

统计物理复习笔记

匡亚明学院 林天

2021.6.25

- 统计物理复习笔记
 - 前言
 - Ch1
 - 物质的量
 - 热力学极限
 - 热力学量的类型
 - 理想气体
 - Stirling 公式
 - Ch2
 - 热量
 - 响应函数
 - Ch4
 - 热平衡
 - 热力学第零定律
 - 微观状态数
 - 温度的统计定义
 - 系综
 - 正则系综
 - Boltzmann 分布的应用
 - 分子动理论
 - Ch5
 - Maxwell-Boltzmann 分布
 - 热力学第一定律
 - Ch11
 - 热力学第一定律
 - 热容
 - Ch12
 - 可逆过程与准静态过程
 - 理想气体等温膨胀
 - 理想绝热膨胀
 - 绝热大气

- 热力学第二定律
 - Ch13
 - 热力学第二定律
 - 卡诺热机
 - 克劳修斯定理
 - Ch14
 - 熵
 - 再谈热力学第一定律
 - 熵的统计基础
- 热力学
 - Ch16
 - 热力学特性函数
 - Availability
 - 麦克斯韦关系
 - Ch17
 - 弹性棒
 - 表面张力
 - 顺磁体
 - Ch18
 - 热力学第三定律
 - 第三定律的推论
- 统计力学
 - Ch19
 - 能均分定理
 - Ch20
 - 配分函数
 - 配分函数与态函数
 - Ch21
 - 态密度
 - 理想气体单粒子配分函数
 - 可分辨性与配分函数
 - 理想气体的态函数
 - Ch22
 - 化学势
 - 巨配分函数
 - 热力学量的统计表达式
 - 热力学巨势
 - 化学势与Gibbs函数
 - 化学反应

- Ch23
 - 光子
 - 光子气体
 - 光子气体的统计力学
- Ch24
 - 声子
 - Einstein 模型
 - Debye 模型
 - 色散关系
- Beyond the ideal gas
 - Ch26
 - van der Waals 气体
 - Ch28
 - 相变
 - Clausius-Clapeyron 方程
 - Ch30
 - 无相互作用的量子流体
 - Fermi 气体
 - Bose气体
 - 玻色-爱因斯坦凝聚 BEC

前言

Ch1

物质的量

$$1\text{mol} = 6.022 \times 10^{23}$$

热力学极限

热力学极限是指粒子数（或体积）趋向无穷大时的极限。

$$N \rightarrow \infty$$

$$p = \frac{F}{S}, \langle \Delta p^2 \rangle \rightarrow 0$$

热力学量的类型

- 与物质量的关系

广延量：与系统的质量或物质的量或粒子数成正比的量

| V, S, N

强度量：与系统的质量或物质的量或粒子数无关的量

| p, T, μ

共轭量：广延量与相应的强度量，乘积具有能量的量纲

- 与过程量的关系

过程量

| Q, W

状态量

| U, S

- 按变量的性质分类

力学变量

热学变量

几何变量

电磁学变量

化学变量

理想气体

理想的内涵：

- 粒子间无相互作用
- 点粒子
- 无量子、相对论效应

Stirling 公式

$$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad n \gg 1$$

Ch2

热量

热量 Q 是由于温度差传递的能量。

热容建立起系统温度的变化与传递热量之间的关系：

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$
$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$$

响应函数

响应函数：体现系统对外界作用的响应情况，与过程有关。

与状态方程有关的几个响应函数

定压膨胀系数：

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

定容压强系数：

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

等温压缩系数：

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

具有关系：

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

循环关系

x, y, z 满足状态方程：

$$f(x, y, z) = 0$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$
$$= f_x dx + f_y dy + f_z dz$$

令 $dz = 0$ ，得到：

$$\frac{dx}{dy} = -\frac{f_y}{f_x} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

如此:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(-\frac{f_y}{f_x}\right) \left(-\frac{f_z}{f_y}\right) \left(-\frac{f_x}{f_z}\right) = -1$$

此即循环关系。

另外, 也有:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \frac{dx}{dy} \Big|_{dz=0} \\ &= \left(\frac{dy}{dx}\right)^{-1} \Big|_{dz=0} \\ &= \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1} \end{aligned}$$

于是循环关系常常写为:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

例: 均匀固体和液体的定压膨胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 的数值都很小, 在一定的温度范围内可以将 α 和 κ_T 看作常数. 试证明均匀固体和液体的状态方程可以表示为

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

解: 选 T 、 p 为独立参量, 则 $V=V(T, p)$

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

两边除以 V , 得

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \\ &= \alpha dT - \kappa_T dp \end{aligned}$$

在 α 、 κ_T 可看作常数的温度范围内积分上式，并设初态参量为 (T_0, p_0, V_0) ，末态参量为 (T, p, V) ，有

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} (\alpha dT - \kappa_T dp)$$

