

# 平衡统计物理学基础

马中水 整理编

北京大学物理学院

二零一三年三月

# 《平衡态统计物理学》课程计划和教学进度安排

课程设想：

本课程是物理专业本科生的主干基础课，是普通物理热学部分的后续课程，侧重讲述平衡态统计物理的基本概念、方法和典型的应用。

进度安排：

第一周至第四周简要复习热力学的基本定律、相变热力学、多元系的热力学等。并渐进地引述平衡态统计物理的基本概念、方法和与热力学处理问题的不同处。

第五周至第八周开始介绍统计系综理论（微正则系综、正则系综、巨正则系综）。主要讲授平衡态统计物理的基本概念和平衡态统计物理的基本方法，并讲授理想量子气体（理想玻色气体、玻色—爱因斯坦凝聚、光子气体、声子气体、理想费米气体）。

第九周至第十五周继续完成理想量子气体的讲授，将讲授经典流体的热力学性质（经典理想气体及其热容量、混合理想气体及其化学反应、非理想气体等）。

第十六周和第十七周介绍经典自旋模型的相变（临界现象概述、易兴模型的平均场近似、临界点附近的涨落与关联）等。

第十八周和第十九周为复习和考试（以学校安排为准）。

# 1 前言

统计物理学是物理学的一个重要分支。它不仅是研究多体体系不可缺少的理论基础，而且是所有物理学工作者所必需掌握的理论知识体系重要组成部分。其基本思路是以构成系统微观子系统的行为为基础，通过统计规律推断出由多个子系统构成的大系统的宏观性质。她在化学、生物、材料、信息、天文、乃至经济、社会等领域都有着极其重要的应用，被视为解决许多当代科学技术前沿问题的基础。就物理学内部而言，只有结合量子力学和统计物理学才能理解多粒子系统物理现象的本质，特别是为从理论上分析新物质态出现的可能性提供了理论基础。典型的例子如预言超冷原子气中的玻色-爱因斯坦凝聚和对超导电性的理论解释。统计物理学的研究方法不同于力学和量子力学等学科，有着自身独特的特点。其处理问题的方法和思考方式可为理论工作者提供新思路、启发新灵感。学科自身的魅力还体现在理论框架中数学和物理概念间的紧密结合和极致发挥，特别是朴实且有效地理解相关物理现象。

统计物理学由平衡态和非平衡以及涨落等理论部分构成。基于组成系统微观子系统的特征，又分为经典和量子统计物理学。本课程集中讲授其平衡态的性质。平衡态统计又是理解非平衡统计的前提和基础。在平衡统计物理学中，结合系统微观子系统（经典或量子）的力学模型和等概率原理假定可以解析地分析系统的宏观特性。宏观物质系统的力学模型特点及动力学通常是与所研究的系统有关。统计物理学还没有发展出普遍接受的条理化公理集，而是基于等概率原理假定和相应的统计方法，这些不能从其它微观动力学理论直接导出。

热力学和统计物理学的任务是：研究热运动的规律以及热运动对物质宏观性质的影响。

本课程的目的是：通过学习了解和掌握平衡态统计物理的基本方法和理论。

热力学是热运动的宏观理论。它是通过实验给出的规律由少数几个态变量的关系对系统的热性质进行描述。

由物质构成的宏观系统总是由大量微观粒子所组成。系统的宏观性质是物质构成中微观粒子对应大量微观运动的集体表现。

从热力学理论得到的结论与物质的具体结构（微观结构）无关。根据热力学理论不可能导出物质的具体物性，而且不可能解释宏观性质的涨落。

统计物理学是描述热运动规律的微观理论。对应的宏观物理量是微观量的统计平均值。

热力学是一个宏观理论，它对物质的微观性质无关。热力学理论的大部分内容是在精确的微观图像发展起来之前建立的。热力学首要关心的是从宏观到微观尺度（或反过来）的能量流动，或在一种微观自由度与另一种自由度间的能量流动。

平衡态统计物理学首要关心的是微观层面上能量和熵之间的“存储”和平衡。它所询问的是能量在物体的很多内自由度中如何分布的问题。它涉及到详细的微观理论，采用概率性质来推演出宏观可观测特性。

热力学和统计物理学的观念和发展出的方法不仅在物理学对物质的热现象规律及其重要，而且在生物，地质，化学，天文，机械，计算机科学/人工智能/信息技术，财经，哲学等领域有着非常广泛的应用，其中，物理上对概率，熵，平衡态，涨落，不可逆性和混沌等方面的定量地理解能够为上述跨学科的研究做观念上的准备。

因而，无论你以后是否依旧从事物理方面的工作，对热力学和统计物理学中心思想的掌握将为你今后从事其它行业的工作储备正能量。

~

粒子动力学和粒子之间的相互作用可以通过牛顿定律在经典的层面上给予理解。

在引入爱因斯坦相对论理论后，粒子的动力学做了相应的相对论修正。

在量子效应发现之后才完全对其做了重新的描述。

在十八世纪的中期，蒸汽机盛行，物理学建立热和机械功之间的联系，这些努力导致了热力学的基本定律。

与力学定律所不同的是，热力学理论有很大的适用性。今天我们知道，它可以用来描述经典气体和液体，量子体系（如超导和核物质），甚至黑洞和早期宇宙的基本粒子行为等领域。

由此可见，热力学是现代物理的最基本的部分之一。

考虑经典系统（气体或液体）

当系统处于平衡时，它们可以通过态变量（温度 $T$ ，压强 $P$ ，和总体积 $V$ ）来确定（事实上是标定其状态）。在系统处于平衡时，这些态变量并非可以随便取值，而是通过状态方程相互联系和制约。

物理体系的状态方程通常可表示成

$$P = P(T, V)。$$

它反映了只有两个态变量可以独立，第三个变量由状态方程的制约关系给出。状态方程并不能从热力学自身求得，它是通过对实验的总结所得到。

然而，采用统计力学的理论方法，在知道系统中原子或分子间的基本相互作用，以及它们的统计属性（玻色或费米）后，原则上可以求得相应的状态方程。

无相互作用的 $N$ 个粒子构成理想气体的状态方程可以写成

$$P = \frac{Nk_B T}{V},$$

其中 $k_B = 1.381 \times 10^{-23} JK^{-1}$ 。气体一摩尔(mole)粒子数为 $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ 。

考虑粒子的几何尺度以及近似的相互作用效应后，状态方程可以写成

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2},$$

这就是范德瓦尔斯方程，其中， $a$  是给出分子间吸引力引起的修正， $b$  给出分子间排斥力（分子的大小）给出的修正。这一方程，对理解从气体到液体的相变有着重要的作用。

在统计物理中，我们在考虑两体相互作用后，将得到一个普遍的表达式

$$P = k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n B_n(T),$$

其中  $\rho = N/V$ ， $B_n$  ( $B_1 = 1$ ) 是维里系数。原则上我们可以计算出所有的  $B_n$ ，但事实上只有少数部分可以求出来。与上面热力学的结果比较可见：范德瓦尔斯方程事实上就是对前面几个维里系数的展开结果。

对于实际的气-液系统，有相图来描述。相图可通过状态方程得到。当投影到  $PT$  和  $PV$  平面时，可以给出几条交汇的曲线。例如， $PT$  图中的汽化、液化、和凝固等曲线，它们把平面分隔成固相、液相、和气相三个区。三线交汇点是三相平衡点，气液固三相同存。从某一区跨过曲线进入其它区表示随着压强或温度的变化物资系统发生相的改变。

当然，并非所有的系统都是由  $PVT$  三个参量来描述的。其它的热力学系统，如磁和超导来讲，它们需要其它的态变量来刻画。在平衡态时，这些态变量也是通过状态方程联系起来。当今这些系统比起气体和液体中的物理更为人们所关注，对它们的研究更为重要和有趣。但是值得强调的是它们所表现的热力学普遍关系与气体或液体非常相似。这使得我们对热力学和统计物理的学习变得非常重要。

尽管我们用理想气体来演示热力学和统计物理的方法和思维方式，但是它依然有一些实际的应用。它可以较精确地描述一些稀薄气体或量子力学系统，比如，粒子的费米气体（金属中的自由电子）和玻色气体（超冷原子）。还可以应用于量子激发的统计物理分析，如，光子（黑体辐射）和固体中的声子。

## 2 热力学基本规律和原理

### 2.1 热力学基本概念的回顾

热力学系统— 宏观的系统。通常是由大量微观粒子所组成。一个由许多子元（如原子，分子等）构成（宏观）大系统。

外界— 与系统发生相互作用的其它物体。这里所指的相互作用可以是能量的交换或物质的交换等。

孤立系— 与其它物体没有任何相互作用的系统（对应的是没有外界的系统）。

闭系— 与外界只有能量交换，而没有物质交换的系统。

开系— 与外界既有能量的交换，还有物质交换的系统。

构造孤立系统的可能性：与外界无相互作用的系统。

热力学平衡态— 在无外界的影响下，若系统的各个部分的宏观性质在长时间内不发生变化，我们称该系统处在平衡态。（问题：什么是热力学平衡态？）

对孤立系统来讲，无论其初始状态多么复杂，经过足够长时间，在某时间之后，热力学变量达到稳定值，没有进一步的变化，从而达到热力学平衡态。

注意：处于势阱底的粒子。平衡态热力学系统中比这个有更多的作用，假象在平衡态的液体中丢进一轻粒子，总是随机运动的状态，但热力学量是稳定的。

注意：系统的孤立非常重要。对于与电池连接被暴露在空气的电阻器，稳定的电流流过它。如果我们仅仅只关注电阻器，它处在稳态。然而，它不是孤立的也不是处在平衡态。在把电阻器和电池一起看成一个系统，显然这个系统不是稳态。

注意：定义平衡态的时间尺度。对“足够长时间”是多长，没有一个统一的答案。通常，在观测系统的时间尺度所发生的变化极慢，这样就可看成是在平衡态。室温下氢气和氧气的混合很难发生反应，可以以混合长时间的存在。即使在慢的实验时间尺度，我们可以假设它们是两种可区分的组分和处在平衡态。

弛豫时间：系统由其初始状态达到平衡态所经历的时间。弛豫时间的长短是由趋向平衡过程的性质来确定。

热动平衡：热力学的平衡态是一种动的平衡。这是因为组成系统的大量微观粒子仍然处在不断的运动之中，只是微观粒子运动的统计平均效果不变。

热力学变量：描述系统整体性质的变量（如系统的体积，能量，压强等）。

注意：气体中某特殊原子的轨道并不是热力学变量。

注意：其中一些变量对单粒子也是有的（如能量）但是，我们这里这里所说的热力学变量并不与小客体所用的词一致。

热力学状态：热力学变量的集合定义出系统的热力学状态。这个集合只几个热力学变量就可以完整地描述实际上由许多粒子组成的系统。

热力学：只从这些热力学变量来关注系统，并限制在这些变量如何变化。

具体的热力学系统平衡状态可以用一些宏观变量的数值来描述。

通常，这些变量包括：几何参量（长度、面积、体积、形变等），力学参量（力、压强、胁强等），电磁参量（电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等），化学参量（各个组元的浓度、各个相的物质摩尔数、化学势等）。**它们统称为热力学系统的状态变量。**

均匀系统的热力学量可以分为两类：想象把处于平衡态的系统分成左右两部分，左一半的体积只是总体积的一半，但是左边的压强是与总系统的压强相等的。这样就有两种可能性，要么热力学量与系统的尺度呈现线性比例，要么与系统的尺度无关。换言之，两个处于热平衡由相同材料做成的系统，其体积分别为 $V_1$ 和 $V_2$ ，状态参量 $X$ 要么遵从

$$\frac{X_1}{V_1} = \frac{X_2}{V_2}$$

要么

$$X_1 = X_2$$

前一种情形称为广延量，而后一种情形称为强度量。

广延量—广延量与系统的物质量成正比（即，与系统的质量或摩尔数成正比的量，如体积、质量、摩尔数、总磁矩等等）。它是作为一个整体来反映系统的特征。例如，内能 $U$ ，熵 $S$ ，体积 $V$ ，粒子数 $N$ ，和热容量 $C$ 等。

强度量— 强度量是与系统的尺度，或质量，或摩尔数无关的量（压强 $p$ ，温度 $T$ ，化学势 $\mu$ ，以及与电磁场相互作用的系统中的外电场强度和外磁场强度等等）。它测量的是局域量。

广延量除以质量、摩尔数、或体积可成为强度量。广延量可用 $V$ 来除获得与系统体积无关的量，如从热容量求比热。物理上，更有用的是用系统的粒子数来除获得单分子的能量，熵，体积等等。

由描述某热力学系统的所有状态变量构成的参数空间称为该热力学系统的状态空间。

广延状态参量对应于广义位移（如增大体积意味着物体向外位移使得在过程中做功），强度状态参量对应与广义力（压强是改变体积所需要的力）。更为一般地，按对给的系统施加作用（等效力）和作为响应对应量的变化，热力学变量又可来分类成“热力学力”和“热力学变量”共轭对。对每一个广延状态参量，都存在着一个相应的强度状态参量。反过来也一样。例如，强制为压强 $p$ ，线性力 $f$ ，或磁场 $\mathbf{B}$ ，那么对应的响应变量为体积（系统体积） $V$ ，长度（弹性介质的长度） $l$ ，或磁化强度 $\mathbf{M}$ 。

系统的热力学状态是由它的热力学变量值来定义，它还与系统所含之物以及环境有关。如果宏观物体放在那长时间不受扰动，那么它的热力学变量达到常数值。这时就认为是给定外条件下系统的平衡态。尽管系统的状态只能由变化外部条件来控制，但是用热力学系统中虚拟的内部划分来构建子系统对理解系统的热力学性质是很有帮助的。这使得通过变化子系统的热力学性质（能量，体积，熵，等）来检验对总能，熵等等的的影响。

注意：系统的状态函数不依赖于系统过去所发生过的，只与当前的条件有关。状态函数具有物理的解释，但是不能被直接测量。

显然，所有的宏观系统都是随时间变化的。然而，这之中大多数的变化是在微观层面上的和无关大局的，因为它们不能够被直接地测量。因为，在热力学理论中当所有热力学变量与时间无关时，我们可以定义稳态。这就比如常压下的电阻器，由于流过电阻器的电流是恒定的，使得尽管有电荷的流动，但流进和流出的电量相等，电阻器中没有纯变化，因而可以把电阻器看做处于稳态。

热力学平衡态所描述的是更受限制的情形。如果系统处于稳态而且在宏观距离上没有宏观流（热流，粒子流等），则系统处于平衡态。

当然，这样定义中与流的尺度和强度相关的措辞会产生含糊的地方。就像波浪起伏的海洋中气-液表面显然不是处于平衡态。那么，波浪小的什么程度我们才能认为系统处于平衡态呢？此外，宏观流也可以非常小，例如，依据严格的定义，玻璃不处在平衡态，。但是，它的变化非常慢，往往是上百年尺度才能有明显的变化。从这个例子上，我们说即使不能观测到宏观的流，但流总是存在在那里的。

热力学极限：这里所说的大系统代表的意思的什么呢？广延量与体积之比 $x = X/V$ 常常被称为密度。如果体积太小的话， $x$ 是与体积有关的。为了摒除有限体积的效应，我们要取 $V \rightarrow \infty$ 极限。这个就称为热力学极限。严格来讲，所有的数学公式只在这个极限下是正确的。实际应用中，这意味着体积取得足够大不至于由体积的

改变引起密度的变化。数学上要求总能写成

$$x(V) = x(\infty) + \alpha V^{-1} + O(V^{-2})$$

其中 $\alpha$ 的大小决定了什么样的体积值可看着是足够大。

状态参量是由状态方程联系起来，状态方程包含着系统的物理。注意：状态方程只是联系着系统处在平衡态时在热力学极限下状态参量的值。

如果系统没有在平衡态，这些状态参量间不可能有任何组合。

状态方程有个起源。

一个是完全忽略了物质的微观本质，由简单地假设某些关系式。然后利用热力学定律来导出某状态参量作为另外一些状态参量的函数关系，并把所得的结果与实验比较。这就是热力学所做的。比如理想气体的状态方程。人们无需系统的详细性质模型，导出基于热力学极限下系统的平均宏观行为的普遍结论。

另一个是为了导出状态方程，人们不得不考虑系统的微观方面，也就是认为系统由原子组成。如果知道了原子间的力，那么由统计力学可以使得导出状态方程。这又有两种选择：如果可以假设力，那么可以通过分子动力学计算导出状态方程。另一个途径是由量子力学定律和原子的电子与核结构导出这些有效力，然后通过动力学导出状态方程。

系统中一个或多个状态变量的改变对应着发生热力学过程。

外强制作用没有任何变化所发生的过程为自发过程。

系统和环境没有热量交换的过程为绝热过程。

过程中系统的温度保持不变的过程为等温过程。

压强保持不恒定的过程为等压过程。

保持密度（粒子摩尔数被体积除）不变的过程为等容过程。

热力学系统的演化过程往往是非常复杂的。在实际过程进行中，系统的状态不断地发生变化。系统状态变化过程中的每一步在新的平衡态达到之前，其状态又继续了下一步的变化。所以，系统是经历了一系列的非平衡态。

然而，热力学中我们常常研究的过程是准静态过程。

准静态过程— 如果一个过程进行的（系统变化）无限缓慢，以至于在过程中的每一个时刻系统都处于平衡态，这样的过程称之为准静态过程。在准静态过程中系统始终处于平衡态。

准静态过程的判据— 考虑一个过程：活塞迅速移动 $\rightarrow$  系统体积增加 $\Delta V \rightarrow$ （平衡破坏） $\rightarrow \tau$ （弛豫时间） $\rightarrow$  恢复平衡。在这个过程中，假如活塞移动的足够慢，使得 $t > \tau$ ，则整个过程的每一步状态都可看作平衡态（每一步都有充足的时间恢复平衡），该过程为准静态。

准静态过程可以用热力学系统状态空间中的一条曲线来描述。曲线上的每一个点代表系统所能处在一个平衡态。

准静态过程的重要性质为没有摩擦阻力情形下，外界在准静态过程中对系统的作用力可以用描述系统平衡状态的参量来表示。例如，气体无摩擦的准静态膨胀或压缩过程中，外界压强必须等于气体自身的压强。



### 可逆过程

系统由平衡态开始，经准静态过程，所有的中间状态和末态都是平衡态，这样的过程称为可逆的。这样的过程可以用状态参量空间中限制在由状态方程确定的曲线上的连续路径来描述。反转所有的外力，态函数空间中的路劲也将反转。可逆过程的重要性在于它可以用状态方程从数学上进行描述。两平衡态间的不可逆过程不具有这个性质，我们只能对初末状态进行描述。第二定律会对可逆和不可逆过程进行详细的区分。

### 不可逆过程

“落叶永离，覆水难收”，“欲死灰之复燃，艰乎为力；愿破镜之重圆，冀也无端”，“黄河之水天上来，奔流到海不复回”，“少壮不努力，老大徒伤悲”，这些诗情画意反映了自然现象和人文历史是不可逆的。

相似的现象：摩擦生热、热功转换、气体自由膨胀等。

当过程发生的太快或不连续，过程往往是不可逆过程（比如突然开启阀门）。尽管末态最终可以是平衡态，但中间态没有好的定义，使得在过程不能在态空间中具体描述。在另外一类不可逆过程中，尽管可以控制地从初态延续到末态，似乎某些状态参量可以在过程中较好地定义，但是由于过程进行的态快，使得在过程中间系统并不是处于平衡态（对理想气体就是说中间态 $pV \neq NRT$ ）。

热力学系统处于平衡态时，状态变量间之有一定的关系，称为平衡条件：热平衡条件（能量交换平衡）、力学平衡条件（体积受迫变化平衡）、相平衡条件（不同相间的平衡）、化学平衡条件（反应间的平衡）等等。

## 2.2 热平衡定律和态函数

热平衡：经验告诉我们，两个处在热接触的物体处于平衡的话，那么它们有相同的温度。

经验没有定义热接触和温度。

透热的壁相连的两个物体，它们的态在最终达到相互平衡前会变化。这里所说的平衡就是我们定义的热平衡态。

热平衡定律（又称热力学第零定律）—如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡(温度相同)，则它们彼此也必定处于热平衡。

三个热力学系统 $A, B, C$ 。如果 $A$ 和 $B$ 热平衡， $A$ 和 $C$ 也是热平衡，则 $B$ 和 $C$ 一定热平衡。

这就使得可以把 $A$ 用在温度计来测量是否 $B$ 和 $C$ 热平衡。这样，我们可以用一个数来表示处于某一特殊状态（暂且称为温度），如果两个系统的这个数相等，我们就说处于热平衡。

两个理想气体，由伯意尔定律，如果 $p_1V_1 = p_2V_2$ ，则两个气体处在相同温度的不同状态 $(p_1, V_1)$ 和 $(p_2, V_2)$ 。因而，乘积 $pV$ 可以来作为测量理想气体的温度。事实上，可以称这个乘积的任何函数为温度。但是，最简便地是直接利用这个乘积带一个适当的因子来定义温度。然而，这儿定义没有体会出冷或热的意思。

温度实际上是一个反映系统内组分的热运动的一种方式。因而，它仅仅使用于热力学系统。（费曼物理学讲义Vol.1, 39 从它们内部运动导出两个系统热平衡所需等温的条件。）

那么什么叫“相互处于热平衡”？由热平衡定律推断相互处在热平衡的体系具有一个共同的物理量，称之为温度。它是表征物体热平衡时的冷热程度。有时将温度存在定律当作第零定律。

第零定律是讨论系统处于热平衡。它的重要性有两个：1) 处于热平衡的两物体接触没有纯宏观流流动；2) 可以对温度，压强等定义普适的标准。

热力学第零定律用来作为进行体系测量的基本依据，其重要性在于它说明了温度的定义和温度的测量方法。表述如下：1. 可以通过使两个体系相接触，并观察这两个体系的性质是否发生变化而判断这两个体系是否已经达到平衡。2. 当外界条件不发生变化时，已经达成热平衡状态的体系，其内部的温度是均匀分布的，并具有确定不变的温度值。3. 一切互为平衡的体系具有相同的温度，所以，一个体系的温度可以通过另一个与之平衡的体系的温度来表达，或者也可以通过第三个体系的温度来表达。

每一个系统的温度是该系统其它状态变量的函数。设系统的其它状态变量为  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ，温度  $\theta$  与它们满足的函数关系

$$F(\theta, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

称为该热力学系统的状态方程。

态函数——有热力学系统的状态变量构成的函数称为态函数。态函数只依赖于系统所处的状态，与系统达到该状态的过程无关。例如，温度就是一个状态函数，它是该系统其它状态变量的函数。

## 2.3 热力学定律

热力学是一个宏观理论，它对物质的微观性质无关。热力学理论的大部分内容是在精确的微观图像发展起来之前建立的。热力学首要关心的是从宏观到微观尺度（或反过来）的能量流动，或在一种微观自由度与另一种自由度间的能量流动。

以能量流进和流出理想气体做如下分析：

宏观和微观的能流

能量可以通过活塞的宏观运动转移到气体中。原子与运动着的活塞碰撞（假定为简单的弹性碰撞）获得动能。在这个力学过程中，气体整体在被压缩时获得能量。那么在没有热量流进或流出的假定下，气体的能量改变为

$$dU = dW \quad (= pdV, \text{ 如果压缩时可逆的})$$

即，做的功必须等于气体内能的改变（能量守恒）。可见，功是能够进入或流出系统的能量一种方式（与过程有关）。也就是没有说系统“包含”了某一量的功，而能

量是以气体中原子动量的形式包含在系统中的。功在上面表达式中的意思是由对系统做功的结果导致内能的改变。

#### 微观到微观的能量流

热：能量也可以以热的形式进出系统。气体分子与器壁原子间的碰撞通常是非弹性的，这使得在碰撞时可以交换能量。当没有纯的能量流动（对巨大数量的这种碰撞平均的意义上）时，器壁和气体达到热平衡。为让气体获得能量，我们首先要增加器壁中原子的平均动能（例如，通过摩擦发热，这是对应与从宏观到微观层面的不可逆能量流动）。然后，通过非弹性碰撞把能量再转移给气体分子。

通过非弹性碰撞，或从辐射来吸收能量，或其它的微观机制，使得进入或流出气体的能量称为热。

等容情况下热的流逝过程中，系统的能量改变可写成

$$dU = dQ, \quad (= TdS \text{ 如果热迁移过程是可逆的})$$

这里固定了系统的体积然后要求有不可逆性看起来不可思议，但是这排除了由于温度不均匀引起对流的过程。

#### 粒子流动

不同于通过改变分子能量来改变气体的总能量，改变气体中的粒子数目也能改变气体的总能量。假定可以以可逆的方式在保持总熵和体积不变条件下做到改变分子数目，那么能量变化可写成

$$dU = \mu dN$$

其中 $\mu$ 称为化学势，由对系统进入额外的粒子引起的能量变化来定义，即

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

粒子流对相变，化学反应，扩散有着重要的应用，而且在量子统计力学有着更重要的应用。对化学势有很多种定义，但它们是等价的。

上面我们考虑的都是闭系统，也就是说系统与外界没有粒子交换。对开系统来讲，当 $\Delta N$ 个粒子迁移进系统时，系统对其所作额外的“功”为 $-\tilde{\mu}\Delta N$ ，（即，正比于所迁移的粒子数目）或者，这些粒子对系统作附加“功” $\tilde{\mu}\Delta N$ ，其中 $\tilde{\mu}$ 称化学势。

热力学第一定律—能量守恒定律在热学形式的表现。

当对系统给予小量热量 $\delta Q$ 时，那么系统可以作功 $\delta W$ 的同时，系统的内能 $U$ 会发生改变 $dU$ 。它们之间的改变有能量守恒联系起来。

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

其中符号 $\delta$ 表示与微小的准静态过程相关的微小量，而， $d$ 表示与过程无关的微小量。

同样，我们可以换个角度了看：外界在过程中对系统所做的功 $-\delta W$ 和系统从外界吸收的热量 $\delta Q$ 都转化为系统的内能 $dU$ 。它们之间有关系

$$dU = \delta Q - \delta W$$

注意这里负号是指外界对系统做功。

内能只依赖于系统的状态，它是一个状态函数。

增添热量和作功依赖于改变它们的方式。它们是与热力学状态变化相关的量。

功和热不是状态函数。能量是状态函数，对系统添加能量可以通过做功（推压活塞）和传热（把系统与热源接触）。这使得我们可以在  $(p, V)$  平面中用一个回路来表示做的纯功和获取的热量，但是系统在每个回路终止时系统回复到具有同样能量的状态。因而，能量是状态函数，但是功和热量不是。

从微观角度上讲，内能是系统中分子无规运动的能量总和的统计平均值。所以，它是一个广延量。它可以表示成各个部分内能之和。

系统的状态发生变化从一个状态转变到另一个状态，系统经历一个过程。在过程中系统与外界有能量的交换。

做功是这种能量交换的一种方式。对于粒子数固定的系统来讲，微功可表示成

$$\delta W = \sum_{i=1}^r Y_i dy_i$$

其中  $y_i$  称为该系统的广义坐标， $Y_i$  是相对应的广义力。

例如：系统作的功可以由体积的改变和压强表示成

$$\delta W = PdV$$

当体积增加时，系统作的功为正。

$$W = \int_{V_A}^{V_B} P(V) dV$$

### 磁功

对热力学第一定律用于磁场和可磁化的系统，最主要的是要看怎么公式化磁功。利用麦克斯韦场，时间  $\delta t$  内在体积  $V$  中电场  $E$  作用在电流  $J$  上生成的能量-焦耳热-为

$$dW = -\delta t \int J \cdot E dV$$

因而，系统所做的准静态和可逆的磁功为

$$dW = \delta t \int J \cdot E dV$$

利用麦克斯韦方程

$$\nabla \times H = \frac{4\pi}{c} J + \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t}$$

解出电流密度

$$J = \frac{c}{4\pi} \nabla \times H - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t}$$

系统所做的功为

$$dW = dt \int \left[ \frac{c}{4\pi} (\nabla \times H) \cdot E - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t} \cdot E \right] dV$$

利用矢量恒等式

$$A \cdot (\nabla \times B) = \nabla \cdot (B \times A) + B \cdot (\nabla \times A)$$

我们有

$$dW = dt \int \left[ \frac{c}{4\pi} \nabla \cdot (H \times E) + \frac{c}{4\pi} H \cdot (\nabla \times E) - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t} \cdot E \right] dV$$

右边第一项可以通过高斯定理写成表面积分。但是由于场是静态的（非辐射的），它们以比 $1/r^2$ 还快的方式衰减，使得远距离的表面，其表面积分可以忽略。再有法拉第定律

$$\nabla \times E = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}$$

系统所做的功变为

$$\begin{aligned} dW &= dt \frac{c}{4\pi} \oint dS \cdot (H \times E) + dt \left[ -\frac{1}{4\pi} \int H \cdot \frac{\partial B}{\partial t} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t} \cdot E \right] dV \\ &= dt \frac{c}{4\pi} \oint dS \cdot (H \times E) - \frac{1}{4\pi} \int (H \cdot dB + dD \cdot E) dV \end{aligned}$$

其中积分对整个样品的体积和附近的自由空间进行。注意，场是坐标的函数，而不仅仅是样品变量的函数。

为了区别，我们用 $\delta B$ 和 $\delta H$ 表示函数变化，即场的变化不是坐标。

限制对磁现象的讨论，系统所做准静功的电和磁贡献为

$$dW^P = -\frac{1}{4\pi} \int_V dD \cdot E dV$$

和

$$dW^M = -\frac{1}{4\pi} \int_V H \cdot dB dV$$

磁化强度 $M$ 和极化强度 $P$ 由线性基本关系式

$$H = B - 4\pi M$$

和

$$D = E + 4\pi P$$

给出。因此，准静磁功可被写成

$$\begin{aligned} \delta W^M &= \frac{1}{4\pi} \int_V (B - 4\pi M) \cdot \delta B dV \\ &= \left( \frac{1}{4\pi} \int_V B \cdot \delta B - \int_{V'} M \cdot \delta B dV \right) \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}\delta W^M &= \frac{1}{4\pi} \int_V H \cdot (\delta H + 4\pi \delta M) dV \\ &= \left( \frac{1}{4\pi} \int_V H \cdot \delta H + \int_{V'} H \cdot \delta M dV \right)\end{aligned}$$

准静态电功可写成  $dD \cdot E$

$$D = E + 4\pi P$$

$$\begin{aligned}\delta W^P &= \frac{1}{4\pi} \int_V E \cdot \delta D dV \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_V (D - 4\pi P) \cdot \delta D dV \\ &= \left( \frac{1}{4\pi} \int_V D \cdot \delta D - \int_{V'} P \cdot \delta D dV \right)\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}\delta W^P &= \frac{1}{4\pi} \int_V E \cdot (\delta E + 4\pi \delta P) dV \\ &= \left( \frac{1}{4\pi} \int_V E \cdot \delta E + \int_{V'} E \cdot \delta P dV \right)\end{aligned}$$

第一项是总场能，积分对整个空间（系统的内外），而第二项仅对系统中包含磁化或极化物质的体积积分。

由于磁或电的热力学只关心磁化或极化物质，实际的计算中可以忽略总场能。也可以把总能吸收到内能  $U$  中。

$$B = \mu_0 H + M$$

其中  $B$  磁感应强度， $H$  磁场， $M$  磁化强度

$$M = \int M(r) dV$$

外场中物体磁矩变化所需做的功为

$$\delta W = H \cdot dM$$

此外，电介质，例如两平行板组成的电容器，位移矢量  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$

$$\begin{aligned}\delta W &= -V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} \\ &= -V \mathbf{E} \cdot d(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ &= -V d \left( \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \right) - V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}\end{aligned}$$

其中第一项是激发电场的功，第二项是使介质极化的功（ $P$ 是电极化强度，单位是库仑每平方米）。

以及，由通电线圈环绕着的磁介质，磁场强度  $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{m})$

$$\begin{aligned}\delta W &= -V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} \\ &= -V d \left( \frac{1}{2} \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{H} \right) - \mu_0 V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{m}\end{aligned}$$

其中第一项是激发磁场的功，第二项是使介质磁化的功（ $m$  是磁化强度，单位是安培每米）。

上式对初态和终态为平衡态，而过程所经历的中间状态为非静态（非平衡态）也适用。

热力学第一定律给出两个新量：内能和热量。

热力学第一定律与能量守恒定律有着极其密切的关系。

历史上可以看到这个定律发展的三部曲。（1）迈尔是第一个提出能量守恒定律，并分析了热功转换当量。（2）焦耳给出了转换过程中的热功当量是与做功过程无关的普适量。（3）亥姆霍兹给出了各种物理过程中运动形式转换量之间的统一关系。

德国物理学家、医生迈尔（Julius Robert Mayer, 1814~1878）在1840年2月到1841年2月期间作为船医远航到印度尼西亚。他从船员静脉血的颜色不同，发现体力和体热来源于食物中所含的化学能，提出如果动物体能的输入同支出是平衡的，所有这些形式的能在量上就必定守恒。他由此受到启发，去探索热和机械功的关系。他将自己的发现写成《论力的量和质的测定》一文，但他的观点缺少精确的实验论证，论文没能发表（直到1881年他逝世后才发表）。迈尔很快觉察到了这篇论文的缺陷，并且发奋进一步学习数学和物理学。1842年他发表了《论无机性质的力》的论文，表述了物理、化学过程中各种力（能）的转化和守恒的思想。迈尔是历史上第一个提出能量守恒定律并计算出热功当量的人。但1842年发表的这篇科学杰作当时未受到重视。

之后英国杰出的物理学家焦耳（James Prescott Joule, 1818~1889）、德国物理学家亥姆霍兹（Hermann von Helmholtz, 1821~1894）等人又各自独立地发现了能量守恒定律。1843年8月21日焦耳在英国科学协会数理组会议上宣读了《论磁电的热效应及热的机械值》论文，强调了自然界的能是等量转换、不会消灭的，哪里消耗了机械能或电磁能，总在某些地方能得到相当的热。焦耳用了近40年的时间，不懈地钻研和测定了热功当量。他先后用不同的方法做了400多次实验，得出结论：热功当量是一个普适量，与做功方式无关。他自己1878年与1849年的测验结果相同。后来公认值是427千克重·米每千卡。他的这一实验常数，为能量守恒与转换定律提供了无可置疑的证据。1847年，亥姆霍兹发表《论力的守恒》，第一次系统地阐述了能量守恒原理，从理论上把力学中的能量守恒原理推广到热、光、电、磁、化学反应等过程，揭示其运动形式之间的统一性，它们不仅可以相互转化，而且在量上还有一种确定的关系。

将能量守恒定律应用到热力学上，就是热力学第一定律。

热力学第一定律就是能量守恒与转化定律（自然界一切物质都具有能量。能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递到另一个物体，在传递和转化过程中的数量不变。）

## 2.4 理想气体的卡诺循环

是否不违背能量守恒与转换定律的过程都能发生？

热力学第二定律是如何诞生的呢？背后又有那些鲜为人知的动人故事呢？

在这里我们要谈一下卡诺。

卡诺（Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1796~1832）是法国物理学家，生于巴黎。其父L.卡诺是法国有名的数学家、将军和政治活动家，学术上很有造诣，对卡诺的影响很大。

身处蒸汽机迅速发展和广泛应用的时代，卡诺看到从国外进口的尤其是英国制造的蒸汽机，性能远远超过自己国家生产的，便决心从事热机效率问题的研究。

卡诺从理论的高度上对热机的工作原理进行研究，以期得到普遍性的规律。1824年他发表了名著《谈谈火的动力和能发动这种动力的机器》，书中写道：“为了以最普遍的形式来考虑热产生运动的原理，就必须撇开任何的机构或任何特殊的工作介质来进行考虑，就必须不仅建立蒸汽机原理，而且建立所有假想的热机的原理，不论在这种热机里用的是什工作介质，也不论以什么方法来运转它们。”

卡诺出色地运用了理想模型的研究方法，以他富于创造性的想象力，精心构思了理想化的热机—后称卡诺可逆热机（卡诺热机），提出了作为热力学重要理论基础的卡诺循环和卡诺定理，从理论上解决了提高热机效率的根本途径。（1）“热的动力与用来实现动力的介质无关，动力的量仅由最终影响热素传递的物体之间的温度来确定”，（2）指明了循环工作热机的效率有一极限值，而按可逆卡诺循环工作的热机所产生的效率最高。

卡诺循环的作用在于以理想气体为工作物质，讨论热机的效率

热机的工作过程是：通过工作物质的循环过程，不断地把其所吸收的热量转化为机械功。每个循环把一定的热量转化为机械功。

卡诺循环过程是由一个热机工作于两个恒温热源之间的两个等温过程和两个绝热过程组成。

等温过程（准静态）

$$PV = RT = \text{const}$$

绝热过程

$$PV^\gamma = \text{const}$$

其中 $\gamma = C_P/C_V > 1$ 。

由于是理想气体，内能仅仅是温度的函数，所以，等温过程内能不变

$$\Delta U = 0$$



体积从 $V_A$ 变到 $V_B$ ，所吸收的热量为

$$Q = W = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

当系统膨胀时 $V_B/V_A > 1$ ，这时 $Q > 0$ ，表吸收热量，对外作功。

当系统被压缩时 $V_B/V_A < 1$ ，这时 $Q < 0$ ，表外界对系统作功，转化成热量，放出热量。

绝热过程，无热量交换， $\Delta Q = 0$ ，热力学第一定律给出 $W = -\Delta U$ 。（焦耳定律知理想气体的内能仅仅是温度的函数，内能的全微分可表示成 $dU = C_V dT$ ）

$$W = C_V (T_A - T_B)$$

当系统膨胀时 $V_B/V_A > 1$ ，这时气体对外作功， $W > 0$ ， $T_A > T_B$  即温度下降，内能减少。

当系统被压缩时 $V_B/V_A < 1$ ，这时外界对系统作功， $W < 0$ ， $T_A < T_B$  即温度升高，内能增加。

整个循环过程完成后，系统回到原来的状态，内能变化为零（内卡诺论述与理想热机有关，没有摩擦。虽然论述应用于所有热机，但是考虑特殊的热机来说明是有助的：带有活塞的容器盛满气体。容器与热库接触，热库是处在特点温度下的大量的液体或固体。两个不同的热源：一个在温度 $T_1$ 另一个在 $T_2 < T_1$ 。所有的变化都非常地慢，使得它们是可逆的。

卡诺循环由压缩与处在高温 $T_1$ 热源接触活塞开始，容器等温地由体积 $V_1$ 热膨胀到 $V_2 > V_1$ ，压强按照固定温度下理想气体规律由 $P_1$ 变到 $P_2$ ， $P_1 V_1 = P_2 V_2$ 。在循环的第一个环节，热量从 $T_1$ 热库转移到容器，容器中的气体膨胀对周围做功。第二个环节把容器移开热库，绝热地膨胀。这期间气体冷却，假定降温到 $T_2$ 。这一步结束时体积 $V_2'$ 由绝热规律 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2'^{\gamma-1}$ 决定。没有热量转移但容器对外进一步做功。第三步，容器与 $T_2$ 热库接触，并被缓慢地压缩到体积 $V_1'$ ，它的选取使得当容器与热库断开并绝热压缩后回到初始状态：这要求 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2'^{\gamma-1}$ 。可以计算出每一步的热量转移和所做的功。设第一步热转移为 $Q_1$ 和第三步的 $Q_2$ 。

整个循环过程完成后，系统回到原来的状态，内能变化为零（内能是状态函数） $\Delta U = 0$ 。

热力学第一定律讲：整个循环过程中气体对外作的功 $W$  等于循环过程中吸收的净热量 $Q_1 - Q_2$ ，即

$$W = Q_1 - Q_2 = R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

在整个循环过程中，气体从高温热源吸取了热量 $Q_1$ ，对外作功 $W$ 。热功转化的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

即，循环的效率只依赖于两个热源的温度。

效率小于1意味着从高温热源吸收的热量只是部分地转化为机械功，其余的部分放回到低温热源去了。

逆卡诺循环是一个循环反向进行的过程。把热量从低温物体送到高温物体。表示一个制冷机的工作循环。整个循环过程中，在低温热源 $T_2$ 吸收热量 $Q_2 = RT_2 \ln(V_2/V_1)$ ，外界对系统做功 $-W = R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$ ，在高温热源 $T_1$ 放出热量 $Q_1 = RT_1 \ln(V_2/V_1)$ 。其工作效率为

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{RT_2 \ln(V_2/V_1)}{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

可见，制冷效率也只取决于两个热源的温度。

重要的一点是任何这样的循环是可重复的，而且循环中没有净改变。我们可以在两热库间操作其它的热机，我们也可以引进更多不同温度的热库并在它们之间运作热机。我们可以视可逆循环中从热库转移热量为测量热库的温度。我们把它看做绝对温度。对任何特殊的热机，两个热库绝对温度之比等于可逆循环中转移的热量之比。因此，我们有

$$\Delta Q \propto T$$

其中 $\Delta Q$ 是转移的热量， $T$ 是热库的绝对温度。比例常数是热机的性质，被解释为熵的改变。因此，对任一可逆等温变化，我们有

$$\Delta Q = T \Delta S$$

## 2.5 磁致冷热力学循环

制冷循环，与卡诺循环类似，可以由所选择的工作物质引入到磁场中开始（磁通密度增加）。工作材料时制冷，开始时处于与冷却的环境达到热平衡。

1 绝热磁化：把物质放入一个隔绝的环境中，增强磁场(+ $H$ )来使原子的磁极子排列，从而减小了材料的熵和热容量。由于整个能量没有失去，因此，按热力学定律总熵不会减少。纯效果是加热了( $T + \Delta T_{ad}$ )。

2 等磁焓转移：上面所加入的热量可以通过液体或气体来移除—例如气氦或液氦(- $Q$ )。保持磁场不变来防止磁矩重新吸热。一旦充分地冷却，磁(致)热的物资与冷冻剂分开( $H = 0$ )。

3 绝热退磁：把工作物质重新在另一个绝热(隔离)条件下运转，使得总熵保持不变。这次磁场减弱，热能导致磁矩来克服外场，因此，样品冷却(即，绝热地温度变化)。能量(和熵)从热熵转变成磁熵(磁极子的无序)。

4 等磁的熵转移：保持磁场不变来防止材料被回热。材料与冷却的环境接触。由于工作物质比(设计的)制冷环境温度要低，热能迁移到工作物质中来(+ $Q$ )。

一旦制冷剂和被制冷的环境达到热平衡，新的循环开始。

## 2.6 卡诺定理(1824)

卡诺定理: 所有工作于两个恒温热源之间的热机, 以可逆热机的效率为最高, 而且所有可逆热机的效率都相等。可逆热机的效率只与两个恒温热源的温度有关, 而与工作物质无关。

考虑两个热源, 其温度分别为 $\vartheta_1$  和 $\vartheta_2$ , 且 $\vartheta_1 > \vartheta_2$ 。给定两个热机 $A$  和 $B$ , 它们的效率分别为

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{1A}}$$

和

$$\eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} = 1 - \frac{Q_{2B}}{Q_{1B}}$$

设 $A$  为可逆热机, 按卡诺定理, 有 $\eta_A \geq \eta_B$ 。同样,  $B$ 也是可逆热机的话, 有 $\eta_A \leq \eta_B$ 。因而,  $\eta_A \equiv \eta_B$ , 也就是所有可逆热机的效率必定相等。

由于不同可逆热机可以有不同的工作物质, 卡诺定理推论它们的效率相等直接的推论就是可逆热机的效率只能与两个热源的温度有关, 而与工作物质的性质无关。

那么如果定理不成立的话, 作为可逆机 $A$  的效率低于不可逆机 $B$  的效率, 即 $\eta_A < \eta_B$ , 其后果是什么呢?  $\eta_A < \eta_B$  意味着 $\frac{W_A}{Q_{1A}} < \frac{W_B}{Q_{1B}}$ 。

假定 $Q_{1A} = Q_{1B}$ , 则有 $W_B > W_A$ 。那么我们让热机 $B$ 在热源 $\vartheta_1$ 吸热 $Q_{1B}$ , 使之在热源 $\vartheta_2$ 放出热量 $Q_{2B}$ , 并对外做功 $W_B$ 。用其中的 $W_A$ 来对热机 $A$ 做功使之从热源 $\vartheta_2$ 吸热 $Q_{2A}$ , 在热源 $\vartheta_1$ 放热 $Q_{1A}$ 。由于 $Q_{1A} = Q_{1B}$ , 那么热源 $\vartheta_1$ 没失去任何热量。两个热机的联合循环终了时, 所产生的位移变化是从单一热源 $\vartheta_2$  (低温热源) 吸收热量 $Q_{2A} - Q_{2B}$  完全地变成作功 $W_B - W_A$ 。也就是说一旦不是可逆热机的效率最高的话, 就可能从单一热源吸热使之完全用来作有用功。

卡诺定理却向人们表明: 热不能全部转变成为功, 当热量从高温热源流向低温热源时, 传给低温热源的热量为 $Q_2$ ,  $Q_1 - Q_2$ 用来作功, 热不能自动地全部转变成功。

由此可见, 自然界中违背能量守恒与转换定律的过程一定不可能发生。但是, 满足能量守恒与转换定律的过程却并不一定都能实现。

## 2.7 热力学第二定律

1832年8月24日卡诺因染霍乱症在巴黎逝世, 年仅36岁。按照当时的防疫条例, 霍乱病者的遗物一律付之一炬。卡诺生前所写的大量手稿被烧毁, 幸得他的弟弟将他的部分手稿保留了下来, 其中有一篇是仅有21页纸的论文——《关于适合于表示水蒸汽的动力的公式的研究》, 其余内容是卡诺在1824-1826年间写下的23篇论文。

1834年, 卡诺去世两年后, 卡诺的《谈谈火的动力和能发动这种动力的机器》才有了第一个认真的读者——克拉伯龙 (Benoit Paul Emile Clapeyron, 1799-1864)。他比卡诺低几个年级。他在学院出版的杂志上发表了题为《论热的动力》的论文, 用 $P-V$ 曲线翻译了卡诺循环, 但未引起学术界的注意。

英国物理学家开尔文（Lord Kelvin, 1824-1907）在法国学习时，偶尔读到克拉伯龙的文章，才知道有卡诺的热机理论。然而，他找遍了各图书馆和书店，都无法找到卡诺的1824年论著。实际上，他根据克拉伯龙介绍卡诺理论写的《建立在卡诺热动力理论基础上的绝对温标》一文在1848年发表。1849年，开尔文终于弄到一本他盼望已久的卡诺著作。1851年开尔文从热功转换的角度提出了热力学第二定律的另一种说法，不可能从单一热源取热，使之完全变为有用功而不产生其他影响；或不可能用无生命的机器把物质的任何部分冷至比周围最低温度还低，从而获得机械功。

德国物理学家克劳修斯（Rudolph Julius Emmanuel Clausius, 1822-1888）一直没弄到卡诺原著，只是通过克拉伯龙和开尔文的论文熟悉了卡诺理论。1850年克劳修斯从热量传递的方向性角度提出了热力学第二定律的表述：热量不可能自发地、不花任何代价地从低温物体传向高温物体，他还首先提出了熵的概念。

热力学第二定律给出关于自发变化方向的信息。如果第二定律说某一过程不可能，那么你不可能使过程进行。另一方面，如果第二定律说一过程可能的，你仍然要考虑它的动力学。你不得不寻找在适当的时间范围内实施过程的方法。

### 热力学第二定律

热机的工作过程是具有方向性的。热机必须工作于两个热源之间，1) 工作物质只把它从高温热源所吸取的热量中一部分转化为机械功，其余部分仍然以热量的形式传递给低温热源；或2) 在把低温热源吸收的热量传递到高温热源的同时，把外界对它所作的功也转化为热量，并一同传递到高温热源去。

存在着一些相互等价的热力学第二定律的物理表述。

**克劳修斯表述（1850）（Clausius statement）：**不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

**开尔文表述（1851）（Kelvin statement）：**不可能从单一热源吸热使之完全变成有用功而不引起其它变化。

热力学第二定律的两个表述是等价的：

如果克劳修斯表述不成立，则开尔文表述也不能成立。

因为我们考虑一个正向运行于两个热源间的卡诺热机，它从高温热源吸热 $Q_1$ ，在低温热源处放热 $Q_2$ ，对外作的功为 $W = Q_1 - Q_2$ 。现假定克劳修斯表述不成立，那么我们把热量 $Q_2$ 从低温热源传到高温热源去，而不引起其它变化。那么其后果，就成了从高温热源吸收了 $Q_1 - Q_2$ ，并完全转变成作功。这就违背了开尔文表述。

同样，如果开尔文表述不成立，则克劳修斯表述也不能成立。

因为开尔文表述不成立的话，在不引起其它变化情形下，我们考虑从高温热源吸热 $Q_1$ ，使之全部变成有用功 $W = Q_1$ 来驱动一个逆卡诺热机，把低温热源吸的热 $Q_2$ ，连同功 $W = Q_1$ 转化的热一并传到高温热源 $Q_1 + Q_2$ 。那么其后果，就成了从低温热源吸收了 $Q_2$ 被传到高温热源，并没引起其它变化。这就违背了克劳修斯表述。

需要强调的是：这两个不可能是在不引起其它变化前提下而言的。在引起变化下，上述过程是可能的。

另外，1) 在不引起其它变化下，功是可以完全转化为热的（即，机械能可以完全转化为内能），譬如：摩擦生热是一个自发过程。

2) 在不引起其它变化下，热量可以从高温物体传导低温物体去。譬如：两个温度不同的物体相互接触时，热量从高温物体传导低温物体，使温度趋于一致。热传导是一个自发过程。

3) 此外，还有气体真空膨胀也是一个自发过程。

不引起其它变化的条件下，摩擦生热和热传导两自发过程的逆过程不可能发生。因为，它们受到热力学第二定律的制约。摩擦生热和热传导两自发过程一经发生，就会留下后果或痕迹，无论怎样都不能完全消除。

不可逆过程：如果一个过程发生后，无论用任何复杂的方式或方法都不能完全消除它所留下的后果或痕迹，使一切回复原状。我们就称该过程是一个不可逆过程。

可逆过程：如果一个过程发生后，它所产生的影响可以完全消除，使一切回复原状。我们就称该过程是一个可逆过程。

## 2.8 克劳修斯不等式

克劳修斯在考察了大量的能量转化现象后，将能量转化分为两类：一类是在没有外界干预，无需任何补偿的情况下，能够自行发生的转变，例如摩擦生热、气体真空膨胀、热从高温热源到低温热源的传递等，克劳修斯将这种类型的转变称为正转变；另一类是必须在外界干预或补偿的条件下才能实现的转变，这些过程不能自动发生，例如热变为功，气体压缩、热从低温向高温的传递等，克劳修斯称之为负转变。要使负转变发生，必须伴随着正转变一同发生。

克劳修斯还发现，负转变就是正转变的逆过程，正转变可以自发进行，而负转变不能自发进行，即正转变是一种不可逆的变化。

克劳修斯为了研究正、负转变的数量，度量不可逆性，花了15年的时间进行研究。19世纪中叶，由于引入了“热功当量”，使热力学第一定律（即包括热现象在内的能量守恒定律）有了数学解析表达式。这给克劳修斯一个有益的启示，应该寻找一个“转变含量”或者“变换容度”，把不同形式的转变相互比较，从而使热力学第二定律量化。

克劳修斯从热变换理论着手，在计算变换的“等价量”中提出了熵，熵的变化规律表征了不可逆过程的共同特征。克劳修斯进一步发挥了卡诺的思想，设计了一个包括四个膨胀阶段和两个压缩阶段，一共六个阶段的可逆循环过程（克劳修斯循环）。通过对克劳修斯循环的研究，得出了著名的克劳修斯等式和克劳修斯不等式。

由卡诺定理，我们知道工作于两个有确定温度差热源之间得任何一个热机的效率  $1 - Q_2/Q_1$  不可能大于工作于这两个热源之间的可逆热机的效率  $1 - T_2/T_1$ ，也就是说

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

按我们前面的定义 $Q_1$ 和 $Q_2$ 都是非负的,  $Q_1 \geq 0$  和  $Q_2 \geq 0$ , 因而上式可写成

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

重新把放出热量定义为“负”吸收,  $Q'_2 = -Q_2$ , 那么

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0$$

其中等号适用于可逆热机。

对于 $n$ 个热源情形 ( $T_1, T_2, \dots, T_n$ ), 相应吸收的热量分别为 $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ , 我们有

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

定理 (克劳修斯1854): 在任意循环过程中

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

其中等号适用于可逆热机。对不可逆热机, 上式中取不等号。积分是环路积分, 表示沿某个循环过程求积分。 $\delta Q$  是系统从温度为 $T$  的“局域”热源吸取的微热量。

## 2.9 熵和热力学基本方程

对可逆过程, 由卡劳修斯不等式, 我们有

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

表达式中 $\delta Q$  为系统从温度为 $T$ 的热源所吸取的热量, 积分沿着整个可逆循环过程进行。由于在可逆过程中, 系统的温度与热源温度时时相等, 那么 $T$  也就是系统的温度。

