

# Contents

<b>1 热力学和统计物理学的基本概念</b>	<b>1</b>
1.1 微观状态和宏观状态	1
1.2 微观状态的量子力学描述	3
1.3 温度与物态方程	8
1.4 统计系综	10
1.5 微正则系综, 统计物理学的基本假定	12
1.6 绝热过程	18
1.7 正则系综, 巨正则系综和等压系综	20
1.7.1 肖特基缺陷	25
1.7.2 二能级系统和负温度	27
1.8 位力定理和能量均分定理	28
1.9 准静态过程和功	30
1.10 热力学第一定律	32
1.11 理想气体及其卡诺循环	35
1.12 热力学第二定律	36
1.12.1 热力学第二定律	36
1.12.2 卡诺定理和绝对热力学温标	38
1.12.3 克劳修斯不等式和熵	40
1.12.4 熵增加原理	42
1.13 习题:	43
<b>2 均匀系的平衡性质</b>	<b>45</b>
2.1 麦克斯韦关系和勒让德变换	45
2.2 热力学函数和特性函数	47
2.3 吉布斯-杜海姆关系	52

## Contents

2.4	热力学公式	53
2.5	焦耳-汤姆逊效应	56
2.6	理想气体的热力学性质	57
2.7	玻尔兹曼分布和麦克斯韦分布	58
2.8	具有内部自由度的气体	60
2.9	朗之万磁性	65
2.10	费米气体和玻色气体	66
2.11	例题	70
<b>3</b>	<b>相平衡与化学平衡</b>	<b>75</b>
3.1	平衡判据	75
3.2	单元复相系的相平衡	77
3.2.1	单元复相系的相平衡条件	78
3.3	平衡的稳定性条件	79
3.4	相图和克拉珀龙方程	82
3.5	范氏气体的气液两相的转变	84
3.6	曲面分界时的平衡条件和液滴的形成	90
3.7	Van der Waals 气体的临界现象	91
3.8	相变的朗道理论	92
3.9	自旋模型及其相变	95
3.10	临界现象中的普适性	100
3.11	多元均匀系的热力学基本方程	101
3.12	多元系的复相平衡及相律	103
3.13	化学反应	104
3.14	热力学第三定律	106
<b>4</b>	<b>统计物理的一些简单应用</b>	<b>109</b>
4.1	涨落的准热力学理论	109
4.2	光的散射	110
4.3	理想玻色气体	112
4.4	固体的热容量	117
4.5	理想费米气体	120

## Contents

4.6	实际气体的状态方程 . . . . .	124
4.6.1	物态方程的位力展开 . . . . .	125
4.6.2	勒纳德-琼斯势的第二位力系数 . . . . .	126
4.6.3	硬球势的第二位力系数 . . . . .	127
<b>5</b>	<b>布朗运动</b>	<b>129</b>
5.1	布朗运动 . . . . .	129

# 1 热力学和统计物理学的基本概念

统计物理学和热力学研究由大量粒子构成的宏观系统. 对于一个宏观系统, 包含的微观粒子的数目是巨大的( $N \sim 10^{23}$ ). 对于如此巨大的粒子数, 力学的方法(不论是经典力学还是量子力学)都无能为力. 在经典力学中, 看似简单的三体问题, 就折磨了过去一百多年来很多优秀的数学家和物理学家, 而量子力学中, 可以精确求解的问题, 屈指可数. 可以想见, 求解由 $10^{23}$ 个粒子组成的系统的运动方程, 几乎完全不可能. 对于一些特殊的问题, 即便我们能够获得方程的一般解, 我们也不可能把 $10^{23}$ 个初始条件一一代入. 另一方面, 对于一个宏观系统, 我们并不想知道组成这个系统的每一个微观粒子的运动状况, 而通常只是需要知道几个宏观量如系统的体积, 压强, 极化率, 以及宏观状态的变化方式(相变)等. 因此, 我们不需要研究每一个微观粒子的具体的运动方式, 而仅仅需要计算平均值. 而这些平均值在实验上可以测量, 可以调控.

为了研究宏观物体的行为, 我们先要给出系统的描写方式, 首先是系统的微观状态和宏观状态及其描述方式.

## 1.1 微观状态和宏观状态

为了具体起见, 我们以 $N$ 个单原子分子构成的系统为例来说明状态的概念. 按照经典力学, 粒子的状态由其坐标 $q$ 和动量 $p$ 来指定.  $N$ 个粒子具有 $3N$ 个坐标( $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ )和 $3N$ 个动量( $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ ), 这 $6N$ 个数的给定值确定了系统的一个状态. 为了简化符号, 我们在下面用 $(q, p)$ 代表这 $6N$ 个数的集合. 在统计物理中, 可以引进相空间的概念, 我们把由 $(q, p)$ 张成的 $6N$ 维空间称为系统的相空间, 系统的状态由相空间的点来表示. 对于一个给定的系统, 粒子的坐标和动量都是时间 $t$ 的函数, 随着时间的推移, 系统的相点 $(q, p)$ 在相空间描出一条曲线, 称为相轨道.

系统的物理量都可以通过系统的状态表示出来, 例如, 系统的能量可以写为

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(\{q_i\}) \quad (1.1.1)$$

对于一个孤立系统, 系统的总能量是一个常数, 所以相点均位于相空间中 $E = \text{常数}$ 的

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

曲面上. 对于任意一个物理量 $A(p, q)$ , 当时间变化时, 它也随之演化,  $A = A(t)$ , 而它的平均值可以定义为

$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (1.1.2)$$

设系统的哈密顿量为 $H(q, p)$ , 则坐标和动量的运动方程为

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (1.1.3)$$

而物理量 $A(t)$ 的运动方程为

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\ &\equiv \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\} \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

这里 $\{A, H\}$ 为 $A$ 和 $H$ 的泊松括号, 由上式的第二行的第二项定义, 当 $A$ 为哈密顿量本身时, 有 $\{H, H\} = 0$ , 若哈密顿量不显含时间, 则

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (1.1.5)$$

能量守恒.

根据上述分析, 一个系统在一个观察的时间段内的微观状态数目是无限大, 因为一段观察时间 $\Delta t$ 对应于系统相轨道的一段, 有限长曲线上的点有无限多个, 从经典角度分析, 相轨道上相邻点对应的状态也非常接近, 可以用一个状态来代表, 这样就可以把一段相轨道分为小的间隔, 每个间隔取一个状态做为代表, 从而获得有限个代表性的状态. 另一方面, 从量子力学的角度来看, 粒子的坐标和动量之间必须满足不确定关系

$$\Delta q_i \Delta p_i \sim h \quad (1.1.6)$$

因此代表一个状态的相点 $Q$ 不能是一个几何点, 而有一定大小, 其“体积”为 $h^{3N}$ . 于是, 相空间中一个体积元

$$dqdp \equiv dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N}$$

中能够容纳的状态数为

$$d\Omega = \frac{dqdp}{h^{3N}} \quad (1.1.7)$$

## 1.2 微观状态的量子力学描述

至此, 我们分析了微观状态, 现在考虑宏观状态, 对于一个几乎平衡的宏观系统, 如果不关心其微观状态, 则指定这一系统一般只需要很少几个宏观量, 例如, 对于我们考虑的 $N$ 个粒子的系统, 我们可以通过它的体积 $V$ , 压强 $P$ 来指定这个系统的状态, 而压强和体积之间通常满足一个关系, 称为物态方程. 这里需要认真分析一下平衡的概念, 粗略地说, 平衡态是指在没有外界影响的条件下, 系统的各部分的宏观性质在长时间内不发生变化的状态.

在这里我们需要注意区分平衡态和稳定态. 例如, 一个物体, 不同的部分和不同温度的热源接触, 一定时间在物体中建立起稳定的温度分布, 不再随时间变化, 但这一物体整体并不处于平衡状态, 而是处于稳定状态. 这个稳定态与平衡态的显著区别是, 在此稳定态有确定的能量流, 而平衡态则不存在任何形式的宏观流.

物体可以处于电场和磁场之中, 所以为了描述平衡态下的物体, 还需要电磁参数, 通常用到的参数有物体中的电场强度, 磁场强度, 电极化, 磁化等电磁参数.

化学反应是宏观物体经常发生的一种变化, 描述化学反应需要引入与化学反应有关的参数, 这包括系统中每一组分的化学势和粒子数.

宏观参数可以分为两类, 一类与系统的粒子数成正比, 称为广延量, 另一类与系统的大小无关, 称为强度量.

## 1.2 微观状态的量子力学描述

这一节简单介绍量子力学中描述微观状态的方法, 并引进态密度的概念.

一个量子力学系统的状态由一组相互对易的力学量的共同本征态描述. 我们先从单个无结构的粒子开始介绍. 设粒子的质量为 $m$ , 处于一个限定的体积 $V$ 内, 为简单起见, 假定体积是一个立方体, 边长为 $L$ . 粒子满足的薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi = \varepsilon \psi \quad (1.2.8)$$

一组显而易见的边界条件是:

$$\psi(0, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, y, 0) = \psi(L, y, z) = \psi(x, L, z) = \psi(x, y, L) = 0$$

满足这个边界条件的解为

$$\psi(x, y, z) \sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (x, y, z) \in V$$

$$\psi(x, y, z) = 0 \quad \text{其它情形}$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

对应的能量本征值

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

其中

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$$

$n_x = 1, 2, \dots, n_y = 1, 2, \dots, n_z = 1, 2, \dots$ . 每一个 $\mathbf{k}$ 对应于一个状态。如果取 $k_x, k_y, k_z$ 为坐标轴, 则每一个状态可以用 $\mathbf{k}$ 空间1/8卦限内均匀分布的点来代表。现在考虑能量为 $E(\mathbf{k})$ 到 $E(\mathbf{k}) + dE$ 之间的状态数, 由能量的表达式可以看到, 等能面是球面, 于是 $dE$ 能量壳层的体积为:

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} ((k + dk)^3 - k^3) = \frac{\pi}{2} k^2 dk$$

而每一个状态所占的体积为 $\frac{\pi^3}{L^3} = \frac{\pi^3}{V}$ , 于是, 能量壳层内的状态数

$$d\mu = \frac{V}{\pi^3} \frac{\pi}{2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

利用 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , 得到

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

$D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$ 称为单粒子态密度, 代表单位能量间隔内的单粒子微观状态数。

另一种更为方便的做法是利用周期性边界条件,

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

在这个边界条件下, 动量是好量子数, 本征函数为

$$\psi(x, y, z) \sim e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

本征能量是

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

其中,

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$$

## 1.2 微观状态的量子力学描述

$n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . 在  $k$  空间, 每一个状态可用一个点表示, 点的密度是  $\frac{V}{(2\pi)^3}$ , 于是, 在  $k$  空间一个体积元  $d^3k$  内的状态数为

$$d\mu = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k$$

再利用  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , 得到

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

这与前面固定边界条件得到的结果是一样的。

对于由  $N$  个粒子构成的系统, 其定态薛定谔方程通常无法解析求解。在这一课程中, 我们不研究量子多体问题, 因此不做详细介绍。需要指出的是, 在量子多体问题中, 人们并不是先求解量子力学问题, 然后再做统计, 而是把两者合在一起。常用的工具是格林函数理论。另一类方法是计算机模拟。

如果粒子之间的相互作用可以忽略, 那么,  $N$  个粒子的薛定谔方程可以一般的解出, 简单的推论就可以得出如下结论: 其状态可以表示为  $3N$  维  $k$  空间的点。前面的分析表明, 单个粒子的状态可以用一组分立的  $\mathbf{k}$  表示, 那么, 如果没有相互作用,  $N$  个粒子的运动是独立的, 于是,  $N$  粒子的状态应该可以由  $N$  个  $\mathbf{k}$  表示, 例如, 第一个粒子处于  $\mathbf{k}_1$ , 第二个粒子处于  $\mathbf{k}_2$ , ... 就表示一个  $N$  粒子状态  $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$ . 但这个简单推论是有问题的! 按照量子力学, 全同粒子是不可区分的, 例如, 如果系统由  $N$  个电子构成, 我们只能说系统有  $N$  个电子, 有一个处在  $\mathbf{k}_1$ , 有一个处于  $\mathbf{k}_2$  等等, 而不能说第一个电子处于  $\mathbf{k}_1$ , 第二个电子处于  $\mathbf{k}_2$ . 也就是说, 对于给定的一组矢量  $\{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\}$ ,  $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$  和  $(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N)$  等实际上表示的是同一个状态, 对于  $N$  个粒子, 这样的交换有  $N!$  种。另一方面, 用一组矢量  $\{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\}$  表示状态既比较清楚, 也方便计算, 为此, 我们仍然保留这种表示状态的方式, 但在状态数中除以  $N!$ , 于是,  $N$  个全同粒子的状态数可以写为

$$d\Omega = \frac{V^N}{(2\pi)^{3N} N!} d^3k_1 d^3k_2 \dots d^3k_N$$

当过渡到经典统计时, 这个  $N!$  的因子会保留下来。历史上, 统计物理建立于量子力学之前, 由于没有考虑粒子的全同性, 曾经出现过著名的 Gibbs 佯谬, 而解决这个佯谬的办法就是引进了  $N!$  因子。在量子力学的框架下, 出现这个因子是及其自然的。

粒子一般具有自旋, 在没有磁场的情况下, 自旋自由度是简并的, 在态密度中乘上自旋简并的因子  $(2s + 1)$ , 就可以计入自旋的作用了。这里  $s$  是粒子的自旋。

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

例题：简谐振子的态密度单个简谐振子的哈密顿量为

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

其本征值为： $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$  能级间距为 $\hbar\omega$ ，没有简并。于是，在 $d\varepsilon$ 区间内的状态数为

$$d\mu = \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega}$$

另一方面，在经典近似下，简谐振子的哈密顿量可以写为

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

等能面是半轴分别为 $2mH$ 和 $\frac{2H}{m\omega^2}$ 的椭圆，椭圆面积为

$$S = \pi \sqrt{(2mH)(\frac{2H}{m\omega^2})} = 2\pi \frac{H}{\omega}$$

能量 $\varepsilon$  到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的面积为：

$$dS = \frac{2\pi}{\omega} d\varepsilon$$

状态数为

$$d\mu = \frac{dS}{h} = \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega}$$

另一种解法：

$$\frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{1}{h} \int \delta(\varepsilon - H) dp dx$$

做变换： $x' = \sqrt{\frac{1}{2}m\omega}x$ ,  $p' = \frac{p}{\sqrt{2m}}$ ，上式成为

$$\frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{2}{\omega} \int \delta(\varepsilon - (p'^2 + x'^2)) dp' dx' = \frac{2\pi}{h\omega} \int \delta(\varepsilon - r^2) dr^2 = \frac{1}{\hbar\omega}$$

$N$ 个简谐振子的态密度： $N$ 个简谐振子的哈密顿量为

$$H = \sum_i^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2 \right)$$

态密度

$$\frac{d\Omega}{dE} = \frac{1}{h^N} \int \delta(E - H) dp_1 \cdots dp_N dx_1 \cdots dx_N$$

做变换:  $x'_i = \sqrt{\frac{1}{2}m\omega}x_i$ ,  $p'_i = \frac{p_i}{2m}$

$$\begin{aligned}\frac{d\Omega}{dE} &= \frac{1}{h^N} \int \delta(E - H) dp_1 \cdots dp_N dx_1 \cdots dx_N \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \int \delta(E - r^2) r^{2N-1} dr d\Omega_{2N} \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \Omega_{2N} \int \delta(E - r^2) r^{2N-1} dr \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \Omega_{2N} \frac{1}{2} E^{N-1}\end{aligned}$$

这里  $\Omega_{2N}$  是  $2N$  维空间的立体角。

为了计算  $\Omega_{2N}$ , 考虑如下积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2 - x_2^2 - \cdots - x_N^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_N = \pi^{N/2}$$

这一积分可以写成

$$\Omega_N \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{N-1} dr = \Omega_N \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)$$

由此得到:

$$\Omega_N = 2 \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}$$

于是

$$\frac{d\Omega}{dE} = \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N)} E^{N-1} = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^N (N-1)! E^{N-1}$$

例题: 相对论粒子的态密度

极端相对论情形, 单个粒子

$$H = c|\vec{p}|$$

态密度

$$\frac{d\mu}{dE} = \frac{V}{h^3} \int \delta(E - c|p|) d\vec{p} = \frac{4\pi V}{h^3} \int \delta(E - cp) p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} E^2$$

一般情形

$$H = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$$

态密度

$$\begin{aligned}\frac{d\mu}{dE} &= \frac{V}{h^3} \int \delta(E - H) d\vec{p} \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int \delta(E - H) p^2 dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3 c^2} \int \delta\left(p - \sqrt{\frac{E^2}{c^2} - m^2 c^2}\right) \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} p dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3 c^3} E \sqrt{E^2 - m^2 c^4}\end{aligned}$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

当  $m \rightarrow 0$ , 对应于极端相对论情形, 上式成为

$$\frac{d\mu}{dE} = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} E^2$$

在非相对论极限下, 把粒子的动能记为  $\varepsilon$ ,  $E = \varepsilon + mc^2$ ,  $\varepsilon \ll mc^2$ .

$$\frac{d\mu}{dE} = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} (\varepsilon + mc^2) \sqrt{(E + mc^2)(E - mc^2)} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

### 1.3 温度与物态方程

上一节讨论的各种参数都不是专属于热力学和统计物理的, 这一节我们引进一个重要的参数, 温度. 从经验我们知道, 物体有冷热之分. 不同的冷热程度, 我们用不同的温度来区分. 同样, 从经验中我们知道, 不同冷热程度的物体放在一起, 经过足够长的时间, 其冷热程度就一样了. 由此, 我们可以引进温度这个量, 做为定量描述冷热程度的一个参量. 处于平衡态的物体, 具有一个唯一确定的温度. 进一步, 我们假定, 当两个物体互相接触时, 最终会达到一个共同的温度. 如果有三个物体A, B, C, 如果A和B有共同的温度, A和C有共同的温度, 则B和C也有共同的温度. 这一假定意味着, 如果A和B接触时, 宏观状态不变, A和C接触时, 宏观状态也不变, 那么, 把B和C放在一起相接触时, B和C的宏观状态也不会改变, 这些讨论就构成了热力学第零定律的内容: 如果A与B处于热平衡, A与C处于热平衡, 则B与C处于热平衡.

这样定义的温度还有一定的任意性, 为了定量化, 我们必须引进某种温标, 在实际上, 应该用某种物体对温度敏感的性质做为温标, 在理论上, 我们需要一个不依赖于具体物体性质的绝对温标. 以后我们会看到, 这两条都是可以做到的.

实用温标可以用水来确定, 定义水的冰点(标准状况下)为0度, 沸点为100度. 在0度和100度之间的分割取决于测温物质, 例如, 汽油温度计, 水银温度计等把体积做为测温标记, 通过把0度到100度时体积的变化划分成100等分, 每一等分对应于1度. 这样定出来的温标, 除了0度和100度之外, 其它地方不同的温度计(使用不同物质)给出的温度会有差异.

在压强很小的条件下, 气体温度计测出的温度与所用气体关系很小, 我们可以通过压强趋于0而引进一套气体温标, 这样的温标在实际上非常接近于理想的绝对温标. 在理论上, 通过引入理想气体的概念, 由理想气体的气体温度计决定的温标称为理想气体温标, 后面将证明理想气体温标就是绝对温标.

理想气体是这样的气体, 对于一定量的气体, 它的压强和体积的乘积在确定的温度下是一个常数

$$PV = C(T) \tag{1.3.9}$$

这里我们用 $T$ 代表温度. 常数 $C$ 与气体的摩尔数成正比. 引进理想气体温标. 令

$$C(T) = nRT \quad (1.3.10)$$

则这样得到的 $T$ 就是理想气体温标. 于是, 利用理想气体温标, (1.3.9)式可以写成

$$PV = nRT \quad (1.3.11)$$

这里,  $n$ 是所考虑气体的摩尔数,  $R$ 是一个常数, 称为气体常数, 理想气体温度的单位是 $K$ , 为了与经验温标尽可能一致, 规定水的三相点的温度为 $273.15K$ , 这样可以定出气体常数为 $R = 8.314J/K$ .

热力学第零定律说明处在热平衡的系统具有共同温度, 每一个系统的温度是该系统其他状态变量的函数, 也就是说: 温度 $T$ , 以及系统的其他状态变量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ , 满足一个函数关系:

$$F(T, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (1.3.12)$$

(1.3.12)式被称为该热力学系统的状态方程, 或物态方程. 我们所熟知的理想气体的状态方程, Van der Waals气体状态方程, 铁磁体的Curio-Weiss定律等等, 都是热力学系统状态方程的例子. 存在物态方程是热力学第零定律的一个重要结果. 虽然热力学不能给出物态方程, 但仅从其存在性就可以得到一些非常重要的结果. 这里定义的温度比较抽象, 在后面的内容中, 我们会逐步解释温度和其它一些将要引入的热力学量的物理含义. 从微观上讲, 温度实际上是构成热力学系统的微观粒子的热运动剧烈程度的体现.

在热力学范畴内, 状态方程只能通过实验来得到. 以常见的 $PVT$ 系统为例, 可以通过测量膨胀系数 $\alpha$ 、压强系数 $\beta$ 和压缩系数 $\kappa$ 来决定状态方程. 这三个系数的定义是:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.3.13)$$

注意, 这三个系数不是独立的. 利用偏导数的基本性质, 容易证明:

$$\alpha = \kappa\beta P \quad (1.3.14)$$

所以, 只要知道了其中任意两个, 第三个就完全确定了. 实验上压强系数 $\beta$ 比较难于测量, 原因是在温度改变了以后, 实验上很难保持体积不变. 所以一般都采用测量膨胀系数 $\alpha$ 和压缩系数 $\kappa$ 的方法确定物态方程.

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

在统计物理中, 状态方程可以通过统计物理的方法计算得到. 我们后面会给出简单的例子, 但是, 由于统计物理的计算需要给定微观粒子的相互作用, 同时由于计算本身非常困难, 所以要从统计物理得到准确的物态方程是非常困难的.

对于三个变量  $x, y, z$ . 若满足一函数关系

$$z = z(x, y), \quad (1.3.15)$$

则有如下微分关系

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (1.3.16)$$

证明如下. 方程(1.3.15)表明三个变量之间有函数关系, 只有两个是独立的, 至于哪一个是函数, 哪两个是自变量并不重要. 于是由

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

得到

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

即

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1.$$

由定义,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ &= -P \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \kappa \beta P \end{aligned}$$

这就是所要的结果.

## 1.4 统计系综

当测量一个宏观系统的某个宏观物理量时, 这个测量一般会持续一段时间, 例如测量过程在时间间隔  $t_0 < t < t_0 + \tau$  内完成, 其中  $\tau$  是一个宏观短而微观长的时间间隔. 所谓宏观短, 是指在这个时间间隔内, 系统的宏观物理量还没有发生任何可观测的变化; 所谓微观长, 是说从微观角度看, 在该时间间隔内, 系统的微观运动状态已经发生了很大的变化. 对于经典体系, 表明系统的代表点已经在相空间中有了很大的移动. 如果我们要测量的宏观物理量的微观对应为  $A(q, p)$ , 玻耳兹曼认为, 宏观量的测量值实际上是这一段时间中微观量  $A(q, p)$  的平均值

$$\bar{A}(t) = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} dt A(q(t), p(t)) \quad (1.4.17)$$

这个表达式虽然物理意义十分明确,但是实际上并不能给出任何有意义的结论.原因非常简单,对于一个由 $10^{23}$ 个分子构成的宏观系统,要求出它的相轨道几乎是完全不可能的.为此,我们可以把上面的平均问题换为另一个等价的问题.如果我们跟随系统的相轨道,在一个微观上足够长的时间内,系统的相轨道有足够的长度,我们可以每隔一个微观的小的时间间隔 $\Delta t$ 在相轨道上取一个点,作为系统在这一个小的时间间隔上所处状态的代表.对于每一个这样的点,我们想象克隆一个系统,并且使此系统处于该相点对应的微观状态.这样我们就可以想象制造出很多个系统,这些系统的宏观约束条件是完全一样的,但微观状态不同.这样的一个系统的集合可以称为系综.如果这里描述的构造在实际上可行,我们在构造系综的同时也就得到了系综中各个系统处于一个给定的微观状态附近的概率.这一概率可以用一个概率密度 $\rho(q, p, t)$ 来表示,它的物理意义是:  $\rho(q, p, t) dpdq$  代表在时刻 $t$ ,相空间中的点 $(q, p)$ 附近的相体积元 $dpdq$ 内系统代表点出现的概率.这样,物理量的平均值可以写为

$$\bar{A}(t) = \int \rho(q, p, t) A(q, p) \frac{dpdq}{N!h^{3N}} \quad (1.4.18)$$

上式中的 $N!$ 来源于全同粒子的交换不产生新的状态,  $h^{3N}$ 来源于每个微观状态需占据 $h^{3N}$ 这样一个“体积”.这两个因子均来源于量子效应.不幸的是,这个构造方法同样只有概念上的意义,在实际上是无法操作的,因为我们无法求得相轨道.

在上个世纪初,物理学家们倾向于认为概率分布密度 $\rho(q, p, t)$ 可以由力学的方法得到.事实上,从经典力学出发,可以得到 $\rho(q, p, t)$ 所满足的方程:刘维尔方程,并由此出发可以讨论一些问题,但是,这个方程的求解同样是及其困难的.沿着这样一个方向,很多非常聪明的物理学家做了很多工作,各态历经问题是这一方面的杰出代表.如果我们假定系统是各态历经的(Ergodic Hypothesis),我们就可以对概率密度的具体形式给出推断.这个假说的一个直观的粗略表述就是:代表系统的相点可以到达宏观约束条件下允许的相空间的每一点的一个很小的邻域.直观地说,系统的宏观条件允许的每一个微观状态基本上都是可以达到的.但是,这个假定似乎并不成立,现在,已经证明了一些系统确实是各态历经的,而一些系统则不是.而且,能够证明的,都是一些相对来说比较简单的系统.对于统计物理研究的系统,由于其非常复杂,要证明系统是各态历经或不是各态历经都是极端困难的.另一方面,由于很多非线性动力系统表现出混沌性质,这种性质预示着经典动力学系统包含有内在的随机性,这更增加了从力学基本原则出发去处理大量粒子构成的系统的统计问题的困难.

由于上述原因,现在物理学家更加倾向于认为统计物理需要引进自己的假设,而不是直接从力学出发.玻尔兹曼等科学家的工作为此奠定了坚实的基础,而系统化的表述则分别由美国物理学家吉布斯(Gibbs)和德国著名物理学家爱因斯坦先后独立做

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

出. 目前, 我们可以清楚的表述统计物理学的基本假定, 这个假定非常简单和直观. 从这个假定出发, 对于一系列的平衡态统计物理问题, 都得到了正确的结果. 为了清楚地表述这一重要的基本假定, 我们先引进几个关于系综的概念. 如前所述, 系综就是处于同样宏观条件下的, 大量的相同系统的集合. 系综中的每一个系统所处的宏观条件是完全相同的, 但在全同的宏观条件下, 系统可以处于不同的微观状态. 不同的宏观条件给出不同的统计系综, 最常用的有如下四种. 第一种是微正则系综, 系综中的每一个系统的能量 $E$ , 粒子数 $N$ 和体积 $V$ 是给定的. 这样的系统也称为孤立系统, 因为系统和外界之间没有能量, 粒子数的交流, 相对于外界来说, 是孤立的. 第二种系综是正则系综, 组成正则系综的系统的粒子数 $N$ 和体积 $V$ 是给定的, 但能量可变, 系统可以和外界交换能量, 我们假定外界处于给定的温度 $T$ , 且外界比系统大的多, 这样, 系统的温度也固定为 $T$ . 这样的系统称为闭合系统. 第三种是巨正则系综, 组成巨正则系综的系统的体积固定, 能量和粒子数都可变. 系统可以和外界交换能量, 也可以交换粒子, 而固定的是温度 $T$ 和化学势 $\mu$ . 在这个系综中, 粒子的产生和湮灭也是允许的. 第四种是 $T$ - $P$ 系综, 或等压系综, 组成等压系综的系统, 其温度和压强以及粒子数给定, 系统的能量, 体积可变. 等压系综在理论处理中用的不多, 但在模拟计算中用的比较多, 在模拟中, 有时候在给定压强下计算体积的平均值要比在固定体积下计算压强来的方便.

统计物理的正确性已经得到大量实验的验证. 当然, 这并不是说研究各态历经理论是完全没有意义的. 实际上, 这个领域近年来还相当活跃. 它的研究将有助于澄清统计物理的许多基础问题, 这显然是重要的. 做为这个课程, 我们的重点将放在统计物理本身的理论和应用上, 我们将不会过多地讨论统计物理的基础问题, 有兴趣的同学可以参考相应的书籍和文章.

### 1.5 微正则系综, 统计物理学的基本假定

先考虑微正则系综, 即由多个孤立系统所对应的系综, 当系统达到平衡时一切宏观物理量都不依赖于时间, 所以概率分布密度也与时间无关. 系统的能量是守恒的, 所以系统的代表点一定在其能量曲面上. 即便如此, 系统仍然能够达到非常大量的微观态. 对于这个系综, 引进统计物理学的基本假定如下:

对于一个孤立系统构成的系综, 系统处于每一个可能的微观态的概率相同.

这个假定也称为等概率原理. 根据这个假定, 微正则系综的概率密度可以写为

$$\rho(q, p) = C\delta(H(q, p) - E) \quad (1.5.19)$$

这里 $C$ 是常数, 由归一化条件决定. 有时为了方便, 我们假设系统的能量存在于一个小的能量区间内, 这时概率分布密度为

$$\rho(p, q) = C, \quad E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E$$

而在其他能量区域为0. 等概率假定不仅对经典系统成立, 对量子系统也同样成立. 在准经典近似下, 在能壳 $[E, E + \Delta E]$ 之内, 系统的微观状态数为

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E} dpdq \quad (1.5.20)$$

如果粒子可以分辨, 或每个粒子局域在确定的区域内, 上式中的因子 $N!$ 应当去掉.

为了对于系统的微观态数目有个概念, 我们来计算一下由 $N$ 个单原子分子组成的理想气体的微观态数目. 系统的哈密顿量可以写成

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

因此系统的微观态数目 $\Omega(E, V)$ 作为粒子数 $N$ , 系统能量 $E$ 和体积 $V$ 的函数可以由下列积分算出:

$$\Omega(E, V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E} d^{3N}p d^{3N}q$$

这个积分正是 $3N$ 维空间中半径是 $\sqrt{2mE}$ 和半径是 $\sqrt{2mE + \Delta E}$ 的两个球面之间所夹的球壳的体积. 所以我们得到

$$\Omega(E, V) = \frac{3N}{2E} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N! \left( \frac{3N}{2} \right)!} \Delta E \quad (1.5.21)$$

由此可见, 微观态数目随系统的能量的增加非常快速地增长 (请记住 $N$ 的量级是 $10^{23}$ 左右).

$\Omega(E, V)$ 是系统的能量和体积的函数, 与此相联系, 我们定义一个重要的物理量: 系统的熵 $S(E, V)$ 为

$$S(E, V) = k_B \ln \Omega(E, V) \quad (1.5.22)$$

其中 $k_B = 1.38 \times 10^{-16}$  erg/K是玻尔兹曼常数. 将单原子分子理想气体的微观态数目(1.5.21)代入, 并且利用Stirling公式, 就得到单原子分子理想气体的熵

$$S(E, V) = Nk_B \log \left( \left( \frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} Nk_B \quad (1.5.23)$$

其中我们已经忽略了诸如 $\log \left( \frac{\Delta E}{E} \right)$ 和 $\log \left( \frac{3N}{2} \right)$ 的项. 由于粒子数 $N$ 的数量级是非常巨大的, 所以对于一般的 $\frac{\Delta E}{E}$ , 其对数都远远小于 $N$ ; 同时, 正比于 $\log N$ 的项与正比

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

于 $N$ 的项相比,也是可以忽略的. 我们发现,一个微正则系综的熵是一个广延量,正比于粒子数 $N$ ;同时,它对于微正则系综的能壳宽度 $\Delta E$ 的依赖趋于零.

现在,我们考虑两个系统,分别称为系统1和系统2. 原先它们各自是达到平衡的孤立系. 现在,我们让两个系统接触,使它们之间可以交换能量,但每一个系统的粒子数和体积仍然保持不变. 如果我们将两个系统一起看成一个系统,那么这个总系统的能量 $E_0$ 是守恒的,可以用微正则系综描写,但是每一个子系统能量 $E_1$ 和 $E_2$ 并不守恒. 也就是说, $E_0 = E_1 + E_2$ 是一个守恒的常数. 这时总系统的微观态数目 $\Omega_0$ ,就是两个子系统在各种可能的能量分配下的微观态数目的乘积对各种分配求和

$$\Omega_0 = \sum_{E_1} \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \Omega_2(N_2, E_0 - E_1, V_2) = \sum_{E_1} e^{S_1(N_1, E_1, V_1)/k_B + S_2(N_2, E_0 - E_1, V_2)/k_B} \quad (1.5.24)$$

给定 $E_1$ ,则系统的微观状态数为 $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$ ,由基本假设,每个微观态出现的概率相等,那么,第一个子系统取能量为 $E_1$ 的概率为

$$W(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\Omega_0}$$

经验告诉我们,如果两个子系统都是宏观系统,在达到平衡以后,每个子系统的能量是非常确定的,并没有在很大的范围内涨落. 也就是说,上述概率在一个最合适的能量分配 $E_1 = \bar{E}_1$ 上有一个非常尖锐的极大值,而稍微远离这个能量,则概率急剧减小,从宏观观察的角度来看,达到平衡的子系统具有相当确定的能量. 注意到

$$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) = e^{(S_1(E_1) + S_2(E - E_1))/k_B}$$

极大值的位置 $\bar{E}_1$ 由下式给出:

$$\left( \frac{\partial S_1(N_1, E_1, V_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} \Big|_{E_1 = \bar{E}_1} = \left( \frac{\partial S_2(N_2, E_2, V_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \Big|_{E_2 = E_0 - \bar{E}_1} \quad (1.5.25)$$

因此我们看到,当两个任意系统达到平衡时,它们具有相同的 $\left( \frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}$ 值. 由热力学第零定律,两个达到热平衡的系统具有相同的温度,因此我们可以把这个量与温度联系起来,定义温度为:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V} \quad (1.5.26)$$

后面将说明这样定义的温度和热力学温度是一致的.

