

热力学与统计力学·笔记·第二版

贺迎秋

2024 年 3 月 8 日

前言

2024 届本科生，毕业于浙江工业大学，理学院，专业光电信息科学与工程，个人主页heyinqiu.github.io。笔记的第一版于大二下学年完成，第二版于大四上学年重新学习并修补。笔记主要参考材料《热力学与统计物理学（第二版林宗涵）》的第 1~3, 6~9 章，学习视频参考：Bilibili-UP 主“哦哟哟团”[热力学与统计力学](#)。笔记前三章为热力学部分，简单介绍了相变，重点再后面章节统计部分三个分布的概念，简单介绍了系综。内容入门，用于考试等。每次学习的时候都会不断完善。如有错误，敬请指正。

联系方式：he.yingqiu@hotmail.com

贺迎秋

浙江工业大学屏峰校区图书馆

2023.12.02

目录

第一章 热力学的基本概念与基本规律	1
1.1 平衡状态及其描述	1
1.2 温度和物态方程	1
1.2.1 热平衡定律和温度	1
1.2.2 物态方程	2
1.3 功	2
1.4 热力学第一定律	3
1.5 热容和焓	3
1.6 理想气体的性质	3
1.6.1 内能与焓	4
1.6.2 准静态绝热过程的过程方程	4
1.7 理想气体的卡诺循环	4
1.8 热力学第二定律	5
1.9 热力学第二定律的数学表述——熵	5
1.9.1 卡诺定理	5
1.9.2 第二定律的数学表述——熵	5
1.10 熵增加原理	6
1.11 最大功	7
1.12 自由能与吉布斯函数	7
第二章 均匀系的平衡性质	9
2.1 麦克斯韦关系	9
2.2 热辐射的热力学理论	9
2.3 理想气体的热力学函数	10
2.4 基本热力学函数的确定	11
2.5 特性函数（或热力学势）	11
第三章 相变的热力学理论	12
3.1 热平衡判据	12
3.2 粒子数可变系统	13
3.3 热动平衡条件	13
3.4 平衡的稳定条件	14
3.5 单元系的复相平衡	15
3.6 相变的分类	16
3.7 朗道二级相变理论	16

第四章	近独立子系统组成的系统	17
4.1	微观状态的经典描述	17
4.2	微观状态的量子描述	17
4.3	三个系统的微观状态数	17
4.4	最概然分布	18
4.5	平衡态统计理论基本假设：等几率原理	19
第五章	玻尔兹曼统计	20
5.1	配分函数	20
5.2	热力学量的统计表达	20
5.3	能量均分定理	22
5.4	热辐射的普朗克理论	23
5.5	固体的热容	23
5.5.1	谐振相互作用的经典粒子	23
5.5.2	爱因斯坦的量子理论	24
5.5.3	德拜理论	24
5.6	麦克斯韦速度分布律	25
第六章	玻色统计和费米统计	27
6.1	热力学量的统计表达式	27
6.2	非简并条件	28
6.3	非简并理想气体和热力学函数和热容	29
6.4	弱简并理想气体	30
6.5	玻色-爱因斯坦凝聚（强简并理想玻色气体）	32
6.6	光子气体	32
6.7	金属中的自由电子气（强简并理想费米气体）	33
第七章	系综理论	34
7.1	相空间刘维尔定理	34
7.2	微正则系综	34
7.3	正则系统	35
7.4	实际气体的物态方程举例	36
7.5	巨正则系综	36
第八章	相变和临变现象的统计理论简介	38
8.1	Ising 模型	38
8.2	平均场近似	38
第九章	补充（其他）	40
9.1	吉布斯统计及其和玻尔兹曼统计的联系	42
9.2	经典统计的量子修正——固体热容	44

第一章 热力学的基本概念与基本规律

1.1 平衡状态及其描述

热力学系统常用术语：

- 绝热壁与导热壁：绝热壁不允许它两边的物体发生任何形式的热交换；反之，导热壁
- 刚性壁：不允许物体发生位移
- 热接触：分开的物体只允许传热
- 孤立系：系统由绝热且刚性的壁与环境分开，不发生任何能量与物质交换（绝热，刚性）
- 闭系与开系：是否发生物质交换，都可发生能量交换
- 平衡态：在没有外界影响的条件下，物体各部分的性质长时间不发生变化

对平衡态的描述：

- 弛豫时间：保持不变的外部条件，系统趋于平衡态所经过的时间
- 状态变量：几何变量 (V, A, L)、力学变量 (p, σ, \mathcal{F})、电磁变量 ($\vec{\mathcal{E}}, \vec{\mathcal{P}}, \vec{\mathcal{H}}, \vec{\mathcal{M}}$)、化学变量（摩尔数）
- 态函数（由状态变量决定）：温度、内能、焓、熵，自由能
对于均匀系（物体的各部分的性质完全相同），又分为
 - 广延量（与系统的总质量成正比）：体积、内能、熵、热容
 - 强度量（物质的内在性质）：压强、温度、比热

1.2 温度和物态方程

1.2.1 热平衡定律和温度

热平衡定律（热力学第零定律）：若物体 A 分别与物体 B 和 C 处于热平衡，那么如果让 B 与 C 热接触，它们一定也处于热平衡

温度：

- 定义：互为热平衡的物体必存在一个属于物体本身内在性质的物理量
- 基本性质：一切互为热平衡的物体的温度相等
- 数值：热力学温标（绝对温标， T ），单位 K

1.2.2 物态方程

1. 物态方程：温度与独立状态变量之间的函数关系

$$T = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \text{或} \quad g(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0$$

2. 与物态方程有关的物理量考虑 $p - V - T$ 系统（包括气体、液体及各向同性固体）

- 膨胀系数 / 压强系数 / 等温压缩系数

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

- 关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \kappa_T \beta \cdot p$$

证明： $dg = \frac{\partial g}{\partial x_i} dx = 0, x_i = p, V, T$. 当某一 $dx_i = 0$...

3. 实例

- 理想气体物态方程：

$$pV = NRT$$

- N ：气体摩尔数 T ：气体温度 R ：摩尔气体常数
- 实际气体在压强趋于零时的极限
- 阿伏伽德罗定律：在相同的温度与压强下，相等的体积所含各种气体的摩尔数相等

- 范德瓦尔斯气体

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NRT$$

- $\frac{N^2 a}{V^2}$ ：代表分子之间的吸引力所引起的修正
- Nb ：分子之间的排斥力所引起的修正

1.3 功

准静态过程的功

准静态过程：进行时每一步系统都处于平衡态

- $\frac{\tau}{\Delta t} \rightarrow 0$, τ ：弛豫时间, Δt ：外界变化的特征时间

可逆过程：每一步都可在相反方向进行而不引起外界其他变化

- 等温压缩理想气体，绝热压缩理想气体，加热理想气体使之等压膨胀

外界对系统所作的微功：（对于流体体积变化过程）

$$dW = -pdV$$

- d 变分，对过程量使用
- 系统对外界做的功： $dW' = -dW$
- $dV < 0$ ，外界对系统做正功
- 广义表达： $dW = Y_i dy_i$

特殊非准静态的功

- 等容过程: $W = 0$
- 等压过程: $W = -p\Delta V$

1.4 热力学第一定律

1. 能量具有各种不同的形式
2. 可能从一种形式转化为另一种形式
3. 能量在转化和传递的过程中数值不变

内能 U 的定义:

$$U_f - U_i = W_a$$

- U_f : 终态内能 U_i : 初态内能 W_a : 绝热过程的功值
- 绝热过程: 没有热传递系统状态的改变只能通过对系统做功 ($dQ = 0$)

热量 Q 的定义:

$$Q = U_f - U_i - W$$

- 系统从外界所吸收的热量
- 对无穷小变化过程:

$$\boxed{dU = dQ + dW}$$

系统内能的增加等于系统从外界吸热的热量与外界对系统所作的功之和

1.5 热容和焓

热容的定义:

$$C_y \equiv \frac{dQ_y}{dT}$$

由 $dQ_y = dU + pdV$, 得

- 定容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- 定压热容

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

焓的定义:

$$H \equiv U + pV$$

- 性质: 在等压过程中物体从外界吸收的热量等于物体焓的增加值, 即等压下 $dQ = dH$ 。(等容下: $dQ = dU$)

1.6 理想气体的性质

以下只讨论理想气体的 $p - V - T$ 系统

1.6.1 内能与焓

由两条独立性质 $pV = NRT$ 和 $U = U(T)$, 可得

$$H = U(T) + NRT = H(T) \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} C_V &= \frac{dU}{dT} \\ C_p &= \frac{dH}{dT} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad C_p - C_V = NR$$

定义 γ :

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \gamma(T) \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_V = \frac{NR}{\gamma-1} \quad C_p = \gamma \frac{NR}{\gamma-1}}$$

于是

$$\begin{aligned} U(T) &= \int C_V(T) dT + U_0 \\ H(T) &= \int C_p(T) dT + H_0 \end{aligned}$$

1.6.2 准静态绝热过程的过程方程

* 过程方程: 指准静态过程中独立状态变量之间所满足的函数关系

以 $p-V$ 构成的状态空间中, 过程方程为 $p = p(V)$, 考虑绝热过程

$$dQ = C_V dT + p dV = \frac{d(pV)}{p dV} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

- 若温度变化不大, γ 近似常数, 有

$$pV^\gamma = C \quad TV^{\gamma-1} = C' \quad T^{-\gamma} p^{\gamma-1} = C''$$

- γ 可由声速测得

1.7 理想气体的卡诺循环

循环过程

1. 等温膨胀: 维持 T_1 (高温) 不变, $V_1 \rightarrow V_2 (V_2 > V_1)$
2. 绝热膨胀: $(T_1, V_2) \rightarrow (T_2, V_3) (T_2 < T_1; V_3 > V_2)$
3. 等温压缩: 维持 T_2 (低温) 不变, $V_3 \rightarrow V_4 (V_3 > V_4)$
4. 绝热压缩回到原态: $(T_2, V_4) \rightarrow (T_1, V_1) (T_2 < T_1; V_4 > V_1)$

$$\oint dU = 0 \quad \Rightarrow \quad W' = Q_1 + Q_2$$

- $Q_1 > 0$, 等温膨胀向大热源吸热
- $Q_2 < 0$, 等温压缩向大冷源放热

热机效率 η

$$\eta \equiv \frac{W'}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

- 对于理想气体:

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

证明.

$$\begin{aligned} \text{由等温过程: } Q_1 &= NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} & Q_2 &= -NRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \\ \text{由绝热过程: } T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} & T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned}$$

□

- 卡诺致冷机的制冷系数：（从大冷源吸热，大热源放热）

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

1.8 热力学第二定律

经典描述（两者等价）

- 开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功而不产生其他影响
- 克劳修斯表述：不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响
- 等价证明：假想实验

热现象的不可逆性

- 自然界一切热现象都是不可逆的；
- 不可逆过程所产生的后果，无论用任何方法，都不可能完全恢复原状而不引起其他变化

1.9 热力学第二定律的数学表述——熵

1.9.1 卡诺定理

1. 卡诺定理：所有工作于两个一定温度之间的热机，以可逆机的效率最大
设 A 为可逆机，则

$$\eta_A \geq \eta_B$$

- 所有工作与两个一定温度之间的可逆热机，其效率相等
- $\eta_A = \eta_B \Rightarrow A, B$ 均为可逆机
- $\eta_A > \eta_B \Rightarrow A$ 为可逆机， B 为不可逆机

2. 克劳修斯不等式

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

物理意义：“=”表示系统经历可逆循环过程，“<”表示发生了功变热的不可逆过程

1.9.2 第二定律的数学表述——熵

1. 可逆过程：

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_R}{T}$$

- dQ_R ：代表微小可逆过程中所吸收的微热量
- 定义了熵， $S_0 \equiv S(P_0)$ 表示 P_0 态的熵，单位 J/K
- T ：既是热源温度，也是系统温度

