

热力学与统计力学知识点总结： 从入门到放弃

蔡家麒

@ 华中科技大学物理学院

<https://physcai.com>

Email: caidish@hust.edu.cn

目录

	Page
0.1 热力学与统计物理的重要性	3
0.2 学习建议和参考资料	4
1 前置内容	6
1.1 温度和玻尔兹曼因子	6
2 气体动理论	8
3 输运与热扩散	9
4 第一定律	10
4.1 热力学第一定律, 能量, 与热容	10
4.2 等温和绝热过程	11
5 第二定律	12
5.1 卡诺热机	12
5.2 熵	12
5.3 信息论	13
6 第三定律	14
7 热力学的应用	15
7.1 热力学势	15
7.2 细杆, 气泡和磁体	15
8 统计力学	17
8.1 能量均分	17
8.2 正则系综配分函数	17
8.3 巨正则系综配分函数	18
9 统计力学的应用	19
9.1 理想气体的统计力学: 正则系综的应用	19
9.2 化学反应	19

9.3	光子的统计力学	20
9.3.1	光子的热力学	20
9.3.2	光子气体的统计力学	20
9.4	声子的统计力学	21
9.4.1	爱因斯坦模型	21
9.4.2	德拜模型	21
9.4.3	声子色散关系	21
10	超越理想气体	22
10.1	相对论性气体	22
10.2	实际气体	22
10.2.1	实际气体的热力学相变	22
10.3	冷却真实气体	22
10.4	相变	23
10.5	微观量子粒子的统计和 BEC	24
11	习题选编	25

0.1 热力学与统计物理的重要性

热力学与统计物理, 又称作统计力学, 热统等, 是四大力学之一, 也是物理系本科生必修专业内容之一.

我们在诸多专业课的学习中就已经提及到了神秘的统计力学的影子: 我们在理论力学中学习勒让德变换的时候曾指出, 热力学中诸势函数及其宗量之间的关系可以由勒让德变换轻松导出; 我们同样在理论力学的刘维尔方程指出, 刘维尔定理是统计力学的一个重要基石; 在电动力学中, 我们在处理介质的宏观电磁性质时, 不加证明地使用了统计力学的假设和线性响应理论; 我们在量子力学也学习过, 全同粒子的交换对称性对宏观量子体系的影响, 那个时候我们也证明过费米子统计力学的一系列结论. 此外, 我们在数学物理方程的课程中, 学习混沌相关章节, 提及到了, 统计力学的一个基石是各遍历性假说.

由此看来, 统计力学无疑是基础且重要的: 他应用的是科学的方法, 导出的是物理学各门类的重要结论. 为什么统计力学如此重要? 一个显然的原因是, 其他的专业课程, 无论是理论力学, 电动力学和量子力学, 都是还原的, 也即, 从微观单粒子 (注意: 对于电动力学来说, 常研究单频支场辐射等, 对于理论力学来说, 多粒子体系---刚体, 本质上是一个微观系统.) 出发的理论. 这些微观单系统往往是保守的. 而真实体系要么是这种微观单系统的集合, 要么是和一个大的热源 (即环境) 接触, 所以大量的实际可观测量都是需要对这样一些开放宏观系统去定义的, 这刚好就是热力学和统计力学的研究内容.

热力学与统计力学的历史非常久远了 (相较量子力学和电动力学). 它的一个起源是 19 世纪, 人们希望理解热机中的热功转换问题. 而统计力学则起源于, 对系统微观态的统计行为的关注.

