热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

期末考点总结

一、基础知识

1.1 温度的含义

相互热平衡的系统具有相同的温度，将上述“第三个系统”的热平衡物理特征量适当标定，即可用于测量温度。

1.2 经典极限的条件

粒子可分辨（定域子）；能级准连续，相邻分立能级能量间隔差很小 $\Delta\varepsilon << kT$ 。

1.3 数学公式

（1）斯特林公式

$$\ln N! = N\left(\ln N - 1\right) \qquad \left(N >> 1\right)$$

（2）定积分公式

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1}e^{-ax^2} = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{\left(2n-1\right)!!}{2^{n+1}}\frac{\sqrt{\pi}}{a^{n+\frac{1}{2}}}$$

（3）$\it\Gamma$ 积分

$$\Gamma\left(\alpha\right) = \int_0^\infty x^{\alpha-1}e^{-x}\mathrm{d}x$$

$$\Gamma\left(\alpha+1\right) = \alpha\Gamma\left(\alpha\right)$$

$$\Gamma\left(1\right) = 1$$

$$\Gamma\left(n+1\right) = n!$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right) = \frac{\left(2n-1\right)!!}{2^n}\sqrt{\pi}$$

（4）完整微分条件

关于 $f\left(x_1, x_2, \cdots, x_n\right)$ 的微分式

$$\mathrm{d}f = M_1\mathrm{d}x_1 + M_2\mathrm{d}x_2 + \cdots + M_n\mathrm{d}x_n$$

是完整微分的充要条件为

$$\left(\frac{\partial M_i}{\partial x_j}\right)_i = \left(\frac{\partial M_j}{\partial x_j}\right)_j \quad 且 \quad M_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_j \quad (i \neq j)$$

（5）涨落

物理量 u 的涨落定义为

$$绝对涨落 \quad \overline{(u-\bar{u})^2} = \overline{u^2} - (\bar{u})^2$$

$$相对涨落 \quad \frac{\overline{(u-\bar{u})^2}}{(\bar{u})^2} = \frac{\overline{u^2}}{(\bar{u})^2} - 1$$

1.4 证明：在体积 V、$\varepsilon \sim \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ 的能量范围内，三维非相对论自由电子的量子态数为

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

其中，$D(\varepsilon)$ 为态密度。

对于三维非相对论自由粒子，在动量间隔 $p_i \sim p_i + \mathrm{d}p_i$、坐标间隔 $q_i \sim q_i + \mathrm{d}q_i$ 内，六维 μ 空间体积元

$$\mathrm{d}w = \mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y\mathrm{d}q_z \tag{1.1}$$

其中的微观状态数为

$$\frac{\mathrm{d}w}{h^3} = \frac{1}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y\mathrm{d}q_z \tag{1.2}$$

对体积求积分，在整个宏观体积 V 中、动量在 $p_i \sim p_i + \mathrm{d}p_i$ 的微观状态数为

$$\int_V \frac{1}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y\mathrm{d}q_z = V\frac{1}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z \tag{1.3}$$

将动量用求坐标变换，

$$\begin{cases} p_x = p\cos\theta\cos\varphi \\ p_y = p\cos\theta\sin\varphi \\ p_z = p\sin\theta \end{cases} \tag{1.4}$$

那么在动量大小 $p \sim p + \mathrm{d}p$ 的微观状态数为

$$\mathrm{d}w = V\frac{1}{h^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} p^2\cos\theta\sin\varphi\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}p = \frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \overset{\text{def}}{=} D(p)\mathrm{d}p \tag{1.5}$$

式中$D(p)$就是态密度，是p动量附近单位动量间隔内的微观状态数

$$D(p)=\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p \tag{1.6}$$

通过变量代换$\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}$，可以得到能量$\varepsilon$附近单位能量间隔内的微观状态数

$$D(\varepsilon)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon \tag{1.7}$$

1.5 已知一维线性谐振子的能量为

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

求在$\varepsilon\sim\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$能量范围内，一维线性谐振子的量子态数。

将一维线性谐振子的能量-动量整理为

$$\frac{p^2}{2m}+\frac{x^2}{\dfrac{2\varepsilon}{m\omega^2}}=1 \tag{1.8}$$

线性谐振子在二维μ空间内的运动方程为椭圆。根据椭圆面积公式，可以得到在μ空间内能量小于等于ε的面积为

$$S=\pi\sqrt{2m\varepsilon}\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}=\frac{2\pi\varepsilon}{\omega} \tag{1.9}$$

由上式微分得到在$\varepsilon\sim\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$能量范围内的$\mu$空间面积

$$\mathrm{d}S=\frac{2\pi}{\omega}\mathrm{d}\varepsilon$$

每个微观状态在二维μ空间中所占体积$h^r=h^1=h$，则在$\varepsilon\sim\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$能量范围内一维线性谐振子的量子态数为

$$D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{\mathrm{d}S}{h}=\frac{2\pi}{h\omega}\mathrm{d}\varepsilon \tag{1.10}$$

1.6 一质点按照$x=\sin(\omega t+\varphi)$的规律振动，若偶然测量其位置，求在$x\sim x+\mathrm{d}x$间隔内发现质点的概率$\mathrm{d}W$。

在质点的一个运动周期内，在同一间隔内出现两次，那么在$\mathrm{d}x$间隔内发现质点的概率

$$\mathrm{d}W=\frac{2\mathrm{d}t}{T}=\frac{\omega\mathrm{d}t}{\pi} \tag{1.11}$$

根据质点运动方程，可得

$$\mathrm{d}x=\omega\cos\left(\omega t+\varphi\right)\mathrm{d}t \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}t=\frac{\mathrm{d}x}{\omega\sqrt{1-x^{2}}} \tag{1.12}$$

代入得到在 $x\sim x+\mathrm{d}x$ 间隔内发现质点的概率

$$\mathrm{d}W=\frac{\mathrm{d}x}{\pi\sqrt{1-x^{2}}} \tag{1.13}$$

二、孤立系

2.1 统计系综的定义

大量结构和所处宏观条件完全相同的、分别以一定概率独立地处于各肯恩微观状态的力学系统的集合称为统计系综。

2.2 统计物理的基本原理

物体系的宏观量是相应微观量的统计平均。

2.3 统计物理的唯一基本假设

等概率假设（微正则系综）。

2.4 微正则系综

等概率假设：孤立系处于平衡态时，系统的各个可能的微观态出现的概率相等。

$$\rho_s = \begin{cases} \dfrac{1}{W}，\ E \le E_s \le E + \Delta E \\ 0，\ E_s < E \text{或} E_s > E + \Delta E \end{cases} \tag{2.1}$$

2.5 热力学定律

（1）热力学第零定律（热平衡定律）

处于热平衡的两系统满足条件

$$\beta\left(\overline{E_1}\right) = \beta\left(\overline{E_2}\right) \tag{2.2}$$

其中，β 定义为

$$\beta(E) = \left(\frac{\partial \ln W(N,V,E)}{\partial E}\right)_{N,V} \tag{2.3}$$

它与热力学温度的关系为

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{2.4}$$

（2）热力学第一定律（能量守恒定律）

物体系经历一宏观过程时，其内能的增量等于它从外界吸收的热量与外界对它所做功之和。

系统与外界接触达到平衡态，经历无限小准静态过程后，其内能的微变化为

$$\mathrm{d}\bar{E} = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W \tag{2.5}$$

式中，系统从外界吸收热量的微观表达式为

$$\mathrm{d}Q = \sum_r E_r \mathrm{d}\rho_r \tag{2.6}$$

若有 n 个位形参量，外界做功的微观表达式为

$$dW = \sum_{i=1}^{n} \bar{Y}_i dy_i \qquad \bar{Y}_i = \sum_r \left(\frac{\partial E_r}{\partial y_i} \right) \rho_r \tag{2.7}$$

