

夏学期第二次作业解答

1. 我们来量化分布函数的半高全宽 (FWHM)。请计算第一次作业题 6 中归一化权重等于 0.5 的时候对应的左边 Au 的百分比，据此计算分布函数的半高全宽。对比不同原子总数目的半高全宽。同时，计算半高全宽对应的宏观状态和最可几状态之间的熵的差值。

解：

题6中归一化权重等0.5的时时候左Au的百分比是48.02%，半高全宽3.96%。

原子个数分别子 $30, 10^3, 10^7$ 中归一化权权重等0.5的时时候左Au的百分比分别为39.2%、48.02%和49.9814%，半高全宽半高全21.6%、3.96%和0.0372%，

可见原子数越多，半全宽越窄。(具体计算方法见作业1)

计算半高全宽对应的宏观状态和最可几状态之间的熵的差值

方法一：

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{\text{最可几}} - S_{\chi} = k \ln \left( \frac{(0.5N)!}{((0.25N)!)^2} \right) - k \ln \left( \frac{(0.5N)!}{\left(\frac{\chi}{2}N\right)! \left(\frac{1-\chi}{2}N\right)!} \right) \\ &= 2k \left( \ln \left( \left(\frac{\chi}{2}N\right)! \left(\frac{1-\chi}{2}N\right)! \right) - 2 \ln(0.25N)! \right) \\ &\approx 2k \left( \left(\frac{\chi}{2}N \ln \frac{\chi}{2}N - \frac{\chi}{2}N\right) + \left(\frac{1-\chi}{2}N \ln \frac{1-\chi}{2}N - \frac{1-\chi}{2}N\right) - 2(0.25N \ln 0.25N - 0.25N) \right) \\ &= 1.08 * 10^{-23} J * \text{mol} * K^{-1}\end{aligned}$$

(其中 $\chi$ 为Au原子在左边的比例 = 48.02%， $N$ 为总原子数 = 1000)

方法二：

$$\Delta S = S_{\text{最可几}} - S_{\chi} = k \ln \left( W_{\text{最可几}} / W_{\frac{1}{2}} \right) = k \ln 2 = 9.57 * 10^{-24} J * \text{mol}^{-1} * K^{-1}$$

2. 更进一步，对于超多粒子系统，系统在最可几分布周围的涨落是宏观不可分辨的。或者说，真实意义上的宏观平衡态其实是由包括了最可几分布周围的许多分布来反映的。让我们来验证一下这个说法。对于 1 mol 原子的系统（还是 Au 和 Ag 各 50%），请计算左边比右边多了  $10^6$  个、 $10^9$  Au 二种情况与最可几分布之间的熵差。（注意：相对两边 Au 相等的情况，多出来的分子数要除以 2）

解：

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{\text{最可几}} - S_{\chi} \\ &\approx 2k \left( \frac{\chi}{2}N \ln \frac{\chi}{2}N + \frac{1-\chi}{2}N \ln \frac{1-\chi}{2}N - 0.5N \ln 0.25N \right) \\ \text{当 } N &= 6.02 * 10^{23}, \frac{\chi}{2}N = 1.505 * 10^{23} - 0.5 * 10^6, \frac{1-\chi}{2}N = 1.505 * 10^{23} + 0.5 * 10^6 \text{ 时,} \\ \Delta S &= 0 J * \text{mol}^{-1} * K^{-1} \\ \text{当 } N &= 6.02 * 10^{23}, \frac{\chi}{2}N = 1.505 * 10^{23} - 0.5 * 10^9, \frac{1-\chi}{2}N = 1.505 * 10^{23} + 0.5 * 10^9 \text{ 时,} \\ \Delta S &= 0 J * \text{mol}^{-1} * K^{-1}\end{aligned}$$

3.熵测量的宏观分辨率一般为 0.001J/K，题 2 中，通过计算不同分子数的差值对应的熵差，估算左边比右边多多少个 Au 原子的时候，这样的涨落所造成的熵变才能宏观可测量。

解：  
经过尝试，左边要比右边多大约  $5 \times 10^{21}$  个 Au 原子

4. 太阳光中的氢原子暗线来自处于第一激发态的氢原子吸收的贡献，因此暗线的强度可以反映太阳表面的温度。我们来计算 300K, 4000K, 9000K 这三个温度，每个温度下氢原子在第一激发态和基态分布的概率之比（即玻尔兹曼因子）。在氢原子总数不变的情况下，对比不同温度下氢原子暗线的强度变化。（注意氢原子第一激发态的简并度对权重的贡献）。

解：  
氢原子电子基态简并度 2，第一激发态简并度 8，概率之比 $\frac{p(\varepsilon)}{p(0)} = \frac{8e^{-\varepsilon/kT}}{2} = 4e^{-\varepsilon/kT}$ 。  
代入数据 $\varepsilon = 10.2 \text{ eV} = 1.63 \times 10^{-18} \text{ J}$ ， $T = 300\text{K}, 4000\text{K}, 9000\text{K}$ ，得到

$T/\text{K}$	300	4000	9000
$p(\varepsilon)/p(0)$	$4.09 \times 10^{-171}$	$5.99 \times 10^{-13}$	$7.99 \times 10^{-6}$

因为几乎所有氢原子都占据基态，在氢原子总数不变的情况下，第一激发态分子数与玻尔兹曼因子成正比，谱线的灰暗程度也和玻尔兹曼因子成正比。随着温度升高，第一激发态玻尔兹曼因子快速增大，第一激发态的氢原子数增加，暗线灰暗程度增加。

5.通过分子的转动光谱可以知道遥远星体上的气体温度。以 CO 分子为例，根据定义，分别计算 3K, 10K 和 20K 下，CO 分子的转动配分函数和在不同转动能级 ( $J=0, 1, 2, 3, 4\ldots$ 。要取到多少自己考虑) 分布的概率，在同一个图中画出不同温度下在不同能级上的分布图并进行对比。（注意转动能级的简并度对权重的贡献）

解：  
CO 转动常数  $1.92 \text{ cm}^{-1}$ 。配分函数和玻尔兹曼因子用 Excel 计算。玻尔兹曼因子 $\frac{p(J)}{p(0)} = (2J + 1)e^{-J(J+1)hcB/kT} = (2J + 1)e^{-2.766 \times J(J+1)/T}$ 。

$J$	玻尔兹曼因子			分布概率		
	3 K	10 K	20 K	3 K	10 K	20 K
0	1	1	1	0.669142	0.252007	0.13204
1	0.47455	1.72532	2.275073	0.317542	0.434792	0.300401
2	0.01979	0.951075	2.180683	0.013243	0.239677	0.287937
3	0.00011	0.253272	1.331505	7.34E-05	0.063826	0.175812
4	8.83E-08	0.035623	0.566218	5.91E-08	0.008977	0.074763
5	1.07E-11	0.002739	0.173582	7.15E-12	0.00069	0.02292
6	1.98E-16	0.000117	0.039021	1.32E-16	2.95E-05	0.005152
7	5.66E-22	2.81E-06	0.006495	3.79E-22	7.09E-07	0.000858

8	2.51E-28	3.81E-08	0.000805	1.68E-28	9.61E-09	0.000106
9	1.74E-35	2.93E-10	7.47E-05	1.17E-35	7.39E-11	9.86E-06
10	1.89E-43	1.28E-12	5.19E-06	1.26E-43	3.23E-13	6.85E-07
配分函数	<u>1.49445</u>	<u>3.968149</u>	<u>7.573463</u>			
备注	$J \geq 3$ 可忽略	$J \geq 6$ 可忽略	$J \geq 9$ 可忽略			