选取闭合循环回路上的 $A$  和 $B$  两点, 使得回路分成 $R$  ( $A \rightarrow B$ ) 和 $R'$  ( $B \rightarrow A$ ) 两段, 上面环路积分可表示成

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{R'}}{T} = 0$$

它可以写成

$$\int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = - \int_B^A \frac{\delta Q_{R'}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{R'}}{T}$$

由此可见，积分  $\int_A^B \frac{\delta Q_R}{T}$  与可逆过程的路径无关，完全由初态  $A$  和末态  $B$  确定。

从而，克劳修斯定义了一个态函数“熵”  $S$ ，使得

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

该表达式只给出了两个态间的熵差。因而，熵函数中可以有一个任意的相加常数。

熵  $S$  是一个态函数，与达到状态的过程无关。 $dS$  沿任意可逆过程的积分等于  $S$  的末态值与它的始态值之差，即这个  $S$  就是克劳修斯的变换容度。他建议称  $S$  为熵 Entropy。它源于“变换”的希腊词“trope”，加上前缀 En，以便与能量 (Energy) 这个词对应。在克劳修斯看来，熵和能这两个概念是有某种相似性的，能从正面量度运动转化的能力，能越大，运动转化的能力越大。熵却从反面，即运动不能转化的一面量度运动转化的能力，表示着转化已经完成的程度，即运动丧失转化能力的程度。

由于与吸取的热量函数关系形式，我们知：熵是一个广延量，它是与系统的质量成正比（因为  $Q$  与质量成正比）。熵的单位是：焦耳每开尔文 ( $JK^{-1}$ )。

克劳修斯还严格地证明了任何孤立系统的熵永远不会减少；或者说，自然界里的一切自发过程，总是沿着熵不减小的方向进行的。这就是“熵增加原理”。

## 2.10 Carathéodory原理和熵

### 2.10.1 喀喇塞特瑞熵

第零定律使得定义经验的温度，而第二定律容许我们定义经验的熵。这意味着定律容许我们用参数  $t$  和  $s$  来令状态。考虑两个用 1 和 2 标记的系统状态，它们对应的参数分别是  $t_1, s_1$  和  $t_2, s_2$ 。对  $t_1 > t_2$  来说，状态 1 比状态 2 热。观测到的事实是如果系统其它的系统接触使得热量可以加入我们的系统或从系统移出，那么要有热从系统流出来得到从状态 1 到状态 2，热量移进系统使得从状态 2 到状态 1。

对  $s_1 > s_2$ ，在没有对系统做任何功的情况下，状态 2 是可以演化到状态 1。但是从状态 1 演化到状态 2 是不可能的。

考虑不可逆变化中转移到系统的热  $Q$ 。第零和第二定律隐含着  $Q = Q(t, s)$  是  $t$  和  $s$  的函数。对可逆变化，我们知道  $s$  并不改变，可逆变化对应与没有热的转移。因此，对可逆改变，我们有  $dQ = 0$  和  $ds = 0$ 。现我们考虑不可逆变化， $ds \neq 0$ 。在不可逆变化中，我们有

$$dQ = \lambda ds$$

其中  $\lambda = \lambda(t, s)$  是经验温度和经验熵的函数。巧妙的论述隐含着  $\lambda(t, s)$  有形式

$$\lambda(t, s) = T(t) \phi(s)$$

也就是说  $\lambda(t, s)$  对  $t$  和  $s$  的依赖只是以  $t$  的函数  $T(t)$  和  $s$  的函数  $\phi(s)$  乘积形式。这包含着想象劈裂系统成两部分  $A$  和  $B$ 。每一部分自身是一个热力学系统，因此，我们有

$$dQ_A = \lambda_A ds_A$$

和

$$dQ_B = \lambda_B ds_B$$

$Q_A$ 和 $\lambda_A$ 是 $t_A s_A$ 的函数，而 $Q_B$ 和 $\lambda_B$ 是 $t_B$ 和 $s_B$ 的函数。两半边的经验温度相等，使得 $t_A = t_B = t$ 。总empirical熵依赖于 $s_A$ ， $s_B$ 和 $t$ 。只有当 $\lambda$ ， $\lambda_A$ 和 $\lambda_B$ 对 $t$ 的关系是相同的函数形式， $T(t)$ ，微分关系式才能满足。

$$\lambda(t, s) = T(t) \phi(s)$$

$$\lambda_A(t, s) = T(t) \phi_A(s)$$

$$\lambda_B(t, s) = T(t) \phi_B(s)$$

$$S(s) = \int ds \phi(s)$$

$$S_A(s_A) = \int ds_A \phi_A(s_A)$$

$$S_B(s_B) = \int ds_B \phi_B(s_B)$$

我们有

$$dS = dS_A + dS_B$$

函数 $T(t)$ 称为绝对温度，而 $S(s)$ 是经验熵。

### 2.10.2 状态空间的绝热曲面

热力学第二定律导出的最基本结论是存在着一个新的状态函数—熵。

熵为常数的曲面称为绝热曲面。在给定的绝热曲面上的状态，可以通过对系统做功来达到，但过程中不容许热的流进和流出，即， $dQ = 0$ ，对应于 $dS = 0$ 。

对象理想气体这样简单的系统而言， $pV = nRT$ ，只需要两个变量 $p$ 和 $V$ 就可以描述状态。这使得我们无需热力学第二定律就能证明绝热曲面的存在。此时的绝热曲面实际上是二维状态空间中的一条绝热曲线。它可以通过热力学第一定律直接得到。由于 $dQ = 0$ ，那么热力学第一定律告诉我们内能的改变为

$$dU = -pdV$$

内能 $U$ 是一个状态函数， $U = U(p, V)$ 。因此，

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

两式给出

$$\frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial V} dV = -pdV$$



$$\frac{\partial U}{\partial p} dp = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV$$

$$\frac{dp}{dV} = - \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)^{-1} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + p \right)$$

在没有吸收或释放热量，做功来改变系统状态将沿着上式所确定的曲线变化。一旦偏离该曲线，过程就要有热量的交换。

对于三个变量的情形，热力学第一定律可写成

$$dU = dQ - pdV - YdX$$

这里 $Y$ 可以是 $-\mu$  ( $X = N$ ) 或 $-H$  ( $X = m$ ) 等。我们选内能是 $p, V, X$ 的函数， $U = U(p, V, X)$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial X} dX$$

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \left( \frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV + \left( \frac{\partial U}{\partial X} + Y \right) dX$$

对绝热变化 $dQ = 0$ ，我们有方程

$$\frac{\partial U}{\partial p} dp + \left( \frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV + \left( \frac{\partial U}{\partial X} + Y \right) dX = 0$$

这个方程决定的位移是否在一个面上是不知道的，也就是说热力学第一定律并没有告诉我们它是在一个曲面上。为了确定曲面，我们知道：通常情形下，沿着某一方向的无限小移动

$$Z_1 dz_1 + Z_2 dz_2 + Z_3 dz_3 = 0$$

只有当表达式中的 $Z$ 函数满足条件

$$Z_1 \left( \frac{\partial Z_2}{\partial z_3} - \frac{\partial Z_3}{\partial z_2} \right) + Z_2 \left( \frac{\partial Z_3}{\partial z_1} - \frac{\partial Z_1}{\partial z_3} \right) + Z_3 \left( \frac{\partial Z_1}{\partial z_2} - \frac{\partial Z_2}{\partial z_1} \right) = 0$$

时，才说这一运动是在一个曲面上的运动。

因而，对于需要三个或更多变量的系统，热力学第一定律并不能保证存在着绝热表面。这就需要热力学第二定律，确定存在着状态函数 $S$ ，使得绝热过程是沿着 $S$ 为常数的曲面进行。这就是说只有热力学第二定律才能告诉

$$Z_1 = \frac{\partial U}{\partial p}, \quad Z_2 = \left( \frac{\partial U}{\partial V} + p \right), \quad Z_3 = \left( \frac{\partial U}{\partial X} + Y \right)$$

$$z_1 = p, \quad z_2 = V, \quad z_3 = X$$

满足

$$\mathbf{Z} \cdot \nabla_z \mathbf{Z} = 0$$

### 2.10.3 热力学第二定律的喀喇塞特瑞表述

喀喇塞特瑞表述 (Caratheodory statement)：对一热均匀系统的热平衡状态，存在这一个与之任意接近的另一个态，但是永不能通过绝热变化使之达到它。

我们选 $V, X$ 和 $U$ 为变量。如果状态 $B$ 和状态 $C$ 具有相同的 $V$ 和 $X$ ，所不同的仅仅是 $U$ 不同，那么状态空间的一点 $A = (V_A, X_A, U_A)$ ，经可逆绝热过程是不可能到达状态 $B = (V_B, X_B, U_B)$ 和状态 $C = (V_B, X_B, U_C)$ 。

我们用反证法，假定从 $A$ 经可逆绝热过程可以达到 $B$ 和 $C$ 态。那么，我们先由 $A$ 到 $B$ ，由于是绝热过程，那么内能减少，系统对外做功。再由 $B$ 到 $C$ ，因为该过程 $dV = dX = 0$ ，也就是系统不做功，内能的增加来源于吸收热量。然后，再由 $C$ 回到 $A$ ，这段是绝热的，也就是没有热量向外界释放。整个纯效果是在整个循环中做的功等于从外界吸收的热， $W = Q$ 。这违背了热力学第二定律的开尔文表述。

这意味着状态空间连接 $B$ 和 $C$ 的直线只能穿过绝热曲面一次。该绝热曲面是 $U, V$ 和 $X$ 的单值函数。曲面可写成

$$S = S(U, V, X) = \text{const}$$

我们把由此定义的函数 $S$ 称为熵。

以上的证明意味着开尔文表述隐含着绝热曲面的存在。

绝热曲面的存在反映了热量的转移正比于熵的变化 $dQ \propto dS$ ，

$$dS = \theta dQ$$

$\theta$ 是一个积分因子。

### 2.10.4 T-V平面上通过所选择点的可逆绝热路径的唯一性问题

考虑 $S = S(T, V) = \sim$ 的曲线上沿着通过 $(T, V)$ 的一条可逆绝热路径， $dS(T, V) = 0$ 。  
由

$$dS(T, V) = \theta(T, V)dQ_{rev}$$

绝热时 $dQ_{rev} = 0$ ，而一般地（并非绝热的） $dQ_{rev} \neq 0$ 。

由于 $S(T, V) = \text{常数}$ 描述通过 $(T, V)$ 的唯一可逆绝热曲面，它必然是系统的状态函数，所以 $dS(T, V)$ 是与引起状态变化的路径无关。为了确定 $\theta(T, V)$ ，我们来考虑一个绝热壁容器中由不可移动的透热板分隔的两个气体盒子（体积分别为 $V_1$ 和 $V_2$ ）。平衡时两边的温度相等 $T = T_1 = T_2$ 。

假想在两分隔的盒子间有一热量转移，由于整个系统是孤立的，则

$$dQ_{2,rev} = -dQ_{1,rev}$$

$$\begin{aligned} 0 &= dS \\ &= dS_1 + dS_2 \\ &= \theta(T, V_1)dQ_{1,rev} + \theta(T, V_2)dQ_{2,rev} \\ &= [\theta(T, V_1) - \theta(T, V_2)] dQ_{1,rev} \end{aligned}$$

由于设想的 $dQ_{1,rev} \neq 0$ ，则

$$\theta(T, V_1) = \theta(T, V_2)$$

我们在选择 $V_1$ 和 $V_2$ 时是任意的，所以上式成立与 $V$ 无关，即 $\theta(T)$ 仅仅是 $T$ 的函数。

下面来看 $\theta(T)$ 与 $T$ 的依赖关系。

我们用理想气体来说明， $pV = nRT$ 。由热力学第一定律

$$dU = dQ - pdV$$

而，内能的变化

$$dU = C_V dT$$

由此解得

$$dQ = C_V dT + pdV = C_V(T) dT + \frac{nRT}{V} dV$$

代入 $dS = \theta(T) dQ$ 中，得

$$dS = \theta(T) C_V(T) dT + \theta(T) \frac{nRT}{V} dV$$

作为状态参量的光滑函数，我们有

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

使得

$$\left[ \frac{\partial \theta(T) C_V(T)}{\partial V} \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \frac{\theta(T) nRT}{V} \right]_V$$

但是 $[\partial C_V(T) / \partial V]_T = 0$ ，我们有

$$\frac{\partial}{\partial T} [T\theta(T)] = 0$$

即

$$T\theta(T) = \text{常数}$$

取常数为1，得

$$\theta(T) = \frac{1}{T}$$

这就是说积分因子与气体物质的性质无关。这隐含着存在对温度的绝对标度（开尔文温标）。

## 2.11 熵增加原理

在提出第二定律的同时，克劳修斯还提出了熵的概念 $S = Q/T$ ，并将热力学第二定律表述为：在孤立系统中，实际发生的过程总是使整个系统的熵增加。

考虑系统由状态 $A$  经过某一过程（没有说一定是可逆过程）到达状态 $B$ ，其熵变为

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

其中 $T$ 是热源的温度。

现考虑一可逆过程，从状态 $B$  回复到状态 $A$ ，并与原过程构成循环，即

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_R}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T}$$

由克劳修斯不等式

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

知

$$\begin{aligned} \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_R}{T} &\leq 0 \\ \int_A^B \frac{\delta Q}{T} &\leq \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \end{aligned}$$

对可逆过程，我们有熵定义

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T}$$

因而，

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

这就是熵增加原理的数学表示：当体系由一个平衡态经某过程到达另一个平衡态，体系的熵是不减少的。

对于一个无穷小过程，其微熵变化可写成

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

那么在绝热条件下， $\delta Q = 0$ ，其结果为

$$S_B - S_A \geq 0$$

我们得到一定理：当体系由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态，体系的熵是永不减少。如果过程是可逆的，它的熵不变，如果过程是不可逆的，它的熵增加。

熵增加原理表明，在没有外界的作用下，一个系统的熵沿着熵增加的正方向进行，一个系统的熵越大，就愈接近于平衡状态。孤立系统里的每一种平衡必定对应于熵的极大值。德国物理学家劳厄指出：“这个结论已被证明是更为重要的。一旦人们能够表示出各种物质的熵函数，那么人们就能够因此对它们之间的平衡作出论述。所以，克劳修斯能够作出关于同一物质的不同聚集态之间的平衡理论。”他还指出：“熵对于热力学统计方法是必不可少的，在普朗克辐射定律的发现过程中，熵起着重要作用，人们或许应当说，它起了决定性的作用。”普朗克就是从空腔辐射场中的振子在平衡态时的熵来研究热辐射的。熵增加原理揭示出自然过程的不可逆性，或自然过程对于时间方向的不对称性。不平衡状态可以自动地趋向平衡态，而平衡态却不能自动地转化为非平衡态。它也表明不同运动形式的转化在一个方向上存在着限制，如机械能可以完全转化为热，而热却不可能自动地完全转化为机械能。热力学第二定律由于表明了与热运动形式联系着的能量转化的新的特点，即能量转化的方向性和限度，从而成为独立于热力学第一定律之外的另一重要定律，它使自然过程中能量转化的表征更加全面了，这在物理学理论的发展中无疑是一个重要的进步。

### 2.11.1 Curzon-Ahlorn循环和最大输出功率

经典热力学中，在分析热机时常常没有计入不可逆性。但是不可逆性在实际的热机中总是存在的。然而，内可逆热力学对热转移做了一些可实现的假设，从而给出了在这些假设下可达到热效率的上限。效率的限制比理想卡诺的效率更接近实际热机情况。Curzon和Ahlorn的文章发表后收到了广泛关注。他们在文章中热机的所有部分都还是理想的，但是热传输是不可逆的。在卡诺循环的等温过程中热转移由牛顿传热定律实施最大输出时，其效率为

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

其中 $T_2$ 和 $T_1$ 分别是低温和高温热源的温度。

假设之一是引入了牛顿热导，即热通量线性地依赖于热源和工作物质间的温差。考虑Curzon-Ahlorn循环，等温过程的热转移由牛顿传热定律给出为

$$\frac{dQ_1}{dt} = \alpha (T_1 - T_{1W}) = \alpha X$$

和

$$\frac{dQ_2}{dt} = \beta (T_{2W} - T_2) = \beta Y$$

其中 $\alpha$ 和 $\beta$ 是依赖于热库和工作物质间的壁厚和热导的常数， $t$ 是时间。由于热库和工作热流间的耦合是不可逆的，按照热力学第二定律，熵变是个正定的量

$$\Delta S \geq 0$$

$S$  是热源加工作物质的熵。

可逆的绝热过程是等熵的，这使得

$$\frac{\Delta Q_1}{T_{1W}} = \frac{\Delta Q_2}{T_{2W}}$$

其中

$$\Delta Q_1 = \alpha X \Delta t_1$$

和

$$\Delta Q_2 = \beta Y \Delta t_2$$

我们有

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\beta Y T_{1W}}{\alpha X T_{2W}}$$

如果考虑整个循环过程，时间  $\Delta t_1 + \Delta t_2$  内，做的功为

$$\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$$

因而，

$$\frac{\Delta W}{\Delta t_1 + \Delta t_2} \propto P$$

取比例系数为  $\gamma$ ，我们有

$$P = \frac{\Delta W}{(\Delta t_1 + \Delta t_2) \gamma}$$

代入做的功，我们有

$$P = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{(\Delta t_1 + \Delta t_2) \gamma} = \frac{\alpha X \Delta t_1 - \beta Y \Delta t_2}{(\Delta t_1 + \Delta t_2) \gamma} = \frac{\alpha X \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} - \beta Y}{\left(\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} + 1\right) \gamma}$$

代入

$$\begin{aligned} \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} &= \frac{\beta Y T_{1W}}{\alpha X T_{2W}} \\ P &= \frac{\alpha X \frac{\beta Y T_{1W}}{\alpha X T_{2W}} - \beta Y}{\left(\frac{\beta Y T_{1W}}{\alpha X T_{2W}} + 1\right) \gamma} = \frac{\alpha \beta X Y (T_{1W} - T_{2W})}{\gamma (\beta Y T_{1W} + \alpha X T_{2W})} \end{aligned}$$

因为

$$T_{1W} = T_1 - X$$

何

$$T_{2W} = T_2 + Y$$

则

$$P = \frac{\alpha \beta X Y (T_1 - X - T_2 - Y)}{\gamma (\beta Y T_1 - \beta Y X + \alpha X T_2 + \alpha X Y)} = \frac{\alpha \beta X Y (T_1 - T_2 - X - Y)}{\gamma [\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + X Y (\alpha - \beta)]}$$

输出功率达到其最大值时，

$$\frac{\partial P}{\partial X} = \frac{\partial P}{\partial Y} = 0$$

得

$$\beta T_1 Y (T_1 - T_2 - X - Y) = X [\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + XY (\alpha - \beta)]$$

和

$$\alpha T_2 X (T_1 - T_2 - X - Y) = Y [\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + XY (\alpha - \beta)]$$

两式相除，得

$$\frac{\beta T_1}{\alpha T_2} = \left( \frac{X}{Y} \right)^2$$

即，

$$Y = \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X$$

把它代入到第一个方程中后，得

$$\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \left( T_1 - T_2 - X - \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X \right) = \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X + \alpha T_2 X + X \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X (\alpha - \beta)$$

简化

$$\begin{aligned} & (T_1 - T_2) \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} - \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X - \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X \\ &= \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X + \alpha T_2 X + X \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X (\alpha - \beta) \end{aligned}$$

得到一个一元二次方程

$$(\alpha - \beta) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X^2 + 2 \left( \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} + \alpha T_2 \right) X - (T_1 - T_2) \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} = 0$$

其解可得

$$\begin{aligned}
X &= \frac{-\left(\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} + \alpha T_2\right) \pm \sqrt{\left(\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} + \alpha T_2\right)^2 + \alpha T_2 (\alpha - \beta) (T_1 - T_2)}}{(\alpha - \beta) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} \\
&= \frac{-\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} - \alpha T_2 \pm \sqrt{\alpha \beta T_1 T_2 + \alpha^2 T_2^2 + 2\alpha \beta T_1 T_2 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} + \alpha^2 T_1 T_2 - \alpha \beta T_1 T_2 - \alpha^2 T_2^2 + \alpha \beta T_2^2}}{(\alpha - \beta) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} \\
&= \frac{-\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} - \alpha T_2 \pm \sqrt{2\alpha \beta T_1 T_2 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} + \alpha^2 T_1 T_2 + \alpha \beta T_2^2}}{(\alpha - \beta) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} \\
&= \frac{-\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} - \alpha T_2 \pm \sqrt{\alpha \beta T_1} \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \pm \sqrt{\alpha \beta T_2}}{(\alpha - \beta) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} \\
&= \frac{-\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \pm \beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \pm \beta \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} T_2 - \alpha T_2}{(\alpha - \beta) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} \\
&= \frac{-\beta T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \pm \beta \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} T_2}{\beta \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} \left(1 \mp \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\right) \\
&= \frac{-T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} T_2}{\left(\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} - 1\right) \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} + 1\right) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} \left(1 \mp \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\right) \\
X &= \frac{-T_1 \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} T_2}{-\left(1 \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\right) \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}}} = T_1 \frac{1 \mp \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}
\end{aligned}$$

由于

$$X_+ = T_1 \frac{1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}} < T_1$$

而

$$X_- = T_1 \frac{1 + \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 - \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}} > T_1$$



因为 $T_{1W} > 0$ ，那么有

$$X < T_1$$

使得 $X_-$ 是非物理解。因此

$$X = T_1 \frac{1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}$$

和

$$Y = \sqrt{\frac{\alpha T_2}{\beta T_1}} X = T_2 \frac{\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1}{1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}}$$

最大输出效率为

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_{2W}}{T_{1W}} = 1 - \frac{T_2 + T_2 \frac{\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1}{1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}}}{T_1 - T_1 \frac{1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}} = 1 - \frac{1 + \frac{\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1}{1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}} T_2}{1 - \frac{1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}} T_1} \\ &= 1 - \frac{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} + \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} T_2}{1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} T_1} = 1 - \frac{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}{1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \\ &= 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \end{aligned}$$

即

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

热库加上工作物质在一个循环中产生的熵为

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

$$\frac{\Delta Q_1}{\alpha X} = \Delta t_1$$

和

$$\frac{\Delta Q_2}{\beta Y} = \Delta t_2$$

一个周期所用的时间为

$$\tau = \Delta t_1 + \Delta t_2 = \frac{\Delta Q_1}{\alpha X} + \frac{\Delta Q_2}{\beta Y}$$

工作物质经历的是内可逆过程，一个周期内所产生的熵为

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{\Delta S}{\tau} = \frac{-\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}}{\frac{\frac{\Delta Q_1}{\alpha X} + \frac{\Delta Q_2}{\beta Y}}{\alpha X - \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} + \frac{T_1}{T_2}}} \\ &= \frac{\alpha X - \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} + \frac{T_1}{T_2}}{T_1 \frac{\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} + \frac{\alpha X}{\beta Y}}{\Delta Q_1 = \alpha X \Delta t_1}}\end{aligned}$$

和

$$\Delta Q_2 = \beta Y \Delta t_2$$

我们有

$$\begin{aligned}\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} &= \frac{\beta Y T_{1W}}{\alpha X T_{2W}} \\ \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} &= \frac{\alpha X}{\beta Y} \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{T_{1W}}{T_{2W}}\end{aligned}$$

利用

$$T_{1W} = T_1 - X$$

和

$$\begin{aligned}T_{2W} &= T_2 + Y \\ \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} &= \frac{T_1 - X}{T_2 + Y}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{\alpha X - \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} + \frac{T_1}{T_2}}{T_1 \frac{\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} + \frac{\alpha X}{\beta Y}}{\alpha X - \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} + \frac{T_1}{T_2}}} = \frac{\alpha X - \frac{T_{1W}}{T_{2W}} + \frac{T_1}{T_2}}{T_1 \frac{\frac{T_{1W}}{T_{2W}} + \frac{\alpha X}{\beta Y}}{\alpha X - \frac{T_{1W}}{T_{2W}} + \frac{T_1}{T_2}}} \\ &= \frac{\alpha \beta X Y - T_{1W} T_2 + T_{2W} T_1}{T_1 T_2 \frac{\beta Y T_{1W} + \alpha X T_{2W}}{\alpha \beta X Y - T_{1W} T_2 + T_{2W} T_1}} \\ &= \frac{\alpha \beta X Y}{T_1 T_2} \frac{X T_2 + Y T_1}{\beta Y T_1 + \alpha X T_2 + X Y (\alpha - \beta)}\end{aligned}$$

在推导这个表达式中，正如通常我们所考虑的，认为绝热过程是瞬间发生的。

前面我们求得功率P

$$P = \frac{\alpha \beta X Y (T_1 - T_2 - X - Y)}{\gamma [\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + X Y (\alpha - \beta)]}$$

$$\begin{aligned}P &= \frac{T_1 T_2}{\gamma} \frac{(T_1 - T_2 - X - Y)}{X T_2 + Y T_1} \frac{\alpha \beta X Y}{T_1 T_2} \frac{X T_2 + Y T_1}{\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + X Y (\alpha - \beta)} \\ &= \frac{T_1 T_2}{\gamma} \frac{(T_1 - T_2 - X - Y)}{X T_2 + Y T_1} \sigma(X, Y)\end{aligned}$$

$$P(X, Y) = g(X, Y) \sigma(X, Y)$$

$$g(X, Y) = \frac{T_1 T_2}{\gamma} \frac{(T_1 - T_2 - X - Y)}{X T_2 + Y T_1}$$

我们前面已知 $P(X, Y)$ 在

$$X = T_1 \frac{1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}}{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}$$

和

$$Y = T_2 \frac{\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1}{1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}}$$

有最大值,

$$0 = \left[ \frac{\partial P(X, Y)}{\partial X} \right]_Y = \left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial X} \right]_Y \sigma(X, Y) + g(X, Y) \left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial X} \right]_Y$$

$$0 = \left[ \frac{\partial P(X, Y)}{\partial Y} \right]_X = \left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial Y} \right]_X \sigma(X, Y) + g(X, Y) \left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial Y} \right]_X$$

$$\left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial X} \right]_Y = -\frac{\sigma(X, Y)}{g(X, Y)} \left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial X} \right]_Y$$

$$\left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial Y} \right]_X = -\frac{\sigma(X, Y)}{g(X, Y)} \left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial Y} \right]_X$$

在XY空间中, 沿着 $\sigma(X, Y)$ 取最大值的方向 $\lambda$ , 我们有

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} = \left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial X} \right]_Y \frac{dX}{d\lambda} + \left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial Y} \right]_X \frac{dY}{d\lambda} = 0$$

由此, 得

$$\frac{dX}{dY} = -\frac{\left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial Y} \right]_X}{\left[ \frac{\partial \sigma(X, Y)}{\partial X} \right]_Y} = -\frac{\left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial Y} \right]_X}{\left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial X} \right]_Y}$$

$$g(X, Y) = \frac{T_1 T_2}{\gamma} \frac{(T_1 - T_2 - X - Y)}{X T_2 + Y T_1}$$

$$\left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial Y} \right]_X = \frac{T_1 T_2}{\gamma} \left[ \frac{-1}{X T_2 + Y T_1} - \frac{T_1 (T_1 - T_2 - X - Y)}{(X T_2 + Y T_1)^2} \right]$$

$$= \frac{T_1 T_2}{\gamma (X T_2 + Y T_1)^2} (-X T_2 - Y T_1 - T_1^2 + T_1 T_2 + X T_1 + Y T_1)$$

$$= \frac{T_1 T_2}{\gamma (X T_2 + Y T_1)^2} (-X T_2 - T_1^2 + T_1 T_2 + X T_1)$$

$$= -\frac{T_1 T_2}{\gamma (X T_2 + Y T_1)^2} (T_1 - X) (T_1 - T_2)$$

$$\begin{aligned}
\left[ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial X} \right]_Y &= \frac{T_1 T_2}{\gamma} \left[ \frac{-1}{X T_2 + Y T_1} - \frac{T_2 (T_1 - T_2 - X - Y)}{X T_2 + Y T_1} \right] \\
&= \frac{T_1 T_2}{\gamma (X T_2 + Y T_1)^2} (-X T_2 - Y T_1 - T_1 T_2 + T_2^2 + X T_2 + Y T_2) \\
&= \frac{T_1 T_2}{\gamma (X T_2 + Y T_1)^2} (-Y T_1 - T_1 T_2 + T_2^2 + Y T_2) \\
&= -\frac{T_1 T_2}{\gamma (X T_2 + Y T_1)^2} (T_2 + Y) (T_1 - T_2) \\
\frac{dX}{dY} &= -\frac{(T_1 - X)}{(T_2 + Y)} = -\frac{1}{m}
\end{aligned}$$

$-m$ 是 $\sigma(X, Y)$ 取最大值处的切线斜率。

$$Y = mT_1 - T_2 - mX$$

$$\begin{aligned}
\eta &= 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_{2W}}{T_{1W}} = 1 - \frac{T_2 + Y}{T_1 - X} \\
&= 1 - \frac{T_2 + mT_1 - T_2 - mX}{T_1 - X} \\
&= 1 - m
\end{aligned}$$

这意味着对应于直线 $Y = mT_1 - T_2 - mX$ 的所有热机过程都具有相同的效率 $\eta(m)$ 。对于Curzon-Ahlorn循环，在由

$$Y = \sqrt{T_1 T_2} - T_2 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} X$$

确定的直线所有可能的点 $(X, Y)$ 都具有最大的功率 $\eta = 1 - \sqrt{T_2/T_1}$ 输出。

$$\sigma = \frac{\alpha \beta X Y}{T_1 T_2} \frac{X T_2 + Y T_1}{\beta Y T_1 + \alpha X T_2 + X Y (\alpha - \beta)}$$

$$Y = mT_1 - T_2 - mX$$

$$\frac{T_1 T_2 \sigma}{\alpha \beta} = X (mT_1 - T_2 - mX) \frac{X T_2 + mT_1^2 - T_1 T_2 - mX T_1}{\beta (mT_1 - T_2 - mX) T_1 + \alpha X T_2 + X (\alpha - \beta) (mT_1 - T_2 - mX)}$$

为简单起见，我们设 $\alpha = \beta$ ，上式可简化成

$$\frac{T_1 T_2 \sigma}{\alpha} = X (mT_1 - T_2 - mX)$$

由此可得取最大值的方向为

$$0 = \frac{d}{dX} \left( \frac{T_1 T_2 \sigma}{\alpha} \right) = mT_1 - T_2 - 2mX$$

$$X = \frac{T_1}{2} \left( 1 - \frac{1}{m} \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\begin{aligned} Y &= mT_1 - T_2 - mX = mT_1 - T_2 - \frac{1}{2}(mT_1 - T_2) \\ &= \frac{1}{2}(mT_1 - T_2) = \frac{T_2}{2} \left( m \frac{T_1}{T_2} - 1 \right) \end{aligned}$$

$$\frac{Y}{X} = \frac{T_2 + Y}{T_1 - X}$$

$$Y = \frac{T_2 X}{T_1 - 2X}$$

$$\frac{dY}{dX} = \frac{T_2}{T_1 - 2X} + \frac{2T_2 X}{(T_1 - 2X)^2} = \frac{T_1 T_2}{(T_1 - 2X)^2}$$

$$\frac{dY}{dX} = 1$$

$$\frac{T_1 T_2}{(T_1 - 2X)^2} = 1$$

$$X = \frac{1}{2} \left( T_1 - \sqrt{T_1 T_2} \right) = \frac{T_1}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \right)$$

$$Y = \frac{1}{2} \frac{T_2 (T_1 - \sqrt{T_1 T_2})}{T_1 - (T_1 - \sqrt{T_1 T_2})} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{T_1 T_2} - T_2 \right) = \frac{T_2}{2} \left( \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 \right)$$

## 2.12 热力学基本方程

热力学第二定律也可由  $dS \geq \delta Q/T$  给出。即：在孤立系统中，实际发生的过程总是使整个系统的熵增加。把  $\delta Q \leq TdS$  代入到热力学第一定律的数学表达式中，我们有

$$TdS \geq dU + \delta W + \mu dN$$

这里不等号是指包含了关于系统所许可改变的信息。这就是热力学第二定律的数学表述。任何违背该不等式的过程是不可能实现的。

例子：为了演示热力学第二定律，我们考虑冰的溶化为例。

在正常压强下，溶化发生在零温  $0^\circ\text{C}$  ( $T = 273\text{K}$ )，其溶解热（从周围吸取，潜热）为  $\Lambda = 1440$  卡·每摩尔。

水的状态比冰更无序，它的熵比冰高出  $\Delta S = \Lambda/273 = 5.27$  卡/(开尔文·摩尔)。这里取等号表示在这个温度时对于过程是可逆的。

那么我们会问，冰是否可以在零下十度 ( $-10^\circ\text{C}$ ) 溶化呢？由于这时过程是不可逆的，我们要考察的问题是： $dS \geq \delta Q/T$  这个关系式是否被破坏。假定潜热近似地

认为对温度没有明显的变化，那么在零下十度冰溶化成水时的 $\Delta Q/T$ 为 $\Lambda/263$ 卡/(开尔文·摩尔)。水和冰是两个状态，上面已知可逆过程中它们间的熵变为 $\Delta S = 5.27$ 卡/(开尔文·摩尔)。然而 $5.27 < 1440/263$ ，也就是说 $\Delta S < \Delta Q/T$ 。因而，这个过程不会发生。

那么反过来，零上十度（+10°C）为什么能发生自发溶化呢（注意零温之上冰的自发溶化是一个不可逆过程）？这是因为在零上十度 $\Delta Q/T = 1440/283$ 卡/(开尔文·摩尔)。1440/283 < 5.27，我们有 $\Delta S > \Delta Q/T$ 。满足熵增加原理。

考虑可逆过程，热力学第二定律的数学表述为

$$TdS = dU + \delta W - \mu dN$$

代入 $\delta W = \sum_{i=1}^r Y_i dy_i$ ，我们有

$$TdS = dU + \sum_{i=1}^r Y_i dy_i - \mu dN$$

这就是热力学基本方程。

需要强调的是：该表达式是根据可逆过程的结果得到的。但是，如果系统有某一平衡态经过一个不可逆过程达到另一个平衡态，两状态的熵差仍然按照上式借助可逆过程的积分来定义（也就是说两状态的熵差是通过连接两状态的可逆过程来定义的）。

## 2.13 热力学势和麦克斯韦关系

### 2.13.1 内能

热力学系统能够对其环境做功。在一定条件下，做的功受到相关热力学势改变的上限所制约。

自然热力学变量是那些以微分形式出现在热力学第一定律中热力学变量。上节中我们已给出热力学基本方程

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

这表明自然变量为 $S, V$ 和 $N$ 是内能的自然变量，即

$$U = U(S, V, N)$$

，那么

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

与热力学基本方程比较可得

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$$

和

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

在这个表达式中,  $T$ ,  $P$ , 和  $\mu$  是强度量, 而  $S$ ,  $V$ , 和  $N$  是广延量。作为广延量的内能有关系

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$\lambda$  是某个标度参数。

两边对  $\lambda$  求导, 可得

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= \frac{\partial}{\partial \lambda} U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \\ &= \left( S \frac{\partial}{\partial x_1} + V \frac{\partial}{\partial x_2} + N \frac{\partial}{\partial x_3} \right) U(x_1, x_2, x_3) \end{aligned}$$

取  $\lambda = 1$  得恒等式

$$U(S, V, N) = S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

利用  $T = (\partial U / \partial S)_{V,N}$ ,  $p = -(\partial U / \partial V)_{S,N}$  和  $\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V}$ , 可得基本方程

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

由于内能定义为变量的单值光滑状态函数, 由导数次序的可交换性, 我们可有

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N}$$

### 2.13.2 勒让德变换

通常, 如果函数  $f = f(X, Y, Z)$ ,

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y,Z} dX + \left( \frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X,Z} dY + \left( \frac{\partial f}{\partial Z} \right)_{X,Y} dZ$$

假定

$$A = \left( \frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y,Z}$$

则可以有

$$g = f - XA$$

因为

$$\begin{aligned} dg &= df - AdX - XdA \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y,Z} dX + \left( \frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X,Z} dY + \left( \frac{\partial f}{\partial Z} \right)_{X,Y} dZ - AdX - XdA \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y,Z} dX + \left( \frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X,Z} dY + \left( \frac{\partial f}{\partial Z} \right)_{X,Y} dZ - \left( \frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y,Z} dX - XdA \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y,Z} dX + \left( \frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X,Z} dY + \left( \frac{\partial f}{\partial Z} \right)_{X,Y} dZ - \left( \frac{\partial f}{\partial X} \right)_Y dX - XdA \\ &= \left( \frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{X,Z} dY + \left( \frac{\partial f}{\partial Z} \right)_{X,Y} dZ - XdZ \end{aligned}$$

可见， $g$ 仅仅是 $Y$ 和 $Z$ 的函数， $g = g(Y, Z, A)$ 。这个变换成为勒让德变换。

利用勒让德变换，我们可以考虑其它新的热力学势来取代内能，其自然变量会变化。由此，我们可以得到其它的关系。

### 2.13.3 焓

假设我们的系统与压强 $p$ 的“体积热库”绝热地（恒定）力学接触。系统会发生体积的变化。做功除了给内能一部分外，还要使得体积变化来做功。也即是说，如果系统稳定地处在压强 $p$ 的平衡态，对系统做功为 $W = U + pV$ 。这个量

$$H = U + pV$$

称为焓。

事实上，通过勒让德变换，取 $f = U(V, S, N)$ ， $X = V$ 和 $Y = S$ ，和 $Z = N$ 。取

$$A = -P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$$

则可写出另一热力学势——焓

$$g = H = U + pV$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= TdS - PdV + \mu dN + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \mu dN \end{aligned}$$



它是  $S, p$  和  $N$  的函数  $H = H(S, p, N)$ 。上式与

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} dN$$

比较得

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} = T$$

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

和

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

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,N}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial N \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial N} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{p,N}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial N \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial N} \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,N}$$

#### 2.13.4 亥姆赫兹自由能

假设我们的系统与温度为  $T$  的热源接触。系统将从热源交换热量。由于系统会从热源获得热量  $Q$ ，因此，我们做的功并非是整个内能的全部，而仅仅是  $E - Q$ 。也即是说，如果系统稳定地处在温度  $T$  的平衡态，对系统做功为  $W = U - TS$ 。这个量

$$F = U - TS$$

称为亥姆赫兹自由能。

同样，由勒让德变换，取  $f = U(V, S, N)$ ， $X = V$  和  $Y = V$ ，取  $X = V$  和  $Y = S$ ，和  $Z = N$ 。取

$$A = -P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$$

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

自由能：取  $f = U(V, S)$ ， $X = S$  和  $Y = V$ ，和  $Z = N$ 。取

$$A = T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$$

则可写出另一热力学势——自由能

$$g = F = U - TS$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV + \mu dN \end{aligned}$$

它是 $T$ ， $V$  和 $N$ 的函数 $F = F(T, V, N)$ 。把

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

与

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{S,T} dN$$

比较，有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} &= -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} &= -P \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{S,T} &= \mu \\ \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T} &= \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} &= \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \end{aligned}$$

### 2.13.5 吉布斯自由能

对等温等压下，系统从热源吸收热 $Q = TS$ 同时扩大做功得到的能量，以至于总的功为 $W = U - TS + pV$ 。这就是吉布斯自由能

$$G = U - TS + pV$$

同样，由勒让德变换，取 $f = H = H(S, P, N)$ ， $X = S$ ， $Y = P$ ，和 $Z = N$ 。取

$$A = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$$

则可写出另一热力学势—— 焓

$$g = G = H(S, P, N) - TS = U + pV - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dH(S, P, N) - TdS - SdT \\ &= TdS + Vdp + \mu dN - TdS - SdT \\ &= -SdT + Vdp + \mu dN \end{aligned}$$

它是 $T$ ， $P$  和 $N$ 的函数 $G = G(T, P, N)$ 。

利用基本方程，我们有

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= U + pV - TS \\ &= TS - pV + \mu N + pV - TS \\ &= \mu N \end{aligned}$$

即，化学势是单成分系统中单个粒子的吉布斯函数。

把

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

与

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} dN$$

比较得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} &= V \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} &= \mu \\ \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial N \partial T} &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial N \partial p} &= \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial N} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N} \end{aligned}$$

### 2.13.6 巨热力势

在凝聚态物理中，人们常常还考虑固定体积、温度、和化学势情形。

这种系统人们所需要对应的热力学势，可以从亥姆赫兹自由能利用勒让德变换，得到取  $f = F(T, V, N)$ ， $X = N$ ， $Y = T$ ，和  $Z = V$ 。取

$$A = \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{S, T}$$

有

$$\Omega = F - \mu N$$

称为朗道自由能。这个新的热力学势在考虑不可分辨粒子的量子系统中常常用到。

利用基本方程，我们有

$$\begin{aligned} \Omega &= F - \mu N \\ &= U - TS - \mu N \\ &= TS - pV + \mu N - TS - \mu N \\ &= -pV \end{aligned}$$

它的微分为

$$\begin{aligned} d\Omega &= dF - Nd\mu - \mu dN \\ &= -SdT - PdV + \mu dN - Nd\mu - \mu dN \\ &= -SdT - PdV - Nd\mu \end{aligned}$$

巨热力势是  $T$ ， $V$ ，和  $\mu$  的函数  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ 。

$$d\Omega = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} dT + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} dV + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} d\mu$$

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -S$$

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -P$$

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -N$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial V} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \mu}$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial T} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial \mu} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V, \mu}$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial V} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \mu} \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu}$$

两组关系式

(1)  $S, T, P, V, \mu, N$  自变量用热力学函数  $U, H, F, G, \Omega$  的偏导数表达出来

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \\ p &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} \\ V &= \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \\ N &= - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \\ S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} \\ \mu &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{S,T} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \end{aligned}$$

(2)  $S, T, P, V, \mu, N$  六个自变量的相互偏导数之间的联系 (麦克斯韦关系)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} &= - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} &= \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,N}, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{p,N}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,N} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,N} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} &= - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\mu} &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} \end{aligned}$$

其重要意义在于它能够把一切不容易测量的偏导数与一些可以直接测量的偏导数 (与状态方程和热容量联系的偏导数) 联系起来。

## 2.14 吉布斯-杜亥姆 (Duhem) 关系式

$$U(S, V, N) = TS - PV + \tilde{\mu}N$$

两边微分

$$dU = SdT + TdS - PdV - VdP + \tilde{\mu}dN + Nd\tilde{\mu}$$

因为

$$dU = TdS - PdV + \tilde{\mu}dN$$

代入上式左边, 得

$$TdS - PdV + \tilde{\mu}dN = SdT + TdS - PdV - VdP + \tilde{\mu}dN + Nd\tilde{\mu}$$

消去两边相同的项, 得吉布斯-杜亥姆 (Duhem) 关系式

$$SdT - VdP + Nd\tilde{\mu} = 0$$

## 2.15 热力学响应函数

利用热力学研究系统的性质时, 需要考察系统对外界条件的响应。这种响应可以用相应的响应函数来描述。

外界条件— 温度、压强、化学组分、电场强度、磁场强度、等等。

响应函数— 热容量、压缩系数、电极化率、磁化率、等等。

### 2.15.1 热容量

热容量是用来测量添加热量所导致的温度改变。其定义为: 热力学体系在某一特定的过程中 (比如保持某状态参量  $X$  不变), 升高单位温度所需吸收的热量

$$C_X = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_X$$

其中  $\Delta Q$  是系统在状态参量  $X$  (= 体积、压强、电场、磁场等) 不变的条件下, 温度改变  $\Delta T$  过程中所吸收的热量。

在极限  $\Delta T \rightarrow 0$  下, 这个定义中过程是可逆时,  $\Delta Q = T\Delta S$ , 则

$$C_X = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_X = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

因为

$$\begin{aligned} TdS &= dU(T, V) + PdV \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \end{aligned}$$

1) 取 $V = \text{常数}$ , 由于没有做功, 所以吸收的热量全部用于增加内能。因而, 由内能随温度的变化可以得到热容量, 等容热容量为

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

此外, 在等温条件下, 由

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

可得

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

再利用麦克斯韦关系

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

上式可写成

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

该表达式的右边完全由状态方程确定, 因而, 它给出温度不变时, 内能随体积变化率与状态方程间的关系。

对于理想气体, 其状态方程为

$$PV = nRT$$

我们可得

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{P}{T}$$

因而

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

这就是焦耳定律的结论, 理想气体的内能只是温度的函数,  $U = U(T)$ 。

2) 在等压条件下,

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

即

$$C_P = C_V + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

选取 $P, T$  作为状态变量

$$\begin{aligned}TdS &= dU + PdV \\&= d(U + PV) - VdP \\&= dH(P, T) - VdP \\&= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \\C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\end{aligned}$$

可见，焓扮演这与内能相似的角色（但是以压强替换体积）。

此外，温度不变时，由

$$TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP$$

可得

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V$$

再利用麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

它给出温度保持不变时，焓随压强的变化率与状态方程的关系。

对于理想气体，其状态方程为

$$PV = nRT$$

我们可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} = \frac{V}{T}$$

因而

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

即，理想气体的焓只是温度的函数， $H = H(T)$ 。



### 2.15.2 其它的响应函数

压缩系数

$$\kappa_X = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_X$$

膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

可以证明以下关系式（留给学生自己证明）

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

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{TV}{C_P} \alpha^2$$

和

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

绝热压缩系数

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

例题：等熵压缩性是测量可逆绝热（ $dS = 0$ ）压缩期间系统体积的变化。由

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = -1$$

$$\begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \\ &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V^{-1} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p^{-1} = \frac{1}{V} \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V}{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p} \\ &= \frac{1}{V} \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p} = \frac{C_V}{V C_p} \frac{\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p} \\ &= \frac{C_V}{V C_p} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{C_V}{V C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ &= \frac{\kappa_T C_V}{C_p} \end{aligned}$$

### 2.15.3 热弹性效应 (Thermoelastic Effect)

热弹性是指系统温度变化与压强联系起来的现象。考虑与环境隔绝的系统，也就是绝热系统。对系统施加压强 $P$ 。压强变化 $dP$ 导致系统的温度变化 $dT$ 。由于过程是绝热的，没有热量交换，因此，我们需要考察 $(\partial T/\partial P)_Q$ 。由于

$$dU = \delta Q - PdV$$

$\delta Q = 0$ ，使得 $dU = -PdV$ 。  $U = U(T, V)$ ，则

$$\begin{aligned} dU = -PdV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ -P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_Q \\ - \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_Q &= C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q \end{aligned}$$

前面我们得到

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{\alpha}{\kappa_T} \end{aligned}$$

那么有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q &= -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_Q \\ &= -\frac{\alpha T}{C_V \kappa_T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_Q \end{aligned}$$

实验上量 $(\frac{\partial V}{\partial P})_Q$ 并不能直接得到，那么我们值得来看看是否可以通过其它量来表示，比如 $\alpha$ 和 $\kappa_T$ 等等。因为如果取 $V = (T, P)$ ，则

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ &= \alpha V dT - \kappa_T T dP \end{aligned}$$

那么

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_Q = \alpha V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q - \kappa_T T$$

结合前面的

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q = -\frac{\alpha T}{C_V \kappa_T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_Q$$

我们得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q = \frac{VT\alpha}{C_V + \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}}$$

又因为

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

最后，我们有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q = \frac{VT\alpha}{C_P}$$

该式右边各量都是正的，因而，对系统施加压强导致其温度升高。

#### 2.15.4 例题

例题1：假设对某一特殊材料应用，考虑300°K时隔绝晶体的表面张力。该系统置于表面张力涨落 $\Delta\sigma$ 。连续的温度测量能够提供测量这些胁强涨落。可用的记录仪器测量温度的变化为 $\pm 0.001^\circ K$ 。计算该仪器所能探测的最小胁强变化。晶体的密度为 $\rho = 10 \text{ gm/cm}^3$ ，分子的重量为100， $\alpha = 4.00 \times 10^{-5}/K$ ，热容量为6.50cal/mole K。

解：由于晶体与周围隔绝，那么可计算绝热情形下温度随压强的变化。方程 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_Q = \frac{VT\alpha}{C_P}$ 表示温度相对作用于系统的超静（hydrostatic）压强的变化。本问题中，首先要注意符号相反的胁强，再就是要用uniaxial来替换hydrostatic胁强。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_Q = -\frac{VT\alpha}{3C_P}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{V\alpha}{3C_P}d\sigma$$

假设 $\alpha$ 和 $C_P$ 受胁变影响很小，积分得

$$\ln \frac{T + \Delta T}{T} = -\frac{V\alpha\Delta\sigma}{3C_P}$$

如果 $\Delta T \ll T$ ， $\ln(1 + \Delta T/T)$  可以做泰勒展开，并忽略 $\Delta T/T$ 的高阶项，

$$\ln(1 + \Delta T/T) \simeq \frac{\Delta T}{T}$$

所以

$$\frac{\Delta T}{\Delta\sigma} = -\frac{TV\alpha}{3C_P}$$

又因为

$$V = \frac{M}{\rho}$$

M是分子的重量， $\rho$ 是密度。则

$$\Delta\sigma = -\frac{3C_P\rho}{TM\alpha}\Delta T = \pm 1.63 \times 10^{-1} \text{ cal/cm}^3$$

[Richard A. Swalin, Thermodynamics of Solids, John Wiley & Sons, Inc. 1962.]