由于概率的这个性质,在计算总状态数的求和中,只有 $E_1 = \bar{E}_1$ 附近的贡献才是最重要的. 也就是说, $\bar{E}_1$ 对应的是指数部分的极大值,我们在计算上式的积分

时，可以使用最陡下降法近似。为此，把式 (1.5.24) 的指数部分在  $E_1 = \bar{E}_1$  附近展开，一阶导数等于零，二阶导数在  $\bar{E}_1$  处的值为：

$$-\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial \bar{E}_1} + \frac{\partial T}{\partial \bar{E}_2} \right) = -\frac{1}{C_{V1} k_B T^2} - \frac{1}{C_{V2} k_B T^2}$$

其中  $\bar{E}_2 = E_0 - \bar{E}_1$ ， $C_{V1}$  和  $C_{V2}$  分别是系统1和系统2的定容热容量。于是，准确到二阶项，并注意到被积函数在离开  $\bar{E}_1$  时很快趋于0，积分限可以扩充到  $[-\infty, +\infty]$ ，由此可以求得  $\Omega_0$  为：

$$\Omega_0 = e^{S_1(N_1, \bar{E}_1, V_1)/k_B + S_2(N_2, \bar{E}_2, V_2)/k_B} \sqrt{\frac{2\pi C_{V1} C_{V2} T^2}{C_{V1} + C_{V2}}}$$

而系统总的熵为

$$S_0(N_0, E_0, V_0) = S_1(N_1, \bar{E}_1, V_1) + S_2(N_2, \bar{E}_2, V_2) \quad (1.5.27)$$

在得到上述结果时，我们略去了  $\frac{1}{2} k_B \log \frac{2\pi C_{V1} C_{V2} T^2}{C_{V1} + C_{V2}}$  这样的项。这是因为这样的项与粒子数的对数成正比，而熵则与粒子数成正比，对于宏观系统，二者相差甚大。

如果把一个孤立系统划分为多个子系统，每个子系统仍然是宏观的。对于每个子系统，有一系列微观状态。考虑第  $a$  个子系统，如果子系统能量为  $E_a$  的每个微观状态出现的概率为  $w_a(E_a)$ ，子系统处于能量  $E_a$  的态密度为  $\frac{d\Omega_a}{dE_a}$ ，那么，子系统按照能量的分布密度为

$$W_a(E_a) = w_a(E_a) \frac{d\Omega_a}{dE_a}$$

概率分布应归一化

$$\int W_a(E_a) dE_a = 1$$

对于宏观子系统，实际上， $W_a(E_a)$  有非常大的一个尖峰，对应的能量是子系统的平均能量，在离开此尖峰后很快下降到可以忽略不计，设  $W_a(E_a)$  的极大对应的能量为  $\bar{E}_a$ ，我们可以引进一个分布宽度  $\Delta E_a$ ，使得

$$W_a(\bar{E}_a) \Delta E_a = 1$$

而子系统处于能量间隔  $\Delta E_a$  的微观状态数是

$$\Delta \Omega_a = \frac{d\Omega_a}{dE_a} \Delta E_a$$

这个量  $\Delta \Omega_a(E_a)$  称为子系统的统计权重。对于子系统，我们可以定义其熵为统计权重的对数乘以玻尔兹曼常数  $k_B$ 。

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

现在回到整个孤立系统，由于每个子系统都是宏观系统，子系统之间是统计独立的，孤立系统的总的微观状态数是各个部分的微观状态数的乘积(用下表 $a$ 表示子系统)

$$\Delta\Omega = \prod_a \Delta\Omega_a$$

也就是说，闭合系统的熵是各个子系统熵的和。

$$S = \sum_a S_a$$

熵增加原理：如果孤立系统没有达到平衡，经验告诉我们，系统将通过调节各个部分的能量，密度等最终达到平衡，在这个调整过程中，各个部分的状态数可能增加，也可能减少，但是，整个孤立系统的状态数总是增加的。系统趋于平衡的过程是熵增加的过程。这些经验的总结归结为所谓熵增加原理：孤立系统的熵随时间增加或保持不变。平衡态对应于闭合系统熵极大的状态。

在前面的讨论中，我们给出了统计物理中熵的定义：子系统的熵

$$S_a = k_B \log \Delta\Omega_a$$

或孤立系

$$S = k_B \log \Omega$$

这里 $\Omega$ 是孤立系统在给定约束条件下的微观状态数， $\Delta\Omega_a$ 是子系统 $a$ 的统计权重。从上面的分析我们知道，这两个定义是等价的。定义的前提是我们讨论的系统处于平衡态。为了讨论熵增加过程，我们必须把上面的定义推广到非平衡过程。我们只讨论满足局域平衡的系统，而不涉及一般的非平衡系统。设想把我们研究的系统划分为很多子系统，每个子系统应该足够大，包含足够多的粒子，能够被看成宏观系统；同时，每个子系统也要足够小，小到可以看成是自身处在平衡态。如果能够做到这一点，我们认为这是满足局域平衡的系统。由于每个子系统是宏观系统，所以子系统之间的相互作用可以忽略不计。在不太长的时间内，每个子系统可以看成是处于平衡态，从而定义子系统的熵。在不太长的时间内，相互作用只影响子系统界面处的粒子，各个子系统可以看成是统计独立的，所以，系统的总的微观状态数可以写成各个子系统的微观状态数（统计权重）的乘积，即

$$\Omega = \prod_a \Delta\Omega_a$$

对上式取对数并乘以玻尔兹曼常数 $k_B$ ，得到系统的熵

$$S = \sum_a S_a$$

这样定义的熵就是非平衡系统的熵。

我们在比子系统的驰豫时间长的多的时间间隔来考察系统，每个子系统可以看成处于平衡态，按照微正则系综，其分布函数为

$$\rho(E_a)dE_a = Cw_a(E_a)\Omega_a(E_a)dE_a = Cw_a(E_a)e^{S_a/k_B}dE_a$$

需要注意的是， $w_a(E_a)$ 是由子系统的环境-在这里，是其它子系统-确定的。为了得到整个系统的分布函数，并不能把子系统的分布函数简单的乘起来，而是要利用微正则分布的假设：孤立系每个微观态等概率。在统计独立的假定下，对应于一组能量的分配 $\{E_a\}$ ，其对应的微观状态数是各个子系统的微观状态数的乘积，而这种分配的概率与其对应的状态数成正比，于是整个系统的分布函数成为

$$\begin{aligned} d\rho &= C\delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Omega_a}{dE_a} dE_a \\ &= C\delta(E - E_0) \prod_a \frac{\Delta\Omega_a}{\Delta E_a} dE_a \\ &= C\delta(E - E_0)e^{S/k_B} \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a} \\ &= C'\delta(E - E_0)e^{S/k_B} \prod_a dE_a \end{aligned}$$

在上式中，我们依次用 $\frac{\Delta\Omega_a}{\Delta E_a}$ 取代 $\frac{d\Omega_a}{dE_a}$ 以及把 $\Delta E_a$ 放入归一化常数中。能够这样做的理由是：相对于 $e^{S/k_B}$ ， $\prod \Delta E_a$ 随能量分配的变化是非常小的。

整个系统的平衡态对应于每个子系统的能量取其最概然值 $\bar{E}_a$ ，在此情况下，分布函数取极大值从而熵具有极大值。如果整个系统处于非平衡态，那么演化的结果将是总能量在各个子系统之间调节，使得总熵增加，直至取得极大值。

为了以后的应用，我们把熵增加原理推广到一般的热绝缘系统。在这里，系统和外界之间没有热接触，但系统的若干个参数可以改变，例如，系统的体积，外加磁场，外加电场等可以改变。在此情况下，熵增加原理仍然是成立的。在热力学范围内，这是热力学第二定律的结果。在纯粹统计物理的意义下，可以这样来理解：首先，外参数的变化与系统没有统计意义上的相互作用，也就是说，我们可以写出系统的哈密顿量，哈密顿量通过外参数而依赖于时间，系统与外界的相互作用可以是力学的，电磁的等等，但不是统计意义上的。如果在统计意义下系统与外界有相互作用，那么，原则上我们也无法写出系统的哈密顿量，而必须把系统和外界看成一个更大的系统，才能把系统的哈密顿量写出来。在给定的参数下，设想系统已经达到平衡态，此时的熵处于极大值。如果改变外参量，则系统相对于新的外参量则

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

为非平衡态，而趋向平衡的过程熵必将增加，直至达到新的外参数下的极大值，此时，系统达新到平衡。

### 1.6 绝热过程

对于一个热力学系统，如果不研究其变化过程，仅仅局限于平衡态，是没有意义的。但是，系统的任何变化必定会使系统离开平衡态，经过一段时间，系统在新的条件下达到平衡态。系统达到平衡所需的时间称为弛豫时间，其长短与系统的大小，非平衡过程等有关。如果使得系统的过程进行的足够慢，改变系统状态的时间远大于弛豫时间，那么，系统的每一步都可以近似看做处于平衡态，这样的过程称之为准静态过程。在平衡态热力学和统计物理课程中，我们基本上只讨论准静态过程。

如果系统的改变通过改变某种与系统相互作用的外场来完成，而没有热量的交换，这样的过程为绝热过程。在这里，除非特别说明，所有的过程都是指准静态过程。例如，通过缓慢移动活塞，改变由绝热壁做成的气缸内的气体的体积，就是绝热过程。在绝热过程中，系统的熵不变，因此，绝热过程也可以称之为等熵过程。

为了说明绝热过程中熵不变，我们用一个参数 $\lambda$ 来标志外界与系统的相互作用，这种相互作用必须是非统计的相互作用（统计相互作用导致热传导），例如系统体积的改变等。显然，在外场变化时，熵的改变来源于外场的变化 $\frac{d\lambda}{dt}$ ，在准静态下， $\frac{d\lambda}{dt}$ 是一个趋于零的小量，于是，我们可以用它来展开熵的变化。当参数 $\lambda$ 不变时，熵也不变，所以展开的0阶项为0，由于 $\frac{d\lambda}{dt}$ 可正可负，而熵总是增加的，所以，一阶项也必须为零，展开从第二阶开始：

$$\frac{dS}{dt} = A \left( \frac{d\lambda}{dt} \right)^2$$

上式可以改写为

$$\frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}$$

当过程进行的足够慢从而 $\frac{d\lambda}{dt}$ 趋于零时，熵的变化也趋于零。这就证明了绝热过程中熵不变。

我们可以得到在绝热过程下纯粹由热力学计算统计平均值的公式。考虑系统的哈密顿量 $H(p, q, \lambda)$ ，这里 $(p, q)$ 是系统的每个粒子的动量和位置， $\lambda$ 是一个参数，表示系统与外界的相互作用。 $\lambda$ 随时间的缓慢变化给出外界作用下系统的绝热改变，

在分析力学中我们知道，哈密顿量随时间的变化等于哈密顿量对于时间的偏导数

$$\frac{dH(p, q, t)}{dt} = \frac{\partial H(p, q, t)}{\partial t}$$

于是

$$\frac{dH(p, q, \lambda)}{dt} = \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}$$

系统的平均能量为

$$E(\lambda) = \overline{H(p, q, \lambda)}$$

对于时间的导数与统计平均可以交换，平均能量随时间的变化可以写为

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\overline{H(p, q, \lambda)}}{dt} = \overline{\frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}}$$

上式中对于能量的偏导数的平均是在固定参数 $\lambda$ 下进行的。另一方面，能量的变化可以写成另一种形式，在绝热过程中，系统的熵不变，

$$\frac{dE}{dt} = \left( \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt}$$

比较两个结果，得到

$$\frac{\overline{\partial H(p, q, \lambda)}}{\partial \lambda} = \left( \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S$$

作为一个例子，我们考虑约束在体积 $V$ 中的流体，其哈密顿可以写为 $H(p, a, \vec{r})$ ， $(p, q)$ 是系统中粒子的动量和坐标，而 $\vec{r}$ 表示系统的边界。系统作用于容器一个体积元 $d\vec{s}$ 的力是

$$\vec{F} = - \frac{\partial H(p, q, \vec{r})}{\partial \vec{r}}$$

于是，力的平均等于绝热过程中能量对 $\vec{r}$ 的负梯度

$$\overline{\vec{F}} = - \frac{\overline{\partial H(p, q, \vec{r})}}{\partial \vec{r}} = - \left( \frac{\partial E}{\partial \vec{r}} \right)_S = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \frac{\partial V}{\partial \vec{r}}$$

注意到 $\frac{\partial V}{\partial \vec{r}} = d\vec{s}$ ，从而

$$\overline{\vec{F}} = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S d\vec{s}$$

压强等于

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

固定粒子数，熵是能量和体积的函数： $S = S(E, V)$ ，

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_S dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = \frac{1}{T} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

对于绝热过程,  $dS = 0$ ,

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

或

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

从而熵的微分成为

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV$$

上式的一个更常见的写法是

$$dE = TdS - PdV \quad (1.6.28)$$

若体积固定, 系统能量的改变只能是加热, 也就是说,  $TdS = \delta Q$ .

## 1.7 正则系综, 巨正则系综和等压系综

如果考虑一个孤立系统的一部分作为子系统, 这部分和系统的其余部分可以交换能量, 因此, 这部分的能量是不确定的, 这个子系统取特定能量的概率可以很方便的由等概率假设得到. 按照等概率假设, 系统处于每个微观状态的概率相同, 因此, 子系统处于能量为  $E$  的概率与此时整个系统的微观状态数成比例. 设整个系统的能量为  $E_0$ , 当子系统的能量为  $E$  时, 其余部分的能量是  $E_0 - E$ , 略去子系统与其余部分的相互作用, 子系统与其余部分之间统计独立, 整个系统的微观状态数为

$$\Omega = \Omega_1(E)\Omega_2(E_0 - E)$$

下标1代表子系统, 下标2代表系统的其余部分. 于是, 子系统取能量  $E$  的概率为

$$\rho(E) = C e^{(S_1(E) + S_2(E_0 - E))/k_B} \quad (1.7.29)$$

常数  $C$  由归一化条件来决定.

微正则系综在实际运用上并不十分便利, 在多数实际应用中, 我们需要知道系统在固定温度和粒子数时的热力学性质. 这就对应于我们现在要讨论的正则系综.

正则系综可以通过让系统与一个大热源接触来导出. 为此我们仍然考虑两个系统, 一个是我们要研究的系统; 另一个系统就是大热源. 我们现在关心, 当两者达到平衡时, 我们研究的系统处在能量是  $E$  的一个微观态上的概率是多少. 按照等概率原理, 这个概率一定是正比于大热源具有能量  $E_0 - E$  时的热源的微观态数目  $\Omega_r(E_0 - E)$  和系统取能量  $E$  的状态数  $\Omega(E)$  之积. 所以我们要求的概率为

$$\rho(E) \propto \Omega(E) \Omega_r(E_0 - E) = \Omega(E) e^{\log \Omega_r(E_0 - E)}$$

同时, 由于我们假设热源很大, 所以一定有  $E_0 \gg E$ . 因此, 可以对  $E$  做级数展开

$$\log \Omega_r(E_0 - E) = \log \Omega_r(E_0) - \frac{\partial \log \Omega(E_0)}{\partial E_0} E$$

利用前一节的结果, 上式中的偏微商是大热源的温度的倒数:  $\frac{\partial \log \Omega(E_0)}{\partial E_0} = \beta = \frac{1}{k_B T}$ , 因此我们就得到系统处于能量为  $E$  的某个微观状态的概率为

$$\rho(E) = \frac{1}{Q} \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1.7.30)$$

这就是著名的吉布斯正则分布. 其中,  $\Omega(E)$  是系统的能量为  $E$  时的微观状态数. 在这里, 我们把能量  $E$  看做是连续的, 因此, 严格说来,  $\Omega(E)$  是系统能量在  $E$  附近  $dE$  范围内的微观状态数,

$$\Omega(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} dE$$

而  $\frac{d\Omega(E)}{dE}$  是系统的态密度. (1.7.30) 中的归一化常数  $Q$  由下式给出

$$Q(T, V, N) = \int dE \frac{d\Omega(E)}{dE} e^{-\frac{E}{k_B T}} = \sum_{\text{所有微观状态 } s} e^{-\frac{E_s}{k_B T}} \quad (1.7.31)$$

第二个等式改写为对微观状态的求和, 其中求和遍及所有系统可能的微观状态. 函数  $Q(T, V, N)$  称为系统的配分函数(partition function). 配分函数与热力学中自由能的关系是

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Q(T, V, N) \quad (1.7.32)$$

我们将看到: 一旦得到了系统的配分函数, 从而可以得到作为  $T, V, N$  的函数的自由能, 那么, 系统的所有热力学性质就确定了.

利用正则分布, 系统的平均能量为

$$\bar{E} = \sum_E E \rho(E) = \frac{1}{Q} \int dE E \frac{d\Omega(E)}{dE} e^{-\beta E} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \quad (1.7.33)$$

而能量的涨落为

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \frac{1}{Q} \int dE (E - \bar{E})^2 \frac{d\Omega(E)}{dE} e^{-\beta E} = \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} = k_B T^2 C_V \quad (1.7.34)$$

在下一章, 我们将从另一个角度得到式(1.7.32), 这里, 通过试图计算配分函数  $Q$ , 给出这个关系式的一个推导. 对于一个宏观系统, 其能量的涨落是很小的, 也就是说, 系统的能量偏离其平均值的概率非常小, 这表现为(1.7.31)中的被积函数

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

在能量为系统的平均能量时为一个尖锐的极大值。为了以后讨论方便，我们把积分变量改为 $E'$ ，并用 $E$ 表示系统的平均能量。

$$Q(T, V, N) = \int dE' \frac{d\Omega(E')}{dE'} e^{-\frac{E'}{k_B T}}$$

在这里我们使用连续取值的 $E'$ ，因此，我们只能考虑在能量 $E'$ 附近一个间隔内的微观状态数，而不是精确的能量为 $E'$ 的微观状态数。系统取能量 $E'$ 时，在间隔 $\Delta E$ 内的微观状态数是

$$\Delta\Omega(E') = \frac{d\Omega(E')}{dE'} \Delta E$$

于是，系统的熵为

$$S(E') = k_B \ln(\Delta\Omega(E')) = k_B \ln\left(\frac{d\Omega(E')}{dE'} \Delta E\right)$$

其中 $\Delta E$ 表示一个小的能量间隔。利用上述关系，配分函数成为

$$Q(T, V, N) = \int dE' \frac{1}{\Delta E} e^{-\frac{E'}{k_B T} + \frac{S(E')}{k_B}} = \int dE' \frac{1}{\Delta E} e^{-\frac{1}{k_B T}(E' - TS(E'))} \quad (1.7.35)$$

把被积函数的指数部分在能量的平均值处展开。因为被积函数为极大，指数部分也是极大，而 $E' - TS(E')$ 在 $E' = E$ 时为极小。对 $E' - TS(E')$ 求导并令其为零，就可得到决定 $E$ 的方程

$$1 - T \frac{dS(E)}{dE} = 0, \quad \frac{dS(E)}{dE} = \frac{1}{T}$$

也就是说，能量的平均值对应与系统的温度与给定的环境温度相同。 $E' - TS(E')$ 的二阶导数在 $E$ 点的值为

$$-T \frac{d^2}{dE^2} = \frac{1}{T} \frac{dT}{dE} = \frac{1}{C_V T}$$

其中， $C_V = \frac{dE}{dT}$ 为系统的定容热容量。于是，

$$E' - TS(E') = E - TS(E) + \frac{1}{2} \frac{1}{C_V T} (E' - E)^2$$

配分函数成为

$$Q(T, V, N) = e^{-\frac{1}{k_B T}(E - TS)} \frac{1}{\Delta E} \int dE' e^{-\frac{1}{2} \frac{1}{C_V k_B T^2} (E' - E)^2} = e^{-\frac{1}{k_B T} F} \frac{\sqrt{2\pi C_V k_B T}}{\Delta E} \quad (1.7.36)$$

其中

$$F(T, V, N) = E - TS \quad (1.7.37)$$

定义为系统的亥姆霍兹自由能。这样一种计算积分的方法称为最陡下降法, 或鞍点近似方法, 是处理被积函数有尖锐极大的一类积分的有效方法。利用(1.6.28), 可以得到

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

由此可得,

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

如果一个系统的微观状态数可以求得, 那么, 我们可以定义一个能量的函数 $\mathcal{F}$ ,

$$\mathcal{F} = E - k_B T \ln \Omega$$

令上式对能量的导数为零, 可求得系统的平均能量 $E$ , 带回原式得到系统的自由能, 通过对自由能求导数, 就可以得到系统的所有热力学性质。

对式(1.7.36)两边取对数, 得到

$$F = -k_B T \ln Q + k_B T \ln \left( \frac{\sqrt{2\pi C_V k_B T}}{\Delta E} \right)$$

注意到 $F$ 是一个与系统的大小(粒子数)成正比的量,  $C_V$ 正比与 $N$ , 而第二项则正比与 $\ln N$ , 对于宏观系统, 我们可以略去这一项, 从而得到

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Q(T, V, N) \quad (1.7.38)$$

这一关系将在下一章以另外一种方式加以说明。

与此类似, 我们还可以讨论一个与大热源和大粒子源接触的系统的统计性质. 这时系统可以与大热源和大粒子源交换能量和粒子数, 所以只有总能量 $E_0$ 和总粒子数 $N_0$ 是守恒的. 如果我们感兴趣的是系统处在具有粒子数 $N$ 和能量为 $E$ 的微观状态的概率, 我们完全可以仿照正则系综的讨论得到

$$\rho(E, N) \propto \Omega(E, N) \Omega_r(E_0 - E, N_0 - N) = \Omega(E, N) e^{\log \Omega_r(E_0 - E, N_0 - N)}$$

由于 $N_0 \gg N$ ,  $E_0 \gg E$ , 我们可以将微观态数目的对数(熵)展开, 并利用关系

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log \Omega_r(E_0, N_0)}{\partial E_0} &= \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \text{或} \quad \frac{\partial S_r}{\partial E_0} = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial \log \Omega_r(E_0, N_0)}{\partial N_0} &= \alpha = -\beta \mu = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad \text{或} \quad \frac{\partial S_r}{\partial N_0} = -\frac{\mu}{T} \end{aligned}$$

得到

$$\rho(E, N) = \frac{1}{\Xi} \Omega(E, N) e^{-\frac{(E - \mu N)}{k_B T}}$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

巨配分函数 $\Xi(T, V, \mu)$ 由归一化条件定出

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_N \int dE \frac{d\Omega(E, N)}{dE} e^{-\frac{(E-\mu N)}{k_B T}} \\ &= \sum_N \sum_s e^{-\frac{(E_s - \mu N)}{k_B T}}\end{aligned}\quad (1.7.39)$$

这个分布称为巨正则分布. 这里引入的量 $\mu$ 称为系统的化学势, 其物理含义将在后面的章节逐步阐明. 类似于正则系综, 利用最陡下降法计算积分, 可以得到

$$\Phi = E - TS - \mu N = -k_B T \ln \Xi \quad (1.7.40)$$

这里 $\Phi$ 为广势函数, 其变量为 $T, V, \mu$ .

最后, 我们介绍一下 $T$ - $P$ 系综, 这是由给定温度, 压强和粒子数的系统构成的系综. 类似与前面的讨论, 我们把研究的系统看成一个大的孤立系的一小部分, 系统的粒子数固定. 当系统的能量为 $E$ , 体积为 $V$ 时, 对应的孤立系统的微观状态数是

$$\Omega(E, V)\Omega_r(E_0 - E, V_0 - V)$$

按照等概率假设, 系统取能量 $E$ , 体积 $V$ 的概率是

$$\rho(E, V) \propto \Omega(E, V)\Omega_r(E_0 - E, V_0 - V) = \Omega(E, V)e^{S_r(E_0 - E, V_0 - V)/k_B}$$

把环境的熵对于 $E$ 和 $V$ 展开

$$S_r(E_0 - E, V_0 - V) = S_r(E_0, V_0) + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E V + \dots = S_r(E_0, V_0) - \frac{1}{T}E - \frac{P}{T}V + \dots$$

略去高次项, 代入前式得到

$$\rho(E, V) \propto \Omega(E, V)e^{-\frac{E}{k_B T} - \frac{PV}{k_B T}}$$

于是, 归一化的分布为

$$\rho(E, V) = \frac{1}{Y}\Omega(E, V)e^{-\frac{E}{k_B T} - \frac{PV}{k_B T}} \quad (1.7.41)$$

能量和体积均作为连续变量, 则 $\Omega(E, V) = D(E, V)dEdV$ , 其中 $D(E, V) = \frac{\partial^2 \Omega(E, V)}{\partial E \partial V}$ 为系统在 $E, V$ 处的态密度. 而 $E, V$ 附近 $dEdV$ 内的状态数为 $\Delta\Omega = D(E, V)\Delta E \Delta V$ . 于是, 归一化常数为

$$Y = \int dEdV D(E, V)e^{-\frac{E}{k_B T} - \frac{PV}{k_B T}} \quad (1.7.42)$$

利用最陡下降法计算积分, 可以得到

$$G = E - TS + PV = -k_B T \ln Y \quad (1.7.43)$$

这里, 平均能量 $E$ 和平均体积 $V$ 均是 $T, P$ 和 $N$ 的函数, 从而 $G$ 也是 $T, P$ 和 $N$ 的函数。 $G$ 称为系统的吉布斯自由能。其微分为

$$dG = dE - d(TS) + d(PV) = -SdT + VdP \quad (1.7.44)$$

在下一章我们将证明, 关系式(1.7.38), (1.7.40)和(1.7.43)在不能使用最陡下降法近似的情况下也是正确的。

在前面的讨论中, 我们强调了系统的粒子数是宏观的, 但这一点并不必要, 对于正则系综和 $T$ - $P$ 分布, 我们研究的系统可以只包含一个粒子. 前提是这个粒子与环境的相互作用要非常小, 小到相对于它自身的能量可以忽略。也就是说, 粒子与环境的相互作用只是提供了一个粒子与环境交换能量的途径, 整个系统的能量还能够写成粒子的能量与环境的能量之和。当然, 此时, 在计算配分函数时, 最陡下降法不再成立。但是, 对于单个粒子, 其积分的重数很小, 可以用常规的方法计算。在正则系综下, 如果我们考虑满足上述要求的单个粒子处于一个温度恒定的环境下, 则这个粒子的能量分布为

$$W(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{q} e^{-\beta\varepsilon} D(\varepsilon)d\varepsilon \quad (1.7.45)$$

以及按照状态的分布为

$$\rho(\varepsilon) \propto e^{-\beta\varepsilon}$$

这就是熟知的玻尔兹曼分布。例如, 对于理想气体,  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$ , 其中 $U(\vec{r})$ 是粒子的势能。

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{q} e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})\right)}$$

### 1.7.1 肖特基缺陷

例题: 固体中的缺陷分布(肖特基 (Shottky) 缺陷) 在晶体中, 由于热扰动, 个别原子可以积累足够的能量而离开晶格位置, 形成一种空位式点缺陷, 这种缺陷称为肖特基缺陷。我们来分析肖特基缺陷的密度与温度的关系。设产生一个缺陷的能量为 $\varepsilon$ ,  $\varepsilon \gg k_B T$ . 晶体中产生了 $n$ 个缺陷, 缺陷的总能量为 $E = n\varepsilon$ . 与晶体中的原子总数 $N$ 相比,  $n$ 是一个很小的数目, 否则, 晶体就不可能存在了。同时, 对于宏观

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

大小的晶体来说,  $n \gg 1$ 。  $n$  个缺陷在  $N$  个个点上的分布数为

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \left(\frac{N}{n}\right)^n e^n$$

由正则分布, 出现  $n$  个缺陷的概率正比于

$$P(n) \propto \Omega(n) e^{-\frac{n\varepsilon}{k_B T}} = \left(\frac{N}{n}\right)^n e^{n(1-\frac{\varepsilon}{k_B T})}$$

令

$$Z(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{N}{n}\right)^n e^{n(1-\frac{\varepsilon}{k_B T})}$$

则, 缺陷的平均数为

$$\bar{n} = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n \left(\frac{N}{n}\right)^n e^{n(1-\frac{\varepsilon}{k_B T})} = -k_B T \frac{\partial \log Z}{\partial \varepsilon}$$

注意到  $P(n)$  由两部分相乘得到, 一部分随  $n$  快速增加, 而另一部分随  $n$  快速衰减, 两者相乘, 会在某个  $n$  值附近形成一个宽度很小的峰值。把对  $n$  的求和写成

$$Z(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{n(1-\frac{\varepsilon}{k_B T} + \log \frac{N}{n})}$$

设指数部分当  $n = n_0$  时取极大, 为求得  $n_0$ , 指数部分对  $n$  求导并令其为 0, 得到

$$1 - \frac{\varepsilon}{k_B T} + \log \frac{N}{n} - 1 = 0$$

解得

$$n_0 = N e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

把指数部分在  $n = n_0$  展开至二阶项

$$n(1 - \frac{\varepsilon}{k_B T} + \log \frac{N}{n}) = n_0 - \frac{1}{2n_0} (n - n_0)^2 + \dots$$

代入  $Z$  的表达式, 并把求和换成积分, 得到

$$Z = e^{n_0} \sqrt{2\pi n_0} = \exp(N e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + \frac{1}{2} \log(2\pi N) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{k_B T})$$

于是

$$\bar{n} = -k_B T \frac{\partial \log Z}{\partial \varepsilon} = N e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} + \frac{1}{2} = N e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

这个问题的一个简洁解法是, 利用已经求得的微观状态数, 构造

$$\mathcal{F} = n\varepsilon - k_B T \ln \Omega = n\varepsilon - nk_B T \ln \frac{N e}{n}$$

对 $n$ 求导并令其为零

$$\varepsilon - k_B T \ln \frac{N}{n} = 0$$

解得

$$n = N e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

这个例题也可以在微正则系综求解, 设 $n$ 为平衡时缺陷的数目, 则熵

$$S(n) = k_B \ln \Omega(n) = k_B (N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n))$$

系统处于平衡态, 其温度为

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{dS}{dn} \frac{dn}{dE} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{dS}{dn} \quad (1.7.46)$$

由熵的表达式, 求得

$$\frac{dS}{dn} = k_B (\ln(N - n) - \ln n) \approx k_B \ln \frac{N}{n}$$

带入(1.7.46)得到

$$n = N e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

固体的结合能在每个原子若干电子伏的量级, 肖特基缺陷的形成能量大致为 $\varepsilon = 1\text{eV}$ , 室温大致相当于 $\frac{1}{40}\text{eV}$ , 即 $\varepsilon/k_B T \sim 25$ ,  $\frac{n}{N} \sim e^{-25} = 10^{-11}$ , 所以常温下肖特基缺陷的密度非常低, 只有在温度较高时, 才有较多的肖特基缺陷出现。

### 1.7.2 二能级系统和负温度

例题: 二能级系统和负温度

考虑一个二能级系统。系统由 $N$ 个粒子组成, 每个粒子只能处于二个能级之一, 设这二个能级为0和 $\varepsilon$ , 若处于上下能级的粒子数分别为 $N_+$ 和 $N_-$ ,  $N_+ + N_- = N$ , 则系统的微观状态数和能量分别为

$$\Omega = \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

$$E = N_+ \varepsilon$$

系统的熵

$$S = k_B \ln \Omega = k_B (N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-)$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

温度为

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{dS}{dN_+} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{N_-}{N_+} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{E}$$

当  $E \rightarrow 0$  时，几乎所有的粒子都处于下面的能级，对应于温度  $T \rightarrow 0$ ，随着在上能级的粒子数增加，温度不断上升，当上能级的粒子数为  $N/2$  时， $N\varepsilon - E = E$ ，温度为无穷大，继续增加上能级的粒子数，则  $N\varepsilon - E < E$ ，温度为负，在上能级的粒子数过半时，温度经历从无穷大到负无穷大的改变，随着上能级粒子数的继续增加，温度的绝对值逐步减小，并在所有粒子都到达上能级时趋于 0。

从上述分析可见，负温度的出现是由于能级有上界，粒子数的分布发生反转造成的。显然，负温度是比正温度更高的温度。熵在两个能级的粒子数相同时最大。

## 1.8 位力定理和能量均分定理

由系综分布，可以得到一个非常一般的重要等式：位力定理。首先计算如下平均值

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}}$$

这里  $x_i$  是  $6N$  个变量  $(q, p)$  中的任意一个。在正则分布下

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \frac{1}{Q} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp(-\beta H)$$

其中  $d\omega = \frac{dqdp}{N!h^{3N}}$ ，对  $x_j$  做分部积分，

$$\frac{1}{Q} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp(-\beta H) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Q} \int d\omega_{(j)} x_i \exp(-\beta H) \Big|_{x_{jL}}^{x_{jU}} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{Q} \int d\omega \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \exp(-\beta H)$$

其中  $d\omega_{(j)}$  表示扣除  $x_j$  以后的积分元。右方的第一项的上下限为  $x_j$  的上下限，若  $x_j$  为位置坐标，其上下限为容器的两个边，对应于无限大的势能，而如果  $x_j$  是动量坐标，则其上下限为  $\pm\infty$ ，对应于无限大的动能，从而第一项为 0。第二项中的导数  $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$ ，余下的积分恰为配分函数  $Q$ ，于是

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \frac{1}{\beta} \delta_{ij}$$

这样，我们就得到了一个非常重要的公式

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \delta_{ij} k_B T \quad (1.8.47)$$

如果取  $x_i = x_j = q_i$ ，由哈密顿运动方程， $\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$ ，

$$\overline{q_i \dot{p}_i} = -k_B T$$

如果取  $x_i = x_j = p_i$ , 则  $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$ , 于是

$$\overline{p_i \dot{q}_i} = k_B T$$

上式对所有  $3N$  个  $i$  求和, 得到

$$\overline{\sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i} = 3Nk_B T$$

在很多情况下, 系统的哈密顿量是其广义坐标的二次式

$$H = \sum_i^f A_i p_i^2 + \sum_i^f B_i q_i^2$$

这里  $p_i$  和  $q_i$  是互为共轭的正则动量和坐标,  $A_i$  和  $B_i$  是问题中的常量, 则

$$\sum_{i=1}^f \left( p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 2H$$

于是, 利用前面的结果得到

$$\overline{H} = f k_B T$$

也就是说, 哈密顿中的每一个平方项对内能贡献一项  $\frac{1}{2}k_B T$ , 对热容量贡献一项  $\frac{1}{2}k_B$ , 这一结果被称之为能量均分原理。

注意到  $\dot{p}_i = F_i$ , 我们得到如下结果

$$\overline{\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i} = -3Nk_B T$$

$\vec{F}_i$  是第  $i$  个粒子所受到的力, 对于理想气体, 这个力来自于系统容器的器壁, 可以用压强  $P$  表示, 在器壁的  $\vec{r}$  点的一个小体元, 粒子受到的力为  $-P d\vec{s}$ , 于是

$$\overline{\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i} = - \oint P \vec{r} \cdot d\vec{s} = -P \int \nabla \cdot \vec{r} dV = -3PV$$

即

$$PV = Nk_B T$$

这就是理想气体的物态方程。

对于相互作用气体,  $\vec{F}_i = \vec{F}_i^{ext} + \sum_j \vec{f}_{ij}$ , 第一项是来自于器壁的外力, 第二项是系统中其它粒子对第  $i$  个粒子的作用。于是

$$\overline{\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i} = - \oint P \vec{r} \cdot d\vec{s} + \overline{\sum_{ij} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij}} = -3PV + \overline{\sum_{ij} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij}} = -3Nk_B T$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \overline{\sum_{ij} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij}}$$

右边第二项交换求和指标 $i, j$ , 与原式相加并除以2, 注意到 $\vec{f}_{ij} = -\vec{f}_{ji}$ , 上式成为

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{6} \overline{\sum_{ij} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}} \quad (1.8.48)$$

其中 $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ . 这个公式在Monte Carlo 或分子动力学模拟中常用来计算系统的物态方程。

### 1.9 准静态过程和功

我们考虑了热力学系统的宏观和微观描述, 现在研究系统状态的改变. 热力学系统的宏观状态由状态参量给定, 当状态发生变化, 从一个状态变到另一个状态时, 我们说系统经历了一个过程. 状态的改变实际上是老的平衡态的破坏和新的平衡态的建立, 中间必然经历非平衡状态. 如果一个过程进行的足够缓慢, 以至于在过程的每一时刻, 系统都可以被认为处于平衡态, 这样的过程称为准静态过程(Quasi-static process). 准静态过程是一个理想的过程, 很多实际过程都可以用准静态过程来近似. 在理论分析上, 准静态过程非常有用. 由于在准静态过程中系统始终处于平衡态, 因此一个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写. 例如理想气体的等温过程就可以用 $PV$ 图中的一条曲线描写.

