第二章 统计系综理论

1. 统计物理的基本概念

统计物理的基本观点：

宏观量是相应微观量的统计平均。

统计规律：

在一定的宏观条件下，某一时刻，系统以一定的几率处于某一微观状态。

注：1° 统计规律是用来联系宏观状态和微观状态的。

2° 统计规律与力学规律相对，力学规律是决定性的。

3° 微观运动由力学规律确定。

统计理论的基本假设：

等几率原理：处于平衡态的孤立系统，它的各个可能的微观状态出现的几率相等。

2、微观状态的描述

① 微观状态的经典描述（描述方式：广义坐标、广义动量；遵循方程：正则方程）

（单粒子）相空间坐标：(x, y, z, p_x, p_y, p_z)

能量 $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

子系：构成宏观物体的基本单元。

子相空间：子系的广义坐标和广义动量构成的相空间。若子系有 r 个自由度，则子相空间有 $2r$ 个自由度。

② 微观状态的量子描述（描述方式：量子态；遵循方程：薛定谔方程）

量子态数目：$d\Omega = \frac{dq_1 dq_2 dq_3\, dp_1 dp_2 dp_3}{h^3} = \frac{V}{h^3} dp_1 dp_2 dp_3$.

注：由测不准关系 $\Delta q \Delta p \approx h$，所以一个状态对应于相空间的一个体积，称为相格。对于一维粒子，相格大小为 h；对三维粒子，相格大小为 h^3.

全同粒子：内禀性质（质量、电荷、自旋）一样的粒子。

特性：全同粒子不可分辨。

在量子力学中，非定域子系的

定域子系：波包不随时间扩散的子系。

非定域子系：波包随着时间扩散的子系。

全同粒子的分类：

费米子：自旋为半整数，$\frac{2n+1}{2}\hbar$ $(n=0,1,2,\cdots)$

玻色子：自旋为整数，$n\hbar$ $(n=0,1,2,\cdots)$

注：1° 全同费米子交换坐标，波函数变号，

2° 全同玻色子交换坐标，波函数不变号。

泡利不相容原理：

对于多粒子系统，全同费米子不可以处于同一单粒子状态。

3、系综理论

~~微正则系综~~

正则方程：
$$\begin{cases}\dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} & (i=1,2,\cdots,s)\\[2mm] \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i}\end{cases}$$

其中哈密顿量 $H = H(q_1, q_2, \cdots, q_s, p_1, \cdots, p_s)$

注：如果外加保守力场不是时间的显函数，那么哈密顿量不显含时间。依据正则方程，相空间的轨道曲线永不自交，或是一封闭曲线；不同初态的轨道也不相交。

相空间的体积元：$d\Omega = dq_1\cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s$

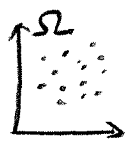
几率密度：在时间t，系统的微观状态~~在dΩ体积元出现~~为Ω的几率密度为$\rho(q_1,\cdots,q_s; p_1,\cdots p_s; t)$

它满足归一化条件：$\int \rho d\Omega = 1$

统计物理基本观点的数学表述：

$$\bar{O} = \int O\rho d\Omega$$

系综的用处：
力学量对微观状态的统计平均等价于其对系综的平均。
用系综有利于求系统的几率密度。



系综：处于某一微观状态，且性质与被研究的系统完全相同的，彼此独立的大量假想系统的集合。

刘维定理：系综微观状态的数密度的随体导数（全微分）为零。

$\frac{d\tilde{\rho}}{dt}=0$，其中 $\tilde{\rho}$ 为系综中系统微观状态处于 $d\Omega$ 的数密度。

证明：（与不可压流体的质量守恒关系相似）

~~在微观状态Ω处的~~

在 $d\Omega$ 内的系统数的变化量为

$$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t}\,dt\,d\Omega \qquad ①$$

在 q_i 面流入 $d\Omega$ 的系统数为

$$\tilde{\rho}\,\dot{q}_i\,dt\,dA$$ （dA为q_i面的面积）

在 q_i+dq_i 面流出 $d\Omega$ 的系统数为

$$(\tilde{\rho}\dot{q}_i)\big|_{q_i+dq_i}\,dt\,dA$$

所以，在 q_i 方向上净流入 $d\Omega$ 的系统数为

$$-\frac{\partial(\tilde{\rho}\dot{q}_i)}{\partial q_i}\,dt\,dq_i\,dA = -\frac{\partial(\tilde{\rho}\dot{q}_i)}{\partial q_i}\,dt\,d\Omega$$

所以，净流入 $d\Omega$ 的系统数为

$$-\sum_i\left[\frac{\partial(\tilde{\rho}\dot{q}_i)}{\partial q_i}+\frac{\partial(\tilde{\rho}\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right]dt\,d\Omega \qquad ②$$

①、②式相等，有

$$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial(\tilde{\rho}\dot{q}_i)}{\partial q_i}+\frac{\partial(\tilde{\rho}\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right]=0$$

所以
$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt}=\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t}+\sum_i\left[\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial p_i}\dot{p}_i\right]$$
$$=-\tilde{\rho}\sum_i\left[\frac{\partial\dot{q}_i}{\partial q_i}+\frac{\partial\dot{p}_i}{\partial p_i}\right]$$

系统变化符合正则方程，则

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt}=-\tilde{\rho}\sum_i\left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i}-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i\partial q_i}\right]=0 \qquad \square.$$

注：刘维定理的另一种表述形式

$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t}+\{\tilde{\rho},H\}=0$，其中泊松括号 $\{O_1,O_2\}=\sum_i\left\{\frac{\partial O_1}{\partial q_i}\frac{\partial O_2}{\partial p_i}-\frac{\partial O_1}{\partial p_i}\frac{\partial O_2}{\partial q_i}\right\}$

4. 微正则系综

① 微正则系综的宏观条件：系统为孤立系统，且达到平衡态。

② 在平衡态下，系统的宏观量不变，即

$$\frac{d\overline{O}}{dt} = \frac{d}{dt}\int O\rho\, d\Omega = \int O\frac{\partial\rho}{\partial t}d\Omega = 0$$

因为宏观量 O 是任意的，所以 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$，即处于平衡态的系统的几率密度函数不显含时间。

③ 等几率原理的数学表述：

平衡态孤立系统的几率密度函数

$$\rho = \begin{cases} C, & E \le H \le E+\Delta E \\ 0, & \text{elsewhere} \end{cases} \qquad (\Delta E \to 0)$$

且 $\lim\limits_{\Delta E\to 0} C\int_{H\in[E,E+\Delta E]} d\Omega = 1$

说明：1° 各态历经假说：对于孤立的保守力学系统，只要时间足够长，从任一初态出发，都能经历能量曲面上的一切微观状态。

数学上证明了各态历经假说的不成立。

2° 各态历经能实现的物理原因：

宏观的准孤立系统会受到外界的干扰，这保证了各态是可以历经的。各态历经使等几率原理可能成立。

3° 长时间平均与系综平均相等：

对平衡态下的孤立系统，在很长时间内，系统将要历经所有的微观状态，从而长时间平均应该和系综平均相等。

注：也就相当于长时间的几率应等于概率。

④ 量子统计系综

对于全同粒子，微观状态应改为量子态，即

$$d\Omega \rightarrow \frac{d\Omega}{N!\,h^s}$$

其中，h^s 为系统相空间的相格大小，$N!$ 由全同粒子顺序无关引入。

微正则系综具有确定的宏观参量(N, E, V)，量子态总数为

$$\Omega(N,E,V)=\int_{E\le H\le E+\Delta E}\frac{d\Omega}{N!\,h^s}$$

由等几率原理，每个量子态出现的几率为

$$C=\frac{1}{\Omega(N,E,V)}$$

⑤ 微正则系综的热力学公式.

1° 玻耳兹曼关系（量子态数与熵的关系）和热动平衡条件

假设一个孤立系统 A 由两个相互作用微弱的系统 A_1 和 A_2 构成。$\Omega_1(N_1,E_1,V_1)$ 和 $\Omega_2(N_2,E_2,V_2)$ 分别为 A_1, A_2 粒子数、能量，体积给定时的量子态总数。

则系统 A 的量子态数 $\Omega=\Omega_1\Omega_2$.

