

Statistical Thermodynamics

统计热力学

Version 2026.10.20

容与

https://rongyu221104.github.io/

rongyu221104@163.com

Typeset with LaTeX

目录

1 系综理论 **3**

1.1 状态空间 . . . 3
1.1.1 多粒子系统的状态空间 . . . 3
1.1.2 宏观系统的微观态空间 . . . 3
1.1.3 微观态的计数 . . . 4
1.2 宏观系统的统计描述 . . . 5
1.2.1 概率密度与各态遍历假设 . . . 5
1.2.2 封闭系统的概率密度 . . . 6
1.2.3 孤立系统的概率密度 . . . 6
1.3 统计系综 . . . 7
1.3.1 系综的基本概念 . . . 7
1.3.2 熵 . . . 7
1.3.3 微正则系综 . . . 8
1.3.4 正则系综 . . . 8
1.3.5 巨正则系综 . . . 10

2 理想气体 **11**

2.1 近独立子系的统计分布 . . . 11
2.1.1 近独立子系的基本概念 . . . 11
2.1.2 全同粒子 . . . 12
2.1.3 Maxwell-Boltzmann 分布 . . . 13
2.1.4 Bose-Einstein 分布与 Fermi-Dirac 分布 . . . 14
2.2 经典理想气体 . . . 16
2.2.1 单原子分子理想气体 . . . 16
2.2.2 双原子分子理想气体 . . . 16
2.2.3 混合理想气体 . . . 16
2.3 理想 Bose 气体 . . . 16
2.3.1 逸度 . . . 16
2.3.2 弱简并理想 Bose 气体 . . . 17
2.3.3 Bose-Einstein 凝聚 . . . 20
2.3.4 光子气体 . . . 22
2.4 理想 Fermi 气体 . . . 22
2.4.1 弱简并理想 Fermi 气体 . . . 22
2.4.2 金属电子气体 . . . 22
2.5 理想声子气体 . . . 25

3 热力学基本规律 26
3.1 热力学系统的状态 . . . 26
3.1.1 宏观系统的平衡态 . . . 26
3.1.2 热平衡定律与温度 . . . 27
3.1.3 物态方程 . . . 28
3.2 能量及其转移 . . . 30
3.2.1 功 . . . 30
3.2.2 热力学第一定律 . . . 31
3.2.3 热容与焓 . . . 32
3.2.4 理想气体的内能、焓、热容 . . . 33
3.2.5 理想气体的绝热过程 . . . 34
3.2.6 Carnot 循环 . . . 35
3.3 热力学过程的方向性 . . . 36
3.3.1 热力学第二定律 . . . 36
3.3.2 Carnot 定理 . . . 36
3.3.3 Clausius 不等式 . . . 37
3.3.4 Clausius 熵 . . . 37
3.3.5 熵增定律 . . . 38
3.4 热力学函数 . . . 38
3.4.1 Helmholtz 自由能与 Gibbs 自由能 . . . 38
3.4.2 Maxwell 关系 . . . 39
3.4.3 特性函数 . . . 42
3.4.4 基本热力学函数的确定 . . . 42
3.4.5 热动平衡的判据 . . . 44
3.4.6 开放系统的热力学基本方程 . . . 45
3.5 热辐射的热力学规律 . . . 46
3.6 磁介质的热力学规律 . . . 46

4 相变 47
4.1 单元系的复相平衡 . . . 47
4.1.1 复相平衡及稳定性条件 . . . 47
4.1.2 相图与 Clapeyron 方程 . . . 48
4.1.3 气液相变 . . . 50
4.2 Landau 相变理论 . . . 51
4.3 多元系的相变 . . . 51
4.4 化学平衡 . . . 51
4.5 热力学第三定律 . . . 51

1 系综理论

1.1 状态空间

1.1.1 多粒子系统的状态空间

Def. 1 多粒子系统的相空间

设一个多粒子系统含 N 个 f 自由度的粒子, 其位形空间 (configuration space) 为 Q, 则其相空间 (phase space) 为位形空间的余切丛 (cotangent bundle)

$$\Gamma := \mathrm{T}^*Q \tag{1.1}$$

维数 $\dim Q = fN$, $\dim \Gamma = 2fN$.

Rmk 统计力学只考虑 Γ 的局部坐标表示, 而不涉及其作为辛流形 (symplectic manifold) 的整体几何结构.

Def. 2 多粒子系统的状态空间

系统的每一个可能的微观状态, 都可由相空间中的一个点描述, 称为代表点, 记作

$$\xi := (q, p) = (q^1, \cdots, q^{fN}; p_1, \cdots, p_{fN}) \tag{1.2}$$

从而多粒子系统的相空间即为其状态空间 (state space).

1.1.2 宏观系统的微观态空间

Prop. 1 开放系统的微观态空间

开放系统的瞬时微观态总有一个确定的粒子数 N, 从而

$$\Gamma_{\text{open}} = \bigsqcup_{N\in\mathbb{N}} \Gamma_N \tag{1.3}$$

Prop. 2 封闭系统的微观态空间

设封闭系统的粒子数固定为 N_0, 则

$$\Gamma_{\text{closed}} = \Gamma_{N_0} \tag{1.4}$$

Prop. 3　孤立系统的微观态空间

孤立系统的能量守恒, 若固定为 $E(\xi)\equiv E_0$, 则其微观态只分布于 Γ_{N_0} 中的一张超曲面

$$\Sigma_{E_0}=\{\xi\in\Gamma_{N_0}\mid E(\xi)=E_0\} \tag{1.5}$$

上. 若除了粒子数与总能量外, 无额外固定约束, 则 $\Gamma_{\text{iso}}=\Sigma_{E_0}$.

Rmk　若由于某种原因, 系统的能量存在一个不确定度 Δ, 即

$$E_0-\frac{\Delta}{2}\le E(\xi)\le E_0+\frac{\Delta}{2} \tag{1.6}$$

则微观态位于一张厚度为 Δ 的超曲面上.

1.1.3　微观态的计数

Def. 3　微观态空间的体积元

一个 f 自由度的单粒子微观态空间的体积元

$$\mathrm{d}\Gamma_1=\mathrm{d}^f q\,\mathrm{d}^f p=\mathrm{d}^{2f}\xi \tag{1.7}$$

N 个 f 自由度的单粒子微观态空间的体积元

$$\mathrm{d}\Gamma_N=\mathrm{d}^{fN} q\,\mathrm{d}^{fN} p=\mathrm{d}^{2fN}\xi \tag{1.8}$$

开放系统微观态空间没有固定维数, 从而无法定义体积元, 但可以定义积分

$$\int\mathrm{d}\Gamma_{\text{open}}=\sum_{N\in\mathbb{N}}\int\mathrm{d}\Gamma_N \tag{1.9}$$

封闭系统微观态空间的积分为

$$\int\mathrm{d}\Gamma_{N_0}=\sum_{N\in\mathbb{N}}\delta_{NN_0}\int\mathrm{d}\Gamma_N=\int\mathrm{d}\Gamma_{N_0} \tag{1.10}$$

孤立系统微观态空间的积分为

$$\int\mathrm{d}\Gamma_{\text{iso}}=\sum_{n\in\mathbb{N}}\delta_{NN_0}\int\delta(E(\xi)-E_0)\,\mathrm{d}\Gamma_N=\int\delta(E(\xi)-E_0)\,\mathrm{d}\Gamma_{N_0} \tag{1.11}$$

可将宏观系统微观态空间的积分测度统一定义为相体积元, 记作 $\mathrm{d}\Gamma$.

Prop. 4　微观状态数的估算

给定 $2fN$ 维 Γ 空间中的相体积元 $\mathrm{d}\Gamma_N$. 若系统中的 N 个粒子两两不同, 则其中所包含的微观状态数为

$$\mathrm{d}\Omega_N = \frac{\mathrm{d}\Gamma_N}{h_0^{fN}} \tag{1.12}$$

其中 h_0 具有作用量的量纲, 使得 $\mathrm{d}\Omega_N$ 无量纲化, 其取值无法由经典统计力学确定. 若系统中的粒子全同, 则

$$\mathrm{d}\Omega_N = \frac{\mathrm{d}\Gamma_N}{h^{fN}N!} \tag{1.13}$$

若粒子可划分为 k 种, 设第 ν 种粒子的粒子数为 N_ν, 则

$$\mathrm{d}\Omega_N = \frac{\mathrm{d}\Gamma_N}{\prod\limits_{\nu=1}^{k} h_0^{fN_\nu} N_\nu!} \tag{1.14}$$

1.2　宏观系统的统计描述

1.2.1　概率密度与各态遍历假设

Prop. 5　相函数的平均值

称定义在相空间上的函数 $F : \Gamma \to \mathbb{R}$ 为相函数 (phase function). 已知概率密度 $\rho_N(\xi)$, 则可求出相函数 F 的统计平均值

$$\langle F \rangle_\rho = \int \mathrm{d}\Gamma\, F(N,\xi)\rho_N(\xi) \tag{1.15}$$

还可定义相函数 F 的时间平均值

$$\langle F \rangle_t = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t F(N(\tau),\xi(\tau))\,\mathrm{d}\tau \tag{1.16}$$

Post. 1　各态遍历假设

对于处于平衡态的宏观系统, 任一相函数 F 有

$$\langle F \rangle_\rho = \langle F \rangle_t \tag{1.17}$$

1.2.2 封闭系统的概率密度

Prop. 6 概率流守恒方程

在封闭系统中, 考虑时间演化, 则概率密度可能显含时间 $\rho = \rho(\xi(t), t)$. 定义概率流密度

$$J(\xi, t) = \rho(\xi, t)\dot{\xi}(\xi, t) \tag{1.18}$$

有概率流守恒方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_\xi \cdot (\rho\dot{\xi}) = 0 \tag{1.19}$$

Prop. 7 概率密度的时间演化方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho(\xi(t), t) = -\rho\nabla_\xi \cdot \dot{\xi}(t) \tag{1.20}$$

Pf $\dfrac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla_\xi \cdot (\rho\dot{\xi}) = -(\nabla_\xi \rho) \cdot \dot{\xi} - \rho\nabla_\xi \cdot \dot{\xi}$. $\dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla_\xi \rho) \cdot \dot{\xi} = -\rho\nabla_\xi \cdot \dot{\xi}$.

1.2.3 孤立系统的概率密度

Prop. 8 Liouville 方程

描述孤立系统微观态的相空间坐标满足 Hamilton 正则方程, 从而有

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\rho, H]_{\mathrm{PB}} = 0 \tag{1.21}$$

Pf

Prop. 9

$$\rho_N(\xi) = \frac{1}{h^{fN}N!}\mathrm{e}^{-\zeta-\alpha N-\beta E(\xi)} \tag{1.22}$$

Def. 4 态密度

- 态累计函数 $\Sigma = \Sigma(E)$ 为所有能量不大于 E 的微观态的总数.
- 区间态数 $\Omega(E, \delta E)$ 为

$$\Omega(E, \delta E) = \Sigma\left(E + \frac{1}{2}\delta E\right) - \Sigma\left(E - \frac{1}{2}\delta E\right) \approx \frac{\partial \Sigma}{\partial E}\delta E \tag{1.23}$$

- 态密度为

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \tag{1.24}$$

Prop. 10

设孤立系统的能量曲面厚度为 Δ, 则其平衡态所含微观状态数为

$$\Omega(E,\Delta)=g(E)\Delta \tag{1.25}$$

1.3 统计系综

1.3.1 系综的基本概念

Def. 5 微观态空间的概率密度

设系统处于微观态 $\{N,(q,p)\}=\{N,\xi\}$ 附近的一个相体积元 $\mathrm{d}\Gamma$ 内的概率为 $\mathrm{d}W$, 即

$$\mathrm{d}W=\rho_N(\xi)\,\mathrm{d}\Gamma \tag{1.26}$$

称 $\rho_N(\xi)$ 为系统微观态空间在 Γ_N 中 ξ 处的概率密度, 或称为微观态的分布函数. 满足归一化条件

$$\int \mathrm{d}\Gamma\,\rho_N(\xi)=1 \tag{1.27}$$

Def. 6 微观状态计数测度的概率密度

$$\mathrm{d}W=\rho_N(\xi)\,\mathrm{d}\Omega_N \tag{1.28}$$

1.3.2 熵

Def. 7 Boltzmann 熵

系统的熵 S 由 Boltzmann 关系定义为

$$S(E,V,N):=k_{\mathrm{B}}\ln\Omega(E,V,N) \tag{1.29}$$

称为 Boltzmann 熵.