- 初态 P_0 和终态 P 是平衡态

2. 不可逆过程:

$$S - S_0 > \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_I}{T}$$

- dQ_I : 代表微小不可逆过程中从热源所吸收的微热量
- T : 只代表热源温度
- 初态和终态是平衡态, 则 $S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_R}{T}$
- 初态和终态是非平衡态且满足局域平衡近似, 则 $S - S_0 = \Sigma_{\alpha} \int_{(P_0^{\alpha})}^{(P^{\alpha})} \frac{dQ_R^{\alpha}}{T^{\alpha}}$

两个过程合表达:

$$\Delta S = S - S_0 \geq \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

熵的性质

1. 熵是系统的态函数, 是状态量
2. 熵是广延量, 具有可加性
3. 吸热与熵之间的关系

$$\boxed{dQ = TdS} \quad \text{or} \quad Q = \int_1^2 TdS \quad (\text{有限可逆过程})$$

- 对可逆绝热过程——等熵

$$dQ = 0 \Rightarrow dS = 0$$

- 卡诺热机效率, 等温熵变过程 $\Delta S_1 = S_2 - S_1, \Delta S_2 = S_4 - S_3, S_2 = S_3, S_4 = S_1 \Rightarrow$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \Delta S_1 + T_2 \Delta S_2}{T_1 \Delta S_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

4. 热力学基本微分方程 ($p - V - T$ 系统, 只有膨胀功)

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

概括了热一律与热二律对可逆过程的结果

1.10 熵增加原理

对绝热过程:

$$\Delta S \geq 0$$

- 系统的熵在绝热系统中永不减少 (在可逆绝热过程中不变, 在不可逆过程中增加)
- 孤立系的熵永不减小

不可逆过程熵变的例子

理想气体的自由膨胀：（孤立系的不可逆过程）刚性、绝热壁、初终平衡态、体积由 V_1 变为 V_2

1. 通过可逆路径计算熵，选取可逆等温过程时：

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T}$$

2. 做功转化为热量传递给自己：（没有热能变化）

$$Q = \Delta U - W = -W = NRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \Delta S = NR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

1.11 最大功

1. 初、终态给定

$$dW' = dQ - dU \leq T_e dS - dU \Rightarrow dW'_{\max} = dW_R = T dS - dU$$

- T_e ：热源、系统； $T = T_e$ ：系统

2. 初态一定，终态不同

最大功定理：过程输出的功为最大

1.12 自由能与吉布斯函数

自由能

考虑等温过程：（ $T_1 = T_2 = T$ ）

$$\begin{cases} T\Delta S \geq Q \\ Q = \Delta U - W \end{cases} \Rightarrow (U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1) \leq W$$

定义：

$$F \equiv U - TS$$

性质：

1. 态函数、广延量
2. 等温过程系统对外做的功满足： $W' \leq -\Delta F$ ；可逆等温过程： $W'_{\max} = -\Delta F$
3. 等温等容过程： $\Delta F \leq 0$ ；在没有其他形式的功的情况下，由 $\Delta F < 0$ 判断不可逆过程的方向
4. 热力学基本微分方程

$$\boxed{dF = -SdT - pdV}$$

* 等温过程自由能永不增加

吉布斯函数

考虑等温、等压过程： $p_1 = p_2 = p$ （ W_1 为其他形式的功，非膨胀功）

$$\begin{cases} \Delta F \leq W \\ W = W_1 - p\Delta V \end{cases} \Rightarrow (F_2 + p_2 V_2) - (F_1 + p_1 V_1) \leq W_1$$

定义：

$$G \equiv F + pV = U - TS + pV$$

性质：

1. 态函数、广延量
2. $W'_1 \leq -\Delta G$; $W'_{\max} = -\Delta G$
3. $W'_1 = 0$ 时，等温等压过程： $\Delta G \leq 0$ ；由 $\Delta G < 0$ 判断不可逆过程的方向
4. 热力学基本微分方程

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp}$$

* 等温等压过程吉布斯函数永不增加

第二章 均匀系的平衡性质

考虑 $p - V - T$ 系统

2.1 麦克斯韦关系

基本微分方程的等价形式	自然变量	麦克斯韦关系
$dU = TdS - pdV$	(S, V)	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$d(U + pV) = dH = TdS + Vdp$	(S, p)	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$d(U - TS) = dF = -SdT - pdV$	(T, V)	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$d(U - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp$	(T, p)	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

- 以自然变量为独立变量的热力学基本微分方程的直接结果
- 彼此之间不独立
- 证明：全微分的二阶微商与次序无关

简单应用

1. $C_p - C_V = ?$

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

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \boxed{TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}}$$

2. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ?$

$$dU = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = \boxed{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$

* 对理想气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，表明内能与体积无关，即 $U = U(T)$

2.2 热辐射的热力学理论

* 从热力学的观点看，热辐射是一种特殊的 $p - V - T$ 系统

- 内能密度 $u = \frac{U}{V} = u(T)$
- $u(\nu)$ 是频率 ν 到 $d\nu$ 范围内的能量密度

辐射压强与能量密度的关系

电磁场协强张量:

$$\begin{cases} P_{xx} = \frac{1}{8\pi}(\mathcal{E}_x^2 + \mathcal{E}_y^2 + \mathcal{E}_z^2) + \frac{1}{8\pi}(\mathcal{H}_x^2 + \mathcal{H}_y^2 + \mathcal{H}_z^2) \\ P_{xy} = \frac{1}{4\pi}\mathcal{E}_x\mathcal{E}_y + \mathcal{H}_x\mathcal{H}_y \end{cases}$$

各向同性、各量的时间平均满足:

$$\begin{cases} \overline{\mathcal{E}_x^2} = \overline{\mathcal{E}_y^2} = \overline{\mathcal{E}_z^2} = \frac{1}{3}\overline{\mathcal{E}^2} \\ \overline{\mathcal{E}_x\mathcal{E}_y} = \overline{\mathcal{E}_y\mathcal{E}_x} = \overline{\mathcal{E}_x\mathcal{E}_z} = 0 \end{cases} \quad ; \quad \Rightarrow \quad p = -\overline{P_{xx}} = -\overline{P_{yy}} = -\overline{P_{zz}} = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\overline{\mathcal{E}^2} + \overline{\mathcal{H}^2}}{3} \right)$$

又 $u = \frac{1}{8}(\overline{\mathcal{E}^2} + \overline{\mathcal{H}^2})$, 得

$$p = \frac{1}{3}u$$

热辐射的热力学函数

$$\begin{cases} U(T, V) = u(T)V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \\ p = \frac{u}{3} \end{cases} \quad \Rightarrow \quad U = aT^4V, \quad p = \frac{a}{3}T^4 \quad \Rightarrow$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = d\left(\frac{4}{3}aT^3V\right) \quad \Rightarrow \quad S = \frac{4}{3}aT^3V \quad \Rightarrow$$

$$H = \frac{4}{3}aT^4V, \quad F = -\frac{1}{3}aT^4V, \quad G = 0, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 4aT^3V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \infty$$

- $p = p(T)$, p 与 T 不独立
- $G = 0$: 代表热辐射的化学势为零, 微观上代表辐射的光子数不守恒
- $C_p = \infty$: 对热辐射, p 不变即 T 不变, 但若 V 增加, 则 S 增加 (等温吸热), C_p 则无穷大

2.3 理想气体的热力学函数

$$\begin{aligned} U(T) &= \int C_V(T) dT + U_0, & H(T) &= \int C_p(T) dT + H_0 \\ S(T, V) &= \int C_V \frac{dT}{T} + NR \ln V + S_0 & \text{或} & \quad S(T, p) = \int C_p \frac{dT}{T} - NR \ln p + S'_0 \end{aligned}$$

以上用小写 u, h, s, v 表示 1mol 量 (强度量)

$$\begin{aligned} u &= \int c_v dT + u_0, & h &= \int c_p dT + h_0 \\ s &= \int c_v \frac{dT}{T} + R \ln v + s_0 & \text{或} & \quad s = \int c_p \frac{dT}{T} - R \ln p + s'_0 \end{aligned}$$

- 其中 $C_{v,p} = \frac{C_{V,p}}{N}$, $s_0 = \frac{S_0 + NR \ln N}{N}$, $s'_0 = \frac{S'_0}{N}$
- 定义化学势 $\mu \equiv \frac{G}{N}$: 1mol 物质的吉布斯函数

$$\mu \equiv u - Ts + pv = h - Ts$$

2.4 基本热力学函数的确定

物态方程（实验确定）、内能、熵

$$\begin{cases} p = p(T, V) \\ U = U(T, V) \\ S = S(T, V) \end{cases}$$

由物态方程和某一固定体积下的定容热容，得

1. 内能

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \Rightarrow \\ U(T, V) &= \int_{T_0}^T C_V(T, V_0) dT + \int_{V_0}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_V - p \right] dV + U_0 \end{aligned}$$

2. 熵

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \Rightarrow \\ S(T, V) &= \int_{T_0}^T C_V(T, V_0) \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + S_0 \end{aligned}$$

2.5 特性函数（或热力学势）

* 可以证明在独立变量适当选择下，只要一个热力学函数就可以确定均匀系的全部平衡性质，这个函数称为特性函数，表征均匀系的特性。

独立变量	特性函数	相应方程
(S, V)	$U(S, V)$	$dU = TdS - pdV$
(S, p)	$H(S, p)$	$dH = TdS + Vdp$
(T, V)	$F(T, V)$	$dF = -SdT - pdV$
(T, p)	$G(T, p)$	$dG = -SdT + Vdp$

第三章 相变的热力学理论

3.1 热平衡判据

熵判据

熵增原理、孤立系熵是有限的

$$S = S_{\max} \Leftrightarrow \text{孤立系处于平衡态}$$

$S = S(x_1, \dots, x_n) \equiv S(\vec{x})$, \vec{x} 为子系统的热力学量, 且 $S_{\max} = S(\vec{x}^0)$ 。假设扰动 $\delta\vec{x}$, $\vec{x} = \vec{x}^0 + \delta\vec{x}$

$$\tilde{\Delta}S \equiv S(\vec{x}) - S(\vec{x}^0) \leq 0$$

对 δx , $\tilde{\Delta}S$ 围绕 \vec{x}^0 作泰勒展开

$$\begin{cases} \tilde{\Delta}S = \delta S + \frac{1}{2!}\delta^2 S + \frac{1}{3!}\delta^3 S + \dots \\ \delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)^0 \delta x_i \\ \delta^2 S = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j}\right)^0 \delta x_i \delta x_j \end{cases}$$

- 其中 $()^0$ 定义为偏微商取 $\vec{x} = \vec{x}^0$ 的值

熵判据：一物体在 U 、 V 和 N 不变的情形下, 对于各种可能的变动来说, 平衡态的熵极大

$$S = S_{\max} \Leftrightarrow U, V, N \text{ 不变系统处于平衡态} \Leftrightarrow \begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \\ \delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

- 平衡的稳定性 L: 对 S , 全局极大对应稳定平衡, 局部极大 (或局部极小) 为亚稳平衡, 绝对极小对应不稳定平衡
- 闭系, S 是作为 (U, V) 的特性函数; 开系, S 是作为 (U, V, N) 的特性函数

自由能判据、吉布斯判据、内能判据

$$S = S_{\min} \Leftrightarrow T, V, N \text{ 不变系统处于平衡态} \Leftrightarrow \begin{cases} \delta F = 0 \\ \delta^2 F > 0 \\ \delta T = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

$$G = G_{\min} \Leftrightarrow T, p, N \text{ 不变系统处于平衡态} \Leftrightarrow \begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0, \delta p = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

$$U = U_{\min} \Leftrightarrow S, V, N \text{ 不变系统处于平衡态} \Leftrightarrow \begin{cases} \delta U = 0 \\ \delta^2 U > 0 \\ \delta V = 0, \delta S = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

