统计物理
(概率论、热力学)

黄月新

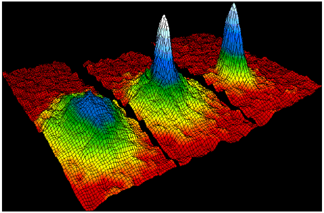
大湾区大学理学院

2024 年 9 月 2 日

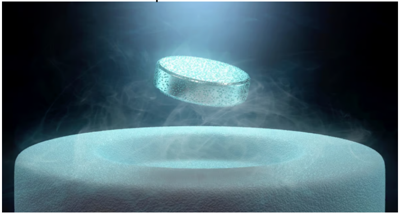
Outline

统计物理是什么？

Bose-Einstein condensate

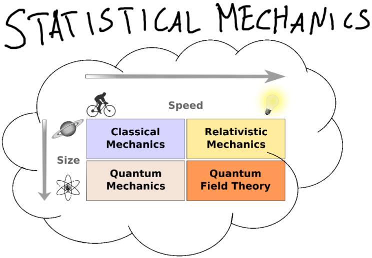


Superconductor



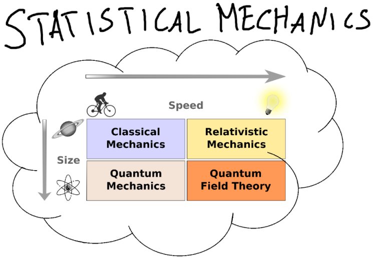
- 是物理学的一个重要分支，主要探索大量粒子（如原子、分子等）组成的宏观系统的物理性质与微观运动规律之间的关系。
- 它建立在经典力学和量子力学等基础上，借助概率论和统计方法，从大量微观粒子遵循的基本运动规律出发，建立描述整个系统统计平均特性的数学模型。
- 揭示宏观热力学定律与微观运动规律之间的内在联系，为深入理解各种物质的相变、临界现象、以及输运过程等提供有力的理论工具。

为什么要上统计物理？



- 理解微观物理和宏观物理的联系
- 认识数学工具和物理概念的结合
- 了解物理研究的前沿
- 培养独立思维能力、主动解决问题的能力

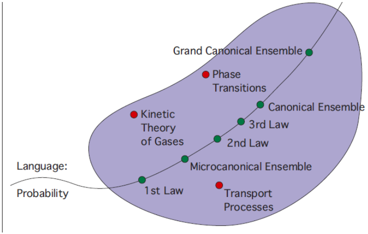
为什么要上统计物理？



- 理解微观物理和宏观物理的联系
- 认识数学工具和物理概念的结合
- 了解物理研究的前沿
- 培养独立思维能力、主动解决问题的能力

掌握一种数值计算的工具
Python, Mathematica, Matlab, ...

我们学什么？



第一章 概率论和热力学回顾

第二章 **近独立粒子组成的系统的统计理论**

第三章 **统计和系综理论**

第四章 费米系统，玻色系统

第五章 非平衡统计理论初步和涨落

第六章 几个前沿问题：非线性霍尔效应、非线性磁电效应

考核标准

- 平时作业 (40%)
- 完成一个 Project (40%)

  调研一个课题

  阅读一篇文献
- 报告 (20%)

参考资料

- 《热学 热力学与统计物理》(上册/下册)，周子舫、曹烈兆，科学出版社
- 《A Modern Course in Statistical Physics》(2nd ed), L. E. Reichl, A Wiley-Interscience Publication
- 《Statistical physics of Particles》，Mehran Kardar, Cambridge University Press
- 《量子统计物理学》，杨展如，高等教育出版社
- 维基百科 (wikipedia.org)

Outline

热力学和统计物理

热力学早期 (17 世纪末-19 世纪初): 积累了大量的实验和观察事实

- 燃素说 (phlogiston theory)
  J. J. Becher (1667)
  Georg Ernst Stahl (1703)
- 热质说 (caloric theory): 热水冷却、热胀冷缩、热辐射
  Antoine Lavoisier
  Joseph Black (1772)
- 热机的发明 (18 世纪)

J. J. Becher

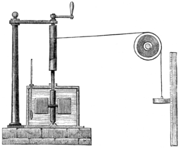
Caloric Theory of Heat: Heat is an invisible fluid called the “caloric” that flows between objects with different temperatures. The caloric naturally flowed from a hot object with a lot of it, to a cold object with only a little of it. The cold object expanded as it warmed because it had absorbed the invisible fluid.

The caloric was first proposed by Antoine Lavoisier in the 1770s.

热力学和统计物理

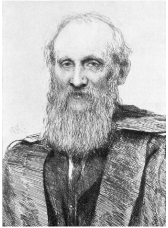
热力学和分子运动论 (19 世纪初-19 世纪 70 年代)

- 热功当量 (mechanical equivalent of heat)
  焦耳实验 (1843)
- 宏观热力学理论
  卡诺定理 (卡诺)
  热力学温标 (开尔文, 1848)
  熵的概念 (克劳修斯, 1865)
- 气体分子速度分布
  麦克斯韦 (1859)
  玻尔兹曼 (1864)



测量热功当量的焦耳装置

1871, 40 岁的 Maxwell



William Thomson, 1st Baron Kelvin

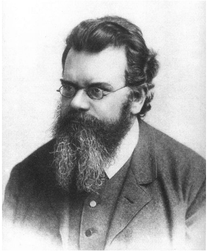
热力学和统计物理

统计力学 (19 世纪 70 年代-20 世纪初)

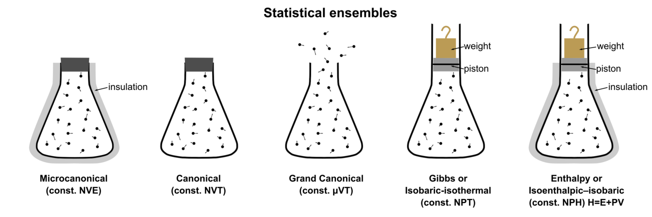
- 玻尔兹曼常数 (1875)

$$S = k_B \log W$$

- 系综理论
  玻尔兹曼 (1876)
  吉布斯 (1902)



Ludwig Eduard Boltzmann



热力学和统计物理

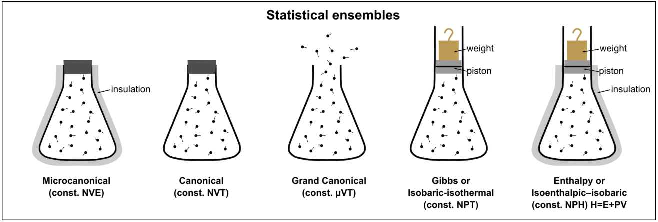
统计力学 (19 世纪 70 年代-20 世纪初)

- 玻尔兹曼常数 (1875)

$$S = k_B \log W$$

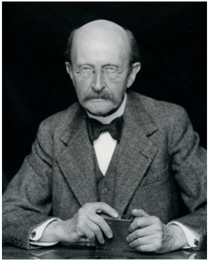
- 系综理论
  玻尔兹曼 (1876)
  吉布斯 (1902)

Ludwig Eduard Boltzmann



量子统计物理和非平衡统计物理 (20 世纪初-)

- 黑体辐射
  普朗克 (1900)
- 量子力学的发展
  爱因斯坦、波尔、德布罗意、薛定谔、海森堡……
- 最小熵产生原理和 Onsager 关系
  普里戈金 (1945)
  Lars Onsager (1931)
- 重整化群和临界现象



Max Planck (1858-1947)

参考

1. History of thermodynamics：
   https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_thermodynamics
2. History and outlook of statistical physics:
   https://arxiv.org/abs/physics/9803005

Outline

大湾区大学

概率论

- 随机事件: 在一定条件下，如果一个事件可能发生也可能不发生，这个事件被成为随机事件
  独立事件、对立事件、互斥事件
- 随机事件的概率：当观测次数 N 趋于无穷多时，事件 A 发生的次数 N_A 与总观测次数的比值趋于一个稳定的极限

$$P(A) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_A}{N}$$

样本空间中的一个子集的占比

概率

- **完备性**

$$P(\sum_i A_i) = 1$$

- **事件的并集**

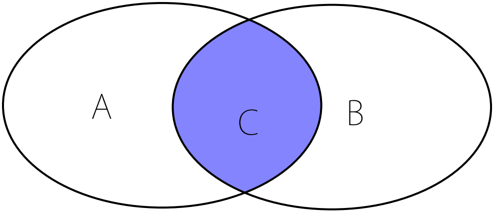
$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

互斥事件，加法原理 $P(A \cup B) = P(A) + P(B)$

- **事件的交集**

$$P(A \cap B) = P(B)P(A|B) = P(A)P(B|A)$$

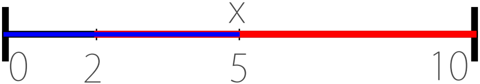
独立事件，乘法原理 $P(A \cap B) = P(A)P(B)$



条件概率

在事件 B 已经发生的条件下，事件 A 发生的概率，表示为

$$P(A|B)$$

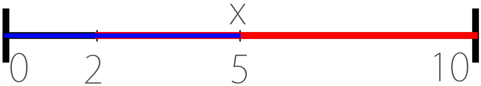


$A: x < 5$; $B: x > 2$

条件概率

在事件 B 已经发生的条件下，事件 A 发生的概率，表示为

$$P(A|B)$$

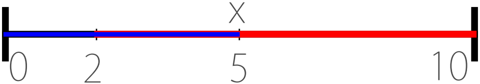


$A : x < 5$; $B : x > 2$

$P(A) = \frac{5}{10}$, $P(B) = \frac{8}{10}$
$P(A \cap B) = \frac{3}{10}$

在事件 B 已经发生的条件下，事件 A 发生的概率，表示为

$$P(A|B)$$



$A : x < 5$; $B : x > 2$

$P(A) = \frac{5}{10}$, $P(B) = \frac{8}{10}$
$P(A \cap B) = \frac{3}{10}$

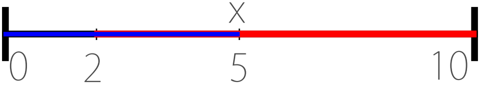
$A : x < 5$; $B : x > 7$

$P(A|B) = \frac{3}{8}$
$P(B|A) = \frac{3}{5}$

条件概率

在事件 B 已经发生的条件下，事件 A 发生的概率，表示为

$$P(A|B)$$



$A : x < 5$; $B : x > 2$

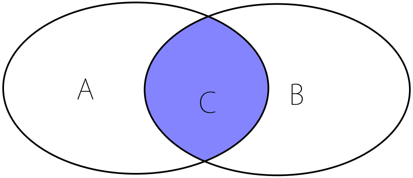
$P(A) = \frac{5}{10}$, $P(B) = \frac{8}{10}$
$P(A \cap B) = \frac{3}{10}$

