热力学与统计物理

郑惠南

中国科学技术大学
地球和空间科学学院

E-mail: hue@ustc.edu.cn

郑惠南 热力学与统计物理

目录

导言 1

I 热力学 5

1 平衡态与状态量

1.1 引言 5

1.2 系统, 相和状态量 5

1.3 平衡态与温度 – 热力学第零定律 6

1.4 理想气体的运动学理论 8

1.5 压强, 功和化学势 11

1.6 热和热容 13

1.7 实际气体的状态方程 14

1.8 比热 17

1.9 态的变化 – 可逆与不可逆过程 17

1.10 全微分与不完全微分, 线积分 19

2 热力学定律

2.1 热力学第一定律 25

2.2 Carnot (卡诺) 过程与熵 28

2.3 熵与热力学第二定律 31

2.4 熵与热力学第二定律的微观诠释 33

2.5 全局与局地热平衡 39

2.6 热力学发动机 39

2.7 Euler (欧拉) 与 Gibbs-Duhem (都亨) 关系 44

郑惠南 热力学与统计物理

3 相变和化学反应
3.1 Gibbs 相律 48
3.2 相平衡与 Maxwell 构造 52
3.3 物质作用定律 54
3.4 热力学定律应用 63
4 热力学势
4.1 最大熵原理 66
4.2 熵和内能作为热力学势 67
4.3 Legendre 变换 68
4.4 自由能 72
4.5 焓 75
4.6 自由焓 80
4.7 巨势 86
4.8 变换所有变量 87
4.9 Maxwell 关系 87
4.10 Jacoby (雅可比) 变换 93
4.11 热力学稳定性 96

II 统计力学 97
5 微观状态数 Ω 和熵 S
5.1 基础 97
5.2 相空间 97
5.3 熵的统计学定义 100
5.4 Gibbs 佯谬 104
5.5 Ω 的仿量子力学计算 107
6 系综理论和微正则系综
6.1 相空间密度和遍历假设 113

郑惠南 热力学与统计物理

6.2 Liouville (刘维尔) 定理 115
6.3 微正则系综 116
6.4 作为系综平均值的熵 118
6.5 不确定性函数 119
7 正则系综
7.1 Gibbs 修正因子的一般基础 132
7.2 无相互作用粒子系统 139
7.3 计算作为系综平均值的可观察量 144
7.4 微正则系综与正则系综之间的关联 152
7.5 涨落 156
7.6 Virial 定理与均分定理 158
7.7 更好的理解: 正则系综作为所有可能分布的平均值 163
8 Boltzmann 统计的应用
8.1 Boltzmann 统计中的量子系统 164
8.2 顺磁质 168
8.3 双能级系统中的负温度 175
8.4 有内部自由度的气体 176
8.5 相对论理想气体 179
9 巨正则系综
9.1 巨正则系综中的涨落 186

III 量子统计 191
10 密度算符
10.1 基础 191
10.2 纯态与混合态 193
10.3 密度矩阵的性质 197
10.4 量子统计的密度算符 198

郑惠南 热力学与统计物理

11 多粒子波函数的对称性质
12 理想量子系统的巨正则系综描述
13 理想 Bose 气体
13.1 极相对论 Bose 气体 233
14 理想 Fermi 气体
14.1 简并 Fermi 气体 245
14.2 附: 自然单位 249
15 极相对论 Bose 和 Fermi 气体的应用
15.1 大爆炸和重离子碰撞中的夸克-胶子等离子体 251

IV 真实气体和相变 252
16 真实气体
16.1 更好的理解: Mayer 的集束展开 252
16.2 Virial 展开 252
17 相变分类
17.1 对应态定理 253
17.2 关键指数 253
17.3 相变例子 253
18 Ising (伊辛) 和 Heisenberg (海森堡) 模型

郑惠南 热力学与统计物理

导言

教材，参考书和成绩标准

主教材及参考读物

Greiner et al., 1997, Thermodynamics and statistical mechanics.

顾莱纳 等, 2001, 热力学与统计力学, 钟云霄译.

汪志诚, 2019, 热力学·统计物理.

曹烈兆 等, 2014, 热学 热力学与统计物理, 上册.

周子舫 等, 2008, 热学 热力学与统计物理, 下册.

Landau et al., 1980, Statistical physics, part 1.

朗道 等, 1964, 1979, 统计物理学, 杨训恺译.

Coveney et al., 1990, The arrow of time.

彼得柯文尼 等, 1995, 时间之箭, 江涛, 向守平译.

曹则贤, 2016, 克劳修斯: 热力学第二定律与熵 | 数理经典译评.

陈希孺, 2023, 统计学是人类无能为力下的努力.

曹则贤, 2022, 电磁学 / 电动力学的现象, 技术与思想 (上) | 中科院 2023 跨年科学演讲.

数学储备 多变量微积分, 概率论与数理统计.

要求和标准 掌握热力学与统计物理的基本框架. 状态量, 热力学平衡态, 热力学定律, 状态方程, Gibbs 相律; 统计物理, 等几率原理, 系综理论, 微观物理量的统计平均.

独立完成布置的作业和课程考试. 最终成绩由作业, 平时小测和期末考试成绩以适当的权重相加而得

郑惠南 热力学与统计物理

一些物理概念

(理论) 力学, 电动力学, 量子力学和热力学与统计物理, 又被称之为四大 “力学”, 是理论物理的基础课程. 它们的基本概念和共同点是什么? 或者说, 能否用相同的数学形式来描述所有的物理? 知道这一点对于理解物理是非常有帮助的.

力学最重要的数学描述是物理量 (力学变量) 及其相关状态的变化. 力学的发展是从研究物体的运动开始的. 它主要关注物体位置随时间的变化, 其物理定律的表现为 Newton (牛顿) 第二定律, 即物体的运动方程. 将力学的概念拓展到理论物理的所有领域, 我们是要讨论研究对象 (称之为系统或力学系统) 的状态变化. 描述状态的量可以是 (理论力学中的) 位置, (电动力学中的) 电场, 磁场, (热力学中的) 压强, 温度, 也可以是 (量子力学中的) 态本身. 而这些物理量变化所依赖的参量, 可以是 (通常使用的) 时间, 空间, 也可以是别的参数. 如果不关心具体的过程, 甚至可以考虑不引入这些参量, 而只讨论态与态之间的关系.[1]

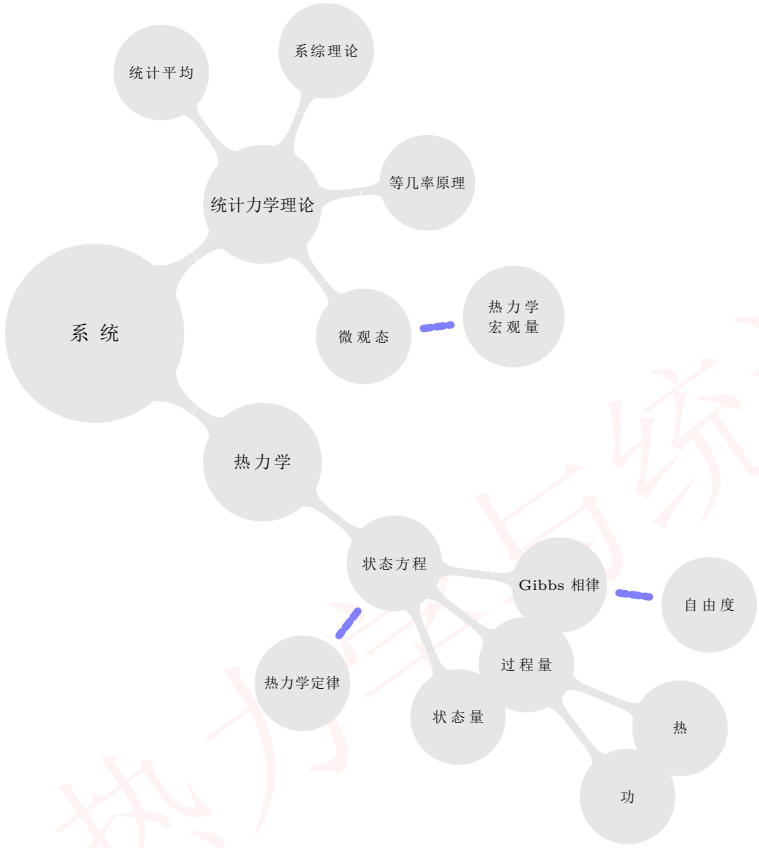
[1] 在热力学和量子力学中经常这样. 态与态之间的关系不通过时间或空间参量相联系.

作为回顾, (理论) 力学涉及质点, (有限个) 质点组, 刚体的运动方程, 位置, 速度 (动量) 作为时间的函数. 电动力学涉及 (电磁) 场, 它们是时间和空间的函数. 量子力学涉及物理系统状态本身, 获取的信息是系统与环境的相互作用的结果, 态在获取信息时发生改变, 带来不可避免的不确定性.

热力学则是建立在经验基础上的宏观体系, 在热平衡态条件下以状态量 (系统的宏观属性) 为讨论对象, 以热力学定律和热力学状态方程描述. 统计物理从微观理论上解释热力学的这些结论, 并从等几率原理, 系综理论, 通过力学, 电动力学和量子力学的结果, 统计地建立热力学定律和状态方程.

郑惠南 热力学与统计物理

概念与关联



郑惠南 热力学与统计物理

热力学

Part

I

1 平衡态与状态量

1.1 引言

非常多粒子组成的系统是热力学进行描述和研究的对象. 这样的多粒子系统在自然界到处存在. 一方面, 如气体, 流体, 固体, 或等离子体中的原子和分子 (日常中有一定的印象); 另一方面, 如半导体或金属中的电子量子气体.

燃烧殆尽的太阳 (白矮星) 上可以发现电子气体, 在中子星和超新星爆发中的中心可以发现由很多中子和质子组成的核物质. 我们的宇宙是由大爆炸 “big bang” 产生的, 是由很多轻子, 夸克和胶子组成的系统.

我们将看到, 这些完全不同的系统遵循一些共同和普遍的物理规律. 特别地, 对于处于热力学平衡的多粒子系统, 其性质将是我们讨论的重点. 特别的重点在于从微观角度分析出发的统计力学. 然而, 典型的宏观热力学结论也要其重要性, 并不能忽略. 热力学的概念非常普遍, 不依赖于具体的物理学模型, 可以应用于物理学和技术科学的多个领域.

热力学的任务是定义适当的物理量, 称之为状态量 (the state quantities), 它们描述物质的宏观属性, 即所谓的宏观态 (macrostate).

1.2 系统, 相和状态量

一个热力学系统 (thermodynamic system), 被定义为任意量的物质, 其属性能用某些宏观参量唯一地确定. 所考虑的物质通常约束在一个容器中, 容器将系统与环境 (surroundings) 隔离开. 更进一步地,

i. 孤立系统 (isolated systems), 又称孤系.

系统与环境无任何形式的交换, 容器不能通过任何形式的能量或物质. 特别地, 总能量 E (电能, 机械能, 等等) 对于这样的系统是守恒的, 因此可以用于标定其宏观状态. 同样地, 总粒子数 N 和体积 V 不变, 也用于确定系统的属性.

ii. 闭合系统 (closed systems), 又称闭系.[2]

只允许系统与环境有能量的交换, 不允许有物质交换. 此时, 能量不再守恒, 实际的能量将和环境交换而产生涨落. 如果系统与环境是处于热力学平衡, 能量将保持为一个由环境或系统的温度所确定的平均值. 可以用温度 T, 粒子数 N 和体积 V 来描述宏观态.

[2] 力学中定义的封闭系统也称为 closed system, 一般地对应于热力学中的孤立系统. 以后不再专门进行说明.

iii. 开放系统 (open systems), 又称开系.

系统与环境交换能量和物质. 此时, 能量和粒子数均不守恒. 若系统与环境处于热力学平衡, 能量和粒子数的平均值将与温度和化学势有关. 可以用温度和化学势来描述其状态.

此外, 若系统的各部分性质相同, 那么该系统是均匀性 (homogeneous). 否则, 系统称为非均匀性的 (heterogeneous). 然而, 若只在某边际界面 (marginal surfaces) 上系统的性质发生突变, 我们称该非均匀系统的各均匀部分为相 (phases), 不同相之间的分割边界为相边界 (phase boundaries). 一个典型的例子是锅里的水, 水蒸气和空气. 此时相边界为水面, 描述为气相 (水蒸气与空气) 和液相 (水).

某些情况下, 系统的宏观性质依赖于其相边界的尺度 (和形状). 在上面的例子中, 水是否覆盖锅底, 或水是否以水滴分布 (雾) 出现, 其宏观性质是不相同的.

这些描述系统的宏观量称之为状态量 (state quantities). 除了能量 E, 体积 V, 粒子数 N[3], 温度 T, 熵 S, 压强 p, 和化学势 μ, 还有电荷, 偶极矩, 折射系数, 粘性系数, 化学成分, 以及相边界尺寸, 等等. 另一方面, 微观量, 如组成系统粒子的坐标和动量, 不在状态量定义的范畴.

[3] 也用质量 M, mole (摩尔) 数 ν.

后面我们将看到[4], 完全且唯一确定一个系统状态的状态量数目和系统的相数目密切相关. 通过选择一些状态量作为自变量 — 状态变量 (state variable), 所有其他的状态量将依赖于这些状态变量. 状态量之间关联的方程称之为状态方程 (equations of state).

[4] 参考第 3.1 节Gibbs (吉布斯) 相律.

状态方程通常由经验方式获得. 这样一来, 通常以状态变量的多项式形式来描述状态方程, 而多项式中各项的系数则通过实验决定. 特别地提一下理想气体的概念, 作为实际气体的模型, 其只在低密度的情况下结果可靠.

状态量又可分为两类, 广延量 (extensive state quantities) 和强度量 (intensive state quantities). 广延量正比于系统物质的数量. 比如, 粒子数或质量, 典型的广延量则为体积和能量. 特别地, 在一个非均匀系统中, 广延量由系统的不同单一相的对应部分组合而成. 对于装有水, 水蒸气与空气的锅, 体积是液相和气相体技之和. 热力学 (和统计力学) 中最典型的广延量是熵, 它与一个态的微观几率紧密相关联. 强度量不依赖于系统物质的数量, 对于某个特定相它们不是相加的. 在不同的相中它们可以有不同的值 (不是必须的). 例如, 折射系数, 密度, 压强, 温度, 等等. 强度量可以随空间变化, 比如大气的密度, 海洋中的水压, 等等. 暂时地, 这门课程重点考察不随空间变化的强度量.

1.3 平衡态与温度 – 热力学第零定律

温度是一个状态量, 它是热力学专门引进的, 其定义和 (热, thermal) 平衡态 (equilibrium) 的概念紧密关联. 温度相等是两个物体之间处于热平衡的条件. 热力学状态量只定义和测量于热平衡态中.

平衡态定义为一个闭系的宏观态, 其在一个充分长的时间后, 宏观状态量不再随时间改变. 即使状态量在缓慢地变化, 也能使用热力学平衡态这个术语. 比如, 太阳毫无疑问地处于平衡态中 (虽然它通过辐射缓慢地损失能量). 假设, 一个孤系中的两个部分, 先前各自处于平衡态中, 将它们进行热接触 (相互之间无物质交换). 充分长时间后会系统将处于一个新的平衡态. 经验表明, 和一个已知系统处于热平衡的所有系统, 相互之间也处于热平衡. 这是一个经验事实, 可以作为温度定义的基石, 称之为热力学第零定律.

相互处于热平衡的系统有一个共同的强度量, 称之为温度. 那么, 相互之间不处于热平衡的系统, 则有不同的温度. 然而, 热力学没有告诉我们经历多长的时间达到热平衡态. 现在给出温度的准确定义. 作如下方式的测量: 将系统与一个易测状态量的系统 (如温度计) 相接触, 使它们之间处于热平衡. 被测量的状态量可以是液体或气体体积, 某种导电材料的电阻.

需要指出的是, 温度的概念可以扩展到系统不是整体处于热平衡态中的情况. 此时, 只要能将系统分成各个小部分, 每部分处于热平衡, 那么可以给各部分赋一个 ((依赖于位置的) 局地温度. 这种情况下的系统不处于全局热平衡, 而是处于局地热平衡.

为获得温度测定的标准, 注意到各种不同气体在稀薄状态下的行为相似. 使用一定量这样的气体用于测量温度, 从而进一步地校准其他类型的温度计. 在固定压强和常粒子数条件下, 定义温度 T 和稀薄气体体积的关系为

$$T = T_0 \frac{V}{V_0}, \tag{1.1}$$

如图 1.1. 在参考体积 V_0 处定义特殊温度 T_0, 进而固定标尺. 现如今通常取绝对温度 (absolute temperature), 冰的熔点 $T = 273.15\mathrm{K}$, 单位以 Kelven (开尔文) 爵士命名. 历史上, 有摄氏 (Celsius) 温标, 其中定义冰的熔点为 0°C 和水的沸点为 100°C. 摄氏度 y 到华氏 (Fahrenheit) 度 x 的转换公式为

$$y\,[^\circ\mathrm{C}] = \frac{5}{9}\left(x\,[^\circ\mathrm{F}] - 32\right).$$

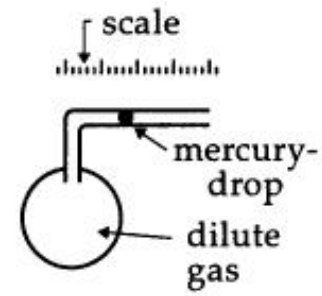


图 **1.1**. 气体温度计.

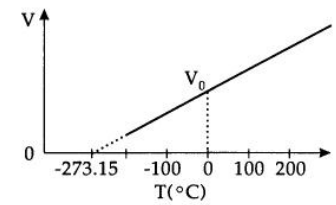


图 **1.2**. 稀薄气体的 VT 图.

如果画稀薄气体的体积-温度 (°C) 图, 可以看到, 直线在温度 -273.15°C 处与横轴相交, 如图 1.2. 当然, 实验上无法气体在很低温度时的体积, 因为发生了液化, 但可以外推到交点. 这样我们构造了理想气体的模型, 它在绝对零度 $T = 0\mathrm{K}$ 时体积 $V = 0\mathrm{m}^3$. 统计学的观点认为, 这种形式温度的标定给出简单的气体运动学关系, 绝对温度正比于气体分子的平均动能. 不存在负温度. 然而, 后面会看到, 对于特定的非平衡态或子系统, 负温度可以有定义.

从稳态中甄别出平衡态很重要. 在稳态中, 宏观态参量同样不依赖于时间, 但它们总和能流相联系, 这不是本课程所关心的平衡态. 作为例子, 考虑一个电炉, 在上面煮一锅肉, 一定时间后将达到稳态, 肉的温度不再发生变化. 然而, 只要周边环境的温度不同, 这就不是本课程所要讨论的平衡态. 必须不停地供能以使锅里的肉不冷切下来, 锅则同时不停地向环境散发热量. 这个系统不是孤立的, 能量不停地被吸收和发射.

Example (理想气体). 理想气体是无相互作用粒子 (力学中的质点) 组成的系统. 气体越稀薄, 模型近似越精确. Boyle (波义耳) 在 1664 年, 稍后 Mariotte (马略特) 在 1667 年独立地发现了常温情况下气体压强 p 和体积 V 的关系,

$$pV = p_0 V_0, \quad T = \text{const.},$$

如图 1.3. 只到 1802 年 Gay-Lussac (盖吕萨克) 才考察了体积对温度的依赖关系, 其与前述绝对

温度的定义相同,

$$V = \frac{T}{T_0}V_0, \quad p = \text{const}..$$

量 p_0, V_0 和 T_0 是任意但固定状态时的压强, 体积和温度. 现在试着从态 (p_0, T_0, V_0) 变化到态 (p, T, V), 以寻找压强, 体积和温度之间的关系式. 先固定温度, 变化压强直至 p, 此时体积为 V_1, 那么

$$pV_1 = p_0V_0, \quad T_0 = \text{const}..$$

然后压强不变, 改变温度直至 T, 则

$$V = \frac{T}{T_0}V_1, \quad p = \text{const}..$$

从上述两个方程中消去 V_1, 得到

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{const}..$$

而 $\frac{pV}{T}$ 是强度量, 在相同条件下, 需与粒子数变化成正比. 这个比例系数为 Boltzmann (玻尔兹曼) 常数 $k = 1.380658 \times 10^{23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$, 即

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = kN, \quad pV = NkT \quad \text{或} \quad p = \rho kT. \tag{1.2}$$

这即为理想气体定律 (ideal gas law). 式中 ρ 使气体的 (粒子数) 密度.

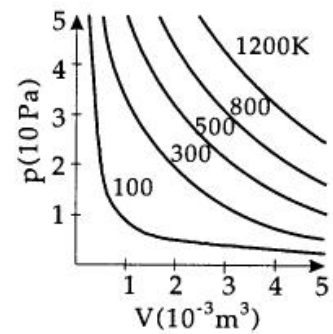


图 **1.3**. 1mol 理想气体的 PV 图.

1.4 理想气体的运动学理论

考察一个由很多无相互作用质点粒子组成的系统. 每个粒子速度为 $\boldsymbol{v}$, 其当然无时无刻在发生变化. 然而对于一个平衡态, 虽然单个粒子的速度一直在改变, 在速度区间 $d^3\boldsymbol{v}$ 中的粒子数的平均值总是相同的. 从而可以求一个粒子处于速度区间 $d^3\boldsymbol{v}$ 的几率, 即在热力学平衡态中不随时间变化的气体速度分布 (velocity distribution). 先写下速度区间 $\boldsymbol{v}$ 附近的粒子数 $dN(\boldsymbol{v})$

$$dN = Nf(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v}, \quad f(\boldsymbol{v}) = \frac{1}{N}\frac{dN}{d^3\boldsymbol{v}}, \tag{1.3}$$

$f(\boldsymbol{v})$ 是速度分布, 显然 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = 1$. 其他的压强源于它们撞击到墙壁时发生的动量转移. 假设坐标系的 z-轴垂直于 (撞击面) A, 速度为 $\boldsymbol{v}$ 的粒子撞击在 A 上将产生的动量转移是 $p = 2mv_z$. 现在的问题是, 有多少速度为 $\boldsymbol{v}$ 的粒子在时间间隔 dt 内撞击到该面积? 如图 1.4, 这些粒子是底面积为 A 高

郑思衡 热力学与统计物理

为 $v_z dt$ 的平行管道内的所有粒子. 另一方面, 这些速度为 $\boldsymbol{v}$ 的平行管道内的粒子数目正是

$$dN = N\frac{dN}{V}f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v}. \tag{1.4}$$

其中 $\frac{dV}{V}$ 是管道体积与总体积的比值, 而 $dV = Av_z dt$. 每个粒子的动量转移量是 $2mv_z$, 因此作用于 A 上的冲力为

$$dF_A dt = 2mv_z dt = 2Nmv_z^2 f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v}\frac{Adt}{V}. \tag{1.5}$$

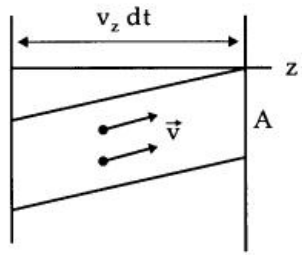


图 1.4. 压强计算示意图.

消去 dt, 该式表示的是速度 $\boldsymbol{v}$ 的粒子对压强的贡献. 对所有可能撞击到面积 (正的分量 v_z) 的速度积分, 得到压强

$$p = \frac{1}{A}\int dF_A = \frac{N}{V}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z\, f(\boldsymbol{v})2mv_z^2. \tag{1.6}$$

因为讨论的气体处于静止状态. 分布 $f(\boldsymbol{v})$ 不能依赖于速度的方向, 只依赖于 $|\boldsymbol{v}|$. 再将积分 $\int_0^{+\infty} dv_z$ 写成 $\int_{-\infty}^{+\infty} dv_z$, 那么

$$pV = mN\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\boldsymbol{v}\, f(\boldsymbol{v})v_z^2. \tag{1.7}$$

这个积分表示的是垂直于面积方向的速度平方的平均值. 由于气体是各向同性的, 这个值在所有方向相等, 即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\boldsymbol{v}\, f(\boldsymbol{v})v_z^2 \equiv \langle v_z^2\rangle = \langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle. \tag{1.8}$$

而 $\boldsymbol{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$,

$$\langle v_z^2\rangle = \frac{1}{3}\langle \boldsymbol{v}^2\rangle = \frac{1}{3}\left(\langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle\right), \tag{1.9}$$

因此最后有

$$pV = mN\frac{1}{3}\langle \boldsymbol{v}^2\rangle = \frac{2}{3}N\langle \epsilon_{\text{kin}}\rangle. \tag{1.10}$$

此处 $\langle \epsilon_{\text{kin}}\rangle = \frac{1}{2}m\langle \boldsymbol{v}^2\rangle$ 是一个粒子的平均动能. 和理想气体定律 (1.2) 比较, 显然 $\langle \epsilon_{\text{kin}}\rangle = \frac{3}{2}kT$, 即量 kT 精确地衡量了理想气体中一个粒子动能平均值.

郑惠南 热力学与统计物理

Example (Maxwell (麦克斯韦) 速度分布). 现在来确定细节上速度分布的函数形式. 首先由于各向同性, $f(\boldsymbol{v})$ 只能是 $|\boldsymbol{v}|$ 的函数. 另一方面, 速度各分量的分布彼此之间相互独立, 那么

$$f(v_x^2+v_y^2+v_z^2)=f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2). \tag{1.11}$$

统计学上理解为, 粒子处于速度 $\boldsymbol{v}$ 的几率密度 $f(\boldsymbol{v}$, 正比于粒子各分量处于 v_x, v_y, 和 x_z 的几率密度的乘积. 满足关系 (1.11) 形式的函数只能是指数函数. 因此可以写为 $f(\boldsymbol{v})=C\exp\left(a\boldsymbol{v}^2\right)$, 常数 C 和 a 与 $\boldsymbol{v}$ 无关.
假设 $f(\boldsymbol{v})$ 是归一化的, 显然要求 $a<0$, 对应于速度分量的 Gauss (高斯) 分布. 常数 C 可由各速度分量分布 $f(v_i)$ 的归一化确定,

$$1=\int_{-\infty}^{+\infty}dv_i\,f(v_i)=C\int_{-\infty}^{+\infty}dv_i\,\exp\left(-av_i^2\right),$$

这里写成 $-a$ $(a>0)$. 式中积分的值为 $\sqrt{\frac{\pi}{a}}$, 因此 $C=\sqrt{\frac{a}{\pi}}$. 对于理想气体, 可以进一步地确定 a. 由方程 (1.10)

$$\begin{aligned}
kT&=m\left\langle v_z^2\right\rangle=m\int_{-\infty}^{+\infty}d^3\boldsymbol{v}\,f(\boldsymbol{v})v_z^2\\
&=m\int_{-\infty}^{+\infty}dv_xf(v_x^2)\int_{-\infty}^{+\infty}dv_yf(v_y^2)\int_{-\infty}^{+\infty}dv_zv_z^2f(v_z^2)\\
&=m\int_{-\infty}^{+\infty}dv_zv_z^2f(v_z^2)\\
&=m\sqrt{\frac{a}{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}dv_zv_z^2\exp\left(-av_z^2\right)\\
&=2m\sqrt{\frac{a}{\pi}}\int_{0}^{+\infty}dv_zv_z^2\exp\left(-av_z^2\right)
\end{aligned}$$

做替换 $x=av_z^2$, $dv_z=\frac{1}{2\sqrt{a}}\frac{dx}{\sqrt{x}}$, 那么有

$$kT=2m\sqrt{\frac{a}{\pi}}\frac{1}{2a\sqrt{a}}\int_0^{+\infty}dxe^{-x}x^{\frac{1}{2}}.$$

我们会经常碰到这种形式的积分. 它们通常由 Γ-函数

$$\Gamma(z)=\int_0^{+\infty}dxe^{-x}x^{z-1}.$$

的方式计算. 而 $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\pi}$, $\Gamma(1)=1$, 且有递推关系 $\Gamma(z+1)=z\Gamma(z)$. 注意到 $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)=\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=$

郑惠南 热力学与统计物理

$\frac{\sqrt{\pi}}{2}$,

$$kT = m\frac{1}{a\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\frac{m}{a}, \quad \text{或} \quad a = \frac{m}{2kT}.$$

因此, 理想气体中速度分量为 v_i 的速度分布为

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{a}{\pi}}\exp\left(-av_i^2\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right). \tag{1.12}$$

完整的速度分布则为

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2kT}\right). \tag{1.13}$$

Remark. 除了用复变函数, 还可以通过多变量积分变换的方式计算积分 $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$. 令 $x = y^2$, 那么有

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{+\infty} dy 2e^{-y^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-y^2}.$$

可以通过坐标系变换的方式来求得这个积分. 从直角坐标变换到极坐标, 那么直角坐标系中的体积元 $dxdy$ 变换到了极坐标的 $rdrd\varphi$.

$$\begin{aligned}
\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-y^2} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dxdy e^{-\left(x^2+y^2\right)} \\
&= \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\varphi r e^{-r^2} \\
&= -\pi\, e^{-r^2}\Big|_0^{\infty} \\
&= \pi.
\end{aligned}$$

由此得到 $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$.

1.5 压强, 功和化学势

这一节讨论其他状态量, 一般地, 用粒子数 N 来表示系统物质的量. 对于宏观系统, 通常 N 是一个巨大的数, 因此用 Avogadro (阿伏伽德罗) 数 $N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$ 的倍数表示. 原子质量单位 (atomic mass unit) u 在表示单个粒子 (原子和分子) 质量时也很方便, 它通过碳同位素 ^{12}C 原子质量

郑惠南热力学与统计物理

定义为

$$1\mathrm{u} = \frac{1}{12} m_{^{12}\mathrm{C}}. \tag{1.14}$$

Avogadra 数正好是 1 u 粒子其总质量为 1 g 的系统的粒子数

$$N_A = \frac{1\mathrm{g}}{1\mathrm{u}} = 6.0221367 \times 10^{23}. \tag{1.15}$$

N_A 的粒子被称为 1mole (摩尔) 粒子. 如果系统含有不同种类的粒子, 如 n 种且分别有 $N_1, N_2, \cdots, N_n$ 个粒子, 我们用所谓的 molar 分数 (molar fraction) X 来表示其化学组成.

$$X_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \cdots + N_n}. \tag{1.16}$$

可以看到, $\sum_i X_i = 1$. Molar 分数因此表示了系统的部分组成. 它是强度量.

用纯力学的概念理解为垂直作用于面积 A 上的力 $F_\perp$, 压强 (pressure)

$$p = \frac{F_\perp}{A}. \tag{1.17}$$

因此其量纲 $[p] = \mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^{-2} = \mathrm{Pa}$. 有趣的是, 压强和能量密度的量纲相同, 因为

$$\mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^{-2} = \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-2} \cdot \mathrm{m}^{-2} = \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-2} \cdot \mathrm{m}^{-3} = \mathrm{J} \cdot \mathrm{m}^{-3}.$$

对于理想气体, 压强是质量密度和粒子动能 (温度) 的乘积. 因此 $p = \frac{2}{3}e$, 而 $e = \rho \langle E_{\mathrm{kin}} \rangle$ 即为理想气体的 (动能) 能量密度.

同样地, 压强是强度量, 可以局地定义, 即定义于一个部分系统中. 为测量压强, 在系统中划出一小块 (单位) 面积, 测量系统作用在其上一侧的力, 而另一侧力学上是分离于系统的, 可能有一个参考压强 p_0. (系统与气压计的) 压强差 $p - p_0$ 引起作用于面积上的净力.

热力学中的核心量 (物理中也是) 能量 (energy). 我们知道到了力学中的动能和势能, 电动力学中的电能和磁能, 还有 (起源于电磁的) 化学能. 在热力学中, 只有作为宏观量的系统总能量起作用, 单个粒子的能量在热力学中没有意义, 但单个粒子的平均能量 $\frac{E}{N}$ 是很重要的量. 热力学不告诉我们总能量如何分配在单个粒子中. 以上提及的能量, 可以通过热力学问题中作功的概念体现[5]

[5] δW 也写作 đW.

$$\delta W = -\boldsymbol{F}_i \cdot d\boldsymbol{s}, \tag{1.18}$$

$\boldsymbol{F}_i$ 是系统施加的力, $d\boldsymbol{s}$ 是线元. 方程 (1.18) 中的负号纯粹是热力学的约定, 计加入系统的能量为正, 从系统中提取的能量为负. 作为一个例子, 通过克服其内部压强压缩气体, 考察作用于系统上的功, 如图 1.5. 在平衡态中, 施加在活塞上一个外部力 $\boldsymbol{F}_a$, 其大小等于力 $F_i = pA$, p 是气体施加在面积 A 的活

郑思 热力学与统计物理

塞上的压强. 如果克服系统压强, 将活塞向内推进 $d\boldsymbol{s}$, 需要作功

$$\delta W = pAds > 0. \tag{1.19}$$

而 $Ads = -dV$ 是容器中气体体积减少的量, 因此

$$\delta W = -pdV. \tag{1.20}$$

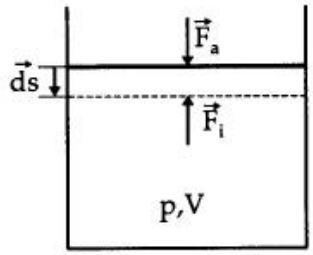


图 **1.5**. 关于压缩作功.

注意到, 对于膨胀, 这个方程同样适用. 需要说明的是, 这里只考虑无穷小量的功, 因为压强在压缩过程中可能发生变化. 为计算整个压缩的功需要知道状态方程, 即 p 和 V 的关系 $p(V)$.

系统加入或释放的能量是一个强度量 (压强) 和广延量 (体积) 的乘积, 这是一个普遍性质. 进一步地, 如果系统含有电荷 q, 这个电荷产生的电势为 ϕ. 如果要加入系统额外的电荷 dq, 需作功

$$\delta W = \phi dq. \tag{1.21}$$

局地定义的电势是一个强度量, 表示了系统对电荷增加的阻碍, 正如压强对压缩的阻碍. 方程 (1.21) 中功取的符号表示增加对于正的电势, 增加正电荷对应于对系统作功.

如果热力学系统含电极矩或磁极矩, 加入系统极矩需作功

$$\delta W_{\mathrm{el}} = \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{D}, \tag{1.22}$$

$$\delta W_{\mathrm{mag}} = \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{M}. \tag{1.23}$$

这里强度 (场) 量是电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$, 而 $d\boldsymbol{D}$ 和 $d\boldsymbol{M}$ 表示总偶极矩的变化量, 它们是广延量.

最后来讨论给一个热力学系统增加粒子已结束作功的讨论. 可能会认为增加粒子不作任何功. 增加粒子后系统必须仍处于热力学平衡态, 因此不能简单地把静止粒子放入系统中. 放入系统的粒子必须有相当于系统已有粒子平均能量的能量. 定义

$$\delta W = \mu dN \tag{1.24}$$

为放入粒子数 dN 所作的功. 这个强度场量称为化学势 (chemical potential), 表示系统对增加粒子的阻碍. 如果系统含多各成分, 每个组分 i 有其自身的化学势 μ_i, dN_i 则表示该组分粒子数的变化量. 上述描述在各组分粒子无相互作用时成立.

各种不同形式的功有一个普遍性质, 它们可以没有限制地相互转换. 比如, 可以用电能举起重物, 可以通过发动机将机械能转换成电能. 虽然实际上的能量转换或多或少有损失, 原理上这些转换可以完完整整地进行, 即有 100% 的转换率.

1.6 热和热容

对于热力学中另一种重要的能量形式 – 热 (heat), 形势完全不同. 历史上, Mayer (迈耶) 首先在

1842年, 随后 Rumfort (朗福德) 在 1798 年, Davy (戴维) 在 1799 年认识到, 热是一种特殊形式的能量. 日常经验表明, 对系统作 (源于机械能或电能的) 功, 通常使系统温度增加. 可以用这种性质定义热量. 因此定义

$$\delta Q = CdT. \tag{1.25}$$

δQ 是使系统温度增加 dT 的热量. 比例常数 C 称为系统的总热容量 (total heat capacity). 为确定 C 的单位需要定义一个系统标准. 曾经, 热化学的 calorie (卡路里) 被用于热的单位. 其大小为将 1g 水从 14.5°C 加热到 15.5°C 所需的热量, 对应于定义 $C_{1\mathrm{gH_2O},15^\circ\mathrm{C}} = 1\mathrm{cal}/^\circ\mathrm{C}$.

Joule (焦耳) 在 1843–49 年间的精确测量给出 1cal 热量相当于 4.184J 的机械功. 通过搅拌, 他将准确数量的机械能转移进了一个被孤立容器中的水中, 进而测量水温的增加量. 现如今主要通过电阻加热器产生精确的热量, Joule 做过同样的实验. 热容量的国际 [SI (Standard of International)] 单位制也是 $\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$.

在微观图象中, 原理上很容易解释功和热在定性上的不同之处. 热是统计分布于粒子中的能量. 例如, 考虑一些粒子沿某个方向有平行 (有序的) 动量. 这些粒子的这个动能在任意时刻都可以完整地获得, 且可以转换成其他形式的能量, 如通过力减速粒子. 然而, 如果粒子作完全无序的, 统计行为的运动, 显然不可能通过简单装置将所有的动能提取出来. 如图 1.6, 如果施加一个力, 对于右侧的系统 (统计分布动量), 一些粒子会被加速而另一些粒子会被减速, 不可能从系统中提取总的动能.

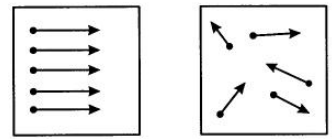


图 1.6. 平行 (左) 和统计分布 (右) 动量的粒子.

因此从功转换为热, 比从热转换为功 [通过一个热机 – 热力学发动机 (thermodyanmic engine)] 更容易, 实际的过程中总是这样的. 这里, 宏观系统中的非常大量粒子起到重要的作用, 不可能减速所有粒子, 将其动能都转化为机械能.

回到热容的定义 (1.15) 上, 总热容量是一个广延量, 而温度是强度量. 可以定义一个强度量, 比热 (the specific heat) c,

$$C = mc, \tag{1.26}$$

这里 m 是构成系统的个体物质质量. 也可以在 molar 基础上定义比热,

$$C = nc_{\mathrm{mol}},$$

其中 $n = \frac{N}{N_A}$. 量 c_{mol} 是 molar 比热. 应用方程 (1.25) 时, 需注意热转移给系统的外部条件. 特别地, 测量是在定压还是定容条件下进行的结果会不相同, 对应于定容和定压比热 c_V 和 c_p[6].

[6] 在后面的内容会考察 c_V 和 c_p 的关系, 现在这里给出的 $c_{\mathrm{H_2O}} = 4.184\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{g}^{-1}$ 是在常数大气压下获得的.

1.7 实际气体的状态方程

已经提到过, 一般地, 固定几个状态量足以确定系统的状态. 其他的量依赖于这些状态量. 一些前面的例子如,

$$pV = p_0V_0, \quad T = \mathrm{const}. \tag{1.27}$$

郑惠南 热力学与统计物理

或

$$V = \frac{T}{T_0} V_0, \quad p = \text{const.}. \tag{1.28}$$

把所有相关变量关联在一起, 我们得到理想气体定律

$$pV = NkT. \tag{1.29}$$

它只适用于 (低压) 稀薄气体. 在给定温度情况下, 测量理想气体的压强, 粒子数和体积, 从方程 (1.29) 可以确定 Boltzmann 常量. 大多数情况下, 取 $N = N_A$, 即 1mol 粒子, 可得

$$N_A k = R = 8.31451 \mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot \mathrm{mol}^{-1}. \tag{1.30}$$

常量 $R = N_A k$ 称为气体常量 (gas constant).

热力学中, 经常假设状态方程为某个变量的多项式形式. 如果方程 (1.29) 在低压下是正确的, 在较大的压强条件下, 可以设

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \cdots \tag{1.31}$$

是更为准确的公式. 一阶近似下维里展开 (virial expansion) 式终止于线性项. 系数 $B(T)$ 称为第一 virial 系数, 可以通过实验测定. 如果不以压强, 而以密度展开, 相似的方程为

$$pV = NkT + B'(T)\frac{N}{V} + C'(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \cdots, \tag{1.32}$$

也称为 virial 展开式. 从图 1.7 可以看到, 以主要特征量 – 粒子间相互作用势能 U_0 标度, 多种气体由相同的 virial 系数描述. 这些特征量还有相互作用范围 r_0 和势的深度. 图 1.8 显示了原子间两种可能的势, 如稀有气体. 粒子之间相距较远时, 势消失, 因而表现如低密度 (大的平均粒子间距) 的理想气体. 对于中等距离 ($\approx r_0$) 势在一个吸引范围, 而对于小的距离, 则表现为排斥. 只要不存在化学键 (无共有的分子轨道), 原子电子云之间的深度重叠会造成这种排斥. 可以假设, 原子近似为一个硬球, 有着一定的体积, 大小由其电子云的平均半径确定. 在这个范围外, 原子间相互吸引 [van der Waals (范德瓦耳斯) 相互作用]. (示意模型能符合较好的) 所谓的简单气体有着相似的行为, 如 Ar, N_2, 等等. 它们之间的区别仅表现在原子的不同尺寸 (以 r_0 标度) 和不同的相互作用强度 (以 U_0 标度). 图 1.7 同时展示了实验结果 (点) 和用 Lennard-Jones 势通过统计力学方法 (见第 16 章) 数值计算的结果 (线).

另一个众所周知的真实气体状态方程是 van der Waals (1873) 方程. 不考虑粒子的有限体积时, 方程 (1.29) 在 $T \to 0$ 时 $V \to 0$. 因此可以将 V 代以 $V - Nb$, 此处 b 表示一个粒子体积的量度. 进一步地, 理想气体忽略了粒子之间的相互作用, 其主要表现为吸引力. 考虑一个球, 其中含有粒子数密度为 $\frac{N}{V}$ 的气体. 在球内, 粒子之间的相互作用力平均为零. 另一方面, 球表面的粒子感受到了向着球内方

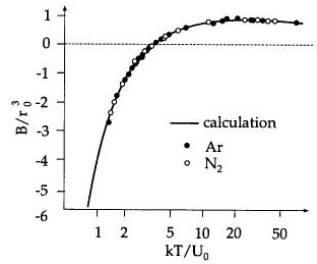


图 **1.7**. 不同气体的 virial 系数.

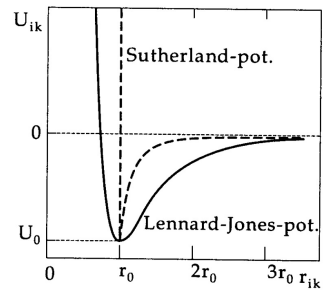


图 **1.8**. Sutherland (萨瑟兰) 和 Lennard (兰纳)-Jones (琼斯) 势.

向的吸引力. 这意味着真是气体的压强相较于理想气体小. 将方程 (1.29) 中的理想气体压强 p_{ideal} 换成 $p_{\text{real}}+p_0$, p_0 是所谓的内压强, 如图 1.9. 内压 p_0 不是一个简单的常数, 它依赖于粒子间的平均距离和表面的粒子数, 这两个参数均正比于粒子数密度 $\frac{N}{V}$, 因此可以写为 $p_0=a\left(\frac{N}{V}\right)^2$, a 是常数.

因此 van der Waals 方程写为

$$\left[p+\left(\frac{N}{V}\right)^2\right](V-Nb)=NkT. \tag{1.33}$$

a 和 b 是常数, 多数时候以 1mol 而非单个粒子来标定. 注意, 状态方程无需任何热力学方面的考虑, 单单确定状态方程中状态量是否给出对系统行为适当且适用范围的描述即可.

图 1.10 给出了方程 (1.33) 在 $T=\text{const}$. 条件下作为 V 函数的压强. 取了水的最优参数 a 和 b. 显然, 存在错误 – 低温情况下对于某些体积, 压强是负的. 还有, 存在区域, 这里压强随体积减少而减少的, 这意味着系统是不稳定的. 在考虑气液两相共存之前, 状态方程 (1.33) 远没有第一眼看上去那么好.

在高温和低密情况下, van der Waals 方程退化为理想气体方程. a 和 b 的典型值由表 1.1 给出. 可

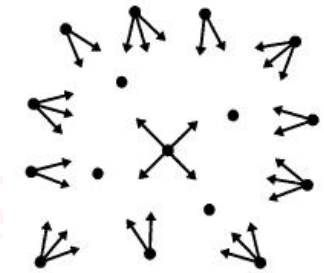


图 1.9. 关于内压.

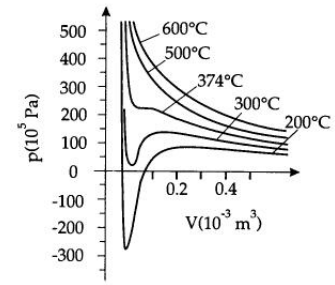


图 1.10. pV 图中的 van der Waals 等温线.

表 1.1. van der Waals 状态方程中的参数值.

Material	$a(\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2})$	$b(10^3\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
H_2	0.01945	0.022
H_2O	0.56539	0.031
N_2	0.13882	0.039
O_2	0.13983	0.032
CO_2	0.37186	0.043

以注意到, 相对于理想气体, 其 molar 体积在 0°C 时为 $22.4\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, b 是一个非常小的修正.

将内压中的 $\frac{N}{V}$ 用理想气体方程近似为 $\frac{N}{V}\approx\frac{p}{kT}$, van der Waals 方程经常近似为

$$\left[p+\frac{p^2}{(kT)^2}a\right](V-Nb)=NkT, \tag{1.34}$$

或

$$pV=\frac{NkT}{1+\frac{pa}{(kT)^2}}+pNb. \tag{1.35}$$

对于低压和高温, $\frac{pa}{(kT)^2}\ll1$, 式 (1.35) 展开成

$$pV=NkT+N\left(b-\frac{a}{kT}\right)p+\cdots \tag{1.36}$$

即 virial 展开式, 那么 $B(T)=N\left(b-\frac{a}{kT}\right)$.

1.8 比热

这一节我们在更多的细节上考察比热. 比热 c_V 和 c_p 可以认为是状态变量 T 和 p 的函数. 这两个状态变量很容易在实验条件下控制. 对于稀薄气体 ($p \to 0$), 比热基本上不依赖于压强, 甚至 (至少对于稀有气体) 近似地不依赖于温度, 如图 1.11

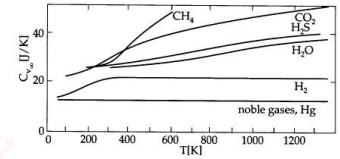


图 1.11. 低压状况下的定容比热.

如果将比热理解为, 物质以统计分布方式吸收能量的能力, 那么很清楚粒子的自由度增加, 这种能力会增强. 比如, 单原子稀有气体的粒子只有平动, 而双原子分子中的粒子还存在转动. 多原子气体有更多的自由度, 比如粒子之间相对的振动. 压强不再是很小的情况下, 比热依赖于压强. 图 1.12 给出了氨 (ammonia) 的 c_p 和 c_V 的行为. 饱和线对应于气-液相变.

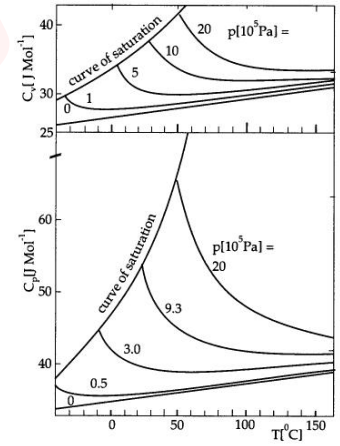


图 1.12. 氨的比热 c_p 和 c_V.

检查图 1.12, 首先认识到, 定压比热总是大于比定容比热. 如果在定压条件下注入系统一定量的热, 系统不仅会升温, 一般地还会膨胀, 这代表着对外作功. 加入的热量不仅以统计分布动能和势能形式存储于系统, 还因克服外界压力作功. 因此, 相比于定容条件, 定压条件下系统能储存更多的热量, 即 $c_p > c_V$.[7]

更进一步地, 随着压强的增加, 比热持续增大. 当系统的粒子之间相互越靠近 (高压, 高密度), 它们之间的的相互作用力越强. 除了动能, 注入的一部分热以势能的形式储存, 这导致高密 (高压) 情况下更大的比热值.

对于液体和固体, c_p 的值更容易测量. 对于液体比热对压强和温度的依赖有很大的不同, 例外情况如 Hg 和 H_2O, 它们的 $c_p \approx \text{const.}$. 对于金属, Dulong (杜隆) 和 Petit (珀蒂) (1819) 律成立. 该定律给出所有的金属在很大的温度范围内有一个常数比热 $c_p = 25.94\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. 因为容易测量, 并得以计算其他量, 比热通常在热力学中很重要. 此外, 在非常低温度条件下精确地测量比热, 并在量子力学和量子统计的帮助下, 可以理解物质的诸多性质.

最后, 考察固体的状态方程. 这种情况下, 依赖于温度和压强的体积可以近似地线性表示为

$$V(T,p) = V_0\left[1 + \alpha\left(T - T_0\right) - \kappa\left(p - p_0\right)\right]. \tag{1.37}$$

这里 $V(T_0, p_0) = V_0$ 是一个任意的初态. 常数 α 和 κ

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p=p_0}, \tag{1.38}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_0}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T=T_0}. \tag{1.39}$$

分别称为 (定压) 膨胀系数 (coefficient of expansion) 和 (等温) 压缩率 (compressibility).

很多物质的膨胀系数量级为 $\alpha \approx 10^{-5}\text{K}^{-1}$, 压缩率量级为 $\kappa \approx 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$. 这是因为在体积不变的情况下, 温度的一个小小的变化会带来非常大的压强变化.

[7] 后面的例子会给出它们之间的一般关系.

1.9 态的变化 – 可逆与不可逆过程

日常经验表明, 孤立系自身总是在演化直至达到一个. 这样的过程是不可逆的 (irreversible). 我们

的日常生活中的例子都是这样的, 特别地, 气体从较小的体积膨胀至较大的体积时, 或者所有产生摩擦热的过程. 比如, 单摆在没有外力驱动的情况下最终会停下来, 其机械能通过摩擦转化成了热. 从来没有看到反向的过程, 比如在冷的环境下一个单摆自己开始摆动. 不可逆过程的特点是它们经历了非平衡状态.

另一方面, 都只经历平衡态的过程称为可逆的 (reversible). 可逆过程是理想情况, 严格地说是不存在的. 因为如果系统处于平衡态, 状态变量不随时间改变, 从而不发生任何事情. 可逆的状态变化, 如果其状态变量的变化和系统的弛豫时间相比足够慢, 可以通过状态变量的 (无穷) 小变化来模拟. 这种态的变化称之为准可逆的 (quasi reversible). 态的可逆变化的重要性在于: 对于变化的每一小步, 系统是处于一个平衡态中, 可以定义状态量, 从而状态变量的完整变化可以通过积分无穷小步骤的变化而得. 对于不可逆过程, 这是不可能的. 在不可逆过程中, 通常没有办法给系统赋予状态量值.

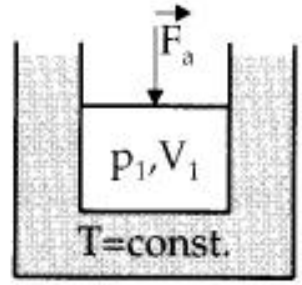


图 1.13. 等温系统.

Example (等温膨胀). 考察在温度不变情况下气体的膨胀, 如图 1.13. 这可以通过与一个热源 (heat bath) 接触实现, 比如把气体放置于一个温度为 T 的很大的盛水容器中. 气体始终与热源处于热力学平衡中.

通过简单地移除加在活塞上的外力 F_a 并, 气体持续地处于平衡态中, 从体积 V_1 膨胀至体积 V_2. 这个过程中, 气体迅速地膨胀至体积 V_2, 其中会产生局地压强差, 湍流, 温度和密度梯度.

这个过程自发地发生, 是不可逆的. 在膨胀中我们无法赋宏观状态量的值. 只有当平衡态重新建立时才能这样做. 只要使用无质量的活塞, 系统膨胀所作的功为零.

然而, 通过每步骤减少无穷小的外力并等到新的平衡态建立, 也可以 (至少准) 可逆地实现这个等温膨胀. 这个等待时间取决于系统的弛豫时间. 可逆和不可逆过程的差别在于前者的每一步热力学量有定义, 进而可以使用状态方程. 对于理想气体, $p = \frac{NkT}{V}$. 可以计算因为系统膨胀作功的总量

$$\int_1^2 đW = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -NkT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -NkT\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{1.40}$$

和不可逆膨胀相反, 系统现在克服外力 F_a 作功. 注意到这个可反转的功是能从系统提取的最大功, 任何其他过程都不可能提取比它更多的功.

如图 1.14, 实际的膨胀介于两种极限, 即完全不可逆膨胀 ($\Delta W = -$), 和完全可逆膨胀 ($\Delta W = -NkT\ln\frac{V_2}{V_1}$) 之间.

在完全不可逆过程中我们只能确定初态和终态. 而在可逆过程中可以获得 pV 图等温线上的所有点. 显然, 不可逆过程功浪费掉了. 等温压缩过程也一样, 对于可逆的等温压缩过程, 需要的功

$$\int_2^1 đW = -\int_{V_2}^{V_1} pdV = NkT\ln\frac{V_2}{V_1} > 0.$$

这其中假设施加在活塞上的力每一步只增加了无穷小量. 如果我们在一瞬间用力地推动活塞, 显然作了更多的功, 部分消耗在湍流中并最终转以热的形式转移到了热源中.

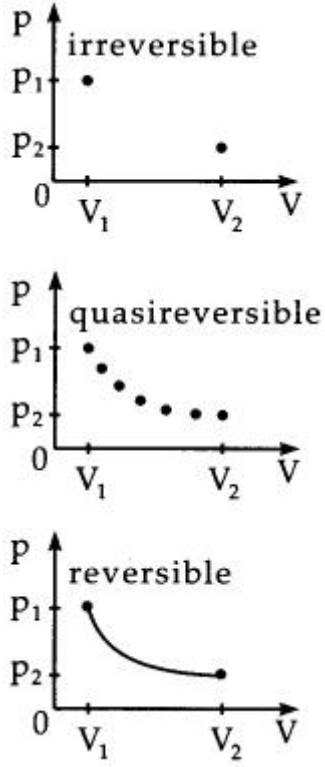


图 1.14. 不同方式的过程.

从这个例子可以看到, 虽然初态和终态都相同, 等温膨胀中作功依赖于不同的过程. 这是日常生活经验中的一个特殊例子. 作功和传热, 不仅依赖于系统的初态和终态, 也依赖于过程. 这意味着, 功和热不适用于来唯一地描述宏观态. 它们不是状态量! 数学上讲, 功和热不是全微分 (exact differentials).

考虑作为某些状态变量如 T, p 函数的状态量, 称之为状态函数. 经验表明, 唯一地确定系统的状态变量的数目取决于系统可能吸收和释放的能量形式. 对于很多系统, 通常是热 δQ, 机械能 δW_{mech}, 和化学能 δW_{chem}. 对于这样形式的能量, 对应于态变量如 (T, V, N), 确定这 3 个变量足以确定所有其他的状态量. 然而, 如果系统还含有不同的成分, 每个组分会有各自的粒子数. 这个问题将在热力学定律和 Gibbs 相律 (Gibbs' phase rule) 的内容中再详细涉及.

限于讨论 2 个状态变量的函数, 如

$$z = f(x, y). \tag{1.41}$$

可能不能显示地给出状态方程的解, 那么隐式方程写为

$$f(x, y, z) = 0. \tag{1.42}$$

如果对于状态变量初值 x 和 y, 分别变化 dx 和 dy, 由式 (1.41), z 的变化

$$dz = \left.\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right|_x dy. \tag{1.43}$$

必须小心, x 和 y 通常并不是相互独立的, 它们可能通过热力学定律相关联.

1.10 全微分与不完全微分, 线积分

我们从态函数

$$z = f(x, y). \tag{1.44}$$

开始, 其微分为

$$dz = \left.\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right|_x dy. \tag{1.45}$$

现在用更普遍和数学规范来表示, 方程 (1.45) 可以表示成 f 的梯度和矢量 $d\boldsymbol{x} = (x, y)$ 的标量积, 即

$$df(\boldsymbol{x}) = \nabla f(\boldsymbol{x}) \cdot d\boldsymbol{x}.. \tag{1.46}$$

这样的全微分性质在热力学中非常重要, 除了一个附加的任意常数外, 它可以通过沿任意曲线的线积分

郑惠南 热力学与统计物理

得到一个原函数 (original function) 作为态函数,

$$f(\boldsymbol{x})-f(\boldsymbol{x}_0)=\int_C \nabla f(\boldsymbol{x})\cdot d\boldsymbol{x}. \tag{1.47}$$

曲线 C 起始于 $\boldsymbol{x}_0=(x_0,y_0)$, 终止于 $\boldsymbol{x}=(x,y)$. 若用 $\boldsymbol{x}(t)$, $t\in[0,1]$ 表示这条曲线的, 显示的计算给出

$$f(\boldsymbol{x})-f(\boldsymbol{x}_0)=\int_0^1 dt\nabla f\left[\boldsymbol{x}(t)\right]\cdot\frac{d\boldsymbol{x}(t)}{dt}. \tag{1.48}$$

这时被积项只是参数 t 的函数.

在力学中我们已经遇到过这个问题. 给定一个任意微分 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})\cdot d\boldsymbol{x}$, 这个微分是否是完全的, 取决于能否将 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$ 表示成一个标量函数 $f(\boldsymbol{x})$的梯度. 从经典力学中我们知道, 一个力能否用势的梯度表示的简单条件.

$$\nabla\times\boldsymbol{F}=0. \tag{1.49}$$

是 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x})$ 能用标量函数的梯度表示的充分必要条件[8].

[8] 这里给出结果适用于 2 个或 3 个变量的函数. 实际的情况更为复杂一点, 但结论相似.

Example (一个简单积分). 考察积分

$$\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=yxdx+x^2dy.$$

它不是完全的, 因为

$$(\nabla\times\boldsymbol{F})_z=\frac{\partial F_y}{\partial x}-\frac{\partial F_x}{\partial y}=2x-x=x\neq 0.$$

而

$$\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=ydx+xdy$$

是完全的, 因为

$$\frac{\partial F_y}{\partial x}-\frac{\partial F_x}{\partial y}=1-1=0.$$

这时, 考察积分线路

$$C_1: x(t)=x_0+t(x-x_0),\quad y(t)=y_0+t(y-y_0),\quad t\in[0,1],$$

郑惠南 热力学与统计物理

我们有

$$
\begin{aligned}
f(x,y)-f(x_0,y_0) &= \int_0^1 dt\left\{\left[y_0+t(y-y_0)\right](x-x_0)+\left[x_0+t(y-y_0)\right](y-y_0)\right\} \\
&= y_0(x-x_0)+\frac{1}{2}(y-y_0)(x-x_0)+x_0(y-y_0)+\frac{1}{2}(x-x_0)(y-y_0) \\
&= xy-x_0y_0.
\end{aligned}
$$

作微分, 可以验证

$$
\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y = y, \quad \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x = x.
$$

如图 1.15, 取另一条积分曲线 C_2,

$$
C_2:(t,y_0),t\in[x_0,x] \quad 和 \quad (x,t),t\in[y_0,y]\,.
$$

那么

$$
\begin{aligned}
f(x,y)-f(x_0,y_0) &= \int_{x_0}^{x} dt(y_0\cdot 1+t\cdot 0)+\int_{y_0}^{y} dt(t\cdot 0+x\cdot 1) \\
&= y_0(x-x_0)+x(y-y_0) \\
&= xy-x_0y_0.
\end{aligned}
$$

结果相同. 很多实际情况中, C_2 的路线更方便于计算.

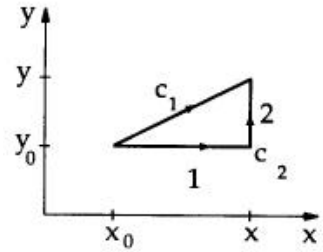


图 1.15. 积分路线 C_1 和 C_2.

对于不完全微分 $\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}$, 可能乘以适当的函数 $g(\boldsymbol{x})$ 后变成一个全微分. $g(\boldsymbol{x})$ 称为积分因子 (integrating factor).

Example (积分因子). 再次考察前面例子中的

$$
\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x} = yxdx+x^2dy.
$$

现在试着确定 $g(x,y)$ 使得

$$
g\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x} = g(x,y)yxdx+g(x,y)x^2dy
$$

是一个全微分. 这要求

$$
\frac{\partial}{\partial x}\left[g(x,y)x^2\right] = \frac{\partial}{\partial y}\left[g(x,y)xy\right].
$$

郑惠南 热力学与统计物理

这是一个关于 $g(x,y)$ 的先行偏微分方程, 可以设 $g(x,y)=g_1(x)g_2(y)$, 方程化为

$$1+\frac{x}{g_1(x)}\frac{dg_1(x)}{dx}=\frac{y}{g_2(y)}\frac{dg_2(y)}{dy}.$$

解为

$$\ln g_1(x)=(C-1)+K_1,\quad \ln g_2(y)=C\ln y+K_2$$

或

$$g(x,y)=Kx^{C-1}y^C,\quad K=e^{K_1+K_2}.$$

这些 C, K_1, K_2, 和 K 是任意常数. 可以令 $C=0$, $K_1=-K_2$, 那么 $g(x,y)=x^{-1}$. 这样微分化为

$$g\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=\frac{1}{x}\left(xydx+x^2dy\right)=ydx+xdy.$$

正是上个例子中的全微分.

Example (全微分和不完全微分). 微分

$$\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=(x^2-y)dx+xdy.$$

是不是全微分? 计算路径积分 $\int_{C_i}\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}$, C_i 如图 1.16 中从 $(1,1)$ 到 $(2,2)$ 的路线 $(i=1,2,3)$. 如果这个微分不是完全的, 积分因子是什么? 进而确定全积分的原函数.

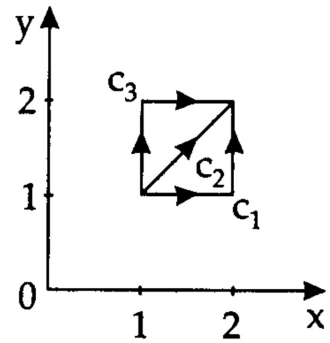


图 1.16. 积分路线 C_1, C_2 和 C_3.

Solution. 由

$$\frac{\partial F_y}{\partial x}-\frac{\partial F_x}{\partial y}=1+1=2,$$

可以看出, 题目所提微分是不完全微分. 利用参数方程

$$\begin{aligned}
C_1:&(2t+1,1),t\in\left[0,\frac{1}{2}\right]\quad 和\quad (2,2t),t\in\left[\frac{1}{2},1\right],\\
C_2:&(t+1,t+1),t\in[0,1],\\
C_3:&(1,2t+1),t\in\left[0,\frac{1}{2}\right]\quad 和\quad (2t,2),t\in\left[\frac{1}{2},1\right].
\end{aligned}$$

郑惠南 热力学与统计物理

计算积分

$$
\begin{aligned}
\int_{C_1} \boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x} &= 2\int_0^{\frac{1}{2}} dt\left[(2t+1)^2-1\right]+\int_{\frac{1}{2}}^1 dt2\cdot 2\\
&= \frac{10}{3},\\
\int_{C_2} \boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x} &= \int_0^1 dt\left[(t+1)^2-t-1+t+1\right]\\
&= \frac{7}{3},\\
\int_{C_3} \boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x} &= \int_0^{\frac{1}{2}} dt2\cdot 1+\int_{\frac{1}{2}}^1 dt\left[(2t)^2 2\right]\cdot 2\\
&= \frac{4}{3},
\end{aligned}
$$

为求得积分因子 $g(x,y)$, 需成立

$$
\frac{\partial}{\partial x}\left[xg(x,y)\right]=\frac{\partial}{\partial y}\left[(x^2-y)g(x,y)\right].
$$

仍然设 $g(x)=g_1(x)g_2(y)$, 那么

$$
x\frac{d}{dx}\ln g_1(x)-(x^2-y)\frac{d}{dy}\ln g_2(y)+2=0.
$$

为使得解存在, 需设 $\ln g_2(y)=\text{const.}$, 否则无法满足 g_1 和 g_2 的函数限制要求. 适当地处理后, 可取 $g(x,y)=x^{-2}$. 那么

$$
g\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=\left(1-\frac{y}{x^2}\right)dx+\frac{1}{x}dy
$$

是一个全微分. 而

$$
\int_{C_1} g\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=\int_{C_2} g\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=\int_{C_3} g\boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{x}=1.
$$

郑惠南 热力学与统计物理

令其原函数为 $f(x,y)$, 那么

$$
\begin{aligned}
f(x,y)-f(x_0,y_0) &= \int_{(x_0,y_0)}^{(x,y)} \left(1-\frac{y}{x^2}\right)dx+\frac{1}{x}dy \\
&= \int_{(x_0,y_0)}^{(x,y)} d\left(x+\frac{y}{x}\right) \\
&= x+\frac{y}{x}-x_0-\frac{y_0}{x_0}.
\end{aligned}
$$

郑惠南 热力学与统计物理

2 热力学定律

2.1 热力学第一定律

在上一节我们认识到, 热不是别的, 它是能量的一种特殊形式. 它由 Mayer 在 1842 年发现. Clausius (克劳修斯) 于 1857 年确立概念, 将热理解为统计地分布于系统中的粒子能量, 他引入速度平方均值的统计概念, 并从运动学理论得到理想气体定律.

经验表明, 能量守恒原理的正确性不仅表现在宏观层面上, 也表现在微观层面. 因此, 除了系统对外作的功以及外界对系统作功, 和环境的热交换也必须考虑在内. 可以给每个宏观系统赋予一个量 – 内能 (internal energy) U. 孤立系不与外界交换功和热, 内能 U 等同于从力学和电动力学获知的系统总能量 E. 然而, 如果系统与环境交换功或热, 从力学和电动力学方面扩展的能量定律依然成立. 态的 (可逆或不可逆) 改变引起的内能变化等于系统与环境交换的功与热的和, 写作

$$\text{第一定律:} \quad dU = \delta W + \delta Q. \tag{2.1}$$

这里关键的重点在于态的小改变引起的系统和环境交换的功与热依赖于发生的过程, 即它们不是全微分. 因此用 δ 符号表示以区别于全微分.

另一方面, 总能量的改变只依赖于初态和末态, 不依赖于发生的过程. 内能因此具有全微分的属性. 又一次, 只在可逆过程中可以把功表示成 $\delta W_{\text{rev}} = -pdV$, 对于不可逆过程, 可能有 $\delta W_{\text{irr}} = 0$. 同样的方法适用于热, $\delta Q_{\text{rev}} = C_V dT$ 只适用于可逆过程. 而方程 (2.1) 无论什么时候都成立.

存在多种热力学第一定律的表达形式, 它们的意思相同, 即在一个系统的能量平衡中, 交换的功与热加在一起等于系统的总能量变化. 这种理解源于 Mayer (1814-1878) 和 Joule (1818-1889) 的精确实验, 他们证明热是一种特殊形式的能量.

这里给出第一定律的几种等价表述

i. 系统的内能是一个态函数. 这意味着对于给定的宏观态, 系统的总能量是相同的.

ii. 不存在第一类永动机 (perpetuum mobile). 第一类永动机指的是一种能不改变环境而一直产生能量的引擎.

iii. 态作任意无穷小变化时, 内能的变化是一个全微分.

我们再次强调, 能量定律不依赖于过程, 不管态的变化是可逆的还是不可逆的.

Example (内能和全微分). 作为例子, 我们来计算理想气体的内能. 在第 1.4 节理想气体运动学理论中, 得到方程

$$pV = NkT = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle .$$

其中 $\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle$ 是每单位粒子的平均动能. 对于理想气体, 粒子只有动能没有势能, 因此 $\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle$ 也是总的平均能量. 然而, 统计学意义上, 内能不是别的, 正是系统的总平均能量, 即 $U =$

郑惠南 黎明 统计物理

$\langle E_{\text{kin}} = N \langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle \rangle$. 因此

$$U = \frac{3}{2} NkT. \tag{2.2}$$

此外, 为确定理想气体的比热, 考察一个置于温度为 T 的热源中, 体积固定的容器. 注, 态在固定体积时的变化过程称为 isochoric (定容的 或 等容的). 若温度的改变量为 dT, 我们有

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

另一方面, 与环境交换的功为零, 因为

$$\delta W = -pdV = 0, \quad V = \text{const.}.$$

因此

$$dU = C_V(T)dT. \tag{2.3}$$

这里使用了体积固定时的定容热容量 C_V. 注意到, δQ 在当前的过程中可积. 对于稀薄气体, 比热是常量, 参考第 1.8 节中的图 1.11. 方程 (2.3) 积分得

$$U(T) - U(T_0) = Nc_V (T - T_0). \tag{2.4}$$

这里 c_V 是常值的理想气体单位粒子比热 (specific hear per particle of the ideal gas). 与方程 (2.2) 比较, 可得

$$c_V = \frac{3}{2}k \quad \text{或} \quad C_V = \frac{3}{2}Nk.$$

一般地, 总的定容热容量可以写为

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V$$

因为方程 (2.3) 在 $V = \text{const.}$ 时总是成立的.顺便说一下, 方程 (2.4) 比初看时更普遍些. 很多物质的比热在一定的温度范围内可以假设是常量. 只要温差不是太大, 方程 (2.4) 对诸如金属和真实气体都成立.

Example (理想气体的绝热方程). 现在寻求在与外界无热交换情况下, 理想气体温度和体积的关系. 无热交换的过程称为绝热 (adiabatic) 过程. 根据第一定律, $\delta Q = 0$, $\delta W_{\text{rev}} = -pdV$, 那么对

郑惠南 热力学与统计物理

一个可逆的绝热过程,

$$dU = \delta W_{\text{rev}} = -pdV.$$

成立. 若系统被压缩, 体积改变 dV, 即如果对系统作功, 系统能量增加 $dU = -pdV > 0$ ($dV < 0$). 从方程 (2.2) 可知, 对于理想气体 $dU = C_V dT$ (在 $dV \neq 0$ 时也) 成立. 因此,

$$C_V dT = -pdV.$$

代入理想气体定律, 得到绝热变化情况下关于 V 和 T 的偏微分方程

$$C_V dT = -\frac{NkT}{V} dV. \tag{2.5}$$

因为 $C_V = \text{const.}$, 方程 (2.5) 可以积分得到

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_V}{Nk} \frac{dT}{T} = -\int_{V_0}^{V} \frac{dV}{V}, \quad \text{即} \quad \frac{C_V}{Nk} \ln \frac{T}{T_0} = -\ln \frac{V}{V_0}.$$

再代入 $C_V = \frac{3}{2}kT$, 重新整理, 得到

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V_0}{V}. \tag{2.6}$$

利用理想气体定律, 可以得到可逆绝热过程中等价的 p 与 V 或 p 与 T 的关系,

$$\left(\frac{T}{T}\right)^{\frac{5}{2}} = \frac{p}{p_0}, \quad \text{和} \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}. \tag{2.7}$$

方程 (2.6) 和 (2.7) 是理想气体的绝热方程. 它们有别于理想气体定律, 这里考虑了特殊的 (绝热) 过程, 正如等温 (isotherms), 定压 (isobars), 或定容 (isochors) 过程. 在其中我们从理想气体定律中消去了一个变量. 后面将看到, 可逆的绝热过程系统的总熵是常量, 过程是等熵的 (isoentropes). 因为 $pV^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$, pV 图中的绝热 (adiabates) [等熵 (isentropes] 线比等温 (isotherms) 线 $pV = \text{const.}$ 更陡.

正如提到过的, 不管态的变化是可逆的还是不可逆的, 第一定律总成立

$$dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}} = \delta W_{\text{irr}} + \delta Q_{\text{irr}}. \tag{2.8}$$

从理想气体等温膨胀的例子中我们已经知道, 普遍地, 相比于不可逆过程, 可逆过程对外作 (performed) 功要大. 类似地, 相比于可逆过程, 不可逆过程所需 (required) 的功要大[9]. 考虑符号后, 有

[9] 外界对系统作功.

郑惠仁热力学与统计物理

$$\delta W_{\text{irr}} > \delta W_{\text{rev}} = -pdV. \tag{2.9}$$

而相比于可逆过程, 不可逆过程释放的热要大, 所需的热要小,

$$\delta Q_{\text{irr}} < \delta Q_{\text{rev}}. \tag{2.10}$$

这从方程 (2.8) 可以直接得到. 换句话说, 对于可逆过程, 系统需要最少的功并对外输出最大的功. 特别地, 不可逆过程中总有一部分的功转换成了热被释放掉了. 同时系统的熵增加. 熵增是不可反转的, 这是 "不可逆" 的来源.

实际情况中, 我们对循环的热力学过程非常感兴趣. 它们是热力学发动机的基础. 由第一定律, 现在就可以给出一些基本论断. 如, 对一个循环 (cycle), 作功物质经过一系列的变化后回到初态, 方程

$$\oint dU = 0. \tag{2.11}$$

如果这样的循环对外输出了有用功, 这显然是从环境中提取的对应热转换而来.

2.2 Carnot (卡诺) 过程与熵

以理想气体作为工作物质, Carnot 在 1824 年给出了这个循环. 这个循环的重要性基于以下事实, 对于实际循环的理想极限情况的理解, 以及一些原理性概念的澄清. 如图 2.1, 在 pV 图中, Carnot 循环以四个相继的可逆步骤进行.

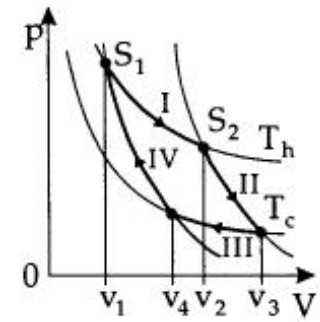


图 2.1. pV 图上的 Carnot 过程.

步骤 I – 从体积 V_1 等温 ($T = T_h$) 膨胀到 V_2.

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_2}{p_1}. \tag{2.12}$$

对于作为工作物质的理想气体, 其能量不变, 因此

$$\Delta U_{\text{I}} = \Delta W_{\text{I}} + \Delta Q_{\text{I}} = 0. \tag{2.13}$$

由方程 (1.40),

$$\Delta Q_{\text{I}} = -\Delta W_{\text{I}} = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{2.14}$$

这是第一步中与热源交换的热量. 因为 $V_2 > V_1$, $\Delta Q_{\text{I}} > 0$, 即从热源提取了量 ΔQ_{I} 的热.

步骤 II – 工作物质绝热膨胀, 体积从 V_2 增至 V_3. 此时, 温度从 T_h 变到了 T_c. h 和 c 表示高温

郑惠南 热力学与统计物理

(hot) 和低温 (cold), $T_h > T_c$.

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{2.15}$$

因为是绝热过程, $\Delta Q_{\mathrm{II}} = 0$, 膨胀作功等于内能的变化

$$\Delta W_{\mathrm{II}} = \Delta U_{\mathrm{II}} = C_V(T_c - T_h). \tag{2.16}$$

对于理想气体, $C_V = \frac{3}{2}Nk$, 不依赖于温度和体积.

步骤 III – 等温 ($T = T_c$) 压缩系统, 体积从 V_3 减至 V_4, 和步骤 I 类似,

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{p_3}{p_4}. \tag{2.17}$$

因为 $\Delta U_{\mathrm{III}} = 0$, 对外作的功和与热源交换的热相同

$$0 = \Delta U_{\mathrm{III}} = \Delta W_{\mathrm{III}} + \Delta Q_{\mathrm{III}}, \tag{2.18}$$

$$\Delta Q_{\mathrm{III}} = -\Delta W_{\mathrm{III}} = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3}. \tag{2.19}$$

这一部分的热被释放至低温热源.

步骤 IV – 最后通过绝热压缩使系统回到初始状态, 体积从 V_4 变到 V_1, 温度从 T_c 增至 T_h.

$$\frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{T_c}{T_h}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{2.20}$$

$\Delta Q_{\mathrm{IV}} = 0$,

$$\Delta W_{\mathrm{IV}} = \Delta U_{\mathrm{IV}} = C_V(T_h - T_c). \tag{2.21}$$

由方程 (2.13), (2.16), (2.18) 和 (2.21), 循环过程总能量变化为

$$\begin{aligned}\Delta U_{\mathrm{total}} &= \underbrace{\Delta W_{\mathrm{I}} + \Delta Q_{\mathrm{I}}} + \underbrace{\Delta W_{\mathrm{II}}} + \underbrace{\Delta W_{\mathrm{III}} + \Delta Q_{\mathrm{III}}} + \underbrace{\Delta W_{\mathrm{IV}}} \\ &= 0 + C_V(T_c - T_h) + 0 + C_V(T_h - T_c) \\ &= 0. \end{aligned} \tag{2.22}$$

郑惠南 热力学与统计物理

此外与热源交换的热量为

$$\Delta Q_{\mathrm{I}} = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta Q_{\mathrm{III}} = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3}. \tag{2.23}$$

另一方面, 由方程 (2.15) 和 (2.20),

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}, \quad \text{或} \quad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{-1}. \tag{2.24}$$

那么, 对于 ΔQ_{I} 和 ΔQ_{III}, 由方程 (2.23) 可得

$$\frac{\Delta Q_{\mathrm{I}}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{\mathrm{III}}}{T_c} = 0. \tag{2.25}$$

这个方程有着重要意义. 它不仅对 Carnot 循环成立, 日常经验表明, 它对任何可逆循环成立. 量 $\frac{\Delta Q}{T}$ 是熟知的折合热 (reduced heat). 如果将 Carnot 循环分解成无穷小的部分, 方程 (2.25) 可写成

$$\oint \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} = 0. \tag{2.26}$$

如果能证明这个方程不仅对 Carnot 循环, 而且对任意闭合路径都有效, 那么折合热 $\frac{\delta Q}{T}$ 将依赖于路径, 是一个全微分. 换句话说, $\frac{1}{T}$ 是不完全微分 δQ 的积分因子.

方程 (2.26) 和这样的描述等价: 如图 2.2, 如果从态 1 到态 2 积分, 在从态 2 到态 1 积回来, 那么

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{C_B} \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{2.27}$$

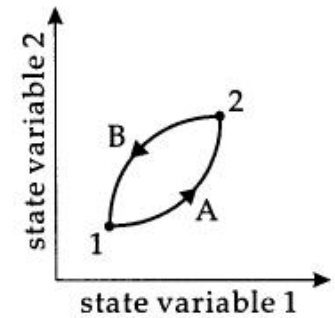


图 **2.2**. Carnot 循环.

若反转路径 C_B 积分的方向, 可以知道 $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ 与路径无关. 为证明方程 (2.26) 不依赖于任意的 (不仅仅是 Carnot) 循环, 将图 2.2 中的任意闭合路径分割成一系列无穷小的 Carnot 循环过程部分, 如图 2.3. 所有的虚线, 由相邻过程以相反方向各经过 1 次, 因此总的贡献为零. 对于足够多的分割, 可以用 Carnot 过程任意逼近一般的循环.

当然, 对于每一个这样的 Carnot 过程方程 (2.26) 都是成立的, 其总和表明, 这个方程对任意的循环也是成立的.

