# Thermo Dynamics: Homework #6

*Professor Jingdong Bao*

郑晓旸

# Problem 1

在体积 $V$ 中有 $N$ 个可区分的粒子，系统的能量为 $E=\sum_{i=1}^{N} cp_i$，其中 $c$ 为光速，$p_i$ 为第 $i$ 粒子的动量。若气体的温度为 $T$，试求：

(a) 物态方程

(b) 内能

**Solution** 由于粒子是可区分的，并且系统的 $N, V, T$ 给定，我们使用正则系综进行处理。

### 1. 单粒子配分函数 $z$

单个粒子的能量为 $\epsilon = cp$，其中 $p=|\vec{p}|$ 是动量的大小。单粒子配分函数 $z$ 定义为：

$$z=\frac{1}{h^3}\int e^{-\beta\epsilon}d^3rd^3p$$

其中 $\beta=\frac{1}{k_BT}$，$k_B$ 是玻尔兹曼常数，$h$ 是普朗克常数。由于能量 $\epsilon$ 与位置 $\vec{r}$ 无关，对空间的积分 $\int d^3r=V$。

$$z=\frac{V}{h^3}\int e^{-\beta cp}d^3p$$

我们将动量空间积分转换到球坐标系，$d^3p=4\pi p^2dp$：

$$z=\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2e^{-\beta cp}dp$$

为了计算这个积分，我们可以使用伽马函数 $\Gamma(n)=\int_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx$。对于 $n=3$，$\Gamma(3)=(3-1)!=2!=2$。令 $x=\beta cp$，则 $p=\frac{x}{\beta c}$，$dp=\frac{dx}{\beta c}$。积分变为：

$$\int_0^\infty\left(\frac{x}{\beta c}\right)^2e^{-x}\frac{dx}{\beta c}=\frac{1}{(\beta c)^3}\int_0^\infty x^2e^{-x}dx=\frac{1}{(\beta c)^3}\Gamma(3)=\frac{2}{(\beta c)^3}$$

所以，单粒子配分函数为：

$$z=\frac{4\pi V}{h^3}\frac{2}{(\beta c)^3}=\frac{8\pi V}{(h\beta c)^3}$$

代入 $\beta=\frac{1}{k_BT}$：

$$z=8\pi V\left(\frac{k_BT}{hc}\right)^3$$

### 2. N 粒子系统的配分函数 $Z_N$

由于粒子是可区分的，$N$ 粒子系统的总配分函数 $Z_N$ 为：

$$Z_N=z^N=\left[\frac{8\pi V}{(h\beta c)^3}\right]^N$$

Problem 1 continued on next page... 

### 3. 亥姆霍兹自由能 $F$

亥姆霍兹自由能 $F$ 与配分函数 $Z_N$ 的关系是：

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

$$F = -k_B T \ln \left[ \left( \frac{8\pi V}{(h\beta c)^3} \right)^N \right]$$

$$F = -N k_B T \ln \left( \frac{8\pi V}{(h\beta c)^3} \right)$$

$$F = -N k_B T \left[ \ln(8\pi V) - 3\ln(h\beta c) \right]$$

将 $\beta = 1/(k_B T)$ 代入，可以写成：

$$F = -N k_B T \left[ \ln(8\pi V) - 3\ln\left( \frac{hc}{k_B T} \right) \right]$$

$$F = -N k_B T \left[ \ln(8\pi V) - 3\ln(hc) + 3\ln(k_B T) \right]$$

#### (a) 物态方程

物态方程可以通过亥姆霍兹自由能对体积的偏导数得到压强 $P$：

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

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left( -N k_B T \left[ \ln(8\pi V) - 3\ln(h\beta c) \right] \right)_{T,N}$$

$$P = N k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left[ \ln(8\pi V) - 3\ln(h\beta c) \right]_{T,N}$$

由于 $T$ 和 $N$ 是常数，$\ln(h\beta c)$ 项对 $V$ 的导数为零。

$$P = N k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln(8\pi V) = N k_B T \frac{1}{8\pi V}(8\pi)$$

$$P = \frac{N k_B T}{V}$$

所以，物态方程为：

$$PV = N k_B T$$

#### (b) 内能 $U$

内能 $U$ (题目中用 $E$ 表示总能量，这里我们用统计物理中常用的 $U$ 表示内能) 可以通过以下关系得到：

$$U = -\left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

首先计算 $\ln Z_N$：

$$\ln Z_N = N \ln z = N \ln \left( \frac{8\pi V}{(h\beta c)^3} \right) = N \left[ \ln(8\pi V) - 3\ln(hc) - 3\ln\beta \right]$$

Problem 1 continued on next page...