对于实际发生的过程, 系统总是要偏离平衡态, 再在新的条件下建立平衡, 建立平衡需要时间, 这个时间为系统的弛豫时间 $\tau$ , 改变系统的状态可以通过改变外界条件来实现, 如果这个改变所用的时间远大于系统趋于平衡的弛豫时间, 则这样的过程就可以很好的用准静态过程来描述.

准静态过程的好处在于: 在一个微小的准静态过程中, 外界对系统所做的微功 $\delta W$ 可以用系统的状态变量及其微分来表达. 我们用符号 $\delta$ 而不是 $d$ 来表示微小的准静态过程中的微功, 是要特别强调这个物理量与该微小的准静态过程有关, 而不是一个函数的微分. 例如, 理想气体在一个微小的等温过程和一个微小的等压过程中的微功就不同. 与过程无关的微分量一定是系统的某个态函数的微分, 我们用符号 $d$ 来表示, 例如体积的微分 $dV$ , 温度的微分 $dT$ 等等.

下面我们给出常见的几种准静态过程及其微功的表达式, 有关这些表达式的推导, 应该在热学和其它相关课程中已经学过, 如果不是很清楚的话, 建议读者自己给出推导或参阅相关教材.

**流体的膨胀压缩功:** 设流体的压强为 $P$ , 体积变化为 $dV$ , 则外界对流体所做的微功为:

$$\delta W = -PdV \quad (1.9.49)$$

**磁性介质中的功:** 当磁感应强度 $\mathbf{B}$ 有一变化 $d\mathbf{B}$ 时, 磁场 $\mathbf{H}$ 所做的微功为:

$$\delta W = V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} \quad (1.9.50)$$

考虑一长螺线管, 物体处于螺线管内, 螺线管的总匝数为 $N$ , 则管内的磁场强度为

$$H = \frac{NI}{L}, \quad \text{即: } NI = LH$$

式中 $I$ 为导线中的电流强度,  $L$ 是螺线管的长度。设螺线管的截面积为 $S$ , 管内的磁感应强度为 $B$ , 通过螺线管的磁通量为 $\Phi = NBS$ , 在电流改变过程中, 导线内的电动势是

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi}{dt} = -NS\frac{dB}{dt}$$

现设想电荷 $dQ$ 通过导线, 则外加电源需要抵抗此电动势做功

$$\delta W = NS\frac{dB}{dt}dQ = NS\frac{dQ}{dt}dB = SNI dB = SLH dB = VH dB$$

**电介质中的功:** 当电感应强度 $\mathbf{D}$ 有一变化 $d\mathbf{D}$ 时, 电场 $\mathbf{E}$ 所做的微功为:

$$\delta W = V\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} \quad (1.9.51)$$

**二维表面扩张收缩功:** 当一个二维表面的面积 $A$ 发生一个微小变化 $dA$ 时, 外界对表面所做的微功为:

$$\delta W = \sigma dA \quad (1.9.52)$$

其中 $\sigma$ 为该表面的表面张力。

上面的这些表达式可以推广到普遍情况, 一个普遍的准静态过程中外界对系统所做的功的形式可以写为:

$$\delta W = \sum_i Y_i dy_i \quad (1.9.53)$$

其中 $y_i$ 称为该系统的(热力学)广义坐标, 而 $Y_i$ 称为相应的广义力。

## 1.10 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律, 这个定律说能量是一个守恒量, 它不会消失, 也不会产生, 而只能在各种形式之间转换, 在转换的过程中能量的数量不变. 这一重要的规律是由买尔(R. J. Mayer) 在1842年发现的. 能量守恒定律在物理上是一个非常基本的定律. 我们现在知道, 这一定律来源于时间的平移对称性. 到目前为止, 在从宏观到微观的整个尺度内, 还没有发现任何违背能量守恒的现象.

一个宏观的热力学系统具有确定的能量, 这个能量称为系统的内能, 在热力学中, 习惯用 $E$ 表示内能. 根据爱因斯坦的质能关系, 这个能量严格的等于其总质量乘以光速的平方. 然而, 对于大多数实际的热力学过程, 系统能量的变化相对于其总的能量都是很小的, 在普通的热力学过程中, 系统的原子核的内部状态几乎肯定不会发生变化, 因此, 使用系统的总能量显然是不方便的. 为此, 在热力学研究中, 我们总是选择一个合适的能量零点, 而主要是考虑系统的能量在热力学过程中的变化. 在一个热力学过程中系统的能量变化由两部分构成, 一部分是功, 如系统可以通过外界做功而改变能量, 这种功可以是压缩(膨胀)功, 也可以是电场, 磁场等做功; 另一部分是热量, 也就是说, 系统可以通过吸热和放热改变能量. 在热力学的框架内, 热量的概念是很难说清楚的, 但从微观角度来看, 这个概念并不神秘, 当我们说系统从外界吸热的时候, 实际上是外界的分子的无规运动能量通过系统与外界的相互作用而传递给系统而已.

在给定的状态参量下, 系统具有确定的内能, 因此内能一定是状态参量的函数. 如果系统的状态参量发生了变化, 那么内能也相应会发生变化. 这种变化过程可以是准静态过程, 也可以是非静态过程. 如果系统的状态发生无穷小的改变, 相应地内能也改变一个无穷小量, 这个变化我们用 $dE$ 来表示. 系统内能的改变由两个部分构成, 一部分来源于对系统做的功, 而另一部分为给予系统的热量, 在热力学上热量定义为内能的变化及功的差. 在系统经历的任何无限小过程中,

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (1.10.54)$$

其中 $\delta W$ 为该无限小过程中外界对系统所做的功,  $\delta Q$ 为该过程中系统所吸收的热量,  $dE$ 为系统内能的变化. 这里 $\delta Q$ 和 $\delta W$ 都是与过程有关的量, 而且一般不能用状态参数表示出来, 只有当该过程是准静态过程时,  $\delta W$ 才可以用上一节的公式计算.  $\delta Q$ 和 $\delta W$ 不是某个函数的微分, 所以我们不写 $d$ 而写 $\delta$ , 另一方面,  $dE$ 则是内能函数 $E$ 的全微分.

上节已经指出, 对于准静态过程, 外界对系统做得功可以用系统状态变量表示出

来, 对于一个PVT系统, 这个功为

$$\delta W = -PdV$$

所以热力学第一定律成为

$$dE = \delta Q - PdV \quad (1.10.55)$$

另一方面, 对于一个给定能量, 体积和粒子数的系统, 其熵可以由系统的微观状态数的对数乘以玻尔兹曼常数得到. 如果在保持粒子数不变的条件下, 使系统经历一个准静态过程, 其能量的变化为 $dE$ , 体积的变化为 $dV$ , 熵的变化为 $dS$ , 则

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV$$

由定义,  $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$ , 于是

$$dS = \frac{1}{T}dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV$$

或

$$dE = TdS - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV$$

与(1.10.55)比较, 我们发现准静态过程中系统吸收的热量可以写为

$$\delta Q = TdS \quad (1.10.56)$$

而压强与熵的关系为

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \quad (1.10.57)$$

这就是微正则系综中计算压强的公式. 利用公式(1.5.23), 求导可得

$$P = TNk_B \frac{1}{V}$$

令 $N = nN_0$ , 其中 $n$ 为系统的摩尔数,  $N_0 = 6.0221415 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 为阿伏伽德罗(Avogadro)常数. 记 $R = N_0k_B = 8.314 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 为摩尔气体常数, 则上式改写为

$$PV = nRT \quad (1.10.58)$$

这就是理想气体的物态方程.

这里的压强是在热力学意义上引入的, 那么, 在统计物理的意义上, 如何引入压强这个量呢? 在物理上, 压强是约束我们所研究的系统的容器壁上单位面积所受到的力, 设系统的哈密顿量为 $H(q, p, \mathbf{r})$ , 这里 $(q, p)$ 是系统内粒子的坐标和动量,  $\mathbf{r}$ 是

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

我们考虑的容器器壁上一点的位置矢量。这一形式表示，如果在 $\mathbf{r}$ 处的面元有一个位移，则系统的能量将发生变化。系统对此面元的力由

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

给出。

对上式取平均，

$$\bar{\mathbf{F}} = -\frac{\overline{\partial H(q, p, \mathbf{r})}}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \mathbf{r}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S d\mathbf{s}$$

在 $\mathbf{r}$ 处对应于位移 $d\mathbf{r}$ 的体积元为 $dV = d\mathbf{s} \cdot d\mathbf{r}$ ，故 $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = d\mathbf{s}$ 。在得到上式时，我们利用了如下考虑，求平均是对 $(q, p)$ 的分布 $\rho(q, p)$ 进行的，在微正则系综，系统与外界没有能量交换，因此我们设想的面积元的位移是一个绝热过程，在这个过程中，系统的熵不变。

更一般的，如果系统的哈密顿量中包含其他外参数，设为 $\lambda$ ，那么，在这个外参数发生绝热变化时，对应的热力学力的平均值可以利用下面的表达式计算

$$\frac{\overline{\partial H(q, p, \lambda)}}{\partial \lambda} = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \quad (1.10.59)$$

热容量是热力学中的一个重要物理量，定义为热力学系统在某一特定过程中(因此它的数值与过程有关) 升高单位温度时所吸收的热量:

$$C_y = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1.10.60)$$

其中 $\Delta Q$ 是系统保持某一参量 $y$  (例如压强、体积、磁场、电场等等) 不变, 而温度改变 $\Delta T$ 时所吸收的热量. 最常用的是定容(体积不变)热容量和定压(压强不变)热容量. 对于一个简单的 $PVT$ 系统, 当体积不变时, 外界所做功为零(假定系统没有电磁功等的贡献), 所以定容热容量 $C_V$ 为:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (1.10.61)$$

当压强不变时, 外界所做功为 $-P\Delta V$ , 所以定压热容量 $C_P$ 为:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (1.10.62)$$

其中函数 $H$ 称为系统的焓(enthalpy), 定义为:

$$H = E + PV \quad (1.10.63)$$

焓与内能一样也是态函数.

历史上,许多人都曾幻想建造一种不需要任何动力的,不断地自动做功的机器,这种机器被称为第一类永动机.所有制造第一类永动机的企图最终都以失败而告终.这是由于第一类永动机违背能量守恒定律这个自然界的基本规律.因此,热力学第一定律的另一种表述形式为: **第一类永动机是不可能造成的.**

## 1.11 理想气体及其卡诺循环

这一节我们研究最简单的热力学系统,理想气体.理想气体的状态方程为:

$$PV = nRT \quad (1.11.64)$$

由熵的表达式(1.5.23),可以求得温度

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3Nk_B}{2E} = \frac{3nR}{2E}$$

由此解得

$$E = \frac{3}{2}nRT \quad (1.11.65)$$

由上式可以看出,理想气体的内能只与温度有关,而与体积没有关系.从而

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

这里,  $E, P, V, T$  分别为理想气体的内能,压强,体积和温度.这里,我们使用的是单原子理想气体的结论.对于多原子理想气体,物态方程仍然由(1.11.64)给出,但熵的表达式有所不同.在经典近似下,只要把能量的表达式中的  $\frac{3}{2}$  换成  $\frac{3}{2}a$  就得到  $a$  个原子分子理想气体的结果.显然,理想气体的热容量也只是温度的函数.比如,理想气体的定容热容量为:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2}nR \quad (1.11.66)$$

对于定压热容量,利用状态方程,我们有:

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + nR \quad (1.11.67)$$

利用偏微分的换元公式:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.11.68)$$

注意到对理想气体,上式中的第二项为零,于是我们得到

$$C_P - C_V = nR \quad (1.11.69)$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

这说明理想气体的定压和定容热容量的差是一个常数. 理想气体可以作为实际气体在压强趋于零时的极限.

热力学无法给出系统的物态方程, 在热力学中, 把满足物态方程(1.10.58)的气体定义为理想气体, 它可以作为实际气体在低密度下的极限. 但是, 理想气体的热容量一般并不是常数, 而与温度有关. 这里我们之所以得到与温度无关的热容量, 是由于我们完全忽略了量子效应所致. 当然在一个很小的温度范围内, 理想气体的热容量可以近似看成常数, 其数值需要由实验确定. 对于单原子气体, 在高温下其定容热容量趋于 $\frac{3}{2}nRT$ .

卡诺(Carnot)对于热力学的发展做出了巨大贡献. 他的很多看法和论证已经接近了热力学第二定律的本质. 在卡诺的理论论证中, 引进了一个重要的辅助过程—卡诺循环. 利用这一辅助工具, 卡诺证明了两个重要的定理. 虽然卡诺的证明基于热质说, 但基于热力学第一定律和热力学第二定律, 也可以证明这两个定理, 从而可以建立起热力学的理论体系.

理想气体的卡诺循环由一个工作于两个恒温热源之间的热机的两个等温和两个绝热过程组成, 参见示意图1.1, 在 $PV$ 曲线上, 一个卡诺循环如图1.1(b)所示. 如果热机的工作物质为理想气体, 这样的热机就称为理想气体卡诺热机, 对应的卡诺循环为理想气体的卡诺循环. 这一循环在《热学》课程中有仔细分析, 我们不再做重复的计算. 理想气体卡诺热机的效率由下式给出

$$\eta \equiv \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.11.70)$$

循环的效率只依赖于高温热源和低温热源的温度. 这个结论实际上是更为一般的卡诺定理的特例, 在下一节中, 利用热力学第二定律, 我们将证明该效率与工作物质也无关.

## 1.12 热力学第二定律

### 1.12.1 热力学第二定律

如果把一个高温物体与一个低温物体接触, 经过一段时间后二者会达到热平衡. 常识告诉我们: 这个过程具有不可逆性. 也就是说, 如果不施加外部的影响, 热不会自动地从一个温度较低物体流向另一个温度较高的物体. 这个事实说明, 制造所谓第二类永动机的尝试也将是徒劳的.

所谓第二类永动机是指能够从单一的大热源吸热而把它完全转化为功的机器. 如果第二类永动机可以造成的话, 人类可以尝试使海洋的温度降低一个很小的量而

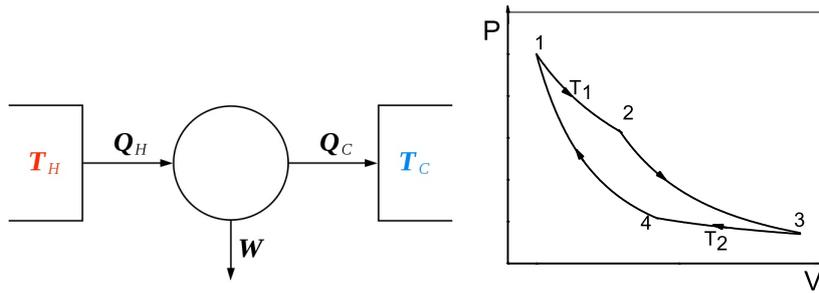


Figure 1.1: (a) 一个Carnot热机的示意图, 它工作于两个恒温热源之间; (b) 卡诺循环在 $PV$ 图上的表示, 由两条等温线和两条绝热线围成.

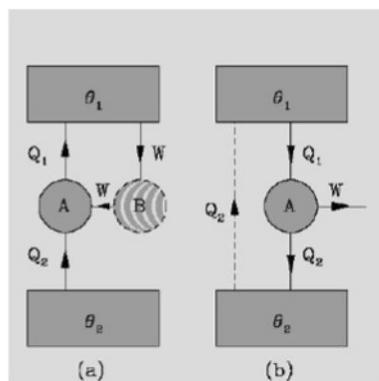


Figure 1.2: 证明热力学第二定律的开尔文表述与克劳修斯表述等价.

获得几乎是取之不尽, 用之不竭的能量. 但是制造第二类永动机的尝试也象制造第一类永动机的尝试一样, 总是以失败而告终. 这使人们逐渐认识到: 一定有某个新的物理规律在起作用. 这个规律实际上就是热力学第二定律. 最先提出热力学第二定律的是德国物理学家克劳修斯 (Rudolph Clausius) 和英国物理学家开尔文 (Lord Kelvin, 原名William Thomson). 热力学第二定律从热力学角度确定了体系的态函数—熵.

热力学第二定律有各种等价的表述. 最常用的是如下两个表述.

克劳修斯表述: 不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化.

开尔文表述: 不可能从单一热源吸热把它变成有用的功而不产生其它影响. 即第二类永动机是不可能造成的.

热力学第二定律的上述两种表述是完全等价的. 要证明这一点, 可以参照图1.2所示. 在图1.2的(a)中, 我们假定热力学第二定律的开尔文表述不正确, 也就是说, 我们可以制造某个热机 (在图中, 我们把这个假想的热机记为B), 它从某个单一热

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

源 $T_1$ 吸热 $W$ 并把它完全变成有用功. 于是, 我们可以利用这部分功来带动另一个卡诺热机A, 使得热机A从另一个低温热源 $T_2 < T_1$ 吸热 $Q_2$ 而向热源 $T_1$ 放热 $Q_1$ . 这样, 两个热机联合作用的结果是热量 $Q_2$ 从低温热源被吸收并传递给高温热源 $T_1$ 并且没有引起其它变化, 这直接与热力学第二定律的克劳修斯表述矛盾. 在图2.2的(b)中, 我们假定热力学第二定律的克劳修斯表述不正确, 也就是说, 我们有某种方法使得热量 $Q_2$ 可以从低温热源 $T_2$ 处传递到高温热源 $T_1$ 而且不引起其它变化. 我们可以取一个可逆卡诺热机, 让它工作于高温热源 $T_1$ 和低温热源 $T_2$ 之间, 并且在低温热源处正好放出热量 $Q_2$ . 于是, 两个热机联合作用的结果是, 我们从单一热源 $T_1$ 吸收了热量 $Q_1 - Q_2$ , 并把它完全转化成有用功且没有产生其它影响, 这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾.

因此我们证明了热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述在逻辑上是完全等价的.

### 1.12.2 卡诺定理和绝对热力学温标

利用热力学第二定律, 我们来证明著名的卡诺定理:

*定理1 (Carnot, 1824)* 所有工作于两个恒温热源之间的热机, 以可逆热机的效率最大, 所有可逆热机的效率都相同, 它只与两个恒温热源温度有关, 与工作物质无关.

设想有高温热源 $T_1$ 和低温热源 $T_2$ . 我们取两个卡诺热机A和B, 其中A是可逆卡诺热机. 这两个热机分别从高温热源吸热 $Q_{1A}$ 和 $Q_{1B}$ , 而在低温热源放热 $Q_{2A}$ 和 $Q_{2B}$ . 它们的效率分别为

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{1A}}, \quad \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} = 1 - \frac{Q_{2B}}{Q_{1B}} \quad (1.12.71)$$

现在证明 $\eta_A \geq \eta_B$ . 为了方便起见, 我们假设 $Q_{1A} = Q_{1B}$ , 假定卡诺定理不对, 即 $\eta_A < \eta_B$ , 则 $W_B > W_A$ . 于是我们可以利用热机B输出的功来推动热机A来进行逆向循环. 由于热机A是可逆热机, 它逆向循环必定从低温热源吸收热量 $Q_{2A}$ 而在高温热源放出热量 $Q_{1A} = Q_{1B}$ . 同时, 由于 $W_B > W_A$ , 所以热机B除了推动热机A逆向循环以外, 还可以净向外界输出功 $W_B - W_A > 0$ . 于是, 两个热机联合作用的结果是, 我们实现了从单一热源 $Q_2$ 吸收热量并把它完全变成有用功, 同时没有带来其它变化, 这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾. 因此, 必定有 $\eta_A \geq \eta_B$ . 显然如果热机B也是可逆的, 我们可以类似地证明 $\eta_A \leq \eta_B$ . 所以, 所有可逆热机的效率必定相等, 它只与两个热源的温度有关, 与工作物质无关. 这就证明了卡诺定理.

利用这一定理, 可以定义所谓的绝对热力学温标. 假定一个可逆热机工作于两个热源之间, 它们的温度在某一指定温标内分别为 $\theta_1$ 和 $\theta_2$ , 按照卡诺定理,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \quad (1.12.72)$$

其中 $Q_1$ 和 $Q_2$ 分别为从高温热源吸收的热及向低温热源放出的热. 现在考虑另一个可逆热机, 它工作于一个温度为 $\theta_3$ 的高温热源及 $\theta_1$ 之间. 它从 $\theta_3$ 的高温热源吸收热 $Q_3$ 而向热源 $\theta_1$ 放出热 $Q_1$ . 按照卡诺定理, 我们又有

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \quad (1.12.73)$$

现在将两个热机联合工作, 其净效果等效于一个单一的热机, 它工作于高温热源 $\theta_3$ 和低温热源 $\theta_2$ 之间, 从 $\theta_3$ 的高温热源吸收热 $Q_3$ , 并在 $\theta_2$ 的低温热源放出热 $Q_2$ . 于是, 卡诺定理再次告诉我们,

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2) \quad (1.12.74)$$

从上述三式中, 我们可以推得:

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)} \quad (1.12.75)$$

由 $\theta_3$ 的任意性可知, 上式只有在函数 $F$ 取下列形式时方能成立

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \quad (1.12.76)$$

于是, 卡诺定理指出可逆热机的效率中

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \quad (1.12.77)$$

现在我们可以定义新的温标 $T$ , 称之为绝对热力学温标, 或开尔文温标, 或简称为绝对温标. 它与上面的函数 $f(\theta)$ 成比例, 于是, 卡诺定理可改写成

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.12.78)$$

其中 $T_1$ 和 $T_2$ 分别为高温热源和低温热源的绝对热力学温度. 注意, 上面的定义并没有把绝对热力学温标完全确定, 因为我们只要求 $T$ 与 $f(\theta)$ 成比例, 而比例系数还没有确定. 通常, 可以选水的三相点的绝对热力学温度为 $273.16K$ . 这样, 绝对热力学温标就完全确定了. 把卡诺定理的结论与上节的理想气体的卡诺循环的结论进行比较, 我们发现绝对热力学温标与理想气体温标是完全一致的.

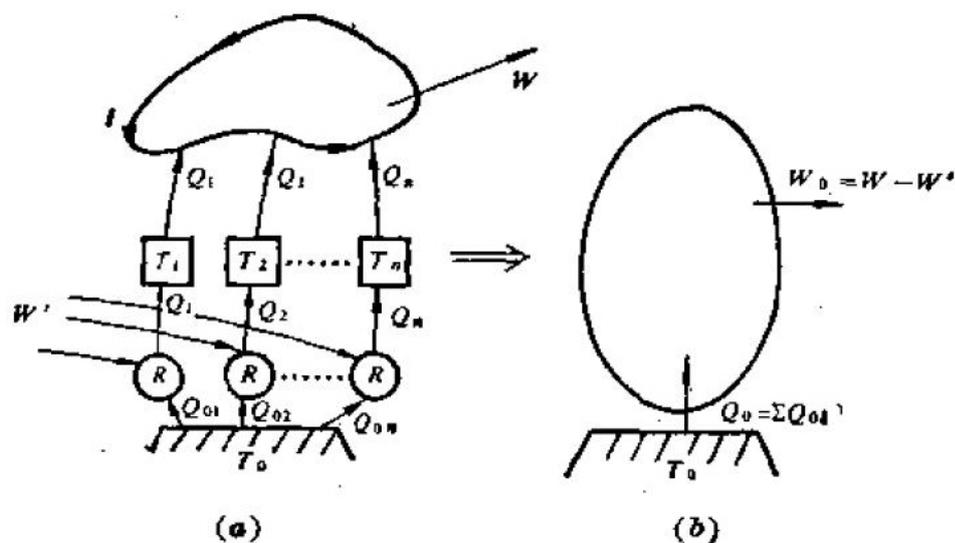


Figure 1.3: 克劳修斯不等式的证明: 用许多卡诺热机与任意一个循环联合运行.

### 1.12.3 克劳修斯不等式和熵

把卡诺定理的结果推广到系统所经历的任意一个循环过程, 便可以推导出著名的克劳修斯 (Clausius) 不等式.

定理2 (Clausius, 1854) 在任意循环过程中, 记  $\delta Q$  为循环中的一个微过程从温度为  $T$  的热源吸收的热量, 则

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.12.79)$$

其中等号仅对可逆循环过程成立.

假设系统与  $n$  个热源接触, 温度分别为  $T_1, T_2, \dots, T_n$ , 并且分别从这  $n$  个热源吸收热量  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ . (当  $Q_i < 0$  时意味着在该热源放出热量). 构造另一个热源  $T_0$ , 并使  $n$  个可逆卡诺热机工作于  $T_0$  和  $T_1, T_2, \dots, T_n$  之间, 参见图 1.3. 这些可逆卡诺热机分别从热源  $T_0$  吸收热量  $Q_{01}, Q_{02}, \dots, Q_{0n}$ , 而在热源  $T_1, T_2, \dots, T_n$  分别放出热量  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ . 于是, 当系统和这些可逆卡诺热机经过一个联合的循环以后, 净效果是我们从单一热源  $T_0$  吸收了热量  $Q_0$  并对外做了功. 这里

$$Q_0 = \sum_i Q_{0i} = \sum_i \frac{T_0}{T_i} Q_i \quad (1.12.80)$$

其中上面第二个等式利用了卡诺定理. 根据热力学第二定律的开尔文表述, 必

有  $Q_0 \leq 0$ , 由于  $T_0 > 0$ , 所以我们得到:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.12.81)$$

显然如果系统经历的是一个可逆过程, 我们可以把上面的  $Q_i$  换成  $-Q_i$ ; 并得到同样的不等式. 所以对于可逆过程必定有:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (1.12.82)$$

这个定理的证明也可以通过把任意一个可逆循环过程用许多 Carnot 循环来逼近而得到.

最后, 如果系统经历一个任意的循环过程 (可以与无穷多个热源接触), 则只要将上面的求和取极限换成积分即可. 这样我们就证明了克劳修斯不等式.

当过程是可逆的时候, 由积分与路径的无关性, 说明可以定义一个态函数熵 (Entropy);

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dE - \delta W}{T} \quad (1.12.83)$$

其微分表达是:

$$TdS = dE - \delta W \quad (1.12.84)$$

注意, 虽然熵是通过可逆过程定义的, 但是它是态函数, 与过程无关. 从数学意义上讲, 态函数熵的存在说明: 虽然  $dE - \delta W$  并不是一个全微分, 但是乘上一个积分因子后就变成了全微分, 这个积分因子就是  $1/T$ , 而相应的全微分就定义了态函数熵. 从上面的分析也可以看出, 我们在这里纯粹从热力学上引进的熵与统计物理中定义的熵是完全一致的, 这里的任意常数在统计物理中是完全确定的, 在纯粹热力学的意义下, 熵常数由热力学第三定律来确定.

例题2.1: 理想气体的熵函数.

对于理想气体, 有:  $dE = C_V dT$ ,  $PV = nRT$ , 于是

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (1.12.85)$$

将上式积分, 注意到理想气体的热容量也只是温度的函数, 得到

$$S(V, T) = S_0 + \int C_V \frac{dT}{T} + nR \ln V \quad (1.12.86)$$

其中  $S_0$  为一个积分常数, 当用温度和压强表示时, 理想气体的熵可以写成

$$S(P, T) = S_0 + \int C_P \frac{dT}{T} - nR \ln P \quad (1.12.87)$$

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

当温度变化范围不大, 理想气体的热容量可以看成与温度无关时, 以上两式可以简化为:

$$S(V, T) = S_0 + C_V \ln T + nR \ln V \quad (1.12.88)$$

$$S(V, T) = S_0 + C_P \ln T - nR \ln P$$

### 1.12.4 熵增加原理

根据前面的讨论, 我们可以得到一个非常著名的原理, 即熵增加原理:

**定理3** 当系统由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时, 系统的熵不减少. 如果过程是可逆时, 它的熵不变, 如果过程不可逆时, 它的熵增加.

熵增加原理的证明是十分简单的. 假定系统在任意一个微小的过程 (可以是可逆的或不可逆的) 中吸收的热量为  $\delta Q$ , 温度为  $T$ , 我们将初态与终态间用另一个可逆的准静态过程连接起来, 在可逆准静态过程中吸收的热量为  $\delta Q_r$ . 按照克劳修斯不等式, 我们有:

$$\frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q_r}{T} \leq 0 \quad (1.12.89)$$

但是根据熵的定义, 在可逆准静态过程中  $\delta Q_r = TdS$ , 于是我们得到:

$$\delta Q \leq TdS \quad (1.12.90)$$

其中等号对应于可逆过程而不等号对应于不可逆过程. 所以, 如果过程是绝热的, 我们得到  $dS \geq 0$ , 这就是熵增加原理. 可需要指出的是, 实际上有许多理由相信熵增加原理的应用范围远远比我们这里所讲的要宽泛. 实际上它在非平衡态统计中起十分重要的作用. 因此, 可以认为它是自然界中与热力学第二定律等价的一个基本原理.

**例题2.2** 理想气体的绝热自由膨胀.

理想气体绝热的从体积  $V_1$  膨胀到体积  $V_2$ , 由于  $Q = 0$ ,  $W = 0$ , 所以内能没有变化:  $\Delta E = 0$ . 理想气体的内能只与温度有关, 所以温度没有变化, 于是熵的变化为

$$S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由于  $V_2 > V_1$ , 所以在这个过程中熵增加.

**例题2.3** 最大功问题,

考虑两个相同的物体, 它们具有相同的体积和热容量, 设热容量为常数. 开始时, 两个物体分别处于温度  $T_1$  和  $T_2 < T_1$ . 进一步假定两个物体的体积不变, 他们能输出

### 1.13 习题:

的最大功是多少. 假设两个系统的共同终了温度是 $T_f$ . 则对外做功为其能量的减少

$$W = C_V (T_1 - T_f) + C_V (T_2 - T_f) = C_V (T_1 + T_2 - 2T_f)$$

两个系统的总的熵变化为

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_V \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + C_V \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \\ &= C_V \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}\end{aligned}$$

过程中熵不减少,  $\Delta S \geq 0$ ,

$$\begin{aligned}\frac{T_f^2}{T_1 T_2} &\geq 1 \\ T_f &\geq \sqrt{T_1 T_2}\end{aligned}$$

对于可逆过程

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$

得到最大输出功

$$W = C_V (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

熵增加原理是热力学第二定律的直接结果。前面我们已经从统计物理的角度考察过这一原理。

### 1.13 习题:

1. p27, 1.2
2. p27, 1.3
3. p27, 1.4
4. p48, 2.4
5. p48, 2.5
6. p48, 2.6
7. 由极端相对论下微观状态数的结果, 求出极端相对论气体的物态方程, 能量与温度的关系, 定容热容量。

## 1 热力学和统计物理学的基本概念

8. 设想有两个系统，温度分别为 $T_1, T_2$ ，其微观状态数可以写为

$$\Omega_1(E_1) = \exp(N_1 \phi_1(\frac{E_1}{N_1})), \quad \Omega_2(E_2) = \exp(N_2 \phi_2(\frac{E_2}{N_2}))$$

当二个系统接触后，1，由熵增原理证明能量将由高温系统流向低温系统；2，达到热平衡后，复合系统的熵等于两个系统的熵之和；3，达到热平衡后，计算系统1的能量涨落 $\overline{(E_1 - \bar{E}_1)^2}$ 。

9. 频率为 $\omega$ 的一个简谐振子的哈密顿量为

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

其能量本征值为：

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

如果系统由 $N$ 个相互独立的简谐振子构成，其能量为

$$E = \frac{1}{2}N\hbar\omega + M\hbar\omega$$

式中 $M$ 是一个整数， $M \gg N$ 。1，在量子情形下，计算系统的状态数 $\Omega(E)$ ；2，求系统的能量与温度之间的关系（分别对经典和量子情形计算并比较所得结果）。

10. p72, 3.3

11. p72, 3.4

12. p72, 3.5

## 2 均匀系的平衡性质

这一章研究处于平衡态的热力学系统的一些一般性质. 为了研究各种参量变化下系统的热力学性质的变化, 我们考虑热力学系统所经历的一个微小的准静态过程, 在这个过程中, 综合热力学第一定律和热力学第二定律, 可以写出如下微分关系

$$dE = TdS + \sum_i Y_i dy_i \quad (2.0.1)$$

其中 $dE$ 是系统内能的微分改变,  $T$ 为系统的绝对温度,  $dS$ 为系统的熵的微分改变,  $\sum_i Y_i dy_i$ 为准静态过程中外界对系统所做的功, 这个功可以用系统的状态变量(广义力和广义位移)表示. 这一方程是热力学中最核心、最重要的方程, 它被称为热力学基本微分方程, 是平衡态热力学的基本数学出发点.

### 2.1 麦克斯韦关系和勒让德变换

我们首先讨论由两个独立参数描写的简单 $PVT$ 系统. 这时, 外界对系统的功只有膨胀压缩功, 由热力学基本微分方程:

$$dE = TdS - PdV \quad (2.1.2)$$

这是内能以熵和体积为独立变数( $S, V$ )时的标准微分表达式. 因为内能是状态的函数, 所以 $dE$ 是一个全微分. 这意味着,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2.1.3)$$

这种类型的关系称为麦克斯韦(Maxwell)关系, 或简称麦氏关系. 它体现了态函数的全微分应满足的数学性质. 麦氏关系是一个严格的数学关系, 对于任何 $PVT$ 系统都是成立的. 它的物理含义是, 系统无穷小绝热膨胀时温度的降低与无穷小等容加热时压强的增加成正比, 且比例系数是温度 $T$ .

