1、**独立粒子的三种分布**：玻尔兹曼统计分布$a_l=\frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}}$波色分布$a_l=\frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}$费米分布$a_l=\frac{w_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1}$**联系**：在满足经典极限条件$e^{\alpha}>>1,\frac{a_l}{w_l}<<1$时波色（费米）都遵循玻尔兹曼分布

2、热力学三大定律：（1）$du=dw+dQ$能量具有各种各样的形式从一种形式转移到另一种形式，一个物体转移到另一个物体（2）$S_B-S_A\geq\int_A^B\frac{dQ}{dT}$不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化（3）$\lim_{T\to0}(\Delta S)T=0$不可能通过有限的步骤是一个物体冷却到绝对温度的零度

3、（1）**单元系的复相平衡条件**（1）$T^{\alpha}=T^{\beta}$ $P^{\alpha}=P^{\beta}$ $\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}$（2）多元系的复相平衡条件（2）$\delta n_i^{\alpha}+\delta n_i^{\beta}=0$；$\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}$

4、什么是玻色-爱因斯坦凝聚。该凝聚有什么特点：在$T<T_C$时就有宏观量级的例子在能级$\varepsilon=0$凝聚，这一现象为玻色-爱因斯坦凝聚，T_C成为凝聚温度，凝聚在ε_0的例子集合称为玻色凝聚体，凝聚不但能量、动能为零，由于凝聚体的微观状态完全确定，熵也为零

5、相变（1）**一级相变**：在相变点两相的化学势连续，但化学式的一级偏导数不连续，称之为一级相变。这类相变具有相变潜热，且有体积突变，如固液气之间的转变（2）**二级相变**：在相变点两相的化学势和化学式的一级偏导数连续，但化学式的二级偏导数不连续，称之为二级相变。这类相变没有相变潜热和体积突变，但定压比热C_p定压 膨胀系数α和等温压缩系数K_T存在突变。如铁磁及反铁磁相变。

6、**特性函数**：只要知道一个热力学函数，就可以通过求偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定。内能 U 作为 S、V 的函数，焓 H 作为 S、P 的函数，自由能 F 作为 T、V，吉布斯函数 G 作为 T、P 的函数 都是特性函数。

7、**卡诺循环**：由两个等温过程和两个绝热过程组成的可逆循环称为卡诺循环。$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}$

卡诺定理（1）在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关（2）在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于可逆热机的效率。

8、**热力学温标**：保持气体温度计中气体的体积不变，以气体的压强随其冷热程度的改变作为标志来规定的气体温度，冰规定纯水的三相点温度为 273.16，以 pt 表示在三相点 T 温度计中气体压强，当温度计中气体压强为 p 时$T_V=372.16k*\lim_{pt\to0}(\frac{p}{pt})$；$t=T-273.15$

9、**焦耳汤姆孙效应**：气体在一定压强下经过绝热节流膨胀而发生温度变化的现象；节流膨胀前后，终态与初态的焓值相等 $C_{v,m}(T_2-T_1)+(E_{p2}-E_{p1})=p_1v_1-p_2v_2$

10、吉布斯相律：对于一个多元复相系，若其中含有 φ 个相，每个相中含有 k 个组元，则系统可以独立改变的强度量变量 $f=k+2-\varphi$

f 亦被称为多元复相系的自由度数，此称为吉布斯相律（ $f\geq 0$ ）

11、**系综**：设想有大量结构完全相同的系统，处在相同的宏观条件下，将这大量的系统集合称作系综。微正则系综（N,V,E）正则系综（N,V,E）巨正则系综（ μ,T,V ）

12、能量均分定理：在平衡温度为 T 的经典粒子系统中，能量表达式中每一个平方项的平均值均为 $\frac{1}{2}kT$

13、量子统计关联：微观粒子全同性原理带来的量子统计关联对简并气体的宏观性质将产生决定性影响。量子统计关联使费米粒子间出现等效的排斥作用，玻色粒子间则出现等效的排斥作用。

