统计物理作业四

1. 试证明，单位时间内，碰到单位面积器壁上，速率介于 v 与 v+dv 之间的分子数为

$$d\Gamma = \pi\, n\,(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv$$

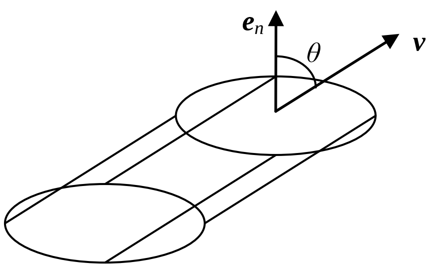
在体积 V 内动量为 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的状态数为 $Vdp_x dp_y dp_z/h^3$
转化为极坐标，即体积 V 内动量为 dp 范围内的微观状态数为 $4\pi Vp^2dp/h^3$

因此有总粒子数表达式为 $\int_0^\infty \frac{4\pi V}{h^3}\, p^2 e^{-\alpha-\frac{p^2}{2mkT}}dp = N$，则可以得到下式

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} = n\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}$$

因此可以得到麦克斯韦速度分布率，单位体积速度处于 $dvd\theta d\varphi$ 范围的粒子数为

$$\begin{aligned} f(v,\theta,\varphi)dvd\theta d\varphi &= \frac{p^2}{h^3} n\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \sin\theta dpd\theta d\varphi \\ &= \frac{m^2v^2}{h^3} n\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} m\sin\theta dvd\theta d\varphi \\ &= n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin\theta dvd\theta d\varphi \end{aligned}$$



由此可以得到时间 dt 内穿过 ds 面积的速度为 v，方向由 θ，φ 确定的粒子数为

$$dn = f(v,\theta,\varphi)dvd\theta d\varphi v\cos\theta dtds$$

因此单位时间内碰到单位面积器壁上速度处于 v 到 $v+dv$ 范围内的粒子数为

$$\begin{aligned} d\Gamma &= \iint_{\theta,\varphi} \frac{dn}{dtds} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv \int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv \end{aligned}$$

2. 分子从器壁的小孔射出，求在射出的分子束中，分子的平均速率、方均根速率和平均能量。（答：平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$，方均根速率 $v_s = \sqrt{\frac{4kT}{m}}$，平均能量 $\overline{\frac{1}{2}mv^2} = 2kT$）。

结合第一题结果可以知道，单位时间单位面积上射出的粒子数为

$$\varGamma = \int_0^\infty d\Gamma dv = \int_0^\infty \pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^3 dv = \frac{n}{2}\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

出射粒子束的平均速率为

$$\bar{v} = \frac{1}{\Gamma}\int_0^\infty d\Gamma v dv = 2\sqrt{\frac{\pi m}{2kT}}\int_0^\infty \pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^4 dv = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$$

平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\Gamma}\int_0^\infty d\Gamma \frac{1}{2}mv^2 dv = 2\sqrt{\frac{\pi m}{2kT}}\int_0^\infty \frac{1}{2}m\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^5 dv = 2kT$$

因此方均根速率为

$$v_s = \sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m}} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}$$

3. 双原子分子转动能量的经典表式是

$$\varepsilon^r = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2)$$

对于双原子分子理想气体，在常温下 k_BT 远远大于转动能级的间距。试求在此条件下双原子分子理想气体的转动配分函数 Z^r 以及转动内能 U^r 和熵 S^r。

由于常温下 kT 远大于转动能级的间距，因此可以采用准连续对其进行处理，所以转动配分函数为

$$\begin{aligned} Z^r &= \sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l} = \int e^{-\frac{p_\theta^2}{2IkT}-\frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta kT}} \frac{dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi}{h^2} \\ &= \frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta kT}} dp_\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\theta^2}{2IkT}} dp_\theta \\ &= \frac{4\pi^2 IkT}{h^2}\int_0^\pi \sin\theta d\theta = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{8\pi^2 I}{h^2\beta} \end{aligned}$$

经典方法

根据统计关系可以得到内能和熵

$$U^r = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z^r = \frac{N}{\beta} = NkT$$

$$S^r = Nk(\ln Z^r - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z^r) = Nk(\ln\frac{8\pi^2 I}{h^2\beta} + 1)$$

