

微正则系综中理想气体能壳厚度问题

侯吉旋

(东南大学物理学院, 江苏 南京 211189)

摘 要 对于微正则系综中能壳的厚度, 不同文献中有不同的表述。与以往的结论不同, 本文利用理想气体的熵的详细推导, 指出理想气体系统的能壳厚度必须大于系统中单个粒子的平均能量。

关键词 微正则系综; 能壳; 理想气体的熵

ON THE THICKNESS OF THE ENERGY SHELL OF THE IDEAL GAS IN THE MICROCANONICAL ENSEMBLE

HOU Jixuan

(School of Physics, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189)

Abstract The statement on the thickness of the energy shell in the microcanonical ensemble varies from literature to literature. Based on the particular derivation of the entropy of the ideal gas, we conclude that the thickness of the energy shell of the ideal gas system must be larger than the energy per particle, which is quite different from the previous literatures.

Key words microcanonical ensemble; energy shell; entropy of the ideal gas

微正则系综是统计物理教学中的重要部分。利用微正则系综求解系统的热力学量的一般步骤是在给定系统的粒子数 N 、能量 E 和体积 V 的情况下计算系统可能的微观状态数 $\Omega(N, E, V)$, 进而得到系统的熵 $S = k_B \ln \Omega$ 和其他热力学量, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数。实际操作中, 通常计算的是能量在 E 到 $E + \Delta E$ 这个范围内系统所有可能的微观状态数。有的教科书认为 ΔE 的存在是由于体系不可能绝对孤立而引起的能量上的微小变化^[1], 进而在计算过程中先让能壳厚度 ΔE 取有限值, 最后再取薄壳极限 $\Delta E \rightarrow 0$ 。有的教科书则认为在热力学极限下 ΔE 对熵的数值没有影响, 不必取薄壳极限^[2]。也有作者认为能壳厚度应当取为体系最小能量量子 ϵ_0 ^[3,4]。例如体积为 V 的

自由粒子系统, 文献[3,4]给出能壳厚度 ΔE 应当取 $\epsilon_0 = h^2 / (2mV^{2/3})$, 其中 h 为普朗克常数, m 为粒子的质量。文献[5]在叙述中提到微正则系综要求 $E/N < \Delta E \ll E$, 然而文献[5]在以理想气体为例的推导过程中又要求 $|\ln(\Delta E/E)| \ll N$, 即 $\Delta E \ll Ee^{-N}$ 。

显然上述各种表述存在相互抵触之处, 对于在微正则系综中理想气体的能壳厚度应该取何值各有各的说法。更为严重的是, 在薄壳极限 $\Delta E \rightarrow 0$ 下, 能壳内包含的相空间体积消失, 进而会得到 $S = k_B \ln(0) = -\infty$ 的荒谬结论, 而且这个荒谬结论对各种系统都成立^[6]。本文将利用理想气体系统的熵的详尽推导, 对上述各种说法进行评述与说明, 并对理想气体系统的能壳厚度给出自己的判断。

收稿日期: 2022-01-12

基金项目: 教育部高等学校物理学类专业教学指导委员会项目。

通讯作者: 侯吉旋, 男, 副教授, 主要从事大学物理教学和统计物理研究工作, jxhou@seu.edu.cn。

引文格式: 侯吉旋. 微正则系综中理想气体能壳厚度问题[J]. 物理与工程, 2023, 33(6): 30-31.

Cite this article: HOU J X. On the thickness of the energy shell of the ideal gas in the microcanonical ensemble[J]. Physics and Engineering, 2023, 33(6): 30-31. (in Chinese)

1 理想气体的熵

考虑 d 维空间中体积为 V 的理想气体, 气体包含 N 个分子, 系统总能量为

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^d p_{i,a}^2 \quad (1)$$

若能量 E 取定值, 在动量空间中即为半径为 $(2mE)^{1/2}$ 的 dN 维球面。而该 dN 维球面所包含的动量空间的体积为

$$\frac{\pi^{dN/2}}{(dN/2)!} (2mE)^{dN/2}$$

所以当能量取值范围限制在 E 到 $E + \Delta E$ 这个区间时, 动量空间里内径为 $(2mE)^{1/2}$ 且外径为 $[2m(E + \Delta E)]^{1/2}$ 的球壳包所含的体积为

$$\frac{\pi^{dN/2}}{(dN/2)!} \{ [2m(E + \Delta E)]^{dN/2} - (2mE)^{dN/2} \}$$

于是在相空间中, 球壳里包含的微观状态数为

$$\Omega = \frac{V^N}{N! h^{dN}} \frac{\pi^{dN/2}}{(dN/2)!} (2mE)^{\frac{dN}{2}} \left[\left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{dN}{2}} - 1 \right] \quad (2)$$