热力学基本微分方程也可以用其它独立参数表达. 这可以通过勒让德(Legendre)变换来方便地实现. 比如说, 如果想用( $S, P$ )做独立变数, 我们有

$$d(E + PV) = TdS + VdP \equiv dH \quad (2.1.4)$$

## 2 均匀系的平衡性质

其中  $H = E + PV$  为系统的焓. 类似地, 我们还可以利用勒让德变换, 将热力学基本微分方程换成以  $(T, V)$  或  $(T, P)$  为独立变数的微分方程

$$dF \equiv d(E - TS) = -SdT - PdV \quad (2.1.5)$$

$$dG \equiv d(F + PV) = -SdT + VdP$$

这里我们引入了另外两个态函数, 即系统的 (亥姆霍兹) 自由能 (Helmholtz free energy)

$$F \equiv E - TS$$

和系统的吉布斯函数 (Gibbs free energy)

$$G \equiv E - TS + PV = F + PV$$

这些热力学函数被统称为热力学势. 由于热力学势全都是态函数, 我们可以得到一组 Maxwell 关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Maxwell 关系把热力学系统表面上似乎是互不相关的两个过程定量地联系起来, 利用这样的关系, 可以测量一些很难直接测量的量, 也可以用来检验一些经验公式和近似理论的有效性.

由各个热力学势的微分式可以看出, 如果系统的体积保持不变, 同时与外界热绝缘, 则  $dE = 0$ , 系统的能量不变. 这是一个显然的结果, 因为既没有对系统做功, 也没有传热. 如果体积和温度不变, 则  $dF = 0$ , 系统的自由能不变; 如果温度和压强不变, 则  $dG = 0$ , 系统的吉布斯自由能不变; 如果压强和熵不变, 则  $dH = 0$ , 系统的焓不变.

如果要在内能  $E$  的微分方程中也以  $(T, V)$  而不是  $(S, V)$  为独立变数, 我们就必须把熵的微分表达式带入

$$dE = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right) dV \quad (2.1.7)$$

于是, 我们得到

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2.1.8)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (2.1.9)$$

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.1.10)$$

在得到第二个式子时, 我们利用了Maxwell关系 $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V$ , 运用理想气体状态方程, 我们立刻发现, 对理想气体而言 $(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0$ , 理想气体的内能只是温度的函数. 因此, 定义理想气体只需要理想气体状态方程就足够了, 满足理想气体状态方程的系统的内能必定只是温度的函数.

类似地, 对于理想气体的热容量, 我们可以得到

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

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

另外, 利用偏微分的换元公式

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

我们可以证明

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

这个式子把两个热容量的差与物态方程的量联系起来, 还可以用膨胀系数 $\alpha$ , 和压缩系数 $\kappa$ 来表达

$$C_P - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}$$

由于上式等号右边总是大于或等于零, 因此我们发现 $C_P$ 总是不小于 $C_V$ . 对理想气体而言, 我们得到大家熟知的关系

$$C_P - C_V = nR$$

## 2.2 热力学函数和特性函数

从上节我们知道, 描述热力学系统可以用不同的参量组合和不同的热力学势, 一个自然的问题是, 完整的描述一个热力学系统需要知道那些物理量. 在实验上容易控制和调节的参数是压强和温度, 所以我们考虑以压强和温度作为描写热力学系统的参数. 首先, 需要知道物态方程, 物态方程定义了我们所要研究的系统. 物态方程是联系系统的温度和其它参量的一个函数关系. 由热力学第零定律可知, 任何一个热力学系统都存在一个物态方程. 其次, 需要知道系统的内能函数, 一个热力学系统存在

## 2 均匀系的平衡性质

作为状态的函数的内能是热力学第一定律的结果. 最后, 需要知道系统的熵函数作为状态的函数, 平衡的热力学系统存在一个熵函数是热力学第二定律的结论. 这样, 为了用 $(T, P)$ 的函数完整的描述一个热力学体系, 我们需要知道: 1, 物态方程

$$V = V(T, P) \quad (2.2.11)$$

### 2, 内能函数

$$E = E(T, P) \quad (2.2.12)$$

### 3, 熵函数

$$S = S(T, P) \quad (2.2.13)$$

为了得到这三个函数, 必须借助于热力学外的方法并结合热力学理论来构造. 实际上使用的方法有两种, 一种是实验的方法, 一种是理论计算的方法. 在实验上, 物态方程必须完全通过实验来确定. 当利用 $(T, P)$ 为状态参量时, 比较容易得到的是系统的焓 $H$ , 而内能函数则可以由焓减去 $PV$ 得到. 对于一个一般的 $PVT$ 系统, 如果我们有了它的物态方程

$$V = V(P, T)$$

那么由焓的微分关系

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

可以积分得到系统的焓

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

有了焓及物态方程, 内能也就得到了. 为了得到焓, 除了物态方程之外, 我们似乎还需要知道整个 $(T, P)$ 范围的定压热容量 $C_p(T, P)$ , 其实这是不必要的. 事实上, 我们只需要知道 $C_p$ 在某个给定压强的值. 这是因为 $C_p$ 对于压强的偏微商满足

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

其中再次利用了麦氏关系. 于是, 定压热容量对压强的依赖关系完全由物态方程所决定. 也就是说

$$C_p = -T \int \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP$$

其中积分是沿着固定温度 $T$ 进行的. 系统的熵函数也可以从定压热容量及物态方程求出, 利用

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

求积分便可以得到熵. 有了态函数 $H$ 和 $S$ , 均匀系的热力学平衡性质就完全确定了. 所以, 在 $PVT$ 系统中, 只要实验测定了物态方程和在某一个固定压强下的定压热容量作为温度的函数, 就可以确定系统的所有热力学函数和热力学性质.

马丢(Massieu)曾经证明了, 在独立变量的适当选取下, 只要已知一个热力学函数, 就可以把一个均匀系的热力学平衡性质完全确定, 这样的函数(以及与之对应的适当选取的独立变量)称为特性函数. 我们很容易证明, 内能 $E$ 是以熵 $S$ 和体积 $V$ 为独立变量的特性函数. 如果作为 $S$ 和 $V$ 的函数的内能 $E(S, V)$ 已知, 则

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

所以温度 $T$ 和压强 $P$ 作为 $S$ 和 $V$ 的函数形式也知道了. 如果从中消去熵 $S$ , 我们便得到了物态方程, 即体积 $V$ 作为温度 $T$ 和压强 $P$ 的函数; 从中消去 $V$ , 我们便得到熵 $S$ 作为温度 $T$ 和压强 $P$ 的函数. 将体积 $V$ 和熵 $S$ 作为温度 $T$ 和压强 $P$ 的函数代入内能, 我们就得到了内能作为温度 $T$ 和压强 $P$ 的函数, 有了内能和熵的表达式, 系统的热力学平衡性质就完全确定了. 所以我们可以说: 内能 $E$ 是以熵 $S$ 和体积 $V$ 为独立变量的特性函数. 显然, 特性函数与独立变量的选取有关, 对于一个 $PVT$ 系统而言, 可以证明相应于独立变量 $(S, P)$ ,  $(T, V)$ ,  $(T, P)$ 的特性函数分别为系统的焓 $H$ , 自由能 $F$ 和吉布斯函数 $G$ .

在理论上确定系统特性函数的方法是统计物理方法, 我们在第一章中已经知道, 对于微正则系综, 可以求出系统的熵 $S = S(E, V)$ , 由此可以解出内能作为熵和体积的函数 $E = E(S, V)$ , 这恰好就是一个特性函数. 在正则系综下, 可以求得系统的配分函数

$$Q(T, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq dp \exp \left( - \frac{1}{k_B T} H(q, p) \right) \quad (2.2.14)$$

这里 $H(q, p)$ 是系统的哈密顿量. 由此得到系统的自由能为

$$F(T, V) = -k_B T \ln Q(T, V) \quad (2.2.15)$$

这正好是以 $(T, V)$ 为变量的系统的特性函数. 在后面的章节中, 我们将比较详细地讨论从理论上计算配分函数和其它热力学量的方法.

到现在为止, 我们都假定系统的总粒子数是固定的, 现在考虑粒子数可以改变的情况. 如果一个系统的粒子数发生变化,  $N \rightarrow \lambda N$ , 与此同时, 我们让所有的广延量都扩大一个因子 $\lambda$ , 则系统的物理性质不变. 这一特点来源于对于广延量的定义. 对于宏观的热力学系统, 只有广延量和强度量两类. 这意味着如果我们把一个系统分成更小的部分时, 每一个部分的性质与原系统是相同的. 显然, 这种分割是不能一直进行

## 2 均匀系的平衡性质

下去的, 当系统被分割的越来越小, 每一部分和其它部分之间的相互作用不能被忽略时, 这种自相似性质就不复存在了. 宏观物质中的基本相互作用是分子之间的相互作用, 其相互作用力程是分子尺度(纳米 $nm$ )的数量级, 所以小系统之间的相互作用能量与系统的界面的面积成正比, 而系统的性质则由整个系统的性质决定, 与体积成正比. 由此我们可以大致估计可以被称为宏观系统的系统大小的限度, 设系统为一个球形, 其体积为 $\frac{4\pi}{3}R^3$ , 面积为 $4\pi R^2$ , 设相互作用的力程为 $d$ , 则, 宏观系统的条件是

$$\frac{4\pi R^2 d}{\frac{4\pi}{3}R^3} = \frac{3d}{R} \ll 1 \quad (2.2.16)$$

取 $d = 1nm$ , 则得到条件为 $R \gg 3nm$ . 对于系统的尺度为微米( $\mu m$ )及以上的系统, 完全可以作为宏观系统看待.

对于宏观系统, 由上述分析可知, 作为广延量的热力学势是广延物理量的齐次函数

$$\lambda E(S, V, N) = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \quad (2.2.17)$$

$$\lambda H(S, P, N) = H(\lambda S, P, \lambda N) \quad (2.2.18)$$

$$\lambda F(T, V, N) = F(T, \lambda V, \lambda N) \quad (2.2.19)$$

$$\lambda G(T, P, N) = G(T, P, \lambda N) \quad (2.2.20)$$

这里 $\lambda$ 是一个任意常数, 如果令 $\lambda = \frac{1}{N}$ , 可以得到

$$E(S, V, N) = Nu(s, v) \quad (2.2.21)$$

$$H(S, P, N) = Nh(s, P) \quad (2.2.22)$$

$$F(T, V, N) = Nf(T, v) \quad (2.2.23)$$

$$G(T, P, N) = Ng(T, P) \quad (2.2.24)$$

其中 $s = \frac{S}{N}$ 为单个原子的平均熵,  $v = \frac{V}{N}$ 为单个原子平均占据的体积. 这里需要提醒注意的是 $s$ 和 $v$ 是整个系统的性质, 而不是某个个别原子的性质. 对于单个分子, 考察它的熵是没有意义的.

当粒子数可变时, 热力学基本方程成为

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.2.25)$$

$\mu$ 为系统的化学势, 是与作为广义坐标的粒子数变化所联系的广义力. 对上式做勒让

德变换, 可以得到

$$\begin{aligned}dH &= TdS + VdP + \mu dN \\dF &= -SdT - PdV + \mu dN \\dG &= -SdT + VdP + \mu dN\end{aligned}\quad (2.2.26)$$

由此可以把化学势用热力学势的导数写出来

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}\quad (2.2.27)$$

由(2.2.24),

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = g(T, P)\quad (2.2.28)$$

或

$$G(T, P, N) = N\mu(T, P)\quad (2.2.29)$$

即化学势就是单位粒子的吉布斯自由能. 化学势是一个非常重要的物理量, 它在研究相变和化学反应中起非常重要的作用, 这在我们后面的课程中将要讲到.

在引入粒子数作为变量后, 我们还可以通过勒让德变换得到更多的热力学势, 特别重要的是广势函数,

$$\Phi = F - N\mu$$

其微分为

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu\quad (2.2.30)$$

广势函数 $\Phi$ 是以 $(T, V, \mu)$ 为特性变量的特性函数, 由广延量的性质

$$\lambda\Phi(T, V, \mu) = \Phi(T, \lambda V, \mu)$$

令 $\lambda = \frac{1}{V}$ , 得到 $\Phi(T, V, \mu) = V\phi(T, \mu)$ , 再由 $P = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}$ , 得到

$$\Phi = -PV\quad (2.2.31)$$

在巨正则系综中, 可以求出巨配分函数 $\Xi(T, V, \mu)$ , 而广势函数为

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)\quad (2.2.32)$$

由微分关系(2.2.26), 可以得到更多的Maxwell关系, 我们不打算列出所有这些关系, 而只是用其中的一个证明一个重要而常用的关系式. 由自由能 $F$ 的微分可得

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}\quad (2.2.33)$$

## 2 均匀系的平衡性质

注意到 $P$ 和 $\mu$ 都是强度量, 所以当系统的体积和粒子数变化时, 有

$$\begin{aligned}P(T, V, N) &= P(T, \lambda V, \lambda N) \\ \mu(T, V, N) &= \mu(T, \lambda V, \lambda N)\end{aligned}\tag{2.2.34}$$

注意到方程的左边与 $\lambda$ 无关, 右边也必须如此, 从而 $P$ 和 $\mu$ 只能是比值 $\frac{N}{V}$ 的函数, 这对于所有的强度量都是成立的. 利用这一事实, 可以得到如下关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} &= -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} &= -\frac{N}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}\end{aligned}\tag{2.2.35}$$

结合(2.2.33)得到

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}$$

由等温压缩率的定义, 得到

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\tag{2.2.36}$$

这一关系在讨论如何从巨正则系综计算压缩率时非常有用.

## 2.3 吉布斯-杜海姆关系

由热力学函数的广延性可以得到一个有用的重要关系-吉布斯-杜海姆(Gibbs-Duheim)关系。系统的内能是以熵, 体积和粒子数为变量的特性函数, 这些量都是广延量, 也就是说, 对任一参数 $\lambda$ , 有

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

对上式微分, 得到

$$E d\lambda + \lambda dE = \lambda(T dS - P dV + \mu dN) + (TS - PV + \mu N) d\lambda$$

注意到

$$dE = T dS - P dV + \mu dN$$

得到

$$E = TS - PV + \mu N$$

这一关系称为吉布斯-杜海姆(Gibbs-Duheim)关系, 它是热力学量广延性的直接结果。利用这一关系, 通过勒让德变换, 可以得到一系列相关结果, 自由能为

$$F = E - TS = -PV + \mu N$$

焓为

$$H = E + PV = TS + \mu N$$

吉布斯自由能为

$$G = F + PV = \mu N$$

这一结果表明, 化学势就是平均每个粒子的吉布斯自由能:  $g = \mu$ . 广势函数

$$\Phi = F - \mu N = -PV$$

## 2.4 热力学公式

在上一节, 我们未加证明的给出了基于统计物理的自由能和广势函数, 这一节将给出一些讨论. 首先以正则分布为例, 来推导热力学公式. 正则系综所对应的系统是一个具有固定粒子数 $N$ 、体积 $V$ (或一般的一个广义位移 $y$ ), 和温度 $T$ 的宏观系统. 为了简化记号, 同时也为了更容易向量子情形过渡, 我们把配分函数写成

$$Q(\beta, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dqdp e^{-\beta H(q,p)} \equiv \sum_{\{s\}} e^{-\beta E_s} \quad (2.4.37)$$

也就是说, 我们用 $\{s\}$ 表示系统的微观状态, 在经典力学下就是相空间的体积元除以 $N!h^{3N}$ ; 在量子力学下代表一组完备的量子数的集合. 系统的内能就是系统微观总能量的系综平均值

$$E = \bar{E} = \frac{1}{Q} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad (2.4.38)$$

类似的, 对于广义力 $Y$ , 如果它所对应的广义位移是 $y$ , 系统的能量会依赖于广义位移 $y$ , 那么我们有

$$Y = \frac{1}{Q} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial y}$$

这个公式的一个重要特例就是系统的压强

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \quad (2.4.39)$$

## 2 均匀系的平衡性质

系统熵的统计表达式可以与热力学第二定律比较得到. 首先注意到系统的正则配分函数是 $\beta$ 和广义位移 $y$ 的函数, 所以一定有

$$d \ln Q = \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Q}{\partial y} dy$$

因此, 利用上面的系统内能和广义力的统计表达式, 得到

$$\begin{aligned} d \ln Q &= -E d\beta - \beta Y dy \\ &= -d(E\beta) + \beta dE - \beta Y dy \end{aligned}$$

即

$$\beta (dE - Y dy) = d(\ln Q + \beta E)$$

这个式子说明 $\beta$ 是微分式 $dE - Y dy$ 的一个积分因子. 热力学基本等式为

$$dE = T dS + Y dy$$

或改写为

$$dS = \frac{1}{T} (dE - Y dy)$$

比较得,  $\beta$  与  $\frac{1}{T}$  成正比, 其比例系数须另外确定. 通过具体计算理想气体的相关物理量, 可以把这个比例系数完全确定下来, 即  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , 同时熵的表达式为

$$S = k_B (\ln Q + \beta E) = k_B \left( \ln Q - \beta \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)$$

因此, 对于一个给定粒子数 $N$ 、体积 $V$ 、温度 $T$ 的系统, 只要求出它的正则配分函数 $Q$ , 就可以完全确定它的热力学性质.

巨正则系综所对应的系统是一个具有固定化学势 $\mu$ 、体积 $V$  (或一般的一个广义位移 $y$ ) 和温度 $T$ 的宏观系统. 巨配分函数为

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_{\{s\}} e^{-\beta E_s - \alpha N} \quad (2.4.40)$$

这里, 它的热力学公式的推导与正则系综的情形类似, 我们得到如下的热力学公式

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \\ E &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \\ Y &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \\ S &= k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \end{aligned}$$

其中 $\Xi$ 是系统的巨配分函数,它是 $\alpha, \beta, V$ (或任意给定广义位移 $y$ )的函数. 与热力学基本等式的比较告诉我们

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$$

因此, 对于一个给定化学势 $\mu$ 、体积 $V$ , 温度 $T$ 的系统, 只要求出它的巨正则配分函数 $\Xi$ , 就可以完全确定它的热力学性质.

服从正则分布的系统具有固定的温度 $T$ , 但是它可以与大热源发生能量的交换, 所以系统的能量并不是固定的, 而是可以在其平均值附近有涨落. 这种涨落可以利用前面的热力学公式加以计算、经过简单的计算得到

$$\langle (E - \bar{E})^2 \rangle = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V \quad (2.4.41)$$

系统的能量的涨落直接与温度以及系统的热容量有关. 系统能量的相对涨落的平方为

$$\frac{\langle (E - \bar{E})^2 \rangle}{\bar{E}^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{\bar{E}^2} \quad (2.4.42)$$

由于 $C_V$ 和 $\bar{E}$ 都是广延量, 它们与系统的总粒子数 $N$ 成正比. 因此上式实际上与系统的总粒子数 $N$ 成反比. 对于一个宏观系统,  $N$ 的数量级是 $10^{23}$ , 因此能量的相对涨落(与 $1/\sqrt{N}$ 成正比)是很小的. 对于巨正则分布的系统, 其粒子数也可以有涨落. 类似的计算表明, 系统粒子数相对涨落的平方为

$$\frac{\langle (N - \bar{N})^2 \rangle}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{\bar{N}^2} \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

利用(2.2.33), 上式可以化为

$$\frac{\langle (N - \bar{N})^2 \rangle}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T$$

其中 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 是系统的等温压缩系数. 由于 $V$ 是广延量, 我们在此看到: 对于一个宏观系统, 即便等温压缩系数 $\kappa_T$ 不等于零, 系统粒子数的相对涨落仍然是非常小的, 与 $1/\sqrt{N}$ 成正比. 只有在系统趋近于它的临界点时, 等温压缩系数趋于无穷, 这时系统内的粒子数涨落可以很强.

由前面的讨论我们得知: 当宏观系统的能量、粒子数涨落都非常小时, 微正则系综、正则系综和巨正则系综都给出等价的统计描述. 用不同系综计算出来的热力学量是一致的, 只不过相当于选取不同的热力学特性函数. 当然, 如果系统的涨落不能忽略(例如对于比较小的介观系统或系统在临界点附近), 那么不同的统计系综的结果是不等价的.

## 2.5 焦耳-汤姆逊效应

如图所示，考虑一个由绝热材料构成的管子，中间用多孔塞（如棉花等）分开。多孔塞的一边维持较高的压强 $P_1$ ，另一段维持比较低的压强 $P_2$ 。如果有 $\Delta V_1$ 的气体从高压区通过多孔塞进入低压区，体积成为 $\Delta V_2$ ，那么，外界做的功为

$$-P_1\Delta V_1 - P_2\Delta V_2 = -\Delta(P_1V_1) - \Delta(P_2V_2)$$

在此过程中，多孔塞高压区和低压区气体的内能改变分别为 $\Delta U_1$ 和 $\Delta U_2$ ，总的变化为

$$\Delta U_1 + \Delta U_2$$

由能量守恒：

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = -\Delta(P_1V_1) - \Delta(P_2V_2)$$

即

$$\Delta(U_1 + P_1V_1) = -\Delta(U_2 + P_2V_2)$$

或

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

式中 $\Delta H_1$ 和 $\Delta H_2$ 分别是高压和低压区焓的改变，而整个系统焓的改变为0，气体通过多孔塞的过程是一个等焓过程。

现在，我们考查等焓过程中温度与压强之间的关系，为此，计算焦耳-汤姆逊系数 $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ 。利用雅克比变换方法

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, H)} = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{C_P} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right)$$

由上式可知，焦耳-汤姆逊系数的符号完全由气体的物态方程决定。对于理想气体，简单的计算得到 $\mu_J = 0$ 。对于实际气体，一个很好的物态方程是Van der Waals 方程，对于1摩尔气体

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

根据这一方程，可以发现，在 $T$ - $P$ 图上的一个区域， $\mu_J > 0$ ，也就是说，在这个区域，等焓降压过程可以降温。 $\mu_J > 0$  和  $\mu_J < 0$  区域的边界由下述方程给出

$$\left(\frac{b^2P}{a} + \frac{3RTb}{2a} + 1\right)^2 - \frac{8RTb}{a} = 0$$

表(2.5)给出了一些气体的最大转变温度。

气体	最大反转温度(K)
Xe	1486
CO <sub>2</sub>	1275
Kr	1079
Ar	794
Co	644
N <sub>2</sub>	607
Ne	228
H <sub>2</sub>	204
He	43

## 2.6 理想气体的热力学性质

理想气体的哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (2.6.43)$$

配分函数为

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta H} \quad (2.6.44)$$

由于理想气体的 $H$ 与坐标无关, 于是

$$Q(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (2.6.45)$$

令 $x = \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{1/2} p$ , 得到

$$\begin{aligned} \int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} &= 4\pi \int_0^\infty p^2 dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} \\ &= \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

于是:

$$Q(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} \quad (2.6.46)$$

定义

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2}$$

## 2 均匀系的平衡性质

为热波长, 则配分函数成为

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (2.6.47)$$

自由能为

$$F = -k_B T \ln Q = -Nk_B T \ln \frac{V}{\lambda^3} + k_B T \ln N! \quad (2.6.48)$$

利用斯特令公式, 当  $N \gg 1$  时,  $\ln N! = N \ln N - N$ , 得到

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \left( 1 + \ln \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) \quad (2.6.49)$$

从自由能出发, 我们可以得到理想气体的热力学性质

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{Nk_B T}{V}$$

或

$$PV = Nk_B T \quad (2.6.50)$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = Nk_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (2.6.51)$$

化学势

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) \quad (2.6.52)$$

系统的内能为

$$E = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (2.6.53)$$

## 2.7 玻尔兹曼分布和麦克斯韦分布

考虑一般的独立粒子系统, 系统由  $N$  个粒子构成, 粒子之间无相互作用。系统的总能量可以写成各个粒子的能量之和

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{l_i}$$

$\varepsilon_{l_i}$  为第  $i$  个粒子的第  $l_i$  个能级的能量。于是, 系统的正则配分函数为

$$Q = \sum_{\text{微观状态}} e^{-\beta E} = \sum_{\text{微观状态}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{l_i}} = \sum_{\text{微观状态}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \varepsilon_{l_i}}$$

考虑到粒子的全同性，上式可以写成

$$Q = \frac{1}{N!} Q_1^N$$

其中

$$Q_1 = \sum_l a_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

这里  $a_l$  是第  $l$  个单粒子能级的简并度。正则分布为：

$$P(\{\varepsilon_{l_i}\}) = \frac{1}{Q} \prod_{i=1}^N a_{l_i} e^{-\beta \varepsilon_{l_i}} = N! \prod_{i=1}^N \frac{a_{l_i} e^{-\beta \varepsilon_{l_i}}}{Q_1}$$

显然是单粒子分布的乘积（除了  $N!$  因子）。单粒子分布

$$P_1(\varepsilon_l) = \frac{a_l e^{-\beta \varepsilon_l}}{Q_1}$$

为玻耳兹曼能量分布。

在经典近似下，哈密顿量可以写成

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2 \cdots \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad (2.7.54)$$

这一系统的正则配分函数为

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} r d^{3N} p e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 r_i d^3 p_i e^{-\beta h(\vec{r}_i, \vec{p}_i)} \end{aligned} \quad (2.7.55)$$

令：

$$Q_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3 r d^3 p e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})} \quad (2.7.56)$$

为单粒子的配分函数，则

$$Q = \frac{1}{N!} Q_1^N \quad (2.7.57)$$

正则分布为

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2 \cdots \vec{p}_N) = \frac{e^{-\beta H}}{Q} = N! \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta h(\vec{r}_i, \vec{p}_i)}}{Q_1} \quad (2.7.58)$$

除了一个吉布斯因子  $N!$  外， $N$  个粒子处于相空间  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2 \cdots \vec{p}_N)$  的概率，为单粒子函数的乘积形式。单个粒子的概率分布，即一个粒子位于  $(\vec{r}, \vec{p})$  的概率，

## 2 均匀系的平衡性质

可以通过对相空间的积分求得. 若用 $P(\vec{r}, \vec{p})$ 表示每个粒子处于 $(\vec{r}, \vec{p})$ 的概率, 那么在 $(\vec{r}, \vec{p})$ 点粒子的相空间密度就是上述概率的 $N$ 倍, 可以表示为

$$\begin{aligned}
 n(\vec{r}, \vec{p}) &= NP(\vec{r}, \vec{p}) \\
 &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_2 \cdots d\vec{p}_N \left( \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \right) P(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2 \cdots \vec{p}_N) \\
 &= N \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_2 \cdots d\vec{p}_N \frac{e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N; \vec{p}, \vec{p}_2 \cdots \vec{p}_N)}}{Q} \\
 &= N \frac{e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})}}{Q_1}
 \end{aligned} \tag{2.7.59}$$

于是, 我们看到, (2.7.58)式是 $N$ 个单粒子概率分布的乘积. 所以, 对于独立粒子系统, 我们可以考虑单粒子的分布, 只要在计算中合适的考虑由于全同性导致的吉布斯因子( $N!$ )就行了. 式(2.7.59)称为玻尔兹曼分布, 如果粒子的势能为 $u(r)$ , 则单粒子的概率分布成为

$$P(\vec{r}, \vec{p}) \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} = \frac{1}{Q_1} e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + u(r) \right)} \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \tag{2.7.60}$$

若外势为0, 则得到

$$P(\vec{r}, \vec{p}) \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} = \frac{1}{Q_1} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \tag{2.7.61}$$

而 $Q_1 = \frac{V}{h^3} \int d\vec{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$ , 于是利用,  $p^2 = m^2 v^2$ , 得到麦克斯韦速度分布

$$P(\vec{v})d\vec{v} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d\vec{v} \tag{2.7.62}$$

## 2.8 具有内部自由度的气体

前面两节, 我们把理想气体看成是没有结构的点状粒子, 这只有对于单原子理想气体(如惰性气体)才是正确的. 实际上, 大部分气体由分子构成, 这些分子具有内部自由度, 有振动, 转动等运动. 这一节考虑这些内部自由度的影响. 在很多情况下, 可以近似认为粒子的每一个自由度是互相独立的, 假定单个分子的哈密顿量为

$$H = h(\vec{r}, \vec{p}) + h_r(\phi_i, p_{\phi_i}) + h_v(q_i, p_i) \tag{2.8.63}$$

式中第一项为普通的平动项, 第二项为转动哈密顿, 一般是欧拉角 $\phi_i \equiv (\theta, \phi, \psi)$ 和对应动量的函数, 第三项是振动哈密顿, 用正则坐标 $q_i$ 和对应的正则动量来表示. 一般

来说, 振动和转动是互相耦合在一起的, 由于振动, 分子的转动惯量会改变, 但如果二种运动的特征时间相差较大, 可以忽略其耦合, 以方便计算. 单粒子配分函数是:

$$\begin{aligned} Q_1(T, V) &= \frac{1}{h^{6+f}} \int d^3r d^3p \int d^3\phi d^3p_\phi \int d^f q d^f p e^{-\beta(h+h_r+h_v)} \\ &= Q_T Q_r Q_v \end{aligned} \quad (2.8.64)$$

其中:

$$Q_T = \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p e^{-\beta h(\vec{r}, \vec{p})} \quad (2.8.65)$$

$$Q_r = \frac{1}{h^3} \int d^3\phi d^3p_\phi e^{-\beta h_r(\phi, p_\phi)} \quad (2.8.66)$$

$$Q_v = \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p e^{-\beta h_v(q, p)} \quad (2.8.67)$$

$$(2.8.68)$$

而 $N$ 个分子气体的总配分函数为

$$Q = \frac{1}{N!} (Q_T Q_r Q_v)^N \quad (2.8.69)$$

在 $N \gg 1$ 时, 自由能成为

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln Q \\ &= -N k_B T \left[ 1 + \ln \left( \frac{Q_T}{N} \right) \right] - N k_B T \ln Q_r - N k_B T \ln Q_v \\ &= F_T + F_r + F_v \end{aligned} \quad (2.8.70)$$

由 $h(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$ , 可以求得平动部分的配分函数为:

$$Q_T = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3} \quad (2.8.71)$$

因此 $F_T$ 与单原子理想气体是一样的. 下面考虑双原子分子, 其动能可以写为

$$\begin{aligned} E_K &= \frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \vec{v}_2^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \vec{v}_c^2 + \frac{1}{2} \mu \vec{v}^2 \end{aligned} \quad (2.8.72)$$

其中,  $\vec{v}_c = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}$  为质心的速度,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  是折合质量, 而 $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$  为相对速度. 利用球坐标, 可以得到,  $v^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2$ , 相对运动的动能成为  $\frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} I \sin^2 \theta \dot{\phi}^2$ , 这里,  $I = m r_0^2$  为转动惯量, 而 $r_0$ 为分子的平均长度. 这里我们考虑的是转动和振动自由度互相独立的情形, 如果二者的特征时间相差不大, 则要考虑二类运动之间的耦合.

## 2 均匀系的平衡性质

若二个原子之间的相互作用只与其距离 $r$ 有关, 则系统的拉氏函数成为

$$L = E_K - V = \frac{1}{2}m\vec{v}_c^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}I\sin^2\theta\dot{\phi}^2 - u(r) \quad (2.8.73)$$

正则动量为

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}_c} = m\vec{v}_c \quad (2.8.74)$$

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu\dot{r} \quad (2.8.75)$$

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta} \quad (2.8.76)$$

$$p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = I\sin^2\theta\dot{\phi} \quad (2.8.77)$$

由此得到系统的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= \vec{p} \cdot \vec{v}_c + p_\theta\dot{\theta} + p_r\dot{r} + p_\phi\dot{\phi} - L \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta} + u(r) \\ &= h_T + h_r + h_v \end{aligned} \quad (2.8.78)$$

其中:

$$\begin{aligned} h_T &= \frac{\vec{p}^2}{2m} \\ h_r &= \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta} \\ h_v &= \frac{p_\theta^2}{2I} + u(r) \end{aligned}$$

进一步, 如果振动的幅度比较小, 则 $u(r) \simeq u(r_0) + \frac{1}{2}K(r - r_0)^2$ , 于是:

$$Q_r = \frac{1}{h} \int d\theta d\phi \int dp_\theta dp_\phi e^{-\beta h_r}$$

对 $\phi$ 的积分为 $2\pi$ , 对 $p_\theta$ 和 $p_\phi$ 的积分是高斯积分, 结果是:

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{2\pi}{h^2} \int_0^\pi d\theta \sqrt{\frac{2I\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2I\pi}{\beta}} \sin\theta \\ &= \frac{4\pi}{h^2} \frac{2\pi I}{\beta} = 8\pi^2 \frac{I}{h^2\beta} \end{aligned} \quad (2.8.79)$$

$$F_r = -Nk_B T \ln Q_r = -Nk_B T \ln \frac{8\pi^2 I}{\beta h^2} \quad (2.8.80)$$

对于振动部分, 有

$$\begin{aligned} Q_v &= \frac{1}{h} \int dr dp_r e^{-\beta h_v} \\ &= e^{\beta u(r_0)} \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\mu}{\beta}} \sqrt{\frac{2}{\beta K}} \\ &= e^{\beta u(r_0)} \frac{2}{h\beta} \sqrt{\frac{\mu}{K}} \end{aligned}$$

$$F_v = -Nu(r_0) - Nk_B T \ln \left( \frac{2}{h\beta} \sqrt{\frac{\mu}{K}} \right) \quad (2.8.81)$$

转动熵和内能为

$$S_r = -\frac{\partial F_r}{\partial T} = Nk_B \left( 1 + \ln \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \right) \quad (2.8.82)$$

$$E_r = F_r + TS_r = Nk_B T \quad (2.8.83)$$

振动熵和内能为

$$S_v = -\frac{\partial F_v}{\partial T} = Nk_B \left( 1 + \ln \frac{2}{\beta h} \sqrt{\frac{\mu}{K}} \right) \quad (2.8.84)$$

$$E_v = F_v + TS_v = Nk_B T \quad (2.8.85)$$

最后得到

$$E = E_T + E_r + E_v = \frac{7}{2} Nk_B T \quad (2.8.86)$$

热容量为

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{7}{2} Nk_B \quad (2.8.87)$$

实验上发现, 双原子气体的热容量接近于  $\frac{5}{2} Nk_B$ , 而不是  $\frac{7}{2} Nk_B$ , 这一差别来源于量子效应. 在量子力学的描述中, 转动能级为  $\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$ , 对应的简并度为  $2l+1$ . 由此求得转动的配分函数为

$$Q_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2}{2I} l(l+1)\right) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_r}{T} l(l+1)\right) \quad (2.8.88)$$

其中  $T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$  为转动的特征温度. 当  $T \gg T_r$  时, 上式的求和可以用积分来代替

$$Q_r = \int dl (2l+1) \exp\left(\frac{T_r}{T} l(l+1)\right) = \frac{T}{T_r}$$

$$F_r = -Nk_B T \log \frac{T}{T_r}$$

与经典结果一致. 振动能级为  $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ , 由此求得振动的配分函数为

$$Q_v = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{T_v}{T} (n + \frac{1}{2})\right) = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{T_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{T_v}{T}}} \quad (2.8.89)$$

$$F_v = \frac{1}{2} Nk_B T_v + Nk_B T \log(1 - e^{-\frac{T_v}{T}})$$

当  $T_v \ll T$  时, 上式成为

$$F_v = \frac{1}{2} Nk_B T_v + Nk_B T \log\left(\frac{T_v}{T}\right)$$

## 2 均匀系的平衡性质

回到经典结果。其中  $T_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$  为振动的特征温度。

当  $T \ll T_r$  时，转动配分函数的求和中可以只保留前面两项

$$Q_r = 1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

其自由能为

$$F_r = -Nk_B T \log(1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}}) \approx -3NK_B T e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

熵

$$S_r = -\frac{\partial F}{\partial T} = 3Nk_B e^{-2\frac{T_r}{T}} + 3Nk_B T \frac{2T_r}{T^2} e^{-2\frac{T_r}{T}} = 3Nk_B \frac{2T_r}{T} \left(1 + \frac{T}{2T_r}\right) e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

而对应的热容量为

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

当温度趋于0时，转动热容量以指数的方式趋于0。

对于振动部分，熵为

$$S_v = -\frac{\partial F}{\partial T} = -Nk_B \log(1 - e^{-\frac{T_v}{T}}) + \frac{NK_B T_r}{T(e^{\frac{T_v}{T}} - 1)}$$

能量为

$$E_v = \frac{N\hbar\omega}{(e^{\frac{T_v}{T}} - 1)} + \frac{1}{2}N\hbar\omega$$

而热容量为

$$C_v = Nk_B \left(\frac{T_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{T_v}{T}}}{(e^{\frac{T_v}{T}} - 1)^2}$$

当  $T \ll T_v$  时，成为

$$C_v = Nk_B \left(\frac{T_v}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_v}{T}}$$

当温度趋于0时，振动热容量以指数的方式趋于0。

一般  $T_r \ll T_v$ ，当  $T \ll T_r$  时，转动和振动的自由度都没有激发，只有平动对热容量有贡献， $C_V = \frac{3}{2}Nk_B T$ ；当  $T_r \ll T \ll T_v$  时，平动和转动的自由度对热容量有贡献，而振动自由度没有激发， $C_V = \frac{5}{2}Nk_B T$ ；只有当  $T \gg T_v$  时，所有的自由度都充分激发，热容量达到极限值  $C_V = \frac{7}{2}Nk_B T$ 。（这里我们把原子当作基本粒子，在更高的温度下，原子的内部自由度也可以被激发，从而得到更大的热容量）。

## 2.9 朗之万磁性

在经典力学的框架下, 物质不可能有磁性. 这可以非常简单的证明如下. 设 $N$ 个粒子的哈密顿量为 $H(r_1, r_2 \cdots r_N; p_1, p_2 \cdots p_N)$ , 在外加磁场下, 只要把每个带电粒子的动量 $\vec{p}$ 替换为 $(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A})$ (参见, 例如郭硕鸿《电动力学(第二版)》, P289), 其中 $\vec{p}$ 是正则动量,  $\vec{A}$ 是矢量势. 通过变量变换, 矢量势可以从积分中变掉. 这样, 求得的配分函数从而自由能与磁场无关, 没有磁性. 磁性的来源是量子力学, 在量子力学建立后, 泡利和朗道分别解释了物质的顺磁性和抗磁性. 铁磁性则比较复杂, 来源于铁磁物质中电子的相关, 在过去几十年的研究中, 对于铁磁的认识有了很大的进展, 也有几个非常好的模型. 在统计物理中, 通常用海森堡模型描述铁磁性. 另一种常用的模型是基于赫伯德(Hubbard)模型的巡游电子铁磁模型. 但是, 铁磁问题并没有完全解决, 里面还有很多重要的工作可做.

