

博士生热力学统计物理 (2014 年春)
期末复习材料
授课老师: 魏小林

周吕文
zhou.lv.wen@gmail.com

中国科学院力学研究所
2014 年 05 月 01 日

说明: 本文档主要根据张薇, 田晗菁两位同学提供的材料, 以及老师的复习课件和课本整理而成. 后经李多, 李馨东等同学多次修正和补充. 时间仓促, 难免有误, 发现问题请电邮我. 祝各位考试顺利.

目 录

1 热力学的基本规律	0
1.1 热力学系统: 孤立系, 闭系, 开系	0
1.2 热力学平衡态	0
1.3 热力学第零定律, 理想气体温标	0
1.4 体胀系数, 压强系数, 等温压缩系数, 玻意耳定律, 阿伏加德罗定律	0
1.5 理想气体物态方程, 范德瓦耳斯方程	1
1.6 准静态过程, 气体体积改变所做的功	1
1.7 热力学第一定律	1
1.8 热容量, 焓的定义和表达式	1
1.9 焦耳定律, 内能	1
1.10 绝热过程的方程	1
1.11 卡诺循环的四个过程, 卡诺循环效率	1
1.12 热力学第二定律	1
1.13 可逆过程	1
1.14 卡诺定律	1
1.15 克劳修斯等式与不等式	1
1.16 熵和热力学基本微分方程	2
1.17 理想气体的熵表达式	2
1.18 熵增加原理及其应用	2
1.19 自由能和吉布斯函数	2
2 均匀物质的热力学性质	2
2.1 内能, 焓, 自由能和吉布斯函数的全微分	2
2.2 麦氏关系	2
2.3 基本热力学函数	2
2.4 特性函数	2
3 单元系的相变	2
3.1 热动平衡判据, 热动平衡条件, 平衡稳定性条件	2
3.2 开系的热力学基本方程	3
3.3 单元系的复相平衡条件, 蒸气压方程	3
4 多元系的复相平衡和化学平衡热力学第三定律	3
4.1 多元系的热力学方程	3
4.2 多元系的相变平衡条件	3
4.3 吉布斯相律	3
4.4 化学平衡条件	3
4.5 混合理想气体的性质	3
4.6 理想气体的化学平衡 (平衡常量)	3
4.7 热力学第三定律	3
6 近独立粒子的最概然分布	3
6.1 粒子运动状态的经典描述	3
6.2 粒子运动状态的量子描述	4
6.3 非简并能级, 简并度, 态密度	4
6.4 系统微观运动状态的描述	4
6.5 等概率原理	4

6.6 量子统计和经典统计的微观状态数表达式	4
6.7 最概然分布、波尔兹曼分布	4
6.8 三种分布的关系	5
7 玻尔兹曼统计	5
7.1 热力学量的统计表达式	5
7.2 理想气体的物态方程表达式, 经典极限条件	5
7.3 麦克斯韦速度分布率、最概然速率	5
7.4 能量均分定律	5
7.5 气/固体的内能, 定容和定压热容量	5
7.6 理想气体的内能和热容量	6
7.7 单原子理想气体的熵	6
7.8 固体的热容量	6
9 系综理论	6
9.1 相空间, 哈密顿量, 能量曲面, 刘维尔定律	6
9.2 系综	6
10 涨落理论	6
10.1 涨落的准热力学理论	6
10.2 朗之万方程和爱因斯坦关系	7

第 1 章 热力学的基本规律

1.1 热力学系统: 孤立系, 闭系, 开系

- **孤立系统:** 与其它物质既没有物质交换也没有能量交换的系统.
- **闭口系统:** 与外界没有物质交换但是有能量交换的系统.
- **开口系统:** 与外界既有物质交换又有能量交换的系统.

1.2 热力学平衡态

一个孤立系统, 不论其初态如何复杂, 经过足够长的时间后, 将会到达这样的状态, 系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化.

1.3 热力学第零定律, 理想气体温标

- **热力学第零定律:** 同时与第三物体处于热平衡, 则这两个物体也处于热平衡状态.
- **理想气体温标:** $T_0 = 273.16 \times P/P_t$. 纯水三相点温度 (水, 冰, 水蒸气三相平衡共存) 为 $273.16K$ P_t 为三相点下温度计中气体的压强.

