Chapter IV. 巨正则系综

Intro: 与微正则→正则推广一样的动力，由于粒子数难以测定，故而取化学势为确定的量。

N S E 均作为系统变量，$\langle N\rangle,\langle E\rangle$（时间平均=系综平均）为所测定的力学量。

而其系统的概率分布求得，可以通过系统与大热库的整体构成微正则系综的系统

也可以通过将系统看成巨正则系综的一个。在 $N\to\infty$ 的极限下二者相同。

§1. 系统与粒子—能量库之间的平衡

考虑一个与大粒子与能量库 A' 接触的系统 A，并假设它们可以交换能量与粒子，那么在平衡时

二者有相同温度与化学势。并有 $E_s+E_s'=E_0$, $E_s'\gg E_s$; $N_r+N_r'=N_0$, $N_r'\gg N_r$.

那么对一个 A 的微观态，假设其能量与粒子数为 E_s 与 N_r，那么有 $P_{r,s}\propto\Omega'(E_s',N_r',V)$（运用微正则的等概率假设）

A' 的状态数为 $\Omega'(E_s',N_r',V)$， $\ln\Omega'=\Omega'(E_0,N_0,V)+\frac{\partial\ln\Omega'}{\partial E'}\Big|_{E_0}(E_s'-E_0)+\frac{\partial\ln\Omega'}{\partial N'}\Big|_{N_0}(N_r'-N_0)+\cdots$

$\Rightarrow$ 在 $N_r/N_r'\to0$, $E_s/E_s'\to0$ 极限下有 $\Omega'\propto e^{-\beta'E_s-\beta'\mu'N_r}$. 再根据 $\beta'=\beta$, $\mu'=\mu$ 有

$$P_{r,s}=\frac{e^{-\beta(E_s+\mu N_r)}}{\sum_{r,s}e^{-\beta(E_s+\mu N_r)}}$$

，亦即在任意时间发现系统处于 (E_r,N_r) 概率。

§2. 巨正则系综中的一个系统

由 $\mathcal{N}$ 个全同系统构成了一个巨正则系综，且有约束

$\sum_{r,s}n_{r,s}=\mathcal{N}$, $\sum_{r,s}n_{r,s}E_s=\mathcal{N}\bar{E}$, $\sum_{r,s}n_{r,s}N_r=\mathcal{N}\bar{N}$

则有 $W[\{n_{r,s}\}]=\frac{\mathcal{N}!}{\prod_{r,s}(n_{r,s})!}$ ，那么可以由

α. 最概然（Lagrange 乘子法）

求最概然的 $\{n^*_{r,s}\}$ 并得到 $\frac{n^*_{r,s}}{\mathcal{N}}=P_{r,s}=\frac{e^{-\beta E_s-\alpha N_r}}{\sum_{r,s}e^{-\beta E_s-\alpha N_r}}$

β. 平均值：$\langle n_{r,s}\rangle=\frac{\sum'_{\{n_{r,s}\}}n_{r,s}W[\{n_{r,s}\}]}{\sum'_{\{n_{r,s}\}}W[\{n_{r,s}\}]}$, $\lim_{\mathcal{N}\to\infty}\langle n_{r,s}\rangle=\mathcal{N}P_{r,s}$

利用多项式定理的导数形式可以证明得到

最后利用 $\bar{N}=\sum_{r,s}N_rP_{r,s}$, $\bar{E}=\sum_{r,s}E_sP_{r,s}$ 来确定 β 与 μ.

若引入 α 与 β ，那么有 $\bar{N}=-\partial_\alpha[\ln(\sum_{r,s}e^{-\alpha N_r-\beta E_s})]$, $\bar{E}=-\partial_\beta[\ln(\sum_{r,s}e^{-\alpha N_r-\beta E_s})]$

§3. 统计量的物理意义

引入势 $q=\ln(\sum_{r,s}e^{-\beta E_s-\alpha N_r})$ [对应了热力学势 $\Phi=-kT\ln(\sum_{r,s}e^{-\beta E_s-\alpha N_r})$]

一般 N_r 本征值为 Integer，而 E_s 可以有变化，那么有 $dq=-\bar{E}d\beta-\bar{N}d\alpha-\beta\sum_{r,s}P_{r,s}dE_s$