在前沿科学上, 统计力学也无疑是非常重要的, 在我看来, 现代前沿物理的发展有三点:

- 物理学的几何描述, 主要是规范, 几何和拓扑. 我们知道, 物理学中最为宏大基本的标准模型是一个规范理论, 规范场中最著名的 Anderson Higgs 机制对粒子——希格斯粒子, 其灵感率先来自于 Anderson 对固体中超导现象的研究. 而处理固体体系, 统计力学显然是一个前置的内容. 而拓扑更不必说, 目前, 拓扑绝缘体, 外尔半金属的已经可以独立成为一个科目, 具有广泛的前景和基础物理内涵. 最重要的一类拓扑理论, Chern Simons 理论, 来自于二维量子霍尔体系, 对量子霍尔体系的实验验证, 均需要宏观输运理论去预言. 统计物理显然是作为一个桥梁, 一个链接物理学几何描述和其带来的真实的物理后果的桥梁.
- 物理学中的关联, 纠缠和相干. 我们知道, 单粒子体系只有自关联的结构; 互关联, 纠缠和相干都是来自于多体系统, 度量纠缠的一个重要信息量, 冯诺依曼熵, 其根本概念, 熵, 就来自统计物理学的研究. 从关联, 纠缠和相干出发, 我们可以构造一大类新奇有趣的量子体系, 例如多体局域体系, 去验证和建立真正的量子统计力学, 我们同时也可以上面提

及到的几何描述 (准确的说, 是度量) 去验证体系的性质, 这极大的拓宽了统计力学的适用范围.

- 物理学中的控制, 包括人工材料, 人工格点体系, 人工规范场等等控制技术. 不必说, 在这个层面上, 由于和实验紧密相关, 而绝大多数人类能控制的系统, 即便是单粒子系统, 也是和一个庞大的外界环境耦合起来的, 为了探究清楚个中物理, 我们更加需要统计物理学参与进来.

综上所述, 统计物理学不仅仅是一门古老的, 带来智慧的学科, 同样也具有新颖性和前沿性. 所以我们一定要学好这门课.

0.2 学习建议和参考资料

1. 这个小复习资料会尽量只包括最简单的结论, 略去几乎所有推导.
2. 热统是一门连贯的学科. 热统一些重要的概念, 往往不局域在某一两个章节, 而是遍布整本书的, 学习热统特别要注意, 我们需要瞻前而顾后, 反复咀嚼各种近似和数学推导带来的直接物理后果.
3. 热统是一门非第一性的高级学科, 在学习的时候, 我们要敏锐的察觉到热统里哪些是显然不合理的近似, 而为什么我们需要使用不合理的近似去构造一个 toy model? 俗话说: 好的物理学家做合理的近似, 而伟大的物理学家做不合理的近似. 为什么不合理的近似那么重要? 近似背后的物理实质, 也是我们需要紧密的去观察的.
4. 这是一门上课很难听懂 of 学科. 这么课程逻辑链很长, 各种逻辑结构又十分复杂, 容易发生两种情况, 一是: 经常学着学着就忘记自己要去干嘛了; 二是: 学着学着就想到了一个不得了的东西, 然后就思考那个不得了的东西于是抬头老师已经讲不见了. 一个基本的处理办法是, 我是把老师的课当作复习课的, 基本上自己先在假期花了两三周, 详细推导了整本书的结论, 然后听老师讲的时候, 一定不要胡思乱想, 把想法记录下来回去再来看 (当然, 我经常记录下来之后, 回来再看我的记录, 我自己都不知道自己记录的啥了.....)
5. 应当辅以大量的习题. 这门课可是吃饭的家伙...

参考数目包括但不限于:

1. 热物理概念,
2. 热力学统计物理, 汪志诚
3. 热力学, 王竹溪

4. Statistical Mechanics, Pathria
5. Introduction to Modern Statistical Mechanics, David Chandler

1 前置内容

热力学中的可观测量和它们的划分

- 广延量: 与系统大小成比例的量. 例如, 体积 V 和能量 U 以及熵 S .
- 强度量: 与系统大小无关的量. 例如, 压强 p 和温度 T .

热统发展综述:

- 经典热力学: 研究的是宏观性质.
- 气体动理学: 开始通过考虑与单个分子运动相关联的概率分布来确定气体的性质.
- 统计力学尝试对系统各微观态进行描述, 并以此作为出发点, 通过统计的方法从微观态导出宏观态.

