

# 热力学与统计物理笔记整理

## Note for Thermodynamics and Statistical Mechanics

saYmd

### 目录

<b>Part I 热力学</b>	4
第一章 热力学的基本规律	4
1.1 平衡态及其描写	4
1.1.1 平衡态	4
1.1.2 平衡态的描写	4
1.2 物态方程	4
1.3 热力学第一定律	5
1.3.1 热容和熵	5
1.3.2 理想气体	6
1.4 热力学第二定律	7
1.4.1 理想气体的卡诺循环	7
1.4.2 热力学第二定律与两种表述的等价证明	9
1.4.3 熵与熵增原理	9
1.4.4 绝热过程的进行方向	11
第二章 均匀系的平衡关系	12
2.1 <i>Maxwell</i> 关系	12
2.2 <i>Maxwell</i> 关系的应用	12
2.2.1 状态变量与物态方程的联系	12
2.2.2 热容	13
2.3 基本热力学函数的确定	14
2.4 特性函数和 <i>Joule-Thomson</i> 效应	14
第三章 单元系的相变	14
3.1 热动平衡	14
3.1.1 热动平衡判据	15
3.1.2 开系（粒子数可变系统）	15
3.1.3 热动平衡条件	16
3.1.4 热动平衡稳定条件	17
3.2 单元复相系平衡	18
3.2.1 <i>Le Chatelier</i> 原理	18
3.2.2 单元复相系相图	18
3.2.3 <i>Maxwell</i> 等面积法则	19
3.2.4 相变的分类与 <i>Ehrenfest</i> 方程	19
第四章 多元复相系的平衡与热力学第三定律	20
4.1 多元均匀系的热力学函数与基本微分方程	20
4.1.1 化学变量	20
4.1.2 广延量的数学性质与偏摩尔量	20
4.1.3 多元均匀系的热力学基本微分方程	21
4.2 多元复相系的平衡	22
4.2.1 多元复相系的平衡条件	22
4.2.2 化学平衡	22

4.2.3 吉布斯相律 .....	23
4.3 混合理想气体的性质 .....	23
4.3.1 物态方程 .....	23
4.3.2 化学势与吉布斯函数 .....	23
4.3.3 内能、熵与焓 .....	23
4.3.4 吉布斯佯谬 .....	24
4.4 热力学第三定律 .....	25
4.4.1 热力学第三定律的三种表述 .....	25
4.4.2 绝对熵 .....	25
4.4.3 能斯特定理的推论 .....	26
Part II 统计力学 .....	27
第五章 近独立子系 .....	28
5.1 定域子系 .....	28
5.1.1 <i>Maxwell-Boltzmann</i> 系统的最可几分布 .....	28
5.1.2 子系配分函数与热力学量 .....	28
5.1.3 <i>Boltzmann</i> 关系 .....	29
5.1.4 定域子系的经典极限条件 .....	30
5.1.5 <i>Maxwell</i> 速度分布律 .....	30
5.1.6 能量均分定理 .....	31
5.2 非定域子系 .....	31
5.2.1 <i>Bose-Einstein</i> 分布 .....	31
5.2.2 <i>Fermi-Dirac</i> 分布 .....	32
5.2.3 巨配分函数与热力学量 .....	32
5.2.4 非简并条件和经典极限条件 .....	33
第六章 近独立子系的统计应用 .....	34
6.1 二能级系统与负温度 .....	34
6.2 热辐射理论 .....	35
6.2.1 经典理论 .....	35
6.2.2 <i>Plank</i> 的波动观点 .....	36
6.2.3 <i>Bose</i> 的粒子观点(光子气) .....	37
6.3 固体热容理论 .....	38
6.3.1 经典模型 .....	38
6.3.2 <i>Einstein</i> 的量子理论 .....	39
6.3.3 <i>Debye</i> 理论 .....	39
6.4 非简并理想气体 .....	41
6.4.1 单原子分子理想气体 .....	41
6.4.2 双原子分子理想气体 .....	42
6.4.3 多原子分子理想气体 .....	44
6.5 弱简并理想气体 .....	44
6.5.1 弱简并理想 <i>Bose</i> 气体 .....	44
6.5.2 弱简并理想 <i>Fermi</i> 气体 .....	45
6.5.3 统计关联 .....	45
6.6 强简并理想气体 .....	45
6.6.1 强简并理想 <i>Bose</i> 气体与 <i>Bose-Einstein</i> 凝聚 .....	46
6.6.2 强简并理想 <i>Fermi</i> 气体(金属中的自由电子气) .....	47
第七章 统计系综理论 .....	48

7.1 系综 几率密度和刘维尔定理 .....	48
7.1.1 系综和几率密度 .....	48
7.1.2 刘维尔定理 .....	49
7.2 微正则系综 .....	49
7.2.1 经典微正则系综 .....	49
7.2.2 量子微正则系综 .....	49
7.2.3 微正则系综计算热力学量 .....	50
7.2.4 $\Omega$ 的计算 .....	50
7.3 正则系综 .....	52
7.3.1 从微正则系综导出正则系综 .....	52
7.3.2 正则系综计算热力学量 .....	53
7.3.3 正则系综的能量涨落 .....	53
7.3.4 正则系综求解单原子分子理想气体 .....	54
7.4 巨正则系综 .....	54
7.4.1 从微正则系综导出巨正则系综 .....	55
7.4.2 巨正则系综计算热力学量 .....	55
7.4.3 巨正则系综的粒子数涨落与能量涨落 .....	56
7.4.4 巨正则系综求解单原子分子理想气体 .....	57
7.4.5 巨正则系综求解固体表面吸附率 .....	58
7.4.6 由巨正则系综推导 <i>Fermi</i> 分布和 <i>Bose</i> 分布 .....	59

# Part I 热力学

## 第一章 热力学的基本规律

### 1.1 平衡态及其描写

#### 1.1.1 平衡态

几个概念：

- 热力学系统：热力学所研究的对象
- 绝热壁与导热壁：绝热壁不允许两边的物体发生任何形式的热交换，反之称为导热壁
- 刚性壁：不允许物体发生位移；刚性壁包裹的固体不可能发生形变
- 热接触：刚性、导热壁分开的两个物体间只能发生热交换，而不互相做功与物质交换
- 热力学平衡：没有外界影响的情况下一个系统的宏观性质长时间内不发生变化的状态
- 热学平衡：两个或一个系统的不同部分的温度相等，是热力学平衡的一个条件。

根据与外界环境能发生的相互作用种类，热力学系统可以分为三种：

- 孤立系：与外界不发生任何相互作用
- 闭系：与外界只发生能量交换
- 开系：与外界发生能量和物质交换

#### 1.1.2 平衡态的描写

热力学中会把物体看作连续介质，只需要少数几个宏观变量就可以表示出宏观平衡态，这些宏观变量被称为**状态变量**。可以归纳为以下几种状态变量：

- 几何变量： $V, A, L$
- 力学变量： $p, \sigma, \vec{F}$
- 电磁变量： $\vec{E}, \vec{P}, \vec{H}, \vec{M}$
- 化学变量：组元的摩尔数

除了这四类状态变量，还有热力学中特有的**态函数**，如温度、内能、焓、自由能、吉布斯函数等，这些态函数完全由上述状态变量确定。对于各部分性质完全相同的系统（均匀系），其状态变量和态函数可以分为与系统总质量成正比的广延量，包括摩尔数、体积、内能、熵等；与系统总质量无关的强度量，包括密度、温度、压强、内能密度、熵密度等。**广延量具有可加性，强度量不可加，并具有局域的性质。**

### 1.2 物态方程

通过热平衡定律<sup>1</sup>我们可以引入第一个态函数——温度，我们将温度与独立状态变量之间的函数关系称为**物态方程**，对于一定质量的化学纯气体，温度、压强、体积均可作为状态变量：

$$g(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

或者更普遍的情况：

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0 \quad (2)$$

<sup>1</sup>如果物体 A 分别与物体 B 和 C 处于热平衡，那么 B 与 C 也一定处于热平衡。热平衡定律也是热力学第零定律。

通过物态方程 式 1 我们可以定义一些物理量：

1. 膨胀系数  $\alpha$ ，表示压强不变的条件下体积随温度的相对变化率

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

2. 压强系数  $\beta$ ，表示体积不变的条件下压强随温度的相对变化率

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

3. 等温压缩系数  $\kappa_T$ ，表示温度不变的条件下体积随压强的相对变化率

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5)$$

两种常用物态方程：

- 理想气体状态方程，假设分子间无相互作用：

$$pV = NRT \quad (6)$$

- 范德瓦尔斯气体状态方程，考虑了分子间相互作用引起的修正：

$$\left( p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NRT \quad (7)$$

## 1.3 热力学第一定律

### 热力学第一定律

- 能量守恒表述：自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递过程中能量的数量不变。
- 数学表述： $\Delta U = Q + W$ ， $\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$ 分别为内能增量、系统吸收的能量和外界对系统做的功。
- 永动机是不可能造成的。

### 1.3.1 热容和熵

热容用于表示物体吸收热量的能力，定义为 $C_y \equiv dQ_y/dT$ ，如果考虑一个 $p$ - $V$ - $T$ 系统， $y$ 可以分别取为 $V$ 、 $p$ 表示定容热容与定压热容：

系统体积不变时，外界对系统不做功（ $dW = 0$ ），即 $dQ_V = dU$ 。则定容热容：

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (8)$$

**Note**

如果已知理想气体热容 $C_V(T)$ ，则可以得到任意两个状态间内能变化量的表达式：

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT\end{aligned}\quad (9)$$

当系统的压强不变时，外界对系统做微功 $dW = -pdV$ ，则定压热容：

$$\begin{aligned}C_p &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= C_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p\end{aligned}\quad (10)$$

**Note**

由于两个式子的 RHS 均是内能和物态方程的微商，所以两个热容都是态函数。

现在可以引入一个新的态函数，熵：

$$H \equiv U + pV \quad (11)$$

于是式 9 可以写成：

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (12)$$

在等压过程中，物体从外界吸收的热量等于物体焓的增加值。

### 1.3.2 理想气体

理想气体不考虑分子间的相互作用，一般温度不太低、压强趋于零的极限状态下的气体可以看作理想气体。理想气体满足理想气体状态方程和内能只与温度有关：

$$\begin{aligned}pV &= NRT \\ U &= U(T)\end{aligned}\quad (13)$$

根据焓的定义，理想气体的焓也只是温度的函数

$$H \equiv U + pV = U(T) + NRT = H(T) \quad (14)$$

于是可以写出理想气体的定容热容和定压热容：

$$\begin{aligned}C_V &\equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V(T) \\ C_p &\equiv \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} = C_p(T)\end{aligned}\quad (15)$$

理想气体的热容均为  $T$  的函数，现在可以得到两种热容满足如下式子：

$$C_V = \frac{NR}{\gamma - 1}; \quad C_p = \gamma \frac{NR}{\gamma - 1} \quad (16)$$

其中  $\gamma$  定义为两种热容之比  $\gamma \equiv C_p/C_V = \gamma(T)$ , 已知热容可以通过积分得到理想气体的内能与焓:

$$\begin{aligned} U(T) &= \int C_V(T) dT + U_0 \\ H(T) &= \int C_p(T) dT + H_0 \end{aligned} \quad (17)$$

下面考虑理想气体的绝热过程 ( $dQ = dU + p dV = 0$ ), 对于一个  $p$ - $V$ - $T$  系统, 以  $pV$  为参量时有准静态绝热过程方程:

$$pV^\gamma = C \quad (18)$$

利用理想气体状态方程可以进一步得到:

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= C' \\ T^{-\gamma} p^{\gamma-1} &= C'' \end{aligned} \quad (19)$$

可以列出理想气体的常见热力学过程如下:

- 等容过程:  $V = \text{const}$
- 等压过程:  $p = \text{const}$
- 等温过程:  $pV = NRT = \text{const}$
- 绝热过程:  $pV^\gamma = \text{const}$
- 多方过程:  $pV^n = \text{const}$

#### Note

多方过程的多方指数  $n$  可由下式测量:  $n = \ln(p_1/p_2)/\ln(V_2/V_1)$

## 1.4 热力学第二定律

### 1.4.1 理想气体的卡诺循环

在建立热力学第二定律时需要借助卡诺循环进行推导, 先考虑一种由理想气体作为工作物质的可逆卡诺循环过程。

该可逆卡诺循环由四步构成:

- (I) 等温膨胀:  $(T_1, V_1) \rightarrow (T_1, V_2)$
- (II) 绝热膨胀:  $(T_1, V_2) \rightarrow (T_2, V_3)$
- (III) 等温压缩:  $(T_2, V_3) \rightarrow (T_2, V_4)$
- (IV) 绝热压缩:  $(T_2, V_4) \rightarrow (T_1, V_1)$

完成整个循环过程后温度没有发生改变, 所以有  $\oint dU = 0$ , 由热力学第一定律:

$$-\oint dW = \oint dQ \quad (20)$$

定义气体在循环过程中所做的净功  $W'$ :

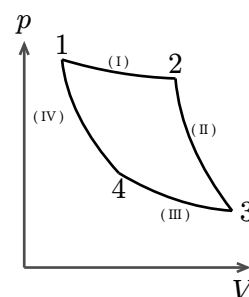


图 1: 理想气体的可逆卡诺循环过程

$$W' \equiv - \oint dW = \oint dQ = Q_1 + Q_2 \quad (21)$$

其中  $Q_1, Q_2$  分别为两个等温过程 (I) 与 (III) 中气体从外界吸收的热量<sup>2</sup>, 可以通过积分得到:

$$\begin{aligned} Q_1 = -W_1 &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ Q_2 = -W_2 &= \int_{V_3}^{V_4} p dV = -NRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \end{aligned} \quad (22)$$

可以看到  $Q_2 < 0$ , 也就是说过程 (III) 中理想气体是向外界放热的。下面我们来计算热机的效率  $\eta$ :

$$\eta \equiv \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)} \quad (23)$$

利用理想气体绝热方程的过程方程 式 19 作用与过程 (II) 和 (IV) 可以得到:

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (24)$$

相除得到:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (25)$$

代入到 式 23 即可得到理想气体可逆卡诺循环的效率:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (26)$$

从该式可以看出理想气体的可逆卡诺循环效率只与高温热源和低温热源的温度有关, 而与工作物质的质量、体积等无关。

#### Note

如果是卡诺制冷机, 其制冷系数定义为从低温热源吸收的热量  $|Q_2|$  与外界对气体所作的净功  $W$  之比:

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (27)$$

<sup>2</sup>绝热过程中没有热量交换, 等温过程可以看作分别与高温大热源 ( $T_1$ ) 和低温大热源 ( $T_2$ ) 进行热交换。



### 1.4.2 热力学第二定律与两种表述的等价证明

#### 热力学第二定律

- 开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全变为有用功且不产生其他影响。
- 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。
- 熵增原理：孤立系统的熵用不减小。
- 实质：所有与热有关的过程都是不可逆的；不可逆过程产生的后果不可能完全恢复原状而不引起其他变化。

