热力学与统计物理

第1章 热力学的基本规律

1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

物质、能量交换与封闭：

- 与外界没有物质和能量交换的系统称为孤立系
- 与外界没有物质交换、有能量交换的称为闭系
- 与外界有物质和能量交换的系统称为开系

只需要体积和压强两个状态参量就能确定系统的状态，称为简单系统。

如果一个系统各部分的性质是完全一样的，该系统称为均匀系（单相系），若整体不均匀但可以分为几个均匀部分则称为复相系。

1.2 热平衡定律和温度

热力学平衡态：在不受外界影响的条件下，系统的宏观性质不随时间改变（各宏观量保持恒定）的状态。

热力学平衡态的判断：

- 力学平衡：系统各部分受力平衡
- 化学平衡：各组分物质无宏观定向流动
- 相平衡：各相物质无宏观定向流动
- 热平衡：热量无定向流动

热平衡：两物体通过热接触，经过足够长的时间，将达到一个共同的平衡态，称两物体达到了热平衡。

第零定律的物理意义：

- 平衡态的存在
- 一切互为热平衡的系统都具一个共同的宏观性质，即
  存在一个共同的状态函数

温度：描述多个相互处于热平衡的物体的热力学系统的共同状态函数g(p,V,...)

温标：确定温度的数值所用的表示。

- 定容气体温度计确定温标的方式：$T_V = \frac{p}{p_3} \times 273.16$，$p_3$是水的三相点的温度对应的压强。
- 实验表明，压强趋于0的亲狂笑，各种气体所确定的T_V趋于一个共同的极限温标，称为理想气体温标：$T = 273.16K \times \lim_{p_3 \to 0}\left(\frac{p}{p_3}\right)$
- 温度值：理想气体温标=热力学温标

辅助信息：

- $1bar = 10^5 Pa$
- $m = 760mmHg = 1.013 \times 10^5 Pa$
- $1mmHg = 133.3Pa$

气体分子动能：$pV = \frac{2}{3}E_k$，$E_k = \frac{3}{2}kT$

简单系统物态方程：$f(p,V,T) = 0$

顺磁性：$M = \frac{C_H H}{T}$

1.3 物态方程

定义几个物态方程物理量：

- $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，等压情况下温度升高1K引起的体积相对变化，正或负
- $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，等体情况下温度升高1K引起压强相对变化，正或负
- $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$，温度不便增加单位压强引起的体积变化，正
- $\alpha = \kappa_T \beta p$

- β一般是通过以上公式计算出来的。

理想气体状态方程：$pV = C = nRT$，其中$R = 8.3145J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

范德瓦尔斯物态方程：$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

昂内斯物态方程：$p = \left(\frac{nRT}{V}\right)\left(1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots\right)$，其中B、C成为第二位力系数、第三位力系数……是温度的函数。

简单固体和液体：$V(T,p) = V_0(T_0,0)\left[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p\right]$

磁化强度、磁场强度和温度的关系：$M = \frac{C}{T - \theta}H$，其中M是磁化强度。有时也做 $M = \frac{C}{T - \theta}H$，其中 θ 的值和物质有关。

1.4 功

液体薄膜

$\mathrm{d}W = \sigma \mathrm{d}A$

电介质

$\mathrm{d}W = VE\mathrm{d}D$，其中D是电位移。代入 $D = \epsilon_0 E + P$，有 $\mathrm{d}W = V\mathrm{d}\left(\frac{\epsilon_0 E^2}{2}\right) + VE\mathrm{d}P$，说明外界功可以分为激发电场的功和介质极化的功。

磁介质

$\mathrm{d}W = V\mathrm{d}\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 V H \mathrm{d}M$

1.5 热力学第一定律

热力学第一定律：$U_B - U_A = W + Q$

1.6 热容和焓

热容量：$C = \lim_{\Delta T \to 0}\frac{\Delta Q}{\Delta T}$，摩尔热容量$c_m = \frac{C}{n}$，与过程有关

定容热容：$C_V = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

定压热容：$C_p = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_p = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$，或 $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$

等压气体吸收热量等于焓增。

1.7 理想气体的内能

内能函数：$U = U(T,V)$，且由焦耳实验得$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，称为焦耳定律。

焦耳定律在气体压强趋近于0的极限情形下是正确的。

因此，在理想气体上，$C_V = \frac{dU}{dT}$，$C_p = \frac{dH}{dT}$，$C_p - C_V = nR$

引入$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$，有$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$，$C_p = \gamma\frac{nR}{\gamma - 1}$

