Chapter I. 热力学的统计基础.

对处于平衡态的宏观系统性质的唯象理论

① { 足够长(相对弛豫时间)时间下宏观性质不发生变化
(因无外界影响, 排除稳态)

②. 平衡态性质与历史无关

Intro: 除非特殊说明, 之后所研究系统均处于平衡态.

§1. 宏观态和微观态

热力学极限: 广延量 N, $V \to \infty$.

而一般 $N/V = n$ 保持在一个确定值上. 在热力学极限下, 广延性质 $\propto$ 系统大小, 强度性质则与之无关

$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ (无相互作用), $N = \sum_i n_i$. n_i 为能量为 ε_i 的粒子数.

实际下, ε_i 一般离散, 但即使如此, 在 $N \to \infty$ 时, 间隔 $\ll E$. 导致 E 近似连续.

对无相互作用的宏观系统, 在给定 N, V, E 时, 确定了系统的一个宏观态

在分子层次, 能量以各种分配到 N 个单粒子上 ε_i 的方式 确定了一个微观态

☆ 一般我们认为它们是多体体系的 S-E 的同一本征值的不同本征矢.

Assumption: 等概率假设: 系统处于任一微观态的概率相等.

记一个 (N,V,E) 系统所有微观态数目为 $\Omega(N,V,E)$. 从 $\Omega(N,V,E)$ 我们导出系统全部热力学性质

§2. 统计学与热力学之间的联系: $\Omega(N,V,E)$ 的物理意义

两个热接触系统会在复合系统 Ω 到达最大时平衡.

例如两个系统 1, 2. 它们的 (N_1, V_1), (N_2, V_2) 确定, 但 $E_1 + E_2 = E_0$ 确定, 可交换能量

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) = \Omega^{(0)}(E_1, E_0)$$

记平衡时的 E_1 为 $\bar{E}_1$, $E_0 - \bar{E}_1 = \bar{E}_2$, 那有 $\left.\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial E_1}\right|_{\bar{E}_1} = 0$.

$$\text{or} \quad \left.\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{\bar{E}_1} \Omega_2(\bar{E}_2) - \Omega_1(\bar{E}_1)\left.\frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right|_{\bar{E}_2} = 0$$

$$\text{or} \quad \left.\left(\frac{1}{\Omega_1(E_1)}\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\right)\right|_{\bar{E}_1} = \left.\left(\frac{1}{\Omega_2(E_2)}\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}\right)\right|_{\bar{E}_2}$$

$$\text{or} \quad \left.\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{\bar{E}_1} = \left.\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\right|_{\bar{E}_2}$$

据此可定义

系统参数 $\beta = \frac{\partial \ln \Omega(N,V,E)}{\partial E}$, 且有二系统在 β 相等时达到平衡

[热力学第零定律: 处于平衡态的宏观系统存在一个相等状态参量].

并且实际上, 这个参量定义成温度, 通过 1° 微观熵与宏观熵(热力学熵)联系 2°. 热力学熵与 T 的关系

1° $S = k_B \ln \Omega$. (确定了系统的熵的绝对值, 也可以称为微观熵) 建立了微观与宏观(热力学)联系.

它表示混乱度与微观状态数相关. 且与热力学式 从 $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$ 与 $\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} = \beta$ 类比,

$\Rightarrow \left(\frac{\Delta S}{\Delta \ln \Omega}\right)_{N,V} = \frac{1}{\beta T} = \text{Const}$ 来得到, 并且对应了 $\Omega = 1$ (确定微观态). $S = 0$ (不混乱)

这与热三相关.

2° 由此有 $\beta = \frac{1}{k_B T}$. or $T = \frac{1}{k_B \beta}$ (热力学量用微观量表示)

§3. 统计学和热力学之间的进一步联系

同上，将 V, N 若也设成变量，那么假设在 $(\bar N_1, \bar V_1, \bar E_1)$, $(\bar N_2, \bar V_2, \bar E_2)$ 时，在满足 $E_1+E_2=E_0$, $N_1+N_2=N_0$, $V_1+V_2=V_0$ 下