$A : x < 5$; $B : x > 7$

$P(A|B) = \frac{3}{8}$
$P(B|A) = \frac{3}{5}$

$$P(A \cap B) = P(B)P(A|B)$$

条件概率



$$P(A|B) = \frac{P(C)}{P(B)}$$

$P(A|B)$: 事件 B 中有多少比例的事件 A

$P(A|B)$: 事件 A 中有多少比例的事件 B

贝叶斯定理 (Bayes' theorem)

$$P(A)P(B|A) = P(B)P(A|B)$$

举例

假设某公司职员患某种病 (用 B 表示患病事件) 概率为 $P(B)=p$，某种检测手段的灵敏度为 0.99，即患病人员检测呈阳性的概率为 $P(+|B)=0.99$，非患病人员检测呈阴性的概率也为 $P(-|N)=0.99$，请问每位检测呈阳性的职员患病的概率为多少？

$$
\begin{aligned}
P(B|+) &= \frac{P(+|B)P(B)}{P(+)} = \frac{P(+|B)P(B)}{P(+|B)P(B)+P(+|N)P(N)} \\
&= \frac{0.99p}{0.99p+0.01(1-p)} \\
P(N|-) &= \frac{P(-|N)P(N)}{P(-)} = \frac{P(-|N)P(N)}{P(-|B)P(B)+P(-|N)P(N)} \\
&= \frac{0.99(1-p)}{0.01p+0.99(1-p)}
\end{aligned}
$$

- 若 $p=0.5\%$，$P(B|+)\approx 33.2214\%$, $P(N|-)\approx 99.9949\%$

  如果某人检测呈阳性，其患病的概率只有大约 33%，不患病的可能更大

  如果某人检测呈阴性，其不患病的概率高达 99.99%

- 若 $p=0.1\%$，$P(B|+)\approx 9.0164\%$, $P(N|-)\approx 99.9990\%$

随机变量

- 通常以 X 表示随机变量，以 x_i 和 $p(x_i)$ 表示离散随机变量的可能取值和对应的概率；以 x 和 $f_X(x)$ 表示连续随机变量的可能取值和对应的概率密度函数 (probability density function, PDF)
- 对离散随机变量：$p(x_i) \geq 0$, $\sum_i p(x_i) = 1$, $p(x_i)$ 是无量纲的
- 对连续随机变量：$f_X(x) \geq 0$, $\int_S f_X(x)\,\mathrm{d}x = 1$, $f_X(x)$ 可能是有量纲的
- 累积密度函数 (cumulative distribution function, CDF):

$$F_X(x) = \int_{-\infty}^{x} f_X(t)\,\mathrm{d}t$$

- 随机变量的 n 阶矩 (moment):

$$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n p(x_i) \quad \text{或者} \quad \langle X^n \rangle = \int_S x^n f_X(x)\,\mathrm{d}x$$

几种常见的分布

- 二项式分布(Binomial distribution)
  离散分布，描述在进行独立随机试验时，每次试验都有相同的概率“成功”的情况下，获得成功的总次数

$$\Pr(X = k) = \mathcal{C}_n^k p^k (1-p)^{n-k}, \quad k = 0, 1, \ldots, n$$

  记为 $X \sim B(n, p)$ 或者 $X \sim \mathrm{Bin}(n, p)$
- 正态分布(Normal distribution)，物理中有时也叫做高斯分布

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

  记为 $N(\mu, \sigma^2)$
- 泊松分布(Poisson distribution)
  适用于描述单位时间内随机事件发生的次数的概率分布。

$$\Pr(X = k) = \frac{e^{-\lambda}\lambda^k}{k!}$$

特征函数 (characteristic function)

$$\phi_X(t) = E(e^{itX}) = \int \mathrm{d}x\, e^{itx} f_X(x)$$

- $\phi_X(t)$ 是 $f_X(x)$ 的傅里叶变换
- X 的 k 阶矩: $\langle X^k \rangle = i^{-k} \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}t^k} \phi_X(t)\Big|_{t=0} = i^{-k} \phi_X^{(k)}(0)$

$$\begin{aligned} \phi_X(t) &= \int \mathrm{d}x \sum_k \frac{(itx)^k}{k!} f_X(x) \\ &= \sum_k \int \mathrm{d}x \frac{(it)^k}{k!} x^k f_X(x) \\ &= \sum_k \frac{(it)^k}{k!} \left\langle X^k \right\rangle \end{aligned}$$

特征函数 (characteristic function)

- 特征函数上限 $|\phi_X| \leq 1$
- $\phi_X(0) = 1$
- $\phi_X(-t) = \phi_X(t)$
- 双射性：两个随机变量具有相同的概率分布，当且仅当它们具有相同的特征函数
- 两个随机变量 X 和 Y 是独立的，当且仅当 $\phi_{X,Y} = \phi_X(s)\phi_Y(t)$
- 随机变量向量具有关系 $\mathbf{Y} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{B}$, 则它们特征函数 ($\mathbf{A}$ 是矩阵)

$$\phi_Y(\mathbf{t}) = e^{i\mathbf{t}^T\mathbf{B}}\phi_X(\mathbf{A}^T\mathbf{t})$$

累积量

- 累积量 (cumulant): $\langle X^n \rangle_c$

$$\langle X^n \rangle_c = \langle (X - \langle X \rangle)^n \rangle$$

$$\ln \phi_X(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \langle X^n \rangle_c$$

- 前四个累积量：平均 (mean), 方差 (variance), skewness, curtosis (kurtosis)

$$\langle X \rangle_c = \langle X \rangle , \quad \left\langle X^2 \right\rangle_c = \left\langle X^2 \right\rangle - \langle X \rangle^2 ,$$
$$\left\langle X^3 \right\rangle_c = \left\langle X^3 \right\rangle - 3 \left\langle X^2 \right\rangle \langle X \rangle + 2 \langle X \rangle^3 ,$$
$$\left\langle X^4 \right\rangle_c = \left\langle X^4 \right\rangle - 4 \left\langle X^3 \right\rangle \langle X \rangle - 3 \left\langle X^2 \right\rangle^2 + 12 \left\langle X^2 \right\rangle \langle x \rangle^2 - 6 \langle X \rangle^4$$

累积量

$$\phi_X(t) = \sum_k \frac{(it)^k}{k!} \left\langle X^k \right\rangle = 1 + (it) \langle X \rangle + \frac{(it)^2}{2!} \langle X^2 \rangle + \dots$$

利用泰勒展开 $\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$，可得到特征函数的对数

$$\begin{aligned}
\ln \phi_X(t) =& (it) \langle X \rangle + \frac{(it)^2}{2!} \langle X^2 \rangle + \frac{(it)^3}{3!} \langle X^3 \rangle + \dots \\
& - \frac{1}{2} \left[(it) \langle X \rangle + \frac{(it)^2}{2!} \langle X^2 \rangle + \frac{(it)^3}{3!} \langle X^3 \rangle + \dots \right]^2 \\
& + \frac{1}{3} \left[(it) \langle X \rangle + \frac{(it)^2}{2!} \langle X^2 \rangle + \frac{(it)^3}{3!} \langle X^3 \rangle + \dots \right]^3 \\
& + \dots \\
=& (it) \langle X \rangle + \frac{(it)^2}{2!} \left(\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \right) \\
& + \frac{(it)^3}{3!} \left(\langle X^3 \rangle - 3 \langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2 \langle X \rangle^3 \right) + \dots \\
\equiv & \sum_{n=1} \frac{(it)^n}{n!} \langle X^n \rangle_c
\end{aligned}$$

累积量

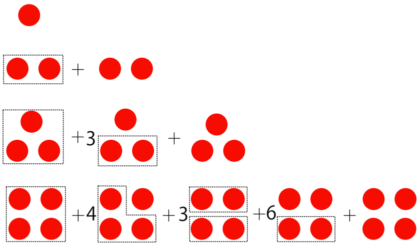
以图形表示 n 个点的连通集团，则 n 阶矩是所有可能的分割集团的和

$\langle X\rangle$

$\langle X^2\rangle$

$\langle X^3\rangle$

$\langle X^4\rangle$



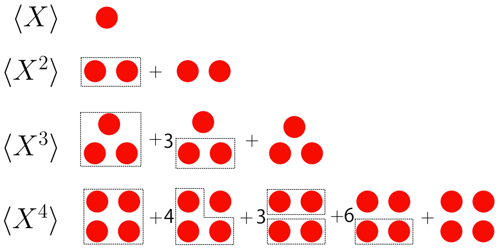
$$\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(it)^m}{m!}\langle X^m\rangle=\exp\left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(it)^n}{n!}\langle X^n\rangle_c\right]=\prod_{n=1}\exp\left[\frac{(it)^n}{n!}\langle X^n\rangle_c\right]$$
$$=\prod_{n=1}\sum_{p_n}\frac{(it)^{np_n}}{p_n!}\left(\frac{\langle X^n\rangle_c}{n!}\right)^{p_n}$$

$$\to\langle X^m\rangle=\sum_{\{p_n\}}m!\prod_{n=1}\frac{1}{p_n!(n!)^{p_n}}\langle X^n\rangle_c^{p_n}$$

求和限制在 $\sum np_n=m$ 的空间内

累积量

以图形表示 n 个点的连通集团，则 n 阶矩是所有可能的分割集团的和



$$
\begin{aligned}
\langle X \rangle &= \langle X \rangle_c \, , \\
\langle X^2 \rangle &= \langle X^2 \rangle_c + \langle X \rangle_c^2 \, , \\
\langle X^3 \rangle &= \langle X^3 \rangle_c + 3 \langle X^2 \rangle_c \langle X \rangle_c + \langle X \rangle_c^3 \, , \\
\langle X^4 \rangle &= \langle X^4 \rangle_c + 4 \langle X^3 \rangle_c \langle X \rangle + 3 \langle X^2 \rangle_c^2 + 6 \langle X^2 \rangle_c \langle X \rangle_c^2 + \langle X \rangle_c^4
\end{aligned}
$$

正态分布的特征函数

$$\phi_X(t) = \int \mathrm{d}x \, \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\lambda)^2}{2\sigma^2} + itx\right] = \exp\left(it\lambda - \frac{t^2\sigma^2}{2}\right)$$

- **累积量可以通过** $\ln \phi_X(t) = it\lambda - k^2\sigma^2/2$ **得到**

$$\langle X \rangle_c = \lambda, \quad \langle X^2 \rangle_c = \sigma^2, \quad \langle X^3 \rangle_c = \langle X^4 \rangle_c = \cdots = 0$$

- n **阶矩可以通过累积量得到**

$$\langle X \rangle = \lambda, \quad \langle X^2 \rangle = \sigma^2 + \lambda^2,$$
$$\langle X^3 \rangle = 3\sigma^2\lambda + \lambda^3, \quad \langle X^4 \rangle = 3\sigma^4 + 6\sigma^2\lambda^2 + \lambda^4$$