$\Rightarrow d(q+\alpha\bar{N}+\beta\bar{E})=\beta d\bar{E}+\alpha d\bar{N}-\frac{\beta}{\mathcal{N}}\sum_{r,s}\langle n_{r,s}\rangle dE_s$ 并与 $\delta Q=dE+\delta W-\mu dN$ 比较

$\Rightarrow \frac{1}{\beta}d(q+\alpha\bar{N}+\beta\bar{E})=d\bar{E}+\frac{\alpha}{\beta}d\bar{N}-\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{r,s}\langle n_{r,s}\rangle dE_s$ $\Rightarrow \delta W=-\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{r,s}\langle n_{r,s}\rangle dE_s$, $\mu=-\frac{\alpha}{\beta}$

在可逆过程中，$\delta Q=TdS$ （可逆过程 $\oint\frac{\delta Q}{T}=0$） 那么也有 $\beta=\frac{1}{kT}$, $\alpha=-\frac{\mu}{kT}$

$q = \frac{S}{k} - \alpha\bar{N} - \beta\bar{E} = \frac{TS+\mu\bar{N}-\bar{E}}{kT}$ ，并与热力学对应 $\bar{E}=U,\ \bar{N}=N,\ G=\mu N=U-TS+PV$

$q = \ln\left(\sum_{r,s} e^{-\alpha N_r-\beta E_s}\right) = \frac{PV}{kT} \quad (\Phi = -kTq = -PV)$ ，$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$ ，$\beta = \frac{1}{kT}$

上式给出了给定 T,μ 系统的热力学量与巨正则统计量之间的关系

引入参数 $z = e^{-\alpha} = e^{\mu/kT}$ ，则 $q = \sum_r z^{N_r} Q_{N_r}(V,T)$

并定义 $\mathcal{Q}(z,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V,T) = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_s e^{-\beta(\mu N+\underset{\substack{\uparrow\\ \text{与}N\text{相关}}}{E_s})}$ 称为巨配分函数

则有 $q = \ln\mathcal{Q}(z,V,T)$ ，$\Phi = -kT\ln\mathcal{Q}(z,V,T) = -PV = -kTq$. $\Phi = U-TS-\mu N$ ，$d\Phi = -PdV-SdT-Nd\mu$

接下来可由 q 得出其它所有热力学量，换言之 q 是巨正则系统的特性函数

$P(z,V,T) = \frac{kTq}{V} = \frac{kT}{V}\ln\mathcal{Q}(z,V,T)$ ，$N(z,V,T) = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{V,T} = -\beta z\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{V,T} = z\left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{V,T} = kT\left(\frac{\partial q}{\partial\mu}\right)_{V,T}$

$S(z,V,T) = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} = k\left[q+T\frac{\partial q}{\partial T}\right]_{\mu,V}$ ，$U(z,V,T) = -\left(\frac{\partial q}{\partial\beta}\right)_{z,V} = kT^2\left[\frac{\partial q}{\partial T}\right]_{z,V} = \left(\Phi - T\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \mu N$

在 P,N 间消去 $z(\mu)$ 得到 (P,V,N,T) 的状态方程　在 N,U 间消去 $z(\mu)$ 得到 U 与 NVT 的关系 得到 C_V.

(Tip: $T\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{\mu,V} = T\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{z,V} - N\ln z$)

$A = \mu N - PV = -kT\ln\frac{\mathcal{Q}(z,V,T)}{z^N}$ 与正则系统中 $A = -kT\ln Q_N$ 类似 $\Rightarrow S = \frac{U-A}{T} = kT\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{z,V} - kN\ln z + kq$

§4. 实例.

α. 经典理想气体

之前已知，对于无相互作用的经典理想气体 $Q_N(V,T) = \frac{1}{N!}[Q_1(V,T)]^N$. $Q_1(V,T) = \int e^{-\beta\mathcal{H}(q,p)}d^3q\,d^3p / h^3$ $\left(\frac{1}{h^3}d^3q\,d^3p \sim g(E)dE\right)$

而这么有两点 ①内部自由度通过影响 Q_1 来影响 Q_N ②.粒子间不可分辨（要求非定域）

根据 非定域 $\Rightarrow Q_1(V,T) = Vf(T)$ （积分时在空间V上积分）（空间上从这间的什么 分引向动量积分）

$\mathcal{Q}(z,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V,T) = \sum_{N=1}^{\infty}\frac{z^N}{N!}V^N f^N(T) = e^{zVf(T)}$ ，$q(z,V,T) = \ln\mathcal{Q} = zVf(T)$

