

Statistical Physics

Lime

2019 年 2 月 13 日

1 热力学基本规律

1.1 热力学三定律

热力学第零定律：温度具有传递性，温度存在。

热力学第一定律 $dU = dQ + dW = dQ - PdV$

热力学第二定律 $dQ \leq TdS \implies dU \leq TdS - PdV$ 。

1.2 温度定义

由第零定律，存在一个函数 $f(p, V)$ ，使得当两个可以交换热量的体系平衡时， $f(p_1, V_1) = f(p_2, V_2)$ ，称 $\theta = f(p, V)$ 为经验温度，经验温度的零点可以任意定义。

利用卡诺热机 $1 - \eta = \frac{Q_1}{Q_2}$ 关系，由于卡诺热机效率仅与温度有关，因此 $1 - \eta = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{Q_1/Q_3}{Q_2/Q_3} = \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)}$ 。观察后发现可以取 $f(\theta_1, \theta_2) = \frac{T_2}{T_1}$ ， T 即为绝对温标。

1.3 热容定义

$C = \frac{dQ}{dT}$ ，定压热容比 $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ ，定容热容比 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$ ，迈耶公式 $C_p - C_V = nR$

1.4 几个常见过程

准静态过程：气体外界做功 $dW = -pdV$ 。对磁性体系 $dW = HdM$ ，对电学体系 $dW = EdP$ ，化学反应粒子数变化 $dW = \mu dN$ 。

绝热过程：无热量交换，有能量交换，等熵，气体可以做功，在 $p-V$ 图上比反比例函数陡。绝热过程的状态方程为 $pV^\gamma = \text{const}$ ， $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ ， $\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const}$ ， $(\gamma = C_p/C_V, C_V + NK_B = C_p)$

等温过程：有能量转化，理想气体内能保持不变，在 $p-V$ 图上是反比例函数。

等压过程： $dH = dU + pdV = dQ$

等容过程： $dH = dU + Vdp$ ， $dU = dQ$

1.5 几个常见体系

孤立体系：无能量，物质交换，无体积变化。

封闭体系：无物质交换。

开放体系：有物质交换。

1.6 四个热力学基本量

体积 V

压强 p

温度 T 理想气体内能只与温度有关。

热 $dQ = TdS$

熵对于可逆过程，熵 S 是一个态函数，积分与路径无关；对于绝热过程中，熵永不减少。 $dS = \frac{dQ}{T}$, $S = \frac{3}{2}Nk\ln(pV^{5/3}) + \text{const}$, $S = k\ln\omega$

T, P, S, V 中只有两个独立变量。

2 均匀物质的热力学性质

2.1 四个势函数

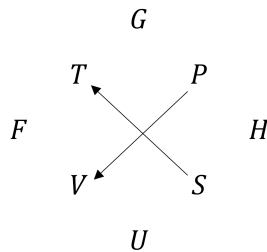
$$\text{内能 } U = Q + W \quad dU = TdS - PdV \quad dU_{S,V} \leq 0 \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\text{焓 } H = U + pV \quad dH = TdS + VdP \quad dH_{S,P} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\text{亥姆霍兹自由能 } F = U - TS \quad dF = -SdT - PdV \quad dF_{T,V} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{吉布斯自由能 } G = U - TS + pV \quad dG = -SdT + VdP \quad dG_{P,T} \leq 0 \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

记忆：Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teacher. 按首字母顺序画出下图，势函数紧挨着的两个量是 d 里面的，若箭头指出则为正，箭头指入则为负。



2.2 气体的节流过程和绝热膨胀过程

获得低温的方法主要有节流过程和绝热膨胀过程；节流过程前后气体的温度发生了变化，这个效应称之为：焦耳-汤姆孙效应；对于理想气体，节流过程前后温度不变。

3 单元系的相变

- 1、孤立系统达到平衡态的时候，系统的熵处于极大值状态，这是孤立系统平衡态的判据；如果极大值不止一个，则当系统处于较小的极大值的时候，系统处于亚稳平衡态。
- 2、孤立系统处在稳定平衡态的充要条件是： $\Delta S < 0$ ；等温等容系统处在稳定平衡态的充要条件是： $\Delta F > 0$ ；等温等压系统处在稳定平衡态的充要条件是： $\Delta G > 0$ 。
- 3、当系统对于平衡状态而发生某种偏离的时候，系统中将会自发地产生相应的过程，直到恢复系统的平衡。
- 4、开系的热力学基本方程： $dU = TdS - pdV + \mu dn$
- 5、单元系的复相平衡条件： $T^\alpha = T^\beta$, $p^\alpha = p^\beta$, $\mu^\alpha = \mu^\beta$
- 6、汽化线、熔解线与升华线的交点称为三相点，在三相点固、液、气三相可以平衡共存。
- 7、单元系三相共存时，
$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T_0 \\ p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = p_0 \\ \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p) \end{cases}, \text{即三相 } (\alpha, \beta, \gamma) \text{ 的温度、压强和化学势必须相等。}$$