对于仅有一个位形参量体积 V 的情形，

$$dE = dQ - pdV \tag{2.8}$$

（3）热力学第二定律（熵增加原理）

孤立系经历的任何过程中，系统的熵永远增加，直至实现平衡态，熵达到极大值。

统计物理熵定义为（玻尔兹曼关系）

$$S = k\ln W \tag{2.9}$$

数学表述为

$$\delta S \geq 0 \tag{2.10}$$

2.6 热力学基本微分式

热力学基本微分式

$$dE = TdS + \sum_i \bar{Y}_i dy_i + \mu dN \tag{2.11}$$

只有一个体积位形参数时，

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \tag{2.12}$$

定质量系统，且只有压缩功时，

$$dE = TdS - pdV \tag{2.13}$$

2.7 克劳修斯不等式

对于与外界接触的系统，有克劳修斯不等式

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \tag{2.14}$$

2.8 热力学函数

（1）内能

$$dE = dQ - pdV \tag{2.15}$$

（2）熵

$$S = k\ln W \tag{2.16}$$

（3）焓

$$H = E + pV \tag{2.17}$$

（4）自由能

$$F = E - TS \tag{2.18}$$

（5）吉布斯自由能

$$G = E + pV - TS = H - TS \tag{2.19}$$

2.9 若一温度为T_1的高温物体向另一温度为T_2的低温物体传递热量Q，用熵增加原理证明这一过程（热传导）是不可逆过程。

将两物体整体视为孤立系，且热源热容很大，传递热量不引起二者温度的明显变化，则高温物体增加的熵

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} \tag{2.20}$$

低温物体增加的熵

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} \tag{2.21}$$

整个孤立系的熵变

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.22}$$

因为温度$T_1 > T_2$，所以熵变化$\Delta S > 0$。根据克劳修斯不等式，孤立系中不可逆过程的熵变大于零，所以该过程是不可逆过程。

2.10 假定物体的初始温度T_1高于热源的温度T_2，有一热机在此物体和热源之间工作。当物体温度降低至T_2，热机从物体共吸收的热量为Q。试用熵增加原理证明，此热机输出的最大功为$W_{\max} = Q - T_2\left(S_1 - S_2\right)$，其中$S_1 - S_2$表示物体熵的减少量。

设物体、热机、热源的熵变分别为ΔS_a，ΔS_b，ΔS_c，且三者组成一个孤立系。由熵增加原理知，系统的总熵增

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_c \geq 0 \tag{2.23}$$

热机工作后初末态相同，因此$\Delta S_b = 0$，物体的熵变表示为

$$\Delta S_a = S_2 - S_1 \tag{2.24}$$

设热机向热源放出的热量为Q'，那么热源的熵变为

$$\Delta S_c = \frac{Q'}{T_2} \tag{2.25}$$

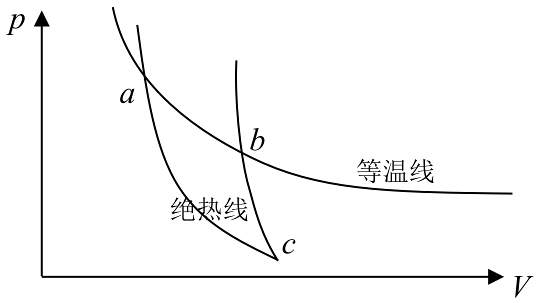
那么热机输出的功为

$$W = Q - Q' = Q - T_2 \Delta S_c = Q - T_2 \left(\Delta S - \Delta S_b - \Delta S_a \right) = Q - T_2 \left(\Delta S - \left(S_1 + S_2 \right) \right) \tag{2.26}$$

由 $\Delta S \geq 0$，可以得到热机输出的最大功

$$W_{\max} = Q - T_2 \left(S_1 - S_2 \right) \tag{2.27}$$

2.11 以 *p-V* 图为例，根据热力学第二定律证明两条绝热线不能相交。



假设两条绝热线可以相交，如上图所示。那么可以由这两条等温线和绝热线所围成的闭合区域构成一个循环，令一可逆热机在该循环上工作。热机由初态 a 出发经历等温膨胀过程到达 b，此过程中热机从热源吸热且对外做功，再由 b 绝热膨胀到达 c，再由 a 绝热压缩过程返回初态 a。整个循环中，热机从单一热源吸热并使之完全变为有功，而不引起其他变化，违背了热力学第二定律的开尔文表述，所以两条绝热线不能相交。

2.12 由微正则分布推导单原子分子理想气体在 $E \sim E + \Delta E$ 内的微观状态数。

考虑宏观体积 V、由 N 个粒子组成的三维单原子分子理想气体，体系总能量为

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{2.28}$$

在能量范围 $E \leq H \leq E + \Delta E$ 内的微观状态数为

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int\limits_{E \leq H \leq E + \Delta E} \mathrm{d}\Omega \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int\limits_{E \leq H \leq E + \Delta E} \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \mathrm{d}q_3 \cdots \mathrm{d}q_{3N} \mathrm{d}p_1 \mathrm{d}p_2 \mathrm{d}p_3 \cdots \mathrm{d}p_{3N} \end{aligned} \tag{2.29}$$

先求在 $H \leq E$ 内的微观状态数。对每一个粒子的广义坐标的积分为体积 V，则

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int\limits_{H \leq E} \mathrm{d}p_1 \mathrm{d}p_2 \mathrm{d}p_3 \cdots \mathrm{d}p_{3N} \tag{2.30}$$

由式(2.28)，在总能量为 $H \leq E$ 时，广义动量满足的关系为

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2mE} \leq 1 \tag{2.31}$$

作变量替换 $p_i = \sqrt{2mE}\, x_i$，那么式(2.30)变化为

$$\Sigma(E)=\frac{V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{N!h^{3N}}\int\limits_{\sum_i x_i^2\le 1}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_{3N} \tag{2.32}$$

令

$$K=\int\limits_{\sum_i x_i^2\le 1}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_3\cdots\mathrm{d}x_{3N} \tag{2.33}$$

为了计算上述 K，用两种方法计算积分：

$$\int\frac{e^{-\beta E}}{h^{3N}N!}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N}$$

（1）代入 $E=\sum_i\frac{p_i^2}{h^{3N}N!}$，得到

$$\begin{aligned}&\int\frac{e^{-\beta\left(\frac{p_1^2}{2m}+\frac{p_2^2}{2m}+\cdots+\frac{p_{3N}^2}{2m}\right)}}{h^{3N}N!}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N}\\&=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\prod_{i=1}^{3N}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta\frac{p_i^2}{2m}}\mathrm{d}p_i\\&=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\end{aligned} \tag{2.34}$$

（2）对式(2.29)求微分得

$$\mathrm{d}\Sigma(E)=\frac{1}{h^{3N}N!}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N} \tag{2.35}$$

代入上面的积分，得到

$$\begin{aligned}&\int\frac{e^{-\beta E}}{h^{3N}N!}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N}\\&=\int\frac{e^{-\beta E}}{h^{3N}N!}\mathrm{d}\Sigma(E)\\&=\int\frac{e^{-\beta E}}{h^{3N}N!}\frac{\mathrm{d}\Sigma(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E\end{aligned} \tag{2.36}$$

再代入式(2.32)，得到

$$\begin{aligned}\int e^{-\beta E}\frac{\mathrm{d}\Sigma(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E&=\int e^{-\beta E}\frac{3N}{2}\frac{V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}-1}}{N!h^{3N}}K\mathrm{d}E\\&=\frac{V^N}{N!h^{3N}}\frac{3N}{2}K(2m)^{\frac{3N}{2}-1}\int e^{-\beta E}E^{\frac{3N}{2}-1}\mathrm{d}E\end{aligned} \tag{2.37}$$

利用公式

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}\mathrm{d}x=\frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

代入求得

$$\begin{aligned}\int e^{-\beta E}\frac{\mathrm{d}\Sigma(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E&=\frac{V^N}{N!h^{3N}}(2m)^{\frac{3N}{2}}\frac{3N}{2}\frac{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}{\beta^{\frac{3}{2}N}}K\\&=\frac{V^N}{N!h^{3N}}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{3}{2}N\right)!K\end{aligned}\tag{2.38}$$

