

# 《热力学与统计物理》知识梳理

## 目录

<b>1 热力学的基本概念</b>	<b>3</b>
1.1 基本概念	3
1.2 物态方程	5
1.3 准静态过程、功的表示	7
1.4 热力学第一定律、热容	8
1.5 理想气体热学过程的相关计算	10
1.6 卡诺循环以及效率	13
1.7 热力学第二定律	16
1.8 卡诺定理、热力学温标存在	17
1.9 克劳修斯不等式、熵的概念、熵增原理	19
1.10 热力学基本方程、理想气体的熵与相关计算	21
1.11 自由能、Gibbs 函数	22
<b>2 均匀体系的热力学性质</b>	<b>22</b>
2.1 四个特性函数的微分方程以及 Maxwell 关系	23
2.2 特性函数、G-H 方程	26
2.3 范氏气体节流过程、焦汤系数	27
2.4 热辐射、磁介质的热学性质	28
<b>3 单元体系相变</b>	<b>30</b>
3.1 热动平衡判据	30
3.2 化学势的引入、平衡判据、稳定平衡判据	31
3.3 克拉伯龙方程	33
3.4 Maxwell 等面积规则、范氏气体临界点位置	35
3.5 液滴的形成	36
3.6 朗道连续相变理论（求临界指数）	38

<b>4</b>	<b>多元体系平衡</b>	<b>39</b>
4.1	多元体系热力学基本方程、复相平衡、Gibbs 相律 . . . . .	39
4.2	混合理想气体、Gibbs 佯谬 . . . . .	41
4.3	化学平衡和化学常数 . . . . .	42
4.4	理想溶液 . . . . .	43
4.5	能斯特定理和热力学第三定律 . . . . .	44
<b>5</b>	<b>分子动力学</b>	<b>45</b>
5.1	碰壁数、压强、温度的微观表达 范氏气体修正 . . . . .	45
5.2	速度分布 . . . . .	46
5.3	输运过程、平均自由程 . . . . .	47
<b>6</b>	<b>近独立子系最概然分布</b>	<b>49</b>
6.1	统计物理的基本概念与描述 . . . . .	50
6.2	由三种状态数推导三种最概然分布 . . . . .	52
<b>7</b>	<b>Boltzmann 统计理论</b>	<b>57</b>
7.1	利用粒子配分函数推导热力学量 . . . . .	57
7.2	二能级系统 . . . . .	61
7.3	理想气体平动热力学量与 Maxwell 速度分布 . . . . .	63
7.4	广义能量均分定理与黑体辐射 . . . . .	65
7.5	理想气体的热力学量 . . . . .	67
7.6	固体热容理论 . . . . .	70
<b>8</b>	<b>Bose/Fermi 统计理论</b>	<b>72</b>
8.1	Bose 气体和 Fermi 气体的热力学量 . . . . .	72
8.2	Bose-Einstein 凝聚 . . . . .	74
8.3	辐射系统中的光子气体 . . . . .	75
8.4	金属中的自由电子气体 . . . . .	76
<b>9</b>	<b>系综理论</b>	<b>78</b>
9.1	相空间与刘维尔定理 . . . . .	79
9.2	微正则系综 . . . . .	81

9.3 正则系综 . . . . .	83
9.4 巨正则系综 . . . . .	85

## 1 热力学的基本概念

这一章主要是回顾普通物理中“热学”的相关概念和思想方法，为之后热力学部分的学习进行预热。本章的核心是围绕热力学第一定律和第二定律展开的，最终得到封闭系统的热力学基本方程  $dU = TdS - pdV$ 。在此期间，会引入各种热力学函数，形成热力学研究问题的范式。

### 1.1 基本概念

★ 热力学研究的对象是各种各样的热力学系统，“系统”一词是为了与外界进行区分而引入的，通常对系统有如下分类：

	物质交换	能量交换
开放	✓	✓
封闭	×	✓
孤立	×	×

在实际的生活中，开放系统和封闭系统是最常见的，而孤立系统仅作为一种理想的模型。当系统与外界相互作用的能量远小于系统能量，交换粒子数远小于系统粒子数时，可将系统近似为孤立系统。

此外，应当注意区分：元（化学性质相同）、相（物理性质相同）、态（同一个“态”可以有許多“相”）的概念。例如，某温度下的盐水，由于具有两种化学组成（NaCl 和  $H_2O$ ）因而是二元系，但只考虑盐水的液态时，盐和水又只组成一个相。当温度降低，盐会析出成固态，盐水中出现了新的相，但整体仍然是二元系。

类比经典力学中的静力学，热力学中也有平衡态。热力学平衡态，即平衡态（注意与热平衡不同），通常定义为：不受外界条件影响（或孤立系统）的各部分宏观性质不随时间变化的状态。应当注意以下几点：

- 注意不是只有孤立系统才能达到平衡态，比如封闭系统与外界温度相同时，仍为平衡态。

- 判断是否为平衡态，通常将系统孤立，看系统是否发生变化。
- 只有满足平衡态条件的状态，才能成为 P-V 图上的某个点，而点到点的过程必须是**准静态过程**。
- 平衡态定义的核心是“不受外界影响”，而所谓的不受外界影响通常满足四条平衡：**力学平衡** (无粒子流，在场中的平衡)、**热平衡** (无热流，系统内温度相同)、**化学平衡** (系统内各部分化学组成相同)、**相平衡** (化学势相同)
- 由于微观上，系统的粒子是不断运动的，宏观性质只是在**弛豫时间**下统计平均的结果，因此必定会出现**涨落**，但这种涨落极小因此热力学部分忽略不计。此外，平衡态也叫**热动平衡**。

至于非平衡态，最典型的例子就是稳态：一个木块连接左右两个温度不同的恒温热源，虽然达到了温度分布不随时间变化的状态。但因为其存在热流和外界系统的影响而是非平衡态。

此后，没有特别说明，默认描述和研究的都是平衡态

目前有了许多概念，但对于具体的热力学系统首要的问题是如何描述。我们描述的大体思路是通过选定描述宏观性质的**状态参量**，进而由此表示出**状态函数**，由此对系统进行描述。

常见的参量有：**几何参量**、**力学参量**、**电磁参量**、**化学参量**。对应的例子是：体积 V、压强 P、电场强度 E、物质的量 n。此外，将只用 (P,V) 确定的系统叫做**简单系统**。

至于非平衡态的描述，要利用“局域平衡假设”，用宏观小微观大的思想，将系统分段，再用“场”的方法进行描述。这是因为，非平衡态中，许多物理量无法单独描述一个系统，只能将其化为场来描述。

★ 温度是个 non-trivial 的概念，虽然它的深刻内涵早已习焉不察，但在讨论具体热力学问题之前必须将之阐明。

热平衡定律的实验表明： $A \sim B, B \sim C \Rightarrow A \sim C$  其中  $\sim$  表明左右两边达到热平衡。这也称为**热力学第 0 定律**。

注意以上“热平衡”和之前的“平衡态”的区别，热平衡是不同状态 (或系统) 通过热接触达到共同状态的一种二元等价关系 (等价类)；平衡态是系统在没有受外界影响下，宏观性质不变的状态。

根据热力学第 0 定律，可以讨论温度的存在性。设 A、B、C 三个系统，A 和 C 达到热平衡；B 和 C 达到热平衡，之间的关系由此描述：

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0, f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0$$

由此，原则上可以解出：

$$p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

又根据热 0 定律得到 A 和 B 达到热平衡，故有：

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \Rightarrow g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)$$

由此得到热平衡下，数值相同的一个状态量  $g(p, V)$  即系统的温度。因此，下面要解决的问题就是温度的测量问题，即温标。

- 经验温标: 利用某物质的属性，例如沸点和凝固点作为定标点。常见的有：摄氏、华氏、列氏。（测温物质属性、定标点、分度）
- 理想气体温标: 利用气体压强趋于 0 性质趋于相同的特性，并以水的三相点 (273.16K) 作为定标点。分为定压和定体两种，且都要求压强尽可能小。
- 热力学温标: 基于卡诺定理，详见卡诺定理相关小节。

★ 对于分析具体热力学问题会涉及“透热壁”、“绝热壁”和“光滑”的概念，(1) 透热壁即平衡时，温度  $T$  相同；(2) 绝热壁即没有热交换，大多是绝热过程 (3) 光滑即要根据相关几何面积，考虑力学平衡的问题。

## 1.2 物态方程

★ 为了描述不同物体的热力学参量的关系，有必要引入物态方程的概念。首先要明确的是，根据热 0 给出热平衡下温度的存在性，从而才能利用物态

方程给出温度与状态参量之间的函数关系。因而：物态方程描述的是平衡状态下的情况，且必须含有温度。注意一个物态方程只能描述某一单相系。

一般而言，物态方程可以通过实验测得或统计物理推导得到。后一种将在下半部分展开。

为了实验中方便测定，通常引入辅助的物理量：

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

以上三种最为常见，分别为体胀系数、压强系数、等温压缩系数（注意负号）。

$\beta$  是不易测量的，但通过隐函数定理不难由  $F(p, V, T) = 0$  得到：

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

为了见识以上系数的作用，考虑物态方程  $V(T, p) = 0$ ：

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha V dT - \kappa_T V dp$$

这时通过实验测得  $\alpha$  和  $\kappa_T$  代入微分式，再积分即可得到物态方程。若这两个系数为常数，可以直接积分得到：

$$\int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = \int_{T_0}^{T_1} \alpha dT - \int_{p_0}^{p_1} \kappa_T dp \Rightarrow V(T, p) = V_0 e^{\alpha(T_1 - T_0) - \kappa_T(p_1 - p_0)}$$

通常将上式进行等价无穷小近似，作为物态方程分析问题（通常是液态和固体）：

$$\boxed{V = V_0(1 + \alpha(T_1 - T_0) - \kappa_T(p_1 - p_0))}$$

以上的这种全微分展开的方法贯穿热力学的始末，很多 **Tips** 需要后续不断积累。例如，微分式的积分下限通常为已知状态的定值，上限为变量。

下面举几个物态方程的例子：

- 理想气体方程：  $pV = nRT$  由于此方程没有考虑分子之间的吸引力和排斥力，因此只能描述气体，不能描述相变。且在温度高、压强小时与实际气体符合的更好，因而对压强取趋于 0 的极限，可将任何气体系统化为理想气体的形式，进而得到一些隐藏的结果。常见的变形有： $p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = n_D k_B T$  和  $\rho = \frac{pM}{RT}$ ，以及压强极小时的极限： $pV \rightarrow nRT$ 。

- 范氏气体方程:  $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$  考虑分子间的相互作用和分子大小, 分别用  $a$  和  $b$  对理想气体方程进行修正得到的。其考虑相互作用时用到了“平均场近似”, 且可以解释相变和临界点等现象。
- 顺磁性固体:  $M = \frac{C}{T-\theta}H$  称为居里-外斯定理, 同样使用了“平均场近似”的思想, 统计物理部分将会进行相关推导。

★ 根据是否与系统质量或物质的量成正比, 可以将热力学量分为广延量和强度量, 且通常将两个广延量相除得到一个强度量。

需要注意, 当系统满足热力学极限:  $\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = \text{finitiy}$ , 以上区分才能成立。

### 1.3 准静态过程、功的表示

★ 之前提到, 只有平衡态才能画出  $P$ - $V$  图上对应的点, 因此在系统变化过程中, 必须时时刻刻保持平衡态, 才能在  $P$ - $V$  图上画出轨迹。由此引入准静态过程的概念: 系统在变化过程中经历的每一个状态都是平衡态。即弛豫时间  $\ll$  观测时间。

因此之后关于做功的讨论中, 均默认为准静态过程。利用气体的压强与外界保持相等的力学平衡条件。由此, 根据力学中功的定义  $\delta W = Fds$ , 考虑外界对气体做功产生的正负号, 以及压强与力之间的关系易得:

$$\delta W = -pdV, \quad W = - \int_{V_A}^{V_B} pdV$$

注意  $\delta$  表示微分依赖于具体过程, 即缺少约束。此外, 对于“非准静态过程”, 只考虑两种处理起来比较简单的情況。(1) 等容过程: 系统体积不变化, 故  $W = 0$  (2) 等压过程: 外界压强不变, 故  $W = -p(V_B - V_A)$ 。

对于非体积功的例子:

- 液体表面功: 对宽为  $l$  的液体面拉伸  $dx$  的距离, 根据表面张力的定义式 (注意上下有两个面) 和增加的面积  $dA = 2ldx$  有:

$$\delta W = 2\sigma ldx = \boxed{\sigma dA}$$

- 电磁介质: 对于距离为  $l$  表面电荷密度为  $\sigma$  的平行极板电介质, 有  $U = El$ ,  $dq = Ad\sigma$ , 且由高斯定理得  $D = \sigma$  故:

$$\delta W = U dq = El Ad\sigma = V E d\sigma = \boxed{V E dD}$$

(P.S. 注意上式因为  $d(q) = d(\sigma A) = Ad\sigma + \sigma dA$ , 由于极板面积不变, 变化的是电荷分布, 因而有  $dq = Ad\sigma$ )

同理, 对于磁介质也有:

$$\delta W = \boxed{V H dB}$$

此外利用  $D = \varepsilon_0 E + P$  和  $B = \mu_0(H + M)$  得到:

$$\boxed{\delta W = V d\left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}\right) + V E dP \quad \delta W = V d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 V H dM}$$

一般而言, 准静态外界对系统做功可以普遍写为:

$$\delta W = \sum_i Y_i dy_i$$

其中  $y_i$  是外参量,  $Y_i$  是其对应的广义力

## 1.4 热力学第一定律、热容

★ 热力学第一定律的本质就是能量守恒, 因此非平衡态也适用。但要注意, 能列出方程的都是准静态过程, 有些过程无法用方程描述。通常其等式左边为状态量, 右边为过程量。表示经历某个过程, 其能量并不会消失, 而是形式上进行了转化。对于封闭系统:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

上式表示系统的内能增量为外界的传热和外界对系统做的功。(当然, 之后考虑粒子数交换等还会加入新的项) 且其中功、热量、内能可以这样理解:

- 功: 通过外界宏观运动将能量传给系统分子热运动和分子间势能。
- 热量: 通过外界分子热运动将能量传给系统分子热运动和分子间势能。  
当  $\delta Q = 0$  即绝热过程。



- 内能：是态函数，表示系统微观粒子各种能量的总和。在热力学极限下，为广延量。

★ 为了描述系统升高 1K 所吸收的能量，可以定义热容：

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

注意，此时热容还是与过程相关的广延量。以下进行“去个性化”的操作：

- 比热容： $c = \frac{C}{m}$  即单位质量单位温度下储存的热量。
- 摩尔热容： $C_m = \frac{C}{n}$ 。即单位摩尔单位温度下储存的热量，化学中常用。
- 定体热容： $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  根据热一，当系统的体积不变，就不会通过做体积功的方式增加内能，因此定体热容常常与内能联系起来。
- 定压热容： $C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  其中 **H** 定义为  $H = U + pV$  称为焓。在等压的体系中，经常使用，也称为恒压反应热。

通过“去个性化”产生了以上的强度量意义下的热容，且出现的最多的就是定体热容  $C_V$  和定压热容  $C_p$  了，而且它们之间的关系也非常多。通常定义**比热容比**  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  来简化表达。

此外，定压热容和定体热容的差值可以通过定义式导出：

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU - \delta W}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV - pdV}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{dV}{dT} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

再两边固定压强  $p$  可得：

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

根据等体热容的性质，得到：

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

那么上式中的  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  又该如何计算呢？根据文献：刘永军. 范德瓦尔斯气体的内能及摩尔热容 [J]. 伊犁教育学院学报. 2002, 15(2): 67-68 有：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \Rightarrow C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

之后，也会用麦氏关系推出此式。

## 1.5 理想气体热学过程的相关计算

★1845 年焦耳通过 (绝热) 自由膨胀实验 (由  $\delta W = \delta Q = 0$  导出  $dU = 0$ ) 测得焦耳系数  $(\frac{\partial T}{\partial V})_U = 0$ , 从而根据  $U(T, V)$  的偏导关系推出气体的内能只是温度的函数, 与体积无关, 称为焦耳定律。(P.S. 注意这里的气体是一团粒子数固定的气体) 然而, 1852 年通过节流过程的实验发现内能还和体积有关。究其原因, 这种与体积相关的内能来源于分子间的作用力, 因此作为忽视作用力和分子大小的经典理想气体, 其内能的确只是温度的函数。

★ 对于理想气体, 立马得到属于理想气体的定体和定压热容定义式, 并根据内能只是温度的函数和之前推导的  $C_p$  和  $C_V$  的差值:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow \boxed{dU = C_V dT} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow \boxed{dH = C_p dT}$$

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p p = \boxed{nR}$$

上式, 再根据  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  的定义得到 (证明题常会使用):

$$\boxed{C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}}$$

此外, 可以立马导出对于理想气体任意过程的热容计算式为:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{dV}{dT} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = C_V + p \frac{dV}{dT}$$

理想气体方程为  $pV = nRT$ , 为了与后续多方过程的  $n$  指数进行区分, 这里暂时写为  $pV = \nu RT$ . 此外, 从方程中的变量可以看出, 最简单的三个过程: 等压过程、等体过程、等温过程。此外根据热一又可以有绝热过程。事实上, 更一般地来说, 这些均为多方过程的特殊情况, 下面逐个分析。

首先讨论外界对系统做功:

$$(1) \text{等压过程} \quad \Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1)$$

$$(2) \text{等体过程} \quad \Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

$$(3) \text{等温过程} \quad \Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \boxed{\nu RT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \nu RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}$$

$$(4) \text{绝热过程} \quad \Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = ? (\text{需要通过热一微分式和理想气体方程导出})$$

下面我们使用上面的结论，利用 p-V 图进行详细讨论：(Tip: 这里要注意区分三类方程：热一微分式、理想气体方程、过程约束方程)

(1) 等压过程：根据理想气体方程得到过程约束方程： $p=\text{Const.}$  由热一得到：

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dQ = C_V dT - dW$$

从而得到：

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta W = -p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = (C_V + \nu R)(T_2 - T_1) = C_P(T_2 - T_1) = \Delta H$$

■ 注意，热容都是系统的内禀属性，通常为已知量。此外，这里用等体热容对理想气体内能变化量的代换是最常见的操作，需要习惯和理解。具体原因可以通过范氏气体的  $U(T, V)$  微分式触类旁通：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a\nu^2}{V^2} \Rightarrow dU = C_V dT + \frac{a\nu^2}{V^2} dV$$

而理想气体  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  求出来为 0，因而可以直接代换。

(2) 等体过程：根据理想气体方程得到过程约束方程： $V=\text{Const.}$  由热一得到：

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dQ = C_V dT$$

从而得到：

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta W = 0$$

$$\Delta Q = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

(3) 等温过程：根据理想气体方程得到过程约束方程： $pV=\text{Const.}$  由热一得到：

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dQ = C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV$$

从而得到：

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta W = \nu RT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\Delta Q = -\Delta W = \nu RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

注意内能不变只对理想气体成立，由此也可导出其自由膨胀温度不变

(4) 绝热过程：与之前不同，由于过程约束涉及热量  $Q$ ，但并不在理想气体方程中，因此需要借助热一来推出微分式，从而得到过程约束方程。

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow C_V dT = -\frac{\nu RT}{V} dV$$

$$\int \frac{C_V dT}{T} = -\int \frac{\nu R dV}{V} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{Const.} \quad \text{or} \quad \boxed{pV^\gamma = \text{Const.}}$$

现在可以推导绝热过程外界对系统做功了：

$$\begin{aligned} \Delta W &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{Const.}}{V^\gamma} dV = \text{Const.} \cdot \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} \\ &= \frac{\text{Const.} V_2^{1-\gamma} - \text{Const.} V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{p_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - p_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{\gamma-1} \end{aligned}$$

综上有：

$$\Delta U = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{\gamma-1} = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{\gamma-1}$$

$$\Delta Q = 0$$

**Tip:** 求状态参量  $p, V, T$  时，常借助物态方程和过程约束，而求  $W, Q, U$  则利用热一的微分式积分得到。

以上的热力学过程的约束均可表达为  $\boxed{pV^n = \text{Const.}}$ ，其中  $n = 0$  为等压过程、 $n = \infty$  为等体过程、 $n = 1$  为等温过程、 $n = \gamma$  为绝热过程。

仅根据此约束方程，易得（计算过程和绝热过程相似，故省略）：

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n-1} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{n-1}$$

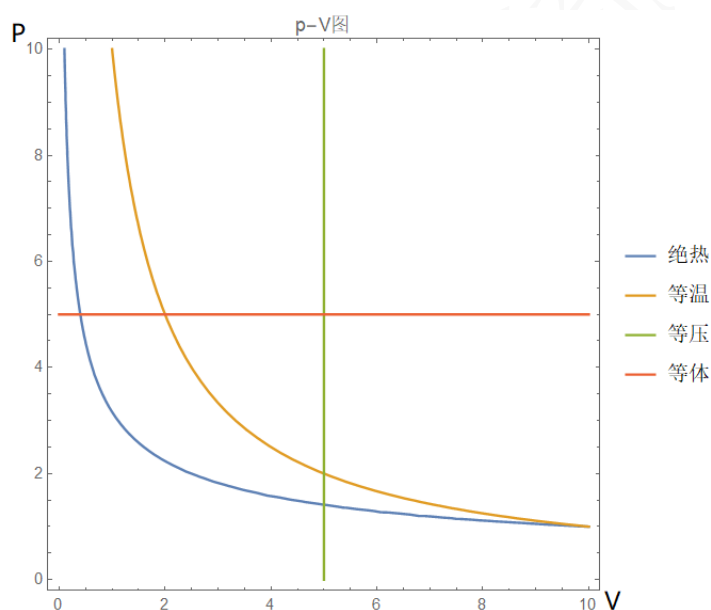
$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = \left( C_V - \frac{\nu R}{n-1} \right) (T_2 - T_1)$$

由上式中  $\Delta Q = C_n \Delta T$  得到多方过程的热容:

$$C_n = C_V - \frac{\nu R}{n-1} = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$$

当然也不用这么麻烦, 上式也可从热一和多方过程约束方程直接推得。

★ 最后来研究一下 p-V 图的关系: 想象这样一个过程, 方程  $pV^n = \text{Const.}$  中的 n 从 0 开始增长到无穷大, 即从等压过程逐渐变为等温过程, 再到绝热过程, 最后成为等体过程。曲线由水平逐渐变陡峭。下图展示了, 常见的四种过程。



## 1.6 卡诺循环以及效率

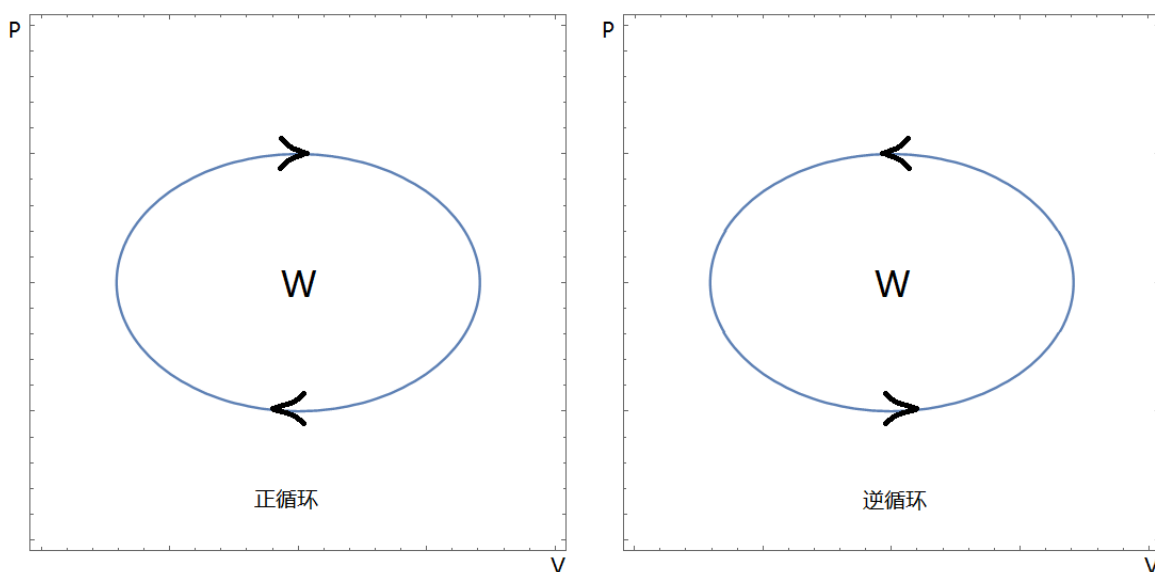
★ 首先来讨论循环的概念: 系统经历一系列变化, 又回到原来的状态称为循环。当为准静态过程时, 可以在 p-V 图上画出封闭的曲线。

