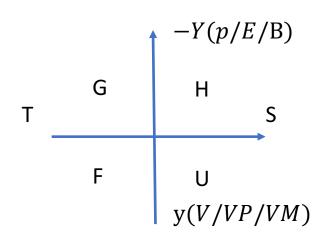
统计力学

CQI 博士生资格考试复习小组 张楚珩

热力学 Cheatsheet

- 气体的三个方便实验测量的常数 $\alpha \beta \kappa_T$
- 常用微分关系:循环关系、互逆关系、链式关系、脚标关系
- 物态方程:理想气体/范德瓦尔斯气体/昂尼斯方程/简单固液/顺磁性物质
- 功的表达形式: 体积功/薄膜表面/电介质/磁介质
- 微分关系与麦氏关系
- 热容的定义
- 相变潜热公式与克拉伯龙公式



概览

- 知识点总结(参考资料 汪志诚《热力学·统计物理》)
 - 第六章 近独立粒子的最概然分布
 - 第七章 玻尔兹曼统计
 - 第八章 波色统计和费米统计
 - 第九章 系综理论
- 历年题目

知识点总结:近独立粒子的最概然分布

• 粒子运动状态的描述 --> 经典描述和量子描述

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$$

• 经典描述:自由粒子线性谐振子转子

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} (P_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_{\varphi}^2) \rightarrow \varepsilon = \frac{p_{\varphi}^2}{2I}$$

知识点总结:近独立粒子的最概然分布

- 粒子运动状态的描述 --> 经典描述和量子描述 $\varepsilon = \varepsilon(q_1, ..., q_r; p_1, ..., p_r)$
- 量子描述:线性谐振子转子自旋角动量自由粒子

$$\begin{split} \varepsilon_n &= \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ \varepsilon &= \frac{L^2}{2I}; L^2 = l(l+1)\hbar^2 (l=0,1,2,\cdots); L_z = m\hbar (m) \\ &= -l, -l+1, \cdots, l) \\ \varepsilon &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e\hbar m_s}{m} B_z \\ \varepsilon &= \frac{1}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right); p_i = \frac{h}{L} n_i; dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z \end{split}$$

知识点总结:系统微观运动状态的描述

- 全同:由具有完全相同的内禀属性的同类粒子组成
- 近独立: 粒子之间的相互作用很弱
- 等概率原理:对于处在平衡状态的孤立系统,系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的
- 分布
 - 能级 ε₁, ε₂, ··· , ε_l, ···
 - 简并度 ω₁, ω₂, ···, ω_l, ···
 - 粒子数 $a_1, a_2, \cdots, a_l, \cdots$

知识点总结:系统微观运动状态的描述

- 玻尔兹曼系统 $\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} \quad (n全排列为n!)$
- 波色系统 $\Omega_{B.E.} = \prod_{l} \frac{(\omega_{l} + a_{l} 1)!}{a_{l}!(\omega_{l} 1)!}$ (使用 $\omega_{l} 1$ 个隔板)
- 费米系统 $\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l a_l)!}$ $(\omega_l$ 里面选前 a_l 个)
- 当 $\frac{a_l}{\omega_l}$ \ll 1时, $\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$, $\Omega_{F.D.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$ (经典极限条件)

知识点总结: M\B\F分布

- 玻尔兹曼系统 $\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$
- $\pm \delta \ln \Omega \alpha \delta N \beta \delta E = 0 \Rightarrow a_l = \omega_l e^{-\alpha \beta \epsilon_l}$
- 同理
 - 玻尔兹曼分布 $a_l = \omega_l e^{-\alpha \beta \epsilon_l}$
 - 玻色分布 $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l-1}}}$
 - 费米分布 $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l+1}}}$
- 关系:非简并条件下, $e^{\alpha} \gg 1$,遵循玻尔兹曼分布
 - 弱简并 > 一阶近似

知识点总结:玻尔兹曼统计

•
$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

积分公式:
$$\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

• 配分函数
$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \varepsilon(p,q)} dp \ dq$$

•
$$N = e^{-\alpha} Z_1$$
 $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$

•
$$Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1 \rightarrow p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1$$
, $M = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1$, ...