这里我们考虑一个非常简单的唯象模型, 演示一下利用统计物理方法处理局域的取向矢量模型问题的方法. 假定物质由 $N$ 个小的磁性分子构成, 每个磁性分子具有一个小的磁矩 $\vec{m}$ , 处于外加的磁场 $\vec{H}$ 中. 我们来讨论这个系统的磁性. 这一模型的能量可以写为

$$E = - \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{H} = - \sum_i mH \cos \theta_i \quad (2.9.90)$$

这里 $\theta_i$ 是第 $i$ 个磁矩与外场的夹角.

配分函数为

$$\begin{aligned} Q &= \int \prod_i \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i e^{-\beta E} \\ &= (2\pi)^N \left( \int d \cos \theta e^{\beta m H \cos \theta} \right)^N \\ &= (2\pi)^N \left( \frac{1}{\beta m H} (e^{\beta m H} - e^{-\beta m H}) \right)^N \end{aligned} \quad (2.9.91)$$

自由能为

$$F = -k_B T \ln Q = -Nk_B T \ln (e^{\beta m H} - e^{-\beta m H}) + Nk_B T \ln \left( \frac{\beta m H}{2\pi} \right) \quad (2.9.92)$$

磁化为

$$M = - \frac{\partial F}{\partial H} = -Nk_B T \frac{1}{H} + Nm \frac{(e^{\beta m H} + e^{-\beta m H})}{(e^{\beta m H} - e^{-\beta m H})} \quad (2.9.93)$$

## 2 均匀系的平衡性质

当外加磁场比较小时, 得到

$$\begin{aligned} M &= -Nk_B T \frac{1}{H} + Nm \frac{(2 + (\beta m H)^2 + \dots)}{(2\beta m H + \frac{1}{3}(\beta m H)^3 + \dots)} \\ &= \frac{Nm^2}{3k_B T} H \end{aligned}$$

单位体积的磁化为

$$\frac{M}{V} = \frac{N}{V} \frac{m^2}{3k_B T} H$$

从而磁化率为

$$\chi = \frac{\partial \frac{M}{V}}{\partial H} = \frac{N}{V} \frac{m^2}{3k_B T} \equiv \frac{C}{T} \quad (2.9.94)$$

其中  $C = \frac{Nm^2}{2k_B V}$  称为居里常数.

## 2.10 费米气体和玻色气体

前面在正则分布的基础上讨论了经典近独立粒子气体. 这里我们考虑量子力学效应. 实际上, 在经典统计中我们已经引入了量子效应的最低级的修正, 解释了吉布斯因子  $N!$  的由来.

对于一个量子多体系统, 如果系统由  $N$  个粒子组成, 能级为  $E_n(N)$ , 则正则配分函数成为

$$Q = \sum_n e^{-\beta E_n(N)} \quad (2.10.95)$$

如果给定的是温度和化学势, 则得到巨正则配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta(E_n(N) - \mu N)} \quad (2.10.96)$$

热力学函数与配分函数的联系在经典情形和量子情形是一样的.

由(2.10.95)和(2.10.96)可知, 为了求得系统的热力学函数, 我们首先要求得多体系统的能级  $E_n(N)$ , 这其实是一个极端困难的量子力学问题, 很难(如果不是不可能的话)做到. 因此, 对于量子多体问题, 发展了很多有效的其它理论方法, 这些方法都尽可能回避直接计算多体量子系统的能级. 而是直接求解感兴趣的物理量. 其中最有效的方法之一是格林函数方法, 它借用量子场论的一些理论技术, 可以得到非常重要的一系列结果. 在这个初等课程中, 我们将不研究这些复杂问题, 而只是考虑一种最简单的量子多体问题: 无相互作用粒子系统的问题. 在量子情形下, 即使对于没有相互作用的粒子, 也存在量子关联, 因此, 一个系统的各个粒子之间并不是真正独立的.

对于无相互作用系统, 可以引进单粒子能级 $\varepsilon_i$ , 而系统的能量则可以用单粒子能级表示出来.

$$E_n(N) = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (2.10.97)$$

这里 $n_i$ 为第 $i$ 个单粒子能级的占据数. 由于量子关联, 对占据数就有了一定的限制, 例如对于费米子,  $n_i$ 只能取0和1两个值, 而对于玻色子, 则每个能级可以容纳无穷多个粒子. 如果平均每个能级的占据数 $\langle n_i \rangle \ll 1$ , 则量子限制将不起作用, 这就回到经典的玻尔兹曼统计. 对于大多数分子气体,  $\langle n_i \rangle \ll 1$ 是成立的. 所以玻尔兹曼分布可用. 实际的量子统计系统主要有低温下的液氦, 以及一些处于极低温度下极低密度的磁约束原子气体. 金属中的电子气体是典型的量子气体, 天体物理中的中子星也必须要采用量子统计来处理.

由(2.10.97)式和(2.10.95)式,  $N$ 粒子系统的配分函数为

$$Q = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} \quad (2.10.98)$$

这里的求和是对满足 $N = \sum_i n_i$ 以及费米或玻色统计要求的所有可能的集合 $\{n_i\}$ 求和, 对于费米系统,  $n_i = 0$ 或 $1$ ; 对于玻色系统,  $n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . 显然, 在如此约束下, 求和是很难做的. 为此, 我们考虑巨正则系综,

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i + \beta \mu \sum_i n_i} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)} \end{aligned} \quad (2.10.99)$$

式中的撇号表示求和受 $\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N$ 的限制. 由于 $N$ 的求和可以到无穷, 所以可以取消求和的限制而得到.

$$\Xi = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)} \quad (2.10.100)$$

对于费米子,  $n_i = 0, 1$ , 于是有

$$\begin{aligned} \Xi^F &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_i=0}^1 \cdots \prod_i e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu) n_i} \\ &= \prod_i (1 + e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)}) \end{aligned} \quad (2.10.101)$$

## 2 均匀系的平衡性质

对于玻色子,  $n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$ , 于是

$$\begin{aligned}\Xi^B &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_i=0}^{\infty} \dots \prod_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i} \\ &= \prod_i (1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^{-1}\end{aligned}\quad (2.10.102)$$

巨势为

$$\begin{aligned}\Phi^F(T, V, \mu) &= -k_B T \ln \Xi^F \\ &= -k_B T \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})\end{aligned}\quad (2.10.103)$$

$$\Phi^B(T, V, \mu) = k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) \quad (2.10.104)$$

注意到  $\Phi = -PV$ , 令  $z = e^{\beta\mu}$ , 我们得到, 对于玻色子

$$\frac{PV}{k_B T} = - \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}) \quad (2.10.105)$$

对于费米子

$$\frac{PV}{k_B T} = \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) \quad (2.10.106)$$

注意到对于玻尔兹曼分布, 有

$$\frac{PV}{k_B T} = \langle N \rangle \quad (2.10.107)$$

其中  $\langle N \rangle$  为平均粒子数。

由热力学关系得到。对于玻色子

$$\begin{aligned}S^B(T, V, \mu) &= - \frac{\partial \Phi^B}{\partial T} \Big|_{V, \mu} \\ &= -k_B \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k_B \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)ze^{-\beta\varepsilon_i}}{1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}} \\ &= -k_B \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k_B \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} - 1}\end{aligned}\quad (2.10.108)$$

对于费米子

$$\begin{aligned}S^F(T, V, \mu) &= - \frac{\partial \Phi^F}{\partial T} \Big|_{V, \mu} \\ &= k_B \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k_B \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)ze^{-\beta\varepsilon_i}}{1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}} \\ &= k_B \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k_B \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} + 1}\end{aligned}\quad (2.10.109)$$

玻色子的内能

$$E^{\text{B}}(T, V, \mu) = - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_z = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (2.10.110)$$

费米子的内能

$$E^{\text{F}}(T, V, \mu) = - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_z = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (2.10.111)$$

平均粒子数

$$N(T, V, \mu) = k_B T \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_T = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \pm 1} \equiv \sum_i \langle n_i \rangle \quad (2.10.112)$$

其中“+”代表费米子，“-”表示玻色子， $\langle n_i \rangle$ 可以理解为第*i*个能级的平均占据数。

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \pm 1} \quad (2.10.113)$$

利用(2.10.113)式，可以立刻得到

$$E = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle \quad (2.10.114)$$

玻色子和费米子的熵可以用平均占据数表示为

$$S^{\text{B}} = k_B \sum_i (1 + \langle n_i \rangle) \ln(1 + \langle n_i \rangle) - k_B \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle \quad (2.10.115)$$

$$S^{\text{F}} = -k_B \sum_i (1 - \langle n_i \rangle) \ln(1 - \langle n_i \rangle) - k_B \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle \quad (2.10.116)$$

当温度很高时，每个能级的平均占据数应该很小，这对应于 $z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \gg 1$ ，或 $\beta(\varepsilon_i - \mu) \gg 1$ ，这就要求 $\varepsilon_i - \mu \gg \frac{1}{\beta} = k_B T$ ，或 $\mu \ll \varepsilon_i - k_B T$ ，如果最低单粒子能级为 $\varepsilon_0 = 0$ ，则此时的化学势一定是负的。在这样的条件下，单粒子占据数的表示式中的 $\pm 1$ 可以略去，从而得到

$$\langle n_i \rangle = z e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (2.10.117)$$

即玻尔兹曼分布。

对于单原子分子，只需要考虑平动。在这种情形下，分子的能级是连续的，可以用其波矢量来标记， $\varepsilon_i = \varepsilon(k)$ ，于是，巨势函数成为(在此后的表达式中，上面的符号代表费米子，下面的符号代表玻色子)

$$\begin{aligned} \Phi^{\text{FB}} &= \mp k_B T \sum_i \ln(1 \pm z e^{-\beta \varepsilon_i}) \\ &= \mp k_B T \sum_{\vec{k}} \ln(1 \pm z e^{-\beta \varepsilon(k)}) \\ &= \mp k_B T 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \ln(1 \pm z e^{-\beta \varepsilon(k)}) \end{aligned} \quad (2.10.118)$$

## 2 均匀系的平衡性质

同样, 系统的内能可以写成

$$E^{\text{FB}} = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \frac{\varepsilon(k)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} \quad (2.10.119)$$

现在考虑两个极限情形. 在非相对论情形下, 粒子的能级可以写为

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.10.120)$$

由此得到  $k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$ ,  $dk = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{\varepsilon\hbar^2}}d\varepsilon$ , 代入公式(2.10.118)得到,

$$\Phi^{\text{FB}} = \mp k_B T 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon})$$

分部积分一次得

$$\begin{aligned} \Phi^{\text{FB}} &= \mp k_B T 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{\beta a z e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}} \\ &= -\frac{2}{3} 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} \end{aligned}$$

另一方面, 内能成为

$$E^{\text{FB}} = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1}$$

由此得到,

$$\Phi = -\frac{2}{3}E$$

或, 利用  $\Phi = -PV$ , 得到

$$PV = \frac{2}{3}E \quad (2.10.121)$$

对于极端相对论粒子,  $\varepsilon(k) = \hbar ck$ , 重复上面得推导, 得到

$$PV = \frac{1}{3}E \quad (2.10.122)$$

## 2.11 例题

例题1, 磁性介质的热力学理论

在这里我们讨论均匀磁性介质的热力学理论. 按照公式(1.9.50), 热力学基本微分方程为(这里忽略体积变化)

$$dE' = TdS + Vd\left(\frac{1}{2}\mu_0\vec{H}^2\right) + V\mu_0\vec{H} \cdot d\vec{M}$$

其中等式右边的第二项是静磁场的真空能. 令除去这一部分真空中静磁场能以外的系统能量为 $E$ , 我们称 $E$ 为磁性介质的内能, 同时, 由于体积变化可以忽略, 我们将用 $E$ 来代表单位体积的磁性介质内能. 我们只考虑 $\vec{M}$ 与 $\vec{H}$ 沿同一方向的磁性介质的情形, 这时热力学基本微分方程为:

$$dE = TdS + \mu_0 HdM$$

其中 $M$ 和 $H$ 分别为 $\vec{M}$ 和 $\vec{H}$ 的大小. 引入磁场 $H$ 不变时单位体积的热容量 $C_H$

$$C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$$

作勒让德变换,

$$dG = -SdT - \mu_0 MdH$$

我们得到磁性介质的Maxwell关系

$$\left( \frac{\mu_0 \partial M}{\partial T} \right)_H = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T$$

计算 $\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S$ , 注意到

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

得到

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = - \frac{T}{C_H} \left( \frac{\mu_0 \partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.11.123)$$

现在我们需要输入磁性介质的物态方程的信息. 为简单起见, 假设磁性介质的状态方程满足居里定律:

$$M = \chi H = \frac{C}{T} H$$

其中 $C$ 为居里常数(见(2.9.94)). 将居里定律代入(2.11.123)式, 得到

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{\mu_0 C H}{C_H T}$$

注意到上式中的等号右面是非负的, 所以当系统在绝热过程中被去磁时, 温度一般会随之下降. 这正是得到极低温的有效方法之一, 称之为绝热去磁降温, 用这种方法, 可以得到数量级为 $10^{-3}$ K的低温.

#### 例题2, 平衡热辐射场的热力学理论

考虑一个封闭的空窖, 它的壁的温度为 $T$ . 空窖内有辐射电磁场与空窖的壁达成平衡. 这样的系统又被称为黑体辐射 (black body radiation) 系统. 利用热力学第二

## 2 均匀系的平衡性质

定律可以证明, 空窖内的电磁辐射的能量(内能)密度只依赖于温度, 而与空窖的体积, 形状等其他性质无关. 所以空窖中的电磁辐射的内能 $E$ 可以表达为

$$E(T, V) = Vu(T) \quad (2.11.124)$$

其中 $u(T)$ 为空窖内的电磁辐射的内能密度, 它只是温度的函数;  $V$ 为空窖的体积. 光子气体严格满足极端相对论性理想气体的条件, 故辐射的压强 $P$ 与辐射的能量密度 $u$ 满足关系

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

将空窖中的电磁辐射看成一个热力学系统, 利用热力学关系

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

可以得到内能密度 $u(T)$ 所满足的一个微分方程

$$4u = T \frac{du}{dT}$$

将方程积分得到

$$u = aT^4$$

即空窖内的电磁辐射的内能密度与温度的四次方成正比.

空窖内电磁辐射的熵也可以求出, 为此, 我们利用热力学基本方程

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} = \frac{4}{3}ad(VT^3)$$

所以积分得到

$$S = \frac{4}{3}aVT^3$$

其中积分常数取为零是因为当 $V = 0$ 时, 辐射场就不存在了, 相应的熵也应当为零. 有了电磁辐射的内能密度和熵, 其他热力学函数也可以导出. 特别值得指出的是: 电磁辐射的吉布斯函数(化学势)为零, 这对应于光子数目不守恒.

在热辐射场中, 可以定义辐射通量密度 $J$ , 它是辐射场中在单位时间内、通过单位面积的辐射能量. 辐射通量密度 $J$ 与辐射场内能密度 $u$ 的关系为

$$J = \frac{1}{4}cu$$

其中 $c$ 为光速. 由此我们得到平衡热辐射的辐射通量密度为

$$J = \sigma T^4$$

其中 $\sigma = ca/4$ 称为斯忒藩-玻耳兹曼常数, 而上式就是著名的斯忒藩-玻耳兹曼 (Stefan-Boltzmann) 定律. 斯忒藩-玻耳兹曼定律的一个应用就是可以用来确定一些不便直接测量的辐射体 (例如遥远的恒星) 的表面温度. 我们在后面的章节中还将详细讨论热辐射的一些更为细致的问题.



## 3 相平衡与化学平衡

这一章将从热力学的角度讨论热力学系统的相平衡.

### 3.1 平衡判据

热力学系统的平衡是一种热动平衡. 热力学第二定律告诉我们, 当一个封闭热力学系统达到热动平衡时, 它的熵达到极大值. 因此, 我们有如下的熵判据:

熵判据: 一个封闭系统在其内能和总体积不变时, 对于各种可能的虚变动来说, 平衡态的熵最大.

从熵判据出发, 可以很容易导出其它判据, 为此, 我们考虑一个大的封闭系统, 设我们要研究的系统是这个大的封闭系统的一个子系统, 而大系统的其它部分是我们所要研究的系统的外部介质(环境). 设环境的压强为 $P_0$ , 温度为 $T_0$ , 系统和环境都足够大, 使得其界面的效应可以忽略不计, 则

$$S_t = S_0 + S$$

$$V_t = V_0 + V$$

$$E_t = E_0 + E$$

现在考虑系统的一个变动, 使得

$$S \rightarrow S + \Delta S$$

$$V \rightarrow V + \Delta V$$

$$E \rightarrow E + \Delta E$$

相应的, 环境的对应物理量也有变动 $\Delta S_0$ ,  $\Delta V_0$ 和 $\Delta E_0$ . 由于大系统是闭合的, 所以

$$\Delta V_0 + \Delta V = 0$$

$$\Delta E_0 + \Delta E = 0$$

### 3 相平衡与化学平衡

如果大系统(从而它的任何部分)已经达到平衡态, 大系统的熵 $S_t$ 已经达到最大, 那么任何变动都会使得大系统的熵减小

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S < 0 \quad (3.1.1)$$

这就是熵判据对大的闭合系统的数学表示.

对于环境, 有

$$\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0$$

即

$$\begin{aligned} T_0 \Delta S_0 &= \Delta E_0 + P_0 \Delta V_0 \\ &= -\Delta E - P_0 \Delta V \end{aligned}$$

代入(3.1.1)得到

$$T_0 \Delta S - \Delta E - P_0 \Delta V < 0$$

或

$$\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V > 0 \quad (3.1.2)$$

若系统的温度保持为环境的温度,  $T = T_0$ 不变, 体积不变, 则得到

$$\Delta(E - TS) > 0$$

即

$$\Delta F > 0 \quad (3.1.3)$$

自由能判据: 一个系统在温度和体积不变时, 对于各种可能的虚变动来说, 平衡态的自由能最小.

如果系统的温度保持为环境的温度,  $T = T_0$ 不变, 压强保持为环境的压强 $P = P_0$ 不变, 则得到

$$\Delta(E - TS + PV) > 0$$

即

$$\Delta G > 0 \quad (3.1.4)$$

由此得到吉布斯函数判据: 一个系统在温度和压强不变时, 对于各种可能的虚变动来说, 平衡态的吉布斯函数最小.

如果系统的体积保持不变, 且绝热, 则

$$\Delta E > 0$$

由此得到内能判据：一个系统的熵和体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的内能函数最小。

具体利用哪一个判据，要看具体问题而定。

上面几个判据中提到的所谓虚变动是指描述系统的某些状态变量的假想变动，这个概念是力学中虚位移的推广。为了区别一个虚变动和真实的变动，我们用符号 $\delta$ 来标记某个热力学量的无穷小虚变动，以区别于 $d$ 所代表的系统热力学量在一个真实过程中的无穷小变动。在数学上，熵判据可以表达为：在固定的内能和体积时，系统熵的一级变化为零（这称为平衡条件）而二级变化大于零（这称为稳定条件）。由于有了约束条件，我们一般需要研究在一定约束条件下（例如熵判据中的固定内能和体积）的函数极值问题。在数学上这可以通过拉格朗日乘子（Lagrange multiplier）法得到。具体地说，如果在 $m$ 个附加条件 $\phi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 下， $(\nu = 1, 2, \dots, m)$ ，我们要求函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 的极值，我们可以通过引入 $m$ 个拉格朗日乘子 $\lambda_\nu$ ，并且求函数

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \phi_{\nu}(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

的极值得到。

### 3.2 单元复相系的相平衡

这一节，我们先推导单元开系的热力学基本微分方程。考虑一个开放的均匀系，它所含的质量可以发生变化(例如水，可以汽化成水蒸气)。我们考查一个摩尔的该物质，它的热力学基本微分方程(由于是固定的一摩尔物质，所以可以用无物质变化的方程)

$$du = Tds - Pdv$$

其中 $u$ ， $s$ 和 $v$ 分别为一摩尔该物质的内能、熵和体积。在热力学中，我们总是考虑宏观体系，其中的物理量或者是正比于质量的广延量，或者是与物质量无关的强度量。对于 $n$ 摩尔的物质，我们有

$$\begin{aligned} dE &= d(nu) = udn + ndu & (3.2.5) \\ &= nTds - nPdv + udn \\ &= Td(ns) - Tsdn - Pd(nv) + Pvdn + udn \\ &= TdS - PdV + (u - Ts + Pv) dn \\ &= TdS - PdV + \mu dn \end{aligned}$$

### 3 相平衡与化学平衡

其中 $\mu = u - Ts + Pv$ 为一摩尔该物质的吉布斯函数, 即摩尔化学势. 后面我们会看到, 化学势的高低决定了化学反应和相变的进行方向. 公式(3.2.5)就是一个开放的单元均匀系的热力学基本微分方程.

#### 3.2.1 单元复相系的相平衡条件

下面我们利用平衡的熵判据来推导单元系中几种相达到平衡的平衡条件. 一般的平衡条件可以分为三类: 热平衡条件、力学平衡条件、相平衡条件和化学平衡条件. 对于单元系来说, 没有化学平衡的问题. 因此, 我们在此将研究热、力学和相的平衡条件.

如果选择系统的变量为 $x, y$ , 对于一个热力学量 $f(x, y)$ , 当 $x, y$ 变化时, 热力学量的变化为

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

其中

$$\delta f = \frac{\partial f}{\partial x}\delta x + \frac{\partial f}{\partial y}\delta y$$

为一阶变化.

$$\delta^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(\delta x)^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}\delta x\delta y + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(\delta y)^2 = \delta\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\delta x + \delta\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\delta y = \delta(\delta f)$$

为二阶变化. 一阶变化是指热力学量对于变量虚变化展开的一次项, 二阶变化与展开的二次项对应, 类似的, 可以引进三阶, 四阶变化等.

假设该单元系的几个相构成一个闭合系统. 闭合系统的总的内能 $E = \sum_{\alpha} n_{\alpha}u_{\alpha}$ , 总的体积 $V = \sum_{\alpha} n_{\alpha}v_{\alpha}$ 和总的摩尔数 $n = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$ 是固定的. 于是, 利用拉格郎日乘子法, 考虑到上述约束条件, 我们得到熵的一级变化为零的条件

$$\delta S - \frac{1}{T}\delta E - \frac{P}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta n = 0 \quad (3.2.6)$$

其中 $T, \frac{P}{T}, \frac{\mu}{T}$ 是做为拉格郎日乘子引入的. 现在我们利用

$$\delta s_{\alpha} = \frac{1}{T_{\alpha}}\delta u_{\alpha} + \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}}\delta v_{\alpha}$$

其中 $T_{\alpha}$ 和 $P_{\alpha}$ 分别为相 $\alpha$ 的温度和压强. 我们就得到系统的总的熵的一级变化为

$$\begin{aligned} \bar{\delta} S &\equiv \delta S - \frac{1}{T}\delta E - \frac{P}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta n \\ &= \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) \delta u_{\alpha} + \sum_{\alpha} \left( \frac{P_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{P}{T} \right) \delta v_{\alpha} + \sum_{\alpha} \left( s_{\alpha} - \frac{u_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{Pv_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \frac{\mu}{T} \right) \delta n_{\alpha} \\ &= 0 \end{aligned}$$

由于引入了拉格郎日乘子,  $\delta u_\alpha$ ,  $\delta v_\alpha$ 和 $\delta n_\alpha$ 现在可以看成独立的变量, 于是, 在达到平衡时我们有

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T} &= 0 \\ \frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P}{T} &= 0 \\ s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T_\alpha} - \frac{Pv_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\mu}{T} &= 0\end{aligned}$$

上式中第一个条件为热平衡条件, 它指出在复相平衡时, 各相的温度相等; 第二个条件是力学平衡条件, 它指出平衡时各项的压强相等; 第三个条件是相平衡条件, 它指出相平衡时, 共存各相的化学势相等. 上述关系可以统一写成

$$T_\alpha = T, \quad P_\alpha = P, \quad \mu_\alpha = \mu \quad (3.2.7)$$

如果上述平衡条件不能满足, 那么系统就会发生真实的变动(而不再是虚变动), 真实变动的方向将使系统趋向于平衡态, 从而使得系统的总熵增加. 如果力学平衡条件已经满足, 但热平衡条件不满足, 则系统的变化将使得 $\sum_\alpha \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T}\right) \delta(u_\alpha + pv_\alpha) > 0$ . 就是说, 如果某个 $T_\alpha > T$ , 与之相应的 $\delta h = \delta(u_\alpha + Pv_\alpha) < 0$ , 即热量会从这个相传向其他相. 同样, 如果力学平衡条件没有满足(为简单起见, 假定热平衡条件已经满足), 那么系统会向 $\sum_\alpha \left(\frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P}{T}\right) \delta v_\alpha > 0$ 的方向变动. 亦即, 如果某个 $P_\alpha > P$ , 与之相应的 $\delta v_\alpha > 0$ , 即该相的体积会膨胀. 如果化学平衡条件没有满足, 系统就会向 $\sum_\alpha \left(-\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\mu}{T}\right) \delta n_\alpha > 0$ 的方向变动. 也就是说, 如果某个 $\mu_\alpha > \mu$ , 与之相应的 $\delta n_\alpha < 0$ , 即该相的摩尔数会减少. 即物质会从化学势高的相经过相变到化学势低的相, 这也就是化学势这个名称的由来.

### 3.3 平衡的稳定性条件

在上一小节, 我们利用熵判据, 由熵的一级变化为零, 得到了单元系平衡的条件. 一级变化为零给出的是熵的极值, 但不一定是按照熵判据的要求是一个极大值. 要确保这个极值是个极大值, 就必须研究熵的二级变化; 所以, 现在我们假定上一节中讨论的平衡条件都已经得到满足了, 我们来进一步讨论这个平衡是稳定的条件. 平衡的稳定性是由系统的熵的二级变化决定的(由平衡条件, 它的一级变化已经为零). 系统的熵为一个稳定的极大的条件是, (引入了相应于约束条件的拉格郎日乘子后的)熵的二级变化小于零

$$\bar{\delta}^2 S \equiv \delta^2 S - \frac{1}{T} \delta^2 E - \frac{P}{T} \delta^2 V + \frac{\mu}{T} \delta^2 n < 0 \quad (3.3.8)$$

### 3 相平衡与化学平衡

选择  $s_\alpha$ ,  $v_\alpha$  和  $n_\alpha$  为独立变量, 即  $\delta^2 s_\alpha = \delta^2 v_\alpha = \delta^2 n_\alpha = 0$ . 熵的二级变化为

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha} 2\delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha}$$

内能的二级变化为:

$$\delta^2 E = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 u_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta u_{\alpha})$$

其中

$$\delta u_{\alpha} = T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - P_{\alpha} \delta v_{\alpha}$$

$$\delta^2 u_{\alpha} = \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - \delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha}$$

体积的二级变化和摩尔数的二级变化为

$$\delta^2 V = \sum_{\alpha} (2\delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha})$$

$$\delta^2 n = 0$$

将这些表达式带入公式(3.3.8), 并利用平衡条件得到

$$\begin{aligned} \bar{\delta}^2 S &= \sum_{\alpha} 2\delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - n_{\alpha} \delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} + 2T_{\alpha} \delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} - 2P_{\alpha} \delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha}) - \frac{P}{T} \sum_{\alpha} 2\delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha} \\ &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(1 - \frac{T_{\alpha}}{T}\right) 2\delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - \delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \left(\frac{P_{\alpha}}{T} - \frac{P}{T}\right) 2\delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha} \end{aligned}$$

即

$$\bar{\delta}^2 S = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha})$$

平衡稳定性要求此式对于任意的  $n_{\alpha}$  都要小于或等于零, 因此对于每一个均匀相(我们略去角标  $\alpha$ ) 都有

$$\delta P \delta v - \delta T \delta s \leq 0$$

这就是我们要求的平衡的稳定性条件.

如果不指定独立变量, 也可以得到相同的结果. 此时

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} + s_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha})$$

$$\begin{aligned} \delta^2 E &= \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 u_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta u_{\alpha} + u_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha} (n_{\alpha} T_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} - n_{\alpha} P_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + n_{\alpha} \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - n_{\alpha} \delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} + 2T_{\alpha} \delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} - 2P_{\alpha} \delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha} + u_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha}) \end{aligned}$$

$$\delta^2 V = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha} + v_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha})$$

$$\delta^2 n = \sum_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha}$$

$$\begin{aligned} \bar{\delta}^2 S &= \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} + s_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha}) \\ &\quad - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (n_{\alpha} T_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} - n_{\alpha} P_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + n_{\alpha} \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - n_{\alpha} \delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} + 2T_{\alpha} \delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha} - 2P_{\alpha} \delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha} + u_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha}) \\ &\quad - \frac{P}{T} \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha} + v_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha}) \\ &\quad + \frac{\mu}{T} \sum_{\alpha} \delta^2 n_{\alpha} \\ &= \sum_{\alpha} \left(1 - \frac{T_{\alpha}}{T}\right) (n_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta s_{\alpha}) - \sum_{\alpha} \left(\frac{P}{T} - \frac{P_{\alpha}}{T}\right) (n_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} \delta v_{\alpha}) \\ &\quad + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (\mu - u_{\alpha} - P v_{\alpha} + T s_{\alpha}) \delta^2 n_{\alpha} + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha}) \\ &= \frac{1}{T} \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha}) \end{aligned}$$

利用平衡的稳定性条件, 可以得到一系列的热力学不等式. 例如, 如果选取  $T$  和  $v$  为独立变量, 则可以把  $\delta P$  和  $\delta s$  表示为  $T$  和  $v$  的变化, 再利用麦氏关系就得到

$$\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T (\delta v)^2 > 0$$

由平衡稳定性要求得到

$$\begin{aligned} c_v &> 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &< 0 \end{aligned}$$

即定容比热和等温压缩系数都是正的, 这一点实际上也很容易从物理上来理解.

在一些特殊的条件下, 熵的二阶变化可以为零, 那么, 在这样的条件下, 三阶变化也必须为零, 这是因为三阶变化的符号是不定的. 为了使系统稳定, 其四阶变化必须小于零. 这样的特定条件对应于系统的临界点.

平衡稳定性的条件还可以用其他变量来表达并得到一系列的热力学不等式. 例如可以证明: 定压比热和绝热压缩系数也是正的: 定压比热一定不小于定容比热等等, 这些都留作练习.

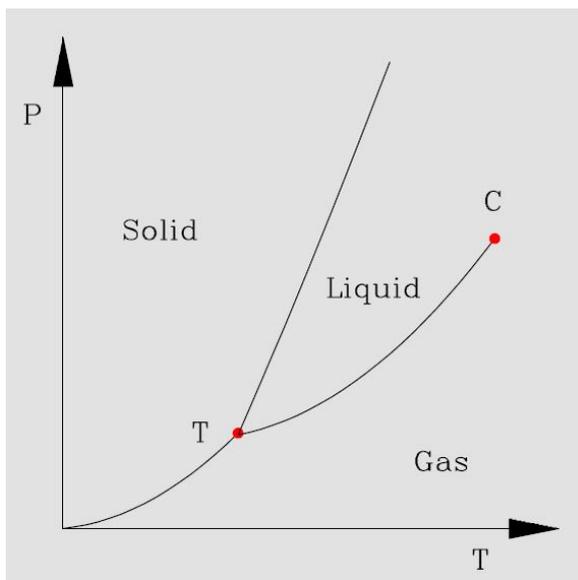


Figure 3.1: 一个典型的相图, 由固相、液相和气相组成.

