

# Statistical Physics

Lime

2019 年 3 月 24 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 状态方程

体胀系数  $\alpha$

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

压强系数  $\beta$

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

等温压缩系数  $\kappa_T$

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

三者关系：

$$\alpha = \kappa_T \beta p, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

理想气体状态方程：  $pV = nRT$ ,  $pV = NkT$ ,  $p = n_0 kT$

考虑分子斥力 ( $nb$ ) 和引力 ( $\frac{an^2}{V^2}$ ) 或通过平均场近似可得到 Van der Waals 方程：  $\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$

将物态方程位力展开得到 Onnes 方程：  $p = \left( \frac{nRT}{V} \right) \left[ 1 + \frac{n}{V} B(T) + \left( \frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right]$ , 低温引力显著,  $B < 0$ , 高温斥力显著,  $B > 0$ 。

简单固体液体：  $V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$ ,  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ,  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

顺磁性固体：  $M = \frac{C}{T} H$  (居里定律) 或  $M = \frac{C}{T - \theta} H$ 。

### 1.3 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。

### 1.4 热容

焦耳定律：理想气体内能只是温度的函数，即  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ ，由于  $H = U + nRT$ ， $H$  也只是温度的函数。 $C = \frac{dQ}{dT}$ ，

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{dH}{dT} (\text{理想气体})$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} (\text{理想气体})$$

$$\text{迈耶公式 } C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{d(H-U)}{dT} = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} = nR$$

### 1.5 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  $dW = \mu dN$ ，一般地， $dW = \sum Y_i dy_i$ ，即做功为外参量  $y_i$  与广义力  $Y_i$  之乘积。

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： $dH = dU + Vdp$ ， $dU = dQ$

### 1.6 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。

### 1.7 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  $S$  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。 $dS = \frac{dQ}{T}$ ， $S = \frac{3}{2}Nk \ln(pV^{5/3}) +$

$const, S = k \ln \omega$

$T, P, S, V$  中只有两个独立变量。

## 2 均匀物质的热力学性质

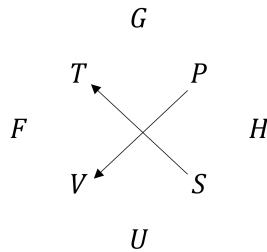
### 2.1 四个势函数

$U = Q + W$	$dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + \left[ \mu - T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} \right] dn$	$= TdS - pdV + \mu dn$
$H = U + pV$	$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$	$= TdS + Vdp + \mu dn$
$F = U - TS$	$dF \quad dF_{T,V} \leq 0$	$= -SdT - pdV + \mu dn$
$G = U - TS + pV = \mu n$	$dG \quad dG_{p,T} \leq 0$	$= -SdT + Vdp + \mu dn$
$S$	$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} dn$	
$S$	$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$	
$J = F - \mu n = -pV$	$dJ$	$= -SdT - pdV - nd\mu$
$\mu$	$d\mu$	$= -S_m dT + V_m dp = G_m (\text{单相})$

麦克斯韦:

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

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。

### 2.3 磁介质热力学

$dW = Vd(\frac{1}{2}\mu_0 H^2 + \mu_0 V H dM)$ , 若体系只有磁介质, 没有磁场,  $dW = \mu_0 V H dM$ . 与气体之间有代换关系:  $p \rightarrow -\mu_0 H$ ,  $V \rightarrow m$ . 热容  $C_H = T(\frac{\partial S}{\partial T})_H$ . 居里定律  $m = \frac{CV}{T}H$ .

## 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, 
$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T_0 \\ p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = p_0 \\ \mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p) \end{cases}, \text{即三相 } (\alpha, \beta, \gamma) \text{ 的温度、压强和化学势必须相等。}$$
8. 相变时  $L = T\Delta S$ ,  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$ , 对理想气体可简化为  $\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$ . 9. 相变时  $T, p$  不变, 相变潜热  $L = H_m$ .

## 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  $\lambda$  倍, 系统的  $V, U, S$  也应增加  $\lambda$  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:

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

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

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

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  $G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i RT [\phi_i + \ln (x_i p)]$ , 混合理想气体的内能  $U = \sum n_i (\int c_{v,i} dT + u_{i0})$  (混合理想气体的内能等于分内能之和), 混合理想气体的熵  $S = \sum n_i [\int \frac{c_{p,i}}{T} dT - R \ln (x_i p) + s_{i0}]$ 。

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

$$S = -kV H_0 = \frac{3}{2} N k \ln \left( p V^{5/3} \right) + const$$

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  $\omega$  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  $\omega_1$  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  $\omega_2$  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