注意, 循环过程曲线的方向性。根据系统对外做功的定义式:

$$W_{\text{系统对外}} = \oint p dV$$

可以看出几何意义为  $p$ - $V$  图封闭曲线包围的面积 (由于  $\Delta U = 0$ , 故面积也为系统的吸热量), 但要注意积分的方向性导致面积有正有负, 即系统对外做功的正负。因而通常将循环分为两类: 正循环和逆循环。

如图所示, 由于内能是状态函数, 经历一个循环不改变, 因而: (1) 正循环: 系统从高温热源吸收热量  $Q_1$ , 并且对外做功  $W$ , 也称为热机; (2) 逆循环: 系统吸收低温热源的热量  $Q_2$ , 并且靠外界对其做功  $W$  向高温热源放出热量, 称为制冷机。且均满足:  $Q_1 = W + Q_2$ 。



根据以上机理, 从“付出”和“回报”的角度, 可以定义循环效率:

$$\text{热机效率: } \eta = \frac{W}{Q_1} \quad \text{制冷系数: } \eta = \frac{Q_2}{W}$$

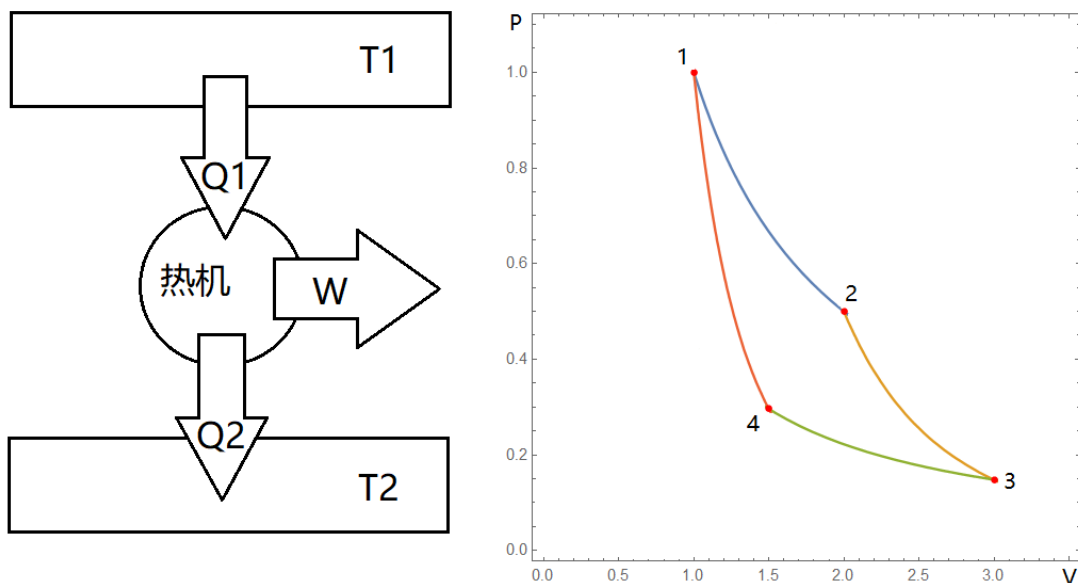
注意对于热机和制冷机,  $Q_1$  和  $Q_2$  代表的意思略有不同, 但都是分别与高温和低温热源的热量交换问题。最典型的例子是理想气体的卡诺循环:

★ 卡诺循环由两个等温过程和两个绝热过程组成, 因而有 4 个转折点。根据  $p$ - $V$  图不难分出哪个是等温哪个是绝热过程, 且对应的热量-能量转化图可以得到  $Q_1 = Q_2 + W$ 。详细的效率计算如下 (默认  $T_1 > T_2$ ):

(1) 卡诺热机  $p$ - $V$  图如下, 经历 1~4 过程作为一个循环。

首先考虑等温过程 1~2 和 3~4, 求出系统吸收和放出的热量:

$$Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$



注意由  $Q_2$  放热产生的正负号问题，再根据热机效率的定义：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(\frac{V_3}{V_4})}{T_1 \ln(\frac{V_2}{V_1})}$$

再利用 2~3 和 4~1 的绝热过程有：

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

代入得到：

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

此外，对于热容随温度变化的情况，易证效率不变。

(2) 卡诺制冷机 p-V 图如下，经历 1~4 过程作为一个循环。

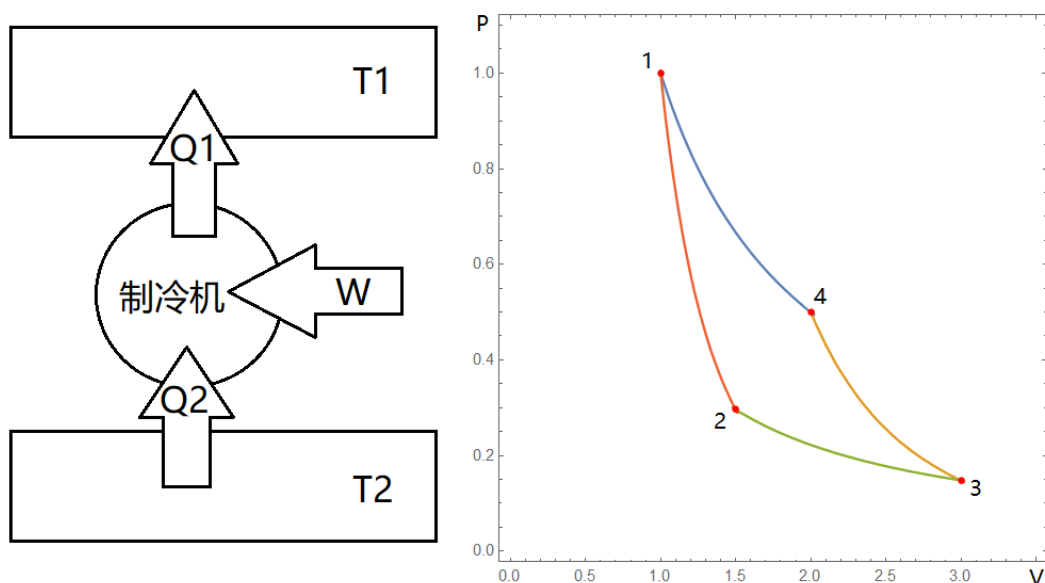
首先根据制冷机效率的定义：

$$\eta = \frac{Q_2}{W}$$

由于逆卡诺循环仅仅是过程反了，因而计算的结果不变，直接得到：

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

制冷机效率越大说明几乎不用做功就可以实现热传递。



★ 卡诺循环虽然很简单，但其描述了两个不同温度的热源通过热机做功的问题，从繁杂的循环中抽出最基本的东西，使得之后分析基础问题成为可能。当然，也可以利用其他方式进行之后的推导，不过数学过于复杂。

## 1.7 热力学第二定律

★ 热力学第一定律表明能量的守恒，但仅靠这一信息并不能对能量演化的方向性进行约束和判断。有些假想的过程尽管原则上不违背热一，但却是不存在的。由此热力学第二定律应运而生。

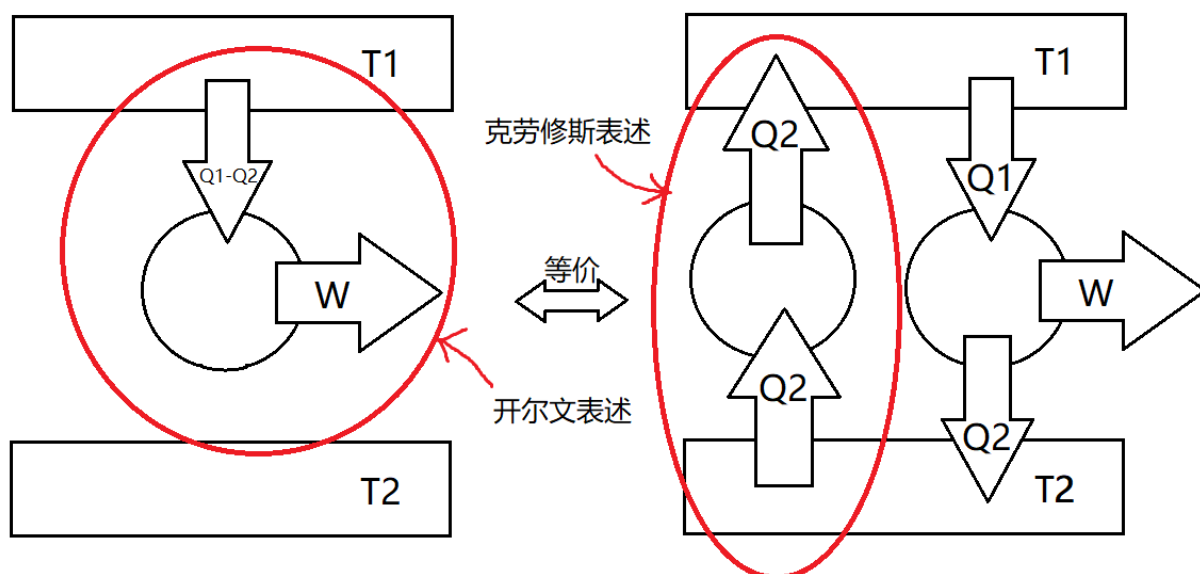
开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功，而不产生其他影响。

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。

- 如果将热二反过来说，也是正确的。即功可以完全变为热，热可以从高温传到低温，而不产生其他影响。
- 产生其他影响指的是，例如卡诺循环的  $Q_2$ 、制冷机循环的  $W$ 、等温过程的体积膨胀。
- 热力学的相关命题常常通过构造热机进行反证，或者利用 p-V 图构造违反热二的循环进行证明。



下面来证明两个表述的等价性 (默认  $T_1 > T_2$ ):



★ 热二的等价表述还有许多, 甚至无法穷尽地罗列出来。谈及热二中“产生的影响”, 往往涉及不可逆过程的概念。不严格地, 可以理解为功转化为热的不可逆, 即热功转化的不等价性, 可以形象地理解为“覆水难收”。后续会引入“熵”的概念, 来用数学语言进行描述。

## 1.8 卡诺定理、热力学温标存在

★ 首先要区分可逆和不可逆的概念:

可逆: 无耗散或无摩擦的准静态过程, 类比可逆的化学反应。此外, 能画在  $p$ - $V$  图上的都是可逆过程。

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, 类比自发的化学反应。并且不能画在  $p$ - $V$  图上。

由于自然界一切热现象都是不可逆过程, 因此可逆过程的图景很难想象。然而, 可逆过程在分析问题时却很有用, 是一种非常好的思维方法。

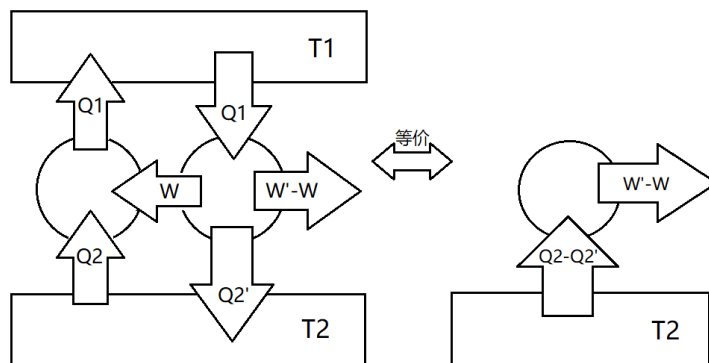
★ 卡诺定理: 所有工作于两个一定温度之间的热机,  $\eta_{\text{可逆}} \geq \eta_{\text{未知热机}}$ 。

证明如下: 假设  $\eta_{\text{可逆}} < \eta_{\text{未知热机}}$ , 且两热机吸收热量  $Q_1$  相同, 可逆热机做功

为  $W$ ，未知热机做功为  $W'$ 。从而有：

$$\frac{W}{Q_1} < \frac{W'}{Q_1} \Rightarrow W' - W > 0$$

从而未知热机比可逆热机多余出来的功，可以给可逆热机，进行逆循环。此时，两热机组成的整体等价于第二类永动机，从而假设错误，卡诺定理得证。



同理可得，所有工作于两个一定温度之间的可逆热机，效率相等。由于卡诺循环满足无摩擦的准静态过程，因而可得可逆热机的效率为  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

★ 利用以上结论，可以证明热力学温标的存在。设可逆卡诺热机吸收和放出的热量为  $Q_1$  和  $Q_2$ ：

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$$

另一可逆卡诺热机为  $Q_3$  和  $Q_1$ ：

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_1, \theta_3)$$

将第二个热机放出的热量  $Q_1$  输入给第一个，则整体组成的热机有：

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_2, \theta_3)$$

易得：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2, \theta_3)}{f(\theta_1, \theta_3)} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

从而可以选择与  $\theta$  正比的函数关系定义温标，即热力学温标。此外可以导出温度恒正，否则会违反热二。

## 1.9 克劳修斯不等式、熵的概念、熵增原理

★ 根据卡诺定理  $\eta_{\text{可逆}} \geq \eta_{\text{未知热机}}$  再由两不同热源间的最大效率为卡诺循环的效率得到  $1 - \frac{T_2}{T_1} \geq 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

这里将之前卡诺循环中的  $Q_2$  定义成吸收  $T_2$  热源的热量, 使得  $Q$  的正负号含义统一, 则得到克劳修斯不等式:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

上式不难推广到  $n$  个不同热源的情况, 并得到连续的情形:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

其中  $\delta Q$  为从温度  $T$  的热源吸收的热量, 此即为克劳修斯不等式。

★ 为了简单, 可以从可逆过程入手, 讨论克劳修斯不等式取等号的情况, 从而引入熵的概念。

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{C_1}^{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{C_2}^{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

其中  $C_1$  和  $C_2$  为  $C$  曲线的一个划分, 可以表示两个起点和终点相同但过程不同的积分:

$$\int_{C_1}^{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{C_2}^{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_2}^{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} = \text{Const.}$$

表明此积分只与初末的状态有关, 与具体过程无关, 因而可以定义熵这个态函数:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

可见  $T$  为  $\delta Q$  的积分因子, 且由于可逆过程热平衡, 这里的  $T$  为系统的温度。

★ 讨论熵增之前, 先要讨论初末状态为平衡态的不可逆过程。设不可逆过程  $A$  到  $B$ , 并伴随一个可逆过程  $B$  到  $A$ , 则有:

$$\oint_C \frac{\delta Q_{\text{不可逆}}}{T} < 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{不可逆}}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} < 0$$

同理得到:

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{不可逆}}}{T} < \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} = S_B - S_A \Rightarrow S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{不可逆}}}{T} \Rightarrow dS > \frac{\delta Q_{\text{不可逆}}}{T}$$

★ 综上，得到热二的数学表述：(注意以下的  $T$  为环境热源的温度)

$$\boxed{S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}} \Rightarrow \boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}}$$

考虑绝热过程，有  $\delta Q = 0$ ，得到熵增原理：

$$\boxed{dS \geq 0}$$

表明在绝热过程 (孤立系) 条件下，熵永不减少。对于任何体系，均可将之扩展成孤立系，从而使用熵增原理，此外，其也与热二等价。

- 注意熵增原理的条件为绝热过程，并且  $\Delta S$  是否等于零可以作为绝热过程可逆性的判据。其他过程则要与  $\frac{\delta Q}{T}$  进行比较。
- 由于表达式中  $\delta Q$  与系统质量成正比，因而熵是一个广延量
- 对于可逆过程，之前用  $p$ - $V$  分析过程的想法来源于  $\delta W = -pdV$ 。引入熵后，有  $\delta Q = TdS$  因而可以用  $T$ - $S$  图分析。例如卡诺循环的  $T$ - $S$  图就是封闭的矩形，其封闭曲线的面积即吸收的热量，又由于  $\Delta U = 0$  所以也为系统对外作的功。

★ 最大功的温度问题：两个温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  的完全相同的热源，且忽略体积变化。热源之间存在热机，求最终两热源热平衡温度  $T_f$  的范围。

这里的切入点在于将两个热源看成一个绝热封闭的系统，因为只能通过对外做功一种方式改变内能，即  $\Delta U = -W_{\text{系统对外}}$ 。这里可以通过调节  $W$  来进行分析，当做功为 0 时，由于内能不变，故  $\Delta U = 0$ 。当做最大功时，为可逆热机，由  $dS \geq 0$  取等条件，从而满足  $\Delta S = 0$ 。设热源的热容为  $C_V$  可得：

$$\Delta U = C_V(2T_f - T_1 - T_2) \quad \Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right)$$

再利用  $\Delta U = 0$  和  $\Delta S = 0$  求得  $T_f$  的上下限即可，得到：

$$\sqrt{T_1 T_2} \leq T_f \leq \frac{T_1 + T_2}{2}$$

注意，以上结果忽略了体积变化带来的影响，且默认热容不变。

## 1.10 热力学基本方程、理想气体的熵与相关计算

★ 对于一般过程而言，由  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$  和热一得到：

$$\boxed{dU \leq TdS + \delta W}$$

即封闭系统热力学基本方程的一般形式，**但要注意**，分析  $\delta Q = 0$  不能使用此不等式，因为  $TdS \geq \delta Q$ 。此外，对于可逆过程的热力学基本方程有：

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i \Rightarrow \boxed{dU = TdS - pdV}$$

★ 根据理想气体方程和热力学基本方程得到：

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$$

默认热容不变，积分得到熵变：

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

根据熵和体积的广延性，也可写出熵的表达式：

$$S(T, V) = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0 \quad \underline{S_0 = nS_{m0} - nR \ln(n)}$$

此外代入  $V = \frac{nRT}{p}$  得到熵变和熵的表达式：

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$S(T, p) = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0 \quad S_0 = nS_{m0}$$

上式中，注意熵变和熵的区别，后面计算同种气体混合的熵增会用到。原因在于，划线部分是考虑体积的广延性得到的。然而，由于通常考虑的气体粒子数固定，这一点常常容易被忽视。

**Tips:**(1) 计算熵变之前要明确过程是否可逆，当过程是在等压环境下发生，需要考察  $dS = \frac{C_p dT}{T}$  各项进行分析。(2) 此外，当热机在运行时， $Q_1 = W + Q_2$  的关系需要经常使用。(3) 计算相变熵变时，需要利用熵是状态函数的特性，构造巧妙的回路进行差的计算，类似于高中的盖斯定律。

### 1.11 自由能、Gibbs 函数

★ 考虑两种过程：等温等容和等温等压。虽然利用熵的定义可以对其演化的方向进行判断，但在处理复杂问题时不太方便，因而引入两个辅助量：自由能  $F$  和 Gibbs 函数  $G$ 。(P.S. 这里的等温、等压、等容意为初末状态相等，中间过程不一定保证相等)

由一般过程的热力学基本方程, 对于等温过程得到:

$$\Delta U \leq T\Delta S + W \Rightarrow W \geq \Delta U - T\Delta S$$

从而定义  $F = U - TS$ , 上式可以写作:

$$W \geq \Delta F \Rightarrow -W = W_{\text{系统对外}} \leq -\Delta F$$

表示系统对外做功的上限是  $F$  的减少量。

(1) 在等温的同时考虑等容过程, 系统对外不做功, 因而有:

$$\Delta F \leq 0$$

即等温等容条件下, 系统自由能永不增加。

(2) 在等温的同时考虑等压过程, 且只有体积功, 则:

$$-p\Delta V \geq \Delta U - T\Delta S \Rightarrow \Delta U - T\Delta S + p\Delta V \leq 0$$

从而定义  $G = H - TS$ , 到:

$$\Delta G \leq 0$$

即等温等压条件下, 系统吉布斯函数永不增加。

注意, 以上推导仅考虑体积功, 对于非体积功  $W'$ , 有  $\Delta F \leq W'$  和  $\Delta G \leq W'$  作为过程可逆性的判据。

## 2 均匀体系的热力学性质

在上一章对热力学基本概念回顾和梳理的基础之上, 本章会用一些数学技巧, 进一步讨论基本热力学量 (物态方程,  $U, S$ )、辅助量、响应量之间的关系, 并利用这些关系来处理均匀体系的具体例子 (节流过程、热辐射、磁介质), 得到其热力学性质。总的来说, 只有物态方程和某些响应量可以通过实验直接测量, 因而亟需找到从其导出其他热力学量的方法, 这便是本章的核心。

## 2.1 四个特性函数的微分方程以及 Maxwell 关系

★ 目前为止, 我们利用热一和热二, 定义了与内能  $U$  相关的辅助量焓  $H$ 、自由能  $F$ 、吉布斯函数  $G$ , 并且得到了可逆过程的热力学基本方程:

$$\begin{cases} H = U + pV \\ F = U - TS \\ G = H - TS \end{cases} \quad + \quad dU = TdS - pdV$$

根据以上信息, 不难得到三个辅助量的全微分 (实际上就是勒让德变换):

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp$$

由于态函数全微分的性质, 混合二阶偏导可以交换顺序, 不难得到:

(1) 内能  $U(S, V)$ :

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV \\ \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \end{cases} &\Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V} \end{aligned}$$

(2) 焓  $H(S, p)$ :

$$\begin{aligned} dH &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = TdS + Vdp \\ \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \\ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \end{cases} &\Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p} \end{aligned}$$

(3) 自由能  $F(T, V)$ :

$$\begin{aligned} dF &= \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - pdV \\ \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \\ \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \end{cases} &\Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} \end{aligned}$$

(4) 吉布斯函数  $G(T,p)$ :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \\ \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \end{cases} \Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

由此得到四个常用的 Maxwell 关系。对于这四个关系的记忆和使用, 需要首先理解并记忆四个特性函数的全微分表达式, 在此基础上知道麦氏关系对角分别是  $p$ 、 $V$  和  $T$ 、 $S$ , 并且分母或分子与偏导固定的量进行交换, 偏导分子分母  $p$ 、 $T$  同号  $p$ 、 $S$  不同号。根据以上技巧, 不难记住四式。

★ 下面初步对以上关系式进行应用, 求出热容的偏导式。

首先由热力学基本方程和  $S(T,V)$  的全微分展开得到:

$$dU = TdS - pdV \quad dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

为了使基本方程中的  $dS$  变为  $dT$ , 将  $dS$  代入得到:

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

根据  $dU$  的偏导得到:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \boxed{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

利用麦氏关系, 消去不易测量的  $S$ , 将第二式化为上一章文献中的公式:

$$\boxed{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p}$$

上式即可根据物态方程求出内能对体积的依赖关系, 详见前一章节。

另一方面, 如果展开  $H(T,p)$  和  $S(T,p)$ , 并利用  $dH = TdS + Vdp$  同理可以得到:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \boxed{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p} \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$



同样利用麦氏关系消去  $S$  得到:

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

上式即可求出焓对压强的依赖关系, 易得理想气体焓与  $p$  无关。

上述方法也可选择  $S(V, p)$  进行, 由此得到  $U$  和  $H$  关于  $p$  和  $V$  变量的偏导关系。再次利用麦氏关系可以得到绝热过程的微分方程。

★ 根据以上导出的热容偏导式, 不难求出上一章导出的  $C_p - C_V$  表达式:

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

利用链式法则对  $S(T, V(T, p))$  进行偏导 (对  $S(T, p(T, V))$  偏导效果一样):

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

代入, 并利用麦氏关系得到:

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

在实际测量中, 容易得到的是  $\alpha$  和  $\kappa_T$ , 因而上式可改写为:

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

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

★ 对于复杂偏导的拼凑, 常常用到雅可比行列式的性质进行变换:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(y, u)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, y)\partial(r, s)}{\partial(r, s)\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, y)}}$$

练习用以上性质证明:  $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p}$  和  $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$

利用雅可比行列式, 也可将麦氏关系重新表达:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)} \Rightarrow \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = 1$$

