物态方程：p, V, T 之间的函数关系（知二求一）。

$f(p,V,T)=0$。 $\Rightarrow V=V(p,T)$，$p=p(V,T)$。

定压膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。压力 p 不变，每升高 1K，体积相对的变量。

定容压力系数 $\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$。体积 V 不变，每升高 1K，压强相对的变量。

等温压缩系数 $\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。温度 T 不变，压强每增大 1 单位，体积相对减小量。

$\alpha=\kappa_T\beta p$。

[数学工具]。对 $f(x,y,z)=0$：

循环关系：$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\cdot\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\cdot\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x=-1$。

互逆关系：$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\cdot\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=1$。

链式关系：$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z\cdot\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z$

换下标变换：$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w+\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x\cdot\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z$。

定义. 热容量 $C=\lim_{\Delta T\to 0}\frac{\delta Q}{\Delta T}$。与过程有关。

定容热容 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 体积不变，内能 U 随温度 T 的变化率。

$\delta U=Q+W$，$W=0$，$\therefore Q=\delta U$。

U 是 T、V 的函数。

定压热容 $C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$。其中 $\boxed{H=U+pV}$，H 为焓 ← 是态函数。$H=H(p,T)$。

$\delta U=\delta Q+\delta W=\delta Q-p\delta V\Rightarrow(\delta Q)_p=\delta U+p\delta V$ 定义为 δH。有 $Q=\Delta H$。

外界对系统做的功

等压过程中，系统从外界吸收的热量 = 焓的增加值。

理想气体：$U=U(T)$。$\Rightarrow dU=\frac{dU}{dT}dT$

$C_V=\frac{dU}{dT}\Rightarrow\boxed{dU=C_V dT}$ 积分$\Rightarrow U=C_V\cdot T+U_0$。

[定容] $Q=nC_{V,m}\Delta T$。

$H=U+pV=U+nRT$ 也是温度 T 的单值函数。$H=H(T)$。

[定压] $Q=nC_{p,m}\Delta T$。

$C_p=\frac{dH}{dT}\Rightarrow H=C_p\cdot T+H_0$。$\boxed{dH=C_p dT}$

由 $H=U+nRT$，对 T 求导：$\frac{dH}{dT}=\frac{dU}{dT}+nR\Rightarrow\boxed{C_p=C_V+nR}$。

定义 热容比 $\gamma=\frac{C_p}{C_V}$。

则：$C_V=\frac{nR}{\gamma-1}$，

$C_p=\gamma\cdot\frac{nR}{\gamma-1}$

CS 扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

理想气体，等温. $(p_1, V_1) \to (p_2, V_2)$.

由 $\boxed{\Delta U = W + Q}$ → $\Delta U = 0$.

$\Rightarrow Q = -W = \int p\,dV$

由 $pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$ 代入：$Q = -W = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln\frac{V_2}{V_1} = nRT \ln\frac{p_1}{p_2}$.

$\begin{cases} C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \end{cases}$ 若为摩尔热容则 $= n$：$\begin{cases} C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \\ C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \end{cases}$ 且 $C_{V,m} + R = C_{P,m}$.

单原子分子 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$. 双原子分子 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$. 多原子分子 $C_{V,m} = 3R$.

↓

理论的 $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = 1.41$.

任意绝热过程：$Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U = n C_{V,m} \Delta T$

由 $pV = nRT$ 知 $\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{nR}(p_2V_2 - p_1V_1)$.

又 $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \Rightarrow \Delta U = W = \frac{1}{\gamma - 1}(p_2V_2 - p_1V_1)$.

若 $C_{V,m}$ 为定值.
则对于一切理想气体
$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T$.

准静态 & 绝热：

$dU = dQ + dW = 0 - p\,dV$

又 $dU = n C_{V,m}\, dT$

$\therefore n C_{V,m}\, dT = -p\,dV$

由 $p\,dV + V\,dp = nR\,dT \Rightarrow dT = \frac{1}{nR}(p\,dV + V\,dp)$

$\therefore n C_{V,m} \cdot \frac{1}{nR}(p\,dV + V\,dp) = -p\,dV$

$\Rightarrow \frac{C_{V,m}}{R} \cdot p\,dV + p\,dV + \frac{C_{V,m}}{R} V\,dp = 0$.

又 $C_{V,m} + R = C_{P,m} \Rightarrow \frac{C_{V,m}}{R} + 1 = \frac{C_{P,m}}{R}$

$\therefore C_{P,m} \cdot p\,dV = -C_{V,m} V\,dp$

$\Rightarrow \frac{-C_{V,m}}{C_{P,m}} \cdot \frac{dp}{p} = \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$.

积分得：$\begin{cases} pV^\gamma = \text{常数} \\ TV^{\gamma-1} = \text{常} \\ p^{\gamma-1}T^\gamma = \text{常} \end{cases}$ [泊松方程].

同理，有

可逆绝热 ⇕ 熵不变.

!! 自由膨胀不是准静态过程!!

多方过程：准静态，但不等温、不绝热。

$PV^n = C$　　一般 $1 < n < \gamma$

等容 $n=\infty$　等压 $n=0$　等温 $n=1$　绝热 $n=\gamma$

$p_1V_1^n = p_2V_2^n \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n$　由于 $\frac{p_1}{p_2}$ 是有限值，故当 $n\to\infty$ 时欲有 $\frac{V_2}{V_1}=1$ 才可使 $\frac{p_1}{p_2}$ 有限，即 $V_1=V_2$

对于多方过程：

热容量 $C_n = C_V \cdot \frac{n-\gamma}{n-1}$.　← 证：由 $\Delta U = Q+W = Q-p\Delta V$

$\Rightarrow Q = \Delta U + p\Delta V \Rightarrow dQ = dU + pdV = C_V dT + pdV$

定义热容 $C_n = \frac{dQ}{dT}$.　则 $C_n = C_V + p\frac{(dV)}{(dT)}$　(*)

由 $pV^n = C$ 且 $pV = RT \Rightarrow V^{n-1} = \frac{C}{RT} \Rightarrow T\cdot V^{n-1} = C'$

取对：$\ln T + (n-1)\ln V = C''$

微分：$\frac{1}{T}dT + (n-1)\cdot\frac{1}{V}dV = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{1}{1-n}\cdot\frac{V}{T}$

代入 (*)：$C_n = C_V + \frac{pV}{(1-n)T} = C_V + \frac{\nu R}{1-n}$

又，1mol：$\nu = 1$.

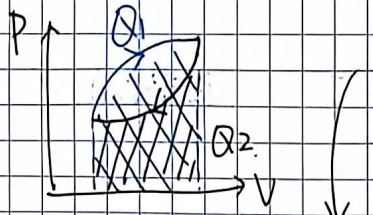
$R = C_p - C_V = (\gamma-1)C_V$

$\therefore C_n = C_V \cdot \frac{n-\gamma}{n-1}$

气体对外界做功 $W = \frac{\gamma R}{n-1}(T_1 - T_2)$

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

循环：$\Delta U=0$，$W=$曲线所围面积$=Q_1-Q_2$



顺时针：对外做正功 $W>0$，吸热 $Q>0$ → 热机

逆时针：外界对系统做功 $W<0$，放热 $Q<0$ → 制冷机

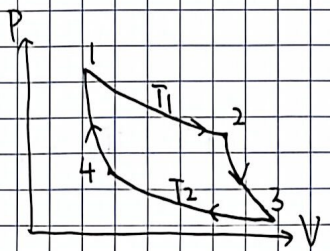
热机效率 $\eta=\frac{W}{Q_1}=\frac{Q_1-|Q_2|}{Q_1}$

将热量转化为机械功

制冷系数 $=\frac{Q_2}{W}=\frac{Q_2}{Q_1-Q_2}$

靠外界做功 W，从低温热源吸走 Q_2 热量

卡诺循环：



1→2：等温 $\Delta U_{12}=0$

$Q_1=nRT_1\ln\frac{V_2}{V_1}=W$（全部对外做功）

2→3：绝热 $Q_2=0$

有 $T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1}$ ①

3→4：等温 $\Delta U_{34}=0$

$Q_3=nRT_2\ln\frac{V_4}{V_3}<0$ 放热

4→1：绝热 $Q_4=0$

有 $T_2V_4^{\gamma-1}=T_1V_1^{\gamma-1}$ ②

$$\eta=1-\frac{|Q_3|}{Q_1}=1-\frac{T_2\ln\frac{V_3}{V_4}}{T_1\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

由①、②⇒ $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}=\left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$ ⇒ $\frac{V_3}{V_4}=\frac{V_2}{V_1}$

∴ $\eta=1-\frac{T_2}{T_1}<1$

类似地，反过来转 ⇒ 卡诺制冷机 $w=\frac{T_2}{T_1-T_2}$

卡诺定理（对所有热机）：① 只要 T_1,T_2 确定 → η 确定

② $\eta_{不可逆}<\eta_{可逆}$（相同 T_1,T_2 情况下）

无摩擦 & 任意静态的 & 过程 ⇒ 可逆

CS 扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

规定吸热 $Q>0$.

