统计物理作业三

1、 固体中含有 A、B 两种原子，试证明由于原子在晶格格点的随机分布引起的混合熵为：

$$s = k\ln\frac{N!}{[Nx]![N(1-x)]!} = -Nk[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

其中，N 是总原子数，x 是 A 原子的百分比，（1－x）是 B 原子的百分比。注意：x<1，上式给出的熵为正值。

由于晶格点是空间定域坐标，将 N 个粒子排在格点上有 $N!$ 种排列方式。同时每种原子自己之间的交换并不产生新的微观状态，因此系统的微观状态数为

$$\Omega = \frac{N!}{(Nx)!(N(1-x))!}$$

根据波尔兹曼关系 $S = k\ln\Omega$ 可知

$$S = k\ln\frac{N!}{(Nx)!(N(1-x))!} \approx kN(\ln N - 1) - kNx(\ln N + \ln x - 1) - kN(1-x)(\ln N + \ln(1-x) - 1)$$
$$= -kN(x\ln x + (1-x)\ln(1-x))$$

2、 晶体中含有 N 个原子。正常情况下原子在晶体中占据格点位置。当原子离开格点位置，占据格点之间的间隙位置时，晶体中出现缺位（该格点上没有原子时称为缺位）和间隙原子。这种缺陷称为 Frankel 缺陷。（1）假设正常位置（格点位置）和间隙位置数目都是 N，试证明由于在晶体中形成了 n 个缺位和间隙原子而具有的熵等于：

$$s = 2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

（2）假设原子在间隙位置和正常位置的能量差为 u。试由自由能 F＝nu－TS 为极小证明，温度为 T 时，缺位和间隙原子的数目为：

$$n \approx Ne^{-\frac{\mu}{2kT}}$$ （n<<N）.

（1）整个系统由两套可以独立处理的晶格组成。对于晶格坐标，总格点数为 N，空位为 n，原子为 N-n。对于间隙坐标，总格点数为 N，间隙原子为 n，剩余间隙为 N-n。系统的微观状态数为

$$\Omega = \Omega_1 \bullet \Omega_2 = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)^2$$

因此系统的熵根据波尔兹曼关系 $S = k\ln\Omega$ 可知

$$S = 2k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

（2）系统的自由能 $F = n\mu - TS$（参考态能量为常数，对求极值没有影响，所以没有列入自由能项）。

系统温度为 T 时，能量极小需要满足

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = \mu - 2kT\ln\frac{N-n}{n} \approx \mu - 2kT\ln\frac{N}{n}, (N \gg n)$$

所以有 $n \approx Ne^{-\frac{\mu}{2kT}}$

3、 如果原子脱离晶体内部的正常位置而占据表面上的正常位置，构成新的一层，晶体内部将出现缺位（不会形成间隙原子）。这种缺陷称为 Schottkey 缺位。以 N 表示晶体中的原子数，n 表示晶体中的缺位数，如果忽略晶体体积的变化，试由自由能为极小的条件证明，在温度 T 下，

$n \approx Ne^{-\frac{w}{kT}}$（假设 n<<N），w 为原子在表面位置和正常位置的能量差。

可以认为系统由 N+n 个格点组成，其中 N 个原子，n 个空位，其微观状态数为

$$\Omega = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

因此系统的熵根据波尔兹曼关系 $S = k\ln\Omega$ 可知

$$S = k\ln\frac{(N+n)!}{n!N!}$$

系统的自由能 $F = nw - TS$（参考态能量为常数，对求极值没有影响，所以没有列入自由能项）。

系统温度为 T 时，能量极小需要满足

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = w - kT\ln\frac{N+n}{n} \approx w - kT\ln\frac{N}{n}, (N \gg n)$$

所以有 $n \approx Ne^{-\frac{w}{kT}}$

4、 已知粒子遵循玻尔兹曼分布。其能量表达式为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + ax^2 + bx$$

其中，a，b 是常数。求粒子的平均能量。

粒子遵循波尔兹曼分布，表面上看能量存在三个平方项（p_x，p_y，p_z）和一个非平方项（x），如果对能量表达式进行基本修改可以得到

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\frac{1}{m}\left(p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2\right) + \frac{1}{2}2a(x + \frac{b}{2a})^2 - \frac{b^2}{4a}$$

因此根据能量均分定理可以得到粒子的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = 2kT - \frac{b^2}{4a}$

5、 设有 N 个 A 原子的理想气体，和 N 个 B 原子的理想气体在容器的隔板两侧。这两种气体的温度与体积都相等。如果抽去隔板，两种气体互相扩散。证明：扩散达到平衡后气体的总熵增加了 $2Nk_B\ln 2$。如果这两种原子全同（A=B），证明，扩散达到平衡后总的熵不变。（不同气体混合后增加的熵 $2Nk_B\ln 2$ 称为混合熵。）

混合前系统的总熵是两部分熵之和即 $S_0 = S_{A0} + S_{B0} = k\ln\Omega_{A0} + k\ln\Omega_{B0}$，其中 Ω_{A0} 和 Ω_{B0} 分别是 A(N)，B(N)分别占据 V/2 体积时的微观状态数。其中 V 为总体积。

$$S_{M0} = Nk\left(\ln Z_{M0} - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{M0}\right) - k\ln N!$$

其中 $Z_{M0} = \frac{V}{2}\left(\frac{2\pi m_M}{h^2\beta}\right)^{3/2}$

当两者混合时 $S = S_A + S_B = k\ln\Omega_A + k\ln\Omega_B$，其中 Ω_A 和 Ω_B 分别是 A(N)，B(N)分别占据 V 体积时的微观

状态数。

$$S_M = Nk\left(\ln Z_M - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_M\right) - k\ln N!$$

其中 $Z_M = V\left(\dfrac{2\pi m_M}{h^2\beta}\right)^{3/2}$，粒子占据空间体积的变化对熵的影响只是熵公式中的第一项。

因此混合前后熵差为 $\boxed{\Delta S = S - S_0 = 2Nk\ln 2}$

若 A 和 B 是同种粒子，那么当两者混合时 $S = S_A = k\ln\Omega_A$，其中 Ω_A 分别是 A(2N)占据 V 体积时的微观状态数。那么混合后

$$S = 2Nk\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) - k\ln(2N)!$$

$$\approx 2Nk\left(\ln\frac{Z}{2N} - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) + 2Nk$$

混合前 $S_0 = 2S_{A0} = 2k\ln\Omega_{A0}$

$$S_0 = 2Nk\left(\ln Z0 - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_0\right) - 2k\ln N!$$

$$\approx 2Nk\left(\ln\frac{Z_0}{N} - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_0\right) + 2Nk$$

其中 $\dfrac{Z_0}{N} = \dfrac{Z}{2N} = \dfrac{V}{2N}\left(\dfrac{2\pi m_M}{h^2\beta}\right)^{3/2}$，所以混合前后熵不变

作为证明题第一题应该没有任何问题才对，但是很多人化简过程中正负号弄错了，得到了错误结果。证明题起码你们应该看看你得到的表达式是不是与题目要求的一样。简单一对照就会知道自己错，但是很多人并没对照，这就有点太粗心了。

第四题的问题说明还有部分人没弄清楚能量均分定理