

用巨正则分布导出 异核双原子分子理想气体的热力学量

韩小翠

(西南大学物理科学与技术学院 重庆 400715)

程若磊

(山西大学理论物理研究所 山西 太原 030006)

(收稿日期:2017-01-08)

摘要:利用巨正则系综理论导出了异核双原子分子理想气体的热力学量,并讨论了粒子数涨落情况.

关键词:巨正则系综 异核双原子分子理想气体 热力学量 粒子数涨落

在统计力学中,已有用巨正则分布导出单原子分子理想气体的热力学量的例子^[1,2],但对双原子分子理想气体却还未有.双原子分子包括同核双原子分子和异核双原子分子,它们的平动热容量 C_V 和振动热容量 C_V 计算相同,在讨论它们的转动热容量时,由于同核双原子分子需要考虑微观粒子全同性的影响,所以同核与异核双原子分子的转动热容量有明显差异.例如,在低温情况下的同核双原子分子中,当其核分别为费米子和玻色子时,同核双原子比异核双原子分别多了一个因子 $\frac{S_n+1}{S_n}$ 和 $\frac{S_n}{S_n+1}$,即费米子核的热容量增大,玻色子核的热容量减小,但它们都随温度趋于零而为零,转动自由度冻结^[3].为明确起见,在此只讨论异核双原子分子.如果暂不考虑原子内电子的运动,则在一定近似下双原子分子的配分函数 Z_1 可以视为平动配分函数 Z_1^t ,振动配分函数 Z_1^v 与转动配分函数 Z_1^r 之积.则配分函数 Z_1 为^[1]

$$Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$$

在巨正则系综理论中,巨配分函数 Ξ 的定义是

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-aN - \beta E_s} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-aN} \sum_s e^{-\beta E_s}$$

上式包含两重求和:在某粒子数 N 下对系统所有可能的微观状态 s 求和,而粒子数 N 可以取 $0 \sim \infty$ 中的任何数值,再对所有可能的 N 求和.

其中

$$\sum_s e^{-\beta E_s} = Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N$$

上式中的 $Z_1(T, V)$ 正是双原子分子的配分函数.

对于异核的双原子分子可知^[1]:

(1) 平动配分函数

$$Z_1^t = \int \exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right] \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h_0^3} = V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

(2) 振动配分函数

对于双原子分子的理想气体而言,由于已将两原子相对运动考虑为简谐振动,所以分子的振动配分函数

$$Z_1^v = \int \exp\left[-\frac{\beta}{2\mu}(p_r^2 + \mu^2 \omega^2 r^2)\right] \frac{d p_r dr}{h_0} = \frac{2\pi}{h_0 \beta \omega}$$

(3) 转动配分函数

$$Z_1^r = \int \exp\left[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2\right)\right] \frac{d p_\theta d p_\varphi d\theta d\varphi}{h_0^2} = \frac{8\pi^2 I}{h_0^2 \beta}$$

其中 $I = \mu r^2$ 为转动惯量, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 为约化质量, r 是两原子核之间距离的平衡值, $m = m_1 + m_2$ 是两原子的质量之和,即分子的质量.

从而易知

作者简介:韩小翠(1992-),女,在读硕士研究生.

通讯作者:程若磊(1990-),男,在读硕士研究生.

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [e^{-\beta} Z_1^t Z_1^v Z_1^r] N = \exp[e^{-\beta} Z_1^t Z_1^v Z_1^r]$$

推得

$$\ln \Xi = e^{-\beta} Z_1^t Z_1^v Z_1^r$$

利用巨正则系综理论的热力学公式,我们将得到系统的平均粒子数

$$\bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \ln \Xi$$

得

$$\alpha = \ln \left[\frac{Z_1^t Z_1^v Z_1^r}{\bar{N}} \right] = \ln \left[\frac{VI}{\bar{N} \omega h_0^6} \left(\frac{2^{11} \pi^9 m^3}{\beta^7} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

化学势为

$$\mu = -kT\alpha = -kT \ln \left[\frac{Z_1^t Z_1^v Z_1^r}{\bar{N}} \right] = -kT \ln \left[\frac{VI}{\bar{N} \omega h_0^6} \left(\frac{2^{11} \pi^9 m^3}{\beta^7} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

内能为

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} = \frac{7}{2} \bar{N} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{7}{2} \bar{N} kT$$

定容热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{2} \bar{N} k$$

压强为

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{kT}{V} \cdot V \cdot \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{kT}{V} \cdot \bar{N}$$

得

$$PV = \bar{N} kT$$

熵为

$$S = k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) = k \left(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U \right) = \bar{N} k \left(1 + \alpha + \frac{7}{2} \right)$$

