

# 统计热力学

## 一. $\mu$ 空间中的玻尔兹曼分布

### 1. $\mu$ 空间相关概念（代表点、配容、分布）

体系的一个微观态在 $\mu$ 空间中对应一个配容，体系的一个宏观态在 $\mu$ 空间对应一个分布。在同一相格中的代表点互换，配容不变，分布不变，对应于体系的宏观状态和微观状态都没有发生改变；而在不同相格中的代表点互换，配容改变，分布不变，对应于体系宏观状态不变但是微观状态发生改变。由此可以看出，体系宏观状态对应的微观状态数是指代：在保持体系原有分布 $\{a_l\}$ 的条件下，在所有不同相格中互换代表点所有可能的数目。

对于任意一个宏观态分布 $\{a_l\}$ ，互相交换 $N$ 个代表点的方式有 $N!$ 种，在同一个相格 $l$ 中互相交换代表点的方式有 $a_l!$ 种，设体系共有 $M$ 个相格，则该分布对应的微观状态数为：

$$W = \frac{N!}{\prod_{l=1}^M a_l!}$$

显然，任意一个代表点进入相格 $l$ 的几率和相格 $l$ 的体积成正比，有：

$$g_l = \frac{\Delta\omega_l}{\omega}$$

因此一个配容出现的概率可以如下计算：

$$P = \prod_l g_l^{a_l} = \prod_l \left( \frac{\Delta\omega_l}{\omega} \right)^{a_l}$$

因此分布 $\{a_l\}$ 出现的概率应为分布对应的配容数和每个配容出现的概率之积：

$$W = \frac{N!}{\prod_{l=1}^M a_l!} \prod_{l=1}^M \left( \frac{\Delta\omega_l}{\omega} \right)^{a_l}$$

### 2. 玻尔兹曼分布的导出+ $\beta$ 的物理含义（从相空间入手）

根据玻尔兹曼的假设，有一个宏观态包含微观数目远大于其它宏观态，可以近似认为这个宏观态就是平衡态。显然，该宏观态对应的分布的概率应当是最大的，即有 $W = \frac{N!}{\prod_{l=1}^M a_l!} \prod_{l=1}^M \left( \frac{\Delta\omega_l}{\omega} \right)^{a_l}$ 取到最大值，为了计算方便，下面将概率取对数后进行运算：

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \frac{N!}{\prod_{l=1}^M a_l!} \prod_{l=1}^M \left( \frac{\Delta\omega_l}{\omega} \right)^{a_l} \\ &= N \ln N - N + \sum_l a_l \ln \frac{\Delta\omega_l}{\omega} - \sum_l a_l \ln a_l + a_l \\ &= N \ln N + \sum_l a_l \ln \frac{\Delta\omega_l}{\omega a_l} = - \sum_l a_l \ln \frac{a_l}{\Delta\omega_l} + \text{const} \end{aligned}$$

要计算 $W$ 的极大值，则由极大值条件和该宏观态的两个约束条件可以得到：

$$\begin{cases} \delta \ln W = - \sum_l \delta a_l (\ln a_l - \ln \Delta\omega_l + 1) = 0 \\ \delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \\ \delta E = \sum_l \delta a_l \varepsilon_l = 0 \end{cases}$$

① -  $(\alpha - 1)$ ② -  $\beta$ ③，得到：

$$\sum_l \delta a_l (\ln a_l - \ln \Delta\omega_l + \alpha + \beta \varepsilon_l) = 0$$

进而解得概率最大的分布即玻尔兹曼分布 $\{a_l\}$ :

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

将该分布形式代回原来的约束条件，可以得到:

$$\begin{aligned} N &= \sum_l a_l = \sum_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \Delta \omega_l = \int e^{-\alpha - \beta \varepsilon} d\omega \\ E &= \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \Delta \omega_l = \int \varepsilon e^{-\alpha - \beta \varepsilon} d\omega \end{aligned}$$

借此引入配分函数 $Z$ 的定义:

$$Z = \int e^{-\beta \varepsilon} d\omega, \alpha = \ln \frac{Z}{N}$$

通过使得统计与经典的自治可以推导出 $\beta = \frac{1}{kT}$ ，在此不作赘述，仅提供一个思路：通过求出三维平动子的配分函数获得三维平动子的动能，然后依据 $PV = \frac{2}{3} E_t$ 求得 $\beta(t) = 1/kT$ 。