Def. 8 温度, 压强, 化学势

对熵作全微分 $\mathrm{d}S=\left(\dfrac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}\mathrm{d}E+\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}\mathrm{d}V+\left(\dfrac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}\mathrm{d}N$, 可由熵的偏导数定义温度, 压强, 化学势:

$$\frac{1}{T}:=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}\qquad \frac{p}{T}:=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}\qquad -\frac{\mu}{T}:=\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \tag{1.30}$$

1.3.3 微正则系综

Def. 9 微正则系综

对于处于平衡态的孤立系统, 固定能量为 E, 体积为 V, 粒子数为 N, 由其微观态空间, 即能量曲面 Σ_E 上的概率分布所确定的统计系综, 称为微正则系综 (microcanonical ensemble).

Post. 2 等概率原理

对于处于平衡态的孤立系统, 在给定宏观约束下, 一切可及微观态等概率.

$$p_s = \frac{1}{\Omega} \quad (s = 1, \cdots, \Omega) \tag{1.31}$$

Thm. 1 微正则系综的概率分布

在等概率原理下, 其微正则系综的概率分布为

$$\rho(\xi) = C\delta(H(\xi) - E) \tag{1.32}$$

其中 C 为归一化系数.

$$C = \frac{1}{\displaystyle\int \mathrm{d}\Omega\, \delta(H(\xi) - E)} \tag{1.33}$$

1.3.4 正则系综

Def. 10 正则系综

考虑一个固定温度为 T, 体积为 V, 粒子数为 N 的系统, 其微观态空间上的概率分布称为正则分布 (canonical distribution). 由正则分布所确定的统计系统, 称为正则系综 (canonical ensemble).

Thm. 2 正则分布

满足正则分布的系统处于某一个微观态的概率, 仅取决于该状态的能量 E, 且正比于 Boltzmann 因子 $\mathrm{e}^{-\beta E}$, 其中 $\beta = \dfrac{1}{k_{\mathrm{B}}T}$. 概率的归一化因子记作 Z, 称为配分函数 (partition function, Zustandssumme). 从而可将概率形式化地记作 $\dfrac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E}$.

- 若系统的微观态可由离散指标 s 标记, 则系统处于态 s 的概率为

$$p_s = \frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E_s} \tag{1.34}$$

$$Z(T, V) = \sum_s \mathrm{e}^{-\beta E_s} \tag{1.35}$$

- 若系统的微观态可由连续相空间中的代表点描述, 则系统处于态 ξ 的代表点附近的

概率密度为

$$\rho(\xi)=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E(\xi)} \tag{1.36}$$

$$Z(T,V)=\int \mathrm{d}\Omega\,\mathrm{e}^{-\beta E(\xi)} \tag{1.37}$$

Pf 令系统与一个温度为 T 的大热库接触, 系统与热库构成一个孤立系统. 设孤立系统的总能量为 E_0, 系统所处态 s 的能量为 E_s, 忽略相互作用能, 则热库的能量为 E_0-E_s.

在等概率原理下, $p_s=\Omega(E_0-E_s)/\Omega_{\text{total}}\approx \mathrm{e}^{\ln\Omega(E_0-E_s)}$. 由于 $E_s\ll E_0$, 可在 $E=E_0$ 附近作级数展开

$$\ln\Omega(E_0-E_s)=\ln\Omega(E_0)-\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right)_{E=E_0}E_s+O(E_s^2)$$

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\right)_{E=E_0}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V=V_0,N=N_0}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}=:\beta$$

从而 $p_s\propto \mathrm{e}^{-\beta E_s}$. 设 $p_s=\frac{1}{Z}\mathrm{e}^{-\beta E_s}$, 其中 Z 为归一化系数, 则 $\sum\limits_s p_s=\frac{1}{Z}\sum\limits_s \mathrm{e}^{-\beta E_s}=1$, 从而可得 Z.

推广至连续相空间, 则可得到概率密度形式.

Prop. 11 内能的热力学公式

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \tag{1.38}$$

Pf $-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=-\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum\limits_s \mathrm{e}^{-\beta E_s}=\frac{1}{Z}\sum\limits_s E_s\mathrm{e}^{-\beta E_s}=\sum\limits_s p_sE_s=\langle E\rangle=U.$

Prop. 12 压强的热力学公式

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z \tag{1.39}$$

Pf 对于一般广义力 X 与广义位移 x, 有

$$X=\frac{1}{Z}\sum_s\frac{\partial E_s}{\partial x}\mathrm{e}^{-\beta E_s}=-\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial}{\partial x}\sum_s\mathrm{e}^{-\beta E_s}=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x}\ln Z$$

取 $x=V$, $X=-p$ 可得压强的热力学公式.

Prop. 13 熵的热力学公式

$$S=k_{\mathrm{B}}\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right) \tag{1.40}$$

Pf $\mathrm{d}\ln Z(\beta,x)=\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\mathrm{d}\beta+\frac{\partial\ln Z}{\partial x}\mathrm{d}x=-U\,\mathrm{d}\beta-\beta X\,\mathrm{d}x$, $-\beta X\,\mathrm{d}x=\mathrm{d}\ln Z+U\,\mathrm{d}\beta$.

$$\Longrightarrow \mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U - X\,\mathrm{d}x) = k_\mathrm{B}(\beta\,\mathrm{d}U - \beta X\,\mathrm{d}x) = k_\mathrm{B}\,\mathrm{d}(\ln Z + \beta U).$$

$$\Longrightarrow S = k_\mathrm{B}(\ln Z + \beta U) = k_\mathrm{B}\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

Prop. 14　Helmholtz 自由能的热力学公式

$$F = -k_\mathrm{B}T\ln Z \tag{1.41}$$

1.3.5　巨正则系综

Thm. 3　巨正则分布

满足巨正则分布的系统处于某一个微观态的概率, 仅取决于粒子数 N 与能量 E_N, 且正比于 Gibbs 因子 $\mathrm{e}^{-\beta E-\alpha N}$, 其中 $\alpha = -\dfrac{\mu}{k_\mathrm{B}T}$. 概率的归一化因子记作 Ξ, 称为巨配分函数 (grand partition function). 从而可将概率形式化地记作 $\dfrac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta E-\alpha N}$.

- 系统粒子数为 N 时, 处于态 s 的概率为

$$p_{N,s} = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta E_{N,s}-\alpha N} \tag{1.42}$$

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N,s}\mathrm{e}^{-\beta E_{N,s}-\alpha N} \tag{1.43}$$

- 系统处于连续相空间中态 ξ 的代表点附近的概率密度为

$$\rho_N(\xi) = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta E_N(\xi)-\alpha N} \tag{1.44}$$

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_N \int \mathrm{d}\Omega\,\mathrm{e}^{-\beta E_N(\xi)-\alpha N} \tag{1.45}$$

- 若系统存在 k 种不同的化学组分, 且不发生化学反映, 则

$$\rho_{N_1,\cdots,N_k}(\xi) = \frac{1}{\Xi}\mathrm{e}^{-\beta E_{\{N_i\}}(\xi)-\sum\limits_{i=1}^{k}\alpha_i N_i} \tag{1.46}$$

$$\Xi(T,V;\mu_1,\cdots,\mu_k) = \sum_{\{N_i\}}\int \mathrm{d}\Omega\,\mathrm{e}^{-\beta E_{\{N_i\}}(\xi)-\sum\limits_{i=1}^{k}\alpha_i N_i} \tag{1.47}$$

Prop. 15　粒子数的热力学公式

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi \tag{1.48}$$

Prop. 16　内能的热力学公式

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \tag{1.49}$$

Prop. 17　压强的热力学公式

$$p = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \tag{1.50}$$

Prop. 18　熵的热力学公式

$$S = k_{\mathrm{B}} \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \tag{1.51}$$

Prop. 19　巨势的热力学公式

$$J = -k_{\mathrm{B}} T \ln \Xi \tag{1.52}$$

2　理想气体

2.1　近独立子系的统计分布

2.1.1　近独立子系的基本概念

Def. 1　近独立子系

设一个系统可以分为若干个子系统, 若这些子系统除了瞬间的能量交换外无相互作用, 则称为近独立子系 (nearly independent subsystems).

Def. 2　理想气体

由大量近独立粒子构成的系统, 称为理想气体 (ideal gas). 理想气体忽略粒子间相互作用, 只保留瞬间碰撞导致的能量交换以实现平衡, 其自由时间远大于碰撞时间.

Prop. 1　能量可加性

由近独立子系构成的系统的总能量 E 具有可加性, 即

$$E = \sum_i \varepsilon_i \tag{2.1}$$

其中 ε_i 为第 i 个子系统的能量.

2.1.2 全同粒子

Def. 3 全同粒子

同种粒子具有完全相同的内禀属性 (质量, 自旋, 电荷, 味 $\cdots$) 的粒子, 称为全同粒子 (identical particle).

Post. 1 全同粒子与对称化公设

全同粒子不可区分, 从而交换任意两个全同粒子的全部状态变量, 不改变系统的量子态, 即

$$\hat{P}_{ij}\left|\psi\right\rangle = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\left|\psi\right\rangle \tag{2.2}$$

由于 $\hat{P}_{ij}^2 = \mathrm{id}_{\mathscr{H}}$, $\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}$, 因此本征值为 ± 1, $\hat{P}_{ij}\left|\psi\right\rangle = \pm\left|\psi\right\rangle$.

- 称本征值为 1 的本征态为对称态 (symmetric state).
- 称本征值为 -1 的本征态为反对称态 (antisymmetric state).

Def. 4 Bose 子, Fermi 子

设一个由全同粒子构成的多粒子量子系统的波函数为 $\psi(\xi_1,\cdots,\xi_N) = \langle\xi_1,\cdots,\xi_N|\psi\rangle$, 其中 ξ_i 代表第 i 个粒子的全部自由度, 交换第 i 与第 j 个粒子, 若波函数满足

$$\psi(\xi_1,\cdots,\xi_i,\cdots,\xi_j,\cdots,\xi_N) = \psi(\xi_1,\cdots,\xi_j,\cdots,\xi_i,\cdots,\xi_N) \tag{2.3}$$

则称该全同粒子为 Bose 子. 若满足

$$\psi(\xi_1,\cdots,\xi_i,\cdots,\xi_j,\cdots,\xi_N) = -\psi(\xi_1,\cdots,\xi_j,\cdots,\xi_i,\cdots,\xi_N) \tag{2.4}$$

则称该全同粒子为 Fermi 子.

Post. 2 Pauli 不相容原理

任意两个全同 Fermi 子不可能占据相同量子态.

Pf 采用反证法: 假设 $\xi_1 = \xi_2 = \xi$, 则 $\psi(\xi_1,\xi_2) = \psi(\xi,\xi) = -\psi(\xi,_2\,,\xi_1) = -\psi(\xi,\xi)$, 由此可得 $\psi(\xi,\xi) = 0$, 波函数不存在, 从而必定有 $\xi_1 \neq \xi_2$.

Thm. 1 自旋-统计定理

粒子的自旋 s 决定了全同粒子系统的交换对称性, 满足

$$\hat{P}_{ij}\left|\psi\right\rangle = (-1)^{2s}\left|\psi\right\rangle \tag{2.5}$$

- 当 $s = 0, 1, 2, \cdots$ 等整数时, 粒子是 Bose 子.

- 当 $s=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\cdots$ 等半整数时, 粒子是 Fermi 子.

Def. 5　定域性

- 若粒子的波函数不重叠, 或可忽略, 则可以其位置来分辨不同的粒子, 称由这种粒子构成的系统为定域系 (localized system).
- 若粒子的波函数发生显著空间重叠, 则不可由位置追踪粒子, 称由这种粒子构成的系统为非定域系 (non-localized system)

Prop. 2　定域系与非定域系态的描述

若粒子定域可分辨, 整个系统的态 S 可由每个粒子的单粒子态 s_i 所唯一确定, 记作 $S=(s_1,\cdots,s_N)$. 若粒子非定域不可分辨, 则可由每个可及单粒子态 s 上的粒子数 $\{a_s\}$ 描述, 称 a_s 为态 s 的占据数 (occupation number).