对比(2.34)(2.38)得到

$$K=\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\tag{2.39}$$

将 K 代入(2.32)，那么在能量范围 $H\le E$ 的微观状态数为

$$\Sigma(E)=\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!N!}\tag{2.40}$$

在 $E\le H\le E+\Delta E$ 内的微观状态数，对(2.40)对 E 求导，得到

$$W(E)=\frac{\partial(\Sigma E)}{\partial E}\Delta E=\frac{3N}{2}\frac{\Sigma E}{E}\Delta E\tag{2.41}$$

2.13 N 个频率相同的三维经典谐振子系统的能量为

$$H=\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2q_i^2\right)$$

求系统在能量范围 $E\le H\le E+\Delta E$ 内的微观状态数。

先求系统在能量范围 $H\le E$ 的微观状态数，

$$\Sigma(E)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int_{H\le E}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N}\tag{2.42}$$

在系统能量为 E 时，广义动量与坐标满足关系

$$\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{p_i^2}{2mH}+\frac{q_i^2}{\frac{2H}{m\omega^2}}\right)=1\tag{2.43}$$

作变量代换，令 $p_i=\sqrt{2mE}x_i$，$q_i=\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}x_{3N+i}$，则有

$$
\begin{aligned}
\Sigma(E) &= \frac{1}{N!h^{3N}}(2mE)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{2E}{m\omega^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\int_{\sum_{i=1}^{6N}x_i^2\le 1}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_{6N} \\
&= \frac{2^{3N}E^{3N}}{N!h^{3N}\omega^{3N}}\int_{\sum_{i=1}^{6N}x_i^2\le 1}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_{6N}
\end{aligned}
\tag{2.44}
$$

积分部分是个常数，令其为

$$
K = \int_{\sum_{i=1}^{6N}x_i^2\le 1}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_{6N}
$$

为了计算 K，用两种方法计算积分

$$
I = \frac{1}{N!h^{3N}}\int e^{-\beta E}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N} \tag{2.45}
$$

（1）代入 E 的表达式，

$$
\begin{aligned}
I &= \frac{1}{N!h^{3N}}\int_0^\infty e^{-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m}\right)}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}\int_0^\infty e^{-\beta\left(\frac{q_i^2}{2m\omega^2}\right)}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}}\prod_{i=1}^{3N}\int_0^\infty e^{-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m}\right)}\mathrm{d}p_i\int_0^\infty e^{-\beta\left(\frac{m\omega^2 q_i^2}{2}\right)}\mathrm{d}q_i \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}}\left(\frac{2\pi}{\beta\omega}\right)^{3N}
\end{aligned}
\tag{2.46}
$$

（2）代入 $\Sigma(E)$ 的微分，

$$
\mathrm{d}\Sigma(E) = \frac{1}{N!h^{3N}}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N}
$$

$$
\begin{aligned}
I &= \frac{1}{N!h^{3N}}\int e^{-\beta E}\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_{3N} \\
&= \int e^{-\beta E}\frac{\mathrm{d}\Sigma(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E \\
&= \frac{3N}{N!h^{3N}}\left(\frac{2}{\omega}\right)^{3N}K\int_0^\infty e^{-\beta E}E^{3N-1}\mathrm{d}E
\end{aligned}
\tag{2.47}
$$

利用公式

$$
\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}\mathrm{d}x = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}
$$

继续计算得到

$$\begin{aligned}
I &= \frac{3N}{N!h^{3N}}\left(\frac{2}{\omega}\right)^{3N}\frac{(3N-1)!}{\beta^{3N}}K \\
&= \frac{(3N)!}{N!h^{3N}}\left(\frac{2}{\omega\beta}\right)^{3N}K
\end{aligned} \tag{2.48}$$

对比(2.46)(2.48)，得到 K 的表达式

$$K = \frac{\pi^{3N}}{(3N)!} \tag{2.49}$$

代入式(2.44)，可得到能量范围 $H \le E$ 的微观状态数

$$\Sigma(E) = \frac{2^{3N}E^{3N}}{N!h^{3N}\omega^{3N}}K = \frac{1}{N!h^{3N}(3N)!}\left(\frac{2\pi E}{\omega}\right)^{3N} \tag{2.50}$$

求微分得到能量范围 $E \le H \le E+\Delta E$ 的微观状态数

$$W(E) = \frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E}\Delta E = 3N\frac{\Sigma(E)}{E}\Delta E \tag{2.51}$$

三、封闭系

3.1 由微正则分布推导正则分布，以及封闭系的热力学公式。

（1）推导正则分布

考虑一个包含着封闭系 s 的恒温大热源 r，二者共同构成孤立系。热源在与封闭系交换能量时，引起的温度变化可忽略不计。

设孤立系、热源、封闭系的微观状态数分别为 $W^{(0)}$ 、W_r 、W_s 是能量的函数；能量分别为 $E^{(0)}$ 、E_r 、E_s ，那么 $E^{(0)}$ 为常量，且

$$E^{(0)} = E_r + E_s \tag{3.1}$$

当封闭系处于某个状态 s 时，设其能量为 E_s ，大热源可以处于能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任意状态，设微观状态数为 $W_r\left(E^{(0)} - E_s\right)$ 。那么，在封闭系的状态确定为 s 时，整个孤立系可以有 $W_r\left(E^{(0)} - E_s\right)$ 种状态。根据微正则分布，孤立系处于任一微观状态的概率为 $\rho = \dfrac{1}{W^{(0)}}$ ，那么封闭系处于 s 态的概率为

$$\rho_s = \frac{W_r\left(E^{(0)} - E_s\right)}{W^{(0)}} \tag{3.2}$$

将 W_r 取对数，并在 $E = E^{(0)}$ 处展开，保留至一阶项，

$$\ln W_r\left(E^{(0)} - E_s\right) = \ln W_r\left(E^{(0)}\right) - \left.\frac{\partial \ln W_r\left(E\right)}{\partial E}\right|_{E=E^{(0)}} \cdot E_s \tag{3.3}$$

上式中，$\dfrac{\partial \ln W}{\partial E} = \beta$ 是大热源的 β 参数，只与温度有关。于是

$$W_r\left(E^{(0)} - E_s\right) = W_r\left(E^{(0)}\right) e^{-\beta E_s} \tag{3.4}$$

代入式(3.2)得

$$\rho_s = \frac{W_r\left(E^{(0)}\right)}{W^{(0)}} e^{-\beta E_s} = C \cdot e^{-\beta E_s} \tag{3.5}$$

e 指数前的系数与大热源在能量 $E^{(0)}$ 的微观状态数、孤立系的的全部微观状态数有关，是一个常数，记为 Z。

封闭系处于任意状态 s 的概率 ρ_s 应满足归一化条件，因此

$$\sum_s \rho_s = C \cdot \sum_s e^{-\beta E_s} = 1 \tag{3.6}$$

定义配分函数

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \tag{3.7}$$

根据以上两式，于是可以得到正则分布

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \tag{3.8}$$

若考虑能级简并，设能级 E_l 的简并度为 W_l，则封闭系处于 E_l 能级的概率和配分函数为

$$\rho_l = \frac{1}{Z} W_l e^{-\beta E_l} \qquad Z = \sum_l W_l e^{-\beta E_l} \tag{3.9}$$

（2）封闭系的热力学公式

内能：

$$\bar{E} = \sum_s \rho_s E_s = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{3.10}$$

广义力：

$$\bar{Y}_i = \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial Y_i} \rho_s = -\frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial Y_i} e^{-\beta E_s} = -\sum_s \left(\frac{\partial Z}{\partial E_s} \right)^{-1} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial Y_i} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial Y_i} \tag{3.11}$$

压强：

$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial (-V)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \tag{3.12}$$

熵：首先证明 $\beta\left(\mathrm{d}\bar{E} + p\mathrm{d}V\right)$ 是完整微分，

$$\begin{aligned}
\beta\left(\mathrm{d}\bar{E} + p\mathrm{d}V\right) &= -\beta \mathrm{d}\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) + \beta \cdot \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \mathrm{d}V \\
&= \mathrm{d}\left(-\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \mathrm{d}\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \mathrm{d}V \\
&= \mathrm{d}\left(-\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) + \mathrm{d} \ln Z \\
&= \mathrm{d}\left(-\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + \ln Z \right)
\end{aligned}$$