即

$$V(T, p) = V_0(T_0, p_0) e^{\alpha(T-T_0) - \kappa_T(p-p_0)}$$

展开 $e^{\alpha(T-T_0) - \kappa_T(p-p_0)}$ 并注意其值很小，当选 $p_0=0$ 时，得

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

Ch4

热平衡

热平衡 \leftrightarrow 两个系统温度相等 \leftrightarrow 无热量传递

热力学第零定律

若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态，此两个系统也必互相处于热平衡

第零定律使用热平衡定义了温度

微观状态数

系统的一个微观状态是指系统中的各个粒子在各个量子态上的一种占据方式。对于可分辨的全同粒子系统，确定系统的微观状态归结为确定系统中每一个粒子的单粒子量子态。

对于不可分辨的全同粒子系统、确定系统的微观运动状态归结为确定每个单粒子量子态上的粒子数，即考虑粒子按态的分布（**粒子数表象**）。

能级： ε_l ；简并度： ω_l ；粒子数： a_l

对于一个分布，我们用 $\{a_l\}$ 表示。分布 $\{a_l\}$ 满足以下约束：

$$\sum a_l = N, \quad \sum a_l \varepsilon_l = E$$

Boltzmann 系统

N 个粒子是可分辨的。

a_l 个系统占据 ω_l 个量子态的可能总占据方式数为：

$$\omega_l^{a_l}$$

于是 a_1, \dots, a_l 个粒子分别占据 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l$ 能级上的各量子态共有：

$$\prod_l \omega_l^{a_l}$$

种方式。考虑粒子是可分辨的。那么交换粒子将产生新的态，总的交换方式有 $N!$ 种，考虑到交换位于同一能级上的粒子并不产生新的态。我们得到因子：

$$\frac{N!}{\prod_l a_l!}$$

得到 Boltzmann 系统的分布对应的微观态数目为：

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

Bose系统

粒子不可分辨，每个量子态容纳的数目不受限制。

计算 a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态有多少可能的方式等效于计算 a_l 个不可分辨粒子放入 ω_l 个盒子中有多少种放置方式。

□○○□○□□○○○□○○○○□...□○○○○□□○○□

图中表示了其中的一种放置方式。对于这样的问题，我们也可将它等效为不可分辨的 a_l 个小球和不可分辨的 $\omega_l - 1$ 个盒子的排列问题。

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

Feimi系统

粒子不可分辨，每个量子态上最多容纳 1 个粒子。

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

非简并条件：Bose/Fermi系统中任意能级上的粒子数都远小于该能级上的量子态数目。此时有：

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

这是量子全同性在经典极限下的表现。

系统最可能所处的宏观态是对应于具有 **最多微观态数** 的宏观态。

温度的统计定义

基本假设：

对于孤立系统来说：每一个微观态是同等可能出现的 **等概率原理**

系统的微观态是连续变化的

经过足够长的时间，系统会遍历所有可能的微观态 **各态遍历假设**

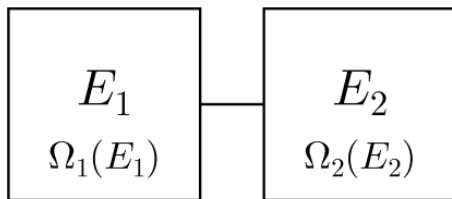


Fig. 4.5 Two systems able only to exchange energy between themselves.

$$\frac{d(\Omega_1 \Omega_2)}{dE_1} = 0 \Rightarrow \frac{1}{k_B T} = \beta = \frac{d \ln \Omega(E)}{dE}$$

系综

宏观测量值是相应微观量的值的统计平均

复制的系统与原来的系统具有完全相同的性质，处于同一宏观条件下，但有各自的微观状态，这些大量复制的系统的集合就是系综。

多次测量的平均/时间变化的平均变为求对系综的平均。

系综中的每一个系统的状态就是相空间的一点（代表点）。

微正则系综：能量固定

正则系综：温度固定（存在热交换）

巨正则系综：温度固定（存在热交换与粒子交换）

正则系综

正则系综：与大热源仅有能量交换的平衡系统。系统和热源的相互作用很弱。

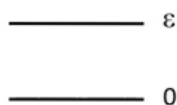
$$P(\epsilon) \propto e^{-\beta\epsilon}$$

Boltzmann 分布的应用

两态系统

1. 两态系统

在两态系统中, 仅存在两个态, 一个能量为0, 另一个为 $\epsilon > 0$, 问系统的平均能量为多少?



配分函数为

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = 1 + e^{-\beta\epsilon}.$$

处于较低能量态的概率为

$$P(0) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \times 0} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$

处于高能态的概率为

$$P(\epsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\epsilon} = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}$$

47

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_s E_s P_s(E_s) = 0 \times P(0) + \epsilon \times P(\epsilon) \\ &= \epsilon \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} = \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} + 1} \end{aligned}$$

2. 等温大气

估计等温大气中的分子数, 它是高度 z 的函数.

方法1: 在重力场中, 每个分子的势能为 mgz . 设分子气体的温度为 T , 则质量为 m 的分子处在高度 z 处的概率 $P(z)$ 为

$$P(z) \propto e^{-mgz/k_B T}$$

在高度 z 处分子的数密度 $n(z)$ 与在此处找到一个分子的概率函数 $P(z)$ 成正比

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/k_B T}$$

方法2: 考虑高度为 z 与 $z+dz$ 之间厚度为 dz 、密度为 ρ 的大气. 该层大气单位面积上的分子数为 ndz , 它们所施加的附加压强 dp 可以由力平衡条件得到, 即

$$(p+dp)dS + nmgdz = pdS$$

$$dp = -ndz(mg) = -\rho g dz$$

$$p = nk_B T$$

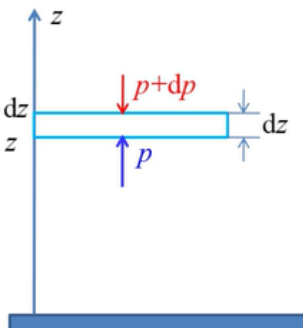
$$dp = k_B T dn$$

$\rho = nm$
m: 单个分子的质量

$$k_B T dn = -nmg dz \Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

$$\int_{n(0)}^{n(z)} \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} \int_0^z dz \Rightarrow \ln n(z) - \ln n(0) = -\frac{mgz}{k_B T}$$

