

第一章 热力学的基本规律

	物质	能量	
孤立系	×	×	其中发生的必是绝热过程
闭系	×	✓	
开系	✓	✓	

热力学第零定律 互为热平衡的系统A和B存在数值相等的一个状态函数——温度

理想气体温标 (在可使用的温度范围内) 与热力学温标一致

物态方程 温度与状态参量之间的函数关系的方程

简单系统 $f(p, v, T) = 0$

膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$

压强系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$

等温压缩系数 $K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$

$$\alpha = K_T \beta p$$

推导: $f(p, v, T) = 0$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left[-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] \cdot p$$

$$\alpha = K_T \beta p$$

理想气体 $pV = nRT$ 各种气体在压强趋于0时共同的极限性质

一般把气体当作理想气体处理

由玻意耳定律、阿伏伽德罗定律和理想气体温标导出

T为理想气体温标(热力学温标)给出的气体温度

范德瓦耳斯方程 $\left(p + \frac{an^2}{v^2} \right) (v - nb) = nRT$ 考虑了分子间的相互作用

昂内斯位力展开 $p = \frac{nRT}{v} \left[1 + \frac{p}{RT} B(T) + \frac{p^2}{(RT)^2} C(T) + \dots \right]$

第二位力系数
(低温为负, 高温为正)

顺磁性固体 $f(M, H, T) = 0$ M 磁化强度, H 磁场强度

居里定律 $M = \frac{C}{T} H$

居里-外斯定律 $M = \frac{C}{T - \theta} H$

广度量 m, n, V, m (磁矩)

强度量 p, T, H

广度量除以质量、物质的量或体积便成为强度量

摩尔体积 $V_m = \frac{V}{n}$, 密度 $\rho = \frac{m}{V}$, 磁化强度 $M = \frac{m}{V}$.

热力学极限: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ 而粒子数密度 $\frac{N}{V}$ 有限.

功 外界对系统做的功与过程有关

简单系统 $-pdv$

液体表面薄膜 σdA

电介质 $VEdV = Vd(\frac{\epsilon_0 E^2}{2}) + VEdP$
激发电场 使介质极化

磁介质 $VHdB = Vd(\frac{\mu_0 H^2}{2}) + \mu_0 VHdM$
激发磁场 使介质磁化

$$\delta W = \sum_i Y_i dy_i$$

热力学第一定律

$$U_B - U_A = W + Q$$

$$du = \delta w + \delta q$$

功和热量皆与过程有关

热容

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

温度升高 1K 所吸收的热量

是广延量. 可定义摩尔热容 $C_m = \frac{C}{n}$

等容热容

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{是 } T, V \text{ 的函数}$$

等压热容

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + P \Delta V}{\Delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

定义焓 $H = U + PV$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{是 } T, P \text{ 的函数}$$

理想气体的内能和焓都仅是温度的函数

(焦耳定律)

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad C_P = \frac{dH}{dT}$$

等温过程内能不变

$$C_P - C_V = nR$$

$$\text{记 } \gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad \text{则 } C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$U = \int C_V dT + U_0$$

温度变化不大时将热容视为常量

$$U = C_V T + U_0$$

$$H = \int C_P dT + H_0$$

$$H = C_P T + H_0$$

理想气体的绝热过程

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

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

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const}$$

理想气体的卡诺循环

$$\text{热功转化效率 } \eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{逆卡诺热机(制冷机) 工作效率 } \eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



热力学第二定律

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化

开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化。

两个表述等效

(证明)

无摩擦的准静态过程是可逆过程

与热现象有关的实际过程都是不可逆过程

卡诺定理：所有工作于两个确定温度之间的热机中，可逆热机效率最高

可逆卡诺热机的效率只与两个热源温度有关

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{热力学温标}$$

$$\text{普遍地, } \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{不可逆取} < \text{号})$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

$$\text{推广 } \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

"克劳修斯等式和不等式"

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

↓

$$\text{对可逆过程, } \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \text{ 与路径无关}$$

$$\text{定义 } S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad \text{熵} \quad \text{态函数, } T \text{ 参量}$$

↓ 取微分

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$= \frac{dU + PdV}{T}$$

↓

$$dU = TdS - PdV$$

$$\text{推广: } dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$$

理想气体的熵

$$S_m = \int \frac{C_{v,m}}{T} dt + R \ln V_m + S_{m0}$$

↓ $C_{v,m}$ 看作常量

$$S_m = C_{v,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0}$$

↓

$$S = n C_{v,m} \ln T + n R \ln V + S_0 = C_v \ln T + n R \ln V + S_0$$

$$\text{其中 } S_0 = n(S_{m0} - R \ln n)$$

$$S_m = \int \frac{C_{p,m}}{T} dt - R \ln P + S_{m0}$$

↓ $C_{p,m}$ 看作常量

$$S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln P + S_{m0}$$

↓

$$S = n C_{p,m} \ln T - n R \ln P + S_0 = C_p \ln T - n R \ln P + S_0$$

$$\text{其中 } S_0 = n S_{m0}$$

热力学第二定律的数学表述

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dq}{T}$$

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

$$dU \leq T dS + dW$$

熵增加原理

系统经可逆绝热过程后熵不变, 经不可逆绝热过程后熵增加

自由能 $F = U - TS$

等温等容条件下系统的自由能永不增加, 不可逆过程朝 F 减小的方向进行

吉布斯自由能 $G = F + pV = U - TS + pV$

等温等压条件下系统的吉布斯自由能永不增加, 不可逆过程朝 G 减小的方向进行

第二章 均匀物质的热力学性质

$$du = Tds - pdv$$

$$dH = Tds + vdp$$

$$dF = -sdT - pdv$$

$$dG = -sdT + vdp$$

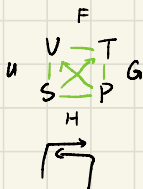
麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$



$$du = Tds - pdv$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}$$

$$\text{恒有 } C_p - C_v \geq 0$$

① 绝热压缩系数 κ_s 与等温压缩系数 κ_T 之比等于定容热容与定压热容之比。

$$\kappa_s = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s \quad \kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s}{-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{\frac{\partial(v,s)}{\partial(p,s)}}{\frac{\partial(v,T)}{\partial(p,T)}} = \frac{\frac{\partial(v,s)}{\partial(v,T)}}{\frac{\partial(p,s)}{\partial(p,T)}} = \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_v}{C_p}$$

$$\textcircled{2} C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

气体的节流过程

节流过程前后气体的焓相等

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad \text{焦耳系数} \quad \text{焓不变时气体温度随压力的变化率}$$

$$= \frac{V}{C_p} (\alpha - 1)$$

理想气体节流前后温度不变

气体绝热膨胀

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{VT\alpha}{C_p}$$

基本热力学函数的确定：其它热力学函数均可由物态方程、内能和熵导出。

选 T, V 为状态参量, $p = p(T, V)$

$$du = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dv$$

$$U = \int C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dv + U_0$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv$$

$$S = \int \left[\frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv \right] + S_0$$

选 T, p 为状态参量, $V = V(T, p)$

$$\text{先求 } H \quad dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

$$H = \int \left[C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \right] + H_0$$

$$U = H - pV$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$S = \int \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \right] + S_0$$

eg: 求理想气体的 H, S, G (T, p 为状态参量)

特性函数 $U(S, V)$, $H(S, p)$, $F(T, V)$, $G(T, p)$

知道一个就可以由偏导数求出其它的

已知 $F(T, V)$. 由 $dF = -SdT - pdV$

$$\downarrow$$
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{求出 } S \text{ 和物态方程}$$

$$\downarrow$$
$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{吉布斯-亥姆霍兹方程}$$

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$$

热辐射的热力学理论

$$J = \frac{1}{4} c a T^4 = \sigma T^4 \quad \text{斯特藩-玻尔兹曼定律.}$$

第三章 单元系的相变

热动平衡判据

孤立系 (V 和 U 不变) $\Delta S < 0$ 稳定平衡

$\Delta S = 0$ 中性平衡

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S$$

$\delta S = 0$ 平衡条件, $\delta^2 S < 0$ 平衡的稳定条件

等温等体

$$\Delta F > 0$$

$$\delta F = 0, \delta^2 F > 0$$

等温等压

$$\Delta G > 0$$

$$\delta G = 0, \delta^2 G > 0$$

均匀系统 热动平衡 $T = T_0, P = P_0$ 系统的温度和压强均匀

$$\text{平衡的稳定条件 } \delta^2 S = -\frac{C_V}{T^2} (\delta T)^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\delta V)^2 < 0$$

$$\Rightarrow C_V > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{同样地, } C_P > 0, \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S < 0$$

开系的热力学基本方程

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} \quad \text{物质的量改变了 } dn \text{ 所引起的 } G \text{ 的改变}$$

$$\text{同样地 } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V}$$

对单元系, $G(T, P, n) = n G_m(T, P)$

$\mu = G_m$ 摩尔吉布斯函数

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

定义 巨热力学势 $J = F - \mu n = F - G = -pV$

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

单元系的复相平衡条件

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta & \text{热平衡} \\ p^\alpha = p^\beta & \text{力学平衡} \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & \text{化学平衡} \end{cases}$$

单元系复相系的平衡性质

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

两相平衡曲线的斜率 $\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$

$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$ 1mol 物质由 α 相转变到 β 相的相变潜热

由 $S_\beta - S_\alpha = \int_\alpha^\beta \frac{dQ}{T}$ 推得 (相变时 T 不变)

\Rightarrow

克拉珀龙方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$

\Downarrow

蒸气方程 $\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{1}{RT}$ 刻画饱和蒸气 p 与温度 T 的关系

认为 $V_m^\beta \gg V_m^\alpha$. $pV_m^\beta = RT$.