然后对 $\beta$ 求偏导：

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln(8\pi V) - 3\ln(hc) - 3\ln\beta \right]$$

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = N \left( 0 - 0 - \frac{3}{\beta} \right) = -\frac{3N}{\beta}$$

所以，内能 $U$ 为：

$$U = -\left( -\frac{3N}{\beta} \right) = \frac{3N}{\beta}$$

代入 $\beta = \frac{1}{k_B T}$：

$$U = 3Nk_B T$$

对于所描述的 $N$ 个可区分的、能量为 $\epsilon = cp_i$ 的粒子组成的系统：

(a) 物态方程为：

$$PV = Nk_B T$$

(b) 内能为：

$$U = 3Nk_B T$$

# Problem 2

体积 $V$ 内盛有两种组元的单原子分子混合理想气体，其物质的量分别为 $\nu_1$ 和 $\nu_2$，温度为 $T$。试用正则分布导出混合理想气体的内能、熵以及物态方程 **Solution** 我们将使用正则系综来处理这个混合理想气体系统。假设两种组元的单原子分子质量分别为 $m_1$ 和 $m_2$。对应的粒子数分别为 $N_1 = \nu_1 N_A$ 和 $N_2 = \nu_2 N_A$，其中 $N_A$ 是阿伏伽德罗常数。

## 1. 单种单原子理想气体的配分函数

对于体积 $V$ 中由 $N$ 个同种单原子理想气体分子组成的系统，其能量仅为平动动能 $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$。单个粒子的配分函数 $z$ 为：

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\epsilon} d^3r d^3p = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_x^2/(2m)} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_y^2/(2m)} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_z^2/(2m)} dp_z$$

利用高斯积分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$，我们得到：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_x^2/(2m)} dp_x = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

因此，单粒子配分函数为：

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

其中 $\beta = 1/(k_B T)$，$k_B$ 是玻尔兹曼常数，$h$ 是普朗克常数。对于 $N$ 个不可区分的同种粒子，其正则配分函数 $Z_N$ 为：

$$Z_N = \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[ V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \right]^N$$

## 2. 两种组元混合理想气体的配分函数 $Z_{mix}$

对于两种组元的混合理想气体，由于不同组元的粒子是可区分的，而同组元的粒子是不可区分的，总配分函数是各组分配分函数的乘积：

$$Z_{mix} = Z_{N_1} Z_{N_2} = \frac{z_1^{N_1}}{N_1!} \frac{z_2^{N_2}}{N_2!}$$

其中：

$$z_1 = V \left(\frac{2\pi m_1 k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$z_2 = V \left(\frac{2\pi m_2 k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

所以，

$$Z_{mix} = \frac{1}{N_1! N_2!} \left[ V \left(\frac{2\pi m_1 k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \right]^{N_1} \left[ V \left(\frac{2\pi m_2 k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \right]^{N_2}$$

### 3. 亥姆霍兹自由能 $F$

亥姆霍兹自由能 $F = -k_B T \ln Z_{mix}$。

$$\ln Z_{mix} = N_1 \ln z_1 + N_2 \ln z_2 - \ln N_1! - \ln N_2!$$

使用斯特林近似 $\ln N! \approx N \ln N - N$：

$$F \approx -k_B T \left[ N_1 \left( \ln \left( \frac{V}{N_1} \left( \frac{2\pi m_1 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + 1 \right) + N_2 \left( \ln \left( \frac{V}{N_2} \left( \frac{2\pi m_2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + 1 \right) \right]$$

将 $N_1 = \nu_1 N_A$ 和 $N_2 = \nu_2 N_A$ 代入，并使用 $R = N_A k_B$:

$$F \approx -\sum_{i=1}^{2} \nu_i RT \left[ \ln \left( \frac{V}{\nu_i N_A} \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + 1 \right]$$

### 4. 内能 $U$

内能 $U = -\left(\frac{\partial \ln Z_{mix}}{\partial \beta}\right)_{V,N_1,N_2}$。

$$\frac{\partial \ln Z_{mix}}{\partial \beta} = -\frac{3N_1}{2\beta} - \frac{3N_2}{2\beta} = -\frac{3(N_1+N_2)}{2\beta}$$