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad \text{玻尔兹曼分布律}$$



50

分子动理论

Ch5

Maxwell-Boltzmann 分布

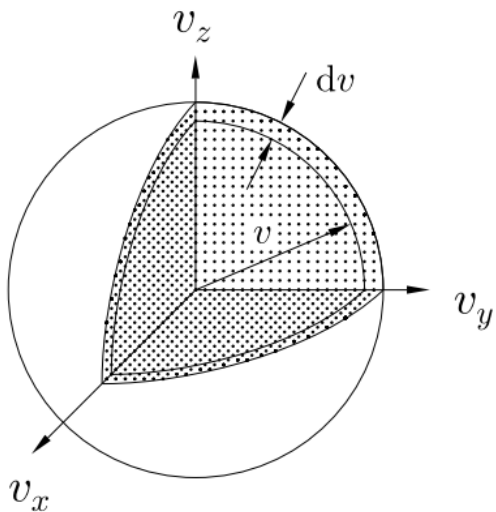
速度分布:

$$g(v_x) \propto e^{-mv_x^2/2k_B T} = A e^{-mv_x^2/2k_B T}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

可以得到:

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$



$$\begin{aligned}
 f(v)dv &= g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv \\
 &= g(v_x)g(v_y)g(v_z)4\pi v^2 dv \\
 &= \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} 4\pi v^2
 \end{aligned}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Γ 函数

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(1) = 1$$

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$$

高斯积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

热力学第一定律

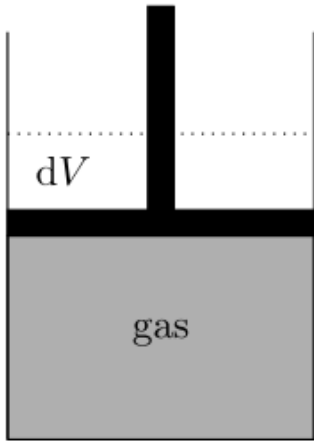
Ch11

热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W$$

状态量： U 恰当微分

过程量： Q, W 非恰当微分



体积功：

$$\delta W = -pdV$$

热容

$$dU = \delta Q - pdV$$

从内能得到定容热容：以 V, T 为变量。 $U = U(V, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

如此得到：

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV$$

于是得到定容热容：

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

要求定压热容，需要以 p, T 为变量。如是：

$$\begin{aligned}dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV(p, T) \\&= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT\right) \\&= \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\end{aligned}$$

于是得到定压热容：

$$\begin{aligned}C_p &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \\&= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

泊松比/绝热指数：

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Ch12

可逆过程与准静态过程

概念

理想气体等温膨胀

状态方程：

$$pV = nRT$$

过程中有：

$$T = \text{const}$$

吸热：

$$\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

理想绝热膨胀

状态方程：

$$PV = nRT$$

过程中有：

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

绝热大气

$$\begin{cases} dp = \rho g dz \\ pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const} \Rightarrow (1-\gamma) \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dT}{T} = 0 \end{cases}$$

热力学第二定律

Ch13

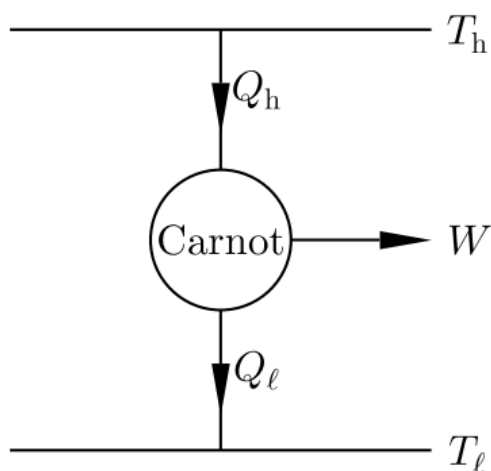
热力学第二定律

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传递到高温物体而不产生其他影响。

开尔文表述：不可能从单一热源吸收能量，使之完全变为有用功而不产生其他影响。

卡诺热机

卡诺热机可逆



$$\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_l}{T_l} \Rightarrow \Delta S = 0$$

卡诺热机效率

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

卡诺定理

所有不可逆的热机，其热效率会比使用相同高温和低温热源的卡诺热机要低；所有可逆的热机，其热效率会等于相同高温和低温热源的卡诺热机。

克劳修斯定理

$$\oint \frac{\dot{d}Q}{T} \leq 0$$

对于可逆过程取等号。

Ch14

熵

$$\oint \frac{\dot{d}Q_{rev}}{T} = 0$$

于是：

$$\int_A^B \frac{\dot{d}Q_{rev}}{T}$$

是一个态函数。我们定义为 **熵**。

有：

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\dot{d}Q_{rev}}{T}$$

可以得到：

$$dS = \frac{\dot{d}Q_{rev}}{T} \geq \frac{\dot{d}Q}{T}$$

对于孤立系统，有 $\dot{d}Q = 0$ ，如此：

$$dS \geq 0$$

再谈热力学第一定律

对于可逆过程，有：

$$dU = TdS - pdV$$

熵的统计基础

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k_B \frac{d \ln \Omega}{dE}$$
$$S = k_B \ln \Omega$$