其中  $x, y$  可以在  $(p, V)$  和  $(T, S)$  中任选一个，总共有四种组合，即麦氏关系。

★ 最后，利用麦氏关系可以导出  $C_V$  和  $C_p$  在不同体积和压强下的变化：

$$\left[ \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \right] = T \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left[ T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \right]$$

$$\left[ \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \right] = T \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[ -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \right]$$

从而只要知道某一体积或压强下的热容，根据物态方程就可以求得任意体积或压强下的热容。

## 2.2 特性函数、G-H 方程

★ 有了以上的数学基础，试想能不能从可测的热容和物态方程出发，先导出基本热力学量，再导出其他所有热力学量呢？

由物态方程和内能  $U$  的全微分即可得到：

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

再根据  $S$  的全微分得到：

$$S = \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0$$

(P.S. 注意  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$  并不与上式矛盾，因为  $U$  的全微分还有体积项)

类似的方法， $H$  和用  $C_p$  表达的  $S$  也不难得出：

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

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

根据  $F$  和  $G$  定义式，代入  $U$  (或  $H$ ) 和  $S$  的表达式即可求得  $F$  和  $G$ ，详见 G-H 方程。由于  $G$  在后面的章节十分重要，因而这里写出理想气体的吉布斯函数。

$$G = H - TS = \int C_p dT + H_0 - T \left( \int \frac{C_p}{T} dT - nR \ln(p) + S_0 \right)$$

根据  $\frac{1}{T} \int C_p dT = \int \frac{C_p dT}{T} + \int d\left(\frac{1}{T}\right) \int C_p dT$  得到:

$$G_m = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,m} dT + H_{m,0} - TS_{m,0} + RT \ln(p)$$

通常写作如下形式:

$$G_m = RT[\phi(T) + \ln(p)]$$

★ 利用特性函数可以将以上信息浓缩为  $U(S,V), H(S,p), F(T,V), G(T,p)$  中的一个, 再根据求导数的方式得到所有的热力学函数。以  $U$  为例进行说明。

由  $U(S,V)$  代入  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$  和  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$  分别得到  $S(T,V)$  和  $p(S,V)$ , 再将结果联立消去  $S$  得到  $P(T,V)$ , 最后再联立消去  $U$  中的  $S$ , 即可得到  $U(T,V)$ . 从而得到三个基本热力学量。即, 特性函数蕴含了物态方程, 内能, 熵。

★ 在由  $F$  导出  $U$  或由  $G$  导出  $H$  的过程中, 难免要使用 G-H 方程:

$$F + TS = \left[ F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = U \right] \quad G + TS = \left[ G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = H \right]$$

利用定义式和麦氏关系, 对上式做变形的式子均为 G-H 方程。例如:

$$U = H - pV = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

■ 对于一个表面张力的系统, 由于  $\sigma(T)$  仅为温度的函数, 因而由:

$$dF = -SdT + \sigma dA \Rightarrow \sigma(T) = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T \Rightarrow F = \sigma(T)A$$

上式考虑了  $A = 0$  时  $F = 0$ , 故无积分常数。再由 G-H 方程得到:

$$U = A(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT})$$

## 2.3 范氏气体节流过程、焦汤系数

★ 对应上一章的焦耳实验和焦耳系数, 这里讨论后续进行的节流过程的实验, 以及对应的焦汤系数。所谓节流过程, 即将多孔塞一端的高压气体压向另一端低压的区域, 研究气体的温度变化。

设节流过程前后气体的状态参量为  $(p_1, V_1, T_1, U_1, H_1)$  和  $(p_2, V_2, T_2, U_2, H_2)$  由于多孔塞两端压强是恒定的, 并且整个体系绝热, 因而不难得到:

$$U_2 - U_1 = W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow H_1 = H_2$$

注意我们仅关注初末状态，中间的过程十分复杂，且对状态量无影响。

由此，既然整个过程是等焓的，出于研究气体温度随压强变化的目的，不妨引入焦汤系数  $\mu$ :

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

再根据  $f(H, T, p) = 0$  的偏导关系以及上一节的结论，不难得到：

$$\mu = - \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left[ \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \right] = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

由于  $C_p > 0$  因而  $\mu$  的正负取决于  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V$  . 并称  $\mu > 0$  的区域为制冷区， $\mu < 0$  的区域为致温区，因而反转曲线  $\mu = 0$  十分重要。由于理想气体恒有  $\mu = 0$  因而温度不变化，这里利用范氏气体进行推导。

由  $\mu = 0$  得到：

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \Rightarrow \frac{8RTb}{a} = \left( \frac{b^2 p}{a} + \frac{3RTb}{2a} + 1 \right)^2$$

得到上式需要比较复杂的数学技巧，详见林书 p83. 由上式即可画出 p-T 图中的反转曲线。工业上常利用此原理进行制冷操作。

## 2.4 热辐射、磁介质的热学性质

★ 对于热辐射而言，通常利用黑体模型进行讨论，即空窖模型。利用热二不难证明，空窖的内能密度  $u = \frac{U}{V}$  仅是温度  $T$  的函数，不随空窖的其他性质发生变化。从而得到  $U(T, V) = u(T)V$  .

根据电动力学中电磁波压强  $p$  与能量密度  $u$  之间的关系——简单来说，这源于光子的能量动量关系  $\varepsilon = pc$  以及三维空间的测度，在统计物理中可由压强的微观表达式得到，这里先接受即可：

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

上式也是光子气体的“物态方程”。再利用内能对体积的依赖关系得到：

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \Rightarrow \boxed{u(T) = aT^4} \Rightarrow U = aT^4 V$$

不难看出压强和温度并不独立： $p = \frac{1}{3}aT^4$ ，这也是热辐射的独特之处。

对于体系的熵也不难求得：

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

上式考虑到  $V = 0$  时  $S = 0$ ，故无积分常数。

有了内能和熵的表达式，不难得到：

$$H = \frac{4}{3}aT^4V \quad F = -\frac{1}{3}aT^4V \quad G = 0$$

其中  $G = 0$  体现了系统粒子数不守恒的特性，下一章将通过变分说明这一点。

对于绝热过程，只需令  $S = \text{Const.}$  即可得到绝热方程。

类比分子动理论中的气体碰壁数  $\Gamma$ ，热辐射系统也可引入辐射通量密度  $J$ ，表示单位时间单位面积通过的辐射能量。类比严格气体碰壁数  $\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$ ，辐射通量密度  $J = \frac{1}{4}cu$ ，证明如下：

$$JdA = \frac{cudA}{4\pi} \int \cos(\theta)d\Omega = \frac{cudA}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(\theta) \cos(\theta)d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4}cudA$$

上式可以这样理解：辐射由某一点发出，呈球面向外辐射，其中  $\varphi$  为源点到辐射点连线的旋转轴的转角，故取值到  $2\pi$ 。因为沿某一方向辐射的贡献为半个球面，从而  $\theta$  取值到  $\frac{\pi}{2}$ 。由此得到 Stefan-Boltzmann 定律：

$$J = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4$$

利用上式可以通过测量辐射通量密度，得到物体的表面温度。

★ 对于磁介质的磁化绝热过程，由之前导出的非体积功，不难得到：

$$dU = TdS + Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 V H dM \approx TdS + \mu_0 H dm$$

上式忽略了真空中的磁场强度变化和体积变化，仅考虑磁化强度的变化。且  $m = MV$  为总磁矩。类比之前的热力学基本方程，相当于：

$$p \rightarrow -\mu_0 H \quad V \rightarrow m$$

由此不难得到  $dG = -SdT - m\mu_0 dH$  和麦氏关系  $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$ 。

类比之前定容热容的定义, 这里可以定义定磁场热容。从而再利用上述麦氏关系将我们要研究的温度随磁场变化的绝热过程, 表达为:

$$C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \Rightarrow \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S \right] = - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_H \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left[ -\frac{T}{C_H} \mu_0 \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_H \right]$$

再代入居里定律  $m = \frac{CV}{T} H (C > 0)$ , 得到:

$$\left[ \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S \right] = \mu_0 \frac{CVH}{TC_H}$$

通常上式为非负的, 从而可以利用绝热去磁化制冷。注意, 这里的结论来自于居里定律, 当磁场过强会产生其他效应。

★ 现在我们尝试考虑磁介质体积的变化, 内能和吉布斯函数的微分式为:

$$dU = TdS + \mu_0 H dm - pdV \Rightarrow dG = -SdT - \mu_0 m dH + Vdp$$

从而得到麦氏关系:

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

上式左右联系了磁致伸缩效应和压磁效应,

### 3 单元体系相变

熟悉了热力学的基本概念和数学方法的基本操作之后, 本章主要是利用变分的方法研究单元体系的热动平衡和相变问题 (对于单元系, 没有化学平衡的问题)。借用分析力学中的变分技巧研究热力学平衡和稳定的确十分有趣, 相变问题还涉及到许多前沿问题, 热力学从这一章开始有趣起来了。

#### 3.1 热动平衡判据

★ 根据熵增原理, 孤立系统的熵只增不减, 从而系统达到平衡态时, 熵必然最大。利用这一特性, 当系统处于平衡态时给予系统一个虚变动, 一定有:

$$\tilde{\Delta}S = S(x_1 + \delta x_1, \dots, x_n + \delta x_n) - S(x_1, \dots, x_n) < 0$$

注意上式  $\tilde{\Delta}$  表示熵的虚变动, 并不是实际发生的过程。利用泰勒展开可以写为更详细的形式:

$$\begin{cases} \tilde{\Delta} S &= \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \dots \\ \delta S &= \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right) \delta x_i \\ \delta^2 S &= \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right) \delta x_i \delta x_j \\ \dots &= \dots \end{cases}$$

根据熵取极值, 故有  $\delta S = 0$ , 得到平衡条件。熵取极大有  $\delta^2 S < 0$ , 得到稳定条件。此外根据孤立系统的性质, 系统的内能、体积、粒子数都不变。从而有:

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \\ \delta U = 0 \quad \delta V = 0 \quad \delta N = 0 \end{cases}$$

以上为孤立系统的熵判据的变分表达形式。注意这里仅得到熵取极大值的条件, 并没有区分出是稳定还是亚稳平衡。此外, 研究临界态时需要分析更多的  $\delta^n S$ , 通常根据奇偶性, 断定  $\delta^{2n-1} S = 0$  和  $\delta^{2n} S < 0$ 。之后的其他判据也类似。

★ 根据以上的思想指导, 利用等温等容  $F = F_{min}$  和等温等压  $G = G_{min}$  的平衡条件, 得到:

$$\begin{cases} \delta F = 0 \\ \delta^2 F > 0 \\ \delta T = 0 \quad \delta V = 0 \quad \delta N = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0 \quad \delta p = 0 \quad \delta N = 0 \end{cases}$$

当然也可导出其他热力学量的判据, 通常利用  $\boxed{\delta U \leq T\delta S - p\delta V}$ , 在规定某些量不变的情况下, 对不等式进行构造导出虚变动趋势, 从而推断出平衡条件。

### 3.2 化学势的引入、平衡判据、稳定平衡判据

★ 考虑一个开放均匀的系统, 对于 1mol 的内能  $du = Tds - pdv$ , 与总量之间的关系为  $U = nu, S = ns, V = nv$ , 取微分得到:

$$dU = udn + ndu = udn + Tnds - pndv = (u - Ts + pv)dn + TdS - pdV$$

上式用到了  $dS = sdn + nds$ ,  $dV = vdn + ndv$ . 令化学势  $\mu = u - Ts + pv$ , 即摩尔吉布斯函数. 从而可将开放系统的基本热力学方程写作:

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

对于另外 3 个常用特性函数的微分式, 只要直接加上  $\mu dn$  项即可, 因为其定义式中未涉及粒子数. 因而有:

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

此外还可定义巨势函数  $J = F - \mu n = F - G$  从而:

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

统计物理中的巨配分函数会涉及。

★ 现在我们利用熵判据, 推导  $\phi$  相孤立系统的平衡判据. 通常的方法是拉格朗日乘子法. 这里引入乘子所附加的约束为:  $U = \sum n_i u_i$ ,  $V = \sum n_i v_i$ ,  $n = \sum n_i$  都为定值, 从而得到 (求和默认  $i=1, \dots, \phi$ ):

$$\delta U = \sum u_i \delta n_i + n_i \delta u_i = 0 \quad \delta V = \sum v_i \delta n_i + n_i \delta v_i = 0 \quad \delta n = \sum \delta n_i = 0$$

再根据摩尔熵变和  $S = \sum n_i s_i$ :

$$\delta s_i = \frac{\delta u_i}{T_i} + \frac{p_i \delta v_i}{T_i} \quad \delta S = \sum s_i \delta n_i + n_i \delta s_i$$

最后利用拉格朗日乘子法, 并且为了方便分别设乘子为  $-\frac{1}{T}$ ,  $-\frac{p}{T}$ ,  $\frac{\mu}{T}$ , 由  $\tilde{\delta} S = 0$ :

$$\tilde{\delta} S = \delta S - \frac{\delta U}{T} - \frac{p \delta V}{T} + \frac{\mu \delta n}{T} = 0$$

代入各式, 并化为以  $\delta u_i, \delta v_i, \delta n_i$  三个独立变量的形式:

$$\tilde{\delta} S = \sum n_i \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right) \delta u_i + \sum n_i \left( \frac{p_i}{T_i} - \frac{p}{T} \right) \delta v_i + \sum \left( \frac{\mu}{T} - \frac{\mu_i}{T_i} \right) \delta n_i = 0$$

从而得到, 平衡判据 (分别对应热平衡、力学平衡、相平衡):

$$T_i = T \quad p_i = p \quad \mu_i = \mu$$



以上对于孤立系统中  $\phi$  个相都成立，当  $\phi = 2$  以上推导可以简化许多。

如果不满足平衡判据，利用  $\delta S > 0$  的发展趋势，不难得到：(1)  $T_i > T \Rightarrow \delta u_i < 0$ , 即能量从高温相传向低温 (2)  $p_i > p \Rightarrow \delta v_i > 0$ , 即压强大的将膨胀, 小的将收缩 (3)  $\mu_i > \mu \Rightarrow \delta n_i < 0$ , 即化学势高的会向化学势低的转化。此外，可以看出平衡判据均为强度量。

对于粒子数不守恒的体系，因为  $\mu_1 \delta n_1 + \mu_2 \delta n_2$  中  $n_1$  和  $n_2$  完全独立，从而平衡时必定有  $\mu_1 = \mu_2 = 0$ , 进而得到粒子数不守恒系统的吉布斯函数  $G = 0$ 。

★ 最后讨论稳定平衡判据。利用  $\delta^2 S < 0$  经过复杂的推导得到：

$$\delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2}(\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 < 0$$

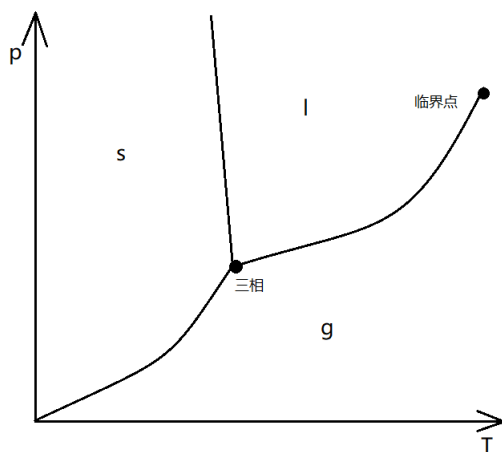
从而得到稳定平衡判据：

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

上式表明一种“负反馈”机制，也是勒夏特列原理的核心。

### 3.3 克拉伯龙方程

★ 考虑简单系统的相变，气液通常只有一个相、固体通常可以有多个相。根据不同的相，将  $p$ - $T$  图进行区域划分称为相图，如下图所示。



其中三相点为固液气三相平衡共存的状态点，临界点为气态与液态无法区分的临界状态点。从某一相，越过曲线发生相变，会放出或吸收所谓相变潜

热。注意，在某一相区域内，其他相仍然可以通过涨落而存在，只是化学势过小。当某两相化学势相等时，就会形成  $p$ - $T$  图上的相平衡曲线。因而，分析相变时化学势起到十分关键的作用。

考虑两种相  $\alpha$  和  $\beta$  之间的平衡，根据平衡判据，两相必须满足  $T, p, \mu$  相等，从而化学势的微分也要满足  $d\mu^\alpha = d\mu^\beta$ ，从而：

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dp = -s^\beta dT + v^\beta dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

通常相变点处进行的是可逆的等温等压过程，并且相变潜热  $L = \Delta H = Q$  和  $\Delta v$  是容易测量的，利用可逆相变的性质得到：

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

上式即克拉伯龙方程，用于描述相变曲线的斜率。注意此方程的适用条件是一级相变，即吉布斯函数（化学势）连续，而其一阶导不连续（熵和体积有一个跃变）。基于此，可以定义出  $n$  级相变，即吉布斯函数从  $n$  阶导开始突变的相变过程。对于二级相变，由于熵和体积不变，因而出现  $0/0$  不定型，利用洛必达法则对  $T$  和  $p$  求导得到：

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(2)} - \kappa_T^{(1)}} = \frac{c_p^{(2)} - c_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})}}$$

上式为 Ehrenfest 方程，利用在二级相变中的突变的响应量和热容来表达。

★ 再回到克拉伯龙方程，谈及一些应用问题。例如，由于冰的摩尔体积比水的大，且从水到冰的相变要放出热量，从而  $\frac{dp}{dT} < 0$ 。即压强和相变的温度负相关，从而滑冰时冰刀给予的高压强会使冰熔点下降，从而相变为水降低摩擦系数。

此外，对于相变潜热随温度变化的问题，由凝聚相  $\alpha$  到蒸气相  $\beta$ ，根据等压的条件有：

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta h}{\partial T}\right)_p = c_p^\beta - c_p^\alpha \Rightarrow L = \int (c_p^\beta - c_p^\alpha) dT + L_0$$

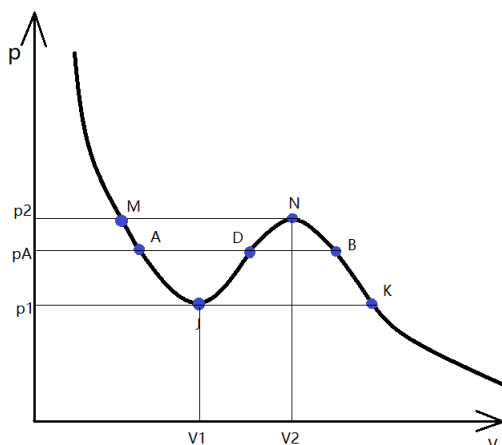
上式默认等压条件，这也就与物理化学中的基尔霍夫方程类似。

最后，为了粗略导出蒸气压方程，考虑摩尔理想气体且忽略液相体积和相变潜热随温度的变化，不难得到：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{T^2 R} \Rightarrow p = p_0 e^{\frac{-L}{RT}}$$

### 3.4 Maxwell 等面积规则、范氏气体临界点位置

★ 范德瓦尔斯方程因其考虑了分子间的相互作用和分子大小，解释了气液相变和临界点等现象而出名。但其  $p$ - $V$  图在相变过程会出现如下图等温线的 JN 段，即压强越大体积越大的不稳定状态。为了与实验结果吻合，需要进行相关修正，即本节的 Maxwell 等面积规则。



对上图等温线进行分析，由等温化学势的微分得到：

$$d\mu = vdp \Rightarrow \mu = \int vdp + \mu_0$$

注意积分的方向性，分段进行积分：KN 段和 JM 段方向使得压强  $p$  增加，从而积分和化学势也增加。NJ 段方向使得压强  $p$  减少，从而积分和化学势减少。

修正的方法是用一条直线代替中间的不稳定部分。如图直线 AB 段为修正的相变过程，在此区域化学势为定值，从而：

$$\int_{BA} vdp = 0$$

不难看出积分意义为正的 BND 面积加上负的 DJA 面积，故要使积分为 0 则两项面积的绝对值应该相等。这就是所谓的 Maxwell 等面积规则。

当然，也可以从可逆循环的角度得到 Maxwell 等面积规则：构造一个可逆循环 AJDNBDA，由于循环温度  $T$  始终不变，根据  $\oint dU = \oint TdS - \oint pdV$ ，将  $T$  提出来，再由  $\oint dU = 0, \oint dS = 0$  得到  $\oint pdV = 0$ 。

此外, 亚稳态 AJ 和 NB 段分别代表过热液体和过饱和蒸气。下一节将详细讨论。

★ 现在利用摩尔范氏方程, 讨论气液临界点的性质。当等温线的极小值 J 与极大值 N 共点时, 即达到临界点。从而可将范氏方程代入下式:

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

上式表示临界点是等温线的拐点。联立求得:

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad v_c = 3b$$

消去上式的测量系数, 不难发现任何范氏气体应该满足:

$$\frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3}$$

此外, 引入无量纲的温度、压强、体积可将范氏方程写作:

$$T^* = \frac{T}{T_c} \quad p^* = \frac{p}{p_c} \quad v^* = \frac{v}{v_c} \Rightarrow \left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)(3v^* - 1) = 8T^*$$

其中带星号的为对比量, 当两个对比量相同时, 第三个对比量必定相同, 此称为对应态定理。

### 3.5 液滴的形成

★ 本节利用平衡判据分析液滴和其气相组成的系统的平衡问题, 并考虑液滴表面相带来的影响。事实上, 表面相可以看作是产生额外压力的“膜”。

这里利用内能判据进行分析, 当然也可用自由能等其他判据。并设液相为  $\alpha$ , 气相为  $\beta$ , 表面相为  $\gamma$ , 根据判据有:

$$\begin{cases} \delta U = 0 \\ \delta S = 0 \quad \delta V = 0 \quad \delta n = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \delta U^\alpha = T^\alpha \delta S^\alpha - p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha \\ \delta U^\beta = T^\beta \delta S^\beta - p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta \\ \delta U^\gamma = T^\gamma \delta S^\gamma + \sigma \delta A \end{cases}$$

上式默认理想表面的粒子数为 0, 从而不含表面相的化学势。此外, 为了分析几何约束, 这里假设液滴为球体, 因为其表面积最小最稳定, 且处理起来方便。

$$V^\alpha = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad A = 4\pi r^2 \quad \Rightarrow \quad \delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r \quad \delta A = 8\pi r \delta r$$

并代入约束条件  $\delta S = 0$   $\delta V = 0$   $\delta n = 0$  中, 得到:

$$\delta U = (T^\alpha - T^\gamma) \delta S^\alpha + (T^\beta - T^\gamma) \delta S^\beta - \left( p^\alpha - p^\beta - \frac{2\sigma}{r} \right) 4\pi r^2 \delta r + (\mu^\alpha - \mu^\beta) \delta n^\alpha = 0$$

注意到  $\delta S^\alpha, \delta S^\beta, \delta r, \delta n^\alpha$  独立变化, 故:

$$\boxed{T^\alpha = T^\beta = T^\gamma \quad p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r} \quad \mu^\alpha = \mu^\beta}$$

可见, 由于表面相的存在使得液滴压强增大, 这是表面张力使液滴收缩的体现。如果液滴和气相的地位互换, 则这份压力要靠气泡来承受, 可以利用  $r \rightarrow -r$  实现。此外, 考虑带电球体时:  $\sigma \delta A \rightarrow \delta(q\phi) = q \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \delta r$ .