热温比：$\frac{Q}{T}$. 系统从热源吸热与相应热源温度之比.

对于可逆循环：$\sum_{i=1}^{n}\frac{\Delta Q_i}{T_i}=0 \xrightarrow{n\to\infty} \oint\frac{dQ}{T}=0$ 可逆循环中热温比的代数和为0.

$\frac{dQ}{T}$ 与路径无关 $\Rightarrow$ 定义态函数 S. $\Delta S=S_B-S_A=\int_A^B\frac{dQ}{T}$. 单位：J/K.

$dS=\frac{dQ}{T}$ ← 只对可逆过程成立.

对于不可逆循环：$\oint\frac{dQ}{T}<0$. 热温比的代数和小于0.

可逆：$\Delta S=\int_A^B\frac{dQ}{T}$ 不可逆：$\Delta S>\int_A^B\frac{dQ}{T}$.

孤立系统的熵永不减少. $\Delta S\geq 0$. ← $Q=0$.

$\begin{cases}\text{可逆 } \Delta S=\oint\frac{dQ}{T}=0\\ \text{不可逆 } \Delta S>\oint\frac{dQ}{T}=0\end{cases}$ 积分时等温T可提出.

不绝热的可逆等温 → 常用 $T\Delta S=Q$ 计算热量.

不绝热、不可逆 → $dS>\frac{dQ}{T}$.

由 $\begin{cases}dS\geq\frac{dQ}{T}\\ dU=dQ+dW\end{cases}\Rightarrow dS\geq\frac{dU-dW}{T}=\frac{dU+pdV}{T}$

$\therefore dU\leq TdS+dW=TdS-pdV$.

绝热过程：熵永不减少.（若可逆，$\Delta S=0$；不可逆，$\Delta S>0$）.

→ 孤立系统内部所有自发过程总是朝熵增加的方向进行. 当熵达Max时，系统达到平衡态.

求 ΔS：理想气体、等温：$\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

已知物体热容为C：$\Delta S=C\cdot\ln\frac{T_2}{T_1}$.

Helmholtz自由能：$F=U-TS$.

$dF=dU-d(TS)=dU-TdS-SdT\leq(TdS+dW)-TdS-SdT=dW-SdT$

等温时，$dT=0$，则 $dF\leq dW$ $\Rightarrow$ 最大功原理：等T过程中，系统对外做的功 $\leq$ 自由能减少量

$-dW\leq -dF$.

$dW>0$ 为外界对系统做功. 取"="：可逆过程.

→ $U=F+TS$ ← 束缚能. 可对外做功的能量

等温等容时，$dF\leq 0$ → 自发过程向着自由能减少的方向进行. F达min时，系统平衡.

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

Gibbs 自由能: $G = H - TS = F + pV$.

$dG = U - TS + pV = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \leq (TdS + dW) - TdS - SdT + pdV + Vdp$

$= -SdT + pdV + Vdp + dW = dW_{体积功} + dW_{非体积功}$

$= -SdT + Vdp + dW_{非体积功}$

$dW_{体积功} = -pdV$.

等温等压，且无 $dW_{非体积功}$:

$dG \leq 0$. → 自发向 G 减小的方向进行，

G 达 min 时系统平衡.

G 的减少量：系统能提供的最大非体积功.

热力学的基本微分方程:

$H = U + pV$

$F = U - TS$

$G = F + pV$.

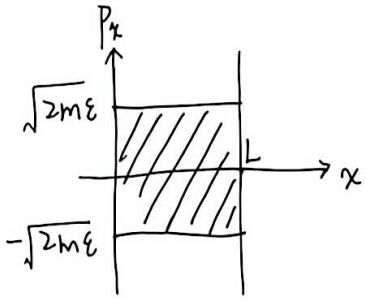
$\begin{cases} dU = TdS - pdV & U = U(S,V) \\ dH = TdS + Vdp & H = H(S,p) \\ dF = -SdT - pdV & F = F(T,V) \\ dG = -SdT + Vdp & G = G(T,p). \end{cases}$

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

一维自由粒子：自由度 $r=1$

↓

$\begin{cases} \text{位置 } x \\ \text{动量 } p_x = mv_x = m\dot{x} \end{cases} \Rightarrow$ 能量 $\boxed{\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m}}$



$0 \le x \le l$

$-\infty < p_x < +\infty$

$\Omega(\varepsilon) = \iint dx\,dp_x$ = 阴影面积.

$0 \le \frac{p_x^2}{2m} \le \varepsilon$

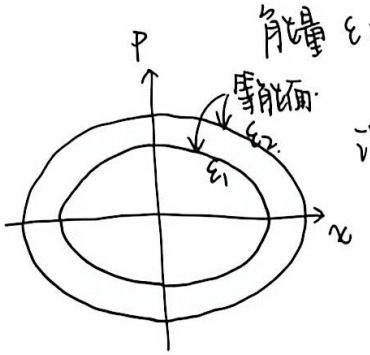
↑ 能量 $\le \varepsilon$ 的所有微观状态，在相空间中占据的相体积.

三维自由粒子：$r=3$. $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$ & $\begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$ $\Rightarrow$ 能量 $\boxed{\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}$.

$\Omega(\varepsilon)$ 为 $R=\sqrt{2m\varepsilon}$ 的球.

一维线性谐振子：$r=1$. → 位置 x，动量 $p=m\dot{x}$

能量 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \underbrace{\frac{1}{2}kx^2}_{U} = \boxed{\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2}$ $\Rightarrow$ 能量椭圆：$\boxed{\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = 1.}$



谐振动的弹性势能 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

半长轴 $a = \sqrt{2m\varepsilon}$　半短轴 $b = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}$

面积 $S = \pi ab = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}$.

↓

相体积 $\Omega(\varepsilon)$.

转子：固定转动半径 r.

位置 (x,y,z)，转动 (θ,φ).

$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta. \end{cases}$

由 $v_r = \frac{dr}{dt}$，$v_\theta = r\frac{d\theta}{dt}$，$v_\varphi = r\sin\theta\frac{d\varphi}{dt}$.

$\Rightarrow v^2 = (r')^2 + r^2(\theta')^2 + r^2\sin^2\theta(\varphi')^2$

能量 $\varepsilon = \frac{1}{2}m(x'^2+y'^2+z'^2) = \frac{m}{2}(r^2\theta'^2 + r^2\sin^2\theta\varphi'^2)$.　r 为常数，故 $r'=0$.

引入广义动量：$p_\theta = mr^2\theta'$，$p_\varphi = mr^2\sin^2\theta\varphi'$.　记 $I = mr^2$ 为转动惯量.

$\Rightarrow p_\theta = I\dot{\theta}$，$p_\varphi = I\sin^2\theta\dot{\varphi}$　$\therefore \boxed{\varepsilon = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)}$

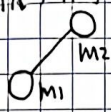
平面转子：在 xOy 面内绕 z 轴转动.

$\theta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow p_\theta = 0$.

$\therefore \varepsilon = \frac{1}{2I}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right) = \boxed{\frac{p_\varphi^2}{2I} = \frac{M^2}{2I}}$.　其中 $\vec{M} = \vec{r}\times\vec{p}$，角动量守恒

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

双原子分子



转为等效质量 → $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$.

两体(m_1,m_2)绕质心自转动

↓等效

质量为μ自的粒子在半径为d自的球面上绕固定中心转动.

$I=\mu d^2$.

刚性双原子分子：3个平动自由度 + 2个转动自由度. $r=5$.

能量 $\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\frac{1}{2I}(p_\theta^2+\frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2)$

$\Omega(\varepsilon)=\int\cdots\int dx\,dy\,dz\,d\theta\,d\varphi\,dp_x\,dp_y\,dp_z\,dp_\theta\,dp_\varphi=\sqrt{2m\varepsilon}^3\sqrt{2I\varepsilon}^2 I_5$. 其中 $I_5=\frac{8}{15}\pi^2r^3$

↑五维球体积(半径r)

德布罗意关系：$\varepsilon=\hbar\omega$. $\vec{p}=\hbar\vec{k}$. 其中 $\hbar=\frac{h}{2\pi}$ $k=\frac{2\pi}{\lambda}$.

测不准关系：$\Delta q\cdot\Delta p\gtrsim h$. 其中$\Delta q$为粒子坐标自的不确定值，$\Delta p$为粒子动量自的不确定值.

自旋角动量：$S^2=s(s+1)\hbar^2$ 其中s为自旋量子数，可取$\frac{k}{2}$，$k\in\mathbb{Z}$. s是基本粒子自的固有属性

S在其本征z方向上自的投影为：$S_z=m_s\hbar$. $m_s=s,\cdots,1,0,-1,\cdots,-s$ 共$(2s+1)$个可能值.