下面来证明开尔文表述与克劳修斯表述的等价性，为了辅助证明我们采用热机模型，热机工作于高温热源 ( $T_1$ ) 和低温热源 ( $T_2$ ) 之间。

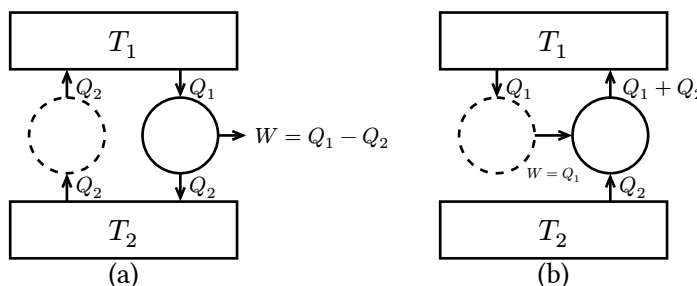


图 2: 证明开尔文表述和克劳修斯表述等价的假想实验

首先证明：如果开尔文表述成立则克劳修斯表述也必将成立。采用反证法，即假设开尔文表述成立而克劳修斯表述不成立。现在有一卡诺热机从高温热源 ( $T_1$ ) 热源吸收热量  $Q_1$  并传导热量  $Q_2$  至低温热源 ( $T_2$ ) 热源并对外界做功  $W = Q_1 - Q_2$ 。如果克劳修斯表述不成立，那么可以有另外一个卡诺热机 (图 2 中的 (a) 图虚线热机) 可以从低温热源 ( $T_2$ ) 吸收热量  $Q_2$  并完全传递给高温热源 ( $T_1$ ) 且不产生其他影响。综合这两个热机的作用效果，复合热机相当于从单一热源 ( $T_1$ ) 吸收热量  $Q_1 - Q_2$  并完全转化为功  $W = Q_1 - Q_2$ ，这违反了开尔文表述。

其次证明：如果克劳修斯表述成立则开尔文表述也必将成立。同样使用反证法，假设克劳修斯表述成立而开尔文表述不成立。假设有一个违反开尔文表述的卡诺热机 (图 2 中的 (b) 图虚线热机)，它可以从单一热源 ( $T_1$ ) 吸收热量  $Q_1$  并完全转化为功  $W = Q_1$ 。那么我们让这个功驱动另外一个卡诺制冷机从低温热源 ( $T_2$ ) 吸收热量  $Q_2$  并传递给高温热源 ( $T_1$ )  $Q_1 + Q_2$  的热量，于是复合热机相当于从低温热源 ( $T_2$ ) 吸收热量  $Q_2$  并完全传递给高温热源 ( $T_1$ ) 且不产生其他影响，这违反了克劳修斯表述。

### 1.4.3 熵与熵增原理

热力学第二定律的实质是热过程的不可逆性，我们可以引入熵来表示这种不可逆性，为此先给出卡诺定理：

#### 卡诺定理

所有工作于两个恒温热源之间的热机中，可逆热机效率最高。<sup>3</sup>

<sup>3</sup>卡诺定理的证明可通过热力学第二定律进行反证法得到，假设一个一般热机和一个可逆热机工作于相同的两热源之间。

通过卡诺定理可以引出热力学温标，即卡诺热机的效率是两个热源温度  $(\theta_1, \theta_2)$  的普适函数：

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - F(\theta_1, \theta_2) \quad (28)$$

可以证明：

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{T_1}{T_2} \quad (29)$$

有了卡诺定理和热力学温标，我们就可以进一步引出克劳修斯不等式，假设一个系统在循环过程中与  $n$  个热源接触，分别吸收热量  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ ，对外做功  $W$ ，则有：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (30)$$

为了证明克劳修斯不等式，我们引入一个热源  $T_0$ ，和  $n$  个可逆卡诺热机，使第  $i$  个卡诺热机工作于热源  $T_i$  与  $T_0$  之间，分别从  $T_i, T_0$  吸收热量  $-Q_i, Q_{0i}$ ，向外做功  $W_i$ 。于是这整个大系统对外做的总功为  $W_{\text{total}} = W + \sum_{i=1}^n W_i$ ，根据热力学第一定律， $W_{\text{total}} = Q_0 \equiv \sum_{i=1}^n Q_{0i}$ ，如果  $Q_0 > 0$ ，那么  $W_{\text{total}} > 0$ ，总系统从单一热源 ( $T_0$ ) 吸收热量并完全转化为功，这违反了热力学第二定律的开尔文表述。所以  $Q_0 \leq 0$ ，即有  $\sum_{i=1}^n Q_{0i} \leq 0$ ，根据卡诺定理：

$$\begin{aligned} \frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{-Q_i}{T_i} &= 0 \\ Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} &= T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \end{aligned} \quad (31)$$

这就证明了克劳修斯不等式(式 30)成立，如果考虑  $n \rightarrow \infty$  的极限情况，则：

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (32)$$

对于可逆循环过程，式 32 可以取等号。

有了克劳修斯不等式我们就可以引入熵了。现在考虑任意可逆循环过程：

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0 \quad (33)$$

假设独立变量  $x_1, x_2, \dots, x_k$  描述该系统的平衡态，那么该系统的一个可逆过程就是处于这  $k$  个独立变量构成的  $k$  维状态空间中的一个闭合曲线。在这条封闭曲线上取两个点  $P_0, P$ ，这两个点对应于系统的两个平衡态。于是对封闭路径积分就有：

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ_R}{T} &= \int_{C_1}^{(P)} \frac{dQ_R}{T} \\ &+ \int_{C_2}^{(P_0)} \frac{dQ_R}{T} = 0 \end{aligned} \quad (34)$$

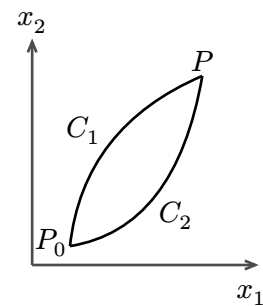


图 3: 可逆循环过程

可以改写为:

$$\int_{C_1(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_R}{T} = - \int_{C_2(P)}^{(P_0)} \frac{dQ_R}{T} = \int_{C_2(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_R}{T} \quad (35)$$

即沿  $C_1$  与沿  $C_2$  的积分值相等, 我们定义这个积分值就是两个平衡态  $P_0, P$  之间的熵差:

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_R}{T} \quad (36)$$

#### Note

对于理想气体, 要计算熵变, 对于等温、等压、等容过程分别有:

$$dQ_T = p dV, \quad dQ_p = C_P dT, \quad dQ_V = C_V dT \quad (37)$$

熵的几个性质:

- 没错, 熵同样是状态函数, 只和状态有关。
- 熵是广延量, 这是因为系统从热源吸收的热量  $dQ_R$  与系统的总质量成正比, 这使得熵具有可加性。
- 作为状态函数, 熵变仅与初末状态有关, 与过程无关。

#### 熵增原理

系统的熵在绝热过程中永不减少, 可逆绝热过程中不变, 不可逆绝热过程中增加。

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} \quad (38)$$

#### 1.4.4 绝热过程的进行方向

熵增原理给出了绝热过程的进行方向。考虑等温过程来引入两个态函数, 自由能和吉布斯函数。

- 自由能: 考虑等温过程 ( $T_1 = T_2 = T$ ), 有熵增原理

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} \geq 0 \\ \Rightarrow T \Delta S &\geq Q = \Delta U - W \Rightarrow \Delta U - T \Delta S \leq W \\ \Rightarrow (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) &\leq W \end{aligned} \quad (39)$$

定义自由能  $F \equiv U - TS$ , 则有  $F_2 - F_1 \leq W$ , 在仅有压缩功 ( $dW = -p dV$ ) 并考虑等温等压过程, 则有  $\Delta F \leq 0$ 。也就是说等温等压过程向自由能减小的方向进行。

$$dF = d(U - TS) = -S dT - p dV \quad (40)$$

- 吉布斯函数: 考虑等温等压过程 ( $T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p$ ):

$$\begin{aligned} \Delta F &\leq W = W_1 - p \Delta V \Rightarrow \Delta F + p \Delta V \leq W_1 \\ \Rightarrow (F_2 - F_1) + p(V_2 - V_1) &\leq W_1 \end{aligned} \quad (41)$$

定义吉布斯函数  $G \equiv F + pV$ ，则有  $G_2 - G_1 \leq W_1$ ，如果不考虑非膨胀功，那么进一步有  $\Delta G \leq 0$ ，**即等温等压过程向吉布斯函数减小的方向进行。**

$$dG = d(F + pV) = -S dT + V dp \quad (42)$$

## 第二章 均匀系的平衡关系

### 2.1 Maxwell 关系

通过热力学基本微分方程  $dU = T dS - p dV$  二阶微商可换序的性质，我们可以得到一系列 Maxwell 关系式：

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = T dS - p dV \\ \Rightarrow T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{aligned} \quad (43)$$

考虑二阶微商：

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (44)$$

微分方程	变量	Maxwell 关系
$dU = T dS - p dV$	$(S, V)$	$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
$dH = T dS + V dp$	$(S, p)$	$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
$dF = -S dT - p dV$	$(T, V)$	$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
$dG = -S dT + V dp$	$(T, p)$	$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

可以通过 Jacobi 行列式记忆这些关系式：

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(x, y)} \quad (45)$$

分别取  $(x, y)$  为  $(V, S), (p, S), (T, V), (T, p)$  即可得到上面的四个 Maxwell 关系式。

### 2.2 Maxwell 关系的应用

#### 2.2.1 状态变量与物态方程的联系

- 能态方程，将  $U$  看作  $(T, V)$  的函数，即  $U = U[S(T, V), V]$ ：

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \\ &= T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \end{aligned} \quad (46)$$

- 焓态方程, 将  $H$  看作  $(T, p)$  的函数, 即  $H = H[S(T, p), p]$ :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\end{aligned}\quad (47)$$

## 2.2.2 热容

1. 热容差

$$\begin{aligned}C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ &= T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \\ C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}\end{aligned}\quad (48)$$

2. 已知  $C_V(T, V_0)$  求  $C_V(T, V)$

$$dC_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T dV \quad (49)$$

其中有:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right] \\ &= T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V\end{aligned}\quad (50)$$

于是可以得到:

$$\begin{aligned}dC_V &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV \\ C_V(T, V) &= \int_{V_1}^{V_2} T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV + C_V(T, V_0)\end{aligned}\quad (51)$$

3. 已知  $C_p(T, p_0)$  求  $C_p(T, p)$

$$\begin{aligned}dC_p &= \left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp \\ &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp\end{aligned}\quad (52)$$

同样可以得到积分式:

$$C_p(T, p) = \int_{p_1}^{p_2} -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp + C_p(T, p_0) \quad (53)$$

## 2.3 基本热力学函数的确定

我们需要确定的基本热力学函数包括物态方程、内能 ( $U$ )、和熵 ( $S$ )；考虑一个  $p$ - $V$ - $T$  系统，以  $(T, V)$  为变量，物态方程需要通过统计力学方法或者实验得到，假设物态方程已知，我们来确定内能  $U$ ：

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (54)$$

这里  $(\partial U / \partial T)_V = C_V$ ，第二项由能态方程 式 46 确定，于是有：

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

$$U(T, V) = \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \left\{ C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \right\} + U(T_0, V_0) \quad (55)$$

运用同样的方式也可以确定熵  $S(T, V)$ ，或者以  $(T, p)$  为变量下的焓  $H(T, p)$ 。

## 2.4 特性函数和 *Joule-Thomson* 效应

### 特性函数

热力学中，如果知道一个函数的形式，就可以通过求导的方式得到所有热力学函数，则该函数成为特性函数（热力学势）。

$$U(S, V), \quad H(S, p), \quad F(T, V), \quad G(T, p), \quad S(U, V), \quad \dots \quad (56)$$

### *Joule-Thomson* 效应

*Joule-Thomson* 效应是指节流过程中温度随压强会发生变化的现象。有 *Joule-Thomson* 系数定义为：

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \quad (57)$$

节流过程是一个不可逆的等焓过程，当  $\mu > 0$  时，节流过程中温度降低，称为致冷区；当  $\mu < 0$  时，节流过程中温度升高，称为致温区；当  $\mu = 0$  时，节流过程中温度不变，称为反转曲线。

## 第三章 单元系的相变

### 3.1 热动平衡

### 3.1.1 热动平衡判据

1. 熵判据:  $dS = 1/T dU + p/T dV$  ( $U, V$ ) 等能等容下, 对于各种可能的变动来说, 平衡态的熵为极大。有数学表述:

$$\begin{cases} \delta S = 0 & \text{平衡的必要条件} \\ \delta^2 S < 0 & \text{平衡稳定条件} \\ \delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 & \text{限制条件} \end{cases} \quad (58)$$

2. 自由能判据:  $dF = -S dT - p dV$  ( $T, V$ ) 等温等容下, 系统达到平衡态时自由能取极小值:

$$\begin{cases} \delta F = 0 \\ \delta^2 F > 0 \\ \delta T = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases} \quad (59)$$

3. 吉布斯函数判据:  $dG = -S dT + V dp$  ( $S, p$ ) 等温等压下, 系统达到平衡态时吉布斯函数取极小值:

$$\begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0, \delta p = 0, \delta N = 0 \end{cases} \quad (60)$$

4. 内能判据:  $dU = T dS - p dV$  ( $S, V$ ) 等熵等容下, 系统达到平衡态时内能取极小值:

$$\begin{cases} \delta U = 0 \\ \delta^2 U > 0 \\ \delta S = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases} \quad (61)$$

5. 焓判据:  $dH = T dS + V dp$  ( $S, p$ ) 等熵等压下, 系统达到平衡态时焓取极小值:

$$\begin{cases} \delta H = 0 \\ \delta^2 H > 0 \\ \delta S = 0, \delta p = 0, \delta N = 0 \end{cases} \quad (62)$$

### 3.1.2 开系 (粒子数可变系统)

开系是指可以与外界发生能量和物质交换的系统, 考虑只有一种粒子 (单元系), 有热力学基本微分方程:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (63)$$

其中  $\mu$  为化学势, 定义为 1 mol 的吉布斯函数:

$$\mu = \frac{G}{N} = u - Ts + pv \quad (64)$$

其中:

$$\begin{cases} U = Nu \\ S = Ns \\ V = Nv \end{cases} \quad (65)$$

类似的, 可以写出其他热力学基本方程(其中有巨势  $\Psi \equiv U - TS - \mu N$ ):

$$\begin{cases} dU = T dS - p dV + \mu dN, & (S, V, N) \\ dH = T dS + V dp + \mu dN, & (S, p, N) \\ dF = -S dT - p dV + \mu dN, & (T, V, N) \\ dG = -S dT + V dp + \mu dN, & (T, p, N) \\ d\Psi = -S dT - p dV - N d\mu, & (T, V, \mu) \end{cases} \quad (66)$$

### 3.1.3 热动平衡条件

热动平衡分为四种:

- 热平衡条件: 不发生热量交换 ( $T, S$ )
- 力学平衡条件: 不发生宏观位移 ( $p, V$ )
- 相变平衡条件: 各相之间不发生物质转移 (不发生相变) ( $\mu, N$ )
- 化学平衡条件: 化学反应不再进行

以吉布斯函数判据为例, 考虑一个拥有  $A, B$  两个子系统的系统, 对系统施加一个微扰, 根据吉布斯函数判据的限制条件, 有:

$$\begin{aligned} \delta T = \delta T_A + \delta T_B = 0 &\implies \delta T_A = -\delta T_B \\ \delta p = \delta p_A + \delta p_B = 0 &\implies \delta p_A = -\delta p_B \\ \delta N = \delta N_A + \delta N_B = 0 &\implies \delta N_A = -\delta N_B \end{aligned} \quad (67)$$

再根据吉布斯函数判据的必要条件, 有:

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta G_A + \delta G_B \\ &= (-S_A \delta T_A + V_A \delta p_A + \mu_A \delta N_A) + (-S_B \delta T_B + V_B \delta p_B + \mu_B \delta N_B) \\ &= (S_A - S_B) \delta T_B - (V_A - V_B) \delta p_B - (\mu_A - \mu_B) \delta N_B \\ &= 0 \end{aligned} \quad (68)$$