4 多元系的复相平衡和化学平衡

- 1、多元系是由含有两种或两种以上化学组分组成的系统，在多元系既可以发生相变，也可以发生化学变化。
- 2、在系统的 T 和 p 不变时，若各组元的摩尔数都增加 λ 倍，系统的 V, U, S 也应增加 λ 倍。
- 3、多元系的热力学基本方程： $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$
- 4、吉布斯关系： $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$
- 5、多元系的复相平衡条件：整个系统达到平衡的时候，两相中各组元的化学势必须分别相等，即 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ 。
- 6、化学反应（所有的反应物和生成物都在同一相）： $\sum \nu_i A_i = 0$ ；其化学平衡条件为： $\sum \nu_i \mu_i = 0$ 。
- 7、道尔顿分压定律：混合理想气体的压强等于各组元的分压之和，即 $p = \sum p_i$ 。
- 8、理想气体在混合前后的焓值相等，所以理想气体在等温等压下混合过程中与外界没有热量交换。
- 9、偏摩尔体积、偏摩尔内能和偏摩尔熵：

$$V = \sum n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum n_i v_i$$

$$U = \sum n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum n_i u_i$$

$$S = \sum n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum n_i s_i$$

物理意义：在保持温度（ T ）、压强（ p ）和其他组元（ n_j ）摩尔数不变的条件下，每增加 1 mol 的第 i 组元物质，系统体积（或内能、熵）的增量。

- 10、混合理想气体的物态方程： $pV = RT \sum n_i$ ，由此可得摩尔分数 $\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum n_i} = x_i$ 。

- 11、混合理想气体的吉布斯函数 $G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i RT [\varphi_i + \ln(x_i p)]$ ，混合理想气体的内能 $U = \sum n_i \left(\int c_{vi} dT + u_{i0} \right)$ （混合理想气体的内能等于分内能之和），混合理想气体的熵 $S = \sum n_i \left[\int \frac{c_{pi}}{T} dT - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right]$ 。

5 近独立粒子的最概然分布

5.1 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。

5.2 压强定义 (x 方向)

把粒子分为速度为 v_1, v_2, \dots 的许多类，每类有 N_i 个粒子。时间 dt 内共有 $\sum_{v_x > 0} Av_{ix} dt \frac{N_i}{V}$ 个粒子撞击表面，产生冲量为 $dI = \sum_{v_x > 0} 2mv_{ix} \cdot Av_{ix} dt \frac{N_i}{V} = F_x dt$ 因此

$$\begin{aligned} P_x &= \frac{F_x}{A} = \sum_{v_x > 0} 2mv_{ix}^2 \frac{N_i}{V} \\ &= \frac{2m}{V} \sum_{v_x > 0} N_i v_{ix}^2 \\ &= \frac{mN}{V} \sum \frac{N_i}{N} v_{ix}^2 \\ &= mN \sum \frac{v_{ix}^2}{N} \frac{N_i}{V} \\ &= mN \int \frac{v_x^2}{N} dn = mN \int v_x^2 f(v) d\vec{v} \\ &= mN \overline{v_x^2} \end{aligned}$$

又由于 x, y, z 各向同性， $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ ， $P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}$ 。

6 Boltzmann 统计

6.1 Maxwell 分布

$\int \frac{v^2}{N} dn = \int v^2 f(v) d\vec{v}$ 代换将位形空间变换到相空间。

即为 Maxwell 分布：

$$f dn(\vec{v}) N = f(\vec{v}) d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2/2 + V(x)}{k_B T} \right) d\vec{v}$$

6.2 理想气体的熵

Boltzmann 的方法：

定义 $H_0 = \overline{\ln f} = \int f \ln f d\vec{v} = n \left\{ \ln \left[n \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}$ ，又由于 $H = -\frac{S}{Vk}$ ，可以得到熵的定义：

$$S = -kVH_0 = \frac{3}{2} Nk \ln(pV^{5/3}) + \text{const}$$

Planck 的方法

一个系统最开始的状态总是不那么可几的（状态数较少），系统总是会逐渐趋向于一个最可几的（状态数最多）的状态。由

于状态数 ω 随时间变化与熵 S 有高度的相似性，可以假设二者具有一个直接的关系 $S = f(\omega)$ 考虑相互独立的体系，熵具有可加性（广延量）。总的状态数为两个独立体系相乘。

$$S_{12} = S_1 + S_2, \quad \omega_{12} = \omega_1 \omega_2$$

因此

$$f(\omega_1 \omega_2) = f(\omega_1) + f(\omega_2)$$

两边对 ω_1 求导

$$\frac{\partial f(\omega_1 \omega_2)}{\partial \omega_1 \omega_2} \frac{\partial \omega_1 \omega_2}{\partial \omega_1} = \frac{\partial f(\omega_1 \omega_2)}{\partial \omega_1 \omega_2} \omega_2 = \frac{\partial f(\omega_1)}{\partial \omega_1}$$

再对 ω_2 求导

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\omega_1 \omega_2)}{\partial \omega_1 \omega_2} + \frac{d}{d\omega_2} \left(\frac{\partial f(\omega_1 \omega_2)}{\partial \omega_1 \omega_2} \right) \omega_2 &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial f(\omega_1 \omega_2)}{\partial \omega_1 \omega_2} + \frac{\partial^2 f(\omega_1 \omega_2)}{\partial (\omega_1 \omega_2)^2} \omega_1 \omega_2 &= 0 \end{aligned}$$

代入 $\omega = \omega_1 + \omega_2$

$$\frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} + \frac{\partial^2 f(\omega)}{\partial \omega^2} \omega = 0$$

积分后再代入 $f(\omega_1 \omega_2) = f(\omega_1) + f(\omega_2)$ 约去常数后可得

$$S = f(\omega) = k_B \ln \omega$$

6.3 热力学基本方程

7 玻色统计和费米统计

8 系综理论

9 涨落理论