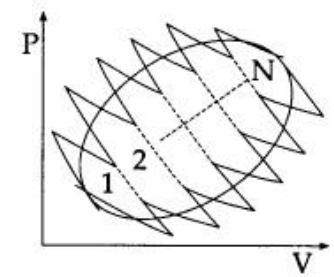


图 **2.3**. 任意循环分割成很多小的 Carnot 过程.

Remark. 提到相关论述的 (几乎所有) 中文教材给出

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

并称之为 Clausiues 不等式. 百度百科上也是如此. 这个描述与状态量的定义矛盾. 我很早在各种场合中都提到过这个问题. 理由是, 如果使用了 T, 即表示每一步有这个状态量, 那么系统即被假

定为处于平衡态, 被积函数就是对状态量熵 S 的微分积分, 过程即用准平衡态描述了. 不管可逆还是不可逆过程, 这个积分都为零.

经验表明, 不仅对理想气体, 对任意其他可逆的热力学过程, $\frac{\delta Q}{T}$ 是一个全微分. 换句话说, 存在一个状态函数, 其全微分是 $\frac{\delta Q}{T}$. 这个广延状态函数称为熵 (entropy) S, 定义为

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q}{T}. \tag{2.28}$$

当然, 方程 (2.28) 也可以作为测量的依据. 但是, 这个方式只能确定熵差, 不能给出上的绝对值.

在 TS 平面上 Carnot 循环只是一个矩形, 在步骤 I 和 III, $T = \text{const.}$; 在步骤 II 和 IV, $S = \text{const.}$. Carnot 过程有效地提供的功 ΔW 为

$$\begin{aligned}\Delta W &= \Delta W_{\mathrm{I}} + \Delta W_{\mathrm{II}} + \Delta W_{\mathrm{III}} + \Delta W_{\mathrm{IV}} \\ &= -NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3}.\end{aligned} \tag{2.29}$$

利用方程 (2.24),

$$\Delta W = -Nk\left(T_h - T_c\right) \ln \frac{V_2}{V_1} = -\left(\Delta Q_{\mathrm{I}} + \Delta Q_{\mathrm{III}}\right). \tag{2.30}$$

因为 $T_h > T_c$ 且 $V_2 > V_1$, 这是一个负的量, 即气体对外作功. 显然, Carnot 发动机将热转换成功. 现在来计算这个发动机的效率 (efficiency). 定义效率 η 为热转换成的功与吸收的总热量之比,

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_{\mathrm{I}}} = \frac{\Delta Q_{\mathrm{I}} + \Delta Q_{\mathrm{III}}}{\Delta Q_{\mathrm{I}}} = 1 + \frac{\Delta Q_{\mathrm{III}}}{\Delta Q_{\mathrm{I}}}. \tag{2.31}$$

将方程 (2.25) 代入, 有

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}. \tag{2.32}$$

效率随着温差 $T_h - T_c$ 的增加而增加. 然而, 不可避免地要释放一部分热到低温热源中, 式 (2.32) 略小于 1. 所以, 即使用这个 (理想) 发动机, 也不可能将热 ΔQ_h 全部转化为功, 除非低温热源的温度 $T_c = 0$ (或高温热源的温度 $T_h \to \infty$). 原则上, 没有任何一个热机有比方程 (2.23) 更高的效率. 不可能制造出这样的发动机构成热力学第二定律的描述.

2.3 熵与热力学第二定律

状态量熵是 Clausius 在 1850 年引入的. 通过方程 (2.28) 定义为温度 T 下交换的热来定义. 因为

郑州大学热力学与统计物理

不可逆过程中 δQ_{irr} 总是小于可逆过程的 δQ_{rev},

$$\delta Q_{\text{irr}} < \delta Q_{\text{rev}} = TdS. \tag{2.33}$$

特别地, 对孤立系统, $\delta Q_{\text{rev}} = 0$. 因此, 一个处于热力学平衡态的孤立系统, 其熵是常量, 并有极值 $dS = 0$. 所有的经验表明, 这个极值是极大值. 所有孤立系统中的不可逆过程都演化至熵增加的平衡态, 直至熵达到极大值. 这已经是第二定律的一种表述方式, 用公式简化表示为,

第二定律: 对于一个处于平衡态中的孤立系统,

$$dS = 0, \quad S = S_{\max} \tag{2.34}$$

成立, 而对不可逆过程,

$$dS > 0 \tag{2.35}$$

成立.

不可逆过程中, 系统努力地演化至一个新的平衡态. 在这个过程中系统的熵在增加, 直至达到平衡态时的极大值. 注意如果和外界有热交换, 系统的熵也可能减少. 对于孤立系统, $\delta Q = 0$, 方程 (2.34) 是正确的. 熵显然是一个广延量. 在温度 T 交换热时, 熵和体积相似. 在可逆过程中可以用第一定律明确地写出

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = TdS - pdV + \mu dN + \phi dq + \cdots . \tag{2.36}$$

这里我们考虑了系统与环境交换的所有可能的能量形式. 可以看到, 熵处于广延量 $(S, V, N, q, \cdots)$ 的集合中. 它们在局地定义的强度量 $(T, p, \mu, \phi, \cdots)$ 影响下刻画了系统内能的改变. 方程 (2.36) 中, 内能是所谓自然变量 (natural variables) $S, V, N, q, \cdots$ 的函数. 这里可以给出能够唯一确定某个态的状态变量数目. 只要态没有附加条件, 这个数目正是方程 (2.36) 中项的数目. 这样的条件, 比如可以是不同相的共存. 如果给定函数 $U(S, V, N, q, \cdots)$, 可以通过

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N,q,\cdots}, \quad -p = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N,q,\cdots}, \quad \mu = \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{S,V,q,\cdots}, \quad \cdots \tag{2.37}$$

来确定 $T, p, \mu, \phi, \cdots$. 函数 $U(S, V, N, \cdots)$ 给出一个系统的完整信息. 因此, $U = U(S, V, N, \cdots)$ 又称为基础关系 (fundamental relation)[10]. 方程 (2.37) 即为对应的状态方程. 强度量不是别的, 是特性函数对对应广延量的偏导数. 另一方面, 如果已知足够数量的状态方程, 我们能通过积分, 确定特性函数 $U(S, V, N, \cdots)$ 到某些积分常数. 也可以将熵表示成其他广延量的函数, $S(U, V, N, \cdots)$. 特性函数表明, 熵实际是热力学中一个新的标记. 平衡态定义为最大熵的态, $dS = 0$.

[10] 历史的原因, 中文的教材一般称为"特性函数", 我们将沿用这个名称.

郑惠昌 热力学与统计物理

Example (理想气体的熵). 我们在固定粒子数的情况下, 来确定作为 T 和 V 函数的理想气体熵. 对于可逆过程, $dN = 0$ 时,

$$dU = TdS - pdV. \tag{2.38}$$

利用理想气体的状态方程

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad pV = NkT,$$

将方程 (2.28) 写成

$$dS = \frac{3}{2}Nk\frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V}.$$

积分得

$$S(T,V) - S(T_0,V_0) = \frac{3}{2}Nk\ln\frac{T}{T_0} + Nk\ln\frac{V}{V_0} = Nk\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right]. \tag{2.39}$$

如果将 V 用 T 和 p 替换掉, 那么

$$S(T,p) - S(T_0,p_0) = Nk\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right].$$

注意, 虽然粒子数 N 出现在方程 (2.39) 中, 但对 N 的依赖关系并没有得到完全体现.
至此, 应该在方程 (2.38) 中加入项 μdN, 不过必须知道函数 $\mu(N,V,T)$. 然而, 能确定的是, 熵是广延量, 一定正比于粒子数 N, 即

$$S(N,T,p) = Nk\left\{s_0(T_0,p_0) + \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]\right\}, \tag{2.40}$$

其中 $s_0(T_0,p_0)$ 是一任意参考态 (T_0,p_0) 的无量纲函数. 统计方法处理时我们直接计算 $s_0(T_0,p_0)$ 的值.

迄今为止, 我们纯粹从热力学的角度来考虑熵, 并从经验陈述了一些事实而没有作更深入的探究. 在微观诠释下, 熵的含义得以更明晰的体现.

2.4 熵与热力学第二定律的微观诠释

在更深入理解纯热力学现象关系中, 统计方法极其重要. 我们将看到, 第二定律在统计与表观现象之间建立了紧密联系. 第二定律陈述的熟知事实 - 所有孤立的物理系统在一定的弛豫时间内收敛到一

郑惠南 热力学与统计物理

个平衡态, 其状态量不再发生变化. 进一步地, 第二定律认为, 这个过程是不可逆的. 一个很好的例子是, 将气体瞬间注入一个大的容器, 一定时间后它将均匀地充满这个容器. 从来没有观察到气体聚集在容器的某个角落, 虽然这不违背能量守恒定律.

熵是唯一确定这个趋势的状态量. 自发过程直至达到平衡态和熵增相联系. 平衡态时熵取最大值并不再变化. Boltzmann (1872) 在他著名的 H-定理[11]中首先证明, 这种趋势也可以基于统计描述和力学. 在数学统计中, 可以对一个随机事件赋予一个预测值. 这个函数通常标称为不确定性函数, 记为 H. Boltzmann 证明, 和一个任意非平衡态速度分布关联的不确定性随时间递增或至少不变. 而平衡态时的 Maxwell-Boltzmann 速度分布具有最大的不确定性. 类似地, 预测粒子坐标时, 粒子在坐标空间中的均匀分布与最大的不确定性相关联. 其他分布函数 (如所有粒子聚集在容器的某个角落) 则有更好的预见性. 在第 6.5 节中, 充分讨论了不确定性函数与熵的紧密关系, 它们相互成正比.

[11] 读作 Eta-定理, H 实际上是希腊字母的大写 η.

H-定理的一个重要结论是, 在充分长时间后, 任意 (非平衡态) 粒子分布都将变化至 Maxwell-Boltzmann 分布, 后者是唯一可能的平衡态. Boltzmann 时代很多知名学者认为这和经典力学中时间反转的不变性相矛盾. 这种不变性表明, 如果将末态的粒子动量全部翻转, 过程将反向进行. 换句话说, 纯力学中, 气体扩散到更大体积的过程反过来, 即为在某一小块区域气体的聚集也是可能的. 这个矛盾通过统计学方面的考虑得到了解决.

经典力学中, N 个粒子系统在特定时刻的运动状态由 $3N$ 个坐标和 $3N$ 个动量 (q_ν, p_ν) 唯一地确定. 集合 (q_ν, p_ν) 也称为系统的微观态, 它当然随时间变化. 每个微观态对应 $6N$-维相空间 (phase space) 上的一个点. 让我们考察初态为 $(q_\nu(t_0), p_\nu(t_0))$ 的气体扩散到一个较大容器的情况. 若真能反转末态 $(q_\nu(t_f), p_\nu(t_f))$ 的所有动量, 以得到态 $(q_\nu(t_f), -p_\nu(t_f))$, 扩散过程实际上被反转了. 然而, 从统计的观点看, 这是一个非常小概率的事件. 因为只有相空间上的一个点 (微观态), 即 $(q_\nu(t_f), -p_\nu(t_f))$ 能因一个精确的反转过程. 大部分的属于特定宏观态的微观态, 在时间反转后演变到的态是宏观上和末态没有区别的态 (即平衡态). 统计力学的基本假设是所有总能量相同的的微观态, 其发现的几率相同. 这意味着, 态 $(q_\nu, -p_\nu)$ 只是很多有相同几率的其他微观态中的一个.

进一步的解释如下. 虽然系统的微观态也随时间剧烈变化, 在宏观的平衡台中我们看到的是相同的宏观状态量, 如压强, 温度, 体积, 等等. 这表明, 有很多微观态, 对应着同一宏观状态量. 定义 Ω 是和一个给定宏观态 "相容的" 微观态的数目. 而我们可以证明, 均匀分布在体积 V 中的气体的可能微观态, 其数目, 远远大于气体聚集在某一角落的微观态数目. 若以体积 V 和粒子数 N 标定宏观态, 单个粒子的微观态数目 $\Omega(V)$ 将正比于 V. 实际上, 单个粒子的坐标和动量取值范围分别是 $q_\nu \in V$ 和 $-\infty < p_\nu < +\infty$. 若坐标单元的数目正比于体积 V. 对于相互没有关系的 N 个粒子, 系统微观态的数目是每个粒子微观态数目的乘积, 即 $\Omega(V) \propto V^N$. 若考虑占据一半体积的微观态数, 则 $\Omega\left(\frac{V}{2}\right) \propto \left(\frac{V}{2}\right)^N$. 这种情况下, 几率是原来均匀分布在整个体积的 $\left(\frac{1}{2}\right)^N$. 对于宏观数量的粒子, 量级是 Avogadro 数 $N_A \sim 10^{23}$, 那么 $\frac{1}{2^{10^{23}}}$ 是一个非常小的数.

因此, 从第二定律我们理解的描述为 – 将气体聚集在容器一半的空间中是不可能的 – 统计术语上是可能的, 但很难发生. 特别地, 我们认识到, 热力学是非常多粒子的统计力学在 $N \to \infty$ 时的特殊结果. 对于不同于 $\frac{1}{2}$ 的其他部分体积, 这个结论同样成立.

正如已经看到的, 对应一个给定宏观态的微观状态数 Ω 和宏观态的熵非常相似. Ω 也大, 对应个

宏观态的可能性越大. 有最大微观状态数 $\Omega_{\max}$ 的可能微观态, 其宏观态对应于热力学平衡态.

如果系统的粒子在开始时给定任意的坐标和动量 (比如, 聚集在容器的一个角落), 在随时间演化过程中, (q_ν, p_ν) 将取其他的值, 即变为另一个可能的微观态. 这其中, 众多可能的微观态全部对应于唯一的宏观态, 即平衡态. 因此, 经过充分长的事件后, 只能看到平衡态, 其发生的几率非常接近 1. 特别地, 统计学的观点认为, 对于有限数目的粒子, 偏离平衡态不是不可能, 但可能性极小. 对于一些小系统或极端情况下的系统 (如临界点处的气体), 确实可以看到涨落 (fluctuations), 即对平衡态的偏离.

现在对应于某一宏观态, 试着更进一步地建立熵与微观状态数的联系. 对于统计上两个相互独立的系统, 整个系统的微观状态数 Ω_{tot} 显然是子系统微观状态数的乘积, 即 $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_1\Omega_2$. 而熵是广延量, 整个系统的熵简单地是子系统熵的和, $S_{\text{tot}} = S_! + S_2$. 假定熵与 Ω 有着一一对应的关系, $S = f(\Omega)$, 数学上满足 $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$ 且 $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_1\Omega_2$ 的函数是对数. 因此 $S \propto \ln\Omega$, 这是热力学与统计力学之间的基础联系, 这门课程会深入进行讨论. 特别地, 人们认识到, 具有最大熵的热力学平衡态对应有最大微观状态数的态实现的态.

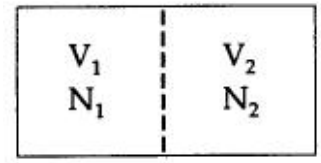


图 2.4. 容器中的粒子系统模型.

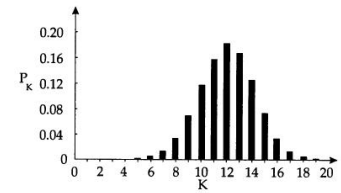


图 2.5. 体积 $V_1 = 0.6V$ 中发现 K 个粒子的几率. 粒子总数 $N = 20$.

Example (一个简单系统的微观态). 考察体积 V 中, 均匀地分布着处于平衡态, 粒子数为 N 的气体. 想象将容器分成两部分, 对应的体积分别是 V_1 和 V_2, 粒子数分别是 N_1 和 N_2, 如图 2.4. 那么 $V_1 + V_2 = V$, $N_1 + N_2 = N$. 设 $V_1 = pV$, $V_2 = qV$. 分数 p 和 q 满足 $p + q = 1$.
正如前面已经看到的, 与体积 V, 粒子数 N 对应的微观状态数一定正比于 V^N, 由二项式定理

$$\Omega_{\text{tot}}(N, V) \propto V^N = (V_1 + V_2)^N = \sum_{N_1}^{N} \binom{N}{N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1}, \tag{2.41}$$

这里 $N - N_1 = N_2$. 另一方面, 对应地,

$$\Omega_1(N_1, V_1) \propto V_1^{N_1}, \quad \Omega_2(N_2, V_2) \propto V_2^{N_2}.$$

方程 (2.41) 因而有非常形象的含义. 让我们考虑对应粒子数 N_1 和体积 V_1 的宏观态. 显然有从总的 N 个粒子中选择 N_1 个, 有 $\binom{N}{N_1}$ 种可能的选择, 对应的微观态数正比于 $V_1^{N_1}$, 剩下的 $N_2 = N - N_1$ 个粒子在体积 V_2 中, 微观态数目正比于 $V_2^{N_2}$. 求和式中的每一项对应的是体积 V_1 中有 N_1 个粒子的总微观态数目. 把体积 V_1 中所有可能数目粒子的微观态数加起来, 即为总的可能微观态数. 因而, 表达式

$$\Omega(V_1, V_2, K, N) = \binom{N}{K} V_1^K V_2^{N-K}$$

可以理解为 K 个粒子在体积 V_1 中, $N - K$ 个粒子在体积 V_2 中的微观状态数. 进一步地,

$$p_K = \frac{\Omega(V_1, V_2, K, N)}{\Omega_{\text{tot}}(V, N)} = \frac{1}{V^N}\binom{N}{K}(pV)^K (qV)^{N-K} = \binom{N}{K} p^K q^{N-K} \tag{2.42}$$

理解为, K 个粒子处于想象中的体积 V_1 中, $N-K$ 个粒子处于体积 V_2 中的可能几率. 现在通过方程 (2.42)来求体积 V_1 中的平均粒子数, 这个数定义为

$$\langle K\rangle = \sum_{K=0}^{N} p_K K = \sum_{K=0}^{N} \binom{N}{K} K p^K q^{N-K}. \tag{2.43}$$

利用 $Kp^K = p\frac{\partial p^K}{\partial p}$,

$$\langle K\rangle = p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{K=0}^{N}\binom{N}{K}p^K q^{N-K} = p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = Np(p+q)^{N-1}.$$

而 $p+q=1$, 我们有 $\langle K\rangle = Np$, 或者 $\frac{\langle K\rangle}{N} = \frac{V_1}{V}$. 在想象中的体积 V_1 中的粒子平均数目占比等于 $\frac{V_1}{V}$. 这很显然, 因为平衡态对应于粒子在空间的均匀分布. 再计算这个值附近的涨落 (fluctuation around this value), 并求值偏离 $\langle K\rangle = Np$ 的几率. 几率 p_K作为 K 的函数, 简单地画在图 2.5 中. 均方差用于衡量这种偏差, 它定义为

$$\left\langle (\Delta K)^2\right\rangle = \left\langle (K-\langle K\rangle)^2\right\rangle = \sum_{K=0}^{N} p_K (K-\langle K\rangle)^2 = \sum_{K=0}^{N} p_K K^2 - \langle K\rangle^2 \tag{2.44}$$

这里用到了

$$\sum_{K=0}^{N} 2p_K K\langle K\rangle = 2\langle K\rangle^2, \quad 和 \quad \sum_{K=0}^{N} p_K = 1.$$

和方程 (2.43) 的计算类似, 利用

$$K^2 p^K = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 p^K,$$

我们有

$$\begin{aligned}\left\langle (\Delta K)^2\right\rangle &= \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^N - (pN)^2 = p\frac{\partial}{\partial p}\left[pN(p+q)^{N-1}\right] - (pN)^2 \\ &= p\left[N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}\right] - (pN)^2,\end{aligned}$$

代入 $p+q=1$, 最后得

$$\left\langle (\Delta K)^2\right\rangle = Npq.$$

郑惠南热力学与统计物理

这意味着, 分布的宽度, 表示为 $\sqrt{\left\langle (\Delta K)^2 \right\rangle}$ 正比于 $\sqrt{N}$. 相对宽度 (relative width), 即相比于体积 V_1 中平均粒子数的宽度

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta K)^2 \right\rangle}}{\langle K \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}}\frac{1}{\sqrt{N}}$$

表示了相对 (平均) 粒子数的涨落. 这个涨落与 $N^{\frac{1}{2}}$ 成反比, 对于量级是 N_A 粒子数的宏观系统来说非常小. 因此宏观涨落, 即所有粒子都突然在 V_1 中的可能性, 几乎没有. 然而, 非常小空间尺度的小涨落还是很自然的. 取 $p \to 0$, 涨落无疑会很大. 这对应于, 比如气体在适当的微观尺度 (10^{-8} – 10^{-10}m)中的局地密度涨落. 已经提到过, 在特殊的环境下可以观测到这些涨落. 例如, 气体在临界点附近的密度涨落特别大. 可以通过在气体中散射光的变化 [临界乳光 (critical opalescence)] 进行观测. 没有统计学观点的帮助,很难理解这种现象.

在前面的陈述中, 我们假设对应于宏观态的所有可能微观态 (q_ν, p_ν) "地位相等 (equal rights)", 即等几率. 孤立系统中, 宏观态的性质决定于系统的总能量, 粒子数和体积. 我们计算与 E, N 和 V 值相符的所有微观态的数目 Ω. 当然, 这些微观态可能不具有相等的几率.

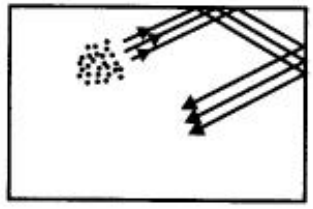


图 **2.6**. 系统的初态模型.

Example. 想象一个盒状容器, 在 t_0 时刻, 所有的气体粒子处于 P 点附近, 并有平行的动量, 如图 2.6. 显然, 这是一个远离平衡态的微观态. 如果环境条件和过程都是理想的, 每个粒子与墙的碰撞是弹性的, 粒子之间没有相互影响, 系统将永远不会到达平衡态. 这可能意味着不能假设这个系统的所有微观态是等几率的. 更深入的思考表明这是一个过于理想化的系统. 基本的反对意见在于, 量子力学的不确定性原理原则上不允许有这样的一个初态. 即使在经典力学的框架里, 有这种可能的初态, 实际上也没有理想的墙面与无相互作用的质点粒子, 真实墙面的微观结构已足以在很短的时间内干扰粒子, 使其均匀地分布在整个容器中, 更不用提粒子与墙面的热运动, 以及粒子之间的相互作用. 更有甚者, 初始状态的不确定性, 也导致这样的粒子束会散开来.

不论如何, 我们看到, 所有相容的微观态具有相同的几率是一个假设. 只能用其结论的实验验证是否有效. 迄今为止, 还未有实验推翻这个假设. 同样地, 通过已有的例子, 现在来说明另一个统计力学的基础问题. 已经说过, 时刻 t_0 处于非平衡态的一个系统, 在一定的弛豫时间内, 很大地可能变化到属于宏观平衡态对应的微观态 $(q_\nu(t), p_\nu(t))$, 因为这种微观态的数目远远大于其他态的数目. 当然, 在这里我们预设在随时间演化的过程中, 系统经历的态至少非常接近与平衡态相容的每个微观态 (q_ν, p_ν). 可能 (即使近似也) 不可能到达这样的态. 甚至不应该把它们计入微观态数目的计算中. 课程的第 II 部分中我们将再来讨论这个问题.

总结地说, 对每一个宏观平衡态, 都可能有非常多数目的微观态实现. 事实是经过一段时间后处于平衡态的孤立系统, 若进行回溯, 其经历的对应于平衡态的微观态, 远多于对应于非平衡态的微观态. 因此可以理解系统达到最大熵的努力, 也对应于向最可几状态的转变, 即进入到有最大微观态数目实现可能性的态. 特别地, 当宏观态给定时, 熵衡量着系统微观态的数目.

和第一定律类似, 这里列出第二定律的几种陈述

i. 不存在第二类永动机. 第二类永动机指的是冷切一个低温热源同时作功的发动机. 因此它是一个能将热 100% 转换成功的发动机.

ii. 每个孤立的宏观系统处于最可几的态, 即由有最大微观态数目的态实现可能性标识的态.

现在将第一和第二定律应用于处于平衡态的孤立系统, 得到一些关于态变量 $T, p, \mu, \phi, \cdots$ 的结论.

一个完全孤立的系统. 以态变量 $S, V, N, \cdots$ 来表示这个系统, 内能 U 是这些变量的函数. 因为系统是孤立的, 这些变量都是常量. 没有与外界交换功和热. 想象将这个系统分割成两部分, 两部分相互之间可以交换所有形式的功和热. 这两部分的状态变量以角标 $i = 1, 2$ 标识, 它们不是常量. 如图 2.7. 那么成立

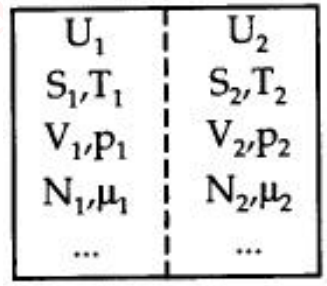


图 2.7. 系统分割成两个部分.

$$
\begin{aligned}
&U_1 + U_2 = U = \text{const.}, \quad S_1 + S_2 = S = \text{const.}, \\
&V_1 + V_2 = V = \text{const.}, \quad N_1 + N_2 = N = \text{const.}, \\
&\quad \cdots
\end{aligned} \tag{2.45}
$$

对子系统应用第一定律,

$$
\begin{aligned}
dU_1 &= T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + \cdots, \\
dU_2 &= T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 + \cdots.
\end{aligned} \tag{2.46}
$$

而由方程 (2.45), 可以得到 $dU_1 + dU_2 = 0$. 将 (2.46) 的两式加在一起, 并利用 $dS_1 = -dS_2$, $dV_1 = -dV_2$, 等等,

$$
0 = (T_1 - T_2)\, dS_1 - (p_1 - p_2)\, dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)\, dN_1 + \cdots. \tag{2.47}
$$

而子系统 1 的变量 $S_1, V_1, N_1, \cdots$ 的变化并没有限制, 这要求方程 (2.47) 只能在

$$
T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad , \cdots \tag{2.48}
$$

时成立. 这些即为热力学平衡态的必要条件. 而想象中系统的分解是随意的, 我们可以得到结论, 若一个孤立系统处于平衡态, 那么它的温度, 压强, 化学势, 等等, 处处相等. 如果有一个真实的墙分隔开子系统, 使得其体积和粒子数不能改变, 即 $dN_1 = 0$, $dV_1 = 0$, 等等, 那么只有条件

$$
T_1 = T_2 \tag{2.49}
$$

得以保留. 方程 (2.48) 中的条件可以分开或结合着使用, 比如渗透的隔板, 某些特定的状态变量允许改变. 我们在说, 热平衡, 力平衡, 化学平衡, 等等. 若孤立系统不处于平衡态, 即 $T_1 \neq T_2$, $p_1 \neq p_2$, 等等, 对于不同的变量 $T, p, \mu, \cdots$, 系统达到平衡态的时间一般说来是不同的. 可能系统已经非常接近热平衡

郑南 热力学与统计物理

态 ($T_1 = T_2$), 但远没有达到化学平衡. 大多数情况下, 力平衡 (压强平衡) 最快, 然后是热平衡. 化学平衡的快慢取决于化学反应的速度.

2.5 全局与局地热平衡

若系统处于热力学平衡态, 即温度, 压强, 化学势, 等等, 处处相等, 说的是全局平衡. 然而, 强度量并不局限于定义这样个平衡态. 如果将系统分成很多的小部分, 每部分仍含有大量的粒子, 它们自身也 (近似地) 处于热力学平衡态中, 这些子系统同样能用热力学状态量描述. 然而, 这些状态量在系统之间是变化着的. 之间的温差, 压强差和净化学势引起热流, 体积变化, 和粒子流. 这些流驱动孤立系统随时间演化到全局平衡态. 为了能用热力学状态量描述这些子系统, 非常重要的是它们含有足够多的粒子以使统计方法合理. 另一方面, 若子系统中 (强度) 状态量保持常值, 并在子系统之间的变化量很小, 则可以用全局平衡态来描述这些子系统 (虽然它们实际上不处于全局平衡). 比如, 重离子反应 [核-核碰撞 (nucleus-nucleus collisions)] 中, 在给定时刻相互碰撞的核物质团, 其各部分有着不同的密度, 温度和粒子数, 等等. 可以假设每一部分都近似处于 (局地) 平衡. 恒星的情况类似. 而局地势能差, 以及它们引起的传输现象已超出了本课程内容的范畴.

2.6 热力学发动机

可循环的热机 (heat engine) 在技术领域扮演着重要的角色. 生活中很大一部分的的能量是有这样的发动机生产的, 比如 (核) 电站, 或内燃机 (combustion engine). 原因在于热是最容易通过化学或核反应生产出来的. 作为比较, 从自然资源中直接提取功, 比如水力发电站, 潮汐发电站, 风能, 太阳能转成电能 [原电池 (galvanic elements), 燃料电池 (fuel cells)], 要困难得多. 这也证实经验中作为统计分布的热总在产生. 热力学第二定律的经验总结表明, 可逆过程功最小, 热最大, 即

$$\delta W_{\rm irr} > \delta W_{\rm rev} = -pdV, \quad \delta Q_{\rm irr} < \delta Q_{\rm rev} = TdS. \tag{2.50}$$

对于理想气体的可逆与不可逆膨胀过程, 我们已经明确验证的方程 (2.50) 的第一个不等式. 如果气体膨胀进入真空中, 那么不作功, $\delta W_{\rm irr} = 0$, 如果气体可逆地膨胀 (总是与外力保持平衡), 那么作功为 $\delta W_{\rm rev} = -pdV$. 因为 $dV > 0$, $\delta W_{\rm irr} = 0 > \delta W_{\rm rev} = -pdV$. 另一方面, 反过来的可逆压缩过程中, $\delta W_{\rm rev} = -pdV > 0$. 而对于不可逆压缩, 比如突然推动活塞以压缩容器中的气体, 部分的功将引起湍流从而转换成无序 (动) 能, 即热. 再次有 $\delta W_{\rm irr} > \delta W_{\rm rev} = -pdV > 0$ ($dV < 0$).

很容易理解方程 (2.50) 中的第二个不等式. 简单起见, 假设 (处于平衡态的) 理想气体的温度在可逆或不可逆膨胀后与初态一样. 因为理想气体的内能只依赖于温度, 那么 $dU = 0$. 第一定律给出 $dU = \delta W + \delta Q = 0$. 膨胀过程系统提取热以对外作功, 不管是可逆还是不可逆过程, $\delta W \leq 0$. 然而, 不可逆过程 $\delta W_{\rm irr} = 0$, 因此 $\delta Q_{\rm irr} = 0$. 而可逆过程 $\delta W_{\rm rev} = -pdV < 0$, $\delta Q_{\rm rev} = -\delta W_{\rm rev} > 0$. 因此 $\delta Q_{\rm irr} < \delta Q_{\rm rev}$. 反过来, 等温压缩同样地有 $\delta W_{\rm irr} > \delta W_{\rm rev} > 0$, 和可逆过程比较, 不可逆压缩有部分功转变成了热并辐射消耗掉, 从而 $\delta Q_{\rm irr} < \delta Q_{\rm rev} < 0$.

现在来考察一个发动机, 一个循环后工作物质回到初始状态. 由第一定律

$$\oint dU = 0 \tag{2.51}$$

且

$$0 = \Delta W_{\text{rev}} + \Delta Q_{\text{rev}} = \Delta W_{\text{irr}} + \Delta Q_{\text{irr}}. \tag{2.52}$$

在所有可能的循环中, 可逆过程中, 系统对外输出最大的有用功 (utilizable work), 在相同的热量交换条件下外界对系统作的功最小. 通过工作于可逆过程的发动机能实现热转换成功的最大效率. 正如已经提到过的, 现实中不存在理想情况的可逆过程, 这要求过程极其缓慢.

现在来计算一般可逆循环的效率. 到此为此, 图 2.8 给出热机基本部分的示意. 每个热机需要一个高温热源 ($T = T_h$) 以从中提取热量和一个低温热源 ($T = T_c$) 来吸收工作过程释放出的废热 (以冷切热机). 用单一热源工作的热机无法在循环过程中产生有用功. 由第一定律,

$$0 = \Delta W + \Delta Q_h + \Delta Q_c. \tag{2.53}$$

已经定义过效率 $\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h}$, 它告诉我们热量 ΔQ_h 有多少转换成了功 ($\Delta W < 0$, $\Delta Q_h > 0$, $\Delta Q_c < 0$),

$$\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rev}} = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_h} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_c}{\Delta Q_h}. \tag{2.54}$$

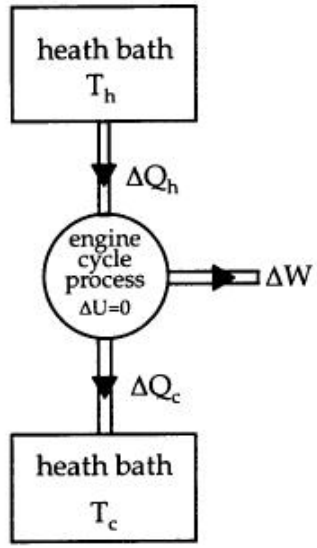


图 **2.8**. 热机.

若所有的热机以可逆过程工作, 那么

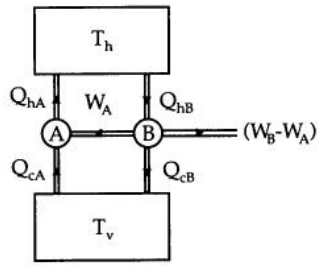
$$\Delta Q_h = T_h dS, \quad \Delta Q_c = T_c dS. \tag{2.55}$$

dS 是有明确定义循环中每一小步的熵变. 注意到这里 $dS \neq 0$, 虽然只涉及平衡态. 原因是发动机 (工作物质) 不是一个孤立系统! 方程 (2.55) 的符号对应于图 2.8 中给出的方向. 因为 $\Delta W < 0$ (系统对外做功),

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}. \tag{2.56}$$

$\eta \leq 1$. 避免废热的唯一办法是低温热源的温度 $T_c = 0$. 另一方面, 由方程 (2.56), 不仅高温热源 (比如燃烧的火焰) 的温度, (废热释放到的) 低温热源的温度起重要作用. 方程 (2.56) 总是成立的, 不依赖于工作物质和实现发动机的技术. 如果存在两个具有不同效率的发动机, 就可以制造出一个第二类永动机.

将两个过程以图 2.9 所示的方式相连接, 其中发动机 A 以反向循环工作, 即热泵从低温热源吸收热量 Q_{cA} 并输出功 W_A, 释放热量 Q_{hA} 到高温热源. 这个功 W_A 由假设有更高效率的过程 B 产出, 那



么存在一个功的余量 $W_B - W_A$, 由假设, $\eta_B > \eta_A$, 那么

$$W_A = \eta_A Q_{hA}, \quad W_B = \eta_B Q_{hB}, \quad Q_{cA} = Q_{hA} - W_A, \quad Q_{cB} = Q_{hB} - W_B. \tag{2.57}$$

调节发动机使得 $Q_{hA} = Q_{hB} = Q_h$, 那么在很长时间内高温热源将没有任何变化.

$$Q_{cA} = (1-\eta_A)Q_h > Q_{cB} = (1-\eta_B)Q_h. \tag{2.58}$$

因此, 有

$$\Delta Q_c = Q_{cA} - Q_{cB} = (\eta_B - \eta_A)Q_h \tag{2.59}$$

被有效地从低温热源提取出来. 发动机输出功

$$W_B - W_A = (\eta_B - \eta_A)Q_h \tag{2.60}$$

同时冷切低温热源. 这正是第二类永动机, 它只冷切一个热源并一直作功. 徒劳制造出这样这种发动机一直持续了几个世纪, 它不违背第一定律但违背了熵定律. 至此认识到 $\Delta Q_C = W_B - W_A = 0$, 或者, 对于工作在 T_h 和 T_c 热源的所有可逆过程

$$\eta_A = \eta_B = \frac{T_h - T_c}{T_h} \tag{2.61}$$

让我们考察一些不同过程的工作图象. 图 2.10 中展示的 Carnot 过程的 pV 图和 TS 图. 一个循环输出的功对应于画有阴影线的面积

$$\Delta W = -\oint pdV = \oint TdS. \tag{2.62}$$

它精确地等于热量 $\Delta Q_h = T_h \Delta S$ 与 $\Delta Q_c = T_c \Delta S$ 之差 (图中交错阴影先标记的区域). 真实的过程, 或多或少偏离这一图像. 比如 Otto (奥托)-循环发动机. 工作物质不在理想情况下, 大多数的过程完全不可逆. 此外, 这样的发动机工作物质只有一个循环. 实际的发动机中由于不可逆, 过程不可能总是处于平衡态, 会伴有强烈的湍流和压强梯度 (特别在内燃机中), 所以示意图描述的只是一个平均特性 (如平均温度, 压强, 等等).

理解 Otto-循环发动机的示意图时, 应该注意到两次的活塞循环对应于一个工作循环 [上静点 (up dead center), 进气冲程 (intake stroke), 下静点 (lower dead center), 压缩 (compression), 上静点, 点火 (ignition), 作功 (performing of work), 下静点, 废气排放 (emission of exhaust), 上静点][1], 如图 2.11.

[1] 工作原理的动画可以参考抖音视频 https://v.douyin.com/kYMUrox/.

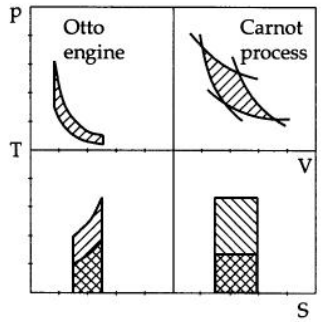


图 2.10. 两种发动机的工作图.

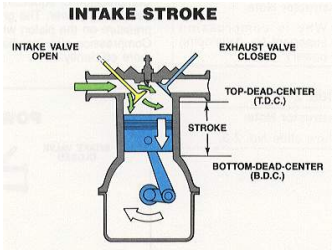


图 2.11. 进气冲程.

Example (混合物的温度). 计算含有两个子系统 A 与 B 的系统达到最终平衡态时温度 T_f 的可能范围. A 与 B 的初始温度是 T_A 与 T_B, 热容量是 C_A 与 C_B (不依赖于温度). 考虑两个极限过程, 完全不可逆 ($\Delta W = 0$) 和完全可逆 ($\Delta W_{\max}$) 过程. 计算可以从中提取的最大机械功以及系统的熵变.

Solution. 对于完全不可逆过程, $\Delta W = 0$, $dU = \delta Q_A + \delta Q_B = 0$. 子系统温度的变化和交换的热相联系,

$$\delta Q_A = C_A dT_A, \quad \delta Q_B = C_B dT_B, \delta Q_A = -\delta Q_B.$$

最终温度 T_f 满足关系

$$\int_{T_A}^{T_f} C_A dT_A = -\int_{T_B}^{T_F} C_B dT_B.$$

因为 C_A 与 C_B 不依赖于温度, 那么

$$C_A(T_F - T_A) = -C_B(T_F - T_B),$$

或

$$T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}.$$

这是经历不可逆过程后的 “混合物温度”, 比如两种不同温度的液体倒在一起. 熵变为

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_f} \frac{\delta Q_A}{T} = \int_{T_A}^{T_f} \frac{C_A dT}{T} = C_A \ln \frac{T_f}{T_A}, \quad \Delta S_B = C_B \ln \frac{T_f}{T_B}.$$

可以注意到 ΔS_A 和 ΔS_B 的值互为相反符号, 然而总熵变

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_B \ln \frac{T_f}{T_B} \geq 0.$$

对于完全可逆过程, 相当于有一个工作于 A 与 B 之间的发动机,

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 0, \quad \text{即} \quad dS = \frac{\Delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} = 0.$$

积分

$$\int_{T_A}^{T_f} \frac{C_A dT}{T} + \int_{T_B}^{T_f} \frac{C_B dT}{T} = 0$$

郑惠南热力学与统计物理

可得

$$C_A \ln \frac{T_f}{T_A} + C_B \ln \frac{T_f}{T_B} = 0, \quad 即 \quad \left(\frac{T_f}{T_A}\right)^{C_A} \left(\frac{T_f}{T_B}\right)^{C_B} = 1.$$

最后有

$$T_f = T_A^{\frac{C_A}{C_A+C_B}} T_B^{\frac{C_B}{C_A+C_B}} = \sqrt[C_A+C_B]{T_A^{C_A} T_B^{C_B}}.$$

$T_f^{\text{rev}} < T_f^{\text{irr}}$ 总是成立的. 可逆过程热机的功

$$\Delta W = \Delta U = C_A(T_f - T_A) + C_B(T_f - T_B).$$

Example (室内取暖器). 当外面的温度为 0°C 时要维持室内的温度在 21°C. 分别就使用

i. 电 (100% 效率)

ii. 工作于热源 T_1 与 T_2 之间的热泵, 其能量损失率为 ϵ.

情况下计算成本.

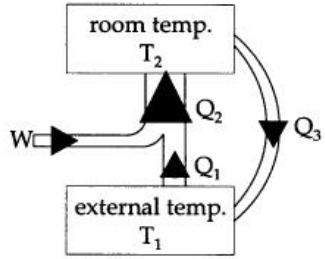


图 **2.12**. 热泵能流示意.

Solution. 由题, 设 Q_3 时单位时间从室内流失到环境中的热量. 那么热流量 Q_3 正比于温差 $T_2 - T_1$ ($T_2 > T_1$), 即

$$Q_3 = \gamma(T_2 - T_1).$$

这里系数 γ 依赖于房屋的隔热性能, 是众所周知的散热系数 (heat emission coefficient).

i. 对于电取暖器, 提供的动力正好 100% 地补偿散发的热量 Q_3, 因此

$$W^{\text{el}} = \gamma(T_2 - T_1).$$

ii. 对于热泵, 以工作物质为系统为参照, 设 Q_1 是与室外交换的单位时间热量 ($Q_1 > 0$, 从室外提取热), 单位时间的有用功 W (> 0, 动力对热泵作功), 与室内交换的单位时间热量为 Q_2 (< 0, 释放热到室内). 由第一定律,

$$W + Q_1 + Q_2 = 0, \tag{2.63}$$

而 $Q_2 < 0$, 那么 $|Q_2| = W + Q_1$. 图 2.12 给出了能流方向. 对于可逆热泵,

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0, \quad 或 \quad Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2}.$$

郑惠南 热力学与统计物理

由方程 (2.63),

$$W + Q_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = 0. \tag{2.64}$$

若室内外温度相同, 无需对热泵作功. 当 $T_1 < T_2$ 时, 作的功由方程 (2.64) 给出. 稳态时, Q_2 正好补偿流失的 Q_3, 即 $Q_2 = -Q_3$, 从而

$$W = -Q_2\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = Q_3\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = \gamma\left(T_2 - T_1\right)\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right).$$

计入热泵效率, 动力作功 W_{eff} 的损失率为 ϵ, 那么

$$W = W_{\text{eff}}(1-\epsilon) = \gamma\left(T_2 - T_1\right)\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right),$$

因此对于热泵, 单位时间需作功

$$W_{\text{eff}}^{\text{hp}} = \gamma\frac{T_2 - T_1}{1-\epsilon}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right).$$

两者取暖设备的关系为

$$\frac{W_{\text{eff}}^{hp}}{W^{\text{el}}} = \frac{1}{1-\epsilon}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right). \tag{2.65}$$

可以看到, 室内外温差较小时, 两者相比, 热泵的盈利性更好. 然而温差小意味着Q_3 也小, 方程 (2.65) 的意义不明朗. 计算差

$$W^{\text{el}} - W_{\text{eff}}^{\text{hp}} = \gamma\left(T_2 - T_1\right)\left[1 - \frac{1}{1-\epsilon}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)\right]$$

更为合适. 对于隔热性能良好的房屋, $\gamma = 0$, 一旦室温达到要求, 无论哪种取暖方式, 都无需再提供更多的热了. 一般情况下, 由题所给条件,

$$1 - \frac{T_1}{T_2} \approx 0.07$$

一个损耗率为 93% 的热泵, 在稳定工作状态下和电暖气的成本相当. 低于 93% 损耗率的热泵则比电暖器的使用成本低.

2.7 Euler (欧拉) 与 Gibbs-Duhem (都亨) 关系

对于普遍的系统可逆状态变化, 从第一定律出发, 设系统含 K 个粒子成分 (species) [化合物 (chem-

郑惠南 热力学与统计物理

ical components)], 每种当然有各自的粒子数和化学势. 那么

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{K} \mu_i d\mu_i. \tag{2.66}$$

若有其他形式的功交换, 如电或磁能, 也要加进上式. 因此, 广延的内能 U 被理解为广延状态变量 $S, V, N_1, \cdots, N_K$ 的函数. 一般地, 广延状态变量正比系统的尺寸. 换句话说, 如果所有的广延状态变量翻倍, 所有其他的广延量也将翻倍. 特别地, 对于内能意味着

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \cdots, \alpha N_k) = \alpha U(S, V, N_1, \cdots, N_K), \tag{2.67}$$

这里 α 是放大因子. 称有这种性质的函数为一阶齐次函数 (homogeneous functions of first order). 所有广延变量都是其他广延变量的一阶齐次函数. 另一方面, 强度变量是广延变量的零阶齐次函数,

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \cdots, \alpha N_K) = T(S, V, N_1, \cdots, N_K). \tag{2.68}$$

方程 (2.67) 有着更进一步的结论. 考虑系统增加了一个无穷小的尺度, $\alpha = 1 + \epsilon$ ($\epsilon \ll 1$). Taylor (泰勒) 展开方程等号左边的项,

$$U\left[(1+\epsilon)S, \cdots\right] = U + \epsilon S \frac{\partial U}{\partial S} + \epsilon V \frac{\partial U}{\partial V} + \epsilon N_1 \frac{\partial U}{\partial N_1} + \cdots + \epsilon N_K \frac{\partial U}{\partial N_K}. \tag{2.69}$$

代回方程 (2.67), 而由方程 (2.66)

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad -p = \frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu_1 = \frac{\partial U}{\partial N_1}, \quad \cdots, \quad \mu_K = \frac{\partial U}{\partial N_K}, \tag{2.70}$$

可得

$$U\left[(1+\epsilon)S, \cdots\right] = U + \epsilon U = U + \epsilon \left(TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \right) \tag{2.71}$$

即 Euler 方程

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \tag{2.72}$$

是有效的. 换句话说, 根据由方程 (2.67), 方程 (2.66) 可积. 考虑 Euler 方程的全微分,

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i. \tag{2.73}$$

郑惠南 热力学与统计物理

与方程 (2.66) 比较, 显然要求条件

$$0 = SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i \tag{2.74}$$

总是成立的 (如果需要加上其他的附加项). 方程 (2.74) 称为 Gibbs-Duhem 关系. 它表明与广延量 $S, V, N_1, \cdots, N_k$ 共轭的强度量 $T, p, \mu_1, \cdots, \mu_K$ 不全是相互独立的. 原则上容易理解, 比如 3 个态变量, S, V, N, 只能有 2 个独立的强度量, 例如 $\frac{S}{N}$ 和 $\frac{V}{N}$. 所有其他的组合都能这样表示. 方程 (2.74) 中 $S, V, N_1, \cdots, N_K$ 是变量 $T, p, \mu_1, \cdots, \mu_K$ 的函数, 而通过这个方程可以消去一个变量.

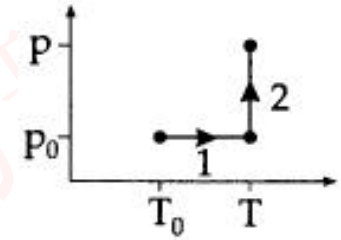


图 **2.13**. 积分路径.

Example (理想气体的化学势). 由 Gibbs-Duhem 关系 (2.74) 我们能计算理想气体的化学势, 作为 T 和 p 的函数. 对于单组分, Gibbs-Duhem 关系写为

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu.$$

或

$$d\mu(T,p) = -\frac{S(T,p)}{N}dT + \frac{V(T,p)}{N}dp.$$

代入方程 (2.40) 的 $S(T,p)$ 和 $V(T,p) = \frac{NkT}{p}$,

$$d\mu(T,p) = -\left\{s_0 k + k\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]\right\}dT + kT\frac{dp}{p}. \tag{2.75}$$

μ 是一个状态量, 方程 (2.75) 可以沿任意路径从 (T_0, p_0) 积到 (T, p). 选择如图 2.13 所示的路线,

$$\mu(T,p) - \mu(T_0,p_0) = -\int_{T_0}^{T}\left(s_0 k + \frac{5}{2}k\ln\frac{T}{T_0}\right)dT + kT\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{p}. \tag{2.76}$$

结果为

$$\begin{aligned}\mu(T,p) &= \mu(T_0,p_0) - s_0 k(T-T_0) - \frac{5}{2}kT\ln\frac{T}{T_0} + \frac{5}{2}k(T-T_0) + kT\ln\frac{p}{p_0} \\ &= \mu(T_0,p_0) - kT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right] + \left(\frac{5}{2} - s_0\right)k(T-T_0).\end{aligned} \tag{2.77}$$

热力学中常有的结果, 化学势确定到与初态的差值. 化学式主要依赖于和 kT 成正比的粒子平均动能. 由方程 (2.77), 无论处于温度 T, 压强 p 的理想气体系统中已有多少粒子, 为向其中加入一个粒子, 需要能量 $\mu(T,p)$.

郑惠南 热力学与统计物理

Example (理想气体的 Euler 方程). 证明, 对于理想气体, Euler 方程

$$U = TS - pV + \mu N \tag{2.78}$$

成立, 只要参考点处的化学势和熵 $\mu(T_0, p_0)$ 和 $s(T_0, p_0)$, 这些附加的, 未确定的常量满足一定的关系.

Solution. 先写出一些已知结果

$$\begin{aligned}
U &= \frac{3}{2}kT, \\
TS &= NkT_0 + NkT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right], \\
pV &= NkT, \\
N\mu &= N\mu_0 + \left(\frac{5}{2} - s_0\right)Nk(T - T_0) - NkT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right].
\end{aligned}$$

方程 (2.78) 化为

$$\begin{aligned}
\frac{3}{2}NkT = NkTs_0 + NkT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right] - NkT + N\mu_0 \\
+ \frac{5}{2}Nk(T - T_0) - s_0Nk(T - T_0) - NkT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right].
\end{aligned}$$

整理后得到

$$\mu_0 = \left(\frac{5}{2} - s_0\right)kT_0. \tag{2.79}$$

这个方程不再依赖于 T 和 p. 满足方程 (2.79) 的附加常数使理想气体的 Euler 方程总是有效. 而初态 (T_0, p_0) 是任选的, 将方程 (2.79) 代入 (2.77), 可以得到一个理想气体化学势的更紧凑表达式

$$\mu(T, p) = kT\left\{\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]\right\}.$$

郑惠南 热力学与统计物理

3 相变和化学反应

3.1 Gibbs 相律

现在回到确定一个系统需要多少个状态变量的重要问题来. 我们从一个含 K 种成分, P 个相 (固相, 液相, 气相, 等等) 的孤立系统开始. 每个相可以理解为整个系统的一个子系统从而使用第一定律. 用带括弧的上角标表示相位, 对于态的可逆变化, 有

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \sum_{l=1}^{K}\mu_l^{(i)}dN_l^{(i)}, \quad i = 1, 2, \cdots, P. \tag{3.1}$$

若诸如电或磁效应存在, 可以有其他附加项. 方程 (3.1) 具有足够的普遍性. 可以看到, $U^{(i)}$ 作为态变量 $S^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}, \cdots, N_K^{(i)}$ 的函数, 依赖于 $K+2$ 个变量[12], 总共依赖于 $P(K+2)$ 个广延量. 若系统处于热力学平衡态, 我们有附加条件 (2.45)-(2.48),

[12] 若还有其他项, 这个数要大一些.

$$\begin{aligned}
&T^{(1)} = T^{(2)} = \cdots = T^{(P)} && \text{(热平衡)},\\
&p^{(1)} = p^{(2)} = \cdots = p^{(P)} && \text{(力平衡)},\\
&\mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} = \cdots = \mu_l^{(P)}, \quad l = 1, 2, \cdots, K && \text{(化学平衡或相平衡)}.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

共有 $(P-1)(K+2)$ 个方程. 这些限制使得我们只需要

$$(K+2)P - (K+2)(P-1) = K+2 \tag{3.3}$$

个广延量来确定处于平衡态的整个系统. 我们看到, 这个数不依赖于相的数目. 若考虑用 P 个广延量 (比如 $V^{(i)}$, $i = 1, \cdots, P$) 来标志每个相的尺寸, 那么还需要

$$F = K + 2 - P \tag{3.4}$$

个强度量. 方程 (3.4) 以 Gibbs 命名, 称为 Gibbs 相律 (Gibbs' phse rule). 作为单组分系统的例子, 考虑一个只含蒸气的封闭容器. $K = 1$, 需要 3 $(= 1+2)$ 个广延量, 如 S, V 和 N, 以完全描述系统. 其中之一, 如体积 V 确定了系统的尺寸, 只需再用 $F = 2$ $(= 1+2-1)$ 个强度量, 如温度和压强, 就足以描述这个系统. $\frac{U}{V}$, $\frac{S}{V}$, $\frac{N}{V}$, 等等是确定了的, 给定 V 即可得到所有的广延量.

若容器中同时存在液相和气相并且处于平衡, 那么只需 $F = 1$ $(= 1+2-2)$ 个强度量, 如温度. 蒸气压自动地取平衡态的值. 所有其他强度量都是确定了的. 此外若描述广延量, 需要知道每个相的一个广延量, 如体积 V^{li} 和 V^{v}, 它们确定相各自的尺寸.

最后, 若容器中含气, 液, 固三相并处于平衡, 那么 $F = 0 = 1+2-3$. 这意味着所有的强度量是固定下来的 – 温度和压强取确定的值. 只有相的尺寸, 如 V^{li}, V^{s} 和 V^{v} 可变. 这个点称为系统的三相点 (triple point). 若系统含有多种成分 (如空气和水), 或者方程 (3.1) 含有更多的项, 这些论述仍然成立,

郑州大学热力学与统计物理

只是取一个大一些的 K 值.

若系统含有多种粒子成分 (化合物), 粒子间可能发生常会化学反应, 将某种组分转变成另外一种组分. 常常应常用有效的化学中反应方程式, 如

$$2\,\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons 2\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}. \tag{3.5}$$

普遍的反应方程式写成

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \cdots \rightleftharpoons b_1B_1 + b_2B_2 + \cdots \tag{3.6}$$

这里 a_1 个 A_1 粒子, a_2 个 A_2 粒子, 等等相互反应生成 b_1 个 B_1 粒子, b_2 个 B_2 粒子, 等等. 数 a_i 与 b_i 是化学中的配平系数 (stoichiometric coefficients). 方程 (3.6) 粒子数 $N_{A_1}, N_{A_2}, \cdots$ 与 $N_{B_1}, N_{B_2}, \cdots$ 要满足的条件, 因为这些数的改变与反应方程式相关联. 例如, 令 dR 是方程 (3.6) 中的改变量, 那么成立

$$dN_{A_1} = -a_1dR, \quad dN_{A_2} = -a_2dR, \quad dN_{B_1} = b_1dR, \quad dN_{B_2} = b_2dR, \cdots. \tag{3.7}$$

符号是这样确定的, 反应中 a_1 个 A_1 粒子, a_2 个 A_2 粒子, 等等消失, 同时产生了 b_1 个 B_1 粒子, b_2 个 B_2 粒子, 等等. 我们已经知道, 对于处于平衡态的孤立系统

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i dN_i = 0. \tag{3.8}$$

而当 U 和 V 不变时, 方程 (3.8) 给出

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0. \tag{3.9}$$

将方程 (3.7) 代入, 处于 dR, 得到

$$\sum_i a_i\mu_i = \sum_j b_j\mu_j. \tag{3.10}$$

这是化学势满足的约束条件, 它依赖于化学反应式. 每一个反应方程式消去一个强度量, 比如, 有 R 个反应方程式, 我们得到扩展的Gibbs 相律 (extended Gibbs' phase rule)

$$F = K + 2 - P - R. \tag{3.11}$$

总的广延量数目也变成小了, 为 $K + 2 - R$, 原因是每个相只有 $K - R$ 成分又相互独立的粒子数, 其他粒子数通过反应方程式计算得到.

郑惠南 热力学与统计物理

Example (Clausius-Clapeyron (克拉佩龙) 方程). 处于与其蒸气处于平衡的液体, 确定其蒸气压满足的普适方程.
对于有 2 个部分 (液相, 气相) 的平衡态系统, 我们有

$$T^{\mathrm{li}} = T^{\mathrm{v}}, \quad p^{\mathrm{li}} = p^{\mathrm{v}}, \quad \mu^{\mathrm{li}} = \mu^{\mathrm{v}}.$$

由于 Gibbs-Duhem 关系, 这些条件并不完全独立. 如果状态方程已知, 且给定 T 和 p, 我们可以计算 μ^{li} 和 μ^{v}. 方程

$$\mu^{\mathrm{li}}(T,p) = \mu^{\mathrm{v}}(T,p) \tag{3.12}$$

决定了 T 和 p 的相互依赖性, 即可以计算给定温度时的蒸气压. 方程 (3.12) 中温度的改变 dT 也会带来蒸气压的改变 dp 以使平衡得以保持. 对应变化 $d\mu^{\mathrm{li}}$ 和 $d\mu^{\mathrm{v}}$ 成立

$$d\mu^{\mathrm{li}}(T,p) = d\mu^{\mathrm{v}}(T,p).$$

由 Gibbs-Duhem 关系 $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$,

$$d\mu^{\mathrm{li}}(T,p) = -\frac{S^{\mathrm{li}}}{N^{\mathrm{li}}}dT + \frac{V^{\mathrm{li}}}{N^{\mathrm{li}}}dp, \quad d\mu^{\mathrm{v}}(T,p) = -\frac{S^{\mathrm{v}}}{N^{\mathrm{v}}}dT + \frac{V^{\mathrm{v}}}{N^{\mathrm{v}}}dp.$$

替换为 $s = \frac{S}{N}$, $v = \frac{V}{N}$,

$$\left(v^{\mathrm{li}} - v^{\mathrm{v}}\right) dp = \left(s^{\mathrm{li}} - s^{\mathrm{v}}\right) dT, \quad \text{即} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{s^{\mathrm{li}} - s^{\mathrm{v}}}{v^{\mathrm{li}} - v^{\mathrm{v}}}.$$

此为 Clausius-Clapeyron 方程. 如果作为 T 与 p 函数的单位粒子熵与单位粒子体积 (比容) 已知, 这是蒸气压 $p(T)$ 的微分方程. 现在 $S^{\mathrm{v}} - S^{\mathrm{li}} = \frac{\Delta Q^{\mathrm{li}\to\mathrm{v}}}{T}$ 是气相与液相的熵差. 在给定蒸发温度时, 这个熵差对应于将全部粒子从液相转变为气相所需的热量 $\Delta Q^{\mathrm{li}\to\mathrm{v}}$ [a]. 这个量首先也依赖于要蒸发的液体量. 然而, 转变到对应的强度量后, 如单位粒子或单位 mole,

$$s^{\mathrm{v}} - s^{\mathrm{li}} = \frac{S^{\mathrm{v}}}{N^{\mathrm{v}}} - \frac{S^{\mathrm{li}}}{N^{\mathrm{li}}} = \frac{\Delta Q'^{\mathrm{li}\to\mathrm{v}}}{T}.$$

这个符号对应的相变方向是液相 $\to$ 气相. 现在 $\Delta Q'^{\mathrm{li}\to\mathrm{v}}$ 是蒸发一个粒子所需的热量. 这个量也能作为温度与压强的函数. 然而在很多情况以及温度变化不大的范围内, 这个蒸发热可以认为是一个常量. 类似地, 强度量 v^{v} 与 v^{li}, 一般地, 也分别是温度与蒸气压的函数. 因此得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q'^{\mathrm{li}\to\mathrm{v}}}{T\left(v^{\mathrm{v}} - v^{\mathrm{li}}\right)}. \tag{3.13}$$

郑惠南 热力学与统计物理

对于理想气体, 室温和一个大气压条件下 N_A 个粒子的体积为 $22,400\text{cm}^3$, 而液体比如水 H_2O, 其体积只有 18cm^3. 所以很多时候 $v^{\text{v}} \gg v^{\text{li}}$,

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta Q'}{Tv^{\text{v}}}. \tag{3.14}$$

也可以用单位 mole 代替单位粒子来衡量强度量 $\Delta Q'$ 与 v^{v}. 然而, 近似 $v^{\text{v}} \gg v^{\text{li}}$ 在接近临界点时变得很差. 此时 $v^{\text{v}} \approx v^{\text{li}}$, $\Delta Q' \approx 0$. 商 (quotient) $\frac{\Delta Q'^{\text{li}\to\text{v}}}{v^{\text{v}}-v^{\text{li}}}$ 依然保持不变 (参考第 17 章).

[a] $\Delta Q'$ 称为相变潜热 (latent heat), 简称潜热

Example (液体的蒸气压). 假设单位粒子的蒸发热量不依赖于温度与压强, 蒸气作为理想气体, 确定与其蒸气平衡时的液体蒸气压.

Solution. 直接利用结果 – 方程 (3.14),

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q'}{Tv^{\text{v}}}.$$

而 $v^{\text{v}} = \frac{V^{\text{v}}}{N^{\text{v}}} = \frac{kT}{p}$, 那么

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{kT^2}\Delta Q'.$$

积分得,

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta Q'}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)$$

或

$$p(T) = p_0 \exp\left[-\frac{\Delta Q'}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right], \quad p_0 = p(T_0). \tag{3.15}$$

因此蒸气压对着温度剧烈增长. 同样条件下方程 (3.15)适用于固体的升华压 (sublimation), $v^{\text{so}} \ll v^{\text{v}}$, 只是升华热更大. 升华的压强曲线比蒸发的压强曲线更陡. 两条曲线交于三相点.

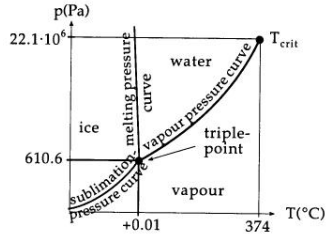


图 3.1. 水的相图.

我们现在来理解相图的基本特性. 蒸气 (vapor) 压与升华 (sublimation) 压曲线外, 还有熔化 (melting) 压曲线, 都交于三相点, 这个点处固相, 液相, 气相共存. 熔化压曲线要从方程 (3.13) 出发计算, 因为 $v^{\text{so}} \approx v^{\text{li}}$. 那么熔化压在 pT 图上是非常陡的曲线 (近似为竖直线). 对于水, 固相密度只比液相密度小一点, $v^{\text{so}} > v^{\text{li}}$, 但液化热 $\Delta Q'^{\text{so}\to\text{li}} > 0$, 熔化压曲线对温度的增加急剧下降 (负斜率), 如图 3.1. 对于其他多数物质, $v^{\text{so}} < v^{\text{li}}$, $\Delta Q'^{\text{so}\to\text{li}} > 0$, 熔化压为正斜率的曲线. 称水的这种背离行为 "水异常". 对于真实物质, 方程 (3.15) 不是一个好的近似, 因为在 pT 图中只体现了强度量, 没有任何关于多少物质在一个聚合态或另一个聚合态的信息.

郑嘉荫热力学与统计物理

3.2 相平衡与 Maxwell 构造

当引入 van der Waals 状态方程时我们提到过这个方程的某些不自洽性. van der Waals 方程

$$\left(p+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb)=NkT \tag{3.16}$$

的等温线如图 3.2 所示, 存在负压区域, 也存在力学不稳定区域 $\frac{\partial p}{\partial V}>0$, 这个区域内气体要压缩自身. 这两种情况都是非物理实在的.

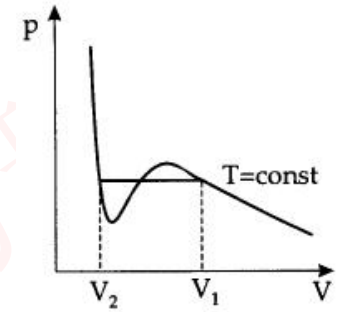


图 3.2. van der Waals 气体的等温线.

这些矛盾可以通过考虑气液相变得以解决. 等温压缩绝大多数气体, 在一定的体积 V_1 时, 若低于临界温度, 将开始液化. 我们已经得到, 特定值的蒸气压 p^{v} 建立以维持气液两相的平衡.

$$p^{\mathrm{li}}=p^{\mathrm{v}},\quad T^{\mathrm{li}}=T^{\mathrm{v}},\quad \mu^{\mathrm{li}}(T,p)=\mu^{\mathrm{v}}(T,p). \tag{3.17}$$

蒸气压只是 T 的函数, 不依赖于蒸气的体积 V. 所以在 pV 图上是一条水平的等温线. 越过液化体积 V_1 的等温压缩只是使得越来越多蒸气液化, 只到达到体积 V_2, 此时全部的气体被液化了. 如果继续压缩, 由于液体的可压缩性很小, 压强将剧烈增加.

需要注意的是, 液体的密度 ($\frac{N}{V_2}$) 和气体的密度 ($\frac{N}{V_1}$ 在这个相变过程中保持不变. 从体积 V_1 变化到 V_2, 液体越来越多, 同时气相部分的体积减少, 使得平均密度增加.

如果温度和化学势已知, 压强 p^{v} 可以由方程 (3.17) 计算. 这里我们描述一种方法, 称为 Maxwell 构造 (Maxwell construction). 内能在粒子数固定时是一个只依赖于体积与温度的态函数 $U(V,T)$. 温度不变的情况下, 在体积 V_1 与 V_2 之间, 内能差

$$\Delta U=T(S_2-S_1)-\int_{V_1}^{V_2}p(v)dV, \tag{3.18}$$

其中 S_1 与 S_2 分别是纯气相与液相的熵. 因为 U 有全微分, 不论如何计算 ΔU , 是沿着固定的蒸气压强线 ($p(V)=p^{\mathrm{li}}=p^{\mathrm{v}}=\mathrm{const.}$), 还是沿着 van der Waals 等温线, 都成立

$$p(V)=\frac{NkT}{V-Nb}-\frac{aN^2}{V^2}\quad (T=\mathrm{const.}). \tag{3.19}$$

在第一种情况下, $\Delta Q=T(S_2-S_1)$ 是相变潜热,

$$\Delta U_1=\Delta Q-p^{\mathrm{v}}(V_2-V_1). \tag{3.20}$$

对于 van der Waals 等温线, 有

$$\Delta U_2=\Delta Q-NkT\ln\frac{V_2-Nb}{V_1-Nb}-N^2a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right). \tag{3.21}$$

$\Delta U_1 = \Delta U_2$ 要求

$$-p^{\mathrm{v}}(V_2 - V_1) = -NkT \ln \frac{V_2 - Nb}{V_1 - Nb} - N^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \tag{3.22}$$

通过 van der Waals 方程求解 $V_1(T, p^{\mathrm{v}})$ 与 $V_2(T, p^{\mathrm{v}})$, 如图 3.3 中的 C 点, 原则上, 可以确定未知量 p^{v}, 以及 V_1 与 V_2 的值. 然而, 方程 (3.22) 更容易这样理解, 在体积 V_1 与 V_2 之间, 压强线 p^{v} 下的矩形面积 $p^{\mathrm{v}}(V_2 - V_1)$, 等于 van der Waals 等温线下的面积. 换句话说, 如图 3.3, 对应van der Waals 等温线与蒸气压直线之间的面积, ABC 应等于 CDE, 即为有名的 Maxwell 构造. 显式地求解方程 (3.22) 等价于 Maxwell 构造. 针对不同的等温线给出 A 和 E, 我们得到两相共存区域, 如图 3.4. 这个区域中 van der Waals 等温线替换为蒸气压强直线. 共存曲线的最大值处, 即所谓的临界点 (critical point) K, 不同于 D 与 B, 在等温线的鞍点上. 这之上, Maxwell 构造不存在. 气液两相不再可分.

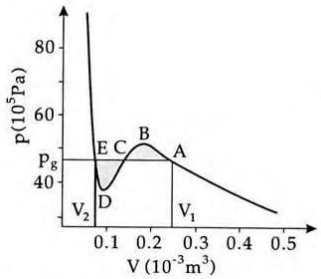


图 **3.3**. Maxwell 构造.

通过图 3.5, 可以理解另一个现象. 若在临界温度以下等温地压缩真实气体直至液化, 然后升温至体积临界温度以上的 V_2, 再将气体等温膨胀至初始的体积 V_1. 可以得到一个没有二次相变的初态. 即只经历了气相到液相的相变, 回到气相时不发生相变. 而固定体积情况下, 降温升温从气相变为液相再变为气相, 经历了两次相变.

这意味着在临界温度 (临界等温线) 之上, 气液两相不存在区别. 这个区别只有在临界温度之下存在, 液体和气体有明显不同的密度, 相之间存在明显的相边界面 (phase boudary surface). 临界点处, 液体和气体的密度相等, 临界温度之上相之间不可能再有区别.

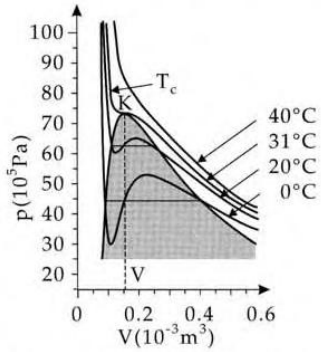


图 **3.4**. 临界点与临界等温线.

临界点的重要性毋庸置疑, 为此我们利用 van der Waals 方程来计算临界状态量 T_{cr}, p_{cr} 与 V_{cr}. 临界点处 (鞍点),

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T_{\mathrm{cr}}, V_{\mathrm{cr}}} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V}\right|_{T_{\mathrm{cr}}, V_{\mathrm{cr}}} = 0. \tag{3.23}$$

或者

$$-\frac{NkT_{\mathrm{cr}}}{(V_{\mathrm{cr}} - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_{\mathrm{cr}}^3} = 0, \quad \frac{2NkT_{\mathrm{cr}}}{(V_{\mathrm{cr}} - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V_{\mathrm{cr}}^4} = 0. \tag{3.24}$$

求得

$$V_{\mathrm{cr}} = 3Nb, \tag{3.25}$$

$$T_{\mathrm{cr}} = \frac{8a}{27kb}, \tag{3.26}$$

$$p_{\mathrm{cr}} = \frac{a}{27b^2}. \tag{3.27}$$

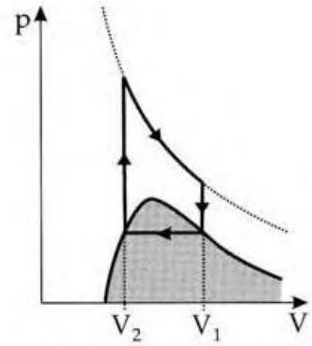


图 **3.5**. 所考虑过程的示意.

临界点状态量的值由参量 a 与 b 确定. 从而对所有气体

$$\frac{p_{\mathrm{cr}}V_{\mathrm{cr}}}{NkT_{\mathrm{cr}}} = \frac{3}{8} = 0.375. \tag{3.28}$$

实验给出的值在 0.25 与 0.35 之间, 证实了 van der Waals 方程在定性上是有用的. 另一方面, 气体临界参量的测量也给出了一种确定参量 a 与 b 的舒适方法.

顺便提一下, 可以在非平衡情况下, 实验发现 van der Waals 气体等温线的亚稳态 (metastable) 部分 AB 与 DE. 若很仔细地, 在 A 外直至 B 进行等温压缩 [避免震荡 (concussion) 与凝聚核 (condensation neclei)], 同样地在 E 外直至 D 进行等温膨胀. 说的分别是延迟凝聚 (delayed condensation) 与 延迟沸腾 (delayed boiling). 系统在该区域是亚稳定的, 在很小的扰动下会转变为稳定的两相共存状态. 同样的现象发生在定容温度变化 (isochoric temperature changes) 中. 说的分别是超热液体 (superheated liquid) 与 超冷蒸气 (supercooled vapor). 相似的现象发生在固-液相变中.

3.3 物质作用定律

让我们来考察一个容器, 装着相互发生反应的理想气体混合物, 反应方程如同 (3.6). 举一个实在的例子, 取反应方程式

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{Cl_2} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{H\,Cl}, \quad \Delta U = -92.3\frac{\mathrm{k\ J}}{\mathrm{mol(H\,Cl}}, \tag{3.29}$$

这里能量 $-92.3\mathrm{k\ J\cdot mol^{-1}}$ 是孤立系统中每 mole 盐酸 (hydrochloric acid) 生成释放的能量.

首先扩展理想气体之前的公式. 理想气体的纯粹热力学能量 $U = \frac{3}{2}NkT$. 然而这种能量没有考虑不同成分由于内部结构带来的附加内部能量. 比如, 化学结合能, 分子 $\mathrm{H_2}$ 与 $\mathrm{Cl_2}$, 不同于 2 个 $\mathrm{H\,cl}$ 分子, 这会在反应中释放出来. 因此, 需要将这些内部能量考虑进去. 因此, 考虑这些附加能量的内能, 对于处于温度 T, 压强 p_i[13] 的成分 i, 表示成

[13] p_i 是分压, 后面有定义.

$$U_i(N_i, T, p_i) = N_i\epsilon_i + \frac{3}{2}N_ikT, \quad p_iV = N_ikT. \tag{3.30}$$

其中 ϵ_i 代表着不同成分的参考点单位能量. 如 $2\epsilon_{\mathrm{H\,Cl}} - \epsilon_{\mathrm{H_2}} - \epsilon_{\mathrm{Cl_2}}$ 即为 2 个 $\mathrm{H\,Cl}$ 分子与 1 个 $\mathrm{H_2}$ 和 1 个 $\mathrm{Cl_2}$ 分子的化学结合能之差. 结果 ϵ_i 也出现在理想气体的化学势表达式中, 正如第 2 章中关于化学势的例子, 化学势的参考点一样随之改变,

$$\mu_i(T, p_i) = \epsilon_i + kT\left\{\frac{\mu_{i0}}{kT_0} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p_i}\right)\right]\right\}. \tag{3.31}$$

这个方程来自第 2 章中的例子, 使用了新的内能定义式. 当然, 化学势中应使用每种成分的分压, 因为粒子数 N_i, 分压 p_i, 都处于共同温度 T 的成分满足自身的理想气体热力学关系式. 而系统的总压 $p = \sum_i p_i$ 满足 $pV = NkT$, 其中 $N = \sum_i N_i$. 特别地, 比值 $\frac{p_i}{p} = \frac{N_i}{N} = X_i$ 正是成分 i 的 mole 分量,

衡量这该成分的浓度. 将 $\mu_i(T,p_i)$ 重新表示成

$$\begin{aligned}\mu_i(T,p_i) &= \epsilon_i + kT\left\{\frac{\mu_{i0}}{kT_0} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\frac{1}{X_i}\right)\right]\right\} \\ &= \epsilon_i + kT\left\{\frac{\mu_{i0}}{kT_0} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]\right\} + kT\ln X_i. \\ &= \epsilon_i(T,p) + kT\ln X_i. \end{aligned} \tag{3.32}$$

这个方程的意思是, 处于总压 p, 分压 p_i 或者浓度为 X_i 的成分 i, 其化学势在附加一个对浓度的依赖关系后, 可以通过其在总压时的化学势计算出来. 这个优势在于所有的化学势都可以用总压 p 作为参考, 不同的分压通过浓度体现. 这种浓度依赖关系不仅适用于理想气体, 也适用于在溶剂 (solvent) 中不同成分的稀薄溶液 (solutions). 若成分 i 的化学势满足方程 (3.32), 这种溶液称为理想的. 将方程 (3.32) 代入平衡条件, 得到普遍结果

$$\sum_i a_i\mu_i(T,p_i) = \sum_j b_j\mu_j(T,p_j)$$

即

$$\sum_i a_i\mu_i(T,p) - \sum_j b_j\mu_j(T,p) = kT\left(\sum_j b_j\ln X_j - \sum_i a_i\ln X_i\right)$$

即

$$\exp\left\{\frac{1}{kT}\left[\sum_i a_i\mu_i(T,p) - \sum_j b_j\mu_j(T,p)\right]\right\} = \frac{\prod_j X_{B_j}^{b_j}}{\prod_i X_{A_i}^{a_i}}. \tag{3.33}$$

方程 (3.33) 是质量作用定律 (law of mass action), 由方程式 (3.6), 它决定生成物 (products) $X_{B_1}, X_{B_2}, \cdots$ 与反应物 (reactants) $X_{A_1}, X_{A_2}, \cdots$ 在化学反应中的平衡浓度. 记方程 (3.33) 等号左边的项为

$$K(T,p) = \exp\left\{\frac{1}{kT}\left[\sum_i a_i\mu_i(T,p) - \sum_j b_j\mu_j(T,p)\right]\right\}, \tag{3.34}$$

称之为总压 p 与温度 T 条件下的平衡常量. 如果知道标准压强 p_0 与温度 T_0 时的 $K_0 = K(T_0,p_0)$, 利

用方程 (3.31), 得到

$$K(T,p) = K_0 \exp\left[-\Delta\epsilon\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)\right]\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right]^{\sum_j b_j - \sum_i a_i}. \tag{3.35}$$

这里 $\Delta\epsilon = \sum_j b_j\epsilon_j - \sum_i a_i\epsilon_i$, 为单元反应获得或所需的能量 (生成物与反应物化学结合能之差). 先考察 $K(T,p)$ 对压强的依赖. 这取决于 $\sum_j b_j - \sum_i a_i$ 的符号. 在方程 (3.29) 的例子中, $a_{\mathrm{H_2}} = a_{\mathrm{Cl_2}} = 1$, $b_{\mathrm{HCl}} = 2$, 那么 $a_{\mathrm{H_2}} + a_{\mathrm{Cl_2}} - b_{\mathrm{HCl}} = 0$. 理想情况下, 这个反应不依赖于压强. 而对于反应 $\mathrm{N_2} + 3\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NH_3}$, $a_{\mathrm{N_2}} + a_{\mathrm{H_2}} - b_{\mathrm{NH_3}} = 2$. 此时 $K(T_0,p) = K_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^2$, 平衡常量随着压强的增加而增加. 由方程 (3.33), 相较于反应物, 生成物的浓度增加. 对于这个反应, $\Delta\epsilon < 0$, 平衡常量 $K(T,p_0) = K_0\exp\left[-\Delta\epsilon\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)\right]\left(\frac{T_0}{T}\right)^5$, 随温度增加而减小. 为获得更多的氨应该降低温度. 而实际的情况是, 很重要的氨合成 (化肥生产) 技术是在 $500°C$ (压强高至 10^8Pa) 进行. 这是因为技术上要考虑合成的速度, 这属于反应动力学的范畴, 不在本课程的讨论范围. 此外还有催化剂在起作用.

可以将成分 i 的化学势对浓度的依赖关系

$$\mu_i(T,p,X_i) = \mu_i(T,p,X_i=1) + kT\ln X_i \tag{3.36}$$

应用于理想溶液中. 类似于理想气体定律, 这是一个现象性质的状态方程, 只有经验可以检验. 非理想溶液也可以用方程 (3.36) 得到, 只要将 $kT\ln X_i$ 的项替换为 $kT\ln f_iX_i$, 即考虑了有效浓度. f_i 是一个偏离理想情况的现象性质参量, 可能依赖于压强, 温度与浓度.