临界点和气液两相的转变

临界等温线在临界点的切线是水平的. $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = 0$.

又因为拐点, $(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2})_T = 0$.

等温线上压强为 p 与压强为 p_0 的两个状态的化学势之差为 $\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp$

液气流体系统临界态的平衡稳定条件

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0$$

相变分类

$$s = - \frac{\partial \mu}{\partial T} \quad v = \frac{\partial \mu}{\partial p}$$

一级相变 μ 连续, μ 的一级偏导数存在突变

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \end{array} \right.$$

相变点是两相化势函数的交点, 两相转变时有潜热和比体积突变

二级相变 μ 和 μ 的一级偏导数连续, 但二级偏导数存在突变

$$C_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}$$

没有相变潜热和比体积突变, 但 C_p, α, κ_T 存在突变.

埃伦菲斯特方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)}}{\kappa_T^{(1)} - \kappa_T^{(2)}} \\ \frac{dp}{dT} = \frac{C_p^{(2)} - C_p^{(1)}}{Tv(\alpha^{(2)} - \alpha^{(1)})} \end{array} \right.$$

二级相变点压强随温度变化的斜率公式

由 $ds^{(1)} = ds^{(2)}, dv^{(1)} = dv^{(2)}$ 推出

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT$$

\downarrow $\frac{1}{v\alpha}$

$$\frac{v}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial p}$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT$$

\downarrow $-v\kappa_T$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

朗道连续相变理论

“序参量” 连续相变的特征是物质有序程度的改变及伴随的对称性质的变化

临界温度以下的相 对称性低,有序度高,序参量非零.

临界温度以上的相 对称性高,有序度低,序参量为零.

朗道理论将序参量看作在整个系统中均匀无涨落的,普适性过高.

朗道理论的临界指数与空间维数 d 无关,与实验不符.

$F(T, M)$ 在临界点 T_c 附近展开

$$F(T, M) = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡 热力学第三定律

多元系的热力学函数和热力学方程

基本热力学函数 U, U, S 是 $-$ 次齐函数

齐函数的欧拉定理

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)$$

则 f 为 x_1, \dots, x_k 的 m 次齐函数.

两边对 λ 求导

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial \lambda} = \frac{\partial \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)}{\partial \lambda}$$

$$\equiv \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial \lambda x_i} \frac{\partial \lambda x_i}{\partial \lambda} = m \lambda^{m-1} f(x_1, \dots, x_k)$$

$$\equiv x_i \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k)}{\partial \lambda x_i} = m \lambda^{m-1} f(x_1, \dots, x_k)$$

$$\text{令 } \lambda = 1 \text{ 得 } \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f$$

$$\text{偏摩尔体积 } v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$V = \sum_i n_i v_i$$

$$\text{偏摩尔内能 } u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$\Rightarrow U = \sum_i n_i u_i$$

$$\text{偏摩尔熵 } s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$S = \sum_i n_i s_i$$

$$\text{偏摩尔吉布斯函数 } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

(化学势)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j}$$

"任何广延量都是各组元物质的量的 $-$ 次齐函数."

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdv + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = Tds + vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{又 } dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$\Rightarrow SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$ 吉布斯关系. 在 $k+2$ 个强度量变量 T, p, μ_i 中只有 $k+1$ 个是独立的.

复相系

$$\begin{cases} V = \sum_{\alpha} V^{\alpha} \\ U = \sum_{\alpha} U^{\alpha} \\ S = \sum_{\alpha} S^{\alpha} \\ n_i = \sum_{\alpha} n_i^{\alpha} \end{cases}$$

仅各相 p 相同时, $H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$

T 相同时, $F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$

p, T 相同时, $G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

(仅广延量可以相加)

多元系的复相平衡条件

两相具有相同的温度和压力

相变平衡条件: $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (i=1, 2, \dots, k)$

$$\delta G = \sum_i (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha}$$

两相中各组分化学势必须相等

半透膜 仅让 i 组分通过, $T^{\alpha} = T^{\beta}$, $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$. 总压强不必相等, 但 i 组分的分压在平衡时相等.

吉布斯相律

系统是否达到热动平衡是由强度量决定的

定义强度量 $x_i^{\alpha} = \frac{n_i^{\alpha}}{n^{\alpha}}$ α 相中 i 组分的摩尔分数

有 $\sum_i x_i^{\alpha} = 1$

$k+1$ 个强度量变量 φ 个相

$$T^1 = T^2 = \dots = T^{\varphi}$$

$$p^1 = p^2 = \dots = p^{\varphi}$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\varphi} \quad i=1, 2, \dots, k$$

} $(k+2)(\varphi-1)$ 个等式

$$f = (k+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1)$$

$$= k+2-\varphi$$

混合理想气体的性质

道尔顿分压定律 (只适用于混合理想气体)

$$p = \sum_i p_i$$

混合气体的压强等于各组元的分压之和

$$\Rightarrow pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT$$

$$\mu_i = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i P)]$$

$$\text{其中 } \varphi_i = \frac{h_{i,0}}{RT} - \int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,i} dT - \frac{S_{i,0}}{R} = \frac{h_{i,0}}{RT} - \frac{C_{p,i}}{R} \ln T + \frac{C_{p,i} - S_{i,0}}{R}$$

混合理想气体的焓

$$S = \sum_i n_i \left[\int C_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P) + S_{i,0} \right]$$

$$\Downarrow H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$$

混合理想气体的焓

$$H = \sum_i n_i \left(\int C_{p,i} dT + h_{i,0} \right) \quad R \text{ 与 } T \text{ 有关}$$

理想气体在等温等压混合过程中与外界没有热量交换, 是一个绝热过程.

也是一个不可逆过程

$$\Downarrow U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P}$$

混合理想气体的内能

$$U = \sum_i n_i \left(\int C_{v,i} dT + u_{i,0} \right)$$

$$S = \sum_i n_i \left[\int C_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i P) + S_{i,0} \right]$$

$$= \sum_i n_i \left[\int C_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln P + S_{i,0} \right] + C \quad (\text{适用于不同气体})$$

$$\text{其中 } C = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

两种气体, 物质的量都为 n , 等温等压混合 $C = 2nR \ln 2$

同种气体, 混合后的熵等于混合前熵的和, 熵增为 0.

由 $2nR \ln 2$ 向 0 的突变 \Rightarrow 吉布斯佯谬.

解释: 粒子由不同向全同的突变

热力学第三定律

能斯特定理 凝聚系的熵在等温过程的变化随热力学温度趋于零。

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度。

以 T, y 表示状态变量, $S(0, y_R) = S(0, y_A)$

即 $T \rightarrow 0$ 时, 熵的数值与状态变量 y 的数值无关。

推论: $T \rightarrow 0$ 时 物质系统热容趋于 0。

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y \quad T \rightarrow 0, \ln T \rightarrow -\infty, S \text{ 有限}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$$

$T \rightarrow 0$ 时 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 和 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ 趋于 0。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

对一级相变, 存在体积突变, $V_2 \neq V_1$ 。

$T \rightarrow 0$ 时 - 级相变的相平衡曲线斜率为 0。

$T \rightarrow 0$ 时, 同一物质处在热力学平衡的一切形态具有相同的熵, 是一个绝对常量 (可取为 0)。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0.$$

可将熵函数积分表达式的下限取为绝对零度


$$S(T, y) = \underline{S(0, y)} + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$$

- S_y 元素可取为 0。

$$S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT \quad \text{绝对熵}$$

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad \text{一般适用于固相}$$

求液相绝对熵可分段积分再加上相变潜热。



第六章 近独立粒子的最概然分布

6.1 粒子运动状态的经典描述

自由粒子 $\mathcal{E} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

线性谐振子 $\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2} x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$

弹性力 $F = -Ax$. 振动圆频率 $\omega = \sqrt{\frac{A}{m}}$

转子 $\mathcal{E} = \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2)$ 其中 $p_\theta = mr^2 \dot{\theta}$, $p_\phi = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$

总角动量 $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ 守恒. 选 z 轴平行于 \vec{L} . $\theta = \frac{\pi}{2}$, $p_\theta = 0$

$$\mathcal{E} = \frac{p_\phi^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

6.2 粒子运动状态的量子描述

德布罗意波: $\begin{cases} \mathcal{E} = \hbar \omega \\ \vec{p} = \hbar \vec{k} \end{cases}$

量子态: 微观粒子的运动状态. 由一组量子数表征. 这组量子数的数目等于粒子的自由度.

