习题 VI

截止时间：2021. 4. 13（周二）

姓名：陈 稼 霖
学号：45875852
成绩：________

第 1 题 得分: ________. 计算 Maxwell 分布下的最可几速度，平均速度和速度分布的宽度，即

$$\Delta v \equiv \sqrt{\langle (v-\langle v\rangle)^2\rangle} \tag{1}$$

将结果用绝对温度和分子质量表达，并算出氢气和氧气以上各量在室温下的数值.

解: 麦克斯韦速度分布律为

$$f(v)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \tag{2}$$

令上式的导数等于零，

$$f'(v_0)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}4\pi v_0 e^{-\frac{mv_0^2}{2kT}}\left(2-\frac{mv_0^2}{kT}\right)=0, \tag{3}$$

得最可几速度为

$$v_0=\sqrt{\frac{2kT}{m}}. \tag{4}$$

平均速度为

$$\langle v\rangle=\int_0^\infty \mathrm{d}v\, vf(v)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}4\pi\int_0^\infty \mathrm{d}v\, v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}4\pi\times\frac{2k^2T^2}{m^2}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

速度分布的宽度可表为

$$\Delta v=\sqrt{\langle v^2\rangle-\langle v\rangle^2}, \tag{5}$$

其中速率的平方平均为

$$\langle v^2\rangle=\int_0^\infty \mathrm{d}v\, v^2 f(v)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}4\pi\int_0^\infty \mathrm{d}v\, v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}4\pi\times\frac{3\sqrt{\pi}}{8\left(\frac{m}{2kT}\right)^{5/2}}=\frac{3kT}{m}, \tag{6}$$

故速度分布的宽度为

$$\Delta v=\sqrt{\left(3-\frac{8}{\pi}\right)\frac{kT}{m}}. \tag{7}$$

氢气分子的质量为 $\frac{2\times 10}{6.02\times 10^{23}}$ kg，在室温 300 K 下最可几速度为

$$v_{0,\mathrm{H}_2}=1.58\times 10^3\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}=1.58\mathrm{km}\cdot\mathrm{s}^{-1}, \tag{8}$$

平均速度为

$$\langle v_{\mathrm{H}_2}\rangle=1.78\times 10^3\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}=1.78\mathrm{km}\cdot\mathrm{s}^{-1}, \tag{9}$$

速度分布的宽度为

$$\Delta v_{\mathrm{H}_2}=752\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}. \tag{10}$$

氧气分子的质量为 $\frac{32\times 10^{-3}}{6.02\times 10^{23}}$ kg，在室温下最可几速度为

$$v_{0,\mathrm{O}_2}=395\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}, \tag{11}$$

平均速度为

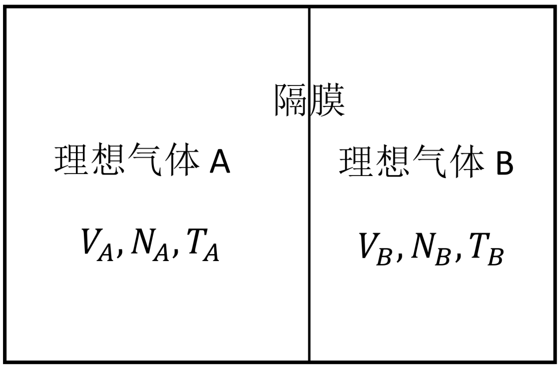
$$\langle v_{\mathrm{O}_2}\rangle=445\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}, \tag{12}$$

速度分布的宽度为

$$\Delta v_{\mathrm{O}_2}=187\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}. \tag{13}$$

□

第 2 题 得分: ________. 由同一种分子组成的理想气体被隔膜分成两部分. 每部分的体积，粒子数和温度如右图所示. 假设隔膜左右温度相同，但密度不同，且系统与外界热绝缘. 证明隔膜撤掉后气体的熵增加.