1. 热量是转移的热能: 内部的物理---转移, 意味着热量是一个相对量, 是一件事相对另一件事才会出现的东西. 热量是能量.

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, Q = Q(p, V)$$

2. 热容的定义是:

$$C_{V,p} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V,p}$$

1.1 温度和玻尔兹曼因子

- 热力学第零定律: 如果两个系统的每一个都与第三个系统单独处于热平衡, 则它们彼此也处于热平衡.
- 第二个系统就可以良定义温度计.
- 温度计的原理: 利用液体的体胀系数几乎恒定, 利用温度和电阻的关系, 利用理想气体状态方程, 利用液气共存的温度-压强关系等.
- 微观态: 每一个客体本身所在的态, 然后对这些态做一个集总. 宏观态, 单个客体容许的态的集合.
- 等概率原理: 微观态等概率出现

- 温度的统计定义: $\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{d \ln \Omega}{dE}$
- 系综分为: 微正则系综 (每一个系统具有确定且相同的能量), 正则系综 (每一个系统都可以和一个巨大的热源交换能量), 巨正则系综 (每一个系统都可以和一个巨大的源交换能量和粒子)
- 正则系综, 系统处于微观态的分布为玻尔兹曼分布: $P(r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$
- 玻尔兹曼分布是粒子数和总能量守恒下的最大熵分布.

2 气体动理论

1. 速度分布: $g(v_x) \sim e^{-\beta(\frac{1}{2}mv_x^2)}$

2. 速率分布: $f(v) \sim v^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)}$

3. 麦克斯韦玻尔兹曼分布的重要均值: $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$, $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$

4. 麦克斯韦玻尔兹曼分布的实验验证: 利用速度选择器.

5. 分子的角分布: $v \cos \theta n f(v) dv \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$

6. 理想气体压强:

$$\begin{aligned} p &= \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} 2mv \cos \theta d\theta \left(v \cos \theta n f(v) \frac{1}{2} \sin \theta \right) \\ &= \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle \end{aligned}$$

7. 理想气体状态方程: $p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle = \frac{Nk_B T}{V}$

8. 分压定律: 几种气体的混合物, 总压强是混合物中各组份产生的压强的和.

9. 理想气体的分子通量

$$\Phi = \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta v \cos \theta n f(v) dv \frac{1}{2} \sin \theta d\theta = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

10. 联立通量可以得到分子泄流.

11. 平均散射时间: $\tau = \frac{1}{n\sigma v_r}$, 碰撞截面 $\sigma = \pi d^2$, $v_r \approx \sqrt{2}v$, 平均自由程 $\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

3 输运与热扩散

1. 粘性系数: $\eta = \frac{1}{3}nm\lambda\langle v \rangle$, 结论: $\eta \sim T^{1/2}, \eta \sim \frac{\sqrt{m}}{d^2}$
2. 热传导系数 $\kappa = \frac{1}{3}C_V\lambda\langle v \rangle$, 结论: κ 与 p 无关, $\kappa \sim T^{1/2}$
3. 扩散系数 $D = \frac{1}{3}\lambda\langle v \rangle$, 结论: $D \sim p^{-1}, D \sim T^{3/2}, D \sim m^{-1/2}d^{-2}$
4. 扩散系数和粘性系数的关系 $D\rho = \eta$
5. 热扩散方程: $\partial_t T = D\nabla^2 T$, 恒稳状态: $\nabla^2 T = 0$, 含源热扩散: $\partial_t T = D\nabla^2 T + \frac{H}{C}$, 粒子扩散方程 $\partial_t n = D\nabla^2 n$

4 第一定律

4.1 热力学第一定律, 能量, 与热容

1. 系统: 宇宙中任何我们选来研究的部分. 环境: 系统附近的部分. 热力学平衡: 宏观观测量不再随着时间变化.
2. 态函数: 宏观可观测并且历史无关的量. 例如: 体积压强温度内能. 态函数都具有恰当微分, 用非恰当微分表示的量都不是态函数. 态函数可以是广延量和强度量.
3. 热力学第一定律 $dU = dQ + dW$, $dW = -pdV$, $dW = Fdx$, $dW = \sigma dA$, $dW = -mdB$, 第一类永动机不可实现. 记住, Q 是对体系供给的热量, dW 是对体系做的功.
4. 热容的一些推导:

考虑内能是系统体积和温度的函数, 有: $U = U(V, T)$ 因此

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

从而得到:

$$\frac{dQ}{dT} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, C_P = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V$$

5. 例子 (自行推导): 理想气体 $C_p - C_V = nR$, $C_V = \frac{3}{2}nR$, $C_p = \frac{5}{2}nR$
6. $dU = C_V dT$ 成立的条件: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, 理想气体符合这个条件.
7. 单原子分子的绝热指数 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

4.2 等温和绝热过程

1. 绝大部分宏观过程不可逆, 无摩擦且准静态过程是可逆的.
2. 理想气体的等温膨胀中, 因为 U 只是 T 的函数, 所以: $\Delta U = 0$, 因此 1mol 理想气体在温度 T 从 V_1 等温膨胀到 V_2 吸收热量: $\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$
3. 理想气体的绝热膨胀, 有 $dQ = 0$ 因此 $PV^\gamma = const$

5 第二定律

5.1 卡诺热机

1. 第二定律的克劳修斯表述: 不可能有这样的过程, 其唯一的结果是将热量从低温物体转到高温物体.
2. 第二定律的开尔文表述: 不可能有这样的过程, 其唯一的结果是热量完全转化为功.
3. 卡诺热机: 由两条可逆的绝热线和两条可逆的等温线组成. 在两条等温线中, 热膨胀过程吸收热量, 压缩过程释放热量, 因此做的总功是 $W = Q_h - Q_1$
4. 卡诺循环的基本结论, 工作在两个温度为 T_h 和 T_1 热源之间, 有关系 $\frac{Q_h}{Q_1} = \frac{T_h}{T_1}$, 因此, 卡诺热机的效率是 $\eta = \frac{Q_h - Q_1}{Q_h} = 1 - \frac{T_1}{T_h}$
5. 卡诺定理指出, 任何工作在两给定温度热源之间的所有热机中, 没有一个热机的效率高于卡诺热机. 这个证明可以用克劳修斯表述出发. 同时我们也可以证明卡诺定理, 克劳修斯表述和开尔文表述的等价性.
6. 克劳修斯定理指出, 对任意一个循环有:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

特别地, 等号在循环可逆时候成立.

5.2 熵

1. 熵的定义: $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$, 对于绝热过程, 显然熵变为 0.
2. 对于不可逆过程, 有 $dS \geq 0$. 这导出了一个事实, $U_{universe} = const$, $S_{universe}$ 不断增加.
3. 热力学第一定律的另一种写法: $dU = TdS - pdV$, 虽然看起来只对可逆过程有用, 但是由于其路径无关性, 对不可逆过程也可以使用.
4. 例子, 理想气体的熵变, 焦耳膨胀, 虽然这是一个不可逆过程, 但是利用路径无关性, 可以构造之间的一个可逆过程用来计算熵. 但是, 对于可逆等温膨胀, 虽然气体的熵变等于焦耳膨胀的, 但是环境和宇宙的并不等于。

5. 对于焦耳膨胀, 显然 $\Delta Q = 0 \leq T\Delta S = R \ln 2$.
6. 熵的统计 $S = k_B \ln \Omega$
7. 不同的理想气体混合会有混合熵出现.
8. 解决麦克斯韦妖问题的关键在于, 该小妖要去储存信息, 这伴随着熵的增加。
9. 熵的吉布斯表示 $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$
10. 最大化熵会带来玻尔兹曼分布。