线性谐振子 $\mathcal{E}_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$ $n = 0, 1, 2, \dots$

转子 $\mathcal{E}_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ $l = 0, 1, 2, \dots$

即 $\mathcal{E} = \frac{L^2}{2I}$ 中 L^2 只能取分立值 $l(l+1)\hbar^2$

对给定的 l , 角动量在本征方向投影 $L_z = m_l \hbar$. $m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, l$
共 $2l+1$ 个值

自由度为 2 的转子运动状态由 l, m_l 表征

能级为 \mathcal{E}_l 的量子态有 $(2l+1)$ 个. \Rightarrow "简并"

自旋角动量

$$S^2 = s(s+1) \hbar^2$$

$$\text{对电子, } \frac{\vec{p}}{s} = -\frac{e}{m}$$

$$\text{电子在外磁场中能量 } -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\frac{e\hbar}{2m} B$$

自由粒子

$$\text{限制条件: } L = |n_x| \lambda$$

(驻波)

↓

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

↓

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x$$

↓

$$\epsilon_{n_x} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2}{L^2}$$

↓

$$\text{三维 } \epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2}$$

粒子在宏观大小的容器内运动时, 动量和能量为准连续.

考虑 $V = L^3$ 内, $p_x \rightarrow p_x + dp_x$, $p_y \rightarrow p_y + dp_y$, $p_z \rightarrow p_z + dp_z$ 内自由粒子的量子态数.

p_x 与 n_x 一一对应, 相邻两个 n_x 之差为 1

$$\Rightarrow dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar} dp_x \quad \text{为 } p_x \rightarrow p_x + dp_x \text{ 内可能的 } p_x \text{ 的数目.}$$

↓

$$\text{三维: } dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

“体积元除以相格”

球极坐标

$$\frac{V p^2 \sin\theta dp d\theta d\phi}{h^3}$$

↓ 对 θ 和 ϕ 积分

$$\frac{4\pi V^2}{h^3} p^2 dp \quad \text{“体积 } V \text{ 内 } p \rightarrow p+dp \text{ (方向任意) 自由粒子可能的状态数”}$$

$$\downarrow \epsilon = p^2/2m$$

$$D(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad \text{“体积 } V \text{ 内 } \epsilon \rightarrow \epsilon+d\epsilon \text{ 内自由粒子可能的状态数”}$$

“态密度”

单位能量间隔内的可能状态数.

6.3 系统微观状态的描述

全同：近独立。

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

经典物理中全同粒子可以分辨。将两个粒子的运动状态交换，交换前后系统力学运动状态不同。

量子物理中全同粒子不可分辨。（微观粒子全同性原理）

确定由全同近独立粒子组成的系统的微观运动状态。

全同粒子可以分辨 \rightarrow 确定每一个粒子的个体量子态。

不可分辨 \rightarrow 确定每一个个体量子态上的粒子数

费米子：自旋量子数为半整数。（电子， μ 子，质子，中子）。

玻色子：自旋量子数为整数。（光子， π 介子）

玻色子构成的复合粒子是玻色子。

偶数个费米子 \rightarrow 玻色子

奇数个费米子 \rightarrow 费米子

费米子组成费米系统。遵从泡利不相容原理。一个量子态最多容纳一个费米子。

玻色子组成玻色系统。处在同一个个体量子态的玻色子数目不受限制。

玻尔兹曼系统：可分辨的全同近独立粒子。

处在同一个个体量子态的粒子数目不受限制。

6.4 等概率原理

对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

6.5 分布和微观状态

N, E, V 确定

ϵ_i 表示粒子能级, ω_i 表示能级 ϵ_i 的简并度.

能级为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$

简并度为 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots$

粒子数为 $a_1, a_2, \dots, a_i, \dots$

$\{a_i\}$ 表示一个分布

分布 \neq 微观状态. 分布只是确定了每个能级 ϵ_i 上的量子数 a_i .

玻尔兹曼分布 微观状态 $\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i \omega_i^{a_i}$

玻色分布 微观状态 $\Omega_{B.E.} = \prod_i \frac{(\omega_i + a_i - 1)!}{a_i! (\omega_i - 1)!}$

费米分布 微观状态 $\Omega_{F.D.} = \prod_i \frac{\omega_i!}{a_i! (\omega_i - a_i)!}$

若在玻色系统或费米系统中, 任一能级 ϵ_i 上的粒子数均远小于该能级的量子态数

即 $\frac{a_i}{\omega_i} \ll 1$ (对所有 i) "经典极限条件"

则 $\Omega_{B.E.} \approx \prod_i \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$

$\Omega_{F.D.} \approx \prod_i \frac{\omega_i^{a_i}}{a_i!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$

平均而言, 处在每一个量子态上的粒子数均远小于 1, 玻色和费米系统中粒子间的关联可以忽略.

粒子全同性原理的影响只表现在因子 $\frac{1}{N!}$ 上.

经典统计 $\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_i a_i!} = \prod_i \left(\frac{\omega_i}{h^3} \right)^{a_i}$

6.6 玻尔兹曼分布

$$\ln m! = m(\ln m - 1)$$

最概然分布: 微观状态数最多的分布, 出现的概率最大.

玻尔兹曼分布: 玻尔兹曼系统的最概然分布

推导: $\Omega = \frac{N!}{\prod a_i!} \prod u_i^{a_i}$ 讨论 Ω 为极大值的分布.

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln N! - \sum \ln a_i! + \sum a_i \ln u_i \\ &= N(\ln N - 1) - \sum a_i (\ln a_i - 1) + \sum a_i \ln u_i \\ &= N \ln N - \sum a_i \ln a_i + \sum a_i \ln u_i \end{aligned}$$

令各 a_i 有 δa_i 的变化, $\ln \Omega$ 则有 $\delta \ln \Omega$ 的变化.

使 $\ln \Omega$ 有极大值的分布 $\{a_i\}$ 将使 $\delta \ln \Omega = 0$. 即 $\delta \ln \Omega = -\sum \ln(\frac{a_i}{u_i}) \delta a_i = 0$.

约束条件 $\delta N = \sum \delta a_i = 0$, $\delta E = \sum \epsilon_i \delta a_i = 0$.

"拉格朗日乘子"

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = -\sum \left[\ln(\frac{a_i}{u_i}) + \alpha + \beta \epsilon_i \right] \delta a_i = 0.$$

\Downarrow

$$\ln(\frac{a_i}{u_i}) + \alpha + \beta \epsilon_i = 0.$$

\Downarrow

$$a_i = u_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \quad \text{最概然分布下处在能级 } \epsilon_i \text{ 的粒子数}$$

参量 α, β 由 $N = \sum u_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$, $E = \sum \epsilon_i u_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$ 确定

处在能量为 ϵ_i 的量子态 s 上的平均粒子数 $f_s = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$

(因为能级 ϵ_i 的 u_i 个量子态中, 处在其中任一量子态的平均粒子数应相同).

* 其它分布的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比几近于零.