4. 线性谐振子能量的经典表式为

$$\varepsilon^v = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{\mu\omega^2}{2}q^2$$

试计算经典近似的振动配分函数 Z^v 以及振动内能 U^v 和熵 S^v。

经典近似情况下可以采用准连续处理相关问题

$$\boxed{Z^v=\sum_l \omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}=\int e^{-\frac{\beta p^2}{2\mu}-\frac{\beta\omega^2 q^2}{2\mu}}\frac{dpdq}{h}=\frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta p^2}{2\mu}}dp\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\beta\omega^2 q^2}{2\mu}}dq=\frac{2\pi}{h\beta\omega}}$$

因此根据统计关系可以得到内能和熵

$$U^v=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z^v=\frac{N}{\beta}=NkT$$

$$S^v=Nk(\ln Z^v-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z^v)=Nk(\ln\frac{2\pi}{h\beta\omega}+1)$$

5. 晶体中含有 N 个原子，设原子的总的角动量量子数为 1。在外磁场 B 作用下，原子磁距μ可以有三个选择：平行、反平行、或者垂直于外磁场 B。假设磁距之间的相互作用可以忽略。试求在温度为 T 时晶体的磁化强度 m，及其在**弱场高温极限**和**强场低温极限**下的近似值。

原子磁矩μ可以有三个选择：平行、反平行、或者垂直于外磁场 B，因此系统的配分函数为

$$Z=\sum_{l=1}^{3}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}=e^{-\beta\mu B}+e^{\beta\mu B}+1$$

所以可以得到晶体的磁化强度为

$$m=\frac{N}{V\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z=n\mu\frac{e^{\beta\mu B}-e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B}+e^{-\beta\mu B}+1}=n\mu\frac{2\sinh(\beta\mu B)}{1+2\cosh(\beta\mu B)}$$

弱场高温极限下 $\beta\mu B=\frac{\mu B}{kT}\ll 1$， $e^{\pm\mu B/kT}\approx 1\pm\mu B/kT$

$$m=n\mu\frac{2\sinh(\beta\mu B)}{1+2\cosh(\beta\mu B)}\approx\frac{2}{3}\frac{n\mu^2}{kT}B$$

强场低温极限下 $\beta\mu B=\frac{\mu B}{kT}\gg 1$， $e^{-\mu B/kT}\approx 0$， $e^{\mu B/kT}\gg 1$

$$m=n\mu\frac{2\sinh(\beta\mu B)}{1+2\cosh(\beta\mu B)}\approx n\mu$$

6. 银原子蒸气置于磁场 B 中，它的磁距只能取两个方向：沿着磁场或者逆着磁场方向，银原子蒸气总能量为 E。求：(1)磁距μ沿着磁场方向的分子占总数的比例。（2）单个分子的平均磁距$\overline{\mu}$。

假设能级 $\varepsilon_0=-\delta,\varepsilon_1=\delta$，粒子可以处于两种能量状态中的任意一种。试求：（3）熵 S 同系统的内能 E 的关系式。（4）定性画出 S－E 曲线。（5）如果系统的 S 达到极大值，它对应的分布是什么？

原子磁矩μ可以有两个选择：平行、反平行于外磁场 B，因此系统的配分函数为

$$Z=\sum_{l=1}^{3}\omega_l e^{-\beta\varepsilon_l}=e^{-\beta\mu B}+e^{\beta\mu B}$$

则系统的内能为

$$E = \mu BNf - \mu BN(1-f) = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -N\mu\tanh\frac{\mu B}{kT}$$