补充 热容量的讨论

1. 稀薄气体热容量
   当p很小时，C_V与压强无关，随自由度上升而增加
2. p不是很小时
   热容量随压强增加而增加；相变点附近，热容量急剧上升。
3. 金属的热容量
   - 高温：晶格震动（近独立震动），能量均分
   - 较低温：能级分立的量子效应，爱因斯坦模型
   - 低温：能级分立的量子效应+格点间相互作用，德拜模型
   - 极低温：电子的贡献变得重要，费米统计

1.8 理想气体的绝热过程

理想气体的绝热过程：$pV^\gamma = Const$，比等温线的斜率（绝对值）更大一些。

气体的γ值可以通过测量气体的声速确定。声波（纵波）传播过程中，压强改变，热量来不及传递，近似看做准静态绝热过程，有：$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$，其中$v = \frac{1}{\rho}$是介质的比体积。

代入$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -\gamma\frac{p}{\rho}$，得到$a^2 = \gamma\frac{p}{\rho}$

1.9 理想气体的卡诺循环

循环过程：系统从某一状态出发，经过一系列变化又回到原来的状态。

在相同两热源之间工作的一切不可逆热机效率低于可逆热机效率。

- 推得：任何可逆热机的效率均为$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

1.10 热力学第二定律

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功而不引起其他变化。（或：第二类永动机是不可能造成的）

定义 若一个过程发生后，任何方法都不可能使其恢复原状，则称为不可逆过程，否则称为可逆过程。

一切与热运动相关的过程都不可逆。

1.11 卡诺定理

卡诺定理：所有工作与两个确定温度之间的热机中，可逆热机的效率最高。

1.12 热力学温标

根据卡诺定理的推论，工作与两个确定温度之间的可逆热机效率相等，因此有 $\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1,\theta_2)$，其中 θ_1 和 θ_2 是某中文标计算的高温热源和低温热源的温度。可以得到：$F(\theta_1,\theta_2) = \frac{F(\theta_1,\theta_3)}{F(\theta_2,\theta_3)}$，由于 θ_3 是任意一个温度，因此可以表述为：$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)}$，因此可以定义一个温标，称为热力学温标。单位用K表示。

1.13 克劳修斯等式和不等式

$\oint\frac{\delta Q}{T} \le 0$，可逆过程取等号。

1.14 熵和热力学基本方程

由任意可逆过程的环路积分可以得到，不同路径取值相等。所以可以定义态函数熵：$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$，注意A和B是平衡态。

根据热力学第一定律，$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + pdV$，得到 $dU = tdS - pdV$

1.15 理想气体的熵

微分可以得到：$dS_m = \frac{C_{V,m}\ln T}{T}dT + R\frac{dV_m}{V_m}$，如果 $C_{V,m}$ 为常量，则 $S_m = C_{V,m}\ln T + R\ln V + S_0$，对于超过1mol气体可以广延。

对于 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 为常量情况下的总结：

- $S_m = C_{V,m}\ln T + R\ln V + S_0$
- $S_m = C_{p,m}\ln T - R\ln P + S_0$

1.16 热力学第二定律的数学表述

熵增加原理：经绝热过程后熵不减少。得到：孤立系统中发生的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行的。

1.17 熵增加原理的简单应用

1.18 自由能和吉布斯函数

系统在等温过程中：$Q \le T(S_B - S_A)$，代入 $U_B - U_A = W + Q$ 知：$-W \le (U_A - U_B) - T(S_A - S_B)$，上式给出等温过程中对外做功的上限，可逆过程取上限。

描此引进新的状态函数 $F = U - TS$ 称为亥姆霍兹函数或者亥姆霍兹自由能。简称自由能。因此上式为 $-W <= F_A - F_B$

在等温等容条件下，系统自由能永不增加。

定义吉布斯函数：$G = F + pV = U - TS + pV$，则 $G_B - G_A \le 0$，或说：系统中的不可逆过程总是朝着吉布斯自由能减小的方向进行的。

第2章 均匀物质的热力学性质

2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的微分

内能

热力学基本方程：$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$

把上式看做U作为S、V的函数的全微分表达式，有 $\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V$

可知：$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

进而得到：$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

焓

对焓做微分代入上式有：$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$

同理把H当做S和P的函数，全微分有：$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p$

可知：$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$，$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

进而得到：$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

自由能

自由能为 $F = U - TS$，对F做分有：$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$

类似得到：$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$，$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

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

吉布斯函数

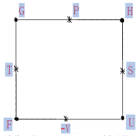
吉布斯函数为 $G = U - TS + pV$，对G作微分有 $\mathrm{d}g = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$

类似可得：$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -S$，$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T = V$