平衡条件变为
$$\begin{cases} \left.\dfrac{\partial \ln\Omega_1}{\partial E_1}\right|_{(\bar E_1,\bar N_1,\bar V_1)} = \left.\dfrac{\partial \ln\Omega_2}{\partial E_2}\right|_{(\bar E_2,\bar N_2,\bar V_2)} \\ \left.\dfrac{\partial \ln\Omega_1}{\partial N_1}\right|_{(\bar N_1,\bar E_1,\bar V_1)} = \left.\dfrac{\partial \ln\Omega_2}{\partial N_2}\right|_{(\bar N_2,\bar E_2,\bar V_2)} \\ \left.\dfrac{\partial \ln\Omega_1}{\partial V_1}\right|_{(\bar V_1,\bar E_1,\bar N_1)} = \left.\dfrac{\partial \ln\Omega_2}{\partial V_2}\right|_{(\bar V_2,\bar E_2,\bar N_2)} \end{cases}$$
并引入
$$\begin{cases} \beta = \left(\dfrac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\right)_{N,V} \\ \eta = \left(\dfrac{\partial \ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,E} \\ \varsigma = \left(\dfrac{\partial \ln\Omega}{\partial N}\right)_{V,E} \end{cases}$$

根据热力学关系，$TdS = dE + PdV - \mu dN$ 以及宏微关系，$S = k_B \ln\Omega$

$$\Rightarrow k_B T\left[\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}dE + \frac{\partial \ln\Omega}{\partial N}dN + \frac{\partial \ln\Omega}{\partial V}dV\right] = dE + PdV - \mu dN$$

or $T = \dfrac{1}{k_B\beta}$, $P = \dfrac{\eta}{\beta}$, $\mu = -\dfrac{\varsigma}{\beta}$ （另一组微观与宏观联系）

微观平衡条件与宏观一致：1° 既有热又有移动，那么 $\beta_1=\beta_2$, $\eta_1=\eta_2 \Leftrightarrow T_1=T_2$, $P_1=P_2$

2° 既有热又有通过粒子 那么 $\beta_1=\beta_2$, $\varsigma_1=\varsigma_2 \Leftrightarrow T_1=T_2$, $\mu_1=\mu_2$

3° 既有热又有移动又有通过粒子，$\beta_1=\beta_2$, $\varsigma_1=\varsigma_2$, $\eta_1=\eta_2 \Leftrightarrow T_1=T_2$, $P_1=P_2$, $\mu_1=\mu_2$

最后，由统计 → 热力学 可以

① 对给定宏观态 (N,V,E) 求出 $\Omega(N,V,E)$

② 由 $S=k_B\ln\Omega$（微宏联系）以及热力学公式出发，推导一切热力学量与 $\overset{\text{微}}{\Omega}$, $\overset{\text{宏}}{N,V,E}$ 的关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{P}{T},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}$$

§4. 经典理想气体

1° 状态方程

根据 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{P}{T}$，可以看到，需要 Ω 对 V 的依赖。

简单考虑，对于无相互作用粒子体系，单个粒子可以分布的数目 $\propto V$. 则有 $\Omega \propto V^N$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = k_B\frac{N}{V} = \frac{P}{T} \quad \text{or} \quad PV = k_B N T.$$

若引入 $R = k_B N_A$，n 为 mol 数，则有 $PV = nRT$ （理想气体状态）

要求仅为无相互作用的经典体系。

2° 可逆绝热过程

考虑粒子能量会因为 V 的限制而分立取值，例如对箱子

$$E(n_x,n_y,n_z) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2).$$

$\Omega(1,E,V)$ 可以解释为满足 $\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) = E$ 的 (n_x,n_y,n_z) 数目.

由此 $\Omega(N,E,V)$ 为满足 $\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}\sum_{i=1}^{N}(n_{ix}^2+n_{iy}^2+n_{iz}^2) = E$ or $\sum_{i=1}^{3N}(n_i^2) = \frac{2mEV^{2/3}}{\pi^2\hbar^2}$ 的解 (n_i) 个数.

容易得到，$\Omega(N,E,V)$ 中，(E,V) 以 $EV^{2/3}$ 形式出现，$S(N,E,V) = S(N, EV^{2/3})$

因此对于 (N,S) 不变（绝热）的过程有 $\boxed{EV^{2/3}=\text{const}}$

由此 $P=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E}\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S}=\frac{2E}{3V}$.

由此有 $P=\frac{2E}{3V}$. 对非相对论性无相互作用粒子系统的压强公式.（对量子统计也成立）

可逆绝热中也有 $PV^{5/3}=\text{const}$

3°. $\Omega(N,E,V)$ 的计算

明确，经典统计，假设粒子可分辨.

