前面知识回顾

统计物理学是热运动的微观理论。认为物质的宏观性质是大量微观粒子运动的集体表现，宏观物理量是微观物理量的统计平均。深入到热运动的本质，将三个相互独立的热力学基本规律归结为一个基本的统计原理，可解释涨落现象。对物质的微观结构作某些假设后，可求得具体物质的特性。

局限性：由于对物质的微观结构所作的往往是简化的模型假设，所得理论结果也往往是近似的。

现在，我们距离获得系统的宏观性质还有多远？

我们已经学习了什么？

1、粒子运动状态的描述

- 经典粒子：μ－空间、相轨道的概念、
- 量子粒子：量子数、可能量子状态数目的计算

2、系统微观状态的经典和量子描述

- 经典系统：μ－空间中的N个点
- 量子系统：定域和非定域、全同性、统计特性

3、等几率原理

平衡状态下系统的任何微观状态出现的几率都相等

4、系统的微观状态数目的计算及其关系

- 玻尔兹曼：定域、粒子可以分辨
- 玻色系统：非定域、全同性、统计特性
- 费米系统：非定域、全同性、统计特性

5、三类系统的最可几分布

- $\alpha=\alpha(\mu, T)$、$\beta=\beta(T)$ 的物理意义
- 玻尔兹曼、玻色、费米三种分布之间的关系

玻尔兹曼、玻色、费米系统之间的关系

玻色粒子，玻色分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}$$

非兼并条件

$e^{\alpha} \gg 1$　　$a_l \ll \omega_l$

费密粒子，费密分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}+1}$$

注意：全同性带来的微观状态数目的差异

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

可分辨粒子，玻尔兹曼分布

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

注意：全同性带来的微观状态数目的差异

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

全同性对微观状态数目的影响：粒子之间的交换能否引起系统微观状态的改变！（N！）

现在，我们已经知道：

1、微观粒子运动状态的描述
2、可能状态数目（态密度）的计算方法
3、系统微观状态数目的计算
4、处于平衡态的系统的分布公式等

Therefore,

We are ready to go!

§4 玻尔兹曼统计公式

1. 内能的计算

热力学量的统计表达式：
定域系统或者满足经典极限条件的玻色、费米系统都服从玻尔兹曼分布。本章根据玻尔兹曼分布讨论这两类系统的热力学性质，包括内能、熵、自由能等。首先推导热力学量的统计表达式。

根据玻尔兹曼分布，系统的内能和粒子数可以由下面的两个式子计算。式中，α和β是两个常数。

$$\begin{cases} \mathrm{U} = \sum_{l} a_l \varepsilon_l = \sum_{l} \varepsilon_l \omega_l \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = e^{-\alpha} \cdot \sum_{l} \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \\ N = \sum_{l} \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = e^{-\alpha} \cdot \sum_{l} \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} \end{cases}$$

注意：内能U和粒子数N均由分布直接计算

1. 玻尔兹曼统计－内能的计算

定义一、Boltzmann因子

$$e^{-\beta\varepsilon_l}$$

$$\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$

Boltzmann因子的大小与能量零点的选择有关。如果选择最低能级作为能量零点，则所有的能级能量均大于零。Boltzmann因子应该是小于壹的数。左式中的下半式称为能级ε_l相对于所选能量零点的有效量子数。

定义二、单粒子的配分函数

$$Z \equiv \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$

由于粒子是独立的，每个粒子的配分函数Z与其他N－1个粒子的存在无关。所以，只有独立粒子体系才有单个粒子的配分函数。

其实，单粒子的配分函数Z就等于单粒子所以可能能级上的有效量子态数目之和。

1. 玻尔兹曼统计－内能的计算

让我们再看一下玻尔兹曼公式：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} = e^{-\alpha}\cdot\left(\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}\right) = \frac{N}{Z}\cdot\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$

当然，也可以写成如下形式：

$$P_l = \frac{a_l}{N} = \frac{\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}}{Z} = \frac{\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}}{\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}}$$