★ 下面利用相平衡条件, 讨论液滴形成的问题。对于液相  $\alpha$  和气相  $\beta$ , 水平面和球形面液相的化学势应该满足 (平衡条件下,  $p$  为水平面蒸气压强,  $p^\beta$  为球形面蒸气压强):

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) \quad \mu^\alpha(T, p^\beta + \frac{2\sigma}{r}) = \mu^\beta(T, p^\beta)$$

对于液相, 由于  $p^\beta - p \ll \frac{2\sigma}{r}$ , 故对球形面液相化学势在  $p$  附近进行展开得到:

$$\mu^\alpha(T, p^\beta + \frac{2\sigma}{r}) \approx \mu^\alpha(T, p) + (p^\beta - p + \frac{2\sigma}{r}) \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} = \mu^\alpha(T, p) + (p^\beta - p + \frac{2\sigma}{r}) v^\alpha$$

假设蒸气为理想气体, 根据  $G_m = RT(\phi + \ln(p))$ , 则球形面摩尔吉布斯函数可用水平面表达为:

$$\mu^\beta(T, p^\beta) = \mu^\beta(T, p) + RT \ln\left(\frac{p^\beta}{p}\right)$$

联立各式, 得到:

$$RT \ln\left(\frac{p^\beta}{p}\right) = (p^\beta - p + \frac{2\sigma}{r}) v^\alpha \approx \frac{2\sigma}{r} v^\alpha \Rightarrow \boxed{r_c = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT \ln\left(\frac{p^\beta}{p}\right)}}$$

推导思路: 将球形两相压强相等的关系式展开为平面压强项与附加项之和, 利用水平两相压强相等, 导出两相的附加项相等, 从而得到半径的关系。其中  $r_c$  称为中肯半径。当  $r > r_c$  时, 由画直线的式子不难看出  $\mu^\alpha < \mu^\beta$ , 从而气相不断转化为液相, 最终发生气到液的相变。当  $r < r_c$  时, 同理有  $\mu^\alpha > \mu^\beta$ , 即液相不断向气相转化。综上, 由于  $r_c$  恒正, 只有  $p^\beta > p$  才可能发生气到液的相变, 即过饱和蒸气。如果凝结核半径不够, 也不能发生相变。

此外, 考虑气泡平衡 ( $r \rightarrow -r$ ), 可以解释过热液体的现象。

### 3.6 朗道连续相变理论（求临界指数）

★ 为了研究二级相变理论，朗道将自由能在临界点附近进行展开，并应用自由能极小的条件求出序参量的解，进而计算出各个临界指数。

所谓序参量，即选定了一个物理量描述系统相变的对称性变化，且在对称性高的无序相为 0，对称性低的有序相不为 0。序参量的选择不是一件容易的事情，需要丰富的经验和物理直觉。

在临界点具有奇异性的物理量，用临界指数来描述。通常的形式如下：

$$A \sim B^{\pm\alpha}$$

其中 A 为具有奇异性的物理量，B 为序参量或温度等， $\alpha$  即临界指数。

★ 下面利用朗道理论对均匀系铁磁相变进行分析（非均匀系需要用到泛函）。通常选择磁化强度 M 为序参量，则将自由能展开为：

$$F(T, M) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(T) M^n \approx a_0(T) + a_2(T) M^2 + a_4(T) M^4$$

上式利用了  $F(T, M) = F(T, -M)$  并忽略  $M^4$  以上的小量。现在考虑在某一 T 下，M 的取值。利用自由能判据得到：

$$\left( \frac{\partial F}{\partial M} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)_T > 0 \Rightarrow M = 0, \pm \sqrt{-\frac{a_2(T)}{2a_4(T)}}$$

如果假设  $a_2(T) = a_{20}(T - T_c)$ ,  $a_4 = \text{Const.}$  根据稳定平衡条件，得到当  $T > T_c$  时  $M = 0$ ；当  $T < T_c$  时  $M = \pm \sqrt{\frac{a_{20}(T_c - T)}{2a_4}}$ 。从而根据定义得到：

$$M \sim (T_c - T)^{\beta} \quad (T \rightarrow T_c^-, H = 0) \Rightarrow \beta = \frac{1}{2}$$

利用同样的方法，也可求出其他临界指数  $\delta, \gamma, \alpha$

★ 是不是感觉朗道理论主要靠“调参”来和实验符合？的确，笔者也这么认为。通过调整  $a_n(T)$  的正负以及自由能展开的阶数，亦可以得到一级和三临界点相变的临界指数。并且，由于其没有考虑涨落等因素，本质上作为一种平均场理论，必定使得某些时候与实验相差过大（利用金兹堡判据可以大致判断适用性）。然而，朗道所提出的序参量的概念，却推动了超导、超流相变、相场法计算等等的发展。

## 4 多元体系平衡

在单元系平衡的基础上,本章将之推广为多元系,并对整个平衡态热力学理论进行完善。核心在于理解偏摩尔量的思想,把握多元和多相的关系。应用方面,分析了化学中的平衡常数和理想溶液的问题。此外,还要注重承前启后的部分, Gibbs 佯谬、绝对熵都为后续统计物理埋下伏笔。

### 4.1 多元体系热力学基本方程、复相平衡、Gibbs 相律

★ 为了简便,先对某一相进行研究:设此相组元数为  $k$ (这里不考虑化学反应等约束使得组元和物质种类数不相等的情况,那是物理化学研究的范畴),基本热力学量都是广延量,保持温度和压强不变,摩尔数变为原来的  $\lambda$  倍:

$$\begin{cases} V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ U(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ S(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, \dots, n_k) \end{cases}$$

根据齐次函数的欧拉定理(详见分析力学)得到(求和默认  $i=1, \dots, k$ ):

$$V = \sum n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad U = \sum n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad S = \sum n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

为了方便,定义偏摩尔量  $v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ ,  $u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ ,  $s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ . 注意偏摩尔量必须满足  $T$  和  $p$  保持不变,并且与之前单元系的字母进行区分。由此可以方便表达偏导关系,并推广到吉布斯函数  $G$ :

$$V = \sum n_i v_i \quad U = \sum n_i u_i \quad S = \sum n_i s_i \quad G = \sum n_i \mu_i$$

对  $G(T, p, n_1, \dots, n_k)$  进行全微分展开,并利用定义得到多元开放系的基本热力学方程。注意,其中  $\mu_i$  称为偏摩尔吉布斯函数:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad \boxed{dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i}$$

此外,不难看出  $k+2$  个强度量之间的关系,也就是吉布斯关系:

$$-SdT + Vdp = \sum n_i d\mu_i \quad \Rightarrow \quad \boxed{U = TS - pV + \mu n}$$

上式说明多元单相系的自由度 (独立的强度量个数) 为  $k+1$ . 后面我们将之推广为  $\phi$  个相的多元体系, 即吉布斯相律。

★ 对于多元复相系统, 满足某些条件后, 可以定义系统总体的广延量。如各相温度压强相等, 可以定义总的吉布斯函数:

$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i n_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha}$$

根据上式, 可以很好地理解复相与组元的关系。下面推导复相平衡条件。

为了简便, 这里仅考虑两相  $\alpha, \beta$ , 且每相组分为  $k$ . 从而每组分在两相中的粒子数守恒:  $\delta n_i^{\alpha} + \delta n_i^{\beta} = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ). 在等温等压条件下, 由吉布斯平衡判据得到:

$$\delta G = \delta G^{\alpha} + \delta G^{\beta} = \sum_{i=1}^k (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha} = 0 \Rightarrow \boxed{\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (i = 1, 2, \dots, k)}$$

即各个组元在每相中的化学势相等。

★ 根据以上结论, 可以导出著名的吉布斯相律。考虑  $\phi$  个相, 且对于某  $\alpha$  相有  $k_{\alpha}$  个组元, 设总组元为  $k$ , 则有  $k_{\alpha} \leq k$ . 为了统一分析强度量, 对于某  $\alpha$  相而言, 将摩尔量化作组分的比例:

$$x_i^{\alpha} = \frac{n_i^{\alpha}}{n^{\alpha}} \Rightarrow \sum_{i=1}^{k_{\alpha}} x_i^{\alpha} = 1$$

从而对于某  $\alpha$  相组分比例  $x_i^{\alpha}$  的自由度为  $k_{\alpha} - 1$ , 由于相的物理性质均匀, 再算上该相的压强  $p^{\alpha}$  和温度  $T^{\alpha}$ , 就有  $k_{\alpha} + 1$  个自由度。那么对于  $\phi$  个相, 就有  $\sum_{\alpha=1}^{\phi} (k_{\alpha} + 1)$  个自由度。

设某一组分占据相的个数为  $\phi_i$ , 当然也有  $\phi_i \leq \phi$ , 再根据平衡条件:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^{\phi} \quad p^1 = p^2 = \dots = p^{\phi} \quad \mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\phi} \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

则约束的自由度为  $2(\phi - 1) + \sum_{i=1}^k (\phi_i - 1)$ , 从而系统总共的自由度为

$$f = \sum_{\alpha=1}^{\phi} (k_{\alpha} + 1) - 2(\phi - 1) - \sum_{i=1}^k (\phi_i - 1) = k + 2 - \phi + \sum_{\alpha=1}^{\phi} k_{\alpha} - \sum_{i=1}^k \phi_i$$

根据复相与组元的关系, 显然有  $\sum_{\alpha=1}^{\phi} k_{\alpha} = \sum_{i=1}^k \phi_i$ , 可以通过表格更直观的看出这一点。从而得到:

$$\boxed{f = k + 2 - \phi}$$



要注意的是, 上式仅考虑了温度和压强的平衡, 对于需要电磁参量等描述才能确定的体系, 上面画横线的地方还需要改动, 才能得到正确的自由度。

通常系统的组元数是确定的, 故当相的个数增多, 自由度会减少。

## 4.2 混合理想气体、Gibbs 佯谬

★ 对于混合理想气体, 在体积为  $V$ , 总压为  $p$  的系统中:

$$pV = \sum_i p_i V = \sum_i n_i RT$$

上式可理解为道尔顿分压定律。

下面考虑一个半透膜, 仅能通过某些物质  $i$ , 而其他物质只能在一边, 两边可以看作两相  $\alpha$  和  $\beta$ . 对这些能通过的物质有  $T^\alpha = T^\beta, p_i^\alpha = p_i^\beta, \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ , 这是实验结果。基于此, 设想一边是混合气体, 另一边是能通过膜的纯气体, 则有:  $\mu_i = \mu(T, p_i)$ , 从而可以利用纯气体的化学势分析混合气体:

$$\mu_i = RT(\phi_i + \ln p_i) = RT(\phi_i + \ln(p x_i)) \quad \phi_i = \frac{h_{0i}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{s_{0i}}{R}$$

当热容可以看作常数时, 有:

$$\phi_i = \frac{h_{0i}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T - \frac{s_{0i}}{R}$$

由此根据  $G = \sum n_i \mu_i$ , 得到吉布斯函数:

$$G = \sum n_i RT(\phi_i + \ln(p x_i))$$

通过  $V = \frac{\partial G}{\partial p}, S = -\frac{\partial G}{\partial T}, H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$  可以得到  $V, S, H$  的表达式:

$$V = \frac{\sum n_i RT}{p} \quad S = \sum n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(p x_i) + s_{0i} \right] \quad H = \sum n_i \left( \int c_{pi} dT + h_{0i} \right)$$

此外也可求出内能等其他热力学量, 注意适用条件是理想气体。

★ 考察熵的函数  $S$ , 可将熵表达式写为如下启发意义的形式:

$$S = \sum n_i \left[ \int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(p) + s_{0i} \right] - R \sum n_i \ln x_i$$

其中第一项为纯组分的熵之和, 第二项是混合之后的熵增, 称为混合熵, 且恒正。若将组分相同的气体混合, 混合熵应该不为 0; 但从熵的广延性质来看, 混合之后组分没变化, 混合熵为 0。这就是吉布斯佯谬。究其原因, 需要用到全同粒子的特性来解释, 见后面的统计物理部分。

### 4.3 化学平衡和化学常数

★ 方便起见, 这里仅考虑单相系的化学平衡。化学反应作为对系统组分摩尔量的约束条件, 需要拥有普世的数学表述。可以先从简单、具体的例子入手:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} 2\text{H}_2\text{O}$ , 规定生成物的化学计量数为正, 反应物的为负, 并统一用  $v_i$  表示。各个组分的化学式用  $A_i$  表示。则此化学反应可写为:

$$\sum_i v_i A_i = 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0$$

在化学反应中, 组分的变化是根据化学计量数的比例进行的, 即道尔顿定律。因而可以找到一个共同的比例因子  $dn$ :

$$dn_i = v_i dn \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

考虑等温等压下的吉布斯平衡判据, 并将上式变分代入:

$$\delta n_i = v_i \delta n \Rightarrow \delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i v_i \mu_i = 0 \Rightarrow \boxed{\sum_i v_i \mu_i = 0}$$

上式即化学平衡条件。根据  $\delta G < 0$  的趋势, 当  $\sum_i v_i \mu_i < 0$  时反应正向进行,  $\sum_i v_i \mu_i > 0$  时反应逆向进行。

★ 我们将混合气体的  $\mu_i = RT(\phi_i + \ln(px_i))$  代入化学平衡条件:

$$\sum_i v_i [RT(\phi_i + \ln(px_i))] = 0 \Rightarrow \sum_i v_i \ln(px_i) = \boxed{-\sum_i v_i \phi_i(T) = \ln K_p(T)}$$

上式中  $K_p$  即定压平衡常数, 利用  $p_i = px_i$  可将化学平衡条件写为:

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

上式中  $K(T, p)$  称为平衡常数,  $v = \sum_i v_i$  为化学计量数之和, 当反应前后摩尔数不变时,  $K(T, p)$  也仅仅是温度的函数。

与化学平衡判据类似, 当  $\prod_i p_i^{v_i} = K_p$  时, 化学反应平衡。当  $\prod_i p_i^{v_i} < K_p$  时, 化学反应正向进行。当  $\prod_i p_i^{v_i} > K_p$  时, 化学反应逆向进行。

## 4.4 理想溶液

★ 溶液理论十分复杂，这里仅仅讨论简单的理想溶液，即溶剂满足拉乌尔定律，溶质满足亨利定律的稀溶液。对于组元  $n_i$ ，将占绝大多数的溶剂设为  $n_1$ ，其余的为溶质。根据  $n_1$  足够大的性质，将溶液的内能和体积展开到线性项：

$$U = \sum_{i=1}^k u_i(T, p) n_i \quad V = \sum_{i=1}^k v_i(T, p) n_i$$

类比混合理想气体的熵，溶液的熵也可写作：

$$S = \sum_{i=1}^k n_i (s_i(T, p) - R \ln(x_i))$$

有了以上的热力学量，不难得到：

$$\mu_i = g_i + RT \ln(x_i) \quad g_i = u_i + p v_i - T s_i$$

我们将溶液中某个组元  $i$  的蒸气看作理想气体，根据平衡化学势相等：

$$g_i + RT \ln(x_i) = RT(\phi_i(T) + \ln(p_i))$$

将分压  $p_i$  与  $x_i$  建立联系，并设比例系数为  $k_i$  则：

$$p_i = k_i x_i \quad \ln k_i = \frac{g_i}{RT} - \phi_i(T)$$

当  $i > 1$  时，上式为亨利定律， $k_i$  为亨利系数，随温度和压强而变化。当  $i = 1$  时，上式为拉乌尔定律，并且利用纯物质的溶剂满足：

$$g_1 + RT \ln(x_1) = g_1 = RT(\phi_1(T) + \ln(p_1^*)) \Rightarrow \ln k_1 = \ln p_1^* = \frac{g_1}{RT} - \phi_1(T)$$

从而拉乌尔定律也写作  $p_1 = p_1^* x_1$ 。

★ 某半透膜只允许溶剂通过，则一边为纯溶剂，另一边则为稀溶液。由于纯溶剂的化学势大，从而稀溶液需要吸收溶剂产生额外压强使得两边化学势平衡，此压强则为渗透压，记为  $\Pi$ 。最终平衡的化学势相等得到：

$$\mu_1(T, p^*) = \mu_1(T, p) + RT \ln(x_1)$$

由于过程等温，并利用近似  $\ln(x_1) = \ln(1 - \sum_{i>1} x_i) \approx -\sum_{i>1} x_i$ ，从而：

$$\mu_1(T, p) - \mu_1(T, p^*) = \int_{p^*}^p V_m dp = V_m(p - p^*) = V_m \Pi = -RT \ln(x_1) = RT \sum_{i>1} x_i$$

再由近似  $\sum_{i>1} x_i = \frac{n_B}{n_T}$ ，从而可以用溶质摩尔数  $n_B$  和溶液体积  $V_{sln}$  表达为：

$$\Pi V_{sln} = n_B RT$$

## 4.5 能斯特定理和热力学第三定律

★ 能斯特发现在低温下  $\Delta G < 0$  和  $\Delta H < 0$  两个化学反应的判据，能给出几乎相同的结果。我们考虑等温过程，并运用洛必达法则：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0$$

根据能斯特的相切假设，得到：

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) = 0}$$

此即热力学第三定律。此外，其等价表述为：不可能通过有限步骤使得物体冷却到绝对零度。

对于降温而言，最有效的是可逆绝热过程。由于使得物体的温度尽可能低，一定会低于周围物体的温度，从而吸收热量，因而可逆绝热过程效果最好。对于有限步无法达到  $0K$ ，可以用绝热去磁化的例子，分析其  $S$ - $T$  图，粗略得到结果。

最后，热三还告诉我们  $S(0, y_A) = S(0, y_B)$ ，即在  $0K$  时任意两种状态的熵相等。利用这一性质，可以有以下推论。

★ 首先，对于在趋于  $0K$  的热容有：

$$C_y = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_y \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$$

此外，关于熵与压强和体积的关系，利用麦氏关系，也可得到类似的结论：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

也就是说, 趋于  $0K$  时,  $\alpha \rightarrow 0, \beta \rightarrow 0$

由于  $0K$  时不同相的熵也相等, 从而根据克拉伯龙方程:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = 0$$

这说明, 一级相变的相平衡曲线趋于  $0K$  时, 斜率为 0.

★ 既然体系趋于  $0K$  的熵为绝对的常数, 那么索性直接令其为 0, 这便是普朗克关于绝对熵概念的想法。即:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0 \Rightarrow S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y}{T} dT$$

统计物理中, 还会对熵有更进一步的认识。

## 5 分子动理学

热力学依托于热力学定律, 通过实验测得某些热力学量, 再利用热力学的偏导关系导出其他热力学量, 从而唯象地研究宏观现象。然而, 吉布斯佯谬等诸多问题和矛盾却不能抹除。究其原因, 正是因为没有深入微观的机理。

统计物理便是在热力学基本概念和定义的基础之上, 建立宏观量与微观量的关系, 探究物质更深刻的机理。一方面使得理论计算对实验的依赖性越来越小, 另一方面使得热力学的一些问题和矛盾得以解决。

作为统计物理的引子, 本章快速回顾一下普物热学中相应部分的基本概念和推导, 为之后统计物理思维的养成做铺垫。

### 5.1 碰壁数、压强、温度的微观表达 范氏气体修正

★ 分子碰壁数的推导基于以下假设: (1) 分子的线度  $\ll$  分子之间的距离 (2) 不考虑碰撞之外的作用, 且分子匀速直线运动 (3) 处于平衡态的理想气体, 与壁发生完全弹性碰撞 (4) 分子混沌性假设 (空间各向同性)

这是一个典型的“双单”问题, 即单位时间单位面积发生的物理过程。假设粒子碰壁的面积为  $\Delta A$ , 平均速度为  $\bar{v}$ , 数密度为  $n$ , 可得过程经历  $\Delta t$  的时间对某一方向发生碰撞的粒子数为  $\Delta N$ , 再由分子碰壁数  $\Gamma$  的定义得到:

$$\boxed{\Delta N = \Delta A \bar{v} \Delta t \frac{n}{6}} \Rightarrow \Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t} = \frac{n \bar{v}}{6}$$

上式的  $1/6$  来自于混沌性假设, 即三维空间六个方向碰撞方向。然而更加精确的结果应该为  $1/4$ , 后面引入麦克斯韦分布再来推导。

下面基于类似的方法推导压强的表达式。由于假设碰壁发生的是完全弹性碰撞, 从而分子碰撞前后动量改变  $\Delta P = 2m\bar{v}\Delta N$ , 从而:

$$p = \frac{F}{\Delta A} = \frac{\Delta P}{\Delta A \Delta t} = \frac{2m\bar{v}\Delta N}{\Delta A \Delta t} = \frac{\bar{v}^2 mn}{3} \approx \frac{nm\bar{v}^2}{3} \Rightarrow \boxed{p = \frac{nm\bar{v}^2}{3}}$$

上式用到近似  $\bar{v}^2 \approx \bar{v}^2$ . 考虑分子平动动能  $\bar{E}_t = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$  和理想气体方程的变形  $p = nkT$  不难得到:

$$p = \frac{nm\bar{v}^2}{3} = \frac{2n}{3}\bar{E}_t = nkT \Rightarrow \boxed{\bar{E}_t = \frac{3}{2}kT}$$

上式即建立了平均平动动能仅与温度的正比关系, 也是能量均分定理的基础。至此, 已将宏观量  $p, T$  与分子的平动动能  $\bar{E}_t$  和数密度  $n$  联系起来。

★ 这里直观地解释一下范氏气体修正项的由来, 严格的推导需要用到系综理论。首先考虑  $1\text{mol}$  分子的体积  $b$ , 从而对于  $nmol$  体积修正为  $V \rightarrow (V - nb)$ . 其次考虑分子之间的内聚力, 粗略来讲,  $N$  个分子之间两两组合的吸引力项为  $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2} \sim N^2$ , 单位体积摩尔数为  $\frac{n}{V} \sim N$ , 从而可以引入系数  $a$  将压强项修正为  $p \rightarrow (p + \frac{an^2}{V^2})$ , 由此得到:

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

## 5.2 速度分布

★ 从概率论的角度而言, Maxwell 速度分布即正态分布:

$$v_x \sim N(0, \frac{kT}{m}) \Rightarrow f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \Rightarrow \boxed{f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}$$

由此不难得到三维到一维空间的 Maxwell 速率分布:

$$f(v) \sim 4\pi v^2 f(\vec{v}) \quad f(v) \sim 2\pi v f(v_x) f(v_y) \quad f(v) \sim 2f(v_x)$$

分别对应速度空间的球壳表面积、圆的周长、关于原点对称的两点。其中三维空间的最为常用, 即:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

利用三维速率分布，可以求出平均速率、方均根速率、最几速率：

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{\int_0^\infty v^2 f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$f'(v) = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

★ 根据以上公式，考虑 x 轴某一方向的粒子与器壁发生的碰撞，可以更加严格地导出  $\Gamma$  的微观表达：

$$\Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t} = \frac{n \Delta A \bar{v}_{x+} \Delta t}{\Delta A \Delta t} = n \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{n \bar{v}}{4}$$

从 Maxwell 分布还可以看出能量均分定理的一些启示，即有  $\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2 = 3\bar{v}_y^2 = 3\bar{v}_z^2$  (注意速度和速率积分上下限的区别)：

$$\int_0^\infty v^2 f(v) dv = 3 \int_{-\infty}^\infty v_x^2 f(v_x) dv_x = 3 \int_{-\infty}^\infty v_y^2 f(v_y) dv_y = 3 \int_{-\infty}^\infty v_z^2 f(v_z) dv_z = \frac{3kT}{m}$$

★ 此外，还有所谓玻尔兹曼分布，即对于保守场的势能  $\epsilon(r)$ ，粒子数服从：

$$N \sim e^{-\frac{\epsilon(r)}{kT}}$$

由此，Maxwell 速度分布也可看作是  $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$  的玻尔兹曼分布。

### 5.3 输运过程、平均自由程

★ 对于非平衡态的输运过程，这里仅讨论粘滞 (动量转移)，扩散 (质量转移)，热传导 (能量转移)。

■ 对于粘滞，可以从牛顿粘滞方程入手：

$$f = \frac{dP}{dt} = -\eta \frac{du}{dz} A \Rightarrow J_p = \frac{dP}{A dt} = -\eta \frac{du}{dz} \Rightarrow \boxed{J_p = -\eta \partial_z u}$$

$J_p$  为切向动量流密度，即单位时间单位面积不同层之间转移的动量。

微观机制：流体分子由于热运动而在层流间穿行，热运动导致的传递率各向同性，但是动量的交换不均匀，会导致动量不同的两层逐渐缩小差距。

■ 对于扩散, 要注意区分自扩散 (总体质心位移不大)、互扩散 (总体质心位移较大) 和自由扩散 (分子向真空不受阻碍的扩散)。扩散由菲克定律描述:

$$J_N = -D \frac{dn}{dz} \Rightarrow \boxed{J_N = -D \nabla n}$$

$J_N$  为“双单”的扩散粒子数,  $D$  为扩散系数。

微观机制: 分子数密度不均匀并且没有力量维持这种不均匀, 于是发生层间分子质量的净交换。

■ 对于热传导, 仅仅是热传递的内容之一。至于热对流和热辐射, 这里不进行讨论。热传导由傅里叶定律描述:

$$J_T = -\kappa \frac{dT}{dz} \Rightarrow \boxed{J_T = -\kappa \nabla T}$$

$J_T$  为热流密度。类比电压、电阻和电流, 热传导也有类似的式子, 这里从略。

微观机制: 对于气体, 热运动使得不同能量的分子发生交换; 对于固体和液体, 主要是振动的分子发生碰撞而传递能量。

更进一步, 如果用场的思想来考虑热传导问题, 设体积为  $V$  表面积为  $S$  的区域, “双单”放出的热量为  $f$ , 且该区域比热容为  $c$ , 密度为  $\rho$ . 用标量场  $u(\vec{r}, t)$  来描述区域的温度, 由物质增加的热量等于流进区域的热与区域内产生的热之和, 可写出:

$$\int_V c \rho d\tau u_t = - \oint_S \vec{J}_T \cdot \vec{n} d\sigma + \int_V f d\tau = - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_T d\tau + \int_V f d\tau$$

代入  $J_T = -\kappa \nabla u$ , 不难得到体系的微分方程, 再令区域均匀 ( $\kappa = \text{Const.}$ ) 且无热源 ( $f = 0$ ) 则可化为:

$$c \rho u_t = f + \nabla \cdot (\kappa \nabla u) \Rightarrow \boxed{u_t - \frac{\kappa}{\rho c} \nabla^2 u = \frac{f}{\rho c}} \Rightarrow \boxed{u_t = \frac{\kappa}{\rho c} \nabla^2 u}$$

即得到热传导方程。

★ 平均自由程即粒子平均两次碰撞所走的位移。定义  $\bar{Z}$  为单个粒子单位时间碰撞的平均次数,  $\bar{v}$  即单位时间平均位移, 从而可以定义  $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}}$ .