假设 A_1, A_2 有热接触，但它们的粒子数，体积都不变。因为系统 A 是孤立的，所以 A 的能量 $E=E_1+E_2$ 是个常量。

省去 N, V，则系统的量子态数可写为

$$\Omega(E_1,\ E-E_1)=\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E-E_1)$$

依据等概率原理，平衡态下孤立系统的一切可能的微观状态出现的概率相等。那么，若 $E_1=\bar{E}_1$ 时，Ω 有极大值，则 A_1 能量为 $\bar{E}_1$ 是最概然的情况。对于宏观系统，Ω 的极大值非常陡，所以近似地可以认为 A_1 的最概然能量 $\bar{E}_1$ 就是它的宏观表现能量.

现求热动平衡条件。

$$\because\quad \left.\frac{\partial\Omega}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1}=0$$

$$\text{而}\quad \left.\frac{\partial\Omega}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1}=\left.\left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1}\Omega_2+\Omega_1\frac{\partial\Omega_2}{\partial E_2}\frac{dE_2}{dE_1}\right)\right|_{E_1=\bar{E}_1}$$

$$=\left.\left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1}\Omega_2-\Omega_1\frac{\partial\Omega_2}{\partial E_2}\right)\right|_{E_1=\bar{E}_1}$$

$$=\left.\left[\Omega_1\Omega_2\left(\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial E_1}-\frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial E_2}\right)\right]\right|_{E_1=\bar{E}_1}$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial\ln\Omega_1}{\partial E_1}\right)_{N_1,V_1}=\left(\frac{\partial\ln\Omega_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2}\quad\text{为一个热动平衡条件}$$

$$\text{定义}\quad \beta=\left(\frac{\partial\ln\Omega(N,E,V)}{\partial E}\right)_{N,V}$$

则 $\beta_1 = \beta_2$ 为热动平衡条件之一.

热力学的一个热平衡条件为

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2, V_2}$$

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

这一步很有问题. $\boxed{\text{所以, } \beta \propto \frac{1}{T}}$. 令

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

则 $S = k\ln\Omega$ ，这就是玻耳兹曼关系.

类似的，我们可以分别改变 N 和 V，其它两个参量不变化，则有热动平衡条件：

$$\left(\frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial N_1}\right)_{V_1, E_1} = \left(\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial N_2}\right)_{V_2, E_2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln\Omega_1}{\partial V_1}\right)_{N_1, E_1} = \left(\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial V_2}\right)_{N_2, E_2}$$

定义 $\alpha = \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial N}\right)_{V,E}$

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,E}$$

得到所有的热动平衡条件：

$$\begin{cases} \alpha_1 = \alpha_2 \\ \beta_1 = \beta_2 \\ \gamma_1 = \gamma_2 \end{cases}$$

比较 $d\ln\Omega = \alpha\, dN + \beta\, dE + \gamma\, dV$

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

得

$$\begin{cases} \alpha = -\frac{\mu}{kT} \\ \beta = \frac{1}{kT} \\ \gamma = \frac{p}{kT} \end{cases}$$

2° 单原子经典理想气体的热力学函数(物态方程、内能、熵)

(状态方程

单原子理想气体的哈密顿量 $H=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}$，其中$N$为粒子数。

~~微观状态~~数目 $\Omega(E)=\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int_{E\le H\le E+\Delta E} dq_1\cdots dq_{3N}\,dp_1\cdots dp_{3N}$

(量子态)

定义 $\Sigma(E)=\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int_{H\le E} dq_1\cdots dq_{3N}\,dp_1\cdots dp_{3N}$

$$=\frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\int_{H\le E} dp_1\cdots dp_{3N}$$

$$=\frac{V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{N!\,h^{3N}}\int_{\sum_1^{3N}x_i^2\le 1} dx_1\cdots dx_{3N}$$

定义 $C(N)=\int_{\sum_1^{3N}x_i^2\le 1} dx_1\cdots dx_{3N}$

定义 $C(N,r)=\int_{\sum_1^{3N}x_i^2\le r^2} dx_1\cdots dx_{3N}$，则 $C(N,r)$为半径为r的

$3N$维球体的体积。且 $C(N,r)=C(N)\,r^{3N}$

记 $I=\int_\Omega e^{-\frac{1}{2}(\sum_1^{3N}x_i^2)}dx_1\cdots dx_{3N}$，其中$\Omega$为$3N$维全空间，则

$$I=\left(\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{1}{2}x^2}dx\right)^{3N}=\left(\sqrt{2\pi}\right)^{3N}=(2\pi)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\text{又},\ I=\int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{2}}dr\left(\frac{dC(N,r)}{dr}\right)$$

$$=\int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{2}}dr\left(C(N)\cdot 3N\cdot r^{3N-1}\right)$$

$$=3N\cdot C(N)\cdot\int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{2}}r^{3N-1}dr$$

$$=\frac{3N}{2}(\sqrt{2})^{3N}C(N)\cdot\int_0^\infty e^{-r'}r'^{\frac{3N}{2}-1}dr'\qquad\left(r'=\frac{r^2}{2}\right)$$

$$=\frac{3N}{2}(\sqrt{2})^{3N}C(N)\cdot\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)$$

$$=C(N)(\sqrt{2})^{3N}\,\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)$$

其中，Gamma函数 $\Gamma(x)\equiv\int_0^\infty e^{-t}t^{x-1}dt$，

且对于正整数n，$\Gamma(n)=(n-1)!$，$\Gamma(n+\frac{1}{2})=(n-\frac{1}{2})!$

定义半整数的阶乘 $(n-\frac{1}{2})!\equiv(n-\frac{1}{2})(n-\frac{3}{2})\cdots(\frac{1}{2})\sqrt{\pi}$

比较两个I的值，得 $C(N)=\dfrac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}$.

所以 $\Sigma(E)=\dfrac{V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{N!\,h^{3N}}C(N)=\dfrac{V^N(2mE)^{\frac{3N}{2}}\pi^{\frac{3N}{2}}}{N!\,h^{3N}\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}$

得到 $\Omega(E)=\dfrac{d\Sigma(E)}{dE}\Delta E=\dfrac{3N}{2}\dfrac{1}{E}\Sigma(E)\Delta E$

由玻耳兹曼关系，得熵

$$S=k\ln\Omega=k\ln\left[\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E}\frac{V^N(2mE\pi)^{\frac{3N}{2}}}{N!\,h^{3N}(\frac{3N}{2})!}\right]$$

$$=k\left\{N\ln\left[\frac{V(2mE\pi)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\right]-\ln N!-\ln\left(\frac{3N}{2}\right)!+\ln\frac{3N}{2}+\ln\frac{\Delta E}{E}\right\}$$

由Sterling公式：当m很大时，$\ln m!\approx m\ln m-m$，得

$$S=k\left\{N\ln\left[\frac{V}{Nh^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{5N}{2}+\ln\frac{3N\Delta E}{2E}\right\}$$

因为ΔE不能影响热力学极限，则应有 $\frac{E}{N}<\Delta E\ll E$. 这意味着，使系统实现各态历经的能量波动$\Delta E$很小，但却足够影响微观状态。因此，

$\ln\frac{3}{2}<\ln\frac{3N\Delta E}{2E}\ll\ln\frac{3N}{2}$ ，即$\ln\frac{3N\Delta E}{2E}$这一项在大N极限下，与N相比，可以忽略.