$P = \frac{kTq}{V} = zkTf(T)$ ，$N = z(\partial_z q)_{V,T} = zVf(T) = q$ ，$U = kT^2\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{z,V} = kT^2 zV\frac{df}{dT}$

$A = -kT[q-N\ln z] = zVf(T)(\mu-kT)$ ，$S = kT\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{z,V} - kN\ln z + kq = kzV\left[f(T) - f(T)\times\frac{\mu}{kT} + Tf'(T)\right]$

在 P,N 间消去 z 可得状态方程 $\Rightarrow PV = kTN$ ，即为理想气体状态方程

在 N,U 间消去 z 后可得 $U(N,V,T) = kNT^2\frac{f'}{f}(T)$ ，$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{kNT}{f^2}[2ff' + Tf''f - Tf'^2]$

若有 $f(T)\propto T^n$ 那么有 $U = (kNT)n$ ，$C_V = nkN$

且有 $P = \frac{U}{V}\times n$. 在 $n=\frac{3}{2}$ 时为非相对论气体，$n=3$ 时为极端相对论气体

最后再在 A,S 中消去 z 得 $A(N,V,T)$ ，$S(N,V,T)$ 即完成.

β. 独立定域粒子系统

此时定域那么组成系统各个粒子可分辨 $Q_N(V,T) = [Q_1(V,T)]^N$ 且由于定域 $Q_1(V,T) = \varphi(T)$ ，与V无关（可见正则部分里的谐振子）

巨配分函数 $\mathcal{Q}(z,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V,T) = \sum_{N=0}^{\infty}[z\varphi(T)]^N = [1-z\varphi(T)]^{-1}$ （$z\varphi(T)<1$ 保证收敛）

由巨配分函数可得到 q 势，再由 q 的偏导得到其余热力学量 $q = \ln\mathcal{Q} = -\ln(1-z\varphi(T))$

$p=\frac{kTq}{V}=-\frac{kT}{V}\ln[1-z\varphi(T)]$ Tip: 由于 z, T 均为强度量，在 $V\to\infty$ 时（热力学极限下） $P=0$.（与正则系综一致）

$N=z\left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{V,T}=\frac{z\varphi(T)}{1-z\varphi(T)}$，$U=kT^2\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{z,V}=\frac{zkT^2\varphi'}{1-z\varphi}$，$A=\mu N-PV=NkT\ln z+kT\ln[1-z\varphi]$，$S=\frac{U-A}{T}$

从 N 中得，$z\varphi(T)=\frac{N}{N+1}\simeq 1-\frac{1}{N}$（$N\gg 1$，热力学极限下）.

$U/N=kT\varphi'/\varphi$，$A/N=-kT\ln\varphi+O\left(\frac{\ln N}{N}\right)$，$S/(kN)=\ln\varphi+T\varphi'/\varphi+O\left(\frac{\ln N}{N}\right)$

对于 $\varphi(T)=[2\sinh(\hbar\omega/2kT)]^{-1}$（谐振子的单配分函数）代入上式，那么得到一维量子谐振子热力学结果

若代入 $\varphi(T)=kT/\hbar\omega$，则得到一维经典谐振子热力学极限

γ. 固汽平衡问题.

考虑一个单成分的固汽二相共存系统，封闭于体积为 V 容器中，并满足 $V_g\simeq V$，$V_s\ll V$.

平衡下，可以将两相看成巨正则系统中的系统. 平衡条件为 $T_s=T_g=T$，$\mu_s=\mu_g=\mu$（$z_s=z_g=z$）

气相可近似为理想气体系统，由 $N=q=zVf(T)$（理想气体）得 $z_g=\frac{N_g}{V_g f(T)}$

固相则可近似为孤立谐振子系统（类晶体）在 $N\gg 1$ 时有 $z_s\simeq\frac{1}{\varphi(T)}$

再根据平衡条件，$z_s=z_g\Rightarrow\frac{N_g}{V_g}=\frac{f}{\varphi}$（根据压强相等，也可得 N_sSV_s 关系）

再根据理想气体状态方程（在低饱和蒸气压）有 $P_g=\frac{N_g}{V_g}kT=kT\frac{f(T)}{\varphi(T)}$.（是否需T足够大？）

由此得到某温度T，固汽二相共存时的压强

Tip: 气相 (gas) 与 汽相 (vapor) 的区别：临界温度以上，气体不能通过等T压缩成为固 or 液体，那么称 Gas（气体）；临界温度以下，气体可加压形成固 or 液体，称 Vapor（蒸汽）

但有时也有气液平衡，原因在于多组分，又要有一种不可以液化的气相.