证: 隔膜撤掉后气体的熵的改变量为

$$\begin{aligned}\Delta S =&S_2 - S_1 = S_2 - S_{1A} - S_{1B} = (N_A+N_B)k\ln\frac{V_A+V_B}{N_A+N_B} - N_Ak\ln\frac{V_A}{N_A} - N_Bk\ln\frac{V_B}{N_B}\\ =&(N_A+N_B)k\left[\ln\frac{V_A+V_B}{N_A+N_B} - \frac{N_A}{N_A+N_B}\ln\frac{V_A}{N_A} - \frac{N_B}{N_A+N_B}\ln\frac{V_B}{N_B}\right].\end{aligned} \tag{14}$$

函数

$$f(x) = \ln x \tag{15}$$

的二阶导

$$f''(x) = -\frac{1}{x^2} < 0, \tag{16}$$

故 $f(x)$ 为上凸函数. 式 (14) 中括号内的部分可写作

$$\begin{aligned}&\ln\frac{V_A+V_B}{N_A+N_B} - \frac{N_A}{N_A+N_B}\ln\frac{V_A}{N_A} - \frac{N_B}{N_A+N_B}\ln\frac{V_B}{N_B}\\ =&f\left(\frac{N_A}{N_A+N_B}\frac{V_A}{N_A} + \frac{N_B}{N_A+N_B}\frac{V_B}{N_B}\right) - \frac{N_A}{N_A+N_B}f\left(\frac{V_A}{N_A}\right) - \frac{N_B}{N_A+N_B}f\left(\frac{V_B}{N_B}\right).\end{aligned} \tag{17}$$

其中 $\frac{N_A}{N_A+N_B} + \frac{N_B}{N_A+N_B} = 1$. 根据上凸函数的性质，

$$f\left(\frac{N_A}{N_A+N_B}\frac{V_A}{N_A} + \frac{N_B}{N_A+N_B}\frac{V_B}{N_B}\right) > \frac{N_A}{N_A+N_B}f\left(\frac{V_A}{N_A}\right) + \frac{N_B}{N_A+N_B}f\left(\frac{V_B}{N_B}\right), \tag{18}$$

$$\Longrightarrow \ln\frac{V_A+V_B}{N_A+N_B} - \frac{N_A}{N_A+N_B}\ln\frac{V_A}{N_A} - \frac{N_B}{N_A+N_B}\ln\frac{V_B}{N_B} \geq 0. \tag{19}$$

从而

$$\Delta S > 0, \tag{20}$$

即隔膜撤掉后气体的熵增加. □

第 3 题 得分: ________. 在高温条件下，即

$$\varepsilon \equiv \frac{\hbar^2}{2IkT} \ll 1 \tag{21}$$

证明双原子气体的转动配分函数

$$q_r = \omega\left[\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\varepsilon + O(\varepsilon^2)\right] \tag{22}$$

和每个分子平均转动动能

$$u_r = kT\left[1 - \frac{1}{3}\varepsilon - \frac{1}{45}\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)\right] \tag{23}$$

其中 ω 为核自旋的简并度.

$$\omega = \begin{cases} (2s_A+1)(2s_B+1), & AB\text{型} \\ \frac{1}{2}(2s_A+1)^2, & AA\text{型} \end{cases} \tag{24}$$

提示：可用 Euler-Maclaurin 公式计算修正项.