Gibbs's expression for the entropy

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

热力学

Ch16

热力学特性函数

Function of state		Differential	Natural variables	First derivatives	
Internal energy	U	$dU = TdS - pdV$	$U = U(S, V)$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,$	$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
Enthalpy	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$H = H(S, p)$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p,$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
Helmholtz function	$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$F = F(T, V)$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$	$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
Gibbs function	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$G = G(T, p)$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

Availability

- The availability A is given by $A = U + p_0V - T_0S$, and for any spontaneous change we have that $dA \leq 0$. This means that a system in contact with a reservoir (temperature T_0 , pressure p_0) will minimize A which means
 - minimizing U when S and V are fixed;
 - minimizing H when S and p are fixed;
 - minimizing F when T and V are fixed;
 - minimizing G when T and p are fixed.

麦克斯韦关系

Maxwell's relations:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{16.48}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{16.49}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{16.50}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{16.51}$$

Ch17

	X	x	dW
fluid	$-p$	V	$-p dV$
elastic rod	f	L	$f dL$
liquid film	γ	A	γdA
dielectric	\boldsymbol{E}	\boldsymbol{p}_E	$-\boldsymbol{p}_E \cdot d\boldsymbol{E}$
magnetic	\boldsymbol{B}	\boldsymbol{m}	$-\boldsymbol{m} \cdot d\boldsymbol{B}$

弹性棒

杨氏模量（等温）

$$E_T = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T$$

线膨胀系数（等张力）

$$\alpha_f = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f$$

表面张力

单层膜（球形）：

$$p = \frac{2\gamma}{r}$$

顺磁体

磁化率

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B}$$

居里定律:

$$\chi \propto \frac{1}{T}$$

Ch18

热力学第三定律

Nernst's statement of the third law

Near absolute zero, all reactions in a system in internal equilibrium take place with no change in entropy.

Planck's statement of the third law

The entropy of all systems in internal equilibrium is the same at absolute zero, and may be taken to be zero.

Simon's statement of the third law

The contribution to the entropy of a system by each aspect of the system which is in internal thermodynamic equilibrium tends to zero as $T \rightarrow 0$.

第三定律的推论

- 热容趋于零
- 热膨胀停止
- 理想气体失效
- 居里定律失效
- 绝对零度不可达

统计力学

Ch19

能均分定理

Equipartition theorem

If the energy of a classical system is the sum of n quadratic modes, and that system is in contact with a heat reservoir at temperature T , the mean energy of the system is given by $n \times \frac{1}{2}k_B T$.

适用条件：**高温极限**，此时热能远大于量子化能级间隔；**简谐近似**：若温度过高，势能高阶项不能忽略，简谐近似失效。

特征温度： $\frac{\hbar\omega}{k_B}$

例如，对简谐振子，量子力学给出的能量本征值为

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

当热能 $k_B T \leq \hbar\omega$ 时，忽略能量的量子性而进行连续近似是非常不合适的。

当 $k_B T \gg \hbar\omega$ (即温度非常高)时，能谱的量子化性质变得不重要，经典理论适用。

应用：

单原子分子气体：

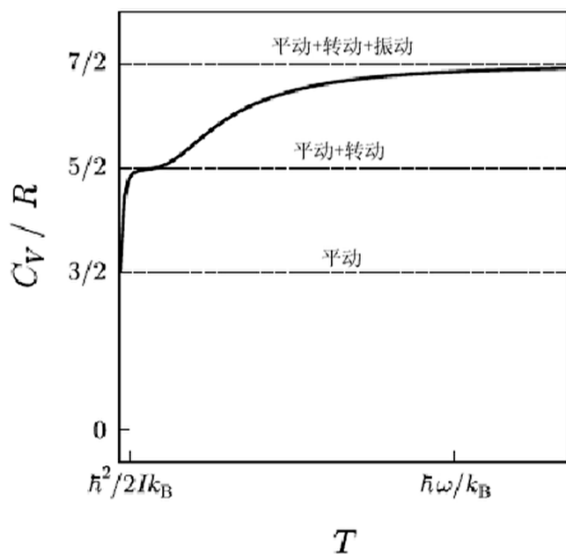
$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

双原子分子气体：

$$U = \frac{5}{2}Nk_B T$$

考虑振动（高温）

$$U = \frac{7}{2}Nk_B T$$



固体(Dulong-Petit定律):

$$U = 3Nk_B T$$

Ch20

配分函数

正则配分函数

配分函数是对所有可能状态的 Boltzmann因子的和

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$$

配分函数是系统的特性函数：系统的所有性质（态函数、状态方程、响应函数）可以由它导出。

本章考虑单粒子配分函数（近独立粒子系统）

近独立粒子系统：

特点：系统的能量等于各个粒子（或子系统）的能量值之和，系统的自由度等于粒子自由度之和（经典意义）；近独立粒子系统仍然可以有 **量子关联性**。

统计物理求解问题：

1. 求出系统的配分函数 Z
2. 按照一些标准程序从 Z 得到态函数

举例：

例1: 二能级(或两态)系统

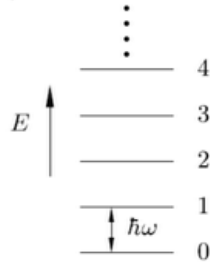
$$E_1 = -\frac{\Delta}{2}, \quad E_2 = \frac{\Delta}{2}$$



$$Z = \sum_l \omega_l e^{-\beta E_l} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} = e^{\beta \Delta/2} + e^{-\beta \Delta/2} = 2 \cosh\left(\frac{\beta \Delta}{2}\right)$$