3.2 粒子数可变系统

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{G}{N} = u - Ts + pv \\ dU &= d(Nu) = N(Tds - pdv) + u dN \\ dS &= Nds + s dN \\ dV &= Ndv + v dN \end{aligned} \Rightarrow \begin{cases} dU = TdS - pdV + \mu dN \\ dH = TdS - Vdp + \mu dN \\ dF = -SdT - pdV + \mu dN \\ dG = -SdT + Vdp + \mu dN \end{cases}$$

• μdN 代表由于物质数量改变直接引起内能的变化

• 且 $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{H}{N} \right)_{S,p}$

• μ 的基本微分方程

$$d\mu = d(u - Ts + pv) = -s dT + v dp$$

• 巨势 Ψ 的基本微分方程: $d\Psi = d(F - \mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu$

3.3 热动平衡条件

- (1) 热平衡条件: 物体内部各部分之间不发生热量交换的条件。
- (2) 力学平衡条件: 物体内部各部分之间不发生宏观位移的条件。
- (3) 相变平衡条件: 各相之间不发生物质转移 (即不发生相变) 的条件。
- (4) 化学平衡条件: 化学反应不再进行的条件。

用熵判据推导平衡条件

假设 1、2 两个系统, 分别代表两个相, 有

$$S = S_1 + S_2; U = U_1 + U_2; V = V_1 + V_2; N = N_1 + N_2$$

系统封闭 (不传热, 不做功, 无粒子交换), 有

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2; \delta U_1 + \delta U_2 = 0; \delta V_1 + \delta V_2 = 0; \delta N_1 + \delta N_2 = 0$$

由 $S_\alpha = S_\alpha(U_\alpha, V_\alpha, N_\alpha)$, 有 ($\alpha = 1, 2$)

$$\delta S_\alpha = \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha} \right)_{V_\alpha, N_\alpha}^0 \delta U_\alpha + \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha} \right)_{U_\alpha, N_\alpha}^0 \delta V_\alpha + \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial N_\alpha} \right)_{U_\alpha, V_\alpha}^0 \delta N_\alpha$$

再由 $dS_\alpha = \frac{1}{T_\alpha} dU_\alpha + \frac{p_\alpha}{T_\alpha} dV_\alpha - \frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} dN_\alpha$, 得到总系统的

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1$$

根据 $\delta S = 0 \Leftrightarrow$ 平衡, 得到平衡条件

1. $T_1 = T_2$ (热平衡条件) * 温度高的子系统内能减小
2. $p_1 = p_2$ (力学平衡条件) * 压强高的子系统膨胀
3. $\mu_1 = \mu_2$ (相变平衡条件) * 化学势高的相物质减少
* 相交过程: 物质从化学势高的相向化学势低的相转变

用自由能判据推导平衡条件

* 附加条件：温度不变

$$\delta F = -p_1\delta V_1 + \mu_1\delta N_1 - p_2\delta V_2 + \mu_2\delta N_2$$

由 $\delta F = 0$, δV_1 与 δN_1 独立, $\delta N_2 = -\delta N_1$, $\delta V_2 = -\delta V_1$, 得 $p_1 = p_2$, $\mu_1 = \mu_2$

- 若 δV_1 , δN_1 , δN_2 均独立变化, 得 $p_1 = p_2$, $\mu_1 = \mu_2 = 0$, 即粒子数不守恒系统化学势等于零

3.4 平衡的稳定条件

* 平衡条件是平衡的必要条件

用内能判据推导稳定条件

设 $\alpha = 1, 2$ 两个子系统, 有

$$\begin{aligned}\delta U &= \sum_{\alpha} T_{\alpha}\delta S_{\alpha} - p_{\alpha}\delta V_{\alpha} + \mu_{\alpha}\delta N_{\alpha} \\ \delta^2 U &= \sum_{\alpha} T_{\alpha}\delta^2 S_{\alpha} - p_{\alpha}\delta^2 V_{\alpha} + \mu_{\alpha}\delta^2 N_{\alpha} + \delta T_{\alpha}\delta S_{\alpha} - \delta p_{\alpha}\delta V_{\alpha} + \delta\mu_{\alpha}\delta N_{\alpha}\end{aligned}$$

由内能判据的约束条件, 得 (同 V, N)

$$\delta S_1 = -\delta S_2 \quad \Rightarrow \quad \delta^2 S_1 = -\delta^2 S_2$$

再由 $\delta U = 0$, 得

$$\delta^2 U = \delta T_{\alpha}\delta S_{\alpha} - \delta p_{\alpha}\delta V_{\alpha} + \delta\mu_{\alpha}\delta N_{\alpha}$$

令 s_{α}, v_{α} 代表 α 相 1mol 的量, 则 $S_{\alpha} = N_{\alpha}s_{\alpha}, V_{\alpha} = N_{\alpha}v_{\alpha}$, 有

$$\delta S_{\alpha} = N_{\alpha}\delta s_{\alpha} + s_{\alpha}\delta N_{\alpha}, \delta V_{\alpha} = N_{\alpha}\delta v_{\alpha} + v_{\alpha}\delta N_{\alpha}$$

再代入 $\delta\mu_{\alpha} = -s_{\alpha}\delta T_{\alpha} + v_{\alpha}\delta p_{\alpha}$, 得

$$\begin{aligned}\delta^2 U &= \sum_{\alpha} N_{\alpha}(\delta T_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \delta p_{\alpha}\delta v_{\alpha}) + (s_{\alpha}\delta T_{\alpha} - v_{\alpha}\delta p_{\alpha})\delta N_{\alpha} \\ &= \sum_{\alpha} N_{\alpha}(\delta T_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \delta p_{\alpha}\delta v_{\alpha}) \\ &> 0 \quad (\text{稳定条件}) \quad \Rightarrow \quad \delta T_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \delta p_{\alpha}\delta v_{\alpha} > 0\end{aligned}$$

选 (T, v) 为独立变量, 有 (和麦克斯韦关系)

$$\delta s, p = \left(\frac{\partial s, p}{\partial T}\right)_v \delta T + \left(\frac{\partial s, p}{\partial v}\right)_T \delta v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T (\delta T)^2 > 0$$

由于 δT 与 δv 独立, 必有

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v > 0; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0 \quad \Rightarrow \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v > 0; \quad \kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$$

为一组平衡的稳定条件, 其物理意义:

1. 系统内局部区域温度略高于周围, 热量流出, 内能减小, 由于 $c_v > 0$, 则温度降低, 即稳定平衡态
2. 系统内部体积增大, 若 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$, 则压强减小, 受到压缩使之恢复到压强均匀的平衡态

3.5 单元系的复相平衡

单元系的相图

设单元系两个相 (α 和 β) 同时存在并达到平衡, 则

$$T = T^\alpha = T^\beta; p = p^\alpha = p^\beta; \mu^\alpha = \mu^\beta$$

相变平衡条件:

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

- $T-p$ 平面是一条曲线, 表明两相平衡, 且 T, p 间非独立
- 三相点: $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p)$

克拉珀龙方程

当 (T, p) 沿平衡曲线到 $(T + dT, p + dp)$, 有

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

在 (T, p) 处泰勒展开, 得

$$\mu^\alpha(T, p) + d\mu^\alpha = \mu^\beta(T, p) + d\mu^\beta$$

代入 $d\mu^{\alpha, \beta} = -s^{\alpha, \beta}dT + v^{\alpha, \beta}dp$, 得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\alpha - s^\beta}{v^\alpha - v^\beta} \Rightarrow \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{T(v^\alpha - v^\beta)}}$$

这里定义了相变潜热 $\lambda_{\alpha\beta}$: 1mol 物质在两相平衡 T 和 p 不变下, 从 β 相变为 α 相所吸收的热量, 即

$$\lambda_{\alpha\beta} = T(s^\alpha - s^\beta) = h^\alpha - h^\beta$$

蒸气压方程

- 饱和蒸气: 与凝聚相达到平衡的蒸气
- v : 蒸气摩尔体积; v' : 凝聚相摩尔体积

$$\begin{aligned} \lambda &= h - h', p = p(T), \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v - v')}, \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \\ \frac{d\lambda}{dT} &= \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial h'}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial h'}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \\ &= c_p - c'_p + \frac{\lambda}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial v'}{\partial T}\right) \frac{\lambda}{v - v'} \end{aligned}$$

由近似:

$$1. v \gg v', \text{ 则 } \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{Tv}$$

$$2. \text{ 理想气体, 则 } v = \frac{RT}{p}$$

由以上化简为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}p, \frac{d\lambda}{dT} = c_p - c'_p \Rightarrow \lambda = \int_{T_0}^T (c_p - c'_p)dT + \lambda_0$$

3. p 变化范围不大, c'_p 与压强的依赖忽略

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \int_{T_0}^T \frac{dT}{RT^2} \int_{T_0}^T (c_p - c'_p)dT + A_0$$

4. T 变化范围不大, 比热近似常数

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T$$

3.6 相变的分类

1. 一级相变

$$\Delta\mu = \mu_\alpha - \mu_\beta = 0, \quad \Delta s \neq 0, \quad \Delta v \neq 0$$

- 相变点允许两相共存，可以有亚稳态
- 相变点化学势连续，化学势的一级偏商不连续
- 系统的宏观状态突变

2. 二级相变（连续相变）

$$\Delta\mu = 0, \quad \Delta s = 0, \quad \Delta v = 0$$

- 但 $\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}, \frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}, \frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}$ 不连续，即 $\Delta c_p \neq 0, \Delta\alpha \neq 0, \Delta\kappa_T \neq 0$
- 系统宏观状态连续变化
- 气-液相变临界点时二级相变，因此二级相变称为临界点

3.7 朗道二级相变理论

* 平均场理论 * 以铁磁体为例（顺磁-铁磁二级相变）

序参量对称性破缺

磁化强度 \mathcal{M} 选作为铁磁相的有序量（ T_c ：临界温度）

- 顺磁相（无序相）： $T > T_c, \mathcal{M} = 0$ ，序参量具有空间对称性
- 铁磁相（有序相）： $T < T_c, \mathcal{M} \neq 0$ ，对称性不存在，不是外界引起，有自发磁化，称为对称性自发破缺

自由能在临界点附近的展开

展开为 \mathcal{M} 的幂级数：

$$F(T, \mathcal{M}) = \sum_n a_n(T) \mathcal{M}^n$$

由系统对称性 $F(T, \mathcal{M}) = F(T, -\mathcal{M})$ ，得

$$F(T, \mathcal{M}) = F_0(T) + a_2(T) \mathcal{M}^2 + a_4 \mathcal{M}^4 + \dots$$

- 其中 $F_0(T) \equiv a_0(T) = F(T, \mathcal{M} = 0)$ ，表示与 \mathcal{M} 无关的自由能部分
- 对 $T > T_c$ 无序相， $\mathcal{M} = 0$ ， $F(T, \mathcal{M}) = F_0(T)$
- 对 $T < T_c$ ，自由能极小值确定 \mathcal{M} ，即

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{M}^2} \right)_T > 0$$

第四章 近独立子系统组成的系统

4.1 微观状态的经典描述

- 子系 (\rightarrow 系统): 组成宏观物体的基本单元
- 子系的自由度: r
- 子相空间 (μ 空间): 描写子系力学运动状态的坐标和动量作为直角坐标架, 构成的一个 $2r$ 维空间
- 子相体元: $d\omega = dq_1 \cdots dq_r dp_1 dp_r$
- 子系的能量: $\varepsilon = \varepsilon(q_1, \cdots, q_r; p_1, \cdots, p_r)$