2.1.3　Maxwell-Boltzmann 分布

Thm. 2　Maxwell-Boltzmann 分布

对于由定域近独立粒子构成的系统, 每个子系为系统中的一个粒子. 系统的正则配分函数 Z 完全由子系的正则配分函数 z 给出

$$Z=z^N \qquad z=\sum_s \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s} \tag{2.6}$$

某个粒子处于单粒子态 s 的概率为

$$p_s=\frac{1}{z}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s} \tag{2.7}$$

从而单粒子态 r 的平均占据数为

$$\langle f_r\rangle=\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_r} \tag{2.8}$$

其中 $\mathrm{e}^{-\alpha}=\frac{N}{z}$. 由此可得, 一个给定单粒子态 s 上的平均占据数只与态的能量 ε_s 有关.

Pf　利用近独立子系的能级可加性 $E=\sum_s \varepsilon_s$,

$$Z=\sum_S \mathrm{e}^{-\beta\sum_s \varepsilon_s}=\sum_{s_1,\cdots,s_N}\prod_{i=1}^N \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{s_i}}=\prod_{i=1}^N\left(\sum_{s_i}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{s_i}}\right)=\left(\sum_s \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s}\right)^N=:z^N$$

$$\langle f_s\rangle=Np_s=\frac{N}{z}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s}=\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

Prop. 3　能级简并情况下的 MB 分布

$$\langle a_l\rangle = \frac{\varpi_l}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_l}} \tag{2.9}$$

Prop. 4

若粒子是经典全同的,

$$Z = \frac{1}{N!}z^N \tag{2.10}$$

2.1.4　Bose-Einstein 分布与 Fermi-Dirac 分布

Thm. 3　Bose-Einstein 分布

由全同 Bose 子构成的系统的巨配分函数为

$$\Xi = \prod_s \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}} \tag{2.11}$$

系统的巨配分函数的对数 $\ln\Xi$ 由单粒子态 s 的巨配分函数的对数 ζ_s 给出

$$\ln\Xi = \sum_s \zeta_s \qquad \zeta_s = -\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}\right) \tag{2.12}$$

从而单粒子态 s 的平均占据数为

$$\langle f_s\rangle = -\frac{\partial\zeta_s}{\partial\alpha} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1} \tag{2.13}$$

Pf　由于全同粒子不可分辨, 无法确定每个粒子的单粒子态, 只能得到处于每个单粒子态 s 上的占据数 a_s. 设 $\mathcal{S}$ 表示所有可及单粒子量子态的指标集合, 从而 $\{a_s\}_{s\in\mathcal{S}}$ 给出了系统粒子数按照单粒子态的一个分布, 满足 $\sum_s a_s = N$, $\sum_s \varepsilon_s a_s = E$.

$$\Xi = \sum_{S,N}\mathrm{e}^{-\beta E_{S,N}-\alpha N} = \sum_{\{a_s\}_{s\in\mathcal{S}}}\mathrm{e}^{-\beta\sum_s\varepsilon_s a_s-\alpha\sum_s a_s} = \sum_{\{a_s\}_{s\in\mathcal{S}}}\prod_s \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_s a_s-\alpha a_s} = \prod_s\sum_{a_s=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_s+\alpha)a_s}$$

由级数公式 $\sum_{n=0}^{\infty}x^n = \frac{1}{1-x}$ 可得 $\Xi = \prod_s\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}}$, $\ln\Xi = -\sum_s\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}\right) =: \sum_s\zeta_s$.

定义单粒子态的巨配分函数为 $\Xi_s = \sum_{a_s}\mathrm{e}^{-a_s(\alpha+\beta\varepsilon_s)}$, 满足 $\ln\Xi_s = \ln\sum_{a_s=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-a_s(\alpha+\beta\varepsilon_s)} = \zeta_s$, $\prod_s\Xi_s = \Xi$, 由 $a_s\mathrm{e}^{-a_s(\alpha+\beta\varepsilon_s)} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\mathrm{e}^{-a_s(\alpha+\beta\varepsilon_s)}$ 可得

$$\langle a_s\rangle = \frac{\sum_{a_s}a_s\mathrm{e}^{-a_s(\alpha+\beta\varepsilon_s)}}{\sum_{a_s}\mathrm{e}^{-a_s(\alpha+\beta\varepsilon_s)}} = -\frac{1}{\Xi_s}\frac{\partial\Xi_s}{\partial\alpha} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi = -\frac{\partial\zeta_s}{\partial\alpha} = \frac{\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}}{1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_s}-1}$$

Thm. 4　Fermi-Dirac 分布

由全同 Fermi 子构成的系统的巨配分函数为

$$\Xi = \prod_s \left(1 + \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}\right) \tag{2.14}$$

单粒子态 s 的巨配分函数的对数为

$$\zeta_s = \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}\right) \tag{2.15}$$

从而单粒子态 s 的平均占据数为

$$\langle f_s \rangle = -\frac{\partial \zeta_s}{\partial \alpha} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_s}+1} \tag{2.16}$$

Pf　由 Pauli 不相容原理, s 态上的占据数 a_s 只能取 0 或 1, 从而

$$\Xi = \prod_s \sum_{a_s=0}^{1} \mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_s+\alpha)a_s} = \prod_s \left(1 + \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}\right)$$

计算可得 $\langle a_s \rangle$.

Prop. 5　简并情况下的 BE 分布与 FD 分布

$$\langle a_l \rangle = \frac{\varpi_l}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_s \pm 1}} \tag{2.17}$$

Prop. 6　非简并条件

满足非简并条件时, BE 分布与 FD 分布表达式中的 ± 1 可忽略, 从而退化为 MB 分布, 即

$$\langle a_l \rangle_{\mathrm{FD/BE}} = \frac{\varpi_l}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_s}(\pm 1)} \to \langle a_l \rangle_{\mathrm{MB}} = \frac{\varpi_l}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta\varepsilon_s}} \tag{2.18}$$

非简并条件为

$$\varpi_l \gg \langle a_l \rangle \quad \Longleftrightarrow \quad \mathrm{e}^{\alpha} \gg 1 \tag{2.19}$$

此时能级 ε_l 上可供占据的态数目远大于该能级上的平均占据数, 两个粒子同时占据同一个态的概率很小, 从而量子全同性的影响很小.

2.2 经典理想气体

2.2.1 单原子分子理想气体

2.2.2 双原子分子理想气体

2.2.3 混合理想气体

2.3 理想 Bose 气体

2.3.1 逸度

Prop. 7 理想 Bose 气体的巨配分函数

自由 Bose 子的单粒子能量 $\varepsilon = \dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$ 可取 $[0,\infty)$, 从而巨配分函数可表为

$$\ln \Xi = -\sum_r \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_r}\right) = -\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha}\right) - \sum_{\boldsymbol{p},\varepsilon(\boldsymbol{p})>0} \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon(\boldsymbol{p})}\right) \tag{2.20}$$

Def. 6 逸度

定义逸度 (fugacity) 为

$$z = \mathrm{e}^{-\alpha} = \mathrm{e}^{\mu/k_\mathrm{B}T} \quad (\alpha \geq 0, \mu \leq 0) \tag{2.21}$$

逸度反映了系统的量子简并程度与接近 Bose-Einstein 凝聚的程度. 可由逸度反解出化学势

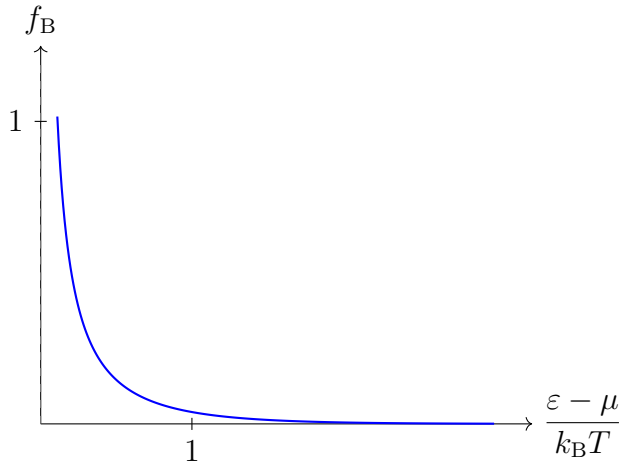
$$\mu = k_\mathrm{B}T \ln z \tag{2.22}$$

Prop. 8

逸度取值为 $(0,1]$. 当 $z \not\to 1$ 时, $\ln \Xi_{\varepsilon=0}$ 对于宏观系统而言可忽略. 从而巨配分函数为

$$\ln \Xi = -\sum_{\boldsymbol{p},\varepsilon(\boldsymbol{p})>0} \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon(\boldsymbol{p})}\right) \tag{2.23}$$

2.3.2 弱简并理想 Bose 气体



Lem. 1　Born-Karman 周期边界条件

B-K 周期边界条件为

$$\begin{cases}\psi(x+L,y,z)=\psi(x,y,z)\\ \psi(x,y+L,z)=\psi(x,y,z)\\ \psi(x,y,z+L)=\psi(x,y,z)\end{cases}\tag{2.24}$$

将自由粒子波函数 $\psi(\boldsymbol{x})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}$ 代入可得 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_xL}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_yL}=\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_zL}=1$, 可得 $k_i=\dfrac{2\pi n_i}{L}$, 从而

$$p_i=\frac{hn_i}{L}\quad(n_i=0,1,2,\cdots)\tag{2.25}$$

$(\Delta p)^3=\dfrac{h^3}{L^3}=\dfrac{h^3}{V}$. 能量为 $\varepsilon=\dfrac{2\pi\hbar^2}{mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$, 从而典型的能级间隔大小为

$$\Delta\varepsilon=\frac{2\pi\hbar^2}{mL^2}\sim\frac{\hbar^2}{mL^2}\tag{2.26}$$

从而当 $\Delta\varepsilon\ll k_{\mathrm{B}}T$ 时, 称为准连续.

Thm. 5　非相对独立粒子的能态密度

$$g(\varepsilon)=\frac{2\pi(2s+1)V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}\quad(\varepsilon>0)\tag{2.27}$$

$g(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ 表示系统处于能量在 $[\varepsilon,\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon]$ 间的单粒子态数.

在体积为 V 的空间内, 设单粒子态 $r=(n_x,n_y,n_z,m_s)$,

$$\sum_r f(\boldsymbol{p}_r)=\frac{V}{h^3}\sum_{m_s=-s}^{s}\sum_{n_x,n_y,n_z=-\infty}^{\infty}f(\boldsymbol{p})(\Delta p)^3=\frac{(2s+1)V}{h^3}\int\mathrm{d}^3p\,f(\boldsymbol{p})$$

令 $p=|\boldsymbol{p}|$, 将直角坐标变换到球坐标

$$\int \mathrm{d}^3p\, f(\boldsymbol{p}) = \int_0^\infty p^2 f(p)\,\mathrm{d}p \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = 4\pi \int_0^\infty p^2 f(p)\,\mathrm{d}p$$

由 $p=\sqrt{2m\varepsilon}$ 可得

$$\sum_r f(\boldsymbol{p}_r) = \frac{2\pi(2s+1)V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} f(\sqrt{2m\varepsilon})\,\mathrm{d}\varepsilon$$

Def. 7　Bose 函数与 Riemann ζ 函数

定义 Bose 函数 (Bose function) 为

$$g_\nu(z) = \sum_{j=1}^\infty \frac{z^j}{j^\nu} \quad (\nu>0) \tag{2.28}$$

Riemann ζ 函数 (Riemann zeta function) 为

$$\zeta(\nu) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\nu} \tag{2.29}$$

从而当 $z=1$ 时, 有 $g_\nu(1)=\zeta(\nu)$.