例2: 一维谐振子

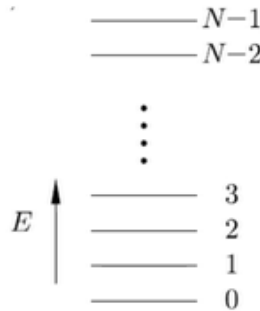
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$



$$\begin{aligned} Z &= \sum_n \omega_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \beta \hbar \omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)} \end{aligned}$$

例3: N能级系统

$$E_n = n \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1$$



$$\begin{aligned} Z &= \sum_n \omega_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{N-1} e^{-n \beta \hbar \omega} \\ &= \frac{1 - e^{-N \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \end{aligned}$$

例4: 转子与转动能级

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

$$Z = \sum_l \omega_l e^{-\beta E_l} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \hbar^2 j(j+1)/2I}$$

经典粒子:

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

例5: N 个经典自由粒子系统.

自由度 $f=3N$, 哈密顿函数为

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)$$

$$d\Omega = dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N}$$

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^f} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \iiint e^{-\frac{\beta}{2m}(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)} dx_i dy_i dz_i dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \iiint e^{-\frac{\beta}{2m}(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)} dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \iiint e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z &= \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2} \\ &= \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = (2\pi m k_B T)^{3/2} \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0)$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2}$$

注意结果中出现的因子 $\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \lambda_{th}$, 称为**热波长 (thermal wavelength)**.

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda_{th}^{3N}}$$

15

哈密顿量可分 \rightarrow 配分函数可因子化

当体积很大时, 粒子的动量值和能量值可以认为是**准连续的**, 此时可以做**准连续近似**, 把求和转化为积分 (此处引入态密度)。

配分函数与态函数

内能

$$\begin{aligned} U &= \langle E \rangle \\ &= \sum_s E_s P_s \\ &= \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{Z} \\ &= \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s e^{-\beta E_s} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned}$$

广义力:

$$\begin{aligned}
 X &= \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial x} P_s \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial x} e^{-\beta E_s} \\
 &= \frac{1}{Z} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \right) \sum_s e^{-\beta E_s} \\
 &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \ln Z
 \end{aligned}$$

一个重要粒子：压强 $x = V, X = -p$

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

上式给出了体系的温度、体积、压强的关系，就是系统的 **状态方程**。

熵

- 热力学基本方程
- 熵的吉布斯公式

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

自由能

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z$$

涨落：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\sum_s E_s e^{\beta E_s}}{\sum_s e^{\beta E_s}} \right) \\
 &= -\frac{\sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} + \frac{(\sum_s E_s e^{-\beta E_s})^2}{(\sum_s e^{-\beta E_s})^2} \\
 &= -[\langle E^2 \rangle - (\langle E \rangle)^2]
 \end{aligned}$$

Function of state	Statistical mechanical expression
U	$-\frac{d \ln Z}{d\beta}$
F	$-k_B T \ln Z$
$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{U-F}{T}$	$k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$
$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$
$H = U + pV$	$k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \right]$
$G = F + pV = H - TS$	$k_B T \left[-\ln Z + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \right]$
$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$k_B T \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V \right]$

例20.3: 二态(能级)系统

能级分别为 $-\Delta/2$ 和 $\Delta/2$

配分函数为

$$Z = e^{\beta\Delta/2} + e^{-\beta\Delta/2} = 2 \cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

系统的内能

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

$$U = -\frac{\Delta}{2} \frac{\sinh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)}{\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)} = -\frac{\Delta}{2} \tanh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)$$

$\Delta/2$ —————

$-\Delta/2$ —————

系统的热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \frac{d\beta}{dT} = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = k_B \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right)$$

系统的Helmholtz函数为

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right) \right]$$

系统的熵为

$$S = \frac{U - F}{T} = -\frac{\Delta}{2T} \tanh \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right) + k_B \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\beta \Delta}{2} \right) \right]$$

例22.4: 简谐振子系统

配分函数为

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

系统的内能为

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

上式中第一项是振子的零点能，与温度无关；第二项是温度为 T 时振子的热激发能量。

定容热容为

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

引入Einstein特征温度 θ_E

$$k_B \theta_E = \hbar \omega$$

可将定容热容表为

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

Helmholtz函数为

$$F = -k_B T \ln Z = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

熵为

$$S = \frac{U - F}{T} = k_B \left[\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] = k_B \left[\frac{\theta_E / T}{e^{\theta_E / T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_E / T}) \right]$$

38

(a) 高温极限, 即有 $T \gg \theta_E$, 此时可取近似

$$e^{\theta_E / T} - 1 \approx \frac{\theta_E}{T}$$

可得

$$U \approx \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega T}{\theta_E} = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \approx k_B T$$

$$C_V = k_B$$

与能量均分定理的结果一致. 这可解释为: 在高温下, 能级间距很小, 能量量子化效应不显著, 经典统计理论是适用的.

$$\begin{aligned} S &= k_B \left[\frac{\theta_E / T}{e^{\theta_E / T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_E / T}) \right] \\ &\approx k_B \left[1 - \ln(\theta_E / T) \right] = k_B \left[1 + \ln \frac{T}{\theta_E} \right] \end{aligned}$$

39

(b) 低温极限, 即 $T \ll \theta_E$ 时

$$e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\theta_E}{T}}$$

$$U = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\theta_E/T} \right)$$

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

从上式可以看出, 当温度趋于零时, 热容也趋于零. 这个结论与第三定律一致, 但仅是定性的吻合, 趋于零的快慢程度与实验结果有显著差别.

