过熵，当时我们并没有给出严格定义，只是说明了熵的几条性质。在整个热力学体系中，我们不需要熵的严格定义。其实，只要是满足那几条性质的函数，都可以称为熵。而不确定度恰好满足这几条性质。因此我们称其为熵。

#### 熵增原理

根据等概率原理，熵反映出了可能性的大小。

<sup>5</sup>事件、概率空间，为何不直接用概率论来呢？

<sup>6</sup>或者反过来说。

熵是广延量

取对数.

随能量单调

## 第十三章 系综理论

根据热力学中的讨论，我们只要知道了热力学基本方程：熵的表达式，理论上来说我们就完成了我们的工作。而不确定度熵，在上一章中已经给出。

$$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n. \quad (13.1)$$

因此我们的工作就只剩下求出  $P_n$  了。而不同概率空间（系综）中的概率分布是不同的，因此我们将在不同的系综中求出  $P_n$ ，在给出其热力学系统中的一切。

### 13.1 熵表象下的勒让德变换

#### 13.1.1 微正则系综的特征函数

$$S = S(U, V, N) \quad (13.2)$$

#### 13.1.2 正则系综的特征函数

$$S(U, V, N) - \frac{\partial S}{\partial U} U = S - \beta U \quad (13.3)$$

#### 13.1.3 巨正则系综的特性函数

$$S - \beta U - \alpha N. \quad (13.4)$$

### 13.2 微正则系综

#### 13.2.1 微正则系综的概率分布

根据等概率原理

$$P_n = \frac{\Omega_n}{\Omega} = \frac{\exp\left(\frac{S_n}{k_B}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{S_n}{k_B}\right)}. \quad (13.5)$$

其中  $\Omega_n = 1, S_n = 0$ .

## 13.2.2 微正则系综的配分函数

$$\Omega = e^{\frac{S}{k_B}} \quad (13.6)$$

## 13.2.3 微正则系综的热力学量

## 13.3 正则系综

## 13.3.1 正则系综的概率分布

$$P_n = \frac{\exp\left(\frac{S_n}{k_B} - \beta E_n\right)}{Z} \quad (13.7)$$

## 13.3.2 正则系综的配分函数

$$Z = e^{\frac{S}{k_B} - \beta E}. \quad (13.8)$$

这个式子可以给出配分函数与  $E$  的关系，但是具体计算配分函数还是需要用到

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (13.9)$$

在实际情况中，往往是能级  $\{\epsilon\}$  固定，粒子排布在能级上。此时我们可以将每个能级的配分函数分别计算。

配分函数对于粒子和能级都是可分的。

## 13.3.3 正则系综的热力学量

## 能量

根据配分函数，显然有

$$E = -\frac{d}{d\beta} \ln Z. \quad (13.10)$$

注意，这里的  $E, S$  都是指平均值，这与之前的定义相符。

## 熵

根据配分函数的定义

$$\frac{S}{k_B} - \beta E = \ln Z. \quad (13.11)$$

因此显然有

$$S = k_B(\ln Z - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.) \quad (13.12)$$

## 自由能

根据自由能的定义，显然有

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z. \quad (13.13)$$

压强

根据压强与自由能的关系，显然有

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z. \quad (13.14)$$

## 13.4 巨正则系综

### 13.4.1 巨正则系综的概率分布

$$p_{m,n} = \frac{\exp\left(\frac{S_{m,n}}{k_B} - \alpha N_m - \beta E_n\right)}{\Xi} \quad (13.15)$$

### 13.4.2 巨正则系综的配分函数

$$\Xi = \exp\left(\frac{S}{k_B} - \alpha N - \beta E\right). \quad (13.16)$$

### 13.4.3 巨正则系综的热力学量

$$N = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \quad (13.17)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi. \quad (13.18)$$

## 13.5 三种系综的等价性

在热力学极限下，三种系综是等价的

热力学极限是指

然后就以方便程度来选择系综了。

## 第十四章 典型系统

### 14.1 经典理想气体

#### 14.1.1 概率分布

首先，我们选用巨正则系综。

由于经典理想气体需要足够稀薄，我大胆猜测，每个能级  $\epsilon_l$  上只能有一个粒子<sup>1</sup>，因此

$$p_n = \frac{e^{-\alpha N - \beta E_n}}{\Xi}. \quad (14.1)$$

我们还是要讨论玻尔兹曼分布，因此我们要关注每个能级的分布。

$$p_n = \prod_l p_l. \quad (14.2)$$

$$p_l = \frac{e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}}{\Xi_l} \quad (14.3)$$

#### 14.1.2 配分函数

$$\Xi = e^{\frac{S}{k_B} - \alpha N - \beta E}. \quad (14.4)$$

对于具体的计算而言，我们要得到单粒子的配分函数。<sup>2</sup>根据能量的可加性，将配分函数写成单粒子配分函数  $Z_1$ ，应当有

$$Z_1 = e^{-\beta \frac{E}{N}} \quad (14.5)$$

别忘了，具体计算的时候，还是需要求和

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} \quad (14.6)$$

##### 定理 14.1.1: 经典连续性条件

离散可化成连续。

根据经典连续性条件，配分函数可以写成

$$Z_1 = \int \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} d\epsilon_l \quad (14.7)$$

注意， $\omega_l$  是指在  $\epsilon_l$  上的简并度，那么  $d\epsilon_l$  中的简并度有

$$\omega_l d\epsilon_l. \quad (14.8)$$

<sup>1</sup> 耶我的猜想是成立的

<sup>2</sup> 量子气体也是，单粒子配分函数是为了计算具体的方程。

## 14.1.3 态密度

根据量子力学

$$dn_1 \cdots dn_r = \frac{1}{h^r} dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r. \quad (14.9)$$

