

热力学与统计物理笔记

臧亦驰

目录

1 平衡态热力学	3
1.1 热力学基本概念	3
1.1.1 状态变量	3
1.1.2 物态方程	3
1.1.3 熵与可逆过程	3
1.1.4 热力学定律	4
1.2 热力学函数	4
1.2.1 热力学函数	4
1.2.2 特性函数	4
1.2.3 麦克斯韦关系	4
1.2.4 粒子数可变系统	5
1.3 相变理论	5
1.3.1 热平衡判据	5
1.3.2 热平衡条件	5
1.3.3 平衡稳定条件	6
1.3.4 单元系复相平衡	6
1.3.5 两个例子	6
1.3.6 相变分级	7
1.4 朗道相变理论简介*	7
1.4.1 序参量	7
1.4.2 朗道相变理论	7
1.4.3 金兹堡判据	8
1.5 多元系复相平衡	9
1.5.1 多元系热力学函数	9
1.5.2 相平衡与化学平衡	9
1.5.3 吉布斯相律	9

1 平衡态热力学

1.1 热力学基本概念

1.1.1 状态变量

状态变量指可以完全确定一个热力学系统平衡态的宏观变量，通常包括几何变量 (体积、面积、长度)，力学变量 (压强、张力)，电磁变量 (电磁场强度、极化磁化强度) 和化学变量 (组元摩尔数) 等。

一种特殊的状态变量是温度。它是一个态函数，但同时它可以直接测量，因此也被归为状态变量。

1.1.2 物态方程

温度是一个态函数，因此它的值可以完全由状态变量决定。例如对于 $p-V-T$ 系统，一定存在函数关系

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

这样的温度与独立状态变量之间的函数关系称为物态方程。由于温度也可以作为状态变量，物态方程也可以写成温度的隐函数。

一些常见的物态方程包括：理想气体

$$pV = nRT$$

范德瓦尔斯气体

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

昂尼斯方程

$$pV = nRT(1 + A_2 p + A_3 p^2 + \dots)$$

或

$$pV = nRT(1 + B_2 V^{-1} + B_3 V^{-2} + \dots)$$

其中 A_n 和 B_n 被称为第 n 位力系数。

流体与各向同性固体

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)]$$

顺磁固体：顺磁固体近似服从居里定律

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} \mathcal{H}$$

1.1.3 熵与可逆过程

热力学过程中的吸放热 dQ 不是一个全微分，因而不能写成状态函数。可以证明，可逆过程的吸放热可以构造一个全微分形式

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

将这个全微分的原函数 S 称为熵，它是一个态函数。在不可逆过程中上式取大于号。

1.1.4 热力学定律

热力学第一定律即能量守恒定律，给出内能的微分形式

$$dU = dQ + dW$$

热力学第二定律区分了可逆过程和不可逆过程，它表明在可逆过程中

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0$$

而对于不可逆过程则有

$$\oint \frac{dQ_I}{T} < 0 \quad \text{or} \quad \int_B^A \frac{dQ_I}{T} < \Delta S$$

1.2 热力学函数

1.2.1 热力学函数

接下来引入四个态函数。

内能 U 表示系统所含的能量；

焓 $H = U + pV$ 表示系统通过等压过程能放出的热量；

自由能 $F = U - TS$ 表示等温过程系统能对外做的最大功；

吉布斯函数 $G = U - TS + pV$ 在可逆等温等压过程中保持不变而在不可逆过程中减小。

以上热力学函数都是广延量。

1.2.2 特性函数

从热力学第一定律出发做勒让德变换，我们可以写出以上四个热力学函数的全微分展开，注意到它们选取的独立变量也做了相应调整

$$dU(S, V) = TdS + pdV$$

$$dH(S, p) = TdS - Vdp$$

$$dF(T, V) = -SdT + pdV$$

$$dG(T, p) = -SdT - Vdp$$

按以上规则选择独立变量的热力学函数称为特性函数，从这之中任意一个函数出发就可以确定均匀系的全部热力学性质。实际上的特性函数不止于此。

1.2.3 麦克斯韦关系

从基本微分方程出发，我们可以得到四个偏微分关系，他们称为麦克斯韦关系

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

1.2.4 粒子数可变系统

定义单位摩尔的吉布斯函数为化学势，即

$$\mu = \frac{G}{n} = u - Ts + pv$$

式中所有广延量的小写字母对应单位摩尔的值。不难推知

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

通过勒让德变换可以得到其他热力学函数对应的全微分形式。从勒让德变换出发还可以得到两个重要结论，分别是吉布斯-杜安关系

$$d\mu = -sdT + vdp$$

和一个新的热力学函数，巨势函数

$$\Psi = F - \mu n = F - G$$

$$d\Psi = -SdT - pdV - nd\mu$$

1.3 相变理论

1.3.1 热平衡判据

由于孤立系统的熵在可逆和不可逆过程中总是不变或增大，因此可以得出孤立系统的平衡态熵必为极大值。这可以表示为

$$\begin{cases} \delta S = 0 \\ \delta^2 S < 0 \\ \delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0 \end{cases}$$