若假设汽相是单原子气体，那么有（在正则系综部分对理想气体的经典处理中已得）$f(T)=(2\pi mkT)^{3/2}h^{-3}$

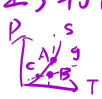
再假设固相是单一频率 ω 代表的三维谐振子集合.（$\to$ Einstein 模型.）（此时 $\varepsilon_{n_x,n_y,n_z}=(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2})\hbar\omega$. 考虑简并后有）$\varphi(T)=\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right]^{-3}$

然而存在升华热（固相原子→自由原子所需能记为 ε），因此实际上在计算 $f(T)$，$\varphi(T)$ 时，应使用统一能量零点.

由此 $\varphi(T)$ 变为 $e^{+\varepsilon/kT}\varphi(T)$ 即可.（称 $\exists\varepsilon$，$\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}\to\sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i-\varepsilon)}=e^{\beta\varepsilon}Q_1$）or $P_{vapor}=kTe^{-\varepsilon/kT}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right]^3$

Tip: $\frac{N_g}{V_g}=\frac{f}{\varphi}$ 也给出了二相共存的必要条件，即 $N>V\frac{f}{\varphi}$（在 $V\simeq V_g$ 时）

这给出了特征温度 T_c，$\frac{f(T_c)}{\varphi(T_c)}=\frac{N}{V}$. 且在 $T\le T_c$ 时可二相共存.

（相图上 

若在给定T下，V太大（压为B点）以致气体压强低于A，则无法固，或给定V（压为B点）全气体压强在T↓时至C处可二相共存）

§5. 巨正则系综的密度涨落和能量涨落：与其他系综的对应关系

事实，一个满足热力学极限的物理系统，其行为由不同系综描述均趋于一致.

原因在于各物理量运用不同系综描述时，它们系综平均的相对涨落在热力学极限下趋于零.

注意用两种方式推导时，系统可看成不同的，一种大库＋系统的微正则的平均，一种大系统构成微正则系统的平均

Tip: 此即类似 Li 的讲义中所述，将单个系统取得足够大（许多系统构成的系综），使连通系统间热交换可忽略

巨正则系综的层次为2. 一级系统相互作用，二级系统可交换粒子. 一级系统的微观状态分布 → 二级系统的正则分布

但最后得到的均为(巨)正则系综（二级系统整体构成）因此它们结果一致.

以下在巨正则系综中，估算 n 与 E 的相对涨落. ($n=\frac{N}{V}$)

α. n 涨落

$$\bar{N}=\frac{\sum_{r,s} N_r e^{-\alpha N_r-\beta E_s}}{\sum_{r,s} e^{-\alpha N_r-\beta E_s}}, \quad \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}=-\overline{N^2}+\bar{N}^2 \Rightarrow (\sigma_N)^2=\overline{N^2}-\bar{N}^2=-\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{T,V}=+kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\sigma_N}{\bar{N}}\right)^2=\frac{kT}{\bar{N}^2}\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}.\quad 若记\ v=V/\bar{N} \Rightarrow \left(\frac{\sigma_N}{\bar{N}}\right)^2=-\frac{kT}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$ 强度

or 直接有 $\frac{\sigma_N}{\bar{N}} \propto \bar{N}^{-\frac{1}{2}}$，由此确有随着 $N\uparrow$，相对涨落 $\to 0$.

Tip. 例外时，例如有相变发生时，此时 $\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ 可根据 $\Phi=-PV=U-TS-\mu N$ 以及 $dU+PdV-\mu dN=TdS$

$\Rightarrow N d\mu=VdP-SdT$，在 T 不变时，$d\mu=v\,dP \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,V}\times\frac{1}{v}=\kappa_T$（等温压缩系数）

对于相变过程，$\kappa_T \xrightarrow{不再为强度量} \infty$，此时可能有 $\frac{\sigma_N}{\bar{N}}$ 不趋于零，$\frac{\sigma_N}{\bar{N}}=-\frac{kT}{V}\kappa_T$

Chapter XII 中给出，$\kappa_T(T_c)\sim N^{\gamma/d\times\nu}$ 变化（γ,ν 为临界指数，d 为维度）. 对气液临界点上，实验给 $\kappa_T(T_c)\sim N^{0.63}$

且 $\frac{\sigma_N}{\bar{N}}\sim N^{0.82}$，因此在相变区，尤其临界点上，会有很大的 N 涨落，导致临界乳光

此时，正则与巨正则给出因系未必一致，仅有巨正则能给出正确关系.