得到单原子理想气体的熵

$$S(N,E,V)=Nk\ln\left[\frac{V}{Nh^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{5}{2}Nk$$

得到内能

$$E(N,S,V)=\frac{3h^2N^{\frac{5}{3}}}{4\pi mV^{\frac{2}{3}}}\exp\left\{\frac{2S}{3Nk}-\frac{5}{3}\right\}$$

所以 $T=\left(\dfrac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}=\dfrac{2E}{3Nk}$,

得到内能 $E=\frac{3}{2}NkT$

又 $p=-\left(\dfrac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S}=\dfrac{2E}{3V}$

得到物态方程

$$pV=NkT$$

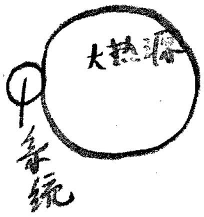
由 $E=\frac{3}{2}NkT$ 和 $V=\frac{NkT}{p}$，得熵

$$S\text{[redacted]} = Nk\ln\left[\frac{kT}{p}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{5}{2}Nk$$

综合所有结果，得

$$\begin{cases} \text{物态方程} & pV=NkT \\ \text{内能} & E=\frac{3}{2}NkT \\ \text{熵} & S(T,p,N)=Nk\ln\left[\frac{kT}{p}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{5}{2}Nk \end{cases}$$

5、正则系综



①正则系综的宏观条件：系统和大热源接触，组成孤立系统，且达到平衡态。

②正则系综的几率[redacted]函数和正则配分函数

系统与大热源构成孤立系统，达到平衡态，具有确定的温度.

所以，[redacted]正则系综具有确定的 (T,V,N)。

假设系统与大热源间的相互作用能[redacted]远小于系统和大热源的能量 E_1, E_2.

由于系统与大热源组成[redacted]孤立系统，所以总能量 $E=E_1+E_2$ 为常值。

记系统处于量子态 s 的几率[redacted]为 $\rho_{1s}(E_1)$，其中 E_1 为[redacted]量子态对应的能量。

设系统和大热源的复合系统[redacted]能量为 E 时的量子态总数为 $\Omega(E)$，

大热源能量为 $E-E_1$ 时的量子态总数为 $\Omega_2(E-E_1)$。

由等几率原理，知

$$\rho_{1s}(E_1)=\frac{\Omega_2(E-E_1)}{\Omega(E)}$$

~~设系统能量的平均~~

因为系统能量的平均值远小于大热源的能量，且宏观系统发生大偏离的几率很小。所以，可以认为 $\frac{E_1}{E}\ll 1$ 恒成立。

~~$\Omega_2(E-E_1)$ 是一个极大的~~

~~因为大热源只是用于为系统提供一个确定的温度，它的其它性质不影响正则系综，所以可以假定大热~~

$\Omega_2(E-E_1)$ 是一个极大的数，所以展开时应使用一种特定的方法。

例如对理想气体，在量级上

$$\Omega_2(E-E_1)\sim(E-E_1)^M$$ ，其中 $M=O(N)$

N 为大热源粒子数.

如果作二项式展开，即直接展开，得

$$(E-E_1)^M = E^M\left(1-\frac{E_1}{E}\right)^M$$

$$= E^M\left[1-M\frac{E_1}{E}+\frac{M(M-1)}{2!}\left(\frac{E_1}{E}\right)^2+\cdots\right]$$

虽然 $\frac{E_1}{E}=o(1)$，但 $M\frac{E_1}{E}$ 有可能为 $O(1)$，所以高阶项不能忽略。

如果先取对数再作展开，则

$$(E-E_1)^M = \exp\{\ln(E-E_1)^M\}$$

$$= \exp\left\{M\left[\ln E+\ln\left(1-\frac{E_1}{E}\right)\right]\right\}$$

$$= \exp\left\{M\left[\ln E-\frac{E_1}{E}-\frac{1}{2}\left(\frac{E_1}{E}\right)^2-\cdots\right]\right\}$$

则由于 $\frac{E_1}{E}=o(1)$，是小量，所以高阶项可以忽略。统计物理中，这种展开方法较常见。

对几率函数做相似的估计，得

$$\rho_{1s}(E_1) = \frac{1}{\Omega(E)}\exp\{\ln\Omega_2(E-E_1)\}$$

其实这里 E_1 不是小量，高阶量能否一定忽略还不好说。

$$\approx \frac{1}{\Omega(E)}\exp\left\{\ln\Omega_2(E)-\frac{\partial\ln\Omega_2(E)}{\partial E}E_1\right\}$$

$$= \frac{\Omega_2(E)}{\Omega(E)}e^{-\beta E_1}$$

其中，$\beta = \frac{\partial\ln\Omega_2(E)}{\partial E}$

因为 $\frac{\Omega_2(E)}{\Omega(E)}$ 与 E_1 无关，可以记为 $\frac{1}{Z_N}$。又 β 由大热源决定，大热源只影响系统的温度，但 ρ_{1s} 是系统的性质，所以 ρ_{1s} 中除了 T 以外，不包含大热源的任何信息。所以，只可能有 $\beta=\beta(T)$.

所以，正则系综处于量子态 s 的几率为

$$\rho_s(E_s) = \frac{1}{Z_N}e^{-\beta E_s}$$

其中，正则配分函数 Z_N 由归一化条件确定，得

$$Z_N = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

注：由于 $\beta=\beta(T)$，与大热源的其它信息无关[redacted]，所以对于两个大热源，$\beta_1(T)=\beta_2(T)$，即 $\beta(T)$ 是一个与大热源无关的函数。又 β 由大热源决定，所以对于两个系统，$\beta^1(T)=\beta^2(T)$，即 $\beta(T)$ 是一个系统无关的函数。所以可以取一个具体的系统来确定 β，后面将指明 $\beta=\frac{1}{k_BT}$.

③ 正则系综的热力学公式.(内能、物态方程、熵、自由能)

能量 E_s 与广义坐标(或外参量) $\{y_\lambda\}$ 相关,从而正则配分函数

$$Z_N=\sum_s e^{-\beta E_s}=Z_N(\beta,\{y_\lambda\}).$$

内能

$$\begin{aligned}\bar{E}&=\sum_s E_s\rho_s\\&=\frac{1}{Z_N}\sum_s E_s e^{-\beta E_s}\\&=\frac{1}{Z_N}\sum_s\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}e^{-\beta E_s}\right)\\&=-\frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial\beta}\\&=-\frac{\partial\ln Z_N}{\partial\beta}\end{aligned}$$

广义力与能量间的关系为 $Y_\lambda=\frac{\partial E_s}{\partial y_\lambda}$ (广义力通过广义位移做功).

宏观广义力

$$\begin{aligned}\bar{Y}_\lambda&=\sum_s Y_\lambda\rho_s\\&=\frac{1}{Z_N}\sum_s\frac{\partial E_s}{\partial y_\lambda}e^{-\beta E_s}\\&=\frac{1}{Z_N}\sum_s-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y_\lambda}e^{-\beta E_s}\\&=-\frac{1}{\beta Z_N}\frac{\partial}{\partial y_\lambda}Z_N\\&=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z_N}{\partial y_\lambda}\end{aligned}$$

这个等式反映了 $\bar{Y}_\lambda$, y_λ, T, N 之间的关系,也就是物态方程。

因为

$$\begin{aligned}\beta\left(d\bar{E}-\sum_\lambda\bar{Y}_\lambda dy_\lambda\right)&=-\beta d\left(\frac{\partial\ln Z_N}{\partial\beta}\right)+\sum_\lambda\frac{\partial\ln Z_N}{\partial y_\lambda}dy_\lambda\\&=-d\left(\beta\frac{\partial\ln Z_N}{\partial\beta}\right)+\frac{\partial\ln Z_N}{\partial\beta}d\beta+\sum_\lambda\frac{\partial\ln Z_N}{\partial y_\lambda}dy_\lambda\\&=-d\left(\beta\frac{\partial\ln Z_N}{\partial\beta}\right)+d(\ln Z_N)\\&=d\left(\ln Z_N-\beta\frac{\partial\ln Z_N}{\partial\beta}\right)\end{aligned}$$

对比热力学公式 $\frac{1}{T}\left(dE-\sum_\lambda\bar{Y}_\lambda dy_\lambda\right)=dS$

所以 β, $\frac{1}{T}$ 都是 $d\bar{E}-\sum_\lambda\bar{Y}_\lambda dy_\lambda$ 的积分因子,故 $\beta=\frac{1}{T}f(S)$

又 $\beta=\beta(T)$,故 $\beta\propto\frac{1}{T}$,设为 $\beta=\frac{1}{kT}$.