两边对坐标积分得到

$$d\omega = \frac{V}{h^r} dp_1 \cdots dp_r. \quad (14.10)$$

考虑三维情况，有

$$\omega(p)dp = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \quad (14.11)$$

带入能量与动量的关系  $\epsilon = p^2/2m$ ，可得

$$\omega(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon. \quad (14.12)$$

带入配分函数中，可得

$$Z_1 = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int \epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (14.13)$$

## 14.1.4 热力学量

能量

$$E = N \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_1. \quad (14.14)$$

所有广延量，如果用  $Z_1$  算的，就要乘  $N$ 。

粒子数

既然  $p_l$  是在  $\epsilon_l$  能级上有一个粒子的概率，那么  $\epsilon_l$  能级上粒子的期望就是  $p_l$

## 14.1.5 玻尔兹曼分布

动量分布

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z e^{-\alpha - \beta\epsilon(\mathbf{p})} \quad (14.15)$$

动量模的分布

$$\frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp e^{-\alpha - \beta\epsilon(p)}. \quad (14.16)$$

## 速度分布

## 速率分布

## 14.1.6 压强

首先算粒子逃逸的数.

$$n = \frac{N\lambda^3}{Vh^3} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z e^{-\beta \epsilon} = \frac{1}{4} \quad (14.17)$$

**必考** 用最概然分布推 (最概然的可能性已经接近 100% 了)

## 14.1.7 能均分定理

$$\langle f \rangle = \frac{\sum a_l f_l}{\sum a_l} = \frac{1}{Z} \sum \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} f_l \quad (14.18)$$

平动的配分函数

$$Z_1^t = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (14.19)$$

平动的能量

$$U^t = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (14.20)$$

振动的配分函数

$$Z = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (14.21)$$

振动的能量

$$U^v = -N \partial \beta \ln Z_1^v = N \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \quad (14.22)$$

转动的配分函数,  $\omega_l = 2l + 1$

$$Z = \frac{2I}{\beta \hbar^2} \quad (14.23)$$

转动的能量

$$U^r = N k_B T \quad (14.24)$$

$$c_V^r = N k_B. \quad (14.25)$$

## 14.1.8 经典极限

作为模型, 经典理想气体是始终可以计算的, 但是它并不一定是与事实相符的. 因为实际的是量子的、不可分辨的等等. 我们都知道, 实际的粒子都是量子的, 都应当满足玻色分布或费米分布. 区别在于可分辨性.

当满足经典极限条件时, 玻色分布和费米分布回归到玻尔兹曼分布, 即可分辨性不重要了.

## 定理 14.1.2: 经典极限条件

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1, e^{\alpha} \ll 1 \quad (14.26)$$

什么叫回归玻尔兹曼分布? 其实是玻尔兹曼分布回归到玻色分布和费米分布, 因为后者是正确的! 因此**只有满足经典极限条件, 玻尔兹曼分布才是正确的!**



## 14.2 量子气体

### 14.2.1 玻色子和费米子

首先，最重要的一点是，玻色子和费米子这样的量子粒子与经典粒子不同的是：玻色子和费米子不可分辨，经典粒子可以分辨。

	Fermi	Bose
粒子	电子、质子	光子
特点	每个态只能有一个费米子	每个态可以有多个玻色子
自旋	$\frac{\hbar}{2}$ 的奇数倍	$\frac{\hbar}{2}$ 的偶数倍

### 14.2.2 概率分布

首先算概率分布

$$p_{m,n} = \frac{\exp\left(\frac{S_{m,n}}{k_B} - \alpha N_m - \beta E_n\right)}{\Xi} \quad (14.27)$$

### 14.2.3 配分函数

来计算配分函数

$$\Xi = \sum_m \sum_n e^{-\alpha N_m - \beta E_n} = e^{-\alpha N - \beta E} \quad (14.28)$$

$$\Xi_i = \sum_{\{a_l\}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) \bar{a}_l} \quad (14.29)$$

我们本该以每个微观态  $m, n$  来做累加计算的。但是这有些困难，我们没有足够的知道所有的  $m, n$  的  $N_m, E_n$ ，因此我们用分布来计算。既然我们已知能级  $\epsilon_l$ 。

$$N = \sum_l a_l, \quad E = \sum_l \epsilon_l a_l. \quad (14.30)$$

假如不考虑简并态，即认为一个分布  $\{a_l\}$  对应着一个微观态，那么

$$\Xi = \sum_m \sum_n e^{-\alpha N_m - \beta E_n} = \sum_{\{a_l\}} e^{-\sum_l (\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \sum_{\{a_l\}} \prod_l e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \prod_l \sum_{\{a_l\}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} \quad (14.31)$$

$$\Xi = \prod_l \Xi_l. \quad (14.32)$$

注意，这里面  $\Xi_l$  是每个能级上的配分函数。之所以要求能级上的配分函数，是因为我们要判断能级上有多少例子，即我们所关注的对象是能级。其他地方，比如理想气体和固体的时候，由于我们关注的对象是单个粒子，所以我们把总配分函数分成了单粒子配分函数。

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l. \quad (14.33)$$

这个公式给不出来什么，还是得具体算。

$$\Xi_l = \sum_{\{a_l\}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_l) a_l} = \sum_{a_l=0}^{\infty} \quad (14.34)$$

#### 14.2.4 玻色爱因斯坦凝聚

粒子数不守恒，化学势为零.

### 14.3 固体

用正则系综