能量涨落：**正则** $\overline{\left(E-\overline{E}\right)^2}=\sum_s\rho_s\left(E_s-\overline{E}\right)^2=\sum_s\rho_s\left(E_s^2-2E_s\overline{E}+\overline{E}^2\right)=\overline{E^2}-(\overline{E})^2$

$$\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta}=\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}}=-\frac{\sum_s E^2{}_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}}+\frac{\left(\sum_s E_s e^{-\beta E_s}\right)^2}{\left(\sum_s e^{-\beta E_s}\right)^2}=-[\overline{E^2}-\left(\overline{E}\right)^2]$$

所以：$$\overline{\left(E-\overline{E}\right)^2}=-\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta}=kT^2\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}=kT^2C_V$$

巨正则：$\overline{\left(N-\overline{N}\right)^2}=\overline{N^2}-(\overline{N})^2$

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\alpha}=\frac{\partial}{\partial\alpha}\frac{\sum_N\sum_s Ne^{-\alpha N-\beta E_s}}{\sum_N\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}}=-\frac{\sum_N\sum_s N^2e^{-\alpha N-\beta E_s}}{\sum_N\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}}+\frac{\left(\sum_N\sum_s Ne^{-\alpha N-\beta E_s}\right)^2}{\left(\sum_N\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}\right)^2}$$

$=-[\overline{N^2}-\left(\overline{N}\right)^2]$

所以 $\overline{\left(N-\overline{N}\right)^2}=-(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\alpha})_{\beta,y}=kT(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu})_{T,V}$

麦克斯韦关系。 $dU=Tds-pdv$ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ ； $dH=Tds+vdp$ $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ ；
$dF=-sdT-pdV$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ； $dG=-sdT+vdp$ $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial \mathrm{T}}\right)_P$ ； $C_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ；
$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ ；理想气体：$C_P-C_V=nR$

T、V 系统：内能 u 的积分$u=\int\left\{cvdT+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV\right\}+u_0$

熵 S 的积分$S=\int\left\{\frac{cv}{T}dT+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V VdV\right\}+S_0$

T、P 系统：焓 H 的积分$H=\int\left\{cvdT+\left[v-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p p\right]dp\right\}+\mathrm{H}_0$

熵 S 的积分$S=\int\left\{\frac{cp}{T}dT-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_V pdp\right\}+S_0$

物态方程：$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ；$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ；$K_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。

开放系统：自由能的全微分$dF=-SdT-pdV+\mu dn$得$(\frac{\partial \mu}{\partial T})_{V,n}=-(\frac{\partial S}{\partial n})_{T,V}$

吉布斯函数的全微分$dG=-SdT+Vdp+\mu dn$得$(\frac{\partial \mu}{\partial p})_{T,n}=(\frac{\partial V}{\partial n})_{T,p}$

（1）一维自由粒子：一维自由粒子在μ空间体积元$dxdp_x$内可能的量子态数为$\frac{dxdp_x}{h}$，在长度 L 内，动量大小在 p 到 p+dp 范围内的量子态数为$\frac{2L}{h}dp$将能量动量关系$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$代入，即得$D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{2L}{h}(\frac{m}{2\varepsilon})^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$

二维自由粒子：$\frac{1}{h^2}dxdydp_xdp_y$ ；$p_x=p\cos\theta, p_y=p\sin\theta$ ；$pdpd\theta$ ；$\frac{L^2pdpd\theta}{h^2}$ ；$\int_0^{2\pi}d\theta=2\pi$ ；$\frac{2\pi L^2}{h^2}pdp$ ；$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$ ；$D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{2\pi L^2}{h^2}md\varepsilon$

三维自由粒子：$\frac{V}{h^3}dp_xdp_ydp_z$ ；$\frac{4\pi V}{h^3}p^2dp$ ；$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$ ；$p=\sqrt{2m\varepsilon}$ ；$pdp=md\varepsilon$ ；$D(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$

极端相对论情形下，粒子的能量动量关系$\varepsilon=cp$（自由电子和玻色费米子为 2$D(\varepsilon)d\varepsilon$）

（2）0K 下 自由电子分布$f(\varepsilon)=\begin{cases}1,\mu\le\mu(0)\\0,\mu>\mu(0)\end{cases}$费米能量$N=\int_0^{\mu(0)}D(\varepsilon)d\varepsilon$