这就是说，能级ε_l上的最概然粒子数所占粒子总数的分数，或者说粒子出现在能级ε_l上的概率P_l，就等于能级ε_l上的有效量子态数占总的有效量子态数的分数。

$$\longrightarrow \quad \frac{a_i}{a_j} = \frac{\omega_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\omega_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

$$Z \equiv \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}$$

配分函数Z有两层含义：

* 它是宏观量V、T的函数，因为ε_l与V有关，而且参与加和的能级ε_l受到E的限制
* 它为具有相同意义的量－有效量子态数的加和，每一项占它的分数就是该能级上的最概然粒子数占总粒子数的分数（与能量零点选择无关）。

1. 玻尔兹曼统计 — 内能的计算

体系的内能就是所有粒子运动的能量与粒子之间相互作用的总和。对于近独立粒子体系而言，在无外场时其内能就是所有粒子能量平均值之和。

$$\mathrm{U}=\sum_{l}\alpha_{l}\varepsilon_{l}=\sum_{l}\varepsilon_{l}\omega_{l}\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_{l}}$$

$$\mathrm{N}=\mathrm{e}^{-\alpha}\cdot Z\Rightarrow\alpha=\ln\left(\frac{Z}{N}\right)$$

$$U=\sum_{l}\varepsilon_{l}\omega_{l}\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\varepsilon_{l}}=\mathrm{e}^{-\alpha}\cdot\sum_{l}\varepsilon_{l}\omega_{l}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{l}}$$

$$=\mathrm{e}^{-\alpha}\cdot\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\boxed{\sum_{l}\omega_{l}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{l}}}=\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{Z}}\cdot\left(-\frac{\partial \mathrm{Z}}{\partial\beta}\right)=\boxed{-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathrm{Z}}$$

$$\left(Z=\sum_{l}\omega_{l}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{l}}\right)$$

$$U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$$

1. 玻尔兹曼统计－内能的计算

$$\left(Z = \sum_{l} \omega_{l} \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_{l}} \right)$$

对于服从玻尔兹曼分布的系统，知道其配分函数Z，就可以求得其内能！

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

系统内能U是粒子数目N体积V和温度T的函数

1. 玻尔兹曼统计 — 内能的计算

玻尔兹曼系统内能的另一种表达方式：

$$\ln\Omega = \ln\left(N!\cdot\prod_l \frac{\omega_l^{\alpha_l}}{\alpha_l!}\right)$$

$$= N\ln N - N + \sum_l\left[\alpha_l \ln\omega_l - \alpha_l\ln\alpha_l + \alpha_l\right]$$

$$= N\ln N - \sum_l\left(\alpha_l \ln\frac{\alpha_l}{\omega_l}\right)$$

$$= N\ln N - \sum_l\left\{\alpha_l\cdot\ln\left(e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\right)\right\} = N\ln N - \sum_l\left\{\alpha_l\cdot\ln\left(\frac{N}{Z}e^{-\beta\varepsilon_l}\right)\right\}$$

$$= N\ln N - \sum_l\left(\alpha_l\ln N - \alpha_l\ln Z - \alpha_l\beta\varepsilon_l\right) = N\ln Z + \beta E$$

$$\left(Z = \sum_l \omega_l \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_l}\right)$$

$$\mathrm{U} = \mathrm{E} = \frac{\ln\Omega - \mathrm{N}\ln\mathrm{Z}}{\beta}$$

1. 玻尔兹曼统计－内能的计算

$$\left(Z = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right)$$

$$\Omega = N! \cdot \prod_l \frac{\omega_l^{\alpha_l}}{\alpha_l!}$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\mathrm{U} = \mathrm{E} = \frac{\ln \Omega - \mathrm{N} \ln \mathrm{Z}}{\beta}$$

2. 外界对系统的广义力的计算

外界对粒子的广义力的微观表达式：
一般说来，粒子的能级ε_l与某些广义参量y_i（i＝1，2，3，…）有关。当外界对体系作功时，这些广义参量将发生变化，因而引起粒子能级的变化。