对于电子：$s=\frac{1}{2}$. $S_z=\pm\frac{1}{2}\hbar$.

↳ 自旋磁矩与自旋角动量还满足 $\frac{\vec{\mu}}{S}=\frac{-e}{m}$

在外磁场中势能：$E=-\vec{\mu}\vec{B}=\pm\frac{e\hbar}{2m}B$.

一维线性谐振子：由一个量子数n描述状态（$r=1$自由度 $\Rightarrow$ 量子数为1）.

能量 $\varepsilon_n=\hbar\omega(n+\frac{1}{2})$ $n=0,1,2\cdots$

能级是等间距，无简并(一个能量值对应一个量子态).

转子：$\varepsilon=\frac{L^2}{2I}$，$L^2=l(l+1)\hbar^2$，$l=0,1,2,\cdots$

↓ $L_z=m\hbar$，$m=-l,-l+1,\cdots,l$

$\varepsilon_l=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$.

$r=2$自的转子运动状态由l、m两个量子数表征.

简并度：$2l+1$

↑同一个l，对于m有$(2l+1)$个取值，但对应的能量都相同.

一维自由粒子：$|n_x|=0,1,2,\cdots$　粒子限制在长为L的一维容器中，$L=|n_x|\lambda$.

当$L\to\infty$，能量是连续的

动量 $p_x=\hbar k_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x$.

能量 $\varepsilon=\frac{p_x^2}{2m}=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}n_x^2$　$\Rightarrow \Delta\varepsilon_n=\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_n=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(2n+1)$

$\subset n=\pm1$ 存在简并.

三维自由粒子：粒子在边长为L的立方容器中运动.

$$\begin{cases}p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x\\ p_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y\\ p_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n_z\end{cases}$$

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)=\boxed{\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)}.$$

相格：一个量子态对应μ空间的一个体积.

由 $\Delta q\cdot\Delta p=h$ $\Rightarrow$ 一维粒子的相格 $\Delta q_1\Delta p_1=h$

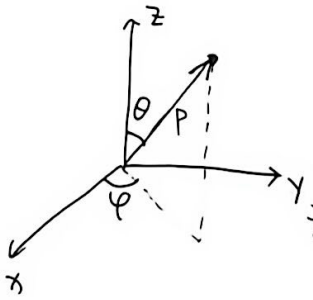
r维粒子的相格 $\prod_{i=1}^{r}\Delta q_i\Delta p_i=h^r$.

$\therefore$ 量子态数 $=\frac{\text{相体积}}{\text{相格}}=\frac{V_q\times V_p}{h^r}$

对于三维自由粒子，体积V中，动量范围 $p_x\sim p_x+dp_x$，$p_y\sim p_y+dp_y$，$p_z\sim p_z+dp_z$ 内的状态数

$$dn_x\cdot dn_y\cdot dn_z=\frac{V}{h^3}dp_x\cdot dp_y\cdot dp_z.$$

采用球坐标 (p,θ,φ) 描述质点动量：



$$\begin{cases}p_x=p\sin\theta\cos\varphi\\ p_y=p\sin\theta\sin\varphi\\ p_z=p\cos\theta\end{cases}$$

dV_p → 动量体积元：$(p\sin\theta\,d\varphi)\cdot(p\,d\theta)\cdot(dp)=p^2\sin\theta\,dp\,d\theta\,d\varphi$

$\therefore$ 体积V内，动量大小在 $p\sim p+dp$ 方向在 $\theta\sim\theta+d\theta$，$\varphi\sim\varphi+d\varphi$ 内的自由粒子可能状态数为 $\frac{V\cdot p^2\sin\theta\,dp\,d\theta\,d\varphi}{h^3}$

若不限制动量方向，仅考虑体积V内，$p\le|\vec{p}|\le p+dp$ 范围内：→ 构成一个半径p，厚dp的薄球壳.

自由粒子可能的状态数 $dn_x\cdot dn_y\cdot dn_z=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\cdot\frac{Vp^2dp}{h^3}=\frac{4\pi V}{h^3}p^2dp$ ← 体积 $4\pi p^2dp$

又 $\because\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$ $\Rightarrow p=\sqrt{2m\varepsilon}$，$dp=\sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}d\varepsilon$

$\therefore dn_x\cdot dn_y\cdot dn_z=\frac{2\pi V}{h^3}\cdot(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$ ←体积V内，能量在 $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ 内的量子态数.

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

态密度：$D(\varepsilon)$ → 表示在附近单位能量间隔内的量子态数。

$$D(\varepsilon)\cdot d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3}\cdot(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$$

若已知 $D(\varepsilon)$，则能量区间 $\varepsilon_1\sim\varepsilon_2$ 中的量子态数 $G=\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}D(\varepsilon)d\varepsilon$

P。若粒子存在自旋，则态密度需再乘以 $(2S+1)$

对于面积为 L^2 中的平面运动粒子：$D(\varepsilon)=\frac{2\pi L^2}{h^2}m$

$\because dn_x dn_y = \frac{L^2 dp_x dp_y}{h^2}$



且动量面积元 $dp_x dp_y = 2\pi p\,dp$

由 $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$ $\Rightarrow pdp=mdE$

$\therefore dn_x dn_y = \frac{L^2}{h^2}\cdot 2\pi p dp = \frac{L^2}{h^2}2\pi m d\varepsilon$

$\therefore D(\varepsilon)=\frac{dn_x dn_y}{d\varepsilon}=\frac{2\pi m L^2}{h^2}$

对于长度为 L 自由线上运动粒子：$D(\varepsilon)=\frac{2L}{h}\left(\frac{m}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\varepsilon^{-\frac{1}{2}}$

对于能量 $\varepsilon=cp$（其中 c 为光速，p 为动量）的自由粒子：$D(\varepsilon)=\frac{4\pi V}{(ch)^3}\cdot\varepsilon^2$

$\because dn_x\cdot dn_y\cdot dn_z=\frac{4\pi V}{h^3}p^2dp$

$\therefore$ 代入 $p=\frac{\varepsilon}{c}$，$dp=\frac{1}{c}d\varepsilon$ $\Rightarrow D(\varepsilon)=\frac{dn_x\cdot dn_y\cdot dn_z}{d\varepsilon}=\frac{4\pi V}{(ch)^3}\cdot\varepsilon^2$

全同粒子：可分辨的。（交换两粒子的运动状态 → 系统新的微观状态）⇐ 可确定每个粒子的量子态

微观全同粒子：不可分辨的。⇐ 只确定每个量子态的量子数。

一个自由度为 r 的粒子，其每一个量子态占据 h^r 体积为 $\Delta\mu_l$ 表示其能量层 l 在此空间中对应的相体积。

简并度 $\omega_l=(2S+1)\cdot\frac{\Delta\mu_l}{h^r}$ ← 能级 ε_l 包含的量子态数目。

归入能级 ε_l

对于一个由大量全同粒子组成的系统，记：
- ε_l：粒子的能级
- ω_l：能级 ε_l 的简并度
- a_l：处于能级 ε_l 上的粒子数

则可以数列 $\{a_l\}=a_1,a_2,\cdots$ 表示一个分布。

第 l 个能级上有 a_l 个粒子。

P。一个分布通常可对应多种微观状态。

$\sum_l a_l=N$（总粒子数）　$\sum_l a_l\varepsilon_l=E$（总能量）

3.2

费米子：自旋量子数 s 为半整数 $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots)$ → 泡利不相容原理：单个量子态最多容纳一个费米子。

玻色子：s 为整数。

玻耳兹曼系统 (M-B)：粒子可分辨序，单个量子态上粒子数不受限制

玻色系统 (B-E)：粒子不可分辨序，单个量子态上粒子数不受限制

费米系统 (F-D)：不可分辨序　　最多容纳一个粒子。

→ 包括定域子系统 & 经典粒子系统

全同但可辨序。

对于平衡态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的

若物理量 A，以 P_s 概率出现在具有数值 A_s 的第 s 个微观态，则 A 的观测值等于 A_s 的统计平均值 $\bar{A} = \sum_s A_s P_s$.

$P_s \propto \Omega$. 热力学概率：宏观态所对应的微观态数目.

P_s 取 Max 时对应的分布 $\{N_l\}$：最概然分布.（微观状态数 Ω 最多）.

$\Omega(\{a_l\})$：与分布 $\{a_l\}$ 对应的系统微观状态数.

玻耳兹曼系统：$$\Omega_{MB}(a_l) = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l} = N! \cdot \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!}$$

① 在第 l 个能级：a_l 个粒子占据 ω_l 个量子态 $\Rightarrow \omega_l^{a_l}$（每个粒子都有 ω_l 种选择，各自独立）.

