- 微正则系综

理想气体的微观状态数：

$$\Omega(E,V,N) = \frac{V^N}{h^{3N}}\cdot(2mE)^{\frac{3N-1}{2}}\cdot\frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})}\cdot\sqrt{\frac{m}{2E}}\cdot\Delta$$

$$= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N\cdot\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})}\cdot\left(\frac{\Delta}{E}\right).$$

我们有 $\Omega \propto E^{\frac{3N}{2}}$.

- 指数求和（大N极限）

考虑 $I = \sum_{i=1}^{M} e^{N\phi_i}$, $N\to\infty$.

$$e^{N\phi_{max}} \le I \le M\cdot e^{N\phi_{max}}.$$

$$\phi_{max} \le \frac{\ln I}{N} \le \phi_{max} + \frac{\ln M}{N}.$$

当 $M\sim poly(N)$ 时，该项 $\to 0$.

结论：$I \overset{N\to\infty}{\approx} e^{N\phi_{max}}$.

- 鞍点积分 [鞍点：复变函数的极值点一定是鞍点]

$$I = \int dx\, e^{N\phi(x)}, \quad N\to\infty$$

$x = x_m$, $\phi(x)$ 极大

$$\Rightarrow \phi(x) = \phi(x_m) + \frac{1}{2}\phi''(x_m)(x-x_m)^2 + \cdots$$
$$= \phi(x_m) - \frac{1}{2}a(x-x_m)^2, \quad a>0.$$

$$I = \int dx\cdot e^{N(\phi(x_m)-\frac{1}{2}a(x-x_m)^2)}$$
$$= e^{N\phi(x_m)}\cdot\int dx\, e^{-\frac{Na}{2}(x-x_m)^2}$$
$$= \sqrt{\frac{2\pi}{N|\phi''|}}\cdot e^{N\phi(x_m)}.$$

更高阶的修正：$\frac{1}{3!}\phi'''(x_m)(x-x_m)^3+\cdots$

$$I = \int dx\, e^{N(\phi(x_m)-\frac{1}{2}a(x-x_m)^2)}\Big[1+\underbrace{\frac{N}{3!}\phi'''\cdot(x-x_m)^3}_{\text{奇函数},0}+\underbrace{O(x-x_m)^4}\Big]$$

正态分布的4阶矩：$\sim\sigma^4$. 后面项对应更高阶矩.

$\sigma^2 = \frac{1}{Na}$, $\sigma^4 = \frac{1}{N^2a^2}$.

前面还乘了 $N \to O(\frac{1}{N})$.

$$= \sqrt{\frac{2\pi}{N|\phi''|}}\cdot e^{N\phi(x_m)}\cdot\left(1+O(\tfrac{1}{N})\right).$$

取对数，得

$$\frac{\ln I}{N} = \phi(x_m) - \frac{1}{2N}\ln\frac{N|\phi''|}{2\pi} + O(\tfrac{1}{N^2}).$$

[这个积分十分重要！因为在理论物理中，人们只会做高斯积分，因此要把后面的项展开，得到一些Gauss微扰]

- 斯特林近似：$N\to\infty$ 时对 $N!$ 的近似

$$N! = \Gamma(N+1) = \int_0^{+\infty} dx\, x^N e^{-x} = \int_0^{+\infty} dx\, e^{N\underbrace{(\ln x-\frac{x}{N})}_{\phi(x)}}.$$

$$\phi'(x_m)=0 \Rightarrow \frac{N}{x_m}-1=0, \quad x_m = N.$$

$$\phi''(x_m) = -\frac{1}{N^2}.$$

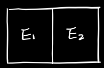
$$\phi(x_m) = \ln N - 1.$$

$$\Rightarrow N! = e^{N(\ln N-1)}\int_0^{+\infty} dx\, e^{-\frac{1}{2N}(x-x_m)^2}$$

$$= e^{N\ln N-N}\cdot\sqrt{2\pi N}.$$ （主要的值在 $x=N$ 附近，N 足够大，可以当全空间）

$$\ln N! = N\ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi N) + \cdots.$$

问：$\Omega(E,V,N)$ 与物理实际量的关系？



N_i, V_i 固定

- 1+2 系统微观态数：

$$\Omega(E) = \int dE_1\, \Omega_1(E_1)\cdot\Omega_2(E-E_1).$$

$$\approx \Omega_1(E_1^*)\cdot\Omega_2(E-E_1^*).$$ E_1^*：$\Omega_1\cdot\Omega_2$ 最大的值.