定义：与广义参量y_i相共轭的外界对体系中能级ε_l上的单粒子的作用力为：

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_i}\right)_{y_{j\neq i}}$$

这样，外界对体系的广义作用力Y_i的值可以用下式计算。

$$Y_i = \sum_l \alpha_l \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y_i}\right)_{y_{j\neq i}}$$

2. 玻尔兹曼统计-外界对系统的广义力的计算

可以将广义力推导为单粒子配分函数Z的函数。

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

$$\begin{aligned}
\mathrm{Y} &= \sum_l \alpha_l \cdot\left(\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial \mathrm{y}}\right)=\sum_l \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\left(\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}\right)\\
&= e^{-\alpha}\cdot\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}\\
&= \frac{N}{Z}\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\right)Z=-\frac{\mathrm{N}}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}}\ln \mathrm{Z}
\end{aligned}$$

对于服从玻尔兹曼分布的系统，知道其配分函数Z，就可以求得广义力Y！

2. 玻尔兹曼统计-外界对系统的广义力的计算

一个重要的情况是，体系只有广义参量体积V，与广义参量V相共轭的广义力就是外界对系统的压力。此时系统的压强是广义力的负值。由它可以确定物态方程。

$$P = -Y_V = \frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_\beta$$

可逆过程中外界对系统作的功

在可逆过程中，当广义力Y作用于系统时，广义参量y将发生变化，外界对系统作的微功为：

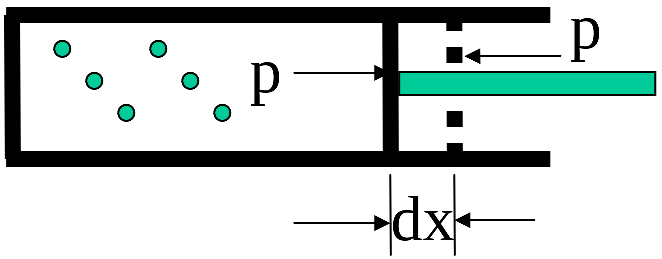
$$\delta W = \sum_i Y_i \cdot dy_i = \sum_i \left(\sum_j \alpha_j \cdot \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial y_i} \right) \cdot dy_i$$

$$= \sum_j \alpha_j \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial y_i} \right) \cdot dy_i$$

$$= \sum_j \alpha_j \cdot d\varepsilon_j$$

准静态过程:

是一个非常缓慢的过程。系统在过程中经历的每一个状态都可以看作平衡态。准静态过程的一个特点是，如果没有摩擦阻力，外界对系统的作用力可以用描写系统平衡状态的参量表达出来。



在可逆过程中，外界对系统作的微功是粒子的分布数不变时，由于能级ε_j的改变所引起的内能的改变。而能级ε_j的改变则是由于外参量y_i的改变引起的。（可逆过程中微功的统计诠释）

可逆过程中外界对系统作的功

利用广义力的统计表达式，可以得到微功的统计表达式如下：

$$\delta W=\sum_i Y_i\cdot dy_i$$

$$=\sum_i\left[-\frac{N}{\beta}\cdot\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta,y_{j\neq i}}\cdot dy_i\right]$$

$$=-\frac{N}{\beta}\cdot\sum_i\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta,y_{j\neq i}}\cdot dy_i$$

$$\delta W=\sum_i\alpha_i\cdot d\varepsilon_i$$

在可逆过程中，外界对系统作的微功是粒子的分布数不变时，由于能级ε_j的改变所引起的内能的改变。而能级ε_j的改变则是由于外参量y_i的改变引起的。（可逆过程中微功的统计诠释）。换句话说，与微功相对应的微观量是：能级的改变量$d\varepsilon_i$。

