

均匀物质的热力学性质

$$H=U+pV,F=U-Ts,G=U-TS+pV=\mu n,J=F-\mu n=-pV$$

麦克斯韦:

$$\begin{aligned}-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = && \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = && -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

近独立粒子的最概然分布

粒子运动状态的描述

各个状态的分割: 三维体积元中量子态数为:  
 $\mathrm{d}n_x\,\mathrm{d}n_y\,\mathrm{d}n_z=\frac{V}{h^3}\sum\mathrm{d}p_i=\frac{1}{h^3}\sum\mathrm{d}x_i\,\mathrm{d}p_i$   
球坐标下动量空间体积元内状态数为: $\frac{Vp^2\sin\theta\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi}{h^3}$ .  
动量  $p$  到  $p+\mathrm{d}p$  内的状态数为  $\frac{4\pi V}{h^3}p^2\,\mathrm{d}p$ (二维  $\frac{2\pi L^2}{h^2}p\,\mathrm{d}p$ ).  
能量  $\varepsilon$  到  $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$  内的状态数  
为: $D(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\,\mathrm{d}\varepsilon$ (二维  $\frac{2\pi L^2}{h^2}m\,\mathrm{d}\varepsilon$ ).  
边长为  $L$  的立方体中, **能量本征值**为:

$$\varepsilon_{n_xn_yn_z}=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

**近独立粒子系统**: 粒子之间的相互作用很弱, 相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量, 因而可以忽略粒子之间的相互作用。

**全同性粒子系统**: 由具有完全相同属性（相同的质量、自旋、电荷等）的同类粒子所组成的系统。

经典描述: 自由粒子, 线性谐振子, 转子

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right) \\ \varepsilon &= \frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \\ \varepsilon &= \frac{1}{2I}\left(P_\theta^2+\frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)\rightarrow\varepsilon=\frac{p_\varphi^2}{2I}\end{aligned}$$

量子描述: 线性谐振子, 转子, 自旋角动量, 自由粒子

$$\begin{aligned}\varepsilon_n &= \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right), n=1,2,3... \\ \varepsilon &= \frac{L^2}{2I}; L^2=l(l+1)\hbar^2, L_z=m\hbar \\ \varepsilon &= -\vec{\mu}\cdot\vec{B}=\frac{e\hbar m_s}{m}B_z, S^2=s(s+1)\hbar^2 \\ \varepsilon &= \sum\frac{1}{2m}p_i^2; p_i=\frac{\hbar}{L}n_i; d^3\boldsymbol{n}=\frac{V}{h^3}d^3\boldsymbol{p}\end{aligned}$$

宏观态与微观态

宏观态: 体积, 温度等.

微观态: 经典力学下是每个粒子的速度, 位置. 量子力学下是每个粒子的量子数.

**等概率原理 (统计物理基本假定)**: 系统处于一个平衡态时, 有确定的宏观态, 但其微观态有多种可能. 等概率原理表明, 其各个微观态出现的概率相等.  
分布: 能级  $\varepsilon$ , 简并度  $\omega$ , 粒子数  $a$ .

各体系微观态的描述:

当  $e^\alpha \gg > 1 \iff a_l << \omega_l$ , 玻色和费米分布过渡到玻尔兹曼,  $\Omega_{B.E.}=\Omega_{F.D.}=\frac{\Omega_{B.E.}}{N!}$ .

**斯特林公式**:  $\ln m = m(\ln m - 1)$

玻尔兹曼分布

玻尔兹曼分布是粒子数和总能量守恒下 (微正则系综) 的最大熵分布.

处在能量为  $\varepsilon_s$  的量子态  $s$  的平均粒子数为:

$$f_s=e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$$

$$N=\sum e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}, \quad E=\sum\varepsilon_s e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}, \quad \beta=\frac{1}{kT}$$

相格大小为  $\prod\Delta q_r\Delta p_r=h^r$ .

体积  $V$  内状态数:

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

玻尔兹曼统计

定域系统和满足经典极限条件的玻色 (费米) 系统遵从玻尔兹曼分布.

热力学的统计表达式

定义配分函数:

$$Z_1=\sum\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \text{ or } Z_1=\sum e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h^r_0}$$

满足

$$N=e^{-\alpha}Z_1$$

各种热力学量为 ( $\square$  中为费米/玻色子在经典极限下较玻尔兹曼多出来的一项)

$$\begin{aligned}U &= -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 \\ S &= Nk(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1)[-k\ln N!] \\ &= k\ln\Omega[-k\ln N!] \\ F &= -NkT\ln Z_1[+kT\ln N!]\end{aligned}$$

理想气体状态方程

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

经典极限条件为  $e^\alpha=\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\gg>1$ . 即气体稀薄, 温度高, 分子质量大, 德布罗意热波长  $\ll$  分子间距, 体积  $\lambda^3$  内分子数  $\ll 1$ .