由于虚变动  $\delta T_B, \delta p_B$  可以独立变动, 所以有平衡条件:

$$S_A = S_B, \quad V_A = V_B, \quad \mu_A = \mu_B \quad (69)$$

上述三个条件分别为热平衡、力平衡和相平衡条件, 其他判据推导过程同理。

另外, 如果是粒子数不守恒的系统, 则有:

$$\begin{aligned} \delta G &= (S_A - S_B) \delta T_B - (V_A - V_B) \delta p_B + \mu_A \delta N_A + \mu_B \delta N_B = 0 \\ S_A &= S_B, \quad V_A = V_B, \quad \mu_A = \mu_B = 0 \end{aligned} \quad (70)$$

#### Note

系统的平衡由强度量 (与质量无关的密度量, 即  $V/N, S/N$  等) 决定, 与广延量无关。



### 3.1.4 热动平衡稳定条件

以吉布斯函数为例：

$$\begin{aligned}\Delta G &= \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G + \dots \\ &= \left[ \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_T \delta p \right] G \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \delta T + \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_T \delta p \right]^2 G + \dots\end{aligned}\quad (71)$$

考虑有多个子系统：

$$G = \sum_s G_s \quad (72)$$

有吉布斯判据平衡稳定条件  $\delta^2 G > 0$ ：

$$\begin{aligned}\delta^2 G &= \sum_s \left[ \left( \frac{\partial}{\partial T_s} \right)_{p_s} \delta T_s + \left( \frac{\partial}{\partial p_s} \right)_{T_s} \delta p_s \right]^2 G_s \\ &= \sum_s \left[ \left( \frac{\partial^2}{\partial T_s^2} \right)_{p_s} \delta T_s^2 + 2 \frac{\partial^2}{\partial T_s \partial p_s} \delta T_s \delta p_s + \left( \frac{\partial^2}{\partial p_s^2} \right)_{T_s} \delta p_s^2 \right] G_s \\ &= \sum_s \left[ \left( -\frac{\partial S_s}{\partial T_s} \delta T_s^2 - \frac{\partial S_s}{\partial p_s} \delta T_s \delta p_s \right) + \left( \frac{\partial V}{\partial T_s} \delta T_s \delta p_s + \frac{\partial V}{\partial p_s} \delta p_s^2 \right) \right]\end{aligned}\quad (73)$$

这里我们有：

$$\begin{cases} \delta S_s = \frac{\partial S_s}{\partial T_s} \delta T_s + \frac{\partial S_s}{\partial p_s} \delta p_s = \frac{\partial S_s}{\partial T_s} \delta T_s - \frac{\partial V_s}{\partial T_s} \delta p_s \\ \delta V_s = \frac{\partial V_s}{\partial T_s} \delta T_s + \frac{\partial V_s}{\partial p_s} \delta p_s = -\frac{\partial S_s}{\partial p_s} \delta T_s + \frac{\partial V_s}{\partial p_s} \delta p_s \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial S_s}{\partial T_s} \delta T_s = \delta S_s + \frac{\partial V_s}{\partial T_s} \delta p_s \\ \frac{\partial V_s}{\partial p_s} \delta p_s = \delta V_s + \frac{\partial S_s}{\partial p_s} \delta T_s \end{cases} \quad (74)$$

代回上式，得：

$$\begin{aligned}\delta^2 G &= \sum_s \left[ -\left( \frac{\partial S_s}{\partial T_s} \delta T_s^2 + \frac{\partial S_s}{\partial p_s} \delta T_s \delta p_s \right) + \left( \frac{\partial V}{\partial T_s} \delta T_s \delta p_s + \frac{\partial V}{\partial p_s} \delta p_s^2 \right) \right] \\ &= \sum_s \left[ -\left( \delta S_s \delta T_s + \frac{\partial V_s}{\partial T_s} \delta T_s \delta p_s + \frac{\partial S_s}{\partial p_s} \delta T_s \delta p_s \right) \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\partial V}{\partial T_s} \delta T_s \delta p_s + \frac{\partial S_s}{\partial p_s} \delta T_s \delta p_s + \delta V_s \delta p_s \right) \right] \\ &= \sum_s (-\delta T_s \delta S_s + \delta p_s \delta V_s)\end{aligned}\quad (75)$$

注意到  $S_s = n_s s_s, V_s = n_s v_s$ ：

$$\begin{aligned}\delta^2 G &= \sum_s n_s (-\delta T_s \delta s_s + \delta p_s \delta v_s) > 0 \\ &\Rightarrow -\delta T \delta s + \delta p_s \delta v_s > 0\end{aligned}\quad (76)$$

其他判据同理。

## 3.2 单元复相系平衡

### 3.2.1 *Le Chatelier* 原理

当处于平衡态的系统受到外界扰动后，系统会向抵消这一扰动的方向转移。下列推导过程使用熵判据，有基本微分方程：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} p dV - \frac{1}{T} \mu dn \\ dU_A &= -dU_B, \quad dV_A = -dV_B, \quad dn_A = -dn_B \end{aligned} \quad (77)$$

1. 热平衡被打破  $T_A \neq T_B$ ：假设有  $dV_A = 0, dn_A = 0$  则有

$$dS = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \quad (78)$$

由熵增原理  $dS > 0$ ，则

$$T_A > T_B \implies dU_A < 0 \quad (79)$$

能量从高温物体转向低温物体。

2. 力平衡被打破  $p_A \neq p_B$ ：假设有  $T_A = T_B = T, dN_A = 0$  则有

$$dS = \frac{1}{T} (p_A - p_B) dV_A \quad (80)$$

同样由熵增原理  $dS > 0$ ：

$$p_A > p_B \implies dV_A > 0 \quad (81)$$

压强高的部分体积膨胀。

3. 相平衡被打破  $\mu_A \neq \mu_B$ ：假设有  $T_A = T_B = T, p_A = p_B = p$  则有

$$dS = -\frac{1}{T} (\mu_A - \mu_B) dn_A \quad (82)$$

熵增原理  $dS > 0$ ：

$$\mu_A > \mu_B \implies dn_A < 0 \quad (83)$$

化学势高的相向化学势低的相转变。

### 3.2.2 单元复相系相图

假设单元系有两个相同时存在并达到平衡，则可以确定一条相变曲线：

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) \quad (84)$$

如果有三相存在并达到平衡，则可以确定一个三相点：

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p) \quad (85)$$

发生一级相变时体积和熵会发生突变，根据突变来定义相变潜热：

$$L \equiv T(s_\beta - s_\alpha) = h_\beta - h_\alpha \quad (86)$$

可以得到描述相变曲线斜率的 *Clausius-Clapeyron* 方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)} \quad (87)$$

*Clausius-Clapeyron* 方程只适用于一级相变（体积、熵均发生突变）。

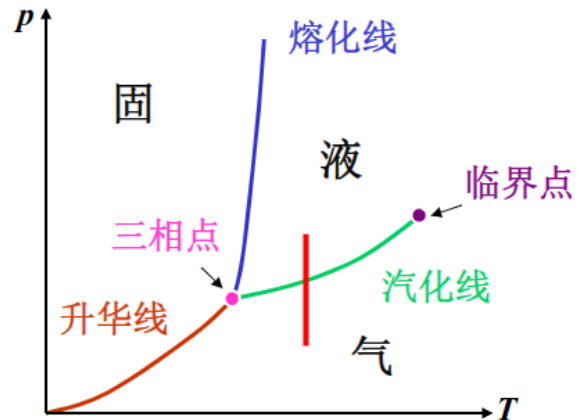


图 4: 三相图

与凝聚相（固相和液相）达到平衡的蒸汽称为饱和蒸汽。饱和蒸汽的压强和温度之间的关系被称为蒸汽压方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v - v')} \quad (88)$$

现在做两点假设：

1. 凝聚相体积相比于蒸汽相可忽略  $v' \ll v$
2. 蒸汽相可看作理想气体

于是有：

$$\begin{aligned} dp &= \frac{L}{Tv} dT \\ \ln p &= -\frac{L_0}{RT} = \int \frac{dT}{RT^2} \int (c_p - c'_p) dT + A \\ \ln p &= A - \frac{B}{T} + C \ln T \end{aligned} \quad (89)$$

计算过程是将相变潜热  $L = L(T)$  看作  $T$  的函数，省略过程，另外给出相变潜热  $L$  看作常数时的蒸汽压方程：

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (90)$$

### 3.2.3 *Maxwell* 等面积法则

**#TODO** 范德瓦尔斯气体等温线理论在  $T \leq T_c$  时出现偏差，*Maxwell* 通过 *Maxwell* 等面积法则进行了修正（参考第三章作业二、5.）

### 3.2.4 相变的分类与 *Ehrenfest* 方程

- 一级相变：在相变点，两相的化学势相等，但化学势的一级偏微商存在突变（例如一般物质的气-液-固相变；外磁场中的超导相变等）：

$$\Delta\mu = 0, \quad \Delta s = \frac{\partial\mu}{\partial T} \neq 0, \quad \Delta v = \frac{\partial\mu}{\partial p} \neq 0 \quad (91)$$

- 二级相变：在相变点，两相的化学势和化学势的一级偏微商均相等，但化学式的二级偏微商发生突变（例如没有外磁场的超导相变；大部分磁相变等）：

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= 0, \quad \Delta s = 0, \quad \Delta v = 0 \\ \Delta c_p &= \frac{\partial^2\mu}{\partial T^2} \neq 0, \quad \Delta\alpha = \frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p} \neq 0, \quad \Delta\kappa_T = \frac{\partial^2\mu}{\partial p^2} \neq 0 \end{aligned} \quad (92)$$

- 普遍的： $n$  级相变是指在相变点， $\mu$  到  $\mu$  的  $(n-1)$  级偏微商连续，但  $n$  级偏微商发生突变。
- 习惯上把二级以上的高级相变称作连续相变或临界相变。实际上，发生这类相变时，因为没有潜热发生和体积的变化，所以系统的宏观状态不发生任何突变，而是连续变化的。因此才称为连续相变。
- 连续相变的特征是：没有两相共存，也不存在过冷和过热等亚稳态。系统发生此类相变时，系统的对称性发生突变，称之为对称破缺。

对 Clausius-Clapeyron 方程使用洛必达法则，得到二级相变中的 Ehrenfest 方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\partial\Delta s/\partial T}{\partial\Delta v/\partial T} = \frac{\Delta c_p/T}{v\Delta\alpha} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T} \quad (93)$$

其中有关系式：

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha} \quad (94)$$

## 第四章 多元复相系的平衡与热力学第三定律

### 4.1 多元均匀系的热力学函数与基本微分方程

#### 4.1.1 化学变量

单元均匀系中添加了系统总摩尔数  $N$  作为独立变量。在此基础上引入多元均匀系，设系统包含  $k$  种不同的分子，每种分子称作一个组元，每个组元的摩尔数称为化学变量：

$N_1, N_2, \dots, N_k$ 。

#### 4.1.2 广延量的数学性质与偏摩尔量

当  $p, T$  不变时，系统各组元物质量同时增加为  $\lambda$  倍，则所有广延量也增加为  $\lambda$  倍：

$$\begin{aligned} U(p, T; \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_k) &= \lambda U(p, T; N_1, N_2, \dots, N_k) \\ V(p, T; \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_k) &= \lambda V(p, T; N_1, N_2, \dots, N_k) \\ S(p, T; \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_k) &= \lambda S(p, T; N_1, N_2, \dots, N_k) \end{aligned} \quad (95)$$

也就是说广延量是其广延变量的一次齐次函数。齐次函数满足欧拉定理：

$$\begin{aligned}
 U &= \sum_i N_i \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i N_i u_i \\
 V &= \sum_i N_i \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i N_i v_i \\
 S &= \sum_i N_i \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T,p,n_j} = \sum_i N_i s_i
 \end{aligned} \tag{96}$$

定义偏摩尔量：

$$\begin{aligned}
 u_i &\equiv \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T,p,n_j} \\
 v_i &\equiv \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,p,n_j} \\
 s_i &\equiv \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T,p,n_j}
 \end{aligned} \tag{97}$$

也就是说多元均匀系的广延量等于各组元的偏摩尔量与各自物质的量的乘积之和。

#### 4.1.3 多元均匀系的热力学基本微分方程

以  $S, V, N_i (i = 1, \dots, k)$  为变量：

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{p,N_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} dN_i \tag{98}$$

其中：

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N_i} = T, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{p,N_i} = -p \tag{99}$$

定义化学势：

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} \tag{100}$$

于是有多元复相系的基本微分方程：

$$\begin{aligned}
 dU &= T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i \\
 dH &= T dS + V dp + \sum_i \mu_i dN_i \\
 dF &= -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dN_i \\
 dG &= -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i \\
 d\Psi &= -S dT - p dV - \sum_i N_i d\mu_i
 \end{aligned} \tag{101}$$

其中对于吉布斯函数有吉布斯-杜安关系：

$$G = \sum_i N_i \mu_i, \quad dG = \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i, \quad dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\Rightarrow S dT - V dp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (102)$$

## 4.2 多元复相系的平衡

### 4.2.1 多元复相系的平衡条件

简单起见，我们考虑一个两相 $(\alpha, \beta)$ ，多组元 $(i = 1, 2, \dots, k)$ 的系统的平衡条件，考虑吉布斯函数判据：

$$\begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0, \delta p = 0, \delta N_i = 0 \quad (i = 1, \dots, k) \end{cases} \quad (103)$$

有约束条件：

$$\delta N_i = \delta N_i^\alpha + \delta N_i^\beta = 0 \Rightarrow \delta N_i^\alpha = -\delta N_i^\beta \quad (104)$$

又有基本微分方程  $dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dp^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dN_i^\alpha$ ，可以得到：

$$\begin{aligned} \delta G^\alpha &= \sum_i \mu_i^\alpha \delta N_i^\alpha \\ \Rightarrow \delta G &= \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta N_i^\alpha \end{aligned} \quad (105)$$

得到多元复相系的平衡条件（相变平衡条件）：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (106)$$

如果相变平衡条件不满足，在  $(T, p)$  不变的条件下，过程会向  $dG < 0$  的方向进行。对每个组元  $i$ ，都有：

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i^\alpha < 0 \quad (107)$$

如果  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ ，那么  $dN_i^\alpha < 0$ ，组元  $i$  从化学势高的相向化学势低的相转变。

### 4.2.2 化学平衡

热力学观点下，化学反应表示为：

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0 \quad (108)$$

其中  $k$  表示组元总数， $A_i$  表示第  $i$  个组元， $\nu_i$  表示组元  $A_i$  对应的系数。化学反应会引起各组元物质的量发生改变，注意到这个改变与系数呈正比：

$$dN_1 : dN_2 : \dots : dN_k = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_k \quad (109)$$

因此我们可以通过吉布斯函数判据推导出化学反应平衡条件，假设化学反应引起各组元物质的量产生虚变动  $\delta N_i$ ，我们令  $\delta N_i = \varepsilon \nu_i$ ，在等温等压条件下，有吉布斯函数判据：

$$\begin{aligned}\delta G &= \sum_i \mu_i \delta N_i = \varepsilon \sum_i \mu_i \nu_i = 0 \\ \Rightarrow \sum_i \mu_i \nu_i &= 0\end{aligned}\quad (110)$$