可逆过程中系统吸收的热

将内能的统计式子进行全微分，有：

$$dU = d\left(\sum_l \alpha_l \varepsilon_l\right) = \sum_l \alpha_l \cdot d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l \cdot d\alpha_l = \delta W + \sum_l \varepsilon_l \cdot d\alpha_l$$

上式说明，可逆过程中系统的内能的变化包括两项：粒子的分布数不变时由于能级的改变引起的变化；粒子的能级不变时由于粒子分布数的改变引起的变化。

根据热力学第一定律，我们得到：

$$\delta Q = \sum_l \varepsilon_l \cdot d\alpha_l$$

在可逆过程中，独立粒子系统所吸收的热量就是粒子能级不变时，粒子在能级上重新分布所引起的内能的变化值（可逆过程中吸热的统计诠释）

可逆过程中系统吸收的热

可逆过程中系统吸收的微热量的统计表达式：

$$\delta W=-\frac{N}{\beta}\cdot\sum_i\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta,y_{j\neq i}}\cdot dy_i$$

$$U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$$

$$dU=\delta W+\delta Q$$

$$\delta Q=-N\cdot\left[d\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)-\frac{1}{\beta}\cdot\sum_i\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta,y_{j\neq i}}\cdot dy_i\right]$$

上式给出了可逆过程中系统吸收的微热量的统计表达式。其中，我们利用了热力学第一定律。

3. 熵的统计表达式

熵S本身是一个宏观统计的结果，我们还不知道与之对应的微观量。因此，不可能根据分布直接计算得出。一个可行的办法是从热力学第一、二定律出发，获得熵的统计表达式。

热力学第二定律表明，封闭体系在可逆过程中吸收的热量的表达式（右式）存在一个积分因子，使右中式成为一个状态函数的全微分。这个状态函数称为熵，用S表示。

$$\delta Q = dU - \delta W = dU - \sum_i Y_i \cdot dy_i$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(dU - \sum_i Y_i \cdot dy_i \right)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(dU - \sum_i Y_i \cdot dy_i \right)$$

3. 玻尔兹曼统计－熵的统计表达式

首先，我们推导一下微热量的统计表达式，看看是否存在一个积分因子，使得它称为某个函数的全微分。

$$\delta Q = -N \cdot \left[d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i} - \frac{1}{\beta} \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta, y_{j\neq i}} \cdot dy_i \right]$$

$$Z = Z(\beta, y)$$

$$\beta \cdot \delta Q = -N \cdot \left[\beta \cdot d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) - \sum_i \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta, y_{j\neq i}} \cdot dy_i \right]$$

$$d\ln Z = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i} \cdot d\beta + \sum_i \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta, y_{j\neq i}} \cdot dy_i$$

$$\beta \cdot \delta Q = -N\beta \cdot d\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i} + N \cdot d\ln Z - N \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i} \cdot d\beta$$

$$= d\left[N\ln Z - N\beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i} \right]$$

左式表明，β也是线性微分式δQ的一个积分因子。这样，1/T和β都是同一个线性微分式的积分因子。

3. 玻尔兹曼统计－熵的统计表达式

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(dU - \sum_i Y_i \cdot dy_i\right)$$

$$\beta \cdot \delta Q = d\left[N \ln Z - N\beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i}\right]$$

根据微分方程中关于积分因子的理论，如果线性微分式有一个积分因子，则必有无穷多个积分因子。而且，任意两个积分因子的比值是被微分函数的函数。

$$\beta = \frac{1}{k(S)\cdot T}$$

β只是T的函数，所以k不是S的函数，是一个常数。与系统的性质无关，是一个普适常数。为什么？

$$\beta = \frac{1}{k \cdot T}$$

玻尔兹曼统计－熵的统计表达式

$$\beta \cdot \delta Q = d\left[N\ln Z - N\beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i}\right]$$

$$\beta = \frac{1}{k \cdot T}$$

$$\frac{1}{T} \cdot \delta Q = d\left[Nk\ln Z - Nk\beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i}\right]$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left(dU - \sum_i Y_i \cdot dy_i\right)$$

$$dS = d\left[Nk\ln Z - Nk\beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i}\right]$$

$$S = Nk\ln Z - Nk\beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{y_i} + S'$$