由 $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ 得到

$$dS = \frac{1}{T}\left(d\bar{E} + pdV\right) = kd\left(-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z + \ln Z\right) \tag{3.13}$$

积分得到

$$S = k\left(-\beta\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} + \ln Z\right) + S_0 \tag{3.14}$$

取常数 $S_0 = 0$，得到熵的宏观和微观表达式

$$S == k\left(\ln Z + \beta\bar{E}\right) = -k\overline{\ln\rho_s} \tag{3.15}$$

3.2 由正则分布推导麦—玻分布

当整个封闭系处于 s 态时，由正则分布得到系统处于该状态的概率

$$\rho_s = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_s} \tag{3.16}$$

设其中的 N 个粒子分别处于 j、k、$l\cdots$ 等单粒子态，则总能量为个单粒子能量之和，

$$\rho_s = \frac{1}{Z}e^{-\beta\left(\varepsilon_{1j}+\varepsilon_{2k}+\varepsilon_{3l}+\cdots\right)} \tag{3.17}$$

单个粒子处于某个 j 状态时，其他粒子可以处于任何状态，所以其处于 j 的概率为

$$p_{1j} = \frac{1}{Z}\sum_k\cdots\sum_l e^{-\beta\left(\varepsilon_{1j}+\varepsilon_{2k}+\cdots+\varepsilon_{Nl}\right)} \tag{3.18}$$

将配分函数 Z 展开，

$$p_{1j} = \frac{\sum_k\cdots\sum_l e^{-\beta\left(\varepsilon_{1j}+\varepsilon_{2k}+\cdots+\varepsilon_{Nl}\right)}}{\sum_j\sum_k\cdots\sum_l e^{-\beta\left(\varepsilon_{1j}+\varepsilon_{2k}+\cdots+\varepsilon_{Nl}\right)}} \tag{3.19}$$

各粒子的状态相互独立，于是上式可化为

$$p_{1j} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_{1j}}\sum_k e^{-\beta\varepsilon_{2k}}\sum_l e^{-\beta\varepsilon_{Nl}}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_{1j}}\sum_k e^{-\beta\varepsilon_{2k}}\cdots\sum_l e^{-\beta\varepsilon_{Nl}}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_{1j}}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_{1j}}} \tag{3.20}$$

定义单粒子的配分函数 z

$$z = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_{1j}} \tag{3.21}$$

p_{1j} 对所有粒子都成立，代入式(3.20)得单粒子占据能级 ε_j 的概率为

$$p_j = \frac{1}{z}e^{-\beta\varepsilon_j} \tag{3.22}$$

对于 N 粒子体系，占据能级 ε_j 的粒子数为

$$f_i = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_j} = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_j} \quad \text{其中} \quad e^{\alpha} = \frac{z}{N} \tag{3.23}$$

若考虑能级简并，能级 ε_l 的简并度为 w_l，那么由以上各式推广可得

$$p_j = \frac{w_l e^{-\beta\varepsilon_l}}{\sum_l w_l e^{-\beta\varepsilon_l}} = \frac{1}{z} w_l e^{-\beta\varepsilon_l} \quad z = \sum_l w_l e^{-\beta\varepsilon_l} \quad f_j = w_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \quad e^{\alpha} = \frac{z}{N} \tag{3.24}$$

3.3 由麦—玻分布推导正则分布

将封闭系视为一个包含在一个大力学系统中的近独立子系统，那么根据麦—玻分布，它处于微观状态 s、对应能量为 E_s 的概率为

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad \text{其中} \quad Z = \sum_s e^{-\beta E_x} \tag{3.25}$$

此式即为正则分布。

3.4 用最概然法导出麦—玻分布

考虑一个总粒子数为 N、总能量为 E 的封闭系，设粒子按能级的分布为 $\{a_l\}$，在能级 ε_l 上的粒子数为 a_l，能级简并度为 w_l。

粒子不可分辨，系统的微观状态数为

$$W = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l w_l^{a_l} \tag{3.26}$$

根据等概率原理，微观状态数 W 最多的分布出现的概率最大，W 最大时

$$\delta W\left(\{a_l\}\right) = 0 \tag{3.27}$$

约束条件

$$\begin{cases} N = \sum_l a_l \\ E = \sum_l \varepsilon_l a_l \end{cases} \tag{3.28}$$

用拉格朗日乘子法确定有约束的变分极值。引入未定乘子 α, β，则相应的变分方程为

$$\delta\left(\ln W - \alpha N - \beta E\right) = 0 \tag{3.29}$$

代入微观状态数(3.26)式，

$$\ln W = \ln N! - \sum_l \ln a_l ! + \sum_l a_l \ln w_l$$

应用斯特林公式，

$$\ln W = N\left(\ln N - 1\right) - \sum_l a_l\left(\ln a_l - 1\right) + \sum_l a_l \ln w_l \tag{3.30}$$

求变分得

$$\begin{aligned}\delta \ln W &= -\sum_l\left(\ln a_l\right)\delta a_l - \sum_l \frac{a_l}{a_l}\delta a_l + \sum_l \delta a_l + \sum_l\left(\ln w_l\right)\delta a_l \\ &= -\sum_l\left(\ln a_l - \ln w_l\right)\delta a_l\end{aligned} \tag{3.31}$$

代入约束条件和(3.31)式至(3.29)式，得到

$$-\sum_l\left(\ln\frac{a_l}{w_l} + \alpha + \beta\varepsilon_l\right)\delta a_l = 0 \tag{3.32}$$

根据变分的任意性，δa_l 的系数应为零，于是得到

$$a_l = w_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \tag{3.33}$$

上式即为麦—玻分布。其中，e^{α} 可以由约束条件 $N = \sum_l a_l$ 确定，

$$N = \sum_l a_l = \sum_l w_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \quad \Rightarrow \quad e^{\alpha} = \frac{z}{N}, \text{其中} z = \sum_l w_l e^{-\beta\varepsilon_l} \tag{3.34}$$

3.5 麦—玻分布的经典极限

若能级准连续（粒子定域条件已包含于麦—玻分布），由麦—玻分布，在能级 ε_l 附近，μ 空间体积元 $\Delta\omega_l$ 内的状态数 $\frac{\Delta\omega_l}{h^r}$ 可视为能级 ε_l 的简并度。所以能级 ε_l 的粒子数为

$$a_l = \frac{\Delta\omega_l}{h^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \tag{3.35}$$

所以

$$N = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\Delta\omega_l}{h^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$$E = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \Delta\omega_l}{h^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

$$z = \sum_l \frac{\Delta\omega_l}{h^r} e^{-\beta\varepsilon_l}$$

在能级准连续时，求和运算可化为积分运算，于是配分函数为

$$z=\frac{1}{h^r}\int e^{-\beta\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega \tag{3.36}$$

按能级的分布为

$$\mathrm{d}N=\frac{1}{h^r}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega \tag{3.37}$$

上式即为经典麦—玻分布。

3.6 麦—玻分布与正则分布的关系

正则分布是封闭系的系综分布，麦—玻分布是其中的单粒子按能级的概率分布。

正则分布与麦—玻分布的配分函数存在关系：

$$Z=z^N$$

正则分布与麦—玻分布的热力学函数关系如下表：

	内能	熵
正则分布	$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$	$S=k\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$
麦—玻分布	$E=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z$	$S=Nk\left(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$

3.7 能均分定理的推导

设单粒子能量$\varepsilon=\varepsilon_p+\varepsilon_q$中，动能项中含有 r 个平方项，

$$\varepsilon_p=\sum_{i=1}^{r}\frac{1}{2}a_ip_i^2 \tag{3.38}$$

其中a_i可能是广义坐标q_i的函数，而与广义动量 p_i无关。势能项中含有r'个平方项，

$$\varepsilon_q=\sum_{i=1}^{r'}\frac{1}{2}b_iq_i^2+\varepsilon_q'\left(q_{r'+1},\cdots,q_{r'}\right) \tag{3.39}$$