二项分布的特征函数

$$\phi_X(t) = \left\langle e^{itn_x} \right\rangle = \sum_{n_x=0}^{N} \frac{N!}{n_x!(N-n_x)!} p^{n_x} (1-p)^{N-n_x} e^{itn_x}$$
$$= \sum_{n_x=0}^{N} \frac{N!}{n_x!(N-n_x)!} (pe^{it})^{n_x} (1-p)^{N-n_x}$$
$$= \left(pe^{it} + 1 - p\right)^N$$

- 累积生成函数 (Cumulant generating function)

$$\ln \phi_x(t) = N \ln\left(pe^{it} + 1 - p\right)$$

- 累积量

$$\langle n_x \rangle = Np, \quad \left\langle n_x^2 \right\rangle = Np(1-p)$$

泊松分布

假设一个二项分布，事件在一个单位时间内发生概率为 $\lambda \leq 1$。把它分成 n 等分，在每个区间内发生的概率为 λ/n，则发生 k 次事件的概率可表示为

$$p_k = \mathrm{C}_n^k \left(\frac{\lambda}{n}\right)^k \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^{n-k}$$

其特征函数

$$\phi_{\text{Poisson}}(t) = \left(\frac{\lambda}{n} e^{it} + 1 - \frac{\lambda}{n}\right)^n = \left(1 + \frac{\lambda(e^{it} - 1)}{n}\right)^n \xrightarrow{n\to\infty} \exp\left[\lambda(e^{it} - 1)\right]$$

求其傅里叶逆变换

$$\begin{aligned}\frac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}t \exp\left[\lambda(e^{it} - 1)\right] e^{-itk} &= \frac{1}{2\pi} e^{-\lambda} \int \mathrm{d}t \left(\sum_m \frac{(\lambda e^{it})^m}{m!}\right) e^{-itk} \\ &= \frac{e^{-\lambda}}{2\pi} \int \mathrm{d}t \sum_m \frac{\lambda^m}{m!} e^{it(k-m)} \\ &= e^{-\lambda} \sum_m \frac{\lambda^m}{m!} \delta(k - m) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}\end{aligned}$$

Poisson distribution

这里用到了 $\int \mathrm{d}x\, e^{ikx} = 2\pi\delta(k)$

泊松分布

- 累积生成函数

$$\ln \phi_{\mathrm{Poisson}}(t) = \lambda \left(e^{it} - 1 \right)$$

- 累积量

$$\langle n_x^n \rangle_c = \lambda$$

- 矩

$$\langle n_x \rangle = \lambda, \quad \langle n_x^2 \rangle = \lambda^2 + \lambda, \quad \langle n_x^3 \rangle = \lambda^3 + 3\lambda^2 + \lambda$$

特征函数

- 若 X_1, ..., X_n 独立的随机变量，它们线性叠加的特征函数

$$\phi_{a_1 X_1 + \cdots + a_n X_n} = \phi_{X_1}(a_1 t) \dots \phi_{X_n}(a_n t)$$

证明 $n = 2$ 的情况：设 $X = X_1 + X_2$，X 的密度分布函数为

$$f_X(x) = \int f_{X_1}(x_1) f_{X_2}(x - x_1)\, \mathrm{d}x_1$$

X 的特征函数

$$\begin{aligned}
\phi_X(t) &= \int e^{itx} \left(\int f_{X_1}(x_1) f_{X_2}(x - x_1)\, \mathrm{d}x_1 \right) \mathrm{d}x \\
&= \int \mathrm{d}x\, \mathrm{d}x_1\, e^{it(x - x_1)} e^{itx_1} f_{X_1}(x_1) f_{X_2}(x - x_1) \\
&= \left[\int \mathrm{d}x_1\, e^{itx_1} f_{X_1}(x_1) \right] \times \left[\int \mathrm{d}x\, e^{it(x - x_1)} f_{X_2}(x - x_1) \right] \\
&= \phi_{X_1}(t) \phi_{X_2}(t)
\end{aligned}$$

高维随机变量

- 对于两个随机变量，其联合概率密度函数 $f(x,y)$:

$$f(x,y) \geq 0, \quad \int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\, f(x,y) = 1$$

- 高维情况，可认为 X 是一个向量

$$f(x) \to f(\mathbf{x})$$

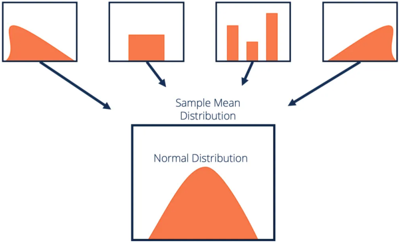
- 协方差定义

$$\mathrm{cov}(X,Y) = \int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,(x - \langle X\rangle)(y - \langle Y\rangle) f(x,y) = \langle XY\rangle - \langle X\rangle\langle Y\rangle$$

- 若 X 和 Y 是独立的，

$$f(x,y) = f_X(x) f_Y(y)$$

中心极限定理 (Central limit theorem)



在概率论中，中心极限定理确认，对于独立并同样分布的随机变量，即使原始变量本身不是正态分布，标准化样本均值抽样分布也趋向于标准正态分布。

中心极限定理

考虑随机变量 X 的 N 次独立测量平均的随机变量 Y，为方便推导，我们设 $Z = Y - \langle X \rangle$，其概率密度函数为 $f_Z(z_N)$，其特征函数表示为

$$
\begin{aligned}
\phi_Z(t) &= \int e^{itz} f_Z(z)\,\mathrm{d}z \\
&= \int e^{it/N(x_1+x_2+\cdots+x_N-N\langle X\rangle)} f_{X-\langle X\rangle}(x_1-\langle X\rangle) f_{X-\langle X\rangle}(x_2-\langle X\rangle)\dots \\
&\qquad f_{X-\langle X\rangle}(x_N-\langle X\rangle)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\dots\mathrm{d}x_N \\
&= \left[\phi_{X-\langle X\rangle}(t/N)\right]^N
\end{aligned}
$$

中心极限定理

考虑随机变量 X 的 N 次独立测量平均的随机变量 Y，为方便推导，我们设 $Z = Y - \langle X\rangle$，其概率密度函数为 $f_Z(z_N)$，其特征函数表示为

$$
\begin{aligned}
\phi_Z(t) &= \int e^{itz} f_Z(z)\,\mathrm{d}z \\
&= \int e^{it/N(x_1+x_2+\cdots+x_N-N\langle X\rangle)} f_{X-\langle X\rangle}(x_1-\langle X\rangle) f_{X-\langle X\rangle}(x_2-\langle X\rangle)\ldots \\
&\qquad\qquad f_{X-\langle X\rangle}(x_N-\langle X\rangle)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\ldots\mathrm{d}x_N \\
&= \left[\phi_{X-\langle X\rangle}(t/N)\right]^N
\end{aligned}
$$

其中，X 的特征函数

$$
\begin{aligned}
\phi_{X-\langle X\rangle}(t/N) &= \int e^{i\frac{t}{N}(x-\langle X\rangle)} f_{X-\langle X\rangle}(x-\langle X\rangle)\,\mathrm{d}x \\
&= \int \left[1 + \frac{it}{N}(x-\langle X\rangle) + \frac{(it/N)^2}{2}(x-\langle X\rangle)^2 + \ldots\right] f_{X-\langle X\rangle}(x-\langle X\rangle) \\
&= 1 - \frac{t^2\sigma^2}{2N^2} + \ldots
\end{aligned}
$$

中心极限定理

若 $N \to \infty$ 时，

$$\phi_Z(t) = \left[1 - \frac{t^2\sigma^2}{2N^2}\right]^N \to e^{-t^2\sigma^2/(2N)}$$

所以概率密度函数

$$\begin{aligned} f_Z(z) &= \frac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}t\, e^{it(y_N - \langle X\rangle)}\phi_Z(t) \\ &= \sqrt{\frac{N}{2\pi}}\frac{1}{\sigma}e^{-N(y_N-\langle X\rangle)^2/(2\sigma^2)} \end{aligned}$$

An elementary form of the theorem states the following. Let $X_1, X_2, \ldots, X_n$ denote a random sample of n independent observations from a population with overall expected value (average) μ and finite variance σ^2, and let $\bar{X}_n$ denote the sample mean of that sample (which is itself a random variable). Then the limit as $n \to \infty$ of the distribution of $(\bar{X}_n - \mu)/\sigma_{\bar{X}_n}$, where $\sigma_{\bar{X}_n} = \sigma/\sqrt{n}$, is the standard normal distribution.[2]

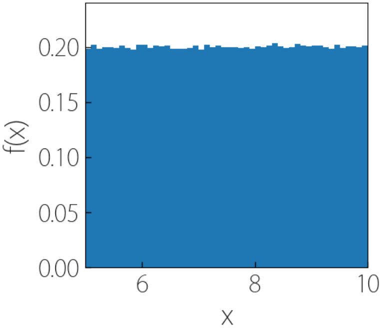
From wikipedia

中心极限定理

1. Uniform distribution

```
import scipy.stats as scst
a,b= 5, 10
Dist= scst.uniform(loc=a, scale=b-a)
num= 100_0000
X= Dist.rvs(size=num)

xlst= np.linspace(a,b,100)
fig,axe= plt.subplots(1)
axe.hist(X, 50, density=True, color='C0')
# axe.plot(xlst, Dist.pdf(xlst) )
axe.set_xbound(a, b)
axe.set_ybound(0, 0.24)
axe.set_xlabel(r'x')
axe.set_ylabel(r'f(x)')
fig.tight_layout()
```

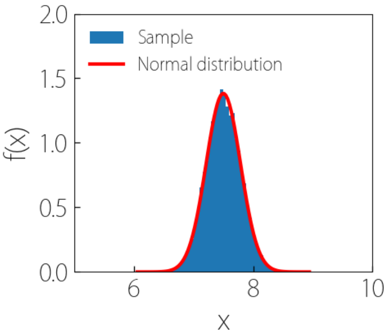
Last executed at 2024-05-21 13:32:36 in 114ms



中心极限定理

```
num= 100_0000
X= Dist.rvs(size=num)
n= 25
X1= X.reshape((-1,n))
X2= np.sum(X1,axis=1)/n

fig,axe= plt.subplots(1)
axe.hist(X2, bins=50, density=True, label='Sample');


center, width= X.mean(), X.std()/np.sqrt(n)
xlst= np.linspace(center-5*width,center+5*width, 100)
normD= scst.norm(loc=center, scale=width)
axe.plot(xlst, normD.pdf(xlst), 'r-', lw=2, label='Normal distribution' )
axe.set_xbound(a,b)
axe.set_ybound(0,2)
axe.set_xlabel(r'x')
axe.set_ylabel(r'f(x)')
axe.legend(loc=2, fontsize=10, frameon=False)
fig.tight_layout()
```