得到熵 $S = k\left(\ln Z_N - \beta\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)$

自由能 $F = \bar{E} - TS$

$$= -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} - Tk\ln Z_N + Tk\beta\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}$$

$$= -kT\ln Z_N$$

热力学指出，自由能F作为(T,V,N)的函数是特性函数，从这个函数可以得到系统的平衡态物理量。

综合所有结果，得

$$\begin{cases} \text{内能} \quad \bar{E} = -\dfrac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \\ \text{物态方程} \quad \bar{Y}_\lambda = -\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial \ln Z_N}{\partial y_\lambda} \\ \text{熵} \quad S = k\left(\ln Z_N - \beta\dfrac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right) \\ \text{自由能} \quad F = -kT\ln Z_N \end{cases}$$

注：以上由正则系综推出的热力学公式是普遍的，适用于处于平衡态的任何系统。

④ 正则系综的能量涨落

处于平衡态的系统和大热源依然可以进行微观能量交换，这导致了能量涨落。

绝对涨落 $\overline{(E-\bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$

$$= \sum_s E_s^2 \rho_s - \bar{E}^2$$

$$= \frac{1}{Z_N}\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} - \bar{E}^2$$

$$= \frac{1}{Z_N}\sum_s \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_s} - \bar{E}^2$$

$$= \frac{1}{Z_N}\frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \bar{E}^2$$

$$= \frac{1}{Z_N}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(Z_N\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right) - \bar{E}^2$$

$$= \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} - \bar{E}^2$$

$$= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,N}\frac{dT}{d\beta}$$

$$= kT^2 C_V$$

相对涨落 $\dfrac{\sqrt{\overline{(E-\overline{E})^2}}}{\overline{E}} = \dfrac{\sqrt{kT^2C_V}}{\overline{E}} \sim \dfrac{\sqrt{N}}{N} = \dfrac{1}{\sqrt{N}}$

其中用到了C_V, $\overline{E}$作为广延量，正比于粒子数N的性质。

热力学极限：保持数密度 $n=\dfrac{N}{V}$ 不变，使$N, V\to\infty$.

可知，在热力学极限下，能量的相对涨落趋于零。

微正则系综有确定的(N,E,V)，正则系综有确定的(T,V,N)，在热力学极限下，两个系综的E的相对涨落都非常小，所以它们的平衡态性质是相同的。

⑤ 单原子经典理想气体的热力学函数（内能，物态方程，熵，自由能）

哈密顿量 $H(q_1,\cdots q_{3N};p_1,\cdots,p_{3N})=\sum\limits_{i=1}^{3N}\dfrac{p_i^2}{2m}+\sum\limits_{i<j}\phi_{ij}$，

其中，第二项为粒子间相互作用.

用哈密顿量表示的配分函数

$$Z_N=\int_E e^{-\beta E}d\Omega_E$$

，其中$d\Omega_E$表示$(E,E+\Delta E)$内的量子态数目.

$$=\int_E e^{-\beta E}dE\int_{H=E}d\Omega$$

，其中$d\Omega=\dfrac{dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}}{N!\,h^{3N}}$，为相空间微元内的量子态数目.

$$=\int_E e^{-\beta E}dE\int_\Omega \delta(H-E)d\Omega$$

$$=\int_\Omega e^{-\beta H}d\Omega$$

对理想气体，$H=\sum\limits_{i=1}^{3N}\dfrac{p_i^2}{2m}$，得配分函数

$$Z_N=\left(\int_\Omega \exp\left\{-\beta\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}\right\}dp_1\cdots dp_{3N}\right)\cdot\frac{V^N}{N!\,h^{3N}}$$

$$=\frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\left(\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}dp\right)^{3N}$$

$$=\frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\left(\sqrt{2mkT\pi}\right)^{3N}$$

$$=\frac{V^N}{N!\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)^{3N}}$$

自由能 $F = -kT\ln Z_N$

$$= -kT\ln\left[\frac{V^N}{N!\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)^{3N}}\right]$$

物态方程 $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$

$$= \frac{kTN}{V}$$

即 $pV = NkT$

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

$$= k\ln\left[\frac{V^N}{N!\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)^{3N}}\right] + \frac{3kN}{2}$$

内能 $E = F + TS$

$$= \frac{3kNT}{2}$$

综合所有结果，

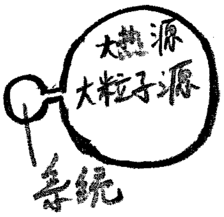
$$\begin{cases} \text{内能} & E = \frac{3}{2}NkT \\ \text{物态方程} & pV = NkT \\ \text{熵} & S(T,V,N) = Nk\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{5kN}{2} \\ \text{自由能} & F = -kT\ln\left[\frac{V^N}{N!\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)^{3N}}\right] \end{cases}$$

注：1° 上述结果与微正则系综计算单原子经典理想气体的结果一样，验证了在热力学极限下，正则系综与微正则系综的平衡态性质相同。

2° 将上面求得的物态方程与理想气体物态方程的实验结果相比较，可得 $k = \frac{R}{N_A}$，即为玻耳兹曼常数 k_B，所以 $\beta = \frac{1}{k_B T}$

3° 上述计算忽略了分子的内部自由度，只考虑了平动自由度。

6. 巨正则系综



① 巨正则系综的宏观条件：系统和大热源及大粒子源进行能交换和粒子交换，组成孤立系统，且达到平衡态。

② 巨正则系综的几率函数和巨配分函数

系统与大热源及大粒子源构成孤立系统，达到平衡态，具有确定的温度和化学势。所以，巨正则系综具有确定的(T,V,μ).

假设系统与大热源及大粒子源的相互作用能远小于系统和大热源及大粒子源的能量E_1，E_2。

由于系统和大热源及大粒子源组成孤立系统，所以总能量$E=E_1+E_2$和总粒子数$N=N_1+N_2$均为常值.

记系统处于量子态s的几率为$\rho_{1s}(E_1,N_1)$，其中E_1，N_1为量子态对应的能量和粒子数。

设复合系统的量子态总数为$\Omega(E,N)$，大热源能量为$E-E_1$，粒子数为$N-N_1$时的量子态总数为$\Omega_2(E-E_1,N-N_1)$。

由等几率原理，知

$$\rho_{1s}(E_1,N_1)=\frac{\Omega_2(E-E_1,N-N_1)}{\Omega(E,N)}$$

因为系统能量和粒子数的平均值远小于大热源及大粒子源的能量和粒子数，且宏观系统发生大偏离的几率很小。所以，可以认为$\frac{E_1}{E}\ll 1$，$\frac{N_1}{N}\ll 1$恒成立。

对几率函数作展开，得

$$\begin{aligned}\rho_{1s}(E_1,N_1)&=\frac{1}{\Omega(E,N)}\exp\{\ln\Omega_2(E-E_1,N-N_1)\}\\&\approx\frac{1}{\Omega(E,N)}\exp\left\{\ln\Omega_2(E,N)-\frac{\partial\ln\Omega_2(E,N)}{\partial N}N_1-\frac{\partial\ln\Omega_2(E,N)}{\partial E}E_1\right\}\\&=\frac{1}{\Xi}e^{-\alpha N_1-\beta E_1}\end{aligned}$$

其中，$\frac{1}{\Xi}=\frac{\Omega_2(E,N)}{\Omega(E,N)}$，$\alpha=\frac{\partial\ln\Omega_2(E,N)}{\partial N}$，$\beta=\frac{\partial\ln\Omega_2(E,N)}{\partial E}$

所以，巨正则系综的几率函数为

$$\rho_{Ns}=\frac{1}{\Xi}e^{-\alpha N-\beta E_s}$$

其中，巨配分函数由归一化条件确定，得

$$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}e^{-\alpha N-\beta E_s}$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}e^{-\alpha N}Z_N$$