Example (Raoult (拉乌尔) 定律, 沸点升高). 计算溶剂蒸气压对 (不易挥发) 溶解物质浓度的依赖关系, 以及引起的沸点升高. 设蒸气和溶液是理想的.

Solution. 和 Clausius-Clapeyron 方程一样, 平衡条件为

$$\mu^{\mathrm{v}}(T,p) = \mu^{\mathrm{li}}(T,p,X_{\mathrm{li}})$$

其中化学势因为有溶解的溶质有所变化. $X_{\mathrm{li}} = \frac{N_{\mathrm{li}}}{N_{\mathrm{li}}+N_{\mathrm{sub}}}$. 由方程 (3.36), 化学势对浓度的依赖关系为

$$\mu^{li}(T,p,X_{\mathrm{li}}) = \mu^{\mathrm{li}}(T,p,1) + kT\ln X_{\mathrm{li}}. \tag{3.37}$$

而 $\mu^{\mathrm{li}}(T,p,1)$ 是纯溶剂的化学势. 温度不变时浓度的变化 dX_{li} 带来蒸气压的变化 (减小) dp. 所以有关系

$$\left.\frac{\partial\mu^{\mathrm{v}}(T,p)}{\partial p}\right|_T dp = \left.\frac{\partial\mu^{\mathrm{li}}(T,p,1)}{\partial p}\right|_T dp + kT\frac{dX_{\mathrm{li}}}{X_{\mathrm{li}}}.$$

而 Gibbs-Duhem 关系

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp$$

产生很普遍的结论

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial p}\right|_T = \frac{V}{N} = v.$$

因此得到

$$\frac{dp}{dX_{\mathrm{li}}} = \frac{kT}{(v^{\mathrm{v}} - v^{\mathrm{li}})X_{li}}. \tag{3.38}$$

这个方程给出了蒸气压对溶质浓度的依赖关系. 若仍然有 $v^{\mathrm{v}} \gg v^{\mathrm{li}}$ 且 $v^{\mathrm{v}} = \frac{kT}{p^{\mathrm{v}}}$, 方程 (3.38) 积分得

$$\frac{dp}{p} = \frac{dX_{\mathrm{li}}}{X_{\mathrm{li}}} \quad \text{即} \quad \frac{p}{p_0} = \frac{X_{\mathrm{li}}}{1}.$$

若温度 T 时纯溶剂蒸气压 $p(T, X = 1)$ 已知, 记为 $p(T)$, 那么相同温度浓度 X_{li} 的容积蒸气压

$$p(T, X) = p(T)X_{\mathrm{li}} = p(T)(1 - X_{\mathrm{sub}}),$$

X_{sub} 是溶解的溶质浓度. 蒸气压相对地减少了. 差值 $\Delta p = p(T) - p(T, X)$ 正比于溶解物质的 mole 分数

$$\frac{\Delta p}{p(T)} = X_{\mathrm{sub}}. \tag{3.39}$$

称之为 Raoult 定律 (1890). 如图 3.6, 它并不是一个很好的近似, 甚至中等浓度测量的蒸气压降都偏离计算值. 然而, 可以仍然保留方程 (3.39), 用折合和有效浓度 $a_{\mathrm{sub}} = fX_{\mathrm{sub}}$, 称之为活力浓度 (activity), 代替溶质的真实浓度 X_{sub}. 蒸气压的测量可以计算出活力系数, 这是化学中一个非常重要的量.

从图 3.7 可以看到, 对于水溶液 (aqueous solution), 在 1 个大气压下压强下, 因为蒸气压的降低, 沸腾发生在更高的温度, 这对应于沸点的升高. 类似地, 三相点 (蒸气压与升华压曲线的交点) 向更低的温度偏移, 对应于 (任意压强下) 冰点 (freezing point) 的降低.

可以立刻算出温度的变化量 ΔT, 比较溶液与纯溶剂的压强,

$$p(T + \Delta T, X_{\mathrm{li}} = p(T, 1)$$

即

$$(p_0-\Delta p)\exp\left[-\frac{\Delta Q'}{k}\left(\frac{1}{T+\Delta T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]=p_0\exp\left[-\frac{\Delta Q'}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right].$$

此处 Δp 是给定温度下, 溶液相比与纯溶剂的蒸气压强变化, 这里利用了方程 (3.15). 利用 $1-\frac{\Delta p}{p_0}=1-X_{\text{sub}}$, 方程 (3.39) 给出

$$\ln(1-X_{\text{sub}})=\frac{\Delta Q'}{k}\left(\frac{1}{T+\Delta T}-\frac{1}{T}\right).$$

浓很小时度 $X_{\text{sub}}\ll 1$, 对应于沸点的相对增量 $\frac{\Delta T}{T}$, 有

$$\ln(1-X_{\text{sub}})\approx -X_{\text{sub}},\quad \frac{1}{T+\Delta T}\approx\frac{1}{T}\left(1-\frac{\Delta T}{T}\right),$$

因此有

$$\Delta T\approx\frac{k}{\Delta Q'}T^2X_{\text{sub}}. \tag{3.40}$$

$\Delta Q'$ 是蒸发单位粒子的相变潜热, T 是纯溶剂的沸点, X_{sub} 是溶解的溶质浓度.
方程 (3.40) 非常重要, 它可以用于快速确定化合物的 mole 质量. 若已知浓度 (单位 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) 和单位粒子气化的相变潜热, 测量沸点的增加能确定值 X_{sub}, 从而 (已知 N_{li}) 确定粒子数 N_{sub}, 并立刻得到单位粒子质量.

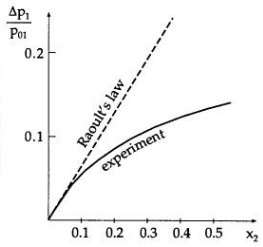


图 **3.6**. Raoult 定律与实验的比较.

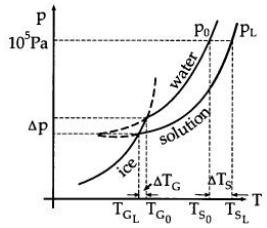


图 **3.7**. 沸点增加与冰点降低.

Example (蒸气压). 计算液体的蒸气压, 假设蒸气中混有不可溶解的空气.

Solution. 气相的压强又蒸气分压 p_{v} 和空气分压 p_{g} 组成, 化学势依赖于总的气相压强. 和纯蒸

郑惠南 电子学与统计物理

气压强相比, 可得

$$\mu_{\mathrm{v}}^{+\mathrm{gas}}(T,p)=\mu^{\mathrm{v}}(T,p)+kT\ln\frac{p_{\mathrm{v}}}{p}.$$

即化学势等于纯蒸气压时的值加依赖于浓度的值, 这里表示为 $X=\frac{p_{\mathrm{v}}}{p}$. 平衡条件为

$$\mu_{\mathrm{v}}^{+\mathrm{gas}}(T,p)=\mu^{\mathrm{li}}(T,p).$$

等温情况下变化混有空气的总压 $p=p_{\mathrm{v}}+p_{\mathrm{g}}$, 那么

$$\begin{aligned}
&\left.\frac{\partial\mu_{\mathrm{li}}}{\partial p}\right|_T=v^{\mathrm{li}},\\
&\left.\frac{\partial\mu_{\mathrm{v}}}{\partial p}\right|_T=v^{\mathrm{v}}=\frac{kT}{p},\\
&v^{\mathrm{li}}dp=\frac{kT}{p}dp+kTd\ln\frac{p_{\mathrm{v}}}{p}=\frac{kT}{p}dp+kTd\ln p_{\mathrm{v}}-kT\frac{dp}{p},
\end{aligned}$$

最后得

$$\frac{d\ln p_{\mathrm{v}}}{dp}=\frac{v^{\mathrm{li}}}{kT}. \tag{3.41}$$

从 $p=p_{\mathrm{v}}^{(0)}$, $p_{\mathrm{g}}=0$ 积分到 $p=p_{\mathrm{v}}+p_{\mathrm{g}}$, 有

$$\ln\frac{p_{\mathrm{v}}}{p_{\mathrm{v}}^{(0)}}=\int_{p=p_{\mathrm{v}}^{(0)}}^{p}\frac{v^{\mathrm{li}}}{kT}dp\approx\frac{v^{\mathrm{li}}}{kT}\left(p-p_{\mathrm{v}}^{(0)}\right).$$

能这样近似是因为液体可压缩性很小, $v^{\mathrm{li}}\approx\mathrm{const.}$. 若代入数值, 如 $\mathrm{H_2O}$ 在压强 $p=1.01325\times10^5\mathrm{Pa}$, $T=293\mathrm{K}$ 下, $v^{\mathrm{li}}=1.8\times10^{-5}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$, 纯蒸气压 $p_{\mathrm{v}}^{(0)}=607.95\mathrm{Pa}$, 对于混有空气, 总压为 $p=1.01325\times10^5\mathrm{Pa}$ 的水蒸气, 因为 $p_{\mathrm{v}}^{(0)}\ll p$, 可以忽略, 而 $\frac{kT}{p}=v^{\mathrm{v}}\approx22.4\times10^{-3}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$, 那么

$$\ln\frac{p_{\mathrm{v}}}{p_{\mathrm{v}}^{(0)}}\approx\frac{0.018\times10^{-3}}{22.4\times10^{-3}}\approx8\times10^{-4}.$$

因此水的蒸气压几乎不依赖于混入的空气. 在 $\ln1$ 附近展开,

$$\ln\frac{p_{\mathrm{v}}}{p_{\mathrm{v}}^{(0)}}=\ln\left(1+\frac{\Delta p_{\mathrm{v}}}{p_{\mathrm{v}}^{(0)}}\right)\approx\frac{\Delta p_{\mathrm{v}}}{p_{\mathrm{v}}^{(0)}}=\frac{v^{\mathrm{li}}}{kT}\left(p-p_{\mathrm{v}}^{(0)}\right). \tag{3.42}$$

实际情况对这个公式会有所偏离, 因为空气并非不溶于水, 且水蒸气与空气有相互作用. 图 3.8 给

郑惠南热力学与统计物理

出了混有不同空气时的饱和浓度 (saturation concentration) C_S (替代蒸汽压 p_v) 实验曲线. 浓度 $200\mathrm{g}\cdot\mathrm{m}^{-3}$ 对应于没有空气时的纯蒸气压. 可以看到, H_2 的表现 (虚线) 最为理想. 和前面使用活力浓度类似, 将压强替换为有效压强 (effective pressure) [即所谓的逸度 (fugacity)] 后, 方程 (3.42) 也适用于别种空气.

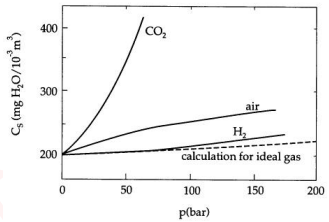


图 3.8. 水中不同种空气的饱和浓度.

Example (Henry (亨利) 和 Dalton (道尔顿) 定律). 计算不挥发溶剂 (nonvolatile solvent) 上方空气压强与溶剂中溶解空气 (dissolved gas) 浓度之间的关系.

Solution. 溶剂不是挥发的, 其蒸气压可忽略, 平衡条件为

$$\mu_{\mathrm{gas}}(T,p)=\mu_{\mathrm{gas}}^{\mathrm{dissolved}}(T,p,X). \tag{3.43}$$

X 表示溶剂中溶解空气的 mole 分量. 代入化学势对浓度的依赖关系, 有

$$\mu_{\mathrm{gas}^{\mathrm{dissolved}}}(T,p,X)=\mu_{\mathrm{gas}}^{\mathrm{dissolved}}(T,p,X_0)+kT\ln\frac{X}{X_0},$$

X_0 是标准溶液的浓度. 对于压强变化 dp, 对应的浓度变化 dX, 利用 $\frac{\partial\mu}{\partial p}=v$ 和方程 (3.43), 我们有

$$v_{\mathrm{gas}}dp=v_{\mathrm{gas},X_0}^{\mathrm{dissolved}}dp+kTd\ln\frac{X}{X_0}$$

或

$$\frac{d\ln\frac{X}{X_0}}{dp}=\frac{v_{\mathrm{gas}}-v_{\mathrm{gas},X_0}^{\mathrm{dissolved}}}{kT}$$

等式右边 $v_{\mathrm{gas},X_0}^{\mathrm{dissolved}}\ll v_{\mathrm{gas}}\approx\frac{kT}{p}$, 积分得

$$\ln\frac{X}{X_0}=\ln\frac{p}{p_0}\quad\text{或}\quad X=X_0\frac{p}{p_0}.$$

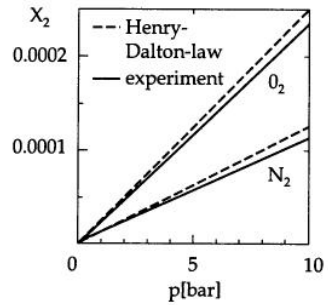


图 3.9. Henry 和 Dalton 定律与实验结果的比较.

称之为 Henry 和Dalton 定律 (the law of Henry and Dalton). 它告诉我们溶液中的空气浓度正比于溶液上方的空气压强, 如图 3.9. 这个定律对含有多种成分的空气也是适用的.
同时考虑 Henry 和 Dalton 定律与蒸气压减少的 Raoult 定律, 如图 3.10,

$$\frac{\Delta p}{p_0'}=1-X\quad\text{或}\quad p=Xp_0',$$

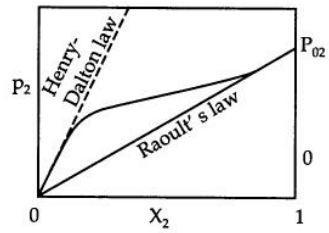


图 3.10. Henry 和 Dalton 定律与 Raoult 定律的关系.

对应于特殊的极限情况, 即不挥发溶剂和不挥发溶解物质的 Raoult 定律. 若 X 表示溶解空气的

郑惠霞 热力学与统计物理

浓度, 对于小的 X, Henry 和 Dalton 定律有效. 当 $X \to 1$, 即, 纯蒸气, 压强等于蒸气空气的蒸气压 p_0'. 这种情况只在空气能在给定温度下液化时成立. 若不是这种情况, 可以通过 Clausius-Clapeyron 方程确定 $X = 1$ 时的极限压强 p_0'.

Example (混合物的蒸气压). 对于 2 种溶剂的混合物, 计算其蒸汽压, 作为作为溶剂 1 浓度的函数. 假设 Raoult 定律有效.

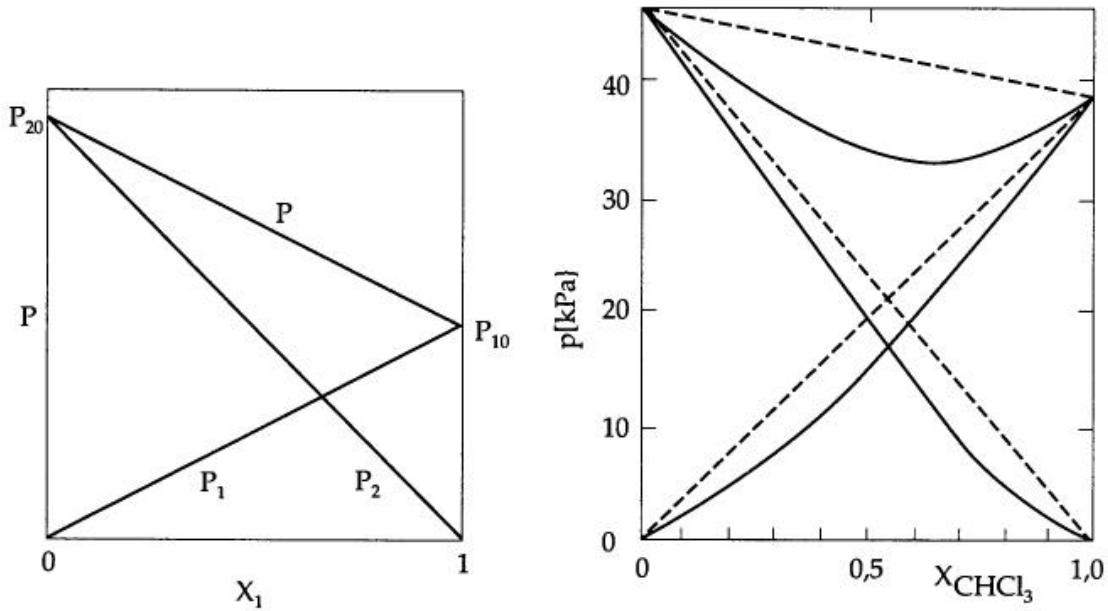


图 **3.11**. 理想混合物的蒸气压图和丙酮 (acetone) 中氯仿 (chloroform) 的实验结果.

Solution. Raoult 定律描述了蒸气压对溶解物质浓度的依赖关系,

$$\frac{\Delta p_1}{p_{10}} = X_2 \quad 或 \quad \frac{\Delta p_2}{p_{20}} = X_1, \tag{3.44}$$

p_{10} 和 p_{20} 分别是纯溶剂 1 和 2 的蒸气压. 注意到推导 Raoult 定律时我们假设溶质是不挥发的, 不能期望与实验吻合得非常好. 将方程 (3.44) 作为 X_1 的函数画出, 如图 3.11. 因为 $X_2 = 1 - X_1$,

$$p_{10} - p_1 = X_2 p_{10} = (1 - X_1) p_{10},$$
$$p_{20} - p_2 = X_1 p_{20}$$

总压 $p = p_1 + p_2$, 从而

$$p = p_{20} + X_1(p_{10} - p_{20}). \tag{3.45}$$

从图 3.11 可以看到, 真实混合物或多或少偏离简单的理论预期. 这里同样可以引入逸度 (fugacity) 保留方程 (3.45). 反过来可以通过测量分压以确定逸度 (fugacity).

Example (渗透压). 将含有溶解物质的溶剂用只能通过溶剂的隔膜 (diaphragm) 分离出来以得到纯溶剂, 如图 3.12. 计算系统之间的压差, 作为溶质浓度 X_{m} 的函数. 假设溶剂是理想的.

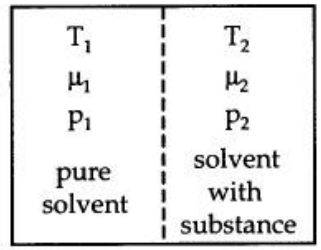


图 3.12. 理想混合物的蒸气压图和丙酮 (acetone) 中氯仿 (chloroform) 的实验结果.

Solution. 因为子系统相互之间交换能量和粒子, 平衡条件要求

$$T_1 = T_2, \quad \mu_1^{\mathrm{pure}} = \mu_2^{\mathrm{solution}}.$$

而隔膜是刚性的, 体积因此不变. 通常 $p_1 \neq p_2$. 现在要计算这个压差, 我们知道, 化学势依赖于压强和浓度. 对于给定的溶剂浓度 X_{s} 和溶解物质浓度 X_{m}, $X_{\mathrm{s}} = 1 - X_{\mathrm{m}}$,

$$\mu_1^{\mathrm{pure}}(T, p_1) = \mu_2^{\mathrm{solution}}(T, p_2, X_{\mathrm{s}}) \tag{3.46}$$

利用方程 (3.37), 可以改写成

$$\mu_2^{\mathrm{solution}}(T, p_2, X_{\mathrm{s}}) = \mu_2^{\mathrm{pure}}(T, p_2) + kT \ln X_{\mathrm{s}}. \tag{3.47}$$

因为 $\left.\frac{\partial \mu}{\partial p}\right|_T = v$, 可以计算其他压强时的化学势,

$$\mu(T, p_2) = \mu(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} v(T, p) dp.$$

代入方程 (3.47), 并利用方程 (3.46), 得到

$$\mu_1^{\mathrm{pure}}(T, p_1) = \mu_2^{\mathrm{pure}}(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} v(T, p) dp + kT \ln X_{\mathrm{s}}.$$

由于液体可压缩性很小, $v^{\mathrm{li}} \approx \mathrm{const.}$, 可积分得

$$0 = v(p_2 - p_1) + kT \ln X_{\mathrm{s}}.$$

令 $\pi = p_2 - p_1$, 那么

$$\pi v = -kT \ln(1 - X_{\mathrm{m}}).$$

对于 $X_{\mathrm{m}} \ll 1$, 展开对数后得到和理想气体定律相似的 van't Hoff (范特霍夫) 定律,

$$\pi v = X_{\mathrm{m}} kT. \tag{3.48}$$

此处 π 为渗透压差 (Osmotic pressure difference), v 是溶剂 (单位质量) 比容. 渗透压差会达到可观的值, 比如代入 1 mole 的水溶解盐的值, 渗透压差 $\pi \approx 24 \times 10^5$Pa.
方程 (3.48) 的重要性在于, 若已知浓度和溶剂的 mole 质量, 可以通过很容易确定的渗透压差测量计算溶解物质的 mole 质量.

3.4 热力学定律应用

我们要计算真实气体的内能 U. 作为函数 $U(T,V)$ 的全微分写为

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T dV. \tag{3.49}$$

已经确认热容量 (heat capacity) $C_V(T,V) = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V$, 因为体积不变时 $\delta Q = dU = C_V dT$. 知道 $C_V(T,V)$, 就能确定 U 对温度 T 的依赖关系. 而内能对体积的依赖关系可以通过容易确定的状态量来表示. 多数情况下, 会有一个状态方程 $f(T,p,V,N)=0$, 将 $\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T$ 替换成这些状态量 (一个典型的热力学应用问题), 即将 $\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|$ 表示成 T 和 p 以及它们的偏导数.

至此, 考虑熵 $S(T,V)$ 的全微分

$$dS(T,V) = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV. \tag{3.50}$$

另一方面,

$$dS = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + \frac{p}{T}\right) dV \tag{3.51}$$

也是对的. 比较系数后发现

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = \frac{1}{T} C_V = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V, \quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + \frac{p}{T}. \tag{3.52}$$

而 S 是全微分, 那么

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V\right)\Bigg|_T = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + \frac{p}{T}\right)\Bigg|_V. \tag{3.53}$$

郑惠南 热力学与统计物理

进行偏导数运算并利用

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}, \tag{3.54}$$

得到

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \tag{3.55}$$

即

$$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V - p. \tag{3.56}$$

得以用状态方程及其微商表示 $\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T$. 对于真实气体, $p(T,V,N)$ 很容测量. 将方程 (3.56) 代入 (3.49), 有

$$dU = C_V(T,V)dT + \left(T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V - p\right)dV. \tag{3.57}$$

这里我们强迫自己明确地写出细节, 后面将看到, 用多变量替换理论很容易得到这样的关系. 甚至不需要知道 $C_V(T,V)$, 知道 $C_V\,(T, V = \text{const.})$ 足以. 这是因为 dU 是全微分,

$$\left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial}{\partial T}\left(T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V - p\right)\right|_V. \tag{3.58}$$

而这个方程的右边是可以用状态方程确定, 从而给出热容量对体积的依赖关系. 比如对于理想气体,

$$p(T,V,N) = \frac{NkT}{V}. \tag{3.59}$$

有

$$T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V - p = 0, \quad \text{即} \quad \left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right|_T = 0. \tag{3.60}$$

所以理想气体的热容量不依赖于体积, 正如我们已经知道的, 这是一个绝对的常量.

> **Example** (van der Waals **气体的内能**)**.** 固定粒子数情况下, 计算作为温度和体积函数的 van der Waals 气体内能.

郑惠南 热力学与统计物理

Solution. van der Waals 气体的状态方程为

$$\left[p+\left(\frac{N}{V}\right)^2 a\right](V-Nb)=NkT.$$

现在来计算表达式 $T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V-p$. 我们有

$$p(T,V,N)=\frac{NkT}{V-Nb}-\left(\frac{N}{V}\right)^2 a,$$

那么

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V=\frac{Nk}{V-Nb},\quad T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V-p=\left(\frac{N}{V}\right)^2 a. \tag{3.61}$$

和理想气体一样, van der Waals 气体的热容量也不依赖于体积, 因为

$$\left.\frac{\partial C_V(T,V)}{\partial V}\right|_T=\left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{V}\right)^2 a\right|_V=0.$$

由方程 (3.57),

$$dU=C_V(T)dT+\left(\frac{N}{V}\right)^2 adV.$$

从参考点 T_0, V_0, $U_0=U(T_0,V_0)$ 积分得

$$U(T,V)-U_0=\int_{T_0}^{T}C_V(T)dT-N^2a\left(\frac{1}{V}-\frac{1}{V_0}\right).$$

对于不大的温度变化范围, $C_V(T)$ 近似为常量, 因而

$$U(T,V)=U_0+C_V(T-T_0)-N^2a\left(\frac{1}{V}-\frac{1}{V_0}\right). \tag{3.62}$$

内能随体积的增加而增加. 微观角度看显然是这样, 因为例子相互的距离更大, 而相互作用力是吸引力. 对于很大的体积, 方程 (3.62) 退化为理想气体的结果.

郑惠南 热力学与统计物理

4 热力学势

4.1 最大熵原理

热力学第二定律断言, 孤立系统趋向于演化至具有最大熵的平衡态. 我们已经知道的, 这是微观角度上的最可几态, 即有最大微观状态数实现可能性的态.

孤立系统在所有自发 (spontaneous) (不可逆) 过程中的熵都是增加的, 直至达到一个具有最大熵的平衡态,

$$dS = 0, \quad S = S_{\max}. \tag{4.1}$$

另一方面, 从力学, 电动力学和量子力学可知, 非孤立系统趋于最小化其能量. 例如, 力学系统趋向于一个具有最小势能的状态. 雨滴掉落到地面上, 从势能中获得的动能转换成了热. 类似地, 摆由于摩擦最终静止, 即处于最小势能态. 然而, 这两种情况都产生了热能, 总能量没有变化, 只是以热的形式统计分布在更多数量的粒子 (如地球, 支撑) 中. 在这个过程中, 孤立总系统 (地球+空气+雨滴或摆+空气+支撑) 的熵增加了. 这导致这样的推测, 能量的最小化可以追朔至熵的最大化. 通过热力学定律理解这一点. 为此, 考虑一个含有 2 个子系统的孤立系统, 如图 4.1. 我们从系统 1 中提取一定量的功 $\delta W_1 < 0$, 比如, 某个势能差.

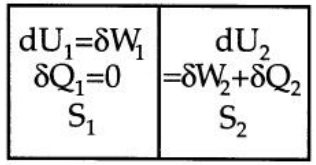


图 4.1. 考虑的系统.

这个子系统在这个过程中不与环境交换任何热. 对于可逆过程, 有

$$\delta Q_1 = TdS_1 = 0. \tag{4.2}$$

因此 S_1 保持不变. 现在我们转换功 δW_1 的一部分 ϵ 为热, 另一部分 $(1-\epsilon)\delta W_1$ 对系统 2 作功, 那么

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta W_2 = -dU_1 = -\delta W_1 > 0, \tag{4.3}$$

$$\delta Q_2 = -\epsilon\delta W_1 > 0, \quad \delta W_2 = -(1-\epsilon)\delta W_1. \tag{4.4}$$

若热被传给了系统 2 而其温度保持不变, 则成立

$$\delta Q_2 = TdS_2 > 0. \tag{4.5}$$

现在 $S_1 = \text{const.}$, $dS_2 > 0$, 通过将子系统 1 的功转换为子系统 2 中的热, 子系统 1 的内能减少, 而孤立系统的总熵明显增加. 更进一步注意到, 这个过程是自发的, 只要子系统 1 能输出功. 换句话说, 直到整个系统达到最大熵态. 功转换为热总是一个不可逆过程, 它一直发生直至再没有功产生.

这个结论可以用更普遍的描述来表达, 一个非孤立系统在熵保持不变 ($\delta Q = 0$) 下趋于最小能量态. 这里假设功 δW_1 至少有一部分转化成了热. 然而, 若 $\epsilon = 0$, 那么 $\delta W_1 = -\delta W_2$, 从而 $S_1 = \text{const.}$, $S_2 = \text{const.}$. 过程是可逆的, 不会自发地发生. 正如所证明的, 最小能量原理可以从最大熵原理推导得到.

4.2 熵和内能作为热力学势

熵和内能是核心状态量. 作为自然变量 $(U, S, V, N, \cdots)$ 的函数, 如果它们是已知的. 可以保证所有其他的热力学量是完全确定了的. 比如, 知道 $U(S, V, N, \cdots)$, 那么成立

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \cdots, \tag{4.6}$$

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N,\cdots}, \quad -p = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N,\cdots}, \quad \mu = \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{S,V,\cdots}, \quad \cdots. \tag{4.7}$$

所以温度, 压强, 化学势, 等等, 作为自然变量的函数, 也被确定了. 相似的论断用于 $S(U, V, N, \cdots)$,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \cdots, \tag{4.8}$$

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N,\cdots}, \quad \frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,N,\cdots}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{U,V,\cdots}, \quad \cdots. \tag{4.9}$$

方程 (4.7) 与 (4.9) 分别是系统的状态方程. 另一方面, 如果知道所有这些状态方程, 通过积分, 我们能分别计算作为这些自然变量函数的熵和内能.

Example (理想气体的熵). 对于理想气体的熵, 由方程 (2.40),

$$S(T, p, N) = Nk\left\{s_0 + \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right]\right\}.$$

重新写成自变量 U, N 和 V 的函数形式, 利用 $U = \frac{3}{2}NkT$ 和 $pV = NkT$, 可得

$$S(U, N, V) = Nk\left\{s_0 + \ln\left[\left(\frac{N_0}{N}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{U}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{V_0}\right]\right\}. \tag{4.10}$$

已知方程 (4.10), 通过方程 (4.9), 可以得到理想气体的所有状态方程,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2}Nk\frac{1}{U}, \quad U = \frac{3}{2}NkT, \tag{4.11}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,N} = \frac{p}{T} = Nk\frac{1}{V}, \quad pV = NkT, \tag{4.12}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{U,V} = -\frac{\mu}{T} = k\left\{s_0 + \ln\left[\left(\frac{N_0}{N}\right)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{U}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{V_0}\right]\right\} - \frac{5}{2}k. \tag{4.13}$$

郑惠南 热力学与统计物理

将方程 (4.11) 和 (4.12) 代入 (4.13), 得到化学势

$$\mu(T,p) = kT\left(\frac{5}{2} - s_0\right) - kT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right]. \tag{4.14}$$

和方程 (2.77) 相比差一个附加常数. 顺便提一下, 比较后又得到关系 $\mu_0 = \left(\frac{5}{2} - s_0\right)kT_0$. 记住由方程 (4.14)得到的不是独立的状态方程, 但可以通过 Gibbs-Duhem 关系与 T 和 p 相关联.

然而, 了解态函数 (特性函数) $S(U,V,N,\cdots)$ 会提供更多的信息. 若通过变量 $U,V,N,\cdots$ 的变化熵增大了, 对应的过程就是自发和不可逆的. 系统的平衡态方程最终由作为 $(U,V,N,\cdots)$ 函数的熵的最大值给定. 由于这些性质, 熵被称作所谓的热力学势 (thermodynamic potential). 正如力学中的势能, 熵给出关于系统最稳定 (平衡态) 位置的信息. 也和势能差一样, 熵差孤立系统发生变化过程的原因. 最后, 态函数 $S(U,V,N,\cdots)$ 或等价的 $U(S,V,N,\cdots)$ 包含了系统主要状态方程的信息.

广延量 $U,S,V,N,\cdots$ 对于一个孤立系统非常有用. 它们在平衡态时保持常值. 但实际上, 例如在热源中, 通常不合适使用这些状态变量. 举例来说, 实验中相比于熵, 对应的强度量温度更易于控制. 相似地, 很多情况下选择压强替代体积, 等等. 因此有理由寻找其他的热力学势, 它们具有与熵或内能有相似的性质, 但依赖于共轭的强度变量. 我们的目标是, 比如对于内能 $U(S,V,N,\cdots)$, 进行变换, 把熵 S 变换成强度量 $T = \frac{\partial U}{\partial S}\big|_{V,N,\cdots}$.

我们需要的变换是经典力学中极为熟知的 Legendre (勒兰德) 变换 (Legendre transformation). 那里使用这个变换将 Lagrange 量 $L(q_\nu,\dot{q}_\nu)$ 中的广义速度 $\dot{q}_\nu$ 用新变量, 广义动量 $p_\nu = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu}$ 代替. 得到

$$H(q_\nu,p_\nu) = \sum_\nu \dot{q}_\nu p_\nu - L(q_\nu,\dot{q}_\nu) \tag{4.15}$$

完全等价于 $L(q_\nu,\dot{q}_\nu)$. 简单地通过微分容易证明

$$\begin{aligned} dH &= \sum_\nu\left(p_\nu d\dot{q}_\nu + \dot{q}_\nu dp_\nu - \frac{\partial L}{\partial q_\nu}dq_\nu - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu}d\dot{q}_\nu\right) \\ &= \sum_\nu\left(\dot{q}_\nu dp_\nu - \frac{\partial L}{\partial q_\nu}dq_\nu\right). \end{aligned} \tag{4.16}$$

这里只出现了 dp_ν 和 dq_ν.

4.3 Legendre 变换

先只考虑单变量函数, 结果很容易推广到多变量函数. 设 $f(x)$ 是变量 x 的函数, 其全微分

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx = p(x)dx. \tag{4.17}$$

函数 $p(x) = f'(x)$ 给出曲线 $f(x)$ 在每个 x 点的斜率. Legendre 变化的任务是找到一个新变量 $p =$

郑惠南 热力学与统计物理

$f'(x)$ 的函数 $g(p)$, 与 $f(x)$ 等价, 即它含有相同的信息. 因此, 要求从函数 $f(x)$ 无歧义地计算 $g(p)$, 反过来也一样. 新函数 $g(p)$ 在图 4.2 中用 $f(x)$ 的斜率 p 来说明. 至此, 考虑 f 的切线与 y-轴的交点 $(x_0, f(x_0))$. 切线方程为

$$T(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0). \tag{4.18}$$

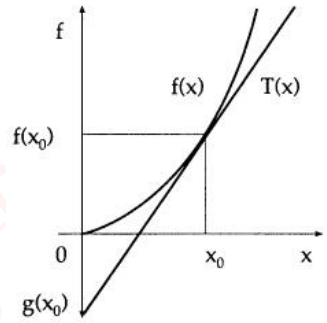


图 **4.2**. 关于 Legendre 变换.

与 y-轴相交 $g = T(0)$, 因此

$$g(x_0) = f(x_0) - x_0 f'(x_0) \tag{4.19}$$

当然依赖于考虑的点 x_0. 称任意点 x 的函数 $g(x)$ 为 $f(x)$ 的 Legendre 变换,

$$g = f - xp, \quad p = \frac{\partial f}{\partial x}. \tag{4.20}$$

现在来证明 g 只依赖于斜率 $p = f'(x)$. 为此, 将方程 (4.20) 微分,

$$dg = df - pdx - xdp. \tag{4.21}$$

将方程 (4.17) 代入, 得到

$$dg = -xdp. \tag{4.22}$$

因此 g 只依赖于变量 p. 为显式地给出 $g(p)$, 需要从方程 (4.20) 中消去,

$$g(x) = f(x) - xf'(x), \tag{4.23}$$

用到方程

$$p = f'(x). \tag{4.24}$$

这当然可能, 只要方程 (4.24) 能给出 x 的唯一解, 即存在 f' 的逆 f'^{-1}, 那么将

$$x = f'^{-1}(p) \tag{4.25}$$

代入方程 (4.23), 得到显式函数

$$g(p) = f(f'^{-1}(p)) - f'^{-1}(p)p. \tag{4.26}$$

郑惠南 热力学与统计物理

Example ($f(x) = x^2$)**.** 对此函数,

$$p = f'(x) = 2x. \tag{4.27}$$

Legendre 变换为

$$g(x) = x^2 - xp. \tag{4.28}$$

由方程 (4.27), $f'(x)$ 的反函数为

$$x = f'^{-1}(p) = \frac{1}{2}p.$$

代回方程 (4.28), 得到

$$g(p) = \frac{1}{4}p^2 - \frac{1}{2}p^2 = -\frac{1}{4}p^2.$$

微分给出

$$dg = -\frac{1}{2}pdp = -xdp.$$

与方程 (4.22) 相符.

所以明显地, 只有方程 (4.24) 表示一个双向映射 (bijective mapping), 即变量 x 与斜率 p 之间是一一对应关系, 唯一的 Legendre 变换才存在. 数学上, $f'(x)$ 必须是严格单调的.

Example (f(x) = x)**.** 此函数给出

$$p = f'(x) = 1.$$

无法求解 x. 特别地, (形式上的) Legendre 变换为

$$g = x - xp = x - x = 0.$$

它不含与 $f(x)$ 相当的信息.

现在由 Legendre 变换结果来重构原始函数 $f(x)$. 由方程 (4.20), 成立

$$f(p) = g(p) + xp. \tag{4.29}$$

郑惠南 热力学与统计物理

在这个方程中将 p 用 x 表示出来并替换掉. 由方程 (4.22),

$$x = -g'(p). \tag{4.30}$$

因为 $f'(x)$ 严格单调, 反函数 (4.25) 也是严格单调的, 所以方程 (4.30) 能求得唯一的 $p(x)$. 代回方程 (4.29), 即唯一地得到函数 $f(x)$.

Example (反变换). 前面的例子中得到

$$g(p) = -\frac{1}{4}p^2.$$

若取

$$x = -g'(p) = -\frac{1}{2}p,$$

求解该式可得 $p(x) = -2x$. 则方程 (4.29) 写成

$$f(p) = -\frac{1}{4}p^2 + xp = -x^2 + 2x^2 = x^2,$$

与原始函数完全一样.

将 Legendre 变换推广到多变量函数是很显然的. 若给定函数 $f(x, y)$, 那么

$$df = p(x, y)dy + q(x, y)dy, \tag{4.31}$$

而

$$p(x, y) = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y, \quad q(x, y) = \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x. \tag{4.32}$$

若将 x 替换成 p, 取

$$g(x, y) = f(x, y) - xp, \tag{4.33}$$

它有全微分

$$dg = df - pdx - xdp = -xdp + qdy. \tag{4.34}$$

那么 g 只是 p 和 y 的函数. 为计算 $g(p, y)$ 的显式表达式, 方程 (4.32) 的第一式要求对于所有的 y 有唯一的反函数 $x(p, y)$. 代回方程 (4.33) 即得新函数 $g(p, y)$. 相似地, 可以 2 个变量 x 和 y 用 p 和 q 都

郑惠南 热力学与统计物理

替换掉. 为此,

$$h(x,y) = f(x,y) - xp - yq. \tag{4.35}$$

为得到显式的表达式 $h(p,q)$, 需求解方程 (4.32) 以得到 $x(p,q)$ 和 $y(p,q)$. 代回方程 (4.35) 得到新函数 $h(p,q)$ 与老函数 $f(x,y)$ 完全等价.

4.4 自由能

我们从作为自然变量函数的内能 $U(S,V,N,\cdots)$ 开始. 变量熵 S 替换成温度 $T = \frac{\partial U}{\partial S}\big|_{V,N,\cdots}$. 至此, Legendre 变换为

$$F = U - TS = -pV + \mu N, \tag{4.36}$$

称之为自由能 (free energy) 或 Helmholtz (亥姆霍兹) 势 (Helmholtz potential). 此处还利用了方程 (2.72). U 的微分为

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \cdots. \tag{4.37}$$

对应地, F 的微分为

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN + \cdots. \tag{4.38}$$

这里自由能表示成 $T,V,N,\cdots$ 的函数, 它含有和内能 U 相同的信息. 特别地, 由方程 (4.38) 可以得到状态方程

$$-S = \frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_{V,N,\cdots}, \quad -p = \frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{T,N,\cdots}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}\bigg|_{T,V,\cdots}, \quad \cdots. \tag{4.39}$$

为理解自由能的重要性, 考察一个置于不变温度 T 热源中的非孤立系统, 如图 4.3. 含热源的整个系统是孤立的. 由此, 整个系统中发生的过程是不可逆的, 直至达到有最大值熵的平衡态.

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{bath}} \geq 0. \tag{4.40}$$

图 **4.3**. 等温系统.

因为系统与热源接触, 它们会交换热, 最终也会交换功. 由第一定律, 这带来 (子) 系统内能的变化. 令 δQ_{sys} 和 δW_{sys} 分别是系统与热源交换的热和功, 那么

$$dU_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}}, \quad dU_{\text{bath}} = \delta Q_{\text{bath}} + \delta W_{\text{bath}}. \tag{4.41}$$

郑惠肯 热力学与统计物理

而整个系统是孤立的, 对于可逆过程成立

$$\delta Q_{\text{sys}} = -\delta Q_{\text{bath}}, \quad \delta W_{\text{sys}} = -\delta W_{\text{bath}}. \tag{4.42}$$

考虑到第二定律, 则由方程 (2.50) 的已知结论, 成立不等式

$$TdS = \delta Q_{\text{rev}} \geq \delta Q_{\text{irr}}, \quad \delta W_{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{irr}}. \tag{4.43}$$

对于系统因此有

$$dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} = \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{sys}}^{\text{irr}}. \tag{4.44}$$

给定温度时, 也可以写成

$$dF_{\text{sys}} = d\left(U_{\text{sys}} - TS_{\text{sys}}\right) = \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{sys}}^{\text{irr}}. \tag{4.45}$$

常温情况下系统自由能的变换表示了可逆过程中系统作功或对系统作功. 这个功 (含符号) 总小于不可逆过程中的功.

对于可逆过程, 方程 (4.40) 等号成立, $dU_{\text{sys}} = TdS_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}}$,

$$dS_{\text{bath}} = -dS_{\text{sys}} = -\frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} = -\frac{1}{T}\left(dU_{\text{sys}} - \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}}\right). \tag{4.46}$$

代入到方程 (4.40), 对于等温可逆过程 ($dS_{\text{tot}} = 0$) 得到

$$TdS_{\text{tot}} = TdS_{\text{sys}} - dU_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}} = -dF_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}}^{\text{rev}} = 0. \tag{4.47}$$

而对于不可逆过程, 则有

$$TdS_{\text{sys}} = -dF_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}}^{\text{irr}} \geq 0. \tag{4.48}$$

很明显等温系统中的自由能的重要性相似于孤立系统中的熵. 令作功 $\delta W_{\text{sys}} = 0$, 那么孤立系统的熵有最大值当且仅当等温子系统的自由能有最小值. 特别地, 对于等温系统, 自由能减小的过程是自发的和不可逆的. 因为

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0, \quad \text{对于 } \delta W = 0 \text{ 和 } T = \text{consts.}, \tag{4.49}$$

自由能给出了最大熵和最小能量原理. 等温系统, 与环境交换热, 但不作功, 区域最小化其自由能, 即趋于最小化其能量同时最大化其熵. 带来的结果是, 等温过程实际增加了内能, 即它需要能量输入, 尽管如此, 这个过程是自发发生的. 只要给定温度时因熵增得到的 TdS 大于从热源获取的内能 dU.

郑志刚 热力学与统计物理

普遍地, 不与环境交换功的等温系统趋于自由能的最小值. 不可逆过程自发发生, 直至

$$dF = 0, \quad F = F_{\min}. \tag{4.50}$$

Example (溶液中的沉淀物 (precipitaion)). 当混合溶液中含各自的镁离子和碳离子时, 水溶液中会有碳酸镁 (magnesium carbonate) 沉淀, 反应

$$\mathrm{Mg}^{2+}_{\mathrm{aq}} + \mathrm{CO}_{3\mathrm{aq}}^{2-} \longrightarrow \mathrm{MgCO}_{3\mathrm{solid}}$$

是自发的, 因为室温下, 能量成本 $\Delta U \approx 25.1\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{01}$ 远小于熵增获得的收益, 大致为 $T\Delta S \approx 71.1\mathrm{k\ J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$. 在这个例子中, 必须小心熵的几率解释 (probabilistic interpretation). Mg 和 CO_3 凝聚 (conglomeration) 成固体, 与溶液中的离子均匀分布比较, 似乎对应着熵的减少. 然而, 对 ΔU 和 ΔS 的测量表明情况不是这样. 原因在于水溶液中的离子周围包围着水分子的规则水性外壳 (systematic hydrate envelope). 打破这种非常有序的水性外壳, 相比于离子凝聚成固体的熵减, 获得熵增要大.

类似地, 内能减少多于熵增加的等温过程, 也是自发发生的. 当然这个自发过程熵增加的同时能量减少.

Example (理想气体的自由能). 为此, 求解方程 (4.10) 以得到 $U(S,V,N)$,

$$U(S,V,N) = U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)^{\frac{5}{3}}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\exp\left[\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right]. \tag{4.51}$$

现在计算

$$F = U - TS. \tag{4.52}$$

为得到 $F(T,V,N)$, 需将方程 (4.52) 中的 S 替换为 T. 通过

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N,\cdots} = U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)^{\frac{5}{3}}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{2}{3Nk}\exp\left[\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right]$$

求得 $S(T,V,N)$,

$$S(T,V,N) = Nk\left\{s_0 + \ln\left[\left(\frac{3}{2}\frac{NkT}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{N_0}{N}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{V}{V_0}\right]\right\}.$$

郑惠南 热力学与统计物理

代回方程 (4.52), 得到

$$F(T,V,N)=\frac{3}{2}NkT-NkT\left\{s_0+\ln\left[\left(\frac{3}{2}\frac{NkT}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{N_0}{N}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{V}{V_0}\right]\right\}.$$

而 $U_0=\frac{3}{2}N_0kT_0$, 最后有

$$F(T,V,N)=NkT\left\{\frac{3}{2}-s_0-\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{N_0}{N}\frac{V}{V_0}\right]\right\}. \tag{4.53}$$

与通常热力学中的情况相同, 方程 (4.53) 确定到对应于参考态的差.
现在证明, 与 $U(S,V,N$ 和 $S(U,V,N)$ 一样, $F(T,V,N)$ 包含了所有的状态方程. 为此计算 F 对各自变量的偏导数,

$$S(T,V,N)=-\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}=Nk\left\{s_0+\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{N_0}{N}\frac{V}{V_0}\right]\right\}, \tag{4.54}$$

$$p(T,V,N)=-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N}=\frac{NkT}{V}, \tag{4.55}$$

$$\mu(T,V,N)=\left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V}=kT\left\{\frac{5}{2}-s_0-\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{N_0}{N}\frac{V}{V_0}\right]\right\}. \tag{4.56}$$

同时利用反变换得到

$$U(T,V,N)=F(T,V,N)+TS=\frac{3}{2}NkT. \tag{4.57}$$

即自由能在消除对应的变量后, 完全与 $U(S,V,N)$ 和 $S(U,V,N)$ 等价.

最后我们阐述一下内能与自由能的定性区别. 利用状态方程, 当然能将理想气体的内能 $U(S,V,N)$ 写成成其他变量的形式, 正如已经知道的,

$$U(T,V,N)=\frac{3}{2}NkT. \tag{4.58}$$

然而, $U(T,V,N)$ 与 $F(T,V,N)$ 不同. 在等温系统中, 自由能有最小值, 但内能不必. 差别在于自由能 $F(T,V,N)$ 包含了系统的所有热力学信息, $U(S,V,N)$ 也是. 作为比较, $U(T,V,N)$ 则丢失了信息.

4.5 焓

化学中, 定压下的反应引起特别的兴趣. 因为通常的化学反应都发生在直接置于大气压下的开放容器中, 如图 4.4. 因此, 我们要将内能 $U(S,V,N,\cdots)$ 的自变量 V 替换成 p. 因为 U 的微分中项

郑惠昌热力学与统计物理

$-pdV$ 有一个符号, Legendre 变换中也必须改变符号, 即

$$H = U + pV = TS + \mu N. \tag{4.59}$$

方程 (4.59) 定义了焓 (enthalpy). 它也是一个热力学势, 以变量 S, p, N 表示. 焓的全微分

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN + \cdots . \tag{4.60}$$

若已知焓 $H(S, p, N, \cdots)$, 所有其他状态量可以通过 H 的偏导数得到,

$$T = \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_{p,N,\cdots}, \quad V = \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_{S,N,\cdots}, \quad \mu = \left.\frac{\partial H}{\partial N}\right|_{S,p,\cdots}, \quad \cdots . \tag{4.61}$$

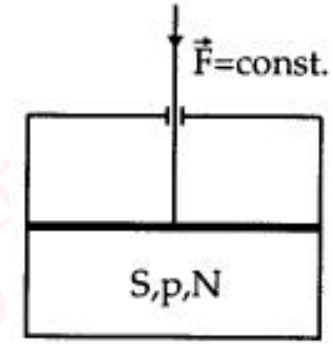


图 4.4. 定压系统. 若限制系统与环境交换热, 也是绝热的.

而焓对定压与绝热系统特别有用. 这样的系统与环境不交换热, 但在不变的外部压强下膨胀对外作 (体积) 功 $\delta W_{\text{vol}}^{\text{rev}} = -pdV$, 也可能与环境交换其他功 (例如 $\delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} = \mu dN$, 等). 可逆过程与环境交换的总功为 $\delta W_{\text{tot}}^{\text{rev}} = \delta W_{\text{vol}}^{\text{rev}} + \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}$.

对于定压系统, 由第一定律 $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \delta W_{\text{other}} - pdV$, 对于态在的定压可逆变化,

$$dH|_p = d\,(U + pV)|_p = dU|_p + p\,dV|_p\,, \quad dH|_p = \delta Q|_p + \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}|_p\,. \tag{4.62}$$

对于态的定压变化, 焓的变化量正好是与环境交换的热加上其他形式的可用功 (utilizable work). 若系统不与环境交换不存在这种形式的功, 那么 $dH|_p = \delta Q|_p$. 此时, 焓的变化量给出定压情况下与环境交换的热. 反过来, 测量热量可以确定焓的变化量. 顺便提一下, 这和定容条件下系统与外界没有功交换的情况 $dU|_V = \delta Q|_V$ 相似.

考虑一个定压且绝热的系统, $p = \text{const.}$ 且 $\delta Q = 0$. 由方程 (4.62),

$$dH|_{p,\text{ad}} = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}|_{p,\text{ad}}\,. \tag{4.63}$$

定压绝热系统焓的变化量等于可逆的非体积可用功. 这个描述对应于等温系统自由能的变化量方程 (4.45). 对于不可逆过程, $\delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \le \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}$, 那么

$$dH|_{p,\text{ad}} = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}|_{p,\text{ad}} \le \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}\big|_{p,\text{ad}}\,. \tag{4.64}$$

对于不可逆过程, 没有获取可能的最大可用功. 若特别地, 定压绝热过程中 $\delta W_{\text{other}}^{\text{irr}} = 0$, 即没能获取可用功, 我们有

$$dH \le 0. \tag{4.65}$$

在一个定压绝热系统中, 会发生不可逆过程以降低焓, 直至达到一个有最小焓值的平衡态,

$$dH = 0, \quad H = H_{\min}. \tag{4.66}$$

焓与内能非常相似. 而定压条件下, 态的变化大多涉及体积的变化, 明显地使用焓要方便很多.

Example (理想气体的焓).

$$H = U + pV. \tag{4.67}$$

为计算 $H(S,p,N)$, 需要消去 V. 由方程 (4.51),

$$-p = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N,\cdots} = -\frac{2}{3}U_0\left(\frac{N}{N_0}\right)^{\frac{5}{3}}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{1}{V}\exp\left[\frac{2}{3}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right]. \tag{4.68}$$

解出 V 并代回方程 (4.67). 首先有

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{2}{3}\frac{U_0}{pV_0}\right)^{\frac{3}{5}}\frac{N}{N_0}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right].$$

将其代入方程 (4.67), 得到

$$\begin{aligned} H(S,p,N) &= U_0\frac{N}{N_0}\left(\frac{2}{3}\frac{U_0}{pV_0}\right)^{-\frac{2}{5}}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right] + pV_0\left(\frac{2}{3}\frac{U_0}{pV_0}\right)^{\frac{3}{5}}\frac{N}{N_0}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right] \\ &= \frac{5}{3}U_0\frac{N}{N_0}\left(\frac{2}{3}\frac{U_0}{pV_0}\right)^{-\frac{2}{5}}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right]. \end{aligned}$$

利用 $U_0 = \frac{3}{2}N_0kT_0 = \frac{3}{2}p_0V_0$, 上式重写为

$$H(S,p,N) = \frac{5}{3}U_0\frac{N}{N_0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{5}}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right]. \tag{4.69}$$

和往常一样, 焓确定到一个附加常数. 若取 $S_0 = N_0ks_0$, 那么 $H_0 = H(S_0,p_0,N_0) = \frac{5}{3}U_0$.

Example (从焓推导状态方程). 从方程 (4.69), 推导理想气体的状态方程,

郑惠南 热力学与统计物理

Solution. 我们有,

$$T(S,p,N)=\left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_{p,N}=\frac{2U_0}{3N_0k}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{5}}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right], \tag{4.70}$$

$$V(S,p,N)=\left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_{S,N}=\frac{2U_0}{3p_0}\frac{N}{N_0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\frac{3}{5}}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right]. \tag{4.71}$$

方程 (4.70) 与 (4.71) 互除, 消去 S, 得到

$$\frac{V}{T}=\frac{Nk}{p}$$

及理想气体定律. 类似地, 通过反变换

$$U=H-pV$$

将方程 (4.71) 乘以 p, 并从方程 (4.69) 扣除这一项, 有

$$U(S,p,N)=U_0\frac{N}{N_0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{5}}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right].$$

上式最后两个因子用方程 (4.70) 代替, 得到

$$U(T,V,N)=U_0\frac{N}{N_0}\frac{3}{2}\frac{N_0kT}{U_0}=\frac{3}{2}NkT.$$

即正确的理想气体内能, 当然可以写成 $U(S,V,N)$ 的函数. 最后, 化学势

$$\mu=\left.\frac{\partial H}{\partial N}\right|_{S,p}=\frac{5U_0}{3N_0}\left(1-\frac{2S}{5Nk}\right)\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{5}}\exp\left[\frac{2}{5}\left(\frac{S}{Nk}-s_0\right)\right].$$

用方程 (4.70) 消除最后 2 个因子, 得到

$$\mu=\frac{5}{2}kT\left(1-\frac{2S}{5Nk}\right). \tag{4.72}$$

若通过求解方程 (4.70) 得到 $S(T,p,N)$ 并代回方程 (4.72), 同时利用 $U_0=\frac{3}{2}N_0kT_0$,

$$\mu_0(T,p)=kT\left\{\frac{5}{2}-s_0-\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{p_0}{p}\right]\right\}.$$

郑惠南 热力学与统计物理

若取 $\mu_0 = kT_0\left(\frac{5}{2} - s_0\right)$, 该式与前面计算的化学势一致,

有了焓, 我们可以展示多个特殊系统不同化学势的用处. 若系统在体积不变情况下吸热 δQ, 则 $\delta W = 0$,

$$dU = \delta Q|_V\,, \tag{4.73}$$

热量直接加进了内能. 定容比热成立

$$C_V = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V. \tag{4.74}$$

而热是在定压情况下加入, 体积一般地会发生变化, 从而作功,

$$dU = \delta Q|_p - pdV. \tag{4.75}$$

此时不合适用内能来描述这个过程. 定压情况下, 方程 (4.75) 可以简单地写成

$$dH = d(U + pV) = \delta Q|_p \tag{4.76}$$

的形式. 它和方程 (4.73) 类似. 定压比热因此为

$$C_p = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_p = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p. \tag{4.77}$$

若利用方程 (4.70) 将方程 (4.69) 写成 $H(T, p, N)$, 那么对于理想气体,

$$H(T, p, N) = \frac{5}{2}NkT. \tag{4.78}$$

也可以从 $H = U + pV = \frac{3}{2}NkT + NkT$ 直接得到. 因此对于理想气体, 我们得到

$$C_p = \frac{5}{2}Nk \tag{4.79}$$

同时

$$C_V = \frac{3}{2}Nk. \tag{4.80}$$

化学中焓起着非常重要的作用, 因为很多化学反应发生在定压条件下, 开放的容器中. 另一方面, 很多反应发生的很快以至于来不及与环境交换热量. 有了焓, 这种情况下可以很容易判断某个化学反应的可能性以及在给定条件下能否自发进行. 为此, 只需简单比较反应中生成物与反应物焓的和. 若

郑惠南热力学与统计物理

$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$ 是负的, 即 $\Delta H \leq 0$, 反应自发地进行且不可逆. 为简化这种比较, 纯化学元素在室温和大气压条件下的焓被定义为 $H_0 = H(T_0, p_0) = 0$, 这样就确定了附加常数. 然而, 对于化学反应, 热力学的局限性也很明显. 大多数情况下, 反应需要一定活化能 (activation energy), 即, 由于能量壁垒的限制, 首先需要克服它, 反应才能自发地发生并获得焓. 这些现象属于反应动力学, 热力学不能做出推断. 定压条件下, 释放焓的反应称为放热的 (exothermal), 而吸热的反应, 需要对其作功才能发生, 称为吸热的 (endothermal).

图 4.5 给出一个典型放热反应 (如 H_2 和 O_2 燃烧生成 H_2O) 中, 焓对应于定性反应坐标 (如生成物浓度) 的过程. 活化能用于打破 H_2 和 O_2 分子, 这样才能形成 H_2O 分子. 此处ΔH 的焓有效地释放出来. 化学中反应焓的测量, 可以简单地用量热计 (calorimeter) 测量反应中释放的热来获得.

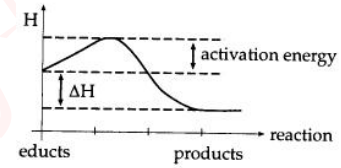


图 4.5. 化学反应中的焓.

Example. 作为例子, 考虑碳和氧燃烧生成二氧化碳, 方程为

$$\mathrm{C} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2}, \quad \Delta H = -394\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}.$$

而这个反应也可以分为 2 个步骤

$$\mathrm{C} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO}, \quad \Delta H = -111\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1},$$
$$\mathrm{CO} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2}, \quad \Delta H = -283\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}.$$

一氧化碳在第一步产生. 在两种情况下总焓平衡是相同的. 生成物和反应物之间的焓差不依赖于反应过程的断言, 有时称为 Hess (盖斯) 定理 (Theorem of Hess).

4.6 自由焓

对于等温和定压的系统, 我们需要替换 2 个变量 S 和 V, 以对内能 $U(S, V, N, \cdots)$ 作 Legendre 变换. 定义

$$G = U - TS + pV. \tag{4.81}$$

对应的热力学势是 Gibss (1875) 引进的自由焓, 由于这个原因它也称为 Gibbs 势. 自由焓的微分为

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN + \cdots. \tag{4.82}$$

结果是 G 只依赖于 $T, p, N, \cdots$. 若函数 $G(T, p, N, \cdots)$ 已知, 通过偏导数可以得到其他的状态量,

$$-S = \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,N,\cdots}, \quad V = \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T,N,\cdots}, \quad \mu = \left.\frac{\partial G}{\partial N}\right|_{T,p,\cdots}, \quad \cdots. \tag{4.83}$$

方程 (4.83) 再次给出了系统的状态方程. 利用任何情况下须满足的 Euler 方程, 或多或少可以更显式

地表示 Gibbs 自由焓. 对于单组分, 无其他形式功的系统, Euler 方程 (2.27) 给出

$$U = TS - pV + \mu N. \tag{4.84}$$

与方程 (4.81) 比较,

$$G = \mu N. \tag{4.85}$$

方程 (4.83) 的第 3 个等式是自由焓的平凡结果, 即 $\mu = \frac{\partial G}{\partial N}\big|_{T,p} = \frac{G}{N}$. 单位粒子的自由焓等同于化学势. 然而, 这些论述只适用于单组分, 除体积功外, 不与环境其他形式功的系统.

为理解自由焓的意义, 考虑如图 4.6 的孤立系统, 由一个等温定压系统和环境 (置于其中的热源) 的组成. 那么

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{bath}} \geq 0. \tag{4.86}$$

对于可逆过程,

$$dS_{\text{bath}} = -dS_{\text{sys}} = -\frac{1}{T}\left(dU_{\text{sys}} + pdV_{\text{sys}} - \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}\right), \tag{4.87}$$

或者对于不可逆过程,

$$TdS_{\text{tot}} = TdS_{\text{sys}} - dU_{\text{sys}} - pdV_{\text{sys}} + \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \geq 0. \tag{4.88}$$

也可以写成 (忽略角标后)

$$dG = d(U - TS + pV) = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}. \tag{4.89}$$

自由焓的改变量正是系统在等温定压条件下的可逆过程中作的非体积功. 过程可逆时取方程 (4.86) 和 (4.88) 的等号, $dG = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}$. 对于不可逆过程, 释放的功更少或者需要更多的功, 体现在方程 (4.89) 的不等号上.

因此, 对于一个等温定压系统, 将自发地发生不可逆过程, 直至达到自由焓的最小值,

$$dG = 0, \quad G = G_{\min}. \tag{4.90}$$

热力学势 $G(T,p,N)$ 又一次地等价于熟知的 $U(S,V,N)$ 或 $S(U,V,N)$, 也等价于 $F(T,V,N)$ 和 $H(S,p,N)$. 它们含有相同的信息.

与焓一样, 自由焓在化学中也起着重要作用. 若在定压条件下化学反应发生得很慢, 实际上一直会维持着热平衡, 即 $T = \text{const.}$. 这种情况对应于诸如燃料电池 (fuel cells) 或电池 (batteries). 可以直接计算初终态的自由焓差, 作为从电池获得的电力. 自由焓减少的反应, 自发地发生并提供动力 (power),

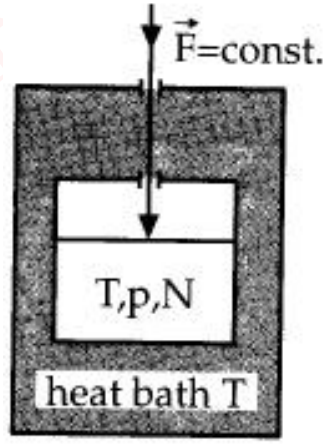


图 4.6. 等温定压系统.

郑惠南 热力学与统计物理

被称为释能 (exergonic) 反应, 而自由焓增加的反应, 被称为吸能 (endergonic) 反应.

Example (理想气体的自由焓). 原则上不需要作任何计算, 有

$$G(T,p,N)=\mu(T,p)N$$

而 $\mu(T,p)$ 在前面的例子中已经计算出来过. 但通过有指导意义的 Legendre 变换计算自由焓, 也能得到同样的结果. 虽然如此, 无需作所有的变换,

$$G=U-TS+pV,$$

只需从自由能开始,

$$G=F+pV.$$

这种情况下对于里响起特别简单, 由方程 (4.53) 和 (4.55),

$$\begin{aligned}G&=NkT\left\{\frac{3}{2}-s_0-\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{N_0}{N}\frac{V}{V_0}\right]\right\}+NkT\\&=NkT\left\{\frac{5}{2}-s_0-\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{N_0}{N}\frac{V}{V_0}\right]\right\}.\end{aligned}$$

和前面例子中的化学势 $\mu(T,p)$ 相符, 差到一个因子 N, 若取 $\mu_0=\mu(T_0,p_0)=kT_0\left(\frac{5}{2}-s_0\right)$.

Example (Gibbs-Helmholtz 方程). 证明自由焓和它对温度的偏导数与焓相联系于 Gibbs-Helmholtz 方程

$$H=G-T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_p=-T^2\left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right|_p.$$

Solution. 由焓与自由焓的定义, 并利用方程 (4.89), 有

$$H=U+pV=TS+\mu N \tag{4.91}$$

和

$$G=U+pV-TS. \tag{4.92}$$

立刻有

$$H=G+TS. \tag{4.93}$$

郑惠南热力学与统计物理

方程 (4.92) 的微分为

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + vdP + \mu dN$$

那么,

$$-S = \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,N}.$$

代回方程 (4.93), 得

$$H = G - T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,N}. \tag{4.94}$$

同时成立

$$\left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right|_{p,N} = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,N} - \frac{G}{T^2} = -\frac{1}{T^2}\left(G - T\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,N}\right).$$

因此方程 (4.94) 化为

$$H = -T^2\left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right|_{p,N}.$$

若等温定压系统含有多种化合物, 由推广的 Euler 方程 (2.72),

$$G = \sum_i \mu_i N_i. \tag{4.95}$$

设反应方程式为

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \cdots \rightleftharpoons b_1B_1 + b_2B_2 + \cdots, \tag{4.96}$$

那么粒子数变化满足 $dN_{A_i} = -a_i dN$ 和 $dN_{B_j} = b_j dN$, dN 是公共因子. 等温定压系统的平衡条件因此为

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0, \tag{4.97}$$

郑惠南 热力学与统计物理

也有

$$dG = \left(-\sum_i \mu_{A_i} a_i + \sum_j \mu_{B_j} b_j \right) dN = 0. \tag{4.98}$$

可得

$$\sum_i \mu_{A_i} a_i = \sum_j \mu_{B_j} b_j. \tag{4.99}$$

这是我们前面已经得到过的关系 (3.10). 我们已知稀溶液或气体中化学势对浓度的依赖关系, 参考方程 (3.32),

$$\mu_i(T, p, X_i) = \mu_i^{(0)}(T, p) + kTX_i. \tag{4.100}$$

这里 X_i 是成分 i 的 mole 分数, μ_i^0 是其 ($X_i = 1$ 时的) 参考化学势. 代回方程 (4.98), 有

$$dG = \left(\sum_j \mu_{B_j}^0 b_j - \sum_i \mu_{A_i}^0 a_i \right) dN + kT \ln \left(\frac{\prod_j X_{B_j}^{b_j}}{\prod_i X_{A_i}^{a_i}} \right) dN. \tag{4.101}$$

因为 $\frac{\partial G}{\partial N} = \frac{G}{N}$, 不依赖于粒子数的变化 dN, 可取 $dN = 1$, 得到

$$\Delta G(T, p, X_{A_1}, \cdots, X_{B_1}, \cdots) = \Delta G^0(T, p) + kT \ln \frac{\prod_j X_{B_j}^{b_j}}{\prod_i X_{A_i}^{a_i}}. \tag{4.102}$$

处于平衡时, $\Delta G = 0$, 因此

$$\frac{\prod_j X_{B_j}^{b_j}}{\prod_i X_{A_i}^{a_i}} = \exp\left[-\frac{\Delta G^0(T, p)}{kT} \right]. \tag{4.103}$$

我们看到等温定压平衡条件下的质量作用定律. 这里平衡常量被显式地用在标准浓度下生成物反应物的自由焓差 ΔG^0 表示出来.

对于释能反应, $\Delta G^0 < 0$, 平衡时生成物的浓度很大. 如果增加温度, $\frac{\Delta G^0}{kT}$ 的绝对值变小, 平衡偏向有利于反应物的方向. 类似地, 增加压强平衡偏向体积较小的一方. 方程 (4.103) 也给出 Le Chatelier (勒夏忒) 原理的严格形式, 平衡态在 (由于温度变化, 压强变化, 浓度变化带来的) 力的影响下改变以屈服于力.

郑春雷热力学与统计物理

定义方程 (4.103) 中的平衡常量

$$K(T,p)=\exp\left[-\frac{\Delta G^0(T,p)}{kT}\right]. \tag{4.104}$$

利用单位粒子的自由反应焓

$$\Delta G^0(T,p)=\sum_j \mu_j^0 b_j-\sum_i \mu_i^0 a_i, \tag{4.105}$$

得到

$$\left.\frac{\partial \ln K(T,p)}{\partial p}\right|_T=-\frac{\Delta v}{kT}, \tag{4.106}$$

单位粒子的体积变化 Δv 由

$$\Delta v=\frac{\partial}{\partial p}\left(\sum_j \mu_j^0 b_j-\sum_i \mu_i^0 a_i\right)\Bigg|_T=\sum_j v_j^0 b_j-\sum_i v_i^0 a_i \tag{4.107}$$

给出. 比如, 对于理想气体 $v=\frac{kT}{p}$. 因此, 若反应中产生的粒子多余原有的, 那么 $\Delta v>0$. 方程 (4.106) 的右边是负的, 平衡常量随压强增加而减小, 平衡向反应物方向偏离. 方程 (4.106) 最早由 Planck (普朗克) 和 van Laar (范拉尔) 提出.

同样地, 可以求得平衡常量对温度的依赖关系,

$$\left.\frac{\partial K(T,p)}{\partial T}\right|_p=\frac{\Delta h}{kT^2}, \tag{4.108}$$

单位粒子反应焓 Δh 为

$$\Delta h=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_j b_j\frac{\mu_j^0}{T}-\sum_i a_i\frac{\mu_i^0}{T}\right)\Bigg|_p. \tag{4.109}$$

这是因为由 Gibbs-Duhem 关系,

$$\left|\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right|_p=-\frac{\mu}{T^2}-\frac{s}{T}. \tag{4.110}$$

且 $\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right|_p=-\frac{S}{N}=s$, $H=U+pV=\mu N+TS$. 而 $h=\frac{H}{N}=\mu+Ts$ 是单位粒子的焓. 方程 (4.108) 由 van't Hoff 推导得来. 它描述了已知单位粒子的反应焓时平衡常量随温度的变化. 若比如 $\Delta h>0$, 即定

郑惠南 热力学与统计物理

压绝热条件下需要能量以使反应进行, 方程 (4.108) 的右边是正的, 平衡常量随温度的升高而减小. 温度升高平衡偏向生成物的方向以消耗能量. 对于 $\Delta h < 0$, 讨论类似.

4.7 巨势

现在讨论用化学势代替粒子数 N 作为状态变量以完结关于热力学势的讨论. 正如与热源接触时温度固定, 与粒子源 (particle bath) 相连可以固定化学势. 因为这个粒子交换大多数情况下也存在热交换, 我们要同时将内能函数中的变量 S 和 N 替换为 T 和 μ,

$$\Phi = U - TS - \mu N. \tag{4.111}$$

对应的势称为巨势 (giant potential). 它在热力学问题的统计处理中非常重要. 其全微分

$$d\Phi = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu. \tag{4.112}$$

余下的热力学状态量可以由巨势的偏导数求得,

$$-S = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right|_{V,\mu}, \quad -p = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right|_{T,\mu}, \quad -N = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right|_{T,V}. \tag{4.113}$$

因为 Euler 方程

$$U = TS - pV + \mu N, \tag{4.114}$$

得到巨势

$$\Phi = -pV. \tag{4.115}$$

这个势非常适用于固定化学势的等温系统, 如图 4.7. 若将热源与考虑的系统放在一起, 作为一个整体, 孤立的系统. 对于这个系统成立

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{bath}} \geq 0. \tag{4.116}$$

对于可逆过程,

$$TdS_{\text{bath}} = -TdS_{\text{sys}} = -\left(dU_{\text{sys}} - \mu dN_{\text{sys}} - \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}\right). \tag{4.117}$$

代回方程 (4.116), 考虑到系统作的可逆功 $\delta W_{\text{other}}^{\text{rev}}$ (不包含明显考虑的化学能量), $\Delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}$, 得到

$$dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} - \mu dN_{\text{sys}} = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{other}}^{\text{irr}}. \tag{4.118}$$

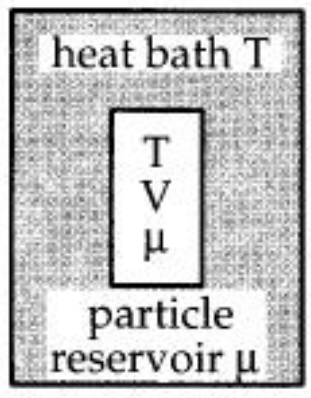


图 **4.7**. 固定化学势的等温系统.

郑惠南 热力学与统计物理

等温和化学势固定的情况下, 上式等价于

$$d\Phi = d(U - TS - \mu N) = \delta W_{\text{other}}^{\text{rev}} \leq \delta W_{\text{ohter}}^{\text{irr}}. \tag{4.119}$$

对于不作功的系统, $\delta W = 0$, 自身趋于减小巨势,

$$d\Phi \leq 0 \tag{4.120}$$

直至达到一个巨势最小值

$$d\Phi = 0, \quad \Phi = \Phi_{\min} \tag{4.121}$$

的平衡态.

4.8 变换所有变量

考虑将 U 中的所有变量换成新变量 T, p, μ 的结果. Legendre 变换为

$$\Psi = U - TS + pV - \mu N, \tag{4.122}$$

若系统含有多种成分化合物需要更多的变量加以描述, 则加上更多的可能项. 然而, Euler 方程

$$U = TS - pV + \mu N \tag{4.123}$$

成立要求这个势消失, $\Psi = 0$. 方程 (4.123) 是 Gibbs-Duhem 关系的结果. 它建立了强度变量 T, p 和 μ 之间的一个关系. 由此不可能独立地固定 T, p 和 μ. 已经计算过理想气体的关系 $\mu(T, p)$. 因此, 对于给定的压强和温度, 化学式是确定了的, 只能至多再固定一个广延量. 这个量确定了系统的尺寸. 因而变换所有变量没有任何实质性的结果.

4.9 Maxwell 关系

基于作为态函数的热力学势 U, F, H, G 和 Φ 有全微分这个事实, 可以得到热力学状态变量之间的很多关系.

内能的全微分 (暂时只考虑由 3 个状态变量完全确定的系统)

$$dU = TdS - pdV + \mu dN = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{S,V} dN. \tag{4.124}$$

因为

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N}\right)_{S,N}=\frac{\partial}{\partial S}\left(\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{S,N}\right)_{V,N}, \tag{4.125}$$

立刻得到, 比如

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,N}=-\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,N},\quad \left.\frac{\partial T}{\partial N}\right|_{S,V}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial S}\right|_{V,N},\quad \left.\frac{\partial p}{\partial N}\right|_{S,V}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{S,N}. \tag{4.126}$$

很多关系以这种方式出现, 使得我们可以用已知的量来计算未知的量. 现在来系统地论述. 由方程 (4.124),

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,N}=-\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,N}. \tag{4.127}$$

对应于自由能 $F(T,V,N)$, 有

$$dF=-SdT-pdV+\mu dN, \tag{4.128}$$

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N}=-\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V,N},\quad -\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{T,V}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_{V,N},\quad -\left.\frac{\partial p}{\partial N}\right|_{T,V}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N}. \tag{4.129}$$

类似地, 对于焓 $H(S,p,N)$, 有

$$dH=TdS+Vdp+\mu dN, \tag{4.130}$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_{S,N}=\left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_{p,N},\quad \left.\frac{\partial T}{\partial N}\right|_{S,p}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial S}\right|_{p,N},\quad \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{S,p}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial p}\right|_{S,N}. \tag{4.131}$$

对自由焓 $G(T,p,N)$, 有

$$dG=-SdT+Vdp+\mu dN, \tag{4.132}$$

$$-\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_{T,N}=\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,N},\quad -\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{T,p}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_{p,N},\quad \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{T,p}=\left.\frac{\partial \mu}{\partial p}\right|_{T,N}. \tag{4.133}$$

最后对于巨势 $\Phi(T,V,\mu)$, 有

$$d\Phi=-SdT-pdV-Nd\mu, \tag{4.134}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,\mu}=\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{T,\mu},\quad \left.\frac{\partial S}{\partial \mu}\right|_{T,V}=\left.\frac{\partial N}{\partial T}\right|_{V,\mu},\quad \left.\frac{\partial p}{\partial \mu}\right|_{T,p}=\left.\frac{\partial N}{\partial V}\right|_{T,\mu}. \tag{4.135}$$

郑惠南 热力学与统计物理

关系 (4.126), (4.129), (4.131), (4.133) 和 (4.135) 称为 Maxwell 关系. 在文献中通常只考虑常粒子数的系统 ($dN = 0$), 这些关系的数量减少, 然而, 若有更多的态变量, 比如磁场和磁偶极矩, 也带来更多的关系式. 可以用一个热力学矩形, 如图 4.8, 来描述 Maxwell 关系. 沿着矩形的边定义热力学势, 它依赖于端点的变量, 比如 $F(T,V)$. 是对变量的偏导数由对角点给出, 对角线上的箭头方向确定符号. 例如, $-p = \frac{\partial F}{\partial V}$, 取负号是因为对角线箭头和 $V \to p$ 方向相反. 类似地, 有 $+V = \frac{\partial G}{\partial p}$. 沿着矩形边, 比如, 对应于对角线另一端变量 (p) 保持常量的偏导数 ($\frac{\partial V}{\partial S}$), 正等于对边沿着边的偏导数. 符号仍由对角线上的箭头方向决定.

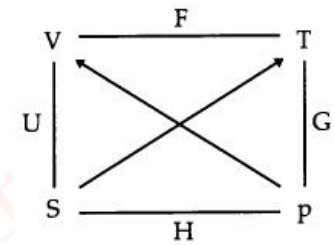


图 4.8. $N = \text{const.}$ 时的热力学矩形.

通过一些例子, 我们来清楚地展示 Maxwell 关系的用处.

Example (热容量). 在热容量 C_V 和 C_p 之间需建立一个由易测量状态量表示的普遍关系. C_V 和 C_p ($N = \text{const.}$) 的定义为

$$C_V = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V,$$
$$C_p = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_p = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p.$$

第 1 个方程中假定 T 和 V 是自变量, 而第 2 个方程中假定了 T 和 p 是自变量. 分别写为 (T,V) 和 $S(T,p)$, 则

$$\delta Q = TdS = C_V dT + T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T dV, \tag{4.136}$$
$$\delta Q = TdS = C_p dT + T\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T dp. \tag{4.137}$$

方程 (4.137) 中将 p 表示成 T 和 V 的函数, 那么

$$\delta Q = C_p dT + T\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T \left(\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_T dV\right). \tag{4.138}$$

比较方程 (4.136) 和 (4.138),

$$C_V = C_p + T\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V. \tag{4.139}$$

这个表示 C_V 和 C_p 的关系中, $\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T$ 难以测量, 对于气体而言 $\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_T$ 很容易测量, 液体和固体则对应于极限压强. 因此, 如果可能, 要将这 2 个量用容易测量的量表示出来. Maxwell 关系给出

$$\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p. \tag{4.140}$$

等式右边可以用等压膨胀系数 α 写为

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = \alpha V. \tag{4.141}$$

为重写 $\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V$. 考虑作为 T 和 p 函数的 V,

$$dV = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T dp.$$

对于 $dV = 0$, 成立

$$\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = -\frac{\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p}{\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T}. \tag{4.142}$$

分母写成 αV, 分子则用等温压缩系数 κ 写成

$$\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = -\kappa V. \tag{4.143}$$

代回方程 (4.139), 最后得,

$$C_p = C_V + TV\frac{\alpha^2}{\kappa}.$$

这个关系式中, 只出现了容易测量的量.

Example (Joule-Thomson (汤姆孙) 实验)**.** 日常经验中我们知道, 加压容器中的气体逸出后会冷却, 比如喷雾. 膨胀中不作功 $\delta W = 0$, 因为膨胀发生得很快以至于来不及与环境交换热量 $\delta Q = 0$. 这个过程对应于真实气体的不可逆绝热膨胀. 那么 $dU = 0$. 对于理想气体或 van der Waals 气体都能确定温度的变化. 对于后者, 由方程 (3.62)

$$U(T,V) =_0 +C_V(T-T_0) - N^2 a\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right).$$

对于理想气体, 取上式的 $a = 0$ 即可. 由于 $\Delta U = 0$,

$$\Delta T = \frac{N^2 a}{C_V}\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right).$$

郑惠元 热力学与统计物理

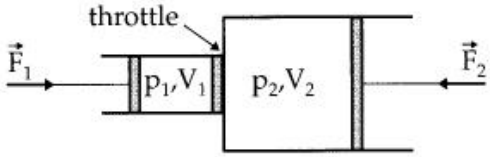


图 **4.9**. Joule-Thomson 实验.