例题2: 考虑各向同性的固体，其体积变化可以忽略。取电场 $E$  和总极化矢量 $P$  作为热力学变量。在不考虑激发电场的功情形下，外电场对体系所做的微功的形式为 $dW = -EdP$ ：热力学第一定律可以写成

$$dU = \delta Q - EdP$$

内能可以写成变量 $T$  和 $P$  的函数

$$U = U(T, P)$$

$$dU(T, P) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + EdP \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left[E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\right] dP\end{aligned}$$

热容量 $P = \text{常数}$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT$$

同样，当 $E = \text{常数}$ 时

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left[E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dT = C_E dT$$

即

$$C_E = C_P + \left[E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$$

但是，上式中 $(\partial U/\partial P)_T$  不是可观测量，为了方便起见，把方程的右边表示成实验可测量的量，我们利用热力学基本方程

$$\begin{aligned}dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{E}{T}dP \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T}\left[E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\right] dP\end{aligned}$$

因为

$$dS(T, P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

对比可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$$

和

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} &= \frac{\partial S}{\partial T \partial P} \\ \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \right] &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \right] \right\} \\ \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P &= -\frac{1}{T^2} \left[ E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \right] + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \right] \\ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P &= -\frac{E}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E \end{aligned}$$

利用刚得到的

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E$$

和

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_E \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = -1$$

我们可求得

$$\begin{aligned} C_E &= C_P + \left[ E + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \\ &= C_P + T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \\ &= C_P - T \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \right]^2 \end{aligned}$$

例题3: 考虑各向同性的电介质, 其体积变化可以忽略。取电场 $E$  和总极化矢量 $P$  作为热力学变量。在不考虑激发电场的功情形下, 外电场对体系所做的微功的形式为 $dW = EdP$

(1) 写出该电介质体系的热力学基本微分方程;

(2) 写出以 $(T, P)$  为独立变量时的麦克斯韦关系式;

假定介质的总极化矢量和内能可以分别表示为

$$P = \frac{aE}{T}$$

和

$$U = C_P T$$

式中 $T$  为绝对温度。

(3) 如果 $a$  和 $C_P$  为常数, 求电场不变时, 用 $C_P$ 、 $a$ 、 $E$ 、和 $T$  表示的热容量 $C_E$ ;

(4) 如果 $a$  和 $C_P$  为常数, 求温度保持不变时, 电场从 $E_0$  变到 $E_1$ , 求熵的变化;

(5) 如果 $a = a(T)$  是温度的函数, 则 $C_P = U/T$  将依赖与 $P$ , 求解表达式

$$\left(\frac{dC_P}{dT}\right)_T = \chi(T) P$$

中函数 $\chi(T)$  用 $\frac{da(T)}{dT}$ 、 $E$ 、和 $T$  的表达式。

解

(1)

$$dU = TdS + EdP$$

(2)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

(3)

$$\begin{aligned} C_E &= C_P - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \\ &= C_P + \frac{aE^2}{T^2} \end{aligned}$$

(4)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS}{dE}\right)_T &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T - \frac{E}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \\ &= -\frac{aE}{T^2} \end{aligned}$$

$$\Delta S = -\frac{a}{T^2} \int_{E_0}^{E_1} EdE = -\frac{a}{2T^2} (E_1^2 - E_0^2)$$

(5)

$$C_P = \frac{U}{T}$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$$

由

$$dU = TdS + EdP$$

得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + E$$

而（2）中得到的麦克斯韦关系有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

使得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

那么因为  $E = \frac{TP}{a(T)}$ ，我们得到

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \frac{E}{T} - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \\ &= \frac{E}{T} - \frac{P}{a} + \frac{TP}{a^2} \frac{da}{dT} \\ &= \frac{TP}{a^2} \frac{da}{dT} \\ &= E \frac{d \ln a}{dT} \end{aligned}$$

### 2.15.5 磁热力学

外磁场中，局域（原子）或巡游（传导）态的电子自旋简并态被解除了（塞曼效应）。低温下导致诱导出宏观的磁矩，其矢量方向与外场平行。这种现象称为顺磁性。对于大多数材料，解除外场后，会恢复自旋态的简并，使得材料恢复到零磁矩。

**抗磁性：**诱导出矢量方向与外场反平行的宏观磁矩，该效应称为抗磁性。导体中，抗磁性由因迁移电子和磁场相互作用形成高简并的量子本征能量和本征态（朗道能级）所引起的。抗磁性在绝缘体中也发现，但是大部分是起源于表面量子轨道而不是内部的体态。两种情况都是纯量子现象，宏观抗磁性没有基本的模型。所有的固体都会表现出某种程度的抗磁响应，但是通常是由顺磁站主要的。

强磁场和低温下，非常纯的金属展现振荡的抗磁性，称为de Haas-van Alfen效应，它的根源是朗道能级。

**永磁体**

**铁磁性：**铁磁性是物质的有序态，其中局域顺磁矩产生在某区域里磁矩集合排列形成的有效内磁场。由于这些内部相互作用，当外磁场撤除后磁畴可以留下。

温度高于材料的居里温度时铁磁排列突然消失，过了这一温度又回到原来的局域顺磁性。

**反铁磁性：**低温下，相邻全同顺磁原子，离子，或子晶格间的相互作用可以诱导出相邻磁体的反平行排列，导致纯零磁矩。

铁氧体磁性(亚铁磁性): 低温下, 不等价的顺磁原子, 离子, 或子晶格间相互作用可以诱导出磁矩的反排列, 由此导致小的剩余的磁化。

对亚铁磁性和反铁磁性, 升高温度将减弱集体诱导的磁矩达到最大值所给出的反排列。在称为Neel温度时, 反排列消失, 材料变成顺磁的。

磁功

外场中物体磁矩变化所需做的功为

$$\delta W = H \cdot dM$$

体积保持不变情形下,

$$dU = \delta Q + HdM = TdS + HdM$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT + HdM$$

$$H = \left( \frac{\partial F}{\partial M} \right)_T$$

对应于

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

这意味着我们可以利用从pVT体系所导出的热力学关系式通过简单的替换

$$p \longrightarrow -H$$

$$V \longrightarrow M$$

求得。如:  $C_M = (\partial U / \partial T)_M$ , 和

$$C_H - C_M = -T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

和

$$\left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = H - T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$$

抗磁性

抗磁性是物体的性质, 它所产生的磁场与外加磁场反平行, 因此, 引起抗拒效应。它是只有把物体置放在外磁场中所展现的磁化形式。

$$M = \mu_0 \chi_M H$$

$\chi_M < 0$ 为与温度无关的磁化率常数。

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T &= \frac{\partial^2 U}{\partial M \partial T} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ H - T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \right]_M \\ &= -T \left( \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_M \end{aligned}$$



H是外磁场，与温度无关，所以

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} = 0$$

所以， $\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = 0$ ，即 $C_M$ 不依赖于 $M$ 。

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU - HdM}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T dM - HdM \right] \end{aligned}$$

利用

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = H - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + HdM - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM - HdM \right] \\ &= \frac{1}{T} \left[ C_M dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM \right] \end{aligned}$$

H是外磁场，与温度无关，所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M &= 0 \\ dS &= \frac{C_M}{T} dT \end{aligned}$$

也就是说熵只依赖温度。

顺磁性

顺磁性是置放物体与外磁场中表现出磁化的一种形式。顺磁物质中的原子或分子的内部磁矩沿着外场排列。排列程度随外场的强度增强，而随温度升高减弱。

居里定律

$$\begin{aligned} M &= \frac{C}{T} H \\ \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T &= H - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \\ &= H - \frac{TM}{C} \\ &= 0 \end{aligned}$$

也就是说内能与磁矩无关。

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU - HdM}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T dM - HdM \right] \\ &= \frac{C_M}{T} dT - \frac{M}{C} dM \end{aligned}$$

对可逆绝热过程 $dS = 0$ ，那么

$$\frac{C_M}{T}dT = \frac{M}{C}dM$$

绝热地退磁 $dM < 0$ 来制冷 $dT < 0$ 。这就是磁致物质与物资冷。

热力学循环

制冷循环，与卡诺循环类似，可以由所选择的工作物质引入到磁场中开始（磁通密度增加）。工作材料时制冷，开始时处于与冷却的环境达到热平衡。

1 绝热磁化：把物质放入一个隔绝的环境中，增强磁场(+ $H$ )来使原子的磁极子排列，从而减小了材料的熵和热容量。由于整个能量没有失去，因此，按热力学定律总熵不会减少。纯效果是加热了( $T + \Delta T_{ad}$ )。

2 等磁焓转移：上面所加入的热量可以通过液体或气体来移除—例如气氦或液氦( $-Q$ )。保持磁场不变来防止磁矩重新吸热。一旦充分地冷却，磁(致)热的物资与冷冻剂分开( $H = 0$ )。

3 绝热退磁：把工作物质重新在另一个绝热（隔离）条件下运转，使得总熵保持不变。这次磁场减弱，热能导致磁矩来克服外场，因此，样品冷却（即，绝热地温度变化）。能量（和熵）从热熵转变成磁熵（磁极子的无序）。

4 等磁的熵转移：保持磁场不变来防止材料被回热。材料与冷却的环境接触。由于工作物质比（设计的）制冷环境温度要低，热能迁移到工作物质中来(+ $Q$ )。

一旦制冷剂和被制冷的环境达到热平衡，新的循环开始。

## 2.15.6 热力学关系表

（选自：J. Lumsden, Thermodynamics of Alloys,  
Institute of Metals, London, 1952）

$X$	$Y$	$Z$	$(\partial Y/\partial Z)_Z$	$X$	$Y$	$Z$	$(\partial Y/\partial Z)_Z$
—	—	—	— — — — —		—	—	— — — — —
$T$	$V$	$P$	$\alpha V$		$T$	$P$	$\alpha/\kappa_T$
$T$	$S$	$P$	$C_P/T$		$T$	$S$	$C_P/T - \alpha^2 V/\kappa_T$
$T$	$V$	$P$	$C_P/T - \alpha PV$		$T$	$E$	$C_P - \alpha^2 VT/\kappa_T$
$T$	$H$	$P$	$C_P$		$T$	$H$	$C_P - \alpha^2 VT/\kappa_T + \alpha V/\kappa_T$
$T$	$F$	$P$	$-\alpha PV - S$		$T$	$F$	$-S$
$T$	$G$	$P$	$-S$		$T$	$G$	$\alpha V/\kappa_T - S$
$P$	$V$	$T$	$-\kappa_T V$		$T$	$P$	$C_P/\alpha VT$
$P$	$S$	$T$	$-\alpha V$		$T$	$V$	$-\kappa_T C_P/\alpha T + \alpha V$
$P$	$E$	$T$	$\kappa_T PV - \alpha VT$		$T$	$E$	$\kappa_T PC_P/\alpha T - \alpha PV$
$P$	$H$	$T$	$V - \alpha VT$		$T$	$H$	$C_P/\alpha T$
$P$	$F$	$T$	$\kappa_T PV$		$T$	$F$	$\kappa_T PC_P/\alpha T - \alpha PV - S$
$P$	$G$	$T$	$V$		$T$	$G$	$C_P/\alpha T - S$

### 2.15.7 附件：

热力学中使用偏微分时，常常需要知道偏微分的一些特殊性质。譬如，内能 $U = U(S, V)$ ，但是熵 $S$ 又是 $T$ 和 $V$ 的函数，那么隐含着内能 $U$ 是 $T$ 和 $V$ 的隐函数。

一般来讲 $Z = Z(X, Y)$ ，其中变量 $Z$ 不再独立，而是 $X$ 和 $Y$ 的函数。当然，我们也可取 $Y$ 和 $Z$ 独立，则 $X = X(Y, Z)$ 。

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left( \frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY$$

和

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z dY + \left( \frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y dZ$$

在第一式两边乘上

$$\left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left( \frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X dZ = \left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left( \frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z dY$$

其中用了

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left( \frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X = 1$$

把上式减去第二式

$$\left[ \left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left( \frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y + 1 \right] \left[ dX - \left( \frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y dZ \right] = 0$$

由于 $dX$  和 $dZ$  任意，那么要求系数为零，得

$$\left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left( \frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = -1$$

## 2.16 热平衡条件与热平衡的稳定条件

### 2.16.1 热动平衡判据

热力学系统的平衡是一种热动平衡。

熵判据：由熵增加原理知，当一个孤立系统达到热动平衡时，它的熵达到极大值。

其原因是由于熵增加原理讲孤立系统的熵永不减少。孤立系统中发生的任何宏观过程，包括趋于平衡的过程，都朝着使系统的熵增加的方向进行。如果孤立系统已达到熵为极大的状态，就不可能再发生任何宏观的变化，也就是说系统达到了平衡态。

判定方式：设想系统围绕该状态发生各种可能的虚变动，并比较由此所引起的熵变。如果各种可能的虚变动所引起的熵变都

$$\Delta S < 0$$

该状态的熵就具有极大值，是稳定的平衡状态。

如果围绕某一状态发生的某些可能的虚变动所引起的系统熵变 $\Delta S = 0$ ，该状态是中性平衡状态。

数学求解条件：孤立系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为

$$\Delta S < 0$$

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + \dots$$

孤立系统条件相当于体积和内能都不变，那么在固定的内能和体积的情况下，系统熵的一阶变分为零 $\delta S = 0$ （热力学系统的平衡条件）和系统熵的二阶变分小于零 $\delta^2 S < 0$ （热力学系统的平衡稳定条件）。

## 2.16.2 其它判据

**内能判据** 由热力学基本方程，对可逆过程

$$TdS > dU + PdV - \mu dN$$

因而，

$$dU < TdS - PdV + \mu dN$$

在保持系统的熵、体积、和粒子数不变时，也就是系统只能自发地变化，则有

$$(\Delta U)_{S,V,N} < 0$$

也就是说系统自发变化时内能减小。若系统已处在平衡态时，它不可能再自发地变化，内能不会再减少。因而，系统的熵、体积、和粒子数不变时，内能最小。

我们可以在总功中分出那些并不需要改变体积来做的功为 $dW_{free}$

$$dW_{free} = dW - pdV$$

那么，由热力学第二定律得

$$dW_{free} \leq TdS - pdV - dU$$

如果在可逆过程中外界还做其它的功 $-\Delta W_{free}$ （系统对外做功 $\Delta W_{free}$ ），则

$$dU = TdS - PdV - \Delta W_{free} + \mu dN$$

在熵、体积、和粒子数不变时

$$\Delta U = R = -\Delta W_{free}$$

其中自由功 $\Delta W_{free} = -R$  是系统从给定的环境中可能提取能量所做的功。

如果过程是不可逆的，则

$$dU \leq TdS - PdV - \Delta W_{free} + \mu dN$$

在熵、体积、和粒子数不变时

$$\Delta W_{free} \leq -\Delta U$$

因而，内能改变 $\Delta U$ 所需的最小功为

$$R = \Delta U$$

**焓判据 对不可逆变化**

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

利用

$$dU = dH - d(pV)$$

得

$$TdS > dH - Vdp - \mu dN$$

在保持系统的熵、压强、和粒子数不变时，系统只能自发地变化，则有

$$(\Delta H)_{S,P,N} < 0$$

也就是说系统自发变化时焓减小。若系统已处在平衡态时，它不可能再自发地变化，焓不会再减少。因而，系统的熵、压强、和粒子数不变时，焓取最小值。

内能是 $S$ 和 $V$ 的函数 $U = U(S, V)$ 。在绝热等压情形下，把系统与“体积”热库接触，并使得系统和热库间体积会有涨落，但总体积 $V_{total}$ 保持恒定。内能可写成

$$\begin{aligned} U_{total}(V_{total}) &= U_R(V_{total} - V) + U(V) \\ &\approx U_R(V_{total}) - \frac{\partial U_R}{\partial V_{total}} V + U(V) \\ &= U_R(V_{total}) + pV + U(V) \\ &= U_R(U_{total}) + H \end{aligned}$$

由总能量永不增加少可知：系统的焓永不增加。

上面我们限定的是熵和粒子数以及体积或压强不变时处于平衡态系统，但是，实际计算中保持熵不变并不容易，取而代之的是保持温度不变更方便和有用。

功自由转换成系统的焓遵从条件

$$dU + pdV + dW_{free} - \mu\Delta N \leq T\Delta S$$

$$\Delta H - V\Delta p + \Delta W_{free} - \mu\Delta N \leq T\Delta S$$

系统的熵、压强、和粒子数 ( $S, p, N$ ) 不变时

$$\Delta W_{free} \leq -\Delta H$$

这就是说等温条件下系统所做的功上限为  $-dH$ ，可逆过程可达最大值。因而，焓改变  $\Delta H$  所需的最小功为

$$R = \Delta H$$

**亥姆赫兹自由能判据 对不可逆变化**

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

利用

$$F = U - TS$$

有

$$dU = dF + TdS + SdT$$

代入不等式，有

$$dU + pdV - \mu dN < TdS \rightarrow dF + TdS + SdT + pdV - \mu dN < TdS$$

$$dF < -SdT - pdV + \mu dN$$

在保持系统的温度、体积、和粒子数不变时，系统只能自发地变化，则有

$$(\Delta F)_{T,V,N} \leq 0$$

也就是说系统自发变化时自由能减小。若系统已处在平衡态时，它不可能再自发地变化，自由能不会再减少。因而，系统的温度、体积、和粒子数不变时，自由能取最小值。

熵  $S$  被看作为  $U$  和  $V$  的函数  $S = S(U, V)$ 。物理上，对确定的能量，热力学第二定律告诉我们熵是永不减少的。

那么对于恒温情形，我们可以用亥姆赫兹自由能  $F = U - TS$ ，它是  $T$  和  $V$  的函数。就我们对第二定律的热力学理解，我们可以把系统与一个大热库接触使得系统

和热库组合的大系统总内能保持不变。那么总熵为

$$\begin{aligned}
 S_{total}(U_{total}) &= S_R(U_{total} - U) + S(U) \\
 &\approx S_R(U_{total}) - \frac{\partial S_R}{\partial U_{total}} U + S(U) \\
 &= S_R(U_{total}) - \frac{U}{T} + S(U) \\
 &= S_R(U_{total}) - \frac{U - TS}{T} \\
 &= S_R(U_{total}) - \frac{F}{T}
 \end{aligned}$$

由总熵永不减少可知：系统的亥姆赫兹自由能永不增加。

功自由转换成系统的自由能遵从条件

$$\Delta U + p\Delta V + \Delta W_{free} - \mu\Delta N \leq T\Delta S$$

$$\Delta F + S\Delta T + p\Delta V + \Delta W_{free} - \mu\Delta N \leq 0$$

当  $(T, V, N)$  不变时，

$$\Delta W_{free} \leq -\Delta F$$

因而，自由能改变  $\Delta F$  所需的最小功为

$$R = \Delta F$$

**吉布斯自由能判据** 对不可逆变化

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

利用

$$G = \mu N$$

改写基本方程为

$$U = TS - pV + \mu N = TS - pV + G$$

有

$$dU = dG + TdS + SdT - pdV - Vdp$$

$$dG + TdS + SdT - pdV - Vdp + pdV - \mu dN < TdS$$

$$dG + SdT - Vdp - \mu dN < 0$$

在保持系统的温度、压强、和粒子数不变时，系统只能自发地变化，则有

$$(\Delta G)_{T,P,N} \leq 0$$

也就是说系统自发变化时吉布斯函数减小。若系统已处在平衡态时，它不可能再自发地变化，吉布斯函数不会再减少。因而，系统的温度、压强、和粒子数不变时，吉布斯函数取最小值。

对于等温等压的情形，我们把系统与恒温的热库接触，并使得系统和热库间体积会有涨落，但总体积 $V_{total}$ 保持恒定。熵可写成

$$\begin{aligned}
 S_{total}(U_{total}, V_{total}) &= S_R(U_{total} - U, V_{total} - V) + S(U, V) \\
 &\approx S_R(U_{total}, V_{total}) - \frac{\partial S_R}{\partial U_{total}} U - \frac{\partial S_R}{\partial V_{total}} V + S(U, V) \\
 &= S_R(U_{total}) - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} + S(U) \\
 &= S_R(U_{total}) - \frac{U + pV - TS}{T} \\
 &= S_R(U_{total}) - \frac{G}{T}
 \end{aligned}$$

由总熵永不减少可知：系统的吉布斯自由能永不增加。

功自由转换成系统的吉布斯函数遵从条件

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V + \Delta W_{free} - \mu\Delta N \leq T\Delta S$$

有

$$\Delta U = \Delta G + T\Delta S + S\Delta T - p\Delta V - V\Delta p$$

$$\Delta G + S\Delta T - V\Delta p + \Delta W_{free} - \mu\Delta N \leq 0$$

当 $(T, p, N)$ 不变时，

$$\Delta W_{free} \leq -\Delta G$$

这就是说等温条件下系统所做的功上限为 $-dF$ ，可逆过程可达最大值。

因而，吉布斯自由能改变 $\Delta G$ 所需的最小功为

$$R = \Delta G$$

**巨热力势判据 对不可逆变化**

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

$$\Omega = U - TS - \mu N$$

$$dU = d\Omega + TdS + SdT + \mu dN + Nd\mu$$

$$d\Omega + TdS + SdT + \mu dN + Nd\mu + pdV - \mu dN < TdS$$



$$d\Omega + SdT + Nd\mu + pdV < 0$$

在 $T$ ,  $V$ , 和 $\mu$  不变时在保持系统的温度、体积、和化学势不变时, 系统只能自发地变化, 则有

$$(\Delta\Omega)_{T,V,\mu} \leq 0$$

也就是说系统自发变化时巨热力势减小。若系统已处在平衡态时, 它不可能再自发地变化, 巨热力势不会再减少。因而, 系统的温度、体积、和化学势不变时, 巨热力势取最小值。

对于等温等化学势的情形, 我们把系统与恒温的热库接触, 并使得系统和热库间粒子数会有涨落, 但总粒子数 $N_{total}$ 保持恒定。熵可写成

$$\begin{aligned} S_{total}(U_{total}, N_{total}, ) &= S_R(U_{total} - U, N_{total} - N) + S(U, N) \\ &\approx S_R(U_{total}, N_{total}) - \frac{\partial S_R}{\partial U_{total}}U - \frac{\partial S_R}{\partial N_{total}}N + S(U, N) \\ &= S_R(U_{total}, N_{total}) - \frac{U}{T} + \frac{\mu N}{T} + S(U) \\ &= S_R(U_{total}, N_{total}) - \frac{U - \mu N - TS}{T} \\ &= S_R(U_{total}, N_{total}) - \frac{\Omega}{T} \end{aligned}$$

由总熵永不减少可知: 系统的巨热力势永不增加。

功自由转换成系统的吉布斯函数遵从条件

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V + \Delta W_{free} - \mu\Delta N \leq T\Delta S$$

有

$$\Delta U = \Delta\Omega + T\Delta S + S\Delta T + \mu\Delta N + N\Delta\mu$$

$$\Delta\Omega + S\Delta T + N\Delta\mu + p\Delta V + \Delta W_{free} \leq 0$$

当 $(T, V, \mu)$  不变时,

$$\Delta W_{free} \leq -\Delta\Omega$$

因而, 巨热力势改变 $\Delta\Omega$ 所需的最小功为

$$R = \Delta\Omega$$

### 2.16.3 判据汇总

1) 结合前面又克劳修斯不等式得到的定理: “当体系由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态, 体系的熵是永不减少。如果过程是可逆的, 它的熵不变, 如果过程是不可逆的, 它的熵增加。”, 我们还有:

2) 在保持系统的熵、体积、和粒子数不变的过程中，系统的内能永不增加，

$$(\Delta U)_{S,V,N} \leq 0$$

在等熵等容和粒子数不变的条件下，系统发生的不可逆过程总是朝着内能减少的方向进行。

3) 在保持系统的熵、压强、和粒子数不变的过程中，系统的焓永不增加，

$$(\Delta H)_{S,P,N} \leq 0$$

在等熵等压和粒子数不变的条件下，系统发生的不可逆过程总是朝着焓减少的方向进行。

4) 在等温等容和粒子数不变的过程中，系统的自由能永不增加，

$$(\Delta F)_{T,V,N} \leq 0$$

在等温等容和粒子数不变的条件下，系统发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行。

5) 在等温等压和粒子数不变的过程中，系统的吉布斯自由能永不增加，

$$(\Delta G)_{T,P,N} \leq 0$$

在等温等压和粒子数不变的条件下，系统发生的不可逆过程总是朝着吉布斯自由能减少的方向进行。

6) 在等温等容和化学势不变的过程中，系统的巨热力势永不增加，

$$(\Delta \Omega)_{T,V,\mu} \leq 0$$

在等温等容和化学势不变的条件下，系统发生的不可逆过程总是朝着巨热力势减少的方向进行。

对应地，我们可以由各种可能的虚变动所引起的熵、内能、焓、自由能、吉布斯函数和巨热力势的变化

$$\Delta S < 0 \rightarrow \delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0$$

$$\Delta U > 0 \rightarrow \delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0$$

$$\Delta H > 0 \rightarrow \delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0$$

$$\Delta F > 0 \rightarrow \delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0$$

$$\Delta G > 0 \rightarrow \delta G = 0, \quad \delta^2 G > 0$$

$$\Delta \Omega > 0 \rightarrow \delta \Omega = 0, \quad \delta^2 \Omega > 0$$

得到孤立系统处在稳定平衡状态的平衡条件和平衡稳定条件。

## 2.16.4 热力学系统的平衡条件

考虑孤立系统中任意一小部分作为子系统A，它的温度，压强和化学势分别为 $T_A, P_A$ 和 $\mu_A$ 。系统余下的部分看成媒质B，其温度，压强和化学势分别为 $T_B, P_B$ 和 $\mu_B$ 。假定它们间有个虚变动（体积和内能的虚变动），熵是广延量。两系统A和B限制在整体的守恒规则

$$U_A + U_B = U$$

$$V_A + V_B = V$$

$$N_A + N_B = N$$

下可以相互自由地交换能量，体积和粒子数，但总 $U$ ， $V$ 和 $N$ 恒定。在容许交换能量，体积和粒子数下（它们间有个虚变动— 体积，内能和粒子数的虚变动），熵是广延量，所以两系统复合起来的总系统熵变（熵的可加性）为

$$\begin{aligned} dS = & \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} dU_A + \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} dU_B \\ & + \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_A} dV_A + \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B, N_B} dV_B \\ & + \left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right)_{U_A, V_A} dN_A + \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)_{U_B, V_B} dN_B \end{aligned}$$

对孤立系统，作为广延量的内能，体积和粒子数有

$$dU_A + dU_B = 0$$

$$dV_A + dV_B = 0$$

和

$$dN_A + dN_B = 0$$

则

$$\begin{aligned} dS = & \left[ \left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} - \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} \right] dU_A \\ & + \left[ \left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_A} - \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B, N_B} \right] dV_A \\ & + \left[ \left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right)_{U_A, V_A} - \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)_{U_B, V_B} \right] dN_A \end{aligned}$$

由

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

我们知

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}$$

和

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$$

达到平衡时，熵达到最大值，而且在任何自发过程下系统的熵不再增加。为此，

$$dS = 0$$

在虚变动中，体积和内能的虚变动 $dU$ ， $dV$  和 $dN$ 是独立地变化，上式的系数应为零，则有

$$\left( \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} = \left( \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} \rightarrow \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B}, \text{ 热平衡条件}$$

$$\left( \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_A} = \left( \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B, N_B} \rightarrow \frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}, \text{ 力学平衡条件}$$

和

$$\left( \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right)_{U_A, V_A} = \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)_{U_B, V_B} \rightarrow \frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B}, \text{ 化学平衡条件}$$

即，达到平衡时，子系统与媒质具有相同的温度，压强和化学势。

由于所选取子系统的孤立系统中任意一小部分是任意选去的，它可处在任何地方，因而，孤立系统中处处温度和压强相等，也就是说达到平衡时整个系统的温度和压强是相等的。

### 2.16.5 状态函数熵的性质

我们来检验一个内能为 $U' = 2U$ ，体积为 $V' = 2V$ ，粒子数为 $N' = 2N$ 的均匀系统，在自发变得不均匀时是不稳定的。为此，我们想象一系统被分成两半，每一半的内能，体积，粒子数为 $U$ ， $V$ ， $N$ 。我们假定这几个量在左边的和右边的值稍稍不同。我们有

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(U + \Delta U, V + \Delta V, N + \Delta N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N - \Delta N) \\ &\quad - S(2U, 2V, 2N) \\ &= \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\Delta U)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} (\Delta V)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} (\Delta N)^2 \\ &\quad + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \Delta U \Delta V + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} \Delta U \Delta N + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N} \Delta V \Delta N \\ &= \sum_{ij} \Theta_{ij} \Psi_i \Psi_j \end{aligned}$$

其中 $\Theta_{ij} = \Theta_{ji}$ 和

$$\Theta = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N} & \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \end{pmatrix}$$

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Delta U \\ \Delta V \\ \Delta N \end{pmatrix}$$

由于 $S$ 必须最大以保证系统处于平衡态，为此我们可以得到结论：当且仅当所有 $\Theta$ 的三个本征值都为负时，均匀系统才是稳定的。倘若一个或多个本征值是正时，不可能找到使得 $\Delta S > 0$ 的变量集 $\Psi$ ，因而与均匀态对应于最大熵的态假设所矛盾。

具有这样限制的矩阵称为是负定的。 $\Theta$ 具有非正本征值的事实反映的是什么呢？由 $S(U, V, N)$ 的均匀性知，对应于本征矢 $\Psi = (U, V, N)$ 的三个本征值中的一个必须为零。均匀性是说

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

取 $\lambda = 1 + \eta$ ， $\eta$ 是一不穷小量，则 $\Delta U = \eta U, \Delta V = \eta V, \Delta N = \eta N$ 。

$$S(U \pm \Delta U, V \pm \Delta V, N \pm \Delta N) = (1 \pm \eta) S(U, V, N)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(U + \Delta U, V + \Delta V, N + \Delta N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N - \Delta N) \\ &\quad - S(2U, 2V, 2N) \\ &= (1 + \eta) S(U, V, N) + (1 - \eta) S(U, V, N) - 2S(U, V, N) \\ &= 0 \end{aligned}$$

因而，是稍微弱的半负定 $\Theta$ 特征。

然而，如果让 $\Delta U, \Delta V, \Delta N$ 其中一个固定为零，那么 $\Psi$ 必然存在与零本征矢正交的分量，使得 $\Delta S > 0$ 。

假定取 $\Delta N = 0$ ，我们来对非均匀的能量和体积来检验稳定性。这使得我们可以限定在 $Q$ 的上半个 $2 \times 2$ 子矩阵。一般来讲，对称的 $2 \times 2$ 矩阵可以写成

$$\Theta = \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}$$

它的本征值为

$$\lambda_{\pm} = \frac{a+c}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a-c}{2}\right)^2 + b^2}$$

为了使 $\Theta$ 为负定，要求 $\lambda_{\pm} < 0$ 。显然，要求 $a+c < 0$ 否则 $\lambda_{+} > 0$ ，如果 $a+c < 0$ ，总是 $\lambda_{-} < 0$ 的。但是，如果 $-(a+c)/2$ 比根号的值要小的话，依然有可能 $\lambda_{+} > 0$ 。

$$\left(\frac{a-c}{2}\right)^2 + b^2 = \left(\frac{a+c}{2}\right)^2 - ac + b^2$$

只有

$$ac - b^2 > 0$$

即,  $ac > b^2$ , 时, 根号的值才能小于  $-(a+c)/2$ 。因为,  $\lambda_+ < 0$  的要求给出两个条件

$$a + c < 0 \text{ 和 } ac > b^2$$

显然, 为满足这两个条件,  $a$  和  $c$  必须是负的, 否则这两个条件中的一个要被违背。

至此, 我们得到使得  $\Theta$  负定的三个必要和充分条件为

$$a < 0, \quad c < 0, \quad ac > b^2$$

那么回到我们用热力学变量给出的  $\Theta$  矩阵, 就是要求

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} < 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} > \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2$$

也就是说, 在保持  $N$  不变时, 熵是  $(U, V)$  的凹函数。

同样, 在取  $\Delta U = 0$ , 可以考虑  $\Theta$  的下半子矩阵, 由此可以给出保持  $U$  不变时,  $S$  是  $(V, N)$  的凹函数。

### 2.16.6 热力学系统的平衡稳定条件

考虑处于平衡态的系统内部一极小部分受到扰动时仍然保持稳定的条件 把这一小部分  $A$  视为系统, 把其余部分视为热源  $B$ 。让系统和热源之间以做功和传热形式来交换能量。

由平衡时, 整个系统 ( $A+B$ ) 的熵极大, 我们有平衡稳定条件

$$\delta^2 S_0 = \delta^2 S_A + \delta^2 S_B < 0$$

其中

$$\delta^2 S_i = \left( \frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2} \right)_{V_i} (\delta U_i)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i \partial U_i^2} \right) \delta U_i \delta V_i + \left( \frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i^2} \right)_{U_i} (\delta V_i)^2$$

( $i = A, B$ )。

由于整个系统是一个孤立系, 所以

$$\delta U_0 = \delta U_A + \delta U_B, \quad \text{即 } \delta U_A = -\delta U_B$$

和

$$\delta V_0 = \delta V_A + \delta V_B, \quad \text{即 } \delta V_A = -\delta V_B$$

因为 $(\delta U_A)^2 = (\delta U_B)^2$ ,  $(\delta V_A)^2 = (\delta V_B)^2$ , 和 $\delta U_A \delta V_A = \delta U_B \delta V_B$ , 所以

$$\delta^2 S_A = \left( \frac{\partial^2 S_A}{\partial U_A^2} \right)_{V_A} (\delta U_A)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A \partial U_A} \right) \delta U_A \delta V_A + \left( \frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A^2} \right)_{U_A} (\delta V_A)^2$$

和

$$\delta^2 S_B = \left( \frac{\partial^2 S_B}{\partial U_B^2} \right)_{V_B} (\delta U_A)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 S_B}{\partial V_B \partial U_B} \right) \delta U_A \delta V_A + \left( \frac{\partial^2 S_B}{\partial V_B^2} \right)_{U_B} (\delta V_A)^2$$

因而

$$\begin{aligned} \delta^2 S_0 &= \left[ \left( \frac{\partial^2 S_A}{\partial U_A^2} \right)_{V_A} + \left( \frac{\partial^2 S_B}{\partial U_B^2} \right)_{V_B} \right] (\delta U_A)^2 \\ &+ 2 \left[ \left( \frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A \partial U_A} \right) + \left( \frac{\partial^2 S_B}{\partial V_B \partial U_B} \right) \right] \delta U_A \delta V_A \\ &+ \left[ \left( \frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A^2} \right)_{U_A} + \left( \frac{\partial^2 S_B}{\partial V_B^2} \right)_{U_B} \right] (\delta V_A)^2 \end{aligned}$$

a) 考察 $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V$ 。

由

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

得

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V &= \frac{1}{T} \quad \text{和} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} \\ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V &= \left( \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \end{aligned}$$

b) 考察 $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \right)$ 。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} &= \left( \frac{\partial}{\partial U} \frac{P}{T} \right)_V \\ &= -\frac{P}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial U} \right)_V \\ &= -\frac{P}{T^2 C_V} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \\ &= \frac{1}{T^2 C_V} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \end{aligned}$$

c) 考察 $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U$ 。

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{P}{T}\right)_U = P \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U$$

第一项可写成

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

利用

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -1$$

和

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

得

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U = \frac{1}{T^2} \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}{T^2 C_V}$$

再来看第二项。设  $S = S(V, P)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP$$

由麦克斯韦关系  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ , 以及  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -1$ , 有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_P}{TV\alpha}$$

而由麦克斯韦关系  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ , 和  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -1$ , 我们有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{TV\alpha} \end{aligned}$$

所以

$$dS = \frac{C_P}{TV\alpha} dV + \frac{C_P}{TV\alpha} dP$$

和

$$dU = TdS - PdV = \frac{C_P}{V\alpha} dP + \left(\frac{C_P}{V\alpha} - P\right) dV$$

内能不变下有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U = \frac{P - \frac{1}{\alpha} \frac{C_P}{V}}{C_V \frac{\kappa}{\alpha}}$$



把两项合起来,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U &= \frac{P \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]}{T^2 C_V} + \frac{P - \frac{1}{\alpha} \frac{C_P}{V}}{T C_V \frac{\kappa}{\alpha}} \\ &= \frac{1}{T^2 C_V} \left\{ P \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] + \frac{\alpha}{\kappa} T \left[P - \frac{1}{\alpha} \frac{C_P}{V}\right] \right\}\end{aligned}$$

由上面的a) b) 和c)各项中 $T$ ,  $P$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ,  $\frac{C_P}{V}$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$  都是强度量, 它们与总质量无关, 那么a) b) 和c) 各项都与 $C_V$  成反比。对我们所考虑的系统,  $(C_V)_B \gg (C_V)_A$ ,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial U_A^2}\right)_{V_A} &\gg \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial U_B^2}\right)_{V_B} \\ \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A \partial U_A}\right) &\gg \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial V_B \partial U_B}\right) \\ \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A^2}\right)_{U_A} &\gg \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial V_B^2}\right)_{U_B}\end{aligned}$$

这样 $\delta^2 S_B$  可以忽略, 使得 $\delta^2 S_0 < 0$  可近似成 $\delta^2 S_A < 0$

$$\left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial U_A^2}\right)_{V_A} (\delta U_A)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A \partial U_A}\right) \delta U_A \delta V_A + \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial V_A^2}\right)_{U_A} (\delta V_A)^2 < 0$$

回过头, 我们来化简不等式。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$$

等号右边

$$\delta \left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} \delta T$$

等号左边

$$\delta \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \delta V$$

两式相等后平方, 并除以 $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V$  后有

$$\frac{1}{T^4 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} (\delta T)^2 = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (\delta U)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) \delta U \delta V + \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} (\delta V)^2$$

即

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (\delta U)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) \delta U \delta V = \frac{1}{T^4 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} (\delta T)^2 - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} (\delta V)^2$$

代入 $\delta^2 S_A < 0$

$$\frac{1}{T^4 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} (\delta T)^2 + \left[ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} \right] (\delta V)^2 < 0$$

这里略去了下标A。

$$\begin{aligned} T^4 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V &= T^4 \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T}\right)_V = -\frac{C_V}{T^2} \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{P}{T}\right)_U - \frac{\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U^2}{\left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T}\right)_V} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{P}{T}\right)_U + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T}} \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{P}{T}\right)_U + \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T}} \end{aligned}$$

因为

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

所以交叉导数相等有

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_U = \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{P}{T}\right)_V$$

那么作为 $V$ 和 $U(V, \frac{1}{T})$ ,

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= f(V, U(V, \frac{1}{T})) \\ \left(\frac{\partial}{\partial V} f\right)_{\frac{1}{T}} &= \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial f}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T}} \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{P}{T}\right)_U + \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{P}{T}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T}} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{P}{T}\right)_{\frac{1}{T}} \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

稳定条件被写成

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

由于 $T$ 和 $V$ 是独立变量，而 $T > 0$ ， $V > 0$ ，上式成立的条件是必须有

$$C_V > 0$$

和

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

前者反映了稳定平衡状态在定容吸热时要升温，而后者反映了系统体积膨胀将导致压强降低。正是由于降压使得系统A的压强与B的压强相等才能够让膨胀停止，从而把平衡维持下来。

### 2.16.7 热力学涨落

在上一小节前面中，我们是通过 $\delta^2 S_A + \delta^2 S_B < 0$ 来分析。其中通过考察二阶级变分系数与 $C_V$ 成反比的关系，近似地忽略B的变化，而考察系统A的变分， $\delta^2 S_A < 0$ 。整个计算复杂。下面我们换个方式来处理。

考虑克劳修斯不等式

$$T\Delta S \geq \Delta U + P\Delta V$$

中无穷小变化 $\Delta S$ ， $\Delta U$ ，和 $\Delta V$ 表示系统中的自发变化。当系统处于平衡态时，对应于平衡态的概率最大。然而，事实上，系统依然有可能有偏离平衡态的涨落

$$S \rightarrow S + \delta S$$

$$U \rightarrow U + \delta U$$

和

$$V \rightarrow V + \delta V$$

偏离意味着系统达到概率低的状态，然后系统将再自发地返回平衡态，并满足克劳修斯不等式。

因而，我们有反向变化 $\Delta \rightarrow -\delta$ ，由此得到热力学涨落所满足的方程

$$T\delta S \leq \delta U + P\delta V$$

考虑内能 $U = U(S, V)$

$$\begin{aligned} \delta U &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \right] \end{aligned}$$

因为  $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$  和  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

$$\delta U - T\delta S + P\delta V = \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} \delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \right]$$

从涨落关系式

$$T\delta S \leq \delta U + P\delta V$$

得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} \delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \geq 0$$

由于涨落  $\delta S$  和  $\delta V$  是相互独立的，要上面不等式成立，二项式的两个二次项的系数为正，即

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V\kappa_S} \geq 0$$

和

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \geq 0$$

由此可见，热力学的稳定条件是热容量和压缩系数都为正。或

$$C_V > 0$$

它反映稳定平衡态在定容吸热时要升温，和

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0$$

它反映系统膨胀体积导致压强降低，降压使得与外界压强相等，到膨胀停止，平衡得以维持。

此外，上面不等式可写成

$$\begin{pmatrix} \delta S & \delta V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} \geq 0$$

其系数矩阵必定正定，使得系数行列式为正，

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V & \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)^2 \geq 0$$

即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \leq \frac{T}{V\kappa_S C_V}$$

### 2.16.8 用吉布斯自由能 $G(T, p, N)$ 来检验平衡稳定性

很多热力学系统在固定 $(T, p, N)$ 时来考虑，我们可以用吉布斯自由能 $G(T, p, N)$ 来检验平衡稳定性。假定系统与温度 $T_0$ 和压强 $p_0$ 的热库处于平衡，并假定 $N$ 保持常数，我们有

$$G(T_0, p_0) = U - T_0 S + p_0 V$$

现假定对系统的熵和体积有扰动 $\Delta S$ 和 $\Delta V$ ，引起的吉布斯自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G = & \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - T_0 \right] \Delta S + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + p_0 \right] \Delta V \\ & + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right] + \dots \end{aligned}$$

由于原来系统已处于平衡态，也就是吉布斯自由能达到最小。那么任何扰动 $\Delta S$ 和 $\Delta V$ 所引起的 $\Delta G$ 都是大于零的，即 $\Delta G > 0$ 。由于 $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T_0$ 和 $p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p_0$ ，线形项为零。稳定性要求Hessian矩阵 $\Theta$

$$\Theta = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

是正定的。从而得到平衡稳定性的三个条件：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_V = \frac{1}{V \kappa_S} > 0$$

和

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = \frac{T}{V \kappa_S C_V} - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2 > 0$$

从最后一个表示式中我们有

$$\frac{T}{V \kappa_S C_V} > \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2$$

也就是说 $\kappa_S$ 和 $C_V$ 同符号。

$C_V < 0$ 或 $\kappa_S < 0$ 那么该平衡时不稳定的。那么问题是如果出现 $C_V < 0$ 那么是否一定伴随着有 $\kappa_S < 0$ 呢？也就是说既然是非稳定的平衡，是否有可能 $C_V < 0$ 但 $\kappa_S > 0$ ，或 $\kappa_S < 0$ 但 $C_V > 0$ ？这种非稳定的平衡特征具体的表现是怎样的？

## 2.17 单元复相系的热力学平衡条件与稳定条件

以上我们所讲的系统是物理性质均匀的体系，没有涉及到系统中有不同的均匀块的结构。那么，如果系统存在不同物理性质均匀的部分时，其平衡特性有怎么刻画呢？

### 2.17.1 单元复相系的基本概念引入

单元系是指化学纯的物质系统，它只含一种化学组分。

系统中物理性质均匀的部分称为相，相是按物理性质的不同来划分的。

复相系：如果一个系统是非均匀的，但是可以分成若干个均匀的部分，那么我们称该系统为复相系。如，冰、水、水蒸气共存所构成的单元三相系，冰、水、水蒸气构成一个单元系，其中冰、水、水蒸气各为一个相，在整个系统中构成相应的各自均匀部分。

对于复相系中的每一个相，描述它的平衡态，同样需用相应的状态变量（四类：几何、力学、电磁、和化学）来描述。各相的热力学函数可以表达为各相自身状态变量的函数。

尽管它是由多个相（多个均匀块或区域）组成，但是作为整个复相系来讲它是一个孤立系。然而，系统中的各相是开系（能量和物质均可以交换），各相的质量或摩尔数不同，各相的状态变量并非完全独立。复相间的平衡，要求各相之间满足相应的平衡条件，以至于，各相的状态变量间满足一定的关系式（平衡条件）。

- (1) 各相间的温度不同涉及到热量在各相间的流动；
- (2) 各相间的压强导致各相的体积发生变化；
- (3) 那么各相间的物质质量的流动是什么促成的呢？这就是化学势。

我们设想一下不同水面容器中水的流动。如何了刻划水量和水平面？

### 2.17.2 化学势 $\mu(T, P)$ 的定义

前面我们给出了

$$dG = -SdT + VdP + \tilde{\mu}dN$$

最后一项中是表示粒子数变化时引起的吉布斯函数的变化，通常，我们用摩尔数变化来替换粒子数变化，那么考虑 $N = N_0n$ ，其中 $n$ 是摩尔数，

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \tilde{\mu}N_0dn \\ &= -SdT + VdP + \mu dn \end{aligned}$$

$\mu = \tilde{\mu}N_0$  称为化学势，它表示在温度和压强保持不变的条件下，增加一摩尔物质时，吉布斯函数的改变，

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P}$$

另外，由其广延量性质

$$G(T, P, N) = \tilde{\mu}N$$

可以写成

$$G(T, P, n) = n\mu(T, P)$$

即，单元系情形，化学势 $\mu(T, P)$  等于摩尔吉布斯函数。

由

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} = -n \left( \frac{\partial \mu(T, P)}{\partial T} \right)_P$$

和

$$S = ns$$

摩尔熵

$$s = - \left( \frac{\partial \mu(T, P)}{\partial T} \right)_P$$

是化学势的一阶导数。

### 2.17.3 单元系的复相平衡条件

上面两部分也可看作两相，它们在一起处在相互热力学平衡状态，并构成一个孤立系，它们之间可以交换能量和粒子，但是复合系统的熵在平衡状态时达到最大值。上面的推导表明两相达到平衡时其温度、压强、和化学势相等。由于各相的各个部分也都是温度、压强、和化学势相等，因而，整个两相系中处处温度、压强、和化学势相等。

更为一般地，考虑单元复相系是由多个相（ $\alpha$  表示相）构成的孤立系统，各相的摩尔数为 $n_\alpha$ ，总摩尔数满足

$$n = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$$

系统的总内能为

$$U = \sum_{\alpha} U_{\alpha} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} u_{\alpha}$$

总体积为

$$V = \sum_{\alpha} V_{\alpha} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} v_{\alpha}$$

其中 $u_{\alpha}$ 和 $v_{\alpha}$ 是相 $\alpha$ 的摩尔内能和摩尔体积。

由于整个系统是孤立系，则 $U = \text{常数}$ ， $V = \text{常数}$ ，和 $n = \text{常数}$ 。

设想系统发生一虚变动，在变动中相 $\alpha$ 的内能、体积、和摩尔数的虚变动分别为 $\delta U_{\alpha}$ ， $\delta V_{\alpha}$ ， $\delta n_{\alpha}$ 满足孤立系条件

$$\sum_{\alpha} \delta U_{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha} \delta V_{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha} \delta n_{\alpha} = 0$$

整个系统的熵变为

$$\delta S = \sum_{\alpha} \delta S_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{T_{\alpha}} \delta U_{\alpha} + \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} \delta V_{\alpha} - \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} \delta n_{\alpha}$$

利用拉格朗日乘子  $\frac{1}{T}$ ,  $\frac{P}{T}$ ,  $\frac{\mu}{T}$  得

$$\delta S = \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) \delta U_{\alpha} + \left( \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{P}{T} \right) \delta V_{\alpha} - \left( \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{\mu}{T} \right) \delta n_{\alpha}$$

由于引入了拉格朗日乘子, 使得约束条件通过引入参量  $\frac{1}{T}$ ,  $\frac{P}{T}$ , 和  $\frac{\mu}{T}$  使得  $\delta U_{\alpha}$ ,  $\delta V_{\alpha}$ , 和  $\delta n_{\alpha}$  可看作独立变量, 可以任意变化。对平衡态,  $\delta S = 0$ , 从而得各个系数恒为零

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{\alpha}} &= \frac{1}{T} \\ \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} &= \frac{P}{T} \\ \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} &= \frac{\mu}{T} \end{aligned}$$

即

$T_{\alpha} = T$ , 热平衡条件— 复相平衡时, 各相的温度相等;

$P_{\alpha} = P$ , 力学平衡条件— 复相平衡时, 各相的压强相等;

$\mu_{\alpha} = \mu$ , 相平衡条件— 复相平衡时, 共存各相的化学势相等。

一旦上述平衡条件没有满足, 复相系会发生一个真实的变化。变化是朝着熵增加的方向进行。具体的过程如下:

设单元两相系  $\alpha$  和  $\beta$

1) 如果热平衡条件未能满足, 即  $T_{\alpha} \neq T_{\beta}$ , 但力学和相平衡条件满足时, 变化将朝着  $\left( \frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T_{\beta}} \right) \delta U_{\alpha} > 0$  的方向进行。当  $T_{\alpha} \geq T_{\beta}$  时,  $\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T_{\beta}} \leq 0$ ,  $\delta U_{\alpha} \leq 0$  ( $\delta U_{\beta} \geq 0$ , 因为  $\delta U_{\alpha} + \delta U_{\beta} = 0$ ), 即能量将从高温的相传递到低温的相, 值得前者温度降低而后者温度升高, 最后温度达到一致, 使得两相达到热平衡。

2) 如果力学平衡条件未能满足, 即  $P_{\alpha} \neq P_{\beta}$ , 但热平衡和相平衡条件满足时, 变化将朝着  $\left( \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{P_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \delta V_{\alpha} > 0$  的方向进行。当  $P_{\alpha} \geq P_{\beta}$  ( $T_{\alpha} = T_{\beta}$ ) 时,  $\left( \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{P_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \geq 0$ ,  $\delta V_{\alpha} \geq 0$  ( $\delta V_{\beta} \leq 0$ , 因为  $\delta V_{\alpha} + \delta V_{\beta} = 0$ ), 即压强大的相将膨胀, 压强小的相被压缩, 值得两相的压强达到一致, 两相达到热平衡。

3) 如果相平衡条件未能满足, 即  $\mu_{\alpha} \neq \mu_{\beta}$ , 但热平衡和力学平衡条件满足时, 变化将朝着  $-\left( \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{\mu_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \delta n_{\alpha} > 0$  的方向进行。当  $\mu_{\alpha} \geq \mu_{\beta}$  ( $T_{\alpha} = T_{\beta}$ ) 时,  $\left( \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{\mu_{\beta}}{T_{\beta}} \right) \geq 0$ ,  $\delta n_{\alpha} \leq 0$  ( $\delta n_{\beta} \geq 0$ , 因为  $\delta n_{\alpha} + \delta n_{\beta} = 0$ ), 即物质将由化学势高的相转移到化学势低的相去, 使得化学势低的相密度增加, 化学势高的相密度减小, 最后两相的化学势达到一致, 两相达到热平衡。这正是把  $\mu$  称为化学势的原因。



## 2.18 相变的热力学

不同相的形成和不同相间的转变是软物质物理中非常普通的过程。字面上可以理解到软物质强烈地响应外加扰动。具有非常不同物理性质的相之间转变可以由系统轻微的温度或压强改变而引起。就电场和磁场中的物质而言，外场是在软物质中诱导相变常见的方式。

传统上，物质被认为存在三种态：固态，液态，和气态。此外，等离子（原子核与它的电子分离的物质状态）和玻色-爱因斯坦凝聚（非常低的温度下原子塌陷在单一量子态上）被看作是第四和第五种物质状态。所有这些状态统称为“相”。

但是相的概念远非这么简单。相可以由系统的均匀部分来定义，均匀部分通过某类表面来束缚，使得跨过表面两侧物理性质的改变不连续。

相是由区分物质均匀部分不同物理性质来划分的。实验表明，在不同的温度和压强范围，一个单元系可以分别处在气相、液相、或固相。同一金属低温下是铁磁体，高温时变成顺磁体。再就是金属与合金高温下是正常金属，而在低温下呈现为超导体。此外，由于固相又可以有不同的晶格结构，那么不同的晶体结构也构成了不同的相（因为物理性质不同，例如胁强不同），如高压冰有八种不同的冰。

通常定义序参量来研究不同系统的相行为。定义的典型序参量使得假定在一个相中序参量为零，而在其它相不为零。例如，对于气-液转变来说，我们可以把手中的密度与气相密度之差定义为序参量。由此，在相变发生处序参量出现不连续。

相变时指系统的性质出现突然和不连续的变化。

玻色-爱因斯坦凝聚就是一个相变的例子。

当我们严格地来分析不连续性，我们发现热容量的导数会有潜在的变化。其它许多我们所熟知的相变这种不连续性更为明显。比如，蒸汽凝聚成水，而水又可以结成冰。

液-气相变

我们先来看范德瓦尔斯方程

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

其中  $v = V/N$  是单位粒子的平均体积。

固定  $T$  我们可以由上面方程作出  $p - V$  在取不同的  $T$  时的等温曲线。可以发现，对应于不同的  $T$  值，这些等温曲线可以有三种不同的形状。对于温度  $T$  值很大时，上面方程中的  $-\frac{a}{v^2}$  几乎可以忽略（由于原子不可以无限制地接近， $v > b$ 。从而  $p \approx \frac{k_B T}{v - b}$ ，也就是说  $P$  是  $V$  的单调减函数（与理想气体类似）。相反，当  $T$  足够低时， $-\frac{a}{v^2}$  这一项与第一项可比拟，也就是说在  $v > b$  所容许的范围内， $k_B T \sim a/v$ 。对于这些低温度值情形，等温线出现起伏的扭动。

那么在某中间温度时，扭动必将平坦使得从扭曲过渡到高温的单调特征的曲线。对应于最大值和最小值重合形成拐点。数学上对应于  $dp/dv = d^2p/dv^2 = 0$  解。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = -\frac{k_B T_c}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

和

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2k_B T_c}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

这两个方程给出唯一解为

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$
$$v = \frac{3}{2}b$$

当 $T < T_c$ 时，对给定的压强 $p$ 上面方程是一个关于 $v$ 的一元三次方程，也就是说系统有三和不同的体积选择。这就出现了如何来解释系统似乎处在三种不同密度（ $\rho = 1/v$ ）的形式。

在三个解处，中间的斜率为正，而两边的为负。我们来看中间那个解 $(dp/dv)_T > 0$ 。意味着对容器施加力来压缩气体，气体并不反抗，压强减小。当膨胀气体时压强增加，反而推动器壁。这些性质告诉我们气体处于不稳定的状态。要是我们能够产生这样的状态的话，由于为小的扰动将会导致气体密度迅速和爆发式的变化，使得这种状态不会持续长久。由此，倘若我们希望来找到自然界能予观测到的状态，那么我们只应来看两外两个解。

对于小的 $v$ 那个解， $v$ 比 $b$ 稍稍大一点。 $v \sim b$ ，原子密集地挤在一起。 $|dp/dv|$ 非常大，这意味着系统处于非常难以压缩的状态。需要很大压强也才仅仅改变很小的体积。我们把这个状态称为液体。

事实上，回顾推导出范德瓦斯方程的过程，我们仅仅是对密度比液态更低系统导出的。这意味着我们并不能完全相信这个解。然而，非常有趣的是这个方程预言了液态的存在。当然，我们暂且欣然地接受这个礼物，并由此来探索由范德瓦斯告诉我们关于液-气相变的事。它事实上揭示了很多相变的定性特征。

第三个解具有 $v \gg b$ ，而且 $|dp/dv|$ 很小。对于系统处于气态。我们的目的是期望来了解在液态和气态间所发生的故事。正如前面提到由发的瓦斯方程得到的中间那个解是不稳定的，那么用什么来替代它呢？