由此 $\Omega(N,E,V)$ 即为 $3N$ 维球面 $\sum_{i=1}^{3N}n_i^2=\frac{2mEV^{2/3}}{\pi^2\hbar^2}=E^*$ 上的格点数

首先考虑 $\Sigma_N(E^*)$ 为半径 $\sqrt{E^*}$ 的 $3N$ 维球面及内部格点之个数

这也对应了 $\Sigma(N,E,V)$. 即 (N,V) 确定，能量 $\le E$ 的所有宏观态/微观态之和 $\Sigma(N,E,V)=\sum_{E'\le E}\Omega(N,E',V)$

在 $E^*\to\infty$ 时，$\Sigma_N(E^*)$ 显然具有 $3N$ 维球体积的一部分的渐近行为.（实际上-开始就用周期边界，就不需要考虑一部分）

显然这部分是 $3N$ 维球体积的 $\frac{1}{2^{3N}}$. 其次假设 $V_N(R)=C_NR^N$. 则 $dV_N=NC_NR^{N-1}dR$.

由此 $\int_{-\infty}^{+\infty}dx_1\int_{-\infty}^{+\infty}dx_2\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}dx_N\, e^{-\sum_{i=1}^{N}x_i^2}=\int_0^{+\infty}NC_NR^{N-1}dR\,e^{-R^2}=NC_N\times\frac{1}{2}\Gamma(\frac{N}{2})=\pi^{N/2}$

$\Rightarrow V_N(R)=\frac{2\pi^{N/2}}{N\Gamma(N/2)}R^N$, $\Sigma_N(E^*)=\frac{1}{2^{3N}}\frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!}(E^*)^{3N/2}$ （当 N 为奇时，$(\frac{3N}{2})!=\frac{3N}{2}\times\frac{3N-2}{2}\times\cdots\times\frac{1}{2}$）

由此有 $\Sigma(N,E,V)\simeq\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)!}$

实际上，由于 Ω 的精确值的极不规则性，因此用 Δ 内的 $(\Delta\ll E)$ 的能量来近似代替 E 的精确值.

记 $\Gamma(N,E,V;\Delta)\simeq\Delta\times\frac{\partial\Sigma}{\partial E}=\frac{3N}{2}\frac{\Delta}{E}\Sigma(N,V,E)$

并利用 Stirling 公式，保留至 N 项 $\Rightarrow$ $\ln\Gamma\simeq N\ln\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right]+\frac{3}{2}N+\ln\frac{3N}{2}+\ln\frac{\Delta}{E}$.

$\ln\frac{3N}{2}$ 项与主项比很小，Δ 一般为 $E^{1/2}$ 量级，由此有 $\ln E$ 也远小于主项，可略

$\ln\Gamma\simeq\ln\Sigma\simeq N\ln\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right]+\frac{3}{2}N$.

这一点原因在于 分配总数 Σ 几乎全由 E 附近贡献，并且由于取对数，因此 Δ 大小也无关紧要

接下来计算 能量在 $(E-\frac{1}{2}\Delta, E+\frac{1}{2}\Delta)$ 之间的系统的热力学量

$S=k\ln\Gamma=kN\ln\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\right]+\frac{3}{2}kN$.

$E(N,V,S)=\frac{3Nh^2}{4\pi mV^{2/3}}e^{\left(\frac{2S}{3kN}-1\right)}\Rightarrow T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}=\frac{2E}{3kN}$ or $E=n\times(\frac{3}{2}RT)=N\times(\frac{3}{2}kT)$ $C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V}=\frac{3}{2}kN$,

$P=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S}=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$（一致）. 代入 $E=\frac{3}{2}nRT\Rightarrow PV=nRT$（状态方程）, $C_p=\left[\frac{\partial(E+PV)}{\partial T}\right]\Big|_{N,P}=\frac{5}{2}kN$, $\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{5}{3}$

在等温过程下 (T,N) 有 $S_f-S_i=kN\ln(V_f/V_i)$

最后，我们通过对系统微观状态数渐近行为近似计算来得到其全部宏观热力学量

但实际上，非全同的假设会出现佯谬.

§5. 混合熵与 Gibbs 佯谬

一个严重的问题，S并非广延量，因为存在 $\ln V$ 的部分.