（3）内能$U=\int_0^{\mu(0)}D(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon$

（4）气体压强与内能的关系：二维非相对论：$p=\frac{U}{A}$；三维非相对论：$p=\frac{2U}{3V}$；三维相对论$p=\frac{1U}{3V}$

配分函数：$Z_1=\sum_l w_l e^{-\beta\varepsilon_l}$ 内能$U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1$ 热容$C_V=\frac{\partial U}{\partial T}$ 熵$S=NK(\ln Z_1-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1)$

简并压$P=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1$自由能$F=-KT\ln Z$

（1）理想气体：$Z_1=\frac{1}{h^3}\int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon}dxdydzdp_xdp_ydp_z$

$\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$（重力场 $\varepsilon=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+mgz$ ）$Z_1=V(\frac{2\pi m}{h^2\beta})^{\frac{3}{2}}$

（2）谐振子 $Z_1=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon}=\frac{e^{-\frac{\beta\hbar w}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar w}}$ ；$\varepsilon=\hbar w(n+\frac{1}{2})$

（3）顺磁性固体 $Z_1=e^{\beta\mu B}+e^{-\beta\mu B}$ ；磁化强度（磁矩）$M=\frac{n}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z_1$

（4）正 则 系 综 ， 理 想 气 体 ： 能 量 $E=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}$ 配 分 函 数

$$Z_1=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\cdots\int e^{-\beta\varepsilon}dq_1\cdots dq_{3N}dp_1\cdots dp_{3N}=\frac{V^N}{N!}(\frac{2\pi m}{\beta h^2})^{\frac{3N}{2}}$$

压强：$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_1=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln V=\frac{NKT}{V}$

内能：$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1=-\frac{3}{2}N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\frac{1}{\beta}=\frac{3N}{2}KT$ 熵：

$$S=K(\ln Z-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z)=k(\ln Z+\beta U)=\frac{3}{2}Mk\ln T+Nk\ln\frac{V}{N}+Nk[\ln(\frac{2\pi mk}{h^2})^{\frac{3}{2}}+\frac{5}{2}]$$

（5）巨正则：配分函数 $\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}$ ；$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}e^{-\alpha N}\sum_s e^{-\beta E_s}=\sum_{N=0}^{\infty}e^{-\alpha N}Z_N(T,V)$ ；

$Z_N(T,V)=\frac{1}{N!}[Z_1(T,V)]^N$ ；

$Z_1=V(\frac{2\pi m}{\beta h^2})^{\frac{3}{2}}$ ；所以 $\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}[e^{-\alpha}Z_1(T,V)]^N=\exp[e^{-\alpha}Z_1(T,V)]$

$\ln\Xi=e^{-\alpha}V(\frac{2\pi m}{\beta h^2})^{\frac{3}{2}}$ 气体平均粒子数 $\overline{N}=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi=e^{-\alpha}V(\frac{2\pi m}{\beta h^2})^{\frac{3}{2}}=\ln\Xi$

$\alpha=\ln[\frac{V}{\overline{N}}(\frac{2\pi m}{\beta h^2})^{\frac{3}{2}}]$ 化学势：$\mu=-kT\alpha=kT\ln[\frac{\overline{N}}{V}(\frac{h^2}{2\pi mkT})^{\frac{3}{2}}]$

气体压强 $p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi=\frac{kT}{V}e^{-\alpha}V(\frac{2\pi m}{\beta h^2})^{\frac{3}{2}}=\frac{kT}{V}\overline{N}$ 即 $pV=\overline{N}kT$

气体的熵 $S=k(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi)=k(\ln\Xi-\alpha\overline{N}-\beta U)=\overline{N}k(1+\alpha+\frac{3}{2})$

$$S=\frac{3}{2}\overline{N}k\ln T+\overline{N}k\ln\frac{V}{\overline{N}}+\overline{N}k[\ln(\frac{2\pi mk}{h})^{\frac{3}{2}}+\frac{5}{2}]$$