4.2 微观状态的量子描述

1. 微观状态是一些量子态, 可以用一个或一组量子数标志, 相应的微观力学量 (如能量、动量等) 的取值是不连续的, 或者说是量子化的
 - 能级: 分立的能量
 - 能级简并: 某一能级的量子状态数大于一
 - 简并度: 一个能级的量子状态数
 - 空间量子化: 空间取向分立
2. 全同粒子系统全同性原理
 - 全同粒子: 具有完全相同的内禀属性 (质量、电荷、自旋等) 的同类粒子
 - 近独立粒子: 粒子之间相互作用的能量远小于单个粒子的平均能量, 使得 $E = \sum \varepsilon_i$
 - 玻色子: 自旋量子数为 \hbar 的整数倍, 遵从玻色-爱因斯坦统计
 - 费米子: 自旋量子数为 \hbar 的半奇整数倍, 遵从费米-狄拉克统计
 - 微观粒子全同性原理: 全同粒子不可分辨, 在含有多个全同粒子的系统中, 交换任意两个粒子, 不改变整个系统的微观运动状态
 - 泡利不相容原理: 不允许有两个全同的费米子处于同一个单粒子量子态

4.3 三个系统的微观状态数

N 个粒子, 能量为 E 在各能级的分布 $\{a_l\}$

- 能级: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$
- 简并度: $\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_l, \cdots$
- 粒子数: $a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$

- 约束条件:

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

1. 玻尔兹曼系统

- 由可分辨的全同近独立粒子组成（定域子系）
- 每一个体量子态能容纳的粒子数不受限制

$$\Omega_{\text{M.B.}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

2. 玻色系统

- 由不可分辨的玻色子组成的系统（非定域子系）
- 处在同一个体量子态的玻色数目是不受限制的

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

3. 费米系统

- 由不可分辨的费米子组成的系统（非定域子系）
- 一个体量子态最多能容纳一个费米子

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

经典统计力学中的分布和微观状态数

将 μ 空间划分，微观运动状态由大小为 h_0^r 的相格确定， N 个粒子处在各 $\Delta\omega_l$ 的分布

- 体积元: $\Delta\omega_l$
- $\{a_l\}$ 对应的系统量子态数:

$$\text{简并度: } \frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$$

- 能量: ε_l

$$\Omega_{\text{el}} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \right)^{a_l}$$

4.4 最概然分布

* 微观状态数最多的分布，出现的概率最大

* 斯特林近似等式: $\ln m! = m(\ln m - 1)$, 其中 $m \gg 1$

讨论玻尔兹曼系统中粒子的最概然分布:

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

使 $\ln \Omega$ 为极大的分布 $\{a_l\}$ 有

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

由约束条件

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

利用拉格朗日乘子法，得到

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = - \sum_l \left[\ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l = 0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0$$

得到三个系统的最概然分布：

玻尔兹曼分布：	$\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_l)}$
玻色分布：	$\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_l) - 1}$
费米分布：	$\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_l) + 1}$

参数 α, β 的确定

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

* 证明极大以及是尖锐成峰的极大（略）

4.5 平衡态统计理论基本假设：等几率原理

* 对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的

第五章 玻尔兹曼统计

5.1 配分函数

引入子系配分函数：

$$Z_B = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \Rightarrow N = e^{-\alpha} Z_B$$

例：二能级系统

已知 $l = 1, 2; \omega_1 = \omega_2 = 1; \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ ，得到

$$Z_B = e^{-\beta \varepsilon} + e^{\beta \varepsilon}, \quad \bar{a}_1 = \frac{N e^{\beta \varepsilon}}{Z_B}, \quad \bar{a}_2 = \frac{N e^{-\beta \varepsilon}}{Z_B}$$

- 已知 $\beta = \frac{1}{k_B T}$
 - $T \rightarrow 0: \bar{a}_1 = N, \bar{a}_2 = 0$
 - $T \rightarrow \infty: \bar{a}_1 = \frac{N}{2}, \bar{a}_2 = \frac{N}{2}$
- 每种量子态的概率：

$$p_l = \frac{\bar{a}_l}{N \omega_l} = \frac{1}{Z_B} e^{-\beta \varepsilon_l} \Rightarrow p_l \propto e^{\varepsilon_l / k_B T}$$

— $e^{\varepsilon_l / k_B T}$ 玻尔兹曼因子，反映占据几率与能级及温度的依赖关系

系统的内能和热容：

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \varepsilon_1 \bar{a}_1 + \varepsilon_2 \bar{a}_2 = -N \varepsilon \frac{e^{\beta \varepsilon} - e^{-\beta \varepsilon}}{e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}} = -N \varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \\ C &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T}\right) \frac{1}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^2} \end{aligned}$$

- 肖特基热容行为：高温时以幂指数次形式趋于零，在某有限温度达最大； $T \rightarrow 0$ 时以指数趋于零

5.2 热力学量的统计表达

* 考虑一个自由度

内能

由于玻尔兹曼分布 $\bar{a}_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ ，内能为

$$U = \bar{E} = \sum_l \varepsilon_l \cdot \bar{a}_l = \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \boxed{-N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_B}$$

广义作用力

考虑无穷小的准静态过程：当 dy 改变，外界对系统所作的功为 $\sum_l a_l d\varepsilon_l = dE = \bar{Y}_l dy_l$ ，因此广义作用力为

$$\bar{Y}_l = \frac{\partial E}{\partial y_l} = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_l} \cdot \bar{a}_l = \frac{N}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right) = \boxed{-\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z_B}$$

- 对于 $p-V$ 系统：

$$p = \sum_l p_l \bar{a}_l = \sum_l \left(-\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} \right) \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = \boxed{\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_B}$$

- 内能的改变

$$dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l$$

- 第一项：粒子分布不变，由于外参量改变导致的能级改变，而引起内能变化；代表过程中外界对系统所作功
- 第二项：粒子能级不变，由于粒子分布改变所引起的内能变化；代表系统从外界吸的热

热量

$$\begin{aligned} dQ &= d\bar{E} = \sum_l \bar{Y}_l dy_l = d \left(\sum_l \varepsilon_l \bar{a}_l \right) - \sum_l \bar{Y}_l dy_l \\ \sum_l d\varepsilon_l \cdot \bar{a}_l &= \sum_l \left(\sum_\lambda \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_\lambda} dy_\lambda \right) \bar{a}_l = \sum_\lambda \left(\sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_\lambda} \bar{a}_l \right) dy_\lambda = \sum_\lambda \bar{Y}_\lambda dy_\lambda \quad \text{代入上式得} \\ dQ &= \sum_l \varepsilon_l d\bar{a}_l \end{aligned}$$

- 凡是平均分布不发生改变的过程是绝热过程

熵

将 $\ln Z_B(\beta, y_l) = \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_B}{\partial y_l} dy_l$ 代入

$$\beta dQ = \beta(dU - \sum_l \bar{Y}_l dy_l) = -N\beta d \left(\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} \right) + N \frac{\partial \ln Z_B}{\partial y_l} dy_l = N d \left(\ln Z_B - \beta \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} \right)$$

证明了 β 是积分因子，且可以写成

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad \text{玻尔兹曼常量: } k_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

由 $dS = \frac{1}{T} dQ$ 得

$$\boxed{S = Nk_B \left(\ln Z_B - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_B \right)}$$

自由能

$$\boxed{F = U - TS} = -k_B T N \ln Z_B$$

玻尔兹曼关系（熵的统计意义）

由 $\ln Z_B = \ln N + \alpha$, $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$, 得到

$$\left. \begin{aligned} S = k_B(N \ln N + \alpha N + \beta U) &= k_B \left[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right] \\ \alpha + \beta \varepsilon_l &= \ln \frac{\omega_l}{a_l} \\ \ln \Omega &= N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l \end{aligned} \right\} \text{ 比较得 } \boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

- 玻尔兹曼系统: $\Omega = \Omega_{M.B.}$ (此时熵不满足广延量要求)
- 玻色 (费米系统): (熵满足广延量要求)

$$S = N k_B \left(\ln Z_B - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_B \right) - k_B \ln N! = k_B \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

5.3 能量均分定理

* 对于处在温度为 T 的平衡状态的经典极限条件 ($\Delta \varepsilon \ll k_B T$) 下, 粒子能量中每一个正平方项的平均值等于

$$\frac{1}{2} k_B T$$

1. 理想单原子分子的平动能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \Rightarrow \begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{3}{2} k_B T & U &= \frac{3}{2} N k_B T \\ C_V &= \frac{3}{2} N k_B & C_p &= \frac{5}{2} N k_B \end{aligned}$$

2. 理想双原子分子的转动能量

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) + \frac{1}{2m_\mu} p_r^2 + u(r)$$

3. 理想固体中互相独立的原子做简谐振动

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \Rightarrow \begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= 3 k_B T & U &= 3 N k_B T \end{aligned}$$

4. 任意

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n a_i x_i^2 \Rightarrow \begin{aligned} \frac{\bar{\varepsilon}}{N} &= -\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} = -\frac{\partial \sum_{i=1}^n \ln \left(\int_{x_i} e^{-\beta a_i x_i^2} dx_i \right)}{\partial \beta} \\ &= -\sum_{i=1}^n \frac{\partial \ln \left(\left(\frac{\pi}{\beta a_i} \right)^{1/2} \right)}{\partial \beta} = \boxed{n \frac{k_B T}{2}} \end{aligned}$$

适用范围:

- 高温有效, 高温使得热能远大于量子化能级之间的能量间隔
- 用于温度远小于相互作用能, 但又远大于能级间隔

5.4 热辐射的普朗克理论

谱密度：热辐射的能量密度与频率和温度的依赖关系

研究空腔（边长 l ）内的辐射场，相当于无穷多个简谐振子组成的系统

已知电磁场的矢势 \vec{A} 与标势 A_0 ，有

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0, \quad \vec{A} = A_0(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

并满足周期性边界条件，得

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\nu = \frac{c \cdot k}{2\pi} = \frac{c}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$$

在 $(0, \nu)$ 的总自由度：（“2”表示偏振的两个方向）

$$G(\nu) = \frac{4}{3}\pi \left(\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \right)^3 \times 2 = \frac{8\pi V}{3c^3} \nu^3$$

在 $(\nu, \nu + d\nu)$ 的振动自由数：

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$$

瑞利-金斯公式（经典）

由能均分定理 $\bar{\varepsilon} = k_B T$ ，得

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{g(\nu) \cdot \bar{\varepsilon}(T)}{V} d\nu = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3} d\nu$$

$$\Rightarrow u = \int_0^\infty u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty$$

- 低频区与实验相符合，高频区偏高，应用能均分定理内能密度发散

普朗克的量子理论

已知 $\varepsilon_n = nh\nu$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)，由 $\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_n \varepsilon_n(\nu) \bar{a}_n(\nu)}{\sum_n \bar{a}_n(\nu)} = \frac{\sum_n \varepsilon e^{-\beta \varepsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta \varepsilon_n}}$ 得

$$\bar{\varepsilon}(\nu) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\nu), \quad Z(\nu) = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n(\nu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \Rightarrow u = aT^4, \quad a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15(hc)^3} \quad * \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\bullet \frac{h\nu}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow e^{h\nu/k_B T} \approx 1 + \frac{h\nu}{k_B T} \Rightarrow \bar{\varepsilon} = k_B T \quad (\text{瑞利-金斯公式})$$

$$\bullet \frac{h\nu}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow \bar{\varepsilon}(\nu) = h\nu e^{-h\nu/k_B T} \Rightarrow u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi^2}{c^3} h\nu^3 e^{-h\nu/k_B T} d\nu \quad (\text{维恩辐射公式})$$

$$* \text{ 熵: } S = k \int_0^\infty g(\nu) d\nu \left\{ \ln Z(\nu) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\nu) \right\} = \frac{4}{3} a V T^3$$