所以，内能为：

$$U = -\left( -\frac{3(N_1+N_2)}{2\beta} \right) = \frac{3}{2}(N_1+N_2)k_B T$$

用物质的量 $\nu_1, \nu_2$ 和气体常数 $R = N_A k_B$ 表示：

$$U = \frac{3}{2}(\nu_1+\nu_2)RT$$

### 5. 物态方程

压强 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_1,N_2} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{mix}}{\partial V}\right)_{T,N_1,N_2}$。

$$\left(\frac{\partial \ln Z_{mix}}{\partial V}\right)_{T,N_1,N_2} = \frac{N_1}{V} + \frac{N_2}{V} = \frac{N_1+N_2}{V}$$

因此，压强为：

$$P = k_B T \frac{N_1+N_2}{V}$$

物态方程为：

$$PV = (N_1+N_2)k_B T$$

用物质的量表示：

$$PV = (\nu_1+\nu_2)RT$$

### 6. 熵 $S$

熵 $S = \frac{U-F}{T}$。

$$S = k_B \left[ N_1 \left( \ln \left( \frac{V}{N_1} \left( \frac{2\pi m_1 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right) + N_2 \left( \ln \left( \frac{V}{N_2} \left( \frac{2\pi m_2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right) \right]$$

用物质的量表示：

$$S = \sum_{i=1}^{2} \nu_i R \left[ \ln \left( \frac{V}{\nu_i N_A} \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Problem 2 continued on next page...

## 总结

对于体积 $V$ 内，温度为 $T$，由物质的量分别为 $\nu_1$ 和 $\nu_2$ 的两种单原子理想气体组成的混合物：

(a) 内能 $U$：

$$U = \frac{3}{2}(\nu_1 + \nu_2)RT$$

(b) 物态方程：

$$PV = (\nu_1 + \nu_2)RT$$

(c) 熵 $S$：

$$S = \sum_{i=1}^{2} \nu_i R \left[ \ln \left( \frac{V}{\nu_i N_A} \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

其中 $m_i$ 是第 $i$ 种分子的质量，$N_A$ 是阿伏伽德罗常数，$R$ 是理想气体常数，$k_B$ 是玻尔兹曼常数，$h$ 是普朗克常数。

# Problem 3

求证：

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln D(E)}{\mathrm{d}E}\right)}_{\text{正则}} = \frac{1}{k_B T}$$

其中 $D(E)$ 是系统的能态密度，$k_B$ 是玻尔兹曼常数，$T$ 是正则系综的温度。上划线和下标“正则”表示在正则系综中对物理量取平均值。

**Solution** 我们知道 $P(E) = D(E)e^{-\beta E}/Z$，所以 $\ln D(E) = \ln P(E) + \beta E - \ln(1/Z) = \ln P(E) + \beta E + \ln Z$。对能量 $E$ 求导：

$$\frac{\mathrm{d}\ln D(E)}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}\ln P(E)}{\mathrm{d}E} + \beta$$

($\beta$ 和 $Z$ 在此对 $E$ 的导数中视为常数，因为这里的 $E$ 是微观状态的能量，而不是系统的平均能量 $U$)。对上式两边取正则系综平均：

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln D(E)}{\mathrm{d}E}\right)} = \overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln P(E)}{\mathrm{d}E} + \beta\right)} = \overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln P(E)}{\mathrm{d}E}\right)} + \overline{\beta}$$

由于 $\beta$ 是由热库决定的常数，$\overline{\beta} = \beta$。计算 $\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln P(E)}{\mathrm{d}E}\right)}$：

$$\begin{aligned}\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln P(E)}{\mathrm{d}E}\right)} &= \int_{E_0}^{\infty}\left(\frac{1}{P(E)}\frac{\mathrm{d}P(E)}{\mathrm{d}E}\right)P(E)\mathrm{d}E = \int_{E_0}^{\infty}\frac{\mathrm{d}P(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E \\ &= [P(E)]_{E_0}^{\infty} = P(\infty) - P(E_0)\end{aligned}$$

由于 $P(E)$ 是概率密度，它在 $E \to \infty$ 时必须为 0（保证归一化积分收敛），所以 $P(\infty) = 0$。因此，$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln P(E)}{\mathrm{d}E}\right)} = -P(E_0)$。代回原式：

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln D(E)}{\mathrm{d}E}\right)} = \beta - P(E_0) = \beta - \frac{D(E_0)e^{-\beta E_0}}{Z}$$

同样，在 $P(E_0) = 0$ (例如 $D(E_0) = 0$) 的条件下：

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}\ln D(E)}{\mathrm{d}E}\right)}_{\text{正则}} = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

证毕。

# Problem 4

证明正则系综的配分函数 $Z(N,V,T)$ 满足：

$$N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T}+V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}=\ln Z$$