Maxwell 速度分布

$\int\frac{v^2}{N}\,\mathrm{d}n=\int v^2f(v)\,\mathrm{d}\vec{v}$  代换将位形空间变换到相空间.  
即为 Maxwell 分布:

$$\begin{aligned}f[n(\vec{v})]\mathrm{d}N &= f(\vec{v})\,\mathrm{d}\vec{v} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2/2+V(x)}{k_BT}\right)\mathrm{d}\vec{v}\end{aligned}$$

麦克斯韦玻尔兹曼分布的重要均

$$\text{值:}\langle v\rangle=\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}},\langle v^2\rangle=\frac{3k_BT}{m}$$

理想气体压

$$\text{强:}p=\int_0^\infty\mathrm{d}v\int_0^{\pi/2}2mv\cos\theta\,\mathrm{d}\theta\left(v\cos\theta n f(v)\frac{1}{2}\sin\theta\right)$$

$$=\frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle$$

$$\text{理想气体状态方程:}p=\frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle=\frac{Nk_BT}{V}$$

单位时间逃逸的分子数密度为:  $\Gamma=\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v$ .  
**能量均分定理**: 对于处在温度为  $T$  的平衡状态的经典系统, 粒子能量中每一个平方项的平均值为  $\frac{1}{2}kT$ . 不能用: 电子对热容贡献, 低温没有振动能量 (这个温度是否能激发这个自由度, 冻结), 瑞利金斯公式发散.

理想气体的内能和热容

$$\text{平动为 }Z_1^t=V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}, \quad U^t=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^t=\frac{3}{2}NkT, \quad C_V^t=\frac{3}{2}Nk$$

$$\text{振动为 }Z_1^v=\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad U^v= \frac{N\hbar\omega}{2}+\frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}, \quad C_V^v=Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2}$$

定义  $k\theta_v=\hbar\omega$ , 常温下近似

$$U^v=\frac{Nk\theta_v}{2}+Nk\theta_v e^{-\theta_v/T}, \quad C_V^v=Nk\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$

异核双原子转动为: 定义  $k\theta_r=\hbar^2/(2I)$ ,

$$Z_1^r=\sum_0^\infty(2l+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}l(l+1)}, \quad U^r=NkT, \quad C_V^r=Nk$$

顺磁性固体

$$M=\frac{n}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z=\frac{n\mu^2}{kT}B=\chi H$$

单位体积熵为  $\rightarrow$  高温弱场极限

$$s=nk[\ln 2+\ln\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)-\left(\frac{\mu B}{kT}\right)\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)]\rightarrow\frac{1}{2}\left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2.$$

因此  $s=k\ln 2^n$ . 强场下  $s\approx 0$ .

理想气体的熵 X

单原子理想气体的熵为

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

蒸气压 (萨库尔-铁特罗特公式)

$$\ln p=-\frac{L}{RT}+\frac{5}{2}\ln T+\frac{5}{2}+\ln\left(k^{5/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\right)$$

$$\mu=kT\ln\left(\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right)<0$$

固体热容的爱因斯坦理论

把固体中原子的热运动看成  $3N$  个振子的振动, 假设  $3N$  个振子频率相同. 解释了经典理论不能解释的低温范围热容. 解释了热容随温度下降的实验.

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

引入特征温度  $k\theta_E=\hbar\omega$

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

$$\text{高温下 }C_v=3Nk, \text{ 低温下 }C_V=3Nk\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

玻色统计和费米统计

热力学的统计表达式

$$\text{非简并条件: }e^\alpha=\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi n kT}{h^2}\right)^{3/2}\gg>1, \text{ or }n\lambda^3=\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi n kT}\right)^{3/2}<<<1$$

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

$$\overline{N}=\sum\frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi$$

$$U=\sum\frac{\varepsilon_l\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi$$

$$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi$$

$$S=k(\ln\Xi+\alpha\overline{N}+\beta U)=k\ln\Omega$$

玻色爱因斯坦凝聚

当理想玻色气体的  $n\lambda^3$  等于或大于 2.612 的临界值时 ( $T < T_c$  时) 将有宏观量级的粒子在能级  $\varepsilon=0$  凝聚. 凝聚体  $E, p, S, P$  均为 0.

$$\text{根据玻色分布 }a_l=\frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu}{kT}}-1}, \omega_l=D(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon,$$

$$\varepsilon_l=0>\mu. \text{ 温度越低 }|\mu| \text{ 越小. 存在临界温度 }T_c=\frac{2\pi}{2.612^{2/3}}\frac{h^2}{mk}n^{2/3}. \text{ 当 }T<T_c \text{ 时,}$$

$$n_0(T)+\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{1/2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1}=n\implies n_0=n\left(1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right)$$

$$U=0.77NkT\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

$$C_V=1.925Nk\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

出现凝聚体的条件为

$$n\lambda^3\geq 2.612$$