又：$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

函数 $U = (S,V)$、$H(S,p)$、$F(T,V)$、$G(T,p)$ 是特性函数的例子。

1. Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers



2. 顶角为函数 G、H、U、F；两对自变量 (p,V)、(T,S)
3. 函数以直接相连的两个变量为自变量：$G(T,p)$、$H(p,S)$、$U = (S,V)$、$F(T,V)$
4. 一阶关系：
   - $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T - (-V)\mathrm{d}p$
   - $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + (-p)\mathrm{d}V$

   - $\mathrm{d}H = -(-V)\mathrm{d}p + T\mathrm{d}S$
   - $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + p\mathrm{d}(-V)$

   对于等式右侧的每一项，广义位移为微分变量时系数为正，广义力为微分变量时系数为负（广义力：T、P；广义位移：S、V）
   - $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{-V} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$
   - $p = \left(\frac{-\partial U}{\partial(-V)}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial(-V)}\right)_T$
   - $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{-V}$
   - $-V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
5. 二阶关系：麦克斯韦关系
   - $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
   - $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
   - $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
   - $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
   - 用两个不交叉且同向的箭头连接四个变量（有四种组合），相连的两个量在等式的同一边，箭头所指的量在偏微分的分母上。等式两边都对广义力或都对广义位移求偏导时系数为正，否则为负
6. 两个有用的关系式
   - $T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
   - $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V$
7. 内能其他表达式
   - $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

2.2 麦克斯韦关系的简单应用

上一节推出的偏导数之间的关系称为麦克斯韦关系。通过麦克斯韦关系可以把一些不能直接通过实验测量的物理量以物态方程和热容等可以直接通过实验测量的物理量表达出来。

- $C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$
- $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$，$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$
- $\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$
- $C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，不止适用于理想气体。
- $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$，$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$，得到结论：范氏气体的定容热容只与温度有关。

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

定义焦汤系数：$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}(T\alpha - 1)$，当 $T\alpha > 1$ 时 $\mu > 0$，气体节流之后降温。节流过程可以降低气体气温从而液化气体。反转温度的存在是分子间吸力和斥力的影响相互竞争的表现。

绝热膨胀：$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = 0$，得到 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{VT\alpha}{C_p}$

2.4 基本热力学函数的确定

最基本的是物态方程。内能和熵，其他热力学函数均可由这三个基本函数导出。

2.5 特性函数

如果适当的选择独立变量，只要知道一个热力学函数，就可以通过秋偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定。这个热力学函数称为特性函数。

比如自由能：

$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$，因此 $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$，$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$，代入 $F = U - TS$ 得到 $U = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$，称为吉布斯-亥姆霍兹方程。$H = G - T\frac{\partial G}{\partial T}$ 也是亥姆霍兹方程的一种表达形式。

2.6 热辐射的热力学理论

辐射压强和能量密度的关系：$p = \frac{1}{3}u$

空窖内的内能密度和热力学温度的四次方成正比。$u = aT^4$

空窖辐射的熵：$S = \frac{4}{3}a\bar{V}^3 V$

吉布斯函数为0

辐射通量密度 $J_u = \frac{1}{4}cu = \sigma T^4$，$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$

2.7 磁介质的热力学

$\mathrm{d}W = V\mathrm{d}\left(\frac{1}{2}\mu_0 H^2\right) + \mu_0 V H \mathrm{d}M$

磁介质的基本方程 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu_0 H\mathrm{d}m$，其中满足代还关系 $p \to -\mu_0 H$，$V \to m$，可以看到从热力学基本方程出发可以得到各种简单系统的一般热力学关系。其热容满足 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = -\frac{\mu_0 C_H}{C_H}\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$，代入 $m = \frac{C_H}{T}H$ 可知在绝热条件下减小磁场时磁介质的温度降低。

第3章 单元系的相变

本章讨论相变和化学变化问题。

3.1 热动平衡判据

如果孤立系统达到了熵为极大的状态，则称为系统达到了平衡态。称为熵判据。

- UV定，S最大
- TV定，F最小
- TP定，G最小
- VS定，U最小
- PS定，H最小

平衡的稳定条件（T等，P等，$C_V > 0$，$\kappa_T > 0$）适用于均匀系统的任何部分，也适用于整个系统。

3.2 开系的热力学基本方程

吉布斯函数为 $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n$，其中 μ 称为化学势，其数值等于 G_m，老师PPT上定义差一个 N_A

开系的热力学基本方程是 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$

定义热力学函数 $J = F - \mu n$ 称为巨热力势，其全微分为 $\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu$，有 $S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}$，等等。也可表示为 $J = -pV$

3.3 单元系的复相平衡条件

系统达到平衡时，两相的温度、压强和化学势必须分别相等。

在热平衡条件已经满足的情形下，如果相变平衡为满足，变化朝着化学势低的相转化。这就是为什么 μ 被称为化学势。

3.4 单元复相系的平衡性质

相变曲线的斜率：$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$，或 $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$，称为克拉伯龙方程。其中L定义为相变潜热，$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$