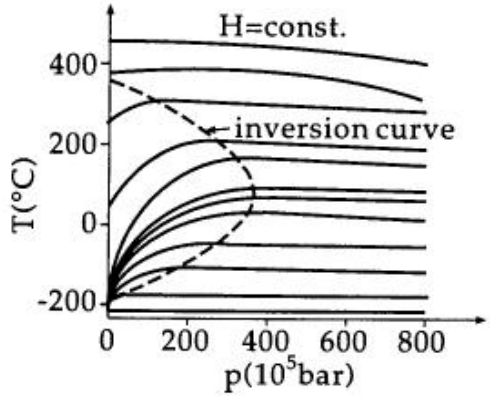


图 **4.10**. 氮 (nitrogen) 的实验反转线和等焓线.

膨胀后温度的最大变化量为 ($V \to \infty$),

$$\Delta T = -\frac{N^2 a}{C_V V_0}.$$

对于理想气体, $a = 0$, $\Delta T = 0$. 而 van der Waals 气体 ($a > 0$) 温度变化是负的. 膨胀中内部功用于克服分子间的吸引力, 其强度由 a 标定. 为得到膨胀过程中确定的热力学条件, 我们需要一个装置使得气体的这个自发和不可逆膨胀慢下来, 从而每一刻都有确定的压强. 使用多孔塞 (porous plug) [节流阀 (throttle], 使得每一时刻只有很小量的气体通过, 同时节流阀两侧的压强持续保持不变.

实际的装置如图 4.9. 活塞 1 和 2 在每一时刻提供从压强 p_1 到更小压强 p_2, 更大体积 V_2 的稳定气体流动. 隔绝整个装置以保证绝热性能. 考虑一定量气体, 其体积 V_1, 压强 p_1, 通过节流阀泵入另一端后变为体积 V_2, 压强 p_2. 这一部分内能的变化, 等于左侧在压强 p_1 下排除体积 V_1 的体所作的功, p_1V_1, 减去在压强 p_2 下充进体积 V_2 的气体所作的功 p_2V_2,

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

或

$$U_1 + p_1V_2 = U_2 + p_2V_2.$$

在两侧保持焓保持不变, 因此是一个等焓过程. 现在要求依赖于温度变化的压强变化, 为此, 取作

郑惠南 数学与统计物理

为 T 和 p 的函数 H, 那么

$$dH = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p dT + \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T dp.$$

对于 $dH = 0$,

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H = -\frac{\left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T}{\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p}.$$

简单地, $\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p =$, 而利用

$$dH = TdS + Vdp$$

有

$$\left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T = T\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T + V = V - T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p,$$

此处用了 Maxwell 关系 $\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p$. 最后定义 Joule-Thomson 系数

$$\delta = \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H = \frac{1}{C_p}\left(T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p - V\right) = \frac{V}{C_p}\left(T\alpha - 1\right). \tag{4.144}$$

对于理想气体, $\alpha = \frac{1}{T}$, $\delta = 0$. 对于 van der Waals 气体, 将状态方程重新写成

$$V = \frac{NkT}{p} - \frac{N^2a}{pV} + Nb + \left(\frac{N}{V}\right)^2\frac{Nab}{p}.$$

等式右边的 V 用替换为零阶近似 $\frac{NkT}{p}$. 假设对于 1 mole 气体, $N = N_A$, $R = N_Ak$. a 和 b 以 mole 为单位 (用 a 替换 N_A^2a, b 替换 N_Ab). 那么mole 体积 v 为

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2T^2}.$$

计算

$$T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - \frac{2abp}{R^2T^2}.$$

郑惠南热力学与统计物理

再由方程 (4.144),

$$\delta = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2T^2}\right). \tag{4.145}$$

对于氮气, $a = 0.141\mathrm{m}^6 \cdot \mathrm{Pa} \cdot \mathrm{mol}^{-2}$, $b = 0.03913 \times 10^{-3}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$. 室温和压强 $p = 10^7\mathrm{Pa}$ 下方程 (4.145) 给出 $\delta_{\mathrm{theo}} = \frac{0.188^\circ\mathrm{C}}{10^5\mathrm{Pa}}$. 而实验值为 $\delta_{\mathrm{exp}} = \frac{0.141^\circ\mathrm{C}}{10^5\mathrm{Pa}}$.
方程 (4.145) 不仅预期了膨胀冷却 ($\delta > 0$), 也预期了某些区域中的再加热, 如图 4.10. δ 消失的温度-压强曲线称为反转线. 对于给定的压强, 初始温度低于反转温度时, 气体在膨胀中冷却, 否则会升温. 反转线满足

$$\delta = 0 \quad 即 \quad T_i^2 - \frac{2a}{Rb}T_i + \frac{3ap}{R^2} = 0.$$

可以看到, 在临界压强 (critical pressure) $p_{\max}$ 之下, 对应于每个压强都有 2 个反转温度. Tp 图中反转线是一条抛物线, 分隔开冷却与再加热区域. 图中还画出了等焓线. 由方程 (4.144), 这些线的斜率正是 Joule-Thomson 系数. 反转线正是由等焓线的极值点连接而成.
若在很大的变化压强范围内释放气体, 需对沿压强变化积分 Joule-Thomson 系数 δ,

$$\Delta T = \int_{p_0}^{p_1} \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H dp = \int_{p_0}^{p_1} \frac{N}{C_p}\left(\frac{2a}{kT} - b - \frac{3abp}{k^2T^2}\right) dp.$$

这里用了原来的 a 和 b, 而不是 $N_A^2 a$ 和 $N_A b$. 气体释放沿着等焓线进行.
真实气体的不可逆膨胀在极低温制冷以及气体液化技术中很重要. 比如它用在如图 4.11 所示的 Linde (林德) 液化过程 (Linde's liquefaction process). 为更高效地降温, 将膨胀冷却的气体导入一个热交换容器, 那里高压气体得到进一步冷却.
然而, 这个过程只能用于定压条件下反转温度在室温之上的气体, 比如空气, CO_2, N_2, 等等. 对于氢气则需要预冷, 它的反转温度 ($\approx -18^\circ\mathrm{C}$ 在室温之下.

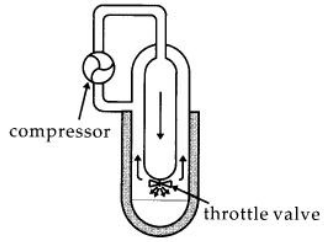


图 4.11. Linde 冷却过程示意.

4.10 Jacoby (雅可比) 变换

这一节中我们讨论纯数学上的变量替换.

Example (从熵计算 C_p). 给定 $S(U, V, N)$, 计算

$$C_p = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p \tag{4.146}$$

是不方便的, 这里需要知道 $S(T, p, N)$. 简单起见, 取 N 不变的情况. 此时 $S(U, V)$ 给出

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \tag{4.147}$$

和

$$\frac{1}{T}=\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V,\quad \frac{p}{T}=\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T. \tag{4.148}$$

由方程 (4.148) 可以得到已知的 $T(U,V)$ 和 $p(U,V)$.

$$dT=\left.\frac{\partial T}{\partial U}\right|_V dU+\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_U dV, \tag{4.149}$$

$$dp=\left.\frac{\partial p}{\partial U}\right|_V dU+\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_U dV. \tag{4.150}$$

求解方程 (4.149) 和 (4.150) 以得到用 dT 和 dp 表示的 dU 和 dV. 方程有解的条件是系数行列式

$$J\left(\frac{T,p}{U,V}\right)=\begin{vmatrix}\left.\frac{\partial T}{\partial U}\right|_V & \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_U\\ \left.\frac{\partial p}{\partial U}\right|_V & \left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_U\end{vmatrix} \tag{4.151}$$

不等于零.
$J\left(\frac{T,p}{U,V}\right)$ 称为变换 $(T,p)\to(U,V)$ 的 Jacoby 行列式. 它依赖于老的自变量. 解

$$dU=\frac{1}{J\left(\frac{T,p}{U,V}\right)}\left(-\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_U dT+\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_U dp\right), \tag{4.152}$$

$$dV=\frac{1}{J\left(\frac{T,p}{U,V}\right)}\left(\left.\frac{\partial p}{\partial U}\right|_V dT-\left.\frac{\partial T}{\partial U}\right|_V dp\right). \tag{4.153}$$

将方程 (4.152) 和 (4.153) 代入方程 (4.147),

$$\begin{aligned}dS&=\frac{1}{TJ\left(\frac{T,p}{U,V}\right)}\left(-\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_U dT+\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_U dp\right)+\frac{p}{TJ\left(\frac{T,p}{U,V}\right)}\left(\left.\frac{\partial p}{\partial U}\right|_V dT-\left.\frac{\partial T}{\partial U}\right|_V dp\right)\\&=\frac{1}{TJ}\left(p\left.\frac{\partial p}{\partial U}\right|_V-\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_U\right)dT+\frac{1}{TJ}\left(\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_U-p\left.\frac{\partial T}{\partial U}\right|_V\right)dp.\end{aligned}$$

立刻得到

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p=\frac{1}{TJ}\left(p\left.\frac{\partial p}{\partial U}\right|_V-\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_U\right). \tag{4.154}$$

利用方程 (4.148), 可以将 $\left.\frac{\partial p}{\partial U}\right|_V$ 和 $\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_U$ 表示成 T 和 p 的函数.

郑惠南热力学与统计物理

一般地, 变量 $(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 到变量 $(u_1, u_2, \cdots, u_n)$ 的变换中定义 Jacoby 行列式

$$J\left(\frac{u_1, u_2, \cdots, u_n}{x_1, x_2, \cdots, x_n}\right) = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial u_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial u_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial u_n}{\partial x_1} & \frac{\partial u_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}, \tag{4.155}$$

也记为

$$J\left(\frac{u_1, u_2, \cdots, u_n}{x_1, x_2, \cdots, x_n}\right) = \frac{\partial(u_1, u_2, \cdots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)}. \tag{4.156}$$

由链式求导法则, 有

$$\frac{\partial(u_1, \cdots, u_n)}{\partial(w_1, \cdots, w_n)} \frac{\partial(w_1, \cdots, w_n)}{\partial(x_1, \cdots, x_n)} = \frac{\partial(u_1, \cdots, u_n)}{\partial(x_1, \cdots, x_n)}. \tag{4.157}$$

此外, 还有

$$\frac{\partial(x_1, \cdots, x_n)}{\partial(u_1, \cdots, u_n)} = \left[\frac{\partial(u_1, \cdots, u_n)}{\partial(x_1, \cdots, x_n)}\right]^{-1}. \tag{4.158}$$

和

$$\left.\frac{\partial u}{\partial x_1}\right|_{x_2, x_3, \cdots, x_n} = \frac{\partial(u, x_2, \cdots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} & \frac{\partial u}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial u}{\partial x_n} \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{vmatrix}. \tag{4.159}$$

Example (Joule-Thomson 系数). 计算 Joule-Thomson 系数

$$\delta = \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H$$

时用的是已知焓 $H(T, p)$, 可以通过

$$\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, H)} = \frac{\frac{\partial(T,H)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(p,H)}{\partial(T,p)}} = -\frac{\left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T}{\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p}$$

得到, 结果和前面一致.

郑惠南 热力学与统计物理

4.11 热力学稳定性

前面已经看到, 热力学平衡态对应于熵的最大值, 或其他各种热力学势的最小值. 通过热力学势的二阶偏导数, 可以从中立刻得到一些所谓热力学稳定性的条件.

例如, 对应于等温压缩,

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T \geq 0 \tag{4.160}$$

需成立. 意思是, 处于平衡态时, 体积的减少引起压强的增加, 使得系统变回到平衡态. 类似地, C_p, $C_V \geq 0$. 意味着不可能发生自发的升温 (对应于能量增加) 过程. 这 2 个条件特别符合 Braun (博朗)-Le Chatelier 原理的要求, 该原理陈述为

> 若系统处于稳定平衡, 所有瞬时的参量变化都将激发将系统带回平衡态的过程, 即避免这些瞬时的变化.

郑惠南 热力学与统计物理

统计力学

Part II

5 微观状态数 Ω 和熵 S

5.1 基础

到目前为止, 我们通过经验获得的状态方程表象地描述了物质的宏观属性. 对热力学本身而言, 方程从何而来无关紧要. 这也是热力学多样性的由来. 另一方面, 从物理的观点, 这样令人很不满意. 已经知道, 很多状态量, 如温度, 熵, 以及状态方程 (理想气体, van der Waals 气体) 可以通过微观角度考虑得到很好的理解.

宏观状态量是微观属性的平均结果. 统计力学的任务是定义一个准确的求平均值过程, 从微观量 (动量, 坐标) 求得宏观状态量, 从而提供物质原子级别的微观理论和宏观热力学之间的联系. 这种联系的关键是第 2 章中强调的熵, 它有一个简单而又立刻理解的微观诠释. 我们已经把熵和给定宏观态 (U, S, V) 微观状态数 Ω 的联系, $S \propto \ln \Omega$. 这个关系提供了宏观热力学 (熵) 和统计微观物理 (状态数) 之间的基本联系.

现在来更精确地描述微观状态数 (number of microstates), 再给出如何计算它的方法. 再加上一些附加信息, 就能从微观角度计算一些实在系统的状态方程.

直到近代系综 (ensemble) 理论形成后, 统计力学的基本优点才得以显现. 该理论中, 宏观状态量定义为带权重几率密度微观量的平均.

5.2 相空间

首先就术语微观态的理解需要考察更多的细节. 对于 1 个经典 (classical) 系统, 知道时刻 t 所有的广义坐标 $q_\nu(t)$ 和动量 $p_\nu(t)$ 足以确定其运动状态. 因此对于力学系统, 用集合 (q_ν, p_ν), $\nu = 1, 2, \cdots, 3N$ 表示其微观态[14]. 集合 (q_ν, p_ν) 可以理解为 $6N$ 维空间 [称之为经典相空间 (phase space)] 中的一个点.

这个相空间中一个确定的点正对应于整个系统运动的一个微观态. 相似地, 可以把单个粒子和一个 6 维相空间 (单粒子相空间) 联系起来. 系统的运动状态则由单粒子相空间的 N 点集合描述. 若不明显地说明这种区别, 总是理解以高维空间来作为整个系统的相空间.

系统的时间演化对应于相空间中的一条曲线 $(q_\nu(t), p_\nu(t))$, 称为相空间轨迹 (phase-space trajectory). 它由 Hamilton (哈密顿) 运动方程[15]

$$\dot{q}_\nu = \frac{\partial H}{\partial p_\nu}, \quad \dot{p}_\nu = -\frac{\partial H}{\partial q_\nu} \tag{5.1}$$

[14] 简单起见, 给坐标和动量从 1 到 $3N$ 编号, 假定它们之间没有附加约束.

[15] 更普遍的写法是

$$\dot{q}_\nu = [q_\nu, H], \ \dot{p}_\nu = [p_\nu, H].$$

[ ] 是 Poisson (泊松) 括弧.

确定. Hamilton 量 $H(q_\nu(t), p_\nu(t))$ (可能依赖于时间) 对应于系统的总能量. 它是相空间点 (q_ν, p_ν) 和时间 t 的函数, 并由方程 (5.1) 确定系统的时间演化. 在一个封闭全局系统 (closed global system) 中, Hamilton 量不显含时间, 总能量

$$E = H(q_\nu(t), p_\nu(t)) \tag{5.2}$$

是守恒量, 沿着相空间轨迹 $(q_\nu(t), p_\nu(t))$ 总有不依赖于时间的相同值 E. 一般地, 一个可观察量 $A(q_\nu(t), p_\nu(t))$ 由

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N}\left(\frac{\partial A}{\partial q_\nu}\dot{q}_\nu + \frac{\partial A}{\partial p_\nu}\dot{p}_\nu\right) \tag{5.3}$$

给出, 利用方程 (5.1), 重写为

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N}\left(\frac{\partial A}{\partial q_\nu}\frac{\partial H}{\partial p_\nu} - \frac{\partial A}{\partial p_\nu}\frac{\partial H}{\partial q_\nu}\right) = \frac{\partial A}{\partial t} + [A, H]\,. \tag{5.4}$$

这里使用了 Poisson 括弧 $[A, H]$ 来表示求和项. 方程 (5.4) 描述了相空间中的一个$(6N-1)$ 维超曲面 (hypersurface in phase space). 对于一个一维运动的粒子, 我们容易给出形象的描述.

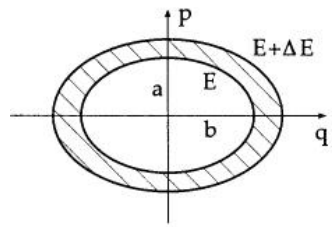


图 5.1. 一维谐振子的相空间.

Example (Hamilton 振子). 一维简谐振子的 Hamilton 量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2. \tag{5.5}$$

m 是振子的质量, ω 是角频率. 对应于方程 (5.5) 的是二维相空间, 如图 5.1. 因为 H 不显含时间, 总能量守恒. 能量超曲面

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = \text{const.}$$

是一个由值 E 确定的椭圆. 椭圆的半长轴是 $a = \sqrt{2mE}$ 和 $b = \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}}$. 这个椭圆所包围的面积则为 $\sigma = \pi ab = \frac{2\pi E}{\omega}$. 在这个时间演化过程中, 系统的相空间点 $(q(t), p(t))$ 只能在椭圆上移动. 图中画出 2 条对应稍微不同能量的椭圆. 每个椭圆上的点对应于给定时刻能量在 E 和 $E + \Delta E$ 之间的谐振子的一个实在运动态 (快照). 而每一个这样的相空间点, 也等同于实际谐振子某个运动态的一个拷贝. 这意味着, 超曲面也反映了很多同样系统在某一 (one) 时刻的相空间分布. 这些相容于某个宏观性质 (这里对应于总能量在 E 和 $E + \Delta E$ 之间) 的 (多个系统) 相空间点集合, 称为系综 (ensemble). 原则上, 相空间点是连续的, 能量曲面也是. 但作为展示, 通常选择用一定 (有限) 数目的相空间点表示.

郑思蔚热力学与统计物理

类似于三维空间, 可以将相空间以体元 (volumn elements) $d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}$ 进行分割. 对于二维相空间 (一个坐标, 一个动量), 分割如图 5.2 所示.

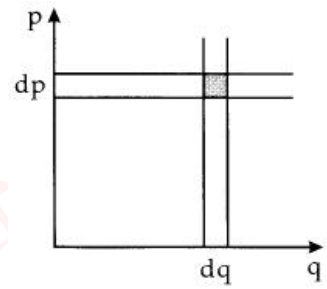


图 5.2. 相空间分割.

相空间体元 $d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}$ 可以是有限大小, 称为相空间单元 (phase-space cell). 因此可以将相空间的某个区域和体积相联系 (如椭圆 E 和 $E+\Delta E$ 之间). 一般地, 以字母 ω 表示相空间体积. 相应地, 相空间微元 $d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}$ 就简记为 $d\omega$. 例如, 在对应于 E 和 $E+\Delta E$ 的椭圆之间的相空间体积

$$\Delta\omega = \int_{E\le H(q,p)\le E+\Delta E} dqdp = \int_{E\le H(q,p)\le E+\Delta E} d\omega. \tag{5.6}$$

同样地, 由方程 (5.2), 可以用面积

$$\sigma(E) = \int_{E=H(q,p)} d\sigma \tag{5.7}$$

与能量超曲面 (energy hypersurface) 相联系, 这里 $d\sigma$ 表示面元[16].

[16] 在前面的例子中, 能量曲面 (surface) 不必太计较文字上的意思, 因为这里的曲面对应于椭圆的一维边界 (线).

现在来考虑一个封闭系统, 由热力学, 它用自然状态变量 E, V 和 N 表示. 这种情况下给定 (容器的) 体积限制了粒子的可能坐标, 而同时给定的总能量限制了只允许能量曲面上的相空间点. 尽管如此, 给定宏观态有很大数目 $\Omega(E,V,N)$ 个不同微观态与之相容. 严格地说, 有无穷多, 因为在热力学极限情况下 $(V,N\to\infty)$ 相空间点是任意密集的. 然而, 微观态数目的测量, 可以用能量曲面面积作为参照, 我们的处置是假设 $\Omega(E,V,N)$ 正比于这个面积,

$$\Omega(E,V,N) = \frac{\sigma(E,V,N)}{\sigma_0}, \quad \sigma(E,V,N) = \int_{E=H(q_\nu,p_\nu)} d\sigma. \tag{5.8}$$

这里 σ_0^{-1} 是比例常数. 我们很快会看到, 系统的基本热力学性质不依赖于 σ_0, 因为对于两个态 1 和 2, 只需要比值 $\frac{\Omega_1}{\Omega_2}$. 这对应于热力学中实际出现的只是热力学势之差, 而非绝对值.

根据方程 (5.8) 直接计算 Ω 在大多情况下很不方便, 而计算体积要容易得多. 根据 Cavalieri (卡瓦列里) 定理, 这足以用于面积的计算.

令 $\omega(E,V,N)$ 是整个相空间的体积, 其边界为能量超曲面 $E=H(q_\nu,p$ 和 (坐标空间中的) 容器墙,

$$\omega(E,V,N) = \int_{H(q_\nu,p_\nu)\le E} d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}. \tag{5.9}$$

而能量曲面 E 和 $E+\Delta E$ 之间的体积, 对于小量 ΔE

$$\Delta\omega = \omega(E+\Delta E)-\omega(E) = \left.\frac{\partial\omega}{\partial E}\right|_{V,N}\Delta E. \tag{5.10}$$

另一方面, 如图 5.3, 由 Cavalieri 定理, 面积 $\sigma(E)$, 相距 ΔE 的两个相邻曲面之间的体积为

$$\Delta\omega = \sigma(E)\Delta E. \tag{5.11}$$

和方程 (5.10) 比较, 得

$$\sigma(E) = \frac{\partial\omega}{\partial E}. \tag{5.12}$$

因此, 方程 (5.8) 可以写为

$$\Omega(E,V,N) = \frac{\sigma(E,V,N)}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0}\frac{\partial\omega}{\partial E}. \tag{5.13}$$

而 ω 由方程 (5.9) 给出.

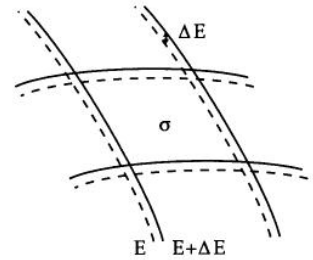


图 **5.3**. 关于 Cavalieri 定理.

5.3 熵的统计学定义

我们在第 2 章已经看到, 热力学平衡中, 最可几宏观态对应于有最大状态数的微观态. 这里引入了一个基本假设, 具有相同总能量的所有微观态出现的几率相等.

如图 5.4, 考虑一个由 2 个子系统构成的封闭系统, 子系统的状态变量以 E_i, V_i 和 N_i, $i = 1, 2$ 表示. 那么

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = \text{const.}, \quad dE_1 = -dE_2, \\ V &= V_1 + V_2 = \text{const.}, \quad dV_1 = -dV_2, \\ N &= N_1 + N_2 = \text{const.}, \quad dN_1 = -dN_2. \end{aligned} \tag{5.14}$$

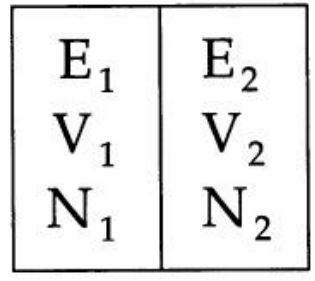


图 **5.4**. 含 2 个子系统的系统.

即, 子系统之间可能交换能量, 粒子, 它们也可能改变体积. 然而, 处于平衡时, E_i, V_i 和 N_i 会调节至某个平均值. 若子系统的统计相互独立, 整个系统的微观状态数 $\Omega(E,V,N)$ 是子系统的乘积,

$$\Omega(E,V,N) = \Omega_1(E_1,V_1,N_1)\Omega_2(E_2,V_2,N_2). \tag{5.15}$$

最可几态, 即平衡态, 具有最大的微观状态数, $\Omega = \Omega_{\max}$ 且 $d\Omega = 0$. 由方程 (5.15),

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2. \tag{5.16}$$

除以方程 (5.15), 有

$$d\ln\Omega = d\ln\Omega_1 + d\ln\Omega_2. \tag{5.17}$$

郑惠南 热力学与统计物理

平衡态条件为

$$d\ln\Omega = 0, \quad \ln\Omega = \ln\Omega_{\max}. \tag{5.18}$$

从纯粹的热力学观点考察相同的系统. 封闭系统的内能等于总能量 E, 熵

$$S(E,V,N) = S_1(E_1,V_1,N_1) + S_2(E_2,V_2,N_2), \tag{5.19}$$

微分

$$dS = dS_1 + dS_2. \tag{5.20}$$

处于平衡态时熵取极大值,

$$dS = 0, \quad S = S_{\max}. \tag{5.21}$$

比较方程 (5.17) 和 (5.20), 以及方程 (5.18) 和 (5.21), 可以定义

$$S(E,V,N) = k\ln\Omega(E,V,N), \tag{5.22}$$

这里 k 是常量, 后面会看到, 它是 Boltzmann 常量.

方程 (5.22) 在统计力学中有着基础的重要性. 它允许, 至少从原理上, 对于多体系统, 用其 Hamilton 量 $H(q_\nu,p_\nu)$ 来计算所有的热力学性质. 这是因为知道了作为自然变量函数的热力学势 $S(E,V,N)$, 同时就给出了状态方程

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{S,V}. \tag{5.23}$$

不幸的是, 实际计算 Ω 总是很繁琐, 只有下一章将要涉及系综 (ensemble) 的普遍理论, 能给出更多复杂系统的实用计算方法. 方程 (5.23) 也说明了方程 (5.8) 中的 σ_0 不带来实际的效应. 它贡献了附加熵, 但热力学中只涉及到了熵差的测量.

然而, 这个 σ_0 值得更多细节上的考虑. 原则上, 它影响微观态确定的能量曲面面元. 经典力学中这并没有什么含义, 因为微观态非常密集从而可以采用任意单位的面元. 在量子力学中, 由于不确定性原理, 且使得每个微观态占据着至少 $\Delta q\Delta p \geq h$ 或 $\Delta^{3N}q\Delta^{3N}p \geq h^{3N}$ 的体元, 此时 σ_0 就有了实际的物理含义. 量子力学中相空间的单元量级为 h^{3N}. 这些单元有着有限的体积, 从而可以对微观态进行绝对意义上的计数. 这种情况下, 方程 (5.22) 给出没有附加量的绝对熵. 熵 $S=0$ 对应于一个系统, 它只有一个明确定义了的微观态 ($\Omega=1$). 实际上, 这样的系统, 比如理想晶体, 处于 $T=0$. 在 $T=0$ 时系统的熵 $S=0$ 也被称为热力学第三定律.

Example (理想气体熵的统计计算). 理想气体的 Hamilton 量为

$$H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_\nu^2}{2m} = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m}. \tag{5.24}$$

按照方程 (5.9) 来计算 $\omega(E, V, N)$,

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \le E} d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p}.$$

因理想气体的 Hamilton 量不依赖于粒子坐标, 对坐标的积分积分立刻可以得到

$$\omega(E, V, N) = V^N \int_{H(p_\nu) \le E} d^{3N}\boldsymbol{p}. \tag{5.25}$$

剩下的积分正是半径为 $\sqrt{2mE}$ 的 $3N$ 维球的体积. 我们先来计算半径为 R 的 N 维球的体积 $V_N(R)$,

$$V_N(R) = \int_{\sum_{i=1}^N x_i^2 \le R^2} dx_1 \cdots dx_N = R^N \int_{\sum_{i=1}^N y_i^2 \le 1} dy_1 \cdots dy_N.$$

积分的计算转化为求 N 维单位球的体积

$$C_N = \int_{\sum_{i=1}^N y_i^2 \le q} dy_1 \cdots dy_N.$$

$V_N(R) = R^N C_N$. 借助于熟知的积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) = \sqrt{\pi},$$

有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N \exp\left[-(x_1^2 + \cdots + x_N^2\right] = \pi^{\frac{N}{2}}. \tag{5.26}$$

对于方程 (5.25), 被积函数只依赖于 $R = \sqrt{x_1^2 + \cdots + x_N^2}$, 因此体元可以表示为球壳微元

$$dx_1 \cdot dx_N|_{\text{shell}} = dV_N(R)|_{\text{shell}} = NR^{N-1} C_N dR.$$

郑惠南热力学与统计物理

这对应于 N-维空间到极坐标的变换. 方程 (5.25) 等价于

$$NC_N \int_0^\infty R^{N-1} dR \exp\left(-R^2\right) = \pi^{\frac{N}{2}}.$$

利用它很容易计算 C_N. 因为取 $R^2 = x$ 后积分是 Γ-函数.

$$\frac{1}{2} NC_N \int_0^\infty dx x^{\frac{N}{2}-1} e^{-x} = \pi^{\frac{N}{2}}. \tag{5.27}$$

由定义, Γ-函数

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty dx x^{z-1} e^{-x}. \tag{5.28}$$

因此, N-维单位球的体积为

$$C_N = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\frac{N}{2}\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}. \tag{5.29}$$

特别地, 对于 $N = 3$, 利用 Γ-函数的递推公式

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \tag{5.30}$$

和 $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$, 即 $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, 有

$$V_3(R) = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{\frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} R^3 = \frac{4\pi}{3} R^3.$$

正是 3 维球的体积. 对应地, N-维球的体积

$$V_N(R) = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\frac{N}{2}\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} R^N.$$

由方程 (5.25),

$$\omega(E, V, N) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{3N} V^N. \tag{5.31}$$

郑惠南热力学与统计物理

利用方程 (5.13), 得到

$$\Omega(E,V,N)=\frac{1}{\sigma_0}\frac{\partial\omega}{\partial E}=\frac{1}{\sigma_0}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\frac{V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{E}. \tag{5.32}$$

由此得到理想气体的熵

$$S(E,V,N)=k\ln\left[\frac{1}{\sigma_0}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\frac{V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{E}\right]. \tag{5.33}$$

对于 $N\gg 1$, 利用 Stirling (斯特林) 公式近似 Γ-函数

$$\ln\Gamma(n)\approx(n-1)\ln(n-1)-(n-1)\approx n\ln -n,\quad (n\gg 1).$$

理想气体的熵化为

$$S(E,V,N)=Nk\left\{\frac{3}{2}+\ln\left[\frac{V}{\sigma}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}. \tag{5.34}$$

其中 $\sigma=\sigma_0^{\frac{1}{N}}$. 现在可以证实, 式 (5.34) 给出正确的理想气体状态方程, 而 k 是 Boltzmann 常量.

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}&=\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N}=\frac{3}{2}\frac{Nk}{E},\quad \text{或}\quad E=\frac{3}{2}NkT,\\ \frac{p}{T}&=\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N}=\frac{Nk}{V},\quad \text{或}\quad pV=NkT\end{aligned} \tag{5.35}$$

是有效的, 不依赖于 σ_0.
然而, 这却不是理想气体熵的正确公式. 这可以从方程 (5.34) 看到, 这不是一个纯粹的广延量. 熵的计算, 因为方法是正确的, 那么显然出了原理性上的问题. 我们将通过著名的 Gibbs 佯谬来明确这一问题.

5.4 Gibbs 佯谬

现在更仔细地来分析理想气体熵表达式 (5.34) 的不自洽性. 先利用方程 (5.34) 和 (5.35) 将熵写成 T, V 和 N 的函数,

$$S(T,V,N)=Nk\left\{\frac{3}{2}+\ln\left[\frac{V}{\sigma}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}. \tag{5.36}$$

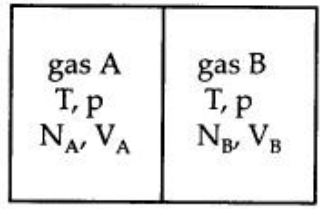


图 5.5. 关于 Gibbs 佯谬.

考虑一个封闭的理想气体系统, 由一个隔板分开的两个容器 A 和 B 组成, 两容器中的气体的压强, 温度相同, 但种类不同, 如图 5.5. 若移除隔板, 气体将混合直至达到新的平衡态. 因为理想气体的内能只

郑春南 热力学与统计物理

依赖于温度而不是体积, 整个过程中内能保持不变, 温度和压强也没有改变. 熵则增加了一定的量. 这个混合熵 (mixing entropy) 利用方程 (5.36) 很容易计算, 隔板移除之前,

$$S_{\text{total}}^{(0)} = S_A^{(0)}(T, V_A, N_A) + S_B^{(0)}(T, V_B, N_B), \tag{5.37}$$

移除之后,

$$S_{\text{total}}^{(1)} = S_A^{(1)}(T, V_A + V_B, N_A) + S_B^{(1)}(T, V_A + V_B, N_B), \tag{5.38}$$

代入方程 (5.36), 熵差

$$\Delta S = S_{\text{total}}^{(1)} - S_{\text{total}}^{(0)} = N_A k \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B k \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}. \tag{5.39}$$

因为 $\Delta S > 0$, 这个过程是不可逆的, 目前为此都没问题.

但是, 把不同种气体换成同种气体. 初态熵的表达式 (5.37) 仍是正确的, 同时对于末态,

$$S_{\text{total}}^{(1)} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B) \tag{5.40}$$

现在将容器中的气体换成相同种类的. 此时初态的熵 (5.37) 仍然正确. 然而对于末态, 系统为 $N_A + N_B$ 粒子充满整个体积 $V_A + V_B$, 熵

$$S_{\text{total}}^{(1)} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B). \tag{5.41}$$

因此, 得到的熵差结果与方程 (5.39) 相同, 但这是不对的. 宏观上看, 拿掉隔板后没有发生任何变化. 再次插入隔板后我们有可以得到初态. 因此, 这种情况下, 隔板移除是一个可逆的过程, $\Delta S = 0$.

经典力学中, 粒子是可分辨的. 可以给它们编号 $1, \cdots, N_A$ (容器 1中) 和 $N_A + 1, \cdots, N_A + N_B$ (容器 2中). 移除隔板后, 粒子重新分布. 再次插入隔板后, 2 个容器的粒子编号并不再与初态相同.

从量子力学的角度考虑, 原则上不可能给原子 (分子) 编号 (加上标记). 它们是不可分辨的 (indistinguishable). 而实际在经典力学中原则上是可分辨的 (distinguishable), 这导致了 Gibbs 佯谬. 因此对于给定宏观态 (E, V, N), 计算微观状态数 $\Omega(E, V, N)$, 需考虑事实上的粒子不可分辨性.

对于 N 个粒子, 有 $N!$ 方式进行编号. 在考虑这个因子后足以减少微观状态数. 取代

$$\Omega(E.V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0},$$

熵的新定义为

$$\Omega(E.V, N) = \frac{1}{N!} \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0}. \tag{5.42}$$

郑思 热力学与统计物理

这里 $\sigma(E)$ 的计算 $\sigma(E)=\frac{\partial\omega}{\partial E}$ 没有变.

方程 (5.42) 中的因子 $\frac{1}{N!}$ 称为 Gibbs 修正因子. 方程 (5.34) 改为

$$S(E,V,N)=Nk\left\{\frac{3}{2}+\ln\left[\frac{V}{\sigma}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}-k\ln N!.$$

对于 $N\gg 1$, 利用 Stirling 公式 $\ln N!\approx N\ln N-N$, 有

$$S(E,V,N)=Nk\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V}{N\sigma}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}. \tag{5.43}$$

这样, 现在 S 确实是一个广延量. 另外, 也有了前面出现过的因子 $\frac{5}{2}$ [如方程 (2.79)]. 现在用方程 (5.43) 来重新计算气体混合实验中的熵变化,

$$S(E,V,N)=Nk\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V}{N\sigma}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}. \tag{5.44}$$

对于不同种气体,

$$\Delta S=N_Ak\ln\frac{V_A+V_B}{V_A}+N_Bk\ln\frac{V_A+V_B}{V_B}$$

和原来相同. 然而对于同种气体,

$$\begin{aligned}\Delta S=&(N_A+N_B)\,k\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V_A+V_B}{(N_A+N_B)\,\sigma}\,(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}\\&-N_Ak\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V_A}{N_A\sigma}\,(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}-N_Bk\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V_B}{N_B\sigma}\,(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}.\end{aligned} \tag{5.45}$$

因为压强和温度都没有变化, 由热平衡和力平衡,

$$\frac{V_A}{N_A}=\frac{V_B}{N_B}=\frac{V_A+V_B}{N_A+N_B}, \tag{5.46}$$

可以得到

$$\Delta S=0. \tag{5.47}$$

正是应该有的结果.

从现在开始, 对于不可分辨成分组成的系统, 计算微观状态数的时候需要加上 Gibbs 修正因子. 需要强调的是, 这个因子只不过是为避免经典力学的矛盾结果而使用的处方. 对于比如处于特定晶格点

郑惠南 热力学与统计物理

的原子, 它们保持经典理论中的可分辨性, 这个因子不应该加上. 在经典统计中, 会碰到更多这样的不一致性.

5.5 Ω 的仿量子力学计算

和前面的经典理论的例子相似, 我们再次考虑理想气体, 但通过计数可分辨粒子的量子力学态来确定微观状态数. 这能使我们获得一个绝对的微观状态数从而一个绝对熵. 这种方式下, 可能给迄今为止未知的相空间单位面积 σ_0 一个值. 如图 5.6, 在一个边长为 L 的立方体中的粒子在量子力学中已经得到充分的讨论. 经典情况中, 运动态由 $\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 决定. 量子力学中单粒子的态可以用 3 个量子数 n_x, n_y, n_z 确定的波函数

$$\psi_{n_x,n_y,n_z} = A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) = A\sin\frac{n_x\pi x}{L}\sin\frac{n_y\pi y}{L}\sin\frac{n_z\pi z}{L}, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \cdots \tag{5.48}$$

来表示, 对应于单粒子能量

$$\epsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right). \tag{5.49}$$

每个单粒子态对应于 3 维 (n_x, n_y, n_z)-相空间中的一个点, 如图 5.7. 这个空间中, 给定的粒子能量 ϵ 对应于这个空间中半径为 $\frac{L}{h}\sqrt{8m\epsilon}$ 的球壳. 然而, 和经典情况不同, 对于这个能量 ϵ 可能的单粒子态只处于球的整数坐标格点上. N-粒子系统问题则对应于 N 个单粒子态, 总能量为

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}\sum_{i=1}^{3N} n_i^2, \tag{5.50}$$

由 $3N$ 个量子数确定. 现在涉及到 $3N$ 维相空间和 $3N-1$ 维能量球面. 给定的宏观态 (E, $V = L^3$ 和 N) 对应的微观状态数 Ω 正是能量曲面上的整数格点数目. 从图中可以看到, Ω 是能量的极不规则函数. 已经在单粒子的情况中看到, 取决于数 $\epsilon^* = \frac{8mL^2\epsilon}{h^2}$ 表示为 3 (全部一起是 $3N$) 个平方数之和的方式, 可能在球面上有更多, 更少, 甚至没有整数格点. 另外, Ω 随球面半径即能量的增加而迅速增大.

来看一下 $N = 3$ 个粒子, 即 9 个量子数 $n_1, \cdots, n_9$ 的例子. 采用原子物理或化学中的符号规范, $(\text{state})^{\text{occupation}}$ 来表示, 例如 $(1)^9$ 表示量子数 1 的态出现了 9 次. 对应于无量纲能量 $E^* = \frac{8mL^2E}{h^2}$, 与所有的 $n_i = 1$ 对应的基态[17] 为

$$E^* = 9 = 9\times 1^2, \quad \Omega = 1, \quad (1)^9. \tag{5.51}$$

第一激发态是某个量子数 $n_i = 2$ 而其他量子数保持为 1.

$$E^* = 12 = 8\times 1^2 + 1\times 2^2, \quad \Omega = 9, \quad (1)^8(2)^1. \tag{5.52}$$

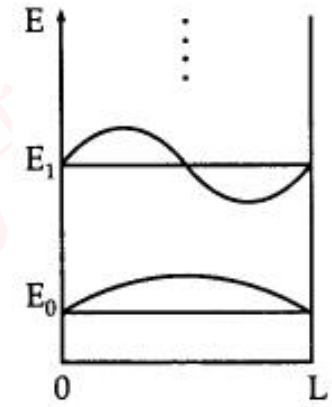


图 5.6. 立方体中粒子的波函数和能量.

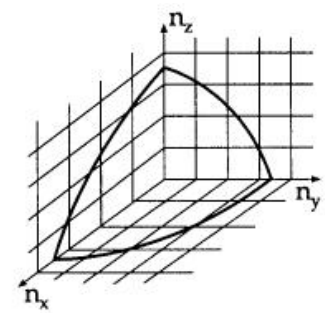


图 5.7. 量子数 n_i 空间. 因为 n_i 是正整数, 它们只处在 8 分之 1 区中半径为 $R_\epsilon = \sqrt{\frac{8m\epsilon L^2}{h^2}}$ 的球面格点上.

[17] 这里同样沿用原子物理和化学的名词规范. 基态, 第一激发态, 第二激发态, 等等, 分别对应于最低, 第二低, 第三低, 等等的能量.

这里状态数的计算严格说来不是量子力学的方式. 实际上不能区分是哪个粒子被激发, 即哪个粒子处于量子数 $n_i = 2$ 的态. 理由在于我们只能测量一个量子态的占有数目, 即某个 n_i 出现的频次. 虽然是量子力学态, 这里仍然用了经典统计的计数方式, 正确的量子统计需考虑粒子的不可分辨性. 其他的更多激发态列于表 5.1 中. 从图 5.8 可以看到, Ω 确实是 E^* 的非常不规则函数. 然而, 平均地 Ω 随能量

表 5.1. 3 粒子系统的更多激发态.

State	Ω	Configuration
$E^* = 15 = 7\times 1^2 + 2\times 2^2$	$\binom{9}{7,2} = \frac{9!}{7!2!} = 36$	$(1)^7(2)^2$
$E^* = 17 = 8\times 1^2 + 1\times 3^2$	$\binom{9}{8,1} = \frac{9!}{8!1!} = 9$	$(1)^8(2)^0(3)^1$
$E^* = 18 = 6\times 1^2 + 3\times 2^2$	$\binom{9}{6,3} = \frac{9!}{6!3!} = 84$	$(1)^6(2)^3$
$E^* = 20 = 7\times 1^2 + 1\times 2^2 + 1\times 3^2$	$\binom{9}{7,1,1} = \frac{9!}{7!1!1!} = 72$	$(1)^7(2)^1(3)^1$
$E^* = 21 = 5\times 1^2 + 4\times 2^2$	$\binom{9}{5,4} = \frac{9!}{5!4!} = 126$	$(1)^5(2)^4$

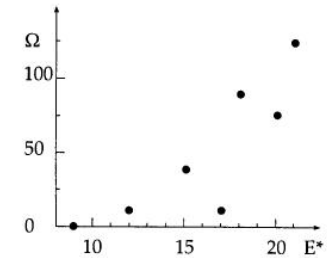


图 5.8. $\Omega(E^*)$: 源于壳 (量子) 效应的不规则性.

很快增大.

如果对于能量 Ω 强烈涨落, 系统的热力学性质也会强烈涨落, 这和我们的经验相矛盾. Ω 的不规则性表示系统不能维持任意的能量态, 发射或吸收只能是分立单位的能量.

系统的这个性质变得尤为重要, 如果温度 T 时粒子的典型能量 ($\approx kT$) 小于等于能级差 $\Delta E^* = 1 = \frac{8mL^2\Delta E}{h^2}$ (或 $\Delta E \approx \frac{h^2}{8mL^2}$). 然而这种情况只出现在非常小或极低温的系统中.

固定一个封闭系统的总能量 (至少对宏观系统而言) 是不可能的理想状况. 实际上系统总是与环境有能量交换, 严格说来, 我们感兴趣的数是在能量区间 ΔE 平均的态数目 Ω. 为此, 先计算在能量球内部的所有微观态 (整数格点) 数目,

$$\Sigma(E,V,N) = \sum_{E'\le E} \Omega(E',V,N). \tag{5.53}$$

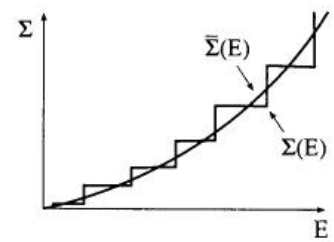


图 5.9. Σ 和 $\overline{\Sigma}$.

此时 Σ 是阶梯函数. 容易得到对应于 Σ 的平均值 $\overline{\Sigma}$, 如图 5.9. $\overline{\Sigma}$ 对能量的微商给出态的平均密度, 从而给出单位能量区间态的平均数目.

$$g(E,V,N) = \frac{\partial}{\partial E}\overline{\Sigma}(E,V,N). \tag{5.54}$$

这完全类同于能量曲面 $\sigma(E) = \frac{\partial\omega}{\partial E}$ 的经典计算, 只是用累计到能量 E 的格点平均数 $\overline{\Sigma}$ 代替了能量 E 曲面内的相空间体积 ω.

这个累积到能量 E 的平均格点数正比于正的 "8 分之 1" 象限中的 $E = \text{const}$. 内的体积. 因为每一个格点对应一个 "单位立方体", 这个格点平均数正等于 8 分之 1 体积分割成单位立方体的数目. 在 (n_x, n_y, n_z) 空间中单位立方体的体积是 1. 因此 $3N$ 维球的体积正好等于平均格点数. 原则上和前面的例子一样, 但这里不出现 σ_0, 可以立刻给出半径为 $\sqrt{E^*} = \sqrt{\frac{8mEL^2}{h^2}}$ 的 8 分之 1 象限中的$3N$ 维球体

郑惠南 热力学 统计物理

积. 当然, 现在是 2^{3N} 分之 1 象限. 利用 $L^2 = V^{\frac{2}{3}}$, 取代方程 (5.31) 现在有

$$\overline{\Sigma}(E,V,N) = \frac{1}{2^{3N}}\left[\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}E^{*\frac{3N}{2}}\right] = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \tag{5.55}$$

可以直接认识到, 经典相空间的体积单元 h^{3N} 对应于每个微观态. 这和不确定性原理完全吻合. 因此以 h^{3N} 作为量子力学相空间中的单位体积是必要的. 我们有

$$g(E,V,N) = \frac{\partial\overline{\Sigma}}{\partial E} = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{1}{E}\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \tag{5.56}$$

明显地, g 现在不是一个无量纲量, 表示了态的数密度, 即每能量区间 ΔE 中态的平均数目. 能量为 E 的态, 其态的平均数目 $\overline{\Omega}(E)$, 则由 $g(E)$ 乘以能量区间宽度 ΔE 得到,

$$\overline{\Omega}(E) = g(E)\Delta E = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{1}{E}\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\Delta E. \tag{5.57}$$

为消除对 ΔE 的依赖, 用

$$E^* = \frac{8mEL^2}{h^2} \tag{5.58}$$

重写 E 和 ΔE, 以便后面可以取无量纲数的对数. 我们得到

$$\overline{\Omega}(E^*) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{1}{E^*}\frac{(2\pi mE^*)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\left(\frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}\right)\Delta E^* = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\frac{1}{2^{3N}}E^{*\frac{3N}{2}-1}\Delta E^*. \tag{5.59}$$

对于 $N \gg 1$, 项 $\left(\frac{3N}{2}-1\right)\ln E^* + \ln\Delta E^*$ 中, $\frac{3N}{2}-1 \approx \frac{3N}{2}$, $N\ln E^* \gg \ln\Delta E^*$. 可以取 $\ln\Delta E^* \approx 0$, 即 $\Delta E^* \approx 1$. 因此得到

$$\overline{\Omega}(E^*) \approx \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\frac{1}{2^{3N}}E^{*\frac{3N}{2}}. \tag{5.60}$$

重新写为 E 和 $\overline{\Omega}(E)$,

$$\overline{\Omega}(E) \approx \left(\frac{V}{h^2}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \tag{5.61}$$

我们因此真正得到一个绝对无量纲量 $\overline{\Omega}$, 另外它不依赖于 ΔE 且是能量的光滑函数. 也显然明确在精确能量曲面的经典限制是不符合常识的, 会导致非物理结果. 理由是量子力学态转换到经典空间需要体积 h^{3N} – 它不能被限制在能量曲面上. 然而, 对于大的能量值 ($E^* \gg 1$), h^{3N} 和经典相空间中的球体

郑惠南 热力学与统计物理

积相比非常小, 可以回到经典极限, 这时每个态只需要一个相比很小的体积元. 虽然如此, 经典极限下取之于 $\sigma_0 E$ 的是因子 h^{3N}!

而结果 (5.56), 如同方程 (5.32) 和 (5.34), 仍存在缺陷. 因为将粒子看成是可分辨的, 所以缺失了 Gibbs 修正因子. 考虑该因子后并利用关系 $\ln\Gamma(n) \approx (n-1)\ln(n-1) - (n-1) \approx n\ln n - n$, 得到理想气体的绝对熵

$$S(E,V,N) = Nk\left\{\frac{5}{2} + \ln\left[\frac{V}{Nh^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}. \tag{5.62}$$

方程 (5.44) 中的常量 σ 换成了 h^3. 方程 (5.62) 称为 Sackur (萨克尔)-Tetrode (泰特洛德) 方程.

一个含 Gibbs 修正因子的经典系统, 其绝对熵计算的普遍描述为

$$S(E,V,N) = k\ln\Omega(E,V,N), \tag{5.63}$$

且 (对于不可分辨物体)

$$\Omega(E,V,N) = g(E,V,N)E, \quad g(E) = \frac{\partial\Sigma}{\partial E}, \quad \Sigma(E) = \frac{1}{N!h^{3N}}\int_{H(q_\nu,p_\nu)\le E} d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}. \tag{5.64}$$

当然, 这个描述隐含了提到过的平均过程 – 先计算直至 E 的相空间体积, 然后除以 h^{3N} 以得到这个体积内的量子态数目. 对 E 的微商给出单位能量区间内的态数目 $g(E)$. 最后乘以 E ($E^{\frac{3N}{2}-1} \approx E^{\frac{3N}{2}}$) 再得到一个无量纲态数目.

很清楚, 严格地说, 这个过程只在热力学极限 $N \to \infty$ 是精确的. 另外, 它的优点是可以定义经典系统的绝对热力学量, 不然总存在一个未知因子 σ.

Example (理想气体的状态方程). 利用方程 (5.62) 计算理想气体的性质.

Solution. 首先从方程 (5.62) 解出能量表达式,

$$E(S,V,N) = \frac{3h^2N^{\frac{5}{3}}}{4\pi mV^{\frac{2}{3}}}\exp\left(\frac{2S}{3Nk} - \frac{5}{3}\right).$$

由 $dE = TdS - pdV + \mu dN$ 给出状态方程

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{2}{3Nk}E \quad 或 \quad E = \frac{3}{2}NkT, \tag{5.65}$$

$$-p = \frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{2}{3V}E \quad 或 \quad pV = NkT,$$

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N} = E\left(\frac{5}{3N} - \frac{2S}{3N^2k}\right) = kT\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{5.66}$$

郑惠南 热力学与统计物理

这里很自然明确地给出了出现在热力学中的量 s_0 和 μ_0 的值 $s_0=\frac{5}{2}$ 和 $\mu_0=0$. 而在热力学中这些值明显是任意的.
当然, 也可以得到其他热力学势的绝对值. 例如对于自由能, 利用方程 (5.62) 和 (5.65),

$$F=E-TS=NkT\left\{\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}-1\right].\right\}. \tag{5.67}$$

同样地也容易确定焓 H 和自由焓 G. 在方程 (5.66) 和 (5.67) 中出现的特征量 $\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}$, 后面会经常碰到. 因此定义热波长 (thermal wavelength)

$$\lambda=\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

它对应于处于能量

$$E=\pi kT=\frac{\hbar^2\underline{k}^2}{2m},\quad \lambda=\frac{2\pi}{\underline{k}}=\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

量子力学粒子的波长. 这里用 $\underline{k}$ 表示波数, 以区别于 Boltzmann 常量 k. 显然, 热播长 λ^3 和单位体积 $v=\frac{V}{N}$ 的比决定了可能微观态的数目. 用这个量方程 (5.62) 直接改写为

$$S(T,V,N)=Nk\left[\frac{5}{2}+\ln\frac{v}{\lambda^3}\right].$$

理想气体更多的性质也可以通过对热力学势的微商得到. 比如,

$$\begin{aligned}C_V&=\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N}=\frac{3}{2}Nk,\\ C_p&=\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_{p,N}=\left.\frac{\partial}{\partial T}(E+pV)\right|_{p,T}=\left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2}NkT+NkT\right)\right|_{p,N}=\frac{5}{2}Nk.\end{aligned}$$

和

$$\alpha=\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p=\frac{1}{T},\quad \kappa=-\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T=\frac{1}{p}.$$

再次得到普遍关系式

$$C_p=C_V+TV\frac{\alpha^2}{\kappa}$$

郑惠南 热力学与统计物理

成立. 其中有些关系式在热力学部分已经遇到过. 然而, 这里我们是从理想气体粒子的纯统计微观性质得到它们, 即我们只需要有系统 Hamilton 量的知识, 就能得到它的状态方程.

郑惠南 热力学与统计物理

6 系综理论和微正则系综

6.1 相空间密度和遍历假设

前面已经看到, 对于给定 E, V, N 的系统, 至少原则上可以计算它的宏观属性. 现在我们要发展一个更普遍的方式, 也可以用于描述不同的情况 (如对于热源中给定温度的系统). 与给定的宏观态对应, 系统可以有大量实在的微观态. 在封闭系统的情况中所有的微观态处于能量曲面上. 迄今为止, 所有这些微观态原则上假设有同等的可能性 – 假设一个封闭系统能量曲面上的所有微观态有相等的几率.

这个假设是统计力学的基本公设 (postulate). 然而对于非闭合系统, 更为真实的情况是, 对应于某一能量的微观态会比对应另一能量的微观态有更大的几率. 这样, 微观态不再以同等几率计数, 而是乘以依赖于态能量的权重函数 $\rho(q_\nu, p_\nu)$. 在每个相空间点 (q_ν, p_ν), 赋予权 $\rho(q_\nu, p_\nu)$, 可以理解为宏观系统到达这个相空间点的几率密度. 因此, 对于闭合系统, ρ 在能量曲面外消失, 而在曲面上为一常值. 称几率密度 ρ 为相空间密度 (phase-space density). 它可以归一化,

$$\int d^{3N}\boldsymbol{q}\, d^{3N}\boldsymbol{p}\, \rho(q_\nu, p_\nu) = 1. \tag{6.1}$$

若 $f(q_\nu, p_\nu)$ 是系统的可观察量, 如能量 $H(q_\nu, p_\nu)$ 或角动量 $\boldsymbol{L}(q_\nu, p_\nu)$, 那么一般地, 对一个给定的宏观态, 可以观察到这个量的一个平均值 (mean value) $\langle f\rangle$, 其中每个微观态 (q_ν, p_ν) 贡献的权重是 $\rho(q_\nu, p_\nu)$,

$$\langle f\rangle = \int d^{3N}\boldsymbol{q}\, d^{3N}\boldsymbol{p}\, f(q_\nu, p_\nu)\rho(q_\nu, p_\nu). \tag{6.2}$$

因为每个相空间点 (q_ν, p_ν) 等同于处于某个微观态的实际宏观系统的一个拷贝, 方程 (6.2) 正是 (特定时间中) 这样相同拷贝集合的平均. 量 $\langle f\rangle$ 因此称为量 f 的系综平均 (ensemble average), 相空间密度 ρ 是系综的权重函数. 对于闭合系统的情况, ρ 由

$$\rho_{\mathrm{mc}}(q_\nu, p_\nu) = \frac{1}{\sigma(E)}\delta\left[E - H(q_\nu, p_\nu)\right] \tag{6.3}$$

δ 函数保证了所有不在面积为 $\sigma(E)$ 的能量曲面上的点权重为零, 而 $\frac{1}{\sigma}$ 是归一化因子.

闭合系统的相空间密度对应于可能微观态的一个特定系综, 称之为微正则系综 (microcanonical ensemble). 对应地以角标 mc 表示. 当然, 其它系统可能会有仍要计算的不同相空间密度. 如图 6.1.

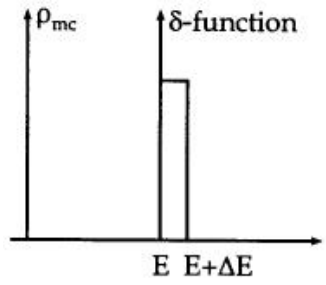


图 6.1. 微正则相空间密度.

实际的计算直接用方程 (6.3) 并不方便. 更好的办法是取一个能量区间 ΔE, 令

$$\rho_{\mathrm{mc}} = \begin{cases} \text{const.}, & E \le H(q_\nu, p_\nu) \le E + \Delta E, \\ 0, & \text{otherwise}. \end{cases} \tag{6.4}$$

归一化因子由

$$\int d^{3N}\boldsymbol{q}\, d^{3N}\boldsymbol{p}\, \rho_{\mathrm{mc}} = \text{const.} \int_{E \le H(q_\nu, p_\nu) \le E+\Delta E} d^{3N}\boldsymbol{q}\, d^{3N}\boldsymbol{p} \tag{6.5}$$

确定. 这个积分我们是知道的 [参考方程 (5.64)], 因此有 (不加 Gibbs 修正因子)

$$\text{const.} = \frac{1}{\Omega(E,V,N)h^{3N}}. \tag{6.6}$$

h^{3N} 会经常出现, 从现在开始把它放入相空间体积元中. 取代方程 (6.1) 和 (6.2) 我们用

$$\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q}\, d^{3N}\boldsymbol{p} = 1, \tag{6.7}$$

和

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q}\, d^{3N}\boldsymbol{p}\, f(q_\nu, p_\nu)\rho(q_\nu, p_\nu). \tag{6.8}$$

<u>相空间密度现在是一个无量纲数</u>. 微正则系综的相空间密度现在写作 (无 Gibbs 修正因子)

$$\rho_{\mathrm{mc}} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E \le H(q_\nu, p_\nu) \le E + \Delta E, \\ 0, & \text{otherwise}. \end{cases} \tag{6.9}$$

基于系综理论, 所有的热力学状态量可以写成一个合适微观可观察量 $f(q_\nu, p_\nu)$ 的系综平均值.

在这之前, 需要对系综平均值作进一步的讨论. 我们为此开始的基本假设并不能直接从经典力学中获得. 另一方面, 对 Hamilton 运动方程求解作为时间的函数 (q_ν, p_ν), 应该可以确定这个系统所有想象的可观察量.

然而, 实际的相空间轨迹的时间依赖性对系综平均值并不重要. 我们只是把微观态能到达的相空间点 (q_ν, p_ν) 和几率联系起来. 在平衡态中, 所有热力学 (宏观) 可观察量不依赖于时间. 原理上, 这些量应该是真实相空间轨迹的时间平均, 由

$$\overline{f} = \lim_{T\to\infty} \tag{6.10}$$

$$frac1T \int_0^T dt\, f(q_\nu(t), p_\nu(t)) \tag{6.11}$$

计算而得. 这里 $(q_\nu(t), p_\nu(t))$ 对时间的依赖由 Hamilton 运动方程确定. 沿着相空间轨迹的时间平均的实际用处不大, 因为需要知道运动方程的完整解, 但它原理上很重要. 如果数学上能证明, 时间平均本质上等同于系综平均, 那么先前的假设就有了微观上的依据.

对于一个闭合系统, 如果相空间轨迹在随时间的演化过程中能以相同次数 (比如至少 1 次 – 这是

郑惠南 经典力学与统计物理

充分条件) 到达能量曲面上的每个点, 时间平均 $\overline{f}$ 和系综平均会是完全相同的, 如图 6.2. 这个条件, 由 Boltzmann 在 1871 年引入, 称为遍历假设 (ergodic hypothesis). 这种情况下, 对全部时间的平均, 当然精确地对应于曲面上所有点的等权重平均. 这样的遍历系统原理上是存在的, 如前面一维谐振子的例子. 一个周期内, 能量椭圆的每个点正好被经过一次.

对于更高维的系统, 原理上可以数学证明相空间轨迹, 不可能经过能量曲面的所有点. 这是因为 Hamilton 运动方程总是有一个唯一的确定解, 相空间轨迹不会自己相交, 另一方面, 将一维的时间轨迹映射到 N-维曲面元是有问题的. 现在对于时间平均和系综平均的等同性, 不必要求相空间轨迹真的经过能量曲面上的每个点, 只需能任意接近每个点即可. 这个假设即为所谓的准遍历假设 (quasi ergodic hypothesis).

不幸的是, 所有试图严格建立在经典力学之上的系综理论, 迄今为止都失败了. 所以, 统计力学的起点需将假设视为公理.

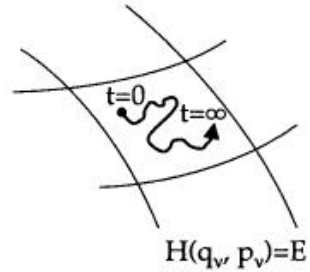


图 **6.2**. 相空间轨迹.

6.2 Liouville (刘维尔) 定理

来检查一下相空间密度 $\rho(q_\nu, p_\nu)$ 的一些普遍性质. 由于热力学平衡态中系统的系综平均值不依赖于时间, 相空间密度也不应该显式地依赖于时间. 这时 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$, 属于稳态系综 (stationary ensemble) 的情况. 然而, 后面会看到, 相空间密度的概念也可用于描述动力学过程. 为保证普遍性, 我们允许显式的时间依赖关系, 即 $\rho(q_\nu, p_\nu, t)$. 虽然如此, 热力学中只需要不依赖于时间的系综.

若在给定时刻 t_0, 系统处于一个确定微观态 $(q_\nu(t_0), p_\nu(t_0))$, 那么系统将随时间演化到别的微观态 $(q_\nu(t), p_\nu(t))$. 沿着相空间轨迹, 相空间密度随时间变化. 由方程 (5.4), 可以写为

$$\frac{d}{dt}\rho(q_\nu(t), p_\nu(t), t) = \frac{\partial}{\partial t}\rho(q_\nu(t), p_\nu(t), t) + [\rho, H]\,. \tag{6.12}$$

现在考虑一个相空间体积 ω, 这个体积中的每个相空间点都可以视为相空间轨迹的起始点[18].

如图 6.3, 所有的系统随时间变化到不同的相空间点, 将 ω 和 t 映射到 ω' 和 t'. 这个过程中点不消失或出现新的点. 这个映射可以理解成无源和汇的流 (flux)[19].

系统流出体积 ω 的速率由通过其表面的通量给出,

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_\omega d\omega\,\rho = -\int_\sigma \rho\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{n}d\sigma. \tag{6.13}$$

这里 $\boldsymbol{v}$ 是通量速度, 由 $(\dot{q}_\nu, \dot{p}_\nu)$ 确定. 利用 Gauss 定理方程 (6.13) 可以写为

$$\int_\omega d\omega\left[\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})\right] = 0. \tag{6.14}$$

[18] 注意, 不同的轨迹是可以相交的.

[19] 也称通量.

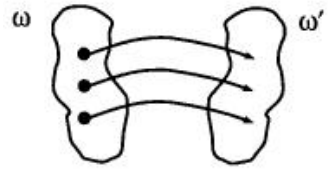


图 **6.3**. 相空间中的通量.

散度 $\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})$ 的展开式是

$$\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=\sum_{\nu=1}^{3N}\left[\frac{\partial}{\partial q_\nu}(\rho\dot{q}_\nu)+\frac{\partial}{\partial p_\nu}(\rho\dot{p}_\nu)\right], \tag{6.15}$$

因为相空间共有 $3N$ 个坐标和 $3N$ 个动量. 因为 ω 是任意的. 沿着相空间轨迹连续性方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0 \tag{6.16}$$

成立. 另一方面, 利用 Hamilton 运动方程, 式 (6.15) 表示为

$$\begin{aligned}\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})&=\sum_{\nu=1}^{3N}\left[\frac{\partial\rho}{\partial q_\nu}\dot{q}_\nu+\frac{\partial\rho}{\partial p_\nu}\dot{p}_\nu+\rho\left(\frac{\partial\dot{q}_\nu}{\partial q_\nu}+\frac{\partial\dot{p}_\nu}{\partial p_\nu}\right)\right]\\&=\sum_{\nu=1}^{3N}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_\nu}\frac{\partial H}{\partial p_\nu}-\frac{\partial\rho}{\partial p_\nu}\frac{\partial H}{\partial q_\nu}\right)+\rho\sum_{\nu=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_\nu\partial p_\nu}-\frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu\partial q_\nu}\right)\end{aligned} \tag{6.17}$$

或

$$\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=[\rho,H], \tag{6.18}$$

因为方程 (6.17) 的最后一项消失了. 所以由方程 (6.12) 和 (6.16),

$$\frac{d\rho}{dt}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+[\rho,H]=0. \tag{6.19}$$

沿着相空间轨迹, 相空间密度对时间的全微商为零. 这是 Liouville 定理 (1838). 对于稳态系综, $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$, 有

$$[\rho,H]=\sum_{\nu=1}^{3N}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_\nu}\frac{\partial H}{\partial p_\nu}-\frac{\partial\rho}{\partial p_\nu}\frac{\partial H}{\partial q_\nu}\right)=0. \tag{6.20}$$

经典力学结果说明 ρ 是一个运动常量, 只依赖于守恒量, 比如 $\rho(H(q_\nu,p_\nu))$.

6.3 微正则系综

到目前为止, 对于给定的总能量, 我们或多或少地猜测了闭合系统的相空间密度并成功地验证了其正确性. 现在要证明, 能量曲面上的常数相空间密度对于系统是最可几的. 这里采用的方法对于后面推到其他系统 (特别是量子系统) 的几率密度偏离也很有用.

我们考虑 $\mathcal{N}$ 份相同拷贝的闭合系统 (系综), 每个具有宏观自然状态量 (E,V,N)[20]. 这 $\mathcal{N}$ 个系统

[20] 注意, 不要将数 $\mathcal{N}$ 与系统的粒子数 N 混淆.

郑惠南 热力学与统计物理

的每一个在固定时刻处于某个固定的微观态 (q_ν, p_ν). 一般地, 这些微观态互不相同, 但都位于能量曲面上.

将能量曲面划分成同等大小的曲面元 $\Delta\sigma_i$, 以方便计数, 如图 6.4. 每个曲面元含有 n_i 份系统 (微观态集)[21]. 加在一起, 我们有

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i. \tag{6.21}$$

曲面元 σ_i 上系统的数目 n_i 正好对应于系综中相应微观态的权重. $\frac{n_i}{\mathcal{N}}$ 可以理解为微观态 i 处于 $\Delta\sigma_i$ 的几率. 几率 $p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}}$ 因此对应于连续形式的表达式 $\rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p}$.

曲面元上 $\mathcal{N}$ 个系统的某个分布 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 有不同的实现方式. 对于 $\mathcal{N} = 5$, $n_1 = n_2 = 2$, $n_3 = 1$, $n_4 = 0$, 如图 6.5 所示. 某种分布 $\{n_i\}$ 的可能总数目计算是一个组合问题 – 正好有 $\mathcal{N}!$ 不同方式来排列系统. 但每种排列中, 相空间单元 i 中 $n_i!$ 的排列并不给出新的态. 因此, 对应于某个分布 $\{n_i\}$ 总的方式数目 $W\{n_i\}$ 由

$$W\{n_i\} = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!} = \binom{\mathcal{N}}{n_1, n_2, \cdots} \tag{6.22}$$

给出.

现在来求曲面元 σ_i 上分布是 $\{n_i\}$ 的几率 $W_{\text{tot}}\{n_i\}$. 设 ω_i 是单个系统在曲面元 $\Delta\sigma_i$ 上的几率, 那么 $\Delta\sigma_i$ 上有 n_i 个系统的几率是 $(\omega_i)^{n_i}$, 因为统计上, 系综中的系统是相互独立的. 那么几率分布

$$W_{\text{tot}}\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{(\omega_i)^{n_i}}{n_i!}. \tag{6.23}$$

为求相空间单元 (面元) 上 $\mathcal{N}$ 个系统的最可几分布 $\{n_i\}^*$, 要求方程 (6.23) 的最大值. 方便的作法是求 $\ln W_{\text{tot}}\{n_i\}$ 的极值. 对于 $\mathcal{N} \to \infty$, 所有的 $n_i \to \infty$ (有限面元情况下), 因此都可以利用近似 $\ln n! \approx n \ln - n$, 那么

$$\begin{aligned} \ln W_{\text{tot}}\{n_i\} &= \ln \mathcal{N}! + \sum_i (n_i \ln \omega_i - \ln n_i!) \\ &\approx \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} + \sum_i [n_i \ln \omega_i - (n_i \ln n_i - n_i)]. \end{aligned} \tag{6.24}$$

若 $\ln W_{\text{tot}}$ 取极大值, 那么这个微分为零. 因为 $\mathcal{N}$ 是常数,

$$d \ln W_{\text{tot}} = -\sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i)\, dn_i = 0. \tag{6.25}$$

[21] 若取的面元足够小, 可以使其正好只含一个微观态.

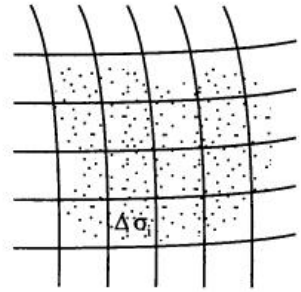


图 6.4. 相空间中能量超曲面的划分.

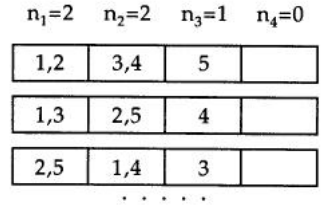


图 6.5. 曲面元上的系统分布.

但这些 dn_i 并不相互独立, 它们有约束关系 (6.21), 取微分后乘以一个待定 Lagrange 因子 λ,

$$\lambda d\mathcal{N} = \lambda \sum_i dn_i = 0 \tag{6.26}$$

再代入方程 (6.25), 得到

$$\sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda)\, dn_i = 0. \tag{6.27}$$

现在方程 (6.27) 中 dn_i 的系数都必须为零,

$$\ln n_i = \lambda + \ln \omega_i, \quad \text{或} \quad n_i = \omega_i e^{\lambda} = \text{const.} \tag{6.28}$$

λ 原则上可以由方程 (6.21) 确定, 但我们的兴趣不在于此. 方程 (6.28) 的重要之处在于, 面元 σ_i 上系统的数目 n_i 恰好正比于几率 ω_i, 因此是系统处于 $\Delta\sigma_i$ 上的几率. 这是合理的结论.

统计力学的基本假设之一是, 所有的微观态 (所有相空间点), 原理上是同等的, 因而有相同的几率 ω_i. 因此这些 ω_i 简单地正比于对应的曲面元大小 $\Delta\sigma_i$. 若选择相同大小的曲面微元, 系统数目 n_i 在所有曲面元上一定是相等的.

由此认识到能量曲面上的常数相空间密度具有最大几率. 当然, 取代能量曲面, 考虑处于 E 和 $E+\Delta E$ 的薄层能量壳时, 这个作法仍然是对的,

$$p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}} = \begin{cases} \text{const.}, & H = E, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad \text{换成} \quad \begin{cases} \text{const.}, & E \le H(q_\nu, p_\nu) \le E + \Delta E, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{6.29}$$

这里 p_i 理解为发现系综中一个系统处于角标为 i 的微观态 (曲面元) 的几率. 类似地, $\rho_{\text{mc}}(q_\nu, p_\nu) d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p}$ 是一个系统处于相空间体积元 $d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p}$ 中的几率.

6.4 作为系综平均值的熵

确定其平均值为熵的微正则系综函数并不困难, 首先, 相空间密度由

$$\rho_{\text{mc}} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E \le H(q_\nu, p_\nu) \le E + \Delta E, \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \tag{6.30}$$

给出. 另一方面, 我们有

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N). \tag{6.31}$$

郑惠南热力学与统计物理

正式地, 熵为

$$S(E,V,N)=\frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\rho_{\mathrm{mc}}(q_\nu,p_\nu)\left[-k\ln\rho_{\mathrm{mc}}(q_\nu,p_\nu)\right]. \tag{6.32}$$

为证明这一点, 将方程 (6.30) 代入方程 (6.32), 记着对于 $\rho=0$, $\rho\ln\rho=0$. 那么

$$S(E,V,N)=\frac{1}{h^{3N}}\int_{E\le H(q_\nu,p_\nu)\le E+\Delta E}d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\frac{1}{\Omega}\left(-k\ln\frac{1}{\Omega}\right). \tag{6.33}$$

被积量在能量壳中是一个常数, 可以提到积分符号外,

$$S(E,V,N)=\frac{1}{\Omega}k\ln\Omega\frac{1}{h^{3N}}\int_{E\le H(q_\nu,p_\nu)\le E+\Delta E}d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}. \tag{6.34}$$

将方程 (5.64) 代入 (未加 Gibbs 修正因子 $\frac{1}{N!}$), 有

$$S(E,V,N)=\left(\frac{1}{\Omega}k\ln\Omega\right)\Omega=k\ln\Omega. \tag{6.35}$$

正是该有的结果. 方程 (6.32) 只是比方程 (6.31) 形式复杂一点. 然而, 它的优势是容易用于其他的相空间密度. 一般地, 我们写作

$$S=\langle -k\ln\rho\rangle. \tag{6.36}$$

因此, 熵是相空间密度对数的系综平均值. 这个描述非常重要, 我们需要再详细地讨论一下方程 (6.36).

6.5 不确定性函数

考虑关于随机事件的实验, 比如掷骰子. 令 p_i 对应于实验结果是 i 的几率. 在理想骰子的实验中, $p_i=\frac{1}{6}$, $i=1,\cdots,6$. 投掷 $\mathcal{N}$ ($\mathcal{N}\to\infty$) 次后, 所有 1 到 6 的数字将出现相同的次数, 即平均出现 $n_i=p_i\mathcal{N}$ 次.

用一个作过手脚的骰子替代理想骰子, 此时有 $p_1=p_2=p_3=p_4=p_5=\frac{1}{10}$ 和 $p_6=\frac{5}{10}$. 那么多次投掷后, 数字 6 出现的几率会是其他数字出现的 5 倍. 这个骰子的结果比理想骰子的有更多的确定性. 极限情况下, $p_1=p_2=p_3=p_4=p_5=0$ 和 $p_6=1$, 则有完全确定的结果.

换言之, 所有几率相等, $p_i=\mathrm{const.}$ (相等分布), 给出了实验结果的最大不确定性, 而其他分布, 给出了更大的确定性 (更小的不确定性). 数学统计中这成为是否存在唯一的 (测量) 量, 它可以评估随机事件中结果预期的问题. 这个量也可以用于比较不同的随机事件.

首先我们看一下这个测量应该反映什么样的性质. 数学形式上用事件几率 p_i 来定义实验. 不确定

性函数 H 应该是这些几率的函数,

$$H = H(p_i), \quad i = 1, \cdots (\text{所有可能的实验结果}). \tag{6.37}$$

一个有明确结果的实验, 其不确定性为 $H = 0$. 比如骰子实验中, 若 $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = 0$ 和 $p_6 = 1$, 它是完全确定了的. 这要求

$$H(p_1, p_2, \cdots) = 0 \quad \text{当 } p_1 = 0, \cdots, p_{i-1} = 0, p_i = 1, p_{i+1} = 0, \cdots \text{ 时}. \tag{6.38}$$

因为此时实验结果确定为 i.

此外, 不确定性的测量应该不依赖于 p_i 的枚举. 即交换两个几率不影响 H,

$$H(\cdots, p_i, \cdots, p_j, \cdots) = H(\cdots, p_j, \cdots, p_i, \cdots). \tag{6.39}$$

已经看到等几率分布 $p_i = \text{const.}$ 的骰子显然有最大的不确定性. 因此要求

$$H = H_{\max} \quad \text{当所有的 } p_i = \text{const.}. \tag{6.40}$$

最后, 再来说说, 对于由两个以逻辑与构成的组合实验, 实验 I 和 II, 如何用 $H(\text{I})$ 和 $H(\text{II})$ 来计算整体的不确定性 $H(\text{I AND II})$. 若实验 I 和 II 相互独立, 则

$$H(\text{I AND II}) = H(\text{I}) + H(\text{II}). \tag{6.41}$$

这样定义可以使有确定结果实验的 H 消失. 比如, 实验 I 有确定结果, $H(\text{I}) = 0$, 实验 II 有一个不确定性, 那么两个实验的 AND-组合使得总的不确定性没有增加. 现在我们来证明条件 (6.37)-(6.41) 唯一地给定了不确定性函数,

$$H(p_i) = -\sum_i p_i \ln p_i. \tag{6.42}$$

方程 (6.42) 的唯一性可以确定到一个正的乘积常数因子, 我们无需证明. 我们要验证它满足条件 (6.37)-(6.41).

条件 (6.37) 是显而易见的. 当 $p_i = 1$ 时 $\ln p_i = 0$, 而 $p_j = 0$ 有 $p_j \ln p_j = 0$, 立刻清楚地得到条件 (6.38). 条件 (6.39) 也是显而易见的, 因为方程 (6.42) 交换求和项不影响结果. 条件 (6.40) 可以通过微分证明,

$$dH = -\sum_i (\ln p_i + 1)\, dp_i. \tag{6.43}$$

$H = H_{\max}$ 时要求 $dH = 0$, 但

$$\sum_i p_i = 1, \tag{6.44}$$

这些 p_i 不完全相互独立. 和前面一样, 使用 Lagrange 乘子法, 容易求得 $p_i = \text{const.}$. 最后看条件 (6.41), 设实验 I 的几率为 p_i, 实验 II 的几率为 q_j, 统计用 AND-组合在一起的相互独立事件, 几率是它们的乘积,

$$\begin{aligned} H(\text{I AND II}) &= -\sum_i \sum_j p_i q_j \ln(p_i q_j) = -\sum_i p_i \ln p_i - \sum_j q_j \ln q_j \\ &= H(\text{I}) + H(\text{II}). \end{aligned} \tag{6.45}$$

这里用到了 $\sum_i p_i = \sum_j q_j = 1$.

条件 (6.41) 对应于熵的广延性质. 如果系统从一个有较少微观状态数的态变化到一个有较多微观状态数的态, 不确定性增加, 因此熵变大.

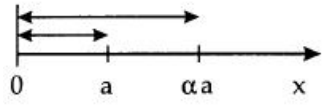


图 6.6. 一维运动.

Example (一维运动). 考察一个只能沿 x-方向运动的粒子. 它被限制在区间 $0 \le x \le a$ 并作统计意义上的前后运动, 如图 6.5. 发现粒子位于 x 的几率 $\rho(x)$ 为

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{1}{a}, & 0 \le x \le a, \\ 0, & \text{otherwise}. \end{cases}$$

对应的不确定性为

$$H = -\int_0^a dx\, \rho \ln \rho = \ln a.$$

若区域放大为原来的 $\alpha > 1$ 倍,

$$\rho'(x) = \begin{cases} \frac{1}{\alpha a}, & 0 \le x \le \alpha a, \\ 0, & \text{otherwise}, \end{cases}$$

从而

$$H' = -\int_0^{\alpha a} dx\, \rho' \ln \rho' = \ln a + \ln \alpha.$$

因此, 不确定性正如定义的那样增加了.