5.3 信息论

1. 信息的定义是: $Q = -k \log P$, 信息熵 (香农) 的定义是 $S = \langle Q \rangle = \sum_i Q_i P_i = -k \sum_i P_i \ln P_i$ 。香农熵量化了, 测量一个量之前, 它的不确定性是多少。
2. 洞察到信息和热力学的关系, 就可以解决麦克斯韦妖。
3. 香农无信噪编码定理表明, 如果我们的信息源拥有熵 S , 无噪声压缩序列 R 可靠的存在条件是: $R > S$ 。
4. 量子信息熵的定义是 $S(\rho) = -\text{Tr}(\rho \log \rho)$
5. 最大熵估计是与给定数据相一致的最小无偏估计。

6 第三定律

1. 通过力学量给出的熵可以相差一个常数，但是第三定律告诉我们熵在一个特定温度，即绝对零度的值。
2. 热力学第三定律的不同表述：接近于绝对零度时，处于内平衡的一个系统中的所有反应发生时熵不变；处于内平衡的所有系统的熵在绝对零度时是相同的，可以取为 0。处于内平衡的系统的每个方面对系统熵的贡献随着 $T \rightarrow 0K$ 而趋于 0。

7 热力学的应用

7.1 热力学势

- 热力学势是具有不同宗量的，具有能量量纲的量，用以表征不同的过程和导出不同的热力学量之间的关系。
- 内能 $U = TdS - pdV$, 焓 $H = U + PV$, 亥姆霍兹函数 $F = U - TS$, 吉布斯函数 $G = H - TS = U + PV - TS$.
- 自由能定义为，依赖于系统能够提供的可得到的有用功的大学的量。注意这是在约束下的。例如，恒温度条件下，可以证明 $dW \geq dF$, 亥姆霍兹函数变为亥姆霍兹自由能。在压强和温度不变的情况下， G 变为吉布斯自由能。
- 资用能定义为 $A = U + p_0V - T_0S$, 其中 T_0, p_0 是热源的性质。资用能一直满足 $dW \geq dA$, $dA \leq 0$, 资用能一直在减小，系统达到平衡的时候取得极小值。
那么一个和这个热源接触的系统使得资用能取得最小值。那么 S, V 一定时, U 取最小值; S, p 一定时 H 取最小值, T, V 一定时 F 取最小值, T, p 一定时, G 取极小值。
- 四个函数可以用来构造出麦克斯韦关系，麦克斯韦关系是联系可观测量的偏微分和难以测量的量的偏微分的关系。

7.2 细杆，气泡和磁体

1. 不同系统的功可以写作下面的表

流体	$-pdV$
弹性杆	$f dL$
液体膜	γdA
电介质	$-\vec{p}_E d\vec{E}$
磁介质	$-\vec{m} d\vec{B}$

2. 我们可以导出，拉伸一根丝会让它熵增加。
3. 我们可以导出，液体的压强减去大气压是 $p = \frac{2\gamma}{r}$
4. 顺磁体系满足居里定律. $\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}$, 且 $\chi \sim \frac{2\gamma}{T}$. 这个体系可以用等温磁化和绝热去磁降温.

5. 热力学第三定律推论到, 随着 $T \rightarrow 0K$, 热容趋于 0, 热膨胀停止, 没有气体可以保持理想气体, 居里定律失效。
6. 有限的步骤达到绝对零度是不可能的。

8 统计力学

8.1 能量均分

一个系统的能量 $E = \alpha x^2$ 给出，我们考虑占据分布是一个玻尔兹曼分布，那么：

$$P(x) = \frac{e^{-\beta\alpha x^2}}{\int dx e^{-\beta\alpha x^2}}$$
$$\langle E \rangle = \int dx P(x) E = \frac{1}{2} k_B T$$

这很容易被推广到无相互作用的多个平方项的情况.

1. 能量均分定理：f 为系统平方模的总数，那么 $E = \frac{f}{2} k_B T$, $C_V = \frac{f}{2} R$, $C_p = (\frac{f}{2} + 1) R$, $\gamma = 1 + \frac{2}{f}$

单原子分子	平动	$f = 3$
2. 双原子分子	平动和转动	$f = 5$
双原子分子	平动转动和振动	$f = 7$

3. 固体的热容是 $3Nk_B T$.
4. 能量均分定理一般在高温的情况下适用的非常好，因此也是精细理论的高温极限。
5. 可能除了二次势还是高次势能，这样，温度也不能太高.