相变潜热一般是正的，不过有的时候是负的，比如并相化。

与凝聚相达到平衡的蒸汽称为饱和蒸汽。其压强是温度的函数。以 α 表示凝聚相，β 表示气象，由于凝聚相摩尔体积远小于气相，有 $pV_m^\beta = RT$，代入有 $\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$，如果进一步认为相变潜热与温度无关则 $\ln p = -\frac{L}{RT} + A$

3.5 临界点和气液两相的转变

化学势的全微分：$\mathrm{d}\mu = -S_m\mathrm{d}T + V_m\mathrm{d}p$

在临界温度 T_c 有

- $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$
- $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$

解得 $T_c = \frac{8a}{27Rb}$，$p_c = \frac{a}{27b^2}$，$V_m c = 3b$

气液两相平衡时，在临界点有 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0$

3.6 液滴的形成

液滴平衡条件：

- $T^\alpha = T^\beta$
- $p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma}{r}$
- $\mu^\alpha = \mu^\beta$

在液滴中可近似为

$\ln\frac{p'}{p} = \frac{2\sigma V_m^\alpha}{RTr}$，其中 α 为液相。

形成液体中气泡时可以把r换成-r计算。

过热现象的原因：饱和蒸气压大于液体的压强（注意温度不相等）

3.7 相变的分类

- 一级相变：化学势连续但一级偏导数（对T和p）存在突变。
- 二级相变：化学势的二级偏导数存在突然相变，潜热和比体积不突变，$c_p = -T\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}$、$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}$、$\kappa_T = -\frac{1}{v}\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}$ 存在突变。

3.8 临界现象和临界指数

学不会

3.9 朗道连续相变理论

单轴铁磁体的自发极化强度为 $M = 0,\ t > 0;\ M = \pm\left(\frac{a_0}{b}\right)^{1/2}(-t)^{1/2},\ t < 0$，其中 $t = \frac{T-T_c}{T_c}$，即有序相的自由能极小值为 $F = F_0 - \frac{a^2}{4b}$，F_0 为无序相的自由能。

$T = T_c$ 处，两相比热容差为 $c_{-0} - c_{+0} = \frac{a_0^2}{2bT_c}$

磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_H = \frac{\mu_0}{a+3bM^2} = \frac{\mu_0}{a_0}t^{-1},\ t > 0;\ \frac{\mu_0}{2a_0}(-t)^{-1},\ t < 0$

因此单轴铁磁体有 $\alpha = \alpha' = 0,\ \beta = \frac{1}{2},\ \gamma = \gamma' = 1,\ \delta = 3$

第6章 近独立粒子的最概然分布

6.1 粒子运动状态的经典描述

经典描述中，粒子的能量 ϵ 是广义坐标和广义动量的函数：$\epsilon = \epsilon(q_1,\cdots,q_r;p_1,\cdots,p_r)$；对应的 2r 维坐标称为 μ 空间。

转子

质量为m的质点P被有一定长度的轻杆系于原点O时所作的运动，$\epsilon = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot\theta^2 + r^2\sin^2\theta\dot\varphi^2)$，考虑到 $\dot{r} = 0$，有 $\epsilon = \frac{1}{2}mr^2(\dot\theta^2 + \sin^2\theta\dot\varphi^2)$，引入 $p_\theta = mr^2\dot\theta$，$p_\varphi = mr^2\sin^2\theta\dot\varphi$，有 $\epsilon = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2)$

二体转子绕之心转动，替换质量 $m_\mu = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ 即可。

上式的另一个表示：$\epsilon = \frac{L^2}{2I}$

6.2 粒子运动状态的量子描述

波粒二象性德布罗意关系：$\epsilon = \hbar\omega,\ p = \hbar k$

不确定性关系：$\Delta p\Delta q \approx h$

- 线性谐振子的能量 $\epsilon_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$
- 转子的能量 $\epsilon = \frac{L^2}{2I}$，其中 L^2 只能取分立值 $L^2 = l(l+1)\hbar^2$，l为正整数，在z的本征方向投影为 $L_z = m_l\hbar^2$，$-l \le m_l \le l$，即转子自由度2，状态由 l 和 m_l 决定。
    - 一般称某一能级的量子状态不止一个为简并，简并度为对应的量子态数。
    - 转子能级l的简并度为 $2l+1$
- 自旋角动量 $S^2 = s(s+1)\hbar^2$，其中 s 可以是整数或半整数。$S_z = m_s\hbar$，m_s 从 -s 到 s 有 $2s+1$ 个本征值。
    - 电子：$\frac{\mu}{S} = -\frac{e}{m_e}$
    - 当存在外磁场时，自旋角动量的本征方向沿外磁场方向。电子在外磁场的能量 $E = -\mu\cdot B = \pm\frac{e\hbar}{2m}B$
- 自由粒子