计算任意动能平方项的统计平均值。由经典麦—玻分布，处在体积元$\mathrm{d}\omega$中的粒子总数为

$$\mathrm{d}N=\frac{1}{h^r}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega \tag{3.40}$$

那么动能平方项的统计平均为

$$\overline{\frac{1}{2}a_ip_i^2}=\frac{1}{N}\int\cdots\int\frac{1}{2}a_ip_i^2\cdot\frac{1}{h^r}e^{-\alpha-\beta\varepsilon}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_r\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_r \tag{3.41}$$

利用$e^{\alpha}=\frac{z}{N}$，上式写为

$$\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} = \frac{1}{N}\int \frac{1}{2}a_i p_i^2 \cdot e^{-\beta \frac{1}{2}a_i p_i^2} \mathrm{d}p_i \int \cdots \int \frac{N}{zh^r} e^{-\beta\left(\varepsilon - \frac{1}{2}a_i p_i^2\right)} \mathrm{d}p_1 \mathrm{d}p_2 \cdots \mathrm{d}p_{i-1} \mathrm{d}p_{i+1} \cdots \mathrm{d}p_r \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_r \quad (3.42)$$

利用分部积分法，

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}a_i p_i^2 \cdot e^{-\beta \frac{1}{2}a_i p_i^2} \mathrm{d}p_i &= \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{p_i}{2\beta} \mathrm{d}e^{-\beta \frac{1}{2}a_i p_i^2} \\
&= \left[-\frac{p_i}{2\beta} e^{-\beta \frac{1}{2}a_i p_i^2}\right]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2}a_i p_i^2} \mathrm{d}\frac{p_i}{2\beta} \\
&= 0 + \frac{1}{2\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2}a_i p_i^2} \mathrm{d}p_i
\end{aligned}$$

将上式再代入式(3.42)，得到

$$\begin{aligned}
\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} &= \frac{1}{2\beta z}\int e^{-\beta\left(\varepsilon - \frac{1}{2}a_i p_i^2 + \frac{1}{2}a_i p_i^2\right)} \frac{1}{h^r} \mathrm{d}p_1 \mathrm{d}p_2 \cdots \mathrm{d}p_{i-1} \mathrm{d}p_i \mathrm{d}p_{i+1} \cdots \mathrm{d}p_r \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_r \\
&= \frac{1}{2\beta z} z \\
&= \frac{1}{2}kT
\end{aligned} \quad (3.43)$$

证明了动能项中每个平方项的统计平均值为$\frac{1}{2}kT$。同理可证明，势能项中的每个平方项也为$\frac{1}{2}kT$。证明了能均分定理。

3.8 肖特基缺陷

设由 N 个原子组成的固体形成 n 个肖特基缺陷，空位彼此独立，那么共有 $N+n$ 个格点。N 个原子排列在 $N+n$ 个格点上，微观状态数为

$$W = \mathrm{C}_{N+n}^{N} = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (3.44)$$

设原子在晶格内的能量为能量零点，形成一个肖特基缺陷的能量为 ε，那么系统的总能量为

$$E = n\varepsilon \quad (3.45)$$

由玻尔兹曼关系，得到系统熵

$$S = k\ln W = k\left(\ln(N+n)! - \ln n! - \ln N!\right) \quad (3.46)$$

由于 N 和 n 很大，利用斯特林公式，得到

$$\begin{aligned}
S &= k\left[(N+n)\ln(N+n) - (N+n) - (N\ln N - N) - (n\ln n - n)\right] \\
&= k\left[(N+n)\ln(N+n) - N\ln N - n\ln n\right]
\end{aligned} \quad (3.47)$$

在热平衡时，系统具有确定的 T、N、V，肖特基缺陷对体积的影响可忽略不计。由热

力学微分式 $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ 得到

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{\partial S}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial E} = k\left[\ln\left(N+n\right)+1-\ln n-1\right]\cdot\frac{1}{\varepsilon} \tag{3.48}$$

整理得

$$n = \left(N+n\right)e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{3.49}$$

若缺陷数相比原子总数很小，即 $N >> n$，那么上式简化为

$$n = Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{3.50}$$

上式为在温度 T 时肖特基缺陷数量的估计。

3.9 非相对论粒子的能量为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi h}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

式中， $n_x, n_y, n_z = 0, \pm1, \pm2, \cdots$**，根据公式**

$$p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}$$

证明，非相对论粒子的玻尔兹曼系统的物态方程为 $p = \frac{2E}{3V}$**。**

设系统处于边长为 L 的立方体中，那么 $V = L^3$，于是粒子的能量可以写为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(2\pi h\right)^2 V^{-\frac{2}{3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) \tag{3.51}$$

计算可得

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = -\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{2m}\left(2\pi h\right)^2 V^{-\frac{5}{3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) = -\frac{2}{3V}\varepsilon_l \tag{3.52}$$

代入压强公式，得到

$$p = -\sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = -\sum_l -\frac{2}{3V}a_l\varepsilon_l = \frac{2E}{3V} \tag{3.53}$$

所以该粒子系统的物态方程为 $p = \frac{2E}{3V}$。

3.10 系统由 N 个线性谐振子组成，求能量大于等于给定能量 $\varepsilon=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$ 的粒子数。

线性谐振子的能级为

$$\varepsilon=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \tag{3.54}$$

其中 $n=0,1,2,\cdots$。根据麦—玻分布，系统处于能级 ε_l 的粒子数为

$$a_l=e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}=\frac{N}{z}e^{-\beta\varepsilon_l} \tag{3.55}$$

代入能级表达式(3.54)，得到

$$a_l=\frac{N}{z}e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)} \tag{3.56}$$

其中，粒子的配分函数为

$$z=\sum_l e^{-\beta\varepsilon_l}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} \tag{3.57}$$

由(3.56)式，系统中能量大于 $\varepsilon=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$ 的粒子数为

$$N'=\sum_{n=n}^{\infty}e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}=\frac{N}{z}e^{-\beta\hbar n\omega}\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} \tag{3.58}$$

上式中代入 z 的表达式(3.57)，得到系统中能量大于等于 $\varepsilon=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$ 的粒子数

$$N'=\frac{N}{z}e^{-\beta\hbar n\omega}z=e^{-\frac{\hbar n\omega}{kT}} \tag{3.59}$$

3.11 晶体由 N 个原子组成，当原子离开正常位置而占据晶格间隙位置时，晶体中就出现空位和填隙原子。晶体的这种缺陷称为弗伦克尔缺陷。假设正常位置和填隙位置数均为 N，证明由于在晶体中形成 n 个空位和填隙原子而具有的熵等于

$$S=2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

设原子在填隙位置和正常位置的能量差为 u，证明当 $n<<N$ 时，有

$$n\approx Ne^{-\frac{u}{2kT}}$$

晶体中形成 n 个空位和填隙原子的所有可能微观状态数为

$$W = C_N^n C_N^n = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right)^2 \tag{3.60}$$

由玻尔兹曼关系，系统的熵为

$$S = k\ln W = 2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!} = 2k\left[\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)!\right] \tag{3.61}$$

宏观晶体中 N 和 n 都很大，应用斯特林公式，得到

$$\begin{aligned} S &= 2k\left[(N\ln N + N) - (n\ln n + n) - (N-n)\ln(N-n) - (N-n)\right] \\ &= 2k\left[N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n)\right] \end{aligned} \tag{3.62}$$

以原子位于晶格中的能量为能量零点，晶体中出现 n 个缺陷时，总能量为

$$E = nu \tag{3.63}$$

在系统达到平衡态时，系统具有确定的 T、V、N，因缺陷带来的体积变化可忽略不计。由热力学微分式 $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ 得到

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{\partial S}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial E} = 2k\left[-\ln n - 1 - \left(-\ln(N-n) - 1\right)\right]\cdot\frac{1}{u} = 2k\ln\frac{N-n}{n} \tag{3.64}$$