4. 熵S的统计意义：

现在讨论熵的统计意义：

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

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + S'$$

$$= Nk \cdot \left(\ln N + \alpha + \beta \cdot \frac{U}{N} \right) + S'$$

$$= k \cdot \left(N \ln N + \alpha N + \beta U \right) + S'$$

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + S'$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

这样，就将熵S写成了系统宏观参量U、N以及拉氏乘子的函数。但是目前还是看不出熵的统计意义是什么。

4.1 玻尔兹曼系统熵S的统计意义

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + S'$$
$$= Nk \cdot \left(\ln N + \alpha + \beta \cdot \frac{U}{N} \right) + S'$$
$$= k \cdot \left(N \ln N + \alpha N + \beta U \right) + S'$$

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

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$U = E = \frac{\ln \Omega - N\ln Z}{\beta}$$

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + S'$$
$$= Nk \cdot \ln Z + k\beta U + S'$$
$$= k \cdot \ln \Omega + S'$$

上述内能公式仅对玻尔兹曼系统适用（因为推导时利用了玻尔兹曼系统的微观状态计算公式）。

4.1 玻尔兹曼系统熵S的统计意义

对于玻尔兹曼系统，遵从玻尔兹曼分布。当令**S′=0**时，我们将有：

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + S'$$

$$= Nk \cdot \ln Z + k\beta U + S'$$

$$= k \cdot \ln \Omega + S'$$

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

4.2 费米和玻色系统熵的统计意义

在非兼并条件下，对于非定域的玻色和费米系统，近似服从玻尔兹曼分布，它们的熵的微观意义是什么呢？

$$S = Nk\cdot\left(\ln Z - \beta\cdot\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) + S'$$

$$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$$

$$S = Nk\cdot\left(\ln Z + \frac{\beta}{N}U\right) + S'$$

$$\beta U = \ln\Omega_{MB} - N\ln Z$$

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

$$S = k\cdot\ln\Omega_{MB} + S'$$

$$\ln\Omega_{MB} = \ln N! + \ln\Omega_{FD}$$

$$S = k\cdot(\ln N! + \ln\Omega_{FD}) + S'$$

$$S = k\cdot\ln\Omega_{FD} + k\ln N! + S' = k\cdot\ln\Omega_{FD} + S''$$

4.2 费米和玻色系统熵的统计意义

在非兼并条件下，对于非定域的玻色和费米系统，近似服从玻尔兹曼分布。当令下式中的积分系数**S″＝0**时，有：

$$S = k \cdot \ln \Omega_{FD} + k \ln N! + S' = k \cdot \ln \Omega_{FD} + S''$$

$$S = k \cdot \ln \Omega_{FD}$$

$$S' = -k \cdot \ln N! = kN \cdot \ln \frac{e}{N}$$

熵S的统计意义

我们现在来比较一下各种系统的微观状态数目的对数与系统的熵的统计表达式，以图发现它们之间的联系，并得到熵常数S′。

熵S的表达式：

$$S = k \cdot \left(N \ln N + \alpha N + \beta U \right) + S'$$

定域系统的微观状态数目的对数：

$$\ln\left(\Omega_{MB}\right) = N \ln N + \alpha N + \beta U$$

经典极限条件的非定域系统微观状态数目的对数：

$$\ln\left(\Omega_{FD}\right) = \ln\left(\Omega_{BE}\right) = \alpha N + \beta U + N$$

对于定域系统，取S′ = 0，有：

$$S' = 0$$

$$S_{MB} = k \cdot \ln \Omega_{MB}$$

对于满足经典极限条件的非定域系统，取：

$$S' = -k(N \ln N - N) = Nk \ln \frac{e}{N}$$

$$S_{FD} = k \cdot \ln \Omega_{FD}$$

$$S_{BE} = k \cdot \ln \Omega_{BE}$$

这样，对于定域系统，其熵的计算公式为：

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

对于满足经典极限条件的非定域系统，其熵的计算公式为：

$$S = Nk \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) + Nk \ln \frac{e}{N}$$

$$= Nk \cdot \left(\ln \frac{eZ}{N} - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