- 一维粒子的动量 $p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x$，$n_x = 0,\pm1,\cdots$，$\epsilon_{n_x} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\cdot\frac{n_x^2}{L}$；
- 多维粒子在边长L的立方容器内 $\epsilon = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\cdot\frac{n_x^2+n_y^2+\cdots}{L}$，在 dp 内的粒子数 $\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \frac{V}{h^3}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$
- 在动量空间的球坐标上，对动量和角度微分时的可能状态数为 $\frac{VP^2\sin\theta\mathrm{d}p\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}{h^3}$，积分后得到粒子在动量大小为 p 下的状态数为 $\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p$，或是在能量范围内，自由粒子可能的状态数为 $D(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon$，$D(\epsilon)$ 表示单位能量间隔内可能的状态数，称为态密度。
- 考虑粒子自旋的情况下需要修正，假设粒子自旋量子数为 $\frac{1}{2}$，则以上结果需要乘以2

6.3 系统微观运动状态的描述

全同粒子：具有相同内禀属性的例子，包括自旋。

在经典物理中，全同粒子是可以分辨的。量子物理中是不可分辨的。因此，对于量子物理，确定系统微观状态归结为确定每一个个体量子态上的粒子数。

> 费米子的自旋量子数为半整数，玻色子的自旋量子数是整数。

泡利不相容原理：在含有多个全同近独立的费米子的系统中，一个个体量子态最多能容纳一个费米子。

把由可分辨的全同近独立粒子组成，且处在一个个体量子态上的粒子数不受限制的系统称为玻尔兹曼系统。玻色系统中粒子不可分辨，但是每个个体量子态所能容纳的粒子数不受限；费米系统则要求泡利不相容。

6.4 等概率原理

等概率原理：对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

6.5 分布和微观状态

设 ϵ_i 表示粒子能级，ω_i 表示简并度，在各个能级上的粒子数为 $a_1,\cdots,\alpha_l$

在玻尔兹曼系统中，各量子态有 $\prod_l\omega_l^{a_l}$ 种方式，因此总的系统微观状态是 $\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l\omega_l^{a_l}$

对于玻色系统，没各量子态能容纳的粒子数不受限制，有 $\Omega_{B.E.} = \prod_l\frac{(\omega_l+a_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!}$

对于费米系统，粒子不可分辨，$\Omega_{F.D.} = \prod_l\frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l-a_l)!}$

在玻色系统或费米系统中，如果任意能级 ϵ_l 上的粒子数远少于量子态数，即 $\frac{a_l}{\omega_l} << 1$（称为经典极限条件或非简并性条件），则 $\Omega_{B.E.} \approx \prod_l\frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$，$\Omega_{F.D.} \approx \prod_l\frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$

晶格理论下，$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l\left(\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}\right)^{a_l}$

6.6 玻尔兹曼分布

近似等式：$\ln m! = m(\ln m - 1)$

玻尔兹曼分布：$a_l = \omega_l\exp\{-\alpha-\beta\epsilon_l\}$，两个参数由 $N = \sum_l\omega_l\exp\{-\alpha-\beta\epsilon_l\}$ 和 $E = \sum_l\epsilon_l\omega_l\exp\{-\alpha-\beta\epsilon_l\}$ 确定。每个量子态都是 $f_s = \exp\{-\alpha-\beta\epsilon_s\}$

6.7 玻色分布和费米分布

玻色分布的最概然形式

$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}-1}$，$\alpha$ 和 β 仍然由数量和能量不变确定。又称玻色-爱因斯坦分布。

费米分布的最概然形式

$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\epsilon_l}+1}$，$\alpha$ 和 β 仍然由数量和能量不变确定。又称费米-狄拉克分布。

两种分布都有 $f_s = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_s}\pm1}$；以上推导的近似有严重缺陷。

6.8 三种分布的关系

当满足经典极限条件时，玻色分布和费米分布过渡到玻尔兹曼分布。

定域粒子可以看做可分辨的系统。

直接由分布函数导出的热力学量，两者具有相同表达式。熵和自由能等和微观状态数有关的热力学量，二者表达式不同。

第7章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

引入函数 $Z_1 = \sum_l\omega_l e^{-\beta\epsilon_l}$ 称为粒子配分函数，则 $N = e^{-\alpha}Z_1$，$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$，是内能的统计表达式。

玻尔兹曼经典统计的配分函数 $Z_1 = \Sigma_l\mathrm{e}^{-\beta\epsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$

