

# 平衡态统计物理笔记

亦可

2025 年 2 月 24 日

# 目录

<b>1</b>	<b>写在前面/Foreword</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>热学回顾/Thermodynamics</b>	<b>4</b>
2.1	热平衡状态 . . . . .	4
2.1.1	第零定律 . . . . .	4
2.1.2	第一定律 . . . . .	5
2.1.3	第二定律 . . . . .	5

# Chapter 1

## 写在前面/Foreword

# Chapter 2

## 热学回顾/Thermodynamics

热学是唯象的，唯象的观点没有所谓对体系微观细节的认知，热力学定律基本来自实验和日常规律的总结。

统计物理和热力学研究的核心问题，总是假定体系处于平衡状态。它们没有办法回答“如何达到平衡态”的问题。

### 2.1 热平衡状态

平衡状态：体系的性质随着观察的时间的推移不发生变化。

这是一个很 **tricky** 的说法。什么样的性质不随时间变化？如果我们试想一箱子气体，随着时间的推移，箱子中某一粒子的动量（或者位置）当然是随时变化的。因此，我们所谓的不随时间变化，实际上已经隐含了宏观测量的描述。测量的特征时间要比微观的运动时间长的多。我们测量的物理量一定是粗略的，缓慢的。

对于一个宏观系统，其自由度当然是很多很多的，要完整地描述它需要极多的自由度。因此在我们所谓意义上的测量时，我们是提取了体系的一个特征来进行测量，即将一个高维的相空间简化为了一些简单的热力学变量来进行测量。这些热力学变量即是符合前述“缓慢的、粗略的”定义。

有些热力学变量很直观，例如压强（描述了气体的力学特征），体积（描述了气体的几何特征）等。但这些特征并非热力学体系独有。那么，什么变量是跟“热”相关的特征量呢？我们当然已经知道这就是温度。

#### 2.1.1 第零定律

考虑三个系统 A, B 与 C。A 与 C 热平衡，且 B 与 C 热平衡，则可以推出 A 与 B 热平衡。这就是第零定律。

注意，我们并没有要求 ABC 三个系统的相态。不过为了简单起见，我们可以考虑三个系统均为气体。

第零定律如何说明了温度的存在？

A 与 C 热平衡,说明存在一个函数  $f_{ac}$ ,使得  $f_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0$ ,同理存在  $f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0$

改写一下，可以写为： $V_C = F_{AC}(p_A, V_A, p_C) = F_{BC}(p_B, V_B, p_C)$

第零定律表明，如果有上式成立，则有  $f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0$ ，即上推下。因此上式必可以约去  $p_C$ ，因此有  $g_1(p_A, V_A) = g_2(p_B, V_B)$ ，此时  $g$  即温度函数。

注意此时的  $g$  即物态方程。

eg1. 理想气体的物态方程:  $pV = Nk_B T$ , 其中  $N$  为粒子数。

eg2. 范德瓦尔斯气体的物态方程:

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = k_B T$$

, 其中  $v = \frac{V}{N}$

把理想气体作为测温物质 (因为其状态方程简单) (即 C 系统), 可以定义温标。

$$T = 273.16 \frac{pV_{input}}{pV_{triple}}$$

### 2.1.2 第一定律

关于 Wall, “绝热”: 系统与系统之间没有热交换。“透热”: 系统之间存在热交换。“孤立”: 外界不能对系统做任何事。item

第一定律: 一个绝热的系统 (改变状态的方式只有做功), 从不同的做功路径, 使系统从同初态到同末态, 需要的功相同。

第一定律说明存在内能这个物理量 (因为稳定的做功说明存在稳定的能量差), 定义内能为  $W = U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1)$

如果 wall 变成透热的, 则上式不成立。差在哪里? 定义热量交换  $Q = U_2 - U_1 - W$

即  $\Delta U = W + Q$

无穷小形式  $dU = dW + dQ$ , 这与路径相关。

我们希望给  $dW$  和  $dQ$  一个用系统参量表示的表达式。我们来讨论关于  $W$  的过程量的表达式, 为此, 我们需要引入准静态过程的概念。

准静态过程: slow enough 以至于在系统变化的任意时刻始终保持平衡状态。

在准静态过程下, 有  $dW = -pdv$

更一般的情况下, 有

$$dW = \sum_{i=0}^n F_i \cdot dx_i$$

其中,  $F$  是强度量,  $x$  为广延量 (随体系的尺寸改变而改变)。

定义热容: 体系升高一度所需要的热量。

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

注意热容是一个实验可测的量, 许多物理问题都源于此。

注意其中吸热是依赖过程的量, 所以热容也是依赖过程的。常用的热容有  $C_v$  和  $C_p$ , 记录两个表达式

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}_v$$

$$C_p = \frac{dU + pdV}{dT}_p = \frac{\partial U}{\partial T}_p + p \frac{\partial V}{\partial T}_p$$

理想气体的绝热自由膨胀: 该实验可以得到  $U_{ig} = U_{ig}(T)$

因此理想气体有  $C_p - C_v = p \frac{\partial V}{\partial T}_p = Nk_B$

### 2.1.3 第二定律

对第二定律的探索来源于热机。围绕热机效率的研究催生了第二定律的表述。

热机: 高温热源 + 热机主体 (向外做功) + 向低温处放热

注意, 高温热源并不一定要具有特定温度。循环中所有吸热的点都被认为处在高温热源。