Def. 8　热 de Broglie 波长

定义与粒子本身热运动能量相当的 de Broglie 波长为热 de Broglie 波长 (thermal de Broglie wavelength)

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B} T}} \tag{2.30}$$

Thm. 6　弱简并 Bose 气体的巨配分函数

$$\ln \Xi = \frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \tag{2.31}$$

Pf　弱简并情况下, Bose 气体的能级准连续, 从而可将对态求和化为对能态密度的积分

$$\begin{aligned} \ln\Xi &= -\frac{2\pi(2s+1)V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon}\right)\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon \\ &\xlongequal{x:=\beta\varepsilon} -\frac{2\pi(2s+1)V}{h^3}(2mk_\mathrm{B}T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-x}\right)\sqrt{x}\,\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{2.32}$$

将其中对数函数展开, 并逐项积分可得

$$\int_0^\infty \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-x}\right)\sqrt{x}\,\mathrm{d}x = -\int_0^\infty \sum_{j=1}^\infty \frac{\mathrm{e}^{-j(\alpha+x)}}{j}\sqrt{x}\,\mathrm{d}x = -\sum_{j=1}^\infty \frac{\mathrm{e}^{-j\alpha}}{j}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-jx}\sqrt{x}\,\mathrm{d}x \tag{2.33}$$

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-jx}\sqrt{x}\,\mathrm{d}x \xlongequal{t=jx} \frac{1}{j^{\frac{3}{2}}}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-t}\sqrt{t}\,\mathrm{d}t = \frac{\Gamma(3/2)}{j^{\frac{3}{2}}} = \frac{\Gamma(1/2)}{2j^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2j^{\frac{3}{2}}} \tag{2.34}$$

从而可用 $g_{\frac{5}{2}}(z)$ 与 λ_T 将弱简并 Bose 气体的巨配分函数写出.

Prop. 9　Bose 气体的平均粒子数

$$\langle N\rangle = \frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \tag{2.35}$$

Pf　$\langle N\rangle = -\dfrac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi = -\dfrac{\partial z}{\partial\alpha}\dfrac{\partial}{\partial z}\ln\Xi$

Prop. 10　Bose 气体的内能

$$U = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T\frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) \tag{2.36}$$

Def. 9　简并参数

定义简并参数 (degeneracy parameter) 为

$$\eta = \frac{n\lambda_T^3}{2s+1} \tag{2.37}$$

$\eta \ll 1$, $\lambda_T \ll 1/\sqrt[3]{n}$ 时, 系统是弱简并的.

$$\eta = \frac{\langle N\rangle}{V}\frac{\lambda_T^3}{2s+1} = g_{\frac{3}{2}}(z) \tag{2.38}$$

Rmk　特别的, 对于自旋为 0 的 Bose 子, 有 $y = n\lambda_T^3 = \eta$.

Prop. 11　Bose 气体的物态方程

由热力学公式可得压强 $p(z)$, 从而有

$$pV = k_{\mathrm{B}}T\frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{2}{3}U \tag{2.39}$$

于是可得弱简并理想 Bose 气体的物态方程, 保留至最低精度为

$$\frac{pV}{\langle N\rangle k_{\mathrm{B}}T} = 1 - \frac{n\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}(2s+1)} \tag{2.40}$$

Rmk　Bose 统计使粒子倾向于聚集, 相同温度与密度下, Bose 气体的压强小于经典气体.

Pf　$p = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial}{\partial V}\ln\Xi = \dfrac{2s+1}{\beta\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$. $pV = \dfrac{(2s+1)V}{\beta\lambda_T^3} g_{\frac{5}{2}}(z)$. $\dfrac{pV}{\langle N\rangle k_{\mathrm{B}}T} = \dfrac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)}$.

从 $\eta = \eta(z) = g_{\frac{3}{2}}(z) = \displaystyle\sum_{j=1}^{\infty}\frac{z^j}{j^{\frac{3}{2}}}$ 中反解出 $z = z(\eta) = \eta - \dfrac{1}{2^{\frac{3}{2}}}\eta^2 - O(\eta^3)$.

从而 $\dfrac{pV}{\langle N\rangle k_{\mathrm{B}}T}=1-\dfrac{1}{2^{\frac{5}{2}}}\eta-O(\eta^2)$.

Prop. 12　Bose 气体的熵

$$S=k_{\mathrm{B}}\left(\frac{5}{2}\ln\Xi+\langle N\rangle\alpha\right) \tag{2.41}$$

2.3.3　Bose-Einstein 凝聚

Thm. 7　含基态的 Bose 气体的巨配分函数

弱简并情况, 忽略了单粒子的基态. 考虑 $\varepsilon=0$ 的情况, 则

$$\ln\Xi=-(2s+1)\ln(1-z)-\frac{2\pi(2s+1)V}{h^3}(2mk_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha-x}\right)\sqrt{x}\,\mathrm{d}x \tag{2.42}$$

Prop. 13　平均粒子数

$$\langle N\rangle=\langle N\rangle_0+\langle N\rangle_{\varepsilon=0}=(2s+1)\left[\frac{z}{1-z}+\frac{V}{\lambda_T^3}g_{\frac{3}{2}}(z)\right] \tag{2.43}$$

基态与激发态的平均粒子数分别为

$$\langle N\rangle_0=(2s+1)\frac{z}{1-z}\qquad\langle N\rangle_{\varepsilon>0}=\frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3}g_{\frac{3}{2}}(z) \tag{2.44}$$

Pf　$-\dfrac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi_{\varepsilon=0}=(2s+1)\dfrac{\partial z}{\partial\alpha}\dfrac{\partial}{\partial z}\ln(1-z)=(2s+1)\dfrac{z}{1-z}$.

Prop. 14　最大激发态平均粒子数

由于 $g_{\frac{3}{2}}(z)=\sum\limits_{j=1}^{\infty}\dfrac{z^j}{j^{\frac{3}{2}}}$ 在 $z\in(0,1]$ 单增, 故

$$\langle N\rangle_{\varepsilon>0}\leq\frac{(2s+1)V}{\lambda_T^3}g_{\frac{3}{2}}(1)=(2\pi mk_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}\frac{(2s+1)V}{h^3}\zeta(3/2)=:\langle N\rangle_{\varepsilon>0}^{\max} \tag{2.45}$$

Def. 10　Bose-Einstein 凝聚

无相互作用的系统中, 宏观数量的 Bose 子凝聚到最低的单粒子态上的现象, 称为 Bose-Einstein 凝聚 (Bose-Einstein condensation, BEC).

Thm. 8　BEC 的临界温度

$$T_{\mathrm{c}}=\frac{2\pi}{[(2s+1)\zeta(3/2)]^{\frac{3}{2}}}\frac{\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}}n^{\frac{2}{3}} \tag{2.46}$$

随着温度减小, 最大激发态平均粒子数也随之减小. 当 $\langle N\rangle_{\varepsilon>0}^{\max}(T)\leq\langle N\rangle$ 时, 开始发生

BEC. 令 $\langle N\rangle_{\varepsilon>0}^{\max}(T_{\mathrm{c}})=\langle N\rangle$, 则

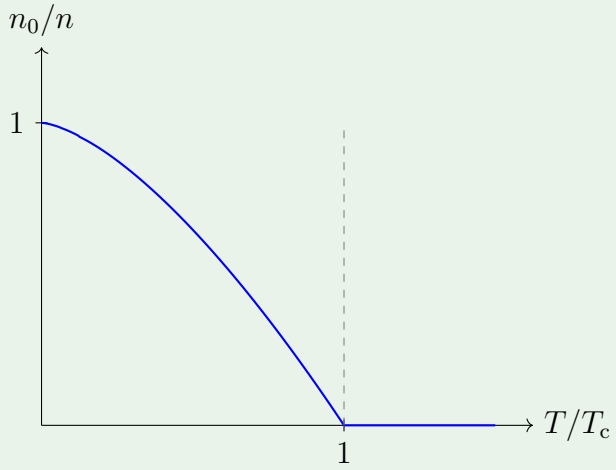
$$(2\pi mk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}})^{\frac{3}{2}}\frac{2s+1}{h^3}\zeta(3/2)=\frac{\langle N\rangle}{V}=n$$

从而可从中解出 BEC 凝聚的临界温度 T_{c}.

Prop. 15　基态上凝聚的粒子数密度

$$n_0(T)=n\left[1-\left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \tag{2.47}$$

当 $T=0$, 即绝对零度时, $n_0(0)=n$, 所有粒子都凝聚到基态上.



Pf　$\langle N\rangle_0=\langle N\rangle-\langle N\rangle_{\varepsilon>0}=\langle N\rangle_{\varepsilon>0}^{\max}(T_{\mathrm{c}})-\langle N\rangle_{\varepsilon>0}^{\max}(T)$, 从而

$$\begin{aligned}n_0(T)=\frac{\langle N\rangle_0}{V}&=(2\pi mk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}})^{\frac{3}{2}}\frac{2s+1}{h^3}\zeta(3/2)-(2\pi mk_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}\frac{2s+1}{h^3}\zeta(3/2)\\&=\underbrace{(2\pi mk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}})^{\frac{3}{2}}\frac{2s+1}{h^3}\zeta(3/2)}_{=n}\left[1-\left(\frac{T}{T_{\mathrm{c}}}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\end{aligned}$$

Cor. 1　零温 Bose 气体的熵

$T=0$ 时, Bose 气体只有一种微观态, 即所有 Bose 子凝聚于基态, 从而 $S(0)=0$.

2.3.4 光子气体

2.4 理想 Fermi 气体

2.4.1 弱简并理想 Fermi 气体

Thm. 9

$$\begin{aligned}\ln \Xi &= \frac{2\pi(2s+1)V}{h^3}(2mk_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\infty}\ln\left(1+\mathrm{e}^{-\alpha-x}\right)\sqrt{x}\,\mathrm{d}x \\ &= \frac{(2s+1)V}{h^3}(2\pi mk_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j-1}\frac{\mathrm{e}^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}}\end{aligned} \tag{2.48}$$

Prop. 16

$$\langle N\rangle = \frac{(2s+1)V}{h^3}(2\pi mk_{\mathrm{B}}T)^{\frac{3}{2}}\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j-1}\frac{\mathrm{e}^{-j\alpha}}{j^{\frac{5}{2}}} \tag{2.49}$$

Prop. 17

$$p = \frac{2U}{3V} \tag{2.50}$$

Prop. 18

$$\frac{pV}{\langle N\rangle k_{\mathrm{B}}T} = 1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}\eta \tag{2.51}$$

2.4.2 金属电子气体

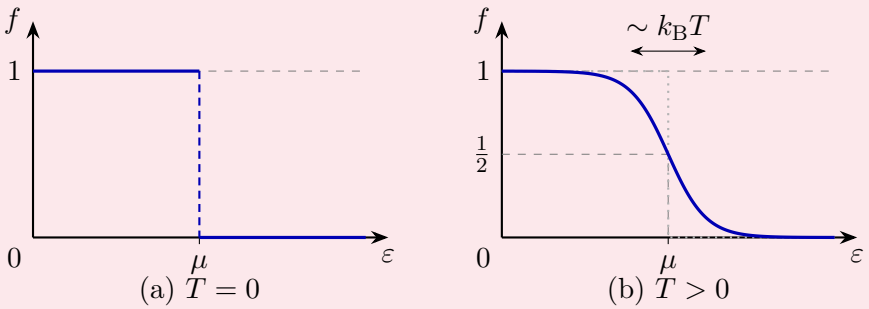
Thm. 10 Fermi-Dirac 分布函数

由 Fermi-Dirac 分布, 理想 Fermi 气体中能量为 ε 的单粒子态的平均占据数由分布函数描述

$$f = f(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_{\mathrm{B}}T}}+1} \tag{2.52}$$

特别地, 当 $T\to 0$ 时

$$f(\varepsilon) = \lim_{T\to 0}\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_{\mathrm{B}}T}}+1} = \begin{cases}1 & \varepsilon<\mu(0)\\ 0 & \varepsilon>\mu(0)\end{cases} \tag{2.53}$$



(a) $T = 0$ (b) $T > 0$

Def. 11 Fermi 能级, Fermi 面

零温化学势为 $\mu(0)$, 称

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} := \mu(0) \tag{2.54}$$

为 Fermi 能级 (Fermi level), 又称 Fermi 面 (Fermi surface). 所有能量低于 ε_{F} 的量子态均被填充, 而所有能量高于 ε_{F} 的量子态均空置.