1.4 体胀系数, 压强系数, 等温压缩系数, 玻意耳定律, 阿伏伽德罗定律

- **体胀系数:** 压力保持不变, 温度升高 $1K$ 所引起的物体体积的相对变化.

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

- **压强系数:** 体积保持不变, 温度升高 $1K$ 所引起的物体压强的相对变化.

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

- **等温压缩系数:** 温度不变, 增加单位压强引起的物体体积的相对变化.

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

- **玻意耳定律:** $PV = C$, 常数 C 在不同温度下有不同数值. 对于固定质量的气体, 在温度不变时压强和体积的乘积是一个常数.
- **阿伏伽德罗定律:** 相同温度, 压强下相等体积所含的各种气体的物质的量相等.

1.5 理想气体物态方程, 范德瓦耳斯方程

- **理想气体物态方程:** 忽略气体分子之间的相互作用.

$$PV = nRT$$

- **范德瓦耳兹方程:** 在理想气体物态方程基础上考虑气体分子之间的相互作用.

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

其中 a 为分子势能因子, b 为分子体积因子.

1.6 准静态过程, 气体体积改变所做的功

- **准静态过程:** 若系统从一个平衡状态连续经过无数个中间的平衡状态过渡到另一个平衡状态, 即过程中系统偏离平衡状态无限小并且随时恢复平衡状态, 过程均匀缓慢且无任何突变.

- **气体体积改变所做的功:** $dW = -pdV$

1.7 热力学第一定律

自然界一切物体都具有能量, 能量有各种不同形式, 它能从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体, 在转化和传递过程中能量的数量不变.

1.8 热容量, 焓的定义和表达式

- **热容量:** 系统在某一过程中温度升高 $1K$ 所吸收的热量.
- **焓:** $H = U + pV$. 表征等压过程中系统从外界吸收的热量等于状态函数焓的增值.

1.9 焦耳定律, 内能

- **焦耳定律:** 气体的内能只是温度的函数, 与体积无关, 即 $(\partial U / \partial V)_T = 0$.
- **内能:** 微观角度, 气体内能是气体中分子无规则远东能量总和的统计平均值.

1.10 绝热过程的方程

$$pV^\gamma = \text{常量}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{常量}, \quad \frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{常量}$$

1.11 卡诺循环的四个过程, 卡诺循环效率

- **等温膨胀过程:** 气体从状态 (p_1, V_1, T_1) 等温膨胀而达到状态 (p_2, V_2, T_1) , 在这过程中外界做功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由于理想气体的等温膨胀过程中内能不变, 所以气体从外界吸收的热量为

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **绝热膨胀过程:** 气体从状态 (p_1, V_1, T) 等温膨胀而达到状态 (p_2, V_2, T) , 在这过程中外界做功

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^r} \\ &= \frac{C}{r-1} \left(\frac{1}{V_2^{r-1}} - \frac{1}{V_1^{r-1}} \right) \end{aligned}$$

但 $p_1 V_1^r = p_2 V_2^r = C$, 所以上式可以化为

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{r-1} = \frac{R(T_2 - T_1)}{r-1} = C_V(T_2 - T_1)$$

由于是绝热过程, 故从外界收热 $Q = 0$.

- **等温压缩过程:** 与等温膨胀过程类似.
- **绝热压缩过程:** 与绝热膨胀过程类似.
- **卡诺循环效率:** 从高温热源吸热 Q_1 , 对外做功 W

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

1.12 热力学第二定律

- **克氏表述:** 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化.
- **开氏表述:** 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他变化.

1.13 可逆过程

如果一个过程发生后它所产生的影响可以完全消除而令一切恢复原状这一过程称为可逆过程.

1.14 卡诺定律

- **定律:** 所有工作于两个一定温度间的热机, 可逆机效率最高.
- **推论:** 所有工作于两个一定温度间的可逆热机, 其效率相等.