•
$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) = k \ln \Omega$$

•
$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) = k \ln \Omega$$

• $S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N! = k \ln \frac{\Omega}{N!}$ (经典极限)

•
$$F = U - TS = -NkT \ln Z_1$$
, $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$

知识点总结:玻尔兹曼统计

• 标准解题程序:利用配分函数(举个栗子同核双原子分子)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2l}$$

 $Z_1 \rightarrow C_V \cdots$

注意:振动的简并度为1,转动的简并度为2l+1,转动在高温下变求和为积分求解

• 标准解题程序:利用配分函数(举个栗子 异核双原子分子) $\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2m_{\mu}} (p_r^2 + m_{\mu}\omega^2 r^2) + \frac{1}{2I} (L_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} L_{\varphi}^2)$ $Z_1 \to C_V \cdots$

知识点总结:玻尔兹曼统计

• 应用:

- 理想气体物态方程
- 麦克斯韦速度分布 \rightarrow 最概然速率 v_s <平均速率 \bar{v} <方均根速率 v_m
- 碰壁数 $\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$
- 能量均分定理:在M.B.分布下, $\frac{\overline{1}}{2}ap^2 = \frac{1}{2}kT$, $\frac{\overline{1}}{2}bq^2 = \frac{1}{2}kT$
- 通过能量均分定理,简化瑞利金斯公式的推导

•
$$U_{\omega}d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k T d\omega \ ($$
用到 $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$ 和 $\omega = ck)$

• 固体热容的爱因斯坦理论

•
$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \to Z_1 \to U \to C_V \to 高温/低温$$

• 顺磁性固体 $\varepsilon = \pm \mu \cdot B$

知识点总结:波色/费米统计

•
$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_{l \mp 1}}}$$

• 配分函数
$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 \mp e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{-\omega_l}$$

•
$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$
 $\beta = \frac{1}{kT}$

•
$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$
 $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$

•
$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \implies p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \ln \Xi$$

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

知识点总结:波色/费米统计

• 应用:

- 波色体系 波色-爱因斯坦凝聚
 - 1) $a_l > 0$ 2) $n_0 + \int a_l D(\varepsilon) d\varepsilon = \sum a_l = n$
- 波色体系 光子气体
 - 两种方法:统计的方法 $U = \sum_{l} \varepsilon_{l} a_{l}$; 巨配分函数
 - 出发点: $\varepsilon = \hbar\omega = cp$; 光子数不守恒 $\Rightarrow \alpha = 0$, $\mu = 0$
- 费米体系 金属中的自由电子气
 - 两种方法:统计的方法 $N = \sum_{i} a_{i}$; 巨配分函数

• 技巧:

•
$$\sum_{l} \omega_{l} \to \int D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{h^{3}} \iiint dp_{x} dp_{y} dp_{z}$$

•
$$\sum_{l} \omega_{l} \to \int D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^{2}c^{3}} \int_{0}^{\infty} \omega^{2} d\omega \times 2$$

•
$$\sum_{l} \omega_{l} \to \int D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^{3}} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_{0}^{\infty} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

知识点总结:系综理论

- 从近独立粒子到互作用粒子
- 刘维尔定理:随着一个代表点沿正则方程所确定的轨道在相空间中运动,其邻域的代表点密度是不随时间改变的常数

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial\rho}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \right) = 0$$

- 分布函数
 - 含义 $P = \rho(q, p, t)d\Omega$
 - 归一化 $\int \rho(q,p,t)d\Omega = 1$
 - 宏观量 $\bar{B}(t) = \int B(q,p)\rho(q,p,t)d\Omega$

知识点总结:微正则系综

- 孤立系统 确定的粒子数N、体积V、能量E
- 等概率原理

•
$$\rho(q,p) = \begin{cases} 1/\Omega & E \le H(q,p) \le E + \Delta E \\ 0 & H(q,p) < E \text{ or } E + \Delta E < H(q,p) \end{cases}$$