外界对系统的广义作用力 $Y = \sum_l\frac{\partial\epsilon_l}{\partial y}a_l = \frac{N}{Z_1}(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y})Z_1 = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z_1$，比如 $p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1$；注意 $\beta = \frac{1}{kT}$

- $U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$，$\mathrm{d}U = Y\mathrm{d}y + \sum_l\epsilon_l\mathrm{d}a_l$，第二项是粒子能级重新分布导致的能量改变。
- $S = Nk(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1)$，其统计表达式和 $S = k\ln\Omega$ 一样。$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U - Y\mathrm{d}y)$
    - 对于玻色和费米系统，要有 $S = K\ln\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$
- $F = -Nkt\ln Z_1$（或波色费米系统：$F = -NkT\ln Z_1 + kT\ln N!$）
- 其中外界对系统的广义作用力有 $Y = \frac{N}{Z_1}(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y})Z_1 = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z_1$，如 $p = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1$

另有（PPT）：$\overline{\epsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$，$\overline{p} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1$

单粒子配分函数 $Z_1 = \frac{V}{h^3}I^3$，且 $I = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$，得到系统压强 $p = N\overline{p}$，单粒子的平均能量有 $U = \frac{3}{2}kT$

7.2 理想气体的物态方程

粒子在能量 ϵ 上一个相格内的概率：$p(\epsilon) = \frac{1}{Z_1}e^{-\beta\epsilon}$

$Z_1 = V(\frac{2\pi m}{h^2\beta})^{3/2}$，可以由此得到 $p = \frac{NkT}{V}$

经典极限条件的另一种表示：$n\lambda^3 << 1$

7.3 麦克斯韦速度分布律

气体速度分布：$N(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$

气体速率分布：$f(v)\mathrm{d}v = 4\pi(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\mathrm{d}v$（比例，实际数目需要乘以n）

最概然速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$，平均速率 $\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$，方均根速率 $v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

碰壁数：$\Gamma = \frac{1}{4}n\overline{v}$

7.4 能量均分定理

能量均分定理：对于处在温度为T的平衡状态的经典系统，粒子能量中没一个独立的平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$

固体在平衡位置振动，每个自由度有 $\overline{\epsilon} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$，因此 $U = 3NkT$（定容），结合 $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa T}$ 与实验比较，在高温和常温符合很好。

另：瑞利金斯公式 $U_\omega d\omega = D(\omega)kTd\omega = \frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2ktd\omega$

7.5 理想气体的内能和热容

暂不考虑电子运动，双原子分子包括平动、振动和转动，有 $Z_1 = Z_1^t\cdot Z_1^v\cdot Z_1^r$，$U = U^t + U^v + U^r$，$C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r$

振动配分函数 $Z_1^V = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}$，$U^V = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^V = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}-1}$

引入振动特征温度 $\theta_vk = \hbar\omega$，有 $U^V = \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{\mathrm{e}^{\frac{\theta_v}{T}}-1}$，$C_V^V = NK(\frac{\theta_V}{T})^2\frac{\mathrm{e}^{\frac{\theta_v}{T}}}{(\mathrm{e}^{\frac{\theta_v}{T}}-1)^2}$

对于转动有 $\theta_rk = \frac{\hbar^2}{2I}$，$Z_1^r = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$，$U^r = NkT$，$C_V^r = Nk$

正氢和仲氢的配分函数 $Z_{1o}^r = \Sigma_{l=1,3,\ldots}(2l+1)\mathrm{e}^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{r}}$，仲氢也类似。

7.6 理想气体的熵

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

萨克-特多鲁特公式：$\ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \frac{5}{2} + \ln[k^{5/2}(\frac{2\pi m}{h^2})^{3/2}]$

分子化学势：$\mu = -kT\ln\frac{Z_1}{N}$

7.7 固体热容的爱因斯坦理论

对固体，$U = -(3N)\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = -3N\frac{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} = 3N\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}-1}$（零点能和热激发能量），定容热容为 $c_V = 3Nk(\frac{\hbar\omega}{kT})^2\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1)^2}$，其中 ω 为振动频率。

7.8 顺磁性固体

配分函数为 $Z_1 = \mathrm{e}^{\beta\mu B} + \mathrm{e}^{-\beta\mu B}$，磁化强度 $M = \frac{n}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z_1 = N\mu\tanh(\frac{\mu B}{kT})$，极化率为 $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$

在弱场和高温下 $\frac{\mu B}{kT} << 1$，反之则相反。单位体积内能 $u = -MB$

第8章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

非简并条件：$e^\alpha = \frac{V}{N}(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2} >> 1$，$n\lambda^3 = \frac{1}{e^\alpha} << 1$