因此可认为平衡状态下粒子实质处在玻尔兹曼分布.

$$\text{经典统计中玻尔兹曼分布 } a_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \frac{\Delta u_i}{h_i^f}$$

6.7 玻色分布和费米分布

玻色系统

$$\Omega = \prod \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!}$$

$$\ln \Omega = \sum_i [\ln(w_i + a_i - 1)! - \ln a_i! - \ln(w_i - 1)!]$$

假设 $a_i \gg 1, w_i \gg 1$.

$$= \sum_i [(w_i + a_i) \ln(w_i + a_i) - a_i \ln a_i - w_i \ln w_i]$$

$$\delta \ln \Omega = \sum_i [\ln(w_i + a_i) - \ln a_i] \delta a_i = 0$$

$$\text{约束条件 } \delta N = \sum_i \delta a_i = 0, \quad \delta E = \sum_i \epsilon_i \delta a_i = 0.$$

$$\sum_i [\ln(w_i + a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i] \delta a_i = 0$$

\Downarrow

$$\ln(w_i + a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

\Downarrow

$$a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$$

费米系统

$$\Omega = \prod \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!}$$

$$\ln \Omega = \sum_i [\ln w_i! - \ln a_i! - \ln(w_i - a_i)!]$$

$$= \sum_i [w_i \ln w_i - a_i \ln a_i - (w_i - a_i) \ln(w_i - a_i)]$$

$$\delta \ln \Omega = \sum_i [\ln(w_i - a_i) - \ln a_i] \delta a_i$$

$$\sum_i [\ln(w_i - a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i] \delta a_i = 0$$

\Downarrow

$$\ln(w_i - a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

\Downarrow

$$a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$$

处在能量为 ϵ_s 的量子态 s 上的平均粒子数为 $f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s \pm 1}}$

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s \pm 1}} \quad E = \sum_s \frac{\epsilon_s}{e^{\alpha + \beta \epsilon_s \pm 1}}$$

\sum 表示对粒子所有量子状态求和。

6.8 三种分布的关系

玻尔兹曼分布 $a_i = w_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$

玻色分布 $a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$

费米分布 $a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$

$e^\alpha \gg 1$ 时, 玻色分布与费米分布中的 ± 1 可忽略. 过渡到玻尔兹曼分布

等价于 $\frac{a_i}{w_i} \ll 1$

"经典极限条件", "非简并性条件"

$$\Omega_{BE} \approx \Omega_{FD} \approx \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

取 \ln 时 $\frac{1}{N!}$ 项无影响.

\Rightarrow 满足经典极限条件时, 玻色/费米系统中的近独立粒子在平衡态遵循玻尔兹曼分布.

第七章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

$$U = \sum a_i \varepsilon_i = \sum \varepsilon_i w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$\text{引入 } z_i = \sum w_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{"粒子配分函数"}$$

$$\downarrow$$
$$N = e^{-\alpha} z_i \quad \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{z_i}$$

$$U = e^{-\alpha} \sum \varepsilon_i w_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{N}{z_i} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) z_i = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_i$$

外参量改变时, 外界施于处于能级 ε_i 上的一个粒子的力为 $\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y}$

$$\text{外界对系统的广义作用力 } Y = \sum \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} a_i = \sum \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial y} w_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

$$= e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum w_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$= \frac{N}{z_i} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) z_i$$

$$= -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln z_i$$

$$\text{eg: } P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z_i$$

$$dU = \sum a_i d\varepsilon_i + \sum \varepsilon_i da_i$$

\parallel $Y dy$ 外界对系统所做的功
 \downarrow 系统从外界吸收的热量 (粒子在各能级重新分布所增加的内能)

da 有积分因子 $\frac{1}{\beta}$

$$\beta (dU - Y dy) = -N \beta d \left(\frac{\partial \ln z_i}{\partial \beta} \right) + N \frac{\partial \ln z_i}{\partial y} dy$$

$$= N d(\ln z_i - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_i)$$

$\Rightarrow \beta$ 是 da 的积分因子

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

其中 $k = \frac{R}{N_A}$ 摩尔气体常量
"玻尔兹曼常量"

$$\begin{cases} \frac{dQ}{T} = dS \\ \beta(dU - Ydy) = Nd(\ln z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1) \end{cases}$$

$$\Rightarrow dS = Nkd(\ln z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1)$$

$$\Rightarrow S = Nk(\ln z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1)$$

将 $\ln z_1 = \ln N + \alpha$ 代入

$$S = k(N \ln N + \alpha N + \beta U) = k[N \ln N + \sum (\alpha + \beta \epsilon_i) a_i]$$

$$a_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

$$\Rightarrow \alpha + \beta \epsilon_i = \ln \frac{\omega_i}{a_i}$$

$$= k(N \ln N + \sum a_i \ln \omega_i - \sum a_i \ln a_i)$$

$$= k \ln \Omega$$

$$S = k \ln \Omega$$

"玻尔兹曼关系"

熵是混乱度的量度.

上式适用于定域系统.

对满足经典极限条件的玻色/费米系统, $S = Nk(\ln z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1) - k \ln N!$

$$= k \ln \frac{\Omega_{MB}}{N!}$$

$$F = U - TS = -NkT \ln z_1 \quad \begin{matrix} \rightarrow \text{玻色/费米} \\ (+kT \ln N!) \end{matrix}$$

$$\text{经典统计中 } z_1 = \int e^{-\beta \epsilon} \frac{dw}{h_0} = \int \dots \int e^{-\beta \epsilon(p, q)} \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_r dp_1 dp_2 \dots dp_r}{h_0^r}$$

选取不同的 h_0 . 不影响物态方程和内能. 但熵相差一个常数.

说明绝对熵的概念是量子理论的结果.

7.2 理想气体的物态方程

考虑单原子理想气体.

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

宏观大小的容器内, 动量值和能量值准连续.

在 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 内分子可能的微观状态数为 $\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$ (体相元相格)

$$\text{配分函数 } Z_1 = \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{1}{h^3} \underbrace{\iiint dx dy dz}_V \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT} p_x^2} dp_x}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT} p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT} p_z^2} dp_z$$

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

$$P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{NKT}{V}$$

双原子/多原子分子. 考虑转动、振动能量的不改变 Z_1 对 V 的依赖关系. 因此物态方程不变

经典极限条件: $e^{\alpha} \gg 1$. $e^{\alpha} = \frac{Z_1}{N}$

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

$\frac{N}{V}$ 越小 / T 越大 / m 越大, 经典极限条件越易满足.

$$\text{德布罗意波长 } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}$$

$$\text{取 } \varepsilon = \pi kT, \quad \lambda = h \left(\frac{1}{2\pi m kT} \right)^{1/2}$$

记 $n = \frac{N}{V}$ 为数密度. 因此有 $n \lambda^3 \ll 1$.

分子德布罗意波的平均热波长远小于分子平均间距.

体积 λ^3 内平均粒子数远小于1.

经典极限条件: $e^{\alpha} \gg 1$ 或 $n \lambda^3 \ll 1$.

7.3 麦克斯韦速度分布律

主要就是把 dp 换成 dv (?)

推导: $a_i = w_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$

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

体积 V 内, $dp_x dp_y dp_z$ 范围内, 分子热运动的微观状态数为 $\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$ "1" 个 $\frac{V}{h^3}$

体积 V 内, $dp_x dp_y dp_z$ 范围内分子数为 $\frac{V}{h^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$

$$\frac{V}{h^3} \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N. \quad (\text{此式右角度数})$$

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}$$

反代回去得 分子数为 $N \left(\frac{1}{2\pi m kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$

$p = mv$. 将 p 替换为 v .

$$\Rightarrow N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$n = \frac{N}{V} \Rightarrow \text{单位体积内 } f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$\text{并且 } \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n.$$

速度空间全空间积分等于粒子数密度.

速率分布 $4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 dv$

最概然速率 使速率分布取极大值的速率

$$\frac{d}{dv} (e^{-\frac{m}{2kT} v^2} \cdot v^2) = 0$$

$$\Downarrow$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

方均根速率 $v_s^2 = \bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

↳ 摩尔质量

7.4 能量均分定理

能量均分定理：对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个独立的平方项的平均值等于 $\frac{1}{2} kT$ 。

证明

可用于求物质系统的内能和热容

eg: 单原子分子 $\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ (= 3 平方项)

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

$$\Rightarrow U = \frac{3}{2} N k T$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N k$$

$$C_P = C_V + N k = \frac{5}{2} N k$$

双原子分子 $\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2) + \frac{1}{2m_{12}} p_r^2 + u(r)$

转动 相对运动 相互作用

不考虑相对运动时

$$\bar{\epsilon} = \frac{5}{2} kT$$

$$U = \frac{5}{2} N k T, \quad C_V = \frac{5}{2} N k, \quad C_P = \frac{7}{2} N k$$

固体中的原子，各原子在平衡位置附近相互独立的简谐振动。

- 自由度 $\epsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$

$$\bar{\epsilon} = 3 kT \quad (\text{三个自由度})$$

$$U = 3 N k T, \quad C_V = 3 N k, \quad C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

存在不符：低温情况等。

由能量均分定理讨论平衡辐射，可得瑞利-金斯公式。

7.5 理想气体的内能和热容

能量均分定理不能解释: ①原子内的电子对气体热容为何没有贡献

②双原子分子的振动在常温范围为什么对热容没有贡献

③低温下氢气的热容所得结果与实验不符

↓
量子理论.

双原子分子: $\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r$
平 振 转

$$Z_1 = \sum_i \omega_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = U^t + U^v + U^r$$

$$C_v = C_v^t + C_v^v + C_v^r$$

平动: $Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$

$$\begin{cases} U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NKT \\ C_v^t = \frac{3}{2} Nk \end{cases} \quad (\text{与能均分定理一致})$$

振动: 看作线性谐振子.

