高等热力学与统计物理第八次作业

董建宇

1 Liouville 定理的另一种证法：令 ω_t 为某一组系统在时间 t 占据的相空间体积。用正则运动方程证明：

$$\frac{d\omega_t}{dt} = 0$$

提示：考虑 $\omega_{t+dt} - \omega_t$

由于 ω_t 为某一组系统相空间中的体积，则有：

$$\omega_t = \int \prod_{i=1}^{N} dp_i\, dq_i.$$

从时间 t 到时间 t+dt，发生如下演化：

$$q_i' = q_i + \dot{q}_i\, dt,\ p_i' = p_i + \dot{p}_i\, dt.$$

正则运动方程为：

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j},\ \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}.$$

则可以计算 ω_{t+dt}：

$$\omega_{t+dt} = \int \prod_{i=1}^{N} dp_i'\, dq_i' = \int \prod_{i=1}^{N} |J|\, dp_i\, dq_i$$

其中 Jacobe 行列式为：

$$\begin{aligned} J =& \frac{\partial(p_1', \dots; q_1', \dots)}{\partial(p_1, \dots; q_1, \dots)} = \prod_i \left(1 + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}\, dt\right)\left(1 + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i}\, dt\right) \\ =& 1 + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i}\right) dt + \mathcal{O}(t^2) \\ =& 1 + \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}\right) dt + \mathcal{O}(t^2) \\ =& 1 + \mathcal{O}(t^2). \end{aligned}$$

即有：

$$\frac{d\omega_t}{dt} = \lim_{dt \to 0} \frac{\omega_{t+dt} - \omega_t}{dt} = 0.$$

2 体积为 V 的容器盛有分子数密度为 ρ 的气体，假设个分子独立的随机运动。

(1) 证明在容器内一小体积 $v << V$ 内出现 n 个分子的几率 $\mathbf{P}_n$ 近似的由 Poisson 分布给出，即

$$P_n = \frac{1}{n!}(\rho v)^n e^{-\rho v}$$

(2) 如果 $\rho = 2.5 \times 10^{19} cm^{-3}$, 试估计当 $v = 1nm^3$ 和 $v = 1cm^3$ 时 v 内无分子的几率。

(1) 根据题意假设，分子独立随机运动，则每一个分子出现在小体积 v 内的概率均相等，为

$$p = \frac{v}{V}.$$

容器内总分子数为:

$$N = \rho V.$$

则在小体积内恰好出现 n 个分子的几率为:

$$\mathbf{P}_n = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\rho v}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\rho v}{N}\right)^{N-n}.$$

当 $N >> n$ 时，可去 $N \to \infty$ 的极限，则有:

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_n &= \lim_{N\to\infty} \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\rho v}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\rho v}{N}\right)^{N-n} \\
&= \frac{1}{n!}(\rho v)^n \lim_{N\to\infty} \frac{\prod_{i=1}^{n}(N-n+1)}{N^n} \left(1 - \frac{\rho v}{N}\right)^N \\
&= \frac{1}{n!}(\rho v)^n \times 1 \times e^{-\rho v} \\
&= \frac{1}{n!}(\rho v)^n e^{-\rho v}.
\end{aligned}$$

其中，利用了 $e^x = \lim_{n\to\infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n$.

(2) 当 $v = 1nm^3$ 时，无分子的概率为:

$$\mathbf{P}_1 = e^{-2.5\times 10^{-2}} \approx 0.9753$$

当 $v = 1cm^3$ 时，无分子的几率为:

$$\mathbf{P}_2 = e^{-2.5\times 10^{19}}$$