8.2 正则系综配分函数

1. 一个体系的配分函数可以确定体系所有力学量的性质.
2. 正则系综的配分函数 $Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$
3. 解决热力学问题的步骤：求配分函数，然后从配分函数中解压力学量。
4. 态函数和配分函数的关系 $U = -\frac{d \ln Z}{d\beta}$, $S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$, $F = -k_B T \ln Z$, 压强 $p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T$, 热容 $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$, 压强 $p = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T$, 焓 $H = U + pV$, 吉布斯函数 $G = F + pV$.

5. 温度和能级分布的关系: 1, 如果 $k_B T$ 远小于第一个激发能量, 那么体系将处于基态. 2, 如果能级数有限, 而 $k_B T$ 远大于最低和最高能级之间, 则各能级的占据概率相等. 3, 如果能级无限, 而 $k_B T$ 远大于相邻能级的间隔, 那么平均能量随 T 线性地上升, 并且可以得到和能量均分定理一样的结果.
6. 组合配分函数, 如果能谱 $E_{ij} = E_i^{(a)} + E_j^{(b)}$, 其中 $Z = \sum_i \sum_j e^{-\beta(E_i^{(a)} + E_j^{(b)})}$, 则 $Z = Z_a Z_b$, 即为各个组分配分函数的乘积.

8.3 巨正则系综配分函数

1. 粒子数变化的时候, 第一定律和第二定律变成 $T = TdS - pdV + \mu dN$.

2. 化学势更有用的定义:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T}$$

3. 化学势的物理内涵: 在粒子流动的时候扮演和 β 一样的角色。

4. 巨配分函数:

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$$

5. 巨配分函数下的热力学量: 粒子数 $N = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{\beta}$, 内能 $U = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\mu} + \mu N$, 熵 $S = \frac{U - \mu N + k_B T \ln \mathcal{Z}}{T}$

6. 巨配分函数中可以定义一个新的物理量, 巨势能 Φ_G

$$Z = e^{-\beta \Phi_G}$$

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

$$d\Phi_G = -SdT - pdV - Nd\mu$$

7. 化学势可以当做单粒子吉布斯函数 $\mu = \frac{G}{N}$, 这也意味着, 压强和巨势有关系 $\Phi_G = -pV$
8. 上面的分析可以推广到多粒子的情况: $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$, 并可以得到其他的量。
9. 考虑粒子任意的产生和湮灭, 又有一个热源供给。如果约束固定体积和恒定温度, 合适的资源是亥姆霍兹函数, 就有 $\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = 0 \rightarrow \mu = 0$, 这就给出了一个重要的结论, 粒子数不守恒的粒子系统的化学势为 0。

9 统计力学的应用

9.1 理想气体的统计力学：正则系综的应用

1. 理想气体的态密度:

$$N = \frac{4}{3}\pi k^3 \frac{V}{8\pi^3} \rightarrow dN = 4\pi k^2 \frac{V}{8\pi^3} dk$$
$$g(k) = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2}$$

2. 理想气体的单粒子配分函数

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta E(k)} g(k) dk, E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$
$$Z_1 = \frac{V}{\hbar^3} \left(\frac{mk_B T}{2\pi} \right)^{3/2}$$

3. 热波长和量子密度: $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}, n_Q = \frac{1}{\lambda_{th}^3}$, 在这个定义下: $Z_1 = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$

4. 可分辨 N 粒子的配分函数是 $Z_N = (Z_1)^N$, 不可分辨的配分函数是 $Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$

5. 我们可以由配分函数得到态函数 $U = \frac{3}{2} N k_B T$, $F = N k_B T [\ln(n \lambda_{th}^3) - 1]$, $S = \frac{U - F}{T} = N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln(n \lambda_{th}^3) \right]$