该式就是化学平衡条件，当不满足该条件时，化学反应会向化学势小的一侧进行。

### 4.2.3 吉布斯相律

- 热力学系统的自由度：系统能独立改变的强度变量的个数；
- 相律：一个复相系在平衡态时的自由度等于独立组元数  $k$  加其他外参量的数目 **(2)** 再减去平衡共存的相数  $\sigma$ ：

$$f = k + 2 - \sigma \quad (111)$$

- 说明：
  - $k$  是系统中的总组元数，一组的组元可少于  $k$ ；
  - 其他外参量的数目根据实际系统也会不同；
  - 系统中没有化学反应

## 4.3 混合理想气体的性质

### 4.3.1 物态方程

由道尔顿分压定理：混合气体的压强  $p$  等于各个组元的分压  $p_i$  之和：

$$p = \sum_i p_i \quad (112)$$

和化学纯理想气体物态方程：

$$p_i V = N_i R T \quad (113)$$

不难推广出混合理想气体的物态方程：

$$pV = (N_1 + N_2 + \cdots + N_k)RT \quad (114)$$

### 4.3.2 化学势与吉布斯函数

考虑仅允许组元  $i$  通过的半透壁分开的混合理想气体  $(p_i, \mu_i)$  和纯组元  $i$  理想气体  $(p'_i, \mu'_i)$ ，由相变平衡条件，达到平衡时有  $\mu_i = \mu'_i$ ，化学势有（为表达简单，以下计算均假设  $c_{p_i}$  与温度无关）：

$$\left\{ \begin{aligned} \mu'_i &= RT \{ \ln p'_i + \varphi_i(T) \} \\ \varphi_i(T) &= \frac{h_{i0} - T s_{i0}}{RT} + \frac{1}{RT} \int c_{p_i} dT - \frac{1}{R} \int c_{p_i} \frac{dT}{T} \\ &= \frac{\mu_{i0}}{RT} + \frac{1}{R} c_{p_i} - \frac{1}{R} c_{p_i} \ln T \end{aligned} \right. \quad (115)$$

有  $\mu'_i = \mu_i, p'_i = p_i = x_i p$  可以得到吉布斯函数：

$$G = \sum_i N_i \mu_i = \sum_i N_i RT \{ \ln(x_i p) + \varphi_i(T) \} \quad (116)$$

### 4.3.3 内能、熵与焓

由基本微分方程：

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (117)$$

把上式代入，得：

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \{N_i\}} = \sum_i \frac{N_i RT}{p} \quad (118)$$

重新得到了混合理想气体的物态方程 式 114，同样的方法计算熵：

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{N_i\}} \\ &= \sum_i N_i \left\{ \int c_{p_i} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right\} \\ &= \sum_i N_i \{ c_{p_i} \ln T - R \ln(x_i p) + s_{i0} \} \end{aligned} \quad (119)$$

计算内能：

$$\begin{aligned} U &= G + TS - pV = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{N_i\}} - p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \{N_i\}} \\ &= \sum_i N_i \left\{ \int c_{v_i} dT + u_{i0} \right\} \\ &= \sum_i N_i \{ c_{v_i} T + u_{i0} \} \end{aligned} \quad (120)$$

同样可以计算焓：

$$\begin{aligned} H &= G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{N_i\}} \\ &= \sum_i N_i \left\{ \int c_{p_i} dT + h_{i0} \right\} \\ &= \sum_i N_i \{ c_{p_i} T + h_{i0} \} \end{aligned} \quad (121)$$

#### 4.3.4 吉布斯佯谬

改写混合理想气体的熵 式 119：

$$S = \sum_i N_i \{ c_{p_i} \ln T - R \ln p + s_{i0} \} + C \quad (122)$$

其中常数：

$$C = -R \sum_i N_i \ln x_i > 0 \quad (123)$$

熵表达式中第一项可以看作各组分未混合前在相同  $(T, p)$  下的熵之和；第二项常数  $C$  代表混合后的不可逆扩散引起的熵增，即：



$$\Delta S = C = -R \sum_i N_i \ln x_i > 0 \quad (124)$$

如果混合的是完全相同的气体，根据上述结论也会产生熵增  $\Delta S = C$ ，但显然熵增应该为零 ( $\Delta S = 0$ )，这被成为吉布斯佯谬。下面根据统计力学，基于全同粒子的不可分辨性给出解释。

### Note

设初态 ( $i$ ) 相同的两种单原子分子理想气体分别处于由隔板分开的容器的两部分中，两气体的 ( $T, p$ ) 相同，总分子数和体积分别为  $(N_1, V_1), (N_2, V_2)$ 。现在抽出隔板，求平衡后 ( $f$ ) 的熵变，并讨论两部分气体完全相同的情况。

不同于由热力学基本微分方程推导出来的熵表达式 式 119，这里需要使用统计力学中考虑了粒子全同性后得到的熵表达式 式 221：

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left\{ \frac{5}{3} + \ln \left[ g_0^e \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \right\} \quad (125)$$

由上式，熵增为：

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f(N_2, V_2) - S_i(N_1, V_1) \\ &= N_1 k \ln \frac{V}{N_1} + N_2 k \ln \frac{V}{N_2} - N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2} \\ &= N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} \end{aligned} \quad (126)$$

其中  $V = V_1 + V_2 > V_1, V_2$ ，所以  $\Delta S > 0$ 。当两部分为相同气体时：

$$\Delta S = N \ln \frac{V}{N} - N_1 k \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k \ln \frac{V_2}{N_2} \quad (127)$$

由于初、末态有相同的 ( $T, p$ )，所以：

$$\frac{p}{kT} = \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V} \quad (128)$$

于是：

$$\Delta S = 0 \quad (129)$$

基于量子统计的全同粒子不可分辨即可解决吉布斯佯谬。

## 4.4 热力学第三定律

### 4.4.1 热力学第三定律的三种表述

热力学第三定律有三种表述：

- 能斯特定律：系统的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零： $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$
- 系统的熵随绝对温度趋于零： $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$
- 不可能使物体冷却到绝对零度。

### 4.4.2 绝对熵

绝对零度时系统的熵与其他参数无关，以此 ( $S(0, y) = S_0 = 0$ ) 为基准定义绝对熵：

$$S(T, y) = \int_0^T C_{y(T, y)} \frac{dT}{T} + S_0 = \int_0^T C_y \frac{dT}{T} \quad (130)$$

#### 4.4.3 能斯特定理的推论

由 *Maxwell* 关系结合能斯特定理，在趋于绝对零度的情况下：

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \end{aligned} \quad (131)$$

## Part II 统计力学

为了方便复习，统计力学部分会尽量简略描述结果，省去大部分推导过程，作为简单的总结给出。（快考试了没时间写全推导步骤） $\uparrow\downarrow$

### 等概率原理

对于平衡态的孤立系，系统处于各个可能微观态的概率相等。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{定域子系} \left\{ \begin{array}{l} \text{经典子系 (经典统计)} \\ \text{量子子系 (量子统计)} \end{array} \right. \\ \text{非定域子系} \left\{ \begin{array}{l} \text{Bose 子 (Bose-Einstein 分布) 自旋是 } \hbar \text{ 的整数倍, 如光子 } (s=1)、\pi \text{ 介子 } (s=0) \\ \text{Fermi 子 (Fermi-Dirac 分布) 自旋是 } \hbar \text{ 的半整数倍, 如电子 } (s=\frac{1}{2})、\text{质子 } (s=\frac{1}{2}) \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (132)$$

后续计算中搞清楚变量含义尤为重要，一千个物理壬使用一千套符号体系，先在这里给出各个变量的含义便于随时检索。

- 能级： $\varepsilon_\lambda$  用于记录各个能级的能量
- 简并度： $g_\lambda$  相同能级下允许存在的不同的量子态数目
- 分布： $\{a_\lambda\}$   $a_1, a_2, \dots, a_\lambda$  用于记录第  $\lambda$  个能级上的粒子数
- 系统量子态数： $W(\{a_\lambda\}) = c \prod_\lambda d_\lambda$ ，分布  $\{a_\lambda\}$  只决定了每个能级上的粒子数，还需要考虑不同能级间粒子的变换，这就是组合系数  $c$ ；第  $\lambda$  个能级上的  $a_\lambda$  个粒子有  $d_\lambda$  种占据方式
- **Stirling** 公式：

$$\ln n! = \sum_{k=1}^n \ln k \approx \int_1^n \ln x dx \quad (n \gg 1) = [x \ln x - x]_1^n \approx n(\ln n - 1) \quad (133)$$

- 处于平衡态的孤立近独立子系必满足这两个条件：

$$\begin{aligned} \sum_\lambda a_\lambda &= N, \\ \sum_\lambda \varepsilon_\lambda a_\lambda &= E. \end{aligned} \quad (134)$$

直接给出最可几分布的形式，后续小节补充推导过程（使用 *Stirling* 公式和 *Lagrange* 乘子法得到）：

$$\bar{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda} + \eta}, \quad \eta = \begin{cases} +1, & \text{Fermi-Dirac 分布} \\ 0, & \text{Maxwell-Boltzmann 分布} \\ -1, & \text{Bose-Einstein 分布} \end{cases} \quad (135)$$

最可几分布法（最概然分布法）是一种使用极大值代替平均值的方法，上述各个分布  $\bar{a}_\lambda$  都是使系统量子态数  $W(\{a_\lambda\})$  取极大值的分布，该分布可以代表微观的统计平均，进而反应系统的宏观状态。

## 第五章 近独立子系

### 5.1 定域子系

#### 5.1.1 *Maxwell-Boltzmann* 系统的最可几分布

对于 *Maxwell-Boltzmann* 分布, 系统量子态数:

$$W_{M.B.}(\{a_\lambda\}) = \frac{N!}{\prod_\lambda a_\lambda!} \prod_\lambda g_\lambda^{a_\lambda} \quad (136)$$

$$\ln W_{M.B.} \approx N \ln N - \sum_\lambda a_\lambda \ln a_\lambda + \sum_\lambda a_\lambda \ln g_\lambda = N \ln N + \sum_\lambda a_\lambda \ln \frac{g_\lambda}{a_\lambda}$$

令  $\delta \ln W_{M.B.} = 0$ , 可以得到一组约束方程:

$$\begin{cases} \delta \ln W_{M.B.} = - \sum_\lambda \ln \left( \frac{a_\lambda}{g_\lambda} \right) \delta a_\lambda \\ \delta N = \sum_\lambda \delta a_\lambda = 0 \\ \delta E = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \delta a_\lambda = 0 \end{cases} \quad (137)$$

使用 *Lagrange* 乘子法, 引入两个乘子  $\alpha, \beta^4$ , 得到:

$$\begin{aligned} \delta \ln W_{M.B.} - \alpha \delta N - \beta \delta E &= - \sum_\lambda \left( \ln \frac{a_\lambda}{g_\lambda} + \alpha + \beta \varepsilon_\lambda \right) \delta a_\lambda = 0 \\ \Rightarrow \ln \frac{a_\lambda}{g_\lambda} + \alpha + \beta \varepsilon_\lambda &= 0 \end{aligned} \quad (138)$$

得到 *Maxwell-Boltzmann* 分布:

$$\tilde{a}_{\lambda; M.B.} = g_\lambda e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda} \quad (139)$$

#### Note

上述讨论的能级是量子化的, 如果是经典系统, 那么子相空间中的一个相格  $h^r$  代表一个量子态, 用 相空间体积元/相格大小 代表简并度  $g_\lambda = d\omega/h^r$ , 求和转化为子相空间中的积分。

#### 5.1.2 子系配分函数与热力学量

对于定域系统 (*Boltzmann* 统计), 引入子系配分函数  $Z$ :

$$Z \equiv \sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda} = a_\lambda \cdot e^{-\alpha} \quad (140)$$

使用子系配分函数来表示热力学量的形式是非常简洁的。

<sup>4</sup>后面可以得到,  $\alpha = -\beta\mu, \beta = 1/kT$  分别表示化学势和热力学温度。

- 总粒子数：  $N = \sum_{\lambda} a_{\lambda} = \sum_{\lambda} g_{\lambda} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}} = e^{-\alpha} \cdot Z$
- 内能：  $U = \bar{E} = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \bar{a}_{\lambda} = e^{-\alpha} \cdot \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} g_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$
- 外界作用力： 有微功  $dW = \sum_l \bar{Y}_l dy_l = \sum_l \frac{\partial E}{\partial y_l} dy_l$  于是得到外界作用力

$$Y_l = \frac{\partial E}{\partial y_l} = \sum_{\lambda} \frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial y_l} \bar{a}_{\lambda} = -\frac{N}{Z} \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} Z \right) = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z$$

- 热量：  $dQ = d\bar{E} - \sum_l \bar{Y}_l dy_l = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} d\bar{a}_{\lambda}$
- 熵：  $S = Nk \left( \ln Z - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) + S_0$  由于  $T, \frac{1}{\beta}$  均为  $dQ$  的积分因子，所以有

$$\beta = 1/kT, \text{ 其中有 Boltzmann 常数 } k = 1.38 \times 10^{-13} J \cdot K^{-1};$$

综上，给出近独立定域子系使用子系配分函数表示的宏观热力学量：

$$\left\{ \begin{array}{l} Z = \sum_{\lambda} g_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} \\ N = e^{-\alpha} \cdot Z \\ U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ Y_l = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z \\ S = Nk \left( \ln Z - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) + S_0 \end{array} \right. \quad (141)$$

这些表达式建立起宏观热力学量与微观状态之间的联系，可以看到只要我们得到子系配分函数  $Z$  就可以计算出宏观热力学量。

### 5.1.3 Boltzmann 关系

对于近独立定域子系：

$$\begin{aligned} \ln W_{M.B.} &= N \ln N - \sum_{\lambda} a_{\lambda} \ln \frac{a_{\lambda}}{g_{\lambda}} \\ &= N \ln N - \sum_{\lambda} \bar{a}_{\lambda} \ln \frac{\bar{a}_{\lambda}}{g_{\lambda}} \\ &= N \ln N - \sum_{\lambda} \bar{a}_{\lambda} (-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}) \\ &= N \ln N + \alpha N + \beta \bar{E} \\ &= N \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \end{aligned} \quad (142)$$

于是得到 Boltzmann 关系:

$$S = Nk \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) = Nk \ln W_{M.B.} \quad (143)$$

只需要得到系统总量子态数  $W_{M.B.}$ , 就可以通过简单的取对数得到总熵  $S$ 。

### 5.1.4 定域子系的经典极限条件

当温度足够高, 使得能级间隔  $\Delta \varepsilon_n \equiv \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}$  远远小于  $kT$  时, 量子统计结果会退化为经典统计。有经典极限条件 (能级准连续条件):

$$\frac{\Delta \varepsilon_n}{kT} \ll 1 \quad (144)$$

在满足经典极限条件时, 量子统计结论得到的子系配分函数有经典极限形式 (考虑子系有  $r$  个自由度):

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} \xrightarrow{\frac{\Delta \varepsilon_n}{kT} \ll 1} Z = \int \dots \int \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h^r} e^{-\beta \varepsilon} \quad (145)$$

### 5.1.5 Maxwell 速度分布律

考虑服从 Maxwell-Boltzmann 分布 (定域或满足非简并条件的非定域) 的理想气体, 气体分子的运动可以分解为质心运动 (平动) 和内部运动, 内部运动包括双原子或多原子分子的转动和振动、原子内束缚电子的运动和核内部自由度的运动。这两部分能量相互不影响:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\lambda &= \varepsilon^t + \varepsilon^i \\ g_\lambda &= g^t \cdot g^i \end{aligned} \quad (146)$$

上标  $t, i$  分别代表平动和内部。现在写出 Maxwell-Boltzmann 分布:

$$\bar{a}_\lambda = g_\lambda e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda} = e^{-\alpha} (g^i e^{-\beta \varepsilon^i}) (g^t e^{-\beta \varepsilon^t}) \quad (147)$$

在宏观体积内假设平动满足经典极限条件  $\Delta \varepsilon^t \ll kT$ , 考虑子相体积元内的平均分子数  $dn$ :

$$dn = e^{-\alpha} \left( \sum_i g^i e^{-\beta \varepsilon^i} \right) \frac{d\omega^t}{h^3} e^{-\beta \varepsilon^t} = e^{-\alpha} Z^i \frac{d\omega^t}{h^3} e^{-\beta \varepsilon^t} \quad (148)$$

