热统及格手册

参宿四星云

2023 年 9 月 5 日

系统的种类	物质交换	能量交换	系综的种类	宏观条件		
孤立系统	$\times$	$\times$	微正则系综	N	V	E
闭系	$\times$	$\surd$	正则系综	N	V	T
开系	$\surd$	$\surd$	巨正则系综	μ	V	T

数学技巧： 偏微分读取、隐函数求导（3 个变量）、链式法则、雅克比行列式 *、Γ 函数、高斯积分、积分因子 *、拉格朗日乘子法 *、斯特林公式……

1. 闭系的基本推导

1.1 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W = \text{吸热} - \text{做功} \qquad \mathrm{d}U = đQ + đW$$

1.2 做功（机械操控）

准静态过程外界对系统做功：

$$đW = -p\mathrm{d}V = -Y\mathrm{d}y = -\sigma\mathrm{d}A = -U\mathrm{d}q$$

1.3 热力学第二定律

$$(\Delta S)_{\text{绝热}} \geqslant 0$$

1) 热力学温标/理想气体温标 $T \quad \longrightarrow \quad \mathrm{d}S \geqslant \dfrac{đQ}{T}$

2) 直接定义广延态函数 $\quad S(U,y) = S(U,V) \quad \longrightarrow \quad T := \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V \geqslant 0$

1.4 热量交换

准静态过程系统吸收热量：

$$đQ = T\mathrm{d}S$$

状态方程：

$$f(p,V,T) = 0$$

热容

$$\text{基本定义} \quad C = \frac{đQ}{\mathrm{d}T}$$

$$\text{等容热容} \quad C_V = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \xlongequal{\text{理想气体}} \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$$

$$\text{等压热容} \quad C_p = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \xlongequal{\text{理想气体}} \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}$$

导出量的定义	导出量的微分关系	麦克斯韦关系	使其不变的可逆过程
$\Delta U = Q + W$	$\mathrm{d}U = +T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	理想气体恒温过程
$H = U + pV$	$\mathrm{d}H = +T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$	理想气体恒温过程
$F = U - TS$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = +\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	恒温恒容过程
$G = F + pV$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	恒温恒压过程
$S \overset{*}{=} \frac{\text{đ}Q}{T}$			绝热过程

例 1. 求温度不变时焓随压强的变化率与物态方程的关系。(P45 Eq.2.2.10)

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{T\partial S + V\partial p}{\partial p}\right)_T \\
&= T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \\
&= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V
\end{aligned}
$$

2. 开系的基本推导

广延量：S V N U H F G

强度量：T p μ

	$\mathrm{d}U = +T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$	$U(S,V,N) = N\cdot u(S/N, V/N)$
	$\mathrm{d}H = +T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$	$H(S,p,N) = N\cdot h(S/N, p)$
	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$	$F(T,V,N) = N\cdot f(T, V/N)$
	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$	$G(T,p,N) = \underbrace{N\cdot g(p,T)}_{\text{成功分离变量}} = N\mu$
$J = F - \mu N = -pV$	$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu$	$J(T,V,\mu)$

2.1 平衡条件

$$\delta S = 0 \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} T^\alpha = T^\beta & \text{热平衡条件} \\ p^\alpha = p^\beta & \text{力学平衡条件} \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & \text{相变平衡条件} \end{cases}$$

2.2 多元复相系的热力学

等温等压下，平衡态时 G 最小（吉布斯判据）：

$$\delta G = 0$$

整个系统达到平衡时，对于两相中均存在的任一组元，这个组元在两相中的化学势相等：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, \cdots, k)$$

例 2. （P110 习题 4.4）

4–4 （原 4.4 题）

理想溶液中各组元的化学势为

$$\mu_i = g_i(T,p) + RT\ln x_i.$$

（a）假设溶质是非挥发性的. 试证明，当溶液与溶剂的蒸气达到平衡时，相平衡条件为

$$g_1' = g_1 + RT\ln(1-x),$$

其中 g_1' 是蒸气的摩尔吉布斯函数，g_1 是纯溶剂的摩尔吉布斯函数，x 是溶质在溶液中的摩尔分数.