6. 可分辨粒子的熵不是要给广延量, 对这个问题的思考得到解决的办法是通过上面的不可分辨粒子。这个问题叫做吉布斯佯谬。

9.2 化学反应

1. 对于化学反应 $\sum_{j \leq P} (-v_j) A_j \rightarrow \sum_{j > P} (-v_j) A_j$, 等温等压下, 吉布斯函数取最小值, 方程的平衡条件给出

$$\sum_j \mu_j dN_j = 0 \rightarrow \sum_j v_j \mu_j = 0$$

2. 化学反应平衡常数 $K = -\frac{\Delta_r G}{RT}$

3. 勒夏特列原理: 处于平衡态的系统受到扰动时, 系统以使这个扰动极小化这种方式做出响应。

4. 熵力: 化学势之差使得粒子从一个源运动到另一个源, 因为需要到达联合系统的平衡态, 这样就产生了一个力。这种热力学力叫做熵力, 这个力的效果的一个演示就是渗透现象。
5. 从溶剂到溶液通过半透膜会出现渗透流。渗透压 Π 遵循 $\Pi V = n_B RT$, 其中 $\frac{n_B}{RT}$ 是溶质的浓度。

9.3 光子的统计力学

9.3.1 光子的热力学

1. 光子的经典热力学理论给出 $u = \frac{U}{V} = n\hbar\omega$, 然后利用粒子气体的动理学公式 $p = \frac{1}{3}nm\langle v^2 \rangle$ 得到, 为了得到可观测量, 我们通过公式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial(uV)}{\partial V}\right)_T = u = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\ \rightarrow u &= \frac{1}{3}T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - \frac{u}{3} \rightarrow u = AT^4 \end{aligned}$$

得到了内能, 那么辐射强度可以得到

$$F = \hbar\omega\Phi = \hbar\omega\left(\frac{1}{4}nc\right) = \frac{1}{4}uc = \left(\frac{1}{4}Ac\right)T^4 = \sigma T^4$$

2. 谱能量密度的定义是, $u_\lambda d\lambda$ 是波长位于 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 之间的光子的能量密度。
3. 利用横稳条件, 可以得到谱吸收率 α_λ 和谱辐射率 e_λ 的关系: $\frac{e_\lambda}{\alpha_\lambda} = \frac{c}{4}u_\lambda$
4. 理想黑体的定义是对所有波长的吸收率都为 1 的物体, 包含在黑体腔中的光子气体是黑体辐射。

9.3.2 光子气体的统计力学

1. 光子的态密度:

$$\begin{aligned} N &= 2\frac{V}{8\pi^3}\frac{4}{3}\pi k^3 \rightarrow dN = 2\frac{V}{8\pi^3}4\pi k^2 dk \\ \rightarrow g(k) dk &= \frac{Vk^2 dk}{\pi^2} \\ g(\omega) d\omega &= \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \end{aligned}$$

2. 光子的内能:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty g(\omega) d\omega \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) = \left(\frac{V\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3}\right) T^4 \\ A &= \frac{4\sigma}{c} \rightarrow \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3} \end{aligned}$$

3. 波长分布函数:

$$u = \frac{U}{V} = \int u_\omega d\omega$$

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1}$$

4. 在长波近似下, 退化为 $u_\lambda \sim \frac{T}{\lambda^4}$, 称作瑞利金斯定律

9.4 声子的统计力学

9.4.1 爱因斯坦模型

1. 爱因斯坦模型中, 每个声子都具有能量 $\hbar\omega_E$

2. 得到的单模式配分函数 $Z_k = \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_E\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega_E\beta}}$, 从而得到内能 $U = 3R\Theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)$, $\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$, 在高温的时候是 $3RT$, 低温的时候指数趋于零, 和实验吻合不上

9.4.2 德拜模型

1. 德拜模型在爱因斯坦模型的基础上, 认为简正模具有某些分布:

$$\int g(\omega) d\omega, \omega = v_s q$$

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

2. 在上面分布的基础上, 我们就可以得到德拜固体的统计力学:

$$\ln Z = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \ln \left[\frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \right]$$

$$\rightarrow U = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}$$

3. 德拜模型的内能高温时是 $3RT$, 低温时 $\sim T^4$.