Last executed at 2024-05-21 13:34:41 in 124ms



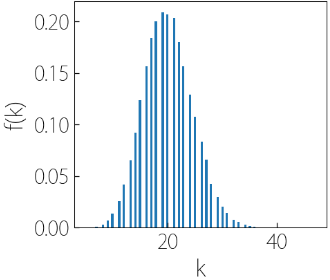
中心极限定理

泊松分布 (Poisson distribution)

$$P_\lambda(k) = \Pr(X = k) = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!}$$

```python
poiss= scst.poisson(mu=20)
xlst= np.linspace(0,40,41)

fig,axe= plt.subplots(1)
axe.hist(Vars,bins=100, density=True)
axe.set_xlabel(r'k')
axe.set_ylabel(r'f(k)')
fig.tight_layout()
```

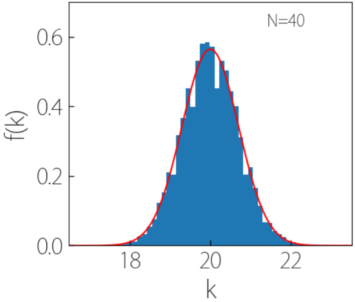
Last executed at 2024-05-17 21:09:56 in 146ms



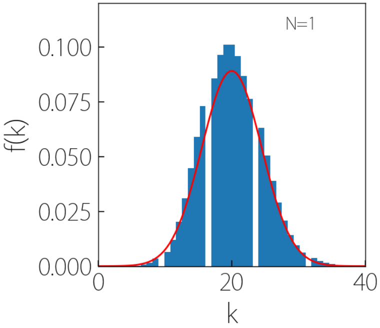
中心极限定理

```
num= 1000000
poiss= scst.poisson(mu=20)
X= poiss.rvs(size=num)
n= 40
X1= X.reshape((-1,n))
X2= np.sum(X1,axis=1)/n

fig,axe= plt.subplots(1)
axe.hist(X2,bins=50,density=True);

center, width= X.mean(), X.std()/np.sqrt(n)
xlst= np.linspace(center-5*width, center+5*width, 100)
normD= scst.norm(loc=center, scale=width)
axe.plot(xlst, normD.pdf(xlst), 'r' )
axe.text(0.7, 0.9, f'N={n}', transform=axe.transAxes)
axe.set_xbound(center-5*width,center+5*width)
axe.set_ybound(0, 0.7 )
axe.set_xlabel(r'k')
axe.set_ylabel(r'f(k)')
fig.tight_layout()
```

Last executed at 2024-05-21 13:42:49 in 174ms

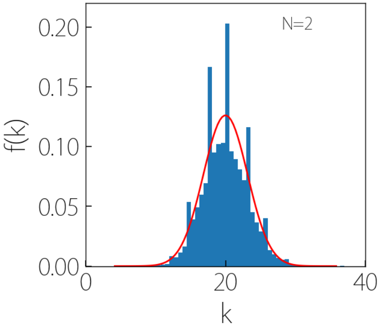


中心极限定理



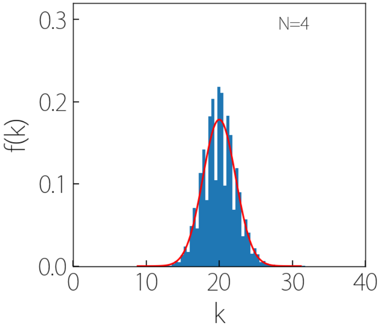
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



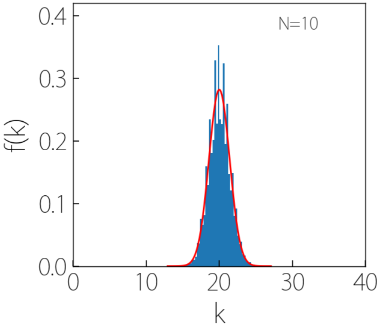
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



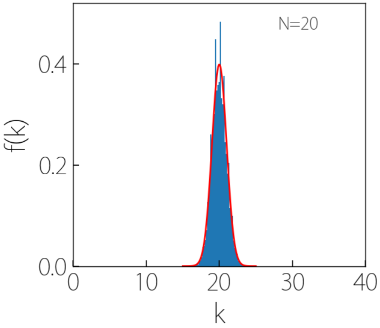
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



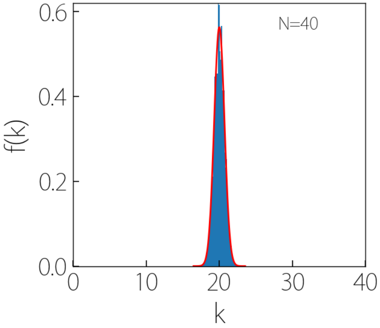
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



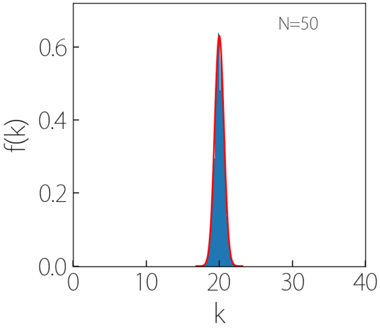
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



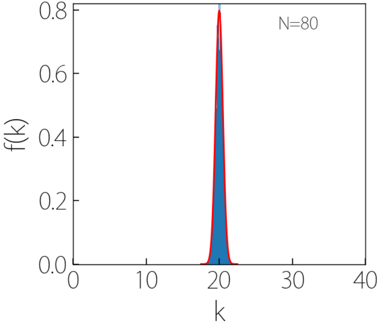
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



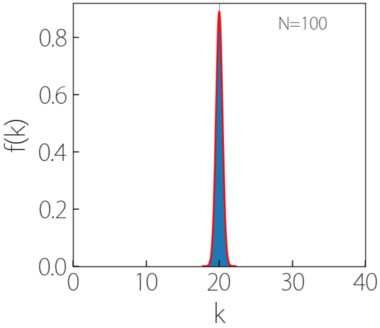
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



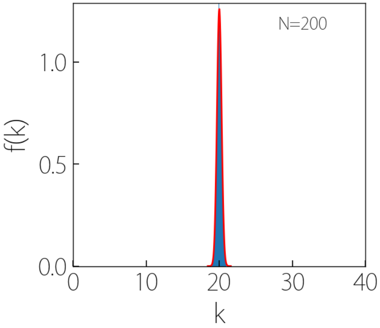
- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

中心极限定理



- N 越大，分布越接近正态分布
- N 越大，分布的展宽越小

大数定律 (Law of large numbers)

考虑随机变量 X 的 N 次独立测量平均的随机变量 $Y_N = \frac{X_1+X_2+\cdots+X_N}{N}$

由 Chebyshev's inequality

$$P(|x - \langle X\rangle| \geq \varepsilon) \leq \frac{\sigma_X^2}{\varepsilon^2}$$

得到

$$P(|y_N - \langle X\rangle| \geq \varepsilon) \leq \frac{\sigma_Y^2}{\varepsilon^2} = \frac{\sigma_X^2}{N\varepsilon^2}$$

当 $N \to \infty$

$$\lim_{N\to\infty} P(|y_N - \langle X\rangle| \geq \varepsilon) = 0$$

大数定律：当 N 趋于无穷时，y_N 偏离 $\langle X\rangle$ 的概率为零

斯特林公式

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x\, e^{-\alpha x} = \frac{1}{\alpha}$$

两边对 α 进行 N 次微分

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^N e^{-\alpha x} = \frac{N!}{\alpha^{N+1}}$$

得到

$$\begin{aligned}\Gamma(N+1) \equiv N! &= \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^N e^{-x} \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}x\, e^{N(\ln x - x/N)}\end{aligned}$$

- 设 $\phi(x) = \ln x - x/N$
- 在 $x = N$ 处，$\phi(x)$ 取其最大值，在 $x = N$ 附近展开

$$\phi(x) \approx \ln N - 1 - \frac{(x-N)^2}{2N^2}$$

斯特林公式

- $e^{N\phi(x)}$ 在 $x = N$ 处取最大值，而且由于 $N \gg 1$，在 $x = N$ 两侧指数衰减
- 积分可以作近似

$$
\begin{aligned}
N! &= \int_0^\infty \mathrm{d}x\, e^{N\phi(x)} \\
&= \int_0^\infty \mathrm{d}x\, e^{N(\ln N - 1) - \frac{N(x-N)^2}{2N^2}} \\
&= e^{N(\ln N - 1)} \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}y\, e^{-\frac{y^2}{2N}} \\
&\approx e^{N(\ln N)} \sqrt{2\pi N}
\end{aligned}
$$

斯特林公式

$$
N! = e^{N(\ln N - 1)}\sqrt{2\pi N}, \quad \ln N! = N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N}
$$

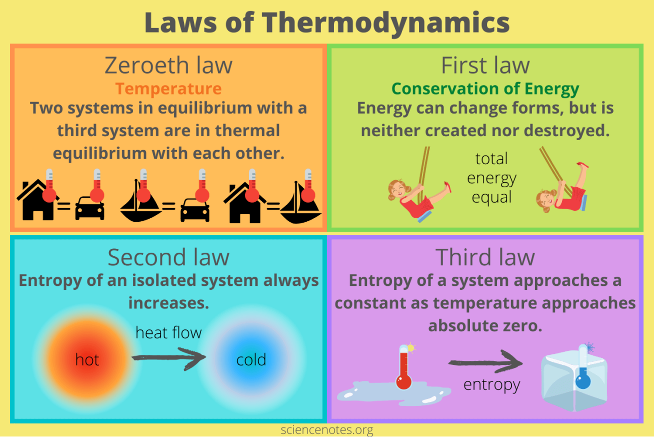
小结

统计物理用到的数学知识

- 随机变量
- 条件概率、贝叶斯定理
- 特征函数
- 中心极限定理、大数定律
- 斯特林公式

Outline

热力学定律


Laws of Thermodynamics
Zeroeth law
Temperature
Two systems in equilibrium with a third system are in thermal equilibrium with each other.
First law
Conservation of Energy
Energy can change forms, but is neither created nor destroyed.
total energy equal
Second law
Entropy of an isolated system always increases.
heat flow
hot
cold
Third law
Entropy of a system approaches a constant as temperature approaches absolute zero.
entropy
sciencenotes.org

热力学第一定律

能量守恒

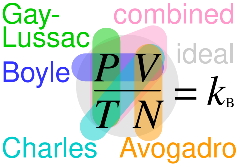
$$\mathrm{d}U = đW + đQ$$

广义力 J 和外参量 x: $đW = J_i \mathrm{d}x_i$

- **气体** $đW = -P\mathrm{d}V$
- **磁介质** $đW = \mu_0 H \mathrm{d}M$
- **电介质** $đW = E\mathrm{d}P$
- **液体表面膜** $đW = \sigma \mathrm{d}A$