确定 E_1^*：

$$\frac{d\Omega_1}{dE_1}\cdot\Omega_2 - \frac{d\Omega_2}{dE_2}\cdot\Omega_1 = 0.$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega_1}\cdot\frac{d\Omega_1}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2}\cdot\frac{d\Omega_2}{dE_2}.$$

因为热力学第零定律：平衡态，对应的量相等. ⇒ 温度.

对比

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}. \quad \frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}. \ (?)$$

因此可以认为：

$$\underline{S(E,N,V) = k_B \ln\Omega(E,N,V).}$$

- 理想气体的熵

$$\Omega(E,V,N) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N\cdot\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})}\cdot\left(\frac{\Delta}{E}\right).$$

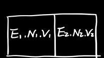
$$S(E,V,N) = Nk_B\cdot\ln\left[\frac{V}{h^3}(2\pi mE)^{3/2}\right] \underbrace{- k_B\ln\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}_{-k_B\frac{3N}{2}\left(\ln\frac{3N}{2}-1\right)} + \underbrace{\ln\left(\frac{\Delta}{E}\right)}_{0\ (\text{因此}\ \Delta\sim \mathrm{poly}(N)\ \text{都没问题})}.$$

$$= Nk_B\cdot\ln\left[V\cdot\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk_B.$$

问题：S不是广延量！

$$S(\lambda E,\lambda V,\lambda N) = \lambda S(E,V,N) + \underline{\lambda\cdot Nk_B\ln\lambda}$$ 这一项不太好.

- 混合熵问题



初态：T相等，理想气体.（两种不同）

拿开隔板，气体混合.

期待：不可逆过程，$\Delta S>0$.

现在计算，初态：

$$S_i = S_1 + S_2$$

$$= N_1k_B\ln\left[V_1\left(\frac{4\pi mE_1}{3N_1h^2}\right)^{3/2}\right] + N_2k_B\ln\left[V_2\left(\frac{4\pi mE_2}{3N_2h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk_B.$$

末态（内能不变，因为无相互作用）：

$$S_f = N_1k_B\ln\left[V\cdot\left(\frac{4\pi mE_1}{3N_1h^2}\right)^{3/2}\right] + N_2k_B\ln\left[V\cdot\left(\frac{4\pi mE_2}{3N_2h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk_B.$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = N_1k_B\ln\frac{V}{V_1} + N_2k_B\ln\frac{V}{V_2} > 0.$$

问：对于<u>相等密度</u>的<u>同种气体</u>？ $\Delta S=0$？ ⇒ <u>吉布斯佯谬</u>.

解释来源于<u>微观粒子的全同性</u>.（量子力学）

实际上，微观状态数多数了一些 — 实际上应该除以 $N!$.

$$S(E,N,V) = Nk_B\cdot\ln\left[V\cdot\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk_B - k_B(N\ln N - N)$$

$$= Nk_B\ln\left[\frac{V}{N}\cdot\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2}Nk_B.$$

这时，S 就满足了广延性：

$$S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) = \lambda \cdot S(E, N, V).$$

对于理想气体的情形：

- 当种类不同时，结果不变
- 当种类相同时，计算末态熵应用总粒子数.

$$\Delta S = (N_1+N_2)\ln\frac{V}{N} - N_1 k_B \ln\frac{V_1}{N_1} - N_2 k_B \ln\frac{V_2}{N_2} = 0.$$

这就满足了宏观条件.

回到当初，应有

$$d\Gamma = \frac{\prod_{i=1}^{3N} dp_i\, dq_i}{h^{3N}\cdot N!}.$$