高等热力学与统计物理第三次作业

董建宇

1 证明大整数 N 阶乘的 Stirling 公式

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \mathcal{O}(\ln N)$$

其中 $\mathcal{O}(\ln N)$ 表示误差与 $\ln N$ 同阶。(一个简单的证明方法是考虑用矩形法近似积分 $\int_1^N dx \ln x$.)

使用分部积分计算可知:

$$\int_1^N dx \ln x = x \ln x|_1^N - \int_1^N \frac{1}{x} x \, dx = N \ln N - N.$$

将积分区域划分为 $(N-1)$ 份长度为 1 的区间，则积分近似为:

$$\int_1^N dx \ln x \approx \sum_{i=1}^N \ln i = \ln N!.$$

要证明误差与 $\ln N$ 同阶，即证明存在 $x \in R$，当 N 充分大时满足

$$\ln N! - N \ln N + N = x \ln N.$$

令 $g(N) = \ln N! - N \ln N + N$，则有:

$$g(N+1) - g(N) = 1 - N \ln(1 + 1/N) > 0.$$

即 $g(N)$ 为单调递增数列，$g(N) \geq g(1) = 1$.
令 $f_N(x) = \ln N! - (N+x) \ln N + N$，则有:

$$\frac{df_N(x)}{dx} = -\ln N < 0$$

则 $f_N(x)$ 为单调递减函数，$f_N(0) = g(N) > 0$, 当 $x = 2$ 时，

$$f_N(2) = \ln N! - (N+2) \ln N + N.$$

计算差分

$$f_{N+1}(2) - f_N(2) = 1 - \ln\left(1 + \frac{1}{N}\right)^N - 2 \ln\left(1 + \frac{1}{N}\right) < 0.$$

则数列 $f_N(2)$ 为单调递减数列。

$$f_3(2) = \ln 3! - 5 \ln 3 + 3 \approx -0.7 < 0.$$

即证明了对于充分大的 N，存在 $x_0 \in (0, 2)$，满足

$$f_N(x_0) = 0.$$

即有

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \mathcal{O}(\ln N).$$

2 考虑由 M 个相同的 S 系统，M' 个相同的 S' 系统等等组成的一个正则系宗。系宗中的系统处在不同的位置但相互热接触。令系统 S, S',$\cdots$ 的 Hamiltonian 为 H, H', $\cdots$, 其本征态和本征能量由下列方程给出

$$\begin{aligned} H\psi_j &= E_j\psi_j \\ H'\psi'_j &= E'_j\psi'_j \\ \cdots&\cdots \end{aligned}$$

证明：找到某一特定系统 S 处于 ψ_j 的状态的几率是

$$P_j = \frac{1}{Q}e^{-\beta E_j}$$

找到某一特定系统 S 处于 ψ_j 的状态的几率是

$$P'_j = \frac{1}{Q'}e^{-\beta E'_j}$$

其中 $Q = \sum_j e^{-\beta E_j}$, $Q' = \sum_j e^{-\beta E'_j}$.

系统总 Hamiltonian 为:

$$H_0 = H + H'.$$

令 M_j 为处于 H 的本征态对应能量 E_j 的系统数目，M'_j 为处于 H' 的本征态对应能量 E'_j 的系统数目，则有:

$$\begin{aligned} \sum_j M_j &= M, \\ \sum_j M'_j &= M', \\ \sum_j M_jE_j + \sum_j M'_jE'_j &= \mathcal{E}. \end{aligned}$$

系统对应 $\{M_j, M'_j\}$ 的状态数为:

$$\Omega\{M_j, M'_j\} = \frac{M!}{\prod_j M_j!}\frac{M'!}{\prod_j M'_j!}.$$

则有:

$$\ln\Omega = \ln M! - \sum_j \ln M_j! + \ln M'! - \sum_j \ln M'_j!.$$

引入不定乘子 α,α',β，则有:

$$\frac{\partial}{\partial M_j}\left(\ln\Omega+\alpha M+\alpha' M'+\beta\mathcal{E}\right)=0;$$
$$\frac{\partial}{\partial M_j'}\left(\ln\Omega+\alpha M+\alpha' M'+\beta\mathcal{E}\right)=0.$$

利用 Stirling 公式可得:

$$M_j=e^{-\alpha-\beta E_j},\ M_j'=e^{-\alpha'-\beta E_j'}.$$

则找到某一特定系统 S 处于 ψ_j 状态的几率为:

$$P_j=\frac{M_j}{\sum_j M_j}=\frac{e^{-\beta E_j}}{Q}.$$

找到某一特定系统 S' 处于 ψ' 状态的几率是

$$P_j'=\frac{M_j'}{\sum_j M_j'}=\frac{e^{-\beta E_j'}}{Q'}.$$

3 证明巨正则系综的最可几分布内粒子数涨落为

$$\frac{\Delta N}{\langle N\rangle}=\sqrt{\frac{kT\rho\kappa_T}{\langle N\rangle}}$$

其中 $\rho=\frac{\langle N\rangle}{V}$ 为密度，$\Delta N^2=(N-\langle N\rangle)^2$ 的平均值（均方偏差），κ_T 为等温压缩系数。由此可见 $\kappa_T>0$。

在巨正则系统中，系统具有 N 个粒子且处于 $H(N)$ 的本征态 $\psi_{j(N)}$ 的几率为:

$$P_{j(N)}=\frac{1}{Q}e^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}.$$

则可以计算:

$$\langle N\rangle=\frac{\sum_N\sum_{j(N)}Ne^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}{Q}.$$

$$\begin{aligned}-\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\gamma}&=-\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{\sum_N\sum_{j(N)}Ne^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}}{Q}\right)\\&=\frac{Q\sum_N\sum_{j(N)}N^2e^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}-\left(\sum_N\sum_{j(N)}Ne^{-\beta E_{j(N)}-\gamma N}\right)^2}{Q^2}\\&=\langle N^2\rangle-\langle N\rangle^2\\&=\Delta N^2.\end{aligned}$$

利用 $\gamma=-\frac{\mu}{kT}$, 有:

$$\Delta N^2=kT\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}.$$

由吉布斯自由能全微分可知:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,d\langle N\rangle = \mu\,d\langle N\rangle + \langle N\rangle\,d\mu.$$

则有:

$$d\mu = \frac{V}{\langle N\rangle}\,dP - \frac{S}{\langle N\rangle}\,dT = v\,dp - s\,dT.$$

其中 μ, v 和 s 为单个粒子的化学式，体积和熵。则有:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

注意到 $v = \frac{V}{\langle N\rangle}$，在体积不变而粒子数变化的情况下有:

$$v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu}{\partial\langle N\rangle}\right)_T\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial v}\right)_T = -\frac{\langle N\rangle^2}{V}\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

则有:

$$\frac{\Delta N}{\langle N\rangle} = \sqrt{\frac{kT}{\langle N\rangle^2}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}} = \sqrt{-\frac{kT}{V}\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \sqrt{\frac{kT\rho\kappa_T}{\langle N\rangle}}.$$