### 3.配分函数与各个热力学量的关系

根据配分函数的定义 $Z = \int e^{-\beta \varepsilon} d\omega$ ，可以求得如下热力学量:

$$\left\{ \begin{aligned} U &= \bar{E} = e^{-\alpha} \int \varepsilon e^{-\beta \varepsilon} d\omega = e^{-\alpha} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta \varepsilon} d\omega \right) = \frac{N}{Z} \left( -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ X_i &= -\frac{\partial U}{\partial x_i} = -\sum_l \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} a_l = -e^{-\alpha} \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} e^{-\beta \varepsilon} d\omega = -e^{-\alpha} \left[ -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_i} \int e^{-\beta \varepsilon} d\omega \right] = \frac{N}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x_i} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x_i} \\ P &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\ H &= U + PV = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} - N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ S &= k \ln W = k(\ln C + N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \Delta \omega_l) \\ &= k \ln C + kN \ln N - k \sum_l a_l (-\alpha - \beta \varepsilon_l) = k \ln C + kN \ln N + \alpha Nk + \beta U k = k \ln C + Nk \ln N e^{\alpha} + \beta U k = Nk \ln Z - Nk\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ A &= U - TS = U - S/k\beta = \frac{N}{\beta} \ln Z \\ G &= A + PV = \frac{N}{\beta} \ln Z + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} = \frac{N}{\beta} \left( \ln Z + \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right) \end{aligned} \right.$$

即体系的所有状态都可以由体系的配分函数获得。

### 4\*.由统计理论建立热力学基本方程（熵和配分函数的关系）

## 二.Γ空间中的系综统计理论

### 1.微正则系综

对于微正则系综，其分布函数形式如下:

$$\rho = \begin{cases} c & E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

不难理解，对于NVE系综系统的能量应当为一定值， $\Delta E$ 的引入是考虑到体系不可能绝对孤立所引起的能量上的微小变化。将该分布函数换一种形式表达:

$$\rho = c\delta(E - H)$$

由归一化条件  $\int \rho d\Omega = 1$  可得：

$$\int \rho d\Omega = \int c\delta(E - H)d\Omega = \int c\delta(E - H)\frac{d\Omega}{dE}dE = 1, c = \frac{1}{\Omega'(E)}$$

此处定义了  $\Omega(E) = \int_{H \leq E} d\Omega$ ，接下来以单原子气体分子为例探讨一下  $\Omega(E)$  的性质：

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \int_{H \leq E} d\Omega = \int_{H \leq E} \cdots \int dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= V^N \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE} \cdots \int dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= KV^N (2mE)^{\frac{3N}{2}}\end{aligned}$$

最后一步的积分是由于从约束条件  $\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE$  可以看出该条件对应一个  $3N$  维空间中的球， $3N$  维的球的体积应当与球的半径  $\sqrt{2mE}$  的  $3N$  次方成正比。为了确定比例系数  $K$ ，考察一下配分函数：

$$\begin{aligned}\int e^{-\beta E} d\Omega &= \int e^{-\beta E} \Omega' dE \\ &= 3NmKV^N (2m)^{\frac{3N}{2}-1} \int_0^\infty e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1} dE \\ &= KV^N \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\end{aligned}$$

二者对比一下就可以得到系数  $K$ ，其结果和数学上计算  $3N$  维球体积给出的系数是一致的：

$$K = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

到此我们便给出了微正则系综的分布函数表达式，正则系综巨正则系综的推导都是基于大孤立系统微正则系综分布函数进行的。

## 2. 正则系综

### 1. 正则系综的分布（微正则系综分布给出）

对于正则系综，可以认为力学体系  $S$  和一个大热源  $R$  接触，进行热交换并达到热平衡，组成一个大的孤立体系  $T$ ，对于该孤立体系，显然有：

$$\begin{cases} E_T = E_S + E_R & E_S \ll E_R < E_T \\ \Omega_T = \Omega_S \cdot \Omega_R \end{cases}$$

对于大孤立体系  $T$ ，其分布满足 2.1 中的微正则分布  $\rho_T d\Omega_T$ 。对环境(热源)  $R$  来说，除了满足能量守恒外，应当没有其他的约束条件。因此，体系代表点位于  $d\Omega_S$  的概率  $\rho_S d\Omega_S$  应当是大体系的概率  $\rho_T d\Omega_T$  对于热源一切可能的状态做积分后得到：

$$\begin{aligned}\rho_S d\Omega_S &= \int_R \rho_T d\Omega_T = \int_R \rho_T d\Omega_S \Omega_R \\ &= cd\Omega_S \int_R d\Omega_R \\ &= cd\Omega_S \int_{E_T - E_S \leq E \leq E_T - E_S + \Delta E} d\Omega_R \\ &\equiv cd\Omega_S \Delta\Omega_R\end{aligned}$$