理想气体

气体分子被看成是一个点，分子与分子之间只存在弹性碰撞，平均自由程远大于气体分子的半径

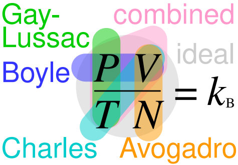


$$PV = nRT$$

- 气体常数：$R = k_B N_A$，N_A 是阿伏伽德罗常数
- 是早期经过无数实验总结出来的结果
- 表示的是无相互作用的理想气体，温度、压强、体积之间满足的关系，与原子种类无关。

理想气体

气体分子被看成是一个点，分子与分子之间只存在弹性碰撞，平均自由程远大于气体分子的半径



$$\frac{PV}{TN} = k_B$$

$$PV = nRT$$

- 分压定理：一容器内有不同种类气体 $P = \sum_i P_i$，$n = \sum_i n_i$

$$P_i V = n_i RT$$

- 理想气体的内能只与温度和粒子数有关 (态函数)：$U = c_V NT$

证明理想气体内能只跟温度有关:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$$

把 U 表示成 T 和 V 的函数

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

- 最后一个等号用到了麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
- 理想气体中 $P = nRT/V$，即 $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P$
- 所以 (#) 式中第二项为零 (理想气体 $C_V = 3Nk_B/2$)

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$$

实验可测量量

- 等压膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (理想气体，$1/T$)
- 等容压力系数 $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (理想气体，$1/T$)
- 等温压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ (理想气体，$1/P$)

理想气体状态方程给我们提供一个最简单的模型来研究气体的压强、体积、温度等热力学量，当然对于真实气体不会完美的满足这么简单的模型，但是我们可以从这个方程了解热力学量之间的关系。

热容

保持物理量 A 不变，热容定义为

$$C_A = \left.\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right|_{A=\mathrm{const}}$$

等容热容

$$C_V = \left.\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right|_{V=\mathrm{const}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

等压热容

$$C_P = \left.\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right|_{P=\mathrm{const}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Express internal energy as a function of T and V:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + P\,\mathrm{d}V$$

The relation between C_V and C_P:

$$\begin{aligned} \Longrightarrow C_P &= C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

热容

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

- 理想气体，由 $PV = nRT$ 可得

$$C_P = C_V + nR$$

  这也被称为迈耶关系式 (Mayer's relation)
- 由于保持体积不变的系统不对外做功，一般来说 C_V 都小于 C_P
- 可以由麦克斯韦速度分布，知道理想气体的平均动能 $3k_BT/2$，所以 $C_V = 3Nk_B/2$

绝热过程

$$\mathrm{d}Q = 0$$

因此内能可以写为 $\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T$，对于理想气体

$$V\mathrm{d}P + P\mathrm{d}V = nR\mathrm{d}T$$

利用内能方程和理想气体状态方程，可以得到

$$\begin{aligned} V\mathrm{d}P - nR\mathrm{d}T &= C_V\mathrm{d}T \\ V\mathrm{d}P &= (C_V + nR)\mathrm{d}T \\ \frac{\mathrm{d}P}{P} &= \frac{C_V + nR}{nR}\frac{\mathrm{d}T}{T} \end{aligned}$$

- 两边积分，得到 $\ln P = \frac{C_P}{nR}\ln T$
- 理想气体绝热过程满足

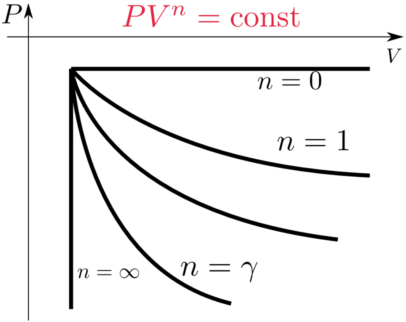
$$PV^\gamma = \mathrm{const}$$

由理想气体状态方程，也可以得到

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{const}, \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = \mathrm{const}$$

其中 $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$

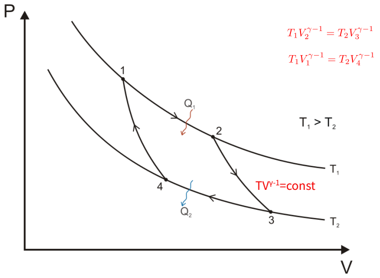
绝热过程



- 等压过程 $n = 0$
- 等容过程 $n = \infty$
- 等温过程 $n = 1$
- 绝热过程 $n = \gamma > 1$, 绝热 P-V 曲线不会相交

卡诺循环 (Carnot cycle)

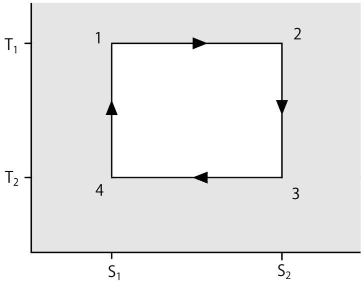
卡诺循环的效率仅与两个热源的温度有关



- 1-2: 等温膨胀，系统吸热 Q_1，对外做功，$Q_1 = W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- 2-3: 绝热膨胀过程，对外做功 $W_2 = c_V(T_1 - T_2)$，
- 3-4: 等温压缩过程，系统放热 Q_2，外界对系统做功 $W_3 = Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$
- 4-1：绝热压缩过程，外界对系统做功 $W_4 = c_V(T_1 - T_2)$
- 净功 $W = W_1 + W_2 - W_3 - W_4 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$，得到热机效率

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

卡诺循环



- **净功** $W = \oint P\mathrm{d}V = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$

$$W = \oint P\mathrm{d}V = \oint (\mathrm{d}Q - \mathrm{d}U) = \oint (T\mathrm{d}S - \mathrm{d}U)$$

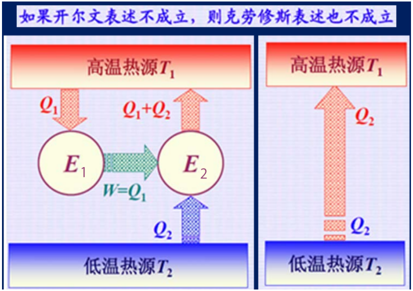
- **吸热** $Q_H = T_1(S_2 - S_1)$

$$Q = \int_1^2 \mathrm{d}Q = \int_1^2 T\mathrm{d}S$$

- **效率** $\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
- **热力学温标**

热力学第二定律

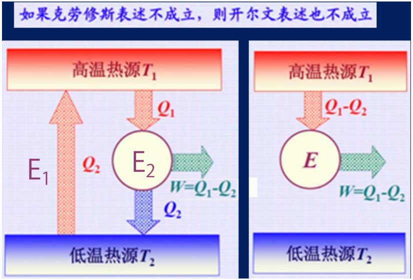
- 克劳修斯表述：不可能把能量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化
- 开尔文表述：不可能从单一热源取热使它全部变成功而不引起其他变化



两种表述等价

假设开尔文表述不成立，则克劳修斯表述也不成立：假设存在违反开尔文表述的热机 A，可以从热源 T_1 吸收热量 Q_1 并将它全部做功 W。假设存在热机 B，从低温热源 T_2 吸收热量 Q_2，并利用功 W，完全转化为热量 Q_1+Q_2 传递给高温热源 T_1。若联合 A 和 B，则可以看到 Q_2 从低温热源 T_2 流向高温热源 T_1，而且不产生任何其它变化，即克劳修斯表述。

热力学第二定律



假设存在违反克劳修斯表述的制冷热机 A，存在不利用外界对其做功的情况下，是热量 Q_2 由低温热源 T_2 流向高温热源 T_1。又假设存在热机 B，可以从高温热源吸收热量 Q_1 并将其中的 $Q_1 - Q_2$ 转化为有效功 W，同时将热量 Q_2 传递给 T_2。若联合 A 和 B，则可以看到它们组成的热机从高温热源 T_1 吸收热量 $Q_1 - Q_2$ 并将其完全转化为有效功 W，而且不引起其它任何变化，即开尔文表述。

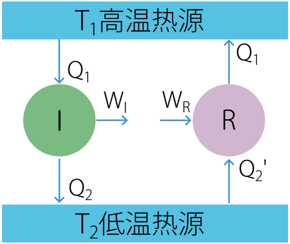
$\Longrightarrow$克劳修斯表述和开尔文表述等价

热力学第二定律

- 熵增加原理
- 第二类永动机不可能实现
- 可以用反证法来证明卡诺定理：所有工作于同温热源和同温冷源的循环过程中，1. 不可逆热机的效率总是小于可逆热机效率；2. 可逆热机效率相等，与热机工作物质无关。

假设不可逆热机 (I) 效率大于可逆热机 (R): $\eta_I > \eta_R$，

- 将可逆热机反向循环，变成制冷机
- 不可逆热机做功大于可逆热机，$W_I > W_R$，同时 $Q_2' > Q_2$
- 整体相当于：从 T_2 吸收热量 $Q_2' - Q_2$，完全转化成功 $W_I - W_R$，而 T_1 没有任何改变，因此违背热力学第二定律
- 问题：可能存在 $W_I = W_R$ 吗？



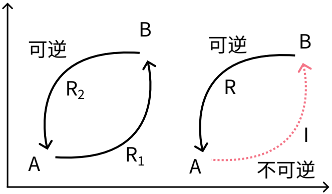
结论：只可能是 $\eta_I < \eta_R$

态函数—熵

对于一个工作在热源 (T_1) 和冷源 (T_2) 的热机，由卡诺定理可知它的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

认为热机工作在无穷多个热源，可以得到更一般性的结论 $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$



$$\int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_B^A \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$

$$\Longrightarrow \int_{A(R_1)}^B \frac{\mathrm{d}Q}{T} = -\int_{B(R_2)}^A \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{A(-R_2)}^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

表明存在一个态函数，称它为熵，用 S 表示

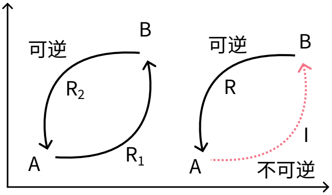
$$\int_{A(R)}^B \frac{\mathrm{d}Q}{T} = S_B - S_A$$

态函数—熵

对于一个工作在热源 (T_1) 和冷源 (T_2) 的热机，由卡诺定理可知它的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1} \Longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0$$

认为热机工作在无穷多个热源，可以得到更一般性的结论 $\oint \frac{dQ}{T} \le 0$



$$\int_{A(I)}^{B} \frac{dQ}{T} + \int_{B(R)}^{A} \frac{dQ}{T} < 0 \to \int_{A(I)}^{B} \frac{dQ}{T} < \int_{A(-R)}^{B} \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

综合，得到

$$S_B - S_A \ge \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{(可逆取等号)}$$

熵流和熵产生

- 系统与外界的能量交换，引起熵的变化，称为熵流

$$\mathrm{d}_e S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

- 对于一个不可逆过程 $\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$
- 对于一个绝热不可逆过程 $\mathrm{d}_e S = 0$，而 $\mathrm{d}S > 0$，没有熵流，但是系统的熵是增加的，这是由于系统不可逆变化引起的熵变化，称为熵产生，用 $\mathrm{d}_i S$ 表示
- 熵的变化 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}_e S + \mathrm{d}_i S$
- 熵产生是系统内部不可逆过程引起的熵变化：$\mathrm{d}_i S \geq 0$
- 由热力学第一和第二定律，得到