有此可以得到磁距μ沿着磁场方向的分子占总数的比例

$$f = \frac{E}{2\mu BN} + \frac{1}{2}$$

单个原子的平均磁矩为

$$\bar{\mu} = \mu f - \mu(1-f) = \frac{E}{BN}$$

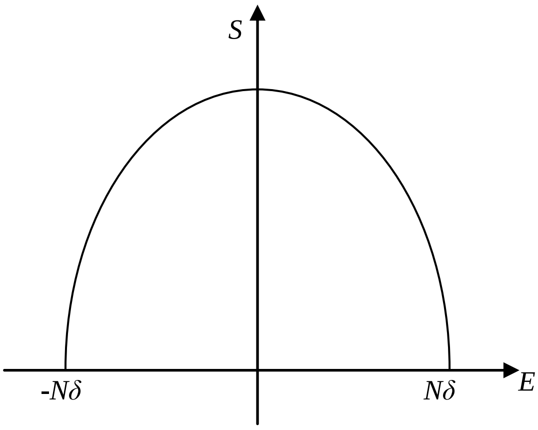
根据波尔兹曼关系式 $S = k\ln\Omega$ 可以计算系统的熵，系统微观状态数 $\Omega = \dfrac{N!}{(Nf)!(N(1-f))!}$

所以有

$$S = k\ln\Omega = -Nk(f\ln f + (1-f)\ln(1-f))$$

$$= Nk\left[\ln 2 - \frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{N\delta}\right)\ln\left(1+\frac{E}{N\delta}\right) - \frac{1}{2}\left(1-\frac{E}{N\delta}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\delta}\right)\right]$$

熵随能量的变化简图为



熵最大值对应的分布是 $S=Nk\ln 2= k\ln 2^N$，即每个粒子都有一半概率平行或反平行与外场。

7. 试证明，对于理想玻色或费米系统， $S = k\ln\Omega$ 。

对于玻色和费米系统，存在关系

$$\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\mp 1}$$

其巨配分函数为 $\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l \left(1\mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\right)^{\mp\omega_l}$ ， $\ln\Xi = \mp\sum_l \omega_l \ln\left(1\mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\right)$

则可以得到

$$\bar{N} = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\mp 1} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi$$

$$U = \sum_l a_l\varepsilon_l = \sum_l \frac{\omega_l\varepsilon_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\mp 1} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi$$

$$Y=\sum_l a_l\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}=\sum_l\frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\mp 1}\frac{\partial\varepsilon_l}{\partial y}=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\Xi$$

由于 $\ln\Xi$ 是 α、β、y 的函数，因此其全微分为

$$d\ln\Xi=\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}d\alpha+\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}d\beta+\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y}dy$$

因此有

$$\beta\left(dU-Ydy+\frac{\alpha}{\beta}d\bar{N}\right)=-\beta d\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)+\frac{\partial\ln\Xi}{\partial y}dy-\alpha d\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)$$

$$=d\left(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)$$

与热力学关系式 $\frac{1}{T}\left(dU-Ydy-\mu d\bar{N}\right)=dS$ 对比可知 $\beta=\frac{1}{kT},\alpha=-\frac{\mu}{kT}$

因此有 $dS=kd\left(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)$，即 $S=k\left(\ln\Xi-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)=k\left(\ln\Xi+\alpha\bar{N}+\beta U\right)$

$$S=k\left(\ln\Xi+\alpha\bar{N}+\beta U\right)=k\left(\mp\sum_l\omega_l\ln\left(1\mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\right)+\sum_l\frac{\alpha\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\mp 1}+\sum_l\frac{\beta\omega_l\varepsilon_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\mp 1}\right)$$

$$=k\left(\mp\sum_l\omega_l\ln\left(1\mp e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}\right)+\sum_l\left(\alpha+\beta\varepsilon_l\right)a_l\right)$$

$$=k\left(\mp\sum_l\omega_l\ln\frac{\omega_l}{\omega_l\pm a_l}+\sum_l a_l\ln\frac{\omega_l\pm a_l}{a_l}\right)$$

$$=\begin{cases}k\sum_l\left[\left(\omega_l+a_l\right)\ln\left(\omega_l+a_l\right)-a_l\ln a_l-\omega_l\ln\omega_l\right]\\ k\sum_l\left[\omega_l\ln\omega_l-a_l\ln a_l-\left(\omega_l-a_l\right)\ln\left(\omega_l-a_l\right)\right]\end{cases}$$

$$e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}=\frac{a_l}{\omega_l\pm a_l}$$