### 2.18.1 相图

相平衡

由于存在着液体和气态两个解，这使得我们可以考虑更为一般的形态：系统部分是液体部分是气体。

那么我们怎么才能分辨出是否这种混合的确发生呢？由于无论液体还是气体它们都能存在，但并不意味着它们可以共存。

如果两系统具有相同的压强和温度，那么力学平衡和热平衡能够保证。这上面提到的两个液态和气态解这两个条件都已满足：两个解处在相同的等温线并具有相同的 $p$ 值。我们剩下仅有的一个进一步的需要：由两个系统可以交换粒子的所产生需满足的条件。这就是化学平衡需求，

$$\mu_{liquid} = \mu_{gas}$$

由化学势和吉布斯自由能的关系式，我们有

$$g_{liquid} = g_{gas}$$

其中  $g = G/N$ 。

注意到所有的平衡条件只包含强度量  $p$ ,  $T$ , 和  $\mu$ 。这就意味着如果有一情形液体和气体处于平衡，那么液态中可以有任意数的原子  $N_{liquid}$ ，气态中可以有任意数的原子  $M_{gas}$ 。那么怎么来确保化学平衡条件满足呢？

麦克斯韦结构

为了解  $\mu_{liquid} = \mu_{gas}$ ，我们考虑化学势是  $p$  和  $T$  的函数  $\mu = \mu(p, T)$ 。我们并没有假设  $\mu(p, T)$  单值。我们来看如果固定  $T$ ，条件  $\mu_{liquid} = \mu_{gas}$  对什么样的压强值有解。为此，我们从某一固定  $p$  和  $T$  的液态开始等温地变化。对化学势的微小变化

$$d\mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp$$

我们把其中的  $\frac{\partial \mu}{\partial p}$  用广延量和强度量重新表示。由于  $G(p, T, N) = \mu(p, T) N$ ，我们有

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N, T} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T N = V(p, T)$$

$$d\mu = \frac{V(p, T)}{N} dp$$

沿着等温线积分，在曲线的任意一点的化学势可表示为

$$\mu(p, T) = \mu_{liquid} + \int_{p_{liquid}}^p dp' \frac{V(p', T)}{N}$$

有这式子，当我们得到与我们出发时相同压强的气态时， $p = p_{liquid}$ ，对应的平衡条件是

$$\mu_{gas}(p = p_{liquid}, T) = \mu_{liquid}$$

也就是说  $\int_{p_{liquid}}^p dp' \frac{V(p', T)}{N} = 0$ 。这个条件称为麦克斯韦结构，它告诉我们气和液体可以共存是的压强。

对于每一个等温线，我们可以定出液体和气体处于平衡的压强。由此可以确定一个共存区。但这并没有告诉我们多少液体多少气态，原子可以在其中偶尔从液体转变成气体。这就是说当气体和液体的密度固定时，系统的平均密度并没有固定下来。平均密度可以有变化液体的量来在气体密度和液体密度间变化。其结果就是在共存曲线内，等温线可以简单地变成一段直线，它反映了密度可以取任意值这样一个事实。

为了演示这种情形的物理，我们假定在某一固定密度  $\rho = 1/v$ 。我们把系统从共存曲线内某一高温  $T < T_c$  开始冷却。这是我们处在其中一条平直线上，系统既非全液体也非全气体。把它分成密度为  $1/v_{gas}$  的气体和  $1/v_{liquid}$  的液体但平均密度依然

是 $1/v$ 。系统经历相变。最小能量构型将典型地为液体单相和气体单相，这是由于两相间的界面需耗能量。其结果是由于重力的原因，密度重的液体沉积在下面。

### 介稳相

前面我们已经理解了是什么取代了范德瓦斯相图中非稳定区。但是似乎我们去掉了比参与的更多状态：范德瓦斯等温线中共存区的 $dp/dv < 0$ 一部分被用平直压强线取代了。这段称为亚稳均相线。

在亚稳均相线与共存曲线之间的范德瓦斯态是好的态。但是它们是介稳的。它们的吉布斯自由能比相同 $p$ 和 $T$ 的气-液平衡的自由能要高。如果我们缓慢地压缩气体我们能够慢慢地使系统处于这个状态。正如超冷蒸汽。这个态是非常脆弱的，任意小的扰动将导致一定量的气体凝聚成液体。同样，超出共存区液体的膨胀也导致介稳相，过热液体。

对一个简单的PVT系统，不同相达到平衡时（即，单元系中两相 $(\alpha, \beta)$ 平衡共存时），温度和压强满足两相平衡曲线方程，即

$$T_\alpha = T_\beta = T$$

$$P_\alpha = P_\beta = P$$

和

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$$

由于化学势只是 $T$ 和 $P$ 的函数，最后一个方程可以解出一个关系式 $P = P(T)$ 。它在 $(T, P)$ 平面上给出一条曲线，在这条曲线上系统中两相平衡共存，该曲线成为相平衡曲线。相平衡曲线把 $(T, P)$ 平面分成两个区域，分别对应于不同的两相。这样由平衡曲线方程划分的图称为系统的相图。

在平衡曲线上有以下两个特性：

1) 在平衡曲线上，两相平衡共存，温度和压强两个参量中只有一个可以独立地改变，关系式 $P = P(T)$ 只有一个自由度，一旦 $T$ 确定， $P$ 就定下来了。

2) 平衡曲线上两相的化学势相等。两相可按任意比例共存。整个系统的吉布斯函数都相等。具体反映在

$$\begin{aligned} (\delta G)_{T,P} &= (\delta G_\alpha)_{T,P} + (\delta G_\beta)_{T,P} \\ &= \mu_\alpha(T, P) \delta n_\alpha + \mu_\beta(T, P) \delta n_\beta \\ &= \mu_\alpha(T, P) (\delta n_\alpha + \delta n_\beta) \end{aligned}$$

因为 $\delta n_\alpha + \delta n_\beta = 0$ ，所以 $(\delta G)_{T,P} = 0$ 。这是一个中性平衡的例子。

$$\mu_\alpha(T, P) (\delta n_\alpha + \delta n_\beta) = 0$$

只要 $\delta n'_\alpha = \gamma \delta n_\alpha$  和  $\delta n'_\beta = \gamma \delta n_\beta$ （比例系数 $\gamma$ 任意）则

$$\mu_\alpha(T, P) (\delta n'_\alpha + \delta n'_\beta) = 0$$

即按比例添减两相的物质不破坏平衡。

平衡相变

我们来看跨越平衡曲线的情形，它反映在不是沿着平衡曲线变化，而是横跨平衡曲线，使得系统从一个相到另一个相的变化。

当系统缓慢地从外界吸收或放出热量时，物质将从一个相转变到另一个相，而始终保持在平衡态，我们称平衡相变。

通过改变系统的强度量我们可以达到相图中相变发生的点。相变可以分为两类：一级相变和高级级相变（或连续相变）。

平衡相变的潜热

常见的一类相变具有以下特点：

a) 相变过程中系统与外界有热量的交换。我们把一摩尔物质由 $\alpha$ 相转变到 $\beta$ 相所吸收的热量称为相变 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变潜热。由于在相变曲线上从 $\alpha$ 相转变到 $\beta$ 相，这时过程是等温可逆的，所以

$$L = T(s_\beta - s_\alpha)$$

可见潜热的存在意味着两相的摩尔熵不相等。

b) 从一相转变到另一相时，物质的摩尔体积也会发生变化。譬如，水在 $100^\circ\text{C}$ 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下变成水蒸气时，体积将增加约1600倍。

## 2.18.2 克拉伯龙方程

克劳修斯-克拉伯龙方程

我们可选择在 $P - T$ 平面上画出液-气相图。共存区表现成一段线段：对气相中一点出发增加压强在固定的 $T < T_c$ 稍微一点，我们立刻跃变成液相。体积出现不连续。这一不连续性是相变的迹象。

在线段的两边，所有粒子或是处在气相或是液相。在线段上，两态的吉布斯自由能相等

$$G_{\text{liquid}} = G_{\text{gas}}$$

也就是说横跨相变线段时， $G$ 是连续的。在线上， $G$ 的变化为

$$dG_{\text{liquid}} = -S_{\text{liquid}}dT + V_{\text{liquid}}dp$$

它等于

$$dG_{\text{gas}} = -S_{\text{gas}}dT + V_{\text{gas}}dp$$

由

$$dG_{\text{liquid}} = dG_{\text{gas}}$$

我们得到 $p - T$ 平面相变线段的斜率

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{gas}} - S_{\text{liquid}}}{V_{\text{gas}} - V_{\text{liquid}}}$$

定义经历相变所需释放的能量为潜热

$$L = T(S_{gas} - S_{liquid})$$

可得克劳修斯-克拉伯龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_{gas} - V_{liquid})}$$

也就是说  $p-T$  平面中线段斜率由相变释放的潜热与体积的不连续变化之比决定。

$(T, P)$  平面上相平衡曲线由  $\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$  给出，那么只要知道了各相的化学势，原则上就给出了相平衡曲线。然而，我们往往缺乏比较完整的化学势的知识，理论上很难给出精确的相平衡曲线。相图上的相平衡曲线往往是由实验测定的。尽管这样，由热力学理论，我们可以对相变曲线的斜率作出预言。

例如，在相图中沿着气-液 ( $g-l$ ) 两相共存曲线上，考虑相邻的两点  $(T, P)$  和  $(T + dT, P + dP)$ 。在点  $(T, P)$  处的相平衡条件要求  $\mu_g(T, P) = \mu_l(T, P)$ ，在点  $(T + dT, P + dP)$  处的相平衡条件要求  $\mu_g(T + dT, P + dP) = \mu_l(T + dT, P + dP)$ 。

假定两点非常靠近， $\mu_g(T + dT, P + dP) = \mu_l(T + dT, P + dP)$  可以作微扰展开成  $\mu_g(T, P) + d\mu_g(T, P) = \mu_l(T, P) + d\mu_l(T, P)$ 。利用  $(T, P)$  点的平衡条件，我们得

$$d\mu_g(T, P) = d\mu_l(T, P)$$

由吉布斯-杜亥姆关系式

$$SdT - VdP + Nd\tilde{\mu} = 0$$

我们有

$$\left(\frac{S}{n}\right)dT - \left(\frac{V}{n}\right)dP + d\mu = 0$$

即

$$d\mu = -sdT + vdP$$

其中  $s$  和  $v$  是摩尔熵和摩尔体积。

注意摩尔熵

$$s = -\left(\frac{\partial\mu(T, P)}{\partial T}\right)_P$$

是化学势的一阶导数。

因而得

$$\begin{aligned} -s_gdT + v_gdP &= -s_ldT + v_ldP \\ -s_g + v_g\frac{dP}{dT} &= -s_l + v_l\frac{dP}{dT} \end{aligned}$$

即

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{T(s_g - s_l)}{T(v_g - v_l)} = \frac{L}{T(v_g - v_l)}$$

这就是克拉伯龙方程。它给出气-液相变曲线的斜率，也就是压强随温度的变化规律。

例子1：假设沿着共存曲线上潜热是常数，由于  $v_g \gg v_l$ ，利用理想气体近似  $v_g = k_B T / P$ ，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{LP}{k_B T^2}$$

积分可得蒸汽压方程

$$P = C e^{-\frac{L}{k_B T}}$$

其中  $C$  是某一常数。

克拉伯龙方程  $(dp/dT)_{coex} = L_{trans} / (T \Delta v_m)$ ，通常的物质其液相总是比其固相密度低。从而，上式的右边为正，这意味着小的压强增加导致物质的溶解温度的减小。

然而，水是一个少有的例外，标准条件下，冰的密度比液体水低（因为有膨胀）。因而，大气压强的微小增加使得溶解温度降低。

例子2：等压情形：

由于熵是自由能的一阶导数，它在跨越相平衡共存曲线的相变中不连续  $\Delta s_\beta = L/T$ 。因而，我们称为一级相变。也就是说一级相变对应的溶化或凝结中会有潜热。

定理：在一级相变中，在相变时，自由能的一阶导数不连续。相变时熵的不连续导致热的交换，成为相变焓

$$\Delta H_{trans} = T \Delta S_{trans}$$

其中  $T$  是相变温度。由于在相变时小量热的交换不引起系统温度的变化，相变焓也被成为潜热。由于它是在温度不变下摄取或释放，因而，对一级相变的相变点处，系统的等压热容量发散。

克劳修斯-克拉伯龙方程可以被认为是工作于水蒸气和液体混合的卡诺循环。系统由充满处于平衡（饱和）的气体和液体的可动活塞容器构成。实施两步绝热和两步等温过程。等温过程包含相的变化。系统并不是孤立的，由能量的转移，这是由于相的改变需要与活塞的外部环境交换能量，但是水的总量守恒。

体积看作是活塞容器中气体和液体混合物占据的总体积。假设饱和蒸汽压只是温度的函数。

在这个循环中，绝热过程包含压缩和膨胀，过程中系统偏离平衡使得系统处于亚饱和和过饱和。等温过程是调整会正常的饱和情形。假定我们由饱和混合占据体积  $V_A$  饱和蒸汽压为  $P_A$  的状态A开始。如果我们挤压减小体积到  $V_B$ ，由于绝热压缩系统的温度要升高。由于温度的升高，相应的饱和蒸汽压会提高，这使得使得原来的饱和状态变得不完全饱和。因此一些液体就要被蒸发使得系统重回平衡态。这个过程中，温度和饱和蒸汽压维持不变，高密度（小体积）的液体部分地被低密度蒸汽所取代。因此，尽管挤压使得系统偏离饱和，但高温处恢复的饱和要求系统的体积变大到  $V_C$ 。由B到C的路径表示调整到C表示的饱和条件。

蒸发是一个降温的过程。破坏水分子的结合能形成蒸汽需要输入能量来完成。因此，需要能量由活塞的外部进入系统，这就使得B到C过程输入热 $Q_{in}$ 。

现再经绝热膨胀来偏离C处的平衡。温度和饱和蒸汽压减会到原来的值，体积为 $V_D$ 。当系统被降温时，它将处于过饱和。D到C过程伴随着过量的蒸汽被转变成液体。这一过程中，低密度的蒸汽由高密度液体所替代，从而体积恢复到 $V_A$ 。这一过程又是等温的，也就是说没有改变饱和蒸汽压。凝聚多出来的热释放到环境去， $Q_{out}$ 。

如果这个过程是可逆的（相变的可逆性），熵守恒给出

$$\frac{Q_{in}}{T_B} = \frac{Q_{out}}{T_D}$$

在卡诺循环中，吸收的净热对外做功， $W = Q_{in} - Q_{out}$ 。因此

$$W = Q_{in} - Q_{out} = Q_{in} \left( 1 - \frac{T_D}{T_B} \right) = \frac{Q_{in}}{T_B} \Delta T$$

另一方面， $W = \oint p dV$ ，对应于菱形面积，即底线乘高，

$$W = (V_D - V_A) (P_B - P_A) = (V_D - V_A) \Delta P$$

两式相等，得

$$\begin{aligned} \frac{Q_{in}}{T_B} \Delta T &= (V_D - V_A) \Delta P \\ \frac{\Delta P}{\Delta T} &= \frac{Q_{in}}{T_B (V_D - V_A)} \end{aligned}$$

事实上由卡诺循环的效率

$$\eta = \frac{\text{work done}}{\text{heat}} = \frac{\Delta T}{T}$$

$$\text{work done} = (V_D - V_A) \Delta P$$

$$\text{heat} = Q_{in}$$

$$\frac{(V_D - V_A) \Delta P}{Q_{in}} = \frac{\Delta T}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{in}}{T_B (V_D - V_A)}$$

相变时一个等温等压过程。

我们来考虑温度 $T$ 时出现的相变。在所有热力学函数中，对从相1到相2的等压和等温相变，吉布斯函数不变。相1到相2的吉布斯函数分别为 $g_1$ 和 $g_2 = g_1 + \Delta g_{12}$ 。

$$\Delta g_{12} = -s dT + V dp = 0$$



再考虑温度 $T+dT$ 时出现的相变。相1到相2的吉布斯函数分别变成 $g_1 + dg_1$ 和 $g_2 + dg_2$ 。由吉布斯函数的定义

$$dg_1 = -s_1dT + V_1dp \quad \text{相1}$$

$$dg_2 = -s_2dT + V_2dp \quad \text{相2}$$

由于 $T+dT$ 是新的平衡，吉布斯函数不变。

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$$

$$dg_1 = dg_2 + \Delta g_{12}$$

$$\Delta g_{12} = 0$$

$$dg_1 = dg_2$$

$$-s_1dT + V_1dp = -s_2dT + V_2dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{V_2 - V_1}$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{dq}{T} = \frac{L_{12}}{T}$$

相变中温度保持不变。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

**磁介质系统的克拉伯龙方程** 记单位体积介质的磁化强度为 $m$ ，热力学基本方程可写成

$$du = Tds + \mu_0 H dm$$

若相变压强为 $P_c$ ，作代换

$$P_c \rightarrow -H_c, v \rightarrow \mu_0 m$$

则，可得磁介质的相平衡曲线 $H_c = H_c(T)$  和克拉伯龙方程

$$-\frac{dH_c}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{\mu_0 m_\beta - \mu_0 m_\alpha}$$

设我们所研究的磁介质是磁场中的超导体。实验证明：如果一个超导体在无磁场时发生超导-正常导体相变，其相变温度为 $T_c$ ，那么在 $T < T_c$ 时，当磁场增大到临界磁场 $H_c$ 时，也将发生超导-正常导体相变。实验的相平衡方程为

$$H_c(T) = H_0 \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right)$$

其中 $H_0$  是 $T=0$ 时的临界场，对不同的超导体它有不同的值。

设 $\beta = s$  是超导相,  $\alpha = n$  是正常导体相, 则

$$-\frac{dH_c}{dT} = \frac{s_s - s_n}{\mu_0 m_s - \mu_0 m_n}$$

1) (第一类) 超导体是理想的抗磁体, 超导时超导体内部的磁感应强度为零 $B_s = 0$  (迈斯纳效应)。由于

$$B = \mu_0 (H + m)$$

所以, 对超导体

$$\mu_0 m_s = -\mu_0 H_c$$

2) 多数超导体的正常态是非磁性的, 所以

$$m_n = 0$$

因而

$$s_s - s_n = \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT}$$

由相平衡方程

$$H_c(T) = H_0 \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right)$$

得

$$\begin{aligned} \frac{dH_c}{dT} &= -2H_0 \frac{T}{T_c^2} \\ s_s - s_n &= -2\mu_0 H_0^2 \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \frac{T}{T_c^2} \end{aligned}$$

$T < T_c$ ,  $s_s - s_n < 0$ , 即, 正常态的熵大于超导态的熵。因此, 相变时有潜热释放, 是一个一级相变。

当温度升高达到 $T = T_c$ 时,  $H_c(T) = 0$ , 这时 $s_s - s_n = 0$ , 它表明在 $T = T_c$ 无磁场时发生的相变没有潜热释放。

摩尔熵是化学势的一阶导数 $s = -(\partial\mu(T, P)/\partial T)_P$ ,  $s_s - s_n = 0$  意味着 $T = T_c$ 无磁场时发生的相变化学势 $\mu$ 的一阶导数连续, 因而, 它与化学势一阶导数不连续的相变不同, 它不是一个一级相变, 而是高级相变。

磁场中的超导体

在发现超导电性之后, 人们实验上发现超导态不但可通过加热样品到 $T_c$ 之上而且把磁场提高到某一强度时被破坏。破坏体超导电性的磁场强度称为(热力学的)临界场, 记以 $H_{cm}$ 。临界场与温度有关, 由经验公式

$$H_{cm}(T) = H_{cm}(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

描述。

### 2.18.3 超导体热力学

**热力学临界场** $H_{cm}$  由迈斯纳效应，我们知道超导电性是金属的一个新相状态，这是由于在出现超导态过程中把金属样品变成超导的途径并不重要。超导转变是相变。我们可以用热力学来研究。

考虑平行于磁场 $H$ 的柱体（场不聚焦，消磁因子为0）。如果 $H < H_{cm}$ ，则 $B = 0$ （迈斯纳效应），从而 $M = -\mu_0 H$ 。倘若我们外磁场从 $H$ 变到 $H + dH$ ，场所做的功为 $-MdH = -\mu_0 H dH$ 。场从0变到 $H_0$ 所做的功为

$$W = \mu_0 \int_0^{H_0} H dH = \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2$$

这个功等于超导体内自由能的增加

$$F_s(H) = F_s(0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

当场等于 $H_{cm}$ 时， $F_s(H_{cm}) = F_n$ 。超导体不再处在超导相，因此

$$F_n - F_s(0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_{cm}^2 = \frac{1}{2\mu_0} B_{cm}^2$$

从能量角度来看， $H_{cm}$ 反映了超导态的能量比正常态的能量高出的多少。

#### 超导体的熵

由热力学第一定律

$$\delta Q = \delta W + \delta U$$

其中 $\delta W$ 为系统做的功， $\delta U$ 是内能的增加。由定义

$$F = U - TS$$

$$\delta F = \delta U - T\delta S - S\delta T$$

对可逆过程 $\delta Q = T\delta S$

$$\delta U = T\delta S - \delta W$$

$$\delta F = -\delta W - S\delta T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_W$$

$$S_n - S_s = -\left(\frac{\partial [F_n - F_s(0)]}{\partial T}\right)_W = -\mu_0 H_{cm} \left(\frac{\partial H_{cm}}{\partial T}\right)_W$$

后果：

根据能斯特定律如果 $T \rightarrow 0$ ， $S \rightarrow 0$ 。那么， $S_n - S_s = 0$ ，也就是说 $\left(\frac{\partial H_{cm}}{\partial T}\right)_W = 0$ ，即，在 $T = 0$ 时， $H_{cm}(T)$ 的导数为零。

由实验知 $\left(\frac{\partial H_{cm}}{\partial T}\right)_W < 0$ ，即， $S_n > S_s$ ！超导态比正常态更有序。

当 $T \rightarrow T_c, H_{cm} \rightarrow 0$ ，即 $T = T_c$ 时， $S_n = S_s$ 。因此， $T_c$ 时发生相变没有吸收或发射热量发生。 $T = T_c$ 发生的相变时二阶相变。

另一方面 $T < T_c$ 时发生的相变时一阶相变，这是由于 $H = H_{cm}(T)$ 。

热力学+ $H_{cm}(T)$ 给出重要的结论 $S_n > S_s$ ，超导态是电子表现出相干的状态。

比热

由定义 $C = T(\partial S/\partial T)$ 我们有

$$C_n - C_s = T \frac{\partial(S_n - S_s)}{\partial T} = -\mu_0 T \left[ \left( \frac{\partial H_{cm}}{\partial T} \right)_W^2 + H_{cm} \left( \frac{\partial^2 H_{cm}}{\partial T^2} \right)_W \right]$$

由于 $T = T_c$ 时， $H_{cm} = 0$ ，则

$$C_n(T_c) - C_s(T_c) = -\mu_0 T_c \left( \frac{\partial H_{cm}}{\partial T} \right)_{T_c}^2$$

可见 $C$ 在 $T_c$ 处有一个跃变。

$T_c$ 之上，比热 $C \propto T$ （来自电子的贡献）， $T_c$ 之下，存在这一点由于其 $\frac{\partial(S_n - S_s)}{\partial T} = 0$ ，使得 $C_n = C_s$ 。

**自由能** 当把样品置放在外磁场 $H$ ，保持样品内的磁感应强度 $B$ 和温度固定，当（亥姆赫兹）自由能 $F = \int F dV$ 达到最大值时，系统达到热平衡。

换过来，在样品外部固定 $H$ ，而不是在样品内部固定 $B$ ，这时吉布斯自由能 $G = \int G dV$ （ $G = F - B \cdot H$ ）达到最小值。

当磁场中铝在 $T = 4.2K$ 时变成超导，它的自由能为多少？释放的热为多少？

解： $T_c = 7.2K, B_c(0) = 80mT$ ,

$$\begin{aligned} H_{cm}(4.2K) &= H_{cm}(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \\ &= \frac{80}{\mu_0} \left[ 1 - \left( \frac{4.2}{7.2} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$F_n - F_s(0) = \frac{1}{2} \frac{(80)^2}{\mu_0^2} \left[ 1 - \left( \frac{4.2}{7.2} \right)^2 \right]^2 = 1.1 \times 10^{-3} \text{ Joule/cm}^3$$

由 $\delta Q = T\delta S$ ,

$$\begin{aligned} Q_n - Q_s &= T(S_n - S_s) \\ &= -\mu_0 T H_{cm} \left( \frac{\partial H_{cm}}{\partial T} \right)_W \\ &= -2 \frac{B_c(T) B_0}{\mu_0} \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \\ &\approx 2.3 \times 10^{-3} \text{ Joule/cm}^3 \end{aligned}$$

$C_s(T) = C_n(T)$ 时的温度为多少？由

$$C_n - C_s = T \frac{\partial (S_n - S_s)}{\partial T}$$

知 $C_s(T) = C_n(T)$ 是 $S_n - S_s$ 取极小值。求解

$$\left( \frac{\partial H_{cm}}{\partial T} \right)_W^2 + H_{cm} \left( \frac{\partial^2 H_{cm}}{\partial T^2} \right)_W = 0$$

得

$$T = \frac{1}{\sqrt{3}} T_c$$

#### 2.18.4 二级相变

起源于埃伦费斯特，对相变有个分类。当热力学势（通常对 $F$ 或 $G$ ）的第 $n$ 阶导数不连续，我们就说我们有第 $n$ 阶相变。实际上，我们常常遇到的只是一阶，二阶，和三阶（非常罕见）的相变。对液-气相变来讲，有潜热的释放，熵 $S = -\partial F/\partial T$ 不连续，另一方面体积 $V = \partial G/\partial p$ 不连续，无论从那一个不连续说起，它都是一阶相变。克劳修斯-克拉伯龙方程可以用于任何一阶相变。

当 $T \rightarrow T_c$ ，不连续减弱，而且 $S_{liquid} \rightarrow S_{gas}$ 。在临界点 $T = T_c$ ，我们有二阶相变。在临界点之上，在气相和液相间没有明确的区别。

对太多的简单材料，相图上方对应于低温或高压的大部分区域是固相。要提到的是范德瓦斯方程没有包含固体的物理，它只包含了液-气线。

由单元系的吉布斯-杜亥姆关系式

$$s_\alpha dT - v_\alpha dP + d\mu_\alpha = 0$$

有

$$s_\alpha = - \left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right)_P$$

和

$$v_\alpha = \left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right)_T$$

一级相变有潜热释放和摩尔体积的改变，对应着化学势的一阶导数不连续，即

$$\left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right)_P \neq \left( \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} \right)_P$$

和

$$\left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right)_T \neq \left( \frac{\partial \mu_\beta}{\partial P} \right)_T$$

正如上面 $T = T_c$ 无磁场时发生的超导-正常导体相变所看到的，实验上还有这样一类相变，相变中没有潜热的释放，而且摩尔体积不改变。但是相变中，物质的摩尔热容量 $c_P$ 、定压体膨胀系数 $\alpha$ ，和等温压缩系数 $\kappa_T$ 发生突变。

那么这些量的突变隐含着什么呢？

由于

$$c_P = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial T \partial P}$$

和

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial P^2} \right)_T$$

可见，相变中物质的摩尔热容量 $c_P$ 、定压体膨胀系数 $\alpha$ ，和等温压缩系数 $\kappa_T$ 发生突变意味着化学势的二阶导数不连续

$$c_P^{(\alpha)} \neq c_P^{(\beta)} \rightarrow \left( \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial T^2} \right)_P \neq \left( \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\alpha^{(\alpha)} \neq \alpha^{(\beta)} \rightarrow \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial T \partial P} \neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial T \partial P}$$

和

$$\kappa_T^{(\alpha)} \neq \kappa_T^{(\beta)} \rightarrow \left( \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial P^2} \right)_T \neq \left( \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial P^2} \right)_T$$

我们称为二级相变。

在二级相变发生时 $s^{(\alpha)} = s^{(\beta)}$  和 $v^{(\alpha)} = v^{(\beta)}$ ，由克拉伯龙方程变成一不定式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{0}{0}$$

那么，我们又能以什么物理量来确定相变曲线的斜率呢？

采用罗贝塔法则

$$\frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{\left( \frac{\partial s_\beta}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial s_\alpha}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial v_\beta}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial v_\alpha}{\partial T} \right)_P} = \frac{c_P^{(\beta)} - c_P^{(\alpha)}}{Tv(\alpha^{(\beta)} - \alpha^{(\alpha)})}$$

和

$$\frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{\left( \frac{\partial s_\beta}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial s_\alpha}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial v_\beta}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial v_\alpha}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha^{(\beta)} - \alpha^{(\alpha)}}{\kappa_T^{(\beta)} - \kappa_T^{(\alpha)}}$$

可见，相变曲线的斜率由不连续的摩尔热容量 $c_P$ 、定压体膨胀系数 $\alpha$ ，和等温压缩系数 $\kappa_T$ 给出。这就厄伦菲斯方程。

两式相等，可得

$$c_P^{(\beta)} - c_P^{(\alpha)} = \frac{Tv(\alpha^{(\beta)} - \alpha^{(\alpha)})^2}{\kappa_T^{(\beta)} - \kappa_T^{(\alpha)}}$$

无磁场时正常导体与超导体间的转变、普通液氦（氦I）与超流液氦（氦II）间的转变、顺磁性与铁磁性间的转变、以及合金的无序与有序间的转变等等。这些转变中都对潜热的释放，所以是二级相变。

二级相变特点是 $c_P$ 在相变是发生有限的突变，但是液氦和铁磁体等材料的 $c_P$ 在相变点趋于无穷，称为 $\lambda$ 相变。只有无磁场时超导向正常导体转变时，热容量的改变是有限的，它是一个二级相变的主要代表之一。

对二级相变，不连续仅仅在自由能的二阶或更高阶导数中出现，这些相变中没有相变焓。绕过气-液相临界点的相变就是连续相变的一个例子。

### 2.18.5 相变中的平衡稳定性问题

在讨论相变时，由于在一级相变曲线上两相共存时它们的压强和温度相同，因而选取 $p$ 和 $T$ 做变量，使得我们方便地采用吉布斯自由能 $G = G(N, p, T)$ 。 $G$ 满足稳定判据 $d^2G > 0$ ，并由此给出对响应函数要求的稳定条件，

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$$

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_T$$

对没处在相变时，体积是 $p$ 的单调减函数，正向稳定条件 $\kappa_T > 0$ 所要求的那样；这使得吉布斯自由能 $\mu(T, P) = G(T, p, N)/N$ 在固定温度 $T$ 下是 $p$ 的单调增函数，但具有负的二阶导数（凹函数）。对熵和吉布斯自由能随温度变化，由于 $S > 0$ ， $C_p > 0$ 意味着 $S$ 随 $T$ 单调地增加，相对于 $T$ 是凸函数，使得 $\mu(T, P) = G(T, p, N)/N$ 随 $T$ 的增加单调地减小，并在固定 $p$ 下相对于 $T$ 来说是凹函数。 $G(T, p, N)$ （因而， $\mu(T, P)$ ）总是连续的。

当出现一级相变时，情况会有所变化。这时相变伴随着有潜热，使得熵出现不连续，而且体积也不连续。这两个不连续性在 $\mu$ 上相对于 $p$ 和 $T$ 都会在相变时存在一个结。 $G$ （并不是它的一阶导数，反映在熵和体积的跃变）是它的变量的连续函数。

对亥姆赫兹自由能 $F = F(T, V, N)$ 做同样的分析。 $V$ 在相变时是不连续的。我们期望 $p > 0$ 使得

$$\frac{\partial F}{\partial V} < 0$$

和

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T^{-1} > 0$$

使得 $F$ 是 $V$ 的凸函数。在这个限制性条款下，温度不变时 $F$ 随 $V$ 在两相共存状态结合呈线性段，相变发生在线性线段（即，两相相对比例变化着共存）。

相变并非都是一级相变，还有二级相变或连续相变。这是不仅 $G$ 是连续函数而且它的一阶导数也是连续的（因而没有潜热或体积不连续性）。但是 $G$ 的二阶导数（即，响应函数）会出现反常。这些反常有两种形式：不连续或发散（对数，幂指数，或其它）。

### 2.18.6 临界点

前面我们由 $\partial p/\partial v = \partial^2 p/\partial v^2 = 0$ 求的临界温度。事实上从范德瓦斯方程，我们有一元三次方程

$$pv^3 - (pb + k_B T)v^2 + av - ab = 0$$

对 $T < T_c$ 该方程有三个根。而对 $T > T_c$ 只有一个根。经验上 $T = T_c$ 时，三个根必须一致（在两个根移去复平面之前）。也就是说在临界点处曲线方程可写成

$$p_c (v - v_c)^3 = 0$$

对比上两方程的系数，我们的临界点的值

$$k_B T = \frac{8a}{27b}$$

$$v_c = 3b$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

由这些临界值，我们反求得

$$b = \frac{v_c}{3}$$

$$a = \frac{9v_c k_B T_c}{8}$$

$$p_c = \frac{3k_B T_c}{8v_c}$$

$$\begin{aligned} \frac{p}{\frac{3k_B T_c}{8v_c}} &= \frac{8v_c}{3k_B T_c} \frac{k_B T}{v - \frac{v_c}{3}} - \frac{8v_c}{3k_B T_c} \frac{1}{v^2} \frac{9v_c k_B T_c}{8} \\ &= \frac{8}{3} \frac{\frac{T}{T_c}}{\frac{v}{v_c} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\left(\frac{v}{v_c}\right)^2} \end{aligned}$$

$$\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v} - 1} - \frac{3}{\bar{v}^2}$$

其中 $\bar{p} = p/p_c$ ， $\bar{v} = v/v_c$ 和 $\bar{T} = T/T_c$ 是约化变量。这种写法的有点在于对所有气体适用的形式，通常称为对应态定律。



由于三个量 $p_c$ ,  $v_c$ 和 $T_c$ 用两个量 $a$ 和 $b$ 表示, 我们可以组合他们使得各处与 $a$ 和 $b$ 无关而对所有气体都一样的普适压缩率

$$\frac{p_c v_c}{k_B T} = \frac{3}{8} = 0.375$$

与实际气体比较这个值稍高一些, 通常为0.28到0.3之间。

### 2.18.7 临界指数

我们来关注接近临界点的物理, 观测在趋于临界点时各种量的变化。由于有很多感兴趣的量, 对从不同的方向趋于临界点, 因而, 有很多答案。下面我们来看三个量来感觉所发生的。

首先来看沿着共存曲线达到临界点时密度 $v_{gas} - v_{liquid}$ 有什么不同的变化。对 $T < T_c$ 或等价地 $\bar{T} < 1$ , 约化的范德瓦斯方程

$$\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_{liquid} - 1} - \frac{3}{\bar{v}_{liquid}^2} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_{gas} - 1} - \frac{3}{\bar{v}_{gas}^2}$$

解出 $\bar{T}$

$$\bar{T} = \frac{(3\bar{v}_{liquid} - 1)(3\bar{v}_{gas} - 1)(\bar{v}_{liquid} + \bar{v}_{gas})}{8\bar{v}_{gas}^2 \bar{v}_{liquid}^2}$$

在趋于临界点时,  $\bar{v}_{liquid} \rightarrow 1$ 和 $\bar{v}_{gas} \rightarrow 1$ , 正如所期望的

$$\bar{T} \rightarrow 1$$

取小量 $\epsilon \equiv \bar{v}_{gas} - \bar{v}_{liquid}$ , 对上式展开。在接近临界点时, 我们可以写成 $\bar{v}_{gas} = 1 + \epsilon/2$ 和 $\bar{v}_{liquid} = 1 - \epsilon/2$ 。

$$\bar{T} = \frac{(2 - 3\epsilon/2)(2 + 3\epsilon/2)}{4(1 + \epsilon/2)^2(1 - \epsilon/2)^2} \approx 1 - \frac{\epsilon^2}{16}$$

$$\epsilon = \frac{4}{\sqrt{T_c}} (T_c - T)^{1/2}$$

$$\bar{v}_{gas} - \bar{v}_{liquid} \sim (T_c - T)^{1/2}$$

下面我们来看沿着临界等温线压强随体积的变化。由于在 $T = T_c$ 时, 对给定的体积由唯一的压强 $p(v, T_c)$ 。由 $dp/dv = d^2p/dv^2 = 0$ , 在临界点附近做泰勒展开, 得

$$p - p_c \sim (v - v_c)^3$$

再来看压缩系数在 $T \rightarrow T_c$ 的行为。

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

我们由范德瓦斯方程已知在非稳定区 $\kappa$ 为负，而在临界点处 $(\frac{\partial p}{\partial v})_{T_c} = 0$ 。那么在接近 $T_c$ 来展开，我们期望

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, v_c} = -a(T - T_c) + \dots$$

这就是说压缩系数在临界点出发散，按

$$\kappa \sim (T - T_c)^{-1}$$

标度。

它们与实验相符吗？我们无法确信临界点处范德瓦斯方程正确与否。在推导 $p - p_c \sim (v - v_c)^3$ 和 $\kappa \sim (T - T_c)^{-1}$ 时，我们实际上无需范德瓦斯方程的任何细节。所需要的仅是简单地假定临界点的存在和邻近对各种量的泰勒展开。这就使得我们即使我们知道哪些导出范德瓦斯方程所要的近似在临界点附近不适用，我们依然期望它们对气体在临界点附近能提供正确的答案。所幸的是，情况正好不是这样的，这是由于其中反映的物理比上面所说的更有意义。

临界点邻近气体的实验结果与上面所讨论的又一个共同的特点就是它们完全与所构成气体的原子无关。但是由范德瓦斯方程计算的标度完全不精确。正如沿着共存曲线达到临界点，密度的标度为

$$v_{gas} - v_{liquid} \sim (T_c - T)^\beta, \quad \beta \approx 0.32$$

沿着等温线趋于临界点时

$$p - p_c \sim (v - v_c)^\delta, \quad \delta \approx 4.8$$

从高温趋于临界点时，压缩系数标度行为为

$$\kappa \sim (T - T_c)^{-\gamma}, \quad \gamma \approx 1.2$$

量 $\beta\gamma\delta$ 是一些临界指数的例子。上面可见范德瓦斯方程只是对临界指数粗略地提供了初级近似。

## 2.18.8 涨落

范德瓦斯方程不坏地抓住了相互作用气体的动力学，但是它只是正确的给出定性行为，而与定量测试有差异。那么什么错了呢？事实上在推导范德瓦斯方程中我们做了一些只对低密度适用的近似。这也许是错失得到临界点 $v=3b$ 附近正确数的问题所在。但是，实际上还有使得范德瓦斯方程失效更为深层的原因，这就是涨落。

由于存在

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

这使得即使实际我们有固定的粒子数，我们也可以用巨正则系综，在液-气相变中，涨落的粒子数与涨落密度  $\rho = N/V$  是一回事。我们来看在临界点附近计算  $\Delta N$ 。由巨正则配分函数  $\ln Z = -\beta V p(T, \mu)$ ，平均粒子数为

$$\langle N \rangle = V \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

由于

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle} &= \frac{1}{\beta V} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,V} \\ &= \frac{1}{\beta V} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \right)_{T,V} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{p,T} \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} \\ &= \frac{\kappa}{\beta} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{p,T}, \end{aligned}$$

$\kappa$  在临界点发散，这意味着在该点处液体的密度有很大的涨落。其结果是说像范德瓦耳斯方程这样只对平均体积有效的简单状态方程，压强和密度将丢失关键的物理。

理解如何正确地计入这些涨落是临界现象的议题。它密切地与重整化群和共形成论联系。

## 2.19 多元系的热力学

多元系是指含有两种或两种以上化学组分的系统。譬如：盐水溶液和金银的合金都是二元系。再譬如：氧气、一氧化碳、和二氧化碳的混合气体是一个三元系。

对于含多个组元的系统，其每个组元又可以由多个相构成，这样的系统称为多元复相系。譬如：上面提到的氧气、一氧化碳、二氧化碳是三元单相系（均匀系）；盐水和蒸汽共存所构成的系统是一个二元二相系。

设多元系的各组元的摩尔数为  $n_1, n_2, \dots, n_k$ ，称它们为化学参量。在多元系中既可发生相变，也可以发生化学变化。前者使得各组元各相物质数量发生变化，而后者使得各组元物质的数量可能发生变化，但是这些变化并非随意变化，其变化中的相互关联是由相变平衡条件和化学平衡条件加以限制。通常，引入约束条件后，这些参量可以看成独立参量来处理。

设选  $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$  为状态参量。对广延量体积、内能、熵、和吉布斯函数有性质

$$V(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$U(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots, \lambda n_k) = \lambda U(T, P, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

$$S(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots, \lambda n_k) = \lambda S(T, P, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

$$G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \cdots, \lambda n_k) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

这隐含着各化学组分按同样比例增减时，平衡不变。

对于具有性质  $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, x_2, \cdots, x_k)$  的函数，我们称为  $x_1, x_2, \cdots, x_k$  的  $m$  次齐函数。由欧勒定理知：

$$\sum_i x_i \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} = m f$$

上述广延量对应于  $m = 1$  情形，因而

$$V = \sum_i n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \sum_i n_i v_i$$

$$U = \sum_i n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \sum_i n_i u_i$$

$$S = \sum_i n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \sum_i n_i s_i$$

$$G = \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \sum_i n_i \mu_i$$

这里，我们定义了第  $i$  组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能、偏摩尔熵、和化学势

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}, u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}, s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j \neq n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i}$$

### 2.19.1 多元系的热力学基本方程

考虑吉布斯函数

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

其全微分为

$$\begin{aligned} dG &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i \\ &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

另外,

$$U = G + TS - PV$$

$$\begin{aligned} dU &= dG + TdS + SdT - PdV - VdP \\ &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

因而, 我们得到多元系热力学基本方程

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

同样, 我们由  $H = U + PV$  得

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

由  $F = U - TS$  得

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

再就是由于

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

它的全微分为

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \delta n_i + \sum_{i=1}^k n_i \delta \mu_i$$

它等于

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

所以

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0$$

这就是多元系的吉布斯-杜亥姆关系式。

由于吉布斯-杜亥姆关系式给出这  $k+2$  个变量  $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$  的一个关系式, 所以  $k+2$  个变量中只有  $k+1$  个变量是独立的。

### 2.19.2 多元系的复相平衡条件

为了便于讨论起见，我们假设：

- 1) 多元系的 $k$ 个组元之间不发生化学反应（也就是说各组元的总摩尔数不变）；
- 2) 系统的热平衡条件和力学平衡条件已经满足， $T_\alpha = T_\beta$  和  $P_\alpha = P_\beta$ ；
- 3) 系统的温度和压强保持不变，这意味着总的吉布斯函数是各相的吉布斯函数之和。

设相系统发生一虚变动，各组元的摩尔数在 $\alpha$ 和 $\beta$ 相的变化分别为 $\delta n_i^\alpha$ 和 $\delta n_i^\beta$ 。假设1)中各组元总摩尔数不变意味着

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0, i = 1, 2, \dots, k$$

吉布斯函数的变化为

$$\begin{aligned}\delta G &= \delta G_\alpha + \delta G_\beta \\ &= \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha + \sum_{i=1}^k \mu_i^\beta \delta n_i^\beta \\ &= \sum_{i=1}^k (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha\end{aligned}$$

平衡态时，吉布斯函数最小 $\delta G = 0$ 。由于 $\delta n_i^\alpha$ 任意（虚拟的），则有

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, i = 1, 2, \dots, k$$

这就是多元系的相平衡条件，即，整个多元系达到平衡时，各组元各相中的化学势必须相等。

如果该平衡条件不满足，系统将发生相变，相变朝着 $\delta G < 0$  的方向进行，即朝着

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha < 0$$

的方向进行。如果 $\mu_i^\alpha \geq \mu_i^\beta$ ，则要求 $\delta n_i^\alpha \leq 0$ ，也就是说：从该组元化学势高的相转到化学势低的相。

### 2.19.3 膜平衡

当两相用固定的半透膜隔开，该半透膜只让 $i$ 组元通过，而 $j \neq i$ 的其它组元均不能透过，当系统达到平衡时，两相的温度必相等 $T_\alpha = T_\beta$ ， $i$ 组元在两相中的化学势必须相等 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ，但是 $j \neq i$ 的其它组元两相的化学势不一定相等 $\mu_j^\alpha \neq \mu_j^\beta$ ，由于 $j \neq i$ 的其它组元均不能透过半透膜，从而半透膜可以有压强差 $P_\alpha \neq P_\beta$ 。

#### 2.19.4 吉布斯相律（多元复相系达到平衡时的独立参数个数）

设多元复相系有 $\sigma$ 个相，每个相有 $k$ 个组元。假定组元间不发生化学反映， $\alpha$ 相的平衡状态可用 $T^\alpha, P^\alpha, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_k^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ ) 为状态参量来描述。

通常系统达到平衡是由强度量来决定的。如果把一相或几个相的总质量改变，但不改变其温度、压强、和每一相中各组元的相对比例，系统的平衡不会遭到破坏。

引入强度量 $x_i^\alpha$ 来替代广延量 $n_i^\alpha$ ，并定义

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$$

表示 $i$ 组元在 $\alpha$ 相中占的比例，其中 $n^\alpha$ 是 $\alpha$ 相中的总摩尔数 $n^\alpha = \sum_{i=1}^k n_i^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ )。称 $x_i^\alpha$ 为 $i$ 组元在 $\alpha$ 相中的摩尔分数（ $\alpha$ 相中 $i$ 组元的摩尔分数），它们满足关系式

$$\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = \frac{\sum_{i=1}^k n_i^\alpha}{n^\alpha} = 1, (\alpha = 1, 2, \dots, \sigma)$$

那么， $k$ 个组元的 $\alpha$ 相可用 $T^\alpha, P^\alpha$ 和 $k$ 个组元的摩尔分数 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_k^\alpha$ 来描述（ $T^\alpha, P^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_k^\alpha$ ）， $\sigma$ 个相的整个系统的变量为

$$T^1, P^1, x_1^1, x_2^1, \dots, x_k^1; T^2, P^2, x_1^2, x_2^2, \dots, x_k^2; \dots; T^\sigma, P^\sigma, x_1^\sigma, x_2^\sigma, \dots, x_k^\sigma$$

共 $\sigma(k+2)$ 个参量。

当系统达到平衡时，由于参量间要满足相应的平衡条件，使得这 $\sigma(k+2)$ 个参量不是相互独立的。

1) 热平衡条件和力学平衡条件

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\sigma = T$$

和

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\sigma = P$$

给出 $2(\sigma-1)$ 个约束条件；

2)  $\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1, (\alpha = 1, 2, \dots, \sigma)$  给出 $\sigma$ 个约束条件；

3) 相平衡条件

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\sigma = \mu_i, (i = 1, 2, \dots, k)$$

共有 $k(\sigma-1)$ 个约束条件，

上述合起来 $\sigma(k+2)$ 个参量受约于 $2(\sigma-1) + \sigma + k(\sigma-1) = \sigma + (k+2)(\sigma-1)$ 个约束条件。因此，描述系统平衡性质所需要的独立强度量的个数为

$$f = \sigma(k+2) - \sigma - (k+2)(\sigma-1) = k - \sigma + 2$$

这个由多元复相组元和相数给出的描述平衡态变量个数的关系式称为吉布斯相律。

由于  $f$  不可能为负，所以  $f \geq 0$  给出组元数与所能出现的相的个数间的关系为

$$\sigma \leq k + 2$$

即，多元系达到平衡时所能达到的最多相数为组元数加2。

例如：对单元系 ( $k = 1$ )， $\sigma \leq k + 2 = 3$ 。单元系最多只能有三相平衡。单相时， $\sigma = 1$ ， $f = 2$ ，譬如气体可取  $(T, P)$ ；两相时， $\sigma = 2$ ， $f = 1$ ，譬如气液共存时可取  $T$ （在相变曲线上）；三相时， $\sigma = 3$ ， $f = 0$ ，这时没有自由的变量，譬如对应于气液固共存时的三相点，它对系统来讲是完全确定的。

问题：八种冰怎么理解？（单元系啊）

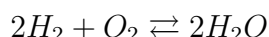
注意上面  $\sigma \leq k + 2$  中的2 来源于  $T$ ， $P$  两个强度量。这时认为  $P$  均匀。但是一旦  $P$  不均匀的话，譬如有  $P_l$  ( $l = 1, 2, \dots$ ，视系统中有几个压强而定。)。例如，有八种冰，则  $l$  可取一到九，那么对  $k = 1$ ，则有  $\sigma \leq 1 + 9 = 10$ ，也就是蒸汽，水，和八种冰。

## 2.20 多元单相系的化学反应

多元系中各组元之间发生化学反应时系统达到平衡时所需满足的条件称为化学平衡条件。

多元系中各组元之间发生化学反应时，由于生成或分解，系统各组元的摩尔数会发生变化。

在高温下，氢、氧、和水可以发生合成和分解的过程



左边是反应物，右边是生成物。这个反应在热力学中通常被写成

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0$$

也就是把反应物移到生成物一方，取系数为负。一般地，单相化学反应方程可写成

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

其中  $A_i$  是  $i$  组元的分子式， $\nu_i$  是反应方程中  $i$  组元的系数。该反应方程式中，系数为正的组元称为生成物（例如上式中的  $H_2O$ ），系数为负的组元称为反应物（例如上式中的  $H_2$  和  $O_2$ ）。

道尔顿定律：当发生化学反应时，各个组元摩尔数的改变必与各组元在反应方程中的系数成正比，即

$$n_1 : n_2 : \dots : n_k = \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_k$$

令公共比例因子为  $dn$ ，则有

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



1)  $dn > 0$ 时, 化学反应正向进行;

对应的:  $\nu_i > 0$ ,  $dn_i > 0$ , 生成物增加;  $\nu_i < 0$ ,  $dn_i < 0$ , 反应物减少。

2)  $dn < 0$ 时, 化学反应逆向进行。

对应的:  $\nu_i > 0$ ,  $dn_i < 0$ , 生成物减少;  $\nu_i < 0$ ,  $dn_i > 0$ , 反应物增加。

### 2.20.1 赫斯定律和基尔霍夫方程

化学反应的进行往往伴随着热量的吸收或释放。

**赫斯定律 (1840)** 为了简单起见, 我们讨论在等压条件下的化学反应。

设  $h_i$  表示  $i$  组元的偏摩尔焓  $h_i = (\partial H / \partial n_i)_{S, P, n_j \neq n_i}$

$$H = \sum_i n_i h_i$$

$$\Delta H = \sum_i h_i \Delta n_i = \Delta n \sum_i \nu_i h_i$$

在等压过程中, 焓的增加等于系统在过程中从外界吸收的热量  $Q_P$

$$Q_P = \Delta H$$

我们称  $Q_P$  为化学反应  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  的定压反应热。

由于焓是状态函数, 焓变  $\Delta H$  只与反应的初末状态有关, 而与中间的过程无关。那么, 若一个反应可以通过两组不同的中间态过程达到, 两组的过程中反应热之和应该相等。这就是赫斯定律。

**基尔霍夫方程** 反应热  $Q_P$  是温度  $T$  的函数  $Q_P = Q_P(T, P)$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P &= \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P \\ &= \Delta n \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_P \\ &= \Delta n \sum_i \nu_i c_{P,i} \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_P = \Delta n \sum_i \nu_i c_{P,i}$$

这个方程成为基尔霍夫方程。在知道组元的定压热容量和某个温度  $T_0$  时的反应热  $Q_P(T_0, P)$  情况下, 可以由该方程求得温度  $T$  时的反应热

$$Q_P(T) = \Delta n \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T c_{P,i}(T') dT'$$

### 2.20.2 化学平衡条件

上面介绍了化学反映过程中生成物和反应物的关系，以及过程吸热的量度。那么，化学反应达到平衡时的条件是什么呢？

假设在等温等压条件下进行化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 。设想系统有一个虚变动，需变动中， $i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ) 组元摩尔数的改变为

$$\delta n_i = \nu_i \delta n$$

由此虚变动引起系统吉布斯函数的改变为

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i$$

我们知道在等温等压条件下，平衡态的吉布斯函数最小，一阶变分为零 $\delta G = 0$ ，由此得

$$\delta n \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

由于 $\delta n \neq 0$ ，所以，单相化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 的化学平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

倘若平衡条件未能满足，反应将继续，并会向使得吉布斯函数减小的方向进行，即

$$\delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0$$

1) 如果 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ ，则 $\delta n > 0$ ，即化学反应正向进行；

2) 如果 $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$ ，则 $\delta n < 0$ ，即化学反应逆向进行。

如若系统没有处在化学平衡，则

$$\sum_i \nu_i \mu_i \neq 0$$

那么，如果

$$\sum_i \nu_i \mu_i < 0$$

则

$$\delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0 \rightarrow \delta n > 0$$

化学反应正向进行，即，化学反应自发地向生成物方向进行；

然而，如果

$$\sum_i \nu_i \mu_i > 0$$

则

$$\delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0 \rightarrow \delta n < 0$$

也就是说，化学反应自发地向反应物方向进行。

为了确定出平衡时每种分子的相对浓度，我们需要知道它的化学势与该种分子浓度的依赖关系。为简单起见，我们假定系统是有多种化学成分分子构成的稀薄气体，这使得我们可以用理想气体来近似计算。

考虑温度保持在T发生在体积V的封闭容器中的化学反应。对这类理想化的系统，热力学量（内能和压强）具有可加性，例如，由道尔顿分压定理，总压强为 $\sum_i p_i$ ，其中 $p_i$ 是第i种分子气体所施加的分压强。

在假定第i种分子气体的化学势只与它的分子数有关，而与容器中其它种类的分子数无关，那么第i中分子的化学势可写成

$$\begin{aligned} \mu_i(T, V, N_i) &= -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N_i} \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \\ &= -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \frac{N}{N_i} \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \end{aligned}$$

利用理想气体的假设 $V/N = k_B T/p$ 和 $n_i = N_i/N$ ，我们有

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, n_i) &= -k_B T \ln \left[ \frac{k_B T}{p} \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + k_B T \ln n_i \\ &= \mu_i^{(0)}(T, p) + k_B T \ln n_i \end{aligned}$$

其中

$$\mu_i^{(0)}(T, p) = -k_B T \ln \left[ \frac{k_B T}{p} \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

为温度T和压强p下，由第i种分子组成的纯系统的化学势。

假定第i种化学势只与自身在整个系统中所占的比例有关，而与其它类的分子所占比例无关（注意这个假定对低压或高温的混合气体不适用）。

由

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

我们有

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}(T, p) + k_B T \sum_i \nu_i \ln n_i &= 0 \\ \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}(T, p) + k_B T \ln \prod_i n_i^{\nu_i} &= 0 \end{aligned}$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}(T, p) = -k_B T \ln K$$

这里引入了

$$K = \prod_i n_i^{\nu_i}$$

例如  $2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0$ , 我们有

$$K = \frac{(n_{H_2O})^2}{(n_{H_2})^2 n_{O_2}}$$

如果在给定温度和压强的平衡反应时,  $\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}(T, p)$  等于一个常数, 则  $K$  是一个平衡常数。这就是质量作用定律。该定律表明对给定了  $\mu_i^{(0)}(T, p)$ , 我们能够求出平衡常数, 进而可以预言平衡的浓度。

那么如何来使用质量作用定律呢?