其中，Z_N 为粒子数为 N 的正则配分函数。

注：1° α,β 由大热源及大粒子源决定，所以 α,β 是系统无关的函数，又因为 ρ_{Ns} 是系统的性质，所以 α,β 是大热源及大粒子源无关的函数。也就是说，α,β 是形式确定的函数。因为系统和大热源及大粒子源唯一共同的性质是 T,μ，所以 $\alpha=\alpha(\mu,T)$，$\beta=\beta(\mu,T)$. 可以取一个具体的系统来确定 α,β，后面将指明，

$$\alpha=-\frac{\mu}{k_BT},\quad \beta=\frac{1}{k_BT}.$$

2° 能量 E_s 与广义坐标（外参量）$\{y_\lambda\}$ 相关，所以巨配分函数

$$\Xi=\Xi(\alpha,\beta,\{y_\lambda\}).$$

3° Ξ 读作 xi（英文 |ksi|），是 ξ 的大写。

③ 巨正则系综的热力学公式（粒子数，内能，物态方程，熵，自由能，巨势）

粒子数 $$\bar{N}=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}N\rho_{Ns}=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}Ne^{-\alpha N-\beta E_s}=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}$$

内能 $$\bar{E}=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}E_s\rho_{Ns}=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}E_se^{-\alpha N-\beta E_s}=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}$$

广义力（物态方程）$$\bar{Y}_\lambda=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}\frac{\partial E_s}{\partial y_\lambda}\rho_{Ns}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s}\frac{\partial E_s}{\partial y_\lambda}e^{-\alpha N-\beta E_s}$$

$$=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y_\lambda}$$

因为 $$\beta\Big(d\bar{E}-\sum_{\lambda}\bar{Y}_\lambda dy_\lambda\Big)=\beta\Big[d\Big(-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\Big)+\sum_{\lambda}\Big(\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y_\lambda}dy_\lambda\Big)\Big]$$

~~步骤与正则系综的一样，省去步骤，得~~

$$\cancel{\beta(d\bar{E}-\sum\bar{Y}_\lambda dy_\lambda)}$$

$$= -d\left(\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right) + \frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}d\beta + \sum_\lambda\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y_\lambda}dy_\lambda$$

$$= d\left(-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right) + \left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}d\alpha + \frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}d\beta + \sum_\lambda\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y_\lambda}dy_\lambda\right) - \frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}d\alpha$$

$$= d\left(-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} + \ln\Xi\right) - d\left(\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right) + \alpha d\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)$$

$$= d\left(-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} + \ln\Xi\right) - \alpha d\bar{N}$$

对比粒子数可变系统的热力学基本方程

$$\frac{1}{T}\left(d\bar{E} - \sum_\lambda\bar{Y}_\lambda dy_\lambda\right) = dS + \frac{\mu}{T}d\bar{N}$$

当 $d\bar{N}=0$ 时，β 和 $\frac{1}{T}$ 都是 $d\bar{E} - \sum_\lambda\bar{Y}_\lambda dy_\lambda$ 的积分因子，故 $\beta = \frac{1}{T}f(S)$.

又 $\beta = \beta(T,\mu)$，故 $\beta \propto \frac{1}{T}$，设为 $\beta = \frac{1}{kT}$。则 $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$，且

熵 $S = k\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)$

自由能 $F = \bar{E} - TS$

$$= -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} - kT\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)$$

$$= -kT\ln\Xi + kT\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}$$

巨势 $\Psi = F - \mu\bar{N}$

$$= -kT\ln\Xi + kT\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} + \mu\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}$$

$$= -kT\ln\Xi$$

热力学指出，均匀系的巨势作为 (T,V,μ) 的函数是特性函数，从这个函数可以得到系统的平衡态物理量。

综合所有结果，得

$$\begin{cases} \text{粒子数} & \bar{N} = -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} \\ \text{内能} & \bar{E} = -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} \\ \text{物态方程} & \bar{Y}_\lambda = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y_\lambda} \\ \text{熵} & S = k\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right) \\ \text{自由能} & F = -kT\ln\Xi + kT\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} \\ \text{巨势} & \Psi = -kT\ln\Xi \end{cases}$$

④ 巨正则系综的能量涨落和粒子数涨落.

$\boxed{\text{绝对}}\boxed{\text{能量}}$涨落 $\overline{(E-\bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$

$$= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s} E_s^2 e^{-\alpha N-\beta E_s} - \bar{E}^2$$

$$= \frac{1}{\Xi}\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2} - \bar{E}^2$$

$$= \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} - \bar{E}^2$$

$$= -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{\alpha,\{y_\lambda\}}$$

$$= -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{\alpha,V}\left(\frac{dT}{d\beta}\right)$$

$$= kT^2 C_V$$

能量相对涨落 $\dfrac{\sqrt{\overline{(E-\bar{E})^2}}}{\bar{E}} = \dfrac{\sqrt{kT^2C_V}}{\bar{E}} \sim \dfrac{\sqrt{N}}{N} = \dfrac{1}{\sqrt{N}}$

粒子数绝对涨落 $\overline{(N-\bar{N})^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2$

$$= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s} N^2 e^{-\alpha N-\beta E_s} - \bar{E}^2$$

$$= -\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta,\{y_\lambda\}}$$

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

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

粒子数相对涨落 $\dfrac{\sqrt{\overline{(N-\bar{N})^2}}}{\bar{N}} = \dfrac{\sqrt{kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}}}{\bar{N}} \sim \dfrac{\sqrt{N}}{N} = \dfrac{1}{\sqrt{N}}$

其中用到了 $\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ 为广延量，量级为 $\bar{N}$ 的性质.

可见，在热力学极限下，能量和粒子数的相对涨落趋于零.
正则系综有确定的 (T,V,N)，巨正则系综有确定的 (T,V,μ)，
在热力学极限下，两个系综的 $\bar{E}$ 的相对涨落都非常小，巨正则系综的 $\bar{N}$ 的相对涨落非常小，所以它们的平衡态性质是相同的。

⑤ 单原子经典理想气体的热力学函数（粒子数，内能，物态方程，熵，化学势）

巨配分函数 $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N$

单原子理想气体的正则配分函数 $Z_N = \frac{V^N}{N!\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m/\beta}}\right)^{3N}} = \frac{Z^N}{N!}$

其中 $Z = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$

得到
$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{-\alpha N} Z^N$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{-\alpha} Z\right)^N$$
$$= \exp\{e^{-\alpha} Z\}$$

所以 $\ln\Xi = e^{-\alpha} Z$

粒子数 $\bar{N} = -\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\alpha} = e^{-\alpha} Z$

因为
$$-\alpha = \ln\left(\frac{\bar{N}}{Z}\right)$$
$$= \ln\left[\frac{\bar{N}}{\frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}}\right]$$
$$= \ln\left[\frac{n h^3}{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}\right]$$
，其中 n 为数密度

得化学势
$$\mu = -\alpha kT$$
$$= kT \ln\left[\frac{n h^3}{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}\right]$$

内能
$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\beta}$$
$$= \frac{3\ln\Xi}{2\beta}$$
$$= \frac{3}{2}\bar{N}kT$$

物态方程
$$-p = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln\Xi}{\partial V}$$
$$= -\frac{\ln\Xi}{\beta V}$$
$$= -\frac{\bar{N}kT}{V}$$

即 $pV = \bar{N}kT$

熵 $S = k\left[\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right]$

$$= k\left[\bar{N} + \alpha\bar{N} + \beta\cdot\frac{3}{2}kT\bar{N}\right]$$

$$= \frac{5}{2}\bar{N}k - k\bar{N}\ln\left[\frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}\right]$$

$$= \frac{5}{2}k\bar{N} - \frac{3}{2}k\bar{N}\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mk}\right) + \frac{3}{2}k\bar{N}\ln T - k\bar{N}\ln n.$$