从而研究清楚  $\bar{Z}$  很关键, 这里再引入碰撞截面的概念。设两种粒子的半径为  $r_A, r_B$  则之间的碰撞截面为  $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$ . 现在以单个粒子为参考系:

$$\bar{Z} = \frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{n \sigma \bar{v}_{12} \Delta t}{\Delta t} = \sqrt{2} n \sigma \bar{v}$$



为了简单讨论, 上式利用了同种粒子速度统计的关系式:  $\bar{v}_{12} = \sqrt{2}\bar{v}$ , 由于与玻尔兹曼积分微分方程有关 (详见汪书习题 11-5), 这里直接用结论。但对于电子, 其速度过大, 从而有这样的关系  $\bar{v}_{12} \approx \bar{v}$ . 通常而言, 平均自由程为:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$$

此外, 对于稀薄气体, 若容器尺度为  $L$ , 则有  $\bar{\lambda} \approx L$ . 通常粘滞对应与器壁摩擦, 扩散对应泻流, 热传导对应与器壁交换能量。这里不详细展开。

★ 最后利用平均自由程粗略推导三种输运现象的系数表达式。基本假设: 所有穿过分界面进行输运的分子均来自于离分界面距离等于平均自由程的地方, 且默认  $\Gamma = \frac{n\bar{v}}{6}$ .

$$\begin{aligned} f = \frac{dP}{dt} &= \frac{\frac{1}{6}n\bar{v}Adtm(u_d - u_u)}{dt} = -\frac{\frac{1}{6}n\bar{v}Adtm\frac{du}{dz}\Delta z}{dt} = -\frac{\frac{1}{6}n\bar{v}Adtm\frac{du}{dz}2\bar{\lambda}}{dt} \\ &= -\frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda}\frac{du}{dt}A \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}} \end{aligned}$$

$$J_N = \frac{dN}{dtA} = \frac{\Delta\Gamma dtA}{dtA} = \frac{1}{6}\Delta n\bar{v} = \frac{1}{6}\bar{v} \left( -2\frac{dn}{dz}\bar{\lambda} \right) = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\frac{dn}{dz} \Rightarrow \boxed{D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}}$$

$$\begin{aligned} J_T = \frac{dQ}{dtA} &= \frac{\Gamma\Delta\bar{E}dtA}{dtA} = \frac{1}{6}n\bar{v}\Delta\bar{E}_t = \frac{1}{6}n\bar{v} \left( -2\frac{d\bar{E}_t}{dT}\frac{dT}{dz}\bar{\lambda} \right) = \frac{1}{6}n\bar{v} \left( -3k\frac{dT}{dz}\bar{\lambda} \right) = \\ &= -\frac{1}{2}kn\bar{v}\bar{\lambda}\frac{dT}{dz} \Rightarrow \boxed{\kappa = \frac{1}{2}kn\bar{v}\bar{\lambda}} \end{aligned}$$

注意, 这里考虑层与层之间的输运过程, 通常上层被损失, 下层被获得, 因而要仔细考量正负号的问题。严格的推导有些复杂, 这里仅采用普物热学的方法。最后的热导率也仅考虑的单原子分子的平动动能。

## 6 近独立子系最概然分布

本章作为统计物理部分的正式开始, 首先介绍统计物理的思想方法, 即微观与宏观如何沟通的细节。在这些思想方法的基础上, 对一些概念和描述进行定量化, 并导出三种统计的最概然分布。

此外,要注意讨论的出发点是量子系统,经典系统被看作是量子系统的某种经典极限。同时,这里用到的“近独立子系”仅是之后系综理论的简化情况,所以大多数推导不是很严格,但对统计物理的初步理解的确帮助很大。

## 6.1 统计物理的基本概念与描述

★ 描述一个系统的宏观性质,无非就是知晓其微观粒子的所有运动细节,取时间平均即可求得宏观量:  $\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$ , 这便是分子动力学的基本思想,但实际操作中又会受限于粒子数目等。于是,从状态  $A_s$  出现的概率  $\rho_s$  的角度入手,又可提出这样的求法:  $\bar{A} = \sum_s A_s \rho_s$ , 这便是上一章使用的方法。

与热力学一样,在没有特别说明的情况下,统计物理也仅仅讨论平衡态的情况。基于平衡态的统计物理,玻尔兹曼给出了唯一的假设:等概率原理——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。由此从微观状态  $\Omega$  入手,可以将之前的宏观量写为:  $\bar{A} = \sum_s A_s \frac{1}{\Omega}$

对于一个量子系统,每一种状态可以视为离散的量子态,并常常基于能级(能量大小)对量子态进行分类。对于某个能级  $\varepsilon_l$  而言,可以列出:

能级	$\varepsilon_l$				
量子态	$ \psi_1^l\rangle$	$ \psi_2^l\rangle$	...	$ \psi_{\omega_l-1}^l\rangle$	$ \psi_{\omega_l}^l\rangle$
占据数	$n_1^l$	$n_2^l$	...	$n_{\omega_l-1}^l$	$n_{\omega_l}^l$

可以看出能级  $\varepsilon_l$  的简并度为  $\omega_l$ , 并且此能级的粒子数  $a_l = \sum_{s=1}^{\omega_l} n_s^l$ . 之所以按照能级进行分类,是因为从能量量子化的角度好入手,可以更好的与量子力学的一些结论相联系,如相同能级下包含的量子态的个数称为简并度  $\omega_l$  这一概念。由此,可以引入能级粒子数分布  $\{a_l\}$  的概念,将不同能级上的占据数视作分布,且通常不同能级的相对高低是几乎不变的,变化的仅是占据的粒子数。从而宏观量表达式又可写为:  $\bar{A} = \sum_{\{a_l\}} A_l \frac{\Omega_{\{a_l\}}}{\Omega}$

■ 这里来举个例子,简单说明上面的思想。设想一个拥有  $N$  个粒子的容器被均分为两个空间,粒子在两个不同的空间可视为两种不同的状态。根据等概率原理,每个粒子在其中一个空间出现的概率为  $1/2$ 。同理  $N$  个粒子可以为系统提供的状态数为  $2^N$ , 从而系统其中一种状态出现的概率为  $1/2^N$ . 如果这样分析,就要考虑  $2^N$  项,然而,采用占据数分布的观点,即考虑两个空间粒子占据的数量,问题将大大简化。通过排列组合不难得到,若给定分布为一

侧空间内有  $i$  个粒子, 则满足此分布的状态数有  $C_N^i$  个, 从而这种分布出现的概率为:  $P_i = C_N^i / 2^N$ , 仅考虑  $N+1$  项. 这便是统计物理的基本思想。

★ 综上, 可以引出统计物理的三个基本问题 1. 如何描述系统的微观态? 2. 各微观态的统计权重是多少? 3. 如何计算各个热力学量? 其中前两个问题是本章关注的核心, 最后一个问题由后续章节逐渐展开。

在之后系综理论中, 相空间  $\Gamma$  的一个点即代表整个系统的状态。而目前所讨论的近独立子系, 则是忽略相空间  $\Gamma$  子系统之间的相互作用, 分解为  $\Gamma = \mu_1 \otimes \dots \otimes \mu_n$  的形式所出现的  $\mu$  空间 (子相空间)。注意, 虽然忽略相互作用, 但并不代表不存在, 因为还要靠相互作用来使得系统达到平衡态。

目前而言, 可以将子系统就理解为粒子, 因而  $\mu$  空间即为单粒子的相空间, 例如若系统由  $N$  个自由度为  $r$  的全同粒子组成, 那么  $\mu$  空间的维数为  $2r$ 。尽管看似不严谨, 但在面对例如, 理想气体、黑体辐射、德拜固体模型等, 我们就可以在单粒子的相空间里处理问题, 从而使处理问题的方法得到简化。

此外, 需要注意, 在粒子可分辨的系统, 例如经典系统或定域的量子系统中, 确定系统微观状态即确定各个粒子的微观态。在粒子不可分辨的系统中, 例如玻色系统或费米系统中, 确定系统微观态即确定量子态上的占据数。上述四种系统各不相同, 尤其区分经典系统和定域量子系统。下节会详细阐述。

★ 自由度  $r$  的  $2r$  维  $\mu$  空间中, 体积元  $d\omega$  可表示为  $d\omega = \prod_{i=1}^r (dq_i dp_i)$ 。对于自由度 1 的 2 维  $\mu$  空间, 基于  $\oint pdq = nh$ , 曲线积分内部可划分出  $n$  个不同的格子代表  $n$  个不同的量子态, 称之为“相格”。将之推广为高维情况。准连续下, 不难写出体积元  $d\omega$  中量子态的个数  $dn$  (可以理解为相点的简并度):

$$dn = \frac{d\omega}{h^r} = \frac{\prod_{i=1}^r (dq_i dp_i)}{h^r}$$

通常也可将上式积分, 表示在  $\omega$  区域内的量子态个数为  $\frac{\omega}{h^r}$ 。

此外, 还可以定义量子态密度, 简称为态密度。即对于物理量  $Q$ , 则:

$$D(Q) = \frac{dn}{dQ} = \frac{\prod_{i=1}^r (dq_i dp_i)}{h^r dQ} \Rightarrow D(Q)dQ = \frac{\prod_{i=1}^r (dq_i dp_i)}{h^r}$$

$D(Q)$  表示态密度,  $D(Q)dQ$  表示  $Q \sim Q + dQ$  的范围内, 量子态的个数。常用的态密度: 能量态密度  $D(\varepsilon)$  和波矢态密度  $D(k)$ 。

■(1) 对于自由粒子, 由于其色散关系为  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , 即能量仅和动量平方有关, 与位置无关。因而在  $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$  范围内, 动量要考虑动量的大小, 即

$p^2 = \left(\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}\right)^2$ , 故类似于之前的 Maxwell 速率分布: 对于三维取球壳  $dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$ , 对于二维取圆周  $dp_x dp_y = 2\pi p dp$ , 对于一维取对称的两个点  $dp_x = 2dp$ 。由于能量与位置无关, 从而根据实际情况进行体积积分即可。最后, 将  $dp$  改写为  $d\varepsilon$ , 不难导出三维至一维的态密度关系:

$$D_{3d}(\varepsilon) = \frac{2\pi L^3}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad D_{2d}(\varepsilon) = \frac{2\pi L^2}{h^2} m \quad D_{1d}(\varepsilon) = \frac{2L}{h} \left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$$

(2) 对于一维谐振子, 色散关系为  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ , 由于能量不仅与动量有关, 还与位置有关, 从而简单的处理办法就是利用积分后的式子  $n = \frac{\omega_\mu}{h}$  进行考虑。不难看出, 色散关系实际上就是  $\mu$  空间中的椭圆, 从而能量  $\varepsilon$  以内的体积为  $\pi ab = \frac{\varepsilon}{v}$ , 其中  $v = \frac{\omega}{2\pi}$  为频率。由此可得:

$$dn = \frac{d\varepsilon}{hv} \Rightarrow D(\varepsilon) = \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{1}{hv}$$

★ 注意, 若考虑电子自旋态, 简并度  $\omega_l \rightarrow 2\omega_l$ , 从而态密度还要乘以 2。

## 6.2 由三种状态数推导三种最概然分布

★ 目前, 仅讨论全同粒子近独立子系下, 即系统的哈密顿没有相互作用的交叉项, 且能量  $\varepsilon_i$  仅为坐标  $q_i$  动量  $p_i$  的函数:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

对于更加普遍的讨论, 将在系综理论中进行。

对于一个全同粒子的量子系统, 需要区分两个重要的概念: **定域系统**与**非定域系统**。定域系统即粒子的运动受到限制, 可以通过位置加以区分, 不发生波函数的重叠; 非定域系统即粒子的波函数会发生重叠, 从而展现出全同粒子不可分辨的特性。定域系统典型的例子就是固体中原子的振动; 非定域系统的例子为自由电子气、自由光子以及作为非简并近似的理想气体。

这两种系统有本质的区别, 虽然满足一些条件其最概然分布可以相同, 但系统本身不能改变。例如理想气体无论如何经典近似, 都无法称为定域系统, 其不可分辨性不可抹除, 否则会造成 Gibbs 佯谬, 在下一章会详细讨论。

对于经典系统, 粒子都是可分辨的, 因而通常没有定域与否的区别, 完全服从我们日常生活经验中的统计规律。但要注意, 经典系统的能级是连续的。

最后, 对于量子系统, 还要注意费米子和玻色子的区分。对于自旋为半整数的费米子, 不仅需要考虑不可分辨性, 还要考虑 Pauli 不相容对量子态占据的影响, 且在自然界起着“积木”的作用; 对于自旋为整数的玻色子, 仅考虑不可分辨性即可, 且在自然界起着“粘合积木”的作用。此外, 由奇数个费米子组成的仍为费米子, 如  ${}^3\text{He}$ ; 由偶数个费米子组成的将变为玻色子, 如  ${}^4\text{He}$ 。

★ 根据以上的概念, 将定域系统称为玻尔兹曼系统, 服从麦克斯韦-玻尔兹曼分布; 将非定域系统分为由玻色子组成的玻色系统和由费米子组成的费米系统, 分别服从玻色-爱因斯坦分布和费米-狄拉克分布, 下面将基于具有确定粒子数  $N$  能量  $E$  体积  $V$  的孤立系统导出三种最概然分布。

首先根据等概率原理, 从系统的微观状态数出发, 写出粒子数  $N$ , 能级  $\varepsilon_l$ , 简并度  $\omega_l$  和给定分布  $\{a_l\}$  下, 系统对应的微观状态数  $\Omega$ :

(1) 对于定域的玻尔兹曼系统, 由于粒子可分辨, 依次填满各个能级的组合为  $C_N^{a_1} C_{N-a_1}^{a_2} \dots C_{a_l}^{a_l}$ . 即先从  $N$  个粒子中选取  $a_1$  个, 填到  $\varepsilon_1$  能级, 再从剩下的  $N - a_1$  个粒子中选取  $a_2$  个, 继续填满能级, 直到按照分布全部填满。其次, 对于某个  $\varepsilon_l$  能级内部, 其  $a_l$  个粒子在简并的  $\omega_l$  个量子态中任意选择, 故选择结果为  $\omega_l^{a_l}$  种, 从而对于所有能级, 共有  $\prod_l \omega_l^{a_l}$  种结果。综上:

$$\Omega_{M.B.} = C_N^{a_1} C_{N-a_1}^{a_2} \dots C_{a_l}^{a_l} \cdot \prod_l \omega_l^{a_l} = N! \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} \Rightarrow \boxed{\Omega_{M.B.} = N! \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}}$$

(2) 对于非定域的玻色系统, 由于粒子不可分辨, 从而无法进行一个个填满能级的步骤, 因为无论何种方式填都被视为系统的同一个状态, 从而该步骤的微观状态数为 1. 其次, 对于某个能级  $\varepsilon_l$  而言, 同样由于不可分辨, 要用到“隔板法”来分析: 对于  $a_l$  个粒子设置  $\omega_l - 1$  个隔板, 分成  $\omega_l$  份, 即共有  $a_l + \omega_l - 1$  个元素。在这些元素中选取作为粒子的选择种类为  $C_{\omega_l+a_l-1}^{a_l}$  种, 从而对于所有能级有  $\prod_l C_{\omega_l+a_l-1}^{a_l}$  种。综上:

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l C_{\omega_l+a_l-1}^{a_l} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} \Rightarrow \boxed{\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}}$$

(3) 对于非定域的费米系统, 除了粒子不可分辨, 还要考虑 Pauli 不相容原理, 即相同量子态最多仅能被一个全同粒子占据。因而填充能级与玻色系统类似, 产生的微观状态数为 1. 其次, 不相容原理自动保证了  $\omega_l \geq a_l$ , 否则必

然会出现量子态上有两个全同粒子。对于粒子数为  $a_l$ , 简并度为  $\omega_l$  的能级  $\varepsilon_l$  而言, 相当于在  $\omega_l$  个量子态中选择  $a_l$  个被占据的态, 故为  $C_{\omega_l}^{a_l}$ , 从而对于所有能级存在  $\prod_l C_{\omega_l}^{a_l}$  种微观状态. 综上:

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l C_{\omega_l}^{a_l} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} \Rightarrow \boxed{\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}}$$

以上给出了在分布  $\{a_l\}$  下, 系统微观状态数  $\Omega$  的多少, 即建立了类似于“泛函”  $\Omega[\{a_l\}]$ , 也就是说每一种分布  $\{a_l\}$  都映射到了一个微观状态数  $\Omega$  上, 类似于积分泛函  $J[y(x)]$ . 现在的目标是求出三种系统的微观状态数  $\Omega$  取极大的最概然分布  $\{a_l\}$ , 这也就类似于求出满足  $\delta J[y(x)] = 0$  的函数  $y(x)$ . 从而我们可以从  $\delta\Omega[\{a_l\}] = 0$  出发, 求出最概然分布。当然, 数学上为了消去分式带来的麻烦, 通常采用  $\delta\ln(\Omega[\{a_l\}]) = 0$  的形式处理。

与分析力学的范式一样, 在求出最概然分布之前, 需要先明确约束条件:

$$N = \sum_l a_l \quad E = \sum_l a_l \varepsilon_l \quad \Rightarrow \quad \delta N = \sum_l \delta a_l \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l$$

即满足粒子数和能量守恒。此外, 引入拉格朗日乘子  $\alpha, \beta$  得到:

$$\delta\ln(\Omega) - \alpha\delta N - \beta\delta E = \delta\ln(\Omega) - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

利用 Stirling 近似  $\ln(x!) \approx x(\ln(x) - 1), x \gg 1$  可将上式第一项近似:

(1) 对于玻尔兹曼系统, 代入  $\Omega_{M.B.}$  可得:

$$\delta\ln(\Omega_{M.B.}) - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

化简利用到  $N = \sum_l a_l$ , 并且注意除了  $a_l$  以外, 其他都是常量, 不难得到:

$$-\sum_l \left[ \ln\left(\frac{a_l}{\omega_l}\right) + \alpha + \beta\varepsilon_l \right] \delta a_l = 0 \Rightarrow \boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_l}}}$$

从而得到了玻尔兹曼分布。

(2) 对于玻色系统, 代入  $\Omega_{B.E.}$  可得:

$$\delta\ln(\Omega_{B.E.}) - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

再利用近似  $\omega_l - 1 \approx \omega_l$ , 得到:

$$\sum_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln(a_l) - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0 \Rightarrow \boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}}$$

从而得到了玻色分布。

(3) 对于费米系统, 代入  $\Omega_{F.D.}$  可得:

$$\delta \ln(\Omega_{F.D.}) - \alpha \sum_l \delta a_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$$\sum_l [\ln(\omega_l - a_l) - \ln(a_l) - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0 \Rightarrow \boxed{a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}}$$

从而得到了费米分布。

(4) 除了考虑三种量子分布, 有时还需要讨论经典系统的分布。由于经典系统可分辨, 可粗略地看作能级连续的定域系统, 因此直接对玻尔兹曼分布进行微调即可:

$$\omega_l \rightarrow \frac{d\omega_\mu}{h_0^r} \Rightarrow \Omega_C = N! \prod_l \frac{(d\omega_\mu/h_0^r)^{a_l}}{a_l!} \Rightarrow \boxed{da_l = \frac{d\omega_\mu}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} h_0^r}}$$

注意这里  $\omega_l$  和  $d\omega_\mu$  分别表示的是量子系统的简并度和子相空间的体积元,  $da_l$  表示在  $d\omega_\mu$  范围内的粒子数, 由此可以推导麦克斯韦速度分布, 详见下一章。此外, 这里的  $h_0$  表示空间相格的尺寸, 可以取任意小。

最概然分布的推导中默认  $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$ , 但这显然不合理, 然而最终的结果是正确的。更加严格的推导见系综理论的最后。对于引入的两个系数乘子  $\alpha, \beta$  可以由约束条件求出:

$$N = \sum_l a_l \quad E = \sum_l a_l \varepsilon_l \quad \Rightarrow \quad \text{to get } \alpha \text{ and } \beta$$

此外, 对于多组分的最概然分布的推导如法炮制, 需要注意写约束条件时, 各粒子体系之间可以交换能量, 因而能量需要合在一起写, 故  $\beta$  相同。

★ 现在讨论这三种分布之间的联系, 当满足  $\omega_l \gg a_l$  时, 即单个量子态上的粒子趋向于 1 时, 可以有如下近似:

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1) \dots \omega_l}{a_l!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} = \prod_l \frac{\omega_l \dots (\omega_l - a_l + 1)}{a_l!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

由于  $N!$  为常数, 从而玻色分布和费米分布退化为玻尔兹曼分布。这一点也可直接从分布的表达式中看出, 当满足  $e^\alpha \gg 1$  时:

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} \pm 1} \approx \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}$$

从而  $a_l/\omega_l \ll 1$  和  $e^\alpha \gg 1$  是等价的, 均称为非简并条件。但要注意, 玻尔兹曼系统和由非定域系统退化而来的服从玻尔兹曼分布的系统在微观状态数上的差别, 由此导致涉及微观状态数的热力学量的不同, 例如熵、自由能等。

虽然非定域和定域系统可以通过非简并条件使得最终分布一致, 但非定域系统终究不能转变为定域系统, 即无法添加近似条件消除不可分辨的限制。但对于量子定域系统和经典系统之间, 可以通过能级准连续条件达到一致:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \ll 1$$

简单来说, 就是分立的能级趋向连续, 使得讨论经典系统的某些物理量时, 原本的求和变为积分, 从而处理起来更加方便。

★ 上面的讨论中, 分布均表示为对能级 (levels) 的求和, 参考本章开头的表格, 这显然是将量子态按照能级分类后的考量, 因此还存在一种更加精细的表示方式, 即对量子态 (states) 的求和。下面展示两种不同表示之间的区别和联系, 设共有  $l_t$  个能级,  $s_t$  个量子态:

$$\sum_{l=1}^{l_t} \omega_l = s_t \quad N = \sum_{l=1}^{l_t} a_l = \sum_{s=1}^{s_t} n_s \quad E = \sum_{l=1}^{l_t} \varepsilon_l a_l = \sum_{s=1}^{s_t} \varepsilon_s n_s$$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} + i} \quad n_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s} + i} \quad (i = 0, \pm 1)$$

也就是说, 占据数分布的描述有两种:  $\{a_l\} \{n_s\}$ ,  $a_l$  表示在能级  $\varepsilon_l$  上 (包含简并态), 总共占据的粒子数;  $n_s$  表示在  $|\psi_s\rangle$  量子态上, 占据的粒子数。