其中有:

$$\begin{aligned} d\omega^t &= dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ \varepsilon^t &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \varphi(x, y, z) \\ Z^i &= \sum_i g^i e^{-\beta \varepsilon^i} \end{aligned} \quad (149)$$

方便计算假设外场势能  $\varphi(x, y, z) = 0$ , 并令  $A \equiv e^{-\alpha} Z^i / h^3$ , 可以由重整化得到:

$$N = A \iiint_V dx dy dz \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT} dp_x dp_y dp_z = AV(2\pi mkT)^{3/2} \quad (150)$$

得到:

$$A = n \left( \frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \quad (151)$$

其中分子数密度  $n \equiv N/V$ ；取  $p_x = mv_x, p_y = mv_y, p_z = mv_z$ ，即刻得到单位体积内，质心运动处于  $dv_x dv_y dv_z$  内的平均分子数：

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left( \frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (152)$$

这就是 **Maxwell** 速度分布律，其中  $f(v_x, v_y, v_z)$  称为 **Maxwell** 速度分布函数。如果取速度空间球坐标：

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi, v_y = v \sin \theta \sin \varphi, v_z = v \cos \theta \quad (153)$$

取球坐标体积元  $v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$ ，带入后把角度积分掉，得到速率分布函数：

$$f(v) dv = 4\pi n (m/2\pi k T)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \quad (154)$$

有最可几速率  $v_m$ ，满足：

$$\begin{aligned} \left( \frac{df}{dv} \right)_{v=v_m} &= 0 \\ \Rightarrow v_m &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned} \quad (155)$$

进而还可以得到分子平均速率  $\bar{v}$  和方均根速率  $v_s$ ：

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \\ v_s &= \sqrt{\overline{v^2}} = \left[ \int_0^\infty v^2 f(v) dv \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{aligned} \quad (156)$$

### 5.1.6 能量均分定理

#### 能量均分定理

满足经典极限条件的系统微观能量表达式中的每一正平方项的平均值等于  $\frac{1}{2}kT$ 。

## 5.2 非定域子系

### 5.2.1 Bose-Einstein 分布

对于 Bose-Einstein 分布，系统量子态数：

$$\begin{aligned} W_{B.E.}(\{a_\lambda\}) &= \prod_\lambda C_{a_\lambda + g_\lambda - 1}^{a_\lambda} = \prod_\lambda \frac{(a_\lambda + g_\lambda - 1)!}{a_\lambda! (g_\lambda - 1)!} \\ \Rightarrow \ln W_{B.E.} &\approx \sum_\lambda (a_\lambda + g_\lambda) \ln(a_\lambda + g_\lambda) - \sum_\lambda a_\lambda \ln a_\lambda - \sum_\lambda g_\lambda \ln g_\lambda \end{aligned} \quad (157)$$

同样令  $\delta \ln W_{B.E.} = 0$ , 可以得到一组约束方程:

$$\begin{cases} \delta \ln W_{B.E.} = \sum_{\lambda} \ln \left( \frac{a_{\lambda} + g_{\lambda}}{a_{\lambda}} \right) \delta a_{\lambda} \\ \delta N = \sum_{\lambda} \delta a_{\lambda} = 0 \\ \delta E = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \delta a_{\lambda} = 0 \end{cases} \quad (158)$$

得到 *Bose-Einstein* 分布:

$$\tilde{a}_{\lambda; B.E.} = \frac{g_{\lambda}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}} - 1} \quad (159)$$

### 5.2.2 *Fermi-Dirac* 分布

对于 *Fermi-Dirac* 分布, 系统量子态数:

$$\begin{aligned} W_{FD.}(\{a_{\lambda}\}) &= \prod_{\lambda} C_{g_{\lambda}}^{a_{\lambda}} = \prod_{\lambda} \frac{g_{\lambda}!}{a_{\lambda}!(g_{\lambda} - a_{\lambda})!} \\ \Rightarrow \ln W_{FD.} &\approx \sum_{\lambda} g_{\lambda} \ln g_{\lambda} - \sum_{\lambda} a_{\lambda} \ln a_{\lambda} - \sum_{\lambda} (g_{\lambda} - a_{\lambda}) \ln (g_{\lambda} - a_{\lambda}) \end{aligned} \quad (160)$$

同样令  $\delta \ln W_{FD.} = 0$ , 可以得到一组约束方程:

$$\begin{cases} \delta \ln W_{FD.} = \sum_{\lambda} \ln \left( \frac{g_{\lambda} - a_{\lambda}}{a_{\lambda}} \right) \delta a_{\lambda} \\ \delta N = \sum_{\lambda} \delta a_{\lambda} = 0 \\ \delta E = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \delta a_{\lambda} = 0 \end{cases} \quad (161)$$

得到 *Fermi-Dirac* 分布:

$$\tilde{a}_{\lambda; FD.} = \frac{g_{\lambda}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}} + 1} \quad (162)$$

### 5.2.3 巨配分函数与热力学量

统一引入理想 *Bose* 气体和理想 *Fermi* 气体服从的平均分布:

$$\bar{a}_{\lambda} = \frac{g_{\lambda}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}} \pm 1}, \quad \begin{cases} - & \text{Bose-Einstein 分布} \\ + & \text{Fermi-Dirac 分布} \end{cases} \quad (163)$$

引入巨配分函数:

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_{\lambda} (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}})^{\pm g_{\lambda}} \\ \ln \Xi &= \sum_{\lambda} \pm g_{\lambda} \ln (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) \end{aligned} \quad (164)$$

不难证明各热力学量表达式满足下列关系:



$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\ \bar{Y}_l = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln \Xi \\ S = k \left( \ln \Xi - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\ F = -kT \ln \Xi + kT \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ G = kT \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\ \Psi = -kT \ln \Xi \\ S = k \ln W_{\max} = k \ln W(\{\bar{a}_\lambda\}) \end{array} \right. \quad (165)$$

#### 5.2.4 非简并条件和经典极限条件

对于 *Bose-Einstein* 分布和 *Fermi-Dirac* 分布有：

$$\bar{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\lambda} \pm 1}, \quad \left\{ \begin{array}{l} - \text{Bose-Einstein分布} \\ + \text{Fermi-Dirac分布} \end{array} \right. \quad (166)$$

注意到，当  $e^\alpha \gg 1$  时，两个分布退化为 *Maxwell-Boltzmann* 分布：

$$\bar{a}_\lambda = g_\lambda e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda} \quad (167)$$

这就称为非简并条件：

$$e^\alpha \gg 1 \Rightarrow \frac{\bar{a}_\lambda}{g_\lambda} \ll 1 \quad (168)$$

表示每个粒子量子态上平均占据的粒子数远小于 1。此时有：

$$\begin{aligned} \bar{a}_{\lambda;B.E.} &= \bar{a}_{\lambda;F.D.} = \bar{a}_{\lambda;M.B.} \\ W_{B.E.} &= W_{F.D.} = \frac{1}{N!} W_{M.B.} \end{aligned} \quad (169)$$

现在来看看满足非简并条件下的巨配分函数：

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \pm \sum_{\lambda} g_{\lambda} \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) \\ &\approx \sum_{\lambda} g_{\lambda} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}} = e^{-\alpha} Z \end{aligned} \quad (170)$$

将该巨配分函数带入到热力学量的统计表达式中，我们就能得到非简并条件下的热力学量表达式：

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = e^{-\alpha} Z \\ \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = -e^{-\alpha} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\bar{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ \bar{Y}_l = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln \Xi = -\frac{1}{\beta} e^{-\alpha} \frac{\partial Z}{\partial y_l} = -\frac{\bar{N}}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z \\ S = k \left( \ln \Xi - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = \bar{N} k \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) - k \ln \bar{N}! \\ \mu = -kT \ln \frac{Z}{\bar{N}} \\ S = k \ln W_{\max} = k \ln \left( W_{(M.B.)_{\max}} \right) - k \ln N! \end{array} \right. \quad (171)$$

与定域子系相同，非定域子系也有经典极限条件：

$$\begin{aligned} e^{\alpha} &\gg 1 \\ \frac{\Delta \varepsilon_n}{kT} &\ll 1 \end{aligned} \quad (172)$$

也就是在满足非简并条件的前提下，满足能级准连续的条件，此时对子系能级的求和可以近似使用子相体积的积分代替。

## 第六章 近独立子系的统计应用

### 6.1 二能级系统与负温度

$\mathcal{H}$  中的核自旋量子数  $j = 1/2$  的粒子。有两个能级： $\varepsilon_1 = -\mu\mathcal{H} \equiv -\varepsilon$ ， $\varepsilon_2 = \mu\mathcal{H} \equiv \varepsilon$ ，其子系配分函数、内能和熵均可计算：

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\lambda} g_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} = e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon} \\ U = \bar{E} &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\varepsilon \frac{e^{\beta \varepsilon} - e^{-\beta \varepsilon}}{e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}} \\ S &= Nk \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) = Nk \left[ \ln(e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}) - \beta \varepsilon \frac{e^{\beta \varepsilon} - e^{-\beta \varepsilon}}{e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}} \right] \end{aligned} \quad (173)$$

温度与熵之间存在关系  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_{N,V}$ ，为了方便表示  $1/T$ ，我们对  $S$  进行改写，首先有：

$$\bar{a}_1 = N \frac{e^{\beta \varepsilon}}{e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}}, \quad \bar{a}_2 = N \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}} \quad (174)$$

又有：

$$\begin{aligned} \bar{E} &= (\bar{a}_2 - \bar{a}_1) \varepsilon \\ N &= \bar{a}_1 + \bar{a}_2 \end{aligned} \quad (175)$$

解得：

$$\bar{a}_1 = \frac{1}{2} \left( N - \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right), \quad \bar{a}_2 = \frac{1}{2} \left( N + \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \quad (176)$$

于是系统总量子态数：

$$W(\bar{a}_1, \bar{a}_2) = \frac{N!}{\bar{a}_1! \bar{a}_2!} = \frac{N!}{\frac{1}{2} \left( N - \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right)! \frac{1}{2} \left( N + \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right)!} \quad (177)$$

由 Boltzmann 关系：

$$S = k \ln W \approx k \left\{ N \ln N - \frac{1}{2} \left( N - \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \right] - \frac{1}{2} \left( N + \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \ln \left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{\bar{E}}{\varepsilon} \right) \right] \right\} \quad (178)$$

于是温度有：

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_N = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N - \frac{\bar{E}}{\varepsilon}}{N + \frac{\bar{E}}{\varepsilon}} \quad (179)$$

由上式可以看出： $\bar{E} < 0 \Rightarrow T > 0$ ;  $\bar{E} > 0 \Rightarrow T < 0$ .

- 关于负温度的结论
  1. 处于负温度的系统，能量高于处于正温度的系统
  2. 负温度比正温度更热
  3.  $\pm\infty$  是相同的温度
  4.  $\beta$  越小，系统越热
- 负温度出现的条件
  1. 粒子能级有上限
  2. 负温度系统必须与正温度系统隔绝；或者内部平衡弛豫时间小于系统于外界之间的弛豫时间

## 6.2 热辐射理论

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{波动观点} \left\{ \begin{array}{l} \text{经典统计理论: Rayleigh-Jeans 公式} \\ \text{量子统计理论: Plank 量子理论} \end{array} \right. \\ \text{粒子观点: Einstein 光子气理论} \end{array} \right. \quad (180)$$

### 6.2.1 经典理论

将空窖中的电磁场分解为无穷多简正模，每个简正振动相当于一个简谐振子。即将空窖中的辐射场等效为无穷多个简谐振子组成的系统，对该系统使用统计方法处理。考察简谐振子时，从相空间转到波矢量是很有益的，考虑满足周期性边界条件的波矢：

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_1, n_2, \dots), \quad k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \quad (181)$$

每组  $(n_1, n_2, \dots)$  与偏振方向  $p$  共同确定一种单色平面波  $(\mathbf{k}, p)$ 。每一个波矢在波矢空间中占据体积  $(2\pi/L)^r$ ， $r$  是自由度的数目。假设  $r = 3$ ，波矢在  $k$  到  $k + dk$  区间内的总波矢数为：  
 $(k, k + dk)$  区间波矢空间体积，是一个球壳

$$D(k) dk = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (182)$$

↑ 单个波矢在波矢空间占据的体积

现在从波矢空间转到我们关心的频率空间中，由色散关系  $\omega = ck$ ：

$$D(\omega) d\omega = 2 \times \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (183)$$

↑ 正反两个偏振方向引起的修正因子

随后就可以计算  $d\omega$  区间内的能量了：

$$U_\omega d\omega = \varepsilon_{\mathbf{k},p}^r(\omega) D^*(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} kT \omega^2 d\omega \quad (184)$$

该式即为 *Rayleigh-Jeans* 公式，其中  $\varepsilon_{\mathbf{k},p}^r$  为单个单色平面波的能量，包含两个平方项（分别来自电场  $\mathcal{E}$  和磁场  $\mathcal{H}$ ），由能量均分定理： $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k},p}^r = kT$ 。对所有频率积分得到总能量：

$$U = \int_0^\infty U_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} kT \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty \quad (185)$$

这是由于能量均分定律的使用导致内能密度发散，为了解决这个问题，我们需要 *Plank* 的量子理论。

### 6.2.2 *Plank* 的波动观点

对能量进行量子化，将谐振子的能量看作最小能量的整数倍：

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\mathbf{k},p}^r = n_{\mathbf{k},p}^r h\nu \quad (n_{\mathbf{k},p}^r = 0, 1, 2, \dots) \quad (186)$$

平均能量现在由子系配分函数给出  $\bar{\varepsilon} = \bar{E}/N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ ：

$$Z = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_n e^{-\beta n h\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \quad (187)$$

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

当简谐振子能量不连续时，能量均分定理  $\bar{\varepsilon} = kT$  不成立，此时振子的平均能量与频率有关。此时  $d\omega$  区间内的能量为：

$$U_\omega d\omega = \bar{\varepsilon}(\omega) D^*(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \omega^2 d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \quad (188)$$

该式即为 *Plank* 公式，进而计算辐射场总能量

$$\begin{aligned}
U &= \int_0^\infty U_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \stackrel{x \equiv \beta \hbar \omega}{=} \frac{V}{\pi^2 \beta^4 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\
&= \frac{\pi^2 k^4 V}{15 \hbar^3 c^3} T^4 = a T^4
\end{aligned} \tag{189}$$

其中有积分式  $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ 。另外有 *Wien* 位移定律  $\frac{\hbar \omega_{\max}}{kT} \approx 2.822$ 。

### 6.2.3 Bose 的粒子观点(光子气)

将热辐射场看作是由大量全同光子组成的，光子的自旋( $s = 1$ )，是 *Bose* 子。与 *Plank* 的波动观点通过 *de Broglie* 关系( $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ,  $\varepsilon = \hbar \omega = cp$ )相联系。光子可以被空窖的壁面吸收/发射，所以光子数不守恒，化学势为零  $\alpha = -\beta \mu = 0$ ，于是平衡态的光子气满足最概然分布：

$$\bar{a}_\lambda = \frac{g_\lambda}{e^{\beta \varepsilon_\lambda} - 1} \tag{190}$$

光子气在  $(\omega, \omega + d\omega)$  频率间隔内的能量为：

$$\bar{E}(\omega) d\omega = \sum_{d\omega} \bar{a}_\lambda \varepsilon_\lambda = \sum_{d\omega} \frac{g_\lambda \varepsilon_\lambda}{e^{\beta \varepsilon_\lambda} - 1} = \left( \sum_{d\omega} g_\lambda \right) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \tag{191}$$