1.15 克劳修斯等式与不等式

工作于两个一定温度之间的任何一个热机的效率不能大于工作于这两个温度之间的可逆热机的效率.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \implies \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

1.16 熵和热力学基本微分方程

热力学基本微分方程: $dS = \frac{dQ}{T}$. 对可逆过程 $\delta Q = dU + p dV$ 有:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} \quad \text{或} \quad dU = T dS - p dV$$

基本方程一般形式:

$$dU = T dS + \sum_i Y_i dy_i$$

1.17 理想气体的熵表达式

对于 n mol 的理想气体, 熵可表示为

$$S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_{m0}$$

1.18 熵增加原理及其应用

- **原理:** 在孤立热力系所发生的不可逆微变化过程中, 熵的变化量永远大于系统从热源吸收的热量与热源的热力学温度之比.
- **应用:** 可用于度量过程存在不可逆性的程度; 孤立系统熵必增.

1.19 自由能和吉布斯函数

- **自由能:** 自由能的减小是在等温过程中从系统所获得的最大的功.

$$F = U - TS, \quad dF = -S dT - p dV$$

- **吉布斯函数:** 在封闭系统中, 等温定压且不作非体积功的过程总是自动地向着系统的吉布斯函数减小的方向进行, 直到系统的吉布斯函数达到一个最小值为止. 系统吉布斯函数的变化可以作为过程方向和限度的判断依据.

$$G = F + pV = U - TS + pV$$

第 2 章 均匀物质的热力学性质

2.1 内能, 焓, 自由能和吉布斯函数的全微分

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

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

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

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

2.2 麦氏关系

麦氏关系为 S, T, p, V 四个变量的偏导数之间的关系

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

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

2.3 基本热力学函数

- 物态方程: $p = p(T, V), \quad V = V(T, p).$
- 内能的全微分

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

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

- 熵的全微分

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

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

2.4 特性函数

如果适当的选择独立变量 (自然变量), 只要知道一个热力学函数, 就可以通过求偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数, 从而把均匀系统的平衡性质完全确定, 这个热力学函数就是特性函数. 如 F, G .

第 3 章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据, 热动平衡条件, 平衡稳定性条件

- 热动平衡判据: 熵判据, 自由能或吉布斯函数判据.
 - 熵判据: 孤立系统达到熵极大的状态, 系统就达到了平衡态.
 - 自由能判据: 等温等容条件下系统的自由能永不增加; 等温等压条件下, 系统的吉布斯函数永不增加.
- 热动平衡条件: $T = T_0, p = p_0.$
- 平衡稳定性条件: $C_V > 0, (\partial p / \partial V)_T < 0.$

3.2 开系的热力学基本方程

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

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

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

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

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

其中 $\mu = (\partial G / \partial n)_{T, p} = G_m$ 为化学势. J 为巨热力势.

3.3 单元系的复相平衡条件, 蒸气压方程

- 单元系的复相平衡条件: 热平衡 $T^\alpha = T^\beta$, 力学平衡 $p^\alpha = p^\beta$, 相变平衡 $\mu^\alpha = \mu^\beta$.
- 蒸气压方程:

$$\ln p = \frac{L}{RT} + A$$

第 4 章 多元系的复相平衡和化学平衡热力学第三定律

4.1 多元系的热力学方程

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

$$dU = TdS + pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$TdS - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

其中 $X = \{V, U, S\}$ 可表示为 $X = \sum_i (n_i \partial X / \partial n_i)_{T, p, n_j}$.

4.2 多元系的相变平衡条件

系统达到平衡时, 两相中各组员的化学势必分别相等: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

4.3 吉布斯相律

若多元系有 ϕ 个相, 每相有 k 个组元, 则多元复相的自由度数 f 有

$$f = k + 2 - \phi$$

4.4 化学平衡条件

若在反应方程中 i 组元的系数为 ν_i , 化学势为 μ_i . 则化学平衡条件为:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

4.5 混合理想气体的性质

- 道尔顿分压定律: 混合气体压强等于各组元分压之和: $p = \sum_i p_i$, 其中的 p_i 为 i 组元的分压.
- 混合理想气体物态方程: $pV = \sum_i n_i RT$
- 混合理想气体吉布斯函数

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT [\phi_i + \ln(x_i p)]$$

- 混合理想气体的熵

$$S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right]$$

- 混合理想气体的焓

$$H = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} dT + h_{i0} \right]$$

4.6 理想气体的化学平衡 (平衡常量)

平衡常量 K 及定压平衡常量 K_p

$$K(T, p) = p^{-\nu} K_p, \quad (\nu = \sum_i \nu_i)$$

$$\ln K_p = - \sum_i \nu_i \phi_i(T)$$

4.7 热力学第三定律

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到绝对温度的零度.