② 遍历所有能级：$\prod_l \omega_l^{a_l}$

③ ~~因为粒子可分辨序，所以交换不同能级间的粒子产生新的微观状态；同能级内的交换已在 ① 中计算.~~

将 N 个粒子，按规定的粒子数 $a_1, a_2, \cdots$ 分配到不同能级，总的分配方式：$\frac{N!}{\prod_l a_l!}$

$$C_N^{a_1} \cdot C_{N-a_1}^{a_2} \cdot C_{N-a_1-a_2}^{a_3} \cdots = \frac{N!}{a_1!(N-a_1)!} \cdot \frac{(N-a_1)!}{a_2!(N-a_1-a_2)!} \cdot \frac{(N-a_1-a_2)!}{a_3!(N-a_1-a_2-a_3)!} \cdots$$

玻色系统：$$\Omega_{B.E}(a_l) = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! \cdot (\omega_l - 1)!} = C_{\omega_l + a_l - 1}^{a_l}$$

从 $(\omega_l + a_l - 1)$ 个位置中选 a_l 个位置放粒子.

粒子不可分辨序，每个量子态的粒子数无限制.

① 在第 l 个能级：[隔板法]. a_l 个粒子，分到 ω_l 个量子态 $\Rightarrow (\omega_l - 1)$ 块隔板. 共 $(\omega_l + a_l - 1)$ 位置

粒子不可分辨序，隔板不可分辨序 $\Rightarrow \div a_l!$，$\div (\omega_l - 1)!$

② 遍历所有能级：$\prod_l$.

费米系统：$\Omega_{F.D}(a_l)=\prod_l \frac{w_l!}{a_l!(w_l-a_l)!}=C_{w_l}^{a_l}$ 从w_l个量子态中选a_l个让粒子占据

粒子不可分辨序，每个量子态最多有一个粒子

经典极限条件（非简并性条件）：$\frac{a_l}{w_l}\ll 1$ 能级l上的粒子数a_l远小于量子态数目w_l

此时，有：$\Omega_{B.E}=\prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!}$ $\Omega_{F.D}=\prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!}$ $\Omega_{M.B}=N!\cdot\prod_l \frac{w_l^{a_l}}{a_l!}$

$$\therefore \Omega_{BE}=\Omega_{FD}=\frac{\Omega_{M.B}}{N!}$$

经典系统分布$\{a_l\}$对应的微观状态数 $\Omega_{cl}=\frac{N!}{\prod_l a_l!}\cdot\prod_l\left(\frac{\Delta w_l}{h_0^r}\right)^{a_l}$

$\varepsilon_l\sim\varepsilon_l+\Delta\varepsilon$

其中Δw_l为能量ε_l的相体积

h_0^r为相格

$\left(\frac{\Delta w_l}{h_0^r}\right)\leftrightarrow$"简并度"

Stirling公式：当$m\gg 1$时，$\ln m!=m(\ln m-1)$

Lagrange 未定乘子法：需要求 $F(x)$在约束 $G(x)=0$ 和 $H(x)=0$ 下的极值

令 $L(x)=F(x)+\lambda G(x)+\mu H(x)$

则由 $\frac{dL(x)}{dx}=0$ 求解 x，再若 $\frac{d^2L(x)}{dx^2}<0$ 则为极大值

玻耳兹曼分布：$a_l=w_l\cdot e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ 其中α,β由约束条件决定 $\begin{cases}N=\sum_l w_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\\ E=\sum_l \varepsilon_l w_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\end{cases}$

$\beta=\frac{1}{kT}$

适用于系统仅包含一种组元。

a_l描述第l个能级的粒子数

$f_s=\frac{a_l}{w_l}=e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$

f_s描述第s个量子态上的平均粒子数

约束：$N=\sum_s f_s=\sum_s e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$

$E=\sum_s f_s\varepsilon_s=\sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$

粒子处于第l能级的概率 $P_l=\frac{a_l}{N}=\frac{w_l}{N}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$

处于第s量子态的概率 $P_s=\frac{f_s}{N}=\frac{1}{N}e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}$

认为最概然分布几乎覆盖系统可能的所有微观状态数。

若包含多种组元：N、N'、ε_l、ε_l'、w_l、w_l'

依然可得 $a_l=w_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$，$a_l'=w_l' e^{-\alpha'-\beta\varepsilon_l'}$

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

玻耳兹曼分布的经典表示：$a_l = \frac{\Delta W_l}{h_0^r} \cdot e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$

$$N = \sum_l \frac{\Delta W_l}{h_0^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \qquad E = \sum_l \varepsilon_l \cdot \frac{\Delta W_l}{h_0^r} e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$$

玻色分布：$\boxed{a_l = \frac{W_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}}$

$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$ ← 为化学势

$\beta = \frac{1}{kT}$

若按量子态分布，$f_S = \frac{a_l}{W_l}$ 代入即可.

约束 $\begin{cases} N = \sum_l \frac{W_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} \\ E = \sum_l \frac{\varepsilon_l W_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1} \end{cases}$

费米分布：$\boxed{a_l = \frac{W_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1}}$

约束 $\begin{cases} N = \sum_l \frac{W_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} \\ E = \sum_l \frac{\varepsilon_l \cdot W_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1} \end{cases}$

↓

$0 \le f_S(F.D) \le 1.$

当满足经典极限条件：$\frac{a_l}{W_l} \ll 1 \Leftrightarrow e^{\alpha} \gg 1$，玻色分布和费米分布都趋于玻耳兹曼分布.

△但注意：分布相同，微观状态数不同：

$$\Omega_{BE} = \Omega_{FD} = \frac{1}{N!}\Omega_{MB}$$

CS 扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

配分函数：$z_1 = \sum_l w_l \cdot e^{-\beta\varepsilon_l} = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}$

l 表示不同能级　　s 表示不同量子态.

(经典表示) $z_1 = \sum_l \frac{\Delta w_l}{h^r} e^{-\beta\varepsilon_l}$

↓ Δw_l 足够小

$z_1 = \int e^{-\beta\varepsilon_l} \cdot \frac{dw}{h^r}$

$= \int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon(q,p)} \cdot \frac{dq_1 dq_2 \cdots dq_r \cdot dp_1 dp_2 \cdots dp_r}{h^r}$

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

$e^{-\alpha} = \frac{N}{z_1}$

从而可得玻耳兹曼分布写为：

$a_l = \frac{N}{z_1} w_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \frac{N}{z_1} \cdot \frac{\Delta w_l}{h^r} \cdot e^{-\beta\varepsilon_l}$ ← 本相空间区域中自旋状态数.

内能 $U = -N \cdot \frac{\partial}{\partial\beta}(\ln z_1)$ (定域，经极下B-E&F-D，表述相同)

粒子无相互作用运动的能量的统计平均值.

内能 ← 总能量 $\sum_l a_l \cdot \varepsilon_l$.　M-B系统中 $a_l = w_l \cdot e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$ 是能级 l 平均占据粒子数(统计平均).

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

由 z_1 对 β 求导 $\Rightarrow \frac{\partial z_1}{\partial\beta} = \sum_l -\varepsilon_l w_l \cdot e^{-\beta\varepsilon_l}$　得 $U = -e^{-\alpha} \cdot \frac{\partial z_1}{\partial\beta}$

又因 $e^{-\alpha} = \frac{N}{z_1}$　$\therefore U = -\frac{N}{z_1} \cdot \frac{\partial z_1}{\partial\beta} = -N\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial\beta}$

$\Rightarrow$ 单个粒子的平均能量 $\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} = -\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial\beta}$

! 可用玻尔兹曼分布描述的系统
- 定域系统
- 经典极限下的 B-E、F-D 系统

由类比：

体积 V.	$-p$.	功	$-pdV$
位移 x.	力 F.	功	Fdx.
外参量 y.	广义作用力 Y.	功	Ydy.

宏观广义力 = 单粒子广义力之和.

$Y_l = \frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}$

$$Y = \sum_l a_l \cdot \frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y} = -\frac{N}{\beta} \cdot \frac{\partial(\ln z_1)}{\partial y}$$

(定域、经极下B-E&F-D，表述相同).

一个例子：体积功 $dW = -pdV$

因此其中 $Y = -p$. $y = V$.

由广义力公式：$-p = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial V}$

$$\therefore p = \frac{N}{\beta} \cdot \frac{\partial(\ln z_1)}{\partial V}.$$

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

熵：$S=Nk\left[\ln z_1-\beta\cdot\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial\beta}\right]=Nk\ln z_1+k\beta U=Nk\ln z_1+\frac{U}{T}$

适用于定域系统，若为满足经典极限条件的B-E或F-D：需加入修正项 $-k\ln N!$

玻尔兹曼常数 $k=1.381\times10^{-23}$ J/K.

玻尔兹曼关系：$S=k\ln\Omega$

由 $S=Nk\left[\ln z_1-\beta\cdot\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial\beta}\right]$，其中 $U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln z_1)$

$N=e^{-\alpha}z_1\Rightarrow\ln z_1=\ln N+\alpha$

$\therefore S=k(N\ln N+\alpha N+\beta U)$.