这里的 δ 针对的孤立系统所有可能的微小变动，其概念上类似于虚功原理的虚位移。与之等价的可以写出自由能判据，吉布斯函数判据和内能判据。

$$\begin{cases} F = F_{\min}, & \delta T, \delta V, \delta N = 0 \\ G = G_{\min}, & \delta T, \delta p, \delta N = 0 \\ U = U_{\min}, & \delta S, \delta V, \delta N = 0 \end{cases}$$

1.3.2 热平衡条件

从热平衡的熵判据出发，可以推出两个系统之间处于的热平衡条件为

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

他们分别称为热平衡，力学平衡和相变平衡条件。其中由相变平衡条件可知，单元系物体两相平衡时，两相的化学势相等。若不相等则物质会从化学势高的相向化学势低的相转变。

对于粒子数不守恒的系统考察平衡条件可以得到

$$\mu_1 = \mu_2 = 0$$

这一相变平衡条件，这表明粒子数不守恒系统的化学势等于零。这样的系统包括光子气体、声子气体等。

1.3.3 平衡稳定条件

若要求平衡稳定则需考虑热力学函数的二阶微分，从内能判据出发可以得到

$$\begin{cases} c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v > 0 \\ \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T > 0 \end{cases}$$

这两个要求实际上表示系统会倾向于消除局部出现的不均匀性，以达到负反馈的方式稳定平衡。通过改变展开方式我们也可以得到

$$\begin{cases} c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p > 0 \\ \kappa_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s > 0 \end{cases}$$

1.3.4 单元系复相平衡

相平衡时，根据平衡条件可知，各个相的温度、压强和化学势都相等。如果选取 T, p 作为独立变量，则方程

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

决定了 $T-p$ 图中的一条曲线，注意到如果是三相平衡，就会有两个方程，温度和压强就被完全确定了，这在相图中确定一个点，称为三相点。

通过解二相平衡的方程可以得出二相平衡曲线的方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\alpha - s^\beta}{v^\alpha - v^\beta} = \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{T(v^\alpha - v^\beta)}$$

这个方程叫做克拉珀龙方程，其中 $\lambda_{\alpha\beta}$ 称为相变潜热，表示单位摩尔相变的焓变。克拉珀龙方程描述的相变（具有相变潜热、体积变化）称为一级相变。

1.3.5 两个例子

利用范德瓦尔斯方程可以计算出 $p-v$ 图上的等温线，在温度小于临界温度时沿等温线会发生气液相变，但相变过程的计算值与实验结果有一定差距，这点可以通过麦克斯韦等面积法则予以修正。通过自由能判据可以证明，麦克斯韦修正后的直线是稳态平衡，而范德瓦尔斯方程得到的曲线中平衡部分是亚稳态，在精细控制实验环境情况下可以一定程度实现。

接下来我们研究正常-超导相变模型。在超导体内由于迈斯纳效应，磁感应强度恒为零，于是有

$$\mathcal{M} = -\mathcal{H}$$

实验中还发现，当磁场达到一定值时，超导态将被破坏，这个临界值是温度的函数

$$\mathcal{H}_c(T) = \mathcal{H}_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

由于这类相变体积变化很小，后文讨论中忽略体积项，考虑磁场后有

$$dG = -SdT - \mathcal{B}d\mathcal{H}$$

对于正常相金属, 近似认为磁化约等于零, 取

$$\mathcal{B} = \mu_0(\mathcal{M} + \mathcal{H}) \approx \mu_0\mathcal{H}$$

则正常态和超导态分别有吉布斯函数满足

$$G_N(T, \mathcal{H}) - G_N(T, 0) = -\frac{\mu_0}{2}\mathcal{H}^2$$

$$G_S(T, \mathcal{H}) - G_S(T, 0) = 0$$

又由于两相平衡时化学式相等, 即 (单位体积) 吉布斯函数相等, 简单计算可以得出

$$G_S(T, \mathcal{H}) - G_N(T, \mathcal{H}) = \frac{\mu_0}{2}[\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}_c^2(T)]$$

通过类似克拉珀龙方程的推导我们还可以得出这种相变的平衡曲线

$$s_S - s_N = \mu_0\mathcal{H}_c \frac{d\mathcal{H}_c}{dT}$$

根据实验结论, 上式为负, 这表明正常-超导相变潜热小于零。另外在 T_c 下临界磁场为零, 此时相变是一个二级相变。

1.3.6 相变分级

在相变点处, 化学势 μ 虽然连续, 但它的导数不一定连续。我们定义 n 级相变为相变点处 μ 和它的直到 $n-1$ 阶偏导连续, 而第 n 阶偏导不连续的相变。

二级相变的特点包括没有两相共存 (在临界点两相合二为一); 没有亚稳态; 宏观状态不突变; 发生对称性突变, 这被称为对称性破缺。

对于二级相变, 克拉珀龙方程会出现 0 比 0 型, 此时需要用洛必达法则, 对不同的变量求导我们得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T}$$