考虑两种气体 (N_1,V_1,T) 与 (N_2,V_2,T) 的混合. 根据 $E=\frac{3}{2}(N_1+N_2)kT$，那么有温度不变.

$$S_0=\sum_i kN_i\ln\left[\frac{V_i}{h^3}(2\pi m_i kT)^{3/2}\right]+\frac{3}{2}kN_i\ ,\quad S_1=\sum_i kN_i\ln\left[\frac{V_1+V_2}{h^3}(2\pi m_i kT)^{3/2}\right]+\frac{3}{2}kN_i$$

$S_1-S_0=\Delta S=kN_1\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}+kN_2\ln\frac{V_1+V_2}{V_2}$ ，称为混合熵，$\Delta S>0$

当 $\frac{N_1}{V_1}=\frac{N_2}{V_2}$ (初始密度相同)，$\Delta S=kN_1\ln\frac{N_1+N_2}{N_1}+kN_2\ln\frac{N_1+N_2}{N_2}$.

但若考虑两种相同气体，ΔS 仍然为相同值，然而这种过程明显可逆，$\Delta S=0$ 才对.

问题在于对粒子全同性的未加考虑. 在计算 $\Gamma(N,V,E;\Delta E)$ 时，假设所有粒子可分辨

这才使完全不同的同种气体的混合熵与不同气体的混合熵相同

引入经典假设，$\Omega(N,V,E;\Delta E)=\Gamma(N,V,E;\Delta E)/N!$

在该假设下，加上 Stirling 公式有 $S=kN\ln\left[\frac{V}{h^3N}(2\pi mkT)^{3/2}\right]+\frac{5}{2}kN=kN\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}kN\times\left[\frac{5}{3}+\ln\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]$

可以看到，S变为广延量. 并且此时，对于两种全同的气体混合

$$S_0=\sum_i kN_i\ln\frac{V_i}{N_i}+\frac{3}{2}kN_i\left[\frac{5}{3}+\ln\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right]\ ,\quad S_1=k(N_1+N_2)\ln\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}+\frac{3}{2}k(N_1+N_2)\left[\frac{5}{3}+\ln\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]$$

$\Delta S=k\left[(N_1+N_2)\ln\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}-N_1\ln\frac{V_1}{N_1}-N_2\ln\frac{V_2}{N_2}\right]$. 对 $\frac{V_1}{N_1}=\frac{V_2}{N_2}$ 的情况有 $\Delta S=0$.

$S=kN\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}kN\left[\frac{5}{3}+\ln\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]$ 也称为 Sackur-Tetrode 方程.

$E=\frac{3h^2N^{5/3}}{4\pi mV^{2/3}}e^{\frac{2S}{3Nk}-\frac{5}{3}}$ ，$\mu=\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S}=E\times\left[\frac{5}{3N}-\frac{2S}{3N^2k}\right]$. $G=\mu N=E+PV-TS=E\times\left[\frac{5}{3}-\frac{2S}{3Nk}\right]$

$\mu(N,V,T)=kT\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right]$ ，$A=E-TS=G-PV=NkT\left[\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right\}-1\right]$

§6. 微观态的正确计数.

对于全同粒子的情况，假设在 N 组上有 n_1 组在态1，n_2 组在态2，……

那么对 $(n_1,n_2,\cdots)$ 的状态，共计了 $C_N^{n_1}C_{N-n_1}^{n_2}\cdots=\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ 次.

但对于全同情况，这些微观态实际上应对应唯一微观态，因此应记为 1次.

对于经典近似，不考虑 $\prod n_i!$ 的不同，对所有情况都除以 $\frac{1}{N!}$，相当于给这些情况赋予了 $\frac{1}{\prod n_i!}$ 的权重. 在所有 $n_i>1$ 的概率很小 (T大 or ρ小时) $\langle n_i\rangle\ll1$ 时，经典极限下经典近似成立

由此有 $\Omega(N,E,V;\Delta)=\lim\limits_{\prod n_i!\to1}\Gamma(N,E,V;\Delta)/N!$

实际上，严格的量子统计的修正因子 $\to\frac{1}{N!}$ (在经典极限下)

n_i个在能级E_i. 对应的态数重复计算了 $C_N^{n_1}C_{N-n_1}^{n_2}\cdots=\frac{N!}{\prod_i(n_i)!}$

若直接除以$N!$，对这个态相当于乘以了 $\frac{1}{\prod_i(n_i!)}$ 的权重.

但每个量子态平权. 所以不对。（当然在各$n_i\to 1$，非简并时近似为 $\frac{1}{\prod_i(n_i!)}$ 为1）