再代入 $N=\sum_\ell a_\ell$，$U=\sum_\ell a_\ell\varepsilon_\ell$ $\Rightarrow S=k\left[N\ln N+\sum_\ell(\alpha+\beta\varepsilon_\ell)a_\ell\right]$

又 $\ln\Omega=N\ln N-\sum_\ell a_\ell\ln a_\ell+\sum_\ell a_\ell\ln w_\ell$ 且 $a_\ell=w_\ell e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\ell}\Rightarrow\alpha+\beta\varepsilon_\ell=-\ln\frac{a_\ell}{w_\ell}$

$\therefore S=k\ln\Omega$.

能量守恒定理：系统处在定量的高能级上概率随着温度的降低而减少.

$P_\ell=\frac{a_\ell}{N}=\frac{w_\ell e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\ell}}{a_\ell}\propto e^{-\beta\varepsilon_\ell}$ 其中 $\beta=\frac{1}{kT}$. 当 $T\downarrow$，$\beta\uparrow$，故 $P_\ell\downarrow$

$\Rightarrow$ 热三可表述为：在 $T=0K$ 时，一切完美晶体（基态是非简并的）的熵值为0. [$S=k\ln\Omega=0$].

自由能：$F=U-TS=-NkT\ln z_1$ 适用于定域系统.

若为B-E或F-D（满足经极条件）：加入修正项 $+kT\ln N!$

理想气体物态方程的推导：

step 1. 单粒子配分函数：由 $\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$

$$z_1=\int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon}\cdot\frac{dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3}=\cdots$$

$$\Rightarrow z_1=V\cdot\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}=\frac{V}{\lambda^3}\cdot(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

step 2. 可得 P、U 等：$P=\frac{N}{\beta}\cdot\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial V}=\frac{NkT}{V}\Rightarrow pV=NkT$.

$$U=-N\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial\beta}=\frac{3N}{2\beta}=\frac{3}{2}NkT.$$

经典极限条件：$e^\alpha\gg1$ 也可表述为：$n\lambda^3\ll1$ 其中 $n=\frac{N}{V}$ 为分子数密度，λ 为热德布罗意波长.

$\Rightarrow T\gg\frac{h^2\cdot n^{\frac{2}{3}}}{2\pi mk}\overset{\text{def}}{=}T_d$（简并温度）

量子统计效应起主导作用的临界温度.

$n\lambda^3\ll1\Rightarrow\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}\gg\lambda$

$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$：粒子间的平均间距.

$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}=\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

麦克斯韦速度分布率：$dN_{速度} = f(v_x,v_y,v_z)dv_x dv_y dv_z = n\cdot\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}dv_x dv_y dv_z$

速率分布率：$dN_v = f(v)dv = 4\pi n\cdot\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{\frac{-m}{2kT}v^2}\cdot v^2 dv$　　其中 $n=\frac{N}{V}$ 为分子数密度

单位体积内，分子速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数.

满足：$\int_{-\infty}^{+\infty}\iiint f(v_x,v_y,v_z)dv_x dv_y dv_z = n$.

单位体积内，分子速率在 $v\sim v+dv$ 范围内的分子数

满足：$\int_0^{+\infty} f(v)dv = n$.

$f(v)$：单位体积内，单位速率区间的分子数

$\frac{1}{n}f(v)$：速率在 $v\sim v+dv$ 内的概率密度.

最概然速率　$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$（粒子数最多的速率）用于计算速率分布

平均速率　$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M}}$（所有粒子速率的统计平均）. 用于讨论分子的碰撞频率.

方均根速率　$v_s = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}$　用于计算分子的平均动能

$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$.

应用：求单位时间内，碰到单位面积器壁上的分子数：$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$

能均分定理：处于温度为 T 的平衡态经典系统，粒子能量中**每一个独立平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$**

→ 单原子分子理想气体：$\because \varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$

$\therefore \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow$ N个分子的内能 $U = \frac{3}{2}NkT$.

$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}Nk$.　$\because C_p - C_V = nR = Nk$　$\therefore C_p = \frac{5}{2}Nk$.

$\because \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.667$.

→ 双原子分子理想气体：

- 平动 $\varepsilon_t = \frac{1}{2M}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$，其中 $M = m_1+m_2$　$\therefore \bar{\varepsilon_t} = \frac{3}{2}kT$
- 转动 $\varepsilon_r = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right)$　$\therefore \bar{\varepsilon_r} = kT$
- 不考虑振动，则 $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$.　$U = \frac{5}{2}NkT$.　$C_V = \frac{5}{2}Nk$.　$C_p = \frac{7}{2}Nk$.　$\gamma = 1.4$.
- 振动：$\varepsilon_v = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2$　$\therefore \bar{\varepsilon_v} = kT$.　当温度足够高，需考虑振动对热容的影响

→ 理想固体：$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2+z^2)$

$\therefore \bar{\varepsilon} = 3kT$.　$U = 3NkT$.　$C_V = 3Nk = 3R$

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

→平衡辐射场：

单色平面波 $\vec{E}=\vec{E_0}\cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$

波矢 $k_x=\frac{2\pi}{L}n_x$，k_y，k_z 同。 $\Rightarrow dn_x=\frac{L}{2\pi}dk_x$

色散关系 $\omega=ck=c\sqrt{k_x^2+k_y^2+k_z^2}$

$D(\omega)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2d\omega$ → 瑞利-金斯公式：$U_\omega d\omega=D(\omega)\overbrace{kT}d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2kTd\omega$

U_ω：单位体积V的空腔中，角频率位于 $\omega\sim\omega+d\omega$ 内的独立振动模式数对应的内能

$\frac{dU}{d\omega}$：单位角频率的内能

每一个振动（ε=动能+势能）有2个独立的平方项。

$\bar{\varepsilon}=kT$。

转动能级 $\varepsilon_J=J(J+1)\cdot\frac{\hbar^2}{2I}$ → 能级间隔 $\Delta\varepsilon_{转}=\frac{\hbar^2}{2I}$ 其中 $I=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}r^2$

振动能级 $\varepsilon_n=(n+\frac{1}{2})h\nu$ → 能级间隔 $\Delta\varepsilon_{振}=h\nu=\hbar\omega$

$\Delta\varepsilon^t<\Delta\varepsilon^r<\Delta\varepsilon^v<\Delta\varepsilon^e$

平动 转动 振动 电子激发

∴引入特征温度θ，表征能级间隔大小。

$k\theta_r=\frac{\hbar^2}{2I}$ $k\theta_v=\hbar\omega$。

若 $T\gg\theta$，则该项自由度对热容的贡献还是"活跃的"，反之则对热容的贡献不明显。

对于双原子分子理想气体：

能量 $\varepsilon=\varepsilon_t+\varepsilon_r+\varepsilon_v$，简并度 $\omega=\omega^t\cdot\omega^r\cdot\omega^v$，配分函数 $Z_1=Z_1^t\cdot Z_1^r\cdot Z_1^v$

∴内能 $U=U_t+U_r+U_v$。热容量 $C_V=C_V^t+C_V^r+C_V^v$

①平动：$Z_1^t=V\cdot\left(\frac{2\pi M}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$（与单粒子相同，其中M为两原子质量和）。

$\therefore U_t=-N\cdot\frac{\partial(\ln Z_1^t)}{\partial\beta}=\frac{3}{2}NkT$。 $C_V^t=\frac{3}{2}Nk$

②振动：$\varepsilon_n^v=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$，$\omega^v=1$。 $\Rightarrow Z_1^v=e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\hbar\omega n}=\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$

令 $x=e^{-\beta\hbar\omega}$，$\sum_{n=0}^{\infty}e^{nx}=1+x+x^2+\cdots=\frac{1}{1-x}$

$\ln Z_1^v=-\frac{\beta\hbar\omega}{2}-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})$。

$\therefore$ 内能 $U_v=\underbrace{\frac{N\hbar\omega}{2}}_{\text{零点能}}+\underbrace{\frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}}_{\text{温度为T时的热激发能量}}$。 $C_V^v=Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\cdot\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1)^2}$

零点能不产生热容。

（分子由热运动与振动发生，所增加的平均能量）。

引入振动特征温度 $\theta_v=\frac{\hbar\omega}{k}$，则有 $U_v=\frac{Nk\theta_v}{2}+\frac{Nk\theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}}-1}$ $C_V^v=Nk\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2\cdot\frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\theta_v}{T}}-1)^2}$

约为10^3K量级。当 $T\ll\theta_v$ 时，$U_v=\frac{Nk\theta_v}{2}+Nk\theta_v\cdot e^{-\frac{\theta_v}{T}}$，$C_V^v\to0$。 当 $T\gg\theta_v$，同经典情形：$U_v=NkT$，$C_V^v=Nk$

4.12

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

⑤转动：$z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$

令 $k\theta_r = \varepsilon_{min}^r = \frac{\hbar^2}{2I}$，[$\theta_r$-转动特征温度] 则 $z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}l(l+1)}$

常温范围内，有 $\theta_r \ll T$. 则 $\frac{\theta_r}{T}l(l+1)$ 可视作准连续的 ⇒ 求和变积分. 得 $z_1^r = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$

∴ $U_r = NkT$. $C_V^r = Nk$.