综合所有结果得，

$$\begin{cases} \text{粒子数} & \bar{N} = e^{-\alpha}\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \\ \text{内能} & \bar{E} = \frac{3}{2}\bar{N}kT \\ \text{物态方程} & pV = \bar{N}kT \\ \text{熵} & S = \frac{5}{2}k\bar{N} - \frac{3}{2}k\bar{N}\ln\left(\frac{h^2}{2\pi mk}\right) + \frac{3}{2}k\bar{N}\ln T - k\bar{N}\ln n \\ \text{化学势} & \mu = kT\ln\left[\frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}\right] \end{cases}$$

注：1° 上述结果与微正则系综及正则系综的结果一样。

7. 近独立系统的统计分布

~~①可分辨粒子的统计分布~~

用正则系综研究~~可分辨粒子~~近独立系统的统计分布。

设系统的状态为 S，单个粒子的微观状态为 S_i，对应能量为 ε_{s_i}。

因为系统状态由单个粒子的状态决定，所以 $S = \{S_i\}$，总能量 $E_s = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{s_i}$

正则配分函数 $Z_N = \sum_{S} e^{-\beta E_s}$

$$= \sum_{\{S_i\}}\exp\left\{-\beta\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{s_i}\right\}$$

$$= \sum_{\{S_i\}}\prod_{i=1}^{N}e^{-\beta\varepsilon_{s_i}}$$

$$= \prod_{i=1}^{N}\sum_{\{S_i\}}e^{-\beta\varepsilon_{s_i}}$$

$$= Z^N$$

其中 $Z = \sum_{s} e^{-\beta\varepsilon_s}$，称为子系配分函数。

系统处于量子态 S 的几率为 $\rho_S = \frac{1}{Z_N}e^{-\beta E_s}$

单粒子处于微观态 s 的几率为 $\rho_s = \sum_{s_i=s,\, j\neq i}\frac{1}{Z_N}e^{-\beta E_s}$

$$= \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{Z_N}\prod_{j\neq i}\sum_{s_j}e^{-\beta\varepsilon_{s_j}}$$

$$= \frac{Z^{N-1}}{Z^N} e^{-\beta\varepsilon_s}$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_s}$$

这就得到了麦克斯韦-玻耳兹曼统计，即平衡态下单粒子的几率函数：$p_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_s}$

系统中处于微观态 s 的粒子平均数目为

$$N p_s = \frac{N}{Z} e^{-\beta\varepsilon_s} = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

其中 $e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}$

系统内能 $\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta} = -N\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}$

设单粒子可能的能量 ε_λ 对应着可能的量子态数目为 g_λ，系统中有 a_λ 个粒子处于该能量，则系统中处于能量 ε_k 的粒子数平均为 $\bar{a}_k = \sum_{\sum a_\lambda = N} W(\{a_\lambda\})\, a_k \frac{1}{Z_N} e^{-\beta\sum_\lambda a_\lambda\varepsilon_\lambda}$

其中 $W(\{a_\lambda\})$ 为由 N 个可分辨粒子组成的系统，有 a_λ 个粒子处于 ε_λ 能量的量子态数目.

$$W(\{a_\lambda\}) = N! \prod_\lambda \frac{(g_\lambda)^{a_\lambda}}{a_\lambda!}$$

$\frac{(g_\lambda)^{a_\lambda}}{a_\lambda!}$ 为 a_λ $\underbrace{\text{个}}_{\text{不可分辨}}$ 粒子处于 ε_λ 能量的量子态数目，

$N!$ 为把一个量子态分配到 N 个可分辨粒子上时，量子态的个数。

$$= \sum_{\sum a_\lambda = N} N!\left[\prod_\lambda \frac{(g_\lambda)^{a_\lambda}}{a_\lambda!}\right] a_k \frac{1}{Z_N} e^{-\beta\sum_\lambda a_\lambda\varepsilon_\lambda}$$

$$= -\frac{1}{\beta Z_N}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_k}\left\{\sum_{\sum a_\lambda = N} N!\left[\prod_\lambda \frac{(g_\lambda)^{a_\lambda}}{a_\lambda!}\right] e^{-\beta\sum_\lambda a_\lambda\varepsilon_\lambda}\right\}$$

$$= -\frac{1}{\beta Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial\varepsilon_k}$$

$$= -\frac{N}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon_k}$$

$$= -\frac{N}{\beta Z}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_k}\left(\sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}\right)$$

$$= \frac{N}{Z} g_k e^{-\beta\varepsilon_k} = g_k e^{-\alpha-\beta\varepsilon_k} \quad \left(\text{其中 } e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}\right)$$

综合所有结果，为

平衡态下近独立系统可分辨粒子的几率函数：（麦克斯韦-玻尔兹曼分布）

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

其中，子系配分函数 $z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}$.

系统中处于微观态 S 的平均粒子数目：

$$\bar{a}_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$$

其中 $e^{-\alpha} = \frac{N}{z}$，与巨正则系统求得的单原子经典理想气体的结果相同。

系统中处于能量 ε_k 的平均粒子数目：

$$\bar{a}_k = g_k e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k}$$

其中 g_k 为能量 ε_k 的简并度，即其上量子态数目。

系统内能 $\bar{E} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$

注：1° 子系配分[redacted]函数的另一种求法：

$$Z_N = \sum_{\sum a_\lambda = N} W(\{a_\lambda\})\, e^{-\beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda}$$

$$= \sum_{\sum a_\lambda = N} N! \left[\prod_\lambda \frac{(g_\lambda)^{a_\lambda}}{a_\lambda !}\right] e^{-\beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda}$$

$$= \sum_{\sum a_\lambda = N} N! \left[\prod_\lambda \frac{(g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda})^{a_\lambda}}{a_\lambda !}\right]$$

$$= \sum_{\sum a_\lambda = N} \left(\frac{N!}{\prod_\lambda a_\lambda !}\right) \left[\prod_\lambda (g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda})^{a_\lambda}\right]$$

$$= \left(\sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda}\right)^N \quad \text{（N项[redacted]式展开）}$$

$$= z^N$$

其中，子系配分函数 $z = \sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda}$.

② 全同粒子的统计分布

用巨正则系综研究近独立系统全同粒子的统计分布。

设系统处于能量 ε_λ 的粒子数为 a_λ，系统粒子数为 N 时，

$N = \sum_\lambda a_\lambda$ ，$E_N = \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda$.

则巨配分函数 $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s} e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}}$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum_{s}{}' e^{-\alpha N - \beta E_N}$$

其中 $\sum_s{}'$ 为对总能量为 E_N，粒子数为 N 的所有量子态求和

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum_{\{a_\lambda\}}{}' W(\{a_\lambda\})\, e^{-\alpha \sum_\lambda a_\lambda - \beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda}$$

其中 $\sum_{\{a_\lambda\}}{}'$ 为对总能量为 E_N，粒子数为 N 的所有能量分布求和。$W(\{a_\lambda\})$ 为总能量为 E_N、粒子数为 N，能量分布为 $\{a_\lambda\}$ 的量子态数目。

$$= \sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\})\, e^{-\sum_\lambda (\alpha+\beta\varepsilon_\lambda) a_\lambda}$$

其中，$\sum_{\{a_\lambda\}}$ 为对所有的能量分布求和。

$$= \sum_{\{a_\lambda\}} \prod_\lambda \left[W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda) a_\lambda} \right]$$

其中，记 $W(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda W_\lambda$.

$$= \prod_\lambda \left[\sum_{a_\lambda} W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda) a_\lambda} \right]$$

其中 $\sum_{a_\lambda}$ 为对能量 ε_λ 上所有可能的粒子数 a_λ 求和。

$$= \prod_\lambda \Xi_\lambda$$

其中，记 $\Xi_\lambda = \sum_{a_\lambda} W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda) a_\lambda}$

对于费米子，a_λ 个全同粒子在 g_λ 个量子态上的分布方式为

$$W_\lambda = C_{g_\lambda}^{a_\lambda} = \frac{g_\lambda !}{a_\lambda !\,(g_\lambda - a_\lambda)!}$$