仿照微正则分布可以引入  $\Omega_R(E) = \int_{H \leq E} d\Omega_R$ ，则有：

$$\begin{aligned}\Delta\Omega_R &= \Omega_R(E_T - E_S + \Delta E) - \Omega_R(E_T - E_S) \\ &= \Omega'_R(E_T - E_S) \Delta E\end{aligned}$$

在2.1中我们已经推导出微正则分布中有  $c = \frac{1}{\Omega'_T \Delta E}$ ，和  $\Delta \Omega_R$  的表达式一并代入，可以解得：

$$\rho_S = \frac{\Omega'_R(E_T - E_S)}{\Omega'_T(E_T)}$$

由于级数收敛速度的原因，考虑如下定义并将其运用于  $\rho_S$ ：

$$\begin{aligned}\sigma_R &\equiv \ln \Omega'_R \\ \sigma_R(E_T - E_S) &= \sigma_R(E_T) - \left. \frac{\partial \sigma_R}{\partial E} \right|_{E=E_T} \cdot E_S \\ \rho_S &= \frac{e^{\sigma_R(E_T - E_S)}}{\Omega'_T(E_T)} = \frac{e^{\sigma_R(E_T)}}{\Omega'_T(E_T)} e^{-\left. \frac{\partial \sigma_R}{\partial E} \right|_{E=E_T} \cdot E_S}\end{aligned}$$

由此，可以定义  $\frac{e^{\sigma_R(E_T)}}{\Omega'_T(E_T)} \equiv e^{-\psi}$ ， $\left. \frac{\partial \sigma_R}{\partial E} \right|_{E=E_T} \equiv \beta$ ，由此可得：

$$\rho_S = e^{-\psi - \beta E_S}$$

去掉角标  $S$  后即得到正则系综的分布函数：

$$\rho = e^{-\psi - \beta E}$$

将其代入归一化条件，即  $\int \rho d\Omega = 1$ ：

$$\int e^{-\psi - \beta E} d\Omega = e^{-\psi} \int e^{-\beta E} d\Omega$$

由此仿照玻尔兹曼分布，定义配分函数  $P \equiv \int e^{-\beta E} d\Omega$ ，则有  $\psi = \ln P$  成立，到此我们给出了正则系综的分布以及正则系综的配分函数。

## 2. 正则系综热力学量和配分函数的关系

根据正则系综配分函数的定义  $P = \int e^{-\beta E} d\Omega$ ，可以求得如下热力学量：

$$\left\{ \begin{aligned} U &= \bar{E} = e^{-\psi} \int E e^{-\beta E} d\Omega = e^{-\psi} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta E} d\Omega \right) = \frac{1}{P} \left( -\frac{\partial P}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \ln P}{\partial \beta} \\ X_i &= -\frac{\partial U}{\partial x_i} = -\sum_l \frac{\partial E}{\partial x_i} a_l = -e^{-\psi} \int \frac{\partial E}{\partial x_i} e^{-\beta E} d\Omega = -e^{-\psi} \left[ -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_i} \int e^{-\beta E} d\Omega \right] = \frac{1}{P} \frac{1}{\beta} \frac{\partial P}{\partial x_i} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln P}{\partial x_i} \\ Pressure &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln P}{\partial V} \\ H &= U + PV = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln P}{\partial \ln V} - \frac{\partial \ln P}{\partial \beta} \\ S &= k \ln P - k\beta \frac{\partial \ln P}{\partial \beta} \\ A &= U - TS = U - S/k\beta = \frac{1}{\beta} \ln Z \\ G &= A + PV = \frac{1}{\beta} \ln P + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln P}{\partial \ln V} = \frac{1}{\beta} \left( \ln P + \frac{\partial \ln P}{\partial \ln V} \right) \end{aligned} \right.$$