β. E 的涨落.

$$\sigma_E^2=\overline{E^2}-\bar{E}^2=-\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{z,V}=kT^2\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V},\quad \sigma_E^2/U^2=\frac{kT^2}{U^2}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V},\quad \frac{\sigma_E}{U}\propto U^{-\frac{1}{2}}.$$

也可将 U 用 N,T,V 表示. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}+\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V}$（这里 N 代表 $\bar{N}$）

又有 $N=-\left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V}$，$U=-\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_{\alpha,V} \Rightarrow \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha,V}=\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta,V} \Rightarrow \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{T,V}$

$$\Rightarrow (\sigma_E^2)_E=kT^2C_V+kT\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{T,V}=kT^2C_V+\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}^2\times\left[kT\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\right]$$

or $(\sigma_E^2)_{巨正则}=(\sigma_E^2)_{正则}+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^2(\sigma_N^2)_{巨正则}$

因此在通常情况下，$(\sigma_E)_{巨正则}$ 与 $(\sigma_E)_{正则}$ 一样很小（σ_N 很小）. 但当相变时，同样有 $(\sigma_E)_{巨正则}$ 会很大

§6. 热力学相图

α. 经典

各热力学相对应于相图中的各个区域，在这些区域中，热力学性质是热力学变量的解析函数

而相变是热力学相图中的点线面，在那里热力学性质非解析.

