高等热力学与统计物理第七次作业

董建宇

1 考虑在长度为 L 的一维线性匣子内的气体系统。两原子的相互作用能量是 u_{ij}

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & |x_{ij}| \le d \\ 0 & |x_{ij}| > d \end{cases}$$

计算这个系统的前两个 virial 系数，并同准确的状态方程

$$\frac{P}{kT} = \frac{\rho}{1-\rho d}$$

相比较。其中线密度 $\rho = N/L$。

由题意可知:

$$f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1 = \begin{cases} -1, & |x_{ij}| \le d; \\ 0, & |x_{ij}| > d. \end{cases}$$

由集团积分定义可计算:

$$\begin{aligned} b_1 =& \frac{1}{1!L}\int dx_1 1 = 1, \\ b_2 =& \frac{1}{2!L}\int dx_1\, dx_2 f_{12} = \frac{1}{2}\int_{-d}^{d}(-1)\, dx_{12} = -d, \\ b_3 =& \frac{1}{3!L}\int dx_1\, dx_2\, dx_3 (3f_{12}f_{13} + f_{12}f_{13}f_{23}) \\ =& \frac{1}{2}\left(\int_{-d}^{d}(-1)\, dx_{12}\right)^2 + \frac{1}{6}\int dx_{12}\, dx_{13} f_{12}(x_{12}) f_{13}(x_{13}) f_{23}(x_{12}-x_{13}) \\ =& 2d^2 - \frac{1}{2}d^2 = \frac{3}{2}d^2. \end{aligned}$$

根据 Mayer 第一定理，有:

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3 + \mathcal{O}(y^4), \\ \rho &= b_1 y + 2b_2 y^2 + 3b_3 y^3 + \mathcal{O}(y^4). \end{aligned}$$

利用级数反演可得:

$$y = \rho - 2b_2\rho^2 + (8b_2^2 - 3b_3)\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^4).$$

则有:

$$\frac{P}{kT} = \rho - b_2\rho^2 + (4b_2^2 - 2b_3)\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^4)$$

$$=\rho\left(1-\frac{1}{2}\beta_1\rho-\frac{2}{3}\beta_2\rho^2+\mathcal{O}(\rho^3)\right).$$

其中 $\beta_1=2b_2=-2d$; $\beta_2=3(b_3-2b_2^2)=-\frac{3}{2}d^2$。

对准确的状态方程展开可得:

$$\frac{P}{kT}=\rho\left(1+d\rho+d^2\rho^2+\mathcal{O}(\rho)\right)$$

则准确的状态方程给出的 Virial 系数为:

$$\beta_1'=-2d=\beta_1;\ \beta_2'=-\frac{3}{2}d^2=\beta_2.$$

2 证明直径为 d 的硬球的三维经典气体的状态方程是

$$\frac{P}{kT}=\rho\left[1+\frac{2}{3}\pi\rho d^3+\frac{5}{18}\pi^2(\rho d^3)^2+\mathcal{O}(\rho^3 d^9)\right]$$

试比较同一系统由 Van der Waals 方程给出的 $(\rho d^3)^2$ 的系数。

直径为 d 的三维经典气体相互作用能为:

$$u_{ij}=\begin{cases}\infty & |r_{ij}|\le d\\ 0 & |r_{ij}|>d\end{cases}$$

则有:

$$f_{ij}=e^{-\beta u_{ij}}-1=\begin{cases}-1, & |r_{ij}|\le d;\\ 0, & |r_{ij}|>d.\end{cases}$$

根据集团积分定义可以计算:

$$\begin{aligned}\beta_1=&\frac{1}{V}\int d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2f_{12}=\int_0^d-4\pi r_{12}^2\,dr_{12}=-\frac{4\pi d^3}{3},\\ \beta_2=&\frac{1}{2V}\int d^3\vec{r}_1\,d^3\vec{r}_2\,d^3\vec{r}_3f_{12}f_{13}f_{23}=\frac{1}{2}\int d^3\vec{r}_{12}\int d^3\vec{r}_{13}f_{12}(\vec{r}_{12})f_{13}(\vec{r}_{13})f_{23}(\vec{r}_{13}-\vec{r}_{23}).\end{aligned}$$