上式整理得

$$n = (N-n)e^{-\frac{u}{2kT}} \tag{3.65}$$

若 $N >> n$，则上式近似为

$$n \approx Ne^{-\frac{u}{2kT}} \tag{3.66}$$

四、均匀物质的热力学性质

4.1 理想气体的配分函数和热力学函数

配分函数	$Z=\frac{V^N}{N!h^{3N}}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}$	
内能	$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$	$E=\frac{3}{2}NkT$
压强	$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z$	$p=\frac{NkT}{V}$
熵	$S=k\left[\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right]$	$S=Nk\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\frac{2\pi mkT}{h^2}+\frac{5}{2}\right]$
自由能	$F=E-TS=-kT\ln Z$	$F=-NkT\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\frac{2\pi mkT}{h^2}+1\right]$
焓	$H=E+pV$	$H=\frac{5}{2}NkT$
吉布斯自由能	$G=H-TS$	$G=-NkT\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]$
定压热容量	$C_p=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$	$C_p=\frac{5}{2}Nk$
定容热容量	$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$	$C_V=\frac{3}{2}Nk$

4.2 麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{4.1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \tag{4.2}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{4.3}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{4.4}$$

4.3 热力学函数

内能：$\mathrm{d}E=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$

自由能：$F=E-TS \qquad \mathrm{d}F=-p\mathrm{d}V-S\mathrm{d}T$

焓：$H=E+pV \qquad \mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$

吉布斯自由能：$G=H-TS=F+pV \qquad \mathrm{d}G=V\mathrm{d}p-S\mathrm{d}T$

4.4 热力学关系

$$\mathrm{d}E=C_VT+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\mathrm{d}V \tag{4.5}$$

$$\mathrm{d}H=C_p\mathrm{d}T+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p \tag{4.6}$$

4.5 常用特性函数

以 S,V 为独立变数时，内能 E 是特性函数；

以 T,V 为独立变数时，自由能 F 是特性函数；

以 T,P 为独立变数时，吉布斯函数 G 是特性函数；

以 T,V 为独立变数时，马休—普朗克函数 $\psi=S-\dfrac{E}{T}$ 是特性函数。

4.6 降温的方法

（1）绝热膨胀

在绝热过程中，系统熵不变，根据温度与压强的关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{4.7}$$

根据麦氏关系 $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 以及 $\mathrm{d}Q=T\mathrm{d}S$，上式可化为

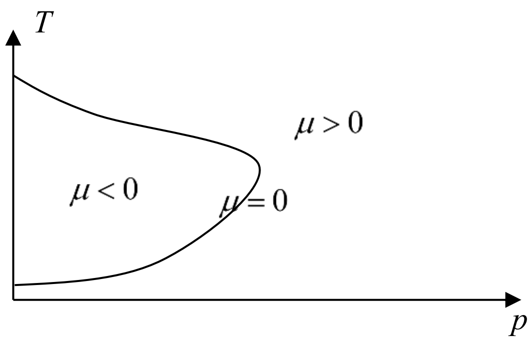
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{TV}{C_p}\left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]=\frac{TV}{C_p}\alpha \tag{4.8}$$

其中 α 为等压膨胀系数，$\alpha>0$，所以 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S>0$。同理，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{Tp}{C_p}\left[\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]=\frac{Tp}{C_V}\beta \tag{4.9}$$

其中 β 为定容压强系数，$\beta>0$，所以 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S>0$，即绝热膨胀可降温。

（2）节流膨胀



如图所示，根据 T-p 图中的焦汤系数 $\mu=0$ 曲线，先使用绝热膨胀将气体降温至反转温度以下，此时 $\mu>0$，使用多孔塞节流膨胀可以使气体进一步降温。

（3）绝热去磁

对于顺磁物质，根据居里定律 $M=C\frac{V}{T}H$，其中 C 为居里系数，H 为磁场强度，则有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S}=\frac{CV\mu_0H}{TC_{p,H}}>0 \tag{4.10}$$

因此在压强不变的条件下，绝热去磁可降温。

4.7 理想气体的物态方程表示形式？

分别以 (T,V) (p,V) (T,p) 为独立变数时，一定量的理想气体物态方程分别为

$$p=\frac{NkT}{V}\quad T=\frac{pV}{Nk}\quad V=\frac{NkT}{p} \tag{4.11}$$

4.8 证明熵 $S(p,H)$ 为特性函数，而物态方程 $V(T,p)$ 不是特性函数。

根据热力学微分式

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p \tag{4.12}$$

移项得到

$$\mathrm{d}S=\frac{1}{T}\mathrm{d}H-\frac{V}{T}\mathrm{d}p \tag{4.13}$$

所以

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \qquad \frac{V}{T}=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H \tag{4.14}$$

由以上两式得

$$V=-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p} \tag{4.15}$$

内能

$$E=H-pV=H+p\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p} \tag{4.16}$$

自由能

$$F=E-TS=H+p\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}-\frac{S}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p} \tag{4.17}$$

吉布斯自由能

$$G=H-TS=H-\frac{S}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p} \tag{4.18}$$

现考虑物态方程$V(T,p)$，先求吉布斯函数最方便。根据吉布斯函数微分式

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p \tag{4.19}$$

若 V 已知，即使在熵函数已知的情况下，也需要通过积分求出吉布斯函数，进而得到其他热力学函数，不能直接由 V 对 T 和 p 的偏导和代数运算关系直接得到其他热力学函数，所以物态方程$V(T,p)$不是热力学函数。

4.9 用$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$表示$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$。

根据定容热容和定压热容的定义以及$\mathrm{d}Q=T\mathrm{d}S$，

$$C_V=\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad C_p=\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_p=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{4.20}$$

由链式法则和复合求导法，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=-\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_V}=-\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}=\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{4.21}$$

4.10 已知范德瓦尔斯气体的物态方程为

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=NkT$$

式中，*a* 和 *b* 为常数，求内能和熵作为温度和体积的函数。

以 T，V 为独立变量时，热力学微分式

$$\mathrm{d}E=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V \tag{4.22}$$

代入 T，V 为独立变量时 S 的全微分式，得到

$$\begin{aligned}\mathrm{d}E&=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\mathrm{d}T+\frac{\partial S}{\partial V}\mathrm{d}V\right)-p\mathrm{d}V\\&=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p\right]\mathrm{d}V\end{aligned} \tag{4.23}$$

同时，以 T，V 为独立变量时 E 的全微分

$$\mathrm{d}E=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V \tag{4.24}$$

对比以上两式，根据定压热容的定义以及 $\mathrm{d}Q=T\mathrm{d}S$ 得到

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=C_V \tag{4.25}$$

由麦氏关系 $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，得到

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p\right]=\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right] \tag{4.26}$$

代入范德瓦尔斯气体的物态方程

$$p=\frac{NkT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \tag{4.27}$$

得到内能的函数

$$
\begin{aligned}
E &= \int C_V \mathrm{d}T + \int \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \mathrm{d}V + E_0 \\
&= \int C_V \mathrm{d}T + \int \left[T\left(\frac{Nk}{V-b}\right) - p \right] \mathrm{d}V + E_0 \\
&= \int C_V \mathrm{d}T + \int \left[T\left(\frac{Nk}{V-b}\right) - \left(\frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) \right] \mathrm{d}V + E_0 \\
E &= \int C_V \mathrm{d}T - \frac{a}{V} + E_0
\end{aligned}
\tag{4.28}
$$

根据热力学微分式，熵为

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \frac{1}{T}\mathrm{d}E + \frac{p}{T}\mathrm{d}V \\
&= \frac{1}{T}\left(C_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \mathrm{d}V \right) + \frac{p}{T}\mathrm{d}V \\
&= \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V
\end{aligned}
\tag{4.29}
$$

代入范德瓦尔斯气体的物态方程，得到熵函数

$$
\begin{aligned}
S &= \int \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V + S_0 \\
&= \int \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \int \frac{Nk}{V-b}\mathrm{d}V + S_0 \\
S &= \int \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + Nk\ln\left(V-b\right) + S_0
\end{aligned}
\tag{4.30}
$$