9.4.3 声子色散关系

固体物理中有讨论, 略。

10 超越理想气体

10.1 相对论性气体

1. 非相对论色散关系 $E = \frac{p^2}{2m}$, 相对论色散关系 $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$, 极端相对论色散关系 $E = pc$.

10.2 实际气体

10.2.1 实际气体的热力学相变

10.3 冷却真实气体

1. 真实气体的焦耳膨胀系数:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right]$$

2. 真实气体的等温膨胀:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

3. 焦耳开尔文膨胀: 考虑高压气体 p_1 通过一个节流阀进到 p_2 的低压区, 那么气体从 V_1, U_1 状态进入 V_2, U_2 状态, 列出做功的方程, 有:

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

或者 $H_1 = H_2$, 即这是一个焓不变的过程. 气体温度的改变可以算的:

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$
$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JK} dp$$

这是一个不可逆过程, 熵变大于 0, 同时 μ_{JK} 可正可负, 所以可以在等焓面上画出 $\mu_{JK} = 0$ 的曲线, 即反转曲线.

4. 利用焦耳开尔文膨胀可以实现气体的液化, 此时为了让液化器的效率最高, 我们需要液化器工作在反转曲线上.

10.4 相变

1. 相变潜热的大小为 $L = T_c(S_2 - S_1)$ 其中 T_c 是相变温度, 这意味着熵有一个不连续性.
2. 相平衡的时候, 每个共存相都有相同的化学势. 稳定相是 μ 最低的相.
3. 通过上面两个条件, 我们可以得到描述相界的方程: 克劳修斯-克拉伯龙方程:

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

4. 在三相点附近, 升华潜热等于融化潜热加上汽化潜热.
5. 除了稳定相, 体系还能有亚稳定相: 即表面张力阻止相变, 出现过冷气体和过热液体.
6. 吉布斯相律: 考虑 C 元系统, 处于 P 个相中, 吉布斯相律告诉我们, 体系的自由度 $F = C - P + 2$, 这可以从简单的三个平衡条件 (热平衡, 力学和相平衡) 推导而出.
7. 依数性, 纯的溶剂 A 中加入溶质 B, 会使得融化的沸点升高, 凝固点降低, 称作依数性.
8. 相变的分类: 一级相变具有潜热, 熵显示不连续性 (进而自由能的一阶导数), 例如固液相变, 固气相变和气液相变. 二级相变没有潜热, 熵的导数 (进而自由能的二阶导数) 不连续, 包括超导相变, 等等级别. 现代的分类则只区分一级相变 (有潜热) 和连续相变 (无潜热).
9. 某些相变和对称性破缺具有深刻的联系.
10. Ising 模型的相变可以用 monte carlo 模拟去计算.

10.5 微观量子粒子的统计和 BEC

1. 玻色爱因斯坦统计和费米狄拉克统计来自于微观粒子不同的交换对称性.
2. 玻色子是交换对称的, 费米子是交换反对称 (因而具有泡利不相容原理)
3. 在考虑了全同粒子的统计之后, 有 $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} \pm 1}$, 对于费米子取 +, 对于玻色子取 -, 对于微观粒子的统计, 简单的办法是去考虑分布函数:

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

4. 无相互作用气体的巨势可以简单的求出:

$$\Phi_G = -k_B T \ln \mathcal{Z} = \mp k_B T \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{\beta(\mu-E)}) g(E) dE$$

$$g(k) dk = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} \rightarrow g(E)$$

5. 经过计算我们知道费米气体的性质: 由于不相容原理导致的费米面, 费米波矢, 费米温度等等.
6. 经过计算我们发现化学势能有可能无解. 原因是玻色-爱因斯坦凝聚, 在基态有宏观的粒子占据.

11 习题选编