再将 α 代入上式得

$$S = \bar{N} k \left[1 + \ln \left(\frac{Z_1^t Z_1^v Z_1^r}{\bar{N}} \right) + \frac{7}{2} \right] = \bar{N} k \left\{ 1 + \ln \left[\frac{VI}{\bar{N} \omega h_0^6} \left(\frac{2^{11} \pi^9 m^3}{\beta^7} \right)^{\frac{1}{2}} \right] + \frac{7}{2} \right\}$$

上述所有的热力学量都包含了系统的平均粒子数 \bar{N} , 由于大量微观粒子的无规则热运动, 系统的粒子数与平均粒子数 \bar{N} 存在涨落, 粒子数的绝对涨落为

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 =$$

$$- \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, \gamma} = KT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

粒子数的相对涨落为

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = \frac{KT}{\bar{N}^2} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

其另外一种形式为

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = -\frac{KT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N, T} = \frac{KT}{V} K_T$$

将异核双原子分子中 $p = \frac{KT}{V} \bar{N}$ 代入上式得

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = -\frac{KT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N, T} = -\frac{KT}{V^2} \cdot \left(-\frac{\bar{N}KT}{P^2} \right) = \frac{1}{\bar{N}}$$

上式说明异核双原子分子粒子数的相对涨落与 \bar{N}^{-1} 成正比, 对于宏观系统, 平均粒子数 \bar{N} 很大 ($\bar{N} \sim 10^{23}$), 相对涨落很小, 可以忽略不计。

前面我们推导出异核双原子分子理想气体的内能 $U = \frac{7}{2} \bar{N} kT$, 定容热容量 $C_V = \frac{7}{2} \bar{N} k$, 这和经典统计的能量均分定理所得结果一致, 适合在常温或者高温情况下的理想气体的定容热容的计算。而在低温情况下, 这就与热力学第三定律的一个重要推论相矛盾, 即在温度 T 趋于零的时候物质体系的热容量应该趋于零^[4]。此时, 需要用量子统计来代替经典统计, 则其平动配分函数应为

$$Z_1^t = \sum_l \omega_l e^{-\beta \epsilon_l} = \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{2\pi^2 \hbar^2 \beta}{mL^2} n_x^2}$$

其中 $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 简并度 ω_l 应取为 $1^{[4]}$ 。

转动配分函数应为

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$$

引入特征温度 $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$, 则有

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)}$$

由于热力学量的振动部分在高温时才开始占主导地位, 所以在低温情况下可认为振动能级基本上都没有被激发, 其贡献的热容几乎为零^[4]。由于本文主要是为了用巨正则分布推导出异核双原子分子理想气体在常温或高温下的热力学量, 所以就不再详细说明低温下的热容情况。

至此, 我们利用巨正则系综理论讨论了异核双



关于游标卡尺读数的 3 个问题

沈荣灿

(浙江省上虞中学 浙江 绍兴 312300)

(收稿日期:2016-11-21)

一般刻度尺的最小分度是 mm,要使测量结果更精确一些,可以使用游标卡尺.如图 1 所示,所需测量工件的宽度为 9.5 mm,其中小数点后的“0.5”即为测量结果中的估计值,存在一定的测量偶然误差.若要更精确地测量该工件的宽度,可以使用游标卡尺,如图 2 所示,其读数为 9.6 mm.游标卡尺的读数真的这么简单、方便吗?其实仔细想想还是能发现一些问题的.

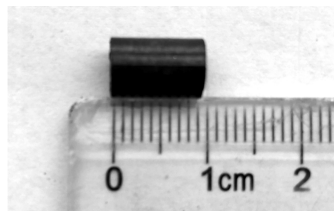


图 1 刻度尺测工件

原子分子理想气体的热力学量并对粒子数涨落作了分析.

参考文献

- 1 汪志诚. 热力学·统计力学. 北京:高等教育出版社, 2008. 206, 211 ~ 212, 300 ~ 301
- 2 林宗涵. 热力学与统计物理学. 北京:北京大学出版社,

2007. 446 ~ 447

- 3 黄家寅. 同核双原子分子的热力学性质. 大学物理, 1991(9):14
- 4 马紫东,王飞,张起,等. 低温下理想气体的热容. 河南教育学院学报, 2013, 22(2):25 ~ 27

Using the Grand Canonical Distribution to Infer the Thermodynamic Quantities of an Ideal Gas with Heteronuclear Diatomic Molecules

Han Xiaocui

(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715)

Cheng Ruolei

(Institute of Theoretical Physics, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006)

Abstract: The thermodynamic quantities of an ideal gas with heteronuclear diatomic molecules are derived by using the grand canonical ensemble theory, and the fluctuation of particle numbers is discussed.

Keywords: grand canonical ensemble; ideal gas of heteronuclear diatomic molecules; thermodynamic quantities; fluctuation of particle numbers