假定起初系统中各种分子的浓度没有达到平衡, 也就是说初始反应比率为

$$Q = \frac{(n_{H_2O}^{(i)})^2}{(n_{H_2}^{(i)})^2 n_{O_2}^{(i)}}$$

其中  $n^{(i)}$  是初始浓度。

如果  $Q > K$ , 则系统将产生更多的反应物, 即增加  $n_{H_2}^{(i)}$  和  $n_{O_2}^{(i)}$ ;

如果  $Q < K$ , 则系统将产生更多的生成物, 即增加  $n_{H_2O}^{(i)}$ 。

事实上, 上式可写成

$$K = \frac{x^2}{(n_{H_2}^{(i)} - x)^2 (n_{O_2}^{(i)} - x)}$$

其中  $x$  是水的最终平衡浓度, 而  $n_{H_2}^{(i)} - x$  和  $n_{O_2}^{(i)} - x$  是反应物的平衡浓度。从上式中求解出  $x$  可以获得反应物和生成物的平衡浓度。

平衡常数与  $T$  和  $p$  的关系

由于化学势可看成是单个粒子的吉布斯自由能

$$\mu = g = h - Ts$$

由吉布斯-杜亥姆关系式, 我们有

$$s = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

代入上式, 我们有

$$\mu = h + T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

改写成

$$-\frac{\mu}{T^2} + T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\frac{h}{T^2}$$

我们有关系式

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu}{T} \right) = -\frac{h}{T^2}$$

现在来看

$$\ln K = -\frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}(T, p)$$

对T和p的导数。

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{p, \{n_i\}} = -\frac{1}{k_B} \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial \mu_i^{(0)}(T, p)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i \nu_i h_i^{(0)}$$

其中 $h_i^{(0)}$ 是纯i物质的比焓。

同理可得

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_{T, \{n_i\}} = -\frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i v_i^{(0)}$$

其中 $v_i^{(0)}$ 是粒子的比容。利用上面两式可以确定出K随T和p的变化规律。

我们来看

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{p, \{n_i\}} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i \nu_i h_i^{(0)}$$

这个表达式。前面我们已知 $\sum_i \nu_i h_i^{(0)}$ 是反应热。那么

$$\sum_i \nu_i h_i^{(0)} > 0$$

反应过程吸热，也就是说反应需要能量来产生生成物。这个能量用来形成化学束缚（是有别于分子动能和分子间相互作用的势能）。如果通过加热来给系统增添能量， $\Delta T > 0$ ，那么由

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{p, \{n_i\}} = \frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i h_i^{(0)}$$

反映了 $\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{p, \{n_i\}} > 0$ ，也就是 $\ln K$ 或K的增加要消耗一些能量，从而导致系统变冷。类似的原因隐含着如果反应是放热，那么升高温度将消耗能量来减少一定量的生成物，因而系统被降温。对放热系统的冷却会导致由反应引起的能量产生，以便抗拒冷却。这两种情形下，温度变化后系统表现的行为是反抗改变。

类似的现象出现在压强的变化情形。如果增强压强，而且

$$\sum_i \nu_i v_i^{(0)} < 0$$

那么

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_{T, \{n_i\}} > 0$$

$\sum_i \nu_i v_i^{(0)} < 0$  反应了反应物的体积比生成物的体积大（注意反应物的 $\nu_i$ 为负，而生成物的 $\nu_i$ 为正），那么 $K$ 将增加。 $K$ 的增大导致更多的生成物，这将反过来降低体积，从而使得压强降低。两种情况下系统都反抗变化。这一普遍规律称为Le Châtelier原理，这与磁学中的Lenz定律类似。

## 2.21 热力学第三定律

热力学第三定律的背景

与第一第二两个定律不同，热力学第三定律并没有引入新的概念，而是澄清一些已存在的问题。1) 是否存在熵的绝对值？也就是说是否有方法从特殊点出发而不是两个点之间的熵变对特殊的系统能够确认 $S$ 的精确数值；2 当 $T$ 趋于绝对零时，熵和其它热力学函数的行为是怎样的？

通常，人们感兴趣的最要量是自由能，从而，我们自然地期望能够由标准的热技术来获得系统的自由能。实际操作中，利用量热计（卡计Calorimeter），我们能够获得反应过程的焓 $\Delta H$ 。通过在各种温度下测量，由 $\Delta C_p = (\partial \Delta H / \partial T)_p$ ，我们能够得到 $\Delta C_p$ 。然而，反应中的熵 $\Delta S$ 并不能从这些测量数据中直接获得，其根本的原因是要涉及到零温时熵的确定。

为了说明这个问题，我们考虑反应

$$A(T_1) = B(T_1)$$

$T_1$ 时反应的熵变 $\Delta S$ 等于 $(S_B - S_A)$ 。假如我们把反应分成三步，也就是说

$$\begin{aligned} (1) \quad & A(0^\circ\text{C}) = B(0^\circ\text{C}) \quad \Delta S_1 \\ (2) \quad & B(0^\circ\text{C}) = B(T_1) \quad \Delta S_2 \\ (3) \quad & A(T_1) = A(0^\circ\text{C}) \quad \Delta S_3 \end{aligned}$$

由于熵是状态函数，反应 $A(T_1) = B(T_1)$ 可看成上面三步过程之和。因而，反应的熵变等于三部分之和

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

由于

$$\Delta S_2 = \int_0^{T_1} \frac{(C_p)_B}{T} dT$$

和

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^0 \frac{(C_p)_A}{T} dT$$

这表明其中的两步过程熵变可以通过热测量确定。但是，我们所缺乏的是对 $\Delta S_1$ 的了解。 $\Delta S_1 = (S_B)_0 - (S_A)_0$ 。

$\Delta S_1$ 与零温的熵有关。十九世纪后期，LeChatelier 和G.N. Lewis 曾经试图确定零温的熵，但是没有成功。1902年F.W. Richards 在解决这个问题上迈出了一大步。在他的工作中，他发现当 $T \rightarrow 0$ 时， $\Delta G$ 趋于 $\Delta H$ 的值。这是因为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

只要 $\Delta S$ 有限， $T \rightarrow 0$ 时，量 $T\Delta S \rightarrow 0$ 。因而， $T \rightarrow 0$ 时， $\Delta G \rightarrow \Delta H$ 。所以 $T \rightarrow 0$ 时 $\Delta G$ 趋于 $\Delta H$ 的值结论的本身并没有什么惊奇的地方。但是，值得一提的是在他这一工作中暗示着： $T \rightarrow 0$ 时， $\Delta G$ 相对于 $T$ 的斜率趋于零。那么，由关系式

$$-\Delta S = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

我们可知：当 $T \rightarrow 0$ 时， $\Delta S \rightarrow 0$ 。

那么，紧接着的问题就是在零度附近 $\Delta G$ 随 $T$ 变化的曲线形状是怎样的呢？当时许多人研究这个问题，直到能斯特在1906年给出答案。并这就是能斯特定理的热力学第三定律表述。

能斯特定理：在等温过程中，熵的改变随绝对温度趋于零而趋于零，即

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

这个定理表述了各组分的熵在零度时趋于相同的值。能斯特定理虽然是从化学反应中总结出来的，但实验证明对凝聚系的其它等温过程也成立。

需要强调的是能斯特定理是说等温过程中熵的改变随绝对温度趋于零， $\Delta S \rightarrow 0$ 这并不意味着 $(S_B)_0$ 和 $(S_A)_0$ 本身等于零，只是说它们在零度时趋于相同的值。然而，我们计算反应中的 $\Delta S$ 时，可以选取任意标准状态，从而使得我们可以随意地选取 $(S_B)_0 = (S_A)_0 = 0$ 作为我们的参照状态。因此，我们就能够借助任意温度下的热容量数据和关系式

$$S_T = \int_0^{T_1} \frac{C_P}{T} dT + S_0$$

计算“绝对”熵。因而，选取 $(S_B)_0 = (S_A)_0$ 的随意性，可以取 $(S_B)_0 = (S_A)_0 = 0$ ，就是把 $S_0$ 看成等于零。

这个结论的重要性在于零温的熵与系统的其它性质无关（譬如，体积、压强，等等）。另一方面从热力学观点上看，零温熵的精确值并没有意义。上式的右边可以用其它任意常数 $S_0$ 取代零，然后，明显地取 $S_0 = 0$ 最为简单。

对在绝对零时两个稳态间熵的差趋于零的能斯特定理，Fowler 和Guggenheim 对做了简约的表述为：对只包含内部平衡的纯相（如果过程不扰动已冻结的平衡态，也可包扩亚稳态相）的任何等温过程， $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ 。

“等温过程”是指系统中某变化是在温度不变情况下发生的，比如压强的增加。当我们一步一步地接近绝对零时，也就是看只包含系统基态的等温过程（不同的压强或密度）。

“纯相”这就是排除混合。

“内部平衡”和“冻结了的亚稳相”这是相互指处于平衡的两状态或相之间的变化，它们相对其它无关的相可以是亚稳的。例如，固体氧化碳不同的晶体相相互间可以处于内不平衡。然而，对部分 $\text{CO}_2$ 转换成碳和氧气的化学过程，完整的平衡对应与碳，氧和氧化碳混合物。那么相对于混合物 $\text{CO}_2$ 的晶相就是亚稳的。只有当我们考虑没有化学反应发生的不同纯的氧化碳晶相间的变化时，我们才有 $\Delta S(T=0)=0$ 。

相“内部平衡”还排除系统处于非平衡的可能性，如玻璃。这些系统与它们形成的历史有关，不是简单的热力学状态。

该假定的证据是处在绝对零时的任何稳态都具有最小熵。如果两个这种状态是完美的单原子晶体，它们的熵都趋于零，因而它们间的 $\Delta S$ 自动满足。如果存在剩余的定向熵，但是这些熵对个状态都是相同的，则 $\Delta S$ 也是零。

然而，我们看到这个假定并不能更为普遍地被证明。对大量系统的细致测量都支持能斯特假定的普遍性。如果我们接受这个假定是正确的，那么我们以下面结果：

热膨胀系数：考虑绝对零时小的压强变化，对应的熵变为 $dS = (dS/dp)_T dp$ 。根据能斯特假定，这个改变必为零。因此

$$\left(\frac{dS}{dp}\right)_T \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0$$

由麦克斯韦关系式

$$-\left(\frac{dS}{dp}\right)_T = \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0$$

从而在绝对零时热膨胀系数

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \rightarrow 0。$$

即等压热膨胀系数在 $T \rightarrow 0$ 时为零

另外，当相变发生在绝对零时，两相间的熵差 $\Delta S$ 为零。则在 $p - T$ 图中相边界的斜率为零。这是由于克劳修斯-克拉伯龙方程

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{phase boundary}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = 0, \quad T \rightarrow 0$$

氦是一个特别有意思的例子。低温时，氦既可以以液体（量子超流）形成存在，也可以以晶体形式存在。超流和晶体间边界的斜率在绝对零时趋于零。Simon和Swensen的实验测量表明这个相边界的斜率遵从方程 $(dp/dT) = 0.425T$ 。这支持能斯特的假定。

绝对零时的热容量

当 $T \rightarrow 0$ 时，理想单原子晶体的热容量趋于零。这是晶体的经典处理导致与温度无关常数热容量的量子本质特征。



通常，对所有的量子态热容量在绝对零时趋于零。设想我们把热容量在绝对零度做泰勒展开

$$C_V(T) \approx a + bT + cT^2 + \dots$$

其中a,b,和c是常数。现来看点 $T = 0$ 和 $T = dT$ （绝对零和无限小温度）之间熵的等容变化，对应的熵变为

$$dS = \frac{1}{T}dE = \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} dT$$

$$\begin{aligned} S(T = dT) - S(0) &= \frac{C_V}{T} dT \\ &= \left( \frac{a}{T} + b + cT + \dots \right) dT \end{aligned}$$

根据上面所考虑的，在绝对零度时熵趋于有限值（如果经典地操作，而不是量子力学地，将不是这种情况）。因而，为了熵在 $T = dT$ 是正的，有限值，常数a必须等于零。这意味着我们必须有

$$C_V \longrightarrow 0, \quad T \longrightarrow 0$$

同样，对定压热容量 $C_p$ ，我们有

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

$T \longrightarrow 0$ 时，方程右边趋于零， $C_p - C_V \rightarrow 0$ ，则

$$C_p \longrightarrow 0, \quad T \longrightarrow 0$$

即，零温时，系统的（等容和等压）热容量为零。

事实上，由定义

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

做全微分

$$d\Delta G = d\Delta H - T d\Delta S - \Delta S dT$$

有

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P - T \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P - \Delta S$$

$T = 0$ 时， $\Delta S = 0$ ，和假设 $\left( \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P$ 有限，有

$$T \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P = 0$$

则

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P$$

另外,

$$-\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \Delta S$$

那么在  $T = 0$  时,  $\Delta S = 0$  给出  $T = 0$  时

$$\Delta C_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 0$$

再应用方程

$$G = H - TS$$

我们可见热容量自身在  $T = 0$  时变为零, 即  $C_P = 0$  ( $T = 0^\circ K$ )。

压缩系数在  $T \rightarrow 0$  时并不趋于零。

我们来考虑均匀磁场下系统的磁化。我们有热力学基本方程为

$$dU = TdS + \mu_0 H dm - PdV$$

其中  $m$  是沿  $H$  方向磁矩分量。通常固体中体积变化很小, 使得做功项  $-PdV$  可以忽略。假设我们对磁场不变时磁化对温度的依赖关系感兴趣, 我们可以取  $T$  和  $H$  为独立变量, 而不是取  $S$  和  $m$ 。那么上式可改写成用吉布斯函数

$$dG = d(U - \mu_0 H m - TS) = -SdT - \mu_0 m dH$$

因而

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

那么由热力学第三定律知  $T \rightarrow 0$  时等磁场下熵趋于零, 因而,  $T \rightarrow 0$  时上式左边为零, 则

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H = 0$$

这正是顺磁体所满足的方程。

如果没有方法来得到熵为零的基态, 那么我们怎么能如何计算绝对熵呢? 通常, 我们通过把实验数据与理论形式由实验确定绝对熵。德拜的晶体模型和实验测量表明完美晶体有

$$c_V(T \rightarrow 0) = aT^3$$

其中  $a$  是一常数。因此,  $a$  可以低但有限的温度实验来确定。则, 绝对零度时的熵可以与有限温度  $T_0$  时的熵由

$$\begin{aligned} S(T_0) - S(0) &= \int_0^{T_0} \frac{c_V}{T} dT \\ &= \int_0^{T_0} aT^2 dT \\ &= \frac{1}{3} aT^3 \end{aligned}$$

如果晶体是单原子的或没有定向简并，则常数 $S(0)$ 可以取为零（由上面的约定），这就可以计算 $T_0$ 时的熵。

绝对零度可及性

1912年能斯特给出了热力学第三定律的另外一个表述：不可能通过任意有限的过程达到绝对零度。然而，人们可以随意地接近零度，但总达不到。也就是说不可能使一个物体冷却到绝对的零度。（绝对零度不能达到原理）

热力学第三定律还有另一个表述：用有限步骤的过程不能达到温度的绝对零。

然而，这个特殊的表述比前面的表述要弱很多。它的证明无需考虑晶体的分子本质。

为了冷却系统，我们从系统转移热量。这可用制冷机来完成。制冷机从冷的系统移去一定量的热，耗散一部分热导热源。这需要做功 $W$ 。能量平衡表明从冷的系统取的热加上提取热所需的功等于释放到热源的热，

$$Q_C + W = Q_H$$

总熵的改变等于系统失去的熵加上热源获得的熵

$$\Delta S = -\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_H}{T_H}$$

由于这个熵变必须总是大于或等于零，因而

$$-\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_H}{T_H} \geq 0$$

带入

$$Q_H = Q_C + W$$

我们有

$$W \geq Q_C \left( \frac{T_H}{T_C} - 1 \right)$$

这个方程表明如果要从系统移出热量 $Q_C$ ，需做的功会随着系统温度降低迅速地增大。为了得到所有趋于零温的方式，我们需要无限大的功。因而，不可能在有限过程中完全达到 $T = 0$ 。

还有另外一个方式来看这个问题，任何制冷过程可以被分解成一系列绝热和等温的步骤。也就是说，过程可以在相图中用不同的绝热线和等温线间跃迁来讨论。在绝对零度时，等熵线（ $dS = 0$ ）恒等于等温线（ $dT = 0$ ），也就是相会，这是能斯特假定的结果。这就是说通过两类等线间的跃迁无法达到绝对零度。

能斯特定理和绝对温度不能达到原理是第三定律的两种表述。这两种表述是等效的。

1) 从能斯特定理可得到绝对零度不能达到的结论：

我们知道绝热过程使得物体降温来获得低温是最为有效的方法。这是由于非绝热过程一方面由于吸热使得降温过程的效率不高，另一方面，放热降温要在绝对温度附近提供放热系统（外界）很困难。从而，以绝热可逆过程为最有效的降温过程。

由

$$C_y = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_y$$

有

$$S(T, y) = S(0, y) + \int_{0(y)}^{T(y)} \frac{C_y}{T} dT$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y \rightarrow 0.$$

对任意两稳态A和B的熵差

$$\begin{aligned} \Delta S_{BA} &= S(T_B, y_B) - S(T_A, y_A) \\ &= S(0, y_B) - S(0, y_A) + \int_{0(y)}^{T_B(y)} \frac{C_y}{T} dT - \int_{0(y)}^{T_A(y)} \frac{C_y}{T} dT \end{aligned}$$

我们利用反证法，假定从初态A经绝热过程可以达到绝对零度 $T_B = 0$ ，则

$$\Delta S_{BA} = S(0, y_B) - S(0, y_A) - \int_{0(y)}^{T_A(y)} \frac{C_y}{T} dT$$

由能斯特定理，我们有 $S(0, y_B) - S(0, y_A) = 0$ ，所以

$$\Delta S_{BA} = - \int_{0(y)}^{T_A(y)} \frac{C_y}{T} dT < 0$$

这与熵增加原理相矛盾。因而，绝对零度能够达到是错误的。

2) 有绝对零度达不到可以得到能斯特定理。

反证法来证明。设

$$S(0, y_B) - S(0, y_A) > 0$$

现让系统经绝热可逆过程从初态 $(T_A, y_A)$ 到末态 $(T_B, y_B)$ ，其熵不变 $\Delta S_{BA} = 0$ ，则

$$S(0, y_B) - S(0, y_A) + \int_{0(y)}^{T_B(y)} \frac{C_y}{T} dT - \int_{0(y)}^{T_A(y)} \frac{C_y}{T} dT = 0$$

我们总可以找到一个 $(T_A, y_A)$ 使得

$$S(0, y_B) - S(0, y_A) - \int_{0(y)}^{T_A(y)} \frac{C_y}{T} dT = 0$$

以至于

$$\int_{0(y)}^{T_B(y)} \frac{C_y}{T} dT = 0$$

则

$$T_B = 0$$

这与绝对零度不能达到原理相违背。因而

$$S(0, y_B) - S(0, y_A) \neq 0$$

同理，假定

$$S(0, y_B) - S(0, y_A) < 0$$

作为上述演算的逆过程，让系统经绝热可逆过程从状态 $(T_B, y_B)$ 到状态 $(T_A, y_A)$ ，其熵不变 $\Delta S_{AB} = 0$ ，则

$$- [S(0, y_B) - S(0, y_A)] + \int_{0(y)}^{T_A(y)} \frac{C_y}{T} dT - \int_{0(y)}^{T_B(y)} \frac{C_y}{T} dT = 0$$

总可以找到一个 $(T_B, y_B)$ 使得

$$- [S(0, y_B) - S(0, y_A)] - \int_{0(y)}^{T_B(y)} \frac{C_y}{T} dT = 0$$

从而

$$\int_{0(y)}^{T_A(y)} \frac{C_y}{T} dT = 0$$

使得得与绝对零度不能达到原理相违背的结果 $T_A = 0$ 。因此，

$$S(0, y_B) - S(0, y_A) \neq 0$$

结合上面两种情况，在绝对零度不能达到的原则下，必有

$$S(0, y_B) - S(0, y_A) = 0$$

热力学第三定律是关于绝对温度趋于零时系统的熵。它确定了熵的绝对值，这点在纯热力学关系中没有确定，因为只给出了熵差。相对与第一第二两个定律来讲，第三定律使用起来有限。它的主要应用是在化学中，起源于能斯特（1906）研究化学反应。



为了计算，把反应代数地分解为下列步骤，并把每一步的熵相加：

$$\begin{array}{ll} (1) & 2Al(s, 0^\circ K) + \frac{3}{2}O_2(g, 0^\circ K, 1atm) = Al_2O_3(s, 0^\circ K) \quad \Delta S_1^\circ \\ (2) & 2Al(s, 298) = 2Al(s, 0^\circ K) \quad -2(S_{298}^\circ - S_0^\circ)_{Al} \\ (3) & \frac{3}{2}O_2(g, 298, 1atm) = \frac{3}{2}O_2(g, 0^\circ K, 1atm) \quad -\frac{3}{2}(S_{298}^\circ - S_0^\circ)_{O_2} \\ (4) & Al_2O_3(s, 0^\circ K) = Al_2O_3(s, 298) \quad (S_{298}^\circ - S_0^\circ)_{Al_2O_3} \end{array}$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ - 2(S_{298}^\circ - S_0^\circ)_{Al} - \frac{3}{2}(S_{298}^\circ - S_0^\circ)_{O_2} + (S_{298}^\circ - S_0^\circ)_{Al_2O_3}$$

由于  $S_0^\circ = 0$  和  $\Delta S_1^\circ = 0$ , 则

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= -2(S_{298}^\circ)_{Al} - \frac{3}{2}(S_{298}^\circ)_{O_2} + (S_{298}^\circ)_{Al_2O_3} \\ &= -2(6.77) - \frac{3}{2}(49.02) + (12.2) = -74.87 e.u.\end{aligned}$$

假设我们对发生在  $1000^\circ K$  时相同的反应感兴趣, 注意到 Al 在  $933^\circ K$  经历相变, 上面我们给出了在  $298^\circ K$  发生反应的计算, 现我们利用该结果。

$$\begin{array}{lll}(1) & 2Al(s, 298) + \frac{3}{2}O_2(g, 298, 1atm) & \Delta S_1^\circ = -74.87 e.u. \\ & = Al_2O_3(s, 298) & \\(2) & 2Al(s, 933) = 2Al(s, 298) & -2(S_{933}^\circ - S_{298}^\circ)_{Al} \\ & & = 2 \int_{298}^{933} \frac{C_P}{T} dT \\(3) & 2Al(l, 933) = 2Al(s, 933) & \Delta S_2^\circ = -2 \frac{\Delta H_f}{933} \\(4) & 2Al(l, 1000) = 2Al(l, 933) & -2(S_{1000}^\circ - S_{933}^\circ)_{Al} \\ & & = 2 \int_{933}^{1000} \frac{C_P}{T} dT \\(5) & \frac{3}{2}O_2(g, 1000, 1atm) = \frac{3}{2}O_2(g, 298, 1atm) & -\frac{3}{2}(S_{1000}^\circ - S_{298}^\circ)_{O_2} \\ & & = \frac{3}{2} \int_{298}^{1000} \frac{C_P}{T} dT \\(6) & Al_2O_3(s, 298) = Al_2O_3(s, 1000) & (S_{1000}^\circ - S_{298}^\circ)_{Al_2O_3} \\ & & = \int_{298}^{1000} \frac{C_P}{T} dT\end{array}$$

利用方程把  $C_P$  表示成  $T$  的函数, 最后可得

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \Delta S_1^\circ - 2(S_{933}^\circ - S_{298}^\circ)_{Al} + \Delta S_2^\circ - 2(S_{1000}^\circ - S_{933}^\circ)_{Al} \\ &\quad - \frac{3}{2}(S_{1000}^\circ - S_{298}^\circ)_{O_2} + (S_{1000}^\circ - S_{298}^\circ)_{Al_2O_3}\end{aligned}$$

## 2.22 黑体辐射的热力学

作为热力学应用于腔辐射, 我们需要知道辐射施加于腔壁的压强  $P$ 。由电动力学理论或光子气体的一般图像, 我们有压强公式

$$P = \frac{1}{3}u(T)$$

其中  $u(T)$  是温度  $T$  时单位黑体辐射体积的总能量密度。我们的问题是  $u(T)$  与温度的关系是怎样呢?

由热力学基本方程

$$TdS = dU + PdV$$

我们的系统由体积  $V$  和温度  $T$  的腔中平衡辐射所构成, 且

$$U = Vu(T)$$

$$\begin{aligned}
TdS &= u(T)dV + Vdu(T) + \frac{1}{3}u(T)dV \\
&= \frac{4}{3}u(T)dV + V\frac{du(T)}{dT}dT \\
dS &= \frac{4u(T)}{3T}dV + \frac{V}{T}\frac{du(T)}{dT}dT
\end{aligned}$$

得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4u(T)}{3T}$$

和

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T}\frac{du(T)}{dT}$$

交叉二阶导数给出

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{4u(T)}{3T}\right] = \frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{V}{T}\frac{du(T)}{dT}\right]$$

简化为

$$\begin{aligned}
\frac{4}{3}\left[\frac{1}{T}\frac{du(T)}{dT} - \frac{u(T)}{T^2}\right] &= \frac{1}{T}\frac{du(T)}{dT} \\
\frac{du(T)}{dT} &= \frac{4u(T)}{T}
\end{aligned}$$

积分的

$$\begin{aligned}
\ln u(T) &= 4\ln T + c \\
u(T) &= aT^4
\end{aligned}$$

这就是斯特藩-波尔兹曼定律（波尔兹曼经典推导的）。

由

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4u(T)}{3T}$$

得熵

$$S = \frac{4u(T)}{3T}V + const$$

热力学第三定律知 $T \rightarrow 0$ 时 $S \rightarrow 0$ ，得积分常数必须为零。那么

$$S = \frac{4}{3}aT^3V$$

我们需要提醒的是，从热力学方法我们无法获得谱分布函数 $u(\omega, T)$ 。维恩（Wien）曾研究过腔体积绝热膨胀时的黑体辐射频率变化。他给出后来被称之为维恩位移定律的关系式

$$\frac{u(\omega, T)}{\omega^3} = \phi\left(\frac{\omega}{T}\right)$$

其中 $\phi$ 是一个热力学无法确定的任意函数。当然，对给出函数 $\phi$ ，上式与普朗克定律必须一致。从这个表达式，人们可以预言谱分布 $u(\omega, T)$ 取最大值时的频率 $\omega_{\max}$ 的变化关系：随着辐射温度增加最大值相高频滑移，有

$$\frac{\omega_{\max}}{T} = \text{const}$$

其中常数由函数 $\phi$ 来确定。

事实上，对任意函数 $\phi$ ，这个表达式必然能给出斯特凡-波尔兹曼定律。因为

$$u(T) = \int u(\omega, T) d\omega = \int \omega^3 \phi\left(\frac{\omega}{T}\right) d\omega = T^4 \int x^3 \phi(x) dx$$

其中，所正比的常数只有在知道函数 $\phi$ 的形式后方能得知。

### 3 热力学假设

另一个重要的结论是热力学系统的状态不依赖于系统过往的历史。但也有一些材料（玻璃和钢）并不遵从这个条件。它们的性质不仅与实际 $U, V, n_1, n_2, \dots, n_K$ 的实际值有关，而且与生产工序中的冷却速度，热处理等有关。如果这样系统用热力学公式来刻画，预期的结果通常是与实验观测不同的。理论描述的失效可以用于后续对非平衡态的探测。

值得考虑热力学平衡态的另一个方面。由力学平衡性质，我们知道根据不同的条件，平衡态可以是不同的。力学平衡条件是能量最小。

同样热力学系统也有亚稳或更稳的状态。如果热力学系统的粒子经历了所有可能的微观状态，那么系统就处在它更稳的（宏观）状态。如果粒子被限制无法获取所有可能的微观状态，那么系统可以被卡在亚稳态。在固体中亚稳态比气体或液体更为普遍。

平衡条件，假设2,3, 和4

假设1保证了热力学系统的（平衡）状态完全由固定相关态变量 $(U, V, n)$ 决定。了解改变条件时导致系统新的（平衡）状态这些变量将如何变化是非常有用的。为了说明这个问题，我们考虑由两个子系统组合的一个简单系统，我们称为复合系统。把复合系统分成两个子系统，我们来观察变化条件所给出新的平衡态性质的基本热力学问题。

我们利用状态变量 $U, V$  和 $n$ 。子系统用 $(U^\alpha, V^\alpha, n^\alpha)$  和 $(U^\beta, V^\beta, n^\beta)$  来描述。数学上，这些变量具有对所有组分的可加性。它们被称为广延量。假设容器和中间的活塞是不可渗透和绝热的。活塞处于不同的位置导致两个子系统的体积不同，从而它们的内能也就不一样。同样，剥落活塞上的隔热膜，热可以在两个系统间流动，从而也使得子系统的内能变化。在活塞上钻个洞，化学组分重新分布，这也可以改变内能。此外，活塞还可以做成限制某种化学成分穿过，而不让其他成分穿过。所有这些变化将导致内能 $U^\alpha$  和 $U^\beta$ 的变化。然而，整个系统是孤立系统，在上面所描述的变化期间，系统的总能量不变。



这就使得我们期望对平衡态用一个极值原理来表示。力学中，这就是能量最小，同样在电磁相互作用中也适用。热力学平衡的判据也可以用极值原理来阐述。这个原理就是热力学第二假设的公理。任何复合系统存在着一广延参量的函数（称为熵 $S$ ），对所有平衡态有定义，它具有下述性质：在无内限制时，由广延参量定义的量是那些使得遍及限制在平衡状态构型的熵最大。

这个假设说到：熵只对平衡态定义的，如果没有他平衡，也就不存在熵函数。通常，在没有给定的限制时，可以想象系统可以处在很多状态，在保持限制时，所有这些态都可以实现。例如，对于移动不可渗透的绝热活塞所实现的状态，对于活塞所处的位置，会有很多可能性（实际上我们只是滑动活塞有限距离，但这些有限滑移的数目是无限大的）。对每个位置， $U, V, n_1, n_2, \dots, n_K$ 的值是唯一的。它们决定的熵函数唯一值。放开了限制（改变活塞位置）平衡态是上面所描述的具有最大熵的构型之一。

假设2给出了变量性质与熵函数的关系。如果知道了函数的形式和给的平衡态的初始态变量，我们可以计算出其它状态的态变量。其结果是说，熵函数包含了系统的所有信息。这就是为什么称方程

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

基本方程。

值得提醒的是熵函数的形式对不同系统可以是不同的。对实际系统，通常无法给熵函数一个闭合的形式。

熵的性质有下列两个假定。

假定2是说：复合系统的熵是对所有组成系统相加得到。熵是连续和可微的，它是内能的严格增函数。

可加性意味着它的广延特性。熵函数所有的变量也是广延量。因而，如果增加系统的某部分的 $\lambda$ 倍来得到整个系统的整个体积 $\lambda V$ ，那么其它的变量以及熵函数的值也增加 $\lambda$ 倍。

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_K) = \lambda S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

数学上，具有这种性质的函数称为一次齐函数。

假设3说熵是能量的增函数。那么有这个性质，我们可知它的逆函数，能量也是熵的增函数。利用函数导数

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{U,n} > 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{U,n} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{U,n}} > 0$$

后面我们会知道导数 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{U,n}$ 可被确认为温度。

这就使得假设3还确定了温度只能是正的。

假设4：任何系统的熵都是非负的，只有在使得 $(\partial U / \partial S)_{V;n} = 0$ （即零温）状态时，熵为零。

## 4 统计系统综

### 4.1 引言

前面我们已经在热力学中讨论了热性质的宏观热力学量及其变化规律。

我们看到热力学是一个基于从客观事实出发推断的几个基本定律所给出的维象理论。

热力学方法不涉及物质的微观结构。

统计物理则是从物质的微观结构出发来研究系统的宏观热力学性质。

统计力学的目的是由物质的原子或分子结构出发，并把原子世界的基本动力学原理与概率论的逻辑相结合给出从微观物理世界到宏观世界提供一个推演方法。它可以回答热力学定律的背后微观世界的物理定律是什么，以及这些定律如何来解释热力学定律和为什么具体的物理系统展示这样的热力学特征，等等。

人们所观测的物理系统通常是由大量粒子（原子或分子或离子，以及其它微观结果单元）所组成（以气体为例， $0^{\circ}\text{C}$  时每立方厘米的分子数为  $10 \times 10^{19}$ 。在压强为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下相互碰撞次数约为  $10^{19}$ /秒。所以，粒子的微观运动是不断且迅速地变化着的），那么它具有大量的动力学自由度。

然而，一般情形下，特指系统状态时，仅仅几个量（例如，温度、压强、和密度）被测量。这种粗糙方式所定义的状态称为宏观状态（热力学情形）。虽然，靠少数几个宏观状态变量能够确定系统的宏观状态（例如，处在平衡态的气体，只要压强和体积确定，系统的宏观状态就完全确定），但是，却无法控制自由度极大的微观运动。另一方面，从动力学观点上看，至少原则上，当确定出系统的所有动力学变量，那么系统的每个状态（即，粒子的运动状态）都可以定义，这种状态称为微观状态。从微观的角度考察这些大量粒子集合运动的统计规律，就可确定系统的宏观状态（统计物理情形）。

这说明了两个描述（热力学和统计物理）都是以大量粒子集合的宏观体系作为研究的对象，其研究方法上有所不同：

热力学的研究方法是以唯象的处理方式，仅仅着眼于系统的宏观性质以及宏观性质之间的联系（状态方程和热力学函数关系等）；描述中仅涉及系统的宏观性质，不过问系统中粒子的微观行为。这时所谈到的状态是系统的宏观状态。

统计物理的理论逻辑是从微观状态出发，考察组成系统的粒子各种可能的运动状态，然后再通过指定所有粒子的微观状态出现的规律性，来明确系统的宏观状态。

所谓微观状态出现的规律性是指：揭示在一个巨大的复合事件中，各随机事件是以怎样的几率出现？它的分布是怎样的？

统计规律性只能是大量全同的复合随机事件所表现的集体行为。

在一定的宏观条件下，在某一时刻出现何种微观状态是一个偶然的事件（例如气体中分子的行踪和轨迹很难捉摸）。尽管微观状态存在着这种偶然性和不确定性，但是出现的可能性的的大小，也就是说出现的几率，是确定的，而且具有规律性，这种规律性称为热力学的统计规律。正是通过大量粒子集合运动的统计规律性，确认

出组成系统的大量粒子某一微观力学行为的统计平均值，给出系统的宏观物理状态特征。

统计物理基本原理假定：在一定的宏观条件下，系统的微观状态是按确定的几率出现得到。从而，由微观状态所决定的微观物理量也是按确定的几率出现的，表征系统热力学性质的宏观量是相应微观量的统计平均值。

统计物理的研究方法：

着眼点：粒子的微观状态

研究对象：包含大量粒子的宏观系统

研究目的：依据物质中粒子运动所遵循得到统计规律性，揭示系统宏观性质之间的普遍关系。

统计物理的方法特点：

从个别粒子所遵循的运动规律出发，根据事件发生的或然率（几率），导出系统的统计行为，然后来诠释系统的各种宏观性质。

统计物理的研究中并非真的去追究个别粒子的运动细节行为，而且也无需详尽地查明有关研究对象的全部微观信息。只是依据物质的微观粒子的普遍特性，以合理的模型导出相关的统计规律。正是这样，它不能断言个别事件（如个别分子的运动）的确切行为，而仅仅能够笼统地预测某一特定事件发生的可能性，以及最可几事件出现的必然性。这是统计物理学的局限性。

统计物理学以其研究所涉及的研究对象性质分为平衡态统计物理学（仅仅涉及系统的平衡性质，这点与热力学的研究相当）、非平衡统计物理学（输运过程和其它含时的响应过程等）、和涨落现象（体系状态的性质围绕着各个统计平均值起伏波动，涨落的产生是一个随机过程。系统所包含的粒子数越少，其涨落的程度越明显）。

统计物理中系统的分类：

作为研究对象包含大量粒子的宏观系统与环境可能发生能量的传递和物质迁移等现象，从而可以按前面在热力学系统的分类一样分为：孤立、闭系、和开系。

由于我们是考察粒子的微观运动来提取统计规律，那么从组成系统的粒子微观运动特征又可再分为：

定域子系：粒子具有固定不变的点阵位置，整个系统形成有规则的点阵结构，如固态晶体。

和非定域子系：组成系统的全部粒子被限制在同一容器的空间中，它们可以处在容器的任何角落，如气体。

粒子的运动状态是指它的力学运动状态。若遵从经典力学的运动规律，那么对粒子运动状态的描述称为经典描述。若遵从量子力学的运动规律，对粒子运动状态的描述称为量子描述。

此外，对满足量子力学的微观粒子，由于其描述微观粒子波函数的对称性我们又可把粒子分为波色子和费米子。由它们所组成的气体成为量子气体。

近独立子系：

通常N粒子系统的总能量可写成

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + U(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

其中 $\epsilon_i$ 是单个粒子i的能量， $U(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ 是N个粒子间的相互作用能。

系统中粒子之间相互作用 $U(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ 很弱时（例如，系统的粒子数密度较低，而且相互作用的力程较短，粒子在大部分时间内都处于无相互作用的自由行程中，那么这项近似地可以忽略），相互作用的平均能量远远小于单个粒子的平均能量，因而，可以忽略粒子间的相互作用，视粒子各自独立，N粒子系统的总能量可近似地写成

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

鉴于粒子可以是内部有结构的子系统，故满足上面近似的系统称为由近独立子系统组成的系统。

值得提醒的是：尽管近独立子系之间的相互作用微弱，但是依然是有相互作用的。如果粒子间真的毫无相互作用的话，各个粒子将完全地自由和独立地运动，没有能量的交换，那么由完全独立的这些粒子构成的系统就无从谈及达到热力学平衡状态。

处理有近独立子系组成的系统，通常可以用最概然分布方法来分析和描述。

但是如果计及粒子之间的相互作用的话，系统的能量表达式中包含有粒子之间相互作用的势能项 $\Phi(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ ，这就需要由平衡态物理学的系综理论来分析和解决。

统计物理学为我们提供了：

（1）从系统的微观组分的动力学对热力学量和物质输运系数做第一性原理计算的基础；

（2）熵的物理意义。

## 4.2 系综理论的基本概念

### 4.2.1 系统微观运动状态的描述

由于不能忽略粒子之间的相互作用，那么系统应当做一个整体来考虑。

相空间

一般而言，相空间是由描述多粒子系统微观状态的一组有序数所构成的空间。

对经典系统来说，我们可以用一组对应与每个粒子动量和坐标的连续变量集合来买书系统。

对量子系统来说，鉴于海森伯不确定性妨碍了我们同时确定粒子的动量和坐标，为此，粒子的量子态是由一组相互对易物理量的算符本征值来标定。本征值既

可以是连续的，也可以是分立的。因而，量子系统的相空间可由一组分立数或连续数集合来构成。

#### 经典相空间

粒子的经典系统微观状态由描述内部自由度的所有微观动量和坐标来给出。

对运动在三维空间的 $N$ 粒子经典系统，一个粒子在任意时刻的状态由它的三个坐标 $(q_1, q_2, q_3)$ 和三个正则共轭动量 $(p_1, p_2, p_3)$ 来确定。因而，任意时刻多粒子系统的状态由 $3N$ 个坐标 $\{q_i\}$  ( $i \in 1, 2, \dots, 3N$ ) 和由 $3N$ 个正则共轭动量 $\{p_i\}$  ( $i \in 1, 2, \dots, 3N$ ) 的值来确定。由这些坐标和动量 $6N$ 个分量的有序集合所构成的空间是 $N$ 粒子系统的相空间。这个相空间是 $6N$ 维的。

#### 可区分粒子

如果每个粒子可以唯一地用标记给出，那么组成系统的粒子是可区分的。对可区分粒子组成的系统，相空间中的每一个点代表着唯一的微观状态。

#### 不可区分粒子

对不可区分粒子，我们不能对粒子做标记。 $N$ 个粒子中一对粒子的置换下，材料特征不变。不可区分的 $N$ 粒子系统有 $N!$ 中置换方式。这 $N!$ 置换中的每一个可通过相继粒子对的置换来达到。由有序集合 $\{q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3\}$ 描述的某一粒子与有 $\{q_4, q_5, q_6, p_4, p_5, p_6\}$ 描述的另一粒子间的置换数学上可由向空间含它们的代表点间的变换来实现（把 $\{q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3\}$ 变换到 $\{q_4, q_5, q_6, p_4, p_5, p_6\}$ ）。因而， $N!$ 个置换中的每一个的操作就是把相空间的一点变换到另一点。由于粒子的不可区分性，粒子不容许被标记，这就导致向空间中的 $N!$ 个点必须代表着相同的物理状态。

### 4.2.2 微观状态数

对状态连续变化的系统而言，系统运动状态的代表点在相空间中有一个分布。

假设我们记这些代表点集合在相空间中的密度为 $D(\{q_i\}, \{p_i\}, t)$ ，它是时间的函数。那么相空间点 $(q, p)$ 邻近相空间体积元为

$$\Delta\Omega = \Delta q \Delta p = \Delta q_1 \Delta q_2 \cdots \Delta q_f \Delta p_1 \Delta p_2 \cdots \Delta p_f$$

因而，时刻 $t$ 运动状态在 $\Delta\Omega$ 中的代表点数目为

$$D(\{q_i\}, \{p_i\}, t) \Delta\Omega$$

系统所有可能实现的微观状态总数为

$$N = \int_{\text{整个相空间}} D(\{q_i\}, \{p_i\}, t) d\Omega$$

在相空间某区域的密度越大，那么发现系统运动状态处在相应动力学变量值的概率就越大。

#### 微观状态数

相空间中给定的点与系统微观状态之间的对应使得可以引入对系统微观状态数的量度 $\Gamma_N$ 。这个量度正比于可达到的相空间体积。

考虑相空间一无穷小体积元，该体积元由动量 $p_i$ 处在间隔 $P_i + \Delta p_i > p_i > P_i$ 和坐标限制在 $Q_i + \Delta q_i > q_i > Q_i$ 中的点来定义。它在相空间中定义为

$$\Delta\Gamma_N = \prod_{i=1}^{3N} \Delta q_i \Delta p_i$$

它的量纲是 $(\Delta q \Delta p)^{3N}$ 。为了把它转换成无量纲的量，我们需要除一个与 $(\Delta q \Delta p)^{3N}$ 量纲相同的量。

由海森伯不确定原理，动量和坐标的不确定性有 $\Delta q \Delta p > h$ （ $h$ 是普朗克常数）。因而，我们合理地定义单粒子态在相空间中占据的体积为 $(2\pi\hbar)^3$ 。因此，单粒子系统状态数的无量纲度量为

$$\frac{1}{h^3} \prod_{i=1}^3 \Delta q_i \Delta p_i$$

其后果是 $N$ 个可区分粒子组成系统的状态数度量为

$$N_\Gamma = \frac{\Delta\Gamma_N}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$

若组成系统的粒子是不可区分的，那么在考虑粒子间的置换不给出新的状态后， $N$ 个不可区分粒子组成系统的状态数度量为

$$N_\Gamma = \frac{\Delta\Gamma_N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}$$

其中 $N!$ 是 $N$ 个粒子的置换方式数。

经典描述

a)  $N$ 个全同粒子，有相互作用，整个系统的自由度为 $f$ ，

$$f = Nr$$

其中 $r$ 是粒子的自由度。

b) 如果系统包含多种粒子，第 $i$ 种粒子的粒子数为 $N_i$ ，单个粒子的自由度为 $r_i$ ，则整个系统的自由度为 $f$

$$f = \sum_i N_i r_i$$

遵从经典力学粒子组成的系统在任一时刻的微观运动状态由该时刻的广义坐标 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ 以及与之共轭的广义动量 $(p_1, p_2, \dots, p_f)$ 来描述。

以这 $2f$ 个广义变量 $(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ 为坐标所构成的 $2f$ 维空间称为系统的相空间，或 $\Gamma$ 空间。

相空间中的每一个点表示系统在某一时刻的运动状态，这种点称为系统运动状态的代数点，如： $(q_{1,0}, q_{2,0}, \dots, q_{f,0}; p_{1,0}, p_{2,0}, \dots, p_{f,0})$ 。当系统运动状态随时间发生变化是，代数点在相空间中划出一条轨道，称之为系统的相轨道。

考虑更为一般和更为真实的物理体系，其中粒子间有相互作用。最简单系统的哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, \dots, q_f)$$

其中  $f = 3N$  是三维空间  $N$  的全同粒子的自由度。通常我们有

$$H = H(q, p)$$

其中  $q$  表示坐标  $\{q_i\}$  集， $p$  表示坐标  $\{p_i\}$  集。系统的经典动力学由哈密顿方程确定

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

求解这些耦合一阶微分方程，通常的解为

$$q_i = q_i(t, q_0, p_0), \quad p_i = p_i(t, q_0, p_0)$$

其中  $(q_0, p_0)$  为初始值。上式给出随着时间变化系统的经典状态，它可以用以  $(q, p)$  为坐标的  $2f$  维中的可移动的点来表示。

由此可见，在给定初始条件下，哈密顿方程就确定了系统的相轨道。

比如质量为  $m$  频率为  $\omega$  的一维谐振子，其哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

对应的哈密顿方程为  $dq/dt = p/m$ ,  $dp/dt = -m\omega^2 q$ 。由此得到标准的谐振子运动方程  $d^2q/dt^2 + \omega^2 q = 0$ ，其解为

$$q = A \cos(\omega t + \phi), \quad p = -Am\omega \sin(\omega t + \phi)$$

$A$  和  $\phi$  可用  $t = 0$  初始位置  $q_0$  和动量  $p_0$  表示。可见一维空间的谐振子运动可以对应于二维相空间中沿椭圆

$$q^2 + \frac{p^2}{m^2\omega^2} = A^2$$

的回旋运动，其中  $A$  直接由谐振子能量给出

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$$

事实上只有少数哈密顿量的动力学可以解析求解，利用计算机原则上可以求解任何复杂的体系，然而，鉴于对初始条件敏感导致的混沌，以及有限程序对初始条件的不精确，使得实际操作上导致无法预测后续运动规律。

相空间中的相轨道

随着时间的演化，系统总是期望是随时间演化的。

对经典系统来讲，坐标和动量的时间演化遵循哈密顿运动方程。在给定了相空间的初始点，由哈密顿方程可以得到6维相空间中的轨道。

对无含时外场作用的封闭系统，哈密顿量是 $3N$ 个动量和 $3N$ 个坐标的函数

$$H = H(\{p_i, q_i\})$$

$\{p_i, q_i\}$  ( $i \in \{1, 2, \dots, 3N\}$ ) 的时间变化率为

$$\frac{dp_i}{dt} = \{p_i, H\}_{PB} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \{q_i, H\}_{PB} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

其中 $\{, \}_{PB}$  是泊松括号， $A$ 和 $B$ 的泊松括号由反对称量

$$\{A, B\}_{PB} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right)$$

定义。

源于相空间某点而形成的过道，可通过求解哈密顿方程来获得，其中初始条件对应于初始点六个变量的值。

任意含时物理量 $A(\{p_i, q_i\}; t)$ 随着时间的演化，可通过它在相空间 $\Gamma$ 中相轨道上的演化来给出。通过轨道满足的哈密顿方程，物理量 $A(\{p_i, q_i\}; t)$ 对时间的导数可由运动的泊松方程求得，即，

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{dq_i}{dt} \frac{\partial A}{\partial q_i} + \frac{dp_i}{dt} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \{A, H\}_{PB} + \frac{\partial A}{\partial t} \end{aligned}$$

其中第一项描述 $A$ 对时间的隐含关系，而第二项描述它对时间的显含关系。

如果物理量 $B$ 不显含时间，而且 $B$ 和 $H$ 的泊松括号为零，则

$$\frac{dB}{dt} = \{B, H\}_{PB} + \frac{\partial B}{\partial t} = 0$$

即 $B$ 守恒。



哈密顿量自身是一个显然的例子。由于哈密顿量不显含时间，运动的泊松括号方程表明哈密顿量对时间的总导数为零，即

$$\frac{dH}{dt} = \{H, H\}_{PB} + \frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

因而，封闭系统的能量是一个运动常数，也就是说能量在相空间中轨道上是一个常量。

运动方程容许我们沿着相空间中的相轨道做时间演化，而相轨道上点对应于微观状态，从而运动方程描述了系统微观状态的演化。

相空间中的轨道可以是非常复杂和迅变的。例如两中性分子间的碰撞。当两分子相隔的距离在分子尺度时，它们的动量变化几乎是非常大的。

封闭系的轨道不能自相交

这是哈密顿方程完全确定系统下一步运动的必然结果。对给定了初始条件集合的演化，由于 $H$ 不显含时间，那么如果轨道可以相交的话，哈密顿方程势必要导致在相交点处解的不确定性，也就是

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

和

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

有多于一个的值。这显然是不可能的。因此，封闭系的轨道不能自相交。

然而，轨道可以闭合回它自身，形成闭合轨道。

此外，对运动常数轨道只占据相空间的一部分，其运动常数由初始值决定。

守恒量和可达到的相空间

如果系统存在着一组守恒量，则系统的轨道被限制在6维相空间在的一曲面上，在该曲面上这些守恒量取它们的初始值。

该曲面上点的集合称为可达到的相空间。

对只有能量为守恒量的经典系统，设其初始值为 $E$ ，那么可达到相空间的点由满足方程

$$H(\{p_i, q_i\}) = E$$

所以点的集合给出。或者，如果能量是被限制在不确定 $\Delta E$ 范围内，那么可达到的相空间有满足不等式

$$E + \Delta E > H(\{p_i, q_i\}) = E$$

的点集合构成。

我们来看一维谐振子例子。哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

其中第一项是动能，第二项是简谐恢复力。系统相空间对应与整个二维平面 $(p, q)$ 。如果能量已知被限制在相对于 $E$ 的一个宽度为 $\Delta E$ 的范围内，则可达到的相空间 $\Gamma_a$ 二维空间中壳层

$$E + \Delta E > \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 > E$$

内的点所构成。

等能面在相空间中形成一个半长轴和半短轴分别为

$$p_{\max} = \sqrt{2mE}, \quad q_{\max} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

的椭圆。固定 $E$ 下的椭圆所围的面积为

$$\pi p_{\max} q_{\max} = \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2\pi E}{\omega}$$