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W + T\mathrm{d}_i S$$

对于可逆过程 $\mathrm{d}_i S = 0$

理想气体的熵

- 理想气体

$$U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad PV = N k_B T$$

- 带入热力学方程

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{P\,\mathrm{d}V}{T} = \frac{3}{2} N k_B \frac{\mathrm{d}T}{T} + N k_B \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

- 两边同时积分

$$S - S_0 = N k_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right]$$

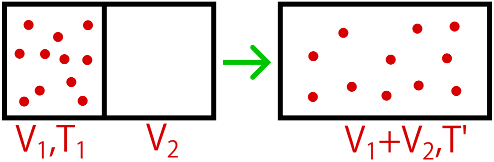
S 是广延量

$$S = k_B \ln W$$

- W 是给定宏观状态下系统所有可能的微观状态数
- 熵反映了宏观系统的微观运动混乱无序度

思考

有一个绝热容器被挡板分为体积分别是 V_1 和 V_2 的左右两部分，开始左边存有 n mol 温度为 T 的理想气体，右边为真空。现将挡板抽离，左边的气体向右边扩散，作后气体均匀分布在整个容器中，求该过程的熵变。

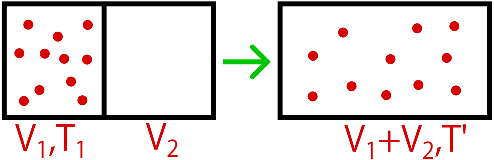


- 初末态：$\Delta Q = 0$, $\Delta W = 0 \rightarrow$ 内能不变
- 理想气体: $U = U(T) \rightarrow T_1 = T'$
- 物态方程

$$P_1 = V_1 = P_1'(V_1 + V_2) = nRT_1$$

思考

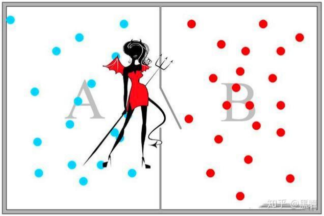
有一个绝热容器被挡板分为体积分别是 V_1 和 V_2 的左右两部分，开始左边存有 n mol 温度为 T 的理想气体，右边为真空。现将挡板抽离，左边的气体向右边扩散，作后气体均匀分布在整个容器中，求该过程的熵变。



$$đQ = -đW = P\mathrm{d}V = \frac{nRT}{V}\,\mathrm{d}V$$

$$\Delta S = \int \frac{đQ}{T} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{nR}{V}\,\mathrm{d}V$$
$$= nR\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}$$

麦克斯韦妖

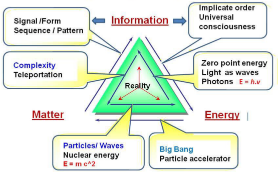


物理学“四大神兽”之一

- 麦克斯韦妖（Maxwell’s demon），是在物理学中假想的妖，能探测并控制单个分子的运动，于 1871 年由英国物理学家詹姆斯 · 麦克斯韦为了说明违反热力学第二定律的可能性而设想的。
- 当时麦克斯韦意识到自然界存在着与熵增加相拮抗的能量控制机制。但他无法清晰地说明这种机制。他只能诙谐地假定一种“妖”，能够按照某种秩序和规则把作随机热运动的微粒分配到一定的相格里。麦克斯韦妖是耗散结构的一个雏形。可以简单的这样描述，一个绝热容器被分成相等的两格，中间是由“妖”控制的一扇小“门”，容器中的空气分子作无规则热运动时会向门上撞击，“门”可以选择性的将速度较快的分子放入一格，而较慢的分子放入另一格，这样，其中的一格就会比另外一格温度高，可以利用此温差，驱动热机做功。这是第二类永动机的一个范例。

麦克斯韦妖

- 信息论, 1948, 香农
- 香农认为："信息是用来消除随机不定性的东西"。
- 物质、能量与信息是组成世界的三大要素。



$$\text{Shannon entropy:}\quad S = -\sum_s p_s \ln p_s$$

- "妖"要分隔快慢分子，首先要判断分子冷热，就必须对原子测量，提取信息，这就需要消耗能量，这样就增加了熵。而且，熵的增量比麦克斯韦妖为了平衡熵而失去的量还多。
- 在 1981 年，Bennett 的论文表明，麦克斯韦妖控制"门"使分子从一格进入另一格中的耗散过程，并不是发生在衡量过程中，而是发生在妖的对上个分子判断"记忆"的去除过程，且这个过程是逻辑不可逆的。

麦克斯韦妖

- 信息论, 1948, 香农
- 香农认为:"信息是用来消除随机不定性的东西"。
- 物质、能量与信息是组成世界的三大要素。

没有物质，什么也不存在；没有能量，什么也不会发生；没有信息，任何事物都没有意义

$$\text{Shannon entropy:} \quad S = -\sum_s p_s \ln p_s$$

- "妖"要分隔快慢分子，首先要判断分子冷热，就必须对原子测量，提取信息，这就需要消耗能量，这样就增加了熵。而且，熵的增量比麦克斯韦妖为了平衡熵而失去的量还多。
- 在 1981 年，Bennett 的论文表明，麦克斯韦妖控制"门"使分子从一格进入另一格中的耗散过程，并不是发生在衡量过程中，而是发生在妖的对上个分子判断"记忆"的去除过程，且这个过程是逻辑不可逆的。

麦克斯韦妖

- Maxwell 本人并不认为这是个大问题，只是揭示了如果能够在原子 / 分子层面操控系统的话，就可以规避热力学第二定律
- Smoluchowski 等人（1912 年）认为如果这个 demon 也服从物理定律的话，那么要么热涨落会让 demon 失效，要么 demon 运作过程需要消耗能量，导致整个宇宙熵增
- Szilard（1929 年）认为获得 / 测量分子运动速度信息需要消耗能量，这些工作首次揭示了信息处理与熵的关系
- von Neumann （1949 年）和 Brillouin（1962 年）认为处理一个 bit 的信息需要消耗 $k_B T \ln 2$ 的能量。
- Landauer （1961 年）发现可逆的测量 / 获得信息不需要消耗能量，但是删除一个 bit 的信息需要消耗 $k_B T \ln 2$ 的能量。
- 信息熵和热力学熵没有区别，可以通过消耗信息熵来做功。

Szilard engine

- **热机做功**

$$W = \int_{V/2}^{V} P\,\mathrm{d}V = \int_{V/2}^{V} \frac{k_B T}{V}\,\mathrm{d}V = k_B T \ln 2$$

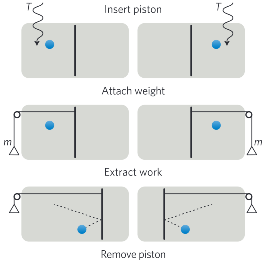
- **初始信息熵**

$$S = -1\ln 1 = 0$$

- **末态信息熵**

$$S = -\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} = \ln 2$$

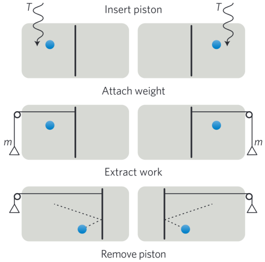
丢失粒子的位置信息



Szilard engine

- **热机做功**

$$W = \int_{V/2}^{V} P\,\mathrm{d}V = \int_{V/2}^{V} \frac{k_B T}{V}\,\mathrm{d}V = k_B T \ln 2$$



- **初始信息熵**

$$S = -1 \ln 1 = 0$$

- **末态信息熵**

$$S = -\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} = \ln 2$$

丢失粒子的位置信息

$\downarrow$

兰道尔擦除 (Landauer's principle)

Szilard engine

- **热机做功**

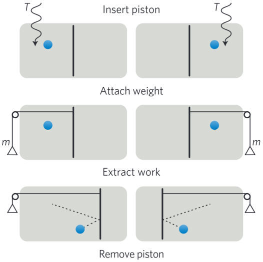
$$W = \int_{V/2}^{V} P\,\mathrm{d}V = \int_{V/2}^{V} \frac{k_B T}{V}\,\mathrm{d}V = k_B T \ln 2$$

- **初始信息熵**

$$S = -1 \ln 1 = 0$$

- **末态信息熵**

$$S = -\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} = \ln 2$$



丢失粒子的位置信息

$\downarrow$

兰道尔擦除 (Landauer's principle)

(区分 resetting 和 erasure, ref: Information Processing and Thermodynamic Entropy)

熵增定律

- 被爱丁顿 (A Eddington) 称为 “时间之矢”
- 普里戈金是 1977 年的诺贝尔化学奖得主，他提出的耗散结构理论，为认识自然界中（特别是生命体系中）发生的各种自组织现象开辟了一条新路

爱丁顿曾说，“我认为，熵增原则——即热力学第二定律——是自然界所有定律中至高无上的。如果有人指出你的宇宙理论与麦克斯韦方程不符——那么麦克斯韦方程可能有不对；如果你的宇宙理论与观测相矛盾——嗯，观测的人有时也会把事情搞错；但是如果你的理论违背了热力学第二定律，我就敢说你没有指望了，你的理论只有丢尽脸、垮台。” [2]

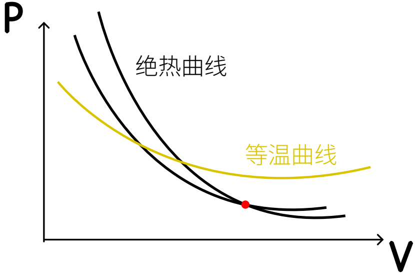
  - 他想表达的哲学概念是，远离平衡态的开放系统，通过跟外界交换物质和能量，可以经过自组织形成新的、稳定的、有序的结构。
  - 系统必须不断地远离平衡态，不能静止，不能沉寂
  - 生命之熵包括三个方面：物质负熵，包括吃、喝、呼吸、睡眠和运动等；信息负熵，包括学习知识技能，与别人经常交流分享碰撞产生思想；心理负熵，包括积极心态等。

Life feeds on negative entropy or negentropy as it is sometimes called.

— E. Schrödinger on
《Waht is life? The physical Aspect of the living cell》

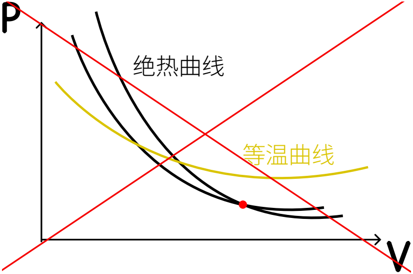
思考

1. 如何证明卡诺定理第 2 个结论?
2. 热力学第二定律禁止不同的绝热 P-V 曲线相交，为什么？



思考

1. 如何证明卡诺定理第 2 个结论?
2. 热力学第二定律禁止不同的绝热 P-V 曲线相交，为什么？



热力学势

热力学的核心问题：

- What are the conditions for spontaneous reaction?
- What are the conditions for equilibrium?