令  $D(\omega) d\omega$  表示频率间隔  $(\omega, \omega + d\omega)$  内的光子状态数， $D(\omega)$  代表光子的态密度，对于宏观体积  $V$  来说，光子频率（及其动量）可以看作是连续变化的，因此可以使用积分代替求和：

$$D(\omega) d\omega = \sum_{d\omega} g_\lambda = 2 \times \int \frac{d\omega^*}{h^3} = 2 \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \tag{192}$$

因子 2 同样是来源于两个不同的偏振方向。代回 式 191 中，可得：

$$\bar{E}(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega \tag{193}$$

与 *Plank* 的波动观点得到的 *Plank* 公式 式 188 相同。对于光子气我们还可以使用 *Bose* 子系的巨配分函数研究它的其他热力学性质：

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= - \sum_\lambda g_\lambda \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda}) = - \sum_\lambda g_\lambda \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_\lambda}) \\
&= - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) D(\omega) d\omega \\
&= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega \\
&= \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} (kT)^3 \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx
\end{aligned} \tag{194}$$

其中  $x \equiv \beta \hbar \omega$ ，使用分部积分：

$$\begin{aligned}
 \ln \Xi &= -\frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} (kT)^3 \frac{1}{3} \left\{ \underbrace{[x^3 \ln(1 - e^{-x})]_0^\infty}_{=0} - \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right\} \\
 &= -\frac{\pi^2 V}{45} \left( \frac{kT}{\hbar c} \right)^3
 \end{aligned} \tag{195}$$

$= \pi^4/15$

然后很快啊，就能写出其他热力学量了：

$$\begin{cases}
 U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 V k^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 \\
 p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4}{45 \hbar^3 c^3} T^4 = \frac{U}{3V} \\
 S = k \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = \frac{4\pi^2 V k^4}{45 \hbar^3 c^3} T^3 \\
 \text{辐射通量密度: } J = \frac{1}{4} U c = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4 = \sigma T^4
 \end{cases} \tag{196}$$

## 6.3 固体热容理论

模型	系统组成	能级连续性	频率
经典模型	系统由 $N$ 个原子，可以看作 $3N$ 个独立简谐振子	能级连续变化，服从能量均分定律	不考虑
<i>Einstein</i> 模型	与经典模型的假设相同	量子化的能量 $\varepsilon = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$	所有振子频率相同
<i>Debye</i> 模型	将固体看作连续弹性介质，由 $3N$ 个独立平面波组成	量子化的能量 $\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega$	不同简正振动的频率不同，有色散关系 $\omega = c_i k$ ，横波与纵波的声速 $c_i$ 不同

### 6.3.1 经典模型

$N$  个原子分别在各自平衡位置作微小简谐振动，共有  $3N$  个振动自由度。固体微观总能量为：

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i + E_0 \tag{197}$$

其中  $\varepsilon_i$  为第  $i$  个振动自由度的能量，有经典形式：

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \tag{198}$$

$E_0$  是固体结合能，只与体积有关。根据能量均分定理：

$$\begin{aligned}\bar{E} &= 3NkT + E_0 \\ C_V &= \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3Nk\end{aligned}\quad (199)$$

式 199 也叫做 *Dulong-Petit* 关系。

### 6.3.2 Einstein 的量子理论

辐射场的 *Rayleigh-Jeans* 公式 式 184 不发散是由于能量均分定理在低温下不适用，由此对上述经典系统的假设进行量子化处理，取量子化的振子能量：

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (200)$$

每个振动自由度都看作是一个子系，*Einstein* 模型是一个近独立的定域子系，使用 *Maxwell-Boltzmann* 分布计算子系配分函数：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (201)$$

于是每个振动自由度的平均能量：

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (202)$$

总能量：

$$E = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + E_0 \quad (203)$$

其中固体结合能  $E_0 = 3N\hbar\omega/2$ ，于是固体热容为：

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \quad (204)$$

令  $x \equiv \hbar\omega/kT = \theta_V/T$ ，代入 式 204，有：

$$C_V = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (205)$$

这就是 *Einstein* 固体热容公式。当温度足够高 ( $\hbar\omega/kT \ll 1$ ) 时，该公式退化为经典统计的结果  $C_V = 3Nk$ ；当温度足够低 ( $\hbar\omega/kT \gg 1$ ) 时，固体热容随温度趋于零而趋于零，这也是热力学第三定律（绝对零度不可能达到）。

### 6.3.3 Debye 理论

把固体看作连续的介质，其中可以传播弹性波，弹性波可以分解为不同的简正模，将简正模作为子系使用 *Maxwell-Boltzmann* 分布进行研究，*Einstein* 的量子理论将每个振子的频率都看作相同的，*Debye* 理论则考虑不同简正模的频率不同。与辐射场的电磁波相比，弹性波有两点不同：

1. 电磁波是横波，弹性波是既有横波也有纵波。 $c_t$ ， $c_l$  分别代表横波与纵波的传播速度；

2. 空窖中的辐射场有无穷大多的自由度，而  $N$  个原子的固体振动总自由度为  $3N$ 。所以存在截止频率(**Debye** 频率)  $\omega_D$ 。

首先计算频率为  $\omega$  的简正模的平均能量，与 *Einstein* 的量子理论相同，使用 *Maxwell-Boltzmann* 分布计算子系配分函数：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (206)$$

于是频率为  $\omega$  的振子的平均能量为：

$$\bar{\epsilon}(\omega) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \quad (207)$$

由于每个振子都在不同频率下振动，总能量等于每个频率  $\omega$  下的振子数量乘上该频率下的平均能量再求和，为了计算频率在  $(\omega, \omega + d\omega)$  区间内的振动自由度，我们首先转到波矢空间中，即  $(k, k + dk)$  区间内的波矢个数：

$$D(k) dk = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (208)$$

三维空间中横波有两个偏振方向，纵波只有一个， $c_t$ ， $c_l$  分别代表横波与纵波的传播速度，由色散关系  $\omega = c_t k$ ， $\omega = c_l k$ ，得到：

$$D^*(\omega) d\omega = 2 \times \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c_t^3} \omega^2 d\omega + \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c_l^3} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 d\omega = B \omega^2 d\omega \quad (209)$$

其中

$$B \equiv \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \quad (210)$$

所有原子的振动自由度为  $3N$ ，所以存在一个截止频率  $\omega_D$  使得：

$$\begin{aligned} 3N &= \int_0^{\omega_D} D^*(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} B \omega^2 d\omega = \frac{B}{3} \omega_D^3 \\ &\Rightarrow \omega_D = \left( \frac{9N}{B} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (211)$$

现在我们就可以使用平均能量 式 207 和态密度 式 209 计算固体的总能量了：

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \bar{\epsilon}(\omega) D^*(\omega) d\omega = B \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega + E_0(V) \quad (212)$$

令  $y \equiv \hbar \omega / kT$ ， $x \equiv \hbar \omega_D / kT = \theta_D / T$ ，其中  $\theta_D = \hbar \omega_D / k$  称为 *Debye* 温度，代入上式，注意到  $B = 9N / \omega_D^3$  有：



$$\begin{aligned}
\bar{E} &= B \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^4 \hbar \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy + E_0(V) \\
&= 3NkT \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy + E_0(V) \\
&= 3NkTC(x) + E_0(V)
\end{aligned} \tag{213}$$

其中  $C(x)$  是一个无量纲的函数，称为 *Debye* 函数，同时也是  $T$  的函数，于是热容有：

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 12NkC(x) - \frac{9Nkx}{e^x - 1} \tag{214}$$

考虑两种极限情况：

1. 高温极限 ( $T \gg \theta_D$ ) 此时退化为经典统计
2. 低温极限 ( $T \ll \theta_D$ ) 有 **Debye  $T^3$  定律**，即  $\frac{C_V}{3Nk} \approx \frac{4\pi^4}{5} \frac{T^3}{\theta_D^3} \propto T^3$

在足够低的温度下，起主要贡献的是低频（长波长）简正模，当波长满足  $\lambda \gg a$  ( $a$  为晶格常数) 时可以看作连续弹性介质。

## 6.4 非简并理想气体

理想气体是非定域系统，我们考虑满足非简并条件  $e^\alpha \gg 1$ ，其热力学量可以使用子系配分函数表示如下：

$$\begin{cases}
\bar{N} = e^{-\alpha} Z \\
\bar{E} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\
\bar{Y}_l = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z \\
S = Nk \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) - k \ln N! \\
\mu = -kT \ln \frac{Z}{N}
\end{cases} \tag{215}$$

理想气体分子的能量可以表示为四部分之和，分别是分子的平动、转动、振动和束缚电子运动的能量：

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon^t + \varepsilon^r + \varepsilon^v + \varepsilon^e \tag{216}$$

同样，分子的配分函数也可以表示为四项配分函数相乘：

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda} \\
&= \left( \sum g^t e^{-\beta \varepsilon^t} \right) \left( \sum g^r e^{-\beta \varepsilon^r} \right) \left( \sum g^v e^{-\beta \varepsilon^v} \right) \left( \sum g^e e^{-\beta \varepsilon^e} \right) \\
&= Z^t Z^r Z^v Z^e
\end{aligned} \tag{217}$$

### 6.4.1 单原子分子理想气体

对于单原子分子，能量仅有平动和束缚电子运动能量。首先考虑平动，在宏观体积下假设平动能级满足能级准连续  $\Delta\epsilon^t/kT \ll 1$ ，因此平动配分函数中的求和可以转化为子相空间中对子相体积元的积分，注意到平动能量  $\epsilon^t = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$ ：

$$\begin{aligned} Z^t &= \sum_{\lambda} g_{\lambda}^t e^{-\beta\epsilon_{\lambda}^t} = \int \frac{d\omega^t}{h^3} e^{-\beta\epsilon^t} \\ &= \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \iiint dp_x dp_y dp_z e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT} \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \end{aligned} \quad (218)$$

对于束缚电子运动能量的配分函数，由于束缚电子基态能级  $\epsilon_0^e$  与第一激发能级  $\epsilon_1^e$  之间能量差远大于  $kT$ ，所以束缚电子运动能量的配分函数可以只取基态能级：

$$Z^e = \sum_{\lambda} g_{\lambda}^e e^{-\beta\epsilon_{\lambda}^e} \approx g_0^e e^{-\beta\epsilon_0^e} \quad (219)$$

于是便可计算平动和束缚电子运动的平均能量和热容：

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}^t &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z^t = \frac{3}{2}kT, \quad C_V^t = N \frac{d\bar{\epsilon}^t}{dT} = \frac{3}{2}Nk \\ \bar{\epsilon}^e &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z^e = \epsilon_0^e, \quad C_V^e = N \frac{d\bar{\epsilon}^e}{dT} = 0 \\ \bar{\epsilon} &= \bar{\epsilon}^t + \bar{\epsilon}^e = \frac{3}{2}NkT + \epsilon_0^e, \quad C_V = C_V^t + C_V^e = \frac{3}{2}Nk \end{aligned} \quad (220)$$

同样可以计算其他热力学量，取电子基态能量为能量零点  $\epsilon_0^e = 0$ ：

$$\begin{aligned} p &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z^t \\ &= \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = \frac{NkT}{V} = nkT \\ S &= Nk \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \right) - k \ln N! \\ &= \frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk \left\{ \frac{5}{3} + \ln \left[ g_0^e \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] \right\} \\ \mu &= -kT \ln \frac{Z}{N} = -kT \ln \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2} g_0^e}{nh^3} \right\} \\ &= -kT \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2} g_0^e}{ph^3} \right\} \end{aligned} \quad (221)$$

#### 6.4.2 双原子分子理想气体

只需添加转动和振动部分的配分函数，平动和束缚电子运动的能量与单原子的情况相同。

首先考虑转动部分，由量子力学，双原子分子的转动能力和简并度分别为：

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\lambda}^r &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} \lambda(\lambda+1) \quad (\lambda = 0, 1, 2, \dots) \\ g_{\lambda}^r &= 2\lambda + 1 \quad (\lambda = 0, 1, 2, \dots)\end{aligned}\quad (222)$$

于是可以写出转动配分函数：

$$Z^r = \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda + 1) e^{-\lambda(\lambda+1)\theta_r/T} \quad (223)$$

其中  $\theta_r \equiv \frac{h^2}{2Ik}$ ，称为转动特征温度。现在考虑两种极限情况：

1. 高温极限( $T \gg \theta_r$ )：此时满足经典极限条件，配分函数中对于量子态的求和可以用子相体积的积分代替，有经典表达式：

$$\varepsilon^r = \frac{1}{2I} \left( p_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_{\phi}^2 \right) \quad (224)$$

$$\begin{aligned}Z^r &= \frac{1}{h^2} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_{\theta}^2/2I} dp_{\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_{\phi}^2/2I \sin^2 \theta} dp_{\phi} \\ &= \frac{1}{h^2} 2\pi \left( \frac{2\pi I}{\beta} \right) \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta}\end{aligned}\quad (225)$$

于是平均转动能量：

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}^r &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{\beta} = kT \\ C_V^r &= N \frac{\partial \bar{\varepsilon}^r}{\partial T} = Nk\end{aligned}\quad (226)$$

2. 低温极限( $T \ll \theta_r$ )：保留前两项，有：

$$\begin{aligned}Z^r &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda + 1) e^{-\frac{\lambda(\lambda+1)}{\theta_r}/T} \approx 1 + 3e^{-2\theta_r/T} \\ \ln Z^r &= \ln(1 + 3e^{-2\theta_r/T}) \approx 3e^{-2\theta_r/T}\end{aligned}\quad (227)$$

进而：

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}^r &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^r = 6k\theta_r e^{-2\theta_r/T} \\ C_V &= N \frac{\partial \bar{\varepsilon}^r}{\partial T} = 12Nk \left( \frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\theta_r/T}\end{aligned}\quad (228)$$

下面讨论振动配分函数，同样先给出量子力学形式：

$$\begin{aligned}\varepsilon_n^v &= \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \\ g_n^v &= 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)\end{aligned}\quad (229)$$

振动配分函数为：

$$Z^v = \sum_n e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \quad (230)$$

于是平均振动能量和热容:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}^v &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^v = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega \\ C_V^v &= N \frac{\partial \bar{\varepsilon}^v}{\partial T} = \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (231)$$

其中  $x \equiv \hbar\omega/kT = \theta_v/T$ ,  $\theta_v \equiv \hbar\omega/k$  称为振动特征温度。可以看到表达式与 *Plank* 理论下的辐射场能量相同, 因为二者使用的都是简谐振子的模型。

### 6.4.3 多原子分子理想气体

#TODO 多原子分子理想气体的计算

## 6.5 弱简并理想气体

相较于非简并条件  $e^\alpha \gg 1$ , 弱简并条件为  $e^\alpha > 1$ 。

### 6.5.1 弱简并理想 *Bose* 气体

将分子看作质点, 忽略内部结构, 考虑自旋  $s = 0$  的 *Bose* 子; 注意到宏观体积下有能级连续  $\Delta\varepsilon \ll kT$ , 用相体积分代替简并度求和求其巨配分函数:

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -\sum_\lambda g_\lambda \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon_\lambda}) \\ &= -\int \frac{d\omega}{h^3} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) \end{aligned} \quad (232)$$

其中能量  $\varepsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m = p^2/2m$ , 我们有态密度, 粒子能量区间  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$  内的量子态数量为  $D(\varepsilon) d\varepsilon$ , 有:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) d\varepsilon &= \int \frac{d\omega}{h^3} = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \iiint dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \end{aligned} \quad (233)$$

带回上式中, 我们令  $x \equiv \beta\varepsilon$ , 于是巨配分函数有:

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= -\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - \beta\varepsilon}) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= -\frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - x}) x^{1/2} dx \end{aligned} \quad (234)$$

积分部分可以看作是  $\alpha$  的函数  $F(\alpha) \equiv \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\alpha - x}) x^{1/2} dx$ , 有热力学量:

$$\begin{cases} \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{2\pi V}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} F'(\alpha) = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \\ U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \left(\frac{3}{2}\right) \frac{2\pi V}{h^3} F(\alpha) = \left(-\frac{F(\alpha)}{F'(\alpha)}\right) \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \\ p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = -\frac{2\pi}{h^3} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} F(\alpha) = \left(-\frac{F(\alpha)}{F'(\alpha)}\right) \frac{NkT}{V} = \frac{1}{\beta \lambda_T^3} g_{5/2}(z) \end{cases} \quad (235)$$

其中热波长  $\lambda_T \equiv h/(2\pi mkT)^{1/2}$ , 逸度 (fugacity)  $z \equiv e^{-\alpha}$ 。取一阶小量近似 ( #TODO 过程略) 可以得到:

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT \left(1 - \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}\right) \\ p &= nRT \left(1 - \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}\right) \end{aligned} \quad (236)$$

### 6.5.2 弱简并理想 *Fermi* 气体

计算过程与弱简并理想 *Bose* 气体相同, 直接给出结果:

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT \left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}\right) \\ p &= nRT \left(1 + \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}\right) \end{aligned} \quad (237)$$

### 6.5.3 统计关联

对比上述两个结果, 我们可以看到

$$\frac{U}{\frac{3}{2} NkT} = \frac{pV}{NkT} \approx \left(1 \pm \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}\right) \begin{cases} -, & \text{弱简并理想Bose气体} \\ +, & \text{弱简并理想Fermi气体} \end{cases} \quad (238)$$

#### 统计关联

- 弱简并条件下  $e^\alpha > 1$ , 气体内能与体积也有关系;
- 修正项  $\pm \frac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}$  是粒子的全同性导致的, 全同粒子波函数相互交叠产生统计关联;
- 可以将附加项等效为势能 (与体积和距离有关)
- 弱简并理想 *Bose* 气体统计关联表现为吸引力(-); 弱简并理想 *Fermi* 气体统计关联表现为排斥力(+).

