热力学统计物理第九次作业

董建宇

2021.12

1

1.1

对于处于热力学平衡态的经典理想气体中的一个分子，速率分布函数为:

$$f_{\vec{V}}(\vec{v}) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}.$$

由 $\varepsilon_1 = \frac{1}{2}mv^2$, $d\varepsilon = mvdv$ 可知能量处于 ε_1 与 $\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$ 之间的概率为:

$$\varphi_1(\varepsilon_1)d\varepsilon_1 = f_{\vec{V}}(\vec{v})dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{(k_BT)^{3/2}}e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_BT}}d\varepsilon_1.$$

同理可知，对于另一个处于热力学平衡的经典理想气体分子，能量处于 ε_2 与 $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$ 之间的概率为:

$$\varphi_2(\varepsilon_2)d\varepsilon_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{(k_BT)^{3/2}}e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_BT}}d\varepsilon_2.$$

则两个分子的总能量 $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ 的概率密度函数为:

$$\begin{aligned}
\psi(\varepsilon) &= \int_0^\varepsilon \varphi_1(\varepsilon - \varepsilon_2)\varphi_2(\varepsilon_2)\, d\varepsilon_2 \\
&= \frac{4}{\pi}\frac{\varepsilon}{(k_BT)^3}e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}}\int_0^\varepsilon \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}}\sqrt{1-\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon}}\, d\varepsilon_2 \\
&= \frac{1}{\pi}\frac{\varepsilon^2}{(k_BT)^3}e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}}\int_0^{\pi/2}(1-\cos(4\theta))\, d\theta \\
&= \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{(k_BT)^3}e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}}.
\end{aligned}$$

其中 $\varepsilon_2 = \varepsilon\sin^2\theta$。也就是说两个分子总能量处在 ε 与 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的概率为:

$$\psi(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{(k_BT)^3}e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}}\, d\varepsilon.$$

1.2

两个分子总能量的平均值为:

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon}{2} \frac{\varepsilon^2}{(k_B T)^3} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\, d\varepsilon = \frac{1}{2(k_B T)^3} \times 6(k_B T)^4 = 3k_B T.$$

即两个分子的总能量的平均值为 $\bar{\varepsilon} = 3k_B T$。

2

设 dE 为在 dt 时间内，碰撞到 dA 面积上，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内传给器壁的能量，则有:

$$dEdtdS = \alpha n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2+v_z^2+v_z^2)} \frac{1}{2} m(v_x^2+v_y^2+v_z^2) v_x dv_x dv_y dv_z dt dS$$

利用求坐标变换，则有:

$$dE = \frac{\alpha n m}{2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^5 e^{-\frac{m}{2k_B T}v^2} \sin^2\theta \cos\gamma \, dv\, d\theta\, d\gamma.$$

积分可知，传递能量为:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\alpha n m}{2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} dv \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\gamma v^5 e^{-\frac{m}{2k_B T}v^2} \sin^2\theta \cos\gamma \\ &= \frac{\pi \alpha n m}{2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^3 \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \alpha n \left(k_B T\right)^{3/2} \end{aligned}$$

3

在温度 T 的热力学平衡状态下系统的配分函数为:

$$Z = e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}.$$

则系统内能为:

$$U = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = N \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}}.$$

系统的熵为:

$$S = Nk\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$$
$$= Nk\left(\ln\left(e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}\right) + \beta\frac{\varepsilon_1 e^{-\beta\varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta\varepsilon_2}}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}}\right)$$

在高温极限下，有 $\beta \to 0$。则系统内能为:

$$U = N\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

解释: 粒子处在 ε_1 和 ε_2 能级上概率几乎相等，则有一半的粒子处于 ε_1 能级，有一半的粒子处于 ε_2 能级。
系统的熵为:

$$S = Nk\ln 2.$$

解释: 粒子处在 ε_1 和 ε_2 能级上概率几乎相等，由于每个粒子有两种可能的状态，系统的微观状态数为 2^N。则熵为上式。
在低温极限下，有 $\beta \to \infty$。则系统内能为:

$$U = N\min\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\}.$$

其中 $\min\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\}$ 为取两者最小值。解释: 低温极限下全部粒子处于低能级，则系统内能为粒子数乘以低能级能量。
系统的熵为:

$$S = 0$$

解释: 低温极限下全部粒子处于低能级，则系统的微观状态数为 1，因而系统的熵为 0。

4

由题意可知，能量为 0 的能级间并度为 1，能量为 ε 的能级间并度为 2。则系统的配分函数为:

$$Z = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon}.$$

4.1

则系统的熵为:

$$S = Nk\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right)$$
$$= Nk\left(\ln\left(1 + 2e^{-\beta\varepsilon}\right) + \frac{2\beta\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + 2e^{-\beta\varepsilon}}\right)$$

其中 $\beta = \frac{1}{kT}$，则熵与温度的关系为:

$$S = Nk\left(\ln\left(1+2e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) + \frac{2\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{kT(1+2e^{-\frac{\varepsilon}{kT}})}\right)$$

4.2

系统的内能为:

$$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{2N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1+2e^{-\beta\varepsilon}}.$$

热熔为:

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d\beta}\left(-\frac{1}{kT^2}\right) = \frac{2N\varepsilon^2}{kT^2}\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1+2e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2}.$$

在高温极限 $\varepsilon/kT << 1$ 时，热熔为:

$$C = \frac{2kN}{9}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2$$

则比热熔（每个粒子热熔）为:

$$c = \frac{C}{N} = \frac{2k}{9}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2$$

趋向于 0。