五、气体的性质

5.1 利用正则分布推导单原子分子理想气体的速率分布，并求出平均速率、均方根速率、最概然速率，以及按动能的分布、能量涨落。

正则分布与麦—玻分布等价。根据经典麦—玻分布，在能级ε_l附近的μ空间体积元$\mathrm{d}\Omega$内的粒子数为

$$\mathrm{d}N=\frac{1}{h^3}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\mathrm{d}\Omega \tag{5.1}$$

单原子分子理想气体中，分子的能量为

$$\varepsilon_l=\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right) \tag{5.2}$$

代入可以得到

$$\begin{aligned}\mathrm{d}N&=\frac{1}{h^3}e^{-\alpha-\frac{1}{2mkT}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}\mathrm{d}\Omega\\&=\frac{1}{h^3}e^{-\alpha-\frac{1}{2mkT}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}\mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y\mathrm{d}q_z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z\end{aligned} \tag{5.3}$$

为了得到按速度的分布，代入动量与速度的关系$p_i=mv_i$，将上式在全体积V内积分，得到

$$\mathrm{d}N=\frac{m^3V}{h^3}e^{-\alpha-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{5.4}$$

使用总粒子数N确定上式中的e^{α}。对全速度空间积分，应得到

$$N=\iiint_\infty\frac{m^3V}{h^3}e^{-\alpha-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z=e^{-\alpha}\frac{m^3V}{h^3}\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{5.5}$$

由此得到

$$e^{-\alpha}=\frac{Nh^3}{m^3V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{5.6}$$

上式代入(5.4)得到麦克斯韦速度分布

$$\mathrm{d}N=N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \tag{5.7}$$

要求得粒子按速率的分布，将速度分量用球坐标变换，

$$\begin{cases} v_x = v\sin\theta\cos\varphi \\ v_y = v\sin\theta\sin\varphi \\ v_z = v\cos\theta \end{cases}$$

代入速度分布式(5.7)，并对方向坐标θ,φ积分，只保留速度大小 v 的微元，得到

$$\begin{aligned} \mathrm{d}N &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}v \\ \mathrm{d}N &= 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \mathrm{d}v \end{aligned} \tag{5.8}$$

此即为麦克斯韦速率分布。于是，粒子处于速率 v 的概率密度为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \mathrm{d}v \tag{5.9}$$

平均速率：

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 v \mathrm{d}v = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{4k^2T^2}{2m^2}\right) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

方均根速率：

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \left[\int_0^{\infty} 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 v^2 \mathrm{d}v\right]^{\frac{1}{2}} = \left[4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8}\sqrt{\pi}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{-\frac{5}{2}}\right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

最概然速率：

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

由速率分布(5.9)，利用动能与速率的关系$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$，代入变换得到

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}N}{N} &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{2\varepsilon}{m}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{m\varepsilon}}\mathrm{d}\varepsilon \\ \frac{\mathrm{d}N}{N} &= 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon \end{aligned} \tag{5.10}$$

此为粒子按能级的概率分布。

能量涨落，首先计算得到

$$\bar{\varepsilon}=\int_0^\infty 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon=\frac{3}{2}kT$$

$$\overline{\varepsilon^2}=\int_0^\infty 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\sqrt{\varepsilon}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon=\frac{15}{4}\left(kT\right)^2$$

那么动能的涨落为

$$\overline{\left(\varepsilon-\bar{\varepsilon}\right)^2}=\overline{\varepsilon^2}-\bar{\varepsilon}^2=\left(\frac{15}{4}-\frac{9}{4}\right)\left(kT\right)^2=\frac{3}{2}\left(kT\right)^2 \tag{5.11}$$

5.2 表面活性物质的分子在液面上做二维运动，可以看做二维理想气体。求在二维理想气体中分子的速度分布和速率分布，并求出平均速率、最概然速率、方均根速率。

根据经典麦—玻分布，二维理想气体中处于能级 ε_l 的粒子数为

$$a_l=\frac{1}{h^2}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\Delta\Omega \tag{5.12}$$

理想气体的能级只有动能，即 $\varepsilon=\frac{1}{2m}\left(v_x^2+v_y^2\right)$，代入上式可得

$$\mathrm{d}N=\frac{1}{h^2}e^{-\alpha-\frac{1}{2mkT}\left(p_x^2+p_y^2\right)}\mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y \tag{5.13}$$

为了求得粒子按速度的分布，对空间坐标在全体积 S 内积分，得到速度空间微元内的粒子数

$$\mathrm{d}N=\frac{S}{h^2}e^{-\alpha-\frac{1}{2mkT}\left(p_x^2+p_y^2\right)}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y \tag{5.14}$$

代入速度与动量的关系 $p_i=mv_i$，得到

$$\mathrm{d}N=\frac{m^2S}{h^2}e^{-\alpha-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2\right)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y \tag{5.15}$$

利用总粒子数 N 确定其中的 e^α。根据上式，总粒子数为

$$N=\iint_\infty\frac{m^2S}{h^2}e^{-\alpha-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2\right)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y=\frac{m^2S}{h^2}e^{-\alpha}\left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\right)^2 \tag{5.16}$$

由此确定

$$e^{-\alpha}=\frac{Nh^2}{2\pi mSkT} \tag{5.17}$$

代入式(5.15)，得到分子的速度分布

$$\mathrm{d}N=\frac{Nm}{2\pi kT}e^{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2\right)}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y \tag{5.18}$$

为了求得速率分布，用极坐标变换

$$\begin{cases} v_x = v\cos\theta \\ v_y = v\sin\theta \end{cases}$$

代入速度分布(5.18)得

$$\mathrm{d}N=\frac{Nm}{2\pi kT}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}v\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}v \tag{5.19}$$

对方向坐标 θ 积分，得到速率在 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 内的概率密度

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=\int_0^{2\pi}\frac{m}{2\pi kT}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}v\mathrm{d}\theta\mathrm{d}v=\frac{m}{kT}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}v\mathrm{d}v \tag{5.20}$$

此为分子的速率分布。

平均速率：

$$\bar{v}=\int_0^{\infty}\frac{m}{kT}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v=\frac{m}{kT}\frac{1}{4}\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}=\sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$

最概然速率：

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{m}{kT}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}v\right)=0 \quad\Rightarrow\quad v_m=\sqrt{\frac{kT}{m}}$$

方均根速率：

$$\overline{v^2}=\left[\int_0^{\infty}\frac{m}{kT}e^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^3\mathrm{d}v\right]^{\frac{1}{2}}=\left[\frac{m}{kT}\frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{5.21}$$

六、开放系

6.1 开放系的巨正则分布

开放系的巨正则分布和巨配分函数为

$$\rho_s=e^{-\varsigma-\alpha N-\beta E_s} \qquad \Xi=e^{\varsigma}=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s} \tag{6.1}$$

对应的经典形式为

$$\rho\left(\vec{p},\vec{q}\right)=\frac{1}{N!h^{Nr}}e^{-\varsigma-\alpha N-\beta E\left(\vec{p},\vec{q}\right)} \tag{6.2}$$

$$\Xi = e^{\varsigma} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(\vec{p},\vec{q})} \mathrm{d}\vec{p}\mathrm{d}\vec{q} \tag{6.3}$$

6.2 巨正则分布的热力学函数

平均粒子数：

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \tag{6.4}$$

内能：

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \tag{6.5}$$

压强：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\beta} \ln \Xi \tag{6.6}$$

熵：

$$S = k\left(\ln \Xi - \alpha \ln \Xi - \beta \ln \Xi\right) = k\left(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta \bar{E}\right) \tag{6.7}$$

特性函数（巨势）：

$$\mathrm{d}\Omega = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - \bar{N}\mathrm{d}\mu \tag{6.8}$$

6.3 多相系平衡条件

热平衡条件：

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} \tag{6.9}$$

力学平衡条件：

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} \tag{6.10}$$

相变平衡条件：

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} = \mu^{\gamma} \tag{6.11}$$