上述两式的区别是由粒子的全同性（不可分辨性）引起的。

刻在玻尔兹曼墓碑上的公式

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

熵的统计意义：
它是系统的微观状态数目的对数乘以k。熵有了一个绝对的数值。



时间矢量不可逆 (1844-1906)

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

熵是混乱度的量度。宏观状态对应的微观状态数目越多，它的混乱度越大，熵也越大。

在绝对零度下，系统处于基态，状态数目很小，所以熵近似为0或者等于0。

孤立系统的熵增原理：
系统总是朝着微观状态数目增加的方向过渡；因为那样的状态有着更大的几率出现。

熵是一种统计性质，对于少数几个粒子组成的系统谈不上熵。因此：

热力学第二定律仅适用于粒子数目非常多的系统。

我们现在掌握的统计表达式

系统的内能

$$U=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$$

$$U=\sum_l \varepsilon_l\cdot a_l$$

外界对系统的广义力

$$\mathrm{Y}=-\frac{\mathrm{N}}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}}\ln \mathrm{Z}$$

$$\mathrm{Y}=\sum_{\mathrm{l}}\left(\frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{l}}}{\partial \mathrm{y}_{\mathrm{i}}}\right)_{y_{j\neq i}}\cdot a_l$$

系统的熵

$$S=k\ln\Omega$$

外界对系统作的功

$$\delta W=-\frac{N}{\beta}\cdot\sum_i\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta,y_{j\neq i}}\cdot dy_i$$

$$\delta W=\sum_l d\varepsilon_l\cdot a_l$$

系统从外界吸收的热量

$$\delta Q=-N\cdot\left[d\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)-\frac{1}{\beta}\cdot\sum_i\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial y_i}\right)_{\beta,y_{j\neq i}}\cdot dy_i\right]$$

$$\delta Q=\sum_l\varepsilon_l\cdot da_l=\sum_l\left(\varepsilon_l\cdot d\ln a_l\right)\cdot a_l$$

其他热力学函数的计算

定域系统或者说玻尔兹曼系统的热力学函数的计算

$$
\begin{aligned}
F &= U - TS \\
&= -N\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - NkT \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\
&= -N\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \frac{N}{\beta} \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\
&= -NkT \ln Z
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
H &= U + PV \\
&= -N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V + \frac{N}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_\beta \cdot V \\
&= -\frac{N}{\beta}\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta}\right)_V - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_\beta\right]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
G &= H - TS \\
&= -NkT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta}\right)_V - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_\beta\right] - T\left[Nk \ln Z - Nk\beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V\right] \\
&= -NkT \ln Z + NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_\beta
\end{aligned}
$$

其他热力学函数的计算

经典极限条件下的非定域系统的热力学函数的计算，可以根据类似的方法推导。

热力学函数的计算公式比较

热力学函数	定域系统	非定域系统
U	$NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$	$NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$
P	$NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$	$NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$
S	$Nk\ln Z+\frac{U}{T}$	$Nk\ln\frac{eZ}{N}+\frac{U}{T}$
H	$NkT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V+\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right]$	$NkT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)_V+\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right]$
F	$-NkT\ln Z$	$-NkT\ln\frac{eZ}{N}$
G	$-NkT\left[\ln Z-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right]$	$-NkT\left[\ln\frac{eZ}{N}-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right]$
C_v	$2NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V+NkT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V$	$2NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V+NkT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V$
C_p-C_v	$-Nk\frac{\left[\frac{\partial}{\partial T}\left\{T\cdot\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right\}\right]_V^2}{\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial V^2}\right)_T}$	$-Nk\frac{\left[\frac{\partial}{\partial T}\left\{T\cdot\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right\}\right]_V^2}{\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial V^2}\right)_T}$