### 3.4 相图和克拉珀龙方程

当两相达到平衡时, 温度和压强满足一定的关系, 这个关系确立了  $(T, P)$  平面上的一条曲线, 它把  $(T, P)$  平面分成两个区域, 分别对应于两相, 这样的图称为相图. 日常见到的物质的相可以分为气相(或称非凝聚相)和凝聚相(一般包括液相和固相, 液相比较复杂, 包括简单液体如液氮等和复杂液体-软物质等, 例如胶体, 液晶, 高分子熔液等等)

气相只能有一个相, 固相一般可以有多个相存在, 它们往往对应于不同的晶格结构或对称性. 简单液体通常情况下只有一个相, 但有些特殊的物质可以有多个液相(比如液氮、液晶等). 我们在图3.1中画出了一个典型的相图, 图中的三条曲线将图分为三个区域, 分别对应于固相、液相和气相.

当两相(分别记为  $\alpha$  相和  $\beta$  相)达到平衡时, 根据平衡条件有

$$T_\alpha = T_\beta = T, \quad P_\alpha = P_\beta = P, \quad \mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P) \quad (3.4.9)$$

原则上, 上式确定了两相平衡时的温度与压强的关系. 但是由于化学势作为温度和压强的函数关系一般在理论上不容易得到, 多数情况下相变曲线还是由实验给出. 利用热力学理论, 可以对相变曲线的斜率做出预言, 这就是著名的克拉珀龙 (Clapeyron) 方程. 假定  $(T, P)$  和  $(T + dT, P + dP)$  为相变曲线上临近的两个点, 我

们有

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

对于两相分别利用热力学关系

$$d\mu = -s dT + v dP$$

其中 $s$ 和 $v$ 分别为摩尔熵和摩尔体积, 带入上式得到

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

这就是所谓的克拉珀龙方程. 它是克拉珀龙首先得到的, 只是他当时是从错误的热质说出发得到的. 克劳修斯首先运用正确的热力学理论导出了这个方程, 因此也有人称之为克拉珀龙-克劳修斯方程.

例题: 在 $0^\circ\text{C}$ 和一个大气压下, 冰的熔化热为 $80\text{Cal/g}$ , 冰和水的摩尔体积之比为 $1.091:1$ . 试估计熔点与压强的关系.

解: 由克拉珀龙方程:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_w - v_i)}{L} = \frac{-0.091 \times 273 \text{ K} \cdot \text{cm}^3}{80 \text{ cal}} = 7.4 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}$$

在克拉珀龙方程中, 我们引入了相变潜热

$$L = T(s_\beta - s_\alpha)$$

由于两相的熵一般并不相等, 所以一般说来相变潜热不等于零, 同时两相的摩尔体积也不同, 也就是说, 系统在发生相变时, 它的熵和体积会有一个跃变. 这样的相变被称为一级相变. 如果注意到每摩尔的吉布斯函数 (即化学势) 在相变时是连续的, 熵和体积是吉布斯函数的一阶导数, 因此可以说: 一级相变是吉布斯函数连续而它的一阶导数不连续的相变. 在一级相变的相变曲线上, 可能存在这样的点 (称为临界点), 当相变曲线上的点趋于这个点时, 一级相变的熵和体积跃变逐渐趋于零 (相应的相变潜热也趋于零). 于是系统将经过一个所谓的高级相变. 按照Ehrenfest的分类, 吉布斯函数及其一阶导数都连续, 但吉布斯函数的二阶导数不连续的相变称为二级相变; 吉布斯函数及其一、二阶导数都连续, 但吉布斯函数的三阶导数不连续的相变称为三级相变, 如此等等. 目前, 实验上已经发现许多二级相变, 但实际上它们与Ehrenfest的定义并不是十分吻合. 因为在多数已经发现的二级相变中, 吉布斯函数的二阶导数实际上在相变点附近是发散的. 目前的分类一般不使用Ehrenfest的分类方法, 而是把相变分为一级相变和连续相变二类.

### 3 相平衡与化学平衡

从微观角度来看,一般来说,系统的熵是它混乱度的体现.固体的混乱度通常小于液体和气体,所以固体的熵也低于液体和气体.所以,由固体相变为液体要吸收热量(溶解热),由固体相变到气体时也要吸收热量(升华热).液体的熵虽较固体大,但仍然小于气体,所以液体转变到气体时,也要吸收热量(汽化热).(这里讨论的是一般情况,也有例外).固体和液体的摩尔体积总是小于气体,而固体的摩尔体积通常也小于液体(也有例外,比如冰的摩尔体积大于水).由固体、液体相变为气体时体积要膨胀.所以固体-气体和液体-气体的两相的分界线的斜率总是正的,固体-液体的两相分界线的斜率通常也是正的.

### 3.5 范氏气体的气液两相的转变

这一节研究气液相变.前面的很多讨论都是针对理想气体而做的,理想气体没有相变.所以,气液相变一定与分子之间的相互作用有关.我们考虑一个足够一般的相互作用模型.首先,假定分子之间只有二体相互作用.其次,把相互作用分为两个部分,硬球排斥相互作用和长程吸引相互作用.实际的分子当相距很近时,会有非常强的排斥作用,这种排斥作用的具体形式并不是十分重要,所以,可以把它简化为硬球相互作用.形象的看,就是设想分子具有一定大小,像硬球一样,不能互相重合.当两个分子离开较远时,分子之间有吸引相互作用,这种相互作用的来源是每个分子中电子因涨落而使电荷偏离平衡位置,从而产生的瞬时偶极矩之间的相互作用.由量子力学可以证明,这种相互作用总是吸引的,而且与分子之间距离的六次方成反比.

硬球相互作用的后果,使得每个分子占据一定的体积,所以,对于给定体积为 $V$ 的系统,每个分子实际能够活动的体积要比 $V$ 小,如果在理想气体中的物态方程中,把体积 $V$ 换成 $V - B$ ,就可以部分计入这种硬球排斥作用的影响.

为了考虑吸引作用的影响,我们从公式(??)出发进行分析.式(??)是一个精确的关系式,为了分析方便,把它写在下面

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{6} \sum_{ij} \overline{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}}$$

考虑到硬球作用的修正后,把上式改写为

$$P(V - B) = Nk_B T + \frac{1}{6} \sum_{ij} \overline{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}}$$

或

$$P = \frac{Nk_B T}{V - B} + \frac{1}{6(V - B)} \sum_{ij} \overline{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}}$$

上式右边第二项中分子之间的相互作用力只有吸引力，从而 $\vec{r}_{ij}$ 与 $\vec{f}_{ij}$ 反向，所以每一项的贡献都是负的。我们把它写成 $-\frac{A}{V^2}$ ，这里 $A$ 是一个参数，而 $\frac{1}{V^2}$ 则是基于如下考虑，因为求和对于所有的分子对进行，其结果的主要部分应该与 $\rho^2$ 成正比。这里 $\rho = \frac{N}{V}$ 是分子的数密度，从而与体积的平方成反比。这样，我们就可以得到一个物态方程

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = Nk_B T$$

这个方程首先由Van der Waals基于上述考虑得出，称为Van der Waals物态方程，或简称为范氏方程。范氏方程可以近似描述一大类实际的体系，是关于实际气体和液体理论的具有里程碑意义的成果。下面，我们研究满足此方程的气体的相变问题。

对于一个摩尔，范氏气体的状态方程是

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

其中参数 $a$ 和 $b$ 分别反映了气体分子的相互吸引和固有体积效应。范氏气体的状态方程是一个非常漂亮的方程，它形式上非常简单，但可以同时定性描写液体和气体及其相互间的相变。在温度较高时，在整条等温线上都满足平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$ ，即压强是体积的单调递减函数。随着温度的降低，当温度到达某一特定温度时， $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ ，此时，为了满足稳定性的要求，还应该有 $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$ （对应于熵的三阶变化）以及 $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\right)_T > 0$ 。两个方程可以解出一组温度和体积，这一温度对应于临界温度 $T_c$ 和临界体积 $v_c$ ，代入范氏方程可求得临界压强 $P_c$ 。这样就决定了一个特殊的点，称为临界点。由范氏方程，可以求得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2} + 2\frac{a}{v^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T &= 2\frac{RT}{(v-b)^3} - 6\frac{a}{v^4} \end{aligned}$$

临界点由 $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ ， $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$ 决定

$$\begin{aligned} \frac{RT}{(v-b)^2} &= 2\frac{a}{v^3} \\ \frac{RT}{(v-b)^3} &= 3\frac{a}{v^4} \end{aligned}$$

### 3 相平衡与化学平衡

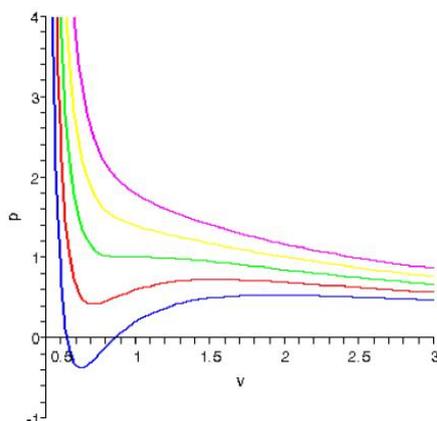


Figure 3.2: 范氏气体的等温线示意图. 在某个临界温度以上时, 压强是体积的单调递减函数, 在温度低于临界温度时, 等温线中间有一段不稳定的区域.

解得

$$v_c = 3b, \quad RT_c = \frac{8a}{27b}, \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

以  $v_c, p_c, T_c$  为单位, 得到约化的物态方程

$$p = \frac{8T}{3v-1} - \frac{3}{v^2}$$

图3.2给出了  $T = 0.8T_c, T = 0.9T_c, T = T_c, T = 1.1T_c, T = 1.2T_c$  时的等温线. 当  $T < T_c$  时, 等温线上有一段不满足平衡稳定性条件  $(\frac{\partial p}{\partial v})_T < 0$ , 线的右段对应于气体而左段对应于液体, 而中间不满足平衡稳定性条件的一段实际上是不能实现的, 它对应于气体、液体相变时两相共存的情况.

为了说明相变时的情况, 我们在图3.3中专门画出了当温度低于临界温度时, 等温线上各个重要的点. 当气液相变发生时, 系统的温度和压强将保持恒定. 所以, 我们将利用平衡态吉布斯函数(由于我们讨论一个摩尔的范氏气体, 它的吉布斯函数也就是化学势)最小原理来寻找相变时的稳定平衡态问题. 当温度一定时, 化学势的微分为  $d\mu = vdP$ , 于是我们可以(保持温度固定, 或沿等温线)积分得到

$$\mu = \mu_B + \int_{P_B}^P vdP \quad (3.5.10)$$

为了确定起见, 我们取积分的起始点为图3.3中的B点. 当我们沿着等温线从B点出发并向左移动时, 压强会逐渐增加, 于是公式(3.5.10)告诉我们化学势也会增加.

### 3.5 范氏气体的气液两相的转变

化学势的改变量在图上有着非常清楚的几何意义, 它就是等温线在压强界于  $P_B$  和  $P$  之间, 与压强轴所围的面积. 当我们沿着等温线到达  $N$  点时, 化学势达到极大. 这时, 如果我们继续沿着等温线由  $N$  点移向  $J$  点, 则化学势反而会减小, (同时压强也由  $P_2$  减小到  $P_1$ ). 在  $J$  点, 化学势会达到一个极小. 如果我们继续沿等温线从  $J$  点移向点  $A$ ,  $M$  和  $R$ , 则压强将再次增加, 化学势也将不断增加. 这个过程也可以用化学势随压强的变动图来表示, 这显示在图 3.4 中. 这个图中的各个点, 都与图 3.3 中的各个点相应. 其中化学势的  $P \in (0, P_2)$  和  $P \in (P_1, \infty)$  的两段的交点, 对应于图 3.3 中的水平线段  $ADB$ . 由于这几个点对应于同样的压强, 且  $A$  点和  $B$  点的化学势相等, 所以在  $\mu - P$  图上  $A$  和  $B$  点就缩为一个点了. 按照吉布斯函数最小原理, 真实的稳定平衡态应当是取图 3.4 中  $KA(B)M$  线段上的各个点. 它们对应于固定温度和不同压强下稳定的状态. 在线段  $KB$  上, 系统完全处于气态, 在线段  $AM$  上, 系统完全处于液态. 在线段  $BDA$  上系统处于气液混合共存的状态. 点  $A$  和  $B$  应当满足条件:  $\mu_A = \mu_B$ . 按照公式 (3.5.10), 这就是说: 闭合曲线  $AJD$  的面积与闭合曲线  $BND$  的面积相等, 这就是著名的麦克斯韦等面积法则. 在超过了水平线段  $BDA$  而仍能满足平衡稳定性的两段 (即  $BN$  和  $AJ$  两段), 分别对应于过冷气体和过热液体. 它们是所谓的亚稳态, 也就是说, 它们对应于无穷小的变动是稳定的, 但它们不是吉布斯自由能最小的. 一旦有了足够大的扰动, 他们就会变成更加稳定的状态-气液混和的状态.

范氏气体的临界点满足

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

在临界点, 气相和液相的区别消失, 系统经历一个二级相变. 如果温度高于临界温度, 范氏气体将只能以气态存在了.

例题: 如果一个均匀系统在  $A$  项的自由能为  $F_A$ , 在  $B$  相的自由能为  $F_B$ ,  $F_A$  和  $F_B$  是温度  $T$  和体积  $V$  的已知函数, 试证明相变点可以由给定温度时  $F_A$  和  $F_B$  的曲线的公共切线决定. (如图所示)

### 3 相平衡与化学平衡

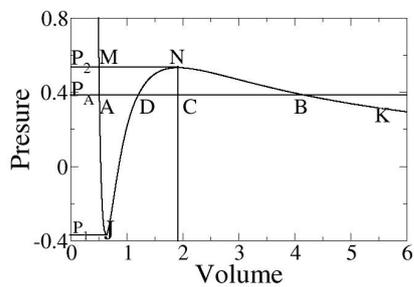


Figure 3.3: 范氏气体的等温线示意图, 其中温度低于临界温度的曲线中显示了Maxwell的等面法法则.

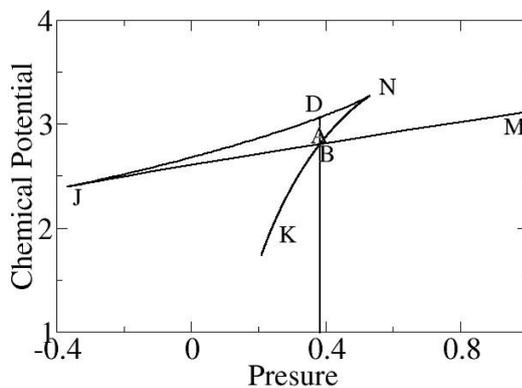
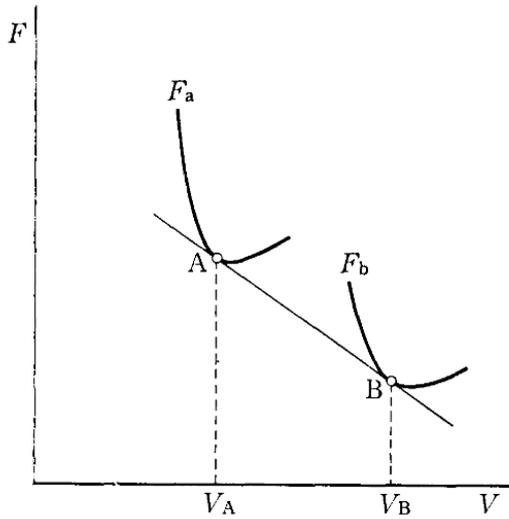


Figure 3.4: 范氏气体的化学势在温度固定时, 随压强的示意图, 其中的温度低于临界温度. 图中的各个点的标记与图4.3一致.

### 3.5 范氏气体的气液两相的转变



解：相平衡时，两相的温度，压强和化学势相等，对于给定量的物质，化学势相等等价于吉布斯自由能相等

$$P = -\frac{\partial F_A}{\partial V_a} = -\frac{\partial F_B}{\partial V_B}$$

即压强是自由能曲线每一点切线斜率的负值，所以公共切线给出相同的压强。另一方面，由相平衡条件可以得到这个压强为

$$G_A = G_B, \quad F_A + PV_A = F_B + PV_B, \quad P = -\frac{F_A - F_B}{V_A - V_B}$$

例题：一个大气压下，水的沸腾温度是 $100^\circ\text{C}$ ，实验测得沸腾温度的变化与压强的变化有如下关系

$$\frac{dT}{dP} = \frac{1}{3.607} \frac{\text{K}}{\text{kPa}}$$

试估计水的汽化热。

解：由克拉珀龙方程：

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_g - v_l)}{L}, \quad L = \frac{T(v_g - v_l)}{\frac{dT}{dP}}$$

蒸汽的摩尔体积远大于水的摩尔体积，所以，可以略去 $v_l$ ，把蒸近似处理为理想气体，则 $v_g = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 373}{1.013 \times 10^5} = 3.06 \times 10^{-2} \text{m}^3/\text{Mol}$ 。

$$L = 373 \times 3.06 \times 10^{-2} \times 3.607 \times 10^3 \text{J/Mol} = 4.12 \times 10^4 \text{J/Mol}$$

实验测量的结果大致是 $4.06 \times 10^4 \text{J/Mol}$ 。

### 3.6 曲面分界时的平衡条件和液滴的形成

前面已经讨论了两相处于平衡时的条件, 即温度相同, 压强相同和化学势相同. 这些条件只有当两相的分界面是平面时才精确成立. 对于气液相变, 两相的分界面具有表面张力, 如果分界面是平面, 则表面张力不影响相平衡条件, 但是, 当液相和气相的分界面是曲面时, 由于表面相的存在, 力学平衡条件需要进行修正. 热平衡条件仍然是各相 (包括表面相) 的温度相同. 用 $\alpha$ 表示液相,  $\beta$ 表示气相,  $\sigma$ 表示表面相. 同时假设液相和气相的总体积保持不变. 于是整个系统具有固定的温度和体积, 可以利用自由能判据来推导平衡条件. 三个相的自由能的变化分别为

$$\delta F_{\alpha} = -P_{\alpha}\delta V_{\alpha} + \mu_{\alpha}\delta n_{\alpha}$$

$$\delta F_{\beta} = -P_{\beta}\delta V_{\beta} + \mu_{\beta}\delta n_{\beta}$$

$$\delta F_{\gamma} = -\sigma\delta A$$

其中, 假定表面相是纯粹的几何面, 所以不含有摩尔数. 由于系统有固定的总体积和总摩尔数, 所以有 $\delta V_{\alpha} = -\delta V_{\beta}$ 和 $\delta n_{\alpha} = -\delta n_{\beta}$ . 为了简单起见, 假设液滴的形状是球形的, 半径为 $r$ , 于是显然有 $\delta V_{\alpha} = 4\pi r^2\delta r$ 以及 $\delta A = 8\pi r\delta r = 2\delta V_{\alpha}/r$ . 这样, 系统总自由能的变化为

$$\delta F = -\left(P_{\alpha} - P_{\beta} - 2\frac{\sigma}{r}\right)\delta V_{\alpha} + (\mu_{\alpha} - \mu_{\beta})\delta n_{\alpha}$$

由于 $\delta V_{\alpha}$ 和 $\delta n_{\alpha}$ 是任意的, 我们立刻得到平衡条件

$$P_{\alpha} = P_{\beta} + \frac{2\sigma}{r}$$

$$\mu_{\alpha}(T, P_{\alpha}) = \mu_{\beta}(T, P_{\beta})$$

由上式可知, 由于表面相的存在, 力学平衡条件发生了变化. 相平衡条件虽然还是两相化学势相等, 但要注意的是, 两相的化学势是在不同压强时的化学势.

下面我们利用上面得到的平衡条件来讨论液滴的形成问题. 当一个球形液滴与压强为 $P'$ , 温度为 $T$ 的蒸气达到平衡时, 有

$$\mu_{\alpha}\left(T, P' + \frac{2\sigma}{r}\right) = \mu_{\beta}(T, P')$$

另一方面, 如果液体和蒸气在温度 $T$ 和平面分界面的情形下达到平衡时, 应有

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$$

### 3.7 Van der Waals 气体的临界现象

这个式子决定了平面分界面时的饱和蒸气压  $P(T)$ . 假设液体的性质随压强变化不大, 可以用一线性函数近似

$$\mu_{\alpha}\left(T, P' + \frac{2\sigma}{r}\right) = \mu_{\alpha}(T, P) + \left(P' - P + \frac{2\sigma}{r}\right)v_{\alpha}$$

其中  $v_{\alpha}$  为液体的比容. 蒸气可以近似为理想气体, 化学势为

$$\mu_{\beta}(T, P') = \mu_{\beta}(T, P) + RT \ln \frac{P'}{P}$$

这样就得到

$$P' - P + \frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v_{\alpha}} \ln \frac{P'}{P}$$

当温度为  $T$  时, 此式确定了半径为  $r$  的液滴与蒸汽达到平衡时蒸气的压强  $P'$  与分界面为平面时饱和蒸气压  $P$  的关系. 对于多数情形,  $P' - P \ll \frac{2\sigma}{r}$ , 因此上式可以简化为

$$\frac{2\sigma v_{\alpha}}{r} = \frac{RT}{v_{\alpha}} \ln \frac{P'}{P}$$

反过来, 如果给定蒸气的压强  $P'$ , 则可以定义一个临界半径  $r_c$

$$r_c = \frac{2\sigma v_{\alpha}}{RT \ln \frac{P'}{P}} = \frac{2\sigma v_{\alpha}}{P' v_{\beta} \ln \frac{P'}{P}}$$

容易看出, 如果一个液滴的半径大于临界半径  $r_c$ , 则液相的化学势小于气相的化学势, 该液滴会增大 (即蒸气会相变成液滴); 如果一个液滴的半径小于临界半径  $r_c$ , 则液相的化学势大于气相的化学势, 该液滴会减小直至消失 (即液滴会汽化成蒸气). 由此可见, 如果蒸气十分纯净而没有足够大的凝结核, 即使蒸气压大大超过平面时的饱和蒸气压, 液滴也可以不凝结. 这种情形就是所谓过饱和蒸气, 它对应于一种亚稳态. 在粒子物理和核物理实验中广泛运用的威尔逊云室就是利用过饱和蒸气的性质. 上述讨论也适合于固液相变的情形, 例如, 对于非常纯净的水, 可以在温度远低于摄氏  $0^{\circ}\text{C}$  时 (例如  $-40^{\circ}\text{C}$ ) 仍然处于液态.

为了有一个数量的概念, 我们看一下雨滴的形成. 水的表面张力约为  $7 \times 10^{-2} \text{N/m}$ ,  $\frac{v_{\text{水}}}{v_{\text{汽}}} \sim 10^{-3}$ , 若  $P \sim 2 \times 10^3 \text{N/m}^2$  (大约  $20^{\circ}\text{C}$  的饱和蒸气压),  $P'/P = 1.2$  则

$$r_c = \frac{1.4 \times 10^{-2}}{10^3 \times 2 \times 10^3 \times 0.18} \text{m} \approx 4 \times 10^{-8} \text{m} = 40 \text{nm}$$

### 3.7 Van der Waals 气体的临界现象

利用临界压强, 临界温度和临界体积分别作为压强, 温度和体积的单位, Van der waals 方程可以写成如下约化形式

$$\left(P + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8T$$

### 3 相平衡与化学平衡

令:  $t = T - 1$ ,  $\tilde{v} = v - 1$ ,  $\tilde{p} = p - 1$ , 把 $\tilde{p}$ 对 $t$ 和 $\tilde{v}$ 展开, 得到

$$\tilde{p} = 4t - 6t\tilde{v} - \frac{3}{2}\tilde{v}^3$$

我们略去了 $\tilde{v}^4$ 及以上的项。后面会看到,  $t\tilde{v}^2$ 的项比 $\tilde{v}^3$ 的幂次要高, 也略去了。

$\tilde{p}$ 对 $\tilde{v}$ 的导数为

$$\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t = -6t - \frac{9}{2}\tilde{v}^2$$

当 $t \geq 0$ 时,  $\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t \leq 0$ , 没有相变发生;  $t < 0$ 时, 在 $\tilde{v}^2 < -\frac{4}{3}t$ 的一段,  $\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t > 0$ , 系统不稳定, 将有相变发生。相变的条件是两相的温度相同, 压强相同, 化学势相同。沿等温线, 化学势相同对应于等面积法则, 注意到 $\tilde{p} - 4t$ 是 $\tilde{v}$ 的奇函数, 等面积法则结合等压条件就成为 $\tilde{p} - 4t = 0$ , 即

$$\tilde{p} - 4t = -6t\tilde{v}_a - \frac{3}{2}\tilde{v}_a^3 = -6t\tilde{v}_b - \frac{3}{2}\tilde{v}_b^3 = 0$$

式中 $v_a$ 和 $v_b$ 是ab两相共存时a相和b相的摩尔体积。设 $v_a < v_b$ , 由此得到

$$\tilde{v}_b = -\tilde{v}_a = \sqrt{-4t}$$

两相的摩尔体积之差:

$$\delta\tilde{v} = \tilde{v}_b - \tilde{v}_a = 4\sqrt{-t}$$

我们看到, 当 $t < 0$ 时, 气液两相共存, 其密度差为

$$\delta\rho \propto \frac{1}{1 + \tilde{v}_a} - \frac{1}{1 + \tilde{v}_b} \propto \tilde{v}_b - \tilde{v}_a = 4\sqrt{-t}$$

当 $t \geq 0$ 时, 气相和液相的区别消失, 称为流体相。从共存相到流体相, 密度差连续的变为0, 其趋于零的方式与 $t^{1/2}$ 成正比。因为 $\tilde{v} \sim t^{1/2}$ , 所以 $t\tilde{v}^2 \sim \tilde{v}^4$ , 因此可以在前面的展开式中忽略。

我们还可以讨论临界点附近的压缩率等性质, 这些都留作作业。

## 3.8 相变的朗道理论

朗道理论是关于相变、特别是二级相变的一种热力学唯象理论。它从一些基本的假设出发, 给出了系统在相变点附近的定性行为。尽管朗道理论并不具有精确的定量意义, 但是它对于理解相变, 特别是二级相变具有重要的启示作用。下面我们简要地介绍一下朗道理论是如何处理二级和一级相变的。

二级相变, 又称为连续相变, 是近代凝聚态和统计物理中广泛研究的一类重要现象. 它可以在许多系统中发生, 例如铁磁相变、临界点附近的汽液相变、超导相变等等. 这类现象又称为临界现象. 二级相变的最大特点是, 当系统接近相变的临界区域时(这可以通过调节系统的参数来实现, 最常见的是系统的温度趋于它的临界温度), 系统中的特征关联长度趋于无穷大. 例如在气液临界点附近, 如果让光线通过系统, 光就会受到强烈的散射, 出现临界乳光现象. 与此对应地, 有些物理量如热容量、磁导率等也会发散.

在临界点附近具有奇异性的物理量的行为可以用临界指数来描写. 以铁磁系统为例, 如果二级相变的相变温度(临界温度)为 $T_c$ , 定义 $t = (T - T_c) / T$ , 那么当 $t \rightarrow 0$ 时, 系统将发生二级相变. 实验表明, 这时系统中的特征关联长度 $\xi$ 将发散

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad |t| \rightarrow 0$$

这里 $\nu$ 称为与关联长度相应的临界指数(critical index). 类似地, 对于热容量 $C_V$ , 磁导率 $\chi$ 也引入相应的临界指数

$$C_V \sim |t|^{-\alpha}, \quad |t| \rightarrow 0$$

$$\chi \sim |t|^{-\gamma}, \quad |t| \rightarrow 0$$

铁磁系统的特点是, 当温度低于某个临界温度(称为铁磁体的居里温度)时, 系统会出现自发磁化. 也就是说, 即使外磁场为零, 系统的总磁化强度矢量也不为零. 在临界点附近, 系统的自发磁化强度 $M(T, H = 0)$ 由另一个临界指数 $\beta$ 描写

$$M(T, H = 0) \sim (-t)^\beta, \quad t \rightarrow 0^-$$

如果系统正好处于临界点上, 那么它的自发磁化为零. 这时如果加上一个微小的外磁场 $H$ . 则系统的磁化强度 $M$ 可以用另一个临界指数 $\delta$ 描写

$$M(T = 0, H) \sim H^{1/\delta}, \quad H \rightarrow 0$$

二级相变的微观本质是系统的对称性发生了自发破缺, 系统从具有较高对称性的相破缺到较低对称性的相. 朗道提出, 可以引入一个描写系统对称性的变量称为序参量(order parameter)来标志这种对称性的破缺现象, 序参量在高对称相(无序相)为零, 在低对称相(有序相)非零. 例如在铁磁系统中, 可以取系统的磁化强度 $M$ 为序参量. 在高温相(非铁磁相或对称相)中, 序参量 $M = 0$ , 在低温相(铁磁相或破缺相)中, 序参量 $M \neq 0$ . 等于零或非零是一种本质的变化, 对应于对称性的突变, 但物理量从0变到很小的非零值则是连续的.

### 3 相平衡与化学平衡

朗道理论的基本假设是: 系统在临界区域附近时, 它的热力势(吉布斯自由能) 可以展开成序参量的幂级数, 而系统的真实的序参量取值由热力势的极小条件确定. 一般的, 如果用 $\eta$ 表示序参量, 并进一步假设系统具有 $\eta \rightarrow -\eta$ 的对称性, 那么在临界点附近, 系统的热力势可以展开为

$$g(\eta) = g_0 + \frac{a}{2}\eta^2 + \frac{b}{4}\eta^4 \quad (3.8.11)$$

其中在临界点附近 (即 $t \rightarrow 0$ 时),  $a(T) = a_0 t$ 为温度的函数. 它在临界点处由正变为负. 我们先假定系数 $b(T)$ 在所考虑的温度范围内永远是正的. 系统真实的平衡态的序参量的取值由热力势极小的条件来确定. 把(3.8.11)对 $M$ 求导得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \eta} &= a\eta + b\eta^3 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} &= a + 3b\eta^2 \end{aligned}$$

令一阶导数为零得到:

$$\begin{aligned} \eta &= 0 \\ \eta &= \pm \sqrt{\frac{-a}{b}} = \pm \sqrt{\frac{a_0}{b}} \sqrt{-t} \end{aligned}$$

当 $T > T_c$ 时,  $a > 0$ , 第一个解对应的自由能二阶导数大于零, 是自由能的极小解, 而第二个解对应的自由能二阶导数小于零, 所以不是需要的解. 使自由能极小的解为 $\eta = 0$ . 也就是说, 这时系统处于高对称的无序状态. 而当 $T < T_c$ 时,  $a < 0$ , 第一个解对应于自由能的极大, 第二个解对应于自由能的极小. 也就是说, 这时系统处于低对称的有序状态. 至于两个符号中取哪一个是不重要的. 于是, 我们看到Landau理论预言了序参量的临界指数 $\beta = 1/2$ . 如果我们加上一个小的外场, 那么可以研究系统对于外场的响应, 简单的计算表明朗道理论中另外两个临界指数 $\gamma = 1$ 和 $\delta = 3$ . 类似地, 我们可以讨论系统的热容量在临界点附近的行为. 可以证明朗道理论预言热容量在临界点两边有一个跃变, 这与实际的情况是不符的. 实际系统的热容量在临界点附近是发散的, 其发散的行為由临界指数 $\alpha$ 来描述. 这也说明了, 朗道理论只是一个不精确的唯象理论.

从统计物理的微观角度来看, 朗道理论做为一个热力学理论实际上等价于统计物理中的平均场理论, 一般讲它只能对临界现象做出定性的或半定量的解释, 它对临界指数的预言往往是不准确的. 真正的精确理论计算需要利用其他的方法, 例如重正化群方法, 高温展开方法, Monte Carlo模拟等等.

### 3.9 自旋模型及其相变

自旋模型是人们在研究一大类相变问题时所引入的模型. 这类模型一般是由一个哈密顿量描写, 这个哈密顿量中只包含晶格上的自旋 (一般是指原子的角动量) 之间的相互作用. 人们发现, 铁磁相变、反铁磁相变等许多与磁性有关的二级相变都可以用自旋模型来描写. 另外, 自旋模型的意义还远不止此. 其他的二级相变的 (例如超导相变、超流相变等) 临界性质也可以与自旋模型的临界性质对应起来, 这就是所谓的普适性. 在这一节中我们试图对自旋模型的相变作一个简单的介绍.

研究自旋模型的理论方法主要有如下几类:

**平均场近似:** 主要思想是将其他自旋对于一个给定自旋的相互作用用一个自治的平均场来替代. 这样一来, 可以将自旋模型的统计问题化为一个独立粒子系的统计问题从而可以轻易求解. 其优点是物理图象清晰, 容易进行计算; 缺点是其近似程度不清楚, 对于一些问题往往得到错误的结果.

**高温展开或其他展开方法.** 这类方法是把  $\frac{1}{T}$  或其它参数作为小参数, 对配分函数 (或其它热力学量) 做级数展开. 再对所得到的级数利用Pade逼近或其它方法进行处理, 获得系统的性质. 这类方法的优点是可以相当精确地得到系统的性质, 缺点是在展开式的收敛性差, 需要使用特殊的方法处理所得级数. 另外, 往往需要计算级数展开中的许多项, 计算量很大.

**重正化群方法.** 原则上, 这一方法是研究极其靠近临界点时的严格方法. 但实际上必须与其他近似方法联合使用, 而且计算也相当复杂.

**Monte Carlo数值模拟方法.** 这是一个严格的方法, 但是需要进行数值模拟. 对于计算机有一定的要求 (取决于所研究的问题的规模). 随着计算机能力的提高, 这一方法正越来越成为统计物理研究的主流方法.

本课程中我们将主要讨论最为简单的平均场近似方法, 只在粒子问题上简单介绍级数展开方法. 至于重正化群方法和数值模拟方法则不在此介绍. 我们讨论的对象仍然是最为简单的伊辛模型, 对于其他自旋模型我们也不再仔细讨论.

