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

(粒子)配分函数 $Z_1=\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$

一切的基石，不会就0分.

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

$=e^{-\alpha}Z_1$

内能的统计表达式

$U=e^{-\alpha}\sum_l\varepsilon_l\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}=e^{-\alpha}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\sum_l\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}=\frac{N}{Z_1}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)Z_1$

$=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$

广义力的统计表达式

$Y=\sum_l \frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}a_l=\sum_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}=e^{-\alpha}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)\sum_l\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$

$=\frac{N}{Z_1}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)Z_1=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z_1$

e.g. $p=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1$

$Ydy=\sum_l a_l d\varepsilon_l$ 功　　吸热

$U=\sum_l\varepsilon_l a_l\Rightarrow dU=\sum_l a_l d\varepsilon_l+\sum_l\varepsilon_l da_l$

$dU=TdS+Ydy$

$\frac{1}{T}đQ=\frac{1}{T}(dU-Ydy)=dS$

$đQ=dU-Ydy=-Nd\left(\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}\right)+\frac{N}{\beta}\frac{\partial\ln Z_1}{\partial y}dy$

$\beta(dU-Ydy)=-N\beta d\left(\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}\right)+N\frac{\partial\ln Z_1}{\partial y}dy$

$Z_1=Z_1(\beta,y)\Rightarrow d\ln Z_1=\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}d\beta+\frac{\partial\ln Z_1}{\partial y}dy$ 目的：把y代换掉!

$\Rightarrow\beta(dU-Ydy)=Nd\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)$ 是全微分!

· $\frac{1}{T}$是đQ的积分因子　β是đQ的积分因子

· 由下文理想气体推得 $\beta=\frac{1}{kT}$，其中 $k=\frac{R}{N_A}$.

熵的统计表达式

$dS=Nkd\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)$　$S=Nk\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)$

$N=e^{-\alpha}Z_1\Rightarrow\ln Z_1=\ln N+\alpha\Rightarrow S=k(N\ln N+\alpha N+\beta U)$

$=k[N\ln N+\sum_l(\alpha+\beta\varepsilon_l)a_l]$

由 $a_l=\omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\Rightarrow\alpha+\beta\varepsilon_l=\ln\frac{\omega_l}{a_l}$

$S=k(N\ln N+\sum_l a_l\ln\omega_l-\sum_l a_l\ln a_l)$

又 $\ln\Omega=N\ln N-\sum_l a_l\ln a_l+\sum_l a_l\ln\omega_l$

形式 $S=k\ln\Omega$ 熵函数的统计意义　对粒子可分辨的定域系统

是 $\Omega_{M.B.}$ 对满足经典极限条件的玻色(费米)分布

$S=k\ln\Omega_{B.E.}=k\ln\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$　对满足经典极限条件 粒子不可分辨的 非定域系统

$=Nk\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)-k\ln N!$

而 $U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$，$Y=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z_1$ 仍适用

因为在经典极限下，玻色(费米)系统配分函数与玻尔兹曼系统相同，而 $\Omega_{B.E.}=\Omega_{F.D.}=\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$

☆ 以 $S=k\ln\Omega$ 为标准

若为经典极限下玻色(费米)分布

则在 $S=Nk\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)$ 后修正 $-k\ln N!$

$F=U-TS$

$F=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1-NkT\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1\right)$

$=-NkT\ln Z_1$

$F=-NkT\ln Z_1+kT\ln N!$

上面的都是量子!

经典统计中热力学函数

$Z_1=\int e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{d\omega_l}{h_0^r}$

$a_l=\frac{N}{Z_1}e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{d\omega_l}{h_0^r}$

连续分布的 ω_l ??? 哈哈

回答：粒子的微观运动状态由大小为 h_0^r 的相格确定

☆ 配分函数 → 理想气体物态方程

· 单原子分子理想气体(自由)

$Z_1=\frac{1}{h_0^3}\int\cdots\int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$

$=\frac{1}{h_0^3}\iiint dx\,dy\,dz\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}dp_x\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2}dp_y\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2}dp_z$

$=V\left(\frac{2\pi m}{h_0^2\beta}\right)^{3/2}$　取 $h_0=h$，$Z_1=V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}$

$p=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1=\frac{NkT}{V}$　若非单原子分子 Z_1 对 V 的依赖关系仍不变

$pV=nRT\Rightarrow k=\frac{R}{N_A}$

P.S. $U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1=N\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{3}{2}\ln\beta\right)=\frac{3}{2}NkT$

经典极限条件

· $e^{\alpha}=\frac{Z_1}{N}=\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\gg1$

或 ① $\frac{N}{V}$小(稀薄) ② T大(高温) ③ m大

· $n\lambda^3\ll1$　λ为热波长

$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}=h\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{1/2}$ 将ε估计为πkT