（b）求证：在一定温度下，溶剂的饱和蒸气压随溶质浓度的变化率为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = -\frac{p}{1-x}.$$

(a) 相变平衡时，溶剂在液、气两相的化学势相等：

$$\mu_1 = \mu_1'$$

溶剂在溶液中的摩尔分数为 $1-x$，在蒸气中的摩尔分数为 1，那么

$$g_1 + RT\ln(1-x) = g_1'$$

(b) 令 T 不变，上式对 p 求偏导：

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T - \frac{RT}{1-x}\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial g_1'}{\partial p}\right)_T$$

已知

$$g = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}p$$

那么

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v$$

那么

$$v_1 - \frac{RT}{1-x}\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T = v_1'$$

忽略溶剂液相摩尔体积 v_1，那么

$$-\frac{RT}{1-x}\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T = v_1'$$

假设蒸气是理想气体 $pv_1' = RT$，那么

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

2.3 摩尔潜热

定义摩尔潜热：

$$L = T(S_\mathrm{m}^\beta - S_\mathrm{m}^\alpha)$$

注：只有一级相变才有摩尔潜热。

一些结论：

- 克拉伯龙方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{T(V_\mathrm{m}^\beta - V_\mathrm{m}^\alpha)}$$

- 理想气体的蒸气压方程（忽略凝聚相体积）

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

2.4 范氏气体相变、相变的分类（跳过）

2.5 吉布斯关系（跳过）

2.6 混合理想气体、吉布斯佯谬（跳过）

道尔顿分压定律：混合理想气体情况下，

$$p = \sum_i p_i$$

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad \Longrightarrow \quad p = n\frac{RT}{V}$$

2.7 单相化学平衡（跳过）

等温等压，平衡态 G 最小（吉布斯判据）：

$$\delta G = 0 \quad \Longrightarrow \quad \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

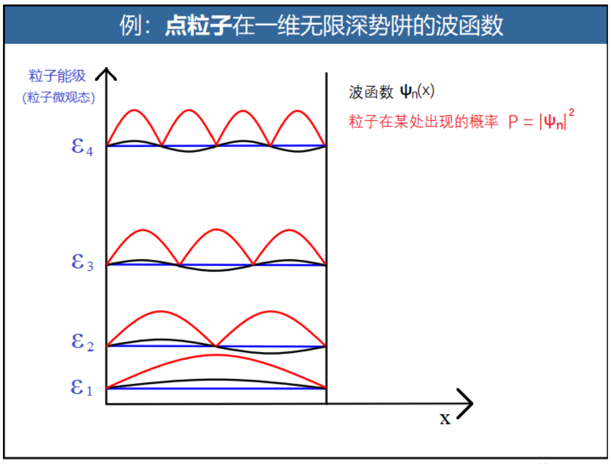
定压平衡常量

$$K_p(T) = \prod_i p_i^{\nu_i}$$

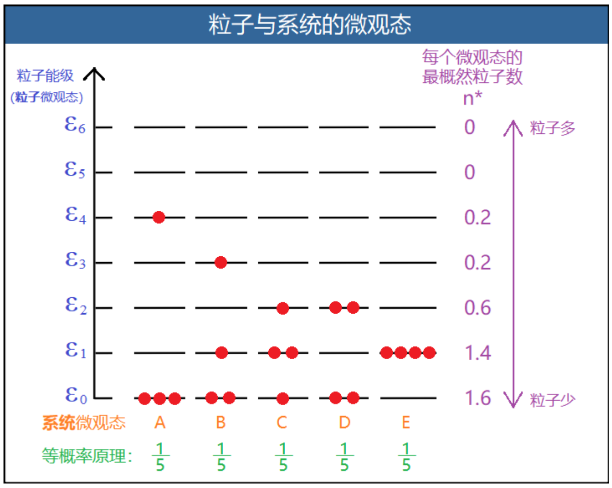
2.8 热力学第三定律：能斯特定理（跳过）

3. 微观态

3.1 “微观态”、等概率原理 $\Longrightarrow$ 三种分布 $\Longrightarrow$ 速率分布



改编自 罗乐© 课件(2023)



分布	粒子相容性	粒子全同性	能级 ϵ_i 上的微观态数	每个微观态的最概然粒子数
B.E.	可相容	不可分辨	$\dfrac{(\omega_i+a_i-1)!}{(\omega_i-1)!a_i!}$	$f_i=\dfrac{a_i^*}{\omega_i}=\dfrac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}-1}$
F.D.	不相容	不可分辨	$\dfrac{\omega_i!}{a_i!(\omega_i-a_i)!}$	$f_i=\dfrac{a_l^*}{\omega_i}=\dfrac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}+1}$
M.B.	可相容 *	可分辨 *（吉布斯修正）	$\dfrac{\omega_i^{a_i}}{a_i!}$	$f_i=\dfrac{a_i^*}{\omega_i}=e^{-\alpha-\beta\epsilon_i}$

