

A short Introduction to Statistical Mechanics

Dr. Jia Li
xmujiali@163.com

2021 年 4 月 30 日

目录

第一章 统计力学的基本假设	3
第二章 孤立系平衡的条件；热力学四定律的导出	4
2.1 热平衡的条件	4
2.2 压力平衡的条件	5
2.3 相/化学平衡的条件	5
第三章 NVT 恒定的系统，正则系综	6
3.1 正则系综	6
3.2 正则配分函数	6
3.3 配分函数的分解	6
第四章	7
第五章	8
第六章	9

课程安排

在短短的 6 次课中，我们将对统计力学/统计热力学的内容做一个简单的介绍，主要帮助大家建立理论的框架，其代价是例子较少。

安排如下：

- Statistical Mechanics 的基本假设；孤立系的平衡条件；热力学四定律的导出
- 正则系综；正则配分函数；配分函数的分解

$$Q \implies q^N \text{ or } \frac{q^N}{N!} \implies q = q_t q_n q_e q_v q_r$$

- 例子

– 无相互作用的单原子气体 ($q = q_t$)

$$q = q_t \implies Q \implies \begin{cases} A \implies p \implies PV = nRT \\ U \implies C_v = \frac{3}{2}Nk \end{cases}$$

– 同上，经典处理：Gibbs 佯谬；“状态”的意义

– 经典的振子 ($q = q_v$)：能均分定理及其推论，局限性

– Maxwell 速度分布律的导出

- 量子化学计算求气相反应的热力学数据，例如

第一章 统计力学的基本假设

统计力学假设很少，而且相当简单。统计力学假设：

公设 1.1. 对孤立系统，每一可能的状态都具有相同的概率。即

$$\mathbb{P}(j) = \begin{cases} 1/\Omega, & \text{if } E_j = E \\ 0, & \text{if } E_j \neq E \end{cases} \quad (1.1)$$

注 1.2. 该假设中隐含了“各态历经”的假设。

注 1.3. 一个孤立系统的全部微观状态，可以对应于不同的宏观态。然而，在大数极限下，我们只能观察到最可几的宏观态，其余宏观态根本无法观察到。谁见过 10000 个硬币抛掷的结果全部为正呢？

定义 1.4. 统计熵 S ，定义为：

$$S := k \ln \Omega \quad (1.2)$$

注 1.5. 我们定义的 S 随 Ω 单调增加，故两者可以一一对应，最可几的 Ω 等价于最大的 S 。比例系数 k 的选择是为了方便起见，稍后我们将看到这样定义的统计熵和热力学熵是一致的。

第二章 孤立系平衡的条件；热力学四定律的导出

2.1 热平衡的条件

将一个系统用固定的、导热的、不可透过粒子的壁分为两部分。则

$$E_1 + E_2 = E_0$$

$$V_1 + V_2 = E_0$$

$$N_1 + N_2 = E_0$$

$$\Omega_1 = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) = \Omega_1(E_1)$$

$$\Omega_2 = \Omega_2(E_2, V_2, N_2) = \Omega_2(E_2), \text{ where } E_2 = E_0 - E_1$$

$$\Omega = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial E_1} &= \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \frac{dE_2}{dE_1} \\ &= \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \end{aligned}$$

两边同时除以 $\Omega = \Omega_1\Omega_2$ ，再利用 $\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial \ln y}{\partial x}$ ，得到：

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

由于 S 不减， $dE_1 > 0 \iff \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} > 0 \iff \frac{\partial S_1}{\partial E_1} > \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$ ，反之亦然。
可见，热量从 $\frac{\partial S}{\partial E}$ 较低处流向 $\frac{\partial S}{\partial E}$ 较高处， $\frac{\partial S}{\partial E}$ 与温度究竟有何关系呢？

定义 2.1. $\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}$

根据上面的讨论，热平衡的条件是 $T_1 = T_2$ 。

回忆热力学中， $dE = TdS - pdV + \mu dN$ ，即

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

在我们所考虑的情形下，体积和粒子数都不会变化，后两项不存在。对比发现，我们定义的 T 与热力学温度是一致的。

2.2 压力平衡的条件

将一个系统用可动的、导热的、不可透过粒子的壁分为两部分。

2.3 相/化学平衡的条件

将一个系统用固定的、导热的、可透过粒子的壁分为两部分。

第三章 NVT 恒定的系统，正则系综

3.1 正则系综

3.2 正则配分函数

3.3 配分函数的分解

欲求 q ，必先求出 ε ， $\varepsilon = \varepsilon_t + (\varepsilon_n + \varepsilon_e + \varepsilon_v + \varepsilon_r) \implies q = q_t q_n q_e q_v q_r$ 。

第四章

第五章

第六章