**Solution**

证明正则系综的配分函数 $Z(N,V,T)$ 满足：

$$N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T}+V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}=\ln Z$$

## 证明

我们从正则系综中的热力学关系出发。亥姆霍兹自由能 $F$ 与正则配分函数 $Z$ 的关系是：

$$F(N,V,T)=-k_BT\ln Z(N,V,T)$$

其中 $k_B$ 是玻尔兹曼常数。由此可得：

$$\ln Z=-\frac{F}{k_BT}$$

我们需要计算 $\ln Z$ 对粒子数 $N$ 和体积 $V$ 的偏导数。

### 1. 对粒子数 $N$ 的偏导数

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T}=\frac{\partial}{\partial N}\left(-\frac{F}{k_BT}\right)_{V,T}=-\frac{1}{k_BT}\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$$

根据热力学定义，化学势 $\mu$ 为：

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

所以，

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T}=-\frac{\mu}{k_BT} \tag{1}$$

### 2. 对体积 $V$ 的偏导数

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}=\frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{F}{k_BT}\right)_{N,T}=-\frac{1}{k_BT}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}$$

根据热力学定义，压强 $P$ 为：

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

所以，

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T}=-\frac{1}{k_BT}(-P)=\frac{P}{k_BT} \tag{2}$$

Problem 4 continued on next page...

现在，我们将式 (**??**) 和 (**??**) 代入待证明等式的左边 (LHS)：

$$\text{LHS} = N\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) + V\left(\frac{P}{k_B T}\right)$$

$$\text{LHS} = \frac{PV - N\mu}{k_B T}$$

我们知道吉布斯自由能 $G$ 的定义是 $G = F + PV$。对于单组分系统，吉布斯自由能也可以表示为 $G = N\mu$。因此，我们有：

$$N\mu = F + PV$$

这意味着 $PV - N\mu = -F$。将此关系代入 LHS 的表达式：

$$\text{LHS} = \frac{-F}{k_B T}$$

因为 $F = -k_B T \ln Z$，所以 $-F = k_B T \ln Z$。代入上式：

$$\text{LHS} = \frac{k_B T \ln Z}{k_B T} = \ln Z$$

这正是待证明等式的右边 (RHS)。因此，我们证明了：

$$N\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{V,T} + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{N,T} = \ln Z$$

证毕。

# Problem 5

(a) 求证巨正则系综的粒子数的方均涨落为

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_B T \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}$$

(b) 据此求单原子分子和双原子分子理想气体的粒子数相对涨落。

**Solution**

## (a) 求证巨正则系综的粒子数的方均涨落公式

在巨正则系综中，系统的状态由化学势 $\mu$、体积 $V$ 和温度 $T$ 决定。巨配分函数 $\Xi(\mu, V, T)$ 定义为：

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta(E_i(N,V) - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(N, V, T)$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$，$Z(N, V, T)$ 是包含 $N$ 个粒子时的正则配分函数，$E_i(N, V)$ 是系统粒子数为 $N$ 时第 $i$ 个能级的能量。平均粒子数 $\overline{N}$ 由下式给出：

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Z(N, V, T)$$

我们可以注意到，$\sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Z(N, V, T) = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T}$。所以，

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta \Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} = k_B T \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} \tag{3}$$

粒子数的方均值 $\overline{N^2}$ 由下式给出：

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{\beta \mu N} Z(N, V, T)$$

我们可以注意到，$\sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{\beta \mu N} Z(N, V, T) = \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{V,T}$。所以，

$$\overline{N^2} = \frac{1}{\beta^2 \Xi} \left( \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{V,T} = (k_B T)^2 \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{V,T} \tag{4}$$

粒子数的方均涨落 $\overline{(\Delta N)^2}$ 定义为：

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{N^2 - 2N\overline{N} + (\overline{N})^2} = \overline{N^2} - 2\overline{N}\,\overline{N} + (\overline{N})^2 = \overline{N^2} - (\overline{N})^2$$

代入 $\overline{N}$ 和 $\overline{N^2}$ 的表达式：

$$\overline{(\Delta N)^2} = (k_B T)^2 \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{V,T} - \left( k_B T \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} \right)^2$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = (k_B T)^2 \left[ \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{V,T} - \left( \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} \right)^2 \right]$$