考虑在外磁场中的伊辛模型, 它的哈密顿量为

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \mu_B \sum_i s_i \quad (3.9.12)$$

其中  $\mu_B$  为一个晶格的磁矩, 称为玻尔磁子,  $h$  为外磁场.  $s_i$  是第  $i$  个格点上的自旋变量, 可取值  $\pm 1$ . 这个模型是楞次 (Lenz) 在 1920 年左右提出来的, 交给他的学生伊辛 (Ising) 求解. 伊辛求出了一维空间的配分函数. 1944 年, 昂萨格 (Onsager) 发表了二维空间无外场的精确解, 发现比热在临界温度  $T_c$  有奇异性, 表明二维伊辛模型具

### 3 相平衡与化学平衡

有相变。1951年，杨振宁发表了外场趋于零时的精确解，得到自发磁化在 $T_c$ 附近以指数 $1/8$ 趋于零。

在一维情形下，设想有 $N$ 个格点，使用周期性边界条件， $s_1 = s_{N+1}$ ，哈密顿量可以写成

$$H = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - h\mu_B \sum_{i=1}^N s_i$$

配分函数为

$$Q = \sum_{\text{所有状态}} e^{-\beta H} = \sum_{s_1=\pm 1, s_2=\pm 1, \dots, s_N=\pm 1} e^{\sum_{i=1}^N \beta J s_i s_{i+1} + \beta h\mu_B s_i}$$

定义一个 $2 \times 2$ 矩阵 $A$ ，称为转移矩阵(Transfer Matrix)，其矩阵元为

$$A_{ss'} = e^{\beta J s s' + \beta h\mu_B s}$$

即

$$A = \begin{bmatrix} e^{\beta J + \beta h\mu_B} & e^{-\beta J + \beta h\mu_B} \\ e^{-\beta J - \beta h\mu_B} & e^{\beta J - \beta h\mu_B} \end{bmatrix}$$

则配分函数可以写为

$$Q = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} A_{s_1 s_2} A_{s_2 s_3} \cdots A_{s_{N-1} s_N} A_{s_N s_1} = \sum_{s_1} (A^N)_{s_1 s_1} = \text{Tr}(A^N)$$

矩阵的迹在相似变换下不变，因此，如果矩阵 $A$ 的本征值是 $\lambda_1, \lambda_2$ ，那么

$$Q = \text{Tr}(A^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$

设 $\lambda_1 > \lambda_2$ ，自由能是

$$F = -k_B T \ln Q = -N k_B T \left( \ln \lambda_1 + \ln \left( 1 + \frac{\lambda_2^N}{\lambda_1^N} \right) \right)$$

因 $N \gg 1$ ， $\frac{\lambda_2^N}{\lambda_1^N} \rightarrow 0$ ，于是

$$F = -N k_B T \ln \lambda_1$$

由此得到结论，自由能由转移矩阵的最大本征值决定。

现在计算转移矩阵的本征值，由本征方程

$$\det(A - \lambda I) = 0$$

$$\begin{vmatrix} e^{\beta J + \beta h\mu_B} - \lambda & e^{-\beta J + \beta h\mu_B} \\ e^{-\beta J - \beta h\mu_B} & e^{\beta J - \beta h\mu_B} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda^2 - e^{\beta J} (e^{\beta h \mu_B} + e^{-\beta h \mu_B}) \lambda - e^{-2\beta J} = 0$$

其解为

$$\lambda = \frac{1}{2} \left( e^{\beta J} (e^{\beta h \mu_B} + e^{-\beta h \mu_B}) \pm \left( e^{2\beta J} (e^{\beta h \mu_B} + e^{-\beta h \mu_B})^2 + 4e^{-2\beta J} \right)^{1/2} \right)$$

化简, 得到最大本征值

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \cosh(\beta h \mu_B) + \left( e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2(\beta h \mu_B) \right)^{1/2}$$

系统的磁矩为

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} = N\mu_B \frac{\sinh(\beta h \mu_B)}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h \mu_B))^{1/2}}$$

如果自旋之间没有相互作用,  $J = 0$ , 则

$$M = N\mu_B \tanh(\beta h \mu_B)$$

这是自旋模型下顺磁体的磁矩公式。

当外场为  $h \rightarrow 0$  时,  $M \rightarrow 0$ , 系统没有自发磁化。由此可见, 一维伊辛模型没有相变。

1944年昂萨格找到零场下二维伊辛模型的解, 求解过程比较繁杂, 不宜在此介绍。对于一个  $N = L \times L$  的正方格子, 其结果是

$$F = -Nk_B T \ln 2 + Nk_B T \ln(1 - \tanh^2(\beta J)) - \frac{1}{2} k_B T \sum_{p=0}^L \sum_{q=0}^L \ln \left( (1 + \tanh^2(\beta J))^2 - 2 \tanh(\beta J) (1 - \tanh^2(\beta J)) \left( \cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right)$$

为了分析上式, 令  $x = \tanh(\beta J)$ 。若求和中的对数宗量小于等于0, 则可能出现奇异性, 这一部分的最小值出现在  $q = 0, p = 0$  一项, 此时, 对数的宗量部分为

$$(1 + x^2)^2 - 4x(1 - x^2) = (x^2 + 2x - 1)^2$$

令上式为0, 解得(注意  $x = \tanh(\beta J) > 0$ )

$$x_c = \sqrt{2} - 1, \quad k_B T_c = \frac{2}{\ln(\sqrt{2} + 1)} J = 2.269J$$

当  $N \rightarrow \infty$ , 式中的求和可以写成积分形式, 由上面的讨论, 令  $t = T - T_c$ , 则被积函数在临界点附近可以写成

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\omega_1 d\omega_2 \ln(c_1 t^2 + c_2(\omega_1^2 + \omega_2^2))$$

### 3 相平衡与化学平衡

其中 $c_1, c_2$ 是两个常数。计算上述积分, 得到

$$F \approx a + \frac{1}{2}bt^2 \ln |t|$$

$a$ 和 $b$ 是两个常数。对上式求导两次, 得到比热在临界点的行为为

$$C \approx -BT_c \ln |T - T_c|$$

即热容量在临界点按照对数方式发散, 这和朗道理论给出的有限跃变是不同的。

1947年, 昂萨格在一次会议上指出, 在临界点附近, 二维伊辛模型的自发磁化

$$M \propto (T_c - T)^{1/8}$$

后来(1951), 杨振宁证明了昂萨格的这一结果。

三维伊辛模型至今没有精确解。下面我们用平均场近似来研究伊辛模型。对于一个给定的格点上的自旋, 与它有相互作用的项为

$$s_i \left( h\mu_B + J \sum_j' s_j \right)$$

一个自旋除了感受到外磁场 $h$ 以外, 还感受到与它相邻的格点上的自旋所产生的一个等效的磁场 $\frac{J}{\mu_B} \sum_j' s_j$ , 但是这个磁场并不是一个常数磁场, 这样问题还是不好处理。平均场近似的思路就是用等效磁场的统计平均值来代替等效磁场。所以我们引入

$$h_{eff} = \frac{zJ}{\mu_B} \langle s_j \rangle \quad (3.9.13)$$

其中 $z$ 是晶格的配位数, 即每个格点的紧邻格点数目。注意, 由于所讨论问题的平移对称性, 所有的 $\langle s_j \rangle$ 都是相同的, 不依赖于格点位置, 同样的, 等效平均场 $h_{eff}$ 也是一个常数磁场。于是, 在平均场近似下系统的哈密顿量为

$$H = -(h + h_{eff}) \mu_B \sum_i s_i \quad (3.9.14)$$

于是伊辛模型的问题化成了一个顺磁性(独立粒子系)的统计问题, 这个做法首先是外斯(Weiss)提出的, 他把周围的自旋对某个给定自旋所贡献的等效磁场 $h_{eff}$ 称为分子场, 这个近似也被称为外斯分子场近似。

于是, 平均场近似下的系统的配分函数可以很容易的计算出来

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\{s\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{s\}} e^{\beta(h+h_{eff})\mu_B \sum_i s_i} \\ &= [2 \cosh(\beta(h+h_{eff})\mu_B)]^N \end{aligned} \quad (3.9.15)$$

根据配分函数, 我们可以计算出每个自旋的系综平均值

$$\langle s_i \rangle = \frac{1}{N\beta\mu_B} \frac{\partial \ln Q}{\partial h} = \tanh(\beta(h + h_{eff})\mu_B) \quad (3.9.16)$$

但是按照自洽性条件(3.9.13)我们应当有

$$h_{eff} = \frac{zJ}{\mu_B} \tanh(\beta(h + h_{eff})\mu_B) \quad (3.9.17)$$

这个式子给出了 $h_{eff}$ 所必须满足的一个自洽性方程.

利用平均场近似可以讨论系统的自发磁化问题. 所谓自发磁化是指在外磁场 $h = 0$ 时, 系统仍然可以有非零的磁化, 即 $\langle s_i \rangle \neq 0$ . 这正是铁磁性的根本特性. 当然, 系统是否具有自发磁化是与温度有关的. 一般说来在非常高的温度下, 系统完全呈现顺磁性, 不可能有自发磁化. 当温度降低到某个临界温度时, 系统可以发生一个从顺磁相到铁磁相的二级相变. 当温度低于临界温度时, 系统可以有非零的自发磁化. 这个相变是一个二级相变, 或者称为连续相变, 因为当温度从高温连续地降低到临界温度以下时, 系统的自发磁化从零连续地变化到非零的数值. 在临界区域内, 系统的性质由一些临界指数描写.

根据平均场近似的结果, 当外磁场 $h = 0$ 时, 分子场必须满足自洽性条件(3.9.17)

$$h_{eff} = \frac{zJ}{\mu_B} \tanh(\beta h_{eff} \mu_B) \quad (3.9.18)$$

这个非线性方程的解可以分为两个情形来讨论. 注意到双曲正切函数满足 $\beta h_{eff} \mu_B - \tanh(\beta h_{eff} \mu_B) \geq 0$ , 在小的 $h_{eff}$ 处,  $\tanh(\beta h_{eff} \mu_B) \approx \beta h_{eff} \mu_B$ , 因此, 如果 $\beta zJ < 1$ , 那么上面的方程将只有一个零解 $h_{eff} = 0$ , 反之, 如果 $\beta zJ > 1$ , 那么上面的方程除了零解以外, 还有两个非零解, 这两个解互为相反数. 可以证明, 这两个非零解所对应的自由能更小. 因此, 这时系统将有自发磁化. 所以我们得到平均场近似下的伊辛模型的临界温度为

$$T_c = \frac{zJ}{k_B} \quad (3.9.19)$$

注意, 这个结果与晶格的维数无关, 只与配位数 $z$ 和交换能量 $J$ 有关. 利用双曲正切函数的泰勒展开式

$$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \dots \quad (3.9.20)$$

我们可以求出在临界温度附近的分子场的大小.

$$\langle s_i \rangle = \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (3.9.21)$$

### 3 相平衡与化学平衡

从而在临界点附近自发磁化的大小与温度的关系为

$$\langle s_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2}$$

平均场近似给出了自发磁化的临界指数为:  $\beta = \frac{1}{2}$ . 与朗道理论的结果一致. 我们在前面已经看到, 在平均场近似下, 伊辛模型的自发磁化 (或者用朗道理论的语言说叫序参量) 在临界区域满足

$$m(T) \equiv \langle \mu_B s_i \rangle \sim (T_c - T)^{1/2}$$

这与朗道理论的预言完全一致. 我们还可以求出其他热力学量的临界行为. 例如, (等温) 磁化率的定义为

$$\chi_T = \left( \frac{\partial m}{\partial h} \right)_T$$

利用平均场近似下的序参量表达式

$$m = \mu_B \tanh \left( \beta \left( h \mu_B + \frac{zJ}{\mu_B} m \right) \right)$$

可以求出

$$\chi_T \sim (T - T_c)^{-1}, \quad h \rightarrow 0, \quad T \rightarrow T_c \quad (3.9.22)$$

所以, 我们可以得知在平均场近似下的另一个临界指数  $\gamma = 1$ , 如果我们研究在  $T = T_c$  时序参量对于外场的依赖关系, 我们发现  $h \sim m^\delta$ , 并且在平均场近似下:  $\delta = 3$ , 平均场近似下系统热容量的临界指数  $\alpha = 0$ . 所有这些结果都和热力学中讨论的二级相变的朗道理论完全一致. 这也并不奇怪, 实际上可以证明, 在临界点附近, 平均场近似下系统的自由能正是朗道理论中假设的形式.

### 3.10 临界现象中的普适性

我们在自旋模型的讨论中一直是以伊辛模型为例子的. 实际上, 人们还研究过许多其他的自旋模型. 这些模型的物理背景千差万别, 来自物理的各个领域而不仅仅局限于统计物理. 最后人们发现, 许多原先完全无关的物理模型, 它们的临界行为竟然表现出高度地一致性. 在临界点附近, 系统内的关联长度趋于无穷; 物理量都有确定的临界行为, 由相应的临界指数描写. 不仅如此, 人们发现这些临界指数具有某种普适性. 例如, 在气液相变的临界点附近, 其临界指数与伊辛模型的临界指数完全相同. 两个看似毫无关系的相变却拥有相同的临界指数. 这种现象又在其他一些模型中得到验证. 于是, 人们总结出所谓的临界现象的普适性 (Universality): 系统在连续相变的

### 3.11 多元均匀系的热力学基本方程

临界点附近的行为由一些具有一定普适性的临界指数描写. 这些临界指数只与系统在两相中对称性、系统的维数有关; 与系统的微观细节 (例如晶格结构等等) 无关.

注意, 这个普适性并不是说系统的所有性质都与系统的微观细节无关. 它只是告诉我们临界指数 (实际上还有其他一些物理量) 是普适的. 比如我们前面提到的系统的临界温度  $T_c$ , 就不是一个普适的量, 它与系统的微观细节有关. 应当指出的是, 普适性是在自旋之间的相互作用是短程时才成立的. 如果系统中的相互作用的力程不是短程的, 那么普适性的结论有可能不成立. 普适性的根本物理原因在于当系统接近临界区域时, 系统内的特征关联长度  $\xi$  趋于无穷大. 因此, 这时只有大尺度上的物理才变得重要而系统在微观尺度上的细节完全不起任何作用.

在临界现象中, 系统的对称性起着决定性的作用. 实际上在连续相变中正是由对称性的变化来标志两个不同的相的. 一般来讲, 在一个相中系统具有较高的对称性 (一般是高温相), 在另一个相中系统具有相对低的对称性. 例如在我们讨论的伊辛模型中, 在非铁磁相中晶格上的自旋取向是上下对称的, 也就是说如果我们将  $s_i \rightarrow -s_i$ , 系统的态并不改变. 在低温的铁磁相中则不然. 系统具有自发的磁化, 从而系统不再具有符号改变后的对称性. 所以我们说在铁磁相中, 这个对称性被破缺了. 需要注意的是, 伊辛模型的哈密顿量 (外场是零时) 是具有这种对称性的, 但是如果温度低于临界温度时, 系统的能量最低的态却不具备这个对称性. 因此, P. W. Anderson 称这种现象为对称性自发破缺. 事实上, 所有二级相变 (或者说连续相变) 都是一个对称性自发破缺的过程. 在这里, 破缺的对称性本质上是各态历经的对称性.

### 3.11 多元均匀系的热力学基本方程

我们现在讨论多元均匀系的热力学性质. 我们假定系统由  $k$  个组元构成. 系统的状态除了温度  $T$ , 压强  $P$  以外, 还必须引入各个组元的摩尔数  $n_1, n_2, \dots, n_k$  做为表征平衡态的参量.

一个多元均匀系的三个基本热力学函数体积、内能和熵可以写为

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$E = E(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$S = S(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

这些热力学函数都是所谓的广延量, 即如果保持系统的温度和压强不变时, 使系统的

### 3 相平衡与化学平衡

各个组元的摩尔数都变为原来的 $\lambda$ 倍时, 系统的体积、内能和熵也变为原来的 $\lambda$ 倍

$$V(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$E(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda E(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$S(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

与广延量相对应的是所谓强度量, 例如温度、压强等等. 从数学上, 广延量的性质说明广延量是各个组元摩尔数的一次齐次函数, 应用齐次函数的欧拉(Euler)定理, 我们得到

$$V = \sum_i n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$E = \sum_i n_i \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$S = \sum_i n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

其中偏导数 $\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ 中的下标 $n_j$ 代表除了 $n_i$ 以外的所有其他的 $n_j$ 不变. 我们定义

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$u_i = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

它们分别称为第 $i$ 个组元的偏摩尔体积, 偏摩尔内能和偏摩尔熵. 于是体积, 内能和熵可以写成

$$V = \sum_i n_i v_i$$

$$E = \sum_i n_i u_i$$

$$S = \sum_i n_i s_i$$

由于吉布斯函数也是广延量, 我们也有

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.11.23)$$

其中 $\mu_i$ 是第 $i$ 个组元的偏摩尔吉布斯函数

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (3.11.24)$$

它也称为第*i*个组元的化学势. 对吉布斯函数 $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$ 取全微分, 我们得到

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.11.25)$$

类似地, 对于内能我们有

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.11.26)$$

这就是多元均匀系的热力学基本微分方程. 对公式(3.11.23)求微分并与式(3.11.25)比较, 我们得到

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

即 $k + 2$ 个强度量间有一个关系, 这称为吉布斯关系.

### 3.12 多元系的复相平衡及相律

我们现在利用吉布斯函数判据来讨论多元系的复相平衡. 为了简单起见, 我们假设多元系的 $k$ 个组元之间不发生化学反应, 并且每一个组元可以有两个相:  $\alpha$ 相和 $\beta$ 相. 我们假设第*i*个组元在 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相中的摩尔数发生的虚变动分别为 $\delta n_i^\alpha$ 和 $\delta n_i^\beta$ , 各个组元总的摩尔数不变要求

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0$$

在温度和压强保持固定时, 两相的吉布斯函数的虚变化为

$$\delta G^\alpha = \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha, \quad \delta G^\beta = \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta$$

于是总的吉布斯函数的虚变动为

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha$$

吉布斯函数判据告诉我们, 平衡态的吉布斯函数最小. 于是我们得到平衡条件

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad i = 1, 2, \dots, k$$

也就是说, 两相中各个组元的化学势必须分别相等.

利用这个结果, 我们来推导著名的吉布斯相律. 假设多元复相系有 $k$ 个相互无化学反应的组元, 每一个组元有 $\sigma$ 个相. 相律是要求这样的系统中可以独立改变的强度

### 3 相平衡与化学平衡

量的个数. 这个数目称为多元复相系的自由度, 记为  $f$ . 为此, 我们引入各个组元的相对浓度

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$$

其中  $n^\alpha$  为  $\alpha$  相中各个组元的总摩尔数. 很显然  $x_i^\alpha$  满足约束条件

$$\sum_i x_i^\alpha = 1$$

也就是说, 每一个相由  $(k+1)$  个强度量描述 ( $(k-1)$  个独立的  $x_i^\alpha$  加上温度和压强).

因为多元复相系有  $\sigma$  个相, 所以总共有  $\sigma(k+1)$  个强度量变数. 这些变数之间还必须满足热平衡条件、力学平衡条件和相平衡条件. 热平衡条件是各个相的温度相等

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\sigma$$

力学平衡条件是各个相的压强相等

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\sigma$$

相平衡条件是每一个组元的化学势在各相中相等

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\sigma, \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

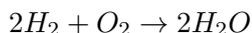
以上这些平衡条件共有  $(k+2)(\sigma-1)$  个方程, 因此当多元复相系达到平衡时, 它的独立的强度量的个数, 即自由度  $f$  为

$$f = (k+1)\sigma - (k+2)(\sigma-1) = k+2-\sigma$$

这就是著名的吉布斯相律. 由相律可以证明, 一个单元系共存相的个数最大是3, 所以在水的三相点, 系统的自由度数目为零, 也就是说系统所有的强度量具有完全确定的值. 这就是为什么三相点可以作为一个标准点来校准压强、温度.

### 3.13 化学反应

任何一个化学反应都可以把反应物移到生成物的一边并且改变化学反应式前系数的符号. 例如我们把化学反应



写成

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0$$

一般地讲, 一个化学反应总可以写成

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

其中 $\nu_i$ 为化学反应方程式的系数. 按照我们的约定生成物的系数为正, 反应物的系数为负.  $A_i$ 是相应于生成物和反应物的化学符号. 当化学反应进行时, 各个组元的摩尔数的变化都按比例进行, 这称为道尔顿定律. 即 $\Delta n_i = \nu_i \Delta n$ . 显然当 $\Delta n > 0$ 时, 化学反应向正向进行; 当 $\Delta n < 0$ 时, 化学反应向反向进行.

一个化学反应的进行往往伴随着热量的吸收或放出. 我们将主要讨论在等温等压条件下进行的化学反应. 我们知道, 在等温等压条件下, 一个过程中所吸收的热量等于过程前后焓的改变. 在化学上, 把 $\nu_i$ 摩尔数生成物产生后所吸收的热量称为(定压)反应热. 按照定义, 定压反应热 $Q_P$ 为

$$Q_P \equiv \Delta H = \sum_i \nu_i h_i$$

其中 $h_i$ 为组元 $\nu_i$ 的偏摩尔焓. 显然, 按照我们的约定,  $\Delta H > 0$ 对应于吸热反应;  $\Delta H < 0$ 对应于放热反应. 由于焓是态函数, 因此 $\Delta H$ 只与反应的初态和末态有关而与中间的过程无关. 所以, 如果最初的反应物先经过一个化学反应到达一个中间态, 再经过另一个化学反应到达终态; 这个过程反应热一定是上述两个化学反应的反应热之和. 这在热化学上称为赫斯(Hess, 1840)定律. 反应热是温度的函数, 如果保持压强不变, 对温度求偏微商

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \sum_i \nu_i c_{p,i}$$

这个方程称为基尔霍夫(Kirchhoff)方程. 它告诉我们, 一旦知道了组元的热容量和某个温度时的反应热, 可以求出其他温度时的反应热.

当化学反应在等温等压条件下进行时, 利用吉布斯函数判据, 我们可以得出化学反应达到平衡的条件. 为此, 我们假设有一个虚变动 $\delta n_i = \nu_i \delta n$ , 那么在这个虚变动中, 吉布斯函数的变化为

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \mu_i \nu_i$$

于是我们看到, 化学反应达到平衡的化学平衡条件是

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (3.13.27)$$

如果化学平衡条件(3.13.27)没有满足, 化学反应就会向使吉布斯函数减小的方向进行. 具体地说, 按照我们对于各个 $\nu_i$ 符号的约定, 如果 $\sum_i \mu_i \nu_i < 0$ , 化学反应向正向进行; 如果 $\sum_i \mu_i \nu_i > 0$ , 化学反应向反向进行.

### 3.14 热力学第三定律

能斯特 (W. Nernst) 在1906年总结了大量低温化学反应的结果后提出了一个结果, 后来这个结果被称为能斯特定理:

定理: 凝聚系统的熵在任何等温过程中的改变, 随绝对温度趋于零而趋于零.

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

1912年, 他又根据这一定理得到一个原理, 称为绝对零度不可达到原理. 这个原理现在也成为了热力学第三定律的标准表述, 它的内容是:

热力学第三定律: 不可能用有限的手段使一个物体冷却到绝对零度.

下面我们将从这一原理出发证明能斯特定理.

首先, 最有效的降温过程是绝热过程. 原因是, 如果我们试图冷却的物体在降温的过程中还吸收热量, 这个降温过程显然不有效, 因为按照平衡稳定性的要求, 物体的热容量为正, 所以吸收的热量将倾向于使物体升高温度. 当然如果物体温度降低的同时还放出热量, 显然对于降温来说是最有效, 可是这样的过程只有在周围温度比我们要冷却的物体温度低时才是可能的. 由于我们假设要把物体的温度降到尽可能的低(比周围的物体都要低)所以这样的过程不可能持续进行. 所以, 获得低温的最有效过程是绝热过程. 如果绝热过程不能使物体达到绝对零度, 那么任何过程都不可能使物体达到绝对零度. 这就是为什么绝热去磁的方法是获得低温的很有效方法.

另外一个重要的实验事实是: 凝聚系的热容量在温度趋于绝对零度时趋于零, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$$

其中 $y$ 代表某些外参量 (例如压强、体积、磁化强度等等) 不变时的热容量. 量子统计物理对于固体的热容量的低温行为的预言是: 金属固体的热容量在温度很低时与温度成正比; 非金属固体的热容量在温度很低时与温度的三次方成正比. 这些理论预言都与实验结果很好地吻合.

下面我们来证明能斯特定理. 在图3.5中我们显示了系统的熵作为温度的函数. 图中的两条曲线分别对应于不同的两组外参量, 我们把它们记做 $y_1$ 和 $y_2$  (在绝热去磁降温过程中,  $y$ 就是磁场强度). 当温度趋于绝对零度时, 能斯特定理预言, 这两条曲线将相交于一点, 即在任何等温过程中的熵的改变趋于零. 如果不是这样, 那么我们可以通过如图所示的过程: 由点A经过等温的过程将物体的外参量从 $y_2$ 变到 $y_1$ , 达到B点. 然后我们令物体经过一个可逆绝热过程将物体的外参量从 $y_1$ 再变到 $y_2$ 从而达到C点. 这个过程可以一直持续下去, 使物体由C经等温过程达到D等等. 容易想象,

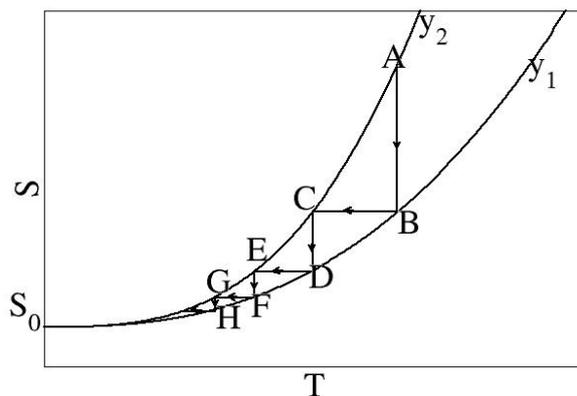


Figure 3.5: 利用热力学第三定律证明能斯特定理. 图中显示了系统的熵随温度和外参量的变化.

如果对应于不同外参量的两条熵的曲线在温度趋于零时并不相交于一点, 那么我们可以通过有限的步骤使这个物体冷却到绝对零度, 从而与热力学第三定律矛盾. 因此, 这两条熵的曲线必定在温度趋于零时相交于一点, 这就证明了能斯特定理.

能斯特定理告诉我们, 系统的熵在绝对零度时是一个绝对的常数, 与系统的其它参量无关. 普朗克 (Planck) 提出, 可以把这个绝对的熵常数选为零. 这样一来, 熵的数值就完全确定了. 在统计物理中, 我们可以通过计算来确定绝对熵.



## 4 统计物理的一些简单应用

### 4.1 涨落的准热力学理论

在上一节中我们简单讨论了正则系综中的能量涨落以及巨正则系综中的粒子数涨落, 实际上我们可以讨论一个任意热力学量的涨落. 这个理论被称之为涨落的准热力学理论, 是爱因斯坦首先提出的. 我们考虑一个与一个大的热源接触的系统, 热源具有确定的温度 $T$ 和压强 $P$ . 我们所考虑的系统与热源一起组成的复合系统是一个孤立系, 所以当系统的能量和体积发生一个涨落 $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 时, 热源的能量与体积也相应地发生一个变化 $\Delta E_r$ 和 $\Delta V_r$ , 它们满足

$$\Delta E + \Delta E_r = 0, \quad \Delta V + \Delta V_r = 0 \quad (4.1.1)$$

当系统的能量与体积取其最可几值 (同时也是平均值)  $\bar{E}$ 和 $\bar{V}$ 时, 复合系统的熵具有最大值 $\bar{S}_0$ , 它与复合系统的微观态数目之间的关系由玻耳兹曼关系描述. 由于每个微观态都是等几率地出现 (等几率原理), 所以系统的能量和体积出现 $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 的涨落的几率正比于

$$W(\Delta E, \Delta V) \propto e^{(S_0 - \bar{S}_0)/k_B} \quad (4.1.2)$$

由于

$$\begin{aligned} \Delta S_0 &= \Delta S + \Delta S_r \\ \Delta S_r &= \frac{1}{T} (\Delta E_r + P \Delta V_r) = -\frac{1}{T} (\Delta E + P \Delta V) \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

其中我们运用了约束条件(4.1.1). 于是我们得到

$$W(\Delta E, \Delta V) \propto e^{(T \Delta S - \Delta E - P \Delta V)/k_B T}$$

我们需要将上面的式子化为用两个独立的量的变化 (例如 $\Delta S$ 和 $\Delta V$ ) 来表达. 这可

#### 4 统计物理的一些简单应用

以利用 $\Delta E$ 的表达式以及热力学第二定律有

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

所以我们最终得到一个普遍的表达式

$$W(\Delta E, \Delta V) \propto e^{-\frac{(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V)}{2k_B T}} \quad (4.1.4)$$

这个公式可以有多种用途. 我们可以取任何我们感兴趣的两个独立变量来研究他们的涨落. 例如, 如果以体积 $V$ 和温度 $T$ 为独立变量, 得到

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{C_V}{T} \Delta T + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \\ \Delta P &= \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V \end{aligned}$$

带入涨落的普遍公式(4.1.4), 得到

$$\begin{aligned} \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V &= \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \\ W(\Delta E, \Delta V) &\propto e^{-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2 - \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2} \end{aligned}$$

这个公式告诉我们温度和体积的涨落由两个独立的高斯分布描写, 所以我们得到

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{k_B T^2}{C_V}, \quad \overline{(\Delta V)^2} = V \kappa_T k_B T$$

这个公式也说明了, 一个热力学系统如果要对于温度和体积的涨落保持稳定, 它的定容热容量和等温压缩系数必定是非负的. 如果系统的粒子数保持不变, 那么系统体积的涨落也可以表达成系统密度的涨落. 于是我们看到, 在临界点附近, 系统的等温压缩系数趋于无穷大, 系统内部的密度涨落也发散, 这时原先的两相的分界面就会消失. 同时, 如果有可见光入射到系统内部, 会观察到所谓的临界乳光现象.

显然如果取其他的变量为独立变量, 我们可以得到其他物理量的涨落, 这些都留作练习.

## 4.2 光的散射

当光线射入气体和液体时, 一部分光线由于受到散射而偏离入射方向, 从而使得光的强度有所减弱, 同时, 在其它方向上有光输出. 这就是光的散射现象. 光的散射

一般由两种原因造成，一种是光受到悬浮于液体或气体中微粒的作用，发生散射，这种现象称为丁铎尔效应(Tyndall);另一种是在纯净的气体或液体中发生的散射，其原因是气体或液体的密度涨落导致折射率不均匀而产生的对光的散射，称为瑞利散射。

按照瑞利散射理论，在与入射角为 $\theta$ 角的方向，长波（波长远大于原子）的散射强度为

$$I \propto \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4} \left( \frac{\Delta n}{n} \right)^2$$

式中 $n$ 是折射率， $\Delta n$ 是密度涨落导致的折射率的涨落。按照洛伦兹折射率公式，折射率与介质的密度之间满足

$$\frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \text{常数}$$

式中 $\rho = \frac{M}{V}$ 为介质的密度。由上式可知：

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{6\mu^2}{(\mu^2 - 1)(\mu^2 + 2)} \frac{\Delta \mu}{\mu}$$

由此得到在入射的垂直方向( $\theta = 90^\circ$ )散射光的强度为

$$I \propto \frac{(\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{\mu^4 \lambda^4} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2$$

密度的涨落为

$$\overline{\left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} = \overline{\left( \frac{\Delta V}{V} \right)^2} = -\frac{k_B T}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{k_B T}{V} \kappa_T$$

这样，在垂直于入射方向散射光的强度为

$$I \propto \frac{(\mu^2 - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{\mu^4 \lambda^4} \kappa_T$$

即散射强度与波长的四次方成反比，与压缩率成正比。由于气体的压缩率比液体大很多，所以，光在气体中的散射比液体中要强。由于散射强度与波长的四次方成反比，所以长波的散射更多一些，这就可以解释天为什么是蓝的：太阳的白光入射到大气层之后，可见光中红光受到的散射最少，而较短波长的蓝光被散射的较多，从而形成了一个蓝色的天空。在早晚太阳刚出来和落山之时，因为到达地面的太阳光要穿过很厚的大气层，蓝光背散射掉了，留下的红光占优势，所以我们看到的是一轮红日。

### 4.3 理想玻色气体

这一节讨论理想玻色气体的性质. 理想玻色气体的广势函数为

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi = k_B T \sum_i \ln(1 - z e^{-\beta \varepsilon_i}) \quad (4.3.5)$$

其中  $\varepsilon_i$  为单粒子能级,  $z = e^{\beta \mu}$  称为逸度. 总粒子数为

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (4.3.6)$$

为了保证  $\langle n_i \rangle$  大于零, 要求  $z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} > 1$ , 即  $\varepsilon_i - \mu \geq 0$ , 如果最低能级  $\varepsilon_0$  为 0, 则这个条件意味着  $\mu \leq 0$ , 也就是说玻色子的化学势总是负的. 从而  $0 \leq z \leq 1$ .

对于单原子理想气体, 处于体积  $V = L^3$  的容器中, 则能级为

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.3.7)$$

其中  $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ , 当  $L$  为宏观尺寸时, 能级间距是很密的, 因此, 对能级的求和可以写为积分,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} &\rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k = \frac{2\pi V}{(2\pi)^3 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \end{aligned} \quad (4.3.8)$$

令:

$$D(\varepsilon) = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2} \quad (4.3.9)$$

为单粒子态密度, 则  $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int D(\varepsilon) d\varepsilon$ . 这样一种做法在  $\varepsilon \rightarrow 0$  时并不是很好的近似, 例如, 对于  $\varepsilon = 0$  的能级. 对应的  $D(0) = 0$ , 所以, 当我们用积分取代求和时, 这个能级的贡献完全忽略了. 一般情况下, 这不会有什么问题, 因为我们考虑的是很多密集的能级, 单个能级的贡献其实是很小的, 应该是  $\frac{1}{N}$  的量级. 但是, 如果出现这种状况, 当这个能级的粒子占据数为宏观量, 也就是说, 当占据数为  $N$  的某一分数时, 这个能级将有非常重要的作用, 我们下面立刻会看到,  $\varepsilon = 0$  的能级在理想玻色气体中将起到非常重要的作用.

考虑到这一点, 我们把  $\varepsilon = 0$  的贡献不要去掉, 这样, 就有

$$\Phi(T, V, Z) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} k_B T \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln(1 - z e^{-\beta \varepsilon}) + k_B T \ln(1 - z)$$

对上式分部积分一次

$$\begin{aligned}\Phi(T, V, Z) &= -\frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\frac{2}{3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1} + k_B T \ln(1-z) \\ &= -\frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\cdot\frac{2}{3}\beta^{-5/2}\int_0^\infty dx\frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x-1} + k_B T \ln(1-z) \quad (4.3.10) \\ &= -\frac{V}{\lambda^3}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}k_B T\int_0^\infty dx\frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x-1} + k_B T \ln(1-z)\end{aligned}$$

其中 $\lambda = \frac{h}{(2\pi mk_B T)^{1/2}}$ 为热波长.