一般相图有 P-T 相图，P-V 相图等

在 P-T 相图上，一般有标志的三相点，临界点

在 P-V 相图上，不同线代表不同温度，水平线代表相变过程（V 也可改为比体积 v）

Tip. 固液气相性质（氩）

① 气相：低密度气体，可用理想状态方程描述，修正由维里展开描述（考虑附近分子的相互作用）

② 液相：原子间有强相互作用的稠密流体，有特有的短程对关联与散射结构（可由中子散射测得）

严格来说，仅在有汽液共存线上才区分

而在 $T>T_c$ 时，无法区分汽液相，它仅是 T 与 P 的光滑函数，从低密度气体光滑过渡至高密度液体。

Chapter X 中以位力展开可以恰当描述超临界区域。

③ 固相：长程有序的 fcc 结构晶体。

在单相中，所有平衡热力学性质均是热力学变量的解析函数。

相变可定义为相图中平衡热力学性质非解析的地方（如 P-T 图中的共存线或称一级相变线，两侧热力学性质不连续）

一般来说，比体积 v，单粒子熵 $s=S/N$，内能密度 $u=U/N$ 在一级相变线两侧均不连续。

在一级相变线终端，如临界点处，v, s, u 等均连续，它们均为 (T,P) 连续函数，所有导数均为连续函数

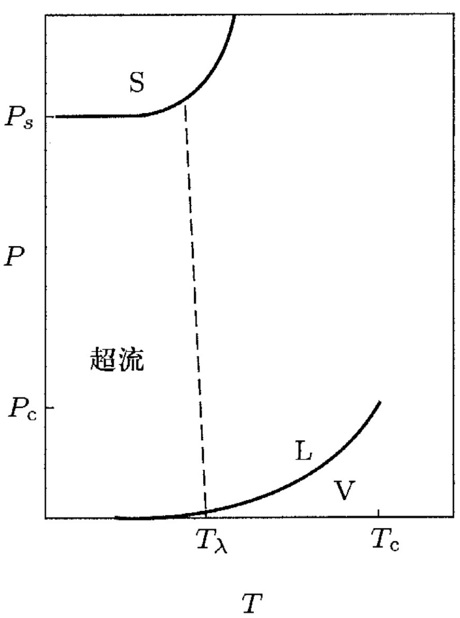
导致一大类材料在临界点上有发散性质

但热力学行为仍非解析，例如 κ_T, C_V，关联长度发散，这样的相变称为二级相变 or 连续相变

β. 量子情形

在 T 足够小以致 $\lambda=h/\sqrt{2\pi mkT}$ (de Broglie 波长) ~ 分子间距 时，量子行为显得非常重要

例如 ^4He 与 ^3He



1° 对于 ^4He，$T_c=5.19K$，$P_c=227kPa=2.24atm$，$P_s=25atm$

延伸至 $T=0K$

$T_\lambda=2.18K$ 是汽液共存线上的超流相变温度。

虚线是正常流体与超流的连续相变线。

可以看到固液共存线与汽液共存线不相交

2° 对于 ^3He 类似，$T_c=3.35K$，$P_s=30atm$

而超流转变温度很低，T_λ ~ mK 时才会转为超流

超流机制：^4He 遵循 BE 统计，因此超流源于 BEC 下凝聚到同一量子态。

^3He 满足 FD 统计，在 mK 温度下，费米面附近发生 BCS 的 p 波配对，形成超流相。

§7. 相平衡和 Clausius-Clapeyron Equation

二相共存时，各自的化学势相等。

由于 $G_A=\mu_A N_A$，$G_B=\mu_B N_B$，$N_A+N_B=N$ 为二相粒子数，给定压强 P 与温度 T，令 N 个分子的分配

那么根据平衡下自由能极小原则 若 $\mu_A>\mu_B$ 则会从 $N_B\to N_A$，反之 (Tip: 结果为一组热力学变量，如 (P,T,N))

G 对应自然变量

当 $\mu_A=\mu_B$ 时，$G=G_A+G_B$ 不依赖于 N_A 与 N_B 的分配，亦即达到了二相共存的平衡态。

Ex. 水的汽液平衡。

例如一个保持 99°C，体积固定体系中只有液态水，那么水会蒸发，直至达到饱和蒸汽压

若是为恒压 1atm，$T=99°C$ 体系，那么水蒸气会全部液化为水。过程中体系的吉布斯自由能一直减小直至平衡

在 $T=100^\circ C$，$P=1\text{atm}$ 时，$G=G_A+G_B$ 不随 N_A, N_B 变化而变，因此仅随热量多少而改变 N_A, N_B 比例

引入共存压强 $P_\sigma(T)$，代表 P-T 相图上共存线，由 $\mu_A(P_\sigma, T)=\mu_B(P_\sigma, T)$ 决定 $(G=\mu(P,T)N=G(P,T,N))$

Clausius-Clapeyron Equation: $P_\sigma(T)$ 为共存压强，L 为单粒子相变潜热，Δv 为比体积变化

$$\frac{dP_\sigma}{dT}=\frac{s_B-s_A}{v_B-v_A}=\frac{\Delta s}{\Delta v}=\frac{L}{T\Delta v}$$

根据 $\mu_A(P_\sigma, T)=\mu_B(P_\sigma, T)$，$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T\Big|_{P=P_\sigma(T)}\frac{dP_\sigma}{dT}+\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_P\Big|_{P=P_\sigma}=\cdots$

再利用 $d\mu=v\,dP-s\,dT \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T=v$，$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P=-s \Rightarrow \frac{dP_\sigma}{dT}=\frac{s_A-s_B}{v_A-v_B}(P_\sigma, T)$

注意 s 与 v 在同一个 (P,T) 但在不同相时不相等，亦即不连续。给定 (P_σ, T) 即可得到斜率，因此为解 ODE.

Tip: ① CCE 广泛应用于所有一级相变（比热非奇异）

② 另外在三相点，$\mu_A=\mu_B=\mu_C$，又有 $\Delta s_{AB}+\Delta s_{BC}+\Delta s_{CA}=\Delta v_{AB}+\Delta v_{BC}+\Delta v_{CA}=0$，因而有

CCE 确保有一根共存线在三相点触及于三相目（指 $\left(\frac{dP_\sigma}{dT}\right)_{AB}$ 介于其余二者之间）or 三相点处三条线不可能在半平面内

那么有 $(\Delta s_{AB}+\Delta s_{BC}+\Delta s_{CA})\hat{y}+(\Delta v_{AB}+\Delta v_{BC}+\Delta v_{CA})\hat{x}=0$ 这代表某一条共存线上的一个矢量为另两根线上矢量和的反向，因此共存判