和玻尔兹曼分布对应的配分函数类似，体系的所有状态都可以由体系的配分函数获得。

## 3. 巨正则系综

### 1. 巨正则系综的分布（微正则系综分布给出）

巨正则系综处理和正则系综类似，可以认为力学体系  $S$  和一个大热源+粒子源  $R$  接触，进行热和物质交换并达到平衡，组成一个大的孤立体系  $T$ ，对于该孤立体系，有：

$$\begin{cases} E_T = E_S + E_R & E_S \ll E_R < E_T \\ N_T = N_S + N_R & N_S \ll N_R < N_T \\ \Omega_T(N_T) = \Omega_S(N_S) \cdot \Omega_R(N_R) \end{cases}$$

显然，相空间 $\Omega$ 的维数是分子数的函数。仿照正则系综中的处理方法：

$$\begin{aligned} \rho_S d\Omega_S(N_S) &= \int_R \rho_T d\Omega_T(N_T) = \int_R \rho_T d\Omega_S(N_S) \Omega_R(N_R) \\ &= c d\Omega_S(N_S) \int_R d\Omega_R(N_R) \\ &= c d\Omega_S(N_S) \int_R d\Omega_R(N_R) \\ &\equiv c d\Omega_S(N_S) \Delta\Omega_R(N_R, E_R) \cdot \frac{N_T!}{N_S! N_R!} \end{aligned}$$

值得注意的是，由于体系和热源粒子源的粒子可以交换，而现在只要求体系有 $N_S$ 个粒子，热源粒子源有 $N_R$ 而不问是哪 $N_S$ 个粒子和哪 $N_R$ 个粒子，这意味着热源粒子源和体系之间的粒子可以相互交换，因此 $\int_R d\Omega_R(N_R)$ 这一积分中一定含有因子 $\frac{N_T!}{N_S! N_R!}$ ，表示粒子之间交换额外产生的配容。余下不含交换的部分则按照正则分布中的方法记作 $\Delta\Omega_R$ ， $\rho_S$ 的表达式为：

$$\rho_S = c \frac{N_T!}{N_S! (N_T - N_S)!} \Delta\Omega_R(N_T - N_S, E_T - E_S)$$

在此处对于 $\frac{\Delta\Omega_R(N_T - N_S, E_T - E_S)}{(N_T - N_S)!}$ 作泰勒展开，同时定义 $\sigma_R(N_T - N_S, E_T - E_S) = \ln \frac{\Delta\Omega_R(N_T - N_S, E_T - E_S)}{(N_T - N_S)!}$ ：

$$\begin{aligned} \sigma_R(N_T - N_S, E_T - E_S) &= \sigma_R(N_T, E_T) - \frac{\partial \sigma_R}{\partial E} \Big|_{E=E_T} E_S - \frac{\partial \sigma_R}{\partial N} \Big|_{N=N_T} N_S \\ &\equiv \sigma_R(N_T, E_T) - \beta E_S - \alpha N_S \end{aligned}$$

将结果代入回 $\rho_S$ 的表达式：

$$\rho_S = \frac{N_T!}{N_S!} c e^{-\sigma_R(N_S, E_S)} e^{-\alpha N - \beta E_S}$$

记 $e^{-\zeta} \equiv N_T! c e^{-\sigma_R(N_S, E_S)}$ ，省略 $\rho_S$ 表达式中的 $S$ 脚标，即获得巨正则分布的分布函数：

$$\rho = \frac{1}{N!} e^{-\zeta - \alpha N - \beta E}$$

在此额外代入 $\beta = \frac{1}{kT}$ ， $\zeta \equiv \frac{\tilde{\Omega}}{kT}$ ， $\alpha = \frac{-\mu}{kT}$ ，则可以将分布函数改写为：

$$\rho = \frac{1}{N!} e^{\frac{\tilde{\Omega} + \mu N - E}{kT}}$$

值得一提的是，这里定义的 $\tilde{\Omega}$ 即为巨正则分布中的巨势。

巨正则分布满足的归一条件是：

$$\sum_{N=0}^{N_T} \int \rho d\Omega \approx \sum_{N=0}^{\infty} \int \rho d\Omega = 1$$

由于体系的粒子数可变，因此归一化条件中不仅要对其 $\Gamma$ 空间进行积分，还需要对体系所有可能的粒子数进行求和。代入 $\rho_S$ 的表达式：

$$\sum_N \frac{e^{-\zeta - \alpha N}}{N!} \int e^{-\beta E} d\Omega = \sum_N \frac{e^{\frac{\tilde{\Omega} + \mu N}{kT}}}{N!} \int e^{-E/kT} d\Omega = 1$$

由此获得巨配分函数 $\Xi$ 的定义：

$$\Xi = e^{\zeta} = e^{-\tilde{\Omega}/kT} = \sum_N \frac{e^{\mu N/kT}}{N!} \int e^{-E/kT} d\Omega$$