热力学势

热力学的核心问题：

- What are the conditions for spontaneous reaction?
- What are the conditions for equilibrium?

考虑一个热力学过程 $đW \leq \mathbf{J}\cdot \mathrm{d}\mathbf{x}$, $đQ \leq T\,\mathrm{d}S$,

$$\mathrm{d}U - đQ \leq \mathbf{J}\cdot\mathrm{d}\mathbf{x} \Longrightarrow \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - \mathbf{J}\cdot\mathrm{d}\mathbf{x} \leq 0$$

- 保持温度 T 和广义力 J 不变，系统的自发行为会使得 $U - TS - JX$ 取其极小值
- 一旦 $U - TS - JX$ 达到最小值，系统处在平衡态

勒让德变换

L 是 n 个自变量的函数

$$L = L(a_1, a_2, \ldots, a_n)$$

微分形式

$$\mathrm{d}L = A_1\,\mathrm{d}a_1 + A_2\,\mathrm{d}a_2 + \cdots + A_n\,\mathrm{d}a_n$$

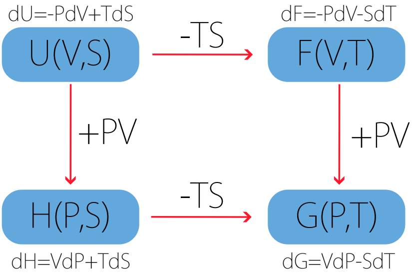
定义新函数

$$\bar{L} = L - A_1 a_1$$

新函数的全微分

$$\mathrm{d}\bar{L} = \mathrm{d}L - A_1\,\mathrm{d}a_1 - a_1\,\mathrm{d}A_1 = -a_1\,\mathrm{d}A_1 + A_2\,\mathrm{d}a_2 + \cdots + A_n\,\mathrm{d}a_n$$

热力学势 (Thermodynamic potential)



- Legendre 变换
- 共轭量 $P \leftrightarrow V$，$T \leftrightarrow S$

名称	符号	形式	变量
内能 (Internal energy)	U	$\int(T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V)$	V，S
自由能 (Helmholtz free energy)	F	$U - TS$	V，T
焓 (Enthalpy)	H	$U + PV$	P，S
吉布斯能 (Gibbs free energy)	G	$U + PV - TS$	P，T

Maxwell 关系

只要上面这个图，就能很容易得到 Maxwell 关系

$$
\begin{array}{ccccc}
+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & = & -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & = & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\
+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & = & +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & = & \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \\
+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T & = & +\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & = & -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \\
-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T & = & +\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & = & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}
\end{array}
$$

- 用 Maxwell 关系把物理量化成实验可测量：α, β, κ
- 链式法则

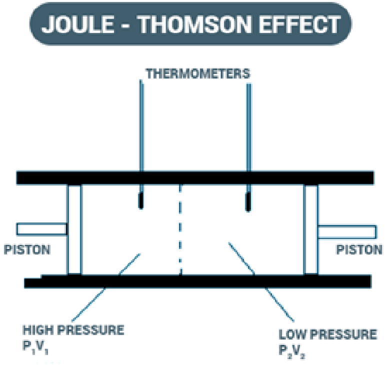
$$
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -1/\left[\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right] = -\frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T
$$

- 扩展等式

$$
H(P,S) = V\mathrm{d}P + T\mathrm{d}S = V\mathrm{d}P + T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T\right]
$$

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

节流膨胀



Throttling Expansion Process, $P_1 > P_2$

两个活塞，一个以压强 P_1 推进，一个以压强 P_2 受力，不发生热量传递 $\Delta Q = 0$，这个过程是一个等焓过程

$$
\begin{aligned}
U_2 - U_1 &= -\int_0^{V_2} P_2 \mathrm{d}V - \int_{V_1}^{0} P_1 \mathrm{d}V = P_1V_1 - P_2V_2 \\
\rightarrow & \quad U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2
\end{aligned}
$$

焦汤系数

$$
\begin{aligned}
\mu &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \\
&= -\frac{1}{c_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \\
&= -\frac{1}{c_P}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] \\
&= -\frac{1}{c_P}(V - TV\alpha)
\end{aligned}
$$

这里用到 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

- 理想气体: $\mu = 0$
- $\mu > 0$: 减压降温
- $\mu < 0$: 减压升温

平衡判据

- 热平衡
- 力学平衡
- 相平衡
- 化学平衡

平衡判据

- 热平衡
- 力学平衡
- 相平衡
- 化学平衡

在内能 U 和体积 V 作为自变量，它的特性函数是熵 S:

$$T\,\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V$$

对于孤立体系，内能不变，体积不变

$$\mathrm{d}S \geq 0$$

孤立体系从非平衡到平衡的过程，熵总是增加的，平衡时熵达到极大值

平衡判据

- 热平衡
- 力学平衡
- 相平衡
- 化学平衡

以 T 和 V 作为自变量，特性函数为 F

$$đW = đQ - \mathrm{d}Q\,, \quad đQ \leq T\,\mathrm{d}S$$

对于一个不可逆过程

$$đW < T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}U$$

达到平衡，温度和体积不再变化

$$\rightarrow \mathrm{d}(U - TS) < -\mathrm{d}W = 0$$

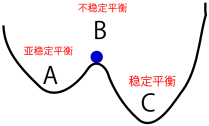
从非平衡态到平衡态过程中，自由能不断减小，直到达到平衡态，自由能处在最小值或极小值

平衡判据

	$\text{đ}Q = 0$	constant T
$\text{đ}W = 0$	$\delta S \geq 0$	$\delta F \leq 0$
constant P	$\delta H \leq 0$	$\delta G \leq 0$

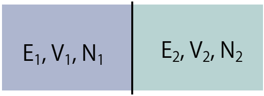
- **熵极大**
- U, H, F, G **极小**

不同系统用不同的特性函数描述平衡态



平衡判据

考虑一个绝热挡板把一个容器分成两部分，挡板可以左右移动，同时粒子可以穿过挡板



$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}S =& \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} \mathrm{d}E_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} \mathrm{d}V_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1} \mathrm{d}N_1 \\
&+ \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} \mathrm{d}E_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2} \mathrm{d}V_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2} \mathrm{d}N_2 \\
=&\frac{1}{T_1}\,\mathrm{d}E_1 + \frac{P_1}{T_1}\,\mathrm{d}N_1 - \frac{\mu_1}{T_1}\,\mathrm{d}N_1 + \frac{1}{T_2}\,\mathrm{d}E_2 + \frac{P_2}{T_2}\,\mathrm{d}N_2 - \frac{\mu_2}{T_2}\,\mathrm{d}N_2 \\
=&\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\mathrm{d}E_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)\mathrm{d}V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\mathrm{d}N_1
\end{aligned}
$$

熵最大原理: $\mathrm{d}S = 0$

$$
\Longrightarrow T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2
$$

相平衡

考虑体积为 V 的容器内装有温度为 T 的过饱和水蒸气，假定总粒子水为 N

- 不变物理量:V, T, N $\to$ 自由能描述
- 自由能

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - TS = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \underbrace{\mu\,\mathrm{d}N}_{\text{chemical work}}$$

- 假定液体水分子数为 N_w，蒸汽水分子数 N_s

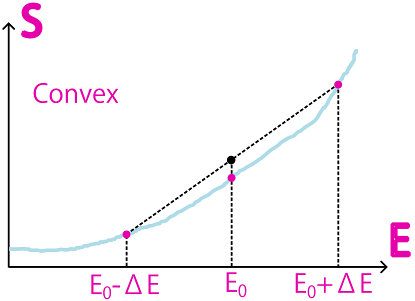
$$\begin{aligned}
\delta F &= \left.\frac{\partial F_w}{\partial N_w}\right|_{T,V} \delta N_w + \left.\frac{\partial F_s}{\partial N_s}\right|_{T,V} \delta N_s \\
&= \left.\frac{\partial F_w}{\partial N_w}\right|_{T,V} \delta N_w - \left.\frac{\partial F_s}{\partial N_s}\right|_{T,V} \delta N_w \\
&= \left(\left.\frac{\partial F_w}{\partial N_w}\right|_{T,V} - \left.\frac{\partial F_s}{\partial N_s}\right|_{T,V} \right) \delta N_w \\
&= [\mu_w(V,T) - \mu_s(V,T)]\delta N_w
\end{aligned}$$

相平衡条件

稳定性条件讨论

熵最大原理

$$S(E_0 + \Delta E_0) + S(E_0 - \Delta E) \leq 2S(E_0) \to \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0$$



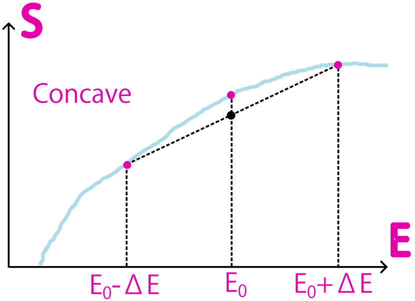
可以证明熵对所有的变量都满足

$$\mathrm{d}^2 S < 0, \qquad \text{S is concave in all its variables}$$

稳定性条件讨论

熵最大原理

$$S(E_0+\Delta E_0)+S(E_0-\Delta E)\le 2S(E_0)\rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\le 0$$



可以证明熵对所有的变量都满足

$$d^2S<0, \qquad \text{S is concave in all its variables}$$

稳定性条件讨论

$$F(T,V) = U - TS$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{(\partial T/\partial S)_V} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$$

- 熵是凹函数 (concave)↔ 能量是凸函数 (convex)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

- 压缩体积导致压强增大 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$
- F is concave in T
- F is convex in V

A proof

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

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\
&= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
&= -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V^2 \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \\
&= -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \Big/ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \\
&= \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} < 0
\end{aligned}$$

A proof

U 是凸函数 (convex)

$$U(S+\Delta S, V+\Delta V, N) + U(S-\Delta S, V-\Delta V, N) > 2U(S,V)$$

泰勒展开

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\Delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)\Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\Delta V)^2 > 0$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0$$

稳定性条件讨论

Gibbs potential

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \leq 0$$

Enthalpy

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P \geq 0$$

一般来说，热力学势对广延量 (extensive, **如** S, V) **是凸函数** (convex)，**对强度量** (intensive, **如** T, P) **是凹函数** (concave)

吉布斯-杜安方程 (Gibbs-Duhem equation)

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i$$

能量是广延量

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

两边对 λ 作微分并取 $\lambda = 1$，

$$\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N} S + \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{S,N} V + \sum_i \left.\frac{\partial E}{\partial N_i}\right|_{S,V,N_{j\neq i}} N = E(S, V, N)$$

联系能量的偏微分

$$E = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i$$

再代回方程 (*)，得到 Gibbs-Duhem equation

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P + \sum_i N_i \mathrm{d}\mu_i = 0$$