Prop. 19 Fermi 能级的表达式

Fermi 能级, 即零温化学势, 由 $\langle N \rangle$ 决定

$$\langle N \rangle = \int_0^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} g(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{8\pi V}{3h^3}(2m\varepsilon_{\mathrm{F}})^{\frac{3}{2}} \tag{2.55}$$

从而 Fermi 能级为

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \tag{2.56}$$

Def. 12 Fermi 动量, Fermi 波矢, Fermi 速率, Fermi 球

$T = 0$ 时电子的最大动量 p_{F}, 称为 Fermi 动量:

$$p_{\mathrm{F}} = \sqrt{2m\varepsilon_{\mathrm{F}}} = \hbar\sqrt[3]{3\pi^2 m} \tag{2.57}$$

从而有 Fermi 波矢

$$k_{\mathrm{F}} = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \tag{2.58}$$

Fermi 速率

$$v_{\mathrm{F}} = \frac{p_{\mathrm{F}}}{m} \tag{2.59}$$

对于自由非相对论 Fermi 子, 其动量空间的等能面为一个球面, 称为 Fermi 球 (Fermi sphere). 定义 Fermi 温度为

$$T_{\mathrm{F}} = \frac{\varepsilon_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}} \tag{2.60}$$

Cor. 2　基于温度的量子简并程度判定

$T \ll T_{\mathrm{F}}$, 强简并.

Pf　$z = \mathrm{e}^{-\alpha} = \mathrm{e}^{-\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T}} \ll 1, \Rightarrow \mu(T) \approx \mu(0) = \varepsilon_{\mathrm{F}} \gg k_{\mathrm{B}}T, \Rightarrow T \ll T_{\mathrm{F}}$.

Prop. 20　零温自由电子气的内能

$$U(0) = \int_0^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} g(\varepsilon)\varepsilon \,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{8\pi V}{5h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_{\mathrm{F}}^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5}\langle N\rangle \varepsilon_{\mathrm{F}} \tag{2.61}$$

Prop. 21　零温自由电子气的简并压强

$$p(0) = \frac{2U(0)}{3V} = \frac{2}{5}n\varepsilon_{\mathrm{F}} \tag{2.62}$$

Cor. 3　零温自由电子气的熵

$T = 0$ 时, Fermi 气体只有一种微观态, 即 $\varepsilon < \varepsilon_{\mathrm{F}}$ 的能级均只填充一个 Fermi 子, 从而 $S(0) = 0$.

Lem. 2　Sommerfeld 展开

定义下述形式的积分为 Sommerfeld 积分

$$I = \int_0^{\infty} \frac{\phi(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_{\mathrm{B}}T}} + 1} \tag{2.63}$$

其中 $\phi(\varepsilon)$ 为某个关于能量的光滑函数. 低温 ($T \ll T_{\mathrm{F}}$) 时, Sommerfeld 积分可展开为

$$I = \int_0^{\mu} \phi(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_{\mathrm{B}}T)^2\phi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{720}(k_{\mathrm{B}}T)^4\phi'''(\mu) + \cdots \tag{2.64}$$

Prop. 22　低温自由电子气的平均粒子数与内能

令 $c = \dfrac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}$, 则

$$\langle N\rangle = \int_0^{\infty} \frac{c\sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_{\mathrm{B}}T}} + 1} = \frac{2}{3}c\mu^{\frac{3}{2}}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mu}\right)^2\right] \tag{2.65}$$

$$U = \int_0^{\infty} \frac{c\varepsilon^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_{\mathrm{B}}T}} + 1} = \frac{2}{5}c\mu^{\frac{5}{2}}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mu}\right)^2\right] \tag{2.66}$$

Prop. 23　低温自由电子气的化学势与内能的近似表示

可用 Fermi 能级 $\varepsilon_{\mathrm{F}}=\mu(0)$ 将低温时化学势 $\mu(T)$ 表示为

$$\mu=\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right] \tag{2.67}$$

$$U=\frac{3}{5}N\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right] \tag{2.68}$$

Pf　$\mu=\underbrace{\left(\frac{3\langle N\rangle}{2c}\right)^{\frac{2}{3}}}_{=\varepsilon_{\mathrm{F}}}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mu}\right)^2\right]^{-\frac{2}{3}}\approx\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{2}{3}\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)\right].$

$$\begin{aligned}U&=\frac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right]^{\frac{5}{2}}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mu}\right)^2\right]\\&\approx\frac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{5\pi^2}{24}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right]\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mu}\right)^2\right]\\&\approx\frac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}}\left\{1+\frac{5\pi}{12}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2+O\left[\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^4\right]\right\}\end{aligned}$$

Prop. 24　自由电子气的等体热容

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=Nk_{\mathrm{B}}\frac{\pi^2}{2}\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \tag{2.69}$$

2.5　理想声子气体

3 热力学基本规律

平衡态热力学的主要研究目的就是揭示处于热力学平衡态的宏观系统的演化规律，是建立在几个基本逻辑假定（平衡态公设、热力学第零至三定律）基础上的演绎科学。

——赵柳《统计热物理》

3.1 热力学系统的状态

3.1.1 宏观系统的平衡态

Def. 1 宏观相互作用通道

宏观系统与外界发生关联的 3 种途径, 称为宏观相互作用通道. 有

1. 热量交换: $\Delta Q > 0$ 表示系统从外界吸热;
2. 相互做功: $\Delta W > 0$ 表示外界对系统做功.
3. 物质交换: $\Delta N > 0$ 表示系统的物质总量增加.

Def. 2 宏观系统的分类

可根据相互作用通道的开闭情况, 将宏观系统分为几种类型:

系统类型	热量交换	相互做功	物质交换
孤立系统	×	×	×
封闭系统	✓	✓	×
绝热系统	×	✓	×
开放系统	✓	✓	✓

Def. 3 热力学平衡态

- 若系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化, 则称这种状态为热力学平衡态 (thermodynamic equilibrium state).
- 系统由初始状态达到平衡态所经历的时间, 称为弛豫时间 (relaxation time). 若系统各种宏观性质的弛豫时间不同, 则取最长的作为系统的弛豫时间.
- 平衡态下, 系统维持热动平衡, 忽略涨落, 认为系统的宏观物理量具有确定的值.

Def. 4 状态参量, 状态函数

- 状态参量 (state parameter) 是用来描述热力学系统平衡态的宏观物理量.
- 对于给定的热力学系统, 可以选取一组彼此独立的状态参量, 使它们的取值能够唯一确定系统的平衡态; 这些参量可以独立改变, 而系统的其他宏观状态量均可表示为它

们的函数, 称为状态函数 (state function).

- 常见状态参量:
  - 几何参量: 体积 V, 应变张量 ε_{ab};
  - 力学参量: 压强 p, 应力张量 σ_{ab};
  - 热学参量: 温度 T;
  - 电磁参量: 电场强度 E^a, 电极化强度 P^a, 磁场强度 H^a, 磁化强度 M^a;
  - 化学参量: 组分质量 m_i, 组分物质的量 n_i, 化学势 μ;
  - $\cdots$
- 只需 p 与 V 两个状态参量即可确定状态的系统, 称为简单系统.

Post. 1　平衡态公设

给定一个孤立系统, 存在唯一的内禀平衡态. 若系统在初始时刻没有处于内禀平衡态, 则经历充分长的弛豫时间 τ 后, 系统会自发地演化到该平衡态, 且无法自发地离开该平衡态.

Def. 5　热力学系统的状态空间

热力学系统的所有平衡态构成的集合, 称为其状态空间 (state space). 通常选取一组独立的状态参量作为坐标, 于是每一个平衡态都对应状态空间中的一个点.

3.1.2　热平衡定律与温度

Def. 6　热平衡

若两个物体 A 和 B 进行热接触, 一段时间后达到了一个共同平衡态, 则称 A 与 B 达到了热平衡 (thermal equilibrium), 记作 $A \sim B$.

Law. 1　热平衡定律 (热力学第零定律)

若 $A \sim B$, 且 $B \sim C$, 则 $A \sim C$.

Def. 7　温度

热平衡满足对称性、自反性、传递性, 从而是一个等价关系, 于是可将系统的所有平衡态划分为若干个等价类. 温度 (temperature) T 为表征这些热平衡等价类的状态参量. 有

$$A \sim B \Longleftrightarrow T_A = T_B \tag{3.1}$$

Def. 8　温标

对温度的数值表示称为温标 (temperature scale). 理想气体温标

$$T(p) = 273.16\,\mathrm{K} \lim_{p_{\mathrm{tr}} \to 0} \frac{p}{p_{\mathrm{tr}}} \tag{3.2}$$

其中 $p_{\mathrm{tr}} = 273.16\,\mathrm{K} \dfrac{nR}{V_0}$ 为气体在水的三相点温度下的压强.

3.1.3　物态方程

Def. 9　物态方程

系统各个状态参量 $x_1, \cdots, x_n$ 之间的约束关系 $F(x_1, \cdots, x_n)$, 称为物态方程. 简单系统的物态方程的一般形式为

$$f(p, V, T) = 0 \tag{3.3}$$

从而可将 p, V, T 中其二视作独立参量, 第三个量为前者的函数.

Prop. 1　p, V, T 的循环关系

p, V, T 三个变量满足

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \tag{3.4}$$

Pf　对物态方程微分, 有 $\mathrm{d}f = \dfrac{\partial f}{\partial p}\mathrm{d}p + \dfrac{\partial f}{\partial V}\mathrm{d}V + \dfrac{\partial f}{\partial T}\mathrm{d}T$. 固定 T, 则 $\mathrm{d}V = \dfrac{\mathrm{d}f - \dfrac{\partial f}{\partial p}\mathrm{d}p}{\dfrac{\partial f}{\partial V}}$, 从而 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\dfrac{\partial f/\partial p}{\partial f/\partial V}$. 类似地, $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\dfrac{\partial f/\partial T}{\partial f/\partial p}$, $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\dfrac{\partial f/\partial V}{\partial f/\partial T}$. 三项相乘即可.

Def. 10　体胀系数, 压强系数, 等温压缩系数

- 体胀系数 α 表示压强不变时, 温度升高 1 K, 体积的相对变化程度.

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.5}$$

- 压强系数 β 表示体积不变时, 温度升高 1 K, 压强的相对变化程度.

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3.6}$$

- 等温压缩系数 κ_T 表示温度不变时, 压强增加导致的体积相对减小程度.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{3.7}$$

Rmk 通常通过测量 α, κ_T 来确定物态方程.

Cor. 1

α, β, κ_T 满足

$$\alpha = \kappa_T \beta p \tag{3.8}$$

Pf $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = (-\kappa_T V)(\beta p)\left(\frac{1}{\alpha V}\right) = -\frac{\kappa_T \beta p}{\alpha} = -1.$

Prop. 2 理想气体的物态方程

$$pV = nRT \tag{3.9}$$

Pf 由 Boyle 定律与 Avogadro 定律可得.

Prop. 3 非理想气体的物态方程

- van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{3.10}$$

- Onnes 方程

$$p = \frac{nRT}{V}\left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \cdots\right] \tag{3.11}$$

其中 $B(T), C(T), \cdots$ 称为第二位力系数, 第三位力系数, $\cdots$

Prop. 4 简单固体与液体的物态方程

α, κ_T 很小, 且在一定温度范围内近似为常量, 则有

$$V(p, T) = V_0(p_0, T_0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)] \tag{3.12}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha\,\mathrm{d}T - \kappa_T\,\mathrm{d}p \tag{3.13}$$

Prop. 5 顺磁性固体的磁物态方程

- 顺磁性固体的磁物态方程为

$$f(M^a, H^a, T) = 0 \tag{3.14}$$

- 磁性离子的相互作用忽略时有 Curie 定律

$$M^a = \frac{C}{T} H^a \tag{3.15}$$

- 平均场近似下计及磁性离子的相互作用时有 Curie-Weiss 定律

$$M^a = \frac{C}{T-\theta} H^a \tag{3.16}$$

其中 C, θ 均为常量, 由物质种类决定.