$\mu$ 的含义即为化学势，在此不作赘述，重点讨论一下 $\tilde{\Omega}$ 的含义：由1.4中可得对于正则分布，存在：

$$\rho = e^{-\psi - \beta E} = e^{\frac{A-E}{kT}}$$

当巨正则分布对应体系粒子数不变时，巨正则分布应该退化为正则分布，由此可以列式：

$$\rho = \frac{1}{N!} e^{\frac{\tilde{\Omega} + \mu \bar{N} - E}{kT}} = e^{\frac{A-E}{kT}}$$

由于 $\frac{1}{N!}$ 可以通过归一化条件去掉，因此两相对比发现：

$$\tilde{\Omega} + \mu \bar{N} = A = U - TS = G - pV$$

根据化学势的定义， $\mu \bar{N} = G$ ，由此获得 $\tilde{\Omega} = -pV = -kT \ln \Xi$ ，定义为巨势。巨势是以 $(V, T, \mu)$ 为独立变量组的特性函数。一旦巨配分函数确定，巨势便已知，因此巨势代替粒子数不变情况下的特性函数亥姆霍兹自由能，成为粒子数可变系统的特性函数(又称为热力势)。

将巨配分函数扩展到多种粒子体系：

$$\Xi = \sum_{\{N_i\}} \frac{e^{\sum_i N_i \mu_i / kT}}{\prod_i N_i!} \int e^{-E/kT} d\Omega$$

## 2.巨正则系综热力学量和配分函数的关系

根据巨正则系综配分函数的定义 $\Xi = \sum_N \frac{e^{\mu N/kT}}{N!} \int e^{-E/kT} d\Omega$ ，可以求得如下热力学量：

$$\left\{ \begin{array}{l} U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \\ \bar{N}_i = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_i} \\ X_i = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \ln \Xi}{\partial x_i} \\ p = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \\ H = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln V} - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \\ S = k(\ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \sum_i \alpha_i \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_i}) \\ G = \sum_i \mu_i \bar{N}_i \end{array} \right.$$

当然这里也可以从巨势 $\tilde{\Omega} = -kT \ln \Xi$ 出发，在此不赘述。

## 4.相互作用流体的状态方程

### 1.非理想气体状态方程

非理想气体分子系统的能量组成包括平动能，位能以及其他能量：

$$E = K + U + E_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1 \cdots q_{3N}) + E_i$$

则正则系综的配分函数为：

$$\begin{aligned}
P &= \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} dp_1 \cdots dp_{3N} \cdot \int e^{-\beta U} dq_1 \cdots dq_{3N} \cdot \int e^{-E_i/kT} d\Omega_i \\
&= \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot Q \cdot I^N
\end{aligned}$$

其中 $I^N$ 包括了分子内各种形式能量的配分函数，显然总配分函数 $P$ 的第一项和第三项是与体积无关的，有：

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

采取二体位能势 $U = \sum_{i < j} u(r_{ij})$ 计算 $Q$ ：

$$\begin{aligned}
Q &= \int e^{-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})} d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&= \int \prod_{i < j} e^{-\beta u(r_{ij})} d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&= \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}(r_{ij})) d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&= \int (1 + \sum_{i < j} f_{ij}(r_{ij}) + \cdots) d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&\approx \int d\tau_1 \cdots d\tau_N + \int \sum_{i < j} f_{ij}(r_{ij}) d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
&= V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int f_{12}(r_{12}) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int f_{12}(r_{12}) dr_{12} \\
\ln Q &= \ln V^N (1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12}(r_{12}) dr_{12}) \approx N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f_{12}(r_{12}) dr_{12}
\end{aligned}$$

带入到压强的方程中并移项：

$$PV = NkT(1 - \frac{N}{2V} \int f(r) dr) = NkT(1 + \frac{B}{V})$$

对照以后即可得到第二位力系数：

$$\begin{aligned}
B &= -\frac{N}{2} \int f(r) dr = -\frac{N}{2} \iiint (e^{-\beta u(r)} - 1) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= -\frac{N}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) r^2 dr \\
&= -2\pi N \left[ \int_0^{2r_0} (e^{-\beta u(r)} - 1) r^2 dr + \int_{2r_0}^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) r^2 dr \right] \\
&= \frac{16}{3} \pi N r_0^3 - 2\pi N \int_{2r_0}^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1) r^2 dr \\
&\equiv a - \frac{b}{RT}
\end{aligned}$$