• 直接的微正则系综计算较难,但是它是分析其他系综的基础

知识点总结:微正则系综

- 解题套路: $\Omega \rightarrow S = k \ln \Omega \rightarrow U \rightarrow p, T$
- 例题:
 - 设理想单原子气体有N个, $E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}$,试求系统对应的 $\Omega(E)$,并求出其它热力学量

知识点总结:正则系综

- 确定的粒子数N、体积V、温度T
- 推导思路
 - 热源远大于系综 & 等概率原理 $\rho_s \propto \Omega_r (E^{(0)} E_s)$
 - $\ln \Omega_r (E^{(0)} E_S) = \ln \Omega_r (E^{(0)}) \beta E_S \implies \rho_S = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_S}$
 - 状态变为能级 $Z = \sum_{l} \Omega_{l} e^{-\beta E_{l}} \ \rho_{l} = \frac{1}{Z} \Omega_{l} e^{-\beta E_{l}}$
- $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$, $Y = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z$, $S = Nk \left(\ln Z \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$
- 涨落 $\overline{(E-\bar{E})^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = kT^2 C_V$

知识点总结:正则系综

- 解题套路: E → Z → 力学量
- 应用:
 - 实际气体的物态方程(计及分子间相互作用)
 - $E = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \to Z \to f_{ij} = e^{-\beta \phi(r_{ij})} 1 \to 第二位力系数 B \to 范德瓦尔斯方程$
 - 固体的热容
 - $E = \phi_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \& (\omega = ck \to D(\omega) d\omega) \to U \to C_V$

知识点总结:巨正则系综

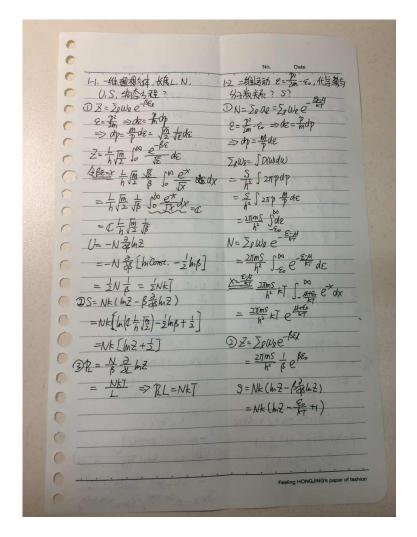
- 确定的化学势µ、体积V、温度T
- 推导思路
 - 热源远大于系综 & 等概率原理 $\rho_s \propto \Omega_r (N^{(0)} N_s, E^{(0)} E_s)$
 - $\ln \Omega_r (N^{(0)} N_s, E^{(0)} E_s) = \ln \Omega_r (N^{(0)}, E^{(0)}) \alpha N \beta E_s$ = $\rho_s = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N \beta E_s}$
 - 状态变为能级 $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{S} e^{-\alpha N \beta E_l} = \sum_{N} \frac{e^{-\alpha N}}{N!h^{Nr}} \int e^{-\beta E(q,p)} d\Omega$
- $\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \ U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \ Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi \ S = k \left(\ln \Xi + \alpha \overline{N} + \beta U \right)$
- 涨落 $\overline{(N-\overline{N})^2} = -\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \alpha}\right)|_{T,V} = kT^2\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)|_{T,V} = \frac{kT}{V}\kappa_T$