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}$$

$$1 + x + x^2 + \dots + x^n = \frac{1}{1-x}$$

$$= \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

↓
N个振子的
零点能量

↓
温度为T时, N个振子
的热激发能

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

↓ $\hbar\omega$ 特征温度 $k\theta_v = \hbar\omega$

$$U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1}$$

$$C_V = Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}$$

常温范围. $T \ll \theta_v$. $U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v e^{-\theta_v/T}$

$$C_V = Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\theta_v/T} \quad \text{振动自由度对热容贡献接近0.}$$

↓

又原分子振动能级间距 $\hbar\omega$ 远大于 kT . 几乎所有振子都冻结在基态.

转动: (异核) $\epsilon^r = \frac{(l(l+1)\hbar^2)}{2I}$ 简并度 $2l+1$

$$Z^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$$

引入 转动特征温度 θ_r . $\frac{\hbar^2}{2I} = k\theta_r$

$$\Rightarrow Z^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)}$$

常温范围 $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$. 因此求和时 $\frac{\theta_r}{T} l(l+1)$ 近似为准连续变量.

$$\text{求和可用积分代替. } Z^r = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^r = NkT \\ C_V^r = Nk \end{cases}$$

(与能均分定理结果一致)

↓

因为常温范围转动能级间距远小于 kT .

$\frac{\epsilon^r}{kT}$ 可看作准连续. 经典统计和量子统计得到的转动热容相同.

(同核) eg: 氢 $\frac{1}{2}$ 正氢. l 只取奇数.

$\frac{1}{2}$ 仲氢. l 只取偶数.

$T \gg \theta_r$ 时 $C_V^r = Nk$

低温时不同.

★ 在玻尔兹曼分布适用的情形下, 如果任意两个相邻能级的能量差 $\Delta \varepsilon$ 远小于热运动能量 kT .

变量 ε 就可看作准连续. 由量子统计和经典统计得到的热容一致.

双原子分子经典统计:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2I} (P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_\varphi^2) + \frac{1}{2m_A} (P_r^2 + M_A^2 \omega^2 r^2)$$

$$Z_1 = \int \dots \int e^{-\beta \varepsilon(p,q)} \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h_0^r}$$

$$Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$$

$$\begin{cases} Z_1^t = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h_0^3} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \\ Z_1^v = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT} (P_r^2 + m^2 \omega^2 r^2)} \frac{dp_r dr}{h_0} = \frac{2\pi}{h_0 \beta \omega} \\ Z_1^r = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT} (P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_\varphi^2)} \frac{dP_\theta dP_\varphi d\theta d\varphi}{h_0^2} = \frac{2\pi^2 I}{h_0^2 \beta} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_v^t = \frac{3}{2} Nk, \quad C_v^v = Nk, \quad C_v^r = Nk$$

h_0 的数值对结果无影响.

7.6 理想气体的熵

单原子理想气体

$$\text{由经典统计理论: } \begin{cases} S = Nk (\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \\ Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \frac{2\pi m k}{h^2} \right]$$

不是绝对熵且不符合广延量要求.

量子统计理论: 考虑微观粒子全同性影响. $S = k \ln \frac{Z_1^N}{N!}$

$$\begin{cases} S = Nk (\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N! \\ Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$$

单原子理想气体的化学势

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \text{一个分子的化学势} \\ F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N! \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \mu = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \xrightarrow{\quad} \mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right]$$

经典极限条件 $e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$.

因此理想气体的化学势是负的

7.7 固体热容的爱因斯坦理论

定域系统. 量子理论.

是一个比较简化的假设

↑

原子热运动 \rightarrow $3N$ 个振子的振动. 假设 $3N$ 个振子频率相同.

$$\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

\downarrow \downarrow
零点能 热激发能

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

引入 爱因斯坦特征温度 θ_E . $k\theta_E = \hbar\omega$

$$\Rightarrow C_v = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

高温 $T \gg \theta_E$.

$$e^{\theta_E/T} - 1 \approx \frac{\theta_E}{T}, \quad C_v = 3Nk \quad (\text{能级间距远小于 } kT, \text{ 经典和量子相同})$$

低温 $T \ll \theta_E$

$$e^{\theta_E/T} - 1 \approx e^{\theta_E/T}, \quad C_v = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

T 趋于 0 时 振子能级间距 $\hbar\omega$ 远大于 kT . 振子由于热运动获得能量 $\hbar\omega$ 而跃迁到激发态的概率极小. 几乎全部振子都被冻结在基态. 对热容没有贡献.

7.8 顺磁性固体

顺磁性固体可看作定域近独立的磁性离子组成的系统，遵从玻尔兹曼分布

$$Z_i = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}$$

$$\begin{aligned} M &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_i \\ &= N \mu \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} \\ &= N \mu \tanh \frac{\mu B}{kT} \end{aligned}$$

弱场或高温极限下 $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$, $\tanh \frac{\mu B}{kT} \approx \frac{\mu B}{kT}$

$$M = \frac{N \mu^2}{kT} B = \chi H \quad \text{居里定律}$$

$$S = N k \ln 2 = k \ln 2^N \quad \text{单位体积的微观状态数为 } 2^N$$

强场或低温极限下 $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$, $e^{\beta \mu B} \gg e^{-\beta \mu B}$

$$M = N \mu \quad \text{几乎所有自旋磁矩都沿外场方向，磁场达到饱和。}$$

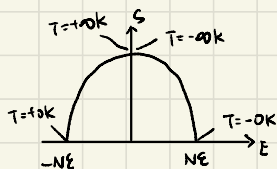
$$S \approx 0 \quad \text{微观状态数为1。因为}$$

7.9 负温度状态

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

一般熵随内能单调增加，温度恒正。

当 U 增加而 S 减小时，系统处在负温度状态。



条件：① 粒子能级必须有限

② 负温系统必须与正温系统隔绝。

系统达到平衡的弛豫时间 τ_1 远小于与其它正温系统达到平衡的弛豫时间 τ_2 。

第八章 玻色统计和费米统计

8.1 热力学量的统计表达式

满足 $e^{\alpha} \gg 1$ 或 $n \lambda^3 \ll 1$ 的气体称为非简并气体, 可用玻尔兹曼分布处理.

不满足的称为简并气体.

将 α , β 和 y 看作已知参量

(玻色系统)
$$\bar{N} = \sum_i a_i = \sum_i \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$$

巨配分函数
$$\Xi = \prod_i \Xi_i = \prod_i (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_i})^{-w_i}$$

$$\ln \Xi = - \sum_i w_i \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_i})$$

有
$$\bar{N} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

$$U = \sum_i \epsilon_i a_i = \sum_i \frac{\epsilon_i w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$$

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

$$Y = \sum_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial y} a_i = \sum_i \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial y}$$

$$Y = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

$$e.g. \quad P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \ln \Xi$$

$$\begin{aligned} \beta (dU - Y dy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}) &= -\beta d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - \alpha d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) \\ &= d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) \end{aligned}$$

$$\Downarrow \quad \frac{1}{T} (dU - Y dy - P d\bar{N}) = ds$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \alpha = - \frac{\mu}{kT}$$

$$dS = k d(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi)$$

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

$$= k (\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$$

$$= k \ln \Omega$$

对费米系统 $\Xi = \prod \Xi_i = \prod (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}) w_i$

$$\ln \Xi = \sum w_i \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_i})$$

其它热力学量的统计表达式不变。

☆ 由粒子能级和简并度求 $\ln \Xi$ (作为 α, β, γ 的函数), 代入上述式子求基本热力学函数

↓

对于简单系统即 T, U, μ .

巨热力学势与巨配分函数的关系: $J = -kT \ln \Xi$

由 $N = \bar{N}(\alpha, T, V)$ 可得 α 与 n, T 的隐函数关系. 得到热力学函数作为 μ, T, V 函数的近似表达式.

8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

$e^{-\alpha}$ 或 $n\lambda^3$ 虽小但不可忽略.

$$D(\epsilon) d\epsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\alpha + \beta \epsilon} \pm 1} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{\alpha + x} \pm 1}$$

$$U = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\alpha + \beta \epsilon} \pm 1} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m kT)^{3/2} kT \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^{\alpha + x} \pm 1}$$

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} = \frac{1}{e^{\alpha+x} (1 \pm e^{-\alpha-x})} = e^{-\alpha-x} (1 \mp e^{-\alpha-x})$$

展开, 近似取前两项

$$\Rightarrow U = \frac{3}{2} N kT \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{\pi}} g \frac{N}{V} \left(\frac{h}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \right]$$

$$= \frac{3}{2} N kT \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{\pi} g} n \lambda^3 \right]$$

↓
玻尔兹曼分布
的内能

↓
统计性引起的量子统计关联
导致的附加内能.

费米气体为正, 玻色为负

↓
"等效的排斥作用" "....吸引作用"

8.3 玻色-爱因斯坦凝聚

弱简并情形下 $n\lambda^3$ 小, 影响微弱.