- **描述热力学系统中成分化学势之间的关系**
- $\rightarrow$ **吉布斯相律**

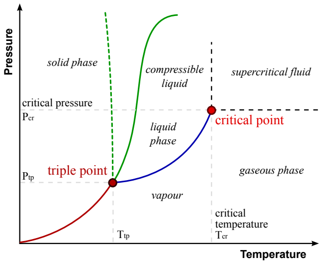
克拉珀龙方程 (Clapeyron equation)

假定两个相处在平衡态

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

根据 Gibbs-Duhem 关系

$$-s_\alpha \mathrm{d}T + v_\alpha \mathrm{d}P = -s_\beta \mathrm{d}T + v_\beta \mathrm{d}P$$



整理一下

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{L}{T\delta v}$$

- $L = T(s_\beta - s_\alpha)$ 称为潜热

克拉珀龙方程

- 考虑气态和液态 (固态) 之间的相变

$$\delta v = v_g - v_c \approx v_g$$

- 令 (P_1, T_1) 和 (P_2, T_2) 为两相共存线上的两点，一般来说 L 依赖于温度，这里设为常数

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T\delta v} \approx \frac{L}{T(RT/P)}$$

积分得到

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

克拉珀龙方程

- 考虑气态和液态 (固态) 之间的相变

$$\delta v = v_g - v_c \approx v_g$$

- 令 (P_1, T_1) 和 (P_2, T_2) 为两相共存线上的两点，一般来说 L 依赖于温度，这里设为常数

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T\delta v} \approx \frac{L}{T(RT/P)}$$

例：水在三相点附近 ($L = 40.7\,\mathsf{kJ/mol}$, $R = 8.31\,\mathsf{J/(mol\cdot K)}$)

$$P(T) \approx (1\,\mathsf{bar}) \exp\left[-\frac{40\,700\,\mathsf{K}}{8.31}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373\,\mathsf{K}}\right)\right]$$

如果沸点提高 $100\,\mathsf{K}$，压强需要

$$P(473\,\mathsf{K}) \approx \exp(2.78)\mathsf{bar} = 16.119\,\mathsf{bar}$$

朗道相变理论

- 引进一个' 有序度' 参量，称序参量 (order parameter)

相变体系	气液相变	顺磁-铁磁相变	超导相变
序参量	$\rho - \rho_G$	M	能隙 Δ

- 吉布斯函数

$$G = G(T, P, \varepsilon_{\text{op}})$$

假设 T_c 为相变温度，$T < T_c$ 时，$\varepsilon_{\text{op}} \neq 0$; $T > T_c$ 时，$\varepsilon_{\text{op}} = 0$

- 临界区域，ε_{op} 无限小，同时假设由于某种对称性的存在，G 是 ε_{op} 的偶函数 ($\beta > 0$)

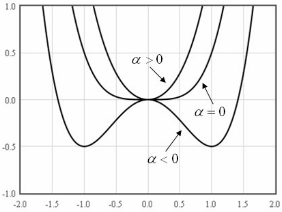
$$G(T, P, \varepsilon_{\text{op}}) \approx G(T, P, 0) + \alpha\varepsilon_{\text{op}}^2 + \frac{1}{2}\beta\varepsilon_{\text{op}}^4$$

G 取极小值

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_{\mathrm{op}}} = 2\alpha\varepsilon_{\mathrm{op}} + 2\beta\varepsilon_{\mathrm{op}}^3 = 0,$$
$$\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{\mathrm{op}}^2} = 2\alpha + 6\beta\varepsilon_{\mathrm{op}}^2 > 0,$$

得到两个解

$$\varepsilon_{\mathrm{op}} = \begin{cases} 0 & \alpha > 0 \\ \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} & \alpha < 0 \end{cases}$$



朗道相变理论

- 在临界区域，可以取

$$\alpha = a(T - T_c)$$

- 吉布斯能可以写成

$$\begin{aligned} G(T, P, \varepsilon_{\text{op}}) &= G(T, P, 0) + a(T - T_c)\varepsilon_{\text{op}}^2 + \frac{1}{2}\beta\varepsilon_{\text{op}}^4 \\ &= G(T, P, 0) - \frac{a^2}{2\beta}(T - T_c)^2 \end{aligned}$$

  这是两相的吉布斯函数之差

- 熵

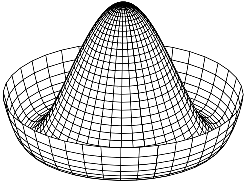
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \begin{cases} S_0, & T > T_c \\ S_0 + \frac{a^2}{\beta}(T - T_c), & T < T_c \end{cases}$$

- 比热容

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \begin{cases} C_{p0}, & T > T_c \\ C_{p0} + \frac{a^2}{\beta}T, & T < T_c \end{cases}$$

朗道相变理论

- **自发对称破缺**



- **一级相变**

$$G(T,P,\varepsilon_{\text{op}}) = G(T,P,0) + \alpha\varepsilon_{\text{op}}^2 - \frac{1}{2}\beta\varepsilon_{\text{op}}^4 + \frac{1}{3}\gamma\varepsilon_{\text{op}}^6$$

- **一级相变**

$$G(T,P,\varepsilon_{\text{op}}) = G(T,P,0) + \alpha\varepsilon_{\text{op}}^2 + \eta\varepsilon_{\text{op}} + \frac{1}{2}\beta\varepsilon_{\text{op}}^4$$

麦克斯韦速度分布

- 假定各向同性 $F(\nu_x,\nu_y,\nu_y)=\phi(\nu_x)\phi(\nu_y)\phi(\nu_z)=F(\nu^2)$
- 两边取 $\ln$，再对 ν_x 作微分，

$$\frac{1}{\nu_x\phi(\nu_x)}\frac{\mathrm{d}\phi(\nu_x)}{\mathrm{d}\nu_x}=\frac{2}{F(\nu^2)}\frac{\mathrm{d}F(\nu^2)}{\mathrm{d}\nu^2}$$

- 上式左边只与 ν_x 有关，右边与 ν_x,ν_y,ν_z 都有关，所以上面的式子只能等于一个常数，令它为 $-m\beta$

麦克斯韦速度分布

$$\frac{1}{\nu_x \phi(\nu_x)} \frac{\mathrm{d}\phi(\nu_x)}{\mathrm{d}\nu_x} = -m\beta \Longrightarrow \frac{\mathrm{d}\phi(\nu_x)}{\phi(\nu_x)} = -m\beta\nu_x\phi(\nu_x)$$

积分，得到

$$\phi(\nu_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\nu_x^2}{2kT}}, \quad \nu_x \in [-\infty, \infty]$$

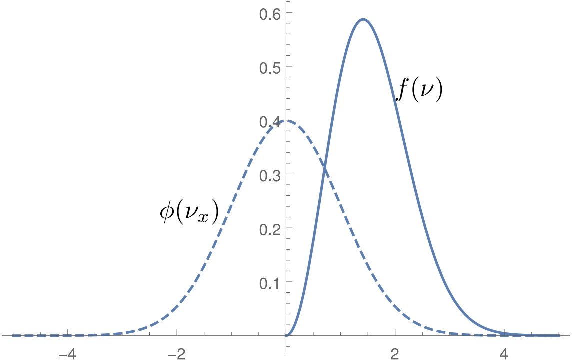
$$E[\nu_x] = 0, \quad E[\nu_x^2] = \frac{kT}{m}$$

速率分布

$$f(\nu)\mathrm{d}\nu = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{\frac{-m\nu^2}{2kT}}, \quad \nu \in [0, \infty]$$

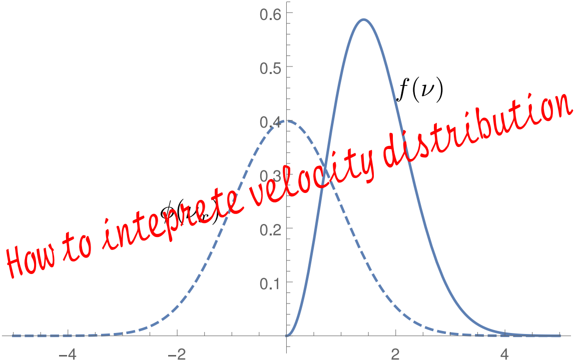
$$E[\nu] = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad E[\nu^2] = \frac{3kT}{m}$$

麦克斯韦速度分布



麦克斯韦速度分布，ν_x 和 ν 的分布示例图

麦克斯韦速度分布



麦克斯韦速度分布，ν_x 和 ν 的分布示例图

麦克斯韦速度分布

- 气体动力学：气体分子是不断进行随机运动的粒子
- 每个粒子的速度可以认为是由无数个小的独立分量构成

  如相互作用、碰撞、以及杂质导致的速度分量
- 因此每个粒子的速度可以认为是很多贡献的一个平均
- 中心极限定理认为不管这些贡献的初始分布是什么，粒子的速度分布只能是正态分布

1900 年的物理学

- 牛顿力学引入力的概念

  首次把数学和物理绑到一起、确定粒子运动状态、拉普拉斯兽、天体运动
- 麦克斯韦方程统一了电和磁

  摩擦生电、雷电、指南针
- 统计力学研究大量粒子的运动规律

1900 年的物理学

- 牛顿力学引入力的概念

  首次把数学和物理绑到一起、确定粒子运动状态、拉普拉斯兽、天体运动
- 麦克斯韦方程统一了电和磁

  摩擦生电、雷电、指南针
- 统计力学研究大量粒子的运动规律

物理学“大厦”已经落成？剩下就是一些细枝末节的计算？

1900 年的物理学

- 牛顿力学引入力的概念

  首次把数学和物理绑到一起、确定粒子运动状态、拉普拉斯兽、天体运动
- 麦克斯韦方程统一了电和磁

  摩擦生电、雷电、指南针
- 统计力学研究大量粒子的运动规律

物理学“大厦”已经落成？剩下就是一些细枝末节的计算？

1900 年，开尔文勋爵在英国皇家学会上发表演讲：“动力学理论断言，热和光都是运动的方式。但现在这一理论的优美性和明晰性却被两朵乌云遮蔽，显得黯然失色了……”

1900 年的物理学

- 牛顿力学引入力的概念

  首次把数学和物理绑到一起、确定粒子运动状态、拉普拉斯兽、天体运动
- 麦克斯韦方程统一了电和磁

  摩擦生电、雷电、指南针
- 统计力学研究大量粒子的运动规律

物理学“大厦”已经落成？剩下就是一些细枝末节的计算？

1900 年，开尔文勋爵在英国皇家学会上发表演讲：“动力学理论断言，热和光都是运动的方式。但现在这一理论的优美性和明晰性却被两朵乌云遮蔽，显得黯然失色了……”

一百多年后的现在？

小结

- 回顾热力学和统计物理的发展历史
- 概率论的基本概念
- 热力学的框架回顾