对于玻色子，a_λ 个全同粒子在 g_λ 个量子态上分布，可视为排列

$\boxed{1}\circ\circ\ \boxed{2}\circ\ \boxed{3}\ \boxed{4}\circ\circ\circ\ \boxed{5}\cdots\ \boxed{g}\circ\circ\circ\circ$

其中，□表示量子态，O表示全同玻色子，玻色子处于其左边一个量子态上。注意到排列中的第一个必须是量子态，所以
最近的

共有分布方式 $W_\lambda = \dfrac{(g_\lambda + a_\lambda - 1)!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - 1)!}$

对于费米子，$\Xi_\lambda = \sum\limits_{a_\lambda=0}^{g_\lambda} \dfrac{g_\lambda!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - a_\lambda)!} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}$

$$= \left[1 + e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)}\right]^{g_\lambda}$$

对于玻色子，$\Xi_\lambda = \sum\limits_{a_\lambda=0}^{\infty} \dfrac{(g_\lambda + a_\lambda - 1)!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - 1)!} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}$

$$= \sum_{a_\lambda=0}^{\infty} \frac{(-g_\lambda)(-g_\lambda-1)\cdots(-g_\lambda-a_\lambda+1)}{a_\lambda!} \left(-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)^{a_\lambda}$$

这里没有说明
泰勒级数的收敛性 → $= \left(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)^{-g_\lambda}$

结果可以统一的写成

$$\Xi = \prod_\lambda \left(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)^{\pm g_\lambda}$$

或 $\ln \Xi = \pm \sum\limits_\lambda g_\lambda \ln\left(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)$

$\left(\begin{array}{l} +\text{：理想费米气体} \\ -\text{：理想玻色气体} \end{array}\right)$

系统的几率函数为 $\rho_{NS} = \dfrac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_{NS}}$

系统中处于能量 ε_k 的平均粒子数目为

$$\bar{a}_k = \sum_{\{a_\lambda\}} a_k W(\{a_\lambda\}) \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_{NS}}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{a_\lambda\}} a_k \prod_\lambda \left[W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}\right]$$

$$= \frac{\left[\sum\limits_{a_k} a_k W_k e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_k)a_k}\right] \prod\limits_{\lambda\neq k}\left[\sum\limits_{a_\lambda} W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}\right]}{\Xi}$$

$$= \frac{\sum\limits_{a_k} a_k W_k e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_k)a_k}}{\Xi_k} \cdot \frac{\prod\limits_{\lambda\neq k} \Xi_\lambda}{\prod\limits_{\lambda\neq k} \Xi_\lambda}$$

$$= \frac{1}{\Xi_k}\left[-\frac{\partial}{\partial\alpha} \sum_{a_k} W_k e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_k)a_k}\right]$$

$$= -\frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial \alpha}$$

因为 $\ln \Xi_k = \pm g_k \ln\left(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_k}\right)$

所以 $\bar{a}_k = -\dfrac{\partial \ln \Xi_k}{\partial \alpha}$

$$= -\frac{\pm g_k}{1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_k}}\left(\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_k}\right)(-1)$$

$$= \frac{g_k}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_k} \pm 1}$$

综合所有结果，为

平衡态下近独立系统全同粒子系统的几率函数：

$$\rho_{Ns} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}}$$

其中 $\Xi = \prod_\lambda \left(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)^{\pm g_\lambda}$ （+：理想费米气体；−：理想玻色气体）

系统中处于能量 ε_k 的平均粒子数目：

$$\bar{a}_k = \frac{g_k}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_k} \pm 1}$$

（+：理想费米气体；−：理想玻色气体）

8. 最可几分布与玻耳兹曼关系

① 近独立玻色系统最可几分布

粒子数为N，能量为E的玻色系统的量子态数目为

$$W = \prod_\lambda \frac{(g_\lambda + a_\lambda - 1)!}{a_\lambda!\,(g_\lambda - 1)!}$$

假设 $a_\lambda \gg 1$，$g_\lambda \gg 1$，省略上式中的1，由斯特令公式得

$$\ln W \approx \sum_\lambda \left[(g_\lambda + a_\lambda)\ln(g_\lambda + a_\lambda) - a_\lambda \ln a_\lambda - g_\lambda \ln g_\lambda\right]$$

约束条件为 $\delta N = \sum_\lambda \delta a_\lambda = 0$

$$\delta E = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \delta a_\lambda = 0$$

用拉格朗日乘子法求极值，得

$$\delta \ln W - \alpha \delta N - \beta \delta E \approx \sum_\lambda \left(\ln\frac{g_\lambda + a_\lambda}{a_\lambda} - \alpha - \beta\varepsilon_\lambda\right)\delta a_\lambda = 0$$

所以 $\ln \dfrac{g_\lambda + \tilde{a}_\lambda}{\tilde{a}_\lambda} = \alpha + \beta\varepsilon_\lambda$

即 $\tilde{a}_\lambda = \dfrac{g_\lambda}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_\lambda} - 1}$ 为最可几分布。

最可几粒子数 $\tilde{a}_\lambda$ 与平均粒子数 $\bar{a}_\lambda$ 相等。

其中拉氏乘子 满足 $N=\sum_\lambda \bar{a}_\lambda$

$E=\sum_\lambda \bar{a}_\lambda \varepsilon_\lambda$

因为最可几分布下，$\ln W \approx \sum_\lambda \left[(g_\lambda+\bar{a}_\lambda)\ln(g_\lambda+\bar{a}_\lambda)-\bar{a}_\lambda\ln\bar{a}_\lambda-g_\lambda\ln g_\lambda\right]$

$$=\sum_\lambda\left(g_\lambda \ln\frac{g_\lambda+\bar{a}_\lambda}{g_\lambda}+\bar{a}_\lambda\ln\frac{g_\lambda+\bar{a}_\lambda}{\bar{a}_\lambda}\right)$$

$$=\sum_\lambda\left[-g_\lambda\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda})+\bar{a}_\lambda(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)\right]$$

$$=-\sum_\lambda g_\lambda\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda})+\alpha N+\beta E$$

依据巨正则系综的结论；$\ln W=\ln\Xi+\alpha\bar{N}+\beta\bar{E}$

$$=\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}$$

$$=\frac{1}{k}S$$

所以，玻尔兹曼关系仍然成立，即 $S=k\ln W$

综合所有结果如下，

近独立玻色系统最可几分布（玻色-爱因斯坦分布，或BE分布）：

$$\bar{a}_\lambda=\frac{g_\lambda}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_\lambda}-1}$$

其中拉氏乘子 α,β 满足：

$$\begin{cases} N=\sum_\lambda \bar{a}_\lambda \\ E=\sum_\lambda \bar{a}_\lambda\varepsilon_\lambda \end{cases}$$

玻尔兹曼关系成立：

$$S=k\ln W_{BE}$$

② 近独立可分辨粒子系统最可几分布

可分辨粒子系统的量子态数目为 $W=N!\prod_\lambda\frac{(g_\lambda)^{a_\lambda}}{a_\lambda!}$

假设 $a_\lambda\gg1$，$g_\lambda\gg1$，由斯特令公式得

$$\ln W\approx N\ln N+\sum_\lambda(a_\lambda\ln g_\lambda-a_\lambda\ln a_\lambda+a_\lambda)$$

约束条件为 $N=\sum_\lambda a_\lambda$

$E=\sum_\lambda \varepsilon_\lambda a_\lambda$

用拉氏乘子法求极值，得

$$\delta\ln W-\alpha\delta N-\beta\delta E\approx\sum_\lambda\left(\ln\frac{g_\lambda}{a_\lambda}-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda\right)\delta a_\lambda=0$$

所以 $\ln\frac{g}{a_\lambda}=\alpha+\beta\varepsilon_\lambda$，

即 $\tilde{a}_\lambda=g_\lambda e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}$