对量子态进行求和的表示使得简并度的概念得以甩掉, 因为这里的简并是对能级而言的。但如果完全采用  $n_s$  的分布描述来研究非定域量子系统, 也会带来一些问题, 例如对于确定的  $\{n_s\}$  会有  $\Omega_{B.E.} = \Omega_{F.D.} = 1$ 。此外, 后面的系综理论中, 这种类似的求和形式也经常出现, 需要深入理解。



★ 最后, 根据三种分布的数学形式, 通常会遇到如下的积分, 这里不加证明地给出如下公式, 方便手动进行计算:

$$\int_0^\infty \frac{x^n}{e^{bx^m} + i} dx = \underbrace{\frac{1}{m} \frac{\Gamma(\heartsuit)}{b^\heartsuit}}_{\substack{B.E.i=-1 \\ M.B.i=0 \\ F.D.i=1}} \cdot \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^\heartsuit} \cdot \frac{2^\heartsuit - 2}{2^\heartsuit} \quad (i = 0, \pm 1)$$

其中  $\heartsuit = \frac{1+n}{m}$ , 第一项常用到  $\Gamma(x) = (x-1)!$  和  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ , 且第二项相当于  $\zeta(\heartsuit)$ , 需要记住常见的几个:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{(2k)^\heartsuit} = \frac{\zeta(\heartsuit)}{2^\heartsuit} \quad \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{(2k-1)^\heartsuit} = \frac{2^\heartsuit - 1}{2^\heartsuit} \zeta(\heartsuit)$$

■ 注意事项: (1) 积分区间为一维半空间, 常见计算多为对全空间的积分, 因而通常是要对结果乘以 2 的 (2) 对于 b 的取值, 需要满足  $Re(b) > 0$  才能使用此式 (3) 对于某些简单的积分, 使用此式可能会出现极限不定型, 因此使用之前请慎重考虑

## 7 Boltzmann 统计理论

本章主要研究定域系统或满足非简并条件的非定域系统 (都服从玻尔兹曼分布), 讨论系统热力学量的微观表达式。首先, 引入粒子配分函数并将基本热力学量与粒子配分函数建立联系。其次, 求出不同系统的粒子配分函数 (理想气体、黑体辐射、常见固体), 从而得到它们的热力学性质。

### 7.1 利用粒子配分函数推导热力学量

★ 考虑在服从玻尔兹曼分布的系统中, 粒子处在  $\varepsilon_l$  能级的概率为:

$$P_l = \frac{a_l}{\sum_l a_l} = \frac{\omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}}{\sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}} = \frac{\omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}}{\sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}} = \frac{\omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}}{Z_1} \Rightarrow \boxed{Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}}$$

这里引入粒子配分函数  $Z_1$ , 可见其作用相当于归一化因子。此外, 注意其角标 1 表示单粒子的意思, 原因在于目前的讨论都基于子相空间, 子系统都是单粒子, 之后系综理论当中还会出现 (系统) 配分函数  $Z$  和巨配分函数  $\Xi$  等。

热力学量有两类，一类直接与微观量有对应，从而求出相应微观量的统计平均，就得出此热力学量，例如内能、广义力；另一类与微观量没有直接对应，需要利用热力学公式类比求出，例如热量、熵。

基于  $Z_1(\beta, y)$  为  $\beta$  和外参量  $y$  的函数，将基本热力学量进行改写，首先从体系的内能和粒子数入手：

$$N = \sum_l a_l = e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1 \Rightarrow \boxed{e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}}$$

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

联立以上两式，即用代换  $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$  得到：

$$U = \frac{N}{Z_1} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z_1 = -N \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln(Z_1) \Rightarrow \boxed{U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1)}$$

根据微观过程的能量守恒，即外界对系统做功等于系统微观能量的增量：

$$Y dy = \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} dy$$

从而可将广义力改写如下：

$$\begin{aligned} \Rightarrow Y &= \sum_l a_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} = e^{-\alpha} \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l \frac{-1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} e^{-\beta \varepsilon_l} \\ \Rightarrow Y &= e^{-\alpha} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \Rightarrow \boxed{Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln(Z_1)} \end{aligned}$$

由此得到广义力  $Y$  基于  $Z_1$  的表达式。为了形象理解，以压强为例： $\delta W = Y dy = -pdV = pd(-V)$  由于目标是求出不带负号的  $p$ ，从而必须将负号丢给  $dV$ ，这里的细节需要深刻理解，经常要用到。从而有：

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z_1)$$

注意以上求出的  $U$  和  $Y$  的表达式，本质上都是对与之相应的微观量进行统计平均，并统一地用  $Z_1$  进行表达而已。与此不同，熵  $S$  没有直接对应的微观量，无法进行统计平均，而需要热力学公式的类比才能导出：

对比内能的宏观与微观表达式, 将广义力做功的表达式代入可看出: 做功改变系统能级本身的大小, 吸热改变系统不同能级上的粒子数, 即:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W = \sum_l \varepsilon_l da_l + \sum_l a_l d\varepsilon_l \Rightarrow \delta W = \sum_l a_l d\varepsilon_l \\ \Rightarrow \delta Q &= dU - \delta W = dU - Y dy = \sum_l \varepsilon_l da_l \end{aligned}$$

一方面, 热力学部分中提到, 温度  $T$  的倒数为  $\delta Q$  的积分因子, 即:  $dS = \frac{1}{T} \delta Q$ . 另一方面, 拉格朗日乘子  $\beta$  也为  $\delta Q$  的积分因子, 证明如下: (为了方便运算, 这里采用  $\delta Q = dU - Y dy$ )

$$\beta \delta Q = \beta (dU - Y dy) = -N \beta d \left( \frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial \beta} \right) + N \frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial y} dy$$

根据  $\ln(Z_1)$  的全微分, 可将上式凑成全微分的形式:

$$d \ln(Z_1) = \frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial y} dy \Rightarrow \beta \delta Q = Nd \left( \ln(Z_1) - \beta \frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial \beta} \right)$$

由此即证  $\beta$  也为  $\delta Q$  的积分因子。根据微分方程理论, 两个积分因子的比值为熵的全微分的函数, 设这个函数为  $k(S)$ , 称为玻尔兹曼常数, 从而:

$$\beta = \frac{1}{k(S)T}$$

上一章提到, 多种分的最概然分布当中  $\beta$  相同, 即当多个系统相互接触达到平衡态时, 拥有共同的  $\beta$ , 由此否认了  $\beta$  会随熵  $S$  变化。进而  $k(S)$  也为常量函数, 实验上测得为  $1.38 \times 10^{-23} J/K$ . 由此根据  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  得到熵的表达式:

$$dS = k\beta \delta Q = kNd \left( \ln(Z_1) - \beta \frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial \beta} \right)$$

根据绝对熵  $S_0 = 0$  的规定, 积分结果为:

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

至此, 玻尔兹曼分布下的基本热力学量都已经完全与  $Z_1$  建立联系了, 其他热力学量均可由此导出。例如常用到的自由能  $F$ :

$$F = U - TS = -NkT \ln(Z_1) \Rightarrow \boxed{F = -NkT \ln(Z_1)}$$

类比  $F(T, V)$  和  $Z_1(\beta, y) = Z_1(\frac{1}{kT}, V)$ , 其变量仅仅差了玻尔兹曼常数  $k$ , 这样也就不难理解为何两者形式如此相像。

此外, 应当注意以上都是基于定域系统讨论的结果, 当系统是通过非简并条件近似为玻尔兹曼分布的非定域系统时, 一定要考虑其系统微观状态数  $\Omega$  的影响, 这就涉及到玻尔兹曼关系的问题。

★ 对常用代换  $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1}$  两边取对数得到:  $\ln(Z_1) = \ln(N) + \alpha$ , 代入熵的表达式当中, 消去  $Z_1$  项:

$$S = k(N \ln(N) + \alpha N + \beta U) = k \left[ N \ln(N) + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right]$$

代入玻尔兹曼分布  $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$ , 并且逆向使用 Stirling 公式:

$$S = k \ln(\Omega_{M.B.}) \Rightarrow \boxed{S = k \ln(\Omega)}$$

上式表明在玻尔兹曼系统中, 熵与微观状态数有直接的关系, 并将这一特性推广到任意系统, 称为**玻尔兹曼关系**。

由此不难想见, 对于通过非简并条件近似为玻尔兹曼分布的非定域系统, 由于其微观状态数与定域系统相差  $N!$  倍, 从而涉及  $\Omega$  的熵以及与熵相关的表达式都应进行修正:

$$\Omega = \Omega_{B,E} = \Omega_{F.D.} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \Rightarrow S = k \ln(\Omega) = k \ln(\Omega_{M.B.}) - k \ln(N!)$$

即只需在之前导出的熵的基础之上, 减去  $k \ln(N!)$  即可。同时, 自由能也可根据定义进行修改:

$$\boxed{S' = S - k \ln(N!) \quad F' = F + kT \ln(N!)}$$

由此可见, 在求系统的热力学量时, 首先要明确的是系统的定域性。此外, 系综理论中将以上的修正项都封装在配分函数  $Z$  当中了, 并且  $N!$  仅仅出现在非定域系统满足非简并条件的热力学量中, 从而系统可以近似为玻尔兹曼分布。但对于强简并系统, 所使用的巨配分函数就不用考虑此项。

事实上, 熵除了以上的表达形式, 还有很多的等价表达。例如可以利用粒子处在  $s$  态的概率  $P_s$  来表达:

$$P_s = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{Z_1} \Rightarrow S = Nk \left( \ln(Z_1) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) \right)$$

设粒子平均能量为  $\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N}$  并利用  $\sum_s P_s = 1$ , 则:

$$S = Nk (\ln(Z_1) + \beta\bar{\varepsilon}) = Nk \left( \ln(Z_1) \sum_s P_s + \beta \sum_s P_s \varepsilon_s \right) = Nk \sum_s P_s (\ln(Z_1) + \beta\varepsilon_s)$$

对  $P_s$  的定义式取对数, 代入得到:

$$\ln(P_s) = -\beta\varepsilon_s - \ln(Z_1) \Rightarrow \boxed{S = -Nk \sum_s P_s \ln P_s}$$

上式的启发意义颇大, 表明熵的大小可以理解为信息缺乏的度量。此外, 将  $P_s$  换为其他形式的概率, 类似的熵的基本形式也不变, 如信息熵、纠缠熵。

★ 最后, 我们对经典的粒子配分函数进行讨论。经典系统的特征就是能级准连续, 根据准连续条件, 得到能级占据的分布, 进而得到粒子配分函数:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \ll 1 \Rightarrow da_l = \frac{d\omega}{h_0^r} e^{-\alpha - \beta\varepsilon_l} \Rightarrow \boxed{Z_1 = \int \frac{d\omega}{h_0^r} e^{-\beta\varepsilon_l}}$$

以上利用经典系统能级的连续性, 将求和写为积分形式。在分析例如理想气体能级准连续的系统时, 常常会用到此式。

## 7.2 二能级系统

★ 二能级系统在物理中应用十分广泛, 例如铁磁相变、激光输运等, 这里仅讨论近独立的定域二能级系统。为了讨论方便, 这里在稀磁系统的背景下, 设两个非简并的能级分别为  $\varepsilon_1 = -\mu B, \varepsilon_2 = \mu B$  分别代表两种自旋状态:

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

利用粒子配分函数, 不难得到内能和熵的表达式:

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

$$S = Nk \left( \ln(Z_1) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) \right) = Nk \left[ \ln(2\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)) - \frac{\mu B}{kT} \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \right]$$

熵也可以由  $S = -Nk \sum_s P_s \ln P_s$  来求得。下面讨论两个有趣的问题:

- “负温度”：从  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_y$  的视角来看待温度  $T$ , 首先需要得到函数  $S(U)$ , 但显然上式很难建立  $S$  与  $U$  的关系式, 因而另辟蹊径:

$$N = N_+ + N_- \quad U = \mu B(N_+ - N_-)$$

$$\Rightarrow N_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{U}{N\mu B}\right) \quad N_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{U}{N\mu B}\right)$$

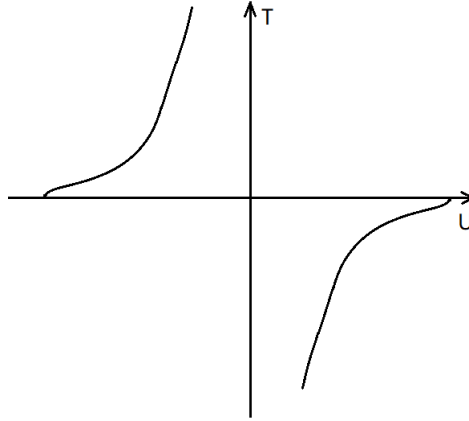
根据玻尔兹曼关系, 可求出  $S(U)$ :

$$S = k \ln(\Omega) = k \ln \left( \frac{N!}{N_+! N_-!} \right) \approx k(N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-)$$

上式使用了 Stirling 近似, 由此得出温度为:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_B = \left[ \frac{k}{2\mu B} \ln \left( \frac{N\mu B - U}{N\mu B + U} \right) \right]^{-1}$$

事实上, 也可从  $U(T)$  导出上式。具体的温度随内能的变化如下图:



通常这种奇特的现象出现在核自旋系统, 因为其相对容易满足两个必要条件: (1) 系统的能量有上限 (2) 系统与任何正温度系统隔绝。

- 肖特基热容: 根据内能的表达式和热容定义:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{NB^2 \mu^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu B}{kT}\right)}{kT^2}$$

不难看出当  $T \rightarrow 0$  和  $T \rightarrow \infty$  时, 热容分别以指数和幂次趋向于 0. 且在某一温度热容会有极大值。

★ 下面研究顺磁性与温度的关系, 一方面可以从磁矩能量  $E = -\mu \cdot B$  出发, 由于磁矩为定值得到  $\delta W = -n\mu dB$ , 直接利用粒子配分函数得出:

$$M = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln(Z_1) = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

另一方面也可从二能级出现的概率入手, 求出体系的平均磁矩;

$$P_+ = \frac{e^{-\beta\mu B}}{Z_1} \quad P_- = \frac{e^{\beta\mu B}}{Z_1} \Rightarrow M = n(-\mu P_+ + \mu P_-) = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

(1) 若体系高温或弱场时:

$$\frac{\mu B}{kT} \rightarrow 0 \Rightarrow M \rightarrow n\mu \frac{\mu B}{kT} = \chi H \quad S \rightarrow Nk \ln 2 \quad P_{\pm} \rightarrow \frac{1}{2}$$

由此可看出居里定律, 以及高温下两种能级占据的数量是基本相等的。

(2) 若体系低温或强场时:

$$\frac{\mu B}{kT} \rightarrow \infty \Rightarrow M \rightarrow n\mu \quad S \rightarrow 0 \quad P_+ \rightarrow 0 \quad P_- \rightarrow 1$$

即在低温或强场下, 磁矩均沿着相同的方向。

★ 除了二能级系统, 常常也会考虑三能级系统, 例如总自旋为 1 的定域粒子系统, 磁量子数可以取  $-1, 0, 1$  三种状态, 即三能级系统。如:

$$Z_1 = e^{\beta\mu B} + 1 + e^{-\beta\mu B} = 1 + 2\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \Rightarrow \ln(Z_1) = \ln\left(1 + 2\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)\right)$$

可见  $\ln(Z_1)$  与二能级系统相比, 对数内部多了 1 这一项, 从而导致热力学量性质的差异, 但取得近似后, 也仅仅是系数上的不同。

### 7.3 理想气体平动热力学量与 Maxwell 速度分布

★ 根据三维理想气体平动能量和能级连续的特征, 可直接得到  $Z_1$ :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow Z_1 = \int \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} \Rightarrow Z_1 = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

上式默认气体的体积为  $V$ . 由此立即得到体系的内能和压强:

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad p = \frac{NkT}{V}$$

对于熵的导出需要注意, 如果使用定域系统的熵表达式, 就会使得熵不满足广延性, 产生之前提到的吉布斯佯谬, 因而必须将理想气体视作非定域系统, 使用非定域修正的熵的表达式, 从而得到:

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

注意理想气体熵的表达式中含有普朗克常数  $h$ , 说明理想气体必定涉及量子力学。为了验证其正确性, 可通过 Sakur-Tetrode 描述饱和蒸气压公式。通过理想气体熵的改写以及相变潜热  $L$  不难导出此公式:

$$S_{vap} \approx S_{vap} - S_{con} = \frac{L}{T} \Rightarrow \ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[ k^{\frac{5}{2}} \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

对于涉及到自由能的化学势, 也需要采用非定域修正的形式进行计算:

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \left( \frac{Z_1}{N} \right) = -kT \ln(e^\alpha) = -kT\alpha \Rightarrow \boxed{\alpha = -\frac{\mu}{kT}}$$

$$\boxed{e^\alpha = \frac{Z_1}{N} = \frac{V}{Nh^3} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}} \Rightarrow \mu = kT \ln \left[ \frac{Nh^3}{V} \left( \frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

★ 这里对非简并条件  $e^\alpha \gg 1$  进行讨论:

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

可见理想气体的化学势为负值。此外, 该条件也可用德布罗意热波长  $\lambda_T$  写为:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad n = \frac{N}{V} \Rightarrow \boxed{n\lambda_T^3 \ll 1}$$

★ 基于以上平动的讨论, 下面导出 Maxwell 速度分布。考虑理想气体在  $dv_x dv_y dv_z$  范围内的粒子数:

$$da_l = \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

根据总粒子数为  $N$  的条件, 可以得到与之前自洽的  $e^{-\alpha}$ :

$$\int \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = N \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}}$$



利用  $dp_i = m dv_i$  的关系代换, 求出以  $dv_x dv_y dv_z$  为变量的粒子数表达式:

$$da_l = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = N f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

上式即导出了 Maxwell 速度分布, 对于此分布的正确性, 可由多普勒增宽效应所验证。此外, 由于之前的章节已经对分布速度进行了研究, 这里仅对泻流问题进行简单讨论:

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 \Rightarrow n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2 \Rightarrow \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$$

上式考虑了小孔两边粒子达到平衡的条件  $\Gamma_1 = \Gamma_2$ , 再通过  $p = nkT$  和  $T = \frac{1}{3k} m \bar{v}^2 \approx \frac{1}{3k} m \bar{v}^2$  进行化简, 得到压强和温度的关系。

## 7.4 广义能量均分定理与黑体辐射

★ 这里基于平衡态的经典系统, 直接推导广义能量均分定理。设  $x_i, x_j$  为  $2r$  个广义坐标中的任意一项。利用玻尔兹曼分布可得:

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega}{\int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega} = \frac{\int x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} e^{-\beta \varepsilon(q,p)} dx_j d\omega'}{\int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega} = \frac{kT \delta_{ij} \int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} dx_j d\omega'}{\int e^{-\beta \varepsilon(q,p)} d\omega} \\ &\Rightarrow \boxed{\left\langle x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right\rangle = kT \delta_{ij}} \end{aligned}$$

注意, 推导过程中运用了分部积分的技巧。

在使用时, 常见的能量具有  $\varepsilon = ax_i^2$  的形式, 从而有:

$$\langle 2ax_i^2 \rangle = kT \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} kT$$

即粒子能量中每个平方项的平均值等于  $\frac{1}{2} kT$ 。

如果将  $\varepsilon$  改为  $H$ , 如法炮制可得到具有相互作用的广义能量均分定理。再利用哈密顿正则方程, 可以得到非常重要的**位力定理**:

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = kT \delta_{ij}} \Rightarrow \boxed{\left\langle \sum_i q_i F_i \right\rangle = -3NkT}$$

位力定理表明系统各个自由度坐标  $q_i$  与对该自由度的作用力  $F_i$  的乘积之和为  $-3NkT$ , 并且  $\langle \sum_i q_i F_i \rangle$  被称为位力。

★ 能量均分定理对经典系统基本是适用的，但当去研究量子系统时却会出现大问题，黑体辐射便是一个很好的例证。

辐射的本质就是电磁波的发射，其所产生的效应通常是不同电磁波的统计平均的综合效果。对于电磁波，一般有两种观点。一种是以电磁场波动的观点来看待，即用 *Maxwell* 方程组来描述，也是本节采用的观点；另一种是以粒子的观点，将光看成光子组成的“理想气体”，这将在玻色统计部分展开。一说，对于同一频率的电磁波，由于振幅不同从而可以分辨；但从粒子的角度看，振幅的变化仅仅是全同光子个数的不同，故不可分辨。事实上，电磁波作为经典的波，属于经典系统，肯定是可分辨的。为了数学上的方便，这里假设容器为边长为  $L$  的立方体，并采用周期性边界条件。

首先将辐射场看作无穷多单色平面波的叠加，根据周期性边界条件：

$$k_i = \frac{2\pi}{L} n_i \quad (i = x, y, z \quad n_i = \pm 1, \pm 2, \dots)$$

考察波矢大小在  $k \sim k + dk$  范围内单色平面波的个数  $dn$ ：

$$dn = dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = 4\pi k^2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk$$

由于电磁波为横波，因而还要考虑偏振带来的额外自由度，所以单色平面波个数应该为  $2dn$ 。有了电磁波个数的分布，下面就要求出每个波的能量，相乘即可得出谱密度。根据电磁波的能量和能量均分定理：

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right\rangle = kT$$

最后将  $dk$  利用色散关系  $\omega = ck$  换为  $d\omega$ ，即可得到能量分布  $U(\omega)d\omega$ ：

$$Ud\omega = \langle \varepsilon \rangle 2dn = \boxed{kT \frac{L^3 \omega^2}{c^3 \pi^2} d\omega}$$

上式即瑞利-金斯公式，虽然它在低频区与实验结果符合的非常好，但显然对频率积分会发现总的能量会发散到无穷大，并不符合  $aT^4$ ，这便是紫外灾难。

问题出在均分定理上：普朗克假设电磁波的能量为  $\varepsilon = n\hbar\omega$ ，从而：

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \Rightarrow \langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

从而得到能量分布为：

$$U d\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \frac{L^3 \omega^2}{c^3 \pi^2} d\omega = \boxed{\frac{L^3}{c^3 \pi^2} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega}$$

对其频率进行积分有：

$$\int_0^\infty U d\omega = \frac{k^4 \pi^2 L^3}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \Rightarrow u = \frac{k^4 \pi^2}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \Rightarrow \boxed{a = \frac{k^4 \pi^2}{15 c^3 \hbar^3}} \Rightarrow \boxed{\sigma = \frac{k^4 \pi^2}{60 c^2 \hbar^3}}$$

显然普朗克的假设不仅解决了紫外灾难，还定量计算出热力学中无法计算的待定系数，更是推动了量子力学的发展。

## 7.5 理想气体的热力学量

★ 之前的讨论是将理想气体视为质点，仅考虑了平动对热力学量的贡献。严格来说，组成理想气体的粒子不仅具有平动，还有转动、振动、电子运动等。从完全经典的角度而言，可以写出粒子总能量的经典表达式，利用能量均分定理得到内能和热容，当然，这一点也可利用粒子配分函数实现。

下面分别写出经典系统中的平动动能、转动动能、振动动能：

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

对于单原子分子，只需考虑平动即可。由于平动共有 3 个平方项，所以得到和之前一样的内能和热容：

$$U = \frac{3}{2} N k T \quad C_V = \frac{3}{2} N k$$

对于刚性异核双原子分子，需要考虑平动和转动。平动和转动共有 5 个平方项，所以内能和热容如下：

$$U = \frac{5}{2} N k T \quad C_V = \frac{5}{2} N k$$

对于简谐振动的异核双原子分子，还要考虑振动，从而有 7 个平方项：

$$U = \frac{7}{2} N k T \quad C_V = \frac{7}{2} N k$$

对于同核双原子分子, 需要考虑量子效应, 之后会详细讨论。对于刚性多原子分子, 相当于一般刚体, 具有 6 个平方项, 从而  $U = 3NkT, C_V = 3Nk$ . 此外, 如果利用粒子配分函数, 还可求出熵等其他热力学量, 具体过程这里略去。但要注意一点: 非定域修正项  $N!$  在平动熵中已经出现过一次了, 因而转动、振动等均不用考虑此项; 或者直接将  $Z_1 = Z_1^t Z_1^r Z_1^v$  代入修正的熵的表达式即可。