6.4 曲面边界平衡条件

考虑α、β两相，由半径r、表面张力系数σ的界面相分隔，可得两个物质相与一个界面相的平衡条件

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma}$$

曲面边界力学平衡条件

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \frac{2\sigma}{r}$$

相变平衡条件

$$\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}$$

以 α 为液相，p 和 p' 分别表示球面、平面饱和蒸汽压，那么水滴或气泡平衡和增大条件分别为

$$\ln\left(\frac{p'}{p}\right)\geq\frac{2\sigma v^{\alpha}}{kTr}\qquad\ln\left(\frac{p}{p'}\right)\geq\frac{2\sigma v^{\alpha}}{kTr}\tag{6.12}$$

其中 r 为水滴或气泡半径，等号时相平衡，大于号时发生相变，水滴或气泡增大。

6.5 热动平衡条件

在给定的宏观条件下，为了判定系统的某状态是否为稳定的平衡态，设想系统围绕该状态发生各种可能的微变动，根据克劳修斯不等式和热力学微分式，在虚变动中，必有

$$\delta S\geq\frac{\mathrm{d}Q}{T}\quad\Rightarrow\quad\delta E\leq T\delta S-p\delta V\tag{6.13}$$

以及

$$\delta F\leq-S\delta T-p\delta V\tag{6.14}$$

$$\delta H\leq T\delta S-V\delta p\tag{6.15}$$

$$\delta G\leq-S\delta T-V\delta p\tag{6.16}$$

（1）$(E,V)\to S^{\uparrow}$（熵判据）

在 E、V 不变时，由式(6.13)得

$$\delta S\geq0$$

则宏观系统在内能、体积不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时熵最大。

（2）$(T,V)\to F^{\downarrow}$（自由能判据）

在 T、V 不变时，由式(6.14)得

$$\delta F\leq0$$

则宏观系统在温度、体积不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时自由能最小。

（3）$(T,p)\to G^{\downarrow}$（吉布斯函数判据）

在 T、p 不变时，由式(6.16)得

$$\delta G\leq0$$

则宏观系统在体积、压强不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时吉布斯函数最小。

（4）$(S,V)\to E^{\downarrow}$

在 S、V 不变时，由式(6.13)得

$$\delta E\leq0$$

则宏观系统在熵、体积不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时内能最小。

（5）$\left(p,S\right)\to H^{\downarrow}$

在 p、S 不变时，由式(6.15)得

$$\delta H\le 0$$

则宏观系统在压强、熵不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时焓最小。

（6）$\left(H,p\right)\to S^{\uparrow}$

在 H、p 不变时，由式(6.15)得

$$\delta S\ge 0$$

则宏观系统在焓、压强不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时熵最大。

（7）$\left(F,V\right)\to T^{\downarrow}$

在 F、V 不变时，由式(6.14)得

$$\delta T\le 0$$

则宏观系统在自由能、体积不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时温度最低。

（8）$\left(G,p\right)\to T^{\downarrow}$

在 G、p 不变时，由式(6.16)得

$$\delta T\le 0$$

则宏观系统在吉布斯函数、压强不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时温度最低。

（9）$\left(E,S\right)\to V^{\downarrow}$

在 E、S 不变时，由式(6.13)得

$$\delta V\le 0$$

则宏观系统在内能、熵不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时体积最小。

（10）$\left(F,T\right)\to V^{\downarrow}$

在 F、T 不变时，由式(6.14)得

$$\delta V\le 0$$

则宏观系统在自由能、温度不变的情况下，对于各种可能的变动，平衡态时体积最小。

6.6 热力学第三定律

（1）能斯特定理：温度趋于零时体系的熵趋于与其他参量无关的值。

$$\lim_{T\to 0}\left(\Delta S\right)_T=0 \tag{6.17}$$

（2）热力学第三定律：任何有限步骤都不可能将热力学体系的温度降至绝对零度。能斯特定理与绝对零度不可达定理等价。

七、量子统计法

7.1 费米分布、玻色分布、玻尔兹曼分布

由巨正则分布，可以得到在能级 ε_l 上的平均粒子数为

$$\bar{a}_l = -\frac{\partial \varsigma_l}{\partial \alpha} \tag{7.1}$$

其中

$$e^{\varsigma_l} = \sum_{a_l=0}^{\infty}\left[W_l e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l}\right] \tag{7.2}$$

（1）微观状态数

对于玻色子系，不受泡利不相容原理限制。设能级 ε_l 的简并度为 ω_l，包含 a_l 个粒子，那么这 a_l 个粒子在能级 ε_l 上的可能的排列总数为

$$W_l = \mathrm{C}_{a_l+\omega_l-1}^{a_l} = \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} \tag{7.3}$$

整个体系在状态 s，对应分布 $\{a_l\}$ 所包含的全部微观状态数为

$$W_B = \prod_l W_l = \prod_l \mathrm{C}_{a_l+\omega_l-1}^{a_l} \tag{7.4}$$

对于费米子系，受到泡利不相容原理限制。设能级 ε_l 的简并度为 ω_l，包含 a_l 个粒子，那么这 a_l 个粒子在能级 ε_l 上的可能的排列总数为

$$W_l = \mathrm{C}_{\omega_l}^{a_l} = \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \tag{7.5}$$

整个体系在状态 s，对应分布 $\{a_l\}$ 所包含的全部微观状态数为

$$W_F = \prod_l W_l = \prod_l \mathrm{C}_{\omega_l}^{a_l} \tag{7.6}$$

对于定域子系（玻尔兹曼系统），设能级 ε_l 包含 a_l 个粒子，可能的排列总数为

$$W_l = \omega_l^{a_l} \tag{7.7}$$

整个体系的微观状态数为

$$W_M = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \tag{7.8}$$

（2）量子统计分布

玻色子系：能级配分函数为

$$e^{\varsigma_l} = \sum_{a_l=0}^{\infty} \mathrm{C}_{\omega_l + a_l - 1}^{a_l} e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_l) a_l} \tag{7.9}$$

由二项展开公式

$$(1-x)^{-m} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{C}_{m+n-1}^{n} x^n$$

代入(7.9)得

$$e^{\varsigma_l} = \left(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}\right)^{-\omega_l} \tag{7.10}$$

费米子系：能级配分函数为

$$e^{\varsigma_l} = \sum_{a_l=0}^{\infty} \mathrm{C}_{\omega_l}^{a_l} e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_l) a_l} \tag{7.11}$$

由二项展开公式

$$(1+x)^{m} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{C}_{m}^{n} x^n \tag{7.12}$$

代入(7.11)得

$$e^{\varsigma_l} = \left(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}\right)^{\omega_l} \tag{7.13}$$

（3）粒子数分布

将玻色子系、费米子系的能级配分函数(7.10)、(7.13)代入能级平均粒子数公式(7.1)，得到

$$\text{玻色分布：}\quad \overline{a}_l = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[-\omega_l \ln\left(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}\right)\right] = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} - 1} \tag{7.14}$$

$$\text{费米分布：}\quad \overline{a}_l = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\left(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l}\right)^{\omega_l}\right] = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} + 1} \tag{7.15}$$

若能级上的粒子数较能级简并度小得多 $a_l << \omega_l$，$e^{\alpha} >> 1$，以上两式近似为麦克斯韦—玻尔兹曼分布：

$$\text{麦玻分布：}\quad \overline{a}_l = \omega_l e^{\alpha + \beta\varepsilon_l} \tag{7.16}$$

因此，玻色分布、费米分布的在粒子定域极限下，都趋于麦—玻分布。

7.2 热力学函数

将两种量子统计分布记为

$$\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} \qquad \begin{cases} - & \text{玻色分布} \\ + & \text{费米分布} \end{cases} \tag{7.17}$$

平均粒子数

$$\bar{N} = -\frac{\partial \varsigma}{\partial \alpha} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} \tag{7.18}$$

内能

$$\bar{E} = -\frac{\partial \varsigma}{\partial \beta} = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} \tag{7.19}$$

压强

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \varsigma}{\partial V} = \sum_l \left(-\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V}\right) a_l = -\sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \mp 1} \tag{7.20}$$