理想玻色气体 $n\lambda^3$ 大于 2.612 时, 将出现玻色-爱因斯坦凝聚现象.

推导: $N \cdot T \cdot V$.

$$a_i = \frac{w_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} - 1}$$

处在任一能级的粒子数都不能取负值. $\Rightarrow e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} > 1 \Rightarrow \epsilon_i > \mu \Rightarrow \epsilon_0 > \mu$.

取 $\epsilon_0 = 0$. 则 $\mu < 0$.

化学势必须低于最低能级的能量.

μ 由 $\frac{1}{V} \sum_i \frac{w_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} - 1} = \frac{N}{V} = n$ 确定. ϵ_i 和 w_i 与 T 无关.

n -定时, T 越低, $|\mu|$ 越小, μ 越高.

将求和替换为积分 $\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1} = n$.

T 降到某一临界温度 T_c 时, μ 趋于 -0 . $e^{-\frac{\mu}{kT_c}}$ 趋于 1.

T_c 由 $\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT_c} - 1} = n$ 确定.

$$x = \frac{\epsilon}{kT_c} \Rightarrow \frac{2\pi}{h^3} (2mkT_c)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = n$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 2.612$$
$$\Rightarrow T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \cdot \frac{h^2}{mk} n^{2/3}$$

$T < T_c$ 时, μ 仍趋于 -0 . 但 $\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1}$ 将小于 n .

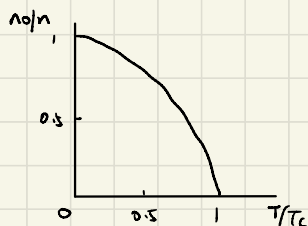
矛盾原因是将求和变为积分时 $\epsilon = 0$ 的项被弄掉了

在 T_c 以下 $\mu \rightarrow -0$ 时, 处于 $\epsilon = 0$ 的粒子数很大, 不可忽略.

$$\text{故 } T < T_c \text{ 时, } n_0(T) + \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = n.$$

$$N_{\varepsilon=0} = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{2\pi}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$



原因: 绝对零度下 粒子将尽可能占据能量最低的状态。

对玻色子, 一个量子态所能容纳的粒子数目不受限制。

绝对零度下, 粒子全部处在 $\varepsilon=0$ 的最低能级。

$T < T_c$ 时, 就有宏观量级的粒子在 $\varepsilon=0$ 凝聚。

凝聚体能量、动量为零。微观状态完全确定, 熵也为零。

↓
对 p 无贡献

因为 ε_0 无能级简并?

$$U = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}$$

$$= 0.770 N k T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} \frac{U}{T} = 1.925 N k \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$T = T_c$ 时 C_V 达到极大值。高温时趋于经典值 $\frac{5}{2} N k$ 。

$$T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{2/3}} \cdot \frac{h^2}{m k} n^{2/3} \Rightarrow n \left(\frac{h^2}{2\pi m k T_c} \right)^{3/2} = n \lambda^3 = 2.612$$

出现凝聚体的条件为 $n \lambda^3 \geq 2.612$

(原子热波长 λ 大于原子平均间距, 量子统计关联起决定性作用)

8.4 光子气体

讨论平衡辐射问题 (光子数不守恒)

将空腔内辐射场看作光子气体 (玻色子)

$$\begin{cases} \vec{p} = \hbar \vec{k} \\ \epsilon = \hbar \omega \end{cases} \Rightarrow \epsilon = cp$$

光子气体中光子数不守恒. 导出玻色分布时 ϵ 是常量而 N 不是. \Rightarrow 只引入拉格朗日乘子 β .

$$a_i = \frac{\omega_i}{e^{\beta \epsilon_i} - 1}$$

$$\alpha = - \frac{\mu}{kT}. \quad \alpha = 0 \Rightarrow \text{平衡状态下光子气体的化学势 } \mu \text{ 为 } 0.$$

光子自旋量子数为 1. 在动量方向投影为 $\pm \hbar$.

体积 V 的空腔内, $p \rightarrow p+dp$ 动量范围内光子的量子态数为 $\frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp$

$$\omega \rightarrow \omega d\omega \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \quad \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

$$\text{平均光子数 } \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \quad \text{普朗克辐射公式.}$$

$$\hbar\omega/kT \ll 1 \text{ 低频. } U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega \quad \text{瑞利-金斯公式}$$

$$\hbar\omega/kT \gg 1 \text{ 高频. } U(\omega, T) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^3 e^{-\hbar\omega/kT} d\omega \quad \text{维恩公式}$$

具有一定波矢和偏振的单色平面波可看作辐射场的一个振动自由度.

$$\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

辐射场某单色平面波处在量子数为 n 的状态时, 相当于存在状态相应的 n 个光子.

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$\hbar\omega$ 为能级间距. 可很好地解释高频、低频现象.

$$U = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega$$

$$x = \hbar \omega / kT = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$= \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4. \quad \text{即 } U \propto T^4$$

辐射场内能密度随 ω 分布有一个极大值. 令 $x = \frac{\hbar \omega_m}{kT}$.

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) = 0$$

$$\Rightarrow 3 - 3e^{-x} = x$$

$$\Rightarrow x = \frac{\hbar \omega_m}{kT} \approx 2.822$$

$$\omega_m \propto T. \quad \text{维恩位移定律}$$

光子气体热力学函数

$$\ln \Xi = - \sum_{\epsilon} \omega_{\epsilon} \ln (1 - e^{-\epsilon - \beta \epsilon_{\epsilon}}) = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) d\omega$$

$$x = \frac{\hbar \omega}{kT} = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx$$

$$= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$= \frac{\pi^2 V}{45 c} \frac{1}{(\beta \hbar)^3}$$

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4 V}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{\pi^2 k^4}{45 c^3 \hbar^3} T^4$$

$$\} \Rightarrow P = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

$$S = k(\ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi) = k(\ln \Xi + \beta U) = \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k^4}{c^3 \hbar^3} T^3 V$$

8.5 金属中的自由电子气体

费米气体.

温度为 T 时, 处在能量为 ε 的一个量子态上的平均电子数为 $f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}$

V 内, $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$. 电子的量子态数为

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$\text{平均电子数为 } \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}$$

$$T, N, V \text{ 给定时, } \mu \text{ 由 } \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} = N \text{ 确定.}$$

$$\text{即 } \mu = \mu(T, \frac{N}{V})$$

$$T = 0 \text{ K 时, } \begin{cases} f = 1 & \varepsilon < \mu(0) \\ f = 0 & \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

即 $\varepsilon < \mu(0)$ 的每一量子态上平均电子数为 1

$\varepsilon > \mu(0)$ 的每一量子态上平均电子数为 0

原因: 0 K 时, 电子将尽可能占据能量最低的状态, 但泡利不相容原理限制

每一量子态最多只能容纳一个电子. 因此电子从 $\varepsilon = 0$ 的状态依次填充至 $\mu(0)$.

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = N$$

$$\Rightarrow \mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3} \quad \text{“费米能级”}$$

$$\mu(0) = \frac{p_F^2}{2m} \Rightarrow p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar \quad \text{费米动量}$$

$$v_F = \frac{p_F}{m} \quad \text{费米速率}$$

$$T_F = \frac{\mu(0)}{k} \quad \text{费米温度}$$

$$U(0) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{3N}{5} \mu(0)$$

$$P(0) = \frac{2}{3} \frac{U(0)}{V} = \frac{2}{5} n \mu(0)$$

费米气体在绝对零度下有很高的平均能量、动量、压强

但熵为零 (微观状态确定)。


$T > 0$ 时,

$$\begin{cases} f > \frac{1}{2} & \epsilon < \mu \\ f = \frac{1}{2} & \epsilon = \mu \\ f < \frac{1}{2} & \epsilon > \mu \end{cases}$$



实际上只在 μ 附近量级为 kT 的范围内,

电子的分布与 $T=0K$ 时的分布有差异



第九章 系综理论

9.1 相空间 刘维尔定理

最概然分布只能处理近独立粒子组成的系统

系综理论可以研究互作用粒子组成的系统

$q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$ 构成 $2f$ 维相空间. 系统在某时刻的运动状态可由相空间中一点表示

系统运动状态随时间而变. 遵从哈密顿正则方程 $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$, $i=1, 2, \dots, f$

刘维尔定理: $\frac{d\rho}{dt} = 0$

$$\text{或 } \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

如果随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动, 其邻域的代表点密度是不随时间改变的常量.

(完全是力学规律的结果)

9.2 微正则系综

孤立系统，确定的 N, V, E .