3.2 能量及其转移

3.2.1 功

Def. 11 准静态过程, 可逆过程

- 系统经历的一系列状态均无限接近平衡态的热力学过程, 称为准静态过程 (quasi-static process). 准静态过程对应状态空间中的一条曲线.
- 准静态判据为

$$\tau_{\text{proc}} \gg \tau_{\text{rel}} \tag{3.17}$$

即热力学过程的特征时间远大于系统的弛豫时间.

- 无耗散 (dissipation, 一切产生熵的不可逆机制) 的准静态过程称为可逆过程.

Def. 12 功

在热力学中, 功 (work) 为系统与外界之间的一种能量传递方式. 当系统与外界存在某种广义力, 且在该广义力作用下产生了广义位移, 则发生了功. 若记广义力为 X_i, 广义坐标为 x_i, 则外界对系统做的功为

$$đW = \sum_i X_i \, \mathrm{d}x_i \tag{3.18}$$

Prop. 6 体积膨胀功

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V \tag{3.19}$$

理想气体在一些典型可逆过程中的功:

- 等体过程: $\mathrm{d}V = 0$

$$W = 0 \tag{3.20}$$

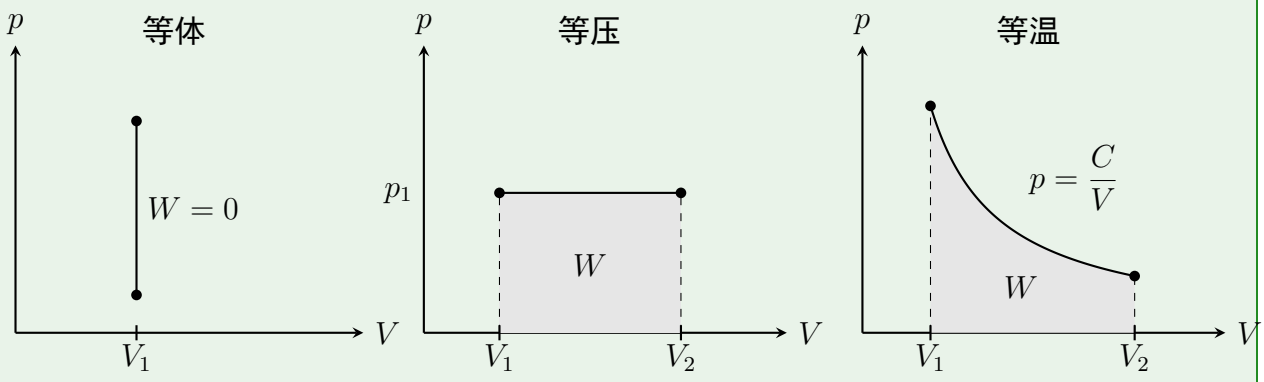
- 等压过程

$$W = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) \tag{3.21}$$

- 等温过程

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3.22}$$

功不是系统的状态函数, 其值依赖于过程的路径. 数值上等于 p-V 图上过程曲线下方的面积.



3.2.2 热力学第一定律

Def. 13 内能

内能 (internal energy) U 是热力学系统内部各种微观运动与微观相互作用所具有的总能量, 是由系统状态唯一确定的状态函数.
可用绝热过程中外界对系统做的功定义内能在末态 2 与初态 1 之差

$$W = U_2 - U_1 = \Delta U \tag{3.23}$$

Def. 14 热量

对于一般热力学过程, $W \neq \Delta U$, 定义内能的变化量与外界对系统所做功之差, 为系统在该过程中从外界吸收的热量 (heat)

$$Q = \Delta U - W \tag{3.24}$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U - \mathrm{d}W \tag{3.25}$$

Law. 2 热力学第一定律与内能

在封闭系统的热力学过程中, 外界通过做功和传热两种方式对系统传递的能量, 等于系统的内能的变化量

$$\Delta U = Q + W \tag{3.26}$$

$$\mathrm{d}U = đQ + đW \tag{3.27}$$

热力学第一定律的其他表述形式:

- 热力学第一定律是能量守恒定律在热现象中的具体体现. 能量既不能凭空产生, 也不能凭空消失, 只能从一种形式转化为另一种形式, 或从一个系统传递到另一个系统.
- 第一类永动机不存在.

Rmk 对于开放系统, 还需加上外界向系统输入的物质所携带的能量 E_{m}, 即

$$\mathrm{d}E = đQ + đW + đE_{\mathrm{m}} \tag{3.28}$$

热力学第一定律即为能量守恒定律在热现象中的具体体现.

3.2.3 热容与焓

Def. 15 热容

设系统在某一过程中温度升高 ΔT 所吸收的热量为 ΔQ, 则定义热容 (heat capacity) 为

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{3.29}$$

将广延量 C 化为强度量:

- 摩尔热容 (molar heat capacity) $C_{\mathrm{m}} = C/n$ 表示 1 mol 物质的热容.
- 比热容 (specific heat capacity) $c = C/m$ 表示单位质量的物质的热容.

Prop. 7 等体热容与等压热容

等体过程

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3.30}$$

等压过程

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.31}$$

Pf 等体过程 $W = 0$, 从而 $C_V = \lim\limits_{\Delta T \to 0} \left(\dfrac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V$. 等压过程 $W = -p\Delta V$, $Q = \Delta U + p\Delta V$, 从而 $C_p = \lim\limits_{\Delta T \to 0} \left(\dfrac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T}\right)_p$.

Def. 16　焓

焓 (enthalpy) 为由 U, p, V 定义的热力学状态函数

$$H = U + pV \tag{3.32}$$

Prop. 8　定压过程的焓变

对于定压过程, 有

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_p \tag{3.33}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{3.34}$$

3.2.4　理想气体的内能、焓、热容

Law. 3　Joule 定律

一定量理想气体的内能只取决于温度, 与 p, V 无关, 即

$$U = U(T) \tag{3.35}$$

或者可等价地写为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{3.36}$$

Pf　由气体真空膨胀实验可得.

Prop. 9　理想气体的内能

引入等体热容, 有

$$\mathrm{d}U = C_V \,\mathrm{d}T \tag{3.37}$$

$$U = \int C_V \,\mathrm{d}T + U_0 \tag{3.38}$$

Prop. 10　理想气体的焓

理想气体的焓也只是温度的函数

$$H = H(T) = U(T) + nRT \tag{3.39}$$

引入等压热容, 有

$$\mathrm{d}H = C_p \,\mathrm{d}T \tag{3.40}$$

$$H = \int C_p \,\mathrm{d}T + H_0 \tag{3.41}$$

Pf 由焓的定义与理想气体物态方程可得.

Cor. 2 Mayer 关系

$$C_p - C_V = nR \tag{3.42}$$

Pf $C_p - C_V = \dfrac{\mathrm{d}(H-U)}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\mathrm{d}(nRT)}{\mathrm{d}T} = nR.$

Def. 17 热容比

定义热容比 (heat capacity ratio) 为

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \tag{3.43}$$

由于 $C_p = C_p(T), C_V = C_V(T)$, 从而 $\gamma = \gamma(T)$. 但若过程中温度变化范围不大, 可将 C_p, C_V, γ 均视为常量

Cor. 3

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \qquad C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \tag{3.44}$$

3.2.5 理想气体的绝热过程

Prop. 11 理想气体准静态绝热过程的微分方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma \frac{\mathrm{d}V}{V} = 0 \tag{3.45}$$

Pf $đQ = 0$, $đW = -p\,\mathrm{d}V$, then $\mathrm{d}U = -p\,\mathrm{d}V = C_V\,\mathrm{d}T$.

$nR\,\mathrm{d}T = (\gamma - 1)C_V\,\mathrm{d}T = (1-\gamma)p\,\mathrm{d}V = p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p. \implies V\,\mathrm{d}p + \gamma p\,\mathrm{d}V = 0.$

Prop. 12 Poisson 绝热方程

$$pV^\gamma = \text{Const} \tag{3.46}$$

Cor. 4

$$TV^{\gamma-1} = \text{Const} \qquad \frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{Const} \tag{3.47}$$

Prop. 13 绝热声速公式

$$a = \sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}} \tag{3.48}$$

3.2.6 Carnot 循环

Prop. 14 等温过程的功与热

$$W = -Q = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{3.49}$$

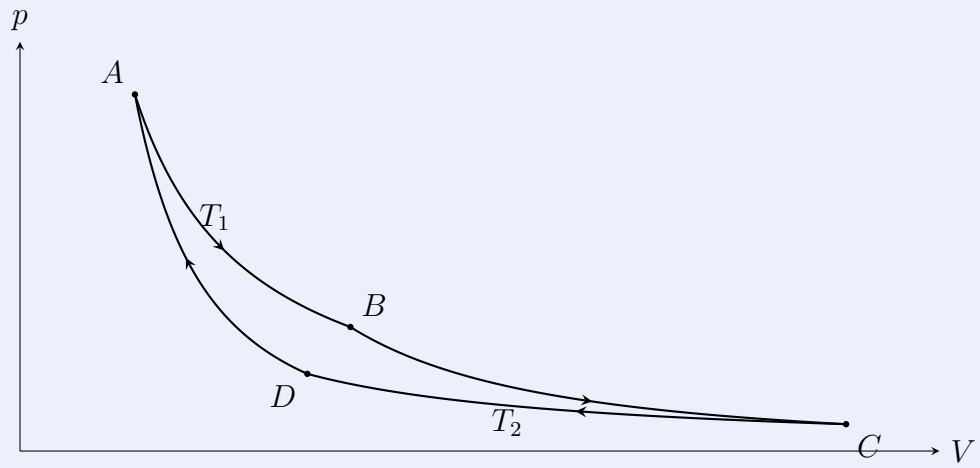
Pf $pV = nRT$, $W = -\int_{V_A}^{V_B} p\,\mathrm{d}V = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$.

Prop. 15 绝热过程的功与热

$$W = \Delta U = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{\gamma - 1} = C_V (T_B - T_A) \tag{3.50}$$

Def. 18 Carnot 循环

Carnot 循环过程由等温过程 $A \to B$, $C \to D$ 与绝热过程 $B \to C$, $D \to A$ 构成.



Prop. 16 Carnot 循环的分析

1. $A \to B$

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \tag{3.51}$$

2. $B \to C$

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \tag{3.52}$$

3. $C \to D$

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \tag{3.53}$$

4. $D \to A$

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1} \tag{3.54}$$

由两个绝热过程可得

$$\frac{V_B}{V_A}=\frac{V_C}{V_D} \tag{3.55}$$

由两个等温过程可得在整个循环中气体对外做的净功

$$W=Q_1+Q_2=R(T_1-T_2)\ln\frac{V_B}{V_A} \tag{3.56}$$

热功转化的效率为

$$\eta=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1} \tag{3.57}$$

Cor. 5　逆 Carnot 循环的效率

3.3　热力学过程的方向性

3.3.1　热力学第二定律

Law. 4　热力学第二定律

- Clausius 表述: 热量不可能自发地从低温物体传到高温物体, 而不引起其他变化.
- Kelvin 表述: 不可能从单一热源吸收热量, 并将其全部转化为功, 而不引起其他变化.
- Kelvin 表述的另一表述: 第二类永动机不存在.

Meth. 1　Clausius 表述与 Kelvin 表述的等价性

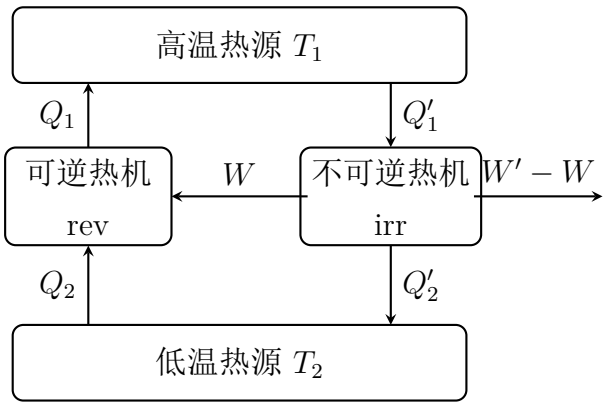
3.3.2　Carnot 定理

Thm. 1　Carnot 定理

所有工作于两个确定温度的热源之间的热机中, 可逆热机的效率最高, 即

$$\eta_{\text{rev}}\gg\eta_{\text{irr}} \tag{3.58}$$

Pf　设可逆热机 rev 和不可逆热机 irr 在各自循环中, 分别从 T_1 热源吸收热量 Q_1,Q_1', 向 T_2 热源放出热量 Q_2,Q_2', $T_1>T_2$, 对外做功 W,W'. 效率分别为 $\eta_{\text{rev}}=\dfrac{W}{Q_1}$.