定义巨配分函数 $\mathrm{Z} = \Pi_l(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\epsilon_l})^{-\omega_l}$，有 $\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\mathrm{Z}$，$Y = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\mathrm{Z}$，$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathrm{Z}$，且 $\beta = \frac{1}{kT}$，$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$，$S = k(\ln\mathrm{Z} + \alpha\overline{N} + \beta U)$，巨热力势 $J = -kT\ln\mathrm{Z}$，其中 μ 是化学势或吉布斯自由能。

可见 $\ln\mathrm{Z}$ 是 $\alpha\ \beta\ y$ 为自然变量的特性函数。

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

$U = \frac{3}{2}NkT(1 \pm \frac{1}{4\sqrt2}e^{-\alpha})$ 费米气体为正，玻色气体为负。

玻色费米子的化学势由 $\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int\frac{\epsilon^{1/2}\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}}\pm1} = N$ 确定。

8.3 玻色-爱因斯坦凝聚

当 $n\lambda^3 \ge 2.612$ 时呈现玻色凝聚。

对于给定粒子数密度有 $T_c = \frac{2\pi}{2.612}^{2/3}\frac{\hbar}{mk}n^{2/3}$，在 $T < T_c$ 时有 $n_0(T) = n[1-(T/T_c)^{3/2}]$，$U = 0.770NkT(T/T_c)^{3/2}$，$C_V = \frac{5}{2}U/T$

8.4 光子气体

光子气体的统计分布为 $a_l = \frac{\omega_l}{\mathrm{e}^{\beta\epsilon_l}-1} = -\frac{\mu}{kT}$，平均光子数为 $\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$，辐射场的内能为 $U(\omega,T)\mathrm{d}\omega = \frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$，积分后有 $U = \frac{\pi^2k^4}{15c^3\hbar^3}VT^4$

最大分布 ω 满足 $\frac{\hbar\omega_m}{kT} \approx 2.822$

巨分配函数 $\ln\mathrm{Z} = \frac{\pi^2V}{45c^3}\frac{1}{(\beta\hbar)^3}$，光子气体压强为 $p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\mathrm{Z} = \frac{\pi^2k^4}{45c^3\hbar^3}T^4$，熵为 $S = \frac{4}{45}\frac{\pi^2k^4}{c^3\hbar^3}T^3V$，平衡辐射通量密度为 $J_u = \frac{c}{4}\frac{U}{V}$

8.5 金属中的自由电子气体（强简并）

费米能级 $\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\frac{N}{V})^{2/3}$ 为0K时电子的最大能量。定义费米温度 $T_F = \frac{\mu(0)}{k}$

0K时气体的内能为 $U = \frac{3}{5}N\mu(0)$，压强为 $\frac{2}{5}n\mu(0)$

高于0K时，金属中自由电子对热容的贡献 $C_V = \frac{3}{2}Nk\frac{T}{T_F}$，$N = \frac{2}{3}C\mu^{3/2}[1 + \frac{\pi^2}{8}(\frac{kT}{\mu})^2]$，$U = \frac{2}{5}C\mu^{5/2}[1 + \frac{5\pi^2}{8}(\frac{kT}{\mu})^2]$，$\mu = (\frac{3N}{2C})^{2/3}[1 + \frac{\pi^2}{8}(\frac{kT}{\mu})^2]^{-2/3}$，其中 $C = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}$，由此得到 $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = Nk\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu(0)} = \gamma T$

第9章 系综理论

9.1 相空间 刘维尔定理

刘维尔定理：如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在享空间中运动，其淋雨的代表点密度是不随时间改变的常量。

9.2 微正则系综

平衡态孤立，等概率原理。

9.3 微正则系综理论的热力学公式

两个系统热平衡时有 $\beta = [\partial\ln\Omega(N,E,V)/\partial E]_{N,V}$ 值必相等。

若允许交换粒子则有 Ω 对N E V偏导均相等。

定义 $\gamma = [\partial\ln\Omega(N,E,V)/\partial V]_{N,E}$，$\alpha = [\partial\ln\Omega(N,E,V)/\partial N]_{E,V}$，对比开系热力学方程有 $\gamma = \frac{p}{kT},\ \alpha = -\frac{\mu}{kT}$，平衡条件为 $T\ \gamma\ \alpha$ 均相等。

$T = (\frac{\partial E}{\partial S})$，$p = -(\frac{\partial E}{\partial V})$

9.4 正则系综

正则分布的经典表达式为 $\rho(q,p)\mathrm{d}\Omega = \frac{1}{N!h^{Nr}}\frac{\mathrm{e}^{-\beta E(q,p)}}{Z}\mathrm{d}\Omega$，其中 $Z = \frac{1}{N!h^{Nr}}\int\mathrm{e}^{-\beta E(q,p)}\mathrm{d}\Omega$