证: 对于 AB 型双原子分子，转动配分函数为

$$q_r = (2s_A+1)(2s_B+1)\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\varepsilon j(j+1)}. \tag{25}$$

令

$$f(x) = (2x+1)e^{-\varepsilon x(x+1)}, \tag{26}$$

则

$$\int_0^{\infty} f(x)\,\mathrm{d}x = \int_0^{\infty}(2x+1)e^{-\varepsilon x(x+1)}\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{\varepsilon}e^{-\varepsilon x(x+1)}\bigg|_0^{\infty} = \frac{1}{\varepsilon}, \tag{27}$$

$$f(0) = 1, \tag{28}$$

$$f(\infty) = 0, \tag{29}$$

$$f^{(1)}(x) = [2 - \varepsilon(2x+1)^2]e^{-\varepsilon x(x+1)}, \tag{30}$$

$$f^{(1)}(0) = 2 - \varepsilon, \tag{31}$$

$$f^{(1)}(\infty) = 0, \tag{32}$$

$$f^{(3)}(x) = [-\varepsilon^3(2x+1)^4 + 12\varepsilon^2(2x+1)^2 - 12\varepsilon]e^{-\varepsilon x(x+1)}, \tag{33}$$

$$f^{(3)}(0) = -\varepsilon^3 + 12\varepsilon^2 - 12\varepsilon, \tag{34}$$

$$f^{(3)}(\infty) = 0, \tag{35}$$

利用 Euler-Maclaurin 公式可得

$$\begin{aligned}\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\varepsilon j(j+1)} =& \int_0^{\infty} f(x)\,\mathrm{d}x + \frac{1}{2}[f(0) - f(\infty)] + (-1)^1\frac{1}{(2\times 1)!}\frac{1}{6}[f^{(1)}(0) - f^{(1)}(\infty)] \\ &+ (-1)^2\frac{1}{(2\times 2)!}\frac{1}{30}[f^{(3)}(0) - f^{(3)}(\infty)] + O(\varepsilon^2) \\ =& \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\varepsilon.\end{aligned} \tag{36}$$

从而转动配分函数为

$$q_r = (2s_A+1)(2s_B+1)\left[\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\varepsilon + O(\varepsilon^2)\right]. \tag{37}$$

对 AA 型双原子分子，只需将其核自旋的简并度换为 $\frac{1}{2}(2s_A+1)^2$，转动配分函数为

$$q_r=(2s_A+1)\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\varepsilon j(j+1)}=\frac{1}{2}(2s_A+1)\left[\frac{1}{\varepsilon}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\varepsilon+O(\varepsilon^2)\right]. \tag{38}$$

从而一般的转动配分函数可写为

$$q_r=\omega\left[\frac{1}{\varepsilon}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\varepsilon+O(\varepsilon^2)\right], \tag{39}$$

其中核自旋简并度

$$\omega=\begin{cases}(2s_A+1)(2s_B+1), & AB\text{型}\\ \frac{1}{2}(2s_A+1)^2, & AA\text{型}\end{cases}. \tag{40}$$

每个分子的平均转动动能为

$$u_r=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln q_r, \tag{41}$$

其中

$$\ln q_r=\ln\omega\left[\frac{1}{\varepsilon}+\frac{1}{3}+\frac{1}{15}\varepsilon+O(\varepsilon^2)\right]=\ln\omega-\ln\varepsilon+\ln\left(1+\frac{\varepsilon}{3}+\frac{1}{15}\varepsilon^2+O(\varepsilon^3)\right)=\ln\omega-\ln\varepsilon+\frac{\varepsilon}{3}+\frac{\varepsilon^2}{90}+O(\varepsilon^3), \tag{42}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\ln q_r=\left[-\frac{1}{\varepsilon}+\frac{1}{3}+\frac{\varepsilon}{45}+O(\varepsilon^2)\right]\frac{\partial\varepsilon}{\partial\beta}, \tag{43}$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\beta}=\frac{\partial\left(\frac{\hbar^2\beta}{2I}\right)}{\partial\beta}=\frac{\hbar^2}{2I}, \tag{44}$$

故每个分子的平均转动动能为

$$u_r=\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\varepsilon}-\frac{1}{3}-\frac{\varepsilon}{45}+O(\varepsilon^2)\right]=kT\left[1-\frac{\varepsilon}{3}-\frac{\varepsilon^2}{45}+O(\varepsilon^3)\right]. \tag{45}$$

□