注：$\alpha=-\dfrac{\mu}{kT}$，$\beta=\dfrac{1}{kT}$。

3.1.1 用玻尔兹曼分布推导 D 维点粒子理想气体的速率分布

（小建议：参考课本，为了避免乘起来的项太混乱，表达式全部写成无量纲的形式。）

粒子的相空间中（限定在 D 维体积为 L^D 的位形空间），$\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_D$ 中的微观态数为

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{h^D}=\frac{\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_D\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_D}{h^D}=\frac{L^D}{h^D}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_D$$

玻尔兹曼分布：能量为 ϵ_i 的每个微观态的最概然粒子数为

$$f_i=e^{-\alpha-\beta\epsilon_i}=e^{-\alpha}\exp\left[-\frac{\beta}{2m}\left(p_1^2+\cdots+p_D^2\right)\right]$$

二者相乘，$\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_D$ 中的最概然粒子数为

$$e^{-\alpha}\exp\left[-\frac{\beta}{2m}\left(p_1^2+\cdots+p_D^2\right)\right]\frac{L^D}{h^D}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_D$$

从 $p_j=mv_j$，$\beta=\dfrac{1}{kT}$，$\mathrm{d}v_1\cdots\mathrm{d}v_D$ 中的最概然粒子数为：

$$e^{-\alpha}\exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_1^2+\cdots+v_D^2\right)\right]\frac{L^Dm^D}{h^D}\mathrm{d}v_1\cdots\mathrm{d}v_D$$

计算总粒子数（速度分布的归一化系数）

$$\begin{aligned}N&=\int_0^\infty\cdots\int_0^\infty e^{-\alpha}\exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_1^2+\cdots+v_D^2\right)\right]\frac{L^Dm^D}{h^D}\mathrm{d}v_1\cdots\mathrm{d}v_D\\ \underset{(\Gamma\text{ 函数})}{\text{使用高斯积分}}&=e^{-\alpha}\frac{L^Dm^D}{h^D}\cdot\left(\sqrt{\frac{2kT}{m}\pi}\right)^D\\ &=e^{-\alpha}L^D\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{D/2}\end{aligned}$$

玻尔兹曼速度分布 $f(v_1,\cdots,v_D)$ 为

$$\begin{aligned}f(v_1,\cdots,v_D)\,\mathrm{d}v_1\cdots\mathrm{d}v_D&=\frac{1}{N}\cdot e^{-\alpha}\exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_1^2+\cdots+v_D^2\right)\right]\frac{L^Dm^D}{h^D}\mathrm{d}v_1\cdots\mathrm{d}v_D\\&=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{D/2}\exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_1^2+\cdots+v_D^2\right)\right]\mathrm{d}v_1\cdots\mathrm{d}v_D\end{aligned}$$

一些二、三级结论

速率分布 $f(v)$ 为

$$\begin{aligned}f(v)\,\mathrm{d}v&=\underbrace{\int\cdots\int}_{D-1\text{ 个}}f(v_1,\cdots,v_D)\,\mathrm{d}v_1\cdots\mathrm{d}v_D\\&=\underset{v^2=v_1^2+\cdots+v_D^2}{\underline{\underline{f(v_1,\cdots,v_D)}}}\cdot(D\text{维球表面积})\cdot\mathrm{d}v\end{aligned}$$

平均速率 $\bar{v}$ 为

$$\bar{v}=\int_0^\infty f(v)v\mathrm{d}v$$

方均根速率 v_{rms} 为

$$v_{\mathrm{rms}}^2=\int_0^\infty f(v)v^2\mathrm{d}v$$

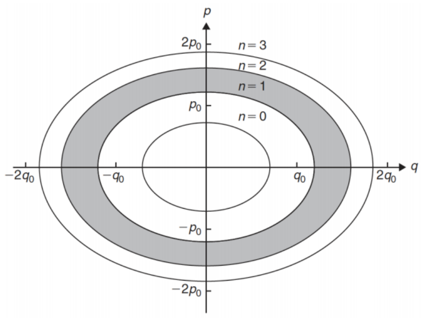
最概然速率 v_p 为

$$\left.\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}\right|_{v=v_p}=0$$

