

9-1 (原 9.1 题)

试证明在微正则系综理论中熵可表示为

$$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s$$

其中 $\rho_s = \frac{1}{\Omega}$ 是系统处在状态 s 的概率, Ω 是系统可能的微观状态数.

解 将 $\rho_s = \frac{1}{\Omega}$ 代入

$$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s \quad (1)$$

得

$$S = -k \sum_s \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega}$$

因为 $\sum_s \rho_s = \sum_s \frac{1}{\Omega} = 1$, 故有

$$S = -k \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega \quad (2)$$

式(2)正是玻耳兹曼关系.

9-2 (原 9.2 题)

证明在正则分布中熵可表示为

$$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s,$$

其中 $\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$ 是系统处在能量为 E_s 的状态 s 的概率.

解 根据正则分布式(9.4.4), 系统处在能量为 E_s 的状态 s 上的概率 ρ_s 为

$$\rho_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, \quad (1)$$

其中配分函数

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}. \quad (2)$$

显然, ρ_s 满足归一化条件

$$\sum_s \rho_s = 1. \quad (3)$$

式(9.5.4)给出正则分布中熵的表达式为

$$\begin{aligned} S &= k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= k (\ln Z + \beta U) \\ &= k \sum_s \rho_s (\ln Z + \beta E_s). \end{aligned} \quad (4)$$

由式(1)知

$$\ln \rho_s = -(\ln Z + \beta E_s),$$

所以, S 可表示为

$$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s. \quad (5)$$

9-5 (原 9.5 题)

体积为 V 的容器内盛有 A, B 两种组元的单原子分子混合理想气体, 其原子数分别为 N_A 和 N_B , 温度为 T . 试应用正则系综理论求混合理想气体的物态方程、内能和熵.

解 与 9-3 题类似, 单原子分子混合理想气体也可以用经典统计理论处理. 由 N_A 个 A 原子和 N_B 个 B 原子组成的单原子分子混合理想气体, 其能量的经典表达式为

$$E = \sum_{i=1}^{3N_A} \frac{p_{Ai}^2}{2m_A} + \sum_{j=1}^{3N_B} \frac{p_{Bj}^2}{2m_B}, \quad (1)$$

式中 m_A 和 m_B 分别是 A 原子和 B 原子的质量.

配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N_A! N_B! h^{3N_A} h^{3N_B}} \int e^{-\beta(E_A + E_B)} d\Omega_A d\Omega_B \\ &= \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \int e^{-\beta E_A} d\Omega_A \cdot \frac{1}{N_B! h^{3N_B}} \int e^{-\beta E_B} d\Omega_B \\ &= \frac{V^{N_A}}{N_A!} \left(\frac{2\pi m_A}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N_A}{2}} \cdot \frac{V^{N_B}}{N_B!} \left(\frac{2\pi m_B}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N_B}{2}} \\ &= Z_A \cdot Z_B. \end{aligned} \quad (2)$$

配分函数是两组元的配分函数之积. 取对数, 有

$$\ln Z = \ln Z_A + \ln Z_B. \quad (3)$$

配分函数的对数是两组元的配分函数对数之和.

根据式(9.5.3), 式(9.5.1)和式(9.5.4), 混合理想气体的压强为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = (N_A + N_B) \frac{kT}{V}, \quad (4)$$

或

$$pV = (N_A + N_B) kT. \quad (4')$$

式(4)表达混合理想气体的分压定律. 混合理想气体的内能为

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} (N_A + N_B) kT. \quad (5)$$

式(5)指出, 混合理想气体的内能是各组元分内能之和. 混合理想气体的熵为

$$\begin{aligned} S &= k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= k (\ln Z + \beta U) \\ &= N_A k \ln \left[\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} N_A k + \\ &\quad N_B k \ln \left[\frac{V}{N_B} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} N_B k. \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)指出, 混合理想气体的熵等于各组元分熵之和.