注意到 $I=-\int d^3\vec{r}_{13}f_{12}(\vec{r}_{12})f_{13}(\vec{r}_{13})f_{23}(\vec{r}_{13}-\vec{r}_{23})$ 表示半径为 d, 球心间距为 r_{12} 的球的相交部分的体积，则有:

$$I=\frac{2\pi}{3}d^3\left(1-\frac{r_{12}}{2d}\right)-\frac{\pi}{6}r_{12}\left(d^2-\frac{r_{12}^2}{4}\right)=\frac{4\pi}{3}d^3-\pi d^2r_{12}+\frac{\pi}{12}r_{12}^3.$$

则有:

$$\beta_2=\frac{1}{2}\int_0^d 4\pi r_{12}^2\left(-\frac{\pi}{12}r_{12}^3+\pi d^2r_{12}-\frac{4\pi}{3}d^3\right)dr_{12}=-\frac{5\pi^2}{12}d^6.$$

则状态方程为:

$$\begin{aligned}\frac{P}{kT}=&\rho\left(1-\frac{1}{2}\beta_1\rho-\frac{2}{3}\beta_2\rho^2+\mathcal{O}(\rho^3)\right)\\ =&\rho\left[1+\frac{2}{3}\pi\rho d^3+\frac{5}{18}\pi^2(\rho d^3)^2+\mathcal{O}(\rho^3d^9)\right].\end{aligned}$$

该系统对应的 Van der Waals 方程为:

$$P(V-Nb)=NkT$$

则有:

$$\frac{P}{kT}=\frac{\rho}{1-\rho b}=\rho\left(1+b\rho+b^2\rho^2+\rho^{\ni}\right).$$

若二者关于 ρ^2 系数相等，则有:

$$b=\frac{2}{3}\pi d^3.$$

但是注意到，对于三阶项，有:

$$b^2=\frac{4}{9}\pi^2 d^6>\frac{5}{18}\pi^2 d^6.$$

3 证明下列单原子非理想气体的能量与熵的公式

$$E=NkT\left[\frac{3}{2}+T\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k+1}\frac{\partial\beta_k}{\partial T}\rho^k\right]$$

$$S=Nk\left\{\ln\left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^3}\right)^{3/2}\frac{\omega}{\rho}\right]+\frac{5}{2}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k+1}\frac{\partial}{\partial T}(T\beta_k)\rho^k\right\}$$

其中 ω 为基态简并度，$\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_k,\ldots$ 为各阶不可约集团积分。

气体状态方程为:

$$PV=NkT\left(1-\sum_{k=1}^{\infty}\frac{k}{k+1}\beta_k\rho^k\right).$$

经典易逸度满足:

$$\ln y=\ln\rho-\sum_{k=1}^{\infty}\beta_k\rho^k.$$

则单个原子的化学式为:

$$\mu=kT\ln Z=kT\ln\frac{\lambda^3 y}{q}=kT\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)+\ln\rho-\sum_{k=1}^{\infty}\beta_k\rho^k-\ln q\right].$$

则 Gibbs 势为:

$$G=N\mu=NkT\ln\frac{\lambda^3 y}{q}=NkT\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)+\ln\rho-\sum_{k=1}^{\infty}\beta_k\rho^k-\ln q\right].$$

自由能为:

$$F=G-PV=NkT\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)+\ln\rho-\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k+1}\beta_k\rho^k-\ln q-1\right]$$

则熵为:

$$S=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,\rho}=Nk\left\{\ln\left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^3}\right)^{3/2}\frac{\omega}{\rho}\right]+\frac{5}{2}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k+1}\frac{\partial}{\partial T}(T\beta_k)\rho^k\right\}$$

其中 $\omega=q$ 为基态简并度。

内能为:

$$E=F+TS=NkT\left[\frac{3}{2}+T\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k+1}\frac{\partial\beta_k}{\partial T}\rho^k\right].$$