★ 下面从量子力学的角度全面地考察双原子分子的内能和热容。一方面, 为了全面的分析粒子的运动, 除了上述的平动、转动、振动还要考虑电子的运动与核的运动, 因而完整的能量应该写为:

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v + \varepsilon^e + \varepsilon^n$$

但另一方面, 由于热运动难以使得电子和核跃迁到激发态, 因此电子和核被冻结在基态而不产生贡献, 从而仅考虑前三项的贡献。此外, 为了数学形式上的简单, 通常根据所定义的特征温度  $\theta$  与热力学温度  $T$  进行比较, 据此对结果进行近似求解, 例如求和近似为积分、取极限等。

综上, 为了抓住主要矛盾并且避免平动推导的重复, 仅考虑转动和振动:

(1) 转动: 根据量子力学对角动量的量子化, 分子转动能量为

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

若为异核双原子分子, 则  $l$  按上述取值即可, 但对于同核双原子分子, 则  $l$  的奇偶性需要受到限制, 因而先讨论简单的异核双原子分子:

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)}$$

注意, 上式考虑到了简并度  $2l+1$  并且引入了转动特征温度  $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ . 根据分子光谱测定, 常温下  $\theta_r \ll T$ , 从而能级可以看作准连续, 利用积分进行近似:

$$x = l(l+1) \frac{\theta_r}{T} \quad dx = (2l+1) \frac{\theta_r}{T} dl \quad \Rightarrow \quad Z_1 = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{2I}{\beta \hbar^2}$$

注意  $l$  取值的间隔为 1, 从而  $dl = 1$ . 由此得到内能和热容:

$$U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) = NkT \quad C_V = Nk$$

这与之前能量均分定理的结果一致, 这是因为常温范围内转动能级间距远小于  $kT$ . 下面对同核双原子分子进行讨论, 这里以  $H_2$  为例。

$H_2$  有两种转动状态, 一种是两个氢原子自旋方向相同, 总自旋数为  $s = 1$ , 从而具有“三重态”, 通常占比  $\frac{3}{4}$ , 称为正氢; 另一种是自旋方向相反, 总自旋数为  $s = 0$ , 为“单态”, 通常占比  $\frac{1}{4}$ , 称为仲氢。从而氢气即可看作是正氢和仲氢的混合物。

由于全同费米系统对波函数反对称性的要求, 使得求和奇偶性不同:

$$\psi_{l,s=1} = \chi_1 \cdot Y_{l,m} \quad (l = 1, 3, 5, \dots) \quad \psi_{l,s=0} = \chi_0 \cdot Y_{l,m} \quad (l = 0, 2, 4, \dots)$$

注意  $\chi_1$  表示自旋相同的对称波函数;  $\chi_0$  表示自旋相反的反对称波函数, 球谐函数  $Y_{l,m}$  是分子整体的转动波函数, 其对称性可看作是  $Y_{l,m}$  的宇称。故:

$$\Rightarrow Z_{1o}^r = \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)} \quad Z_{1p}^r = \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)}$$

从而对两种配分函数按 3:1 的比例进行加权平均, 可求出内能和热容。然而, 考虑到转动特征温度  $\theta_r$  为 85K 左右, 故常温下有  $\theta_r \ll T$ , 从而近似为两种氢对内能和热容的贡献没有差异, 又回到了经典的结果。但在低温时, 必须严格按照上述方法求出级数和, 才能与实验结果相符。

(2) 振动: 两原子之间可以看作线性谐振子, 从而根据量子力学:

$$\varepsilon^v = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \Rightarrow Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon^v} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

由此得到内能和热容:

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

引入特征温度  $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$ , 根据分子光谱测得常温下  $\theta_v \gg T$ . 从而与电子运动的能级类似, 对热容的贡献几乎为 0. 但在高温下, 若满足  $\theta_v \ll T$ , 则热容为  $C_V \rightarrow Nk$ , 与经典结果一致。

★ 可以看到, 利用量子力学得出的结果和之前均分定理的结果几乎没有区别。这主要来源于特征温度数量级带来的近似。通常来说数量级关系如下:

$$\theta_n \gg \theta_e \gg \theta_v \geq kT \geq \theta_r$$

上式表明, 核能级和电子能级由于间距过大, 在一般的温度下处于冻结状态, 没有贡献。对于大部分的振动能级也有这样的情况, 但在高温下, 又会和温度相匹配, 从而需要考虑振动带来的影响。对于转动能级, 又是另一个极端, 通常能级间距过小, 以至于连续, 从而可以近似为经典分布, 但在低温下, 可能与温度相匹配, 从而必须得求出级数的和。

用量子力学来研究分子运动, 进而导出热力学性质是有一定难度的, 这里也仅粗略地讨论了双原子分子的内能和热容, 更多的细节涉及到分子光谱学。

## 7.6 固体热容理论

★ 与非定域的理想气体不同, 固体中的粒子由于相互作用形成了稳定的结构, 从而可以通过位置将粒子分辨, 因而固体通常被视作定域系统。

根据能量均分定理, 粒子的能量表达式相当于 3 个振子, 具有 6 个平方项, 从而固体热容  $C_V = 3Nk$ . 然而, 实验上测得的大部分固体仅在高温下满足此式, 在低温情况下将趋向于 0. 当然, 这也是热三的必然结果。

为了调和上面的矛盾, Einstein 将固体粒子的每个振子看作是量子力学中的一维谐振子, 并假设其频率均为  $\omega$ , 从而得到粒子配分函数:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \Rightarrow Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

若固体中有  $N$  个粒子, 即有  $3N$  个振子 ( $x, y, z$  三个方向), 具有  $6N$  个平方项 (一个振子具有两个平方项). 应当注意, 上式的能量是对于振子而言的, 不是粒子也不是平方项, 从而内能有:

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_1) = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

如果从具有玻色子属性的“声子”的角度来看, 内能实际上就是声子的零点能加上其服从玻色分布的能量的统计平均。对内能关于温度求导可得到热容:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2}$$

为了方便理解, 将  $\omega$  也可看作某种温度, 引入 Einstein 特征温度  $\theta_E$ :

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k} \Rightarrow \boxed{C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}}$$

当取高温极限时,  $T \gg \theta_E$  从而  $C_V \rightarrow 3Nk$ ; 当取低温极限并且温度趋向于 0 时,  $T \ll \theta_E, T \rightarrow 0$  从而  $C_V \rightarrow 0$ . 由此描述了固体热容随温度的变化, 解释了实验现象。然而, 由于一开始简单假设了所有振子的频率都相同, 使得热容过快的趋向于 0。但从量子谐振子模型出发, 利用能级差  $\hbar\omega$  与温度  $kT$  的相互竞争, 显现出固体不同温度下具有不同热容的图景是正确的。

★ 基于 Einstein 给出的能量分布, 德拜将固体看作连续介质, 类比黑体辐射电磁波频率分布的推导方法, 给出在低温下与实验符合非常好的德拜模型。但要注意, 固体中的波动不仅仅有横波 (T), 还存在纵波 (L), 因而两种色散关系要分开写出:

$$\omega = c_t k \quad \omega = c_l k$$

与电磁波的推导类似, 使用周期性边界条件, 考虑到横波有两个自由度, 纵波有一个自由度, 从而处在  $\omega \sim \omega + d\omega$  范围内的振子的个数为:

$$dn = \frac{L^3}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega = B\omega^2 d\omega \Rightarrow B = \frac{L^3}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$$

注意, 固体中振子的个数为  $3N$ , 从而存在截止频率  $\omega_D$ , 称为德拜频率。

$$\int_0^{\omega_D} B\omega^2 d\omega = 3N \Rightarrow \omega_D^3 = \frac{9N}{B}$$

从而, 内能由单个振子的平均能量导出:

$$U = \int_0^{\omega_D} \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) B\omega^2 d\omega = U_0 + 3NkT\mathcal{D}(x)$$

其中:

$$U_0 = \frac{B\hbar\omega_D^4}{8} \quad \mathcal{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} \quad x = \frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{kT} \quad y = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

高温条件下  $x \ll 1$ , 从而  $\mathcal{D}(x) \rightarrow 1$ , 热容  $C_V \rightarrow 3Nk$ . 低温条件下  $x \gg 1$ , 从而有:

$$\mathcal{D}(x) \rightarrow \frac{3}{x^3} \int_0^\infty \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{\pi^4}{15} \cdot \frac{3}{x^3} = \frac{\pi^4}{5x^3} \Rightarrow \boxed{C_V = 3Nk \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3}$$

此即德拜  $T^3$  律. 对于非金属固体与实验相符, 对于金属固体在低温下还要考虑自由电子对热容的贡献。此外, 由于将固体视作连续介质, 从而适用条件为  $\lambda_D \gg a$ , 其中  $a$  为固体原子的尺度。

## 8 Bose/Fermi 统计理论

对于定域系统或满足非简并条件的非定域系统，由于服从玻尔兹曼分布，故使用粒子配分函数求出各个热力学量。然而，对于弱简并或强简并的非定域系统，由于服从玻色分布或费米分布，需要引入一个新的函数，即巨配分函数。本章将延续前面对近独立子系的讨论，讨论玻色气体和费米气体，并研究 Bose-Einstein 凝聚等有趣的物理系统。

### 8.1 Bose 气体和 Fermi 气体的热力学量

★ 为了研究非定域系统，通常引入巨配分函数  $\Xi$ :

$$B.E. \quad \Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l} \quad F.D. \quad \Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l}$$

注意玻色分布和费米分布巨配分函数的正负号差异。至于巨配分函数如此定义的动力和合理性，到下一章系综理论的最后才能说清楚，本章仅需接受这个定义即可。对于常用的热力学量，这里也直接给出，详细过程可类比粒子配分函数或见系综理论。

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi & U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi & Y &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi & J &= -kT \ln \Xi \\ S &= k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) & F &= -kT \ln \Xi + kT \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ S &= k \ln(\Omega) & \alpha &= -\frac{\mu}{kT} \end{aligned}$$

★ 在近独立最概然分布中引入的“非简并条件”表明，如果满足  $e^\alpha \gg 1$  或  $n\lambda_T^3 \ll 1$  的条件，玻色分布和费米分布均可近似为玻尔兹曼分布来处理（但要考虑  $N!$  的修正项）。数学上，巨配分函数可由粒子配分函数决定：

$$\ln \Xi = \pm \sum_l \omega_l \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) \approx \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1$$

如果将条件放宽一点，即满足  $e^\alpha > 1$ ，称为弱简并条件。这时就要考虑玻色分布和费米分布的差异性，并利用弱简并条件进行近似处理。当满足  $e^\alpha \leq 1$  时，称为强简并条件。注意，只要非定域系统不满足非简并条件，就要用巨配



分函数进行计算。此外，由于之后系综理论中推导玻色和费米分布时，是将一般的巨配分函数利用玻色和费米系统的微观状态数  $\Omega$  进行形式上的改造，因而不用考虑全同性带来的  $N!$  修正项的问题。

★ 首先研究弱简并玻色气体的性质。为了方便，这里假设气体粒子自旋为 0，并且仅考虑非相对论的平动情况：

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) = - \int \frac{d\omega_\mu}{h^3} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon})$$

上式用到了平动能级准连续的特性。为了方便处理积分，通常将变量换为能量，从而由态密度表达：

$$\ln \Xi = - \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon = - \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon$$

为了方便处理，令  $x = \beta \varepsilon > 0$ ，从而化为：

$$\ln \Xi = - \frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - e^{-\alpha - x}) dx = \frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^\infty \frac{e^{-(\alpha+x)i}}{i} dx$$

上式利用到了弱简并条件  $e^\alpha > 1$ ，即  $e^{-\alpha-x} < e^{-\alpha} < 1$ 。故对  $\ln(1 - e^{-\alpha-x})$  进行展开，由此可以将求和中的每一项进行积分，得到：

$$\ln \Xi = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \sum_{i=1}^\infty \frac{z^i}{i^{5/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} Li_{5/2}(z)$$

其中  $\boxed{z = e^{-\alpha} = e^{\frac{\mu}{kT}} = n\lambda_T^3 < 1}$  称为逸度。由此得到各个热力学量：

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} Li_{3/2}(z) \quad U = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} Li_{5/2}(z) \quad p = \frac{kT}{\lambda_T^3} Li_{5/2}(z)$$

联立上式，不难得到：

$$U = \frac{3}{2} N kT \frac{Li_{5/2}(z)}{Li_{3/2}(z)} \approx \frac{3}{2} N kT \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}}\right) = \frac{3}{2} N kT \left(1 - \frac{n\lambda_T^3}{4\sqrt{2}}\right)$$

$$p = n kT \frac{Li_{5/2}(z)}{Li_{3/2}(z)} \approx n kT \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}}\right) = n kT \left(1 - \frac{n\lambda_T^3}{4\sqrt{2}}\right)$$

弱简并费米气体的性质也可用类似的方法得到，不过费米子通常自旋为  $\frac{1}{2}$ ，故要考虑自旋带来的额外自由度，从而：

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

同理不难求得各个热力学量，这里仅列出内能和物态方程的近似表达式：

$$U \approx \frac{3}{2}NkT \left(1 + \frac{n\lambda_T^3}{4\sqrt{2}}\right) \quad p \approx nkT \left(1 + \frac{n\lambda_T^3}{4\sqrt{2}}\right)$$

不难发现，当气体满足非简并条件  $n\lambda_T^3 \ll 1$  时，玻色和费米气体的物态方程均退化为之前的经典理想气体的情况。此外，对比玻色气体和费米气体的内能，不难看出玻色气体之间似乎有某种相互的吸引力，使得内能降低；而费米气体则有相互排斥的力，使得内能增大。这便是有趣的统计关联，也就是量子力学中的交换力效应，完全是由于粒子的全同性所要求的波函数的对称和反对称所引起的。

至于强简并气体的讨论，将在下面几节展开。

## 8.2 Bose-Einstein 凝聚

★ 在讨论 BEC 之前，先来研究一下玻色气体粒子数的性质：

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} Li_{3/2}(z) > 0 \quad \Rightarrow \quad Li_{3/2}(z) > 0 \quad \Rightarrow \quad z \in [0, 1]$$

上式表明，在粒子数大于 0 的自然条件下， $z$  的取值是要受限的。这一方面是由于  $z < 0$  会带来负值；另一方面是  $z > 1$  会产生虚数分量。

此外，在此区间范围内  $Li_{3/2}(z)$  是单调递增的，故在  $z = 0$  时取得最小值  $Li_{3/2}(0) = 0$ ；在  $z = 1$  时取得最大值  $Li_{3/2}(1) = \zeta(\frac{3}{2}) \approx 2.612$ 。

现在考虑当粒子数  $N$  固定，温度下降的情况。根据  $\frac{1}{\lambda_T^3} \sim T^{\frac{3}{2}}$  的关系， $Li_{3/2}(z)$  必然要上升，才能保持粒子数固定。然而  $Li_{3/2}(z)$  的取值上限为  $\zeta(\frac{3}{2})$ ，从而当温度下降到足够低的  $T_c$  时，由于  $Li_{3/2}(z)$  无法继续增大，粒子数则必然减小。

$$N = \frac{V}{\lambda_{T_c}^3} Li_{3/2}(1) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT_c)^{3/2} Li_{3/2}(1) \quad \Rightarrow \quad n\lambda_T^3 > \zeta(\frac{3}{2}) \approx 2.612$$

上式即为这种临界状态所满足的等式，以及粒子数继续减少所需要的条件。然而，当温度  $T < T_c$  时，这些减少的粒子都去哪里了呢？事实上，上一节推导玻色气体的巨配分函数时，其中  $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ ，使得处于基态  $\varepsilon = 0$  的量子态对态密度没有贡献，即默认它们的态密度为 0。这就使得当温度低于  $T_c$  时，处于基态的粒子开始增多，然而  $D(\varepsilon)$  的表达式却忽视了它们的存在，这固然会导

致总体的粒子数减少。而基态粒子数的增加，正是 BEC 的体现，由于这里涉及  $z = e^{-\alpha} \sim 1$ ，故属于强简并的情况。

★ 下面将基态粒子数对巨配分函数的贡献单独作为一项， $\ln \Xi$  修正为：

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}) = -\omega_1 \ln(1 - e^{-\alpha}) + \frac{V}{\lambda_T^3} Li_{5/2}(z)$$

为了方便，取基态简并度为 1，即  $\omega_1 = 1$ ，从而得到修正的粒子数为：

$$N = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} Li_{3/2}(z)$$

对于内能和物态方程，由于  $\ln \Xi$  的基态修正项中不含  $\beta$  和外参量  $V$ ，故仍为原来的表达式。然而，有时为了研究  $T < T_c$  条件下，各个热力学量与  $\frac{T}{T_c}$  的关系，默认  $z \approx 1$ ；且  $T = T_c$  时，基态粒子数可以忽略不计，那么有：

$$N \approx \frac{V}{\lambda_{T_c}^3} Li_{3/2}(1) \Rightarrow N_{exc} = N \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

注意粒子数  $N$  的表达式中温度恒为  $T_c$ ，而其他热力学量中的  $T$  为变量。故：

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{U}{\frac{3}{2}NkT} = \frac{Li_{5/2}(z)}{Li_{3/2}(z)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \Rightarrow C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{15 Li_{5/2}(z)}{4 Li_{3/2}(z)} Nk \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

即当  $T \rightarrow 0$  时， $U, p$  和  $C_V$  分别以  $T^{5/2}$  和  $T^{3/2}$  的幂次趋向于 0。这体现出玻色气体的特点，但在强简并的费米气体中，由于泡利不相容原理，能量、压强等不会随温度趋向于 0。

值得注意，严格来说  $z(T)$  需要根据方程  $N(T, z) = 0$  来确定。事实上，即使在  $T = 0$  时， $z$  也不会严格等于 0。

★ 本节从巨配分函数导出的粒子数出发，发现在低于  $T_c$  的温度下，粒子数会减少，从而判断 BEC 的存在。然而，分析新的体系这样的过程也许过于繁杂，我们可以从化学势  $\mu$  入手，分析临界状态，从而判断  $T_c$  是否存在。例如分析二维玻色气体不会发生 BEC，但处在磁光陷阱中的二维原子却可以。

### 8.3 辐射系统中的光子气体

★ 与之前波动的观点不同，这里将辐射系统看作由全同的光子组成的系统。注意到光子化学势  $\mu = 0 \Rightarrow e^\alpha = 1$ ，故属于强简并的情况，从而不能使用

粒子配分函数进行计算, 而要使用巨配分函数。光子的自旋为 1, 按常理来说应该有  $-1, 0, 1$  三种自旋态, 但由于不存在一个光子的静止参考系, 因此对于任何观察者来说, 光都有一个运动方向, 其角动量都只能绕着其运动方向进行旋转, 因此就只有左旋和右旋两种自旋态。

此外, 由于上一章已经得到辐射系统的能量分布, 因此本节仅仅利用巨配分函数推导系统整体的性质, 体会一下巨配分函数的使用方法。

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_l}) = - \int_0^\infty D(\omega) \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \hbar \omega}) d\omega$$

上式将简并度化为角频率的态密度, 直接利用上一章推导的结果得到:

$$\ln \Xi = - \frac{V}{c^3 \pi^2} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega = \frac{\pi^2 V}{45 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3}$$

注意上式需要将  $\omega^2 d\omega \rightarrow \frac{1}{3} d\omega^3$  进行一步分部积分, 从而化为熟悉的积分形式进行计算。据此可以导出各种热力学量:

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4 V}{15 c^3 \hbar^3} T^4 \quad p = \frac{U}{3V} = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

$$J_u = \frac{cU}{4V} = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4 \quad S = k \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = \frac{4\pi^2 k^4 V}{45 c^3 \hbar^3} T^3 V$$

注意辐射通量密度  $J_u$  是基于三维的效果, 对于二维辐射有  $J_u = \frac{cU}{\pi V}$ 。

★ 对于辐射系统, 既可以利用波动的观点, 亦可利用粒子的观点, 虽然两者的数学处理差异很大, 但结果完全相同。这一点在分析固体热容时, 既可以用谐振子的观点, 也可以利用声子的观点类似。这一类将体系的波动, 利用粒子的观点分析的方法叫元激发, 也可理解为二次量子化或场量子化。通常在温度不太高的低能系统中比较常用, 具体细节可参考凝聚态的相关书籍。

## 8.4 金属中的自由电子气体

★ 本节研究金属中的自由导电电子的特性, 由于其弥散在整个金属内, 故可以将它们看作自由电子气体。利用铜原子的数据, 并假设一个铜原子贡献一个电子, 得到  $n\lambda_T^3 \approx 3400 \gg 1$ , 故为强简并情况。

电子的自旋为  $\frac{1}{2}$ , 从而自旋自由度为 2. 这里假设电子的速度不够快, 从而满足经典的能量动量关系。故一个量子态上的平均电子数为:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

有时为了方便, 求解某些热力学量时, 不一定要从巨配分函数出发, 而是用统计平均的思想, 直接与热力学量相联系:

$$\bar{N} = \sum_s f_s = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad U = \sum_s \varepsilon_s f_s = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad p = \frac{2U}{3V}$$

由此可见, 确定  $f(\varepsilon)$  和  $D(\varepsilon)$  的形式十分重要。

★ 首先考虑  $T = 0K$  的理想情况, 设此时化学势为  $\mu(0)$ , 那么  $f(\varepsilon)$  在  $\varepsilon < \mu(0)$  的值为 1, 在  $\varepsilon > \mu(0)$  的值为 0, 相当于一个阶跃函数。从物理上讲, 当  $T = 0K$  电子会尽可能占据最低的能级, 但由于泡利不相容原理, 两个电子不能占据同一个量子态, 进而使得电子可以占据较高的能级, 而最高的能级被称为费米能级, 记作  $\varepsilon_F$ , 也就是这里  $0K$  的化学势  $\mu(0)$ 。根据总电子数  $N$ :

$$N = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu(0)} D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi V}{3h^3} [2m\mu(0)]^{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\varepsilon_F = \mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}$$

由费米能级, 可以引出费米动量、费米速度和费米温度:

$$p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F} = \hbar(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad v_F = \frac{p_F}{m} \quad T_F = \frac{\varepsilon_F}{k}$$

可见, 除常数外, 体密度  $n$  在这些量中起决定性作用。可知, 电子的动能与  $n^{\frac{2}{3}}$  成正比; 电子之间的相互作用能, 由于体密度为 3 维的, 故与  $\frac{1}{r} \sim n^{\frac{1}{3}}$  成正比。从而体密度  $n$  越大, 相互作用越容易忽略, 从而越接近理想气体。与之相反, 若体密度  $n$  很小, 则会出现维格纳晶格的现象

既然  $\mu(0)$  已经求出, 即可利用统计平均的方法得到内能和压强:

$$U = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu(0)} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} N \mu(0)$$

$$p(0) = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{5} n \mu(0)$$

★ 现在考察  $T \neq 0K$  的情况, 根据总电子数  $N$  和内能  $U$  的统计平均:

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

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

对于上式的积分, 可以直接套用索末菲展开的公式:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{H(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \int_{-\infty}^\mu H(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{1}{\beta}\right)^2 H'(\mu) + O\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^4$$

可以将  $H(\varepsilon)$  处理成分段函数, 即  $\varepsilon < 0$  时,  $H(\varepsilon) = 0$ ; 而  $\varepsilon \geq 0$  时,  $H(\varepsilon)$  为  $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$  或  $\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ , 为了表达方便令  $C = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}}$ , 不难得到:

$$N = \frac{2}{3} C \mu^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right] \quad U = \frac{2}{5} C \mu^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \right]$$

由此也可解出化学势:

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

为了得到化学势  $\mu$  随温度的显式, 这里将第二项的  $\mu$  近似为  $\mu(0)$ , 并进行多项式近似得到上述表达式。可见化学势随着温度上升而下降。由此, 可导出金属中电子贡献的热容:

$$U \approx \frac{3}{5} N \mu(0) \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu(0)}\right)^2 \right] \Rightarrow C_V^e = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk \frac{\pi^2 kT}{2\mu(0)} = \gamma_0 T$$