郑惠南 热力学与统计物理

Example (极相对论气体). 在微正则系综的帮助下我们来计算极相对论经典气体的热力学性质. 这样的气体有以光速运动的无质量粒子 (如光子) 组成. 由能量-动量关系

$$\epsilon = \left(\boldsymbol{p}^2c^2 + m^2c^4\right)^{\frac{1}{2}} \to \epsilon = |\boldsymbol{p}|\, c.$$

极相对论气体也常用于质量 $m \neq 0$ 的计算模型, 若单位粒子的平均能量 $\epsilon \gg mc^2$, 或等价地, 高温情况下静止能量 mc^2 和动能相比可以忽略. 实际应用中我们从

$$\begin{aligned} S(E,V,N) &= k\ln\Omega(E,V,N), \\ \Omega(E,V,N) &= \frac{1}{h^{3N}N!}\int_{E\leq H(q_\nu,p_\nu)\leq E+\Delta E} d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p} \end{aligned}$$

开始. 这里因为粒子的全同性, 加入了 Gibbs 修正因子 $\frac{1}{N!}$. 系统的 Hamilton 量为

$$H(q_\nu,p_\nu) = \sum_{\nu=1}^{N} c\left(p_{\nu,x}^2 + p_{\nu,y}^2 + p_{\nu,z}^2\right)^{\frac{1}{2}}.$$

和理想气体情况一样, 先计算

$$\Sigma(E,V,N) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int_{H(q_\nu,p_\nu\leq E} d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}$$

因为 Hamilton 量不依赖坐标, 对 $d^{3N}\boldsymbol{q}$ 的积分给出容器体积 V^N.

$$\Sigma(E,V,N) = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\int_{H(p_\nu)\leq E} d^{3N}\boldsymbol{p}. \tag{6.46}$$

仍需确定 $3N$-维动量空间几何形状

$$\sum_{i=1}^{N} |\boldsymbol{p}_i|\, c \leq E \tag{6.47}$$

的体积. 式 (6.47) 等号左边分解为 N 个平方根的和, 这使得形状的几何难以处理. 我们采用一种颇为可行的近似处理 (后面会看到极相对论气体的其他精确处理方式). 对于平均下来的相空间点, 我们有

$$\left\langle \boldsymbol{p}^2 \right\rangle = 3\left\langle p_x^2 \right\rangle = 3\left\langle p_y^2 = 3\left\langle p_z^2 \right\rangle\right\rangle.$$

郑重声热力学与统计物理

因无需特定的指向, 可以取

$$|\boldsymbol{p}| = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|p_x| + |p_y| + |p_z|\right),$$

从而

$$\epsilon \approx \frac{c}{\sqrt{3}}\left(|p_x| + |p_y| + |p_z|\right).$$

条件 (6.47) 化为

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{|p_i|\, c}{\sqrt{3}} \leq E. \tag{6.48}$$

方程 (6.48) 表示一个 $3N$-维空间的一个规则几何体. 作变量替换 $x_i = \frac{p_i c}{\sqrt{3}E}$, 给出

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!}\left(\frac{\sqrt{3}E}{c}\right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{3N}|x_i|\leq 1} d^{3N}x. \tag{6.49}$$

积分最后只依赖于空间的维度. 对应的几何体相对于原点 (坐标轴) 是点对称 (轴对称) 的, 如图 6.7. 对于 n-维空间, 计算一个象限的的体积, 再乘以 2^n 就足以给出这个几何体的体积. 计算限制在正的 x_i 区域的体积, 如图 6.8, 涉及到一个 n-维正多胞体 (simplicies), 点的集合由

$$\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{n} x_i \boldsymbol{e}_i, \quad \sum_{i=1}^{n} x_i \leq 1 \text{ 且 } x_i \in [0, 1] \tag{6.50}$$

给出. (对于 $n = 0, 1, 2$ 和 3, 对应的正多胞体分别是点, 边, 三角形面和正四面体.)
可以看到, $(n-1)$-维正多胞体的底面正是 $x_n = 0$ 的超曲面. 这给出了体积公式计算的递推关系. 一个 $(n-1)$-维的广义锥面围成的体积为

$$\text{volumn} = \frac{1}{n}\text{area} \times \text{height}. \tag{6.51}$$

而底面正好是 $(n-1)$-维正多胞体的体积, 高为 1. 因此我们有

$$I_n = I_{n-1},$$
$$I_n = \int_{\sum_{i=1}^{n} x_i \leq 1} d^n x, \quad x_i \in [0, 1].$$

郑惠南 热力学与统计物理

这个递推关系立刻给出

$$I_n = \frac{1}{n!}.$$

整个 2^n 象限的体积为

$$\int_{\sum_{i=1}^n |x_i| \le 1} d^n x = \frac{2^n}{n!}.$$

代回到方程 (6.49), 取 $n = 3N$, 得到

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} \frac{2^{3N}}{(3N)!}.$$

由方程 (5.64) 给出

$$g(E, V, N) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{1}{E} \left(\frac{2\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} \frac{1}{(3N-1)!}.$$

能量区间 E 到 $E + \Delta E$ 之间的状态数 $\Omega = g\Delta E$. 但几乎所有的态都位于这个区间, 因此可以取 $\Omega = gE$. $N \gg 1$ 时, 得到

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k \ln \Omega(E, V, N) = Nk \ln \left[V \left(\frac{2\sqrt{3}E}{hc} \right)^3 \right] - k \ln N! - k \ln(3N-1)! \\ &\approx Nk \left\{ 4 + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2E}{\sqrt{3}Nhc} \right)^3 \right] \right\}. \end{aligned} \tag{6.52}$$

由此, 得到极相对论气体的状态方程

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{3Nk}{E}, \quad E = 3NkT, \tag{6.53}$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{Nk}{V}, \quad pV = NkT. \tag{6.54}$$

给定温度时能量是理想气体的 3 倍. 结合方程 (6.53) 和 (6.54),

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$$

郑惠南 热力学与统计物理

因此压强是能量密度的 $\frac{1}{3}$, 对于理想气体 $p=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$. 化学势由

$$-\frac{\mu}{T}=\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,V}=k\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2E}{\sqrt{3}Nhc}\right)^3\right]$$

给出. 定容热容量为

$$C_V=\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V=3Nk.$$

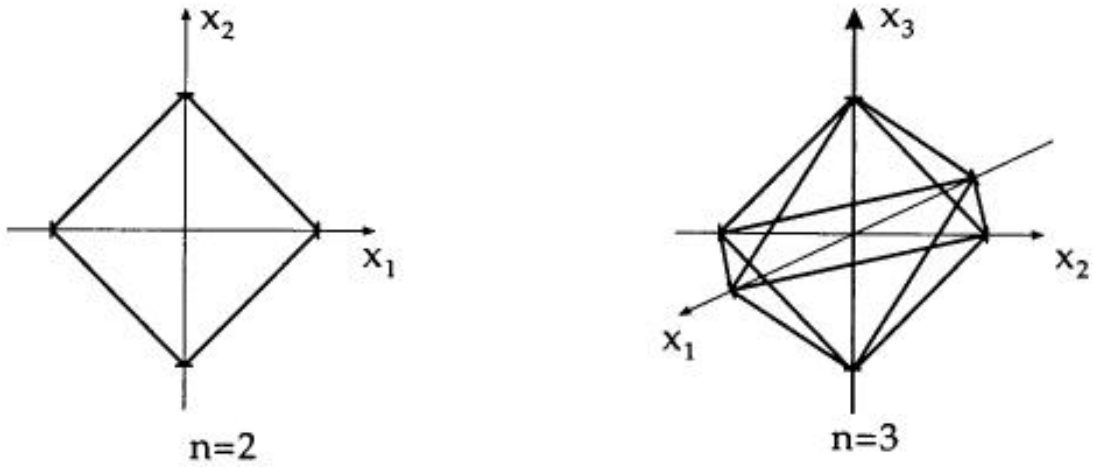


图 **6.7**. 满足方程 (6.50) 的几何体.

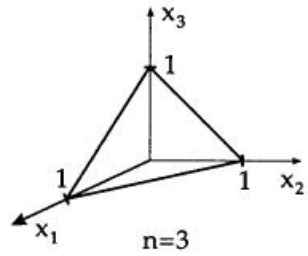


图 **6.8**. $n=3$ 时第一象限中的几何体.

Remark (方程 (6.51) 的证明). n-维锥体与超平面 $x_n=\text{const.}$ 的交类似于底面. 由 Cavalieri 定理, 体积计算公式为

$$\text{Vol}_n=\int_0^h dx_n\,\text{area}(x_n). \tag{6.55}$$

在高度为 x_n 处的面积很容易从底面积计算. 即, 在相似变换 $\boldsymbol{r}\to\alpha\boldsymbol{r}$ 下, n-维空间的任意体积

$$I_n(\alpha\boldsymbol{r})=\alpha^n I_n(\boldsymbol{r}) \tag{6.56}$$

有效. 现在的情况下, 相似的 $(n-1)$-维面积因此为

$$\mathrm{area}(x_n) = \mathrm{area}(0)\left(1-\frac{x_n}{h}\right)^{n-1}.$$

这里 $1-\frac{x_n}{h}$ 是方程 (6.56) 中的扩张因子 α. 在锥顶 $x_n = h$, $\alpha = 0$. 代回方程 (6.55) 给出

$$\mathrm{Vol}_n = \mathrm{area}(0)\int_0^h dx_n\left(1-\frac{x_n}{h}\right)^{n-1} = \frac{h}{n}\mathrm{area}(0).$$

Example (Hamilton 振子)**.** 计算微正则系综中 N 个频率为 ω 的可区分谐振子系统的热力学性质.

Solution. 这个系统的 Hamilton 量

$$H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^{N}\left(\frac{p_\nu^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}q_\nu^2\right),$$

那么

$$\Sigma(E,V,N) = \frac{1}{h^N}\int_{H(q_\nu,p_\nu)\le E} d^Nq d^Np = \left(\frac{1}{hm\omega}\right)^N\int_{\sum_{\nu=1}^N(p_\nu^2+x_\nu^2)\le 2mE} d^Nx d^Np.$$

积分正是一个半径为 $\sqrt{2mE}$ 的 $2N$-维球的体积. 利用方程 (5.29),

$$\Sigma(E,V,N) = \left(\frac{1}{hm\omega}\right)^N\frac{\pi^N}{N\Gamma(N)}(2mE)^N = \frac{1}{N\Gamma(N)}\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N. \tag{6.57}$$

对能量微商给出

$$g(E,V,N) = \frac{1}{\Gamma(N)}\frac{1}{E}\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N. \tag{6.58}$$

再利用 $\Omega \approx gE$, 和 $N \gg 1$ 时 $\ln\Gamma(N) = \ln(N-1)! \approx N\ln N - N$,

$$S(E,V,N) = Nk\left(1+\ln\frac{E}{N\hbar\omega}\right). \tag{6.59}$$

这个结果很有意思. 我们没有考虑量子力学效应, 但使用了相空间体积 h^N, 就得到了典型的量子力学组合 $\hbar\omega$.

郑惠南 热力学与统计物理

进一步地, 状态方程为

$$\frac{1}{T}=\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N}=\frac{Nk}{E},\quad E=NkT,$$
$$\frac{p}{T}=\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N}=0,\quad p=0.$$

这并不奇怪, 因为振子固定在空间中, 没有自由运动, 不会产生压力. Ω 和 S 都不依赖于体积. 化学势由

$$-\frac{\mu}{T}=\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,V}=k\ln\frac{E}{N\hbar\omega}$$

给出, 而热容量

$$C=\frac{\partial E}{\partial T}=Nk. \tag{6.60}$$

定容和定压热容量相同, 因为系统不作体积功.

郑惠南 热力学与统计物理

7 正则系综

微正则系综特别适用于有自然变量 E, V 和 N 的闭合系统. 而任何系统, 把与其相互作用的环境包括进去, 就能构成闭合系统. 微正则系综因此可以描述任何情况下的物理. 它能描述, 比如处于温度 T 的系统, 只要将与之接触, 用于维持恒定温度的热源 (heat bath or thermal reservoir) 包含进来, 整个系统就是闭合的. 然而, 大多数情况下, 对热源的性质我们并不感兴趣. 此外, 由于要确定高维几何体的体积, 微正则系综在数学上存在一定的计算困难. 只有一些简单的事例可以操作, 如球, 方形体 (ashlar), 正多胞体 (simplicies), 等等.

因此我们需要给出一个温度不变系统 (与一热源 R 接触的系统 S) 的几率分布 (相空间密度). 为此, 我们应用我们掌握的微正则系综理论于整个闭合系统 (热源加系统). 如图 7.1, 整个系统的能量

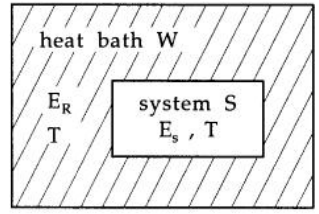


图 7.1. 与热源接触的系统.

$$E = E_R + E_S \tag{7.1}$$

保持一个常值. 有定义, 热源和系统相比很大,

$$\frac{E_S}{E} = 1 - \frac{E_R}{E} \ll 1. \tag{7.2}$$

现在 E_S 不再是固定的, 但温度 T 是. 系统 S 将以一定的分布几率处于对应于不同能量 E_i 的所有可能微观态 i. 然而可以预期, 有非常大能量 E_i 的微观态鲜有出现. 现在来求发现系统 S 处于能量为 E_i 的微观态 i 的几率 p_i.

若 S 是一个闭合系统, p_i 会正比于微观状态数 $\Omega_S(E_i)$. 相似地, p_i 正比于, S 处于具有能量 E_i 的微观态 i, 而整个闭合系统的微观状态数. 因为 S 此时处于微观态 i, 明显地, 这等于热源对应于能量 $E - E_i$ 的微观状态数,

$$p_i \propto \Omega_R(E_R) = \Omega_R(E - E_i). \tag{7.3}$$

热源非常大的情况下, 利用方程 (7.2), 将 Ω_R 就 E_i 展开, 那么

$$k \ln \Omega_R(E - E_i) \approx k \ln \Omega_R(E) - \frac{\partial}{\partial E}\left[k \ln \Omega_R(E)\right] E_i + \cdots . \tag{7.4}$$

但

$$\frac{\partial}{\partial E}\left[k \ln \Omega_R(E)\right] = \frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T}. \tag{7.5}$$

代回方程 (7.4), 有

$$\Omega_R(E - E_i) \approx \Omega_R(E) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \tag{7.6}$$

郑惠南 热力学与统计物理

热源的微观状态数随着系统能量的增加而指数减少. 又因为 $E = \text{const.}$, $\Omega_R(E)$ 是常数, 几率

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \tag{7.7}$$

这里, 对应于能量 E_i 的所有微观态几率同样相等. 温度固定的系统 S, 其能量不再保持固定, 而是可以在任何能量曲面上. 最后归一化 p_i, 即 $\sum_i p_i = 1$, 那么

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}. \tag{7.8}$$

这里求和遍历所有微观态 (相空间点). 连续性是的写法为

$$\rho_c(q_\xi, p_\xi) = \frac{\exp\left[-\beta H(q_\xi, p_\xi)\right]}{\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p} \exp\left[-\beta H(q_\nu, p_\nu\right]}. \tag{7.9}$$

这里将 $\frac{1}{kT}$ 简记为 β. 方程 (7.8) 和 (7.9) 给出<u>正则相空间密度</u> (canonical phase-space density), 以角标 c 表示.

它很重要, 我们用别的方式即系综理论再来推导一遍相空间密度. 在正则系综中, 系统的能量 E_i 不再固定. 所有的相空间点都可能被占据. 将整个相空间划分成大小相同的编号单元 $\Delta\omega_i$. 若单元足够小, 它们每一个会正好有一个微观态 i. 考察 $\mathcal{N}$ 份相同系统的集合 (系综). 某个时刻每个系统处于某个微观态. 设相空间单元 $\Delta\omega_i$ 中有 n_i 份系统. 那么

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i. \tag{7.10}$$

这里求和遍历所有相空间单元. 和微正则系综一样, $p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}}$ 是 $\mathcal{N}$ 系统系综中出现微观态 i 的几率. 现在系统处于常温状态, 确实所有可能的微观态 i, 即所有可能的能量 E_i 有几率 p_i. 但<u>处于平衡态时, 当然会有一个能量平均值</u>, 记为 U.

$$U = \langle E_i \rangle = \sum_i p_i E_i \tag{7.11}$$

或由 $p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}}$,

$$\mathcal{N} U = \sum_i n_i E_i. \tag{7.12}$$

除方程 (7.10) 外, 方程 (7.12) 是分布 $\{n_i\}$ 的另一个条件. 现在在相空间单元 $\Delta\omega_i$ 上的分布 $\{n_i\}$ 系统的方式, 和微正则系综情况一样, 有很多种. 只是针对整个相空间体积元 $\Delta\omega_i$, 而不再局限于能量曲面上的面元. 对于正则系综情况[22], $\{n_i\}$ 的分布几率

[22] 应为 “canonical case”, 原文为 “microcanonical case”.

郑惠南 热力学与统计物理

$$W\{n_i\} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{(\omega_i)^{n_i}}{n_i!}. \tag{7.13}$$

ω_i 还是在单元 $\Delta\omega_i$ 发现一个微观态的几率. 和微正则系综情况一样, 我们寻找系统在相空间中的最可几分布 $\{n_i\}^*$. 但 $W\{n_i\}$ 的极值问题现在 $\{n_i\}$ 有 2 个约束条件, 即方程 (7.10) 和 (7.12). 对方程 (7.13) 取对数并利用 Stirling 公式,

$$\ln W\{n_i\} \approx \mathcal{N}\ln\mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_i \left[(n_i \ln n_i - n_i) - n_i \ln\omega_i\right]. \tag{7.14}$$

W 取极值时,

$$d\ln W\{n_i\} = -\sum_i (\ln n_i - \ln\omega_i)\, dn_i = 0. \tag{7.15}$$

利用 Lagrange 乘子法, 引入待定常数 λ 和 $-\beta$[23].

[23] 负号是为了方便后面表达式的简约.

$$\lambda \sum_i dn_i = 0, \tag{7.16}$$

$$-\beta \sum_i E_i dn_i = 0. \tag{7.17}$$

加入到方程 (7.15) 中,

$$\sum_i (\ln n_i - \ln\omega_i - \lambda + \beta E_i)\, dn_i = 0. \tag{7.18}$$

现在可以假定所有的 dn_i 相互独立, 之后再选择 λ 和 β 以满足条件 (7.10) 和 (7.12). 那么

$$\ln n_i = \lambda + \ln\omega_i - \beta E_i, \quad \text{或} \quad n_i = \omega_i e^{\lambda - \beta E_i}. \tag{7.19}$$

使用相同大小的相空间单元的元素几率一定相等这个事实, 那么有

$$p_j = \frac{n_j}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}. \tag{7.20}$$

以这种方式得到的结果与式 (7.8) 的形式完全相同, 除了因子 β 还需通过方程 (7.11) 或 (7.12) 确定,

$$U = \langle E_j \rangle = \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}. \tag{7.21}$$

这意味着, 如果给定系统的某个平均能量, β 会是 U 的函数. 当然, 比较方程 (7.8) 和 (7.20), 容易猜出

郑惠南 热力学与统计物理

$\beta = \frac{1}{kT}$. 但我们从另一个角度来说明 β. 为此定义

$$Z = \sum_i \exp\left(-\beta E_i\right). \tag{7.22}$$

量 Z 是所谓的<u>正则配分函数</u> (canonical partition funtion). 连续情况下, 熵

$$S = \langle -k \ln \rho_c \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p}\, \rho_c(q_\nu, p_\nu) \left[-k \ln \rho_c(q_\nu, p_\nu)\right]. \tag{7.23}$$

作相应的替换, 连续形式的正则配分函数为

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p}\, \exp\left[-\beta H(q_\nu, p_\nu)\right]. \tag{7.24}$$

相空间密度为

$$\rho_c(q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp\left[-\beta H(q_\nu, p_\nu)\right]}{Z}. \tag{7.25}$$

$\rho_c(q_\nu, p_\nu)$ 是 p_i 的连续形式写法, 正如方程 (7.8) 和 (7.9) 是同一个量的不同写法. 由方程 (7.23),

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} d^{3N}\boldsymbol{p}\, \rho_c(q_\nu, p_\nu) \left[k\beta H(q_\nu, p_\nu) + k \ln Z\right]. \tag{7.26}$$

方括弧中的第一项正是 (带有系数 $k\beta$ 的) 能量 H 的系综平均值 $\langle H \rangle$, 第二项 $\ln Z$ 不依赖于相空间点, 可以提到积分符号外. 又因为相空间密度是归一化的, 我们得到

$$S = k\beta \langle H \rangle + k \ln Z. \tag{7.27}$$

由方程 (7.21), 能量的系综平均值, $\langle H \rangle$, 是系统的平均能量 U, 方程 (7.27) 写成

$$S = k\beta U + k \ln Z. \tag{7.28}$$

现在来构造 $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$. 这里要小心处理作为 U 函数的 $\beta(U)$, $k \ln Z\left(\beta(U)\right)$ 一样. 那么

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k\beta + \frac{\partial}{\partial U}\left(k \ln Z\right). \tag{7.29}$$

而

$$\frac{\partial}{\partial U}\left(k \ln Z\right) = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(k \ln Z\right) \frac{\partial \beta}{\partial U}. \tag{7.30}$$

郑惠南 热力学与统计物理

因为由方程 (7.22), Z 是通过 β 而成为 U 的函数. 现在有

$$\frac{\partial}{\partial\beta}(k\ln Z)=\frac{k}{Z}\left[-\sum_i E_i\exp(-\beta E_i)\right]=-kU. \tag{7.31}$$

利用方程 (7.30) 和 (7.31), 方程 (7.29) 化为

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial U}=k\beta \quad 即 \quad \beta=\frac{1}{kT}. \tag{7.32}$$

方程 (7.17) 的 Lagrange 乘子 β 真的是 $\frac{1}{kT}$, 正如比较方程 (7.8) 和 (7.20) 所得结论. 然而, 方程 (7.28) 有着比确定 β 更深远的重要性. 利用 $\beta=\frac{1}{kT}$, 可以得到

$$U-TS=-kT\ln Z. \tag{7.33}$$

热力学中我们知道

$$F(T,V,N)=U-TS \tag{7.34}$$

是系统的自由能 (free energy of the system). 所以我们有以下重要的论述

$$F(T,V,N)=-kT\ln Z(T,V,N). \tag{7.35}$$

这个给定温度时正则系综的关系和微正则系综的

$$S(E,V,N)=k\ln\Omega(E,V,N) \tag{7.36}$$

完全相似. 正如后者的情况中, 作为一个闭合系统热力学势的熵, 可以从量 Ω 计算得来, 自由能可以从配分函数 Z 计算得来. 对于 Ω, 所有给定 E 的能量曲面上的可能微观态有同等的几率. 对于 Z 的计算中, 对于系统在给定能量时, 在同一个能量曲面上的所有可能态再次有相同的几率, 只是现在处于不同能量曲面的几率正比于所谓的 Boltzmann 因子 $e^{\beta E}$. 正如微正则相空间密度, 应用 Liouville 定理, 得到正则密度也必然依赖于 $H(q_\nu,p_\nu)$.

接下来的内容是一些例子, 对于给定的 Hamilton 量, 在正则系综中计算系统的热力学性质. 这之前须先讨论正则系综中的 Gibbs 修正因子

7.1 Gibbs 修正因子的一般基础

在微正则系综中我们已经看到, Gibbs 佯谬使得经典计数导致热力学的矛盾结果. 我们对微观状态

郑思 热力学与统计物理

数 $\Omega(E,V,N)$ 引进一个修正因子 $\frac{1}{N!}$,

$$\Omega_d(E,V,N)=\int_{E\le H\le E+\Delta E}\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}}\to\Omega_{\mathrm{nd}}(E,V,N)=\int_{E\le H\le E+\Delta E}\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}N!}. \tag{7.37}$$

这里 d 表示可分辨粒子 (distinguishable particles), 而 nd 表示不可分辨粒子 (nondistinguishable particles). 这个修正可以推广到任意系综, 只要各处相空间微元作替换

$$d\Omega_d(E,V,N)=\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}}\to d\Omega_{\mathrm{nd}}(E,V,N)=\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}N!}. \tag{7.38}$$

在正则系综情况中, 相空间密度为

$$\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)=\frac{1}{Z(T,V,N)}\exp\left[-\beta H(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)\right]. \tag{7.39}$$

这里的配分函数 $Z(T,V,N)$, 和微正则系综情况类似, 对于可分辨粒子, 为

$$Z_d(T,V,N)=\int\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}}\exp\left(-\beta H\right), \tag{7.40}$$

对于不可分辨粒子, 为

$$Z_{\mathrm{nd}}(T,V,N)=\int\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}N!}\exp\left(-\beta H\right). \tag{7.41}$$

现在我们要给出在任意系综中推广公式 (7.38), (7.40) 和 (7.41) 的一个更详细基础. 对于可分辨粒子, 相空间密度 $\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)$ 表示的是粒子 1 处于 $(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{p}_1)$, 等等的几率密度. 这可以用于计算任何编号粒子处于 $(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{p}_1)$ 等等的几率密度. 我们需要把所有可能编排的粒子方式都加起来, 以得到不可分辨粒子的几率密度

$$\rho_{\mathrm{nd}}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)=\sum_P\rho_d(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N). \tag{7.42}$$

求和遍历$(1,\cdots,N)$ 的所有排列 $(i_1,\cdots,i_N)$. 现在我们要求系统的 Hamilton 量关于不同粒子的坐标和动量的不同排列是不变的, 即对 $(1,\cdots,N)$ 的任意排列 $(i_1,\cdots,i_N)$

$$H(\boldsymbol{r}_{i_1},\cdots,\boldsymbol{r}_{i_N},\boldsymbol{p}_{i_1},\cdots,\boldsymbol{p}_{i_N})=H(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_{i_N},\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N). \tag{7.43}$$

因为 ρ_d 只通过 Hamilton 量 H 依赖于 $(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$这立刻给出

$$\rho_d(\boldsymbol{r}_{i_1},\cdots,\boldsymbol{r}_{i_N},\boldsymbol{p}_{i_1},\cdots,\boldsymbol{p}_{i_N})=\rho_d(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_{i_N},\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N). \tag{7.44}$$

郑惠南 热力学与统计物理

方程 (7.42) 化为

$$\rho_{\mathrm{nd}}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)=N!\rho_d(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N). \tag{7.45}$$

可以看到出现了因子 $N!$, 方程 (7.39) 中将 $Z_{\mathrm{nd}}(T,V,N)$ 取代 $Z_d(T,V,N)$ 也得到了这个因子. 所以我们不仅找到 Gibbs 修正因子用于任意系综的基础, 也可以由方程 (7.43) 来判断适用的系统. 这样系统的 Hamilton 量是关于坐标和动量不同排列不变的. 理想气体的 Hamilton 量

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_{j_i}}{2m} \tag{7.46}$$

满足这个条件. 这里 j_i 表示了 i 的任意置换 (j_i stands for an arbitrary permutation of the number i). 然而也可以找到不满足条件 (7.43) 的例子. 比如, 对每个粒子加上一个明显依赖于粒子编号的势,

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}+\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}m\omega^2(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{b}_i)^2. \tag{7.47}$$

如果坐标排列改变, 第二项和式也会改变, 因为振动势能的零点 $\boldsymbol{b}_i$ 是固定的, 并不随之改变. 应注意到整个系统处于相空间微元 $d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}$ 的几率在两种情况下是一样的.

$$d^{6N}w=\rho_d(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}}=\rho_{\mathrm{nd}}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)\frac{d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}}{h^{3N}N!} \tag{7.48}$$

这是因为下它们都满足归一化条件 $\int d^{6N}w=1$.

Example (正则系综中的理想气体). 前面一节中考虑处于一个热源的系统, 能足以计算配分函数, 这给出了自由能, 以此可以获得给定温度系统的所有性质, 正如可以从熵获得闭合系统的所有性质.

若动量以 1 到 $3N$ 编号, 理想气体的 Hamilton 量可以表示为

$$H(q_\nu,p_\nu)=\sum_{\nu=1}^{3N}\frac{p_\nu^2}{2m}.$$

有 Gibbs 修正因子的配分函数定义为

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu)\right].$$

动量从 1 到 $3N$ 编号. 带有 Gibbs 修正因子的配分函数定义为

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu\right]$$

对于理想气体, H 不依赖于坐标, 若 V 是容器的体积, 积分 $\int d^{3N}\boldsymbol{q}$ 给出简单结果 V^N. 又由于是指数函数, 动量积分变成各积分乘积,

$$\begin{aligned}Z(T,V,N)&=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\prod_{\nu=1}^{3N}\int_{-\infty}^{+\infty}dp_\nu\,\exp\left[-\frac{\beta p_\nu^2}{2m}\right]\\&=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}=\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}.\end{aligned}\tag{7.49}$$

可以看到, 给定温度时理想气体的配分函数计算比微正则系综类似的计算要简单得多. 其原因是对于无相互作用粒子的系统, 积分中的指数乘积变成各单重积分的乘积, 计算得到很大的简化. 结果 (7.49) 再次用熟知的热波长

$$\lambda=\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

表示, 化为

$$Z(T,V,N)=\frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}.\tag{7.50}$$

由此, 利用 Stirling 公式, 可知自由能

$$F(T,V,N)=-kT\ln Z(T,V,N)=-NkT\left\{1+\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}.\tag{7.51}$$

由自由能, 又可以计算所有的热力学性质, 如

$$\begin{aligned}p&=-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N}=\frac{NkT}{V},\quad 或\quad pV=NkT,\\S&=-\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}=Nk\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\},\\\mu&=\left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V}=-kT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right].\end{aligned}\tag{7.52}$$

郑惠南 热力学与统计物理

我们得到作为 T, V 和 N 函数的所有量. 利用方程 (7.51) 和 (7.52),

$$U = F + TS = \frac{3}{2}NkT.$$

把 T 替换为内能, 得到

$$S(U,V,N) = Nk\left\{\frac{5}{2} + \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mU}{3h^2N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\},$$

和微正则系综的结果完全相同. 这是完全可以预期的, 因为自由能 (正则系综) 和熵 (微正则系综) 是等价的热力学势, 他们可以通过 Legendre 变换相互转换.

Example (极相对论气体). 计算之前微正则系综中的极相对论气体的热力学性质.

Solution. 从 Hamilton 量

$$H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^{N} |\boldsymbol{p}_\nu|\, c$$

开始, 计算配分函数 (含 Gibbs 修正因子),

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu)\right].$$

同前面的例子一样, H 不依赖于坐标, 坐标空间的积分结果为 V^N. 剩余的为积分乘积,

$$Z(T,V,N) = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\prod_{\nu=1}^{N}\int d^3\boldsymbol{p}_\nu\,\exp\left(-\beta\,|\boldsymbol{p}_\nu|\,c\right).$$

每个积分转换成球 (极) 坐标来计算很方便. 由此得

$$\begin{aligned} Z(T,V,N) &= \frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(4\pi\int_0^\infty p^2dp\,e^{-\beta pc}\right)^N \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}N!}\left[4\pi\left(\frac{1}{\beta c}\right)^3\Gamma(3)\right]^N = \frac{1}{N!}\left[8\pi V\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right]^N. \end{aligned}$$

利用 Stirling 公式, 自由能

$$F(T,V,N) = -kT\ln Z(T,V,N) = -NkT\left\{1 + \ln\left[\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right]\right\}.$$

郑惠南 热力学与统计物理

再得到极相对论气体的状态方程

$$
\begin{aligned}
p &= -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = \frac{NkT}{V}, \quad \text{或} \quad pV = NkT, \\
S &= -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = Nk\left\{4 + \ln\left[\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right]\right\}, \\
\mu &= \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = -kT\ln\left[\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3\right].
\end{aligned}
$$

可以看到, 这种情况下项 $\frac{(8\pi)^{\frac{1}{3}}hc}{kT}$ 起到了理想气体热波长的作用. 为与微正则系综计算结果比较, 计算内能

$$
U = F + TS = 3NkT,
$$

从而用单位粒子内能替换掉温度 T. 比如得到

$$
S(U,V,N) = Nk\left\{4 + \ln\left[\frac{8\pi V}{N}\left(\frac{U}{3Nhc}\right)^3\right]\right\}.
$$

这个结果不完全与方程 (6.52) 吻合. 那里对数中的因子为 $\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3$ 对应于此处的 $\frac{8\pi}{3^3}$. 回顾一下当时作了近似 $\sqrt{3}\,|\boldsymbol{p}| \approx |p_x| + |p_y| + |p_z|$. 结果的不同既不是计算错误也不是原理性的问题.

Example (正则系综中的谐振子). 计算 N 个可分辨, 频率为 ω 的谐振子集合的热力学性质.

Solution. 系统的 Hamilton 量为

$$
H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^{N}\left(\frac{p_\nu^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_\nu^2}{2}\right).
$$

郑惠南热力学与统计物理

由此计算配分函数

$$
\begin{aligned}
Z(T,V,N) &= \frac{1}{h^N}\int d^N q d^N p\ \exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu\right] \\
&= \frac{1}{h^N}\prod_{\nu=1}^{N}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dq_\nu\ \exp\left(-\frac{\beta m\omega^2 q_\nu^2}{2}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} dp_\nu\ \exp\left(-\frac{\beta p_\nu^2}{2m}\right)\right] \\
&= \frac{1}{h^N}\left[\left(\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^N \\
&= \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^N.
\end{aligned}
$$

自由能

$$
F(T,V,N) = -kT\ln Z(T,V,N) = -NkT\ln\frac{kT}{\hbar\omega}.
$$

由此得到状态方程

$$
\begin{aligned}
p &= -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = 0, \\
S &= -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = Nk\left(1+\ln\frac{kT}{\hbar\omega}\right), \\
\mu &= \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = -kT\ln\frac{kT}{\hbar\omega}.
\end{aligned}
$$

内能为

$$
U = F + TS = NkT.
$$

因此 $S(U,V,N)$ 表示为

$$
S(U,V,N) = Nk\left(1+\ln\frac{E}{N\hbar\omega}\right),
$$

完全与微正则系综结果相同, 状态方程也是.

郑惠南 热力学与统计物理

7.2 无相互作用粒子系统

之前的例子中我们看到, 系统 Hamilton 量是单粒子 Hamilton 之和, 即

$$H(q_1,\cdots,q_{3N},p_1,\cdots,p_{3N})=\sum_{\nu=1}^{N}h(q_\nu,p_\nu) \tag{7.53}$$

时在正则系综中的计算特别容易. 这里 h 是单粒子的 Hamilton 量, 对于第 ν 个粒子, 只依赖于变量 q_ν 和 q_ν. 此时配分函数为

$$\begin{aligned}Z(T,V,N)&=\frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu)\right]\\&=\frac{1}{h^{3N}N!}\prod_{\nu=1}^{N}\int d^3\boldsymbol{q}_\nu d^3\boldsymbol{p}_\nu\,\exp\left[-\beta h(q_\nu,p_\nu)\right].\end{aligned} \tag{7.54}$$

积分可以视为单粒子的配分函数 ($N=1$),

$$Z(T,V,1)=\frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{q}d^3\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta h(q,p)\right], \tag{7.55}$$

这样 N 粒子系统的配分函数可以由单粒子系统的结果直接得到. 对于不可分辨粒子,

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{N!}\left[Z(T,V,1)\right]^N. \tag{7.56}$$

对于可分辨粒子,

$$Z(T,V,N)=\left[Z(T,V,1)\right]^N. \tag{7.57}$$

因为可以高效处理只涉及一个粒子系统的问题, 这是非常有用的计算方式. 现在来考察整个系统的相空间密度

$$\rho_N=\frac{\exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu)\right]}{Z(T,V,N}=N!\prod_{\nu=1}^{N}\left\{\frac{\exp\left[-\beta h(q_\nu,p_\nu)\right]}{Z(T,V,1}\right\}. \tag{7.58}$$

除 Gibbs 因子外, 发现 N 个粒子处于相空间点 $(\boldsymbol{q}_\nu,\boldsymbol{p}_\nu)$ 的几率 $\rho_N(q_\nu,p_\nu)$ 等于单个特定粒子在特定单粒子微观态的所有几率乘积.

显然对于无相互作用的粒子系统, 发现一个粒子处于 $(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})$ 的几率由分布

$$\rho_1(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})=\frac{\exp\left[-\beta h(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})\right]}{Z(T,V,1)} \tag{7.59}$$

郑惠南 热力学与统计物理

给出. 这个方程源于只含一个粒子系统的分布公式. 因为一个无相互作用系统中, N 个粒子相互之间没有影响, 方程 (7.59) 此时对于这样的多粒子系统是正确的单粒子相空间密度. 可以理解这样的系统为一个理想系综. N 个粒子的每一个自己构成一个 "系统", 在某个时刻占据一个单粒子微观态. 系统的所有其他粒子构成给定温度的热源.

发现一个粒子处于某个微观态不依赖于其他粒子的微观态很关键: 在系综理论中, 僖宗的单个系统之间是相互独立的. 而有相互作用的系统中这不再成立.

Example (理想气体). 考察理想气体,

$$H(\boldsymbol{q}_i, \boldsymbol{p}_i) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} \to h(q,p) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}.$$

单粒子相空间中发现例子处于 $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ 的几率为

$$\rho(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}) = \frac{\exp\left[-\beta h(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})\right]}{Z(T, V, 1)} = \frac{\lambda^3}{V} \exp\left(-\frac{\beta \boldsymbol{p}^2}{2m}\right).$$

这里利用了方程 (7.50). 现在来看第 1 章中的例子中讨论过的气体速度分布. 在 $\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{q} + d\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{p}$ 和 $\boldsymbol{p} + d\boldsymbol{p}$ 之间发现一个粒子的几率为 $\frac{\rho d^3\boldsymbol{q} d^3\boldsymbol{p}}{h^3}$. 若 $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$, 并对坐标积分, 这给出速度分布 $f(\boldsymbol{v})$,

$$f(\boldsymbol{v}) d^3\boldsymbol{v} = \frac{m^3}{h^3} d^3\boldsymbol{v} \int d^3\boldsymbol{q}\, \frac{\lambda^3}{V} \exp\left(-\frac{\beta m \boldsymbol{v}^2}{2}\right).$$

而积分 $\int d^3\boldsymbol{q}$ 这是体积 V. 因此,

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{32}{2}} \exp\left(-\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2kT}\right).$$

它确实和方程 (1.13) 吻合. 这个例子, 用于说明 Gibbs 修正因子的重要性, 是非常漂亮的. 我们有

$$\rho'(\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{q}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots) = \rho(\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{p}_1)\rho(\boldsymbol{q}_2, \boldsymbol{p}_2) \cdots, \tag{7.60}$$

表示粒子 1 在 $(\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{p}_1)$, 粒子 2 在 $(\boldsymbol{q}_2, \boldsymbol{p}_2$, 等等的几率密度. 然而这种表示只在能给粒子编号时成立. 如果求 N 粒子的任意 1 个处于 $(\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{p}_1)$, 任意 1 个处于 $(\boldsymbol{q}_2, \boldsymbol{p}_2)$, 等等的几率. 那么方程 (7.60) 必须乘以粒子所有可能排列的方式数, 即 $N!$.

Example (平均速率和最可几速率). 利用速度分布

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\beta m \boldsymbol{v}^2}{2}\right)$$

郑直南 热力学与统计物理

计算理想气体中的最可几, 平均, 和均方根速率.

Solution. 微分

$$d^3w(\boldsymbol{v}) = f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} \tag{7.61}$$

表示发现理想气体的一个粒子速度 $\boldsymbol{v}$ 处于 (v_x, v_y, v_z) 和 $(v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z)$ 之间的几率. 它与坐标无关. 先来计算发现一个粒子速率在 $|\boldsymbol{v}|$ 和 $|\boldsymbol{v}|+|d\boldsymbol{v}|$ 之间的几率. 为此, 在方程 (7.61) 中使用速度矢量的极坐标系表示并对所有方向积分,

$$dw(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) 4\pi v^2 dv. \tag{7.62}$$

方程 (7.62) 是理想气体速率的 Maxwell 分布. 最可几的速率 v^*, 对应于函数 $F(v) = \frac{dw}{db}$ 的极大值.

$$F'(v^*) = 0$$

即

$$-\frac{m}{2kT}v^{*3} + v^* = 0, \quad 即 \quad v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

速率的平均值

$$\langle|\boldsymbol{v}|\rangle = \int_0^\infty F(v)vdv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv. \tag{7.63}$$

这给出

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \tag{7.64}$$

速率平方的平均

$$\langle v^2\rangle = \frac{3kT}{m}, \quad 和 \quad \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Maxwell 速率分布展示在图 7.2 中. 可以看到 $v^* < \langle v\rangle < \sqrt{\langle v^2\rangle}$. 粒子的平均动能

$$\langle\epsilon_{\text{kin}}\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}kT$$

郑惠南 热力学与统计物理

和方程 (1.9) 吻合. 又由于分布函数 $f(\boldsymbol{v})$ 是各向同性的, 进一步有

$$\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle = \frac{kT}{m}.$$

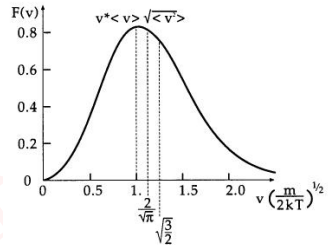


图 **7.2**. Maxwell 速率分布.

Example (蒸发气体的速率分布). 如图 7.3, 对于容器中温度为 T 的理想气体, 计算从容器开孔蒸发的粒子速率分布. 假设容器内部的平衡态不受蒸发粒子的影响. 此外, 再计算蒸发粒子的 z-方向平均速率, 均方速率, 以及离开容器的速率–单位时间单位空面积蒸发的粒子数 $R = \frac{d^2N}{dtdA}$.
证明一般地, 如果 $\langle v\rangle$ 是内部的平均速率, $R = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle$. 由于动量守恒, 什么样的力作用在容器上?

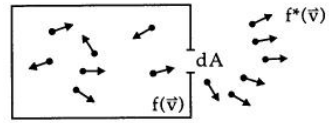


图 **7.3**. 开孔容器中的理想气体蒸发.

Solution. 首先很明确地, 粒子从内部撞击在面元 dA 上会以同样的速度离开容器. 由方程 (1.5),

$$d^5N = \frac{N}{V}v_z dtdA f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v}. \tag{7.65}$$

z-方向垂直于面元 dA, $f(\boldsymbol{v})$ 是气体的速度分布. 该式仅在 $v_z \geq 0$ 时成立.
容易理解, 离开容器的粒子的速度分布 $f^*(\boldsymbol{v})$ 一定正比于 $v_z f(\boldsymbol{v})$, 取

$$f^*(\boldsymbol{v}) = \begin{cases} cv_z f(\boldsymbol{v}), & v_z \geq 0, \\ 0, & v_z < 0. \end{cases} \tag{7.66}$$

这个表达式已经使用了容器内部的平衡态不受离开粒子影响的假定. 因子 c 由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f^*(\boldsymbol{v}) = 1 \tag{7.67}$$

确定. 而

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2kT}\right) = f(v_x)f(v_y)f(v_z),$$
$$f(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right), \quad i = x, y, z.$$

可得

$$f^*(\boldsymbol{v}) = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} v_z f(\boldsymbol{v})$$

郑惠霞热力学与统计物理

由此给出粒子在 z-方向的平均速率

$$\begin{aligned}\langle v_z\rangle^* &= \int v_z f^*(\boldsymbol{v}) d^3\boldsymbol{v} = \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\int_0^\infty v_z^2 f(v_z) dv_z \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}.\end{aligned}$$

类似地,

$$\left\langle v_z^2\right\rangle^* = \frac{2kT}{m}.$$

而 x 和 y-方向的就均方速率可容器内的一样,

$$\left\langle v_x^2\right\rangle^* = \left\langle v_y^2\right\rangle^* = \left\langle v_x^2\right\rangle = \left\langle v_y^2\right\rangle = \frac{kT}{m}.$$

离开容器粒子的平均动能

$$\langle\epsilon_{\text{kin}}\rangle^* = \frac{1}{2}m\left(\left\langle v_x^2\right\rangle^* + \left\langle v_y^2\right\rangle^* + \left\langle v_z^2\right\rangle^*\right) = 2kT.$$

它大于容器内粒子的平均动能 $\frac{3}{2}kT$. 方程 (7.65) 对所有的速度积分, 给出蒸发率[a]

$$\begin{aligned}R &= \frac{d^2N}{dtdA} = \frac{N}{V}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z\, v_z f(\boldsymbol{v}) \\ &= \frac{N}{V}\int_0^\infty v^2 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, v\cos\theta f(v) \\ &= \frac{N}{V}\pi\int_0^\infty v^3 f(v) dv = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle.\end{aligned}$$

即题目所要求证明结果. 对于理想气体, 由方程 (7.64),

$$R = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

为计算因为粒子离开容器产生的反推力, 须先确定单位时间粒子在 z-方向携带的动量. 其平均值为 $\langle p_z\rangle^* = m\langle v_z\rangle^*$. 对于面积为 A 的孔, 单位时间有正好 RA 个粒子离开. 因此所求作用力

$$F_z = -RAm\langle v_z\rangle^* = -\frac{1}{2}pA.$$

确定到因子 $\frac{1}{2}$, 基于粒子在孔处不被反射, F_z 由作用于面积 A 上的压强 p 给出. 负号对应于容器

郑惠南 热力学与统计物理

在负 z-方向被加速.

[a]原文 $\int_0^\infty dv_z$ 为 $\int_{-\infty}^{+\infty} dv_z$.

7.3 计算作为系综平均值的可观察量

在引入系综理论时, 我们假定所有的可观察量可以对应于某个适当函数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ 在系综上的平均值,

$$\langle f(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)\rangle = \frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}r d^{3N}\boldsymbol{p}\,\rho(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)f(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i). \tag{7.68}$$

因此统计力学提供的相空间密度 $\rho(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$[24] 包含了关于系统的全部信息. 我们已经知道, 熵是作为函数 $f_S(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i) = -k\ln\rho(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$ 的系综平均值,

[24] 原文为 $f(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$.

$$S = \langle -k\ln\rho\rangle\,. \tag{7.69}$$

另一方面, 由方程 (7.69) 可以确定热力学势 $S(E,V,N)$ (微正则) 和 $F(T,V,N)$ (正则). 因此方程 (7.69) 已包含了系统的所有热力学性质. 这些性质不需要从方程 (7.68) 计算. 当然, 也可以写下函数 $f(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$ 以对应某一个热力学量, 比如内能 U 是 Hamilton 量的系综平均,

$$U = \langle H(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)\rangle\,. \tag{7.70}$$

在方程 7.68 的帮助下, 也可以计算热力学没有告诉我们的可观察量. 比如, 相空间密度是这样的可观察量,

$$\rho(\boldsymbol{r}_i',\cdots,\boldsymbol{r}_N',\boldsymbol{p}_1',\boldsymbol{p}_N') = \left\langle h^{3N}\prod_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_i')\delta(\boldsymbol{p}_i-\boldsymbol{p}_i')\right\rangle. \tag{7.71}$$

严格说来, 方程 (7.68) 表示了相空间密度到实数的一般映射 (general mapping of the phase-space density on the real numbers). 这样的映射由分布 $f(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$ 给出. 类似于方程 (7.71), 粒子 i 的相空间分布是 $\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)$ (可分辨粒子) 作下式映射后的结果,

$$\rho_i(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) = \left\langle h^3\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{p}_i-\boldsymbol{p})\right\rangle. \tag{7.72}$$

对于无相互作用系统, $\rho_i(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ 完全等同于单粒子分布 $\rho_1(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$. 对于有相互作用的系统则不然. 同样的方式, 在坐标空间中粒子i 的密度为

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = \langle\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\rangle\,, \tag{7.73}$$

郑惠南热力学与统计物理

和粒子i 的动量分布为

$$\rho_i(\boldsymbol{p}) = \langle \delta(\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}) \rangle \,. \tag{7.74}$$

坐标空间的总粒子密度为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) \right\rangle, \tag{7.75}$$

总动量分布为

$$\rho(\boldsymbol{p}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}) \right\rangle. \tag{7.76}$$

量 (7.73)-(7.76) 归一化不同,

$$\int d^3\boldsymbol{r}\, \rho_i(\boldsymbol{r}) = \int d^3\boldsymbol{p}\, \rho_i(\boldsymbol{p}) = 1, \tag{7.77}$$

$$\int d^3\boldsymbol{r}\, \rho(\boldsymbol{r}) = \int d^3\boldsymbol{p}\, \rho(\boldsymbol{p}) = N. \tag{7.78}$$

另外有趣的量是粒子之间的相对距离或相对动量. 这由

$$f_{ik}(r) = \langle \delta\left(r - |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k|\right) \rangle \tag{7.79}$$

得到. 分布 $f_{ik}(r)$ 是发现粒子 i 和 k 相距 r 的几率. 相对动量值的分布为

$$f_{ik}(p) = \langle \delta\left(p - |\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_k|\right) \rangle \tag{7.80}$$

粒子 i 和 k 的平均距离

$$\langle r_{ik} \rangle = \langle |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k| \rangle = \int_0^\infty r f_{ik}(r) dr. \tag{7.81}$$

相似地, 粒子 i 和 k 的平均相对动量

$$\langle p_{ik} \rangle = \langle |\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_k| \rangle = \int_0^\infty p f_{ik}(p) dp. \tag{7.82}$$

相应地, 也可以计算 3 粒子之间的相对距离分布, 或几个粒子相互靠得很近 [集团或极矩形式 (cluster or droplet formation)] 的几率, 等等. 然而这种 n-粒子相关联函数的实际计算, 在实际气体情况中变得很复杂.

郑惠南 热力学与统计物理

Example (理想气体的 $\rho_i(\boldsymbol{r})$). 由方程 (7.73) 计算理想气体的 $\rho_i(\boldsymbol{r})$.
理想气体的相空间密度为

$$\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)=N!\prod_{i=1}^{N}\frac{\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{p}_i^2}{2m}\right)}{Z(T,V,1)}=N!\prod_{i=1}^{N}\rho_i(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i),$$
$$Z(T,V,1)=\frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p}\,\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{p}^2}{2m}\right)=\frac{V}{\lambda^3}.$$

由此,

$$\begin{aligned}\rho_i(\boldsymbol{r})&=\frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\\&=\frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\prod_{k=1}^{N}\rho_k(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{p}_k)\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\\&=\frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{r}_id^3\boldsymbol{p}_i\,\frac{\lambda^3}{V}\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{p}_i^2}{2m}\right)\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\\&=\frac{\lambda^3}{h^3V}\int d^3\boldsymbol{p}_i\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{p}_i^2}{2m}\right)\\&=\frac{1}{V}.\end{aligned}$$

在 $\boldsymbol{r}$ 处发现 N 个粒子中的任何一个的几率密度在整个容器中是常值. 总粒子密度

$$\rho(\boldsymbol{r})=\left\langle\sum_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\right\rangle=\sum_{i=1}^{N}\rho_i(\boldsymbol{r})=\frac{N}{V}.$$

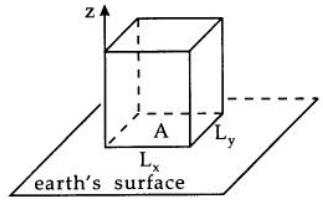


图 **7.4**. 大气定律.

Example (大气定律). 考虑地面上截面积为 A 的空气柱, 如图 7.4. 给定温度 T, 计算重力影响下柱内粒子的密度分布假设空气为理想气体, 重力为常值.

Solution. 若空气柱内有 N 个粒子, 系统的 Hamilton 量为

$$H(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}+mgz_i\right)=\sum_{i}^{N}h_i(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i).$$

将其视为无相互作用不可分辨粒子系统, 有

$$\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)=N!\prod_{i=1}^{N}\frac{\exp\left[-\beta h_i(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)\right]}{Z(T,V,1)}=N!\prod_{i=1}^{N}\rho_i(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i).$$

郑惠南 热力学与统计物理

容易计算单粒子配分函数

$$
\begin{aligned}
Z(T,V,1) &= \frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{p}\,\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{p}^2}{2m}\right)\int d^3\boldsymbol{r}\,\exp\left(-\beta mgz\right) \\
&= \frac{A}{\lambda^3}\int_0^\infty dz\,\exp\left(-\beta mgz\right) = \frac{A}{\beta mg\lambda^3}.
\end{aligned}
$$

而单粒子密度

$$
\begin{aligned}
\rho_i(\boldsymbol{r}) &= \frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}) \\
&= \frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\prod_{k=1}^{N}\rho_k(\boldsymbol{r}_k,\boldsymbol{p}_k)\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}) \\
&= \frac{\beta mg\lambda^3}{h^3A}\int d^3\boldsymbol{p}\,\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{p}_i^2}{2m}\right)\int d^3\boldsymbol{r}_i\,\exp\left(-\beta mgz_i\right)\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}) \\
&= \frac{\beta mg}{A}\exp\left(-\beta mgz\right).
\end{aligned}
$$

对于空气柱内的 N 个粒子, 总的密度分布为

$$
\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{N\beta mg}{A}\exp\left(-\beta mgz\right).
$$

利用理想气体定律, 可得

$$
\rho(z) = \frac{p(z)}{kT}.
$$

从而得到压强随高度的变化关系

$$
p(z) = \frac{Nmg}{A}\exp\left(-\beta mgz\right) = p(0)\exp\left(-\beta mgz\right).
$$

地面处的压强 $p(0)=\frac{Nmg}{A}$ 对应于 N 个粒子作用在面积 A 上的力.

Example (理想气体中的相对动量). 计算理想气体中 2 粒子之间的相对动量值大小的分布.

郑惠南 热力学与统计物理

Solution. 由方程 (7.80),

$$
\begin{aligned}
f_{ik}(p) &= \langle \delta\left(p - |\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_k|\right)\rangle \\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)\delta\left(p - |\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_k|\right) \\
&= \frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\prod_{l=1}^{N}\rho_l(\boldsymbol{r}_l,\boldsymbol{p}_l)\delta\left(p - |\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_k|\right) \\
&= \frac{1}{h^6}\int d^3\boldsymbol{p}_i\int d^3\boldsymbol{p}_k\int d^3\boldsymbol{r}_i\int d^3\boldsymbol{r}_k\,\frac{\lambda^6}{V^2}\exp\left[-\frac{\beta\left(\boldsymbol{p}_i^2+\boldsymbol{p}_k^2\right)}{2m}\right]\delta\left(p - |\boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_k|\right).
\end{aligned}
$$

为计算动量积分, 用质心动量 $\boldsymbol{K} = \frac{\boldsymbol{p}_i+\boldsymbol{p}_k}{2}$ 和相对动量 $\boldsymbol{p}_{ik} = \boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_k$ 来表示

$$
\boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{K} + \frac{1}{2}\boldsymbol{p}_{ik}, \quad \boldsymbol{p}_k = \boldsymbol{K} - \frac{1}{2}\boldsymbol{p}_{ik}.
$$

由此得到

$$
f_{ik}(p) = \frac{\lambda^6}{h^6}\int d^3\boldsymbol{p}_{ik}\,\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{p}_{ik}^2}{4m}\right)\delta(p-p_{ik})\int d^3\boldsymbol{K}\,\exp\left(-\frac{\beta\boldsymbol{K}^2}{m}\right). \tag{7.83}
$$

转换到极坐标系,

$$
\begin{aligned}
f_{ik}(p) &= \frac{\lambda^6}{h^6}\left(\frac{m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}4\pi\int_0^\infty p_{ik}^2\exp\left(-\frac{\beta p_{ik}^2}{4m}\right)\delta(p-p_{ik})dp_{ik} \\
&= \frac{\pi}{2}\left(\frac{1}{\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}p^2\exp\left(-\frac{\beta p^2}{4m}\right).
\end{aligned}
$$

可以看到, 相对动量分布也是 Maxwell 分布.

Example (两粒子之间的平均距离). 设理想气体置于一个半径为 K 的球形容器中. 计算理想气体中的两个粒子相距 r 的几率密度, 以及两粒子间的平均距离.

郑惠南 热力学与统计物理

Solution. 同前面例子相似, 需计算

$$
\begin{aligned}
f_{ik}(r) &= \langle \delta\left(r-|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k|\right)\rangle \\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\rho(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)\delta\left(r-|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k|\right) \\
&= \frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\boldsymbol{r}d^{3N}\boldsymbol{p}\prod_{l=1}^{N}\rho_l(\boldsymbol{r}_l,\boldsymbol{p}_l)\delta\left(r-|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k|\right) \\
&= \frac{1}{h^6}\int d^3\boldsymbol{p}_i\int d^3\boldsymbol{p}_k\int d^3\boldsymbol{r}_i\int d^3\boldsymbol{r}_k\,\frac{\lambda^6}{V^2}\exp\left[-\frac{\beta\left(\boldsymbol{p}_i^2+\boldsymbol{p}_k^2\right)}{2m}\right]\delta\left(r-|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k|\right).
\end{aligned}
$$

对动量积分, 得到

$$
f_{ik}(r)=\frac{1}{V^2}\int d^3\boldsymbol{r}_i\int d^3\boldsymbol{r}_k\delta\left(r-|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k|\right). \tag{7.84}
$$

同样地, 用质心和相对坐标表示

$$
\boldsymbol{R}=\frac{1}{2}\left(\boldsymbol{r}_i+\boldsymbol{r}_k\right),\quad \boldsymbol{r}_{ik}=\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k, \tag{7.85}
$$

$$
\boldsymbol{r}_i=\boldsymbol{R}+\frac{1}{2}\boldsymbol{r}_{ik},\quad \boldsymbol{r}_k=\boldsymbol{R}-\frac{1}{2}\boldsymbol{r}_{ik}. \tag{7.86}
$$

方程 (7.84) 中矢量 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_k$ 需满足条件

$$
\boldsymbol{r}_i^2\le K^2,\quad \boldsymbol{r}_k^2\le K^2.
$$

用 $\boldsymbol{R}$ 和 $\boldsymbol{r}_{ik}$ 表示则为

$$
\left(\boldsymbol{R}+\frac{1}{2}\boldsymbol{r}_{ik}\right)^2\le K^2,\quad \left(\boldsymbol{R}-\frac{1}{2}\boldsymbol{r}_{ik}\right)^2\le K^2. \tag{7.87}
$$

方程 (7.84) 化为

$$
f_{ik}(r)=\frac{1}{V^2}\int d^3\boldsymbol{r}_{ik}\int d^3\boldsymbol{R}\,\delta(r-r_{ik}).
$$

若对 $\boldsymbol{r}_{ik}$ 的积分是外层积分, 相对于内层积分矢量 $\boldsymbol{r}_{ik}$ 是固定的. 因此条件 $|\boldsymbol{r}_{ik}|\le 2K$ 成立. 对于给定的 $\boldsymbol{r}_{ik}$, 可以从几何上理解条件 (7.87), 如图 7.5. 在半径为 K, 球心在 $-\frac{1}{2}\boldsymbol{r}_{ik}$ 的球内的矢量 $\boldsymbol{R}$ 满足第一个条件, 在半径为 K, 球心在 $+\frac{1}{2}\boldsymbol{r}_{ik}$ 的球内的矢量 $\boldsymbol{R}$ 满足第二个条件. 因此, 对于给定的 $\boldsymbol{r}_{ik}$, 两个球重叠的区域内的矢量 $\boldsymbol{R}$ 满足条件 (7.87).
选择 R_z-轴沿着矢量 $\boldsymbol{r}_{ik}$ 的方向并转换到极坐标系是最方便于计算的, 如图 7.5 和 7.6. 对于 $0\le$

郑惠南热力学与统计物理

$\theta \le \frac{\pi}{2}$, $0 \le |\boldsymbol{R}| \le R^{(1)}_{\max}(\theta, r_{ik})$, $R^{(1)}_{\max}(\theta, r_{ik})$ 由条件

$$\left[\frac{1}{2}r_{ik} + R^{(1)}_{\max}\cos\theta\right]^2 + \left[R^{(1)}_{\max}\sin\theta\right]^2 = K^2 \tag{7.88}$$

确定. 相似地, 对于 $\frac{\pi}{2} \le \theta \le \pi$, $0 \le |\boldsymbol{R}| \le R^{(2)}_{\max}(\theta, r_{ik})$,

$$\left[\frac{1}{2}r_{ik} - R^{(2)}_{\max}\cos\theta\right]^2 + \left[R^{(2)}_{\max}\sin\theta\right]^2 = K^2. \tag{7.89}$$

方程 (7.88) 和 (7.88) 的解为

$$R^{(1)}_{\max} = \frac{1}{2}\left\{-r_{ik}\cos\theta + \left[r_{ik}^2\cos^2\theta - \left(r_{ik}^2 - 4K^2\right)\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}, \tag{7.90}$$

$$R^{(2)}_{\max} = \frac{1}{2}\left\{r_{ik}\cos\theta + \left[r_{ik}^2\cos^2\theta - \left(r_{ik}^2 - 4K^2\right)\right]^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad \frac{\pi}{2} \le \theta \le \pi. \tag{7.91}$$

简记 $x = \cos\theta$ 和 $c^2 = \frac{4K^2}{r_{ik}^2} - 1$, 方程 (7.90) 和 (7.91) 写作

$$R^{(1)}_{\max} = \frac{r_{ik}}{2}\left[lr(x^2 + c^2)^{\frac{1}{2}} - x\right],$$
$$R^{(2)}_{\max} = \frac{r_{ik}}{2}\left[lr(x^2 + c^2)^{\frac{1}{2}} + x\right].$$

为此, 积分化为

$$f_{ik}(r) = \frac{1}{V^2}\int_{\boldsymbol{r}_{ik}^2 \le 4K^2} d^3\boldsymbol{r}_{ik}\,\delta(r - r_{ik})\int_0^{2\pi} d\phi\left[\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\theta d\theta\int_0^{R^{(1)}_{\max}} R^2 dR + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{R^{(2)}_{\max}} R^2 dR\right].$$

对 ϕ 和 R 积分, 并作替换 $x = \cos\theta$, 得到

$$f_{ik}(r) = \frac{2\pi}{3V^2}\int_{r_{ik}^2 \le 4K^2} d^3\boldsymbol{r}_{ik}\,\delta(r - r_{ik})\left\{\int_0^1 dx\,\left[R^{(1)}_{\max}(x, r_{ik})\right]^3 + \int_{-1}^0 dx\,\left[R^{(2)}_{\max}(x, r_{ik})\right]^3\right\}. \tag{7.92}$$

郑惠南热力学与统计物理

接着计算对 x 的积分

$$
\begin{aligned}
I(r_{ik}) &= \left(\frac{r_{ik}}{2}\right)^3 \left\{ \int_0^1 dx \left[\left(x^2+c^2\right)^{\frac{1}{2}} - x \right]^3 + \int_{-1}^0 dx \left[\left(x^2+c^2\right)^{\frac{1}{2}} + x \right]^3 \right\} \\
&= \frac{r_{ik}^3}{2^2} \int_0^1 dx \left[\left(x^2+c^2\right)^{\frac{1}{2}} - x \right]^3 \\
&= \frac{r_{ik}^3}{4} \left[\left(1+c^2\right)^{\frac{3}{2}} - 1 - \frac{3}{2}c^2 \right].
\end{aligned}
$$

代入 $c^2 = \frac{4K^2}{r_{ik}^2} - 1$, 得

$$
I(r_{ik}) = \frac{r_{ik}^3}{4} \left[\left(\frac{2K}{r_{ik}}\right)^3 - \frac{3}{2}\left(\frac{2K}{r_{ik}}\right)^2 + \frac{1}{2} \right].
$$

方程 (7.92) 化为

$$
\begin{aligned}
f_{ik}(r) &= \frac{\pi}{6V^2} \int_{r_{ik} \le 2K} d^3\boldsymbol{r}_{ik}\, \delta(r - r_{ik}) r_{ik}^3 \left[\left(\frac{2K}{r_{ik}}\right)^3 - \frac{3}{2}\left(\frac{2K}{r_{ik}}\right)^2 + \frac{1}{2} \right] \\
&= \frac{2\pi^2}{3V^2} \int_0^{2K} dr_{ik}\, \delta(r - r_{ik}) r_{ik}^5 \left[\left(\frac{2K}{r_{ik}}\right)^3 - \frac{3}{2}\left(\frac{2K}{r_{ik}}\right)^2 + \frac{1}{2} \right]
\end{aligned}
$$

最后得到

$$
f_{ik}(r) = \frac{2\pi^2 r^5}{3V^2} \left[\left(\frac{2K}{r}\right)^3 - \frac{3}{2}\left(\frac{2K}{r}\right)^2 + \frac{1}{2} \right]. \tag{7.93}
$$

注意到 $V = \frac{4\pi K^3}{3}$, 方程 (7.92) 重写为

$$
f_{ik}(r) = \frac{12}{K} \left[\left(\frac{r}{2K}\right)^2 - \frac{3}{2}\left(\frac{r}{2K}\right)^3 + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{2K}\right)^5 \right]. \tag{7.94}
$$

如图 7.7 所示. 它在 $r \approx K$ 附近有一极值, 在 $r = 0$ 和 $r = 2K$ 为零. 这表示 $r \to 0$ 和 $r \to 2K$ 的几率很少出现. 大多情况下距离在与球半径 K 可比较得范围. 两个粒子的平均间距

$$
\langle r_{ik} \rangle = \int_0^{2K} r f_{ik}(r) dr = \frac{36}{35} K.
$$

比球半径 K 稍大.

郑惠南 热力学与统计物理

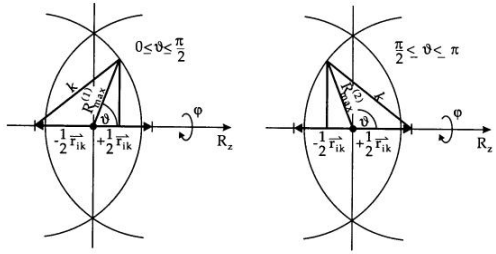


图 **7.5**. 关于 R 和 $\boldsymbol{r}_{ik}$ 积分的几何.

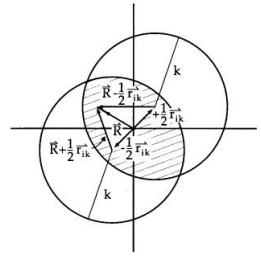


图 **7.6**. 条件 (7.87).

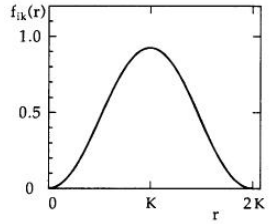


图 **7.7**. 函数 $f_{ik}(r)$.

7.4 微正则系综与正则系综之间的关联

前面的三个例子说明了, 虽然可能的微观态很不相同, 正则系综和微正则系综得结果基本相同. 我们来更仔细地检查这个吻合的原因. 正则系综里一个系统处于微观态 (q_ν, p_ν) 的几率为 (无 Gibbs 修正因子)

$$dP = \frac{1}{h^{3N}}\rho(q_\nu, p_\nu)d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p} = \frac{1}{h^{3N}Z}\exp\left[-\beta H(q_\nu, p_\nu)\right]d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}. \tag{7.95}$$

这个几率在能量曲面 $H(q_\nu, p_\nu) = E$ 上是常量 (统计力学的基本假设). 由此可以容易地计算系统处于能量在 E 与 $E + \Delta E$ 之间的微观态的几率, 将方程 (7.95) 对这个能量壳积分即可得到, 被积量这种情况下是常值,

$$dP(E) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\beta E\right)\frac{1}{h^{3N}}\int_{E \le H(q_\nu, p_\nu) \le E+\Delta E} d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}. \tag{7.96}$$

最后的积分正是能量壳中微观状态的数目. 利用能量 $H(q_\nu, p_\nu) \le E$ 的微观状态数

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}}\int_{H(q_\nu, p_\nu) \le E} d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}, \tag{7.97}$$

方程 (7.96) 的积分

$$\frac{1}{h^{3N}}\int_{E \le H(q_\nu, p_\nu) \le E+\Delta E} d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p} = \frac{\partial \Sigma}{\partial E}dE = g(E)dE. \tag{7.98}$$

$g(E)$ 为前面提到的态密度. 在能量壳 E 与 $E + \Delta E$ 之间发现一个系统的几率因此为

$$dP(E) = p_E(E)dE = \frac{1}{Z}g(E)\exp\left(-\beta E\right)dE. \tag{7.99}$$

当然 Z 也能用 $g(E)$ 表示,

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\boldsymbol{q}d^{3N}\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu)\right]=\int dE\,g(E)\exp\left(-\beta E\right). \tag{7.100}$$

在离散量子力学态的情况下, 态密度 $g(E)$ 换成简并因子 (degeneration factor) g_E.在量子力学中定态的能量 E 可以计算, 因此方程 (7.99) 和 (7.99) 可以直接变换到量子力学中. 那么

$$p_E(E)=\frac{g_E}{Z}\exp\left(-\beta E\right) \tag{7.101}$$

是量子力学系统处于对应于能量 E 的 g_E 个态之一的几率. 然而, 这和量子统计并没有任何关联, 我们处理的是可分辨粒子. 目前为止所展示的理论称为 Maxwell-Boltzmann 统计. 这个理论从编号粒子开始, 随后若粒子不可分辨, 使用 Gibbs 因子修正. 而在真正的量子力学中则不再需要这样做.

方程 (7.100) 给出了正则系综和微正则系综之间很有意思的一个关系. 一方面, 我们可以计算 $g(E)$, 它紧密联系于微观状态数 Ω, 另一方面, 式 (7.100) 积分结果给出了正则配分函数 (自由能). 反过来描述也成立, 即如果已知 $Z(\beta,V,N)$, 可以以此计算 $g(E)$. 为此, 将 β 当作一个形式参量, 它可以是复数. 现在来考虑 $Z(\beta)$ 在复 β-平面的解析连续性. 那么, 如果 $\mathrm{Re}\,\beta>0$,

$$Z(\beta)=\int_0^\infty dE\,g(E)e^{-\beta E} \tag{7.102}$$

是 β 的一个解析函数. 关系 $\mathrm{Re}\,\beta>0$ 保证了方程 (7.102) 中的被积量对所有的能量有界且积分存在. 方程 (7.102) 正是函数 $g(E)$ 的 Laplace (拉普拉斯) 变换定义. 如果 β 是纯虚的, 则方程 (7.102) 正是 Fourier 变换, 它同样也有反变换.

现在对于 Laplace 变换可以写出它的反变换. 为此, 将方程 (7.102) 乘以 $e^{\beta E'}$ 并沿如图 7.8所示复平面上的路线 C 积分. 记 $\beta=\beta'+i\beta''$, β' 和 β'' 都是实数, 且 $\beta'>0$,

$$\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}d\beta\,Z(\beta)e^{\beta E'}=\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}d\beta\int_0^\infty e^{\beta(E'-E)}g(E)dE. \tag{7.103}$$

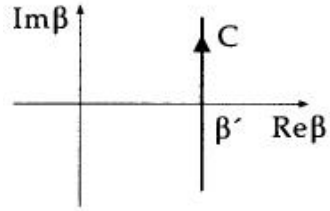


图 **7.8**. 方程 (7.103) 的积分路线.

由于 $\mathrm{Re}\,\beta>0$, 被积量是解析的, 等式右边的积分次序可以交换. 而这里被积量再次是有界并且对于大的 E 和 $\mathrm{Re}\,\beta>0$ 是解析的. 那么对于任意的 $\beta'>0$,

$$\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}d\beta\,e^{\beta(E'-E)}=i\int_{-\infty}^{+\infty}d\beta''e^{(\beta'+i\beta'')(E'-E)}=e^{\beta'(E'-E)}2\pi i\delta(E'-E). \tag{7.104}$$

这里用了周所周知的公式 $\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{ikx} = 2\pi\delta(k)$. 代回到方程 (7.103), 有

$$\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta\, Z(\beta)e^{\beta E'} = \int_0^\infty dE\, e^{\beta'(E'-E)} 2\pi i\delta(E'-E)g(E) \tag{7.105}$$

$$= 2\pi i g(E). \tag{7.106}$$

于是我们有 Laplace 反变换

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta\, Z(\beta)e^{\beta E}. \tag{7.107}$$

实部 $\mathrm{Re}\,\beta = \beta'$ 是任意的, 但要求 $\beta' > 0$, 以使方程 (7.102) 保留其解析的性质.

Example (理想气体). 理想气体情况下显式地考察方程 (7.102) 和 (7.107). 首先计算 $g(E)$, 由方程 (5.55),

$$\Sigma(E,V,N) = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)},$$

进而得到

$$g(E) = \frac{\partial\Sigma}{\partial E} = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\frac{1}{E}\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \tag{7.108}$$

代入方程 (7.102) 给出

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\int_0^\infty dE\, E^{\frac{3N}{2}-1}e^{-\beta E}. \tag{7.109}$$

积分得到

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{N}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N, \quad \lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{7.110}$$

这是前面例子已经计算的结果. 现在要利用Laplace 反变换 (7.107), 从配分函数 (7.110) 来计算获得态密度 $g(E)$. 我们有

$$g(E) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta\, \frac{e^{\beta E}}{\beta^{\frac{3N}{2}}}. \tag{7.111}$$

郑惠南热力学与统计物理

这个积分通过留数定理很容易计算. 取如图 7.9 所示的路线. 先考虑 $E \geq 0$, 这时候使用路线 (1), 从半径为 $r \to \infty$ 的圆左侧 $\operatorname{Im}\beta = +\infty$ 到 $\operatorname{Im}\beta = -\infty$ 没有贡献. 即, 取 $\alpha = \frac{3N}{2}$,

$$\beta = re^{i\phi}, \quad r \to \infty,\ \phi \in \left[\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\right],$$
$$\frac{e^{\beta E}}{\beta^\alpha} = \frac{\exp\left(Er\cos\phi\right)\exp\left(iEr\sin\phi\right)}{r^\alpha e^{i\alpha\phi}} \to 0, \quad \text{当 } r \to \infty \text{ 时}. \tag{7.112}$$

因为 $\cos\phi < 0$ 而 $\exp\left(iEr\sin\phi\right)$ 对于所有的 r 是有界的[a].
相似地, $E < 0$ 是使用路线 (2). 平行于 $\operatorname{Im}\beta$-轴的积分路线可以用这个轴代替, 除了原点外, 在那被积量从右侧绕过. 对于 $E < 0$, 采用路线 (2), 结果为零, 这是因为围道内被积量处处规则解析, 没有包含任何极点. 沿路线 (1) 的积分需计算单个极点 $\beta = 0$ 处的留数. 为此, 将 $\frac{e^{\beta E}}{\beta^\alpha}$ 用 Laurent (洛朗) 级数展开,

$$\frac{e^{\beta E}}{\beta^\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{E^n}{n!}\beta^{n-\alpha} = \sum_{n=-\alpha}^{\infty} \frac{E^{n+\alpha}}{(n+\alpha)!}\beta^n$$

留数是项 β^{-1} 的系数 $\frac{E^{\alpha-1}}{(\alpha-1)!}$. 最终得

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta\, \frac{e^{\beta E}}{\beta^\alpha} = \begin{cases} 0, & E < 0, \\ \frac{E^{\alpha-1}}{(\alpha-1)!}, & E \geq 0. \end{cases} \tag{7.113}$$

和 $\alpha = \frac{3N}{2}$ 一起代回方程 (7.111),

$$g(E) = \frac{V^N}{N!}\frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\frac{1}{E}\left(\frac{2\pi mE}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}, \quad E \geq 0. \tag{7.114}$$

与方程 (7.108) 相同.
Laplace 变换提供了 $\Omega(E,V,N)$ [严格地说是 $g(E,V,N)$] 与 $Z(T,V,N)$ 之间的联系.

[a] 可能对此有疑问, 因为在圆上 $\operatorname{Re}\beta < 0$, 方程 (7.102) 的解析性质未得到满足. 考察方程 (7.111), 可以看到这不是真的. 被积量除了在原点外都是解析的, 因此数学上我们的推导是完全正确的.

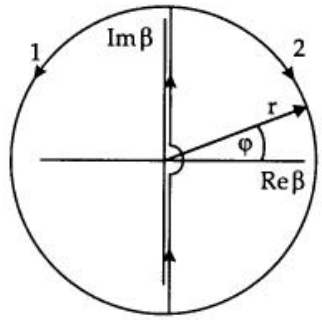


图 7.9. 方程 (7.111) 的积分路线.

Example (N 个谐振子的态密度). 由前面例子得到的配分函数, 计算 N 个谐振子系统的态密度 $g(E)$.

Solution. 我们有

$$Z(T,V,N) = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^N = (\beta\hbar\omega)^{-N}.$$

由方程 (7.107),

$$g(E) = (\hbar\omega)^{-N} \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta \, \frac{e^{\beta E}}{\beta^N} = \frac{1}{(N-1)!} \frac{1}{E} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N, \quad E \geq 0.$$

和方程 (6.58) 完全吻合.

7.5 涨落

我们从另一个角度再次展示微正则系综与正则系综之间的联系. 由方程 (7.99),

$$p_c(E) = \frac{1}{Z} g(E) \exp(-\beta E), \tag{7.115}$$

这里 $p_c(E)$ 是给定温度情况下系统处于能量 E 的几率密度. 定性的分析看到, $g(E)$ 随着 E 很快增加, 而 $e^{-\beta E}$ 随 E 指数减小. 那么 $p_c(E)$ 会是一个有极大值的函数. 位于 E^* 的极大值对应于最可几能量. 它由

$$\frac{\partial p_c(E)}{\partial E} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial g}{\partial E} - \beta g\right) \exp(-\beta E) = 0 \tag{7.116}$$

或

$$\frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{1}{kT} \tag{7.117}$$

确定. 而在一个小的常数区间 ΔE 的微观状态数 Ω 满足关系 $\Omega = g\Delta E$, 因此方程 (7.117) 可以写作[25]

[25] ΔE 与 E 无关, 因此 $\frac{\partial \Delta E}{\partial E} = 0$.

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{1}{kT} \quad 或 \quad \frac{\partial S}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{1}{T}. \tag{7.118}$$

因此正则系综的最可几能量 E^* 正与微正则系综的固定能量 $E_0 = \text{const}$. 相同. 参考方程 (4.8) 和 (4.9), 给定能量的微正则系综, 式 (7.118) 正是系统温度表达式. 函数 $p_c(E)$ 在 E^* 处取极值, 这个 E^* 同时是所有可能能量的平均值. 证明如下,

$$\langle E \rangle = U = \frac{1}{Z} \int_0^\infty dE \, g(E) E \exp(-\beta E) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta}. \tag{7.119}$$

又因为 $F = -kT \ln Z$ 和 $\beta = \frac{1}{kT}$,

$$\langle E \rangle = U = \frac{\partial}{\partial} \left(\frac{F}{kT}\right) = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{kT}\right) = F - T\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{7.120}$$

利用 $\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} = -S$ [参考方程 (4.32)], 给出

$$\langle E\rangle = U = F + TS. \tag{7.121}$$

即, 平均能量 $\langle E\rangle$ 和微正则系综的固定能量 E_0 相同. 因此一般的陈述为

> 正则系综的最可几能量 E^* 等于所有能量的平均值$\langle E\rangle$, 并对应于微正则系综的固定能量 E_0.