## 6.6 强简并理想气体

上面已经讨论过非简并 ( $e^\alpha \gg 1$ ) 和弱简并 ( $e^\alpha > 1$ ) 的情况, 现在讨论强简并条件 ( $e^\alpha \gtrsim 1$ ) 下的理想气体。

### 6.6.1 强简并理想 *Bose* 气体与 *Bose-Einstein* 凝聚

由 式 235 :

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} g_{3/2}(z) \quad (239)$$

$$g_{3/2}(z) \equiv \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{z^\lambda}{\lambda^{3/2}} = z + \frac{1}{2^{3/2}} z^2 + \frac{1}{3^{3/2}} z^3 + \dots$$

级数  $g_{3/2}(z)$  存在最大值  $g_{3/2}(1) = \gamma(3/2)$ , 给定  $N, V$ , 当温度  $T$  下降时该级数会增加, 必存在一个温度  $T_c$  使得:

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T_c)^{3/2} g_{3/2}(1) \quad (240)$$

即:

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k} \left[ \frac{n}{g_{3/2}(1)} \right]^{2/3} \quad (241)$$

当温度低于  $T_c$  时等式不成立, 这是由于对弱简并理想 *Bose* 气体的计算中从能级求和到相体积元的近似中有  $D(0) = 0$ , 忽略掉了基态能级  $\varepsilon_0 = 0$  的贡献, 当  $T < T_c$  时处于基态的粒子数量无法忽略 (产生凝聚现象)。我们只需要将基态  $\varepsilon = 0$  的这一项作为修正加回来就可以了:

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \sum_{\lambda} g_{\lambda} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) \\ &= - \ln(1 - e^{-\alpha}) - \sum_{\varepsilon_{\lambda} \geq \varepsilon_1} g_{\lambda} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) \\ &= - \ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_{\varepsilon_1}^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon \\ &= - \ln(1 - e^{-\alpha}) - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \varepsilon}) d\varepsilon \\ &= - \ln(1 - z) + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \end{aligned} \quad (242)$$

逸度  $z \equiv e^{-\alpha}$ , 热波长  $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k T}$ , 总粒子数有:

$$\begin{aligned} N &= - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \bar{N}_0 + \bar{N}_{\text{exc}} \\ \bar{N}_0 &= -z \frac{\partial}{\partial z} \ln(1 - z) = \frac{z}{1 - z} \\ \bar{N}_{\text{exc}} &= \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} g_{3/2}(z) \end{aligned} \quad (243)$$

其中  $\bar{N}_0$  和  $\bar{N}_{\text{exc}}$  分别为基态和所有激发态上占据的粒子数。

当  $T \leq T_c$  时, 有:

$$\begin{cases} \frac{N_{\text{exc}}}{N} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \\ \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \end{cases} \quad (244)$$

如右图所示, BEC 的能量、动量、熵和压强均为 0。实际上是从非零动量态转变到零动量态, 是一种动量空间中的“凝聚”; BEC 发生凝聚的相互作用力来源于量子统计效应。

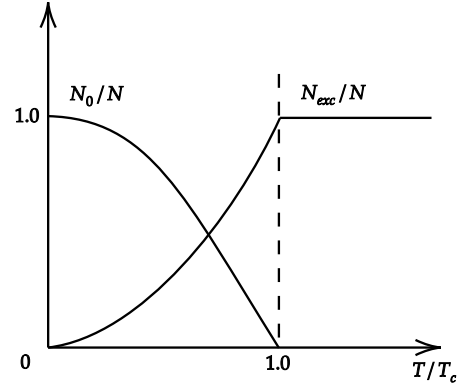


图 5: **Bose-Einstein** 凝聚: 当  $T < T_c$  时会在基态上凝聚宏观量级的粒子

### 6.6.2 强简并理想 **Fermi** 气体(金属中的自由电子气)

强简并理想 **Fermi** 气体满足  $e^\alpha \ll 1$ , 我们来研究金属中的自由电子气体, 这种电子气满足: 自旋  $s = 1/2$ , 无外磁场时两个取向的能量相等, 所以计算态密度  $D(\varepsilon)$  时记得乘上因子 2。计算巨配分函数

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_{\lambda} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) = \int \frac{d\omega}{h^2} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) \\ &= \int_0^{\infty} D(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) d\varepsilon \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_{\lambda}}) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \end{aligned} \quad (245)$$

热力学量使用 **Fermi** 分布函数  $f_{\lambda} = \bar{a}_{\lambda}/g_{\lambda} = \sum_{\lambda} 1/(e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}} + 1)$  来表示:

$$\begin{aligned} N &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \sum_{\lambda} \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}} + 1} = \sum_{\lambda} f_{\lambda} = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \\ U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \sum_{\lambda} \frac{\varepsilon_{\lambda}}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{\lambda}} + 1} = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} f_{\lambda} = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned} \quad (246)$$

我们重点考虑  $T = 0K$  时电子气的性质, 令  $\mu(0)$  为  $T = 0K$  时电子气的化学势能, 有:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu(0) \\ 0, & \varepsilon > \mu(0) \end{cases} \quad (247)$$

即  $\mu(0)$  是  $T = 0K$  时电子可占据的最大能级, 我们把  $\mu(0)$  叫做 **Fermi 能级**, 记作  $\varepsilon_F = \mu_0$ 。通过重整化可以确定 **Fermi 能级**:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} 2 \times \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \end{aligned} \quad (248)$$

进而得到:

$$\frac{8\pi V}{3} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} = N \quad (249)$$

另外定义费米动量  $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ , 于是得到:

$$\begin{aligned} \varepsilon_F &= \frac{h^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \\ p_F &= \hbar (3\pi^2 n)^{1/3} \end{aligned} \quad (250)$$

有  $T = 0K$  时电子气体的内能:

$$U(0) = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (251)$$

对于非相对论性粒子, 压强满足:

$$p(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F \quad (252)$$

$T > 0K$  时 #TODO

## 第七章 统计系综理论

### 7.1 系综 几率密度和刘维尔定理

#### 7.1.1 系综和几率密度

一个自由度为  $s$  的力学系统, 其微观状态可以使用  $2s$  个变量 ( $s$  个广义坐标和  $s$  个广义动量) 来描述:

$$q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s \quad (253)$$

在经典力学中, 系统的一个微观状态由相空间中的一个点来表示, 遵从正则方程; 在量子力学中, 系统的一个微观态就是一个量子态, 遵从 *Schrödinger* 方程。

接下来我们引入系综的概念。在统计力学中, 我们认为对系统宏观量的一次测量所需的时间尺度远大于微观状态发生变化的时间尺度, 因此对宏观量的测量结果实际上是测量过程中所测得的所有微观状态的平均值。

假设我们把系统复制无数份, 这些系统彼此独立并处于相同的宏观条件下, 每个系统均处于某一个可能的微观态。这些系统的集合就叫做统计系综。把系综中处于某个微观态的数目占系综中系统总数的比值, 叫做统计系综分布, 即可能的微观态的概率分布  $\rho$ , 我们令:

$$\rho(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s = \rho(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) d\Omega \quad (254)$$

代表  $t$  时刻系统的微观态处于  $d\Omega$  内的几率。我们把  $\rho$  称作系统微观态的几率密度, 它满足归一化条件:

$$\begin{aligned} \int \rho(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) d\Omega &= 1 \\ \sum_i \rho_i &= 1 \end{aligned} \quad (255)$$



我们观测到的宏观量  $A(q, p; t)$  就是观测过程中微观态的平均值:

$$\begin{aligned}\bar{A}(t) &= \int \rho(q, p; t) A(q, p; t) d\Omega \\ \langle A \rangle &= \sum_i \rho_i \langle \Psi^i(t) | \hat{A} | \Psi^i(t) \rangle\end{aligned}\quad (256)$$

下面分别讨论微正则系综  $(N, V, E)$ , 正则系综  $(N, V, T)$  和巨正则系综  $(\mu, V, T)$ 。

### 7.1.2 刘维尔定理

#TODO 刘维尔定理

## 7.2 微正则系综

微正则系综是由大量相同的孤立系统组成的系综。孤立系满足质量守恒 ( $N$  不变), 体积不变 ( $V$  不变) 和能量守恒 ( $E$  不变)。

### 7.2.1 经典微正则系综

经典力学下, 微正则系综的几率密度表示为:

$$\rho(q, p) = \begin{cases} C, & E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E; \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}\quad (257)$$

常数  $C$  由归一化条件确定:

$$\begin{aligned}\lim_{\Delta E \rightarrow 0} C \int_{\Delta E} d\Omega &= 1 \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\Omega}\end{aligned}\quad (258)$$

其中  $\Omega$  为能量区间  $(E, E + \Delta E)$  内的所有可能的微观状态数, 有:

$$\Omega = \frac{1}{h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Omega\quad (259)$$

其中  $N$  为系统的粒子数目,  $r$  为系统的维数。

另外对于全同粒子, 还需要考虑全同粒子不可分辨, 当满足非简并条件时:

$$\Omega = \frac{\Omega_{\text{cl}}}{N!} = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Omega\quad (260)$$

如果系统由多种不同粒子组成, 第  $i$  种粒子的自由度为  $r_i$ , 粒子数为  $N_i$ , 那么有:

$$\Omega = \prod_i \frac{\Omega_{\text{cl}, i}}{N_i!} = \frac{1}{\prod_i N_i! h^{N_i r_i}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Omega\quad (261)$$

### 7.2.2 量子微正则系综

与上述内容相似, 改写至量子力学体系下, 首先是几率密度:

$$\rho_s = \begin{cases} C, & E \leq E_s \leq E + \Delta E; \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (262)$$

同样由归一化条件确定常数  $C$ :

$$\begin{aligned} \sum_s' \rho_s &= C \left( \sum_s' 1 \right) = 1 \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \end{aligned} \quad (263)$$

其中  $\sum_s'$  表示在  $V, N$  一定的条件下对能量区间  $(E, E + \Delta E)$  内的一切量子态求和, 有该区间内的微观状态数:

$$\Omega(N, V, E) = \left( \sum_s' 1 \right) \quad (264)$$

### 7.2.3 微正则系综计算热力学量

推导过程省略, 直接给出结果:

$$\left\{ \begin{aligned} S &= k \ln \Omega(N, V, E) \\ \left( \frac{\partial}{\partial N} \right)_{V, E} \ln \Omega &= \alpha = -\frac{\mu}{kT} \\ \left( \frac{\partial}{\partial V} \right)_{N, E} \ln \Omega &= \gamma = \frac{p}{kT} \\ \left( \frac{\partial}{\partial E} \right)_{N, V} \ln \Omega &= \beta = \frac{1}{kT} \end{aligned} \right. \quad (265)$$

### 7.2.4 $\Omega$ 的计算

考虑三维空间中 ( $r = 3$ ) 由  $N$  个单原子分子理想气体组成的孤立系统。考虑能量区间  $(E, E + \Delta E)$ , 系统的能量满足:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad (266)$$

假设满足经典极限条件 (能级准连续), 有:

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d\Omega \quad (267)$$

我们先考虑能量小于  $E$  的微观状态数:

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H \leq E} d\Omega \\ \Rightarrow \Omega(E) &= \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E \end{aligned} \quad (268)$$

现在只需要计算出  $\Sigma(E)$  即可得到  $\Omega(E)$ :

$$\begin{aligned}
\Sigma(E) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H \leq E} d\Omega \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \int_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} dp_1 \cdots dp_{3N} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} dp_1 \cdots dp_{3N} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \int_{\sum_i x_i^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N}
\end{aligned} \tag{269}$$

最后一步做了无量纲化处理  $p_i = x_i \sqrt{2mE}$ , 我们令:

$$K \equiv \int_{\sum_i x_i^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N} \tag{270}$$

这个积分几何上表示  $3N$  维空间上的单位球体积,  $K$  是一个无量纲的常数, 于是:

$$\Sigma(N, V, E) = K \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \tag{271}$$

$K$  可以通过对整个相空间进行积分来确定, 这里直接给出表达式:

$$K = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \tag{272}$$

于是有:

$$\begin{aligned}
\Sigma(N, V, E) &= \frac{V^N}{N!h^{3N/2}(3N/2)!} (2\pi mE)^{3N/2}, \\
\Sigma'(N, V, E) &= \frac{V^N}{N!h^{3N/2}(3N/2)!} (2\pi mE)^{3N/2} \cdot \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{E}, \\
\Omega(N, V, E) &= \frac{V^N}{N!h^{3N/2}(3N/2)!} (2\pi mE)^{3N/2} \cdot \frac{3N}{2} \cdot \frac{\Delta E}{E}
\end{aligned} \tag{273}$$

使用 *Stirling* 公式得:

$$S = k \ln \Omega(N, V, E) = Nk \ln \frac{V}{N} + Nk \ln \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} Nk \tag{274}$$

由基本微分方程:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \tag{275}$$

可以计算其他热力学量:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \Rightarrow E = \frac{3}{2}NkT \\ \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} \Rightarrow pV = NkT \\ \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \Rightarrow \mu = kT \left\{ \ln \frac{N}{V} + \ln \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right\} \end{cases} \quad (276)$$

可以更换变量写出  $S(N, V, T)$ :

$$S(N, V, T) = \frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk \left\{ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right\} \quad (277)$$

注意到使用微正则系综求得的热力学量与使用 *Maxwell-Boltzmann* 分布得到的 式 221 中一致 (取电子束缚能级的基态简并度  $g_0^e = 1$ )。