5.5 固体的热容

5.5.1 谐振相互作用的经典粒子

理想固体模型：固体格子各个原子在它们各自平衡位置附近作微小的简谐振动，且各个原子的振动独立。第 i 个自由振动自由度的能量为

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2}$$

一维: (N 个自由度)

$$Z_B = \frac{1}{h} \iint_{p,q} e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2)} dp dq = \frac{1}{h} \left(\frac{2\pi}{\omega\beta} \right) \Rightarrow U = -N \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} = Nk_B T$$

三维: ($3N$ 个自由度)

$$Z_B = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi}{\omega\beta} \right)^3 \Rightarrow U = 3Nk_B T, \quad C_V = 3Nk_B$$

- $C_V = 3Nk_B T$ 对高温正确, 热三律要求 $T \rightarrow 0$ 时, 低温存在问题

5.5.2 爱因斯坦的量子理论

固体中原子热运动看成 $3N$ 个频率 ($\nu = \frac{\omega}{2\pi}$) 相同的振子的振动, 振子的能量取量子化值:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

固体总能量为 (零点能 + 热激发能)¹

$$Z_B = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \Rightarrow \bar{E} = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_B = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

定义爱因斯坦特征温度: θ_E , 为 $k_B\theta_E = \hbar\omega$ 。令 $x = \frac{\theta_E}{T}$, 有爱因斯坦的热容公式:

$$\frac{C_V}{3k_B T} = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

- 高温 ($T \gg \theta_E$):

$$C_V = 3Nk_B$$

- 低温 ($T \ll \theta_E$):

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

* 表明 C_V 随温度降低而减小, $T \rightarrow 0$ 时, $C_V \rightarrow 0$, 热三律是量子效应的结果

5.5.3 德拜理论

对低温区固体比热的修正。固体模型: 固体 (连续介质) 上任意的弹性波都可分解为用波矢和偏振标志的 $3N$ 个简正振动的叠加。类比电磁波, 令弹性波 c_t, c_l 为横波、纵波速度, $(\nu, d\nu)$ 内的振动自由数为

$$g(\nu)d\nu = 2 \times \frac{4\pi V}{3c_t^3} \nu^2 d\nu + 1 \times \frac{4\pi V}{c_l^3} \nu^2 d\nu = B\nu^2 d\nu, \quad B = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)$$

N 个原子的固体振动总自由度 $3N - 6 \approx 3N$, 自由度有上限, 引入频率上限 ν_D , 即德拜频率, 有

$$3N = \int_0^{\nu_D} B\nu^2 d\nu = \frac{B}{3} \nu_D^3 \Rightarrow \nu_D^3 = \frac{9N}{B} = \frac{27N}{4\pi V} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)$$

由 $\bar{\varepsilon}(\nu) = \frac{1}{2}\hbar\nu + \frac{\hbar\nu}{e^{\hbar\nu/k_B T} - 1}$, 频率为 ν 的振子能量及固体总能量为

$$\bar{E} = \int_0^{\nu_D} \bar{\varepsilon}(\nu) g(\nu) d\nu = B \int_0^{\nu_D} \frac{\hbar\nu^3 d\nu}{e^{\hbar\nu/k_B T} - 1} + E_0(\nu) = 3Nk_B T D(x) + E_0(V)$$

定义德拜函数:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$$

¹ $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (|x| < 1)$

- 其中 $y = \frac{h\nu}{k_B T}$, $x = \frac{h\nu_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$

德拜的固体比热公式:

$$\frac{C_V}{3Nk_B T} = 4D(x) - \frac{3x}{e^x - 1}$$

- 高温 ($T \gg \theta_D, x \ll 1$):

$$e^y \approx 1 + y \quad \Rightarrow \quad D(x) \approx 1 \quad \Rightarrow \quad C_V \approx 3Nk_B$$

- 低温 ($T \ll \theta_D, x \gg 1$):

$$D(x) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^\infty \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{\pi^4}{15x^3} \quad \Rightarrow \quad C_V \approx 3Nk_B \frac{4\pi^4}{15} \frac{T^3}{\theta_D^3} \propto T^3$$

* 德拜 T^3 定理

定域子系的经典极限条件

当温度足够高, 使能级间隔 $\Delta\varepsilon_n$ ($\Delta\varepsilon_n \equiv \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}$) 远远小于 $k_B T$ 时, 量子统计回到经典统计, 即 $\frac{\Delta\varepsilon_n}{k_B T} \ll 1$ (对一切 n)

负绝对温度

从 $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_{N,V}$, 若讨论 S 随 \bar{E} 的增加而减小, 则 $T < 0$ 。对二能级系统, 处于高能级的例子平均数在负绝对温度区反而更多, 这种态为粒子占据数反转

5.6 麦克斯韦速度分布律

气体分子运动: 质心运动 + 内部运动, 其能量和简并度为 $\varepsilon_l = \varepsilon^t + \varepsilon^i$, $\omega_l = \omega^t \cdot \omega^i$, 因此

$$\bar{a}_l = e^{-\alpha} \left(\omega^i e^{-\beta \varepsilon^i} \right) \left(\omega^t e^{-\beta \varepsilon^t} \right)$$

分子质心运动处于 $d\omega^t = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$, $\varepsilon^t = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$, 代入上式得

$$\begin{aligned} \bar{a}_l &= e^{-\alpha} \left(\omega^i e^{-\beta \varepsilon^i} \right) \frac{d\omega^t}{h^3} e^{-\beta \varepsilon^t} = e^\alpha Z^i \frac{d\omega^t}{h^3} e^{-\beta \varepsilon^t} \\ &= A e^{(-p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \end{aligned}$$

- 其中 $A = \frac{1}{h^3} e^\alpha Z^i$ 为一常数, 由归一化可得

$$N = AV \iiint e^{-\frac{1}{2mk_B T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = AV (2\pi mk_B T)^{3/2} \Rightarrow A = n \left(\frac{1}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2}$$

再带回式子, 得麦克斯韦速度分布律:

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

- 即在单位体积内, 速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 内的分子数 ($dp_x = m dv_x$)
- 麦克斯韦分布函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 满足

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n = \frac{N}{V}$$

1. 气体分子的速率分布, 即在单位体积内, 速率在 (v, dv) 范围内的分子数为

$$4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^2 dv$$

2. 最概然速率，即使速率分布函数取极大值

$$\frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} \cdot v^2 \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

3. 平均速率

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} v^2 dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

4. 方均根速率

$$v_s^2 = \bar{v}^2 \quad \Rightarrow \quad v_s = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

以上数值之比为 $v_s : \bar{v} : v_m = \sqrt{3/2} : 2/\sqrt{\pi} : 1 = 1.225 : 1.128 : 1$

第六章 玻色统计和费米统计

6.1 热力学的统计表达式

$$\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + \eta}, \quad \eta = \begin{cases} +1, & \text{FD 分布} \\ 0, & \text{MB 分布} \\ -1, & \text{BE 分布} \end{cases}$$

理想玻色气体

引入巨配分函数 Ξ :

$$\Xi = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l} = \Xi(\alpha, \beta, \{y_l\})$$

- Ξ 通过 ε_l 依赖于外参量 $\{y_l\}$
- $\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$
-

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_l \bar{a}_l = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ \bar{E} &= \sum_l \varepsilon_l \bar{a}_l = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ \bar{Y}_l &= \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial y_l} \right)} = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_l} \bar{a}_l = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln \Xi \quad \left(\Rightarrow \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right) \end{aligned}$$

宏观条件为与大热源和粒子源接触，达到平衡，对应粒子数可变。

根据 $d\bar{E} = T dS + \sum_l \bar{Y}_l dy_l + \mu d\bar{N}$ $\Rightarrow \quad \frac{1}{T} \left(d\bar{E} - \sum_l \bar{Y}_l dy_l \right) = dS + \frac{\mu}{T} d\bar{N}$ ，利用

$$\begin{aligned} \beta \left(d\bar{E} - \sum_l \bar{Y}_l dy_l \right) &= -d \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) + \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) d\beta + \sum_l \left(\frac{\partial}{\partial y_l} \ln \Xi \right) dy_l + \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right) d\alpha - \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right) d\alpha \\ &= d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) - \alpha d\bar{N} \end{aligned}$$

再令 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ，对比得

$$\begin{aligned} S &= k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\ \mu &= -k_B T \alpha \quad \text{或} \quad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T} \\ F &\equiv \bar{E} - TS = -k_B T \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right) \\ G &\equiv \bar{N} \mu = -k_B T \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ \Psi &\equiv F - G = -k_B T \ln \Xi \end{aligned}$$

理想费米气体

$$\Xi = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l} = \Xi(\alpha, \beta, \{y_l\})$$

* 其他同玻色气体

6.2 非简并条件

在经典极限条件（非简并性条件 $e^\alpha \gg 1$ ）下，BE 和 FD 分布变为 MB 分布，在所有的能级，粒子数都远小于量子态数。不满足的称为简并气体。即：

$$\left. \begin{aligned} e^\alpha &\gg 1 \\ \bar{a}_l &= \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\bar{a}_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (\text{对所有的 } l)$$

可得热力学几率

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{BE}} &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_{l-1})(\omega_l + a_{l-2}) \cdots \omega_l}{a_l!} = \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} \left\{ \left(1 + \frac{a_{l-1}}{\omega_l}\right) \left(1 + \frac{a_{l-2}}{\omega_l}\right) \cdots 1 \right\} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} \\ \Omega_{\text{FD}} &= \prod_l \frac{\omega_l(\omega_l - 1)(\omega_l - \omega_l + 1)}{a_l!} = \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} \left\{ 1 \cdot \left(1 - \frac{1}{\omega_l}\right) \cdots \left(1 - \frac{a_{l-1}}{\omega_l}\right) \right\} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} \\ \Rightarrow \quad \Omega_{\text{BE}} &= \Omega_{\text{FD}} = \frac{\Omega_{\text{MB}}}{N!} \end{aligned}$$

决定非简并条件的物理参数

假设 $e^\alpha \gg 1$ 已满足，考虑 $V = L^3$ 容器中的理想气体

$$\begin{aligned} L = |n_{x,y,z}| \lambda &\Rightarrow p_{x,y,z} = \frac{2\pi\hbar}{L} n_{x,y,z}, \quad dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z \\ \varepsilon &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned}$$

- $n_{x,y,z}$: 表征三维自由粒子运动状态的量子数，且 $n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

在 $d\omega = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 范围内，三维空间每 h^3 大小的子相体积对应一个量子态，则分子可能的微观状态数为 $\frac{d\omega}{h^3}$ ，根据

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

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_B = \frac{Nk_B T}{V}, \quad U = -N \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

能级能量之差

$$\Delta \varepsilon \approx \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} \Rightarrow \frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \approx \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2 k_B T}$$

- 取 $m \sim 10^{-24}\text{g}$, $L \sim 1\text{cm}$, $T \sim 10^{-9}\text{K}$, 有 $\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \sim 10^{-5} \ll 1$

带入三维 p 空间配分函数，得

$$e^\alpha = \frac{N}{Z_B} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{nh^3}$$

- 质量越大，温度越高，数密度越低，则越容易满足非简并条件

引入热波长 $\lambda_T \equiv \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ ，则条件改写为

$$n\lambda_T^3 \ll 1$$

再引入粒子的平均性问题 $\bar{\delta}_r = n^{1/3}$ ，故也有

$$\lambda_T \ll \bar{\delta}_r$$

- 表明在非简并条件下，平均热波长远远小于粒子之间的平均距离

” 粒子全同性——非简并条件
能量量子化——经典极限条件 ”

补充：由半经典、半量子，引入粒子能量态密度（DOS）

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} \frac{d\omega}{h^3} = \frac{1}{h^3} \iiint_V dx dy dz \iiint_{d\varepsilon} dp_x dp_y dp_z \Rightarrow$$