式(4'),式(5)和式(6)分别与热力学中式(4.6.3),式(4.6.13)和式(4.6.11)相当.热力学是根据分压律和膜平衡条件的实验事实导出上述结果的,其内能函数和熵函数表达式中含有需由实验确定的热容,熵函数中含待定的熵常量,由实测的蒸气压常量确定^①.统计物理根据混合理想气体中 A-A,B-B,A-B 分子间的相互作用都可忽略而写出能量表达式(1),在求出配分函数后通过求导就直接导出了三个基本的热力学函数,其中只含一些基本的物理常量,且熵函数是绝对熵.

9-8 (原 9.8 题)

被吸附在液体表面的分子形成一种二维气体. 考虑到分子间的相互作用, 试证明, 二维气体的物态方程可以近似为

$$pA = NkT \left(1 + \frac{N}{N_A} \cdot \frac{B}{A} \right),$$

其中

$$B = -\frac{N_A}{2} \int (e^{-\frac{\phi}{kT}} - 1) 2\pi r dr,$$

A 是液面的面积, ϕ 是两分子的相互作用势.

解 以 N 表示二维气体的分子数, $\phi(r_{ij})$ 表示 i, j 两分子的相互作用势, 二维气体的能量为

$$E = \sum_{i=1}^{2N} \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_{i<j} \phi(r_{ij}). \quad (1)$$

气体的配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{2N}} \int \cdots \int e^{-\beta E} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{2N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N Q, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $d\mathbf{r}_i$ 和 $d\mathbf{p}_i$ 分别是第 i 个分子二维坐标和动量的微分, 位形积分 Q 为

$$Q = \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N. \quad (3)$$

引入函数 $f_{ij} = e^{-\beta \phi(r_{ij})} - 1$, 则

$$e^{-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij})} = \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i<j} f_{ij}.$$

位形积分 Q 可近似为 (A 是二维气体的面积)

$$\begin{aligned} Q &= A^N + \frac{N^2}{2} \int \cdots \int f_{12} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= A^N \left(1 + \frac{N^2}{2} A^{N-2} \iint f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) \\ &= A^N \left[1 + \frac{N^2}{2A} \int_0^{+\infty} (e^{-\beta \phi(r)} - 1) 2\pi r dr \right] \\ &= A^N \left(1 - \frac{N^2}{N_A A} B \right), \end{aligned} \quad (4)$$

其中

$$B = -\frac{N_A}{2} \int (e^{-\beta \phi} - 1) 2\pi r dr. \quad (5)$$

因此二维气体的配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N A^N \left(1 - \frac{N^2}{N_A A} B \right). \quad (6)$$

二维气体的物态方程为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial A} \ln Z = \frac{NkT}{A} \left(1 + \frac{N}{N_A} \frac{B}{A} \right). \quad (7)$$

9-12 (原 9.9 题)

仿照三维固体的德拜理论, 计算长度为 L 的线形原子链(一维晶体)在高温和低温下的内能和热容.

解 德拜理论将固体看作连续弹性体. 仿照德拜理论, 将原子链(一维晶体)看作连续弹性链(弦), 在其上可以传播纵波和横波两种波动. 以 L 表示链的长度, 由周期性边界条件知, 在 k 到 $k+dk$ 范围内可能的波矢数为 $\frac{L}{2\pi}dk$. 以 c_e 和 c_l 分别表示纵波和横波的传播速度, 二者的圆频率 ω 与波矢大小分别满足

$$\omega = c_e k, \quad \omega = c_l k.$$

因此在 ω 到 $\omega+d\omega$ 的圆频率范围内, 链的简正波动数为

$$D(\omega) d\omega = 2 \times \frac{L}{2\pi} \left(\frac{1}{c_e} + \frac{2}{c_l} \right) d\omega = B_1 d\omega, \quad (1)$$

式中考虑到对一定的频率 ω , 波动可以有正反两个传播方向, 对一定的波矢 k , 横波可以有二种振动方式. 假设原子链含有 N 个原子, 原子链将有 $3N$ 个自由度. 以 ω_D 表示一维晶格的德拜频率, 有

$$\int_0^{\omega_D} B_1 d\omega = 3N,$$

即

$$\omega_D = \frac{3N}{B_1}. \quad (2)$$

原子链的内能为

$$U = U_0 + B_1 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega. \quad (3)$$