如图 7.10 所示, 分布 $p_c(E)$ 在这个值处有一个陡峭的峰. 用相对于平均值$\langle E\rangle$ 的标准偏差σ (standdard deviation σ from the mean value $\langle E\rangle$) 衡量正则分布的宽度. σ 定义为

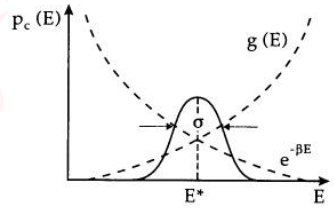


图 **7.10**. $p_c(E)$.

$$\sigma^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2. \tag{7.122}$$

为计算 σ^2, 将方程 (7.119) 对 β 偏微商,

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{1}{Z}\int_0^\infty dE\, g(E)E^2\exp(-\beta E) + \frac{1}{Z^2}\left[\int_0^\infty dE\, g(E)E\exp(-\beta E)\right]^2 \\ &= -\langle E^2\rangle + \langle E\rangle^2.\end{aligned} \tag{7.123}$$

利用 $\beta = \frac{1}{kT}$,

$$\sigma^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,N} = kT^2 C_V. \tag{7.124}$$

相对宽度

$$\frac{\sigma}{\langle E\rangle} = \frac{\sqrt{\sigma^2}}{\langle E\rangle} = \frac{1}{U}\sqrt{kT^2C_V}. \tag{7.125}$$

总热容 C_V 和内能一样, 正比于粒子数 N. 因此 $N\to\infty$ 时,

$$\frac{\sigma}{\langle E\rangle} = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \tag{7.126}$$

对于 $N\to\infty$, 正则系综里基本上只有平均能量. 对于给定能量 E_0 的微正则系综, 能量分布简单地为

$$p_{\mathrm{mc}}(E) = \delta(E - E_0). \tag{7.127}$$

随着 $N\to\infty$, 正则分布越来越接近 δ 函数, 如图 7.11

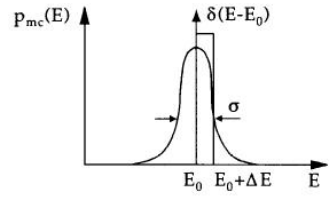


图 **7.11**. $p_{\mathrm{mc}}(E)$.

郑惠南 热力学与统计物理

将 $p_c(E)$ 在 E^* 处展开, 可以得到

$$p_c(E) \approx \frac{1}{Z} e^{-\beta(U-TS)} \exp\left[-\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V}\right]. \tag{7.128}$$

在最可几能量 $E^* = \langle E \rangle = U$ 附近 $p_c(E)$ 正是 Gauss 分布. 其极大值为 $\frac{1}{Z}e^{-\beta F}$. 我们由此看到了微正则系综与正则系综结果等价的更深远理由 – 正则系综里相对于平均能量的偏差 (涨落) 随着粒子数的增加而减小. $N \to \infty$ 时这种偏差为零. 这意味着对于给定温度时, 系统有确定的 (偏差很小的) 能量, 它等于微正则系综的总能量.

正则系综的计算比微正则系综的容易, 理论上它也很重要.

7.6 Virial 定理与均分定理

这一节我们对一个处于温度 T 的系统描述其平均能量. 令 $H(q_\nu, p_\nu)$ 是系统的 Hamilton 量. 将所有的坐标 q_ν 和动量 p_ν 标识为 x_i $(i = 1, \cdots, 6N)$. 现在对任意坐标和动量的其中两个 x_i 和 x_k, 来计算量 $x_i \frac{\partial H}{\partial x_k}$ 的平均值

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N}\boldsymbol{x}\, \rho(\boldsymbol{x}) x_i \frac{\partial H}{\partial x_k}. \tag{7.129}$$

这里 ρ 可以是微正则系综或正则系综的相空间密度. 先讨论微正则系综的情况,

$$\rho_{\mathrm{mc}}(\boldsymbol{x}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E \le H(\boldsymbol{x}) \le E + \Delta E, \\ 0, & \text{otherwise}. \end{cases} \tag{7.130}$$

代入方程 (7.129), 可得

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}\Omega} \int_{E \le H(\boldsymbol{x}) \le E+\Delta E} d^{6N}\boldsymbol{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} = \frac{1}{h^{3N}\Omega} \int_{E \le H(\boldsymbol{x}) \le E+\Delta E} d^{6N}\boldsymbol{x} x_i \frac{\partial (H-E)}{\partial x_k}. \tag{7.131}$$

这里插入了固定能量 E, $\frac{\partial E}{\partial x_k} = 0$. 利用之前计算 Ω 的技巧, 上式化为

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}\Omega} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{0 \le H(\boldsymbol{x}) \le E} d^{6N}\boldsymbol{x} x_i \frac{\partial (H-E)}{\partial x_k}. \tag{7.132}$$

郑惠南 热力学与统计物理

作分部积分, 得到

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N}\Omega} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{0 \le H(\boldsymbol{x}) \le E} d^{6N-1}\boldsymbol{x} x_i \left[x_i (H-E) \right]_{x_{k\min}}^{x_{k\max}} \right.$$
$$\left. - \int_{0 \le H(\boldsymbol{x}) \le E} d^{6N}\boldsymbol{x} \, (H-E) \frac{\partial x_i}{\partial x_k} \right\}. \tag{7.133}$$

对于第一项积分, 当 x_k 取其极值时, 对应的点处于包含积分区域的能量曲面上, $H-E=0$, 而 $\frac{\partial x_i}{\partial x_k} = \delta_{ik}$, 因此

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = -\frac{\delta_{ik}}{h^{3N}\Omega} \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{0 \le H(\boldsymbol{x}) \le E} d^{6N}\boldsymbol{x} \, (H-E). \tag{7.134}$$

对于被积量和上下限依赖于参数 α 的积分微分, 有

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\sigma)} dx \, F(\alpha, x) = \int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\alpha)} \frac{\partial F}{\partial \alpha} dx + \left\{ \frac{\partial g}{\partial \alpha} F[\alpha, g(\alpha)] - \frac{\partial f}{\partial \alpha} F[\alpha, f(\alpha)] \right\}. \tag{7.135}$$

利用式 (7.135), 方程 (7.134) 化为

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = -\frac{\delta_{ik}}{h^{3N}\Omega} \Delta E \left\{ \int_{0 \le H(\boldsymbol{x}) \le E} d^{6N}\boldsymbol{x} \, (-1) + \left[\frac{\partial E}{\partial E}(E-E) - 0(0-E) \right] \right\} \tag{7.136}$$
$$= \delta_{ik} \frac{\Delta E}{\Omega} \Sigma \tag{7.137}$$
$$= \delta_{ik} \frac{\Sigma}{\frac{\partial \Sigma}{\partial E}} = \frac{\delta_{ik}}{\frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma}. \tag{7.138}$$

$N \to \infty$ 时, $\ln \Sigma \approx \ln \Omega$,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = k \frac{\delta_{ik}}{\frac{\partial S}{\partial E}} = \delta_{ik} kT. \tag{7.139}$$

这是我们所希望的最终结果. 首先, 表达式 $\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle$ 只在 $i=k$ 时不为零. 若 x_i 是坐标 q_ν, 由 Hamilton 运动方程 $\frac{\partial H}{\partial x_i} = \frac{\partial H}{\partial q_\nu} = -p_\nu$,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = -\left\langle q_\nu \dot{p}_\nu \right\rangle = -\left\langle q_\nu F_\nu \right\rangle = kT. \tag{7.140}$$

郑惠南 热力学与统计物理

F_ν 是作用于粒子上的广义力. 相似地, $x_i = p_\nu$ 给出

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \langle \dot{q}_\nu p_\nu \rangle = kT. \tag{7.141}$$

量 $\dot{q}_\nu p_\nu$ 是动能某一分量的两倍. 因此对于在三维运动的粒子 i, 方程 (7.141) 给出其平均动能

$$\langle K_i \rangle = \frac{3}{2} kT. \tag{7.142}$$

重新写成矢量形式, 方程 (7.140) 为

$$-\langle \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \rangle = 3kT. \tag{7.143}$$

对于 N 个粒子我们得到 virial 定理

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle = \frac{3}{2} NkT. \tag{7.144}$$

第二项的平均值称为 Clausius virial – 它表示了势能平均值. 为理解这个量, 考察力 $\boldsymbol{F}_i$ 可以表示成势 V_i 的梯度的情况,

$$-\langle \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \rangle = \langle \boldsymbol{r}_i \cdot \nabla V_i \rangle . \tag{7.145}$$

设 V 正比于 r^α, 那么

$$\langle \boldsymbol{r}_i \cdot \nabla V_i \rangle = \left\langle r_i \frac{\partial V_i}{\partial r_i} \right\rangle = \alpha \langle V_i \rangle . \tag{7.146}$$

由方程 (7.144)

$$\langle K_i \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle V_i \rangle = \frac{3}{2} kT. \tag{7.147}$$

它确实与势能平均值成正比. 特别地对 $\alpha = 2$, 动能和势能的平均值相同, 每个空间方向都是 $\frac{1}{2}kT$. 这个断言可以更一般地用只含二次项的 Hamilton 量来描述,

$$H = \sum_{\nu=1}^{3N} \left(A_\nu p_\nu^2 + B_\nu q_\nu^2 \right) . \tag{7.148}$$

郑惠南 热力学与统计物理

容易看到,

$$2H=\sum_{\nu=1}^{3N}\left(p_\nu\frac{\partial H}{\partial p_\nu}+q_\nu\frac{\partial H}{\partial q_\nu}\right). \tag{7.149}$$

总能量平均值

$$\langle H\rangle=\frac{1}{2}\left[\sum_{\nu=1}^{3N}\left\langle p_\nu\frac{\partial H}{\partial p_\nu}\right\rangle+\sum_{\nu=1}^{3N}\left\langle q_\nu\frac{\partial H}{\partial q_\nu}\right\rangle\right]. \tag{7.150}$$

设 f 是 Hamilton 量中二次项的数目 (当然这里 $f=6N$), 那么由方程 (7.139),

$$\langle H\rangle=\frac{1}{2}fkT. \tag{7.151}$$

f 通常称为系统的自由度 (the number of degrees of freedon of the system). 式 (7.151) 理解为

处于温度 T 的系统平均地在每个自由度的热力学能量 (thermal energy) 为 $\frac{1}{2}kT$.

称之为<u>均分定理</u> (equipartition theorem), 它说热力学能量均匀地分配在系统所有的自由度中. 均分定理, 是 virial 定理对应于二次势的特殊结果.

然而, 经典力学中 virial 定理可以从沿着相空间轨迹对时间平均直接得到. 这是非常罕见的验证遍历定理的一种方式. 为此, 从

$$G=\sum_i \boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{p}_i \tag{7.152}$$

开始. G 对时间的全微商

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dt}&=\sum_i\left(\dot{\boldsymbol{r}}_i\cdot\boldsymbol{p}_i+\boldsymbol{r}_i\cdot\dot{\boldsymbol{p}}_i\right).\\&=2K+\sum_i\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{r}_i.\end{aligned} \tag{7.153}$$

K 表示动能. 对时间平均

$$\overline{\frac{dG}{dt}}=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t\frac{dG}{dt}dt \tag{7.154}$$

或

$$2\overline{K}+\overline{\sum_i\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{F}_i}=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\left[G(t)-G(0)\right]. \tag{7.155}$$

郑惠南 热力学与统计物理

对于给定的总能量, $G(t)$ 是有界的, 因此等式右边极限值为零,

$$\overline{K} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i}. \tag{7.156}$$

这又是 virial 定理, 但取代系综平均, 现在以时间平均出现. 这种对应给出时间平均值与系综平均值是等价的直接提示.

现在来证明平均值 (7.129) 和结果 (7.139) 也可以用正则相空间密度推得. 为此将正则分布

$$\rho_c(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{Z}\exp\left[-\beta H(\boldsymbol{x})\right] \tag{7.157}$$

代入方程 (7.129),

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N} Z} \int d^{6N}\boldsymbol{x}\, e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_k}. \tag{7.158}$$

分部积分,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{1}{h^{3N} Z} \left[\int d^{6N-1}\boldsymbol{x}\, x_i \left(-\frac{1}{\beta} e^{-\beta H} \right)_{x_{k\min}}^{x_{k\max}} + \frac{\delta_{ik}}{\beta} \int d^{6N}\boldsymbol{x}\, e^{-\beta H} \right]. \tag{7.159}$$

这里同样地, 第一项积分消失, 第二项积分正是配分函数. 因此

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{\delta_{ik}}{\beta} = \delta_{ik} kT. \tag{7.160}$$

和微正则系综结果一样.

Example (virial 定理和理想气体). 利用 virial 定理很容易得到理想气体定律. 特别在推导实际气体的状态方程时非常有用, 由方程 (7.144),

$$-\left\langle \sum_i^N \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle = 3NkT. \tag{7.161}$$

现在作用在粒子上的力 $\boldsymbol{F}_i$ 完全取决于在容器壁上的动量反转, 可以用压强表示. $d\boldsymbol{F} = -pd\boldsymbol{S}$ 是容器壁面元 $d\boldsymbol{S}$ 施加在气体粒子上的平均力, 因此有

$$\left\langle \sum_i^N \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle = -p \oint \boldsymbol{r} \cdot d\boldsymbol{S} = -p \int d^3\boldsymbol{r}\, \nabla \cdot \boldsymbol{r} = -3pV \tag{7.162}$$

郑惠南 热力学与统计物理

代回方程 (7.161), 立刻得到

$$pV = NkT.$$

7.7 更好的理解: 正则系综作为所有可能分布的平均值

略.

郑惠南 热力学与统计物理

8 Boltzmann 统计的应用

8.1 Boltzmann 统计中的量子系统

这一章我们把已学过的内容用于量子力学系统. 然而, 这不是考虑了粒子不可分辨性质的真正量子统计. 虽然如此, 正则系综得到的一些重要论述在量子统计中也是成立的. 来讨论 N 个量子力学谐振子的系统. 量子力学中, 一个一维谐振子的能量本征值

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \cdots . \tag{8.1}$$

现在需转换正则相空间密度

$$\rho(q,p) = \frac{\exp\left[-\beta H(q,p)\right]}{Z(T,V,1)}, \quad Z(T,V,1) = \frac{1}{h}\int dq \int dp \, \exp\left[-\beta H(q,p)\right] \tag{8.2}$$

到量子力学的情况. 已经知道, 微观态 (q,p) 在量子力学中由量子数替代, 那么

$$\rho_n = \frac{\exp\left(-\beta\epsilon_n\right)}{Z(T,V,1)}, \quad Z(T,V,1) = \sum_n \exp\left(-\beta\epsilon_n\right). \tag{8.3}$$

在量子数表示中谐振子的微观态是离散化的. 量 ρ_n 是发现一个谐振子处于量子数为 n 态的几率. 不同于对应于微观态 (q,p) 的经典能量 $H(q,p)$, 对应于微观态 n, 有能量本征值 ϵ_n. 方程 (8.3) 相应地对多体系统也是适用的. 对于无相互作用系统 (可分辨粒子情况), 再次有

$$Z(T,V,N) = \left[Z(T,V,1)\right]^N. \tag{8.4}$$

总能量是所有单粒子能量之和,

$$E_{n_1,\cdots,n_N} = \epsilon_{n_1} + \cdots + \epsilon_{n_N}, \tag{8.5}$$

这里粒子 1 占据量子态 n_1, 粒子 2 占据量子态 n_2, 等等. 已经多次提到, 这还不是量子统计, 因为我们仍然认为粒子是可以被编号的.

对于可分辨粒子

$$\begin{aligned} Z(T,V,N) &= \sum_{n_1,\cdots,n_N} \exp\left(-\beta\sum_i \epsilon_{n_i}\right) = \sum_{n_1}\exp\left(-\beta\epsilon_{n_1}\right)\cdots\sum_{n_N}\exp\left(-\beta\epsilon_{n_N}\right) \\ &= \left[Z(T,V,1\right]^N. \end{aligned} \tag{8.6}$$

之后对于不可分辨粒子加上 Gibbs 因子 $\frac{1}{N!}$. 这种临时性的处理存在概念性的问题, 直到引入微观态的量子统计行为才能消除.

郑思菊 热力学与统计物理

和通常一样, 量子系统的配分函数通过自由能

$$F(T,V,N) = -kT\ln Z(T,V,N) \tag{8.7}$$

给出热力学性质.

Example (N **个量子力学谐振子**). 系统的单粒子配分函数为

$$\begin{aligned} Z(T,V,1) &= \sum_n \exp\left(-\beta\epsilon_n\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right] \\ &= \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\left[\exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right]^n \end{aligned}$$

这是几何级数, 容易得

$$Z(T,V,1) = \frac{\exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{1-\exp\left(-\beta\hbar\omega\right)} = \frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}. \tag{8.8}$$

N-粒子系统的配分函数因此为

$$Z(T,V,N) = \left[Z(T,V,1)\right]^n = \frac{1}{\left(2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^N}. \tag{8.9}$$

这里考虑的是可分辨粒子, 未加 Gibbs 因子. 自由能

$$F(T,V,N) = -kT\ln Z(T,V,N) = NkT\ln\left(2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \frac{N}{2}\hbar\omega + NkT\ln\left[1-\exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right].$$

项 $\frac{N\hbar\omega}{2}$ 正是 N 个谐振子零点能量的贡献. 由此给出热力学性质

$$\mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = \frac{F}{N}, \quad p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = 0.$$

和经典情况一样, 也没有压强. 熵为

$$\begin{aligned} S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} &= Nk\left[\frac{\beta\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln\left(2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right] \\ &= Nk\left\{\frac{\beta\hbar\omega}{\exp\left(\beta\hbar\omega\right)-1} - \ln\left[1-\exp\left(-\beta\hbar\omega\right)\right]\right\}. \end{aligned} \tag{8.10}$$

郑惠南 热力学与统计物理

内能

$$U = F + TS = N\hbar\omega\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}\right]. \tag{8.11}$$

第一项同样是零点能量. 式 (8.11) 很重要, 可以理解为 U 是单个谐振子平均能量的 N 倍,

$$U = N\langle\epsilon_n\rangle, \quad \langle\epsilon_n\rangle = \hbar\omega\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}\right].$$

与式 (8.1) 比较,

$$\langle n\rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \tag{8.12}$$

显然是平均量子数, 即

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

是温度为 T 时谐振子的平均激发态. 这个结果在量子统计中也是正确的! 另外, 可以看到均分定理不适用于量子力学谐振子. 经典谐振子的例子中已经计算过

$$U_{\mathrm{cl}} = NkT. \tag{8.13}$$

当然, 式 (8.12) 也可以直接计算

$$\begin{aligned}\langle\epsilon_n\rangle &= \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\epsilon_n e^{-\beta\epsilon_n} = \frac{\hbar\omega}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\left(n + \frac{1}{2}\right)e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)} \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{Z}e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)^2}.\end{aligned}$$

代入式 (8.8) 的 Z 表达式, 得到方程 (8.12). 为揭示经典结果 (8.13) 和量子结果 (8.11) 的联系, 将式 (8.11) 在高温 $T \to \infty$, $\beta\hbar\omega \to 0$ 的极限情况下展开,

$$\begin{aligned}U &= \frac{N}{2}\hbar\omega + \frac{N}{\beta}\left(1 - \frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \cdots\right) \\ &= NkT + \cdots.\end{aligned} \tag{8.14}$$

可以看到, 在高温条件下, 回到经典极限. 这很容易理解, 特征量 $\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT}$ 衡量着谐振子能级和平均热能 kT 的相对大小. 若后者非常大, 能谱的离散结构不会展示出来. 由此得到经典极限. 另

一方面, 若 $T \to 0$ 或 $\beta\hbar\omega \to \infty$, 结果将远远偏离经典情况,

$$U \approx \frac{N}{2}\hbar\omega.$$

图 8.1 给出了单位振子平均能量. 曲线 1 是正确的量子结果. 当 $T = 0$ 时, 保留了零点能量 $\frac{\hbar\omega}{2}$. 当 $T \to \infty$ 时 $\propto kT$, 趋于经典结果的曲线 2. 曲线 3 对应于最初的 Planck 振子.
1900 年左右, Planck 首先将振子的分立能级与黑体的热辐射联系起来. 与式 (8.1) 不同, 他的振子没有零点能量, 这使得高温时并不能重现经典结果. 直到 1924 年 Schrödinger 方程的建立, 自动给出了零点能量, 这个矛盾才得以解决.
量子力学振子的热容量在低温时与经典值 [参考方程 (6.60)]

$$C_V^{\mathrm{cl}} = C_p^{\mathrm{cl}} = Nk$$

相比也有很大偏离, 现在为

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{N,V} = Nk\frac{(\beta\hbar\omega)^2 \exp(\beta\hbar\omega)}{[\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^2}. \tag{8.15}$$

与方程 (8.14) 展开类似, 当 $\beta\hbar\omega \to 0$ 时, 正如应该的那样, $C_V \to C_V^{\mathrm{cl}}$. 然而, 对于低温情况, $\beta\hbar\omega \to 0$, C_V 像 x^2e^{-x} $(x \to \infty)$ 那样趋于零. 这可以立刻清楚地看出, 如果热能量 $kT \ll \hbar\omega$, 一个振子无法 (只有极小概率) 被激发到更高的能级上. 系统因此没有能力吸收来自热源的能量 kT. 另一方面, 经典系统能吸收任意小的能量 kT. 热容量在低温情况下趋于零是有离散谱量子系统的特征, 如图 8.2
从配分函数 (8.9) 来计算对应 N-振子系统的态密度很有启发性. 为此, 利用二项式展开, 可以得到

$$Z(T,V,N) = \sum_{l=0}^{\infty}\binom{l+N-1}{l}\exp\left[-\beta\hbar\omega\left(\frac{N}{2}+l\right)\right].$$

与

$$Z(T,V,N) = \int dE\, g(E)\exp(-\beta E)$$

比较, 分立能级为

$$Z(T,V,N) = \sum_l g_l \exp(-\beta E_l).$$

郑惠南 热力学与统计物理

那么

$$E_l = \left(l + \frac{N}{2}\right)\hbar\omega, \quad g_l = \binom{l+N-1}{l}. \tag{8.16}$$

能量 E_l 正好是 N 个振子的零点能量加上 l 份能量为 $\hbar\omega$ 的量子 (quanta). 正好有 g_l 种方式在 N 个可分辨振子中分配这些不可分辨能量子, 如图 8.3. 分配的不同方式数是

$$g(N,l) = \frac{(N+l-1)!}{l!(N-1)!} = \binom{N+l-1}{l}. \tag{8.17}$$

不可分辨量子的分布取代可编号粒子是量子统计的开始. 由简并因子我们也知道了给定能量的微观态数目 (8.16), 简单地为 $\Omega = g_l$. 从而可以检查熵 $S = k\ln\Omega$ 是否和表达式 (8.10) 一致. 对方程 (8.17) 利用 $l, N \gg 1$ 和 Stirling 公式

$$S = k\left[(l+N)\ln(l+N) - l\ln l - N\ln N\right],$$

为得到 $S(E,V,N)$, 需代入 $l = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}$, 由方程 (8.16),

$$S = k\left[\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}\right) - \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) - N\ln N\right]. \tag{8.18}$$

将该式与方程 (8.10) 比较, 要将能量用温度表示,

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N} = \frac{k}{\hbar\omega}\ln\frac{E + \frac{N\hbar\omega}{2}}{E - \frac{N\hbar\omega}{2}}$$

或

$$E = \frac{N\hbar\omega}{2}\frac{\exp(\beta\hbar\omega)+1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}, \tag{8.19}$$

和方程 (8.11) 相同. 代回到方程 (8.18), 我们回到方程 (8.10).

8.2 顺磁质

经典统计力学 (Boltzmann 统计, 正则系综) 一个很有趣的应用是物质的顺磁 (paramagnetic) 性. 众所周知, 很多物质的原子有一个固有磁矩 $\boldsymbol{\mu}$. 这样的物质放在一个磁场 $\boldsymbol{H}$ 中. 磁矩将试图沿着磁场方向排列, 以使每个磁矩的势能 $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}$ 变成最小的 (最小能量原理). 这种情况下所有原子的磁矩加起来形成了物质的总磁矩 $\boldsymbol{D}_m$. 另一方面, 给定温度时, 磁矩的统计运动抵消这种排列. 即, 相比都沿着同一方向排列, 磁矩的方向是任意的微观态更多 (最大熵原理).

郑惠南 热力学与统计物理

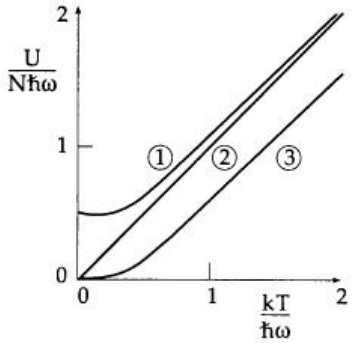


图 **8.1**. 每个振子的平均能量.

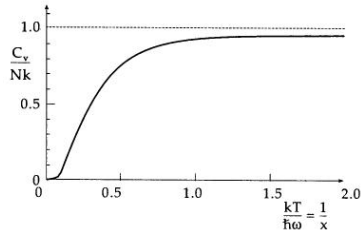


图 **8.2**. N 个量子力学谐振子的比热.

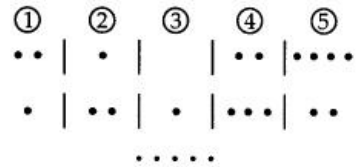


图 **8.3**. 关于式 (8.17) 的推导.

作为顺磁质模型, 我们考虑一由 N 个自由转动磁矩组成的系统, 忽略它们的平动[26]. 这样, 需用能量

$$E = -\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{H} \tag{8.20}$$

计算系统的配分函数. 若均匀磁场沿着 z-方向, 每个磁矩的指向可以用极坐标 θ_i 和 ϕ_i 来表示. 每个微观态精确地对应于一组所有磁矩指向的 (θ_i, ϕ_i) 集合. 所有微观态上的配分函数依赖于 T, H 和 N, 磁场起着类似于体积的作用,

$$Z(T,H,N) = \int d\Omega_1 \cdots \int d\Omega_N \, \exp\left(\beta\mu H \sum_{i=1}^{N} \cos\theta_i\right). \tag{8.21}$$

积分 $\int d\Omega_i$ 遍及所有空间角度. 假定磁矩没有相互作用, 那么

$$Z(T,H,N) = [Z(T,H,1)]^N, \quad Z(T,H,1) = \int d\Omega \, \exp\left(\beta\mu H \cos\theta\right). \tag{8.22}$$

积分得

$$Z(T,H,1) = 2\pi \int_{-1}^{+1} dx \, \exp\left(\beta\mu H x\right) = \frac{4\pi \sinh\left(\beta\mu H\right)}{\beta\mu H}. \tag{8.23}$$

一个磁矩在方向 θ 与 $\theta + d\theta$, ϕ 与 $\phi + d\phi$ 之间的几率为

$$\rho(\theta,\phi) d\Omega = \frac{\exp\left(\beta\mu H \cos\theta\right)}{Z(T,H,1)} \sin\theta d\theta d\phi. \tag{8.24}$$

[26] 固体中原子被放在某个晶格位置, 对应液体和气体顺磁质, 也可以假设它们的平动与磁性质是相互独立的.

类似地, 发现磁矩 1 在 $d\Omega_1$ 内, 磁矩 2 在 $d\Omega_2$ 内, 等等的几率是形式如式 (8.24) 的各项乘积. 平均磁矩

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mu \left(\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta \right) \exp\left(\beta \mu H \cos\theta \right) \sin\theta d\theta d\phi. \tag{8.25}$$

可以立刻看到 $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$,

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu}{Z} \int \cos\theta \exp\left(\beta \mu H \cos\theta \right) \sin\theta d\theta d\phi. \tag{8.26}$$

这个积分很容易计算 (留给读者). 我们通过另一种方式来得到, 可以写出

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z(T, H, 1) = -\frac{\partial}{\partial H} F(T, H, 1) \tag{8.27}$$

或 z-方向的<u>总平均磁矩</u>,

$$\langle D_z \rangle = -\frac{\partial}{\partial H} F(T, V, N). \tag{8.28}$$

$\langle D_z \rangle$ 和 H 的关系与理想气体中 p 和 V 的关系相似. 因此知道自由能

$$F(T, H, N) = -kT \ln Z(T, H, N) = -NkT \ln \left[\frac{4\pi \sinh\left(\beta \mu H\right)}{\beta \mu H} \right] \tag{8.29}$$

后也能计算所有的热力学性质. 式 (8.26) 或 (8.28) 的计算容易给出

$$\langle D_z \rangle = N \langle \mu_z \rangle = N\mu \left[\coth\left(\beta \mu H\right) - \frac{1}{\beta \mu H} \right]. \tag{8.30}$$

作为 $x = \beta \mu H$ 函数的总磁矩, 其特性如图 8.4 所示. x 很小时, Langevin 函数

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots. \tag{8.31}$$

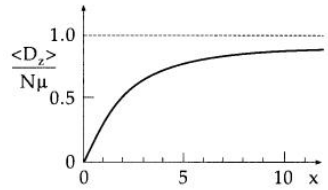


图 **8.4**. 总磁矩, $x = \beta \mu H$.

如果在特定温度情况下增强磁场, 总极矩随 H 线性增加. 在室温和强磁场条件下, 原子的偶极矩强度是 Bohr 磁矩 (Bohr magneton) $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 的量级, 因此 $x \ll 1$. 几乎在所有的温度范围, 这个区域令人感兴趣. 只有在极低温情况下, $T \to 0$, $x \gg 1$, 此时几乎所有的偶极矩都沿着同一方向排列, $L(x) \approx 1$. 在 $x \ll 1$ 的区域, 总磁矩正比于磁场强度,

$$\langle D_z \rangle \approx \frac{N\mu^2}{3kT} H. \tag{8.32}$$

郑惠南 热力学与统计物理

这个比例常量即为磁化率 (susceptibility)

$$\chi = \lim_{H\to 0} \frac{\partial \langle D_z \rangle}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}. \tag{8.33}$$

关系 (8.33) 称为 Curie 定律 (Curie's law). 量 C 称为 Curie 常量 (Curie's constant). 系统的熵

$$S(T,H,N) = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = Nk\ln\left(\frac{4\pi\sinh x}{x}\right) - \frac{N\mu H}{T}L(x). \tag{8.34}$$

由方程 (8.29), (8.30) 和 (8.34), 平均能量

$$U = F + TS = -\langle D_z \rangle H, \tag{8.35}$$

正是平均偶极矩在磁场中的能量. 可以以此计算常磁场情况下的热容量

$$C_H = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{H,N} = \frac{Nk}{H}\left(1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x}\right). \tag{8.36}$$

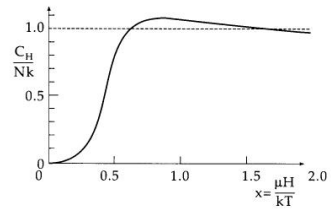


图 8.5. 顺磁质的比热.

它显示出有趣的行为, 如图 8.5. 很高温度时, $x \to 0$, $U \approx 0$, $C_H \to 0$. 这在能量上限的系统很典型. $T \to \infty$ (完全无序) 时 U 总不能大于 0, 系统不能吸收更多的能量, $\lim_{T\to\infty} C_H = 0$. 因此, 在高温情况下, 磁极矩对顺磁质的热容量没有贡献.

到此为此, 我们讨论了经典偶极矩, 它们可以有任意指向. 然而, 原子的磁矩遵从量子力学行为, 我们也要讨论量子磁矩. 设磁场仍沿 z-方向. 量子力学中, 磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 是一个算符

$$\boldsymbol{\mu} = (g_l \boldsymbol{l} + g_s \boldsymbol{s})\,\mu_B. \tag{8.37}$$

这里 $\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别是轨道角动量和自旋算符, 它们都已无量纲化. 一般地, 比例系数 g_l 和 g_s 不相等. 对于电子, $g_l = 1$ 和 $g_s = 2$. 这样一来, $\boldsymbol{\mu}$ 不再平行于总角动量 $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$, 从而不是一个守恒量. 在总角动量守恒的系统 (比如原子) 里, $\boldsymbol{\mu}$ 会绕着 $\boldsymbol{j}$ 进动, 且平均地 $\boldsymbol{\mu}$ 到 $\boldsymbol{j}$ 的投影会保持常量,

$$\boldsymbol{\mu}_p = \frac{\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{j}}{|\boldsymbol{j}|}\frac{\boldsymbol{j}}{|\boldsymbol{j}|} = (g_l \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{j} + g_s \boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{j})\,\mu_B \frac{\boldsymbol{j}}{|\boldsymbol{j}|^2}. \tag{8.38}$$

简单整理后得

$$\boldsymbol{\mu}_p = \frac{1}{2}\left[(g_l - g_s)\,\boldsymbol{l}^2 + (g_s - g_l)\,\boldsymbol{s}^2 + (g_l + g_s)\,\boldsymbol{j}^2\right]\mu_B \frac{\boldsymbol{j}}{\boldsymbol{j}^2}. \tag{8.39}$$

在原子的一个给定电子态中, $\boldsymbol{l}^2$, $\boldsymbol{s}^2$ 和 $\boldsymbol{j}^2$ 是好量子数. 方程 (8.39) 中可以替换为它们的本征值 $l(l+1)$,

郑惠南 热力学与统计物理

$s(s+1)$ 和 $j(j+1)$. 由此得

$$\boldsymbol{\mu}_p = g\mu_B \boldsymbol{j}, \quad g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \tag{8.40}$$

这里用了电子的 $g_l = 1$ 和 $g_s = 2$. 投影因子 g 是磁旋比 (gyromagnetic ratio) 或 Lande 因子. 相应地换成总量 S, L 和 J, 式 (8.40) 对电子的总磁矩也是成立的.

磁场中一个磁矩的能量本征值为

$$E = -\boldsymbol{\mu}_p \cdot \boldsymbol{H} = -g\mu_B j_z H = -g\mu_B H m, \quad m = -j, -j+1, \cdots, +j. \tag{8.41}$$

m 是 $\boldsymbol{j}$ 在场方向 (z-方向) 的分量. 对于一个 N 偶极矩系统, 配分函数

$$Z(T,H,N) = \sum_{m_1,\cdots,m_N=-j}^{j} \exp\left(\beta g\mu_B H \sum_i^N m_i\right). \tag{8.42}$$

再一次地, 对于无相互作用系统,

$$Z(T,H,N) = \left[Z(T,H,1\right]^n, \tag{8.43}$$

而

$$Z(T,H,1) = \sum_{m=-j}^{+j} \exp(xm) = \sum_{m=-j}^{+j} q^m = q^{-j} \sum_{m=1}^{2j} q^m. \tag{8.44}$$

这里, 我们用了特征量 $x = \beta g\mu_B H$ 和 $q = e^x$. 简单计算得到

$$Z(T,H,1) = \frac{\exp\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)x\right] - \exp\left[-\left(j+\frac{1}{2}\right)x\right]}{\exp\left(\frac{x}{2}\right) - \exp\left(-\frac{x}{2}\right)}. \tag{8.45}$$

方程 (8.43) 可以重新写为

$$Z(T,H,N) = \left\{\frac{\sinh\left[\beta g\mu_B H\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B H\right)}\right\}^N. \tag{8.46}$$

由此自由能

$$F(T,H,N) = -kT\ln Z(T,H,N) = -NkT\ln\frac{\sinh\left[\beta g\mu_B H\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B H\right)}. \tag{8.47}$$

郑惠南 热力学与统计物理

利用方程 (8.28), 容易再次计算总平均磁矩 $\langle D_z\rangle$,

$$\begin{aligned}\langle D_z\rangle &= -\frac{\partial}{\partial H}F(T,H,N)\\ &= Ng\mu_B\left\{\left(j+\frac{1}{2}\right)\coth\left[\beta g\mu_B H\left(j+\frac{1}{2}\right)\right]-\frac{1}{2}\coth\left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B H\right)\right\}.\end{aligned} \tag{8.48}$$

类似于 Langevin 函数, 这里引进带有角标 j 的 Brillouin 函数

$$B_j(y)=\left(1+\frac{1}{2j}\right)\coth\left[\left(1+\frac{1}{2j}\right)y\right]-\frac{1}{2j}\coth\frac{y}{2j}. \tag{8.49}$$

令 $y=\beta g\mu_B H$, 方程 (8.48) 化为

$$\langle D_z\rangle = Ng\mu_B jB_j(y). \tag{8.50}$$

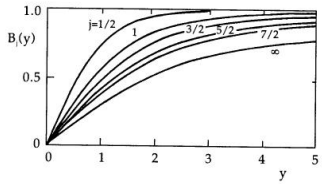


图 **8.6**. Brillouin 函数.

函数 $B_j(y)$ 展示在图 8.6 中. $j\to\infty$ 时, $B_j(y)\to L(y)$, 回到经典结论, 这时 $j\to\infty$ 的量子磁矩有几乎连续的所有指向.

自然地, 最大的偏差出现在 $j=\frac{1}{2}$. 即, 偶极矩能平行或反平行于磁场方向. 对于高温, $y=\beta g\mu_B Hj\to 0$, $B_j(y)$ 也是线性的,

$$B_j(y)\approx\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{j}\right)y-\frac{1}{45}\left[\left(1+\frac{1}{2j}\right)^4-\left(\frac{1}{2j}\right)^4\right]y^3+\cdots \tag{8.51}$$

及由

$$\langle D_z\rangle\approx N\frac{g^2\mu_B^2 j(j+1)}{3kT}H$$

得到的磁化率

$$\chi=N\frac{g^2\mu_B^2 j(j+1)}{3kT}=\frac{C}{T}. \tag{8.52}$$

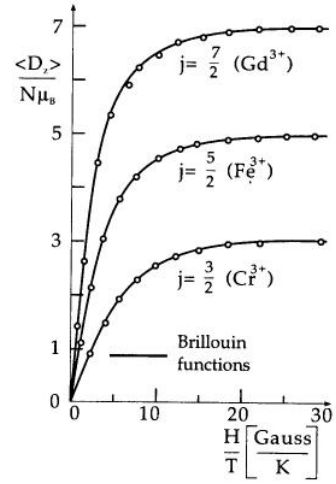


图 **8.7**. 偶极矩: 理论计算与试验.

同样确认了经典极限 – 系数 C 不同的 Curie 定律. 如果在方程 (8.33) 中代入 $\mu=g\mu_B j$, $j\to\infty$ 时正好重现方程 (8.52). 图 8.7 展示了理论与试验的吻合程度.

由于其特别的重要, 我们来更仔细地检查 $j=\frac{1}{2}$ 的情况. $g=2$ 时偶极矩只有两个可能的能量值,

$$E=-g\mu_B Hm=\begin{cases}+\epsilon, & m=-\frac{1}{2},\\ -\epsilon, & m=+\frac{1}{2}.\end{cases} \tag{8.53}$$

郑惠国 热力学与统计物理

$\epsilon = \mu_B H$. 单粒子配分函数

$$Z(T,H,1) = \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\beta E\right) = 2\cosh\left(\beta\epsilon\right). \tag{8.54}$$

N-粒子配分函数还是 $Z(T,H,N) = \left[Z(T,H,1)\right]^N$. 自由能

$$F(T,H,N) = -NkT\ln\left[2\cosh\left(\beta\epsilon\right)\right]. \tag{8.55}$$

这是方程 (8.45)- (8.47) 在 $j=\frac{1}{2}$ 时的特殊情况. 方程 (8.55) 给出的热力学性质

$$S(T,H,N) = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{H,N} = Nk\left\{\ln\left[2\cosh\left(\beta\epsilon\right)\right] - \beta\epsilon\tanh\left(\beta\epsilon\right)\right\}, \tag{8.56}$$

$$U = F + TS = -N\epsilon\tanh lr(\beta\epsilon), \tag{8.57}$$

$$\langle D_z\rangle = \left.\frac{\partial F}{\partial H}\right|_{T,N} = N\mu_B\tanh\left(\beta\epsilon\right), \tag{8.58}$$

$$C_H = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{H,N} = Nk\left[\frac{\beta\epsilon}{\cosh\left(\beta\epsilon\right)}\right]^2. \tag{8.59}$$

这些量作为 $\frac{1}{\beta\epsilon} = \frac{kT}{\epsilon}$ 的函数如图 8.8 和 8.9 所示. 在 $T\to 0$ 时熵消失, 因为整个系统只有一个可能的态 (完全对齐, $\Omega = 1$). $T\to\infty$ 时每个偶极矩有 2 个可能的态, $\Omega = 2^N$, 熵 $\frac{S}{Nk}$ 趋于 $\ln 2$. 可以看到, 量子力学中熵是一个很形象的量.

在 $T\to 0$ 时 $U = -N\epsilon$, 所有偶极矩对齐. 此时热容量趋于 0, 这意味着系统不吸收能量, 换种说法, 在 $\beta\epsilon \gg 1$ 情况下偶极矩很难脱离对齐排列. $T\to\infty$ 时, $U\to 0$ (所有偶极矩处于统计方向). 此时同样无法再吸收能量.

$T\to\infty$ 时顺磁质经典和量子处理的结果相同, $C_H\to 0$. 而在低温情况下, 经典结果为 $C_H \approx Nk$, 量子结果为 $C_H\to 0$. 这又是一个有离散谱的量子系统在 $T\to 0$ 时 $C\to 0$ 的例子. 比热在 $\epsilon\approx kT$ 时达到极大值. 热容的一般表达式

$$C = Nk\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2\exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right)\left[1+\exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right)\right]^2 \tag{8.60}$$

在差为 $\Delta = 2\epsilon$ 的双能级系统中是典型的. 称之为 Schottky 热容. 其重要性在于事实上很多系统可以用双能级系统的方式处理.

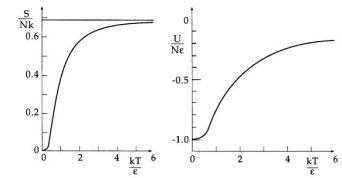


图 8.8. $j=\frac{1}{2}$ 时偶极矩系统的熵和内能.

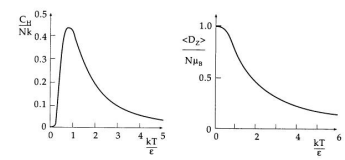


图 8.9. $j=\frac{1}{2}$ 时偶极矩系统的比热和总磁矩.

郑惠国 热力学与统计物理

8.3 双能级系统中的负温度

$j=\frac{1}{2}$ 的顺磁质系统例子让我们可以讨论一种温度概念的可能推广. N-粒子系统的每一个粒子可能有两个能量值, $\pm\epsilon$. 假设处于能级 $+\epsilon$ 和 $-\epsilon$ 的粒子数目分别为 N_+ 和 N_-. 那么

$$N=N_++N_-. \tag{8.61}$$

总能量

$$E=(N_+-N_-)\,\epsilon. \tag{8.62}$$

由方程 (8.61) 和 (8.62) 可以解出 N_+ 和 N_-,

$$N_+=\frac{1}{2}\left(N+\frac{E}{\epsilon}\right),\quad N_-=\frac{1}{2}\left(N-\frac{E}{\epsilon}\right). \tag{8.63}$$

给定能量 E 和粒子数 N 时系统可能的态数目为

$$\Omega(E,N)=\frac{N!}{N_+!N_-!}=\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}\left(N+\frac{E}{\epsilon}\right)\right]!\left[\frac{1}{2}\left(N-\frac{E}{\epsilon}\right)\right]!}. \tag{8.64}$$

由此立刻可以得到熵

$$S(E,N)=k\left\{N\ln N-\frac{1}{2}\left(N+\frac{E}{\epsilon}\right)\ln\left[\frac{1}{2}\left(N+\frac{E}{\epsilon}\right)\right]-\frac{1}{2}\left(N-\frac{E}{\epsilon}\right)\ln\left[\frac{1}{2}\left(N-\frac{E}{\epsilon}\right)\right]\right\}. \tag{8.65}$$

进而温度

$$T=\beta k=\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_N=\frac{k}{2\epsilon}\ln\frac{N-\frac{E}{\epsilon}}{N+\frac{E}{\epsilon}}. \tag{8.66}$$

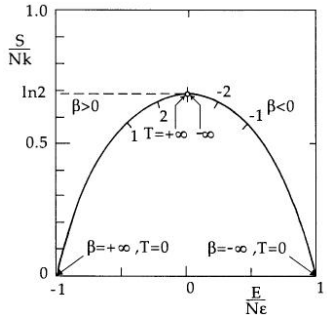


图 **8.10**. 关于负温度问题.

只要 $E<0$, 即在能级 $-\epsilon$ 的粒子更多, 那么和往常一样 $T>0$. 将温度作为自变量, 那么 $T\to\infty$ 时, 粒子等分于两个能级中 ($N_+=N_-$, $E=0$).

这并不带来新的情况. 然而, 这样系统的粒子可能被特殊的机制触发, 使得占据高能级 $+\epsilon$ 的粒子数胜出. 激光中这种极值称为泵送 (pumping), 比如光学上它可以光辐射来完成. 然而这种情况发生的前提是, 粒子停留在高能级 [准稳态 (metastable level)] 足够长时间, 否则无法获得一个高占有数 $N_+\gg N_-$. $N_+\gg N_-$ 的态称为反转 (inversion). 因为 $E=(N_+-N_-)\,\epsilon>0$, 由方程 (8.66), 反转态对应着负温度!

为更好地理解, 将方程 (8.65) 作为 $\frac{E}{N\epsilon}$ 的函数 $\frac{S}{Nk}$ 展示于图 8.10 中. $\frac{E}{N\epsilon}=-1$ 时, 所有的粒子在低能级上, 斜率 $\beta\propto\frac{\partial S}{\partial E}$ 是无穷, $T=0$.

当在两个能级的分布相等时 ($N_+ = N_-$), $\frac{E}{N\epsilon} = 0$ 以及 $\beta = 0$. 此处高能级上稍多出一些粒子, 温度就从 $+\infty$ 突然跳到 $-\infty$. 若最终所有粒子都在高能级上 (泵送!), 则 $\frac{E}{N\epsilon} = 1$, 再次有 $T = 0$.

因此, 这样的系统中确实有理由用负温度描述一个反转态. 这样的反转态不仅在激光, 在有原子核磁矩的物质中也很重要.

8.4 有内部自由度的气体

在理想气体的处理中我们假设粒子是理想的质点. 然而这种近似只适用于单原子的惰性气体 (noble gases). 作为比较, 大多数气体所含的分子有内部的自由度 (转动, 振动, 等等). 现在来计算它们对热力学性质的影响.

很多情况下, 假设分子之间相互没有影响是一个很好的近似. 这样单个分子的 Hamilton 量

$$H = H_{\text{trans}}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{P}) + H_{\text{rot}}\left(\boldsymbol{\phi}_i, \boldsymbol{p}_{\phi_i}\right) + H_{\text{vib}}(q_j, p_j). \tag{8.67}$$

第一项描述了分子质心的运动 $\boldsymbol{R}$, 第二项是转动能量, 依赖于 Euler 角 $\boldsymbol{\phi}_i = (\theta, \phi, \psi)$ 和对应的角动量, 第三项是用正则坐标和对应动量表示的振动能量. 无相无作用系统中单个分子的配分函数

$$\begin{aligned} Z(T, V, 1) &= \frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{R}\int d^3\boldsymbol{P}\frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{\phi}\int d^3\boldsymbol{p}_\phi\frac{1}{h^f}\int d^f\boldsymbol{q}\int d^f\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta\left(H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}}\right)\right] \\ &= Z_{\text{trans}}Z_{\text{rot}}Z_{\text{vib}}, \end{aligned} \tag{8.68}$$

其中

$$Z_{\text{trans}} = \frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{R}\int d^3\boldsymbol{P}\,\exp\left(-\beta H_{\text{trans}}\right), \tag{8.69}$$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{h^3}\int d^3\boldsymbol{\phi}\int d^3\boldsymbol{p}_\phi\,\exp\left(-\beta H_{\text{rot}}\right), \tag{8.70}$$

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{h^f}\int d^f\boldsymbol{q}\int d^f\boldsymbol{p}\,\exp\left(-\beta H_{\text{vib}}\right). \tag{8.71}$$

N 分子气体的总配分函数

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!}\left[Z(T, V, 1)\right]^N = \frac{1}{N!}Z_{\text{trans}}^N Z_{\text{rot}}^N Z_{\text{vib}}^N. \tag{8.72}$$

$N \gg 1$ 时自由能

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -kT\ln Z(T, V, N) = -NkT\left(\ln\frac{Z_{\text{trans}}}{N} + 1\right) - NkT\ln Z_{\text{rot}} - NkT\ln Z_{\text{vib}} \\ &= F_{\text{trans}} + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}}. \end{aligned} \tag{8.73}$$

郑惠南 热力学与统计物理

利用

$$H_{\text{trans}} = \frac{\boldsymbol{P}^2}{2M}, \tag{8.74}$$

理想气体平动的配分函数

$$Z_{\text{trans}} = V\left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{8.75}$$

因而自由能部分 F_{trans} 与之前的相同. 对于 Euler 角为 θ, ϕ 和 ψ, 转动惯量为 $I_1 = I_2$ 和 I_3 的对称转子, 如图 8.11, Lagrange 量为

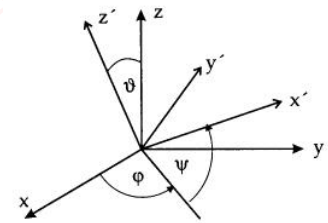


图 **8.11**. Euler 角.

$$L_{\text{rot}} = \frac{I_1}{2}\left(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2\sin^2\theta\right) + \frac{I_3}{2}\left(\dot{\psi} + \dot{\phi}\cos\theta\right)^2. \tag{8.76}$$

进而得到 Hamilton 量

$$H_{\text{rot}} = \frac{p_\theta^2}{2I_1} + \frac{p_\psi^2}{2I_3} + \frac{(p_\phi - p_\psi\cos\theta)^2}{2I_1\sin^2\theta}. \tag{8.77}$$

角度 $\theta \in [0,\pi]$, $\phi \in [0,2\pi]$ 和 $\psi \in [0,2\pi]$. ψ 表示绕着对称轴 z' 的转动角度. 配分函数

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{h^3}\int d\theta \int d\phi \int d\psi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta dp_\phi dp_\psi \exp\left\{-\beta\left[\frac{p_\theta^2}{2I_1} + \frac{p_\psi^2}{2I_3} + \frac{(p_\phi - p_\psi\cos\theta)^2}{2I_1\sin^2\theta}\right]\right\}. \tag{8.78}$$

被积量不依赖于 ϕ 和 ψ, 对它们的积分给出 $(2\pi)^2$. p_θ 的积分中是一个 Guass 积分, 积分得到 $\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}$. 因此

$$Z_{\text{rot}} = \frac{(2\pi)^2}{h^3}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}\int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\psi \exp\left(-\beta\frac{p_\psi^2}{2I_3}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} dp_\phi \exp\left[-\beta\frac{(p_\phi - p_\psi\cos\theta)^2}{2I_1\sin^2\theta}\right]. \tag{8.79}$$

最后一个积分又是 Gauss 积分. 我们得

$$Z_{\text{rot}} = \frac{(2\pi)^2}{h^3}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}\int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\psi \exp\left(-\beta\frac{p_\psi^2}{2I_3}\right)\sin\theta. \tag{8.80}$$

最后得

$$Z_{\text{rot}} = \frac{}{\pi\hbar^3}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi I_3}{\beta}}. \tag{8.81}$$

郑惠南热力学与统计物理

这个结果形式上和平动结果类似. 特别有趣的情况是双原子分子, 比如 HCl, H_2, O_2, N_2, 等等. 绕对称轴的转动惯量 I_3 非常小. 如图 8.12. 这种情况下不能简单地取 $I_3=0$, 而是在 Lagrange 量中消去自由度 ψ, 这样得到

$$H'_{\text{rot}}=\frac{p_\theta^2}{2I_1}+\frac{p_\phi^2}{2I_1\sin^2\theta}. \tag{8.82}$$

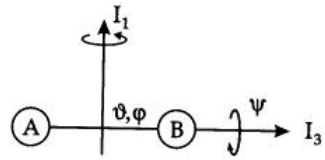


图 **8.12**. 双原子分子.

得到的转动部分的配分函数

$$Z'_{\text{rot}}=\frac{2I_1kT}{\hbar^2}. \tag{8.83}$$

对于含相同原子的双原子分子, 如 N_2, O_2, 等等, 另一个特性需要考虑. 如图 8.13 这样的分子因为不可分辨性, 转动 $\phi=\pi$ 时, 和原来一样. 由于积分 $\int d\phi$ 只是贡献了一个因子 2π, 对于同核分子 (homonuclear molecules) 拿掉 2. 这个问题和 Gibbs 因子相似, 但经典理论无法理解. 这样双原子分子转动自由能为

$$F'_{\text{rot}}=-NkT\ln Z'_{\text{rot}}=-NkT\ln\left(\frac{\phi_{\max}I_1kT}{\pi\hbar^2}\right). \tag{8.84}$$

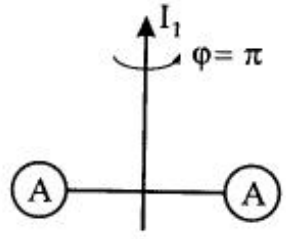


图 **8.13**. 同核分子.

这里一般地 $\phi_{\max}=2\pi$, 但对于同核分子 $\phi_{\max}=\pi$. 熵

$$S'_{\text{rot}}=-\left.\frac{\partial F'_{\text{rot}}}{\partial T}\right|_N=Nk\left(\ln\frac{\phi_{\max}I_1kT}{\pi\hbar^2}+1\right) \tag{8.85}$$

和内能

$$U'_{\text{rot}}=F'_{\text{rot}}+TS'_{\text{rot}}=NkT. \tag{8.86}$$

对应地, 更多原子分子气体需用完整配分函数 (8.81),

$$F_{\text{rot}}=-NkT\ln Z_{\text{rot}}=-NkT\ln\left[\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}}\sqrt{\frac{2\pi I_3}{\hbar^2}}\,(kT)^{\frac{3}{2}}\right], \tag{8.87}$$

$$S_{\text{rot}}=\left.\frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial T}\right|_N=Nk\left\{\ln\left[\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}}\sqrt{\frac{2\pi I_1}{\hbar^2}}\sqrt{\frac{2\pi I_3}{\hbar^2}}\,(kT)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{3}{2}\right\}, \tag{8.88}$$

$$U_{\text{rot}}=F_{\text{rot}}+TS_{\text{rot}}=\frac{3}{2}NkT. \tag{8.89}$$

郑惠南 热力学与统计物理

总内能由理想气体内能 $U_{\text{ideal}} = \frac{3}{2}NkT$ 加上旋转部分 (8.86) 或 (8.89). 对于双原子分子气体,

$$U' = \frac{3}{2}NkT + NkT = \frac{5}{2}NkT \quad \text{和} \quad C'_V = \frac{5}{2}Nk. \tag{8.90}$$

对于更多原子分子气体,

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{3}{2}NkT = 3NkT \quad \text{和} \quad C_V = 3Nk. \tag{8.91}$$

理论值与试验结果的比较如表 8.1.

表 8.1. $T = 20°\text{C}$ 时外推到低压 $(p \to 0)$ 时的气体比热.

Gas	Number of degrees of freedom			C_V^{exp}[J K^{-1}mol^{-1}]	C_V^{theo}[J K^{-1}mol^{-1}]
	trans	rot	total		
He	3	0	3	12.6	12.47
Ar	3	0	3	12.4	12.47
O_2	3	2	5	21.0	20.78
N_2	3	2	5	20.7	20.78
H_2	3	2	5	20.2	20.78
NH_3	3	3	6	25.1	27.35
H_2O_{vap}	3	3	6	26.5	25.81

8.5 相对论理想气体

略.

郑惠南 燕大物理

9 巨正则系综

我们已经学习了微正则和正则系综理论, 现在来看看巨正则系综 (macrocanonical ensemble or grand canonical ensemble), 它有很重要的应用. 对于与环境交换热和粒子的开放系统 (open systems), T, V 和 μ 是自变量. 与热源的温度类似, 与之相接触的粒子源建立了系统的化学势. 若粒子源足够大, 化学势只依赖于这个源的性质. 由于与源不停地交换粒子, 系统不再有固定的粒子数. 会有一个粒子数的平均值和最可几值, 正像给定温度时的平均能量和最可几能量.

考察一个给定温度情况下与其蒸气处于平衡的液体 (系统 液体+蒸气 置于热源中). 液气两相间会持续交换分子. 现在, 整个系统 (热源+液体+蒸气) 可以用微正则系综描述, 或系统 (液体+蒸气) 可以用正则系综描述. 然而, 若只对其中一个相的性质感兴趣, 这样会很不方便 – 需转换到巨正则系综.

为此, 我们需要先确定给定 T, V 和 μ 时的相空间密度. 和正则系综的过程类似, 首先将微正则系综用于整个系统, 如图 9.1. 总能量

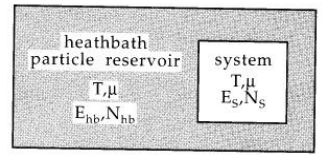


图 9.1. 所考虑系统示意图.

$$E = E_S + E_R \tag{9.1}$$

是固定的. 同样, 总粒子数

$$N = N_S + N_R \tag{9.2}$$

是常量. 源和系统比较非常大,

$$\frac{E_S}{E} = 1 - \frac{E_R}{E} \ll 1, \quad \frac{N_S}{N} = 1 - \frac{N_R}{N} \ll 1. \tag{9.3}$$

系统可取有可能的粒子数 $N_S \in [0, \cdots, N]$ 和所有的能量 $E_S \in [0, \cdots, E]$. 对应于相空间点 i 的微观态, 粒子数和能量分别为 N_S 和 $E_S = E_i$. 那么源对应地 $N_R = N - N_S$ 和 $E_R = E - E_i$. 发现系统处于微观态 i 的几率 p_{i,N_S} 会正比于 $\Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E - E_i, N - N_S)$,

$$p_{i,N_S} \propto \Omega_R(E_R, N_R) = \Omega_R(E - E_i, N - N_S). \tag{9.4}$$

以小量 E_i 和 N_S 展开,

$$\begin{aligned} k \ln \Omega_R(E - E_i, N - N_S) = k \ln \Omega_R(E, N) - \frac{\partial}{\partial E} \left[k \ln \Omega_R(E, N)\right] E_i \\ - \frac{\partial}{\partial N} \left[k \ln \Omega_R(E, N)\right] N_S + \cdots, \end{aligned} \tag{9.5}$$

我们有

$$\frac{\partial}{\partial E}\left[k\ln\Omega_R(E,N)\right]=\frac{\partial S_R}{\partial E}=\frac{1}{T}, \tag{9.6}$$

$$\frac{\partial}{\partial N}\left[k\ln\Omega_R(E,N)\right]=\frac{\partial S_R}{\partial N}=-\frac{\mu}{T}, \tag{9.7}$$

限于式 (9.5) 的表达,

$$\Omega_R(E-E_i,N-N_S)\propto\Omega_R(E,N)\exp\left(-\frac{E_i}{kT}+\frac{\mu N_S}{kT}\right), \tag{9.8}$$

或因为 $\Omega_R(E,N)$ 是常量因子,

$$p_{i,N_S}\propto\exp\left(-\frac{E_i}{kT}+\frac{\mu N_S}{kT}\right). \tag{9.9}$$

缺失的比例因子可以有归一化条件 $\sum_{N_S}\sum_i p_{i,N_S}=1$ 来给定,

$$p_{i,N}=\frac{\exp\left[-\beta\left(E_i-\mu N\right)\right]}{\sum_N\sum_i\exp\left[-\beta\left(E_i-\mu N\right)\right]}. \tag{9.10}$$

它的连续形式为

$$\rho_{\mathrm{gc}}\left(N,q_\nu,p_\nu\right)=\frac{\exp\left\{-\beta\left[H(q_\nu,p_\nu)-\mu N\right]\right\}}{\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{h^{3N}}\int d^{3N}\boldsymbol{q}\int d^{3N}\boldsymbol{p}\exp\left\{-\beta\left[H(q_\nu,p_\nu)-\mu N\right]\right\}}. \tag{9.11}$$

式 (9.10) 和 (9.11) 中的相空间密度称为巨正则分布 (macrocanonical distribution). 更仔细地检查这个分布之前, 同样地我们通过系综理论来推导一遍. 我们要证明方程 (9.10) 或 (9.11) 是给定 T 和 μ 时的最可几分布.

为此, 在给定 T, V 和 μ 时考察 $\mathcal{N}$ 个相同系统的系综. 任一时刻, 这些系统的每一个有一个粒子数 N 且处于某个相空间点上. 将所有对应于 $N=1,2,\cdots$ 的相空间等分为单元 $\Delta\omega_{i,N}$, 以 i 和 N 编号. 角标 i 遍历所有粒子数为 N 的相空间单元. 这些相空间单元中会有一定数目 $n_{i,N}$的系综系统, 现在要求最可几分布 $\{n^*_{i,N}\}$.

数 $n_{i,N}$ 需满足 3 个条件. 系统的总数不变

$$\sum_{i,N}n_{i,N}=\mathcal{N}. \tag{9.12}$$

给定温度时所有相空间单元上的能量 E_i 的平均值不变

$$\sum_{i,N} n_{i,N} E_i = \mathcal{N} \langle E_i \rangle = \mathcal{N} U. \tag{9.13}$$

另一个条件为, 处于平衡时粒子数的平均值不变,

$$\sum_{i,N} n_{i,N} N = \mathcal{N} \langle N \rangle . \tag{9.14}$$

对于分布 $\{n_{i,N}\}$, 直接用微正则系综和正则系综情况下给出的几率

$$W\{n_{i,N}\} = \mathcal{N}! \prod_{i,N} \frac{(\omega_{i,N})^{n_{i,N}}}{n_{i,N}!}, \tag{9.15}$$

只是现在像空间单元有两个角标. $\omega_{i,N}$ 还是微观态处于单元 $\Delta\omega_{i,N}$ 的几率. 和前面的情况相同, 求最可几分布 $\{n^*_{i,N}\}$, 使用对数

$$\ln W\{n_{i,N}\} = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_{i,N} \left[(n_{i,N} \ln n_{i,N} - n_{i,N}) - n_{i,N} \ln \omega_{i,N} \right] \tag{9.16}$$

并对应于 $n_{i,N}$ 求它的极值. 利用 3 个 Lagrange 乘子 λ, $-\beta$ 和 α, 将约束条件 (9.12)-(9.14) 消掉,

$$d \ln W\{n_{i,N}\} = -\sum_{i,N} (\ln n_{i,N} - \ln \omega_{i,N})\, dn_{i,N} = 0, \tag{9.17}$$

$$\lambda \sum_{i,N} dn_{i,N} = 0, \tag{9.18}$$

$$-\beta \sum_{i,N} E_i dn_{i,N} = 0, \tag{9.19}$$

$$\alpha \sum_{i,N} N dn_{i,N} = 0. \tag{9.20}$$

加起来得

$$\sum_{i,N} (\ln n_{i,N} - \ln \omega_{i,N} - \lambda + \beta E_i - \alpha N)\, dn_{i,N} = 0. \tag{9.21}$$

那么

$$n^*_{i,N} = \omega_{i,N} e^{\lambda} \exp(-\beta E_i + \alpha N). \tag{9.22}$$

郑惠南 热力学与统计物理

量 λ 由方程 (9.12) 确定. 这里再次假定所有相同大小相空间单元上的几率$\omega_{i,N}$ 相等,

$$\frac{n_{i,N}^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp\left(-\beta E_i + \alpha N\right)}{\sum_{i,N} \exp\left(-\beta E_i + \alpha N\right)}. \tag{9.23}$$

β 和 α 由方程 (9.13) 和 (9.14) 确定,

$$U = \frac{\sum_{i,N} E_i \exp\left(-\beta E_i + \alpha N\right)}{\sum_{i,N} \exp\left(-\beta E_i + \alpha N\right)} m \tag{9.24}$$

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{i,N} N \exp\left(-\beta E_i + \alpha N\right)}{\sum_{i,N} \exp\left(-\beta E_i + \alpha N\right)}. \tag{9.25}$$

为确定 α 和 β, 我们再次用熟知的熵描述. 方程 (9.23) 的连续形式为

$$\rho_{\mathrm{gc}}(N, q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp\left[-\beta H(q_\nu, p_\nu) + \alpha N\right]}{\sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} \int d^{3N}\boldsymbol{p} \exp\left[-\beta H(q_\nu, p_\nu) + \alpha N\right]}. \tag{9.26}$$

类似于正则系综, 分母记作

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} \int d^{3N}\boldsymbol{p} \exp\left[-\beta H(q_\nu, p_\nu) + \alpha N\right], \tag{9.27}$$

称为巨正则配分函数 (macrocanonical partition function).

一般地熵作为系综平均值

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle. \tag{9.28}$$

对于巨正则分布, 式 (9.28) 表示为

$$S(\beta, V, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} \int d^{3N}\boldsymbol{p}\, \rho_{\mathrm{gc}}(N, q_\nu, p_\nu) k \left[\ln \mathcal{Z} + \beta H(q_\nu, p_\nu) - \alpha N\right]. \tag{9.29}$$

式 (9.29) 中方括弧内的第一项不依赖于相空间点和粒子数, 可以提到积分符号外. 第二项给出能量平均值的定义,

$$\langle H(q_\nu, p_\nu) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} \int d^{3N}\boldsymbol{p}\, \rho_{\mathrm{gc}}(N, q_\nu, p_\nu) H(q_\nu, p_\nu). \tag{9.30}$$

郑惠南 热力学与统计物理

最后一项对应于平均粒子数

$$\langle N\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}\boldsymbol{q} \int d^{3N}\boldsymbol{p}\, \rho_{\mathrm{gc}}(N, q_\nu, p_\nu) N. \tag{9.31}$$

由此, 方程 (9.29) 可以重新写为,

$$S(\beta, V, \alpha) = k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \alpha) + k\beta \langle H\rangle - k\alpha \langle N\rangle . \tag{9.32}$$

这个方程与式 (7.27) 类似. 若将平均能量 $\langle H\rangle$ 当作热力学内能, 平均粒子数 $\langle N\rangle$ 当作热力学粒子数, 即可从式 (9.32) 解读 α 和 β. 注意, 由式 (9.24), β 是 U 和 α 的函数. 同样地, 由式 (9.25), α 是 $\langle N\rangle$ 和 β 的函数.

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U}\frac{\partial}{\partial \beta} k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \alpha) + k\frac{\partial \beta}{\partial U} U + k\beta. \tag{9.33}$$

这里 $\ln \mathcal{Z}(\beta, V, \alpha)$ 只需对 β 的显含关系求导, 因为 α 不依赖于 U. $\frac{\partial k \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -kU$, 因此

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = k\beta, \quad \text{从而} \quad \beta = \frac{1}{kT}. \tag{9.34}$$

进一步地,

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N\rangle} = \frac{\partial \alpha}{\partial \langle N\rangle}\frac{\partial}{\partial \alpha} k \ln \mathcal{Z}(\beta, V, \alpha) - k\frac{\partial \alpha}{\partial \langle N\rangle} \langle N\rangle - k\alpha. \tag{9.35}$$

因为 $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$, $\frac{\partial k \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha} = k\langle N\rangle$ (同样只对 α 的显含关系求导), 那么

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N\rangle} = -\frac{\mu}{T} = -k\alpha \quad \text{因此} \quad \alpha = \frac{\mu}{kT}. \tag{9.36}$$

这确定了 α 和
beta. 现在回顾巨势 (4.111). 方程 (9.32) 给出更多的信息,

$$U - TS - \mu\langle N\rangle = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu). \tag{9.37}$$

由方程 (4.111), 我们能从<u>巨配分函数</u>计算<u>巨势</u> ϕ

$$\phi(T, V, \mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu). \tag{9.38}$$

郑惠南 热力学与统计物理

由于巨配分函数 $\mathcal{Z}$ 的核心重要性质, 与正则情况一样, 对不可分辨粒子, 再次写下它有 Gibbs 修正因子 $\frac{1}{N!}$时的形式,

$$\mathcal{Z}(T,V,\mu)=\sum_{N=1}^{\infty}\frac{1}{h^{3N}N!}\int d^{3N}\boldsymbol{q}\int d^{3N}\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\beta H(q_\nu,p_\nu)-\mu N\right]. \tag{9.39}$$

这个表达式给出了它与正则配分函数的一个非常重要的关系

$$\mathcal{Z}(T,V,\mu)=\sum_{N=0}^{\infty}\left[\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)\right]^N Z(T,V,N). \tag{9.40}$$

巨正则配分函数不过是所有正则配分函数的带权和 (weighted sum of all canonical partition functions). 权因子 $z=\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$ 称为逸度 (fugacity). 在方程 (9.40) 中可以很清楚地看到联系微正则, 正则以及巨正则系综的原理 – 我们知道, 正则配分函数 Z 是所有微正则 "配分函数" g 在能量 E, 体积 V 和粒子数 N 上以权为 $\exp(-\beta E)$ 的和,

$$Z(\beta,N,V)=\sum_E\exp(-\beta E)\,g(E,V,N), \tag{9.41}$$

E 在这里不再是一个固定量, 但其平均值 $\langle E\rangle=U$ 是固定的. 另一方面, 温度 $T=\frac{1}{k\beta}$ 由热源给定.

巨正则配分函数 $\mathcal{Z}$ 则是所有正则配分函数 Z 在温度 T, 体积 V 和粒子数 N 上以权为 $\exp(\beta\mu N)$ 的和. 粒子数 N 不再固定, 但有一个不变的平均值, 化学势 μ 由粒子源给定.

一般地, 对于无相互作用系统可以估算方程 (9.40). 对于这样的系统 (不可分辨粒子),

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{N!}\left[Z(T,V,1)\right]^N. \tag{9.42}$$

代回式 (9.40), 得

$$\mathcal{Z}=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left[\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)Z(T,V,1)\right]^N=\exp\left[\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)Z(T,V,1)\right]. \tag{9.43}$$

因此, 对很多正则系综处理过的问题, 可以直接写下 $\mathcal{Z}(T,V,\mu)$.

Example (巨正则系综里的理想气体). 由方程 (9.43) 和第 7 章中的例子,

$$Z(T,V,1)=\frac{V}{\lambda^3},\quad \lambda=\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

那么

$$\mathcal{Z} = \exp\left[\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

巨势

$$\phi(T,V,\mu) = -kT\ln\mathcal{Z}(T,V,\mu) = -kT\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

这立刻给出了状态方程,

$$S(T,V,\mu) = -\left.\frac{\partial\phi}{\partial T}\right|_{V,\mu} = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} k\left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT}\right), \tag{9.44}$$

$$p(T,V,\mu) = -\left.\frac{\partial\phi}{\partial V}\right|_{T,\mu} = kT\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{9.45}$$

$$N(T,V,\mu) = -\left.\frac{\partial\phi}{\partial \mu}\right|_{T,V} = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{9.46}$$

将式 (9.46) 代入 (9.44) 和 (9.45), 即得到理想气体方程及其熵 $S(T,V,N)$.

9.1 巨正则系综中的涨落

前面我们计算了巨正则系综里发现一个系统的几率 $p_{i,N}$

$$p_{i,N} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\exp\left[-\beta\left(E_i - \mu N\right)\right]. \tag{9.47}$$

对应的配分函数

$$\mathcal{Z} = \sum_{i,N}\exp\left[-\beta\left(E_i - \mu N\right)\right]. \tag{9.48}$$

和正则系综类似, 若 $g_N(E)$ 表示在能量区间 E 和 $E+dE$ 之间微观态 i 的数目, 一个系统在能量 E 和粒子数 N 得几率

$$p(E,N) = \frac{1}{\mathcal{Z}}g_N(E)\exp\left[-\beta\left(E_i - \mu N\right)\right]. \tag{9.49}$$

而巨配分函数

$$\mathcal{Z}=\sum_{N=1}^{\infty}\int_0^{\infty}dE\,g_N(E)\exp\left[-\beta\left(E_i-\mu N\right)\right]. \tag{9.50}$$

我们再次来计算最可几态的能量值和粒子数,

$$\left.\frac{\partial p(E,N)}{\partial E}\right|_{E=E^*}=0,\quad\Leftarrow\quad\left.\frac{\partial g_N(E)}{\partial E}\right|_{E=E^*}=\beta g_N(E^*). \tag{9.51}$$

由于 $g_N(E)\approx\frac{\Omega(E,V,N)}{\Delta E}$, 和正则系综情况一样,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{E=E^*}=\frac{1}{T}. \tag{9.52}$$

最可几态的粒子数 N^* 满足

$$\left.\frac{\partial p(E,N)}{\partial N}\right|_{N=N^*}=0,\quad\Leftarrow\quad\left.\frac{\partial g_N(E)}{\partial N}\right|_{N=N^*}=-\beta\mu g_N(E^*). \tag{9.53}$$

或

$$\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{N=N^*}=-\frac{\mu}{T}. \tag{9.54}$$

类似于正则情况, $N^*=\langle N\rangle=N_{\mathrm{mc}}$, $E^*=\langle E\rangle=E_{\mathrm{mc}}$, 因为

$$\langle E\rangle=\phi+TS+\mu N, \tag{9.55}$$

平均能量和热力学的内能等同. 相应地, 平均粒子数总结为

$$\begin{aligned}\langle N\rangle&=\sum_{i,N}Np_{i,N}=\frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{i,N}N\exp\left[-\beta\left(E_i-\mu N\right)\right]=\left.\frac{\partial}{\partial\mu}\left(kT\ln\mathcal{Z}\right)\right|_{T,V}\\&=-\left.\frac{\partial\phi}{\partial\mu}\right|_{T,V}.\end{aligned} \tag{9.56}$$

平均粒子数 $\langle N\rangle$ 等同于热力学的粒子数 $N=-\left.\frac{\partial\phi}{\partial\mu}\right|_{T,V}$. 对于巨正则系综, 分布的标准偏差

$$\sigma_N^2=\left\langle N^2\right\rangle-\langle N\rangle^2 \tag{9.57}$$

郑惠南 热力学与统计物理

而

$$\langle N^2\rangle = \sum_{I,N} N^2 p_{i,N} = \frac{(kT)^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\mathcal{Z}\bigg|_{T,V} \tag{9.58}$$

或由 $kT\,\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial\mu}\Big|_{T,V} = \mathcal{Z}\langle N\rangle$,

$$\langle N^2\rangle = \frac{kT}{\mathcal{Z}}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\mathcal{Z}\langle N\rangle\right)\bigg|_{T,V} = \langle N\rangle^2 + kT\,\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\bigg|_{T,V} \tag{9.59}$$

$$\sigma_N^2 kT\,\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\bigg|_{T,V} = kT\,\frac{\partial N}{\partial\mu}\bigg|_{T,V}. \tag{9.60}$$

最后用热力学粒子数 N 替代了 $\langle N\rangle$. 热力学量 $\frac{\partial N}{\partial\mu}\Big|_{T,V}$ 可以换成系统的压缩率 κ.

以强度量表示的 Gibbs-Duhem 关系 (2.74)

$$d\mu = vdp - sdT, \quad v = \frac{V}{N}, \quad s = \frac{S}{N}. \tag{9.61}$$

温度和体积不变时,

$$\frac{\partial\mu}{\partial v}\bigg|_T = v\,\frac{\partial p}{\partial v}\bigg|_T. \tag{9.62}$$

这里取 T, V 和 N 为自变量. $p(T,V,N)$ 可以写成 $p(T,v) = p\left(T,\frac{V}{N}\right)$ 的形式. 这样

$$\frac{\partial}{\partial N}p\left(T,\frac{V}{N}\right)\bigg|_{T,V} = -\frac{V}{N^2}\,\frac{\partial p(T,v)}{\partial v}\bigg|_T. \tag{9.63}$$

另一方面,

$$\frac{\partial}{\partial V}p\left(T,\frac{V}{N}\right)\bigg|_{T,N} = \frac{1}{N}\,\frac{\partial p(T,v)}{\partial v}\bigg|_T. \tag{9.64}$$

比较式 (9.63) 和 (9.64), 有等式

$$\frac{\partial p}{\partial N}\bigg|_{T,V} = -\frac{V}{N}\,\frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_{T,N}. \tag{9.65}$$

郑惠南 热力学与统计物理

代回方程 (9.62) 给出

$$\left.\frac{\partial\mu}{\partial N}\right|_{T,V} = -\left(\frac{V}{N}\right)^2 \left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T,N}. \tag{9.66}$$

再代回方程 (9.60) 得到最终结果

$$\frac{\sigma_N^2}{N^2} = \frac{kT}{V}\kappa \quad \text{或} \quad \frac{\sigma_N}{N} = \sqrt{\frac{kT}{V}\kappa}. \tag{9.67}$$

相比于 N, 粒子数的相对涨落正比于 $\frac{1}{\sqrt{V}}$. 热力学极限 ($N \to \infty$, $V \to \infty$, $\frac{V}{N} = \text{const.}$) 下, 类似于 $O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$.

然而, 这只在有限压缩率的情况下成立. 比如一种例外情况是气液相变. 第 3 章的 Maxwell 构造情况中, pV 图中的等温线在相共存区域是水平的, 对应于无穷大的压缩率. 因此, 特别地在气体的临界点, 两相的粒子数涨落都变得非常大. 这即为实验中观察到的临界乳光 opalescence 现象.

巨正则能量的标准偏差可以用类似的过程得到,

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{\sigma_{\text{can}}^2}{U^2} + \frac{\sigma_N^2}{U^2}\left(\left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{T,V}\right)^2. \tag{9.68}$$

是正则系综的结果加上粒子数变化的因素.

已经看到, 从正则配分函数 $Z(\beta, V, N)$ 通过 Laplace 逆变换, 可以计算与微正则量 $\Omega(E, V, N)$ 密切相关的态密度 $g_N(E)$. 对应地, 也能从巨正则配分函数 $\mathcal{Z}$ 计算正则配分函数. 为此从方程 (9.40) 开始,

$$\mathcal{Z}(T, V, z) = \sum_{N=1}^{\infty} z^n Z(T, V, N). \tag{9.69}$$

将变量 $z = e^{\beta\mu}$ 当作复数, 式 (9.69) 即为解析函数 $\mathcal{Z}(z)$ 的复数 Taylor 展开式. 由函数理论, 展开系数为

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{2\pi i}\oint_{\partial K} \frac{\mathcal{Z}(T, V, z)}{z^{N+1}} dz. \tag{9.70}$$

积分是在式 (9.69) 收敛半径内, 绕着 $z = 0$ 的一个球面上进行. 对于无相互作用系统, 式 (9.70) 是平凡的, 因为

$$\mathcal{Z}(T, V, z) = \exp\left[zZ(T, V, 1\right] = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{N!}\left[Z(T, V, 1\right]^N, \tag{9.71}$$

郑惠南热力学与统计物理

由此得到

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{N!}\left[Z(T,V,1)\right]^N. \tag{9.72}$$

郑惠南 热力学与统计物理

量子统计

Part

III

10 密度算符

10.1 基础

经典统计力学的起始点是, 对于给定的宏观 (热力学) 状态量, 一个系统可以处于有很多不同的微观态之一. 在系综理论框架中, 我们用很少的, 非常普遍的假设求得系统处于某微观态的几率密度. 全部可观察量作为对应这个几率密度在所有微观态上的平均. 这个概念将推广到量子系统.