一、二、三维动量空间态密度：

$$D(p) = 2 * \frac{L}{h} \quad D(p) = \frac{S}{h^2} 2\pi p \quad D(p) = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2$$

- $(p, p + dp)$ 粒子可能的状态数为 $D(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$
- $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ 粒子可能的状态数为 $D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$

三维 p 空间配分函数：

$$Z_B = \iiint e^{-\beta \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}} \frac{L_x L_y L_z}{h^3} dp_x dp_y dp_z = \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} D(p) dp = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

二、一维配分函数：

$$Z_B = \frac{S}{h^2} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right); \quad Z_B = \frac{L}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2}$$

紫外灾难：（光子） $m_0 = 0, \varepsilon = pc = \hbar\omega, p = \hbar k_B$

$$D(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \quad \rightarrow \quad D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \quad \rightarrow \quad D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

$$U = \int_0^\infty 3k_B T D(\omega) d\omega \propto \int_0^\infty 3k_B T \omega^2 d\omega \rightarrow \infty$$

- 紫外光灾没有发生的原因：在能量量子化的假设下，温度不足以激发 $\omega \rightarrow \infty$ 波段的谐振能量，所以该波段的振动自由度没有被完全激发有人就不能用能均分定理描述该振动

6.3 非简并理想气体和热力学函数和热容

对非简并气体 $\ln \Xi = \pm \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$ ，当 $e^\alpha \gg 1, e^{\alpha - \beta \varepsilon_l} \ll 1$ 时，有

$$\ln \Xi \approx \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_B$$

得非简并条件下得热力学量的统计表达式

$$\begin{aligned}
 N &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = e^\alpha Z_B \\
 \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = -e^{-\alpha} \frac{\partial Z_B}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_B \quad \left(\varepsilon_l = \frac{\bar{E}}{N} \right) \\
 \bar{Y}_l &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln \Xi = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_B}{\partial y_l} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z_B \\
 S &= k_B \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = N k_B \left(\ln Z_B - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_B \right) - k_B \ln N! \\
 \mu &= -k_B T \alpha = -k_B T \ln \frac{Z_B}{N} \\
 F &= U - ST \\
 G &= N\mu
 \end{aligned}$$

由分子能量

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v + \varepsilon^e \quad \text{分子平动、转动、振动和束缚电子的运动}$$

得到分子的配分函数

$$Z_B = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = Z^t Z^r Z^v Z^e \quad \Rightarrow \quad \ln Z_B = \ln Z^t + \ln Z^r + \ln Z^v + \ln Z^e$$

例：单原子分子理想气体

由质心平动能量和束缚电子基态与第一激发态之间的能级差，已知配分函数有

$$Z^t = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad Z^e = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l^e} \approx \omega_0 e^{-\beta \varepsilon_0^e}$$

可得

$$\begin{aligned}
 \bar{\varepsilon}^t &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_B^t = \frac{3}{2} k_B T, \quad \bar{\varepsilon}^e = \varepsilon_0^e \\
 C_V &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = N \frac{d\bar{\varepsilon}^t}{dT} + N \frac{d\bar{\varepsilon}^e}{dT} = C_V^t + C_V^e = \frac{3}{2} N k_B + 0 \\
 p &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_B = \frac{N k_B T}{V} = n k_B T \quad (\text{经典理想气体的物态方程})
 \end{aligned}$$

与 $pV = \frac{N}{N_A} RT$ 比较得

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 阿伏伽德罗常数： $N_A = 6.024 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 气体常数： $R = 8.3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

6.4 弱简并理想气体

- 弱简并：有 $e^\alpha > 1$ ，不满足 $e^\alpha \gg 1$ ，玻色子和费米子存在差别
- 理想气体： $pV = N k_B T$, $\bar{E} = \bar{E}(T)$

玻色子

已知子相空间的积分为 $\ln \Xi = -\int \frac{d\omega}{h^3} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon})$ ，并作 $x \equiv \beta \varepsilon$ （无量纲），得

$$\begin{aligned}
 \ln \Xi &= -\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = -\frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - x}) x^{1/2} dx \\
 &= -\frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{\alpha+x} - 1} \quad (\text{分部积分得})
 \end{aligned}$$

令 $z \equiv e^{-\alpha}$ (称为逸度), 对 $z^{-1}e^x > 1$ 有

$$\frac{1}{z^{-1}e^x - 1} = ze^{-x} \frac{1}{1 - ze^{-x}} = ze^{-x} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (ze^{-x})^{\lambda} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} z^{\lambda} e^{-\lambda x}$$

通过定义函数¹

$$\begin{aligned} g_{\nu}(z) &\equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x - 1} \quad \left(\begin{array}{l} 0 \leq z < 1, \nu > 0; \\ z = 1, \nu > 1 \end{array} \right) \\ &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{\lambda=1}^{\infty} z^{\lambda} \int_0^{\infty} e^{-\lambda x} x^{\nu-1} dx = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{z^{\lambda}}{\lambda^{\nu}} \int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^{\nu-1} d\xi = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{z^{\lambda}}{\lambda^{\nu}} \end{aligned}$$

改写 $\ln \Xi$,

$$\ln \Xi = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$$

得出热力学量,

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{1}{\beta \lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \\ \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \\ N &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (\Rightarrow y \equiv n \lambda_T^3 = g_{3/2}(z)) \end{aligned}$$

其中 $\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ 。并可得,

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{\bar{E}}{\frac{3}{2} Nk_B T} = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = \frac{z + \frac{1}{2^{5/2} z^2 + \dots}}{z + \frac{1}{2^{3/2} z^2 + \dots}} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}} y + \mathcal{O}(y^2)$$

表明了弱简并气体的物态方程与内能均偏离经典理想气体的形式

费米子

由于自旋态的简并度, 得

$$\begin{aligned} z &\equiv e^{-\alpha}, \\ f_{\nu}(z) &\equiv \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} + 1 = \sum_{\lambda} \frac{(-1)^{\lambda-1} z^{\lambda}}{\lambda^{\nu}} \quad (0 \leq z < \infty, \nu > 0) \\ \ln \Xi &= 2 \int \frac{d\omega}{h^3} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) = 2 \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z), \\ D(\varepsilon) d\varepsilon &= \frac{2\pi V}{2\pi V} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (\text{每一种自旋态的态密度}) \\ \bar{E} &= 2 \cdot \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}(z), \\ N &= 2 \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}(z) \quad \left(\Rightarrow y \equiv \frac{1}{2} n \lambda_T^3 = f_{\frac{3}{2}}(z) \right) \\ \frac{pV}{Nk_B T} &= \frac{\bar{E}}{\frac{3}{2} Nk_B T} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = 1 + \frac{1}{2^{5/2}} y + \mathcal{O}(y^2) \end{aligned}$$

统计关系

“-”表示了粒子之间的吸引力, “+”表示了粒子间的排斥力, 这种有效相互作用所引起的关联称为统计关联

¹Gamma 函数: $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt$, $\Gamma(n) = (n-1)!$; $\frac{dg_{\nu}(z)}{dz} = \frac{1}{z} g_{\nu-1}(z)$ ($\nu > 1$)

6.5 玻色-爱因斯坦凝聚（强简并理想玻色气体）

强简并条件 $0 < z < 1$, z 接近于 1, 对 N, V 不变时, 减小 T 至 T_c ($z = 1$), 有

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T_c)^{3/2} g_{3/2}(1) \quad \Rightarrow \quad T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}$$

若再降低至 $T < T_c$ 则 N 等式不成立?

由于 $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$, $\varepsilon = 0 \rightarrow D(0) = 0$, 积分时 $\varepsilon = 0$ 部分丢掉, 对 $T \geq T_c$ 合理, 对 $T < T_c$ 不合理。

考虑 $\varepsilon = 0$ 时, (宏观系统 $\Delta\varepsilon/k_B T \ll 1$)

$$\ln \Xi = -\ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_{\varepsilon=0}^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) D(\varepsilon) d\varepsilon = -\ln(1 - z) + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

$$N = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \bar{N}_0 + \bar{N}_{\text{exc}} \quad (\text{基态} + \text{激发态}) \quad \bar{N}_0 = \frac{z}{1-z}, \quad \bar{N}_{\text{exc}} = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

- $T > T_c$ 时

$$(\bar{N}_{\text{exc}})_{\text{max}} = N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T_c)^{3/2} g_{3/2}(1)$$

- $T \leq T_c$ 时

$$\frac{\bar{N}_{\text{exc}}}{(\bar{N}_{\text{exc}})_{\text{max}}} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad \bar{N}_0 = N - \bar{N}_{\text{exc}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

* 当温度降至 T_c 以下时, 将有宏观数量的粒子从激发态聚集到单粒子的基态上去

6.6 光子气体

光子:

$$\varepsilon = cp \quad \varepsilon = h\nu \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

” 2 “表示光偏振的两种状态, 对于光子 $\mu = 0 \Rightarrow \alpha = 0$, $x = \beta h\nu$, 得

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{h^3} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) = -\frac{8\pi V}{(hc)^3} (k_B T)^3 \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \\ &= \frac{8\pi^5 V}{45} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 * \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \\ F &= -k_B T \ln \Xi = -\frac{1}{3} a V T^4 \quad a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15(hc)^3} \\ S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} a V T^3 \\ \bar{E} &= F + TS = a V T^4 = -3F \\ p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} a T^4 = \frac{\bar{E}}{3V} \\ C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 4a T^3 = 3S \end{aligned}$$

对比 $\ln \Xi = -\sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l})$ 在子相空间的积分, 得²

$$\bar{N} = \sum_l \bar{a}_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\beta\varepsilon_l} - 1} = \frac{8\pi V}{(hc)^3} (k_B T)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 16\pi\zeta(3)V \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3 \sim V T^3$$

- $x = \frac{\varepsilon}{k_B T}$

- 当 $T \rightarrow 0, \bar{N} \rightarrow 0$

²黎曼 ζ 函数: $\zeta(\nu) = g_\nu(1) = \sum_{\lambda^\nu} \frac{1}{\lambda^\nu}$, $\zeta(3) \approx 1.202$; $\int_0^{\infty} \frac{x^{\nu-1} dx}{e^x - 1} = \Gamma(\nu)\zeta(\nu)$, ($\nu > 1$)

6.7 金属中的自由电子气（强简并理想费米气体）

对强简并费米气体有 $z = e^{-\alpha} = e^{\mu/k_B T}$, $\mu(T, n) \gg k_B T$ 。考虑电子自旋在其动量方向的投影有两个可能值，对于准连续平动得电子，令 $f(\varepsilon)$ 表示一个量子态上的平均占有数，有

$$f(\varepsilon) = \frac{\bar{a}_l}{\omega_l} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

在给定电子数 N 、温度 T 和体积 V 时（“2” 来源与自旋简并）

$$N = \int_0^\infty f \cdot 2 \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} d\varepsilon$$

- $T = 0K$ （电子气体的基态）

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu_0 \\ 0, & \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$

- 根据泡利不相容原理，每一量子态最多容纳一个电子，0K 时电子尽可能占据低能态
- ε_F ：费米能级，是 0K 时的电子最高填充能级； μ_0 ：费米能，是零温下费米气体的化学势。有 $\varepsilon_F = \mu_0$

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = N \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}}$$

- 电子气体的内能

$$U_0 = 2 \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_0 \quad \left(\Rightarrow \bar{\varepsilon}_0 = \frac{3}{5} \varepsilon_F \right)$$

- 电子气体的动量： $p_F = (2m\varepsilon_F)^{1/2} = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}$ ；波矢： $k_F = \frac{p_F}{\hbar} = (3\pi^2 n)^{1/3}$
- 粒子的平均速度： $v_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}} \sim 10^8 \text{cm/s}$
- 由 $F = \bar{E} - TS \Rightarrow F_0 = E_0 = CN^{\frac{5}{3}} V^{-\frac{2}{3}}$ ，得简并压

$$p_0 = - \left(\frac{\partial F \rightarrow \partial E_0}{\partial V} \right)_T = \frac{2E_0}{3V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F$$