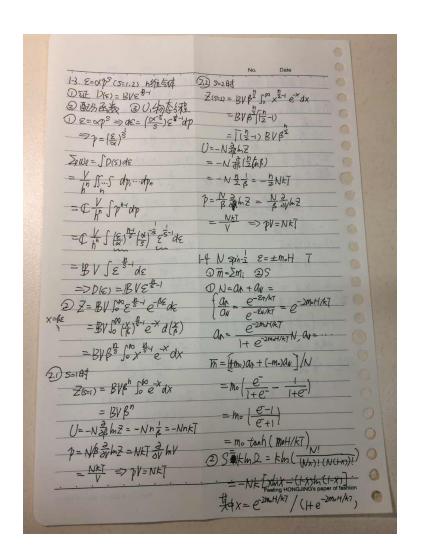
例题

I. BOLTZMANN DISTRIBUTION

- 1. 一维长度为L的理想气体,分子数为N,求系统的内能,熵,状态方程。(07秋)
- 2. 分子在固体吸附面上做二维运动 $\epsilon = \frac{p^2}{2m} \epsilon_0$,求被吸附分子的化学势与吸附面上平均分子数的关系,并求体系的熵。(05春)
- 3. 考虑由能谱关系为 $\epsilon = \alpha p^s$ (α 为常数,s=1,2)的粒子组成的n维经典理想气体。(a)试证明粒子的能态密度 $D(\epsilon) = BV\epsilon^{\frac{n}{2}-1}$,B为常数。(b)求粒子的配分函数。(c)求气体的内能和物态方程。(03秋)
- 4. 晶格中N个自旋1/2的粒子处在均匀磁场H中,能量可以为 $\pm m_0 H$, m_0 是粒子的磁矩。温度为T。(1)求系统的总磁矩。(2)求系统的熵。(07春)

解答





例题

II. FERMI AND BOSE DISTRIBUTION

1. 某系统电子能态密度为

$$g(\epsilon) = \left\{egin{array}{ll} 0 & \epsilon < 0 \ g_0 & \epsilon > 0 \end{array}
ight.$$

电子总数为N。求(a)T=0K时的化学势,总能,(b)在非简并条件下系统的化学势,总能。(04秋)

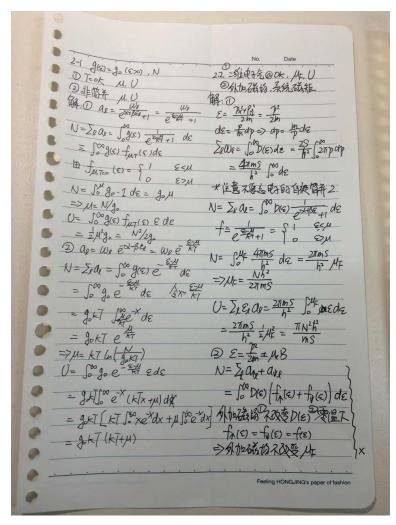
- 2. 求二维电子气体在0K时的费米能,内能。沿Z方向加一个B的磁场,系统会出现Pauli顺磁性,求系统磁矩。(07秋)
- 3. 关于简并费米气体的性质。(??)
- 4. 由爱因斯坦模型,求解二维系统晶格振动的自由能,熵和等容比热。(??)
- 5. 关于德拜模型的求解。(04春)
- 6. 关于光子气体的性质,态密度,配分函数。(04春)

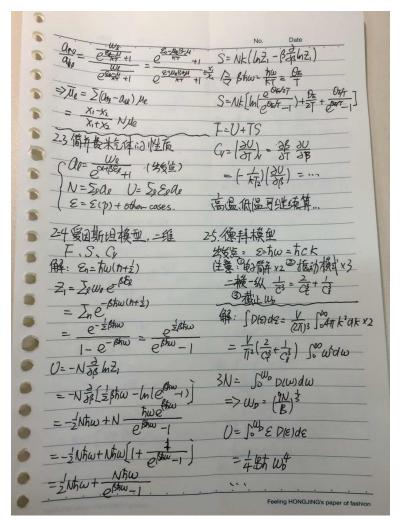
例题

III. OTHERS

- 1. 分别划出经典粒子、光子、有质量玻色子、费米子组成的近独立粒子系统的比热随温度变化的趋势,并述原因。(04秋)
- 描述近独立粒子体系平衡态的分布有那几种。简述各分布所对应粒子的性质。简述推导它们的主要步骤。 (03秋,05春)
- 3. 费米气体在准静态绝热过程中压强和温度满足关系 $PV^{\gamma} = Constant$ 。求 γ 的值。(07春)

解答





解答