第 6 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

粒子遵循经典力学的运动规律, 对粒子运动状态的描述称为经典描述. 粒子的状态由粒子的 r 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_r 和与之共轭的 r 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_r 在该时候的数值确定.

粒子能量 ε 是其广义坐标和广义动量的函数

$$\varepsilon = \varepsilon(p_1, p_2, \dots, p_r; q_1, q_2, \dots, q_r).$$

对于自由粒子, 线形谐振子和转子, 其能量分别为:

- 自由粒子: 不受力的作用而自由运动的粒子. 其能量就是其动能

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

- 线形谐振子: 质量为 m 的粒子在弹性力 $F = -Ax$ 作用下将沿 x 轴在 origin 附近作简谐振动. 其能量为动能和势能

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2} x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

- 转子: 质量为 m 的质点被具有一定长度的轻杆系于原点 O 时所作的运动. 其能量就是其动能

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right)$$

选择 z 轴平行 M , 可以简化为 $\varepsilon = M^2 / (2I)$

6.2 粒子运动状态的量子描述

波粒二象性表明微观粒子不可能同时具有确定的动量和坐标. 量子力学所能容许的最精准的描述中, 粒子坐标 q 的不确定值与相应动量 p 的不确定值关系: $\Delta q \Delta p \approx h$ 称为不确定关系. h 是普朗克常量.

用 $p_1, p_2, \dots, p_r; q_1, q_2, \dots, q_r$ 共 $2r$ 个变量为直角坐标, 构成一个的 $2r$ 维空间称为 μ 空间. 用坐标 q 和动量 p 来描述粒子的运动状态, 一个状态必然对应 μ 空间的一个体积, 我们称他为一个相格.

对于线形谐振子, 转子和自由粒子, 其量子能量式分别为:

$$\varepsilon_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

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

6.3 非简并能级, 简并度, 态密度

- 非简并能级: 如果某一能级只有一个量子态, 则该能级称为非简并能级.
- 简并度: 如果某一能级只有 n 个量子态, 则称该能级的简并度为 n .
- 态密度: 单位能量间隔内可能的状态数. 在体积 V 内, 在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内, 自由粒子的态密度为

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

6.4 系统微观运动状态的描述

- 全同粒子: 具有完全相同的内部属性 (相同的质量, 电荷, 自旋等) 的同类粒子.
- 全同粒子系统: 是指具有全同粒子构成的系统.
- 近独立粒子: 系统间粒子相互作用很弱, 相互作用的平均能量小于单个粒子的平均能量.
- 近独立粒子系统: 是指系统中粒子之间相互作用很弱, 相互作用的平均能量远小于单个的平均能量, 因而可以忽略粒子间的相互作用, 整个系统的能量表达为单个粒子的能量之和.
- 微观粒子全同性原理: 全同粒子是不可分辨的 (经典物理可分辨), 在含有多个全同粒子的系统中, 将任何两个全同粒子加以对换, 不改变整个系统的微观运动状态.

- 微观粒子分两类: 玻色子 (自旋量子数是整数) 和费米子 (自旋量子数是半整数).
- 玻色系统: 粒子不可分辨, 每一个个体量子态所能容纳的粒子数不受限制.
- 费米系统: 费米子组成的系统. 遵从泡利不相容原理. 粒子不可分辨, 每一个个体量子态最多能容纳一个粒子.
- 波尔兹曼系统: 由可分辨的全同近独立粒子组成, 且处于一个个体量子态上的粒子数不受限制的系

6.5 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.