为此, 先考虑如何定义一个量子力学微观态. 经典力学中微观态对应于相空间中的点 $(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i)$. 对于量子力学系统, 不可能同时确定粒子的坐标和动量. 经典的相空间轨迹 $(\boldsymbol{r}_i(t).\boldsymbol{p}_i(t))$ 在量子力学中以随时间演化的系统波函数 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t)$ 取代. 暂时先考察一个给定宏观量 E, V 和 N 的孤立系统. 系统的总波函数是 Schrödinger 方程[27]

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t) = H(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i)\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t) \tag{10.1}$$

的解. 因为孤立系统的总能量量子力学中仍是一个守恒量, 方程 (10.1) 的解可以分解为

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N, t) = \Psi_E(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \tag{10.2}$$

Ψ_E 满足定态 Schrödinger 方程

$$H\Psi_E(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = E\Psi_E(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N). \tag{10.3}$$

方程 (10.3) 一般地只有特定能量本征值的解, 系统总能量只能取这些值. 然而对于宏观尺度的系统, 能量本征值之间靠得非常近, 且由于简并很多解对应于同一能量 E. 在 5.5 节的例子 – 容器中 N 量子力学粒子系统的微正则处理中我们已经碰到过.

更进一步地, 对于宏观系统而言, 能量的精确确定不太现实, 因而允许有一定的不确定性 ΔE. 那么会有很多态处于 E 和 $E+\Delta E$ 之间. 当然这对于有连续能谱的系统更有效. 这些微观态对应着不同的波函数 $\Psi_E^{(i)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$. 现在通过简单地计数能量本征值处于 E 和 $E+\Delta E$ 之间的态的数目以确定态密度 $g(E)$ 和 $\Omega(E) = g(E)\Delta E$.

取代能量壳 $E \le H(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i) \le E+\Delta E$ 中所有相空间点的平均, 我们对所有在 $E \le H(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i) \le E+\Delta E$ 中的态 $\Psi_E^{(i)}$ 进行平均. 然而, 微观态 $\Psi_E^{(i)}$ 对某个任意的可观察量 $f(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i)$ 不会给出确定的值,

[27] 这里沿用 Dirac[13] 中的符号规则. 算符 f 不使用通常教科书的 $\hat{f}$, 且在能明显区分算符和数的情况下混用这些符号. 这样做的原因在于, 经典理论中常规使用的这些符号只需在表达式中注意它们的乘积次序, 不需要再额外地加以关注. 且当这些量作为数值的时候, 乘积的交换律自动成立.

而是给出其可能测量值的几率.

量子力学中, 每个可观察量对应于其本征值 f' 有本征态 $\phi_{f'}$, 满足其本征方程

$$f\phi_{f'} = f'\phi_{f'}. \tag{10.4}$$

对微观态 $\Psi_E^{(i)}$ 测量得到的本征值 f 的几率幅 (probability amplitude)

$$\left\langle \phi_f | \Psi_E^{(i)} \right\rangle = \int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N \, \overline{\phi}_f(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \Psi_E^{(i)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N). \tag{10.5}$$

量子力学中所有这些测量值的平均为其期望值 (expectation value)

$$\left\langle \Psi_E^{(i)} | f | \Psi_E^{(i)} \right\rangle = \int d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N \, \overline{\Psi}_E^{(i)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) f(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i) \Psi_E^{(i)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N). \tag{10.6}$$

量子统计中再加上另一个平均. 我们不再知道系统处于哪个微观态 $\Psi_E^{(i)}$, 只能知道其处于这个态的几率 ρ_i. 那么在这样完全相同的系统中测量可观察量 f, 只能得到一个以权为 ρ_i 的期望值平均

$$\langle f \rangle = \sum_i \rho_i \left\langle \Psi_E^{(i)} | f | \Psi_E^{(i)} \right\rangle. \tag{10.7}$$

但这不是最普遍的表达式, 因为这里只考虑了对角的期望值. 量子力学中也存在依赖于任意矩阵元素 $\left\langle \Psi_E^{(i)} | f | \Psi_E^{(k)} \right\rangle$ 的可测量, 式 (10.7) 拓展为

$$\langle f \rangle = \sum_{i,k} \rho_{ki} \left\langle \Psi_E^{(i)} | f | \Psi_E^{(k)} \right\rangle. \tag{10.8}$$

ρ_{ki} 理解为矩阵元素 $\left\langle \Psi_E^{(i)} | f | \Psi_E^{(k)} \right\rangle$ 对可观察量 f 统计平均 $\langle f \rangle$ 的贡献. 方程 (10.7) 到 (10.8) 的推广很容易以下面的方式说明. 将 $\Psi_E^{(i)}$ 用 ϕ_k 的完全集展开,

$$\Psi_E^{(i)} = \sum_k a_k^{(i)} \phi_k. \tag{10.9}$$

代回方程 (10.7), 有

$$\langle f \rangle = \sum_i \rho_i \sum_{k,k'} \overline{a}_k^{(i)} a_{k'}^{(i)} \langle \phi_k | f | \phi_{k'} \rangle = \sum_{k,k'} \left[\sum_i \rho_i \overline{a}_k^{(i)} a_{k'}^{(i)} \right] \langle \phi_k | f | \phi_{k'} \rangle. \tag{10.10}$$

郑惠南 热力学与统计物理

这个表达式中方括弧内的项可以记为含非对角项的更普遍几率 $\rho_{k'k}$,

$$\rho_{k'k} = \sum_i \rho_i \overline{a}_k^{(i)} a_{k'}^{(i)}. \tag{10.11}$$

现在式 (10.10) 可以写成

$$\langle f \rangle = \sum_{k,k'} \rho_{k'k} \langle \phi_k | f | \phi_{k'} \rangle. \tag{10.12}$$

$\rho_{k'k}$ 可以看作是算符 ρ 在基 ϕ_k 中的矩阵元, $\rho_{k'k} = \langle \phi_{k'} | \rho | \phi_k \rangle$. 这样式 (10.12) 可以写成

$$\langle f \rangle = \sum_{k,k'} \langle \phi_{k'} | \rho | \phi_k \rangle \langle \phi_k | f | \phi_{k'} \rangle \tag{10.13}$$

或由于基的封闭中性质,

$$1 = \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| \tag{10.14}$$

写为

$$\langle f \rangle = \sum_{k'} \langle \phi_{k'} | \rho f | \phi_{k'} \rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho f) \tag{10.15}$$

可以看到, 可观察量 f 的统计平均对应于这个算符与一个统计算符, 称之为密度算符 (density operator) ρ 的乘积的迹. 但迹的值不依赖于所选的基. 因此若选择算符 ρ 或 f 的本征态作为基, 方程 (10.15) 退化为式 (10.7). 这种情况下, $\rho_{ik} = \rho_i \delta_{ik}$ 或 $\langle i|f|k\rangle = \langle i|f|i\rangle \delta_{ik}$.

量子力学中统计平均的处理正如经典系综平均那样,

$$\langle f(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i) \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega\, \rho(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i) f(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i), \tag{10.16}$$

唯一的区别是量子力学中求和不遍历所有相空间点 $(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i)$, 而是遍历所考察系统的 Hilbert 空间. 量子力学中的密度算符起着与经典统计力学中相空间密度同样的作用. 原理上, 我们只要将经典理论中的相空间密度当作算符, 就可以作为量子力学的密度算符. 但这样做之前, 需要知道经典与量子统计平均之间的差别, 还有就是密度算符更详细的普遍性质.

10.2 纯态与混合态

如果系统处于一个确定的微观态 $|\Psi^{(i)}\rangle$, 称它是一个纯态 (pure state). 另一方面, 系统可能处于几个不同微观态迭加的态, 对应 $|\Psi^{(i)}\rangle$ 的权为 ρ_i. 这种态称之为混合态 (mixed state). 现在要证明, 不管

郑重声明 力学与统计物理

混合态还是纯态, 都可以用密度算符的矩阵元完全描述, 即只要知道密度矩阵, 任意可观察量的所有量子力学与统计平均都可以计算.

为此, 我们用 Dirac 标注还表示任意基 $|\phi_k\rangle$ 中的密度算符,

$$\rho = \sum_{k,k'} |\phi_{k'}\rangle \rho_{k'k} \langle\phi_k| . \tag{10.17}$$

对角矩阵元 $\rho_{kk} = \langle\phi_k|\rho|\phi_k\rangle$ 正是系统处于态 $|\phi_k\rangle$ 的几率, 而非对角矩阵元 $\rho_{k'k} = \langle\phi_{k'}|\rho|\phi_k\rangle$ 给出系统从态 $|\phi_k\rangle$ 到态 $|\phi_{k'}\rangle$ 的自发跃迁几率. 若这样制备系统, 使得其处于态 $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 的几率为 ρ_{ii}, 且对于 $i \neq k$, $\rho_{ik} = 0$, 则密度算符是对角的,

$$\rho = \sum_i \left|\Psi^{(i)}\right\rangle \rho_{ii} \left\langle\Psi^{(i)}\right| . \tag{10.18}$$

这里我们假设态 $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 构成一个正交系统. 注意, $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 不要求在整个 Hilbert 空间是完备的, 它们只扫过态矢量未完全确定时的 Hilbert 空间中的子空间.

当且仅当系统的态矢量 $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 已知且 ρ 除 $\rho_{ii} = 1$ 外其他值为零时是一个纯态. 对于纯态, 方程 (10.18) 化为

$$\rho^{\text{pure}} = \left|\Psi^{(i)}\right\rangle \left\langle\Psi^{i)}\right| . \tag{10.19}$$

密度算符退化为到这个态的投影算符 (projection operator)

$$P_{\left|\Psi^{(i)}\right\rangle} = \left|\Psi^{(i)}\right\rangle \left\langle\Psi^{(i)}\right| . \tag{10.20}$$

对应的子空间是一维的. 然而, 注意到对任意的基, 纯态的密度矩阵包含多个不为零的矩阵元.

$$\rho^{\text{pure}} = \sum_{k,k'} |\phi_k\rangle \langle\phi_k| \left|\Psi^{(i)}\right\rangle \left\langle\Psi^{(i)}\right| |\phi_{k'}\rangle \langle\phi_{k'}| = \sum_{k,k'} |\phi_k\rangle a_k^{(i)} \overline{a}_{k'}^{(i)} \langle\phi_{k'}| , \tag{10.21}$$

$a_k^{(i)}$ 是方程 (10.9) 的展开系数. 对于这组基, 密度矩阵为

$$\rho_{kk'}^{\text{pure}} = a_k^{(i)} \overline{a}_{k'}^{(i)} . \tag{10.22}$$

由投影算符的普遍性质,

$$P_{|\Psi\rangle}^2 = P_{|\Psi\rangle}, \tag{10.23}$$

不依赖于基, 描述纯态密度矩阵的方便判据是

$$(\rho^{\text{pure}})^2 = \rho^{\text{pure}}. \tag{10.24}$$

另一方面, 当系统处于多个 $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 的迭加, 发现混合态的特殊分量 $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 的几率是 ρ_{ii} 时, 成立

$$\sum_i \rho_{ii} = 1, \quad 0 \leq \rho_{ii} \leq 1. \tag{10.25}$$

令 f 是系统的一个可观察量, $|\phi_f\rangle$ 是其对应于本征值 f 的本征态. 对纯态 $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 测量 f, 最普遍的测量量是几率 $\left|\left\langle\phi_f|\Psi^{(i)}\right\rangle\right|^2$. 要将这个几率用密度矩阵 $\rho^{\text{pure}} = \left|\Psi^{(i)}\right\rangle\left\langle\Psi^{(i)}\right|$ 表示, 取投影算符 $P_{|\phi_f\rangle} = |\phi_f\rangle\langle\phi_f|$, 那么有恒等式

$$\left|\left\langle\phi_f|\Psi^{(i)}\right\rangle\right|^2 = \operatorname{Tr}\left(\rho^{\text{pure}} P_{|\phi_f\rangle}\right) \tag{10.26}$$

为证明它, 以算符 f 的本征态 $|\phi_f\rangle$ 为基即可

$$\begin{aligned}
\operatorname{Tr}\left(\rho^{\text{pure}} P_{|\phi_f\rangle}\right) &= \sum_{f'} \langle\phi_{f'}|\rho^{\text{pure}} P_{|\phi_f\rangle}|\phi_{f'}\rangle \\
&= \sum_{f'} \left\langle\phi_{f'}|\Psi^{(i)}\right\rangle \left\langle\Psi^{(i)}|\phi_f\right\rangle \langle\phi_f|\phi_{f'}\rangle \\
&= \left\langle\phi_f|\Psi^{(i)}\right\rangle \left\langle\Psi^{(i)}|\phi_f\right\rangle.
\end{aligned} \tag{10.27}$$

类似地, 对于混合态

$$\begin{aligned}
\operatorname{Tr}\left(\rho P_{|\phi_f\rangle}\right) &= \sum_{f'} \sum_i \left\langle\phi_{f'}|\Psi^{(i)}\right\rangle \rho_{ii} \left\langle\Psi^{(i)}|\phi_f\right\rangle \langle\phi_f|\phi_{f'}\rangle \\
&= \sum_i \left\langle\phi_f|\Psi^{(i)}\right\rangle \rho_{ii} \left\langle\Psi^{(i)}|\phi_f\right\rangle \\
&= \sum_i \rho_{ii} \left|\left\langle\phi_f|\Psi^{(i)}\right\rangle\right|^2.
\end{aligned} \tag{10.28}$$

即量子力学几率 $\left|\left\langle\phi_f|\Psi^{(i)}\right\rangle\right|^2$ 以统计几率 ρ_{ii} 为权的和.

郑惠南热力学与统计物理

一般地, 对于任意算符 f 和任意基 $|\Phi_k\rangle$,

$$
\begin{aligned}
\langle f\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho f) &= \sum_{k,i} \left\langle \Phi_k|\Psi^{(i)}\right\rangle \rho_{ii} \left\langle \Psi^{(i)}|f|\Phi_k\right\rangle \\
&= \sum_i \rho_{ii} \sum_{k,k'} \left\langle \Phi_k|\Psi^{(i)}\right\rangle \left\langle \Psi^{(i)}|\Phi_{k'}\right\rangle \langle \Phi_{k'}|f|\Phi_k\rangle \\
&= \sum_i \rho_{ii} \sum_{k,k'} a_k^{(i)} \overline{a}_{k'}^{(i)} \langle \Phi_{k'}|f|\Phi_k\rangle\,. \qquad (10.29)
\end{aligned}
$$

和方程 (10.10), (10.12) 和 (10.16) 一致. 方程 (10.29) 中, 主要的区别在于以幅 $a_k^{(i)}$ 标志的量子力学平均和以 ρ_{ii} 标志的统计. $a_k^{(i)}$ 是复的而 ρ_{ii} 是实的. 这意味着在量子平均中可能发生干涉.

举例来说, 对于$\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 张成的子空间, 若态 $|\Psi\rangle$ 表示为

$$
|\Psi\rangle = \sum_i a_i \left|\Psi^{(i)}\right\rangle. \qquad (10.30)
$$

$\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 可以 (在加入更多的矢量后) 构成完备正交系统. 系数 $a_i = \left\langle \Psi^{(i)}|\Psi\right\rangle$ 是复数. 可观察量 f 的期望值

$$
\langle \Psi|f|\Psi\rangle = \sum_{i,k} \overline{a}_i a_k \left\langle \Psi^{(i)}|f|\Psi^{(k)}\right\rangle. \qquad (10.31)
$$

然而对于几率为 ρ_{ii} 的 $\left|\Psi^{(i)}\right\rangle$ 迭加的混合态, 纯统计平均为

$$
\langle f\rangle = \sum_i \rho_{ii} \left\langle \Psi^{(i)}|f|\Psi^{(i)}\right\rangle. \qquad (10.32)
$$

可以看到混合项在这里丢掉了. $a_k^{(i)}$ 的相位信息没有被包含在统计平均中. 量子力学平均 (10.31) 称为相干的 (coherent), 而统计平均 (10.32) 称为非相干的 (incoherent).

Example (自由电子). 一个带自旋的电子由波函数

$$
\Phi_{\boldsymbol{k},s}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\right)\chi_s, \quad \chi_{+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},
$$

描述. $s = \pm\frac{1}{2}$. 组合

$$
\Psi_{\boldsymbol{k}} = a_+ \Phi_{\boldsymbol{k},+\frac{1}{2}} + a_- \Phi_{\boldsymbol{k},-\frac{1}{2}} \qquad (10.33)
$$

是自由电子 Hamilton 量的本征函数. 电子的自旋对应着极化 (polarized) 电子波. 比如 $a_+ = 0$ 对应于右手极化, 而 $a_- = 0$ 对应于左手极化. 由方程 (10.33), 所有相关的线性组合都对应一个确定的偏振态 (polarization state), 一般地为椭圆偏振. 可以用极化矢量

$$\boldsymbol{P} = \langle \Psi_{\boldsymbol{k}} | \boldsymbol{\sigma} | \Psi_{\boldsymbol{k}} \rangle$$

来定义偏振. 这里 $\boldsymbol{\sigma}$ 是 Pauli 算符. 代入方程 (10.33), 得到

$$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} \overline{a}_+ & \overline{a}_- \end{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = []\overline{a}_+ a_- + \overline{a}_- a_+, i(\overline{a}_- a_+ - \overline{a}_+ a_-), \overline{a}_+ a_+ - \overline{a}_- a_-] \,.$$

可以看到, $|\boldsymbol{P}| = 1$, 系统具有最大的极化率. 然而 (比如对阴极射线管发出的射线) 统计测量表明, 一般情况下没有发生任何极化. 这不能简单地认为自旋 $s = \pm\frac{1}{2}$ 的态均等地处于非极化下 ($|a_+| = |a_-| = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 对应于线偏振), 而是这种情况下对应于 $s = \pm\frac{1}{2}$ 的态矢量未被确定. 只有态处于 $\Psi_{\boldsymbol{k},\pm\frac{1}{2}}$ 的 (实) 几率 $\rho_\pm$ 信息. 这对应着非相干 (统计) 平均的极化矢量

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{P} \rangle &= \rho_+ \left\langle \Psi_{\boldsymbol{k},+\frac{1}{2}} \left| \sigma \right| \Psi_{\boldsymbol{k},+\frac{1}{2}} \right\rangle + \rho_- \left\langle \Psi_{\boldsymbol{k},-\frac{1}{2}} \left| \sigma \right| \Psi_{\boldsymbol{k},-\frac{1}{2}} \right\rangle \\ &= (0, 0, \rho_+ - \rho_-) \,. \end{aligned}$$

当 $\rho_+ = \rho_- = \frac{1}{2}$ 时, 射线是完全非极化的 $|\langle \boldsymbol{P} \rangle| = 0$.

这个例子中, 如果没有以量子力学方式获得最大的信息量, 很清楚地我们是在处理一个混合态. 即从多个量子数 (能量, 自旋分量, 等等) 中只确定了部分量子数 (如能量).

一个态的多个量子数对应着互易的算符, 可以同时表示为对角形式. 这些未确定量子数的算符本征态现在扫过 Hilbert 空间的子空间. 前面例子中的密度矩阵用电子的自旋表示为

$$\rho_{s,s'} = \begin{pmatrix} \rho_+ & 0 \\ 0 & \rho_- \end{pmatrix}, \quad \rho_+ + \rho_- = 1. \tag{10.34}$$

另一方面, 纯态 (10.33) 可以表示为

$$\rho_{s,s'}^{\text{pure}} = \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{a}_+ & \overline{a}_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{a}_+ a_+ & \overline{a}_- a_+ \\ \overline{a}_+ a_- & \overline{a}_- a_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix}. \tag{10.35}$$

10.3 密度矩阵的性质

略.

10.4 量子统计的密度算符

由于相空间密度只依赖于 Hamilton 量, 对于定态系综 (stationary ensembles) H 是守恒量, ρ 同样是. 方便的作法是以能量本征态 ϕ_n 为基,

$$H\left|\phi_n\right\rangle = E_n\left|\phi_n\right\rangle. \tag{10.36}$$

这样密度算符是对角的,

$$\rho_{mn} = \rho_n \delta_{mn}, \tag{10.37}$$

其中 $\rho_n = \langle\phi_n|\rho|\phi_n\rangle$ 是系统处于态 ϕ_n 的几率.

对于微正则情况,

$$\rho_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E \le E_n \le E + \Delta E, \\ 0, & \text{otherwise}. \end{cases} \tag{10.38}$$

$\Omega(E, V, N)$ 是对应能量区间态的数目. 对于任意基矢, 由方程 (6.3),

$$\rho = \frac{\delta(H-E)}{\mathrm{Tr}\left[\delta(H-E)\right]}. \tag{10.39}$$

正则密度算符

$$\rho_n = \frac{\exp\left(-\beta E_n\right)}{\sum_n \exp\left(-\beta E_n\right)}, \tag{10.40}$$

配分函数

$$Z(T, V, N) = \sum_n \exp\left(-\beta E_n\right). \tag{10.41}$$

这种情况对于任意基矢,

$$\rho = \frac{\exp\left(-\beta H\right)}{\mathrm{Tr}\left[\exp\left(-\beta H\right)\right]}. \tag{10.42}$$

配分函数

$$Z(T, V, N) = \mathrm{Tr}\left[\exp\left(-\beta H\right)\right]. \tag{10.43}$$

郑惠南热力学与统计物理

可观察量 $\langle f\rangle$ 由

$$\langle f\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho f) = \frac{\mathrm{Tr}\,[\exp\,(-\beta H)\,f]}{\mathrm{Tr}\,[\exp\,(-\beta H)]} \tag{10.44}$$

给出. 对于平均能量,

$$U = \langle H\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho f) = \frac{\mathrm{Tr}\,[\exp\,(-\beta H)\,H]}{\mathrm{Tr}\,[\exp\,(-\beta H)]} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\,[\mathrm{Tr}\exp\,(-\beta H)] \tag{10.45}$$

或

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(T,V,N). \tag{10.46}$$

熵

$$S = \langle -k\ln\rho\rangle = -k\,\mathrm{Tr}\,(\rho\ln\rho)\,. \tag{10.47}$$

由方程 (10.42), 得到

$$S = -k\,\mathrm{Tr}\,\{\rho\,[-\beta H - \ln Z(T,V,N)]\} = k\beta\,\langle H\rangle + k\ln Z(T,V,N). \tag{10.48}$$

利用 $\beta = \frac{1}{kT}$ 以及方程 (10.45),

$$F = U - TS = -kT\ln Z(T,V,Z) = -kT\ln\{\mathrm{Tr}\,[\exp\,(-\beta H)]\}\,. \tag{10.49}$$

除了用算符替代外, 及用式 (10.41) 或 (10.43) 计算配分函数外, 这些方程与经典情况的一样.

据正则密度算符写为

$$\rho_n = \frac{\exp\,[-\beta(E_n-\mu N)]}{\sum_{n,N}\exp\,[-\beta(E_n-\mu N)]}. \tag{10.50}$$

配分函数为

$$\mathcal{Z}(T,V,\mu) = \sum_{n,N}\exp\,[-\beta(E_n-\mu N)] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T,V,N). \tag{10.51}$$

$z = \exp\,(\beta\mu)$ 是逸度. 任意表象中,

$$\rho = \frac{\exp\,[-\beta\,(H-\mu N)]}{\mathrm{Tr}\,\{\exp\,[-\beta\,(H-\mu N)]\}}. \tag{10.52}$$

郑惠南 热力学与统计物理

对应地, 巨正则配分函数

$$\mathcal{Z}(T,V,\mu)=\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\left(H-\mu N\right)\right]\right\}. \tag{10.53}$$

在有粒子产生和湮灭 (creation and annihilation) 的系统中, 算符 ρ 作用于更普遍的 Hilbert 空间 – Fock 空间. 熵

$$S=\langle -k\ln\rho\rangle=-k\,\mathrm{Tr}\left\{\rho\left[-\beta H+\beta\mu N-\ln\mathcal{Z}(T,V,\mu)\right]\right\}=k\beta\langle H\rangle-k\beta\mu\langle N\rangle+k\ln\mathcal{Z}. \tag{10.54}$$

用热力学量表示则为

$$\Phi=U-TS-\mu N=-kT\ln\mathcal{Z}. \tag{10.55}$$

正如经典情况, 密度算符可以进一步推广. 若守恒量 O ($[O,H]=0$) 不含陡峭的本征值, 只是平均意义上的守恒, 我们需设

$$\rho=\frac{\exp\left[-\beta\left(H-\mu N+\alpha O\right)\right]}{\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\left(H-\mu N+\alpha O\right)\right]\right\}}. \tag{10.56}$$

强度量 α (Lagrange 乘子) 联系于 O 的平均

$$\langle O\rangle=\mathrm{Tr}\left(\rho O\right). \tag{10.57}$$

显然密度算符的引入仍然没有解决不可分辨粒子的问题. 和经典情况一样, 结果还得通过 Gibbs 因子修正. 这个问题只有在自洽的量子统计理论中考虑全同粒子在量子力学态中的不可分辨性质后才能得以解决. 在此之前, 先就已有的内容充实一些像是的例子.

Example (动量表象中的自由粒子). 我们来求在体积 $V=L^3$ 的容器内并使用周期条件的自由粒子在动量表象中的正则密度矩阵. 自由粒子的 Hamilton 量是 $H=\frac{\boldsymbol{p}}{2m}$, 其本征函数是平面波.

$$H\left|\phi_{\boldsymbol{k}}\right\rangle=E\left|\phi_{\boldsymbol{k}}\right\rangle,\quad E=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}$$

而

$$\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\right),\quad \boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{L}\left(n_x,n_y,n_z\right),\quad n_i=0,\pm1,\pm2,\cdots. \tag{10.58}$$

使用容器和周期边界条件的优点在于自动地描述了有限体积内的粒子, 不是自由平面波的情况. 波函数 $\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 是正交归一化的,

$$\langle\phi_{\boldsymbol{k}'}|\phi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} = \delta_{n'_x n_x}\delta_{n'_y n_y}\delta_{n'_z n_z}$$

且完备的,

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \overline{\phi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}')\phi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'), \quad -\frac{L}{2} \le r_i, r'_i \le \frac{L}{2}. \tag{10.59}$$

先来计算矩阵元

$$\langle\phi_{\boldsymbol{k}'}|\exp(-\beta H)|\phi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}\right)\langle\phi_{\boldsymbol{k}'}|\phi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}\right)\delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}. \tag{10.60}$$

正则配分函数

$$Z(T,V,1) = \mathrm{Tr}\exp(-\beta H) = \sum_{\boldsymbol{k}}\langle\phi_{\boldsymbol{k}}|\exp(-\beta H)|\phi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \sum_{\boldsymbol{k}}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}\right). \tag{10.61}$$

正如已经提到过的, 在大的体积内本征值 $\boldsymbol{k}$ 相互之间靠得很近, 求和可以换成积分,

$$Z(T,V,1) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\boldsymbol{k}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}\right) = \frac{V}{\lambda^3}. \tag{10.62}$$

和经典结果相同. 然而不同之处在于, 由归一化条件带来的因子 h^{-3} 在这里是自动出现的. 密度矩阵因此为

$$\langle\phi_{\boldsymbol{k}'}|\rho|\phi_{\boldsymbol{k}}\rangle = \frac{\lambda^3}{V}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}\right)\delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}.$$

Example (坐标表象中的自由粒子). 与前一个例子相同, 但在坐标表象中计算 ρ 的矩阵元. 现在只需将结果转换到坐标表项中,

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{r}'|\rho|\boldsymbol{r}\rangle &= \sum_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}\langle\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{k}'\rangle\langle\boldsymbol{k}'|\rho|\boldsymbol{k}\rangle\langle\boldsymbol{k}|\boldsymbol{r}\rangle \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}}\phi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}')\left[\frac{\lambda^3}{V}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}\right)\delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}\right]\overline{\phi}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \\ &= \frac{\lambda^3}{V}\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3\boldsymbol{k}\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m} + i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})\right].\end{aligned} \tag{10.63}$$

郑惠南 热力学与统计物理

这里求和再次换成了积分. 简记 $\boldsymbol{k}_0 = \frac{im}{\beta\hbar^2}(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})$, 式 (10.63) 化为

$$\langle \boldsymbol{r}'|\rho|\boldsymbol{r}\rangle = \frac{\lambda^3}{V}\frac{1}{(2\pi)^3}\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})^2\right]\int d^3\boldsymbol{k}\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0\right)^2\right]$$

最后得

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{r}'|\rho|\boldsymbol{r}\rangle &= \frac{\lambda^3}{V}\frac{1}{(2\pi)^3}\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})^2\right]\left(\frac{2\pi m}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{1}{V}\exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^2}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r})^2\right].\end{aligned} \tag{10.64}$$

这里再次用了热波长 $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$. 可以看到, 坐标表象中密度矩阵不再是对角的, 而是一个 $(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})$ 的 Gauss 函数. 密度矩阵的对角元与经典的常数密度相一致,

$$\langle \boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}\rangle = \rho(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V}.$$

非对角元可以理解为粒子从位置 $\boldsymbol{r}$ 移到 $\boldsymbol{r}'$ 的 (跃迁) 几率. 对于长波段 $(\lambda \to 0)$ 这很难观察到, 但在低温情况下, λ 可以变得非常大. 这是在低温情况下量子效应显著的最早提示.
在后面会经常用到矩阵元

$$\langle \boldsymbol{r}'|\exp\left(-\beta H\right)|\boldsymbol{r}\rangle = \frac{1}{\lambda^3}\exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^3}(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})^2\right] = f(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}), \tag{10.65}$$

因此这里引入简写 $f(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})$ 来表示它.

Example (Wigner **变换**). 如果知道矩阵元 $\langle \boldsymbol{r}'|O|\boldsymbol{r}\rangle$, 可以通过 Wigner 变换, 赋予单粒子算符 $O(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ 对应的经典可观察量 $O_W(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$,

$$O_W(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{p}) = \int \left\langle \boldsymbol{R} - \frac{1}{2}\boldsymbol{r}|O|\boldsymbol{R} + \frac{1}{2}\boldsymbol{r}\right\rangle \exp\left(\frac{i\boldsymbol{p}\cdot r}{\hbar}\right) d^3\boldsymbol{r}. \tag{10.66}$$

Wigner 变换 (10.66) 的反变换是 Weyl 量子化方法, 它给每个经典可观察量 $O_W(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ 赋予量子算符 O 的矩阵元 $\langle \boldsymbol{r}'|O|\boldsymbol{r}\rangle$,

$$\langle \boldsymbol{r}'|O|\boldsymbol{r}\rangle = \frac{1}{h^3}\int O_W\left[\frac{1}{2}(\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{r}), \boldsymbol{p}\right]\exp\left[\frac{i\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})}{\hbar}\right] d^3\boldsymbol{p}. \tag{10.67}$$

证明

i. 量子密度算符 (10.64) 的矩阵元 $\langle \boldsymbol{r}'|\rho|\boldsymbol{r}\rangle$ 的 Wigner 变换 (10.66) 给出经典正则相空间密度 $\rho(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$.

郑惠南 热力学与统计物理

ii. 应用Weyl 量子化方法于经典正则相空间密度, 得到量子密度算符的矩阵元 $\langle \boldsymbol{r}'|\rho|\boldsymbol{r}\rangle$.

Solution. 略.

Example (自由粒子 $\langle H\rangle$ 的计算). 计算在前面例子中自由粒子的 Hamilton 量平均值.

Solution. 略.

Example (N 个自由粒子的正则密度矩阵). 分别计算在动量和坐标表象中, 使用周期边界条件, 体积为 $V = L^3$ 内的 N 个自由粒子的正则密度矩阵. 假设多粒子的波函数是单粒子态 (10.58) 的乘积.

Solution. 配分函数为

$$Z(T,V,N) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}}. \tag{10.68}$$

Example (谐振子的密度矩阵). 分别计算一个谐振子在能量和坐标表象中的密度矩阵. 并讨论 $T\to\infty$ 和 $T\to 0$ 极限下的结果.
提示: 坐标表象中能量本征函数为

$$\Psi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{H_n(x)}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right), \tag{10.69}$$

$x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}q$, $E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$. 可利用积分表示

$$\begin{aligned} H_n(x) &= (-1)^n \exp\left(x^2\right)\left(\frac{d}{dx}\right)^n \exp\left(-x^2\right) \\ &= \frac{\exp\left(x^2\right)}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (-2iu)^n \exp\left(-u^2+2ixu\right) du. \end{aligned} \tag{10.70}$$

Solution. 略.

郑惠南 热力学与统计物理

11 多粒子波函数的对称性质

粒子的不可分辨性与 Hamilton 量在交换粒子坐标和动量时的不变性密切相关. 这个不变性带来的效果在量子力学比在经典力学中深远. 量子力学中 Hamilton 量的这种对称性属于额外的与 H 对易的算符. 不难看到, 这种保持 Hamilton 量对称性的算符对应于编号的交换. 它们正是交换波函数坐标 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_k$ 的算符 P_{ik},

$$P_{ik}\Psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\Psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_N). \tag{11.1}$$

若 Hamilton 量对在所有粒子编号中的交换保持不变, 那么

$$[H,P_{ik}]=0,\quad i,k=1,\cdots,N,\quad i\neq k. \tag{11.2}$$

P_{ik} 的本征函数满足方程

$$P_{ik}\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots)=\lambda\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots)=\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots). \tag{11.3}$$

再次用 P_{ik} 作用于式 (11.3) 可得

$$P_{ik}^2\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots)=\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots)=\lambda^2\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_k,\cdots), \tag{11.4}$$

即本征值 $\lambda=\pm1$. 交换算符的推广是置换算符 (permutation operator) P,

$$P\Psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\Psi(\boldsymbol{r}_{P_1},\cdots,\boldsymbol{r}_{P_N}), \tag{11.5}$$

这里 $P_1,\cdots,P_N$ 是 $1,\cdots,N$ 的一个排列. 若 Hamilton 量与所有的 P_{ik} 对易, 或等价地, 与所有的置换算符对易, 那么能量本征函数可以完全对称或完全反对称的方式构造, 它们相对于任意两个坐标 (或粒子编号) 的交换是完全对称或完全反对称的.

从一个随意的, 无对称性的能量本征函数 $\Psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$, 可以构造完全对称和反对称的波函数,

$$\Psi^S(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=A\sum_P P\Psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N), \tag{11.6}$$

$$\Psi^A(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=B\sum_P(-1)^P P\Psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N). \tag{11.7}$$

求和遍历所有排列, 且

$$(-1)^P=\begin{cases}+1, & P\text{ 是偶排列},\\ -1, & P\text{ 是奇排列}.\end{cases} \tag{11.8}$$

郑惠南 热力学与统计物理

因子 A 和 B 由归一化条件确定.

试验的事实是, 自然界只用对称性质完整的波函数描述. 更进一步地, 本征值 λ 对于每个粒子种类有相同不变的值. 换句话说, 自然界只存在两类粒子, 由对称波函数描述的粒子–玻色子 (bosons)[28], 和有反对称波函数描述的粒子–费米子 (fermions)[29].

[28] 以印度物理学家 Bose 命名.

[29] 以意大利物理学家 Fermi 命名.

正如经典情况, 对于无相互作用粒子系统, 对应的 Hamilton 量是单粒子的 Hamilton 量之和,

$$H(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{p}_N)=\sum_{i=1}^{N}h(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i). \tag{11.9}$$

若已知算符 $h(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i)$ 的本征值问题

$$h\phi_k(\boldsymbol{r})=\epsilon_k\phi_k(\boldsymbol{r}) \tag{11.10}$$

的解, 可以由 $\phi_k(\boldsymbol{r})$ 构造整个波函数. Hamilton 量 (11.9) 的最简单本征函数是

$$\Psi^E_{k_1,\cdots,k_N}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\prod_{i=1}^{N}\phi_{k_i}(\boldsymbol{r}_i). \tag{11.11}$$

波函数对应的能量本征值

$$E=\sum_{i=1}^{N}\epsilon_{k_i}. \tag{11.12}$$

式 (11.11) 可以用 Dirac 符号规则表示成

$$|k_1,\cdots,k_N\rangle=|k_1\rangle\cdots|k_N\rangle. \tag{11.13}$$

若单粒子态是正交归一化并且是完备的, 系统的态矢量也是正交归一化的,

$$\langle k_1',\cdots,k_N'|k_1,\cdots,k_N\rangle=\langle k_1'|k_1\rangle\cdots\langle k_N'|k_N\rangle=\delta(k_1'-k_1)\cdots\delta(k_N'-k_N). \tag{11.14}$$

且是完备的,

$$1=\sum_{k_1,\cdots,k_N}|k_1,\cdots,k_N\rangle\langle k_1,\cdots,k_N|. \tag{11.15}$$

对于分立量子数, 式 (11.14) 中的 δ-函数换成 Kronecker δ 符号. 方程 (11.11) 是态矢量在坐标表象中的表达式,

$$\Psi^E_{k_1,\cdots,k_N}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\langle\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N|k_1,\cdots,k_N\rangle. \tag{11.16}$$

郑惠南 热力学与统计物理

由此可以定义具有完全对称特征的本征函数

$$\Psi^{S,E}_{k_1,\cdots,k_N}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = \mathrm{Norm}\sum_P P\phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N), \tag{11.17}$$

$$\Psi^{A,E}_{k_1,\cdots,k_N}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P(-1)^P P\phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N). \tag{11.18}$$

式 (11.18) 可以表示成行列式

$$\Psi^{A,E}_{k_1,\cdots,k_N}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \phi_{k_1}(\boldsymbol{r}_N)\\ \vdots & & \vdots\\ \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_1) & \cdots & \phi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N)\end{vmatrix}. \tag{11.19}$$

这个行列式也称为 Slater 行列式. 这里明显地体现了熟知的, 费米子遵循的 Pauli 不相容原理 – 两个相同的费米子不能占据同一个单粒子态.

相反, 任意多的玻色子可以占据相同的单粒子态. 这使得对称波函数 (11.17) 的归一化更为复杂. 若玻色子中的 n_1 个占据 k_1 态, n_2 个占据 k_2 态, 等等, $N=\sum_i n_i$, 式 (11.17) 的归一化因子为

$$\mathrm{Norm} = \frac{1}{\sqrt{N!n_1!n_2!\cdots}}. \tag{11.20}$$

.

Example (对称 2-粒子波函数的归一化). 计算对称 2-粒子波函数的归一化,

$$\begin{aligned}\Psi^S(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) &= \phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)+\phi_1(\boldsymbol{r}_2)\phi_2(\boldsymbol{r}_1),\\ \overline{\Psi^S}\Psi^S &= \overline{\phi}_1(\boldsymbol{r}_1)\overline{\phi}_2(\boldsymbol{r}_2)\phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)+\overline{\phi}_1(\boldsymbol{r}_1)\overline{\phi}_2(\boldsymbol{r}_2)\phi_1(\boldsymbol{r}_2)\phi_2(\boldsymbol{r}_1)\\ &\quad+\overline{\phi}_1(\boldsymbol{r}_2)\overline{\phi}_2(\boldsymbol{r}_1)\phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)+\overline{\phi}_1(\boldsymbol{r}_2)\overline{\phi}_2(\boldsymbol{r}_1)\phi_1(\boldsymbol{r}_2)\phi_2(\boldsymbol{r}_1).\end{aligned}$$

若 ϕ_1 和 ϕ_2 正交, 第二个式子等号右边的第二和第三项消失, $\langle\Psi^S|\Psi^S\rangle=2$. 但是, 若两个粒子占据了同样的态 ϕ_1, 交叉项也有贡献, $\langle\Psi^S|\Psi^S\rangle=4$. 第一种情况 $N=2$, $n_1=n_2=1$; 第二种情况 $N=2$, $n_1=2$, $n_2=0$; 等等.

对称和反对称波函数可以更清楚地表示在 Dirac 符号系统中,

$$|k_1,\cdots,k_N\rangle^A = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_P(-1)^P P\,|k_1,\cdots,k_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!S}}\sum_P(-1)^P\,|k_{P_1},\cdots,k_{P_N}\rangle\,, \tag{11.21}$$

$$|k_1,\cdots,k_N\rangle^S = \frac{1}{\sqrt{N!S}}\sum_P P\,|k_1,\cdots,k_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!S}}\sum_P|k_{P_1},\cdots,k_{P_N}\rangle\,. \tag{11.22}$$

郑惠南 统计物理

$\frac{1}{\sqrt{S}}$ 表示额外的归一化因子. 显然,

$$P\left|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^A=\left|k_{P_1},\cdots,k_{P_N}\right\rangle^A=(-1)^P\left|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^A, \tag{11.23}$$

$$P\left|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^S=\left|k_{P_1},\cdots,k_{P_N}\right\rangle^S=\left|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^A. \tag{11.24}$$

且它们是正交归一化的. 对于反对称态,

$$\begin{aligned}{}^A\left\langle k_1',\cdots,k_N'|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^A&=\frac{1}{N!}\sum_P(-1)^P\sum_{P'}(-1)^{P'}\left\langle k_{P_1'}',\cdots,k_{P_N'}'|k_{P_1},\cdots,k_{P_N}\right\rangle\\&=\sum_P(-1)^P\left\langle k_1',\cdots,k_N'|k_{P_1},\cdots,k_{P_N}\right\rangle\\&=\sum_P(-1)^P\delta(k_1'-k_{P_1})\cdots\delta(k_N'-k_{P_N}).\end{aligned} \tag{11.25}$$

对于对称态,

$${}^S\left\langle k_1',\cdots,k_N'|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^S=\frac{1}{\sqrt{SS'}}\sum_P\delta(k_1'-k_{P_1})\cdots\delta(k_N'-k_{P_N}). \tag{11.26}$$

态矢量 (11.21) 和 (11.22) 分别构成反对称和对称态子空间的完备集,

$$1^A=\frac{1}{N!}\sum_{k_1,\cdots,k_N}\left|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^A{}^A\left\langle k_1,\cdots,k_N\right|, \tag{11.27}$$

$$1^S=\frac{1}{N!}\sum_{k_1,\cdots,k_N}\left|k_1,\cdots,k_N\right\rangle^S{}^S\left\langle k_1,\cdots,k_N\right|. \tag{11.28}$$

1^A 和 1^S 分别表示对应子空间的单位算符.

态的对称与反对称化对系统的可观察量也带来了影响. 在可观察量期望值上, 现在对以某种方式标注的特殊粒子不再敏感. 比如, 不再可能指出粒子 2 处于 $\boldsymbol{r}_1$ 的几率, 只有 N 粒子之一处于 $\boldsymbol{r}_1$ 的几率密度. 这意味着不可分辨粒子系统的所有可观察量O, 对于粒子的重排是不变的,

$$[O,P]=0. \tag{11.29}$$

波函数的对称特征对系统的热力学和统计性质也有着重要的影响. 它们分别称为对应于玻色子的 Bose-Einstein 统计和对应于费米子的 Fermi-Dirac 统计. 若所有粒子是可分辨的, 可以用态 (11.13) 表示, 这是极限情况下的 Maxwell-Boltzmann 统计. 很多情况下, 式 (11.13) 也能作为全同 (不可分辨) 粒子系统的近似, 之后再手动补上 Gibbs 修正因子, 正如我们前面做过的. 很快会认识到, 这种近似对于处理低密度高温的系统非常好. 量子 (Bose-Einstein 或 Fermi-Dirac) 统计近似为 Maxwell-Boltzmann 统计. 直观上这是很清楚的, 粒子的波包之间相距很远时, 重叠部分很小, 不带来可观的相干效应. 另一

郑惠南 热力学与统计物理

方面, 当温度很低或密度很高时, 量子效应起着重要的作用.

Example (理想气体). 现在来考察第 10 章中理想气体的例子. 用符号 $\delta_P = (\pm 1)^P$ 把对称和反对称态矢量写成统一的形式.

$$|\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N\rangle^{A,S} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P \, |\boldsymbol{k}_{P_1}, \cdots, \boldsymbol{k}_{P_N}\rangle$$

那么

$$\begin{aligned}
&{}^{A,S}\langle \boldsymbol{k}'_1, \cdots, \boldsymbol{k}'_N| \exp(-\beta H) \, |\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N\rangle^{A,S} \\
&= \sum_P \delta_P \, \langle \boldsymbol{k}'_1, \cdots, \boldsymbol{k}'_N| \exp(-\beta H) |\boldsymbol{k}_{P_1}, \cdots, \boldsymbol{k}_{P_N}\rangle \\
&= \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(\boldsymbol{k}_1^2 + \cdots + \boldsymbol{k}_N^2\right)\right] \sum_P \delta_P \delta\left(\boldsymbol{k}'_1 - \boldsymbol{k}_{P_1}\right) \cdots \delta\left(\boldsymbol{k}'_N - \boldsymbol{k}_{P_N}\right).
\end{aligned} \tag{11.30}$$

配分函数

$$\begin{aligned}
Z^{A,S}(T,V,N) &= \mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H)\right] \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N} {}^{A,S}\langle \boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N| \exp(-\beta H) \, |\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N\rangle^{A,S} \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N} \sum_P \delta_P \exp(-\beta E) \delta\left(\boldsymbol{k}'_1 - \boldsymbol{k}_{P_1}\right) \cdots \delta\left(\boldsymbol{k}'_N - \boldsymbol{k}_{P_N}\right).
\end{aligned} \tag{11.31}$$

我们在后面的章节中再详细讨论. 现在来计算坐标表象下 $\exp(-\beta H)$ 的表达式,

$$\begin{aligned}
&{}^{A,S}\langle \boldsymbol{r}'_1, \cdots, \boldsymbol{r}'_N| \exp(-\beta H) \, |\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N\rangle^{A,S} \\
&= \sum_P \delta_P \, \langle \boldsymbol{r}'_1, \cdots, \boldsymbol{r}'_N| \exp(-\beta H) \, |\boldsymbol{r}_{P_1}, \cdots, \boldsymbol{r}_{P_N}\rangle.
\end{aligned} \tag{11.32}$$

利用简记符号 (10.65), 方程 (11.32) 化为

$${}^{A,S}\langle \boldsymbol{r}'_1, \cdots, \boldsymbol{r}'_N| \exp(-\beta H) \, |\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N\rangle^{A,S} = \sum_P \delta_P f\left(\boldsymbol{r}'_1 - \boldsymbol{r}_{P_1}\right) \cdots f\left(\boldsymbol{r}'_N - \boldsymbol{r}_{P_N}\right).$$

郑惠南 热力学与统计物理

配分函数为

$$
\begin{aligned}
Z^{A,S}(T,V,N) &= \mathrm{Tr}\left[\exp\left(-\beta H\right)\right] \\
&= \frac{1}{N!}\int d^3\boldsymbol{r}_1\cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, {}^{A,S}\left\langle \boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N\right|\exp\left(-\beta H\right)\left|\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N\right\rangle^{A,S} \\
&= \frac{1}{N!}\sum_P \delta_P \int d^3\boldsymbol{r}_1\cdots d^3\boldsymbol{r}_N f\left(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_{P_1}\right) f\left(\boldsymbol{r}_N-\boldsymbol{r}_{P_N}\right).
\end{aligned}
\tag{11.33}
$$

为看到和前面用 Maxwell-Boltzmann 统计结果的主要变化, 考察 $N=2$ 粒子系统的特殊例子. 式 (11.30) 写为

$$
\begin{aligned}
&{}^{A,S}\left\langle \boldsymbol{k}_1',\boldsymbol{k}_2'\right|\exp\left(-\beta H\right)\left|\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2\right\rangle^{A,S} \\
&\quad= \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(\boldsymbol{k}_1^2+\boldsymbol{k}_2^2\right)\right]\left[\delta\left(\boldsymbol{k}_1'-\boldsymbol{k}_1\right)\delta\left(\boldsymbol{k}_2'-\boldsymbol{k}_2\right)\pm\delta\left(\boldsymbol{k}_1'-\boldsymbol{k}_2\right)\delta\left(\boldsymbol{k}_2'-\boldsymbol{k}_1\right)\right].
\end{aligned}
$$

配分函数为

$$
Z^{A,S}(T,V,2)=\frac{1}{2!}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(\boldsymbol{k}_1^2+\boldsymbol{k}_2^2\right)\right]\left[1\pm\delta\left(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2\right)\right].
$$

($\boldsymbol{k}_i$ 实际上取分立值, 所以应该用 $\delta_{\boldsymbol{k}_i\boldsymbol{k}_j}$ 取代 $\delta\left(\boldsymbol{k}_i-\boldsymbol{k}_j\right)$). 将求和换成积分,

$$
\begin{aligned}
Z^{A,S}(T,V,2) &= \frac{1}{2}\frac{V^2}{(2\pi)^6}\int d^3\boldsymbol{k}_1 d^3\boldsymbol{k}_2\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(\boldsymbol{k}_1^2+\boldsymbol{k}_2^2\right)\right] \\
&\quad\pm\frac{1}{2}\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\boldsymbol{k}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{m}\right).
\end{aligned}
\tag{11.34}
$$

最后得

$$
Z^{A,S}=\frac{1}{2}\frac{V^2}{\lambda^6}\left(1\pm\frac{1}{2^{\frac{3}{2}}}\frac{\lambda^3}{V}\right).
\tag{11.35}
$$

与之前由方程 (10.68) 带上 Gibbs 修正因子得到的结果

$$
Z(T,V,2)=\frac{1}{2}\frac{V^2}{\lambda^6}
\tag{11.36}
$$

相比较, 多了一项. 这些多出来的项是 $\frac{\lambda^3}{V}$ 的展开式, 在体积很大 (低密) 或高温时很小. 而第一项正对应着经典结果. 不幸的是, 照方程 (11.31) 来计算一般的配分函数很不容易. 而用巨正则配分函数要容易得多, 我们将在第 12 章讲述.

郑惠南 热力学与统计物理

现在来看附加项, 为此, 把 $\exp(-\beta H)$ 显式地在坐标表象写出来,

$$
\begin{aligned}
{}^{A,S}\langle \boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2'| \exp(-\beta H) |\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\rangle^{A,S} &= f(\boldsymbol{r}_1' - \boldsymbol{r}_1) f(\boldsymbol{r}_2' - \boldsymbol{r}_2) \pm f(\boldsymbol{r}_1' - \boldsymbol{r}_2) f(\boldsymbol{r}_2' - \boldsymbol{r}_1) \\
&= \frac{1}{\lambda^6}\left\{ e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}\left[(\boldsymbol{r}_1'-\boldsymbol{r}_1)^2+(\boldsymbol{r}_2'-\boldsymbol{r}_2)^2\right]} \pm E^{-\frac{\pi}{\lambda^2}\left[(\boldsymbol{r}_1'-\boldsymbol{r}_2)^2+(\boldsymbol{r}_2'-\boldsymbol{r}_2)^1\right]} \right\}.
\end{aligned}
$$

其对角元表示两个粒子的几率密度,

$$
{}^{A,S}\langle \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2|\rho|\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\rangle^{A,S} = \frac{1}{Z^{A,S}\lambda^6}\left\{1 \pm \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda^2}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)^2\right]\right\}. \tag{11.37}
$$

粒子现在不再像经典情况那样是整个空间均匀分布的. 玻色子和费米子 “感觉到” 其他在附近的同种类粒子. 可以将多出来的项理解为有一个额外的 (对于玻色子) 引力势或 (对于费米子) 斥力势, 如图 11.1 所示.

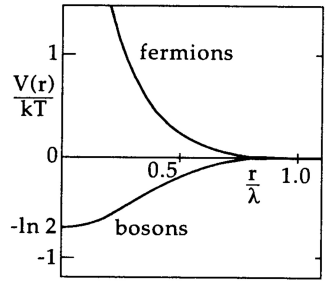


图 11.1. 模拟对称反对称的 “势”.

郑惠南 热力学与统计物理

12 理想量子系统的巨正则系综描述

前一章中给出的理想的, 无相互作用量子系统的公式需作进一步的推导. 描述此类系统的是 Hamilton 量 (11.9), 正则配分函数为

$$
\begin{aligned}
Z(T,V,N) &= \mathrm{Tr}\left[\exp\left(-\beta H\right)\right] \\
&= \frac{1}{N!}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N} {}^{S,A}\left\langle \boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N\right|\exp\left(-\beta H\right)\left|\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N\right\rangle^{S,A}.
\end{aligned}
\tag{12.1}
$$

取决于方程 (12.1) 中态矢量, 可以有三种情况, Maxwell-Boltzmann 统计 (MB, 乘积态), Bose-Einstein 统计 (BE, 对称态) 和 Fermi-Dirac 统计 (FD, 反对称态). $\frac{1}{N!}$ 在第一种情况 (MB) 中代表了 Gibbs 修正因子, 其他两种情况中则是态矢量的归一化因子. 原理上, 任意表象中都能计算迹 (12.1), 但能量表象特别有用. 能量本征态满足条件

$$
H\left|\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N\right\rangle^{S,A} = E\left|\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N\right\rangle^{S,A}, \quad E=\sum_{i=1}^{N}\epsilon_{k_i}. \tag{12.2}
$$

算符 $\exp\left(-\beta H\right)$ 应用到这些态中, 所有三种情况下给出本征值 $\exp\left(-\beta E\right)$. 在 Maxwell-Boltzmann 统计中, 配分函数 (12.1) 可以通过单粒子配分函数 $Z(T,V,1)$ 计算得到

$$
Z^{\mathrm{MB}}(T,V,N) = \frac{1}{N!}\prod_{i=1}^{N}\sum_{\boldsymbol{k}_i}\left\langle \boldsymbol{k}_i\right|\exp\left(-\beta h_i\right)\left|\boldsymbol{k}_i\right\rangle = \frac{1}{N!}\left[Z(T,V,1)\right]^N. \tag{12.3}
$$

h 表示单粒子的 Hamilton 量.

现在试着来对其他两种情况作类似的推导. 为此, 注意到当单粒子态的占有数已知时, 完全 (反) 对称态的特征是确定了的. 若以角标 $\boldsymbol{k}$ 表示单粒子态 $\left|\boldsymbol{k}\right\rangle$, 为确定 N-粒子态, 知道每个单粒子态的占有数 (occupation numbers) $\{n_1,n_2,\cdots\}$ 就足够了. 对于玻色子, 每个占有数可以取的值为 $n_k=0,1,\cdots,N$. 另一方面, 对于费米子, $n_k=0,1$. 占有数当然还需满足条件

$$
\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N. \tag{12.4}
$$

能量本征值也可以用占有数表示,

$$
E=\sum_{k=1}^{\infty} n_k\epsilon_k. \tag{12.5}
$$

郑惠南 北方学与统计物理

与式 (12.2) 比较, 角标现在遍历所有单粒子态, 而不是所有单个粒子. 类似地, 态 $|\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N\rangle$ 也可以将 $\boldsymbol{k}_1,\cdot,\boldsymbol{k}_N$ 替换成占有数 $n_1,n_2,\cdots$ 来表示,

$$|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}\equiv|\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N\rangle^{S,A}. \tag{12.6}$$

方程 (12.6) 只是一个基矢量 $|\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N\rangle$ 的新表达式. 然而, 占有数自身并不决定量子数 $\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N$ 出现的次序. 因此现在先约定单粒子态的占有总是 "从低到高" (from below to above) 来写出来的. 量子数 $\boldsymbol{k}_1,\cdots,\boldsymbol{k}_N$ 总是以递增顺序写出.

占有数表象在二次量子化中特别有用, 这里我们不讨论. 由等式 (12.6), $|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}$ 满足

$$H\,|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}=E\,|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A},\quad E=\sum_{k=1}^{\infty}n_k\epsilon_k \tag{12.7}$$

和

$$N\,|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}=N\,|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A},\quad N=\sum_{k=1}^{\infty}n_k. \tag{12.8}$$

态 $|k\rangle$ 的占有数 n_k 也是可观察量, 类似地,

$$n_k\,|n_1,\cdots,n_k',\cdots\rangle^{S,A}=n_k'\,|n_1,\cdots,n_k',\cdots\rangle^{S,A},\quad n_k'=\begin{cases}0,1, & \text{费米子},\\ 0,1,\cdots, & \text{玻色子}.\end{cases} \tag{12.9}$$

集 $\{n_1,n_2,\cdots\}$ 加上波函数的对称性质唯一地决定了系统的微观态. 由此, 可以立刻构造出对称或反对称的波函数. 两个态是相同的, 当且仅当所有的占有数 n_k 相同,

$${}^{S,A}\langle n_1',n_2',\cdots|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}=\delta_{n_1'n_1}\delta_{n_2'n_2}\cdots. \tag{12.10}$$

密度算符的矩阵元在这个表象中有明显的诠释. 对于正则密度算符

$$\begin{aligned}{}^{S,A}\langle n_1',n_2',\cdots|\rho|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}&=\frac{1}{Z(T,V,N)}\,{}^{S,A}\langle n_1',n_2',\cdots|\exp(-\beta H)\,|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}\\&=\frac{1}{Z(T,V,N)}\exp\left(-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\epsilon_k\right)\delta_{n_1'n_1}\delta_{n_2'n_2}\cdots.\end{aligned} \tag{12.11}$$

配分函数

$$Z(T,V,N)=\sum_{\{n_k\}}{}'\exp\left(-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\epsilon_k\right), \tag{12.12}$$

郑惠南 热力学与统计物理

这里

$$\sum_{k=1}^{\infty}=N,\quad n_k=\begin{cases}0,1, & \text{费米子},\\ 0,1,2,\cdots, & \text{玻色子}\end{cases}$$

且 $\sum'$ 遍历所有占有数允许的集合 $\{n_1,n_2,\cdots\}$. 每一个集合对应系统的一个微观态. 求和符号上的撇表示只有满足条件 (12.4) 这样的占有数有贡献. 更进一步, 对于费米子, 只能是 $n_k=0,1$; 而对于玻色子, 求和遍历所有的自然数. 现在, 可以理解密度矩阵的对角元

$$P\{n_k\}={}^{S,A}\langle n_1,n_2,\cdots|\rho|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}=\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\epsilon_k\right)\tag{12.13}$$

为系统特定占有数集 $\{n_1,n_2,\cdots\}$ 的出现几率.

非常类似地, 可以得到巨正则密度算符

$$\begin{aligned}{}^{S,A}\langle n_1',n_2',\cdots|\rho|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}&=\frac{1}{\mathcal{Z}(T,V,\mu)}{}^{S,A}\langle n_1',n_2',\cdots|\exp\left[-\beta\left(H-\mu N\right)\right]|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}\\&=\frac{1}{\mathcal{Z}(T,V,\mu)}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\delta_{n_1'n_1}\delta_{n_2'n_2}\cdots.\end{aligned}\tag{12.14}$$

和配分函数

$$\mathcal{Z}(T,V,\mu)=\sum_{\{n_k\}}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right],\quad n_k=\begin{cases}0,1, & \text{费米子},\\ 0,1,\cdots, & \text{玻色子}.\end{cases}\tag{12.15}$$

因为对不同粒子数 N 的微观态都要求和, 这里对于求和角标占有数不再有附加限制. 若将巨正则配分函数写成

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(T,V,\mu)&=\sum_{N=1}^{\infty}z^NZ(T,V,N)=\sum_{N=0}^{\infty}z^N\sum_{\{n_k\}}{}'\exp\left(-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\epsilon_k\right)\\&=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_k\}}{}'\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right],\end{aligned}\tag{12.16}$$

容易看到, 带撇号的求和有约束 (12.4), 而粒子数的的所有可能值求和解除了这个限制. 同样地, 对角矩阵元

$$P\{n_k\}={}^{S,A}\langle n_1,n_2,\cdots|\rho|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}=\frac{1}{\mathcal{Z}}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\tag{12.17}$$

郑惠南 热力学与统计物理

理解为巨正则系综中系统特定占有数集 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 的出现几率. 有启发意义地, 把占有数表象应用到经典 Maxwell-Boltzmann 统计. 因为占有数不含哪个粒子处于哪个单粒子态的信息, 集合 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 现在不唯一地决定乘积波函数 $|\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N\rangle$. 然而, 所有与集合 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 相容的乘积态有相同的能量因此它们是等几率的. 所以只要数出这些态的数目. 首先粒子的排列数目有 $N!$, 但对于处于 $|k\rangle$ 态的 n_k 个粒子, 它们的重新排列有 $n_k!$ 个, 并不产生新的微观态. 因此每个集合 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 对应的态数目是 $\frac{N!}{n_1!n_2!\cdots}$. 对于 Maxwell-Boltzmann 情况, 也可以在占有数表象中写出正则配分函数,

$$Z^{\mathrm{MB}}(T, V, N) = \frac{1}{N!} {\sum_{\{n_k\}}}' \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k\right). \tag{12.18}$$

Gibbs 因子是手动加上的. 由多项式定理, 方程 (12.18) 可以再次得到方程 (12.3),

$$\begin{aligned} Z^{\mathrm{MB}}(T, V, N) &= \frac{1}{N!} {\sum_{n_1, n_2, \cdots = 0}^{N}}' \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots} \left[\exp\left(-\beta\epsilon_1\right)\right]^{n_1} \left[\exp\left(-\beta\epsilon_2\right)\right]^{n_2} \cdots \\ &= \frac{1}{N!} \left[\sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[Z(T, V, 1)\right]^N. \end{aligned} \tag{12.19}$$

若现在定义占有数集合 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 的统计权重

$$g^{\mathrm{MB}}\{n_k\} = \frac{1}{n_1!n_2!\cdots}, \tag{12.20}$$

$$g^{\mathrm{BE}}\{n_k\} = 1, \tag{12.21}$$

$$g^{\mathrm{Fd}}\{n_k\} = \begin{cases} 1, & \text{所有的 } n_k = 0 \text{ 或 } 1, \\ 0, & \text{其他}. \end{cases} \tag{12.22}$$

那么三种情况可以写成统一形式. 正则配分函数由

$$Z(T, V, N) = {\sum_{\{n_k\}}}' g\{n_k\} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k\right) \tag{12.23}$$

给出. 类似地, 巨正则配分函数由

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\} \exp\left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \left(\epsilon_k - \mu\right)\right] \tag{12.24}$$

郑惠南 热力学与统计物理

给出. 几率 (12.13) 和 (12.17) 写成正则的

$$P\{n_k\} = \frac{1}{Z} g\{n_k\} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k\right) \tag{12.25}$$

和巨正则的

$$P\{n_k\} = \frac{1}{\mathcal{Z}} g\{n_k\} \exp\left[-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu)\right]. \tag{12.26}$$

到目前为此, 我们只是用另一种语言形成了公式, 没有做实际的简化. 不幸的是, 对于 Bose-Einstein 或 Fermi-Dirac 统计不可能作这样的简化. 在方程 (12.23) 中的额外约束 $N = \sum_{k=1}^{N} n_k$ 使得方程 (12.23) 中的求和除在 Maxwell-Botzmann 情况外很难做进一步的简化. 然而在巨正则配分函数中没有这个约束, 极大地简化了玻色子和费米子的计算.

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}^{\mathrm{BE}}(T,V,\mu) &= \sum_{n_1,n_2,\cdots=0}^{\infty} \{\exp[-\beta(\epsilon_1-\mu)]\}^{n_1} \{\exp[-\beta(\epsilon_2-\mu)]\}^{n_2} \cdots \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \{\exp[-\beta(\epsilon_k-\mu)]\}^{n_k}.\end{aligned} \tag{12.27}$$

求和是一个几何级数, 其值为

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} \{\exp[-\beta(\epsilon_k-\mu)]\}^{n_k} = [1 - z\exp(-\beta\epsilon_k)]^{-1}. \tag{12.28}$$

这里 $z = \exp(\beta\mu)$. 那么

$$\mathcal{Z}^{\mathrm{BE}}(T,V,\mu) = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - z\exp(-\beta\epsilon_k)}. \tag{12.29}$$

而

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}^{\mathrm{FD}}(T,V,\mu) &= \sum_{n_1,n_2,\cdots=0}^{1} \{\exp[-\beta(\epsilon_1-\mu)]\}^{n_1} \{\exp[-\beta(\epsilon_2-\mu)]\}^{n_2} \cdots \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{1} \{\exp[-\beta(\epsilon_k-\mu)]\}^{n_k} \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} [1 + z\exp(-\beta\epsilon_k)].\end{aligned} \tag{12.30}$$

郑惠南 热力学与统计物理

为保持完整性, 也给出

$$
\begin{aligned}
\mathcal{Z}^{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) &= \sum_{n_1,n_2,\cdots=0}^{\infty} \frac{1}{n_1!n_2!\cdots} \left\{\exp\left[-\beta\left(\epsilon_1-\mu\right)\right]\right\}^{n_1} \left\{\exp\left[-\beta\left(\epsilon_2-\mu\right)\right]\right\}^{n_2} \cdots \\
&= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} \left\{\exp\left[-\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\right\}^{n_k} \\
&= \prod_{k=1}^{\infty} \exp\left[z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right].
\end{aligned} \tag{12.31}
$$

原理上也可以利用式 (9.70) 由巨正则配分函数来计算正则配分函数. 但这个过程的积分颇为复杂. 另一方面也没有必要, 因为巨正则系综描述的热力学性质与微正则或正则系综的相同. 很多情况下, 可能化学势 μ 或系统的逸度 z 没有给出, 只知道粒子数 N. 这使得显式地计算理想量子气体的性质变得更困难, 但我们很快会知道, 这不是一个原理性问题.

由巨正则配分函数可以立刻得到巨正则势

$$
\Phi(T,V,\mu) = -kT\ln\mathcal{Z}(T,V,\mu) = U - TS - \mu N = -pV \tag{12.32}
$$

利用状态方程 (4.113)

$$
S(T,V,\mu) = -\left.\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right|_{V,\mu}, \quad p(T,V,\mu) = -\left.\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right|_{T,\mu}, \quad N(T,V,\mu) = -\left.\frac{\partial\Phi}{\partial \mu}\right|_{T,V}. \tag{12.33}
$$

更详细地写为

$$
\Phi^{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -kT\sum_{k=1}^{\infty} z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right) = -kT\sum_{k=1}^{\infty}\exp\left[-\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right], \tag{12.34}
$$

$$
\Phi^{\mathrm{BE}}(T,V,\mu) = -kT\sum_{k=1}^{\infty}\ln\left[1-z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right] = kT\sum_{k=1}^{\infty}\left[1-\exp\left[-\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\right], \tag{12.35}
$$

$$
\Phi^{\mathrm{FD}}(T,V,\mu) = -kT\sum_{k=1}^{\infty}\ln\left[1+z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right] = -kT\sum_{k=1}^{\infty}\left[1+\exp\left[-\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\right]. \tag{12.36}
$$

总结为一个方程

$$
\ln\mathcal{Z} = \frac{pV}{kT} = \frac{1}{a}\sum_{k=1}^{\infty}\ln\left[1+az\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right], \tag{12.37}
$$

郑惠南热力学与统计物理

a 定义为

$$a=\begin{cases}+1, & \text{FD},\\ 0, & \text{MB},\\ -1, & \text{BE}.\end{cases} \tag{12.38}$$

也可以方面地用热力学量 $N(T,V,\mu)=\langle N\rangle$ 和 $U(T,V,\mu)=\langle H\rangle$ 来表示方程 (12.37),

$$N(T,V,\mu)=kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\mathcal{Z}\bigg|_{T,V}=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right)+a}, \tag{12.39}$$

$$U(T,V,\mu)=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathcal{Z}\bigg|_{V,z}=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\epsilon_k}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right)+a}. \tag{12.40}$$

方程 (12.39) 和 (12.40) 也可以直接通过算符 N 和 H 的统计平均得到. 巨正则系综描述可观察量 O 的平均

$$\begin{aligned}\langle O\rangle=\mathrm{Tr}\left(\rho O\right)&=\frac{\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\left(H-\mu N\right)\right]O\right\}}{\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\left(H-\mu N\right)\right]\right\}}\\ &=\frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{lrn_k}g\left\{n_k\right\}\,{}^{S,A}\langle n_1,n_2,\cdots|\exp\left[-\beta\left(H-\mu N\right)\right]O|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A} &(12.41)\\ &=\frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{\{n_k\}}g\left\{n_k\right\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\,{}^{S,A}\langle n_1,n_2,\cdots|O|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}. &(12.42)\end{aligned}$$

记 $O(n_1,n_2,\cdots)$ 为可观察量 O 的期望值

$$O(n_1,n_2,\cdots)={}^{S.A}\langle n_1,n_2,\cdots|O|n_1,n_2,\cdots\rangle^{S,A}, \tag{12.43}$$

那么

$$\langle O\rangle=\frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{\{n_k\}}g\left\{n_k\right\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty}n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]O(n_1,n_2,\cdots). \tag{12.44}$$

郑惠南 热力学与统计物理

由此, 粒子数算符的平均值为

$$
\begin{aligned}
\langle N\rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{\{n_k\}} g\{n_k\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty} n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\sum_{k=1}^{\infty} n_k \\
&= \frac{1}{\mathcal{Z}}\left\{\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\sum_{\{n_k\}} g\{n_k\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty} n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\right\}_{T,\mu} \\
&= kT\left.\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\mathcal{Z}\right|_{T,\mu},
\end{aligned}
\tag{12.45}
$$

和

$$
\begin{aligned}
\langle H\rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{\{n_k\}} g\{n_k\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty} n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\sum_{k=1}^{\infty} n_k\epsilon_k \\
&= \frac{1}{\mathcal{Z}}\left\{-\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{\{n_k\}} g\{n_k\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty} n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\right\}_{V,z} \\
&= -\left.\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathcal{Z}\right|_{V,\mu}.
\end{aligned}
\tag{12.46}
$$

显然, 占有数的平均为

$$
\langle n_k\rangle = \frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right)+a} = \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]+a}.
\tag{12.47}
$$

也可以通过直接计算得到

$$
\begin{aligned}
\langle n_k\rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_{\{n_k\}} g\{n_k\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty} n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right] n_k \\
&= \frac{1}{\mathcal{Z}}\left\{-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_k}\sum_{\{n_k\}} g\{n_k\}\exp\left[-\beta\sum_{k=1}^{\infty} n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\right\}_{V,z,\epsilon_{i\neq k}} \\
&= -\frac{1}{\beta}\left.\frac{\partial}{\partial\epsilon_k}\ln\mathcal{Z}\right|_{V,Z,\epsilon_{i\neq k}}.
\end{aligned}
\tag{12.48}
$$

单粒子态 $|\boldsymbol{k}\rangle$ 的平均占有数作为无量纲量 $x=\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)$ 的函数如图 12.1 所示. 可以看到, 对于大的 x 值 ($x\gg 1$), 所有情况的占有数变得相同. 这个区域中三种分布没有区别. 对这个似乎是低温情况 ($T\to 0$, $\beta\to\infty$, $\epsilon_k>\mu$) 的极限不应感到困惑. 需考虑到在给定粒子数时化学势也是温度, 粒子数和体积的函数. 对于 $x\to 0$, 玻色子的平均占有数是发散的. 玻色系统的化学势总是比单粒子态最低能

郑惠南 热力学与统计物理

级的能量小, 当然是非物理的. 对于给定的粒子数, 化学势由方程 (12.39) 确定. 下面会看到限制 $\mu < \epsilon_k$ 总是被满足.

图 12.2 重画了不同温度下费米子系统的平均占有数. 这里对应于常量化学势, 单粒子态能量 ϵ_k 用作自变量. $\langle n_k \rangle^{\mathrm{FD}}$ 不会超过 1, 这是 Pauli 不相容原理的结果.

在温度为零时, 所有直到单粒子能量 $\epsilon_k = \mu$ 的态都被一个粒子占据. 所有 $\epsilon_k > \mu$ 的态是空着的. 费米子系统的化学势在 $T = 0$ 时与 Fermi 能量 ϵ_f 相同. 对于 $T > 0$, 越来越多的费米子统计地被激发到较高的能级.

现在来计算占有数的涨落 (fluctuations of the occupation numbers). 利用式 (12.48),

$$\langle n_k^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \right)^2 \mathcal{Z} \bigg|_{T, z, \epsilon_{i \neq k}}, \tag{12.49}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{n_k}^2 &= \langle n_k^2 \rangle - \langle n_k \rangle^2 = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \right)^2 \mathcal{Z} \bigg|_{T, z, \epsilon_{i \neq k}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \langle n_k \rangle \bigg|_{T, z, \epsilon_{i \neq k}} = \frac{\exp\left[\beta\left(\epsilon_k - \mu\right)\right]}{\left\{\exp\left[\beta\left(\epsilon_k - \mu\right)\right] + a\right\}^2}. \end{aligned} \tag{12.50}$$

相对涨落

$$\frac{\sigma_{n_k}^2}{\langle n_k \rangle^2} = \exp\left[\beta\left(\epsilon_k - \mu\right)\right] = z^{-1} \exp\left(\beta \epsilon_k\right) = \frac{1}{\langle n_k \rangle} - a, \tag{12.51}$$

反比于平均占有数自身. 对于经典 Maxwell-Boltzmann 统计, $a^{\mathrm{MB}} = 0$, 为正常涨落. 相比于经典情况, 玻色子 $a^{\mathrm{BE}} = -1$, 涨落要大, 费米子 $a^{\mathrm{FD}} = +1$, 涨落要小.

不应满足于占有数的相对涨落计算, 可以直接计算能级 k 占据 n_k 粒子的机率分布 $p_k(n_k)$. 这个分布平均由方程 (12.47) 给出.

Example (占有数分布). 将能级 ϵ_k 当作整个系统的一部分考察. 其他能级作为粒子源. 这正是巨正则系综的情况, 只是应用到了只有一个能级的系统上. 对这个子系统计算发现 n_k 个粒子的几率 $p_k(n_k)$. 而在巨正则系综里发现占有数分布 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 的几率由方程 (12.26) 给出. 应用到一个能级, 占有数为 n_k 的子系统,

$$p\left\{n_k\right\} = \frac{g\left\{n_k\right\} \exp\left[-\beta\left(E - \mu N\right)\right]}{\sum_{\{n_k\}} g\left\{n_k\right\} \exp\left[-\beta\left(E - \mu N\right)\right]} = \frac{g_{n_k} \exp\left[-\beta n_k\left(\epsilon_k - \mu\right)\right]}{\sum_{n_k} g_{n_k} \exp\left[-\beta n_k\left(\epsilon_k - \mu\right)\right]}$$

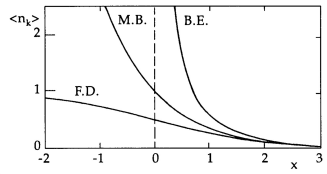


图 12.1. 平均占有数 $\langle n_k \rangle$ 和 $x = \beta\left(\epsilon_k - \mu\right)$ 的关系.

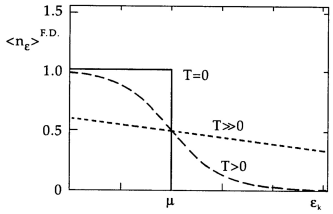


图 12.2. 不同温度下费米子的平均占有数.

$p(n_k)$ 是方程 (12.17) 中 $P\{n_k\}$ 的部分几率 (因子). 特别地,

$$p_k^{\mathrm{MB}}(n_k)=\frac{\frac{1}{n_k!}\exp\left[-\beta n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]}{\sum_{n_k}\frac{1}{n_k!}\exp\left[-\beta n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]}=\frac{\frac{1}{n_k!\left[z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]^{n_k}}}{\exp\left[z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]}, \tag{12.52}$$

$$p_k^{\mathrm{BE}}(n_k)=\frac{\exp\left[-\beta n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]}{\sum_{n_k}\exp\left[-\beta n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]}=\left[z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]^{n_k}\left[1-z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]. \tag{12.53}$$

费米子只存在两种情况,

$$p_k^{\mathrm{FD}}(1)=\frac{\exp\left[-\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]}{1+\exp\left[-\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]}=\frac{1}{1+z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right)}, \tag{12.54}$$

$$p_k^{\mathrm{FD}}(0)=\frac{1}{1+\exp\left[-\beta\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]}=\frac{1}{1+z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)}. \tag{12.55}$$

分布 (12.52)- (12.55) 已经是归一化了的

$$\sum_{n_k}p_k(n_k)=1.$$

现在证明方程 (12.47) 实际上是这些分布的平均,

$$\begin{aligned}\langle n_k\rangle^{\mathrm{MB}}&=\sum_{n_k=0}^{\infty}n_kp_k^{\mathrm{MB}}(n_k)\\&=\frac{1}{\exp\left[z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]}\sum_{n_k=0}^{\infty}n_k\frac{1}{n_k!}\exp\left[-\beta n_k\left(\epsilon_k-\mu\right)\right]\\&=\frac{1}{\exp\left[z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]}\left\{-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_k}\exp\left[z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]\right\}_{\beta,z}\\&=z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right).\end{aligned} \tag{12.56}$$

与式 (12.47) 取 $a^{\mathrm{MB}}=0$ 时的结果相同. 同样地,

$$\begin{aligned}\langle n_k\rangle^{\mathrm{BE}}&=\sum_{n_k=0}^{\infty}n_kp_k^{\mathrm{BE}}(n_k)\\&=\frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right)-1}.\end{aligned} \tag{12.57}$$

郑惠南 热力学与统计物理

与式 (12.47) 取 $a^{\mathrm{BE}} = -1$ 时的结果相同,

$$\begin{aligned}\langle n_k\rangle^{\mathrm{FD}} &= \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k p_k^{\mathrm{FD}}(n_k) \\ &= \frac{1}{z^{-1}\exp(\beta\epsilon_k)+1}.\end{aligned} \tag{12.58}$$

与式 (12.47) 取 $a^{\mathrm{FD}} = +1$ 时的结果相同. 将方程 (12.52)- (12.55) 用它们的平均值表示可以获得更多的物理内容,

$$p_k^{\mathrm{MB}} = \frac{\left(\langle n_k\rangle^{\mathrm{MB}}\right)^{n_k}}{n_k!}\exp\left(-\langle n_k\rangle^{\mathrm{MB}}\right).$$

它是一个平均值为 $\langle n_k\rangle^{\mathrm{MB}}$ 的 Poisson 分布. 类似地, 利用

$$z\exp(-\beta\epsilon_k) = \left(\frac{1}{\langle n_k\rangle^{\mathrm{BE}}}+1\right)^{-1},$$

可得

$$p_k^{\mathrm{BE}}(n_k) = \frac{\left(\langle n_k\rangle^{\mathrm{BE}}\right)^{n_k}}{\left(\langle n_k\rangle^{\mathrm{Be}}+1\right)^{n_k+1}}.$$

这是一个均值为 $\langle n_k\rangle^{\mathrm{BE}}$ 的几何分布 (geometric distribution). 最后

$$\begin{aligned}p_k^{\mathrm{FD}}(1) &= \langle n_k\rangle^{\mathrm{FD}}, \\ p_k^{\mathrm{FD}}(0) &= 1-\langle n_k\rangle^{\mathrm{FD}}.\end{aligned}$$

Maxwell-Boltzmann 情况中的 Poisson 分布说明粒子统计行为是相互独立的. 对于 Boltzmann 粒子, 它不管其他粒子占据的态. 作为对比, 玻色子存在正的统计相关性. 发现一个玻色子在已经被其他玻色子占据的态中的几率比 Boltzmann 分布的要大. 另一方面, 费米子则有负的统计相关性. 由于 Pauli 不相容原理, 若态已经被占据了, 将不允许其他粒子占据.

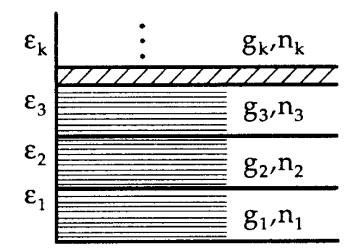


图 12.3. 结合单粒子能级的能量单元.