△：对于同核双原子分子 → H_2.

正氢：两氢核自旋平行（转动量子数 l = 奇数，占 $\frac{3}{4}$）. $z_{1o}^r = \sum_{l=1,3,\cdots}(2l+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}l(l+1)}$

仲氢：反平行（ l =偶数，占 $\frac{1}{4}$）. $z_{1p}^r = \sum_{l=0,2,\cdots}(2l+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}l(l+1)}$

$\ln z_1^r = \frac{3}{4}\ln z_{1o}^r + \frac{1}{4}\ln z_{1p}^r$

对于 H_2，$\theta_r = 85.4K$ 当 $T \gg \theta_r$ 时，$\sum_{l=0,2,\cdots}^{\infty} = \sum_{l=1,3,\cdots}^{\infty} \approx \frac{1}{2}\sum_{l=0,1,2,\cdots}^{\infty}$ ∴仍有 $C_V^r = Nk$.

否则需要量子统计.

综上，当相邻能级的能量差 $\Delta\varepsilon \ll$ 热运动能量 kT，由量子统计和由经典统计所得的 U、C_V 相同.

⇕

$T \gg \theta$.

吉布斯佯谬 → 用 $-k\ln N!$ 修正经典统计理论所得的熵

→ 量子统计理论：$S = Nk\left[\ln z_1 - \beta\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial\beta}\right] - k\ln N!$ 存在近似：$\ln N! = N\ln N - N$. $(N \gg 1)$.

对于单原子理想气体，有 $z_1 = V\cdot\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$. 则可得 $S = Nk\left(\ln\frac{z_1}{N} + \frac{5}{2}\right) = Nk\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{5}{2}\right\}$

自由能 F：$dF = -SdT - pdV + \mu N$ μ为化学势，$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$

由 $F = -NkT\ln z_1 + kT\ln N! = -NkT\ln z_1 + kT(N\ln N - N)$

可得 $\mu = kT\ln e^{-\alpha} = kT\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$. $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$.

$e^{-\alpha} = N/z_1$

且：理想单原子气体 $z_1 = V\cdot\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$

显然有 $\mu < 0$. 理想气体的化学势为负.

即：粒子数↑，自由能↓.

固体热容量的爱因斯坦理论：

认为固体是三维独立线性振子的集合. 假设所有振子频率相同.

$\varepsilon_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$. $z_1 = \sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}$ $z_1^V = \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$

$\Rightarrow U = -N\frac{\partial(\ln z_1)}{\partial\beta} = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$ $C_V = 3Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\cdot\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1)^2}$

"3"来自于：每个振子有3个方向的振动.

∴ N个粒子 → 3N个振子.

记爱因斯坦特征温度 $\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k}$.

当 $T \gg \theta_E$，有 $C_V \to 3Nk$. 当 $T \ll \theta_E$，则 $C_V \to 0$，"冻结"

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

顺磁性固体：

晶格上N个近独立原子，有固定磁矩 μ，在外磁场 B 下被磁化。$\Rightarrow \mu = \pm \frac{eh}{2M}$ → 磁化能量 $\varepsilon = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = \pm \frac{eh}{2M} B$.

∴ 两个能级 $-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$ 和 $+\vec{\mu}\cdot\vec{B}$，$\omega = 1$. ∴ $Z_1 = \sum_s W_s e^{\beta\mu_s} = e^{\beta\mu\cdot B} + e^{-\beta\mu\cdot B} = 2\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$.

m：总磁矩，M：磁化强度，$m = MV$　　磁场强度 H，$B = \mu_0 H$.

当外场变化时，对磁矩作的元功：$dW = -\mu_0 m\, dH = -m\, dB$

使磁介质磁化所作的元功　　∴ 可以将 $-m$ 当广义力，B 为广义位移.

$$m = \frac{N}{\beta}\frac{\partial(\ln Z_1)}{\partial B} = N\mu\cdot\frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = N\mu\cdot\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right).$$

$$\therefore M = \frac{m}{V} = \frac{N\mu}{V}\cdot\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) = n\mu\cdot\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right).$$

高温/弱场：$\frac{\mu B}{kT} \ll 1$：$M \approx n\mu\frac{\mu^2 B}{kT}$. 即 $M \propto B$. $\Rightarrow$ 磁化率 $\chi = \frac{n\mu^2\mu_0}{kT}$. $M = \chi B$.

低温/强场：$\frac{\mu B}{kT} \gg 1$：$M \approx n\mu$　完全顺磁.

内能 $U = -N\mu B\cdot\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) = -mB$.

单位体积的内能 $u = -MB$

单位体积的熵：$S = nk\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) = nk\left[\ln 2 + \ln\left(\cosh\frac{\mu B}{kT}\right) - \frac{\mu B}{kT}\left(\tanh\frac{\mu B}{kT}\right)\right]$

高温/弱场：$\cosh x = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots \Rightarrow \ln\left[\cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)\right] = \ln\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2\right] = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2$.　(近似)

$\therefore S = nk\left[\ln 2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2\right] \approx nk\ln 2 = k\ln 2^n$. ← N个原子，每个原子有2个取向选择 $\Rightarrow \Omega = 2^N$. 数密度 $n = \frac{N}{V}$（单位体积）.

低温/强场：$\tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right) = 1$.　$\ln\left[\cos\left(\frac{\mu B}{kT}\right)\right] = \ln\left(\frac{1}{2}e^{\frac{\mu B}{kT}}\right) = \ln\frac{1}{2} + \frac{\mu B}{kT}$

$\therefore S = nk\left[\ln 2 + \ln\frac{1}{2} + \frac{\mu B}{kT} - \frac{\mu B}{kT}\right] = 0$. ← 所有粒子同一个指向，$\Omega = 1$.

CS 扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

$a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+A}$ 其中 $A=\begin{cases}-1 & \text{玻色统计}\\ 0 & \text{玻耳兹曼统计}\\ 1 & \text{费米统计}\end{cases}$

对于F-D分布(⊕)/B-E分布(⊖)：定义巨配分函数 $\boxed{\Xi=\prod_l[1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}]^{\pm w_l}}$ 则 $\ln\Xi=\pm\sum_l w_l\ln(1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})$

$\Rightarrow$ 平均粒子数 $\boxed{\bar N=\sum_l a_l=\sum_l\frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm1}=\boxed{-\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial\alpha}}}$

内能 $\boxed{U=-\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial\beta}}$

广义力 $\boxed{Y}=\sum_l a_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}=\boxed{-\frac{1}{\beta}\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial y}}$ $\to$ 压强 $\boxed{p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial V}}$ $\begin{cases}\alpha=-\frac{\mu}{kT}\\ \beta=\frac{1}{kT}\end{cases}$

熵 $\boxed{S=k\left[\ln\Xi-\beta\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial\beta}-\alpha\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial\alpha}\right]=k(\ln\Xi+\beta U+\alpha\bar N)}$

仍满足 $S=k\ln\Omega$.

巨热力学势 $J=U-TS-\bar N\mu=F-\bar N\mu=-kT\ln\Xi$

满足经典极限条件 $\to$ 非简并气体. $e^{\alpha}\gg1\Leftrightarrow n\lambda^3\ll1\Leftrightarrow\frac{a_l}{w_l}\ll1$

弱简并条件：$e^{-\alpha}$ 和 $n\lambda^3$ 很小，但不可忽略 $\to$ 量子统计效应开始显现，但未完全主导系统性质.

玻色气体. 假设仅有平动自由度：(一律经典，求和$\to$积分).

(费米) 态密度 $D(\varepsilon)d\varepsilon=g\cdot\frac{2\pi V}{h^3}\cdot(2m)^{\frac32}\cdot\varepsilon^{\frac12}\cdot d\varepsilon$. g：粒子可能具有自旋而带来的简并度.

$\therefore$ 系统的总分子数 $N=\int_0^\infty f_S\cdot D(\varepsilon)d\varepsilon=g\cdot\frac{2\pi V}{h^3}\cdot(2m)^{\frac32}\cdot\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{\frac12}d\varepsilon}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}\pm1}$

f_S：每个量子态上的平均粒子数；$D(\varepsilon)d\varepsilon$：能量在 $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ 范围内的量子态数

∁ ⊕：F-D分布；⊖：B-E分布.

记 $x=\beta\varepsilon$.