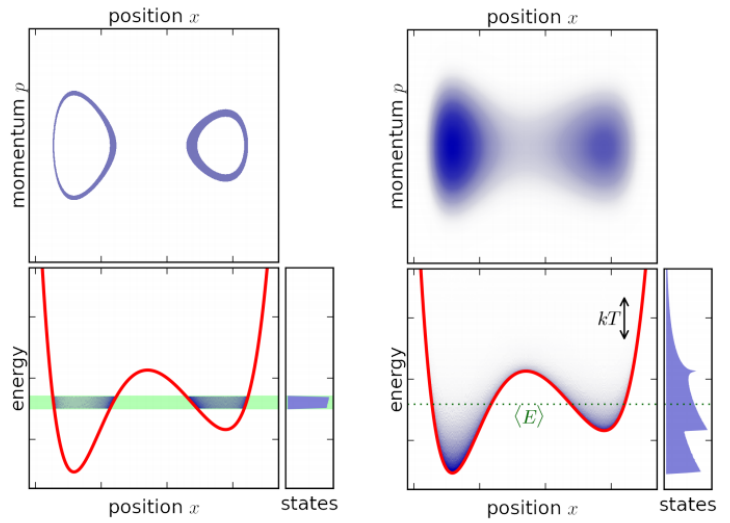
Tip：玻色爱因斯坦凝聚和费米气体来不及整理了，，，，，，，

4. 系综理论基础

4.1 相空间



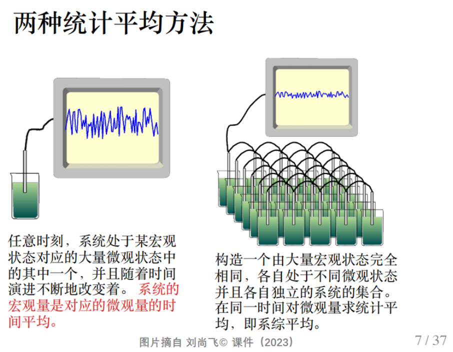
(a) 线性谐振子本征态和相空间的关系

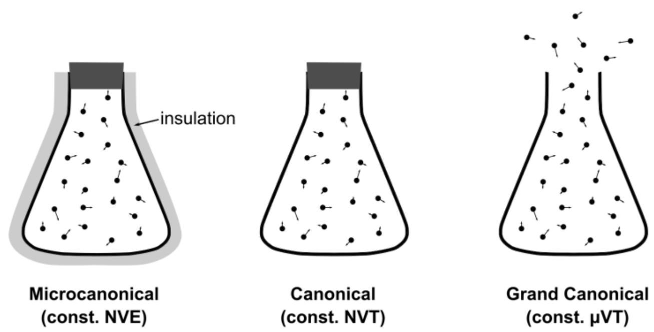


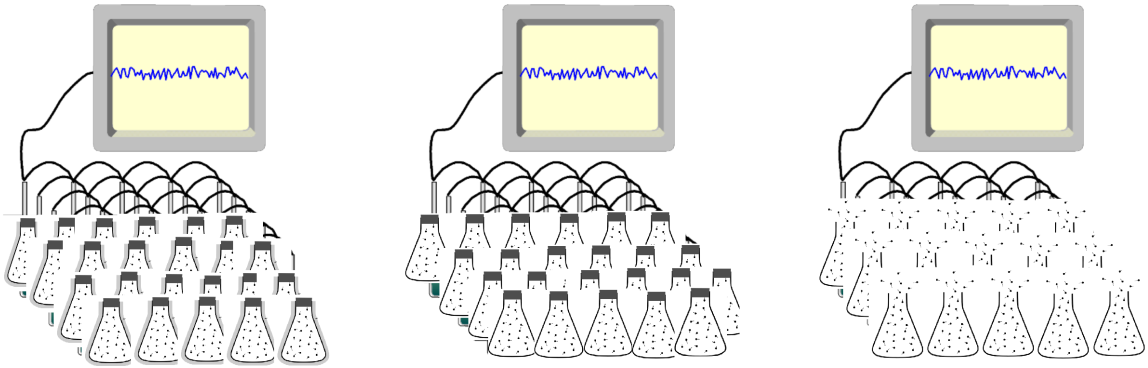
微正则系综　　正则系综

课本 P209 Eq(9.2.7)：刘维尔定理 $\xRightarrow{\text{经典表达}}$ 等概率原理（微正则分布）

4.2 系综







(b) 微正则系综 (c) 正则系综 (d) 巨正则系综

三种常用系综

系综	微正则系综	正则系综	巨正则系综
概率	$\dfrac{1}{\Omega(N,V,E)}$	$\dfrac{\exp(-\beta E_s)}{Z(N,V,T)}$	$\dfrac{\exp(-\alpha N_r-\beta E_s)}{\Xi(\mu,V,T)}$
配分函数	$\Omega(N,V,E) = \sum\limits_{i(\text{简并态})} 1$	$Z(N,V,\beta) = \sum\limits_{i(\text{态})} e^{-\beta E_i} = \sum\limits_{r(\text{能级})} \Omega(N,V,E_r) e^{-\beta E_r}$	$\Xi(\alpha,V,\beta) = \sum\limits_{s}\sum\limits_{i(\text{态})} e^{-\alpha N_s-\beta E_i} = \sum\limits_{s}\sum\limits_{r(\text{能级})} \Omega(N_s,V,E_r)e^{-\alpha N_s-\beta E_r} = \sum\limits_{s} Z(N_s,V,\beta)e^{-\alpha N_s}$
拉普拉斯变换	$\mathscr{L}[\Omega(N,V,E)] = Z(N,V,\beta)$		$\mathscr{L}[Z(N,V,\beta)] = \Xi(\alpha,V,\beta)$
熵展开式	$S = k\ln\Omega$	$S = k\left(\ln Z - \beta\dfrac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right) = k\left(\ln Z + \beta\overline{E}\right)$	$S = k\left(\ln\Xi - \alpha\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\dfrac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right) = k\left(\ln\Xi + \alpha\overline{N} + \beta\overline{E}\right)$
特性函数		$F = -kT\ln Z$ $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$J = -kT\ln\Xi = -PV$ $\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu$

4.3 近独立粒子系统中的 Z 与 Ξ

例：3 维空间中的 单原子分子 经典（玻尔兹曼）理想气体