在 $\frac{\hbar\omega_D}{kT} \ll 1$ 的高温极限下,

$$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT},$$

内能和热容可近似为

$$U = U_0 + 3NkT, \quad (4)$$

$$C_V = 3Nk. \quad (5)$$

在 $\frac{\hbar\omega_D}{kT} \gg 1$ 的低温极限下, 内能可近似为

$$\begin{aligned} U &= U_0 + B_1 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \\ &= U_0 + \frac{3N}{\omega_D} \frac{(kT)^2}{\hbar} \int_0^{\frac{\omega_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \\ &= U_0 + \frac{3N}{\omega_D} \frac{(kT)^2}{\hbar} \cdot \frac{\pi^2}{6} \\ &= U_0 + \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{\theta_D} T^2, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$ 是一维晶格的德拜特征温度.

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \pi^2 Nk \frac{T}{\theta_D}. \quad (7)$$

在硒和碲的晶体中, 原子通过共价键形成平行排列的长链, 长链靠很弱的范德瓦耳斯作用组成三维晶体. 在一定意义上可以将硒和碲看作一维晶体. 它们的热容在一定的温度范围显示 T^1 的温度依赖关系.

9-13 (原 9.10 题)

仿照三维固体的德拜理论, 计算面积为 L^2 的原子层(二维晶体)在高温和低温下的内能和热容.

解 仿照德拜理论, 将二维晶体看作二维弹性膜, 其上可以传播纵波和横波两种波动. 以 L^2 表示弹性膜面积, 由周期性条件知, 在 $dk_x dk_y$ 范围内可能的波矢数为

$$\frac{L^2}{4\pi^2} dk_x dk_y.$$

用 k 空间的平面极坐标表示, 波矢大小在 k 到 $k+dk$ 范围内可能的波矢数为

$$\frac{L^2}{2\pi} k dk.$$

因此在 ω 到 $\omega+d\omega$ 的圆频率范围内的简正振动模式为

$$\begin{aligned} D(\omega) d\omega &= \frac{L^2}{2\pi} \left(\frac{1}{c_e^2} + \frac{2}{c_i^2} \right) \omega d\omega \\ &= B_2 \omega d\omega, \end{aligned} \quad (1)$$

满足

$$B_2 \int_0^{\omega_D} \omega d\omega = 3N,$$

或

$$\omega_D^2 = \frac{6N}{B_2}. \quad (2)$$

ω_D 是二维晶体的德拜频率.

二维晶体的内能为

$$U = U_0 + B_2 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^2}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega. \quad (3)$$

在 $\frac{\hbar \omega_D}{kT} \ll 1$ 的高温极限下,

$$e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{kT},$$

有

$$U = U_0 + 3NkT, \quad (4)$$

$$C_V = 3Nk. \quad (5)$$

在 $\frac{\hbar \omega_D}{kT} \gg 1$ 的低温极限下, 有

$$\begin{aligned}
U &= U_0 + B_2 \int_0^{+\infty} \frac{\hbar \omega^2}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega \\
&= U_0 + \frac{6N}{\omega_D^2} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 \hbar \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \\
&= U_0 + \frac{6N}{\omega_D^2} \frac{(kT)^3}{\hbar^2} \cdot 2.404 \\
&= U_0 + 3Nk \cdot 4.808 \frac{T^3}{\theta_D^2}, \tag{6}
\end{aligned}$$

$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$ 是二维晶体的德拜特征温度。

热容为

$$C_V = 3Nk \cdot 14.424 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2. \tag{7}$$

石墨是具有层状结构的晶体。层内碳原子形成共价键结合，原子间的相互作用很强。层与层之间通过很弱的范德瓦耳斯相互作用形成三维晶体。因此在一定意义上可以将石墨看成二维晶体。它的热容在一定温度范围显示 T^2 的温度依赖关系。