高温极限与低温极限都是与特征温度作比较。

Ch21

态密度

在一定能量间隔内的状态数——态密度

$$g(k)dk = \frac{V}{(2\pi)^3} dS_E = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

能态密度:

$$\left. \begin{aligned} g(E)dE &= g(k)dk \\ E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{aligned} \right\} \Rightarrow g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

态密度与色散关系、维数有关。

考虑自旋, 态密度公式要乘 $2S + 1$; 特别的, 对于光子来说, 该因子为 2, (电磁波无纵向极化)。

有外场的时候要另外处理。

理想气体单粒子配分函数

配分函数:

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta E(p)} g(p) dp$$

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

热波长：

$$\lambda_{th} = n_Q^{-1/3} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$$

可分辨性与配分函数

N 个可分辨粒子系统：

$$Z_N = (Z_1)^N$$

N 个不可分辨粒子系统，且忽略两个或更多粒子占据相同能级的情况（非简并极限）：

$$Z_N \approx \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

粒子可及态数目远远大于粒子数： $n \ll n_Q, d \gg \lambda_{th}$

理想气体

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^N$$

理想气体的态函数

全同因子的引入解决了Gibbs佯谬

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$p = n k_B T$$

$$S = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln(n \lambda_{th}^3) \right)$$

$$G = N k_B T \ln(n \lambda_{th}^3)$$

Ch22

化学势

讨论开放系统：与环境有能量、粒子的交换

化学势：向系统中加入一个粒子引起的总能量的变化 μ

开放系统中的热力学基本方程：

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

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

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

$$dG = SdT + Vdp + \mu dN$$

相平衡条件： $\mu_1 = \mu_2$ 。化学势大的部分将有粒子流出进入化学势小的部分：化学势之差驱动粒子流动。

巨配分函数

$$P_{N,s} = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N - \beta E_s}$$

其中：

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \alpha = \frac{\mu}{k_B T}$$

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_i} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N \end{aligned}$$

称为 **巨配分函数**

热力学量的统计表达式

平均粒子数：

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \Xi$$

内能：

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

广义力：

$$X = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \Xi$$

熵:

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

热力学巨势:

$$\Phi_G = -k_B T \ln \Xi$$

巨正则系综

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

$$X = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \ln \Xi$$

$$\left(p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)$$

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

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

$$\Phi_G = -k_B T \ln \Xi$$

正则系综

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

$$X = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \ln Z$$

$$\left(p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)$$

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

$$F = -k_B T \ln Z$$

22

热力学巨势

$$\Phi_G = U - TS - \mu \langle N \rangle$$

例22.2 求理想气体的热力学巨势以及其它热力学函数.

解: 理想气体的正则配分函数为

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^N$$

巨正则配分函数为

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\alpha} \right)^N = \exp \left[\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\alpha} \right] \end{aligned}$$

热力学巨势为

$$\Phi_G = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \left[\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\alpha} \right]$$

$$\begin{aligned} \Xi &= \exp \left[\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\alpha} \right] \\ \ln \Xi &= \frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\alpha} \end{aligned}$$

平均粒子数为

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{-\alpha} = \ln \Xi \\ &= -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{aligned}$$



$$e^{-\alpha} = \frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_{\text{th}}^3 = n \lambda_{\text{th}}^3$$

$$\alpha = -\beta \mu$$

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\lambda_{\text{th}}^3 \langle N \rangle}{V} = k_B T \ln (n \lambda_{\text{th}}^3)$$

化学势与Gibbs函数

设 $S = S(U, V, N)$, 其中 U, V, N 均是广延量, 有欧拉齐次定理:

$$S = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} N$$

另外根据热力学第一定律, 有

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

得到:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} &= \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} &= -\frac{\mu}{T}\end{aligned}$$

综上可得：

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T} \Rightarrow \mu = \frac{G}{N}$$

化学势可以看成单粒子Gibbs函数。

Gibbs-Duhem 方程

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

粒子数的涨落：

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = -[\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2]$$

对于粒子数不守恒的系统，其化学势为 0

化学反应

理想气体化学势：

$$\begin{aligned}\mu &= k_B T \ln n \lambda_{th}^3 \\ \mu(p) &= \mu^\ominus + k_B T \ln \frac{p}{p^\ominus}\end{aligned}$$

平衡常数：

$$K = \prod_{j=1}^{p+q} \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{v_j}$$