其中 $\beta = (\partial\ln\Omega_r/\partial E_r)_{E_r=E^{(0)}} = \frac{1}{kT}$

9.5 正则系综理论的热力学公式

$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}$，$Y = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z$，$S = L(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z)$，$F = -kT\ln Z$

能量的自发涨落与内能随温度的变化率：$\overline{(E-\overline{E})^2} = kT^2C_V$

9.6 实际气体的物态方程

考虑略去边界效应有 $Q = V^N(1 + \frac{N^2}{2V})\int f_{12}dr$，$pV = NkT(1 + \frac{nB}{V})$，其中 $B = -\frac{N_A}{2}\int f_{12}dr$，两分子的相互作用势为 $\phi(r) = \phi_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$，则有 $pV = NkT(1 + \frac{nB}{V})$，其中 $B = -\frac{N_A}{2}\int f_{12}dr = 2\pi N_A(\frac{r_0^3}{3} - \frac{\phi_0r_0^3}{3kT})$，或 $b = \frac{2\pi}{3}N_Ar_0^3,\ a = \frac{2\pi}{3}N_A^2\phi_0r_0^3$，则有 $(p + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = NkT$

9.7 固体的热容

系统的内能 $U = U_0 + \Sigma_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i}-1}$，其中 $U_0 = \phi_0 + \Sigma_{i=1}^{3N}$

德拜把物体看做连续弹性介质，有 $\frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$，其中 $\omega_D^3 = \frac{9N}{B}$，$B = \frac{V}{2\pi^2}(\frac{1}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3})$，$\theta_D$ 为德拜温度。

高温下 $U = U_0 + 3NkT,\ C_V = 3NK$，低温下 $U = U_0 + 3Nk\frac{\pi^4}{5}\frac{T^4}{\theta_D^3},\ C_V = 3Nk\frac{4\pi^4}{5}(\frac{T}{\theta_D})^3$

9.10 巨正则系综

$\rho = \frac{1}{\mathrm{Z}}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E}$，$\mathrm{Z} = \Sigma_{N=0}^\infty\Sigma_s\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E}$，其经典表达式为 $\rho_N\mathrm{d}q\mathrm{d}p = \frac{1}{N!h^{Nr}}\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E(q,p)}\mathrm{d}\Omega$，巨分配函数 $\mathrm{Z} = \Sigma\frac{\mathrm{e}^{-\alpha N}}{N!h^{N_r}}\int\mathrm{e}^{-\beta E(q,p)}\mathrm{d}\Omega$

9.11 巨正则系综理论的热力学公式

平均粒子数 $N = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\mathrm{Z}$，$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathrm{Z}$，$Y = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\mathrm{Z}$

积分因子 $\beta(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta}d\overline{N})$，$S = k(\ln\mathrm{Z} - \alpha\frac{\partial\ln\mathrm{Z}}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\mathrm{Z}}{\partial\beta})$

粒子数涨落 $\overline{(N-\overline{N})^2} = -(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\alpha})_{\beta,y} = kT(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu})_{T,V}$

整理可得 $d\mu = vdp - sdT$，$(\frac{\partial\mu}{\partial v})_T = v(\frac{\partial p}{\partial v})_T$，粒子数相对涨落 $\frac{kT}{V}\kappa_T$

9.12 巨正则系综理论的简单应用

吸附现象：$\mathrm{Z} = [1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu+\epsilon_0)}]_0^N$，$\overline{N} = \frac{N_0}{1+\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_0+\mu)}}$，达到平衡时 $\mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{p}{kT}(\frac{h^2}{2\pi mkT})^{3/2}$，$\theta = \frac{\overline{N}}{N_0} = \frac{1}{1+\frac{kT}{p}(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}$

推导近独立粒子的平均分布：

$\overline{\alpha_l} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\mathrm{Z}_l$

对于玻色子有 $\mathrm{Z}_l = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\epsilon_l}-1}$，费米子 $\mathrm{Z}_l = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\epsilon_l}+1}$，上式适用于各能级只有一个量子态，即所有的 $\omega_l = 1$ 时。否则硬分别乘上 ω_l

玻色分布和费米分布的涨落：

$\overline{(a_l-\overline{a_l})^2} = -\frac{\partial\overline{a_l}}{\partial\alpha} = \overline{a_l}(1 \pm \frac{\overline{a_l}}{\omega_l})$，加号为玻色系统。

不同能级上涨落关联：$\overline{a_l}\cdot\overline{a_m} = \overline{a_l\cdot a_m}$，因此不相关。