$U=\int_0^\infty\varepsilon\cdot f_S\cdot D(\varepsilon)d\varepsilon=g\cdot\frac{2\pi V}{h^3}(2mkT)^{\frac32}kT\int_0^\infty\frac{x^{\frac32}dx}{e^{\alpha+x}\pm1}$

关于 $\frac{1}{e^{\alpha+x}\pm1}=\frac{e^{-\alpha-x}}{1\pm e^{-\alpha-x}}=e^{-\alpha-x}\cdot(1\mp e^{-\alpha-x})$. $\Rightarrow$

	第0项	第1项
B-E	$e^{-\alpha-x}$	$+e^{-2\alpha-2x}$
F-D	$e^{-\alpha-x}$	$-e^{-2\alpha-2x}$
M-B	$e^{-\alpha-x}$	/

$\Downarrow$ 几何级数展开.

$N=g\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac32}Ve^{-\alpha}\left[1\mp\frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac52}}\right]$

$U=\frac32 g\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac32}Ve^{-\alpha}kT\left[1\mp\frac{e^{-\alpha}}{2^{\frac52}}\right]=\frac32NkT\cdot\left(1\pm\frac{e^{-\alpha}}{4\sqrt2}\right)=\frac32NkT\left(1\pm\frac{n\lambda^3}{4\sqrt2 g}\right)$ 修正项

近似认为：$e^{-\alpha}=\frac{N}{Z_1}=\frac{N\lambda^3}{gV}=\frac{n\lambda^3}{g}$

CS 扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

Bose-Einstein 凝聚(BEC): → 某个量子态具有宏观量级的粒子占据数. $\frac{N_0}{N} \neq 0$

理想玻色气体. $n\lambda^3 \geq 2.612$.

$a_l = \frac{w_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1}$ 化学势 $\mu = \mu(T, n)$. 当 $T\downarrow$, $|\mu|\uparrow$. 当 T 降到临界温度 T_c, 有 $\mu \to 0^-$.

$$N = \sum_l a_l = \begin{cases} N = \sum_{l=0} \frac{w_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{kT}} - 1} & T > T_c,\ \mu(T) < 0 \\ N = N_0 + \sum_{l=1} \frac{w_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}} - 1} & T \leq T_c,\ \mu(T) = 0 \end{cases}$$

$T \leq T_c$. $\mu(T) = 0$ 此时玻色分布不能描述最低能级.

↑ 把基态上粒子数单独算. $N_0 = \frac{g}{e^{-\alpha/kT} - 1}$ (若无简并则 $g = 1$).

确定 T_c: 临界时, $\mu \to 0$, 凝聚态量子数 = 激发量子数 (可用玻色统计描述)

$$\therefore \frac{1}{V}\int_0^\infty f_B D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{2\pi}{h^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - 0}{kT}} - 1} = n \quad \text{其中 } T = T_c.$$

令 $x = \frac{\varepsilon}{kT_c}$ $\Rightarrow \frac{2\pi}{h^3}(2mkT_c)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1} = n \Rightarrow T_c = \frac{2\pi}{(2.612)^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{\hbar^2}{mk} \cdot n^{\frac{2}{3}}$

$\therefore T_c \propto \frac{n^{\frac{2}{3}}}{m}$ 又∵ 有 $\lambda_c = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT_c}}$

$\therefore n\lambda_c^3 = 2.612$ ∵ $T\downarrow, \lambda\uparrow$ ∴ $T \leq T_c$ 对应 $n\lambda^3 \geq 2.612$

粒子平均距离 $a = (\frac{V}{N})^{\frac{1}{3}} = n^{-\frac{1}{3}}$ ∴ $\frac{\lambda_c^3}{a^3} = 2.612 \Rightarrow \frac{\lambda_c}{a} = 1.38$ ∴ $T \leq T_c$ 对应 $\lambda \geq 1.38a$

$T < T_c$ 时: $\frac{n_{\varepsilon>0}}{n} = \frac{N_{\varepsilon>0}}{N} = (\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}}$. 其中 $N_{\varepsilon>0}$ 为激发态粒子数.

$\Rightarrow n_0 = n \cdot [1 - (\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}}] \neq 0$. 有大量粒子出现在零能级 → BEC.

$n_{\varepsilon>0} = n \cdot (\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}} < n$.

凝聚在 ε_0 的粒子集合称为 Bose 凝聚体 → $E = 0$. $P = 0$. $S = 0$. 压强 $= 0$.

$T > T_c$ 时: $n_0 = n \cdot [1 - (\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}}] \approx 0$

$n_{\varepsilon>0} = n(\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}} \approx n$. 粒子都处在激发态(高能级).

发生 BEC ($T < T_c$) 时: $U = U_0 + U_{\varepsilon>0} = 0 + \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{3}{2} \times 1.341 \times V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} kT$

$\therefore$ $\boxed{U = 0.770 NkT(\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}}}$

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}\frac{U}{T} = 1.925 Nk(\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}}}$$

当 $T < T_c$ 时, $C_V \propto T^{\frac{3}{2}}$

当 $T = T_c$ 时, 有 $C_{V\max} = 1.925 Nk$

当 $T > T_c$ 时, 所有粒子都对热容有贡献 → 高温时趋于经典值 $\frac{3}{2}Nk$.

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

简并温度 $T_d=\frac{h^2}{2\pi mk}\cdot n^{\frac{2}{3}}$ $(n\lambda^3=1)$. $T<T_d$，量子简并效应强.

凝聚温度 $T_c(g=1)=\frac{h^2}{2\pi mk}\left(\frac{n}{2.612}\right)^{\frac{2}{3}}=0.528T_d$. h可由 $n=\frac{N_A}{V_m}$ 求

一维|二维理想玻色气体不存在 BEC. 光子气体($\mu=0$，μ不随T变化)也不存在 BEC.

平衡辐射的内能密度 u 只与温度有关：$u=aT^4$.

↳ 压强 $p=\frac{1}{3}u(T)$. 熵 $S=\frac{4}{3}aVT^3$. 吉布斯自由能 $G=0$.

用空腔模拟黑体 → 腔体恒温 T，腔体内辐射场构成平衡辐射场. 认为平衡辐射可分解为无穷多个单色平面波的叠加.

↓ 看作光子气体

↑ 自洽场的弱相互作用

维恩公式：高频区($\hbar\omega\gg kT$)与实验数据相符.

$$U(\omega,T)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\hbar\omega^3e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}d\omega.$$

对于电磁波：

$\omega=ck$.

$\vec{p}=\hbar\vec{k}$.

$\varepsilon=h\upsilon=cp=\hbar\omega$

$k=\frac{2\pi}{\lambda}$

瑞利-金斯公式：适用于低频区.($\hbar\omega\ll kT$).

$$U(\omega,T)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2kTd\omega.$$

⇒ 普朗克公式：$$\boxed{U(\omega,T)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\cdot\frac{\hbar\omega^3d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}}$$

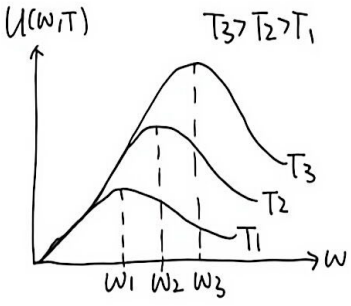
能量量子化：$E_n=n\hbar\omega$，$n\in N$.

能量的吸收/辐射只能"一份一份"地进行.

光子气体中光子数不守恒 → $\nu=0$. ⇓ $\mu=0$ ∴ $g_l=\frac{\omega_l}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}$ ⇒ $f_s=\frac{a_l}{\omega_l}=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}=\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$

↑ 平均每个量子态的光子数.

频率在 $\omega\sim\omega+d\omega$ 下的量子态数：$$D(\omega)d\omega=\int_{\blacktriangle}\cdot 2\frac{Vdp_xdp_ydp_z}{h^3}=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\frac{Vk^2\sin\theta d\theta d\varphi dk}{4\pi^3}=\frac{V}{\pi^2c^3}\omega^2d\omega$$



∴ $\omega\sim\omega+d\omega$ 范围内光子数 $f_s\cdot D(\omega)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\cdot\frac{\omega^2d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$

⇒ 内能 $U(\omega,T)d\omega=\varepsilon\cdot f_sD(\omega)d\omega=\hbar\omega\cdot f_sD(\omega)d\omega=\frac{V}{\pi^2c^3}\cdot\frac{\hbar\omega^3d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}$

低频时 $\hbar\omega\ll kT$ ⇒ $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\approx\frac{\hbar\omega}{kT}$ → 瑞利-金斯公式.

能量可看作准连续. 能均分定理成立. $\bar{E}=kT=n\hbar\omega$

↑ 量子态的平均能量.

高频时 $\hbar\omega\gg kT$ ⇒ $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\approx e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$ → 维恩公式.

能均分失效. 量子效应显著.

几乎没有光子被湮灭.