现在我们讨论一下拉氏乘子α的物理意义。

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

满足经典极限条件的玻色、费米系统：

$$F = -NkT \ln\frac{eZ}{N}$$

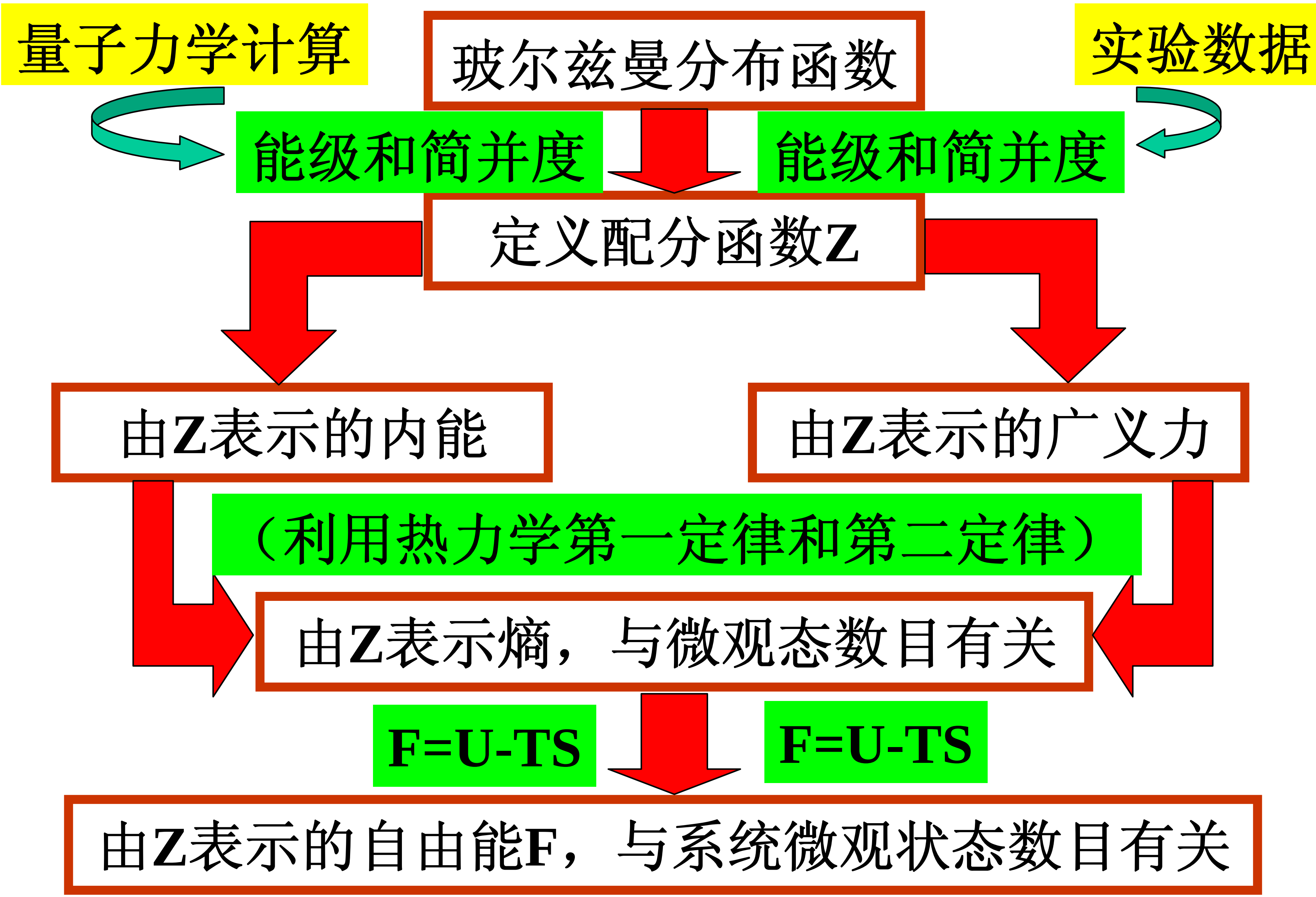
$$\mu = \frac{\partial}{\partial N}\left(-NkT\ln\frac{eZ}{N}\right)_{T,V} = -kT\ln\frac{eZ}{N} - NkT\cdot\frac{N}{eZ}\cdot\left(-\frac{eZ}{N^2}\right)$$