化学平衡条件：

$$\sum_{j=1}^{p+q} v_j \mu_j = 0$$

可以得到：

$$\ln K = -\frac{\nabla_r G^\ominus}{RT}$$

Ch23

光子

能量：

$$E = \hbar\omega = h\nu$$

$$p = \hbar k = h/\lambda$$

光子气体

$$p = \frac{1}{3}u$$

$$u = AT^4$$

辐射通量密度 **斯特藩-玻尔兹曼定律**

$$F = \frac{1}{4}uc = \sigma T^4$$

熵：

$$S = \frac{4}{3}AT^3V$$

吉布斯函数：

$$G = 0$$

光子气体的统计力学

光子态密度：

$$g(p)dp = 2 \times \frac{4\pi V}{\hbar^3} p^2 dp$$

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

光子气体的内能：

$$U = \int_0^\infty g(\omega) d\omega \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)$$

重正化，去掉零点能。

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty g(\omega) d\omega \hbar \omega \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &= \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{1}{\hbar \beta} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \propto VT^4 \end{aligned}$$

谱能量密度：

$$\begin{aligned} u &= \frac{U}{V} = \int u_\omega d\omega = \int u_\nu d\nu = \int u_\lambda d\lambda \\ u_\nu &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h \nu} - 1} \\ u_\lambda &= \frac{8\pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta h c / \lambda} - 1} \end{aligned}$$

Ch24

声子

晶格振动的原激发，是一种准粒子（玻色子）

Einstein 模型

所有原子振动的频率都相同，为 ω_E

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{e^{-\beta \hbar \omega_E / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} \\ Z &= (Z_1)^{3N} \\ U &= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= 3N \frac{\hbar \omega_E}{2} + \frac{3N \hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1} \\ C_V &= 3N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1)^2} \end{aligned}$$

Debye 模型

连续介质近似： $\omega = \bar{v} q$

$$\begin{aligned}
 g(\omega)d\omega &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_{s,L}^3} + \frac{2}{v_{s,T}^3} \right) \omega^2 d\omega \\
 &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{3}{\bar{v}^3} \omega^2 d\omega
 \end{aligned}$$

截止条件：

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega &= 3N \\
 U &= \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega \beta} - 1} \right)
 \end{aligned}$$

高温时：

$$C_V \rightarrow 3Nk_B$$

低温时：

$$C_V \propto T^3$$

色散关系

$$\omega = \omega(\mathbf{k})$$

Beyond the ideal gas

Ch26

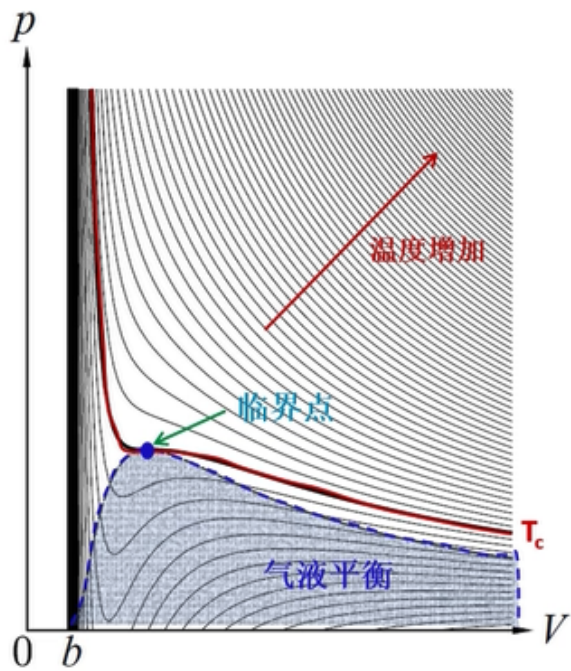
van der Waals 气体

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

常数 a 描述分子间相互作用力的强度，常数 b 考虑了由于分子的有限大小所占用的体积。

临界点：

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



Ch28

相变

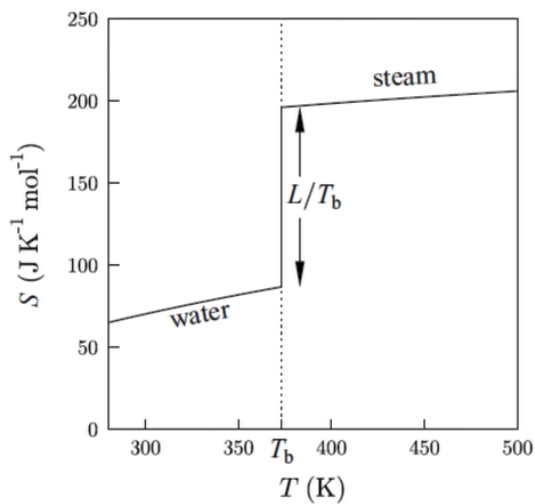
从一个相到另外一个相的转变

一级相变：热容出现明显变化；体积突变；相变点允许有两相共存，可以有亚稳态。

二级相变：无相变潜热和体积变化，但压缩系数等出现突变。（化学势二阶导数不连续）。无两相共存，无亚稳态。

相变潜热：

$$L = \Delta Q = T_c(S_2 - S_1)$$



Clausius-Clapeyron 方程

两相平衡时：有相平衡条件：

$$\mu_1 = \mu_2$$

由相平衡条件可得：

$$d\mu_1 = d\mu_2 \Rightarrow -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

得到 Clausius-Clapeyron 方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$$

例题28.2 假定相变潜热 L 与温度无关，蒸气可视为理想气体，且 $V_{\text{vapour}} \gg V_{\text{liquid}}$ ，试导出气相和液相的相界方程。