因而，可达到相空间 $\Gamma_a$ 为能量分别为 $E + \Delta E$ 和 $E$ 两个椭圆中间夹着的区域，其面积为

$$\Gamma_a = \frac{2\pi \Delta E}{\omega}$$

用 $h$ 除就把 $\Gamma_a$ 转换成系统可达到的微观状态数 $N_\Gamma$

$$N_\Gamma = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$$

可见只是在 $\Delta E$ 范围中所包含的能级个数。

从量子力学角度上看，系统可达到的不同状态数可解释为在精度 $\Delta E$ 内对应能量的不同状态数目，在上面这个例子中， $N_\Gamma$ 也就是系统不可确定的量子数。

更为普遍地，对有几个其它守恒量 $B_j(\{p_i, q_i\})$  ( $j = 1, 2, \dots, M$ )。可达到相空间是由相空间中对应于守恒量界面的曲面 $B_j(\{p_i, q_i\}) = B_j$ 上所有点所构成，即，可达到相空间对应于与所有 $M$ 个守恒量值 $B_j$ 一致的点。对封闭系统，曲面的方程为

$$H(\{p_i, q_i\}) = E$$

$$B_j(\{p_i, q_i\}) = B_j, \quad j = 1, 2, \dots, M$$

系统的物理轨道限制在可达到相空间内。

宏观测量和时间平均

热力学的测量通常表示在一个与微观时间尺度相比较所进行相对慢的过程。

测量是包含了系统参与着的自由度，也就是说物理量 $A$ 的宏观测量对应于量 $A(\{p_i, q_i\})$ 在相空间轨道上对长时间段做时间平均。这其中 $A(\{p_i, q_i\})$ 必然包含系统的大量自由度。

长时间意义下，宏观量由

$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T dt A(\{p_i(t), q_i(t)\})$$

给出，由于微观状态随时间的演化， $A(\{p_i(t), q_i(t)\})$ 也是随时间演化，其中 $A$ 是 $\{p_i(t), q_i(t)\}$ 随时间变化的隐函数，可由给定初始值后由哈密顿方程求出。

作为例子，我们来考察盛有稀薄气体容器的器壁上的压强 $p$ 。 $p$ 的定义为作用在单位面积上的力 $F$ 。 $F$ 是在分子与器壁碰撞可比的时间段内的平均值。

$F$ 可由分子在器壁上碰撞前后动量的改变率给出。在分子接近器壁的时间尺度内出现分子碰撞。引入粒子与壁间的短程相互作用 $V(q_z(t))$ ，那么施加上壁的瞬时力为

$$F_z(t) = \left. \frac{dV(q_z)}{dt} \right|_{q_z(t)}$$

则

$$p(t) = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N \left. \frac{dV(q_{zi})}{dt} \right|_{q_{zi}(t)}$$

其中 $A$ 是壁的面积。

热力学压强由可发生多次碰撞的时间 $T$ 段内的时间平均给出

$$\bar{p} = \frac{1}{T} \int_0^T dt p(t) = \frac{1}{AT} \sum_{i=1}^N \int_0^T dt \left. \frac{dV(q_{zi})}{dt} \right|_{q_{zi}(t)}$$

在 $T$ 足够长，那么平均的结果对应于在平衡态做平均， $\bar{p}$ 不再依赖于 $T$ 。

#### 4.2.3 系综概念的建立

前面我们已经谈到只有少数哈密顿量的动力学可以解析求解，虽然借助计算机，我们有可能对复杂系统进行求解，但是鉴于对初始条件敏感性和出现的混沌现象，使得实际操作上对后续运动规律可能出现无法预测的行为。

然而，尽管我们不能计算相空间的轨迹，但是我们依然可以讨论系统的状态。

对于一个处在热力学平衡包含大量粒子构成的系统，我们并不关心运动的细节。而仅仅是长时间间隔内得到平均性质与热力学态变量的关系。函数 $B = (q, p)$ 的时间平均为

$$\bar{B} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt B(q(t), p(t))$$

其中所包含系统的态是对应于在相空间所能达到所有不同的区域。

由于要求知道所有时间系统的轨迹，计算这个平均值成为一个问题。特别是运动是混沌时我们不可能做到。

吉布斯建议替换成对大量相同的系统集合做平均，但是这些系统具有相同的初条件使得它们在任何时刻像液体盛在容器中那样占据所有可跑遍的相空间。

我们来考察两个测量事例：

a) 检验一个复合随机事件的统计规律性。

重复该事件亿兆次

同时集合亿兆个全同事件演示一次。

掷硬币（复合事件）中，硬币出现正反面（复合事件中偶然事件）出现的几率。

投掷亿兆次来，统计正反面的出现几率

集合亿兆个全同的硬币掷一次，统计正反面的出现几率

人们发现这两种方式得到正反面的出现几率相等。

b) 考虑  $N, V, T$  给定的系统，使它与大的恒温热库热接触构成一个闭系。

由于存在涨落，即使系统已经达到热平衡，它的一切状态性质依然将围绕着各自的平均值起伏不息。因而，每次观测的值均与其平均值有一定的差异。那么在确定描述状态性质的平均值中，我们对其某一状态性质的观测时可以

1) 通过适当仪器精确地多次测定该状态的性质，然后求平均；

2) 同时集合大量组成、性质、尺寸、以及形状完全相同的系统，并在相同的条件下逐个测量该状态性质的表现值，然后作平均。

人们发现这两种方式得到的平均值是相一致的。

上面这两个例子反映了状态性质的时间平均（重复该事件亿兆次）等价于对全同事件集合的平均。

那么本来随系统微观状态变化仅仅是一个代表点在相空间中的运动。现在则是把在一定宏观条件下，所有可能实现的  $N$  个状态想象成  $N$  个与原来系统构造相同且有相同宏观条件的系统构成一个大系统，然后分析出现各状态的几率。

统计系综的直观表现：这个由极大量构造相同，满足同样宏观条件的系统集合构成的大系统称为统计系综。

统计系综是把系统在随时间变化的过程中某一状态出现的几率（出现的频繁程度）等价（或看成）由  $N$  个全同系统构成的系综中这一系统状态出现的几率（多少个系统处在这个状态）。

这里所指的同样宏观条件是指受同样的约束，但是各系统可以处于不同的微观状态（即在宏观条件下所有可能实现的微观状态）。对微观状态变化连续的系统 and 微观状态变化不连续的系统均适用。

为了把几率概念尽可能地弄清楚，我们考虑一个由巨多系统构成的假想集合，其中的每一个系统都与观测的系统具有相同的结构。假定从这个集合中随意挑选一个系统处在某一特定微观状态的几率为  $\rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t)$ ，那么宏观观测值得  $B_{obs}$  可以写成微观量  $B$  对这个假想集合观测值的平均。

系综和相空间平均

对长时间区间的时间平均过程并不方便，这是由于它涉及到使用什么样的初始条件问题，也就是依赖于初始条件的选取。

对充分长的时间内，初始条件选取在相轨道上所得到的时间平均所得到的值相等。这意味着长时间平均粗略地等价于对微观初始条件的统计分布做平均。

沿相空间轨道的时间平均可以用对相空间做平均来处理，相应地是对不同的体元权重上一个分布函数  $\rho(\{p_i, q_i\}; t)$ 。分布函数不仅依赖于相空间的点  $\{p_i, q_i\}$ ，而且还可以依赖于时间  $t$ 。

概念上，对相空间的平均可以通过引入系综来分析。

系综是由大量全同的系统构成的大系统。它是对其中每个系统在测守恒量都给出相同值的系统集合体，而且所有系统必须表现相同的宏观平衡态。

虽然构成系综的不同系统对应相同的宏观平衡态，但是这些系统可以对应不同的微观状态。

系综平均的概念最早是有麦克斯韦在1879年提出的，后来由吉布斯在1909年发展完善。

通常可以有无穷多种方式来选取系综。其中一个平庸的例子是系综中的每个系统对应相同的初始微观状态。另一个例子对应于把某一个微观态轨道上所有不同的点看成系综的初始状态。然而，常被使用的一个系综对应于分布几率密度在相空间中处处相等，就像宏观态的观测那样。

几率分布函数

原则上，几率分布函数 $\rho(\{p_i, q_i\}; t)$ 可以由测量时刻 $t$ 构成系综的系统的微观状态和确定在点 $\{p_i, q_i\}$ 周围相空间体积元 $d\Gamma$ 中发现微观状态的相对数来确定。在系综中系统的数目趋于无穷的极限下，这个比值趋于几率。

几率 $dP(t)$ 正比于相空间的体积 $d\Gamma$

$$dP(t) = \rho(\{p_i, q_i\}; t) d\Gamma$$

其中 $\rho(\{p_i, q_i\}; t)$ 为几率分布函数。

几率分布函数对相空间的可达到体积而言是有限的。此外，几率总是非负的，因而，几率分布函数也是非负的。几率要归一。也就是讲分布函数必须归一，即，对所有时间 $t$ ，我们有

$$1 = \int dP(t) = \int \rho(\{p_i, q_i\}; t) d\Gamma$$

几率分布

上面我们讨论了代表点在相空间中的分布。下面我们来讨论系统微观状态出现在相体积元 $\Delta\Omega$ 内的几率。在相空间某区域的代表点的密度越大，那么发现体系处在相应状态的几率就越大。

我们记系统一个微观状态出现在相空间点 $(\{q_i\}, \{p_i\})$ 邻近体积元 $\Delta\Omega = \Delta q \Delta p$ 的几率为

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t) \Delta\Omega$$

其中， $\rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t)$ 是几率分布密度。因而，几率正比于 $\Delta q \Delta p$ 内代表点的数目，即

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t) \Delta\Omega = AD(\{q_i\}, \{p_i\}, t) \Delta\Omega$$

几率应满足归一化条件

$$\int \rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t) d\Omega = 1$$

因而，有

$$A \int D(\{q_i\}, \{p_i\}, t) d\Omega = AW = 1$$

其中 $W$ 是代表点总数（微观状态总数）

$$A = \frac{1}{W}$$

那么，系统一个微观状态出现在相空间点 $(\{q_i\}, \{p_i\})$ 邻近体积元 $\Delta\Omega = \Delta q \Delta p$ 的几率为

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t) \Delta\Omega = \frac{1}{W} D(\{q_i\}, \{p_i\}, t) \Delta\Omega = \frac{\Delta W}{W}$$

$\Delta W$  是出现在相体积元 $\Delta\Omega$  中的微观状态数。

系综平均

一旦确定了 $\rho(\{p_i, q_i\}; t)$ ，那么时刻 $t$ 处在微观状态的系统中任一物理量 $A(\{p_i, q_i\}; t)$ 的测量值 $\bar{A}(t)$ 可以通过系综平均来表示。

系综平均是对相空间的平均，它由几率分布函数表示成

$$\bar{A}(t) = \int A(\{p_i, q_i\}; t) \rho(\{p_i, q_i\}; t) d\Gamma$$

如果微观状态轨道的所有不同点被用来定义系综的初始状态，那么系综平均与对微观状态做长时间平均是一致的。

极端情形：如果系综中每一个系统都对应相同的初始微观状态，那么物理量在任意时刻的系综平均可简单的对应于该量在时刻 $t$ 的值。

统计理学的基本问题是寻找能用来尽可能贴切地描述物理系统宏观平衡态测量的系综几率分布函数。

#### 4.2.4 统计平均值

无论何时当系统处在热平衡，并且依据宏观观测保持不变，但是从微观角度上看它总不是处在不变的。因而，人们永远不能断定系统处在哪个微观状态。人们仅仅能够定义系统所有出现微观状态的概率。

假定对所考虑的系统测量物理量 $B$ 。从微观角度上看，它是由微观力学运动所决定的微观力学量 $B(q, p)$ ，它是微观状态的函数，即， $q$ 和 $p$ 的函数。当微观状态处在 $d\Omega$ 范围时，微观力学量 $B(q, p)$  在一切可能的微观状态上的平均值得为

$$\langle B \rangle = \int d\Omega \rho(q, p, t) B(q, p)$$

这个统计平均值称为系综平均值。 $\rho(q, p, t)$ 称为系综分布函数。

$\langle B \rangle$  就是与微观力学量 $B$  相对应的宏观物理观测量。

关键点：求宏观力学量的关键在于知道系综分布函数。

可见，替代求解巨大联立微分方程组的解得到一个系统整个轨迹来求平均，我们现在仅仅是求得函数 $\rho(q, p)$ ，然后作乘积积分来得到平均。

假如系统是一个微观状态变化不连续的系统，它的所有可能实现的微观状态总数为 $N$ 。由 $N$ 个构造全同系统构成的统计系综中出现一个系统为第 $l$ 状态的几率为 $\rho_l$ ，满足归一化条件

$$\sum_l \rho_l = 1$$

而相应的微观力学量为 $B_l$ ，则 $B_l$ 对系综的统计平均值为

$$\langle B \rangle = \sum_l \rho_l B_l$$

其中求和遍及所有可能实现的状态（例如：在量子理论中， $l$ 标志所有可能实现的量子态， $B_l$ 就是力学量 $B$ 在量子态 $l$ 的期望值 $B_l = \langle l | B | l \rangle = \int \psi_l^\dagger B \psi_l d\tau$ ）。

当然，真实的测量显然是通过时间平均做的。其实，它等价于系综平均并不是显然的。假设是说它们相等。仅仅在一些特殊体系可以证明。更为一般的证明或许需要比我们当今对哈密顿系统的混沌更好的理解才能做到。

经典力学中，孤立系统的动力学状态由相空间中代表点的运动来表示，那么动力学量 $B$ 是由依据代表点运动随时间变化的含时量 $B(q(t), p(t))$ 所表示。 $B$ 的观测量 $B_{obs}$ 被认为是 $B$ 的时间平均。由于处在热平衡的系统观测量 $B_{obs}$ 保持不变，那么它是充分长的时间里的平均。这使得等几率原理可以认定为

$$\begin{aligned} B_{obs} &= B(q(t), p(t)) \text{ 的长时间平均} \\ &= B(q, p) \text{ 在相空间中的平均} \end{aligned}$$

即

$$\overline{B(q(t), p(t))} \Big|_{\text{时间平均}} = \langle B(q, p) \rangle_{\text{系综平均}}$$

这称为各态历经（Ergodic）定理。这个定理作为一个数学问题被广泛研究，但是对它的物理意义还存在很多争议，特别是是否它真的提供了等几率原理的基础。

检验和确定几率分布函数的时间相关性

#### 4.2.5 刘维尔定理

相空间密度的演化由相空间每个点的哈密顿方程来确定。由于系统的状态不可能自发的产生或消灭，那么对给定体积内的点的数目只有在流进入或出去时才改变。正如通常的流体力学或电动力学，在 $D$ 显含时间变化时，我们有连续性方程

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_D = 0$$

系统点的流为 $\mathbf{J}_D = D\mathbf{V}$ ， $\mathbf{V} = (dq_i/dt, dp_i/dt)$ 是有 $2f$ 个分量的速度矢量。同样，相

空间的微分算子为  $\nabla = (\partial/\partial q_i, \partial/\partial p_i)$ 。散度

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \mathbf{J}_D &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) + \sum_{i=1}^f \left( D \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + D \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) \\
&= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \left( D \frac{d}{dt} \frac{\partial q_i}{\partial q_j} + D \frac{d}{dt} \frac{\partial p_i}{\partial p_j} \right) \\
&= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + 2 \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f D \frac{d\delta_{ij}}{dt} \\
&= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)
\end{aligned}$$

由泊松括号定义

$$\begin{aligned}
\{A, B\} &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \\
\frac{\partial D}{\partial t} + \{D, H\} &= 0
\end{aligned}$$

为了看到这个表达式的物理内含，我们计算系统在相空间中运动时某系统点邻近的密度变化。为此考虑全微分

$$\begin{aligned}
\frac{dD}{dt} &= \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) \\
&= \frac{\partial D}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) D \\
&= \frac{\partial D}{\partial t} + \{D, H\}
\end{aligned}$$

其中第一项表示相空间中某固定点的密度改变，而第二项表示由于流动引起的改变。上式给出

$$\frac{dD}{dt} = 0$$

也就是说，随体系点运动的观测者看到局域密度是常数。这就是刘维尔定理。

如果  $D$  仅仅是哈密顿量的函数，即  $D = D(H)$ ，由

$$\frac{\partial D}{\partial q_i} = \frac{\partial D}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial D}{\partial H} p_i, \quad \frac{\partial D}{\partial p_i} = \frac{\partial D}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial D}{\partial H} q_i$$



我们有

$$\begin{aligned}
\frac{\partial D}{\partial t} &= -\sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\
&= -\sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial D}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\
&= -\frac{\partial D}{\partial H} \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\
&= 0
\end{aligned}$$

也就是说 $D$ 与时间无关。

此外，由于

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

在 $t \rightarrow -t$ 下不变，因此，刘维尔定理是可逆的。

如果我们追随着体系粒子在其中所定义的相空间初始体积元，尽管该体积元的形状改变，但该体积元的大小不变。

动力学变量 $q_i$ 和 $p_i$ （ $i = 1, 2, \dots, n$ ）可以看成 $2n$ 维空间的坐标，由此所构成的空间称为相空间。这些变量的一组集合代表相空间中的一个点，而

$$d\lambda = \prod_{i=1}^n dq_i dp_i$$

表示相空间中的体积元。

时刻 $t$ 在点 $P(q_i, p_i)$ 的力学系统将沿着确定的相轨迹在稍后的时刻 $t'$ 到达 $P(q'_i, p'_i)$ 点，其中集合 $(q'_i, p'_i)$ 由初始集合 $(q_i, p_i)$ 按哈密顿方程积分求得。也就是说，新变量由初值决定

$$p'_k = p'_k(q_i, p_i), \quad q'_k = q'_k(q_i, p_i)$$

$k = 1, 2, \dots, n$ 。这些方程给出了由初态到 $(q'_k, p'_k)$ 的线路，同时这些方程可被看成变量集合 $(q_i, p_i)$ 到 $(q'_k, p'_k)$ 的变换，或几何上认为是时刻 $t$ 的相空间到 $t'$ 时刻相空间的映射。变换对应的体积元关系式为

$$d\lambda' = J(t, t') d\lambda$$

其中变换的雅克比行列式为

$$J(t, t') = \frac{\partial(q'_k, p'_k)}{\partial(q_i, p_i)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q'_k}{\partial q_i} & \frac{\partial p'_k}{\partial q_i} \\ \frac{\partial q'_k}{\partial p_i} & \frac{\partial p'_k}{\partial p_i} \end{vmatrix}$$

首先，对  $t' = t$  有  $p'_k = p_k$ ,  $q'_k = q_k$ , 所以

$$\begin{aligned}\frac{\partial p'_k}{\partial p_i} &= \delta_{ik}, & \frac{\partial q'_k}{\partial q_i} &= \delta_{ik} \\ \frac{\partial p'_k}{\partial q_i} &= 0, & \frac{\partial q'_k}{\partial p_i} &= 0\end{aligned}$$

这时， $J$  所有对角项为1，而其它项为零。所以

$$J(t, t) = 1$$

现在，我们让  $t' = t + dt$ ，并保留到  $dt$  的一阶。哈密顿方程给出

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}$$

积分得

$$p'_k = p_k - \frac{\partial H}{\partial q_k} dt, \quad q'_k = q_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dt$$

从而有

$$\begin{aligned}\frac{\partial p'_k}{\partial p_i} &= \delta_{ik} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_k} dt, & \frac{\partial q'_k}{\partial p_i} &= \frac{\partial H}{\partial p_i \partial p_k} dt \\ \frac{\partial p'_k}{\partial q_i} &= -\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial q_k} dt, & \frac{\partial q'_k}{\partial q_i} &= \delta_{ik} + \frac{\partial H}{\partial q_i \partial p_k} dt\end{aligned}$$

计算行列式

$$J(t, t') = \frac{\partial(q'_k, p'_k)}{\partial(q_i, p_i)}$$

时，每一项都含有非对角元的因子至少包含另一个非对角元因子，而非对角元正比于  $dt$ ，因而，这些项至少是二阶的  $dt$ ，因此，对一阶没贡献。那么，到一阶，所保留的有贡献项来自于对角元

$$\prod_k \left(1 - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} dt\right) \left(1 + \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} dt\right) \simeq 1 + \sum_k \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k}\right) dt = 1$$

因此，

$$J(t, t + dt) = J(t, t) + \frac{\partial}{\partial t} J(t'', t)|_{t''=t} dt = 1$$

因为  $J(t, t) = 1$ ，我们得

$$\frac{\partial}{\partial t} J(t'', t)|_{t''=t} dt = 0$$

另一方面，除了  $t$  和  $t''$  之外，考虑任意时刻  $t''$ ， $t < t'' < t'$ 。对应时刻  $t''$  的体积元为  $d\lambda''$ 。我们由  $t$  到  $t''$

$$d\lambda'' = J(t, t'') d\lambda$$

和由 $t''$  到  $t'$

$$d\lambda' = J(t'', t')d\lambda''$$

因此

$$\begin{aligned} d\lambda' &= J(t'', t')J(t, t'')d\lambda \\ &= J(t, t'')J(t'', t')d\lambda \\ &= J(t, t')d\lambda \end{aligned}$$

$$J(t, t') = J(t, t'')J(t'', t')$$

$$\frac{\partial J(t, t')}{\partial t'} = J(t, t'')\frac{\partial J(t'', t')}{\partial t'}$$

令 $t'' = t'$ , 则

$$\frac{\partial J(t, t')}{\partial t'} = J(t, t')\frac{\partial J(t'', t')}{\partial t'}\Big|_{t''=t'}$$

由于对任意时刻 $t$  均有

$$\frac{\partial J(t'', t')}{\partial t'}\Big|_{t''=t'} = 0$$

上式隐含着对任意时刻 $t'$

$$\frac{\partial J(t, t')}{\partial t'} = 0$$

对 $t' = t$ , 我们有除条件 $J(t, t) = 1$ , 因此, 对任意的 $t'$  有

$$J(t, t') = 1$$

所以

$$d\lambda' = d\lambda$$

结论是沿相轨迹运动时相空间的体积元大小不变。

这个结果对相空间中沿相轨迹移动的任一有限区域 $R$  的体积均成立。时刻 $t$  对于每个处在该区域的体积元 $d\lambda$  等于时刻 $t'$  处在由运动方程得到区域 $R'$  的体积元 $d\lambda'$ 。两边分别对各自的区域积分, 使得

$$\int_{R'} d\lambda' = \int_R d\lambda$$

或 $\Omega' = \Omega$ 。它们分别表示 $R$  和 $R'$  内所包含的体积。

刘维尔定理又可以表述为: 相体积是一个运动常数。

### 4.3 一维盒子中的粒子

我们通过一个粒子来说明几率密度和流形式如何随时间变化的。

这个例子表明充分长的时间，几率分布被细分，并逐渐分布在可达到相空间整个体积。

考虑系综中的每个系统由限制在长度为 $L$ 的一维盒子中一个粒子组成。当粒子么有与盒壁接触时，它的哈密顿量为

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m}$$

系综中系统的能量限制在

$$E + \Delta E > H(p, q) > E$$

这等价于限制动量在两个区间中

$$p_{\max} > p > p_{\min}, \quad -p_{\min} > p > -p_{\max}$$

粒子的坐标限制在区间

$$\frac{L}{2} > q > -\frac{L}{2}$$

因此，可达到相空间的体积是两条二维条带。

几率分布 $\rho(p, q; t)$ 按刘维尔定理演化

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} = 0$$

因为对空间边界之间的体积中，

$$\frac{\partial H}{\partial q} = 0, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

它可以写成

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{p}{m} \frac{\partial \rho}{\partial q} = 0$$

这个方程具有普遍解

$$\rho(p, q; t) = A\left(q - \frac{p}{m}t\right) B(p)$$

除了壁之外，该解对体积内所有地方都有效。普遍解中的 $A$ 和 $B$ 是任意函数。它们必须由初始和边界条件来确定。

我们采用几率分布函数具有

$$\rho(p, q; t = 0) = \delta(q) B(p)$$

形式的初始条件。也就是说系综中的粒子初始时都在中心 $q = 0$ 。

动量分布函数 $B(p)$ 分布在整个可容许的区域

$$B(p) = \frac{1}{2(p_{\max} - p_{\min})} [\Theta(p - p_{\max}) - \Theta(p - p_{\min}) + \Theta(p + p_{\max}) - \Theta(p + p_{\min})]$$

在充分短的时间里，短到系综中的粒子还没有接触到壁，则解的形式为

$$\rho(p, q; t) = \delta\left(q - \frac{p}{m}t\right) B(p)$$

该解形式上是一条线上的两线段， $p = \frac{m}{t}q$ ，直线的斜率为

$$\frac{m}{t}$$

对非常短的时间，线段几乎是垂直的，但斜率随着时间增大变小。

斜率的减小由速度的色散导致，随着斜率的减小，线段长度会增长。

注意直线的增加并不影响归一化，这是由于归一化仅仅有 $B(p)$ 决定。

在 $T_1$ 时刻，系综中某一粒子率先撞击到壁。由于可用的相空间中线段扩展到 $q = L/2$

$$\frac{L}{2} = \frac{p_{\max}}{m}T_1$$

可解出

$$T_1 = \frac{mL}{2p_{\max}}$$

这就是发生第一次撞击的时间。

当 $T > T_1$ ，系综中的一些粒子会从壁反射回来。

对应的刘维尔方程的解可通过镜像法求得。即是说，几率密度的反射部分除了它们是在边界 $q = \pm L/2$ 空间反射我们回我们系统来得到的之外，可以看成是来自具有相同初始条件的全同系统。

反射要求在像中

$$B(p) \longrightarrow B(-p)$$

由这些其它系统折回来的几率分布在 $T_1$ 时刻，将进入到我们相空间体积中，它们表示几率分布函数的反射部分。

那些离开系统的几率分布表示旁边系统的几率分布的反射部分。

因此，我们心里上把可达到相空间在空间方向上延伸。

刚经历第一次反射之后，但还没有经历第二次反射的解为

$$\rho(p, q; t) = \sum_{n=-1}^1 \delta\left(q - nL - \frac{p}{m}t\right) B(p)$$

其中 $q$ 限制在区间 $\frac{L}{2} > q > -\frac{L}{2}$ 。分布的重度并不影响分布的归一化。

对长时间，系综中的任意系统经历了多次反射，系统的集合必然沿着空间轴周期性地延续，即，我们必须考虑我们系统的多重像。

任意时刻的几率分布明显地具有形式

$$\rho(p, q; t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(q - nL - \frac{p}{m}t\right) B(p)$$

其中 $q$ 限制在长度为 $L$ 的区间中。

由于 $\delta$ 函数

$$q - nL - \frac{p}{m}t = 0$$

我们有

$$p = -\frac{nmL}{t} + \frac{m}{t}q, \quad n = 1, 2, \dots$$

几率分布呈现一组斜率为 $\frac{m}{t}$ 的平行线段上不为零。

而在 $q = 0$ 点处，

$$-\Delta nL - \frac{\Delta p}{m}t = 0$$

$$\Delta p = \frac{Lm}{t} |\Delta n|$$

因为 $|\Delta n| = 1$ ，所以，平行线段在沿动量方向相隔的间距为

$$\Delta p = \frac{Lm}{t}$$

对充分长的时间 $t \gg 0$ ，直线的斜率越来越小，极限下

$$\frac{m}{t} \rightarrow 0$$

即，平行于 $q$ 轴。此外，相邻线段的间隔越来越小，极限下

$$\frac{Lm}{t} \rightarrow 0$$

具体的结果是：在充分长的时间后，几率分布将被细分，并绵延整个可达到相空间体积。

平均的时间相关性

刘维尔定理表明任何量 $A(\{p_i, q_i\})$ （不显含时间）的时间依赖性也遵从泊松括号方程。

我们把 $A(\{p_i, q_i\})$ 乘以刘维尔方程，并对相空间积分

$$\begin{aligned}
0 &= \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \frac{\partial \rho}{\partial t} + \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \{\rho, H\}_{PB} \\
&= \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] \\
&= \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \frac{\partial \rho}{\partial t} \\
&\quad - \sum_i \int d\Gamma \rho \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( A \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) - \frac{\partial}{\partial p_i} \left( A \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] \\
&\quad + \sum_i \int d\Gamma \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \rho A \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) - \frac{\partial}{\partial p_i} \left( \rho A \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] \\
&= \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \frac{\partial \rho}{\partial t} \\
&\quad - \sum_i \int d\Gamma \rho \left[ \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} + A \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - A \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right] \\
&\quad + \sum_i \int d\Gamma \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho A \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho A \dot{p}_i) \right] \\
&= \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \frac{\partial \rho}{\partial t} - \sum_i \int d\Gamma \rho \{A, H\}_{PB} + \oint d\mathbf{\Sigma} \cdot (\rho A \mathbf{v}) \\
&= \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \frac{\partial \rho}{\partial t} - \sum_i \int d\Gamma \rho \{A, H\}_{PB}
\end{aligned}$$

因为在边界上 $\rho = 0$ 。从而

$$\int d\Gamma A \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i \int d\Gamma \rho \{A, H\}_{PB}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\bar{A}}{dt} &= \frac{d}{dt} \int d\Gamma A \rho \\
&= \sum_i \int d\Gamma \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \rho + \int d\Gamma A \frac{d\rho}{dt} \\
&= \sum_i \int d\Gamma \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \rho \\
&= \int d\Gamma \rho \{A, H\}_{PB}
\end{aligned}$$

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \int d\Gamma A \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

可见， $A$ 平均的时间导数等于 $A$ 的泊松括号的平均。

这个方程具有这样的结果，宏观平衡态不显含时间的任意量 $A$ 的平均与时间无关

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \int d\Gamma A \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

积分体积固定。

平衡态中任何量 $A$ 与时间无关的要求必然有 $\rho$ 和 $H$ 的泊松括号为零。

如果 $\rho$ 只依赖于 $H$ 和其它守恒量，这个结果可以达到。

#### 4.4 封闭系的轨道不能自相交

这是哈密顿方程完全确定系统下一步运动的必然结果。对给定了初始条件集合的演化，由于 $H$ 不显含时间，那么如果轨道可以相交的话，哈密顿方程势必要导致在相交点处解的不确定性，也就是

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

和

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

有多于一个的值。这显然是不可能的。因此，封闭系的轨道不能自相交。

然而，轨道可以闭合回它自身，形成闭合轨道。

此外，对运动常数轨道只占据相空间的一部分，其运动常数由初始值决定。

#### 4.5 微观状态所占据相体积元的尺度不变。

这并不意味着体积元的形状保持不变，事实上，它们随着时间的流逝逐渐地改变形状。

因为对大多系统相轨道对初始条件非常敏感，体积元将伸展或合拢，导致体积被细分，并分布整个可达到相空间。

各态历经假设最早是由玻尔兹曼在1871年提出的。修改后的假设是说如果可达到相空间体积是有限的，则在充分长的时间内，初始在体积元 $d\Gamma$ 中微观状态的轨道将随意地接近相空间每一点。如果这个假设成立的话，那么最初包含在体积元 $d\Gamma$ 中微观状态的系综长时间平均实际上等价于就适当几率密度对整个可达到相空间的平均。即，各态历经假设导致在充分长的时间 $T$ 时，对某 $\rho(\{p_i, q_i\})$ 人们可期望有关系式

$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T dt A(\{p_i(t), q_i(t)\}) = \int d\Gamma A(\{p_i, q_i\}) \rho(\{p_i, q_i\})$$

成立。



## 4.6 各态历经定理

各态历经定理 (J von Neumann 和 Birkhoff) 是说 A 沿着最初限制在相空间任意点的某一轨道的时间平均, 在时间趋于无穷极限下, 有

(1) 时间平均收敛到某一极限;

(2) 该极限等于量在整个可达到相空间的加权平均。即, 从任意初始点处传出的轨道遍及全部可达到相空间。

各态历经定理已被硬球碰撞和具有不变负曲率的表面上沿测地线的运动所证实。各态历经定理还利用计算机模拟对系统作过演示。各态历经定理蕴含好似一个弱的定理—Poincare 重现定理。

## 4.7 Poincare 重现定理

Poincare 重现定理是说大多数系统在经历长时间之后将返回到非常接近它们初始态的状态。

Poincare 重现时间  $T_R$  为初始时间和系统重现的时间之间所花的时间间隔。该定理最初由 Poincare 在 1890 年证明。

证明基于两个事实:

(1) 封闭系统的相轨道不相交;

(2) 相空间的无限小体积在时间演化下守恒。

在可达到相空间的任一初始点周围考虑任意小的邻域, 沿着体积轨道做微观状态岁时间演化。体积的运动在相空间中划过一个“管”。由于相空间中的轨道不相交, 所以管子不会与已经划过的区域相交。因而, 由于可达到相空间是一个紧致流形, 那么供未来运动的还没重现的总体积随着时间增加而减少。如果管子总是还没有回到初始的邻域, 则由于可达到相空间总体积是有限的, 那么在有限时间  $T_R$  可达到得相空间体积一定会被耗尽。那时, 仅有的可能性是相管返回到初始点的邻域中。

因此, 轨道在后面的时刻  $T_R$  来到任意接近它自身。如果轨道不能重复和形成闭合轨道, 它们一定会密集地填充整个可实用的相空间。然而, 如果在整个相空间体积被扫过之前出现了 Poincare 重现, 那么相空间中可以保留一些没被访问的区域。刘维尔定理隐含着轨道密度在所访问的可达到相空间体积中是均匀的。重现时间  $T_R$  期望比任何微观测量时间尺度要长的多, 因为在微观测量时间尺度重现定理不能用来确定由系综平均替代时间平均。

一个各态历经的简单例子是一维简谐振子。双势阱展现出各态历经性质的区域, 但是低能时运动可以被限制在一个阱中使得各态历经不适用。

如果各态历经定理成立, 那么在充分长的时间  $T_R$  里, 任一量的时间平均

$$\bar{A} = \frac{1}{T_R} \int_0^{T_R} dt A(\{p_i(t), q_i(t)\})$$

表示宏观量的观测值, 轨道在相空间中任意接近通过每一点。如果系统的轨道逗留

在相空间体积 $\Delta\Gamma$ 的时间为 $\Delta t$ ，那么比值

$$\frac{\Delta t}{T_R}$$

具有确定的极限，它定义了如果系统在某一瞬间被测量，系统被发现处在 $\Delta\Gamma$ 中一微观状态的几率。

存在着一些不遵从各态历经假设的系统，它们包括可积系统或近可积系统等。

## 4.8 等几率原理

等几率假设是一个把等几率到相空间等体积的过渡假设。这个假设最早是由波尔兹曼引入的，假设对相空间系综平均的几率密度是均匀的。该假设是以动力学不依赖于可适用相空间的体积元 $d\Gamma$ 的假定下给出的。这个假设与刘维尔定理初始均匀的几率密度将在之后的所有时间都保持均匀相一致。等几率假设等价于假设在转骰子，骰子的六个面的每一面出现的几率相等。

如果各态历经成立的话，则在充分长的时间 $T_R$ 时间平均

$$\bar{A} = \frac{1}{T_R} \int_0^{T_R} dt A(\{p_i(t), q_i(t)\})$$

代表宏观量的观测值，轨道任意接近地穿过相空间的没一点。如果系统的轨道在相空间体积元 $\Delta\Gamma$ 中的逗留时间为 $\Delta t$ ，那么

$$\frac{\Delta t}{T_R}$$

存在确定的极限值，它定义了发现在 $\Delta\Gamma$ 中有一个微观态的几率。然而，等几率假设确定了系统被发现在可达到相空间体积 $\Delta\Gamma$ 的几率密度 $\rho$ 为由归一化给出的常数，

$$\rho = \frac{1}{\Gamma_a}$$

$\Gamma_a$ 是可达到相空间的完整体积。时间平均和系综平均相等要求两个几率必须相等

$$\frac{\Delta t}{T_R} = \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_a}$$

因而，当与等几率假设捆绑在一起时，各态历经假设要求轨道必须在相等的相空间体积里花的时间相等。

例子一维谐振子

我们用一维谐振子来看在它的二维相空间的某体积 $\Delta\Gamma = \Delta p \Delta q$ 所花的时间 $\Delta t$ 正比于体积。

哈密顿量为

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

运动方程为

$$\frac{dp}{dt} = -m\omega^2 q$$

和

$$\frac{dq}{dt} = \frac{p}{m}$$

其解为

$$p(t) = m\omega A \cos(\omega t + \phi)$$

$$q(t) = A \sin(\omega t + \phi)$$

其中振幅A和相差 $\phi$ 是积分常数。哈密顿量是运动常数，可达到相空间由

$$E + \Delta E > H(p, q) > E$$

这导致对振幅的约束为

$$E + \Delta E > \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 > E$$

由解我们发现轨道是闭合的，在相空间中形成一椭圆，椭圆在可达到相空间任意地接近任何一点。Poincare重现时间为

$$T_a = \frac{2\pi}{\omega}$$

考虑相空间一体积元 $\Delta\Gamma = \Delta p \Delta q$ ，其中 $\Delta q \ll \Delta p$ 。在这个体积元中轨道所花的时间为

$$\Delta t = \frac{\Delta q}{\left|\frac{dq}{dt}\right|} = \frac{m\Delta q}{|p|}$$

处在 $(p, q)$ 的体积由能量扩展

$$\Delta E = \frac{p\Delta p}{m} + m\omega^2 q \Delta q$$

所决定。由于 $\Delta q \ll \Delta p$ ，则能量的扩展与 $\Delta p$ 联系为

$$\Delta E = \frac{p\Delta p}{m}$$

解出

$$\frac{m}{p} = \frac{\Delta p}{\Delta E}$$

代入

$$\Delta t = \frac{m\Delta q}{|p|}$$

得

$$\Delta t = \frac{\Delta p \Delta q}{\Delta E}$$

然而， $\Delta E$ 与可达到的相空间有关

$$\Gamma_a = \frac{2\pi\Delta E}{\omega} \rightarrow \Delta E = \frac{\omega\Gamma_a}{2\pi}$$

因此，

$$\Delta t = \frac{\Delta p \Delta q}{\Delta E} = \frac{2\pi}{\omega} \frac{\Delta p \Delta q}{\Gamma_a} = \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma_a} T_a$$

即

$$\frac{\Delta t}{T_a} = \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma_a}$$

这表明轨道在相空间相等体积中花的时间相等。

这个关系与体积元的形状无关。这是由于我们也可以考虑 $\Delta q \gg \Delta p$ ，那么时间 $\Delta t$ 为

$$\Delta t = \frac{\Delta p}{\left| \frac{dp}{dt} \right|} = \frac{\Delta p}{m\omega^2 |q|}$$

处在 $(p, q)$ 的体积由能量扩展

$$\Delta E = \frac{p\Delta p}{m} + m\omega^2 q \Delta q$$

所决定。由于 $\Delta q \gg \Delta p$ ，则能量的扩展与 $\Delta p$ 联系为

$$\Delta E = m\omega^2 |q| \Delta q$$

解出

$$m\omega^2 |q| = \frac{\Delta q}{\Delta E}$$

得

$$\Delta t = \frac{\Delta p \Delta q}{\Delta E}$$

然而， $\Delta E$ 与可达到的相空间有关

$$\Gamma_a = \frac{2\pi\Delta E}{\omega} \rightarrow \Delta E = \frac{\omega\Gamma_a}{2\pi}$$

因此，

$$\Delta t = \frac{\Delta p \Delta q}{\Delta E} = \frac{2\pi}{\omega} \frac{\Delta p \Delta q}{\Gamma_a} = \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma_a} T_a$$

即

$$\frac{\Delta t}{T_a} = \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma_a}$$

这表明几率不依赖可达到相空间体积 $\Delta \Gamma$ 的形状。

这个例子还说明了含未知初始相位的系统性质的平均是如何被看成为要么时间平均要么系综平均。

等几率假设为计算大量物理系统的平均热力学性质提供了合理基础。

### 4.8.1 系综理论

系综作为极大量受一定宏观条件约束的热力学系统的集合，它的性质必将依赖于构成系综的系统宏观热力学条件。

平衡态统计物理学中常见的系综有以下三种，它们分别受约以下三种热力学宏观条件：

微正则系综—孤立系统：总能量 $E$ 、总粒子数 $N$ 、和体积 $V$ 均保持不变；

正则系综—闭系：总粒子数 $N$ 、体积 $V$ 和温度 $T$ 均保持不变，但是与外界有能量交换（与大热源交换能量，在热平衡下，温度不变）；

巨正则系综—开系：与大热源有能量交换，同时与大粒子源交换粒子（粒子源作为均匀区，可看成另一相与系统处于平衡，按相平衡条件，两相 $\mu$ 相等），但温度 $T$ 、化学势 $\mu$ 、和体积 $V$ 不变。

## 4.9 微正则系综

当巨多粒子（更一般地说，系统具有巨多自由度）组成的系统长时间与它的环境隔离，它最终将达到热平衡状态。

量子力学中，海森堡测不准原理说由观测时间 $t$ 确定系统的能量

$$(\delta E)_{\text{量子}} \sim h/t$$

这里 $h$ 是普朗克常数。因而，我们必须选取 $\delta E > (\delta E)_{\text{量子}}$ 。 $\delta E$ 可以是很小，但是如果系统是宏观尺度，那么在 $\delta E$ 这个区域内存在着大量的量子态，使得统计的考虑变得可能（可以想象，倘若系统确定地处于一个量子态，显然，无需作统计对待）。需要强调的是这个 $\delta E$ 的存在是必须的，但是 $\delta E$ 的幅度并不影响宏观系统的热力学性质。

为此，我们必须替代地设想系综中的代表点是在一个有限厚度 $\delta E$ 的薄层内运动。这种情形下，系统的能量保持不变，使得在某个范围 $\delta E$ 内固定在 $E$ 。在考虑这些宏观条件下的微观状态集合 $\Psi(E, \delta E)$ 为：

a) 经典情形：两个等能量面 $H = E$ 和 $E + \delta E$ 之间相空间的壳层子空间。

b) 量子情形：能量本征值在能量间隔 $E < E_l < E + \delta E$ 间量子态的集合。

前面我们从刘维尔定理知：代表点邻域的代表点密度是一个运动常量，对应的相空间的相体积是一个运动常数。但是，鉴于运动很有可能是混沌的，因此，确认这个定理是否对所有的时间都满足是个非常困难的。

然而，如果 $\rho$ 初始时在整个相空间中是一个常数，那么它将一直保持常数。这等于说初始所有微观态等几率的相空间态将以这种方式一直呆在原来的态。这就是等几率假设。

处在平衡态的系统的所有平均值是不随时间变化。那么，由

$$\langle B \rangle = \int d\Omega \rho(q, p, t) B(q, p)$$

知 $\rho(q, p)$ 与时间无关。因此，系综密度必然与时间无关， $\partial\rho/\partial t = 0$ ，从而它必须满足

$$\{\rho, H\} = 0$$

把括号写出后得到就可得到系综密度所遵从的微分方程，其中许多不同的解我们还了解甚少。

很明显最简单的解是

$$\rho(q, p) = \text{常数}$$

对应的系综成为微正则系综。

孤立系统的能量具有确定的值，系统的能量守恒，因此，系统的代表点一定在相空间的能量曲面上或处在厚度为 $\delta E$ 的能壳子内。

系统可能处在的微观状态数目的大量的，而这些微观状态都满足相同的给定宏观条件。因此，要确定孤立系统的几率密度，就需要对所有的状态进行平权。这就需要一个基本原理——等几率原理。

等几率原理：处在热平衡状态中孤立系统，一切可能的微观状态出现的几率都相等。也就是说，每个属于集合 $\Psi(E, \delta E)$ 的微观状态可实现的概率是相等的，（经典情形）

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{常数} \propto \frac{1}{\int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} d\Omega}, & E \leq H(q, p) \leq E + \delta E \\ 0, & H(q, p) < E, E + \delta E < H(q, p) \end{cases}$$

$(q, p) \in \Psi(E, \delta E)$  和（量子情形）

$$\rho_l = \begin{cases} \text{常数} \propto \frac{1}{\sum_{E < E_l < E + \delta E} 1}, & E < E_l < E + \delta E \\ 0, & E_l < E, E + \delta E < E_l \end{cases}$$

由等几率原理定义的统计系综称为微正则系综，其分布称为微正则分布。因而，微正则系综代表着已经达到热平衡的孤立系统。

在微正则系综中，几率密度与 $(q, p)$ 无关。因而，体系点在可实现的相空间是均匀分布。使得我们跟着系统随时间运动的某代表点，它在相空间任何区域几率都是相等的，从而，所有微观态都具有相同的几率。

#### 4.9.1 微观状态数的确定

经典统计可看做为量子统计的经典极限。

（1）量子力学否定了对于粒子的位置和动量测量能够达到任意精确的概念，由于海森堡测不准原理，不可能在精度小于普朗克常数范围内同时确认粒子的位置和动量。（2）能量状态是分立的。

任何一个宏观系统，尽管其微观状态总数是一个天文大数，但是只要 $E, V, N$ 给定，终久给有一个明确值。然而，倘若采用 $\Gamma$ -空间来描述系统的微观状态，那么等能面上的代表点的个数是无限大，这与依据量子态计算的结果相抵触。

为了使得经典统计的结论更趋于合理，就要求对相空间的某些概念细节加以改造。测不准原理 $\Delta q \Delta p > h$  ( $h$ 为普朗克常数)使得在量级为 $\sim h$ 的小格中无法辨别 $q + \Delta q$  和 $p + \Delta p$  范围内粒子的 $q$  和 $p$  究竟取什么值。那么由它们所表征的微观状态称为模糊和混沌的，为此，我们不得不把整个尺度为 $h$ 的格子中的代表点统一看成一个态（看成一个代表点），由此给出相空间描述微观状态的基本格子称为像格。

那么对一个由自由度为 $r$ 的 $N$ 个全同粒子构成的系统，对应的相格体积为 $h^{Nr}$ 。每个大小为 $h^{Nr}$ 的相格对应一个微观状态。

因此，相空间被看成是由这些体积为 $h^{Nr}$ 的基准单元堆砌而成，其中每个基准单元中所有几何点被认为是不可分辨的。系统的微观状态与这些基准单元一一对应。

那么一个大的 $Nr$ 维盒子中粒子的态对应于一个微观状态的相空间体积为 $h^{Nr} = (2\pi\hbar)^{Nr}$ 。那么对 $2Nr$  维的相空间很自然地引入无量纲微分体积元

$$d\Omega = \frac{d^{Nr}q d^{Nr}p}{(2\pi\hbar)^{Nr}}$$

在能壳 $[E, E + \delta E]$ 内的系统微观状态数为

$$\begin{aligned} W_0(E, V, N, y) &= \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} d\Omega \\ &= \frac{1}{h^{Nr} N!} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} d^{Nr}q d^{Nr}p \end{aligned}$$

其中（1）因子 $N!$ 来于于微观粒子的全同性。全同粒子交换不引起新的微观状态。 $N$ 个粒子的置换方式有 $N!$ 种。因而，需要除去 $N!$ 种置换方式才是真正在 $[E, E + \delta E]$ 内的系统微观状态数。（2）积分在相空间中对能壳 $[E, E + \delta E]$ 实施。（3）相体积所拥有的微观状态数为 $d\Omega/h^{Nr}$ 。

量子情形：选择零能量使得系统的能级非负

$$0 \leq E \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E + \delta E$$

能量取值在 $E$ 和 $E + \delta E$ 之间的量子状态数记为 $W_0(E, V, N)$

$$W_0(E, V, N, y) = \sum_{E \leq E_i \leq E + \delta E} 1$$

如果系统含有多种不同的粒子 $A, B, \dots$ ，对应的自由度分别为 $r_A, r_B, \dots$ ，粒子数为 $N_A, N_B, \dots$ ，则在能壳 $[E, E + \delta E]$ 内系统的微观状态数（经典情形）为

$$\begin{aligned} &W_0(E, V, N, y) \\ &= \frac{1}{h^{r_A N_A + r_B N_B + \dots} N_A! N_B! \dots} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} d^{r_A N_A + r_B N_B + \dots} q d^{r_A N_A + r_B N_B + \dots} p \\ &= \frac{1}{h^{\sum_i r_i N_i} \prod_i N_i!} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \delta E} d^{r_A N_A + r_B N_B + \dots} q d^{r_A N_A + r_B N_B + \dots} p \end{aligned}$$

### 4.9.2 能态密度

更为一般地，我们有

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Sigma} \delta(E - H(q, p))$$

和

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Sigma} [\Theta(H(q, p) - E) - \Theta(H(q, p) - E - \delta E)]$$

其中 $\Sigma$ 称为系统的态密度，它可以看成是对超表面整个等能面积或能壳的度量，可由概率归一化得

$$\Sigma = \int d\Omega \delta(E - H(q, p))$$

这两个密度定义对含有非常多粒子数的系统来讲给出相同的热力学结果。由于对应的相空间维数非常大使得在垂直超平面增加一个额外维度，所包含进来的对应额外状态数目与表面上的状态数目相比可以忽略。

经典极限 ( $\delta E \rightarrow 0$ )：按经典考虑，我们可以取极限 $\delta E \rightarrow 0$ ，取等能面上集合 $\sigma(E)$ 代替集合 $\Psi(E, \delta E)$ 。因为 $\delta(x) = \Theta'(x)$

$$\begin{aligned} \Sigma &= \int d\Omega \delta(E - H(q, p)) \\ &= \int d\Omega \frac{\partial}{\partial E} \Theta(E - H(q, p)) \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \int d\Omega \Theta(E - H(q, p)) \\ &= \frac{\partial W_0(E)}{\partial E} \end{aligned}$$

即系统的态密度为

$$\Sigma(E, V, N, y) = \frac{d}{dE} W_0(E, V, N, y)$$

因而

$$W_0(E) = \int dE \Sigma$$

鉴于体积积分

$$\Omega = \int dS dn$$

其中 $dS$ 是微分面元， $dn$ 是垂直表面的微分元。考虑到

$$dE = |\nabla H| dn$$

则有 $d\Omega = \int dS$

$$\Sigma = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} = \int dS \frac{dn}{|\nabla H| dn} = \int \frac{dS}{|\nabla H|}$$



这里

$$|\nabla H| = \sqrt{\sum_j \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial q_j} \right)^2 + \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \right)^2 \right]}$$

如果 $\delta E$ 足够小，我们可以写成

$$\Sigma(E, V, N, y) \delta E = W(E, \delta E, N, V, y)$$

那么

$$\rho(q, p, t) d\sigma = \frac{\frac{d\sigma}{|\nabla H|}}{\int_{H=E} \frac{d\sigma}{|\nabla H|}}$$

其中 $d\sigma$ 是等能面的面元，系综平均值

$$\langle B \rangle = \frac{\int_{H=E} \frac{B(q, p) d\sigma}{|\nabla H|}}{\int_{H=E} \frac{d\sigma}{|\nabla H|}}$$

定义宏观态的变量。

例子：一维谐振子

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

$$\begin{aligned} \Sigma &= \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} \delta \left( E - \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \right) \\ &= \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} \delta \left( -\frac{p^2}{2m} + \left( \sqrt{E - \frac{1}{2}m\omega^2 q^2} \right)^2 \right) \\ &= 2m \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} \delta \left( p^2 - \left( \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2} \right)^2 \right) \\ &= 2m \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} \delta \left( \left[ p + \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2} \right] \left[ p - \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2} \right] \right) \\ &= 2m \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} \frac{1}{2p} \delta \left( p - \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dq \frac{m}{\sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2}} \end{aligned}$$

沿椭圆积分

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= \int \frac{dq}{4\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{\left(\frac{1}{m\omega}\sqrt{2mE}\right)^2}}} \\
 &= 4 \int_0^{\frac{1}{m\omega}\sqrt{2mE}} \frac{dq}{4\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{\left(\frac{1}{m\omega}\sqrt{2mE}\right)^2}}} \\
 &= \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \frac{\pi}{2} \frac{1}{m\omega} \sqrt{2mE} = \frac{1}{\hbar\omega}
 \end{aligned}$$

同样，考虑线元

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{(dq)^2 + (dp)^2} \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar} dq \sqrt{1 + \left(\frac{dp}{dq}\right)^2}
 \end{aligned}$$

$\delta\left(E - \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 q^2\right)$  意味着能量保持不变

$$d\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2\right) = 0$$

得

$$\begin{aligned}
 \frac{dp}{dq} &= -m^2\omega^2 \frac{q}{p} \\
 dS &= dq \sqrt{1 + \left(m^2\omega^2 \frac{q}{p}\right)^2} \\
 \nabla H &= \frac{p}{m} \hat{e}_p + m\omega^2 q \hat{e}_q \\
 |\nabla H|^2 &= \nabla H \cdot \nabla H = \frac{p^2}{m^2} + m^2\omega^4 q^2 \\
 |\nabla H| &= \sqrt{\frac{p^2}{m^2} + m^2\omega^4 q^2} = \frac{p}{m} \sqrt{1 + \frac{m^4\omega^4 q^2}{p^2}} \\
 \Sigma &= \int \frac{dS}{|\nabla H|} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \frac{mdq}{p}
 \end{aligned}$$