经典:

$$\int \rho(q, p, t) d\Omega = 1$$

$$\overline{B(t)} = \int B(q, p) \rho(q, p, t) d\Omega$$

量子:

$$\sum_s P_s(t) = 1$$

$$\overline{B(t)} = \sum_s P_s(t) B_s$$

确定分布函数 ρ 是系综理论的根本问题

等概率原理: 系统的微观状态出现在 E 到 $E+\Delta E$ 之间相等体积的概率相等.

$$\text{经典表达式} \begin{cases} \rho(q, p) = \text{const.} & E \leq H(q, p) \leq E+\Delta E \\ \rho(q, p) = 0 & H(q, p) < E, \quad E+\Delta E < H(q, p) \end{cases}$$

量子表达式: $\rho_s = \frac{1}{\Omega}$, Ω : $E \rightarrow E+\Delta E$ 范围内系统可能的微观状态数.

将经典统计视为量子统计的经典极限. 对含 N 个自由度为 r 的空间粒子的系统, 在 $E \rightarrow E+\Delta E$ 范围内系统微观状态数为

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E+\Delta E} d\Omega$$

相空间体积
相格

\downarrow N 个粒子交换 \downarrow 相空间中能量体积
 系统的一个微观状态对应 h^{Nr} 的相格

$$\text{推广: } \Omega = \frac{1}{\pi^r N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E+\Delta E} d\Omega$$

最概然分布和系综理论都以等概率原理为基础. 前者认为宏观量是微观量在最概然分布下的数值, 后者认为宏观量是微观量在给定宏观条件下一切可能的微观状态上的平均值.

相对涨落是 $1/\sqrt{N}$ 的量级, 因此微观量的最概然值和平均值是相等的.

9.3 微正则系综理论的热力学公式

$$\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) \\ = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E^{(0)} - E_1)$$

$\Omega^{(0)}$ 取决于能量 $E^{(0)}$ 在 A_1 和 A_2 之间的分配.

A_1, A_2 达到热平衡时具有的内能 \bar{E}_1, \bar{E}_2 使 $\Omega^{(0)}$ 取极大值.

$$\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1} = 0 \Rightarrow \left[\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{N_1, V_1} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{N_2, V_2}$$

$$\text{令 } \beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega(N, E, V)}{\partial E} \right]_{N, V} \quad \text{即 } \beta_1 = \beta_2$$

$$\text{又 } \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V} = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \beta \text{ 正比于 } \frac{1}{T}.$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \beta = \frac{1}{kT} \\ S = k \ln \Omega \end{cases} \quad \text{是普遍的.}$$

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

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

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

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

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

$$\begin{cases} d \ln \Omega = \beta dE + \gamma dV + \alpha dN \\ dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \end{cases}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{P}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

由 $\Omega(N, E, V)$ 求 S , 再由 $S(N, E, V)$ 得 $E(S, V, N)$. $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}$, $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}$.

9.4 正则系综

确定的 N, V, T

(与大热源接触而达到平衡的系统 系统可能的微观状态将具有不同的能量值)

系统与热源的复合系统具有确定的能量 $E + E_r = E^{(0)}$

系统处在能量为 E_s 的状态 s 时, 热源处在能量为 $E^{(0)} - E_s$ 的任-微观状态.

\Rightarrow 系统处在状态 s 时, 复合系统可能的微观状态数为 $\Omega_r(E^{(0)} - E_s)$

系统处在状态 s 的概率 $p_s \propto \Omega_r(E^{(0)} - E_s)$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_r(E^{(0)} - E_s) &= \ln \Omega_r(E^{(0)}) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} (-E_s) \\ &= \ln \Omega_r(E^{(0)}) - \beta E_s \end{aligned} \quad \text{将 } \ln \Omega_r \text{ 展开为 } E_s \text{ 幂级数, 只取前两项.}$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_r}{\partial E_r} \right)_{E_r=E^{(0)}} = \frac{1}{kT}$$

$$\Rightarrow p_s \propto e^{-\beta E_s}$$

$$\text{归一化 } p_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$$

$$Z = \sum e^{-\beta E_s} \quad \text{配分函数} \quad \sum \text{对所有微观状态求和}$$

$$\text{系统处在能级 } E_s \text{ 上的概率: } p_s = \frac{1}{Z} \Omega_s e^{-\beta E_s} \quad \Omega_s \text{ 为简并度}$$

$$Z = \sum \Omega_s e^{-\beta E_s}$$

$$\text{正则分布的经典表达式} \quad \rho(q, p) d\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \frac{e^{-\beta E(q, p)}}{Z} d\Omega$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q, p)} d\Omega$$

9.5 正则系综理论的热力学公式

$$U = \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum E_k e^{-\beta E_k} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum e^{-\beta E_k} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$Y = \frac{1}{Z} \sum \frac{\partial E_k}{\partial y} e^{-\beta E_k} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum e^{-\beta E_k} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z$$

$$\text{例如 } P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

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

$$S = k(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$$

$$F = U - TS = -kT \ln Z$$

求 Z (或者说求 F) 求其它热力学函数.

能量涨落: 偏差的平方 $(E_k - \bar{E})^2$ 的平均值 $\overline{(E - \bar{E})^2} = \bar{E}^2 - (\bar{E})^2$

$$\text{对正则分布, 有 } \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -[\bar{E}^2 - (\bar{E})^2]$$

$$\Rightarrow \overline{(E - \bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V$$

$$\text{能量的相对涨落: } \frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{kT^2 C_V}{(\bar{E})^2}. \quad C_V \propto N, \bar{E} \propto N. \quad \text{因此相对涨落正比于 } \frac{1}{N}.$$

$$p(E) \propto \Omega(E) e^{-\beta E}. \quad p(E) \text{ 在某能量值 } E \text{ 处有尖锐的极大值.}$$

\Rightarrow 正则系综与微正则系综是等价的, 用微正则分布与正则分布求得的热力学量实际是相同的.

相当于选取不同的热力学函数. $U(N, V, S)$ 或 $F(N, V, T)$



μ空间

$$r \quad q_i \quad i=1, \dots, r$$

$$p_i \quad i=1, \dots, r$$



μ空间的最小单元 边长为h. 体积为 h^r

自由粒子. 线性谐振子. 转子

经典. 非相对论

$$\text{动量 } p_x = m\dot{x}, \quad p_y = m\dot{y}, \quad p_z = m\dot{z}$$

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

量子. 不确定关系. $\Delta q \Delta p \approx h$

量子态. 局域 今显得比较大
宏观 准连续

$$d\Omega \quad \text{量子态数} = \frac{\text{体积}}{\text{相格}}$$

$$= \frac{d\Omega}{h^r} = dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r$$

维度

相格

$$d\Omega$$

$$p \sim p+dp$$

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$$\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$$

1

h

$$\frac{dp_x}{h}$$

$$\frac{2\pi}{h} dp$$

$$\frac{2\pi}{h} \left(\frac{m}{2\epsilon}\right)^{1/2} d\epsilon$$

2

h^2

$$\frac{dq_y dp_y dp_z}{h^2}$$

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} p dp$$

$$\frac{2\pi L^2}{h^2} m d\epsilon$$

3

h^3

$$\frac{dq_y dq_z dp_y dp_z}{h^3}$$

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

经典: h^0

费米子: 半. 电子. μ子. 质. 中 $\frac{1}{2}$

玻色子: 整. 光. π介

等概率原理. 基本假设

N

$$\{w_i\}$$

E

$$\{a_i\}$$

V

$$\sum_i a_i = N.$$

$$\text{或 } \sum_i f_i = N$$

$$\sum_i \epsilon_i a_i = E.$$

$$\sum_i f_i \epsilon_i = E$$

玻尔兹曼	粒子 可分辨 无限制	$\{a_i\}$ 微观状态数 $\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod a_i!} \prod w_i^{a_i}$	最概然分布 $a_i = w_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$ $f_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$	适用 领域
玻色	不可分辨 无限制	$\Omega_{F.D.} = \prod \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!}$	$a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$ $f_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$	简并玻色气体 (光子气体, ...)
费米	不可分辨 一个量子态容纳一个	$\Omega_{B.E.} = \prod \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!}$	$a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$ $f_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$	简并费米气体 (金属自由电子, ...)