解：假设 $V_{\text{vapour}} = V \gg V_{\text{liquid}}$ ，且对1mol 气体有 $pV=RT$ ，则

Clausius-Clapeyron方程变为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{pL}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{LdT}{RT^2}$$

如果假定相变潜热 L 与温度无关，将上式积分得

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



此即相界方程，也可改写为

$$p = p_0 e^{-\frac{L}{RT}}$$

其中 p_0 是温度为无穷大时的压强，即 $p_0 = p(\infty)$ 。当然也可以选相界上某点 (T_0, p_0) 为参考点，此时有

$$p = p_0 e^{-\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

实际上，上述方程是蒸气压方程。

一般情况下，潜热是与温度有关的，这对相界上压强与温度的关系将会有修正。



Ch30

无相互作用的量子流体

$$\ln \Xi = \pm \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta E}) g(E) dE$$

其中 + 对应费米子，- 对应玻色子

每个态上的平均粒子数为：

$$f(E) = \langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_s - \mu)} \pm 1}$$

$$N = \sum_s n_s = \int_0^\infty f(E) g(E) dE = (2S + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{1/2} dE}{e^{\beta(E - \mu)} \pm 1}$$

$$U = \sum_s E_s n_s = \int_0^\infty E f(E) g(E) dE = (2S + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{e^{\beta(E - \mu)} \pm 1}$$

引入变量 $x = \beta E$ ，逸度 $z = e^{\beta \mu}$ ，得到：

$$N = (2S + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{z^{-1} e^x \pm 1}$$

$$U = (2S + 1) \frac{2\pi V}{h^3} k_B T (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{z^{-1} e^x \pm 1}$$

可以得到：

$$p = \frac{\ln \Xi}{\beta V} = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{3}u$$

在极端相对论情况下 $p = \frac{1}{3}u$

利用多对数函数：

$$\int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x \pm 1} = \mp \Gamma(n) \text{Li}_n(\mp z)$$

$$\text{Li}_s(z) = \sum_{k=1}^\infty \frac{z^k}{k^s}$$

得到：

$$\begin{aligned} N &= \mp (2S + 1) \frac{V}{\lambda_{th}^3} \text{Li}_{3/2}(\mp z) \\ U &= \mp (2S + 1) k_B T \frac{V}{\lambda_{th}^3} \text{Li}_{5/2}(\mp z) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T \frac{\text{Li}_{5/2}(\mp z)}{\text{Li}_{3/2}(\mp z)} \end{aligned}$$

Fermi 气体

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

绝对零度时，分布函数成为：

$$f^0(E) = \theta(\mu^0 - E)$$

根据：

$$\int_0^\infty f^0(E) N(E) dE = N \Rightarrow E_F^0 = \mu^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{2S + 1} \right)^{2/3}$$

有限温度的化学势 **Sommerfeld 积分**：

$$\mu(T) = \mu(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu(0)} \right)^2 + \dots \right)$$

Bose 气体

分布函数:

$$f(E) = \langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_s - \mu)} - 1}$$

$$N = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3} \text{Li}_{3/2}(z)$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\text{Li}_{3/2}(z)}$$

对于 $\mu = 0$ 的非相对论 Bose 系统, 有 $z = 1$, 此时:

$$\text{Li}_n(1) = \zeta(n)$$

于是:

$$N = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3} \zeta_{3/2}(z)$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{\zeta_{5/2}(z)}{\zeta_{3/2}(z)}$$

例题30.7: 利用本章的方法重新推导光子气体内能 U 的方程.

解: 光子的自旋量子数为1, 但自旋简并度为2. 系统的态密度为

$$g(p)dp = (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = 2 \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

利用能量动量关系 $E = cp$, 我们得到

$$g(E)dE = g(p) \frac{\partial p}{\partial E} dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} E^2 dE$$

则有

$$U = \int_0^\infty E f(E) g(E) dE = \int_0^\infty \frac{E g(E) dE}{z^{-1} e^{\beta E} - 1} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{E^3 dE}{z^{-1} e^{\beta E} - 1}$$

利用关系

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \frac{E^3 dE}{z^{-1}e^{\beta E} - 1} &= (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{z^{-1}e^x - 1} \\ &= (k_B T)^4 \Gamma(4) \text{Li}_4(z) = 6(k_B T)^4 \text{Li}_4(z)\end{aligned}$$

对光子气体, $\mu = 0$, 即 $z=1$

$$\begin{aligned}U &= \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} 6(k_B T)^4 \text{Li}_4(1) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} 6(k_B T)^4 \zeta(4) \\ &= \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} 6(k_B T)^4 \frac{\pi^4}{90} \\ &= \frac{V \pi^2}{15 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4\end{aligned}$$

$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$

Bose 气体的特点:

- $\mu < E_0$ 基态能量
- $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$
- 存在临界温度 (粒子数固定的情况下), 是的温度到临界温度时, $\mu \rightarrow 0^-$

玻色-爱因斯坦凝聚 BEC

当化学势趋于零时, 填充在基态上的粒子数的测度不为零, 需要对基态进行单独考虑。

$$\begin{aligned}n &= n_0 + n_1 \\ &= n_0 + \frac{2S+1}{\lambda_{th}^3} \text{Li}_{3/2}(z)\end{aligned}$$

在:

- $T > T_c, n_0 \ll n$
- $T = T_c, n_0 = n$

- $$n_1 = n \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, n_0 = n \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right)$$

BEC 是在动量空间中的凝聚