

# 统计力学及应用作业 5

College of Engineering 2001111690 袁磊祺

April 25, 2021

## 1

以  $u(q) = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{2} k (q_i - q_j)^2$  为例, 用相似性方法给出一个  $F$  的表达式.

根据相似性方法给出的一般表达式

$$F = -3NT \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) \ln T - TN \ln f \left( \frac{V}{N} T^{-\frac{3}{n}} \right). \quad (1.1)$$

对于

$$u(q) = \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} k (q_i - q_j)^2, \quad (1.2)$$

可知  $n = 2$ , 所以

$$F = -3NT \ln T - TN \ln f \left( \frac{V}{N} T^{-\frac{3}{2}} \right). \quad (1.3)$$

## 2

以麦克斯韦分布推导理想气体自由能  $F$ , 得到物态方程.

由于

$$F = -NT \ln \left( \frac{e}{N} \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k}{T}} \right), \quad (2.1)$$

利用这个公式, 就能够把相同粒子所组成的而且遵循玻尔兹曼统计的任何气体的自由能计算出来.

气体分子的平动是准经典的, 并且分子的能量可以写成形式

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k \quad (2.2)$$

式中第一项是分子的平动动能, 而  $\varepsilon'_k$  代表与分子的转动和它的内部状态相对应的能级;  $\varepsilon'_k$  既与速度无关, 也与分子质心的坐标无关 (假定没有任何外场). 公式 (2.1) 中对数号下的配分函数, 现在应该用下式来代替:

$$\sum_k \iint \exp\left(-\frac{\varepsilon_k(\mathbf{p})}{T}\right) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} dV = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T}. \quad (2.3)$$

(对  $dV = dx dy dz$  的积分是遍及气体的整个体积  $V$  来进行的). 于是我们得到自由能为:

$$F = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T} \right]. \quad (2.4)$$

当然, 如果对分子的性质不作任何假定, 出现在上式中的和式是不可能以普遍形式计算出来的. 但是值得注意的是: 它只是温度的函数.

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T), \quad (2.5)$$

式中  $f(T)$  是温度的某个函数. 由此可得气体的压强为

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V}, \quad (2.6)$$

或

$$PV = NT. \quad (2.7)$$