括号中的项正是 $\ln\Xi$ 对 $\mu$ 的二阶偏导数：

$$\left(\frac{\partial^2 \ln\Xi}{\partial\mu^2}\right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{1}{\Xi}\left(\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right)_{V,T}\right)_{V,T} = \frac{1}{\Xi}\left(\frac{\partial^2\Xi}{\partial\mu^2}\right)_{V,T} - \frac{1}{\Xi^2}\left(\left(\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right)_{V,T}\right)^2$$

因此，

$$\overline{(\Delta N)^2} = (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln\Xi}{\partial\mu^2}\right)_{V,T} \tag{5}$$

从式 (**??**)，我们有 $\overline{N} = k_B T\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{V,T}$。对这个表达式两边再关于 $\mu$ 求偏导（保持 $V, T$ 不变）：

$$\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial\mu}\left(k_B T\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{V,T}\right)_{V,T} = k_B T\left(\frac{\partial^2 \ln\Xi}{\partial\mu^2}\right)_{V,T}$$

比较上式与式 (**??**)：

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_B T\left[k_B T\left(\frac{\partial^2 \ln\Xi}{\partial\mu^2}\right)_{V,T}\right] = k_B T\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{V,T}$$

通常简写为：

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_B T\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}$$

证毕。

## (b) 据此求单原子分子和双原子分子理想气体的粒子数相对涨落

对于经典理想气体（无论是单原子分子还是双原子分子），其巨配分函数 $\Xi$ 可以表示为：

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{(Z_1 e^{\beta\mu})^N}{N!} = \exp(Z_1 e^{\beta\mu})$$

其中 $Z_1(V,T)$ 是单个粒子的配分函数, $Z_1 = Z_{1,\mathrm{tr}}\cdot Z_{1,\mathrm{int}}$。从巨配分函数，我们可以得到平均粒子数 $\overline{N}$：

$$\ln\Xi = Z_1 e^{\beta\mu}$$

$$\overline{N} = k_B T\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{V,T} = k_B T\frac{\partial}{\partial\mu}(Z_1 e^{\beta\mu}) = k_B T(Z_1\beta e^{\beta\mu}) = Z_1 e^{\beta\mu}$$

所以，对于理想气体，$\overline{N} = \ln\Xi$。现在我们计算 $\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{V,T}$：

$$\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial\mu}(Z_1 e^{\beta\mu}) = Z_1\beta e^{\beta\mu}$$

因为 $Z_1 e^{\beta\mu} = \overline{N}$ 且 $\beta = 1/(k_B T)$，所以：

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

将此结果代入 (a) 中证明的公式：

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_B T\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}\right)_{V,T} = k_B T\left(\frac{\overline{N}}{k_B T}\right) = \overline{N}$$

粒子数的相对涨落定义为 $\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\overline{N}}$。因此，对于单原子分子和双原子分子理想气体：

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\overline{N}} = \frac{\sqrt{\overline{N}}}{\overline{N}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}}$$

这个结果表明，对于经典理想气体，其粒子数的相对涨落与气体是单原子还是双原子无关，仅取决于平均粒子数的平方根的倒数。

# Problem 6

巨正则系统中，能量的方均涨落可以表示为：

$$(\Delta E)^2_{\text{巨}} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{\mu,V}$$

其中 $\overline{E}$ 是巨正则系综的平均能量，$\beta = \frac{1}{k_B T}$ 是倒温度。证明这个公式，并解释其物理意义。
**Solution** 从巨正则系综的基本定义出发。巨正则系综的配分函数为：

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N)}$$

平均能量可以通过巨配分函数 $\Xi$ 表示为：

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\bigg|_{\mu,V}$$

能量的平方平均值可以表示为：

$$\overline{E^2} = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2}\bigg|_{\mu,V}$$

因此，能量的方均涨落为：

$$(\Delta E)^2_{\text{巨}} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)^2$$

通过数学运算，可以证明：

$$(\Delta E)^2_{\text{巨}} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}\bigg|_{\mu,V}$$

再利用求导链式法则，考虑到 $\beta = \frac{1}{k_B T}$，所以 $\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}$，因此：

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}\bigg|_{\mu,V} = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\bigg|_{\mu,V} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta}\bigg|_{\mu,V} = -k_B T^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\bigg|_{\mu,V}$$

带入前面的方均涨落公式，最终得到：

$$(\Delta E)^2_{\text{巨}} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}\bigg|_{\mu,V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{\mu,V}$$

## 物理意义与应用

这个公式揭示了巨正则系统中能量涨落与系统热容量之间的关系。注意到定容热容量可以表示为：

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V$$

因此，对于巨正则系统，能量涨落可以重写为：

$$(\Delta E)^2_{\text{巨}} = k_B T^2 C_{\mu,V}$$