其中 α 为膨胀系数。这两个方程称为埃伦费斯特方程。

1.4 朗道相变理论简介*

1.4.1 序参量

朗道相变理论引入了一个称为序参量的物理量描述对称性; 一般来说, 序参量在对称性较高的相 (也称为无序相), 序参量为零, 而在对称性较低的有序相, 序参量不为零。当有序相趋于临界点时, 序参量应连续地变到零。

举例来说, 在顺磁-铁磁相变中, 序参量就可取为磁化强度 \mathcal{M} , 而在气液相变中, 序参量可取为 $\rho_l - \rho_g$ 。一级相变同样也可以用序参量来描述, 但序参量在一级相变临界点会发生跳变。

1.4.2 朗道相变理论

以顺磁-铁磁相变为例, 首先考虑磁场 $\mathcal{H} = 0$ 时, 由于二级相变临界点附近序参量连续变化, 因此是一个小量。我们将自由能对序参量做展开

$$F(T, \mathcal{M}) = F(T, 0) + a_2(T)\mathcal{M}^2 + a_4(T)\mathcal{M}^4 + \dots$$

考虑到对称性要求，奇次项系数应为零。接下来我们忽略四次以上的项，并且设

$$a_2(T) = a_2(T - T_c)$$

$$a_4(T) = a_4$$

接下来通过自由能取极小值的条件解方程，可以解出序参量

$$\mathcal{M}(T) = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{a_2(T - T_c)}{2a_4}}, & T < T_c \end{cases}$$

如果作出自由能关于序参量的图像会发现，当温度大于 T_c 时，自由能有一个极小值在 0 处取到，而当 $T < T_c$ 时， $\mathcal{M} = 0$ 变成了一个极大值（因而是个不稳定平衡），而在两侧出现了对称的极小值稳定平衡态。如果求解体系熵的情况会发现

$$S = \begin{cases} S_0(T), & T > T_c \\ S_0(T) - \frac{a_2^2}{2a_4}(T_c - T), & T < T_c \end{cases}$$

系统的熵在经过临界点时熵连续变化，没有跃变和相变潜热。

接下来简单说明外磁场很小但不为零的情况。此时我们研究吉布斯函数

$$G(T, \mathcal{H}, \mathcal{M}(T, \mathcal{H})) = F(T, \mathcal{M}) - \mu_0 \mathcal{M} \mathcal{H}$$

同样展开后解方程我们会发现，由于出现了一次项（磁场的出现打破了对称性），原本有序相的两个对称的稳定态变成了一个亚稳态与一个稳定态，这里发生的是一个一阶相变。

1.4.3 金兹堡判据

朗道相变理论是一种平均场理论，由于它忽略了涨落，在部分情况下不适用。金兹堡判据是一种判断平均场近似是否适用的方法，可以表达为

$$\left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)^{d-4} = \left|\frac{T - T_c}{T_c}\right|^{(4-d)/2} > \frac{A_d}{2\Delta c_v \xi_0^d}$$

其中 ξ 是涨落关联的关联长度， ξ_0 是某一相干长度， A_d 是与空间维数 d 有关的一个常数， Δc_v 是平均场理论求得的在 T_c 处比热的跃变值。

可以发现对于 $d > 4$ 时平均场理论在临界点附近可以适用，而 $d < 4$ 时只有温度 T 足够远离 T_c 时才有可能满足金兹堡判据的条件。金兹堡判据还可以根据约化金兹堡温度判断

$$\tau_G = \left|\frac{T_G - T_c}{T_c}\right| = \left(\frac{A_d}{2\Delta c_v \xi_0^d}\right)^{2/(4-d)}$$

其中 T_G 指涨落变得重要时所对应的温度，称为金兹堡温度。

1.5 多元系复相平衡

1.5.1 多元系热力学函数

多元系与单元系不同在于，状态变量中包括每一种组元的摩尔数 n_i 取代原来的 n 。在热力学中涉及到的广延量均是其广延变量的一次齐次函数，之前提到的如单位摩尔内能这类物理量延拓为

$$u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n}$$

多元系的基本微分方程也可以简单地写为

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ d\Psi &= -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i \end{aligned}$$

其他热力学量同理。

1.5.2 相平衡与化学平衡

对于多个相共存的情况，每个相都是一个均匀系，我们用上标区分不同相，则两相平衡的条件是

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \\ p^\alpha &= p^\beta \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta \end{aligned}$$

对于化学反应，我们将其表述为

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

其中 A_i 是第 i 个反应的组元， ν_i 是反应方程中与组元 A_i 对应的系数。用热平衡相似的方法可以得到化学平衡条件

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

1.5.3 吉布斯相律

定义热力学系统的自由度为系统能独立改变的强度变量个数。吉布斯相律给出了复相系的自由度

$$f = k + 2 - \sigma$$

其中 k 表示独立组元数， σ 表示平衡共存相数。式中 2 来源于温度和压强这两个强度变量，在不同体系下这个数字可能发生变化。