* 上述性质全部由泡利不相容原理这一量子效应的后果

- $T > 0$ （有限温度下）

$$f(\varepsilon) \begin{cases} > 1/2, & \varepsilon < \mu_0 \\ = 1/2, & \varepsilon = \mu_0 \\ < 1/2, & \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$

- $T \ll \frac{\mu_0}{k_B} = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \equiv T_F$ ， T_F 称为费米温度
- 只有能量在 μ 附近、量级为 $k_B T$ 的范围内的电子对热容有贡献
- 在常温范围内电子的热容远小于离子振动的热容；但在低温范围，离子振动的热容按 T^3 随温度而减少；电子热容与 T 成正比，减少比较缓慢

第七章 系综理论

7.1 相空间刘维尔定理

* 系综是假想的、和所有研究的系统性质完全相同的、彼此独立、各自处于某一微观状态的大量系统的集合
对于自由度为 s 的力学系统，其微观状态用 $q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s$ 描写，并随时间变化遵从哈密顿运动正则方程：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

引入几率密度 $\rho = \rho(q_1, \dots, p_s, t)$

- 归一化条件： $\int \rho d\Omega = 1$ ，其中相体元： $d\Omega = dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s$
- 对任意物理量 $O = O(q_1, \dots, p_s)$ ，有 $\langle O \rangle = \int O \rho d\Omega$

刘维尔定理：如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动，其邻域的代表点密度 ρ 是不随时改变的常数，即：

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

7.2 微正则系综

* 处在平衡态的孤立系统的分布函数，具有确定的 N, V, E 系综几率分布函数 $\rho(N, V, E)$
由等概率原理，得

$$\rho(N, V, E) = \begin{cases} \text{Const}, & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E \\ 0, & H(q, p) < E, E + \Delta E < H(q, p) \end{cases}$$

- 其中有

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} C \int_{\Delta E} d\Omega = 1$$

- 系统的微观状态出现在 E 到 $E + \Delta E$ 之间相等体积的概率相等
- 各态经历假说：

$$\langle O \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T O(q_1(t), \dots, p_s(t)) dt$$

微正则系统的热力学量

孤立系统 $A^{(0)}$ 由微弱相互作用的 A_1 和 A_2 构成。

$\Omega_1(N_1, E_1, V_1)$ 和 $\Omega_2(N_2, E_2, V_2)$ 表示 A_1 和 A_2 在 N_1, E_1, V_1 和 N_2, E_2, V_2 时各自的微观状态数，此时复合系统的微观状态数为

$$\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$$

另 A_1 和 A_2 进行热接触, E 可变, N, V 不可变, 并且

$$E_1 + E_2 = E \quad \Rightarrow \quad \Omega^{(0)}(E_1, E_{(0)} - E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_{(0)} - E_1)$$

假设 $E_1 = \bar{E}_1$ 时, 最概然分布, 满足

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \\ \Rightarrow \left[\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{N_1, V_1} &= \left[\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{N_2, V_2} \Rightarrow \beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right]_{N, V} \end{aligned}$$

因此, 热平衡条件可表示为 $\beta_1 = \beta_2$

再根据热力学, 两个系统热平衡条件

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

比较等式得

$$S = k_B \ln \Omega \quad (\text{普适的})$$

7.3 正则系统

* 具有确定的 N, V, T 值的系统几率分布函数, 能量不同, 宏观条件是: 系统与大热源接触达到平衡

系统处于状态 s 时, 几率分布为 $\rho_s(E_s)$ 。复合系统: 大热源和系统 (T 相同), 设相互作用能 $\ll E$, 其总能量有

$$E = E_s + E_r \quad (\text{系统} + \text{大热源})$$

大热源的态数可代表系统处于特定 s 态时系统处于复合系统所有的微观状态数: $\Omega_r(E - E_s)$, 且量子态等几率, 因此有 $\rho_s(E_s) = \frac{\Omega_r(E - E_s)}{\Omega(E)}$ 。由

$$\ln \Omega_r(E - E_s) \approx \ln \Omega_r(E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(E)}{\partial E_r} \right)_{E_r=E} E_s = \ln \Omega_r(E) - \beta E_s$$

$$\bullet \text{ 其中 } \beta = \frac{\partial \ln \Omega_r(E)}{\partial E} = \beta(T) = \frac{1}{k_B T}$$

引入配分函数 Z_N , 再由归一化条件得到系统几率分布函数

$$Z_N = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad \Rightarrow \quad \rho_s(E_s) = \frac{1}{\Omega(E)} e^{\ln \Omega_r(E - E_s)} = \frac{\Omega_r(E)}{\Omega(E)} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_s}$$

- 对 s 求和时, 交换粒子不构成新的微观状态
- 下标 "N" 表示是对 N 个粒子系统的

系统处在能级 E_l 时, 概率分布和配分函数为 $\rho_l = \frac{1}{Z} \Omega_l e^{\beta E_l}$, $Z = \sum_l \Omega_l e^{-\beta E_l}$

经典极限: (一种粒子, 总自由度: $s = Nr$, $d\Omega = dq_1, \dots, dp_s$)

$$\rho(q, p) d\Omega = \frac{1}{N! h^s} \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{Z_N} d\Omega, \quad Z_N = \frac{1}{N! h^s} \int \dots \int e^{-\beta H(q, p)} d\Omega$$

正则系统的热力学量

$$\bar{E} = \sum_s E_s \rho_s = \frac{1}{Z_N} \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z_N} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s e^{-\beta E_s} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{F}{k_B T} = -k_B T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{k_B T} \right)$$

$$Y_l = \sum_s \frac{\partial \bar{E}_s}{\partial y_l} \rho_s = \frac{1}{Z_N} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y_l} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z_N} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \sum_s e^{-\beta E_s} \right) = -\beta \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z_N$$

$$S = k_B \left(\ln Z_N - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$F = \bar{E} - TS = -k_B T \ln Z_N$$

正则系统的能量涨落

* 微观上的能量交换

绝对涨落 (方差): $\overline{(E - \bar{E})^2}$; 相对涨落 (标准差): $\sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}}/\bar{E}$

$$\begin{aligned}\overline{E^2} &= \sum_s E_s^2 \rho_s = \frac{1}{Z_N} \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z_N = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(Z_N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) \\ &= \bar{E}^2 - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \quad \Rightarrow \\ \overline{(E - \bar{E})^2} &= \overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - 2\bar{E}^2 + \bar{E}^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \\ &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 C_V\end{aligned}$$

对理想气体涨落 $-\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta^2}$, $\frac{\sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}}}{\bar{E}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N}$, 得能量的相对涨落反比于 \sqrt{N}

7.4 实际气体的物态方程举例

只考虑粒子之间的相互作用——势能

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_N &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} \phi_{ij}, \quad \phi_{ij} = \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \\ Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta H} d^3 r_1 \cdots d^3 r_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N\end{aligned}$$

由 $p = -\beta \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N$, 近似可得范德瓦尔斯气体物态方程

量子 N 个谐振子

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_N &= \sum_{j=1}^N \hbar \omega \left(n_j + \frac{1}{2} \right), \quad n_j = 0, 1, \cdots \\ Z_N &= \sum_{n_1 \cdots n_N} e^{-\beta \mathcal{H}_N} = \prod_{j=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} e^{\hbar \omega (n+1/2)} = \left(\frac{e^{\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^N\end{aligned}$$

7.5 巨正则系综

巨正则分布: 具有确定的 V, T, μ 系统几率分布函数, 粒子数和能量具有不同的值, 且宏观条件是系统与大热源及大粒子接触达到平衡

复合系统: 系统和源构成, 平衡后具有相同的温度和化学势, 有

$$\begin{aligned}E &= E_s + E_r \quad (E_s \ll E) \\ N &= N_s + N_r \quad (N_s \ll N)\end{aligned}$$

由系统几率分布函数 $\rho_s(N_s, E_s) = \frac{\Omega_r(N - N_s, E - E_s)}{\Omega(N, E)}$, 得

$$\begin{aligned}\ln \Omega_r(N - N_s, E - E_s) &\approx \ln \Omega_r(N, E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(N, E)}{\partial N} \right) N_s - \left(\frac{\partial \ln \Omega_r(N, E)}{\partial E} \right) E_s \\ \Rightarrow \quad \rho_s(N_s, E_s) &= \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N_s - \beta E_s}\end{aligned}$$

- 其中 $\alpha = \frac{\partial \ln \Omega_r(N, E)}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T}$, $\beta = \frac{\partial \ln(N, E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$
- 巨配分函数: $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N$

第八章 相变和临变现象的统计理论简介

8.1 Ising 模型

* 用于描述磁系统相变

设有 N 个自旋，处于点阵的格点位置的模型，只有近邻的自旋之间有相互作用，则

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu \mathcal{H} \sum_{i=1}^N s_i$$

- s_i : 格点 i 的自旋 (+1: 上; -1: 下)
- 耦合常数 J
 - 若 $J > 0$, 代表铁磁系统, $-J$ 为相互作用能, $+J$ 为反方向
 - 若 $J < 0$, 代表反铁磁系统 (不考虑)
- 外磁场 $\mathcal{H} = 0$ 时, 基态取 N 个自旋同相

考虑正则系统, 温度给定, 得

$$Z_N = \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} e^{-H/k_B T} = \sum_{\{s_i\}} e^{-H/k_B T}$$

- $\sum_{\{s_i\}}$ 是对所有可能状态得求和, 共 2^N 个

8.2 平均场近似

改写 H 为

$$H = - \sum_i \mu s_i \left(\mathcal{H} + \frac{J}{\mu} \sum_j' s_j \right) = - \sum_i \mu s_i (\mathcal{H} + h_i) = - \sum_i \mu s_i \mathcal{H}_{\text{eff}}$$
$$h_i \equiv \frac{J}{\mu} \sum_j' s_j, \quad \mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H} + h_i$$

- \mathcal{H}_{eff} : 有效磁场, 包含外磁场 \mathcal{H} 和自旋相互作用的内场 h_i
- \sum_j' : 表示格点 i 的近邻部分求和

平均场近似

$$h_i = \frac{J}{\mu} \sum_j' s_j \xrightarrow{\text{以 } \bar{s}_j \text{ 代替 } s_j} \bar{h}_i = \frac{J}{\mu} \sum_j' \bar{s}_j$$

每个格点自旋平均值相等, 有 $\bar{h}_i = \bar{h} = \frac{zJ}{\mu} \bar{s}$ (z : 格点邻近数, 配位数)

则近似下有¹

$$\begin{aligned}
 H_{\text{MF}} &= - \sum_{i=1}^N \mu(\mathcal{H} + \bar{h})s_i \\
 Z_N &= \sum_{\{s_i\}} e^{\sum_i \mu(\mathcal{H} + \bar{h})s_i / k_B T} = \sum_{\{s_i\}} \prod_i e^{(\mathcal{H} + \bar{h})s_i / k_B T} = \prod_i \sum_{s_i = \pm 1} e^{(\mathcal{H} + \bar{h})s_i / k_B T} = \left[2 \cosh \left(\frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T} \bar{s} \right) \right]^N \\
 F &= -k_B T \ln Z_N = N k_B T \left[\ln 2 + \ln \cosh \left(\frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T} \bar{s} \right) \right] \\
 \bar{\mathcal{M}} &= N \mu \bar{s} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = N \mu \tanh \left(\frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T} \bar{s} \right)
 \end{aligned}$$

可确定 \bar{s} 的自洽方程：

$$\bar{s} = \tanh \left(\frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T} \bar{s} \right)$$