能量均分

T. 平衡. 平方项 $\rightarrow \frac{1}{2} kT$

单原子 $\frac{3}{2} NkT$

双原子 $\frac{5}{2} NkT$

固体热容 $3NkT$

经典极限条件 (非简并条件): $e^{\alpha} \gg 1, \quad \frac{a_i}{w_i} \ll 1, \quad n \lambda^3 \ll 1$

$$\Omega_{B.E.} \approx \Omega_{F.D.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

	配分函数	内能	熵力	熵
玻尔兹曼	单粒子 $Z_1 = \sum w_i e^{-\beta \epsilon_i}$	$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$	$\gamma = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$	$S = Nk (\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1)$ $S = Nk (\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!$ $F = U - TS = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N!$
玻色	$E. \ln \Xi = -\sum_i w_i \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_i})$	$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$	$\gamma = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$	$S = -k \ln \Xi = -\alpha \bar{N} + \beta U$ \downarrow $\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$ $J = -kT \ln \Xi$
费米	$E. \ln \Xi = -\sum_i w_i \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_i})$			

玻尔兹曼关系

$$S = k_B \ln \Omega$$

题 7.1 7.2

非相对论

3维 $p = \frac{3U}{2V}$

2维 $p = \frac{U}{A}$

相对论

$$p = \frac{U}{3V}$$

系综理论

等概率原理

玻尔兹曼各态历经假说

$$\overline{B(t_0)} = \int dq dp \rho(q, p, t_0) B(q, p) \quad \text{系综平均}$$

$$\langle B \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t B(t) dt \quad \text{时间平均}$$

$$\overline{B(t_0)} = \langle B \rangle$$

微正则系综 (N, V, E)

$$\rho_s = \frac{1}{\Omega}$$

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} dp dq$$

$$Z(E) = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{H(q, p) \leq E} dp dq$$

$$\Omega(E) = \frac{\partial Z}{\partial E}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

正则系综 (N, V, T)

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

$$\text{或写成 } \rho_s = \frac{1}{Z} \Omega_s e^{-\beta E_s} \quad Z = \sum_s \Omega_s e^{-\beta E_s}$$

$$\rho(q, p) d\Omega = \frac{1}{N! h^{Nr}} \frac{e^{-\beta E(q, p)}}{Z} d\Omega$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q, p)} d\Omega$$

$$U = \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z$$

$$S = k_B (\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z) \quad \text{绝对熵, 是广延量.}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad F = -k_B T \ln Z$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln Z$$

正则系综的涨落 $\overline{(E-E)^2} = kT^2 C_V$

$$\frac{\sqrt{(E-E)^2}}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

$$\ln Z_N = N \ln Z_1 - \ln N!$$

巨正则系综 (μ, T, γ)

$$\rho_{N\epsilon} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_N} \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

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

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

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \quad U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Xi$$

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

$$\psi = F - G = -kT \ln \Xi$$

$$\psi(T, \mu, \gamma)$$

$$\overline{(N-\bar{N})^2} = -\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{\beta, \gamma} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T, \gamma}$$

$$\frac{\sqrt{(N-\bar{N})^2}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{kT}{\mu} k_T$$

费城子系不适用巨正则系综

正则) \Rightarrow 玻色、费米、玻尔兹曼

$$\mathbb{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} e^{-\alpha n - \beta \epsilon_n}$$

$$= \sum_{\{a_n\}} W(\{a_n\}) e^{-\sum (\alpha + \beta \epsilon_n) a_n}$$

$$W(\{a_n\}) = \prod_n W_n, \quad W_n = \begin{cases} \frac{g_n^{a_n}}{a_n!} & \text{经典} \\ \frac{g_n!}{a_n! (g_n - a_n)!} & \text{玻色} \\ \frac{(g_n + a_n - 1)!}{a_n! (g_n - a_n)!} & \text{费米} \end{cases}$$

$$W(\{a_n\}) = \prod_n \left[\sum_{a_n} W_n e^{-\sum (\alpha + \beta \epsilon_n) a_n} \right]$$

$$= \prod_n \mathbb{Z}_n$$

$$\mathbb{Z}_n = \sum_{a_n=0}^{\infty} \frac{g_n^{a_n}}{a_n!} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_n) a_n}$$

$$= \sum_{a_n=0}^{\infty} \frac{1}{a_n!} (g_n e^{-(\alpha + \beta \epsilon_n)})^{a_n}$$

$$= \exp[g_n e^{-(\alpha + \beta \epsilon_n)}]$$

伊辛模型

$$\overline{(\Delta T)^2} = T^2 k_B / C_V$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = V k_B T$$

$$C(\vec{r}) = \langle \delta m(\vec{r}) \delta m(0) \rangle$$

$$C(\vec{r}) = \frac{k_B T}{4\pi d(r)} \frac{e^{-r/\xi}}{r}$$

关联函数

关联长度

临界点 c 幂率衰减、涨落 \uparrow

非临界点 指数衰减、涨落 \downarrow

非平衡

玻尔兹曼微分方程

$$H\text{定理} \quad \frac{dH}{dt} \leq 0$$

$$H = \iint f \ln f d\vec{r} d\vec{v}$$

$$S = -kH + C$$

热学:

0定律: 温度

$$du = Tds - pdv$$

$$ds = \frac{dq}{T}$$

1st定律: 能量守恒

$$du = Tds + \sum y_i dy_i \rightarrow du = dw + dq$$

2nd定律: 熵增原理

$$\Delta S = \delta S + \delta^2 S \leq 0$$



3rd定律: $T \rightarrow 0, S \rightarrow 0$

平衡 稳定

$$NVT \quad \Delta F \geq 0$$



$$NPT \quad \Delta G \geq 0$$

玻斯保谬

$$\boxed{V|V}$$

两种气体混合

不同气体: 扩散

$$\Delta S = 2nR \ln 2$$

同种气体:

$$\text{没有熵增} \quad \Delta S = 0$$

"粒子的同性"

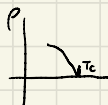
$$\text{朗道相变: } F(T, M) = F(T) + \frac{1}{2} a(T) M^2 + \dots M^4 + \dots$$

体系在临界点附近展开.

气体 \rightarrow 液体密度突变.

(均匀的序参量)

\downarrow
非平衡态时序参量是位置的函数



统计部分

宏观

P, V, T

微观

经典描述

dq, dp

量子描述

量子数 n

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

波粒二象性

$$K_n = \frac{2\pi}{\lambda} n \lambda \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

$$P = \hbar k$$

$$\text{二维 } \epsilon = (1/2)(n_x^2 + n_y^2)$$

量子数 n 在 x, y, z 的分配

同一个能量可能对应不同的状态.

简并度.

相体积
相格

$$\frac{dx dy dz dx dy dz}{h^3}$$

三种统计

玻尔兹曼系统	可分辨	\times
费米系统	不可分辨	1个粒子1个微观状态
玻色系统		\times

$$\Omega_{F.D.} \approx \Omega_{B.C.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

对 U 和 C_V 没有影响

(假设 $u_i \gg a_i \gg 1$)

但对 S 影响大. $S = k \ln \Omega$

$$\downarrow$$

$$\text{即 } \frac{a_i}{u_i} \ll 1.$$

玻尔兹曼	按能级	按状态	
	$a_i = u_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$	$f_i = \frac{a_i}{u_i} = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$	$N = \sum a_i = \sum f_i$ $E = \sum \epsilon_i a_i = \sum \epsilon_i f_i$
费米	$a_i = \frac{u_i}{e^{\alpha - \beta \epsilon_i} \pm 1}$		
玻色			

玻尔兹曼:

统计表达式:

$$Z_1 = \sum u_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

内能 $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$

$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1, \quad P = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \ln Z_1$$

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1)$$

① 求 ϵ_i, u_i

② 求 Z_1

③ 求热力学函数

经典极限近似 $e^{-\beta} = \frac{1}{z_1}$

$$e^{\alpha} \gg 1$$

$$e^{\alpha} = \frac{Z_1}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} T \\ \frac{1}{m} \end{array} \right.$$

弱简并. $e^{\alpha} > 1$. (但远大于1). 或 $e^{\alpha} \sim 1$

$$e^{\alpha} \sim 1, \quad U = \frac{3}{2} NkT \pm 0$$

"费米"

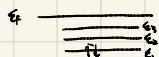
理想气体.

因此原因是量子统计关联, 而不是相互作用

张简并

玻色凝聚现象

金属自由电子



$$N = \sum f_i$$

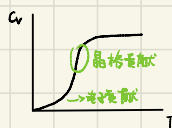


能量、动量



只有 kT 范围内的电子对热容有贡献。

↓
贡献 γT



平均值

时间

系综

$$A = \int P A d\Omega$$

核心是定分布 P

等概率原理。

微正则 (孤立)

正则 N, V, T

巨正则

$$P = C S(H(q, p) - E)$$

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad Z = \sum e^{-\beta E_i}$$

$$P_{iN} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta N - \beta E_i} \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta N - \beta E_i}$$

(两重求和, 固定 N 时就是正则系综)

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

$$Y = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z$$

$$S = k(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z)$$

涨落的热力学理论

正则

$$W \propto e^{-\frac{1}{2kT} (\Delta T)^2 + (1/2) (\Delta V)^2}$$

$$\int \Delta V W d\Omega$$

布朗运动

朗之万方程

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = f(t) + F(t)$$

粘滞 随机力

非平衡态

玻尔兹曼微分方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_D$$

H定理

非平衡态和平衡态怎么连接

电导