其中

$$p = \sqrt{2mE - m^2\omega^2 q^2}$$

积分与上面一样，有

$$\Sigma = \int \frac{dS}{|\nabla H|} = \frac{1}{\hbar\omega}$$

我们看到我们的结果与基本关系式是自洽的。但是由于该体系只含有一个粒子使得相空间是二维的，我们不能用 $\Sigma$ 替代 $\Omega$ 来计算可实现的微观状态数。态密度与能量无关，而且对所有的温度给出为零的内能。

### 4.9.3 例题

1) 对单原子分子经典理想气体。

假定气体含有 $N$  ( $\sim 10^{23}$ ) 个单原子分子 ( $r = 3$ )，系统的哈密顿量为

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

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left( \int_{H(q,p) \leq E+\Delta E} - \int_{H(q,p) \leq E} \right) dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left( \int_{\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E+\Delta E} - \int_{\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E} \right) dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \end{aligned}$$

其中 $V = \int dq_1 dq_2 dq_3$ 。在上式第一个积分中做变量代换 $x_i^2 = p_i^2/2m(E + \Delta E)$  和第二个积分中做变量代换 $x_i^2 = p_i^2/2mE$ ，可得

$$W = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left( [2m(E + \Delta E)]^{3N/2} - (2mE)^{3N/2} \right) \int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_{3N}$$

其中 $\int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_{3N}$ 是三维空间中半径为1的球体积，

$$\int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left( [2m(E + \Delta E)]^{3N/2} - (2mE)^{3N/2} \right) \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \\ &\simeq \frac{3N}{2} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \Delta E \end{aligned}$$

这就是单原子分子理想气体的孤立系在能壳层 $[E, E + \Delta E]$  中可能的微观状态数。可见，随着能量 $E$  微观状态数目 $W$ 迅速地增加。

2) 考虑微正则系综中三维谐振子，比如晶格中离子的振动可看成谐振子。数学上，对应的哈密顿量可写成

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

这里假定所有的振子的频率都相同（爱因斯坦独立波色子模型）。

$$\sum_i \left( q_i^2 + \frac{p_i^2}{m^2 \omega^2} \right) = \frac{2E}{m \omega^2}$$

的回旋运动。所以，这时的相空间体积 $\Omega$  依然是个球体，但现在维数为 $n = 6N$ :  
 $R = \sqrt{\frac{2E}{m \omega^2}}$ ,  $x_i = q_i$ , ( $i = 1, \dots, 3N$ ),  $x_i = p/m\omega$  ( $i = 3N + 1, \dots, 6N$ )

$$V_n = \int \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i = (m\omega)^{3N} \int_{x^2 \leq R^2} d^{6N}x$$

$$V_{6N} = (m\omega)^{3N} C_{6N} R^{6N}$$

由

$$C_n = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{n\Gamma(\frac{n}{2})} = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{(\frac{n}{2})!}$$

得

$$C_{6N} = \frac{\pi^{3N}}{(3N)!}$$

$$W = \left( \frac{\partial}{\partial E} \frac{V_{6N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \right) \Delta E$$

$$\begin{aligned} \frac{V_{6N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N}}{(3N)!} (m\omega)^{3N} \left( \frac{2E}{m\omega^2} \right)^{3N} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N}}{(3N)!} \left( \frac{2E}{\omega} \right)^{3N} \end{aligned}$$

由于振子是定域的，因而是可区分的，所以没有除 $N!$ 。这时，在能壳中的微观状态数为

$$W = \frac{3N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N}}{(3N)!} \left( \frac{2}{\omega} \right)^{3N} E^{3N-1} \Delta E$$

。

#### 4.9.4 小节:

作为定义宏观态的变量, 我们选择能量 $E$  (包含容许的变化 $\delta E$ ), 系统中存在的各种粒子个数 $N_A, N_B, \dots$ , 系统的体积 $V$ 和其它用来刻画外力 (如作用于系统上的电场强度) 参数 $Y, \dots$ 。那么系统哈密顿量

$$H = H(N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots)$$

在量子统计力学中, 变量 $E (\delta E), N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots$ 所容许值的集合给出的量子状态的总数 $W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots)$ 称为系统这个特殊宏观状态的热力学权重,

$$W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots) = \sum_{E < E_l(N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots) < E + \delta E} 1$$

经典统计力学的热力学权重可由量子统计力学的极限来定义,

$$W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, X, \dots) = \sum_{E < H(N_A, N_B, \dots, V, X, \dots) < E + \delta E} \frac{d\Omega}{h^{3(N_A + N_B + \dots)} N_A! N_B! \dots}$$

也可写成对能量的积分

$$\begin{aligned} & W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, X, \dots) \\ &= \int_{E < H(N_A, N_B, \dots, V, X, \dots) < E + \delta E} \Sigma(H, N_A, N_B, \dots, V, X, \dots) dE \end{aligned}$$

其中

$$\Sigma(H, N_A, N_B, \dots, V, X, \dots) = \frac{\partial}{\partial E} W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, X, \dots)$$

为态密度。

#### 4.9.5 两系统间的接触

接触的两的系统间可以有各种类型的相互作用。在唯象热力学中, 这些相互作用可以看做热力学接触, 即机械的、热的、或物质转移接触。统计物理对应于下列接触:

##### 1) 与作用源的机械接触

环境看作对系统施加力的源, 这个力学 (或电磁) 效应通过哈密顿量 $H(q, p, y)$ 来表示, 其中 $y$ 是描述系统与环境相互作用的坐标 (例如盛气体容器中的位置), 它被看做是系统的一个变量。

$$Y = \frac{\partial H}{\partial y}$$

表示系统反作用于外界的力。

## 2) 两系统的热接触

当两个具有哈密顿量分别为 $H_I$ 和 $H_{II}$ 的系统接触时，它们间的相互作用由相互作用哈密顿 $H'$ 来描述。总的哈密顿量可写成

$$H = H_I + H_{II} + H'$$

如果下面两个条件满足时，我们称它们处于热平衡，

a)  $H'$ 很小（即相互作用很弱），以至于复合系统每个微观状态（譬如， $l$ 态）都由子系统I和II的微观状态（ $l'$ 和 $l''$ ）来确定，能量可很好地近似成子系统能量之和，即

$$l = (l', l''), E_l = E_{l'}^I + E_{l''}^I$$

b)  $H'$ 使得子系统I和II存在充分频繁的能量交换，使得足够长时间之后，无论初始状态为何，我们可以期望复合系统 $I + II$ 达到末态。依据等几率原理所说的，在末态中，复合系统的每个微观状态（ $l', l''$ ）均按等几率实现。这样的末态称为两系统的统计平衡，它对应于热力学中的热平衡。两个系统可以是空间分离的或它们有不同的动力学自由度。

### c) 物质转移接触

假如两系统间相互作用容许粒子的交换，复合系统的微观状态可以很好地近似表示成

$$(N, l) = (N' l', N'' l''), E_l(N) = E_{l'}^I(N') + E_{l''}^I(N'')$$

那么这个相互作用称为物质转移接触。

### d) 压强透射（pressure-transmitting）接触

当两个系统用一可移动的壁隔开时，两个系统间有可能发生体积的交换。假如仅容许壁改换体积但是没有能量和粒子交换，这就变成了一个纯力学接触，但是它还可以看做为由

$$(V, l) = (V' l', V'' l''), E_l(V) = E_{l'}^I(V') + E_{l''}^I(V'')$$

描述的两子系统间的相互作用。

## 4.9.6 微正则分布的热力学公式

本节我们讨论在给定 $N, V, E$ 条件下，系统可能的微观状态数 $W$ 与热力学量的关系，以及相应的微正则分布的热力学公式。

考虑一孤立系 $A_0$ （ $N, V, E$ 给定）

(1) 它是由两个系统 $A_I$ 和 $A_{II}$ 所构成，两系统间有微弱的相互作用；

(2) 两系统的微观状态数分别为 $W_I(N_I, V_I, E_I)$ 和 $W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})$ 。

作为一个复合系统， $A_0$ 的微观状态数为

$$W_0(N, V, E) = W_I(N_I, V_I, E_I) W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})$$

$A_I$ 和 $A_{II}$ 两系统间的相互作用使得在它们之间不仅可交换能量，还可以改变它们各自的体积和粒子数。由于 $A_0$ 是一个孤立系统，那么总能量、总体积、和总粒子数不变（ $N, V, E$ 是守恒量）

$$E = E_I + E_{II}$$

$$V = V_I + V_{II}$$

$$N = N_I + N_{II}$$

因此

$$W_0(N, V, E) = W_I(N_I, V_I, E_I)W_{II}(N - N_I, V - V_I, E - E_I)$$

由等几率原理知，平衡态下，孤立系统一切可能的微观状态出现的几率都相等。所有状态都等权，使得能量，体积，和粒子数在 $A_I$ 和 $A_{II}$ 两系统间的分配让总系统的微观状态数最大，应于 $A_I$ 具有能量 $\bar{E}_I$ ，体积 $\bar{V}_I$ ，和粒子数 $\bar{N}_I$ ， $A_{II}$ 具有能量 $E - \bar{E}_I$ ，体积 $V - \bar{V}_I$ ，和粒子数 $N - \bar{N}_I$ ，即，平衡条件对应于最概然分布条件

$$\left. \frac{\partial W_0(N, V, E)}{\partial E_I} \right|_{N_I, V_I} = 0$$

$$\left. \frac{\partial W_0(N, V, E)}{\partial V_I} \right|_{N_I, E_I} = 0$$

$$\left. \frac{\partial W_0(N, V, E)}{\partial N_I} \right|_{E_I, V_I} = 0$$

取对数

$$\ln W_0(N, V, E) = \ln W_I(N_I, V_I, E_I) + \ln W_{II}(N - N_I, V - V_I, E - E_I)$$

然后做偏微分

$$\left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial E_I} \right]_{N_I, V_I} + \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N - N_I, V - V_I, E - E_I)}{\partial E_I} \right]_{N_I, V_I} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial V_I} \right]_{N_I, E_I} + \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N - N_I, V - V_I, E - E_I)}{\partial V_I} \right]_{N_I, E_I} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial N_I} \right]_{E_I, V_I} + \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N - N_I, V - V_I, E - E_I)}{\partial N_I} \right]_{E_I, V_I} = 0$$

它们给出

$$\left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial E_I} \right]_{N_I, V_I} + \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial E_{II}} \right]_{N_{II}, V_{II}} \frac{d(E - E_I)}{dE_I} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial V_I} \right]_{N_I, E_I} + \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial V_{II}} \right]_{N_{II}, V_{II}} \frac{d(V - V_I)}{dV_I} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial N_I} \right]_{E_I, V_I} + \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial N_{II}} \right]_{N_{II}, V_{II}} \frac{d(N - N_I)}{dN_I} = 0$$

即由

$$\begin{cases} \left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial E_I} \right]_{N_I, V_I} = \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial E_{II}} \right]_{N_{II}, V_{II}} \\ E = \bar{E}_I + \bar{E}_{II} \end{cases}$$

可以确定 $A_1$ 和 $A_2$ 两系统达到热平衡时的内能 $\bar{E}_I$ 和 $\bar{E}_{II}$ ，由

$$\begin{cases} \left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial V_I} \right]_{N_I, E_I} = \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial V_{II}} \right]_{N_{II}, E_{II}} \\ V = \bar{V}_I + \bar{V}_{II} \end{cases}$$

可以确定 $A_1$ 和 $A_2$ 两系统达到热平衡时的体积 $\bar{V}_I$ 和 $\bar{V}_{II}$ ，由

$$\begin{cases} \left[ \frac{\partial \ln W_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial N_I} \right]_{E_I, V_I} = \left[ \frac{\partial \ln W_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial N_{II}} \right]_{E_{II}, V_{II}} \\ N = \bar{N}_I + \bar{N}_2 \end{cases}$$

可以确定 $A_1$ 和 $A_{II}$ 两系统达到热平衡时的粒子数 $\bar{N}_I$ 和 $\bar{N}_{II}$ 。

热力学中两系统达到热平衡、力学平衡、和相平衡时，我们有相应的平衡条件为

$$\begin{cases} \frac{1}{T_I} = \frac{1}{T_{II}} \\ \left[ \frac{\partial S_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial E_I} \right]_{N_I, V_I} = \left[ \frac{\partial S_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial E_{II}} \right]_{N_{II}, V_{II}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{P_I}{T_I} = \frac{P_{II}}{T_{II}} \\ \left[ \frac{\partial S_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial V_I} \right]_{N_I, E_I} = \left[ \frac{\partial S_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial V_{II}} \right]_{N_{II}, E_{II}} \end{cases}$$

可以确定 $A_1$ 和 $A_2$ 两系统达到热平衡时的体积 $\bar{V}_I$ 和 $\bar{V}_{II}$ ，由

$$\begin{cases} -\frac{\mu_I}{T_I} = -\frac{\mu_{II}}{T_{II}} \\ \left[ \frac{\partial S_I(N_I, V_I, E_I)}{\partial N_I} \right]_{E_I, V_I} = \left[ \frac{\partial S_{II}(N_{II}, V_{II}, E_{II})}{\partial N_{II}} \right]_{E_{II}, V_{II}} \end{cases}$$

对比可得

$$S(N, V, E) = k \ln W(N, V, E)$$

其中 $k$ 是比例系数。因而

$$T = \frac{1}{k} \frac{1}{\frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial E}}$$

$$P = kT \frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial V}$$

和

$$\mu = -kT \frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial N}$$



$$\begin{aligned}
& d \ln W(N, V, E) \\
&= \left. \frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial E} \right|_{N, V} dE + \left. \frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial V} \right|_{N, E} dV + \left. \frac{\partial \ln W(N, V, E)}{\partial N} \right|_{E, V} dN \\
&= \frac{1}{k} \left[ \left. \frac{\partial S(N, V, E)}{\partial E} \right|_{N, V} dE + \left. \frac{\partial S(N, V, E)}{\partial V} \right|_{N, E} dV + \left. \frac{\partial S(N, V, E)}{\partial N} \right|_{E, V} dN \right] \\
&= \frac{1}{kT} dE + \frac{P}{kT} dV - \frac{\mu}{kT} dN
\end{aligned}$$

这就是热力学基本方程

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

#### 4.9.7 熵的统计力学定义

由波尔兹曼关系式定义

$$S(E, N_A, N_B, \dots, V, y, \dots) = k_B \ln W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots)$$

的熵称为统计熵，其中 $k_B$ 是波尔兹曼常数。回顾热力学基本方程

$$dS(E, N_A, N_B, \dots, V, y, \dots) = \frac{1}{T} dE + PdV - \sum Y dy - \sum \mu dN_i$$

统计熵恒等于热力学熵。

从统计物理学的观点看，熵是系统中微观粒子无规运动的混乱程度的量度。

熵的基本概念给出了热力学和统计力学之间的联系关键。

奥地利物理学家玻耳兹曼(Ludwig Boltzmann, 1844-1906) 接受了热力学第二定律是一个统计规律的观点，他用分子运动的统计平均规律确立了熵增加的概念。

“可逆性佯谬”。这个佯谬指出单个粒子的运动是服从牛顿力学原理的，所以单个分子的运动以及分子之间的相互作用是完全可逆的，就是说，微观运动过程是完全可逆的，然而由大量分子在相互作用中所表现出的宏观热力学过程 $S$  函数单调增加的规律，即表现出不可逆性，这两者是相互矛盾的。这就是佯谬之所在，由单个粒子运动的可逆性如何会得出宏观过程的不可逆性这一结论？为解决这个矛盾所作的努力，把玻耳兹曼的研究工作推向了高峰。玻耳兹曼引入了概率概念，找到了熵增加原理的统计解释。在他1877年出版的论文《关于热动力学第二定律与概率的关系、或热平衡定律》中，极其深刻地阐明了熵与系统内分子位置分布之间的关系，他指出系统的熵是它的概然性的测量，自然过程中的熵的增加对应于系统达到最概然的分子分布。于是，热力学第二定律表述的自然过程的不可逆性是系统倾向于达到最概然的热力学状态，即热平衡状态的结果。他在这篇文章中写道：“很清楚，从某种初始状态开始，经过一定时间以后，发生的任何个别均匀状态是与发生特定的非均匀状态一样，几乎是不可能的，这正如接龙游戏一样，出现几个相同的号码牌是和刚好出现12345号码牌一样，几乎是不可能的，只是因为均匀状态比非均匀状

态多得很多，所以概率较大，从而在时间的进程中变得均匀了。我们甚至可能从不同状态数目的关系中计算出它们的概率，从而可能导致出一种计算热平衡的有趣的方法。因此，我们深信，我们能从研究系统中各种可能状态的概率去计算热平衡状态。在大部分的情形下，初始状态是出现概率很小的状态，但是从初始状态开始，这体系将逐渐走向出现概率较大的状态，直到最后进入最概然的状态，那就是热平衡。如果我们把这种计算应用于第二定律，我们就能将普通所谓熵的那种量等同于实际状态的概率。”

1877年，玻耳兹曼把熵和系统相应的热力学状态的概率 $W$  联系起来，得出具有重要意义的关系式 $S \propto \ln W$ 。

1900年，普朗克引进了比例系数，写出了玻耳兹曼-普朗克公式 $S = k_B \ln W$ ，其中 $k_B$  为玻耳兹曼常量。根据这一关系，玻耳兹曼把力学过程的可逆性与热力学过程的不可逆性辩证地统一起来。它揭示出热力学规律性是物质结构的原子性的表现，其统计规律性植根于体系中巨大数目粒子的随机运动。一个热力学状态的概率 $W$  就是这个宏观状态所对应的微观状态数。熵增加原理所揭示的孤立系统中自发过程的方向性，对应于系统从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态过渡，由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态过渡。平衡状态是热力学概率最大的状态，亦即熵取最大值的状态。

玻耳兹曼揭示了热力学第二定律的统计本质，指出这个定律是一个统计规律。他所揭示的熵和概率之间的联系是物理学的最深刻的思想之一。

#### 4.9.8 求热力学函数的步骤

- (1) 求出微观状态数 $W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots)$
- (2) 求出熵 $S(E, N_A, N_B, \dots, V, y, \dots) = k_B \ln W(E, \delta E, N_A, N_B, \dots, V, Y, \dots)$
- (3) 求出内能 $E(S, N_A, N_B, \dots, V, y, \dots)$
- (4) 求温度 $T$ ，压强 $P$ ，和化学势 $\mu$ 。

例子1：单原子分子理想气体

我们前面已经求得

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} (2\pi m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E \\ &= \frac{3N}{2} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!} \Delta E \end{aligned}$$

熵

$$\begin{aligned} S &= k \ln W_0 \\ &= k \ln \frac{3N}{2} + k \ln \frac{\Delta E}{E} + Nk \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{\frac{3}{2}} \right] - k \ln N! - k \ln \left( \frac{3N}{2} \right)! \end{aligned}$$

利用斯特林公式，为大 $N$  ( $N \rightarrow \infty$ )  $\ln N! = N \ln N - N$

$$\begin{aligned} S &= k \left( \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\Delta E}{E} \right) + Nk \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{\frac{3}{2}} \right] \\ &\quad - Nk \ln \left[ N \left( \frac{3N}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} Nk \\ &= Nk \ln \left[ \frac{V}{h^3 N} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} Nk + k \left( \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\Delta E}{E} \right) \end{aligned}$$

前面的两项正比于 $N$ ，远远大于最后一项。忽略最后一项，得

$$S = Nk \ln \left[ \frac{V}{h^3 N} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

从中反解得到内能

$$E(N, S, V) = \frac{3h^2 N^{5/2}}{4\pi m V^{2/3}} e^{\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{2}}$$

进而求得温度

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} = \frac{2E}{3Nk}$$

和压强

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S} = \frac{2E}{3V} = Nk \frac{T}{V}$$

即内能表示成

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

理想气体的状态方程

$$PV = NkT$$

把它们与理想气体的状态方程相比较，可得 $k = k_B$  玻尔兹曼常数。

例子2：微正则系综中三维谐振子。

我们前面已经求得在厚度为 $\Delta E$ 的能壳内微观状态数为

$$W = \frac{3N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N}}{(3N)!} \left( \frac{2}{\omega} \right)^{3N} E^{3N-1} \Delta E$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= 3Nk \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right) + k \ln \frac{\Delta E}{E} - k \ln (3N)! + k \ln 3N \\ &= 3Nk \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right) - 3Nk \ln 3N + 3Nk + k \left( \ln 3N + \ln \frac{\Delta E}{E} \right) \end{aligned}$$

在热力学极限下忽略最后一项，得

$$S = 3Nk \left[ 1 + \ln \left( \frac{E}{3N\hbar\omega} \right) \right]$$

内能

$$E = 3N\hbar\omega e^{\frac{S}{3Nk}-1}$$

温度

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} = \frac{E}{3Nk}$$

内能

$$E = 3NkT$$

满足能均分定理（动能 $3N(kT/2)$ ，势能 $3N(kT/2)$ ）。

## 4.10 正则系综

微正则系综对应的分布是

$$\rho = \text{const}$$

它可看成是

$$\{\rho, H\} = 0$$

的解

$$\rho = \rho(H)$$

因为

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \rho(H)}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho(H)}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\ &= \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \rho(H)}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho(H)}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\ &= \sum_{i=1}^f \frac{d\rho(H)}{dH} \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \end{aligned}$$

也就是说，对应与能量给定的孤立系统，分布由系统的能量确定。

然而，实际所考察的系统总不是孤立的，它可能与外界发生相互作用。但是在这些作用中，可能某一特征参量保持不变，即是运动常量。假如有

$$\frac{dC}{dt} = \{C, H\} = 0$$

定义的运动常数附加条件  $C = C(q, p)$ ，我们还可以有密度分布

$$\rho = \rho(H, C)$$

满足

$$\{\rho(H, C), H\} = \frac{d\rho(H)}{dH} \{H, H\} + \frac{d\rho(H, C)}{dC} \{C, H\} = 0$$

这时，对应相空间中点的体系称为正则系综。

我们设想具有确定  $N, V, T$  值的系统与大热源接触，并达到热平衡。

接触中，系统与热源之间可以交换能量（1）系统可能的微观状态可有不同的能量值，（2）大热源在交换能量过程中不改变温度，使得系统和热源的温度恒定和相等。

这时的运动常数附加条件是温度恒定。

系统与热源构成的复合系统是一个孤立系统，总能量确定， $E_t = E_r + E$ ，其中  $E_t$  是复合系统的总能量， $E_r$  是热库的能量， $E$  是系统的能量。

#### 4.10.1 正则分布的推导

假定  $W_r(E_r)$  是热库的微观状态数。当系统处在它能量为  $E_l$  简并度为  $\omega_l$  的第  $l$  量子态时，热源可处在能量为

$$E_r = E_t - E_l$$

的任何一个微观状态。

系统微观状态  $l$  的微观状态数为  $\omega_l$ ，能量为  $E_t - E_l$  热源的微观状态数为  $W_r(E_t - E_l)$ 。设孤立的复合系统在总能量为  $E_t$  的所有可能的微观状态总数为  $W(E_t)$ ，按照等几率原理，在平衡状态下，它的每一个可能的微观状态出现的几率是相等的，则系统确定在能量状态  $E_l$  的一个态与热源确定在状态  $E_r$  的孤立系微观状态  $(E_r; E_l)$  出现的几率为

$$\rho_{E_r; E_l} = \frac{1}{W(E_t)}$$

由几率加法知，系统处于简并度为  $\omega_l$  的状态  $(E_l)$  而热源在任意状态的几率可表示为对热源的各种可能状态的求和（求迹）

$$\rho_l = \sum_{same(E_l)} \sum_{E_r} \rho_{E_r; E_l} = \frac{\omega_l \sum_{E_r} 1}{W(N_t, E_t)} = \frac{\omega_l W_r(E_t - E_l)}{W(E_t)}$$

即

$$\rho_l = \frac{\omega_l W_r(E_t - E_l)}{W(E_t)} = \omega_l \exp \left[ \frac{S_r(E_t - E_l) - S(E_t)}{k_B} \right]$$

这里用了  $S = k_B \ln W$ 。

由于热库与系统相比很大，那么我们认为 $E_t \gg E_l$ ，使得可以展开上式为

$$\begin{aligned} & S(E_t - E_l) - S(E_t) \\ &= S_r(E_r) - E_l \left( \frac{\partial S_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E_t} + \frac{1}{2} E_l^2 \left( \frac{\partial^2 S_r}{\partial E_r^2} \right)_{E_r=E_t} + \cdots - S(E_t) \\ &= -\frac{E_l}{T} \left( 1 + \frac{E_l}{2CT} + \cdots \right) \Big|_{E=E_t} + S_r(E_t) - S(E_t) \end{aligned}$$

其中 $T$ 是热库的温度

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

$C$ 是热库的热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}$$

因为假定了热库很大，那么 $E_l \ll CT$ 。因而上面的第二项可以忽略，使得

$$\rho_l = \omega_l \exp \left( -\frac{E_l}{k_B T} + \frac{S_r(E_t) - S(E_t)}{k_B} \right)$$

即

$$\rho_l = \omega_l \exp \left( \frac{F - E_l}{k_B T} \right)$$

其中 $F = T[S_r(E_t) - S(E_t)] = k_B T \ln W_r(E_t)/W(E_t)$ 是常数。

由归一化条件

$$\sum_l \rho_l = 1$$

得

$$\exp \left( \frac{F}{k_B T} \right) \sum_l \omega_l \exp \left( -\frac{E_l}{k_B T} \right) = 1$$

令

$$\frac{1}{Z} = \exp \left( \frac{F}{k_B T} \right) = \frac{1}{\sum_l \omega_l \exp \left( -\frac{E_l}{k_B T} \right)}$$

$$Z = \sum_l \omega_l \exp \left( -\frac{E_l}{k_B T} \right)$$

称 $Z$ 为系统的配分函数。求和是对粒子数为 $N$ 和体积为 $V$ 的系统中所有微观状态求和。最后可得

$$\rho_l = \frac{\omega_l}{Z} \exp(-\beta E_l)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$ 。

这分布称为正则分布，由正则分布定义的系综称为正则系综。

推广上式到状态连续变化情形，作代换

$$\sum_l \omega_l \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^f q d^f p}{h^{Nf}}$$

则微观状态出现在相体积元 $dqdp$ 的几率为

$$\rho(q, p) dqdp = \frac{1}{N! h^{Nr}} \frac{e^{-\beta H_N(q, p)}}{Z_N} dqdp$$

更为一般地，当体积为 $V$ 和粒子数为 $N_1, N_2, \dots$ 的系统处于与温度为 $T$ 的热库热平衡时，微观状态的几率为

$$\rho(q, p) dqdp = \frac{1}{\prod N_i! h^{N_i r_i}} \frac{e^{-\beta H_N(q, p)}}{Z_N} dqdp$$

其中 $H_N$ 是系统的哈密顿量，或

$$\rho_l = \frac{e^{-\beta E_{N,l}}}{Z_N}$$

$E_{N,l}$ 是系统第 $l$ 量子态的能量。 $Z_N$ 为配分函数，定义为

$$Z_N = \frac{1}{\prod N_i! h^{N_i r_i}} \int e^{-\beta H_N} dqdp$$

或

$$Z_N = \sum e^{-\beta E_{N,l}}$$

或更为普遍地用态密度写成

$$Z_N = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} \Omega(E) dE$$

其中 $E_0$ 是最低能级， $\Omega(E)$ 是系统的态密度。

#### 4.10.2 正则系综的配分函数的性质

系统的态密度 $\Omega(E)$ 满足条件： $\Omega(E) > 0$  和  $\lim_{E \rightarrow \infty} \Omega(E) e^{-\alpha E} = 0$  ( $\alpha > 0$ )。

正则系综的配分函数有以下性质：

a) 如果 $\beta$ 是实数，则积分 $\int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} \Omega(E) dE$ 对 $\beta > 0$ 收敛，配分函数有限。如果 $\beta$ 是复数，则上述表述对 $\text{Re} \beta > 0$ 也成立。

b) 对 $\beta > 0$ ，我们有

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} > 0$$

c) 对复合系统I+II, 只要态密度满足

$$\begin{aligned}\Omega_{I+II}(E) &= \int \Omega_I(E') \Omega_{II}(E - E') dE' \\ &= \int \Omega_I(E - E'') \Omega_{II}(E'') dE''\end{aligned}$$

有

$$Z_{I+II}(\beta) = Z_I(\beta) Z_{II}(\beta)$$

d) 由配分函数 $Z(\beta)$ 可得到 $\Omega(E)$ 的逆公式

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta$$

积分是沿着 $\beta$ 的复平面进行。

为了计算态密度 $\Omega(E)$

$$\begin{aligned}Z(\beta) e^{\beta E} &= \exp \ln [Z(\beta) e^{\beta E}] \\ &= \exp [\ln Z(\beta) + \beta E]\end{aligned}$$

积分路径沿着 $\beta^* - i\infty$ 到 $\beta^* + i\infty$ 的直线, 其中 $\beta^*$ 满足方程

$$\frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} = -E$$

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta^* - i\infty}^{\beta^* + i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta^* - i\infty}^{\beta^* + i\infty} \exp [\ln Z(\beta) + \beta E] d\beta \\ &\simeq \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \ln Z(\beta^*) + \beta^* E + i \left\{ \frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} + E \right\} \beta'' - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}} \beta''^2 + \dots \right] d\beta'' \\ &= \frac{1}{2\pi} \exp [\ln Z(\beta^*) + \beta^* E] \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}} \beta''^2 + \dots \right] d\beta'' \\ &= \frac{1}{2\pi} \exp [\ln Z(\beta^*) + \beta^* E] \left[ 2\pi \frac{\partial^2 \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}} \beta''^2 \right]^{-1/2} [1 + \dots]\end{aligned}$$

$$\ln \Omega(E) = \ln Z(\beta^*) + \beta^* E + \ln \left[ 2\pi \frac{\partial^2 \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}} \beta''^2 \right]^{-1/2} + \dots$$

前两项是 $O(N)$ 或 $O(V)$ , 而后面的项是 $O(\ln N)$ 或 $O(\ln V)$ , 因此, 相比前两项, 后面的项可以忽略, 因而,

$$\ln \Omega(E) \simeq \ln Z(\beta^*) + \beta^* E$$



中心极限定理:

设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 是随机变量, 考虑它们之和 $X = x_1 + x_2 + \dots + x_n$ 的几率分布。为简单起见, 假设 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 遵从相同的分布 $f(x)$

$$\rho(x, x+dx) = f(x) dx$$

在大 $n$ 极限下, 变量 $X$ 遵从正则分布

$$\rho(X, X+dX) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} e^{-\frac{1}{2\Delta}(X-\bar{X})^2} dX$$

其中

$$\bar{X} = n\bar{x} = n \int x f(x) dx$$

$$\Delta = \overline{(X - \bar{X})^2} = n \overline{(x - \bar{x})^2} = n \int (x - \bar{x})^2 f(x) dx$$

该定理被推广到变量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 遵从不同的分布情形[参见: Cramer, Mathematical Methods of Statistics (Princeton Univ. Press, 1946)]。

假定宏观尺度的大系统可被分解成 $n$  ( $\gg 1$ ) 个子系统, 每个子系统的结构均相同。那么, 配分函数有形式

$$Z(\beta) = \{z(\beta)\}^n$$

$$z(\beta) = \int e^{-\beta\epsilon} \omega(\epsilon) d\epsilon$$

其中 $\omega(\epsilon)$ 是子系统的态密度。

设 $\beta$ 是任意实数, 对每个子系统考虑其分布

$$f(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{z(\beta)} e^{-\beta\epsilon} \omega(\epsilon) d\epsilon$$

总系统的能量 $E$

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n$$

如果 $n$ 很大, 应用上面给出的中心极限定理, 总能量遵从正则分布

$$F(E) dE = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} e^{-\frac{1}{2\Delta}(E-\bar{E})^2} dE$$

其中

$$\bar{E} = n\bar{\epsilon} = -n \frac{\partial \ln z(\beta)}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta}$$

$$\Delta = n \overline{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2} = n \frac{\partial^2 \ln z(\beta)}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2}$$

由于子系统分布是正则分布

$$f(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{z(\beta)} e^{-\beta\epsilon} \omega(\epsilon) d\epsilon$$

因而， $E$ 也必然是遵从正则分布。那么中心极限定理给出的总能量分布一定是正则分布函数的渐进形式，即

$$\frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E} \Omega(E) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} e^{-\frac{1}{2\Delta}(E-\bar{E})^2}$$

对方程

$$\frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} = -E$$

的解，有

$$\bar{E} = E$$

则

$$\ln \left[ \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E} \Omega(E) \right] \simeq -\frac{1}{2\Delta} (E - \bar{E})^2 - \frac{1}{2} \ln(2\pi\Delta)$$

$$\ln \left[ \frac{1}{Z(\beta^*)} e^{-\beta^* E} \Omega(E) \right] \sim 0$$

这就是

$$\ln \Omega(E) \simeq \ln Z(\beta^*) + \beta^* E$$

那么这其中代入 $\beta^* = 1/k_B T$ ，我们有

$$k_B \ln \Omega(E) = \frac{E}{T} + k_B \ln Z(\beta^*)$$

因为

$$S = k_B \ln \Omega(E)$$

$$F = -k_B T \ln Z(\beta^*)$$

所以

$$S = \frac{E - F}{T}$$

这正是勒让德变换 $F = E - TS$ ，

$$\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} = E$$

再就是，由

$$\ln \Omega(E) = \ln Z(\beta^*) + \beta^* E$$

有

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} &= \left[ \frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} + E \right] \frac{\partial \beta^*}{\partial E} + \beta^* \\ &= \beta^*\end{aligned}$$

这给出

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

#### 4.10.3 正则分布的热力学公式

正则系综具有确定的  $N, V, T$  (即  $N, V, \beta$ )。

a) 内能: 由于是与大热源接触达到平衡, 所以存在着与大热源交换能量。那么系统可能的微观状态可以有不同的能量值, 系统的内能  $U$  是在给定  $N, V, T$  下, 系统的能量在一切可能的微观状态上的平均值  $\bar{E}$ 。

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \left\{ \begin{aligned} \int \frac{1}{N!h^{N\tau}Z} \int E e^{-\beta E} dq dp &= \frac{1}{N!h^{N\tau}Z} \left[ -\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta E} dq dp \right] \\ \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} &= \frac{1}{Z} \left[ -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} \right] \end{aligned} \right. \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\end{aligned}$$

b) 状态方程: 系统的能量是宏观参量  $y$  的函数  $E = E(N, V, \beta)$ 。广义坐标的变化引起能量变化  $dE = (\partial E / \partial y)_{N, \beta} dy$ , 它等于广义力  $Y = (\partial E / \partial y)_{N, \beta}$  对系统做的功

$$\begin{aligned}\bar{Y} &= \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{N!h^{N\tau}Z} \int \frac{\partial E}{\partial y} e^{-\beta E} dq dp &= \frac{1}{N!h^{N\tau}Z} \left[ -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \int e^{-\beta E} dq dp \right] \\ \frac{1}{Z} \sum_l \frac{\partial E_l}{\partial y} e^{-\beta E_l} &= \frac{1}{Z} \left[ -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} \right] \end{aligned} \right. \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial y} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial y}\end{aligned}$$

当  $Y = P$  和  $y = -V$  时, 状态方程为

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

c) 熵的表达式

$$\begin{aligned}\beta (d\bar{E} - \bar{Y} dy) &= -\beta d \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \\ &= -d \left( \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \\ &= -d \left( \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + d \ln Z \\ &= d \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)\end{aligned}$$

由

$$dS = \frac{1}{T} (d\bar{E} - \bar{Y} dy)$$

得

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

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

d) 自由能:

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - k_B T \left( \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\ &= -k_B T \ln Z \end{aligned}$$

e) 能量涨落:

服从正则分布的系统具有确定的温度。但是鉴于与大热源发生能量的交换, 使得系统的能量不固定, 其能量相对于能量的平均值附件有涨落。

偏离平均值的定义为

$$\Delta E = E - \bar{E}$$

由于无法观测微观量随微观状态变化而迅速地变化, 这意味着直接观测 $\Delta E$ 是不可能的。所以, 也只能从统计平均的意义上理解。然而

$$\overline{\Delta E} = \overline{(E - \bar{E})} = 0$$

因此, 涨落大小只能通过其平方平均值的大小来表现出来。因为

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

方程的右边为

$$\begin{aligned} \overline{E^2} - \bar{E}^2 &= \left\{ \frac{1}{N!h^{Nr}Z} \int E^2 e^{-\beta E} dq dp - \left( \frac{1}{N!h^{Nr}Z} \int E e^{-\beta E} dq dp \right)^2 \right. \\ &= \left\{ \frac{1}{N!h^{Nr}Z} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \int E e^{-\beta E} dq dp \right) + \left( \frac{1}{N!h^{Nr}Z} \int E e^{-\beta E} dq dp \right) \left( -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right. \\ &= \left\{ \frac{1}{Z} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} \right) + \left( \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} \right) \left( -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right. \\ &= \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{N!h^{Nr}Z} \int E e^{-\beta E} dq dp \right) \right. \\ &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \\ &= k_B T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \end{aligned}$$

因此，得

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = k_B T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B T^2 C_V$$

即，能量的自发涨落与内能随温度的变化率相联系。

相对涨落：

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2} = \frac{\overline{E^2} - \bar{E}^2}{\bar{E}^2} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{\bar{E}} \right) = \frac{k_B T^2 C_V}{\bar{E}^2}$$

对单原子分子理想气体  $\bar{E} = (3/2) N k_B T$ ， $C_V = (3/2) N k_B$ ，则

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3} \frac{1}{N}$$

即，相对涨落与粒子数  $N$  成反比，通常宏观系统  $N \sim 10^{23}$ ，因此， $\overline{(\Delta E)^2}/\bar{E}^2$  很小。

#### 4.10.4 例子：利用配分函数计算内能和压强

对单原子分子经典理想气体。

假定气体含有  $N$  ( $\sim 10^{23}$ ) 个单原子分子 ( $r = 3$ )，系统的哈密顿量为

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

配分函数  $\rightarrow$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q \int d^{3N} p e^{-\beta H}$$

气体中的分子是不可区分的，相互交换位置不给出新的状态，因而，要从中抹去相互交换方式数  $N!$ 。

微观状态数为（因为能量可变，使得所有可能的能量状态都有可能，所以不同于微正则系综情形，代表点并非只限制于能壳中）

$$W_0 = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q \int_{x^2 \leq R^2} d^{3N} p$$

相空间能量为常数的表面是半径为  $R = \sqrt{2mE}$  的用  $2n - 1 = 6N - 1$  维球做底的多维柱。由于哈密顿量与坐标无关，为此我们需要在  $2n$  维中计算表面  $S_{2n-1}$  和体积  $V_{2n}$ ，

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q \int_{x^2 \leq R^2} d^{3N} p e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} \\ &= \frac{(2m)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \int_{x^2 \leq R^2} e^{-\beta R^2} d\Omega_{6N} \end{aligned}$$

$$W_0 = \frac{(2m)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int_{x^2 \leq R^2} d\Omega_{6N}$$

其中

$$\Omega_{2n} = V^{n/3} \int_{x^2 \leq R^2} d^n x$$

和  $V = \int d^3 q$ 。出于量纲的考虑我们一定有

$$\Omega_{2n} = V^{n/3} C_n R^n$$

其中  $C_n$  是只依赖维数  $n$  的常数。

$$d\Omega_{2n} = nV^{n/3} C_n R^{n-1} dR = V^{n/3} S_{n-1} dR$$

$$S_{n-1} = nC_n R^{n-1}$$

因而，计算  $V_n$  和  $S_{n-1}$  归结为计算  $C_n$ 。

我们来看高斯积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$$

那么

$$\int d\Omega_{2n} e^{-\beta R^2} = V^{n/3} \prod_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} dx_i e^{-\beta x_i^2} = V^{n/3} \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{n/2}$$

可得配分函数

$$Z = \frac{(2m)^{3N/2}}{h^{3N}} \int_{x^2 \leq R^2} e^{-\beta R^2} d\Omega_{6N} = \frac{1}{h^{3N}} V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} = \left[ V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right]^N$$

而对微观状态数，有积分

$$\begin{aligned} \int d\Omega_{2n} e^{-\beta R^2} &= nV^{n/3} C_n \int_0^{\infty} R^{n-1} e^{-\beta R^2} dR \\ &= \frac{n}{2} V^{n/3} C_n \int_0^{\infty} R^{n-1} e^{-\beta R^2} dR^2 \\ &= \frac{n}{2} \left( \frac{1}{\beta} \right)^{\frac{n}{2}} V^{n/3} C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \end{aligned}$$

它要等于上面计算的  $\int d\Omega_{2n} e^{-\beta R^2} = V^{n/3} (\pi/\beta)^{n/2}$ ，比较得

$$C_n = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{n\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\left(\frac{n}{2}\right)!}$$

所以 $n - 1$ 维的表面积有

$$S_{n-1} = nC_n R^{n-1} = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{(\frac{n}{2} - 1)!} R^{n-1}$$

常数能量表面内相空间的状态数为

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{x^2 \leq R^2} S_{3N-1} dR \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2} - 1)!} \int_0^{\sqrt{2mE}} R^{3N-1} dR \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{1}{(\frac{3N}{2})!} (2\pi mE)^{3N/2} \end{aligned}$$

。

对应的态密度为

$$\Sigma = \frac{\partial W_0}{\partial E} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2} - 1)!} (E)^{\frac{3N}{2} - 1}$$

$$\ln Z = N \ln \left[ V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right]$$

我们可以通过配分函数计算内能和压强

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2\beta} N = \frac{3}{2} N k_B T$$

这就是理想气体的内能。

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} = \frac{N k_B T}{V}$$

即

$$PV = N k_B T$$

这就是理想气体的状态方程。

## 4.11 巨正则系综

### 4.11.1 $T - \mu$ 分布

体积为 $V$ 的系统与温度 $T$ 的热库和化学势为 $\mu_A, \mu_B, \dots$ 的粒子源接触，使得系统可以与大热源交换能量，同时，与大粒子源交换粒子，那么，能量的交换使得能量不确定，粒子的交换交换，使得系统中粒子数变得不确定。但是，系统具有确定的体积、温度、和化学势。

由于源很大，交换能量和粒子不会改变源的温度 $T$ 和化学势 $\mu$ 。系统与源达到平衡后，系统具有与源相同的确定温度和化学势。

系统包含 $N_A, N_B, \dots$ 个粒子的系统与大热源和大粒子源一起构成的复合系统是一个孤立系，总能量 $E_t$ 和总粒子数 $N_t$ 守恒，

$$E_t = E_r + E^{(N_A, N_B, \dots)}$$

$$N_t = N_r + N_A + N_B + \dots$$

巨正则分布

假定 $W_r(N_r, E_r)$ 是热库的微观状态数。当系统处在粒子数为 $N_A, N_B, \dots$ 和能量为 $E_l^{(N_A, N_B, \dots)}$ 简并度为 $\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)}$ 的第 $l$ 量子态时，热源可处在能量为

$$E_r = E_t - E_l^{(N_A, N_B, \dots)}$$

和粒子数为

$$N_r = N_t - (N_A + N_B + \dots)$$

的任何一个微观状态。

系统微观状态 $l$ 的微观状态数为 $\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)}$ ，能量为 $E_t - E_l$ 和粒子数为 $N_t - (N_A + N_B + \dots)$ 热源的微观状态数为

$$W_r(N_t - N_A - N_B - \dots, E_t - E_l^{(N_A, N_B, \dots)})$$

设孤立的复合系统在总能量为 $E_t$ 的所有可能的微观状态总数为 $W(N_t, E_t)$ ，按照等几率原理，在平衡状态下，它的每一个可能的微观状态出现的几率是相等的，那么作为孤立系统的复合系统，系统确定在状态 $(E_l, N_A + N_B + \dots)$ 的一个态与热源确定在状态 $(E_r, N_r)$ 的孤立系微观状态 $(E_r, N_r; E_l, N_A + N_B + \dots)$ 出现的几率为

$$\rho_{E_r, N_r; E_l, N_A + N_B + \dots} = \frac{1}{W(N_t, E_t)}$$

由几率加法知，系统处于简并度为 $\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)}$ 的状态 $(E_l, N_A + N_B + \dots)$ 而热源在任意状态的几率可表示为对热源的各种可能状态的求和（求迹）

$$\begin{aligned} \rho_l^{(N_A, N_B, \dots)} &= \sum_{\text{相同的}(E_l, N_A + N_B + \dots)} \sum_{(E_r, N_r)} \rho_{E_r, N_r; E_l, N_A + N_B + \dots} = \frac{\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \sum_{(E_r, N_r)} 1}{W(N_t, E_t)} \\ &= \frac{\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} W_r(N_t - \sum_i N_i, E_t - E_l^{(N_A, N_B, \dots)})}{W(N_t, E_t)} \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} \rho_l^{(N_A, N_B, \dots)} &= \frac{\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} W_r(N_t - \sum_i N_i, E_t - E_l^{(N_A, N_B, \dots)})}{W(N_t, E_t)} \\ &= \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \exp \left[ \frac{S_r(N_t - \sum_i N_i, E_t - E_l^{(N_A, N_B, \dots)}) - S(N_t, E_t)}{k_B} \right] \end{aligned}$$



这里用了  $S = k_B \ln W$ 。上式中分母相除因子来自于作为孤立系统的复合系统在平衡态下，它的每一可能的微观状态数出现的几率相等。

由于热库与系统相比很大，那么我们可以认为  $E_t \gg E_l$  和  $N_t \gg \sum_i N_i$ ，使得可以展开上式为

$$\begin{aligned}
& S_r \left( N_t - \sum_i N_i, E_t - E_l^{(N_A, N_B, \dots)} \right) - S(N_t, E_t) \\
&= S_r(N_t, E_t) - S(N_t, E_t) - E_l^{(N_A, N_B, \dots)} \left( \frac{\partial S_r}{\partial E_r} \right)_{N_r=N_t, E_r=E_t} \\
&\quad - \sum_i N_i \left( \frac{\partial S_r}{\partial N_r} \right)_{N_r=N_t - \sum_{j \neq i} N_j, E_r=E_t} + \frac{1}{2} \left( E_l^{(N_A, N_B, \dots)} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 S_r}{\partial E_r^2} \right)_{N_r=N_t, E_r=E_t} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_i N_i^2 \left( \frac{\partial^2 S_r}{\partial N_r^2} \right)_{N_r=N_t - \sum_{j \neq i} N_j, E_r=E_t} + \dots - S(E_t) \\
&= -\frac{E_l}{T} + \frac{1}{T} \sum_i N_i \mu_i + \dots + S_r(N_t, E_t) - S(N_t, E_t)
\end{aligned}$$

其中  $T$  和  $\mu$  是热库的温度和化学势

$$\begin{aligned}
T &= \frac{\partial E}{\partial S} \\
\mu &= -T \frac{\partial S}{\partial N}
\end{aligned}$$

因为假定了热库很大，上式中的二阶项被忽略。因而

$$\rho_l^{(N_A, N_B, \dots)} = \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \exp \left( -\frac{E_l^{(N_A, N_B, \dots)}}{k_B T} + \frac{1}{T} \sum_i N_i \mu_i + \frac{S_r(N_t, E_t) - S(N_t, E_t)}{k_B} \right)$$

即

$$\rho_l^{(N_A, N_B, \dots)} = \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \exp \left( \frac{\Omega - E_l^{(N_A, N_B, \dots)} + \sum_i N_i \mu_i}{k_B T} \right)$$

其中  $\Omega = T [S_r(N_t, E_t) - S(N_t, E_t)] = k_B T \ln W_r(N_t, E_t) / W(N_t, E_t)$  是常数。

由归一化条件

$$\sum_i \sum_{N_i=0}^{\infty} \sum_l \rho_l^{(N_A, N_B, \dots)} = 1$$

得

$$\exp \left( \frac{\Omega}{k_B T} \right) \sum_i \sum_{N_i=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \exp \left( -\frac{E_l^{(N_A, N_B, \dots)} - \sum_i N_i \mu_i}{k_B T} \right) = 1$$

也就是说

$$\exp \left( \frac{\Omega}{k_B T} \right) = \frac{1}{\sum_i \sum_{N_i=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \exp \left( -\frac{E_l^{(N_A, N_B, \dots)} - \sum_i N_i \mu_i}{k_B T} \right)}$$

令

$$\Xi = \sum_i \sum_{N_i=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \exp \left( -\frac{E_l^{(N_A, N_B, \dots)} - \sum_i N_i \mu_i}{k_B T} \right)$$

称 $\Xi$  为系统的巨正则配分函数（也可称为 $T - \mu$  配分函数）。两重求和是对系统中所有微观状态和可能粒子数求和。最后可得系统包含 $N_A, N_B, \dots$  个粒子的微观状态的几率可写成

$$\rho_l^{(N_A, N_B, \dots)} = \frac{\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)}}{\Xi} \exp \left( -\sum_i \alpha_i N_i - \beta E_l^{(N_A, N_B, \dots)} \right)$$

和

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \sum_l \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \exp \left( -\sum_i \alpha_i N_i - \beta E_l^{(N_A, N_B, \dots)} \right)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$ 和 $\alpha = -\mu/k_B T$ 。

这分布称为巨正则分布，由巨正则分布定义的系综称为巨正则系综。

推广上式到状态连续变化情形，作代换

$$\sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \sum_l \omega_l^{(N_A, N_B, \dots)} \rightarrow \frac{1}{\prod N_i!} \int \frac{d^f q d^f p}{h^{N_i r_i}}$$

$f = \sum_i f_i$ ，则微观状态出现在相体积元 $dqdp$ 的几率为

$$\rho(N, E) dqdp = \frac{1}{\prod N_i! h^{N_i r_i}} \frac{1}{\Xi} e^{-\beta[H(q,p) - \sum N_i \mu_i]} dqdp$$

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \int \frac{1}{\prod N_i! h^{N_i r_i}} e^{-\beta[H(q,p) - \sum N_i \mu_i]} dqdp$$

或更为普遍的

$$\Xi = \left( \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \right) e^{\beta N_A \mu_A} e^{\beta N_B \mu_B} \dots Z_N$$

设

$$\lambda_A = e^{\beta \mu_A}$$

则

$$\Xi = \left( \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \right) \lambda_A^{N_A} \lambda_B^{N_B} \dots Z_N$$

其中 $Z_N$  是正则配分函数。

#### 4.11.2 巨正则分布的热力学公式

a) 平均粒子数:

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \left\{ \begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} \int N \rho(N, E) dq dp &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{N\tau}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\ \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l N \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \end{aligned} \right. \\ &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} \Big|_{\beta, V} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \Big|_{\beta, V}\end{aligned}$$

b) 内能:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \left\{ \begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} \int E \rho(N, E) dq dp &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{N\tau}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\ \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \end{aligned} \right. \\ &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \Big|_{\alpha, V} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \Big|_{\alpha, V}\end{aligned}$$

注意下标。

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \left\{ \begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} \int E \rho(N, E) dq dp &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\mu \beta N}}{N! h^{N\tau}} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\ \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N)} e^{\mu \beta N} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_l} \end{aligned} \right. \\ &= \left\{ \begin{aligned} -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\mu \beta N}}{N! h^{N\tau}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp &+ \mu \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{\mu \beta N}}{N! h^{N\tau}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\ -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N)} e^{\mu \beta N} e^{-\beta E_l} &+ \mu \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \sum_l \omega_l^{(N)} e^{\mu \beta N} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_l} \end{aligned} \right. \\ &= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \Big|_{\mu, V} + \frac{\mu}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \Big|_{T, V} \\ &= k_B T^2 \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \Big|_{\mu, V} + \mu k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \Big|_{T, V}\end{aligned}$$

c) 广义力 ( $Y = \partial E / \partial y$  的统计平均值):

$$\begin{aligned}\bar{Y} &= \left\{ \begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{\partial E}{\partial y} \rho(N, E) dq dp &= -\frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{N\tau}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\ \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} &= -\frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \end{aligned} \right. \\ &= -\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial y} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y}\end{aligned}$$

当  $Y = P$  (压强),  $y = -V$  (体积)

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

给出状态方程。

d) 熵:

$$\begin{aligned}
 & \beta (d\bar{E} - \bar{Y}dy - \mu d\bar{N}) \\
 = & -\beta d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy + \beta \mu d \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \\
 = & -d \left( \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) - d \left( \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha \\
 = & d \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)
 \end{aligned}$$

即

$$d\bar{E} - \bar{Y}dy + \mu d\bar{N} = \frac{1}{\beta} d \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)$$

与热力学基本方程

$$TdS = d\bar{E} - \bar{Y}dy + \mu d\bar{N}$$

比较可得熵的表达式

$$S = k_B \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)$$

其中  $\beta = 1/k_B T$  和  $\alpha = -\mu/k_B T$ 。

e) 巨热力势:

由

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \left( \ln \Xi - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \\
 &= k_B \ln \Xi - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \frac{\mu}{T} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \\
 &= k_B \ln \Xi + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T}
 \end{aligned}$$

把内能  $\bar{E}$  和粒子数  $\mu \bar{N}$  的项一道左边, 得

$$\bar{E} - TS - \mu \bar{N} = -k_B T \ln \Xi$$

引入定义特征函数— 巨热力势  $J(T, V, \mu)$

$$J(T, V, \mu) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}$$

则

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi$$

f) 涨落

服从巨正则分布的系统具有确定的温度和化学势能。但是鉴于与大热源发生能量和粒子的交换，使得系统的能量和粒子数不固定，相对于能量和粒子数的平均值有涨落。

粒子数涨落：

粒子数偏离平均值的定义为

$$\Delta N = N - \bar{N}$$

由于无法观测微观量随微观状态变化而迅速地变化，这意味着直接观测 $\Delta N$ 是不可能的。所以，也只能从统计平均的意义上理解。然而

$$\overline{\Delta N} = \overline{(N - \bar{N})} = 0$$

因此，涨落大小只能通过其平方平均值的大小来表现出来。因为

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{(N - \bar{N})^2} = \overline{N^2 - 2N\bar{N} + \bar{N}^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2$$

方程的右边为

$$\begin{aligned} & \overline{N^2} - \bar{N}^2 \\ = & \left\{ \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int N^2 e^{-\beta E} dq dp - \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int N e^{-\beta E} dq dp \right)^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l N_l^2 \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} - \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l N_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right)^2 \right\} \\ = & \left\{ -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \left( \int N e^{-\beta E} dq dp \right) + \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \int N e^{-\beta E} dq dp \right) \left( -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{\Xi} \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l N \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right) + \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l N \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right) \left( -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} \right) \right\} \\ = & \left\{ -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nr}} \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int N e^{-\alpha N - \beta E} dq dp \right) \right. \\ & \left. - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l N \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right) \right\} \\ = & - \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, y} = k_B T \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{\beta, y} \end{aligned}$$

因此，有

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = k_B T \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

即，粒子数的自发涨落与粒子数随化学势的变化率相联系。化学势的改变导致粒子数的变化，由此引起粒子数相对其平均值涨落。

相对涨落：

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}^2} = \frac{\overline{N^2} - \bar{N}^2}{\bar{N}^2} = k_B T \frac{1}{\bar{N}^2} \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -k_B T \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{\bar{N}} \right)_{T, V}$$

由热力学吉布斯-杜亥姆关系式（用粒子数表示的）

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

得

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$

取  $P = P(N, V, T)$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,T} dN + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,V} dT$$

$$d\mu = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,T} dN + \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left[ \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,V} - \frac{S}{N} \right] dT$$

它要与

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} dN + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} dT$$

相等，所以

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,T} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T} \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T}$$

又因为  $V = Nv$ ，所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T} = v = \frac{V}{N}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T}$$

即

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -\frac{\bar{N}^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T} = \frac{\bar{N}^2}{V} \kappa_T$$

这里

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}$$

粒子数涨落

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \bar{N}^2 \frac{k_B T}{V} \kappa_T$$

其中  $\kappa_T$  是压缩系数。

粒子数的相对涨落

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T$$

例子：对单原子分子理想气体，巨正则配分函数为

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} dq_1 dq_2 \cdots dp_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N} V^N}{N! h^{3N}} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3N/2} \int e^{-\sum_{i=1}^{3N} x_i^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_{3N} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N} V^N}{N! h^{3N}} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3N/2} \left( \int e^{-x^2} dx \right)^{3N} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N} V^N}{N! h^{3N}} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2}
\end{aligned}$$

其中用了

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

和

$$V = \int dq_1 dq_2 dq_3$$

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N} V^N}{N! h^{3N}} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[ e^{-\alpha V} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right]^N \\
&= \exp \left[ e^{-\alpha V} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right]
\end{aligned}$$

这里用了  $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n$ 。

$$\ln \Xi = e^{-\alpha V} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2}$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = e^{-\alpha V} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2} = \ln \Xi$$

$$\left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{T,V} = -\bar{N}$$

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}^2} = -\frac{1}{\bar{N}^2} \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{T,V} = \frac{1}{\bar{N}}$$

即，粒子数的相对涨落与粒子数 $N$ 成反比，通常宏观系统 $N \sim 10^{23}$ ，所以，粒子数涨落是非常小的。

内能：

$$\bar{E} = - \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right|_{\alpha, V} = \frac{3}{2} e^{-\alpha} V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} \frac{\ln \Xi}{\beta} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T$$

状态方程

$$\bar{P} = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = e^{-\alpha} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\beta} = \frac{\ln \Xi}{V\beta} = \frac{\bar{N} k_B T}{V}$$

即

$$\bar{P}V = \bar{N} k_B T$$

例子：N个三维谐振子组成的系统。

由于可分辨（在各自的晶格振荡），没有这个相除的 $N!$ 因子。巨正则配分函数为

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h^{Nf}} \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2} dq_1 dq_2 \cdots dp_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h^{3N}} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3N/2} \int e^{-\sum_{i=1}^{3N} x_i^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_{3N} \\ &\quad \left( \frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^{3N/2} \int e^{-\sum_{i=1}^{3N} y_i^2} dy_1 dy_2 \cdots dy_{3N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h^{3N}} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3N/2} \left( \frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^{3N/2} \left( \int e^{-x^2} dx \right)^{6N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \left( \frac{2\pi}{\beta \hbar \omega} \right)^{3N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left[ e^{-\alpha} \left( \frac{2\pi}{\beta \hbar \omega} \right)^3 \right]^N \end{aligned}$$

假定 $\hbar\omega > k_B T$ ，则

$$\frac{e^{\alpha}}{(2\pi)^3} \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^3 > 1$$

利用

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



有

$$\Xi = \frac{1}{1 - e^{-\alpha} \left( \frac{2\pi}{\beta \hbar \omega} \right)^3}$$

$$\ln \Xi = -\ln \left[ 1 - e^{-\alpha} \left( \frac{2\pi}{\beta \hbar \omega} \right)^3 \right]$$

因而

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \frac{e^{-\alpha} \left( \frac{2\pi}{\beta \hbar \omega} \right)^3}{1 - e^{-\alpha} \left( \frac{2\pi}{\beta \hbar \omega} \right)^3} \\ &= \frac{e^{-\alpha} \left( \frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right)^3}{1 - e^{-\alpha} \left( \frac{2\pi k_B T}{\hbar \omega} \right)^3} = \frac{1}{\frac{e^{\alpha}}{(2\pi)^3} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^3 - 1} \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} &= -\frac{\frac{e^{\alpha}}{(2\pi)^3} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^3}{\left[ \frac{e^{\alpha}}{(2\pi)^3} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^3 - 1 \right]^2} \\ &= -\frac{\frac{e^{\alpha}}{(2\pi)^3} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^3 - 1}{\left[ \frac{e^{\alpha}}{(2\pi)^3} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^3 - 1 \right]^2} - \frac{1}{\left[ \frac{e^{\alpha}}{(2\pi)^3} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^3 - 1 \right]^2} \\ &= -\bar{N} (1 + \bar{N}) \\ &\simeq -\bar{N}^2 \\ \overline{(\Delta N)^2} &\simeq \bar{N}^2 \end{aligned}$$

考虑到  $\bar{N} \gg 1$ ,

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}^2} = -\frac{1}{\bar{N}^2} \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} = \frac{1 + \bar{N}}{\bar{N}} \simeq 1$$

由于涨落与粒子数成正比 ( $\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}} \simeq \bar{N}$ )，可见这时涨落是不能忽略的。

能量涨落：

能量偏离平均值的定义为

$$\Delta E = E - \bar{E}$$

由于无法观测微观量随微观状态变化而迅速地变化，这意味着直接观测  $\Delta E$  是不可能的。所以，也只能从统计平均的意义上理解。然而

$$\overline{\Delta E} = \overline{(E - \bar{E})} = 0$$

因此，涨落大小只能通过其平方平均值的大小来表现出来。因为

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

我们来看

$$\begin{aligned} & \overline{E^2} - \bar{E}^2 \\ = & \left\{ \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nf}} \int E^2 e^{-\beta E} dq dp - \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nf}} \int E e^{-\beta E} dq dp \right)^2 \right. \\ & \left. - \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l^2 \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} - \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right)^2 \right) \right. \\ = & \left\{ \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nf}} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \int E e^{-\beta E} dq dp \right) + \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h^{Nf}} \int E e^{-\beta E} dq dp \right) \left( -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{\Xi} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right) + \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right) \left( -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right) \right\}_{\alpha} \\ = & \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{N! h^{Nf}} \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int E e^{-\alpha N - \beta E} dq dp \right) \right. \\ & \left. - \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l \omega_l^{(N)} e^{-\alpha N - \beta E_l} \right) \right\} \\ = & - \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\alpha, V} \end{aligned}$$

因此，得

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = k_B T^2 \left. \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right|_{\alpha, V} \neq k_B T^2 C_V$$

注意，上式右边不等于等容热容量。

下面我们会看到粒子数的涨落也将引起的能量涨落。

事实上，变量E和N在巨正则系综中不是相互独立的。例如

$$\begin{aligned}
& \overline{\Delta E \Delta N} \\
&= \overline{(E - \bar{E})(N - \bar{N})} \\
&= \overline{EN} - \bar{E}\bar{N} \\
&= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int EN e^{-\beta E} dq dp - \bar{E}\bar{N} \\
&\quad - \frac{1}{\Xi^2} \left( \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int E e^{-\beta E} dq dp \right) \left( \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} N e^{-\alpha N} \int e^{-\beta E} dq dp \right) \\
&= \begin{cases} \frac{1}{\Xi} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int e^{-\beta E} dq dp \right)_{\alpha, V} - \bar{E}\bar{N} \\ \frac{1}{\Xi} \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int E e^{-\beta E} dq dp \right)_{\beta, V} \end{cases} \\
&= \begin{cases} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int e^{-\beta E} dq dp \right)_{\alpha, V} + \Xi \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\Xi} \right)_{\alpha, V} \bar{N} - \bar{E}\bar{N} \\ \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int E e^{-\beta E} dq dp \right)_{\beta, V} + \Xi \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{\Xi} \right)_{\beta, V} \bar{E} \end{cases} \\
&= \begin{cases} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int e^{-\beta E} dq dp \right)_{\alpha, V} - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \bar{N} - \bar{E}\bar{N} \\ \left( -\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{Nr}} e^{-\alpha N} \int E e^{-\beta E} dq dp \right)_{\beta, V} - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \bar{E} \end{cases} \\
&= \begin{cases} \left( -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \\ \left( -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \end{cases}
\end{aligned}$$

因而，能量同时是粒子数的函数，即

$$\bar{E} = \bar{E}(\beta, N)$$

那么

$$d\bar{E} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{N, V} d\beta + \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial N} \right)_{\beta, V} dN$$

可得

$$\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{N, V} + \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial N} \right)_{\beta, V} \left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V}$$

利用

$$\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial N} \right)_{\beta, V} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{\beta, V}$$

$$\begin{aligned}
\overline{E^2} - \overline{E}^2 &= - \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \\
&= - \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{N, V} - \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{\beta, V} \left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \\
&= - \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_{N, V} - \frac{\left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V}}{\left( \frac{\partial N}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}} \\
&= k_B T^2 \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_{N, V} + \frac{\overline{\Delta E \Delta N}^2}{(\Delta N)^2} \\
&= k_B T^2 C_V + \frac{\overline{\Delta E \Delta N}^2}{(\Delta N)^2}
\end{aligned}$$

由于正则系综有

$$\overline{E^2} \Big|_{\text{正则}} - \overline{E} \Big|_{\text{正则}}^2 = k_B T^2 \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_{N, V} = k_B T^2 C_V$$

所以

$$\begin{aligned}
\overline{(\Delta E)^2} \Big|_{\text{巨正则}} &= \overline{(\Delta E)^2} \Big|_{\text{正则}} + \frac{\overline{\Delta E \Delta N}^2_{\text{巨正则}}}{(\Delta N)^2 \Big|_{\text{巨正则}}} \\
\left( \frac{\partial \overline{N}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \left( \frac{\partial \beta}{\partial \alpha} \right)_{\overline{N}, V} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \overline{N}} \right)_{\beta, V} &= -1 \\
\left( \frac{\partial \overline{N}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} &= - \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \right)_{\overline{N}, V} \left( \frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \\
&= \mu \left( \frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \\
\overline{(\Delta E)^2} \Big|_{\text{巨正则}} &= k_B T^2 C_V - \frac{\left( \frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V}^2}{\left( \frac{\partial N}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}} \\
&= k_B T^2 C_V - \mu^2 \left( \frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \\
&= k_B T^2 C_V + \mu^2 \overline{(\Delta N)^2}
\end{aligned}$$

因为化学势能用内能可表示为  $\mu = \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \overline{N}} \right)_{V, T}$ ，则

$$\overline{(\Delta E)^2} = k_B T^2 C_V + \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \overline{N}} \right)_{V, T}^2 \overline{(\Delta N)^2}$$

即，能量的自发涨落与内能随温度的变化率以及粒子数的涨落相联系。  
相对涨落：

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\overline{E^2}} = \frac{\overline{E^2} - \overline{E}^2}{\overline{E}^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{\overline{E}^2} + \left[ \frac{1}{\overline{E}} \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial N} \right)_{V,T} \right]^2 \overline{(\Delta N)^2}$$

对单原子分子理想气体  $\overline{E} = (3/2) \overline{N} k_B T$ ,  $C_V = (3/2) \overline{N} k_B$ , 则

$$\frac{\overline{(\Delta E)^2}}{\overline{E^2}} = \frac{2}{3} \frac{1}{\overline{N}} + \frac{1}{\overline{N}^2} \overline{N} = \frac{5}{3} \frac{1}{\overline{N}}$$

因为

$$\overline{(\Delta N)^2} \sim \overline{N}$$

即，相对涨落与粒子数  $N$  成反比，通常宏观系统  $N \sim 10^{23}$ ，因此， $\overline{(\Delta E)^2} / \overline{E^2}$  很小。

#### 4.11.3 $T - P$ 分布

系综是一个虚构的概念工具，引入的目的是在于对给定系统的状态性质用系综平均来代替时间平均。因此，我们可以根据问题的性质以及研究的目的来设立各式各样的系综。

对在等温等压条件下的研究对象，我们可以建立等温等压系综，这就是  $T-P$  系综，对应的分布是  $T - P$  分布。

含有确定粒子数  $N_A, N_B, \dots$  的系统通过可移动的壁与温度  $T$  和压强  $P$  的热库接触，那么系统的体积变得不确定，能量也是可变的。作为系统和热库构成的孤立系统，总能量  $E_t$  和总体积  $V_t$  不变，

$$E_t = E_r + E_l$$

$$V_t = V_r + V$$

系统处在能量为  $E_l$  的态，体积为  $V$  时，其微观状态可记以  $(E_l, V)$ 。

复合系统是一个孤立系统，它的微观状态总数为  $W(E_t, V_t)$ 。系统确定在状态  $(E_l, V)$  的一个态与热源确定在状态  $(E_r, V_r)$  的孤立系微观状态  $(E_r, V_r; E_l, V)$  出现的几率为

$$\rho_{E_r, V_r; E_l, V} = \frac{1}{W(E_t, V_t)}$$

由几率加法知，系统处于简并度为  $\omega_l^{(V)}$  的状态  $(E_l, V)$  而热源在任意状态的几率可表示为对热源的各种可能状态的求和（求迹）

$$\rho_{E_l, V} = \sum_{\text{same}(E_l, V)} \sum_{(E_r, V_r)} \rho_{E_r, V_r; E_l, V} = \frac{\omega_l^{(V)} \sum_{(E_r, V_r)} 1}{W(E_t, V_t)} = \frac{\omega_l^{(V)} W_r(E_t - E_l, V_t - V)}{W(E_t, V_t)}$$

系统微观状态 $l$ 的微观状态数为 $\omega_l^{(N_A, N_B, \dots)}$

$$\begin{aligned}
\ln \rho_{E_l, V} &= \ln \omega_l^{(V)} + \ln W_r(E_t - E_l, V_t - V) - \ln W(E_t, V_t) \\
&= \ln \omega_l^{(V)} + \frac{S_r(E_t - E_l, V_t - V) - S(E_t, V_t)}{k_B} \\
&= \ln \omega_l^{(V)} - \frac{(\partial S_r / \partial E_r)_{E_r=E_t}}{k_B} E_l - \frac{(\partial S_r / \partial V_r)_{V_r=V_t}}{k_B} V + \frac{S_r(E_t, V_t) - S(E_t, V_t)}{k_B} \\
&\quad + \dots \\
&= \ln \omega_l^{(V)} - \frac{1}{k_B T} E_l - \frac{P}{k_B T} V + \frac{S_r(E_t, V_t) - S(E_t, V_t)}{k_B} + \dots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{E_l, V} &= \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} e^{\frac{S_r(E_t, V_t) - S(E_t, V_t)}{k_B}} \\
&= \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} e^{\beta \Lambda}
\end{aligned}$$

其中 $\beta = 1/k_B T$ ,  $\gamma = P/k_B T$ , 和

$$\Lambda = T [S_r(E_t, V_t) - S(E_t, V_t)]$$

由归一化条件知

$$\begin{aligned}
1 &= \sum_{V, l} \rho_{E_l, V} = e^{\beta \Lambda} \sum_{V, l} \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \\
e^{\beta \Lambda} &= \frac{1}{Y} \\
Y &= \sum_{V, l} \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \\
\rho_{E_l, V} &= \frac{\omega_l^{(V)}}{Y} e^{-\beta E_l - \gamma V} e^{\beta \Lambda}
\end{aligned}$$

最后我们有：系统体积为 $V$ 的微观状态几率可写成

$$\rho(dV) d\Omega = \frac{1}{\prod N_i! h^{3N_i}} \frac{1}{Y} e^{-\beta(H(V) + PV)} dV d\Omega$$

或

$$\rho_{l, V} = \frac{\omega_l^{(V)}}{Y} e^{-\beta(E_l(V) + PV)}$$

$H(V)$ 是特指系统具有体积 $V$ 的哈密顿量,  $Y$ 是 $T - P$ 配分函数

$$Y = \frac{1}{\prod N_i! h^{N_i r_i}} \int_0^\infty dV \int d\Omega e^{-\beta(H(V) + PV)}$$

或

$$Y = \sum_l \int_0^\infty dV e^{-\beta(E_l(V) + PV)}$$

或更为普遍的

$$Y = \int_0^\infty Z_N(V) e^{-\beta PV} dV$$

其中  $Z_N(V)$  是体积为  $V$  的正则配分函数。

#### 4.11.4 $T - P$ 分布的热力学公式

a) 内能

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{1}{Y} \sum_{V,l} E_l \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \\ &= -\frac{1}{Y} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{V,l} \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \\ &= -\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta}\end{aligned}$$

b) 体积 (广义坐标)

$$\begin{aligned}\bar{V} &= \frac{1}{Y} \sum_{V,l} V \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \\ &= -\frac{1}{Y} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sum_{V,l} \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \\ &= -\frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma}\end{aligned}$$

c) 熵:

$$\begin{aligned}& \beta (d\bar{E} + PdV) \\ &= -\beta d \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right) - \gamma d \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right) \\ &= -d \left( \beta \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right) - d \left( \gamma \frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right) + \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} d\gamma \\ &= d \left( \ln Y - \beta \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} - \gamma \frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right)\end{aligned}$$

$$dS = \frac{1}{T} (d\bar{E} + PdV)$$

$$S = k_B \left( \ln Y - \beta \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} - \gamma \frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right)$$

d) 吉布斯函数

$$\begin{aligned}
 G &= \bar{E} - TS + PV \\
 &= -k_B T \ln Y + \left( \bar{E} + \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} \right) + P \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} + V \right) \\
 &= -k_B T \ln Y
 \end{aligned}$$

e) 体积涨落

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial \gamma} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{1}{Y} \sum_{V,l} V \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \right) \\
 &= -\frac{1}{Y} \sum_{V,l} V^2 \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} - \frac{1}{Y} \sum_{V,l} V \omega_l^{(V)} e^{-\beta E_l - \gamma V} \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right) \\
 &= -\overline{V^2} + \bar{V}^2
 \end{aligned}$$

体积的平方平均涨落为

$$\begin{aligned}
 \overline{(V - \bar{V})^2} &= \overline{V^2} - \bar{V}^2 \\
 &= -\left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial \gamma} \right)_T = -k_B T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T = k_B T \bar{V} \kappa_T
 \end{aligned}$$

体积的相对涨落

$$\frac{\overline{(V - \bar{V})^2}}{\bar{V}^2} = k_B T \frac{\kappa_T}{\bar{V}}$$

理想气体的状态方程为

$$\begin{aligned}
 P \bar{V} &= N k_B T \\
 \frac{\overline{(V - \bar{V})^2}}{\bar{V}^2} &= \frac{P}{N} \kappa_T
 \end{aligned}$$

可见粒子数越大，涨落越小。

## 4.12 总结表

各个系综都有自身的特征函数

微正则系综  $S = k_B \ln W$

正则系综  $F = -k_B T \ln Z$

巨正则系综  $J = -k_B T \ln \Xi$

等温等压系综  $G = -k_B T \ln Y$



Distribution	Partition function	Thermodynamic function
Microcanonical	$\Omega(E, V, N) \delta E$ or $\Omega_0(E, V, N)$	$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N) \delta E$ or $= k_B \ln W_0(E, V, N)$
Canonical	$Z(T, V, N)$ $= \sum e^{-E_l(V, N)/k_B T}$ $= \int_0^\infty e^{-E/k_B T} \Omega(E, V, N) dE$	$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$ $\psi(T, V, N) = k_B \ln Z(T, V, N)$
Grand canonical ( $T - \mu$ distribution)	$\Xi(T, V, \mu)$ $= \sum_{N=0}^\infty e^{N\mu/k_B T} Z(T, V, N)$ $= \sum_{N=0}^\infty \lambda^N Z(T, V, N)$	$J(T, V, \mu) = -PV = F - G$ $= -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$ $q(T, V, \mu) = k_B \ln \Xi(T, V, \mu)$
( $T - P$ distribution)	$Y(T, P, N)$ $= \int_0^\infty e^{-PV/k_B T} Z(T, V, N) dV$	$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y(T, P, N)$ $\Phi(T, P, N) = k_B \ln Y(T, P, N)$

(选自: Ryogo Kubo, Hiroshi Ichimura, Tsunemaru Usui, and Natsuki Hashitsume, Statistical Mechanics, An Advanced Course With Problems and Solutions, North-Holland Publishing Company 1965)

新平衡的建立导致熵增加

两个分离的系统I和II的配分( $E_I^0, V_I^0, N_I^0; E_{II}^0, V_{II}^0, N_{II}^0$ ), 它们的熵分别为 $S_I(E_I^0, V_I^0, N_I^0)$ 和 $S_{II}(E_{II}^0, V_{II}^0, N_{II}^0)$ 。把它们接触, 并达到新平衡。新平衡时的总熵变为

$$\begin{aligned}
S_{I+II}(E, V, N) &= S_I(E_I^*, V_I^*, N_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, V_{II}^*, N_{II}^*) \\
&\geq S_I(E_I^0, V_I^0, N_I^0) + S_{II}(E_{II}^0, V_{II}^0, N_{II}^0) \\
&= S_{initial}
\end{aligned}$$

假如再把系统I和II分开, 它们几乎将保持配分( $E_I^*, V_I^*, N_I^*; E_{II}^*, V_{II}^*, N_{II}^*$ )。因而,

$$S_{final} = S_I(E_I^*, V_I^*, N_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, V_{II}^*, N_{II}^*) \geq S_{initial}$$

也就是说, 把系统I和II接触到一起导致熵永不减小, 只要系统I和II原本处在相互热平衡时, 那么接触后熵不变, 否则, 熵增加。当两个系统接触后再分开, 两个系统的熵几乎可以确定是比接触前要大。

#### 4.13 涨落的准热力学理论

用方均偏差作为涨落的量度只是对那些存在相应微观量的热力学量有意义, 如前面计算的能量、压强(广义力)、粒子数、体积等。

对没有明显对应微观量的热力学量则没有意义, 如温度、熵、和化学势。这些量是统计量, 没有明显的微观量所对应。

那么这些没有明显对应微观量的热力学量的涨落如何对待就是本节中介绍的涨落的准热力学理论所要解决的问题。

我们所说的没有明显相应微观量的热力学量是与其它宏观热力学量之间有确定的关系。

准热力学假设是指：微观量满足与宏观热力学量相同的关系式。

考虑一个与热源接触而一起构成孤立系的复合系统

平衡态时，系统的能量和体积的系综平均值分别为 $\bar{E}$ 和 $\bar{V}$ 。它们是平衡态时系统内能和体积的最概然值。

由波尔兹曼关系得知，复合系统的熵为

$$\bar{S}^{(0)} = k_B \ln \bar{W}^{(0)} \Big|_{\bar{E}, \bar{V}}$$

其中， $\bar{W}^{(0)}$ 是平衡态是复合系统最大微观状态数。

偏离平衡时，系统的内能和体积偏离它们的系综平均值分别为 $\bar{E}$ 和 $\bar{V}$ ，

$$\Delta E = E - \bar{E}$$

$$\Delta V = V - \bar{V}$$

作为孤立系的复合系统，总内能和总体积不变，所以

$$\Delta E + \Delta E_r = 0$$

$$\Delta V + \Delta V_r = 0$$

存在偏离 $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 的复合系统的熵为

$$S^{(0)} = k_B \ln W^{(0)} \Big|_{E, V; E_r, V_r}$$

这里 $W^{(0)}$ 是有变化 $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 后的微观状态总数。 $S^{(0)}$ 被看做是偏离平衡的熵“精确微观值”。

$$\Delta S^{(0)} = S^{(0)} - \bar{S}^{(0)} = k_B \left( \ln W^{(0)} - \ln \bar{W}^{(0)} \right)$$

$$\ln W^{(0)} = \ln \bar{W}^{(0)} + \frac{1}{k_B} \Delta S^{(0)}$$

$$W^{(0)} = \bar{W}^{(0)} e^{\frac{1}{k_B} \Delta S^{(0)}}$$

对于构成孤立系的复合系统，按照等几率原理，在平衡态下，它的每个可能的微观态出现的几率都相等。

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\bar{W}^{(0)}}$$

对于孤立系，出现偏离时，在等几率假设依然成立时，我们有对应于偏离 $\Delta S^{(0)}$ 的几率正比于比值 $W^{(0)}/\bar{W}^{(0)}$

$$\rho = A \frac{W^{(0)}}{\bar{W}^{(0)}} = A e^{\frac{1}{k_B} \Delta S^{(0)}}$$

其中A是比例系数。

熵是一个广延量，所以

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$$

其中，热源的熵变为

$$\Delta S_r = \frac{\Delta E_r + P\Delta V_r}{T} = -\frac{\Delta E + P\Delta V}{T}$$

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r = -\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V}{T}$$

取状态变量为S和V，

$$\begin{aligned} & \Delta E \\ &= E(S, V) - E(\bar{S}, \bar{V}) = E(\bar{S} + \Delta S, \bar{V} + \Delta V) - \bar{E}(\bar{S}, \bar{V}) \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta V \\ & \quad + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} (\Delta V)^2 \right] \\ &= T\Delta S - P\Delta V \\ & \quad + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} (\Delta V)^2 \right] \\ &= T\Delta S - P\Delta V \\ & \quad + \frac{1}{2} \Delta S \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta V \right] \\ & \quad + \frac{1}{2} \Delta V \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta S + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}} \Delta V \right] \\ &= T\Delta S - P\Delta V + \frac{1}{2} \Delta S \Delta T - \frac{1}{2} \Delta P \Delta V \end{aligned}$$

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V)$$

$$\Delta S^{(0)} = -\frac{1}{2T} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V)$$

但是系统只有两个独立变量，我们选T和V为独立变量，那么

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

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

$$\begin{aligned}
\Delta S^{(0)} &= -\frac{1}{2T} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V) \\
&= -\frac{1}{2T} \left[ \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \\
&= -\frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2
\end{aligned}$$

事实上，我们可以从一开始就选T和V为独立变量，那么

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_V (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \Delta T \Delta V + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \\
&= C_V \Delta T + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial C_V}{\partial T} (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial C_V}{\partial V} \Delta T \Delta V + \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \Delta T \Delta V + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \\
&= \frac{C_V}{T} \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[ -\frac{C_V}{T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right) (\Delta T)^2 + \frac{2}{T} \frac{\partial C_V}{\partial V} \Delta T \Delta V + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{T,V} (\Delta V)^2 \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \Delta E - T\Delta S + P\Delta V \\
= & C_V\Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V - C_V\Delta T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V + P\Delta V \\
& + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial C_V}{\partial T} (\Delta T)^2 + 2\frac{\partial C_V}{\partial V} \Delta T \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^2 \right] \\
& + \frac{1}{2} \left[ \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \frac{\partial C_V}{\partial T} (\Delta T)^2 - 2\frac{\partial C_V}{\partial V} \Delta T \Delta V - T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^2 \right] \\
= & \frac{C_V}{2T} (\Delta T)^2 + \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + P \right] \Delta V \\
& + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^2 - T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^2 \right] \\
= & \frac{C_V}{2T} (\Delta T)^2 + \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + P \right] \Delta V \\
& + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right] \right\}_T (\Delta V)^2 \\
= & \frac{C_V}{2T} (\Delta T)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2
\end{aligned}$$

其中用了

$$\begin{aligned}
dE - TdS &= -PdV \\
\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -P \\
\Delta S^{(0)} &= -\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V}{T} \\
&= -\frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2
\end{aligned}$$

这与上面的结果一致。

因而，

$$\begin{aligned}
\rho &= Ae^{\frac{1}{k_B}\Delta S^{(0)}} \\
&= Ae^{-\frac{C_V}{2k_B T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2} \\
&= Ae^{-\frac{C_V}{2k_B T^2}(\Delta T)^2 - \frac{1}{2k_B TV\kappa_T}(\Delta V)^2}
\end{aligned}$$

若偏差 $\Delta T$ 和 $\Delta V$ 变化是连续的，那么系统与平衡值偏差为 $\Delta T$ 和 $\Delta V$ 的几率为

$$\rho d(\Delta T) d(\Delta V) = Ae^{-\frac{C_V}{2k_B T^2}(\Delta T)^2} e^{-\frac{1}{2k_B TV\kappa_T}(\Delta V)^2} d(\Delta T) d(\Delta V)$$

归一化条件使得

$$A = \int e^{-\frac{C_V}{2k_B T^2}(\Delta T)^2} d(\Delta T) \int e^{-\frac{1}{2k_B TV\kappa_T}(\Delta V)^2} d(\Delta V)$$

由此可见，几率可分解成两个分别依赖于 $(\Delta T)^2$ 和 $(\Delta V)^2$ 的独立高斯分布，反映了与平衡态偏差 $\Delta T$ 和 $\Delta V$ 是统计独立的。

温度的涨落

$$\begin{aligned}
 \overline{(\Delta T)^2} &= \frac{\int (\Delta T)^2 e^{-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int e^{-\frac{1}{2k_B T V \kappa_T} (\Delta V)^2} d(\Delta V)}{\int e^{-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int e^{-\frac{1}{2k_B T V \kappa_T} (\Delta V)^2} d(\Delta V)} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \left( \frac{C_V}{2k_B T^2} \right)} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{C_V}{2k_B T^2} \right)} \ln \frac{2\pi k_B T^2}{C_V} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{2k_B T^2}{C_V} = \frac{k_B T^2}{C_V} \\
 \frac{\overline{(\Delta T)^2}}{T^2} &= \frac{k_B}{C_V}
 \end{aligned}$$

体积的涨落

$$\begin{aligned}
 \overline{(\Delta V)^2} &= \frac{\int e^{-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int (\Delta V)^2 e^{-\frac{1}{2k_B T V \kappa_T} (\Delta V)^2} d(\Delta V)}{\int e^{-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int e^{-\frac{1}{2k_B T V \kappa_T} (\Delta V)^2} d(\Delta V)} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T V \kappa_T} \right)} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2k_B T V \kappa_T} (\Delta V)^2} d(\Delta V) \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T V \kappa_T} \right)} \ln 2\pi k_B T V \kappa_T \\
 &= \frac{1}{2} 2k_B T V \kappa_T = k_B T V \kappa_T = -k_B T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\
 \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{\overline{V^2}} &= -\frac{k_B T}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = k_B T \frac{\kappa_T}{V}
 \end{aligned}$$

物质密度的涨落

设 $\rho$ 为密度， $\rho V = M$ （常数）， $\Delta \rho V + \rho \Delta V = 0$

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta \rho}{\rho} &= -\frac{\Delta V}{V} \\
 \frac{\Delta \rho}{\bar{\rho} \pm \Delta \rho} &= -\frac{\Delta V}{\bar{V} \mp \Delta V}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} \left(1 \mp \frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}}\right) &= -\frac{\Delta V}{\bar{V}} \left(1 \pm \frac{\Delta V}{\bar{V}}\right) \\ \overline{\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} \mp \frac{(\Delta\rho)^2}{\bar{\rho}^2}} &= -\overline{\frac{\Delta V}{\bar{V}} \mp \frac{(\Delta V)^2}{\bar{V}^2}} \\ \frac{\overline{(\Delta\rho)^2}}{\bar{\rho}^2} &= \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{\bar{V}^2} = k_B T \frac{\kappa_T}{\bar{V}}\end{aligned}$$

临界乳光现象

分子散射是由于密度的涨落引起的。物质对光波的折射率与物质的密度有关。

光入射到气体或液体介质后，部分光将偏离原来的传播方向，导致光强度减弱。该现象称为光的散射。

引起光的散射原因有：（1）介质中有杂质；（2）密度偏离平均密度，即密度涨落。

如果密度发生涨落，使得物质中某处的密度与平均密度有较大的偏离，光的折射率与介质的密度有关，因此，密度涨落将导致折射率的不均匀，该处的折射率也与平均折射率有较大的偏差。光波通过该处经折射后，其传播方向与平均折射方向将不一致，从而，发生散射现象。

依据瑞利散射公式，在与入射光垂直方向上，单位立体角中散射的光强度为

$$I = \frac{2\pi^2 V^2}{\lambda^4} \left( \frac{\Delta\mu}{\mu} \right)^2$$

其中 $\lambda$ 是光的波长。

由洛伦兹公式

$$\begin{aligned}\frac{1}{\rho} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} &= \text{const} \\ -\frac{\Delta\rho}{\rho^2} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} + \frac{1}{\rho} \frac{2\mu\Delta\mu}{\mu^2 + 2} - \frac{1}{\rho} \frac{2\mu(\mu^2 - 1)\Delta\mu}{(\mu^2 + 2)^2} &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\rho}{\rho} &= 2\mu \left( \frac{1}{\mu^2 - 1} - \frac{1}{\mu^2 + 2} \right) \Delta\mu \\ &= \frac{6\mu}{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)} \Delta\mu\end{aligned}$$

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)}{6\mu^2} \frac{\Delta\rho}{\rho}$$

$$I = \frac{\pi^2 V^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{18\mu^4 \lambda^4} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} \right)^2$$

$$\begin{aligned}
\bar{I} &= \frac{\pi^2 V^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{18\mu^4 \lambda^4} \overline{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} \\
&= \frac{\pi^2 V^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{18\mu^4 \lambda^4} \overline{\left(\frac{\Delta\rho}{\bar{\rho} + \Delta\rho}\right)^2} \\
&\simeq \frac{\pi^2 V^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{18\mu^4 \lambda^4} \frac{1}{\bar{\rho}^2} \left[ \Delta\rho \left(1 - \frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}}\right) \right]^2 \\
&\simeq \frac{\pi^2 V^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{18\mu^4 \lambda^4} \frac{1}{\bar{\rho}^2} \left[ \overline{(\Delta\rho)^2} - \frac{\overline{(\Delta\rho)^4}}{\bar{\rho}^2} + \dots \right] \\
\bar{I} &\simeq \frac{\pi^2 V^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{18\mu^4 \lambda^4} \frac{\overline{(\Delta\rho)^2}}{\bar{\rho}^2} \\
&= k_B T \frac{\pi^2 V (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2 \kappa_T}{18\mu^4 \lambda^4} \\
&= -k_B T \frac{\pi^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{18\mu^4 \lambda^4} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T
\end{aligned}$$

即，散射强弱与 $(\partial V/\partial P)_T$ 成正比。

液体的压缩系数比气体小，所以液体引起的散射比气体弱。然而，在液体接近临界点时， $(\partial P/\partial V)_T \rightarrow 0$ ， $\bar{I}$ 很大，散射极强，大部分的光被散射，使得液体成不透明的乳白色，这就是临界乳光现象。当然，在临界点处 $(\partial P/\partial V)_T = 0$ ， $(\partial V/\partial P)_T \rightarrow \infty$  上面的公式本身已经失效。

若散射物质是理想气体，满足状态方程 $PV = Nk_B T$ ，那么 $(\partial V/\partial P)_T = -V/P$ ，所以

$$\begin{aligned}
\bar{I} &= k_B T \frac{\pi^2 (\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2 V}{18\mu^4 \lambda^4} \frac{1}{P} \\
&\simeq \frac{\pi^2 (\mu^2 - 1)^2}{2\mu^4 \lambda^4} \frac{k_B T V}{P}
\end{aligned}$$

散射的强度与光的波长四次方成反比。

当可见光的太阳光透过大气层时，其波长较短的蓝色光散射较多，而波长较长的红色光散射较少，因此，散射光入眼使得看到的天空呈蓝色。

但在太阳升起和夕下时，光线通过大气的路程比太阳在正天空顶处要远70-80倍，在传播中，蓝色几乎被被散射光，只有波长较长的红光残留下来，这使得人们看到红日的升起和夕阳的火烧天。

#### 4.14 更为一般地，考虑粒子数有涨落的情形

$$\Delta S_r = \frac{\Delta E_r + P\Delta V_r - \mu\Delta N_r}{T} = -\frac{\Delta E + P\Delta V - \mu\Delta N}{T}$$



$$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r = -\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V - \mu\Delta N}{T}$$

取状态变量为  $S, V$  和  $N$ ,

$$\begin{aligned} & \Delta E \\ = & E(S, V) - E(\bar{S}, \bar{V}) = E(\bar{S} + \Delta S, \bar{V} + \Delta V, \bar{N} + \Delta N) - \bar{E}(\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}) \\ = & \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta N \\ & + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} (\Delta N)^2 \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S \Delta V + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S \Delta N + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta V \Delta N \right] \\ & + \dots \\ = & T\Delta S - P\Delta V + \mu\Delta N \\ & + \frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S \Delta V \right. \\ & - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S \Delta N \\ & \left. + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta V \Delta N - \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta V \Delta N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} (\Delta N)^2 \right] \\ & + \dots \\ = & T\Delta S - P\Delta V + \mu\Delta N \\ & + \frac{1}{2} \Delta S \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta V + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta N \right] \\ & - \frac{1}{2} \Delta V \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta N \right] \\ & + \frac{1}{2} \Delta N \left[ \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta S + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{\bar{S}, \bar{V}, \bar{N}} \Delta N \right] \\ & + \dots \\ = & T\Delta S - P\Delta V + \mu\Delta N + \frac{1}{2} \Delta S \Delta T - \frac{1}{2} \Delta P \Delta V + \frac{1}{2} \Delta \mu \Delta N + \dots \end{aligned}$$

总熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S^{(0)} &= \Delta S + \Delta S_r \\ &= -\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V - \mu\Delta N}{T} \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\Delta S\Delta T - \Delta P\Delta V + \Delta\mu\Delta N}{T}\end{aligned}$$

考虑变量为 $T, V, N$ , 那么

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N \\ &= \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N \\ \Delta P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N \\ \Delta\mu &= \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N} \Delta V + \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N\end{aligned}$$

代入 $\Delta S\Delta T - \Delta P\Delta V + \Delta\mu\Delta N$ 中可得

$$\begin{aligned}&\Delta S\Delta T - \Delta P\Delta V + \Delta\mu\Delta N \\ &= \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} (\Delta N)^2 \\ &\quad + \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{V,N} \right] \Delta T \Delta N + \left[ \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \right] \Delta V \Delta N\end{aligned}$$

为了简化系数, 我们考查自由能

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

那么

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$$

和

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$$

由于交叉导数

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}$$

和

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N}\right)_V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$$

相等，所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$$

另外

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P$$

和

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$$

给出交叉导数

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}$$

和

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$$

有

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}$$

同样，由巨热力势

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\tilde{\mu}$$

可得

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial V} = -\frac{\partial P}{\partial \mu}$$

和

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \mu} = -\frac{\partial N}{\partial V}$$

也就是说

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_\mu = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_N \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_V$$

那么

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_V}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_N$$

即

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_V = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_N$$

因而

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ = & \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} (\Delta V)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\Delta N)^2 + 2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} \Delta V \Delta N \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ = & \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} (\Delta V)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\Delta N)^2 - 2 \left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta V \Delta N \end{aligned}$$

或更为一般地写成

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T + \Delta Y \Delta y + \Delta \mu \Delta N \\ = & \frac{C_y}{T} (\Delta T)^2 + \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta y)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} (\Delta N)^2 + 2 \sqrt{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} \Delta y \Delta N \\ & \left( \begin{array}{cc} \Delta y & \Delta N \end{array} \right) \left( \begin{array}{cc} \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} & \sqrt{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} \\ \sqrt{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} & \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \Delta y \\ \Delta N \end{array} \right) \\ = & \left( \begin{array}{cc} \alpha_1 \Delta y + \beta_1 \Delta N & \alpha_2 \Delta y + \beta_2 \Delta N \end{array} \right) \left( \begin{array}{cc} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \alpha_1 \Delta y + \beta_1 \Delta N \\ \alpha_2 \Delta y + \beta_2 \Delta N \end{array} \right) \end{aligned}$$

$\lambda_1$ 和 $\lambda_2$ 是行列式

$$\begin{aligned} 0 &= \left| \begin{array}{cc} \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} - \lambda & \sqrt{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} \\ \sqrt{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} & \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} - \lambda \end{array} \right| \\ &= \left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} - \lambda \right] \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} - \lambda \right] - \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \\ &= \lambda^2 - \left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} \right] \lambda + \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} - \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \end{aligned}$$

的解

$$\begin{aligned}
& \lambda \\
&= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} \right] \\
& \quad \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} \right]^2 - 4 \left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} - \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \right]} \\
&= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} \right] \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left[ \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} \right]^2 - 4 \left( \frac{\partial(Y, \mu)}{\partial(y, N)} \right)_T}
\end{aligned}$$

求出伴随矩阵后，可以把

$$\begin{aligned}
& \Delta S \Delta T + \Delta Y \Delta y + \Delta \mu \Delta N \\
&= \frac{C_y}{T} (\Delta T)^2 + \lambda_1 (\alpha_1 \Delta y + \beta_1 \Delta N)^2 + \lambda_2 (\alpha_2 \Delta y + \beta_2 \Delta N)^2
\end{aligned}$$

下面我们用近似方法演示

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \left( \sqrt{\frac{\left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N}}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta y + \sqrt{\frac{\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y}}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta N \right)^2 \\
&= \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta y)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} (\Delta N)^2 \\
& \quad + 2 \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \sqrt{\frac{\left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y}}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta y \Delta N \\
&\sim \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta y)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} (\Delta N)^2 \\
& \quad + 2 \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \frac{1}{\sqrt{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta y \Delta N \\
&= \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta y)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,y} (\Delta N)^2 + 2 \sqrt{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} \Delta y \Delta N
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \Delta S \Delta T + \Delta Y \Delta y + \Delta \mu \Delta N \\
= & \frac{C_y}{T} (\Delta T)^2 \\
& + \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \left( \sqrt{\frac{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y}}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta y + \sqrt{\frac{\left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta N \right)^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S^{(0)} &= -\frac{1}{2} \frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N}{T} \\
&= -\frac{C_y}{2T^2} (\Delta T)^2 - \frac{1}{2T} \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta \xi)^2
\end{aligned}$$

其中

$$\Delta \xi = \sqrt{\frac{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y}}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta y + \sqrt{\frac{\left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}} \Delta N$$

$$\begin{aligned}
& \overline{(\Delta \xi)^2} \\
= & \frac{\int (\Delta \xi)^2 e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta \xi)^2} d(\Delta \xi)}{\int e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta \xi)^2} d(\Delta \xi)} \\
= & -\frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \right)} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} (\Delta \xi)^2} d(\Delta \xi) \\
= & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N} \right)} \ln \frac{2\pi k_B T}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} \\
= & \frac{1}{2} \frac{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}}{2k_B T} \left( \frac{2k_B T}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} \right)^2 \\
= & \frac{k_B T}{\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,N}} \\
= & k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial Y} \right)_{T,y} \left( \frac{\partial y}{\partial \mu} \right)_{T,N}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \overline{(\Delta\xi)^2} \\
&= \frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial Y}{\partial N}\right)_{T,y} \left(\frac{\partial \mu}{\partial y}\right)_{T,N}} \overline{(\Delta y)^2} + \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,y}}{\left(\frac{\partial Y}{\partial N}\right)_{T,y} \left(\frac{\partial \mu}{\partial y}\right)_{T,N}} \overline{(\Delta N)^2} \\
&= k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial Y}\right)_{T,y} \left(\frac{\partial y}{\partial \mu}\right)_{T,N}
\end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{T,N} \overline{(\Delta y)^2} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,y} \overline{(\Delta N)^2} \\
&= k_B T
\end{aligned}$$

由此可得

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,y}$$

和

$$\overline{(\Delta y)^2} = k_B T \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_{T,N}$$

#### 4.14.1 等容条件下的能量涨落

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N \\
\overline{(\Delta E)^2} &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \overline{(\Delta N)^2} + 2 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V} \overline{\Delta T \Delta N} \\
&= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \overline{(\Delta N)^2} \\
&= C_V^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \overline{(\Delta N)^2} \\
&= k_B T^2 C_V + k_B T \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}
\end{aligned}$$

其中用了  $\overline{(\Delta T)^2} = k_B T^2 / C_V$ ，这与我们在巨正则系综所求得能量涨落  $\overline{(\Delta E)^2} = k_B T^2 C_V + (\partial \overline{E} / \partial N)_{V,T}^2 \overline{(\Delta N)^2}$  一致。

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N$$

$$\begin{aligned}
\overline{(\Delta\mu)^2} &= \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{V,N}^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \overline{(\Delta N)^2} \\
&= \frac{k_B T^2}{C_V} \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{V,N}^2 + k_B T \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}
\end{aligned}$$

如果我们取 $T$ ,  $P$ , 和 $N$  为变量, 那么由于

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} \Delta P + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} \Delta N \\
&= \frac{C_P}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \Delta P + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} \Delta N \\
\Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,P} \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} \Delta N
\end{aligned}$$

和

$$\Delta\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,N} \Delta T + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,N} \Delta P + \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,P} \Delta N$$

我们有

$$\begin{aligned}
&\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta\mu \Delta N \\
&= \frac{C_P}{T} (\Delta T)^2 + \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \right] \Delta T \Delta P \\
&\quad - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,P} (\Delta P)^2 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,P} (\Delta N)^2 \\
&\quad + \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,N} \right] \Delta T \Delta N + \left[ \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} \right] \Delta P \Delta N
\end{aligned}$$

利用吉布斯函数的关系

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$$

因而

$$\begin{aligned}
&\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta\mu \Delta N \\
&= \frac{C_P}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,P} (\Delta P)^2 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,P} (\Delta N)^2 + 2 \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} \Delta T \Delta P
\end{aligned}$$



或

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ = & \frac{C_P}{T} (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,P} (\Delta P)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2 - 2 \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \Delta T \Delta P \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ = & \frac{C_P}{T} (\Delta T)^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial P} \right)_{T,P} (\Delta P)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2 + 2 \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} \left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_{P,N} \Delta T \Delta P \end{aligned}$$

等压情形下

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ = & \frac{C_P}{T} (\Delta T)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta T)^2} &= \frac{\int (\Delta T)^2 e^{-\frac{C_P}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2} d(\Delta N)}{\int e^{-\frac{C_P}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2} d(\Delta N)} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \left( \frac{C_P}{2k_B T^2} \right)} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{C_P}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{C_P}{2k_B T^2} \right)} \ln \frac{2\pi k_B T^2}{C_P} \\ &= \frac{k_B T^2}{C_P} \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N)^2} &= \frac{\int e^{-\frac{C_P}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int (\Delta N)^2 e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2} d(\Delta N)}{\int e^{-\frac{C_P}{2k_B T^2} (\Delta T)^2} d(\Delta T) \int e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2} d(\Delta N)} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} \right)} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\Delta N)^2} d(\Delta N) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} \right)} \ln \frac{2\pi k_B T}{\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P}} \\ &= \frac{k_B T}{\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P}} = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,P} \end{aligned}$$

等压条件下的能量涨落

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} \Delta T + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,P} \Delta N \\
\overline{(\Delta E)^2} &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N}^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,P}^2 \overline{(\Delta N)^2} + 2 \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,P} \overline{\Delta T \Delta N} \\
&= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N}^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,P}^2 \overline{(\Delta N)^2} \\
&= C_P^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,P}^2 \overline{(\Delta N)^2} \\
&= k_B T^2 C_P + k_B T \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,P}
\end{aligned}$$

其中用了  $\overline{(\Delta T)^2} = k_B T^2 / C_V$ , 这与我们在巨正则系综所求得能量涨落  $\overline{(\Delta E)^2} = k_B T^2 C_V + \left( \partial \bar{E} / \partial N \right)_{V,T}^2 \overline{(\Delta N)^2}$  一致。

下面在

$$\Delta S^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N}{T}$$

中考虑变量为  $T, V, \mu$ , 那么

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\mu} \Delta V + \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Delta \mu \\
\Delta P &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,\mu} \Delta T + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,\mu} \Delta V + \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Delta \mu \\
\Delta N &= \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} \Delta T + \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} \Delta V + \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Delta \mu \\
\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,\mu} (\Delta V)^2 + \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} (\Delta \mu)^2 \\
&\quad + \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\mu} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,\mu} \right] \Delta T \Delta V \\
&\quad + \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} \right] \Delta T \Delta \mu \\
&\quad + \left[ \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} - \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right] \Delta V \Delta \mu
\end{aligned}$$

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ = & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\mu} (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} (\Delta \mu)^2 \\ & + \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} \right] \Delta T \Delta \mu \end{aligned}$$

在等温条件下

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ = & - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\mu} (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} (\Delta \mu)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta \mu)^2} &= \frac{\int (\Delta \mu)^2 e^{-\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} (\Delta \mu)^2} d(\Delta \mu) \int e^{\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\mu} (\Delta V)^2} d(\Delta V)}{\int e^{-\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} (\Delta \mu)^2} d(\Delta \mu) \int e^{\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\mu} (\Delta V)^2} d(\Delta V)} \\ &= - \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right)} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} (\Delta \mu)^2} d(\Delta \mu) \\ &= - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right)} \ln \frac{2\pi k_B T}{\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}} \\ &= \frac{k_B T}{\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}} = k_B T \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \end{aligned}$$

事实上，在等温等容条件下

$$\Delta N = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Delta \mu$$

从而可得化学势的涨落导致的粒子数涨落为

$$\overline{(\Delta N)^2} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}^2 \overline{(\Delta \mu)^2} = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

这与前面所得到的结果一致。

然而，只在等容条件下

$$\begin{aligned} & \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} (\Delta T)^2 + \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} (\Delta \mu)^2 + \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} \right] \Delta T \Delta \mu \end{aligned}$$

可见 $\Delta T$ 和 $\Delta \mu$ 不能分离，所以要相互影响，这样所得到的化学势涨落要考虑化学势随温度变化的贡献，这时正如前面给出的有

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta \mu)^2} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \overline{(\Delta N)^2} \\ &= \frac{k_B T^2}{C_V} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}^2 + k_B T \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \end{aligned}$$

等温条件下的体积涨落为

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta V)^2} &= \frac{\int e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} (\Delta \mu)^2} d(\Delta \mu) \int (\Delta V)^2 e^{-\left[ -\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,\mu} \right] (\Delta V)^2} d(\Delta V)}{\int e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} (\Delta \mu)^2} d(\Delta \mu) \int e^{-\left[ -\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,\mu} \right] (\Delta V)^2} d(\Delta V)} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T V \kappa_T} \right)} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2k_B T V \kappa_{T,\mu}} (\Delta V)^2} d(\Delta \mu) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T V \kappa_T} \right)} \ln 2\pi k_B T V \kappa_{T,\mu} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{2k_B T V \kappa_T} \right)} \ln \left( \frac{1}{2k_B T V \kappa_{T,\mu}} \right) \\ &= k_B T V \kappa_T = -k_B T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\mu} \end{aligned}$$