6.6 量子统计和经典统计的微观状态数表达式

- 玻尔兹曼系统微观状态数:

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

其中 a_l 为粒子数, ω 为简并度.

- 玻色系统微观状态数:

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$$

- 费米系统微观状态数:

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}$$

- 经典极限条件/非简并性条件: 对所有的 l

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$$

- 玻尔兹曼经典粒子微观状态数:

$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta \omega_l}{h_0^2} \right)^{a_l}$$

经典粒子可以分辨, 处在经典统计的相格内的经典粒子数没有限制.

6.7 最概然分布、波尔兹曼分布

- 最概然分布: 微观状态数最多的分布, 出现概率最大.
- 波尔兹曼分布

- 经典统计中, 玻尔兹曼系统粒子最概然分布

$$a_l = e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^2}$$

两拉氏乘子由两式 $N = \sum_l a_l$, $E = \sum_l \epsilon_l a_l$ 确定.

- 量子统计中, 玻尔兹曼系统粒子最概然分布

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \epsilon_l}$$

两拉氏乘子由两式 $N = \sum_l a_l$, $E = \sum_l \epsilon_l a_l$ 确定.

- 玻色系统最概然分布:

$$a_l = \frac{\omega_l}{\exp\{\alpha + \beta \epsilon_l\} - 1}$$

- 费米系统最概然分布:

$$a_l = \frac{\omega_l}{\exp\{\alpha + \beta \epsilon_l\} + 1}$$

6.8 三种分布的关系

满足经典极限条件的三分布的关系

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

第 7 章 玻尔兹曼统计

7.1 热力学量的统计表达式

- 量子统计: 对于配分函数为

$$z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l}, \quad N = e^{-\alpha} z_1$$

则内能, 广义作用力, 熵的统计表达式分别为

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1$$

$$F = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln z_1, \quad \text{如 } p = +\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln z_1$$

$$\underbrace{S = k \ln \Omega}_{\text{玻尔兹曼关系}} = Nk \left(\ln z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1 \right)$$

对于满足经典极限条件的玻色 (费米) 系统: $S = k \ln(\Omega_{M.B.}/N!)$. 自由能定域系统: $F = -NkT \ln z_1$. 满足极限条件的玻色/费米系统: $F = -NkT \ln z_1 + kT \ln N!$.

- 经典统计: 配分函数和波尔兹曼分布经典表达式

$$Z_1 = \sum_l e^{-\beta \epsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^2}$$

$$a_l = e^{-\alpha - \beta \epsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^2} = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \epsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^2}$$

7.2 理想气体的物态方程表达式, 经典极限条件

- 理想气体的物态方程:

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{NkT}{V}, \quad Z_1 = V \left(\frac{2\pi}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

- 经典极限条件:

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad \text{或} \quad n\lambda^3 \ll 1$$

7.3 麦克斯韦速度分布率、最概然速率

- 麦克斯韦速度分布率:

$$f(v_x, v_y, v_z) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

其中 $n = N/V$ 为单位体积内的分子数, m 为质量. 则速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 内的分子数可表示为 $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$.

- 最概然速率: 使速度分布函数取最大值的速率

$$v_m = \sqrt{2kT/m}$$

- 平均速率:

$$\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m)}$$

- 方均根速率:

$$v_s = \sqrt{3kT/m}$$

7.4 能量均分定律

对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统, 粒子能量中每个平方项的平均值等于 $kT/2$.

7.5 气/固体的内能, 定容和定压热容量

- 单原子分子:

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad C_v = \frac{3}{2} Nk, \quad C_p = \frac{5}{2} Nk$$

- 双原子分子:

$$U = \frac{5}{2} NkT, \quad C_v = \frac{5}{2} Nk, \quad C_p = \frac{7}{2} Nk$$

- 固体分子:

$$U = 3NkT, \quad C_v = 3Nk, \quad C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{K_T}$$

7.6 理想气体的内能和热容量

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\underbrace{\ln Z_1^t}_{\text{平动}} + \underbrace{\ln Z_1^v}_{\text{振动}} + \underbrace{\ln Z_1^r}_{\text{转动}} \right)$$

$$C_v = \underbrace{C_v^t}_{\text{平动}} + \underbrace{C_v^v}_{\text{振动}} + \underbrace{C_v^r}_{\text{转动}}$$

7.7 单原子理想气体的熵

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

7.8 固体的热容量

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

爱因斯坦特征温度: $k\theta_E = \hbar\omega$. 当 $T \gg \theta_E$, 上式可近似为 $C_v = 3Nk$; 当 $T \ll \theta_E$ 上式可近似为 $C_v = 3Nk(\theta_E/T)^2 \exp\{-\theta_E/T\}$.