Cor. 6

所有工作于两个确定温度的热源之间的可逆热机有相同的效率, 与工作物质及具体循环形式无关, 有

$$\eta_{\text{rev}} = \eta_{\text{C}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{3.59}$$

3.3.3 Clausius 不等式

Thm. 2 Clausius 不等式

对于任一一个循环过程, 有

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0 \tag{3.60}$$

当且仅当可逆循环时等号成立.

3.3.4 Clausius 熵

Def. 19 Clausius 熵

$$\Delta S = \int_A^B \frac{đQ}{T} \tag{3.61}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} \tag{3.62}$$

Thm. 3 热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \tag{3.63}$$

Prop. 17 理想气体的熵变

对于物质的量恒定为 n 的理想气体, 熵的全微分为

$$\mathrm{d}S = nC_{V,\text{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V} = nC_{p,\text{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T} - nR\frac{\mathrm{d}p}{p} = nC_{V,\text{m}}\frac{\mathrm{d}p}{p} + nC_{p,\text{m}}\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{3.64}$$

若 $C_{V,\mathrm{m}}$ 为常量, 则从平衡态 1 到 2 的熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1}\\ &= nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}-nR\ln\frac{p_2}{p_1}\\ &= nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{p_2}{p_1}+nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{V_2}{V_1}\end{aligned} \tag{3.65}$$

3.3.5 熵增定律

Law. 5 熵增定律

封闭系统经绝热过程后, 熵永不减少, 即

$$\Delta S \geq 0 \tag{3.66}$$

当且仅当可逆过程后熵不变.

3.4 热力学函数

3.4.1 Helmholtz 自由能与 Gibbs 自由能

Def. 20 Helmholtz 自由能

$$F = U - TS \tag{3.67}$$

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{3.68}$$

Def. 21 Gibbs 自由能

$$G = F + pV = U - TS + pV \tag{3.69}$$

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T \tag{3.70}$$

Def. 22 基本热力学函数, 热力学势

称 S, U, H, F, G 为基本热力学函数 (fundamental thermaldynamic function).
由内能 U 对其自然变量 S 或 V 作 Legendre 变换所得到的热力学函数, 连同 U 本身, 称为热力学势 (thermaldynamic potential). 对于粒子数固定的简单系统, 有四个热力学势 $\{U(S,V), H(S,p), F(T,V), G(T,p)\}$

Prop. 18　等温过程的最大功

系统在等温过程中对外做功不大于 Helmholtz 自由能的减少, 即

$$-W \leq -\Delta F \tag{3.71}$$

当且仅当可逆过程时取等.

Pf　由 Clausius 不等式 $\Delta S \geq \oint \frac{\text{đ}Q}{T}$, 等温过程中 $Q = \Delta U - W \leq T\Delta S$. 从而 $-W \leq -\Delta F = -\Delta U - T\Delta S$.

Prop. 19　等温等体过程方向的判据

等温等容过程中, 系统的 Helmholtz 自由能永不增加, 即

$$(\Delta F)_{T,V} \leq 0 \tag{3.72}$$

当且仅当可逆过程时取等.

Pf　等温等体过程中 $W = 0$, 从而 $\Delta F \leq 0$.

Prop. 20　等温等压过程方向的判据

等温等容过程中, 系统的 Gibbs 自由能永不增加, 即

$$(\Delta G)_{T,p} \leq 0 \tag{3.73}$$

当且仅当可逆过程时取等.

Pf　$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta F + p\Delta V \leq 0$.

3.4.2　Maxwell 关系

Meth. 2　由 U, H, F, G 的全微分导出 Maxwell 关系

1. 对 $U(S,V)$ 全微分

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \quad \Longrightarrow \begin{cases} T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ p = -\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{cases}$$

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

2. 对 $H(S,p)$ 全微分

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p \quad \Longrightarrow \begin{cases} T = \left(\dfrac{\partial H}{\partial S}\right)_p \\ V = \left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_S \end{cases}$$

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

3. 对 $F(T,V)$ 全微分

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \quad \Longrightarrow \begin{cases} S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

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

4. 对 $G(T,p)$ 全微分

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \quad \Longrightarrow \begin{cases} S = -\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p \\ V = \left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

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

Thm. 4　Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{3.74}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{3.75}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3.76}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.77}$$

Rmk　利用 Maxwell 关系, 可将 U, H 等不易测量的量, 转化为物态方程 $f(p,V,T)=0$, α, κ, 热容 C_V, C_p 等易测量的量.

Prop. 21　定体热容的熵表示, 温度不变时内能随体积变化率与物态方程的关系

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{3.78}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{3.79}$$

代入理想气体

Pf　对 $U(T,V)$ 全微分

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V &= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}T\right] - p\,\mathrm{d}V \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) - p\right]\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\end{aligned}$$

从而 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$

Prop. 22　等压热容的熵表示, 温度不变时焓随压强变化率与物态方程的关系

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{3.80}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.81}$$

Pf

Cor. 7　任意简单系统的等压热容与等体热容之差

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \tag{3.82}$$

Pf　由 Maxwell 关系与 $\alpha = \kappa_T \beta p$, 可得

$$\begin{aligned}C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T(\beta p)(\alpha V) = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}\end{aligned}$$

3.4.3 特性函数

Def. 23 特性函数

当一个热力学函数以其自然变量表示时, 可通过该函数及其各阶偏导数确定系统的全部平衡热力学性质, 则称其为特性函数 (characteristic function).

Rmk $U(S,V), H(S,p), F(T,V), G(T,p)$ 均为特性函数.

Prop. 23 以 $F(T,V)$ 作为特性函数

由全微分 $\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$, 可得熵与物态方程

$$S(T,V) = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad p(T,V) = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{3.83}$$

由 Helmholtz 自由能的定义式, $U = F + TS$, 可得内能

$$U(T,V) = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{3.84}$$

Prop. 24 以 $G(T,p)$ 为特性函数

由全微分 $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p$, 可得熵与物态方程

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \qquad V(T,p) = \frac{\partial G}{\partial p} \tag{3.85}$$

由 Gibbs 自由能的定义式, $U = G + TS - pV$, 可得内能

$$U(T,p) = G - T\frac{\partial G}{\partial T} \tag{3.86}$$

3.4.4 基本热力学函数的确定

Prop. 25 以 T,V 为独立状态参量

物态方程为 $p = p(T,V)$, 内能全微分为

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = C_V\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V$$

从而内能为

$$U = U_0 + \int C_V\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \tag{3.87}$$

熵的全微分为

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

从而熵为

$$S = S_0 + \int \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{3.88}$$

等体热容满足偏导数关系

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\,\frac{\partial}{\partial V}\bigg|_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\,\frac{\partial}{\partial T}\bigg|_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

从而等体热容为

$$C_V = C_{V,0} + T\int_{V_0}^{V} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V \tag{3.89}$$

Rmk 若通过实验测量或统计力学推导得到物态方程 $p = p(T,V)$ 与某一体积 V_0 下的等体热容 $C_{V,0}$, 则可求出内能 U 与熵 S.

Prop. 26 以 T, p 为独立状态参量

物态方程为 $V = V(T,p)$, 则焓为

$$H = H_0 + \int C_p\,\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p \tag{3.90}$$

再由 $U = H - pV$ 可进一步求出内能. 熵为

$$S = S_0 + \int \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \tag{3.91}$$

等压热容为

$$C_p = C_{p,0} - T\int_{p_0}^{p} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p \tag{3.92}$$

Rmk 若通过实验测量或统计力学推导得到物态方程 $V = V(T,p)$ 与某一压强 p_0 下的等压热容 $C_{p,0}$, 则可求出焓 H, 内能 U 与熵 S.

Cor. 8 理想气体的焓、熵、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能

$$H = H_0 + \int C_p\,\mathrm{d}T \tag{3.93}$$

$$S = S_0 + \int \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T - nR\ln T \tag{3.94}$$

$$F = U_0 - TS_0 - T\int \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int C_V\,\mathrm{d}T - nRT\ln V \tag{3.95}$$

$$G = H_0 - TS_0 - T\int \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int C_p\,\mathrm{d}T + nRT\ln p = nRT(\varphi + \ln p) \tag{3.96}$$

Eg. 1　van der Waals 气体

3.4.5　热动平衡的判据

Thm. 5　熵判据

一个孤立系统对于各种可能的虚变动, 平衡态的熵最大.

Pf　由熵增原理可得.

Prop. 27　熵判据的数学表述

设 ΔS 为围绕某一状态发生的各种可能的虚变化所引起的熵变. 孤立系统处于稳定平衡状态 $\Longleftrightarrow \Delta S < 0$.

- 对 ΔS 作 Taylor 展开, 保留到二阶项

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + O(\delta^3 S) \tag{3.97}$$

- 一阶变分 $\delta S = 0$ 时, 熵有极值;
- $\delta S = 0$ 且二阶变分 $\delta^2 S < 0$ 时, 熵有极大值, 且有平衡的稳定性.
- 若 S 为全局极大值, 则称为稳定平衡; 若 S 仅为局部极大值, 非全局极大值, 则称为亚稳平衡. 若 $\delta S = \delta^2 S = 0$, 则称为中性平衡.

Thm. 6　Helmholtz 自由能判据

等温等体系统处于稳定平衡状态 $\Longleftrightarrow$

$$\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F + O(\delta^3 F) > 0 \tag{3.98}$$

其中 $\delta F = 0$ 为平衡条件, $\delta^2 F > 0$ 为稳定性条件.

Thm. 7　Gibbs 自由能判据

等温等压系统处于稳定平衡状态 $\Longleftrightarrow$

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G + O(\delta^3 G) > 0 \tag{3.99}$$

其中 $\delta G = 0$ 为平衡条件, $\delta^2 G > 0$ 为稳定性条件.

Eg. 2　均匀系统的热动平衡

均匀系统达到平衡, 要求整个系统的温度和压强是均匀的. 稳定平衡要求

$$C_V > 0 \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \tag{3.100}$$

3.4.6　开放系统的热力学基本方程

Def. 24　化学势

开放系统的粒子数 N 可变, 从而物质的量 n 也可变, 定义化学势 (chemical potential) 为增加 1 mol 物质 Gibbs 自由能的增量

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{3.101}$$

Prop. 28　开放系统 Gibbs 自由能的全微分

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \mu\,\mathrm{d}n \tag{3.102}$$

定义摩尔 Gibbs 自由能为 $G(T,p,n) = nG_{\mathrm{m}}(T,p)$, 则 $\mu = G_{\mathrm{m}}$

Cor. 9　化学势的全微分

$$\mu = \frac{-S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p}{n} = -S_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T \tag{3.103}$$

Pf　$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(n\mu) = n\,\mathrm{d}\mu + \mu\,\mathrm{d}n - S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \mu\,\mathrm{d}n$, 消去 $\mu\,\mathrm{d}n$ 即可.

Thm. 8　开放系统的热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}n \tag{3.104}$$

Cor. 10　开放系统的焓、Helmholtz 自由能的全微分

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p + \mu\,\mathrm{d}n \tag{3.105}$$

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}n \tag{3.106}$$

Def. 25　巨势

称热力学函数

$$J = F - \mu n \tag{3.107}$$

为巨势 (grand potential). 由 $G=n\mu$ 可得 $J=F-G=-pV$. 巨势 J 的全微分为

$$\mathrm{d}J=-S\,\mathrm{d}T-p\,\mathrm{d}V-n\,\mathrm{d}\mu \tag{3.108}$$

巨势 $J(T,V,\mu)$ 是以 T,V,μ 为自然变量的特性函数.