Example (平均占有数的推导). 由于平均占有数 $\langle n_k\rangle$ 在量子统计中的重要性, 我们再次用形象的方式推导它. 为此, 我们用类似于第 8 章开头正则相空间密度的推导方式.
对应于宏观体积, 单粒子能级间隔很近, 当 $V\to\infty$ 时变为连续的. 因此, 将如图 12.3 的能谱以能量单元 ϵ_k 分割, 每个单元含 g_k 个单粒子能级. 对于一个单个分立能级, g_k 是简并度 (degeneracy

factor).
有 g_k 各不同能级的能量单元 ϵ_k 可以含有 n_k 个粒子, 现在求在这样一个单元中的最可几粒子数 n_k^*. 数 n_k 满足条件

$$N = \sum_k n_k, \quad E = \sum_k n_k \epsilon_k. \tag{12.59}$$

现在考虑分布 $\{n_1, n_2, \cdots\}$ 的可能方式数. 这当然依赖于粒子是否可分辨, 以及多少个粒子处于同一个能级. 对于不可分辨费米子, 某个单元正好有

$$w^{\mathrm{FD}}(n_k, g_k) = \binom{g_k}{n_k} = \frac{g_k!}{n_k!\,(g_k - n_k)!}. \tag{12.60}$$

方式把 n_k 个费米子分配到 g_k 个态中, 因为每个能级只能最多有一个费米子, 需成立 $g_k \geq n_k$. 对于费米子的所有排列总的分布是

$$w^{\mathrm{FD}}\{n_k\} = \prod_k \frac{g_k!}{n_k!\,(g_k - n_k)!}.$$

对于玻色子, 类似地, 要将 n_k 个不可分辨粒子放入单元的 g_k 个态中, 但每个能级没有数目限制,

$$w^{\mathrm{BE}}(n_k, g_k) = \binom{n_k + g_k - 1}{n_k} = \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k!\,(g_k - 1)!}. \tag{12.61}$$

总的排列数为

$$w^{\mathrm{BE}}\{n_k\} = \prod_k \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k!\,(g_k - 1)!}. \tag{12.62}$$

最后, 也处理一下可分辨粒子的 Maxwell-Boltzmann 情况. 先假设能级 ϵ_k 选择了固定的 n_k 粒子数集合. 对这 n_k 个粒子中的每一个, 能级仍有 g_k 种不同的选择. 因此

$$w^{\mathrm{MB}}(n_k, g_k) = g_k^{n_k}. \tag{12.63}$$

而为得到所有的排列数, 不仅要计算式 (12.63) 在所有能级上的乘积, 还要乘以 N 个粒子分成 $n_1, n_2, \cdots$ 的方式数. 因此

$$w^{\mathrm{MB}}\{n_k\} = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots} \prod_k g_k^{n_k} = N! \prod_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}.$$

郑惠南热力学与统计物理

下一步的过程很清楚. 求分布 $\{n_k\}$ 给出的的最大排列数. 取 $w\{n_k\}$ 的对数并对 n_k 求导, 通过两个 Lagrange 乘子 α 和 β 加进约束 (12.59),

$$\delta \ln w\{n_k\} - \alpha \sum_k \delta n_k - \beta \sum_k \epsilon_k \delta n_k = 0, \tag{12.64}$$

为能进行微分, 设 $n_k, g_k \gg 1$, 利用 Stirling 公式 $\ln n! \approx n \ln n - n$, 得到

$$\begin{aligned}
\ln w^{\mathrm{FD}}\{n_k\} &\approx \sum_k \left[g_k \ln g_k - n_k \ln n_k - (g_k - n_k)\ln(g_k - n_k)\right] \\
&= \sum_k \left[n_k \ln\left(\frac{g_k}{n_k} - 1\right) - g_k \ln\left(1 - \frac{n_k}{g_k}\right)\right], \qquad (12.65) \\
\ln w^{\mathrm{BE}}\{n_k\} &\approx \sum_k \left[(n_k + g_k - 1)\ln(n_k + g_k - 1) - n_k \ln n_k - (g_k - 1)\ln(g_k - 1)\right] \\
&= \sum_k \left[n_k \ln\left(\frac{g_k}{n_k} + 1\right) + g_k \ln\left(1 + \frac{n_k}{g_k}\right)\right], \qquad (12.66) \\
\ln w^{\mathrm{MB}}\{n_k\} &\approx \ln N! + \sum_k \left[n_k \ln g_k - n_k \ln n_k + n_k\right]. \qquad (12.67)
\end{aligned}$$

方程 (12.67) 中的第一项是常量, 对微分没有贡献, 因此可以用

$$\ln w^{\mathrm{MB}}\{n_k\} \approx \sum_k \left(n_k \ln \frac{g_k}{n_k} + n_k\right) \tag{12.68}$$

取代. 这样的优点是可以用一个统一的形式表示所有三种情况,

$$\ln w\{n_k\} = \sum_k \left[n_k \ln\left(\frac{g_k}{n_k} - a\right) - \frac{g_k}{a}\ln\left(1 - a\frac{n_k}{g_k}\right)\right]. \tag{12.69}$$

$a = +1, 0, -1$ 分别对应于 Fermi-Dirac, Maxwell-Boltzmann 和 Bose--Einstein 情况. 代回到微分 (12.64),

$$\sum_k \left[\ln\left(\frac{g_k}{n_k} - a\right) - \alpha - \beta\epsilon_k\right]_{n_k = n_k^*} \delta n_k = 0. \tag{12.70}$$

因此

$$\ln\left(\frac{g_k}{n_k^*} - a\right) - \alpha - \beta\epsilon_k = 0.$$

郑惠南 热力学与统计物理

N 粒子在单粒子态的最可几分布因此为

$$n_k^* = \frac{g_k}{\exp(\alpha + \beta\epsilon_k) + a}. \tag{12.71}$$

比值 $\frac{n_k^*}{g_k}$ 可以理解为每个能级的最可几粒子数. α 和 β 由条件

$$N = \sum_k \frac{g_k}{\exp(\alpha + \beta\epsilon_k) + a}, \quad E = \sum_k \frac{g_k\epsilon_k}{\exp(\alpha + \beta\epsilon_k) + a} \tag{12.72}$$

确定. 这里注意求和不对单个能级进行, 而是对有 g_k 能级的能量单元进行. 这样, 可以看到公式 (12.71) 和 (12.72) 与方程 (12.47) 和 (12.39)-(12.40) 完全等价.

郑惠南 热力学与统计物理

13 理想 Bose 气体

作为量子统计的第一个实在应用, 我们来计算理想不可分辨玻色子气体的性质. 应该预期到在高温和低密情况下, 理想 Bose 气体退化为理想 Boltzmann 气体 (经典理想气体). 热力学性质的最大偏差应出现在条件

$$n\lambda^3 = \frac{N}{V}\lambda^3 = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \ll 1 \tag{13.1}$$

不再满足时. 然而参数 $n\lambda^3$ 不能太大, 因为真实系统在很低温度和很高密度情况时不能忽略相互作用. 理想 Bose 气体因此是一个可以很好研究量子效应的模型系统, 但只能是对真实系统的近似. 现在来计算巨正则配分函数, 参考式 (12.37), 它的对数

$$q(T,V,z) = \ln \mathcal{Z}(T,V,z) = -\sum_k \ln\left[1 - z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right], \tag{13.2}$$

这里用了简记符号 $q(T,V,z)$. 单粒子能量 ϵ_k 即为在一个体积 V 的容器内的自由粒子. 若对这样的系统, 化学势 μ 或逸度 z 不是固定的, 而粒子数给定. 那么参照式 (12.39), z 可以通过方程

$$N = \sum_k \langle n_k\rangle^{\mathrm{BE}} = \sum_k \frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right) - 1} \tag{13.3}$$

确定. 由此可以立刻得到一个重要结论. 对于单粒子态 $|\boldsymbol{k}\rangle$, 总有 $0 \le \langle N_k\rangle \le N$, 即 $z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right) = \exp\left[\beta\left(\epsilon_k - \mu\right)\right] > 1$, 因此对于所有 $\boldsymbol{k}$, $\epsilon_k > \mu$. 理想 Bose 气体的化学势总是小于单粒子最低能级的能量 $\epsilon = 0$, 即 $\mu \le 0$, $0 \le z \le 1$. 这等价于玻色子似乎感觉到一个引力势, 加入更多的玻色子不需要能量. 逸度的限制区间 $0 \le z \le 1$ 非常重要. 体积很大时, 对单粒子态的求和可以用积分代替,

$$\sum_k \to \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\boldsymbol{k} = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int \epsilon^{\frac{1}{2}}d\epsilon. \tag{13.4}$$

这里用了关系 $\epsilon_k = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}$. 这个公式也可以用经典相空间的结果得到. 量

$$\Sigma = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int \epsilon^{\frac{1}{2}}d\epsilon \tag{13.5}$$

是单粒子相空间中态的数目,

$$g(\epsilon) = \frac{d\Sigma}{d\epsilon} = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\epsilon^{\frac{1}{2}} \tag{13.6}$$

郑惠南热力学与统计物理

则是单粒子态密度. 然而, 还需仔细考虑一个细节, 那就是在 $\epsilon \to 0$ 时积分近似并不好. 使用周期边界条件的容器中存在 $\epsilon = 0$ 的态 $\phi_0(\boldsymbol{r}) = V^{-\frac{1}{2}}$. 这个态不出现在积分近似中, 因为 $g(0) = 0$. 第一眼看这好像不重要, 因为所有其他态都近似得很好. 然而, 很快会看到 $\epsilon = 0$ 的态在 Bose 气体中有特别的作用. 需显式地在求和 (13.2) 和 (13.3) 中计入 $k = 0$ ($\epsilon = 0$) 的项,

$$
\begin{aligned}
q(T,V,z) &= -\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \, \ln\left[1 - z\exp\left(-\beta\epsilon\right)\right] - \ln\left(1-z\right) \\
&= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{3}\beta\int_0^\infty d\epsilon \, \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon\right) - 1} - \ln\left(1-z\right).
\end{aligned}
\tag{13.7}
$$

这里用了分部积分. 最后一项正是式 (13.2) 在 $\epsilon = 0$ 时的结果. 式 (13.3) 确定粒子数

$$
N(T,V,z) = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty d\epsilon \, \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon\right) - 1} + \frac{z}{1-1}. \tag{13.8}
$$

对整个 (平均) 粒子数 (13.3) 的贡献中, 最后一项 $N_0 = \frac{z}{1-z}$ 表示了处于能级 $\epsilon = 0$ 的粒子数. 用一般形式函数

$$
g_n(z) - \frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}\exp(x) - 1}, \quad 0 \le z \le 1, \quad n \in R \tag{13.9}
$$

表示, 式 (13.7) 和 (13.8) 化为

$$
q(T,V,z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \ln(1-z), \tag{13.10}
$$

$$
N(T,V,z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) + N_0(z). \tag{13.11}
$$

现在从方程 (13.11) 来确定粒子数给定时的逸度 z, 再随后代入式 (13.10). 不幸的是, $g_n(z)$ 不能用简单函数写出. 可以先考察 $g_n(z)$ 的性质. 先展开被积量

$$
\frac{1}{z^{-1}\exp(x) - 1} = z\exp(-x)\frac{1}{1 - z\exp(-x)} = z\exp(-x)\sum_{k=0}^{\infty}\left[z\exp(-x)\right]^k = \sum_{k=1}^{8} z^k \exp\left(-kx\right). \tag{13.12}
$$

由此得到

$$
g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{k=1}^{\infty} z^k \int_0^\infty x^{n-1}\exp\left(-kx\right)dx = \frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k}{k^n}\int_0^\infty y^{n-1}\exp\left(-y\right)dy. \tag{13.13}
$$

郑惠南 热力学与统计物理

最后的积分就是简单的 $\Gamma(n)$, 因此

$$g_n(z)=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k}{k^n},\quad 0\le z\le 1. \tag{13.14}$$

该式与 Riemann Zeta 函数 $\zeta(n)$ 的关系很有意思. 对于 $z=1$ ($\mu=0$),

$$g_n(1)=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^n}=\zeta(n),\quad n>1. \tag{13.15}$$

这个级数只在 $n>1$ 时收敛, 但这不意味着函数 $g_n(z)$ 在 $n>1$ 时才有定义, 只是 $n\le 1$ 即 $z\to 1$ 时 $g_n(z)\to\infty$. 换句话说, 在 $n>1$ 时对所有的 $0\le z\le 1$, $g_n(z)$取有限值. 这里列出一些ζ-函数经常用的值,

$$\begin{array}{lll}
\zeta(1)\to\infty & \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\approx 2.612 & \zeta(2)=\frac{\pi^2}{6}\approx 1.645\\
\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\approx 1.341 & \zeta(3)\approx 1.202 & \zeta\left(\frac{7}{2}\right)\approx 1.127\\
\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}\approx 1.082 & \zeta(6)=\frac{\pi^6}{945}\approx 1.017 & \zeta(8)=\frac{\pi^8}{9450}\approx 1.004
\end{array} \tag{13.16}$$

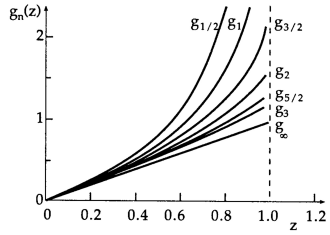


图 13.1. 函数 $g_n(z)$.

如图 13.1, $g_n(z)$ 都以斜率 1 起始于原点 ($z=0$), $n\le 1$ 时在 $z\to 1$ 时发散. 当 $n>1$ 时, 它们在 $z=1$ 时有有限值, 由方程 (13.16), 这个值随 n 的增加已很小的量持续增加. $n\to\infty$ 时, $g_n(z)\approx z$. 由于对于小的 n 值, 级数 (13.15) 只在 $z=1$ 时极慢地收敛, 实际用数值方法积分 (13.7) 和 (13.8).

由式 (13.11), 给定 N, V 和 T 后需确定逸度 z

$$N=\frac{V}{\lambda^3}g_{\frac{3}{2}}(z)+\frac{z}{1-z}=N_\epsilon+N_0. \tag{13.17}$$

第一项 N_ϵ 表示了处于激发态中的粒子数, N_0 则是态 $\epsilon=0$ 中的粒子数. 对于 $N\gg 1$ 且温度不太低时, 一般地 $V\lambda^3\gg 1$. 另一方面, $0\le g_{\frac{3}{2}}(z)\le\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=2.612$. 式 (13.17) 大多取值为

$$N_\epsilon^{\max}=\frac{V}{\lambda^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\propto VT^{\frac{3}{2}}. \tag{13.18}$$

因此不会多于 $N_\epsilon^{\max}$ 的粒子处于激发态. 另一方面, 项 $N_0=\frac{z}{1-z}$ 在 z 不靠近 1 时可以忽略. 但如果 N_0 贡献了可观的粒子数, 则

$$N\approx N_0=\frac{z}{1-z},\quad 或\quad z\approx\frac{N}{N+1}\approx 1 \tag{13.19}$$

成立.

讨论式 (13.17) 的热力学极限 ($N \to \infty$, $V \to \infty$, $\frac{N}{V} = \text{const.}$). 为此将式 (13.17) 写成

$$1 = \frac{N_\epsilon}{N} + \frac{N_0}{N}, \quad N_\epsilon = \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z), \quad N_0 = \frac{z}{1-z}. \tag{13.20}$$

现在要区分两种情况. 对于 $z \neq 1$, N_0 有限且 $\frac{N_0}{N} \to 0$. 处于基态的粒子数小得可以忽略, 所有粒子都在激发态上. 若 $z = 1$, $N_\epsilon = N_\epsilon^{\max}$. 原理上, N_0 是发散的, $\frac{N_0}{N}$ 是一个不确定数. 这种情况下, N_0 赋予净值 $N - N_\epsilon^{\max}$. 激发态不再包含所有粒子, 多余的粒子填入态 $\epsilon = 0$. 总之,

$$1 = \frac{N_\epsilon}{N} + \frac{N_0}{N}, \quad \lim_{N\to\infty} \begin{cases} 1 = \frac{N_\epsilon}{N}, \quad \frac{N_0}{N} = 0, & z < 1, \\ 1 = \frac{N_\epsilon^{\max}}{N} + \frac{N_0}{N}, & z = 1. \end{cases} \tag{13.21}$$

更仔细地来考察这种称为 Bose 凝聚 (condensation) 的现象. 对于给定 N, V 和 T 的系统, 如果成立

$$N < N_\epsilon^{\max} \frac{V}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad \text{或} \quad \frac{N\lambda^3}{V} < \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \tag{13.22}$$

所有粒子可以处在激发态中. 不等于 1 的逸度由方程

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \tag{13.23}$$

确定. 这种情况下, 式 (13.11) 或 (13.11) 中的第二项 N_0 可忽略. 然而, 若现在

$$N > N_\epsilon^{\max} = \frac{V}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \tag{13.24}$$

激发态 ($\epsilon > 0$) 不足以容纳所有的粒子. 那么 $z = 1$, 余量

$$N_0 = N - N_\epsilon^{\max} = N - \frac{V}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \tag{13.25}$$

凝聚于基态 $\epsilon = 0$ 中. 方程 (13.2) 与 (13.24) 之间的转变发生在

$$\frac{N\lambda^3}{V} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \tag{13.26}$$

时. 对于高温低密, 结果为方程 (13.22). 热能足以激发 (几乎) 所有粒子到较高能级 $\epsilon > 0$ 中. 相反地, 温度很低或密度很高时, 明显地可以注意到玻色子的统计正相关. 它们趋于聚集在态 $\epsilon = 0$. 系统不再可能在所有粒子上均匀地分布热激发能, 只将其分布在 $\frac{N_\epsilon^{\max}}{N}$ 部分的粒子中, 而将剩余的 N_0 个粒子置

郑惠南 热力学与统计物理

于基态 $\epsilon = 0$. 引入参量

$$x = \frac{N\lambda^3}{V}, \tag{13.27}$$

由式 (13.23), 得到逸度

$$z = \begin{cases} 1, & x \geq \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \\ x = g_{\frac{3}{2}}(z) \text{ 的解}, & x < \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \end{cases} \tag{13.28}$$

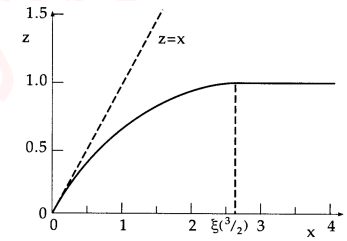


图 13.2. 方程 (13.28) 确定的 $z(x)$.

方程 (13.28) 的数值解如图 13.2. 注意到曲线 $z(x)$ 在 $x = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ 处有一个转折 (kink). 这只在热力学极限情况下出现, 对于有限的粒子数 ($N \gg 1$) 平滑掉了, 所有的 $z < 1$.

Bose 凝聚在 $x = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ 不再自发出现, 但总有 $N_0 > 0$ 和 $N_\epsilon < N_\epsilon^{\max}$. 对于很小的 x $[= g_{\frac{3}{2}}(z)]$ 值 ($xll1$), $g_{\frac{3}{2}}$ 收敛并基本上由展开式 (13.14) 的前几项给出,

$$x = z + \frac{z^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \cdot \quad \text{或} \quad z \approx x = \frac{N\lambda^3}{V}. \tag{13.29}$$

这正是经典理想气体的极限, 如图 13.2 中的虚线所示. 利用方程 (13.28) 和 (13.21), 粒子数 N_ϵ 和 N_0 为

$$N_\epsilon = \begin{cases} N, & x < \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \text{ 即 } N < N_\epsilon^{\max}, \\ N_\epsilon^{\max}, & x \geq \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \text{ 即 } N \geq N_\epsilon^{\max}, \end{cases} \tag{13.30}$$

$$N_0 = \begin{cases} 0, & x < \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \\ N - N_\epsilon^{\max}, & x \geq \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \end{cases} \tag{13.31}$$

现在考虑给定作为温度函数的密度 $\frac{N}{V}$ 时的一理想 Bose 气体. 式 (13.26) 定义了一个临界温度 T_c,

$$kT_c = \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi m \left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^{\frac{2}{3}}}, \tag{13.32}$$

郑惠南 热力学与统计物理

在此温度下发生 Bose 凝聚. 如果用温度来表示式 (13.18) 中的 $N_\epsilon^{\max}$, 式 (13.30) 和 (13.31) 化为

$$\frac{N_\epsilon}{N} = \begin{cases} 1, & T \geq T_c, \\ \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}, & T < T_c, \end{cases} \tag{13.33}$$

$$\frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0, & T \geq T_c, \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}, & T < T_c. \end{cases} \tag{13.34}$$

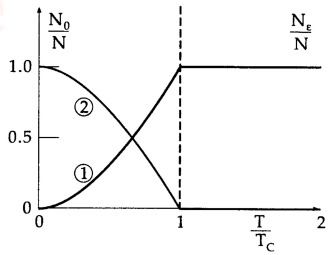


图 13.3. $\frac{N_\epsilon(T)}{N}$ 和 $\frac{N_0(T)}{N}$.

如图 13.3 所示. 可以注意到, 从 $T = T_c$ 开始, 随着系统进一步的冷切, 态 $\epsilon = 0$ 包含越来越多的粒子. 但这个图象实际上只在热力学极限情况即 $N \to \infty$ 时成立. 对于有限的粒子数, $T = T_c$ 处不存在扭折.

由于逸度 $z(T, V, N)$ 现在是已知的, 我们能考察巨正则势或 $q(T, V, z)$. 方程 (13.32) 给出 $pV = kTq(T, V, z)$. 由式 (13.10), 压强满足

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z) - \frac{kT}{V} \ln(1 - z). \tag{13.35}$$

同样先讨论热力学极限 $N \to \infty$. 容易看到式 (13.35) 的最后一项总是能被忽略掉. 若 $z < 1$, $\ln(1 - z)$ 有限, 在 $V \to \infty$ 该项趋于零. 更有甚者, 由式 (13.20), $1 - z$ 至多随 $\frac{1}{N+1}$ 减小, 乘以 V^{-1} 后对数项 $\ln(N + 1)$ 在 $N \to \infty$ 和 $V \to \infty$ ($\frac{N}{V} = \text{const.}$) 时消失. 这简单地意味着基态 $\epsilon = 0$ 中的粒子没有动能, 明显地对压强不做贡献, 即

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(z). \tag{13.36}$$

在临界温度以下 ($T < T_c$) 可以令 $z = 1$. 这个区域中, 压强

$$p = \frac{kT}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \tag{13.37}$$

只是温度的函数, 不依赖于体积和粒子数. 这当然也基于基态的粒子对压强不做贡献的事实. 类似的考虑对体积减少的情况同样成立. 式 (13.26) 在给定密度时定义了一个临界温度, 类似地, 这个方程对于给定的温度, 定义一个临界密度

$$\left(\frac{N}{V}\right)_c = \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda^3}, \quad \text{或} \quad V_c = \frac{N\lambda^3}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}. \tag{13.38}$$

在这个密度之上发生 Bose 凝聚. 由式 (13.37) 和 (13.38), 可以得出结论, 像 van der Waals 气体的气液共存区域那样, Bose 气体在 pV 图中的等温线在体积 $V < V_c$ 的区域内是水平线. 因此可以将这种系统的 Bose 凝聚理解为一种相变, 另一个相是由态 $\epsilon = 0$ 的粒子形成的.

郑思 热力学与统计物理

从式 (13.37) 和 (13.38) 消去温度, 就可以得到 pV 图中的极限曲线, 这时 Bose 凝聚发生在

$$pV_c^{\frac{5}{3}} = \frac{h^2}{2\pi m}\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^{\frac{5}{3}}}N^{\frac{5}{3}} = \text{conts.}. \tag{13.39}$$

在 $T > T_c$ 或 $V > V_c$ 区域, $x \ll 1$ 时, 利用方程 (13.29) 可以得到理想气体的经典极限. 用级数 (13.14) 的第一项来近似方程 (13.36) 中的 $g_{\frac{5}{2}}(z)$, 得

$$p = \frac{kT}{\lambda^3}\left(z + \frac{z^2}{2^{\frac{5}{2}}} + \cdot\right). \tag{13.40}$$

若只限于第一项 ($x \approx z \ll 1$), 有理想气体定律

$$p = \frac{kT}{\lambda^3}x = \frac{kT}{\lambda^3}x = \frac{NkT}{V}. \tag{13.41}$$

同时考虑高阶项时, 可以从展开式 (13.39) 和 (13.40) 消去逸度 z, 得到一个以 x 表达的展开式

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l x^{l-1}, \quad x = \frac{N\lambda^3}{V}. \tag{13.42}$$

Bose 气体的这个 virial 展开式的前几项系数为

$$a_1 = 1, \quad a_2 = -\frac{1}{4\sqrt{2}}, \quad a_3 = -\left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right). \tag{13.43}$$

图 13.4 中展示了从式 (13.40) 或 (13.37)计算得到的 Bose 气体等温线. 虚线, 即方程 (13.39) 表示了相变发生的位置.

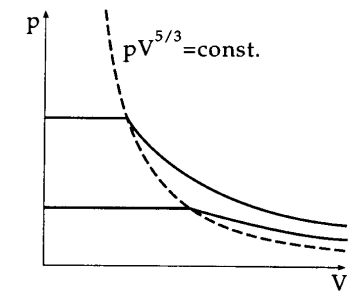


图 13.4. 理想 Bose 气体的等温线.

最后, 考察 Bose 气体的内能和比热.

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathcal{Z}\bigg|_{V,z} = \frac{3}{2}kT\frac{V}{\lambda^3}g_{\frac{5}{2}}(z). \tag{13.44}$$

与式 (13.36) 比较, 可得

$$p = \frac{2}{3}\frac{U}{V}, \tag{13.45}$$

不依赖于系统处于单相还是两相区域. 对于定容热容量 C_V, 我们这样处理

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}kT\frac{V}{\lambda^3}f_{\frac{5}{2}}(z). \tag{13.46}$$

郑惠国 热力学与统计物理

$T < T_c$ 时 $z = 1$, 不依赖于温度, 那么

$$\begin{aligned}\frac{C_V}{Nk} &= \frac{1}{Nk}\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{V,N} = \frac{3}{2}\frac{V}{N}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T}{\lambda^3}\right) \\ &= \frac{15}{4}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)\frac{V}{N\lambda^3} \propto T^{\frac{3}{2}}.\end{aligned} \tag{13.47}$$

$T > T_c$ 时 z 不再不依赖于 T. 但因为现在 $N_0 \approx 0$, 利用方程 (13.23) 可以从式 (13.46) 中消去 $V\lambda^3$ 的项,

$$U = \frac{3}{2}NkT\frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)}. \tag{13.48}$$

$z \ll 1$ 时为经典极限. 对于比热, 可得

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{1}{Nk}\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{V,N} = \frac{3}{2}\frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} + \frac{3}{2}T\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)}\right]\bigg|_{V,N}. \tag{13.49}$$

利用级数展开式 (13.14), 可以立刻得到递推关系

$$g_n'(z) = \frac{1}{z}g_{n-1}(z). \tag{13.50}$$

从而可得

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)}\right] = \frac{\partial z}{\partial T}\frac{1}{z}\left\{1 - \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)g_{\frac{1}{2}}(z)}{\left[g_{\frac{3}{2}}(z)\right]^2}\right\}. \tag{13.51}$$

$\frac{\partial z}{\partial T}$ 的表达式可由式 (13.23) 确定,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T}g_{\frac{3}{2}} &= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N\lambda^3}{V}\right), \\ \frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{z}g_{\frac{1}{2}} &= -\frac{3}{2T}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N\lambda^3}{V}\right) = -\frac{3}{2T}g_{\frac{3}{2}}(z), \\ \frac{\partial z}{\partial T} &= -\frac{3z}{2T}\frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)}.\end{aligned} \tag{13.52}$$

郑惠南热力学与统计物理

代回方程 (13.49), 并利用 (13.51), 可得

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4}\frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} - \frac{9}{4}\frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)}, \quad T > T_c. \tag{13.53}$$

$z \to 0$ 时回到经典极限 (理想气体) $C_V = \left(\frac{15}{4} - \frac{9}{4}\right) Nk = \frac{3}{2}Nk$. $z \to 1$ $(T \to T_c)$ 时, $g_{\frac{1}{2}}$ 是发散的, 但式 (13.53) 中的第二项消失, 而 $g_{\frac{3}{2}}(z) = x = \frac{N\lambda^3}{V}$, 因此等同于式 (14.47). 比热为

$$\frac{C_V(T_c)}{Nk} = \frac{15}{4}\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} = 1.925 > c_V^{\text{ideal}}. \tag{13.54}$$

如图 13.5, 在 Bose 凝聚区域 $T < T_c$, 比热随 $T^{\frac{3}{2}}$ 变化, 直到最大值 (13.54). 在 $T = T_c$ 处出现一个尖峰, 而 $T \to \infty$ 时, C_V 趋于理想气体的值.

比热中出现尖峰在二阶相变 (无潜热) 中是典型的. 热力学势 U 的一阶导数有一个扭折, 二阶导数 $\frac{\partial C_V}{\partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T^2}$ 则出现一个间断.

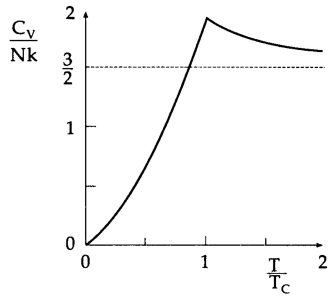


图 **13.5**. 理想 Bose 气体的比热.

Example (^{4}He 中的 λ-点). ^{4}He 的比热在非常低温度时会出现这样的行为. London (1938) 已经总结出, Bose-Einstein 凝聚是这种奇怪行为的原因.

由方程 (13.32), 代入 $m = 6.65 \times 10^{-24}$g 和 $v = 2.76 \times 10^{-5}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$, 得到 $T_c = 3.13$K, 至少在测量值附近. 然而, 实验发现尖峰比预料的远远锋利. 它有着希腊字母 λ 的形状, 这是引入 ^{4}He 在临界温度时得名 λ-点的由来. 定量的解释需考虑 ^{4}He 粒子的相互作用. 图 13.6 给出了 ^{4}He 的相图, 它的比热显示在图 13.7 中.

在 (稍稍依赖于压强的) 临界温度 (λ-曲线) 之下, 液氦突然显示出非常有趣的新性质. 从极限水平线 (固-液) $T \to 0$, 利用 Clausius-Clapeyron 方程,

$$\frac{dp}{dT} = 0 = \frac{s_{\text{fl}} - s_{\text{solid}}}{v_{\text{fl}} - v_{\text{solid}}} \tag{13.55}$$

液相 He II 的熵不比固体氦的大. 粒子在态 $\epsilon = 0$ 的凝聚已表明 He 处于高度有序的形态. 更进一步地, He II 的粘性值很小 (取决于实验条件). 液相 He II 可以渗透过非常窄的毛细管 (capillaries), 甚至连气体 He 都泄露不出去的多孔筛容器 (porous vessels). 可以理解 He II 为两相, 超流体 He (粒子处于态 $\epsilon = 0$, $S = 0$) 和正常液氦的混合. He II 更有趣的性质是它有非常大的热传导率. 如, 由于局地温度涨落不能发展, He II 在 λ-点之下不沸腾, 但会从表面稳定而平静地挥发.

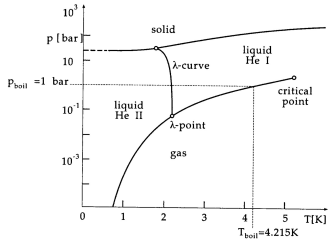


图 **13.6**. ^{4}He 的相图.

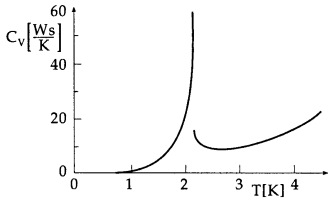


图 **13.7**. ^{4}He 的比热.

13.1 极相对论 Bose 气体

另一个有意思的模型系统是有相对论能量-动量关系以及零质量无相互作用玻色子的理想气体. 对应于第 6 章中的例子 和第 7 章中的例子. 单粒子能量

$$\epsilon_k = c\,|\boldsymbol{p}| = \hbar c\,|\boldsymbol{k}|\,. \tag{13.56}$$

正如前面一节, 该系统的巨正则配分函数的计算为

$$q(T,V,z)=\ln\mathcal{Z}=-\sum_k\ln\left[1-z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right]. \tag{13.57}$$

平均粒子数和内能

$$N(T,V,z)=\sum_k\frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right)-1}, \tag{13.58}$$

$$U(T,V,z)=\sum_k\frac{\epsilon_k}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right)-1}. \tag{13.59}$$

原理上在周期边界条件下的容器中, 矢量 $\boldsymbol{k}$ 是分立的. 但对于大的体积, 还是可以用积分替换求和. (经典) 相空间中态的总数目

$$\Sigma=\int\frac{d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p}}{h^3}=\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2dp=\frac{4\pi V}{h^3c^3}\int_0^\infty\epsilon^2d\epsilon, \tag{13.60}$$

单粒子态密度

$$g(\epsilon)=\frac{\partial\Sigma}{\partial\epsilon}=\frac{4\pi V}{h^3c^3}\epsilon^2. \tag{13.61}$$

态密度与非相对论结果不同.

对于极相对论 Bose 气体, 还需考察一下化学势. 在相对论情况下, 如果用掉了至少 $E=m_0c^2$ 的能量, 有可能制造出一个静质量 m_0 的粒子 (或能量为 $2m_0c^2$, 而出现一个粒子和一个反粒子). 但由于极相对论粒子没有静质量, 这可能无需能量而造出任意多个处于 $\epsilon=0$ 的粒子. 即, 态 $\epsilon=0$ 中原理上可以存在任意多的粒子. 所以固定极相对论粒子的数目没有任何意义, 它可以变得无穷大. 因此, 化学势 μ 也必须有值 0 ($\mu=0$, $z=1$). 这个占有数 $\langle n_0\rangle$ 的发散当然没有任何的物理效应, 因为没有贡献. 因为现在 $z=1$,

$$q(T,V)=-\frac{4\pi V}{(hc)^3}\int_0^\infty d\epsilon\,\epsilon^2\ln\left[1-\exp\left(-\beta\epsilon\right)\right]=\frac{4\pi V}{(hc)^3}\frac{1}{3}\beta\int_0^\infty d\epsilon\,\frac{\epsilon^3}{\exp\left(\beta\epsilon\right)-1}. \tag{13.62}$$

内能

$$U(T,V)=\frac{4\pi V}{(hc)^3}\int_0^\infty d\epsilon\,\frac{\epsilon^3}{\exp\left(\beta\epsilon\right)-1}. \tag{13.63}$$

郑惠南 统计学与统计物理

因为 $q=\frac{pV}{kT}$, 由式 (13.62) 和 (13.63) 可得

$$p=\frac{1}{3}\frac{U}{V}. \tag{13.64}$$

做替换 $x=\beta\epsilon$, 用标准积分 $g_n(z)$ 表示方程 (13.62) 和 (13.63), 当然现在 $z=1$,

$$q(T,V)=\frac{pV}{kT}=\frac{4\pi V}{(hc)^3}\frac{2}{\beta}g_4(1). \tag{13.65}$$

由式 (13.16), $g_4(1)=\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}$, 因此

$$p=\frac{1}{3}\frac{U}{V}=\frac{8\pi}{(hc)^3}\left(kT\right)^4\frac{\pi^4}{90}. \tag{13.66}$$

压强和能量密度只是温度的函数, 在 pV 图中等温线是水平线. 而 $U=TS-pV+\mu N=TS-pV$ $(\mu=0)$, 自由能

$$F=-pV=-\frac{1}{3}U=-\frac{8\pi^5}{90(hc)^3}V\left(kT\right)^4 \tag{13.67}$$

和熵

$$S=\frac{1}{T}(U-F)=\frac{4}{3}\frac{U}{T}=\frac{32\pi^5}{90(hc)^3}(kT)^3kV. \tag{13.68}$$

熵密度正比于温度的 3 次方. 定容热容量

$$C_V=\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V=3S. \tag{13.69}$$

最后由方程 (13.66) 和 (13.68), 得到绝热过程 ($S=\text{const.}$)

$$VT^3=\text{const.},\quad pT^{-4}=\text{const.},\quad pV^{\frac{4}{3}}=\text{const.}. \tag{13.70}$$

那么 $p\propto n^{\frac{4}{3}}$ $(n=\frac{N}{V})$. 再由方程 (13.58) 计算平均粒子数

$$N(T,V)=\frac{4\pi V}{(hc)^3}\int_0^\infty d\epsilon\,\frac{\epsilon^2}{\exp\left(\beta\epsilon\right)-1}=\frac{8\pi V}{(hc)^3}\frac{1}{\beta^3}g_3(1). \tag{13.71}$$

郑惠南 热力学与统计物理

因为 $g_3(1)=\zeta(3)$,

$$N(T,V)=\frac{8\pi V}{(hc)^3}\zeta(3)(kT)^3. \tag{13.72}$$

这个粒子数不包含态 $\epsilon=0$ 中的无穷粒子数, 另外需考虑这个数的涨落大小. 和经典情况的计算过程相同, 标准偏差

$$\frac{\sigma_N^2}{N^2}=\frac{kT}{V}\kappa,\quad \kappa=-\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,N}. \tag{13.73}$$

κ 是无穷大, 因为 $\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_T=0$. 换句话说, 围绕平均粒子数 (13.17) 的涨落是无穷大, 关于它的描述只涉及到有限值部分.

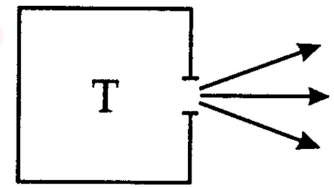


图 13.8. 含温度为 T 光子气体的谐振空腔.

Example (Planck 辐射公式). 我们将这一节的结果应用于在理想反射墙面空腔谐振器中温度为 T 的光子气体, 如图 13.8. 特别地, 要计算一下通过一个面积为 dF 的小开孔离开空腔的辐射功率, 以及辐射功率谱. 这个模型系统的重要性在于任意的散热器的辐射谱密度 $Q(\omega,T)$ (单位频率单位发射面积的辐射功率) 可以通过所谓的黑体表示为 Kirchhoff 定律,

$$Q(\omega,T)=A(\omega,T)Q_{\text{black}}(\omega,T)$$

因子 $A(\omega,T)$ 是实际物体的吸收率. 黑体的吸收率 $A_{\text{black}}(\omega,T)=1$. 空腔内部的光子气体是一种极相对论 Bose 气体,

$$\epsilon=c\,|\boldsymbol{p}|,\quad \epsilon=\hbar\omega,\quad \boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}. \tag{13.74}$$

进一步地, 光子的自旋为 1. 需要考虑这个额外的自旋自由度. 原理上, 在无相互作用系统中, 同一能量的态中, 自旋量子数为 s 的粒子有 $2s+1$ 个分量值. 单粒子态密度 (13.61) 因此需乘以一个简并因子 $g_s=2s+1$. 但对于光子并不是这样, 因为电磁场是横波, 只有两种可能的偏振自由度. 所以对于真实光子, 自旋分量 $s_z=\pm1$, 属于纵波成分的 $s_z=0$ 不予考虑. 由此光子的单粒子态密度带有的简并因子为 $g_s=2$,

$$g(\epsilon)=g_s\frac{4\pi V}{h^3c^3}\epsilon^2,\quad g_s=2. \tag{13.75}$$

化学势 $\mu=0$ 的光子能级的平均占有数 $\langle n_\epsilon\rangle$ 现在由

$$\langle n_\epsilon\rangle=\frac{1}{\exp(\beta\epsilon)-1} \tag{13.76}$$

给出. 能量区间 $d\epsilon$ 的光子数因此为

$$dN(\epsilon) = \langle n_\epsilon \rangle g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{\exp(\beta\epsilon) - 1},$$

或者, 以 $n = \frac{N}{V}$ 表示光子的 (空间) 密度, 利用式 (13.74) 以频率表示,

$$\frac{dn(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \tag{13.77}$$

类似地, 单位频率区间的 (空间) 能量密度 $u = \frac{U}{V}$ 为

$$\frac{du(\omega)}{d\omega} = \hbar\omega \frac{dn(\omega)}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \tag{13.78}$$

这些量均对应在空腔的内部. 与第 7 章的例子 相同的考虑, 可以估计逃逸率 R

$$R = \frac{d^2 N}{dt dF} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle .$$

现在 $\frac{N}{V}$ 由式 (13.77) 给出, 而 $\langle v \rangle = c$. 因此

$$R(\omega) = \frac{c}{4} \frac{dn(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^2}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \tag{13.79}$$

单位孔面积单位时间单位频率的能量通量

$$\frac{d^3 E}{dF d\omega dt} = \hbar\omega R(\omega). \tag{13.80}$$

而单位时间的能量正是功率 p, 式 (13.80) 即为单位孔面积单位频率的辐射功率, 表示为谱密度

$$Q_s(\omega, T) = \hbar\omega R(\omega) = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \tag{13.81}$$

这就是描述热力学平衡时黑体的著名 Planck 辐射定律. 然而历史上, Planck 在 1900 年以稍微不同的方式得到这个公式. 从玻色子出发再次以此方法推导很有指导意义. Planck 没有将气体当作不可分辨光子, 而是当作频率为 ω 的可分辨谐振子. 这种情况下, 要用 Maxwell-Boltzmann 统计. 但 Planck 进一步假定只能吸收或发射的能量为 $\hbar\omega$. 我们在第 8 章的例子 中处理过这种情况, 一个频率为 ω 的谐振子的平均激发态能级由

$$\langle \nu_\omega \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

郑惠南 热力学与统计物理

给出, 这正是公式 (13.76). 谱能量密度为平均能量 $\langle\epsilon_\omega\rangle$ 乘以单位能量区间单位体积的谐振子数,

$$\frac{du(\omega)}{d\omega}=\langle\epsilon_\omega\rangle\frac{g(\omega)}{V}=\left[\frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}+\frac{\hbar\omega}{2}\right]\frac{1}{\pi^2c^3}\omega^2, \tag{13.82}$$

$g(\omega)$ 可由式 (13.75), 把能量 ϵ 用 ω 替换后求得.
方程 (13.82) 与 (13.78) 一致到一个谐振子零点能量的差别 (Planck 当时并不知道这个). 频率 ω 的不可分辨光子明显等价于可分辨谐振子的单个能量部分 $\hbar\omega$, 两种方式得到的结果相同. 然而, 若光子真的是经典可分辨极相对论气体, 式 (13.76) 应换为

$$\langle n\rangle^{\mathrm{MB}}=\exp(-\beta\epsilon).$$

重新推导求得谱辐射密度

$$Q_s^{\mathrm{MB}}=\frac{\hbar}{4\pi^2c^2}\omega^3\exp(-\beta\omega).$$

这是 Wien 辐射定律 – 此时并不知道 Planck 常量 – 先于 Planck 辐射定律为我们所知. 它是方程 (13.81) 在 $\hbar\omega\gg kT$ 下的经典极限.
另一方面, 也考虑 $\hbar\omega\ll kT$ 的极限情况. 这种情况下分离能级的重要性不明显, 可以当作经典谐振子处理. 由均分定理, 这些谐振子平均地处于热力学激发能级 $\langle\epsilon_\omega\rangle=kT$. 这对应于纯粹的经典波动图像. 把这个平均能量代入式 (13.82),

$$\frac{du(\omega)}{d\omega}=\langle\epsilon_\omega\rangle\frac{g(\omega)}{V}=kT\frac{\omega^2}{\pi^2c^3},$$

由此得到 Rayleigh 和Jeans 辐射定律,

$$Q_s^{\text{cl, wave pict.}}(\omega,T)=\frac{\omega^2}{4\pi^2c^2}kT.$$

它也可以从普遍公式 (13.81) 取 $\hbar\omega\ll kT$ 的极限得到. 总结在表 13.1 中. 三个辐射定律对 ω 的依赖关系如图 13.9 所示. Rayleigh-Jeans 定律在高频段给出过大的辐射密度 ($\omega\to\infty$ 时 $Q\to\infty$). 这是当时共识的紫外灾难 (ultraviolet catastrophe). 另一方面, Wien 定律至少定性正确地给出了辐射密度的形状, 但它在中间频段失效. 由式 (13.81), Planck 分布的最大值 $\hbar\omega_{\max}$ 满足

$$\exp(\beta x)(3-\beta x)=3,\quad x=\hbar\omega.$$

数值求解得到,

$$\beta x_{\max}=2.821,\quad \text{或}\quad \hbar\omega_{\max}=2.821kT.$$

辐射分布的最大值在往高频变化时, 随温度线性地偏移. Wien 辐射定律给出的最大值 $x_{\max} = 3kT$ 或 $\beta x_{\max} = 3$. 这个分布最大值随温度变化的线性位移 (linear shift) 以 Wien 位移定律为我们所知. 图 13.10 给出了不同温度下作为频率的函数的 Planck 辐射定律. 可以看到, 直到 2000 K 的温度, 辐射功率中也只有很小一部分落入可见光谱的范围. 辐射的大部分位于紫外区域 (热辐射).

这是为什么灯泡将电能转换成成可见光的效率如此低下的原因. 灯丝的温度不能超过材料的熔点 $T_{\text{melt}}^{\text{tungsten}} = 3683\text{K}$. 另一方面, 处于温度 5800 K的太阳, 大部分辐射在可见光范围.

最后, 来计算黑体的总辐射密度 $Q(T)$,

$$Q_{\text{tot}}(T) = \int_0^\infty d\omega\, Q_s(\omega, T) = \frac{(kT)^4}{4\pi^2\hbar^3c^2}\int_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

积分部分的值为 $\Gamma(4)g_4(1) = 6\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}$. 因此得到众所周知的 Stefan-Boltzmann 定律

$$Q_{\text{tot}}(T) = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{p^2k^4}{60\hbar^3c^2} = 5.67 \times 10^{-8}\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}.$$

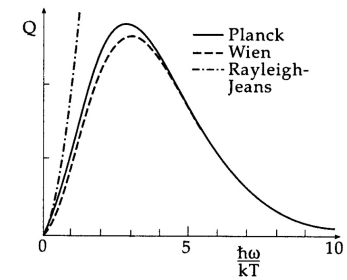


图 13.9. 三个辐射定律.

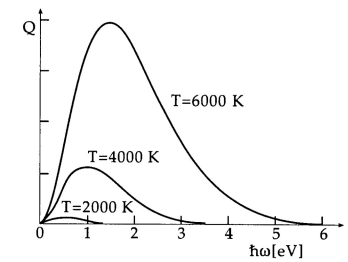


图 13.10. 对应于不同温度的 Planck 辐射定律.

表 13.1. 三个辐射定律.

Planck's radiation law	$\hbar\omega \gg kT$ Wien's law	$\hbar\omega \ll kT$ Rayleigh–Jeans law
Indistinguishable particles with Bose-Einstein statistics or Distinguishable oscillators with discrete excitation levels	Distinguishable classical particles with Maxwell-Boltzmann statistics	Classical wave picture with mean excitation energy kT per degree of freedom of the radiation field or Classical distinguishable oscillators with continuous excitation energy

Example (宇宙的 3K 背景辐射). 略.

Example (推导 Kirchhoff 定律). 略.

Example (固体中的晶格震荡: Einstein 和 Debye 模型). 略.

郑惠 公与统计物理

14 理想 Fermi 气体

进一步地, 无相互作用非相对论 Fermi 粒子气体是一个非常有用的模型系统. 原子的核, 金属中的电子, 都首先近似为理想 Fermi 气体. 对 $T \to 0$ 的情况有着特别的重要性. 由式 (12.37), 理想 Fermi 气体的巨正则配分函数的对数

$$q(T,V,z) = \ln \mathcal{Z} = \sum_k \ln\left[1 + z\exp\left(-\beta\epsilon_k\right)\right], \tag{14.1}$$

求和遍历所有单粒子能量本征态. 给定粒子数 N 时逸度 $z = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$ 通过方程

$$N(T,V,z) = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon_k\right) + 1} \tag{14.2}$$

得到. 这里 μ 可以取所有可能的值, 因此 $0 \le z \le \infty$. 和第 13 章一样, 把求和换成积分,

$$q(T,V,z) = \int_0^\infty d\epsilon\, g(\epsilon)\left[1 + z\exp\left(-\beta\epsilon\right)\right], \tag{14.3}$$

$$N(T,V,z) = \int_0^\infty d\epsilon\, g(\epsilon)\frac{1}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon\right) + 1}. \tag{14.4}$$

原理上, 单粒子态密度可由式 (13.6) 直接获得. 但对于无相互作用粒子, 在简并能级中有 $2s+1$ 个自旋分量值, 式 (13.6) 需乘以额外因子 $g = 2s+1$,

$$g(\epsilon) = g\frac{2\pi V}{h^3}\left(2m\right)^{\frac{3}{2}}\epsilon^{\frac{1}{2}}. \tag{14.5}$$

代入并分部积分方程式 (14.3),

$$q(T,V,z) = g\frac{2\pi V}{h^3}\left(2m\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{3}\beta\int_0^\infty d\epsilon\,\frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon\right) + 1}. \tag{14.6}$$

$$N(T,V,z) = g\frac{2\pi V}{h^3}\left(2m\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty d\epsilon\,\frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{z^{-1}\exp\left(\beta\epsilon\right) + 1}. \tag{14.7}$$

令 $x = \beta\epsilon$, 定义

$$f_n(x) = \frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}e^x + 1}, \quad 0 \le z \le \infty, \tag{14.8}$$

郑惠南热力学与统计物理

方程 (14.6) 和 (14.7) 化为

$$q(T,V,z)=\frac{pV}{kT}=\frac{gV}{\lambda^3}f_{\frac{5}{2}}(z), \tag{14.9}$$

$$N(T,V,z)=\frac{gV}{\lambda^3}f_{\frac{3}{2}}(z). \tag{14.10}$$

$z<1$ 时, 有级数展开式

$$\frac{1}{z^{-1}z^x+1}=ze^{-x}\frac{1}{1+ze^{-x}}=ze^{-x}\sum_{k=0}^{\infty}\left(-ze^{-x}\right)^k=\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}z^ke^{-kx}. \tag{14.11}$$

代回到式 (14.8), 可得

$$f_n(z)=\frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}\frac{z^k}{k^n}\int_0^{\infty}dy\,y^{n-1}e^{-y}=\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}\frac{z^k}{k^n},\quad y=kx. \tag{14.12}$$

它与 Bose 情况 (13.14) 的区别仅在级数项的交替正负号. 对 $f_n(z)$ 求导可得递推关系

$$\frac{\partial}{\partial z}f_n(z)=\frac{1}{z}f_{n-1}(z). \tag{14.13}$$

该式只在 $z<1$ 时成立. 但可以相信

$$\begin{aligned}z\frac{\partial}{\partial z}f_n(z)&=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^{\infty}\frac{x^{n-1}z^{-1}e^x}{\left(z^{-1}e^x+1\right)^2}dx\\&=\frac{1}{\Gamma(n)}\left[-\frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x+1}\bigg|_0^{\infty}+(n-1)\int_0^{\infty}\frac{x^{n-2}}{z^{-1}e^x+1}dx\right].\end{aligned} \tag{14.14}$$

方括弧内的第一项在 $n>1$ 时消失, 从而退化为式 (14.13).

对于大的 z, 令 $F_n(y)=\Gamma(n)f_n(z)$ $(z=e^y)$,

$$\begin{aligned}F_n(y)&=\int_0^{\infty}\frac{x^{n-1}dx}{e^{x-y}+1}\\&=\int_0^{\infty}dx\,x^{n-1}\left\{\Theta(y-x)+\left[\frac{1}{e^{x-y}+1}-\Theta(y-x)\right]\right\}\\&=\frac{y^n}{n}+\int_0^{\infty}dx\,x^{n-1}\left[\frac{1}{e^{x-y}+1}-\Theta(y-x)\right].\end{aligned} \tag{14.15}$$

郑惠博热力学与统计物理

积分项现在是一个小量.

$$
\begin{aligned}
I &= \int_0^\infty dx\, x^{n-1}\left[\frac{1}{e^{x-y}+1} - \Theta(y-x)\right] \\
&= \int_0^y dx\, x^{n-1}\left(\frac{1}{e^{x-y}+1} - 1\right) + \int_y^\infty x^{n-1} dx\, \frac{1}{e^{x-y}+1} \\
&= -\int_0^y dx\, \frac{x^{n-1}}{1+e^{y-x}} + \int_y^\infty dx\, \frac{x^{n-1}}{e^{x-y}+1}.
\end{aligned} \tag{14.16}
$$

做替换 $u = y - x$ 和 $v = x - y$,

$$
I = \int_y^0 du\, \frac{(y-u)^{n-1}}{1+e^u} + \int_0^\infty dv\, \frac{(y+v)^{n-1}}{1+e^v}. \tag{14.17}
$$

因为 $y \gg 1$, 第一项积分可以用 $y \to \infty$ 近似, 再将两个积分写在一起,

$$
I \approx \int_0^\infty du\, \frac{(y+u)^{n-1} - (y-u)^{n-1}}{1+e^u}. \tag{14.18}
$$

使用$\frac{u}{y}$ 的二项式展开, 所有的偶数项消失,

$$
F_n(y) = \frac{y^n}{n} + 2\sum_{j=0}^\infty \binom{n-1}{2j+1} y^{n-1-(2j+1)} \int_0^\infty \frac{u^{2j+1}}{e^u+1} du. \tag{14.19}
$$

这个积分同样可以用 Riemann ζ-函数来估算. 因为这个积分区间内 $e^{-u} < 1$, 而

$$
\frac{1}{e^u+1} = \frac{e^{-u}}{1+e^{-u}} = e^{-u}\sum_{k=0}^\infty (-1)^k \exp(-ku), \tag{14.20}
$$

成立

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{u^{2j+1}}{e^u+1} du &= \int_0^\infty du\, u^{2j+1} e^{-u} \sum_{k=0}^\infty (-1)^k \exp(-ku) \\
&= \sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k-1}}{k^{2j+2}} \int_0^\infty dw\, w^{2j+1} e^{-w} \\
&= \Gamma(2j+2) \sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k-1}}{k^{2j+2}}.
\end{aligned} \tag{14.21}
$$

郑惠南 热力学与统计物理

式 (14.21) 中的求和如果偶数项的符号正确, 正是 ζ-函数, 因此

$$\begin{aligned}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(-1)^{k-1}}{k^l} &= \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^l} - 2\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(2k)^l} = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^l}\left(1-\frac{2}{2^l}\right)\\ &= \zeta(l)\left(1-\frac{1}{2^{l-1}}\right).\end{aligned} \tag{14.22}$$

从而有级数展开式

$$F_n(y) = \frac{y^n}{n} + 2\sum_{j=0}^{\infty}\binom{n-1}{2j+1}y^{n-(2j+2)}\Gamma(2j+2)\zeta(2j+2)\left(1-\frac{1}{2^{2j+1}}\right) \tag{14.23}$$

和

$$f_n(y) = \frac{y^n}{\Gamma(n+1)}\left[1+\sum_{j=1}^{\infty}2\binom{n-1}{2j-1}ny^{-2j}\Gamma(2j)\zeta(2j)\left(1-\frac{1}{2^{2j-1}}\right)\right]. \tag{14.24}$$

这个公式最先由 Sommerfield 在 1928 年给出.

方程 (14.24) 数学意义上并不是 $f_n(z)$ 的严格展开式, 但忽略的是指数量级的小量, 仔细的分析[2]表明式 (14.24) 只少了一项 $\cos[(n-1)\pi]\,f_n(-y)$. 而 $f_n(-y) = f_n\left(\frac{1}{z}\right)$ 对于 $y \gg 1$ 是指数量级的小量. $n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots$ 时展开式 (14.24) 总是对的, 因为正比于 $\cos[(n-1)\pi]$ 的第二项消失了.

$f_n(z)$ 的样子如图 14.1 所示. 由方程 (14.13),

$$f_n(z) \approx z, \quad z \ll 1, \tag{14.25}$$

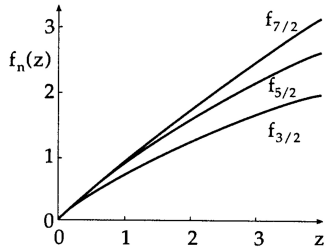


图 14.1. 函数 $f_n(z)$.

而由方程 (14.25),

$$f_n(z) \approx \frac{(\ln z)^n}{n!}, \quad z \gg 1. \tag{14.26}$$

对于 $z = 1$, 利用式 (14.12) 和 (14.22) 可得

$$f_n(1) = \left(1-\frac{1}{2^{n-1}}\right)\zeta(n). \tag{14.27}$$

例如, $f_{\frac{3}{2}}(1) = 0.765$, $f_{\frac{5}{2}}(1) = 0.866$ 和 $f_{\frac{7}{2}}(1) = 0.9277$. $f_n(z) > 0$ 和 $\frac{\partial}{\partial z}f_n(z) = \frac{1}{z}f_{n-1}(z) > 0$, 所以 $f_n(z)$ 是严格递增函数且存在唯一反函数.

[2]P. Rhodes, Proc. Roy. Soc. London **A 204** (1950) 396; R. B. Dingle, J. App. Res. **B 6** (1956) 225.

郑惠南 热力学与统计物理

现在回到 Fermi 气体的热力学. 先计算内能

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathcal{Z}\bigg|_{V,z}=kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\mathcal{Z}\bigg|_{V,z}=\frac{3}{2}kT\frac{gV}{\lambda^3}f_{\frac{5}{2}}(z). \tag{14.28}$$

利用式 (14.10) 消去项 $\frac{gV}{\lambda^3}$,

$$U=\frac{3}{2}NkT\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}, \tag{14.29}$$

完全类似于 Bose 气体的公式 (13.48). 特别地经典极限为 $\frac{N\lambda^3}{gV}\ll 1$ (低密, 高温). 由方程 (14.10), 并利用式 (14.25), $U=\frac{3}{2}NkT$. 比较方程 (14.28) 和 (14.9) 得到

$$p=\frac{2}{3}\frac{U}{V}. \tag{14.30}$$

正如经典理想 Maxwell-Boltzmann 气体和理想 Bose 气体, 压强是能量密度的 $\frac{2}{3}$ 倍. 因此, 这个公式一般地, 对于非相对论理想气体都成立.

利用式 (14.10),

$$\frac{\partial}{\partial T}f_{\frac{3}{2}}(z)=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N\lambda^3}{Vg}\right),\quad \frac{\partial z}{\partial T}\frac{1}{z}f_{\frac{1}{2}}(z)=-\frac{3}{2T}\left(\frac{N\lambda^3}{Vg}\right)=-\frac{3}{2T}f_{\frac{3}{2}}(z). \tag{14.31}$$

或

$$\frac{\partial z}{\partial T}\bigg|_{V,N}=-\frac{3}{2}\frac{z}{T}\frac{f_{\frac{3}{2}}(z)}{f_{\frac{1}{2}}(z)}. \tag{14.32}$$

再由式 (14.13), 得到比热

$$\begin{aligned}C_V&=\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{3}{2}Nk\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}+\frac{3}{2}NkT\left[1-\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)f_{\frac{1}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}^2(z)}\right]\left[-\frac{3}{2T}\frac{f_{\frac{3}{2}}(z)}{f_{\frac{1}{2}}(z)}\right],\\ \frac{C_V}{Nk}&=\frac{15}{4}\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}-\frac{9}{4}\frac{f_{\frac{3}{2}}(z)}{f_{\frac{1}{2}}(z)},\end{aligned} \tag{14.33}$$

也类似于 Bose 气体 (13.53). $z\to 0$ 时方程 (14.33) 给出经典值 $C_V=\frac{3}{2}Nk$. 自由能

$$F=U-TS=N\mu-pV=NkT\left[\ln z-\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}\right]. \tag{14.34}$$

郑惠南热力学与统计物理

熵

$$S=\frac{1}{T}(U-F)=Nk\left[\frac{5}{2}\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}-\ln z\right]. \tag{14.35}$$

与第 9 章的例子 比较表明这些公式在 $z\ll 1$ 时再次重现经典结果. 至于 Bose 气体, 在

$$f_{\frac{3}{2}}(z)=\frac{N}{gV}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\ll 1 \quad 即 \quad f_{\frac{3}{2}}(z)\approx z, \quad z\ll 1 \tag{14.36}$$

时经典极限成立. 若 $\frac{N\lambda^3}{gV}$ 是小量但不是非常小, 则可以类似于式 (13.42), 从方程 (14.9) 和 (14.10) 中 $f_n(z)$ 的级数展开式中逐项消去逸度, 得到一个 Fermi 气体状态方程的 virial 展开式,

$$\frac{pV}{NkT}=\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}a_l x^{l-1}, \quad x=\frac{\lambda^3}{gv}=\frac{N\lambda^3}{gV}. \tag{14.37}$$

系数 a_l 和方程 (13.43) 中的相同, 只是符号改变了.

14.1 简并 Fermi 气体

现在来讨论另一种极限情况, 即低温和高密情况. 特别有趣的是 $T=0$ 的极限情况, 因为此时很多量子力学 (如原子) 系统中典型的激发能量大于几十个 eV. 而室温下平均热能只有大概 $\frac{1}{40}$eV, 这比需要的激发能量低, 因此对于这样的系统 (如金属中的电子气体), 室温和 $T=0$ 的情况相同,

这种情况下, 平均占有数 $\langle n_k\rangle^{\mathrm{FD}}$ 可以用阶梯函数 $\Theta(\mu-\epsilon)$ 很好地近似. 函数 $f_n(z)$ 则近似为方程 (14.26). 因此由式 (14.9) 和 (14.10),

$$\frac{p}{kT}\approx\frac{g}{\lambda^3}\left(\frac{\mu}{kT}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{1}{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)} \quad 或 \quad p\approx g\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu^{\frac{5}{2}}\frac{8}{15\sqrt{\pi}}, \tag{14.38}$$

$$\frac{N}{V}\approx\frac{g}{\lambda^3}\left(\frac{\mu}{kT}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \quad 或 \quad \frac{N}{V}\approx g\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu^{\frac{3}{2}}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}. \tag{14.39}$$

这个极限也能直接推导得来. $T=0$ 时,

$$\langle n_\epsilon\rangle^{\mathrm{FD}}_{T=0}=\Theta(\mu-\epsilon)=\begin{cases}1, & \epsilon\le\mu,\\ 0, & \epsilon>\mu.\end{cases} \tag{14.40}$$

对于 $T=0$ 化学势 μ 等于系统 Fermi 能量 ϵ_f (被占据最高能级的能量). 粒子数和内能直接用方程

(14.40) 计算,

$$
\begin{aligned}
N &= \int_0^\infty d\epsilon\, g(\epsilon)\Theta(\mu-\epsilon) = g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\mu \epsilon^{\frac{1}{2}}d\epsilon \\
&= gV\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\mu^{\frac{3}{2}}, \qquad (14.41)\\
U &= \int_0^\infty d\epsilon\, g(\epsilon)\Theta(\mu-\epsilon)\epsilon = g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\mu \epsilon^{\frac{3}{2}}d\epsilon \\
&= gV\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{4}{5\sqrt{\pi}}\mu^{\frac{5}{2}}, \qquad (14.42)
\end{aligned}
$$

与方程 (14.38) 和 (14.39) 完全一致. 式 (14.42) 除以式 (14.41), 得到

$$
\frac{U}{N} = \frac{3}{5}\mu, \quad \mu = \epsilon_f, \quad T = 0. \tag{14.43}
$$

单位粒子平均能量为 Fermi 能量的 $\frac{3}{5}$. 由式 (14.41) 可以计算得到

$$
\epsilon_f = \mu = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{g}\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}
$$

和

$$
\frac{U}{V} = \frac{3}{2}p = \frac{3}{5}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}}, \tag{14.44}
$$

即能量密度与粒子密度的五分之三次方成正比. 接下来计算这个极限下 (即温度不为零时) 的修正. 为此, 保留 $f_n(z)$ 在 $z \gg 1$ 时展开式的下一项,

$$
\begin{aligned}
f_{\frac{5}{2}}(z) &\approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}}\ln^{\frac{5}{2}} z\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\ln^{-2} z+\cdots\right] \\
f_{\frac{3}{2}}(z) &\approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\ln^{\frac{3}{2}} z\left[1+\frac{\pi^2}{8}\ln^{-2} z+\cdots\right] \\
f_{\frac{1}{2}}(z) &\approx \frac{2}{\sqrt{\pi}}\ln^{\frac{1}{2}} z\left[1-\frac{\pi^2}{24}\ln^{-2} z+\cdots\right]. \qquad (14.45)
\end{aligned}
$$

先由式 (14.10) 再次确定 z,

$$
\frac{N}{V} = \frac{4\pi g}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}(kT\ln z)^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\ln^{-2} z\right). \tag{14.46}
$$

郑惠南 热力学与统计物理

这个式子中的第二项用 z 的零阶近似表示,

$$kT\ln z=\mu=\left(\frac{3N}{4\pi gV}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{h^2}{2m}=\epsilon_f, \tag{14.47}$$

由此得到一个更好的近似

$$kT\ln Z=\mu\approx\epsilon_f\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_f}\right)^2\right]. \tag{14.48}$$

化学势随着温度增加而减小. 展开参数现在是热激发能和系统 Fermi 能量的比. 内能

$$\frac{U}{N}=\frac{3}{2}kT\frac{f_{\frac{5}{2}}(z)}{f_{\frac{3}{2}}(z)}\approx\frac{3}{2}kT\frac{2}{5}\ln z\frac{1+\frac{5\pi^2}{8}\ln^{-2}z+\cdots}{1+\frac{\pi^2}{8}\ln^{-2}z+\cdots}. \tag{14.49}$$

进一步近似为

$$\frac{U}{N}\approx\frac{3}{5}kT\ln z\left(1+\frac{\pi^2}{2}\ln^{-2}z+\cdots\right). \tag{14.50}$$

最后将式 (14.48) 的 $\ln z$ 代入,

$$\frac{U}{N}\approx\frac{3}{5}\epsilon_f\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_f}\right)^2+\cdots\right]. \tag{14.51}$$

Fermi 系统的内能在低温时不像经典理想气体或理想 Bose 气体那样趋于零, 它收敛于一个由 $T=0$ 时占有态总能量所确定的有限值. 利用式 (14.51), 比热

$$\frac{C_V}{Nk}=\frac{1}{Nk}\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{V,N}=\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\epsilon_f}+\cdots, \tag{14.52}$$

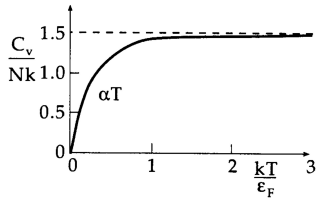


图 14.2. Fermi 气体的比热.

如图 14.2 所示. 现在我们知道, 金属或固体中的电子在室温下为什么对比热没有贡献, 这在经典统计力学中是一个很大的问题.

我们曾经证明多原子分子中的转动和振动贡献额外的自由度, 每个自由度贡献平均内能 $\frac{1}{2}kT$ 和比热 $\frac{1}{2}k$. 然而, 电子, 更进一步地, 原子核的组成部分, 因为 Fermi 能量非常大, 对比热没有贡献. 因此, 在几百或几千 K 的温度下不发生电子的激发, 而核激发需要甚至更高的温度.

然而, 这个论断需要小心处理. 在很低的温度下比热非常小, 电子的贡献线性地正比于温度, 同时光子压倒性的其他贡献以 T^3 趋于零. 因此非常低温度时, 对比热的主要贡献既不来自电子也不来自光

郑国锋热力学与统计物理

子. 对于低温比热是 T 和 T^3 的迭加,

$$C_V \approx \alpha T + \gamma T^3. \tag{14.53}$$

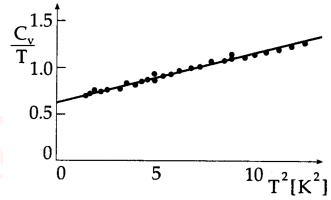


图 14.3. 铜的比热.

图 14.3 给出了 $\frac{C_V}{T}$ 与 T^2 的关系, 在 $T \to 0$ 时为一条直线. 可以看到, 理论值 (线) 与实验 (点) 值吻合得非常好.

对于金属, α 的量级是 $0.8\mathrm{m\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}}$. 对于盐, 如 KCl, α 却很小, 因为盐中电子不能描述成自由电子气体. 很多金属的其他性质只有用在 $T = 0$ 时金属电子的自由 Fermi 气体 (称之为简并 Fermi 气体) 模型才得以理解. 这样的性质带来了良好的导热和导电性质, 以及这些性质对温度的依赖关系.

最后, 以自由能和熵的计算来结束,

$$\frac{F}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_f \left[1 - \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_f}\right)^2 + \cdots\right], \tag{14.54}$$

$$\frac{S}{Nk} = \frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\epsilon_f}. \tag{14.55}$$

特别地, $T \to 0$ 时 $S \to 0$. 简并 Fermi 气体在 $T \to 0$ 时正如 Bose 凝聚那样, 代表了系统处于最高次序的状态.

Example (Richardson 效应, 热离子 (thermionic) 发射). 略.

Example (Hallwachs 效应, 光电子发射). 略.

Example (Schottky 效应). 略.

Example ($T = 0$ 时的相对论 Fermi 气体). 略.

Example (白矮星 (white dwarfs, 超新星 (supernovae), 中子星 (neutron stars), 夸克星 (quark stars) 和黑洞 (black holes)). 略.

Example (Pauli 顺磁质). 略.

Example (Landau 反磁质). 略.

Example (de Haas-van Alphen 效应). 略.

Example (Landau 反磁质态密度的计算). 略.

Example (极相对论 Fermi 气体). 略.

郑惠南 热力学与统计物理

14.2 附: 自然单位

到此, 我们需要略提一下在近代物理中使用的单位体系, 即所谓的自然单位 (natural units),

$$\hbar = c = k = 1. \tag{14.56}$$

这种单位制在理论物理中有很多的优势. 缺点是不得不把记住很多相同单位的不同可观察量以对应于日常生活中的量.

Planck 常量, 光速和 Boltzmann 常量在国际单位制 [基本单位为: 米, 千克, 秒, 安培 (Ampère), 开尔文 (Kelvin), 坎德拉 (candela), 摩尔 (mol)], 或实际的核物理单位制 ($1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-9}\text{J}$, $1\text{fm} = 10^{-15}\text{m}$) 中分别为

$$\begin{aligned}
&\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s} = 6.5821 \times 10^{-16}\text{eV}\cdot\text{s},\\
&c = 2.9979 \times 10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1} = 2.9979 \times 10^{23}\text{fm}\cdot\text{s}^{-1}\\
&k = 1.3807 \times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 0.86174 \times 10^{-4}\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}.
\end{aligned} \tag{14.57}$$

这三个常量含有四个不同的单位, 即 eV, s, fm 和 K. 由式 (14.56), 可以消去三个单位. 独立单位通常选 eV (更好的 MeV) 或 fm. 这两个单位通过关系

$$\hbar c = 197.327\text{MeV}\cdot\text{fm} = 1 \tag{14.58}$$

相联系. 记住进行单位转换时记住近似值 $\hbar c \approx 200\text{MeV}\cdot\text{fm}$ 足以.

在自然单位制中, 长度和时间具有相同的量纲. $t = 1\text{fm}$ 对应于光走过 1 fm 的时间. 相应地, 速度是无量纲量, 由光速的分数给出. 相似地, 能量和频率, 动量和波矢都有单位 MeV (或 fm^{-1}). 经常出现在平面波中的标量积 $x_\mu p^\mu$ 是无量纲量, 以 $\hbar$ 的倍数衡量.

这个单位制也可以用于电动力学. 为此, 需先对电动力学的单位制作一点修补. 在 Gauss 单位制中, 基本电量的平方

$$e^2 = 1.44\text{MeV}\cdot\text{fm} = \frac{1}{137} \quad \text{或} \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}. \tag{14.59}$$

因此, 在自然单位制中, e^2 等同于不依赖于单位制的精细结构常量 α. 必须注意到电动力学中 (特别在协变形式中) 通常使用 Heaviside-Lorentz 单位制, 这个单位制中, $e^2|_{\text{HL}} = 4\pi e^2|_{\text{Gauss}}$, 所以式 (14.59) 中有一个附加因子 4π, 利用 $\hbar c = 1$, $\alpha = \left.\frac{e^2}{4\pi}\right|_{\text{HL}} = \frac{1}{137}$. Heaviside-Lorentz 单位制的优势在于势方程

$$\Box A^\mu = 4\pi j^\mu|_{\text{Gauss}} \tag{14.60}$$

郑惠南 量子力学与统计物理

中不再含有因子 4π,

$$\Box A^\mu = j^\mu\big|_{\mathrm{HL}}\,. \tag{14.61}$$

另一方面, Coulomb 势

$$\frac{e^2}{r}\bigg|_{\mathrm{Gauss}} \to \frac{e^2}{4\pi r}\bigg|_{\mathrm{HL}}\,. \tag{14.62}$$

在近代量子场论 (QED, QCD) 中通常使用 Heaviside-Lorentz 单位制.

最后, 温度单位 Kelvin 通过 $k = 1$ 被削除了. 温度在自然单位制中和能量的量纲相同. 熵和热容量有和 Boltzmann 常量相同的单位, 即是无量纲量, 它们以 k 的倍数衡量.

郑惠南 热力学与统计物理

15 极相对论 Bose 和 Fermi 气体的应用

略.

15.1 大爆炸和重离子碰撞中的夸克-胶子等离子体

略.

郑惠南 热力学与统计物理

真实气体和相变

Part

IV

16 真实气体

16.1 更好的理解: Mayer 的集束展开

略.

16.2 Virial 展开

略.

郑惠南 热力学与统计物理

17 相变分类

17.1 对应态定理

略.

17.2 关键指数

略.

17.3 相变例子

略.

郑惠南 热力学与统计物理

18 Ising (伊辛) 和 Heisenberg (海森堡) 模型

略.

郑惠南 热力学与统计物理

索引

Ampère, 249
Avogadro, 11, 34

Bohr, 170
Boltzmann, 8, 15, 34, 101, 104, 111, 115, 132, 153, 164, 168, 207, 209, 211, 214, 215, 219, 221–223, 225, 237, 239, 244, 249, 250
Bose, 205, 207, 211, 215, 223, 225, 228–231, 233, 234, 236, 241, 244, 245, 247, 248, 251
Boyla, 7
Braun, 96
Brillouin, 173

Calorie, 14
Candela, 249
Carnot, 28, 30, 31, 41
Cavalieri, 99, 100, 125
Celsius, 7
Clapeyron, 50, 56, 61, 233
Clausius, 25, 30, 31, 50, 56, 61, 160, 233
Coulomb, 250
Curie, 171, 173

Dalton, 60, 61
Davy, 14
de Haas, 248
Debye, 239
Dirac, 191, 194, 205–207, 211, 215, 223
Duhem, 44, 50, 57, 68, 85, 87, 188
Dulong, 17

Einstein, 207, 211, 215, 223, 233, 239
Euler, 44, 45, 80, 83, 86, 87, 176, 177

Fahrenheit, 7
Fermi, 205, 207, 211, 215, 219, 223, 240, 244–248, 251
Fock, 200
Fourier, 153

Gauss, 10, 115, 158, 177, 202, 249
Gay-Lussac, 7
Gibbs, 6, 19, 44, 48, 50, 57, 68, 80, 82, 85, 87, 104–106, 110, 114, 122, 132, 134–136, 139, 140, 152, 153, 164, 165, 178, 185, 188, 200, 207, 209, 211, 214

Hallwachs, 248
Hamilton, 97, 98, 101, 102, 112, 114, 122, 126, 132–134, 136, 137, 139, 144, 146, 158–161, 176, 177, 198, 200, 203–205, 211
Heaviside, 249, 250
Heisenberg, 254
Helmholtz, 72, 82
Henry, 60, 61
Hess, 80
Hilbert, 193, 194, 197, 200

Ising, 254

Jacoby, 93–95
Jeans, 238
Jones, 15
Joule, 14, 25, 90–92, 95

Kelvin, 7, 249
Kirchhoff, 236, 239
Kronecker, 205

Lagrange, 118, 121, 130, 132, 177, 178, 182, 200, 223
Landau, 248

郑君南 热力学与统计物理

Lande, 172
Langevin, 170, 173
Laplace, 153–155, 189
Laurent, 155
Le Chatelier, 84, 96
Legendre, 68–72, 76, 80, 82, 87, 136
Lennard, 15
Linde, 93
Liouville, 115, 116, 132
London, 233
Lorentz, 249, 250

Mariotte, 7
Maxwell, 10, 34, 52, 53, 87, 89, 92, 141, 142, 148, 153, 189, 207, 209, 211, 214, 215, 219, 221–223, 237, 244
Mayer, 13, 25, 252
Mole, 6, 12, 249

Newton, 3

Otto, 41

Pauli, 197, 206, 219, 221, 248
Petit, 17
Planck, 85, 167, 236–239, 249
Poisson, 97, 98, 221

Raoult, 56–58, 60, 61
Rayleigh, 238
Richardson, 248
Riemann, 227, 242
Rumfort, 14

Sackur, 110
Schottky, 174, 248
Schrödinger, 167, 191
Slater, 206
Sommerfield, 243
Stefan, 239
Stirling, 104, 106, 130, 135, 136, 168, 223
Sutherland, 15

Taylor, 45, 189
Tetrode, 110
Thomson, 90–92, 95

van Alphen, 248
van der Waals, 15, 16, 52, 64, 90, 92, 97, 230
van Laar, 85
van't Hoff, 63, 85
Virial, 15, 158, 160–162, 231, 245, 252

Weyl, 202, 203
Wien, 238, 239
Wigner, 202

郑惠南 热力学与统计物理

参考文献

[1] GREINER W, NEISE L, Stöker H. Thermodynamics and statistical mechanics[M]. Berlin/New York: Springer, 1997.

[2] 顾莱纳, 奈斯, 斯托克. 热力学与统计力学[M]. 钟云霄, 译. 第 1 版. 北京: 北京大学出版社, 2001.

[3] 汪志诚. 物理学基础理论课程经典教材: 热力学.统计物理[M]. 6th. 北京: 高等教育出版社, 2019.

[4] 曹烈兆, 周子舫. 热学 热力学与统计物理学: 上册[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2014.

[5] 周子舫, 曹烈兆. 热学 热力学与统计物理学: 下册[M]. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 2008.

[6] LANDAU L D, LIFSHITZ E M. Course of theoretical physics: Statistical physics, part 1[M]. 3rd ed. Beijing: Butterworth-Heinemann, 1980.

[7] 朗道, 栗弗席兹. 统计物理学[M]. 杨训恺, 译. 北京: 人民教育出版社, 1964, 1979.

[8] COVENEY P, HIGHFIELD R. The arrow of time[M]. Frome and London: Butler and Tanner Ltd, 1990.

[9] 彼得柯文尼, 罗杰海菲尔德. 时间之箭[M]. 江涛, 向守平, 译. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1995.

[10] 曹则贤. 克劳修斯: 热力学第二定律与熵 | 数理经典译评[EB/OL]. 北京, 2016. https://mp.weixin.qq.com/s/JvSY2L2n3iIQLHqqESsWhA.

[11] 陈希孺. 统计学是人类无能为力下的努力[EB/OL]. 上海, 2023. https://mp.weixin.qq.com/s/Rtc5RY02FJ4kQoHJ3D_6cQ.

[12] 曹则贤. 电磁学 / 电动力学的现象, 技术与思想 (上) | 中科院 2023 跨年科学演讲[EB/OL]. 北京, 2022. https://mp.weixin.qq.com/s/Is7xQieBBkgYdi8tzG5BWg.

[13] DIRAC P A M. The principles of quantum mechanics[M]. 4th ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 1958.

郑惠南 热力学与统计物理