同样:

$$N(T, V, Z) = \frac{V}{\lambda^3}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty dx\frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x-1} + \frac{z}{1-z} \quad (4.3.11)$$

定义:

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}e^x-1} \quad (4.3.12)$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 则

$$\Phi(T, V, Z) = -\frac{V}{\lambda^3}k_B T g_{5/2}(z) + k_B T \ln(1-z) \quad (4.3.13)$$

$$N(T, V, Z) = \frac{V}{\lambda^3}g_{3/2}(z) + N_0(z) \quad (4.3.14)$$

$N_0(z) = \frac{z}{1-z}$ 是基态的占据数. 对于给定的粒子数, 需要由(4.3.14)式确定 $z$ 并代入(4.3.13), 这样就可以得到物态方程. 但由于(4.3.14)包括积分 $g_{3/2}(z)$ , 所以(4.3.14)的解无法用简单函数表示出来. 我们先看一下 $g_n(z)$ 的性质, 对于 $0 \leq z \leq 1$ ,

$$\begin{aligned}\frac{1}{z^{-1}e^x-1} &= ze^{-x}\frac{1}{1-ze^{-x}} \\ &= ze^{-x}\sum_{m=0}^{\infty} z^m e^{-mx} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} z^m e^{-mx}\end{aligned}$$

于是,

$$\begin{aligned}g_n(z) &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{\Gamma(n)} \int_0^\infty x^{n-1} e^{-mx} dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} z^m \cdot \frac{1}{m^n} \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty y^{n-1} e^{-y} dy \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n}\end{aligned} \quad (4.3.15)$$

#### 4 统计物理的一些简单应用

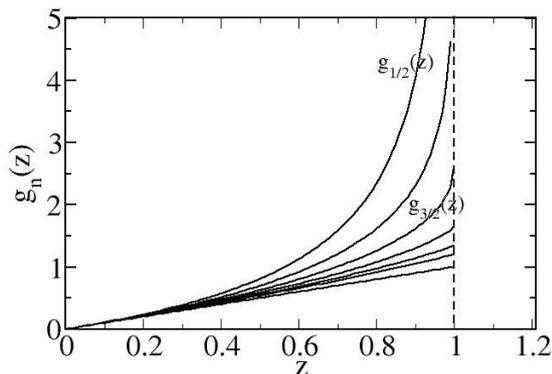


Figure 4.1:  $g_n$ 随 $z$ 的变化关系, 从上到下依次为:  $g_{1/2}$ ,  $g_1$ ,  $g_{3/2}$ ,  $g_2$ ,  $g_{5/2}$ ,  $g_3$ ,  $g_{20}$

当 $z = 1$ 时,  $g_n(1) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^n} = \zeta(n)$  ( $n > 1$ ), 当 $n \leq 1$ 时,  $g_n(1)$ 发散.  $g_n(z)$ 的一般形式如图所示.  $z = 1$ 时的几个 $g_n(1)$ 的值为

$$\begin{aligned} g_{3/2}(1) &= 2.612 \dots, & g_2(1) &= \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645 \dots, \\ g_{5/2}(1) &= 1.341 \dots, & g_3(1) &= 1.202 \dots, \end{aligned}$$

现在考虑玻色气体的粒子数分布, 给定 $T, V, N$ 时, 逸度 $z$ 由下式决定

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} = N_\varepsilon + N_0 \quad (4.3.16)$$

第一项 $N_\varepsilon$ 代表处于单粒子激发态上的总粒子数,  $N_0$ 为 $\varepsilon = 0$ 上的粒子数.  $g_{3/2}(z)$ 满足  $0 \leq g_{3/2}(z) \leq \zeta(3/2) \simeq 2.612$ . 对于给定的 $V$ 和 $T$ , 第一项的最大值为

$$N_{\varepsilon \max} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sim V T^{3/2} \quad (4.3.17)$$

不可能有比 $N_{\varepsilon \max}$ 更多的粒子处于激发态. 另一方面, 只要 $z$ 不是很接近1,  $N_0 = \frac{z}{1-z}$ 可以忽略, 只有当 $z \rightarrow 1$ 时,  $N_0 = \frac{z}{1-z}$ 才会有大的贡献. 为了研究热力学极限, 我们把式(4.3.16)写成如下形式

$$1 = \frac{N_\varepsilon}{N} + \frac{N_0}{N} \quad (4.3.18)$$

当 $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ 而保持 $\frac{N}{V}$ 为常数时, 若 $z \neq 1$ , 则因 $N_0$ 有限,  $\frac{N_0}{N} \rightarrow 0$ , 基态的粒子数可以忽略不计, 可以认为所有粒子都处于激发态. 而 $z$ 由

$$1 = \frac{N_\varepsilon}{N} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(z) \quad (4.3.19)$$

决定, 由于 $g_{3/2}(z)$ 是 $z$ 的单调增函数, 所以随着温度的降低,  $z$ 单调增加, 当温度下降到 $T_c$ 时,  $z$ 到达1, 此时

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

由此求得

$$T_c = \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m \zeta(3/2)^{2/3}} \quad (4.3.20)$$

如果继续降低温度,  $\frac{N_\varepsilon}{N}$ 保持为 $\frac{N_{\varepsilon \max}}{N}$ , 而此时的 $N_0$ 趋于无穷大,  $\frac{N_0}{N}$ 为不定式. 但由于

$$1 = \frac{N_{\varepsilon \max}}{N} + \frac{N_0}{N}$$

所以, 可以定出 $\varepsilon = 0$ 的占据数 $\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{N_{\varepsilon \max}}{N}$ , 而 $z$ 一直保持为1. 如果把 $\frac{N_{\varepsilon \max}}{N}$ 用 $T_c$ 表示出来, 我们有

$$\frac{N_{\varepsilon \max}}{N} = \begin{cases} 1, & T \geq T_c \\ \left( \frac{T}{T_c} \right)^{2/3}, & T < T_c \end{cases} \quad (4.3.21)$$

从而

$$\frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{2/3} & T < T_c \end{cases}$$

一旦求得了 $z$ , 我们就可以得到物态方程

$$PV = -\Phi = \frac{V}{\lambda^3} k_B T g_{5/2}(z) - k_B T \ln(1-z) \quad (4.3.22)$$

考虑热力学极限

$$P = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{KT}{V} \ln(1-z) \quad (4.3.23)$$

若 $z < 1$ , 则 $\ln(1-z)$ 有限, 第二项为0, 而当 $z = 1$ 时, 由 $N_0 = \frac{z}{1-z}$ , 可知 $1-z \sim \frac{1}{N_0} \sim \frac{1}{N}$ , 从而 $\frac{1}{V} \ln(1-z) \sim \frac{1}{V} \ln N$ , 在 $V \rightarrow \infty$ 时为0, 所以,  $\varepsilon = 0$ 的粒子对压强没有贡献, 这是因为 $\varepsilon = 0$ 的粒子没有动能造成的. 于是

$$P = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (4.3.24)$$

当 $T < T_c$ 时,  $z = 1$ , 压强成为

$$P = \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta \left( \frac{5}{2} \right) \quad (4.3.25)$$

与体积和粒子数无关, 只是温度的函数. 由于 $T_c$ 以上和 $T_c$ 以下气体的性质不同,  $T_c$ 点发生了相变, 这个相变称为玻色-爱因斯坦凝聚.

现在计算热容量, 注意到内能可以写为

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \Big|_{z, V} = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

#### 4 统计物理的一些简单应用

从而

$$P = \frac{3E}{2V} \quad (4.3.26)$$

$$E = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}k_B T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (4.3.27)$$

当  $T < T_c$  时,  $z = 1$ ,

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{1}{Nk_B} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} \\ &= \frac{3}{2} \frac{V}{N} \zeta \left( \frac{5}{2} \right) \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{T}{\lambda^3} \right) \\ &= \frac{15}{4} \zeta \left( \frac{5}{2} \right) \frac{V}{N\lambda^3} \\ &= \frac{15}{4} \frac{\zeta \left( \frac{5}{2} \right)}{\zeta \left( \frac{3}{2} \right)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4.3.28)$$

当  $T > T_c$  时,  $z$  与温度有关, 但此时  $N_0 = 0$ , 利用  $N_\varepsilon$  的表达式消去  $\frac{V}{\lambda^3}$ , 得到

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad (4.3.29)$$

求得:

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{1}{Nk_B} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} \\ &= \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right) \Big|_{N,V} \end{aligned} \quad (4.3.30)$$

利用  $g_n(z)$  的展开式, 可以得到

$$g'_n(z) = \frac{1}{z} g_{n-1}(z) \quad (4.3.31)$$

由此得到

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right) = \frac{\partial z}{\partial T} \frac{1}{z} \left( 1 - \frac{g_{5/2}(z)g_{1/2}(z)}{g_{3/2}(z)^2} \right) \quad (4.3.32)$$

而  $\frac{\partial z}{\partial T}$  可以从(4.3.16)得到

$$\frac{\partial}{\partial T} (g_{3/2}(z)) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{N\lambda^3}{V} \right)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} \frac{1}{z} g_{1/2}(z) = -\frac{3}{2T} \left( \frac{N\lambda^3}{V} \right) = -\frac{3}{2T} g_{3/2}(z)$$

即

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (4.3.33)$$

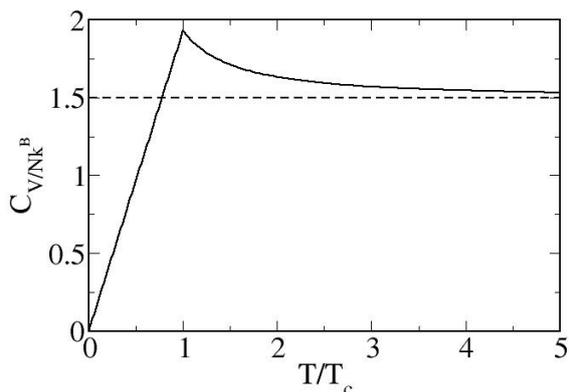


Figure 4.2: 理想波色气体的比热与温度的关系

最后得到:

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}, \quad T > T_c \quad (4.3.34)$$

经典极限对应于  $z \rightarrow 0$ , 由此求得

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk_B} &= \left( \frac{15}{4} - \frac{9}{4} \right) = \frac{3}{2} \\ C_V &= \frac{3}{2} Nk_B \end{aligned} \quad (4.3.35)$$

当  $z \rightarrow 1$  时,  $g_{1/2}(z)$  发散, 从而(4.3.34)与(4.3.28)一致, 即比热在  $T_c$  连续. 在  $T = T_c$  时, 比热的值为

$$\frac{C_V(T_c)}{Nk_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} = 1.925 \dots$$

这一结果比经典值  $\frac{3}{2}$  要大. 图4.2中给出了比热随温度的变化曲线, 在  $T = T_c$ , 有一个尖峰,  $T \rightarrow \infty$  时比热趋于经典值  $\frac{3}{2}$ .

## 4.4 固体的热容量

固体中的原子形成晶格, 每个原子只能在晶格位置做小振动. 设第  $i$  个原子的位置为  $\vec{r}_i$ , 其平衡位置为  $\vec{R}_i$ , 则  $\vec{r}_i - \vec{R}_i$  是一个小量, 把晶体的势能在平衡位置展开, 得到

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j} \right)_0 (\vec{r}_i - \vec{R}_i) (\vec{r}_j - \vec{R}_j)$$

#### 4 统计物理的一些简单应用

其中下标0表示把原子的位置用平衡位置代入。因为平衡位置是势能的极小，故没有一次项。令

$$a_{ij} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j} \right)_0$$

为一  $3N \times 3N$  的正定矩阵。略去常数项  $U_0$ ，系统的拉氏量可以写成

$$L = \sum_i \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{ij} (\vec{r}_i - \vec{R}_i) (\vec{r}_j - \vec{R}_j)$$

对上式对角化，即做变换

$$\vec{r}_{i\alpha} - \vec{R}_{i\alpha} = \sum_{j=1}^{3N} U_{i\alpha,j} q_j$$

使得  $a_{ij}$  对角化 ( $a$  是一个正定对称矩阵，总可以对角化且其本征值均大于0)，记本征值为  $m\omega_i^2$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ，则拉氏函数成为

$$L = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m\omega_i^2 q_i^2$$

这里  $q_i$  是原子坐标的线性组合，称为简正坐标。与  $q_i$  对应的广义动量是

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}_i$$

哈密顿量为

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 q_i^2 \right)$$

这是  $3N$  个独立谐振子问题。按照能量均分定理，每个谐振子的内能是  $k_B T$ ，对热容量的贡献为  $k_B$ ，于是  $3N$  个谐振子对热容量的贡献为  $3N k_B$ 。实验发现，晶体的热容量远小于  $3N k_B$ ，且随温度降低而变小。这一实验上的结果与统计物理结果的严重偏离，历史上曾经导致人们怀疑统计物理是否正确。在普朗克的量子概念提出来之后，爱因斯坦利用量子概念处理了这个问题。

按照量子力学，第  $i$  个谐振子的本征值为

$$\varepsilon_i = \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i, \quad n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

这一表达式也可以这样理解，若第  $i$  个谐振子处于基态  $n_i = 0$ ，其能量为  $\frac{1}{2} \hbar \omega_i$ ，这个能量称为零点能。当谐振子处于  $n_i$  激发态时，其能量比基态高  $n_i$  个  $\hbar \omega_i$ ，可以把这个状态形象的理解为有  $n_i$  个能量为  $\hbar \omega_i$  的粒子。这种粒子被称为声子。整个系统的一个状态可以用一组数的集合  $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$  来表示，这种表示同样可以理解为一组声子的集合。在量子力学表述下， $3N$  个谐振子的哈密顿可以写成

$$H = \sum_i n_i \hbar \omega_i + \frac{1}{2} \hbar \sum_i \omega_i$$

系统的配分函数是

$$Q = \sum_{AllStates} e^{-\beta H} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} e^{-\beta \sum_i n_i \hbar \omega_i} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \sum_i \omega_i}$$

完成上述求和，得到

$$Q = \prod_i \left[ (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i})^{-1} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i} \right]$$

自由能

$$F = K_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i$$

内能

$$E = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\hbar \omega_i e^{-\beta \hbar \omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i$$

式中第二项是零点能，与温度无关，对热容量没有贡献。为了进一步的计算，我们需要知道各个 $\omega_i$ ，在固体中， $\omega_i$ 几乎连续分布，设其态密度为 $D(\omega)$ ，则能量可以写成

$$E = \int d\omega D(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \int d\omega D(\omega) \hbar \omega$$

爱因斯坦选 $D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_0)$ ，即所有振子都有相同的频率。由此得到

$$E = 3N \frac{\hbar \omega_0}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} + \frac{3N}{2} \hbar \omega_0$$

热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N k_B \frac{\beta^2 \hbar^2 \omega_0^2 e^{\beta \hbar \omega_0}}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2}$$

当 $T \rightarrow \infty$ ,  $\beta \rightarrow 0$ ,  $e^{\beta \hbar \omega_0} - 1 \rightarrow \beta \hbar \omega_0$ ，热容量

$$C \rightarrow 3N k_B$$

当 $T \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $e^{\beta \hbar \omega_0} - 1 \rightarrow e^{\beta \hbar \omega_0}$ ，热容量

$$C \rightarrow 3N k_B \beta^2 \hbar^2 \omega_0^2 e^{-\beta \hbar \omega_0}$$

即热容量随温度按照指数方式趋于零。爱因斯坦的这个结果是非常了不起的，它定性解释了固体的热容量随温度的变化。德拜给出了一个更好的态密度

$$D(\omega) = \begin{cases} a\omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

#### 4 统计物理的一些简单应用

式中 $\omega_D$ 称为德拜频率。这个结果是基于固体的连续模型得到的。把德拜态密度代入内能的表达式，

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega a \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} d\omega a \omega^3 \hbar\omega$$

令 $x = \beta\hbar\omega$ ，上式成为

$$E = a \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^4}{e^x - 1}$$

在低温下， $\beta \rightarrow \infty$ ，积分的上限可以推到无限大，得到内能 $E \propto T^4$ ，从而热容量 $C \propto T^3$ ，这一结果与实验相符。

### 4.5 理想费米气体

理想费米气体是另一个有趣的简单量子多体系统。金属中的电子，中子星等都可以近似做为理想费米气体来看待。类似于玻色气体的讨论，单原子理想费米气体的广势函数可以写为

$$\Phi = -k_B T \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 + z e^{-\beta\varepsilon}) \quad (4.5.36)$$

粒子数为

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1} = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) n_F(\varepsilon) \quad (4.5.37)$$

费米子的自旋为半整数，能级简并度为2，（一般自旋 $S$ 的粒子，能级简并度为 $2S + 1$ ）。下面我们假定自旋为 $\frac{1}{2}$ ，与玻色气体不同，这里的 $z$ 的取值为 $0 \leq z \leq \infty$ 。首先考虑 $T = 0$ 的情形，此时，费米分布函数

$$n_F(\varepsilon) = \theta(\mu_0 - \varepsilon)$$

其中

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

为阶跃函数。 $\mu_0$ 是 $T = 0$ 时的化学势。于是，粒子数为

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) \theta(\mu_0 - \varepsilon) = \int_0^{\mu_0} D(\varepsilon) d\varepsilon$$

代入 $D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$ （已考虑自旋兼并度），得到

$$N = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \mu_0^{3/2}$$

由此解得

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

其中  $k_F = (3\pi^2 \frac{N}{V})^{1/3}$ , 称为费米波矢。 $\mu_0$  通常称为费米能, 并利用  $\varepsilon_F$  表示。

系统的内能为

$$E = \int_0^{\mu_0} D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \mu_0^{5/2} = \frac{3}{5} N \mu_0 \equiv \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

当系统的密度较高时,  $\mu_0$  比较大, 在高密度极限下,  $\mu_0 \gg k_B T$ , (如金属中的电子气, 密度大约  $10^{22}/\text{cm}^3$ ,  $\mu_0 \sim 1 - 10 \text{eV}$ , 而室温下  $k_B T \sim \frac{1}{40} \text{eV}$ ), 所以可以对温度展开。

有限温度的粒子数可以写为

$$N = \int_0^\infty D(\varepsilon) \theta(\mu - \varepsilon) d\varepsilon + \int_0^\infty D(\varepsilon) (n_F(\varepsilon) - \theta(\mu - \varepsilon)) d\varepsilon$$

式中第一项为  $\frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \mu^{3/2} = N \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2}$ , 现在计算第二项, 注意到  $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$ , 我们更一般的考虑如下积分

$$\begin{aligned} I_n &= \int_0^\infty \varepsilon^n (n_F(\varepsilon) - \theta(\mu - \varepsilon)) d\varepsilon \\ &= \int_0^\mu \varepsilon^n (n_F(\varepsilon) - \theta(\mu - \varepsilon)) d\varepsilon + \int_\mu^\infty \varepsilon^n n_F(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

对两项分别做变量替换  $\varepsilon \rightarrow \mu - \varepsilon$  和  $\varepsilon \rightarrow \mu + \varepsilon$ , 经过简单的推导, 得到

$$I_n = - \int_0^\mu \frac{(\mu - \varepsilon)^n}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon + \int_0^\infty \frac{(\mu + \varepsilon)^n}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon$$

因  $\beta\mu \gg 1$ , 在第一项的积分上限处, 被积函数实际上等于0, 所以, 可以把第一项的积分上限推到无穷大, 由此引入的误差是指数衰减的。这样, 上式近似为

$$I_n = \int_0^\infty \frac{(\mu + \varepsilon)^n - (\mu - \varepsilon)^n}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon$$

把分子对  $\varepsilon$  展开,

$$(\mu + \varepsilon)^n - (\mu - \varepsilon)^n = 2n\mu^{n-1}\varepsilon + \dots$$

注意到

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon = (k_B T)^2 \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2$$

于是

$$I_n = 2n\mu^{n-1} \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2$$

#### 4 统计物理的一些简单应用

由此

$$N = N \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} + N \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{\mu_0}{\mu} \right)^{1/2} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2$$

解得

$$\mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right)$$

类似的计算得到:

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right)$$

对上式求导, 得到热容量

$$C \sim T$$

金属的热容量分别由晶格和电子贡献, 晶格的贡献占主导地位, 在低温下, 热容量开始以 $T^3$ 的规律变小, 但当温度降到非常低的时候, 电子的贡献占主导地位, 所以, 金属的热容量最终按照 $T$ 趋于0.

在一般情况下, 类似于玻色气体的情形, 我们得到

$$\Phi(T, V, z) = -PV = -k_B T \frac{2V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (4.5.38)$$

$$N(T, V, z) = \frac{2V}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (4.5.39)$$

这里 $f_n(z)$ 是另一个函数, 定义为

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1} \quad (4.5.40)$$

把 $\frac{1}{z^{-1} e^x + 1}$ 展开

$$\frac{1}{z^{-1} e^x + 1} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} z^m e^{-mx} \quad (4.5.41)$$

积分得

$$f_n(z) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} \frac{z^m}{m^n} \quad (4.5.42)$$

对(4.5.40)式求导, 并分部积分, 可得

$$f'_n(z) = \frac{1}{z} f_{n-1}(z) \quad (4.5.43)$$

当 $z$ 为较大的值时, 可令 $z = e^y$ , 其中 $y \equiv \beta\mu$ . 因子 $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 当 $x < y$ 且 $y \rightarrow \infty$ 时趋于1, 而当 $x > y$ 且 $y \rightarrow \infty$ 时趋于0, 因此, 当 $y \rightarrow \infty$ 时,  $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 是一个阶跃函数.

当温度较小, 从而 $y$ 很大时, 我们可以用阶跃函数作为 $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 的零级近似, 在此基础上做展开.

$$\begin{aligned}\Gamma(n)f_n(y) &= \int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{e^{x-y} + 1} \\ &= \int_0^\infty dx x^{n-1} \left[ \theta(y-x) + \left( \frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right) \right] \\ &= \frac{y^n}{n} + \int_0^\infty dx x^{n-1} \left( \frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right)\end{aligned}\quad (4.5.44)$$

现在计算积分

$$\begin{aligned}I &\equiv \int_0^\infty dx x^{n-1} \left[ \frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right] \\ &= \int_0^y dx x^{n-1} \left( \frac{1}{e^{x-y} + 1} - 1 \right) + \int_y^\infty \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} + 1}\end{aligned}$$

在第一个积分中, 令 $u = y - x$ , 第二个积分中, 令 $u = x - y$ , 得到

$$I = \int_y^0 du \frac{(y-u)^{n-1}}{1+e^u} + \int_0^\infty \frac{(y+u)^{n-1}}{1+e^u}$$

在第一积分中, 由于 $y \gg 1$ , 可令其趋于无穷大

$$\begin{aligned}I &= \int_0^\infty du \frac{(y+u)^{n-1} - (y-u)^{n-1}}{1+e^u} \\ &= \int_0^\infty \frac{1}{1+e^u} 2 \sum_{j=0}^{\infty} C_{2j+1}^{n-1} y^{n-1-(2j+1)} u^{2j+1}\end{aligned}$$

现在计算

$$\begin{aligned}\int_0^\infty du \frac{u^{2j+1}}{1+e^u} &= \int_0^\infty du e^{-u} u^{2j+1} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m e^{-mu} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \int_0^\infty u^{2j+1} e^{-(m+1)u} du \\ &= \Gamma(2j+2) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^{2j+2}}\end{aligned}$$

注意到

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^l} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^l} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m)^l} = \left(1 - 2^{-(l-1)}\right) \zeta(l)$$

于是, 最后可得

$$f_n(y) = \frac{y^n}{\Gamma(n+1)} \left[ 1 + \sum_{j=1}^{\infty} 2 C_{2j-1}^{n-1} n y^{-2j} \Gamma(2j) \zeta(2j) \left(1 - \frac{1}{2^{2j-1}}\right) \right] \quad (4.5.45)$$

#### 4 统计物理的一些简单应用

上式并不是一个严格的展开式,因为在取 $y \rightarrow \infty$ 时已经有了近似,忽略的项是指数形式的小项.仔细的分析表明,(4.5.45)式对于 $n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ 等是正确的,这是因为忽略的项正比于 $\cos((n-1)\pi)$ .从而对于小的 $z$ ,

$$f_n(z) \simeq z, \quad z \ll 1 \quad (4.5.46)$$

对于大的 $z$

$$f_n \simeq \frac{(\ln z)^n}{n!}, \quad z \gg 1 \quad (4.5.47)$$

$f_n(z)$ 的一般图象如图所示.

费米气体的内能

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} k_B T \frac{2V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \end{aligned} \quad (4.5.48)$$

求导可得

$$\frac{C_V}{N k_B} = \frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} \quad (4.5.49)$$

在低温,高密度近似下,利用前面的公式,经过简单计算,可以求得

$$\mu = \varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right) \quad (4.5.50)$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right) \quad (4.5.51)$$

$$\frac{C_V}{N k_B} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \quad (4.5.52)$$

其中 $\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi V} \right)^{2/3}$ 为费米能.

## 4.6 实际气体的状态方程

我们在讨论近独立子系的统计理论时研究的一个重要例子就是理想气体.理想气体是实际气体在十分稀薄情形下的一个极限情形,真正的气体往往只是近似地符合理想气体的规律并与之有着系统的偏离.要从统计物理理论来计算这种偏离,运用以往的近独立子系的统计理论就不行了,必须从基本的系综理论出发来考虑系统的相互作用的影响.这一节中我们就来讨论这个问题.这个问题实际上是个十分复杂的问题,我们将仅仅作一个简单的介绍,这方面的研究一直都是统计物理中的前沿问题.

## 4.6.1 物态方程的位力展开

我们考虑由 $N$ 个单原子分子构成的气体, 分子之间的相互作用由 $u(r)$ 描述. 系统的哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u(r_{ij})$$

利用正则系综, 系统的配分函数为

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p} \exp[-\beta H] \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{\beta}{2} \sum_{i,j} u(r_{ij})\right] \end{aligned} \quad (4.6.53)$$

$$= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N(T, V) \quad (4.6.54)$$

其中 $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$ 为热波长.  $Z_N(T, V)$ 称为位型积分. 求配分函数的主要困难在于计算配分函数. 这里介绍买厄的集团展开方法. 由定义

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{\beta}{2} \sum_{i,j} u(r_{ij})\right] \\ &= \int d\mathbf{r}^N \prod_{ij < i} \exp(-\beta u_{ij}) \end{aligned} \quad (4.6.55)$$

这里 $u_{ij} \equiv u(r_{ij})$ . 当相互作用不存在时,  $u_{ij} = 0$ ,  $\exp(-\beta u_{ij}) = 1$ ,  $Z_N(T, V) = V^N$ , 回到了理想气体的情形. 因此, 在气体的密度不是太高, 相互作用不太重要时, 可以在理想气体附近展开. 直观的想法是对 $u_{ij}$ 做展开, 但是, 在很近的距离上, 分子之间有很强的排斥势, 所以并不合适. 在强的排斥势下,  $\exp(-\beta u_{ij}) \rightarrow 0$ , 而当 $u_{ij} = 0$ 时,  $\exp(-\beta u_{ij}) = 1$ , 如果定义 $f_{ij} = \exp(-\beta u_{ij}) - 1$ , 则当 $u_{ij} = 0$ 时,  $f_{ij} = 0$ , 而对于强的排斥势,  $f_{ij} \rightarrow -1$ . 因此, 对 $f_{ij}$ 展开是合适的. 把 $Z_N(T, V)$ 用 $f_{ij}$ 表示出来

$$\begin{aligned} Z_N(T, V) &= \int d\mathbf{r}^N \prod_{ij < i} (1 + f_{ij}) \\ &= \int d\mathbf{r}^N \left(1 + \sum_{ij < i} f_{ij} + \dots\right) \end{aligned} \quad (4.6.56)$$

$$= V^N \left(1 + \frac{1}{V^2} \sum_{ij < i} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j f_{ij} + \dots\right) \quad (4.6.57)$$

$$= V^N \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int d\mathbf{r} f + \dots\right) \quad (4.6.58)$$

#### 4 统计物理的一些简单应用

令:

$$a_2 = -\frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f$$

则(4.6.56)成为

$$Z_N(T, V) = V^N \left( 1 - \frac{N(N-1)\lambda^3}{V} a_2 + \dots \right)$$

系统的自由能为

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Q = F_0 - k_B T \ln \left( 1 - \frac{N(N-1)\lambda^3}{V} a_2 + \dots \right) \\ &\simeq F_0 + k_B T \frac{N^2 \lambda^3}{V} a_2 \end{aligned} \quad (4.6.59)$$

式中 $F_0$ 是理想气体的自由能. 对于一个宏观体系,  $a_2$ 只是温度的函数. 对(4.6.59)求导, 得到

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ &= -\frac{\partial F_0}{\partial V} + k_B T \frac{N^2 \lambda^3}{V^2} a_2 \end{aligned} \quad (4.6.60)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} + k_B T \frac{N^2 \lambda^3}{V^2} a_2 \quad (4.6.61)$$

于是, 求得物态方程为

$$P = \frac{Nk_B T}{V} (1 + a_2 \lambda^3 n)$$

其中 $n = \frac{N}{V}$ 为粒子数密度. 这实际上是压强用密度展开的前两项, 一般的展开式为

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \sum_{l=1}^{\infty} a_l (\lambda^3 n)^{l-1}$$

其中 $a_l$ 称为 $l$ 阶位力系数.

#### 4.6.2 勒纳德-琼斯势的第二位力系数

勒纳德-琼斯势为

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

其中 $\varepsilon, \sigma$ 为两个参数. 代入第二位力系数的表达式

$$\begin{aligned} a_2 &= -\frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} (\exp[-\beta u(r)] - 1) \\ &= -\frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{\infty} r^2 dr \left( \exp \left[ -4\beta\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \right] - 1 \right) \end{aligned} \quad (4.6.62)$$

令  $x = \frac{r}{\sigma}$ ,  $t = \frac{k_B T}{4\epsilon}$ , 上式成为

$$\begin{aligned} a_2 &= -\frac{2\pi\sigma^3}{\lambda^3} \int_0^\infty x^2 dx \left( \exp \left[ -\frac{1}{t} \left( \frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right) \right] - 1 \right) \\ &= -\frac{2\pi\sigma^3}{\lambda^3} L(t) \end{aligned} \quad (4.6.63)$$

$L(t)$  需要做数值计算求出.

### 4.6.3 硬球势的第二位力系数

硬球势要简单一些, 同时, 硬球系统是液态物理的一个重要的模型. 硬球系统的相互作用势由下式给出

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$

这里  $\sigma$  是硬球的直径. 代入第二位力的公式得

$$a_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\sigma r^2 dr = \frac{2\pi}{\lambda^3} \frac{1}{3} \sigma^3 = \frac{4\omega}{\lambda^3}$$

$\omega$  是硬球的体积. 这样, 展开到第二位力系数, 硬球气体的物态方程成为

$$\frac{P}{k_B T} = n(1 + 4\omega n)$$

定义体积分数  $\phi = \frac{N\omega}{V} = n\omega$ , 则物态方程也可以写为

$$\frac{P}{nk_B T} = 1 + 4\phi$$

关于硬球体系的物态方程在过去几十年间有很多研究, 目前最为精致, 而且非常精确的结果是在求解积分方程的基础上, 结合热力学自洽条件内差得到的 Carnahan-Starling 公式

$$\frac{P}{nk_B T} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}$$

这一公式在  $\phi \leq 0.49$  时给出的结果与 Monte Carlo 模拟的结果符合的非常好.



## 5 布朗运动

### 5.1 布朗运动

1828年，植物学家布朗在利用当时新造成的一台显微镜观察花粉中的颗粒时，看到这些颗粒在液体中做无规运动。在其后的大约80年时间里，很多人都研究过这个问题，但并没有理解这一现象。1905年，爱因斯坦在并不了解布朗运动的情况下，在理论上解决了布朗运动问题，同年，思莫罗卓夫斯基也给出了类似的理论，其后，朗之万用不同的形式表述了布朗运动的理论。

我们在这里介绍朗之万的理论。爱因斯坦指出，由于液体是由分子组成的，液体的分子永不停息的在做着无规的热运动，布朗粒子在各个方向都受到液体分子的不不断撞击，由于布朗粒子比较小，各个方向撞击的不平衡就会导致布朗粒子做无规运动。设布朗粒子的质量为 $m$ ，布朗粒子所受的随机力用 $X$ 表示，则布朗粒子的运动方程为

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + X(t) \quad (5.1.1)$$

方程右边的第一项为阻尼力，如果布朗粒子是球形的，由Stoks方程可以求得 $\alpha = 6\pi\eta a$ ，其中 $\eta$ 为液体的粘滞系数， $a$ 为布朗粒子的半径。为了简单起见，这里考虑一维情形，推广到三维是直接了当的。 $X(t)$ 是一个随机力，其大小和方向均随机改变，其平均值为0。后面我们将看到，随机力与阻尼系数之间满足一定的约束条件。这个方程称为朗之万方程。

首先，研究布朗粒子的速度，朗之万方程可以写成速度的方程

$$m \frac{du}{dt} + \alpha u = X(t)$$

速度 $u$ 可以解出

$$u(t) = u(0)e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{m}e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{t'}{\tau}} X(t') dt'$$

式中 $\tau = \frac{m}{\alpha}$ 。如果所用液体是水，其粘滞系数 $\eta =$ ，布朗粒子的半径取为 $0.5\mu$ ，密度取为2，由此得到 $\tau =$ ，这是一个很小的时间。在实验上，观察时间一般是毫秒到秒的

## 5 布朗运动

量级，在这样的时间尺度上，布朗粒子的初速度完全不重要，这是因为上式的第一项很快就衰减到0了。在朗之万方法中，我们设想很多个相同宏观条件下的布朗粒子，并计算系综平均值，由于

$$\overline{X(t)} = 0$$

所以

$$\overline{u(t)} = 0$$

而

$$\overline{u(t)^2} = u(0)^2 e^{-2\frac{t}{\tau}} + 2u(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{1}{m} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{t'}{\tau}} \overline{X(t')} dt' + \frac{1}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{t_1+t_2}{\tau}} \overline{X(t_1)X(t_2)}$$

注意到  $\overline{X(t)} = 0$ ，在长时间  $t \gg \tau$  时，第一项为0，上式成为

$$\overline{u(t)^2} = \frac{1}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{t_1+t_2}{\tau}} \overline{X(t_1)X(t_2)}$$

为了进一步计算，必须知道  $\overline{X(t_1)X(t_2)}$ ，这是两个不同时刻的随机力的相关平均，如果随机力没有时间关联，那么，当  $t_1 \neq t_2$  时，这个平均值为0，实际上，随机力的关联时间是分子运动的时间尺度，非常短，远小于  $\tau$ ，所以在观察时间的尺度上，可以看成是瞬时关联的，从而可以写成

$$\overline{X(t_1)X(t_2)} = C\delta(t_1 - t_2)$$

这里  $C$  是一个常量。把上述结果代入，得到

$$\overline{u(t)^2} = \frac{1}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{t_1+t_2}{\tau}} C\delta(t_1 - t_2)$$

对  $t_2$  积分，得到

$$\overline{u(t)^2} = \frac{C}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 e^{2\frac{t_1}{\tau}} = \frac{C}{m^2} \tau \left(1 - e^{-2\frac{t}{\tau}}\right)$$

当时间足够大时，上式收敛到

$$\overline{u^2} = \frac{C\tau}{m^2}$$

按照能量均分定律，上式的左边应等于  $\frac{k_B T}{m}$ ，于是

$$\frac{k_B T}{m} = \frac{C}{m\alpha}$$

$$C = \alpha k_B T$$

于是

$$\overline{u(t)^2} = \frac{k_B T}{m} \left(1 - e^{-2\frac{t}{\tau}}\right)$$

速度对时间的积分给出位移

$$x(t) = \int_0^t dt u(t)$$

代入 $u(t)$ 的表达式，经过计算，得到

$$x(t) = \tau u(0)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + \int_0^t dt' \tau(1 - e^{-\frac{t'-t}{\tau}})X(t')$$