## 7.3 正则系综

正则系综是由大量相同的与大热源接触并达到平衡态的系统组成的系综。与大热源接触并达到平衡态的系统满足质量守恒 ( $N$  不变), 体积不变 ( $V$  不变) 和温度守恒 ( $T$  不变)。

### 7.3.1 从微正则系综导出正则系综

我们将系统和大热源看作同一个系统, 注意到这个复合系统是一个孤立系, 因此我们可以复用微正则系综的结论。孤立系的总能量是一个定值:

$$E = E_1 + E_2 \quad (278)$$

我们令系统处于能量为  $E_1$  的某一特定量子态  $s$  的几率为  $\rho_{1s}(E_1)$ , 下面我们使用微正则系综求出  $\rho_{1s}(E_1)$ 。

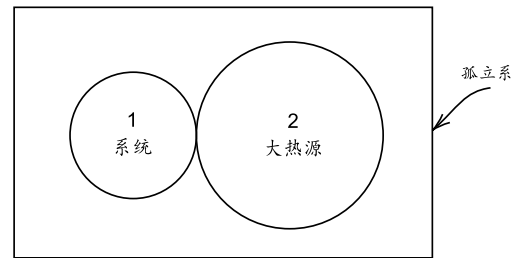


图 6: 将系统与大热源看作一个孤立系

#TODO 推导过程省略。可以几率密度:

$$\rho_{1s}(E_1) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_1} \quad (279)$$

其中  $\beta$  由大热源决定, 与系统的性质无关  $\beta = \beta(T) = 1/kT$ ; 省略下标 1, 用下标  $s$  表示系统处于量子态  $s$ :

$$\rho_s(E_s) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_s} \quad (280)$$

其中配分函数  $Z_N$  由归一化条件确定:

$$Z_N = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad (281)$$

#TODO 实际上也可以从微正则系综出发, 将系统看作子系, 采用最可几分布法导出正则系综。

同样有方便计算的经典极限形式：

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E} d\Omega \quad (282)$$

### 7.3.2 正则系综计算热力学量

宏观内能  $\bar{E}$  是微观能量  $E_s$  的统计平均：

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_s E_s \rho_s = \frac{1}{Z_N} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} \\ &= \frac{1}{Z_N} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s e^{-\beta E_s} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \end{aligned} \quad (283)$$

外界作用力与微观能量有关系式： $Y_l = \partial E_s / \partial y_l$ ，于是：

$$\bar{Y}_l = \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y_l} \rho_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln Z_N \quad (284)$$

熵：

$$S = k \left( \ln Z_N - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) \quad (285)$$

通过内能、物态方程和熵，其他热力学函数也一并确定。

### 7.3.3 正则系综的能量涨落

系统与大热源平衡后，在宏观上没有能量交换，但是有微观上的能量交换，我们称之为能量涨落。用  $\overline{(E - \bar{E})^2}$  代表绝对涨落（方差）， $\sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2} / \bar{E}}$  或  $\overline{(E - \bar{E})^2} / \bar{E}^2$  代表相对涨落。数学上有：

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (286)$$

有：

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \sum_s E_s^2 \rho_s = \frac{1}{Z_N} \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z_N \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( Z_N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) = \bar{E}^2 - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (287)$$

于是有：

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 C_V \quad (288)$$

相对涨落：

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = kT^2 \frac{C_V}{\bar{E}^2} \propto \frac{1}{N} \quad (289)$$

宏观系统的相对涨落很小，此时正则系综和微正则系综求得的系统平衡性质结果相同。

### 7.3.4 正则系综求解单原子分子理想气体

考虑满足经典极限条件的单原子分子理想气体，忽略分子内部的自由度（即忽略束缚电子能量  $E^e$ ），写出配分函数：

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta H} d\Omega \quad (290)$$

其中：

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_i \varepsilon_i \\ d\Omega &= \prod_{i=1}^N d\omega_i \\ d\omega_i &= dx_i dy_i dz_i dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \end{aligned} \quad (291)$$

于是有：

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i} \prod_{i=1}^N d\omega_i \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \varepsilon_i} d\omega_i \right\} \\ &= \frac{Z^N}{N!} \end{aligned} \quad (292)$$

其中  $Z$  为子系配分函数，式 218 已经给出了单原子分子理想气体的子系配分函数：

$$Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \varepsilon} d\omega = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (293)$$

系统配分函数  $Z_N$  是子系配分函数的  $N$  次方乘以  $1/N!$ ，这个因子反映了全同粒子的不可分辨性。下面计算热力学量：

$$\ln Z_N = N \ln Z - \ln N! \quad (294)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} NkT \\ p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{NkT}{V} \\ S &= Nk \left( \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) - k \ln N! \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left\{ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right\} \\ F &= -kT \ln Z_N = -NkT \ln Z + kT \ln N! \end{aligned} \quad (295)$$

## 7.4 巨正则系综

巨正则系综是由大量相同的与大热源及大粒子源接触并达到平衡态的系统组成的系综。与大热源和大粒子源接触并达到平衡的系统满足化学势守恒 ( $\mu$  不变), 体积不变 ( $V$  不变) 和温度守恒 ( $T$  不变)。

#### 7.4.1 从微正则系综导出巨正则系综

与从微正则系综导出正则系统的过程相同, 孤立系满足:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned} \quad (296)$$

孤立系的总能量和总粒子数都是不变的, 省略推导过程, 直接给出几率密度:

$$\rho_s = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s} \quad (297)$$

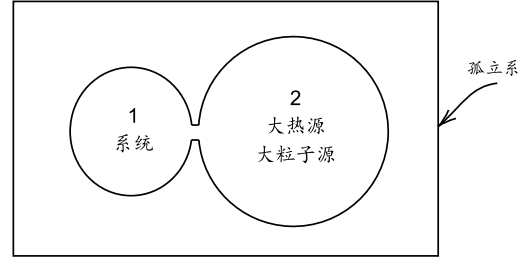


图 7: 将系统与大粒子源大热源看作一个孤立系

同样由归一化条件确定巨配分函数:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \left( \sum_s e^{-\beta E_s} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N \quad (298)$$

其中  $Z_N = \sum_s e^{-\beta E_s}$  是粒子数为  $N$  的正则系综配分函数, 所以可以把巨正则系综理解为包含许多不同粒子数的正则系综的集合, 不同粒子数  $N$  受到因子  $e^{-\alpha N}$  和  $Z_N$  的影响, 对  $\Xi$  的贡献不同。

我们同样可以给出巨正则分布的经典极限形式:

$$\begin{aligned} \rho_N d\Omega &= \frac{1}{N! h^{Nr}} \frac{e^{-\alpha N - \beta E_s}}{\Xi} d\Omega_N \\ \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E} d\Omega_N \end{aligned} \quad (299)$$

#### 7.4.2 巨正则系综计算热力学量

不难得到:

$$\begin{aligned}
 \bar{N} &= \sum_N \sum_s N \rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s N e^{-\alpha N - \beta E_s} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\
 \bar{E} &= \sum_N \sum_s E_s \rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s E_s e^{-\alpha N - \beta E_s} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \\
 \bar{Y}_l &= \sum_N \sum_s \left( \frac{\partial E_s}{\partial y_l} \right) \rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y_l} e^{-\alpha N - \beta E_s} \\
 &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y_l} \ln \Xi \\
 S &= k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\
 F &= E - TS = -kT \ln \Xi + kT \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \\
 \Psi &= F - G = F - \bar{N} \mu = -kT \ln \Xi
 \end{aligned} \tag{300}$$

### 7.4.3 巨正则系综的粒子数涨落与能量涨落

与大粒子源大热源的接触中，系统会产生微观上的粒子数涨落和能量涨落，其中能量涨落计算结果与正则系综能量涨落相同：

$$\begin{aligned}
 \overline{(\Delta E)^2} &= kT^2 C_V \\
 \frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2} &= kT^2 \frac{C_V}{\bar{E}^2} \propto \frac{1}{N}
 \end{aligned} \tag{301}$$

下面计算粒子数涨落：

$$\begin{aligned}
 \overline{(N - \bar{N})^2} &= \bar{N}^2 - \overline{N^2} \\
 \overline{N^2} &= \sum_N \sum_s N^2 \rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \sum_N \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} \right) \\
 &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \Xi = \bar{N}^2 - \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}
 \end{aligned} \tag{302}$$

进而得到粒子数涨落：

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = - \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} \tag{303}$$

有：



$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{G}{N} = \frac{G(T, p(T, V, N), N)}{N} \\
\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\beta, V} &= \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \mu}{\partial G} \right)_N \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T, V} \\
&\quad + \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \mu}{\partial G} \right)_N \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} \\
&\quad - \frac{1}{N^2} G \\
&= \frac{V}{N^2 \kappa_T}
\end{aligned} \tag{304}$$

进而有粒子数涨落和相对粒子数涨落:

$$\begin{aligned}
\overline{(\Delta N)^2} &= kT \frac{\bar{N}^2}{V} \kappa_T \\
\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}^2} &= \frac{kT}{V} \kappa_T
\end{aligned} \tag{305}$$

#### 7.4.4 巨正则系综求解单原子分子理想气体

考虑满足经典极限条件的单原子分子理想气体, 忽略分子内部的自由度 (即忽略束缚电子能量  $E^e$ ), 写出配分函数:

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N \\
Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E_N} d\Omega_N = \frac{Z^N}{N!} \\
Z &= \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2}
\end{aligned} \tag{306}$$

代入, 得:

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(e^{-\alpha} Z)^N}{N!} = \exp(e^{-\alpha} Z) \\
\ln \Xi &= e^{-\alpha} Z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} e^{-\alpha}
\end{aligned} \tag{307}$$

于是热力学量:

$$\begin{aligned}
 \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = e^{-\alpha} Z \Rightarrow \mu - kT\alpha = kT \ln \left[ \frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \right] \\
 \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} \bar{N} kT \\
 p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{\bar{N} kT}{V} = nkT \\
 S &= k \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) \\
 &= \frac{3}{2} \bar{N} k \ln T + \bar{N} k \ln \frac{V}{\bar{N}} + \frac{3}{2} \bar{N} k \left\{ \frac{5}{3} + \ln \left[ \frac{2\pi mk}{h^2} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{308}$$

#### 7.4.5 巨正则系综求解固体表面吸附率

下面设一个固体的表面有  $N_0$  个吸附中心，每个吸附中心最多吸附一个气体分子，被吸附的分子相比于自由态分子有能量  $-\varepsilon_0$ 。定义吸附率：

$$\theta \equiv \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{\text{被吸附分子平均数}}{\text{吸附中心总数}} \tag{309}$$

设外部气体为处于室温的单原子分子理想气体，求当被吸附分子与外部气体达到平衡时的吸附率  $\theta$ 。

使用巨正则系综，将被吸附的分子看作系统，外部气体看作大热源大粒子源，当达到热力学平衡时，被吸附的分子与外部气体有相同的  $(T, \mu)$ 。当有  $N$  个分子被吸附时，系统有能量：

$$E_{Ns} = -N\varepsilon_0 \tag{310}$$

被吸附分子的巨配分函数：

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}} = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)N} \tag{311}$$

对于同一个吸附分子数  $N$ ，系统的能量都是  $-N\varepsilon_0$ ，该能量对应的微观态数目为：

$$C_{N_0}^N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \tag{312}$$

于是巨配分函数有：

$$\begin{aligned}
 \Xi &= \sum_{N=0}^{N_0} \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} [e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)}]^N = [1 + e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)}]^{N_0} \\
 \ln \Xi &= N_0 \ln [1 + e^{\beta(\mu + \varepsilon_0)}]
 \end{aligned} \tag{313}$$

于是被吸附分子的平均数为：

$$\begin{aligned}
 \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \\
 &= \frac{N_0}{1 + e^{-\beta(\mu + \varepsilon_0)}}
 \end{aligned} \tag{314}$$

吸附率为：

$$\theta \equiv \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mu + \varepsilon_0)}} \quad (315)$$

化学势由 式 308 确定：

$$\mu = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{nh^3} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} kT}{ph^3} \quad (316)$$

其中有理想气体物态方程  $p = nkT$ ：

$$\theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = p / \left[ p + \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} e^{-\varepsilon_0/kT} \right] \quad (317)$$

#### 7.4.6 由巨正则系综推导 **Fermi** 分布和 **Bose** 分布

巨正则分布有几率密度：

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}} \quad (318)$$

代表系统处于总粒子数为  $N$ ，总能量为  $E_{Ns}$  的量子态  $s$  的几率，有巨配分函数：

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}} \quad (319)$$

这里的求和  $\sum_s$  代表系统处于总量子数为  $N$  的情况下，对所有可能的量子态  $s$  求和。我们要将  $N, E_N$  通过子系统能级的分布  $\{a_\lambda\}$  表达，进一步将  $\sum_s$  拆分为给定  $N, E_N$  的情况下，对所有可能的量子态的求和：

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum'_s e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum'_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) e^{-\alpha \sum_\lambda a_\lambda - \beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda} \end{aligned} \quad (320)$$

其中有：

$$\begin{aligned} N &= \sum_\lambda a_\lambda \\ E_N &= \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda \end{aligned} \quad (321)$$

巨正则系综的粒子数和能量均可变，现在我们可以直接对所有  $N$  和  $E_N$  对应的分布求和：

$$\Xi = \sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) e^{-\alpha \sum_\lambda a_\lambda - \beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda} \quad (322)$$

注意到有：

$$W(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda W_\lambda$$

$$W_\lambda = \begin{cases} \frac{g_\lambda!}{a_\lambda!(g_\lambda - a_\lambda)!}, & \text{Fermi} \\ \frac{(g_\lambda + a_\lambda - 1)!}{a_\lambda!(g_\lambda - 1)!}, & \text{Bose} \end{cases} \quad (323)$$

于是巨配分函数：

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{\{a_\lambda\}} \prod_\lambda [W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda}] \\ &= \left[ \sum_{a_1} W_1 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_1) a_1} \right] \times \left[ \sum_{a_2} W_2 e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_2) a_2} \right] \\ &\quad \times \dots \times \left[ \sum_{a_\lambda} W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda} \right] \times \dots \\ &= \prod_\lambda \left[ \sum_{a_\lambda} W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda} \right] \\ &= \prod_\lambda \Xi_\lambda \end{aligned} \quad (324)$$

其中有：

$$\Xi_\lambda = \sum_{a_\lambda} W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda} \quad (325)$$

#TODO 计算过程略，可以得到：

$$\begin{aligned} \Xi &= \prod_\lambda \Xi_\lambda = \prod_\lambda (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda})^{\pm g_\lambda} \\ \ln \Xi &= \pm \sum_\lambda g_\lambda \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda}). \quad \begin{cases} + \text{ Fermi} \\ - \text{ Bose} \end{cases} \end{aligned} \quad (326)$$

另外可以计算巨正则系综平均  $\bar{a}_\lambda$ ：

$$\begin{aligned} \bar{a}_k &= \sum_N \sum_s a_k \rho_{Ns} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_{E_s} \sum_{\{a_\lambda\}} a_k W(\{a_\lambda\}) e^{-\sum_\lambda (\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda} \end{aligned} \quad (327)$$

其中蓝色部分代表分布  $\{a_\lambda\}$  出现的几率。有：

$$\begin{aligned} \bar{a}_k &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{a_\lambda\}} a_k \prod_\lambda [W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_\lambda) a_\lambda}] \\ &= \frac{1}{\Xi_k} \left[ -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{a_k} W_k e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) a_k} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \Xi_k \end{aligned} \quad (328)$$

于是：

$$\begin{aligned}\ln \Xi_{\lambda} &= \pm g_{\lambda} \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_{\lambda}}) \\ \bar{a}_{\lambda} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi_{\lambda} = \frac{g_{\lambda}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_{\lambda}} \pm 1}\end{aligned}\tag{329}$$