3.5 热辐射的热力学规律

Eg. 3 平衡热辐射场的基本性质

由热力学第二定律可得, 一个平衡的热辐射场的能量密度 u 只依赖于温度 $u=u(T)$, 从而辐射场的内能为

$$U(T,V)=u(T)V \tag{3.109}$$

辐射场的能量密度与压强满足

$$p=\frac{1}{3}u \tag{3.110}$$

结合热力学理论, 可得电磁辐射的能量密度为

$$u=\frac{1}{4}aT^4 \tag{3.111}$$

熵为

$$S=\frac{4}{3}aT^3V \tag{3.112}$$

辐射流密度为

$$J=\frac{1}{4}cu=\sigma T^4 \tag{3.113}$$

3.6 磁介质的热力学规律

4 相变

4.1 单元系的复相平衡

Def. 1 单元系

称一种化学意义上纯的, 只含一种化学组分的物质系统, 为单元系 (one-component system).

Def. 2 复相系

称一个可以分为若干个均匀的宏观部分, 而整体不均匀的系统, 为复相系 (multiphase system). 其中, 一个物理性质与化学成分处处均匀的宏观部分, 称为一个相 (phase).

4.1.1 复相平衡及稳定性条件

Thm. 1 单元二相系的复相平衡条件

设单元二相系构成一个孤立系统, 有 α 与 β 两个相. 该单元复相系达到平衡 $\Longleftrightarrow$

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta \\ p^\alpha = p^\beta \\ \mu^\alpha = \mu^\beta \end{cases} \tag{4.1}$$

上述三个条件分别称为热平衡条件、力学平衡条件、相变平衡条件.

Pf 由于系统孤立, 满足 $U^\alpha + U^\beta \equiv U_{\text{total}}$, $V^\alpha + V^\beta \equiv V_{\text{total}}$, $n^\alpha + n^\beta \equiv n_{\text{total}}$. 从而虚变动需满足 $\delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0$, $\delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$, $\delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0$. 于是利用热动平衡的熵判据, 系统的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta &= \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \,\delta V^\alpha - \mu^\alpha \,\delta n^\alpha}{T^\alpha} + \frac{\delta U^\beta + p^\beta \,\delta V^\beta - \mu^\beta \,\delta n^\beta}{T^\beta} \\ &= \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}\right)\delta U^\alpha + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta}\right)\delta V^\alpha - \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta}\right)\delta n^\alpha = 0 \end{aligned} \tag{4.2}$$

由于 $\delta U^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\alpha$ 的任意性, 令系数为零, 则可得 $T^\alpha = T^\beta$, $p^\alpha = p^\beta$, $\mu^\alpha = \mu^\beta$.

Meth. 1 由 Lagrange 乘子法求解复相平衡条件

1. 设约束为 $U = \sum_\alpha U_\alpha$, $V = \sum_\alpha V_\alpha$, $n = \sum_\alpha n_\alpha$, 下标代表第 α 个相.

2. 引入 Lagrange 乘子 λ_U, λ_V, λ_n, 定义辅助函数

$$\phi = \sum_\alpha S_\alpha - \lambda_U \left(\sum_\alpha U^\alpha - U \right) - \lambda_V \left(\sum_\alpha V_\alpha - V \right) - \lambda_n \left(\sum_\alpha n_\alpha - n \right) \tag{4.3}$$

3. 由熵判据, 令 $\delta\phi = 0$, 可得

$$\sum_\alpha \left[\left(\frac{1}{T_\alpha} - \lambda_U \right) \delta U_\alpha + \left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \lambda_V \right) \delta V_\alpha - \left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} + \lambda_n \right) \delta n_\alpha \right] = 0 \tag{4.4}$$

从而 $T_\alpha = 1/\lambda_U \equiv T$, $p_\alpha = \lambda_V T \equiv p$, $\mu_\alpha = -\lambda_n T \equiv \mu$. 即, 整个平衡系统有共同的温度、压强与化学势.

Thm. 2　平衡稳定性条件

对于每个 α 相, 均要求满足

$$\delta p\, \delta V_\mathrm{m} - \delta T\, \delta S_\mathrm{m} \le 0 \tag{4.5}$$

$$C_V > 0 \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} < 0 \tag{4.6}$$

4.1.2　相图与 Clapeyron 方程

Def. 3　相图

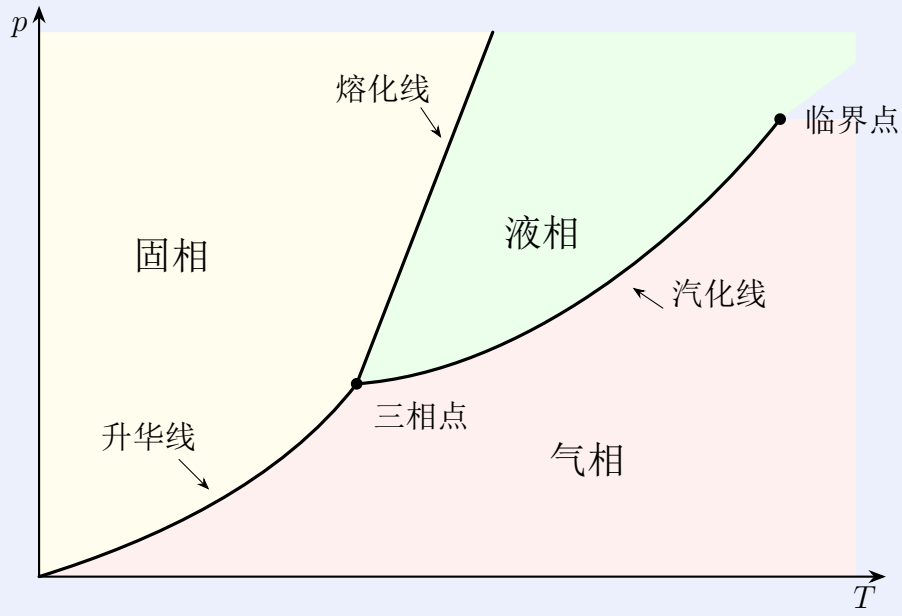
- 对于一个单元复相系, 两相平衡时满足

$$T^\alpha = T^\beta = T \qquad p^\alpha = p^\beta = p \qquad \mu^\alpha(T,p) = \mu^\beta(T,p) \tag{4.7}$$

该关系确定了 T-p 图上的一条曲线, 固相 (solid phase)、液相 (liquid phase)、气相 (gas phase) 之间三种两相平衡关系分别给出熔化线 (melting curve)、汽化线 (vaporization curve)、升华线 (sublimation curve), 三线相交处称为三相点 (triple point).

- 汽化线有一个终点, 称为临界点 (critical point). 临界点之外液相与气相的区别消失, 成为单一流体状态, 称为超临界流体 (supercritical fluid).

- 典型相图示意图:



Thm. 3　Clapeyron 方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T(V_{\mathrm{m}}^{\beta}-V_{\mathrm{m}}^{\alpha})} \tag{4.8}$$

其中 $L=T(S_{\mathrm{m}}^{\beta}-S_{\mathrm{m}}^{\alpha})$ 称为相变潜热 (latent heat of phase transition).

Pf　$\mathrm{d}\mu^{\alpha}=-S_{\mathrm{m}}^{\alpha}\,\mathrm{d}T+V_{\mathrm{m}}^{\alpha}\,\mathrm{d}p=\mathrm{d}\mu^{\beta}=-S_{\mathrm{m}}^{\beta}\,\mathrm{d}T+V_{\mathrm{m}}^{\beta}\,\mathrm{d}p$, 从而 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{S_{\mathrm{m}}^{\beta}-S_{\mathrm{m}}^{\alpha}}{V_{\mathrm{m}}^{\beta}-V_{\mathrm{m}}^{\alpha}}$.

Def. 4　一级相变, 连续相变

发生相变时, $\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}$, 从而化学势连续. 而化学势的一阶导数为

$$S_{\mathrm{m}}=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p}\qquad V_{\mathrm{m}}=\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T} \tag{4.9}$$

- 若满足 $S_{\mathrm{m}}^{\beta}\neq S_{\mathrm{m}}^{\alpha}$ 或 $V_{\mathrm{m}}^{\beta}\neq V_{\mathrm{m}}^{\alpha}$, 即化学势的一阶导数不连续, 则称为一级相变 (first-order phase transition);
- 若 $S_{\mathrm{m}}^{\beta}=S_{\mathrm{m}}^{\alpha}$ 且 $V_{\mathrm{m}}^{\beta}=V_{\mathrm{m}}^{\alpha}$, 即化学势的一阶导数也连续, 但存在更高阶的奇异性, 则称为连续相变 (continuous phase transition).
- 典型相图中熔化线、汽化线、升华线上发生的是一级相变, 临界点上发生的是连续相变.

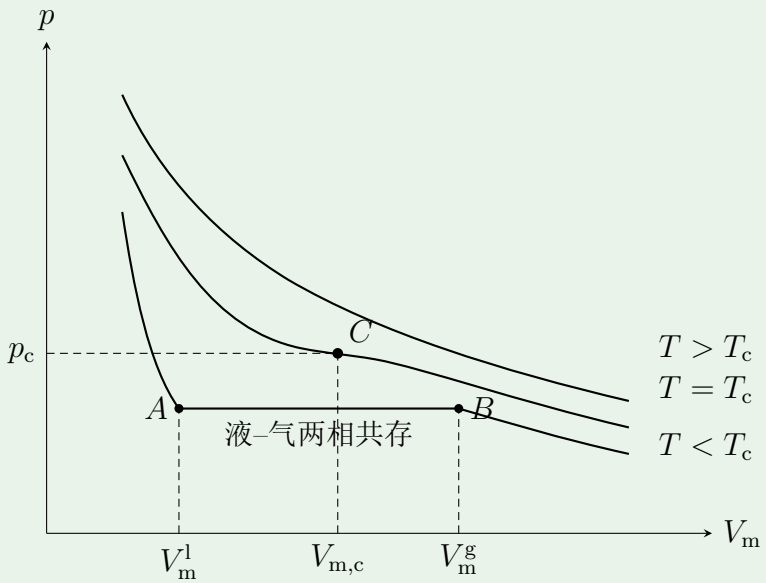
4.1.3 气液相变

Prop. 1 理想气体的气液相变

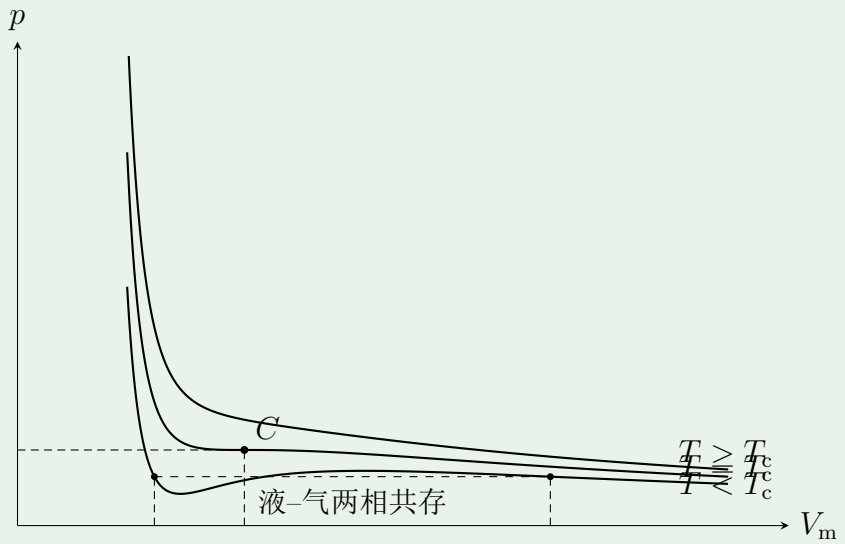
- $T > T_c$: 无论压强多大, 物质均处于气态;
- $T = T_c$: 当 $p < p_c$ 时, 物质处于气态; 当 $p > p_c$ 时, 物质处于无法区分气液的状态. 且有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T \Big|_{(p,V_m,T)=(p_c,V_{m,c},T_c)} = 0 \tag{4.10}$$

- $T < T_c$: $V_m > V_m^g$ 时, 物质为气态; $V_m < V_m^l$ 时, 物质为液态; $V_m^l < V_m < V_m^g$ 时, 气液共存, 且此时压强一定.



Prop. 2 van der Waals 气体的气液相变



4.2 Landau 相变理论

4.3 多元系的相变

4.4 化学平衡

4.5 热力学第三定律