由 $\omega=2\pi\upsilon$ 还可得频率形式：$$\boxed{U(\upsilon,T)d\upsilon=\frac{8\pi V}{c^3}\cdot\frac{h\upsilon^3}{e^{\frac{h\upsilon}{kT}}-1}d\upsilon}$$

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

由 $w=\frac{2\pi c}{\lambda}$ 又可得波长形式: $\boxed{U(\lambda,T)d\lambda=\frac{8\pi V}{\lambda^5}\cdot\frac{hc}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}d\lambda.}$

$\Rightarrow$ 空腔辐射的内能 $U=\int_0^\infty U(w,T)dw=\frac{\pi^2k^4}{15c^3\hbar^3}VT^4$ $\therefore u=\frac{U}{V}=\frac{\pi^2k^4}{15c^3\hbar^3}T^4=aT^4$.

[斯特藩-玻耳兹曼定律]

维恩位移定律: T一定时,使 $U(w,T)$ (辐射谱密度) 最大的 w 满足 $\boxed{\frac{\hbar w}{kT}\approx 2.822}$ $w_m\propto T$

↑ 令 $x=\frac{\hbar w}{kT}$ 然后令 $\left.\frac{\partial U(w,T)}{\partial w}\right|_{T\text{固定}}=0$

同理, T一定,使 $U(\nu,T)$ max 的 $\boxed{\nu=2.822\frac{kT}{h}}$

$U(\lambda,T)$ $\boxed{\lambda=\frac{hc}{4.9651kT}}\Rightarrow \lambda_mT\approx 2.898\times10^{-3}\,m\cdot K$.

↳ 辐射谱峰值随T个,向短波方向移动.

!注意: 使 $U(\nu,T)$ max 的 ν_m 与使 $U(\lambda,T)$ max 的 λ_m 对应的不是同一个辐射峰. 因此 $\nu_m\lambda_m\neq c$!

光子气体的正则配分函数为: $\boxed{\ln\Xi=\frac{\pi^2V}{45c^3}\cdot\frac{1}{(\beta\hbar)^3}}$

$\ln\Xi=-\sum_l w_l\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega_l})=-\frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty w^2\ln(1-e^{-\beta\hbar w})dw=$ 查阿查阿查 $=\frac{\pi^2V}{45c^3\hbar^3\beta^3}$

直接利用态密度 $D(w)dw=\frac{V}{\pi^2c^3}w^2dw$ 积分.

$\Rightarrow$ $\boxed{U=-\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial\beta}=\frac{\pi^2k^4}{15c^3}\cdot\frac{V}{\hbar^3}T^4}$ $\gg P=\frac{1}{3}\frac{U}{V}$

(辐射压强) $P=\frac{1}{\beta}\cdot\frac{\partial(\ln\Xi)}{\partial V}=\frac{\pi^2k^4}{45c^3\hbar^3}T^4$

$\boxed{S=k(\ln\Xi+\beta U)=\frac{4\pi^2k^4V}{45c^3\hbar^3}T^3}$

$+\partial N$ 因 $\partial=0$ 而消失.

令 $a=\frac{\pi^2k^4}{15c^3\hbar^3}$.

则 $U=aT^4$. $S=\frac{4}{3}aVT^3$

$\therefore$ 有: $TS=\frac{4}{3}aVT^4=\frac{4}{3}U$

又: $pV=\frac{1}{3}U$

$\therefore TS=U+pV\Leftrightarrow U-TS+pV=0$

$\therefore G=0$.

辐射通量密度: 单位时间、单位面积辐射的能量.

$J_u=\frac{cU}{4V}=\frac{\pi^2k^4}{60c^2\hbar^3}T^4=\sigma T^4$. $\sigma=5.67\times10^{-8}\,W/(m^2\cdot K^4)$.

CS 扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

强简并费米气体：金属中的自由电子气体。 $f_S=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$

$e^{\alpha}\ll 1 \Leftrightarrow n\lambda^3\gg 1 \Leftrightarrow T\ll T_d$.

$$\boxed{\lambda=\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}}$$

$D(\varepsilon)d\varepsilon = g\cdot\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$

↑电子 $g=2$.

∴ $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ 间的粒子数：$f_S\cdot D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$

⇒ 总粒子数 $N=\int_0^\infty f_S\cdot D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}$ ⇒ $\mu=\mu(N,V,T)=\mu(n,T)$.

当 $T\to 0$：$\frac{1}{kT}\to\infty$.
- 若 $\varepsilon>\mu(0)$：$f_S\to 0$
- 若 $\varepsilon<\mu(0)$：$f_S\to 1$

∴ Define：$\varepsilon_F=\mu(0)$. ← $T=0$ 时电子占据的最高能级之能量.

费米能 $\boxed{\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}}$ 与电子质量 m、电子密度 $n=\frac{N}{V}$ 有关.

由 $N=\int_0^\infty f_S\cdot D(\varepsilon)d\varepsilon=\int_0^{\varepsilon_F}D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon=\frac{8\pi V}{3h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot\varepsilon_F^{\frac{3}{2}}$ 即可解得.

⇒ 内能 $U=\int_0^\infty\varepsilon\cdot f_S\cdot D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{3N}{5}\mu(0)$

& 由于在 $T=0$ 时分布为确定且唯一 ($\Omega=1$)，故 $T=0$ 时 $S=0$.

电子的平均能量 $\bar{\varepsilon}=\frac{3}{5}\varepsilon_F$.

简并压强 $P(0)=\frac{2U(0)}{3V}=\frac{2}{5}\frac{N}{V}\mu(0)=$ 与同 3.8×10^{10} Pa. 在金属中被电子&离子的静电吸引力补偿.

⇒ 费米动量 $p_F=\sqrt{2m\varepsilon_F}=(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}\hbar$.

再由 $p=\hbar k$ ⇒ 费米波矢 $k_F=\frac{p_F}{\hbar}=(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}$ → 用 k 空间中半径为 k_F 的球表示 $T=0$ K 时的占据状况：球内的量子态均被占据，球外的全空着，球的表面：费米面.

又由 $p=mv$ ⇒ 费米速度 $v_F=\frac{p_F}{m}=\frac{(3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}\hbar}{m}$

↑ 费米面处电子的速度.

Define：费米温度 T_F：$kT_F=\mu(0)=\varepsilon_F$

$$\therefore T_F=\frac{\hbar^2}{2mk}(3\pi^2n)^{\frac{2}{3}}\approx\frac{3}{4}T_d=\frac{3}{4}\cdot\frac{2\pi\hbar^2}{mk}\cdot n^{\frac{2}{3}}$$

当 $T\ll T_F$，即 $kT\ll\varepsilon_F$ 时，电子气体处于强简并状态.

Cu：$T_F=8.2\times10^4$ K 为室温 (300 K)

金属自由电子的典型费米参数：$\varepsilon_F\approx 1\sim10$ eV. $v_F\approx10^6$ m/s. $T_F\approx10^4$ K.

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App

当 $T\to 0$：
- 若 $\varepsilon<\mu$：$f_s>\frac{1}{2}$
- 若 $\varepsilon=\mu$：$f_s=\frac{1}{2}$
- 若 $\varepsilon>\mu$：$f_s<\frac{1}{2}$

T 个别改变 μ 附近、数量级约 kT 范围内的量子态占据方式 ↩

离 μ 太远：想要激发到它的量子态（$>\mu$）需要的更多能量，太累！

→ 只有 μ 附近的电子对热容量有贡献 ↩

∴ 费米气体的强简并条件还可表述成：$kT\ll\varepsilon_F \Leftrightarrow T\ll T_F$

$$kT\ll\mu(0)\Rightarrow 1\ll\frac{\mu(0)}{kT}\Rightarrow -1\gg-\frac{\mu(0)}{kT}\Rightarrow\alpha\ll-1\Rightarrow e^{\alpha}\ll 1$$

$$\frac{N_{\text{有贡献}}}{N}=\frac{kT}{\mu}$$

若对 C_V 有贡献的电子，每个所贡献 $\frac{3}{2}k$，则 $\boxed{C_V=\frac{3}{2}k\cdot N\cdot\frac{kT}{\mu}=\frac{3}{2}Nk\left(\frac{T}{T_F}\right)}$

C_V：$\frac{T}{T_F}\approx\frac{1}{270}$

室温下电子的 C_V 可忽略

准确计算 $T\to 0$ 时的 C_V：$\boxed{C_V=Nk\cdot\frac{\pi^2}{2}\cdot\frac{kT}{\mu(0)}}=\frac{\pi^2}{2}Nk\left(\frac{T}{T_F}\right)$

先求体积 V 内电子总数 N → 得内能 U → $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N$

当 T 足够低，电子热容量将大于离子振动的热容量，从而不可忽略。

However,

上述算出来的金属电子热容量会小于实验值。

Cf：自由电子模型忽略了 xxx，xxx，xxx 很神秘的一堆东西。 ↩ 不知所云的东西。

→ 进一步修正：一堆电子（更神秘的东西）

扫描全能王 3亿人都在用的扫描App