$$E = \sum_{j=1(\text{粒子})}^{N} \epsilon_j = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_{j,x}^2+p_{j,y}^2+p_{j,z}^2}{2m} = \sum_{l=1}^{3N}\frac{p_l^2}{2m}$$

那么系统的（正则）配分函数为：

$$
\begin{aligned}
Z_N = Z(N,V,\beta) &= \sum_{i(\text{态})} e^{-\beta E_i} \\
&= \int\cdots\int \frac{\mathrm{d}^{3N}q\mathrm{d}^{3N}p}{N!h^{3N}} e^{-\beta E_i} \\
&= \int \frac{V^N}{N!h^{3N}} e^{-\beta E_i}\mathrm{d}^{3N}p \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int\cdots\int \exp\left(-\beta\sum_{l=1}^{3N}\frac{p_l^2}{2m}\right)\mathrm{d}^{3N}p \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int\cdots\int \prod_{l=1}^{3N}\left[\exp\left(-\beta\frac{p_l^2}{2m}\right)\right]\mathrm{d}^{3N}p \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[\int \exp\left(-\beta\frac{p_l^2}{2m}\right)\mathrm{d}p_l\right]^{3N} \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^{3N} \\
&= \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right]^N
\end{aligned}
$$

注意到，取 $N=1$ 时，$Z=\dfrac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}$，记为 Z_1，那么有

$$Z_N = \frac{1}{N!}Z_1^N$$

系统的巨（正则）配分函数为：

$$
\begin{aligned}
\Xi(\alpha,V,\beta) &= \sum_s Z(N_s,V,\beta)e^{-\alpha N_s} \\
&= \sum_s \frac{1}{N_s!}Z_1^{N_s}e^{-\alpha N_s} \\
&= \sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{N_s!}\left(Z_1 e^{-\alpha}\right)^{N_s} \\
&= \exp\left(Z_1 e^{-\alpha}\right)
\end{aligned}
$$

那么

$$\ln\Xi = Z_1 e^{-\alpha}$$

Tip:

$$\ln\Xi = Z_1 e^{-\alpha} = \overline{N}$$

能均分定理

温度 T，平衡态，经典系统，系统能量的每一个独立的平方项的平均值等于 $\dfrac{1}{2}kT$。

更多的细节来不及写了，，，，，，，，，，实在抱歉！