其中拉氏乘子满足 $N=\sum_\lambda \tilde{a}_\lambda$

$$E=\sum_\lambda \tilde{a}_\lambda \varepsilon_\lambda$$

因为可分辨粒子系统的正则配分函数 $Z_N=Z^N$，其中

$$Z=\sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}.$$

由正则系综的结果知，内能 $\bar{E}=-\frac{\partial \ln Z_N}{\partial\beta}$

$$=-\frac{N}{Z}\sum_\lambda -g_\lambda\varepsilon_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$$

$$=\sum_\lambda \varepsilon_\lambda g_\lambda e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}$$

这里的α,β与前面的拉氏乘子没有被证明是相等的 $\rightarrow$ $=\sum_\lambda \varepsilon_\lambda \tilde{a}_\lambda$

这与最可几分布的结果一致。

综合所有结果如下，

近独立可分辨粒子系统的最可几分布(麦克斯韦-玻尔兹曼分布，或MB分布)：

$$\bar{a}_\lambda=g_\lambda e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}$$

其中拉氏乘子α,β满足 $\begin{cases} N=\sum_\lambda \bar{a}_\lambda \\ E=\sum_\lambda \bar{a}_\lambda\varepsilon_\lambda \end{cases}$

热力学函数与系综理论结果一致。

9、涨落的准热力学理论

① 准热力学理论的基本公式

假设一般孤立系统满足玻尔兹曼关系，即对涨落态

$$S=k\ln W$$

由玻尔兹曼关系，在平衡态

$$\bar{S}=k\ln W_{max}$$

其中$\bar{S}$表示平衡态的熵。

得到 $W=e^{S/k}$

$$=W_{max}e^{\frac{S-\bar{S}}{k}}$$

$$=W_{max}e^{\frac{\Delta S}{k}}$$

其中 $\Delta S=S-\bar{S}$.

W可以视为未归一化的涨落态的几率。

② 系统内部的涨落几率公式.

现考虑孤立系统内部，宏观小、微观大的部分的涨落。

设系统与大热源接触，构成孤立系统，并达到平衡态。以"1"表示系统，"2"表示大热源，则总能量 $E=E_1+E_2$ 和总体积 $V=V_1+V_2$ 均为常量，总熵 $S=S_1+S_2$。

由于热源非常大，所以热源的热力学量的相对涨落非常小，认为其温度和压强是固定不变的，为 $\bar{T}$，$\bar{p}$。而且直接使用热力学基本方程

$$\Delta S_2=\frac{\Delta E_2+\bar{p}\Delta V_2}{\bar{T}}$$

因为 $\Delta E_1+\Delta E_2=0$，$\Delta V_1+\Delta V_2=0$，所以

$$\Delta S_2=-\frac{\Delta E_1+\bar{p}\Delta V_1}{\bar{T}}$$

得到涨落几率

$$\begin{aligned}W&=W_{max}\,e^{\frac{\Delta S_1+\Delta S_2}{k}}\\&=W_{max}\exp\left\{-\frac{\Delta E_1+\bar{p}\Delta V_1-\bar{T}\Delta S_1}{k\bar{T}}\right\}\\&=W_{max}\exp\left\{-\frac{\Delta E+\bar{p}\Delta V-\bar{T}\Delta S}{k\bar{T}}\right\}\end{aligned}$$

其中，省去了下标"1"，且系统的平均参量 $\bar{p}$，$\bar{T}$ 与大热源的相同。

如果系统涨落很小，则假设 $E(S,V)=\bar{E}(S,V)$，得能量涨落

$$\begin{aligned}\Delta E&=E(S,V)-E(\bar{S},\bar{V})\\&=\bar{E}(S,V)-\bar{E}(\bar{S},\bar{V})\\&=\frac{\partial\bar{E}}{\partial\bar{S}}\Delta S+\frac{\partial\bar{E}}{\partial\bar{V}}\Delta V+\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{S}^2}(\Delta S)^2+\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{V}\partial\bar{S}}\Delta S\Delta V+\right.\\&\quad\left.\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{S}\partial\bar{V}}\Delta V\Delta S+\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{V}^2}\Delta V^2\right]\\&=\bar{T}\Delta S-\bar{p}\Delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{S}^2}\Delta S+\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{V}\partial\bar{S}}\Delta V\right)\Delta S+\\&\quad\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{V}^2}\Delta V+\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\bar{S}\partial\bar{V}}\Delta S\right)\Delta V\\&=\bar{T}\Delta S-\bar{p}\Delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\bar{T}}{\partial\bar{S}}\Delta S+\frac{\partial\bar{T}}{\partial\bar{V}}\Delta V\right)\Delta S+\\&\quad\frac{1}{2}\left(-\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{V}}\Delta V-\frac{\partial\bar{p}}{\partial\bar{S}}\Delta S\right)\Delta V\\&=\bar{T}\Delta S-\bar{p}\Delta V+\frac{1}{2}(\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V)\end{aligned}$$

得到涨落几率

$$W=W_{max}\exp\left(-\frac{\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V}{2kT}\right)$$

，省略了平均标记.

如果以 T, V 为自变量，则

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

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

得 $\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]\Delta V\Delta T - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2$$

其中用到了 Maxwell 关系

$$= \frac{C_V}{T}(\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2$$

得到涨落几率 $W(\Delta T, \Delta V) = W_{max} \exp\left\{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}$

综合所有结果如下：

孤立系统内部宏观小、微观大的部分的涨落几率：

$$W = W_{max} \exp\left\{-\frac{\Delta E + \bar{p}\Delta V - \bar{T}\Delta S}{k\bar{T}}\right\}$$

其中 $\bar{p}$, $\bar{T}$ 表示平均压强、平均温度.

小涨落时的简化涨落几率：

$$W = W_{max} \exp\left\{-\frac{\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V}{2kT}\right\}$$

或用 T, V 表示

$$W(\Delta T, \Delta V) = W_{max} \exp\left\{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}$$

③ 热力学量涨落的计算

$$\overline{\Delta T\Delta V} = \frac{\int \Delta T\Delta V\, W(\Delta T, \Delta V)\, d(\Delta T)\, d(\Delta V)}{\int W(\Delta T, \Delta V)\, d(\Delta T)\, d(\Delta V)}$$

其中，分母是对涨落几率的归一化

$$= \frac{W_{max}\left[\int \Delta T \exp\left\{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right\} d(\Delta T)\right] \cdot \left[\int \Delta V \exp\left\{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\} d(\Delta V)\right]}{\int W(\Delta T, \Delta V)\, d(\Delta T)\, d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int \Delta T \exp\left\{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right\} d(\Delta T)}{\int \exp\left\{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right\} d(\Delta T)} \cdot \frac{\int \Delta V \exp\left\{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\} d(\Delta V)}{\int \exp\left\{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\} d(\Delta V)}$$

这是两个期望为0的正态函数的期望的乘积，故为0.

$= 0$

这说明 T, V 的涨落是统计独立的。

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{\int (\Delta T)^2 W(\Delta T, \Delta V)\, d(\Delta T)\, d(\Delta V)}{\int W(\Delta T, \Delta V)\, d(\Delta T)\, d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int (\Delta T)^2 \exp\{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\}\, d(\Delta T)}{\int \exp\{-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\}\, d(\Delta T)} \cdot \frac{\int \exp\{\frac{1}{2kT}(\frac{\partial p}{\partial V})_T (\Delta V)^2\}\, d(\Delta V)}{\int \exp\{\frac{1}{2kT}(\frac{\partial p}{\partial V})_T (\Delta V)^2\}\, d(\Delta V)}$$

其中第一项为一归一化正态函数的方差

$$= \frac{kT^2}{C_V}$$

同理可得 $\overline{(\Delta V)^2} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

相对涨落为 $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta T)^2}}}{T} = \sqrt{\frac{k}{C_V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}}}{V} = \sqrt{\frac{-kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{V^2}} = \sqrt{\frac{kT\kappa_T}{V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

综合所有结果如下：

对于孤立系统内部宏观小、微观大的部分，在涨落小时满足

1° T, V 的涨落是统计独立的.

2° 温度相对涨落 $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta T)^2}}}{T} = \sqrt{\frac{k}{C_V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

3° 体积相对涨落 $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}}}{V} = \sqrt{\frac{kT\kappa_T}{V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$