将计算所得第二位力系数带回到状态方程当中，有：

$$\begin{aligned}
PV &= RT(1 + \frac{b - a/RT}{V}) \\
&= RT(1 + b/V) - a/V \\
&\approx \frac{RT}{1 - b/V} - a/V
\end{aligned}$$

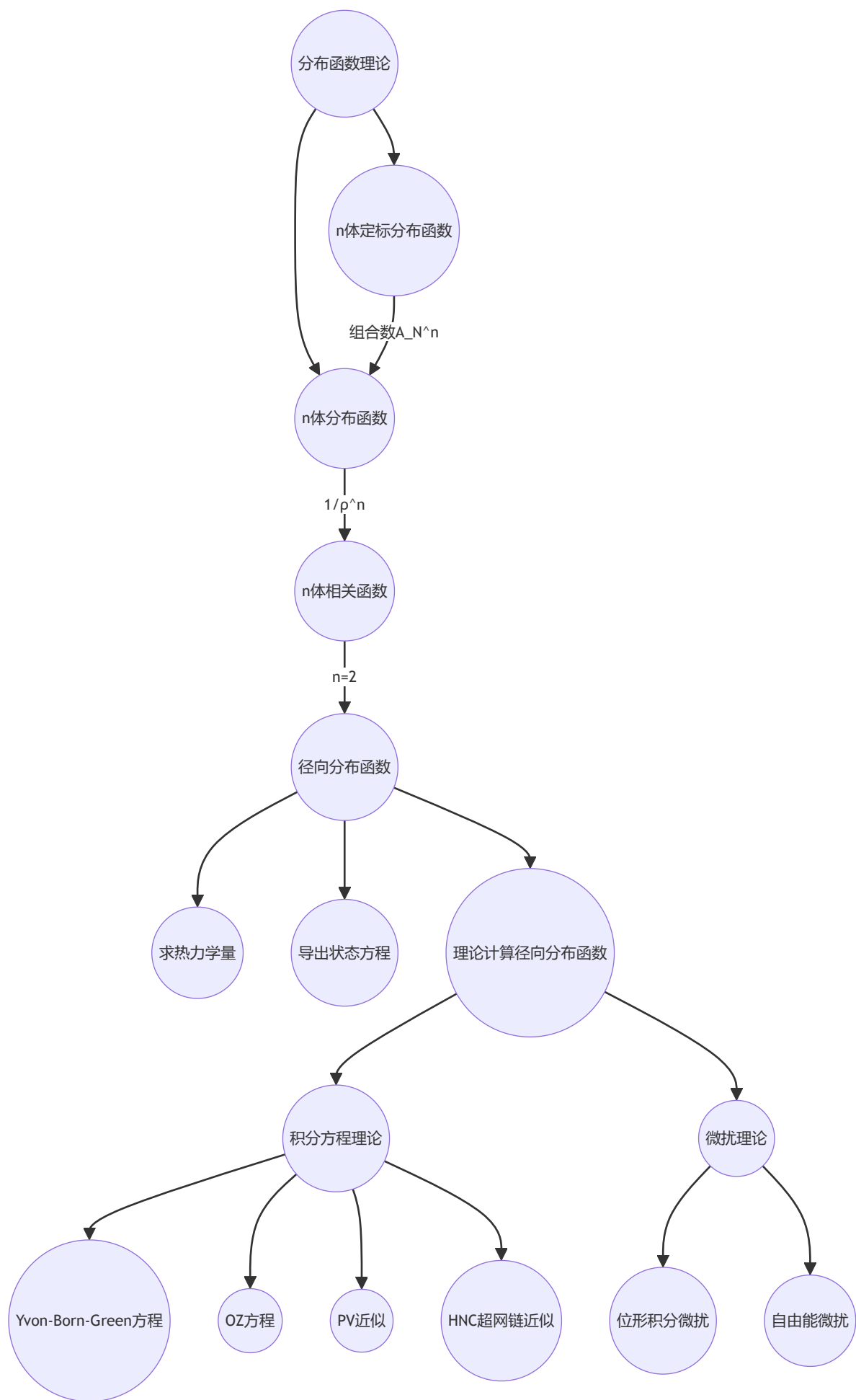
$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

对应状态方程即为范德华方程。

## 2.流体统计理论

这里主要的内容大概如下：





这玩意实在是有点难搞，所以只把大概的框架列在这里了。