8. 试证明，对于玻色和费米系统的熵可分别表示为：

$$S_{\text{B. E.}}=-k\sum_s\left[f_s\ln f_s-\left(1+f_s\right)\ln\left(1+f_s\right)\right]$$

$$S_{\text{F. D.}}=-k\sum_s\left[f_s\ln f_s+\left(1-f_s\right)\ln\left(1-f_s\right)\right]$$

其中，f_s 为量子态 S 上的平均粒子数， 上式表示对所有量子态求和。并证明当 f_s <<1 时，有 $S_{\text{B. E.}}\approx S_{\text{F. D.}}\approx S_{\text{M. B.}}=-k\sum_s[f_s\ln f_s-f_s]$。

玻色系统和费米系统的微观状态数分别为

$$\Omega_{\text{B.E.}}=\prod_l\frac{(\omega_l-a_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!},\quad \Omega_{\text{F.D.}}=\prod_l\frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l-a_l)!}$$

则有

$$
\begin{aligned}
S_{\text{B.E.}} &= k\ln\Omega_{\text{B.E.}} = k\sum_l\left[\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!\right] \\
&\approx k\sum_l\left[(\omega_l + a_l)\ln(\omega_l + a_l) - a_l\ln a_l - \omega_l\ln\omega_l\right] \\
&= k\sum_l \omega_l\left[(1+f_l)\ln\omega_l(1+f_l) - f_l\ln\omega_l f_l - \ln\omega_l\right] \\
&= -k\sum_s\left[f_s\ln f_s - (1+f_s)\ln(1+f_s)\right]
\end{aligned}
$$

其中使用了近似条件 $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1, \omega_l + a_l - 1 \approx \omega_l + a_l, \omega_l - 1 \approx \omega_l$，以及 Sterling 近似。最后一步展开是从能级到量子态的展开。能级可能是简并的，但是量子态是非简并的，且同一能级的不同量子态上的平均粒子数是一样的。

$$
\begin{aligned}
S_{\text{F.D.}} &= k\ln\Omega_{\text{F.D.}} = k\sum_l\left[\ln\omega_l! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - a_l)!\right] \\
&\approx k\sum_l\left[\omega_l\ln\omega_l - a_l\ln a_l - (\omega_l - a_l)\ln(\omega_l - a_l)\right] \\
&= k\sum_l \omega_l\left[\ln\omega_l - f_l\ln\omega_l f_l - (1-f_l)\ln\omega_l(1-f_l)\right] \\
&= -k\sum_s\left[f_s\ln f_s + (1-f_s)\ln(1-f_s)\right]
\end{aligned}
$$

其中使用了 Sterling 近似。最后一步展开是从能级到量子态的展开。能级可能是简并的，但是量子态是非简并的，且同一能级的不同量子态上的平均粒子数是一样的。

经典的玻尔兹曼统计未计及粒子全同性的影响，根据定域玻尔兹曼统计计算的熵不满足广延性要求，其熵为

$$
\begin{aligned}
S_{\text{M.B.}} &= k\ln\frac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!} = k\sum_l\left[-\ln a_l! - a_l\ln\omega_l\right] \\
&\approx k\sum_l\left[-a_l\ln a_l - a_l - a_l\ln\omega_l\right] \\
&= k\sum_l \omega_l\left[-f_l\ln\omega_l - f_l\ln\omega_l f_l - f_l\right] \\
&= -k\sum_s\left[f_s\ln f_s - f_s\right]
\end{aligned}
$$

当 f_s<<1 时，$(1-f_s)\ln(1-f_s) \to 0, (1+f_s)\ln(1+f_s) \to 0$

利用泰勒展开可以得到 $(1-f_s)\ln(1-f_s) \approx -f_s, (1+f_s)\ln(1+f_s) \approx f_s$

因此有 $S_{\text{B.E.}} \approx S_{\text{F.D.}} \approx S_{\text{M.B.}} = -k\sum_s\left(f_s\ln f_s - f_s\right)$

当然利用 f_s<<1 时，满足非简并条件，则有 $\Omega_{\text{B.E.}} \approx \Omega_{\text{F.D.}} \approx \dfrac{\Omega_{\text{M.B.}}}{N!}$，因此有 $S_{\text{B.E.}} \approx S_{\text{F.D.}} \approx S_{\text{M.B.}}$