第 9 章 系综理论

9.1 相空间, 哈密顿量, 能量曲面, 刘维尔定律

- 相空间:** 据经典力学, 系统在任一时刻的微观运动状态由 f 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_f 及与其共轭的 f 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_f 在该时刻的数值确定, 以 $q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f$ 共 $2f$ 个变量为直角坐标构成一个 $2f$ 维空间, 称为相空间.

- 哈密顿量:** 对于孤立系统, 哈密顿量就是他的能量, 包括例子的动能, 例子相互作用的势能和粒子在保守场中的势能.

- 能量曲面:** 孤立系统的能量 E 不随时间而改变, 故系统的广义坐标, 广义动量必然满足条件: $H(q_1 \dots, q_s; p_1 \dots, p_s)$. 上式确定相空间中的一个曲面, 为能量曲面. 孤立系统运动状态的代表点一定位于能量曲面之上.

- 刘维尔定律:** 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数: $dp/dt = 0$. (可逆)

9.2 系综

系综: 宏观状态, 微观 (量子态) 结构都相同, 但微观状态不同的系统的集合.

- 微正则系综 (孤立系): 以 E, N, V 为宏观参量完备集, 体系与外界无能量交换也没有粒子交换. 其热力学公式: $S(N, E, V) = k \ln \Omega(N, E, V)$
- 正则系综 (封闭系): 以 N, V, T 为宏观参量完备集, 每一个体系与外界有能量交换, 无粒子交换. 其状态分布函数 (处于微观态 s 的概率):

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

其中 $Z = \sum_s \exp\{-\beta E_s\}$ 为配分函数. 其内能, 压强和熵分别为

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

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

能量涨落的表达式为

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2 C_v}{\bar{E}^2}$$

- 巨正则系综 (开放系): 以 V, T, μ 为宏观参量完备集, 每一个体系与外界既有能量交换, 又有粒子交换. 其内能, 压强和熵分别为

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi, \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$$

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

状态分布函数 (概率)

$$\rho_{N_s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E}$$

其中 Ξ 为巨配分函数

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

粒子数涨落的表达式

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

第 10 章 涨落理论

10.1 涨落的准热力学理论

宏观量是相应微观量在满足给定宏观条件的系统的所有可能的微观状态上的平均值. 系统处于微观状态的微观量与平均值的差别即为涨落. 涨落的准热力学理论给出了给定宏观条件下热力学量取各种涨落值的概率分布.

系统的能量和体积对最概然值具有偏差 ΔE 和 ΔV 的概率与 $\Omega^{(0)}$ 成正比 $W \propto \exp\{\Delta S^{(0)}/k\}$:

- 正则系综:

$$W \propto \exp \left\{ -\frac{\Delta E - T \Delta S + p \Delta V}{kT} \right\}$$

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

$$W \propto \exp \left\{ -\frac{C_v}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\}$$

- 巨正则系综:

$$W \propto \exp \left\{ -\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N}{2kT} \right\}$$

$$W \propto \exp \left\{ -\frac{C_v}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V, T} (\Delta N)^2 \right\}$$

10.2 朗之万方程和爱因斯坦关系

- 朗之万方程: 布朗运动颗粒的运动方程

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\alpha \frac{dx}{dt} + F(t) + \underbrace{f(t)}_{\text{外力项}}$$

其中 $\alpha = 6\pi\eta r$.

- 爱因斯坦关系: 爱因斯坦关系给出了温度为 T 时颗粒在介质中的粘滞阻力系数 α 与扩散系数 D 的关系

$$D = \frac{kT}{\alpha}$$