1. $\mathcal{H} = 0$ (自发磁化)

$$\bar{s} = \tanh \left(\frac{zJ}{k_B T} \bar{s} \right) \quad \Rightarrow \quad \text{临界点: } \frac{zJ}{k_B T} = 1$$

$$\text{令 } T_c = \frac{zJ}{k_B},$$

- $T > T_c$: 解得 $\bar{s} = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{\mathcal{M}} = 0$
- $T < T_c$: 解 $\Rightarrow \quad \bar{\mathcal{M}} = \pm N \mu \bar{s}_0 \neq 0$ (产生自发磁化)
- 对称性自发破缺：由于系统内部自身得相互作用引起

$$\bar{s} = \begin{cases} 0, & \text{自由能极大, 不稳定} \\ \pm \bar{s}_0, & \text{自由能极小, 稳定} \end{cases}$$

2. $\mathcal{H} \neq 0$ (弱场下)

考虑 $T > T_c$, 有

$$\bar{s} = \tanh \left(\frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T} \bar{s} \right) = \tanh \left(\frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T} + \frac{T_c}{T} \bar{s} \right) \approx \frac{\mu \mathcal{H}}{k_B T} + \frac{T_c}{T} \bar{s}$$

因此,

$$\bar{s} = \frac{\mu}{k_B} \frac{1}{T - T_c} \mathcal{H}, \quad \bar{\mathcal{M}} = \pm N \mu \bar{s} = C \frac{1}{T - T_c} \mathcal{H}$$

***** 完结撒花 *****

¹ $(\tanh x)' = \frac{1}{\cosh^2 x}$, $\cosh x = \frac{e^{-x} + e^x}{2}$

第九章 补充（其他）

量子理想气体：

- 经典能谱下的一维振动：

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \quad Z_{cla} = \frac{1}{h} \left(\frac{2\pi}{\omega\beta} \right) = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

- 量子能谱下的一维振动：

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad Z_{qua} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- $k_B T \gg \hbar\omega$ 高温时 $\frac{Z_{qua}}{Z_{cla}} \rightarrow 1$

- $k_B T \ll \hbar\omega$ 低温时 $\frac{Z_{qua}}{Z_{cla}} \rightarrow 0$

转动系统：

- 能谱：

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

- 单粒子配分函数：（高温极限下）（ $\Delta l = 1$ ）

$$\begin{aligned} Z_B &= \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \Delta l = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}} \Delta \left(\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I} \right) \\ &= \frac{2I}{\beta\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}} d \left(\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I} \right) = \frac{2I}{\beta\hbar^2} \end{aligned}$$

玻色爱因斯坦凝聚分析法二

考虑玻色系统，假设自旋为零，玻色分布为

$$a_l = \frac{\omega_l}{\exp\left(\frac{\varepsilon_l - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

由于任一能级的粒子数不能取负值

$$\varepsilon_0 > \mu \quad \varepsilon_0 : \text{粒子最低能级}$$

若 $\varepsilon_0 = 0$ ，则 $\mu < 0$ 由于

$$\frac{1}{V} \sum_l \frac{\omega_l}{\exp\left(\frac{\varepsilon_l - \mu}{k_B T}\right) - 1} = \frac{N}{V} = n \quad \Leftrightarrow \quad \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} = n$$

在给定粒子数密度条件下， T 越小， μ 越高，当 T 降到某一临界温度 T_C 时， μ 将趋于 -0

$$\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_C}\right) - 1} = n \quad \Rightarrow \quad T_C = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk_B} (n)^{2/3}$$

当 $T < T_C$ ， μ 仍趋于 -0 ，但在 $\varepsilon = 0$ 粒子数很大

$$n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_C}\right) - 1} = n \quad \Rightarrow \quad n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right]$$

- T_C : 玻色-爱因斯坦凝聚温度
- 在 $T < T_C$ 时有宏观量级的粒子在能级 $\varepsilon = 0$ 处凝聚
- 计算 T_C 方法: 令 $x = \varepsilon/k_B T_C$, 积分 $\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612$

玻尔兹曼系统:

- 无相互作用粒子适用: 玻尔兹曼统计方案
 - 可分辨粒子: 玻尔兹曼分布
 - 费米子: 费米分布
 - 玻色子: 玻色分布
- 通用方案: 吉布斯统计方案
 - 微正则系综 \rightarrow 平均分布
 - 正则系综 $\xrightarrow{\text{可分辨、无相互作用时}}$ 玻尔兹曼分布
 - 巨正则系综 $\xrightarrow{\text{不可分辨、无相互作用时}}$ 费米、玻色分布

吉布斯统计方案: 不考虑粒子在能级的分布, 考虑系统总能量的几率。有相互作用的粒子随能级分布的不同, 能级能量可以改变。

1. 微正则系综 (孤立系的系综)

孤立系处于总能量为 E_0 的下属某微观态的几率是

$$\rho(E) = \frac{1}{\Omega(E_0)}$$

2. 正则系综 (闭系的系综)

- 求总孤立系总能量 E_0 , 闭系处于能量为 E_S , 能量分配为 $E_0 - E_S$ 和 E_S 时, 系统和源的微观态数为

$$\Omega_r(E_0 - E_S) \cdot \Omega_S(E_S)$$

- 等概率原理: 系统能量为 E_S 的宏观几率 ($\rho(E_S)$) 正比于微观态数

$$\rho(E_S) \propto \Omega_R(E_0 - E_S) \cdot \Omega_S(E_S), \quad \text{且 } E_S \ll E_0$$

- 上式对 $\ln \Omega$ 在 E_0 附近做展开得到

$$\begin{aligned} \ln \Omega_R(E_0 - E_S) &\approx \ln \Omega_R(E_0) + \left. \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right|_{E_0} \cdot [(E_0 - E_S) - E_0] = \ln \Omega_R(E_0) - \frac{E_S}{kT} \\ \Rightarrow \ln \rho(E_S) &\approx \ln \Omega_R(E_0 - E_S) + \ln \Omega_S(E_S) \end{aligned}$$

3. 巨正则系综 (开系的系综)

内能和粒子都有交换的系统, 满足温度平衡和化学势平衡

- 能量流动守恒

$$\frac{\partial \ln \Omega_R(E_0 - E_S)}{\partial (E_0 - E_S)} = \frac{\partial \ln \Omega_S(E_S)}{\partial E_S} = \frac{1}{kT}$$

- 粒子数流动守恒

$$\frac{\partial \ln \Omega_R(N_0 - N_S)}{\partial (N_0 - N_S)} = \frac{\partial \ln \Omega_S(N_S)}{\partial N_S} = -\frac{\mu}{kT}$$

- 热一律改写为

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

- 系统处于 E_S, N_S 的宏观态下的某下属的一个微观态的概率正比于

$$\rho(E_S, N_S) \propto e^{-\frac{E_S}{k_B T} + \frac{\mu N_S}{k_B T}}$$

玻尔兹曼统计：无相互作用的可分辨粒子在不同能级上的粒子数分布，内能和压强是所有粒子的总能量和总压强（也是系统的能量和压强）

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = -N \frac{\partial \ln Z_B}{\partial \beta}$$

$$p = \sum_l a_l p_l = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_B}{\partial V}$$

吉布斯统计：系统总能量的概率，内能和压强是考虑概率平均之后的系统平均能量和平均压强（不是粒子的平均能量和平均压强）

- 正则系综下，粒子数 N 不变，系统处于总能量为 E 的某一下属微观态的概率为（归一化后）：

$$\rho(E_S) = \frac{e^{-\beta E_S}}{\sum_{E_S} e^{-\beta E_S}}$$

9.1 吉布斯统计及其和玻尔兹曼统计的联系

The partition function

Singel-particle partition function

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$$

- The two-level system

$$Z = e^{\beta \Delta/2} + e^{-\beta \Delta/2} = 2 \cosh\left(\frac{\beta \Delta}{2}\right)$$

- The simple harmonic oscillator

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\omega}}{1 - e^{-\beta\omega}}$$

- The N-level system

$$Z = \sum_{j=0}^{N-1} e^{-j\beta\omega} = \frac{1 - e^{-N\beta\omega}}{1 - e^{-\beta\omega}}$$

- Rotational energy levels

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \hbar^2 J(J+1)/2I}$$

Obtain the function of state

- Internal energy

$$U = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{d \ln Z}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

- Entropy

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = k_B (\beta U + \ln Z)$$

- Helmholtz function

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z \quad \Rightarrow \quad Z = e^{-\beta F}$$

Function of state	Statistical mechanical expression
U	$-\frac{d \ln Z}{d\beta}$
F	$-k_B T \ln Z$
$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{U - F}{T}$	$k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$
$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$
$H = U + pV$	$k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \right]$
$G = F + pV = H - TS$	$k_B T \left[-\ln Z + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \right]$
$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$k_B T \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V \right]$

Ensembles

This is an idealization in which one considers making a large number of mental "photocopies" of the system, each one of which represents a possible state the system could be in.

1. The microcanonical ensemble: an ensemble of systems that each have the same fixed energy
2. The canonical ensemble: an ensemble of systems, each of which can exchange its energy with a large reservoir of heat.
3. The grand canonical ensemble: an ensemble of systems, each of which can exchange both energy and particles with a large reservoir.

Canonical ensemble

- Probability that the system has energy ϵ

$$P(\epsilon) \propto \Omega(E - \epsilon) \times 1$$

- since $\epsilon \ll E$

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E - \epsilon) &= \ln \Omega(E) - \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} \epsilon + \dots \\ &= \ln \Omega(E) - \frac{\epsilon}{k_B T} + \dots \end{aligned} \Rightarrow \boxed{P(\epsilon) \propto e^{-\epsilon/k_B T}}$$

If a system is in contact with a reservoir and has a microstate r with energy E_r , then

$$P(\text{microstate } r) = \frac{e^{-E_r/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}}$$

- partition function: $Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$
- Boltzmann factor: $e^{-\beta E}$

$$\boxed{\beta \equiv \frac{1}{k_B T} = \frac{d \ln \Omega}{dE}}$$

Chemical potential

1. Definition:

In the case of changing numbers of particles

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad \text{with} \quad \boxed{\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}}$$

2. Meaning:

$$\begin{aligned}
dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN \\
&\Rightarrow \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} &= \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} &= -\frac{\mu}{T} \end{aligned} \\
dS &= \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{\mu dN}{T}
\end{aligned}$$

- The case of heat flow

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} (-dU) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} (dU) = \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) dU \geq 0$$

So $dU > 0$, i.e., energy flows from 1 to 2, when $T_1 > T_2$

- The case of particle exchange

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} (-dN) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U,V} (dN) = \left(\frac{\mu}{T_1} - \frac{\mu}{T_2}\right) dN \geq 0$$

Assuming that $T_1 = T_2$, we find that $dN > 0$ (so that particles flow from 1 to 2) when $\mu_1 > \mu_2$

Grand partition function

$$\begin{aligned}
S(U - \epsilon, \mathcal{N} - N) &= S(U, \mathcal{N}) - \epsilon \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\mathcal{N},V} - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN \\
&\Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{\mu dN}{T} \\
S(U - \epsilon, \mathcal{N} - N) &= S(U, \mathcal{N}) - \frac{1}{T}(\epsilon - \mu N) \Rightarrow
\end{aligned}$$

Gibbs distribution

$$\boxed{P_i = \frac{e^{\beta(\mu N_i - E_i)}}{\mathcal{Z}}} \quad \boxed{\mathcal{Z} = \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)}}$$

- Boltzmann distribution: $\mu = 0$

9.2 经典统计的量子修正——固体热容**The heat capacity of a solid**

Consider a cubic solid in which each atom connected by springs, if there are N atoms, $3N$ springs, hence

- a mean thermal energy $2 \times \frac{1}{2} k_B T$, for kinetic and potential energy
- the mean energy of the solid it

$$\langle E \rangle = 3Nk_B T$$

- the heat capacity is $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3Nk_B = 3R$, which agrees quite well with Dulong Petit rule