进而得到 d 维空间中理想气体的熵为

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \frac{d}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m E V^{2/d}}{h^2} \right) - \ln N! - \ln \frac{dN}{2}! + \\ &\quad \ln \left[\left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{dN}{2}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (3)$$

可以看到, 若对式(3)直接取薄壳极限 $\Delta E \rightarrow 0$, 等式右边最后一项将使得熵变为 $k_B \ln(0) = -\infty$ 。

2 能壳厚度对熵的影响

现对式(3)最后一项进行进一步的数学推导,

$$\begin{aligned} \ln \left[\left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{dN}{2}} - 1 \right] &= \ln \left[\left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{E}{\Delta E} \cdot \frac{\Delta E}{E} \cdot \frac{dN}{2}} - 1 \right] \\ &\simeq \ln \left[e^{\frac{d}{2} \cdot \frac{\Delta E}{E/N}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4)$$

上式推导中利用了极限运算 $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n} \right)^n = e$ 。从式(4)可以看出, 若能壳厚度小于单个粒子的平均能量, 即 $\Delta E \ll E/N$, 那么熵就会趋于 $k_B \ln(0) = -\infty$, 该结果无物理意义。另一方面, 若能壳厚度大于单个粒子的平均能量 ($\Delta E \gg E/N$), 则 $e^{\frac{d}{2} \cdot \frac{\Delta E}{E/N}} \gg 1$, 于是

$$\ln \left[e^{\frac{d}{2} \cdot \frac{\Delta E}{E/N}} - 1 \right] \simeq \frac{d}{2} \frac{\Delta E}{E} N$$

所以在壳厚度 ΔE 大于单个粒子的平均能量时, 理想气体的熵可以化简为

$$S = k_B N \left[\frac{d}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E V^{2/d}}{dN^{(d+2)/d} h^2} \right) + \frac{d+2}{2} + \frac{d}{2} \frac{\Delta E}{E} \right] \quad (5)$$

注意, 在从式(3)推导到式(5)的过程中使用了斯特林公式 ($\ln x! \approx x \ln x - x$)。在三维空间中 ($d=3$), 略去式(5)中右边最后一项后, 便得到了常见的理想气体的 Sackur-Tetrode 公式

$$S = k_B N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E V^{2/3}}{3N^{5/3} h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (6)$$

3 结语

经过上述对理想气体的熵的详细推导后, 本文给出以下几点结论:

(1) 为了得到熵的合理的结果, 必须先进行求热力学极限 ($N \rightarrow \infty$) 的运算, 再取薄壳极限 ($\Delta E \rightarrow 0$), 两者次序不可调换, 参见公式(4);

(2) 教材[2]中“能壳的宽度 ΔE 对熵的数值实际上并无影响”的表述值得商榷, 因为能壳厚度过小将得到无意义的结果;

(3) 本文认为理想气体系统的能壳厚度 ΔE 应该大于单个粒子的平均能量 E/N , 这一点与文献[5]主体论述部分一致, 而与文献[3, 4]的结论相差甚大。因为文献[3, 4]给出的能壳厚度在热力学极限 ($V \rightarrow \infty$) 下趋于 0, 而粒子的平均能量 E/N 在热力学极限下则为常数。

参 考 文 献

- [1] 苏汝铿. 统计物理学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 102-106.
- [2] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 256-261.
- [3] 刘全慧, 沈抗存. 热物理教与学随笔集[M]. 1版. 北京: 科学出版社, 2010: 144-149.
- [4] GREINER W, NEISE L, STÖCKER H. Thermodynamics and statistical mechanics[M]. New York: Springer-Verlag, 1995: 135-139.
- [5] PLISCHKE M, BERGERSEN B. Equilibrium statistical physics[M]. Singapore: World scientific, 2007: 30-35.
- [6] STYER D F. What good is the thermodynamic limit? [J]. American Journal of Physics, 2004, 72(1): 25-29.