$$= -kT\ln e - kT\ln\frac{Z}{N} + kT = -kT\ln e^{\alpha} = -\alpha kT$$

得到了拉氏乘子α的表达式：

还知道拉氏乘子β的表达式：

$$\begin{cases} \alpha = \alpha(\mu, T) = -\dfrac{\mu}{kT} \\ \beta = \beta(T) = \dfrac{1}{kT} \end{cases}$$


量子力学计算
玻尔兹曼分布函数
实验数据
能级和简并度
能级和简并度
定义配分函数Z
由Z表示的内能
由Z表示的广义力
（利用热力学第一定律和第二定律）
由Z表示熵，与微观态数目有关
F=U-TS
F=U-TS
由Z表示的自由能F，与系统微观状态数目有关

我们讨论一下经典统计理论中热力学函数的表达式。比较玻尔兹曼分布的量子表达式和经典表达式，知道配分函数的经典表达式应该为：

$$Z=\sum_l e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{\Delta\omega_l}{h_o^r}$$

如果$\Delta\omega_l$取的足够小，上式的求和可以写成积分形式：

$$Z=\int e^{-\beta\varepsilon_l}\frac{d\omega}{h_o^r}=\int\ldots\int e^{-\beta\varepsilon(p,q)}\frac{dq_1dq_2\ldots dq_r\cdot dp_1dp_2\ldots dp_r}{h_o^r}$$

注意：h_o的取值对于系统的内能和物态方程没有影响，但是对熵有影响：不同的取值相差一个常数。当令$h_o=h$，在能级密集、任意两个能级的差值远小于kT时，经典统计的结果可以作为量子统计的极限结果而得到。

理想气体的物态方程

考虑单原子分子理想气体，其能量表达式为:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

在宏观大小的容器中运动的分子的能量和动量可以看作准连续。分子可能的微观状态数目为:

$$\frac{dxdydzdp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

则配分函数为:

$$z = \frac{1}{h^3}\iiint dxdydz \cdot \int e^{-\frac{\beta}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)} dp_x dp_y dp_z$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

$$z = V \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2}$$

理想气体的物态方程

理想气体的压强为:

$$z = V \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$p = \frac{N}{\beta} \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{NkT}{V}$$

$$pV = NkT$$

$$k = k_B$$

理想气体的熵

理想气体的配分函数:

$$z = V \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$S = Nk_B \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B \ln T + Nk_B \ln V + \frac{3}{2} Nk_B [1 + \ln(\frac{2\pi m k_B}{h^2})]$$

在上式中理想气体的熵表达为温度和体积的函数,其函数形式是我们在热力学中熟知的。但是不难看出,上式的熵函数不满足熵为广延量的要求。这表明经典统计给出的理想气体的熵是不对的。此时需要考虑粒子的全同性。因为:理想气体系统是非定域系统。

理想气体的熵

理想气体的配分函数:

$$z = V \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$S = Nk_B \cdot \left(\ln Z - \beta \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) - k \ln N!$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B \ln T + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B [\frac{5}{3} + \ln(\frac{2\pi m k_B}{h^2})]$$

上式的结果符合熵函数为广延量的要求。由上式求得的熵值与根据热容量等实验求得的熵值符合得很好。

拉氏乘子的物理意义

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\alpha_l = \omega_l \cdot e^{\frac{\mu - \varepsilon_l}{k_B T}}$$

$$\alpha_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - \mu}{k_B T}} \mp 1}$$