可见, 电子热容与温度是正比关系, 结合之前德拜固体热容的理论, 可将金属低温热容表达如下:

$$C_V = \gamma_0 T + AT^3$$

## 9 系综理论

与近独立子系的子相空间不同, 本章将在相空间中研究问题, 因而可以处理粒子间的相互作用, 并且基本的研究单元从粒子变为了系统, 从而引出系综的概念。系综理论的视野更为广阔, 是统计物理的基本工具。

本章的核心是掌握三种最常见的系综: 微正则系综、正则系综、巨正则系综, 理解推导的出发点与系综相互之间的联系, 以及对比配分函数和热力学量表达式与子相空间的异同。

## 9.1 相空间与刘维尔定理

★ 若所研究的系统由相互作用的多种粒子组成, 第  $i$  种粒子的自由度为  $r_i$ , 粒子数为  $N_i$ , 从而系统的自由度为  $f = \sum_i r_i N_i$ , 所对应相空间  $\Gamma$  的维数为  $2f$ . 系统状态由相空间中代表点  $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  表示, 并由正则方程:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (i = 1, 2, \dots, f)$$

确定代表点的轨迹, 即系统状态随时间的变化。为了区分相空间中的体积元  $d\omega$ , 相空间中采用  $d\Omega$  表示体积元:

$$\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f = \rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t) d\Omega$$

其中  $\rho d\Omega$  表示系统代表点在  $d\Omega$  处出现的概率, 称为系统微观状态的**概率密度**。结合概率密度的一般性质, 有:

$$\int \rho d\Omega = 1 \quad \bar{A} = \int A \cdot \rho d\Omega$$

分别表示概率归一化和力学量  $A$  的统计平均。从而, 求解  $\rho$  的具体表达式, 便是统计物理的核心任务。

有时还会引入**代表点密度**  $\tilde{\rho}$ . 从而  $\tilde{\rho} d\Omega$  表示在  $d\Omega$  范围内, 代表点的个数, 也就是系统微观状态的个数。设  $\mathcal{N}$  为系统微观态的总数, 从而:

$$\rho d\Omega = \frac{\tilde{\rho} d\Omega}{\int \tilde{\rho} d\Omega} = \frac{\tilde{\rho} d\Omega}{\mathcal{N}} \propto \tilde{\rho} d\Omega \quad \int \tilde{\rho} d\Omega = \mathcal{N}$$

可见  $\rho d\Omega$  与  $\tilde{\rho} d\Omega$  成正比关系。

★ 通常来说, 为了研究一枚硬币投掷后出现正反面的概率, 会将硬币在一个时间段内反复投掷, 统计两种状态出现的次数, 从而计算硬币两种状态出现的概率。然而, 这种做法必然涉及到利用时间来区分投掷的次数, 从而对时间形成依赖。为了摆脱对时间的依赖, 可以在同一时刻投掷大量相同的硬币, 从而一次性得出结果。如果将“硬币”视作我们所研究的“系统”, 那么“大量相同的硬币”即为“系综”的对应。可见, 系综仅仅是一个概念性质的工具, 引入的目的是用系综平均来代替时间平均。

进一步说, 按照系综的精神, 系综可以看作是所研究的系统在一定宏观条件下的各种微观状态的“化身”。那么  $\mathcal{N}$  个微观状态就对应着  $\mathcal{N}$  个假想的系统, 它们组成的集合就是系综。

★ 设系统的哈密顿量  $H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  不显含时间  $t$ , 即系统为保守系。为了方便理解, 利用  $\rho d\Omega$  与  $\tilde{\rho} d\Omega$  成正比的性质, 先讨论代表点密度  $\tilde{\rho}$ , 并定义相空间中的坐标  $\vec{r}$  和速度  $\vec{v}$ :

$$\vec{r} = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad \vec{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f)$$

类比流密度守恒的表达式有:

$$-\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \nabla \cdot (\tilde{\rho} \vec{v}) = \nabla \tilde{\rho} \cdot \vec{v} + \tilde{\rho} \nabla \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial p_i} \dot{p}_i + \tilde{\rho} \left( \sum_{i=1}^f \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \sum_{i=1}^f \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)$$

代入保守系的正则方程, 并默认二阶偏导可交换, 则有:

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial p_i} \dot{p}_i + \tilde{\rho} \left( \sum_{i=1}^f \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \sum_{i=1}^f \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial p_i} \dot{p}_i \\ &\Rightarrow -\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial p_i} \dot{p}_i \end{aligned}$$

从而得到:

$$\Rightarrow \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

这就是刘维尔定理, 又称为密度不变或流体不可压缩定理。刘维尔定理对等概率假设是个有力的支持。相空间中的一个系统的不同微观状态用代表点表示, 如果这些点在某一时刻是均匀分布的, 则在任何时刻也是均匀的, 既不扩张, 也不会缩小。这是相密度守恒的自然结果。相密度的物理意义是表示在某时刻在相等的体积内找到的概率量度。所以, 密度不变即表示等概率假设是成立的。

也就是说, 根据正比关系, 也可以表述如下:

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

此外要注意两点 (1)  $\frac{d\rho}{dt} = 0$  表示两个区域的概率密度不随时间变化;  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  表示同一区域的概率密度不随时间变化, 即系统达到平衡态。(2) 由于这里默认正则方程为保守系下的形式, 故需要注意刘维尔定理的适用条件为保守系。



## 9.2 微正则系综

★ 考虑能量恒为  $E$  的平衡孤立系统，即认为能量  $E$ 、体积  $V$  和粒子数  $N$  都为常数的系统，该系统组成的系综称为微正则系综。由于孤立和平衡的属性，有：

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho = \text{Const.}$$

如果这里直接承认等概率原理，可得到经典统计系综的分布概率 ( $\Delta E \rightarrow 0$ )：

$$\rho = \begin{cases} C & E \ll H \ll E + \Delta E \\ 0 & \text{others} \end{cases} \quad C = \frac{1}{\int_{\Delta E} d\Omega}$$

以及量子统计系综的分布概率，其中  $\Omega(N, E, V)$  表示量子态总数：

$$\rho_s = \begin{cases} C & E_s = E \\ 0 & E_s \neq E \end{cases} \quad C = \frac{1}{\Omega(N, E, V)}$$

然而，如果不利用等概率原理这个统计假设，而是从纯力学出发，导出相同的结果，这便是玻尔兹曼的思路，涉及到各态历经假说。不幸的是，这个假设在数学上被证明是错误的，并且逐渐地，更多人开始认同将等概率原理作为超脱于纯力学而属于统计物理的基本假设。我们采取这种简洁明了的做法。

★ 为了研究微正则系综的结构，可以将孤立系统  $A^{(0)}$  看成由两个子系统  $A_1$  和  $A_2$  组成，并且之间可交换能量、体积和粒子，那么有如下关系：

$$\Omega^{(0)}(N^{(0)}, E^{(0)}, V^{(0)}) = \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \cdot \Omega_2(N_2, E_2, V_2)$$

$$N^{(0)} = N_1 + N_2 \quad E^{(0)} = E_1 + E_2 \quad V^{(0)} = V_1 + V_2$$

故  $\Omega^{(0)}$  可以看作为  $(N_1, E_1, V_1)$  的函数：

$$\Omega^{(0)} = \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \cdot \Omega_2(N^{(0)} - N_1, E^{(0)} - E_1, V^{(0)} - V_1)$$

再根据最概然分布条件  $\delta \ln(\Omega^{(0)}) = 0$  得到：

$$\delta \ln(\Omega^{(0)}) = \left( \frac{\partial \ln \Omega^{(0)}}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} \delta N_1 + \left( \frac{\partial \ln \Omega^{(0)}}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} \delta E_1 + \left( \frac{\partial \ln \Omega^{(0)}}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} \delta V_1 = 0$$

由于  $\delta N_1, \delta E_1, \delta V_1$  任意变动，故：

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega^{(0)}}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} + \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial (N^{(0)} - N_1)} \right)_{E_1, V_1} \frac{d(N^{(0)} - N_1)}{dN_1} = 0$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}$$

同理，综合得到：

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} &= \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} = \alpha \\ \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} &= \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} = \beta \\ \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1} \right)_{N_1, E_1} &= \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2} \right)_{N_2, E_2} = \gamma \end{aligned}$$

其中  $\alpha, \beta, \gamma$  为引入的常数，并且上式可看作平衡条件。从而，对于给定系统的微观状态数  $\Omega(N, E, V)$ ，可以有：

$$d \ln(\Omega) = \beta dE + \gamma dV + \alpha dN$$

类比熵的全微分  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ ，自然有：

$$\boxed{S = k \ln(\Omega)} \Rightarrow \boxed{\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad \gamma = \frac{p}{kT}}$$

上面假设  $S$  与  $\ln(\Omega)$  的比例系数为  $k$ ，即实验上测得的玻尔兹曼常数。 $S$  与  $\ln(\Omega)$  的关系，称为玻尔兹曼关系。

★ 将经典系统视为满足非简并条件的非定域的量子系统 (需要考虑全同性)，若系统由多种粒子组成，且第  $i$  种粒子的个数为  $N_i$ ，那么总的微观状态数  $\Omega$  有：

$$\Omega = \frac{1}{\prod_i N_i! h^f} \int_{\Delta E} d\Omega$$

现在利用上式讨论单原子理想气体组成的孤立系统，设其具有固定能量  $E$ ，固定体积  $V$ ，固定粒子数  $N$ 。由于理想气体是满足非简并条件的非定域系统，且能级准连续，故其微观状态为：

$$\Omega(N, E, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Delta E} d\Omega = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\Delta E} d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N$$

单原子仅考虑平动，故体系的哈密顿量为：

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} = \frac{\sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)}{2m} = \frac{P^2}{2m} \Rightarrow P = \sqrt{\sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)}$$

其中  $P$  为动量空间中的半径, 由此将  $d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N$  看作在  $3N$  维空间半径  $P$  从  $\sqrt{2mE}$  到  $\sqrt{2m(E+\Delta E)}$  的球壳, 根据  $d$  维空间中球的体积, 得到:

$$\boxed{V_d = \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} R^d} \Rightarrow S_d = V'_d = \frac{d\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} R^{d-1} \Rightarrow S_{3N} = \frac{3N\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} R^{3N-1}$$

代入  $R = P$  并且积分, 得到:

$$\begin{aligned} \Omega(N, E, V) &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{3N\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \int_{\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2m(E+\Delta E)}} P^{3N-1} dP \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{3N\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{(2m)^{\frac{3N}{2}} \left[ (E + \Delta E)^{\frac{3N}{2}} - E^{\frac{3N}{2}} \right]}{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left[ (E + \Delta E)^{\frac{3N}{2}} - E^{\frac{3N}{2}} \right] = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2m\pi E)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left[ \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right)^{\frac{3N}{2}} - 1 \right] \end{aligned}$$

由于  $\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$ , 利用近似  $(1+x)^\alpha - 1 \approx \alpha x$  得到:

$$\Omega(N, E, V) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2m\pi E)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} = \Sigma(E) \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \propto E^{\frac{3N}{2}}$$

其中  $\Sigma(E)$  表示能量小于  $E$  的微观状态数, 由此可以简化表达。

利用玻尔兹曼关系  $S = k \ln(\Omega)$  不难得到特性函数  $S(N, E, V)$ , 从而得到其他热力学量。综上, 微正则系综求解问题的方法是先求出  $\Omega$ , 从而得到特性函数  $S$ , 最终得到其他热力学量。但由于计算复杂, 由此引入其他的系综。

### 9.3 正则系综

★ 微正则系综处理的是孤立系统, 而实际问题往往都是封闭系统, 甚至是开放系统。因此有必要利用微正则系综开发出其他系综, 从而方便处理实际问题。本节研究系统与热源 (或热库) 接触达到平衡的正则系综。

由于与热源接触, 故系统可以与外界进行能量交换, 但粒子数和体积恒定, 从而可以看作封闭系统。此外由于达到平衡, 故系统有确定的温度。通常由  $(N, T, V)$  表示正则系综的特征。

为了利用微正则系综研究正则系综, 将热源  $A_r$  与封闭系统  $A_s$  组成的大系统视为一个孤立系统  $A^{(0)}$ , 则有如下关系:

$$E_s + E_r = E^{(0)} \quad E_s \ll E^{(0)}$$

其中  $E_s$  表示系统处于  $s$  量子态所具有的能量, 从而热源的微观状态数为  $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$ , 再根据等概率原理, 得到系统处于  $s$  态的概率:

$$\rho_s = \frac{\Omega_r(E^{(0)} - E_s)}{\Omega^{(0)}} \propto \Omega_r(E^{(0)} - E_s)$$

由于  $E_s \ll E^{(0)}$  的关系, 对上式取对数再在  $E_s = 0$  处展开到第二项:

$$\ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) \approx \ln \Omega_r(E^{(0)}) + \left( \frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} \frac{dE_r}{dE_s} E_s = \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s$$

从而得到概率的正比关系:

$$\rho_s \propto e^{\ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s} = \Omega_r(E^{(0)}) e^{-\beta E_s} \propto e^{-\beta E_s} \Rightarrow \boxed{\rho_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z} \quad Z = \sum_s e^{-\beta E_s}}$$

其中  $Z$  称为系统配分函数或  $N$  粒子配分函数, 简称为配分函数。

如果考虑经典极限, 即满足非简并条件的非定域系统且能级准连续, 则概率由概率密度  $\rho$  和相空间体积元  $d\Omega$  表达为:

$$\boxed{\rho d\Omega = \frac{d\Omega}{N! h^f} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad Z = \frac{1}{N! h^f} \int e^{-\beta E_s} d\Omega}$$

注意上式都是对系统能量  $E_s$  的求和, 而之前在近独立子系中引入的粒子配分函数, 则是对单个粒子的能量  $\varepsilon_s$  求和。如果系统的能量仍然与近独立相同, 即能量不含交叉项, 则配分函数与粒子配分函数有如下关系:

$$E_s = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{si} \Rightarrow Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_s \prod_{i=1}^N e^{-\beta \varepsilon_{si}} = \prod_{i=1}^N \sum_{si} e^{-\beta \varepsilon_{si}}$$

上式最后一个等号利用了全同粒子可选取的态都相同的性质, 并且最终的求和一定是  $N$  个粒子取不同态的全部组合, 即系统取相同能量时, 前面的系数为二项式系数, 从而可以写成乘积的形式。由此可得:

$$\boxed{Z = Z_1^N \quad \text{or} \quad Z = \frac{1}{N!} Z_1^N}$$

★ 与近独立子系类似, 热力学量与配分函数的关系也可根据定义导出:

$$U = \bar{E} = \sum_s E_s \rho_s = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)$$

$$Y = \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} \rho_s = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln(Z)$$

$$S = k \left( \ln(Z) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) \right) \quad F = -kT \ln(Z)$$

可见, 配分函数导出基本热力学量的表达式中, 不含  $N$  和  $N!$ , 这是因为它们都在配分函数本身中蕴含。使用时要注意表达式中的正负号, 以及配分函数是否除以  $N!$ . 此外, 根据正则系综  $(N, T, V)$  可看出, 自由能  $F$  为特性函数。

下面讨论正则系综中的能量涨落, 所谓涨落即偏差平方的平均值, 故:

$$\overline{(E_s - \bar{E})^2} = \sum_s \rho_s (E_s^2 - 2E_s \bar{E} + \bar{E}^2) = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$$

其中  $\bar{E}^2$  可以进一步写出:

$$\bar{E}^2 = \sum_s E_s^2 \rho_s = \sum_s E_s^2 \frac{e^{-\beta E_s}}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z$$

再做一步配分:

$$\bar{E}^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) - \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \right) \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \bar{E} + \bar{E}^2$$

综上所述得到:

$$\overline{(E_s - \bar{E})^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \bar{E} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V > 0$$

也可定义相对涨落:

$$\frac{\overline{(E_s - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2 C_V}{\bar{E}^2} \propto \frac{1}{N}$$

由于  $\bar{E}$  与  $C_V$  都与粒子数  $N$  成正比, 从而表明相对涨落与粒子数成反比,  $N \rightarrow \infty$ , 涨落趋于 0.

★ 非理想气体物态方程的推导——集团展开法

完全写清楚过于复杂, 详见李政道《统计力学》p65-p74 等其他参考书

## 9.4 巨正则系综

★ 顺着上节的思路, 若系统与热源不仅有能量交换, 还能进行粒子数的交换, 并保持系统体积、化学势恒定且与热源达到热平衡, 由这样的开放系统组成的系综称为巨正则系综。根据固定的参数, 通常表示为  $(\mu, T, V)$ .

同样可以将热源  $A_r$  与开放系统  $A_s$  看作一个孤立系统  $A^{(0)}$ ，利用微正则系综来研究。由于整体能量和粒子数守恒，有：

$$E_s + E_r = E^{(0)} \quad E_s \ll E^{(0)} \quad N + N_r = N^{(0)} \quad N \ll N^{(0)}$$

根据等概率原理，得到：

$$\rho_{s,N} = \frac{\Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)}{\Omega^{(0)}} \propto \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s)$$

由于  $E_s \ll E^{(0)}$  和  $N \ll N^{(0)}$  的关系，对  $\Omega_r$  取对数、展开得到：

$$\ln \Omega_r(N^{(0)} - N, E^{(0)} - E_s) \approx \ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s$$

从而得到概率的正比关系：

$$\rho_{s,N} \propto e^{\ln \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) - \alpha N - \beta E_s} = \Omega_r(N^{(0)}, E^{(0)}) e^{-\alpha N - \beta E_s} \propto e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

$$\Rightarrow \rho_{s,N} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

其中  $\Xi$  为巨配分函数。需要注意，系统所含粒子数不同时，其量子态也不同，因而描述量子态应先明确粒子数。例如描述满足经典极限的系统，则有：

$$\rho_N d\Omega_N = \frac{d\Omega_N}{N! h^f} \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^f} \int e^{-\beta E_s} d\Omega_N$$

此外，不难得到巨配分函数与配分函数的关系：

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_1^N \quad \text{or} \quad \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \frac{Z_1^N}{N!}$$

例如对于非定域的理想气体的巨配分函数为  $\Xi = e^{e^{-\alpha} Z_1}$ 。

★ 巨正则系综计算热力学量的公式推导如下：

$$\bar{N} = \sum_N \sum_s N \rho_{s,N} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

$$U = \bar{E} = \sum_N \sum_s E_s \rho_{s,N} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s E_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$Y = \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} \rho_{s,N} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\alpha N - \beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

$$S = k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \quad F = -kT \ln \Xi + kT \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

显然这里自由能的表达形式不够简单, 主要原因是其不是巨正则系综  $(\mu, T, V)$  的函数, 故可采用之前在热力学中定义的巨势函数:

$$J = F - G = F - \bar{N}\mu = -kT \ln \Xi$$

由此, 巨势函数即为巨正则系综的特性函数。

与正则系综一样, 这里讨论巨正则系综的能量涨落以及粒子数涨落。对于能量涨落, 与正则系综的推导相同, 仅仅是多了对粒子数的求和, 故直接给出:

$$\overline{(E_s - \bar{E})^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \bar{E} = kT^2 C_V \quad \frac{\overline{(E_s - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2 C_V}{\bar{E}^2} \propto \frac{1}{N}$$

下面推导粒子数的涨落:

$$\bar{N}^2 = \sum_N \sum_s N^2 \rho_{s,N} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \bar{N}^2 - \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}$$

$$\Rightarrow \overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 = -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = kT \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}$$

利用  $d\mu = -sdT + vdp$  在等温条件下的等式, 并利用体积固定的条件:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad v = \frac{\bar{N}}{V} \Rightarrow \frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = \frac{kT}{V} \kappa_T \propto \frac{1}{N}$$

★ 下面讨论两个巨正则系综有趣的应用。

(1) 固体表面的吸附率: 设吸附中心的总数为  $N_0$ , 被吸附分子平均数为  $\bar{N}$ , 吸附率定义为  $\theta = \frac{\bar{N}}{N_0}$ , 若被吸附的分子带来的能量为  $-\varepsilon_0$ , 则有  $N$  个分子被吸附, 体系能量为  $E_s = -N\varepsilon_0$ , 从而被吸附的巨配分函数为:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)N}$$

上式用到了  $\alpha = -\beta\mu$ . 对于同一  $N$  共有  $C_{N_0}^N$  种组合, 故对  $s$  的求和可以写为:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)N} = [1 + e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)}]^{N_0}$$

上式用到了二项式展开的逆过程。利用上式巨配分函数，可以求出  $\bar{N}$ 。若将分子视为理想气体，代入理想气体的化学势，得到：

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{N_0}{1 + e^{-\beta(\mu + \varepsilon_0)}} \Rightarrow \theta = \frac{1}{1 + \frac{kT}{p} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}$$

上式表明， $\theta$  随  $p$  的上升而增大，随  $T$  的上升而减小。

(2) 推导玻色分布和费米分布：之前讨论近独立子系的玻色和费米分布时所使用的巨配分函数似乎与这里不同，事实上这源于  $\sum_s$  求和方式的不同。下面通过改变巨配分函数的求和方式，以此导出上一章巨配分函数的特殊形式，并导出玻色分布和费米分布。

首先将相同的能量进行分类，从而营造出粒子数和能量均固定的求和环境。而满足两者固定的系统状态的个数（简并度），正好就是近独立子系所考虑在分布  $\{a_l\}$  下的微观状态数  $\Omega[\{a_l\}]$ ，从而：

$$\Xi = \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_N \sum_E \Omega[\{a_l\}] e^{-\alpha N - \beta E}$$

其次，利用粒子数与能量固定的条件，得到：

$$N = \sum_l a_l \quad E = \sum_l \varepsilon_l a_l \Rightarrow \Xi = \sum_{N, E} \Omega[\{a_l\}] e^{-\sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}$$

现在将分布  $\{a_l\}$  推广到能量和粒子数不固定的情况，即  $\sum_{\{a_l\}}$  表示对一切可能的分布求和：

$$\Xi = \sum_{\{a_l\}} \Omega[\{a_l\}] e^{-\sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}$$

设对于某个能级  $l$  总的量子态为  $W_l$  个，从而有  $\Omega[\{a_l\}] = \prod_l W_l$ ，由此：

$$\Xi = \sum_{\{a_l\}} \prod_l [W_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}] = \prod_l \Xi_l \Rightarrow \boxed{\Xi_l = \sum_{a_l} W_l e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}}$$

上式求和变换的技巧在于将系统按整个分布去求和，转化为对单个能级的求和再连乘，从而定义出  $\Xi_l$ 。对于玻色系统和费米系统的某个能级  $l$ ，有：

$$B.E. \quad \Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\infty} C_{w_l+a_l-1}^{a_l} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l} \quad F.D. \quad \Xi_l = \sum_{a_l=0}^{\omega_l} C_{w_l}^{a_l} e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l}$$



利用  $(1-x)^{-\omega_l}$  和  $(1+x)^{\omega_l}$  的展开式, 得到巨配分函数:

$$B.E. \quad \Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l} \quad F.D. \quad \Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l}$$

以上即上一章引入的巨配分函数, 可见其本质和本章的完全相同, 只不过形式不同而已。最后, 导出能级  $l$  上的粒子数分布:

$$B.E. \quad \bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \quad F.D. \quad \bar{a}_l = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

★ 最后, 讨论一下三种系综的关系。如果满足热力学极限条件

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = \text{finitiy}$$

那么三种系综是等价的, 例如粒子数守恒的理想气体也可利用巨配分函数来计算。若不满足此条件, 往往会导出错误的结果。

对于概率  $\rho_{s,N}$  而言, 若将巨正则系综中的粒子数  $N$  固定, 则退化为正则系综的概率  $\rho_s$ 。如果再将正则系综的能量  $E_s$  固定, 则概率将成为常数, 即为微正则系综的概率  $\rho_s = \text{Const.}$

从实用性的角度, 最为常用的是正则系综和巨正则系综, 而这两者的选取通常很微妙。一般的规律是定域系统或满足非简并条件的非定域系统常用正则系综, 不满足非简并条件的非定域系统常用巨正则系综。

## 参考文献

- [1] 侯泉文老师《热力学与统计物理》课程
- [2] 汪志诚. 热力学·统计物理 [M]. 高等教育出版社.2013
- [3] 林宗涵. 热力学与统计物理 [M]. 北京大学出版社.2007
- [4] 刘川. 热力学与统计物理 [M]. 自编讲义.2002
- [5] 李政道. 统计力学 [M]. 上海科学技术出版社.2007